

造塊作業の研究 (IV)

(鋼塊内に於けるサンドの分布及びその一考察)

(昭和 29 年 4 月本会講演大会にて講演)

前川 静 弥*・中川 義 隆**

STUDY ON INGOT-MAKING PRACTICE (IV)

(Distribution of Sand in the Ingot and its Consideration)

Shizuya Maekawa & Yoshitaka Nakagawa

Synopsis:

The authors studied on the distribution of sand and the causes of it concerning silicon or silicon-aluminum killed low-carbon Cr-Mo steel ingots which were melted with an Héroult electric furnace. The results obtained were as follows:

(1) Ingot No. 1 (which was deoxidized with manganese and silicon in the furnace.)

Content of sand was at minimum at the outside and it increased as the inspection went inside, but MnO/SiO_2 and $(FeO+MnO)/SiO_2$ in it showed a reverse change against the above results, while FeO and MnO decreased and SiO_2 increased as the inspection went inside. But the sand content was low at the center of ingot top.

The sand at the outside of ingot where the total amount of the sand small, had no constant forms and were very large, but as the inspection went further inside they became spherical and very fine in size.

It was concluded that the large sand at the outside of ingot were not deoxidation products produced in the mold but most of it had been included in the molten steel just before casting.

These large sands were not found at the inside, and as the inside portion was cooled slowly in comparison with the outside portion, it could be supposed that these large sand floated up in the mold during solidification.

On the other hand, the total content of sand showed the maximum value at the inside and their form was finely spherical and as SiO_2 increased but FeO and MnO decreased in their composition in comparison with the inside. It was concluded that this fine and spherical sand at the inside were deoxidation products produced in the mold during solidification.

(2) Ingot No. 2 (which was deoxidized with manganese and silicon in the furnace and added to aluminum in the ladle.)

Content of sand was at maximum at the outside and it decreased as the inspection went inside but at the neighbourhood of the bottom it did not show a low content.

This sand was composed of Al_2O_3 , and then SiO_2 , FeO and MnO in sand were very few and had fine and no constant forms.

It was concluded that this sand was deoxidation products by aluminum and most of it was not produced in the mold but in the ladle.

I. 緒 言

の変化並びにその成因等について 2, 3 の調査研究を行

筆者等は先に造塊過程に於ける熔鑄中の非金属介在物

* 株式会社日本製鋼所室蘭製作所研究部, 理博

** 同 研究部

いその結果は既に本会に発表^{1)~3)}したが茲には引き続き温硫酸法によつて分析した酸化物系介在物(サンド)並びに肉眼的砂疵の鋼塊内に於ける分布とその結果に対する考察の概要を取りまとめて報告する。

II. 試験要領

1. 供試鋼塊

塩基性電弧炉(公称 6t)に於いて略々同一の精練方法で熔製した低炭素 Cr-Mo 鋼2種の鋼塊を試験に供した。その組成及び鑄込条件を第1表及び第2表に示す。

但し兩種鋼塊共 2~3 本に就いて同一方法で調べたが何れも全く同一傾向を示したので茲にはその一例を掲げる。

第1表 供試鋼塊の化学成分(%)

鋼塊番号	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo
I	0.16	0.34	0.64	0.016	0.013	1.14	0.18
II	0.18	0.35	0.69	0.011	0.008	0.94	0.18

