

凝固過程における固相附近の熔鋼の化学的变化と凝固後の鋼塊中の化学成分偏析および鋼塊の欠陥との関係*

(鋼塊の凝固過程に関する研究—III)

前川 静 弥**・中川 義 隆***

RELATIONS BETWEEN CHEMICAL VARIATIONS OF MOLTEN STEEL NEAR THE SOLID PHASE DURING SOLIDIFICATION AND CHEMICAL SEGREGATION IN INGOTS AFTER SOLIDIFICATION AND DEFECTS APPEARED IN INGOTS

(Study on solidification process of ingots—III)

Shizuya Maekawa and Yoshitaka Nakagawa

Synopsis:

The authors investigated the relations between variations of chemical elements and gases in molten steel near the solid during solidification process and contents of chemical elements and gases in the same position after the solidification of the ingot (12 ton ingot), and the occurrence of various defects.

The results obtained were as follows:

- i) Even in case of such molten steel as most unlikely to incur defects at the time of immediately before casting, the process concentration into the liquid phase along with the progress of solidification enhanced remarkably the possibility of blowholes and deoxidation products to appear.
- ii) Such being the circumstances, the molten steel near the solidus-liquidus border line was in such a condition that the percentage of probability for various defects to appear was rather high, and even a slight difference in the conditions of solidification was most likely to result in the occurrence of such defects in ingots.
- iii) The concentration of each chemical element into the liquid phase was mostly at equal ratio to a theoretical quantity if positions in the tested ingot were fixed, and in the case of a 12 tons ingot it was regarded as 10~30% at a lower half of the ingot.
- iv) It was possible to account for the negative segregation which arose in the lower part of the ingot by means of the difference in concentration which took place in case the solid phase and liquid co-existed.

I. 緒 言

さきに大型鋼塊の凝固過程における固相附近の熔鋼の採取方法を確立し¹⁾ついでその方法によつて 9~20 t 鋼塊について固相附近の熔鋼を採取し化学組成ならびに各種ガスの変化について報告した²⁾。

その結果凝固直前における熔鋼の化学成分や各種ガス量はその鑄込まれる直前の熔鋼の平均値とかなりことなり C, Si, Mn, P, S および H₂, N₂ などは凝固にともなつて液相中にいちじるしく濃縮される。したがつて鑄込直前の熔鋼中の諸成分がたとえ気泡, 脱酸生成物, ゴーストなど各種欠陥発生の通念的な危険範囲外になつていても凝固の進行による液相中への濃縮がこれら諸欠陥を生ずる可能性を多分に有するにいたることが推定された。

ここでは凝固過程における固相附近の熔鋼の化学成分およびガスの変化と各種欠陥発生との関連性についておこなつた 2, 3 の検討とさらに鋼塊凝固後同位置における化学成分およびガスとの関係を 12 t 鋼塊について調査した結果をとりまとめて報告する。

II. 試 験 方 法

(1) 供試鋼塊

供試鋼塊は酸性平炉で熔製した中炭素鋼 (12 t 8 角鋼塊: 0.39% C, 0.28% Si, 0.53% Mn, 0.026% P, 0.034% S) である。

* 昭和 32 年春本会東京大会で発表

** K.K. 日本製鋼所, 室蘭製作所, 研究部 理博

*** " " 研究部

(2) 凝固過程の調査

凝固過程において前報¹⁾の方法で固相附近の將に凝固せんとする位置より熔鋼試料を採取しさらに押湯上部の温度を Pt-PtRh 熱電対によつて測定した。採取試料について C, Si, Mn, P, S, N₂, H₂ および O₂ ならびに各種酸化物の分析を前報²⁾と同様の方法でおこなつた。

