

討 8

Ti, Zr, RE, Ca 添加による硫化物系介在物の形態変化について

(株)神戸製鋼所 中央研究所 成田貴一, 富田昭津
 牧野武久, ○松本 洋
 高砂工場 八木直臣

1. 緒 言

鋼中に析出するMnS介在物は圧延方向に延伸し、鋼材の靱性に異方性を引き起こす。いっぽうラインパイプ用鋼板や大型構造物用鋼材などの要求品質はますます厳しくなっており、極低硫鋼の製造あるいはSとの親和力の強い元素を溶鋼中に添加することによってMnSを延伸し難い硫化物に組成変化させ、異方性を改善する方法が古くから検討されている。本報では硫化物系介在物の形態制御を目的としてTi, Zr, RE(希土類元素)およびCaを溶鋼中に添加した場合の介在物の組成変化ならびに、これらの元素を添加する場合の若干の問題点について述べる。

2. Ti 添加による硫化物の形態制御

真空誘導溶解炉を用いて種々のTi/SのFe-Ti-0.1% S, Fe-0.6% Mn-Ti-0.1% S系試料を溶製し、介在物の調査を行なった。Fe-Ti-S系試料ではTi/Sの増加とともに硫化物は(Fe, Ti)S → (Fe, Ti)S + TiS → TiSへ、Fe-Mn-Ti-S系試料では(Mn, Ti)S → (Mn, Ti)S + TiS → TiSへと変化した。硫化物中のTiS量をEPMAによって分析した結果を図1に示したがFeS中には約60%のTiSが固溶し得る。いっぽうMnS中には1300℃

でも約9%, as castでは2~3%しかTiSは固溶できず、電解抽出残渣のX線回析によればTi/S=1で(Mn, Ti)SとともにTiSが析出する。また炭素鋼ではTi₄(C, N)₂S₂が析出する。TiSおよびTi₄(C, N)₂S₂は熱間圧延によっても延伸し難いが、結晶粒界に析出し圧延方向に分散しやすいので、Tiによる靱性改善はあまり期待できない。

3. Zr 添加による硫化物の形態制御

大気あるいは真空誘導溶解炉を用いてFe-0.08% S-Zr(0.06~0.27%), Fe-0.25% Si-0.9% Mn-0.3% S-Zr(0.1~0.6%)系試料を溶製して介在物の調査を行なった。電解抽出残渣のX線回析によればFe-S-Zr

系試料ではZr/Sの増加とともに硫化物はFeS → ZrS₂ → Zr₃S₄ → ZrSへと変化する。OおよびNと反応するZrを差し引いた有効Zr量(Zr*)と鋼中S量との比がおよそ0.23では硫化物はFeSと少量のZrS₂であり、Zr*/S ≃ 3になると硫化物はZrSのみとなった。これらのZr硫化物は熱間加工によってもほとんど延伸しない。いっぽうFe-Si-Mn-S-Zr系試料で生成するZr硫化物としてはZr₃S₄のみが認められる。Zr*/S ≃ 0.1ではZrを0~0.15%含有したMnSが生成するが、この程度のZr添加では硫化物の形態制御効果は認められない。Zr*/S ≃ 0.4になるとZr₃S₄の析出しているのが認められたが、顕微鏡観察およびEPMA分析によればこのZr₃S₄はMnS中に網目状に析出している。Zr*/S ≃ 2になるとMnSはほとんど生成せず硫化物は全てZr₃S₄として析出する。いっぽうMnS-Zr₃S₄共晶硫化物の析出している試料を

