

論 文

UDC 669.14.018.295-412 : 669.14.018.295-413 : 620.192.43 : 620.18

連続鋳造材の中心偏析および鋼塊材の偏析と異常組織*

白岩 俊男**・藤野 允克**・杉谷 泰夫***

石村 進***・山中 和夫***・原田 武男***

Unusual Structure Related to the Segregation in
Continuously Casting and Ingot Making SteelsToshio SHIRAIWA, Nobukatsu FUJINO, Yasuo SUGITANI,
Susumu ISHIMURA, Kazuo YAMANAKA, and Takeo HARADA

Synopsis:

An unusual structure existing in the segregated position of the continuously casting plate or of the ingot steelmaking plate has been studied by metallurgical observations and EPMA analysis. The unusual structure is martensite or bainite transformed at low-temperatures. The occurrence of such transformed structure is closely related to the segregation of solute elements and mainly attributable to the segregation of manganese and phosphorus. The unusual structure consists of both martensite and bainite structure in the high strength steels of 50 kg/mm² tensile strength class containing high manganese contents, while only bainite structure in the steels of 40 kg/mm² class containing lower manganese contents. The appearance of this unusual structure has good relation to the segregated pattern obtained by micro-etching.

1. 緒 言

連続鋳造法によつて製造されたスラグの厚さ方向の中央部には C, Mn, P, S などの溶質成分が正偏析しており, この偏析は圧延した後の鋼板にも残存していることはマクロ腐食, サルファプリント, 化学分析などによりよく知られており, その生成機構についても研究されている^{1)~4)}. ところで引張強さ 40 ないし 50 kg/mm² 級の高張力鋼はフェライト-パーライト組織であるが, 連続鋳造法によつて製造された高張力鋼の板厚中心部付近の偏析層にまれに地のフェライト-パーライト組織とは異なる特異な組織(異常組織)が観察されることがあり, 鋼塊法によつて製造された高張力鋼でも鋼塊上部の V, 逆 V 偏析部に相当する偏析位置で同様な異常組織が観察される⁵⁾. 本研究はミクロ組織調査によるこれら異常組織の実態, 化学分析及び EPMA 局所分析による偏析元素の成分組成と分布偏析元素の偏析程度を調査し, 異常組織と偏析元素との関係について明らかにしたものである.

2. 実 験 方 法

調査に用いた鋼は連続鋳造鋼厚板および鋼塊より製造した厚板であり, 鋼種は引張強さ 40 kg/mm² 級および 50 kg/mm² 級高張力鋼のほかに S45C 普通鋼, 特殊鋼として 9%Ni 鋼, 引張強さ 40 kg/mm² 級耐候性鋼も合せて調査した. 鋼の化学成分分析値を Table 1 に示す. 調査方法はマクロ組織観察のために塩化銅アンモニウム飽和水溶液によるマクロ腐食, 2%ナイトール溶液腐食による光学顕微鏡組織観察, 電子顕微鏡による二段レプリカ観察, さらにピッカース微小硬度計による硬さ測定も行なつた. 偏析部の分析は化学分析及び EPMA による局所線分析を行なつた. 局所分析に用いた電子ビームの直径は約 2 μ である. 調査項目は, 1) 異常組織部の実態調査, 2) 異常組織部とマクロ評点との対応, 3) 偏析部の化学分析及び EPMA 分析, 4) 異常組織と偏析成分元素の関係について, である.

* 昭和 50 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 52 年 5 月 23 日受付 (Received May 23, 1977)

** 住友金属工業(株)中央技術研究所 理博 (Central Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd.)

*** 住友金属工業(株)中央技術研究所 (Central Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd., 1-3 Nishinagahondori Amagasaki 660)

Table 1. Chemical compositions of the steels (wt%).

Steels	C	Si	Mn	P	S	Cu	Cr	Ni	Sol. Al
A	0.14	0.25	1.06	0.021	0.016	—	—	—	0.022
B	0.14	0.36	1.48	0.018	0.007	—	—	—	0.024
C	0.15	0.34	1.35	0.024	0.015	—	—	—	0.030
D	0.12	0.33	1.03	0.015	0.019	—	—	—	0.032
S45C	0.46	0.29	0.93	0.018	0.012	—	—	—	0.020
9%Ni	0.06	0.25	0.59	0.012	0.010	—	—	9.40	0.022
ACR40K*	0.13	0.24	0.72	0.023	0.010	0.23	0.23	—	0.006

