

連鉄々片の固相線近傍での変形・脆化特性

水上 秀昭*・村上 勝彦*²・北川 融*³

Characteristics of Embrittlement of Continuously Cast Steel near the Solidification Temperature

Hideaki MIZUKAMI, Katsuhiko MURAKAMI and Tōru KITAGAWA

Synopsis : Tensile strength, ductility and sensitivity of internal crack formation of specimens sampled from continuously cast slabs and experimentally cast small scale ingots were measured up to their solidification temperature by tensile tests. In the case of experimentaly cast ingots, manganese and sulphur contents were changed widely.

The results obtained are summarized as follows.

(1) In the brittle region, the tensile strength is below 1kg/mm² and the apparent elastic modulus is about 100–200kg/mm².

(2) The brittle–ductile transition mainly depends on the existence of residual (Mn, Fe) S liquid film along the dendritic interface.

(3) The critical strain for internal crack formation varies from zero at ZST (Zero Strength Temperature) to about 1% at ZDT (Zero Ductility Temperature) in the brittle region and is found to be independent of strain rate or carbon contents. It was thought that these results come from the lack of molten metal in front of the crack in this tensile tests. On the contrary, it was suggested that the healing behavior of molten metal at the solidification front concerns to the crack formation in real steel strand.

Key words : tensile strength ; ductility ; internal crack ; carbon steel ; continuous casting ; solidification temperature ; apparent elastic coefficient.

1. 緒言

鋼の連続鋳造においては、鋳造速度の高速化に伴い、バルジング起因やロールミスマッチメント、矯正等による鋳片内部割れが問題となる。内部割れに関しては、1970年代の大型スラブ連鉄機の稼働と同時に多くの研究者により、鋼の融点直下の温度領域での抗張力や絞り値、および割れ発生限界歪量についての研究がなされ、まとめると以下のようないくつかの結果となっている。

1) 平衡状態図の固相線温度から約60°C～80°C低い温度領域において、延性が消失するZDT(延性消失温度)、抗張力が零となるZST(抗張力消失温度)が存在し^{1)～4)6)}C濃度^{1)～7)}、S濃度⁶⁾⁷⁾およびMn/S比²⁾⁷⁾が影響する。

2) これらの脆化にはデンドライト樹間の液膜が関与しており、最終凝固部でのPの濃化¹⁾や、低融点硫化物²⁾⁵⁾の形成などが考えられる。

3) 割れ発生の限界歪量については、研究者間で0.15～3%^{8)～14)}と大きく異なっているが、炭素量の増加¹³⁾¹⁴⁾、歪速度の増大¹²⁾とともに限界歪量は減少する。

4) 鋳片にある程度の圧縮力が付加されると内部割れの発生

が抑制される¹⁵⁾。

最近では、山中ら¹⁶⁾による未凝固鋳塊の一軸引っ張り試験と偏析を考慮した凝固解析¹⁷⁾から、割れ発生位置の固相率は0.90～0.99の範囲であるという報告や、申ら¹⁸⁾が高温引っ張り試験を用いた溶融・凝固後試験結果から、デンドライト樹間のミクロ偏析を考慮して計算した固相率が0.6～0.7で強度が現れるという報告がある。また、梅田¹⁹⁾による炭素鋼の凝固点近傍の高温変形挙動に関する詳細なレビューもされている。

内部割れ発生の防止には、上記固相線近傍での脆性領域の温度範囲、および強度を正確に知ることとともに、液膜脆化の主因は何であるかを知ることが重要である。また、割れ発生限界歪に関しては、その精度向上をはかると同時に、鋼の成分、歪速度の影響等を明確にし、連鉄機の設計や操業条件へ結びつけることが重要であるが、未だ明確になっていないのが現状である。

そこで、本研究では、高温引っ張り試験による固相線近傍の脆化領域内の強度、絞り値の測定から脆化の起点となる液膜の主因、および脆化領域での割れ発生限界歪量に関して調査し、内部割れの生成機構について検討した。

平成7年2月15日受付 平成7年5月26日受理 (Received on Feb. 15, 1995; Accepted on May 26, 1995)

* NKKエンジニアリング研究所 (Engineering Research Center, NKK Corporation, 1-1 Minamiwatarida-cho Kawasaki-ku Kawasaki 210)

