

低硫鋼でのMnS析出に及ぼすTi-Zr酸化物の影響

若生 昌光*・澤井 隆*²・溝口 庄三*³

Effect of Ti-Zr Oxide Particles on MnS Precipitation in Low S Steels

Masamitsu WAKOH, Takashi SAWAI and Shozo MIZOGUCHI

Synopsis : The effect of Zr addition in the steel deoxidized with Ti was investigated to obtain uniform distribution of oxides and MnS. The dependence of the oxide distribution on cooling rate in Ti deoxidized steel became smaller and the number of oxide particles in the center of an ingot increased by the addition of Zr. It can be considered that Zr oxides may work as crystallization sites of Ti oxides during solidification of steel, in addition to the effects of Zr described in previous report; that is, refinement of the oxide particles and increase in their specific gravity to suppress their decrease in molten steel by flotation. Large number of fine MnS precipitated on Mn-Si-Ti-Zr complex oxide particles in the steel deoxidized with Mn, Si, Ti and Zr under the condition based on the result of a model calculation. Fine acicular ferrite formed in the steel sample after heat cycle test, and small Mn-Si-Ti-Zr oxides were observed in the center of the acicular ferrite.

Key words : low carbon steel; inclusion; oxide; precipitation; manganese silicate; titanium; zirconium; manganese sulphide; deoxidation.

1. 緒言

鋼中の酸化物を析出物の析出核として作用させ材質を制御する研究¹⁻⁵⁾の一環として、これまで酸化物へのMnS析出機構を検討し、低硫鋼ではMnSの析出核として、融点が低く硫黄溶解度の高いMn系酸化物組成が有効であることを示した⁶⁾。更に前報⁷⁾では、Zr酸化物が微細分散しやすいことに着目し、MnSの析出核になりやすい酸化物をZr酸化物と共存させることが、MnS微細分散析出に有効であることを示した。

しかしながら、実際の製造工程では、脱酸素添加から鋼が完全に凝固するまでの時間が非常に長いので、Zr酸化物のような一次脱酸すなわち脱酸素添加時点で溶鋼中に生成する酸化物は、凝集・合体と浮上のために微細分散には不利である。一方、Ti酸化物のように、二次脱酸で生成する(ここでは凝固時に晶出するという意味で用いる)酸化物の割合が多い場合には、冷却速度によってその個数とサイズが影響されるために、冷却速度の遅い铸件中心部で微細な酸化物個数が少なくなるという問題がある⁸⁾。

本研究では、Ti脱酸鋼にZrを添加することで、酸化物の分布を改善するとともに、MnSの析出核となりやすいMn-Si酸化物の生成を組み合わせたMn-Si-Ti-Zr脱酸について、

それぞれの酸化物が共存できる各元素の添加範囲を熱力学計算と実験の両面から検討した。

2. 実験方法

2・1 酸化物均一分散に及ぼすZr添加の影響

まず、Ti脱酸鋼に一次脱酸生成物が支配的と考えられるZrを添加し、冷却速度に依存しない酸化物の均一分散を得ることを狙った。実験は、冷却速度を大きく変化させるために、比較的厚いインゴットが得られる100kgインゴットとし、成分変化の影響をなくすために単一の200kg溶鋼からの2分鑄として、2種類のインゴットを得た。すなわち、電解鉄200kgをマグネシア製の坩堝に入れて真空溶解炉で溶解し、Ar雰囲気に取り替えた後、炭素、硫黄量を調整後に酸化鉄(Fe₂O₃)を200g添加した。その後Mn, Siを添加し、更にTiを添加してから1分後に、上面150mm角×下面130mm角×高さ460mmの押湯付き鑄型に100kg分を鑄造した。更にZrを添加し、1分後に残りの100kg分を鑄型に鑄造した。成分の分析値をTable 1に示す。得られたインゴットをFig. 1に示す斜線の位置で10mmピッチで切断し、表層から中央部までの試料を得た。これらを鏡面研磨し、CMAで酸化物個数の解析を行なった。

平成8年1月8日受付 平成8年3月4日受理 (Received on Jan. 8, 1996; Accepted on Mar. 4, 1996)

* 新日本製鐵(株)プロセス技術研究所(現:大分技術研究部) (Process Technology Research Laboratories, now Oita R & D Lab., Nippon Steel Corp., 1 Oaza-Nishinosu Oita 870)

* 2 新日本製鐵(株)プロセス技術研究所(現:君津技術研究部) (Process Technology Research Laboratories, now Kimitsu R & D Lab., Nippon Steel Corp.)

