

る。また  $ZrN$  と  $ZrC$  とは鋼中に存在することが顕微鏡組織的すなわち結晶学的に認められているが化学分析またはX線分析的には確認されていないようである。 $TiN$  と  $TiC$  や  $ZrN$  と  $ZrC$  とはすべての割合に互いに溶解して1相に溶け合いさらに安定な介在物を形成することが確認されているがこれ等の相互溶解に伴う自由エネルギーの変化は求められていないので本計算においては  $TiN$ ,  $TiC$ ,  $ZrN$ ,  $ZrC$  は純粋な化合物として共存するものと仮定した。つぎにVの炭化物については  $V_4C_3$  (または  $V_2C$ ) が鋼中に生成することが認められている。しかもこれはきわめて微細な粒子として存在するからオーステナイト結晶粒の微細化に関係があると考えられるが熱力学的数値が不明のため計算することができなかつた。VCについても計算を行つたがいずれの場合も VC は生成しない結果を得たのは以上の理由から当然である。VNについても前節に述べたとおりである。つぎに熔鋼中で生成する非金属介在物は固体鉄中で生成する場合に比較すると凝集しやすいと考えられるから例えば Fig. 1 のごとく Ti の含有量が大なる場合には結晶粒の微細化に有効な介在物は  $TiN$  よりもむしろ  $TiC$  ではないかと思われる。Nによる結晶粒の微細化を期待するには例えば Fig. 2 のごとくに Ti 含有量が小なる方が有効なのではなかろうかと推定される。Zrについても同様のことがいえる。ただしこれに関しては実験的に確かめる必要がある。 $TiN$ ,  $TiC$ ,  $ZrN$ ,  $ZrC$  等は Ti, Zr の含有量が少量であつても高温度まで安定であるからこれ等によるオーステナイト結晶粒の微細化あるいは粗粒化防止は  $AlN$  によるよりも有効であろう。計算に用いた化学反応式自由エネルギー式と温度の関係を図示すると Fig. 4 (省略) のごとくである。

## (72) キルド鋼の非金属介在物に関する研究 (II)

(Research on the Non-metallic Inclusions of Killed Steel (II))

*Yosaku Koike, et alius*

富士製鉄釜石製鉄所研究所 ○工小 池 与 作  
駒塚 正一郎

### I. 緒 言

酸化物系砂底の発生の過程や機構は熔鋼の精錬方法、脱酸方法、造塊法、鋼種等により異なるものであるが、ここでは第1報と同様に C0.45%, Mn0.70%, Si0.25%

程度のキルド鋼で ladle への Al 添加量は 200 gr ~ 450 gr, 鋼塊の大きさ 4~5 t の場合につき調査した。

酸化物系砂底の発生状況と顕微鏡的形態およびその化学成分については前報にその概要を述べたが、顕微鏡的形態には概ね Mn-Silicate 系(耐火物系,  $Al_2O_3$  系および high  $Al_2O_3$  系の種類が認められた。これら 3つの形態の砂底の生成過程とその機構を研究すると共にこれが除去法につき考察した。

### II. 実験結果の概要

#### (i) 耐火物の影響による Mn-Silicate 系のもの

鋼材の比較的表面に近く稀に発生するもので、その化学成分は  $SiO_2$  50%,  $MnO$  12%,  $Al_2O_3$  18%,  $FeO$  2% 程度のものである。この種介在物については多くの研究があり、[Mn] の高い熔鋼の場合に発生の傾向がある。熔鋼中の Mn または  $MnO$  が耐火物と接触反応して生成したものである。

造塊用耐火物の良否、上注法と下注法の差異、鋼塊の大きさ等はその発生率に影響がある。これらは熔鋼中で既に遊離していたものであり、熔鋼の粘性が低下し浮上することができなかつたものである。

#### (ii) $Al_2O_3$ 系および high $Al_2O_3$ 系砂底

ほとんど  $Al_2O_3$  grain より成立つていると考えられる  $Al_2O_3$  系砂底および  $Al_2O_3$  70% 程度を含有する high  $Al_2O_3$  砂底の生成については次の 3つの場合が考えられる。

