

© 1987 ISIJ

ボロンを含有する高張力鋼の連鉄スラブ表面 割れ発生機構と防止策

論文

山本 広一*・鈴木 洋夫**・大野 恭秀**
野田 直孝**・井上 泰**

Formation Mechanism and Prevention Method of Facial Cracks of Continuously Cast Steel Slabs Containing Boron

Koichi YAMAMOTO, Hirowo G. SUZUKI, Yasuhide OONO,
Naotaka NODA and Tooru INOUE

Synopsis:

Transverse facial cracks occurring in boron-containing CC slabs were fractographically analysed and the cause was found to be austenite grain boundary fracture due to the precipitation of BN along it. The embrittlement due to BN precipitation was very well simulated by the hot tensile test with Gleble Tester.

In order to avoid the facial cracks, two methods were proposed. One is the reduction of nitrogen content to satisfy the condition; ($\text{wt\% } N - 0.2 \times \text{wt\% Ti}$) $< 0.003 \text{ wt\%}$, and the other is the keeping of cooling rate less than 0.5°C/s in the secondary cooling zone to promote matrix precipitation of coarse BN.

1. 緒 言

微量のボロン添加による高張力化は古くから行われておらず、近年その利用技術も Fission-track 法¹⁾や電子顕微鏡等の解析技術の進歩により目覚ましい発展が見られる。

一方、近年省エネルギー、省工程等のコスト低減のため連鉄化比率の向上がはかられ高級鋼への適用も急速に進められている。当然、ボロン高張力鋼への連鉄化も進められたが、従来の方法ではスラブ表面にひび割れ状の割れが多発し、実操業化できなかつた。改善策として連鉄モールド内溶鋼中央部へ B-Al 線を連続添加し、铸片表層部のボロン量を負偏析化するコアートリートメント法²⁾を開発した。この技術でスラブ表面割れを防止できたが、連続操業上での安定性に問題が生じ、より安定で簡便な方法について検討を行つた。

本研究では、この問題を根本的に解決するために実機での表面割れ調査を冶金的な面からの解析を中心に行い、割れ原因がオーステナイト (γ) 粒界へのボロン化合物（以下 BN）の析出に起因することをつきとめ

た。解析結果をもとに、溶融-凝固に引き続く冷却過程で生じる、BN 化合物の析出と高温延性の関係に注目し、実铸片の割れの再現実験を試みた。グリーブル試験機による高温延性試験は実際の表面割れ形態を良く再現し、その結果表面割れ対策として低窒素化、連鉄二次冷却帯の緩冷却化が γ 粒界への BN 化合物の析出を防止し、有効なことが明らかになつた。本稿では表面割れ機構とこれらの防止対策を実操業に適用し実用化した経緯について述べる。

2. 実験方法

2.1 供試鋼の化学組成と試料形状

供試材の化学組成を Table 1 に示す。鋼 A は垂直型連鉄機で 250 mm 厚のスラブに铸造し、主に実铸片の割れ解析に用いた。鋼 B~F は 60 kg 真空溶解材で 15 mm 厚に熱間圧延したものから $10 \text{ mm} \phi \times 120 \text{ mm} L$ のグリーブル試験片を切り出し、BN 化合物の析出と高温延性特性の関係を調査した。鋼 G, H は割れ対策を実機に適用した連鉄スラブの代表例である。

昭和 55 年 10 月・56 年 11 月本会講演大会にて発表 昭和 60 年 9 月 11 日受付 (Received Sep. 11, 1985)

* 新日本製鉄(株)厚板・条鋼研究センター (Plate, Bar, Shape & Wire Rod Research Lab., Nippon Steel Corp., 5-10-1 Fuchinobe Sagamihara 229)

** 新日本製鉄(株)素材第 2 研究センター 工博 (Materials Research Lab. -II, Nippon Steel Corp.)

*3 新日本製鉄(株)八幡技術研究部 (Yawata R & D Lab., Nippon Steel Corp.)

*4 新日本製鉄(株)第一技術研究所担当部長 理博 (R & D Laboratories-I, Nippon Steel Corp.)

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

Steel	C	Si	Mn	Cr	V	Al	P	S	B	N	Ti	Mo
A	0.14	0.20	0.62	—	—	0.020	0.018	0.006	0.0008	0.0035	—	—
B	0.16	0.19	0.65	—	—	0.021	0.019	0.004	0.0001	0.0065	—	—
C	0.16	0.20	0.64	—	—	0.018	0.017	0.004	0.0017	0.0067	—	—
D	0.13	0.42	1.18	0.16	0.057	0.059	0.017	0.005	0.0008	0.0035	<0.001	—
E	0.13	0.42	1.18	0.16	0.057	0.057	0.017	0.005	0.0007	0.0035	0.019	—
F	0.14	0.39	1.20	0.18	0.056	0.079	0.018	0.003	0.0011	0.0041	—	—
G	0.14	0.25	1.26	0.16	0.05	0.035	0.018	0.004	0.0012	0.0038	0.019	—
H	0.13	0.44	1.13	0.15	0.05	0.064	0.013	0.005	0.0008	0.0027	—	0.14

2.2 実験片の割れ解析

表面割れを生じた部分を表面から 1 mm ほど研削し、その表面と横断面を研磨し、割れとナイタール液で腐食した組織及び Fission-track 法による割れと B 化合物の分布状態との対応について調査した。破面解析は SEM 観察により行い、割れ面上の元素分析はオージェ分光分析 (AES) で行った。方法は表面割れを生じた割れ部をノッチにした破壊試験片を作製し、 2×10^{-10} Torr 以下の高真空の AES 装置内で -160°C に冷却後、脆性破壊させ潜在的に表皮下に存在する横割れを現出させ、清浄な破面を AES 分析した。

