

討 6 希土類元素による硫化物の形態制御と凝固組織の改善

新日鐵・広畑 ○塗 嘉夫 工博・大橋徹郎 富永忠男
本社 北村 修

1. 緒 言：近年、Caや希土類元素（以下はREMと称す。）の優れた物理化学的性質に着目し、その有効利用法が種々研究されている。その結果、特に耐ラメラテア鋼の板厚方向延性の改善、非調質ハイテンの異方性の改善、サワーガス用ラインパイプ材の耐水素誘起割れ防止等に大きな効果をあげている。これはCaやREMを溶鋼に添加した場合、基本的に次の四つの大きな効果を示すためと考えられる。

- 1) 核生成能の大きな核物質を形成すること。
- 2) 凝固組織を改善すること。
- 3) 可塑性の小さい介在物を形成すること。
- 4) 溶鋼の清浄度を向上させること。

このうち、3) 4) に関する研究例は比較的多く、種々の興味ある知見が得られているが、1) 2) に関する研究例は殆んどない。本報では特にREMに関して1), 2) を主体に次の項目についての研究結果を報告し、二、三の考察を加える。

- 1) CaとCeの不均質核生成能、
- 2) マクロ凝固組織（逆V偏析、等軸晶率）、
- 3) ミクロ凝固組織（デルドライトアーム間隔、アームの傾角）、
- 4) ミクロ偏析、
- 5) 非金属介在物。

2. CaとREMの不均質核生成能：溶湯中に懸濁する Al_2O_3 、 SiO_2 、 Ce_2O_3 の不均質核生成能を評価するため、過冷却実験により、それぞれの臨界過冷度を実測し、その結果 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Ce_2O_3 の順で、不均質核生成能の大きいことを立証した¹⁾。また、この臨界過冷度は二結晶界面の格子の不整合度 δ ²⁾により理論的に説明できることを述べた。

今、CaS、CeSと δ -Feとの間の不整合度の最も小さい状態を図示すると図1のようになる。これより求めた δ の計算結果を過冷度との関係で示すと図2のようになり、CaO、 Ce_2O_3 、CaS、CeSの順で臨界過冷度が小さくなる。これは、この順序で不均質核生成能が大きいことを意味する。

3. 実用鋼の製造条件と調査方法：3.1) 供試材の製造条件：供試鋼は100t転炉で溶製した溶接構造用鋼である。供試材はいずれもRH真空脱ガス処理を行ない酸素含有量を低下させ〔REM〕添加を行なった。〔REM〕添加は普通造塊材ではRHおよび鑄型添加の併用、鑄型添加のみ、および無添加比較材を、連鑄材ではミッシュメタルワイヤーを鑄型内連続投入を行ない、ワイヤーの供給スピードを変える事により〔REM〕添加量を変化させた。これらの供試鋼の成分および〔REM〕添加量を表1に示した。

3.2) 調査方法：供試鋼A～Gは軸心を含み縦断面を、供試鋼Hは幅中央部の鑄造方向に平行な断面をマクロ組織調査に供した。その後マクロ偏析調査のために化学分析試料の採取を初めとし、各代表位置から試片を切出し、デンドライト等、ミクロ組織、偏析の調査を行なった。また介在物の種類、析出位置についても調査を行なった。他方凝固過程を詳細に見るため、本研究では¹⁴¹Ceを利用したオートラジオグラフによりマクロ凝固速度の調査を行なった。なお比較材には⁵⁹Feを用いた。

