

極低炭素鋼の表層部に発生する気泡および介在物欠陥

安中 弘行*・山中 量一*²・井上 健*³・斎藤 忠*

Pinhole and Inclusion Defects Formed at the Subsurface in Ultra Low Carbon Steel

Hiroyuki YASUNAKA, Ryōichi YAMANAKA, Takeshi INOUE and Tadashi SAITO

Synopsis : Excellent surface characteristics are necessary for the production of ultra low carbon steel sheet which is used for the automobile. Crack formation is not a serious problem in continuously cast ultra low carbon steel because of good ductility at high temperatures. However, pinhole defects in slabs and sliver defects in cold sheets are often observed, and they are the most harmful defects in producing ultra low carbon steel.

In this paper, the reason why pinhole defects are more likely to occur in ultra low carbon steel than other carbon steels is discussed based on the investigations of gas composition in the pinhole defects and the relationship between pinhole defects and solidification structure. Furthermore, the origin of sliver defects with inclusions is discussed based on investigations of inclusions found inside of the pinhole in the slabs and near the sliver defects in the cold rolled sheets.

Key words : ultra low carbon steel ; pinhole defect ; Ar gas bubble ; sliver defect ; Al_2O_3 inclusion ; unevenness of solidification ; nail like structure ; viscosity of molten steel ; continuous casting.

1. 緒言

近年、自動車用鋼板として深絞り性に優れた極低炭素鋼の製造量が増加しているが、本鋼種は気泡欠陥が発生しやすく、圧延工程で生ずるフレ欠陥、スリバー欠陥に対する感受性が非常に高い。また、製品の表面性状に対する要求も非常に厳しいものがあるため、微細な気泡欠陥も問題になっており、直行率を阻害する要因となっている。

Ar系の気泡欠陥は、ノズル閉塞防止のためにノズル内に吹き込まれるArガスが初期凝固シェルに捕捉されたものと考えられている。これらの気泡欠陥と製品におけるフレ欠陥やスリバー欠陥との因果関係について、これまで多くの調査がなされてきた。

フレ欠陥は鑄片表面からおよそ10mmから30mmの深さの凝固シェルに捕捉されたAr気泡が圧延工程で内圧のために膨れてくるものと考えられている^{1)~3)}。曲げ型連鑄機で製造された極低炭素鋼の上面側に発生しやすく、垂直-曲げ型連鑄機の採用によりほぼ完全に防止できている。

スリバー欠陥は、圧延工程特に冷延工程や表面処理工程で明らかになる線状の欠陥であり、モールドパウダー系とアルミナ系に大別される。モールドパウダー系に関しては気泡欠陥との関連は認められておらず、パウダー粘度の増大⁴⁾⁵⁾、メニスカス部の溶鋼流速の低減^{6)~9)}、偏流の防止などにより^{10)~12)}、その巻き込みの防止が図られている。アルミ

ナ系に関しては、気泡欠陥との関連やアルミナの起源など必ずしも明確になっていないのが現状である。

本報告では、極低炭素鋼鑄片内に存在する気泡欠陥内のガス組成、気泡欠陥の存在状況などの調査による気泡欠陥の発生機構¹³⁾、冷延製品に発生したアルミナ系スリバー欠陥の起源に関する推定¹⁴⁾について述べる。

2. 実験方法

2・1 気泡欠陥内のガス組成および残存状況

鑄造実験に用いた設備は加古川製鉄所の4-1号垂直-曲げ型連鑄機である。鑄造速度は1.8~2.2m/min、スラブサイズは幅：900~1500mm、厚み：230mm、鑄型振動条件は180cpm×6mmである。Ti-Nb系極低炭素鋼(C：0.003%、以下単に極低炭素鋼と述べる)及び比較のための低炭素鋼(C：0.05%)鑄片の表層部より試料を切り出し、透過X線により気泡欠陥の位置を確認した。その後、気泡欠陥の存在する部分のみを更に切り出し、真空チャンバー内でドリルにより気泡欠陥部に穴を開けガスを採取し、質量分析計によりガス成分の同定と組成の半定量分析を行った。同時にチャンバー内の圧力変化から気泡欠陥内に存在していたガス量を算出した。また、透過X線により得られた像より気泡欠陥を球体と仮定してその容積を求めた。

