

討 9

硫化物の形態調整と鋼材の性質について

住友金属工業(株) 中央技術研究所 梅田洋一[○] 池田隆果
和歌山製鉄所 川井俊彦
鹿島製鉄所 杉沢精一

1. 緒 言

鋼中の硫化物系介在物MnS は熱間加工時に塑性変形し、鋼材の圧延直角方向の延性、靱性を劣化させるため、低温靱性の要求されるラインパイプや厚鋼板、曲げ加工性の要求される高強度熱延鋼板、溶接部延性の必要な電縫鋼管などでこの異方性が問題になることが多い。

異方性改善のために製鋼段階でとりうる手段は、(1)鋼のS含有量の低減と、(2)硫化物の形態調整の2つである。前者の脱硫は溶銑脱硫技術の進歩によってこの10年間に目覚ましい発展をとげ、極低硫鋼の溶製が可能となった。後者の硫化物の形態調整はこの間鋼のSレベルに応じて脱硫を補完するかたちで実施され、その効果が逆に脱硫を一層徹底させる駆動力になったといつても過言ではない。このSレベルの低下によって形態調整元素としてZr¹⁾, Ti²⁾, 希土類元素³⁾など鋼への溶解度の大きい元素だけでなく、Caのような溶解度の小さい元素も利用できるようになり、最近では性質のすぐれたCa添加鋼の製造も可能となってきた。⁴⁾

本報告では当社において鋼のSレベルの低下と対応して鋼板、鋼管の異方性改善のために実施して来た硫化物の形態調整に関する検討結果の概要を述べる。

2. 各種元素の硫化物形態調整能力

各種元素の硫化物生成に関する総括的な研究は少ない⁵⁾ので、Sと同族のOと結合しやすく、かつ溶鋼中に溶解できる8種類の元素について、その硫化物形態調整能力を調べた。⁶⁾高周波炉で溶解した30kg鋼塊に表1に示す元素を単独およびMnと一緒に添加した。硫化物の観察を容易にするためS含有量は0.03%の他に0.1%および0.3%(単独添加鋼)と高め、添加元素もSレベルに応じて変化させた。生成硫化物は主に電解抽出法で同定し、また熱間鍛造による硫化物の変形程度を観察した。

表1に結果を示す。単独添加の場合は各元素とも個々の硫化物を生成する。このうち熱間加工が可能で、しかも硫化物が延伸しない元素はV, Ti, Zr, Ceである。Mnと一緒に含んだ鋼では形態調整の可能な元素はTi, Zr, Ceに限られる。実験範囲内の添加量で脱硫する、すなわち溶鋼段階から硫化物の生成が始まる元素はCeのみで、他は凝固によって始めて硫化物を生成する。

以上の結果をもとに、Mnを含有した実用鋼へのTi, Zr, Ceの適用を行なった。

表1. 各種元素添加時の生成硫化物と熱間工時の変形性

添加元素 (M)		なし	Mn	Cr	V	Nb	Al	Ti	Zr	Ce
単 独 添 加 鋼	含有量 (%M/%S)	-	17~19	100~150	10~12	3~4	13~19	7~9	2~4	10*
	生成硫化物	FeS	MnS	CrS	VS	NbS	Al ₂ S ₃	TiS	Zr ₃ S ₄ ZrS ₂	Ce-S
	熱間加工性	不可	可	可	可	不可	可	可	可	可
	硫化物変形	-	延伸	延伸	変形せず	-	延伸	変形せず	変形せず	変形せず
Mn含有鋼 (%Mn/%S =15~20)	含有量 (%M/%S)	-	-	100~150	8~13	4	11~18	5~13	2~3	10*
	生成硫化物	-	-	MnS	MnS	MnS	MnS	TiS	Zr ₃ S ₄	Ce-S
	硫化物変形	-	-	延伸	延伸	延伸	延伸	変形せず	変形せず	変形せず

