

## — 論 說 —

## 鋼塊偏析研究への高硫黄鋼の利用

(昭和 28 年 4 月本會春期講演大會にて講演)

加 藤 健\*

UTILITY OF HIGH SULPHUR STEEL IN THE STUDY OF  
SEGREGATION IN INGOTS

Takeshi Kato.

## Synopsis;

Internal state of the high-S free cutting steel, weighing about 4t., was examined in detail. The segregation of elements and the distribution of inclusions were thoroughly explained; the segregation was about the same degree as in ordinary steel ingots.

In the maximum positive segregation zone near the top of the ingot, all the elements were found in higher concentrations than the average value. But in the inverted V-segregation zone, S and Cu were in positive segregation, while Mn, Si and O<sub>2</sub> in negative and that of C was not clear enough. In the V-segregation zone, the tendency was as in the inverted V-segregation, but not so clear because of its scarcity. In the so-called negative segregation zone in the lower middle part of ingot, the concentration of S, Cu and C were lower than the average, while that of Mn, S, and O<sub>2</sub> were extremely high.

It was found out by microscopic examination that there were a few silicate inclusions in the inverted V-segregation zone and a great many in the negative segregation zone.

It was observed that the investigation of a high-S steel ingot would provide us an easy clue to some hitherto-undiscovered features of the segregation in an ordinary steel ingot due to the conspicuousness of segregation in the high-S steel ingot.

## I. 緒 言

鋼塊偏析は鋼塊の健全性に関して極めて重要な問題であり、古くから多くの研究が行われているが、その機構は完全に究明されているとは云えない。リムド鋼塊では全く様子が異なるが、キルド鋼塊とセミキルド鋼塊に出現する偏析の種類は略々同様であり、鋼塊上部の最大正偏析の他、Λ及びV偏析、鋼塊下部中央の負偏析が主要なものである。これ等の偏析の発生機構については種々の説があり、広く一般に認められて居る説はない様であるが、それは主として現象の把握の困難さのために、考察に主点が置かれる為ではないかと思われる。

高硫黄鋼 4t 鋼塊を詳細に解剖調査した所、当然の事乍ら介在物が多量に出現しているので、その形状、種類分布が極めて明瞭に把握され、諸成分の偏析状況との関

連が明になり、上述の諸偏析発生機構解明のための有力な一資料が得られた。

これを利用して鋼塊偏析に関する研究を実施しつゝあるがこゝには上記鋼塊の調査から得られた結果を報告し、本鋼が鋼塊偏析研究に利用価値の大きいと思われる事を述べる。

## II. 鋼塊の履歴

調査した鋼塊の履歴の概要は第1表の如くである。

## III. 縦断面のマクロ的観察

鋼塊を中央にて縦断し、断面を研磨の上サルファーブルーを撮り、マクロ腐蝕を行つた

\* 八幡製鐵 K.K. 八幡製鐵所

第1表 調査鋼塊の履歴

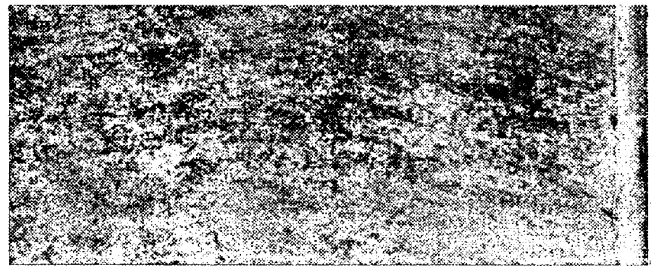
製鋼爐	鹽基性固定式 60t 平爐					
製鋼法	屑鐵—熔銑, 酸素製鋼					
差物	爐内 Fe-Si-Mn, Fe-Mn					
	取鍋 Fe-Mn(一部), Fe-Si(少量), S.....Al 使用せず					
取鍋分析値	C%	Si%	Mn%	P%	S%	O%
	0.11	0.05	0.83	0.024	0.286	0.021
出鋼溫度	1660°C (爐内, 熱電對)					
造塊法	下廣角型鑄型, 上注, 押湯なし, 8t930 鑄型にて脱酸劑の使用なし					
	注入所要時間	52 sec.				
	注入溫度	1638°C (光高溫計)				

