

669.15' 775-194; 536.421.4 : 620.192.45  
: 546.221

- (1962), p. 1585.  
 8) J. R. PATEL et al: Journal of Applied Physics, 33 (1962), p. 2223.  
 9) W. BOLLMANN: Phys. Rev., 103 (1956), p. 1588.  
 10) W. C. LESLIE: Acta Met., 7 (1959), p. 632.  
 11) W. C. LESLIE: ibid 9 (1961), p. 1004.

(91) 含硫鋼の凝固速度と硫化物系介在物の生成についての予備実験

(鋼の凝固速度と鋼塊組織に関する研究-I)

金属材料技術研究所

○平井 春彦・工博 荒木 透  
 八幡鋼管, 研究部 松 隅 茂  
 愛知製鋼, 研究開発部 小島 是彦

Preliminary Experiments on the Solidifying Rate and Formation of Sulfide Inclusions in Resulfurized Steels.

(Studies on the solidification process and structure of steel ingot-I)

Haruhiko HIRAI, Dr. Tōru ARAKI,  
 Shigeru MATSUKUMA and Yoshihiko KOJIMA

1. 緒 言

含硫黄鋼塊の製造については技術上偏析, 欠陥, 可鍛性などいろいろの困難点が存在する。われわれは鋼塊の凝固生成過程に関する研究の一環として現場における要因を単純化したモデル的凝固実験によつて, まず高硫黄含有の鋼の凝固組織と凝固条件についての実験を行なつた。

本実験では単純成分系含硫鋼の S 含有量, 脱酸条件および凝固速度を変動し, 硫化物系介在物の偏析, 組成, 形態, 分布などにおよぼす影響の一端を調べて, 鋼塊凝固に関する今後の実験に対する知見を得る目的で行なつた。

2. 実験方法

電解鉄および Fe-C 合金, 電解 Si, Mn を用いて母材を高周波溶解し, 20mm φ の丸棒に加工して実験素材にした。その化学分析値は次のごとくである。C: 0.15%, Si: 0.26%, Mn: 0.53%, O<sub>2</sub>: 0.0083%, N<sub>2</sub>: 0.0143%。

