鋼中不純物と急冷凝固組織

小林 能直* 長井 寿**

1. はじめに

資源循環型社会の構築が望まれている昨今、回生材利用・材料創製プロセスの研究開発が急務である。こと鉄鋼に関しては、現在高度経済成長期に導入された建造物などの社会インフラが更新期を迎え、大量の鉄スクラップが市場に移行、蓄積し、増加しており、リサイクル問題の解決が喫緊の課題となっている。90年代半ばに我が国は鉄鋼スクラップの輸出国に転じており⁽¹⁾、また図1に示すとおり、鉄スクラップの国内発生量が今後も増大し、今後見込まれる人口減などとともに国内の鉄鋼内需量が減少することを考えると、数十年後には、両者が拮抗し、内需をスクラップ鉄で賄える可能性が考えられる。したがって、今まで以上に、スクラップ鉄を原料とする鉄鋼生産プロセスの重要性が増大し、現在の製鉄プロセスの主流である高炉プロセスにおけるスクラップ鉄の使用量の拡大や、70年代から90年代にかけて漸増してきた電気炉プロセス⁽²⁾の今後の継続的発展が望まれている。

どのような技術開発を行うにせよ、環境保護という命題を

図1 21世紀前半における鉄鋼内需と発生スクラップ予測例。

クリアすることを念頭において行うことが重要であるため、生産規模の大きい鉄鋼産業においては、CO₂排出量、消費エネルギーの減少などを達成しつつ、回生材利用プロセスを構築するための技術課題に取り組んでいかなければならない。例えば、CO₂発生量で言えば我が国におけるCO₂発生量⁽³⁾の約14%を占めており⁽⁴⁾、これを削減していくことは国際的にも大きな意味を持つ。この点からも、CO₂発生量の多いプロセスである鉄鉱石からの還元工程をすでに経ており、金属状態となっている鉄スクラップは重要な鉄資源と考えられる。

しかしながら、鉄スクラップには市場に出回り、種々の材料と複合形態をとり、リサイクルされてきたからこそ抱える「不純物」という問題がある。例えば自動車スクラップにはモーターなどの銅線から銅が、鋼板からは亜鉛、スズが混入し、ハウスユースの製品からはりんなどが混入する可能性がある。図2に示すように、例えば銅は建材、自動車など市中スクラップが回収されて再利用されていく中で製品中に蓄積され、今後も濃度が高まっていくのが確実視されている。また、製鋼過程で添加された合金元素として循環してくるニッケル、クロムなども存在する。これら不純物の中には、銅、ニッケルなど鉄より酸化しにくい金属元素であるため精錬過程で除去することが大変困難であるものや、りん、硫黄などこれまで精錬過程で塩基性酸化物を用いて、できるだけ効率よく除去してきたものもある。しかし、除去可能なものにおいても、精錬過程において石灰石や酸化精錬のための酸素をふんだんに使用することや、精錬の過程で生成した不純物を吸収したスラグはリサイクルされないものは処理が必要など、資源の点からも、環境の点からも負荷がかかっている。

これらのことを考え、鉄資源としては重要でありながら、種々の不純物を含有するスクラップ鉄を、不純物を除去せず有効活用する方法はないものかという視点に立ち、「不純物逆利用鋼製造プロセス」を考えるに至った。ここでは、不純

* 物質・材料研究機構超鉄鋼研究センター研究員(〒305-0047 つくば市千現1-2-1)

** 物質・材料研究機構超鉄鋼研究センター長

Impurity Containing Microstructures in Rapidly Solidified Steels; Yoshinao Kobayashi*, Kotobu Nagai** (Steel Research Center, National Institute for Materials Science, Tsukuba)

Keywords : impurity, rapid solidification, rapid cooling, microstructure, inclusion, steel scrap, recycle process

2004年5月17日受理

図2 市中スクラップ鉄中不純物銅濃度の経年変化.

