

熱間 Shot Peening を用いた Cu 含有鋼の表面赤熱脆性抑制方法

津山工業高等専門学校 機械工学科

助教 竹村明洋

(平成 24 年度一般研究開発助成 AF-2012026)

キーワード：表面赤熱脆性，ショットピーニング，Cu 含有鋼

1. 研究の目的と背景

近年地球規模での環境問題を受けて製鋼業界でも温室効果ガスであるCO₂排出量の削減が求められている。電炉法製鋼では設備投資額が少ない，製鋼過程でのCO₂排出量が低い等，様々な利点がある。また，主原料がスクラップであり，リサイクル促進や安価な製品供給が実現可能であるため注目されている。一方，自動車や家電の電装類からスクラップ鋼中にCuやSnが混入する。CuやSnを代表するトランプエレメントと呼ばれる金属は，Feよりも貴な金属であるため，精錬除去が難しい。このため，スクラップ鋼を利用する度にCuやSnが循環濃縮し，スクラップ品位の低下につながる。鋼中Cuは母相で析出強化により鉄鋼材料の機械的性質を向上させる¹⁾。しかし，製鋼時の高温保持による酸化と熱間圧延の工程で表面赤熱脆性と呼ばれる高温液体脆性による表面割れが発生することで歩留まりが低下する問題がある。

高温時の酸化によりスケールが発生する。酸化した母相中に元々存在していたCuが未酸化領域に希釈拡散される。希釈拡散するCu量が固溶限を越えると，結晶粒界やスケール/地鉄界面にCuが偏析する。現行の製鋼過程では高温保持や熱間圧延は1100°Cで行われるため偏析したCuが融解する。熱間圧延時に融解した偏析Cuの箇所がクラックとして作用するため表面割れが発生することで歩留まりが低下する²⁾。

これまでの研究でNi添加により表面赤熱脆性が抑制されることが報告されている³⁻⁵⁾。NiとCuは全率固溶体となり，NiはCuの融点を上昇させる。偏析CuがNiと合金化することで融解を抑制し，表面赤熱脆性が抑制される。しかし，Niは高価であり，原材料高騰につながる。また，Ni

自体もFeより貴な金属であるため，精錬除去が難しく，スクラップ品位の低下につながる懸念もある。

筆者らはShot Peening(以下，ショットと略称)を利用した新しい表面赤熱脆性抑制方法を発見した^{6,7)}。ショットにより材料表面に強加工が導入される。これによって材料表面で多量の格子欠陥や転移が導入され，結晶粒の微細化が起こる。増加した格子欠陥や転移，結晶粒界で酸素の内方拡散が促進されることで局所的に酸化が促進される。これより“マクロ的に均一，ミクロ的に不均一”な酸化が発生することで，スケール/地鉄界面が凹凸化し，偏析Cuの分断及びスケール中への排斥が起こる。これらの酸化形態の変化により表面赤熱脆性が抑制される。この表面赤熱脆性抑制効果は酸化時間60minまでで確認された。ショットは既の実機でも使用されており，導入が容易である。また，ショットグリッドは回収して再利用が可能で，ランニングコストが安い等の利点がある。しかし，完全に表面赤熱脆性を完全に抑制することはできず，酸化時間60min以上では効果が見られなかった。また，実機では一旦冷却を行うことなく，高温一貫プロセスで製鋼するため熱間ショットの効果について検討する必要がある等の問題が残されていた。

そこで本研究では熱間ショットの影響を明らかにすると共に，表面赤熱脆性を完全に抑制することを目的とした。ショットグリッドにはNiを用いた。熱間でNiショットを行うことにより材料表面にNi拡散相を生成することで，Ni添加とショットによる表面赤熱脆性抑制効果の併用で完全に表面赤熱脆性抑制する。

