

較べて多量であるための条件は、負偏析部において脱酸生成物の生成が行なわれ、その残存する全量（一次脱酸生成物の残存量も含めて）が铸込時の溶鋼中ならびに周囲の量に較べて多くなければならないことである。

しかるに負偏析部が生成される時期には酸素および脱酸元素の濃化がある程度行なわれており、さらにデンドライトが析出し生長する際には一段とそれが促進され、その上凝固が遅滞するので多量の脱酸生成物の生成が予想される。またこの部分での凝固は *pasty state* を保持しながら行なわれるので、温度は低く、しかもこのような状態が広範囲に存在するので、この部分で生成された脱酸生成物や、すでにこの部分に存在していた脱酸生成物の浮揚は著しく遅延される。その上浮揚の際には生長しつつあるデンドライトの枝間に捕捉され以後の浮揚が阻止されることも十分予想されうる。これらの諸点から負偏析部では上記の条件が満たされていると考える。

以上 2, 3 の考察を行なつたが、これらを一段と立証するためには、今後つぎの諸点についての確認が必要と考える。

- 1) 沈澱晶説の是非
- 2) 濃化溶鋼の浮揚速度ならびに浮揚時の挙動
- 3) 負偏析での凝固の遅滞

### 5. 結 言

大型鋼塊の内部に生成される負偏析部の生成機構ならびにこれに関連して、この部分に多量に発生する酸化物系介在物の成因を追究するための第 1 段階として、3 t 砂型鋼塊について凝固状況と内部性状との関係を調べた。その結果従来の沈澱晶説とは別の考え方でもこれを説明しようという可能性を見出すことができた。

### 文 献

- 1) 前川, 中川, 百瀬: 鑄物, 37 (1965), p. 341
- 2) J. W. RUTTER, B. CHALMERS: *Canad. J. Phys.*, 31 (1953), p. 15
- 3) F. WEINBERG, B. CHALMERS: *Canad. J. Phys.*, 30 (1952), p. 488
- 4) W. C. WINEGARD, B. CHALMERS: *Trans. Amer. Soc. Metals*, 46 (1954), p. 1214
- 5) Report on Hetero of Steel Ingot, 7th Report, J. Iron & Steel Inst. (London) (1937), p. 12

## (81) 3 t 砂型鋼塊の凝固過程における成分元素の濃化状況について (大型鋼塊負偏析部の生成機構と酸化物系介在物の成因との関係に関する研究—II)

日本製鋼所, 室蘭製作所研究所

理博 中川 義隆・〇百瀬 昭次

On Condition of Solute Concentration in 3-ton Sand Steel Ingot during Solidification Process.

(Studies on relations between mechanism of formation of inverse segregation and formation of oxide inclusions in large steel ingots—II)

Dr. Yoshitaka NAKAGAWA and Akitsugu MOMOSE.

### 1. 緒 言

第 1 報では凝固状況と内部性状との関係について述べたが、これを参考にして引続き本報では前報と同一形状の鋼塊について凝固過程中試料採取を行ない、凝固過程における溶質の挙動について調べた結果を報告する。

### 2. 実験方法

6 t エル式塩基性電気炉で溶製した中炭素鋼(取鍋化学成分: C 0.24, Si 0.31, Mn 0.61, P 0.012, S 0.010)を Fig. 1 に示した形状の砂型 2 コに 1540°C (測温は immersion pyrometer による) で下注法により同時に铸込み、保温剤および薬で押湯を保温した。ついで Fig. 2 に示す試料採取器により铸込後 1 hr, 2 hr, 3 hr, 4 hr, 4.5 hr の各時期に Fig. 1 に示す鋼塊軸心部の各々の位置の溶鋼から同時に試料採取を行ない、採取した試料を水中で急冷した。その際 No. 1 の鋼塊は無処理のまま自然凝固させ、No. 2 の鋼塊には铸込後 1 hr 20 min から約 20 min 間アルゴンガスを吹込み攪拌処理を行なつた。

