

る。鉄鋼業に蓄積された多くの中核的保有技術を活用した高機能製品開発と利用技術の開拓、品位安定製造技術、フレキシブル製造設備開発と対応した材料設計技術開発を進め、新たな鉄鋼材料の市場創出を図らねばならない。そのためには、機能、限界性能を飛躍的に変える指導原理の追求が必要であり、設備開発や材料開発にはすでに欧米で先行している共同研究、共同開発が我が国でもより活発化することが期待される。

90年代から21世紀にかけ、人類の最大課題は地球環境対策になろう。産業革命以来、人類が獲得してきた豊かさのツケともいうべき地球環境破壊が表面化したわけである。自然分解しないプラスチック公害が地球に蔓延し、二酸化炭素などによる地球温暖化が大きく立ちはだかってきた。そのため、産業廃棄物のリサイクル技術や石油の代替エネルギー技

術、省エネルギー技術が、再び脚光を浴びようとしている。

環境問題に対して、材料の面からはエコマテリアルとして、材料選定、合金設計、製造プロセスの高度化、材料の高寿命化などの面から新たな取り組みが始まっており、従来の材料の利用法の高度化が期待される。特に、スクラップは貴重な鉄源であり、不純物元素の除去技術の開発、除去不可能な元素の材料特性や使用可能限界を明確にし、利用法を開発することは高純度鋼の価値を見直すことにもつながるであろう。

情報・電子、ライフサイエンス、宇宙などの先端科学技術分野においては、未踏分野を切り開く革新的な研究開発の多くは新たな材料にシーズを求めており独創的な研究開発、特に物質・材料系科学技術の重要性がより高まっている。

8.2 鉄鋼材料開発を支えた学術・技術の進歩

8.2.1 基礎理論

材料技術の領域における基礎理論は、一昔前の転位論やトランジスター理論などのように、技術を先導する役割を演じることもあるが、一般的には地味で、脇役あるいは補佐役に終る場合が多い。しかし、「目からうろこが落ちる」ような新しい理念は、たとえ些細なことではあっても、技術の若返りと未来への方向づけに不可欠である。ここでは過去10年間を顧みて、「目からうろこ」的な四つの項目について解説する。なお、四つ目の「オキサイド・メタラジー」は別項でも採り上げられるが、本邦で芽生えた新しい技術の大成を願って、本項でも敢えて採択した。

(1) 計算状態図

状態図を実験だけでなく、熱力学的解析とコンピュータ計算によって構成することを目的として「計算状態図国際学会; CALPHAD」が結成されてから約20年が経過した。発足当初は、それまでの実験データの解析に主力が注がれたため

に、材料開発に役立つような成果は少なかったが、Thermo-Calc (スウェーデン) や Chem-Sage (ドイツ) などの計算ソフトがしだいに整備され、実用的な多元系の状態図が瞬時に作図されるようになり、近年では材料設計や組織制御の基礎資料として盛んに活用されている。

計算状態図の第1の利点は Fig. 8.5 に例示したように、0.001~0.01% 程度のマイクロ・アロイング成分の影響を明確に把握できること。第2の利点は Fig. 8.6 のように、多種類の元素を複合添加した鋼の相平衡をかなりの精度で推定できることである。さらに最近では、平衡状態だけでなく、拡散に基づく相変態や組織変化の様相を推測する DICTRA (スウェーデン) が計画され、凝固過程や析出現象の定量的解析に利用されている。

本邦では、状態図計算の基礎理論、特に規則相-不規則相の平衡についてのクラスター変分法による解析や、強磁性材料に関する状態図の解明などに優れた成果が得られた。しかし、「成熟した材料=鉄鋼材料」のさらなる進展には、状態図

