

水蒸気含有雰囲気加熱におけるCu, Sn含有鋼の 表面赤熱脆性に及ぼすSi, Niの影響

秦野 正治*・国重 和俊*2

Influence of Si and Ni on Surface Hot-shortness of Cu-Sn Containing Steel Heated in Water Vapor Containing Atmosphere

Masaharu HATANO and Kazutoshi KUNISHIGE

Synopsis : This paper describes the influence of Si and Ni on surface hot-shortness of 0.3%Cu-0.04%Sn containing steel heated in water vapor containing atmosphere, where the atmosphere was changed in a manner of $x\%H_2O-1\%O_2-bal.N_2$ ($x=0, 10, 20, 30$). Surface hot-shortness was assessed by measuring the surface cracking depth occurring in the 1100°C hot-deformed specimens after 1250°C heating in the water vapor atmosphere. The microstructure at the scale/steel interface was closely observed and the effect of the mass gain on surface cracking depth was investigated.

For lower than 0.01% Si steel, the surface cracking depth increased largely with the mass gain, while an addition of 0.1% Si seems to suppress the surface cracking, especially at increased mass gains and the change with the mass gain was small. Steels with 0.14%Ni-Si<0.01% and 0.14%Ni-0.02%Si contained showed unexpectedly a marked surface cracking even in as low as 0.6 kg/m² mass gain of 0%H₂O-1%O₂-bal.N₂ and the surface cracking decreased considerably with an increase in the mass gain.

Si and Ni were found to be favorable alloying elements for suppression of the surface hot-shortness at increased mass gains in water vapor containing atmosphere. The mechanism of the suppression was discussed in terms of the unevenness of scale/steel interface and occlusion of Cu-Sn-Ni or Cu-Sn enriched liquid alloy into the scale.

Key words: surface hot-shortness; Cu-Sn containing steel; Cu-Sn-Ni enriched liquid alloy; tramp elements; iron scrap; recycling.

1. 緒言

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、鉄スクラップに含まれるCuやSnは表面赤熱脆性による熱間加工割れを生じやすい¹⁻⁴⁾。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が、これら元素を除去することは大変困難であるとされている⁵⁻⁷⁾。

今井・国重らは、CuやSnに起因する熱間加工割れは、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以上とすることで抑制されることを報告している^{8,9)}。これまで著者らは、上述の知見を基に実用的見地から、現場熱間圧延プロセスを想定した1250°C加熱後の割れに及ぼす熱履歴の影響を明らかにした¹⁰⁾。さらに、同じ加工熱履歴でも、現場操業条件を想定した水蒸気含有雰囲気の場合には、大気雰囲気での加熱に比較して大きい割れが多発することを示した¹¹⁾。

従来、CuやSnに起因する熱間加工割れ防止のために、種々の微量元素の利用が検討されている。瀬尾・柴田らは、Cu含有鋼でSiの添加により割れが抑制されること¹²⁾、さらに割れを抑制するのに必要なNi添加量とSi添加量の関

係¹³⁾を示している。今井・国重らは、Cu, Sn含有鋼で割れの防止に必要なNiの添加量について報告している^{8,9)}。しかしながら、これら検討は大気中で加熱実験した場合に得られた結果であり、工業的には、これまで著者らが検討した水蒸気を含む雰囲気中での加熱や熱履歴の影響を考慮する必要がある。

CuやSnに起因する熱間加工割れの原因は、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が地鉄表層に濃化することにある^{4,8-11)}。しかしながら、鉄の選択酸化により生じた酸化増量と割れに対する微量元素の相関に言及した文献は見当たらない。

本研究では、これまで著者らが検討した現場熱間圧延プロセスの加熱雰囲気や熱履歴を考慮した熱間加工割れ再現実験^{10,11)}により微量元素の影響を調べた。すなわち、水蒸気を含む雰囲気中で1250°Cに加熱後、その冷却途上での熱間加工により生じるCu, Sn含有鋼の割れに対して、SiやNiがいかに関与するかを検討した。さらに、本実験の熱履歴により生じた酸化増量と割れの関係に及ぼすSiやNiの影響について考察した。

平成15年6月5日受付 平成15年8月11日受理 (Received on June 5, 2003; Accepted on Aug. 11, 2003)

* 住友金属工業(株)総合技術研究所 (Corporate R&D 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)

2. 実験方法

これまで著者らが検討した軟鋼をベースに0.3% Cuと0.04% Snを加えた鋼において、実用的に問題が生じない範囲でSiやNiを変化させた4鋼種の鋼を溶製して試験に供した。それら供試鋼の化学組成をTable 1に示す。Siに関してはSiが脱酸に寄与しない0.01%未満と割れ抑制の観点¹²⁾から0.1%を添加した2鋼種を用いた。Niに関しては、割れ抑制の観点^{4,8,9)}から0.14%を添加した2鋼種とした。その際、Siは0.01%未満と0.02%とした。なお、Siの影響を調査する鋼でのNi量は、実用鋼で不可避的に混入する0.01%とした。

Fig. 1に熱間加工割れ再現実験の方法を示す。現場加熱炉を想定した水蒸気を含む雰囲気中($x\%H_2O-1\%O_2-bal.N_2$; $x=0, 10, 20, 30$)で、実スラブの昇温速度を模擬するために複数の25 mm角の矩形試験片と平行部直径8 mm, 長さ20 mmの丸棒試験片を1050°Cから2時間かけて1250°Cに徐加熱して30分間保持し、いったん室温まで空冷した。その後、1250°C加熱後の冷却途上の熱間加工で生じる表面割れを調べるために、大気中で1150°C, 5分間の等温保持を行ってから室温まで空冷した。この加熱雰囲気と熱履歴は、実機を想定した前報での実験結果^{10,11)}を考慮して選択した。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、ひずみ速度 $0.01 s^{-1}$, 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。これら熱間加工割れ再現試験片の平行部の表面割れ発生状態を目視で観察し、最大割れ深さをレーザー顕微鏡(レーザーテック顕微鏡1YM82)により測定した。

