

技術資料

UDC 669.14.018.291 : 539.4 : 539.52 : 620.192.45

硫化物系介在物と構造用鋼の延性および靱性*

小 指 軍 夫**

Effects of Sulfide Inclusions on Ductility and Toughness of Structural Steels

Isao KOZASU

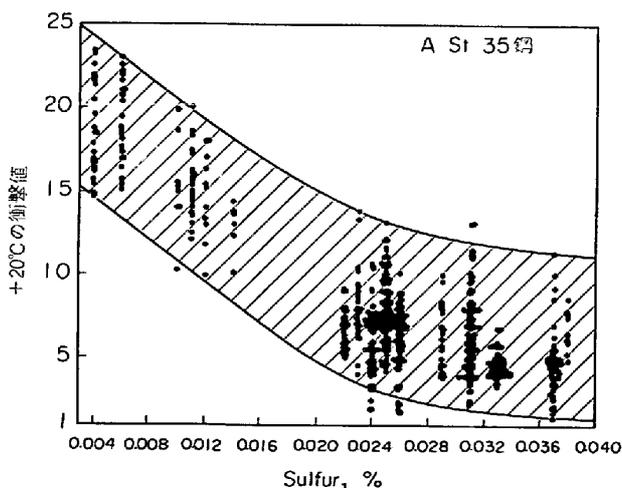
1. ま え が き

鋼材は普通 0.02% 程度の硫黄 (S) を不純物として含有している。S は鋼材中では圧延方向に伸長した MnS 介在物として存在し、形態上からは A 系介在物として分類される。0.02% S の場合の MnS の体積分率は 0.1~0.2% (清浄度と同じと見なして) である。しかし、このような微量であつても鋼の延性や靱性に大きな影響を与えることがよく知られている。たとえば、図 1 は現場的に得られたシャルピー試験の高温側 (室温) における衝撃値であるが、S 量が多いと衝撃値が低下している。図 2 はさらに S の影響を炭化物の影響と対比して示したものであるが、S はパーライトのような第 2 相よりもはるかに有害であることがわかる。一方、MnS は降伏点、引張強さなどにはほとんど影響をおよぼさない。

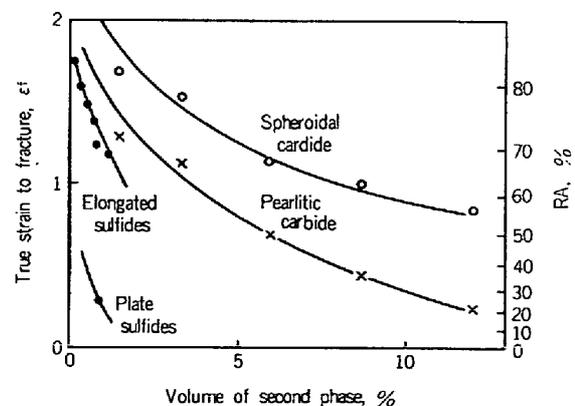
MnS は圧延方向に伸長しているため、圧延 (L)、圧延直角 (C または T) 方向、板厚 (Z) 方向の延性、靱

性に異方性を生じさせる。図 3, 4 にこのような例を示すが、通常 L, C, Z 方向の順に性能が劣化する。このような S の影響についての報告例は数多くあるが、1965 年頃までのデータについては成田ら⁵⁾ の詳しい集録があるのでここでは省く。構造用鋼材ではほとんどの場合 0.02% 程度の S は使用性能上問題なく許容されるが、とくに延性・靱性の要求が厳しい場合には何らかの改善策が必要になる。S の悪影響は主として (MnS の量) × (MnS の伸長の度合) によって決まると考えられるので改善は MnS の量をすくなくする低硫化や、微量の合金元素を添加して圧延により変形し難い硫化物を作る介在物形状制御 (Sulfide Shape Control) などの方法により行なわれる。

ひとくちに延性、靱性といつてもその内容は複雑であり、場合によつては意味が違うことが多い。たとえば延性は曲げのような加工性のこともあるし、使用状態での過荷重に対する安全性や不安定破壊に対する抵抗のこともある。靱性はシャルピー試験の衝撃値であらわされることが多いが、ときとして延性と同じ内容のこともある一方、延性-脆性の遷移を問題にすることもある。したが



(3mmU ノッチ, 歪時効後)

図 1 軟鋼の圧延直角方向衝撃値¹⁾図 2 種々の第 2 相粒子の破断歪への影響²⁾

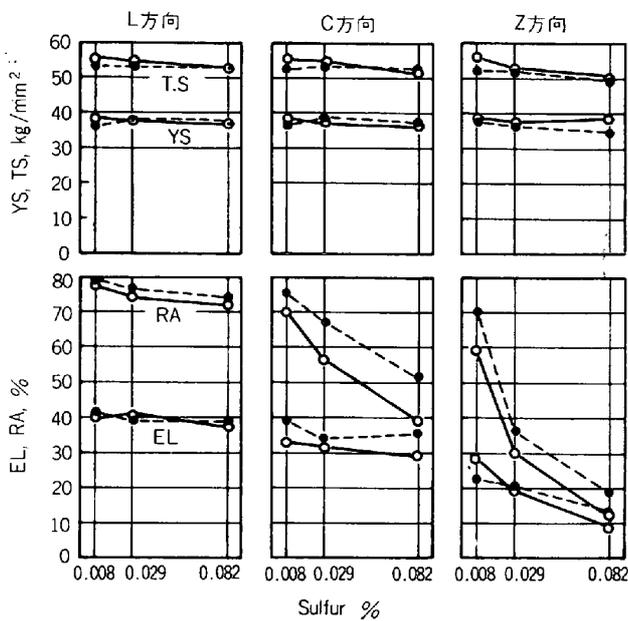
* 昭和 49 年 2 月, 5 月西山記念技術講座にて発表 昭和 50 年 5 月 16 日受付 (Received May 16, 1975)

** 日本鋼管(株)技術研究所 工博 (Technical Research Center, Nippon Kokan K. K., Minamiwatarida, Kawasaki-ku, Kawasaki-shi 210)

つて見通しよく議論を進めるために、以下に延性と靱性の整理をしておく。

延性は通常引張試験の破断伸び (EL) や絞り (RA) であらわされる。破断伸びはネッキングまでの一様伸びと、ネッキング部の局部伸びの和であり、介在物の影響は後者にあらわれるが、破断伸び中に占める一様伸びの割合が大きいためあまり敏感なパラメーターではない。一方、絞りは局部伸びそのものと直接的な関係があり、破断歪と等価である。図 5a はシャルピー試験の結果を単純化して図示したものであり、このグラフは vE_s (shelf energy: 完全延性域での衝撃値), vT_s (50% 破面遷移温度), ΔT (破面遷移の起る温度幅) の3つのパラメーターで決めてやることのできる。 vE_s はほぼ同一強度レベ

ルの鋼では RA とよい相関があり (図 6), これらを延性を示す特性値として同一視してよい。 vT_s は主として顕微鏡組織の微細さで決定される。 ΔT は vE_s (RA) や vT_s と異なり、冶金的操作によりあまり意識的に操作できない量である。通常これは一定と考えてもよい。 vE_s と vT_s はそれぞれ介在物 (あるいは他の第 2



○印 920°C×30 min 空冷, ●印 1350°C×7 hr 空冷-2回焼準

図 3 引張特性の L, C, Z 異方性 (50 キロ鋼 12 mm 厚)³⁾

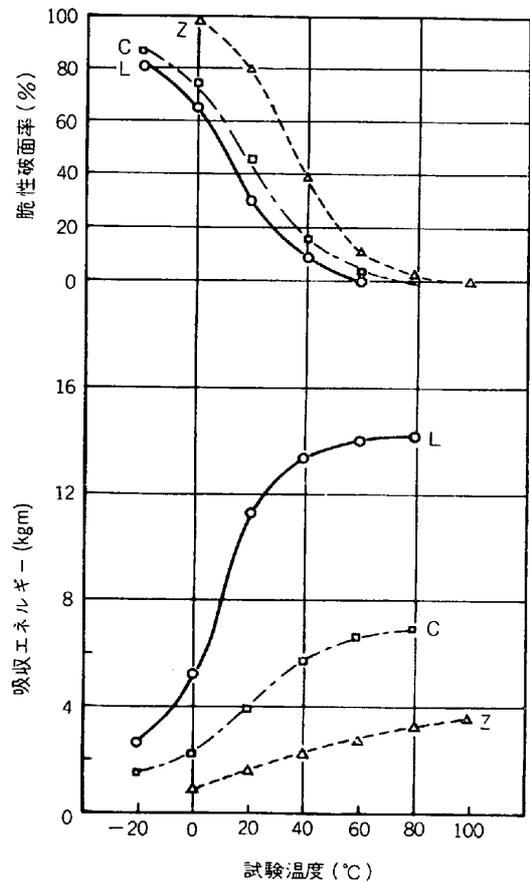


図 4 40 キロ鋼の衝撃特性の異方性⁴⁾ (2 mmV ノッチシャルピー)

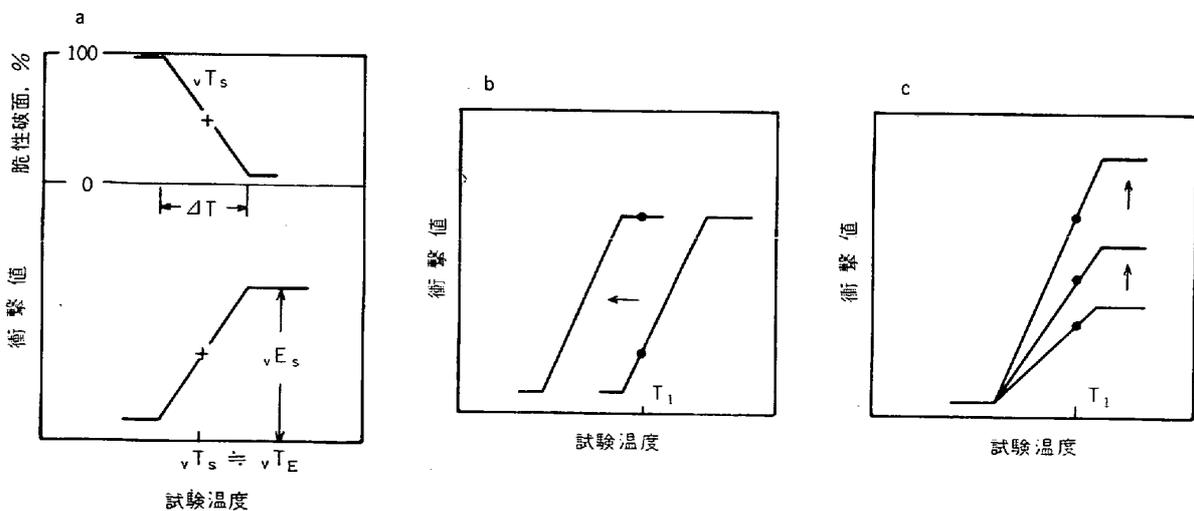


図 5 a 単純化したシャルピー試験のフルカーブ, b T_i における衝撃値の vT_s 低下による改善 c 延性 (vE_s) による改善

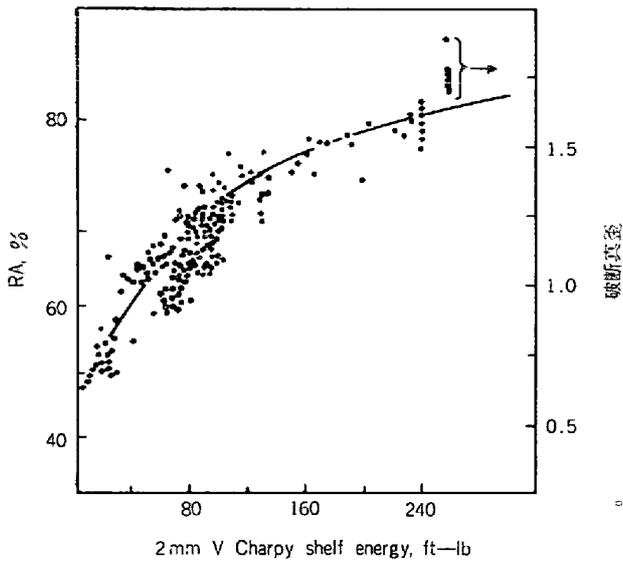


図6 Shelf energy と RA の相関⁶⁾ (種々な組織を含む 24 鋼種, L, C 方向)

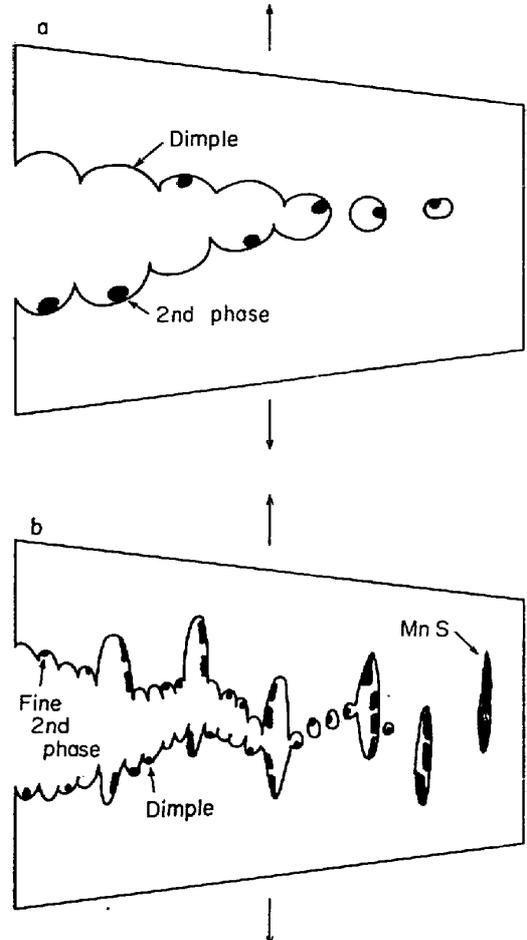
相)の制御, 組織微細化によりほぼ独立に操作することができる(図 5b, c). 上述のような事情から本稿では便宜的に RA または vE_s を延性, vT_s を靱性(さらに正確には低温靱性)と考えることにする. 靱性の評価としてはシャルピー試験のほかに破壊靱性値 (K_{IC}) を用いることもあるが, それについてはあとで述べる.

2. 硫化物系介在物と延性

2.1 硫化物系介在物と延性破壊過程

金属材料の延性破壊は PUTTICK や ROGERS が Cu について示したようにマトリックス中に分散した第2相粒子(鋼では炭化物や介在物)から変形の進行とともに空洞(void)を発生し, これらの void が成長, 合体することにより進むことが知られている⁷⁾⁸⁾. たとえばこの過程は図 7a に示すようなものであり, 延性破面上に見られる dimple pattern はこの void に対応している(写真 1). このような void の合体による破壊については多くの研究者がモデルを提唱しており, これらによると破断歪 (ϵ_f) と第2相の体積分率 (f) の間には双曲線的 ($\epsilon_f \sim 1/f$) あるいはそれに類似の関係が得られ, 実験結果を比較的良好に説明している. これらについては他の総説を参照されたい⁹⁾⁻¹¹⁾.