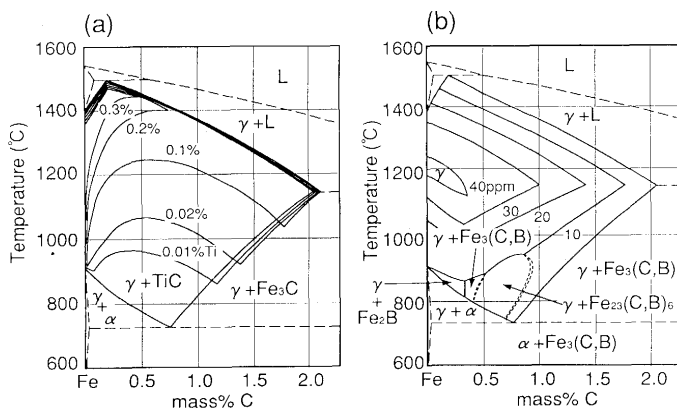


Fig. 8.5. Effect of micro-alloying of Ti and B on the austenite region in Fe-C system.

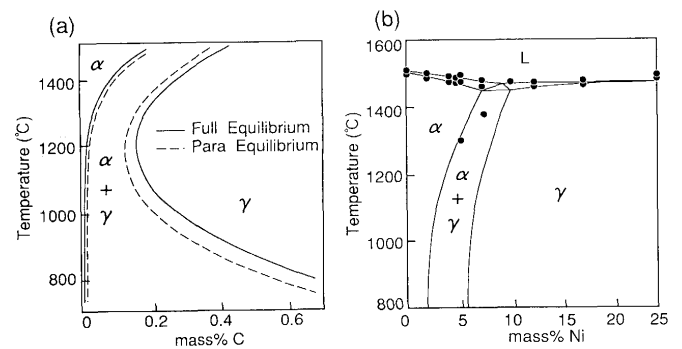


Fig. 8.6. Equilibrium between α and γ phases in multi-component iron alloys. (a) Fe-2% Si, 1% Al, 0.5% Mn, 0.5% Ni, 0.5% Cr, and C system, (b) 75% Fe-Cr-Ni system.

を中核とするデータ・ベースを基盤とした精緻な材料設計がますます重要となると予想されるので、これまでの開発技術によって培われた土壌に根ざした、実用価値の高い計算ソフトが本邦で構築されることを期待したい。

(2) 分散粒子による結晶粒制御

組織中に微細粒子を分散させると、結晶粒界がピン止めされて、結晶粒成長が停滞する。Fig. 8.7 はフェライト鋼を $A_1 \sim A_3$ の温度で浸炭したときに生成したオーステナイト相の先進界面の SEM 写真であって、分散粒子 (Mo_2C) のピン止めによる特有の凹みが見られる。この現象は古くから各種材料の結晶粒制御に応用され、鉄鋼材料では、 AlN , NbC 粒子による結晶粒の微細化や、 MnS 粒子による電磁鋼板の結晶粒調整などがその代表例である。

分散粒子による粒界のピン止めの理論は、Zener (1948) に始まり、Hillert (1965) らによって推進された。しかしながら、工業的な重要性にもかかわらず、その後の発展はあまり

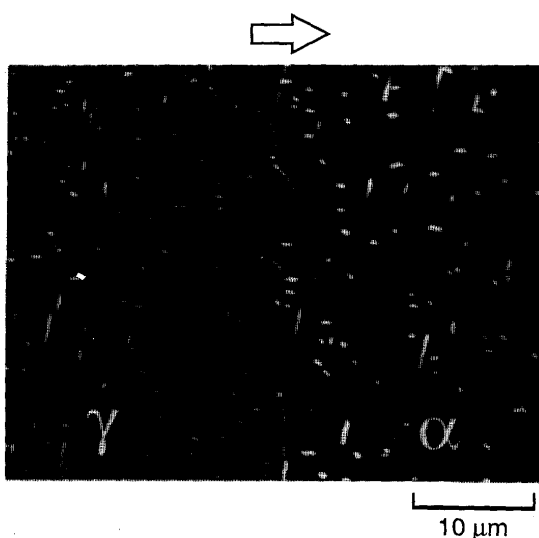


Fig. 8.7. Pinning effect of Mo_2C particles on the front of austenite formed by carburizing ferritic steel at 1,173K.