2.1 溶解装置

実験装置の概略および各試験試料採取位置を Fig. 1 に示す。溶湯の電磁的攪拌を最少限とするため黒鉛円筒で坩堝を包んだものである。

高周波炉……15kV, 100kC, 真空管式。

使用坩堝……高アルミナ質, 内径28mm, 高さ150mm。

溶解材料……上記母材, 試薬硫化鉄, 純 Pyrites, Al。

コイル上昇移行速度……1.5mm/min, 6.5mm/min。

2.2 溶解順序

母材 500g および試薬硫化鉄, または純 Pyrites を坩堝中に装入し高純度アルゴン雰囲気中にて溶解し,

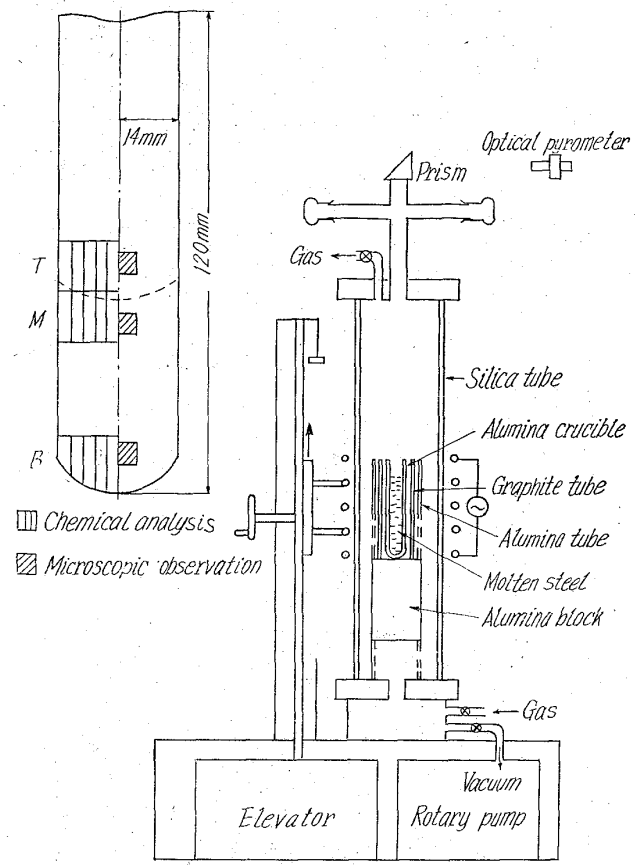


Fig. 1. Experimental apparatus & sampling position of specimens.

1600°C に達して脱酸処理し5分間その温度に保持してのち溶鋼表面の温度を一定に保持しながら高周波コイルを上昇しつつ溶鋼を底部より凝固させる。コイルが 60 mm 移動したところで高周波炉のスイッチを切り残余の溶鋼を急冷した。

また同一方法にて溶鋼の凝固進行速度を別途測定した結果溶鋼の平均凝固速度は本鋼種の場合, コイル移行速度 1.5 mm/min, 6.5 mm/min に対しそれぞれ 0.8 mm/min, 4.8 mm/min であつた。

3. 実験結果

3.1 試料調整

凝固試料 (28 mm φ × 120 mm) を縦割りとし, その一方をマクロ組織観察, S プリント, および電解残渣の X 線回折用とし, 他方を Fig. 1 に示すように化学分析, 検鏡, 介在物面積率測定, X 線マイクロアナライザー測定に供した。試料の各位置における化学分析値を Table 1 に示す。なおシリーズ番号 H は S 添加に際し試薬硫化鉄を添加し, L は Pyrites を添加したものである。しかし A シリーズは硫化鉄鉱によつて S を添加したものを Al により脱酸を行なつたものである。

3.2 マクロ組織および S プリント

A グループのマクロ組織および S プリントを Photo. 1 に示す。移行速度 1.5 mm/min の試料では鋼塊の表面部を除いては縦方向への結晶生長が支配的であるが, 6.5 mm/min の鋼塊においては横方向からの生長が大きく寄与している。特に A 112, A 122 では横方向か

Table 1. Chemical composition of specimens (%).

No.		C	Si	Mn	S	Al		O <sub>2</sub>	Coil moving rate mm/min.
						sol.	insol.		
H111	(T)	0.09	0.28	0.52	0.13			0.0035	1.5
	(M)	0.10	0.27	0.54	0.14				
	(B)	0.11	0.28	0.56	0.16				
H112	(T)	0.10		0.56	0.14			0.0030	6.5
	(M)	0.11	0.28	0.56	0.15				
	(B)	0.13	0.27	0.56	0.16				
H121	(T)	0.09	0.27	0.56	0.31			0.0035	1.5
	(M)	0.10	0.27	0.56	0.32				
	(B)	0.12	0.26	0.56	0.28				
H122	(T)	0.10	0.25	0.56	0.30				6.5
	(M)	0.09	0.25	0.56	0.29				
	(B)	0.10	0.24	0.56	0.29				
L111	(T)	0.13	0.28	0.56	0.18			0.0045	1.5
	(M)	0.12	0.28	0.56	0.15				
	(B)	0.13	0.27	0.56	0.12				
L112	(T)	0.11	0.27	0.56	0.17				6.5
	(M)	0.11	0.27	0.56	0.19				
	(B)	0.13	0.27		0.19				
L121	(T)	0.13	0.27	0.52	0.37	0.002	0.001	0.0014	1.5
	(M)	0.14	0.26	0.52	0.24	0.003	0.001		
	(B)	0.14	0.26	0.52	0.28	0.003	0.001		
L122	(T)	0.13		0.50	0.35			0.0050	6.5
	(M)	0.12	0.29	0.50	0.37				
	(B)	0.13	0.28	0.50	0.37				
A111	(T)	0.14	0.31	0.57	0.19	0.078	0.008	0.0014	1.5
	(M)	0.15	0.30	0.56	0.19	0.076	0.002		
	(B)	0.15	0.30	0.57	0.19	0.002	0.001		
A112	(T)	0.13	0.31	0.57	0.25	0.068	0.007		6.5
	(M)	0.14	0.32	0.57	0.24	0.068	0.003		
	(B)	0.13	0.32	0.57	0.24	0.070	0.005		
A121	(T)	0.13	0.29	0.55	0.37			0.0017	1.5
	(M)	0.13	0.30	0.55	0.23				
	(B)	0.13	0.30	0.54	0.23				
A122	(T)	0.14	0.31	0.55	0.38	0.046	0.007	0.0034	6.5
	(M)	0.14	0.30	0.55	0.35	0.052	0.002		
	(B)	0.14	0.30	0.55	0.41	0.054	0.011		

