

Cu, Sn 含有鋼の表面赤熱脆性におよぼす熱履歴の影響

秦野 正治*・国重 和俊*²・小溝 裕一*

Influence of Thermal History on Surface Hot-shortness of Cu–Sn Bearing Steel

Masaharu HATANO, Kazutoshi KUNISHIGE and Yuichi KOMIZO

Synopsis : The influence of thermal history on the surface hot-shortness of 0.3%Cu–0.05%Sn bearing steel was investigated in this paper. Surface hot-shortness was assessed by measuring the number of surface cracks occurring in the specimens which were held at 950 to 1200°C for 5 to 30 min after 1250°C heating in air, which were given 40% tensile-deformation at 1100°C in Ar gas atmosphere. The microstructure at the scale/steel interface was closely observed and the effect of Cu(Sn) on the surface hot-shortness was discussed.

Surface cracks occurred in the specimens which were held at 1200°C for 5 min and the number of surface cracks decreased in the specimens which were held for 10 to 30 min. At 1100°C, however, the number of surface cracks increased in the specimens which were held for 10 to 30 min. Cu(Sn) enriched alloy was observed at the scale/steel interface in the specimens where the number of surface cracks increased. In addition, Cu(Sn) concentrated film was observed at austenite grain boundaries.

The hot shortness is estimated to result from the liquid film of Cu(Sn) being precipitated at grain boundaries and its growth during cooling along with Fe–Cu phase diagram. The effect of holding temperature and time on the hot shortness was explained in terms of ξ which was introduced as a parameter indicating the severity of cracking caused by Cu(Sn) enriched liquid film at grain boundaries.

Key words: surface hot-shortness; Cu–Sn bearing steel; liquid film of Cu(Sn); tramp elements; iron scrap; recycling.

1. 緒言

鉄鋼材料は安価で多様な性質を有するため、種々の構造物に大量に使用されているが、それとともに老廃スクラップの量が増加している。他方、省資源、地球温暖化や廃棄物問題などの観点から、鉄スクラップの積極的な利用が望まれている。しかしながら、最近、量の問題に加え、鉄スクラップの利用が容易でないという質の問題が生じている。具体的には、鉄スクラップに含まれるCuやSnは表面赤熱脆性（液体脆化）による熱間加工割れを生じやすい¹⁻⁴⁾。さらに、CuとSnは精錬で除去しにくい元素であるために、いわゆるトランプエレメントとなって鉄スクラップ中に順次濃縮していき、とくに棒鋼では2010年過ぎに銅含有量で0.4%を越えるレベルに達するという予測がある⁴⁻⁵⁾。現在、鉄スクラップ中からCuやSnを除去する研究も行われている⁶⁻⁸⁾が、これらの元素を除去することは大変困難であるとされる。

鉄スクラップを鉄源として使用した場合に発生する熱間加工割れ（表面割れ）は、CuやSnの液体脆化により生じる。すなわち、スラブ加熱時に鉄が選択的に酸化され、低融点金属であるCuやSnが地鉄と酸化層の界面に濃化し、これら液相となったCuやSnが結晶粒界に浸入して粒界強度を弱めるためと考えられている。これまで今井、国重ら

は、CuやSnの液体脆化により生じる表面割れは、高価な合金元素であるNiを添加する以外に、スラブ加熱温度を1200°C以上の高温加熱とすることで抑制されることを明らかにしている^{9,10)}。

本研究では、上述の知見を基に実用的見地から、表面割れを生じる条件と原因を追求した。すなわち、現場熱間圧延プロセスを想定したスラブ加熱後の冷却途上での表面割れ領域を明らかにすることを目的とした。本報では、Cu–Sn含有鋼の熱間加工割れ再現実験により、1250°C加熱後の表面割れ領域について調べた結果を述べる。さらに、酸化層と地鉄界面の組織観察と組成分析を行い、1250°C加熱後の温度降下に伴うCuやSnによる表面赤熱脆性について考察した。

2. 実験方法

供試鋼の化学組成をTable 1に示す。これらの鋼を真空溶解炉にて溶製し、鍛造・熱間圧延により20 mm厚の熱延板とした。熱延板より10 mm厚、25 mm角の矩形試験片と

Table 1. Chemical composition of steel (mass%).

