

Cu 含有鋼の凝固界面反応を利用した化合物析出・分散モデルの構築

代表研究者 大阪大学大学院工学研究科 マテリアル生産科学専攻 准教授 小野英樹

1. 緒言

省資源、省エネルギー、炭酸ガス排出量削減の観点から、高度循環型の製鉄プロセスの構築が指向されており、将来に向け鉄源としての鉄スクラップの使用比率向上が最も重要な課題の一つとなっている。その一方、近年、様々な機能を持った合金の普及やスクラップ形状の複雑化などにより、スクラップ使用時における Cu ならびに合金元素の混入は避けられない上に、既存のリサイクルプロセスによる Cu の除去は困難である。Cu は熱延時の鋼表面における赤熱脆性の原因となることがわかっているが¹⁾、その反面、フェライト系ステンレスでは耐錆性、抗菌性、熱疲労特性を向上するために意図的に加えられることもある^{2,3)}。現在は、スクラップ中に含まれる Cu の有効利用を目的とした研究もいくつか行われており、微細析出する Cu-S による析出強化が注目されている⁴⁻⁶⁾。また、フェライト鋼中では MnS が Cu₂S とともに析出し、Ti 添加極低炭素(IF)鋼では Ti(C,N), TiMn-S, Ti₄C₂S₂などの他に Cu₂S が複合析出することが知られており、表面性状や材料特性に大きな影響を与えることがわかってきている^{7,8)}。そこで、今後スクラップ使用比率向上により予想される鋼中 Cu 濃度の上昇が鋼品質におよぼす影響を正確に把握し、①Cu の無害化、②スクラップ利用の許容度拡大、さらには ③Cu の有効利用（合金元素削減）に結びつけるために、本研究では、希土類元素(REM: Nd, La)に着目した。REM は元来 Cu と親和性が強い元素である。さらに、還元反応性が強く、また凝固時に液相に偏析しやすい性質を有する。これらから、鋼の凝固時に、Cu と REM が直接反応する可能性がある。そのことを明らかにするために、(1)Fe-Cu-Nd 系の 2 相分離、(2)Fe-Cu-Sn-Al 合金への Nd 添加、(3)溶鉄中 Cu の固定、(4)Fe-La-Cu 合金の一方方向凝固、(5)偏析による化合物析出を考慮した凝固解析の一連の研究を行い、REM と Cu の反応挙動について明らかにし、最終的に Cu 含有鋼の凝固界面反応を利用した化合物析出・分散につながる知見を得ることを目的とする。

2. 実験方法

2.1 Fe-Cu-Nd 系の 2 相分離

Cu と Nd をアルミナるつぼ（外径 38 mm, 深さ 45 mm, 容量 30 cm³）に入れ、高周波誘導炉を用いて Ar-H₂ 雰囲気中で試料を溶融し、あらかじめ Cu-20 mass%Nd 合金を作製した。作製した Cu-Nd 合金および Cu, 電解鉄を所定の組成になるようにそれぞれ秤量し、それらをアルミナるつぼ（外径 15 mm, 内径 11 mm, 高さ 100 mm）に入れた。そのアルミナるつぼをアルミナホルダーに入れ、1873 K, Ar 雰囲気中の電気炉内に挿入し、120 分保持した。保持後、炉から取り出し空冷させた試料をマイクロカッターで切断し、試料

を上部、下部に分けて各元素の濃度を ICP 発光分光分析装置で分析した。また、2 相分離した試料の縦断面を SEM, EPMA によって観察した。

2.2 Fe-Cu-Sn-Al 合金への Nd 添加

電解鉄と Cu, Sn, Al をアルミナるつぼ (外径 38 mm, 深さ 45 mm, 容量 30 cm³) に入れた。高周波誘導炉を用い、Ar-H₂ 雰囲気中で試料を熔融させた後急冷し、Fe-Cu-Sn-Al 合金を作製した。この合金をマイクロカッターで 2 分割し、一方をアルミナるつぼに入れて再び Ar-H₂ 雰囲気中で熔融し、Nd を上から添加した。この試料を取り出して急冷し、樹脂埋め、研磨した後 SEM, EPMA で観察した。また、Fe-Cu-Sn-Al 合金に Nd を添加せずに熔融のみ行った試料も、同様にして観察した。Nd を添加しなかった試料を Sample 2, 添加した試料を Sample 3 とした。

