

鑄片表層改質による循環元素無害化技術の開発

Development of Steel Surface Melting Technology for Improvement of Hot Shortness Caused by Tramp Element

山 本 研 一*	藤 健 彦	濱 谷 秀 樹	恒 成 敬 二
Ken-ichi YAMAMOTO	Takehiko TOH	Hideki HAMATANI	Keiji TSUNENARI
梅 津 健 司	丸 木 保 雄	竹 内 順	山 田 義 博
Kenji UMETSU	Yasuo MARUKI	Sunao TAKEUCHI	Yoshihiro YAMADA

抄 録

Cuによる赤熱脆性を防ぐことができれば、製鋼原料中トランプエレメントの規制緩和、Cuを積極的に利用した高強度鋼板の開発が可能となる。これら循環元素無害化を目的に、連続鑄造機後面でプラズマや電磁気技術を用いて、鑄片表層を均一溶解し、Niアロイングする鑄片表層改質技術の開発を行った。ホットシミュレーター、トータルモデル開発、並列プラズマ実験、アロイング開発を経て、ベンチスケール試験装置を実現、実鑄片(400mm幅×100mm厚×7m長)を表層4mm程度、均一溶解し、無害化元素を溶解部へ添加した。これを熱間圧延しCu赤熱脆性の抑制を確認した。連続鑄造機後面でのCu無害化を実現した。

Abstract

Tramp elements such as Cu cause a severe hot shortness. However, Cu is the useful alloying element for increasing hardness and improvement of the steel properties and Cu is often added to the steels. Therefore, by means of a steel surface melting technology, hot shortness should be suppressed by the addition of Ni only in the surface layer. After hot-rolled, the sheets are sandblasted and checked for surface defects due to hot shortness. There are no defects and steel samples alloyed in the surface layer are very clean. Consequently, steel containing Cu alloyed Ni in the surface layer does not indicate hot shortness at the surface.

1. 緒 言

製鋼工程の主原料として多量の鉄スクラップを使用することは、省エネルギーや資源有効活用の点から重要である。しかし、スクラップ中のトランプエレメント(例えばCu, Sn)が溶鋼中に混入することになり、これらは、精錬により除去されにくいため種々の問題を引き起こす。Cuは高温での酸化雰囲気下で鋼の表面に液体として析出し、オーステナイト粒界に侵入するため熱間脆性の原因となる¹⁻³⁾。炭素鋼における、この液体Cuの粒界侵入メカニズムと割れの進展について詳細な研究⁴⁻⁶⁾が行われ、脆化温度範囲、Cu, Sn, Ni, Si, P濃度の影響が明確になっている。

一方、深絞り用鋼板においてはCuがr値の向上に役立つ。低炭素鋼でsol. Al濃度が非常に小さい0.01~1mass%

Cu鋼における再結晶組織に関する研究⁷⁻¹⁰⁾の結果、鋼中のC(Fe₃C)がCuの析出を促進、もしくは析出サイトを規定し、約0.05mass%Cが共存することで{111}〈110〉型再結晶集合組織が最も顕著に発達することが明らかになっている。さらに極低炭素鋼にTi, Nb等の炭窒化物形成元素を添加したいわゆるInterstitial Free Steel(IF鋼)をベースにCuを添加した高r値をもつ高強度鋼板の製造が可能であることが明らかにされた^{11, 12)}。

従って、製鋼、熱間圧延(熱延)工程における高温域での液体Cuの生成、すなわち粒界析出を防ぐことができれば^{13, 14)}、製鋼原料におけるトランプエレメントの規制緩和は勿論、Cuを積極的に使用した高強度鋼板の開発が可能となる。

鑄片表層改質による循環元素無害化技術の開発として、プラズマや電磁気技術を用いて連続鑄造機後面でスラブの

* プロセス研究開発センター 製鋼研究開発部 主任研究員 千葉県富津市新富20-1 〒293-8511

表層を均一溶解し、熱間脆性の原因となるCuを無害化するため、表層溶融部にNiをワイヤー添加する技術を開発した。

2. 2030年における鉄スクラップ中Cu濃化予測モデルの構築

本開発の前提となる老廃鉄スクラップをとりまく環境を評価するため、老廃鉄スクラップ発生量、老廃鉄スクラップ中Cuの濃化予測モデルを構築した。まず、住宅、非住宅、土木、自動車、造船、産業機械、電気機械、家庭用事務用機械、容器、二次製品、その他の11部門における老廃スクラップ発生量推計を行った。自動車、住宅、非住宅には、ストック方式を用い、土木、造船、産業機械、電気機械、家庭用事務用機械(略:家事機)、容器、二次製品、その他の8部門については耐用年数方式を用いた。こうして、2030年までの老廃スクラップの発生量を推計した。その結果、2030年のスクラップ発生量は3372万トンで、2003年より370万トン多いことが予測される。