物の生産性阻害要因に対処しつつ、品質阻害要因を抑えながらあわよくば不純物を品質向上に利用することを念頭に置き推進してきた「リサイクル鉄の超鉄鋼化」プロジェクト⁽⁵⁾の一環として、鋼中不純物利用急冷凝固プロセスを取り上げ、その成果を紹介して本プロセスの可能性を模索する。

2. 冷却速度による鑄造組織の変化

鋼の組織を微細化することによって、特性を向上させる試みがなされており、これまで結晶粒を微細化することで靱性を保ちつつ、強度を大幅に増大させる圧延手法などの指導原理が確立されつつある⁽⁶⁾。組織粒が微細になれば、粒界面積が増大し、粒界に蓄積する傾向を持つ多くの不純物の悪影響が薄められることが期待される。凝固冷却プロセスを考えた場合、一般に、溶融金属の凝固あるいは固相時の冷却の速度が高いと、元素の移動や組織の成長が抑制されるため、鑄造組織中の樹枝状晶や固相中の結晶粒がやはり小さくなる。このことを利用し、不純物含有鋼に急冷凝固プロセスを適用することを考えた。

鉄スクラップの再溶解プロセスは概して小規模であり、特に近年、多様な品種の製品に造り込む際に有効なニアネットシェイプキャスティングが注目されており、米国におけるミニミルの台頭、欧州のCSPプロセスや、国内でもQuality Strip Production (QSP) プロセスの開発など、実用化、研究開発が進められている⁽⁷⁾。これらのキーテクノロジーは薄スラブ連鑄であり、従来の連鑄機に比べ鑄造厚さが50~100 mmと薄く、 γ 域での冷却速度は1 K/s前後と比較的急冷となる。また、鋼板創製の究極のニアネットシェイプ鑄造機であるストリップキャスターが現在各国で開発中であり、厚さ数ミリまで直接鑄込むため、その冷却速度は数十 K/s と大変大きくなる。従来の連鑄鑄造の主力機である250 mm厚

図3 冷却速度と鑄造 γ 粒径の関係(実験値と計算式)。

図4 古典的粒成長理論における γ 粒成長の模式図。

での約0.1 K/sと合わせ、三桁以上に及ぶ冷却速度範囲があり、まず現行プロセスの凝固冷却速度と鑄造組織の関係を検討することとした。そこで、この冷却速度範囲でほぼ同じ化学組成を持つ鋼の γ 粒径を、民間各社の協力を得て試作したストリップ鑄片⁽⁸⁾、薄スラブ鑄片⁽⁹⁾および文献値⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾も含め整理した結果、図3のようになった。広い範囲にわたり、冷却速度と鑄造 γ 粒径の対数の間に直線関係が得られた。図4に示すような凝固後冷却過程における急激な γ 粒成長を想定した古典的粒成長モデルにより、鑄造 γ 粒径の二乗成長量は冷却速度に逆比例し、成長開始温度と終了温度における積分成長量の差に比例すると考えて、式(1)の関係で予測することができる。

$$d_{\gamma}^2 - d_0^2 = (4\sigma V / \lambda R \dot{T}) \int_{T_f}^{T_{rg}} [D_{gb}(T) / T] dT \quad (1)$$

(d_{γ} : γ 粒径; d_0 : 急成長開始直前の初期 γ 粒径; σ : 粒界エネルギー; V : mol体積; λ : 粒界厚さ; $D_{gb}(T)$: 粒界拡散係数; R : ガス定数; T : 冷却速度; T_{rg} : 成長開始温度;

T_f : 終了温度)

本調査にもこれを適用した結果、図3に示すように予測線と実験値は非常によく一致し、以下の関係式で铸造 γ 粒径と冷却速度の関係がよく記述できることが分かった⁽¹²⁾。

$$d_\gamma = 1.52 T^{-0.5} \quad (2)$$

すなわち、急冷凝固プロセスは鋼の最終組織のおおもととなる铸造 γ 粒の微細化に有効であり、铸造厚みを薄くするほどその効果は顕著に現れてくることが定量的に明らかになった。

3. 不純物りんによる組織の微細化効果⁽⁹⁾

前述のように、急冷凝固が铸造組織の微細化に効果的なことを踏まえ、まず、不純物りんを含有している鋼がこのプロセスへ適用可能かどうかを見極めるため、住友金属工業株式会社技術研究所の協力を得て、0.1 mass% C-0.15 mass% Si-0.6 mass% Mn 鋼についてりん濃度を0.01, 0.1, 0.2 mass%と変化させて、800 mm 幅、100 mm 厚スラブ試験連铸機で铸込む実験を行った。その結果、大きな欠陥や操業上の懸念であったブレイクアウトもなく、約2.5 tの健全な铸塊を铸込むことができた。急冷凝固を利用した铸造まま組織を調べ、2次デンドライトアーム間隔と表面からの距離の関係を図5に示す。表面から内部に入るに従いアーム間隔は大きくなり、式(3)の2次デンドライトアーム間隔と冷却速度の関係式⁽¹³⁾から、1/4厚さにおける凝固速度は約1.7 K/sと推定された。これは、従来連铸の主力機である250 mm厚さ場合の約0.1 K/sと比較して10倍以上の凝固速度である。

$$S_2 = 688 (60 \cdot r)^{-0.36} \quad (3)$$

(S_2 : 2次デンドライトアーム間隔(μm), r : 冷却速度(K/s))