(3) 凝固後の鋼塊調査

試験用鋼塊を中心面をのこして縦断しこれをさらに数個に横断してそれぞれの面についてサルファプリントおよびマクロエッチを実施したる後 Fig. 1 に示す位置よりコアドリルをもちい温度をあげない(25°C 以下)ように注意して径 13mm 長さ 120mm の分析試料を採取した。鋼塊内の試料採取位置およびコアドリル試料内の各種の分析試料採取位置を Fig. 1 に示す。

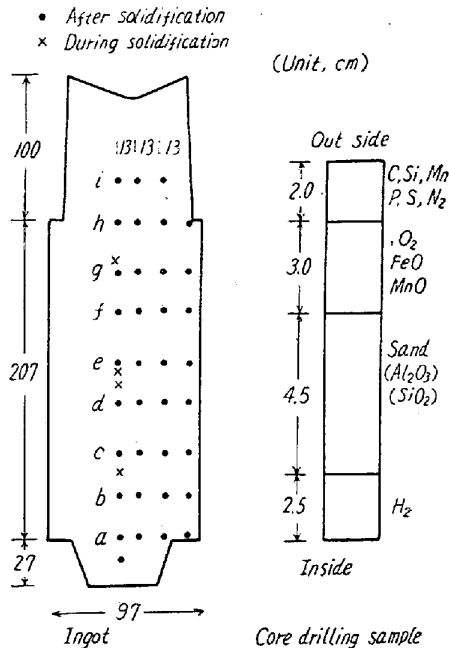


Fig. 1. Sampling positions of tested ingots and core drilling samples.

III. 各種成分の凝固前後における偏析

(1) 一般化学成分

C, Si, Mn, P および S は各種ガスの濃縮と相まつて、気泡、ゴースト、非金属介在物などの発生に大いに影響する。また前報²⁾で凝固過程におけるこれらの諸成分の液相中への濃縮状態をあきらかにしたがその状態の熔鋼が凝固する場合いかなる変化を呈するかについて調査した。

鋼塊中心線上における凝固前後の化学成分の偏析状況を Fig. 2 に示す。

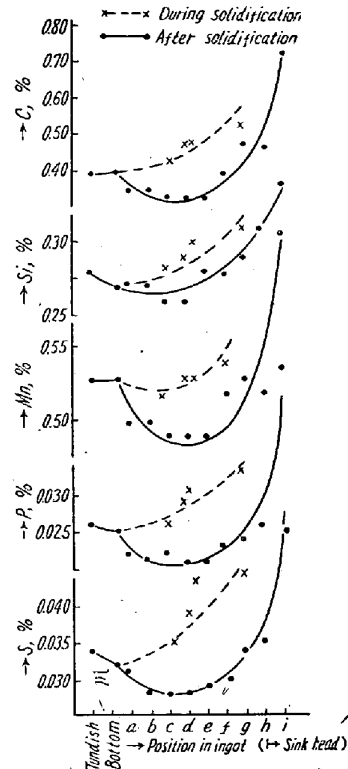


Fig. 2. Segregations of various elements before and after solidification.

各元素共凝固にさいして析出固相中の濃度はいずれもそのときの熔鋼の濃度より低値を示している。これは各元素と鉄との状態図よりも当然予想しうるところであるが液相と固相の濃度差の大きさは C, S, P, Mn, Si, の順で状態図の液相および固相の濃度比に比例している。

(2) 各種ガス

H₂, N₂ および全 O₂ の凝固前後における偏析状況を Fig. 3 にそれぞれ示す。

H₂ の場合は拡散しやすく凝固後においても相当の再拡散がおり本分析結果をもつてただちに凝固時における固相の H₂ 量と見做すことには多少の問題があるが一般成分の場合と同様に析出固相の H₂ 量はその時の熔鋼の濃度より小となつている。