気泡欠陥の鑄片内への捕捉状況については、鑄片表面よ

平成6年9月16日受付 平成7年2月10日受理 (Received on Sep. 16, 1994; Accepted on Feb. 10, 1995)

* (株)神戸製鋼所鉄鋼技術研究所 (Iron & Steel Research Laboratories, Kobe Steel, Ltd., 2222-1 Ikeda Onoe-cho Kakogawa 675)

* 2 (株)神戸製鋼所鉄鋼技術研究所(現：スラグ建材部) (Iron & Steel Research Laboratories, now Slag and Construction Steel Department, Kobe Steel, Ltd.)

* 3 (株)神戸製鋼所鉄鋼技術研究所(現：加古川製鉄所) (Iron & Steel Research Laboratories, now Kakogawa Works, Kobe Steel, Ltd.)

り数mmピッチで鋳片を切り出し、酸洗後目視観察した。

気泡欠陥と凝固組織の関係については、鋳片の表層部を切り出し研磨後、飽和ピクリン酸により腐食し、爪状凝固組織の発生状況、白線湯模様について調査した。

また、炭素鋼の粘度は振動片粘度計により測定した¹⁵⁾。

2・2 気泡欠陥内の介在物及びスリバー欠陥部の介在物調査

極低炭素鋼鋳片の表層部より試料を切り出し、透過X線により気泡欠陥の位置を確認した。その後、気泡欠陥の存在する部分のみを更に切り出し、表面側より気泡欠陥が顔を出すまで研磨した。気泡欠陥内部をエッチした後、SEM、EPMAなどにより介在物の調査を行った。

また、冷延・メッキ処理を施した製品に発生したスリバー欠陥部を切り出し、脱脂後、鋼板の表面から約20 μ m電解腐食した。電解液は、10%アセチルアセトン+1%テトラアンモニウムクロライド+エチルアルコール液であり、印加電流は20mA/cm²とした。その後、SEM、EPMAによる調査を行った。また、介在物の粒径分布、存在密度を画像解析により求めた。

3. 結果及び考察

3・1 気泡欠陥内のガス組成

気泡欠陥中より検出されたガス成分はほとんどがArおよびH₂であり、CO+N₂(分離不可)は1%以下であった。気泡欠陥中のAr濃度はFig. 1に示すように90%以上から数%程度まで大きく変化している。また、気泡欠陥中のガス量が多い場合にはH₂が95%近くを占めており、気泡欠陥は一見H₂起因のようにはうかがえる。

今回ガス組成を調査した気泡欠陥の径は1.2mm~3.0mmの範囲のものであり、球体と仮定すればその気泡欠陥容積は0.9 μ l~14 μ lとなる。気泡欠陥容積と気泡欠陥中のガス量の関係はFig. 2に示したとおりである。検出されたArガスの量は気泡欠陥の容積にほぼ比例して増大している。また、同一ピンホール容積で1500°Cのガスが常温にまで冷却され

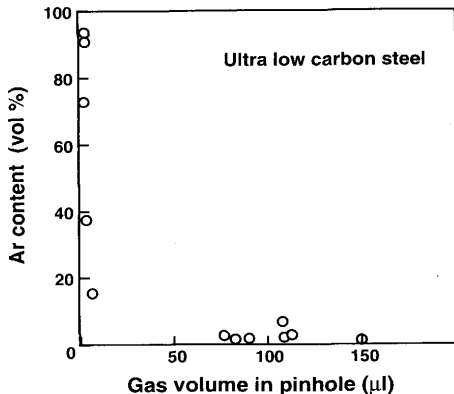


Fig. 1. Relation between Ar content and gas volume in pinhole.