第2表 鑄込条件及び鋼塊形状

鋼塊番号	出鋼温度(°C)	鑄込温度(°C)	鑄込速度(sec)	Al添加量(%)
I	1672	1573	27	—
II	1660	1555	32	0.03

	鑄込方法	鋼塊形状	鋼塊寸法(mm)	重量(kg)
I II	直注上注	丸型	直径 285 高さ 760	450

2. 砂疵の測定並びにサンド分析試料の採取方法

鋼塊を旋盤にて表面より逐次機削りして肉眼的観察により砂疵と気泡系の疵とを区別して夫々の個数を測定し特に大なるものはその寸法を記録した。

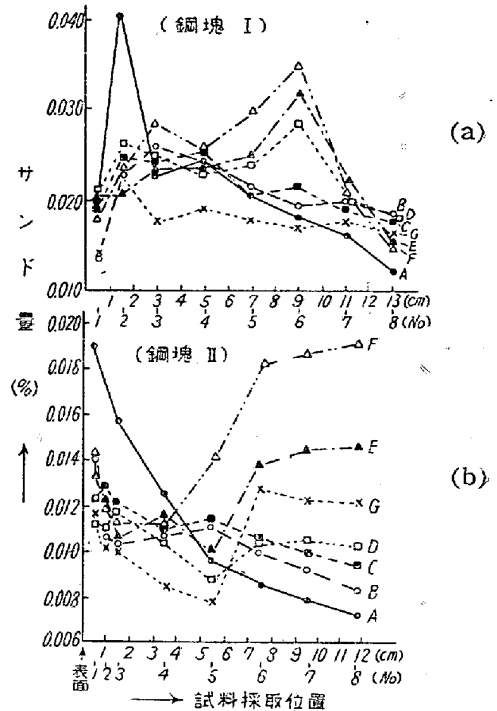
サンド分析試料は機削りの際所要位置に於いて巾約20mm 全周にわたつて採取した。尙、従来温硫酸法によつてサンド分析を行う場合 Cr 含有量が高いと、その炭化物を生じ所謂カーバイド処理を行う事は誤差導入の虞があるので別途報告せる如く⁴⁾試料はすべて焼入して分析に供した。

更に抽出したサンドの形態を顕微鏡的に観察した。

III. 結果の概要

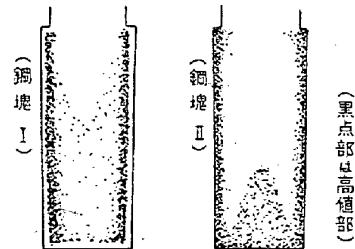
1. 鋼塊内に於けるサンドの分布及びその組成変化、

鋼塊内に於けるサンド分布の詳細は紙数の関係で省略するが、全サンド量の変化を第1図 a 及び b に示す。



第1図 全サンド量の変化

尙、更にこれ等を模型的に第2図に示す。



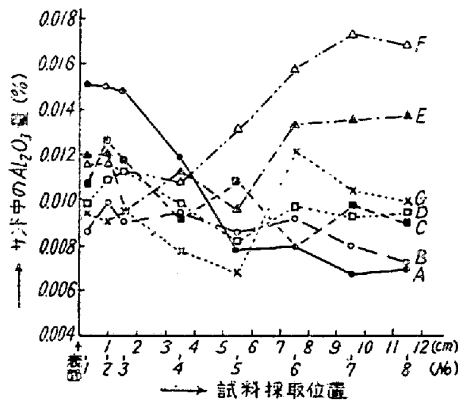
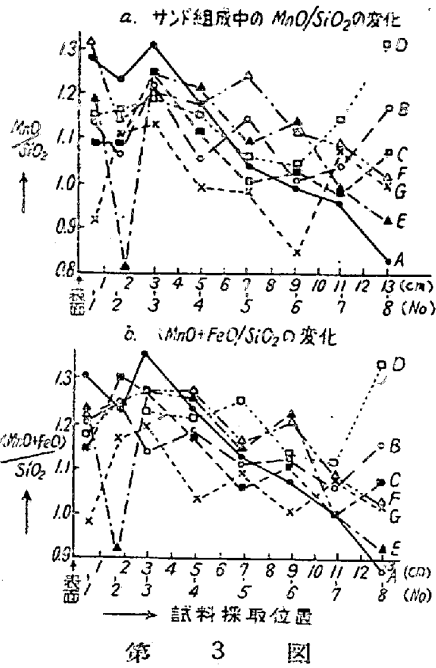
第2図 鋼塊内に於けるサンドの分布

即ち鋼塊 I は急冷であるその外周部及び最も徐冷部である押湯下部が低値を示し、その他の部分は一般に高値である。

又鋼塊 II はその外周部が高値で徐冷部になるに従つて低値を示すが中心部の下部は比較的高値である。サンドの組成は鋼塊 I にあつては SiO_2 及び MnO を主成分とする所謂珪酸マンガン系統のものであり、第3図 a 及び b に示す如く徐冷部になるに従つて SiO_2 の割合が増大し MnO や FeO の割合が減少する傾向が認められる。

鋼塊 II は大部分は Al_2O_3 であり最外周部は比較的 SiO_2 の含有量が高い組成を示している。更に SiO_2 , MnO 等の変化は軽微で明瞭なる関係が得られなかつた。