* 3 新日本製鐵(株)プロセス技術研究所(現:八幡技術研究部) (Process Technology Research Laboratories, now Yawata R & D Lab., Nippon Steel Corp.)

Table 1. Chemical compositions of specimens for Ti and Ti-Zr deoxidation.

		(mass%)								
	C	Si	Mn	P	S	Ti	Zr	B	N	O
Ti	0.10	0.19	0.97	0.006	0.0067	0.010	0.	0.0005	0.0033	0.0018
Ti-Zr	0.10	0.19	0.97	0.006	0.0066	0.010	0.008	0.0004	0.0032	0.0014

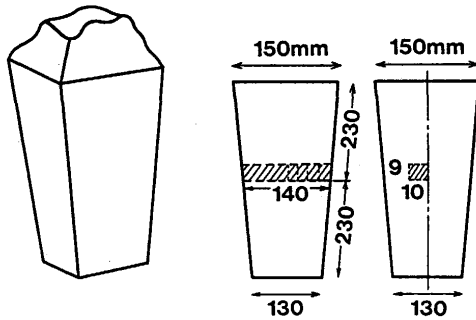


Fig. 1. Sampling position of specimens in 100kg ingot.

2・2 Mn-Si-Ti-Zr脱酸鋼におけるMnS析出挙動

2・2・1 熱力学計算による酸化物組成予測

前報⁷⁾で示したように、MnS析出核として有効なMn-Si酸化物に、微細分散しやすい強脱酸元素の酸化物を共存させれば、微細なMnSの均一分散が期待できる。一方、強脱酸元素の添加量が多すぎれば、Mn-Si酸化物をすべて還元してしまい、MnSの析出核としての効果が消失してしまう恐れがある。そこで、熱力学モデルによる計算を行ない、Mn-Si酸化物とTi-Zr酸化物が共存できる条件を検討した。

使用した計算モデルは、凝固中酸化物品出モデル⁹⁾の中に組み込まれた多成分系の脱酸平衡モデルをベースとして改良したものである。使用した酸化物の生成自由エネルギー、溶鋼中元素の相互作用助係数は前報⁷⁾で示した通りである。

計算では、基本成分をC=0.1, Mn=1.0, Si=0.2mass%とし、そこにTiとZrの添加量を変えて添加することを考えた。Mn, Si添加前の溶鋼中初期酸素濃度は200ppmとした。これは、予備実験から得られた値であり、0.1mass%Cと平衡する溶鋼酸素値に近い。なお、計算は凝固中に晶出した酸化物は含まずに、溶鋼中に存在している酸化物の組成として計算した。

2・2・2 Mn-Si-Ti-Zr脱酸実験

酸化物の経時変化と析出物の挙動を詳細に解析するために、連続サンプリングのしやすい1kg容量の小型実験を行った。まず、高純度電解鉄を高周波誘導溶解炉でAr雰囲気中で溶解した。坩堝は内径50mm、深さ70mmのマグネシア製を用いた。1570°Cで炭素、硫黄成分を調整後、酸素源として酸化鉄を1g添加した。その後Mn, Siを添加し、Ti

Table 2. Chemical compositions of specimens for MnS formation experiments with Ti-Zr deoxidation.

		mass%					ppm			
	C	Si	Mn	P	S	Ti	Zr	N	O	
Ti-Zr	0.082	0.20	0.97	0.008	0.005	110	40	55	66	
Ti	0.091	0.21	0.99	0.014	0.004	240	—	18	200	
Zr	0.100	0.20	0.98	0.014	0.004	—	100	26	57	