*ACR : Atmospheric Corrosion Resisting Steel

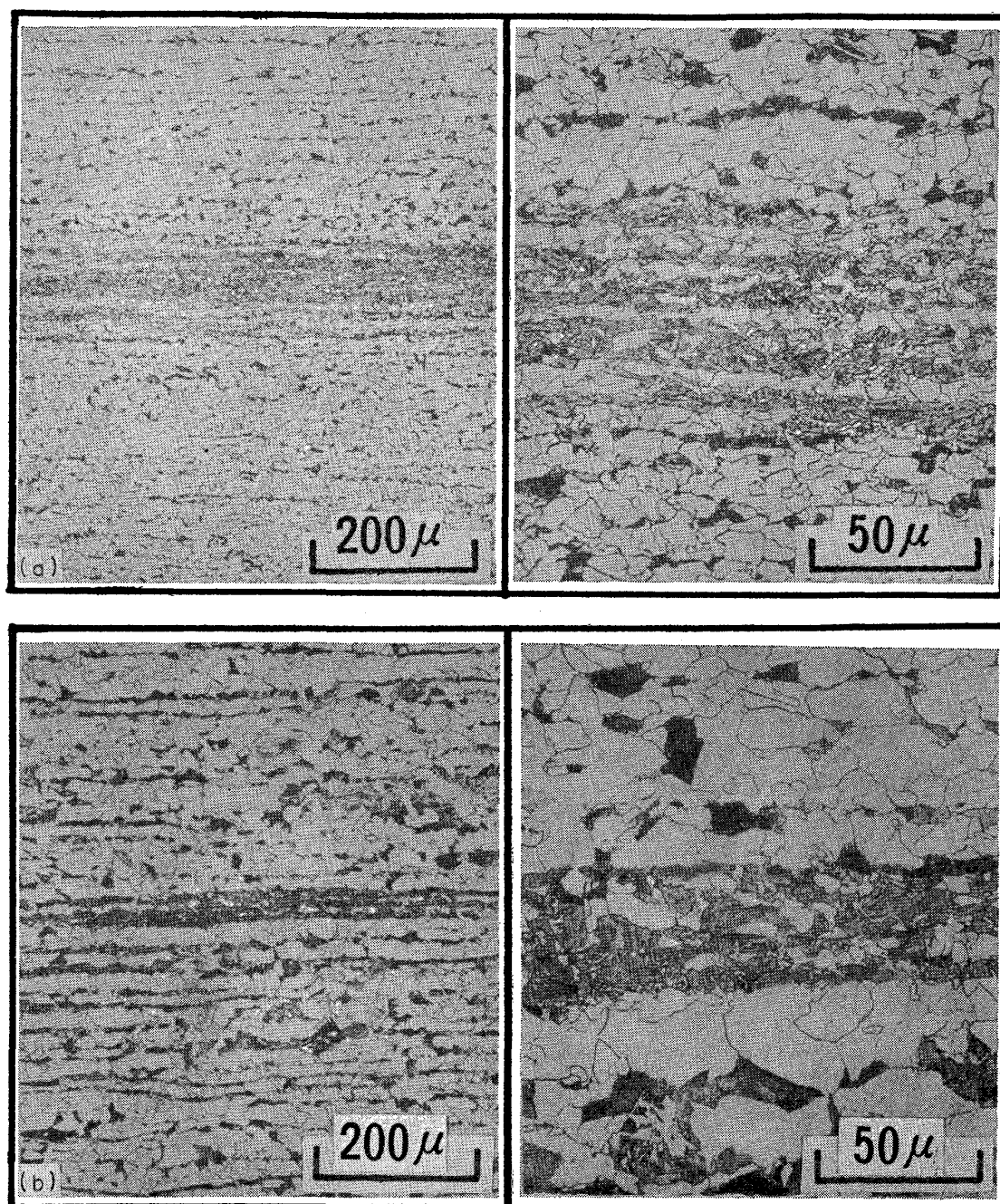


Photo. 1. Optical micrographs of anomalous structure of the segregated portion in continuously casting steel products.

(a) Bainite (Steel A) (b) Martensite (Steel B)

3. 実験結果

3.1 異常組織部の実態調査

光学顕微鏡で連铸材を板厚方向に沿ってマイクロ組織観察を行なうとしばしば板厚の中心部附近に板面に平行に数十から数百ミクロンの幅にわたって帯状に異常組織が見られる。この異常組織部には二種類の低温変態組織の存在が認められた。一つはベイナイト組織であり、他の一つはマルテンサイト組織である。代表的なこれら組織の写真を Photo. 1 に示す。Photo. 1 は板厚 50 mm の連铸鋼厚板中心部のナイタール腐食による組織写真でフェライト-パーライトの地に (a) ではベイナイト組織が 150 ~ 200 μ 幅で、(b) ではマルテンサイト組織が約 50 μ 幅で共に板面に平行な帯状を呈している。これら異常組織

部の硬さはマルテンサイト組織部でビッカース硬さ $H_v = 400 \sim 550$ 、ベイナイト組織部で $H_v = 330 \sim 400$ であり、母材部のフェライト-パーライト組織部の $H_v = 170 \sim 250$ に比して高い。

鋼塊材中にみられる異常組織も連铸材と同じ種類の低温変態組織であるがその分布は連铸材と異なり異常組織部は分散して存在して居る。これらの組織は光学顕微鏡によつてだいたい決め得るが、正確を期するために電子顕微鏡による二段レプリカ像から判定を行ないこれを確認した。Photo. 2 は Photo. 1 (b) の二段レプリカ像であり、中央部にみられる柵状組織はマルテンサイトであることが明瞭にわかる。Mn 含有量の高い引張強さ 50 kg / mm² 級の鋼では異常組織部にマルテンサイトとベイナイトの両変態組織がみられるが、Mn 含有量の低い引張

