

## 討12

### 連 鑄 中 心 偏 析 帯 の リ ン 化 鉄 の 析 出 挙 動

新日本製鐵(株)分析研究センター○黒澤 文夫, 田口 勇

#### 1. 緒 言

鉄鋼の連続鑄造鑄片の中心偏析は製品の品質を左右する重要な課題であり、特に高温割れ、ラメラテア、水素誘起割れなどの発生起点とされている。これらの鑄片の中心偏析帯にはP, S, Mn, C, Hなどの元素が濃厚偏析していることが多くの研究で明らかとなっている。しかし、濃厚偏析している元素の存在状態などについての調査は不十分であり、中心偏析帯の実態を明らかにすることが偏析対策の面から急務であると考え、本研究では中心偏析元素の中で最も重要と思われるPの存在形態を実CC材を用いて解明することとする。なお、これまでのEPMAなどによる調査で中心偏析帯のPは偏析度も高く、またAdams<sup>1)</sup>や著者<sup>2), 3)</sup>らのこれまでの研究結果などからリン化物として析出していることが推察される。そこで、本研究は中心偏析帯のリン化物の実態を明らかにすることとした。

#### 2. 実験方法 (SPEED法)<sup>4)</sup>

極低炭素鋼から高炭素鋼(1.5% C)までの現場連鑄鑄片中心偏析部から切り出した約100試料を用いた。なお、Pのレベルは0.010~0.030%の範囲のものである。リン化物の観察および分析などはSPEED法で行った。供試材の中心偏析帯試料を湿式研磨後、10%アセチルアセトン-1%塩化テトラメチルアンモニウム-メチルアルコール電解液中で定電位電解エッチング(設定電位:-100mV vs SCE, 電気量:10クーロン/cm<sup>2</sup>)を行いメチルアルコールで洗浄、乾燥後エッチング面をSEM-EDXやEPMAでリン化物の観察と分析を行った。

#### 3. 実験結果, 考察

##### 3.1 鑄片のマクロ組織

供試材の中心偏析帯についてのSPEED法でエッチングしたマクロ組織をPhoto.1に示す。(a)は偏析度が高いもので、(b)は比較的低いものであるが、いずれもV状偏析が観察される。以下これら中心偏析帯中のリン化物についての実態の解明を行う。

##### 3.2 CC中心偏析帯のリン化物<sup>5)</sup>

###### (1) 中炭素鋼(~0.2% C)中のリン化物

CC鑄片の中心偏析帯部の試料を研磨後SPEED法でエッチングを行い、腐食面をSEM-EDXで観察と分析を行ったところ、低炭素鋼(0.1%以下)ではリン化物は確認できなかった。炭素量0.16%付近の中炭素鋼中では2種類の形態のリン化物が確認できた。確認された代表的なリン化物をPhoto.2に示す。

Photo.2 (a)は微細な針状や板状のリン化鉄であり、EDXによる分析結果から $(\text{Fe, Mn})_3\text{P}$ と $(\text{Fe, Mn})_2\text{P}$ である。また(b)は約10 $\mu\text{m}$ の球状で共晶組織を示すリン化鉄であり、組成は $(\text{Fe, Mn})_3\text{P}$ であり、一部 $(\text{Fe, Mn})_2\text{P}$ のリン化鉄も存在する。

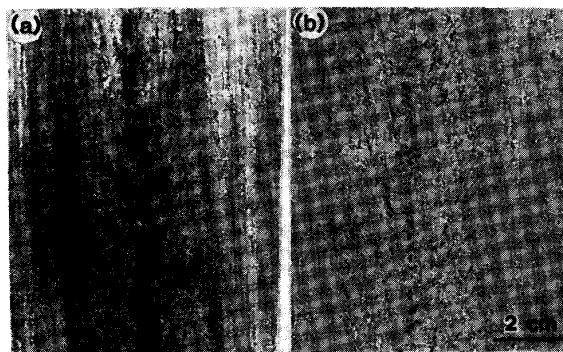


Photo. 1. Centerline segregation zone of CC steel slabs.

