

(3) Pの添加はC飽和のもとではMnの脱硫限度をわづかながら上昇させる傾向を示す。しかしやはりP 2%程度まではMn-S平衡におよぼす影響はきわめて小さいといつてよく、したがってこれも今日トーマス鉄として知られている程度のもものではやはりMnの脱硫限度はたゞC飽和にのみ依存するといふことができる。

(4) Pの添加による脱硫限度の上昇をもとにして、Siの例にならないSの活量係数とP濃度との関係を求め、本実験範囲では、Wagnerの式から算出した結果とかなりよく一致をみた。

(5) 本平衡時のC溶解度から、Fe-C-Si系およびFe-C-P系のC溶解度におよぼすSの影響を求めた。Si, Pがそれぞれ4%以下の比較的濃度ではSによるC溶解度減少の割合は、Si, Pに無関係でFe-C-S系とほぼ同じとみられる。(昭和30年11月寄稿)

文 献

- 1) 佐野・井上: 鉄と鋼, **43** (1957) 517, 535
- 2) H. Wentrup: Arch. Eisenhüttenwes., **9** (1936) 535
- 3) J. Chipman: J. Iron, Steel Inst. **180** (1955) 97
- 4) C. Wagner: *Thermodynamics of alloys* (1952) 51
- 5) J. Chipman et. al: A.S.M **44** (1952) 1215
- 6) E. Piwowarsky, K. Schichtel: Arch. Eisenhüttenwes., **3** (1929/30) 139
- 7) E. T. Turkdogan, L. E. Leake: J. Iron, Steel. Inst **179** (1955) 39
- 8) 学振, 鉄鋼迅速分析法 (丸善)
- 9) H. Wentrup: Iron, Steel, Inst. Carnegie Scholarship Memoirs, **24** (1935) 103
- 10) C. W. Sherman, J. Chipman: J. Metals **4** (1952) 597
- 11) 例えば J. Chipman: Met. Progress, **42**(1952) Dec. 101
- 12) 三本木・大谷: 学振製鋼第19委報告 (19委4509) (1957). 4, 1
- 13) 三本木・大谷・戸板: 選研彙報 **12** (1956) 97

鋼塊の凝固過程に関する研究 (II)*

(凝固過程における大型鋼塊の固相附近における熔鋼の化学的变化)

前川 静 弥**・中川 義 隆***

STUDY ON SOLIDIFICATION PROCESS OF INGOTS (II)

(Chemical Variations of Molten Steel near the Solid Phase of a Large Ingot during Solidification Process.)

Shizuya Maekawa and Yoshitaka Nakagawa

Synopsis:

The authors made investigations into the state of molten steel near the solid phase of a ingot of 9~20 tons with a sampler which had been described in report No. 1. (p. 467~470, April, 1958 of this issue.)

The results obtained were as follows:

1. Carbon, silicon, manganese, phosphorus, sulphur, hydrogen and nitrogen concentrated into liquid phase along with the progress of solidification.

The quantity of it, (in case it was indicated based on the value at a tundish immediately before casting), was as follows: 1.40 times for carbon, 1.10 times for silicon and manganese, 1.50 times for phosphorus and sulphur above 2.00 times for hydrogen and nitrogen

2. In the process of solidification, the total quantity of oxygen in molten steel near the solid-liquid border line showed inclination to decrease with the progress of the solidification.

* 昭和 31 年秋本会広島大会に発表
*** " " 研究部

** K.K. 日本製鋼所, 室蘭製作所研究部 理博

However, it increased a little when the progress of solidification reached as far as near the sinkhead.

Both Al_2O_3 and MnO were observed to have almost the same tendency as total oxygen and SiO_2 was noticed to have an inclination of a little more concentrating into the liquid phase with the progress of solidification. Content of FeO was almost negligible, being shown no clear variations and generally, the variations of oxygen and oxides were not outstanding.

In general, there existed some relations between the concentration of these elements in the liquid phase during solidification and defects in ingots.