2. 実験方法

2.1 供試材

表 1 に供試材の化学組成を示す。供試材は現行のスクラップ鋼中に含まれる 0.4%Cu に成分調整を行った一般的な低合金鋼を用いた。

2.2 試験片形状

図 1 に本実験で用いた供試鋼外観模式図を示す。12mm ϕ ×16mm^h の円柱形状の試験片を機械加工と放電加工により作成した。

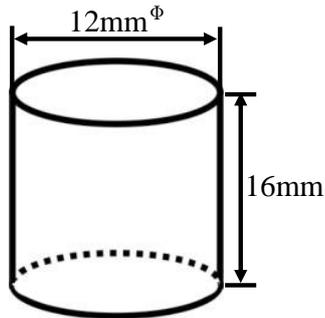


図 1 試験片形状

2.3 Shot Peening 条件

表 2 にショット条件を示す。ショットは製鋼プロセスと同様の 1100℃にて行った。ショットはショット面とショットを行っていない面で同一の表面赤熱脆性再現実験の熱履歴を施す目的で片面 1 方向から行った。

表 1 供試鋼の化学組成(mass%)

40Cu	C	Si	Mn	P	S	Cu	V	Nb	Ti	Al	N	bal.Fe
	0.050	0.21	1.30	0.004	0.001	0.39	0.030	0.04	0.016	0.036	0.0035	-

表 2 ショット条件

Material	Shot size	Machining time	Air pressure	working Temp.
Ni	1.0mm	60min	0.35MPa	1100℃

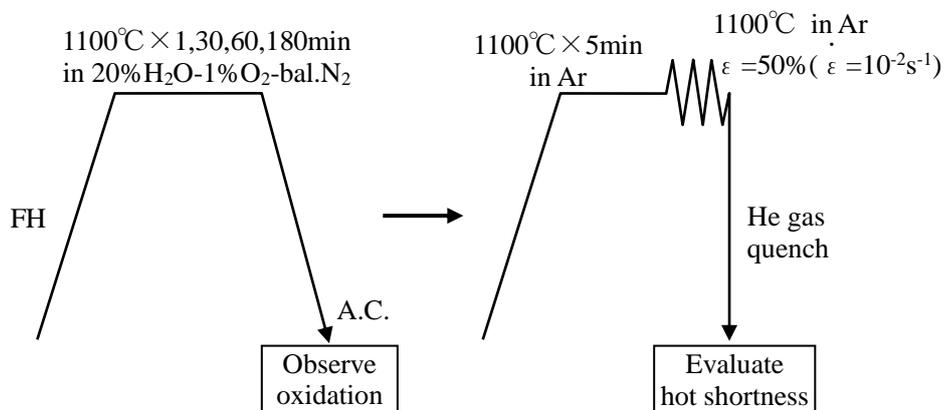


図 2 表面赤熱脆性再現実験の熱履歴

2.4 表面赤熱脆性再現実験

図 2 に表面赤熱脆性再現実験として行った熱履歴を示す。先述した円柱試験片を用いて熱間 Ni ショットを行っ

た後、20% H_2O -1% O_2 -bal. N_2 雰囲気中にて 1100℃まで炉加熱した後、1, 30, 60, 180min の酸化処理を行った。酸化処理後の各試験片は空冷した。空冷した後、酸化によって偏析した Cu の状況を調査する目的で酸化試験片として採取した。また別途、酸化処理後、表面赤熱脆性感受性を調査する目的で熱間圧縮試験を行った。Ar ガス雰囲気中 1100℃×5min の均熱を行い、0.01s⁻¹ のひずみ速度にてひずみ量約 50%の圧縮試験を行った。その後、He ガスにて急冷した。

2.5 観察と分析

表面赤熱脆性再現実験後の試験片を外観観察した。外観観察後、各試験片を樹脂埋め込みし、試験片高さ中央部で切断した。切断した試験片を用いて、エメリー紙による研磨後、アルミナ懸濁液により鏡面仕上げした。鏡面仕上げした試験片の断面を光学顕微鏡により観察した。断面観察より、圧縮試験片のスケール/地鉄界面や表面割れ状況を観察することで表面赤熱脆性感受性を評価した。また、SEM を用いてスケール/地鉄界面を観察し、EDX によりマッピングを行った。

