
硫化物形態制御による耐水素誘起割れ鋼の開発

A New Sulfide-Shape Control Technique for Producing HSLA Steels Free from Hydrogen Induced Cracking

拝田 治(Osamu Haida) 桜谷 敏和(Toshikazu Sakuraya) 江見 俊彦(Toshihiko Emi) 中井 揚一(Yoichi Nakai)

要旨：

耐水素誘起割れ性の優れたラインパイプ用鋼製造のため、Ca あるいは RE（希土類元素）による新しい硫化物形態制御技術を開発した。Ca, RE を含む表皮下大型介在物の発生は、Ar シールドした下注ぎ注入管から Ca ワイヤを添加する際、Ca 添加量を 0.5kg/t 以下にすれば防止できる。沈殿晶帯へのクラスター状介在物集積は、 $[\%Ca][\%S] 0.28 \leq 1 \times 10^{-3}$, $[\%RE][\%S] \leq 1 \times 10^{-4}$ とすればなくなる。逆 V, V 偏析などの溶質濃化部の MnS 析出は、ACR〔有効 Ca, 有効 RE と S の原子濃度の比〕を、 $[\%Mn] = 1.2 \sim 1.9$ の場合は 1.8 以上、 $[\%Mn] = 1.0$ の場合は 1.0 以上にすれば十分低減する。以上 3 条件を満足するように Ca, RE と S 濃度を制御することにより、耐水素誘起割れ性の優れたサワーガス、サワーオイル郵送ラインパイプ用鋼が製造できる。

Synopsis：

A new sulfide-shape control technique has been developed which minimizes the precipitation of MnS in channel-type segregates and prevents the occurrence of Ca- or RE-bearing macroinclusions in subsurface and bottom cone of ingots of Ca- or RE-treated HSLA steel. The degree of sulfide shape controlling with Ca or RE is uniquely evaluated in terms of ACR (Atomic Concentration Ratio) of effective Ca or RE to S in the melt in mold. Precipitation of MnS in the channel-type segregates is made minimal by keeping the value of ACR in excess of 1.8 at $[\%Mn] = 1.2 \sim 1.9$ and $[\%Mn] = 1.0$, at which virtually no hydrogen induced cracks are found under BP-test conditions. Subsurface macroinclusions are found eliminated by limiting the amount of addition of Ca not exceeding 0.5kg/t-steel when feeding iron-clad Ca-wire into Arshrouded teeming spout. Bottom cone sedimentation of clustered CaS or RES and RE₂O₂S inclusions, which also causes HIC, is found to disappear at $[\%Ca][\%S]^{**} 0.28 \leq 1 \times 10^{-3}$ in Ca-treated ingots and at $[\%RE][\%S] \leq 1 \times 10^{-4}$ in RE-treated ingots. By controlling the concentrations of Ca or RE and S to simultaneously fulfil the two concentration criteria HSLA steels that are totally free from HIC have been produced for sur-gas or sour-oil pipeline service.

(c)JFE Steel Corporation, 2003

本文は次のページから閲覧できます。

UDC 669.14.018.292.019
620.192.45/.46:56.11
546.41'221:546.651/.659'221

硫化物形態制御による耐水素誘起割れ鋼の開発

A New Sulfide-Shape Control Technique for Producing HSLA Steels Free from Hydrogen Induced Cracking

拝 田 治*
Osamu Haida

桜 谷 敏 和**
Toshikazu Sakuraya

江 見 俊 彦*
Toshihiko Emi

中 井 揚 一***
Yoichi Nakai

Synopsis:

A new sulfide-shape control technique has been developed which minimizes the precipitation of MnS in channel-type segregates and prevents the occurrence of Ca- or RE-bearing macroinclusions in subsurface and bottom cone of ingots of Ca- or RE-treated HSLA steel. The degree of sulfide shape controlling with Ca or RE is uniquely evaluated in terms of ACR (Atomic Concentration Ratio) of effective Ca or RE to S in the melt in mold. Precipitation of MnS in the channel-type segregates is made minimal by keeping the value of ACR in excess of 1.8 at [%Mn]=1.2~1.9 and 1.0 at [%Mn]=1.0, at which virtually no hydrogen induced cracks are found under BP-test conditions. Subsurface macroinclusions are found eliminated by limiting the amount of addition of Ca not exceeding 0.5kg/t-steel when feeding iron-clad Ca-wire into Ar-shrouded teeming spout. Bottom cone sedimentation of clustered CaS or RES and RE₂O₃S inclusions, which also causes HIC, is found to disappear at [%Ca][%S]^{0.28} ≤ 1×10⁻³ in Ca-treated ingots and at [%RE][%S] ≤ 1×10⁻⁴ in RE-treated ingots. By controlling the concentrations of Ca or RE and S to simultaneously fulfil the two concentration criteria HSLA steels that are totally free from HIC have been produced for sour-gas or sour-oil pipeline service.

1. 結 言

硫化水素と水分を含む天然ガス(サワーガス)や原油(サワーオイル)を輸送するパイプラインには、水素誘起割れHIC (Hydrogen Induced Crack)

に起因する破壊事故が起こる場合がある。近年、サワーガスやサワーオイルの採掘量が増し、これらを送るパイプラインの構造が大規模になるにつれ、大きな被害を招くこの種の割れの発生を防ぎうる耐水素誘起割れ鋼の開発が強く要望されるようになった。

* 技術研究所製鋼研究室主任研究員・理博
*** 技術研究所鋼材研究室主任研究員
〔昭和54年3月6日原稿受付〕

** 技術研究所製鋼研究室主任研究員

本論文の一部は、鉄と鋼^{1,2)}, 61st NOH-BOS Conference (The Iron & Steel Society)³⁾ および Trans. ISIJ⁴⁾ に報告したものです。本論文の無断転載ならびに無断コピーを禁じます。

水素誘起割れは、硫化水素が水と共存して鋼表面を腐食する際発生する水素が鋼中に侵入し、非金属介在物と母材の界面で水素分子となって膨れの圧力を生じたり、介在物周辺の母材を水素脆化するために生じる。非金属介在物のうちでも、**MnS**は、熱間圧延によって薄く伸ばされ、その先端部に応力が集中するので最も割れの起点になり易い。したがって、**Mn**と**S**の濃化により、析出する**MnS**の量が多い鋼塊の逆V、V偏析や連鋳々片の中心偏析部は、水素誘起割れの発生頻度が特に高い。濃厚偏析部は**Mn**の外に**P**も濃化しており、これらの元素は鋼の焼入性を高めるので圧延後も割れ感受性の高い異常組織となることもこの傾向を助長する。