I. 緒 言

従来大型鋼塊の凝固機構に関する調査、研究あるいは鋼塊に発生する「ゴースト」「非金属介在物」の成因あるいは分布等の研究は凝固後の鋼塊を切断しマクロエッチ、サルファプリント、化学成分の分析等の各種試験を実施しその結果より種々検討説明せんとする試みが多いようである。しかしこの方法によつては熔鋼が凝固開始し凝固完了するまでの過程を凝固後の solid steel の側の資料によつて判断するためその判断あるいは推定に自ら限界を生ずる。その上鋼塊のある位置で将に凝固せんとする熔鋼は必ずしも鑄込直前の熔鋼とは全く同じものでなく化学的にも可成り異つてゐることが考えられるため益々判断や推定を困難にする。筆等は鋼塊に現出する各種欠陥に対する軽減対策を目的とし熔鋼が凝固を開始して完全に固態に達するまでの過程について調査するためまず前報においては凝固過程中的鋼塊の固相附近の将に凝固せんとする熔鋼を採取する方法について述べたが本報においてはその方法によつて 9 t ~ 20 t の鋼塊の凝固過程の固相附近の熔鋼の化学的变化を調査した結果について報告する。

II. 実験要領

(1) 供試鋼塊

実験に用いた鋼塊は酸性平炉にて熔製せる炭素鋼で、Table 1 のごとき化学組成を有する。ただしこの場合の化学組成は鑄込直前に懸堰より採取せる試料についての分析値である。また鋼塊の形状はいずれも 8 角鋼塊である。熔鋼試料の採取は鋼塊の鑄込終了直後より 10 ~ 60 分

の間隔で適宜実施した。その要領は前報のごとくであるが特に試料採取器の乾燥には充分注意した。また同時に押湯上部よりも試料を採取した。

(2) 採取試料の処理

採取せる試料は石英管に入つたまま水中に急冷ししかる後石英管を破断し尖端より約 50 g を折り取り冷却しつゝ厚さ約 2 mm グラインダーによつて表面を皮むきし真空加熱抽出法によつて H_2 分析を実施し残材を用いて真空熔融法により全 O_2 量を、酸溶解法で Al_2O_3 および SiO_2 を、ヨウ素アルコール法で MnO および FeO を、蒸溜法により N_2 をまた通常の方法により C , Si , Mn , P , S をそれぞれ分析した。

III. 実験結果

(1) 供試鋼塊の凝固状況および押湯温度の変化

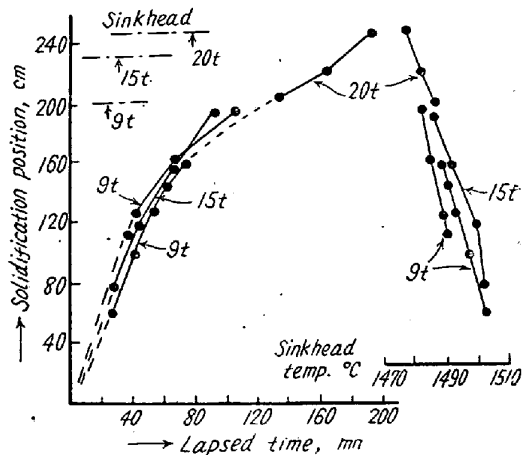


Fig. 1. Solidification state of ingots tested and variation of sinkhead temperature.

Table 1. Chemical composition of ingots tested.

Ingot size	Chemical composition %							
	C	Si	Mn	P	S	H_2 (cc/100 g)	N_2	O_2
20	0.26 ₉	0.40 ₂	0.38 ₆	0.026	0.031	3.53	0.0028	0.007 ₁
15	0.30 ₄	0.48 ₄	0.96 ₆	0.021	0.028	4.24	0.0026	0.008 ₈
9	0.35 ₁	0.32 ₆	0.49 ₀	0.021	0.036	4.58	0.0036	0.003 ₆
9	0.35 ₈	0.31 ₈	0.60 ₄	0.025	0.028	3.46	0.0031	0.008 ₃

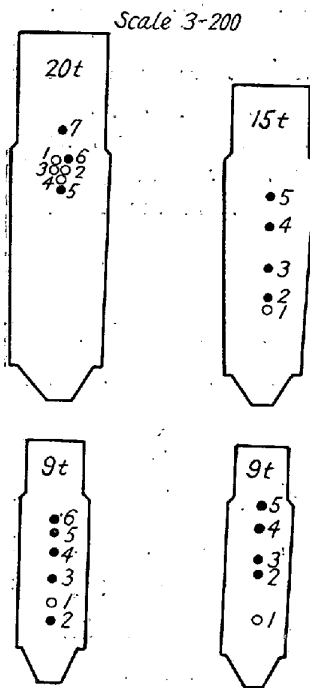


Fig. 2. Sampling position of ingots.

