

討10

硫化物の形態制御による鋼材特性の改善

新日鐵八幡技術研究室 ○岡村義弘, 大野恭秀, 矢野清之助
新日鐵製品技術研究所 鈴木節雄, 渡辺四郎

1. 緒言

近年, 石油掘削用の海洋構造物が各地で建造されているが, それらの構造物は, パイプ構造が多く, きびしい耐ラメラティア性が要求されている。また, サワーガス用のラインパイプ材としては水素誘起割れ性が問題となっている。これらの問題は, 圧延で伸びた介在物が原因である場合が多く, その対策として, 介在物を減少させると同時に, 圧延で伸びない介在物に形態制御することが必要である。

従来から, 介在物形態制御元素として, Ca, Mg, REM等が知られているが, 我々は, Caに着目して以下の試験をおこなった。

2. Caの添加方法

Caを溶鋼に添加する場合, Caの蒸気圧が高いため, 溶鋼の深い位置で溶解させないと蒸気となって大気中へ逃げて歩留が低下すると同時に白煙を発生させる。そのため添加方法について種々の工夫が必要である。これまでに試みられた方法として, 大きく3つに分けられる。

- i) 溶鋼の静圧を利用して深い位置に添加する。
- ii) 溶鋼の流れに添加して強制的に溶解させる。
- iii) 溶鋼中でのCaの溶解度を上げる元素(Ni等)と一諸に添加する。

これらの方法には, 種々の利害得失があるが, 我々は, Caワイヤーを利用してii)の方法で試験をおこなった。これは, 鉄被覆したCaワイヤーを下注注入管¹⁾へガイドパイプを通して高速で送給する方法である。Caは注入管内で強制的に溶解されるので白煙も発生せずに添加することが可能である。

図1に本方法での予備試験における種々の条件下での歩留を示す。Ca歩留は10~40%の範囲にばらついているが, 実用化にあたって, 種々の条件を検討した結果, 最終的に16~21%と安定した高い歩留が得られるようになった。

図2に[S]および[O]の挙動を示すが, 若干, 脱硫, 脱酸がおこなわれている。

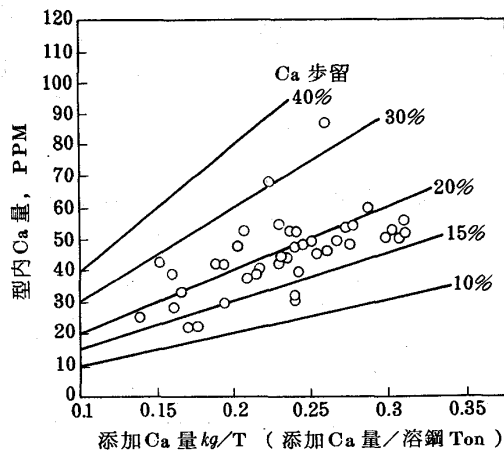


図1 添加Ca量とCa% (型内値)との関係 (Caの歩留)

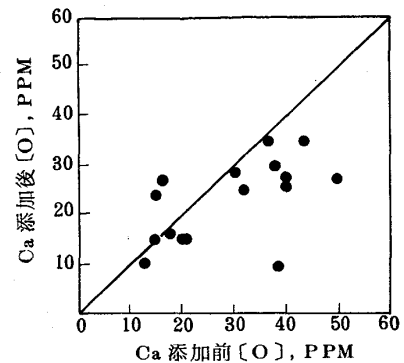
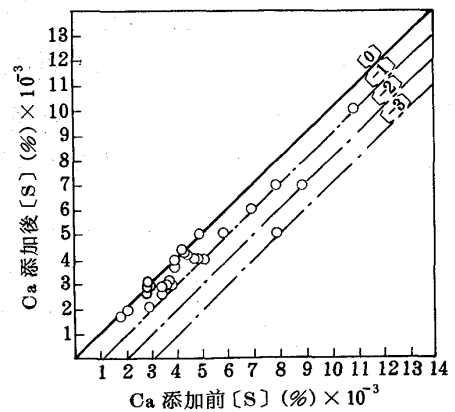