2.3 高温引張特性と B 化合物の析出挙動

グリーブル試験機を用い、最高加熱温度を 1300°C とし、冷却過程で引張る、いわゆる再加熱法と実際の連続鉄片を想定し、いつたん溶融させた後の冷却過程で引張る溶融法の、Fig. 1 に示す二つの熱サイクル条件で実験した。冷却速度は再加熱材では $20^{\circ}\text{C}/\text{s}$ のみで、溶融材は $0.1 \sim 20^{\circ}\text{C}/\text{s}$ に変化させ冷却途中の所定の温度で 30 s 保持後、歪み速度 $\dot{\epsilon} = 0.05/\text{s}$ で引張り、断面収縮率 ($RA\%$) を測定した。垂直型連続でのスラブ表面の歪みがロール間のバルジングにより生じると仮定し、歪み速度をロール間隔 : 350 mm、铸片引抜速度 : 0.6 m/min、バルジング量 : 3 mm の条件で計算するとロール間の通過時間は 35 s、歪み量は 8.6×10^{-2} になり、歪み速度は $2.5 \times 10^{-3}/\text{s}$ になる。従つて表面割れを生

じる時の歪み速度もこの値に近い $10^{-2} \sim 10^{-3}/\text{s}$ の範囲にあると推定される。かつ、この表面割れが B 化合物の析出温度域 $800 \sim 1000^{\circ}\text{C}$ で生じる脆化と対応すると仮定すれば、鈴木ら³⁾によつて報告されているように、この温度域の脆化は歪み速度が小さいほど、高い割れ感受性を示し、歪み速度 $10^{-2} \sim 10^{-3}/\text{s}$ で顕著な延性低下を生じる。以上の理由から低歪み速度を選択した。なお、歪み速度 $0.05/\text{s}$ を選んだのは、この種の研究での従来データがこの条件で行つたものが多かつたためである。B 化合物の析出挙動は溶解法での冷却途中 $700 \sim 1000^{\circ}\text{C}$ の温度域から水焼入れし、Fission-track 法で調べた。さらに同一試料を SPEED 法⁴⁾により電解腐食し、抽出レプリカの分析電子顕微鏡観察を行い、B 化合物の解析より BN, $\text{Fe}_{23}(\text{CB})_6$ の析出曲線を求めた。

3. 実験結果

3.1 スラブ実験片の表面割れ解析

垂直型連続機で铸造された鋼 A の割れ部を調査した結果、Photo. 1 に示すように、割れは旧 γ 粒界に沿つて

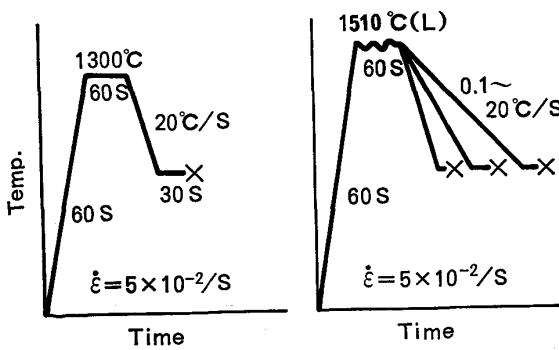


Fig. 1. Thermal histories of the gleble test.

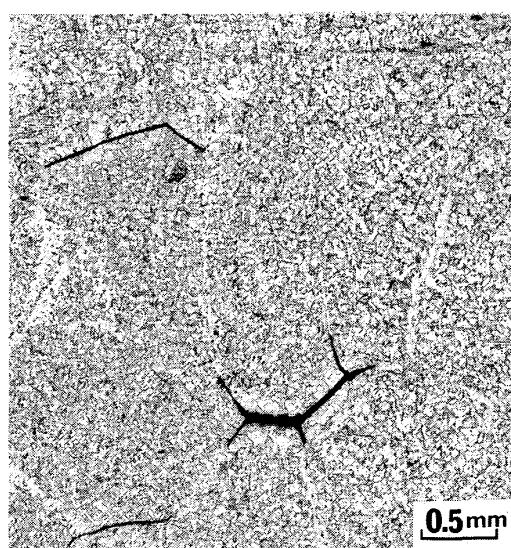
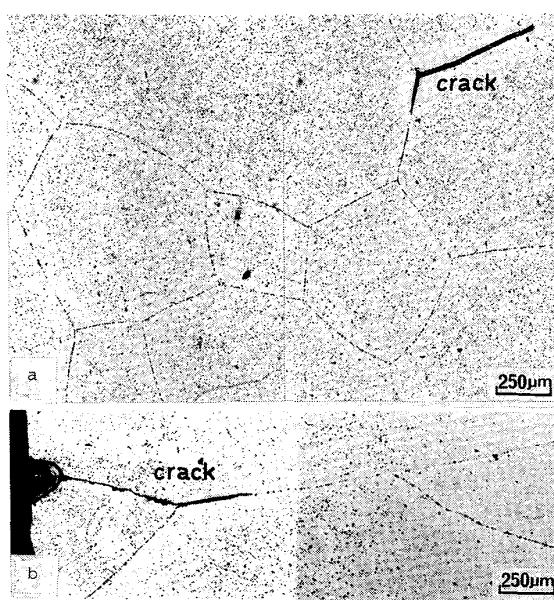


Photo. 1. Microstructure of transverse facial cracks of CC slab (steel A).



a : Wide face b : L-cross section
Photo. 2. Distribution of boron revealed by fission track on the CC slab surface.