らの凝固が著しく、この場合は高速移行速度のとき縦方向への熱放散に対して横方向への熱放散がほぼ等価になつてきたものと判断される。移行速度 1.5mm/min の鋼塊の S プリントではわずかながら S のマクロ偏析が認められるが 6.5mm/min の試料ではほとんどマクロ偏析は認められない。これらのことは凝固速度—実効分配係数の関係から十分説明のつくところである<sup>1)</sup>。また移行速度同一の鋼塊の S のマクロ偏析については S の化学分析値および H, L, A の別による差は認められなかった。他方各鋼塊のミクロ偏析については A, L, H の順に強く表われている。この傾向は各試料中のガス含有量を定性的に反映すると考えられる鋼塊の頭部の形状とも対応する。L と H の差は添加硫化物の性状の差が溶製条

件および結果の化学成分にも若干の影響をおよぼしていることがみられる。

### 3.3 硫化物の形態および分布

顕微鏡観察の結果では一般に急冷部には粒界析出の II 型硫化物が多く、またほぼ同一 S 含有量の試料では移行速度の速い試料中に II 型の硫化物が多くみられた。これらの結果は先にわれわれが報告した<sup>2),3)</sup> 検鏡結果と同一傾向を示すものと考えられる。またミクロ偏析についての検鏡結果は S プリントに見られたと同様に A が最もはなはだしく H が少ない。このミクロ偏析の部分を Photo. 2 に示す。最もミクロ偏析の明りような Al 脱酸の A 111, および 112 を見ると鎖状に析出した硫化物には非常に小さい硫化物の鎖状析出とかなり大きな鎖

