不純物元素の功罪

— V_b 族, VI_b 族元素の役割の一端について —

今 井 光 雄*

私が、川崎製鉄株式会社、技術研究所を辞して、すでに8年を経ました。本稿を執筆するに際して、今、改めて私の約30余年にわたる研究生生活を省りみたとき、そこでの印象は、O, S, Se, Sb等、周期律表における V_b 族あるいは VI_b 族元素との出会いと付き合いであったと言えます。彼らは終始、私の研究生生活を通して強力な敵として、ときには味方として、研究生生活を多彩に綾なしてくれました。

鋼の性質をよくしようと思えば、端的に言って、工業的にはこれらの O, S 等、V_b 族、VI_b 族との戦い、つまり、これらの元素をできるだけ除去することに尽きます。勿論、珪素鋼や快削鋼のように V_b 族、VI_b 族を上手く手懐け、味方として利用する場合もありますが、殆どの場合、やむを得ずこれらの元素と付き合わざるを得ないというのが、鉄鋼材料の研究屋としての本音ではないでしょうか。

私が、川崎製鉄の前身である川崎重工業に入社した昭和8年頃は、鋼は殆ど平炉で製鋼されていました。P とか Si とかを調整してセミキルド鋼のようなものを造り、これをシートバーミルで熱延し、その後は人力で板を8枚重ねで圧延するという、いわゆるプルオーバー方式で薄板を製造していた時代でした。この頃は、問題となるような目立ったトラブルは無かったように思います。

ところが、第二次大戦が勃発し、戦時需要の一つとして飛行機のエンジンを載せる架台を Cr-Mo 鋼で製作することになりました。昔は、翼の取付金具だとかあるいは脚の鍛造品だとかに Cr-Mo 鋼がかなり使われていました。昨今のように電気溶接の技術がなかったものですから、ガス溶接をします。そうしますと、その熱影響部が割れるといったことがよく起こりました。どうしてこうも割れ易いのか、割れるのは一体何故なんだろうかといったことから、私の研究生生活が始まった次第です。私の記憶では Cr-Mo 鋼の当時の規格は、C が 0.2%, P は 0.035% 以下、S は 0.030% 以下でなかったかと思います。ああでもない、こうでもない色々実験を繰り返しているうちに、P と S の濃度の和が 0.023% 以下でなければ、ガス溶接したときに熱影響部が割れてしまうことが判ってきました。当時、Cr-Mo 鋼は電気炉鋼ですから、S 濃度が、0.004% とか 0.005% といった値になります。P が 0.017% の場合は S との和が、0.021% で、この場合は割れない。しかし、P が 0.020% にもなると P+S が 0.025% となって割れるようになります。この時分から素材の Cr は 1.2%, Mo が 0.3% 程度であったように記憶していますが、こういった材料は、S とか P を極力少なくしなければ溶接割れが起こるんだということで、今でも P, S の悪戯が頭に染み付いています。これが、私と V_b 族、VI_b 族との最初の出会いでした。

戦後の昭和20～23年頃、日本では生活必需品が極度に不足していた頃のことですが、私は、電

* 川崎製鉄株式会社顧問、川鉄鋼材工業株式会社相談役
Evaluation of Impurity Elements in Steels—On the Role of V_b and VI_b Group Elements in the Periodic Table; Dr. Mitsuo Imai (Kawasaki Steel Corporation, Kobe. Kawatetsu Kozai Kogyo Kaisha, Ltd. Osaka)
1979年3月22日受理

気炉の電極を利用して食塩を作りながら、日本では未開発でかつ、将来性のある鋼種はないのかと色々模索していました。そうした或る日、駐留米軍のポールトランスが三菱電機製作所で修理されることになり、三菱電機製作所のご好意で、その巻鉄芯の一部を試験させていただく機会を得ました。調べてみて驚いたことに、その頃すでに米国では、今の 7 級の方向性珪素鋼板、つまり鉄損値が $W_{15/50} \leq 1.20 \text{ w/kg}$ 程度のものが生産されていました。当時国内では、T-135、鉄損値が $W_{10/50} \leq 1.35 \text{ w/kg}$ 程度の熱延珪素鋼板が最高級品でしたから、その驚きは非常なものでした。それを目のあたりにして、外国でできるものなら我々にだってできないはずはなかろう、折角これから新しく出直すからには、今までどうしてもできなかったシリコンスティールに挑戦して、何とか鉄に関する問題の一端でも解決してやろうと考えたわけです。

