

© 1987 ISIJ

12Cr 鋼の逆 V 偏析と炭窒化物の生成条件 におよぼす Nb と Ta の影響

論文

山田人久*・桜井 隆*・竹之内朋夫*²・岩波義幸*

Effects of Nb and Ta on the Formation of "A" Segregation and Carbo-nitride in 12%Cr Steel

Hitohisa YAMADA, Takashi SAKURAI, Tomoo TAKENOUCI and Yoshiyuki IWANAMI

Synopsis:

Experiments are carried out on 12% Cr steel, which is widely used for such applications as generator components, to study the effect of Nb and Ta on the formation of "A" segregation and eutectic-type carbo-nitrides in the segregates.

(1) Nb and Ta have an effect of making dendrite structure fine and reducing "A" segregation. Critical secondary arm spacing whether "A" segregation forms or not is around 600 μm .

(2) In "A" segregation streaks, number of eutectic-type carbo-nitrides increases with increasing solute enrichment. The formation of the carbo-nitrides is promoted more strongly by the addition of Nb than that of Ta.

(3) Carbo-nitrides form when the solidus temperature of "A" segregate is decreased down to the precipitation temperature of the carbo-nitrides which is around 1400°C.

1. 緒 言

Nb, Ta, N などを含有する 12Cr 鋼は高温特性が優れているため、発電機材料などに使用されており、機械的性質におよぼすこれらの元素の影響について多くの研究¹⁾がなされている。一方、製品の大型化に伴って鋼塊が大きくなると、V偏析や逆V偏析の生成とともに、大型の共晶状炭窒化物や炭化物が発生²⁾して、製品の機械的性質を劣化させるなど品質に悪影響をおよぼす。しかし、鋼塊が大型化した場合の凝固現象におよぼす Nb や Ta の影響については、これまでにほとんど研究されていない。

そこで、12Cr 鋼の逆V偏析の生成条件におよぼす Nb と Ta の影響について実験して、Nb と Ta の含有量と逆V偏析生成臨界値との関係を調査し、偏析が軽減する原因を検討した。また、実験鋼塊の健全部と偏析部に生成した共晶状炭窒化物量を測定し、その生成量におよぼす Nb と Ta 含有量の影響を調査するとともに、生成条件を検討した。

2. 実験方法

2.1 逆V偏析の再現実験

逆V偏析の再現は大型鋼塊における逆V偏析発生領域

の、熱的条件を実験室的に再現するために製作した、Fig. 1 に示す横型の一方方向凝固装置³⁾によって行つた。

実験は Table 1 に示すような Nb と Ta の含有量をおもに変化させ、その他の成分は工業的な範囲でほぼ同じ量にした溶鋼 14 kg を、装置内で 1450°C に保持した角型るつぼ内に 1580°C で鋳込み、空冷体からの冷

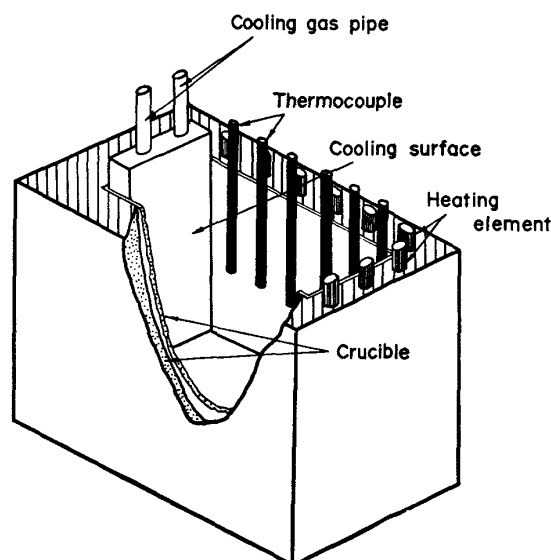


Fig. 1. Experimental apparatus to reproduce "A" segregation.

昭和 58 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 61 年 1 月 24 日受付 (Received Jan. 24, 1986)

* (株)日本製鋼所室蘭製作所 (Muroran Plant, The Japan Steel Works, Ltd., 4 Chatsumachi Muroran 051)

*² (株)日本製鋼所室蘭製作所 工博 (Muroran Plant, The Japan Steel Works, Ltd.)

Table 1. Chemical composition of experimental ingots (%).

