

5. 性 質

5.1 鉄鋼材料に関する理論と技術の展望

5.1.1 鉄鋼材料の生産

(1) 品種別生産量と推移

つぎに図 5.1.1 で熱間圧延鋼材ベースの普通鋼と特殊鋼の構成割合をみると約 9 対 1 で、過去 10 年間の両者の伸びはいずれも 3.7 倍程度でありあまり差はない。昭和 48 年度における普通鋼々材の品種別構成割合は図 5.1.2 に示されているが、厚中板、形鋼、棒鋼、熱間・冷間薄板類のウエイトが高い。また図 5.1.3 で過去 10 年間の普通鋼々材品種別伸び率をみると、各品種共軒並み増加しているが、特に熱間薄板類、電気鋼板、厚中板、鋼管、形鋼などは平均以上の伸びを示した。他方特殊鋼の生産状況を図 5.1.4 でみると、過去 10 年間で量的には少ないが高マンガン鋼および磁石鋼の伸びがブルドーザーなど

の土木用輸送機器、各種通信電子機器産業の発展をおのおの反映して最も高く、ついで快削鋼、ステンレス鋼などの伸びが目立つ。さらに 48 年度の鋼種別の構成をみると、工具鋼では炭素工具鋼が工具鋼全体の約 5 割を占め、ついで合金工具鋼、高速度鋼となつている。構造用鋼では、機械構造用炭素鋼が約 6 割、構造用合金鋼が残り 4 割を占めている。そのほか特殊用途鋼ではステンレス鋼、高張力鋼、快削鋼、ばね鋼、軸受鋼が多く、ピアノ線材、耐熱鋼などは比較的少ない。しかしながらここ約 10 年間の鉄鋼生産の発展は、かかる生産量の驚異的な伸びだけにとどまらず、質的な面でも需要の側からの高性能、経済性、多様化などの要請にこたえて、約 10 年前に各分野でそれぞれそのきざしが現われていた萌芽が順調に成長し、各種の高品質製品および新製品が質、量ともに定着してきたといえよう。質的な面の進歩は後述として新製品について述べると、大別して (a) 材質性鋼材、(b) 複合性鋼材 (表面処理鋼材)、(c) 形状性鋼材、(d) 成形加工製品に分類されるが、(a) は一般構造物に使用される高張力鋼と特殊な用途をもった耐候性鋼、耐海水

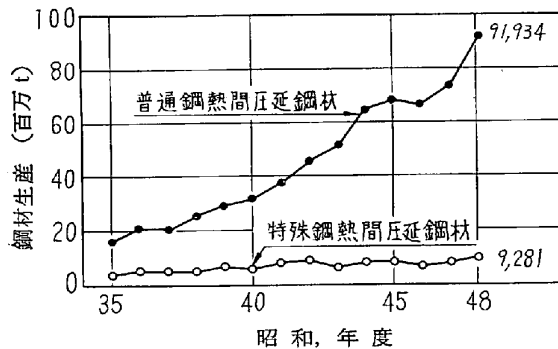


図 5.1.1 熱間圧延鋼材生産推移

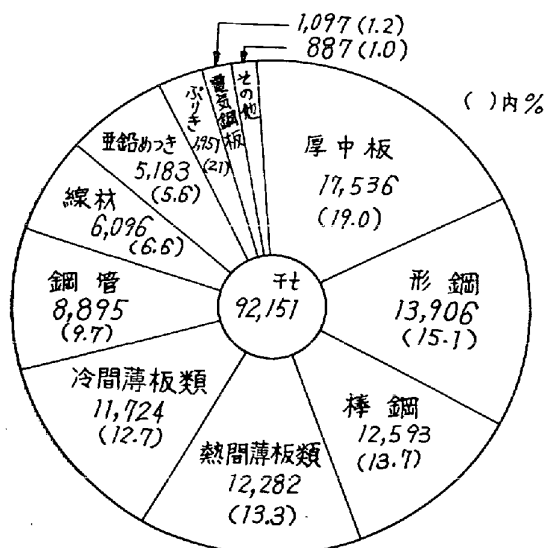


図 5.1.2 普通鋼鋼材品種別構成割合 (48年度)

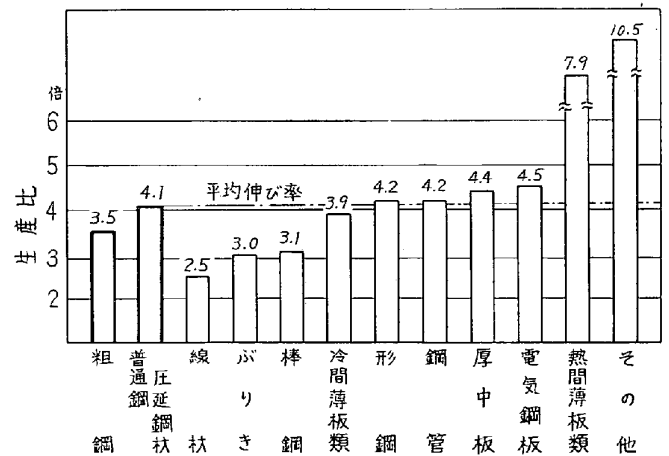


図 5.1.3 普通鋼鋼材品種別生産量比 (48/38年度)

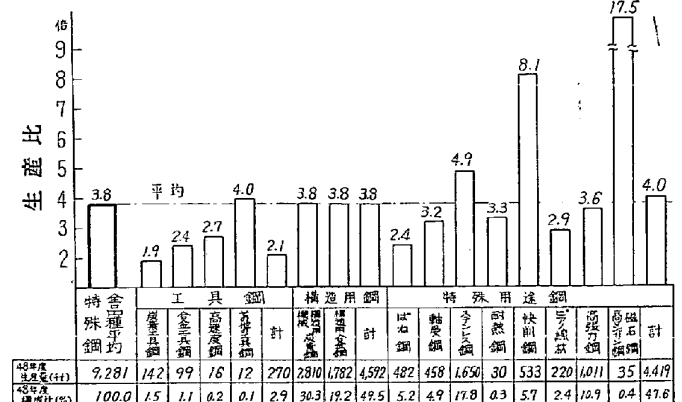


図 5.1.4 特殊鋼鋼材品種別生産量比 (48/38年度)

性鋼、低温用鋼などがその代表的なものであり、(b)にはアルミニウム、クロム、鉛などの金属めっき鋼板、従来の亜鉛めっき鋼板の表面に磷酸塩、クロム酸などを施して表面処理した化成処理鋼板、着色亜鉛鉄板、ビニール鋼板、ほうろう鋼板、金属クラッド鋼板、プリント鋼板などがあり、(c)は新しい断面形状をした鋼矢板、H型鋼などの形鋼製品が主であるが、高張力異形棒鋼、ツイストバーなどの棒鋼製品、さらには圧延、鍛造、鋳造、プレスなどによっては製造困難であった複雑な断面形状の熱間押出製品もこれに該当するといえる。最後に(d)については軽量形鋼、簡易鋼矢板、デッキプレート、ガードレール、コルゲートパイプ、メタルフォーム、エキスパンドメタルなどの鋼板加工製品のほか鋼製鉄柱、水道用のメタルラスパイプや樹脂ライニング鋼管などを指摘できる。

(2) 今後の展望

最近の鉄鋼業を取りまく環境は急速に変貌し、大きな転機に直面することとなった。すなわち日本経済に公害、交通混乱、社会資本の立遅れなど社会的経済的ひずみの発生や、労働力、水資源、土地などの制約要因の増大が目立ちはじめ、今後の経済運営の基本的方向も「従前の民間設備投資と輸出振興を柱とした高度成長から国民福祉の充実と国際協調の推進を指向する成長活用型の新しいパターンへと大きく転換しつつある」(通産省編「70年代の鉄鋼業」)現在、鉄鋼業も需要の伸びの鈍化、環境の保全、労働力・原燃料の確保などの諸問題に直面せざるをえなくなった。さらに従来の鋼材需要分野への、アルミニウムや合成樹脂などの競合品の進出や、住宅、船舶、自動車などの鋼材使用製品の単位当りの鋼材消費量いわゆる原単位の逐年低下傾向も鉄鋼需要の伸びを鈍化させる要因と考えられる。しかしながら、都市開発、パイプラインなど新輸送体制、CVSなど新交通システム、海洋開発、原子力開発、公害防止施設などに新しい鉄鋼の需要分野が開かれてくることが予想され、さらに輸出面については、すでに確立されている質、量両面での世界第一位の鉄鋼供給国としての期待にこたえて、この供給責任を果たす必要があり、今後もわが国の鉄鋼生産は、その伸び率は過去10年間ほどはないにしても、一層の発展が期待できるであろう。

5.1.2 鉄鋼材料の発展

(1) 概 況

戦後四半世紀以上を経過し、特に最近の10数年間におけるわが国の鉄鋼材料の技術水準は、量、形、質を総合すると完全に世界の首位に達するまでの急激な進歩をとげた。これはわが国の鉄鋼メーカーが安価で良質の鋼製品を安定して供給しうる態勢を確立したことによるが、一方これらの鉄鋼材料を使用する土木、建築、船舶、機械、化学、電気、自動車などの諸産業の発展がまた新しい鉄鋼材料の要求を生み出してきたためともいえる。特に最近ではあらゆる分野における鉄鋼構造物が大型化、高性能化の傾向にあり、さらに省力化、省資源、省エネルギー化、安全公害対策などの昭和40年代後半に入ってから新たな社会的、経済的要請を反映して鉄鋼材料の諸特性に対する要求はますます複雑多様化してきていると

いっても過言ではない。以下においてかかる傾向がいかなる要求につながり鉄鋼材料の発展を促してきたかを概観する。

(a) 大型化

一口に大型化といっても船舶の大型船化、橋梁の長大化、建物の高層化、压力容器の高圧大容量化、ペンストックの大口徑高落差化などその内容は多種多様であり、用途によりその要求される特性もおのずから異なり、経済性に関連してその製造方法までも変える場合が多い。かかる構造物の大型化に伴う部材断面の増大を極力回避し、所要鋼材の重量の軽減、工費の削減および寿命の延長を図るため逐次高強度、高靱性の鋼材が求められてきており、溶接性のよい高張力鋼などの各分野への進出は目ざましいが更に靱性安定化のための焼ならしやコントロールド・ローリング(制御圧延)方式、溶接割れ防止のための炭素当量低減方策、板厚方向での応力条件に関するラメラティア対策など今後一層の展開と仕上げが期待される開発課題が多い。

(b) 省力化

戦後の日本経済の高度成長、急激な経済規模拡大の結果、近年の慢性的労働力不足傾向は各産業分野に完全に定着し労務費の上昇が極めて顕著である。鋼材使用産業においても労働生産性の向上、省力化の要請は極めて根強く、例えば造船メーカーでは溶接工不足対策として自動溶接、大入熱溶接への傾斜がいよいよ急速化している。また予熱を必要としない高張力鋼材、塗装のメンテナンス・フリー化を目的とした耐食性鋼、従来の溶接ビルドアップ方式から脱皮した圧延成形方式による大型形鋼などの開発も同じ背景から顕在化しつつある。

(c) 公害安全対策

上述の経済成長は他面で多くの環境汚染と安全の問題をクローズアップさせ、最近では各方面で公害防止機器、安全自動車などの研究開発が強力に進められているが、関連素材である鋼材に対しても種々の特性要求が寄せられている。例えば自動車廃ガス対策用材料に対する耐高熱性、耐食性の改善、船舶用バラストタンク材の耐食性向上、産業用車両の重量規制対策としての素材の軽量化、および安全自動車用鋼板の高強度化等々枚挙にいとまがない。またクリーンエネルギーへの要求は、9% Ni鋼などのLNGタンク用材料への需要増をもたらすと同時にタンクの安全性に関連して素材の極低温切欠靱性などの向上をも強く求めることとなった。

(d) 資源対策・省エネルギー化

近年の石油問題を契機として、世界的に資源への関心が強く喚起されてきたが、かかる風潮は一方で、未開発資源の開発利用を刺激すると同時に、他方で既存資源、エネルギーの有効利用に目を向けさせることとなった。これに関連して基礎資材である鋼材に対しても、例えば寒冷地における原油、天然ガス用ラインパイプ素材に対する強度と、低温靱性の向上が強く要請されており、また電気材料に関し旧来の熱延鋼板から冷延鋼板への転換、一方向性で低鉄損、高磁束密度、低磁歪の新方向性珪素鋼板の開発などは変圧器、電動機の高性能化、小型化を可能ならしめ、電力節減に大きく貢献すると同時に低騒音化の要請にも応えている。また世界的な錫資源の

枯渇傾向とこれに伴う錫価格の高騰は、ぶりきと同程度の耐食、耐熱性、塗料密着性を備えたティンフリー・スチールの実用化を著しく加速させてきた。

(e) その他

上述してきた鉄鋼材料の発展要因のほか、鋼材使用産業本来の製品改良や、費用低減化の要請に基づく一般的な鋼材品質の改良、および鋼材競合品の進出対策としての品質改良、新製品開発などの要因も見落すことはできない。例えば自動車エンジンの圧縮比アップにより高速化を図る場合には、エンジン用ばね材の高温での疲労強度向上が求められ、機械メーカーからの工具寿命改善要求に対しては、非金属介在物の低減化、巨大共晶炭化物の微細化などの対策が必要とされ、また電気メーカーからは、電気用材料の打抜きに関し、工具鋼による超硬ダイスなみの打抜き回数を指向して、磁性用鋼板の表面塗料の改良が求められている。いずれにせよ、かかる鉄鋼需要部門と鉄鋼メーカーとの飽くことのない真摯な品質改善努力が相互に刺激あって鉄鋼材料の発展を一層促進している事実を忘れてはならない。競合品対策についても同様であり、例えばアルミニウム容器などの進出に伴う対策として、極薄ぶりきや、極薄ティンフリー・スチールが開発され、さらに EOE (Easy・Open・End) 缶や DIS (Draw & Ironing・Steel) 缶用素材などの加工性のよい材料の製造も可能となった。

(2) 製造技術の進歩

鋼材需要部門における鉄鋼材料の使用条件は先にも述べたごとく、近年ますます多様化、苛酷化の傾向にあり、鋼材の諸特性に対しても高度の要求が課されるようになったが、これらに対応して約10年前から試作されてきた数々の新製造技術が最近大きな進歩と実用化を示し、鋼材々質の改良に著しい成果を挙げている。

例えば製鋼技術の最近における特記すべき事項として、溶銑脱硫法、純酸素転炉法、真空処理法、および連続鑄造法などの進歩を指摘することができる。溶銑脱硫法の発展は、単に溶銑鍋にソーダ灰を投入する簡易な方法から、シェーキング・レードル法や、ポーラスプラグ法あるいはインペラー法のように脱硫効率が大きく、大容量処理が可能な設備へと発展し、低温靱性、溶接性などの向上のための極低硫鋼の溶製も容易に可能となった。一方、LD 転炉や真空処理、連続鑄造に関する技術も安定した発展を続けており、鋼材の内部欠陥の除去、非金属介在物の減少、鋼中ガス殊に、[H]に起因する諸欠陥の排除、材料の不均一性の改善など材質の向上にめざましい効果を収め、その適用が著しく拡大しつつある。すなわち、LD 転炉の操業技術はほぼ完成の域に達し、溶製鋼種も低炭素鋼のみならず高炭素鋼、低合金鋼、高張力鋼、ステンレス鋼といった量産特殊鋼へ拡大され、従来の電気炉鋼に匹敵する特性を得ることができるようになった。また転炉の大型化、連続鑄造法の普及と相まって DH や RH 法などの真空脱ガス処理設備が一般化し、単なる脱[H]、脱[C]処理にとどまらず、極低炭素鋼の製造、合金元素の添加、あるいは連続鑄造材品質安定などのための前処理操業法といった多目的な用途に利用されるようになってきた。