2.3 溶鉄中 Cu の固定実験

電解鉄、Cu, Al をアルミナるつぼ (外径 38 mm, 深さ 45 mm, 容量 30 cm³) に入れ、これをアルミナホルダーに入れた。これを Ar-H₂ 雰囲気の高周波誘導炉内で熔融し Fe-1 mass%Cu-2 mass%Al 合金を約 110 g 作製した。この試料から分析用に約 5 g 切り取り、残りを 3 分割して実験に用いた。この試料を再び Ar-5 vol%H₂ 雰囲気の高周波誘導炉内で加熱融解し、上から Nd を添加した。炉内は 1873 (±5) K, Ar-5 vol%H₂ 雰囲気中で保持し、その後炉内で急冷した。作製した試料を切断し、各元素の濃度を ICP 発光分光分析装置で分析した。また、作製した試料を樹脂埋め、断面を研磨した後 SEM, EPMA で観察した。

2.4 Fe-La-Cu 合金の一方向凝固

実験は縦型電気抵抗炉を用いて行った。鉄棒 (直径 10 mm, 純度 99.5 %), あらかじめ作製した Fe-2 mass%La 合金、Cu 粒合わせて約 30 g を MgO るつぼ (外径 18 mm, 内径 12 mm, 高さ 100 mm) に入れ、さらにそのるつぼを黒鉛ホルダーの中に入れた。黒鉛ホルダーを温度勾配をつけた電気抵抗炉内に設置し、炉を降温することにより試料下部から上部に向けて一方向凝固実験を行った。Ar 雰囲気中で室温から 1873 K まで昇温し、30 min 保持後、冷却速度 1 K/min で降温した。マイクロカッターで実験後試料を切断し、酸溶解後、ICP 発光分光分析法で固相率 0, 0.5, 1 付近の La 濃度を測定した。また、同じ実験条件において、Cu を添加しない Fe-La 合金試料の一方向凝固実験も行った。

3. 実験結果および考察

3.1 Fe-Cu-Nd 系の 2 相分離

Table 1 に試料の初期組成を示す。そして実験後の濃度分析結果を Table 2 に示す。実験

後の試料は2相分離しており、上部に Fe-rich 相、下部に Cu-rich 相が存在していた。

Table 1 Initial composition of a sample.

[mass%]				
No.	Fe	Cu	Nd	Al
1	50	40	10	-

Table 2 The composition of upper and lower part of the sample after experiment.

[mass%]					
No.	Part	Fe	Cu	Nd	Al
1	Upper	68.4	30.4	0.43	0.8
	Lower	21.6	69.9	7.21	1.3

Fig.1 に 2 相分離した各相 (Fe-rich 相、Cu-rich 相) の SEM, 組成像を示す。組成像は原子量が相対的に大きい元素の存在するところが白く写る。Fig.1(c)では色の濃さが 2 種類

