

Table 2. Chemical composition and temperature of crude Fe-Ni before and after treatment.

Chemical composition	S (%)	C (%)	Si (%)	P (%)	Cr (%)	Temperature (°C)
Before treatment	0.55	2.20	1.41	0.07	1.95	1,380
After treatment	0.022	2.35	1.39	0.07	1.95	1,440

粒度はあらいと脱硫能は低くなるので 1.5m/m 以下程度が良い。

#### 4.3 カーバイト添加率と脱硫時間

カーバイト添加率を変えた場合の脱硫時間と湯中の S % の関係を Fig. 4 に示す。

図よりカーバイトの添加率が高ければ脱硫速度は早くなることわかる。また脱硫時 S % が高いほうが脱硫効率は高い。

0.03% 以下に脱硫するに必要なカーバイト量を Fig. 5 に示す。この場合のカーバイトは A と F を 4:6 の割合で使用し、脱硫時間は 10~12 min である。

カーバイト添加率は最大 70~80 kg であるので、所要量の多い場合は 2 回以上にわけて脱硫する。

#### 4.4 粗 Fe-Ni の成分

粗 Fe-Ni の脱硫前後の化学組成と温度の一例を Table 2 に示す。

化学組成において、S 以外は C が若干上がるほかほとんど変化はない。

温度上昇は装入量 8 t、負荷 1000 kW で 3.0~3.5 °C/min ぐらいである。

### 5. 結 言

酸性ライニングの 8 t 低周波誘導炉においてカルシウムカーバイトを使用し粗 Fe-Ni の脱硫操作を行なった。その結果適当な条件で操作すれば効率良く高い脱硫率が得られることを明らかにした。

今後はさらに炉の形状やライニング材料、各種脱硫剤などについて検討しなくてはならないと思う。

### 文 献

- 1) B. TRENTINI, L. WAHL and M. ALLARD:  
J. Iron and Steel Inst., (Lond.), 183 (1956)  
Part 2, p. 124
- 2) E. J. WHITTENBERGER, A. J. DEACON and L. C. HYMES: Blast Furn. & Steel plant, 44 (1956),  
p. 664, 747
- 3) 鉄と鋼, 51 (1965) 3, p. 376
- 4) 鉄と鋼, 51 (1965) 3, p. 376

## (161) 窒素添加鋼塊のブローホールとその圧着について

富士製鉄中央研究所

○斎藤昭治・割沢康二・八巻英昭

On the Blowholes of Al-Si Killed Ingots Containing Nitrogen and the Pressweld Ability of the Blowholes by Hot Rolling Practice

Shoji SAITO, Koji WARISAWA and Hideaki YAMAKI

### 1. 緒 言

溶接構造用鋼は、抗張力が高いばかりでなく、良好な溶接性、加工性、低温切欠靱性をもつことが要求されている。従来、これらの諸性質を向上させるため Ni, Mo, V, Nb などさまざまな合金元素が使用されてきたが、最近、N を添加して窒化物の析出を利用した低温切欠靱性の改善が行なわれている<sup>1)</sup>。N を鋼に添加した場合、鋼塊に N<sub>2</sub> を主体としたブローホールの発生が考えられる。また、この N<sub>2</sub> を主体としたブローホールは圧着すると経験的にいわれているが、その定量的検討はほとんどなされていない。ここでは、低炭素アルミニウム、シリコンキルド鋼に N を添加したとき、鋼塊に発生するブローホールにおよぼす N 含有量と凝固速度の影響を調査し、さらに、N<sub>2</sub> を主体とするブローホールが圧延で圧着する過程を非破壊検査法を用いて検討した。