C	Si	Mn	P	S	Cu	Sn	Ni	Cr	Al	N
0.046	0.02	0.33	0.026	0.006	0.33	0.05	0.02	0.03	0.039	0.0055

平成13年8月17日受付 平成13年11月22日受理 (Received on Aug. 17, 2001; Accepted on Nov. 22, 2001)

* 住友金属工業（株）総合技術研究所 (Corporate Research & Development Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd., 1-8 Fuso-cho Amagasaki 660-0891)

* 2 香川大学工学部 (Faculty of Engineering, Kagawa University)

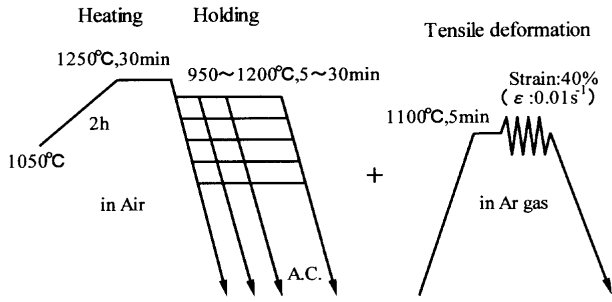


Fig. 1. Experimental conditions for investigating hot workability.

平行部直径8 mm、長さ20 mmの丸棒引張試験片を採取し、酸化組織の観察と熱間加工割れ再現実験に供した。

Fig. 1に熱間加工割れ再現実験の方法を示す。大気中の酸化条件下で、実スラブの昇温速度を模擬するために複数の矩形試験片と丸棒試験片を1050°Cから2時間かけて1250°Cに徐加熱して30分間保持した。その後、950~1200°C間の所定の温度まで空冷し、それらの温度で5~30分間等温保持し、いったん室温まで空冷した。矩形試験片の熱処理はここで終了した。これを酸化試験片と称する。さらに、丸棒引張試験片はAr雰囲気中で1100°Cに加熱し、ひずみ量約40%の引張変形を加えた。これを熱間加工割れ再現試験片と称する。これら丸棒試験片の平行部の表面割れ発生状態を観察した。割れの原因となるCuやSnの濃化挙動を調べるために、大気酸化後の酸化層と地鉄界面組織を、SEM（走査型電子顕微鏡JEM6400）により詳細に観察するとともに、EPMA（電子線マイクロアナライザー）で組成分析を行った。

3. 結果

3.1 1250°C加熱後の表面割れ

熱間加工割れ再現試験（約40%の引張変形試験）により得られた代表的な丸棒引張試験片の外観をFig. 2に示す。1250°Cに加熱後、室温に空冷した試験片には表面割れが見られなかった。他方、1250°Cに加熱後、1200°Cと1150°Cで5分間あるいは1100°Cで等温保持した試験片には表面割れが観察された。目視で観察された割れ発生状況は、引張方向に対して垂直であり、割れの幅は0.2~0.3 mm、割れの深さは0.1~0.3 mmであった。

1250°Cに加熱後、表面割れ発生状態に及ぼす等温保持の温度と時間の影響（表面割れ領域）をFig. 3に示す。ここでは、上述の目視で観察された大きさの割れを数えた。表面割れは、1250°C加熱後1200°C等温保持において短時間（≦5分）で生じ、長時間（≧10分）で減少した。他方、1100°C等温保持では短時間（≦5分）で表面割れが少なく、長時間（≧10分）で増加した。つまり、保持温度により表面割れに及ぼす保持時間の影響が全く異なる結果が得られ