次に Al_2O_3 の変化を第4図に示す。



2. 抽出サンドの形態

抽出したサンド全部について顕微鏡によつて観察した
がその代表的例を写真第 1 及び第 2 に夫々示す。

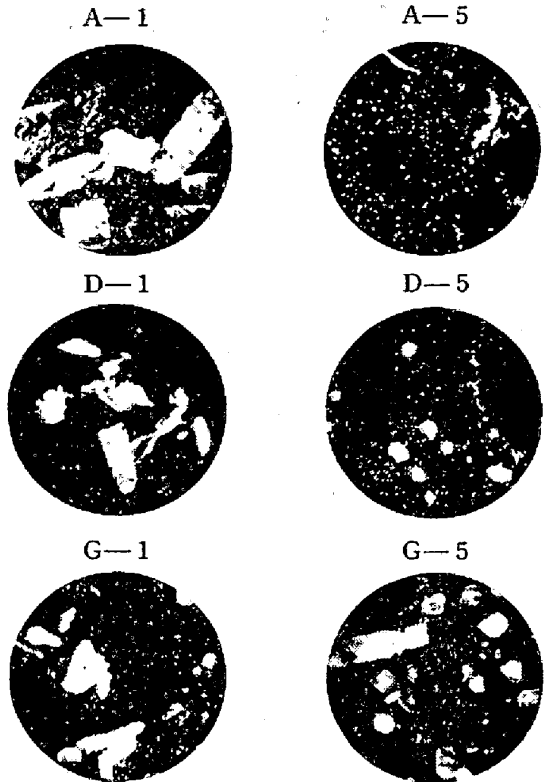
その形態は鋼塊 I 及び II は明らかに相異を示して
前者が白色に焦茶色の混じた球状或いは塊状であるの
に
対し後者は白色で一見砂状のものが連鎖した形を示して
不定形なものが多い。

更に鋼塊 II は外周部に球状のものが僅かに 1, 2 認め
られ鋼塊内に於ける形状の差異が殆んどないのに反し鋼
塊 I はその位置によつて明瞭なる差異を示している。

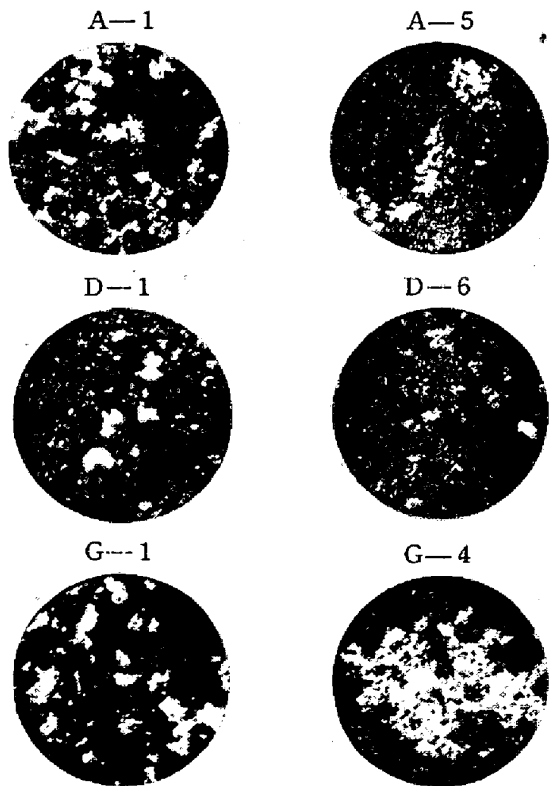
即ち写真に見られる如く外周急冷部のサンドの形態は
非常に大きく、長さ 1mm 以上のものが多数存在するに
反し内部に入るに従つて微細球状のもののみとなり外周
部の如き大形サンドは全然認められなくなつている。

3. 鋼塊内に於ける肉眼的砂疵の分布

肉眼的砂疵の観察結果を模型的に第 5 図に示す。

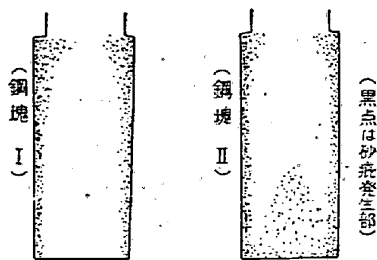


写真第 1 抽出サンドの形態 (鋼塊 I) ×100×7/11 (2/3 縮写)



写真第 2 抽出サンドの形態 (鋼塊 II) ×100×7/11 (2/3 縮写)