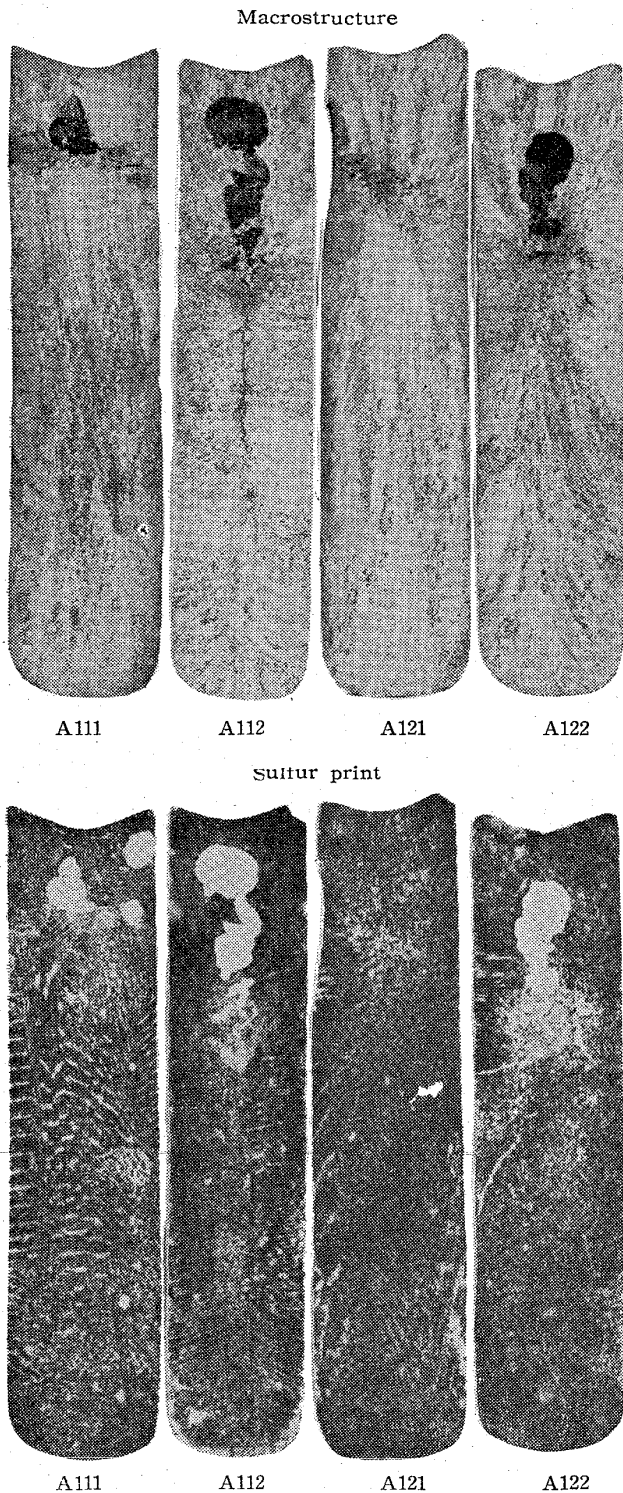


Photo. 1. Macrostructure and sulfur print of longitudinal cross section of ingot.

状析出の両者が認められる。後者が一次結晶にはさまれて最終的に凝固した部分と考えられる。しかし凝固後の一次粒内におけるパーライトの析出状態との対応をみると樹枝状晶の発達機構を反映しているとみられるが解析は複雑である。

#### 3.4 面積分布率測定

各試料の T, B, M 部について J.I.S. 点算法により介在物の面積分布を測定した。各試料各部の硫化物面積

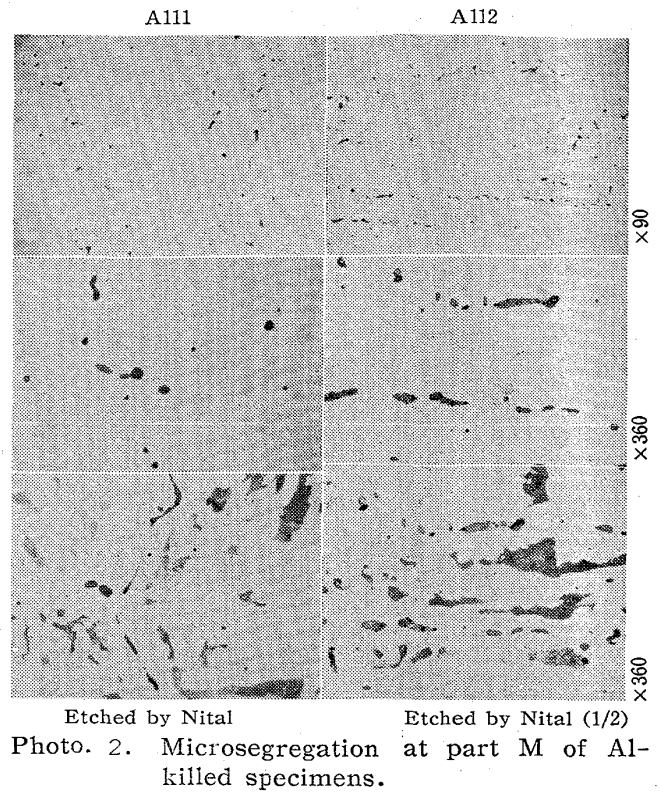


Photo. 2. Microsegregation at part M of Al-killed specimens.