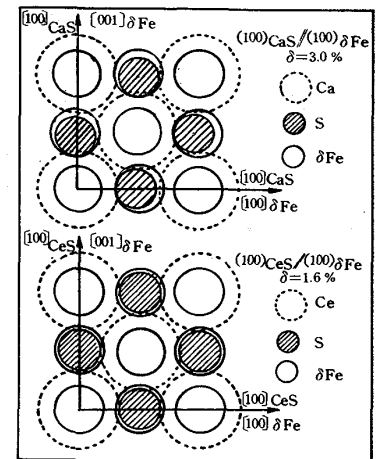


図1. CaS, CeSと δ -Feの界面における構造

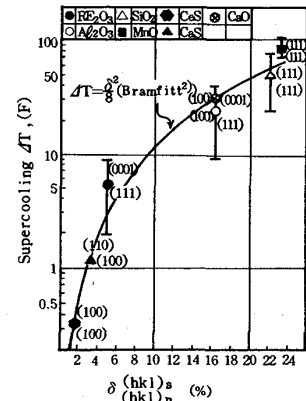


図2. 各種の硫化物、酸化物の δ と ΔT の関係

4. マクロ凝固組織

4.1 REM 添加鋼の一般的特徴：REM 添加鋼のサルファープリントでは逆V 偏析が消失し、また鋼塊中央部のザクも A, C, B の順序で減少し、ザクの面積は A 鋼で 0.28%、C 鋼では 0.06%、B 鋼はほとんど認められず、極めて緻密な組織になっている。B 鋼では鋼塊底部に群落状介在物の集積が認められたが、C 鋼では認められず、添加方法により、介在物分布の異なる事が判明した。

表 1. 供試鋼の製造条件

Casting method	Sym	Ladle analysis (%)						REM addition				other conditions
		C	Si	Mn	P	S	Al	RH	Mold	C-C Mold	Wt(%)	
Ingots (Bottom Pour.)	A	0.15	0.46	1.40	0.015	0.003	0.018	-	-	-	-	
	B	0.15	0.46	1.40	0.015	0.003	0.018	-	○	-	0.018	
	C	0.16	0.43	1.40	0.010	0.003	0.023	○	○	-	0.042	
	D	0.14	0.43	1.45	0.020	0.005	0.031	○	○	-	0.028	¹⁴¹ Ce add. at 60mm. after pouring
	E	0.14	0.43	1.45	0.020	0.005	0.031	○	○	-	0.028	¹⁴¹ Ce add. at end of pouring
	F	0.14	0.43	1.45	0.020	0.005	0.031	○	○	-	0.021	¹⁴¹ Ce add. at end of pouring
	G	0.14	0.43	1.45	0.012	0.004	0.040	-	-	-	-	⁵⁹ Fe add. 9,36,81,144 min after pouring mold size 250×2100 mm cast. speed 0.6m/min
Cont. Cast Slab	H	0.15	0.43	0.40	0.014	0.015	0.040	-	-	○	-	

4.2 逆V 偏析：図 3 に A~F 鋼のサルファープリントにおける逆V 偏析の出現の仕方を、逆V 偏析部周辺の〔REM〕および〔S〕分析値にて示した。桜谷³⁾らの負偏析の条件とほぼ一致した傾向が認められる。逆V 偏析線内の成分濃化については、いずれの元素も正偏析をしているが、〔T.REM〕含有量の異なる程偏析は軽減していた。

逆V 偏析に関する他の特徴は〔REM〕添加鋼では偏析線の長さが短かく、かつ数が増加する事である。また〔REM〕添加鋼の逆V 偏析の発生位置は無添加鋼より軸心側に移動している特徴も認められる⁴⁾。

4.3 等軸晶率：写真

1 に供試鋼 H のデンドライト組織を示した。鋼塊では添加材の等軸晶率は 44~55% であるのに対し無添加の場合は 32~38% であった。一方、連铸材では〔REM〕量により等軸晶率が変化し、0.015% 以上では 50% 以上の等軸晶率が得られる⁵⁾。これらの事から〔REM〕が铸造方法にかかわらず等軸晶増大に寄与していることがわかる。