本実験の熱履歴で生じた酸化増量は、酸化試験片を用いて、(酸化による質量増加量)/(酸化前の表面積)の比か

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

Steel	C	Si	Mn	Cu	Sn	Ni	Al	N
Si<0.01%	0.046	<0.01	0.30	0.30	0.04	0.01	0.041	0.0062
0.1%Si	0.051	0.10	0.30	0.30	0.04	0.01	0.040	0.0063
Si<0.01%-0.14Ni%	0.050	<0.01	0.30	0.29	0.04	0.14	0.039	0.0066
0.02%Si-0.14%Ni	0.051	0.02	0.30	0.30	0.04	0.14	0.040	0.0066

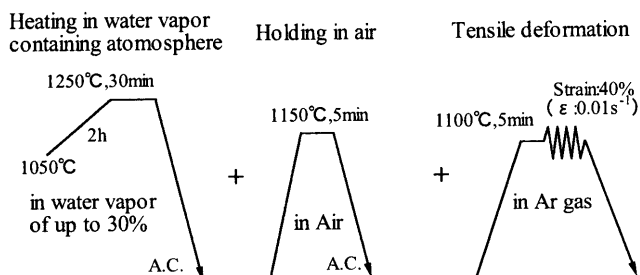


Fig. 1. Experimental conditions for investigating hot workability.

ら求めた。スケールのSiやNiによる変化を調べるために、スケール断面をSEM(走査型電子顕微鏡JEM6400)により観察した。割れの原因となるCuやSnの濃化挙動を調べるために、酸化層と地鉄の界面近傍の組織をSEMにより詳細に観察し、EDX(エネルギー分散型X線分析法)により元素の分布を調査し、化学組成の定量分析も行った。

3. 結果

3.1 Si量が異なる場合の割れに及ぼす酸化増量の影響

熱間加工割れ再現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。試験片は、水蒸気濃度が0%と30%を含む $1\%O_2-bal.N_2$ 雰囲気中で1250°Cに加熱後、大気中1150°C, 5分間等温保持する熱履歴を経たものである。Siが0.01%未満の鋼(以下、Si<0.01%鋼と称する)は、水蒸気濃度が0%の試験片でも明確に表面割れが確認され、水蒸気濃度が30%の試験片においてはさらに大きい割れが多数観察された。他方、0.1% Si鋼は、水蒸気濃度が0%の試験片では表面割れが見られず、水蒸気濃度が30%の試験片において若干小さい割れが確認された。観察した割れは、引張方向に対して垂直であった。

表面最大割れ深さを酸化増量により整理した結果をFig. 3に示す。酸化増量は、 $x\%H_2O-1\%O_2-bal.N_2$ ($x=0, 10, 20,$

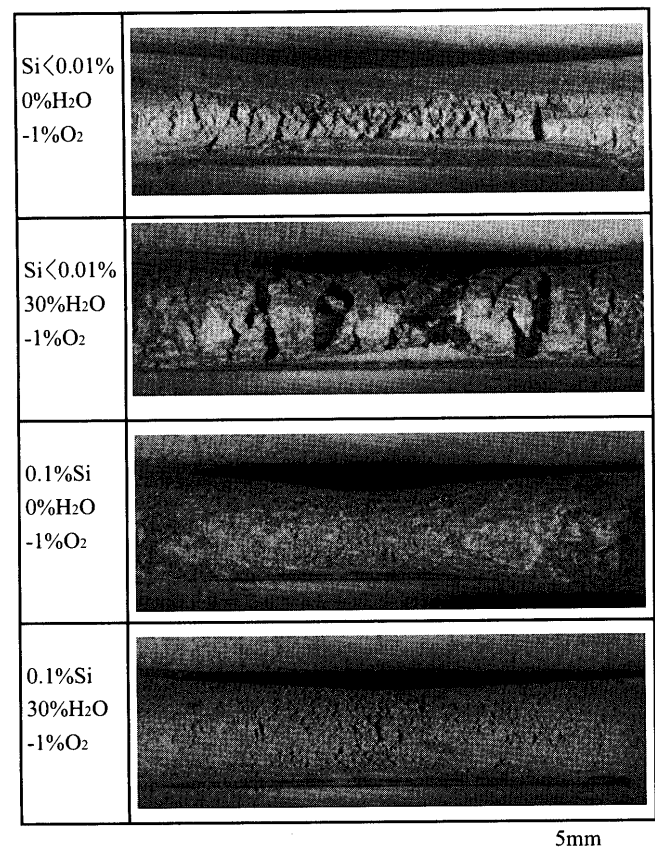


Fig. 2. Appearances of surface cracking of Si<0.01% and 0.1% Si steels at different H_2O contents, which are deformed to a strain of about 40%.

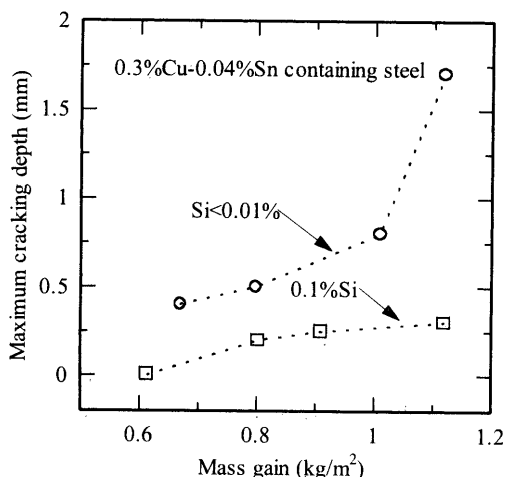


Fig. 3. Change in surface cracking depth of Si<0.01% and 0.1% Si steels with mass gain, where both steels were heated at 1250°C for 30 min in $x\%H_2O-1\%O_2-bal.N_2$ ($x=0, 10, 20,$ and 30) atmosphere followed by holding for 5 min at 1150°C in air.