同時に溶鋼の特殊処理法として、VOD, AOD, ASEA-

SKF 法などが採用され、ステンレス鋼、高張力鋼などの高級鋼溶製に強力な戦力となってきた。連続鑄造においては、大型スラブへの適用が実現し、品質的にも材料の均一性に優れることが認められ、造船用鋼材の内質欠陥の改善や、ぶりきの形状、加工性向上に寄与してきつつある。これらの製鋼技術に関する最近の特徴的なことは、これらが相互に関連しながら使用されることによって、一層大きな総合効果を発揮している事実であろう。

(3) 鉄鋼材料の特性への要求

鉄鋼材料の諸特性は、その時々々の社会的、経済的要求に基づいていることはすでに述べたところであるが、ここでは冷延鋼板、亜鉛鉄板、高張力鋼板、ステンレス鋼板、工具鋼などのいくつかの鋼種を例にとりて要求特性の具体的内容とその背景、およびこれらへの対応状況について概観する。

(a) 冷延鋼板

冷延鋼板の特性の多様化は、昭和38～39年以降特に顕著であったが、これはわが国における自動車工業の量的、質的發展とほぼ軌を一にするものであった。自動車大量生産方式への移行に伴う材料寸法精度向上の要請は、低降伏点鋼板の開発を促進し、[V][As]などの特殊元素添加鋼板、OCA 脱炭鋼板、アルミニウムによる Rimmed・Stabilized 鋼板などを生み出すこととなり、またストレッチャー・ストレイン防止のための遅時効性鋼板への要求は、低[N]鋼板の製造を促し、[Al][B][V]など窒化物形成元素添加鋼板や、低[N]吹錬技術、脱[N]焼鈍法などを開発させた。また絞り加工用冷延鋼板のコストダウンのためにも従来のフル・キルド鋼に比し安価な絞り用 Rimmed・Stabilized 鋼板が開発されている。さらに自動車プレス部品の一体化、およびデザインの多様化、高度化に必要な超加工性鋼板の要求に対しては、たとえば[Ti]添加、極低[C]の超深絞り用鋼板や、脱炭脱室処理を施した超張り出し鋼板が開発されている。

(b) 亜鉛鉄板

亜鉛鉄板に期待される品質は耐用寿命の点から耐食性のよいことが第一であるが、用途が一般用から折曲げ加工用、絞り用、構造用などと拡大されるにしたがって、曲げ、絞り、溶接などの成形性、塗装性、めっき鋼板自体の強度など品質の多様化が要求されるようになりこれら特性の向上が図られている。また現在行なわれているパイプ、形鋼、橋梁、コルゲートなどの耐久構造物の溶融めっきは、その製造工程上脱脂、酸洗廃液、フラックス蒸気などに起因する公害問題、省力およびコストの点でめっきの実施が困難になり、今後は亜鉛鉄板を成形加工してこれらのめっき製品を得る方が得策となる可能性があり、事実かかるプレフィニッシュ材としての用途が増加しつつあるが、この分野では成形加工の程度が従来の亜鉛鉄板より苛酷になるので加工により表面欠陥、例えばめっき剥離割れの生じないことが必要となる。このように亜鉛鉄板に要求される性能が多様化するにつれてそのめっき方法、設備も種々改善され変遷してきた。すなわち従来のロール絞り方式より高速めっき時の付着量調整能のよい流体ワイプ方式への改善、塗装時表面に浮き出すスパングルを消失させて板の表面を平滑にする方

法、亜鉛鉄板でしばしば問題となる白錆発生防止と、さらに塗料密着性の向上、および加工メーカーにおけるクロメート処理時の公害を防ぐため、プレフィニッシュを目的としたクロメートを主とする種々の新しい化学処理法、および加工もしくは塗装時に問題となる板の形状や、腰折れ性を改善するための特殊なテンションレベリングなどが実用化されるようになった。

(c) 高張力鋼板

わが国の高張力鋼は現在多くの分野で使用され、ますますその用途を広げつつあるが、ここでは高温圧力容器用材料を取上げ要求特性の変化を概観する。最近の石油精整、石油化学を中心とした重化学工業の急速な発展に伴い、種々の材料が高温高圧の雰囲気で使用されるようになったが、この傾向は火力発電プラントや将来エネルギー供給安定化のために欠くことのできない原子力発電の原子炉用圧力容器についても同様である。しかし将来の圧力容器は生産量の増大、および経済性の点からますます高温、高圧で大容量化し、これに伴って熱交換器、高圧反応塔、ボイラーなどに使用される鋼材もしだいに超厚肉化され、さらに溶接量を減らすため、単重も巨大化する傾向にある。その結果、素材メーカーのみならず、ファブリケーターにおいても既存の加工設備の利用が困難となり、大能力の設備の新設が要求されるが、その利用度によっては経済性の点からも大きな制約条件となってくる。そこでこの解決策の一つとして溶接性調質型高張力鋼を採用し器壁の肉厚を薄くし、製品を軽量化し、これに伴う加工、溶接、運搬などの諸経費の節減を図り、大容量化に対処しようとする努力が進められ、一部それらの実績が調質 60 kg/mm²、70 kg/mm²、80 kg/mm² 級の各種高張力鋼において実現されている。また原子炉容量も増大の一途をたどり、適用鋼種も高降伏点の ASTM-A533 が主流となっているが、将来さらに電気出力 1,500 MW クラス、あるいはそれ以上に対処するには、より高強度、高靱性の鋼材の開発が必要になるであろう。

(d) ステンレス鋼板

ステンレス鋼の製鋼技術の進歩は、大型電気炉の出現、純酸素転炉の適用、連続鋳造法の採用、脱ガス法の適用による品質改善などめざましいものがあるが、その総合的成果として極低炭ステンレスの製造技術の進歩があげられる。各種産業用設備の大型化、および使用条件の極限化に伴って溶接部を含むすべての使用材料にも極めて優れた耐食性、とくに耐粒界腐食性の向上が強く要請されつつあり、これに対し正に上記超極低炭ステンレスの製造技術の進歩は大きな意義をもってきつつある。また表面仕上げ技術の進歩として特筆されるものに研磨設備の自動化と、光輝焼鈍設備の採用があるが、これらは省力化の面のみならず、めっき公害の防止および多様化した需要に対応するものとして大きな貢献を示しつつある。さらに最近の原子力産業の出現、および各種化学反応装置の大型化に伴い、ステンレス厚中板の製造可能範囲の拡大に対する要望も次第に強まりつつある。すなわち極厚化、大単重化の傾向は構造物への適用に際して溶接量の減少、加工工数の節減、および高価な鍛造製品への代替などの面で多くのメリットを需要業界にもたら

したものとしよう。かくしてステンレス鋼板が、一般消費材への急速な需要の拡大のほかに、化学、原子力、公害対策などの広範な分野にその適用を拡大するに伴いさらに新たな特性、例えば耐応力腐食割れ性、耐海水性、溶接性、耐極低温性、および自動車排ガスに関連した耐熱性などについての品質改善を求められており現在着々と成果を挙げつつある。

(e) 工具鋼

工具鋼の過去 10 年間ににおける生産量の伸びは前掲の図 5・1・4 のごとく、各種特殊鋼鋼材の平均伸び率 (3.8 倍) に比し、2.1 倍と極めて低い。しかし、これを品種別にみると、量的に最も多い炭素工具鋼が、1.9 倍の伸びに対し、合金工具鋼 2.4 倍、高速度鋼 2.7 倍、その他工具鋼 4.0 倍となっており、極めて顕著な高級鋼化の傾向を認めることができる。

この傾向を図 5・1・3 の普通鋼生産の伸びでも代表されるわが国の鉄工業の伸びと対比するとき、この間の工業化の特徴をうかがい知ることができる。すなわち、生産性の向上 (大型化大ロット化)、高性能化および高精度化の傾向は、加工技術の進歩とあいまって、工業材料の加工に必要な工具の素材の高級化を促し、より耐磨耗性が大きく、しかも強靱でかつ耐熱性を持ったものが必要となり、高合金鋼化高速度鋼化が促進されたと考えられ、今後もこの傾向は一層強まっていくであろう。

(4) 今後の展望

以上概観したとおり鉄鋼材料の使用条件は、その時々、社会的、経済的要求を反映して年々厳格多岐にわたってきており、'70 年代に入って質の問題が量と同等かそれ以上に重視されるようになってきた。今後期待される材料特性を概観すると、海洋開発、新エネルギー開発、公害防止技術開発などの従来鋼材使用経験の少ない分野での新しい特性、原子力、大型構造物、化学装置などに使用される鋼材についての製造工程面、および品質特性面での信頼性の向上、さらに総合防食技術の開発による耐久性の向上などの鋼材の使用面における諸特性の改善に対する要求が強まってくるであろう。また他方省力化、公害対策などとの関連で高能率溶接特性、高度のプレス加工性、新表面処理鋼材などの二次加工性の改良に対する要求もさらに強まることも予想される。以上のような情勢から今後の鋼材特性の改善については社会的浪費につながる過度の要求は別として、真に社会の発展を指向したのに対しては、鉄鋼業と鉄鋼需要産業との共同開発などを通じてその連繫を強化し一層の推進を図るべきであろう。

5・1・3 鉄鋼材料の基礎的研究

(1) 鉄鋼の強度と靱性

(a) 概況

鉄鋼はそのすぐれた強度的特性を利用して構造部材、機械要素あるいは工具など広い使用分野の材料として用いられる。高張力鋼の利用は資源節約の面からも重要な課題と考えられ、また一方、とくに強度の高い鋼材料の要求は車両、宇宙、橋梁、高層建築、原子力、海洋開発などの新技術の発展とも不可分の関係にある。これら鋼構造物の設計にさいしては安全上の見地から使用鋼の強度

の向上にともなって靱性が保持されることが要求され、鋼の強度と靱性の組合せに関する問題が中心的課題とみなされる。

すぐれた強度特性をもった実用鋼の開発研究に関連して、その基礎となる研究の歴史的な経過をみると、まず光学顕微鏡的金属組織学とさらにX線回折法による結晶構造解析などをよりどころとした鋼の熱処理と合金元素の機能についての多くの研究が戦前から戦後にかけて行なわれ、合金鋼研究の基礎をなしていた。しかし強度と靱性については経験的知識が主体であった。近年、この方面の学術的基礎は物理冶金学ないしは材料科学の体系で新しい進展を見せた。同時に実験手法として電子顕微鏡による組織解析や走査電子顕微鏡、XMA、オージェ電子分析などの新しい手段の登場が研究面で学問の有力な裏付けをなすようになった。これらの発展に対応して、高強度鋼の研究についても、その微視組織と強度、靱性の相互関係について論理を進め、従来よりさらに定量的予見的な解釈を行なおうとする基礎研究面の努力が内外多方面で盛んとなりつつあり、見るべき成果が発表されるようになった。合金設計 (alloy design) が真に実用に役立つためにはこれらの成果の今後の積重ねが期待される。

以下、この10年間わが国における各種高強度鋼の開発に関連してその基礎をなす鋼の強度と靱性に関する近年の研究の経過をそのトピックの順を追って展望してみよう。

イ) 鋼の靱性の意義

鋼は強度の昇昇 (強化) によって均一伸び (δu) 加工硬化指数 n 、全伸び (δt) 絞り (ϕ) などで代表される延性を一般に低下する。「延性」は鋼の塑性変形能と被加工性を表わす術語であるが、材料が強度的に用いられるときの安全性を表現する語としては「靱性」が広い意味でより適切な語として用いられる。

広い意味の「靱性」は工学的に厳密に定義されていないが、a) 材料の「強度」と「靱性」の相乗積すなわち変形—破壊に費されるエネルギー値、b) 変形の「温度」、「ひずみ速度」、(切欠きによる応力状態) などによって破壊様式あるいはエネルギーの変化を示す評価値 (遷移温度等)、c) き裂の不安定伝播 (開始/停止) 特性により定義された破壊靱性値、の三段階に分けて考えることができる。実用鋼はその使用設計の条件に応じて上記のそれぞれの段階の特性値を要求し、必ずしもそのうちの一つですべての場合を代表することはできない。破壊の様式にも鋼種と使用条件によって複雑な新しいものが登場する。最近の不安定延性破壊の問題などその例である。各段階の靱性の相互間の関係や鋼の成分組織とこれらのそれぞれの靱性値との関係は鉄鋼基礎共同研究会「強度と靱性」部会の主題としてシンポジウム、討論会を中心にしばしば討論され議論を進展させている。

ロ) 強化フェライト鋼の靱性への合金元素の影響

非調質高張力鋼の発展は微量 Al, Nb, V などの微粒子効果による強化とともに溶接性をも考慮して pearlite reduced の低炭素量の方角に向ってきた。したがって強化の手段の一つとして Mn, Si, Ni, Mo, Cu などの置換型固溶元素による固溶強化 (および Cu の場合微量の

析出強化) も利用されることになる。

フェライト相のへき開脆性破壊現象の基礎研究としては、これら固溶元素ないしクラスター、析出の影響が転位の熱活性化運動、迂り面の集中の度合い、交差すべりの容易さなどの観点から論じられてきており、近年これに関する研究発表もかなりみられる。とくに低温の挙動に関連して、Ni の固溶がとくにへき開き裂を起こしがたくなることが説明され、一方この面から Cu のコヒーレント析出段階や Si の固溶、さらに侵入型固溶元素 C, N などがフェライトの微視的塑性挙動からみても有害であることなどの事実の説明が加えられた。bcc マルテンサイト母相の場合も同様であるが置換型固溶元素が規則化 (ordering) の傾向のつよい元素 Si, Al などはフェライト母相の微視的塑性およびへき開き裂の発生の観点から靱性低下の傾向があるとされる。さらにまた合金元素の靱性への影響は γ - α 変態点への影響とも関係しており、Mn, Ni の場合はフェライト粒微細化への効果が後述の微粒化強化のメリットを与えるものと考えられている。

各種の強化組織とその延性靱性に関する基礎知識の概況については強化機構別に後述するとおりであるが、そのほかに、金属材料学的に重要な要因として鋼材が通常有している介在物や内部の不均質性 (heterogeneity) の問題、強化組織に混合する少量の残留オーステナイトの影響などがある。

ハ) 鋼中介在物の影響

静的引張りにおける降伏強さや引張り強さ、均一伸びなどに比べて、破断強さ、絞り靱性、疲れ強さ (繰返し応力—ひずみによるき裂の発生、伝播の挙動) などの性質は鋼中の介在物やミクロ的偏析欠陥などにひじょうに敏感な性質として知られる。鋼中の酸化物および硫化物など介在物が強度と靱性に及ぼす影響についての最近の研究として、疲れ現象および延性破壊および異方性に関する研究が着目される。例えば：

疲れ現象の研究面では、繰返し応力付加による微視的損傷 (damage) の進行、疲れき裂の発生と伝播挙動に分けて各種の強化鋼組織について研究が進められている。介在物の大きさや形状、力学的性質ならびに母相と界面の性質、母相の組織と強度 (加工硬化特性) に応じて介在物起点の疲労の進行き裂の発生が物理冶金的見地から考察され、またある場合には伝播特性に破壊力学的な取扱いやフラクトグラフィ観察によって解釈が加えられている。

ラインパイプ用高張力鋼鋼材の不安定延性破壊その他靱性の異方性に関連して、硫化物系介在物の低減や形状制御による延性靱性向上の研究が近年盛んに行なわれている。この場合靱性評価の方法としては、主としてシャルピ衝撃エネルギー (主として shelf energy) 値が実際の破壊現象との対応が多いとされ、S 含有量の低減 (0.00 × %) および Ce, La 添加による硫化物の塑性変形形状を非延伸型に制御する方法のシャルピ値への効果が研究された。とくに制御圧延法 (controlled rolling) による微粒高張力鋼の靱性の異方性や delamination の問題もこれにからんでおり、介在物、ミクロ偏析、集合組織などの影響が基礎的に解析されつつある。

