

討12 連 鋳 偏 析 の 新 評 価 法

新日本製鉄 八幡技術研究部 ○宮村 紘

基礎研究所 工博 田口 勇

生産技術研究所 工博 曾我 弘

1. 緒 言

高純鋼溶製技術の進歩は近年著しく、10数ppm以下の極低P・S鋼のプロパー製造も可能となっている。また連鋳での偏析対策も進歩しつつあり、その結果、高級鋼の連鋳化は急速に拡大している。

しかし高級鋼の連鋳化においては、偏析が問題となることは衆知のところであり、偏析と成品特性の関連づけが極めて重要となってきている。とくに耐サワー性や低温靱性などは需要家の要求レベルが年々厳しくなりつつあり、また熱片直送圧延や制御圧延などのプロセス変革が進んでいる現状では、許容偏析レベルが益々厳しくなっている。すなわちPやMnなどの許容偏析濃度は低下しつつあり、問題となる偏析サイズも小型化しているうえ硫化物の形態や分布も重要となってきている。しかし従来のSプリント法はCa添加や低S化のため適用できず、また温塩酸腐蝕法は分解能お定量性の点で不充分である。

さらに偏析の種類としては、中心偏析ばかりでなく、その周辺のスポット状偏析やV偏析線までもが問題となる可能性があるため、従来の限定されたEPM A情報は不充分である。したがって、これらの高級鋼の連鋳化においては、広域にわたる偏析の定量的評価が不可欠であり、さらに成品特性に直結し、かつ代表性が高い偏析評価技術の開発がのぞまれる。新日鉄は、第1表に示した各種の方法を開発・適用し、偏析と成品特性や製造条件との関係を研究し、高級鋼の連鋳化を推進拡大している。

表1 新日鉄における新評価法の開発

| 新評価法 | 開発個所 | 原 理 | 特 長 |
|--------------------------------|--------------------|-------------------|---|
| マクロアナライザー (MA) | 生産技術研究所 (第二精工舎) | 電子線照射特性X線 分光方式 | 1)広域粗面2次元迅速多元素定量分析 2)信号の電算機処理による各種の情報出力 |
| コンピューターマイ クロアナライザー (CMA) | 基礎研究所 (日本電子) | | 1)広域2次元多元素定量分析 2)高分解能による晶析出物の広視野分析 3)信号の電算機処理による各種の情報出力 |
| 偏析エッチプリント (EP) | 八幡技術研究部 | 偏析腐蝕→プリント 記録 | 1)超広面の迅速簡便評価 2)記録保存性 3)画像解析による半定量評価も可能 |

2. 新評価法に要求される機能

上記の背景を考えると、以下の機能がとくに必要である。

- 1) 高分解能(偏析:約50~200 μ , 晶析出物:数 μ 以下), 2) 多元素定量分析
- 3) 迅速性, 4) 代表性が高く, かつ豊富な空間対応情報の提供→広域2次元分析
- 5) 信号処理による各種加工データの提供と視覚化
 - (1) 偏析濃度別の定量化機能, (2) 偏析の空間分布定量化機能,
 - (3) 成品特性に対応した加工情報の出力機能 (4) 複数元素の複合マッピング機能
 - (5) 問題となる部分のZOOMING UP機能

3. 各評価法の原理と基本性能

- 1) Macro-Analyser (MA)

原理構成を図1に示す。測定原理はEPMAに同じであるが、広域2次元迅速分析を可能とするため高速XYサンプルステージと大径ビーム(20μ~数mm)の長焦点電子光学系による広域2次元電子走査(最大10×10mm)との組合せを基本構成とし、かつ照射電流を大にしてX線出力を増している。一方、X線分光方式は、広域の電子線走査において電子ビーム照射点変動の影響が少ない平板分光結晶+ソーラースリット分光方式を採用し、かつ分光結晶として波長分解能や反射効率の良いGraphite結晶をP、S等主要元素の分析に用いている。したがって表2のように大試料で問題となる表面凹凸の影響はきわめて小であり、分析時間も短く、かつ高精度という特長がある。