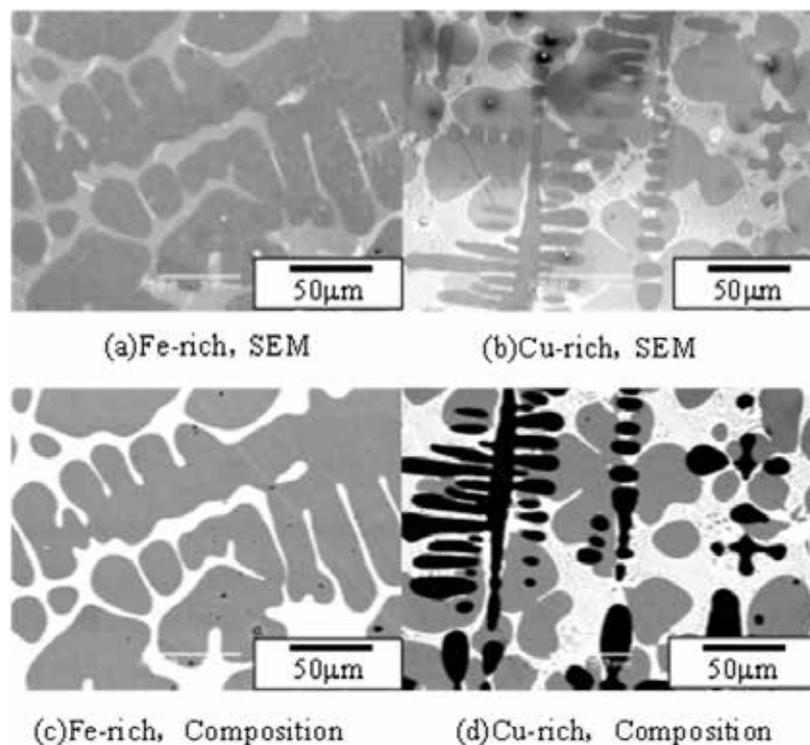


Fig.1 SEM and composition images of Sample 1.

であり、白い方は Cu または Nd を表しており、灰色の方が Fe を表している。Fig.1(d)では色の濃さが3種類あり、最も原子量の大きい Nd が最も白く、次に大きい Cu が灰色で、最も小さい Fe が黒く写っている。この(c), (d)から Fe-rich 相と Cu-rich 相各相中に、それぞれ Cu 相と Fe 相がみられる。すなわち、濃度分析の結果では、Fe-rich 相、Cu-rich 相各相にそれぞれ高い濃度で Cu, Fe が分析されたが、試料の各相内でさらに Fe 相と Cu 相に2相分離していることがわかる。

Fig.2に Sample 1 の EPMA マップを示す。Fig.1 と同様、両相中の Fe と Cu は相内で分離しているといえる。さらに Nd は両相ともに Cu の存在するところに含まれていることがわかる。すなわち、金属の熔融状態から凝固時に、Cu は Nd と引き合って Fe と相分離すると考えられる。

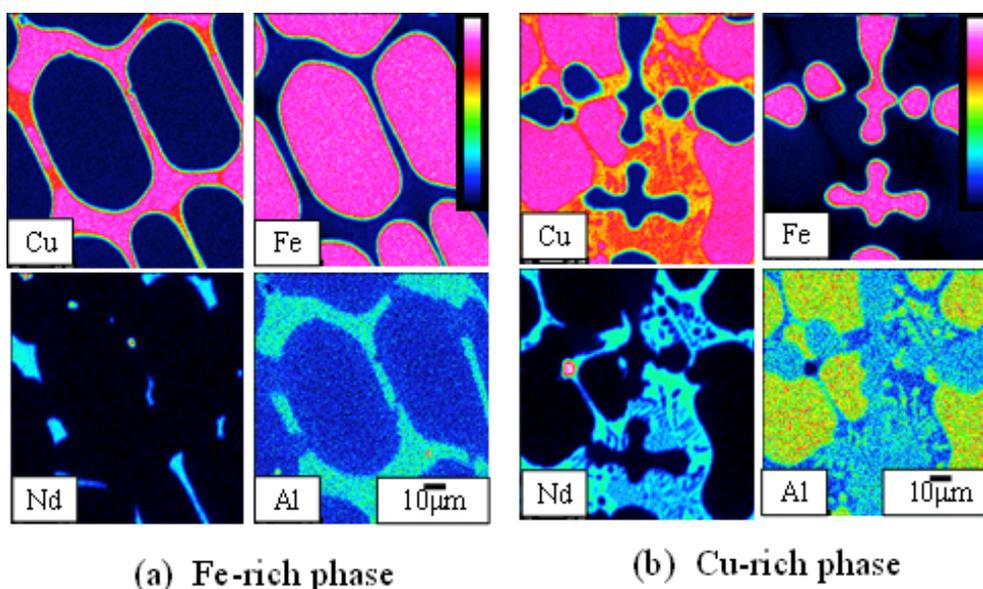


Fig.2 EPMA maps of Sample 1.

3.2 Fe-Cu-Sn-Al 合金への Nd 添加

Table 3 に各元素の初期濃度の計算値を示す。また、Fig.3 に Sample 2, 3 の SEM による組成像を示す。

Fig.3 の組成像から Nd 添加の有無で試料内部の組織が大きく変化していることがわかる。Nd を添加しなかった Sample 2 は組成に変化のみられない均一な像となったが、Nd を添加した Sample 3 では試料内で組成に偏りが生じた。また Fig.4, 5 に Sample 2, 3 の EPMA による画像を示す。Fig.4 より Nd を添加しなかった Sample 2 は Fig.3(a)と同様に、組成が均一になっていた。Fig.5 では Nd 添加によって組成に偏りが生じていることがわか

る。すなわち、Nd と Sn, Cu が同じところに存在し、逆に Fe 中には Nd がほとんど存在しないことが観察された。

Table 3 Initial composition of samples.