方向性珪素鋼板に取り組んで、一応工業化の目途がつき始めた、昭和 36 年頃のことです。5 t 鋼塊を分塊圧延、スラブ加熱、熱延、冷延、焼鈍といった工程を経て 0.35 mm あるいは 0.30 mm の板厚になった製品コイルの電磁特性(鉄損値)が、コイルの中央部の $\frac{1}{2}$ だけがよくて、鋼塊のトップ部およびボトム部に相当する部分が非常に悪いという時期が続きました。これをなんとかしなければ製品にならない、何とかしてコイルの頭の先から尻尾の先まで鉄損値、 $W_{15/50}$ 、を 1.00~1.10 w/kg の水準に均一にするにはどうしたらよいかという問題に突き当たったわけです。これを退治するには、先ず製鋼であろうと考え、とにかく製鋼でどのような鋼塊を造れば一番よいかといったことに問題解決の手掛りを求めました。

さて、この珪素鋼コイルの電磁特性の不均一性ですが、多くのコイルから試料を採取し、綿密に分析をしてみますと、鋼塊トップ部とボトム部にオキサイドが非常に多いことが判りました。オキサイドの存在は電磁特性に最も鋭敏に反映します。したがってこれを退治しなくては目的とする製品が得られません。色々やってみた結果、高温にして上注ぎ(高速注入)すればオキサイドをかなり浮上除去できるということが明らかになり、こ

れによってコイル内の電磁特性の均一化を図ることができました。このとき、製鋼の問題を度外視して鋼の材質を変える、あるいは新しい製品を開発することはできないと身に染みて感じたものです。

余談になりますが、鋼という材料を考える場合、思いつきだけで、ああだこうだといくらやってみても駄目で、恰もシンフォニーの楽符が、オーケストラの指揮者の頭の中に精密に組み立てられているように、溶解から鋼塊の凝固に至る過程が正確に把握されて初めていいものができるということ、私は研究所在職中に若い人達によく言ったものです。この珪素鋼での経験が、後々工場で発生した色々なトラブルの解決や新製品開発の原点になっています。

閑話休題

キルド鋼の欠陥に起因するトラブルは多岐にわたっています。SC 材の地疵、自動車用鋼板の筋状欠陥、造船材のスーパー欠陥等々、脱酸生成物の残留が原因となって欠陥の発生する場合があります。昭和 43 年頃、当社の KT-4、これは低炭素アルミキルド冷延鋼板ですが、このコイルに筋状欠陥が多発したことがありました。この筋状欠陥は、板の長さ方向に発生していて横の方から透かして見ると、白い筋、黒い筋となって見えます。EPMA で調べたところ、この筋状部にアルミナが凝集していました。

一般に、溶鋼を上注ぎした場合、ストリームと滝壺で連続的に 2 次酸化が起こるわけですが、このとき鑄型の側面からの凝固が優先的に進行するため、2 次酸化による脱酸生成物のクラスターが外皮部に捕捉されることになります。板厚が 2 mm とか 2.5 mm のホットコイルになったときに、表面に顔を出す介在物クラスターは、鋼塊時には表面から何ミリ下に位置しているかということで逆算してみると、約 50 mm 位に相当します。したがってこの 50 mm 中に介在物が生成しないようにするか、あるいはそれらを凝固前に浮上させればよいということになります。すなわち、このような介在物が分散懸濁した溶鋼が、できるだけ清浄であればいいわけです。そのためには、先

ず第一に溶鋼の注入温度を上げること、次に下注ぎ、または他の手段による2次酸化の防止、この二つが考えられます。これは鋳型内での介在物の浮上を狙った物理現象の利用です。