#### (a) 熔鋼中の Al が注型の過程で空気により酸化されたもの

熔鋼が nozzle を流出してから熔鋼中の Al が空気中の酸素により酸化され肉眼的な大きさのものとして鋼中に残る場合である。前報に述べたように Al 添加量がある一定量を越すとこの種砂底発生の傾向が大となること、また同一熔鋼では注入速度の小なる程、また同一熔鋼温度では熔鋼の粘性の大なる程砂底発生の傾向が大であることより特に  $Al_2O_3$  系砂底の原因として主要なものと考えられる。

この場合は熔鋼中に砂底程度の大きさのものが既に存在しており浮上しなかつた場合と顕微鏡的介在物が沈殿晶等により凝集肥大した場合とが考えられる。

#### (b) 耐火物熔損粒と熔鋼中 [Al] の反応によるもの

high  $Al_2O_3$  系砂底は  $Al_2O_3$  70% の外に  $SiO_2$ ,  $MnO$ ,  $FeO$  を含有していることおよび  $Al_2O_3$  系介在物とはその形態が異なることより [Al] と熔損耐火物粒との反応が考えられる。この鋼種と同一鋼種および異なる鋼種を

下注した場合湯道煉瓦内に残る metal について行つた二、三の実験結果を後に述べた。

### (c) 沈殿晶の影響

mold 内熔鋼中に浮遊していた顕微鏡的な介在物が沈殿晶の影響により砂底の大きさにまで発達すると言う考え方であり、これについても後に若干の検討を加えた。

### (iii) 湯道内 metal 調査

数多くの湯道内の metal を調査した結果、この metal の内部や周辺には介在物を含んでいない場合が多いのであるが介在物を認めた場合は一般に次の如き傾向があつた。

#### (a) Al で脱酸した場合湯道内の介在物

Fig. 1 の (1) に示すような high  $\text{Al}_2\text{O}_3$  系のものおよび Fig. 1 の (3) の如き  $\text{Al}_2\text{O}_3$  系のもの 2 種類が認められた外、稀に耐火物系のものがあつた。

Fig. 1 の (1) の high  $\text{Al}_2\text{O}_3$  系砂底および

Fig. 1 の (3) の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  系砂底は鋼材中に認められたものと同類のものである。また耐火物系介在物と熔鋼との接触面には Fig.

1 の (2) に示すように high  $\text{Al}_2\text{O}_3$  系介在物が生成している。

次に湯道内におけるこれら肉眼的介在物の分布状況を調査した一例を Fig. 2 に示した。

Fig. 2 (1) の如く湯道内 metal の周辺全体にわたり表面より 1~2mm 程度の深さにこの high  $\text{Al}_2\text{O}_3$  系介在物および一部には  $\text{Al}_2\text{O}_3$  系介在物が環状に生成しているものが大部分で Fig. 2 (2) の如く一部分に大型の介在物が認められる場合も稀にあつた。

### (b) 湯道煉瓦の熔損と $\text{Al}_2\text{O}_3$ 系介在物

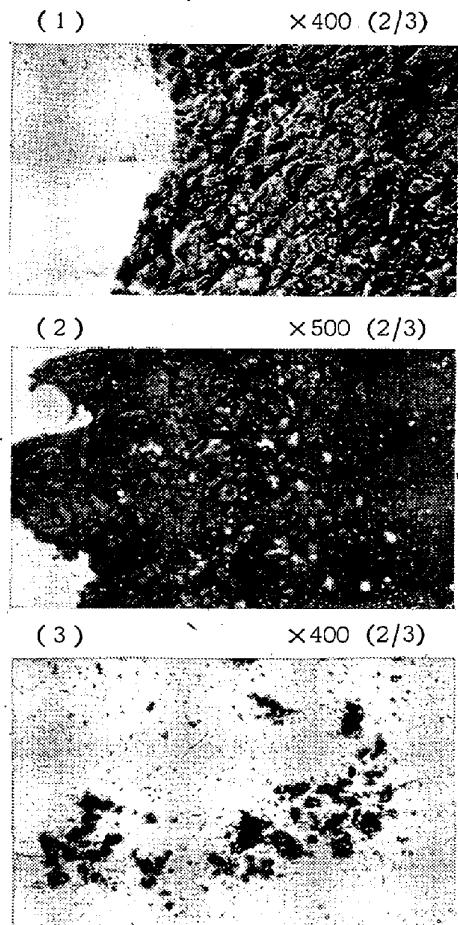


Fig. 1.

