

(2) 分布函数を構成する因子 A および B を求めることにより地疵の特性は計算できることがわかった。

(3) A および B は製鋼要因から求められることがわかった。(ただし造塊条件は一定のものとしている。)

(4) 以上から希望する地疵の良鋼を得るためには出鋼前の酸素をいくりにすべきかも計算で求められることがわかった。

文 献

- 1) 大久保, 榎井: 鉄と鋼, 50 (1964), 3, p. 480~482
- 2) P. H. SALMON COX and J. A. CHARLES: J. Iron & Steel Inst. (U. K), (1963) Oct. p. 863~872

(121) 低 C-Cr-Mo 鋼の鋼塊内部に現出する網状硫化物の生成に関する実験

三菱製鋼, 長崎製鋼所

田代晃一・荒木良平・轟木 透

Study on the Formation of Sulphide Networks at the Center Zone of Low C-Cr-Mo Steel Ingots.

Koichi TASHIRO, Ryōhei ARAKI and Tōru TODOROKI.

I. 緒 言

高温高圧用の低 C-Cr-Mo 鋼の鍛造用鋼塊において、熱間強度の点から Al その他の強い脱酸剤を使用せず、しかも S 含量も低いにもかかわらず、鋼塊内部にかなり著しい網状硫化物が発生し、もし鍛造の際加工方法が不具合であると、これらを起点とした亀裂状欠陥が製品に残留することが確かめられた。一般に網状硫化物の生成は粒度調整を目的として Al を添加する場合などに認められる現象で、その主因は Al などの強い脱酸剤により、溶鋼の酸素含有量が減少し、これに伴ない S の溶解度が増大することによるものと説明されている。しかし一般の中炭素キルド鋼では、Al 添加を行わない場合は炭素鋼、低合金鋼を問はずほとんどこの現象が認められない。したがってこの低 C-Cr-Mo 鋼の網状硫化物

の生成原因について、1, 2 の実験を行ない、その原因を確かめてみた。

II. 実験方法

一般に鍛造品として溶製される鋼種は、中炭素の炭素鋼および低合金鋼が大多数を占め、かかる鋼種は少なくとも凝固時に包晶反応を有するか、あるいはさらに高炭素となるとオーステナイト ( $\gamma$  晶) のみで凝固を終る範囲に属するものである。一方問題の高温高圧用 Cr-Mo 鋼は、例えば Table 1 No. 7 に示すように、比較的低碳素の鋼種に属するとともに Cr, Mo いずれもフェライト ( $\alpha$  晶,  $\delta$  晶) の安定元素であり、凝固時の  $\delta$  晶領域が広がる鋼種に属する。したがってこれらの凝固様式の相違が鋼塊内部の網状硫化物生成と関連があるのではないかと推測されたので、まず C-鋼により 30 kVA 高周波炉で 6 kg の小型 C-鋼塊を溶製し予備試験を行なった結果、低 C-鋼 (C=0.08%) においてかなり著しい網状組織が認められたが、中 C-鋼では C 含有量が高くなるとこれが消失することを確認した。したがって本実験として 120 kVA 高周波炉により溶解を行ない、これを 120 kg の菊型鋼塊に造塊した試料についてさらに実験を行なった。供試鋼塊の溶製成分を Table 1 に示す。これらの成分により C-鋼および Cr-Mo 鋼について網状硫化物の生成と C 含有量との関係を調べるとともに、併せて一般に網状硫化物生成に大きな影響を持つといわれる Al を添加した場合の影響、および溶鋼の化学成分を同一とし、S 含有量のみを変化させた場合の網状組織の生成に対する影響を調査した。

供試鋼塊は横断面および縦断面について、ダイチェック、サルファープリント、マクロ腐食、ミクロ組織を調査し、さらに C-鋼の一部については中心部の偏析状況を調査した。

III. 実験結果

(1) 成分偏析

供試鋼塊中、No. 1 (低-C), No. 4 (高-S, 低-C) No. 5 (中-C), No. 6 (高-C) のそれぞれについて、鋼塊の成分偏析を調査したがほとんど偏析は認められず、この程度の大きさの鋼塊では、マクロ的な成分偏析はないと考えられ、したがって鋼塊内部の網状硫化物は偏析による中心部の S の富化に因るものではないことを

Table 1. Chemical composition of tested ingots.