### 2. 試験要領

#### 2.1 試験鋼塊の溶製

N<sub>2</sub> ブローホールの発生要因として、N 含有量と鋼塊の凝固速度をとりあげ、300 kg 高周波炉で溶解した。N は 0.015%, 0.020%, 0.025% の 3 水準を目標として含窒素フェロマンガ (N 5.4%, Mn 71.5%, C 1.8%) で添加した。凝固速度は出鋼温度と鑄型条件を組み合わせて 2 水準にした。すなわち、凝固速度のはやいものは出鋼温度 1580°C で鑄鉄鑄型へ注入した。凝固速度のおそいものは 1620°C で出鋼し、約 700°C に予熱したレンガ鑄型へ注入した。試験鋼塊 (200 φ × 680 mm) の鍋下分析値を Table 1 に示す。A1~3 は凝固速度のはやい条件で注入したものであり、B1~3 は凝固速度のおそい条件で注入したものである。

試験鋼塊は厚さの 1/2 と 1/4 の 2 面を縦断し、その縦断面に現れたブローホールの発生状況を調査した。

なお、A 鋼塊と B 鋼塊の凝固速度を測定した。凝固式  $d = k\sqrt{t}$  にしたがって凝固が進行したとすると、凝固定数  $k$  は A 鋼塊で 32.5 mm·min<sup>-1/2</sup>、B 鋼塊で 22.5

Table 1. Chemical composition (wt%).

Ingot No.	C	Si	Mn	P	S	Al	N
A 1	0.12	0.28	1.42	0.012	0.013	0.041	0.0167
A 2	0.12	0.25	1.47	0.012	0.012	0.060	0.0210
A 3	0.13	0.27	1.53	0.015	0.020	0.066	0.0282
B 1	0.08	0.28	1.48	0.013	0.011	0.027	0.0171
B 2	0.11	0.28	1.41	0.013	0.014	0.026	0.0203
B 3	0.12	0.27	1.44	0.014	0.021	0.079	0.0276

mm·min<sup>-1/2</sup> である。

## 2.2 試験鋼塊の圧延

N<sub>2</sub> ブローホールが多数発生したA3の1/2縦断片を供試鋼塊とした。厚さ100mmのA3縦断片をトップ(T)片, ミドル(M)片, ボトム(B)片に3分割し, 1100°C に加熱したのち, 各片を圧延比4の板厚25mmに圧延した。M片を圧延比4の供試材とした。T片とB片はさらに1100°Cに再加熱して, 圧延比10の10mm板と圧延比20の5mm板にそれぞれ圧延した。圧延比の異なるこれら3枚の熱延鋼板について, X線透過法, 超音波探傷法, 磁粉探傷法などの非破壊検査法を併用して鋼板の内部欠陥を調査し, N<sub>2</sub> ブローホールの圧着性を検討した。

## 3. 調査結果と考察

### 3.1 ブローホールの発生

1/2 縦断面におけるブローホールの発生状況を Photo. 1 に示す。また, 鋼塊の高さに対するブローホールの発生範囲の高さの比の百分率を便宜上ブローホール発生指数と定義してブローホールの発生状況を表わし, そして, 1/2 縦断面と1/4 縦断面におけるブローホール発生指数の平均値に対するN含有量と凝固速度との関係を求めたものが Fig. 1 である。

凝固速度のはいA鋼塊では, 0.0167%Nまでブローホールの発生がなく, 0.0210%Nで押湯部にブローホールの発生がみられる。これに対して徐冷したB鋼塊では, 0.0171%Nで鋼塊頭部側にブローホールの発生があり, Nが0.0203%に増加すると, その発生領域が広がっている。Nが約0.028%含有されれば, A, Bいずれの鋼塊にも全面にブローホールが多発する。このように, ブローホールの発生はN含有量のみならず, 凝固速度によつてかなり影響をうけている。