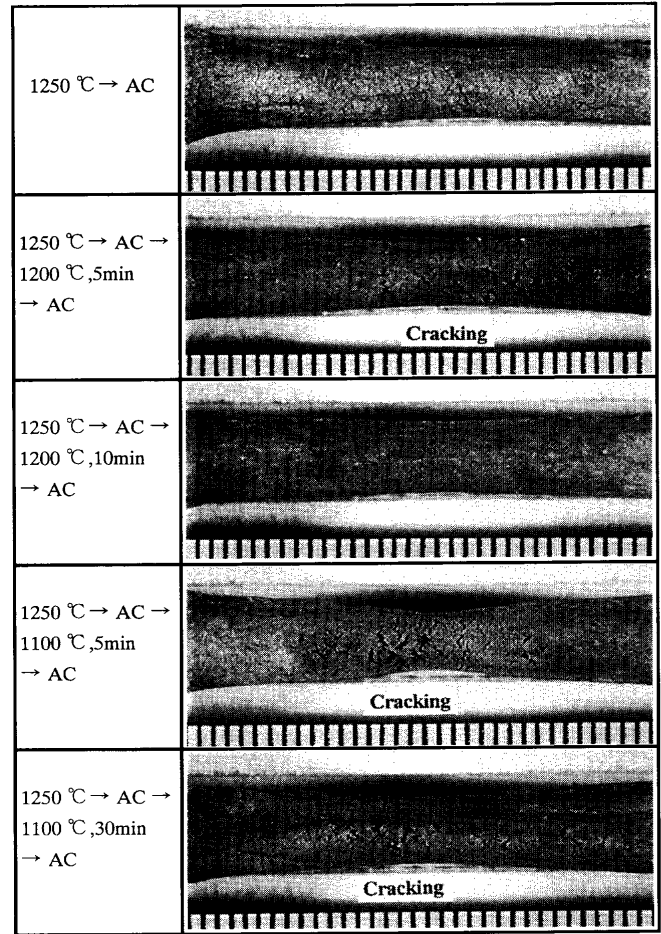


Fig. 2. The appearances of surface cracking of Cu-Sn bearing steel under different thermal conditions, which are deformed to a strain of about 40%.

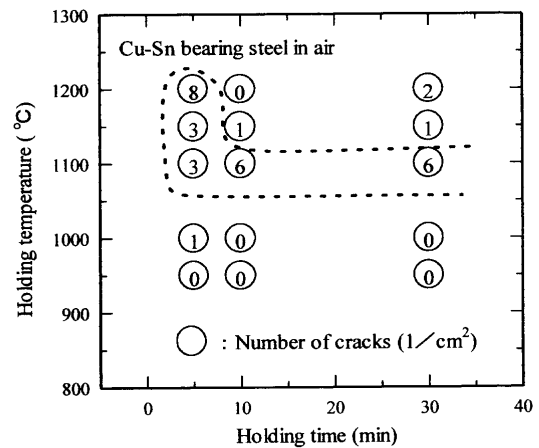


Fig. 3. Surface cracking after 1250°C heating.

た。

3.2 熱間加工割れ再現試験片を用いた酸化層/地鉄界面の組織観察

酸化層と地鉄界面の組織は反射電子像により観察した。反射電子像では、CuやSnが濃化した部分が高輝度となる。1250°C加熱後、1200°Cと1100°Cで等温保持した酸化試験片の酸化層と地鉄界面を観察した結果をそれぞれFig. 4とFig. 5に示す。