2.6 粗度試験

熱間でショット行ったために材料の軟化によって加工量が変化する。これまでの報告と比較する目的で、熱間

Ni ショット後の試験片表面に粗度試験を行った。

3. 実験結果

3.1 熱間 Ni ショットまま材の外観観察と粗度試験

図 3 に熱間 Ni ショットまま材の外観観察結果を示す。1100℃に均熱した炉より取り出した試験片に Ni グリッドを用いてショットを行った。ショット面で、ショットによる加工痕が確認された。これまでの研究では直圧式でショットを行い、強加工を付与した。しかし、本研究では熱間でショットを行うため、強加工により容易に材料変形が発生する。そこで本研究ではサクシオン式ショットを行った。図 4 に粗度試験結果を示す。粗度試験によりショット面の算術平均粗さは $0.735\mu\text{m}$ だった。これは冷間で直圧式の鑄鋼ショットを行った場合と同程度の粗度だった。



図 3 熱間 Ni ショットまま材の外観観察結果

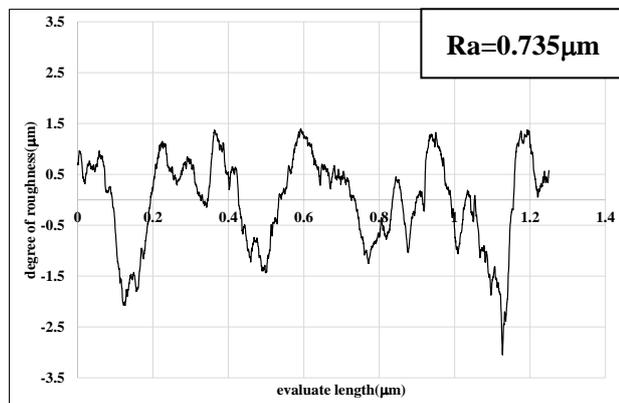


図 4 粗度試験結果

3.2 外観観察結果

図 5 に酸化後の試験片の外観観察結果を示す。酸化によって材料表面にスケールが生成した様子が確認された。表面に生成しているスケールは酸化時間が長くなるのに伴い、成長していた。酸化時間 1min でも、ショットまま材で見られたショットによる表面の加工痕はスケールに覆われて確認できなくなった。外観観察ではショットの有無によるスケール成長の違いは確認されなかった。