ニ) 残留オーステナイト, 逆変態オーステナイトの挙動

9% Ni 系およびその変形として Ni を低減し Mn, Mo などでおきかえた低温用調質高張力鋼の開発研究に際して低温で安定な残留オーステナイトの微細分散の靱性への効果が研究され議論の中心となった。また γ - α 共存温度領域からの焼入れ処理 (一次焼もどし急冷) により逆変態オーステナイトの核生成, 分散が旧オーステナイト粒界の悪影響を消す機構も後述の焼もどし脆性とも関連して靱性向上の役割りを果たすとされる。この種の低温用鋼のみならず, 強力合金鋼種における逆変態オーステナイトの核生成再結晶挙動, 再結晶挙動, 再変態後の微細組織および残留オーステナイトの役割などは高靱性への指向研究の基礎課題として興味あるものとなりつつある。

さらに, オーステナイトをかなり多く残した鋼種や二相合金の合金オーステナイトの準安定性 (metastability) や変態と力学的性質との関連の研究は後述される新しい高靱性強力鋼の基礎として注目されつつある。

ホ) 焼もどし脆性など微量偏析に関する研究

合金鋼の高温焼もどし脆性はとくに調質高張力鋼の歪みとり焼なまし (SR) 処理や高質量機械構造用鋼 (ロータ材など) の脆化現象と関連して近年重要視される。この現象に関する合金元素や感受性温度範囲に関する情報はすでに古くからよく研究されているが, 焼もどしによる旧オーステナイト粒界における粒界脆性が P, As, Si などの偏析の挙動と関連することおよび他の元素との相互作用を破面のオーグジュ電子分析によって直接実証しようとする実験研究が近年盛んに行なわれ成果をえている。また近年報告されている放射化手法 (例えば fission-track 法) を利用して B の粒界その他の偏析状況を微量分析する手法による鋼の変態挙動の研究, S³⁵ の RI による S の偏析, 拡散に関する研究なども靱性に関係した背景の研究ということができよう。

(b) 鉄鋼材料の強化機構

イ) 固溶硬化および固溶軟化 固溶硬化については転位と溶質原子の相互作用として解析されており, 相互作用の強さの平均値をパラメーターとしてあらわされている。この相互作用の強さはパーガースベクトル b の固溶濃度 C による変化 δ と剛性率 G の固溶濃度による変化 η との関数として実験的に次のようにあらわされる。すなわち固溶硬化を $\Delta\tau_0$ であらわし転位の線張力を E_L であらわすと,

$$\Delta\tau_0 = \frac{K_1^{3/2}}{b^2} \sqrt{\frac{\beta_c}{E_L}}$$

$$K_1 = K |\eta' - \alpha\delta| = K\epsilon_a$$

ここで $\eta' = \eta / (1 + |\eta|/2)$, $\eta = (1/G)(dG/dc)$, $\delta = (1/b)(db/dc)$ であり α はらせん転位では 3, 刃状転位では ± 16 である。また K は Gb^2 に比例する定数である。この式で示されるように固溶硬化は転位と溶質原子の相互作用の $3/2$ 乗に比例した固溶濃度の $1/2$ 乗に比例する。

多くの体心立方合金において低温, 低濃度において固溶軟化現象がみとめられているが鉄合金に関しては Fe-V, Fe-Co, Fe-Mo, Fe-Ni, Fe-Si, Fe-N などみとめ

られており液体窒素温度付近ではある濃度まで軟化を示しそれ以上では硬化を示す。その機構についてはパイエルスポテンシャルが固溶原子により局所的に低くなるという考え方などあるが決定的なことはまだいえない。

ロ) 粒子分散強化 析出相が存在する場合の強化は分散粒子による強化として理解される。転位と分散粒子との相互作用には 2 つの形が考えられ, 1 つは (a) 半円形に転位が彎曲して進む場合で, これは粒子のサイズが大きいかまたは強く転位が切って進むことができない場合であり粒子のまわりに転位ループを残して進むことになる。(b) の場合はたとえばコヒーレントである場合で粒子を切って進むことになる。(a) の場合は Orowan 型であり粒子間かくを D とし粒子による降伏強度の変化を $\Delta\tau$ とすると,

$$\Delta\tau_D \approx 0.81 \frac{Gb}{D}$$

また (b) の場合転位が粒子から受ける力を F とすると,

$$\Delta\tau_D = \frac{Gb}{D} \left(\frac{F}{Gb^3} \right)^{3/2}$$

もし粒子が規則格子である場合転位が切って進むと位相反転境界面ができることになるのでその界面エネルギー γ_{APB} , 粒子直径 d とすると, 粒子が (b) から (a) に移る臨界サイズはその場合次式であらわされる。

$$d_c \geq \frac{4}{\pi} \frac{Gb^2}{\gamma_{APB}}$$

また粒子の剛性率 G_P を用いてあらわすと次のようにあらわされる。

$$d_c \geq \frac{30 bG}{G_P}$$

表 5・1・1 析出粒子臨界サイズ

析出相	結晶構造	$\left[\frac{G_P}{Nmm} - 2 \right]$	$\left[\frac{\gamma_{APB}}{\text{ergcm}} - 2 \right]$	$d_c [\text{\AA}]$
Cu(Fe)	fcc	46,000	—	140
TiC	NaCl	210,000	—	30
Fe ₃ Al	bcc	—	100	> 1,000

(E. HORNBOGEN: The Microstructure and Design of Alloys, 2, the Institute of Metals and the Iron and Steel Institute, (1973), 108)

表 5・1・1 は種々の場合の臨界サイズを示している。

次に粒子による加工硬化および加工軟化が延性と関連して問題となる。 $d > d_c$ の場合同心円状に n_2 の転位ループが粒子の周辺につくられるとするとそのための硬化は次式であらわされる。

$$\Delta\tau_D = \frac{2 f^{3/2}}{d} Gbn \quad (f: \text{析出相溶積率})$$

もし $n \propto \epsilon$ とすると, 変形初期における加工硬化は歪に比例する。もし林立転位の抵抗を考えれば,

$$\Delta\tau_D = \frac{G}{4} \left(\frac{bf\epsilon}{d} \right)^{1/2} = \frac{Gb}{D_d}$$

ここで D_d は転位の平均間かくを示している。この関係を用いると粒子を含む固溶合金における降伏強度は次のようにあらわされる。

$$\Delta\tau(\varepsilon) = (\Delta\tau_0^2 + \Delta\tau_D^2)^{1/2} = \left(\Delta\tau_0^2 + \frac{G^2 b f \varepsilon^{1/2}}{16 d} \right)^{1/2}$$

$d < d_c$ の場合 n 本の転位が粒子を切って進むとすると、

$$\Delta\tau_s(n) = \frac{\pi \gamma_{APB} d}{4 b D} \left(1 - \frac{nb}{d} \right)$$

となり n が d/b に近づくにつれ $\Delta\tau_s(n)$ は 0 に近づき軟化を示す。

ハ) 粒度による強化 Hall Petch の関係式についてはこれまでよく知られているように次の式であらわされる。

$$\sigma_f = \sigma_i + k d^{-1/2}$$

ここで d は結晶粒度である。また Keh WEISSMAN の関係式では転位密度 ρ の関数としてあらわされており次式で示される。

$$\sigma_f = \sigma_i' + \alpha G b \rho^{1/2}$$

図 5・1・5 は降伏点における ρ と d との関係を示しているが $\rho d = \text{const}$ の関係は上の 2 つの式の間関係を示している。

ニ) セルによる強化 一般に積層欠陥エネルギーの高い金属に加工を与えると転位はセルを形成するようになる。面心立方金属では dynamic recovery によってセルサイズに極小点が存在するのに対し BCC 金属ではセルサイズは細くなる一方で強度とサブグレインサイズ d との関係は次のようにあらわされる。

$$\sigma_f = \sigma_0 + k' d^{-1/2}$$

k' の値は先に示した k の値よりわずかに低い値を示す場合が多いがサブグレインサイズの範囲が大きいので有意差を検出することは困難である。層状パーライトの線を加工する場合線の直径を D_0 (最初) および D_s (加工後) とし線方向に直角方向のセルサイズをそれぞれ d_0 および d_s とすると次のような経験式が成立つ。

$$d_0/d_s = D_0/D_s$$

$$\varepsilon = 2 \ln(D_0/D_s) \text{ より } d_0/d_s = \exp\left(\frac{\varepsilon}{2}\right)$$

$$\text{したがって } \sigma_f = \sigma_0 + k' d_0^{-1/2} \exp\left(\frac{\varepsilon}{4}\right)$$

また細かい剛性率の高い粒子が分散している場合セル

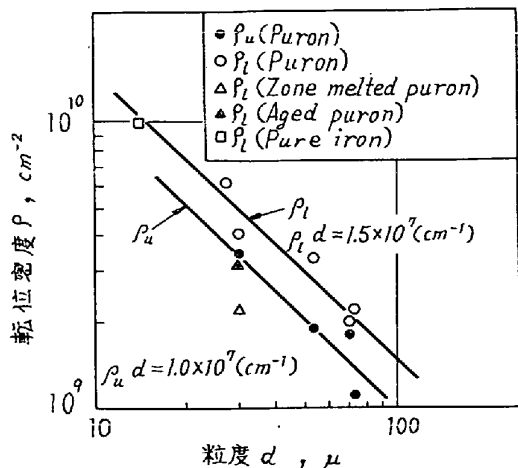


図 5・1・5 降伏点における転位密度と粒度
(N. IOTA and S. SETO: Trans. ISIJ, 12 (1972), 393)

サイズはそれらの影響を受けて小さくなるので有効である。TMT (Thermo mechanical treatment) および M. T. T. (Mechanical thermal treatment), オースフォーム, マルテンサイトの歪時効なども本質はサブグレインの形成にあるがセル形成の応用でありサブグレインは加熱によりセルより安定化した境界である。

ホ) 高温強度 純鉄では $0.3 T_M$ (T_M : 融点) 以上の温度範囲では歪速度 $\dot{\gamma}$ は応力 ρ_s の関数として次のようにあらわされる。

$$\dot{\gamma} = \frac{A_s D G b}{k T} \left(\frac{\rho_s}{G} \right)^n$$

ここで A_s と n は定数であり n の値は 5 に近い値を示す。 D は拡散定数であって一般に格子拡散定数 D_v が用いられる。 D の値は比較的低温では転位に沿う拡散が影響する。転位に沿う拡散原子位置の割合を f_c 格子中原子位置の割合を f_v とし転位に沿う拡散定数を D_v とすると、

$$D = D_v f_v + D_c f_c$$

f_c は転位密度 ρ および転位コア面積 a_c の積としてあらわされ、また $\rho \approx 10/b^2 (\sigma_s/G)^2$ であるので次のようにあらわされる。

$$D = D_v \left[1 + \frac{10 a_c}{b^2} \left(\frac{\rho_s}{G} \right)^2 \frac{D_c}{D_v} \right]$$

更に高温においては拡散クリープを生じ歪速度は次式で示される。

$$\dot{\gamma} = \frac{C \sigma_s \Omega}{k T d^2} D$$

ここで C は定数 d は粒径 Ω は原子容である。

この場合 D は粒界拡散定数 D_B の影響を受ける。粒界の幅を δ とすると次の式であらわされる。

$$D = D_v \left\{ 1 + \frac{\pi \delta D_B}{d D_v} \right\}$$

ヘ) 照射硬化 脆性延性遷移温度は中性子照射によって上昇するがこれは組織に敏感である。その主たる原因は照射硬化である。照射硬化もしくは照射脆化に及ぼす微細組織要因については現象論的に解明されており、特に合金元素の役割についてはその機構がしらべられている。帯溶融純鉄, Fe-C-N, Fe-Ni, Fe-Al, Fe-Cr, Fe-Mo, Fe-V, Fe-Cu などについて内部摩擦, 電顕観察, 電気抵抗, 捻り, 引張試験を行なった結果次のようなことが明らかとなった。すなわち照射硬化の主原因となる欠陥は照射によって形成された点欠陥および点欠陥クラスター (原子空孔クラスターであると考えられている。) と固溶 C または N との複合欠陥である。また合金元素の役割としては C または N 原子と結合力の強いものは照射硬化を小さくする。

また炉心周辺で用いられる構造材料としてのステンレス鋼では中性子の照射を多量に受けまた Fe 原子の核反応によって He を発生したりするので、転位ループ形成, ボイド形成のほかにスエリングが問題となる。転位ループおよびボイドによる硬化をそれぞれ $\Delta\sigma_l$ および $\Delta\sigma_v$ とすると、

$$\Delta\sigma_{tot} = (\Delta\sigma_l^2 + \Delta\sigma_v^2)^{1/2}$$

$$\Delta\sigma_l = G b (N d)^{1/2} / 3.7$$

$$\Delta\sigma_c = 2Gb/l \quad l = \frac{1}{(Nd)^{1/2}}$$

ここで $\Delta\sigma_{tot}$ は全体の硬化量 d はループまたはボイドの直径 N はループまたはボイドの密度を示している。また照射による延性損失も問題となっている。

ト) 複合強化 Fe-Fe₂B の 1 方向凝固を利用した複合材料では 500°C まで 70 kg/mm² 以上の強度を保つことができ、また疲労強度も室温より 500°C の方がすぐれた値を示している。

このようにファイバー (広い意味では粒子を含める) とマトリックスの組み合わせを計算にもとづいて設計し所要の性質を得るいわゆる材料設計を行なう考え方が最近 10 年の間に著しく進歩してきた。次の 2 つの式は弾性 E_c および引張強度 σ_c の複合則を示している。

$$E = E_f V_f + E_m (1 - V_f)$$

$$\sigma_c = \sigma_f V_f + \sigma_m^* (1 - V_f)$$

ここで V_f はファイバーの容積割合、 E_f , E_m はそれぞれファイバーおよびマトリックスのヤング率、 σ_f はファイバーの引張強さ、 σ_m^* はマトリックスのファイバー抗張伸びと同じ伸びにおける応力を示す。

(c) 変態強化組織と延性、靱性

鉄鋼材料の代表的強化組織として、その冷却変態を利用した各種の熱処理組織が利用される。

非調質の高張力鋼では、フェライトパーライト系で遷移温度などの靱性のすぐれた微粒強化組織を Nb, V, Ti の微量添加と制御圧延法によって達成する技術が発展した。これに関する基礎的研究としては、オーステナイトの塑性加工時の動的再結晶現象の追究とその金属組織およびひずみ速度、温度依存性に関して、および Nb, V などの炭(窒)化物がオーステナイトの加工および冷却の過程において微細析出する挙動に関する諸研究が報告され討論された。またこのことに関連して、圧延加工温度と変態域通過との関係によって集合組織の生成やセル状の下部組織の様相が変化することが靱性に影響があるという事実について、内外の発表が検目され今後の解明が待たれる。

熱間圧延あるいは冷間圧延後低温焼なましした薄高張力鋼板の延性(加工性)と靱性についての研究は今後の安全自動車設計を指向したもので、各種の強化機構のうち固溶強化が延性にはもっともすぐれており、分散強化型が好ましくないことはほぼ共通した結論とみられる。

中間段階変態組織の研究としては、C 量を 0.05% 以下におさえて Mn, Ni, Cu などの合計を 2.5~3% のレベルに高めたベイナイト系高張力鋼の研究が内外で発表され注目された。圧延、冷却の制御のみによって 80 kg/mm² 以上の強度レベルのものを得られる点で画期的なものであり、ベイナイトのラス粒界に炭化物ないし濃縮マルテンサイトを生成せしめないような極低炭素量で高い靱性が得られる点は興味深い。

一般的にベイナイトの微細組織と靱性、とくに延性脆性遷移(温度)特性との関連を究明しようとした研究の発表も近年盛んに行なわれ多くの討論がなされた。溶接用高張力鋼などのごとく低炭素量の場合、Ms 点直上の 400~450°C での等温変態組織は比較的靱性の高い下部ベイナイト型をしており、共析炭素鋼の 350°C 以下の

等温変態(下部ベイナイト)組織と炭化物の分布形態、晶癖が似ているが、フェライトがラス形をしている点が異なる。このようなベイナイトの呼称については多くの議論がなされてきたが、古典的名称は便宜上なお残されている。