30)雰囲気中で水蒸気濃度の上昇とともに増加した。Si<0.01%鋼は、0.6~1.0kg/m²へと酸化増量が増加するにつれて割れの深さが大きくなった。さらに、酸化増量が1.1kg/m²付近において大きい割れが多発して、割れ深さが急激に増加する結果となった。他方、0.1% Si鋼では酸化増量が0.8kg/m²付近で割れが発生し、0.8~1.2kg/m²へと酸化増量が増加しても割れの深さはほとんど変わらなかった。

これより、酸化増量の増加により、Si<0.01%鋼では大きい割れが多発したが、0.1% Si鋼では割れは生じたがその程度はほとんど変わらなかった。つまり、割れに及ぼす酸化増量の影響がわずかなSi含有量の相違により異なる結果が得られた。

3.2 Ni含有鋼における割れに及ぼす酸化増量の影響

熱間加工割れ再現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. 4に示す。0.14% Ni鋼は、水蒸気濃度が0%の試験片で表面割れが観察され、水蒸気濃度が30%の試験片には割れが見られなかった。この傾向は、Si量が0.01%未満、0.02%によらずほとんど変わらなかった。

表面最大割れ深さを酸化増量により整理した結果をFig. 5に示す。酸化増量は、3.1節と同様に $x\%H_2O-1\%O_2-bal.N_2$ ($x=0, 10, 20, 30$)雰囲気中で水蒸気濃度の上昇とともに増加した。0.14% Ni鋼は、Siの量にかかわらず水蒸気濃度が0%である、酸化増量が0.6kg/m²付近で割れを生じた。しかし、Si量が0.01%未満では、0.8~1.1kg/m²へと酸化増量の増加により割れ深さが減少した。他方、Si量が0.02%では、酸化増量が0.65~1.0kg/m²の範囲では割れの発生が防止された。

これより、0.14% Ni鋼では、水蒸気濃度が0%で酸化増量が少ない場合に割れを生じ、酸化増量が増加すると、割れ深さが減少して、割れが発生しなくなる特異な結果を得

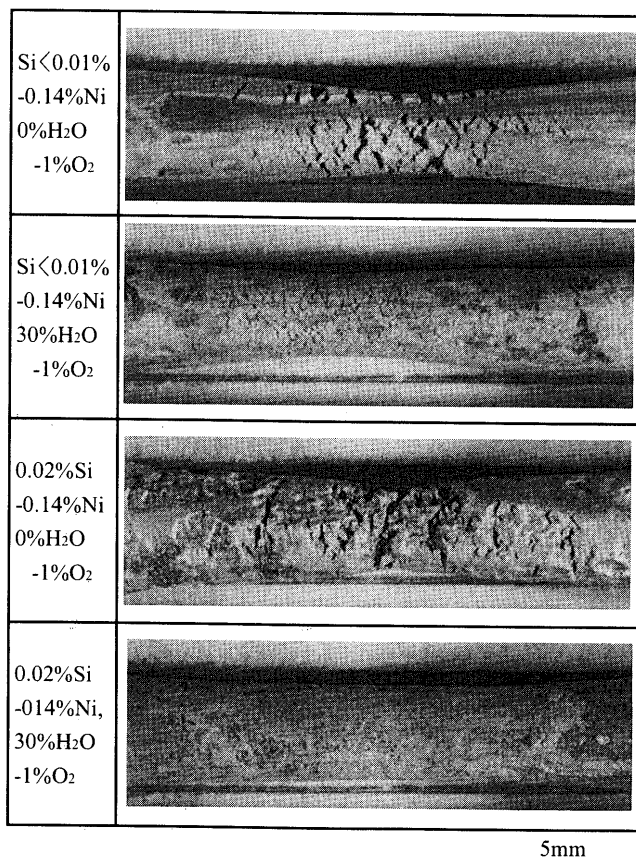


Fig. 4. Appearances of surface cracking of Si<0.01%-0.14%Ni and 0.02%Si-0.14%Ni steels at different H₂O contents, which are deformed to a strain of about 40%.

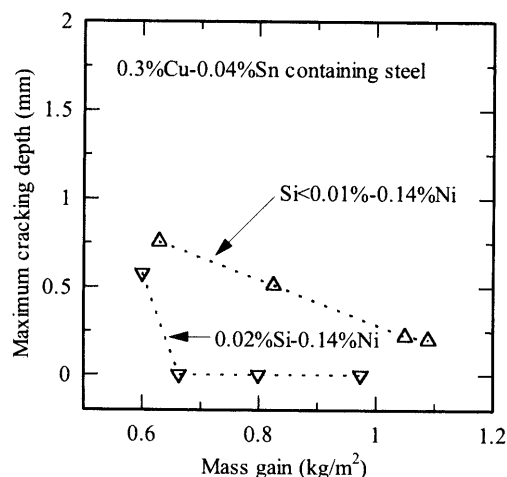


Fig. 5. Change in surface cracking depth of Si<0.01%-0.14%Ni and 0.02%Si-0.14%Ni steels with mass gain, where both steels were heated at 1250°C for 30 min in $x\%H_2O-1\%O_2-bal.N_2$ ($x=0, 10, 20,$ and 30) atmosphere followed by holding for 5 min at 1150°C in air.