鉄や鋼の延性破壊では上と多少様相が異なることが指摘されている. たとえば PUTTICK⁷⁾ はアームコ鉄 (0.035% S) では Cu と異なり, 介在物の間をクラックが連結するような形で進行すると報告している. また CLAUSING¹²⁾ は軟鋼 (0.04% S) について研究したが, 塑性変形の進行とともに伸長した介在物から発生したクラックは数多く見られるが, 通常いわれている void は破断す前においても観察されず, おそらくこれらのクラックの間で局所的な剪断変形が起こり, これにより最終的な破



a. void の漸進的の合体による場合, b. MnS の場合
図7 延性破壊のモデル

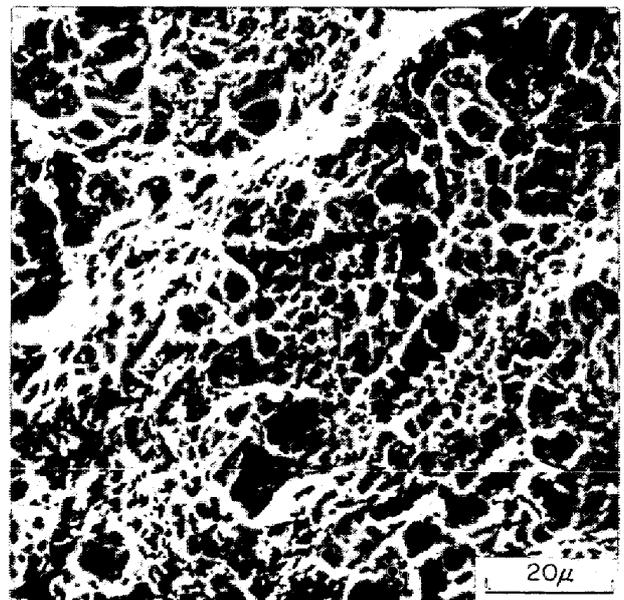


写真1 延性破面の dimple pattern (80 キロ鋼, L 方向)

断にいたるときに void が発生するものと推定している。筆者も低炭素鋼について実験し、CLAUSING の報告と同様な事実を観察した¹³⁾。

MnS を含む鋼材の延性破面を観察すると、通常、他の金属でも観察されるような直径 5μ 以下程度の dimple が一面に見られ、その中に存在する第 2 相の大きさは 1μ 以下である。このような dimple が一面に存在することから、最終破断はいずれにしても void 合体が void

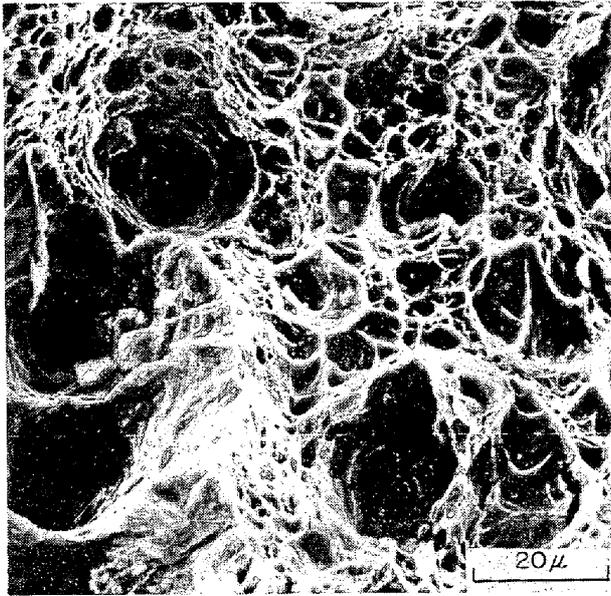


写真 2 MnS 介在物から発生した大きな dimple (クラック) (80 キロ鋼, L 方向)

sheet⁹⁾ を発生するような形で進行することは間違いない。一方破面上にはところどころ破砕した MnS の断片と MnS から生じた大きな穴が観察される (写真 2)。結局、MnS 介在物がなければ大きい延性を示して void 合体により破断するはずであるが、MnS が存在すると塑性変形のある段階で MnS の割れあるいはマトリックスとの界面の剝離により MnS の長さと同程度 (数十 μ) のクラックが生じ、これが歪集中の作用を果して最終破断 (dimple を生じる破断) を早めると考えると観察結果を都合よく説明できる (図 7b)¹⁴⁾。同様な破壊プロセスはシャルピー試験の延性破壊¹⁵⁾や炭素鋼と低合金鋼の炭化物に起因する dimple の場合¹⁶⁾にも提案されている。以上は主として L 方向の試験の場合であるが、C 方向、Z 方向ではさらに伸長した MnS の影響が強調される。

2.2 硫化物系介在物の形態とその延性への影響 (とくに異方性について)

MnS 介在物は鋼中の酸素 (O) 量、化学成分などにより晶出の形態および熱間圧延における変形しやすさなどが異なることが知られている。凝固時の形態は SIMS の分類¹⁷⁾にしたがって球状の I 型、粒界共晶型の II 型、角形結晶型の III 型にわけられるが、これらの介在物の性質については DAHL ら¹⁸⁾¹⁹⁾ および BAKER ら^{20)~22)} の詳細な研究がある。これらの研究の主要な結果を要約して図 8 に示しておく。鋼中の O が高い場合 (200 ppm 以上) には I 型が生成し、MnS 中に O-rich の第 2 相を

形態分類	I 型	II 型	III 型
生成条件	O > 200ppm しばしば O-rich の第 2 相を含む	O < 100ppm	O < 100ppm かつ C, Si, Al% が 高い場合 (P, Ca, Cr, Zr を含) むと生じやすい
凝固のままの 形態			
圧延後の 形態			

図 8 MnS の凝固時および圧延後の形態 (模式図)



写真3 deep etch により現出した鑄造ままのⅡ型 MnS²⁰⁾

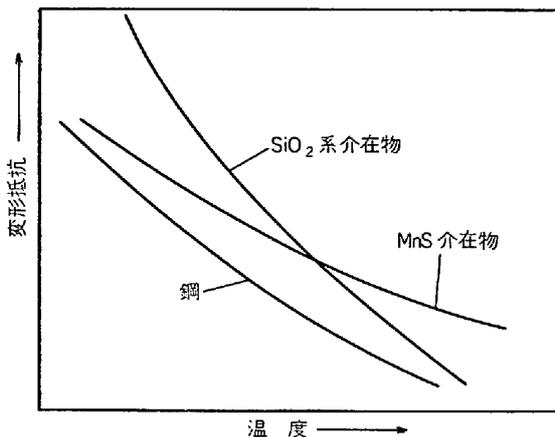


図9 鋼, MnS, SiO₂ 介在物の熱間変形における変形能の温度依存性¹⁹⁾ (模式図)

含むことが多い。Oが低い場合(100 ppm以下)にはⅡ型またはⅢ型が生成するが、Ⅲ型はとくにC, Si, Al量が高い場合に見られる。形態的にはⅡ型が特徴的であり、3次元的には写真3に示すような形をとるが、研磨面上ではいろいろな形に見える。上に述べたことからわかるように、リムド鋼ではⅠ型、キルド鋼では主としてⅡ型のMnSが生成するが、実際には各型が混合して存在することも多い。凝固速度が速くなると同一化学成分でもⅠ→Ⅱ、あるいはⅢ→Ⅱの遷移の起こることが知られている²³⁾。

一般にMnSは熱間加工温度で非常に変形しやすく、また加工温度が低下するほど鋼のマトリックスとの相対的な硬さの関係からよく変形することが特徴的である(図9, 10)。一方MnSと同様に変形しやすいSiO₂系介在物は高温の方がよく伸長する(図9)。同じMnSで

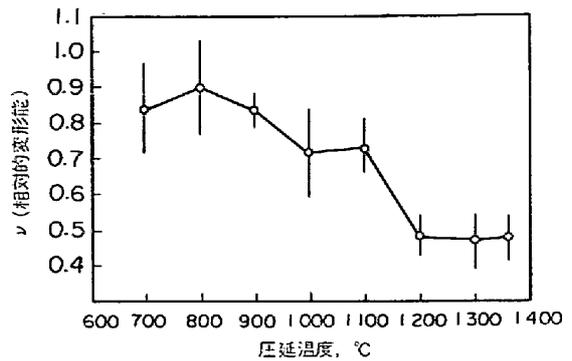


図10 MnSの相対的変形能(ν)²⁴⁾

$$\nu = \frac{1}{2} \frac{\log(\text{介在物の厚さ}/\text{介在物の長さ})}{\log(\text{圧延比})}$$

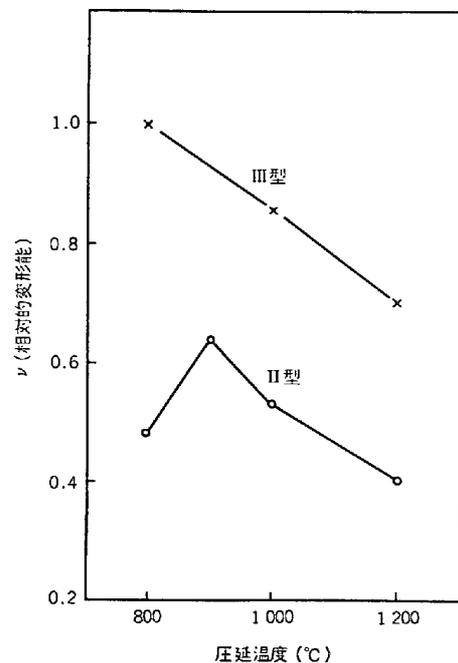


図11 Ⅰ型およびⅢ型MnSの相対的変形能²⁰⁾ (図10参照)

あつてもⅠ, Ⅱ, Ⅲ型の順に変形しやすくなり、Ⅲ型がもつともよく伸長する。Ⅱ型は形状の定量化が難かしいのであまり研究されていないが、Ⅰ, Ⅲ型については図11に示すような結果が得られている。MnSは伸長するほど延性を劣化させ、L方向延性ではその影響はあまり大きくないものの、伸長方向と直角をなすC, Z方向では影響はいちじるしい。すなわち伸長の度合とともに異方性が大きくなる。図12は各タイプのMnSについて圧延-焼準後のshelf energyを示したものであり、Ⅰ→Ⅲ型の順にとくにC方向の値が低下することがわかる。また高温に加熱することにより伸長したMnSが分断、球状化し、延性が改善されることも認められる。同様なMnSの球状化の現象についてはKAZINCZYら²⁵⁾も報告している。

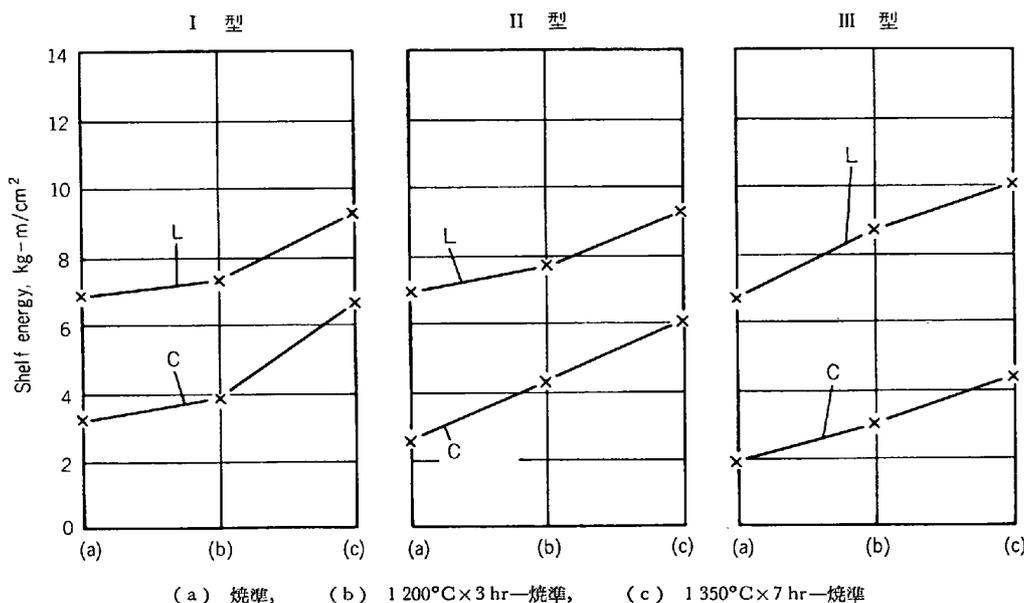


図 12 MnS の形態と衝撃値¹⁹⁾

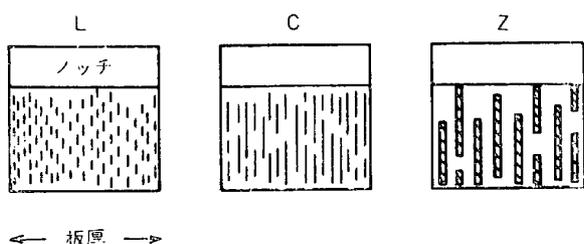


図 13 衝撃試験片破面と伸長した MnS の関係 (模式図)³⁾

延性の異方性の由来する機構についてはまだ詳しい研究はない。直観的には図 13 に示すように MnS の展伸方向と破面との相対的な関係からある程度理解することはできる³⁾¹⁹⁾。破断後の破面で特徴的なことは C 方向では woody pattern (木を縦に引裂いた面の模様) を呈し、Z 方向では平坦で圧延方向に走るステップ状の模様のある破面を示すことである¹⁹⁾。フラクトグラフ的に見ると、C 方向破面では dimple とともに方向性を持った「船底型」のパターンが高い頻度で見られ、これは明らかに伸長した MnS が原因になっているものである (写真 4)。Z 方向では伸長した板状 MnS 面に垂直に応力がかかるため MnS とマトリックスが剝離し、このようにして発生したクラックの間が tearing または dimple を生じる延性破壊で連結された形をとっている (写真 5)。なお引張試験の stress-strain diagram の面内異方性は破断時期のみにあらわれ、Z 方向をのぞきカーブの形自体は変わらない (図 14)。

I 型、III 型の MnS は独立に分散しているが、II 型は相互に近接して存在するために延性への悪影響が大きい。これは近接する介在物から発生したクラックが容易に連結するためであり、とくに Z 方向でその影響が大き

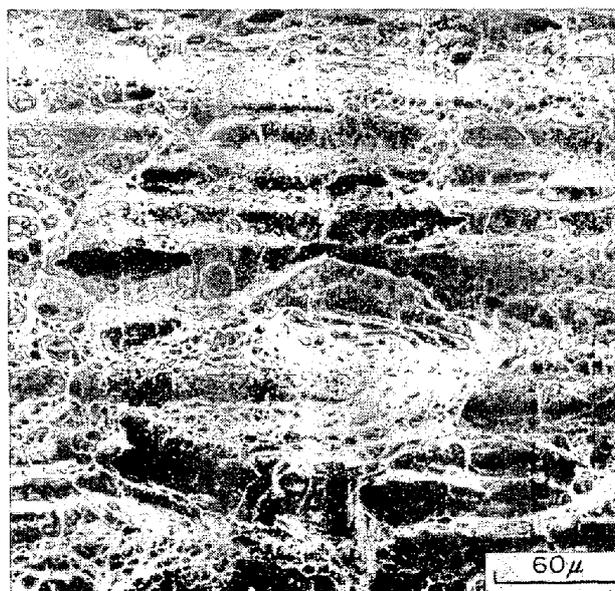


写真 4 C 方向延性破面 (80 キロ鋼)

い²⁶⁾。このように連結したクラックを super-void と呼ぶこともある²⁷⁾。

以上の議論から脱酸形式により延性、とくに C、Z 方向の延性が変化することがわかる。図 15 は熱延中厚板の C 方向切欠付引張試験の伸びを示すものであり、キルド、セミキルド、キャップド (リムド) の順に伸びが向上している。一般にリムド鋼では I 型 MnS のほかに酸化物系介在物がかなり多く、セミキルドでは MnS と同様に伸長しやすい SiO₂ 系介在物が多いので、これらの影響を総合すると必ずしも上の順序にならない場合もある。上のような理由から Al キルド鋼よりも Si キルド鋼の延性の方が劣ることもつけ加えておく。また鋼塊位置により S 量、MnS の形態が異なることがあるので実

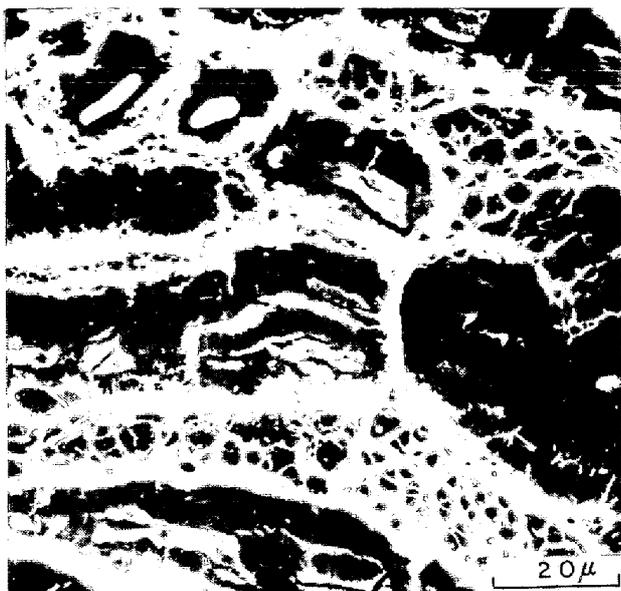


写真5 Z方向延性破面(80キロ鋼)

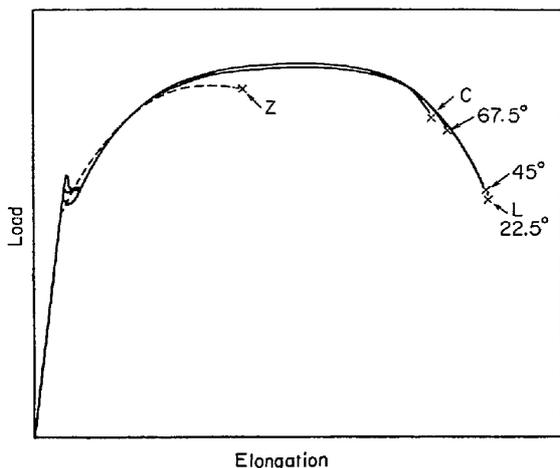


図14 引張特性の圧延面内異方性¹³⁾

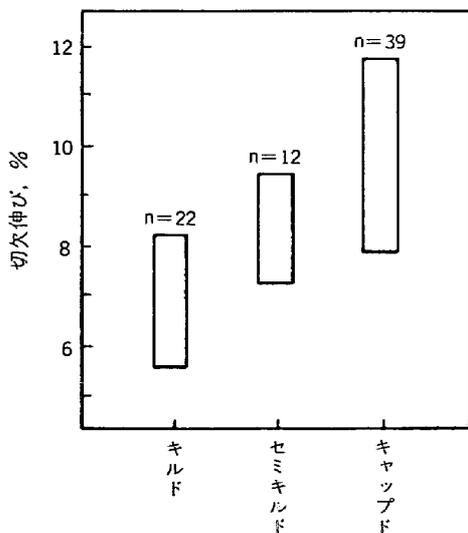


図15 脱酸形式とC方向切欠伸びの関係²⁸⁾
(C=0.17%, Mn=0.5~0.8%)

