

大型炭素鋼鋼塊の Λ 偏析帯に就て (II)

偏析線の生成機構 (その2)

河合正吉*

ON THE Λ SEGREGATED ZONE OF LARGE
CARBON STEEL INGOT (II)Mechanism of Formation of the Λ Segregated Line. (Part-2)

Masayoshi Kawai

Synopsis: Refer to Part-1. p.13—of the present issue.

V. 偏析線生成の制御

偏析線の生成におよぼす鋼塊の製造条件の影響に関しては、経験的に断片的な知識しか得られていない。よつて前述の理論の応用として製造条件の影響、換言すれば偏析線生成の制御に関して2, 3の考察を加えてみる事とする。

1. 樹枝状晶層の凝固速度

樹枝状晶層において、偏析線は鋼塊の断面積が大なる程顕著に現われ、断面積が減少すると次第に不明瞭となり、遂には殆んど検出不可能になるという事はよく知られた事実である。

翻つて樹枝状晶層の凝固速度の影響について考察すれば次の通りである。いう迄もなく鋼塊の凝固速度は鋼塊の冷却速度によるが、鋼塊の冷却速度は全般的に次の様な効果を有している。

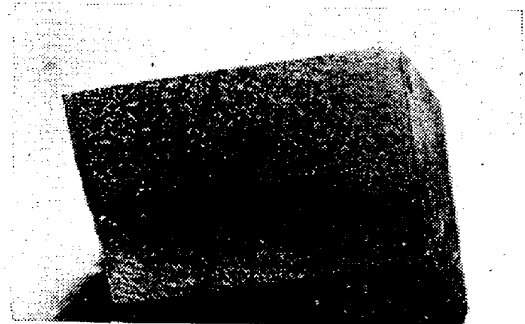
i) 冷却速度が大になると、柱状晶層が長くなり、樹枝状晶層が薄くなる。

ii) 冷却速度が大になると、樹枝状晶層の凝固速度が大となり、樹枝状晶層形成過程において、凝固面における液固相の平衡が不完全となる。

従つて小鋼塊においては樹枝状晶層の凝固速度は当然大であり、富蝕熔鋼の富化度が軽減され、樹枝状晶層の厚さが薄いために形成される富蝕熔鋼の数も少く、必然的に偏析小素面より偏析線への転化の機会に恵まれず、偏析線の生成が困難になる事が推論される。上述の事実はこの推論を裏付けるものであり、しかも偏析線の出現には樹枝状晶層の凝固速度がある限界値以下になる事が必要条件である事を示唆するものである。

この見解に従えば鋼塊の断面積が小であつても（従つて小鋼塊であつても）鋼塊の冷却速度さえ小にすれば、偏析線の出現が可能となる。確かに L. Northcott は

約 280 mm 角の鋼塊（重量約 700 kg）を冷却速度を遅くするために砂型鑄型に鑄込み、比較的薄い柱状晶層の内部に顕著な偏析線群を得ている³⁾ また著者は僅か 3 kg の鋼塊を加熱用ニクロム線を包込んで 1100°C 程度に加熱した砂型鑄型に鑄込み、Fig. 6 (a) の様な偏析線を得た。鋼塊が極端に小さく、一次晶が小なるために、偏析線は極めて不明瞭であるが、偏析線である事は確かであり、その中には (b) の様な欠陥が包含されている。この欠陥は Fig. 7 に見られる様に、大鋼塊に現われた偏析線サンドに他ならない。またこの偏析線の近傍には

(a) Segregated line $\times 2$ (2/3) $\times 2$ (2/3)

(b) Defects in segregated line

Fig. 6. Segregated line appearing in small steel ingot.

3) Jour. Ir. & St. Inst., 143 (1941), 49

* 三菱製鋼株式会社長崎製鋼所

(a) (b) Magnifying part of (a)
 $\times 300(2/5)$ $\times 1000(2/5)$



Fig. 7. Sand in segregated line of small steel ingot.

(a) (b) Magnifying part of (a)
 $\times 100(2/5)$ $\times 300(2/5)$



Fig. 8. Sulphide-sheets precipitated in the vicinity of segregated line of a small steel ingot.