* 2 NKK総合材料技術研究所 (Materials & Processing Research Center, NKK Corporation)

* 3 NKK鉄鋼技術センター (Steel Technical Center, NKK Corporation)

2. 実験方法

2.1 供試材

用いた試験材の化学組成をTable 1に示す。試験片は実スラブ連鉄片の柱状晶域より、試験片の引っ張り方向が柱状デンドライトに垂直になるように採取した。試験片を採取した位置の2次デンドライトアーム間隔はおよそ300μmであった。試験材Aは低炭素、低硫黄材、BはAに対して、S濃度を変えたもの、C、DはBに対して、C濃度を変えたものであり、すべてSi-Mnキルド鋼である。またEはAlキルド鋼である。さらに、本実験では、最終凝固部での低融点硫化物の形成が脆化の原因²⁾⁵⁾の一つと考えられていることから、実験室的にMn濃度、S濃度を大巾に変えたインゴットF(Mn~0%)、G(S:O.34%)を鋳造し、柱状デンドライト領域より試験片を採取し、実験に供した。Table 1にはM/S比も同時に示した。

試験片の形状は平行部の径が10mm、長さが170mmであり、脆化域での強度、絞り値の測定の場合には、中央に巾1mm、深さ1mmのVノッチを入れ、ノッチ部で温度を制御することにより破断時の温度を正確に測定できるようにした。

2.2 実験装置および試験方法

用いた実験装置の概略をFig. 1(a)に示す。本装置は所定の鋼材試験片に高周波誘導加熱方式で任意の温度パターンを与えることができ、同時に応力または歪のプログラムコントロールが可能である。荷重の測定は、固液共存域での微少な荷重の測定のため、低容量500kgのロードセルにより行った。また、試験はすべて不活性ガス雰囲気の下で行った。温度制御は試験片の中央部に溶着した熱電対により行った。

固相線近傍における鋼の脆化特性を調査する方法としては、試験片を試験温度まで加熱して一定時間保持後に荷重をかける再加熱試験と、一度試験片を溶融し一定の条件で冷却、凝固させ、試験温度に達した後荷重をかける溶融・凝固後試験がある。鈴木ら⁶⁾は、融点近傍の変形挙動は試料の熱履歴に大きく依存すると報告している。本実験においても、一部Fig. 1(b)に示すように試験片を石英管で保持し、さらに測温のために試験片の中央に内径4mmの孔をあけ、熱電対保護用にアルミナ管を挿入した溶融・凝固後試験も

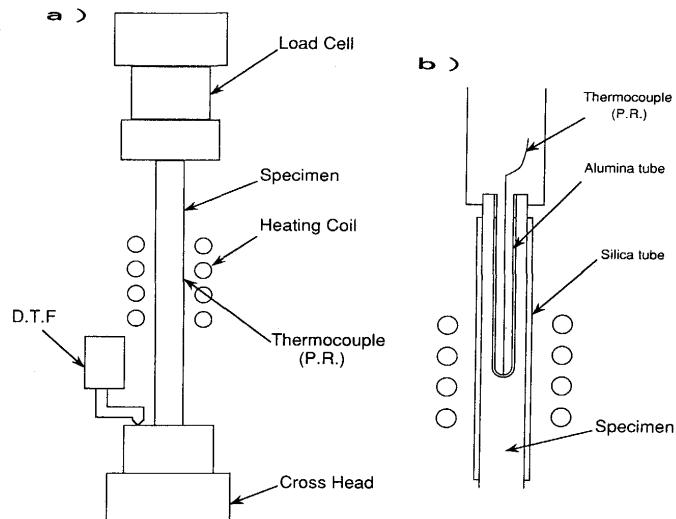


Fig. 1. Schematic views of high temperature tensile testing machine.
(a) reheated, (b) in situ melted and solidified.