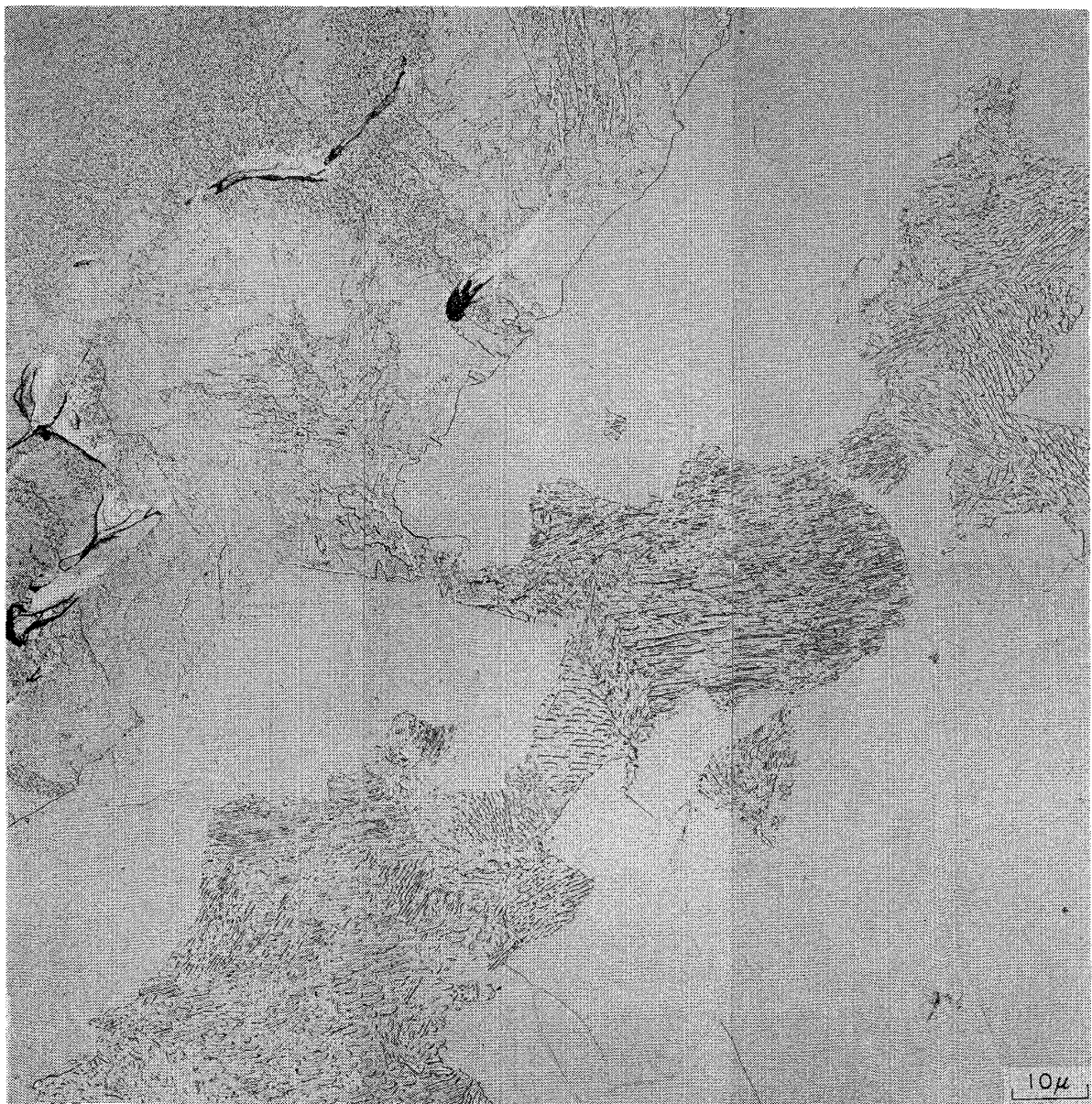


Photo. 2. Electron micrograph of double-stage replica of abnormal structure in Photo. 1(b).