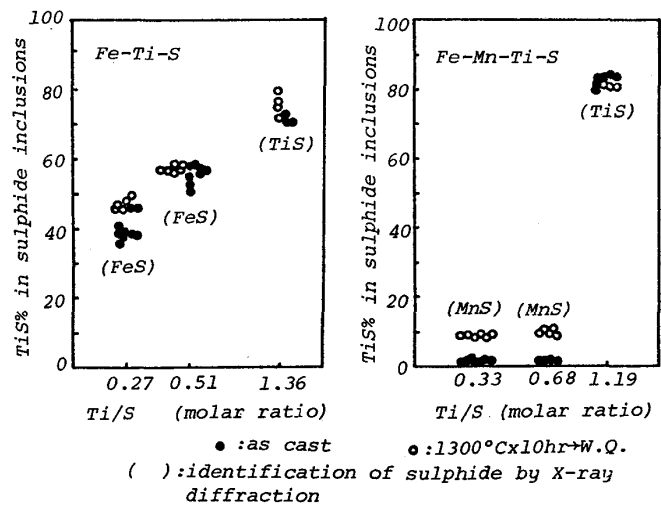


図1. Ti 添加鋼中の硫化物のTi含有量

1300℃で熱処理するとZr硫化物はMnS中に固溶して一相の介在物となる。このようなMnS相中のZr含有量をEPMAによって定量した結果を図2に示したが、MnS中にはZrがZrSに換算して40~60%固溶し得るものと考えられる。このようなことから比較的多量のZr硫化物を固溶したMnSが生成し、冷却過程に熱間での変形抵抗の大きい Zr_3S_4 がMnS中に網目状に析出することによって効果的に硫化物の形態制御が行なわれるものと考えられる。いっぽう炭素鋼中にZrを過剰に添加すると板状の $Zr_4(C,N)_2S_2$ 介在物が結晶粒界に析出して靱性の低下することが知られており、実用鋼における最適なZr添加量を決めるために0.4% C - 0.07% S組成に0~0.17%のZrを添加した鋼(Group A)を真空誘導炉にて溶製した。その結果によればZr=0.05%以上になると硫化物の延伸は抑制され、延伸を抑制されたMnS中には Zr_3S_4 が網目状に析出している。いっぽうZrはO、Nとの親和力が大きいので、硫化物の形態制御に必要なZr添加量は溶鋼中のO、N量によって影響されると考えられる。そこでZr添加量を0.05%としてO(12~62ppm)、N(22~69ppm)量を変化させた0.4% C 0.07% S実用鋼組成の試料(Group B)を溶製して介在物の挙動を調査した。Group Aの試料とあわせて鋼中の有効Zr量と鍛造後の硫化物の延伸比との関係を図3に示したが、両者はよく対応しており硫化物の形態制御のためには約0.02%以上の有効Zr量の必要であることがわかる。いっぽう

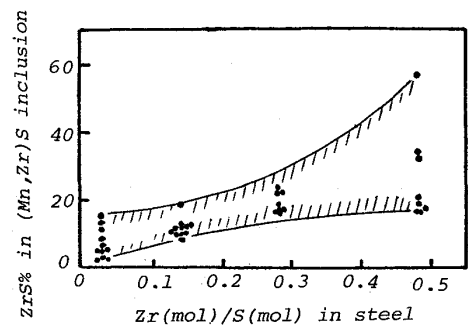


図2. Zr添加鋼中MnSのZr含有量

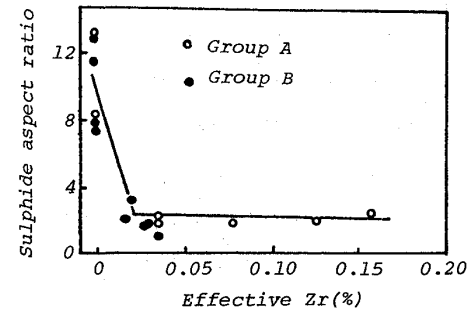


図3. 有効Zr量と硫化物の延伸比

有効Zr量が0.05%を越えると $Zr_4(C,N)_2S_2$ 介在物の生成が認められた。このようにZrで硫化物の形態制御を行なうには溶鋼中のO、N量に応じた最適な範囲量になるようにZrを添加しなければならない。ZrはOとの親和力が非常に強く、溶鋼中の Al_2O_3 介在物も容易に還元され、Zrの添加条件が適切でないとき鋼塊底部や表層部に群落状の ZrO_2 介在物が集積しやすいが、その解決は後述のRE添加に比べれば容易である。