* 添加量

3. Zr 添加鋼の硫化物と性質

熱延鋼板の曲げ加工性および電縫鋼管の溶接部延性の向上を目的として、通常Sレベル(0.02%)の15t級鋼塊でZrを添加し、介在物と材料特性を調査した。

Zrの含有量と圧延時の硫化物の変形との関係を図1に示す。 $[\%Zr]/[\%S]$ が3以上になると硫化物は圧延によって延伸しにくい写真1に示すようなZr-Mn-S系に変質する。

50kg/mm級熱延鋼板で曲げ加工性の尺度となるR付引張試験の局部伸び⁷⁾と曲げ半径との関係を図2に示す。Zrの添加によって圧延直角方向の伸びが著しく向上し、この結果密着曲げが可能となる。

50kg/mm級電縫鋼管にZrを添加した結果、溶接部の自由曲げの伸びが30%から70%に向上した。扁平成績も図3に示すように著しく改善され、扁平時の割れが溶接部のメタルフローに沿って表面に露出したA系の硫化物に起因している⁸⁾ことを裏付けている。

Zrを添加した50kg/mm級鋼板の圧延直角方向の吸収エネルギーは圧延方向の値の40%レベルから70%近くまで増加しており、Zr添加は靱性の向上にも有効である。

以上のようにZrは硫化物の形態調整に有効であるが、スラブ段階で見ると先に析出したZrNを包むように生成している硫化物が多数観察されており、Nで消費される分だけZr添加量を多くする必要があると考えられる。

4. Ti 添加鋼の硫化物と性質

Tiの添加はTiCの析出を通じて鋼の強度を著しく高めるため、曲げ加工性の要求される高強度熱延鋼板への適用を検討した。

25t級鋼塊でTi添加鋼の介在物と材料特性を調査した。

通常Sレベル(0.015%)の場合でも、Tiを0.1%以上含有させると硫化物は完全に写真2に示すようなTiSに変質する。

60kg/mm級鋼板(0.1%C-0.5%Mn-0.15%Ti)の切欠引張試験の局部伸びは、図4に示すように異方性はほとんどなく、密着曲げが可能である。80kg/mm級鋼板(0.1%C-1.5%Mn-0.2%Ti, 5mm厚)でも、同Sレベル(約0.005%)の高Mn鋼(0.1%C-3%Mn-Nb-V)よりも曲げ加工性が著しくすぐれている。

以上のようにTiは材料強度の向上を兼ねて硫化物の形態調整を行なうのに適した元素であることが確認できた。

5. RE 添加鋼の硫化物と性質

熱延鋼板の曲げ加工性、電縫管の延性、ラインパイプ材の靱性などの改善を目的としてCeが主体のREを添加した15~30t鋼塊を溶製し、硫化物と材料特性を調査した。

硫化物が溶鋼段階から生成するため鋼塊内でREが偏析しやす

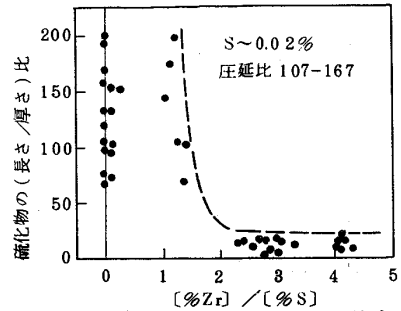


図1. Zr含有量と硫化物の形状

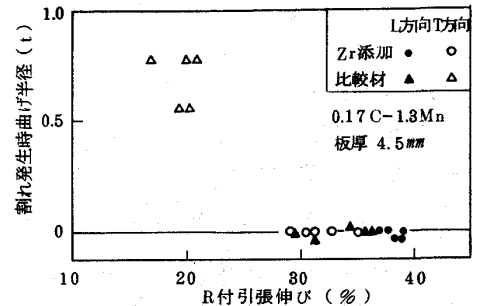
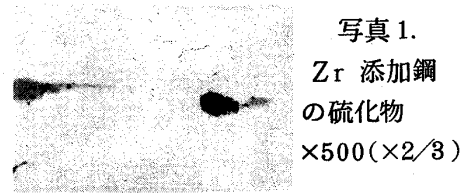