た。つまり、0.14% Ni鋼では、割れに及ぼす酸化増量の影響が前述のSi<0.01%鋼や0.1% Si鋼とは全く異なる結果が得られた。

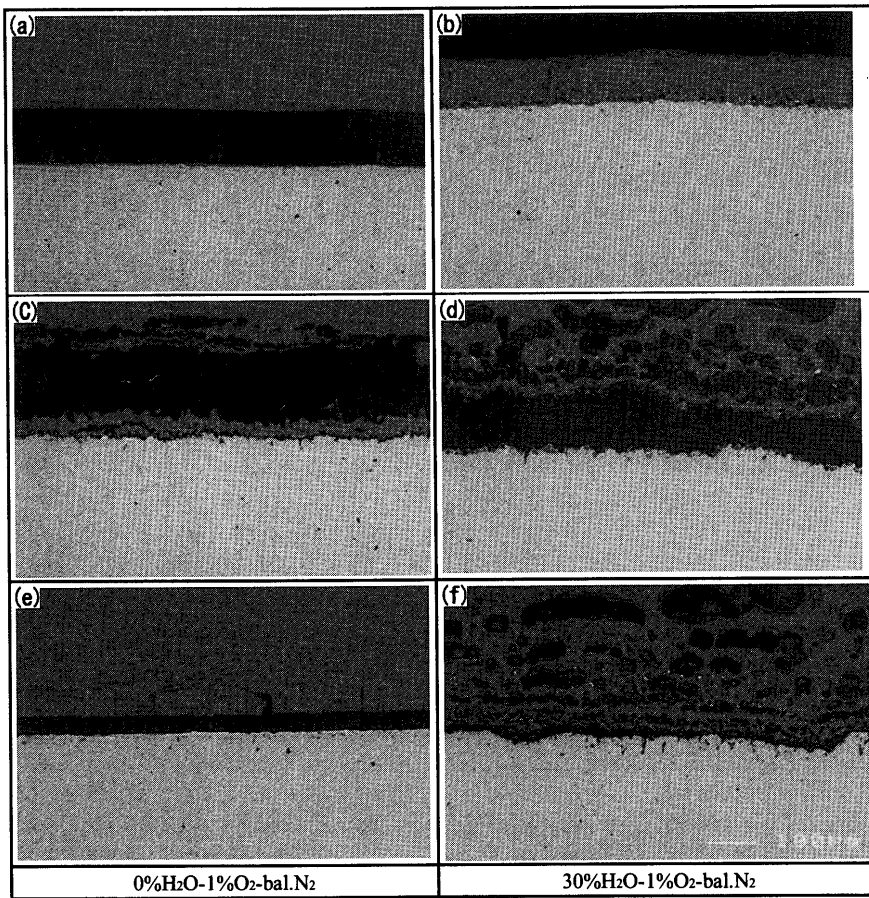


Fig. 6. Back scattered electron images of scales of Cu-Sn containing steels which were heated at 1250°C for 30 min in $x\%H_2O-1\%O_2-bal.N_2$ ($x=0$ and 30) atmosphere followed by holding for 5 min at 1150°C in air (a) and (b) Si<0.01% steel, (c) and (d) 0.1% Si steel, (e) and (f) 0.02%Si-0.14%Ni steel.

3.3 スケール/地鉄界面の組織観察

代表的なスケール/地鉄界面の反射電子像による観察結果をFig. 6に示す。反射電子像では原子番号が大きいCuやSnが濃化した部分が高輝度となる。Si<0.01%鋼は、加熱雰囲気の水蒸気濃度によらずスケール/地鉄界面が平坦であった。Si<0.01%鋼において水蒸気濃度が30%の試験材では、スケール/地鉄界面に白いコントラストの部分の確認され、酸化増量の増加によりCuやSnが濃化したことが分かる。他方、0.1% Si鋼は、加熱雰囲気の水蒸気濃度によらずスケール/地鉄界面が凹凸化した。Si<0.01%-0.14%Ni鋼や0.02%Si-0.14%Ni鋼の0.14% Ni鋼は、水蒸気濃度が0%から30%への上昇によりスケール/地鉄界面が凹凸化した。Fig. 6では0.02%Si-0.14%Ni鋼の場合を示す。さらに、0.1% Si鋼や0.14% Ni鋼は、地鉄界面が凹凸化した場合、スケール中に白いコントラストの部分の確認され、CuやSnがスケール中に存在していることが分かる。つまり、0.1% Si鋼や0.14% Ni鋼ではスケール/地鉄界面が凹凸化した場合にCuやSnがスケール中に排斥される結果が得られた。

0.14% Ni鋼においても一つの注目すべき点は、水蒸気濃度が0%の試験材においては、地鉄界面がほぼ連続的に白いコントラストに覆われたことである。つまり、酸化増量が小さいところで割れが発生した0.14% Ni鋼は、スケール/地鉄界面がCuやSnを含む濃化合金で覆われた興

味深い結果が得られた。

3.4 スケール/地鉄界面のCu, Sn, Si, Ni濃化挙動

スケール/地鉄界面のCu, Sn, SiおよびNiの濃化挙動を、反射電子像で観察し、さらにEDXにより化学組成の分析を行った。反射電子像では、原子番号が大きい元素であるCuやSn, Niが濃化した領域が高輝度となり、原子番号が小さい元素であるSiが濃化した領域が黒っぽいコントラストとなる。

30% H₂Oの雰囲気酸化で酸化増量が増加してスケール/地鉄界面が凹凸化した0.1% Si鋼と0.14% Ni鋼の調査結果をFig. 7とFig. 8に示す。0.1% Si鋼では、Siの内部酸化に加え、Cu-Sn濃化合金相がスケール中に排斥されていることが分かる。梶谷らの報告¹⁴⁾と同じくCu-Sn濃化合金相は、スケール中でSiが濃化した酸化物の周辺に存在していることを観察した。0.14% Ni鋼では、Ni濃化合金相がスケール中に数多く存在した。Ni濃化合金相中にはCuも濃化していることが分かる。0.02%Si-0.14%Ni鋼では、Siの内部酸化やスケール中への濃化はほとんど見られなかった。

0% H₂Oの雰囲気酸化で酸化増量が少なく、スケール/地鉄界面がCuやSnを含む濃化合金で覆われた0.14% Ni鋼の調査結果をFig. 9に示す。地鉄界面は平坦であり、Cu-Sn-Ni濃化合金で覆われていることを観察した。Cu-Sn-Ni濃化合金は、部分的に結晶粒界へも湿潤していた。

