

© 1990 ISIJ

技術報告

# 鋼の高温延性におよぼす鋼中 S および Mn の影響

中 田 等\*・安 中 弘 行\*

## Influence of Sulfur and Manganese on Hot Ductility of Steel

Hitoshi NAKATA and Hiroyuki YASUNAKA

### Synopsis :

The influence of manganese and sulfur contents of steel on its hot ductility just below solidus temperature which has close relation to the internal crack was investigated using a hot tensile testing machine. The shape and composition of sulfide were also examined in relation to the hot ductility of steel. In order to evaluate the hot ductility of steels below solidus temperature, two parameters were introduced, the first being Z.D.T. (Zero Ductility Temperature) and the second recovery ratio of reduction area. These two parameters have close relation to  $Mn^3/S$ , where Mn and S are manganese and sulfur contents (wt%) in steel, respectively. In the steel whose  $Mn^3/S$  is less than 1.5, the recovery state of ductility below solidus temperature changes for the worse abruptly, and hence internal crack was considered to occur easily.

**Key words :** hot tensile test ; Z.D.T. ; recovery ratio of reduction area ;  $Mn^3/S$  ; sulfide ; internal crack.

## 1. 結 言

連铸鑄片は鑄造過程においてバルジング、ベンディング、およびアンベンディングに伴う矯正応力、ピンチロールの圧下力により生じる応力、および鑄片内の温度分布によって生じる熱応力など各種の応力を受ける。これらの応力、あるいはその合成された応力による歪みが鋼固有の限界歪みを越えた時に割れが発生し、これらの割れは、内部割れ、表面割れに大別される。この種の欠陥は鋼の高温域（約 600°C～固相線温度直下）における引張強度や絞り値などと密接な関係があり、これら割れの防止技術を確立するためには鋼の高温域での材料特性を十分に把握する必要がある。

最近、割れ感受性を高める S や Pb が多く含有された快削鋼が連铸化されるにあたって<sup>1)</sup>割れの問題が従来にも増して重要になってきた。割れの発生に大きな影響をおよぼすと考えられる鋼中主要元素である S, Mn の鋼の高温延性に対する影響については従来多くの研究がある<sup>2)~4)</sup>。しかし特に固相線温度直下での延性に関して系統的に調査を行った例は少ない。

そこで本研究では S 含有量および Mn 含有量を種々変化させ、高温引張試験機を用い、特に高温域、すなわ

ち固相線温度直下での延性について系統的に調査を行った結果について報告する。

## 2. 実 験 方 法

高温延性に対する Mn および S 含有量の影響について調査するために、Mn, および S 含有量をおのおの 0.05%~1.0% (wt%), 0.02%~0.3% まで変化させて供試材とした。C 含有量は 0.2% でほぼ一定であり、一部 0.05% の鋼種についても試験を行った。Table 1 に供試材の化学組成を示す。

供試材は高周波炉で溶解した溶鋼約 60 kg を 330 mm 高さ×220 mm 幅×100 mm 厚さの金型に鑄込み鑄塊とした。引張試験片は鑄塊表面より 25 mm の位置から柱状晶の成長方向に対して直角方向に試験片を切り出した。試験片のサイズは平行部の直径 10 mm, 長さ 160 mm である。

Table 1. Chemical composition of test steels (wt%).

C	Si	Mn	P	S	Al	O
0.05~0.25	0.3	0.05~1.0	0.02	0.02~0.3	0.03	0.0023

昭和 60 年 10 月本会講演大会にて発表 平成元年 2 月 6 日受付 (Received Feb. 6, 1989)

\* (株)神戸製鋼所鉄鋼技術研究所 (Iron & Steel Research Laboratories, Kobe Steel Ltd., 1-3-18 Wakino-hama-cho Chuo-ku Kobe 651)

引張試験機はプログラムコントロールにより試験片の温度、歪み量、荷重の制御が可能な機構となっており、温度は試験片に溶着させた白金-白金ロジウム (13%) 熱電対により測定し、プログラム制御を行う。また加熱コイル内側から冷却用の Ar ガスを試験片に吹き付けることにより冷却速度のプログラム制御も可能である。荷重は試験機上部に設置されたロードセルにより検知し、熱サイクルと同時に試験片に引張り、および圧縮の荷重を与え、荷重制御、または歪み制御が可能となっている。また試験片は真空または不活性ガス雰囲気下の加熱冷却が可能な雰囲気調整用チャンバー内に装着された状態で試験を行った。