第1図は断面をマクロ腐蝕したもの写真で、 $\wedge$ 及び若干のV偏析が認められ、(サルファープリントには勿論更に明瞭である。) 気泡は比較的少く、パイプは可成り深く、キルド鋼塊に近いセミキルド鋼塊の様相を示している。

第1圖 断面のマクロ腐蝕写真(約 $\times 1/12$ )(3/5 縮寫)

第1表に示した如く、O% が可成り低く、Al は全然使用せず、且つ Fe-Si の使用も僅かで Si% が低いに

も拘わらずこの様な状態を示しているのは、高 S, Mn のために之等が脱酸に利いているものと思われる。後述の如く硫化物と珪酸塩の混合介在物が可成り認められる事からもこれが推察される。パイプの深い事は、この鑄型の形状も多分に影響していると思われるが、上述の如く脱酸が利きすぎて居る事も原因であらう。しかしこのパイプは分塊圧延時に圧着され、實際上殆んど問題を起さなかつた。柱状晶が異常に発達しているが、詳細に観察すると例えば第2図の如く矢張り外側部にのみ顯著である。



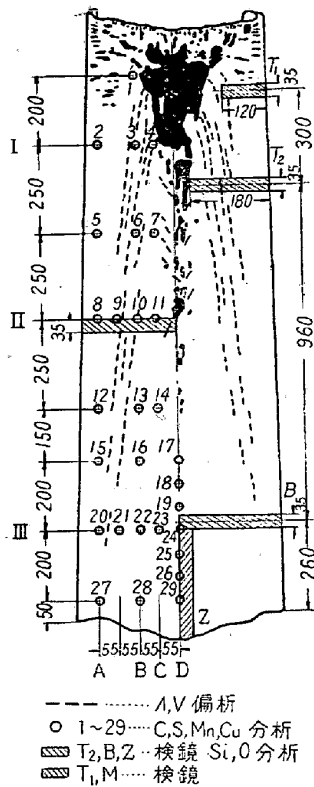
第2圖 中央部附近のマクロ組織(貨物大)(3/5 縮寫)

尙本鋼種のサルファープリントを撮るのは可成りむづかしく、硫酸濃度を0.1%とし、調整後充分放置し、印画紙浸漬時間は6分、圧着時間は5分とした。

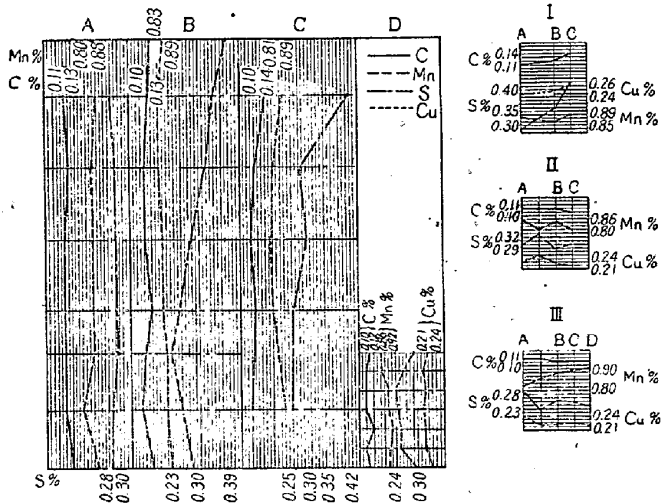
#### IV. 成分元素の偏析

第3図に示した位置より分析試料を採取し、分析した結果を第4, 5図に示した、Cu を特に分析した意味は Cu はガス、介在物に關与せず偏析の標準になると考えたからである。各元素の偏析の程度は普通のセミキルド鋼塊の程度であつて、S と雖もその偏析の絶対値こそ大きい、取鍋分析値に対する比は、普通のセミキルド鋼塊と同程度である。即ち本鋼塊は極めて高Sであるとは云え、その偏析程度は特に大きいという事はない。

第4図を見ると鋼塊中央上部の所謂最大正偏析部ではすべての元素が高い値を示して居る事が認められる。しかし詳細に検討すると、 $\wedge$ 及びV偏析部ではSは明に高い事が認められ、Cu も大体同様の傾向であるが、(但しV偏析部は少いので明らかでない。) O はその傾向が必ずしも明らかでなく、Mn は偏析程度は小さいとは云え全く反対の傾向で、却つて低い値を示している。又鋼塊下部中央の所謂負偏析部では、S, Cu, O 共に低い値を示して居るが、Mn は矢張り反対に却つて高い値を示している。第5図は第3図の T<sub>2</sub>, B, Z 部について特に O 及び Si の分布を詳細に調べた結果で、O, Si は共に全く同様の傾向を示しており、 $\wedge$ 偏析部では低く、鋼塊下