以上の機構から、水素誘起割れの防止策として、**S**濃度を下げて**MnS**の析出量を減らすこと、熱処理によって薄く伸びた**MnS**を球状化すると同時に異常組織を消失させることなどが考えられる。しかし、筆者らの調査⁴⁾によれば、これらの対策はいずれも効果が不十分であった。そこで、**MnS**を、高融点で熱間圧延によって伸ばしない**RES**(**RE**:希土類元素)や**CaS**などに変える、いわゆる硫化物形態制御技術を活用した耐水素誘起割れ鋼の開発に着手した。

REによる硫化物形態制御は、1970年のLuyckxらの報告⁵⁾を契機にして盛んに研究されたが、鋼塊底部へのクラスター状硫化物系介在物の集積と鋼塊表層部への大型介在物の出現を防止する方法が無かったため用途が限定されていた。一方、**Ca**も硫化物形態制御に使用可能なことは予測されていたが⁶⁾、効率の良い添加方法が無かったため低**Ca**濃度の範囲しか研究されていなかった。そのため、**Ca**添加鋼塊についてはクラスター状介在物の底部集積や表皮下大型介在物の存在の有無も明らかではなかった。本研究ではこれらの問題を解決するとともに、従来ほとんど研究例のなかった濃厚偏析部の硫化物形態制御法を確立することにより耐水素誘起割れ鋼を開発することができた。それと同時に、実験事実の理論的な解析によって、クラスター状介在物の底部集積機構を解明するとともに**Ca**と**RE**の硫化物形態制御の統一的な解析の方法を示した。

2. 調査研究方法の概要

2.1 精錬造塊条件

構造用高張力鋼(SM50)とパイプ用鋼(API 5LX X 52~X 70)を100tまたは200t LD転炉で溶製し、Alフルキルド状態で約25min RH攪拌処理して酸素濃度を十分下げた($[O]_t \leq 0.0030\%$)。**Ca**は、Fig. 1に示すようにこの溶鋼を23t下広鋳型に下注ぎする時、Arシールドした注入管から鉄被覆した**Ca**または**Ca-Al**線で加えた。**Ca**は、溶鋼中への溶解度が低く(0.032% 1600°C)⁶⁾、溶鋼温度における蒸気圧も高い(1.84atm 1600°C)⁷⁾、ので、従来添加歩留りが低かった。本法は、**Ca**を溶鋼中の深い位置に添加でき、添加後溶鋼中**Ca**がスラグや耐火物と反応する機会が少ないので歩留りが10~25%に向上し、高濃度の**Ca**添加が可能になった。一方、**RE**は、ミッシュメタルで取鍋または下注ぎ注入管内の溶鋼に添加した。注入直後の鋳型内湯面に早期高発熱型押湯剤と遅効型押湯剤を添加し^{8,9)}凝固初期におこる湯面からの鉄結晶片のシャワリングによる沈殿品帯への酸化物系介在物捕捉集積の軽減を図った。

2.2 調査方法

供試材は鋼塊5本(**Ca**添加1、**RE**添加4)の他多数のスラブおよび鋼板試料であり、鋳型内溶鋼の濃度範囲は $[S] = 0.002 \sim 0.012\%$ 、 $[Ca] = 0.0024 \sim 0.0092\%$ 、 $[RE] = 0.010 \sim 0.056\%$ である。

鋼塊は、S-プリント、温塩酸腐食、マクロ成分偏析、EPMAによる介在物組成調査の他3mmφドリルサンプル分析とEPMAによる逆V偏析線内の成分偏析調査を行った。

スラブは表面に平行な2~8mm深さの段削り面のS-プリントをとり、その上に現れた大きな黒点により表皮下大型介在物量を測定した。また表面から $\frac{1}{4}$ 、 $\frac{1}{2}$ 厚位置および温塩酸腐食で顕出した逆V偏析線位置の光顕試料($13 \times 13\text{mm}^2$)の被検面内の全A系介在物(本研究の場合ほぼ100% **MnS**)の圧延方向の長さを測定し、A系介在物長さ率 l_A を次式で計算した。

$$I_A = \Sigma \frac{(\text{圧延方向A系介在物長さ})}{(\text{圧延方向試料長さ})} \times 100$$

鋼板は、 $100 \times 100 \times$ 全厚の試片を $25 \pm 3^\circ\text{C}$ 、pH 5.1～5.4の H_2S 飽和人工海水中に96h浸漬し、発生したすべての水素誘起割れを板面への投影面積率として走査型超音波探傷機（C スキャン）により測定した。その後この試験片を圧延方向に直角に切断し、断面を顕微鏡観察して階段状水素誘起割れの量を測定した。

3. 表皮下大型介在物の低減対策とその効果

表皮下大型介在物は、EPMAにより硫化物を含むCaやREのアルミナートであることがわかった。この組成より、表皮下大型介在物は溶鋼中のCaやREが注入中に大気や湯面被覆剤に酸化され、これが溶鋼中に既存のアルミナとともに凝集して生成すると推察された。そこで、鋳型内の湯面盛り部と注入管内をFig.1に示すようにArシールして、大気酸化を完全に防止（N吸収量0で確認）した。この対策を実施したうえでCaの添加量を 0.5kg/t-steel 以下にすれば、Fig.2に示すように表皮下大型介在物の出現を防止できた。

鋳型内溶鋼中Ca濃度はCa添加量とともに増加するが、添加量が 0.4kg/t-steel を越えると増加

量は少なくなり、Caガスとして系外に逸散する割合が増える。Ca添加量が 0.5kg/t-steel を越えると表皮下大型介在物が急増するのは、このCaガスと湯面被覆剤との反応、および湯面での攪拌が激しくなることによる介在物の巻込の増加などが原因と考えられる。

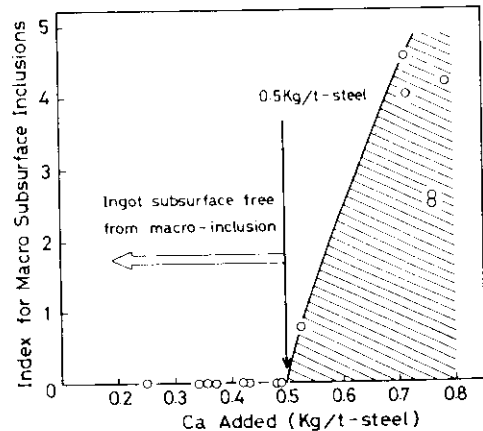
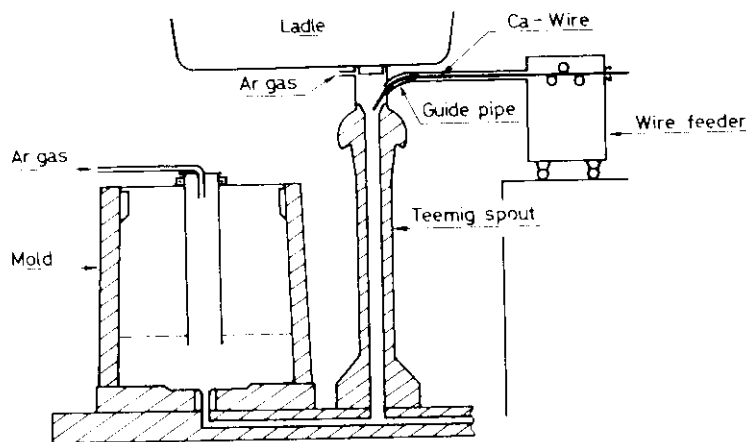