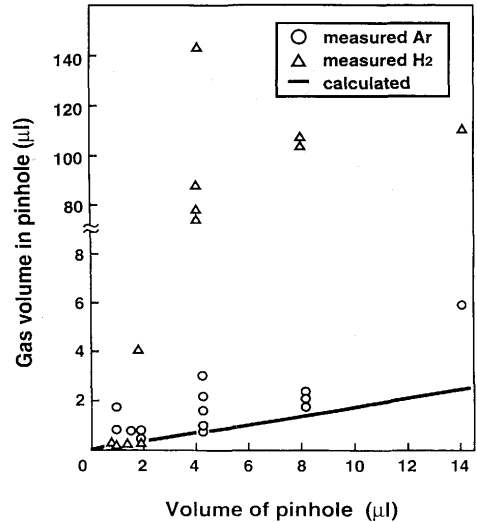


Fig. 2. Relation between gas volume in pinhole and volume of pinhole.

たとして計算した場合のガス量と比較すると、両者の値は比較的良い一致を示している。これに対しH₂量は非常にバラツキが大きい。これらのことから鋳片表層部に存在する気泡欠陥の起源は浸漬ノズルの閉塞防止のために用いているArガスであると考えられる。

一方、気泡欠陥中にH₂ガスが多く検出される理由は鋼中の水素が気泡欠陥中に拡散するためと推察される。一般に固-液2相間において平衡する2原子ガスの濃度と分圧の関係は、Sivertsの法則により(1)式のように現すことができる。

$$K = [\%H] / (PH_2)^{1/2} \dots\dots\dots (1)$$

また、 α -FeにおけるKの値は(2)式で与えられる¹⁶⁾。

$$\log K = -1418/T - 2.37 \dots\dots\dots (2)$$

ここで(1)式において、鋼中の水素濃度を2ppmとすると、これと平衡するPH₂は常温で6 \times 10⁶atmとなり、鋼中の水素は気泡欠陥中への拡散の駆動力を十分に持つことになる。侵入型固溶元素である水素は鋼中を容易に拡散することが知られており、両者を考え合わせると気泡中のH₂ガスは鋼中のHが拡散したものである可能性が高い。ちなみに、(1)式の平衡状態までHが拡散すると仮定して拡散するH量を試算すると、気泡欠陥の周囲数mmの範囲の水素が気泡欠陥中に拡散することでH₂量は100 μ l程度に達することになり、Ar系の気泡欠陥中に多量のH₂ガスが存在することは十分に起こり得ることと考えられる。

3・2 気泡欠陥発生時の鋼種依存性

極低炭素鋼は低炭素鋼に比べ、気泡欠陥の発生頻度が30倍程度大きかった。この理由について以下に考察する。

極低炭素鋼および低炭素鋼のオッシュレーションマーク近傍の凝固組織をFig. 3に示す。極低炭素鋼には深さ2mm程度の爪状の凝固組織が発生しやすい。Fig. 4に示すように、

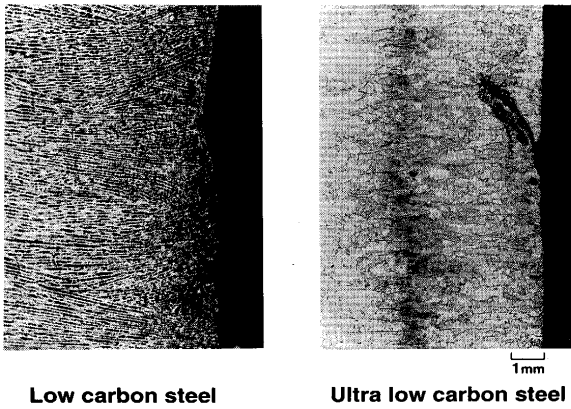


Fig. 3. Solidification structure of longitudinal section near the oscillation mark.

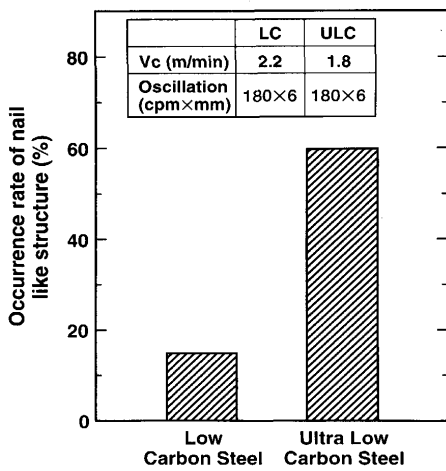


Fig. 4. Occurrence ratio of nail like structure.