凝固過程でN<sub>2</sub>気泡が生成するには, 溶鋼のNに対応する窒素分圧P<sub>N<sub>2</sub></sub>が, 外圧と静鉄圧と気泡の表面エネルギーに打ち勝つ必要がある。PEHLKEら<sup>2)</sup>によれば, 鉄中への窒素の標準溶解自由エネルギーは(1)式で与えられる。

$$1/2 N_2 = N; \Delta F^\circ = 860 + 5.71T \dots (1)$$

溶鋼の窒素溶解度とその分圧の間には Sievert の法則が成立するので(1)式から(2)式がえられる。

$$\log N\% = -[188/T + 1.246] + (\log P_{N_2})/2 \dots (2)$$

気泡の表面エネルギーを無視して外圧と静鉄圧から凝固点1520°Cの窒素溶解度を求めると, 鋼塊頂部で0.045%, 底部で0.055%となる。この濃度範囲まで静鉄圧に対応してNが濃化すればN<sub>2</sub>気泡は生成する。一方, 通常の凝固は有限な凝固速度のもとで非平衡的に凝固が進行し, 固液界面の前面に溶質の濃化層が形成される。BURTONら<sup>3)</sup>は単純な仮定において溶質濃化を(3)式で表わした。

$$K_X = \frac{K_X^*}{K_X^* + (1 - K_X^*) \exp(-u\delta/D_X)} \dots (3)$$

K<sub>X</sub>は溶質Xの実効分配係数, K<sub>X</sub><sup>\*</sup>は溶質Xの平衡分配

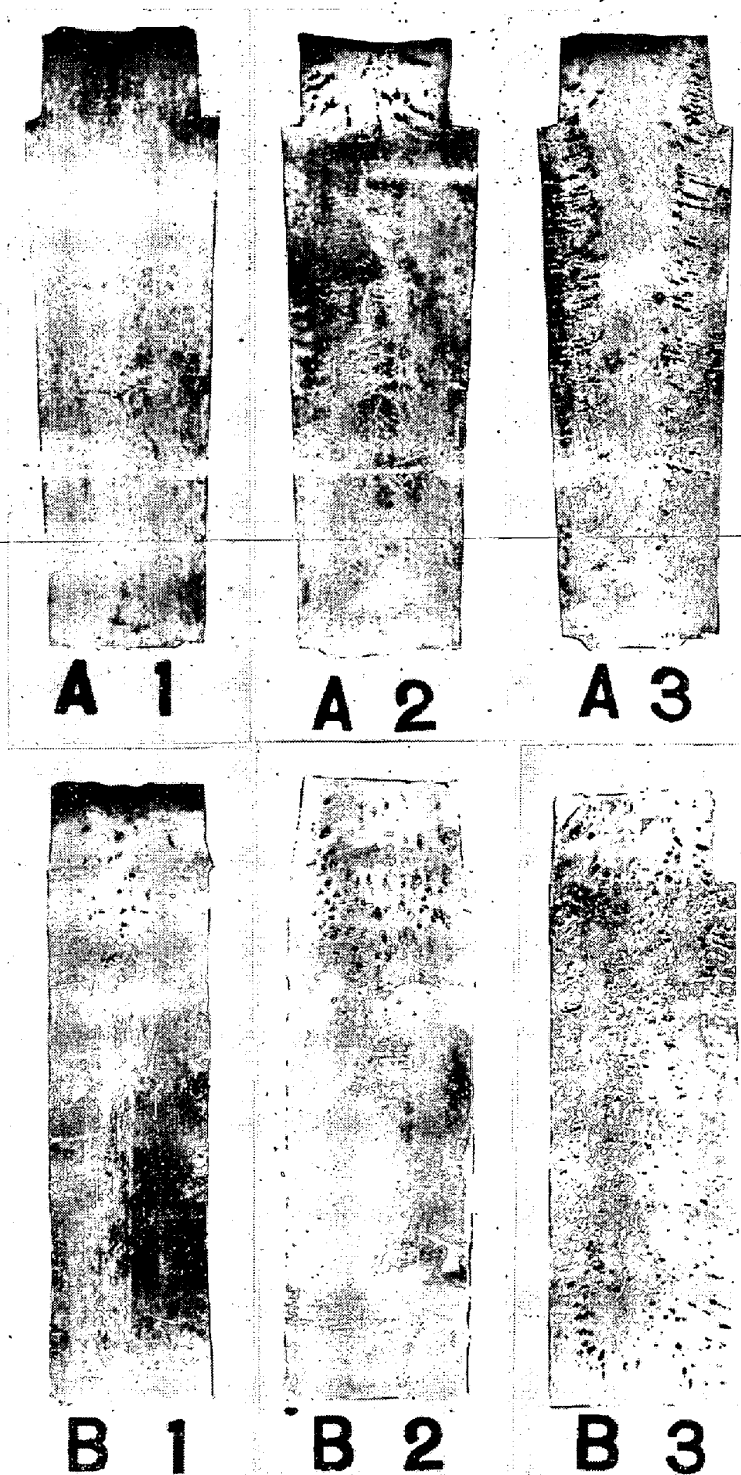


Photo. 1. Nitrogen blowholes in tested ingots.