ベイナイト、マルテンサイトを通じて、その破面のフラクトグラフ観察と組織、靱性の解析研究は多くの発表が行なわれた。変態の結晶学から Covariant packet とみなされるほぼ等方位の領域が破面単位(fracture unit-facet)となって劈開破面を形成することが多くの鋼でたしかめられ、遷移温度(rT_{rs})がほぼ破面単位の径 d の $-1/2$ 乗あるいはその log と直線関係を有することが報告された。

焼もどしマルテンサイト組織は多くの強靱鋼、高張力鋼の基本組織であり、古くからの研究成果として焼入性に重点をおいて靱性との関係を論じた研究の蓄積があり、調質高張力鋼として多元素系低合金鋼の形で応用されている。最近高強度の鋼の靱性として、破壊靱性値(K_{Ic} など)が実用上の意味をもつに及んでシャルピ衝撃値との差が問題とされる。低 Ni, Cr, Mo 鋼の SNCM 8 (AISI 4340) などで、焼入温度を通常用いられてきた 860°C に比べてはるかに高い 1,050°C 以上の温度に焼入した場合、低温焼もどしの高強度レベルにおいて K_{Ic} 値が高い値を示すことが最近発表されている。この場合、オーステナイト粒が粗いためき裂の発生エネルギーを含むシャルピ値や疲れき裂発生特性は劣るが、き裂伝播特性のみが重要な使用条件の場合にはすぐれた破壊靱性値を有することが評価されよう。

焼もどし二次硬化あるいは時効硬化型のマルテンサイト組織も高張力鋼、強力鋼や合金工具鋼に関して新しい発展がみられる。例えば、Nb と Mo などの相互作用による焼もどし 2 次硬化の異常強化や Fe-Ni 基合金に対する Al, Ti, Co-Mo, Mn などの時効(マルエージ)強化挙動の研究がある。靱性の点では、析出強化合金元素の組合せ撰択からんで検討されているので重要な問題が幾つかある。すなわち: i) 母相マルテンサイトの規則化傾向と靱性との関連, ii) コヒレント析出物の整合度および大きさ、間隔との関連, iii) 整合-非整合析出物の構造、成分の遷移に伴う延性、靱性の変化, iv) 残留オーステナイトの混在のサイトおよび量の影響, v) C 0.1% を含む Fe-Ni-Co 基強力鋼の場合にみられる 2 次硬化と靱性に及ぼす Cr, Mo の相互作用、などのトピックスについてはそれぞれ研究の基礎的段階でも努力がなされつつあり、今後の進展が期待される。とくに超強力鋼については 5.2.3 においても解説されているような話題について基礎的な研究もなされつつある。

とくに変態現象を利用した超強力鋼の延靱性付加の話題としては、変態誘起塑性の利用(後述)および急熱、繰返し逆変態による細粒化などの研究開発がある。これに関する基礎的研究面としては、変態のカイネティクス、組織の形態的特徴、析出物と変態相の成長および回復再結晶現象との相互関係などを合金成分、熱的要因などとの関連において究明しようとする努力がなされ、若干の発表、討論が行なわれつつある。

(d) 変態誘起塑性、二相合金

応力（加工）誘発変態と変態誘起塑性については、18-8 ステンレス鋼を中心として古くから研究がなされていたが、昭和39年以降においてはオーステナイトの安定度と加工温度、加工度、ひずみ速度、および合金元素の作用などが総合的に一層詳細に解明されたばかりではなく、特にこの現象を積極的に利用しようとする努力がなされた点が注目される。

準安定オーステナイトは応力がかかるとマルテンサイト変態を誘発生成する可能性があり、この際オーステナイトの安定度はきわめて重要であり、もちろん合金元素によって最も著しく影響される。合金元素はこのほかにオーステナイトの積層欠陥エネルギーにも影響し、 M_s - M_d 温度範囲および、生成するマルテンサイトの変態様式、形態にも大きな影響を及ぼす。

応力によって誘発されるマルテンサイト変態はオーステナイトの安定度と負荷温度との兼ね合いで、変態量は M_d からの温度が低いほど、応力が高いほど、塑性変形量（加工度）が高いほど多くなる。このときの塑性変形において、マルテンサイト変態をおこしながら異常に大きな伸びを示すことがある。この現象を変態誘起塑性 (Transformation-Induced Plasticity)、略して TRIP という。

いま、準安定オーステナイトを種々な温度で引張試験すると M_s と M_d の間の温度で、オーステナイトが少し塑性変形した後、変形進行にともなって徐々にマルテンサイトが生成しつづけるような条件で非常に大きな伸びを示す。0.2% 耐力は M_s 付近で低くなることがある。これは応力がかかっただけで急激な (burst) 変態をおこして伸びるためである。 M_s 点以下になるとはじめてからマルテンサイトが存在するので、その量に応じて耐力は上ってくる。引張強さは破断部で生成したマルテンサイト量にはほぼ比例して上昇する。TRIP のおこる原因はマルテンサイト生成による大きな加工硬化による平行伸びの増大である。このときの加工硬化は n 乗硬化式は成立せず、加工硬化指数 n はひずみとともに上昇する。さらに、応力集中部にマルテンサイトを生成して応力集中を緩和し、割れの発生、伝播を抑制する作用で早期破断を防止する。生成するマルテンサイトが硬い場合には TRIP を助長する。オーステナイトの積層欠陥エネルギーが低いほど TRIP の大きい温度範囲が広く、0.2% 耐力の M_s 付近での低下は少なくなり、 M_s 以下でもかなりの TRIP を示す傾向がある。ひずみ速度が大きくなると TRIP は減少する。これは試片の温度上昇がおもな原因であろう。

表 5-1-2 TRIP 鋼の組成と用途

	Cr %	Ni %	Mo %	Si %	Mn %	C %	用 途
A	9	8	4	2	2	0.28	室 温 で 強 靱
B	13	9	3	2	2	0.20	低 温 で 強 靱
C	13	8	3	2	1	0.24	耐 食 性 も 大
D	11	8	4	—	—	0.26	TS: 223 K _{SI} 伸び: 31% 耐食性: 316 ステン レスと同程度

と考えられている。

TRIP 現象の応用として高強度水準の超強靱鋼の積極的な靱化法がある。TRIP には強化作用がないから何らかの方法で強化する必要がある。ZACKAY らはオースフォームによって強化し、残留オーステナイトを多く残留させて、その TRIP によって靱性を向上させようとした。これを TRIP 鋼という。彼らは多くの実験を行ない、表 5-1-2 のような組成の鋼で約 200 kg/mm² の引張強さと 25~30% の伸びを得ている。破壊靱性 (K_{Ic}) も 162 kg/mm² の降伏強さ水準で、室温で約 325 kg/mm²·√mm、-196°C で約 486 kg/mm²·√mm を得ている。衝撃値も良好である。残留オーステナイトが多いために降伏点が高いのが欠点であるが、冷間加工することによって改善され、それと同時に疲労耐久限も向上するが、おくれ破壊がおこりやすいので、冷間加工後ひずみとり焼鈍 (400°C 付近) しておくとする程度防止できる。しかしなおこの辺の突込んだ研究が必要であるが、例えば防弾鋼板のように一回だけの大きな応力に耐える材料として TRIP 鋼は最もすぐれているといわれている。この種 TRIP 鋼は線や板としてすでに商品化されているようである。これらはオーステナイト系ステンレス鋼を組成的に改良したものであるが、Fe-Mn-C 系を改良しても面白いし、またオースフォームによらないオースエージ型の TRIP 鋼などが今後の方向として考えられる。

TRIP 現象のもう一つの応用はステンレス鋼などの成形性の向上である。SUS 301 程度の鋼の TRIP を応用すればきわめて容易にステンレス鋼の深しぼりができる。しかし深しぼり後の割れ発生に問題があるので、加工後直ちに焼鈍するようにしなければならない。これを防止する組成的研究も行なわれている。

従来、二相混合組織をもつ鋼は一般に靱性が悪く、好ましくない場合が多かった。ところが近年、9% Ni 鋼、工具鋼の靱性などにおける少量の混在するオーステナイトの役割、TRIP 鋼や繊維強化合金、microduplex structure をもつ α - γ 二相ステンレス鋼など、二相鋼が注目されつつある。これらの二相合金においては二相間の合金元素、不純物の分配もきわめて重要な役割を演じている。

このような延性のある二相からなる合金の変形挙動、強度および靱性については硬質相の分散強化の場合に比して研究は少ないが、田村らによると、第二相（硬い方の相）の体積率、第一相と第二相の強度比 ($C = (\text{硬い相の } 0.2\% \text{ 耐力}) / (\text{軟かい相の } 0.2\% \text{ 耐力})$)、および結晶粒の大きさを変数として、二相混合組織鋼の強度 (0.2% 耐力) は $C < 3$ のとき混合の法則が成立し、 $C > 3$ のとき混合の法則から離れてくる。そして、このとき体積率の小さいところでは $C = 3$ の線に沿って強度が上昇し（混合の法則で示されるよりも低い）、ある体積率のところから急に第二相の強度に近づく。この臨界の体積率は C の値が大きいほど低い傾向がある。混合の法則が成立する範囲内では両相がほぼ均一に変化しており（歪一定）、0.2% 耐力と結晶粒の平均直径との間には Hall-Petch の式と同じ関係が成立する。混合の法則に従わない範囲での二相合金の変形においては、軟かい相が優先的に変形する不均一変形がおこっており、一般には歪一

定モデルと応力一定モデルの中間の変形挙動をとっている。この不均一度は二相合金全体のひずみ量、体積率、 C 値、第二相の形状などによって変化する。

二相合金の伸びについては $C' = (\text{硬い相の引張強さ}) / (\text{軟かい相の引張強さ})$ の値が小さいほど伸びは良好である。これはもちろん各相の加工硬化と大きく関係する。

実用的には α - γ 二相ステンレス鋼について最もよく研究されており、応力腐食割れ抵抗が大きいばかりではなく、強靱な機械的性質を示す点に二相ステンレス鋼の特徴がある。しかし単に α - γ 二相であるということだけではそれほど強くはない。たとえば Si, Al, Mo などを添加するとか、時効硬化させるとかして強化させることが望ましい。このほかフェライト-マルテンサイトとか鉄-銅などの合せ板(積層板)や繊維強化合金の研究もある。

(2) 高温における強度と延性

(a) クリープ 高温クリープに関する研究の開始は、今世紀の初めにさかのぼるが、わが国でこの方面の研究が活発になり出したのは昭和25年以後であり、とくに最近10年間の発展は、国の内外ともに著しいものがある。

クリープ曲線が遷移、定常、加速の3段階からなる変形過程をとること、遷移クリープは加工硬化の段階、定常クリープは加工硬化と動的回復とがつり合った状態であることなどはかなり以前から考えられてきた。高温クリープ変形の理論的な取扱いとして、最も古典的なものは塑性ひずみの時間法則の解析を中心とする方法であるが、その後クリープが熱活性化過程によつて起こるとして、反応速度論を適用するためにクリープ速度 $\dot{\epsilon}$ で変形挙動を論じる方法がとられるようになった。それによつて種々の金属でクリープの活性化エネルギーを求め、それが自己拡散の活性化エネルギーに対応するなどの事実が昭和37年ごろまでにほぼ確実なものとなり、動的回復に原子の拡散が重要な役割を果していることが示唆されてきた。その後も $\dot{\epsilon}$ を外部応力 σ と温度 T との関数として整理し、その結果からクリープ変形機構を知ろうとする努力が多く研究者によつてなされてきたが、クリープ挙動は σ そのものによつて支配されるのではなく、変形によつて材料内部に自然発生的に σ と逆の方向に内部応力 σ_i とよばれるある種の応力が生じ、転位の運動は有効応力 $\sigma_e (= \sigma - \sigma_i)$ によつて決まるという考え方が導入され、内部応力の測定と、この概念を用いて遷移クリープや定常クリープの現象を論じ、高温変形挙動を解釈しようとする試みが、ごく最近になつて著しく盛んとなりつつある。

ところで、多結晶体が連続性を保つたままクリープ変形するためには、(A) 粒界すべり+粒内転位すべり運動、(B) 粒界すべり+拡散による物質移動、(C) 粒界すべり+粒界移動の三つの組合せが考えられ、このうち粒界すべりが律速となるのは(C)の場合だけで、(A)(B)では粒界すべりの方が常に容易であるため、転位すべり運動または拡散が律速段階になるとされている。粒界すべり量 ϵ_{gb} の時間的変化は全ひずみ ϵ_t とほぼ同様で、 ϵ_t に対する ϵ_{gb} の割合は通常の実験条件下では多く

の場合50%以下であるが、粒界すべりは高温破壊に対し支配的な影響をもち重要である。

転位の運動形態からみたクリープの律速段階として、WEERTMAN の転位上昇モデルや辛島らのすべり運動する転位がジョグや合金元素雰囲気をはきずる過程など、種々の提案がなされている。このようなクリープ機構の転位論的研究は昭和30年ごろからしだいに活発となり、とくに昭和40年以降に多くの成果をみているが、現在なお転位がどのような挙動をするのか、何が律速過程になっているのかなどについて、統一的な転位モデルが示されるまでには至っていない。しかし、昭和35年ごろから始まつたクリープを中断して、透過電顕で転位組織を観察する静的手法に加えて、ごく最近では高温変形中の転位運動の透過電顕による動的観察という手法も応用され、転位運動とその高温変形における役割について、最も直接的な手掛りを与えるものとして、この方面の急速な進歩が期待されている。

近年、種々の金属および合金で超塑性現象が認められている。応力緩和と結晶粒微細化が連続的に起こることに基因する変態超塑性などを除けば、超塑性の機構としては応力による空孔移動(拡散クリープ)、粒界すべり、動的回復(連続再結晶)などが考えられており、クリープ現象の1種とみるのができて興味深い。

(b) 高温強化機構 実用材料では合金元素による固溶強化と析出物ないしは分散相による強化とが重要である。Fe-Mo 合金に関する渡辺らの研究などから、固溶元素は加工硬化にあまり影響せず、おもに動的回復を遅らせて強化に寄与するものと考えられるが、単に固溶強化といつてもその内容は多様であり、溶質原子による拡散速度や積層欠陥エネルギーの変化、転位との弾性的相互作用、Cottrell 効果、鈴木効果、短範囲規則格子の生成などが強化因子として挙げられている。これらのうちいずれの寄与が大きいかは合金の種類や温度、応力などによつても異なるであろう。フェライト鋼ではCやNなどの侵入型原子(I)とCrやMoなどの置換型原子(S)との複合雰囲気転位の周りに生じ、転位は、この雰囲気をはきずつて動くために生ずる I-S 効果とよばれる dragging stress の存在が、門間と須藤らによつて提案され、低合金耐熱鋼の強化機構として重要であるとされている。

一方、BARRETT と SHERBY は、純金属の $\dot{\epsilon}$ と積層欠陥エネルギー γ 、弾性率 E 、拡散速度 D および応力 σ との間に、

$$\dot{\epsilon} = A \gamma^m (\sigma/E)^5 D \quad m = 3 \sim 3.5$$

の関係があることを見出した。須藤らはこの式を利用して Ni-Cr, Ni-W 合金などの $\dot{\epsilon}$ におよぼす D , E , γ の寄与を図5・1・6に例示するように定量的に分離して示し、これら以外の強化因子として鈴木効果や Cottrell 効果にもとづく dragging stress の存在を指摘した。一方、松尾らはCやNを含まないオーステナイトステンレス鋼に、Nb, V, Mo, Wなどを添加した場合の $\dot{\epsilon}$ の減少には D , E , γ などの寄与はごく小さく、溶質原子の大きさ効果をもつとも重要であるとしている。また、前記の I-S 効果に類似して、オーステナイト鋼でも固溶 N と Mo の共存が著しくクリープ強さを高めることが報告さ