率と S%との関係を Fig. 2 に示す。この結果硫黄分析値と硫化物面積率との関係はほぼ直線的関係が成立している。これより移行速度 1.5mm/min, 6.5mm/min のいずれの場合も各位置で多少の相違はあるがミクロ的な面積率測定結果とマクロ的な化学分析値は対応していると考えられる。しかしながら Fig. 2 の結果から見て面積率測定結果の最大誤差がかなりあることを考えると各位置による硫化物系介在物のマクロ偏析を定量的に表わすことはむづかしいと思われる。つぎに各試料について全硫化物中に占める FeS の面積率比と各位置の関係をみると Fig. 3 のごとくであつて MnS に対する FeS の比率は明らかに底部側より上方に移行するに従い増加し、硫化物の析出機構において FeS が生成しやすくなって行くことがわかる。この傾向は 1.5mm/min の低移行速度において著しい。

#### 3.5 電解残渣の X線回折

各試料の凝固速度を調節した鋼塊下部と急冷した上部とについて電解分離<sup>2)</sup>を行ない残渣の X線回折を行ない MnS と FeS との相対的比率を求めた。この結果は前項の面積率測定結果と定性的に一致する傾向が見られた。

#### 3.6 X線マイクロアナライザーによる同定

A 121, A 122 など 2, 3 の試料について I 型硫化物とみられる FeS および MnS 系介在物を X線マイクロアナライザーにより同定を行なつた。その結果より見ると FeS 系介在物中に多少の Mn の濃縮が認められるとともに Al, Si はマトリックスに対し濃縮していないこと、および介在物のごく近辺のマトリックスに Al の多少濃縮された薄い層の存在が認められた。またマクロ的偏在については Al の偏析について沢ら<sup>3)</sup>の実験データにもみられるが、これが硫化物濃縮偏在に影響をおよぼしているものと思われる。つぎに MnS 系介在

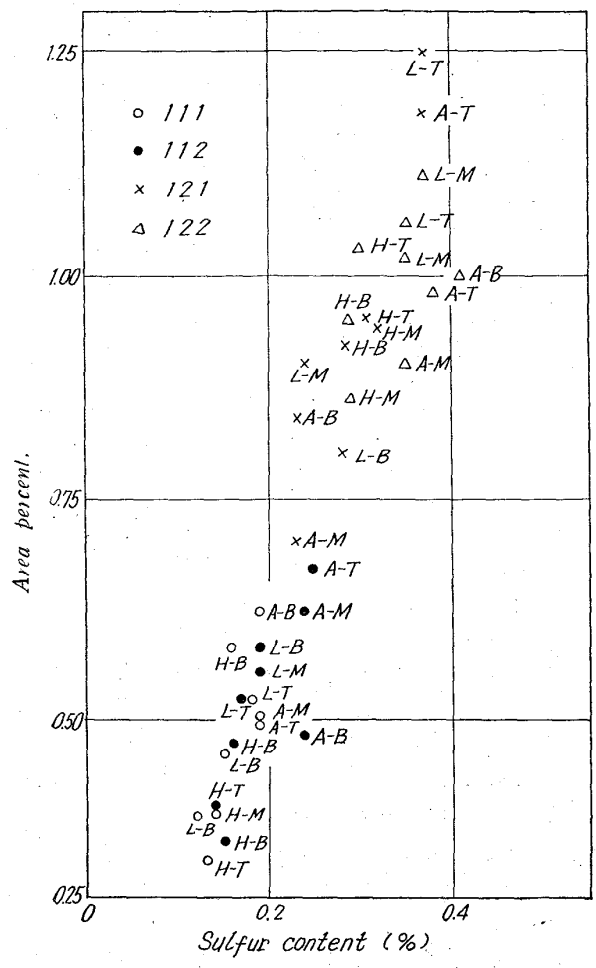


Fig. 2: Relation between area percentage of total sulfide and sulfur content.