行った。試験としては、溶融・凝固後試験のほうが好ましいが、今回行った溶融・凝固後試験においては以下のようないくつかの問題点があった。1)収縮孔のコントロールが難しい。2)溶融試料を保持する石英管や熱電対保護管と試料との間に摩擦が生じる。3)本実験の主目的である脆化領域での割れ発生限界歪量の正確な測定ができない。4)溶融・凝固後試験で凝固組織、特にデンドライト樹間のミクロ偏析を実際の鋳片と一致させることができない。以上のことから、本実験では再加熱試験法を採用した。

2.3 試験スケジュール

本実験で採用した再加熱試験の試験スケジュールをFig. 2に示す。脆性破断の起こる高温領域では引っ張り試験までの加熱、保持時間が長いと凝固組織が不明瞭になり、藤井ら⁴⁾の指摘にもあるようにデンドライト樹間のミクロ偏析が解消され延性消失温度が高温側に移ることを確認した。また、高温においてはオーステナイト粒の成長により、溶質

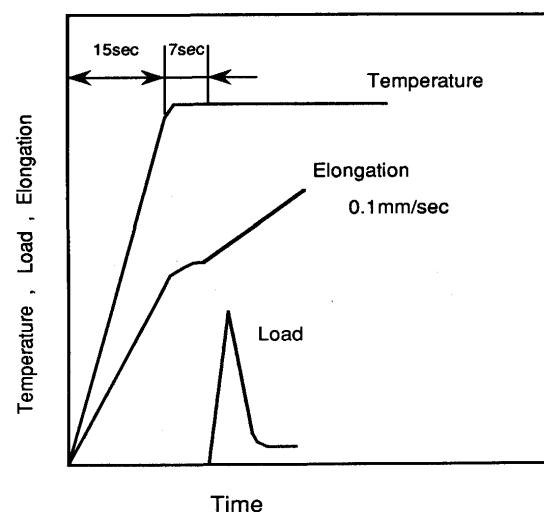


Fig. 2. Schematic view of testing pattern (reheated).

Table 1. Chemical composition of test specimens.
(wt%)

	C	Si	Mn	P	S	Sol.Al	Mn/s
A	0.08	0.18	0.66	0.019	0.005	0.001	132
B	0.09	0.20	0.63	0.014	0.016	0.001	39
C	0.24	0.25	1.07	0.029	0.018	0.002	59
D	0.48	0.28	0.97	0.030	0.021	0.002	46
E	0.13	0.20	0.70	0.014	0.026	0.024	27
F	0.14	tr	tr	0.004	0.024	0.003	0
G	0.08	0.01	1.29	0.08	0.34	tr	3.8

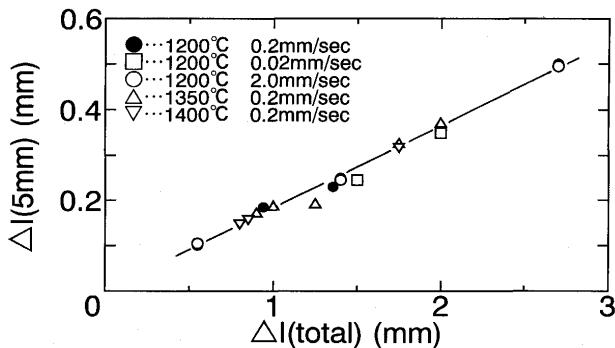


Fig. 3. Relation between $\Delta l(\text{total})$ and $\Delta l(5\text{mm})$.

元素、特にPが粒界に濃化する¹⁾²⁰⁾²¹⁾とも報告されている。したがって、本実験では、試験温度までの加熱時間と試験温度での保持時間をそれぞれ15秒および7秒と極力短くした。

抗張力、絞り値の測定のときのクロスヘッド速度は0.1mm/secとした。割れ発生限界歪量に及ぼす歪速度の影響の調査においては、歪速度を $5 \times 10^{-4} \sim 7 \times 10^{-3}$ の範囲で実施した。Lankford²⁾が連鉄機内の歪速度はおよそ $5 \times 10^{-4} \sim 7 \times 10^{-3}$ であると報告しているが、本実験の歪速度もその範囲内に設定した。

以上のような条件で固相線近傍の温度領域で引っ張り試験を実施し、荷重の変化、破断までの伸び、絞り値を測定した。また、割れ破面の観察も行い実鉄片の内部割れ破面と比較した。

2・4 歪量の算出

高温引っ張り試験においては試験片の軸方向の温度分布は避けられず、また局所的な変位(伸び)の測定も難しいため、試験温度における正確な歪量の測定が問題となる。本研究の主目的の一つである割れ発生限界歪量の評価のための歪量の算出は以下のようにして行った。