N₂ は鋼中における拡散速度があまり大きくないので凝固時固液両相における N₂ の関係を示すものと見做され C など一般化学成分とまつたくおなじ傾向を有している。また ΣO₂ は後述のごとく液相中への濃縮にともない既存の酸化物およびあらたな脱酸反応の進行によつて生成された酸化物などの浮揚によつて凝固直前における熔鋼中の濃度を正確にもとめえない。また真空熔融法の分析精度より見ても固液両相における全 O₂ の傾向をもとめることは困難で、両者大差ないものと考えられるが脱酸生成物の生成、浮揚などの問題もあるので明確にす

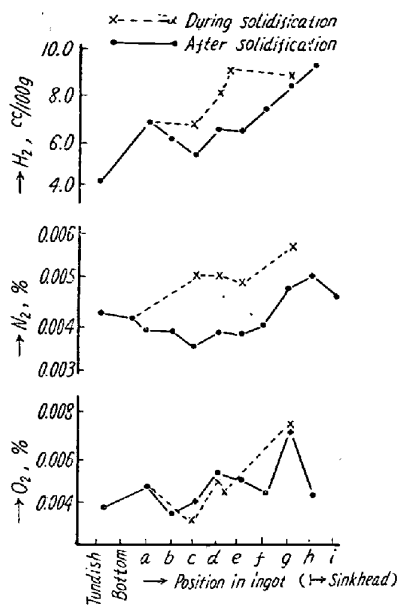


Fig. 3. Segregation of various gases contents before and after solidification.

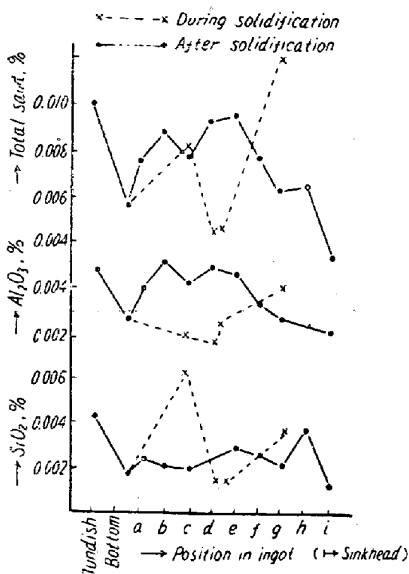


Fig. 4. Segregation of oxides before and after solidification.

ることは困難である。

(3) 各種酸化物

凝固前後における各種酸化物は上述のごとく浮揚、濃縮および温度降下にもなうあらたな脱酸生成物の関係があつて正確な結果をもとめることは困難であるが一応 Fig. 4 に示す。

いづれもあまり明瞭な傾向はないが鋼塊の下部において Al₂O₃ は凝固後が、また SiO₂ は凝固前がそれぞれ高値を示している。

IV. 凝固過程における各種成分の濃度と欠陥との関係

(1) 気泡、空隙の生成

凝固の進行にともなう各種ガスおよびCの液相中への濃縮は気泡の発生や空隙を助長する原因となることはあきらかである。熔鋼が凝固する際 H₂ または N₂ の放出圧については従来多くの研究が発表せられているが筆者らが Schenck の値を用いて算出した H₂ の放出圧を Fig. 5 に示す。(ただし図中凝固中、および後とあるのは凝固直前および凝固後のそれぞれのガス含有量を有する熔鋼が凝固する際に生ずると考えられる放出圧をそれぞれ示したものであり凝固後の値は参考として示した。)

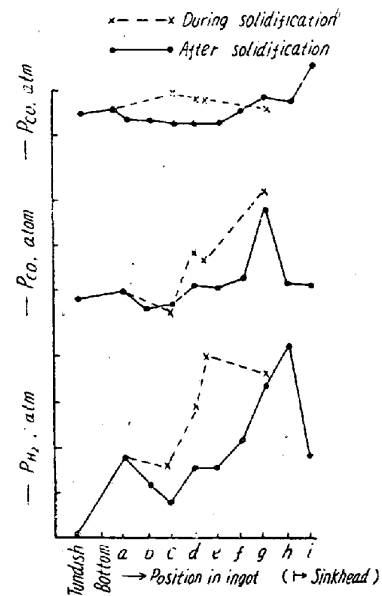
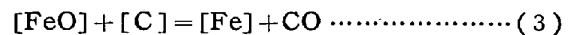


Fig. 5. Evolution pressure of gases.