No.	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	V	Nb	Ta	N
1	0.19	0.04	0.66	0.007	0.007	0.51	11.73	1.12	0.23	-	-	0.0537
2	0.17	0.08	0.60	0.006	0.007	0.48	10.08	0.96	0.21	0.05	-	0.0563
3	0.16	0.03	0.62	0.007	0.007	0.50	10.74	1.05	0.20	0.13	-	0.0591
4	0.16	0.10	0.64	0.007	0.007	0.51	11.10	1.04	0.22	0.03	0.13	0.0465
5	0.20	0.09	0.59	0.007	0.006	0.49	11.27	1.10	0.22	0.13	0.09	0.0727
6	0.20	0.07	0.58	0.006	0.008	1.35	11.53	1.10	0.22	0.33	0.07	0.0570

却により横からの一方向凝固させ、実験鋼塊内に逆V偏析を生成させた。また、冷却体から所定間隔ごとにセットした6本の熱電対により、凝固過程の温度変化を測定した。凝固後の実験鋼塊は Fig. 2 に示す T, M および B の位置で横方向に切断して、マクロ腐食によりスポット状偏析を現出させ、冷却体に最も近いスポットについてはその中心を含む位置を縦方向に切断して、逆V偏析であることを確認した。

2.2 炭窒化物の測定と偏析内成分の分析

炭窒化物の測定は Fig. 2 に示した M の位置から採取した試料 S において、冷却体側から最終凝固部にかけて健全部6個所と、代表的な逆V偏析部について実施した。また、逆V偏析部の成分分析用試料は、1本の偏析ストリークについて T, M および B の位置から採取し、窒素は化学分析法でその他の元素は蛍光X線分析法により分析した。

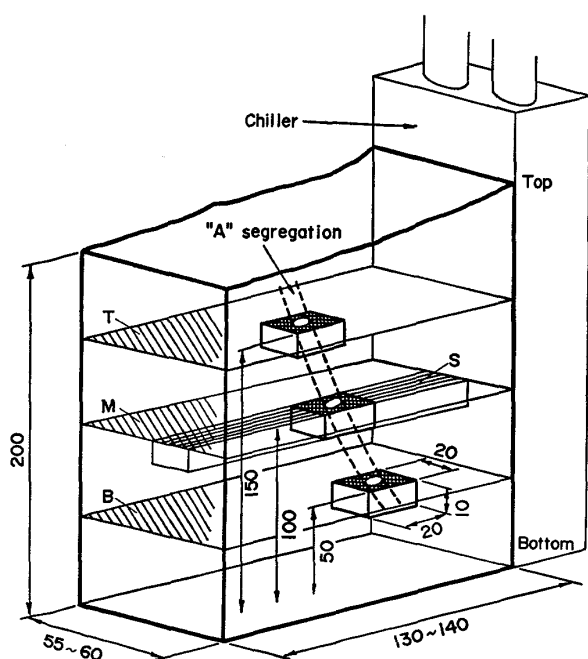


Fig. 2. Investigation of experimental ingot.

2.3 共晶状炭窒化物の再現実験

共晶状炭窒化物を再現するための実験装置を Fig. 3 に、また供試材の化学成分を Table 2 に示す。ここで、供試材の化学成分は偏析部を想定して、前述した逆V偏析部の成分分析結果から各元素の濃度を決定した。

実験は内径 12 mm のアルミナるつぼ中で 40 g の母材を溶解し、1550°C で 30 min 保持したのち所定の炭素を添加して 1500°C まで 100°C/h で冷却した。その後 1200°C まで 12.5°C/h で冷却して水中急冷した。ここで、1200°C までの冷却速度は逆V偏析の再現実験において、逆V偏析が生成し始める位置での値にほぼ等しくした。

得られた試料は高さ方向中央部で切断し、化学成分の分析と共晶状炭窒化物の測定に供した。なお、Table 2 において A-2, B-2 および C-2 の試料は凝固温度を降

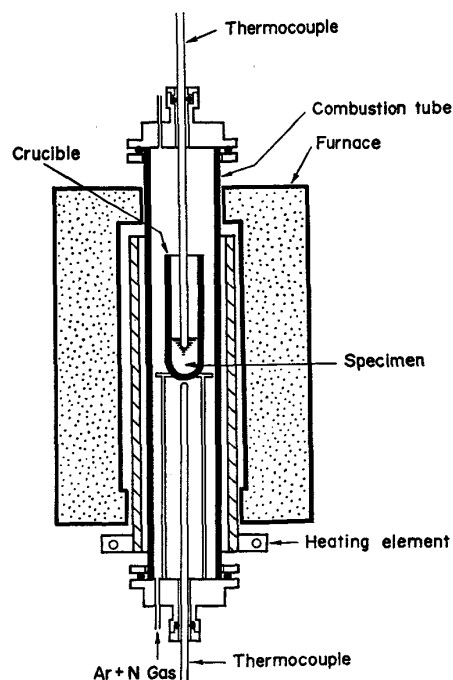


Fig. 3. Experimental apparatus to produce carbo-nitride.

Table 2. Chemical composition of samples (%).