一方、実験室的に種々材質の異なった坩堝、例えばCaO, MgO, Al₂O₃, SiO₂等を用意して、攪拌浴でアルミ脱酸しますと、脱酸生成物のAl₂O₃とそれらの坩堝の材質とが反応あるいは吸着して、複合酸化物ができます。このとき、それらの標準生成自由エネルギーの大きいものほど、脱酸効率のよいことが判りました。つまり、反応し易い酸化物同志の場合に、例えば、脱酸生成物がAl₂O₃の場合には、Al₂O₃やMgO坩堝を用いた場合よりも、CaOとかSiO₂坩堝を使った方が、Oがよく減ります。また、脱酸実験を終えた坩堝の成分を調べてみたところ、脱酸生成物のAl₂O₃が坩堝の内壁に吸着していることも同時に判りました。すなわち、坩堝壁が“吸取紙”として作用したわけです。このことを現場に応用するには、脱酸生成物の組成に応じて適当なフラックスを開発し、フラックスと介在物との衝突回数を増加させる措置を講じてやればよいことになります。

取鍋中で溶鋼を清浄にした後、鋳型に注入するわけですが、鋳型内には、いわゆる“吸取紙”がないので、減圧鋳造による2次酸化の防止、鋳込中のArシールによる高温注入、下注ぎ等、溶鋼の粘性が大きくならない内に、大型介在物を鋳型内でできるだけ浮上させてやるといったことを行ないます。このようにして脱酸生成物に起因した種々の問題を解決してきました。ここで一言、附言しますと、脱酸の機構を考える場合、今述べたようなフラックスと介在物との衝突といった比較的マクロな流動と同時に、介在物同志の凝集といったミクロの流動をそれぞれ別個に見極めることが肝要かと思えます。

鋳型に注入された溶鋼が冷却中に表面割れを起こす現象は、現場では珍しくありません。鋼塊の表面割れを最初に経験したのは、Ace-60 (60 kg/mm² 高張力鋼)です。その他、18%Cr ステンレス鋼、電気炉製のSM-50等の表面割れや、連続鋳造の際のコーナークラック等があります。これらの割れについてミクロ組織を観察してみると、割

れは結晶粒界に沿って伝播しています。これらの割れはすべてSとPに起因していました。

凝固進行中の鋼塊スキン部には温度差があるので、鋳型と接する側の表面には面内に引張応力が働いています。溶鋼が金型で冷却されて凝固が進行した後では、表層部のチル晶部を除けば、かなりの領域が鋳型面に垂直に伸びたデンドライトから構成されていて、このデンドライトの間には偏析係数の大きなSやPが濃化します。したがってS%の高い場合にはSの偏析した粒界ができ、それと垂直方向に引張り応力が懸っている状態が出現しているわけです。割れの発生するSの限界は鋼種によって多少異なりますが、例えば高Mn、アルミキルド鋼では0.010%で、これ以下であれば、溶鋼の注入温度の如何に拘わらず表面割れの現象は激減します。最近のように転炉操業が多くなれば、溶銑の前処理でSを減らし、転炉でPを下げるのが容易な方法かと思います。フラックスでSとPとを同時に減らすことができれば尚更好都合です。

熱鋼塊の表面割れに関連して面白い事実があります。それは、新しい鋳型に溶鋼を鋳込むと、熱鋼塊に表面割れが発生しやすいという現象です。よく知られているように、鋳型は砂型に鋳造して造られますが、そのとき中子の乾燥には重油が使用されます。したがって新しい鋳型の内面には中子乾燥の際に重油からSが入り込み、溶鋼注入の際、その鋳型内面のSが熱鋼塊表層部に拡散し、表面割れを起こすのではないかと疑ったことを記憶しています。

鉄鋼材料にとってV_b族、VI_b族元素は、殆どの場合、好ましくない不純物として存在します。しかしながら、時にはこのV_b族、VI_b族元素が工業的に有効に利用される場合があります。そのような鋼材の代表的な例として方向性珪素鋼板があります。

