

ストリップ casting した低炭素鋼中の銅硫化物の形態制御

劉 中柱*・小林 能直*²・長井 寿*³・楊 健*・桑原 守*

Morphology Control of Copper Sulfide in Strip Casting of Low Carbon Steel

Zhongzhu LIU, Yoshinao KOBAYASHI, Kotobu NAGAI, Jian YANG and Mamoru KUWABARA

Synopsis : Copper and sulfur are the typical residual elements and impurities in steel. Previously, we reported the precipitation of very tiny particles of Cu_2S in copper and sulfur containing steel by strip casting process. In the present paper, the morphologies of copper sulfides in strip casting low carbon steels were distinguishably investigated by Scanning Electron Microscopy (SEM) and Transmission Electron Microscopy (TEM).

Four kinds of copper sulfide with different morphology were observed, namely duplex inclusion of oxide and sulfide (OS), plate-like copper sulfide (PS), shell-like copper sulfide surrounding the inclusions (SS), and nano-scale copper sulfide (NS), and their formation mechanisms were discussed.

The OS is considered to firstly form as molten manganese silicate in molten steel, and grow up with the formation of sulfide inside of the silicate after the solidification of steel. The PS is considered to precipitate from the γ -Fe phase with plate like shape due to semi coherency with the γ -Fe matrix. The SS is considered to precipitate in lower temperature ranges on the other pre-formed inclusions such as MnS, oxide and also Cu_{2-x}S . The NS is considered to form in the low temperature range of γ -Fe and especially in α -Fe phase as very tiny particles due to the high supersaturation, low diffusivity of component elements and the coherency with the α -Fe matrix.

Based on this classification, formation stage of oxide, MnS and Cu_2S was clarified and described as like TTT diagram.

Key words: morphology; copper sulfide; oxide; phosphorus; low carbon steel; strip casting.

1. 緒言

鋼中硫化物は、最終製品はもちろん、製造段階においても大きな問題となっており、製品特性に及ぼす影響や、製鋼過程におけるプロセス阻害要因の把握、および硫化物の処理に多大な努力が払われてきた。特に加工プロセスでの硫化物の変形による形態変化の及ぼす製品特性への影響は大きく、また硫化物の存在による製品の耐食性に及ぼす影響も問題視されている。硫化物の生成挙動に関しては、これまで凝固過程あるいは固相冷却過程におけるマンガンおよび鉄の硫化物の形態について多くの研究が行われてきた¹⁻⁸⁾。

Sims¹⁾は、インゴット鋼塊の解析結果から、鋼中MnSを以下の3タイプに分けている。Type Iは球状MnSであり、幅広い大きさ分布を持ち、酸化物と複合していることが多い。Type IIは dendroite 状MnSであり、粒界硫化物とも呼ばれ、鎖状あるいは薄片状に一次鑄塊の粒界中に析出する。Type IIIは角状MnSであり、単相の硫化物として観察される。Sims¹⁾、Kiesslingら²⁾は硫黄濃度0.01~0.05 mass%のインゴット鋼塊の解析から、上記硫化物のほとん

どが、熔融状態あるいは凝固中に生成したとしている。一方、従来からの精錬技術の発展に伴い、鋼中硫黄濃度は大幅に低減しており、連続鑄造の普及によって、インゴット鑄造に比べ凝固・冷却速度も大きくなっている。このようなプロセス条件の変化から、現在の鋼製品中の硫化物はほとんどが凝固あるいはその後の冷却過程において生成されている。たとえば、近年報告されたWidmanstätten板状MnS^{2,3)}は、MnSと半整合性のある固相 γ 鉄中から析出して

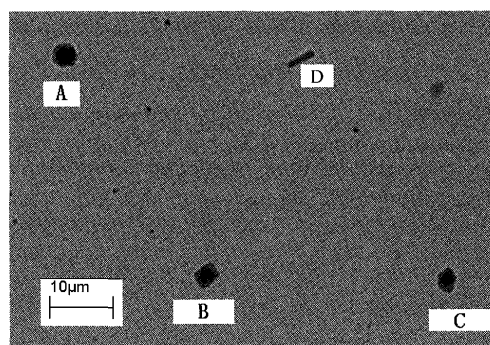


Fig. 1. Typical duplex oxide-sulfide inclusion (particle A, B and C) and plate-like MnS (particle D) in conventional continuous casting silicon steel.

原著論文：ISIJ Int., Vol. 46 (2006), No. 5, pp. 744-753

平成19年4月26日受付 平成19年7月17日受理 (Received on Apr. 26, 2007; Accepted on July 17, 2007; originally published in ISIJ Int., Vol. 46, 2006, No. 5, pp. 744-753)

* 名古屋大学大学院工学研究科 (Graduate School of Engineering, Nagoya University, Furo-cho Chikusa-ku Nagoya 464-8603)

* 2 物質・材料研究機構材料信頼性センター (Materials Reliability Center, National Institute of Materials Science)

* 3 物質・材料研究機構環境・エネルギー材料領域 (Materials Research for the Environment and Energy Field, National Institute for Materials Science)

いる。Fig. 1に通常の連続鑄造で得られた鋼中の、硫化物の種々の形態を示す。Fig. 1中A, B, Cのように酸化物と複合し球状となっているものと、上述のように板状に単独で析出しているもの(D)が主に存在している。

銅は、硫化物と同様、鋼中あるいは製鋼プロセス中で大きな問題となるが、精錬過程などで取り除くのが大変困難であるため、近年のスクラップの漸増もあり、トランプ元素として残留、蓄積が懸念される元素である。鋼表面における高温での鉄相の選択酸化による銅濃縮から、赤熱脆性の原因となるなどプロセス阻害要因となり大きな問題となっているが、製品特性の観点からは、耐食性の改善や機械的性質の向上につながる場合もあり、添加元素として有用な面もある⁹⁻¹¹⁾。

一方で銅は硫化物を形成しやすい元素でもある。近年、著者らも銅硫化物が析出強化によって鋼の強度を向上させることを報告している^{12,13)}。また銅と異なり、銅硫化物は粒界に濡れて浸入することがないため赤熱脆性の原因ともならず、むしろ銅を固定することにより、それを防ぐ働きが期待できる。しかしながら、これまで銅硫化物の生成にはMnSやFeSと比較してほとんど関心が払われておらず、特にその生成機構に関して詳述したものはほとんど見当たらない。

著者らはこれまで、ストリップ鑄造において銅硫化物が生成すること、既往の研究¹⁴⁻¹⁹⁾で報告されているMnSとの複合物と異なり、ほぼ純粋な銅硫化物が観察されたこと、形状やサイズの異なる銅硫化物が存在したことを報告してきた^{13,20,21)}。本研究では、ストリップ鑄造低炭素鋼中に観察された銅硫化物の形態を詳述、分類するとともに、その生成機構について検討した。他のプロセスにおける硫化物とも合わせて、冷却速度や、りんなどの共存元素による影響について考察し、硫化物形態制御の可能性について検討した。