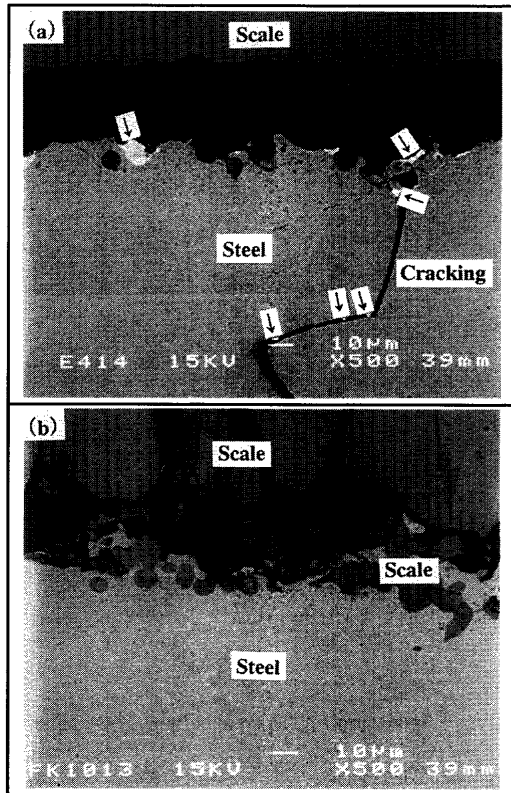


Fig. 4. Back scattered electron images of the scale/steel interface structure of Cu-Sn bearing steels which were held at 1200°C for (a) 5 min and (b) 10 min.

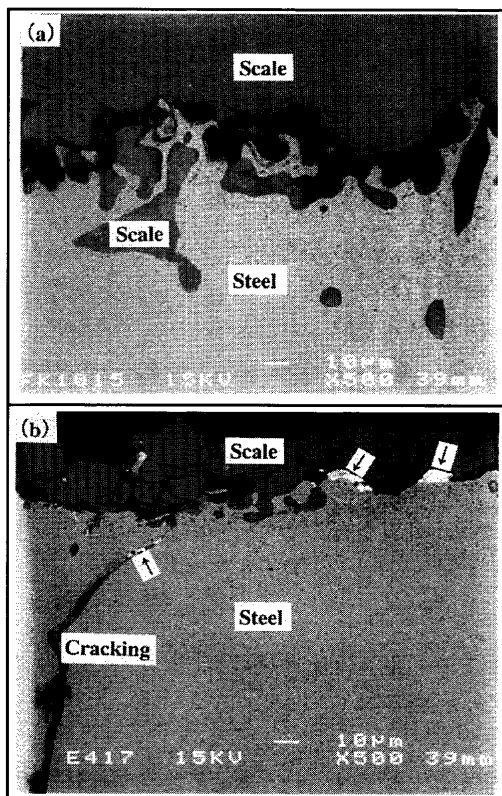


Fig. 5. Back scattered electron images of the scale/steel interface structure of Cu-Sn bearing steels which were held at 1100°C for (a) 5 min and (b) 10 min.