供試鋼塊の凝固状況ならびに押湯上部の温度変化は Fig. 1 に示すごとく鋼塊の大小に拘らず凝固速度および押湯上部の温度降下速度には大なる差異がない。

ただし本図における凝固位置とは試料採取時に採取器の没入がこれ以上不能になつた位置を示すもので、大体その時まで折出せる固相の尖端であると考えられる。また各鋼塊の試料採取位置は Fig. 2 に示すごとくである。

(2) 化学成分の変化

i) C 量の変化

凝過固程における鋼塊の固液境界附近およびそのときの押湯上部の熔鋼中の C 量の変化を Fig. 3 に示す。

(ただし以下各図共 ●印は固液境界附近を ○印は液相のほぼ中央部附近をまた ×印は押湯上部を ⊗印は出鋼前および懸堰の値を示す)

境界附近および押湯上部においては凝固の進行に伴つていずれも C の濃縮を示しているが液相中央部において

はかゝる現象は認められないが時間が経過するにしたがつて側壁よりの凝固による濃縮のためにやや高値を示すまた境界附近および押湯上部の各時期における濃縮割合を Table 2 に示す。(ただし懸堰分析値を基準とし () 内は押湯上部の場合を示す)

したがつて鋼塊の大きさ、凝固速度、鑄込温度、C 量等によつて可成り差異はあるが最初の C 量の 1.10~1.40 倍程度液相中へ濃縮を示すことは明らかで、大鋼塊で凝固時間の長い場合または小鋼塊でも凝固速度小なる場合の濃縮割合は大きくなることが推定される。

ii) Si および Mn 量の変化

Si および Mn の各時期における変化を Fig. 4 にまたその濃縮割合を Table 2 にそれぞれ示した。

Si および Mn は共に C のごとくその割合は大きくな

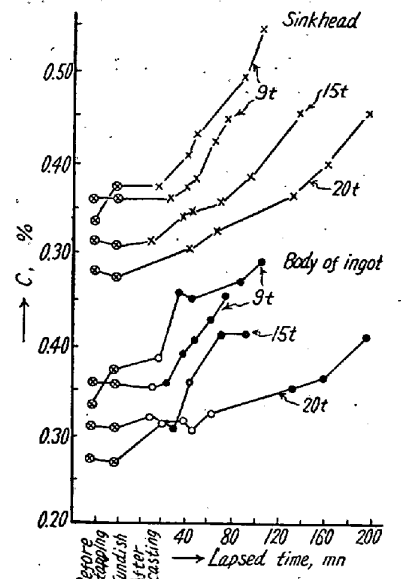


Fig. 3. Variations of carbon content during solidification process.

Table 2. Concentration rate of each elements.

Element	Size of ingot (t)	When two-third of the main body was solidified	When 125 cm from the bottom was solidified	When 70 minutes after casting
C	20	1.32 (1.35)		1.20 (1.20)
	15	1.37 (1.15)	1.24 (1.14)	1.37 (1.15)
	9	1.11 (1.05)	1.10 (1.05)	1.26 (1.23)
	9	1.21 (1.16)	1.21 (1.16)	1.24 (1.24)
Si	20	1.01 (1.04)		1.00 (1.02)
	15	1.02 (0.99)	1.02 (1.00)	1.02 (1.00)
	9	1.03 (1.03)	1.03 (1.05)	1.08 (1.07)
	9	1.06 (1.05)	1.06 (1.05)	1.07 (1.11)
Mn	20	1.07 (1.09)		1.01 (1.00)
	15	1.04 (1.04)	1.04 (1.03)	1.04 (1.04)
	9	1.00 (1.02)	1.00 (0.99)	1.03 (1.03)
	9	1.06 (1.05)	1.06 (1.05)	1.05 (1.07)
P	20	1.31 (1.19)		1.04 (1.04)
	15	1.43 (1.24)	1.38 (1.14)	1.43 (1.24)
	9	1.08 (1.20)	1.04 (1.04)	1.18 (1.22)
	9	1.38 (1.14)	1.38 (1.14)	1.43 (1.16)
S	20	1.28 (1.33)		1.15 (1.25)
	15	1.23 (1.17)	1.08 (1.14)	1.23 (1.17)
	9	1.25 (1.25)	1.22 (1.19)	1.42 (1.37)
	9	1.16 (1.02)	1.16 (1.02)	1.22 (1.11)