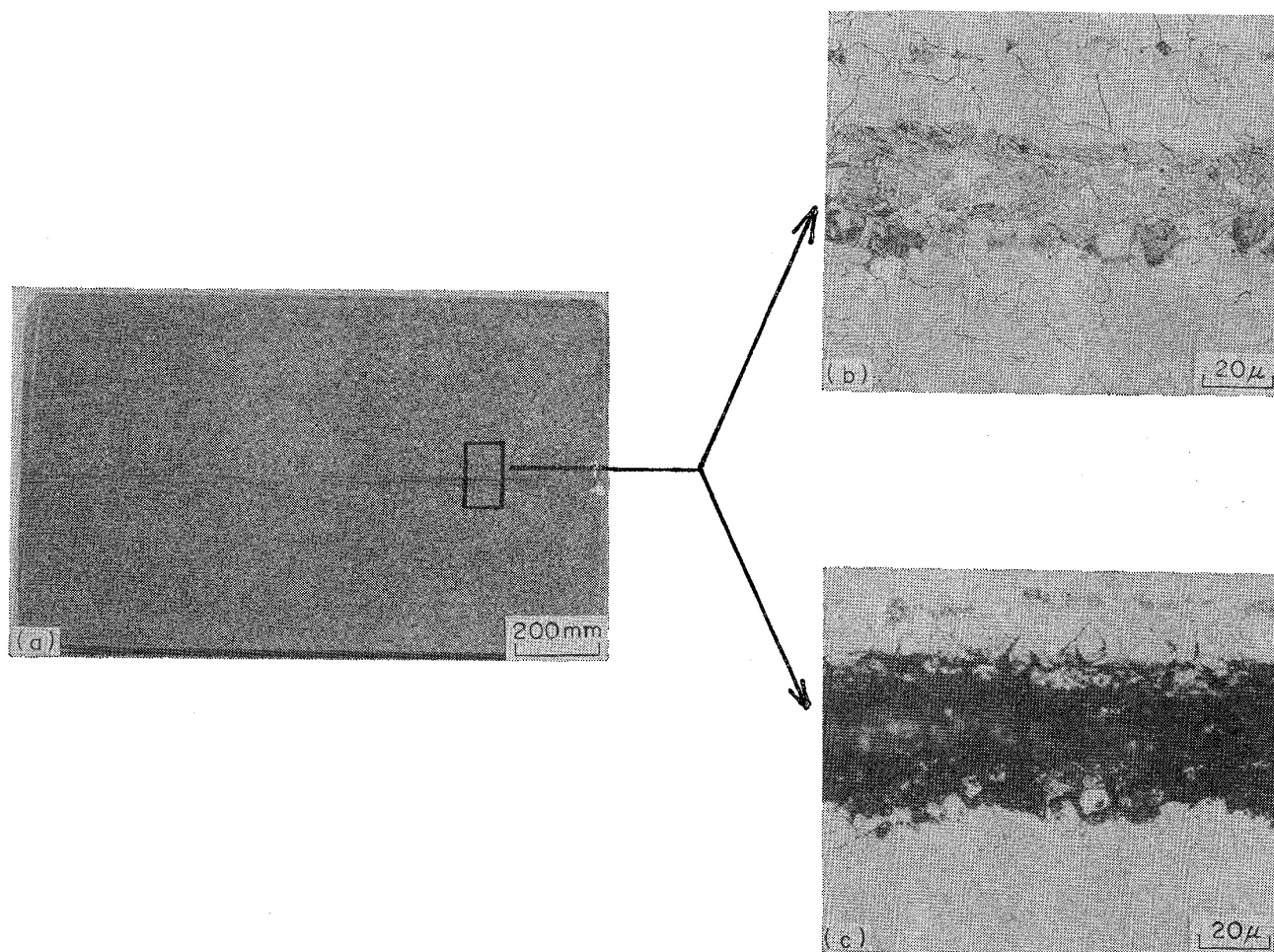


Photo. 3. Typical example of the relation between macro-structure and micro-structure. (Steel C)

(a) Etched by ammonium copper chloride
(b) Etched by nital (c) Etched by picric acid

強さ 40 kg/mm^2 級の鋼の場合マルテンサイト組織はほとんどみられずベイナイト組織のみが観察される。ナイタル腐食で低温変態組織がみられる偏析部をピクリン酸+表面活性剤水溶液で現出させるとPなど溶質成分が濃縮している（これは3.3で述べるEPMA線分析で確認している。）部分はPhoto. 3に示すように黒変しており、ピクリン酸腐食で黒変した部分と低温変態組織から成る異常組織部とは同一部分であることがわかる。しかもこのようなピクリン酸腐食で黒変した部分、すなわち低温変態組織から成る異常組織部は3.2で述べるように塩化銅アンモニウム溶液によるマクロ腐食で偏析線が生じている部分に対応している。

ナイタル腐食で検鏡した50キロ級厚板の板厚中心部における板幅方向の異常組織部の分布調査結果をFig. 1に示す。Fig. 1の縦軸は異常組織部面積率を表わす。（この面積率の算出方法は3.2で述べる。）Fig. 1から連

鑄鋼片の短辺側から凝固が進行した部分に対応する厚板の部分（A部）には異常組織は皆無であり、一方長辺側から凝固が進行した部分に対応する厚板の部分（B部）には異常組織が存在している。

3.2 異常組織部とマクロ評点との対応

鋼板の板厚面をマクロ腐食を行なうとPhoto. 4に示すように板厚中央部にシャープな偏析線が生じているものから全く偏析線の生じていないものまでいろいろな種類のものが観察される。マクロ腐食観察後、研磨しナイタル溶液で腐食し偏析線の生じた同一場所の組織観察を行なうとマクロ腐食面に認められる明瞭な偏析線部にはPhoto. 5に示すようにマルテンサイト及びベイナイト低温変態組織が観察される。偏析線がうすく現出しているものは光学顕微鏡で観察するとフェライト-パーライト組織の中に微細なベイナイトが混在しているのが観察される。目視でマクロ腐食面に全然偏析線を認めるこ

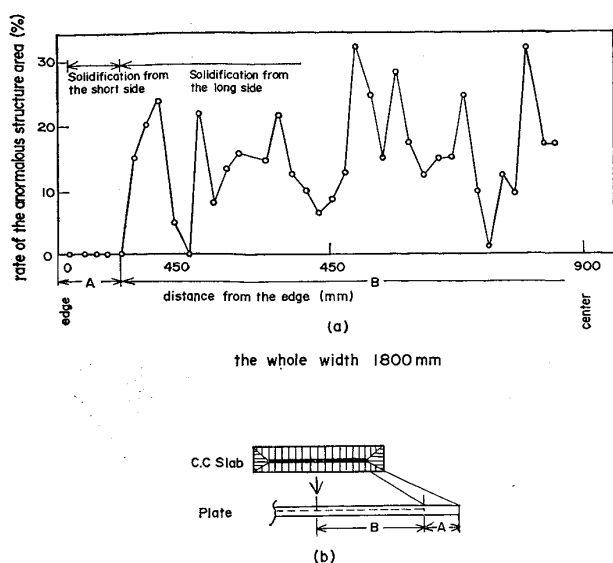


Fig. 1. Distribution of the anomalous structure of the mid position along the plate wide direction, (a), and relationship of the anomalous structure position between C. C. slab and steel plate (b).

とができない部分にも低温変態組織が観察される場合がある。しかしこのような場合には低温変態組織の大きさは非常に小さく、しかも点在している程度である。

この板厚中央部に観察される偏析線の連続程度に応じて Fig. 2 (a) に示した判定基準で A, B, C, D, E の評点分けを行ないそれをマクロ評点と定義すると、こ

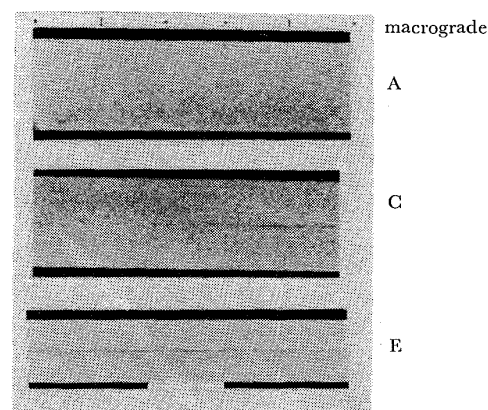


Photo. 4. Typical macro-structure of continuously casting steel products.
(Etched by ammonium copper chloride)