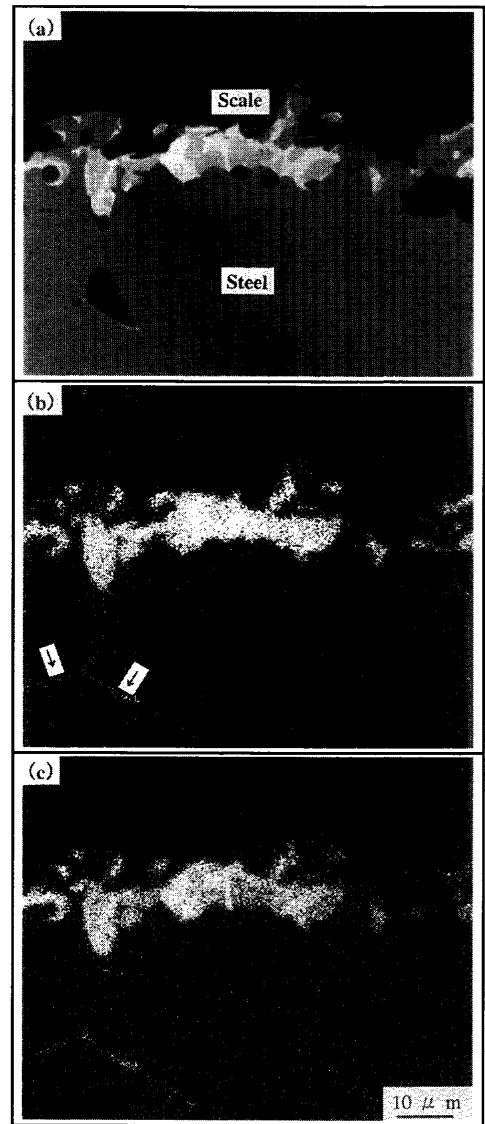


Fig. 6. (a) Back scattered electron image, (b) Cu X-ray image, and (c) Sn X-ray image of the scale/steel interface of Cu-Sn bearing steel which was held for 30 min at 1100°C.

割れを生じた 1200°C、5分等温保持材や 1100°C、30分等温保持材では、Cu-Sn濃化合金相が地鉄界面に認められる。また、割れ界面にも存在していることが確認された。

他方、割れが観察されなかった 1250°C加熱後、室温に空冷した試験材や 1200°C、10分等温保持材、また割れがわずかであった 1100°C、5分等温保持材においては、Cu-Sn濃化合金相がほとんど観察されなかった。

3.3 酸化試験片を用いた酸化層と地鉄界面のCu, Sn濃化挙動

酸化層と地鉄界面のCu-Sn濃化挙動は、反射電子像およびEPMA組成分析により調べた。割れが多数観察された 1250°C加熱後、1100°C、30分等温保持した酸化試験片の酸化層と地鉄界面を分析した結果をFig. 6に示す。地鉄界面には、Cu-Sn濃化合金相 (81%Cu-13%Sn-Fe) が存在していることがわかる。さらに、CuやSnは、地鉄表層の結晶

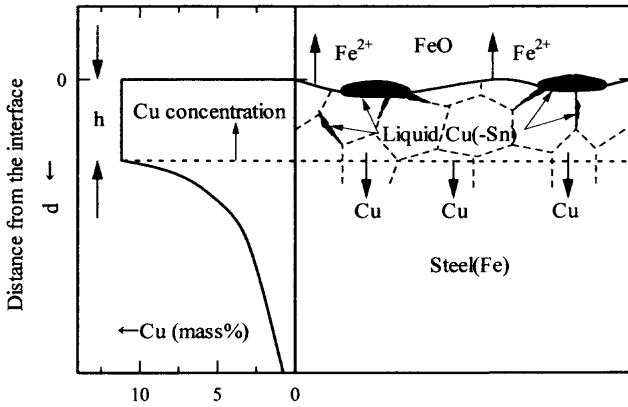


Fig. 7. Schematic illustration of Cu concentration at the scale/steel interface after 1250°C heating of Cu-Sn bearing steel in air.

粒界に沿って濃化している様子が確認された。これら Cu や Sn の濃化挙動は、やはり多数割れが観察された 1200°C、5 分等温保持した酸化試験片においても見られた。

4. 考察

4.1 1250°C 加熱後冷却途上での脆化原因

Fig. 7 に地鉄表層と Cu 濃度分布の模式図を示す。Cu-Sn 含有鋼を酸化性雰囲気中で 1250°C に加熱すると、表面に FeO 層が形成される。この FeO 層は金属欠損の P 型半導体のため、その成長は Fe²⁺ イオンの外方拡散によって律速される。1250°C の場合、FeO 中の Fe²⁺ イオンの拡散係数の値は $3 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ であり¹¹⁾、これは同じ温度の γ -Fe 中の Cu イオンの拡散係数の値 $1.1 \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$ よりはるかに大きい¹²⁾。したがって、少量の Sn を含む Cu の濃化合金相 Cu(Sn) は、Fe の選択酸化により FeO 層と地鉄の界面近傍に濃化し、固溶度 (Cu の場合、約 10.5%) を越えた場合には Cu(Sn) の濃化合金相 (液相) が析出することになる。