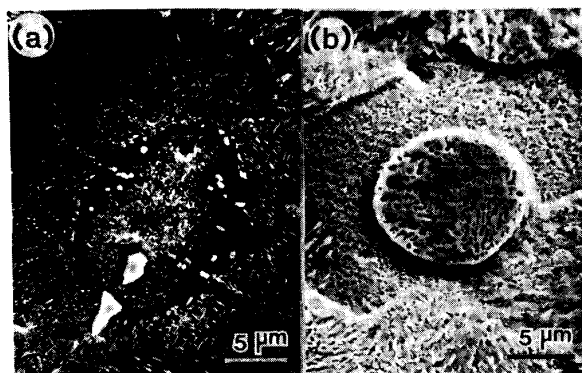


Photo. 2. SPEED Observation of  $(\text{Fe, Mn})_3\text{P}$  in centerline segregation zone.

(2) 高炭素鋼中のリン化合物<sup>5)</sup>

0.8% Cまでのリン化合物のほとんどが球状で共晶組織を示す  $(Fe, Mn)_3P$  および  $(Fe, Mn)_2P$  であるが (Photo.3(a)), 0.85% C以上の試料では旧オーステナイト粒界に沿って析出しているリン化合物が確認される。代表的な例を Photo.3(b)に示す。これらのリン化合物はEPMAやEDXの分析結果から  $(Fe, Mn)_3P-Fe_3C-Fe$  からなる三元共晶組織を示す Steadite であることが判明した。

3.3 リン化合物の析出領域<sup>5)</sup>

3.2で確認したリン化合物の析出領域を炭素量とリン量で整理した結果を Fig.1 に示す。Fig.1において●印は球状で共晶組織を示す  $(Fe, Mn)_3P$  と  $(Fe, Mn)_2P$  であり、●印は微細な針状や板状などのリン化合物であり、⊗印は三元共晶 ( $Fe_3P-Fe_3C-Fe$ ) のリン化合物 (Steadite) である。また、球状の共晶リン化合物の析出領域は炭素量に依存しており、0.16~0.17% C以上で析出していることが判明した。

3.4 リン化合物の析出機構<sup>5)</sup>

Fig.1にリン化合物の析出領域を示したが、球状共晶リン化鉄の析出機構について考察を試みる。Fig.1から共晶リン化鉄の析出は0.16% C以上だけで確認されており、その理由として Fig.2 に示した Fe-C 系状態図と比較したところ、0.16% C以上になると、凝固時の初晶  $\gamma$  (オーステナイト) に関係があり、とくに  $\gamma$  量が増加することにより、Pの  $\gamma$  に対する溶解度が低下する。その結果としてPは  $\gamma$  粒界に吐出され、 $\gamma$  粒界で濃縮し、冷却時共晶温度域を通過するとき液膜となり最も表面張力の小さい球状となる。共晶温度以下では球状共晶のリン化鉄として析出することが考えられる。その機構を Fig.3 にまとめて示す。なお、0.85% C以上では上記の反応と  $Fe_3C-Fe(\gamma)$ , (Ledeburite) との反応から最終的には三元共晶リン化鉄 ( $Fe_3P-Fe_3C-Fe$ , Steadite) として析出するものと考えられる。

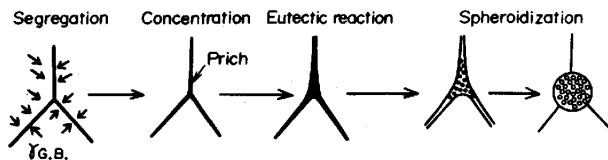


Fig. 3. Precipitation mechanism of the spheroidized eutectic phosphides ( $(Fe, Mn)_3P, (Fe, Mn)_2P$ ) in centerline segregation zone of steel slabs.

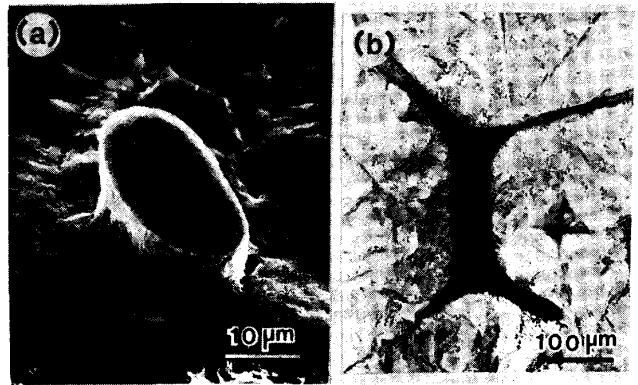


Photo. 3. SPEED Observation of  $(Fe, Mn)_3P$  and  $Fe_3P-Fe_3C-Fe$  in high carbon steels.