図2 [S]および[O]の挙動

3. 介在物の変化

以下に、Ca 添加による介在物の変化の 1 例を示す。

図 3 は、厚板 Si-Mn 低温用鋼を用い 1 つの注入管に Ca を添加し、他の注入管には無添加で、Ca による介在物の変化を比較したものである。Ca 添加により、清浄度は変わらないが、A 系介在物が消滅して、すべて C 系介在物に変化し、大部分 5 μ 以下の細かい C 系介在物になっていることがわかる。

4. 硫化物形態制御による鋼材特性の改善

i) 靱性の向上

Ca 添加により C 方向靱性が向上することはよく知られているが、以下にそのための必要 Ca 添加量について検討をおこなった。S 量を 3 種類変えた軟鋼に Ca 量として 20~30 PPM 添加して、板厚 32mm に L 圧延し、その L, C 方向の靱性の異方性を調べた。図 4 に A 系介在物総長と Ca/S および vE_0 との関係を示す。この図より、Ca/S が 0.7 以上で A 系介在物がほとんど認められなく L, C 差がなくなっているのがわかる。

この結果を含め、図 5 に Ca/S と C 方向靱性改善比の関係について、これまで軟鋼から 9% Ni 鋼まで多数の鋼種について試験した結果を示す。この図からわかるように Ca/S の低いところで、L 延べ圧延材の方が C 方向靱性改善比が低い。Ca/S が 0.7 以上になると、この比がほとんど 1.0 つまり L, C 差のない靱性が得られることがわかる。

しかしながら、Ca/S が 2.0~3.0 になると、逆に C 方向靱性が低下する傾向が見られる。これは、後で述べるように、介在物がクラスター状の B 系に変化するためと考えられる。

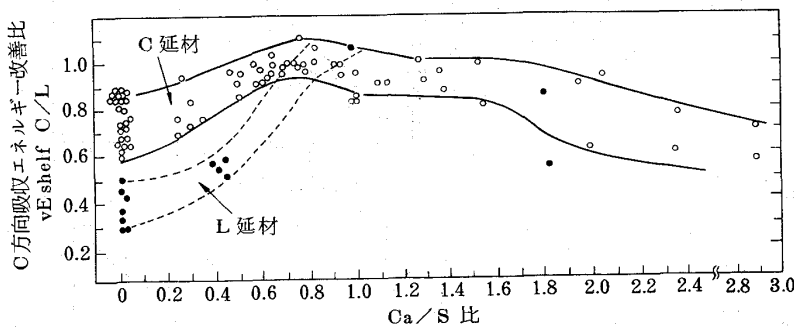


図 5 Ca/S と C 方向靱性の改善比の関係

ii) ラメラティア性の向上

ラメラティア性を評価する方法として、一般に板厚方向引張りの絞り値 (RAz) が用いられているが、その値が低いほど、破壊の危険度が高い。図 6 に前節と同様に Ca 添加、無添加と注ぎ分けて RAz を測定した結果を示す。板厚は 40mm