際の判断には注意を要する。

2.3 S量の延性への影響

延性は MnS の「量」、「伸長の度合」、「空間的な分布」で決定されるが、一方 MnS 量は S% で、また残りの2項目は脱酸形式と圧延で決まる。本項ではとくに量の問題について触れる。

S量の延性におよぼす影響についてはすでに図1~3に示したが、このような報告例は枚挙にいとまがないほど多数あり、いずれも双曲線型の関係を示している。図16~18にそのような例を示しておく(いずれもAlキルド鋼)。図16はX65グレードの大径ラインパイプ原板のC方向 shelf energy を示すものであり、S<0.010%で急激に改善されることがわかる。図17はやはりライ

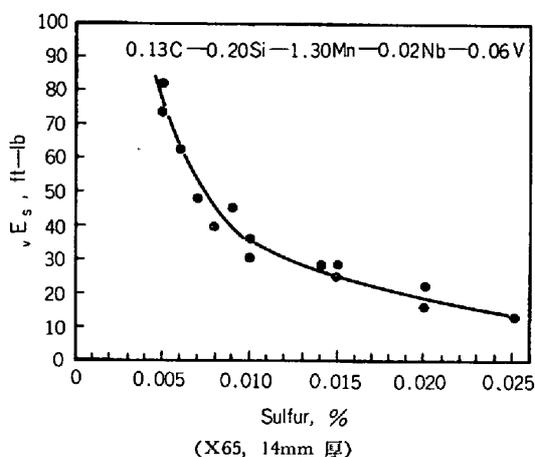


図16 低硫化によるC方向 shelf energy の改善²⁹⁾

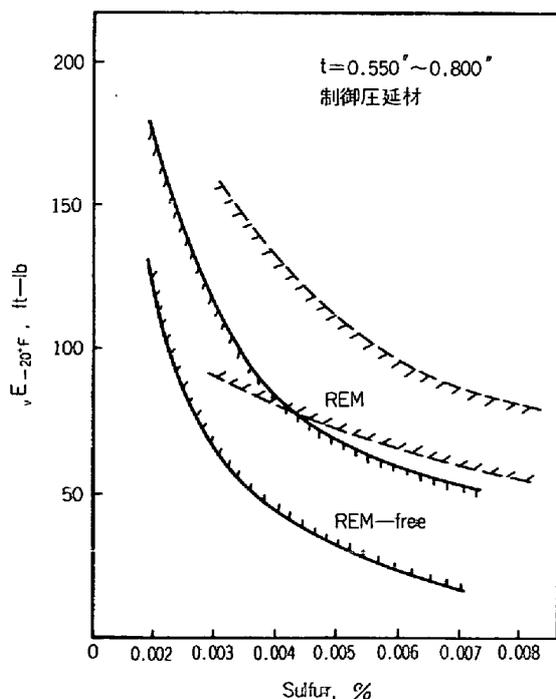
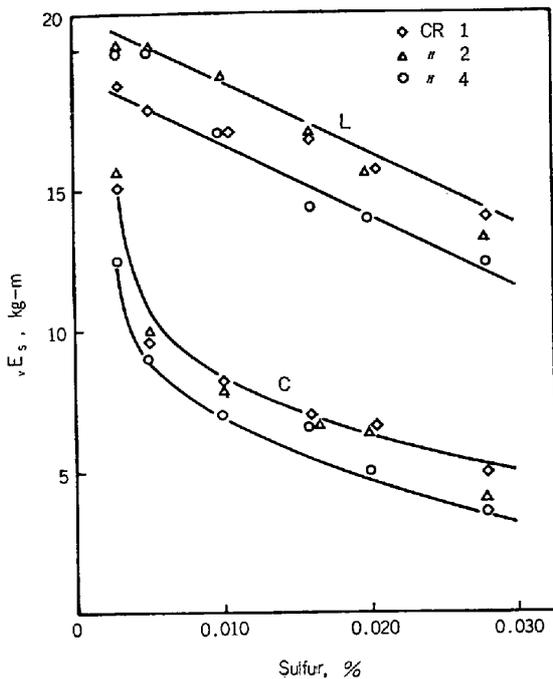


図17 極低S側におけるS量およびREM添加の影響³⁰⁾



(実験室溶解材, CR1→4 で圧延仕上温度が低下する)
 図 18 S量と L, C 方向 shelf energy

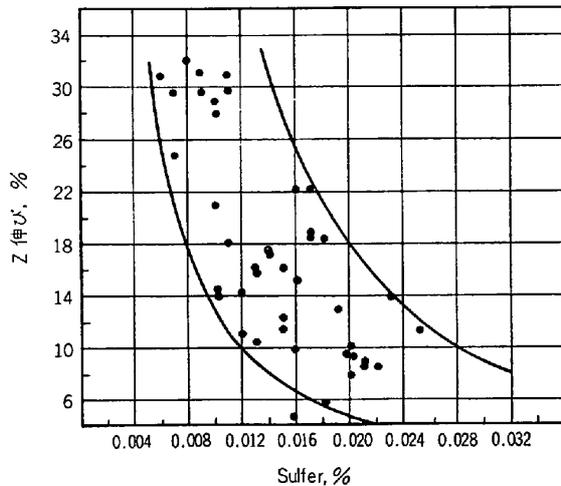
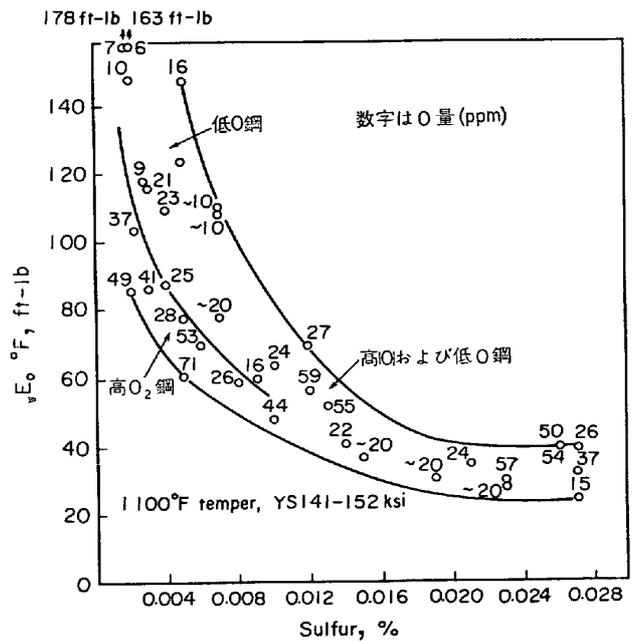


図 19 S量と Z 方向伸び⁴⁾ (40~50 キロ鋼)

ンパイプの管周方向の shelf energy を示しており、とくに最近工業的に可能になった $S < 0.005\%$ の例も含んでいる。これらの例に見るように溶銑脱硫などによる低硫化は延性の改善に非常に有効である。しかし低硫化すると S% の単位増減分に対する延性の変化量は大きくなるので、鋼塊各位置における偏析の影響が比較的大きくなる傾向がある。図 18 は実験室溶解材を一方向圧延した場合の L, C 方向 shelf energy を示している。低硫化により shelf energy は改善されるが、L 方向よりも C 方向の改善が大きく異方性が小さくなる (図 3 も参照)。Z 方向伸びに対する S の影響の例を図 19 に示すが、これも低硫化で改善される。しかし Z 方向試験では圧延面内各方向の試験と異なり、板厚方向の偏析 (V,



(実験室溶解材, 1/2'' 厚, クロス圧延比 1)
 図 20 HY-130 鋼の shelf energy におよぼす S および O 量の影響³³⁾

逆 V) の影響を直接受ける可能性があるので注意する必要がある。なお最近の DAHL らの報告³¹⁾ によると 0.001% 程度の極低硫鋼では L, C, Z 方向の shelf energy は完全に一致する。

S 量と MnS の体積分率の間には直接的な関係があるので、上に述べた変化は当然 MnS 量で整理することもできる。しかしこれらの取扱いは MnS の伸長度、試験方向が一定の条件のもとでの経験的な関係にとどまっております。形状および試験方向まで考慮に入れた一般的な取扱いは模索中の段階である。これについてはあとで触れる。

延性は硫化物系介在物のほかに、酸化物系介在物や炭化物の影響も受ける。GLADMAN ら³²⁾ は実験室溶解材について、破断歪 ϵ_f はこれらの第 2 相の体積分率の和と関係あるとしている。

$$\epsilon_f = 1 / (\text{Const} + f_o + f_c + f_s) \dots\dots\dots (1)$$

ただし f_o, f_c, f_s はそれぞれ酸化物系介在物、炭化物、硫化物系介在物の体積分率である。通常のコールド鋼では硫化物系介在物をもつとも多く、これによつて延性が決定されるが、 $S < 0.005\%$ 程度の極低硫鋼の場合には相対的に酸化物系介在物の寄与が重要になり、同じ S 量においても O が高いと延性が低下する (図 20)。図 20 はまた

$$vE_s (\text{ft-lb}) = 7.25 (f_s + f_o)^{-0.75} \dots\dots\dots (2)$$

のようにあらわすこともできる³⁴⁾。いずれにしても延性の改善にはまず清浄度の改善が非常に重要である。

2.4 圧延による MnS の変形と延性の変化

2.4.1 圧延比の影響

MnS が圧延により伸びるとその方向と直角方向 (C, Z) の延性が低下する。本項では MnS の長さとの直接関係のある一方向圧延の圧延比の影響について述べる。ここで圧延比は (圧延開始厚)/(圧延終了厚) と定義しておく。まず VOGEL ら⁴⁴⁾ は圧延比を増加すると L 方向の shelf energy はあまり変化しないが、C 方向の shelf energy は図 21 に示すように低下することを示した。長谷部ら³⁵⁾ は CC スラブによる試験結果について報告し

ているが、圧延比 3 までは鑄造組織の改善により延性は向上するが、それ以上の圧延比では上と同じような結果を得た。図 22 は筆者らの得たものであるが、ほかにも同様な報告がいくつかある³¹⁾³⁶⁾。Z 方向についても C 方向と同様に圧延比の増加とともに延性が低下する⁴⁾。

MnS 量、伸長度と延性の関係について、ひとつの考え方として破面となるべき断面上での MnS の単位面積あたりの総長さが大きくなると延性が低下するという結果がある²⁶⁾。また破面となるべき断面上の板厚方向単位断片が横切る 介在物の数を Inclusion Shape Factor (ISF) として延性と関係づける試みもある³⁸⁾。このほかに上と同じ研磨面上の介在物平均長さ \bar{l} と単位面積上の介在物個数 n により Inclusion Factor ($IF = 1/(\bar{l}\sqrt{n})$) を定義し、これで延性を整理することも行なわれている³⁹⁾。強度レベルの影響を考慮したものとしては $\sigma_y \cdot \sqrt{n}$ をパラメーターとしてとる試みもある⁴⁰⁾。これらの介在物をあらかずパラメーターは最後のものを除いて、いずれも介在物の長さおよび介在物間の間隔 (または個数) を何らかの形で含んでいる。これらは圧延比の影響あるいは硫化物形状制御の効果をあらかずの都合がよいが、どれが最良のパラメーターであるかはまだ明らかでない。一方向圧延では L 方向破面 (圧延方向に直角な面) 上で見ると圧延比の増大とともに単位面積上の介在物個数は増加するが介在物長さは変化しない。一方 C 方向破面上では数は変化しないが長さが増加する。実験結果と上の考察をあわせ考えると、S 量が一定の条件下では延性に対しては介在物長さの影響がより大きく現れるものと考えられる。

2.4.2 クロス圧延の効果

一方向圧延した鋼材では C 方向の延性は L 方向の値よりも低い。これを改善するために直角方向にも圧延する方法をクロス圧延と称する。便宜上最終圧延方向を L 方向とし、 R_L , R_C をそれぞれ L, C 方向の圧延比としたとき R_L/R_C をクロス圧延比と呼ぶことにする。クロス圧延はまた S% によつて決まる鋼の内在的な延性を L, C 両方向に分配する操作と考えてよい。

クロス圧延の研究はドイツにおいて多く見られ^{41)44)~44)}、これらおよびその他の研究^{45)~49)}の結果は比較的よく一致しているが、要約すると次のようになる。

1) C 方向の圧延比を大きくすると (クロス圧延比を小さくすると)、C 方向の延性が増し、L 方向の延性は低下する (図 23)。また同一の鋼、総圧延比一定の条件下では、L, C 方向の shelf energy の和はクロス比によらずほぼ一定になる²⁹⁾。

2) L, C 方向の延性の比 (たとえば shelf energy の比) は通常の S 量 (0.005~0.030%) においては S% によらずクロス圧延比のみに依存する (図 24)。ただし極低 S 量 (0.005% 以下) では異方性が目立って小さくなるためこの比は 1 に近づく⁴⁹⁾。shelf energy の比が 1 に

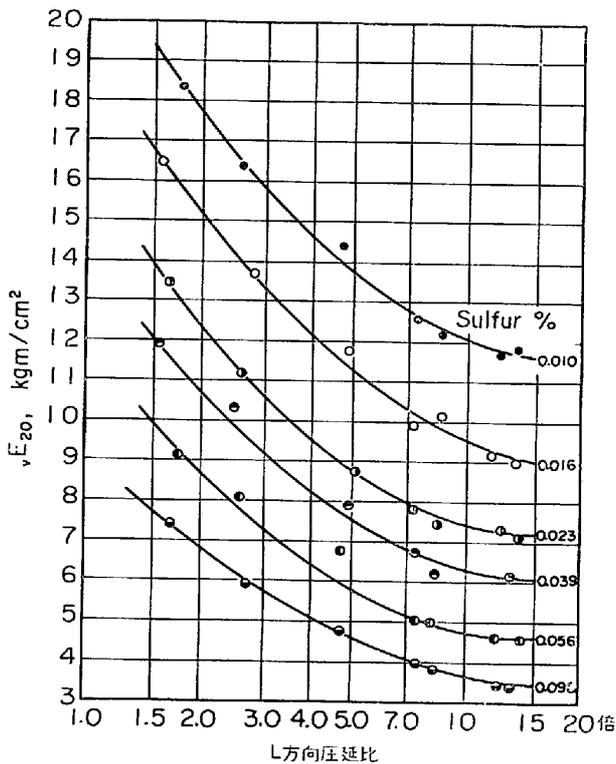
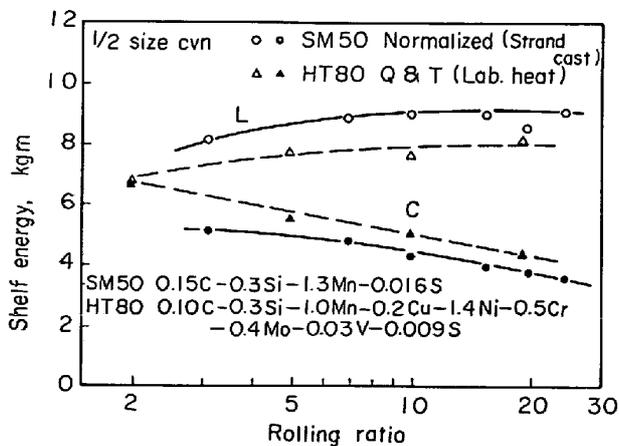


図 21 一方向圧延における L 方向圧延比と C 方向 shelf energy の関係⁴⁴⁾ (St 52-3)



(SM50: CC スラブ, HT80: 実験室溶融材)
図 22 L 方向圧延比と L, C 方向 Shelf energy の関係³⁷⁾

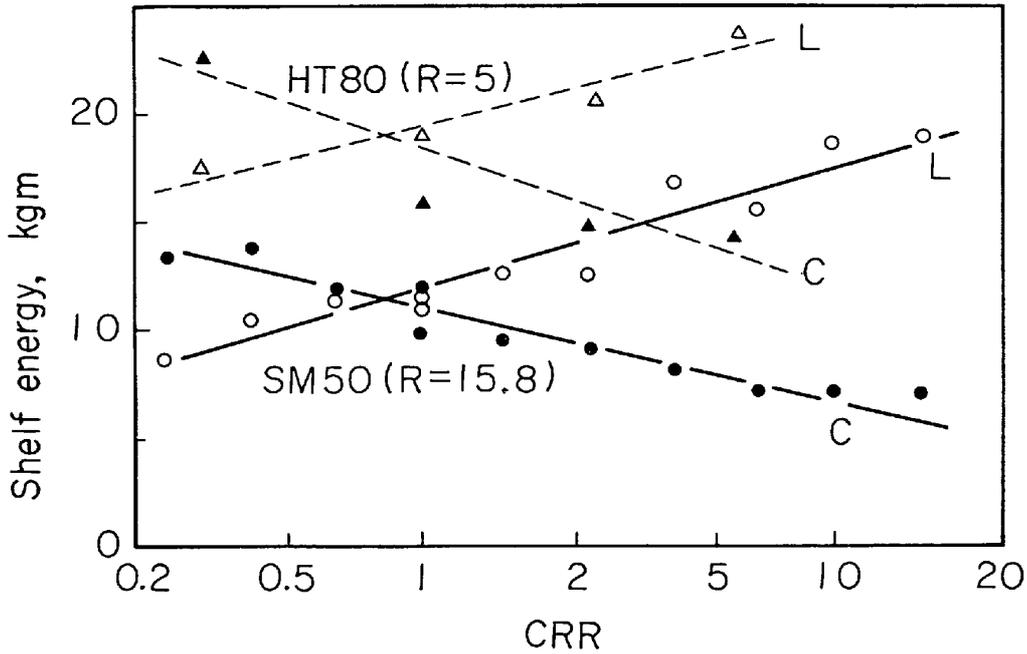


図 23 クロス圧延比 (CRR) と shelf energy の関係³⁷⁾ (R : 総圧延比, 図 22 と同一鋼種)