第 3 圖

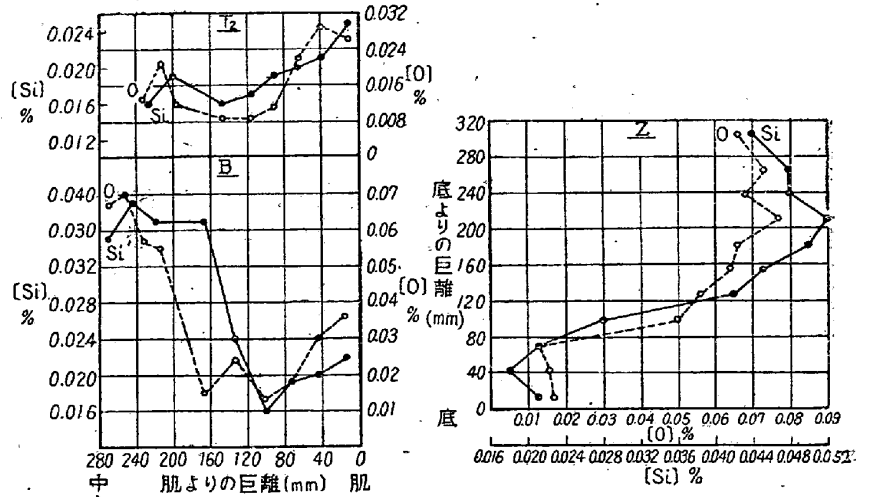


第 4 圖

部中央の負偏析部と言われる所では極めて高い値を示している。この傾向は前記 Mn の示した傾向と全く同様である。又第 5 図では鋼塊底部の一寸上の所にも Si, O の低い所がある事が認められる。

尙 O の分析は真空熔融法によつて行つたものであり、又 Si の分析に際しては SiO<sub>2</sub> との分離をも計つたが、分離は十分と思えなかつたので、こゝには ΣSi で表示した。

この様に一般に認められて居る鋼塊の諸偏析部に於て元素間に偏析傾向の相異があるという事は、次に述べる。



第 5 圖

介在物の分布状況と共に鋼塊の偏析発生機構を考える際に極めて重要な事であろうと思われる。

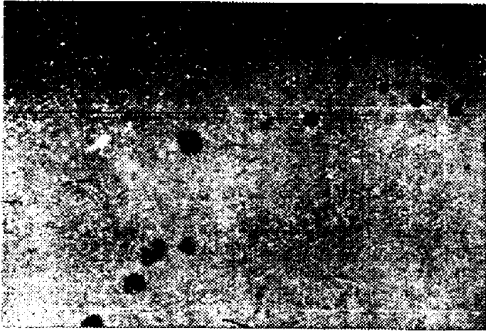
### V. 介在物の分布

第 3 図の T<sub>1</sub>, T<sub>2</sub>, M, B, Z について詳細に検鏡した所によれば、当然の事乍ら硫化物が圧倒的に多く認められる。この硫化物は殆んどすべてが鳩灰色を呈し、MnS 主体と思われるものである。(別に鋼塊上部のパイプに近い所から採取した試料には、やゝ赤味を帯びた FeS が多いと思われる硫化物も若干認められた。) この硫化物は球状のものもあるが、(第 6 図 a) 不規則形状のものもあり、(第 6 図 b) 球状のものでも粒界にある事が明かに認められるものもある。(第 6 図 a) 極めて稀に紐状のものも認められた。(第 6 図 c) 大きさは鋼塊の肌から中央に行くにつれて大きくなつて居る事が明らかであり、(第 6 図 d, e, f) 量的の分布は検鏡によつて明かにする事は困難であつた。