Fig. 2 Increase of subsurface macroinclusions with increase of Ca addition in excess of 0.5kg/t-steel

4. 介在物底部集積防止技術の確立

4.1 Ca, RE添加鋼塊の偏析像の特徴

RE添加鋼塊は、Photo.1左側に示すようにS・



Ca-wire addition during bottom pouring of steel

Fig. 1 Addition of iron clad Ca-wire during bottom pouring

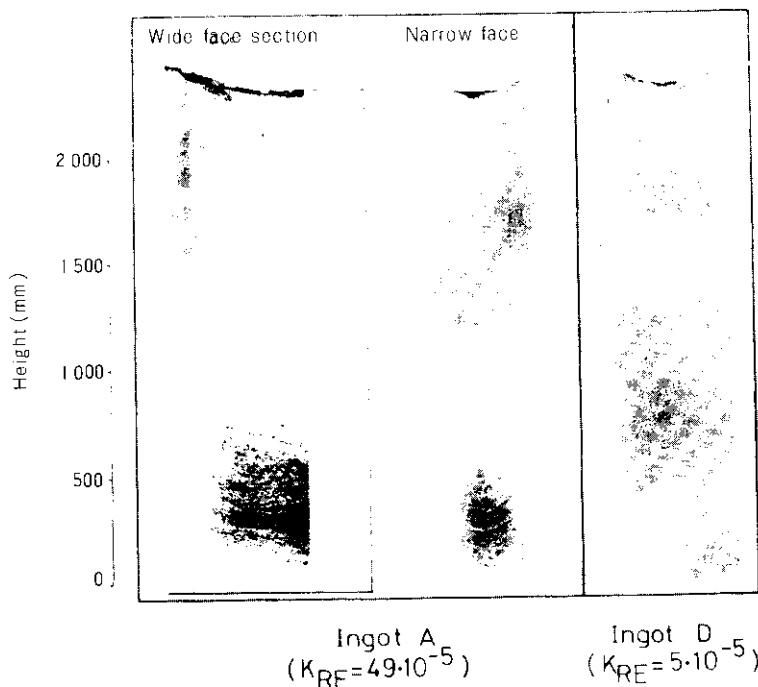


Photo. 1 Layer by-layer sedimentation of RES and $\text{RE}_2\text{O}_2\text{S}$ clusters in ingot with large K_{RE} value

プリント上に黒く現れる介在物の底部集積があることが知られていたが¹⁰⁻¹²⁾、本研究によりこの集積が10~20mm間隔の層状であること(Photo. 1, $K_{\text{RE}} \equiv [\% \text{RE}][\% \text{S}] = 4.9 \cdot 10^{-5}$ 参照)および K_{RE} が小さいと消失すること(Photo. 1, $K_{\text{RE}} = 5 \cdot 10^{-5}$ 参照)を見出した。この2鋼塊と $[\text{Ca}] = 0.0072\%$, $[\text{S}] = 0.005\%$ ($K_{\text{Ca}} \equiv [\% \text{Ca}][\% \text{S}] = 3.6 \times 10^{-5}$)の鋼塊の軸芯に沿ったCa, RE, S, Oの分布をFig. 3に示す。 K_{RE} の大きいRE添加鋼塊は、S以外にREとOの底部濃厚偏析があるのに対し、 K_{RE} が小さい鋼塊はREとOが底部でやや高値を示すに過ぎない。一方、Ca添加鋼塊もCa, S, Oの底部濃厚偏析ピークがあり、介在物の底部集積が起こっていることがわかる。光顕観察とEPMAによれば、底部に集積している介在物はクラスター状のCaS, あるいはRESと $\text{RE}_2\text{O}_2\text{S}$ である。

Fig. 4にクラスター状介在物の底部集積の悪影響の一例を示す。同図は底部集積が生じたCa添加鋼塊($K_{\text{Ca}} = 3.6 \times 10^{-5}$)の軸芯近傍から高さ方向の位置を変えてブロック試料を切出し、圧延温度 $1070^\circ\text{C} \sim 710^\circ\text{C}$ 、圧下比7で制御圧延して作製した15mm厚の板の衝撃試験結果である。Ca無添加鋼

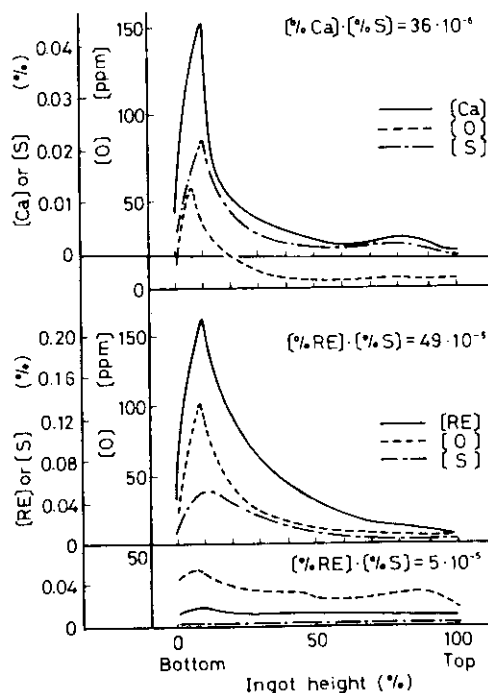


Fig. 3 Bottom sedimentation of sulfide and oxysulfide clusters as influenced by K_{Ca} or K_{RE}

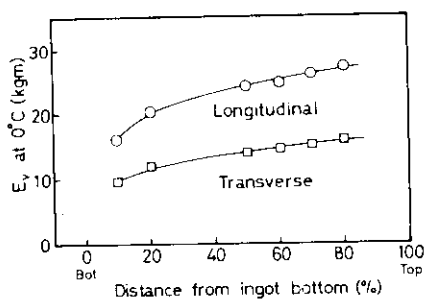


Fig. 4 Change of absorbed energy of notched specimens taken along the central vertical axis of Ca treated ingot ($K_{Ca} = 3.6 \times 10^{-5}$)