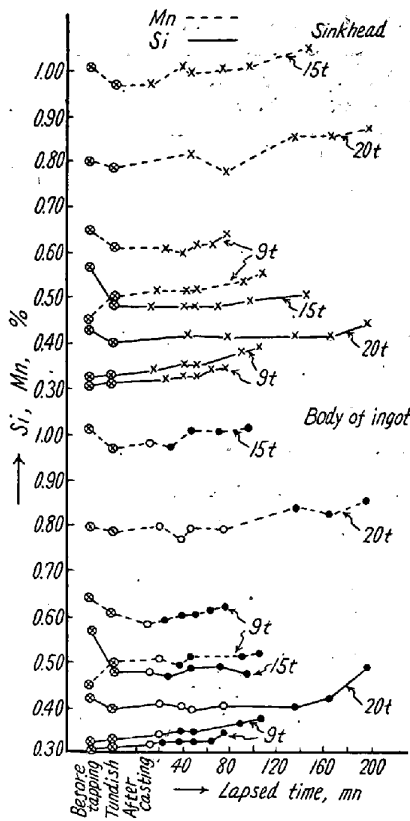


Fig. 4. Variations of silicon and manganese contents during solidification.

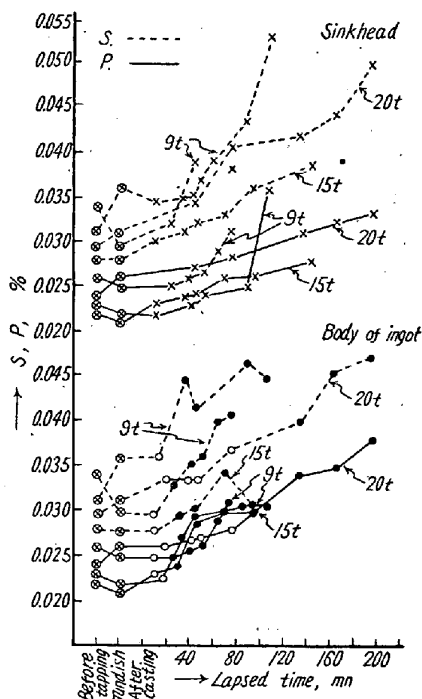


Fig. 5. Variations of sulphur and phosphorous contents during solidification.

いが凝固が進行するにしたがつて液相中に濃縮する。ただし Si や Mn は O と共に濃縮によつて SiO₂ や MnO を生成し浮揚するため固相附近においては見掛上では分

析的に濃縮を示さないことなども考えられるがこの点に付いては別に述べたい。

iii) P および S 量の変化

凝固過程における P および S の変化を Fig. 5 に示す。

P および S 共液相への濃縮はきわめて大きく C と同程度であるが液相中央においてはほとんど変化がない。また両者の濃縮割合は Table 2 に示した。したがつて P および S 共に凝固過程においてその濃度割合は 1.5 倍程度におよぶものと推定される。

(3) 各種ガスおよび酸化物の変化

i) H₂ および N₂ 量の変化

凝固過程における H₂ および N₂ 量の変化を Fig. 6 に示す。

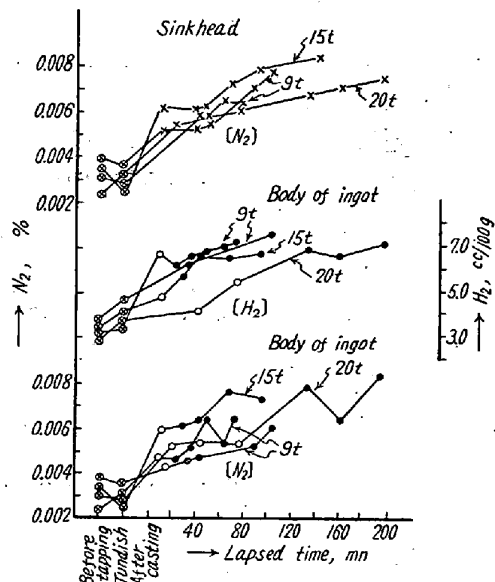


Fig. 6. Variations of hydrogen and nitrogen contents during solidification.