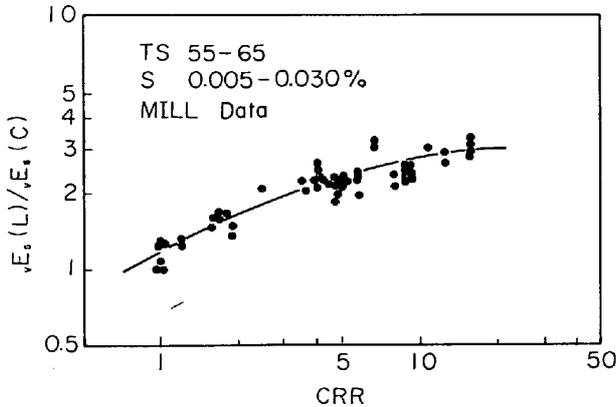


図 24 クロス圧延比 (CRR) と L, C 方向 shelf energy の比の関係²⁹⁾

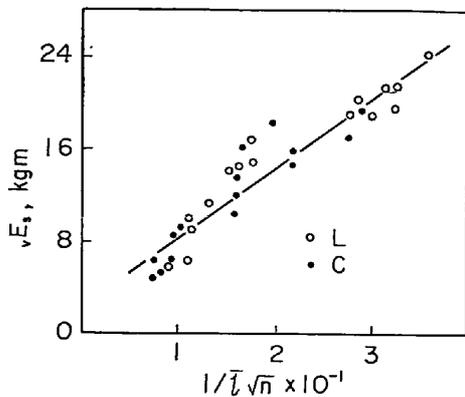


図 25 クロス圧延比を変化させて圧延した HT80 の shelf energy と Inclusion Factor ($1/l\sqrt{n}$) の関係 ($S 0.008 \sim 0.028\%$)⁴⁷⁾

なるのはクロス圧延比約0.7のところであり、最終圧延方向 (L 方向) の圧延の効果が大きく出ることがわかる。ホットストリップミルのような一方方向圧延では、shelf energy の比は約 3.5 になる。

以上のようなクロス圧延による延性の変化は、同一鋼の場合には破面となるべき断面上での平均 MnS 長さで整理でき、また S% のことなる場合も Inclusion Factor のようなパラメーターと比較的良好な関係がある (図 25)。図 23, 24 の関係は前節で述べた圧延比の影響をたえば

$$vE_s(L) = vE_s^*(1 + \alpha/R_C) \dots \dots \dots (3)$$

とおくことにより近似的に導くことができる (vE_s^* , α は定数)。また S 量と所要 vE_s が与えられた場合、必要なクロス圧延比を求めることもできるが²⁹⁾、ここでは詳細は省く。Z 方向延性は主として総圧延比により決定されると考えてよい。

2.5 MnS 介在物と使用性能上の問題

2.5.1 加工性

加工性としてもつともよく遭遇するものは曲げ (プレス曲げ) であり、とくに延性の劣る C 方向に曲げられることが多いので問題になる。臨界曲げ半径あるいは曲げ後のクラック長さなどは種々の延性のパラメーターと関係づけられるが、とくに曲げ方向の shelf energy とよい関係があることが知られている³⁸⁾⁵⁰⁾。このような例を図 26 に示す。また V 曲げのさい shear 端から入るクラックの長さは切欠引張試験の伸びとよく対応するとされているが、この場合も S 量の低下とともに切欠伸びは当然向上する²⁸⁾。

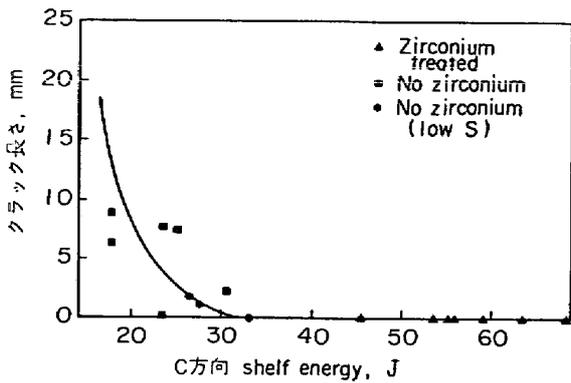


図 26 C 方向 shelf energy とシャー・エッジまの 90° 曲げ試験の割れ長さ³⁸⁾

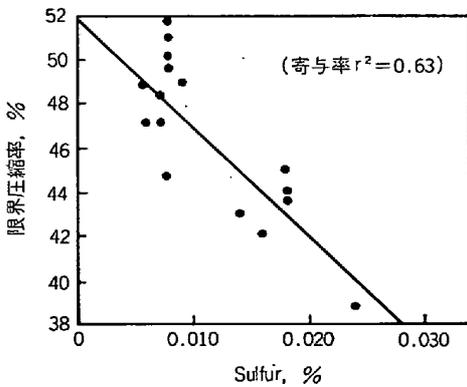


図 27 溝付圧縮試験片の限界圧縮率と S% の関係⁵²⁾

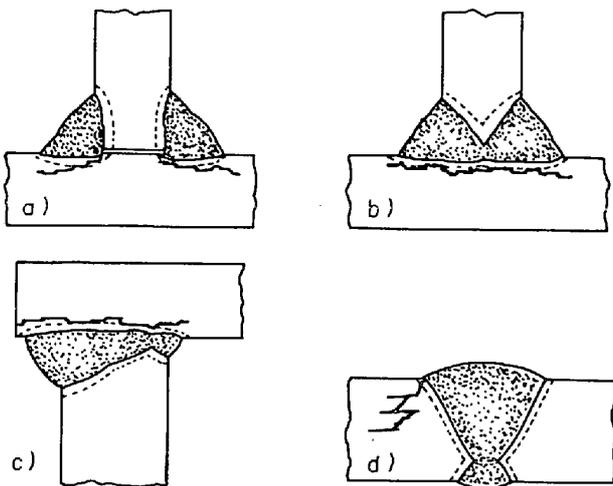


図 28 ラメラー・テアーの発生しやすい溶接継手

鏡板のスピニング加工では、ナックル部に発生する割れ、ストレート・フランジ部に発生する剝離疵が問題になるが、これらも低硫化により解消することができる⁵¹⁾。そのほかの加工性の例として冷鍛性があるが、たとえば S20C クラスのボロン鋼の溝付圧縮試験では図 27 に見られるような S の影響がある⁵²⁾。

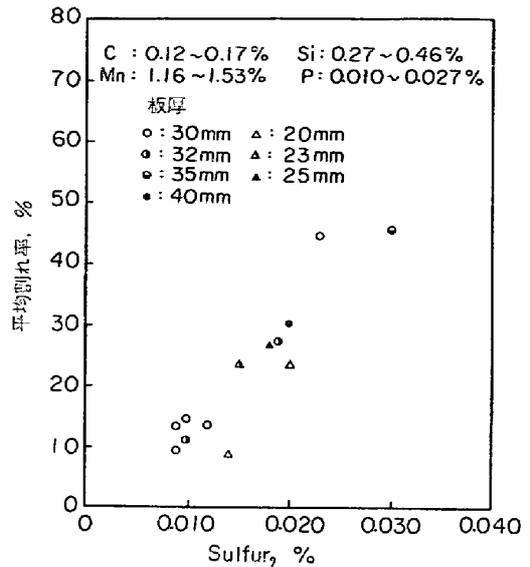


図 29 Modified Cranfield 試験における S 量とラメラー・テアー割れ率⁵⁴⁾ (50 キロ鋼)

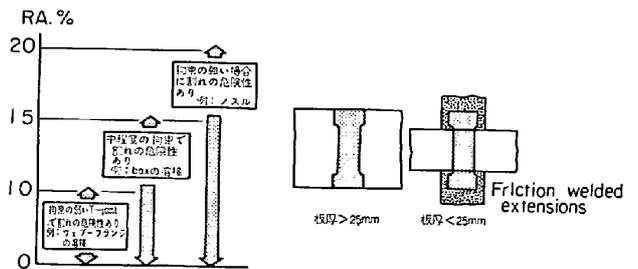


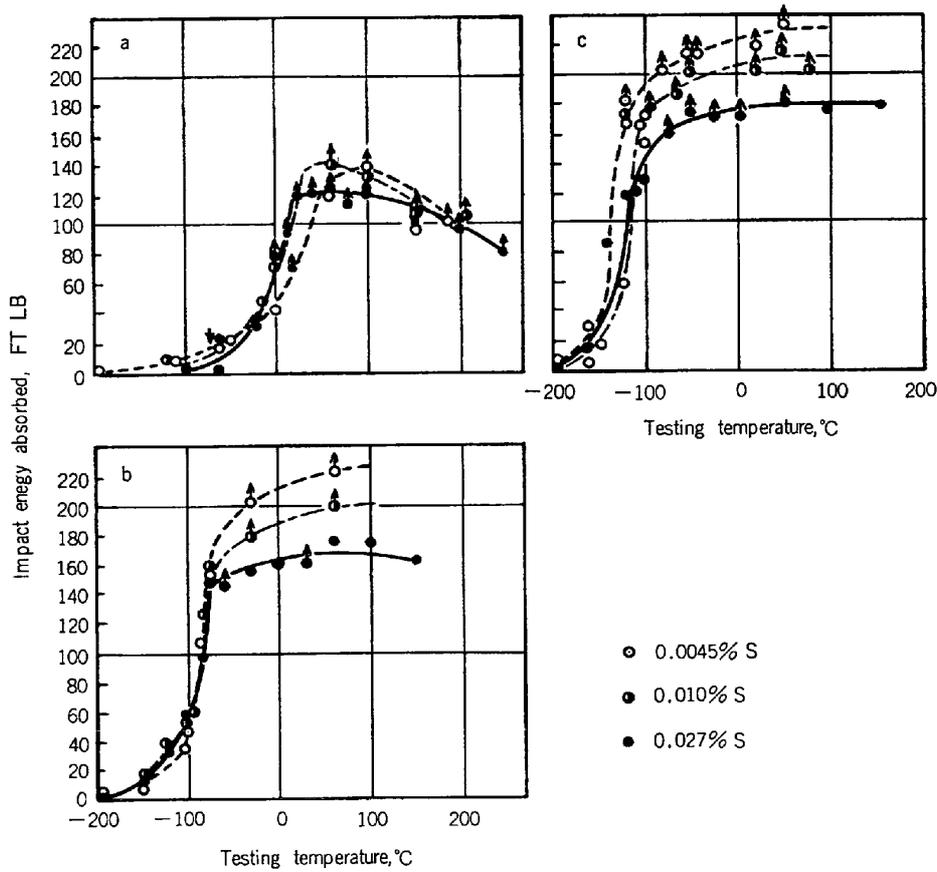
図 30 Z 方向絞りとラメラー・テアーの発生関係⁵⁷⁾

2.5.2 Z 方向特性とラメラー・テアー

溶接構造物で最近とくに問題になっているものに図 28 に示すような溶接施工時に発生するラメラー・テアーがある。これは溶接時の大きい収縮応力がもつとも弱い方向である板厚 (Z) 方向にかかるために発生する層状剝離状をなす欠陥であり、発生の要因として溶接設計および施工、鋼材の Z 方向延性があげられる⁵³⁾。溶接施工上高い耐ラメラー・テアー性が要求される例としてはノズルまわりの溶接、海底油田掘削用のプラットホームなどがある。ラメラー・テアーと Z 方向延性 (または S 量) との間に相関関係があることは多くの研究者によって報告されている^{4)54)~56)}。図 29 にこのような例を示す。Welding Institute によるとラメラー・テアーを起こさないための Z 方向絞りとして図 30 に示すような値が推奨されている⁵⁷⁾。

3. 硫化物系介在物と靱性

軟鋼から 60~80 キロ級の鋼の靱性は通常シャルピー試験で評価されるが、まえがきで述べたように靱性は shelf energy の向上および σT_c の低下により改善する



a: フェライト・パーライト, b: 焼戻しベイナイト, c: 焼戻しマルテンサイト, 1印は試験片が不完全に破断したもの
 図 31 衝撃特性におよぼす S の影響⁶⁹⁾ (En40b 鋼, TS, 約 69 kg/mm²)

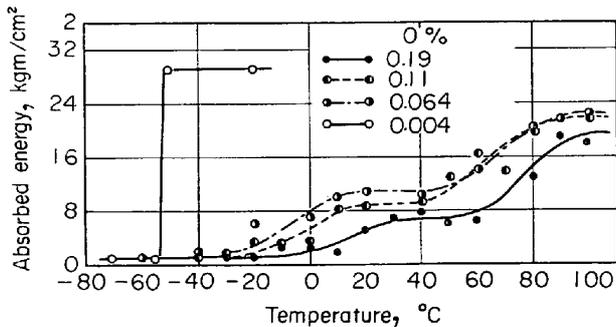
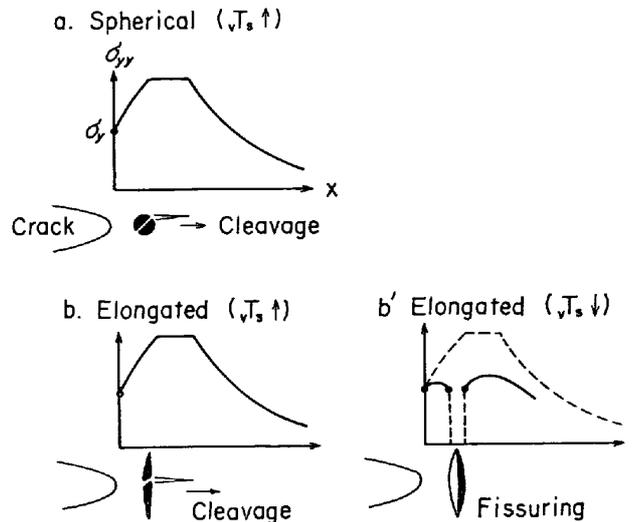


図 32 FeO 系介在物を変化させた純鉄の C 方向 U ノッチ 衝撃特性⁶¹⁾

ことができる。shelf energy の問題についてはすでに述べたので、ここではとくに硫化物系介在物の vT_s におよぼす影響について見てゆくことにする。

3.1 MnS 介在物と脆性破壊

HODGE ら⁵⁸⁾ や FRANKLIN ら⁵⁹⁾ の研究に典型的な例を見るように、従来 MnS は shelf energy に影響をおよぼすが、 vT_s にはほとんど影響しないと考えられていた (図 31)。このことはまた日常的にもよく経験することであつた。しかし最近低温靱性の要求が厳しくなり、MnS の vT_s にたいする影響が詳しく調べられるにつれて、MnS が増すと vT_s は低下することもあるし上昇す



(紙面に垂直なクラックに対し図の上下方向に引張応力がかかった場合のクラック近傍の主応力を示している。介在物は一般に脆化傾向を強めるが (a, b), 割離はこれとある程度相殺する (b').)