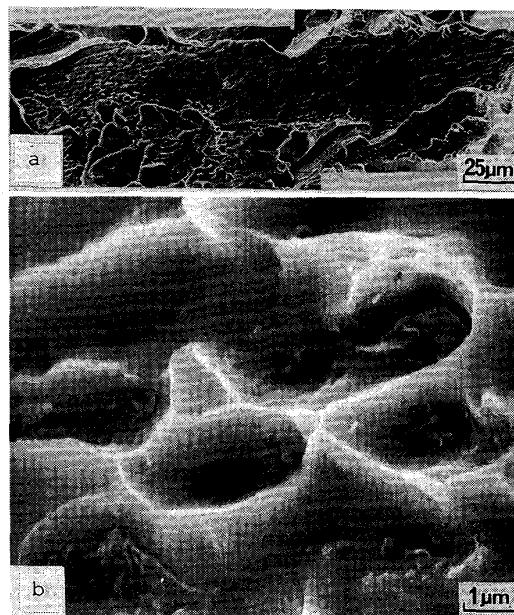


Photo. 3. Fractographs of the transverse facial cracks. Fracture path is along the austenite grain boundary(a), and fracture surface is composed of void coalescence(b).

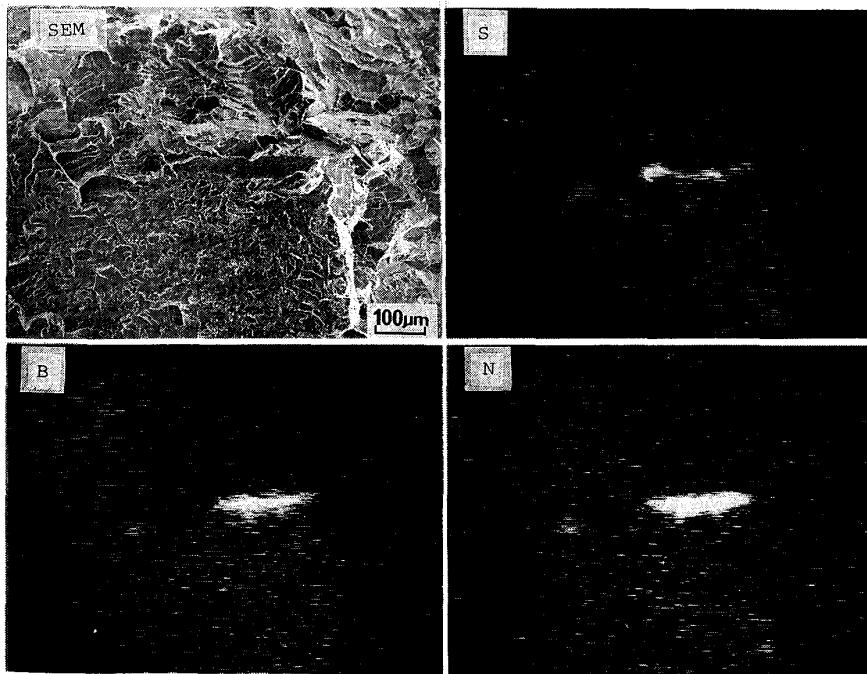


Photo. 4. SEM image and auger electron images for S, B and N taken from the transverse facial crack.

生じている。B化合物も Photo. 2 に示すように明瞭に粒界上に析出しており、表面割れと密接な関係をもつことを示唆している。

次に AES による割れ破面の解析を行った。Photo. 3 はこれらの割れ破面の典型例であり、铸片の表皮下に外気と遮断され存在し、破面形態は小さなボイドが合体したディンプル状破面を呈している。この破面を AES 分析すると Fig. 2 に示すように S, B, N の偏析が認め

られる。その AES 像を Photo. 4 に示す。さらに破面表面からの深さ方向の偏析元素の濃度分布状態を Ar-イオン剥離法で調べた結果を Fig. 3 に示す。S は 20~30 Å の原子単位厚さの偏析であり、B, N は 150 Å まで比較的厚く偏析している。なお Fig. 2 に示すように、B は 180 eV から 169 eV にケミカルシフトし、BN の放出エネルギーと一致している。このような S, B, N の偏析状態は高温処理時の自由表面によく観察さ

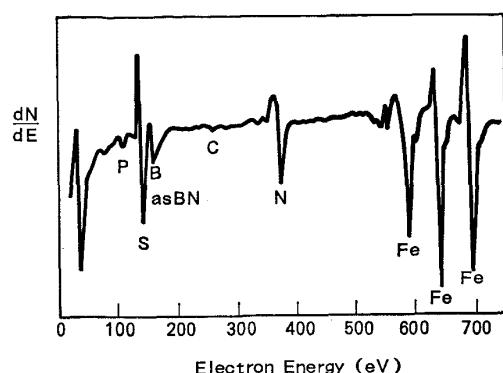


Fig. 2. Auger electron spectrum of the transverse facial crack surface showing the segregation of S, B and N.