試料採取に際しては挿入時にスラブが採取器に付着し

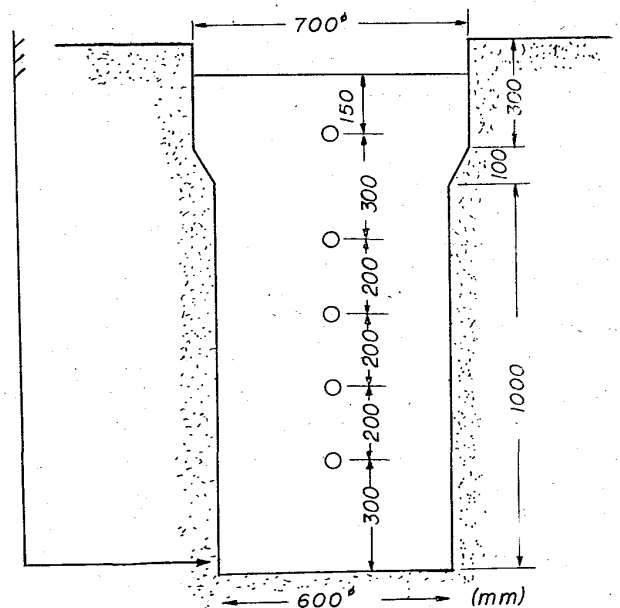


Fig. 1. Shape of experimental ingot and sampled locations.

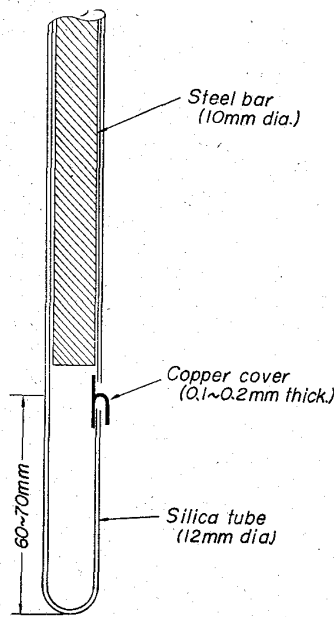


Fig. 2. Sampling tube.

ないように十分除去してから挿入し、また地金の付着ならびに溶鋼の温度降下を極力避けるために、採取器は挿入前に十分予熱を行なった。

凝固後鋼塊を縦断し、サルファープリントおよびマクロ腐食検査後試料採取位置とほぼ同位置における各種化学成分を調べ、凝固前後の成分についての比較から凝固過程での溶質の挙動を検討した。

3. 実験結果ならびに考察

凝固過程における溶鋼中の各種化学成分の変化状況を Fig. 3 に示した(珪素, マンガンの場合略)。これに示されるように、炭素, 硫黄, 燐はいずれも凝固の進行とともに増加の傾向を示し、しかも上部にいく程高い濃度を示している。このことは凝固の進行とともに溶質原子が逐次溶鋼中に濃化していたことを明示している。また凝固後の濃度が最も低くなるいわゆる負偏析部に相当する位置に着目してみると、この部分では凝固前にすでに鑄込時の溶鋼(初期溶鋼)の濃度よりもいずれも高くなっている。

このような現象は、従来、英国の Heterogenety committee<sup>2)</sup> により主張されてきたいわゆる沈澱晶説に明らかに矛盾する現象である。すなわち沈澱晶説によれば、負偏析部上方で凝固初期に析出した純度の高い結晶が沈澱するとされているので、負偏析部が凝固する前には溶質濃度は初期溶鋼よりも低く凝固後の濃度に近い値を示さねばならぬはずである。このことは明らかに本結果に矛盾している。しかし純度の高い結晶の比重は溶鋼の比重よりも幾分大であるので、本結果をもつて下方への沈降現象を全く否定することは不可能と思われるが、負偏析部の成因の見地からすればほとんど無視しうる程度のものである。