を添加した後Zrを添加して、30s後に炉内で冷却した。それぞれの脱酸元素添加の間隔は40sである。比較のために、Mn, Si脱酸後にZrのみを添加した場合とTiを添加した場合の実験も行なった。

各脱酸元素添加後に、不透明石英管の内部に銅製チルを挿入したものをを用い、溶鋼をサンプリングした。一回に採取した量は約9gであった。成分をTable 2に示す。ここで、TiおよびZrの量は、前節のモデル計算で得られたMn-Si酸化物とTi-Zr酸化物が共存する脱酸元素添加量範囲の条件を満たすように選んだ。インゴットおよび急冷試料から切り出したサンプルについて、酸化物およびMnSの分布と形態をCMAとSEMを用いて調査した。

更に、Mn-Si-Ti-Zr脱酸鋼については、粒内フェライトの生成を確認するために、炉内で冷却したインゴットから試料を切り出し、溶接熱履歴をシミュレートするために熱サイクル再現試験を行ない、組織を観察した。100kJ/cmの入熱量での溶接熱影響部(HAZ)の熱履歴を再現する条件として、15秒で1400°Cまで加熱し1秒保持後、冷却を開始し、800°Cまでを62sで、800-600°C間を107sで降温する熱パターンで冷却し、600°CでHeガスによる急冷を行なった。

2・3 CMA測定・解析条件

CMAで用いた照射用の電子線ビーム径は3 μ mとした。測定の際の励起電圧は15kV、照射電流は5 μ A、また一点あたりの積算時間は100msである。

特性X線像による酸化物の認識条件および硫化物の認識条件も前報^{6,7)}の通りである。

3. 結果

3・1 酸化物微細分散におよぼすZr添加の影響

Fig. 2には、100kgインゴットから切りだしたサンプルにおける酸化物の個数分布を示す。横軸には、インゴット

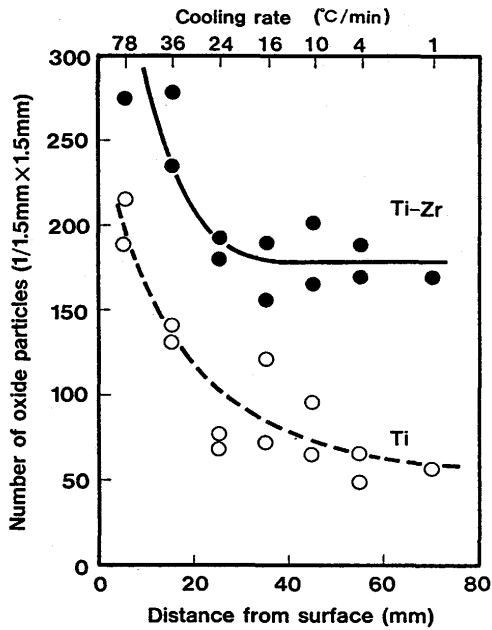


Fig. 2. Change in the number of oxide particles in 100kg ingots.

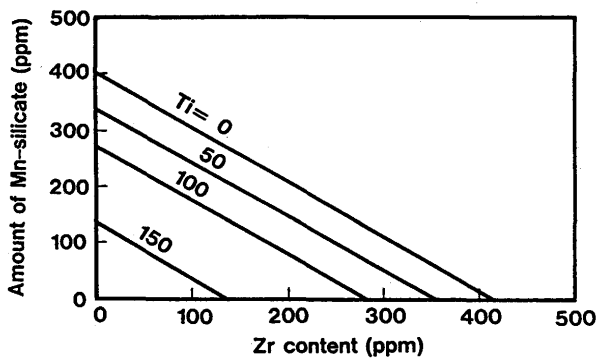


Fig. 3. Change in the amount of Mn-silicate with the amount of Ti and Zr addition. (estimated)