れるもの⁵⁾⁶⁾と類似している。以上の結果から、この割れは凝固冷却時の γ 温度領域でのB化合物（主にBN）の粒界析出に起因した熱間脆性によると推定された。

3.2 グリーブル試験によるシミュレーション実験

Fig. 4 にボロン鋼C及びボロン無添加鋼Bにおける再熱法の引張試験結果を示す。脆化は700~900°Cで生じボロン鋼Cはボロン無添加鋼Bに比べて脆化温度領域が高温側に拡がるとともにRA%値も著しく減少し、750~800°Cでは約30%を示す。この脆化原因について破壊様式とBの析出分布状態を対比して検討した。Photo. 5にその結果を示す。これはボロン鋼とボロン無添加鋼

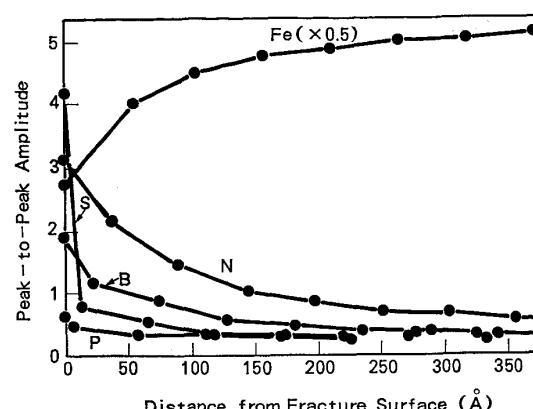


Fig. 3. Depth profile of each elements from the crack surface, taken by Ar-ion sputtering.

の両鋼とも顕著に脆化を示す750°Cで引張破断した試料を観察したものである。破壊様式はボロン無添加鋼Bは粒内割れで、ボロン鋼Cは全面に粒界割れを呈すると同時にB化合物の旧 γ 粒界への析出が明瞭に生じている。従つてグリーブル試験によるボロン鋼の高温脆化もB化合物の粒界析出に起因した粒界割れによるものであり、実鋳片の割れを良く再現しうるものと考えられる。

3.3 表面割れ改善対策

割れ原因是 γ 温度域でのB化合物の粒界析出によると推定されたので、対策としてB化合物の粒界析出を防

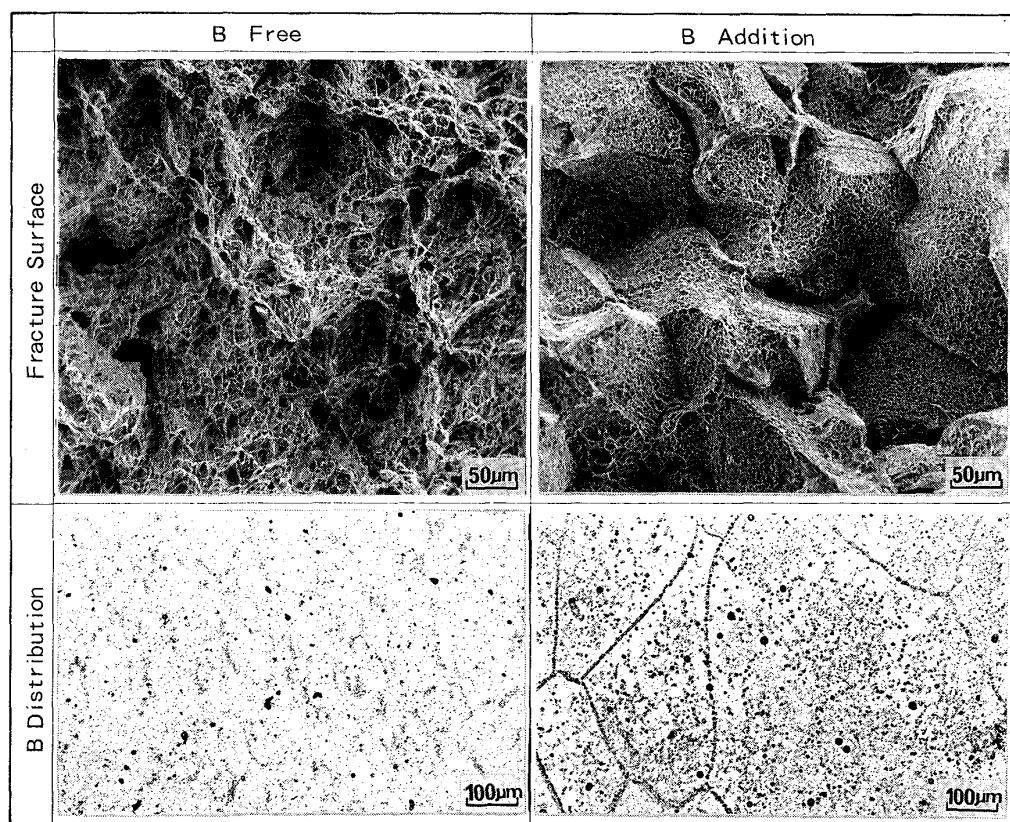


Photo. 5. Fractographs of steel B(B free) and steel C(B addition) and distribution of boron by fission track. Fractured at 750°C. Boron containing steel shows intergranular fracture and precipitates of BN at prior austenite grain boundary.

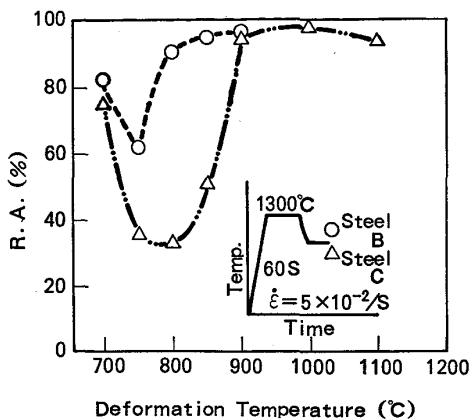


Fig. 4. The comparison of the hot ductility of steel C(B addition) with steel B(B free).