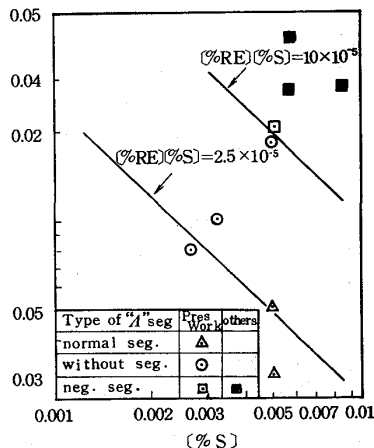


図 3. A 偏析のタイプにおよぼす REM と S の影響

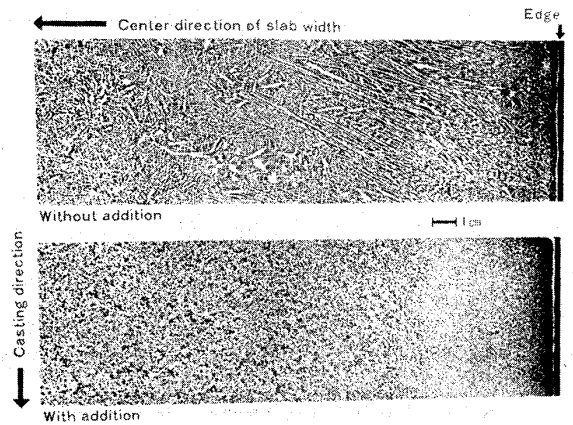


写真 1. 連铸スラブのデンドライト組織に及ぼす REM の影響

5. 「REM」添加鋼の凝固速度：オートラジオグラフから求めた側壁からの凝固速度は〔REM〕添加有無による差は認められない。他方鋼塊底部の凝固速度は〔REM〕添加により粘稠層の生成時期が早くなっている。

6. オートラジオグラフの特徴：写真 2 に ¹⁴¹Ce 添加鋼の代表的位置のオートラジオグラフの一部を示した。これらより ¹⁴¹Ce は固溶状態よりも、むしろ析出物として存在し、かつデンドライト幹に捕捉されている。¹⁴¹Ce のスポットが沈澱晶帯の等軸晶、柱状晶に多く存在している事から、铸型添加〔REM〕の等軸晶生成に大きな役割をはたしている事がわかる。他方頭部自由晶域では ¹⁴¹Ce のスポットは他に比べて少なく、沈澱晶帯の形態と大幅に異なっている。また逆V 偏析線内は周

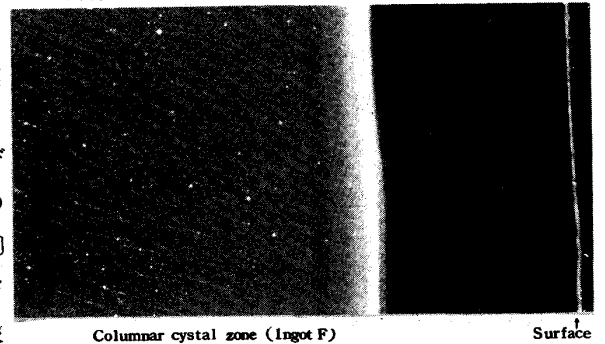


写真 2. ¹⁴¹Ce 添加鋼塊のオートラジオグラフ (×1)

囲に比べて ^{141}Ce のスポットが少なく、〔REM〕が負偏析をしている事、偏析線内を横切るデンドライトが少ない事などがわかる。

^{141}Ce のスポットが均一分布せず、柱状晶、沈澱晶域に多い事は、鑄型内添加時に生成するREMの1次化合物が、凝固界面における反応により生成する2次化合物よりも多い事を示していると考えられる。

7. 非金属介在物：A～C鋼の各代表位置の介在物を光学顕微鏡観察、E.P.M.A. および電子線回析により、介在物組成、形態を調べた。その結果を表2に示した。

無添加鋼では Al_2O_3 系および MnS 系介在物が主体であり、〔REM〕鑄型添加鋼では種々の介在物形態が認められる。しかし〔RH+鑄型〕添加鋼では数種類のREM系介在物しか存在していない。また、表3に各介在物のマイクロ組織との関係を示した。 MnS 系介在物については全てデンドライト樹間に存在するのに対し、酸化物系介在物は幹および幹と樹間にまたがっている。