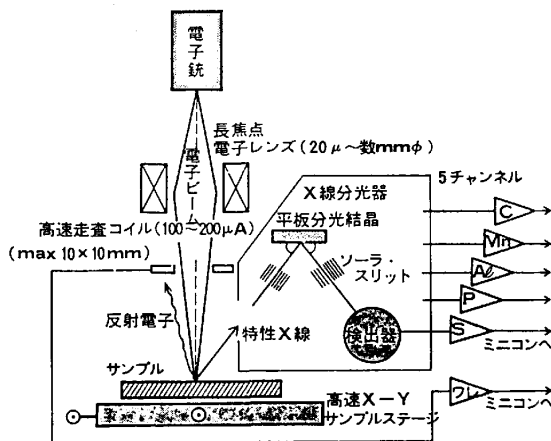


図1 マクロアナライザー原理的構成図

X線出力は濃度に変換された後、各種にデータ処理されてカラーグラフィックディスプレイやプリンター上に前記のような各種の形で出力され、磁気デスクに保管される。写真1は、その出力例であり、Mn、Pの偏析分布が非常に明瞭に高分解能で検出されている。一方、SはCa添加によって形態制御されているため偏析としてはみられず均一に分散していることが判る。

表2 MAおよびCMAの標準性能

| 項目 | MA | CMA | |
|-------------|--|--|--------------------------------------|
| 試料 | 試料寸法 | 300×100×10~50mm | 100×100×10mm |
| | 試料個数 | 6枚 (自動交換) | 1枚 |
| | 表面平坦度 | 10mm以下 | 3mm以下 |
| | 表面粗度 | #80より細 (C分析のぞく) | 鏡面仕上げ |
| 測定元素および分析範囲 | 5 ch. { C ≥ 0.05% (例) Mn ≥ 0.01 P ≥ 0.05 (可変チャンネルにより) C以上の全元素可 | B~U可能 (同時5元素) { C ≥ 0.01% Mn ≥ 0.01 P ≥ 0.005 | |
| 電子系 | ビーム径 | 数10μm~5.0mm | 画素サイズ 300~1μ |
| | ビーム強度 | MAX 0.5mA | MAX MIN 0.1mA 10 ⁻¹² A |
| 測定時間 | 1.8hr/80×80mm 100μ | 1.8hr/80×80mm 100μ | |

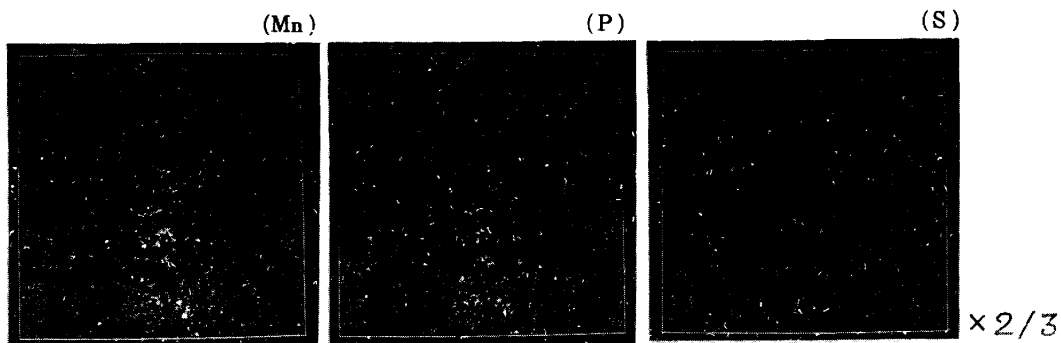


写真1 マクロアナライザーによる各元素の偏析分布の測定結果例 (CC鍍片中心偏析部)

2) Computer-Aided Micro-Analyser (CMA)

CMAは、従来のEPMAを高度にコンピューターと組合せた方法である。従来のEPMAは約0.25mm角以下の面積の解析にのみ使用され、かつその分析結果も定性的にとどまるが多かったため偏析の評価手段としては不充分であった。CMAは、図2に原理構成を示すように、EPMAの基本性能とくに高分解能という特長を維持しつつ、かつ最大80mm角の広視野について各種の定量表示が