4. REによる硫化物の形態制御

REはOとの親和力が極めて大きく耐火物とも容易に反応し、しかもRE系介在物の比重は溶鋼のそれに近いので、その介在物は鋼塊底部に集積しやすい。いっぽう硫化物の形態制御のためにはミッシュメタルを使用した場合で $C_0/S = 1.5 \sim 2.0$ が必要であり、しかも過剰の添加は介在物による汚染のためにかえって靱性を低下させることが知られている。したがって有害なRE系介在物をできるだけ生成させず、しかも狭い成分範囲にREを適中させるためにはREの添加条件を適切に行なう必要がある。種々の材質の小型ルツボ(300g溶解)を使用した誘導溶解実験によれば耐火物中の Al_2O_3 、 SiO_2 はほぼ化学量論的にREと反応して RE_2O_3 を生成した。 SiO_2 を多く含有するろう石質およびジルコン質ルツボでは1600℃、10分間の保持でREの歩留りは4%以下であったが、高アルミナ質、マグネシア質、マグドロ質ルツボでは安定な RE_2O_3 被膜が耐火物表面を覆うために20~50%の歩留りを示した。この被膜は樹枝状の RE_2O_3 によって構成されていた。したがって製鋼過程における真空脱ガス槽、取鍋、連铸タンディッシュなどへREを添加する場合には高アルミナ質あるいは塩基性耐火物を使用することが望ましい。いっぽうRE添加前の溶鋼中に存在する介在物も容易にREと反応し、生成する介在物の形態に影響する。すなわち介在物中の Al_2O_3 、 SiO_2 、 MnO などはREによって容易に還元されるが、 CaO は安定である。図4に予備脱酸法を変えて Al_2O_3 を生成させた場合と $CaO \cdot 6Al_2O_3 \sim CaO \cdot 2Al_2O_3$ を生成させた場合のミッシュメタル添加後の介在物量の経時変化を示したが、添加後きわめて短時

間で Al_2O_3 は RE によって還元されてしまいが CaO は安定である。また Ca は脱硫作用を有するので RE 添加前に溶鋼を Ca 処理することは RE 添加量, RE 系介在物の生成量の低減に効果がある。4 kg 溶解による試験では Al 脱酸鋼の硫化物は RE/初期 S = 3 の RE 添加では熱間圧延で延伸するものが残留しているが, $Al-Ca$ 複合脱酸した場合には Ca による脱硫および硫化物形態制御効果が加わり, RE/初期 S =

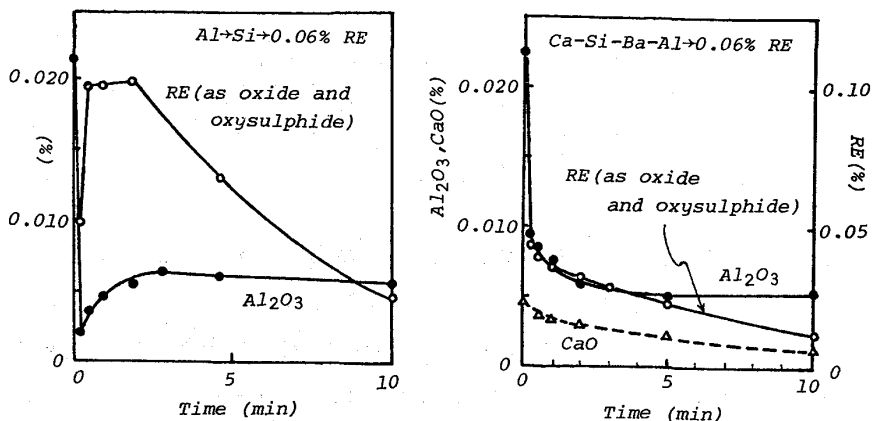


図 4. RE 添加後の介在物量の経時変化

1.5 の RE 添加で硫化物は完全に形態制御された。また RE として RE - Ca 系合金を使用しても (Ca, RE) S や (RE, Ca, Mn) S が生成するために RE/初期 S = 1.5 の RE 添加量で完全に形態制御できた。このように RE と Ca を使用することによって少量の RE 添加で硫化物の形態制御を行なうことができる。図 5 に RE 無添加および鋳型内にミッシュメタルと RE - Ca - Si を添加した 30 トンの鋼塊のスラブ中介在物の形態別分布を示したが, RE - Ca - Si 合金を使用した場合にはミッシュメタルの 2/3 の RE 添加量で硫化物はより強く形態制御され, しかも介在物の集積が改善されている。表 1 に RE 系介在物中の各 RE 元素の含有量を EPMA で定量した結果を示したが Ce よりも La のほうが硫化物生成傾向は強いものと考えられる。