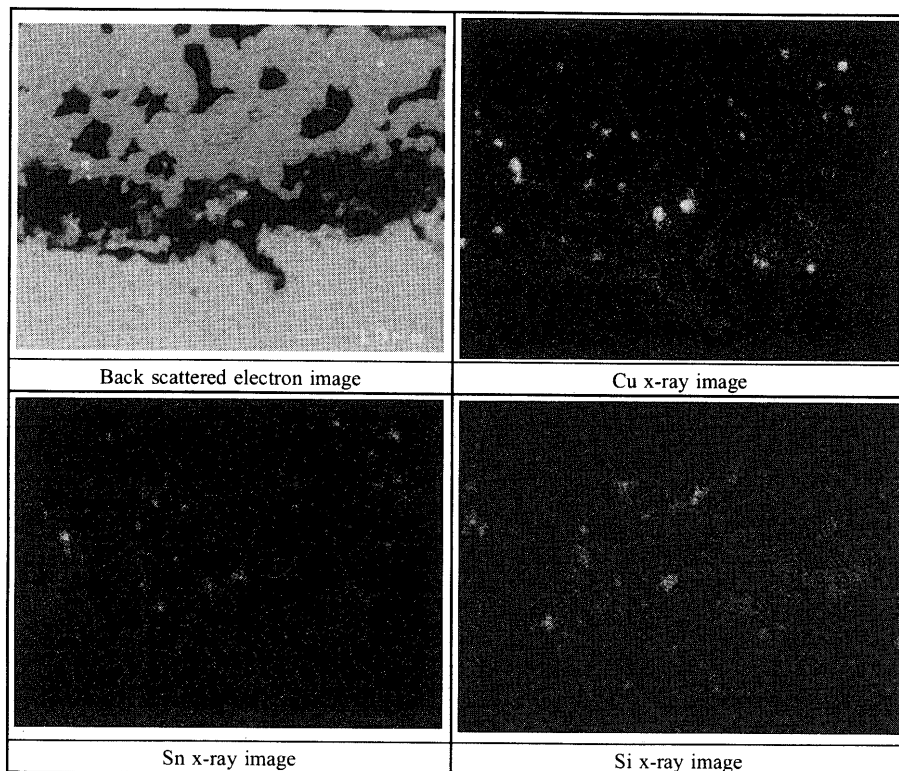


Fig. 7. Back scattered electron image and X-ray images of the scale/steel interface of the 0.1% Si steel which was subjected to heating in the severest 30% H₂O atmosphere, but whose maximum cracking depth was as small as 0.3 mm.

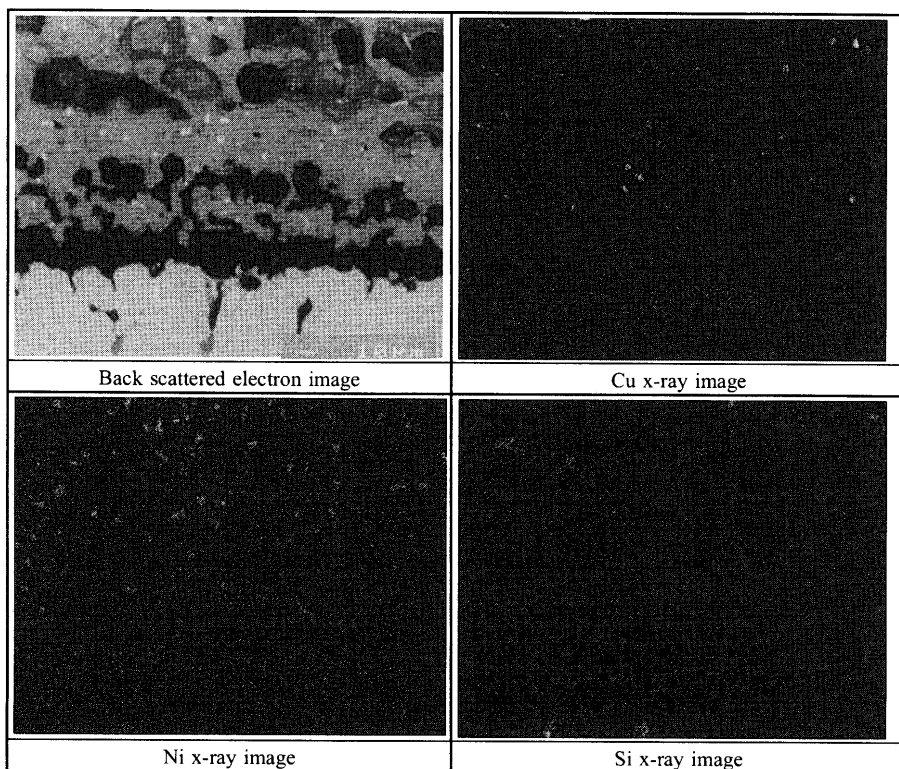


Table 2. Composition of Cu, Sn and Ni enriched phases in 0.02%Si-0.14%Ni steels (mass%).

	Cu	Sn	Ni	Fe
In scale*	13.2	1.4	20.5	64.9
Steel surface**	68.2	11.6	11.0	9.2

*Fig. 8, **Fig. 9

Fig. 8. Back scattered electron image and X-ray images of the scale/steel interface of the 0.02%Si-0.14%Ni steel which was subjected to heating in the severest 30% H₂O atmosphere, but the steel did not show any cracks.

Fig. 8 と Fig. 9 で観察された Cu-Sn-Ni 濃化合物の EDX 組成分析結果を Table 2 に示す。Fig. 8 でスケール中に観察された合金相は Sn 濃度が低く 13%Cu-1%Sn-21%Ni-Fe の組成であった。他方、Fig. 9 で地鉄界面に観察された合金相の組成は 68%Cu-12%Sn-11%Ni-Fe であった。

4. 考察

本実験において、Si や Ni の添加量により、割れに及ぼす酸化増量の影響が全く異なる結果が見出された。Fig. 10 に本実験において得られた結果をまとめて示す。つまり、酸化増量の増加により、① 0.01%Ni-Si < 0.01% 鋼では割れ深さが大きくなる。② 0.01%Ni-0.1%Si 鋼では割れは生