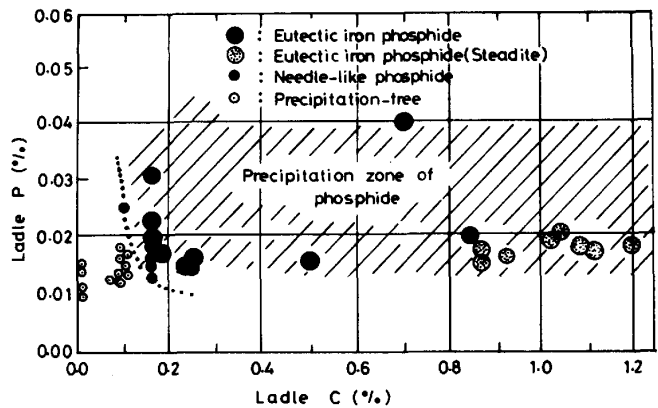


Fig. 1. Precipitation zone and Morphologies of the iron phosphides in centerline segregation zone of steel slabs.

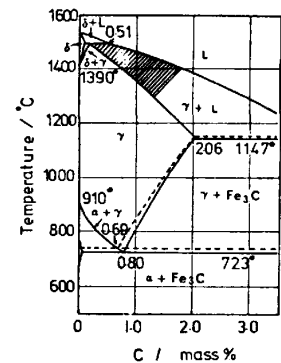


Fig. 2. Phase diagram of the Fe-C system.

3.5 加熱によるリン化物の形態，組成変化<sup>6)</sup>

球状共晶リン化鉄を900℃以上の $\gamma$ 領域で加熱した場合の形態，組成変化などの挙動について検討を行った。Fig.4は0.7% C-0.04% P-1.2% Mnをグリーブル試験機を用いて1400℃-60sで熔融した後20°/sで冷却，途中各温度で30s 保定した後引張破断を行って得た，高温延性特性を示したものである。図で900℃のA点では断面収縮率は10%以下である。ところが，同温度で10min保持すると60%まで回復する。その時，A点で析出しているリン化鉄はPhoto.4(a)のような薄膜共晶のリン化鉄， $(Fe, Mn)_3P$ である。B点ではPhoto.4(b)

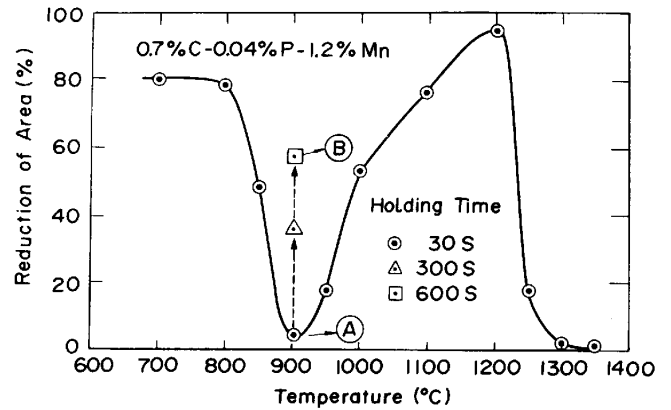


Fig. 4. Hot ductility of 0.7% C steel subjected to *in situ* melting and solidification.<sup>3)</sup>

のような球状のリン化鉄， $(Fe, Mn)_3P$ に変化し，その断面は(c)のように共晶組織を示している。このことはリン化鉄の形態変化が高温延性を支配している重要な因子であることを示している。