Series	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	V	Nb	N
A-1	0.21~0.32	0.32	0.37	0.012	0.030	0.51	10.21	1.20	0.20	0.06	0.008
A-2	0.02~0.34	0.32	0.37	0.015	0.065	0.51	10.35	1.20	0.20	0.06	0.008
B-1	0.14~0.40	0.11	0.58	0.010	0.020	0.49	10.48	1.12	0.30	0.10	0.008
B-2	0.12~0.64	0.17	0.55	0.015	0.067	0.52	10.60	1.20	0.30	0.10	0.009
C-1	0.14~0.34	0.11	0.62	0.007	0.025	0.47	10.48	1.18	0.30	0.10	0.067
C-2	0.10~0.27	0.10	0.48	0.015	0.078	0.50	10.74	1.24	0.30	0.10	0.075
D-1	0.06~0.57	0.08	0.67	0.015	0.037	0.49	10.52	1.27	0.24	0.06	0.064
E-1	0.06~0.54	0.08	0.56	0.015	0.036	0.50	10.60	1.24	0.25	0.10	0.077

下させる目的で多量の硫黄を含有させた。また、炭窒化物の測定は学振第3法に従って行つた。

3. 結果と考察

3.1 逆V偏析の生成臨界値におよぼす Nb と Ta の影響

実験鋼塊内に生成した逆V偏析の一例として、0.13%の Nb と 0.09% の Ta を含有した鋼塊の縦断面マク



Photo. 1. "A" segregation reproduced in a 14 kg ingot containing 0.13%Nb and 0.09%Ta.

ロ組織を Photo. 1 に示す。このように、大型鋼塊に見られるのと同様の逆V偏析を実験鋼塊内に再現することができた。

これまでに逆V偏析の生成臨界条件は1)式で表され³⁾、定数 α は化学成分によつて変化することが知られている。

$$\varepsilon \cdot R^{1.1} \leq \alpha \quad \dots \dots \dots (1)$$

ここで、 ε は冷却速度 ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)、 R は凝固速度 (mm/min) である。そこで、実測した凝固過程の冷却曲線から凝固前面の固相率を 0.3 とし、逆V偏析の発生開始位置における $\varepsilon \cdot R^{1.1}$ を求め、Nb+Ta 含有量に対して Fig. 4 に示す。このように、臨界の $\varepsilon \cdot R^{1.1}$ は Nb+Ta 含有量の増加と共に小さくなり、Nb が 0.13% で Ta を含まない鋼塊と Ta が 0.13% で Nb を 0.03% 含有する鋼塊の臨界 $\varepsilon \cdot R^{1.1}$ 値がほぼ一致することから、Nb と Ta はほぼ同程度に臨界 $\varepsilon \cdot R^{1.1}$ 値を小さくする効果を有するものと判断される。

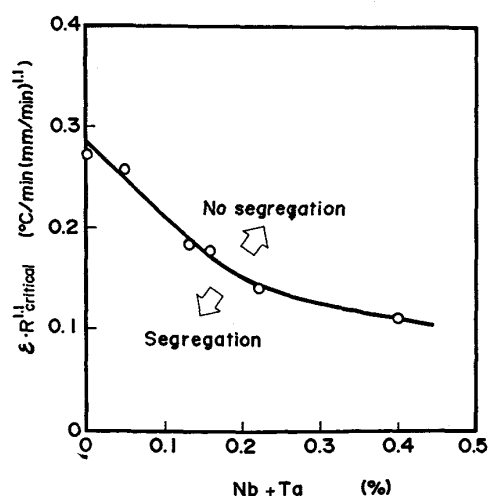


Fig. 4. Effect of the amount (Nb+Ta) on the critical condition for the formation of "A" segregation.

従つて, Nb と Ta は逆V偏析の生成を抑制する働きがあり, 12Cr 鋼に Nb や Ta を含有させることによって逆V偏析を軽減することができる。

一般に逆V偏析の生成機構については, (1)濃化溶鋼が凝固前面を浮上する際, 固相面に捕捉されて生成する⁵⁾。および(2)凝固過程での不安定現象により, 共存層内で局所的に固相率の低い部分が生成し, それが浮上して逆V偏析となる⁶⁾⁷⁾の二つに大別できる。しかし, いずれの説にしても偏析を防止するには, 凝固の進行に伴つて共存層内で濃化する溶鋼の密度が小さくならない成分系にするか, あるいはデンドライトを微細にし濃化溶鋼を分散させることが有効と考えられている。

一方, Nb と Ta はいずれも凝固組織の微細化元素であることから⁸⁾, デンドライトは緻密に発達するものと考えられる。そこで, デンドライトの微細化に対する Nb と Ta の影響を調査した。Fig. 5 に比較的デンドライト組織が明瞭に観察された, 0.13%Nb, 0.13%Nb と 0.09%Ta および 0.33%Nb と 0.07%Ta を含有した3鋼塊の, デンドライト二次アームスペーシング(S_{II})と固相率 0.3 における冷却速度との関係を示す。

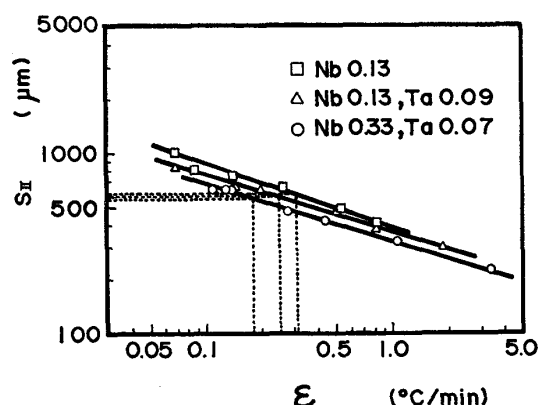


Fig. 5. Effect of Nb and Ta contents on the secondary dendrite arm spacing.