表層からの距離とともに、サンプルの二次デンドライトアーム間隔から得られた冷却速度の値も示した。この冷却速度への換算には、鈴木らの式¹⁰⁾を用いた。

図より、Ti脱酸の場合には、酸化物個数は表層から内部にいくに従い、すなわち冷却速度が遅くなるに従い著しく減少し、中心部では、表層近傍での個数の約1/3以下となっている。これは、後藤ら⁸⁾が240mm厚の連続鍛造材のTi酸化物分布を調査した結果と同じ傾向である。一方、Ti脱酸後にZrを80ppm添加した場合には、表層近傍の酸化物個数が、2.25mm²あたり約280個と増大している。また、内部にいくに従い減少するが、表層から25mm付近からほぼ一定となっている。

3・2 Mn-Si-Ti-Zr脱酸鋼におけるMnS析出挙動

3・2・1 熱力学計算による酸化物組成予測

計算結果をFig. 3に示す。これは、Zr添加量を増加させた

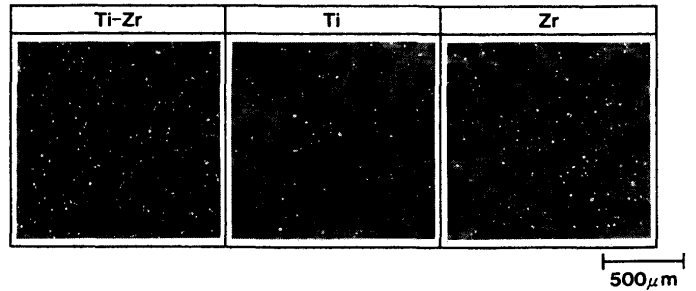


Fig. 4. Distribution of oxide particles and MnS. (CMA)

場合のMn-Si酸化物量の変化を、Ti添加量が0, 50, 100, 200ppmの場合について示したものである。本モデルでの平衡計算で得られたMn-Si酸化物の組成は、MnO : SiO₂比で1 : 0.83~1 : 1の値である。

図より、Mn-Si酸化物量はZr添加量が増加するに従い直線的に減少している。Mn-Si酸化物が完全に還元される限界のZr添加量はTi増加により減少し、Tiを添加しない場合の限界添加量410ppmに対して、200ppmのTi添加の場合には、約140ppmとなっている。酸化物が全く浮上しないと仮定すれば、この図より、今回の実験条件、すなわちTi=110ppmおよびZr=40ppmでは、約250ppmのMn-Si酸化物がTi-Zr酸化物と共存していると考えられる。

3・2・2 Mn-Si-Ti-Zr脱酸実験

(1) 酸化物、MnS分布挙動

Fig. 4に、CMAで得られた酸化物とMnSの分布を示す。写真で灰色のネットワーク状のものはMnのマイクロ偏析を表し、白色の点はMnSを示す。Mn-Si-Ti-Zr複合脱酸(以下Ti-Zr脱酸と略記する)の場合には、多数の白い点が均一に分散している。この白い点のほとんどは、後述するように酸化物上に析出したMnSを表している。これは、比較として行なったMn-Si-Ti脱酸(以下Ti脱酸と略記)材のMnS個数に較べて、圧倒的に多くなっており、また、Mn-Si-Zr脱酸(以下Zr脱酸と略記)の場合と同様な個数と分布状態となっている。

CMAの画像を定量的に解析して得られた酸化物とMnS個数をFig. 5に示す。Ti-Zr脱酸鋼の酸化物個数は、Ti脱酸鋼に較べて2.5倍に増加しており、酸化物上に析出したMnSの個数も、Ti脱酸に較べ非常に多くなっている。Fig. 6には、Ti-Zr脱酸鋼での酸化物種の解析結果を示す。これより、酸化物のほとんどがTi-Zrの複合酸化物となっていることが判る。また、酸化物の平均粒径をFig. 7に示すが、Ti-Zr脱酸鋼ではTi脱酸およびZr脱酸に較べ、微細になっている。CMA測定のプロム径は3µmなので、酸化物径の値を大きく見積もっている可能性があるが、相対的に見ても径が小さくなっている。したがって、Ti脱酸鋼に40ppmのZr添加で、Zr単独脱酸の場合と同様に、酸化物が微細に多数分散し、MnS