磁氣的に優れた方向性珪素鋼板を造ろうとしますと、最終工程の高温焼鈍に至るまで、1次再結晶粒の成長(正常粒成長)を抑制しなくてはなりません。この正常粒成長抑制を目的として、珪素鋼に特定の元素を添加する試みは、最初Morrillによってなされました。その後、Nを添加する方

法、溶鋼中に S を添加する方法、焼結により O を含有させる方法等が相次いで発表されました。これら V_b 族および VI_b 族元素は、先述したように、鋼材の品質上、一般には好ましくない不純物ですが、これらを意図的に添加して結晶粒の成長を抑制する機構は興味深いものがあります。

従来、これらの添加元素は鋼中で窒化物、硫化物あるいは酸化物として分散析出して、1 次再結晶粒の成長を阻害するものと考えられてきました。ところが一方では高純度金属中に少量の溶質元素を添加すれば、冷間加工されたマトリックス中への結晶粒界の移動速度が著しく小さくなる事実も存在し、どうも析出物によるとする機構は必ずしも妥当なものとは言い切れないように思えます。そこでまず、3% 珪素鋼の 1 次再結晶粒の成長速度におよぼす各種添加元素の影響を実験的に求めて、これらの結果を溶質原子と結晶粒界との相互作用という観点から説明することを試みたわけです。詳細は既報の論文をご覧くださいことにして、そのとき得られた結果は以下のようなものです。すなわち、

正常粒成長のための見かけの活性化エネルギーおよび粒成長速度の実験的な検討から、3% 珪素鋼の 1 次再結晶粒の成長抑制効果の顕著な元素は、その強さの順に $\text{Te} > \text{Pb} > \text{Nb} > \text{Ag} > \text{Au} > \text{Sb} > \text{Se} > \text{Ti} > \text{S} > \text{Ni}$ で、これらの元素をわずかに 0.005~0.1 at% 添加することによって、1 次再結晶粒の成長速度を少なくとも 1/10 程度にまで低下させることが明らかになりました。また、これらの元素間には、 α 鉄に対する固溶度が小さいという性質上の共通点があります。固溶度が低いということは、溶質原子として α 鉄中の結晶格子中に存在し難いことを意味し、結晶構造の欠陥部、すなわち粒界周辺に集積しやすい傾向にあることを示唆していると思われました。

これらの実験結果を、溶質原子と結晶粒界との相互作用に立脚して説明しようとしみますと、当時このような場合に適用できる理論式は提案されていませんでした。そのため上述の実験結果を踏まえて、固溶元素が関与する正常粒成長過程を表現する理論式を新たに組み立て、私の考え方を検討することにしました。

1 次再結晶粒の正常粒成長速度を、溶媒原子の

拡散が律速している場合と、溶質原子が律速している場合の二つに分けて考え各々について理論式を導出しました。特に前者の場合、絶対反応速度論に基づいて Turnbull が導いた理論式と形式的には同じ形になりますが、頻度因子と駆動エネルギーのところに粒界溶質原子濃度の影響を考慮している点で異なっています。この理論に基づいて、VI_b 族元素の S, Se, Te の微量添加が粒成長に及ぼす効果を調べた実験結果を検討し、これらの元素は粒界に極めて偏析しやすくこの偏析に伴う粒界エネルギー低下が大きいために、不純物の体拡散が粒界移動より十分速いと考えられること、すなわち粒界移動の律速段階は粒界鉄原子(溶媒原子)の拡散過程にあることが結論されました。理論式と実験の比較から鉄原子の粒界拡散の活性化エネルギーとして、31.9 kcal/mol、鉄中の粒界と固溶不純物 S, Se, Te の各結合エネルギー(相互作用エネルギー)として、それぞれ、0.95, 1.00, 1.14 eV/atom の値を得ました。これらの値は、粒界拡散の活性化自由エネルギーについては粒内拡散との比較から、また相互作用エネルギーについては弾性論的計算値との比較からそれぞれの妥当性が推論されました。斯して VI_b 族元素の S, Se, Te は珪素鋼の結晶粒界に著しく偏析し、1 次粒の成長を抑制するのだらうという私の考えの一端が証明されたわけです。