Fig. 8 の様な板状の硫化物が析出していたのである。詰り凝固速度を極端に遅くすれば、斯かる小鋼塊の内部にも大鋼塊の内部と同様な凝固状態を再現せしめる事が可能なのである。この意味において上述の様な小鋼塊による凝固実験は、極めて困難な大鋼塊における凝固状態の研究に対して、一つの手段を与えるものという事ができよう。

2. 鑄込条件

鑄込条件の影響としては、鋼塊の初期凝固におよぼす効果と、爾後の凝固におよぼす効果とに分けて考えるべきであろう。鑄込条件は主として鑄込温度と鑄込速度とによつて規定されるが、初期凝固に対しては両者共に顕著な影響を与える事が知られている。併しこの影響は偏析線の生成に対しては比較的関係が薄いから、爾後の凝固におよぼす影響についてのみ考える事とする。

偕て問題を上述の様に限定すれば、鋼塊の凝固に対しては、大体において鑄込直後の鑄型中の鋼の保有熱量、従つて鑄込直後の熔鋼の平均温度が支配的な影響をおよぼすものと考えてよからう。しかしてこの鋼の保有熱量は主として鑄込時の熔鋼の温度(即ち鑄込温度)および鑄込速度によつて定まる。即ち鑄込温度が高い程、また鑄込前の熱損失は鑄込速度が大なる程少いから鑄込速度が大なる程、鑄込直後の鋼の保有熱量が大となり、熔鋼の平均温度が高くなる。併し大型鋼塊を鑄込む場合には、熔湯量が多いために熱損失が比較的少であるから、鑄込速度よりも鑄込温度の影響を重視すべきであろう。よつて爾後の議論においては、鑄込温度の影響のみを考える

事とする。

まず鑄込温度の影響を考える前に、最高加熱温度の影響について考察する。例えば鑄鉄を熔解する場合に、熔鉄が一度高温に過熱されると鑄込温度を低くしても過熱による黒鉛核の減少の影響は残留し、パーライト鑄鉄になり易い。また鋼を γ 相の状態に加熱する場合に、高温に加熱すると結晶粒は粗大化し、また爾後冷却の際のパーライトの結晶核の発生速度が減少する。しかしてこの高温加熱の影響は、爾後引続き γ 相の状態に低温に冷却保持しても消失しないのである。これ等の事実は何れも或相の状態に一度高温に加熱されると、その影響は冷却しても残留する事を意味する。

熔鋼においても一度高温に加熱されると、仮令鑄込温度を低くしても、過熱の影響は残る筈である。若し凝固に対して過熱の影響が支配的ならば、造塊の際鑄込温度を調節しても余り意味がない事になる。他方経験によれば鑄込温度を低くすると柱状晶の長さが短くなり、一次晶が全般的に細粒になり、V状偏析の軽微になる事が知られている。また著者はステアリン蠟について実験を行い、高温鑄込の鑄塊では柱状晶が長く一次晶が大粒となり、低温加熱のまま鑄込んだものおよび過熱後低温迄冷却して鑄込んだものでは柱状晶が短く一次晶が細粒となり、両者は略々同様な状態を示す事を知つた。斯様な鑄込温度の効果は鑄込温度の冷却速度におよぼす影響のみで説明する事は不可能であろう。蓋し過熱の効果の中には安定なもの、不安定なものがあり、熔鉄における黒鉛核に対する効果および γ 相における変態核に対する効果等は前者に属し、熔鋼および熔融したステアリン蠟における凝固核に対する効果は後者に属するものであらう。確かに鋼の固相反応に比し、熔鋼が鑄型中に鑄込まれて凝固する場合には、鑄込中攪拌されるために、結晶核に対する過熱の効果は殆んど消失して去らうであろう事が期待される。

以上の様に鑄込温度の効果は確実には把握し難いが、熔鋼は凝固に関する限り、温度に対しては鑄込直後の状態が初期条件と見做される事が推論されるのである。即ち鑄込温度が高ければ鑄込直後の熔鋼の温度が高く、柱状晶が長く一次晶が大粒になるであらう。この傾向は凝固の際の結晶核発生速度の小なる事によつて記述される。偕て鑄込温度の偏析線の生成におよぼす影響に関しては、小鋼塊について A. Hultgren が行つた実験⁴⁾によれば、鑄込温度が高いと柱状晶層が厚くなり、樹枝状晶層の生成域が狭くなり、偏析線の生成は低温鑄込の場

4) Jour. Ir. & St. Inst., 120 (1929), 69

合よりも却つて困難になるが、V 状偏析は顕著に現われ易い。併し大型鋼塊においては事情は全く別である。何となれば鑄込温度による柱状晶層の厚さの変化は樹枝状晶層の生成域に本質的な影響を与えないからである。