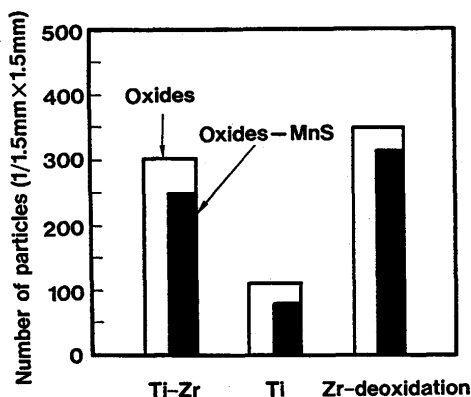
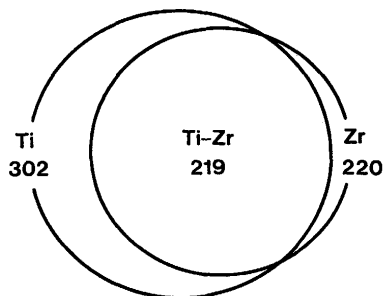


Fig. 5. Comparison of particle numbers. (Oxide-MnS: MnS precipitated on the oxide)



Total number: 303 (1/1.5mm x 1.5mm)

Fig. 6. Ratio of complex oxides.

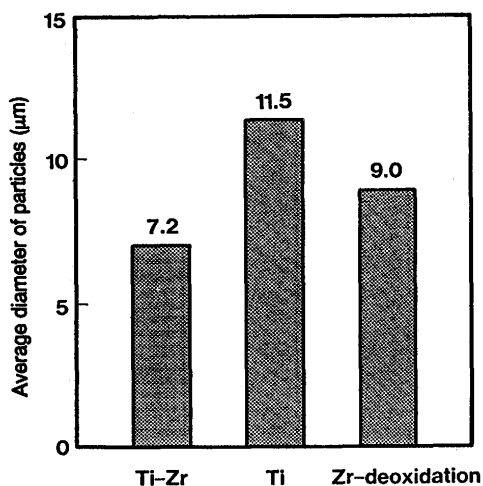


Fig. 7. Comparison of average diameter of oxide particles.

析出個数が増加することが判る。

(2) 酸化物形態の変化

Fig. 8 には、脱酸剤添加による酸化物形態の変化を示す。これは、急冷サンプラーを用いて溶鋼から採取した試料を SPEED法¹⁾で処理した後、SEMで解析したものである。試料の冷却速度は、凝固組織解析から 200°C/s であった。酸化

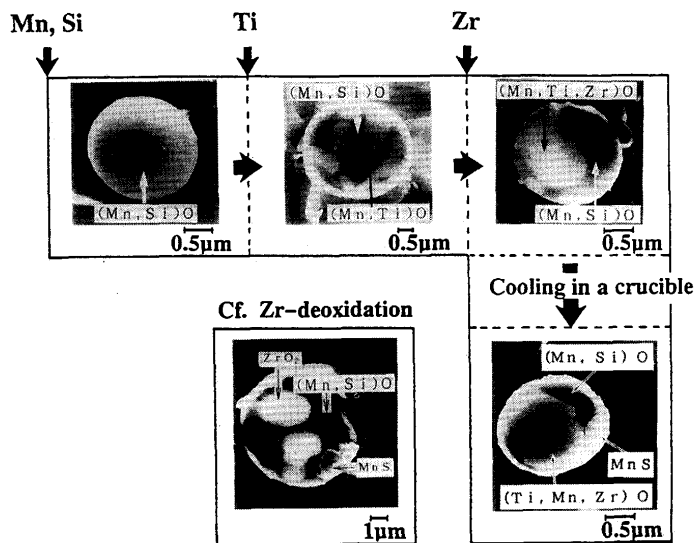


Fig. 8. Change in the morphologies of oxides in the steel deoxidized with Ti and Zr.