2. 実験方法

2.1 材料および鑄造方法

ストリップ鑄造実験は、三菱重工業株式会社広島研究所の協力の下、ツインドラムキャスターを用いて行った。実験を行った鋼の化学組成をTable 1に示す。銅、硫黄濃度は、スクラップ鉄を模擬する目的も兼ねたため、通常鋼よりやや高めに設定し、りん濃度に関しては2水準で変化さ

せた。Steel Aは3.6mm厚鑄造でりん、酸素濃度がともに高め、Steel Bは2.2mm厚鑄造でりん、酸素ともに低め、Steel Cは2.2mm厚鑄造でりん高め、酸素低めとなっている。鑄造速度は0.33 m/s、鑄造温度は 1844 ± 22 Kであり、ドラムの支持力によって厚さを制御した。鑄片は放射空冷し、移動ローラー上で冷却し、例えばSteel Aでは1073Kでコイル巻取りを行い、その後は0.5 K/sの冷却速度で空冷した。

2.2 解析方法

ストリップ鑄片中析出物の観察は、走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscopy, 以下SEM)、透過型電子顕微鏡(Transmission Electron Microscopy, 以下TEM)、オージェ電子分光法(Auger Electron Spectroscopy, 以下AES)を用いて行った。SEM観察用試料は3 vol%硝酸-エチルアルコール溶液(以下ナイトール)、または10%アセチルアセトン-1%テトラメチルアンモニウムクロライド-メチルアルコール溶液(以下AA電解液)によりエッチング処理、電解研磨を行った。後者においては、試料を鏡面研磨し、AA電解液中で定電圧下で抽出させた。SEM観察は高解像度顕微鏡LEO 1550を用いて行った。TEM観察用の薄片試料は初めにバルク材から0.2 mm厚に切り出し80 μ m厚まで機械的に研磨した後、3 mm径の薄膜を5 vol%過塩素酸と95 vol%のメタノール混合電解液中で50 Vで電解研磨して作製した。また、カーボン抽出レプリカ用の試料は標準的手順で作製した。その際、レプリカはモリブデングリッドに固定し、またベリリウム試料ホルダーを使用することにより銅の検出を回避した。ただし、SのK α 線とMoのL α 線の間オーバーラップがあるため、Sの強度がMoの影響を受け、定量分析におけるMn, Cu, FeとSのX線強度比は実際の値よりも小さめとなった。TEM観察はJEM-2000FXII顕微鏡を用い200 kVにて行うとともに、本装置に接続されたエネルギー分散型X線分析装置(Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy, 以下EDS)による元素分析も行った。AES試料はエッチング処理を行わずに鏡面研磨だけとし、PHI-680AESを用いてAES解析を行った。

3. 実験結果および考察

本研究では、観察された多様な形態の硫化物を、以下の4種類に分類した。酸化物-硫化物複合介在物(duplex Oxide-Sulfide inclusion, 以下OS型介在物)、板状銅硫化物

Table 1. Chemical composition of cast strips, mass%.

Sample	C	Si	Mn	P	S	Cu	O	Ae ₄ , K	Ae ₃ , K	Thickness, mm
Steel A	0.08	0.05	0.54	0.12	0.010	0.07	0.016	1690.6	1194.2	3.6
Steel B	0.096	0.26	0.61	0.013	0.016	0.12	0.004	1754.7	1120.1	2.2
Steel C	0.088	0.25	0.56	0.081	0.017	0.12	0.004	1708.2	1171.5	2.2

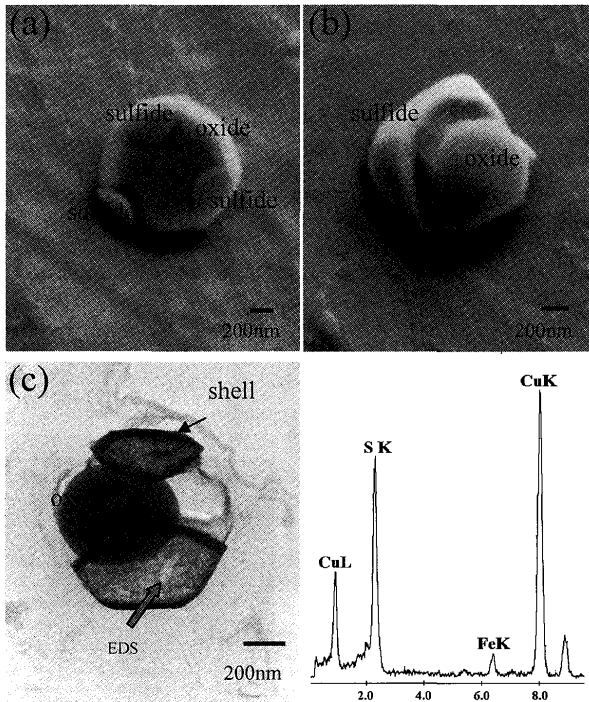


Fig. 2. Duplex oxide-sulfide inclusions in Steel A. (a) and (b) SEM images; (c) TEM image of extraction replica specimen and EDS spectrum.

(Plate-like copper Sulfide, 以下PS型銅硫化物), シェル状銅硫化物 (Shell-like copper Sulfide, 以下SS型銅硫化物), ナノサイズ銅硫化物 (Nano-scale copper Sulfide, 以下NS型銅硫化物) である。それぞれの生成, 成長機構, 特徴について以下のように検討した。

3.1 酸化物-硫化物複合介在物 (OS型) の生成機構および硫化物形態に及ぼす酸素の影響

OS型は, Fig. 2に示すように, 酸化物系介在物と共存する形の硫化物であり, 本実験では, 比較的高酸素濃度のSteel Aのみに観察された。また同じOS型でも2種類の形態が存在し, ひとつは, Fig. 2(a)に示すように酸化物中に硫化物が内包された形の球状介在物であり, これは, 酸化物が液相の段階で硫化物が生成したことを示唆している。またもうひとつは, Fig. 2(b)に示すように酸化物が硫化物で大きく覆われた形の介在物である。双方ともに, 酸化物の主成分はFig. 3に示すEDSの線分析の結果からわかるようにマンガンシリケートであり, 硫化物は(Mn, Fe, Cu)Sの形の置換型複合硫化物であった。大きさは200~1000 nmであり, マトリックス中にほぼランダムに分布していた。

一般に, インゴット鋳造や連続鋳造のような比較的遅い冷却速度のプロセスでは, Fig. 1(A,B,C)のように, 硫化物は通常酸化物の全面をほとんど覆った形で観察される。一方, 溶接などの速い冷却速度のプロセスでは硫化物は酸化物の一部だけを覆ったり, 一部にだけ内在する形で²³⁻²⁵⁾観察され, 本研究における硫化物も同様である。このことについて, 以下のように考え, 生成機構を検討した。

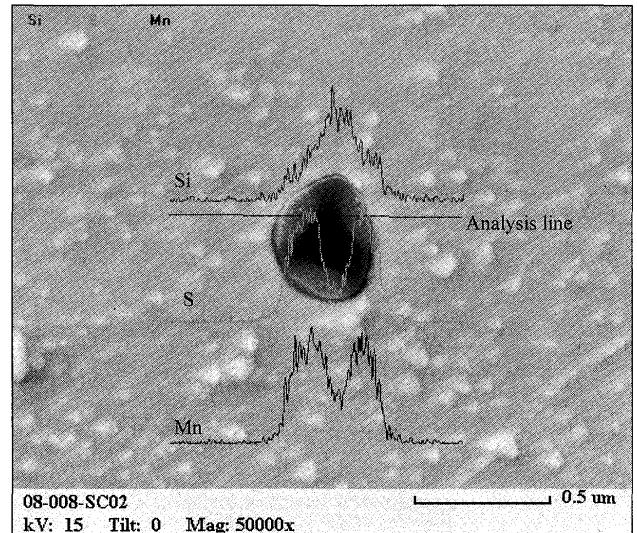


Fig. 3. SEM/EDS elemental line-scan profiles of duplex oxide-sulfide inclusion in Steel A.