No.	[mass%]				
	Fe	Cu	Sn	Nd	Al
2	98	1.08	0.48	-	0.45
3	92.7	1.02	0.45	5.41	0.43

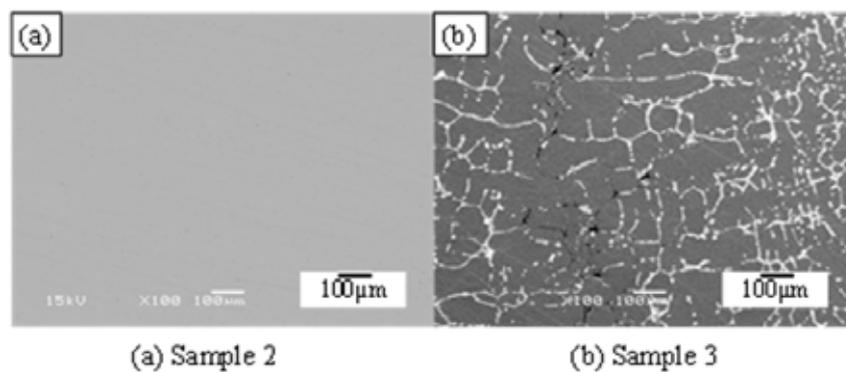


Fig.3 Composition images of Samples 2 and 3.

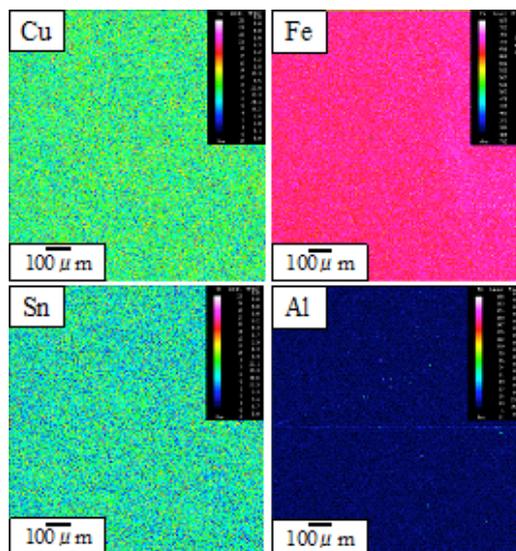


Fig.4 EPMA maps of sample 2.

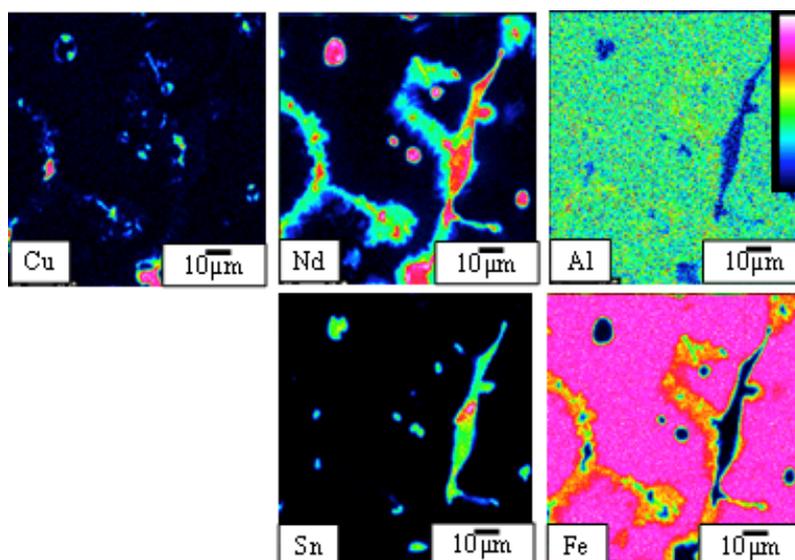


Fig.5 EPMA maps of sample 3.