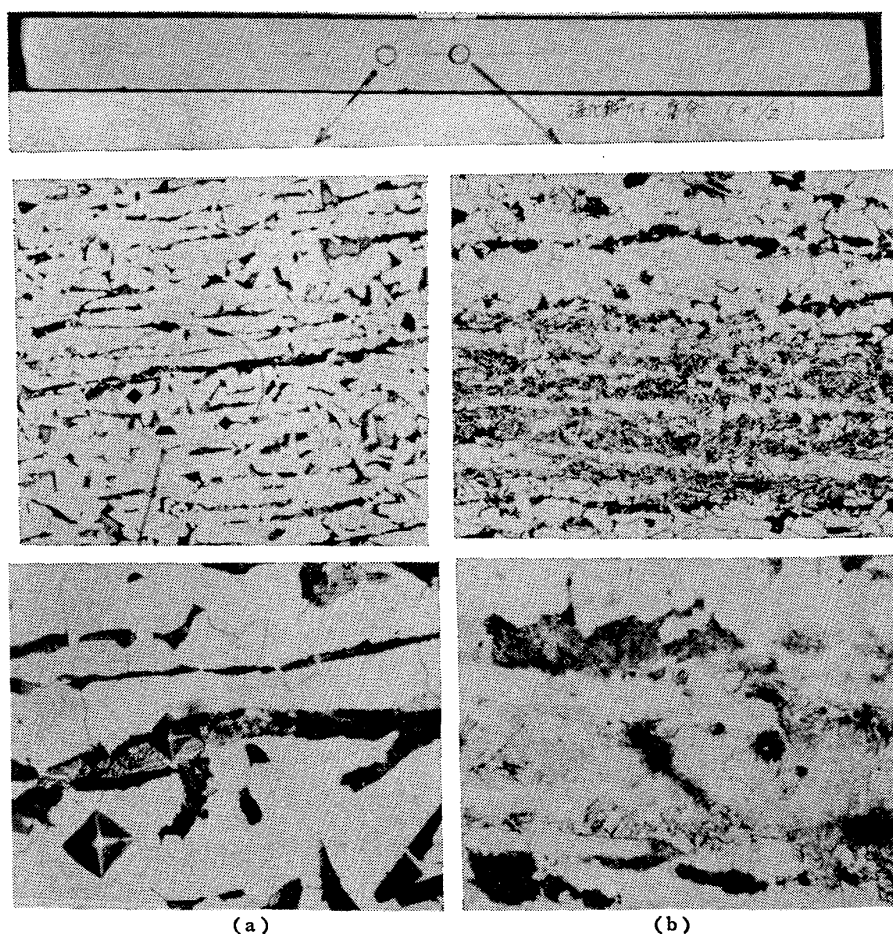


Photo. 5. Micro-structure of etched and unetched parts by macro-etching. (Steel B)
(a) Unetched parts (b) Etched parts

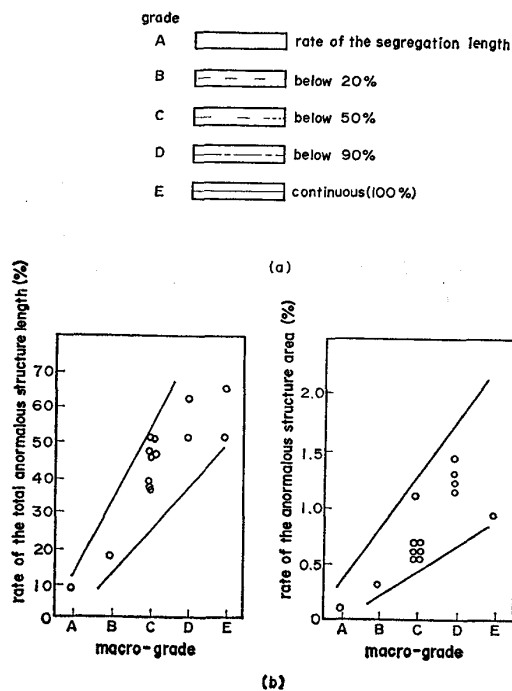


Fig. 2. Criterion of sulfur- and macro-grade, (a), and the relationship between macro-grade and contents of anomalous structure, (b).

のマクロ評点と異常組織部長さ率*や面積率**との間には Fig. 2 (b) に示すような明瞭な対応があり、マクロ検査の評点と異常組織部の量とはかなりよい相関が得られた。

3.3 異常組織部の化学分析及び EPMA 分析

異常組織部にはマクロ腐食による偏析線の現出があり溶質成分の偏析が存在することが予想されるため化学分析及び EPMA による微小部の分析を行なった。Fig. 3 は連続铸造スラブの厚み方向の成分分布について 3 mm ϕ ドリルサンプルで調査した結果の一例を示したものである。各成分とも一般に中心部で正偏析を示し、これに隣接する部分では若干負偏析になっている。このようなドリル採取によるマクロ的な分析方法では一般に S の偏析が最も大きく P, C, Mn の順に偏析は小さくなっている。偏析度は S が 2 倍以上, P が 1.5~2 倍, C が 1.2~1.5 倍, Mn が 1.0~1.1 倍であった。中心部のミクロ観察結果ではこの偏析層はさらに小さな偏析部の集合したもので、この部分では S は硫化物介在物となつて密集して存在している。

一方圧延後の鋼板においても板厚中心部に厚み 50 μ 程

* 異常組織部長さ率は 100 倍又は 400 倍の検鏡視野に介在物調査用の基盤目状のスリットを挿入して、測定視野数 30 について
異常組織部の占める格子点の数 $\times 100(\%)$ として求めた。
全格子点の数

** 異常組織部面積率は長さ率の測定と同様な方法で
異常組織部の占める格子点の数 $\times 100(\%)$ として求めた。
全格子点の数

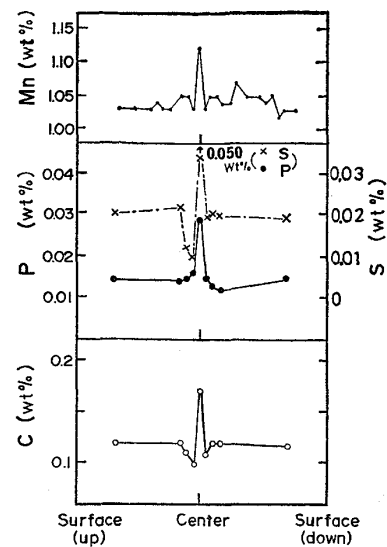


Fig. 3. Distribution of elements in the segregated continuously casting slab. (Steel D) (Slab thickness 190 mm)

Table 2. The results of EPMA analysis of the segregated positions.