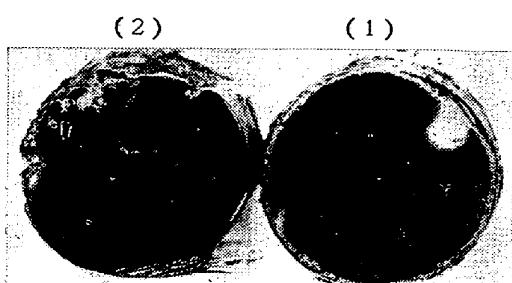


Fig. 2.

Al キルド鋼を下注し、製作時期の種々異なる湯道煉瓦を使用して 5t 鋼塊に造塊した。その結果ある種のものにおいては同一熔鋼を同一注入管より同時に注入しても拘わらず、造塊後の湯道煉瓦の浸蝕状況や湯道内 metal 中の砂底の状況が著しく異なるものがあつた。1 本の注入管より 4 本の鋼塊に同時に注入、異なる湯道煉瓦 A, B を使用した。注入後の湯道煉瓦 A, B の状況

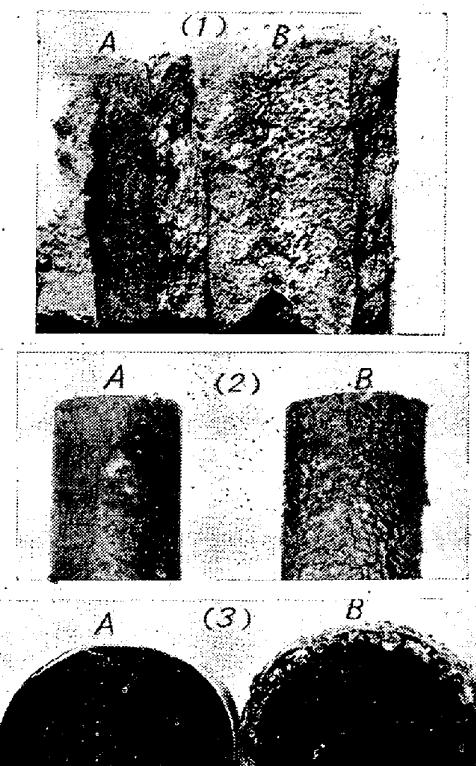


Fig. 3. (2/3)

および湯道内 metal の外観、断面の状況を Fig. 3 の (1) (2) (3) に示した。煉瓦 B は著しく浸蝕されているか煉瓦は殆んどおかされていない。

また metal A は全く介在物を認めないが、B は周辺に high  $\text{Al}_2\text{O}_3$  系および  $\text{Al}_2\text{O}_3$  系砂底を認めた。

### (c) Al キルド鋼と Al を使用しない鋼との比較

次に熔鋼を Al で脱酸しない場合の湯道を多数調査した結果は  $\text{Al}_2\text{O}_3$  系、または high  $\text{Al}_2\text{O}_3$  系のものはほとんど認められず Mn-Silicate 系のものが稀に認めら

れた。

(ii) および (iii) を総合すると  $\text{Al}_2\text{O}_3$  系または high  $\text{Al}_2\text{O}_3$  系砂庇は一部は熔鋼中の Al が注入の過程において空中の酸素により酸化されたものであるが、他の一部は耐火物熔損物を熔鋼中の Al が還元して生成したものである。しかもこの空気酸化と Mn-Silicate の還元と言うつの過程により生成した  $\text{Al}_2\text{O}_3$  系介在物は顕微鏡的には区別することが困難である。

この調査により  $\text{Al}_2\text{O}_3$  系砂庇や high  $\text{Al}_2\text{O}_3$  系砂庇は、大鋼塊における沈殿晶等の理論によらなくとも、湯道の如き極めて細いものの中で熔鋼が nozzle を出てから鋳型に入るまでの過程において、既に発生していることが確認された。これら大形の介在物が鋳型内で完全に浮上除去されないのは、鋼塊底部、または表面に近い部分の温度が比較的早期に低下し、粘性の増加することや柱状晶の部分においてはこれに妨げられて浮上困難となることによるものであろう。