Fig.4, 5 より、Nd を加えることによって組織内で相分離が起こることがわかった。そして、図より明らかに Nd が Cu, Sn と親和性が高く、Fe, Al とはあまり高くないことが示された。この結果から、Fe-Cu 合金中に Nd を添加すると Nd が Cu, Sn を捕捉して Fe から分離し、鋼の性質に影響をおよぼすと判断できる。

3.3 溶鉄中 Cu の固定実験

Table 4 に各試料の初期組成、保持時間を示す。さらに実験後に得られた試料の濃度分析結果を Table 5 に示す。Table 4, 5 より Nd の添加量を変えても実験前後で Cu 濃度に変

Table 4 Initial composition of samples.

No.	[mass%]				Time (min)
	Fe	Cu	Nd	Al	
4	92	1	5	1.9	30
5	87	1	10	1.8	30
6	92	1	5	1.9	10

Table 5 The composition of samples after experiments.

No.	[mass%]			
	Fe	Cu	Nd	Al
4	94.6	1.02	1.95	2.41
5	93.3	1.02	2.57	3.14
6	94.8	1.04	1.69	2.43

化がないことがわかる。

Sample 4-6 の SEM, 組成像を Fig.6 に示す。組成像の白い部分は、原子量の大きい Cu あるいは Nd である。Nd 濃度の高かった Sample 5 の組成像は Sample 4, 6 よりも白い部分が多く、つながっていた。また、Sample 4 の EPMA マップを Fig.7 に示す。Fig.7 より Sample 4 の縦断面の組成は Fe、Nd-Cu、Nd-Fe-Cu となっている。特に、Cu の存在するところには必ず Nd が存在していることがわかる。溶鉄中 Cu, Nd の挙動について、Fig.6 において Sample 4-6 でどれも Fig.3(b)と同じ様子が観察された。また、Nd 濃度の高い Sample 5 の方が低い Sample 4, 6 より白い部分が多く Nd であると推測される。さらに、この白い部分は粒界近傍に多く存在しているのではないかと推測される。これらのことから、鋼の凝固時に Nd が偏析することに伴って Cu が Nd に捕捉されるのではないかと考えられる。

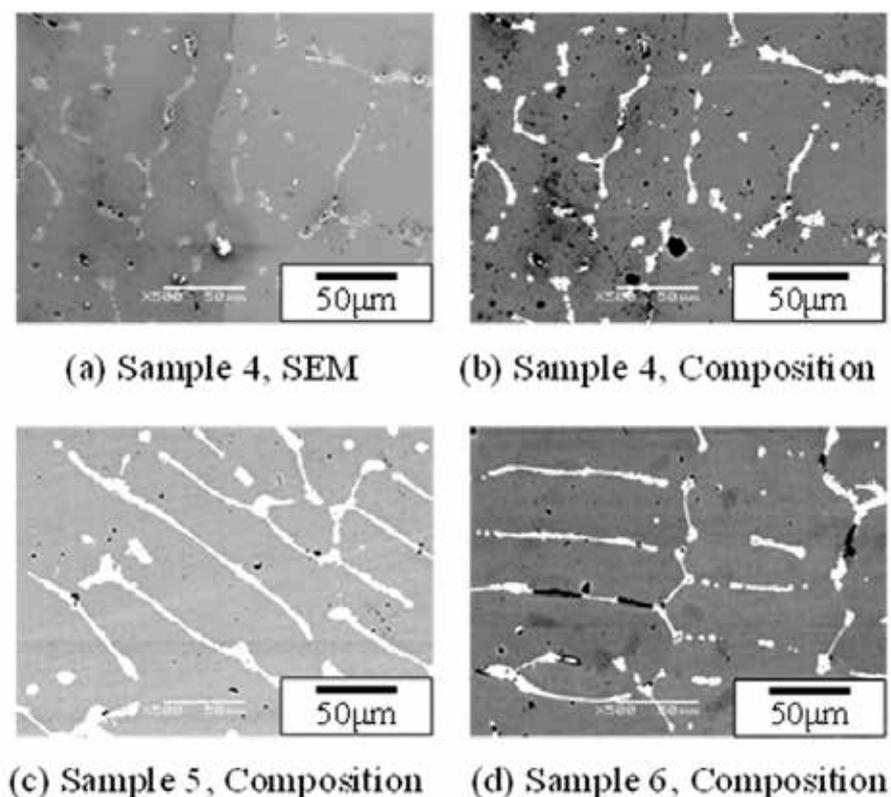


Fig.6 SEM and Composition images of samples 4-6.