铸造組織に及ぼす、りん添加の効果を調べるため、図6にりん無し材(0.01 mass%)およびりん有り材(0.1 mass%)の铸造 γ 粒界を顕出したものを示す。表面から内部に入るに従い γ 粒短径は漸減し、またりん有り材の粒径はりん無し材の約半分の大きさになっており、明らかな γ 粒微細化効果が認められた。図7に鋼中りん濃度と旧 γ 粒径および1次デンド

ライトアーム間隔の関係を示す。铸造条件が一定のため、1次アーム間隔は同じであったが、铸造 γ 粒径はりん濃度0.1 mass%までは小さくなり、0.2 mass%ではほぼ同じとなった。0.1 mass%近傍で効果が飽和する可能性が考えられる。

りんは元来、鉄中の濃度増加に伴い α 相領域が広がり、 γ 領域温度を低温側に小さくさせるフェライト安定化元素であり、これが偏析して樹間などに濃縮されれば δ/γ 変態温度が下がり、高温 α 相が安定化、低温まで残留し、 γ 粒の成長を抑制する可能性が考えられる。図8に、局所平衡計算による、凝固時の濃縮液相中の主要添加元素成分 Mn, P の濃度推移を示す。凝固の進行に従い、りんが顕著に濃化し、りん濃度0.2 mass%材では δ 相残留領域にまで入ってくることが分かる。式(1)の古典的粒成長モデルに基づき、りん添加による粒成長開始温度の低下、粒界エネルギーの低下なども考慮に入れた計算式と実験値を、冷却速度と γ 粒の二乗成長量の関係として表したものを図9に示す。計算式と実験値

図6 100 mm 厚 CC スラブの铸造 γ 粒界。

図5 100 mm 厚 CC スラブの2次アーム間隔。

図7 100 mm 厚 CC スラブの铸造 γ 粒径、1次アーム間隔とりん濃度の関係。

図8 局所平衡計算による凝固時の濃縮液相のP, Mnの濃度推移((a): δ/γ 変態温度との関係, (b): γ/α 変態温度との関係)。

図9 铸造 γ 粒径に及ぼすP添加の定量的影響。

図10 ストリップ铸片中りん濃度と铸造 γ 粒径。

はよく一致し、りん添加が γ 粒径の微細化に大きく役立っており、急冷の効果とあいまって効果的に作用していることが明らかとなった。

4. ナノ析出物による不純物鋼の特性向上

現存のプロセスで最も冷却速度が速いプロセス、ストリップキャストイングへの適用可能性、鋼の特性の変化を調べるため、三菱重工業㈱広島研究所の協力を得て、種々のりん濃度の0.1 mass% C 鋼をツインドラム方式のストリップキャスター(幅150 mm, 厚さ約2 mm)を用いて铸造した。高りん濃度のものでも、おおきな欠陥もなく健全に铸込むことができ、その組織特性と機械的性質を調べた⁽⁹⁾。図10に铸造 γ 粒径とりん濃度の関係を、図11に降伏強度と均一伸びの関係を示す。鋼中りん濃度が増加するに伴い、铸造 γ 粒径は小さくなり、すでに図9に示したようにりんの添加による組織微細化効果が見られた。通常、鋼の機械的性質の関係におい

図11 ストリップ铸片の降伏強度と均一伸びの向上。

ては、降伏強度が上昇すると伸びや靱性などは下降するのが一般的である。しかしながら、図11においては、りんの添加によって降伏強度、均一伸びともに増加しており、不純物添加による予期せぬ機械的性質の総合的向上が見られた。

図12 不純物含有ストリップ AC 材および HA 材の組織と応力ひずみ曲線.