表2. REM添加法と生成する介在物形態

Ingot No.	Method of [REM] addition	Detected elements with E.P.M.A.										main types of inclusions
		La	Ce	Pr	Nd	O	S	Mn	Fe	Al	Ca	
A	without	-	-	-	-	○	○	○	-	○	○	(CaO) _x (Al ₂ O ₃) _y , MnS
B	Mold	○	-	-	-	○	○	○	-	△	△	(RE) _x O _y ·(RE) _x S _y ·Al-Ca-Mn (RE) _x S _y , (RE) ₂ O ₃ ·MnS (RE) _x Al _y O _z , (CaO) _x (Al ₂ O ₃) _y
C	RH+Mold	○	-	-	-	○	○	-	-	-	-	(RE) _x S _y ·(RE) _x S _y O _z (RE) _x S _y

○; mainly △; less

これについては、デンドライト成長時に酸化物系介在物が捕捉されたためか、あるいは酸化物系介在物が核生成触媒物質として働いている為と考えられる。比較的小型の〔REM〕系介在物が観察した範囲では、全て幹に存在している事は後者の可能性の方が大であると考えられる。

表3. 介在物の組成別大きさと一次組織上の析出位置

Type	observed inclusion	Size of inclusion (μm)					
		20	40	60	80	100	120
MnS	MnS	●	●	●	●	●	●
Al_2O_3	Al_2O_3 -(RE) ₂ O ₃ -(RE) ₂ S						×
	Al_2O_3 - Al_2O_3 ·(RE) ₂ S						×
	(RE)AlO ₃ ·(RE) ₂ O ₃ ·(RE) ₂ S						×
	CaO · Al_2O_3						○
	Al_2O_3 ·MnS						○
(RE) ₂ S	(RE) ₂ S-(RE) ₂ O ₃ S	○	○	○	○	○	○
	(RE) ₂ S·(RE) ₂ O ₃ S	○	○	○	○	○	○
	(RE) ₂ S-(RE) ₂ S·MnS	○	○	○	○	○	○
	(Mn-Ce) ₂ S	○	○	○	○	○	○
	(RE) ₂ S	○	○	○	○	○	○

↓ Continuous cast alabs

8. ミクロ凝固組織：8.1 デンドライト間隔：〔REM〕添加鋼の1次、および2次アームスペーシングの測定結果によると2次アームスペーシングに関しては〔REM〕添加の有無にかかわらず、ほぼ同一であるのに対し、1次アームスペーシングは鑄壁から同一距離にて比較すると〔REM〕添加鋼の方が100~200μm程度狭い。この傾向は連鑄片、鋼塊を問わず同一である。又、連鑄片のアームの長さを溶鋼過熱度別に調査した結果では、REM添加鋼の1次アームの成長長さが無添加鋼に比して著しく短かく、過熱度の低いほど添加効果の大きいことがわかった⁵⁾

8.2 デンドライトアームの傾角：図5に連鑄片の1次デンドライトアームの傾角(θ)の分布におよぼす〔REM〕添加の影響を示した。〔REM〕添加鋼のθは鑄片表面層を通る法線からのずれが正負の方向にいずれも大きくばらついている。このことは〔REM〕添加鋼はわずかな過冷でも新たな有効な核が数多く生成している事を示唆しているものと考えられる。

