

大型炭素鋼鋼塊の Λ 偏析帯に就いて (I)

(20t 鋼塊の Λ 偏析帯の調査—その 4)

河 合 正 吉

ON THE Λ SEGREGATED ZONE OF LARGE CARBON STEEL INGOTS (I)

Investigation of Λ Segregated Zone of 20t Steel Ingot (Part-4)

Masayoshi Kawai

Synopsis:

Refer to the Part 1, p. 854 (Aug. 1955 issue of Tetsu-to-Hagané)

(11 月号 1174 頁よりつづく)

II. Λ 偏析帯の調査

2. 偏析線の性状

(2) 顕微鏡的性状: 次に偏析線並びにその近傍を顕微鏡によつて観察した結果について報告する。

硫化物: 偏析線中には Fig. 14 のような巨大な一

には斯様な一次硫化物以外に二次的に析出したものと推定されるものが偏析線中乃至はその近傍に存在する。例えば珪酸塩介在物の周囲に存在する硫化物、一次晶粒界に存在する細い硫化物等にはこれに概当するものがある。(Fig. 15 参照) 勿論硫化物が珪酸塩と共融していたものが、凝固の際に二相に分離するものもあるが、Fig. 15 のように球状の珪酸塩が硫化物の薄膜で包ま

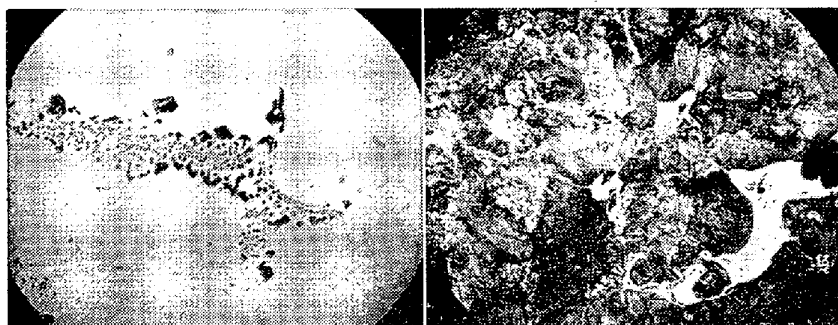
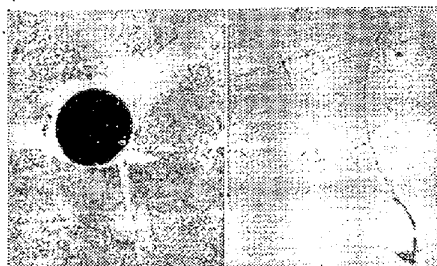


Fig. 14. Primary sulphides in segregated line. $\times 100(1/2)$

Sulphide:—
around silicates in crystal boundary



$\times 300(1/2)$

Fig. 15. Secondarily precipitated sulphides. (I)

次共析硫化物が各処に析出しており、当然の事ながらこれ等の硫化物は主として一次晶粒界に存在し、多くの場合フェライトによつて取巻かれている。併し硫化物の中

れているような状態は、硫化物の二次的析出の結果生じたものと解釈すべきであろう。鍛鋼品において偏析帯に存在する砂きずで、硫黄写真に明瞭に印刷されるものが見られるが、これは硫化物の二次的析出によつて容易に説明される。

更に二次硫化物の興味ある例として、Fig. 16 (b) のように主としてパーライト中に小さなフェライトで囲まれた板状の硫化物を挙げる事ができる。この析出物は (a) のように互いに平行な、いくつかの群に分れ、研磨のままではかぶさりのために (c) のように亀裂状をなし、多くの場合析出物であるか亀裂であるか判定し難い。併し中には (d) の様に相当な厚さを有し、析出物である事が明らかに確認されるものもある。

T.Ko 等によれば、特殊鋼においては γ 相に対する S の溶解度が低温においては殆んど存在しないが、高温では可成り大であり、従つて高温に加熱された試料では冷却の途中に溶解した S が析出する⁵⁾。しかしてその析出

- 5) T.Ko & O. Hanson, Jour. Ir. & St. Inst., **164** (1950), 51.
J. A. Wheeler, V. Kondic & T.Ko., Jour. Ir. & St. Inst., **167** (1951), 301.