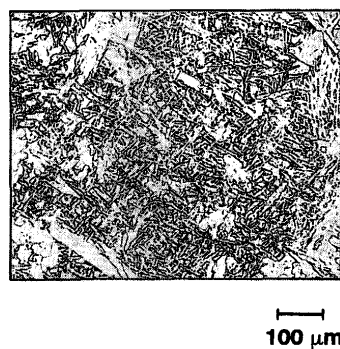


Fig. 9. Microstructure of a sample after the heat cycle test.

物は次のように変化している。すなわち、Mn, Si脱酸後では球状のMn-Si酸化物が見られ、Tiを添加するとTiとMnの混合した酸化物相(写真中黒矢印の先の白い領域)が現れ、まわりにMn-Si酸化物が存在する。更に、Zrを添加するとTi, Mn, Zrの混合した酸化物相(黒い矢印の先の白い領域)が現れ、そのまわりにMn-Si酸化物が見られる。

また、Fig. 8 には、炉内で冷却したインゴットから切り出した試料のSEM観察結果も同時に示しているが、上記のMn-Ti-Zr酸化物相とMn-Si酸化物相の他にMnSが観察された。このMnSはMn-Si酸化物相に析出しており、これは、比較のために示したZr単独脱酸の場合と同じ挙動である。すなわち、MnSが他の酸化物よりもMn-Si酸化物に析出しやすいことを示している。

(3) 粒内フェライトの生成と変態核

Mn-Si-Ti-Zr脱酸鋼のインゴットから試験片を切り出し、熱サイクル試験後、ナイタールでエッチングした組織写真をFig. 9に示す。旧オーステナイト粒界から生成したフェライトサイドプレートが一部見られるが、粒内には多数の針

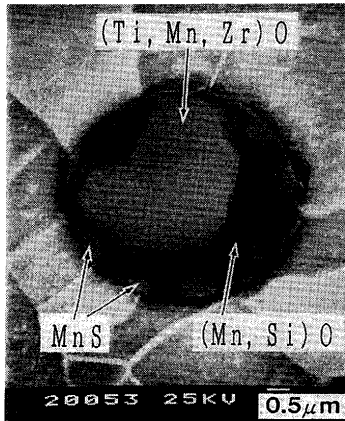


Fig. 10. Morphology of an oxide particle with MnS. (SEM)

状フェライトの生成が観察された。また、粒内フェライトの変態核となった析出物のSEM像をFig.10に示すが、Fig. 8と同形態のMn-Ti-Zr酸化物とMn-Si酸化物の複合酸化物に、数個のMnSが析出したものが観察された。

4. 考察

4・1 Zr添加による酸化物の均一微細分散機構

Ti酸化物の個数と粒径が冷却速度に依存する理由は、後藤ら⁸⁾が詳しく検討しているが、冷却速度が遅い場合には、凝固中の固液分配による溶質濃化で生じた過飽和度が小さくなり、酸化物の核生成頻度も小さくなる。更に拡散による酸化物成長が促進されるので、粗大な酸化物となる。

したがって、Ti脱酸を用いる場合には、冷却速度の遅い鋳片厚み中心部での酸化物個数の減少と粗大化は本質的に避けられない現象である。そこで、本研究では、ほとんどが一次脱酸生成物でしかも酸化物が微細に分散し易いZrをTi脱酸鋼に添加することにより、酸化物分布の改善を狙い、Fig. 2に示したような効果を得た。このような効果が得られた理由としては、以下のことが考えられる。