9. ミクロ偏析：E.P.M.Aで調査した結果、特に〔C〕の偏析傾向に顕著な差が見られる⁵⁾

E.P.M.Aで調べた〔P〕の偏析については明瞭でなく、E.P.M.Aの分析限界とも考えられた。そこでI.M.A

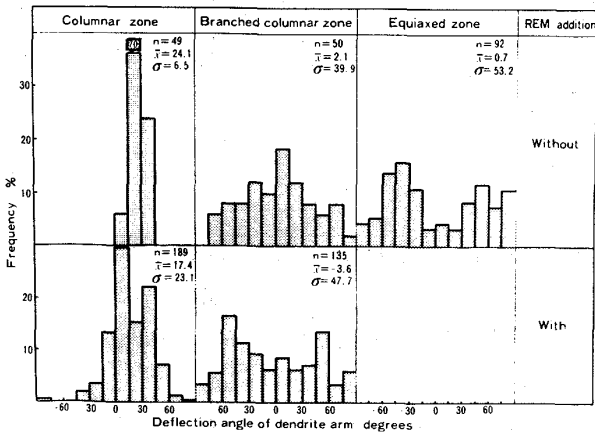


図5. デンドライト・アームの傾角の分布におよぼすREMの影響

により分析した結果を表4に示した。樹間に対する軸の濃度比は柱状デンドライト域で無添加鋼の方が大となっている。この傾向は等軸デンドライト域も同様である。

表4. イオンマイクロアナライザーによるデンドライト内のミクロ偏析定量結果

Dendrite Structure	$^{31}\text{P}^+ / ^{56}\text{Fe}^+ (\times 10^{-6})$		$^{30}\text{Si}^+ / ^{56}\text{Fe}^+ (\times 10^{-4})$		$^{55}\text{Mn}^+ / ^{56}\text{Fe}^+ (\times 10^{-2})$		REM addition			
	Ⓐ Dendrite arm	Ⓑ Interdendritic zone	Ⓐ Dendrite arm	Ⓑ Interdendritic zone	Ⓐ Dendrite arm	Ⓑ Interdendritic zone				
Columnar zone	5.2	11.4	2.19	1.0	2.2	2.20	6.0	7.2	1.20	Without
	6.8	7.0	1.03	2.4	2.6	1.08	7.9	9.0	1.05	With
Equiaxed Zone	4.8	8.4	1.75	2.6	3.0	1.15	8.6	9.8	1.14	Without
	4.4	6.3	1.43	2.9	2.9	1.00	10.5	9.9	0.94	With

なお表4には〔Si〕,〔Mn〕の測定結果を併記したが〔P〕と同様な傾向が見られる。このように〔REM〕添加鋼はマイクロ偏析についても軽減効果が認められる。

10. 考 察：以上のようにREM添加鋼は種々の特徴を有している。例えば、無添加鋼に比してデンドライト成長方向の乱れが大きく、またアーム間隔がせまい。このために濃化溶鋼の樹間内浮上性が低下し、逆V偏析の形態が変化すると考えられる。またマイクロ偏析も軽減され、残融液の密度変化もとぼしく、結果として、逆V偏析生成位置がより軸心側に移動し、かつ偏析線長さも短くなると考えられる。これらの現象はいずれもマイクロ凝固組織に起因すると考えられるので、ここではデンドライトアーム間隔および等軸晶生成機構について考察する。

10.1 デンドライトアーム間隔：一般に、1次アーム間隔は2次アームの成長距離によって決まるとされており、溶質の移動が重要な因子であると指摘されている。岸武、岡本⁶⁾は柱状デンドライトの1次アーム間隔(d)を式(1)で示した。

$$d \propto [mc(K_0 - 1)]^{1/6} / \sqrt{V} \quad (1)$$

ここで、m=液相線勾配、c=溶質元素濃度、K₀=平衡分配係数、V=冷却速度。

試みに連鋳片に対し式(1)を適用してみる。REM添加鋼について種々の数値を用い、比例定数を適宜定めて1次アームの変化を計算した結果⁵⁾、REM無添加鋼の実測結果を良く説明できる。しかしREM添加効果を〔S〕固定効果として試算した結果では、REM添加による1次アーム間隔の縮小傾向は説明し得るものの、REM添加有無によるアーム間隔の差は10μm程度であり、実験結果の100~200μmの差を十分に説明しきれない。従来の研究結果から1次と2次アーム間隔を同一測定位置について対応させると図6に示すように、その勾配はほぼ1/2近くなる。この傾向は1次アーム間隔が2次アームの厚化によって決定されるとする従来のモデルを単純に幾可学的に取り扱った著者ら⁷⁾の結果からも理解される。これに対しREM添加鋼では図6に示したように