Steels	Chemical composition (wt%)					EPMA analysis of the segregated positions (wt%)				
	C	Si	Mn	P	other	C	Si	Mn	P	other
CC 50 K	0.12	0.35	1.35	0.010	V = 0.06	0.12	0.5	2.2	0.17~0.70	V 0.21
	0.17	0.43	1.50	0.030	0.07	0.12	0.5	2.2	0.17~0.70	V 0.21
	0.17	0.43	1.50	0.030	0.07	0.12	0.5	2.2	0.17~0.70	V 0.21
CC 40 K	0.12	0.24	0.97	0.010		0.12	0.5	2.2	0.17~0.70	V 0.21
	0.17	0.25	1.06	0.030		0.12	0.5	2.2	0.17~0.70	V 0.21
	0.17	0.25	1.06	0.030		0.12	0.5	2.2	0.17~0.70	V 0.21
CC S45 C	0.46	0.29	0.93	0.018				1.54	0.23	
CC ACR 40 K	0.13	0.24	0.72	0.023	Cr 0.23, Cu 0.23			1.20	0.29	Cr 0.34, Cu 0.31
CC 9% Ni	0.06	0.25	0.59	0.012	Ni 9.40			1.22	0.10	Ni 11.2
CCM 50 K	0.17	0.45	1.55	0.021				2.96	0.19	
Ingot 50 K	0.07	0.29	1.36	0.013	Nb 0.015			1.96	0.10~0.13	
	0.14	0.30	1.59	0.025	0.020			2.48	0.10~0.13	
	0.14	0.30	1.59	0.025	0.020			2.48	0.10~0.13	

(): Segregation degree

度の偏析層が認められる。EPMA による各種実用鋼の異常組織部の定量分析結果を Table 2 に示し、線分析結果の一例を Photo. 6 に示す。この結果異常組織部には C, Mn, P, S, Si の正偏析が認められた。これらの元素の偏析は異常組織部と一致して極めてシャープな形で現われている。Mn, P, S は 30~200 μ 幅の帯状

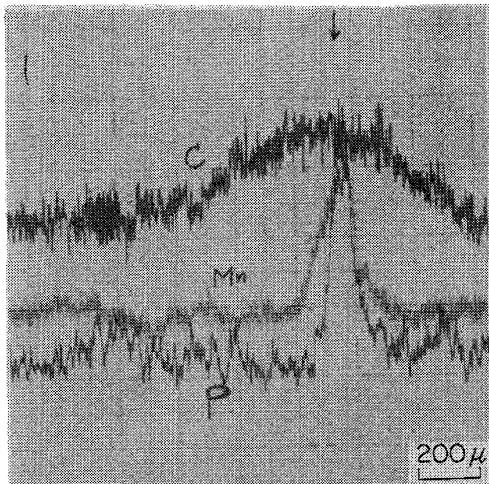


Photo. 6. Linear analysis of center-line segregation of continuously cast slab by electron probe micro analyser. (Steel B)

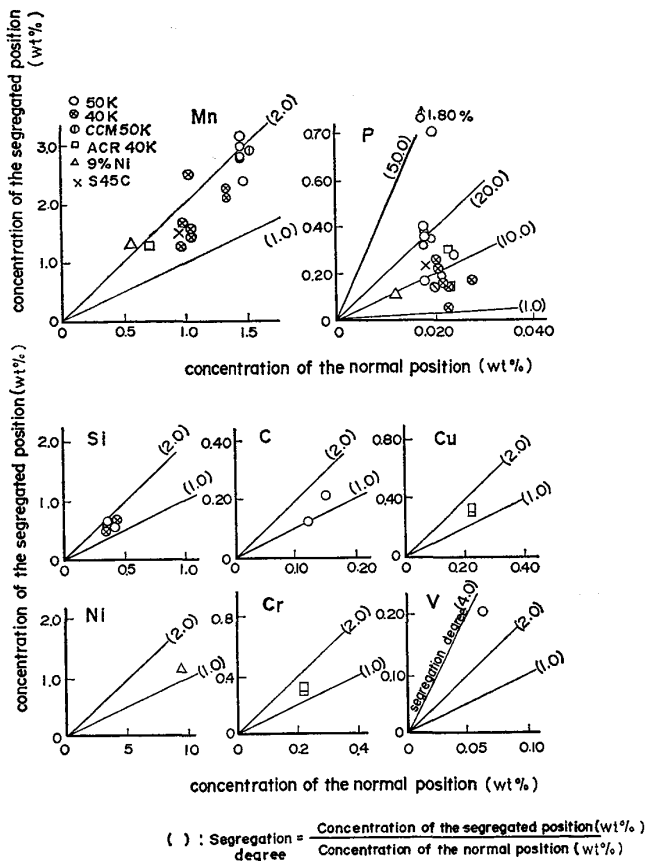


Fig. 4. Segregation degree of the center segregation.