本実験では試験片の軸方向の中心5 mmの部分は±1°Cで制御されており、また引っ張り後の試験片の径の減少は中心5 mmの部分では等しかった。この5 mmの部分の伸び、 $\Delta l(5\text{mm})$ をこの試験片の径の減少から計算した。このようにして求めた試験片中心部の5 mmの部分の伸び、 $\Delta l(5\text{mm})$ と、試験片全体の伸び、 $\Delta l(\text{total})$ の関係をFig. 3に示した。1200°C~1400°Cの温度で、0.02~2.0mm/secの条件下引っ張った時の結果を示したが、変位量が小さい時は中心5 mmの部分の伸びは全体の伸びと比例関係にあり、この関係より、中心5 mmの部分の歪量を算出した。例えば、試験片を1 mm引っ張った時の中心5 mmの部分の歪量は3.6%と計算できた。

3. 実験結果および考察

3・1 抗張力、絞りの温度、および組成依存性

Fig. 4に実鉄片の柱状晶領域より採取したA, B, C, D,

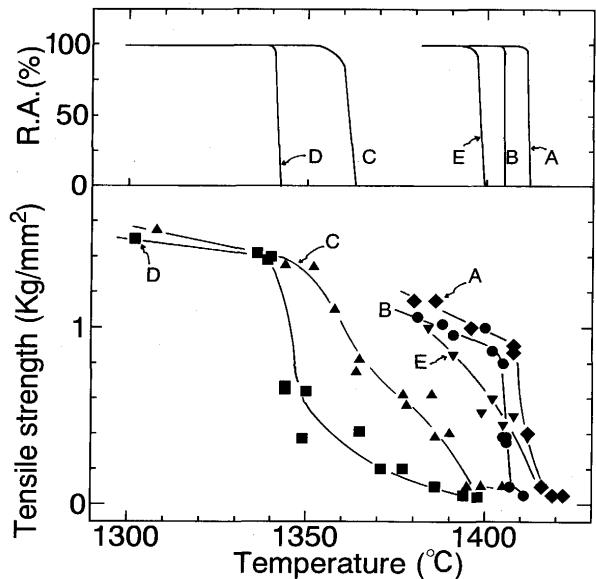


Fig. 4. Effect of carbon contents on tensile strength and ductility at high temperature.

Eの固相線近傍における抗張力、絞りの変化を示した。既に報告^{1)~4)6)}されているように抗張力、絞りが零になる抗張力消失温度(ZST)、および延性消失温度(ZDT)が観察された。この脆化領域での抗張力は、鋼種によらずおよそ1 kg/mm²以下の大きさであった。B, C, Dの比較より炭素^{1)~7)}はZDT, ZSTを低温側に移行させている。また、AとBの比較から硫黄⁶⁾⁷⁾も同様にZDT, ZSTを低温側に移行させている。また、C濃度の高いほど脆化領域の温度幅が広く、固液共存層の幅が広いことと対応していた。

Fig. 5にはEの固相線近傍の温度での代表的な荷重-伸び曲線を示す。脆化領域では、実線が示すように引っ張り直後に最大荷重(p点)を示して急激に荷重は減少し、ほとんど伸びないで破断した。このp点で割れが発生し、伝播開始すると思われた。また、ZDT以上で抗張力が存在するということは、割れの発生までにある程度の応力、歪(割れ発生

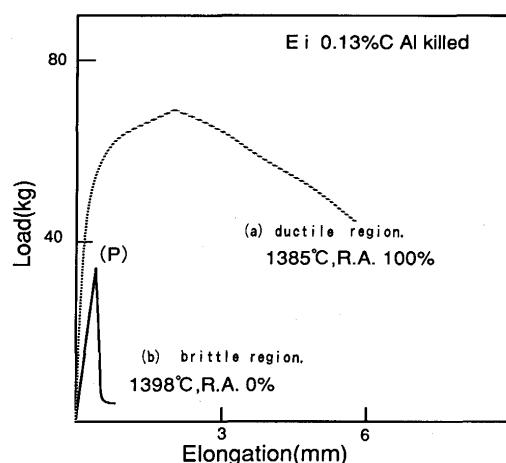


Fig. 5. Typical figure of load and elongation in (a) ductile and (b) brittle region.