従来から、表面割れは、FeO 層と地鉄の界面近傍に形成した Cu-Sn 濃化合金相 (約 1100°C 以上では液相) が熱間加工により結晶粒界に浸入して粒界強度を弱めるために生じると考えられている。本実験から、Cu-Sn 濃化合金相は、1250°C 加熱後、1100~1200°C 等温保持において、FeO 層と地鉄界面近傍に加え、地鉄表層の結晶粒界への濃化も確認される結果が得られた (Fig. 6)。これより、表面割れは、地鉄表層の結晶粒界に沿って濃化した Cu-Sn 濃化合金相が起点となって発生した可能性も示唆される。

Fig. 8 に Fe-Cu 合金の計算機状態図を示す。通常、合金の状態図において、液相線と固相線は同一方向の勾配を持つ。しかし、Fe-Cu 合金のような共晶・包晶系合金では、しばしば温度降下に伴う固相線の勾配が逆転する。Fe-Cu 合金は、1250°C での固相線 (約 10.5%) よりも 1100~1200°C (約 7.5~9.0%) の方が低 Cu になる。このため、1250°C から温度降下すると、地鉄表層へ過飽和に固溶し

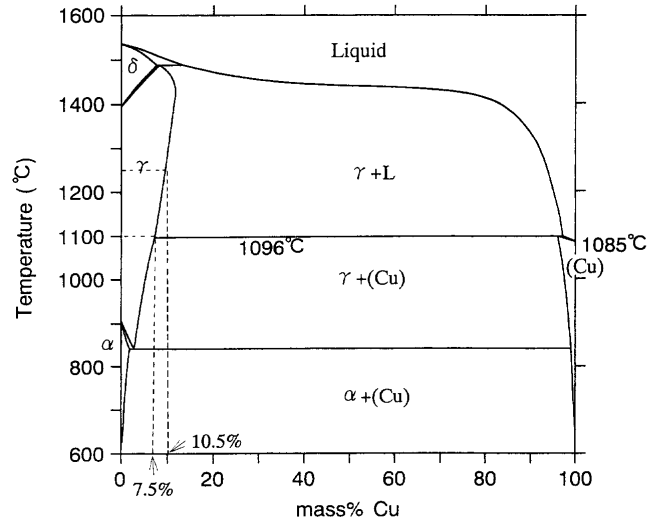


Fig. 8. Calculated phase diagram of Fe-Cu binary system.

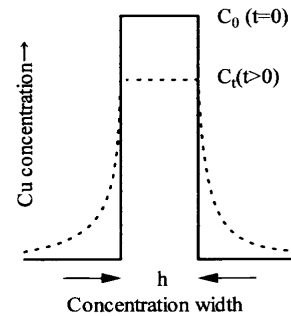


Fig. 9. Schematic illustration of the Cu concentration distribution.

た Cu(Sn) より液体 Cu(Sn) 相が生じる。一般に、固相が融ける場合は、結晶粒界 (エネルギーが高く、結晶学的に不安定な場所) から融ける (液相が析出する) ため、結晶粒界に沿って液膜が生じる。表面割れは、これが起点となって生じた粒界割れであると考えられる。

4.2 1250°C 加熱後の脆化と保持温度・時間の関係

1250°C 加熱後の脆化は、保持温度 (1100~1200°C) により脆化に及ぼす保持時間 (5~30 分) の影響が異なる結果となった。これら 1250°C 加熱後の温度降下に伴う脆化と保持温度・時間の関係について考察した。

Fe の選択酸化で生じる Cu-Sn 濃化合金相の主成分は、3.3 節で記述したように Cu であるので、以下 Cu のデータを用いて考察した。Fig. 9 に鉄の選択酸化によって濃化した Cu が鋼中へ拡散して希釈される模式図を示す。1250°C 加熱で地鉄表層へ濃化した Cu は、その後の等温保持に伴う拡散によって薄められる。この種の現象の最も単純な近似は、次式の減衰曲線で表される¹³⁾。

$$C_t = k_1 C_0 \exp\left(-\frac{\pi^2}{h^2} \times Dt\right) \dots \dots \dots (1)$$

Table 2. Calculated values of the diffusivity D for Cu in γ -Fe.