然らば大型鋼塊において鑄込温度は偏析線の生成に如何なる影響をおよぼすであろうか？これに対する解答は次の通りである。即ち鑄込温度が高ければ

i) 結晶核の発生速度が小なるために一次晶が大となり富蝕熔鋼が大きくなる。従つて偏析小素面より偏析線への転化が容易である。

ii) 樹枝状晶層前面における自由晶の発生も抑制され自由晶の発生沈下による偏析線生成に対する妨害作用が小となる。

iii) 鑄込温度が高いと水素含有量は高目になる傾向があり、後述する様に熔鋼中の水素は偏析線の形成を促進する。

iv) 従つて偏析線の形成が盛んに行われる。

また鑄込速度は鑄込直後の熔鋼の温度に対しては、修正的ではあるが、同一方向に作用するから、偏析線の生

成に対しても同様な効果をおよぼす事を附言しておく。

3. 熔鋼中の水素

熔鋼中の水素が偏析線の生成に対しては著しい効果を有する事は C. Sykes 等の実験⁵⁾に明らかである。即ち彼等の論文から転載した Fig. 9 (a) は小型鋼塊（重量約 600kg）でも水素含有量が高いと顕著な偏析線を生ずる事を示し、また Fig. 9 (b) によつて湿潤した押湯型を使用した鋼塊では、凝固中に押湯型より鋼塊本体に多量の水素が侵入して顕著な偏析線の生じた事が観察される。併しそれ程水素量の高くない場合でも水素量が高い程偏析線を形成する傾向の大なる事が経験によつて知られている。この様な事実は如何にして記述されるであろうか？

まず熔鋼中の水素含有量が高い程柱状晶が長く一次晶が大粒になる事が知られている⁶⁾。この意味において水素は鑄込温度と同様な効果を有する。

次に鋼の凝固点における液相対固相の水素の分配率は約 10:1 である。よつて大型鋼塊の樹枝状晶形成時の富蝕熔鋼は水素に関しても富化するが、水素は他の元素

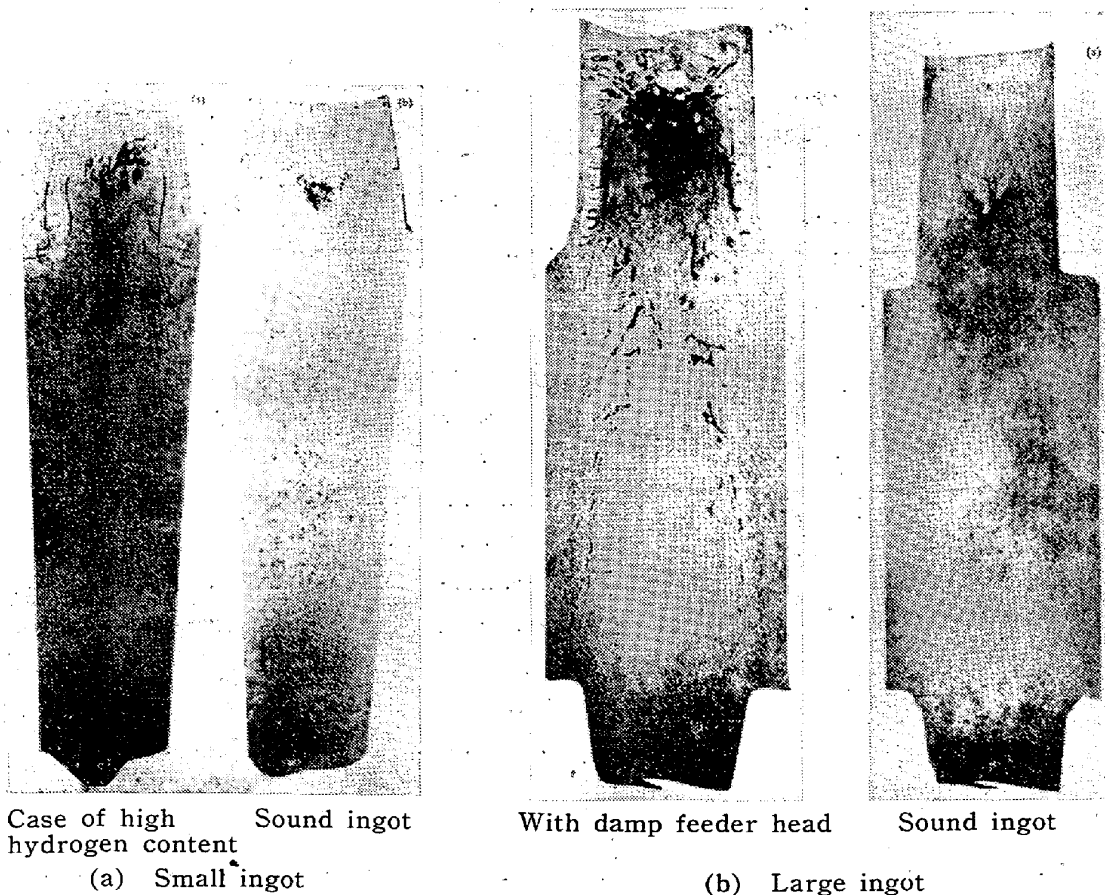


Fig. 9. Hydrogen and segregated lines.