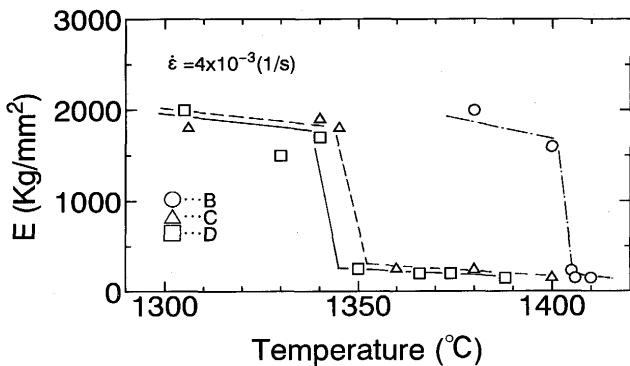


Fig. 6. Apparent elastic coefficient at high temperature region.

限界歪量)を必要とすることを意味すると考えられた。

なお、Fig. 6 には、割れが生成するまでの歪量(割れ発生限界歪み)とそのときの応力から計算した凝固点近傍での脆化域での見掛けの弾性係数を示したが、およそ100~200kg/mm²の値となり、ZDTより低温の延性領域での値²²⁾に対しておよそ1/10であった。

3・2 鋼の高温脆化の主原因

ZDTと最終凝固温度の目安となる算出固相線温度の関係をFig. 7に示した。Fig. 7には、実験室的に作成した、S, Mn濃度を大きく変更した試験片F, Gの結果も同時に示した。固相線温度は平居ら²³⁾の式で整理した。実験片から採取した試験片のデータは従来の報告と同様にZDTは算出固相線温度より約60°C低い結果となっているが、実験室的に作成したMn~0%である試験片Fや、高硫黄濃度のG(S=0.34%)のZDTが大きくなれる結果となり、特にMn~0%の試験片FのZDTは1160°Cと極端に低い値となった。

これらの結果は以下のように考えられる。

まず、実験室で作成したMn~0%の試験片Fでは、最終凝固部で溶質元素Sの濃化により生成する硫化物はFeSリッチとなり、その最終凝固温度はFe-S系の共晶温度990°Cに近くなったと考えられる。また、同じく実験室で作成した試験片Gは、S濃度が0.34%と極端に高く、算出固相線温度を

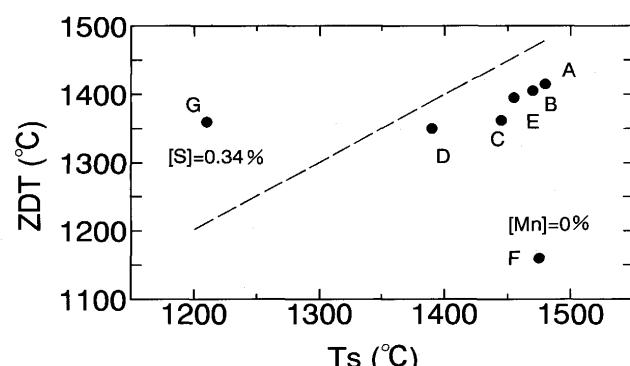


Fig. 7. Relation between calculated solidus temperature and ZDT.

1200°Cまで下げたものであるが、このZDTは実験片から作成したA~Eと大差なく1360°Cであった。C濃度の等しいA, Bと比較するとただ単にMn/Sの値が若干小さくなっている、最終凝固部ではほぼ等しい組成のFe-Mn硫化物が生成していると考えられる。さらに、Mn/Sがほぼ等しいB, C, D, Eを比較するとC濃度の増加によりZDTが低下しているが、これは、松原ら²⁴⁾が報告しているFe-Mn-S系における(鉄-マンガン硫化物-融液)の三相共役の共晶線に及ぼす炭素の影響において、Cが共晶線温度を下げるということで説明できると思われる。

Fig. 8 (a)には、割れの発生した時点での割れの破面を観察する目的で、前述のFig. 5 に示す脆性破断する温度領域での荷重-伸び曲線において、荷重が急激に減少する点(p)で引っ張りを中断し、冷却後室温で破断させた破面を示した。破断前の試験片内部に存在する割れ、および破面は、藤井ら⁴⁾の詳細な報告と同様デンドライト樹間に存在するオーステナイト粒界に沿っていた。また、再加熱の破面には、図中矢印で示したような溶融後凝固したと思われる自由表面部分の近くに、一部○で囲んだ部分のように鉄片の段階で最終凝固時にデンドライト樹間に析出したと思われるMnSが観察された。また、比較のために示した、Fig. 8 (b)の実験片の内部割れの破面にも自由表面の近傍にMnSが網目状に多数析出しているのが観察された。