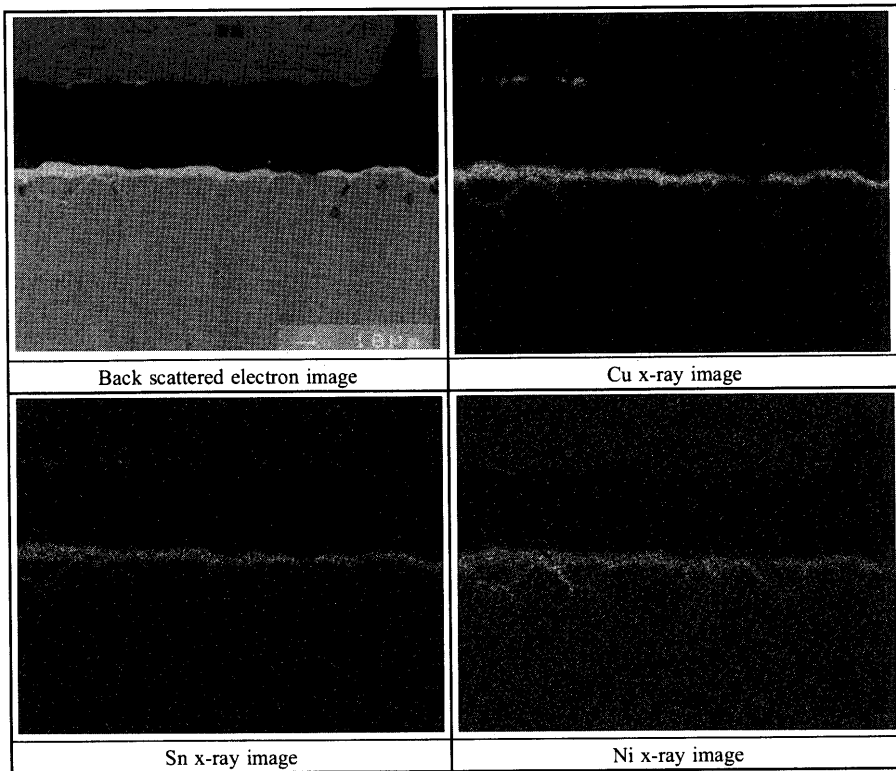


Fig. 9. Back scattered electron image and X-ray images of the scale/steel interface of 0.02%Si-0.14%Ni steel which was subjected to heating in 0% H₂O atmosphere, but whose maximum cracking depth was as large as 0.6 mm.

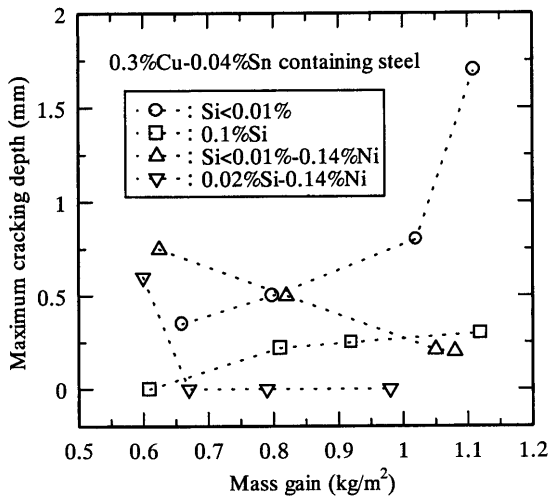


Fig. 10. Effect of the mass gain on surface cracking depth of 0.3%Cu-0.04%Sn containing steels with different amounts of Si and Ni content, where steels were heated at 1250°C for 30 min in x%H₂O-1%O₂-bal.N₂ (x=0, 10, 20, and 30) atmosphere followed by holding for 5 min at 1150°C in air.

じるがその程度はほとんど変わらない。③ 0.14%Ni-Si<0.01%鋼と0.14%Ni-0.02%Si鋼では逆に割れ深さが減少し、さらに割れがなくなる場合がある。酸化増量が少ない場合の0.14% Ni鋼の脆化と酸化増量が多い場合のSiやNiによる脆化抑制効果について以下考察する。

4.1 酸化増量が少ない場合の0.14% Ni鋼の脆化

NiはCuの脆性抑制元素である⁴⁾。しかし、0.01%Ni-0.1%Si鋼で割れを生じない酸化増量の小さい加熱雰囲気条件(0%H₂O-1%O₂-bal.N₂)で、逆に0.14%Ni-Si<0.01%鋼と0.14%Ni-0.02%Si鋼が大きい割れを生じた

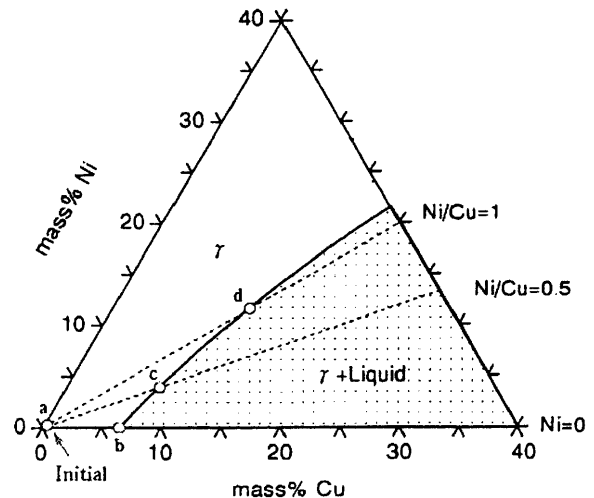


Fig. 11. Solidus for Fe-Cu-Ni-Sn quaternary system projected on X-Cu-Ni (X=Fe+Sn) ternary system at 1100°C. Cu=50% and Sn=5% were used in this calculation.

点は注目すべきである。割れが発生した0.14% Ni鋼の地鉄界面の特徴は平坦であり、Cu-Sn-Ni濃化合物で覆われていた。

NiはCuと同様に酸化物を形成する傾向が小さく¹⁵⁾、γ-Fe中を拡散する速度も遅い¹⁶⁾。さらに、NiはCuやSnと安定な合金相を形成する⁹⁾。そのため、鉄の選択酸化により、Niは地鉄表面に濃化してCu-Sn-Ni濃化合物を形成する。Fig.11にFe-Cu-Sn-Ni系の固相線の計算結果をX-Cu-Ni (X=Fe+Sn)擬三元系上に投影した結果について示す⁹⁾。0.14% Ni鋼では、鉄の選択酸化に伴い地鉄表面でのCuやNi濃度は母材での濃度比に等しいほぼac線(Ni/Cu=0.5)上

に沿って増加する。CuやNi濃度がc点の固溶限（固相線）に達すると液体のCu-Sn-Ni濃化合金が出現する。本実験で地鉄表面に確認された68%Cu-12%Sn-11%Ni-Fe合金は、相分離により生じた液相の組成で、1100°Cにおいては液体であると予測される。つまり、0.14% Ni鋼で生じた脆化の原因は、これら液相のCu-Sn-Ni濃化合金が地鉄表面に多発したことによると考える。なお、Niをさらに多く添加した場合のCu-Sn-Ni濃化合金の固体化作用の影響に関しては今後さらに検討する必要がある。