図 33 介在物の形状とへき開クラックの関係 (模式図)¹⁴⁾

る場合もあることが知られるようになった。ここでは現象を理解する手がかりとして、介在物と脆性破壊の一般的な関係について考察しておく。

鋼中のセメント石のような脆い第 2 相粒子はそれが

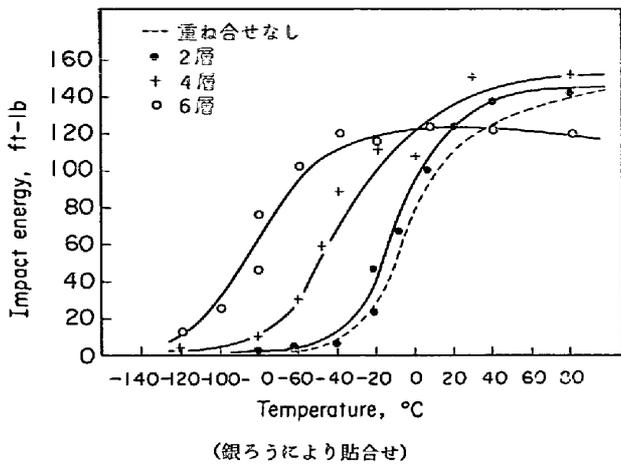


図 34 軟鋼の重ね合せ試験片のシャルピー試験フルカーブ⁶²⁾

割れることにより容易にマトリックス中に劈開クラックを発生させることが知られている⁶⁰⁾。介在物も一般にセメントと類似の役割をはたし vT_s を上昇させると考えるのが自然である。後述するように介在物形状制御を行なった場合や氧化物系介在物などの等方的な介在物の場合には明らかにこのことがあてはまる (図 32)。しかし MnS のように伸長している場合には事情が違ってくる。主クラック先端の応力状態は 3 軸応力になっているが、この主応力を定性的に示すと図 33 のようになる。MnS は多少の塑性変形が加えられたり、あるいは板面方向に引張応力が加わったりすると、容易に割れあるいは MnS-マトリックス界面の剝離が生じ、介在物長さ程度のミクロな剝離的クラック (micro-delamination) を生ずる。このような剝離的クラックが主クラック先端近傍に発生すると、応力の 3 軸性が緩和され、劈開破壊の可能性が減少する⁶²⁾。この事情を極端な場合についてマクロ的にモデル化して示したのが薄板を重ね合せたシャルピー試験と通常のシャルピー試験の比較であり (図 34)、重ね合せ試験片では shelf energy も低いが、 vT_s も低下している。結局 MnS 自体の割れによる脆化傾向とミクロな delamination による脆性改善が重ね合わされて現われていると考えられ、通常はこの相反する効果がほぼ相殺されているために、MnS の vT_s にたいする影響があまり表面に出ないものと推定される。しかしこれらのどちらかの影響が大きく、 vT_s が MnS に依存する場合も当然考えられる。

等方的な介在物は完全脆性に近い温度では劈開破壊にほとんど関与しないが、高温側の shelf に近い温度では劈開破壊の発生を助長するため図 35a のように ΔT を広くする。一方 delamination の起こる場合には図 35b のような変化を示すことが多い。このモデルは結果の解析に便利である。

3.2 MnS 量およびクロス圧延と vT_s

軟鋼から 50~60 キロ鋼では vT_s の MnS 量依存性

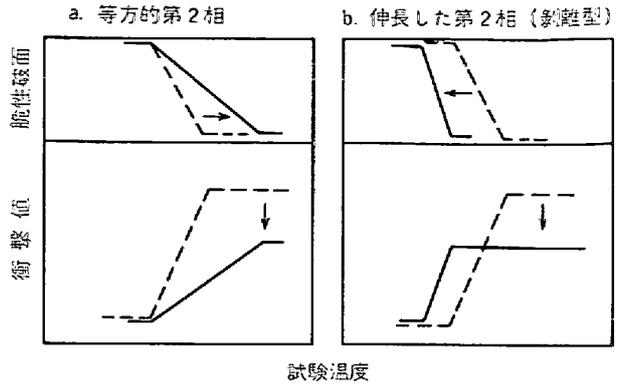
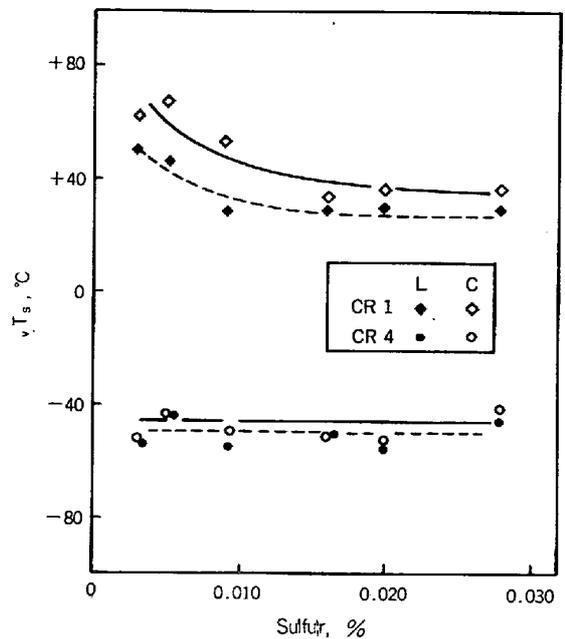


図 35 第 2 相の導入によるシャルピー試験フルカーブの変化



(CR1: 高温圧延, CR4: コントロールローリング, 実験室溶解材)
図 36 Nb 系 X65 の vT_s におよぼす S の影響

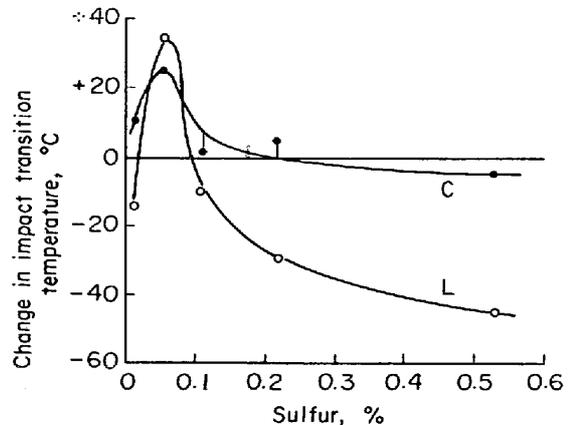
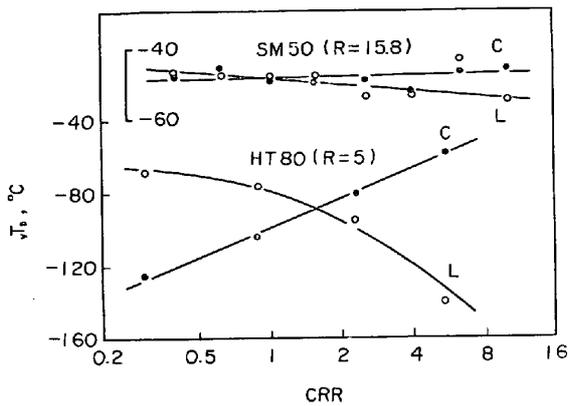


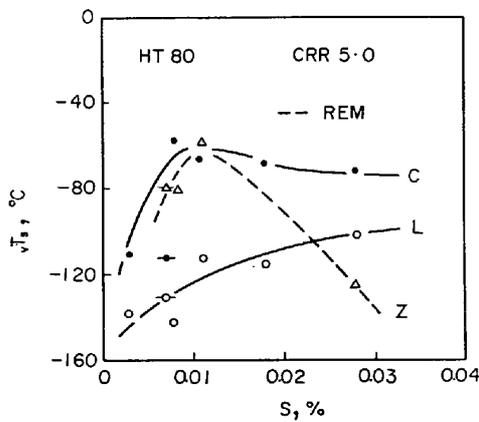
図 37 遷移温度におよぼす S の影響⁶³⁾

はほとんど見られない。しかしこれとやや異なる結果もいくつかある。図 36 は実験室溶解の含 Nb 鋼を一方方向圧延した場合の vT_s を示しているが、高温圧延の場合



(R: 総圧延比, 図 22 と同一鋼種)

図 38 クロス圧延比 (CRR) と vT_s の関係³⁷⁾

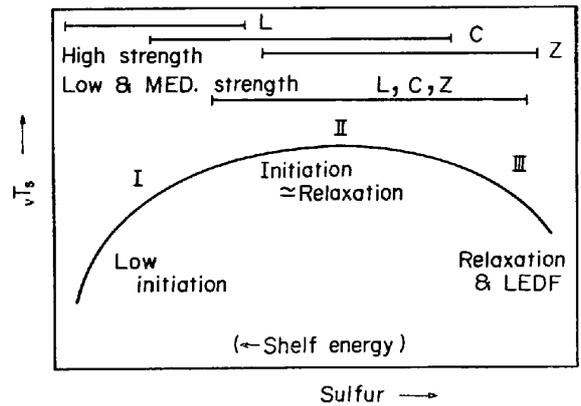


(CRR: クロス圧延比)

図 39 調質鋼の vT_s におよぼす S の影響³⁷⁾

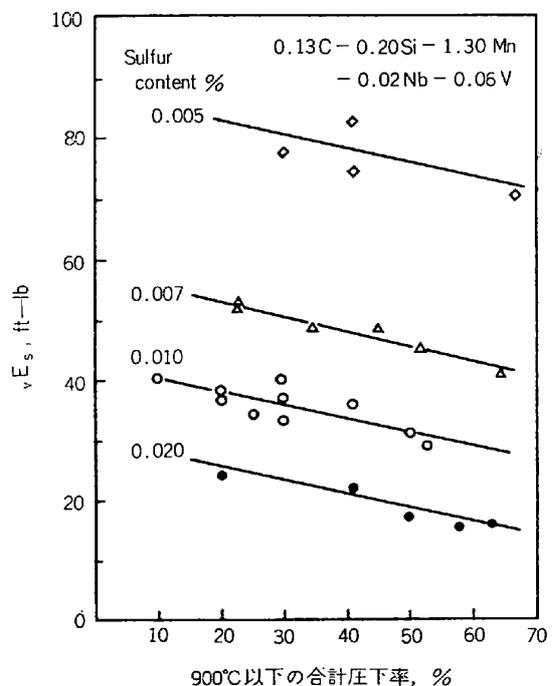
に低S側で vT_s が上昇している。これは低S側で micro-delamination の効果が減少するために起こるものと考えられる。制御圧延では vT_s の変化は見られないが、これは後述する separation の効果が大きく現れるためである。図 37 は PICKERING の結果⁶³⁾であり、高S側では図 36 の高温圧延の結果と一致しているが、低S側では異なる挙動を示している。これは低S側で劈開クラックの原因となる MnS が減少するためと説明されている。また低・中強度鋼においては図 38 の SMSO に示すように vT_s におよぼすクロス圧延の影響はあまり大きくない。

一方、調質型の高張力鋼あるいは低温用鋼では上と異なる挙動が見られる。図 39 は 80 キロ級高張力鋼の vT_s におよぼす S 量の影響を示したもので、L, C 方向の異方性が認められ、また S 量による変化も複雑である。図 38 にはクロス圧延の影響を示すが、SM50 とちがい shelf energy の変化と類似の挙動が認められる。このような変化の機構はまだ完全に明らかにはなっていないが、本質的には高S側では micro-delamination 効果、低S側では MnS の脆化効果で理解できるものと思われる。一般に調質鋼は変形のさいに加工硬化の割合が低く、歪が局部的に集中する傾向が強い。このため MnS の影響が



(実際には図の上部に示すように曲線の一部が実現される。LEDF: Low Energy Ductile Fracture)

図 40 S と vT_s の関係の模式図³⁷⁾



(横軸は制御圧延の強さを示す)

図 41 制御圧延と C 方向 shelf energy の関係²⁹⁾

強調されて現れるものと推定される。なお以上を総合すると、S量と vT_s の関係について図 40 に示すようなマスター・カーブを与えることができ、強度レベル (あるいはマトリックスの特性)、試験方向などによりそれぞれ異なつた部分を実現されるものと考えられる³⁷⁾。

3.3 硫化物系介在物と制御圧延の問題

寒冷地向けの大口徑ラインパイプ原板は vT_s を低下させるために制御圧延により製造される⁶⁴⁾。またさらに高圧天然ガスラインの場合には不安定延性破壊を防止するために高い管周方向 shelf energy が必要であるといわれている⁶⁵⁾⁶⁶⁾。このために低硫化、クロス圧延、REM による介在物形状制御が行なわれている。

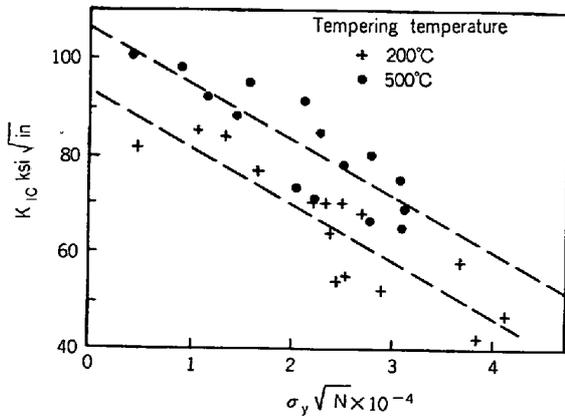
制御圧延した鋼板では特殊な破壊挙動が見られ、シャ

ルピー試験片の破面に separation と呼ばれるマクロなスケールの微細なラミネーション状割れが認められる。shelf energy は separation の発生とともに低下する (図 41)。この separation は低温で圧延することにより、MnS がより伸長し Z 方向延性が低下することが原因のひとつとして考えられる¹³⁾。しかし 0.005% S 以下の極低硫鋼においてもこのような現象が見られる⁶⁷⁾。制御圧延した鋼板では圧延面に (100) 面が平行な集合組織が形成されるので、これにより板面に平行な劈開クラックを生ずることが separation の原因と考えられている^{68)~70)}。制御圧延を行なうと結晶粒の微細化により vT_s が低下するが、さきに述べた理由から separation による vT_s の改善が付加的に生じている。separation による shelf energy の低下は図 34 に示した重ね合せシャルピー試

験片からの類推で説明される。

3.4 硫化物系介在物と破壊靱性

超高張力鋼のように強度が非常に高い材料では、劈開による破壊よりは低エネルギー延性破壊が問題になり、この特性は破壊靱性値 (K_{IC}) で評価される。このような材料で低エネルギー延性破壊が起こりやすい理由は、一般に強度が上ると加工硬化指数が低くなるが、このことはクラック先端や void 周辺のきわめて狭い領域に変形が集中することを意味し、第2相の影響が大きく現れ



0.4C-Ni-Cr-Mo-V 鋼, σ_y : 降伏点, N: 単位面積上の介在物数
図 42 介在物量の K_{IC} におよぼす影響⁷¹⁾

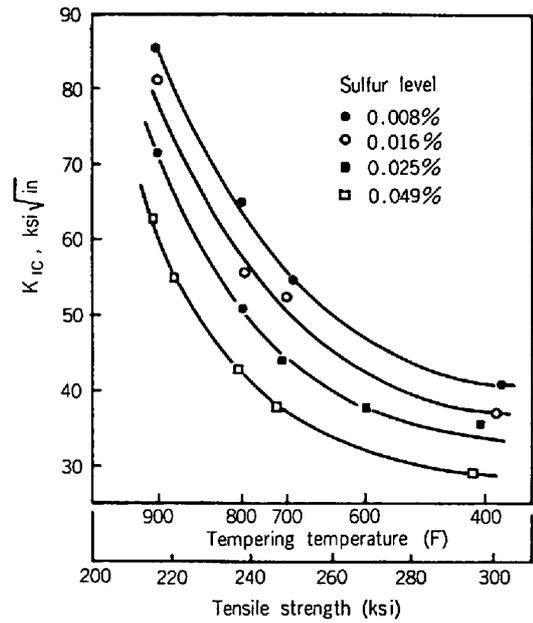


図 43 0.5C-2Ni-1.5Cr-0.4Mo 鋼の K_{IC} におよぼす S の影響⁷²⁾

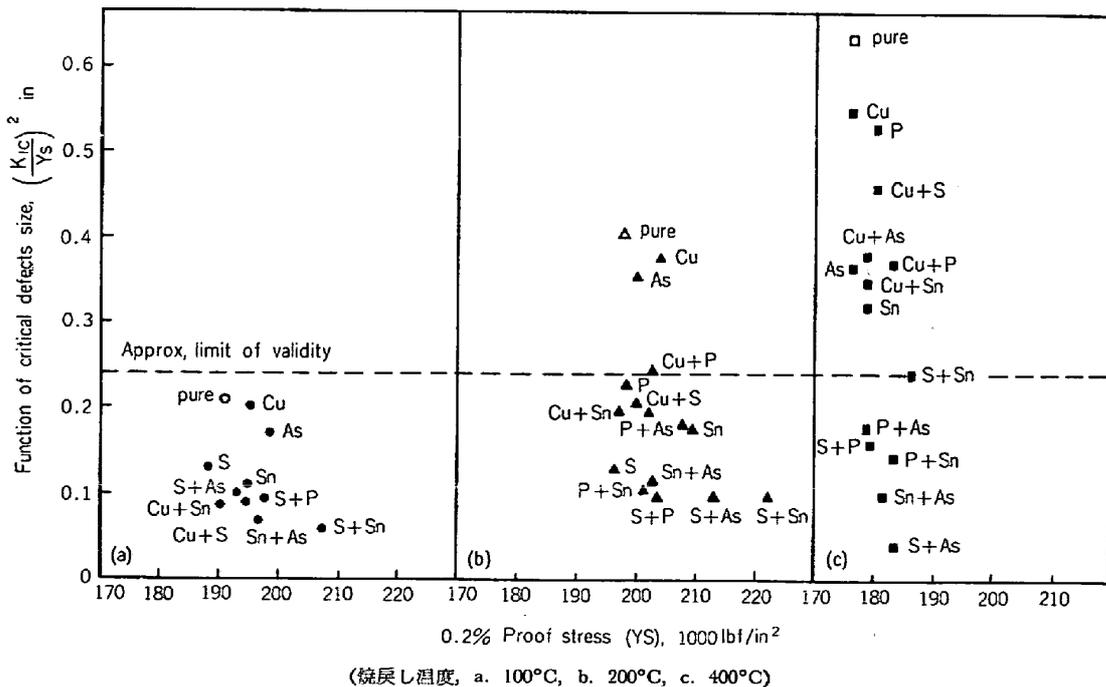


図 44 2%Ni-Cr-Mo の鋼の許容欠陥, サイズにおよぼす不純物元素の影響⁷³⁾

るためである⁶⁶⁾。K_{IC} におよぼす介在物量の影響の例を図 42 に示す。MnS の K_{IC} への報告例はあまり見当たらないが、図 43 は 0.45C-2Ni-1.5Cr-0.4Mo 鋼についての結果であり、S の増加とともに K_{IC} は低下し、これらの結果は KRAFFT の提案した破壊モデルと一致するとしている。図 44 は他の不純物元素とともに S の

影響を検討したものである。

4. 硫化物系介在物の形状制御による延性、靱性の改善

4.1 形状制御の一般的効果

すでに述べたように延性、とくに実用上重要な C 方向延性は低硫化とクロス圧延によつて改善される。しかし脱硫処理のできない場合や、ホットストリップミルのようにクロス圧延の行なえない場合には希土類元素 (REM), Zr, Ti, Ca などの添加により MnS を圧延時に変形し難い介在物に変える形状制御が行なわれる⁷⁴⁾。この方法はまた延性の要求が厳しい場合に、低硫化やクロス圧延と併用して行なわれることもある。