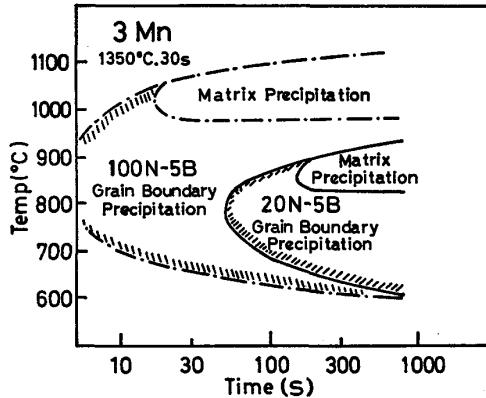


Fig. 5. Precipitation curves of boron during continuous cooling from austenite in 3% Mn steel¹⁾.

止する方法を検討した。すでに上野ら¹⁾⁷⁾によつて γ 温度領域での B の析出曲線が求められており、その結果を Fig. 5 に示す。図中の B の粒界析出曲線は N 量の増加により、高温、短時間側に移行する。従つて低 N 化は BN の粒界析出を抑制するので、表面割れ対策として有効な方法と考えられる。次に粒界から粒内に B 化合物の析出サイトを変化させる方法を検討した。それは γ 温度域での B 化合物の析出領域を徐冷、もしくは恒温保持し、B 化合物を他の介在物 (MnS 等)⁸⁾ を核に粒内析出させる方法である。

以上の二つの考え方が表面割れ対策として有効であるか否かをグリーブル試験により検証した。その結果を以下に述べる。

3.3.1 低 N 化による対策

成分を大幅に変えた (C : 0.04~0.16%, Mn : 0.2~1.5%, Ti : 0~0.02%, B : 0.0001~0.0060%, N : 0.002~0.01%) 種々の実鉄片を用いて、実際の表面割れの頻度とグリーブル試験の再熱法での高温延性特性とを対応させ、表面割れを起こす限界をグリーブル試験に

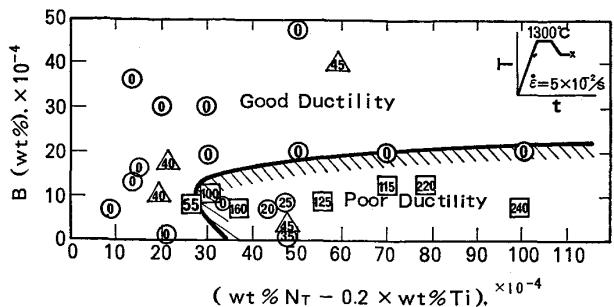


Fig. 6. The effect of B, N and Ti contents on the embrittlement in the temperature range between 600 and 1000°C.

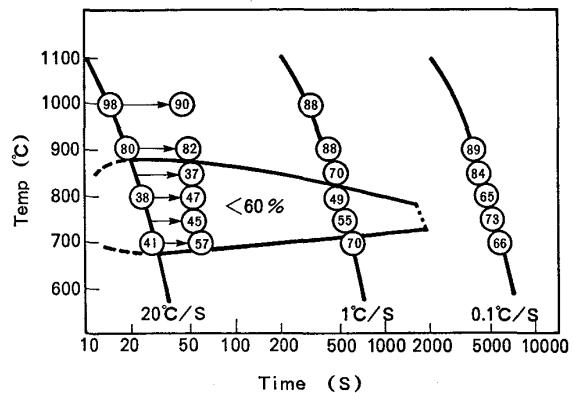


Fig. 7. Time-Temperature-Ductility diagram showing equi-hot ductility curve. Tensile test was done on the way of cooling from the melt and reduction of area(RA, numerous values) was plotted.

よる脆化度で指標化した。実際の割れはグリーブル試験の再熱法では、RA% が 60% 以下を示す温度域の幅(以下、脆化温度幅)が 50°C 以上になると生じやすくなることから、これを割れ限界の指標とした。この指標に従い割れに及ぼす N と B 量の関係を再熱法で調べると、Fig. 6 に示すように N 量を (wt% N_T - 0.2 × wt% Ti) < 0.003 wt% に減ずると表面割れがほぼ防止できる。N_T は N 含有量である。なお、Fig. 6 中の記号内の数字は脆化温度幅 (°C) で、○印は < 40°C、△は 40~50°C、□は > 50°C を表す。しかしながら、低 N 化対策のみでは鋼種及び操業条件によつては不十分で割れを完全に防止できない。

3.3.2 溶融-凝固冷却時の緩冷却

鋼 F を用い溶融法で冷却速度を 0.1~20°C/s に変え、RA% を求め、結果を Fig. 7 の図中の円内に RA% の数字で示した。なお冷却速度 20°C/s では引張変形温度で 30 s 保持と保持なしの二条件を行つた。これは保持による影響の確認のために加えた。実鉄片の表面割れは溶融法でも RA% 60% 以下になると生じることが確

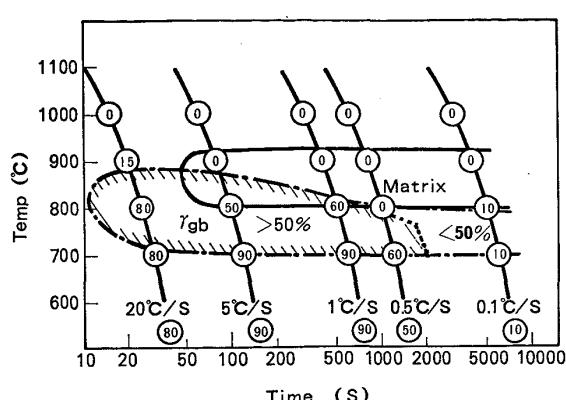


Fig. 8. Time-Temperature-Precipitation curves of boron during continuous cooling from the melt (steel F).