一般的な不純物を含有するスクラップ鉄品位のストリップ铸件について強度と組織の関係についてさらに詳細に調査するために、さらに大型のストリップキャスター(幅 600 mm, 厚さ約 3.6 mm)を用いて、0.12 mass%P, 0.07 mass%Cu, 0.01 mass%S の不純物を含有する 0.08 mass%C-0.05 mass%Si-0.54 mass%Mn 鋼の铸造を行った. このスケールでも、不純物含有鋼を健全に铸込むことができ、急冷凝固の種々の効果を明確にするために铸造まま材を AC(As-Cast)材、さらに焼きなましを加えたものを HA(Homogenization-Annealing)材として比較調査を行った⁽¹⁴⁾. まず、図12に両部材組織および応力ひずみ曲線を示す. 明らかな差が見られ、铸造まま材のほうが強度が高い結果になった. 鋼の降伏強度は、固溶強化、結晶粒微細化、析出強化、時効硬化などの要因によって変化するが、ここではこれを評価するため、式(4)の修正された Asby-Orowan の関係式⁽¹⁵⁾を用いた.

$$\sigma_y = \sigma_i + \sum_j k_j c_j + 17.4d^{-1/2} + (10.8f^{1/2}/X) \times (\ln X/6.125 \times 10^{-4}) \quad (4)$$

(σ_y : 降伏強度, σ_i : 鉄の摩擦応力, k_j : j 番目の溶質の濃度, c_j : j 番目の溶質の強化係数, d : 結晶粒径(cm), f : 第二相の体積分率, X : 第二相の粒径(μm))

AC 材と HA 材について、それぞれの項について検討を行った結果、溶質元素濃度による差は、急冷凝固、再加熱による濃度変化が小さいためほとんど影響がなく、また OIM 解析により得られた α 粒径(AC 材: 62.6 μm , HA 材: 98.2 μm)の違いによる強度への寄与の差は約 14 MPa と、AC 材と HA 材間の強度差 68 MPa を説明するには十分ではない. そこで、第二相の存在による寄与が大きいと見て、両組織の TEM および SEM 観察を行った. その結果、図13に示すように、AC 材では平均粒径約 15 nm と非常に微細になった析出物が細かく分散しているのが観察され、EDS 解析の結果、主にスクラップ不純物に由来する銅、硫黄間の化合物で

図13 ストリップ铸件 AC 材中の微細析出物.
(a) TEM(明視野法), (b) TEM(暗視野法),
(c) TEM(extraction replica 法), (d) EDS.

ある Cu_{2-x}S であることが分かった. これまで通常考えられてきた酸化物系を中心とする介在物は小さくても 1 μm オーダーであり、これをはるかに下回るサイズのナノ析出物の発見となった. 一方、図14の HA 材では粗大化して約 200 nm 程度まで成長した Cu_{2-x}S 粒子が観察された. この第二相の粒径の差を用いて、仮に体積分率を AC 材、HA 材ともに大きく変わらず Cu_2S の溶解度からの推定値 0.0009 であったとして、強度差への寄与を計算すると 59.7 MPa となり、結晶粒の違いによる差 14 MPa と合わせて、AC 材と HA 材間の強度差 68 MPa をほぼ説明することができた.

これは、数十 K/s 以上の大きな冷却速度を実現する急冷凝固プロセスにおいて、また従来不純物として除去されてきた元素を含んだ鋼において初めて見られた現象であり、これまで如何にして除去するか、悪影響を抑制するか、あるいは MnS 系介在物と α 相の整合性を利用して酸化物系介在物をその析出核として利用するか(オキサイドメタラジー)といった対策が考えられてきた不純物系の析出物が、初めてダイレクトに鋼特性の向上に役立つ例を見出した.

このような微細な析出物の生成機構については、析出物主成分元素の銅、硫黄だけでなく、共存不純物であるりんの効果も考慮して、現在詳細に検討中である⁽¹⁶⁾.