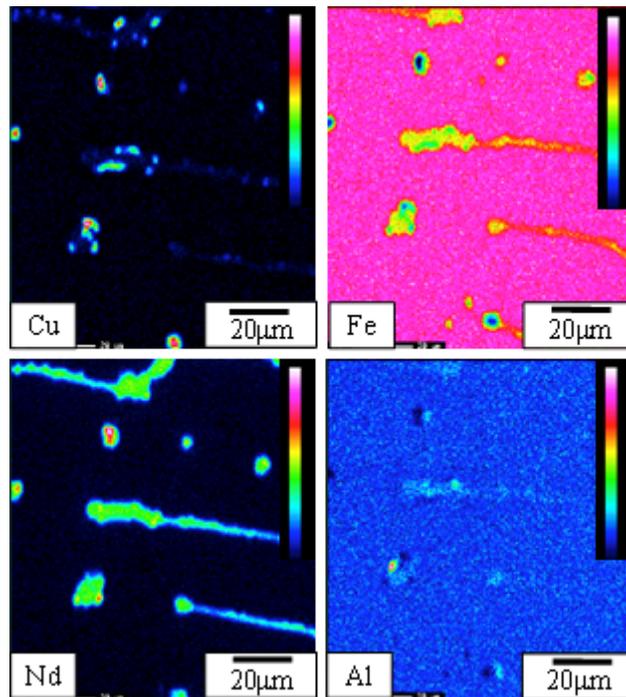


Fig.7 EPMA maps of sample 7.

3.4 Fe-La-Cu 合金の一方向凝固

試料の初期組成ならびに実験結果(固相率 $f_s \approx 0, 0.5, 1$ における La 濃度)を Table 6 に示す。また、La 濃度の固相率による変化を Fig.8 に示す。固相率 0 が凝固開始地点、固相率 1 が凝固終了地点を示す。この結果から Fe-La 合金の一方向凝固では、凝固最終部に偏って La が分析され、La が強い偏析元素であることがわかった。一方、Fe-La-Cu 合金の場合には、凝固初期から最終部まで La の濃度がほぼ低い一定値をとり、偏析がみられなかった。以上より、凝固中に広い固相率にわたって La と Cu が結びついて固定されることにより、Cu が存在すると La の偏析がみられなくなると考えられ、すなわち La により Cu が固定されることが示唆される。

Table 6 Initial composition of samples and the La content of samples at $f_s = 0, 0.5$ and 1 after experiment.

No.	[mass%]			[mass%La]		
	Fe	Cu	Nd	$f_s \doteq 0$	$f_s \doteq 0.5$	$f_s \doteq 1$
7	99.97	0.03	0	0	0.0054	0.13
8	99.97	0.03	0.5	0.0028	0.0028	0.0030