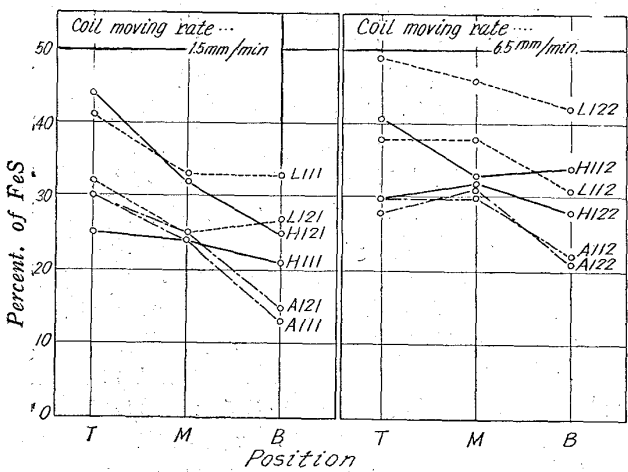


Fig. 3: Relation between percentage of FeS in total sulfide and each position.

物ではほぼ半量に近い鉄の固溶を認めるほか Al の濃縮程度はマトリックスとほぼ同程度であると認められた。

4. 総括

(1) 単純成分系含硫鋼を Ar 雰囲気中にて S 含有量, 脱酸条件および凝固速度を変化せしめた試料を溶解しマクロ組織, S プリントおよび析出硫化物の型態, 分布, 電解残渣の X 線回折, X 線マイクロアナライザーに

よる同定を行なった。

(2) 凝固移行速度 0.8mm/min の試料ではわずかながら S のマクロ偏析が認められる程度であり, 4.8mm/min ではマクロ偏析は認められなかった。

(3) 硫化物の型態は急冷部に II 型介在物が多くみられ, その分布状態は Al 脱酸の場合に最もマイクロ偏析が著しい。

(4) 分布硫化物中に FeS の占める割合は各試料とも凝固開始の底部より上部に行くに従って増加し, 凝固過程の特長的な様相を示していることが検鏡の結果認められた。

(5) FeS, MnS 系介在物の X 線マイクロアナライザーの結果より見ると Al の濃縮程度にわずかながら差異が認められ, かつ FeS 系介在物の近辺部に Al の薄い濃縮層の存在が認められた。

文 献

- 1) 中川, 百瀬: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 2175.
- 2) 平井, 荒木, 谷地: 鉄と鋼, 49 (1963), p. 1461.
- 3) 荒木, 松下, 平井, 鳥谷: 鉄と鋼, 49 (1963), p. 1463.
- 4) W. A. TILLER: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 192 (1959), p. 338.
- 5) 沢, 西村, 木村: 鉄と鋼, 49 (1963), p. 1427.

(92) 人工 Iron Chromite の生成挙動について

(Fe-Cr-O 系鋼での非金属介在物に関する基礎研究-V)

大阪大学工学部

工博 足立 彰・○岩本信也・北村雅司

About the Formation Behaviors of Artificial Iron Chromite.

(Fundamental studies on the nonmetallic inclusions in steels of the Fe-Cr-O system-V)

Dr. Akira ADACHI, Nobuya IWAMOTO, and Masaji KITAMURA

1. 緒言

クロムは, 我々にとり鋼質を改善するのに重要な元素であり, その挙動を知ることは金属組織学上また非金属介在物研究上絶対必要である。

非金属介在物の立場からは, 特殊鋼に形成される角型 iron chromite が圧延時に疵をもたらす事から, その生成挙動には深く関心をもたれている。

Fe-Cr-O 系鋼に形成される酸化物型介在物についてすら, 現在まで多数の研究者により追求せられて来たにも拘らず完全な意見の一致をみないことは既に度々述べてきた。

著者らは先年来の一連の本系に関する研究から, 非常に複雑なる熱処理挙動<sup>1)</sup>または冷却時の挙動<sup>2)</sup>をこれらの介在物が示すことを報じて来た。また添加剤の相違からもその様相が異なることを論じ<sup>3)</sup>, さらに抽出試薬によつては今までの常識と異なつて, 分解してしまう可能性のあることを認めて来た<sup>4)</sup>。