凝固の進行と共に液相中への濃縮が活潑に行われこの場合の濃縮割合は Table 3 に示すごとく H₂ は 1.5 倍 ~ 2 倍 N₂ は 2~3 倍程度である。ただしこの場合は 鑄込の際空気中の水分および窒素等の影響があるので懸壺分析値を基準とすることは不都合であるが従来測定結果によれば特に湿度の高い場合以外懸壺分析値と鋼塊に鑄込直後の分析値とはいちじるしい差異がないので一応懸壺分析値を基準として比較した。また液相中央部においても一般化学成分とは異り時間の経過と共に H₂ は増加の傾向を示し、熔鋼中における拡散速度の可成り早いことが予想せられる。

ii) 全酸素量の変化

凝固過程における固液境界附近の酸素量の変化は Fig. 7 に示すごとく鑄込終了直後酸素量は可成り高値である

Table 3. Concentration rate of hydrogen and nitrogen cc/100 g.

Element	Size of ingot (t)	When two-third of the main body was solidified	When 125cm from the bottom was solidified	When 70 minutes after casting
H ₂	20	1.94		1.47
	15	1.59	1.54	1.56
	9	1.94	1.86	2.07
	9	1.38	1.38	1.50
N ₂	20	2.80 (2.40)		1.93 (2.17)
	15	2.98 (2.78)	2.05 (2.39)	2.95 (2.75)
	9	2.09 (1.91)	1.68 (1.68)	1.98 (2.07)
	9	1.31 (1.49)	1.31 (1.49)	1.35 (1.70)

が凝固の進行と共に漸次減少している。しかし押湯部に近づくにしたがつてふたたび高くなる傾向を有している。また凝固過程の各時期共固液境界附近の酸素量は押湯部より一般に高値を示している。これは両位置における酸化物の浮揚の難易によるものと考えられる。

凝固に際しては不純酸化物あるいは酸素の液相中への濃縮により固液境界附近における熔鋼の酸素量は凝固の進行にともない逐次増加するのではないかと考えられるが事実はむしろ逆の傾向を示している。これは液相中への濃縮以上に酸化物の浮揚離脱が急速であるためと考えられる。なを凝固末期押湯部附近にいたつての増加傾向は温度その他の原因による浮揚困難によるものと推測される。

iii) Al₂O₃ および SiO₂ 量の変化

供試熔鋼はいれも取鍋内において 0.01% の Al を添加しているので Fig. 8 に示すごとく出鋼前より懸堰に

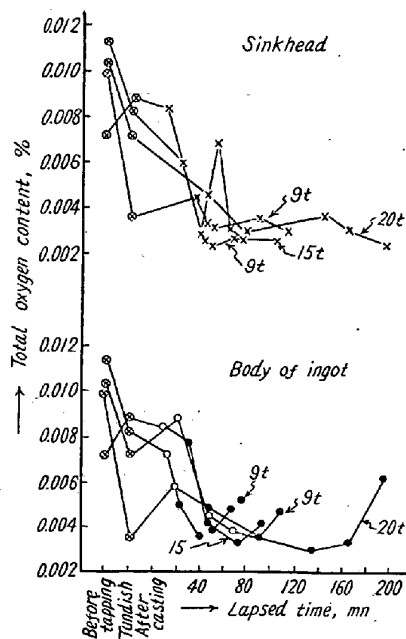


Fig. 7. Variation of total oxygen content during solidification.

至る間にやや急激なる Al₂O₃ の増加が認められる。

(以下各図共それぞれの酸化物はいずれも O 量に換算した値を以つて示す。)

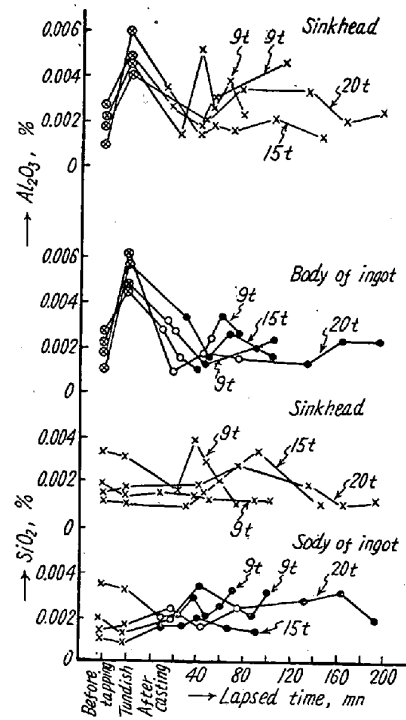


Fig. 8. Variation of MnO and FeO contents during solidification.