試験片は室温から  $10^{\circ}\text{C}/\text{s}$  の昇温速度で試験温度まで加熱し、試験温度で 2 min 保持した後、 $12.5\text{ mm}/\text{s}$  の引張速度で引張り、破断させた。これを歪み速度に換算すれば約  $8.3 \times 10^{-1}/\text{s}$  である。この歪み速度は通常の連続铸造プロセスでの歪み速度  $10^{-3} \sim 10^{-4}/\text{s}$  よりかなり大きい。通常固相線温度直下での液相が関与した脆化は歪み速度の影響を受けないことが報告されており<sup>5)</sup> 今回試験を安定させるために速い歪み速度で試験を行った。

延性の評価は絞り値、引張強度および固相線温度直下での延性の回復状態 (後に定義を示す) で行った。

また各鋼種について引張試験片破面の走査電子顕微鏡による観察を、さらに試験片の破面近傍より試料を切り出し、光学顕微鏡により硫化物の形態の観察を、また EPMA によって組成の調査を行った。

### 3. 実験結果および考察

#### 3.1 鋼の固相線温度直下の延性におよぼす S および Mn 含有量の影響

引張試験結果の一例を Fig. 1 に示す。Fig. 1 には各

試験温度での絞り値と引張強度が示されている。Fig. 1 (a) は固相線温度直下での高温延性が悪い場合の例で温度が  $1200^{\circ}\text{C}$  から  $1300^{\circ}\text{C}$  の範囲でも絞り値は低いままである。この場合、Mn 含有量は 0.59%、S 含有量は 0.166% である。一方 Fig. 1 (b) は高温延性が良い場合の例で温度が  $1300^{\circ}\text{C}$  ですでに延性は 100% に回復している。この場合 Mn 含有量は 1.0%、S 含有量は 0.198% である。両者は比較すると高温延性を低下させるといわれている S 含有量の高い後者のほうが延性がよくっており、高温延性は単に S 含有量のみによって整理できないことを示している。

Photo. 1 に引張試験片破断面近傍の様子を示す。Photo. 1 より、割れの底部には硫化物が存在していることがわかり、鋼の高温延性に対しては硫化物の析出形態、および組成が大きな影響を与えると考えられる。

上記のような固相線温度直下での延性を評価する方法として Fig. 2 に示すような 2 種類のパラメーターを導入した。一つはこれまでよく指標とされている Z. D. T. (Zero Ductility Temperature) であり、この温度は固相線温度直下で絞り値が 0% となる温度である。もう一つは固相線温度直下において絞り値が 1% 回復するのに何度温度低下が必要であることを示すパラメーターで、延性回復度と称しパラメーター Z で表す。Z の値が大きくなるほど固相線温度直下での延性の回復状態が悪くなることを示している。

まず最初に Z. D. T. と S 含有量との関係を Fig. 3 に示す。C 含有量は Z. D. T. に大きく影響をおよぼすことが知られているため<sup>6)</sup>、Fig. 3 中には C 含有量が 0.2% のデータを集めて示してある。Fig. 3 から S 含有量が低い鋼種でも Z. D. T. が低い例が存在し、また S 含有量が高い鋼種でも Z. D. T. の高い例が存在する。