形状制御に用いられる元素は S と反応して介在物を作るが、同時に他の元素とも反応して介在物を生成するのでその現象はかなり複雑である。REM は O と、Zr, Ti は O, N, C と反応するが⁷⁵⁾、ここでは詳細には立入らない (以下では Al キルド鋼を前提として話を進める)。一般に形状制御の結果、介在物の形は A 系から C 系に変化するが、介在物の絶対量 (とくに C 系) もこれらの元素の添加とともに増加する。REM, Zr, Ca は

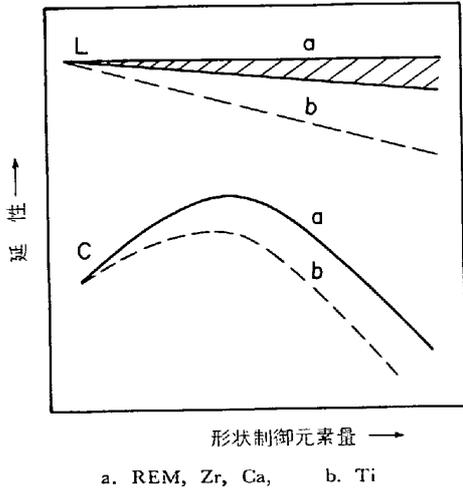


図 45 介在物形状制御による延性の変化のパターン

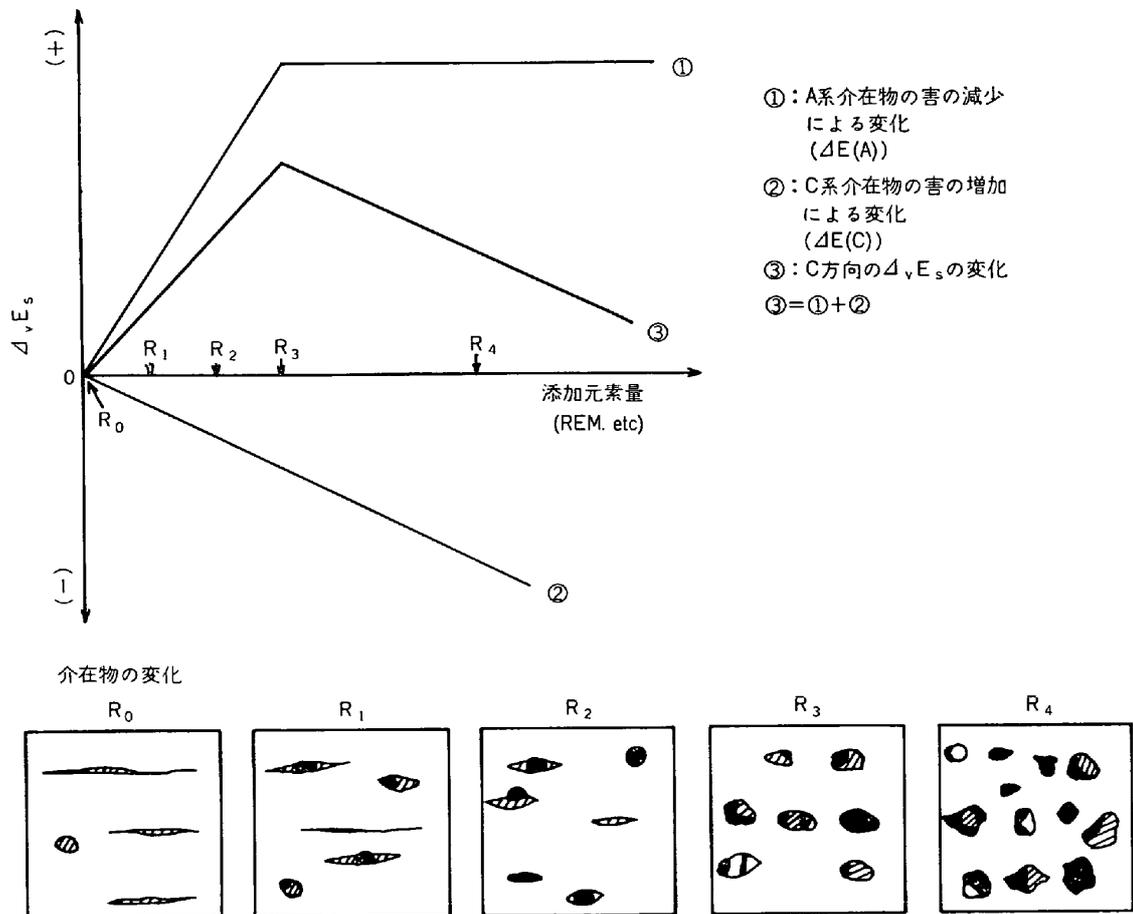


図 46 介在物形状制御と C 方向の延性の変化 (模式図)

鋼自体の強度にはほとんど影響をおよぼさないが、Tiは微細なTiCの析出硬化により著しく強度を上昇させるので、形状制御の最終的な効果はREM, Zrなどは異なる。

介在物の形状制御を行なうと、マトリックスの強度が変化しない場合には延性は図45の実線のように、またTiの場合には点線のように変化することが知られている。いずれの場合にもC方向の延性改善のためには最適添加量が存在する。L方向の延性はほとんど変化しないこともあるし、添加量とともに低下する傾向の見られることもある。Tiでは添加量とともに強度が上昇するため、改善効果は見られるものの、絶対値そのものは他の元素の場合よりも低い。C方向で延性のピークが見られることは図46に示すように、添加元素が何らかの形ですべてのSと反応してしまうと、あとはこれらの元素が

関与するC系(またはB系)の介在物が増加するのみであることから説明できる。したがってS量に見合う最適の添加元素量があり、またSが高くなるほど絶対値で見た延性の改善がすくなくなることもわかる(図47)。 vT_s は前出の図35の伸長した第2相(b)から等方的第2相(a)への移行で考えることができる(図48)。Tiの場合にはこれに加えて析出硬化による vT_s の上昇がある。

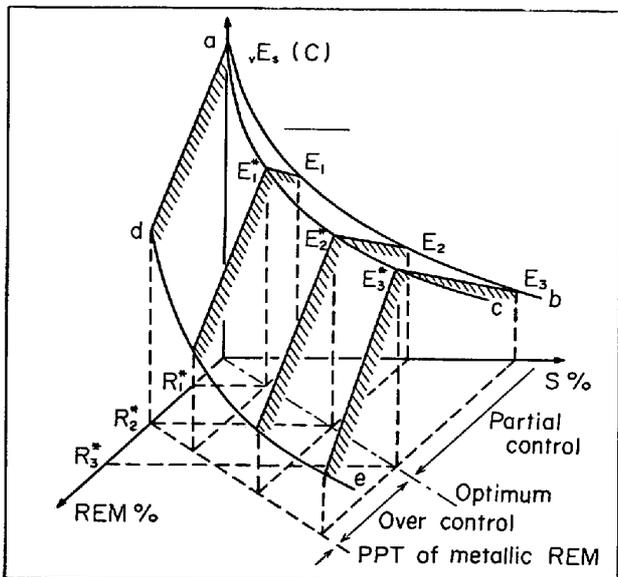
各元素による形状制御の効果については数多くの報告があるが、いずれもほぼ一致した結果になっている。以下ではとくに各元素の代表的なデータについて述べてみる。

4.2 REMによる形状制御

REMはmischmetalやRE-silicideの形で添加されるが、REMの内訳は通常Ce45~50%, La30~35%, Nd15%, Pr5%, 残部がその他の希土類元素である。REMは鋼中では硬くて変形し難いRE-SあるいはRE-O-S介在物を生成してC系(場合によりB系)の形態をとり、伸長したMnSは見られなくなる。REMの添加は脱ガス容器中、取鍋中、鑄型中のいずれでも行なわれ、適当な添加法、添加量を選べばどの方法でも延性改善に効果があるが、その改善の機構には多少違いがある。脱ガス容器と取鍋の場合には脱硫反応と形状制御のいずれも行なわれるが、鑄型添加では形状制御が主として進行する。取鍋添加におけるREMの歩留は多くの場合20%以下であるが、鑄型添加では60%以上になる。最近を取鍋、鑄型の2段階で添加することも行なわれている⁷⁶⁾。添加にさいしてはREMの酸化、再酸化の防止に注意する必要がある。

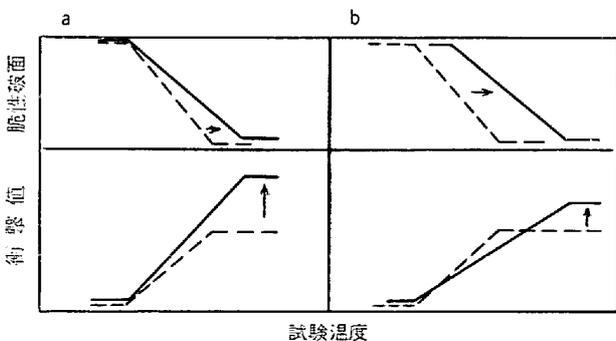
REMを添加した鋼塊中ではRE系介在物が偏在して存在する⁷⁷⁾。図49に例を示すように頭部表層直下および底部沈澱晶部にRE-S, RE-O-Sが集積する傾向があり、過剰のREMを加えるとこの傾向が著しくなる⁷⁹⁾。一方Vおよび逆V偏析部ではSが見られなくなる。

REM添加の効果の例として、図50はLuyckxら⁷⁵⁾の結果を示すがCe/S=1.5~2.0で完全な形状制御が行なわれ、C方向の延性が改善されている。表1はBrown-Riggら⁸⁰⁾がX60の12t鋼塊にREMをmischmetalの形で添加した場合の結果であり、鋼塊位置によりかなりの変動はあるがshelf energyは改善されている。しかしエネルギー遷移温度(vT_E)は鋼塊端部では変化しないのに対して、中心部では劣化している。shelf energyは介在物の数とは関係なく、介在物の長さで整理できると報告している(図51)。REMによる延性の改善についてはこのほかに多くの報告があり、実際にハイテンあるいはラインパイプの性能改善に利用されている^{39)81)~86)}。とくにラインパイプでは天然ガス用パイプ



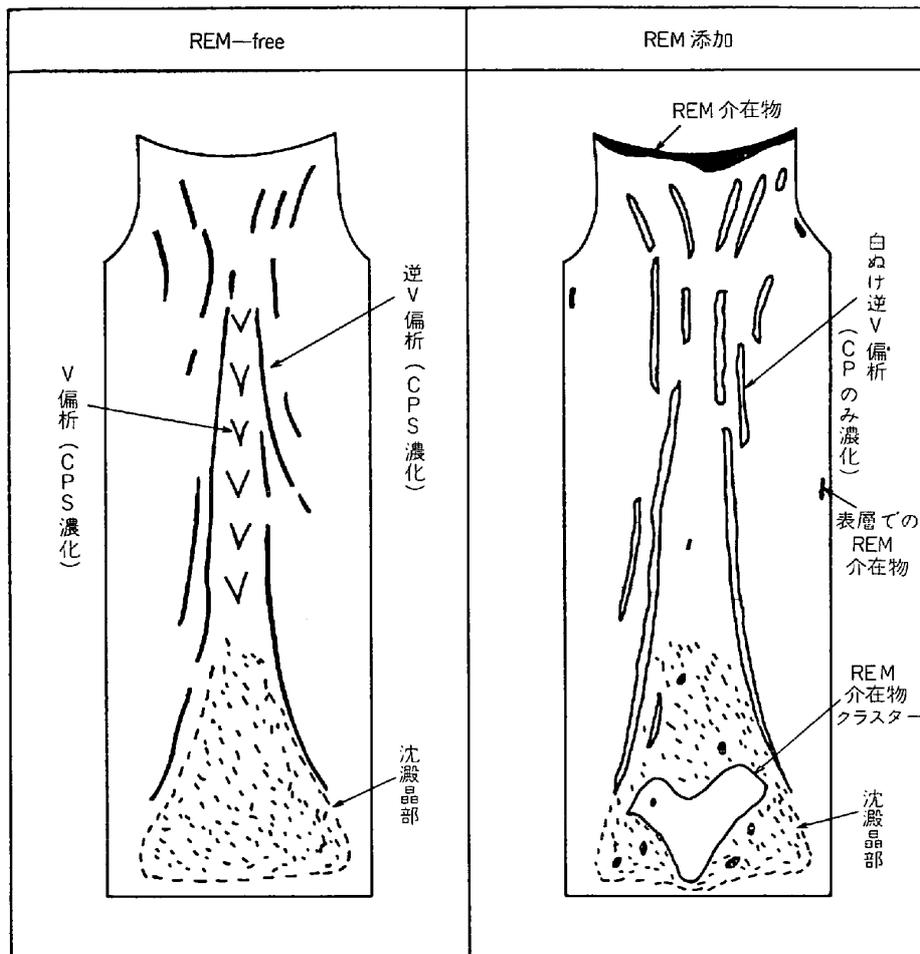
(*は最適値をあらわす)

図47 REMによる介在物形状制御におけるS量, REM量とC方向shelf energyの関係(模式図)³⁷⁾



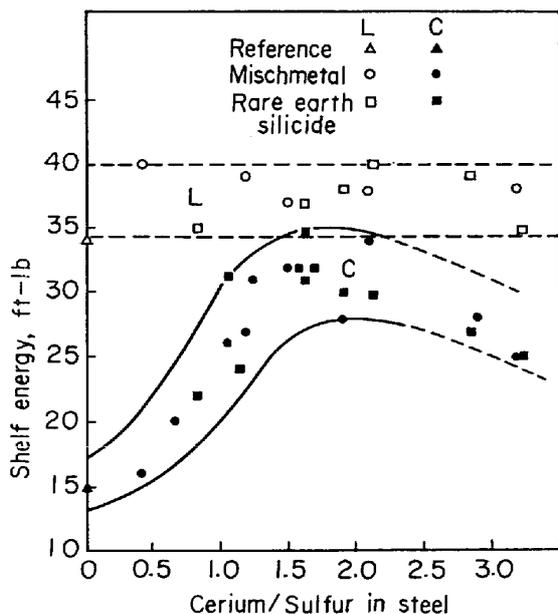
a. マトリックスの強度の変化しない場合(REM, Zr)
b. マトリックスの強度が上昇する場合(Ti)

図48 介在物形状制御による方向シャルピー試験フルカープの変化(模式図)



(30t 下広扁平鋼塊の中央縦断面)

図 49 REM-free 鋼塊と REM 添加鋼塊の内質比較図⁷⁸⁾



(1/2 サイズシャルピー試験片)

図 50 Ce/S と L, C 方向の shelf energy⁷⁵⁾

の shelf energy の向上の目的で脱硫した上にさらに REM が用いられるが (たとえば図 17), 非常に低 S の場合にはその効果はやや小さくなる⁸³⁾. 最適の Ce/S は多くの報告を総合すると約 2 付近になるようである. また REM を添加した場合の σT_s は多少劣化する方向にあり, そのような報告もいくつか見られるが⁸⁷⁾⁸⁸⁾, 加工用ハイテンでは使用上このことはあまり問題にならず, またラインパイプ材では制御圧延を行なえばほとんど問題ない. 調質型高張力鋼はさきに述べたような理由から σT_s はかえって改善される.

なお形状制御とは関係ないが, 脱ガス装置に REM を添加して脱硫を行なう方法⁸⁹⁾も実用化されていることを申し添えておく.