Steel Aは弱脱酸であり, 比較的高濃度の酸素を含有しており, 生成した酸化物は主に低融点²⁶⁾のマンガンシリケートである。このマンガンシリケートは硫化物溶解度が高いため^{27,28)}, まず鋼の凝固時の溶解度低下や偏析によって, 硫化物や硫黄がこの液相酸化物に流入し濃化する。さらに温度が低下すると, 液相酸化物中硫化物溶解度が低下し, ある温度になるとFig. 2(a)のように液相酸化物と不混和な硫化物相が生成する。その後のさらに温度低下に伴い, 酸化物および硫化物が凝固するとともに, マトリックス中のマンガン, 銅, 硫黄の拡散により硫化物が成長し, Fig. 2(b), 2(c)のような部分的に被覆あるいは一部酸化物内に重なって複合するような形状となる。この流れを模式的にFig. 4に示す。若生ら^{29,30)}による説明とほぼ同じであるが, 本研究では液相酸化物内に硫化物が核生成すると考えている。この後, 従来の連続鋳造のような冷却速度の遅いプロセスではさらに硫化物が成長して酸化物を完全に覆う一方, 本研究のストリップ鋳造のように高冷却速度プロセスでは, Fig. 4(c)あるいは4(d)の段階で硫化物の成長が止められ, 部分的に被覆するあるいは一部酸化物と重なって複合するといった形態になったと考えられる。

もし硫化物がマトリックスから直接核生成した場合, 酸化物の内部に硫化物が成長していくFig. 2(a)のような形にはならない。例えばアルミニウムなどで強脱酸を行った場合は, 硫化物はアルミナのような高融点で硫化物の溶解度の低い酸化物の上に析出したように観察される。この場合は, 硫化物はマトリックスから直接析出しており, 酸化物はあくまでも核生成サイトとしての働きをしているだけとなる。一方, 本実験のSteel Aは弱脱酸で, 低融点・高硫化物溶解度の酸化物を生成したため, 液相酸化物中に銅硫化物が生成し, それが成長することによりOS型となった。このように脱酸プロセスによって, また冷却速度によって,

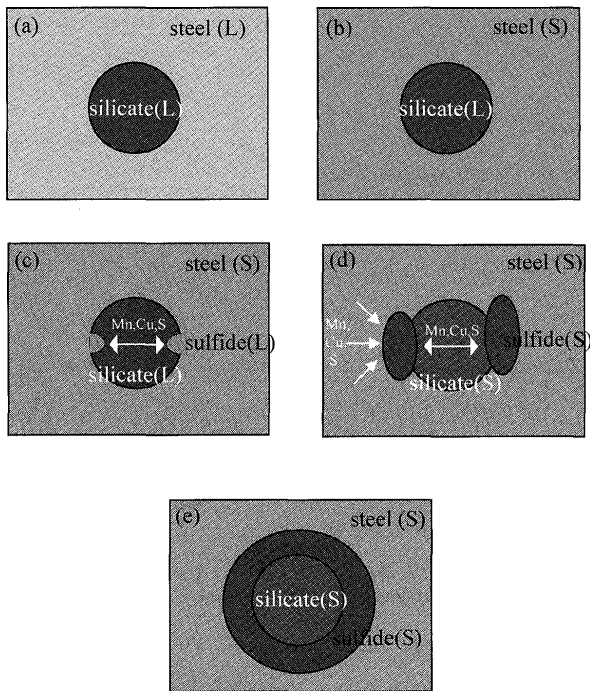


Fig. 4. Schematically showing the formation process of the present duplex oxide-sulfide inclusion (L: Liquid; S: Solid). (a) Liquid steel and liquid silicate; (b) steel solidified and liquid silicate; (c) liquid sulfide formed in the liquid silicate; (d) silicate and sulfide solidified and Mn, Cu and S diffused around the sulfide; (e) duplex oxide-sulfide formed.

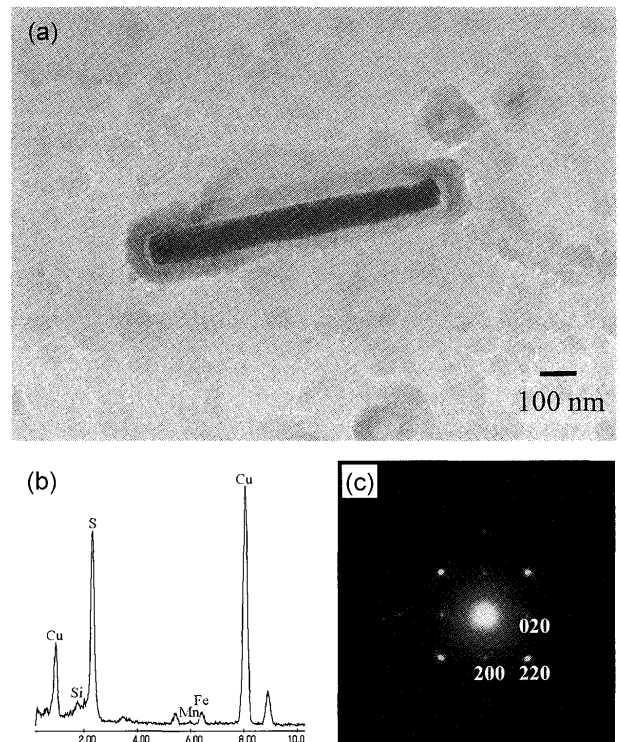


Fig. 5. Plate-like sulfides in Steel B, TEM extraction replica specimen. (a) Morphology image; (b) EDS spectrum; (c) selective area diffraction pattern with axis zone [001].