の偏析を示し、板厚中心部に硫化物介在物として分布している。Sを除くと、Pが極めて著しく偏析し、Mn, Si, Cの順に偏析は小さくなっている。Cについてはかなり幅広く拡散しており、これはスラブ冷却時及び圧延前の再加熱によるものと考えられる。

Table 1の調査結果を母材部と偏析部のそれぞれの元

素の組成分析値の関係をグラフにプロットし、偏析度が一見してわかるように Fig. 4 に示す。Fig. 4 より合金成分元素の偏析度は $P=5\sim 20$ 倍, $Mn=1.2\sim 2.0$ 倍, $C=1.0\sim 1.5$ 倍, $Si=1.2\sim 1.9$ 倍, $Cu, Ni, Cr=1.0\sim 2.0$ 倍, $V\approx 3.5$ 倍であり、最も著しい偏析を示す元素はPであり、それ以外の合金元素の偏析度はVを別にするとはほとんど2倍以下であることがわかる。

通常の鍛込みによる鋼塊においても、この種の偏析が存在して居り、通常逆V偏析あるいはゴーストと呼ばれる部分に存在している。鋼塊材の異常組織部の分布や大きさの程度は連鍛材中心偏析部でみられるものと異なり大きさも小さくまた分散している。

4. 考 察

3.2 で述べたように異常組織部と C, Mn, P, S, Si などの溶質成分元素の偏析した場所とが一対一で対応していることが明らかとなった。連続鍛造スラブの凝固位置と溶質成分の偏析については、たとえば川和ら¹⁾がE PMAで調査し中心部等軸晶部で C, Mn, P, S などの溶質成分が濃化していることを報告しているが、偏析成分と異常組織との関係について報告された例はない。局部的に溶質成分の偏析した場所に生成したマルテンサイトやベイナイト低温変態組織は偏析したこれら溶質成分元素の種類・濃度と何らかの相関関係があることが推定されるので、この点について検討した。

偏析が認められた溶質元素のうち、Sは主としてMnSから成る硫化物介在物として地に固溶せず存在しているため低温変態組織の生成への影響は非常に小さいものと思われる。C, Mn, P, SiのうちSiは焼入性が小さいのに対し、MnとPの二元素は焼入効果が非常に大きい。組織に及ぼすMnの影響についてはBAIN⁶⁾が0.55% Cを含む各種Mn鋼でオーステナイトからの変態に及ぼすMnの影響を調べ、Mnは著しく変態を遅らせることを示した。すなわち1.0%Mnを含有する鋼の595°F (約314°C)におけるオーステナイトの恒温変態は約15sで開始されるが、2.2%Mn鋼は約4min、3.8%Mn鋼は約1hを必要とする。また0.55C-0.30Si-0.016P-0.020S-0.10Cu-0.12Cr-0.016 Sol Alを基本成分とした0.90%Mn鋼と2.04%Mn鋼の連続冷却変態⁷⁾でも低Mn(0.90%Mn)鋼は約4000°C/minの早い速度で冷却してもベイナイトは生成せずフェライト-パーライト組織の生成がみられるが、高Mn(2.04%Mn)鋼では60°C/minという遅い速度で冷却してもフェライトの生成はみられずベイナイト組織となる。このようにMnはオーステナイトからの変態を遅らせる効果があ

ることを示している。P も Mn と同様変態を著しく遅らせる。GROSSMANN⁸⁾ や HOLLOMON⁹⁾, GRANGE¹²⁾ などの結果⁹⁾によると P は焼入性を高める (変態を遅らせる) 元素であることを示している。HOLLOMON の結果⁹⁾によると P の焼入性倍率は $1+2.83 \times \%P$ でこれは Mn の $1+4.10 \times \%Mn$ に比べると小さいが他の合金元素、例えば Cr の $1+1.16 \times \%Cr$ や Mo の 1 などに比べるとかなり大きい。また GRANGE¹²⁾ は低炭素鋼の焼入性に及ぼす P の効果を 0~0.28wt% の範囲で調べ、およそ 0.15 wt% までは P は焼入性を高める効果が著しく大きく、さらにそれ以上の添加でもゆるやかではあるが焼入性は増加することを示している。このように Mn, P は共に焼入効果の高い元素であり、Mn, P が同時に濃度偏析している連铸材の中心偏析部は焼入性が極めて大きい。

C については Photo. 6 に示すように低温変態組織が C の偏析が低く、Mn 及び P の偏析が大きい場合にも生成することや C 量の異なる鋼でも同じように低温変態組織が生成し組織の差は特に認められない¹⁰⁾ とから低温変態組織の生成は主として Mn 及び P の偏析濃度で決まり、C 量の差は低温変態組織の面積に効くものと考えられる。

Mn, P と低温変態組織生成との関係をさらに明らかにするため Mn, P について、異常組織部を E PMA で定量分析して求めた偏析部濃度と母材濃度との関係を組織別にプロットし直したものを Fig. 5 に示す。Fig. 5 より母材 Mn 濃度の差によつて偏析部で発生する低温変態組織の種類に違いのあることがわかる。すなわち、Mn 含有量の高い 50 キロ級高張力鋼では 2 種類の低温変態組織が生成しており、Mn 及び P の偏析度が高い ($Mn=1.7 \sim 2.2$ 倍, $P=20 \sim 50$ 倍) 場合マルテンサイト

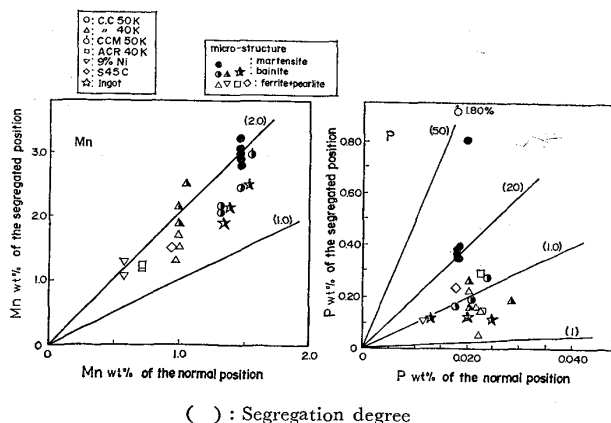


Fig. 5. Relationship between the concentration of the segregated position and the concentration of Mn and P.