れ、この場合の強化機構として両元素の複合雰囲気効果が考えられている。

分散強化型合金のクリープ変形については、1959年の ANSELL と WEERTMAN による fcc 金属を母相とする合金の低応力および高応力下の定常クリープ速度に関する理論や、1950 年前後の MOTT と NABARRO や OROWAN らによる転位論の立場からの強化理論などもよく知られている。1964 年以後では MEYERS や WILCOX らの TD ニッケル系合金に関するものを始めとして、多くの研究が報告されているけれども、分散強化型合金のクリープを統一的に説明できる理論はまだないといえよう。分散粒子の性質、大きさ、分散度などを系統的に変化させてクリープ挙動やクリープ中の組織変化などを比較検討した研究は少なく、また転位の増殖、加工硬化、回復の機構が純金属、固溶体の場合と異なっているものと考えられ、これらの基本的な過程の機構を解明することが必要である。

析出硬化型合金では一般に地の組成が複雑で種々の固溶強化機構が働き、また析出物がクリープ中に析出したり粗大化したりするので、固溶体や分散強化合金のクリープ理論を単純に適用することはできない。しかし実験的には炭素鋼、Cr-Mo 鋼、オーステナイトステンレス鋼などを中心として種々の解析がなされている。すなわち透過電顕で析出物がセル組織の形成を遅らせることが観察され、また、クリープの活性化エネルギーやクリープ速度の応力依存性を示す指数を求めて、クリープの律速機構を論ずる試みなどが行なわれた。ステンレス鋼や Nimonic 合金などでは、析出物が微細に分布しているとそれによって転位の上昇運動が妨げられ、交差すべりなど別の機構によってクリープ変形が進行し、高温長時間で析出物が粗大化すると、転位の上昇運動で変形が進んでセル構造もつくられるとされている。また、18-8 系ステンレス鋼で析出する $M_{23}C_6$ と素地との格子 misfit を小さくする元素を添加すれば、 $M_{23}C_6$ 粒子の粗大化が抑制され、効果的に強さを高めうることも報告された。

(C) クリープ破壊 高温強度を高めるには上述のような強化機構によりクリープ速度を小さくするとともに、破壊の開始と伝ばを遅らせることも重要である。破壊の様式は一般に温度が $0.5 T_m$ (T_m : 金属の融点, °K) を越えると粒内型から粒界型に変化する。クリープによる粒界破壊はくさび型 (w 型) の割れと空泡型 (r 型) の割れの 2 種に大別され、前者は低温高応力のもとで、また後者は高温低応力のもとでそれぞれ生じやすいことは MCLEAN らにより 1960 年ごろまでに明らかにされていたが、その後空泡の核生成や成長の機構、あるいは w 型割れについて粒界すべりとの関連を説明するモデルや伝ば速度など多くの研究をみるが、現象が複雑で必ずしも解明されたとはいえない。

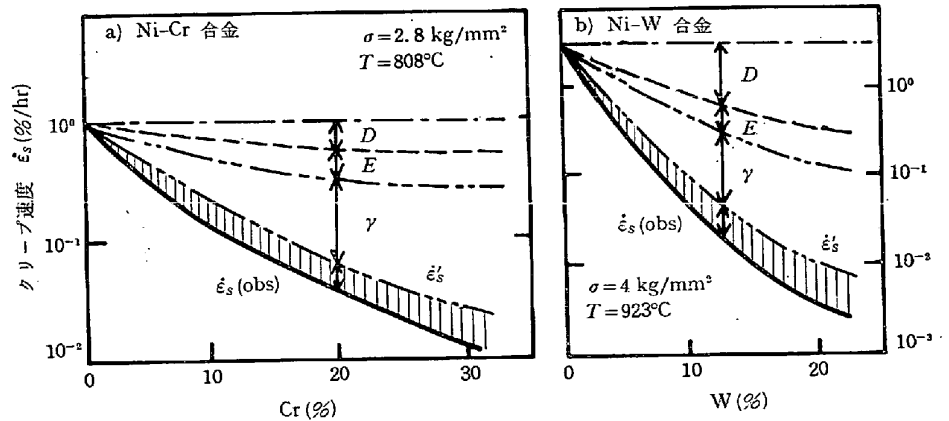


図 5.1.6 Ni-Cr および Ni-W 合金の定常クリープ速度 $\dot{\epsilon}_s$ におよぼす平均拡散速度 (D)、積層欠陥エネルギー (γ)、弾性率 (E)、およびその他 (影をつけた部分) の寄与

(須藤, 山田: 日本金属学会誌, 35 (1971), p. 231)

ところで、粒界析出物は w 型割れのみならず r 型割れの阻止にも有効である。山崎は高 C-18 Cr-8 Ni 鋼の粒界に炭化物を析出させて粒界を階段状にすると破断強さが著しく増すことを示し、太田らも高 C-25 Cr-20 Ni 鋼の粒界に連続的に炭化物を析出させて $1,000^\circ\text{C}$ 付近での高い強度を得ているが、いずれも粒界炭化物が粒界すべりを妨げ、空泡生成を防止して破壊を遅らせていると説明されている。また、析出硬化型合金にしばしばみられる粒界付近の無析出帯も粒界すべりに対し、大きな影響を与え、その幅の大きさによつて w 型割れを促進したり、防止したりすることも報告されたが、粒界は常にクリープ破壊の起点であり、かつ破壊の伝ば経路でもあるため、米国では一方向凝固で使用時の応力方向に直角な粒界を少なくし、あるいはさらに進んで単結晶化することによつて、高温強さと延性の著しい改善に成功している。

一方、粒界破壊が雰囲気の影響を強く受けることが明らかになり、真空中や不活性ガス中での材料の挙動が大気中のそれとかなり異なること、微量の不純ガス成分による腐食や吸着などの化学的作用の効果を含めて詳細に研究する必要があることが指摘され、ヘリウムを用いる高温ガス冷却型原子炉の関連機器に使用すべき耐熱合金においてはこの問題はとくに重要である。

(d) クリープ破壊における延性 破断伸びは材料の高温延性を評価する数値として実用上重要である。通常、温度の上昇により破壊が粒界型になると伸びは急減し、また粒界破壊の温度範囲内でも温度上昇および応力レベルの低下とともに破断伸びは減少するが、実用材料の長時間試験では、クリープ中に起こる組織変化と関連して破断伸びが再び増加する場合もある。結晶粒の粗いほど延性は低下するが、逆に結晶粒が非常に小さく (10μ 以下) になると高温延性は急増し、前述の超塑性現象が認められるようになる。

柱状晶をもつ合金や単結晶では方向性があり、柱状方向または単結晶の特定方位で大きなクリープ延性が得られること、また合金によつて B, Zr, Mg, Hf など微量元素が破断伸びを改善すること、試験時あるいは材料の

溶製時の雰囲気の影響が顕著な場合のあること、さらには中性子照射により延性が大きく低下することなども明らかにされている。しかし、これらの諸因子がどのような原因あるいは機構によつてクリープ延性に影響を与えるのか不明の点が多く、今後の研究が待たれる。

(e) 高温疲労 高温材料は実機では静的荷重より変動荷重下で使用されることが多く、その場合はクリープひずみとともに疲労き裂を生じて破壊する。0.5 T_m 以上の温度で繰返し応力を加えると、クリープの場合と同様に粒界移動、再結晶、空泡の発生と成長が起き、粒界破断に至ることが観察されている。

高温の低サイクル疲労と高サイクル疲労では破損の現象とか影響因子もかなり異なるが、前者は実機でとくに重要な熱疲労の基礎ともなり、最近10年間の研究はかなり多く、現在急速に進展しつつある分野といえる。

疲労試験の方法には回転曲げ、平面曲げ、ねじりなどの形式もあるが、熱疲労との対応やひずみ範囲の検出、制御の点で引張圧縮型がもつともすぐれている。

これまでの研究は、高温疲労強さに対する温度、繰返し速度や保持時間および雰囲気の影響についてのものが主で、疲労き裂の形態やその発生、伝ばの様相を調べ、さらに上記各因子の解析方法や寿命推定などの問題も多く扱われている。反面、温度変動によるひずみの繰返しやひずみ繰返し中の温度変化の影響は、工学上の重要性にもかかわらず研究は少ない。

疲労寿命は一般に高温ほど減少するが、材料の延性に対する依存性が大きく、またクリープや拡散、析出による組織変化などにも影響されて、高温疲労強さが複雑に変化する場合も認められている。ひずみ時効に関連して温度、材料によつては繰返し硬化や繰返し軟化を起こす場合もあり、さらに真空中にくらべて、大気中では酸化膜の生成やき裂、はく離、粒界酸化などにより、著しく弱くなることも種々の鋼種、合金について報告されている。

各種影響因子の解析として、温度については KREMPL の LARSON-MILLER 類似のパラメータ法、繰返し速度については COFFIN の Frequency modified life による整理、波形については MANSON の Strain-partitioning 法なども提案されているが、疲労試験データの不足や、これら解析方法の物理的意味づけがやや不十分のため、長時間への外挿や変動条件下の寿命予測などに有効な方法は確立されていない。しかし近年、大谷らは変形量と破壊ひずみの両者について、巨視的量和局所的量を区別した概念を示し、COFFIN の式 $\Delta \epsilon_p \cdot (N_f \cdot \nu^{k-1})^{\beta(T)} = C(T)$ ($\Delta \epsilon_p$: 繰返し塑性ひずみ範囲, N_f : 破断繰返し数, ν : 繰返し速度, k, β, C : 定数) における k, β, C の値に解釈を与え、また、北川らによる局所的変形と破壊との関係の考察、平らの指数型損傷関数の導入による2段2重温度変動下の疲労寿命推定方法の提案など、新しい研究の動向もみられる。

(f) 熱疲労 熱疲労に関する基礎的研究は COFFIN が1954年に両端を固定した中空薄肉円筒試験片を用いるいわゆる Coffin 型の試験機を開発して以来、広く世界的に行なわれてきた。現在の熱疲労試験は、一軸応力の繰返しを与える(1) Coffin 型と、(2) 温度とともに機械的応力も変化できる型、および物体中の温度勾配によつて

多軸応力の繰返しを与える(3) ヒートチェック法の3種に大別され、統一的な試験方法がなかつた。そこで日本鉄鋼協会と日本材料学会で別個に熱疲労に関する共同研究が行なわれ、前者では昭和44年から5年間の研究で、試験片の伸びまたは荷重を油圧サーボ制御できる高周波加熱方式の試験機を開発し、また後者では昭和47年に金属材料の熱疲労試験方法(案)を作成するとともに共通試験を行なつた。

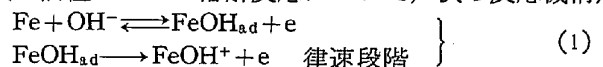
材料の熱疲労強さに直接的に影響する因子は熱応力の大きさであり、そのため材料の熱伝導率、熱伝達率や線膨張係数と熱応力との関係は以前から議論され、また温度サイクルや繰返し速度および保持時間、雰囲気、試験片の形状、応力およびひずみ集中などの効果、さらには熱疲労強さと材料の強さや延性との関係なども、1950年代の後半以後に研究されてきたが、最近の10年間ではとくにわが国における研究が活発で、多軸応力下の熱疲労、熱疲労強さと高温低サイクル疲労強さとの関連、熱応力ラチエット、細束X線回折による組織変化の研究、き裂の進展挙動に関する走査電顕による研究、高温疲労データからの熱疲労寿命の推定、熱疲労寿命における温度評価の問題、さらには各種実用材料の熱疲労強さ特性など広範囲にわたつて研究が行なわれている。

(3) 鉄鋼の腐食

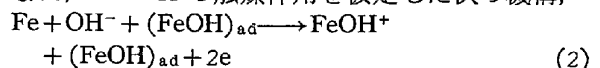
(a) 基礎理論

腐食(湿食)理論の基礎は局部電池理論である。鉄鋼の腐食は、アノード溶解反応(酸化反応) $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2e$ と環境溶液中の酸化剤(酸素など)のカソード還元反応 $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ とが結びついて進行するアノード酸化反応の速度は電極電位に依存し、両者の関係を示すアノード分極曲線には、活性溶解の進行する、電位域(腐食性大)と不働態化する電位域(腐食性小)とが区別できる。自然腐食状態の鉄鋼は、環境酸化剤の酸化能力の増加に伴つて溶解速度が増すが、酸化能力がある限界値をこすと、活性溶解状態から不働態化状態へ移る。

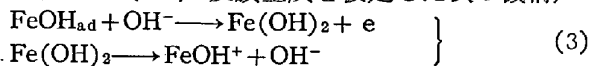
鉄の活性アノード溶解反応について、次の反応機構、



が提出され、類似の機構が Ni についても報告されている。また、 FeOH_{ad} の触媒作用を仮定した次の機構、



および表面 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 皮膜生成を仮定した次の機構、



などがある。いずれも反応中間体として表面での OH 吸着層や水酸化物層の生成を考えている点が共通である。

溶液中の共存アニオンもアノード溶解反応に関与する。アニオン A^- は OH^- と同じく表面に吸着し、さらに可溶性鉄錯イオンを生成する。その機構は(1)と同じく



であらわされる。表面に生成する FeA_{ad} と FeOH_{ad} の相互関係によつて、反応(1)および(4)の速度は互に影響しあい、この結果アニオンはアノード溶解を加速し、

あるいは抑制する。

溶解の活性点は、表面 Fe 原子の $1/100 \sim 1/10,000$ 程度とされている。表面原子の溶解活性は、結晶格子点位置での原子の結合エネルギーと振動数によつてきまる。表面原子の振動は、格子点での固有振動のほか、波長の長い Rayleigh 表面波の影響を受ける。この表面波を考慮した計算によると、表面結晶ステップ原子の活性はステップの高さと間隔に依存し、ステップ間隔が $5 \times 10^{-8} \text{cm}$ 以下になると活性を失うことが示された¹⁾。活性点に対するこの種のアプローチは注目値する。

電極電位に依存しない溶解現象が、水素発生電位域で見い出されており、これは化学溶解とよばれている。この化学溶解について、水和電子の関与する水酸化物生成溶解機構が報告されている。

アノード酸化の電極電位がある値よりも貴となると、Fe は不動態化し、表面に厚さ $50 \text{\AA}$ 以下の薄い酸化物皮膜が生成して溶解は抑制される。中性溶液中の不動態皮膜は $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の内層と含水酸化鉄 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ の外層とからなり、酸性溶液中では外層が溶出して $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の単一層皮膜となる。WAGNER²⁾は皮膜を Fe 不足型マグネタイト $\text{Fe}_{3-4}\text{O}_4$ ($4 = 0 \sim 1/3$) と考え、電極電位と Fe 不足 Δ との関係を計算し、不動態化の特性電位 (Flade 電位) 付近で Δ が 0 から $1/3$ に変化すること、およびこれに伴つて、皮膜厚が急激に増加することを理論的に導いた。Ni の不動態皮膜は単一層 ($\text{NiO}_{1+\Delta}$) とみられ、過剰酸素 Δ は電極電位と共に増加する。

不動態皮膜の溶解は皮膜/溶液境界面の電位差 $\Delta\phi$ で支配される。定常状態で $\Delta\phi$ が電極電位に依存しない Fe の不動態皮膜では、定常溶解速度が電位に依存せず一定である。しかし、非定常状態では $\Delta\phi$ が変化し、したがつて溶解速度も変化することがわかつた。Ni の不動態皮膜では定常状態でも、 $\Delta\phi$ が電極電位に依存するので溶解速度も電位依存性をもつ。

不動態化は表面酸化物皮膜の生成によるものであるが、腐食が酸化物の自然溶解速度程度まで抑制されるためには、皮膜/溶液境界電位差 $\Delta\phi$ が電極電位の影響を受けない状態にあることが必要である。電極電位の変動を皮膜内電位差として吸収できる場合、すなわち皮膜が高電場を保持できる場合には、 $\Delta\phi$ が電極電位に依存せず一定に保たれるので、このような皮膜は広い電位域にわたつて耐食性が高い。過不動態化は $\Delta\phi$ が電極電位に依存する電位域でおこる。