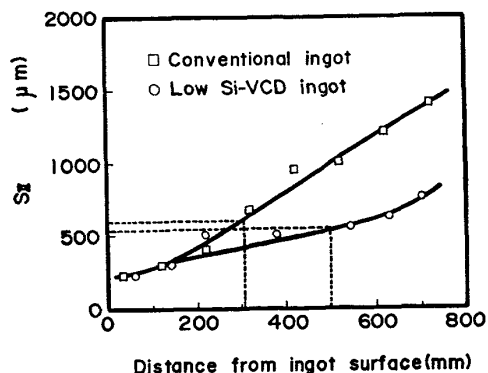


Fig. 6. Distribution of secondary dendrite arm spacing in 90 t Cr-Mo steel ingots.

得られた S_{II} の値は冷却速度のほぼ -0.35 乗に反比例し, Nb と Ta の含有量が多いほど S_{II} は小さくなる傾向にある。従つて, 12Cr 鋼に Nb や Ta を含有させるとデンドライトが緻密になり, その結果逆V偏析生成臨界値が小さくなるものと考えられる。

さらに, ここで注目すべき点は図中に破線で示した逆V偏析生成開始位置における S_{II} の値が, $560 \sim 590 \mu\text{m}$ とほぼ一致した値になっていることである。同様の現象はこれまでに調査した 90 t の実用鋼塊にも認められ, Fig. 6 にその測定結果を示す。ここで, 90 t 鋼塊の材質は Cr-Mo 鋼であり, 普通 Si 材と低 Si 材についていずれも鋼塊本体の Top 側で測定したものである。これによると逆V偏析の発生し始める鋼塊表面からの距離は, 普通 Si 材と低 Si 材で大きく異なるが, S_{II} の値は $550 \mu\text{m}$ および $600 \mu\text{m}$ とほぼ一致している。また, 木下⁹⁾の 24 t および 30 t の扁平鋼塊における測定結果も $650 \mu\text{m}$ 前後と, 本結果と比較的よく一致している。従つて, 一般的な鋼種では $600 \mu\text{m}$ 前後が逆V偏析の生成する臨界の S_{II} と考えられ, 逆V偏析は共存層内の濃化溶鋼密度が小さくなると共に, デンドライトの粗さによつてその生成が支配されるものと考えられる。

3.2 共晶状炭窒化物量によぼす Nb と Ta の影響

実験鋼塊内に見られた逆V偏析内の炭窒化物の数例を Photo. 2 に示す。観察された炭窒化物は比較的大型で共晶状の形態を呈しており, その組成は Photo. 3 に示す SEM のイメージ分析の結果 Nb-Ta-V 系であつた。ただし, Nb や Ta を含まない鋼塊では共晶状炭窒化物は認められなかつた。

次に, 冷却面から最終凝固部にかけての健全部に見られた共晶状炭窒化物の面積率を Fig. 7 に示す。このように共晶状炭窒化物の面積率は冷却体側から最終凝固部に近づくにつれて多くなる。しかし, 0.05%Nb を含有する鋼塊と 0.03%Nb および 0.13%Ta を含有する鋼塊を比較すると, ほぼ同量の共晶状炭窒化物が存在すること, また 0.13%Nb を含有する鋼塊と 0.13%Nb および 0.09%Ta を含有する鋼塊でも明瞭な差は認められなかつたことから, Ta は Nb ほど共晶状炭窒化物を増加させないものと考えられる。

次に, 各鋼塊の共晶状炭窒化物の平均面積率と Nb 含有量の関係を Fig. 8 に示す。図中には逆V偏析内の共晶状炭窒化物の平均面積率も同時に示した。このように, 炭窒化物量は主として Nb の含有量に依存し, 逆V偏析部では健全部と比較して著しく高くなっているのが認められる。