肉眼的砂疵は鋼塊 I にあつては図の如く底部を除く外
周部に発生しその他の部分に於いては全然認められな



第5図 鋼塊内に於ける肉眼的砂疵の分布

い。又鋼塊IIに於いてはサンドの分布状態と殆んど同様である。

4. 括約

以上簡単に結果の概要を述べたが鋼塊IとIIとは夫々極めて異つた傾向が認められる。これらの結果を括約して次表に示す。

項目	鋼塊 I	鋼塊 II
サ ン ド	急冷部の絶対量は低いが、その大部分は極めて大形のサンドである。徐冷部の押湯下部附近になるに従つて絶対量は減少し中間部は最大にして、徐冷部、中間部のサンドは何れも微細球状を呈す。 徐冷部は SiO ₂ が MnO FeO に比して多い。	急冷部は絶対量が最も高く、徐冷部に到るに従い減少する。但し中央部の底端に近い部分は高値を示し、その形状は急冷部に僅少の球状のものが認められるも大体は砂状の連鎖した不定形を呈す。 組成は Al ₂ O ₃ が大部分で余り大きな変化がない。
肉 眼 的 砂 疵	外周部(底部を除く)のサンドの絶対量が低く、大型サンドの多い個所に多く発生し、その他の部分には殆んど認められない。	サンドの分布と全く同様の状態に発生している。

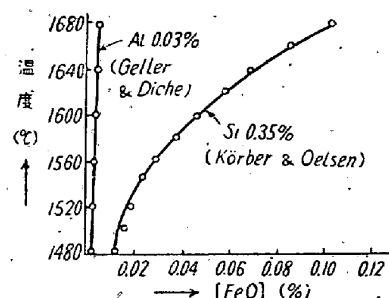
IV. 結果に対する考察

従来鋼塊内に於ける酸化物系介在物の分布に関しては既に Dickenson⁹⁾ 小林⁹⁾ Herty⁷⁾ その他⁹⁾の研究がありその成因等に関して論及されているが、本実験結果に2, 3の考察を加えサンド及び肉眼的砂疵の軽減法について述べる。

前述の如く両鋼塊の熔製要領には殆んど差異はないが鋼塊IIの場合、取鋼に Al を 0.03% 投入添加しているので出鋼後に於ける両者の脱酸反応の進行は可成り異つた状態を示す事が推定される。

今 Si 0.35% 或いは Al 0.03% を含む熔鋼の温度降下による脱酸限の変化を Körber & Oelsen⁹⁾ 並びに Geller & Dicke¹⁰⁾ の研究結果より 1680~1480°C (本鋼種の凝固点は大体 1480°C であるのでこの温度まで上記の研究結果が成立するものとして計算する) について

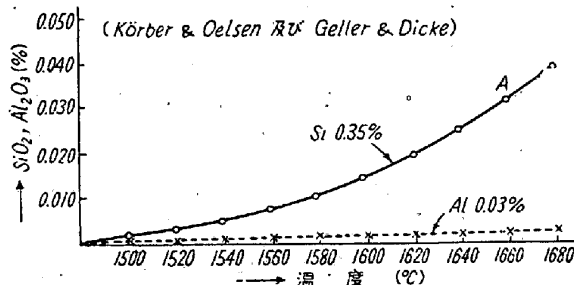
求めると第6図の如くなる。



第6図 Si 及び Al と FeO との平衡関係

従つて Si の場合は Al に比較して温度降下による脱酸限の低下が急激であり新たな脱酸反応、即ち [O]+[Si]→SiO₂ の進行が活発になる事が予想せられる。

今最初 Si-FeO, Al-FeO が平衡を保つていと仮定し温度降下にともなつて生ずる脱酸生成物の量を上記関係より計算すると第7図の如くなる。



第7図 温度降下にともなる脱酸生成物量

即ち例えば 1660°C Si 0.35% (図上 A 点) の熔鋼が既に酸素と平衡を保つているとして、これが凝固するまでに完全に平衡反応が進行すると約 0.032% の SiO₂ を生ずる事を示す。

従つて両者の場合この種介在物の成因については次の如く推測される。

1. 鋼塊Iの場合

鋼塊外周部のサンドは巨大なる不定形の塊状或いは大形球状のもので、これは鑄込まれる直前までに熔鋼中に生成した脱酸生成物、熔鋼の空気による酸化生成物及び耐火物との接触による生成物にしてその形状及び組成により脱酸生成物が主要なものであると考えられるが、何れにしても鑄込まれる直前までに熔鋼中に存在していたものであることが判る。

これが内部に入ると認められなくなり微細球状のもののみとなつている。然しその絶対量は外周の急冷部及び最も徐冷せられたと考えられる押湯附近が低値を示しその他は一般に高値であり、化学組成は内部に入るに従つて MnO が減少し SiO₂ は増加しているが特に押湯附近はその程度が著しい。