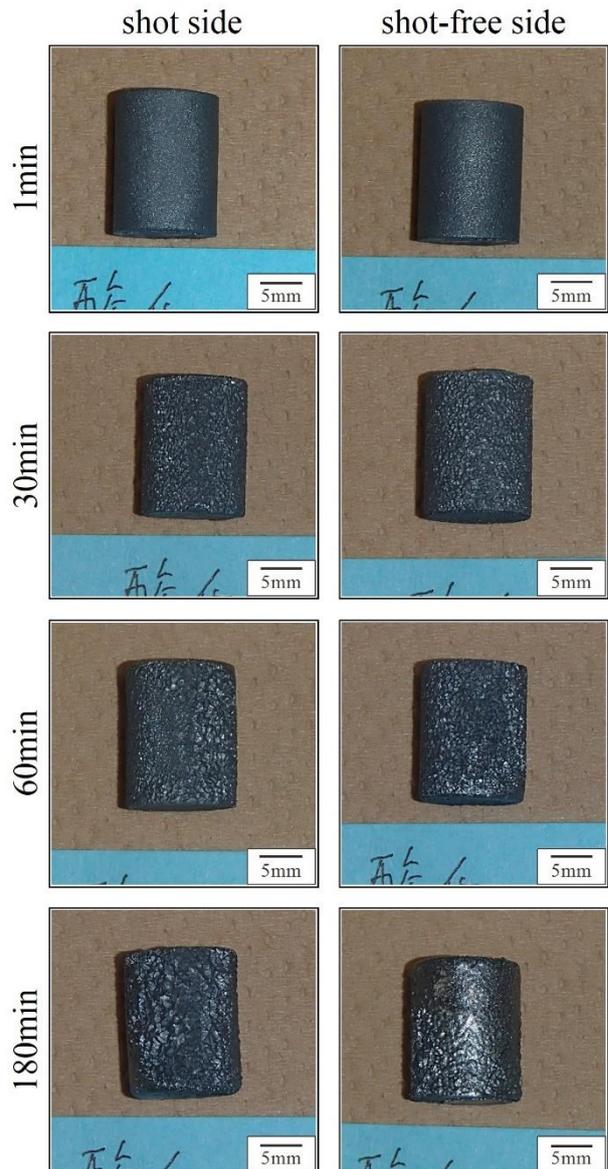


図 5 酸化試験片の外観観察結果

3.3 表面赤熱脆性による表面割れ状況

図 6 に各酸化時間での酸化処理後の試験片に高温圧縮試験を行うことにより発生した表面割れ観察結果を示す。酸化時間 1min 及び 30min の試験片ではショットの有無に関係なく、表面に発生した割れは非常に小さいものだった。この微割れは材料表面に発生した内部酸化層までで止まっていた。これまでの研究で、表面赤熱脆性の発生しない Ni 添加鋼や Cu 無添加鋼でも内部酸化層までの微割れが確認されている。つまり、この微割れは表面赤熱脆性とは無関係な割れであることが明らかになっている⁶⁾。また、この微割れは熱延鋼板の製造上、デスケラーで取り除くことができると推察する。酸化時間 1min と 30min で見られた微割れは製鋼上問題ない規模の割れ深さと判断した。

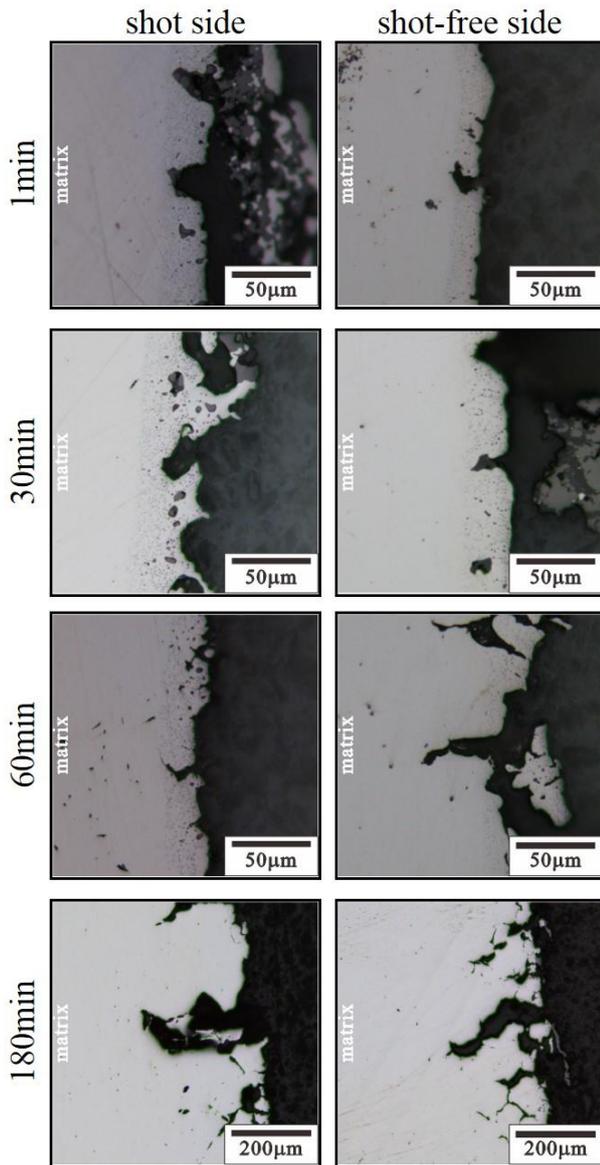


図6 割れの断面観察結果

酸化時間 60min ではショットをしていない面では非常に大きな割れが観察された。この大きな割れは内部酸化を越え、周囲の割れと繋がり、地鉄内部まで食い込むように進展していた。他方、ショット面では割れは内部酸化層までで停止していた。割れ数も少数だった。

酸化時間が 180min 以上だった場合、ショットの有無に関係なく、非常に大きな割れが観察された。この大きな割れは酸化時間 60min よりも更に大きくなっていた。