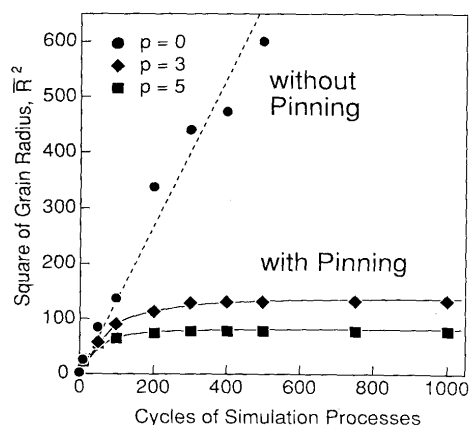


Fig. 8.8. Computer simulation of grain growth in dispersion structure showing the dependence on pinning energy p . The volume fraction of 2nd phase particles is assumed to be 5%.

顕著ではなかった。その理由は、分散粒子の総量が通常 1% 以下で、しかも半径が $1 \mu m$ 以下であり、実験による検証が困難であったためである。

この障害は、次項に述べるコンピュータ・シミュレーション法の導入によって克服され、本邦においても特記すべき成果があげられつつある。Fig. 8.8 はその一例であり、ピン止め力が作用しないときの結晶粒成長は点線で示したように 2 乗則に従う。一方、ピン止め力が作用する場合は、ある定常値 (\bar{R}_s) に達して停滞し、それ以後は、分散粒子がオストワルド成長しないかぎり結晶粒も成長しない。Zener 以来最近まで、 \bar{R}_s の値は次式のように、粒子の平均半径に比例し、粒子の体積分率に反比例するとされてきた。

$$\bar{R}_s = \beta \cdot \frac{\bar{r}}{f} \quad \dots\dots\dots(8-1)$$

ここで係数 β については $4/3 \sim 4/9$ の値が提示されている。

しかし Srolovitz ら (1983) が開発したシミュレーション法を適用してみると、 \bar{R}_s は \bar{r}/f ではなく \bar{r}/\sqrt{f} (あるいは $\bar{r}/f^{1/3}$) に比例するらしいことがわかってきた。鉄鋼材料では通常、 f の値が 0.001 以下であるから、 f と \sqrt{f} (あるいは $f^{1/3}$) の相違は極めて重大である。今後、モデルの工夫によるシミュレーションの精度の向上と併行して、着実な実験による検証が望まれる。

(3) ミクロ組織のシミュレーション

コンピュータによるミクロ組織のシミュレーションは、近年の進展が著しい領域である。Fig. 8.9 は粒子が分散している材料を長時間加熱して、結晶粒成長が終了した状態のミクロ組織をシミュレーションした例であり、注目すべき点は、分散粒子の中で粒界上に引掛かっているものの割合 ϕ_s が、(a), (b) ともにおよそ 50% であることである。これは、上記の Zener の理論における基本的仮定 (粒子の分布と粒界の存在は無関係) から導出される値 (カッコ内の数値) と大きく異なる。粒界上にある粒子の割合は、材料の加工-熱処理の履歴に著しく依存するはずであり、詳細な解析が期待される

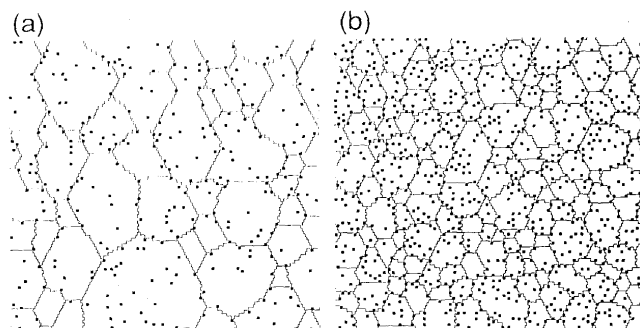


Fig. 8.9. Computer simulation of dispersion structure after reaching the steady state. Volume fraction of particles: (a) $f=0.03$ and (b) $f=0.09$. Grain radius: (a) $\bar{R}_s=13.0$ and (b) $\bar{R}_s=8.0$. Fraction of particles on grain boundaries: (a) $\phi_s=0.50$ (0.15 by Zener) and (b) $\phi_s=0.52$ (0.25 by Zener).