次に硫化物と珪酸塩の混合した介在物(第 6 図 g)が比較的頻度多く認められたが、この種の介在物は殆んどすべて球状に近い。この混合の割合、硫化物の存在の仕方は場合々々で異なるが、(検鏡では一断面が見えるのみである故これ等を詳細に比較するのは困難である。)硫化物と珪酸塩との境目は常に硫化物側の方が凸である。この種の介在物の中には数は少ないが殆んど珪酸塩が主体となり周囲に若干の硫化物を有するのみのものもある。(第 6 図 h) これは例外なく特に大きく、完全な球状を示しているが、肌近くにも、又内部にもあり、その出現の規則性は明らかでない。もつとも第 6 図 (g) と (h) とを劃然と区別する事は出来ない。(第 6 図 i) これ等の混合介在物は一般に硫化物単独の介在物に比べて大きい。

第 6 圖

(a)



試料：B—2      ×273 (4/5 縮寫)

(e)



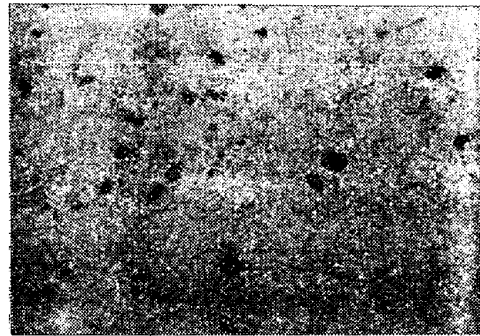
試料：T<sub>2</sub>-3      ×145 (4/5 縮寫)

(b)



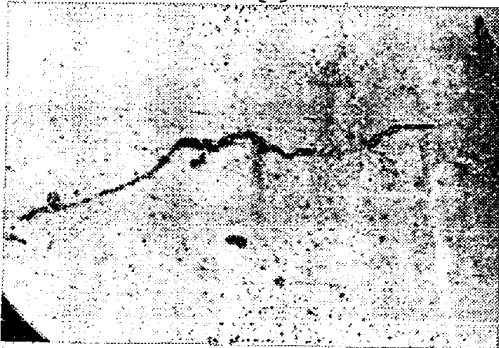
試料：T<sub>2</sub>-5      ×273 (4/5 縮寫)

(f)



試料：T<sub>2</sub>-6      ×145 (4/5 縮寫)

(c)



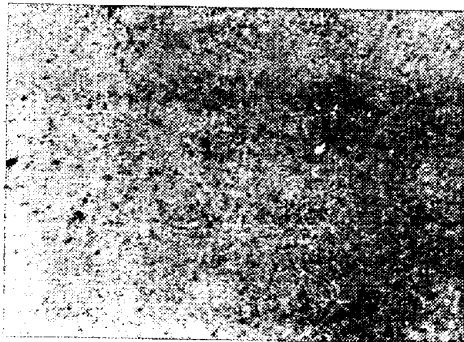
試料：B—1      ×145 (4/5 縮寫)

(g)



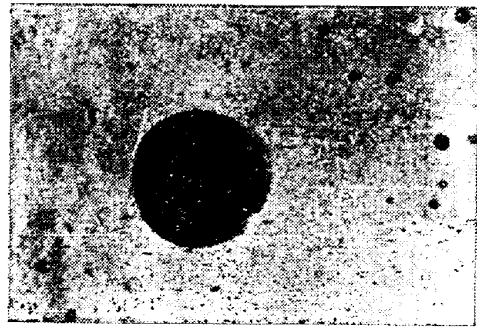
試料：B—6      ×273 (4/5 縮寫)

(d)

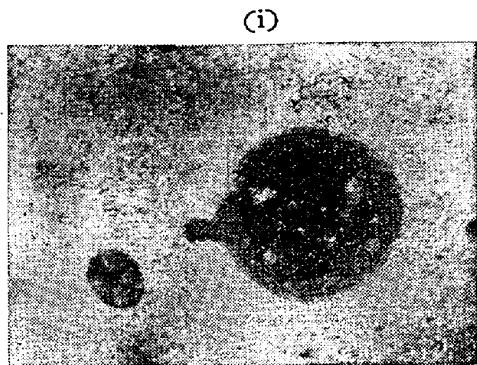


試料：T<sub>2</sub>-1      ×145 (4/5 縮寫)

(h)