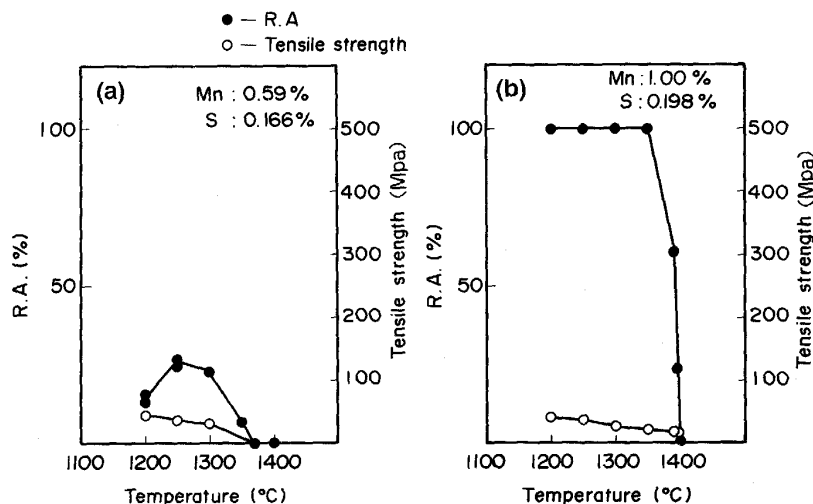
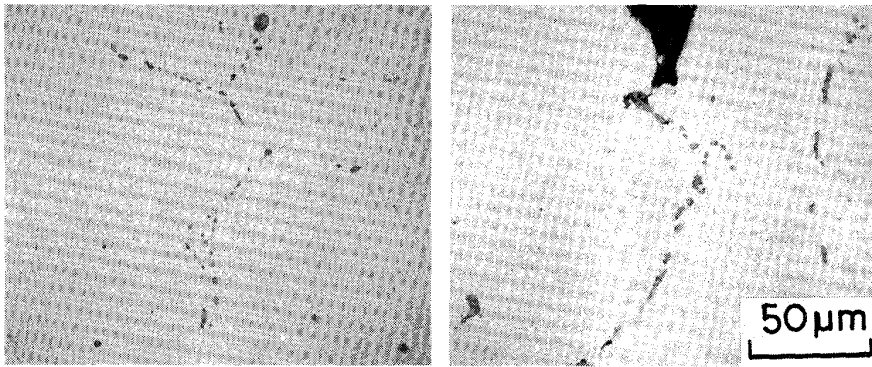
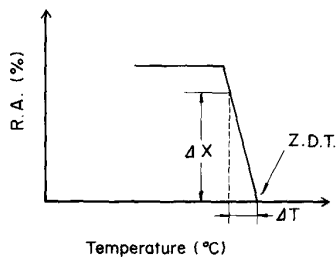


Fig. 1. Change of hot ductility and tensile strength with tensile testing temperature.



C: 0.25% Mn: 0.63% S: 0.207%  
 Photo. 1. Precipitation states of sulfide and relation between fractured surface and sulfide.



Recovery ratio of ductility below solidus temperature

$$Z (\text{°C}/\%) = \frac{\Delta T (\text{°C})}{\Delta X (\%)}$$

Fig. 2. Definition of recovery ratio of ductility below solidus temperature.

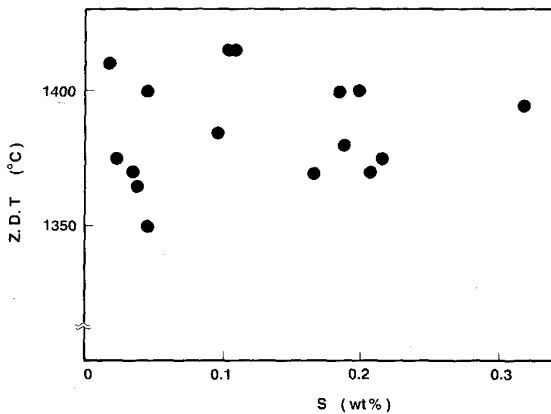


Fig. 3. Relation between Z.D.T. and sulfur content of steel.

このように S 含有量と Z. D. T. の間に明瞭な関係は認められず、前述したように高温延性は単に S 含有量だけでは説明できないことを示している。そこで Fig. 3 の結果を Mn 含有量別に再整理した結果を Fig. 4 に示す。Fig. 4 より Mn 含有量がほぼ同一であれば、S 含有量が増加するにつれて Z. D. T. は単調に低下していることがわかる。また S 含有量による Z. D. T. の低下割合は Mn 含有量の影響を大きく受け、Mn 含有量が高

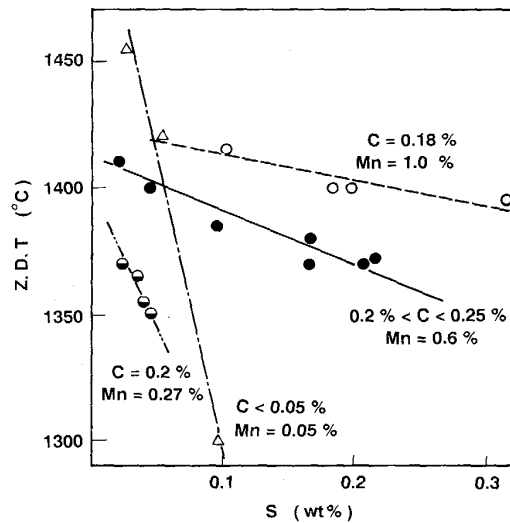


Fig. 4. Relation between Z. D. T. and manganese and sulfur contents of steel.