その発生率（全オシレーションマークに占める爪のあるオシレーションマークの割合、調査数：約100個）は低炭素鋼で約15%、極低炭素鋼で60%と極低炭素鋼の方が圧倒的に発生しやすい。爪状組織の近傍には気泡欠陥が認められることが多い。

鑄片表層部にはFig. 5に示すように溶鋼流動に起因すると考えられる湯模様が認められる。これはある時期の凝固界面を現しているものと考えられ、凝固の遅れた部分はオッ

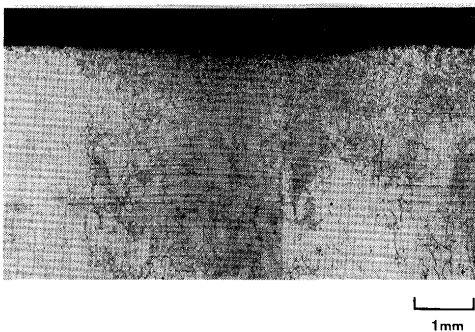


Fig. 5. Lamination contour near the oscillation mark in ultra low carbon steel.

シレーションマーク部と対応している。この白線湯模様からFig. 6 a)に示した定義により、凝固の不均一度を求めた結果はFig. 7のとおりである。表面に近いほど、オシレーションマーク深さdが深いほど凝固不均一度が大きい。これは、凝固シェル厚みが薄いほどオシレーションマーク部の抜熱抵抗の影響が大きいためであると考えられる。しかしながら、凝固シェル厚みが5 mm以上になると凝固の不均一はほとんど認められなくなる。

また、その原因については明確でないが、極低炭素鋼は低炭素鋼に比べ凝固不均一度が大きい傾向にある。Fig. 6 b)で定義した凝固シェルの傾斜角は、Fig. 8に示すように、低

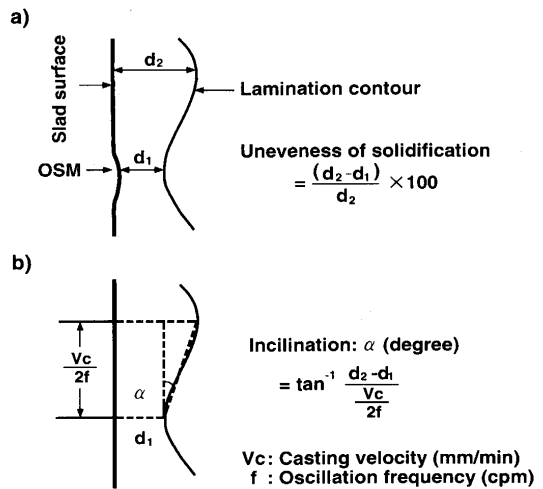


Fig. 6. Definition of unevenness of solidification and inclination degree.

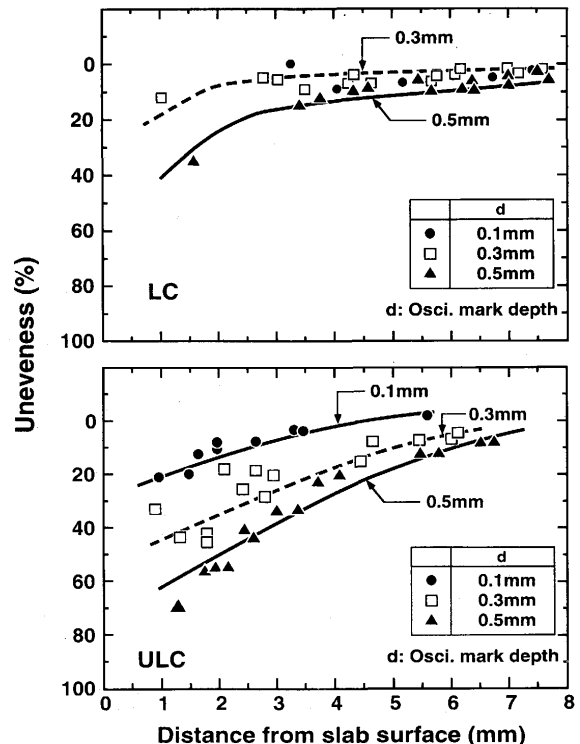


Fig. 7. Unevenness of solidification of carbon steels.