係数,  $u$  は凝固速度,  $\delta$  は平面状の界面における溶質Xの拡散層の厚さ,  $D_X$  は溶質Xの拡散係数である。

(3)式が成立すると仮定してNの平衡分配係数 $K_N^*$ を0.025<sup>4)</sup>,  $\delta/D_N$ を $1.15 \times 10^3 \text{ sec} \cdot \text{cm}^{-1.5}$ とし, 実測した凝固定数を使つて凝固速度式を求めてNの実効分配係数 $K_N$ を求めると, A, B両鋼塊とも $K_N$ はほぼ1に等しくなる。すなわち, 凝固層のN濃度と母液のN濃度は等しいことになる。実際, 鋼塊のN分析値は鍋下分析値とほとんど一致していた。一方, 固液界面の溶質の固

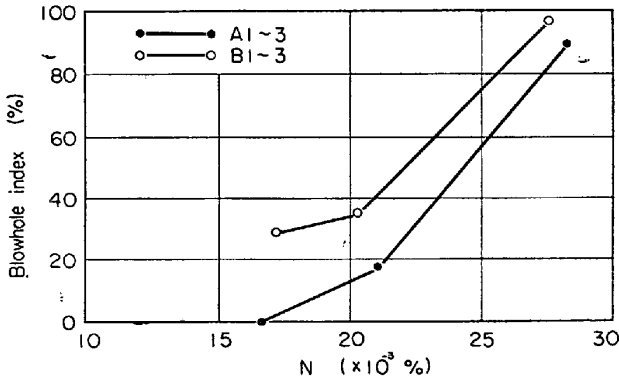


Fig. 1. Influence of nitrogen content and solidification velocity on the blowhole index.

相濃度と液相濃度の間には平衡関係が成立しているとみなせるから、 $N_s$  を固相のN濃度とすれば、界面の液相のN濃度は  $N_s/0.25$  となる。 $N_s$  を鍋下分析値で代表させると、凝固界面のN濃度は窒素溶解度よりも大となる。したがって、凝固界面では、いずれの試験鋼塊も  $N_2$  気泡の発生する可能性はあつたといえる。しかし、凝固界面で気泡が生成してマクロ的大きさになるには、気泡の核生成とともに成長が必要である。 $N_2$  気泡の核生成とその成長はN濃度と凝固速度に影響される。N濃度が大になれば気泡の核生成と成長は容易になる。また凝固速度がおそくなれば気泡の成長の機会が与えられる。このようにして、Photo. 1 にみられるような  $N_2$  ブローホールの発生をみたものであろう。

3.2 ブローホールの圧着

3.2.1 X線透過

供試鋼塊 A3 にはその縦断面と同様に、X線透過で多数のブローホールが検出された。一方、圧延鋼板では各板厚とも内部欠陥はまったく検出されなかつた。しかし、X線透過で検出可能な欠陥の大きさは比較的大きくこの場合には約0.2mmが限界である。このように、鋼塊で検出された多数のブローホールは圧延比4以上に圧延すれば、検出精度以上の大きな欠陥は消失することがわかつた。次に、X線透過法より検出精度のよい超音波探傷法と磁粉探傷法でさらに鋼板の内部欠陥を調査した。

3.2.2 超音波探傷

超音波探傷の可能な板厚 25 mm のM片を全面探傷した。欠陥の判定基準を 30 dB として探傷したが、鋼板の周辺部に軽度の欠陥が 2, 3 散在するのみで探傷結果は良好であり、内部欠陥は存在しないと推定される。