つぎに凝固前に濃化した溶鋼の状態下において、負偏析部がいかにして生成されるかについて述べる。ただし簡単のために Fe-X 2元系の場合について論ずる。

Fig. 4 に示す鉄の融点近傍における状態図において、

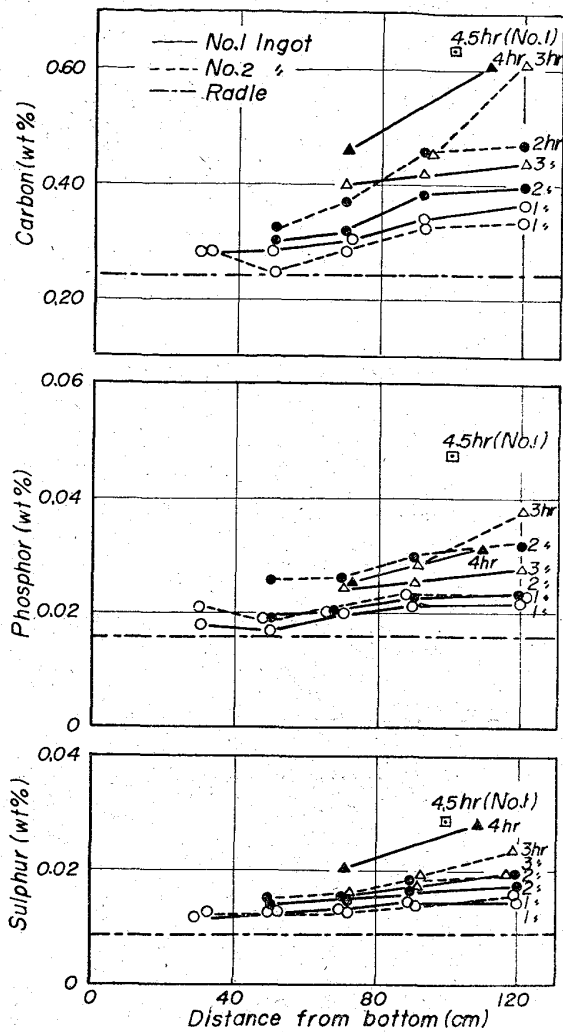


Fig. 3. Concentrating conditions of various elements during solidifying process.

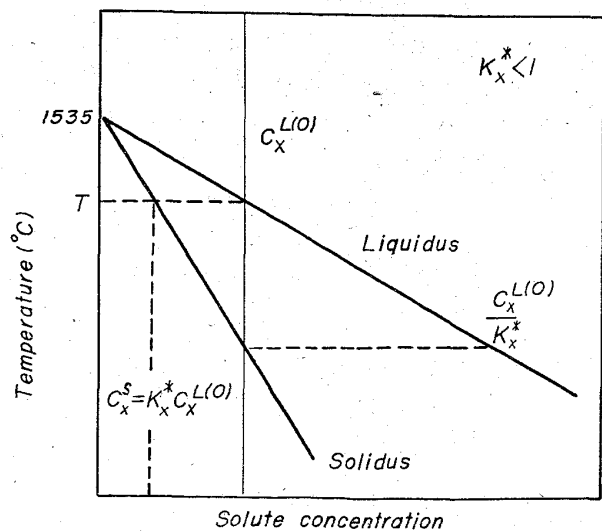


Fig. 4. Phase diagram of iron near melting point.

いま成分Xの濃度  $C_x^{L(O)}$  の溶鋼が鑄込まれ、平衡凝固が行なわれたとすると、最初に凝固する表層部での濃度は  $K_x^* C_x^{L(O)}$  となる。ここで  $K_x^*$  は平衡分配係数を示す。

ついで凝固が内部に進行し溶質の濃化が行なわれると、溶鋼の濃度は液相線に沿って下降するので凝固相の濃度も固相線に沿って増加する。しかし実際には表層部での凝固速度は急冷もしくはかなり大であるので平衡凝固は行なわれず、凝固後の濃度は BURTON<sup>3)</sup>らにより、凝固速度  $U$  の函数として提示された次式にしたがい鑄込時の溶鋼の濃度  $C_X^{L(0)}$  に近い値になる。

$$C_X^S = \frac{C_X^{L(0)} K_X^*}{K_X^* + (1 - K_X^*) e^{-u\delta/Dx}} \dots\dots\dots (1)$$