地鉄表面がCu-Sn-Ni濃化合金で覆われた原因は、地鉄界面が凹凸化せずに酸化が進行する場合にNiの添加がCu-Sn濃化合金の生成を助長したことによると推察する。本実験において酸化増量が0.6 kg/m²程度の場合、0.14% Ni鋼の地鉄界面は凹凸化せずに酸化が進行した。すなわち、地鉄表面は、鉄の選択酸化により酸化され難いNiが均一に濃化している(Fig. 9)。NiはCuより鋼中を拡散する速度が遅い¹⁶⁾。そのため、地鉄表面に均一に濃化したNiが鉄の選択酸化で表面に濃化するCuの鋼中への逆拡散を抑制してCu-Sn濃化合金の生成を助長したと推定する。これは、今井・国重が知見したCu濃化合金の生成が微量Snの添加により助長される現象、すなわちCu, Sn含有鋼でSnの鋼中への逆拡散が抑制されること⁸⁾、と類似する。

4.2 酸化増量が多い場合のSiやNiによる脆化抑制効果

酸化増量の増加により、0.1% Si鋼では割れ深さがわずかに増加するがほとんど変化しない。0.14% Ni鋼は割れ深さが減少し、さらに割れがなくなる場合もあった。これら鋼材に共通する点は、酸化増量の増加により、地鉄界面が凹凸化してCu-Sn濃化合金がスケール中へ排斥されたことである。酸化増量の増加による脆化抑制効果は、1200°C以上の大気加熱で今井・国重が知見したスケール/地鉄界面の凹凸化に伴う脆化抑制効果^{8,9)}と同じであると考えられる。

前報にて、水蒸気を含む雰囲気中で加熱した鋼材(0.02%Ni-0.02%Si鋼)は、大気加熱に比較して、スケール/地鉄界面が平坦化して熱間加工割れが顕著となることを示した¹¹⁾。水蒸気含有雰囲気における酸化の場合、地鉄界面が平坦化する原因は、大気加熱に比較して酸素ポテンシャルが小さいこと、水蒸気の内方拡散による影響が関与していると考えた。

酸化増量の増加に伴う地鉄界面の凹凸化に及ぼすSiとNiの影響について考察する。鋼中のSiは、Feよりも酸素ポテンシャルの低い環境で選択的に酸化するため内部酸化を生じやすい¹⁷⁾。本実験の0.1% Si鋼は、これまで著者らが検討した0.02% Si鋼¹¹⁾に比べ、Si量が高いために内部酸化が激しくなりスケール/地鉄界面が凹凸化したと考えられる。Cu-Sn濃化合金相は、スケール中でSiが濃化した酸化物の周辺に存在していることを観察した。前報¹¹⁾の0.02% Si鋼において、Siが濃化した酸化物は、1250°C加熱時に生成したFe₂SiO₄を主体とする液相であり、それが地

鉄界面近傍に存在することを示した。本論文では前報と異なり、Si量が0.1%と高いために内部酸化が激しくなり、Siが濃化した液相もスケール中へ取り込まれたと推察する。

他方、Niの場合の凹凸化の原因はSiと異なる。鋼中のNiは、Cuと同様に酸化され難いため¹⁷⁾、鉄の選択酸化により地鉄界面に濃化する。深川らは、Niによりスケール/地鉄界面が凹凸化する原因として、鉄の選択酸化で鋼側にNi濃化の大小が生成し、地鉄界面の酸化が不均一になると考えた¹⁸⁾。本実験の0.14% Ni鋼における凹凸化も、Ni濃化の不均一性による地鉄界面の不均一酸化に基づくと推察する。

本実験の酸化増量が多い場合、0.14% Ni鋼の方が0.1% Si鋼より脆化抑制効果が大きい理由は、添加元素の含有量が大きいために、地鉄界面の凹凸化がより顕著となるためと判断する。

4.3 スケール/地鉄界面の凹凸化と脆化抑制効果

CuやSnに起因する脆化と酸化増量に対するSiやNiの影響について推察した模式図をFig.12に示す。酸化増量の増

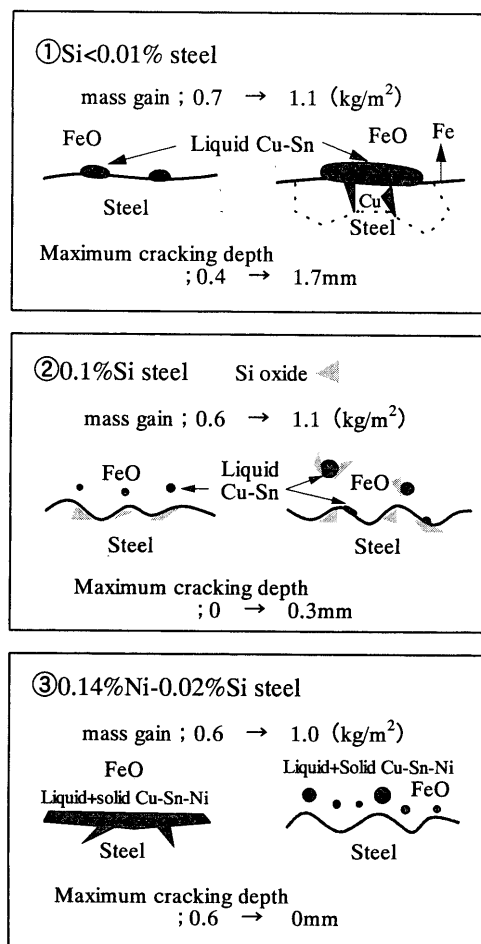


Fig. 12. Schematic illustration of change in the Cu(-Sn) concentration at the scale/steel interface of Cu-Sn containing steels with mass gain, Si and Ni content, where they are heated at 1250°C in x% H₂O-1% O₂-bal. N₂ (x=0, 30) atmosphere.