認されている⁹⁾。これを指標にし割れ発生限界の RA 60% 等断面収縮率曲線を図中に示した。曲線内が割れを生じる領域に対応し、冷却速度が 20°C/s では脆化領域が 700~900°C 間なのに対し 1°C/s では 700~800°C 間になり 100°C も狭まり、さらに 0.1°C/s では脆化領域が完全に消失する。これらの現象を解析するために試料を冷却途中の 700~1000°C から水焼入れし Fission-track 法で B の析出曲線を求め、Fig. 8 に示した。粒界

析出曲線を一点鎖線で、粒内析出曲線を実線で示す。図中の円内の数字は粒界線上を占有する B 化合物の粒子径の総長をもとの粒界長さで除した粒界析出量の線分率を示している。なお、Fission-track 写真で粒子間が識別できないほど微細に連続したものは粒界偏析と見なし除外した。冷却速度の減少に伴い粒界析出開始温度は低下し 20°C/s では 900°C であるが 0.5°C/s では 800°C になり、同時に析出物の粗粒化に伴う粒界線分率の減少が生じる。例えば Photo. 6 に示すように、冷却速度 20°C/s では B 化合物の粒界線分率が 80% を示すが、0.5°C/s では 50% に、0.1°C/s では 10% に減少し、ほとんど粒内析出に変化する。一方、粒界フェライト組織量は冷却速度の減少に伴い増加する。なお、これらの試料はおのおのの冷却速度で 600°C まで冷却後、急冷して得たものである。

Fig. 7 と Fig. 8 を対比すると、粒界析出量が 50% 以上を占める領域と RA 60% 以下の脆化領域に良い一致が見られる。従つて、徐冷による高温延性の改善効果は B 化合物の粗粒化及び粒内析出による粒界析出の減少に起因することが明らかになつた。

3.3.3 Ti 添加の影響

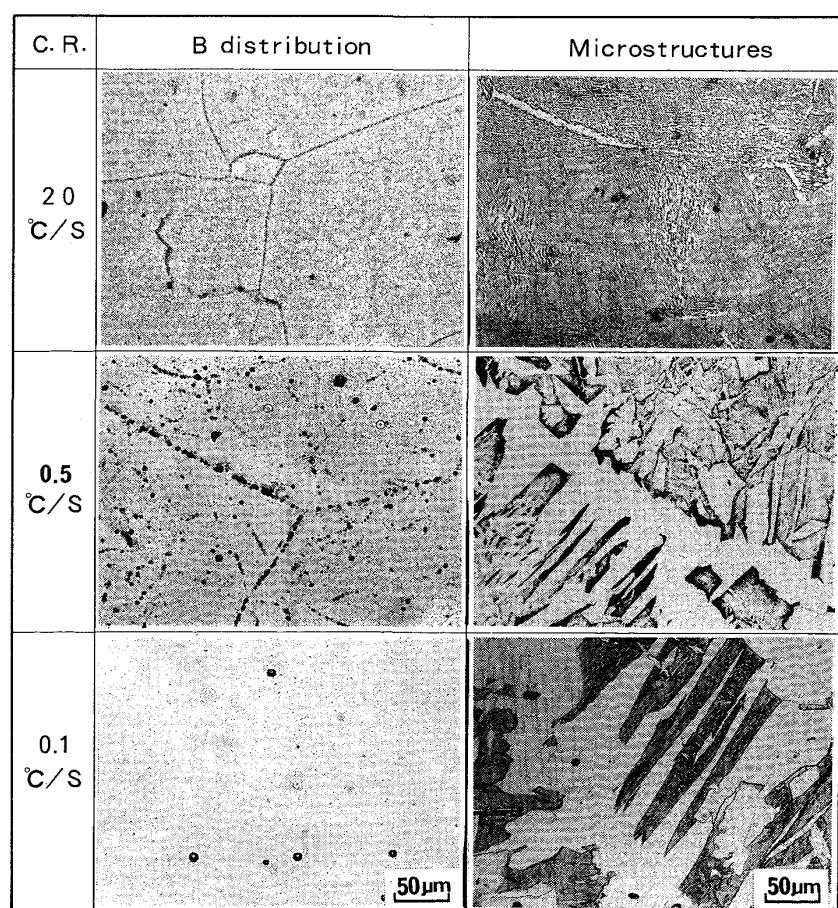


Photo. 6. Effect of the cooling rate on the boron distribution and microstructure in steel F.