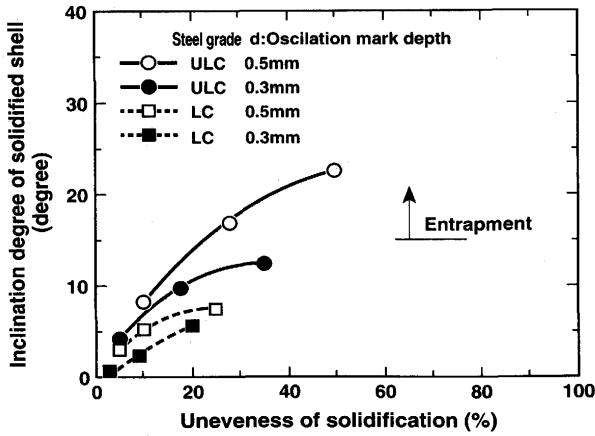


Fig. 8. Relation between unevenness of solidification and inclination degree.

炭素鋼では10°以下であるのに対し、極低炭素鋼では山村ら¹⁷⁾がコールドモデル実験により求めた気泡径0.6mmの気泡の捕捉の臨界傾斜角である15°を超える場合があり、凝固遅れ部に気泡が捕捉される可能性が高くなる。

また、極低炭素鋼はFig. 9に示すように溶鋼の粘度が低炭素鋼に比べ大きい。溶鋼中を上昇する気泡を球体と仮定し、その抗力を(3)式で示すAllenの式¹⁸⁾で評価し気泡の上昇

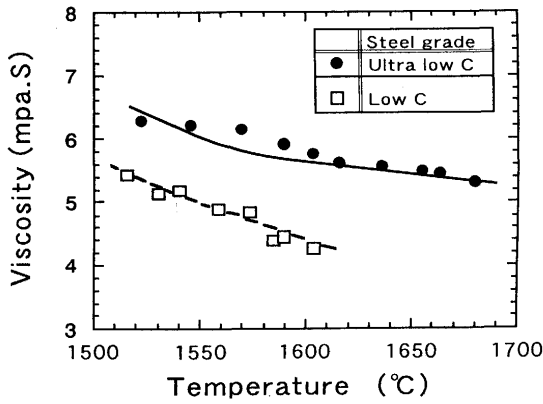


Fig. 9. Viscosity of molten carbon steels.

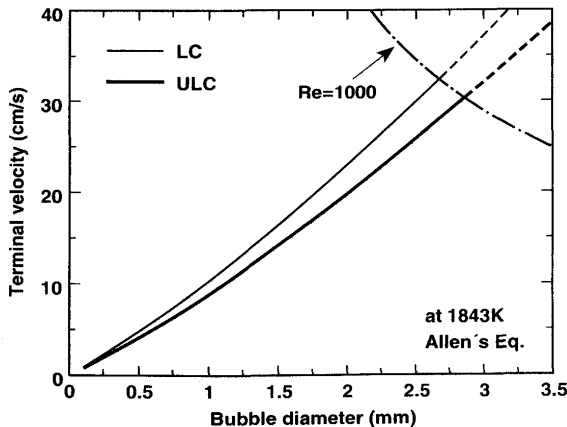


Fig. 10. Terminal velocity of gas bubble in molten carbon steels.

速度を求めるとFig.10のようになる。極低炭素鋼中の上昇速度は同一気泡径で比較すると低炭素鋼よりも15%程度小さい。

$$C_D = 30Re^{-0.625} \dots\dots\dots (3)$$

ただし $1 < Re < 1000$

C_D : 抵抗係数

Re : 気泡径を代表長さとするレイノルズ数

これらのことから極低炭素鋼は低炭素鋼に比べ気泡の浮上速度が小さく、凝固シェルに捕捉されやすいため気泡欠陥の発生率が高いものと考えられる。

3・3 気泡の捕捉機構

極低炭素鋼鋳片中の気泡欠陥の深さ方向分布(単位面積当たりの個数)をFig.11に示す。気泡欠陥は鋳片表面にもっとも多く、内部にいくに従いその数は減少しており、ほとんどが凝固遅れ度の大きな表皮下8mm以内に存在している。凝固定数kを22(mm/min^{1/2})と仮定するとメニスカスから240mm以内でそのほとんどが捕捉されていることになる。気泡欠陥の大きさはFig.12に示すように0.5~3mmであり、1~1.5mm程度のものが多い。これらのことから、気泡欠陥の発生機構は浸漬ノズル上部から吹き込まれたArガスが