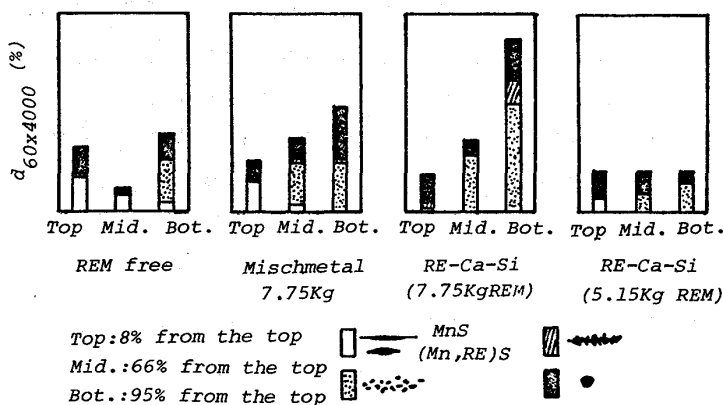


図 5. 30 トン鋼塊のスラブにおける介在物の分布

5. Ca による硫化物の形態制御

Ca の脱酸脱硫効果は古くから注目されていたが, 溶鋼中への Ca の溶解度が非常に小さく蒸気圧も高いので効果的に利用することができず, 当初は Al_2O_3 介在物を少量の CaS を伴った $CaO \cdot 6Al_2O_3 \sim CaO \cdot 2Al_2O_3$ に変化させ, B 系介在物を減少させる程度の効果しか得られず硫化物を効果的に形態制御することは困難であった。またこのような組成の介在物は注入ノズル内壁に堆積しやすく, 取鍋のスライディングノズル化によるノズル耐火物の高級化にともなって, Ca を添加した溶鋼の注入時のノズル閉塞が大きな問題となっている。また鋼種および脱酸法によっては Ca を特に添加しなくてもノズル閉塞は発生しており, ノズル閉塞機構について調査を行なった。ノズル閉塞物の組成および X 線回折による同定結果の 1 例を表 2 に示したが, $CaO \cdot 6Al_2O_3$ と $CaO \cdot 2Al_2O_3$ を主成分とし $\alpha \cdot Al_2O_3, FeO \cdot Al_2O_3, CaO \cdot Al_2O_3, 2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ などを伴っている。すなわち Al 脱酸鋼中の $CaO-Al_2O_3$ 系介在物が優先的にノズル内壁に堆積していることがわかる。 Ca を添加しない場合の CaO の起源としてはス

表 1. RE 系介在物中の RE 元素の比

Type	La/Ce	Nd/Ce	Pr/Ce
Oxide	0.60	0.35	0.09
Oxysulfide	0.91	0.42	0.11
Sulfide	1.16	0.47	0.15
Mischmetal	0.67	0.35	0.07

表 2 ノズル閉塞物の組成と X 線回析による同定結果

Steel	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	FeO	SiO ₂	MnO	Cr ₂ O ₃	ZrO ₂	TiO ₂	Identification by X-ray diffraction
SUP-6	83.8	7.2	1.5	1.8	2.3	0.3	0.04	<0.1	<0.1	CaO·6Al ₂ O ₃ α·Al ₂ O ₃ FeO·Al ₂ O ₃ , CaO·Al ₂ O ₃ CaO·2Al ₂ O ₃ 2CaO·Al ₂ O ₃ ·SiO ₂
S48C	83.1	4.8	1.8	1.2	0.5	0.7	0.05	<0.1	<0.1	CaO·6Al ₂ O ₃ FeO·Al ₂ O ₃ , CaO·Al ₂ O ₃ CaO·2Al ₂ O ₃