(1) Zr添加により比重の大きな ZrO_2 が生じ、これが浮上しにくいために、溶鋼中に残留する一次脱酸生成物の個数が増大した。

(2) Zr添加により、添加前に溶鋼中に生成していたMn-Si-Ti酸化物を還元して微細にした。

(3) 溶鋼中で生成した微細な ZrO_2 が、凝固中にTi酸化物の晶出核となった。

(1)、(2)については、前報⁷⁾で述べたとおりであり、妥当な要因と考えられる。一方、(3)に関しては厳密に証明することは困難である。しかしながら、Ti酸化物は凝固中の晶出により生成したものが多くと考えられるので、凝固中のTi酸化物に対するZrの作用は無視出来ない。Ti-Zr脱酸での酸化物組成を解析した結果で、 ZrO_2 のほとんどがTi酸

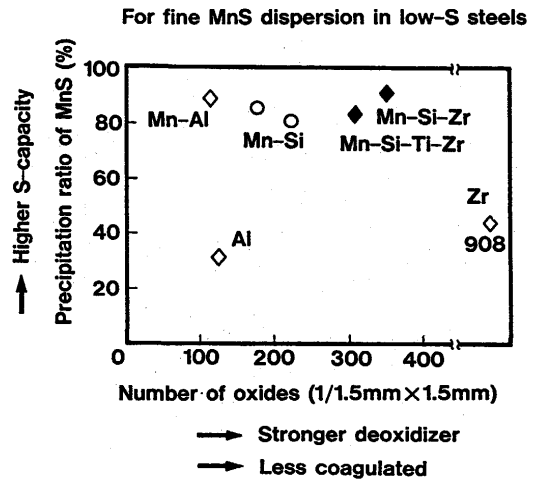


Fig. 11. Concept of the technique for the fine MnS dispersion in low S steel.

化物と複合化していた事実からも、溶鋼中に分散した微細な ZrO_2 を核としてTi酸化物の不均質核生成が生じたことが考えられる。このために、過飽和度の小さな冷却速度の遅い部分(インゴットの中心部)でも、多数のTi酸化物が晶出したものと思われる。

4・2 Mn-Si-Ti-Zr酸化物形態

Fig. 8に示した、Mn-Si脱酸後にTiを添加した場合の酸化物形態では、Mn-Si酸化物相に新たにMn-Ti酸化物相が形成されている。溶鋼中でのTi酸化物は Ti_2O_3 ¹²⁾または Ti_3O_5 ¹³⁾と考えられるが、これらの酸化物を含むMnO-SiO₂系の状態図は求められていない。一方、MnO-SiO₂-TiO₂系の状態図¹⁴⁾を見ると、低融点の領域がかなり広がっている。これから推定するのはかなり乱暴であるが、溶鋼中では(Mn, Si, Ti)O単一相の液体状態となっていて、冷却過程でMn-Ti酸化物相が晶出してきたものと考えている。

更に、Fig. 8でZrを添加した後は、Ti, Mn, Zrの混合した酸化物相(白い領域)が現れ、そのまわりにMn-Si酸化物が見られた。これについても状態図が利用できないので厳密なことはいえないが、上記の説明と同様なことが考えられる。なお、Mn-Si酸化物にZrのみを添加した場合に、Zr酸化物が単独で相を形成していたのに対して、Tiを添加してからZrを添加した場合にはMn-Ti-Zr酸化物相が見られたのは興味深い。

4・3 酸化物の複合化によるMnS微細分散

低硫黄鋼において、MnSの析出核となりやすい酸化物と、微細で均一分散しやすい酸化物を共存させることにより、均一なMnS分布を得るための考え方を以下に示す。Fig.11には、これまでの検討で得られた酸化物個数とMnS析出率の関係を示す。縦軸は酸化物へのMnS析出率(MnSが析出した酸化物個数/トータルの酸化物個数)を表し、横軸に2.25 mm²あたりの酸化物個数を表している。

MnS析出率を高くするためには、前報⁶⁾で結論づけたよう

に低融点でサルファイドキャパシティの高い酸化物が有利であり、この観点からMn-Si酸化物やMn-Al酸化物が適している。一方、核となる酸化物個数を増加させるためには、前報⁷⁾よりZr酸化物が圧倒的に有利である。また、Al脱酸の場合には強脱酸元素であるにもかかわらず、酸化物個数が少なくなっているが、これはAl₂O₃がクラスター化しやすいことに関連していると考えられる。