1200 °C : 5.07×10^{-15} (m ² /s)	1100 °C : 9.58×10^{-16} (m ² /s)
1000 °C : 1.39×10^{-16} (m ² /s)	

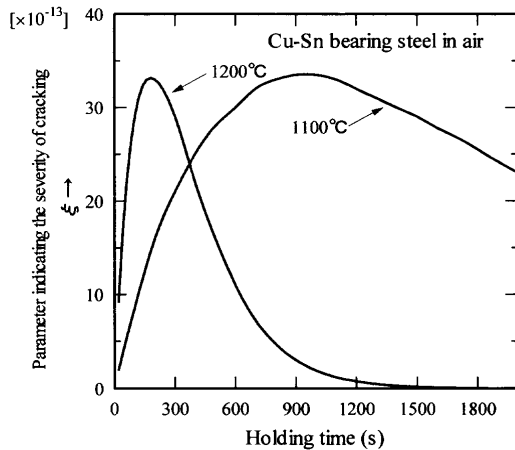


Fig. 10. The parameter indicating the severity of cracking caused by Cu(Sn) enriched liquid film at austenite grain boundaries vs. holding time at 1100°C and 1200°C after 1250°C heating.

C_t は拡散によって薄められた表層Cu濃度($t > 0$), C_0 は1250°C加熱で地鉄表層へ濃化したCu濃度($t = 0$), D は γ 鉄中のCuの拡散係数である。 h は濃化域の幅である。

ここで、濃化域 h 内に存在する結晶粒界に流れ込むCu量に比例する量で、割れの程度を表す量を示すパラメータ ξ を導入する。 ξ はCu濃化域のCu濃度 C_t と γ 鉄中のCuの拡散係数 $D^{12)}$ (Fig. 8より、1100~1200°Cでは高々Cuを10%程度しか含有していないので γ 鉄中の拡散係数と同じと見なす)に比例すると近似する。

$$\xi \propto k_2 C_t \times D t \dots \dots \dots (2)$$

つまり、 ξ は拡散係数 D や時間 t とともに減少する関数 C_t と拡散係数 D や時間 t に比例して増加する関数 Dt の積になっている。(2)式へTable 2に示す D と t を代入し、 $k_1 = 1$, $k_2 = 1$ として計算した ξ をFig. 10に示す。ここでは、 $h = 10 \mu\text{m}$ とした。なお、 $h = 3 \mu\text{m}$ では ξ のピーク値が約半減して、ピークを示す時間も約半分になるが、定性的な傾向は変わらなかった。

$h = 10 \mu\text{m}$ とおいた計算結果によると、1200°C等温保持による ξ は、約5分にかけて顕著に増加し、それ以降では大幅に減少することを示している。また、1100°C等温保持では ξ は約15分にかけて顕著に増加するが、それ以降では徐々に減少することを示している。式(2)は結晶粒界に流れ込むCu量を示しているが、 C_t が γ 鉄の固溶限まで減少すると、結晶粒界に蓄積したCu量は逆に鋼中へ拡散して希釈し始める。1100°Cに比べて1200°CではCu量の固溶限が高く(約7.5→9.0%), Cuの拡散係数も大きい(Table 2)。従って、1200°C等温保持では短時間で鋼中へ拡散して

結晶粒界に蓄積したCu量が希釈されるために割れが減少すると推定される。この結果は、Fig. 3の実験結果と比較的よく合っている。

表層Cu濃度 C_t は、厳密には(1)式で記述した拡散により薄められる反応と、1100~1200°Cの所定の温度で保持中に鉄のさらなる選択酸化により再び濃化する反応(前述の計算では初期条件である1250°C加熱時の鉄の選択酸化だけを考慮した)も取り入れて考える必要がある。また、割れが抑制された1200°C以上の高温酸化(高温保持)では、 C_t が拡散により時間とともに減少する前述の作用に加えて、次の作用も考慮する必要がある。つまり、今井、国重らにより報告されている、1200°C以上でCu(Sn)が酸化層(FeO)中へ取り込まれることによる、鋼界面のCu(Sn)濃化の抑制作用^{9,10)}も考慮する必要がある。