ただし N₂ はその放出速度が小でありかつ Si や Mn あるいはその他の成分との化合物として安定に存在し気泡や空隙を生ずるおそれはあまりないと考えて省略した。またCとOの濃縮により発生する放出圧は



$$K3 = \frac{P_{\text{CO}}}{[\text{C}]\%[\text{FeO}]\%}$$

よつて $P_{\text{CO}} = K3[\text{C}]\%[\text{FeO}]\%$

こゝに $\log K3 = 2400/T + 0.675^3$

なるゆえに P_{co} は容易に算出する。その結果をおなじく Fig. 5 に示した。なおこの場合取鍋に Al を 0.01% 添加してあるので Al, Si, Mn などの濃縮も当然起り濃縮した O₂ と C との反応はほとんどおこりえない。したがつて P_{co} が非常に小さくなるものと推測されるが、Hilty & Crafts⁴⁾の値を使用して P_{co} を

さらに計算しなおすと Fig. 5 中 P'co のごとき結果を示す。したがって全ガス放出圧は Fig. 6 のごとくなる。

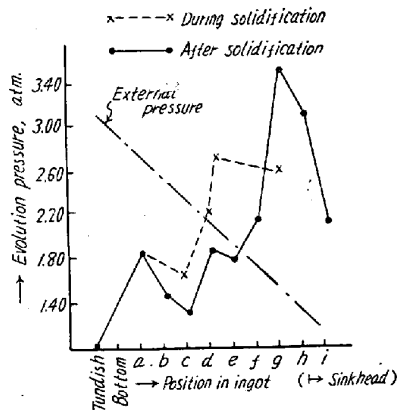


Fig. 6. Relation between total evolution pressure and external pressure.

なお鋼塊各位置における外圧の総和は熔鋼の比重を 7.2 また大気圧を 1 気圧としてもとめた。すなわち H₂, C, O₂ の液相中への濃縮にともなつて鋼塊の中央より上部においてはガス気泡発生の可能性が充分あると考えられる。しかし気泡が発生しても熔鋼を通じて浮揚離脱すれば問題はないが鑄込諸条件や押湯保温などの僅少の相異によつて気泡が鋼塊中に残存したり、空隙に集中する可能性がある。

(2) 各種酸化物の生成

Si, Mn, Al および O₂ などの熔鋼中への濃縮によつてこれら成分間の平衡がやぶれ、温度降下による低温脱酸が進行してあたらしい脱酸生成物を生成する。

Chipman による Si-O 系の平衡関係⁵⁾を基礎として算出せる凝固過程における SiO₂ の変化を Fig. 7 に示す。

これは Si および O の濃縮にともなう生成 SiO₂ 量 (ただし O の濃縮中 Al₂O₃ のかたちのものはのぞく) をもとめて凝固直前生成 SiO₂ 量としこれと既存 SiO₂ 量との和を凝固直前全 SiO₂ 量として示した。したがつてこれらの関係より完全凝固までにかなり SiO₂ の量が生成したその割合に、浮揚も比較的かつぱつにおこなわれていることを推定しうる。また Al の場合凝固中の量は 0.003% 以下であつて Al₂O₃ の生成は僅少と推定されるので省略する。したがつて SiO₂ は凝固過程でつねに生成し、かつ浮揚しているため僅かな鑄込条件の相異あるいは凝固条件の変化などによつても鋼中に残留するおそれが多分にあると考えられる。