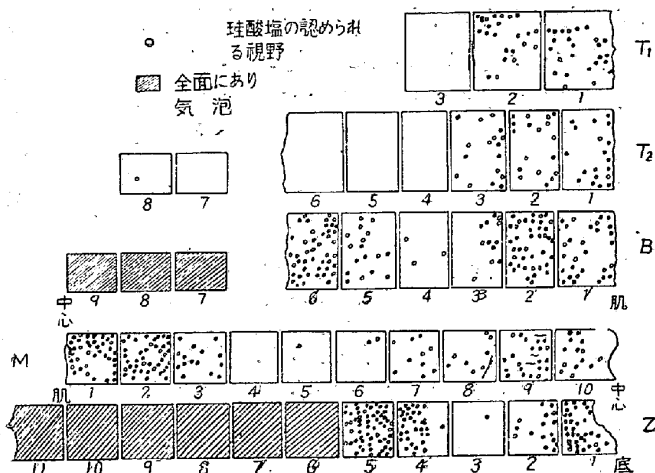


試料：B—2      ×273 (4/5 縮寫)



試料：B-5      ×273 (4/5 縮寫)

が、肌から内部へ向つての大きさの変化は硫化物の場合程は顯著ではない。従つて肌近くでは周囲の硫化物に比べて特に顯著に大きい。この場合介在物は鋼塊各部に一樣に出現してはおらず、或傾向を持つている。即ち第7図に示した如く、鋼塊の肌近くでは比較的多く、△偏析部では殆んど認められず、鋼塊中央部では再び認められるが特に中央下部の所謂負偏析部には圧倒的に多い。更に底部の一寸上にも殆んど認められぬ所がある。



第 7 図

この他に検鏡の際に黒い点が相当多く認められたが、これは介在物が研磨によつて取去られた跡であるとのみは思われず、鋼片に於ては認められなかつた所から考えると、恐らく微小気泡ではなからうかと思われた。

## VI. 考 察

### 1. 鋼塊調査結果の総合

偏析にはマイクロ偏析とマクロ偏析とがあり、マイクロ偏析とは所謂粒間偏析である。粒間偏析による残存母液相への各元素の偏析富化があつても、それが所謂柱状晶部に於ける如く、晶間に捲込まれたまゝで凝固すれば、マクロ偏析は殆んど現われぬ。残存母液相と凝固相との相対的移動があれば、こゝで問題とする様なマクロ偏析を生ずる。しかしこの様にしてのみ偏析が生ずるならば

その程度の差こそあれ各元素共同傾向の偏析を示すべきである。所が第 4, 5 図に示した如く、必ずしもその様になつていない。これを更に明確にするために、熔鋼凝固鋼間の分配のみで、介在物、ガス等に関与しない Cu を基準にして考えて見る。

前述の如くマクロ偏析のもと粒間偏析であるから、Scheuer<sup>1)</sup> の式を利用し、

$$l = (Co/Cl)^{r/r-1} \dots \dots \dots (1)$$

1/r = k とすれば

$$\log Co/Cl = (1-k) \log l \dots \dots \dots (2)$$

l: 残存液相量

Co: 始めの液相濃度

Cl: 残存液相濃度

r: 共軛液固相濃度比 (>1)

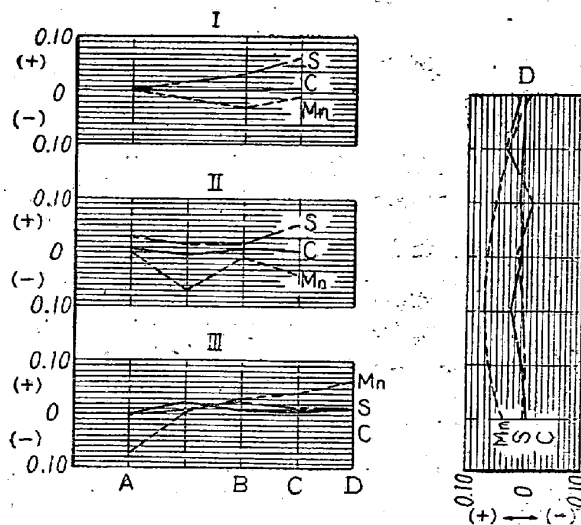
(2) 式は Chipman<sup>2)</sup> の示した式と同じである。Cu 及び比較せんとする元素のサフィックスとして夫々 Cu 及び x を用いれば

$$\log Co^x/Cl^x = \frac{(1-k_x)}{(1-k_{Cu})} \log Co^{Cu}/Cl^{Cu} \dots \dots (3)$$