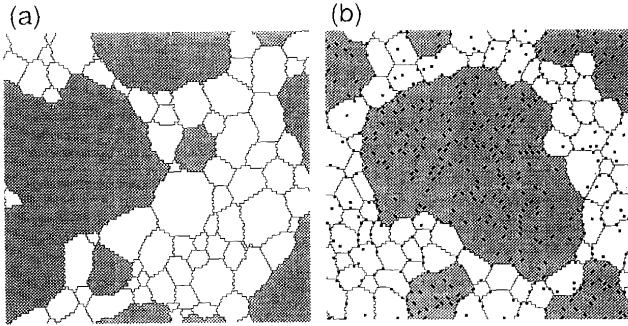


Fig. 8.10. Computer simulation of abnormal grain growth: (a) without and (b) with dispersed particles. Fraction of grains with a preferred orientation distinguished by shading is assumed to be 3%, whereas each and every other one (499 kinds) is to be 0.2% in the beginning.

テーマと考えられる。

Fig. 8.10 は、陰影をつけた特定方位の結晶粒だけが核生成の段階で、他の方位をもつ 499 種の結晶粒の 15 倍存在したと仮定したときの、異常粒成長の様相をシミュレーションした例である。(a) 分散粒子が存在しない場合も、(b) 存在する場合も異常粒成長が起こるが、特に、粒子が分散している場合の方が結晶粒径の不均等が著しくて、いわゆる“混粒組織”が生成しやすい。

以上のほかにも、結晶粒界の構造や、拡散型ならびにマルテンサイト型変態の機構、析出過程に対する応力場の効果など、旧来の理論では追究が困難なデリケートな諸問題の解明に成果が得られつつある。

(4) 粒子の微細分散の熱力学

近年、本邦で急速に発展した「オキサイド・メタラジー」は、技術上の新界面を開拓しただけでなく、基礎分野にも新しい問題を提起した。それは①凝固に際しての微細分散粒子の形成機構と、②この粒子を核生成サイトとする粒内フェライトの発生機構の 2 点に要約される。これらについての定説は確立されていないので、ここでは①についての核生成理論に基づく考え方の一つを略記する。

過冷融鉄中に生成する臨界核の数は、核生成理論によると次式で近似される。

$$n_e \approx N_0 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta g_c}{kT}\right) \dots\dots\dots(8-2)$$

上式中の Δg_c は臨界核の生成に要する自由エネルギーであって、融鉄と化合物との界面エネルギーを σ_{MX} 、化合物生成の駆動力を ΔG_{MX} 、化合物のモル容積を V_{MX} とすると

$$\Delta g_c = (16/3)\pi V_{MX} \frac{\sigma_{MX}^3}{\Delta G_{MX}^2} \dots\dots\dots(8-3)$$

と表される。駆動力 ΔG_{MX} の値は、融鉄に対する MX の溶解度積の式; $\log[\%M][\%X] = -(A/T) + B$ を解析することにより、次式で近似される。

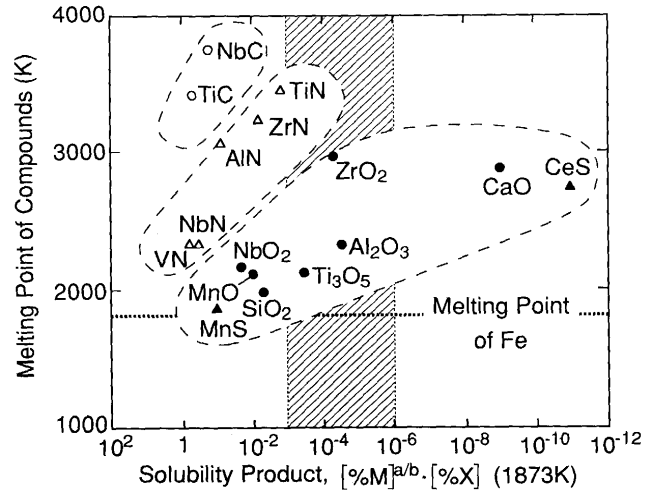


Fig. 8.11. Solubility product of oxides, sulfides, nitrides, and carbides in molten iron. Hatched area represents the region for “inclusion control technology”.