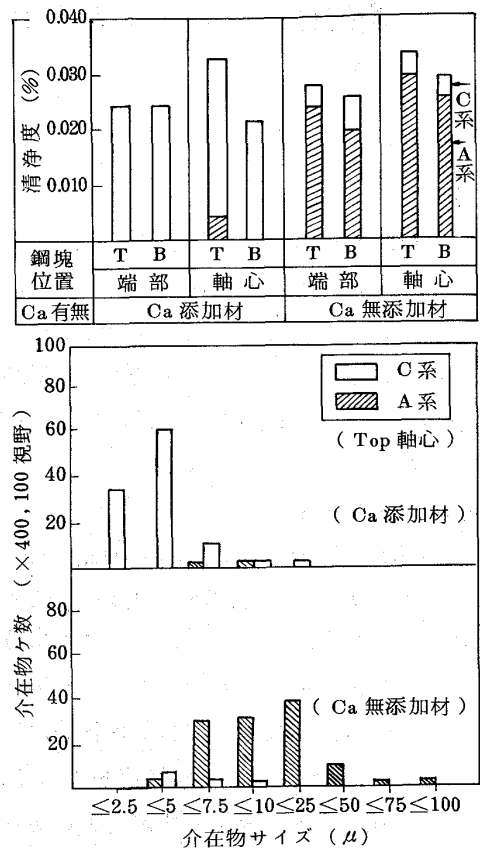


図 3 Ca 添加による介在物の清浄度とサイズ分布 (t=16mm, S=0.005%, Ca=0.0032%)

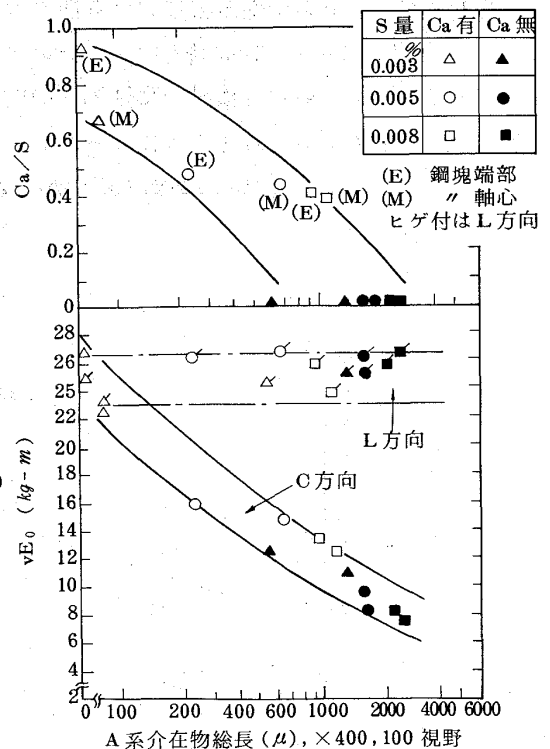


図 4 A 系介在物総長と Ca/S および vE_0 との関係

でHT 50のNorma材である。

この図からわかるように、Ca無添加材は、鋼塊のTop～Middle部にかけてRAzが20～30%に対し、Ca添加することにより、鋼塊の軸心部のTop～Bottom部までRAz 50～70%の高い値が得られている。

図7には、Ca/SとRAzの関係を軟鋼および50キロHTを用いて行った試験結果を示すが、靱性の場合と同様、Ca/Sが0.7以上で軸心部でもRAz 50%以上の値が得られる。またラメラティア試験としてもっともきびしいZ窓枠拘束溶接割れ試験をおこなったがCa添加材は、まったく割れないことがわかった。

5. 鋼材の異方性改善のための最適Ca量と介在物の形態変化について

前節では、異方性改善のためにはCa/Sが0.7以上必要であることを示した。鋼中に添加されたCaは硫化物および酸化物として存在しており、EPMAおよび状態分析法²⁾を用いて、Ca/Sの変化にともなう介在物形態変化を調査し、Ca/Sが0.7以上で最適となる理由について検討した。

図8にCa系硫化物の組成とCa/Sの関係を示す。また、表1に介在物形態調査結果をまとめて示す。

この図および表をみると、Caは硫化物として多く析出し、酸化物は少ない。

Ca系硫化物の組成はCa/Sで比べたとき、最適値である0.7でCaSとなり、それ以下では(Ca, Mn)Sを生成する。CaSは酸化物の周囲の一部に付着したような形で析出し、粒子は球状化している。最適なCa/Sの鋼では5～10μ以下の微細なものが多く、酸化物はCaO-Al₂O₃系酸化物として析出し、その代表的な組成はCaO·Al₂O₃ + 12CaO·7Al₂O₃であった。また、Ca/Sが0.5以下の場合、10μ以上の粒子が多く、またA系のMnSが認められる。