5. 結言

本研究では、現場熱間圧延プロセスを想定したスラブ加熱後の表面割れ領域を明らかにすることを目的とした。本報では、Cu-Sn含有鋼の熱間加工割れ再現実験により、1250°C加熱後冷却途上での表面割れ領域について調べた。さらに、酸化層と地鉄界面の組織観察と組成分析を行い、CuやSnによる表面赤熱脆性について考察した。得られた結果を以下に示す。

- (1) 表面割れは、1250°C加熱後、1200°C等温保持において短時間(≦5分)で生じ、長時間(10~30分)で減少した。他方、1100°C等温保持では短時間(≦5分)で表面割れが少なく、長時間(10~30分)で増加した。
- (2) 多数割れが観察された1200°C、5分等温保持材や1100°C、30分等温保持材では、Cu-Sn濃化合金相が地鉄界面および割れ界面に確認された。
- (3) 多数割れが観察された試験材においてCuやSnは、地鉄界面に加え、地鉄表層の結晶粒界に沿って濃化している様子が確認された。
- (4) 1250°C加熱後冷却途上での脆化原因は、Fe-Cu状態図から推察して、地鉄表層へ過飽和に固溶したCu(Sn)が結晶粒界に液相として析出、浸食することにより発生したと考えられる。

(5) (1)で述べた保持温度と時間による表面割れの変化に関して、結晶粒界に流れ込むCu量に比例する量で、割れの程度を表す量を示すパラメータ ξ を導入して考察した。 ξ を地鉄表層部における濃化層から鋼中への拡散によるCu(Sn)の希釈作用と地鉄表層部の濃化層に存在する結晶粒界への拡散によるCu(Sn)の濃化作用を組合わせた近似式で表す提案をした。

最後に、本論文の作成にあたり、熱心に討議をしていただきました東北大学名誉教授西澤泰二先生に深甚なる謝意を表します。

文 献

- 1) K.Born: *Stahl Eisen*, **73** (1953), 1268.
- 2) A.Nicholson and J.D.Murray: *J. Iron Steel Inst.*, **203** (1965), 1007.
- 3) I.L.May and L.M.Schetky: *Copper in Iron and Steel*, John Wiley & Sons, Inc., New York, (1982).
- 4) トランプエレメントの鉄鋼材料科学, 日本鉄鋼協会, 東京, (1997).
- 5) K.Noro, M.Takeuchi and Y.Mizukami: *ISIJ Int.*, **37** (1997), 198.
- 6) H.Yamauch, M.Miwa and H.Kobayasi: *Bull. Iron Steel Inst. Jpn.*, **4** (1995), 378.
- 7) Y.Mizukami: *Trans. Soc. Instrum. Control Eng.*, **36** (1997), 691.
- 8) 鉄スクラップ中のトランプエレメント分離法に関する基礎検討, 日本鉄鋼協会, 東京, (1996).
- 9) N.Imai, N.Komatsubara and K.Kunishige: *ISIJ Int.*, **37** (1997), 217.
- 10) N.Imai, N.Komatsubara and K.Kunishige: *ISIJ Int.*, **37** (1997), 224.
- 11) 新居和嘉: 講座・現代の金属材料編第9巻「金属表面物性工学」, 日本金属学会, 仙台, (1990), 110.
- 12) K.Oikawa: *Tetsu-to-Hagané*, **68** (1982), 1489.
- 13) P.G.Shewmon: *Diffusion in Solids*, McGraw-Hill Book Co., New York, (1963), 17.