加により、大きい割れが多発した0.01%Ni-Si<0.01%鋼では、地鉄界面が平坦であり、Cu-Sn濃化合金が地鉄界面に多発する結果が得られた。前報にて、0.02%Ni-0.02%Si鋼は、現場加熱炉を想定した水蒸気を含む雰囲気中の加熱により大きい割れが多発することを示した¹¹⁾。この水蒸気による脆化は、①地鉄界面が平坦になるためにCu-Sn濃化合金のスケール中への排斥が抑制され、加えて②地鉄界面に生じたFe₂SiO₄を主体とした液相にCu-Sn濃化合金が引き寄せられたためと考えた¹¹⁾。しかし、本実験の0.01%Ni-Si<0.01%鋼は、実質的にSiを含まないため加熱によりFe₂SiO₄を生じないが、水蒸気含有雰囲気中の加熱で割れを生じている。従って、Si≤0.02%鋼において、水蒸気による脆化は、地鉄界面に生じたFe₂SiO₄よりもスケール/地鉄界面の平坦化が主因と推論する。

0.1% Si鋼は、Siの作用により内部酸化が激しくなり、スケール/地鉄界面が凹凸化する。そのため、酸化増量の増加による脆化抑制は、地鉄界面の凹凸化に伴うCu-Sn濃化合金のスケール中への排斥によると考える。

0.14% Ni鋼は、酸化増量が0.6 kg/m²程度の場合、地鉄界面が凹凸化せずに酸化が進行するためにNi添加によりCu-Sn-Ni濃化合金の生成が助長される。さらに、0.14% Ni鋼はNi添加量が不十分であり、液相のCu-Sn-Ni濃化合金が出現しやすい。0.14% Ni鋼の脆化は、地鉄界面が凹凸化しない酸化増量が比較的少ない場合に、液相のCu-Sn-Ni濃化合金が地鉄表面に多発したことによると考える。他方、酸化増量が多い場合は、Niの作用により地鉄界面が凹凸化する。そのため、酸化増量の増加による脆化抑制は、地鉄界面の凹凸化に伴うCu-Sn-Ni濃化合金のスケール中への排斥によると考える。また、Fig.10にて0.02%とわずかにSiを含有する0.14%Ni鋼で酸化増量が多い場合、割れが皆無となるのは、SiとNiの相乗作用で地鉄界面の凹凸化がより顕著となり、液相のCu-Sn-Ni濃化合金がスケール側にほぼ完全に排斥されたためと考える。

本実験から、0.1%程度のSi添加でもCu-Sn含有鋼の脆化抑制効果があると判断した。また、Ni/Cu=0.5程度のNi添加は、酸化増量が少ない酸化条件においては脆化をむしろ促進することを知見した。

5. 結言

本研究では、現場熱間圧延プロセスの加熱雰囲気や熱履歴を考慮した熱間加工割れ再現実験により、1250°C加熱後の表面割れに及ぼすSiやNiの影響について調べた。本実験の熱履歴により生じた酸化増量と割れの関係に対するSiやNiの影響について考察した。得られた結果を以下に示す。

(1) 酸化増量の増加により、Si<0.01%鋼では割れの深さが増加したが、0.1% Si鋼では割れを生じるがわずかで

ほとんど変化しない。

(2) 0.14% Ni鋼では、酸化増量が小さいところで大きい割れを生じた。酸化増量の増加により、逆に割れ深さが減少する。Siをわずか0.02%を含む0.14% Ni鋼では酸化増量の増加により割れがなくなる結果が得られた。

(3) Si<0.01%鋼は、酸化増量によらずスケール/地鉄界面が平坦であった。地鉄界面に生成するCu-Sn濃化合金は酸化増量の増加により増え、このために割れ深さが増大した。他方、0.1% Si鋼は、酸化増量によらずスケール/地鉄界面が凹凸化し、Cu-Sn濃化合金がスケール中に取り込まれる傾向があった。このためにCu-Sn濃化合金の増加も少なく、割れ深さもあまり増加しなかった。

(4) 0.14% Ni鋼は、酸化増量が小さいところで地鉄表面が高温で液相であるCu-Sn-Ni濃化合金に覆われていた。これが大きい割れの原因である。他方、酸化増量の増加によりスケール/地鉄界面が凹凸化し、Cu-Sn-Ni濃化合金がスケール中に観察された。このことによりスケール/地鉄界面に生成するCu-Sn-Ni濃化合金が減少して割れ深さも減少した。

(5) 酸化増量が多い場合、0.02%Si-0.14%Ni鋼で割れがなくなった理由は、SiとNiによる地鉄界面の凹凸化の機構が異なることによるSiとNiの相乗作用に基づくと考えられる。

(6) 本実験では、0.1%程度のSi添加でもCu-Sn含有鋼の脆化抑制効果があり、また、酸化増量が少ない酸化条件においてはNi/Cu=0.5程度のNi添加はむしろ脆化を促進することを知見した。

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), 45.
- 4) 柴田浩司: 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), 10.
- 5) H.Yamauchi, M.Miwa and H.Kobayashi: *Bull. Iron Steel Inst. Jpn.*, **4** (1995), 378.
- 6) Y.Mizukami: *Trans. Soc. Instrum. Control Eng.*, **36** (1997), 691.
- 7) 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的検討, 日本鉄鋼協会, 東京, (1996), 3.
- 8) N.Imai, N.Komatsubara and K.Kunishige: *ISIJ Int.*, **37** (1997), 217.
- 9) N.Imai, N.Komatsubara and K.Kunishige: *ISIJ Int.*, **37** (1997), 224.
- 10) M.Hatano, K.Kunishige and Y.Komizo: *Tetsu-to-Hagané*, **88** (2002), 142.
- 11) M.Hatano and K.Kunishige: *Tetsu-to-Hagané*, **89** (2003), 659.
- 12) S.-J.Seo, K.Asakura and K.Shibata: *ISIJ Int.*, **37** (1997), 240.
- 13) S.-J.Seo, K.Asakura and K.Shibata: *Iron Steelmaker*, **24** (1997), 51.
- 14) T.Kajitani, M.Wakoh, N.Tokumitsu, S.Ogibayashi and S.Mizoguchi: *Tetsu-to-Hagané*, **81** (1995), 185.
- 15) 大谷正康: 鉄冶金熱力学, 日刊工業新聞社, 東京, (1986), 103.
- 16) K.Oikawa: *Tetsu-to-Hagané*, **68** (1982), 1489.
- 17) 新居和嘉: 講座・現代の金属学材料編第9巻金属表面物性工学, 日本金属学会, 仙台, (1990), 110.
- 18) T.Fukagawa, H.Okada, Y.Maehara and H.Fujikawa: *Tetsu-to-Hagané*, **82** (1996), 63.