生成する硫化物形態に大きな違いがあることが明らかとなった。

3.2 板状銅硫化物 (PS型) の生成機構とりんの影響

PS型は、Fig. 5に示すように少量のマンガンと鉄を含有した板状銅硫化物であり、主にSteel B内に観察された。低りんであるSteel Bでは、全硫化物数中約8%がPS型として存在した一方、高りんのSteel A, C内にはほとんどPS型は観察されなかった。PS型は短軸が50~100 nm、長軸が300~1400 nmであり、Fig. 5(c)の電子回折パターンから、面心立方格子(f.c.c.)構造の銅硫化物であることがわかった。

これまでに、板状MnSに関しては多くの詳細な研究が行われている。Matsubara³⁾は板状MnSは γ 鉄中の{100}面に析出し、 γ 鉄と半整合性があることを報告している。Furuhara³¹⁾はこのMnSと γ 鉄間の半整合性をオーステナイトステンレス鋼中で高解像度TEMを用いて確認した。Kimura³²⁾とYamamoto³³⁾は共焦点レーザー顕微鏡(Confocal Scanning Laser Microscope)を用いて、ある温度帯にわたって、 γ 鉄中の板状MnSの析出・成長を観察している。このように通常板状MnSは、半整合性のあるマトリックスである γ 鉄中に析出することがわかっている。しかしながら、本実験では板状MnSは観察されなかった。Matsubara³⁾は、MnS析出に関する臨界冷却速度があることを報告しており、本実験では γ 鉄領域における冷却速度は約40 K/s³⁴⁾と

Table 2. Disregistry between particles and γ -Fe/ α -Fe matrix.

Particles	Structure	a_p , nm	a_p/a_γ	a_p/a_α	Morphology	Orientation relationship
α -MnS	f.c.c.	0.5224	1.4572		plate	cube-on-edge
Cu ₂ S	f.c.c.	0.5735	1.5997			
Cu _{1.8} S	f.c.c.	0.556	1.55			
α -MnS	f.c.c.	0.5224		1.8227	equi-axed	
Cu ₂ S	f.c.c.	0.5735		2.001		cube-on-cube
Cu _{1.8} S	f.c.c.	0.556		1.94		

Note: Here the disregistry between the particles and the matrix is calculated by the lattice parameter ratio of two phases (a_p/a_γ or a_p/a_α). a_p is the lattice parameter of the particle, a_γ and a_α are those of γ -Fe (0.3585 nm) and α -Fe (0.2866 nm), respectively.

見積もられており、このような速い冷却速度では、板状MnSの析出は抑制され、生成しなかったと考えられる。

MnS, Cu_{2-x}Sおよび γ 鉄の結晶構造および格子定数³⁵⁾をTable 2にまとめて示す。 γ 鉄との格子定数の比はMnS, Cu_{2-x}Sで僅かに異なる程度であることから、Cu_{2-x}Sと γ 鉄の間にもおおよそ半整合性があり、本実験の板状Cu_{2-x}Sもやはり γ 鉄中に析出したと考えた方が妥当であろう。

前述のように、PS型はりん濃度の高いSteel A, Cではほとんど観察されなかった。この理由について、りんによる相変態温度変化の観点から検討するため、平衡相変態温度

Ae_4 点(δ/γ), Ae_3 点(γ/α)を以下の関係式³⁶⁾から Table 1 のように見積もった。

$$Ae_4 = 1665 + 1122[\%C] - 60[\%Si] + 12[\%Mn] - 550[\%P] - 160[\%S], \text{ K}$$

$$Ae_3 = 1183 - 230[\%C]^{0.5} + 44.7[\%Si] - 30[\%Mn] + 700[\%P] - 20[\%Cu], \text{ K}$$

このようにりんは Ae_4 点を大きく降下, Ae_3 点を大きく上昇させ, γ 領域を大きく縮小する。すなわち, γ 鉄中での析出, 成長が予測される PS型は, りんの添加・ γ 域縮小により抑制されたため, Steel A, C中ではほとんど観察されなかったと考えられる。

形態に関しては, 一般に板状硫化物は, 球状硫化物に比べて伸びなどに悪影響を及ぼすと考えられる。例えば, Hirata³⁴⁾は本実験同様のストリップ鋼片において, 低りん濃度のものよりも, 高りん濃度のものの方が, 強度・延性バランスが向上したことを報告している。すなわち, りんなどの元素の存在により, 硫化物の形態が変化するとともに, 伸びなどの鋼の機械的性質に大きな影響を及ぼすことがわかった。

3.3 シェル状銅硫化物(SS型)の生成機構

SS型は, マンガンや銅の硫化物やマンガンシリケートといった酸化物系の介在物を核として, 表層にシェル状に銅硫化物が析出したものであり, 主に Steel A中にて観察された。そのSEMおよびTEM観察, 解析結果を Figs. 6, 7に示す。MnS, 酸化物, $Cu_{2-x}S$, など種々の化合物が核となったが, いずれも非常に薄い $Cu_{2-x}S$ が周囲を覆っており, この点が OSと大きく異なる。Fig. 7(b)~7(d)に核: $Cu_{2-x}S$, シェル: $Cu_{2-x}S$ の組み合わせの SSの, 核, 周囲,

および全体の EDS スペクトルを示す。シェルは核よりもやや Fe が高い程度でほとんど同じスペクトルを示し, 電子回折パターンから双方とも, 前述の板状 $Cu_{2-x}S$ と同様, 面心立方格子(f.c.c.)構造の銅硫化物であることがわかった。Fig. 8に, 酸化物と SS が共存した析出物の元素マッピング解析の結果を示す。この場合も SS においては, シェルのほうが核より Cu がやや高い程度で明らかな組成の差異はない。いずれにしても, 核: MnS, シェル: MnS という組み合わせは存在せず, 薄いシェルとして $Cu_{2-x}S$ が析出することが SS の特徴である。

このような銅硫化物の薄い被覆挙動は, 本分類のように OS型と明確に区別されてはいないものの, 他の研究者らによってもいくつか報告されている。Kayaliら³⁷⁾は, 必ずしも核全体を覆ってはいないが, Al-Ti-Mn酸化物系介在物上に Cu, S の濃化している領域があることを報告している。またこの現象は銅濃度が約 0.05% を超えた溶接金属に特徴的で, 酸化物あるいはシリケート介在物が硫化物析出に有利なサイトとして働くことが示唆されている²³⁾。Hara³⁸⁾は, Cu-Ti 添加鋼の溶接継手部に $Cu_{16}S$ で完全に覆われた MnS が存在することを報告し, $Cu_{16}S$ の被覆により

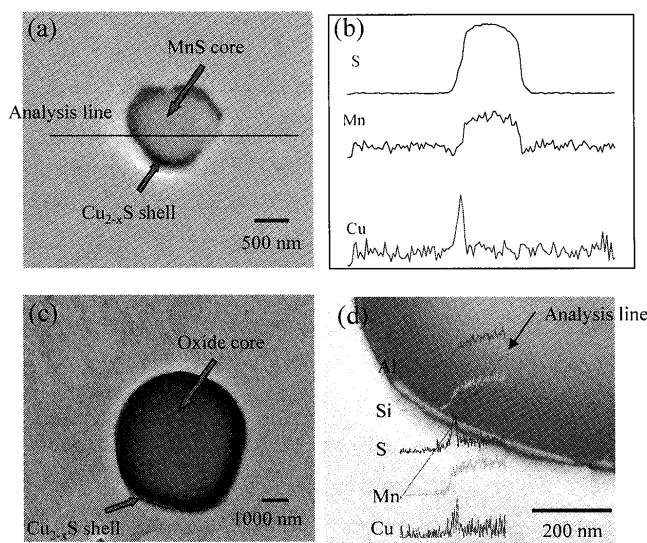


Fig. 6. Shell-like copper sulfide with MnS core ((a), Auger image) and oxide core ((c), SEM image) in Steel A. (b) Auger elemental line-scan profiles of particle in Fig. 6(a); (d) SEM/EDS elemental line-scan profiles of particle on Fig. 6(c).