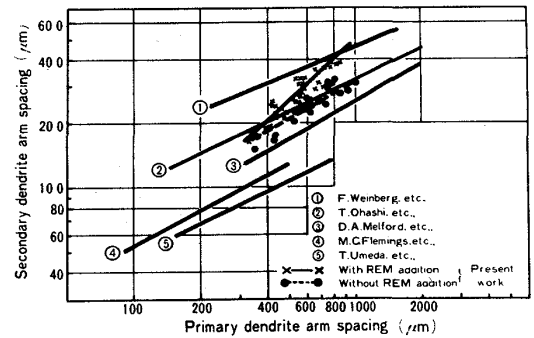


図6. 各種鋼の1次と2次デンドライト・アーム間隔

1次、2次アーム間隔の勾配は1に近くなり、1次アームは2次とは比較的無関係に形成される傾向が認められる。REM添加鋼のマイクロ組織の特徴として、その他アームの成長長さが短いこと、傾角のバラツキが大であること、アーム内にREM系介在物が存在する事などから推定すると、REM添加鋼は、デンドライト凝固時に固液界面近くの比較的小さな過冷領域において、新たなる1次アームの不均質核生成による発生が起きているものと推定される。

10.2 等軸晶生成について：一般に等軸晶生成モデルには、フリーチル説、デンドライト枝の溶断分離説、および組成過冷による不均質核生成説などがあるが、REM酸化物、硫化物の核生成触媒能が大なる事から組成過冷に伴う不均質核生成の可能性も高いと考えられる。ここで成長している柱状晶先端での過冷の大きさを試算すると表5に示すようになる⁸⁾。また、不均質核生成時の臨界過冷度(ΔT_{crit.})の測定結果¹⁾から〔ΔT_{max.}/ΔT_{crit.}〕を不均質核生成指数として表5に併示した。これよりREM添加による凝固組織の変化は不均質核生成を考慮することによっても説明可能であることがわかった。

表5. REM添加の有無による不均質核生成指数

	REM addition	distance from surface (mm)	max super cooling (ΔT _{max} /°C)	Index of nuclei (ΔT _{max} /ΔT _{crit.})	amount of equi-axis zone (Vol %)
Ingot	Without	20	15.8	1.14	32~38
		100	13.2	0.95	
		300	10.2	0.73	
	With	20	14.1	4.70	45~55
		100	10.3	3.43	
		300	8.5	2.83	
CC	Without	10	16.2	1.17	15~22
		40	9.8	0.71	
		80	9.7	1.60	
	With	10	10.4	3.47	30~60
		40	4.8	1.60	
		80	4.8	1.60	

ΔT_{crit.}: Al₂O₃ 139°C, RE₂O₃ 3°C
super heat of molten steel: 10~20°C

11. 結 言：REM添加鋼の凝固組織を調査した結果、(1) 逆V偏析線の形態変化、(2) 等軸晶の増大、(3) REM系介在物のアーム内への捕捉、(4) 1次アームスペーシングの短縮、(5) 1次アーム成長長さの短縮、(6) 1次アームの傾角の乱れ、(7) ミクロ偏析、マクロ偏析の軽減、などの特徴ある凝固組織を呈していた。これらの諸現象は〔REM〕の不均質核生成能によっても説明が可能である。

文献：1)大橋徹郎, 広本健, 藤井博務, 塗嘉夫, 浅野綱一: 鉄と鋼, 62(1976)6, P.616 2)B.L.Branfitt: Met. Trans., 1(1970), P.1987 3)桜谷敏和, 江見俊彦, 垣生泰弘, 江島彬夫: 鉄と鋼, 62(1976)13, P.1653 4)塗嘉夫, 北村修, 広本健: 鉄と鋼, 62(1976)11, S462 5)塗嘉夫, 北村修, 大橋徹郎, 広本健: 鉄と鋼, 63(1977)4, S108, S109 6)岸武勝彦, 岡本平: 鉄と鋼, 63(1977)3, P.425 7)T. Ohashi and K. Asano: The Second Japan-Germany Seminar (1976), April 2.3, P.141 Tokyo, (I.S.I.J.) 8)大橋徹郎, 浅野綱一: 鉄鋼基礎共同研究会凝固部会シンポジウム(1976), 2月No6