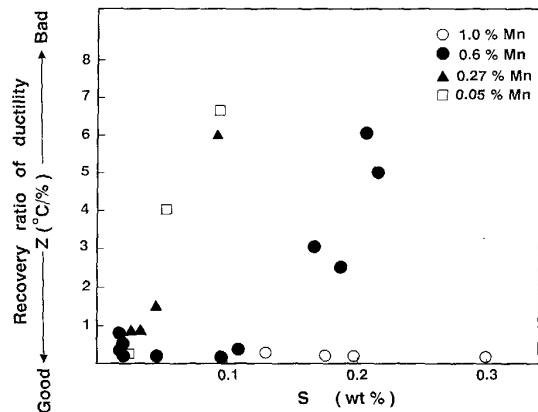


Fig. 5. Relation between recovery ratio of ductility and sulfur content of steel.

くなるにしたがって小さくなる。

一方 Fig. 2 で定義した延性回復度 (パラメーター: Z) と S 含有量との関係を Mn 含有量に分類して Fig. 5 に示す。S 含有量が増加するにしたがって Z の値が

大きくなり、延性の回復状態が悪くなる傾向が見られるが、S 含有量が 0.3% と高い鋼種でも延性の回復状態のよい例が存在し、延性の回復状態も単に S 含有量のみでは整理できないことがわかる。

固相線温度直下での高温延性を示す指標である Z. D. T. と延性の回復状態を示すパラメーター Z との関係を図 6 に示す。図 6 よりデンドライト樹間に低融点の析出物を形成する鋼種の場合、Z. D. T. の低い鋼種は延性の回復状態も悪く、このような鋼種は内部割れ感受性も高くなると考えられる。

以上のように Z. D. T. および延性の回復状態をあらわすパラメーター Z は S 含有量のみによらず Mn 含有量によっても大きな影響をうける。

従来より Mn と S の Z. D. T. への影響はそれぞれ単独では論じられず、鋼の高温延性については Mn と S の濃度比 (Mn/S) で整理されている例が多い<sup>2)</sup>。本実験によって得られた各鋼種の Z. D. T. と Mn/S の関係を Fig. 7 に示す。Fig. 7 も C 含有量が約 0.2% のも

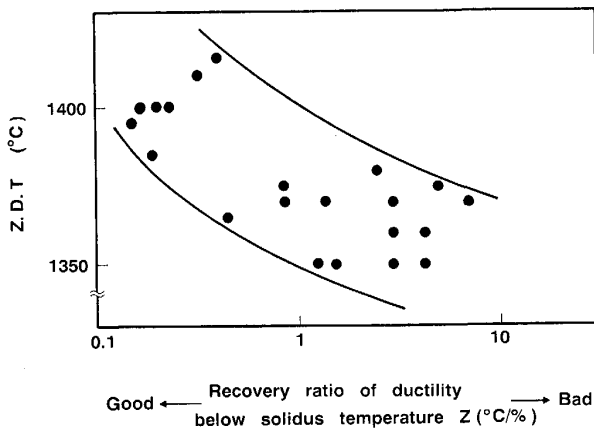


Fig. 6. Relation between recovery ratio of ductility below solidus temperature and Z. D. T.

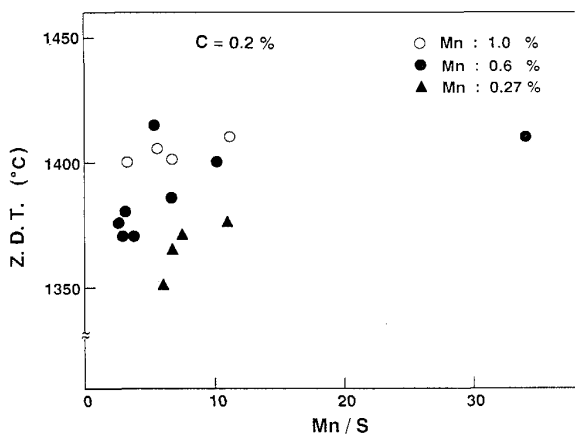


Fig. 7. Relation between Z. D. T. and Mn/S.