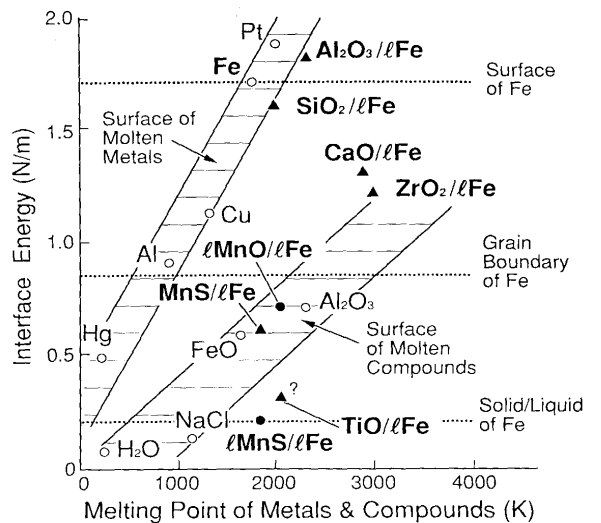


Fig. 8.12. Interface energy between inclusions and molten iron.

$$\Delta G_{MX} \approx A \cdot \frac{R \ln 10}{2} \cdot \frac{\Delta T}{T} \dots\dots\dots(8-4)$$

ここで R はガス定数、 ΔT は過冷度である。

凝固組織中に微細な粒子を均一に分散させるには、 Δg_c の値が小さい化合物を選ぶべきであり、このためには G_{MX} が大きくて σ_{MX} が小さいことが望ましい。ところが Fig. 8.11 に示したように、融点が高いものほど A が大きく、したがって G_{MX} が大きい、しかし Fig. 8.12 に示したように、 σ_{MX} の値も大きいのが通則である。ただし、Ti 酸化物は例外で、溶解度積が Al_2O_3 に準ずる値でありながら、界面エネルギーは Al_2O_3 の 1/6 程度と推定されている。このことが、オキサイド・メタラジーにおいてが不可欠な役割を果している主因と考えられる。オキサイド・メタラジーについては今後も多くの実験と考察がなされるであろうが、注意すべき点は、核生成のような遷移的過程では、主役的な役割を果した物質が

過程の終了後にも、そのままの形態で残存しているとは限らないことである。見掛けに惑わされることなく、真実の姿を見定めるような研究が望まれる。

8.2.2 材料基礎技術

この10年の鉄鋼材料開発は主として連続焼鈍技術、新制御圧延技術 (Thermo-Mechanical Control Process: TMCP) など10年前までに確立された技術とコンピューター技術の進歩に支えられており、鉄鋼材料開発を支えた材料基礎技術の進歩としては、従来の概念の延長・精密化によるものが主である。しかしながら従来の概念が正しいことを実証するような地道な研究の成果や、その精密化により新しいことが分かったものもある。他方、測定技術の進歩は目覚ましいものがあり、解析技術による材料技術の理解も大いに進んだ。ただし、原子・電子レベルでの理解が巨視的な特性と結びつくには未だ大きなギャップがある。新しい概念によるものとしてはオキサイド・メタラジーが挙げられる。

材料基礎技術のベースとなるのは材料特性支配要因の基礎理論・特性とマイクロ組織の関連づけ・マイクロ組織の制御理論の三つが柱であるが、特に進展が見られたのはマイクロ組織制御理論である。

ここ10年で著しい進歩があった材料基礎技術として、前項に述べられている材料設計基礎・計算状態図・コンピューターメタラジーなどの基礎技術やマイクロ組織形成理論に基づいた要素技術の定量化とそれら全体を組み合わせたシステム化の理論が挙げられる。これらは材質予測理論として結実し、製造技術を支えている。