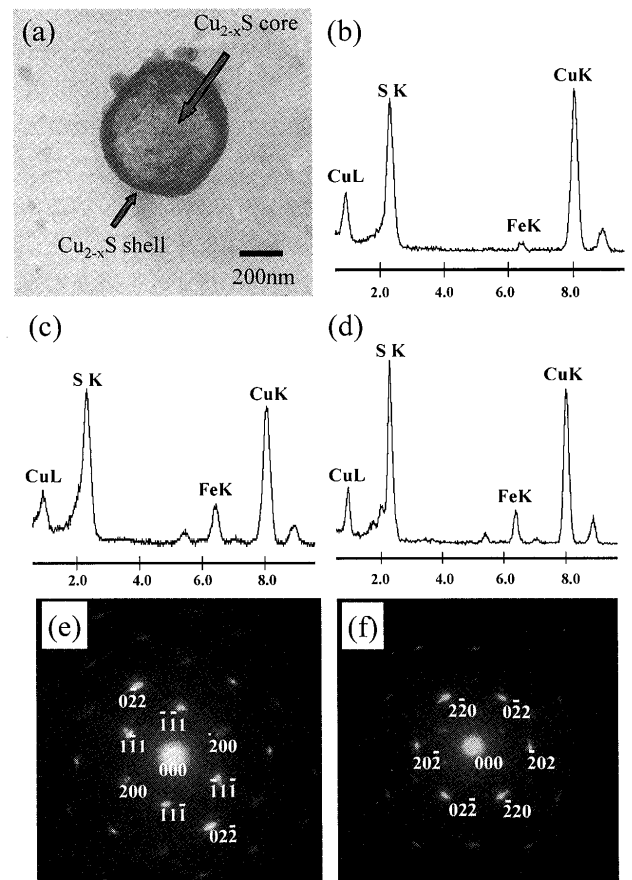


Fig. 7. Shell-like copper sulfide with copper sulfide core in Steel A, TEM extraction replica specimen. (a) Morphology image; EDS spectrum of the core (b), the shell-like edge (c), and the whole (d) of the particle; selective area diffraction patterns with axis zone [011] (e) and [111] (f).

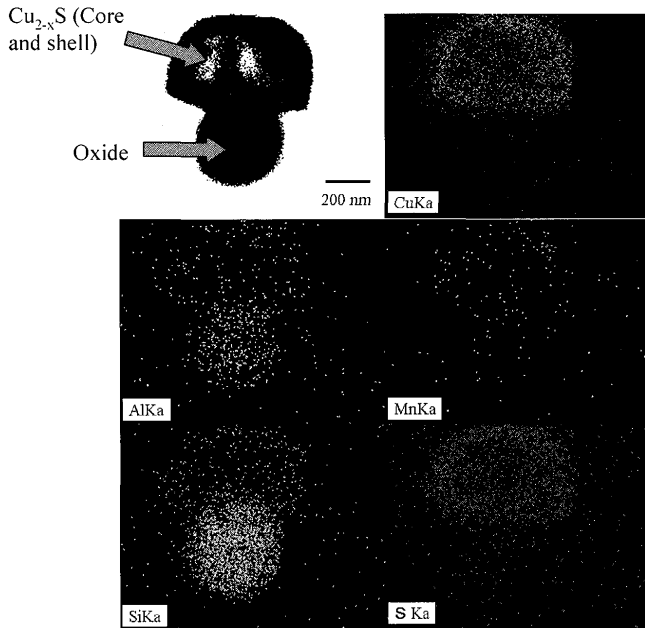


Fig. 8. SEM/EDS elemental mapping analysis of duplex oxide and shell-like copper sulfide in Steel A.

MnSの溶出が防止され、溶接部の耐溝状腐食性が改善されたとしている。Madariga^{39,40)}は、面心立方格子(f.c.c.)構造の銅硫化物Digenite ($Cu_{2-x}S$, 方輝銅鉱)ではなく、稠密六方格子(h.c.p.)構造の銅硫化物Covellite (CuS , 銅藍)がMnS上にシェル状に析出していることを、1523Kで40 min オーステナイト化処理後723Kの溶融塩中で焼入れした低合金鋼中に見出ししている。

これらの銅硫化物は、核の酸化物と、結晶格子構造において無関係に析出しているようである。すなわち、核の種類に関わらず、シェル状銅硫化物は生成すると考えられる。この硫化物の生成過程を模式的に表したものをFig. 9に示す。析出した硫化物は薄いシェル状の形態であることから、核とシェルは凝固プロセス中異なる段階で生成したものと考えられる。すなわち、ストリップ casting, 溶接といった速い冷却速度のプロセスにおいては、核となる化合物は高温で生成するものの(Fig. 9(a)), 硫化物析出は高温ではかなり抑えられ、 γ 相の低温帯あるいは α 相になってはじめて核の周囲に析出する(Fig. 9(b))。この際、温度は低いので核生成は容易になっているが、元素の拡散は遅くなっているため、析出した銅硫化物はほとんど成長せず、薄いシェル状でとどまったものと考えられる(Fig. 9(c))。Steel Aを焼なまし処理した試料を観察した結果、SS型はほとんど見られなかったことから、急冷による硫化物生成の抑制、低温析出によるシェル状銅硫化物成長の抑制が、このような形態の介在物が生ずる原因になったものと考えられる。

3.4 ナノサイズ銅硫化物(NS型)の生成機構

ナノサイズの球状銅硫化物、NS型は、主にりん濃度の高いSteel A, C中に観察された。Steel A中のNSのTEM観察写真およびEDSスペクトルをFig.10(a), (b)に、Steel C

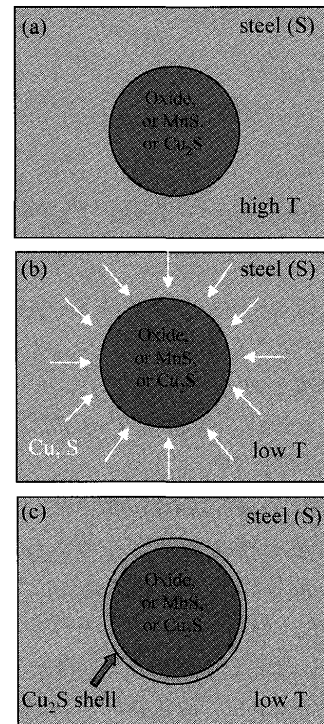


Fig. 9. Schematically showing the formation process of the present shell-like copper sulfide (S: Solid). (a) Oxide, MnS or Cu_2S formed at high temperature; (b) diffusing of Cu and S around the existed inclusion at low temperature; (c) shell-like Cu_2S formed around the existed inclusion at low temperature.