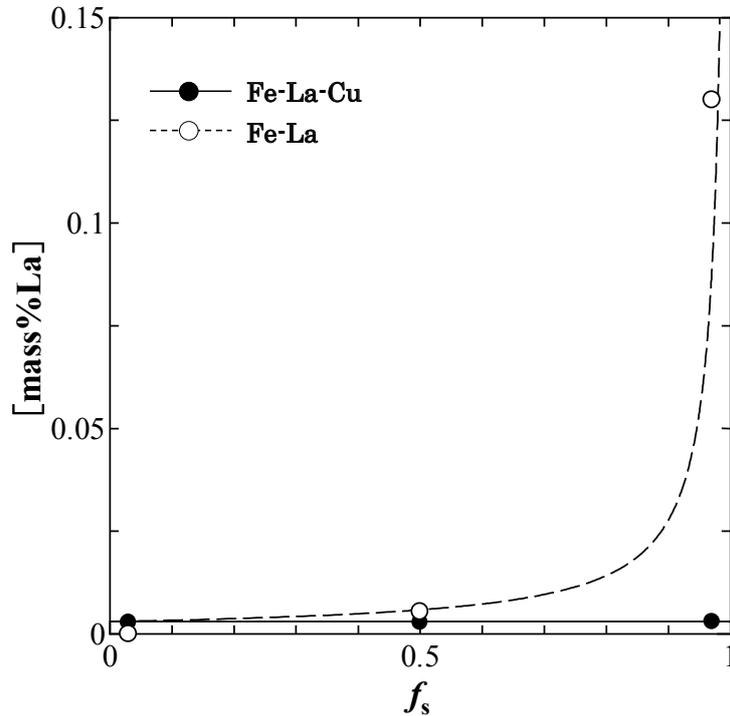


Fig. 8 The variation of [mass%La] with solid ratio in unidirectional solidification of Fe-La and Fe-La-Cu alloys.

3.5 偏析による化合物析出を考慮した凝固解析

鋼の凝固進行時、液相中 La が偏析により濃化した際、濃化した La が共存する溶質元素 Cu と反応し、Cu-La 系の化合物(Cu₆La など)を生成すると考え、鋼の凝固進行時における Cu₆La の生成を考慮した La, Cu の偏析挙動について解析を行った。モデル図を Fig.9 に示す。

① 液相を完全混合状態であると仮定し、Scheil の式から液相に対して 1%凝固が進行するときの溶質濃度を計算した。

② ①で計算される各溶質濃度に対して、凝固界面においてただちに Cu-La 化合物が生成し La が初期濃度まで下がるとし、反応に使われた La と Cu(Cu₆La を想定し、La の原子数の 6 倍の Cu)の分、濃度が下がるとして液相中平衡濃度をそれぞれ計算した。

③ ①と②の操作を残存する液相に対して繰り返し行い、固相率 0.999 まで計算した。

以上の計算により得られた鋼の凝固進行時における固相率にたいする La, Cu の濃度変化の例 (初期 La 濃度 0.015 mass%, 初期 Cu 濃度 0.1 mass%) を Fig.10 に、反応を考慮しない場合の濃度変化とともに示す。Fig. 10 において、Cu は凝固初期(低固相率)から La と結びついて化合物生成反応を起こし、La と Cu が固定されることにより、偏析がみられな

くなる挙動が示された。

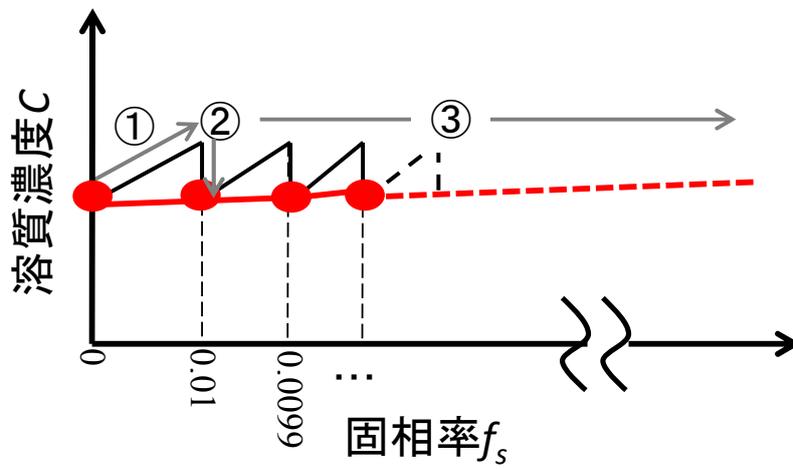


Fig. 9 A calculation model proposed in this work.