は逆V、V偏析および頭部偏析が存在し、MnSの析出量が多い鋼塊高さ中央部から頭部の方が底部より吸収エネルギーが低いのが普通である。Fig. 4でこれが逆転しているのは、Caによる硫化物形態制御によって中央部から頭部の吸収エネルギーが向上し、底部はクラスター状介在物集積のため逆に低下するためである。介在物の底部集積は、このような機械的性質の劣化のほか、後述するように水素誘起割れの原因にもなるのでぜひとも防止しなければならない。

RE添加鋼塊の偏析像は、クラスター状介在物の底部集積のほかいくつかの特徴があり、それらをまとめてTable 1に示す。これらの特徴は、底部集積が多層状にならぬ点以外はCa添加鋼塊にも共通であり、 K_{Ca} 、 K_{RE} が減少して偏析像がTable 1左欄から右欄に反転する現象を“S-reversal”と名付けた³⁾。

4.2 “S-reversal”の臨界濃度積

K_{RE} 、 K_{Ca} による偏析像の変化はSの底部偏析の

Table 1 Turnover of S-segregation pattern [“S-reversal”] in RE-treated ingots

	Sulphur segregation	
	$[\%RE][\%S]$	
	$39 \sim 49 \times 10^{-5}$	$5 \sim 13 \times 10^{-5}$
Meniscus	Strongly positive	Positive
A-segregates	Clearly negative	Slightly positive
V-segregates	Clearly negative	Slightly positive
Sedimental zone	Strongly positive Layer-by-layer segregation	None
Primary dendrite arm	Striation of large S-spots	No striation

有無によって判別できる。底部偏析の尺度として、鋼塊軸芯沿いのS濃度の最大値を鋳型内溶鋼S濃度で除した値Rを定義した。スラブでのみ調査した鋼塊は、最底部スラブのSの最大値を溶鋼S濃度で除した値をR'とした。RあるいはR'とRE、S濃度の関係をFig. 5に、Ca、S濃度との関係をFig. 6に示す。Fig. 5, 6において“S-reversal”の臨界濃度積は、S偏析が軽微な測定点と顕著な測定点の境界を連ねる図中実線で表される。すなわち、Ca添加鋼塊は $[\%Ca][\%S]^{0.28} \leq 1 \times 10^{-3}$ 、RE添加鋼塊は $[\%RE][\%S] \leq 1 \times 10^{-4}$ とすれば、Sの底部濃厚偏析が消失することが明らかになり、これによってクラスター状介在物の底部集積防止技術が確立した。

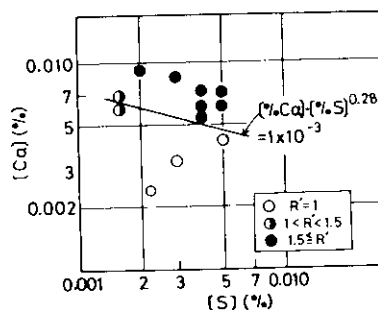


Fig. 5 Change of S-segregation pattern in Ca-treated ingots with the concentrations of S and Ca

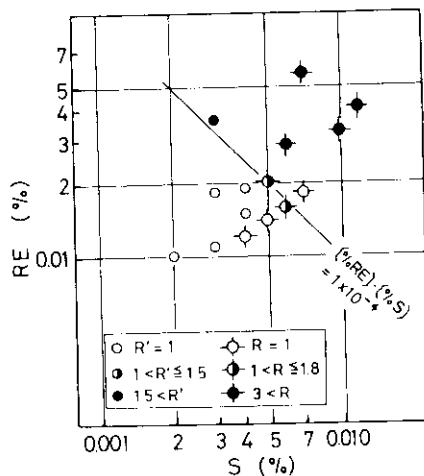


Fig. 6 Change of S segregation pattern in RE-treated ingots with the concentrations of S and RE

4.3 クラスター状介在物の底部集積機構

アルミナなどの1次脱酸生成物は、底部沈殿品帯を形成する粒状品が、溶鋼中を沈降する際にそれに捕捉され引き下げられて底部集積することが明らかにになっている⁸⁾。しかし、RE添加鋼塊の介在物底部集積が10~20mm間隔の層状であることおよびS-reversalの臨界濃度積が存在することなどは、この機構では説明できない。そこでFig.7に示すように、凝固殻の1次枝前縁に析出したRESが、溶鋼下降流によって鋼塊底部に運ばれ、湯面近傍と側壁から降り積もる粒状品により粘糊層内に閉込められるというモデルを考える。凝固進行に伴う溶質濃化により、1次枝先端部のREとSの濃度積 K_{RE}^d がRES析出の見掛けの臨界過飽和度

$$\alpha_c = \frac{K_{RE}^d}{K_{RE}} \cdot \alpha_0 \phi_{RE} \phi_S \quad \dots\dots\dots (1)$$

α_0 : 初期母相過飽和度

K_{RE}^d : REとSの溶解度積

ϕ_{RE}, ϕ_S : 凝固前面溶鋼側のRE, S濃度と母相RE, S濃度との比

を与える臨界値 K_{RE}^d に達した時にRES析出が起こる。RES析出により溶質濃化は解消され、次の濃化析出が繰返される。

Smithら¹³⁾のinitial transientモデルによれば、溶質濃化度 ϕ は、 kvx/D (v : 凝固速度, x : 凝固進行距離, D : 溶質の拡散係数, k : 溶質の固液平衡分配係数) の関数で表される。一方、(1)式よりRES析出時の $\phi_{RE} \cdot \phi_S$ は一定であるから、おのおの析出周期ごとに求まる vx は定値をとるはずである。それゆえ、 $(n-1)$ 番目の析出の時間 t_{n-1} から n 番目の析出の時間 t_n の間 Δt_n の平均凝固速度を $\bar{v}_n$ 、凝固距離を x_n とすると次式が成立つ。

$$\bar{v}_n x_n = \bar{v}_n^2 (t_n - t_{n-1}) = v_n^2 \Delta t_n = \text{const.} = \gamma \quad \dots\dots\dots (2)$$

ここで $v = 12.5 t^{-1/2} (\text{mm}/\text{min}^{1/2})$ と(2)式を用いると、

$$t_n = \left(\frac{25^2 + \gamma}{25^2} \right)^2 t_{n-1} = Q^2 t_{n-1} \quad \dots\dots\dots (3)$$

すなわち

$$\log t_n = 2n \log Q + \log t_0 \quad \dots\dots\dots (4)$$

の関係が導かれる。

RESの層状集積の位置を、実測されている沈殿品帯生成速度⁸⁾を用いて析出時間 t_n に換算し、この対数と n の関係を調べたのがFig.8である。下注注入流の余効がある $n=10$ (凝固開始後約20