Ca/Sが2.0～3.0の場合では、Feを含むCaO(12～16%)·Al₂O₃·CaS複合介在物に形態変化し、クラスター状となりB系介在物になっている。

6. その他の効果の例

i) 溶接部の靱性向上

溶接Bond部の靱性を再現する試験として、最高加熱温度1400℃での再現熱サイクル試験をおこなった。図9にその結果を示す。Ca添加材の方が冷却速度にかかわらず高い靱性を示している。この原因として、介在物の形態制御効果と同時にr粒の細粒化が認められた。

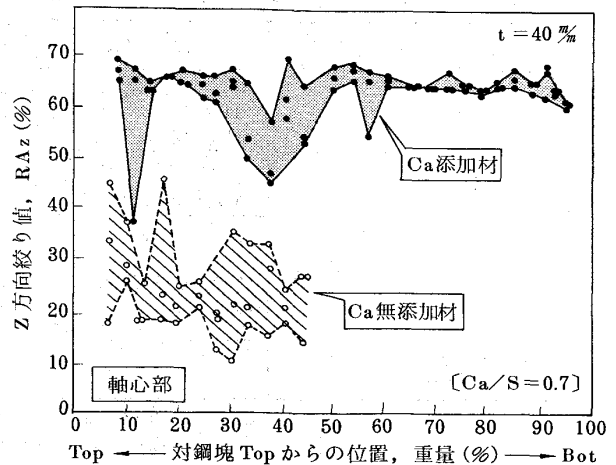


図6 Z方向絞り値におよぼす対鋼塊各位置の影響

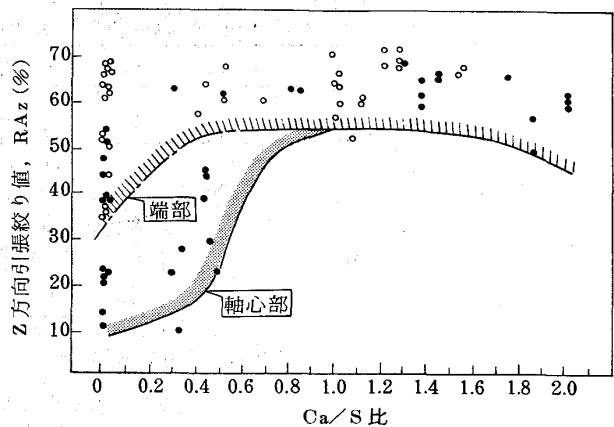


図7 Ca/SとRAzの関係

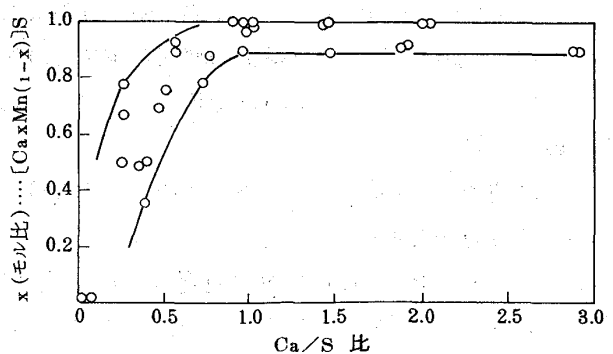


図8 Ca系硫化物の組成とCa/Sの関係

表1 Caワイヤー注入管添加厚鋼板中介在物の形態調査結果

| 検討内容 | Ca/S | 0.2 ~ 0.5 | 0.7 ~ 1.0 | 1.3 ~ 1.5 | 2.0 ~ 3.0 |
|-----------------------------|------|---|---|---|---|
| 介在物析出状況 | | 粗大球状介在物 10μ以上の大型介在物多い。 | 微細球状介在物 5~10μ以下多い | 球状介在物の粗大化 10μ以上の介在物が 多くなる傾向あり | クラスター状不定形 介在物 |
| 硫化物形態 | | (Ca, Mn)S A系MnS認められる | CaS A系MnS殆んど認められず | CaS A系MnS認められず | CaS A系MnS認められず |
| 硫化物生成比*) (硫化物Ca量/化合物Ca量) | | 0.8 | 0.8 | 0.6 ~ 0.7 | 0.7 ~ 0.8 |
| 酸化物形態 | | CaO(3~18%)·Al ₂ O ₃ 系 CaO·6Al ₂ O ₃ + CaO·2Al ₂ O ₃ | CaO(44~57%)·Al ₂ O ₃ CaO·Al ₂ O ₃ + 12CaO·7Al ₂ O ₃ | CaO(44~50%)·Al ₂ O ₃ CaO·Al ₂ O ₃ + 12CaO·7Al ₂ O ₃ | Feを含むCaO(12~ 16%)·Al ₂ O ₃ |