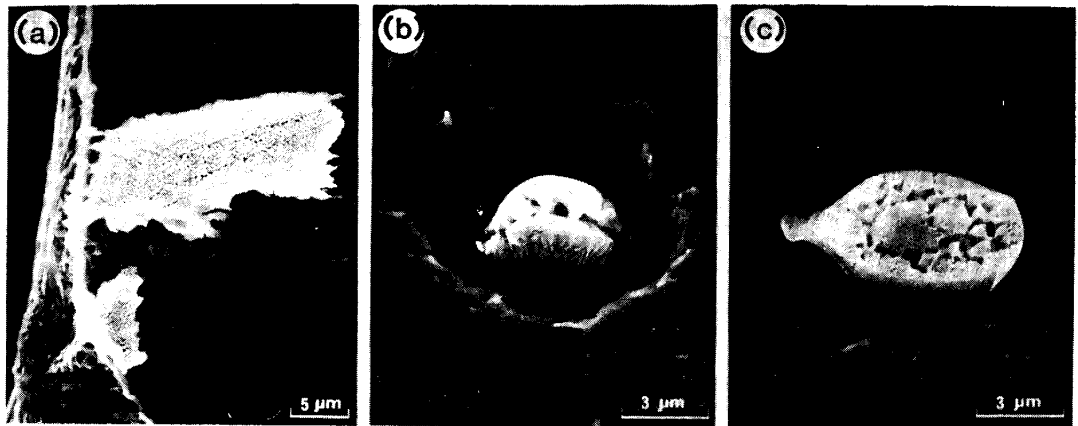


Photo. 4. SPEED observation of eutectic  $(Fe, Mn)_3P$  in high carbon steel. (a) : 900°C-30s, (b), (c) : 900°C-10min.

つぎに実CC材中の球状共晶リン化鉄を900℃以上で30~60min 加熱した場合の形態，組成変化について検討を行った。その結果，30min 以上加熱した試料中では表面が微細な共晶組成を示すリン化鉄， $(Fe, Mn)_2P$ および60min 以上の試料では単純リン化鉄，FePが確認できた。このことから，球状共晶リン化鉄は900℃の加熱処理により， $(Fe, Mn)_3P \rightarrow (Fe, Mn)_2P \rightarrow FeP$ へと濃縮することが認められた。その濃縮機構をFig.5に示し，また確認された $(Fe, Mn)_2P$ とFePの例をPhoto.5に示した。

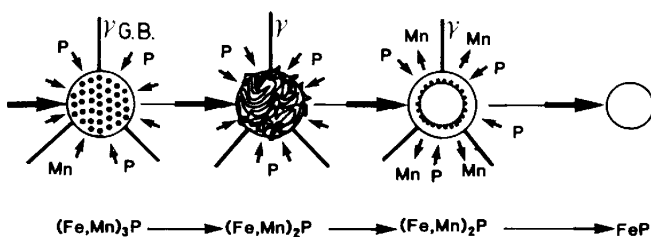


Fig. 5. Concentration mechanism of iron phosphide by heating at elevated temperature (900°C)

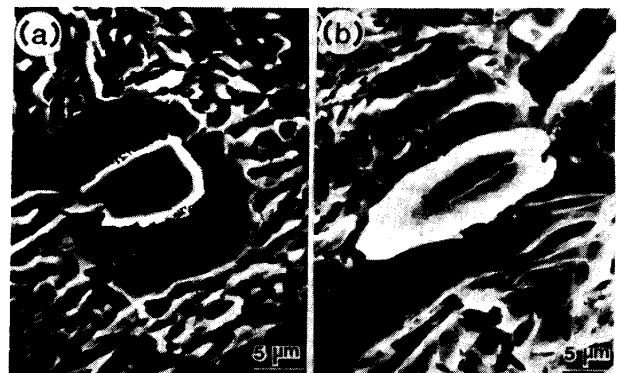


Photo. 5. SPEED Observation of  $(Fe, Mn)_3P$  with eutectic structure at its periphery and FeP

3.6 加熱-圧延によるリン化物の変化<sup>6)</sup>

試料を約900℃で加熱後圧延を行ってリン化物の変化を調べた。その結果、球状共晶リン化鉄の5μmφ以下の大きさのものは少し歪みが認められ、さらに10μm以上のものには割れが認められた(Photo.6)。