5) C. Sykes, H. H. Burton & C. C. Gegg, 前掲

6) R. Hohage, Arch. f. Eisenhüttenwes., 12 (1939/40), 123

よりも遙かに大なる拡散速度を有し、しかも凝固速度は遅いから富触熔鋼に富化した水素は内部に向つて拡散して行き、平衡はむしろ境界の固相と熔鋼全体との間に成立せんとする傾向をとるであろう。よつて熔鋼の富化の趨勢を評価するために次の様な仮想的な平衡を考える。即ち熔鋼鑄込時の水素含有量を $7 \text{ cc}/100 \text{ g}$ とし、凝固中に水素の逸出が起らずに凝固殻の水素の平均含有量が熔鋼のそれと平衡するものとして、熔鋼の $s\%$ が凝固した時の液固相の平均水素含有量を求めてみる。両者を夫々 x, y とすれば、

$$\begin{aligned} x : y &= 10 : 1 \\ x(100-s) + ys &= 7 \times 100 \\ \therefore \begin{cases} x = 7000 / (1000 - 9s) \\ y = 700 / (1000 - 9s) \end{cases} \end{aligned}$$

s が増加するに従つて x, y が増加し、 s が 50% 程度になると、 x は略々 $13 \text{ cc}/100 \text{ g}$ 程度となり、一気圧の水素と平衡し得る様になる。即ち水素気泡発生の危険を生ずる。この結論は上述の様に仮想的な条件の下に得られたものであるが、実際の熔鋼に対する水素富化の経過もこの仮想経過とそれ程懸け離れたものではないであろう。

以上の考察に基いて凝固の際の水素の挙動について考えてみる。即ち凝固が進むに従つて熔鋼中の水素濃度は次第に増し、遂には水素気泡の発生が起るであろう。この際鑄込時の水素含有量が高い程早期に水素気泡が発生するであろう。また熔鋼中の水素濃度差は比較的僅少であろうが、接触熔鋼中の濃度が最も高く、凝固殻表面および析出不純物等は水素気泡の発生を容易にするであろうから、水素はまず接触熔鋼中に発生するであろう。斯くして水素気泡は接触熔鋼を浮揚するに際して上昇液流を惹起し、不純物に吸着してその浮揚を容易ならしめるであろう。また一旦発生した水素気泡も温度が高く富化度の低い接触熔鋼中に移行すれば再溶解する事が考えられる。

以上を要するに熔鋼中の水素は一次晶を大きくし、富触熔鋼等の上昇を容易ならしめて偏析線の生成を促進し、偏析線中の空隙の形成を助長するであろう。

4. 合金元素の効果

一般に特殊鋼鋼塊の偏析線は同程度の大きさの炭素鋼鋼塊程顕著ではない。著者は未だ偏析線の生成におよぼす合金元素の影響に関しては何等の決定的な結論を得ている訳ではないが、一応偏析線の生成に関係を有すると想像される効果を挙げてみる。

i) 凝固相の相の種類におよぼす効果

特殊鋼においては一般に炭素量が高目であり、特に Ni 等の元素は γ 相の出現を容易にする。即ち γ 相は S, H 等の溶解度が δ 相のそれよりも高いから、富触熔鋼の富化度の上昇を抑制する。

ii) S, H 等の溶解度におよぼす効果

合金元素中には凝固相に対する S, H 等の溶解度を増加させ、富触熔鋼の富化度の上昇を抑制するものがある。

結 言

第2報においては、第1報で報告した 20 t 鋼塊の A 偏析帯の調査結果を基礎として、A 偏析帯の構成因子たる偏析小素面および偏析線の生成機構について考察した。

即ち従来仮定的に考えられていた樹枝状晶における富触熔鋼の形成が偏析小素面の存在によつて実証され、その介在状態の記述より極めて自然に富触熔鋼の浮揚現象の生起が導出された。

また尾状をなす偏析線下端の形状等が偏析小素面に酷似するという事実より、偏析線の生成に対して偏析小素面となるべき富触熔鋼がいわば萌芽の役割をなす事を推論し、偏析小素面より偏析線への転化の機構を考察し、更に発芽した偏析線の生長の機構を、偏析線の構造に関する観察結果を参考として記述した。

終りに偏析線の形成の難易を左右する諸因子として、富触熔鋼の富化度、大きさ（一次晶の大きさに対応する）、浮揚性等に着目して、製造条件と関係の深い樹枝状晶層の凝固速度、鑄込条件（主として鑄込温度）、熔鋼中の水素含有量、合金元素等が上述の諸因子を如何に制御するかについて論述した。

7) 昭和25年日本鉄鋼協会第40回講演大会にて発表

訂正. 10月号掲載本論文 (I) のその 2, 1091 頁右 Fig. 5 の (a) が左右逆転していますので訂正します。