Al₂O₃ は鑄込直後急激に減少し活潑に浮揚することが予想されるがその後凝固の進行につれて余り顕著な変化は認められない。

一方 SiO₂ は凝固の進行にともなつて鑄込直後より僅かに増加の傾向を示すがその変化はあまり明瞭でない。一般に SiO₂ は熔鋼中においては Al₂O₃ に比較して浮揚し易いものとされているが凝固過程において Si や O の液相中への濃縮にともなつて SiO₂ が多少なりとも生成することによるものと考えられる。Al₂O₃ および SiO₂ とも押湯上部においては余り明瞭な傾向を示さない。

iv) MnO および FeO 量の変化

MnO および FeO の変化を Fig. 9 に示す。

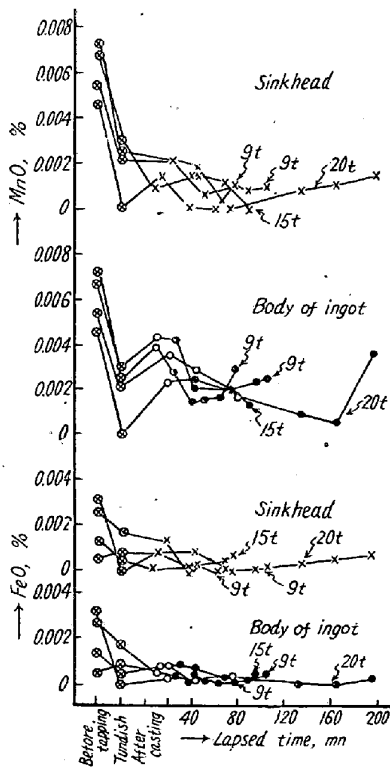


Fig. 9. Variation of Al_2O_3 and SiO_2 contents during solidification.

MnO は凝固の初期にはやゝ高く爾後低減するが凝固末期において多少増加の傾向を示す。一方 FeO は凝固過程できわめて低く且つほとんど変化を示さない。MnO の低減は凝固にともなつて Si の脱酸力が強くなり Si によつて還元されるためと考えられる。

また押湯上部の FeO は鋼塊中と大差ないが、MnO は可成り低値を示している。これは浮揚の難易に起因するものと思考される。

凝固の進行にともない温度の低下成分濃縮等による酸化物の生成およびその浮揚に関する諸点については稿を改めて報告する予定である。

IV. 実験結果の概要

以上の実験結果を括約すると

i) 凝固諸条件およびその他の影響によつても異なるが凝固にともなう主要元素の液相中への濃縮量は鑄込直前懸堰における値を基準として C は 1.40 倍, Si および Mn は 1.10 倍, P および S は 1.50 倍, H_2 および N_2 は 2.00 倍以上である。

ii) 凝固過程において固液境界附近の熔鋼中の全酸素量は凝固につれて減少する傾向を示す。ただし凝固が進

行して押湯附近にいたるとやや増加する。その内 Al_2O_3 および MnO は全酸素量と大体同じ傾向をまた SiO_2 は凝固につれて液相中でやゝ増加する傾向が認められる。FeO はほとんど無視し得る程度でその変化は明らかでない。一般に酸素および酸化物の変化はいずれも余り顕著な傾向を示さない。

iii) 鑄型内液相の中央部 (固液境界附近より離れた位置) においては凝固につれて H_2 は可成り濃縮されているがその他の成分は余り変化がない。

一般に凝固過程におけるこれら諸成分の液相中への濃縮と鋼塊に発生する欠陥との間には次のごとき関係を有する。

C: O の濃縮と共に CO ガス発生の可能性を有する。すなわち両者の濃縮が行われ C の脱酸限がそのとき共存する他の脱酸性元素の脱酸限より低くなる場合は CO ガスを発生し H_2 ガスと共に気泡発生の原因となる。

Si および Mn: O の濃縮と共に Si および Mn との平衡値以上になると新たに SiO_2 あるいは MnO を生成する。したがつて酸化物系介在物等の直接原因となる。