不動態皮膜は、ハロゲンイオンの吸着によつて局部破壊をおこす。この原因について、理論的立場からハロゲンイオンの化学的作用説と機械的破壊説とがある。

最近、光電子あるいはオージェ電子分光法により不銹鋼不動態皮膜の組成分析が行なわれており、皮膜内でのクロム濃縮等が確認されている。また皮膜内の結合水の存在も知られている。これら新しい物理分析法の適用によつて、不動態化に対する合金元素の役割が明らかにされるであろう。

文 献

- 1) L. BASS : Proc. Roy. Soc. A, 277 (1964), 125 ; D. HOWARD and T. PYLE : Phil. Mag., 14, (1966), 125

- 2) C. WAGNER : Ber. Bunsenges. phys. Chem., 77 (1973), 1090

(b) 孔食

もともと孔食 (pitting) という言葉は uneven local corrosion の程度が大きく、結果としてピットという形容に合う凹所のできたとき、その腐食現象を孔食と呼んだ。しかし、近年応力腐食割れと並んで研究成果の上がつている“孔食”はより狭義のものであつて、特定の侵食性アニオンの存在を必要とし、これが存在しないときの不動態電位域にある孔食電位と呼ばれる特性値と関連した局部腐食を意味する。これはすきまというジオメトリをもたない、不動態金属の自由接液部においておこるものである。

イ) 孔食電位：不動態金属表面自由接液部に孔食をおこすには、液中に特定のアニオン (実際上 Cl^-) がある濃度以上存在し、しかも電位が臨界値 (孔食電位) を越えて貴になることが必要である。孔食電位の決定は、すきま腐食の起こらぬよう配慮した試片を用いて、目的とする環境から酸化剤を除いた液中で、電気化学的に測定する。図 5.1.7 (a) に示すように、動電位法で不動態域におけ

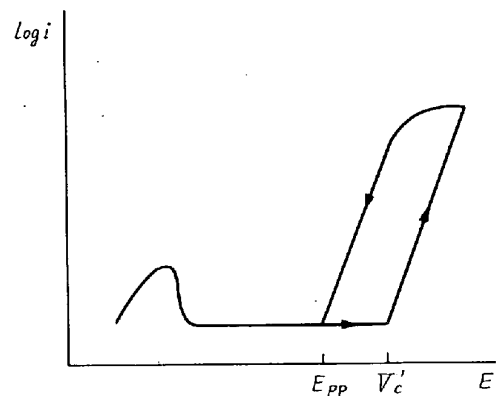


図 5.1.7 (a) Potentiokinetic 法による分極曲線

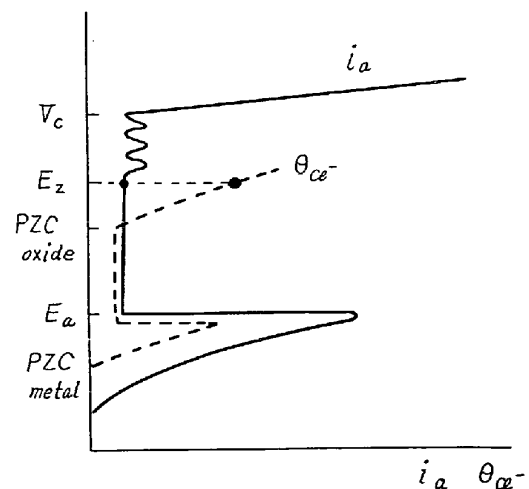


図 5.1.7 (b) 塩化物溶液中の定常分極曲線と、塩化物被覆率 (θ_{Cl^-}) ~ 電位曲線

る定常電流立上り電位 V_c' を求める。次にこれを目安にして長時間定電位に保持して定常的な電流増大がなく、低倍率顕微鏡によつて食孔を認めない電位を孔食電位、 V_c とする。 V_c は金属材料と溶液の特性 (Cl^- 活量、温度および pH) できまる。304 型ステンレス鋼について、25°C の 0.01~1 M NaCl 中で、標準水素電極基準：

$$V_c = -0.088 \log a_{\text{Cl}^-} + 0.168 \text{ V}$$

通常の目的では V_c' を孔食電位として取扱うことが多い。さて孔食電位測定における皮膜破壊と食孔発生との関連は図 5・1・7(b) のように考えるがよからう。孔食電位 (V_c) 以下でも、不動態皮膜上の Cl^- 被覆率が十分大きくなつて、不動態皮膜の Cl^- による貫通破壊はおこりうるが、しかし V_c 以下にある限りその場所はいずれ再不動態化して、大きな食孔には成長しない。皮膜破壊電位、 E_d は通常、動電位分極曲線に blips がはじめてみられる電位として観察される。孔食電位は大きな食孔の成長が保証される電位である。成長している食孔内部では金属塩化物の濃縮が続き、これに対応して pH の低下がおこる。pH 低下は塩の加水解離によるが、濃厚塩化物水溶液中では $\text{H}^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$ の活量係数が異常に大きくなるので、異常に低い pH 値が観測されることがある。

ロ) 保護電位：食孔 (pits) が発生・成長している試片の電位降下曲線により保護電位、 E_{pp} (図 5・1・7(a)) が求められる。保護電位は食孔内壁の完全再不動態化に関連するが、その値は食孔 (pits) の成長度合と試片電位降下速度に依存して変わる。保護電位の存在は、開始された孔食のカソード防食の可能性を意味する。

ハ) 化学孔食：酸化剤が存在するとき自然におこる孔食 (化学孔食) でも電位が必ず V_c を越えて食孔発生がおこる。成長する食孔の内壁電流密度 (I_w) はことに初期において大きく $\sim 0.5 \text{ A/cm}^2$ に達する。化学孔食ではこの電流を不動態皮膜上での酸化剤還元で担当する。通常の孔食に関与する溶存酸素は、ことに酸化皮膜上で還元されにくい (ステンレス鋼不動態皮膜上で $i_o \sim 10^{-14} \text{ A/cm}^2$) ので、1 枚の食孔当り十分な不動態カソードがなければ食孔の成長は継続しえない。

ニ) 物質移動：久松は成長している食孔付近における物質移動の考察を行なつた。それによると成長性食孔内外の全塩濃度差、 $\Delta \bar{c}$ は $I_w \times r$ に比例する。ここに r は半球状食孔の半径であり、成長にともなう食孔内の塩濃縮の進行を示している。一定の成長段階にある単一食孔の保護電位値の電位降下速度依存性の測定値をこの観点から解析すると、保護電位においては常に $\Delta \bar{c}$ が一定である。すなわち、食孔の成長を保証するには食孔内外の塩濃度差が臨界値をこえねばならぬ。はじめてこれを越えるに足る I_w を与えるのが孔食電位であり、臨界濃度差以下にするのが保護電位であると解釈される。

ホ) すきま腐食：すきま構造をもつ構造物は多いし、海水中では生物付着によりすきまができる。せまいすきままでの物質移動は半球状食孔よりさらに困難であるから、不動態耐食合金の局部腐食としては“孔食”よりすきま腐食の方が問題が大きい。物質移動の行なわれがたいすきま内では、不動態での溶解速度でも十分の時間がかかれば、金属塩濃縮にともなう pH 低下により活性化がおこる。実際環境で遭遇する“すきま”の物質移動に対す

る定量化が行なわれていないこともあつて、耐“孔食”高合金鋼の開発はすすんでいるが、耐すきま腐食合金の開発は今後の問題である。

(c) 腐食割れ

イ) 高張力鋼

鋼の高張力化にともない、応力腐食割れ、おくれ破壊の可能性が多くなり、近年それに関する多くの研究報告がなされている。環境としては、自然環境、硫化水素、液体アンモニア、硝酸塩、苛性アルカリ、重炭酸塩など各種の場合が報告されており、現在では鋼の高張力化に対して最大の難点は応力腐食割れまたはおくれ破壊とまで言われている。

実用・基礎両面を含めて近年の応力腐食、水素脆性の主要な問題点は、昭和48年にフランスで開かれた応力腐食、水素脆性の国際会議に集約されている。

基礎面において水素脆性に関しては、古典的な圧力説から、表面エネルギー説、格子脆化説までいろいろな説が展開されているが、真にすべての水素脆性の現象を説明するに至らず、いまだに定着した理論はないと考えられる。このことは応力腐食割れにおいても同様であるが、問題点は多少水素脆性よりも明白であり、粒界割れと粒内割れの機構の差異を明白にすることが今後の焦点で、特に粒界の性状を明白にすることが重要課題である。

この分野における近年の新しい動きは破壊力学を基礎にした K_{Isc} 値の導入と切欠内部の pH が低下するという事実の確認であり、研究手法としては定速度試験法の採用と、電気化学的手法を広範囲に適用することが大きな特徴として挙げられる。

実際に日本において問題となつてきた割れは、压力容器における硫化水素割れ、液体アンモニア割れ、高力ボルトの自然環境におけるおくれ破壊などである。

これらはいずれも腐食の際、鋼中に侵入した水素が原因と考えられる (液安割れは腐食溶解説もある) が、鋼の降伏強度と割れに必要な拡散性水素量の関係を上記諸現象についてプロットすると図 5・1・8 のごとくなる。

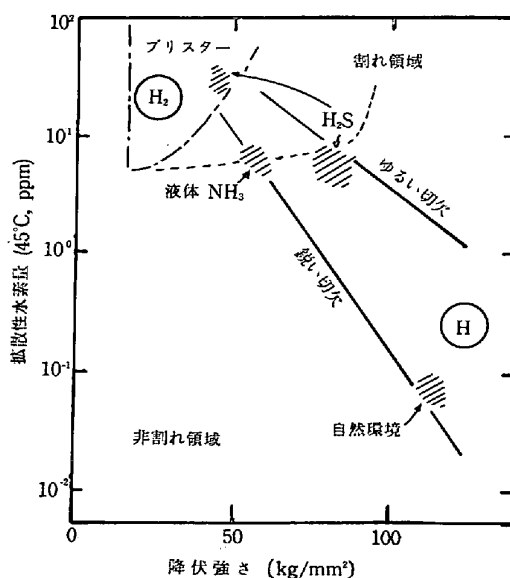


図 5・1・8 種々の環境における鋼の降伏強度と割れに必要な拡散性水素量の関係

硫化水素のように腐食-水素侵入を著しく促進する因子が環境に存在する時は、比較的ゆるい切欠でも割れに至り、自然環境における場合は、腐食による鋭い切欠（孔食）の生成-孔食内の pH の低下-先端部からの水素の侵入が割れに必要な条件であり、液安割れの場合も孔食の生成が必須条件であると考えられる。降伏強度の低い場合はブリストアの発生になる。

ロ) ステンレス鋼

ステンレス鋼が応力腐食割れを生ずることは以前より知られており、環境としては塩化物、高温高圧水がおもなものであるが、近年硫化物系のポリチオン酸、硫化水素-塩化物系における割れが石油工業では問題視されている。

塩化物割れは研究の歴史が最も古く非常に多くの報告がなされており、多くの場合、粒内割れであるが、条件によつては粒界割れの場合もある。粒内割れの機構はすべり線に沿った腐食溶解と考えられているが、合金元素の役割、環境条件と機構の関係など未解決であり、残された問題は多い。

耐塩化物応力腐食割れステンレス鋼については 5・2・5 に記載されているが、実用と基礎をつなぐという意味で最も重要なのは、従来用いられてきた塩化マグネシウム試験法から選択されたステンレス鋼が実際環境で必ずしも良好な結果を得ていないということである。このことは、今後機構を研究する場合に是非頭にとめておかねばならないことであり、今後この種の材料開発は材料メーカー側と使用者側との緊密な連けが必要と思われる。

高温高圧水およびポリチオン酸の割れはおもに粒界割れであり、割れの機構としては粒界近傍の Cr 欠乏説によつて説明され、極低炭化または炭化物生成元素の添加によつて解決される。硫化水素-塩化物系による割れは石油精製装置の塔頂部における例が典型的であるが、この機構はまだ明確に理解されていない。

(d) 自然環境における腐食

自然環境としては大気、海水、淡水、土壌などが考えられるが、材料的に問題になるのはおもに大気、海水である。

イ) 大気腐食

Cu を添加した鋼が大気腐食に効果のあることはかなり以前より知られていたが、鋼として画期的な耐食性を示したのは、米国で開発されたコルテン鋼であろう。これは昭和35年の国際金属腐食会議においてその全ぼうが発表されたが、これによると工業地帯においても2～5年後には全く腐食が進行しないようになり、鋼は塗装して使用するという、従来の概念を打破り裸のまま半永久的に使用するという可能性を示した。

これはこの種耐候性鋼の表面にできるさび層が数年後には極めて密な安定さびとなり、以後の腐食を全く抑制するということを意味しているが、その安定さび層は図 5・1・9 に示すときものと理解されている。いわゆる赤さび層 (γ -FeOOH と α -FeOOH から構成されている) の下に X 線的に非晶質なち密層を生成することがこの種鋼の特徴になっている。この非晶質層の内容については議論のわかれるところであり、また鋼に添加された Cu, Cr, P, Ni などがなにゆえこの種のち密層を生成するか

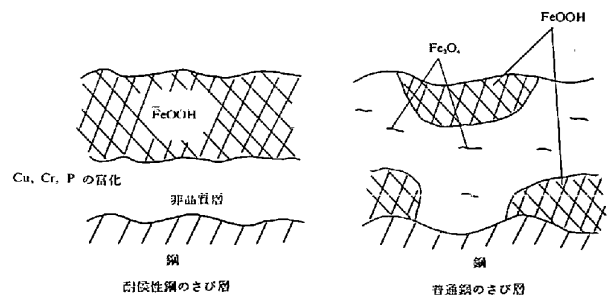


図 5・1・9 長期暴露した耐候性鋼と普通鋼のさび層の比較

についてはまだ十分に理解されていない。

耐候性鋼がこのような安定さび層を形成しうるのはすべての地域ということではなく、海岸付近特に Cl^- の多い場所、また欧州では海岸地域に限らず、特定の地域においては生成しないといわれている。この点は今後の耐候性鋼の裸使用の発展のための問題点の一つであり、他の一つは安定さび形成前の赤さびの飛散が問題になる。後者については既に一部特殊の表面処理法が実施されており、実績も積み重ねられつつある。前者の問題は原理的にいえば、上記非晶質なち密層と Cl^- との関係の問題である。

ロ) 海水腐食

海洋開発の必要性にともないそれに使用する鋼材、特に溶接構造用耐海水鋼の研究が行なわれ、鉄鋼各社それぞれ特有の耐海水鋼を提出しているが、大気腐食の耐候性鋼に匹敵する安定さび層を形成しうるものはない。海水腐食で最もはげしいのは飛沫部と呼ばれる干満部の少し上部の位置の腐食であり、年間 1 mm に達する場合もある。

機構的に問題となるのは、この飛沫部における腐食機構と局部腐食である。局部腐食は鉄鋼各社の耐海水鋼が Cr を含んでいる点から重要な問題であるが、鉄の不動態化作用を促進する Cr によつて生成された不動態皮膜に覆れた部分がマクロカソードとして作用すると理解されている。また飛沫部腐食については効果のある元素は P, Mo, W, Ti などであり、電気化学的測定によるとこれら添加元素はち密な鉄との化合物を生成すると推定され、さび層の隙間部分をこの化合物が埋めるため効果があると理解されている。

ステンレス鋼の海水腐食は孔食が主体であり、(3)(b) 項に記載されているので省く。

ハ) 淡水および土壌腐食

淡水において各種の問題が発生しているが、その多くは淡水中の不純物、特に Cl^- によるものが多く、基礎的に言えば前記海水腐食でのべた Cr 添加鋼と局部腐食の関係が重要である。2～3%の Cr 添加が局部腐食に対する限界量であるが、その添加範囲において他の添加元素を加えていかにマクロカソードを防ぐかということに材料面での工夫がある。

土壌腐食は一般鋼抗においてはほとんど問題になる点はないが、埋立地、温泉付近においては Cl^- の含有率、pH が問題となる。また埋設管の場合は鋼抗の場合と異なり、比較的多くの問題が発生している。したがって、