King of Steel	Mark	Chemical composition (%)							
		C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Al
C-Steel	1	0.06	0.32	0.51	0.018	0.017	—	—	—
	2	0.08	0.17	0.51	0.012	0.023	—	—	0.012
	3a	0.09	0.46	0.45	0.010	0.024	—	—	0.046
	3b	0.10	0.28	0.65	0.009	0.014	—	—	0.155
	4	0.07	0.11	0.55	0.011	0.040	—	—	—
	6	0.18	0.23	0.48	0.014	0.012	—	—	—
CrMo Steel	7	0.42	0.26	0.57	0.014	0.013	—	—	—
	8	0.08	0.36	0.34	0.013	0.012	2.90	1.06	—
	9	0.08	0.36	0.35	0.012	0.012	2.77	1.06	0.015
	10	0.17	0.27	0.47	0.015	0.022	2.04	0.96	—
		0.28	0.21	0.53	0.014	0.016	2.00	1.04	—

確認した。

(2) サルファープリントおよびマクロ組織

No. 1 (低-C): 鋼塊中央部に肉眼で認められる鋸刃状の割れがあり, サルファープリントには硫化物の網状組織が縦横両断面の軸心部に明瞭に現われている。マクロ組織では, 上半部は小型樹枝状晶が発達し下半中央部は粒状晶を示している。

No. 2 (低-C, 少量 Al 添加): 硫化物網状組織は上記 No. 1 より若干著しい。全般的に粒状晶を示し, 樹枝状晶は認められない。

No. 3a (低-C, 過剰 Al 添加): 網状硫化物は上半中央部にわずかに認められ, 縦横両断面についてダイチェックにより点状浸出疵が認められている。マクロ組織では上半部にわずかに樹枝状晶の生成が見られ, 下半中央部は粒状晶を呈している。

No. 3b (低-C 過剰 Al 添加): 網状硫化物は認められず, マクロ組織は前記 No. 3a とほとんど同様である。

No. 4 (低-C, 高-S): サルファープリントは全般的に濃度高く, 中央部に網状硫化物が認められるが, 高-S にかかわらずかえつて No. 1 より軽度である。1 次晶が No. 1 に比較して小さくなっているのは, 凝固初期に析出した硫化物の粒子の核作用と思われる。

No. 5 (中-C): 網状組織は認められず, 中心部に V 偏析を認む。樹枝状晶は見られず内部は粒状晶を呈している。

No. 6 (高-C): 硫化物は均一に分布し網状組織は認められない。また上半は内部にいたるまで樹枝状晶を示すが, 下部は樹枝状晶を経て粒状晶に移行している。

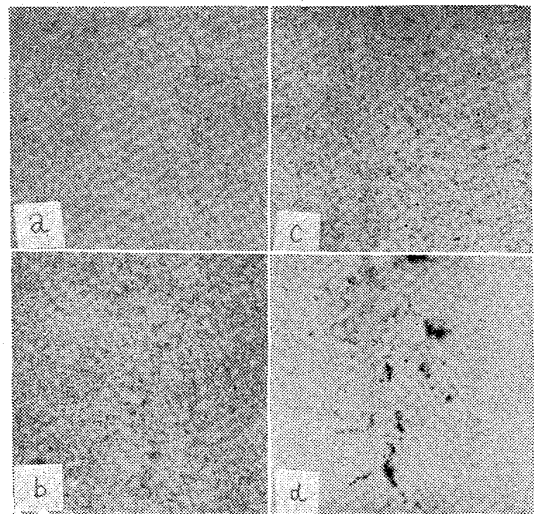
No. 7 (低-C-Cr-Mo), No. 8 (低 C Cr-Mo Al 少量添加): 鋼塊中央部で肉眼により明瞭に割れが認められ特に No. 8 が著しい。サルファープリントにはいずれも反応し難いが, 中央部で網状組織が明らかに認められ, この網目に沿って割れが発達している。マクロ組織はいずれも粒状晶であり, 樹枝状晶は認められない。

No. 9 (中 C Cr-Mo): 中心部で網状組織生成の危険性が若干懸念される程度であり, V 偏析痕はかなり明瞭に認められる。

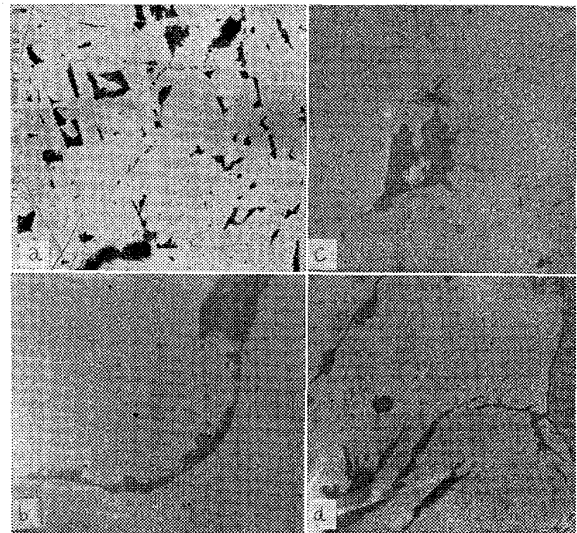
No. 10 (高 C Cr-Mo): 硫化物はほとんど均一に分布しており網状組織生成に対する懸念はなくなり, C-鋼同様炭素含量の増加の影響は Cr-Mo 鋼においても同様に認められる。マクロ組織は No. 9, No. 10 とともに No. 7, No. 8 と大差なく, 樹枝状晶は認められず柱状晶に続いて直接粒状晶に移行しておりかなり微細な結晶を示しているが, この微細化には恐らく包晶反応があずかっているものと考えられる。代表的なサルファープリントを Photo. 1 に示す。