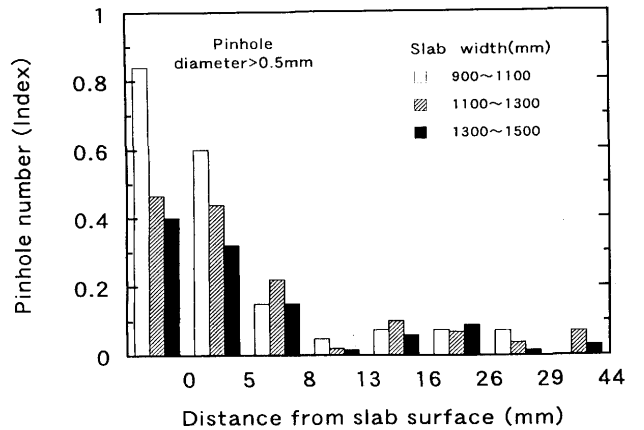


Fig. 11. Pinhole distribution in the direction of slab thickness.

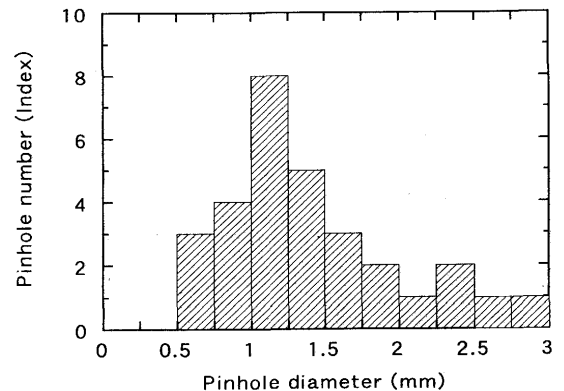


Fig. 12. Distribution of pinhole diameter.

浸漬ノズルからの吐出流から離脱し、メニスカス近傍で爪状の凝固シェルや凝固遅れ部に捕捉されたものと考えられる。

3・4 ピンホール中およびスリバー疵部の介在物

Ar気泡が溶鋼中を浮上する際に懸濁する介在物をトラップすることは十分に考えられる。そこで2・2に述べた方法によりピンホール中の介在物について調査した。介在物を伴わないピンホールが多いが、Fig.13に示すように気泡欠陥の内壁面に沿って5~10 μ mの介在物を多数伴うものも認められた。EPMAにより同定した結果、介在物はすべてAl₂O₃であった。

また、冷延・メッキ処理後の製品のスリバー欠陥の外観写真をFig.14に示す。表面粗さ計により欠陥部の粗度を測定した結果、欠陥部で大きく粗度が異なる現象は認められず、その粗度は数 μ mであった。しかしながら、欠陥部は正常部



Fig. 13. Inclusions in pinhole.

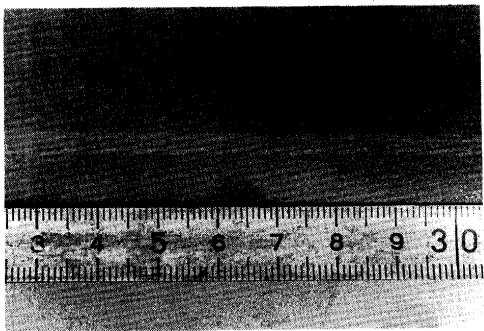
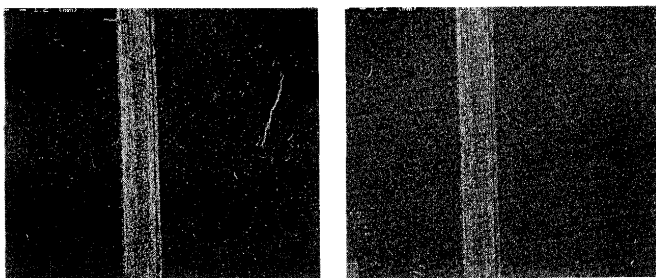


Fig. 14. Appearance of sliver defect.