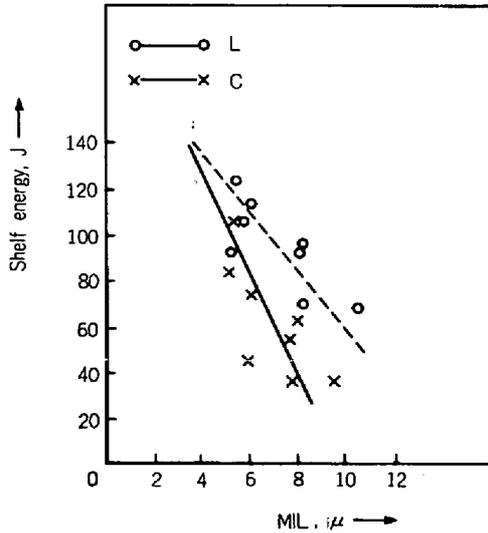
4.3 Zr による形状制御

Zr 添加による硫化物系介在物の形態の変化についてはいくつかの総論的報告があり⁷⁵⁾⁹⁰⁾. また最近の研究^{91)~94)}もあるが細部についてはまだ不明な点も多い. これらを総合すると Zr 添加量の増加とともに次のような介在物の変化が起こっていると考えられる. ① (Zr-free)

表 1 REM 鑄型添加のシャルピー衝撃特性におよぼす影響⁸⁰⁾

Ingot position	Ingot type		Shelf energy J	50% ductile transition temperature, °C
Top centre	Normal	T	39.2	-65
		L	75.5	-55
	5.4 kgMM	T	70.6	-30
		L	100.0	-20
Middle centre	Normal	T	35.3	-55
		L	67.6	-65
	5.4 kgMM	T	61.7	-30
		L	93.1	
Middle centre	Normal	T	44.1	-55
		L	90.2	-40
	5.4 kgMM	T	81.3	-55
		L	102.9	-50
Bottom edge	Normal	T	40.2	-60
		L	73.5	-55
	5.4 kgMM	T	74.5	-55
		L	111.7	-50

MM : mischmetal



(一部に Ca 処理を含む)

図 51 REM 添加, 無添加材の平均介在物長さ (MIL) と shelf energy⁸⁰⁾

MnS→② ZrN+(Zr, Mn)S→③ ZrN+Zr₄C₂S₂ (または Zr-S+ZrC). ②では ZrN と (Zr, Mn)S が複合して方形の硬い介在物を形成し, 形状制御の効果があらわれる. ③の Zr₄C₂S₂ は板状または共晶状に晶出し, 変形能はないが見かけ上圧延方向に伸長した形態を示し, A系介在物と同様に延性を害する⁹³⁻⁹⁵⁾. しかし共晶型の Zr₄C₂S₂ は延性をむしろ改善するという結果もあ

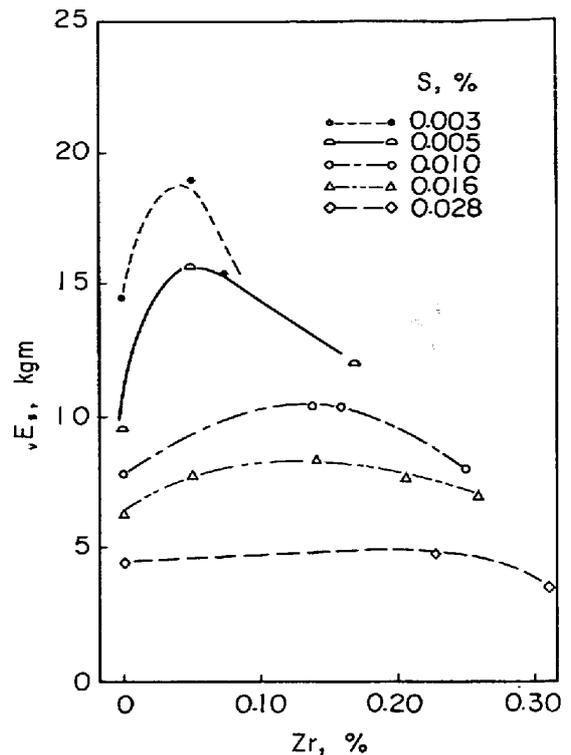


図 52 含 Nb 鋼の C 方向 shelf energy におよぼす Zr の影響⁹³⁾

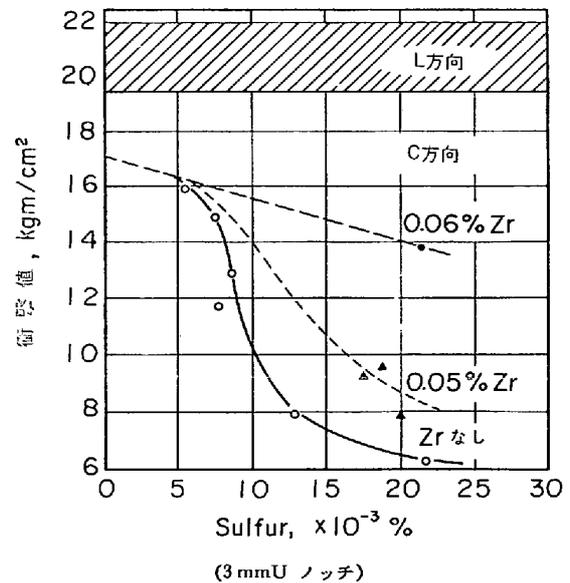


図 53 PRS 鋼熱延板の衝撃特性におよぼす Zr の影響⁹⁶⁾

る⁹²⁾. C 方向延性の改善が最高になる最適 Zr 量については, N, S 量の影響を受けるためか必ずしも一致した結果は得られておらず, Zr/S=2~10 の間の値が報告されている⁹²⁾⁹³⁾.

Zr による形状制御の効果については多くの報告があるが²³⁸⁾⁹³⁾⁹⁴⁾⁹⁶⁾⁻⁹⁸⁾, ここでは 2, 3 の例について述べる. 図 52 は S および Zr 量を変化させたときの C 方向 shelf

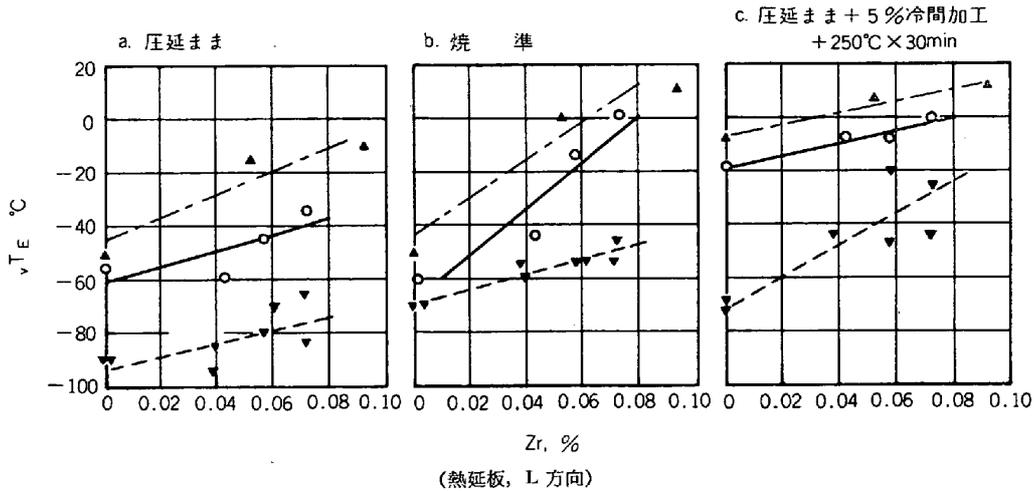
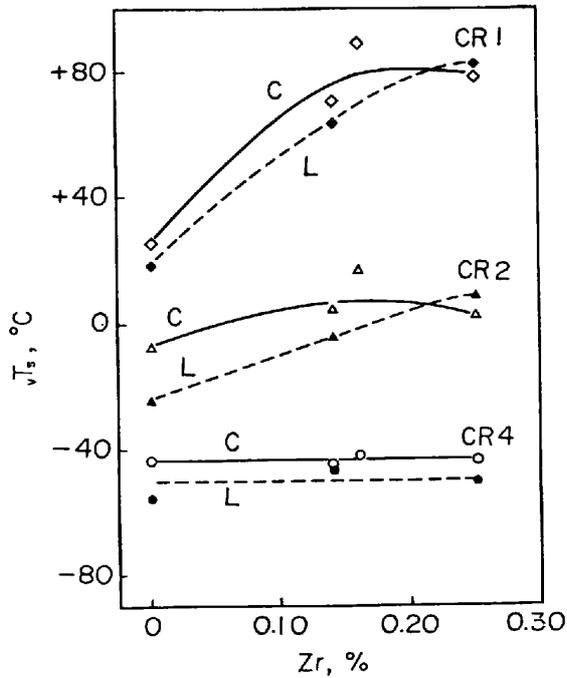


図 54 Si-Mn 鋼, Nb 鋼, V 鋼のエネルギー遷移温度におよぼす Zr の影響⁹⁸⁾



(CR1→4 で controlled rolling が強くなる Si 0.006-0.010)

図 55 Zr 添加による vT_s の変化

energy を示しているが、さきに述べたような理由からピークが存在する。L方向の shelf energy は Zr 量とともに単調に低下する。図 53 は上のピーク以下の Zr 量の場合を示している。なおこのような改善効果は Inclusion Shape Factor で整理することもできる²⁸⁾。

Zr は REM とことなり、 vT_s に比較的明りような影響をおよぼし、Zr 量の増加とともに vT_s を上昇させる⁹³⁾⁹⁷⁾⁹⁸⁾。図 54, 55 はこのことを明りように示している。このような劣化が見られるのは、写真 6 に示すように方形の ZrN 介在物が劈開クラックの発生点になるからである。Zr による延性の改善は加工用ハイテンでさ

かに利用されているが⁹⁹⁾、低温靱性の要求されるラインパイプ原板では使われていない。Zr の添加についてもうひとつ注意すべきことは、Zr は N と反応するため V を添加した鋼では強度上昇に有効な VN が析出しなくなり、このために強度が低下することである⁹⁸⁾。

4.4 Ti による形状制御

Ti が形状制御作用を有することは以前から知られており、これは TiS が生成するためと考えられていた¹⁾。最近の MEYER ら¹⁰⁰⁾の研究は介在物の形態が Zr の場合と類似であることを示している。すなわち Ti 量の増加とともに、 $MnS \rightarrow Ti(N,C) + (Mn, Ti)S \rightarrow Ti(N,C) + (Mn, Ti)S + Ti_4C_2S_2 \rightarrow Ti(N,C) + Ti_4C_2S_2$ と変化し、 $Ti_4C_2S_2$ は板状共晶型である。これらの変化を模式的に示したのが図 56 であり、TiC は圧延前の加熱時にオーステナイト中に固溶して冷却時に非常に微細に析出し、きわめて高い強度上昇を示す(図 57)。shelf energy は図 58 に示すように変化する。MEYER らは高 Ti 側での C 方向 shelf energy の低下は集合組織が形成されるためと考えているが、これは REM, Zr の場合と同様に介在物量の増加および形態の変化によると考える方が自然であろう。 vT_s は Ti 量とともに析出硬化が生じるので劣化するが(図 59)、これは適当な制御を行なうことによりある程度抑制することは可能である⁸³⁾。Ti は適量用いることにより、高強度とともに介在物形状制御により良好な C 方向延性が得られるので、とくに加工用ハイテンに広く用いられているが、ラインパイプ材にはほとんど使われない。

Ti の効果についてはほかにも多くの研究があるが、ここでは L, C, Z 方向異方性の 1 例を挙げるに止める(図 60)。

4.5 Ca による延性改善

Ca を適当な方法で溶鋼中に導入すると、安定な硫化

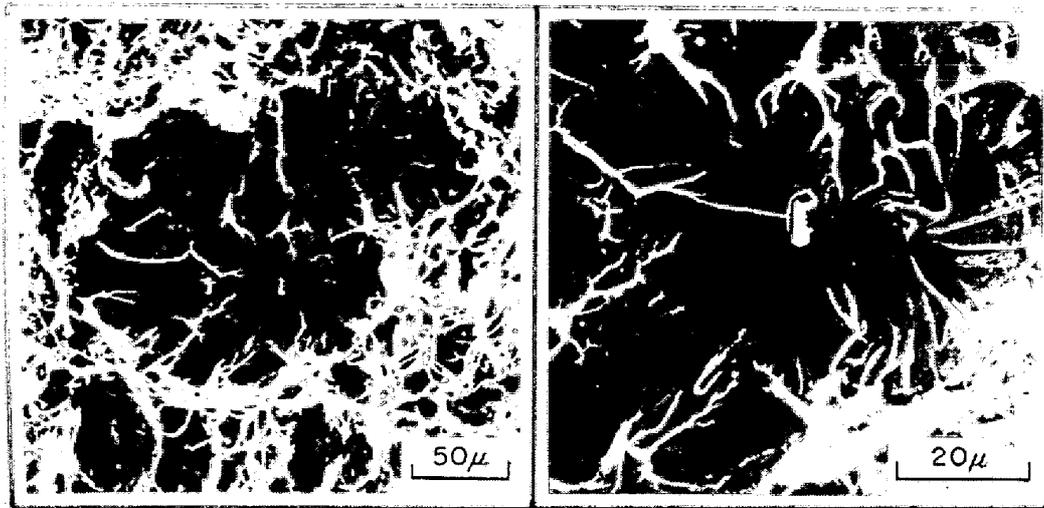


写真6 ZrN から発生したへき開クラック⁹³⁾ (同一視野)

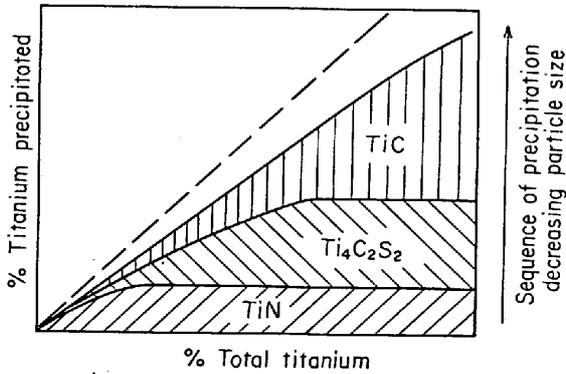
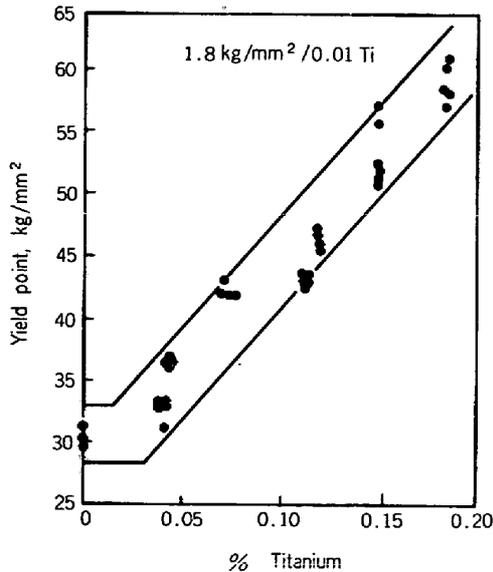
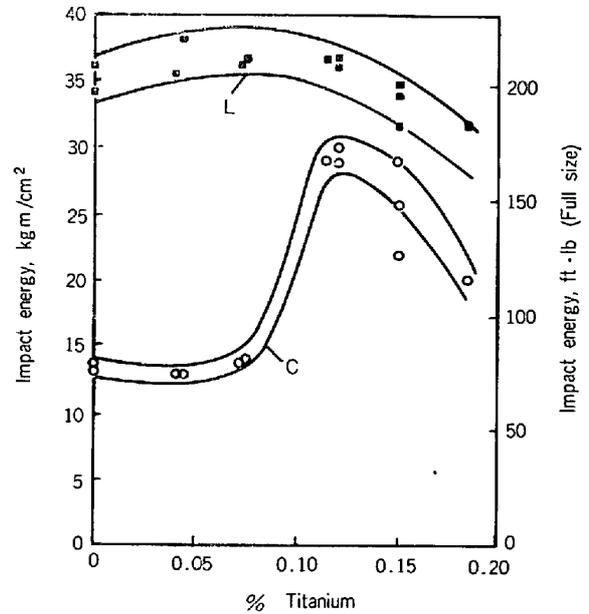


図 56 Ti の析出形態 (模式図)¹⁰⁰⁾



(8 mm 厚熱延板, 圧延まま C 方向)
図 57 Ti による強度上昇¹⁰⁰⁾

物を生成するので脱硫剤として利用することができるが溶鋼中の固溶量がすくないため、あまり有効な形状制御を行なうことができない⁷⁵⁾¹⁰²⁾。しかし B 系のアルミ



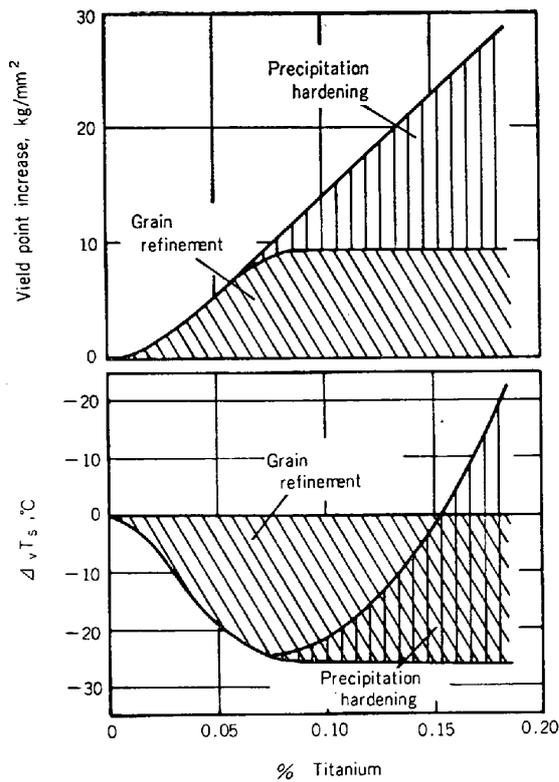
(図 57 と同じ条件)

図 58 Ti 添加による shelf energy の変化¹⁰⁰⁾

ナ系介在物を減少させるので、脱硫作用と相まって延性の改善には有効である (図 61)¹⁰³⁾。BROWNRIGG ら⁸⁰⁾も Ca は REM ほどではないが shelf energy を向上させると報告している。とくに低 S 側では酸化物系介在物の影響が大きいので Ca 処理が有効である (図 62)。