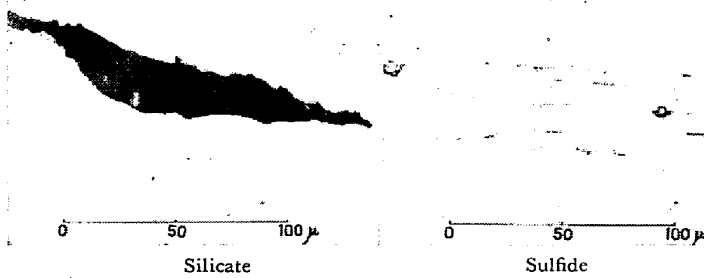


Photo. 2. Defects found by magnetic powder testing.

3.2.3 磁粉探傷

鋼板から試料を切り出し、その切断面を磁粉探傷した。その結果、圧延比4のM片に線状欠陥が検出され、圧延比10のT片にも軽度ながら線状欠陥が現れた。圧延比20のB片には欠陥がなかつた。T片とM片の探傷欠陥部を鏡した結果、Photo. 2 に示すようなシリケートや硫化物の介在物のみが観察され、ブローホールの未圧着にもとづくマイクロキャピティは見出されなかつた。

このように、 $N_2$  ブローホールを内在した鋼塊は圧延比4以上に圧延すれば、ブローホールの未圧着にもとづく欠陥は消失すると考えられる。

凝固時に形成されるブローホールは外圧と静鉄圧の和に平衡しているから、圧延温度における鋼塊のブローホールのガス圧は約1 atm である。このブローホールの圧力は圧延によるブローホールの体積減少に比例して増大する。SCHENCKら<sup>6)</sup>は高压の  $N_2$  と  $\gamma$  鉄の窒素固溶度との間に、Sievert の法則が成立することを確かめて、(4) 式を与えている。

$$\%N = 0.0255\sqrt{P_{N_2}} \dots \dots \dots (4)$$

(4) 式から平衡論的には、圧延過程でブローホールの  $N_2$  は  $\gamma$  鉄へ固溶できるといえる。一方、GRIEVSONら<sup>7)</sup>は  $\gamma$  鉄へ固溶するNの速度論的研究において、精製  $N_2$  (5% の  $H_2$  を含む) が  $\gamma$  鉄に接触すると、 $\gamma$  鉄界面のN濃度は、短時間に  $N_2$  分圧と平衡する濃度に達させている。試験鋼塊のブローホールは若干の  $H_2$  を含む  $N_2$  と考えられるから、圧延過程でブローホールの  $N_2$  と接触する  $\gamma$  鉄界面は、増大する  $N_2$  分圧に対応する平衡濃度まで容易に  $N_2$  を吸収し、ブローホールが圧着したものと考えられる。

4. 結 言

窒素を添加したアルミニウム、シリコンキルド鋼の 300 kg 鋼塊について、 $N_2$  ブローホールの発生状況とその圧着性を調査し、次の結果がえられた。

- 1)  $N_2$  ブローホールの発生は、窒素含有量のみならず凝固速度によつても、かなり影響をうける。
- 2)  $N_2$  ブローホールは、少なくとも圧延比4で圧着する。

文 献

- 1) 中村, 雑賀, 栗山, 深川: 石川島播磨技報, 3 (1963) 9, p. 1
- 2) R. D. PEHLKE and J. F. ELLIOTT: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 218 (1960), p. 1088
- 3) J. A. BURTON, R. C. PRIM and W. P. SLICHTER: J. Chem. Phys., 21 (1953), p. 1987
- 4) A. HAYES, J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 135 (1939), p. 85
- 5) 中川, 百瀬: 鉄と鋼, 50 (1964) 13, p.2175
- 6) H. SCHENCK and M. G. FROHBERG: Arch. Eisenhüttenw., 34 (1963) 11, p. 825
- 7) P. GRIEVSON and E. T. TURKDOGAN: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 230 (1964), p. 407