Result of Al

Result of O

Fig. 15. Element distribution analyzed by EPMA.

に比べやや凸部が多く集まっており、これらが白っぽい線として認識される。また、2・2に述べた方法により測定したEPMAの結果をFig.15に示す。欠陥部直下には極めて多数のAl₂O₃系の介在物が並んでいるのが認められた。これらの介在物の分布状況について画像解析装置により測定した結果、いずれの試料の場合も介在物の粒径はおよそ4~6 μ mであり、気泡欠陥内Al₂O₃の粒径とほぼ一致している。また、その存在密度は300~600個/mm²であった。すなわち、スリバー疵部に占める介在物の断面積の割合F(面積率)は介在物の粒径を5 μ mと仮定すれば0.006~0.012となる。

3・5 スリバー欠陥部の介在物起源の推定

冷延後の鋼板に発生するスリバー疵の長さはおおよそ150~1000mm程度であった。本報告では詳細には述べないが、表層下に人工疵(径および深さを変え、Al₂O₃粉末+Arガスを封入)を付与した極低炭素鋼铸件を用いて熱間圧延テストを行い、透過X線により人工欠陥長さとは関係について調査した。その結果、スリバー状の欠陥長さは铸件の圧延長さに比例することを確認している¹⁹⁾。今回調査した鋼板の圧延率は99.7%であることから、スリバー欠陥の起源となるAl₂O₃系介在物の铸件内での大きさは0.5~3mmとなる。

溶鋼中でこのような巨大なAl₂O₃系介在物が存在する形態としては、

- ①浸漬ノズルに付着した介在物が脱落する(剛体型)
- ②溶鋼中で微小な介在物が凝集・合体する(クラスター型)
- ③気泡欠陥内に介在物が捕捉される(気泡内捕捉型)

などが考えられる。それぞれの存在形態における介在物の充填率S(全体積に占める介在物粒子の体積の割合)を求めるとFig.16のとおりである(クラスター型疎充填の場合の充填率は浅野²⁰⁾らの値を採用、気泡内捕捉型は介在物粒子が気-液界面上にのみ存在し、界面を完全に覆い尽くしたときを最大値とした)。

前述のようにスリバー欠陥部のAl₂O₃粒子の面積率Fは0.006~0.012である。面積率Fと充填率Sの間には圧延により欠陥の体積が変化しないと仮定するとS=2/3Fの関係があるため、スリバー欠陥部の介在物の充填率Fは0.004~0.009となり、気泡内捕捉型の充填率にもっとも近い。また、気泡欠陥の径が0.5~3mm程度であることなどから今回調査

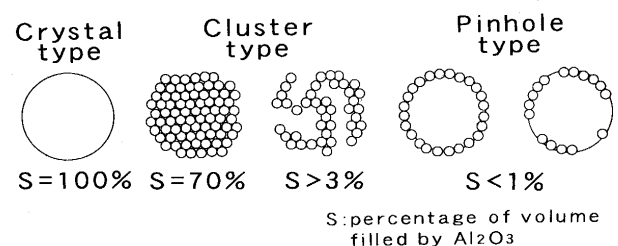


Fig. 16. Percentage of volume filled by Al₂O₃ for some kinds of inclusions.