ここで  $C_X^S$  は凝固後の濃度、 $\delta$  は拡散層の厚さを示す。これに対し第 1 報で述べたように負偏析部では凝固速度はかなり遅いので、平衡凝固に近い挙動を示すと考えられる。したがつてもこの部分の凝固直前の成分濃度が  $C_X^{L(0)}/K_X^*$  (実際には凝固速度は有限であるため、(1) 式にしたがいこの値も小となる) 以下であつたとすると、凝固後の濃度は表層部よりも低くなるはずである。しかもこの部分では凝固速度がかなり遅く、濃化溶鋼の浮揚が十分行なわれ、bulk の濃度もそれ程高くないので、この傾向はますます強くあらわれるものと思われる。またこれと同様の挙動は負偏析部の上方でも当然予想されるが、この部分の凝固が行なわれる時期には、すでに下方からの濃化溶鋼の浮揚がかなり行なわれているために、bulk の濃度が凝固後の濃度を表層部の濃度もしくはそれ以上ならしめるほど高くなつており、結果的には正偏析をもたらすものと思われる。

凝固前後の偏析状況の 1 例として、No. 1 鋼塊の軸心部における硫黄の場合を Fig. 5 に示す。これに示されるように鋼塊軸心部では底部から約 60 cm (他の元素の場合も同様である) と、かなり広範囲にわたつて負偏析部が現出し、その中心は底部から約 30 cm の位置となつている。またこの部分での実効分配係数は 0.58 (しかし実際には分析値は結晶粒間のマイクロ偏析をある程度含んでいるので、この値はもつと小になるとと思われる) となつている。いま他の成分の濃度が比較的低いことから近似的に Fe-S 2 元素と考え、(1) 式にこの値ならびに  $K_S^* = 0.05$ ,  $\delta/Ds = 1600 \sim 3800 \text{ sec/cm}$  の各値<sup>4)</sup> を代入して負偏析部における平均凝固速度  $U$  を算出すると

0.06~0.12 cm/min を得る。ただしこの部分での凝固は、生成された多数の結晶核を中心に個々に独立して行なわれるので、この凝固速度は個々の結晶すなわち等軸晶の平均成長速度に相当し、いわゆる凝固層の成長速度とは異なる。同様にして底部の柱状晶部の平均凝固速度を算出すると、0.15~0.34 cm/min となり第 1 報における測定値約 0.20 cm/min とほぼ一致する。これから負偏析部の中心における等軸晶の成長速度は柱状晶の場合の 1/3~1/2 であることが示される。しかし上記のように凝固後の硫黄の定量は化学分析法によつて行なつたため、等軸晶部の硫黄の濃度はデンドライトの樹間や結晶粒間のマイクロ偏析を含んだものとして与えられ、マトリックスにおける値よりも高いものとして与えられている。そのため負偏析部における真の実効分配係数は、0.58 よりもさらに低くなるものと思われ、その結果この値を用いて算出される凝固速度もさらに小になることが予想される。

また Fig. 5 に示されるように、bulk は鑄込後 1 hr にすでに下方から上方に濃度勾配を形成し、時間とともにそれを増加させている。このことは凝固の進行とともに凝固界面に濃化した溶鋼が比較的速い速度で上方に浮揚したことを暗示するものである。この浮揚の機構としては、著者らのモデル実験の結果<sup>5)</sup> から推定されるように、比重の軽い濃化溶鋼が重力の作用をうけて浮揚し、同時に浮揚にもなる攪拌作用が、これに加わることが考えられるが、後報で述べる凝固過程での測温結果によれば、負偏析部での温度はその上方での温度よりも高くなることが認められており、bulk 中では熱的な対流が起きていることも予想される。もし熱的な対流が行なわれているとすれば、濃化溶鋼の浮揚ならびにこれに関連して bulk の濃化も一段と促進され、しかも bulk 中には下方から上方へ連続した濃度勾配が存在すると思われる。このことは No. 1 鋼塊と No. 2 鋼塊との鑄込後 1 hr と 2 hr における bulk の濃度分布を比較すれば明らかである。すなわち両者の濃度分布は鑄込後 1 hr ではほぼ同様であるが、2 hr 後ではその間にアルゴンガスを吹込み強制攪拌した No. 2 鋼塊の方が、無処理の No. 1 鋼塊に較べ濃化量および濃度勾配のいずれについても大になつている。