P および S: 濃縮によつて「ゴースト」「ゴーストクラック」等の原因となる。

H_2 および N_2 : 濃縮によつて凝固時の放出圧力が高くなり「気泡」や「微小亀裂」の原因となる。したがつて鑄込直前の熔鋼が相当に脱酸, 脱水素, 脱窒素が行はれ且つ各種の不純成分も除去されて O_2 , H_2 , N_2 , P および S 等が可成り低値となりそのまま凝固せる場合は脱酸生成物の析出, ガスによる気泡や微小亀裂の発生また P および S 等によるゴーストあるいはゴーストクラック等の発生等は理論上生起しない筈であるが鑄型内において將に凝固しようとする寸前の熔鋼は成分的に鑄込直前の熔鋼と異りこれらの各種欠陥発生の危険性がきわめて強い状態にあるわけである。

V. 結 言

従来鋼塊の凝固後における各種化学成分, ガスまたは酸化物の偏析等に関する報告は多数発表されているが凝固過程におけるこれら諸元素の挙動についてはほとんど推測の域を脱していない状態である。

本報告も僅か数例の結果であつてこれらより直ちに理論的考察を加えることは困難であるが凝固過程における諸元素の液相への濃縮は前述のごとく鋼塊に発生する種々の欠陥とも密接な関係を有しているので引き続き行つて同様な調査とさらに凝固後鋼塊の成分偏析の結果とをまつて 2, 3 の検討と考察を加えたいと考えている。

終りに本研究に当り種々指示および指導され且つ発表を許可せられた株式会社日本製鋼所専務取締役柳武氏、常務取締役小林佐三郎工学博士、取締役室蘭製作所長皆川孝光氏および同所次長近藤八三氏に深謝すると共に種々助言と便宜をあたえられた同所製鋼部長松本茂樹氏および製鋼課長守川平四郎氏に謝意を表す。なお実験の遂行に当られた研究部曾我政雄、竹林朝雄、須藤実、梁川保雄、星剛の諸氏にお礼申し上げる。

(昭和 32 年 11 月寄稿)

文 献

1) Reports of Committe on Heterogeneity of

Steel Ingots: Report Nos, 1-6*8, Iron and Steel Inst, (1926) (1939)

2) J. H. Diekenson: J. Iron & Steel Inst., 113 (1926), 177

3) A. Hultgren: Trans. A.I.M.E., 176 (1948), 173

4) 小林: 鉄と鋼, 22 (1936), 688

5) 同 上, 25 (1939), 745

6) A. Hays & J. Chipman: Trans. A.I.M.E., 135 (1939), 85

7) 八幡製鉄: 学振 19 委, 2428, 2639, 2736

高温度における鋼の変形能に関する研究(I)*

(高温振り試験についての研究)

森 島 達 明**

STUDY ON THE HOT-DUCTILITY OF STEELS (I)

(Study on the Hot Twist Test)

Tatsuaki Morishima

Synopsis:

As a method to evaluate hot-ductility of steels, hot twist test was adopted and study on its test was performed.

The design and construction of the testing apparatus, procedure of test and the form of test specimens were described.

Some tests were carried out to confirm the reproducibility, accuracy of test results and availability of this test.

In these tests, the following results were obtained.

(1) The apparatus used showed fairly good reproducibility and accuracy of test results.

(2) This test was proved to be more useful and sensitive to evaluating hot-ductility of steels as compared with other tests such as high temperature tensile or impact test.

Also in this study, the effect of MnS inclusions on hot-ductility of steels was examined.

In addition, by means of this test, some experiments were performed on the hot-ductility of various carbon and alloy steels.

I. 結 言

鋼の熱間加工において直面する問題は種々あるが、中でも重要な問題は高温度における鋼の変形抵抗についての正確な知識をうることと、加工性の良否、これを変形能といふ言葉であらわすと、この変形能の大小を知ることである。このうち変形抵抗については従来よりかなり進歩した研究が行われている。しかるに変形能については鋼材に生ずる疵とその防止策の点より、熱間加工に従

事している技術者にとって日常最も切実な問題であるにもかかわらず、その基本的研究は余り進んでいない。従来変形能の大小を知る方法としては、(1) 高温抗張試験における伸びまたは絞りを測定する、(2) 高温圧縮試験によつて亀裂の発生状況を調べる、(3) 高温屈曲試験によつて亀裂の発生状況を知る、といったような方法が用い

* 昭和 29 年 5 月本会関西支部講演会にて発表

** 住友金属工業株式会社、鋼管製造所