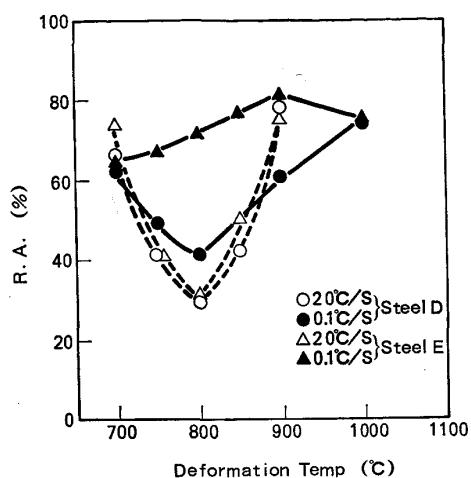


Fig. 9. Effect of the cooling rate and Ti addition on the hot ductility of B containing steels. Tensile test was done on the way of cooling from the melt.

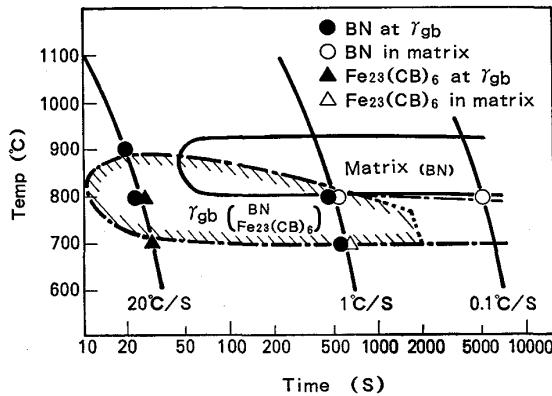


Fig. 10. Time-Temperature-Precipitation curves of BN and Fe₂₃CB₆.

鋼 D, E を用い溶融法で検討した。Fig. 9 に示すように、両者とも 0.1°C/s の徐冷では R.A.% は上昇し、特に Ti 添加鋼 Eにおいて、その効果が顕著でほとんど脆化しなくなる。これは徐冷により高温で安定な TiN が BN に優先して析出し、固溶窒素量を低減し、BN の過飽和度を減少させることにより BN の析出を抑制したためと推定される。

3.4 B 化合物の分析電顕による解析

鋼 F を用い溶融法で冷却途中焼入れた試料について解析した。回折像から B の析出物は BN と Fe₂₃(CB)₆ であり、Fig. 10 の中に Fig. 8 の Fission-track 法での B 析出曲線と電顕による調査結果とを重複させて示した。BN は谷野ら⁸⁾が述べているように、冷却速度の減少に伴い粒界析出から、MnS を核とした粒内析出に移行する。析出開始温度は 900°C でほぼ一定である。一方 Fe₂₃(B)₆ は BN より低温で析出し、冷却速度の減少に伴い析出開始温度は低温側に移行し、20°C/s では 800°C、

1°C/s で 700°C, 0.1°C/s では検出されなくなる。これらから、0.1°C/s では固溶していた B が高温域で BN として優先的に析出したものと推定される。

4. 表面割れ機構の考察

B による高温脆化は 700~900°C の温度領域で生じる。この脆化を鈴木ら⁹⁾によつて高温脆化を分類された図に重複させて Fig. 11 に示すと、領域Ⅲの脆化にはほぼ一致する。領域Ⅲ脆化は①析出物の粒界析出②粒界すべり③γ→α 変態時に γ 粒界に沿つて生じるフィルム状のフェライト (α) 相、等の要因に支配されることが論じられている。本実験におけるボロン鋼では α 変態開始温度 A_{rs} は約 700°C であるのに対して、BN の粒界析出はすでに 900°C で生じることを確認している (Fig. 10)。これらから推論して B による脆化は主に BN の γ 粒界析出によるものと考えられる。ただし粒界の析出物界面近傍で変形時に局所的に歪みが集中し変態点が上昇した可能性もあるが今回は確認できなかつた。

次にボロン鋼の割れ機構について模式的に Fig. 12 に示した。最初に (a) 凝固冷却途中の 700~900°C 間で BN の γ 粒界析出が生じる。次に (b) 機械的応力、熱応力により BN を核にマイクロポイドが発生する。さらに変形が進み (c)(d) ポイドが合体連結し γ 粒界に沿つたディンプル状の割れになる。この時に微量の α 変態が生じると、γ 相より低強度の α 相に歪みが集中し脆化するものと考えられる。

ボロン鋼で表面割れが多発しやすい理由としては、一つは N, B, Al, Ti の完全固溶状態からの冷却中の非平衡状態での窒化物の生成は平衡状態での安定性より、窒化物生成元素 B, Al, Ti の拡散速度に律速されるものと考えられる。γ 中における B, Al, Ti のおのおのの

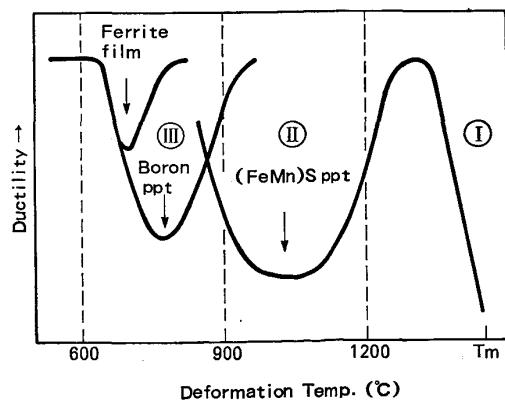


Fig. 11. Schematic presentation of hot ductility in boron containing steels³⁾.