その場合には樹脂皮覆、陰極防食などを併用している。

(4) 高温における酸化と腐食

(a) 燃焼ガスによる腐食

わが国の発電の主流が重油専燃の火力発電ボイラになつてから既に久しい。その前半期においては、燃焼ガス中に含まれる SO_3 がボイラの節炭器、空気予熱器、集塵器、煙道、煙突などの鋼材を著しく腐食させてボイラ運転上、大きな問題となつていた。

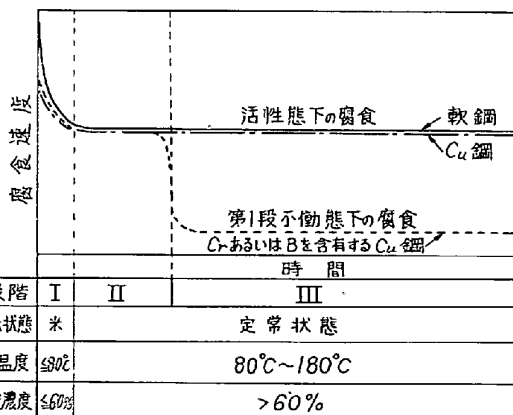
そのため、いわゆる、この硫酸露点腐食に対し、腐食現象の解析、排ガス、露点などの計測、防食法について種々の検討がなされ、その成果は、最近10年間の火力発電ボイラの安定操業に大きな貢献をもたらした。

防食法としては、現在、低酸素燃焼方式の採用、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ スラリの添加、耐食鋼の使用などが実施され大きな効果をあげている。とくに耐食鋼については、わが国鉄鋼各社の研究開発により種々の優れた耐食鋼が開発された。

まず、耐食鋼研究の初期においては、ボイラの運転のスタート、ストップ時にボイラ低温部に生成するほぼ60%以下の濃度の硫酸に対する鋼の耐食性向上について研究がなされた。その結果、含銅鋼における Sn , As の効果をはじめ、 Sb , Se , の耐食効果の程度が $\text{Sb} > \text{Se} > \text{As} > \text{Sn}$ の順になること、含銅鋼の耐硫酸性には S の共存が必要で、約0.01%以上の S が必要なこと、ならびに C , Mo , W , V , Ti , Zr , Y , P による腐食加速作用が明らかにされた。

しかし、上記濃度の硫酸浸漬試験により開発された鋼を実際のボイラの硫酸露点腐食環境で試験した場合、必ずしも良好な耐食性を示さないことがわかり、その後腐食機構について検討がなされ、硫酸露点腐食機構が明らかになった(図5・1・10)。露点腐食はボイラの運転状態により経時的に第1、第2、第3段階にわかれ、 Cr あるいは B 含有鋼は第3段階において不動態化するため、軟鋼あるいは Cu のみを含有する鋼より耐食性が著しく優れることがわかった。なお、現在耐食鋼として Cu-Cr 鋼、 Cu-Sb 鋼、 Cu-Cr-Sn-Sb 鋼、 Cu-Cr-Al 鋼などが開発されている。

ボイラ高温部において懸念されるバナジウム・アタック



* スタートおよびストップ

図 5・1・10 鋼の硫酸露点腐食機構

(小若, 長野: 日本金属学会誌, 34 (1970), 1, p. 32)

クについては、現在 V 含有量の多い重油が使用されるようになってきているものの、伝熱面温度がまだそれほど高くないため、非常に激しいバナジウム・アタックによる損傷例はあまりない。しかし、今後、公害防止対策から燃焼条件が変化して高温部の伝熱面温度が上がるようであると、バナジウム・アタックの危険性は多分にある。一方、低酸素燃焼によつて腐食が軽減するが、これは V_2O_5 の生成が抑制されるからである。

バナジウム・アタックの実験室的試験法については、日本学術振興会第123委員会第5分科会で各種試験法の検討が行なわれ、 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-Na}_2\text{SO}_4$ 合成灰塗布高温腐食試験学振法が設定された。

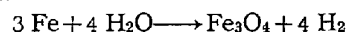
$\text{V}_2\text{O}_5\text{-10}\%\text{Na}_2\text{SO}_4$ あるいは $\text{V}_2\text{O}_5\text{-20}\%\text{Na}_2\text{SO}_4$, 900℃の試験条件で20Cr-10Ni系ステンレス鋼の耐食性に及ぼす合金元素の影響として、1%以下の添加で有効な元素は P , As , Be , Y , 有害な元素は B であり、また1%以上の添加で有効なものは Cr , Si , Ni , Al , 有害なものは Mo , Nb , V , Cu , Co , W と報告されている。 V_2O_5 , 800℃の条件下で約0.01%の Ca あるいは Mg の添加は腐食量を約1/3に減少させる効果がある。

耐食材料としては、種々のものが考えられるが、60Cr-40Niのような高合金がボイラあるいは加熱器の金具として使用されている。タービンブレードのNi基合金の場合はクロム浸透拡散処理の使用が成功しており、また、ボイラ管の場合は管にクロムの電気めつきを行なうことにより防食する方法の実用化が進められている。

燃焼ガスによる腐食ではないが、石油精製および石油化学の脱硫プロセスにおける問題として高温硫化水素による腐食がある。耐食材料としては13Cr-Al鋼、18Cr-8Ni鋼などが用いられているが、溶融アルミめつき鋼あるいは拡散浸透処理鋼も使用され好成績を納めている。一方、 Al を合金成分として添加することもある有効であり、20Cr-33Ni鋼に4%の Al を添加すると10倍も耐食性が向上することが報告されている。

(b) 高温水による腐食

高温水中で鉄鋼材料におこりうる腐食反応を知るために Fe の 300℃における電位-pH図を25℃のそれと比較すると、図5・1・11に示したようになる。この図からわかるように高温では全pH域にわたつて弱酸化性状態での腐食域が広がっているが一方強酸化性状態では室温のときよりも不動態化しやすい。この図は不動態が Fe_3O_4 あるいは Fe_2O_3 によるとした時のものであるが、鋼の高温水中の腐食生成物は多くの場合 Fe_3O_4 であることが認められている。酸化剤の多い時にはこれに Fe_2O_3 が加わるけれども、主反応は $\text{Fe}(\text{OH})_2$ の形成とそれが分解して Fe_3O_4 ができ、水素が発生する Schikorr 反応とであつて、この2つの素反応の組み合わせで、全反応は



とあらわされる。この反応速度は反応種と生成物とがそれぞれ鉄面に近接し、あるいはそこからはなれてゆく拡散速度が律速するか、あるいは Fe^{++} の酸化皮膜と水との界面への拡散速度が律速するかは確かでない。もつとも後者に関しては酸素の内方拡散もほぼ等しい速さでおこるとの説もある。酸化した Fe 量のほぼ半分は Fe 面に

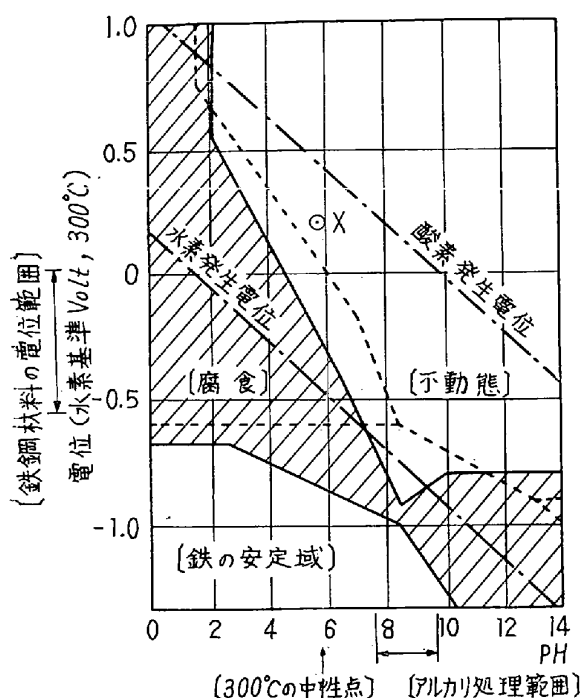


図 5-1-11 水中での鉄の腐食図

〔腐食のおこりうる範囲、不動態化する範囲および鉄が金属状態で安定に存在する範囲が水の pH とその酸性性（これは金属の電位によつて示される）とによつてどう変わるかを示す図〕。実線は 300°C のとき、点線は 25°C のときを示す。

〔D. LEWIS: AE-432 (1971) の図に他の報告からのデータを総合して作図した〕

近いところで Fe_3O_4 のよい保護皮膜となる。残りは水中に放出されるが、その一部は Fe_3O_4 の皮膜表面に沈析するので腐食生成物皮膜は 2 重構造となる。ステンレス鋼の場合には、腐食生成物中の Fe の一部は Ni あるいは Cr に置換されるが、皮膜中の Fe 量は基地にくらべてすくなく、Cr 量は多くなる。一方水中へ放出された生成物ではその逆になる。付着皮膜の構造は前処理および加工変形などにより異なることも知られている。

炭素鋼からステンレス鋼までの諸種の鉄鋼材料の高温水中での電位範囲は図に書きこんであるように、不動態化しやすい成分の選択または酸化剤の添加あるいは pH をあげることなどにより不動態化して腐食を抑制することが高温の場合でもできるはずである。酸化剤としての溶存酸素の高温水腐食に及ぼす影響は高温になるほど著しいはずであるが、溶存酸素の影響についての報告の結果が一致していないことはここ 10 年来も昔とそう変わっていない。しかしそれらの実験条件をよく検討してみると、10~20 ppb 程度の酸素が Fe_2O_3 を安定にして腐食抑制作用をすることはほぼ確かなようである。しかしそれ以上 1 ppm 位までのときにどうかは明らかでない。またステンレス鋼についても同様である。しかしいづれにしても数 ppm 以上の比較的高濃度の酸素が抑制作用をすることおよび酸素が腐食生成物の放出をへらすことは確からしい。中性の水に過酸化水素を添加して鋼の電位を図の X の位置に保つことにより腐食も放出もすくなく

いボイラ操作を行なつた報告がある。しかし溶存酸素は、高温でのすぎ間腐食や低温 (<150°C) での孔食をおこすし、ステンレス鋼ではクロム酸形成による粒界腐食を、また銅合金では全面腐食をおこすおそれもあるので抑制作用を十分にするほど多量に使うことには問題がある。一方 pH を上げることも Fe_3O_4 を安定にし、その溶解度は 300°C のとき pH 6~7 で極小になる（この場合の中性は pH 5.8）ことなどで腐食を抑制する。しかしアルカリが濃くなりすぎることは、アルカリ腐食をおこし高温ではその腐食域は広い。アルカリの腐食性はそのカチオンの原子半径の大きいものほど強いが、Li だけはリシウムフェライトをつくるために挙動が異なり、か性ソーダの腐食を抑制する。またか性アルカリは割れをおこす原因にもなりうるので、抑制アルカリ処理あるいは揮発性薬品処理などの方が安全である。熱流束はこのような溶質の濃縮をおこすほか種々の原因で腐食を加速するが、その詳細については十分に明らかになっていない。

高温水腐食がおこる実用環境として重要なのはボイラと水冷原子炉であるが、それらで現在問題となつていていることの一つは水中へ放出された腐食生成物の伝熱面への付着であるが、応力腐食割れについても依然として解決されていない。

腐食による生成物の約半量は水中へ放出されることは上述したが、さらにその約半分は伝熱面に沈析して熱伝達を妨げる。放出物中には Cr が基地の数十分の一しかないが、沈析物中にはさらにすくない。伝熱面における溶質濃縮と沸騰が沈析の原因とされているが、ある報告によれば EDTA により除去することができるといわれている。微量の Cl^- と溶存酸素を含む高温水中でのステンレス鋼の応力腐食割れを材料側から改善する方法として P, C, Si などの不純物をさげることおよび金属組織と割れとの関連性の研究結果からフェライト量をあげることなどが提案されている。しかし割れに Cl^- と酸素が必須ではないこと、とくに従来割れないとされていた Ni 合金までがその場合粒界割れをおこすことが知られてきたのが最近のもつとも大きな変化である。もつともこの点に関してすべての研究結果が一致しているわけではなく、酸素がある量以上なければ割れないとの主張もあり、また Cl^- がゼロということはいえないので、極度の注意によつて Cl^- を除外すればステンレス鋼でも割れなくなるという説もある。割れに影響するのは合金成分のほか、応力の大きさ、酸素量、温度、すぎ間の有無などであるが、割れに至るまでに数千時間以上の長時間を要することから、何らかの拡散過程が含まれていることが考えられ、それを C（あるいは N）の粒界拡散によるとしている報告もある。現在わかっていることは、60 Ni-30 Cr-10 Fe 位の高 Cr-Ni 合金がもつともよいということである。原子炉における割れの事故例のうち配管関係 40%、蒸気発生器 24% と、管関係が半ば以上をしめている点についても今後研究が必要である。

高温水腐食に関連した実用例としては上述のほか高温水暖房、海水淡水化装置などもあるが紙数がないので省略した。また水蒸気腐食は他項にあるのでここではふれていない。

(c) 高温酸化

最近の鉄鋼の高温酸化に関する研究の重要な進歩は、基礎的にも実的にも酸化反応機構の最良の回答の多くが近年顕著な発達を見た構造化学的観測技術の生成酸化物あるいは酸化物/金属素地界面の構造組成および形態への活用によつて与えられることを研究者が認識し、かかる手法が慣用されてきたことによることはいうまでもない。さらに反応の機構を理解するために高純度の金属が用いられ、合金元素の影響についても添加量に準じて系統的研究が試みられるとともに、とくに従来の理論的取り扱いでは無視された酸化反応に決定的役割を演ずる金属側、環境側ならびに酸化物側因子について個別に解明の手が差しのべられた点が着目に値しよう。

純鉄については単結晶を用いて、結晶面による酸化速度の差異と生成酸化膜の構造が明らかにされたが、多結晶純鉄の酸化挙動が酸化物/金属素地界面での剥離性に依存し、しかも高い酸素圧下での酸化にさいしては、 α - Fe_2O_3 層中での酸素拡散の促進と酸化スケールの塑性変形による界面での強い固着性によつて酸化が促進される事実を確認している。

金属材料が冷間加工を受けるとその酸化速度が変化する現象は合金系ばかりでなく鉄の場合にも認められ、冷間加工された鉄は焼鈍されたものより 600°C 以下ではすみやかに酸化されるが、これは冷間加工により酸化物/金属素地界面に容易に空隙の生成を見なくなることに よるばかりでなく、 Fe_3O_4 /素地界面における不純物の存在が冷間加工効果を増大することにもよることが指摘された。なお機械的表面研磨を含めて加工は合金系の酸化にさいし元素の相互拡散を促進し、むしろ保護性酸化膜の生成と保持に寄与することもあるが、反面素地中の残留応力のため被膜の剥離を誘発することもあり、さらに合金元素量が少なく酸化にさいして十分な保護層を作れないときには酸化速度の増大をもたらすので留意すべきである。なお Cr を含んだ鉄鋼では冷間加工により内部酸化が抑制され、耐酸化性の向上が見られるとの報告もある。

つぎに高温酸化挙動におよぼす結晶粒界、粒度および酸化中の粒成長の影響も最近注目されてきた。鉄の Fe_3O_4 生成条件下での酸化にさいして粒界での酸化速度が大きくなる事実が見出されたが、類似の挙動は Cr を含む鉄鋼についても観察され、いずれの場合も粒界で酸化物が盛り上り、クロム鋼の場合では Cr 含量の多いほどこの現象は顕著で、これが冷却時の酸化スケール剥離の原因となるといわれる。このように結晶粒界では一般に合金元素の拡散が早いので、Cr を含んだ鋼においては素地結晶粒が微細なほど表面に耐酸化性保護層としての Cr_2O_3 被膜の生成が容易となるが、かかる場合でも粒成長を誘起するような高温酸化にさいしては粒成長にともなつて初期生成 Cr_2O_3 被膜の割れ発生により酸化が急激に進行することもあり注意を要する。