また、圧延後球状共晶リン化鉄の周辺には微細球状リン化鉄と固溶リン濃度が増加していることから、圧延による球状共晶リン化鉄の分散・拡散が考えられた。

3.7 リン化鉄(Fe<sub>3</sub>P)の熱分析

リン化鉄(Fe<sub>3</sub>P)の融点は1100~1160℃、またFe<sub>3</sub>P-Fe(γ)の共晶温度は1050℃であると言われている。そこで、昇温と降温時のDTAの測定を行った。結果をFig.7に示した。Fig.7から昇温時と降温時の融点と凝固点に大きな差があるとともに降温時は900℃で凝固することが明らかとなった。この結果は、Fig.4に示した900℃での共晶リン化鉄が液膜であることや、900℃で加熱することによるリン化鉄の組成変化などを説明でき傍証となりえるのではないかと考える。

4. リン化物の析出領域と割れ、高温延性との関係

Fig.8は、本研究で整理したリン化鉄の析出領域と松田ら<sup>7)</sup>の溶接部の割れ領域と鈴木ら<sup>8)</sup>の高温延性低下領域を示したものである。この結果から、溶接割れと高温延性低下領域はリン化鉄の析出領域とよく一致しており、これらの原因はリン化鉄の析出に起因することが推察される。

5. 結 言

CC中心偏析帯中のPの実態を調査し、以下のことを明らかにできた。

- (1) 中心偏析帯には球状共晶リン化鉄、(Fe, Mn)<sub>3</sub>P、(Fe, Mn)<sub>2</sub>PやSteaditeなどが析出しており、その析出領域、析出機構などを示した。
- (2) それらのリン化物の高温での加熱圧延による形態、組成の変化などを明らかにした。
- (3) リン化物の析出領域とこれまで調べられている溶接割れ、高温延性との関係などを考察した。

文 献

- 1) C.J.Adames; Proc.National Open Hearth, 54(1971), 290.
- 2) 黒沢ら; 日本金属学会誌, 44(1980), 539.
- 3) 黒沢ら; 日本金属学会誌, 45(1981), 72.
- 4) 黒沢ら; 日本金属学会会報, 20(1981), 377.
- 5) 黒沢ら; 鉄と鋼, 68(1982), S315.
- 6) 黒沢ら; 鉄と鋼, 70(1984), S1050.



Photo. 6. SPEED Observation of cracked (Fe, Mn)<sub>3</sub>P after hot rolling.

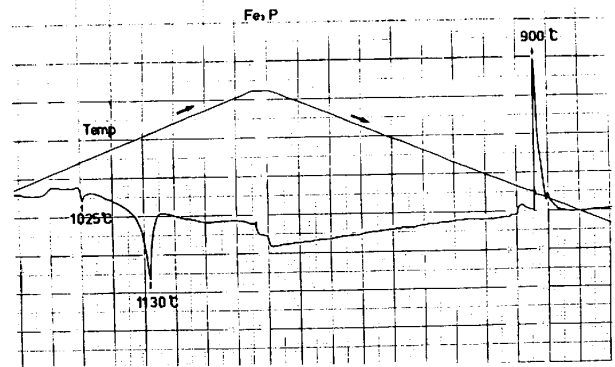


Fig. 7. DTA curves of Fe<sub>3</sub>P

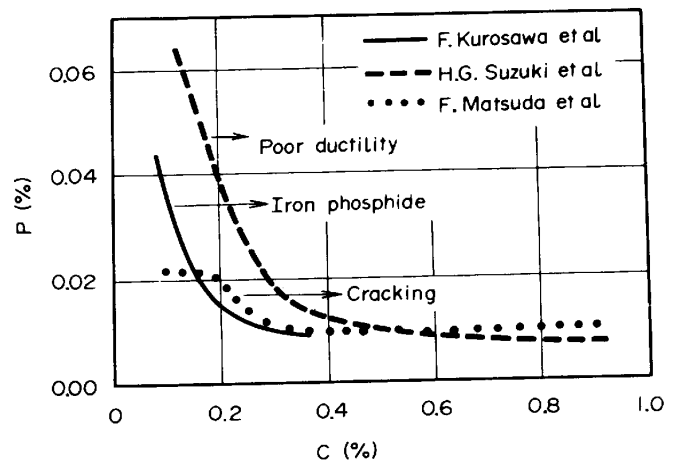


Fig. 8. Effect of C and P on the phosphide, the hot ductility and the cracking.

- 7) 松田ら; 西山記念講座, (1980), 36. 日本鉄鋼協会.
- 8) 鈴木ら; 鉄と鋼, 68(1982), S208.