中のNSのSEM観察写真およびEDSスペクトルをFig.10(c), (d)に示す。大きさはSteel Aでは50 nm以下、Steel Cでは100 nm以下のものがほとんどであり、非常に微細な球状の析出物であることがわかった。組成に関しては、析出物のみを解析したTEM-EDSの結果より、鉄とマンガンをわずかに含んだ銅硫化物である考えられる。りん濃度の低いSteel Bに観察された球状硫化物のTEM観察写真をFig.11(a)に示す。こちらはSteel A, C中のものよりもサイズがかなり大きく、粒径が1 μm 以上に達するものもあり、NS (Nano-Scale)に分類するのは難しいものもある。粒径の小さい順にFig.11(a)内B, C, DのEDSスペクトルをFig. (b), (c), (d)に示す。サイズが大きくなるにつれて、硫化物中銅濃度が低くなり、マンガン、鉄濃度が高くなるのがわかった。Fig.12にSteel B, Steel C中の球状硫化物のサイズ分布を示す。りん濃度の高いSteel Cでは、大半が50 nm以下であり、数百nmまで分布しているSteel Bと比べはるかに微細な球状硫化物になりやすいことがわかった。

Fig.13に種々の鉄相中のMnSおよび Cu_2S の溶解度曲線を示す。 γ 相中では、MnSに比して、 Cu_2S の方が傾きが急峻であり、温度の低下にともない、 Cu_2S の溶解度はMnSよりはるかに低くなる。これは γ 相の低温域ではMnSよりも Cu_2S のほうが過飽和度ははるかに大きく、核生成頻度が高くなり、結果として生成相である銅硫化物の粒径が小さくなる可能性を示唆している。 α 鉄中 Cu_2S の溶解度に

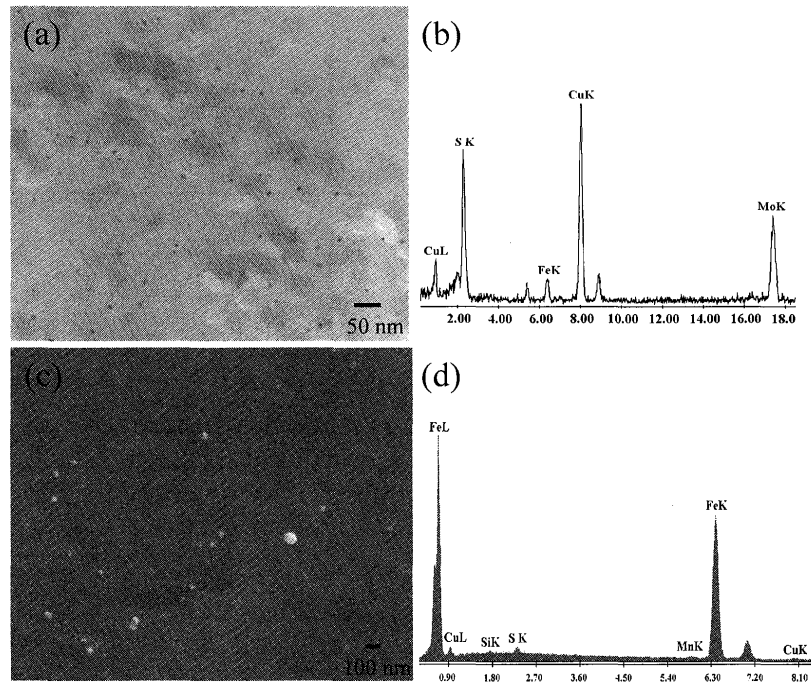


Fig. 10. Nano-scale copper sulfide particles. (a) Morphology image and (b) EDS spectrum of particles in Steel A, TEM image of extraction replica specimen; (c) morphology image and (d) EDS spectrum of particles in Steel C, SEM image, electrolytically etched by 10% AA electrolyte.

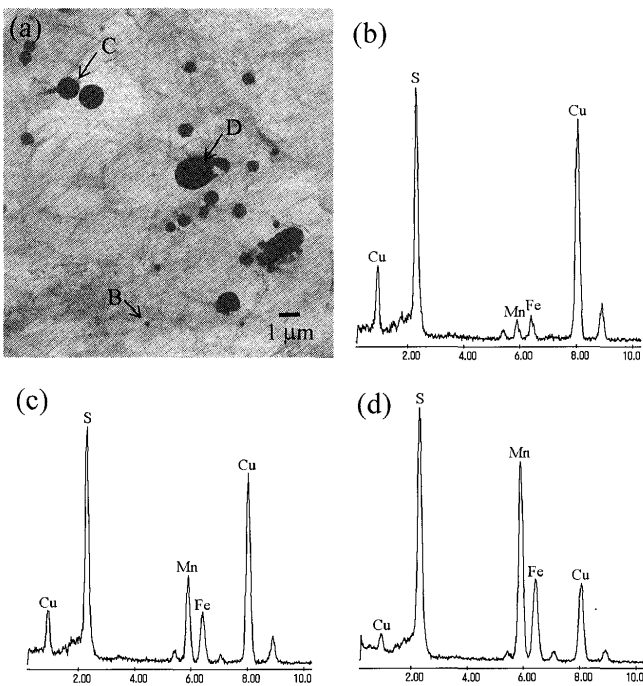


Fig. 11. Spherical sulfides in Steel B. (a) Morphology image; EDS spectrum of particle B (b), particle C (c) and particle D (d).

については報告されていないが、 γ 鉄中での急峻な傾きより、 α 鉄中の Cu_2S の溶解度は MnS の溶解度よりもはるかに低いと考えられ、過飽和度もさらに大きいものとなると考えられる。さらに既報²⁰⁾でも考察したように、 Cu_2S は α 鉄と結晶構造において大変よい整合性を持っている。これらのことから、 α 鉄中では、 Cu_2S は多数のサイトから一挙に

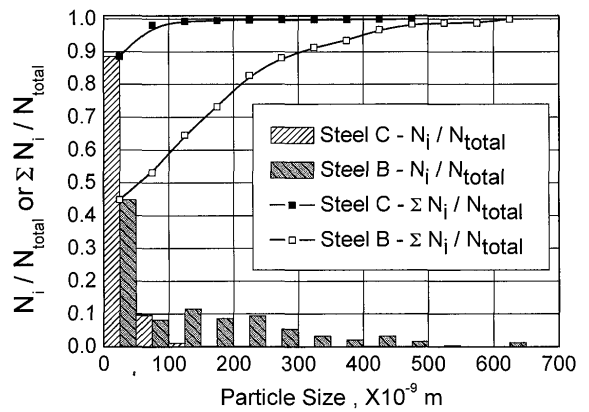


Fig. 12. The size distribution of sulfides in Steel B and Steel C.