本研究で得られたMn-Si-Ti-Zr脱酸の結果を図中にプロットしてあるが、Mn-Si酸化物相が存在するために高いMnS析出率を維持したまま、個数も増加しており、上記の予測が正しかったことを示している。

したがって、Sが100ppmより低い鋼において均一で微細なMnS分布を得るためには、MnS析出率の高い酸化物と微細に分散しやすい酸化物の共存状態をつくることが有効であり、この観点から酸化物の組成制御技術が重要であるといえる。

5. 結言

鋼中の酸化物をMnS析出核として利用する観点から、Ti脱酸での酸化物分布の冷却速度依存性を改善し、併せてMnS析出の核として有効に作用させるために、Zr添加による酸化物組成制御を検討し、以下の知見を得た。

(1) Mn-Si-Ti脱酸鋼にZrを添加することにより、酸化物分布の冷却速度依存性が小さくなり、個数も増加した。これは、Zr添加による酸化物微細化の効果と比重が増加して浮上による個数減少が抑制された効果とともに、一次脱酸生成物であるZrO₂が凝固中にTi酸化物の晶出核として作用した効果であると考えられる。

(2) 熱力学計算モデルの予測に基づく条件で、Mn-Si-Ti-Zr脱酸実験を行なった結果、Mn-Si-Ti-Zr複合酸化物が得られ、MnS析出個数が増大した。

(3) Mn-Si-Ti-Zr脱酸材において、溶接時の熱サイクルをシミュレートする実験を行なった結果、析出物を変態核とする粒内フェライトの生成を確認した。

本研究は、オキサイドメタラジー研究の一環であり、元新日鐵顧問京都大学名誉教授 故高村仁一博士と元新日鐵顧問東北大学名誉教授 不破祐博士、そして新日鐵顧問梶岡博幸博士の御指導に深く感謝します。

文 献

- 1) 高村仁一, 溝口庄三: 材料とプロセス, **3** (1990), 276.
- 2) 溝口庄三, 高村仁一: 材料とプロセス, **3** (1990), 277.
- 3) J.Takamura and S.Mizoguchi: Proc. Sixth Int. Iron and Steel Congress, ISIJ, Nagoya, **1** (1990), 591.
- 4) S.Mizoguchi and J.Takamura: Proc. Sixth Int. Iron and Steel Congress, ISIJ, Nagoya, **1** (1990), 598.
- 5) T.Sawai, M.Wakoh, Y.Ueshima and S.Mizoguchi: Proc. Sixth Int. Iron and Steel Congress, ISIJ, Nagoya, **1** (1990), 605.
- 6) 若生昌光, 澤井 隆, 溝口庄三: 鉄と鋼, **78** (1992), 1697.
- 7) 澤井 隆, 若生昌光, 溝口庄三: 鉄と鋼, **82** (1996), 587.
- 8) 後藤裕規, 宮沢憲一, 山口紘一, 荻林成章, 田中和明: 鉄と鋼, **79** (1993), 1082.
- 9) W.Yamada, T.Matsumiya and A.Ito: Proc. Sixth Int. Iron and Steel Congress, ISIJ, Nagoya, **1** (1990), 618.
- 10) 鈴木 章, 鈴木 武, 長岡 豊, 岩田至弘: 日本金属学会誌, **32** (1968), 1301.
- 11) 黒沢文夫, 田口 勇, 松本龍太郎: 日本金属学会誌, **43** (1979), 1068.
- 12) 黒沢文夫(日鉄テクノリサーチ): 私信
- 13) 製鋼反応の推奨平衡値改訂増補版, 日本学術振興会製鋼第19委員会編, (1984), 150.
- 14) E.M.Levin, C.R.Robbins and H.F.McMurdie: "Phase Diagrams for Ceramists", The American Ceramic Society, (1964), 252.