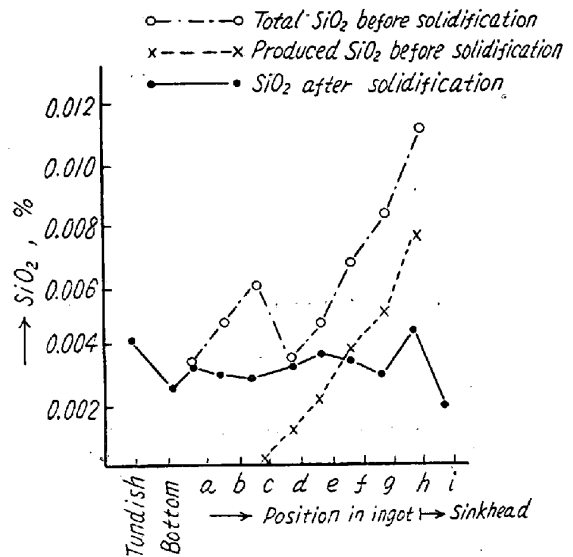


Fig. 7. Variation of SiO₂ just before solidification.

V. 凝固前後における各種成分の偏析に関する考察

以上簡単に凝固前後における各種成分およびガス類の変化と各種欠陥との関連性についてのべた。この結果より本研究の主目的ではないが各種成分の偏析についてごく簡単な考察を加えることとする。

(1) 各元素の濃縮割合

以上の結果は鋼塊の中心線上における各種成分の凝固前後における関係を実測によつてもとめたものであるが熱力学的に凝固時の液相および析出固相の成分濃度の関係式はつぎのごとく示される⁶⁾すなわち

$$N_2(l) - N_2(s) = \frac{\Delta H}{RT_m^2} \Delta T \dots\dots\dots (1)$$

ただし $N_2(l)$ および $N_2(s)$: それぞれ液相および固相における合金元素の mol 分率, ΔH : Fe の熔解熱 (3670 Cal) T_m : 純 Fe の融点 (1811K°), ΔT : 合金元素の存在による凝固点降下量, この関係を重量%にかきなおすと

$$\Delta T \cdot M = 1000(\% X(l) - \% X(s)) \dots\dots\dots (2)$$

ただし $\% X(l)$, $\% X(s)$: それぞれ液相および固相における合金元素の重量%, M : 原子量

したがつて (2) 式より平衡状態における固液両相の濃度を算出しうる。

ΔT に関しては Chipman⁶⁾ あるいは Guthmann⁷⁾ の報告があるが大体大差ないので後者の場合の値を次表に示す。

Table 1. Melting-point lowering caused by one per cent addition of various elements in iron.

Element	C	Si	Mn	P	S	O*	H ₂ *	N ₂ *
ΔT. °C	70	8	5	30	25	80	1300	90
Limit of content %	0~1.0	0~3.0	0~1.5	0~0.7	0~0.08	0~0.03	0~?	0~0.03

(* Value by calculation)

したがって Fig. 2 の曲線上における固液両相の各成分の濃度差と (2) 式によつてもとめた理論的平衡関係の濃度差との比 (濃縮率と仮称す) を求めると本鋼塊における濃縮の理論値に対する偏差を推定しうる。Fig. 8 に鋼塊各部位における濃縮率を示す。

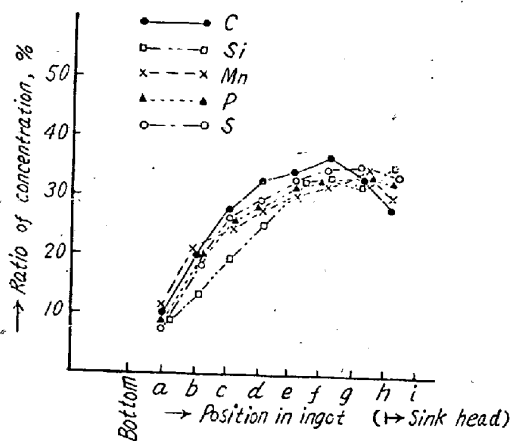


Fig. 8. The ratio of concentration of various elements.