4. 結 言

前報と同様の 3 t 砂型鋼塊について凝固過程で試料採取を行なつた。その結果を総括すると

- 1) 負偏析部における成分濃度は凝固前にすでに鑄込時のそれよりも高くなつている。このような現象は明らかに沈澱晶説に矛盾している。
- 2) 負偏析部の成因は、この部分での凝固の遅滞ともなる分配係数の減少と濃化溶鋼の浮揚に基くものと考えられる。
- 3) 凝固過程中濃化溶鋼の浮揚が行なわれていることは明らかで、その速度も比較的速いものと推定される。
- 4) 凝固過程中 bulk 内には濃度勾配が形成されており、対流が行なわれるとそれが増加する傾向がみられる。

文 献

1) 前川, 中川: 鉄と鋼, 44 (1958), p. 467

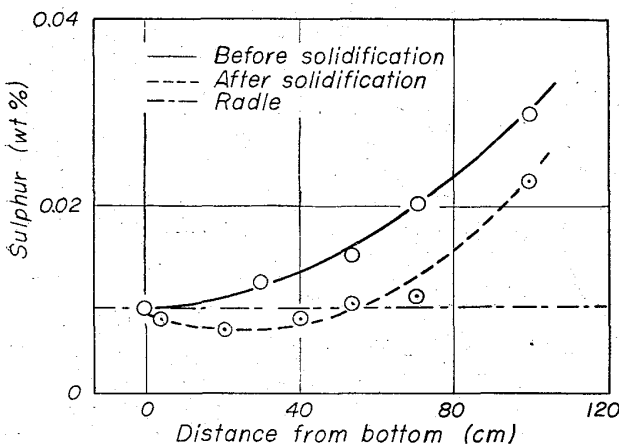


Fig. 5. Segregation of sulphur before and after solidification for No. 1 ingot.

- 2) Report on Hetero of Steel Ingot, 7th Report. J. Iron & Steel Inst. (London) (1937), p. 12
- 3) J. A. BURTON, R. C. PRIM, W. P. SLICHTER: J. Chem. Phys., 21 (1953), p. 1987
- 4) 中川, 百瀬: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 29
- 5) 中川, 百瀬, 谷口: 学振資料 19 委 7938 (1965)

(82) 3 t 砂型鋼塊の凝固過程における測温結果について

(大型鋼塊負偏析部の生成機構と酸化物系介在物の成因との関係に関する研究—Ⅲ)

日本製鋼所, 室蘭製作所研究所

理博 中川 義隆・○百瀬 昭次

On Results of Temperature Measurement in 3-ton Sand Steel Ingot during Solidification Process.

(Studies on relations between mechanism of formation of inverse segregation and formation of oxide inclusions in large steel ingots—Ⅲ)

Dr. Yoshitaka NAKAGAWA and Akitsugu MOMOSE.

1. 緒 言

負偏析部の生成機構ならびにこの部分に発生する酸化物系介在物の生因を究明するためには, 鋼塊の凝固過程における溶質原子の挙動を調べると同時に, 凝固機構を解明することが必要である. この中前者についてはすでに第Ⅱ報で報告した. そこでこれに引続き後者に対する1つの試みとして第Ⅰ報, 第Ⅱ報における同一形状の3 t 砂型鋼塊について, 凝固過程中的鋼塊内部の連続測温を行ない, その結果に基づいて負偏析部の生成機構ならびに酸化物系介在物の成因を考察した. 以下その結果をとりまとめて報告する.

2. 実験方法

第Ⅰ報, 第Ⅱ報における同一形状の砂型を用い, あらかじめ Fig. 1 に示した位置に 0.5 mm φ の Pt-Pt-Rh 熱電対をセットした. 熱電対の保護要領としては各種試験結果から最適なものを検討し, Fig. 2 に示した方法を採用した. ついでこれに 6 t エル—式塩基性電気炉で溶製した第ⅠおよびⅡ報におけるものと同一組成の中炭素鋼 (化学成分: C 0.25, Si 0.38, Mn 0.69, P 0.018, S 0.014) を 1535°C (測温は immersion pyrometer による) で下注法により鑄込み保温剤および薬で押湯を保温した. 以後凝固終了まで連続測温を行なった.