第 2 表

	C	S	Mn	Cu
k	0.19	0.05	0.84	0.56

k の値としては第 2 表<sup>2)</sup>を用い、取鋼分析値に最も近い値を示している第 3 図 2 の位置を基準として (3) 式によつて計算された値と、実際の分析値との相異を示せば第 8 図の如くなる。Cu を基準にしたのである故 Cu は常に ± 0 である。(1) 式には液相中に於ける拡散は完全なものとの仮定が入つていたので、元素によつて拡散度合に差があれば、第 8 図には若干の+或は-が現れるであろうが、その傾向は同様であるべきであろう。斯く考えれば、C については尙不明であるが、S はバイ



第 8 図

ブ附近の所謂最大正偏析部にやゝ多目に偏析しているようであり、又 Mn は明かに異つた偏析傾向を示している。この事はこの鋼塊の偏析には凝固鋼と残存熔鋳との相対的移動のみならば、他の相の特別な動きが関与している事を示すものであろう。他の相としては介在物、ガス等が考えられるが、ガスについてはCの傾向が尙不明の事と共に問題を残しており、介在物の中の硫化物についてはSのやゝ異つた偏析程度が認められる程度であるが、Mnの異つた偏析傾向は第5図のSi, Oの著しい傾向と考え合せれば珪酸塩介在物の特異の挙動があると思われ、第7図の珪酸塩を含む混合介在物の分布と結びつけられる。

高硫黄鋼の鋼塊は Gregory-Whiteley<sup>5)</sup>によつても調べられているが、試料採取個所が数ヶ所に過ぎぬために鋼塊全体の状況は把握出来ない。本鋼塊ではその全貌が略々明かにされ、特に鋼塊各部位に於ける珪酸塩の分布状況は注目に値すると思われる。

珪酸塩の鋼塊中に於ける分布は Ni-Cr 鋼について Dickenson<sup>4)</sup>によつて調べられており、又三井、小東両氏<sup>6)</sup>によつても調べられているが、何れも分析のみ頼つたものである。矢張り何れも鋼塊下部中央附近に珪酸塩の多い事が認められているがリムド鋼に於てもこの部分に珪酸塩の多い事が認められている<sup>9)</sup>。本鋼塊ではそれが極めて明瞭に認められた他に、A偏析部に珪酸塩が極めて少い事も明らかにされ、又底部より一寸上の所にも珪酸塩の少い部分のある事も認められた。上記の他の例ではこれ等は必ずしも明らかでなく、又若干異つた点も認められている様である。この様な珪酸塩の分布はこゝに調査した他の結果と共に偏析機構究明の有力な資料となると思われる。結果の要点をあげれば次の如くである。

混合介在物はすべて球状であり、又大きさも一般に大きいのであるから、凝固相の少い、比較的高温の時に析出したものと考えられ、その硫化物、珪酸塩の混合状態から見て初め一液相として析出したものが温度降下につれて二液相に分れたものと推察される。この際温度降下につれて次第にSが富化された事も考えられる。即ち周辺にのみ硫化物を有する大きな混合介在物が認められる事がその一根據で、これは極めて早期に析出していたもので、温度降下につれてSが富化されたが内部への拡散十分ならず周辺に止つたものと考えられる。この分在物の状況は前述の如くS, Mnが可成り脱酸に関与していると思われる事と考え合せられる。又この介在物は推察された析出時期から考えて比較的移動が容易である事も考

えられる。

硫化物単独の介在物は球状のものもあるが、不規則形状のものも多く、又粒界にある事が明瞭なもののある事、肌から内部へ向つて大きさの変化の著しい事等から考えて前記混合介在物よりも析出時期は遅かつたものと思われる。従つてその移動は混合介在物程は容易でなかつたと考えられる。そのため硫化物分布の特異性は混合介在物のそれに比べて顕著でないであろう。

混合介在物は前述の如く移動容易とは云え、柱状晶部では柱状晶の発達のために晶間に捲込まれ、異常な分布を示していないが、これより内部では結晶状況が異なるので移動が行われたものと思われる。移動が行われたと思われる根拠は本節の始めに述べた如くである。

柱状晶部に於いても混合介在物は下部の方が多し、上部には気泡が存在する事、O分析値も下部の方が大きい事、及び上部の気泡部に若干のA偏析的のものが認められる事(第1図)等は一般にA偏析の出現の仕方はセミキルド鋼塊とキルド鋼塊とではその趣きをやゝ異にする事と共にガス相についての考察の重要性を思わせるが前述の微小気泡の分布が尙明かに把握されない事、O分析値の傾向の明確でない事等のために現象の把握が尙不十分である。