すなわち濃縮率は鋼塊中の部位によつてかなり広範囲の値 (5~50%) を示しているが、Si の場合鋼塊の底部においてやや低値を示す以外は大体同程度である。ただし鋼塊上部になるにしたがつて濃縮率が大きくなるのは単に縦方向の偏析でなく横方向の濃縮も加算されることによるものと考えられる。さらに上部にいたると濃縮率は Si 以外はふたたび減少する傾向を示す。これはこの部分 (図中 f 附近) より一般に凝固が急激に進行するためであり、Si は SiO₂ の浮揚が急激に抑制せられるためこの部分においては濃縮率に変化を示さずむしろ浮揚の容易であると考えられる。鋼塊下半部に比較しやゝ増大の傾向を示すものと考えられる。また C の場合鋼塊上部において濃縮率が小となるのは熔鋼液相中の C が 0.60% 以上となり δ 鉄および γ 鉄の C 溶解量の相異によるためと考えられる (本図は δ 鉄の場合を基準にして計算した。) しかし Mn もこれと同様の傾向を示しているがいずれも実験数も少ないので確定的な結論は下しえない。しかし

上部になるにつれて濃縮率が高く表はれるものは横方向の濃縮も加算された結果であつてこの影響の少ない下半部 (b c 点以下程度) の濃縮率が鋼塊の凝固時における理論値に対する一般的な濃縮状況を表わすものと考えられる。

以上は主として一般化学成分についての結果であるが H₂, N₂ および O₂ の場合にも同様に濃縮率をもとめうる。しかし H₂ は拡散しやすいため鋼塊の分析結果を以てただちに凝固過程の関係を推論することは危険でありまた N₂ や O₂ は窒化物や酸化物を作るため浮揚その他の問題があり一般化学成分と同一に取りあつかうことは不都合であるのでこゝでは省略するがその程度は一般化学成分の場合とほぼ同様と考えられる。

(2) 逆偏析の生成

本実験鋼塊の一般化学成分の分布よりいわゆる逆偏析が明瞭に認められる。この生成原因については従来種々説明されているが前述の諸結果より Marburg⁸⁾ などの説明のごとく凝固初期の段階では偏析元素が熔鋼中にあまり濃縮されていない。したがって鋼塊の下半部においてはもつともたかい純度の金属がまず析出し、濃縮された湯は上半部に追いやられる傾向がある。凝固が上方に向つて進行するにつれて熔鋼中の濃縮元素の濃度が高くなりその結果析出金属相のその元素の濃度は漸次増加するしたがって凝固が進行して析出金属相中のその元素の濃度が最初母液熔鋼中の濃度より大となるまではいわゆる逆偏析を示しその後は正偏析を示すものと考えられる。なおこれに関連して沈澱晶に関しても種々の論議があるが析出固相の尖端において部分的に各種の成分が濃縮した熔鋼は当然旧の母液熔鋼より密度などがことなり浮揚上昇せんとする傾向を有するはずでありその結果としてその上部の比較的純度のたかい熔鋼が下降することになりいわゆる沈澱晶的な現象を示し⁹⁾ 逆偏析を助長するものと考えられるが逆偏析の主因は前述の原因によるものと考えられ沈澱晶的な現象はきわめて顕著でないことが諸結果より推定される。

たとえば Fig. 9 に S の場合を例にとつて説明すると

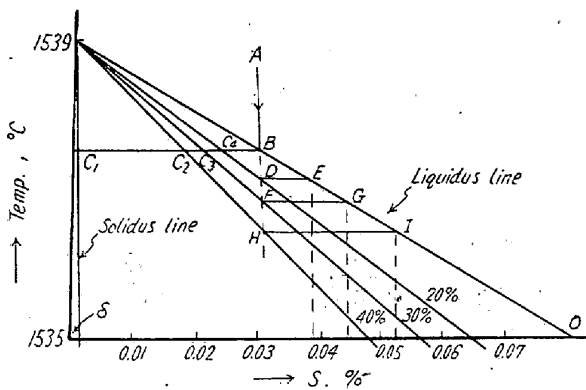


Fig. 9. Mechanism of sulphur segregation.