(iv) 沈殿晶により  $\text{Al}_2\text{O}_3$  微粒が凝集肥大したもの熔鋼の脱酸、熔鋼中 Al の空気酸化、または耐火物の影響により既に mold 内熔鋼中に析出し suspend していた  $\text{Al}_2\text{O}_3$  等が核となり、鉄の結晶ができる、これが沈降する過程において  $\text{Al}_2\text{O}_3$  その他の介在物を附着凝集肥大して砂庇にまで発達すると言う考え方であり Dicken-son 等も鋼塊 Bottom の砂庇の原因を沈殿晶としている。しかし沈殿晶により ingot bottom に運ぶことのできる介在物の大きさには限界がある理である。実際沈降しつつある沈殿晶の大きさの測定は困難であるが、鋼塊として凝固した後の結晶粒の大きさを測定した文献および 5t 鋼塊で実測した結果によれば  $1 \cdot 3 \text{ mm}^3 \sim 1 \cdot 8 \text{ mm}^3$  と推定され、また  $\text{C} 0 \cdot 4\%$ ,  $\text{SiO}_2 20\%$ ,  $\text{MnO} 0 \cdot 65\%$ ,  $\text{CuO} 20\%$  の鋼種で熔鋼より析出した沈殿晶を純鉄と仮定し、熔鋼と沈殿との比重差を求め、 $1 \cdot 3 \text{ mm}^3$  の沈殿晶と共に沈降し得る  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の体積を求める  $1 / 100 \text{ mm}^3$  となり、これを立方形と仮定すれば一辺約  $0 \cdot 21 \text{ mm}$  となる。即ちこの砂庇は圧延比 10 では  $2 \text{ mm}$  となり、この概算によれば  $2 \sim 3 \text{ mm}$  までの長さの砂庇は沈殿晶により発生する可能性がある。

$\text{Al}_2\text{O}_3$  系砂庇の発生機構が以上の如きものであるとすれば沈殿晶全般に概ね一様に分布するものと推定される。しかし実際の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  系砂庇は鋼塊底部に全く偶発的に発生している。

また顕微鏡的な大きさの  $\text{Al}_2\text{O}_3$  系介在物は分析や顕微鏡調査によれば沈殿晶の影響により鋼塊底部に集積すると考えられる。これは沈殿晶の部分に一様に分布す

る。

沈殿晶は大形砂庇に対してはこれ等が Stokes の法則により浮上することをある程度妨げる作用があるものと考えられる。

(v) high  $\text{Al}_2\text{O}_3$  系介在物と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  系介在物との成分的関係

high  $\text{Al}_2\text{O}_3$  系介在物の中に認められる cubic な結晶と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  系介在物の結晶とは顕微鏡的には類似のものであるが、これ等結晶を抽出、化学分析、X線その他の方法でその組成を明らかにした。

### (73) 炭素鋼の焼鈍脆性に関する研究

(Studies on the Annealing-Brittleness of Plain Carbon Steel)

Tadatoshi Onishi, et alii

神戸製鋼所 理高橋孝吉

工〇大西忠利

吉田清

### I. 緒 言

低炭素リムド鋼を焼鈍すれば、その靭性が低下することは諸外国においてよく知られており<sup>1)</sup>、我国においてもこれに関して菊池氏<sup>2)</sup>の詳細な研究がある。我々の経験によれば、これと類似の現象が、より C 含有量の高い中炭素キルド鋼の大型鍛鋼品を取扱う場合にも屢々認められ、焼鈍によって劣化した材料の機械的性質が熱処理を標準に変更することによつて、大いに改善される例が、かなり多い。従つて、著者等は、所謂焼鈍脆性は単に低炭素リムド鋼のみに限られた現象ではなく、相当広い成分範囲の炭素鋼に存在する共通の現象と見做して、この現象の起り得る鋼の C 含有量の限度を大略決定すると共に、その本性について若干の研究を行つた。

### II. 実験方法

低炭素リムド鋼の焼鈍脆性は、各種の冷却方法による連続冷却実験の結果、主として  $A_3 \sim A_1$  界域の冷却速度の小なるために起るオーステナイトの成長、従つてフェライト粒度の粗大化と  $A_{r1}$  附近の緩冷によつて起るフェライト粒界へのセメンタイトの析出に基くものであるとの結論が得られている<sup>3)</sup>。著者等はこの現象に対する、より詳細な解析を行うために、主として恒温変態処理を用いて実験を行い、鋼の冷却過程における各温度で生起する現象を単独に観察した。供試材は Table. 1 に示すごとくであり、C 0.08% より 0.80% に亘る各種の炭素