図2. Zr添加熱延鋼板の曲げ加工性

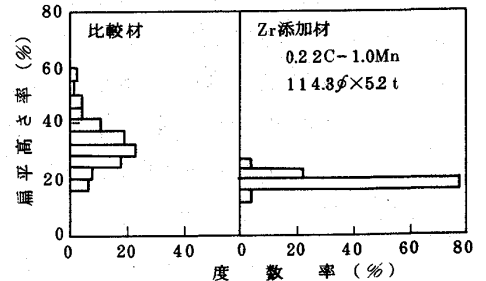


図3. Zr添加電縫管の扁平高さ

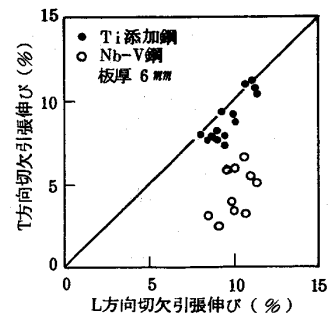
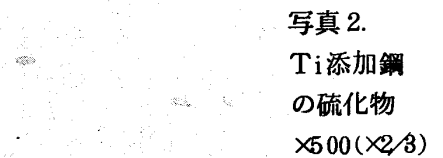


図4. Ti添加60kg/mm級鋼板の局部伸び

いが、図5に示すように〔%Ce〕/〔%S〕が2以上で硫化物はMnSから完全にRE系介在物に変質する。通常は写真3に示すような酸化物を伴った硫化物である。

熱延鋼板の局部伸びの圧延方向異方性は、図6に示すようにREの添加によって著しく改善され、実際に曲げ性、孔拡がり性の顕著な向上が認められた。

小径厚肉の電縫管の扁平高さは、図7に示すようにREの添加によって低硫鋼と同等あるいはそれ以上に改善される。

鋼板の圧延直角方向の吸収エネルギーは図8に示すようにREの含有量の増加につれて向上し、上に述べたように硫化物が完全に変質する〔%Ce〕/〔%S〕が2近傍の値になると、異方性は大幅に改善される。

このようにREの添加は鋼板、鋼管の延性、靱性の向上に顕著な効果を示すが、特に鋼塊底部にREの硫・酸化物のクラスターが集積しやすく、曲げ加工性や衝撃性能を劣化させる場合がある。この介在物の集積低減対策を1t鋼塊を用いて検討した結果では、REを取鍋内に添加し、高温で鑄込むのが最も効果的であった。⁹⁾これは鑄型内であらたに硫化物を生成させないことと、鑄型へ持ち込まれた介在物の浮上分離を阻害するマッシュゾーンの生成時期を遅らせることが有利に作用するためと考えられる。

6. Ca 添加鋼の硫化物と性質

Ca はSとの結合力の最も強い元素の一つであるが、溶鋼への溶解度が小さいために従来のSレベルの鋼へCaを添加してもアルミナクラスターの変質分散と一部の硫化物の改質が行なわれるのみであった。¹⁰⁾そこで添加効果の向上が期待できる低硫鋼(S ≤ 0.008%)へCaの添加を行なった。

弾添加法⁴⁾で160t取鍋内の低硫Alキルド鋼にCaを添加し、得られた20t級鋼塊について介在物と材料特性を調査した。

Ca添加によって介在物はMnSおよびアルミナクラスターから圧延によって延伸しない球状の介在物に変質する。この介在物は写真4(a)に示すように内部がAl₂O₃-CaO系で、外周がCaS-MnS-Al₂O₃系の2相構造をしているが、Ca含有量が高くなると内、外相のCaO, CaS濃度がおのおの上昇し、Ca量が30ppm程度になると、ついには写真4(b)のような1相のCaO-Al₂O₃-CaS系介在物に変質する。¹¹⁾