S 0.03% の A なる熔鋼が凝固する際析出固相中の S 濃度は理論上 C_1 に相当しきわめて低値であるはずであるが実際には濃縮率は 20~40% なので C_2, C_3, C_4 などに相当する。したがって熔鋼中の S 濃度は濃縮されて B-O 方向に移動し熔鋼の S 濃度が E, G, I などにそれぞれ相当するにいたって析出する固相中の S 量は最初の熔鋼の濃度に到達する。そのため熔鋼中の S 量が凝固開始より E, G, I などに達するまでの間に析出せる部分の濃度は最初の熔鋼中の S 濃度よりひくいいわゆる逆偏析を呈するわけでこの場合濃縮率を 30% 前後とすると Fig. 2 の結果とよく一致する。

(3) 酸化物の偏析に関する考察

以上のべたごとく一般化学成分の鋼塊中心線上の逆偏析に関しては説明し得るが Fig. 4 に示した各種酸化物の偏析とくに凝固直前の熔鋼中の酸化物量と凝固後の酸化物の偏析との関係について考察説明することは困難である。すなわち Al_2O_3 量は逆偏析部が高値を示し SiO_2 量はわずかながら逆偏析の傾向を示す。また凝固前のその部分の Al_2O_3 量は低値を SiO_2 量は高値を示している。したがって熔鋼が完全に凝固するまでに Al_2O_3 の場合この部分における浮揚などによる移動しきる量よりも生成あるいは供給される量が多いかあるいは浮揚などが全然おこなわれないので後者のみがおこり。 SiO_2 の場合は丁度この逆の原因によるものと考えべきである。

両者の生成される原因としては Al, Si, O の濃縮および温度降下にもなう脱酸生成物その他供給される原因としてはいわゆる沈澱晶により捕捉されて沈降せる酸化物である。また浮揚は酸化物熔鋼間の比重の差によるものである。しかしいわゆる沈澱晶的現象が高純度の金属結晶が湯の内部の任意の場所に発生し成長し湯中を下に向って沈降するという解釈するのではなく前述のごとく凝固にもなつて結晶の尖端附近の不純元素の多い微量の熔鋼が浮上しその結果としてそれより上部の熔

鋼が全体として下に移動しその量も極めてわずかであつていわゆる沈澱晶によつて酸化物が捕捉され鋼塊下半部に堆積するという事は量的にほとんど無視してもよいと考えられるので逆偏析部において他の部分よりの酸化物の供給がほとんどおこなわれないと考える場合はその変化は凝固前より完全凝固までの間における酸化物のあたらしい生成と浮揚によつて決定される。したがって SiO_2, Al_2O_3 の凝固前後の変化は凝固過程における生成状況と浮揚の難易を主要な基礎として考えるべきであると考えられるが本結果は一例のみであつて酸化物の分析精度などより確定的な判断を下しえないので今後この点に関して追究したいと考えている。

VI. 結 言

炭素鋼 12 t 鋼塊の凝固過程における固相附近の各種成分変化の状況とその位置における凝固後の各種成分量との関係を調査し、ガスの放出圧、酸化物の生成ならびに逆偏析に対する筆者などの見解についてのべたが、これは要するに鑄型に鑄込まれる直前の熔鋼の各種ガスや酸化物などが少くとも鑄込後の凝固過程においては気泡空隙、砂疵、非金属介在物などの欠陥をきわめて発生しやすい状態になることが推定されおぼかな鑄込および凝固条件の差異によつて容易に種々の欠陥を生成するにいたる。したがって熔解精錬の方式と鋼種に適した鑄込方法、鑄型等を決定すべきであり、さらに積極的には凝固過程において何らかの方法によつてこれら欠陥の軽減をはかるべきであると考えられる。