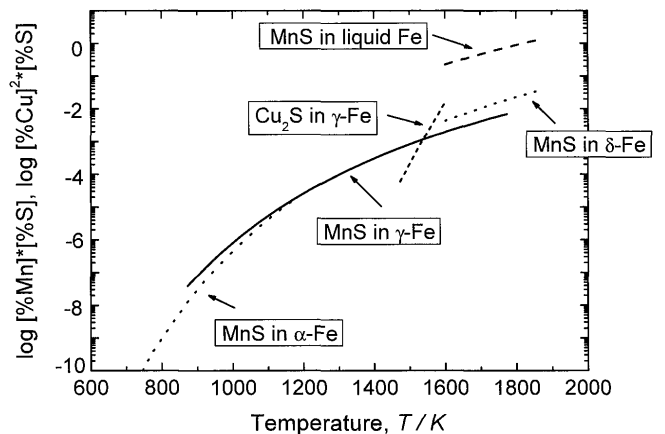


Fig. 13. Solubility of MnS and Cu_2S in different Fe phases.

析出しやすく、また低温のためほとんど成長せず、結果として球状微細析出に非常に有利となる。この観点から、りんは Ae_3 点を大きく上昇させ α 領域を拡大するため、Steel A, CではNSが多数観察されたと考えられる。

一方、前々節で述べたように、冷却速度が大きいとMnSの析出は抑制される³⁾ことから、本実験のような高冷却速度では単体のMnSは観察されず、低りんのSteel Bにおいても、球状硫化物中マンガン濃度が高いものが散見される程度となったことが考えられる。

ここで、凝固・変態時の元素の移動を考慮した、各元素の硫化物生成に及ぼす影響について考えてみると、まず、炭素は γ 領域を大きく拡大する元素であるため、低炭素濃度ほど、微細 $Cu_{2-x}S$ 析出には有利になる。しかし、りんと炭素では凝固・変態時の分配・再分配係数と拡散係数が異なるため、凝固時のりんの偏析は炭素よりも顕著であり、かつなかなか偏析が消失しない。 δ/γ 変態においても、りん、硫黄、銅は δ 鉄中に濃化し、炭素とマンガンは γ 鉄中に濃化するが、やはり δ 鉄中に濃化した元素はあまり再分配しない。したがって、凝固・変態中の偏析や分配により、りんの硫化物生成に及ぼす効果は銅、硫黄の濃化も相俟って強められるが、炭素による効果はあまり強く表れないことが考えられ、この観点からも、りんの存在がナノサイズ硫化物生成の支配要因であることが考えられる。

3.5 析出物の各成分の生成ダイアグラム

本研究の実験結果および既往の研究^{1-8,14-19,31-33,39,40)}を合わせ、酸化物およびマンガン系、銅系を含めた硫化物の生成シーケンスを冷却速度および化学組成の観点からまとめたものをFig.14およびTable 3に示す。

この図から、マンガン硫化物は主に γ 鉄以上の温度域において、また従来プロセスのような遅い冷却速度において生成することがわかる。一方、マンガンや鉄を一部含有するものを含めて銅硫化物は、主に γ 鉄以下の温度域において、また数十K/sという速い冷却速度において主に生成することがわかる。さらに、りんの存在が銅硫化物の α 鉄領域での生成をより起こりやすくし、その結果、ナノサイズの微細な銅硫化物あるいは他の化合物を核とした薄いシェル状の銅硫化物の生成を促進している。また、酸素が高い場合は、酸化物と硫化物の複合体が生成している。

このように、各介在物の成分を含めた生成の流れを模式的に把握することができ、主に硫化物の種類や形態制御を考慮したプロセス設計の指針を得ることができた。

4. 結言

ストリップ castingにおける低炭素鋼中銅硫化物の形態と生成機構について検討し、以下の知見を得た。

(1) 鋼中酸素濃度が高い場合、まず低融点のマンガンシリケートが生成し、温度低下に伴いシリケート中硫化物

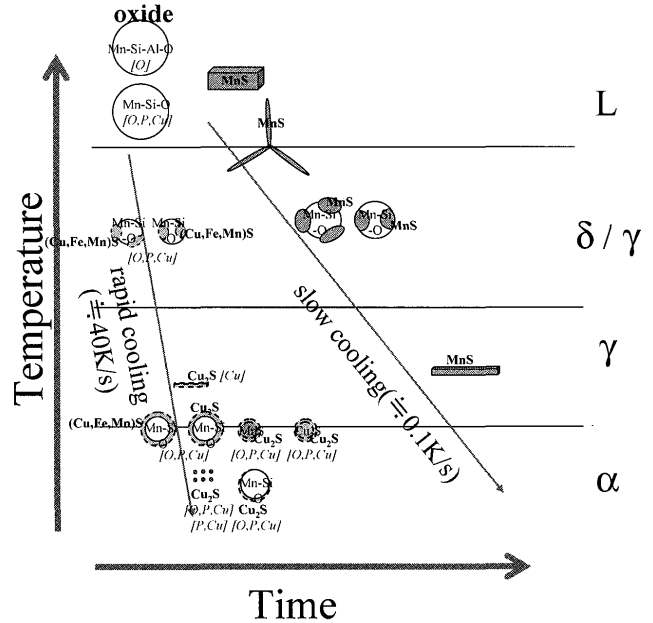


Fig. 14. Schematic formation diagram for oxide, manganese sulfide and copper sulfide. [X] denotes rich element in steel.

溶解度低下により硫化物が生成・晶出し、酸化物-硫化物の複合体(OS型)が形成された。酸化物の凝固後、硫化物が成長し、冷却速度に応じて、種々の形態の複合体が生成した。

(2) りん濃度が低い場合、 γ 鉄領域において、マトリックスと半整合の関係にあると考えられる $Cu_{2-x}S$ が板状に析出(PS型)した。一方、りん濃度が高い場合、 Ae_4 点下降、 Ae_3 点上昇により γ 領域が縮小するため、PSはほとんど生じなかった。

(3) 高温で核となる酸化物・硫化物が生成し、低温でその周囲に薄くシェル状の銅硫化物が析出するSS型介在物が生成した。核の種類によらずSS型は観察され、上記の2段階で生成し、低温域での低拡散のため、銅硫化物は薄いシェル状となった。

(4) りん濃度が高い場合、 α 鉄領域において、急激な銅硫化物溶解度減少による過飽和と、マトリックスとの整合性の良さ、低拡散速度から、非常に微細な球状 $Cu_{2-x}S$ (NS型)が析出した。冷却速度が速いため、MnSは析出が抑えられ、ほとんど見られなかった。

(5) 上記4種類の銅硫化物は、形態によらずすべて面心立方格子(f.c.c.)構造の銅硫化物であった。

(6) 種々生成した硫化物を分類し、それぞれの生成挙動を冷却速度および化学組成の観点から整理することにより、主にMnSは高温・低冷却速度にて、銅硫化物は低温・高冷却速度にて生成することがわかり、硫化物の種類および形態を制御するための指針を見出した。

文 献

1) C.E.Sims: *Trans. AIME*, **215** (1959), 367.