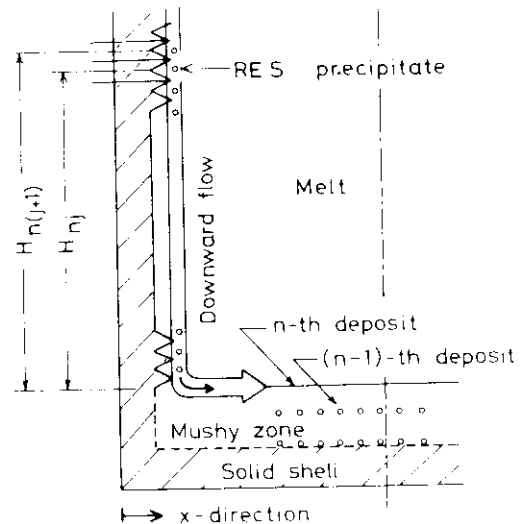


Fig. 7 Model for the accumulation of precipitated RES in the sedimental zone of ingot

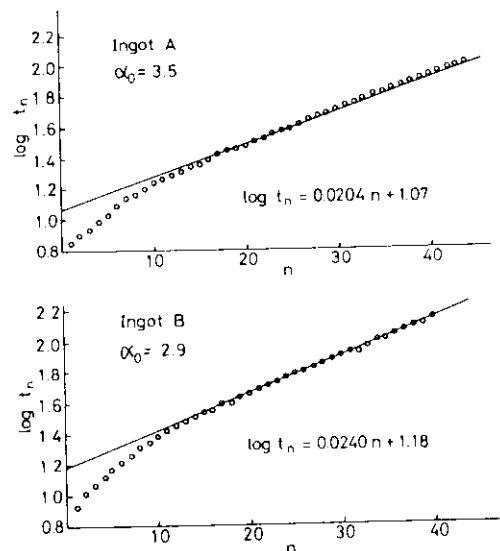


Fig. 8 Theoretical compared with observed relation between $\log t_n$ and n

min 後)までを除くと、鋼塊 A、B とも良い直線性が成立っている。直線の傾きから求まる γ とアルミナ還元による RE の消耗を差し引いて求めた a_0 を用いて、(1) 式により算出した RES 析出の臨界過飽和度 α_c は、鋼塊 A が 770、鋼塊 B が 760 であり互いに非常に良く一致した。

このモデルによれば、層状集積を生じるための初期過飽和度 α_{0c} は、 $x \gg D/kv$ とした initial transient の極限值 $\phi(\infty)$ を用いて

$$\alpha_{0c} = \frac{\alpha_c}{\phi_{RE}(\infty) \phi_S(\infty)} = \alpha_c k_{RE} k_S \quad \cdots (5)$$

で与えられる。ここに、 k_{RE} と k_S は RE と S の平衡分配係数で、それぞれ $k_{RE} = 0.1^1)$ 、 $k_S = 0.02$ と (5) 式に、すでに求めた α_c を代入すると $\alpha_{0c} = 1.5$ となる。一方、“S reversal” の臨界濃度積 $K_{RE} = 1 \times 10^{-4}$ は $a_0 = 1$ に対応し、層状集積が生じない条件として求めた α_{0c} とはほぼ一致する。

以上のように、層状集積の周期と“S-reversal”の臨界濃度積の値が統一的に解釈されるほか、本モデルによれば、Table 1 に示した“S reversal”の諸変化もすべて説明できる¹⁾。Ca 添加鋼塊の場合は、析出する CaS の比重が小さく、浮上性が良いため底部集積は層状にならない。しかし、“S-reversal”の諸変化が RE 添加鋼のそれと良く一致することから、同様の底部集積機構が作用していると考えられる。また、“S-reversal”の臨界濃度積が $[\%Ca][\%S]^{0.28} = 1 \times 10^{-3}$ となり、 $K_{Ca} =$ 一定の関数形とならぬのは、Ca と S の相互作用助係数が負の大きな値を持つことで説明できる²⁾。

5. 濃厚偏析部の硫化物形態制御条件

5.1 有効 Ca, 有効 RE 濃度と原子濃度比 ACR

Ca も RE も、O との親和力が強いので、添加されたうち一部は溶鋼中に浮遊するアルミナを還元して Ca や RE のアルミネートを生成する。硫化物形態制御に作用する有効 Ca、有効 RE 濃度を見積もるには、Ca や RE の総濃度から酸化物となっている濃度を差し引かねばならない。

Ca 添加鋼の場合、酸化物系介在物中の Ca 濃度、($\%Ca$) は、Fig. 9 に示すように鋼中 Ca 濃度とともに

に増加する。同図中の実線で示した平均 ($\%Ca$) を用いて酸化物となっている Ca 濃度を計算し、これを Ca 総濃度 ($\%Ca$) から差し引くことにより有効 Ca 濃度 ($\%Ca_{eff}$) の推定式 (6) 式を得た。

$$[\%Ca_{eff}] = [\%Ca] (1 - 98[\%O]) \quad \cdots (6)$$

RE は、硫化物、酸硫化物、酸化物の態別定量が可能なので、RE、S、O 濃度を広範囲に変えた試料 ($[RE] = 0.006 \sim 0.058\%$ 、 $[S] = 0.002 \sim 0.007\%$ 、 $[O] = 0.009 \sim 0.0068\%$ 、総数 35) につきこの分析を実施した結果を用いて次の有効 RE 濃度 ($\%RE_{eff}$) 推定式を得た。

$$[\%RE_{eff}] = [\%RE] - 0.008 \quad \cdots (7)$$

従来、Ca や RE による硫化物形態制御度を整理するには $[\%Ca]/[\%S]$ および $[\%RE]/[\%S]$ の値が用いられていた。本報では Ca と RE の原子量の違いを消去し、硫化物形態制御に及ぼす Ca、RE と S の化学量論比の関係を明確に示すために次式で定義する原子濃度比 ACR (Atomic Concentration Ratio) なる量を導入した。

$$ACR = \frac{W_S}{W_{Ca \text{ or } RE}} \cdot \frac{[\%Ca_{eff} \text{ or } \%RE_{eff}]}{[\%S]} \quad \cdots (8)$$