図7 に高温圧縮試験によって生じた表面割れ深さ測定結果を示す。酸化時間 1min と 30min ではショットの有無に関係なく、約 26~36μm 程度の割れ深さだった。酸化時間 60min ではショットをしていない面では割れ深さは 89μm 程度の割れ深さだった。しかし、この割れはショット

トにより 28μm 程度の微割れに低減されていた。この割れ深さは内部酸化までだったため、ショットにより完全に表面赤熱脆性が抑制できたといえる。酸化時間 60min まではショットによって完全に表面赤熱脆性を抑制することができた。しかし、酸化時間 180min ではショットの効果は確認されなかった。酸化時間 180min ではショットの有無に関係なく、240μm 以上の非常に大きな割れだった。ショット面では表面割れ深さは 313μm 以上で、ショットをしていない面よりも大きかった。

4. 考察

4.1 酸化時間が短かった場合

酸化時間 1min と 30min では表面赤熱脆性が起こらなかった。酸化時間が短い場合、酸化量が少ない。このため、母相中に希釈拡散する Cu 量が少ない。つまり、表面赤熱脆性が発生しなかったことで割れの深さに差が見られず、ショットによる表面赤熱脆性抑制効果が確認できなかったと考えられる。

4.2 酸化時間 60min の場合

本研究では熱間 Ni ショットを行うことにより、酸化時間 60min で表面赤熱脆性を完全に抑制することに成功した。本研究の熱間 Ni ショットによる表面赤熱脆性抑制効果は熱間ショットによる再結晶、及びショットグリッドに Ni を使用したことによる材料表面の Ni 拡散相の生成が原因だと推察できる。

図8 に熱間 Ni ショットまま材の断面観察結果を示す。ショットをしていない面では、材料表面は脱炭により成長した粗大な結晶粒が確認される。他方ショット面では、材料表面で非常に微細な結晶粒が確認された。熱間ショットによる強加工により動的再結晶し、結晶粒が微細化した。図9 に材料断面に対して材料表面部から内部へ向けて行った硬度試験結果を示す。材料表面部では 400HV 以上の高い硬度を示した。母相内部へ進むのに伴い、硬度は緩やかに低下し、最終的には 250HV 程度になった。つまり、熱間 Ni ショットは材料表面部で再結晶を促進し、機械的性質も向上させることがわかった。再結晶による表面赤熱脆性抑制効果は結晶粒微細化による結晶粒界の増加が原因と考えられる。結晶粒界は酸素の拡散路として作用する。増加した結晶粒界に沿って“マクロ的に均一、ミクロ的に