後日、珪素鋼の開発研究に携わっていた若い人から、こうした私の考えが当社の新製品である高磁束密度方向性珪素鋼板—RG・H—開発のバックボーンになったと聞き大変うれしく思った次第です。

S や Sb 等、V_b 族、VI_b 族元素が鉄鋼材料の品質に役立っている特異な例として、私の印象に残っているものに、冷延鋼板表面への黒鉛の析出現象があります。これは低炭素冷延鋼板を、非浸炭雰囲気中でベル焼鈍しますと、鋼中のセメンタイトが黒鉛となって鋼板表面に析出し、表面品質を著しく劣化させるという現象で、昭和 45 年頃に突然現われ大きな問題になりました。詳しく調べてみると、この現象は焼鈍前の鋼板の表面清浄度および鋼板の組成と密接に関係していることが判りました。鋼表面への黒鉛の析出は、鋼中の C の拡散

速度が律速過程ではなく、その析出は鋼表面での反応によって支配されていて、界面活性の程度によって反応速度は著しく変化すること、つまり、黒鉛は鋼板表面が本質的な意味で清浄なほど現われやすいこと、また、その出現度には結晶面方位依存性があり、{110}面を中心とする方位近傍の結晶粒表面に出やすいことなどが明らかになりました。

金属表面の不活性化について、よく知られている現象に触媒の被毒現象があります。金属触媒に対する被毒現象からの類推で、焼鈍前の鋼板表面の汚染が黒鉛の析出を抑制しているのではないかということが考えられ、実際に現場のラインを調査してみると、焼鈍前の板の最終処理ラインの洗浄浴に含まれる特定のイオンが悪戯をしていることが判ったわけです。それと同時に、そのときの研究実験で明らかになったことは、鋼中に含まれている微量の不純物元素も黒鉛化を抑制する効果を有していることでした。すなわち、Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo, Ta のような炭化物生成元素が黒鉛化を抑制すること、これは、これらの元素が鋼中に入ることによってCの固溶度を減少させ析出物としてCを捕捉し、表面への拡散を防止することは容易に考えられます。

その他に、S, Se, Te, As, Sb, Sn, Pb, Bi といった元素も黒鉛化抑制に大きな効果を有しています。これらの元素の一般的な特徴は、鋼中の固溶度が低いことで、焼鈍時に自由境界である表面に濃縮し、鋼表面を不活性化し黒鉛化を抑制すると考えられます。特にこれらの元素は、先述の正常粒成長の抑制に効果のあった元素群と共通していて、非常に興味のあることでした。

この突然の黒鉛化騒動は、以上の知見を基に解決することができました。後日判ったことですが、この黒鉛の析出によるトラブルは当社だけでなく、他の高炉各社でも同様に問題になっていたようです。同じ現象が、どうして全国的な規模で、しかも時を同じくして突然に出現したかといいますと、当時、我が国の鉄鉱石原料は、主として東南アジアから輸入されていましたが、昭和45年頃を境にしてオーストラリア産の鉄鉱石が輸入されるようになりました。黒鉛化の現象は、実は、この鉄鉱石原料の品質に問題のルーツがあった。つまり東南アジア産の鉄鉱石がオーストラリア産の鉄鉱石に比べて純度が悪く、先述した黒鉛化抑制に効果のある種々の元素を不純物として含有していたことが、それまで黒鉛化現象が現われなかったことの最大の原因だったわけです。このことを知って、私は、自然の計り知れない複雑なかくりを今更ながら思い知らされた気がいたしました。それと同時に、鉄鋼材料の品質をコントロールすることの難かしさを痛切に感じた次第です。

人間は氏より育ちといわれますが、鋼は生まれが大切です。生まれの悪さは以後の工程では矯正できません。生産工場で原価低減の一環として“ゼロ欠陥”がいられていますが、常に製品はオール1級品でありたいものです。こうした心掛けは、現在の社会的要請である省資源、省エネルギーにも則して大切なことかと思えます。

最後にこれらの事実を解明して下さった若い人達のご努力、ご協力に最大の敬意と謝意を表して筆を置きます。