W は下付きで示される各元素の原子量、(W_S/W_{Ca}) $= 1/1.25$ 、(W_S/W_{RE}) $= 1/4.37$ である。

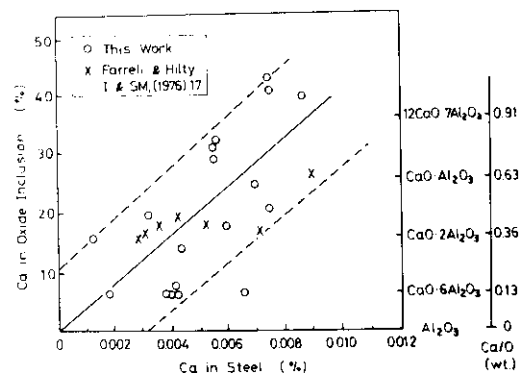


Fig. 9 Relation between Ca concentrations of oxide inclusions and steel matrix

5.2 Ca, REによる大型鋼塊内の硫化物形態制御

スラブで実施したA系系在物量の測定結果を、 $[Ca_{eff}]$, $[RE_{eff}]$ と $[S]$ の関係としてまとめFig. 10に示す。同図より、Ca, REによる大型鋼塊内の硫化物形態制御は、(8)式で定義したACRによって統一的に解釈できることがわかる。すなわち $ACR \leq 0.2$ では、鋼塊全体に硫化物形態制御が不十分で、表面に近い1/8厚位置にもMnSが析出する

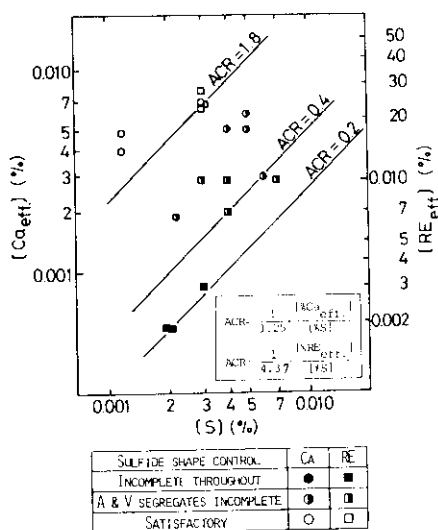


Fig. 10 Influence of the effective concentration and atomic concentration ratio on sulfide shape control

るが、 $ACR \approx 0.4$ になると頭部偏析やV偏析を含む1/8厚位置および逆V偏析以外はMnSが析出しなくなる。 ACR が0.4を越えて増加するにつれて偏析部の硫化物形態制御が進行し、 $ACR \approx 1.8$ ではほぼ完了する。これによって濃厚偏析部をも含め鋼塊全体の硫化物形態制作条件が確立した。

本報は主として造塊材についてまとめたが、Fig. 10の結果は連铸材についても成り立つ。これを示したのがFig. 11であって、 $ACR = 0.19$ では表面近傍以外は铸片全体にA系系在物が分布するのに対し、 $ACR = 0.51$ では中心偏析のある1/8厚近傍以外はA系系在物はほとんど無くなる。

5.3 濃厚偏析部の硫化物形態制御機構

鋼塊の逆V、V偏析や連铸タピの中心偏析などの濃厚偏析部は、固液共存相中の残溶鋼が移動集合して形成されることが知られている。凝固進行に伴って、溶質は平衡分配係数にしたがって排出されるので残溶鋼中の溶質濃度は固相率が増すにつれて上昇する。濃厚偏析の強度は、残溶鋼が移動を開始する位置の固相率と移動の途中での希釈の程度で決まる。

Fig. 12に、REおよびCa添加鋼塊の軸芯(図中○印)および逆V偏析内(図中●印)の偏析強度と $[\%RE]/[\%S]$, $[\%Ca]/[\%S]$ の関係を示す。ここで、偏析強度は、当該位置のC濃度と母溶鋼のそれ $[\%C]_0$ の比で表した。同図より明らかのように、偏析強度が増すにつれて $[\%RE]/[\%S]$

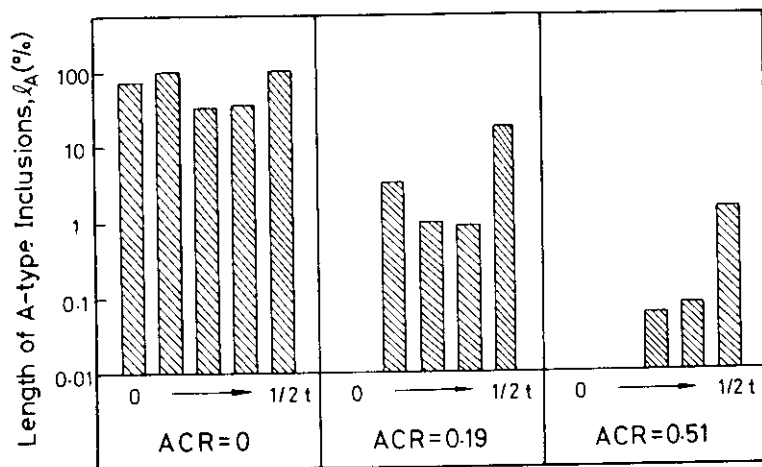


Fig. 11 Thicknesswise distribution of elongated inclusions in plates with different ACR values

の値は低下する。この理由は次のように解釈できる。Sは、平衡分配係数 k_S が0.02とRE($k_{RE} = 0.1^{11)}$

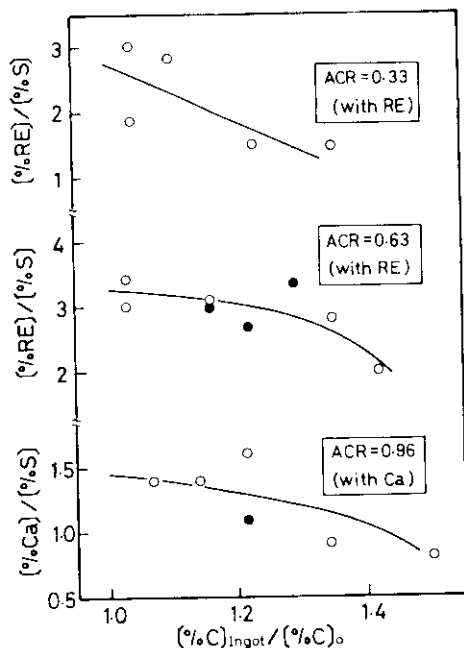


Fig.12 Relation between $[\%RE]/[\%S]$ or $[\%Ca]/[\%S]$ and segregation ratio of C in RE- or Ca treated ingots

より小さいので、溶鋼に排出される割合がREより高い。したがって、残溶鋼の $[\%RE]/[\%S]$ の値は固相率の増加とともに減少する。それゆえ、高固相率位置の残溶鋼が、あまり希釈されずに集合して、強度の濃厚偏析部を形成するとその内部の $[\%RE]/[\%S]$ の値が他の部分より著しく低下することになる。

Caは平衡分配係数が不明なので、機構は別途検討を要するが、偏析強度が増すにつれ $[\%Ca]/[\%S]$ が減少する傾向はRE添加鋼塊と同じである。このように濃厚偏析部は、硫化物形態制御元素とSの濃度比が他の位置より著しく低下するので、Fig.10に示したようにその内部を形態制御するには母溶鋼のACR値を高くする必要がある。