(3) 鋼塊中央部のミクロ組織

No. 1 (低 C) では硫化物を点綴して割れが進行しており, No. 2 (低 C 少量 Al 添加) では薄膜状硫化物が見られ割れに発達した部分も認められるが, 過剰に Al を添加した No. 3a, No. 3b においては硫化物の形状は角ばつた形となり, 薄膜状から鎖状ないし塊状へと形態の変化が見られる。また No. 4 (低 C, 高 S) においては No. 1 同様硫化物を点綴せる割れの部分も認



(a) No. 1, (b) No. 4, (c) No. 6, (d) No. 8.  
Photo. 1. Sulphur print of longitudinal section at center zone of ingots.  $\times 1(1/2)$



(a) No. 1 etched in 5% picral.  $\times 100$   
(b) No. 2 non etch  $\times 400$   
(c) No. 3a non etch  $\times 100$   
(d) No. 8 etched in 5% nital.  $\times 400 (2/5)$

Photo. 2. Macrostrure at center of ingots.

められるが, 高 S であつても必ずしも網状組織が増大することなく, むしろ減少している傾向にある。No. 7, No. 8 においては No. 1 に見られたもの以上に著しく粒界に膜状硫化物が確認された。代表的ミクロ組織を Photo. 2 に示した。

IV. 考 察

以上の実験結果より C-鋼, Cr-Mo 鋼いずれにおいても S-Fe として凝固が完了する場合, あるいは少なくとも包晶反応があまり起らないと考えられる範囲では, 網状硫化物が鋼塊中央部に形成されることが確認されたのでこの原因に関し二, 三の考察を加えてみる。

現在高温における鋼と S の関係については信頼するに足る状態図や実験値はほとんどないので, 以下に述べる考察も推論の域を出ないが, およそ次のように考えられるのではなからうか。まずこれらの現象の説明に当つては, 溶鋼およびこれに平衡する  $\delta$  晶または  $\gamma$  晶中の S の

固溶度より考えて見るのが妥当であろう。鋼の硫化物分布に関し Al の影響はかなりよく知られている。すなわち硫化物が網目状とならない鋼種においても、脱酸あるいは結晶粒度調整の目的で Al が添加されると、かなり著しい網状硫化物を生ずることが知られている。この原因については溶鋼の S 溶解度が主因といわれ、これは Al の添加により溶鋼の [O] が低下すると逆に S の溶解度が増し、このため凝固過程での S の析出が抑制され凝固末期に残液が網目状を呈するにいたって始めて S が急激に吐出され、これらは十分に凝集する時間を与えられないままに凝固が完了するので、一次晶粒界に硫化物の網目が形成されるのであるといわれている。以上と類似の考察に基づく低 C-鋼の  $\delta$  晶の析出は少なくとも包晶温度 1490°C 以上の温度で起るので、母液の S の溶解度はかなり高いことが推測される。したがって Al 添加の場合と同様に網状組織の生成が助長される条件にあるといえよう。さらにこの場合、 $\delta$  晶の晶出温度における S の固溶度も考えて見る必要がある。最近まで Fe-S 系の状態図は T. ROSENQVIST<sup>2)</sup> により与えられたもの以外にはほとんど見当たらない。Fig. 1 にこの Fe-S 系の状態図を示しこれを参考として考えて見ると、 $\delta$  晶は  $\gamma$  晶より大きな S 固溶度を示しているが、然しながら  $\delta$  晶の S 固溶度は温度の上昇につれて減少し、逆に  $\gamma$  晶は増加の傾向にあることが読みとれる。また Fe-S 系においては  $\delta$  晶は約 1400°C 以上で現はれるが、図のごとく  $\gamma$  晶への S 固溶限を外挿し、Fe-C 系の包晶点 1490°C における  $\delta$  晶、および  $\gamma$  晶の S 固溶度を推定すれば、 $\delta$  晶は  $\gamma$  晶より低い固溶度を示すことになり、晶出温度が高くなるにしたがって増々この傾向は増大する。この推測が妥当であれば、初晶として  $\delta$  晶を晶出するものは凝固残液中に S を富化する傾向が強く、残液の S 溶解度が高いことと相俟って網状組織の生成を促進する方向に働くであろう。一方炭素含有量が増加し包晶反応が生じ始めると網状組織の生成が弱まる。この原因としては包晶反応の発生により、初晶の  $\delta$  晶は残液と反応して  $\gamma$  晶を生じ始める。ここで生成した  $\gamma$  晶は前述のごとく包晶温度では  $\delta$  晶より S の固溶度が大きいので、この反応中液相中の S の富化が緩和されるが、その度合は C 含有量が