合金元素といえば、被膜構造はもとより酸化物/金属素地界面の組成および形態へのこれら元素の影響に着目して、広汎かつ系統的に研究されたのは最近になつてのことである。なかでも耐酸化性に関連して被膜の固着性におよぼす合金元素の挙動について関心がよせられた。

Fe-C 系合金の大気中酸化で生成するスケールの固着性は酸化にともなう素地表面の炭化あるいは脱炭現象と相関し、固着性の認められる場合には素地表面に C の富化が認められるのに対し、剥離する場合には逆に脱炭が確認される。しかしながら合金元素の固着性への影響に関する研究の多くは主として Cr, Al あるいは Si を含んだ耐酸化性の鉄鋼あるいは Y とか Ce など希土類元素を電熱線合金に添加した場合である。これら元素の効果は確かに素地表面に生成した Cr_2O_3 , Al_2O_3 あるいは SiO_2 などの保護被膜の固着性の飛躍的改善にあるが、さらに希土類元素の添加により鉄鋼中の Cr, Al, Si などの選択酸化が促進されることも新たに指摘された。また希土類元素の添加は一般に素地結晶粒を微細化し、高温での結晶粒粗大化を抑制する効果もあり、これも耐酸化性を向上させる一因であることが考えられる。この後者の現象はオーステナイト系あるいはフェライト系ステンレス鋼の酸化にさいして示唆された。

酸化反応にさいして重要な役割を演ずると考えられる因子の一つに酸化物の機械的性質、とくにそのクリープ挙動が挙げられよう。この問題に関してのデータはいまだ少ないが今後高温酸化反応機構の解明には最もその努力が向けられるべき課題である。鉄については FeO の塑性変形機構について研究がなされ、酸化物格子中での転位の種々の伝播形式が推論されている。

さらに界面における不純物の蓄積以外に、スケール内層での空隙増加の可能性、金属素地中への酸素固溶にともなう機械的性質の変化についても注意が向けられつつある。

鉄鋼の高温酸化にさいして起こる問題も他の金属材料の場合と同様、金属側、酸化物側および環境側因子がきわめて複雑多岐であり、酸化にさいして何が起こるかを十分理解する前にまだなすべき多くの仕事が残っていることは以前と変わらないが、今後われわれの指向すべき正しい方向が明確になつたことは事実である。

5.1.4 今後の鉄鋼材料の進歩

上述のように、鉄鋼材料は製鉄技術の発達と金属材料に関する諸科学の進歩に支えられ、一方では使用者側からの材料特性に対するきびしい要求に促されて、現在まで発展をつづけてきた。その発展の方向は、①強度靱性の向上、②各種環境における耐食性の向上、③使いやすさ（成形性、溶接性）の改善などに重点がおかれた。これらの発展の過程と現在の問題点を整理して、将来の発展の方向を論ずるのが本稿の目的であるが、製造技術に関しては 5.1.2 に、鉄鋼材料学の動向については 5.1.3 に述べられている。一言でいえば、鉄鋼材料の本来持っている特性を製造プロセスの中でどのように活かして製品を作るか、そのようにして作られた鉄鋼材料の特徴と性能の限界とを認識した上で、設計・施工・使用に当たつてその特性をどのように活用するかが今後の課題である。

(1) 高張力鋼・強靱鋼

(a) 高張力鋼 産業の発達に伴つて各種の鉄鋼構造物は大型化・大容量化・軽量化の傾向が強く、これに応じて鋼材の高強度化が促進され、調質・非調質それぞれ

の系列において各種の高張力鋼が開発されてきた。これらの高張力鋼はその多くが溶接構造用として使用されるので、強度・延性がすぐれているだけではなくすぐれた溶接性、すなわち溶接によつても割れたり脆化したりしない性質、がすぐれていることが必要である。造船、橋梁その他の鉄構分野では溶接材料・施工の関係者との協力により溶接施工技術が向上したため、溶接作業性および構造物の信頼性は格段の進歩が見られるに至つた。しかしながら、高張力鋼の溶接は軟鋼とくらべると、母材の予熱、入熱量の制限などまだ技術的に制約があり、これらをさらに緩和することが今後の重要な研究テーマの第一に挙げられる。

また一方では、構造物は使用中に破壊したり著しい塑性変形が生じては安全上大問題となる。したがつて疲れ破壊、脆性破壊、おくれ破壊、応力腐食割れなど、どのような形の破壊の発生・伝播に対しても大きな抵抗を持つことが望ましい。また高張力鋼の弱点として、強さにくらべて疲労限度が低いことが挙げられる。平滑な母材の強さがいかに高くとも、切欠部や溶接継手の高サイクル疲れ強さは高くならず軟鋼のそれとほぼ同等になつてしまうことが知られている。

このような鋼材使用上の安全性、信頼性の問題は、鋼の破壊靱性の評価法の研究とあいまつて設計・施工での対応策を考えてゆくとともに、品質の検査・保証など製造面での改善も必要であろう。

今後一般的な溶接構造部材としての強度は 80 kg/mm^2 を限度として一層広く使用されるであろう。その分野としては現行以外に、安全自動車用高張力薄板、超高圧送電鉄塔用高張力形鋼、ラインパイプ用強靱鋼、海洋構造物用高張力厚板などが挙げられる。

(b) 低温用鋼 昨今低温工業の発達やエネルギー事情の変化に伴つて、液化ガスの貯蔵・輸送などに必要な各種の低温用材料の需要が急増している。さらに、近い将来の技術として超電導現象を利用した磁気浮上、発電、送電などが注目されているので、液体窒素温度はもちろんのこと液体ヘリウム温度用の材料が工業的規模で必要になることも予想される。

それらの低温用材料を使用温度別に見ると、 -45°C 程度（液化プロパンガス、LPG、の沸点は -42.1°C ）までは低炭素アルミニウム・キルド鋼および低炭素低合金高張力鋼が、 -100°C （エタンの沸点は -88.8°C 、エチレンの沸点は -103.8°C ）程度までは $2.25\% \sim 3.5\%$ のニッケルを含む低温用鋼が安全に使用できる。これらの鋼はこれまでに十分な使用実績もあり、価格の点も含めて他の競合材料が進出する余地はない。

さらに低温の液化天然ガス、LNG（主成分のメタンの沸点は -161.5°C ）や液体酸素（沸点 -182.9°C ）、液体窒素（沸点 -195.8°C ）などの貯蔵や輸送に用いる材料としては 9% ニッケル鋼が知られている。この鋼の問題点は溶接材料に 70% のニッケルを含むオーステナイト系合金を使用するためコスト高であること、溶接条件がきびしいため自動化が困難なことなどであり、アルミニウム合金厚板、オーステナイト系ステンレス鋼薄板などが競合材料として有力である。

アルミニウム合金との競合に対して優位に立つために

安価な溶接材料の開発、自動溶接など施工上の省力化技術の確立、 9% ニッケル鋼の高強度を活かした高強度設計基準の規格化、ニッケル含量の少ない 5.5% ニッケル低温用鋼の採用などが検討されている。

液体ヘリウム用の容器としては熱膨張係数が小さいオーステナイト系の鉄・ニッケル合金（ 36% ニッケル）アンパーが用いられることになる。この合金はすでにメンプレン形式の容器の内張り材として LNG タンカーに使用された実績をもっている。

(c) 超高張力鋼 この鋼が最初必要とされたのは宇宙航空材料としてであり、強さ対密度比のすぐれたアルミニウム合金やチタン合金などの競合材料とくらべて優位に立つためには、降伏強さが 140 kg/mm^2 以上でなければならない。この要請にこたえて、従来鋼から出発したいくつかの鋼が開発されたが、全く新しい型の超高張力鋼であるマルエージ鋼が誕生した。この鋼は高強度とすぐれた破壊靱性を兼ね備え、溶接性・加工性もきわめて優秀である。超高張力鋼は他の競合材料にくらべて高温強度がすぐれている点が宇宙ロケットとしては優位にある。

深海潜水船用船殻材料も強度対密度比が高く、さらに靱性、成形性、耐海水腐食性、高疲労強度などの特性が要求されるむずかしい材料で、繊維強化プラスチック、アルミニウム合金、チタン合金などの競合材料が比較検討されている。この材料として各種超高張力鋼が開発されているが、 10% ニッケル鋼が最右翼にある。

(2) 高温用鋼

化学工業、航空宇宙産業、原子力産業などの発達によつて、耐熱鋼に対する需要は年々増加し、特性に対する要求もしだいにきびしくなっている。

耐熱鋼に必要な特性としては、高温強度が大きいことと使用環境において十分な耐食性を持つことが挙げられる。一般に耐熱鋼は、フェライト系とオーステナイト、ステンレス系および超合金系に分けられる。

フェライト系鋼は $0.1 \sim 0.4\%$ の炭素を含みクロム、モリブデン、バナジウムなどを添加した低合金鋼から 10% 以上のクロムを含むものまで各種の鋼があり、 550°C 以下でのクリープ強度その他の特性がすぐれた、安価な耐熱鋼である。ただし、高クロム鋼は高温で使用中にシグマ相の生成による脆化、 475°C 脆性などが生ずることがあるから、これについての注意が必要である。

オーステナイト・ステンレス系耐熱鋼はおもに $550 \sim 650^\circ\text{C}$ で用いられる。最近超臨界圧ボイラーの発達、原子力発電の実用化とともにその需要は増加の傾向にある。この鋼よりもさらに高い温度域におけるクリープ強度、耐酸化性、耐高温腐食性が必要とされる場合は超合金が使用される。おもな超合金には、組成によつてわけると鉄基、ニッケル基、コバルト基などがある。

自動車その他の陸上ガスタービンの翼材、ジェットエンジン用、あるいは化学工業用には、性能的に超合金でなければ不十分な使用分野が増加しつつある。最近には使用条件下の強度はもちろんであるが耐食性の要求が一層きびしくなっている。例えば、原子炉における高温高圧水中の応力腐食割れ、自動車排気ガス材料の腐食、原子炉熱交換機用材料の高温ヘリウム中の不純物による

腐食、液体ナトリウムによる腐食などが挙げられる。

最近の重要かつ緊急な開発目標となつていゝものに、多目的高温ガス炉の配管用ならびに熱交換機用材料がある。これは $1,000^{\circ}\text{C}$ で 1 kg/mm^2 の応力下で10万 hr 以上のクリープ破断寿命を持つことが必要とされており、開発に成功すれば波及効果の大きい材料である。

(3) 耐食鋼・ステンレス鋼

(a) 耐食鋼 耐食性鋼はその本質を生かして無塗装で使用するものがもつと真剣に考えられてよい。また塗装して使用する場合には、再塗装までの耐用年数が一般鋼材とくらべてどの位延長されるのかという使用結果のデータの整理が必要である。

他の低合金耐食鋼についても、その特徴を活かしてどう使用するかが今後の課題である。

(b) ステンレス鋼 化学工業その他の進歩にともない、使用環境は材料に対してますます苛酷になつていゝが、特に応力腐食と孔食との二つが今後も重要な問題として残される。一方、資源的には貴重な金属であるニッケルを節約する必要性もますます大きくなるので、ニッケルを使わないフェライト系クロムステンレス鋼、あるいはニッケルを他の金属とおきかえたオーステナイト系ステンレス鋼などの開発も当面の重要課題の一つである。

(4) 表面処理鋼板

(a) 金属めつき鋼板 今日金属めつき鋼板の主流は錫めつき鋼板（ぶりき）および亜鉛めつき鋼板の二つであるが、錫はもちろんのこと亜鉛も資源的および精錬供給に不安があり、今後長期間にわたつてこれらのめつき鋼板を現在のペースで生産をつづけることは困難である。ぶりきに替る缶用材料としてはクロムメッキをして錫なし鋼板（TFS）がわが国で開発されかなり広く使用されている。さらに省資源と廃缶の回収再利用の見地からは冷延鋼板（ブラックプレート）をそのまま使用することも検討されている。

また亜鉛を節減するためには亜鉛・アルミニウム合金めつきが注目されているがニッケル、コバルト、モリブデンなどとの合金めつきを含めて今後さらに省資源・省エネルギーの観点から金属めつき鋼板を見直すことが必要になるであろう。

(b) 塗装鋼板 上述のように金属めつき鋼板が見直されるに当たつて、耐食性がすぐれさらに鉄にない新しい特性を備え持つ塗装鋼板に対する期待は大きい。

塗装鋼板の製造上の問題点は有機溶媒による職場環境の汚染である。これに対しては電着塗装を含めた水溶性塗料、電子線・紫外線硬化技術を利用した無溶剤塗料、粉体塗料などが無公害塗装の新しい技術として注目されている。

5.2 鉄 鋼 材 料

5.2.1 構造用高張力鋼

(1) 概 況

わが国の粗鋼生産は、昭和40年以来44年まで着実な伸びを示してきたが、45年には金融引締め政策にともなつ

て、伸びが低下し、46年には粗鋼減産やドルショックの影響により粗鋼生産量の伸びがマイナスになつた。さらにその後は粗鋼生産が増勢に転じたとはいえ、エネルギー危機などの影響により、その伸びは停滞し勝ちの傾向を示している。しかしこの間にも、高張力鋼の生産は常に増勢を続けたことは注目すべきことであろう。このことは、造船・橋梁・容器その他の構造物が年を追つて大型化し、それにつれて、使用鋼材も高張力鋼化してきたためと思われる。

高張力鋼に関する研究開発についても、この10年間に精力的な活動がおこなわれた。数多くの新製品や新技術が生み出され実用化された。硫化水素割れに強い高張力鋼、AIN を多く含む高靱性鋼、溶接割れを生じ難い高張力鋼、溶接ボンド部靱性のすぐれた鋼材、新しい低温用鋼など、枚挙にいとまがない程である。

各種の委員会の研究活動も現実のニーズに支えられて非常に活発であつた。初期の LT 委員会、9N 委員会、HT 委員会、UH 委員会、EW 委員会などをはじめ、各学協会における委員会、部会の活動には、多くの学者、専門家や研究者が参加し、すぐれた活動をおこなつた。44年には、国際溶接学会が京都で開催されたほか、多くの国際的なシンポジウムも、この10年間に日本で開かれた。高張力鋼の各種規格も次第に整備され、42年には、 60 kg/mm^2 級 (HT 60) までの高張力鋼が JIS 規格に制定された。

このほか、球形タンクや船舶などの事故発生に端を発した破壊に関する研究が、非常に熱心に取り上げられ遂行された。これらの研究の中から、新しい技術的発展が生まれている。

また、原子力発電にともなう揚水発電所や、海洋開発、長大橋、重油脱硫など、新しいニーズの発生にともなう高張力鋼のレベルアップに、努力が集中された結果、従来の技術を越える高張力鋼が製造されるようになった。例えば、 80 kg/mm^2 級高張力鋼 (HT 80) では、厚肉化がすすみ、各社とも、現在では、75 mm 厚のものが生産できるようになつていゝ。

かくして、わが国の高張力鋼は、質量ともに、世界一流のレベルにまで、この10年間に到達したと考えられる。

以下、詳細に高張力鋼の発展について述べる。

(2) 非調質高張力鋼

(a) 造船、海洋構造物用の鋼材

造船用鋼は以前は殆んどが軟鋼であつたが37年頃から船型の大型化に伴う船体重量の軽減と積載量の増加のため 50 kg/mm^2 級高張力鋼 (HT-50) のメリットが認められるようになり、主要構造物の一部に使用され始め、現在ではかなりの比率になつていゝ。造船用鋼板として要求される性能は、使用場所、施工法により異なつてくる。

イ) 溶接割れ性のすぐれた鋼板の開発

HT-50 は軟鋼に比べ溶接われ感受性が高くなるのは避けられず、特に冬期に上向きすみ肉や、横向突合せ溶接部のような低入熱多層溶接を行うと割れが発生することがある。この問題に対しては、まず製鋼過程における管理体制の強化により Ceq. の低位管理が可能になつた