6. 耐水素誘起割れ鋼の開発

6.1 割れの起点と伝播

H₂S飽和人工海水中に浸漬して、水素誘起割れを発生させた試験片の圧延方向断面をナイトールエッチした結果をPhoto.2に示す。逆V、V偏析などの溶質濃化部は周囲より黒く腐食される異常組織になっており、割れはこの異常組織に沿って伝播している。またPhoto.2中の矢印で示したよ

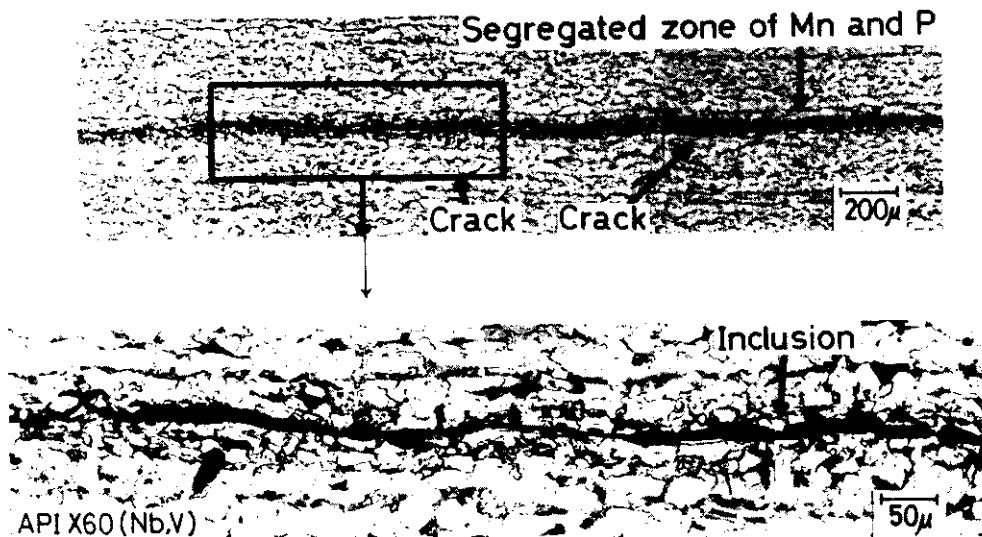


Photo.2 Optical micrograph of the microstructure around the cracks etched by picric acid solution containing surfactant

うに、割れは伸びたMnSを伴っており、これが割れの起点となったことをうかがわせる。

ACRの異なる3種の鋼塊から圧延した板の水素誘起割れ試験結果をFig.13に示す。ACR = 0だと全体に割れが多いが、中でも頭部偏析や逆V、V偏析のある位置は特に割れが多い。

ACR = 1.3にすると、鋼塊端部と底部の割れは無くなるが、偏析の強い $\frac{1}{2}$ 幅の25~100%高さ位置には割れが発生する。これは、偏析部の硫化物形態制御には、他の部分より高値のACRが必要であることを示すFig.10の結果と、非常に良く対応する。ACRを更に増して2.0にすると、偏析部も形態制御が完了しているので割れは全く発生していない。

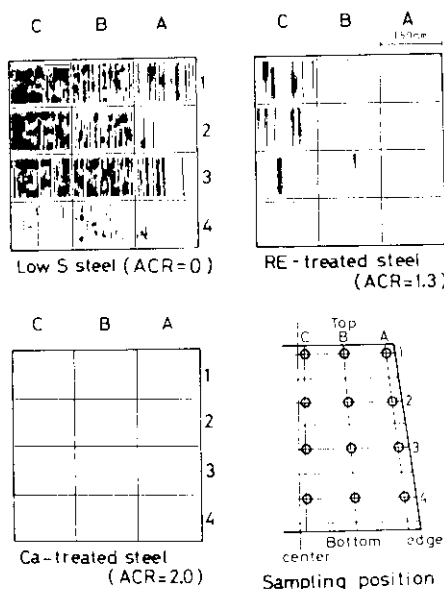


Fig.13 Comparison of the susceptibility to HIC between low S steel and RE- or Ca-treated steel

6・2 水素誘起割れの防止条件

MnSによる割れが最も発生しやすい、鋼塊の幅中央で75~100%高さ位置に対応する鋼板の、C-スキャン割れ面積率とACRの関係をFig.14に示す。割れ面積率は、ACRが増加するにつれて減少してACR ≥ 1.8 で皆無となる。また、この減少の傾向はCa添加鋼とRE添加鋼で同一であり、

Fig.10のスラブでの調査結果と良く対応する。

Fig.14は[Mn] = 1.2~1.9%の鋼板の試験結果であるが、[Mn] = 1.0%の鋼板の場合には、ACR ≥ 1.0 とすればMnSによる割れを防止できることが同様の調査により明らかになった。Mn濃度が低いと異常組織の割れ感受性が低下するので、割れ防止に必要なACR値も小さくなる。

一方、試験片断面の調査結果から、実用上有害な階段状の割れは、[Mn] $\approx 1.0\%$ のときACR ≥ 0.8 、[Mn] = 1.2~1.9%のときACR ≥ 1.3 とすれば防止できることがわかった。

MnSによる割れを防止するに必要なACR値を、単にCaやRE濃度を高めることにより確保しようとすると、鋼塊底部に集積するクラスター状介在物によって割れが発生する場合がある。Fig.15に示すように、この割れは介在物集積を防止する条件 $([\%RE][\%S] \leq 1 \times 10^{-4})$ を満たすことによって無くすることができる。

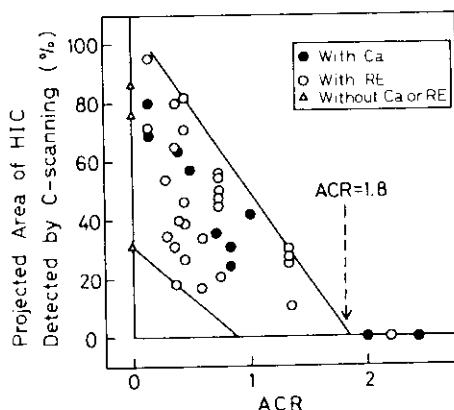


Fig.14 Effect of atomic concentration ratios of Ca and RE on HIC at A- and V segregates

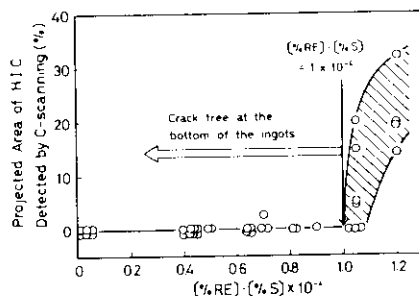


Fig.15 Effect of K_R on HIC at the bottom of the ingots

6-3 “Ca領域”と“RE領域”