逆V偏析部には種々の成分が濃化することはよく知ら

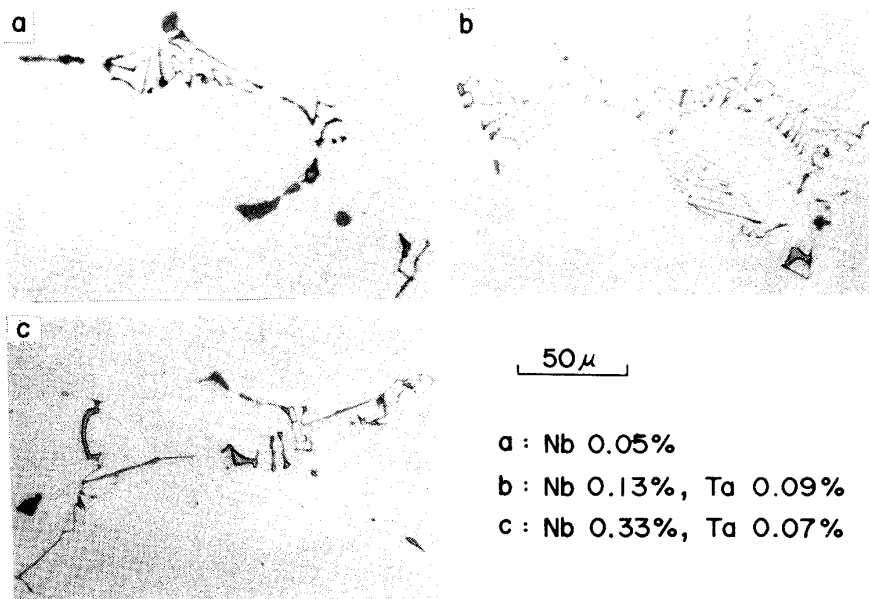


Photo. 2. Eutectic-type carbo-nitrides formed in experimentally reproduced "A" segregation.

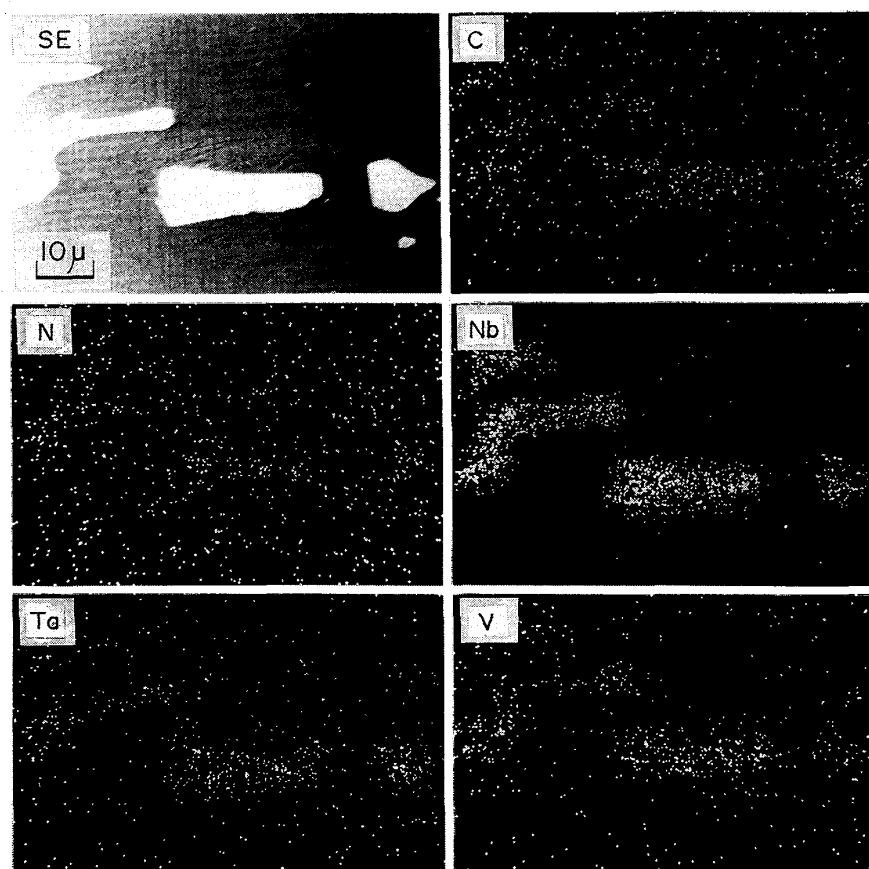


Photo. 3. SEM image of eutectic-type carbo-nitride formed in experimentally reproduced "A" segregation.

れており、Nb や Ta も健全部より濃化しているものと予想されるので、逆V偏析部の各元素の濃度を分析した。ここで、逆V偏析部濃度とその近傍の健全部濃度の比を偏析率 (I_s) として、各元素の平衡分配係数 (k_0)¹⁰⁾¹¹⁾ に対してプロットすると Fig. 9 となる。ただし、偏析率の値は分析位置 T, M および B による差、

ならびに鋼塊間での差が明瞭に認められなかつたので、ここではすべての分析結果を合わせて示してある。このように、逆V偏析部における各元素の成分偏析率は、平衡分配係数の小さい元素ほど大きくなる傾向を示している。

逆V偏析内の成分濃化現象はチャンネルの比較的外側

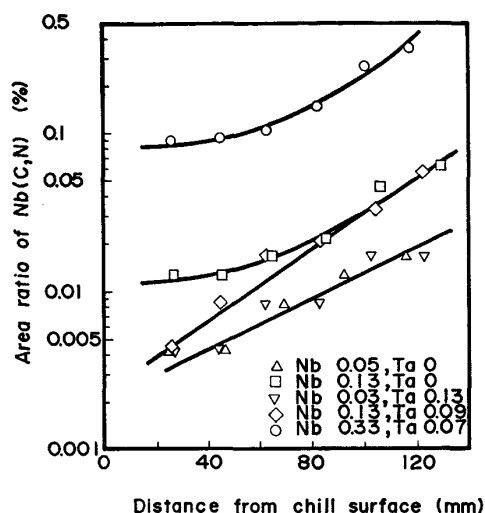


Fig. 7. Area ratio of eutectic-type carbo-nitride measured in segregation-free samples of experimental ingots.