図14 ストリップ铸件 HA 材中の微細析出物(SEM)。

5. 不純物の溶解, 脱酸プロセスにおける挙動⁽¹⁷⁾

このように, 急冷凝固を取り入れたプロセスにおいて, 不純物が効果的に作用し, 铸造組織の微細化やナノ析出物の出現, 機械的性質の向上といった現象になって現れてくることが分かった。本プロセスの正確な制御のためには, 不純物濃度の調整も含めた, 溶解, 脱酸プロセスにおける不純物の挙動を把握することが重要である。これまでりんなどの不純物は CaO を中心とした塩基性のスラグを用いて効率的な除去を行ってきており, その熱力学的性質は広く調査されているが, 溶解, 脱酸プロセスにおいて不純物を残せる可能性などの検討は定量的にはされていない。そこで, 化学平衡法を用いて, 脱酸生成物中の不純物の挙動の調査を, まずりんを対象に行った。

一般にりんのスラグへの移行反応は式(5)で表され, スラグのりんの吸収能を示す尺度が単位りん, 酸素分圧あたりのスラグ中りん酸イオン濃度として, 式(6)のフォスフェイトキャパシティで定義されている⁽¹⁸⁾。

図15 MnO-SiO₂-(MgO_{satd.})系スラグのフォスフェイトキャパシティの温度依存性。

$$C_{PO_4^{3-}} = \frac{(\text{mass}\%PO_4^{3-})}{P_{P_2}^{1/2} \cdot P_{O_2}^{5/4}} = \frac{K_5 \cdot a_{O^{2-}}^{3/2}}{f_{PO_4^{3-}}} \quad (6)$$

((mass%PO₄³⁻), $f_{PO_4^{3-}}$: スラグ中りん酸イオンの質量濃度および活量係数, P_{P_2} , P_{O_2} : りんおよび酸素の分圧, K_5 : 式(5)の反応の平衡定数, $a_{O^{2-}}$: 酸素イオン活量)

平衡させたスラグ, メタル間の各成分濃度より, 式(5)のフォスフェイトキャパシティを評価することができる。図15には脱酸スラグの基本系である MnO-SiO₂-(MgO_{satd.})系のフォスフェイトキャパシティの温度依存性を示す。従来の CaO 系(約10¹⁹~約10²⁶)に比較して非常に小さく, この値と $P_2(g) = 1/2[P]$ の平衡定数⁽¹⁹⁾を用いて計算されるりんの分配比, すなわち平衡状態におけるスラグ中りん濃度と鋼中りん濃度の比は, 例えば 1873 K においては10⁻²のオーダーとなり, 大変低くなる。すなわち, 当然のことではあるが, CaO より塩基度が非常に低い酸化物である MnO 系スラグが生成するような脱酸プロセスにおいては, 鋼不純物りんはほとんどスラグ中に吸収されず, 減少することなく鋼中に残留し, その後の凝固過程で利用可能であることが定量的に明らかにされた。これまでの不純物を除去することを念頭においてきた系でのデータに加えて, 今後, 銅, 硫黄などを中心とした, 不純物含有系に関する総合的な基礎データを蓄積していくことが重要と考えている。

6. ま と め

これまでの铸造に関する研究は, 主に連铸プロセスにおける中心偏析の低減や, 表面性状の改善, 欠陥防止といった, 形状に関する問題を解決することが重要な課題であり, 铸造まま組織そのものの検討や, 铸造条件と組織の関係, あるいは铸造材そのものの特性についてはまだまだ研究の余地がある感がある。また, 鋼中不純物については, 除去方法, 悪影響抑制を主眼として幅広く研究が行われてきた。

今回, 「急冷凝固プロセスを利用した, 鋼中不純物利用」

リサイクル鉄先進国のアメリカではすでにリサイクル材を自動車用部材に適用する研究開発が進んでいる。日本や欧州では、リサイクル鉄に関する基礎基盤の研究・技術開発は進んでいるが、その優れた技術の国内での実用化はあまりなされていない。今後、急冷凝固を利用した不純物利用プロセスの提言により、スクラップ鉄を最大限活用することができれば、資源循環の見地からも、エネルギー環境問題の見地からも大いに貢献することが期待される。本プロセスの指導原理の確立、実プロセスへの応用の可能性の提言に向けて、日々奮闘している次第である。

- (1) 王寺陸満, 西野 誠: ふえらむ, 6(2001), 34-40.
- (2) 鉄源年報, 14(2003), 日本鉄源協会, 1.
- (3) 平成14年度版環境白書, 環境省, 48.
- (4) 鉄鋼便覧第4版, 日本鉄鋼協会, 第8巻.
- (5) <http://www.nims.go.jp/millennium/>
- (6) <http://www.nims.go.jp/stx-21/>
- (7) 梅澤 修: ふえらむ, 7(2003), 545-554.

- ★★

★★

長井 毒