以上Fig. 7, Fig. 8 の結果より、デンドライト樹間の最終凝固部での鉄を含む低融点MnSの生成が脆化の主原因と考えられ、Lankford²⁵⁾、木下ら⁵⁾が脆化の原因の一つとして「Feを含む低融点MnSの生成」を指摘していることと一致した。また、藤井ら⁴⁾がREM添加によりZDTが高温側に移行することを高融点のREM-Sulphideが形成されたためと報告しているが、これも最終凝固部での硫化物の形成が脆化の主原因となっていることを意味していると考えられる。

申ら¹⁷⁾は、包晶反応および固相内拡散を考慮したミクロ偏析挙動を解析し、得られた固相率と温度の関係から、固相率0.6~0.7で強度が始めるとしているが、融点近傍での脆化が、前述したような鉄を含む低融点MnSの形成が主原因の一つと考えられ、今後この点を考慮したミクロ的解析

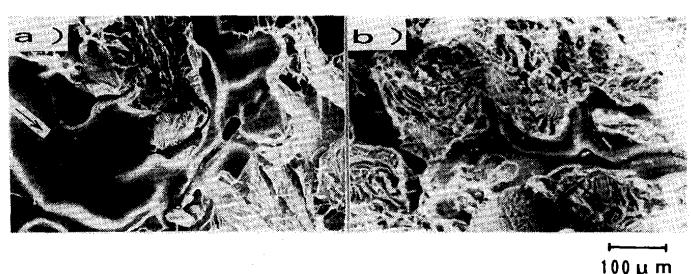


Fig. 8. Scanning electron micrographs of fracture surface.
(a) reheated, (b) internal crack of continuously cast slab.

が望まれる。

3・3 割れ発生限界歪量

Fig. 9には、B, C, Dについて前述のFig. 5に示す荷重-伸び曲線において、割れが生成するまでの伸び(ϵ_p)を歪に換算し、これを割れ発生限界歪量(ϵ^*)として温度依存性を調べたものである。3・1で記述したようにC濃度が高いほうが脆化領域の温度巾は広くなっているが、図より、どの試験材もZSTではほとんど零で、温度が下がるに従って割れ発生限界歪量は上昇しZDTでおよそ1%の値となり、割れ発生限界歪に対してはC量の影響は認められなかった。このことは、割れ発生限界歪量は組成に依らずミクロ的なデンドライト樹間の濃化溶鋼の量、言い替えると固相率に依存していると考えられ、申ら¹⁸⁾の、引っ張り強度が炭素濃度によらず固相率の増加によって直線的に増加するという結果と一致していると考えられる。

Fig.10には試験材Aについて、割れ発生限界歪量の歪速度依存性を示した。ZDT直上の1410°Cでの結果である。鈴木ら⁹⁾によれば、絞り値の歪速度依存性の測定結果において、融点近傍の脆化にはデンドライト界面の液膜が関与しており、歪速度に依存しないことが報告されている。また山中ら¹⁵⁾の実験結果においても歪速度の影響は明瞭でないが、本実験でも歪速度が $5 \times 10^{-4} \sim 7 \times 10^{-3}$ の範囲では割れ発生限界歪量に及ぼす歪速度の影響は認められなかった。

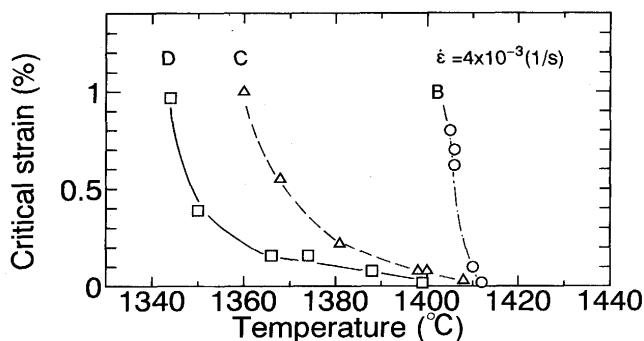


Fig. 9. Change of critical strain for internal crack formation in brittle region.