したスリバー欠陥の起源はAr気泡内に捕捉された Al_2O_3 粒子であると推察される。

これらの調査結果から、極低炭素鋼のスリバー欠陥を防止するためには気泡欠陥と介在物の両方を低減する必要があることが明らかとなった。加古川製鉄所においては気泡欠陥防止のために、Arガス吹き込み用耐火物の気孔径の拡大、浸漬ノズルの形状および浸漬深さの適正化などによる気泡の浮上性の改善を実施している。また、介在物の低減のために、取鍋・タンディッシュでのスラグ脱酸の強化、タンディッシュシールの強化、スラグの排滓性の改善などを行い、表面性状の良好な極低炭素鋼の製造が可能となっている。

4. 結言

(1) 気泡欠陥内にはArおよび H_2 ガスが存在していたが、気泡容積とArガス量との検討結果から、Arガスが気泡欠陥の原因と考えられる。

(2) 極低炭素鋼は低炭素鋼に比べ気泡欠陥が発生しやすい。これは、

- ① 爪状組織の発生頻度が大きい。
- ② 表層部の凝固不均一度が大きい。
- ③ 溶鋼の粘度が大きい。

などのために、気泡が凝固シェルに捕捉されやすく、また、気泡の浮上速度が小さいことに起因するものと考えられる。

(3) 気泡欠陥は鋳片の表層下8mm以内に多く存在しており、浸漬ノズルの閉塞防止のために吹き込まれたArガスが溶鋼吐出流から離脱し、爪部や凝固遅れ部に捕捉されたものである。気泡欠陥の径は0.5~3mm程度であり、その内壁面には5~10 μm の Al_2O_3 系介在物が多数存在する場合

がある。

(4) スリバー欠陥部には、径5~6 μm の Al_2O_3 系介在物が300~600個/ mm^2 も存在しており、その充填率や圧延率から換算した鋳片内の欠陥径から、スリバー欠陥の起源は気泡欠陥中に含まれていた Al_2O_3 系介在物であると推定される。

文 献

- 1) 野口 計, 沢村和広, 田中和成, 俵 正憲, 山上哲也: 材料とプロセス, 1 (1988), p.1271
- 2) 塚口友一, 人見康雄, 山崎 勲, 笠井宣文, 高谷幸司: 材料とプロセス, 4 (1991), p.1252
- 3) 佐藤道夫, 吉田雅一, 武 英雄, 山崎久生, 別所永康: 材料とプロセス, 5 (1992), p.1252
- 4) 大塚良朗, 湯山英俊, 櫻尾茂樹, 鈴木 真: 材料とプロセス, 3 (1990), p.1225
- 5) 笠井宣文, 中井 健, 長道常昭, 中島英雅, 坂下 勉: 材料とプロセス, 1 (1988), p.1261
- 6) 渡辺省三, 川崎正蔵, 青木松秀, 尾上善則, 佐藤孝彦, 竹内正道: 材料とプロセス, 3 (1990), p.265
- 7) 今村 晃, 草野昭彦, 森玉直徳: 鉄と鋼, 78 (1992), p.439
- 8) 小平悟史, 久保田淳, 高杉英登, 中村博巳, 田中 久: 材料とプロセス, 5 (1992), p.211
- 9) 戸沢宏一, 伊戸田聰, 反町健一, 田口整司, 杉沢元達, 亀山恭一: 材料とプロセス, 6 (1993), p.1168
- 10) 手嶋俊雄, 久保田淳, 鈴木幹雄, 小沢宏一, 政岡俊雄, 宮原 忍: 鉄と鋼, 79 (1993), p.576
- 11) 笠井宣文, 川崎守夫: 材料とプロセス, 2 (1989), p.1259
- 12) 山岡祐一, 鈴木幹雄, 村上勝彦: 材料とプロセス, 6 (1993), p.279
- 13) 井上 健, 安中弘行, 松本 洋, 小林 高, 木村雅保: 材料とプロセス, 7 (1994), p.282
- 14) 山中量一, 井上 健, 安中弘行, 松本 洋: 材料とプロセス, 6 (1993), p.1170
- 15) 飯田孝道, 上田 満: 私信, 1993年6月
- 16) 鉄鋼便覧・基礎 (日本鉄鋼協会編), 第3版, p.156
- 17) 山村英明, 水上義正: 材料とプロセス, 4 (1991), p.1250
- 18) R.Clift, J.R.Grane and M.E.Weber: Bubbles, Drops, Particles, p.111, ACADEMIC PRESS, 1987
- 19) 井上 健, 安中弘行, 松本 洋: 材料とプロセス, 6 (1993), p.1167
- 20) 浅野鋼一, 中野武人: 鉄と鋼, 57 (1971), p.1943