速やかに出来るようにコンピューターによるシステム制御や信号処理を取込み、機能を大巾に改善している。すなわち電子ビームの走査と電算機制御によるサンプルステージの高精度迅速駆動との組合せによって全分析視野を微小な角画素に分割して信号処理している。また一面素あたりの電子線照射時間は短いので高感度かつ高S/N比の分光が必要となるが、このために広面積新彎曲型分光結晶を採用している。出力信号は原則としてCMA本体の電算機で加工選別されて、カラーディスプレイ、プリンター、XYプロッター上に表示されるが、場合によって機外の大型電算機でも処理され、等高線マッピングや複数元素の共存状態をあらわす複合マッピングなど高度な各種出力が提供可能である。高分解能である特長と上記の信号処理により介在物や晶析出物の分析には、とくに有効な方法である。写真2は、P偏析を濃度別に等高線表示した例であり、P腐蝕像ときわめて良い対応がみられる他に、さらに細部にわたる偏析分布が明瞭である。

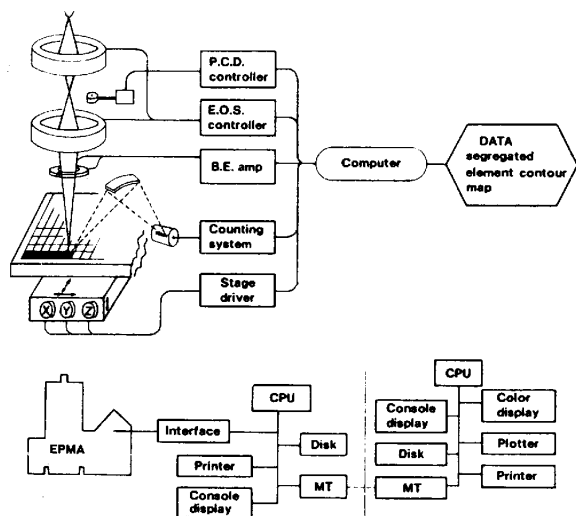
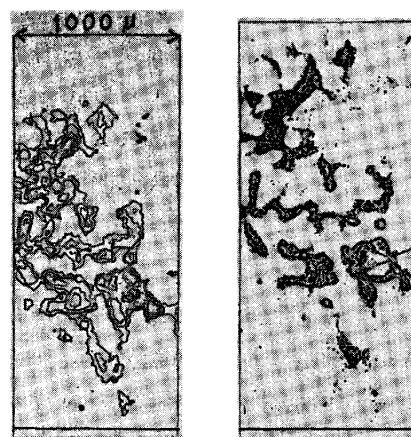


図2 CMAの原理構成図



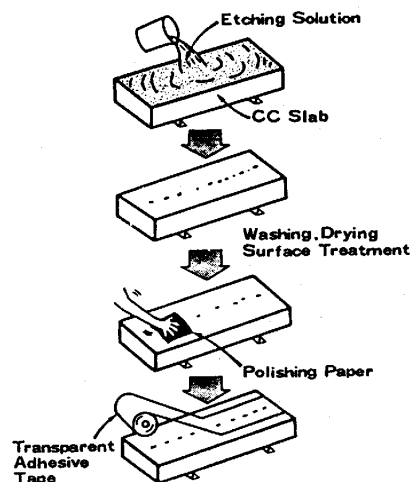
P%等高マッピング像 (CMA)

P腐蝕像

写真2 P分布測定結果例

3) Etch Print 法 (EP)

この方法は、上記の2法と全く原理を異にし、図3のように被検面を偏析腐蝕することによって形成される腐蝕孔を再研磨微粉で充填した後、これを透明粘着テープに転写することによって偏析を検出かつ記録保存する方法である。したがって低S鋼やCa添加鋼の偏析評価にも適用出来、かつ極めて広い被検面を対象と出来、Sプリントなみに迅速簡便である。写真3は、その適用例であり、中心偏析はもとより、その周囲の偏析スポットやホホワイトバンドも明瞭に検出している。また写真4の拡大写真で明らかなように、きわめて分解能が高いため微小な偏析も検出でき、かつ再現性がきわめて良い特長がある。MAと比較した結果では、偏析度が1.3以上のMAによるMn偏析像と良く一致していることが判っている。したがって画像解析処理を行うと、偏析のサイズ分布などを定量化することも可能である。