のについてのみ示してある。Fig. 7 より Z. D. T. と Mn/S との間には明瞭な関係は認められない。よって Z. D. T. を整理するには Mn/S というパラメーターは適当でないことがわかる。またこの Mn/S というパラメーターの持つ物理的意味は明確でない。そこで鋼の固相線温度直下の延性を既定する Z. D. T. および延性回復度 Z を統一的に説明できるパラメーターを導入する。

### 3.2 デンドライト樹間の融液の組成変化

一般に固相線温度直下の脆化は粒界、あるいはデンドライト樹間の不純物濃化部分の溶融により生じることが明らかとなっている<sup>3)</sup>。そこで鋼が凝固する際のデンドライト樹間の合金元素の濃化程度を考える。この合金元素の濃化程度は、液体での濃度が均一で、かつ固相内での拡散が無視できる場合は以下に示す Scheil の式で記述することができる。

$$C_L^S = C_0^S (1 - f)^{k_S - 1} \dots \dots \dots (1)$$

$$C_L^{Mn} = C_0^{Mn} (1 - f)^{k_{Mn} - 1} \dots \dots \dots (2)$$

$C_L^S, C_L^{Mn}$ : 固相率  $f$  での S, Mn の樹間濃度

$C_0^S, C_0^{Mn}$ : S および Mn の初期濃度

$k_S, k_{Mn}$ : S および Mn の平衡分配係数

$f$ : 固相率

ここで  $\delta$  凝固する際の S および Mn の平衡分配係数の値として  $k_S \approx 0.1^7), k_{Mn} \approx 0.7^7)$  を (1), (2) 式に代入し、 $f$  を消去すると (3) 式が得られる。

$$\frac{(C_L^{Mn})^3}{C_L^S} = \frac{(C_0^{Mn})^3}{C_0^S} \dots \dots \dots (3)$$

(3) 式は鋼中の  $(C_0^{Mn})^3/C_0^S$  の値が同じであれば、デンドライト樹間の S と Mn の濃度は同一の組成変化曲線上を推移するというを意味しており、析出する硫化物形態、組成も類似したものになると考えられる。そこで延性を評価するパラメーターとして  $(C_0^{Mn})^3/C_0^S$  を用い、これを簡略化して  $Mn^3/S$  とあらわす<sup>4)</sup>。

しかし実際には当鋼種は包晶反応が生じるため平衡分配係数の値が凝固形態によって異なる。なかでも S のオーステナイト ( $\gamma$ ) 相中への固溶限はフェライト ( $\delta$ ) 中での固溶限に比較し著しく小さいため<sup>8)</sup>  $\gamma$  凝固する際の S の平衡分配係数は  $\delta$  凝固のそれに比べ小さくなると考えられる。

そこですべて  $\delta$  凝固すると仮定した時のデンドライト樹間の偏析と  $\delta$ - $\gamma$  凝固を行う場合の偏析度との比較を行う。なおこの場合  $\delta$ - $\gamma$  凝固によってその偏析度に大きく差が生じると考えられる S の場合について、さらに本研究での調査鋼種で  $\gamma$  凝固する割合が最も多い C 含有量が 0.25% の鋼について考える。Scheil の式を使用し、 $\delta$  凝固する領域と  $\gamma$  凝固する領域に分け、物質

収支式を積分すると(4)式ようになる.

$$\int_{C_{L_0}^S}^{C_L^S} \frac{dC_L^S}{C_L^S} = \int_0^{f_{\delta-\gamma}} \frac{1-k_{\delta S}}{1-f} df + \int_{f_{\delta-\gamma}}^f \frac{1-k_{\gamma S}}{1-f} df \dots\dots\dots (4)$$

ここで

- $k_{\delta S}$ :  $\delta$  凝固時の S の平衡分配係数
- $k_{\gamma S}$ :  $\gamma$  凝固時の S の平衡分配係数
- $f_{\delta-\gamma}$ : 包晶反応温度での  $\delta$  相の割合
- $f$ : 固相率

であり,  $k_{\delta S}=0.1^{7)}$ ,  $k_{\gamma S}=0.05^{9)}$ ,  $f_{\delta-\gamma}=0.625^{10)}$  を使用する. さらにデンドライト樹間の最大偏析度は固相率が 0.8~0.9 の時の溶質偏析度にはほぼ等しいという川和らの報告<sup>11)</sup> により(4)式第 2 項の積分を固相率 0.85 まで行くと S の偏析度は約 5.7 となる. またすべて  $\delta$  凝固すると仮定した時の S の偏析度は(1)式の Scheil の式より約 5.5 となり両者はほぼ一致する. よってす

べて  $\delta$  凝固すると仮定して導出した(3)式を用いても大きな誤差は生じないと考えられる.