ラグからの混入も考えられるが合金鉄中の微量 Ca が主要因をなしており、低 Ca 含有の合金の使用によって介在物起因のノズル閉塞は防止できる。また脱酸法の変更によって CaO-Al₂O₃ 系介在物の生成を防止して Al₂O₃ あるいは Al₂O₃-CaO-SiO₂ 系組成に変化させノズル閉塞を軽減することも可能である。あるいは Ca を効果的に溶鋼中に添加し、介在物組成をさらに CaO 寄りにして CaO·2Al₂O₃, CaO·6Al₂O₃ の生成を防止することによってもノズル閉塞を完全に防止することができる。閉塞部の観察によればノズル内壁に地金層が付着して、つぎに介在物が付着している。しかし地金層をよく観察すると CaO·6Al₂O₃, CaO·2Al₂O₃ 介在物が強固なネットワークを形成しており、ノズル閉塞はつぎのような機構によって起きるものと考えられる。すなわち溶鋼との濡れ性の悪い固体介在物が優先的にノズル内壁に付着してネットワークを形成する。この際に Al₂O₃ のように比較的分散したクラスターを形成しやすい介在物では、溶鋼流によってネットワークが破壊されやすいので付着物の成長が抑制されるが、少量の CaO を含む Al₂O₃ 介在物は焼結しやすく強固なネットワークを形成し成長するので、溶鋼が付着物間に滞留し、煉瓦と接した部分が冷却されて凝固する。凝固した地金層は付着物をより強固なものとする。

Ca 添加による硫化物の形態制御では生成する介在物が RE の場合よりもはるかに軽いこともあって、鋼塊底部への介在物の集積は軽く、最近の Ca 添加技術の進歩と相俟って、その利用は RE に取って変わりつつある。特に取鍋中に大量の Ca-Si あるいは CaC₂ 粉末を吹き込んで硫化物の形態制御と同時に脱硫を行なう TN プロセスでは S ≤ 0.003 % の極低硫鋼を容易に溶製することが可能であり、この方法では多量の Ca を容易に添加することができるので他の添加方法よりも強力に硫化物の形態制御を行なうことができる。また Ca は強力な脱酸元素でもあるので被覆スラグの組成、取鍋耐火材質あるいは大気酸化などによって脱硫効果および介在物の形態が影響される。被覆スラグは CaO/SiO₂ > 3 が必要であり、酸性取鍋を使用した場合には CaS を伴った 12CaO·7Al₂O₃ ~ 3CaO·Al₂O₃ が主として生成するが 10 トン以下程度の鋼塊では熱間加工によって延伸する硫化物は鋼塊上部にもほとんど認められない程度にまで形態制御される。いっぽう塩基性取鍋を使用すると介在物のほとんど全てが CaS あるいは Ca(O, S) にまで変化する。

6. 結 言

Ti による硫化物形態制御は MnS 中への TiS の溶解度の小さいことや、TiS あるいは Ti₄(C, N)₂S₂ が結晶粒界へ析出しやすいためあまり期待できない。いっぽう Zr 硫化物は MnS 中への溶解度が比較的大きいうえに、変形抵抗の大きい Zr₃S₄ が MnS 中に網目状に析出するので Zr による硫化物形態制御効果は大きい。また Zr を比較的少量に添加しても RE 添加のような強度の介在物の集積もなく、Ca のような溶鋼中への溶解度の問題もないので比較的 S 含有量の高い鋼の靱性改善に適していると考えられる。いっぽう RE は添加量の増加にともなって鋼塊底部への介在物の集積が顕著になるので、低硫鋼への適用および Ca との複合添加が望ましい。Ca は溶鋼中への溶解度が非常に小さいので、完全な形態制御のためには低硫鋼への添加あるいは同時に脱硫を行なう添加方法が望ましいが、鋼塊底部への介在物の集積も軽度であり、しかも添加条件が適切であれば介在物の減少と微細化が期待できる。