次に、部門別、製鋼法別、鋼材品種別の老廃スクラップ発生量を流通品目に突合せ、鋼由来のCu値予測を、流通品目ごとに部門×最終鋼材のマトリクスを作成し、細分化された最終鋼材JIS規格のCu値を用いて、流通品目ごとのマトリクスに乗算し、各老廃スクラップ流通量中のCuを求めた。最後に、各流通品目のCu量の合計を老廃スクラップ流通量の合計で除算することで、老廃スクラップ流通量中のCu値を算出した。2003年を基点とし、巻き込み率を一定とした現状ベースで、スクラップの品位を推移した場合の推定結果を図1に示す。ヘビー層の濃化が進むことが分かる。ヘビー層は寸法や厚みによりHS, H1~H4と5区分に分かれており、このうちH2クラスが最も多いため、鉄スクラップ価格のベース価格となっている。巻き込み率を設定していないHS/H1の高級層においても鋼由来Cuが0.25%を超える。また最も発生量の多いH2層でも濃化が進むことがわかる。

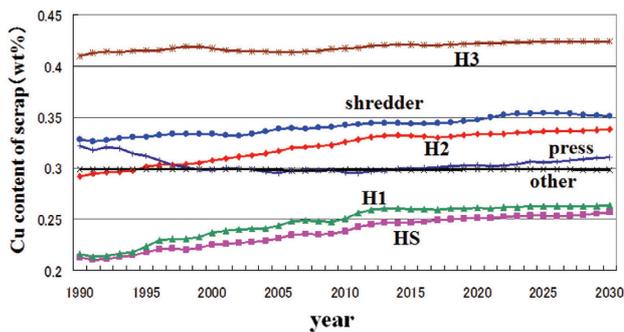


図1 2030年までの老廃スクラップ中Cuの推移
Trend of the Cu content of scrap until 2030

3. プラズマを用いた鋳片表面改質技術

3.1 ホットシミュレーター実験

直流アークプラズマは、高エネルギー密度、高熱効率そして良好な安定性が得られるため、加熱、溶融や溶接手段として用いられている。図2¹⁵⁾に示すホットシミュレーター実験装置を用いて、基礎的な表面溶融実験を行い解析した。表1^{16,17)}に示す条件でホットシミュレーター実験を行った。Ar雰囲気下で試料を電磁誘導加熱で予熱したのち、鋳片を移動させながら交流磁場を用いて振動させた直流アークプラズマで鋳片表面を溶融した。直流プラズマアークを挟み込むようにコイルを設置し、アークに垂直な交流磁場を印加しているため、交流磁場によりプラズマアークは振動し、扇状のプラズマアークとなる(図3^{16,17)})。トーチノズル先端から発するアーク柱が、自身のピンチ力で集光されたプラズマジェットで高エネルギー密度となり、これに交流磁場を垂直印加し扇状に広げることで、広範囲で効率的に高エネルギー密度を得られる¹⁸⁾。

プラズマアークが扇状に広がり振動している方向と垂直方向に鋳片を移動させて鋳片の表面を溶融処理した。溶融処理後の鋳片の表面の様子を図4¹⁵⁾に示す。トップからボトムまで安定した表面溶融が出来ており、処理後の表面は非常に滑らかである。溶融時に非金属介在物(介在物)が浮上除去され、清浄性が向上している。図5に溶融処理前後の介在物の粒径分布を示す¹⁹⁾。どの大きさの介在物も減

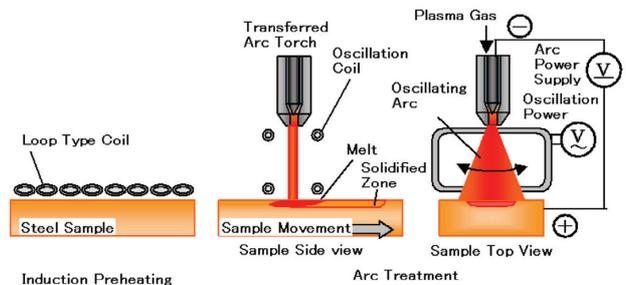


図2 ホットシミュレーター実験装置と実験手順¹⁵⁾
Schematic illustration of experimental apparatus and sequential procedure in hot simulator