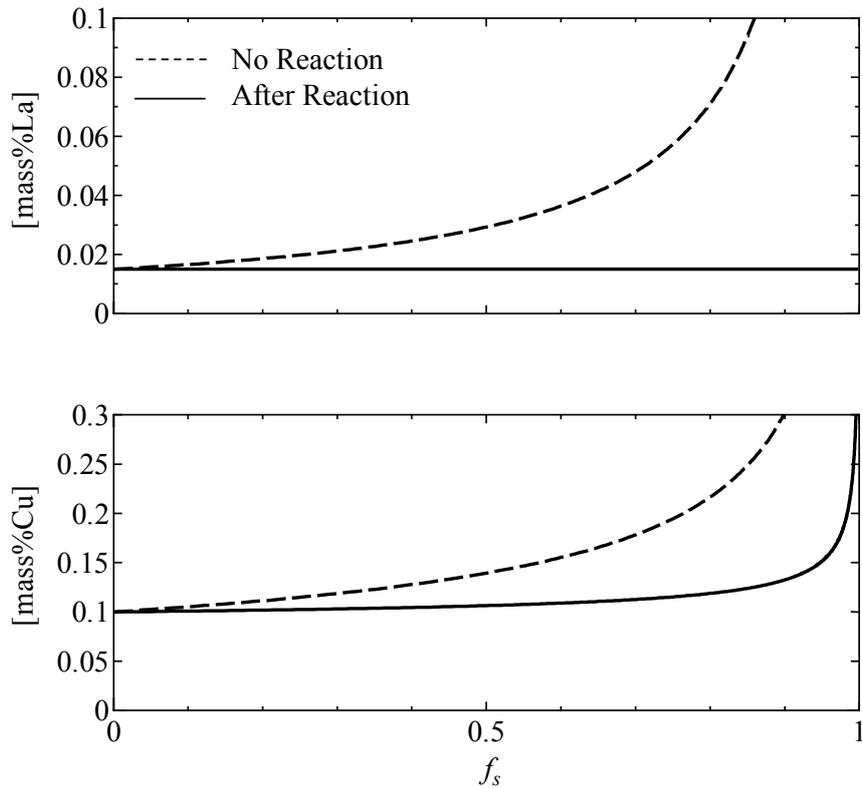


Fig. 10 The variation of La and Cu contents of iron during solidification.

4. 結論

鋼中循環性元素である Cu の無害化・有効利用に向けて、強還元反応性を有し Cu との親和性が強く、また凝固時に液相に偏析しやすい性質を有する希土類元素(REM: Nd, La)に着目し、Fe 中 Cu と REM 間の反応に関わる一連の研究を行い、以下の結論を得た。

(1) Fe-Cu-Nd 系の 2 相分離に関して、Fe-Cu-Nd 合金の熔融状態から凝固時に Cu は Nd と引き合って Fe と相分離することがわかった。

(2) Fe-Cu-Sn-Al 合金への Nd 添加により組織内で相分離が起こることがわかった。そして、Nd が Cu, Sn と親和性が高く、Fe, Al とはあまり高くはないことが示された。Fe-Cu 合金中に Nd を添加すると Nd が Cu, Sn を捕捉して Fe から分離し、鋼の性質に影響をおよぼすと判断できる。

(3) 溶鉄中 Cu の固定実験から、Nd は粒界近傍に多く存在していると判断され、鋼の凝固時に Nd が偏析することにもなって Cu が Nd に捕捉されると考えられる。

(4) Fe-La-Cu 合金の一方向凝固実験ならびに偏析による化合物析出を考慮した凝固解析結果から、凝固中に広い固相率にわたって La と Cu が結びつき固定されることによって偏析がみられなくなる挙動が示された。

謝辞

本研究は公益財団法人 JFE21 世紀財団 2015 年度・技術研究助成により行ったものである。ここに謝意を表します。

[文献]

- 1) 及川勝成, 勝又茂彰, 大沼郁雄, 石田清仁: *CAMP-ISIJ*, **22**(2009), 846.
- 2) 濱田純一, 神野憲博: *CAMP-ISIJ*, **25**(2012), 1174.
- 3) 神野憲博, 井上宣治, 濱田純一: *CAMP-ISIJ*, **25**(2012), 1175.
- 4) 石黒康英: *CAMP-ISIJ*, **27**(2014), 310.
- 5) 片岡隆史, 有田吉広, 高橋史明, 黒崎洋介, 大沼郁雄: *CAMP-ISIJ*, **25**(2012), 1080.
- 6) 浦田健太郎, 小林能直, 遠藤理恵, 須佐匡裕: *CAMP-ISIJ*, **26**(2013), 843.
- 7) 大沼郁雄, 永澤佑也, 及川勝成, 石田清仁, 片岡隆史, 有田吉宏, 久保田猛, 杉山昌章: *CAMP-ISIJ*, **25**(2012), 1079.
- 8) 石黒康英, 村山尚志, 佐藤馨, 黒田光太郎: *鉄と鋼*, **95**(2009), 672.