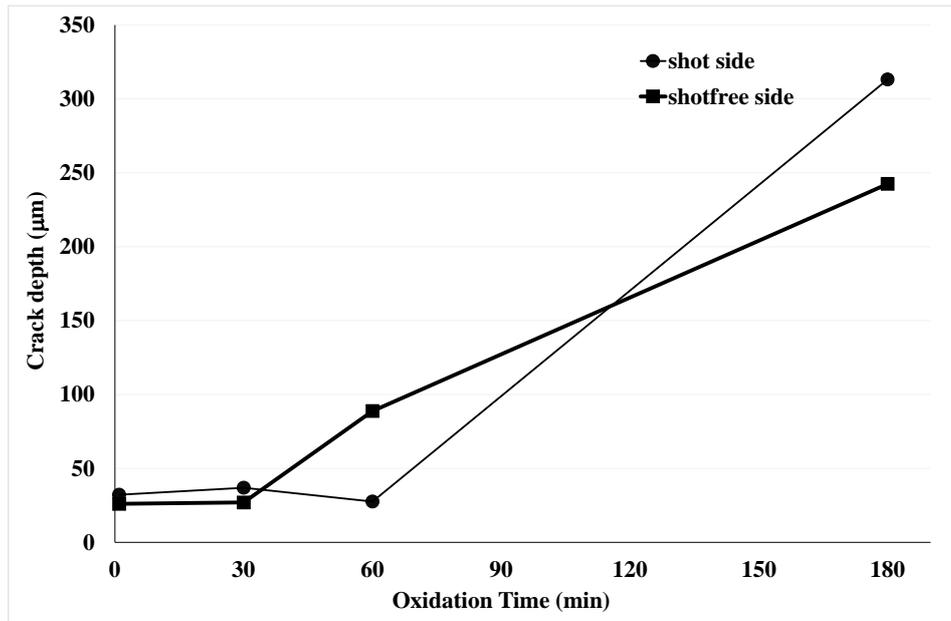


図 7 割れ深さ測定結果

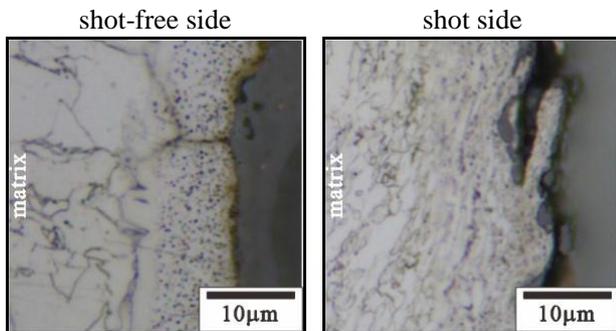


図 8 ショットまま材断面観察結果

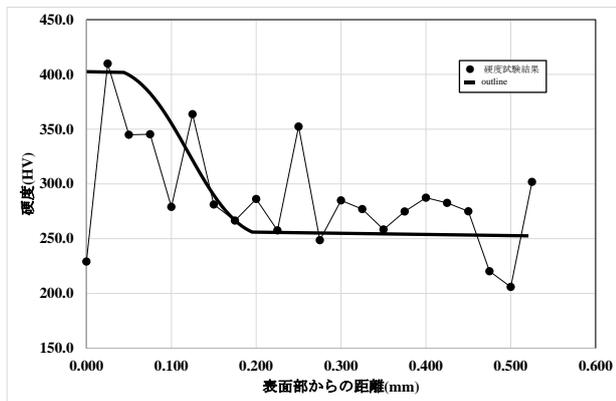


図 9 硬度試験結果

不均一”な酸化が促進されることでスケール/地鉄界面が凹凸化する。スケール/地鉄界面の凹凸化による偏析 Cu の分断、及びスケール中への排斥効果によって表面赤熱脆性が抑制されると考えられる。

図 10 に熱間 Ni ショット後の試験片断面を SEM 観察及び、EDX によりマッピング分析した結果を示す。本研究での熱間 Ni ショットにより、材料表面部で Ni 拡散相が確

れた。これは、熱間 Ni ショットにより、ショットグリッドから材料への Ni 拡散が発生したことによる。表面赤熱脆性は Ni 添加による抑制方法が最も効果的であることが報告されている^{4,5)}。本研究で用いた熱間 Ni ショットでも、Ni と偏析 Cu が合金化することで偏析 Cu の融点を上昇させる表面赤熱脆性抑制効果が得られたと考えられる。

以上、熱間 Ni ショットによる Ni 拡散相の生成と、“マクロ的に均一、ミクロ的に不均一”な酸化によりスケール/地鉄界面が凹凸化する。これより①偏析 Cu の分断、②スケール中への偏析 Cu の排斥、③Ni 拡散相と偏析 Cu の合金化による偏析 Cu の融点上昇、の効果によって表面赤熱脆性抑制効果が得られたと考えられる。

4.3 酸化時間 180min の場合

酸化時間 60min までで表面赤熱脆性抑制効果が得られた。しかし、酸化時間 180min の場合、表面赤熱脆性抑制効果が得られなかった。これは酸化が過剰に起こったことで熱間 Ni ショットによる表面赤熱脆性抑制効果が無くなったことが原因と考えられる。

また、表面赤熱脆性による表面割れ深さは酸化時間 180min の場合で、ショット面の方がショットをしていない面よりも深かった。ショットをしていない面では割れ深さが 242.50μm だったが、ショット面では 313.17μm だった。これまでの研究でも、酸化時間 180min の場合、ショット面でショットをしていない面よりも割れ深さが大き

かった⁷⁾。酸化時間が長時間になった場合、表面赤熱脆性を助長する効果があることが懸念される。しかし、酸化時間が長い場合の表面赤熱脆性助長効果については不明な点が多く、今後の検討が必要であると考えられる。