Procedure of Segregation Etch Print

図3 EP法の概略

4. 新評価法の連铸偏析への適用結果例

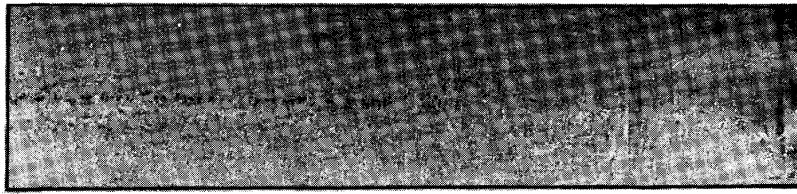


写真3 EP法による連鑄片偏析の検出例

50 mm

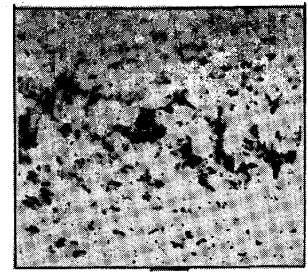


写真4 EP法による偏析部の拡大写真

5 mm

耐ラメ50K厚板の溶接割れと連鑄片偏析との関係を新評価法を用いて調査した。従来のSプリントや温塩酸マクロ腐蝕による評価では、上記の関係は明確でないが、偏析状況を最も良くあらわすMn偏析に注目して偏析スポットサイズ分布をMAで調査したところ図4のように溶接割れが発生するものは、約1mm以上の偏析スポット個数が明らかに多いことが判った。したがって、これらの方法は有害偏析の実態や鑄片の偏析レベルを知るうえで極めて有効と云える。他方、連鑄偏析をEP法で調査した結果では、等軸晶領域にNet状組織がみられ、その大きさが中心偏析やV偏析の程度に強く関与していることも認められている。

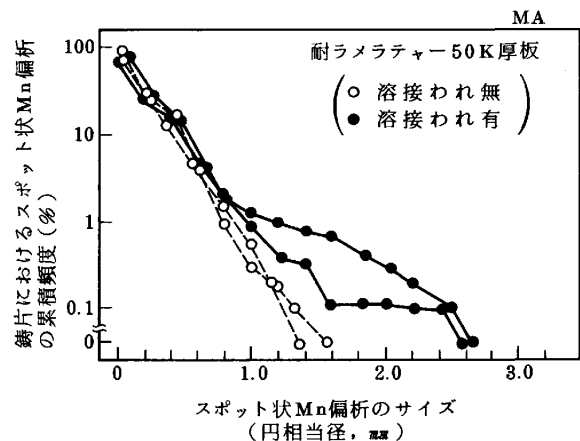


図4 鑄片のスポット状Mn偏析サイズ分布と成品欠陥との関係例

5. 結 言

連鑄鑄片の偏析として、最近、鑄片厚みの中心近傍に存在するスポット状偏析群やV偏析、あるいは硫化物の形態や分布が問題となっている。これらを定量的に評価するためには、従来のサルファープリント法やマクロエッチ法はもはや不適當である。そこで、これに代る新評価法として、EPMAの原理を応用したマクロアナライザーおよびコンピューターマイクロアナライザーを開発した。この方法によると、Mn, C, Pなどの濃度分布を、かなりの広い被検面について2次元的に定量でき、さらに電算機で処理すると、各偏析濃度別の偏析スポットサイズ分布や面積率なども求められる。したがって成品特性を支配する偏析因子や、それを制御する操業因子を定量的に評価できるようになった。また、これらの精密定量評価法に加えて、きわめて広い被検面を迅速、かつ簡便に半定量評価できる偏析エッチプリント法を開発した。この方法では、極低硫鋼やCa添加鋼の偏析も明瞭に現出させることができる。

(参考文献)

- 1) 曾我 弘, 川島 捷宏, 北村 公一ら; 鉄と鋼, 67(1981), No.12, S1108~S1109
- 2) 曾我 弘, 川島 捷宏, 北村 公一ら; 日本分析化学会第19回X線分析討論会講演集(1982), P29
- 3) 田口 勇, 浜田 広樹, 釜 三夫; 日本金属学会昭和56年秋季大会シンポジウム予稿, P89
- 4) 田口 勇, 佐藤 公隆; ぶんせき, (1981), P737
- 5) 北村信也, 宮村 紘ら; 鉄と鋼, 68(1982), No.4, S217
- 6) 宮村 紘, 北村 信也; 学振19委凝固現象協議会資料, 19委-10434, 凝固-324