表1 ホットシミュレーター実験条件^{16,17)}
Experimental condition of hot simulator

Cathode material	W -2%La ₂ O ₃
Cathode diameter	6.4 mm
Cathode tip angle	60 degree
Cathode nozzle diameter	5 - 8 mm
Atmosphere	1 atm argon
Sample	IF steel (0.2 m × 0.125 m × 0.025 m)
Plasma gas	Ar - 2%H ₂ (10 - 60 Nl/min)
Plasma current	100 - 400 A
Arc length	0.1 m
Oscillation coil current	200 A



図3 交流磁場で振動する直流アークプラズマの様子^{16, 17)}
Typical snapshot of DC plasma under sinusoidal AC magnetic field

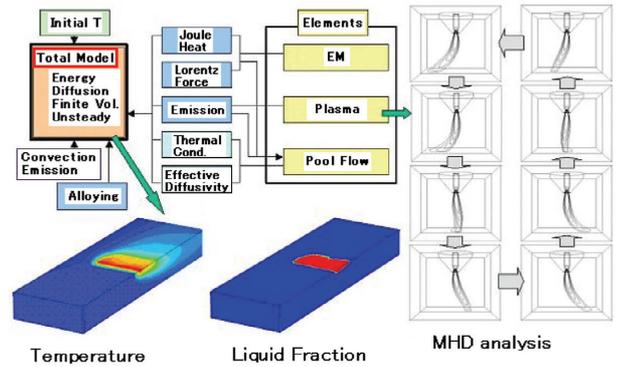


図6 トータルモデルと要素モデルの関係^{15, 20)}
Schematic illustration of the total model

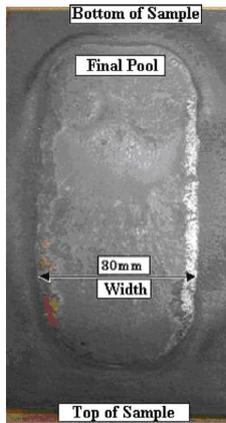


図4 溶融処理後の鋳片表面の様子¹⁵⁾
Photograph of the surface of a treated sample

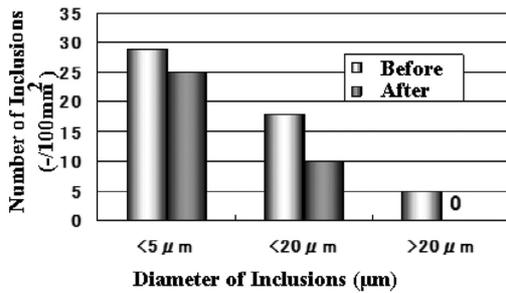


図5 溶融処理前後の介在物粒径分布の変化¹⁹⁾
Change in inclusion number

少し、20 μm 超介在物は皆無となる。

3.2 トータルモデル解析

トータルモデルは、次の各要素モデル、(1)電磁誘導、(2)プラズマ、(3)溶融プール流動で構成されている。各要素モデル解析により得られる数値分布を、トータルモデルの境界条件及び換算された物性値として使用して解析する。

- (1) 電磁誘導：
- (i) 鋳片内の位置毎の、単位体積あたりのジュール熱
 - (ii) 溶融鉄に働くローレンツ力

- (2) プラズマ：
 - (i) 鋳片表面へのプラズマによる熱伝達および輻射熱
 - (ii) 振動するプラズマによるガスドラッグ
- (3) 溶融プール流動：(i) 電磁誘導、プラズマの結果として、プール内に誘起される流動（熱対流、マランゴニ対流、電磁力誘起流れを含む）
- (ii) 流れによる溶質の移流拡散

トータルモデルと要素モデルの関係^{15, 20)}を図6に示す。ホットシミュレーター用のモデルを構築し、実験結果を再現することができる。アーク電流を大きくするほど溶融幅が大きくなる。これは、単位時間・体積当りの入熱の増大によるものであり、この現象を数値解析で評価できた。

3.3 並列プラズマ試験装置

並列プラズマ試験装置(図7)の基本構成は、(1)5組の直流プラズマ電源、トーチ及び昇降装置、(2)雰囲気シール装置、チャンバー、(3)サンプル駆動装置、(4)サンプル誘導加熱予熱装置、(5)総括制御装置である。最大400mm幅、1m長の冷片鋳片の処理を行うことができる。