各鋼種の Z. D. T. と  $Mn^3/S$  の関係を Fig. 8 に示す. Fig. 8 中に示したデータも Z. D. T. に大きな影響をおよぼす C 含有量が 0.2% の鋼種についてのみ示してある. Fig. 3 および Fig. 7 に示すように S 含有量および  $Mn/S$  で整理した場合はばらつきが大きかったが  $Mn^3/S$  で整理すれば, ばらつきも小さくなり,  $Mn^3/S$  が小さくなるにしたがって Z. D. T. は単調に減少する. さらに固相線温度直下の延性の回復状態を示すパラメーター Z と  $Mn^3/S$  の関係を Fig. 9 に示す. 延性の回復状態も Fig. 5 に比較して  $Mn^3/S$  によって比較的よく整理され,  $Mn^3/S < 1.5$  の領域で延性の回復状態は急激に悪くなり, 内部割れ感受性が高くなると考えられる.

3.3 鋼中硫化物系介在物の形態および組成

Mn 含有量が 0.6% で  $Mn^3/S$  値が 1.8 の場合 (固相

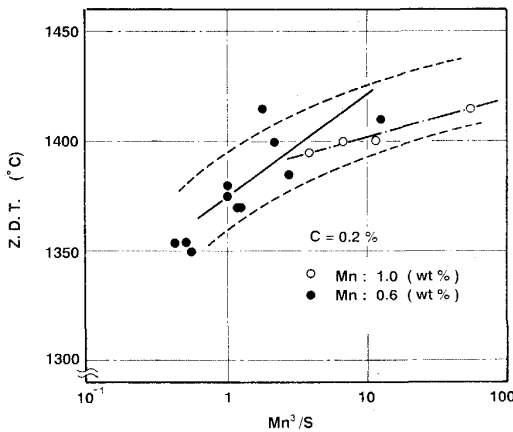


Fig. 8. Relation between  $Mn^3/S$  and Z. D. T..

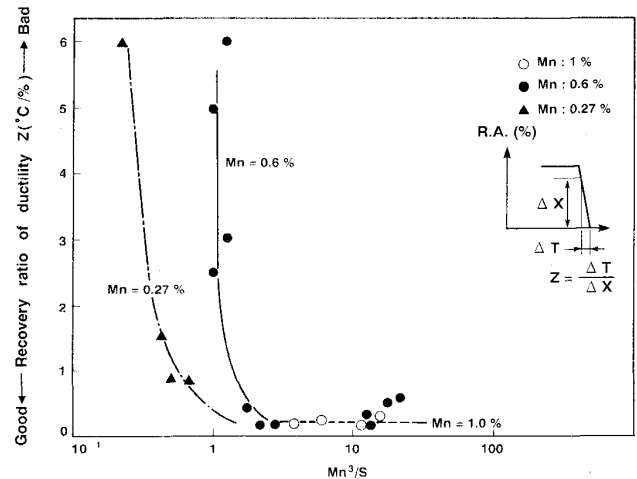


Fig. 9. Relationship between recovery ratio of ductility and  $Mn^3/S$ .

$\frac{Mn^3}{S}$	Morphology of sulfide	Chemical composition of sulfide		
		Mn (wt%)	Fe (wt%)	S (wt%)
1.8		57.4	9.3	38.8
		50.9	15.5	33.8
		55.3	11.8	36.2
1.2		48.9	18.8	34.3
		2.9	63.6	34.8
		50.8	16.9	34.6

Photo. 2. Morphology and chemical composition of sulfide.