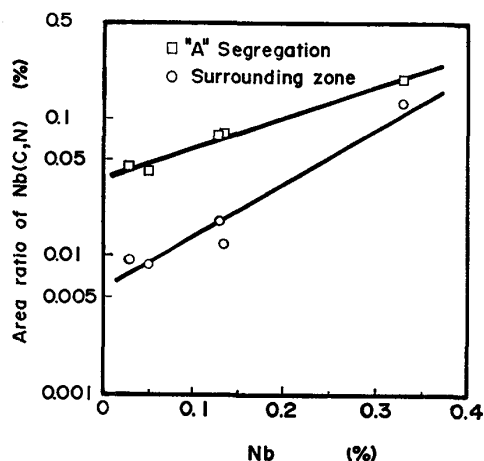


Fig. 8. Effect of Nb content on the area ratio of eutectic-type carbo-nitride.

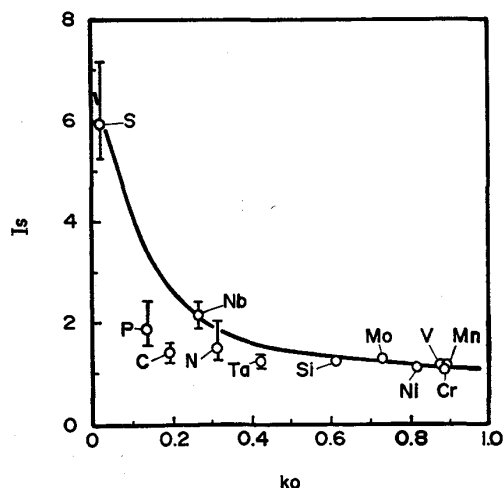


Fig. 9. Relation between segregation ratio, I_s , and equilibrium distribution coefficient, k_0 .

を濃化溶鋼の主流が上昇し、その間中心側壁よりデンドライト樹間の濃化溶鋼がチャンネル内に流入して偏析が進行する¹²⁾。従つて、偏析内の成分濃化程度は中心側の樹間濃化溶鋼すなわち、マイクロ偏析濃度が大きく影響するものと予想される。デンドライト樹間のマイクロ偏析濃度と固相率の関係は、固相内拡散を考慮せずデンドライト樹間の混合が十分であるとした場合(2)式で表される¹³⁾。

$$C_L = C_0(1 - f_s)^{k_0 - 1} \quad (2)$$

ここで、 C_L は液相濃度、 C_0 は初期濃度、 f_s は固相率、 k_0 は平衡分配係数である。

そこで、(2)式から各平衡分配係数における C_L/C_0 を計算し、固相率をパラメーターとして Fig. 10 に示す。また、図中には Fig. 9 で示した各元素の最大偏析率の値も同時に示した。これによると、各元素の最大偏析率はCとSを除けば固相率 0.6 から 0.7 におけるマイクロ偏析率の範囲にあることが認められる。高橋¹⁴⁾は固液共存層における液相の流動性は固相率の増加とともに低下し、冷却速度 0.033°C/s の S_{II} $650\ \mu\text{m}$ 前後の条件で流動限界固相率 0.73 を得ている。本検討の場合も逆V偏析内成分分析位置の S_{II} は $550\sim 600\ \mu\text{m}$ であることから、逆V偏析内に流入する濃化溶鋼の流動限界固相率は 0.73 程度と推定されるが、偏析率から計算される流入固相率は 0.6 から 0.7 であつた。これは逆V偏析内の濃度は、偏析が生成して凝固するまでに流入したマイクロ偏析濃度の積分値になることから、流動限界固相率よりも低い値になつたものと考えられる。

以上、逆V偏析内の成分濃化程度は固相率 0.6 から 0.7 のマイクロ偏析部濃度と対応し、Nb と Ta の健全部に対する増加量を比較すると、Nb は Ta の 4 倍以上となる。従つて、Ta が Nb ほど共晶状炭窒化物を増加させないのは、逆V偏析部およびマイクロ偏析部での濃化が Nb と比較して少ないためと推定されるが、さらに Ta

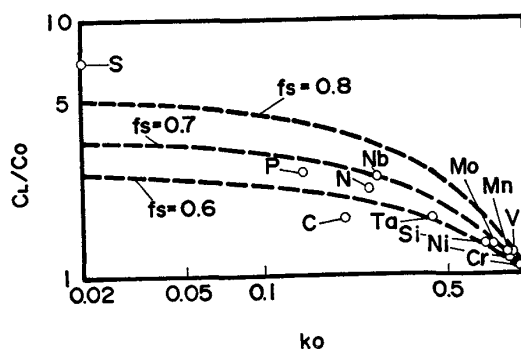


Fig. 10. Ratio C_L/C_0 calculated from the Scheil equation.