| 機械的性質 (異方性改善) | | 最適範囲 | | | |

注) S = 0.002 ~ 0.006%, O = 0.0010 ~ 0.0040%

*) 化合物Ca量; 硫化物Ca量 + 酸化物Ca量

化学成分(レール値)(%)

| C | Si | Mn | P | S | Nb | Ni | Ca |
|------|------|------|-------|-------|------|------|--------|
| 0.10 | 0.28 | 1.46 | 0.018 | 0.006 | 0.24 | 0.30 | 0.0032 |

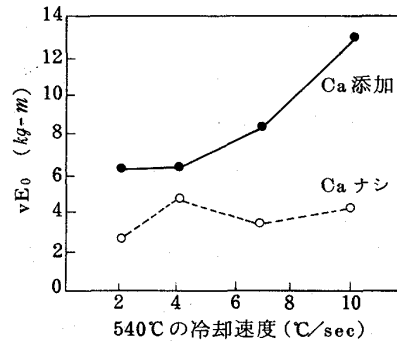
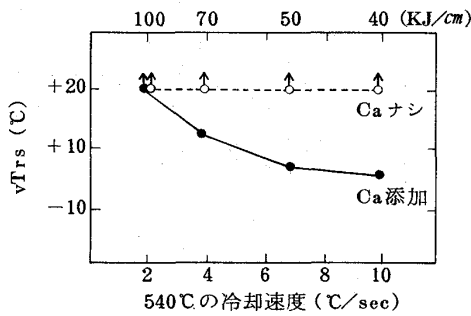


図9 溶接再現熱サイクル試験結果(C方向)
(最高加熱温度1400°C)

ii) 偏析の軽減

Ca添加によりS-Printは、V, 逆V偏析共消失し白くなっている。マクロ偏析はS-Printほど顕著ではないが、Ca無添加材に比べれば偏析の軽減が認められる。鋼塊軸心部の3mmφドリルによる分析結果では、鋼塊頭部について、Ca添加によりSは負偏析し、C, Pについても偏析軽減効果が認められる。

7. 結論

i) 鉄被覆したCaワイヤーを下注造塊の注入管へ高速で添加することにより、Caを安定して、歩留よく鋼中に添加する方法を実用化した。

ii) Ca/S ≥ 0.7の範囲でSに見合ったCaを添加することにより、大部分のA系介在物が球状のC系介在物に変化し、RAzが鋼塊内どこでも50~70%となり、C方向靱性もL方向とほぼ同じ値となった。

iii) 介在物形態調査から、硫化物の組成は、Ca/S値で約0.7でCaSとなり、それ以下では(Ca, Mn)Sを生成し、CaSは酸化物の周囲に付着した形で析出し、粒子は球状化している。またCa/S 2.0~3.0ではFeを含むCaO(12~16%)·Al₂O₃·CaSの複合介在物のクラスター状のB系介在物に形態変化し、C方向靱性の劣化が認められる。異方性改善のための最適Ca量はCa/Sで0.7~1.5である。

iv) その他Caの効果として、溶接部の靱性向上および偏析軽減効果が認められた。

文献 1) 鉄と鋼 S52年秋季講演大会発表 S297, S298

2) " S53年春季講演大会発表 S333