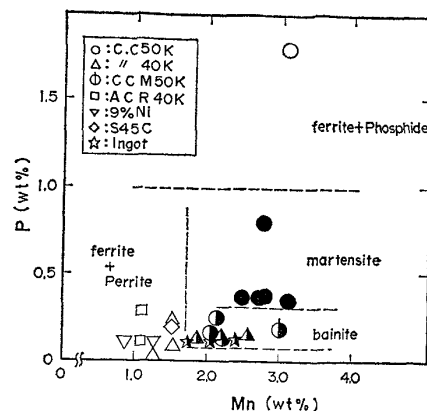


Fig. 6. Relationship among the concentration of manganese and phosphorous at the segregated position, and the metallurgical structure at that position.

組織が, $Mn=1.2 \sim 1.5$ 倍, $P=5 \sim 10$ 倍と低いとベイナイト組織が生成している。一方 Mn 含有量の低い 40 キロ級高張力鋼ではマルテンサイト組織は生ぜずベイナイト組織のみとなつている。Fig. 5 からは低温変態組織の生成と偏析濃度との関係があまり明瞭ではないため偏析部の Mn 濃度を横軸に偏析部の P 濃度を縦軸にして組織との関係をプロットし直した。これを Fig. 6 に示す。Fig. 6 からマルテンサイト及びベイナイト組織の生成と Mn, P 濃度との関係は明らかであり、

Mn < 約 1.8% ならばフェライト + パーライト組織

Mn > 約 1.8%, 約 1.0% > P > 0.3% の範囲でマルテンサイト組織

Mn > 約 1.8%, 約 0.3% > P の範囲でベイナイト組織
P > 約 1.0% ならば燐化物の析出を伴つたフェライト組織に区分されることがわかる。

これより板厚 50 mm の厚鋼板において偏析部 Mn 濃度が約 1.8% 以上の場合 P 濃度の多少によりマルテンサイト又はベイナイト低温変態組織が生成するが、偏析部の Mn 濃度が 1.8% 以下なら P 濃度のいかにかわらず低温変態組織は発生しないことがわかる。これら Mn 及び P の高濃度偏析によつて生じた異常組織が鋼中に存在する場合、その部分は水素脆化感受性が高く水素誘起割れはこのような異常組織部に沿つて割れが起こることが見い出されている¹¹⁾。また異常組織の存在は引張試験片破面にみられる剝離割れ、シャルピー衝撃試験片の破面にみられるセパレーションなどを生ずる原因ともなる。

5. 結 論

連铸厚板の中心部や鋼塊材中にみられる異常組織の実態を金相学的観察及び E PMA によつて調査した結果

(1) 異常組織はマルテンサイト及びベイナイト低温

変態組織の存在によるものであるこれら低温変態組織の発生は主として Mn 及び P の局所的な高濃度偏析による高烧入性の結果生ずるものである。

(2) 板厚 50 mm の連鑄厚板中心偏析部においてマルテンサイトやベイナイト低温変態組織の生成と Mn 及び P 濃度との関係は

Mn < 約 1.8% でフェライト + パーライト組織

Mn > 約 1.8%, 約 1.0% > P > 0.3% の範囲でマルテンサイト組織

Mn > 約 1.8%, 約 0.3% > P の範囲でベイナイト組織

P > 約 1.0% ならば燐化物の析出を伴ったフェライト組織に区分される。

(3) マクロ腐食による偏析線の現出と異常組織との間にはかなり良好な相関関係があり、マクロ腐食程度による評点分けによつて異常組織部の多少を判定することができる。

終りに本研究の発表を許可された中央技術研究所長取締役小田尚輝博士、さらに同研究所次長邦武立郎博士、梅田洋一博士に感謝いたします。

文 献

- 1) 川和高穂, 佐藤秀樹, 宮原 忍, 小谷野敬之, 根本秀太郎: 鉄と鋼, 60(1974), p. 486
- 2) 高石昭吾, 小舞忠信, 野呂克彦, 秋田靖博: 鉄と鋼, 60(1974), p. 915
- 3) 森 久, 田中伸晶, 佐藤憲夫, 平居正純: 鉄と鋼, 57(1971), p. 263
- 4) 浅野鋼一, 広本 健, 大橋徹郎: 鉄と鋼, 59(1973), p. 82
- 5) 白岩俊男, 藤野允克, 杉谷泰夫, 石村 進: 鉄と鋼, 61(1975), S 182
- 6) E. C. BAIN and H. W. PAXTON: "Alloying Elements in Steel" 2nd Edition (1961) (ASM)
- 7) A. ROSE and H. HOUGARDY: "Atlas Zur Wärmebehandlung der Stähle" Band 2 (1972) [Max-Planck-Institut]
- 8) M. A. ASIMON and M. A. GROSSMANN: Trans. ASM, (1940) No. 4
- 9) J. H. HOLLOMON and L. D. JAFFE: Trans. AIME, 167 (1946), p. 601
- 10) 白岩俊男, 藤野允克, 山中和夫, 原田武男: 鉄と鋼, 62 (1976), S 84
- 11) E. MIYOSHI, T. TANAKA, F. TERASAKI, and A. IKEDA: Trans. ASME, Paper No. 75-Pet-2 (1975)
- 12) R. A. GRANGE: Met. Trans., 4 (1973), p. 2231