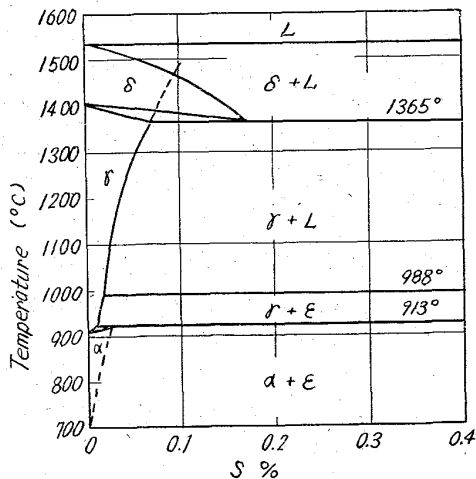


Fig. 1. Phase diagram for the low S region of the system Fe-S. (T. ROSENQVIST)

増す程大きくなり、次第に網状組織を減少して行く。さらに C 含有量が増加し包晶点を越すと  $\delta$  晶は消失し  $\gamma$  晶を残液のみとなり、さらに温度降下にしたがって凝固を完了する。この状態では反応温度も低く、残液の S 溶解度は増々減少し、網状組織の生成の危険は消滅するにいたるのである。これ以外に包晶反応の際は  $\delta$  晶と周囲の母液との間に  $\gamma$  晶を生じるため一次晶の微細化が起り硫化物の分散が促進されることも、網状組織軽減の一因に挙げられる。また  $\gamma$  晶析出範囲では反応温度も低下するので、析出硫化物が固形化することも効果がある。これに関しては Al, Zr, Ti, Mg, ミツシュメタルなどを多量に添加し硫化物を固形化することにより<sup>3)</sup>、網状硫化物を軽減、ないしは防止する方法が考えられていることよりも明らかである。

以上の考察により、ほぼ C-鋼における網状硫化物の消長の現象を説明できる。また当実験で行なつた Al 添加の影響は、発表された諸データとよく一致する。さらに高 S 鋼での網状組織緩和の現象は、S 含有量が高いため早期に飽和温度に達して硫化物が吐出されるので、これらの硫化物の核作用による  $\delta$  晶の微細化が行なわれると同時に、析出硫化物を核作用として後続の硫化物の析出が進み凝集化が促進されることにより説明されよう。

Cr-Mo 鋼については、Mo および Cr はいずれもフェライト安定元素であり、Cr, Mo 添加により  $\delta$  晶の炭素固溶度が増加することは状態図より明らかである。このため C-鋼におけるよりも、より高炭素の範囲まで網状組織の生成域が広がるものと考えてよいであろう。

## V. 結 言

大型の低 C-Cr-Mo 鋼の鋼塊中央部に現出する網状硫化物の生成原因を確かめるために、C-鋼および Cr-Mo 鋼について 120kg の小型鋼塊を溶製し、これを切断し調査を行ない、およそ次のとき結果を得た。

(1)  $\delta$  晶として凝固を完了する低 C-鋼および Cr-Mo 鋼においては鋼塊の中央部に著しい網状硫化物を生ずる傾向がある。

(2) しかし炭素量の増加に伴ないこの生成傾向は減少し、やがては消失する。

(3) 結晶粒の微細化が得られる程度の適正量の Al 添加は、この生成を助長しやや過剰の Al 添加はこれを緩和する。

(4) 溶鋼の S 濃度が 0.02~0.05% 程度の範囲内で網状硫化物の生成に大差はないが、むしろ危険と思われる高 S の場合の方が網状組織は幾分軽減される。

## 文 献

- 1) Basic Open Hearth Steel Making (1951) p. 477~481 AIME
- 2) T. ROSENQVIST and B. L. DUNICZ: J. Metals 4 (1952) p. 604~608
- 3) C. E. SIMS and C. W. BRIGGS: J. Metals 11 (1959), 12, p. 815~822