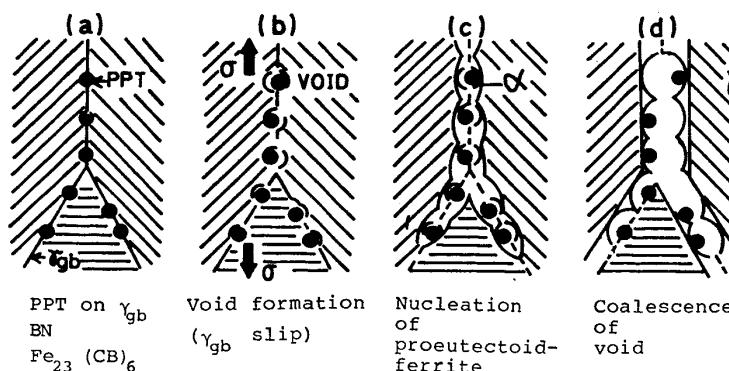


Fig. 12. Model for the mechanism of the embrittlement due to boron.

拡散係数は $D_B = 2 \times 10^{-8} \exp(-21000/RT) \text{ cm}^2/\text{s}^{10}$, $D_{Al} = 30 \exp(-56000/RT) \text{ cm}^2/\text{s}^{11}$, $D_{Ti} = 0.15 \exp(-59900/RT) \text{ cm}^2/\text{s}^{12}$ である。BNが析出開始する900°Cで比較するとおのとの拡散係数は $D_B = 2.4 \times 10^{-7}$, $D_{Al} = 1.0 \times 10^{-9}$, $D_{Ti} = 9.4 \times 10^{-13}$ となり、BはAlに比べ約200倍、Tiの10⁵倍ほども速く拡散する。従つて、冷却中にBNがAlN、TiNより早く粒界に生成するためと推定される。二点目はBNが比較的低温で生成するため粒界に微細で密に析出が生じるためである。B化合物の分散形態は実際の割れ破面(Photo. 3), Fission-trackからのBの分布状態等からみて、約5μm以下の間隔で密に分布し、その粒子径も0.1~1μmと微細である。また、ボイド径も約5μmで析出物の分布間隔と一致する。従つて、ボイド形成に必要な核の限界粒子径は明らかではないが、ボイド形成核が密に存在すればボイドの合体のための変形量は小さくてすみ、割れ伝播を速めるためボロン鋼では表面割れが顕著に生じるものと推察される。

次に以上の解析結果をもとに実操業への適用を試みた。操業は以下に示す二条件を満たすように実施した。

(1) ($\text{wt\%} N_T - 0.2 \times \text{wt\% Ti}) < 0.003 \text{ wt\%}$ の低窒素化、適量のTi添加

(2) 連鉄での二次冷却帯域の緩冷却(1000~700°C間を<0.5°C/sで冷却)

Table 1に供試鋼G, Hの化学成分を示す。両鋼ともB添加されたHT 60 kgf/mm²鋼で、N量も表面割れしにくい範囲に制限している。この成分の鋼を170t転炉より出鋼後、脱ガスを行い、連続铸造で铸込んだ。スラブサイズは200mm×1800mmの断面形状で比水量を従来の1.3l/kg·steelから1.0l/kg·steelに減少させ、特にBNの析出温度領域である1000°C以下の緩冷却化をはかつた。このようにして得られた铸片よりサンプルを採取しFission-track法でB分布を調査するとB化合物は粒内析出しており、スラブ表面ひび割れは皆無であった。

5. 結 言

(1) ボロン鋼の連鉄スラブ表面割れは主にBNのγ粒界析出による高温粒界割れにより生じる。

(2) この脆化はグリーブル試験によるシミュレーション実験でほぼ再現され、700~900°C温度域で生じる断面収縮率60%以下の脆化域と粒界析出したB量が線分率で50%以上となる領域とが一致する。

(3) 表面割れは($\text{wt\%} N_T - 0.2 \times \text{wt\% Ti}) < 0.003 \text{ wt\%}$ の式で表されるFree Nの低減によるBNの粒界析出量の低減と、二次冷却帶での铸片表面の冷却速度を0.5°C/s以下に緩冷却化し、粒界から粒内析出への移行とにより防止される。

以上によりボロン鋼の表面割れを実操業において、完全に防止し、実用化を達成した。

なお本研究において分析電顕によるBNの解析に関して分析研究センターの小松肇研究員に御協力をいただきここに謝辞を表します。

文 献

- 1) M. UENO and T. INOUE: Trans. ISIJ, 3 (1973), p. 210
- 2) 野田直考, 大野恭秀, 矢野清之助: 鉄と鋼, 11 (1980), S 860
- 3) 鈴木洋夫, 西村 哲, 山口重裕: 鉄と鋼, 65 (1979), p. 2038
- 4) 黒沢文夫, 田口 勇, 谷野 満: 日本国学会誌, 20 (1981), p. 377
- 5) 奥村直樹, 南雲道彦, 井上 泰, 山本広一: 鉄と鋼, 70 (1984), p. 216
- 6) S. YAMAGUCHI, H. KOBAYASHI, T. MATSUMIYA and S. HAYAMI: Met. Technol. (1979) May, p. 170
- 7) 上野正勝, 井上 泰: (私信)
- 8) 谷野 満: 製鉄研究, 310 (1982), p. 388
- 9) 鈴木洋夫: 「鋼の連続铸造铸片の高温割れ防止に関する研究」, 学位論文(東北大学) (1982)
- 10) P. E. BUSBY, M. E. WARGA and C. WELLS: Trans. AIME, 193 (1953), p. 1463
- 11) T. GRÖBNER: Hutnicke Listy, 10 (1955), p. 200
- 12) 辻 新次: 日本国学会誌, 40 (1976), p. 844