Ca含有量と介在物の形態との関係を図9に示す。〔%Ca〕/〔%S〕が0.4近くなると鋼塊中心の偏析部の一部を除いて介在物は大部分C系に転化する。

ラインパイプ用鋼板の吸収エネルギーはこの介在物の形態変化に対応して図10に示すように〔%Ca〕/〔%S〕が0.3以上で異方

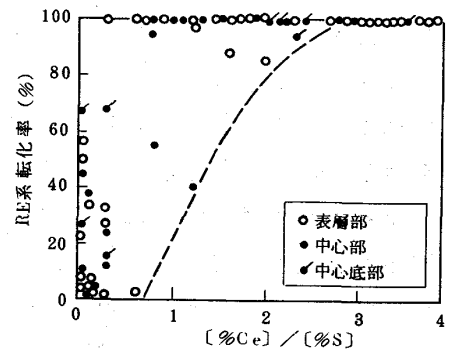


図5. RE添加による硫化物の形態変化

写真3. RE添加鋼の硫化物 ×500(×2/3)

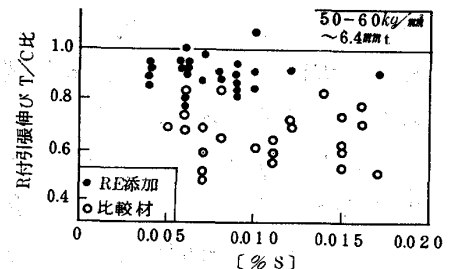


図6. RE添加熱延鋼板の局部伸び

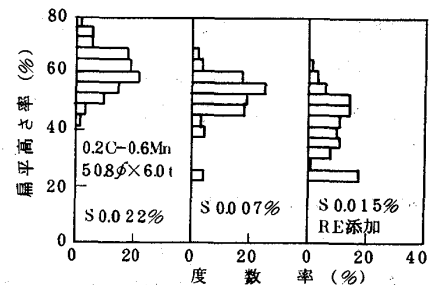


図7. RE添加電縫管の扁平高さ

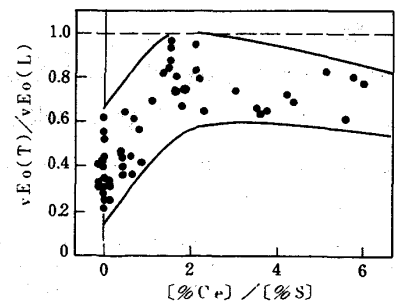


図8. RE添加鋼板の吸収エネルギー



写真4. Ca添加鋼の介在物 ×500(×2/3)

性はほとんど解消する。

5.5kg/mm²級熱延鋼板の局部伸びは、図11に示すようにCaの添加で著しく向上し、RE添加鋼と同等ないしそれ以上の加工性を有していることを示している。

ラインパイプのH₂Sによる水素誘起割れは多くの場合偏析部のMnSを起点としている¹²⁾〔%Ca〕/〔%S〕が0.4程度では偏析部に残留しているMnSによって割れを生じるが、図12に示すようにCa量の増加によってMnSは消滅し、割れを防止できる。特に連铸材では低pHの0.5%酢酸条件でも割れ防止に有効である。¹⁸⁾

以上のごとく低硫鋼へのCa添加は鋼材の性質改善にすぐれた効果を有している。

7. 考 察

以上の各硫化物調整元素の得失について若干比較検討を行なう。

まず鋼のS量が高い場合には、高価な特殊元素によって多量のSを無害化するよりも、脱硫処理後に少量の添加を行なう方がコスト的に有利である。

そこで低硫鋼への添加を考えると、(1)Zrは硫化物生成により硫化物調整効率が低下し¹⁾、また硫化物が若干延伸する(図1)、(2)Tiは強度への影響が著しい、(3)REは硫・酸化物のクラスターを形成しやすい、等の使いにくさがあるのに対して、Caは添加の難かしさを克服すれば品質上の問題が少なく、多方面に適用可能な元素であると考えられる。

なおTiは強度上昇により添加合金の節減と熱処理の簡略化が可能となるので、高強度鋼への添加で特徴がよりよく発揮される元素であると考えられる。

8. 結 言

各種元素の硫化物形態調整能力の基礎的検討にもとづいてZr, Ti, RE, Caの実用鋼への適用を行ない、硫化物の形態変化と材質改善効果を確認した。

硫化物の形態調整はこれまで常にS含有量の低減とその効果を比較されてきたが、材料に要求される性質と添加コストを勘案しながら、各元素が持つ特徴を充分生かすように利用すべきであろう。