## 2. 鋼塊偏析研究への有用性

鋼塊偏析については Committee on Heterogeneity of Steel Ingots<sup>7)</sup>の広汎な研究があり、諸偏析の機構について種々の説明が行われている。特に下部中央の負偏析の発生機構の解明は他の偏析の発生機構にも連ると考えられるので最も重要な点であると思われる。これについては random nucleation の結果としての沈澱晶と説明するものも多いが<sup>7,8,9)</sup>最近特に鋼塊の vertical solidification が論議されて<sup>10,11)</sup> accelerated solidification の結果としても説明されて来ており<sup>12)</sup>、沈澱晶を否定する傾向も強い様である。これ等の何れによつてもこゝに明かにされた鋼塊の内部状況を完全に説明するのは困難であろう。こゝに明かにされた結果のみから機構を説明せんとすれば、緒言に述べた如き弊に陥る事となるので目下本鋼種を利用して脱酸程度の変化、凝固過程に於ける種々の処置を変える事等によつて種々実験中である。その結果更に多くの現象を把握し得たら偏析機構について詳細に考察する事とし、こゝには本鋼塊には一般の鋼塊に出現する諸偏析が極めて明瞭に現われ、又それを把握するのが極めて容易であるので、偏析機構の研究に極めて有用であろうと思われると言うに止める。

## VII. 結 論

高硫黄鋼の 4t 鋼塊を縦断し、各成分元素の偏析状況、介在物の種類、形状、大きさ、分布を詳細に調査した所、本鋼塊では一般の鋼塊に現れる諸偏析が極めて明瞭に認められ、且つ各偏析部の特長が明らかで、更に介在物の性状、分布は凝固機構解明に大いに参考になるものと思われ、而も之等の現象の把握は極めて容易であるので、本鋼種は鋼塊偏析の研究に利用価値が大きいと思われた。

尚本鋼塊の内部性状の全貌が略々明かにされたので、快削鋼性状についての参考となると思われた。

(昭和 28 年 9 月寄稿)

## 文 献

- 1) E. Scheuer: Zsch. Metallk. (1931) 237
- 2) A. Hayes and J. Chipman: AIME, I. & St. Div. (1939) 85
- 3) E. Gregory & J. H. Whiteley: J. I. & St. Inst. CXLIV No. II (1941) 9
- 4) M. Baeyertz: Nonmetallic Inclusions in Steel (1947) ASM, 65
- 5) 三井三郎, 小東 哲: 學振 19 委報告, 19 委, 013—014 (昭和 17 年)
- 6) A. Hultgren, G. Phragmen & others: J. Met. Feb. (1951) 101
- 7) Special Report on the Heterogeneity of Steel Ingots, J. I. & St. Inst. 1st Report (1926), 2nd Report (1928), 7th (1937), 8th (1939) Report
- 8) B. R. Queneau: Symposium on the Solidification of Metals & Alloys, AIME (1951) 52,
- 9) Basic Open Hearth Steel Making, AIME (1951) 442
- 10) Discussions about 8)
- 11) E. A. Loria: Blast Fce. & St. Plant, April (1952) 410
- 12) E. Marburg: Jnl. Met. Feb. (1953) 157

## Mn-Cr 系低合金鋼の焼戻脆性について

(昭和 27 年 4 月本會講演大會にて講演)

高尾善一郎\*・高橋 孝吉\*・西原 守\*・谷藤彌壽生\*

## TEMPER-BRITTLENESS OF THE MEDIUM-C LOW Mn-Cr STEELS

Z. Takao, K. Takahashi, M. Nishihara, and Y. Tanifuji

## Synopsis:

The following items were investigated using the medium carbon, low Mn-Cr steels containing various amount of P, Mo and Ti.

- i) Influences of the content of nitrogen in steel and the fixing nitrogen by adding Ti on the temper embrittlement.
- ii) Influences of the contents of P and Mo in commercial ranges on the temper brittleness.
- iii) Investigations on the temper brittleness by applying a re-tempering heat treatment.
- iv) Correlation between the temper embrittlement and the impact transition temperature.
- v) Correlation between the temper brittleness and the electric resistance.

And the results obtained by the investigation were as follows.

- A) It was observed that the temper brittleness at lower temperature (TELT) ranging 250-

\* 株式会社神戸製鋼所