(1) 材質予測

この10年、著しい進歩が見られたのが材質予測である。可能なかぎり理論的に定式化し、できないところは実験的あるいは経験的知見を定量的に数式化することで補っていくことを基本的考え方とし、各プロセスごとの組織形成の予測およびマイクロ組織と機械的性質の関係の定量化とから全体の統合モデルを作り最終的には化学組成、プロセス条件、特に圧延条件 (圧延温度・圧下配分・圧延速度・パス間時間など)、冷却条件から機械的性質を予測するものである。

組織形成の要素は加熱時のオーステナイト結晶粒の大きさ、熱間圧延時の回復・再結晶挙動、炭窒化物の固溶・析出・成長、冷却時の変態挙動、再加熱時の回復・焼戻し挙動からなる。これらは過去の蓄積された経験的データを定量化するために理論的精密化を行ったものが主であるが、制御圧延を受けた加工オーステナイト組織からの変態については新しく理論構築を行って定量化がなされた。

マイクロ組織からの機械的性質の予測は複合組織鋼の応力ひずみ曲線の理論的定式化をベースとしている。降伏強さ・引張強さについてはこれらを支配する構成組織ごとの冶金的要因 (細粒化硬化、析出硬化、加工硬化、固溶硬化など) の定量化は理論的にもかなりできるようになり、これらに適当

な複合則を適用し総合化することにより組織全体としての定量化がなされている。伸び・絞り値は局所的現象が関与するため定式化はむずかしく、経験式を使っている。脆性-延性遷移温度 (DBTT) についてはいっそう理論的取り扱いが困難で経験的に求めた結晶粒径依存性をベースとする実験式を用いている。破壊理論に基づく理論的予測はむずかしい。組織形成モデルの精度に比べ、マイクロ組織-機械的性質モデルの精度は未だ不十分である。

熱延材、厚板材 (特に TMCP 鋼) などの鋼種ごとにそれぞれのプロセスデータの定量化をベースに上記の要素技術を総合化したモデルが作られている。これら材質予測技術は目標に対し最適な化学組成、製造条件の設定、プロセス制御に活用されている。

(2) 組織制御を支える変態・析出・再結晶理論の進歩

永年既存理論の展開に留まっていた変態理論もフェライト変態を中心にこの10年一段の理解・進歩がなされた。

初析フェライト変態: オーステナイト粒界は初析フェライトの優先核生成サイトとして知られているが、一般には片方のオーステナイトと整合性の良いフェライトが核生成する (結晶粒界の両側のオーステナイトと同時に整合性の良い、すなわち界面エネルギーの低いフェライトが生成することはむずかしい) と考えられてきた。界面エネルギーの異方性と界面構造を考慮した拡散型の核生成・成長理論においてピルボックス臨界核モデルの助けを借りて、両側のオーステナイトと特定の方角関係を持ち、かつ界面エネルギーの低い整合性の良い界面を形成するように初析フェライトが核生成すること、成長はレッジ移動により起こることが明らかにされ、核生成速度の実測値の理論的説明もなされた。界面のレッジ構造は高分解能電子顕微鏡により詳しく観察されている。

オーステナイト粒界からの変態のみでは、粗大オーステナイト結晶粒からの変態で得られるフェライトが細粒にならない。溶接熱影響部の韌性の向上などには粒内フェライト変態が重要であるが、これについては細粒化技術とオキサイドメタラジーの項で述べる。

ベイナイト変態: 拡散的 (reconstructive) 機構によるポリゴナル・フェライト変態と無拡散的 (剪断的) (displacive) 機構を特徴とするマルテンサイト変態の中間に見られる変態組織はベイナイトあるいは中間段階変態 (Zw) 組織と呼ばれてきた。ベイナイトでも高温で変態するものは拡散的要素が大きく、低温で変態するものは剪断的要素が強いと理解されてきた。しかしその定義・分類はあいまいのまま使用されてきた。従来低炭素ベイナイトはその組織の特徴によって機械的性質が異なるため、C量の多い鋼で認識されてきた組織用語を便宜的に用いた組織と機械的性質との対応づけに重点がおかれ、変態機構については二の次にされてきた。低炭素低合金高張力鋼が近年制御圧延冷却プロセスで実用的に製造されるようになりベイナイト類似組織の重要性が高まったためベイナイト調査研究部会において研究が体系的