この並列プラズマ試験装置を用いて、Arガス雰囲気下

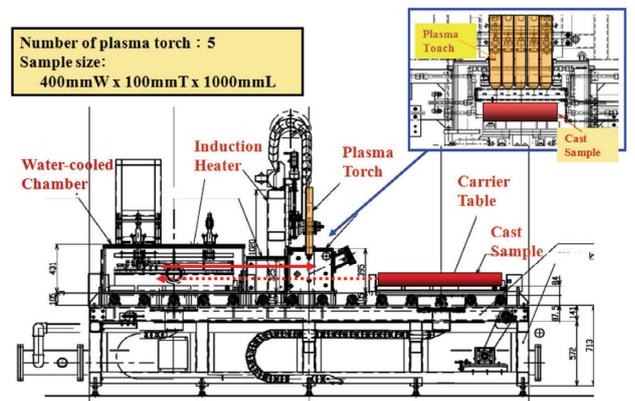


図7 並列プラズマ試験装置の外観¹⁹⁾
Schematic illustration of the parallel-set plasma apparatus

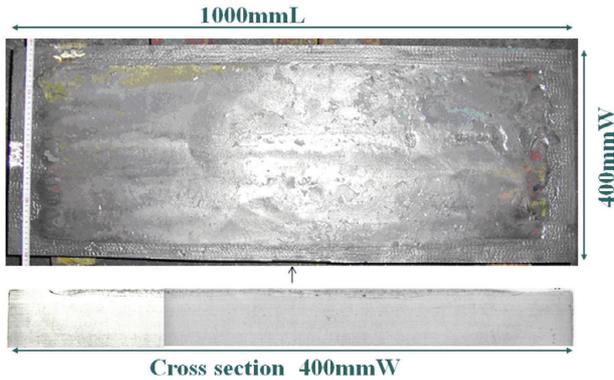


図8 並列プラズマ試験後の鋳片表面と断面エッチング写真²¹⁾
Photographs of treated sample by parallel-set plasma

で1 m長×0.4m幅鋳片の表層を熔融改質する実験を行った。処理後鋳片の表面の様子ならびに鋳片中央付近での断面エッチング写真を図8²¹⁾に示す。鋳片を左から右に処理を行い、鋳片のほぼ全面に渡って均一な表面熔融が出来ている。断面写真により、約4 mm程度のほぼ均一な深さで、熔融処理ができていることを確認した。

3.4 アロイング技術

鋳片表層改質による循環元素無害化技術の開発として、プラズマや電磁気技術を用いて連続鋳造機後面でスラブの表層を均一溶解し、熱間脆性の原因となるCuを無害化するため、表層熔融部にNiをワイヤー添加する技術を開発した。アロイング技術は、鋳片表層を均一かつ安定に溶解するとともに、所定濃度のニッケルを熔融部に添加する技術である。

アロイング技術に用いたワイヤー供給装置概略を図9²²⁾に示す。プラズマ表面熔融によりできた熔融部にワイヤー形状のニッケルを添加した。図10に、ワイヤー供給速度に対する熔融部のNi濃度ばらつきおよびNi溶滴落下頻度を示す。供給速度が速い方が、プラズマや鋳片からの輻射熱量とNi溶解量がバランスし、Niを熔融部に連続的に供

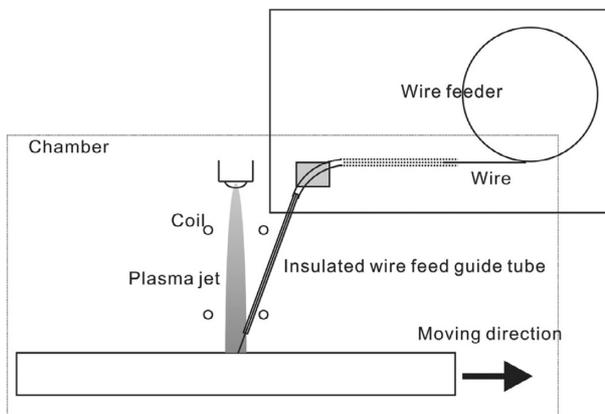


図9 アロイング技術に用いたワイヤー供給装置概略²²⁾
Schematic illustration of wire addition experimental apparatus