Table 3. Brief summary of the precipitation behavior of MnS and Cu₂S in steel.

Sulfide	Character	Possible formation stage	Nucleation site	Size, *10 ⁻⁶ m	Frequency
MnS	Sims Type I	Molten or after solidification	Oxide	~10	Often in high oxygen steel
	Sims Type II	End of solidification	Primary grain boundary	~100	Often
	Sims Type III	Molten steel	Molten steel	~10	Often in high sulfur steel
	Spherical	Delta ferrite or Austenite	Grain boundary or dislocation	~5	Often
	Plate-like	Austenite	Matrix	~10 (long axis)	Often in slow cooling rate
	Shell-like on sulfide				Few
	Nano-size				Few
Cu ₂ S	Sims Type I	After solidification	Oxide	~1	Often in high oxygen steel
	Sims Type II				Few
	Sims Type III				Few
	Spherical	Delta ferrite or Austenite	Grain boundary or dislocation	~1	Often
	Plate-like	Austenite	Matrix	~1 (long axis)	Often in low phosphorus steel
	Shell-like on sulfide	Low temperature	Formerly formed sulfide	~1	Often
	Nano-size	Ferrite	Matrix	~0.1	Often in high phosphorus steel

Note: The listed spherical sulfides precipitated on grain boundary or dislocation in delta-ferrite and austenite were not discussed in the text, but they may have some effects on the subsequent shell-like copper sulfide precipitation.

- 2) R.Kiessling and N.Lange: Non-metallic Inclusions in Steel, Part II, The Metals Society, London, (1978), 97.
- 3) K.Matsubara: *Trans. ISIJ*, **6** (1966), 139.
- 4) T.J.Baker and J.A.Charles: *J. Iron Steel Inst.*, **210** (1972), 702.
- 5) H.Fredriksson and M.Hillert: *Scand. J. Metall.*, **2** (1973), 125.
- 6) L.K.Bigelow and M.C.Flemings: *Metall. Trans. B*, **6B** (1975), 275.
- 7) Y.Ito, N.Masumitsu and K.Matsubara: *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.*, **21** (1981), 477.
- 8) K.Oikawa, H.Ohtani, K.Ishida and T.Nishizawa: *ISIJ Int.*, **35** (1995), 402.
- 9) A.Takahashi and M.Iino: *ISIJ Int.*, **36** (1996), 241.
- 10) S.Michael and E.F.Morris: *Calphad*, **25** (2001), 207.
- 11) M.Charleux, F.Livet, F.Bleg, F.Louchet and Y.Brechet: *Philo. Mag. A*, **73** (1996), 883.
- 12) A.Guillet, E.Es-sadiqi, G.Lesperance and F.G.Hamel: *ISIJ Int.*, **36** (1996), 1190.
- 13) Z.Liu, Y.Kobayashi and K.Nagai: *Mater. Trans.*, **45** (2004), 479.
- 14) H.Morrogh: *J. Iron Steel Inst.*, **154** (1946), 399.
- 15) N.F.Dubrov, I.A.Gorlach and M.V.Lyasko: *Stal*, **7** (1960), 517.
- 16) D.A.Melford: *J. Iron Steel Inst.*, **200** (1962), 290.
- 17) J.E.Harboottle and S.B.Fisher: *Nature (London)*, **299** (1982), 139.
- 18) T.Sakai, T.Shimazu, K.Chikuma, M.Tanino and M.Matsuo: *Tetsu-to-Hagané*, **70** (1984), 2049.
- 19) H.Kejian and T.N.Baker: *Mater. Sci. Technol.*, **8** (1992), 1082.
- 20) Z.Liu, Y.Kobayashi and K.Nagai: *ISIJ Int.*, **44** (2004), 1560.
- 21) Z.Liu, Y.Kobayashi and K.Nagai: *Mater. Trans.*, **46** (2005), 26.
- 22) F.Kurosawa and I.Taguchi: *Mater. Trans.*, **31** (1990), 51.
- 23) S.G.Court and G.Pollard: *J. Mater. Sci. Lett.*, **4** (1985), 427.
- 24) J.M.Dowling, J.M.Corbett and H.W.Kerr: *Metall. Trans. A*, **17A** (1986), 1611.
- 25) S.A.Court and G.Pollard: *Metallography*, **22** (1989), 219.
- 26) M.Wakoh, T.Sawai and S.Mizoguchi: *ISIJ Int.*, **36** (1996), 1014.
- 27) A.Hasegawa, K.Morita and N.Sano: *Tetsu-to-Hagané*, **81** (1995), 1109.
- 28) P.H.Salmon Cox and J.A.Charles: *J. Iron and Steel Inst.*, **201** (1963), 871.
- 29) M.Wakoh, T.Sawai and S.Mizoguchi: *Tetsu-to-Hagané*, **78** (1992), 1697.
- 30) M.Wakoh, T.Sawai and S.Mizoguchi: Proc. Int. Sympo.: Second Canada-Japan Symp. on Modern Steelmaking and Casting Techniques, ed. by J.J.Jonas, J.D.Boyd and N.Sano, Toronto, Ontario, (1994), 39.
- 31) T.Furuhara, T.Shinyoshi, G.Miyamoto, J.Yamaguchi, N.Sugita, N.Kimura, N.Takemura and T.Maki: *ISIJ Int.*, **43** (2003), 2028.
- 32) S.Kimura, K.Nakajima, S.Mizoguchi and H.Hasegawa: *Metall. Mater. Trans. A*, **33A** (2002) 427.
- 33) K.Yamamoto, H.Shibata and S.Mizoguchi: *CAMP-ISIJ*, **17** (2004), 72.
- 34) K.Hirata, O.Umezawa and K.Nagai: *Mater. Trans.*, **43** (2002), 305.
- 35) W.B.Pearson: A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys, Vol. 2, Pergamon Press, Oxford, (1967), 82.
- 36) N.Yoshida, O.Umezawa and K.Nagai: *ISIJ Int.*, **43** (2003), 348.
- 37) E.S.Kayali, J.M.Corbett and H.W.Kerr: *J. Mater. Sci. Lett.*, **2** (1983), 123.
- 38) T.Hara, R.Uemori, H.Tamehiro and C.Kato: *Zairyo-to-Kankyo*, **49** (2000), 150.
- 39) I.Madariaga and I.Gutierrez: *Acta Mater.*, **47** (1999), 951.
- 40) I.Madariaga and I.Gutierrez: *Scr. Mater.*, **37** (1997), 1185.
- 41) T.Shimazu, K.Chikuma, T.Sakai and M.Tanino: *Tetsu-to-Hagané*, **70** (1984), S568.
- 42) H.A.Wriedt and H.Hu: *Metall. Trans. A*, **7A** (1976), 711.
- 43) E.T.Turkdogan, S.Ignatowicz and J.Pearson: *J. Iron Steel Inst.*, **180** (1955), 349.