又肉眼的砂疵は外周部の巨大な介在物の多い所に多い。これは外周部の凝固が迅速であり、その部分に見られる大形サンドは鑄込まれる直前熔鋼中に含まれていた介在物がその儘介在したもので、鑄型内に於いて新たに生成せられたものではなく、これが内部に入るに従つて認められなくなるのは内部は外周部に比して徐冷せられ大形ものは浮揚し去る事によるものと考えられる。

一方絶対量は内部に於いて最高を示しその形態が一般に微細球状で内部に入るに従つて組成中の SiO_2 は増加し MnO 及び FeO が減少している点よりこれらは Sims & Lilliequist¹¹⁾ 等の結果と同じく鑄込終了後鑄型内で新たに生成された脱酸反応生成物である事が推定される。

即ち前記の如き成分の熔鋼に於いて $[\text{Mn}]$ が可成り高いために Sloman¹²⁾ 等の実験結果の如く Fe-Si 投入前の酸素は大半 MnO の形で存在し、そこに Fe-Si を投入添加しても高温であるため脱酸反応が充分活潑に進行せず出鋼後熔鋼の温度降下と共に漸次 SiO_2 を生成するものと考えられ、特に鑄型内に於いては大形になる余裕がなく従つて鋼塊内の浮揚し難い個所に於ては微細球状のものとして多く残存するものと考えられる。

更に一般に合金溶液が凝固する際に初品中の合金元素の濃度は残液中の濃度より低い。従つて凝固に際して合金元素は残液中へ濃縮される。熔鋼中に於いて Si, O_2 , Mn 等もこの傾向を有する。Chipman¹³⁾ 等によるとそれらの濃縮度合は Segregation 係数を以て表わされ第3表の如く O_2 , Si, Mn 等は可成り大なる値を示す。

第3表 各種元素の Segregation 係数

C	O_2	Mn	Si	S	P
0.87	0.90	0.16	0.34	0.90	0.87

従つて凝固直前に脱酸性元素と酸素とが平衡を保つていても凝固が進むにつれて酸素やその他 Si, Mn 等も残液中に濃縮され、それらの濃度がそのときの温度に於ける夫々の脱酸限以上になれば新たな脱酸生成物を生じこれが酸化物系介在物の原因となり得る事が考えられ、凝固が完全に終了する迄間断なく新たな生成物を生ずる。(これらの点に関しては後日稿を改めて詳細に報告する予定である)

2. 鋼塊Ⅱの場合

鋼塊外周の急冷部に於ける全サンド量は最も高値を示し徐冷部になるに従つて低値を、又中心部の底部に近き所は比較的高値を示し、この結果は肉眼的結果と略々一致する。

サンドの化学組成及びその変化と更に $\text{Al } 0.03\%$ を取鍋に使用している点より、これら介在物の主因は Al による脱酸生成物である事が考えられる。

しかし Al による脱酸反応は前掲の如く Si に比較して温度降下による進行は余り活潑ではない。従つて鋼塊Ⅰの如く鑄型に注入後新たな脱酸生成物の生成は多くないので冷却が遅く浮揚の機会の多い所はそれに比例して低値を示すものと思われる。

更に外周部のサンド組成中 SiO_2 の量が可成り高いのは鋼塊Ⅰに見られた如き巨大な脱酸生成物の SiO_2 - MnO 系介在物が Al の添加によつて一部 Al_2O_3 となつたものであり写真第2の球状の比較の大きいものがこれに当たるがこれは浮揚し去り、又中心部底部に近い所は沈澱晶その他の影響によつて高値を示すものと考えられる。

3. 軽減法に対する考察

以上主として鋼塊内に於けるサンドと脱酸反応との関連性に就いて述べたがサンドはその他の因子によつても強く影響を受ける事は勿論であり充分考慮しなければならぬが今脱酸反応の面よりサンド或いは砂疵の軽減法としては先ず Al の如く温度変化によつて脱酸限の余り変化しない、しかも強力な脱酸剤を使用せる場合は脱酸剤投入後可及的高温に保つて、その脱酸生成物に極力浮揚分離せしめる機会を与え、又高温で鑄込み徐冷せしめて凝固した方が有効である。