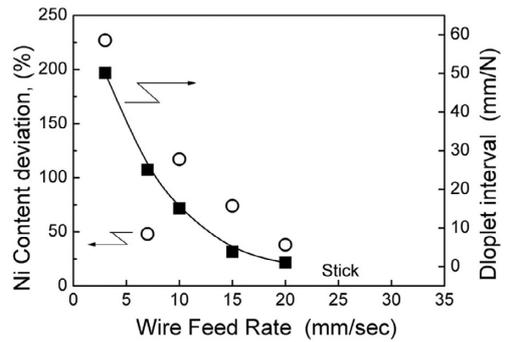


図10 Niワイヤー供給速度に対するNiばらつき, Ni溶滴間隔²²⁾
Effect of wire feed rate on the frequency of molten wire droplet and Ni content deviation

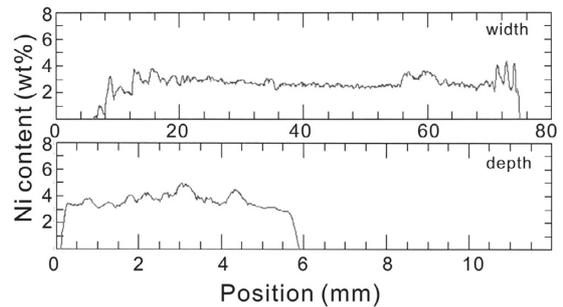


図11 アロイング処理部の幅, 深さ方向Ni濃度分布²²⁾
Ni content distribution under optimum conditions

給できるため、熔融部のNi濃度を均一にすることができる。図11に最適アロイング条件下でのNi濃度分布を示す。エレクトロンプローブマイクロアナライザー (EPMA) によるNi濃度線分析結果(深さ方向および処理幅方向)で、Ni濃度は均一である。Ni濃度の高低は、ワイヤーのNi濃度によって制御できる。

3.5 ベンチスケール試験設備

これまで開発してきた要素技術を導入し、実鋳片サンプル(約400mm幅×100mm厚×7m長)を、表層深さ4mm程度を均一かつ安定に溶解し、無害化元素を熔融部へ添加することを可能とするベンチスケール試験設備を開発し、凝固プロセスおよび鋳片処理工程での有害元素の無害化を実現した。

0.5%Cu含有IF鋼鋳片(7m長×0.4m幅×0.1m厚)を用いて、ベンチスケール試験設備で、予熱、5本のプラズマトーチを用いて、表層を熔融し、Niワイヤーを供給した。プラズマアークによる表層熔融実験中、高速ビデオカメラで撮影した画像を図12²³⁾に示す。5本並列に配置したプラズマトーチの先端から鋳片までアークが達し、同期して振動している。処理後の鋳片の表面性状は良好で、5本のプラズマトーチで熔融した熔融プールが美しく連結し、鋳片全長・全面に亘り連続的に均一な表層熔融ができた。熔融深さは4mmであった。鋳片表層のNi濃度分布を



図12 ベンチスケール試験装置でのプラズマアークの挙動
(高速ビデオ撮影)²³⁾

Typical snapshot of DC plasma under sinusoidal AC magnetic field

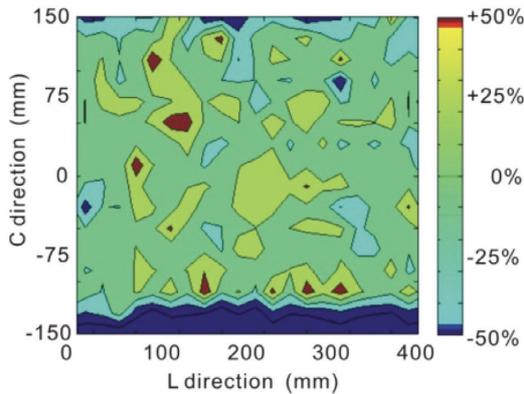


図13 ベンチスケール試験装置での処理鋳片におけるNi濃度分布²³⁾
Ni content of the surface of a treated sample

図13に示す。平均Ni濃度は1.4%であった。更に低いNi濃度とするには、ワイヤーのNi濃度を低めることで可能である。

この鋳片を加熱炉で1100℃×1h加熱した後、熱延した。仕上温度900℃とし4mm厚の熱延板を得た。加熱炉や熱延時、割れ等の発生は皆無であった。最終熱延板において、この熱延板の改質面、非改質面をサンドブラスト処理後、カラーチェックを行い、割れ、欠陥等を確認した。非処理面には欠陥が散見されたが、処理面には割れは皆無であった。プラズマ溶融によりNiを表層に添加することで、Cu脆化を抑制できる。