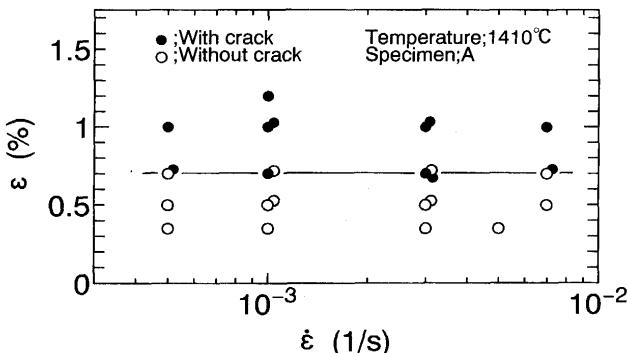


Fig. 10. Effect of strain rate on internal crack formation.

以上のように本研究での再加熱試験においては、脆化領域での割れ発生限界歪量に及ぼすC濃度および歪速度依存性が認められなかったが、実際の連鉄鉄片内の内部割れや、実験室的研究でも凝固途中のインゴットでの実験においてはC量^{12)~14)}や歪速度¹²⁾¹⁴⁾依存性が観察されている。C濃度依存性については、松宮ら¹³⁾が指摘しているようにC濃度が高いと固液共存層の巾が広くデンドライト樹間の切れ込みが深くなり、割れ感受性が高くなるためとの報告もある。しかしながら、今回の再加熱試験で歪速度依存性も認められなかったことも考慮すると、高温引っ張り再加熱試験においては、割れの前面にヒールする溶鋼がないことがC濃度依存性、歪速度依存性の現れない理由の一つと思われる。逆に、実機のように、割れの前面にヒールする溶鋼が充分存在する条件では、凝固殻の変形速度、すなわち歪速度が遅い場合やC濃度が低くて固液共存層巾が狭く、したがって脆性領域の巾が狭い場合は、割れが生成した時点で割れ前面の溶鋼のヒール性が良く、結果として割れとして観察されなくなることがあると考えられる。

以上のことから、実鉄片での内部割れ発生に及ぼす組成依存性、歪速度依存性等の検討においては、従来考慮されていなかった割れ前面の残溶鋼のヒール挙動を含めた解析が今後必要と思われる。

3・4 実機での内部割れの発生機構

以上の実験結果および考察から、実機における内部割れの発生機構を推察する。Fig.11には凝固シェル内の温度分布、ZDT, ZSTの位置、および脆性領域内の割れ発生限界歪量の分布を模式的に示した。内部割れの起点は凝固殻のデンドライト樹間の最終段階まで存在するFe-Mn-S系の融液部であり、この融液部を含む凝固殻に割れ発生限界歪量以上の歪が作用したときに、デンドライト樹間に沿って割れが伝播すると考えられる。鉄片の変形速度すなわち歪速度

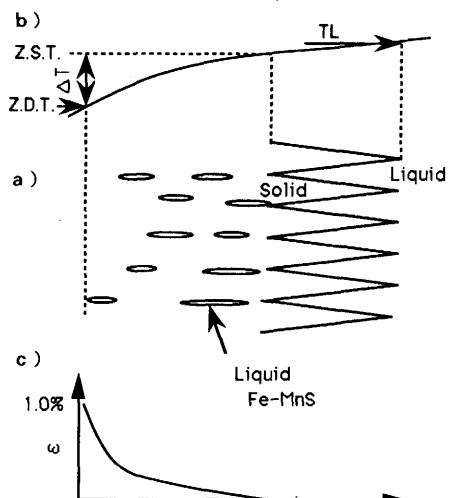


Fig. 11. Schematic views of (a) solidification structure near solidification front, (b) temperature profile and (c) change of critical strain for internal crack formation.