本報では触れなかったが、鋼材の靱性向上は $ACR \approx 0.4$ でほぼ達成され、 $ACR \approx 0.8$ で最良になる。これに対し、耐水素誘起割れ性は $ACR \approx 0.8$ を越えても改善効果がある。このように鋼材の用途に応じて経験的に決めた ACR の適正域を(6)式によって適正なCaとSの濃度域に換算($[O] = 25\text{ppm}$ と仮定)してFig. 16に示す。同図でCaSの底部集積は $[\%Ca][\%S]^{0.28} \leq 1 \times 10^{-3}$ とすれば防止できる。靱性向上は $[\%Ca]/[\%S] = 0.65$ で満足され1.3で最良となる。水素誘起割れは、この比が1.3 ($[\text{Mn}] = 1.0\%$)、2.5 ($[\text{Mn}] = 1.2 \sim 1.9\%$)で実用上問題はなくなり、1.7 ($[\text{Mn}] = 1.0\%$)、3.1 ($[\text{Mn}] = 1.2 \sim 1.9\%$)で完全に防止できる。

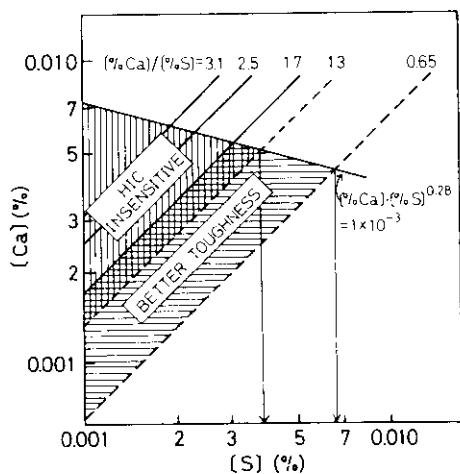


Fig. 16 “Ca-Zone” suitable for homogeneous and stringent sulfide shape control

Fig. 16中矢印で示すように、硫化物の底部集積を避けつつ靱性向上を図るには $[S] \leq 0.006\%$ 、良好な耐水素誘起割れ性を得るには $[S] \leq 0.003\%$ の低硫鋼にする必要がある。以上の条件で決まるFig. 13中斜線域を“Ca領域”と呼ぶことにする。同様に、REとSの適正濃度域“RE領域”も本研究結果によって決めることができる。

5. 結 言

CaあるいはREによる硫化物形態制御を利用して、耐水素誘起割れ性の優れたパイプ用鋼を開発した。これは、①表面疵や溶接部欠陥の原因となる表皮下大型介在物の発生防止法、②鋼材の機械的特性劣化と水素誘起割れの原因となるクラスタ状介在物底部集積の防止技術、③MnSによる水素誘起割れを防止するための、濃厚偏析部の硫化物形態制御条件の三つを確立することにより初めて可能となった。

エネルギー消費量が世界的に増すに伴い、今後は H_2S を高濃度に含む原油や天然ガスを使用する機会が増加すると思われる。本研究は、これらを安全に輸送するラインパイプ用鋼を提供するという実用上重要な役割を果たしたほかに、上記三つの条件の確立のほか、CaとREの硫化物形態制御の統一的解釈を可能にするなど硫化物形態制御の基礎的分野においても新しい知見を導くことができた。

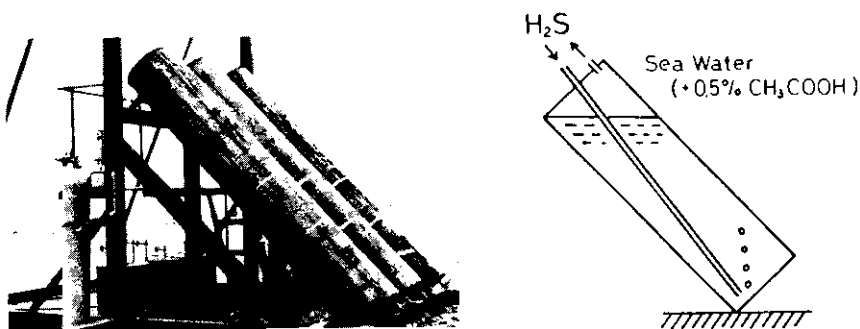
なお、本研究の遂行にあたっては当社千葉製鉄所製鋼部、管理部、水島製鉄所製鋼部、管理部、技術研究所水島研究室の協力を得た。

参 考 文 献

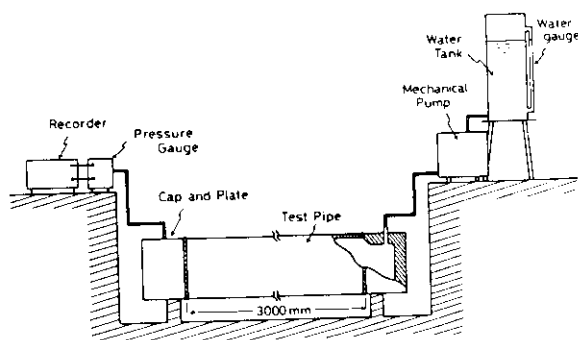
- 1) 桜谷、江見、垣生、江島：鉄と鋼，**62** (1976)，1653
- 2) 井田、江見、三本木、白石、藤原：鉄と鋼，**64** (1978)，1538
- 3) T. Emi, O. Haida, T. Sakuraya, and K. Sanbongi: Proc. 61st Natl. Open Hearth and Basic Oxygen Steel Conference, Chicago, April 16~20, (1978)，574
- 4) Y. Nakai, H. Kurahashi, T. Emi, and O. Haida: Trans. ISIJ, to be published
- 5) L. Luyckx, J. R. Bell, A. McLean, and M. Korshynsky: Met. Trans., **1** (1970)，3341
- 6) D. L. Sponseller and R. A. Flinn: Trans. Met. Soc. AIME, **230** (1964)，876
- 7) E. Schurmann and R. Schmid: Arch. Eisenhüttenw., **46** (1975)，773
- 8) 垣生、江見、北岡：鉄と鋼，**62** (1976)，971
- 9) 木下、北岡、岡野、江見：鉄と鋼，投稿中

- 10) B.M.Taghev and Yu.D.Smirov : Stal', 17 (1957), 823
- 11) M.Randle and I.G.Davies : BSC Open Report, CDL/MT/15/73, (1973)
- 12) 小沢, 小口, 大井, 中井 : 鉄と鋼, 59 (1973), S59
- 13) V.G.Smith, W.A.Tiller and J.W.Rutter : Can.J.Phys., 33 (1955), 723

参考写真

H₂S雰囲気での実管の長期暴露試験

長期暴露後のバースト・テスト



HICの有無による水圧破壊挙動の相違などを調べている。