3. 実験結果ならびに考察

Fig. 1 中 C<sub>2</sub> の位置の測温は, 鑄込時に保護管が破損したため不能となったが, 他の位置での測温はいずれも凝固終了まで行なうことができた. 測温結果は Fig. 3 のとおりである. つぎにこれに基づき 2, 3 の考察を行なつてみる.

3.1 負偏析部における凝固の遅滞

図中 No. 4 は負偏析部の中心部における温度曲線に相当している. これによれ

ば負偏析部の中心部での温度は鑄込終了後約 1 hr で 1500°C まで降下し, 以後約 2 hr にわたつて一定に保持されている. この長時間にわたる温度の保持は, この部分における凝固直前の溶鋼中の炭素量が, 第Ⅱ報における試料採取結果から 0.30% 前後と推定されることから, 包晶凝固(鉄-炭素二元系では炭素量が 0.07~0.36% の範囲で行なわれ, 包晶線の温度は 1486°C である)によるものと考えられる. このような考えに立脚すると, この部分では少なくとも鑄込終了後約 1 hr ですでに凝固を開始していたことになり, 負偏析中心部での凝固開始時期はかなりはやいことが推定される. 一定に保持された後, 温度は徐々に降下し, 保持終了から約 50 min 後に 1450°C 近くに達して凝固を終了している. この間凝固開始から終了まで約 3 hr とかなり長時間にわたつている. これは柱状晶部の凝固が鑄込終了後約 30 min で終了している(第Ⅰ報参照)のに比べはるかに長く, 第ⅠおよびⅡ報で指摘した負偏析部における凝固の遅

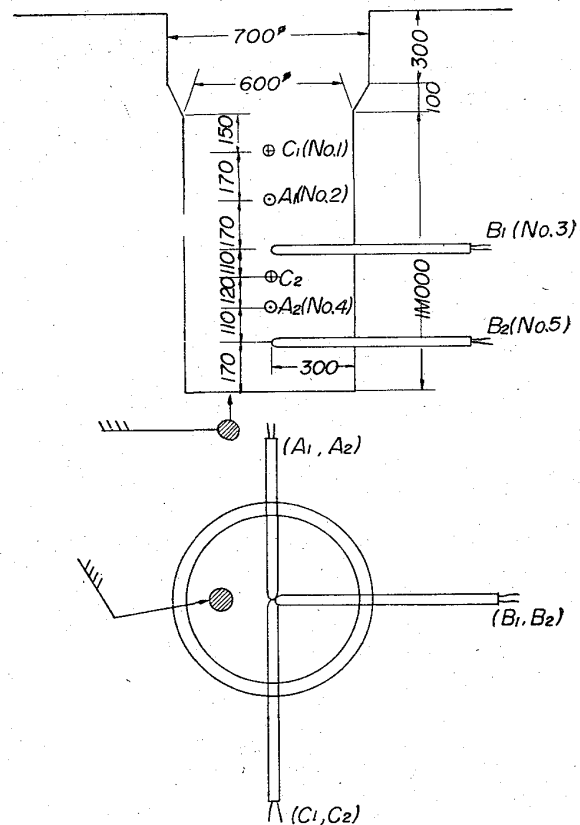


Fig. 1. Form of sand mould and measuring positions.

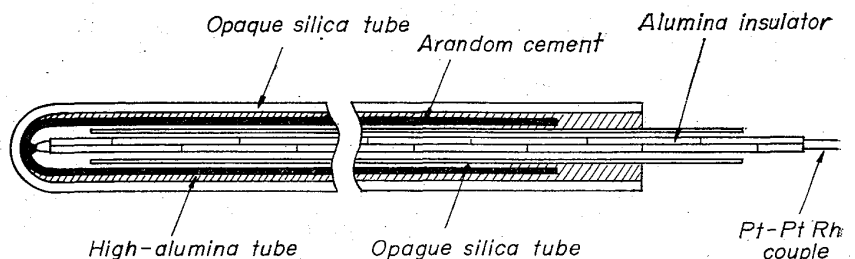


Fig. 2. Protecting tube of thermo-couple.