の原子量が Nb の約 2 倍と大きいことなども原因と考えられる。

3.3 共晶状炭窒化物の生成条件

前述したように、共晶状炭窒化物は Nb や Ta の濃度が高い逆V偏析内で著しく多く発生することがわかったが、どのような条件のときに生成するかは明らかではない。そこで、逆V偏析部に相当する濃度を有する供試材を偏析の生成する条件に合わせて凝固させ、共晶状炭窒化物の生成条件を検討した。

Photo. 4 に供試材中に生成した炭窒化物の例を示す。得られた炭窒化物は一方向凝固鋼塊に認められた共晶状炭窒化物と類似の形態であり、組成も同様であつた。

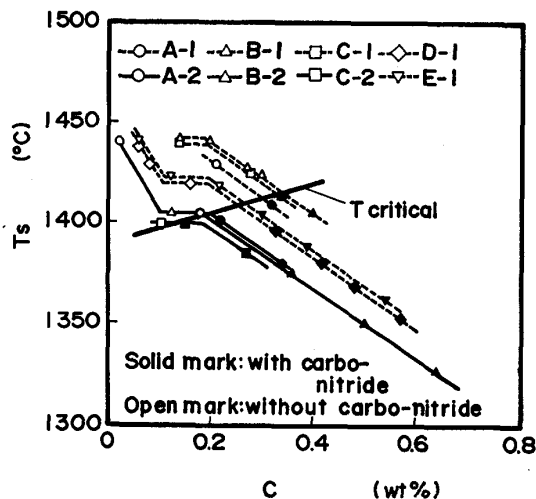


Fig. 11. Critical temperature for the formation of carbo-nitride as a function of carbon content.

共晶状の炭窒化物は溶鋼より晶出するもので、炭窒化物の大きさや量は晶出速度あるいは晶出時間と関連があり、炭窒化物の晶出から凝固までの時間が長いほど成長し大型になるものと考えられる。そこで、各供試材の凝固温度 (T_s) を平居ら¹⁵⁾の提唱した(3)式で求め、 T_s と炭窒化物生成との関係を Fig. 11 に示す。ここで、図中の黒印は共晶状炭窒化物が認められる試料を、白印は認められなかった試料を示す。

$$T_s = (\text{Fe-C 系の固相線温度}) - \{20.5(\% \text{Si})$$

$$+ 6.5(\% \text{Mn}) + 500(\% \text{P}) + 700(\% \text{S})$$

$$+ 2(\% \text{Cr}) + 11.5(\% \text{Ni}) + 5.5(\% \text{Al})\} \dots \dots \dots (3)$$

このように、共晶状炭窒化物は T_s が臨界の温度以下になつた試料にのみ認められ、晶出する臨界温度はC含有量が多いほど高くなる傾向にある。また、共晶状炭窒化

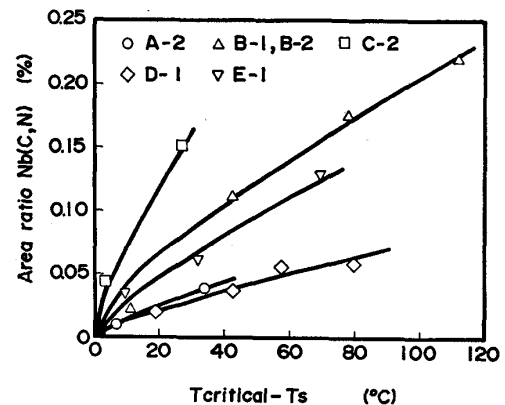
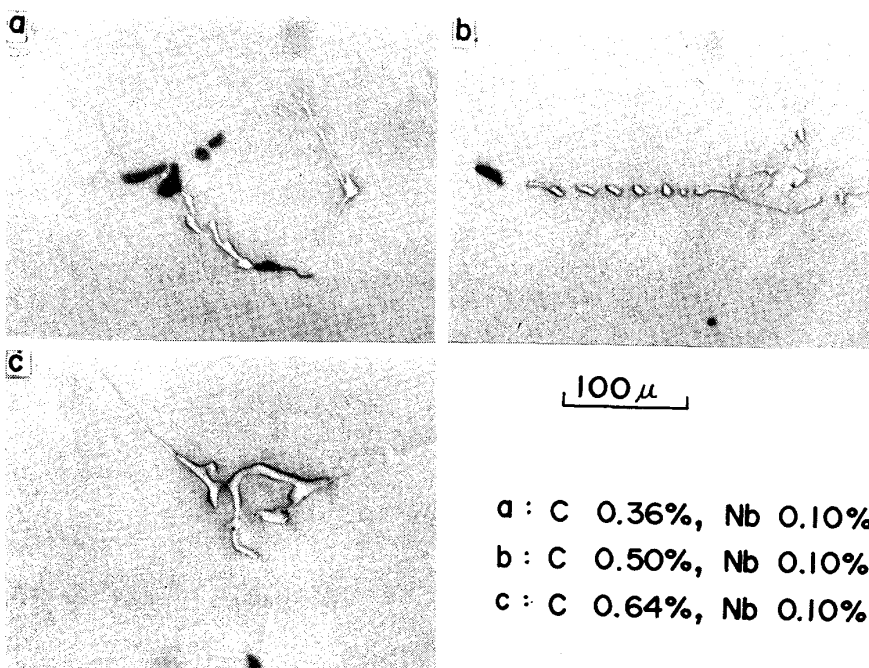