一方 Si, Mn 等の如く温度変化によつて脱酸限が大きく変化し且つ高温に於ける脱酸力が余り強力でない脱酸剤のみを使用する場合は可及的に湯熱を低下してその温度で充分反応を進行せしめ且つ生成物も出来るだけ浮揚させ、鑄込みまでの温度差及び時間をなるべく短縮して後急冷せしめる方が有効であると考えられる。

V. 結 言

サンド分析方法に未だ 2, 3 の難点が残つているが真空熔融法その他の方法と比較してその組成分析に就いては鑄種によつて可成り信頼性のある事が推定されたので脱酸に Fe-Mn, Fe-Si のみを使用した場合の鋼塊Ⅰと更に Al を使用した場合の鋼塊Ⅱとのサンド、肉眼的砂疵等の発生原因について比較調査し、2, 3 の考察を加えたが熔鋼のサンド、肉眼的砂疵或いは顕微鏡的介在物(この場合酸化物のみ)の軽減に対し Al の如く脱酸限が温度によつて強い影響を受けないものを使用せる場合と Si 等の如くこれと逆の場合とではそれぞれ根本的に考え方を考える必要があると思ふ。

終りに本研究の発表を許可せられた株式会社日本製鋼所室蘭製作所長取締役皆川孝光氏に謝意を表すると共に研究を終始御鞭撻下され且つ御助言を賜りました同所技師長泉谷麟一氏、研究部長阿部富美夫氏に深謝する。更に種々御便宜と御助言を頂いた研究部第一課川口研究員並びに分析、試料調製等に努力せられた東海林幸作、海老原三代重、竹林朝雄の諸氏に御礼申上げる。

(昭和 29 年 6 月寄稿)

文 献

- 1) 中川, 曾我: 鉄と鋼, 38 (1952) No. 5.
- 2) " ", " ", " ". 39 (1953) No. 2.
- 3) 前川, 中川, 曾我, " ", 39 (1953) No. 5.
- 4) 前川, 海老原: 昭和 29 年秋季鉄鋼協會講演大會に発表
- 5) J. H. S. Dickenson: J. Iron & Steel Inst. Vol. 113, No. 1, (1926), 177.
- 6) 小林: 鉄と鋼, Vol. 25, No. 9 (1939), 768.
- 7) C. H. Herty: J. Iron & Steel Inst. Vol. 123. (1931), 623.
- 8) Iron & Steel Inst: Special Rep. 2, (1932).
- 9) F. Körber & W. Oelsen: Mitt.-K.-Wilh.-Inst. Eisenforsch, 15 (1933) 271, 18(1936) 109.
- 10) W. Geller & K. Dicke: Arch. Eisenh., (1943) 431.
- 11) C. E. Sims & G. A. Lilliequist: Trans. A. I. M. E., Vol 100 (1932) 154.
- 12) H. A. Sloman & E. L. Evans: J. Iron & Steel Inst. Vol. 169 (1951), 145.
- 13) J. Chipman & A. Hayes: Trans. A.I.M.E. 135 (1939) 92.

鐵鋼の再結晶軟化に及ぼす合金元素の影響

(佐藤 知雄*・西沢 泰二**・本田 裕**)

EFFECT OF ALLOYING ELEMENTS ON THE RECRYSTALLIZATION SOFTENING OF IRON AND STEELS

Tomo-o Sato, Dr. Eng., Taiji Nishizawa & Yutaka Honda

Synopsis:

The present report supplies some data on the recrystallization softening of cold-rolled alloyed iron and steels, with a point of view to survey the effect of the alloying elements on the rigidity of steel at high temperature.

The samples were prepared by induction melting in magnesia-lining crucibles, using 0.08% C Swedish steel and the best grade of metals or ferro-alloys as the alloying materials. After complete annealing, these alloyed iron bars were subjected to cold rolling of 20% and 50% reduction in thickness. And Brinell hardness tests were carried out upon the sections of these rolled bars, which were reannealed at various temperatures (300 to 1000°C) for a constant period of time (2hr), and also at a constant temperature (550, 600, 650 or 700°C) for various periods of time (2min to 100hr).

The results obtained were shown in Figs. 1, 2, 4 and 5, from which the following conclusions were drawn.

- (1) Nb, Ti, Mo, W, V, Cr and Co raised the recrystallization temperature, and retarded the softening of steel accompanied by annealing.
- (2) Ni, Mn, Si, Al, Sn and P hardly changed the range of softening temperature of ferritic steel.
- (3) Cu, added more than the solubility limit for iron, raised the softening temperature of

* 東北大学金属工学科, 工博 ** 東北大学金属工学科