文 献

- 1) E.J. Lichy, G.C. Duderstadt, N.L. Sanway; J. Metals, 17(1965), 769
- 2) A. Drevermann, K. Kaup, W. Middeldorf; Stahl Eisen, 88(1968), 931
- 3) L. Luyckx, J.R. Bell, A. McLean, M. Korshynsky; Met. Trans., 1(1970), 3341
- 4) 玉本, 佐々木, 梨和, 杉田, 森; 鉄と鋼, 63(1977), 2110
- 5) 金子, 西沢, 玉置; 日本金属学会誌, 27(1963), 299
- 6) 一部は田上, 池田; 鉄と鋼, 50(1964), 2182
- 7) 松岡, 川井, 上田, 保母; 住友金属, 25(1973), 1
- 8) 長谷部, 大塚, 高橋, 古賀; 住友金属, 21(1969), 413
- 9) 池田, 石川; 鉄と鋼, 59(1973), 8108
- 10) 宮下, 西川; 鉄と鋼, 52(1966), 1454
- 11) H. Nashiwa, A. Mori, S. Ura, T. Ikeda, H. Matsuono, R. Ishikawa; 6th Japan-USSR Joint Symposium (1977), 81
- 12) 川井, 竹山; 鉄と鋼, 63(1977), 8704
- 13) 山森, 梨和, 川井, 岡田, 永橋, 小林, 竹山; 鉄と鋼, 64(1978), 8289

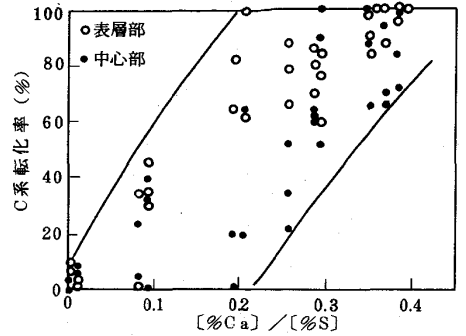


図9. Ca添加による硫化物の形態変化

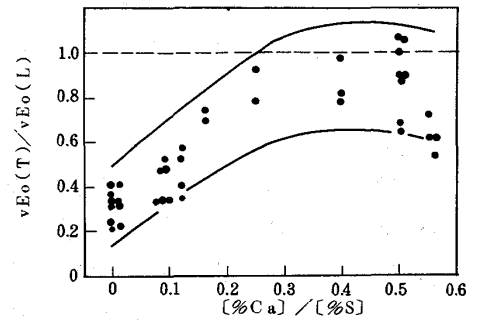


図10. Ca添加鋼板の吸収エネルギー¹¹⁾

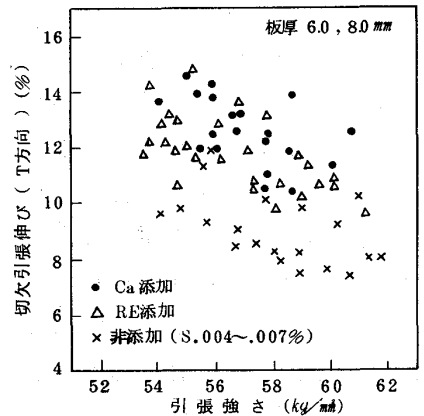


図11. Ca添加熱延鋼板の局部伸び

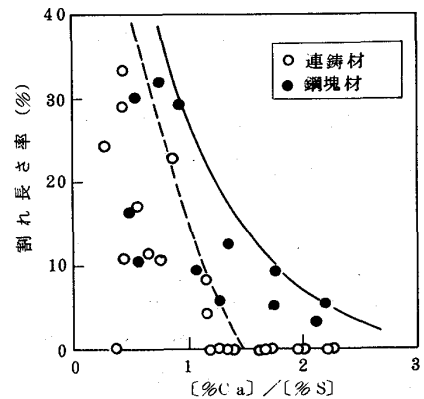


図12. Ca添加鋼の水素誘起割れ感受性(純水+H₂S)¹⁸⁾