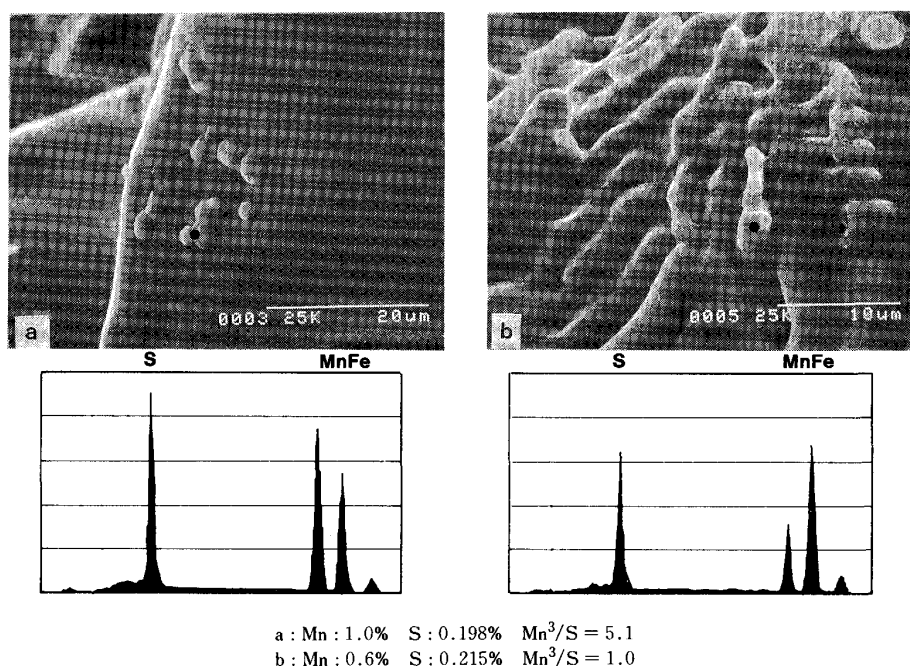


Photo. 3. Fracture surface and composition of sulfide of different samples broken at 1400°C.

線温度直下での延性の回復状態が良い例)と1.2の場合(固相線温度直下での延性の回復状態が悪い例)の硫化物系介在物の形態および化学組成をPhoto. 2に示す。Photo. 2の介在物の組成はおおの数個の介在物を選び、EPMA点分析を行った結果である。使用したビーム径は1 $\mu m$ である(小さい介在物のEPMAによる化学組成は、マトリックスの鉄による影響があらわれ、SおよびMn含有量がみかけ上低くなる。このような影響をさげデータを正確にするため、介在物中のSの分析値(wt%)が30%以上となっているデータを採用した)。Photo. 2の析出物の顕微鏡観察結果により $Mn^3/S=1.8$ の鋼種では硫化物形態は球状であるのに対し、 $Mn^3/S=1.2$ の鋼種の硫化物形態はロッド状となっている。また硫化物の化学組成に関しても $Mn^3/S=1.8$ の鋼種は析出物中のMn含有量が約51%以上と高くなっているのに対し、 $Mn^3/S=1.2$ の鋼種の硫化物はMnの含有量が前者に比較して約51%以下と低く、Feの含有量が高くなっている。またFeSが形成しているのが認められる。したがって $Mn^3/S=1.2$ の場合、低融点の硫化物が粒界に析出しやすくなり、割れ感受性が高くなると考えられる。

引張試験片破断面の走査電顕写真をPhoto. 3に示す。aは $Mn^3/S=5.1$ 、bは1.0の場合であり、おのおの写真に黒丸で示した位置におけるEPMA結果もあわせて示してある。硫化物系析出物の形態、および組成に

ついては $Mn^3/S$ の値が大きい鋼種は硫化物形状は球状で硫化物のMn含有量が高く、 $Mn^3/S$ の値が小さい鋼種は硫化物形状は細長くロッド状になっており、硫化物のMn含有量も低く、Photo. 2で示した結果と同じになっている。

### 3.4 鋼の固相線温度直下の延性と $Mn^3/S$ 値、および硫化物形態、組成との関係

仙田ら<sup>12)</sup>は溶接金属に発生する凝固割れについてパラメーター $Mn^3/S$ を用いて同様の評価を行っており、凝固割れ感受性におよぼす $Mn^3/S$ の影響を次の領域に分けている。すなわち領域 $Mn^3/S < 0.83$ では凝固割れ感受性がきわめて大きくなり、 $Mn^3/S > 6.7$ では凝固割れ感受性がきわめて小さくなると結論している。本実験結果においてもFig. 9より $Mn^3/S < 1.5$ の領域で急激に延性回復度が悪くなっておりこの領域では凝固割れ感受性が高くなると考えられる。また実験結果は仙田らの提唱している値と比較的近く、定性的に同じ現象をあらわしていると考えられる。

Photo. 2に示した $Mn^3/S=1.2$ の鋼種の場合、共晶状(Type II)の硫化物<sup>13)</sup>が多く認められ、FeSが形成している場合もある。このことは本鋼種がFe-(MnFe)S-FeSの3元共晶点である988°C<sup>14)</sup>まで凝固が完了しなかったことを示しており固相線温度直下での延性の回復状態が悪くなっているという現象とよく一致している。またPhoto. 2より固相線温度直下での延性

の回復状態のよい  $Mn^3/S=1.8$  の鋼種の場合共晶状 (Type II) の硫化物は認められるものの FeS が形成している場合はなくいずれも MnS に近い組成となっている。またコロニーを形成しない硫化物が多数認められる。

伊藤ら<sup>13)</sup> はコロニーを形成しない硫化物は融液から晶出するのではなく、温度が下がるにつれて鋼の S 固溶限が減少し、その結果これらの非コロニー型硫化物が析出すると考えており、このような硫化物は液相が関与した固相線温度直下の延性にはあまり影響をおよぼさないと考えられる。