4. 結 言

鋳片表層改質による循環元素無害化技術の開発として、プラズマや電磁気技術を用いて連続鋳造機後面でスラブの表層を均一溶解し、熱間脆性の原因となるCuを無害化す

るため、表層溶融部にNiをワイヤー添加する技術を開発した。ホットシミュレーター実験、トータルモデルの開発、並列プラズマ実験、アロイング技術開発を経て、ベンチスケール試験装置を開発し、実鋳片サンプル(約400mm幅×100mm厚×7m長)を、表層深さ4mm程度を均一かつ安定に溶解し、無害化元素を溶融部へ添加することができ、処理鋳片の熱延により、表層Ni添加でCuによる表面赤熱脆性の抑制を可能とした。これにより、凝固プロセスおよび鋳片処理工程での有害元素の無害化を実現した。

謝 辞

本研究は、新日本製鐵(株)が経済産業省の補助金を受けて実施した国家プロジェクト“エネルギー使用合理化社会基盤材料関連技術等開発”の成果(の一部)である。

参考文献

- 1) Born, K.: Stahl Eisen. 73, 1268 (1953)
- 2) Melford, D. A.: J. Iron Steel Inst. 200, 290 (1962)
- 3) Nicholson, A. et al.: J. Iron Steel Inst. 203, 1007 (1965)
- 4) Kajitani, T. et al.: Tetsu-to-Hagané. 81, 185 (1995)
- 5) Imai, N. et al.: ISIJ Int. 37, 217 (1997)
- 6) Seo, S. et al.: ISIJ Int. 37, 240 (1997)
- 7) Rickett, R. L. et al.: Trans. Am. Soc. Met. 51, 310 (1959)
- 8) Abe, H. et al.: Tetsu-to-Hagané. 60, 1496 (1974)
- 9) 阿部秀夫:鉄鋼薄板の再結晶および集合組織.鉄鋼基礎共同研究会再結晶部会編,1974, p. 135
- 10) Era, H. et al.: Tetsu-to-Hagané. 70, 1946 (1984)
- 11) Kishida, K. et al.: Tetsu-to-Hagané. 76, 759 (1990)
- 12) Morita, M. et al.: Tetsu-to-Hagané. 80, 48 (1994)
- 13) Hasegawa, H. et al.: ISIJ Int. 43, 1021 (2003)
- 14) Yamamoto, K. et al.: Tetsu-to-Hagané. 90, 781 (2004)
- 15) Takeuchi, S. et al.: High Temp. Mat. Proc. 10, 525 (2006)
- 16) Yamamoto, K. et al.: The 5th International Symposium on Electromagnetic Processing of Materials. 2006, Sendai, Japan, ISIJ, p. 714
- 17) Yamamoto, K. et al.: CAMP-ISIJ. 20, 818 (2007)
- 18) Takeda, K.: Kouon Gakkai-shi. 16, 357 (1990)
- 19) Toh, T. et al.: The 6th International Symposium on Electromagnetic Processing of Materials. 2009, Dresden, Germany, ISIJ, p. 223
- 20) Toh, T. et al.: ISIJ Int. 45, 947 (2005)
- 21) Yamamoto, K. et al.: CAMP-ISIJ. 21, 1206 (2008)
- 22) 濱谷秀樹 ほか:2007年9月秋季溶接学会予稿
- 23) Yamamoto, K. et al.: CAMP-ISIJ. 20, 905 (2009)



山本研一 Ken-ichi YAMAMOTO
プロセス研究開発センター 製鋼研究開発部
主任研究員
千葉県富津市新富 20-1 〒293-8511



梅津健司 Kenji UMETSU
設備・保全技術センター システム制御技術部
マネジャー



藤 健彦 Takehiko TOH
先端技術研究所 数理科学研究部
主幹研究員 博士（環境科学）



丸木保雄 Yasuo MARUKI
設備・保全技術センター
プラントエンジニアリング部
グループリーダー



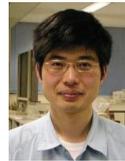
濱谷秀樹 Hideki HAMATANI
名古屋技術研究部 主幹研究員 工学博士



竹内 順 Sunao TAKEUCHI
先端技術研究所 数理科学研究部
主任研究員



恒成敬二 Keiji TSUNENARI
設備・保全技術センター
プラントエンジニアリング部 マネジャー



山田義博 Yoshihiro YAMADA
設備・保全技術センター 機械技術部
主任研究員 博士（工学）