Fig. 12. Amount of Nb(C, N) as a function of $T_{\text{critical}} - T_s$.



a : C 0.36%, Nb 0.10%
b : C 0.50%, Nb 0.10%
c : C 0.64%, Nb 0.10%

Photo. 4. Carbo-nitrides produced by simulated solidification.

物の生成量は Fig. 12 に示すように、臨界温度 $T_{critical}$ と各試料の T_s の差と相関があり、 $(T_{critical} - T_s)$ が大きいほど共晶状炭窒化物も多くなる。ここで、B シリーズの方が A シリーズより共晶状炭窒化物が多いのは Nb 含有量が高いためと、また C シリーズの方が B シリーズより多いのは N 含有量が高いためと考えられる。しかし、同量の N 量である C シリーズと E シリーズを比較すると、Nb を含有した方が Ta を含有しているよりも共晶状炭窒化物は多く生成している。

以上の実験結果と前節の結果を総合すると、偏析内で共晶状炭窒化物が多いのは、偏析内で成分が濃化するのに伴って固相線温度が低下し、共晶状炭窒化物の晶出温度以下となる液相量が増加するためと考えられる。従って、偏析内でも T_s が共晶状炭窒化物の晶出温度以上となるような成分設計が、共晶状炭窒化物の低減に効果的と考えられる。

4. 結 言

以上、12Cr 鋼の逆 V 偏析と共晶状炭窒化物の生成条件におよぼす Nb と Ta の影響について検討した。得られた結果を要約すると次のようになる。

- (1) Nb および Ta はいずれもデンドライトを微細にし、逆 V 偏析を低減する効果が認められた。
- (2) 逆 V 偏析はデンドライトが粗くなる場合に生成し、一般的な鋼種に対する臨界の二次アーム間隔 S_{II} は 600 μm 前後であつた。
- (3) 逆 V 偏析部では共晶状炭窒化物が多く生成し、Ta よりも Nb の方が生成を助長する傾向にあつた。

(4) 逆 V 偏析内の成分偏析率は平衡分配係数の小さな元素ほど大きくなり、固相率 0.6~0.7 におけるミクロ偏析部濃度とはほぼ一致していた。

(5) 12Cr 鋼の共晶状炭窒化物は固相線温度 T_s が晶出臨界温度 $T_{critical}$ 以下になつた時に生成し、その生成量は温度差 $(T_{critical} - T_s)$ が大きいほど多くなつた。

文 献

- 1) 河合光雄, 川口寛二, 吉田 宏, 金沢 暎, 三戸 暎: 鉄と鋼, 61 (1975), p. 229
- 2) 赤堀公彦, 前野茂夫, 児玉英世, 森定祝雄, 大島 俊彦: 鉄と鋼, 71 (1985), p. 78
- 3) 鈴木是明, 宮本剛汎: 鉄と鋼, 63 (1977), p. 53
- 4) 鈴木是明, 宮本剛汎: 鉄と鋼, 65 (1979), p. 1571
- 5) 成田貴一, 谷口政行: 鉄と鋼, 56 (1970), p. 212
- 6) 浅井滋生, 佐原崇彦, 鞭 巖: 鉄と鋼, 63 (1977), p. 1512
- 7) 浅井滋生, 小沢順造, 鞭 巖: 鉄と鋼, 64 (1978), p. 730
- 8) 成田貴一, 谷口政行: 鉄と鋼, 55 (1969), p. 1199
- 9) 木下勝雄, 北岡英就, 岡野 忍, 江見俊彦: 鉄と鋼, 65 (1979), p. 1868
- 10) 鉄鋼の凝固 (日本鉄鋼協会鉄鋼基礎共同研究会凝固部会編) (1977) 付録, 付-1
- 11) 大井 浩, 深山三郎: 学振 19 委-No. 9406 (昭和 47 年 5 月)
- 12) 浅井滋生, 井上 肇, 中戸 参, 鞭 巖: 鉄と鋼, 66 (1980), p. 1502
- 13) W. G. PFANN: Zone Melting (John Wiley & Sons, New York) (1958)
- 14) 高橋忠義, 工藤昌行, 永井慎一: 鉄と鋼, 68 (1982), p. 623
- 15) 平居正純, 金丸和雄, 森 久: 学振 19 委-No. 8837 (昭和 43 年 12 月)