が早く急激に割れが進行する場合や、C濃度が高く、したがって固液共存層巾すなわち脆性領域の巾が広い場合は、割れ前面の残溶鋼のヒール性が悪く、結果的に割れが発生しやすいことにつながると思われる。

4. 結言

実鉄片および実験室的に作成したMn, S濃度を大幅に変更した鉄塊より試験片を作成し、高温引っ張り試験機を用いた再加熱試験により、固相線近傍での変形挙動、脆化特性を測定し、割れの起点に関して検討した。また、脆化域での強度、および割れ発生限界歪量について調査した。得られた結果を以下に示す。

(1) 脆化領域での強度は 1kg/mm^2 以下、また見掛けの弾性係数は $100\sim200\text{kg/mm}^2$ の大きさであった。

(2) 固相線近傍での鋼の脆化には、デンドライト樹間の鉄を含む低融点硫化物の融液が関与している。

(3) 割れ発生限界歪量は脆化域で零(ZST)~1% (ZDT)で変化し、C濃度依存性、歪速度依存性は観察されなかった。これは高温引っ張り再加熱試験においては割れの前面に残溶鋼が存在しないためと考えられ、逆に、実鉄片での内部割れの生成には凝固界面の残溶鋼のヒールが関与していると考えられた。

(4) 実鉄片での内部割れの起点は凝固の最終段階まで存在するデンドライト樹間のFe-Mn-S系の融液部であり、この融液部を含む凝固殻に1%程度の歪み、または 1kg/mm^2 程度の引っ張り応力が作用した時に割れが生成、拡大する。凝固殻の変形速度が早い場合や固液共存域が広い場合は、凝固前面の残溶鋼のヒール性が悪く内部割れが生成しやす

くなると考えられた。

文 献

- 1) C.J.Adams : Pro. NOH-BOS Conf. (AIME), **54** (1971), p.290
- 2) W.T.Lankford Jr : Met. Trans., **3** (1972), p.1331
- 3) A.Fuchs : ESTEL Ber. Forsh. U.Entwicklung unser Werke, (1975) Heft. 3., p.127
- 4) 藤井博務, 小田昌彦, 大橋徹朗, 川村浩一, 浅野鋼一: 鉄と鋼, **64** (1978), p.2148
- 5) 木下勝雄, 河西悟朗, 江見俊彦: 鉄と鋼, **62** (1976), p.505
- 6) 鈴木洋夫, 西村 哲, 山口重裕: 鉄と鋼, **65** (1979), p.2038
- 7) E. Schmidtmann and F Rakoski: Arch. Eisenhuttenwes., **54** (1983), p.357
- 8) L. I. Morozenskii et. al : Stal, **4** (1965), p.272
- 9) H. V. Ende and G. Fogt : JISI, **210** (1972), p.889
- 10) G. Komma, G. Fogt and K. Wunnenberg : Iron and Steel Engineer, (1973) June, p.68
- 11) 松阪 稔, 桐原誠信, 吉岡孝利, 渡辺 潔, 木村智明: 鉄と鋼, **60** (1974), p.S454
- 12) 杉谷泰夫, 中村正宣, 川嶋寿一, 川崎守夫: 鉄と鋼, **66** (1980), p.S193
- 13) 松宮 敬, 井藤三千寿, 中村 泰, 山口重裕, 梶岡博幸: 連続铸造における力学的挙動(鉄鋼基礎共同研究会, 連続铸造における力学的挙動部会編), (1985), p.20
- 14) 安中弘行, 中田 等, 宮崎 純, 森 隆資: 同上, p.30
- 15) 児玉英世, 新山英輔, 遠藤宗弘, 西野 忠: 同上, p.34
- 16) 山中章裕, 川島康弘, 安元邦夫, 市橋弘行, 河嶋寿一: 材料とプロセス, **1** (1988), p.1229
- 17) 小林純夫: 鉄と鋼, **73** (1987), p.S896
- 18) 申 健, 梶谷敏之, 鈴木俊夫, 梅田高照: 鉄と鋼, **78** (1992), p.587
- 19) 梅田高照: 第153, 154回西山記念技術講座, 鋼のスラブ連続铸造技術の最近の進歩(日本鉄鋼協会編), (1994), p.40
- 20) S. Brammar : JISU, **201** (1963), p.752
- 21) T. J. Baker and W. D. Harrison : Metals Technology, (1975) May, p.201
- 22) 水上秀昭, 村上勝彦, 宮下芳雄: 鉄と鋼, **63** (1977), p.S562
- 23) 平居正純, 金丸和雄, 森 久: 学振19委, 凝固現象協議会資料, 19委-8837, 凝固46, (1968)
- 24) 松原嘉一, 伊藤洋一, 米沢 裕, 神代光一: 鉄鋼の凝固(鉄鋼基礎共同研究会, 凝固部会編), (1978), p.160