仙田らは非平衡凝固時における FeS の形成限界を予測しており<sup>15)</sup>、 $Mn^3/S$  が 0.83 より小さいと常に FeS が形成し、 $Mn^3/S$  が 0.83 以上の鋼種については一般に FeS は形成しないと結論している。本実験結果においては Photo. 2 に示すように  $Mn^3/S$  が 1.2 の鋼種でも FeS が形成されており、仙田らの結果と異なるがこれは仙田らが実験対象としている鋼の C 含有量が 0.006% で  $\delta$  相で完全凝固するのに対し、本実験で使用した鋼種の C 含有量は約 0.2% であり凝固過程で包晶反応が生じ、 $\delta$  相より S 固溶限の小さな  $\gamma$  相が晶出するためであると考えられる。このため本鋼種では  $Mn^3/S$  が 1.2 でも非平衡凝固時に FeS が形成する可能性がある。よって今回実験を行った鋼種では、Fig. 9 に示した延性回復度の悪くなる  $Mn^3/S$  が 1.5 より小さい領域で FeS が形成されていると考えられ、Fe-(MnFe)S-FeS の 3 元共晶点まで凝固が完了せず、延性回復度が悪くなっているものと考えられる。

#### 4. 結 言

Mn 含有量、S 含有量を種々変化させ、固相線温度直下での延性、および硫化物系析出物の形態、組成を調査することにより以下の結果が得られた。

(1) S 含有量が増加するにしたがって *Z. D. T.* は低下するがその低下度は Mn 含有量によって大きな影響を受け、Mn 含有量が増加するにつれて低下度は小さく

なる。

(2) 固相線温度直下において延性の回復状態の悪い鋼種は *Z. D. T.* も低く、割れ感受性が高くなると考えられる。

(3) *Z. D. T.* および固相線温度直下での延性は従来より用いられている  $Mn/S$  によって説明できず、凝固時の Mn、および S の濃化を考慮したパラメーター  $Mn^3/S$  によって統一的に記述でき  $Mn^3/S < 1.5$  の領域で延性の回復は急激に悪くなり、このような鋼種は割れ感受性が高くなると考えられる。

(4)  $Mn^3/S=1.2$  の鋼種では硫化物は粒界に薄くロッド状に析出し、FeS が形成している。このような場合、凝固は Fe-(MnFe)S-FeS の 3 元共晶温度 (988°C) まで完了しないと考えられ、粒界溶融が容易に生じ、延性が悪くなる。

#### 文 献

- 1) 石山和雄, 鈴木功夫, 吉田正志, 前出弘文, 磯部浩一: 鉄と鋼, **72** (1986), S1010
- 2) W. T. LANKFORD: Metall. Trans., **3** (1972), p. 1331
- 3) 藤井博務, 織田昌彦, 大橋徹郎, 川村浩一, 浅野鋼一: 鉄と鋼, **64** (1978), p. 2148
- 4) 仙田富男, 松田福久, 中川博二: 溶接学会誌, **42** (1973), p. 996
- 5) 鈴木洋夫, 西村 哲, 山口重裕: 鉄と鋼, **65** (1979), p. 2038
- 6) 中田 等, 安中弘行, 森 隆資: 鉄と鋼, **70** (1984), S905
- 7) 中川博二, 松田福久: 高温学会誌, **7** (1981), p. 92
- 8) H. FREDRIKSSON and J. STJERNDAHL: Metall. Trans. B, **6** (1975), p. 661
- 9) 鉄鋼の凝固 (鉄鋼基礎共同研究会凝固部会編) (1978)
- 10) 八島幸雄, 藤井正信, 松本千恵人, 森谷尚玄: 日新製鋼技報, **51** (1984), p. 1
- 11) 川和高穂, 土田 裕: 鉄と鋼, **60** (1974), S409
- 12) 仙田富男, 松田福久, 中川博二, 西野俊一: 溶接学会誌, **43** (1974), p. 57
- 13) 伊藤洋一, 升光法行, 松原嘉市: 鉄と鋼, **66** (1980), p. 647
- 14) R. VOGEL and W. HOTOP: Arch. Eisenhüttenwes., **11** (1937/38), p. 41
- 15) 仙田富男, 松田福久, 中川博二, 渡辺 潔, 松坂 矯: 溶接学会誌, **42** (1973), p. 1194