おわりに本研究にあたり種々指示および指導されか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とも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、星剛の諸氏ならびに分析に従事せられた方々にお礼申上げる。(昭 32—11月寄稿)

文 献

- 1) 前川・中川, 鉄と鋼, 44 (1958) No. 4, p. 467~470
- 2) 前川・中川: 同 上, 44 (1958) No. 5, p. 546~552
- 3) J. Chipman & A. M. Samarin: Metals Tech. 4 (1937) 444
- 4) D. C. Hilty & W. Crafts: Trans, A.I.M.E. 188 (1950) 425

- 5) J. Chipman: A.I.M.E. Iron & Steel Div. (1944)
 6) J. Chipman: Basic, O.H.F. Steel making
 7) K. Guthmann: St. u. Ei, 71 (1951) 399

- 8) E. Marburg: J. Metals, 5 (1953), 152
 9) Report on Hetero of Steel Ingot, 7th Report. J. Iron & Steel Inst. (London) (1937) 12~13

軸受鋼に現われる地疵の分布と圧延比の影響*

(非金属介在物の研究—I)

河合正雄**・木村 弘***

EFFECT OF ROLLING RATIO ON DISTRIBUTION OF SAND MARKS OF BEARING STEEL.

(The study of non-metallic inclusions—I)

Masao Kawai and Hiroshi Kimura

Synopsis:

Generally, the origin of sand marks is considered as the ingot defects, such as non-metallic inclusions, blow holes, pin holes, cavities and segregations.

In the present investigation, the authors are convinced that the origin of sand mark is (mostly) non-metallic inclusions in the ingot.

The statistics of the number of sand marks on the high-carbon low-chromium bearing steel rod shown in this first report.

The results are summarized as follows:

- (1) The number of the smaller sand marks, 0.1 mm to 0.4 mm long, shows no change by the position of the ingot.
- (2) As for the larger sand marks, about 0.5 mm long, the number of them at the top of ingot is higher than the bottom of ingots, and there is the same tendency among the number of sand marks to the ingot position when ingot is rolled as the same rolling ratio at the top of ingots and the bottom of ingots.
- (3) The number of the larger sand marks is proportional to the rolling ratio of steel rods.
- (4) With increase of the rolling ratio, there is a tendency that the number of the smaller sand marks is decreased and the number of the larger sand marks is increased and finally, sand marks disappeared when the rolling ratio is much larger (such as 250 rolling ratio).

I. 結 言

軸受鋼材に発生する欠陥で使用上問題になるものゝ大部分は地疵である。しかし地疵のない材料が理想的であるけれども、現今の製鋼技術をもつては、地疵皆無を期待することは工業的に不可能である。

地疵の成因についてはあるいはピンホールといわれあるいは非金属介在物といわれ諸家の見解がまちまちであり、本性があきらかにされていないためにその軽減法についても一定の方針がないようである。筆者らは軸受鋼塊の欠陥とその鋼材の地疵の関連性について調査研究し地疵の生成機構を考察してある程度の結論をえたので、この困難な問題の解決に些かなりとも寄与するところあ

らばと希いつゝこの研究を発表するものである。仮令筆者らの見解があやまりであつても問題解決にたいして一石を投じたものであり、この見解が地疵問題解決のため他山の石ともなりうるならばさいわいである。

II. 地疵現出の統計的調査とその結果

(1) 調査方法

(a) Fig. 1 のような 250 kg 型 (172 チャージ) および 150 kg 型 (81 チャージ) の二つの下注鋼塊から同

* 昭和 32 年 10 月本会講演大会にて発表

** 大阪府立大学工学部教授, 工博

*** 大阪府立大学工学部金属工学科