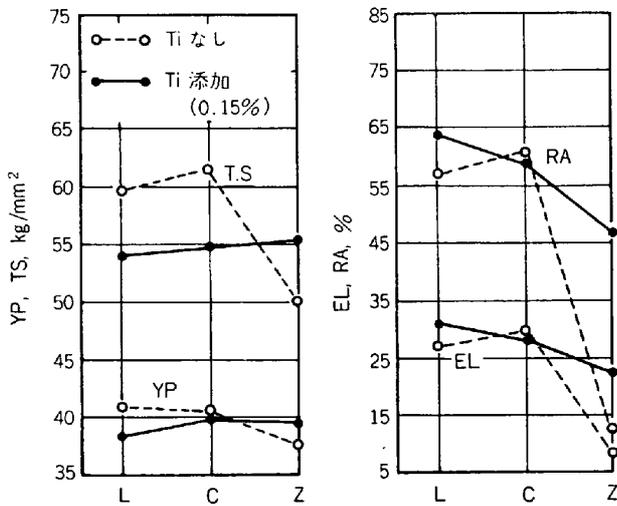
5. おわりに

非金属介在物はいつの時代にも重要な問題であり、鉄鋼技術者はその制御に最善の努力を払ってきた。本稿では構造用鋼中の硫化物系介在物の存在形態、延性、靱性への影響、その改善策について最近の知識をまとめてみた。構造用鋼の性能向上の背景として、硫化物系介在物に関連した研究は最近の 10 年間に非常に大きい進歩を



(図 57 と同じ条件)

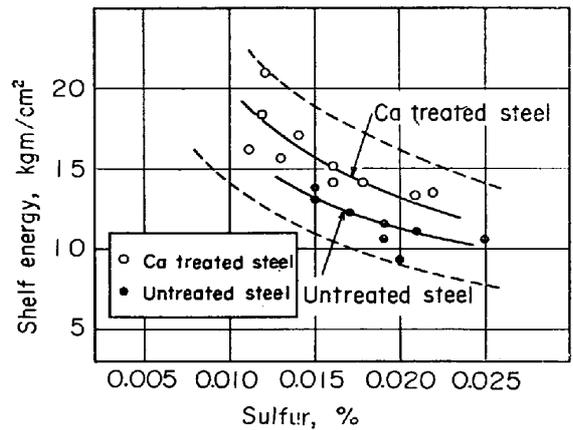
図 59 Ti 添加による vT_s と YS の変化¹⁰⁰⁾



(ベース: St52-3, 焼準, クロス比: Ti なし 3 Ti 添加 7)

図 60 Ti 添加鋼の L, C, Z 方向特性¹⁰¹⁾

示している。しかし定量的な取扱いになると、古くから問題にされていた延性についてさえ不十分な点が見られ、靱性になると基本的な現象の記述さえ不完全にしか行なわれていない。今後の広汎な研究の必要が痛感される。介在物の問題は製鋼あるいは材料技術者が単独で取扱うべき問題でないことは明らかであり、この問題につき製鋼から性質への影響まで一貫して論じた西山記念講座「構造用鋼の非金属介在物に関する諸問題」(昭和 49 年, 第 24・26 回) や ASM 主催の “Sulfide Inclusion



(実験室溶解 50 キロ鋼)

図 61 Ca 処理の C 方向 shelf energy¹⁰³⁾

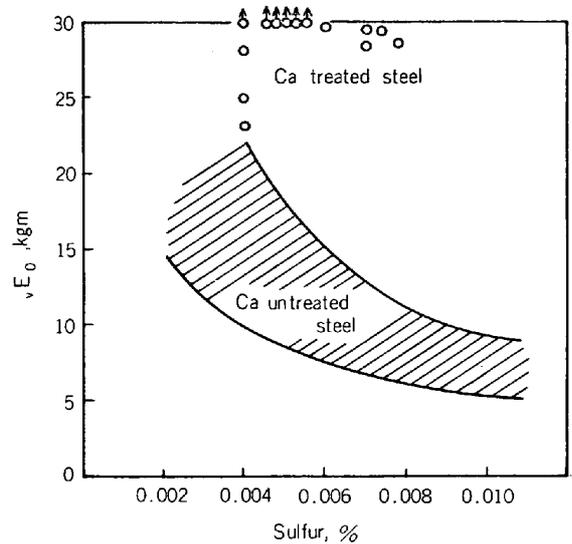


図 62 ラインパイプ材の管周方向 shelf energy におよぼす Ca 処理の影響¹⁰⁴⁾

in Steel” 国際シンポジウム (1974) はこのような認識にもとづいたものであった。鋼材の改善に関心のある者の 1 人として、今後ともこのような両分野の技術者の協力を切に望みたい。

文 献

- 1) H. A. VOGELS, W. DAHL, Hengstenberg, and F. BRÜNING: Arch. Eisenhüttenw., 33 (1962) 10, p. 649
- 2) T. GLADMAN, B. HOLMS, and I. D. McIVOR: Effect of second-phase particles on the mechanical properties of steel, (1971), p. 68 [ISI]
- 3) W. DAHL, H. HENGSTENBERG, and C. DÜREN: Stahl u. Eisen, 88 (1968) 8, p. 364
- 4) 中尾, 大鈴: 日本鋼管技報, (1971) 55, p. 691
- 5) 成田, 伊藤: 神戸製鋼技報, 16(1966) 4, p. 226
- 6) J. M. GRAY: Preprint, ASM Materials/Design Workshop on High-Strength Hot Rolled Steels

- for Automobiles, Detroit (January 1972)
- 7) K. E. PUTTICK: *Phil. Mag.*, Ser. 8, 4 (1959), p. 964
 - 8) H. C. ROGERS: *Trans. AIME*, 218 (1960) 6, p. 498
 - 9) 寺崎: 塑性と加工, 13 (1972) 133, p. 139
 - 10) 武智: 同上, 13 (1972) 135, p. 271
 - 11) 大矢根: 同上, 13 (1972) 135, p. 265
 - 12) D. P. CLAUSING: *Trans. ASM*, 60 (1967), p. 504
 - 13) I. KOZASU and H. KUBOTA: *Trans. ISIJ*, 11 (1971), p. 321
 - 14) 小指, 清水, 久保田: 鉄と鋼, 57 (1971) 13, p. 2029
 - 15) 寺崎: 住友金属, 25 (1973) 2, p. 211
 - 16) 福井, 上原: 電気製鋼, 43 (1972) 1, p. 4
 - 17) C. E. SIMS: *Trans. AIME*, 215 (1959) 6, p. 367
 - 18) W. DAHL, H. HENGSTENBERG, and C. DÜREN: *Stahl u. Eisen*, 86 (1966) 13, p. 782
 - 19) W. DAHL, H. HENGSTENBERG, and C. DÜREN: *Stahl u. Eisen*, 86 (1966) 13, p. 716
 - 20) T. J. BAKER and J. A. CHARLES: *JISI*, 300 (1972) 9, p. 680
 - 21) T. J. BAKER and J. A. CHARLES: *JISI*, 300 (1972) 9, p. 702
 - 22) T. J. BAKER and J. A. CHARLES: *JISI*, 301 (1973) 3, p. 187
 - 23) P. P. MOHLA and J. BEECH: *JISI*, 297(1969) 2, p. 177
 - 24) P. J. MAUNDER and J. A. CHARLES: *JISI*, 296 (1968) 7, p. 705
 - 25) F. de KAZINCZY and W. A. BACKOFEN: *Trans. ASM*, 53 (1961), p. 55
 - 26) T. J. BAKER and J. A. CHARLES: Effect of second-phase particles on the Mechanical properties of steel, (1971), p. 79 [ISI]
 - 27) T. GLADMAN: Proceedings of International Symposium on Sulfide Inclusions in Steel, (1975), in press [ASM]
 - 28) 山口, 谷口: 日本鋼管技報, (1969) 45, p. 23
 - 29) 松原, 大須賀, 小指, 東田: 鉄と鋼, 58 (1972) 13, p. 1848
 - 30) H. GONDOH, S. SUGIMURA, and S. YAMAMOTO: AWRA Symposium on Development in Gas Pipeline Technology, May 1973
 - 31) W. DAHL, T. EL GAMMAL, and L. LORENZ: *Arch. Eisenhüttenw.*, 44 (1973) 11, p. 843
 - 32) T. GLADMAN, B. HOLMS, and F. B. PICKERING: *JISI*, 298 (1970) 2, p. 172
 - 33) L. F. PORTER: ASM Seminar on Fracture Control, Theory and Applications, Philadelphia, (January 1970) [ASM]
 - 34) J. M. GRAY and W. G. WILSON: *Pipeline & Gas J.*, (Dec. 1972), p. 50
 - 35) 長谷部, 井関, 浜中, 中村: 住友金属, 24 (1972) 1, p. 79
 - 36) M. WAHLSTER, H. HEIMBACH, and K. FORCH: *Stahl u. Eisen*, 89 (1959) 19, p. 1037
 - 37) I. KOZASU and J. TANAKA: Proceedings of International Symposium on Sulfide Inclusions in Steel, (1975), in press [ASM]
 - 38) J. L. MIHELICH, J. R. BELL, and M. KORCHYNSKY: *JISI*, 299 (1971) 6, p. 469
 - 39) J. E. HOOD and R. M. JAMIESON: *JISI*, 301 (1973) 5, p. 369
 - 40) V. FACCENDA and A. B. ROTHWELL: Preprint, International Congress on Directionality in Wrought Products, (August 1974), London
 - 41) M. HANEKE: *Arch. Eisenhüttenw.*, 33 (1962) 4, p. 233
 - 42) J. DEGENKOLBE and W. NEUHAUS: *Stahl u. Eisen*, 83 (1963) 21, p. 1294
 - 43) F. BRAUMANN: *Stahl u. Eisen*, 83 (1963) 22, p. 1356
 - 44) H. VOGELS and F. BRÜNING: *Arch. Eisenhüttenw.*, 35 (1964) 2, p. 115
 - 45) 山崎, 長谷部, 土金, 川井, 木村: 住友金属, 19 (1967) 2, p. 163
 - 46) 天明, 田中, 大内, 谷: 鉄と鋼, 59 (1973) 4, p. S136
 - 47) 天明, 田中, 谷, 小指: 鉄と鋼, 59 (1973) 11, p. S570
 - 48) 福田, 東: 鉄と鋼, 59 (1973) 11, p. S569
 - 49) P. J. KONKOL and M. F. BALDY: *Metals Technology*, 1 (1974) 7, p. 332
 - 50) 松岡, 林: 住友金属, 22 (1970) 2, p. 219
 - 51) 両角, 中尾, 福田: 日本鋼管技報, (1971) 52, p. 205
 - 52) 信田, 生田, 脇本, 竹村, 大岡: 鉄と鋼, 59 (1973) 11, p. S506
 - 53) J. C. M. FARRAR, R. E. DOLBY, and R. G. BAKER: *Welding J.*, 43 (1969) 7, p. 274-S
 - 54) M. WATANABE, M. ARAKI, H. NOMURA, and H. HARASAWA: The First International Symposium on Precaution of Cracking in Welded Structures Based on Recent Theoretical and Practical Knowledge, 4 (1971), I-B p. 25 [溶接学会]
 - 55) A. BELLEN, M. J. SPANRAFT, and J. H. VAN der VEEN: *ibid.*, I-C, p. 75
 - 56) S. HASEBE, K. BESSYO, N. NITO, Y. ASAI, and M. NAKAMURA: *JIW-IX-27-73*
 - 57) J. C. M. FARRAR and R. E. DOLBY: Lamellar Tearing in Welded Steel Fabrication, (1972), [The Welding Institute]
 - 58) J. M. HODGE, R. H. FRAZIER, and F. W. BOULGER: *Trans. AIME*, 215 (1959) 10, p. 745
 - 59) A. G. FRANKLIN and M. J. MCG. TEGART: *JISI*, 292 (1964) 7, p. 588

- 60) C. J. McMAHON and M. COHEN: *Acta Met.*, 13 (1965) 6, p. 591
- 61) 斎藤, 内山: 鉄と鋼, 57 (1971) 6, p. 942
- 62) B. M. KAPADIA, A. T. ENGLISH, and W. A. BACKOFEN: *Trans. ASM*, 55 (1962), p. 38
- 63) F. B. PICKERING: 「鋼の強靱性」 Symposium Proceedings, (1971), p. 9 [日本クライマックス・モリブデナム・デベロプメント社]
- 64) 境: 第23・25回西山記念技術講座「最近の鋼管技術の進歩」, (1973), p. 169 [日本鉄鋼協会]
- 65) W. A. MAXEY, J. F. KIEFNER, R. J. EIBER, and A. R. DUFFY: *ASTM STP 518* (1972), p. 70 [ASTM]
- 66) 三村: 鉄鋼基共研強度と靱性部会・日本金属学会合同シンポジウム資料「鋼の組織と強度・靱性」, (1973), p. 45 [日本鉄鋼協会]
- 67) 三好, 福田, 橋本, 浅井: 鉄と鋼, 60 (1974) 4, p. S 220
- 68) 小指, 稲垣, 栗原, 三瓶, 大北: 鉄と鋼, 59 (1973), p. A 49
- 69) 三好, 寺崎, 福田, 金子: 鉄と鋼, 60 (1974) 4, p. S 219
- 70) T. COLEMAN, D. DULIEU, and A. GOUGH: Proceedings of the Conference on the Microstructure and Design of Alloys, (1973, Cambridge), p. 70
- 71) A. H. PRIEST: Effect of second-phase particles on the mechanical properties of steel, (1971), p. 134 [ISI]
- 72) A. J. BIRKLE, R. P. WEI, and G. E. PELLISSIER: *Trans. ASM*, 59 (1966), p. 981
- 73) C. L. M. COTTRELL: ISI Publication, 120 (1970), p. 112 [ISI]
- 74) E. J. LICHY, G. C. DUDERSTADT, and N. L. SAMWAYS: *J. Metals*, 17 (1965) 7, p. 769
- 75) L. LUYCKX, J. R. BELL, A. McLEAN, and M. KORCHYNSKY: *Met. Trans.*, 1 (1970) 12, p. 3341
- 76) R. J. ACKERT and P. A. CROZIER: CIM 12th Conference of Metallurgists, (August, 1973), Quebec City
- 77) R. J. LEARY, R. T. COULEHAN, H. A. TUCKER, and W. G. WILSON: BM Report 7091, (1968), [Bureau of Mines]
- 78) 川上, 石黒, 伊藤: 鉄と鋼, 59 (1973) 11, p. S 448
- 79) 桜谷, 垣生, 江見, 飯田: 鉄と鋼, 59 (1973) 11, p. S 449
- 80) A. BROWNRIGG and F. M. CHAMBERS: JISI, 298 (1970) 12, p. 1078
- 81) 松岡, 川井, 上田, 保母: 住友金属, 25 (1973) 1, p. 1
- 92) M. CIVALLERO and M. CARIGNANI: *Rev. Mét.*, 70 (1973) 2, p. 161
- 83) I. KOZASU and T. OSUKA: Processing and Properties of Low Carbon Steel, (1973), p. 47 [AIME]
- 84) H. W. BENNETT and L. P. SANDELL, JR.: *J. Metals*, (1974) 2, p. 21
- 85) C. J. BINGEL and L. V. SCOTT: AIME 31st Electric Furnace Conference, (December, 1973) Cincinnati
- 86) W. J. M. HENDERSON and J. A. CHAPMAN: *ibid.*
- 87) W. A. FISCHER and H. BERTRAM: *Arch. Eisenhüttenw.*, 44 (1973) 2, p. 97
- 88) 松倉, 渡辺, 橋本: 鉄と鋼, 59 (1973) 11, p. S 643
- 89) L. HELLNER, L. E. CARLSSON, and N. F. GRERILIUS: *Steel Times*, Nov. 1970, p. 805
- 90) L. MEYER, H.-E. BÜHLER, and F. HEISTERKAMP: *Thyssenforschung*, 3 (1971) 1+2, p. 8
- 91) H.-E. BÜHLER, G. ROBUSCH, and F. LEIBER: *Thyssenforschung*, 4 (1972), 3+4, p. 133
- 92) 山口, 村松, 南雲, 速水: 鉄と鋼, 58 (1972), 11, p. S 446
- 93) 小指, 今井: 鉄と鋼, 58 (1972) 11, p. S 484
- 94) B. POLLARD: *Metals Technology*, 1 (1974) 7, p. 343
- 95) J. M. ARROWSMITH: BISRA Report, SNW (C) /E7/21, (1971)
- 96) F. HEISTERKAMP and L. MEYER: *Thyssenforschung*, 3 (1971) 1+2, p. 44
- 97) 権田, 谷, 山口, 小指, 能勢, 池上: 日本鋼管技報, (1972) 56, p. 289
- 98) F. HEISTERKAMP, D. LAUTERBORN, L. MEYER, and C. STRASSBURGER: *Stahl u. Eisen*, 90 (1970) 22, p. 1255
- 99) たとえば, 泉, 織田, 三国, 桑名, 貝田, 田中: 製鉄研究, (1972) 276, p. 10187
- 100) L. MEYER, F. HEISTERKAMP, and D. LAUTERBORN: Processing and Properties of Low Carbon Steel, (1973), p. 297 [AIME]
- 101) A. DREVERMANN, K. KAUP, and W. MIDDENDORF: *Stahl u. Eisen*, 88 (1968) 17, p. 931
- 102) E. FÖRSTER, W. KLAPDAR, H. RICHTER, H.-W. ROMMERSWINKEL, E. SPETZLER, and J. WENDORFF: *Stahl u. Eisen*, 94 (1974) 11, p. 474
- 103) 宮下, 西川: 鉄と鋼, 58 (1972) 10, p. 1456
- 104) S. HASEBE, T. TANAKA, E. MIYOSHI, and T. IKESHIMA: AWRA Symposium on Development in Gas Pipeline Technology, (May 1973)