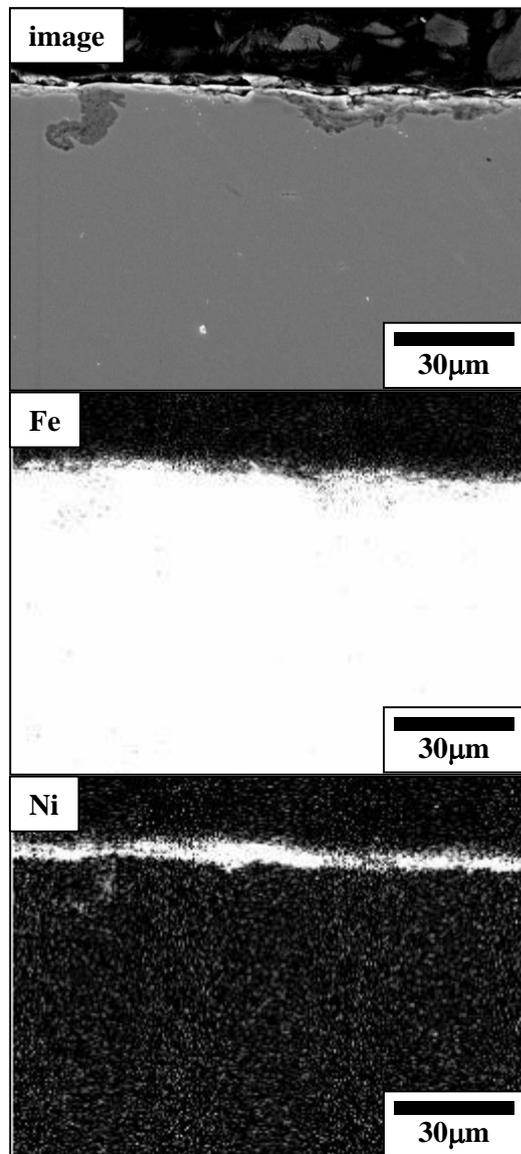


図 10 SEM 観察及び EDX 分析結果

5. 結 言

実験室にて、合金鋼に Cu を添加した鋼を溶製した。これらの鋼に熱間 Ni ショットを施した。水蒸気含有雰囲気酸化後、圧縮試験により表面赤熱脆性に及ぼす熱間 Ni ショットの影響を調査した。得られた主な結果を以下に示す。

- (1) 酸化時間が短い場合、表面赤熱脆性が発生しなかった。
- (2) 酸化時間 60min までで、熱間 Ni ショットにより表面赤熱脆性を完全に抑制することができた。

(3) 表面赤熱脆性抑制効果は、熱間 Ni ショットによる“マクロ的に均一、ミクロ的に不均一”な酸化が発生することによるスケール/地鉄界面の凹凸化によると考えられる。

また、材料表面に生成した Ni 拡散相が偏析 Cu の融点を上昇させることによる。

(4) 酸化時間 180min では、熱間 Ni ショットによる表面赤熱脆性効果が見られなくなった。

参考文献

- 1) K.Nakashima, Y.Futamura, T.Tsuchiyama and S.Takaki: *Tetsu-to-Hagané*, 89(2003), 28.
- 2) L.Habraken and J.Lecomte-Beckers: *Copper in Iron and Steel*, ed. by I.L.May et al., John Wiley & Sons, New York, (1982), 45.
- 3) M.Hatano and K.Kunishige: *Tetsu-to-Hagané*, 89(2003), 1134.
- 4) N.Imai, N.Komatsubara and K.Kunishige: *ISIJ Int.*, 37(1997), 217.
- 5) N.Imai, N.Komatsubara, and K.Kunishige: *ISIJ Int.*, 37(1997), 224.
- 6) A.Takemura, K.kunishige, S.Okaguchi and K.Fujiwara: *Tetsu-to-Hagané*, 95 (2009), 369.
- 7) A.Takemura, Y.Tanaka, R.Takabata, S.Okaguchi and K.Fujiwara: *Tetsu-to-Hagané*, 100 (2014), 366-375.