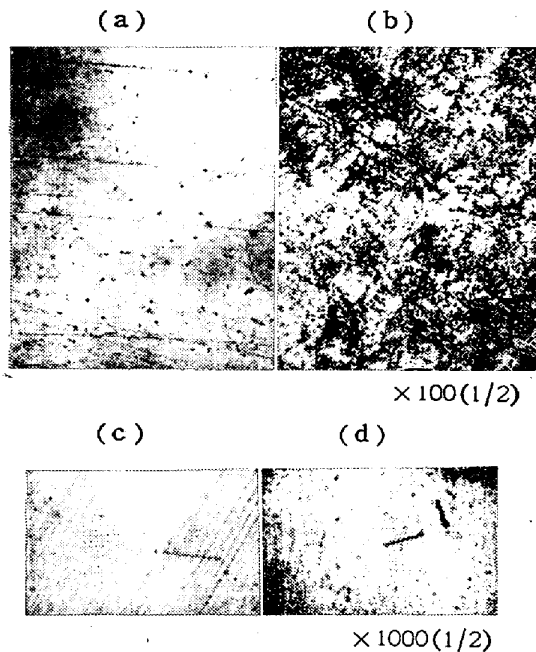


Fig. 16. Secondary precipitated sulphides (sulphide-sheets) (I)

は高温でも存在していた硫化物およびその他の非金属介在物の周囲，オーステナイト結晶粒界並びに結晶内の結晶面等において起り易い。他方上述の板状析出物は，その分布の規則性より T. Ko 等がいうオーステナイト結晶の結晶面に析出した硫化物であることが結論されるであろう。これよりまた炭素鋼においても高温の γ 相では S の溶解度の存在する事が結論される。尤も炭素鋼に対する S の溶解度は特殊鋼の場合よりも遙かに低い筈であるが，この場合には凝固点から冷却されるという，最も都合のよい条件に恵まれたために，顕著な析出現象が観察されたのであろう。

なを凝固後冷却の途中で，S の析出がオーステナイト結晶の結晶面のみでなく，一次硫化物およびその他の非金属介在物の周囲，一次晶粒界等でも起り易い事 (Fig. 15 参照) は前述の通りであるが，これ等各部分における析出は互いに競合するために，板状硫化物は一次硫化物の周囲には現われ難く，一次晶の径が大なる程粒界面積の割合が小になるために析出し易い事が予想されるが，観察の結果はよくこれと一致している。

以上の調査は偏析線の生成機構そのものには余り関係はないが，最初析出物が亀裂状に見えたために，偏析線の欠陥と関係がありはしないかという考えの下に行われたものであつて，参考迄に報告した次第である。

偏析線サンド: 主として偏析線中のフェライト部に Fig. 17 (a) のような網状の非金属介在物が観察されることがある。これ等の介在物は比較的脆弱であり，大

(a) Intervening condition of sands in segregated line.



(b) Sulphide + eutectics (c) Sulphide + silicate of silicate-sulphide

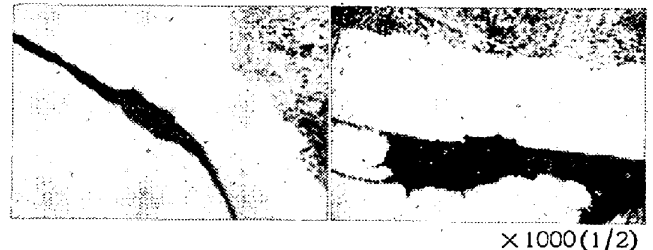
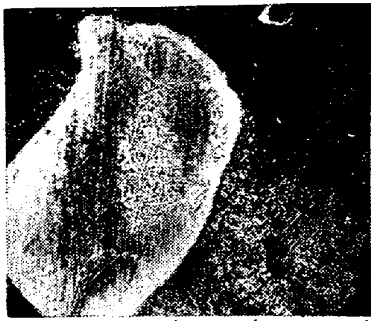


Fig. 17. Sands in segregated line.

きさが比較的大なるために研磨の際に脱落し易い。高倍率で観察すると Fig. 17 (b) のように明暗二相より成る場合が多く (第 4 報 Fig. 1 をも参照)，また (c) のように半透明の珪酸塩の硫化物様の介在物とより成る場合もある。確かに明暗二相の中の明色部並びに硫化物様の介在物は速かにクロム酸によつて侵され，珪酸塩および暗色部は弗化水素水によつて侵蝕され易いから，前者は硫化物，暗色部は含珪酸物質 (恐らく珪酸塩と硫化物との共析物であろう。よつて爾後は仮に珪硫共析物と称する事とする) と推定される。以上のような性状を呈する網状介在物を総称して偏析線サンドと称する事とする。

併せてこれ等の偏析線サンドは，その介在状態より見て凝固点が低く，その周囲の鋼が凝固を完了する迄熔融状態を保ち，粒界に残留して最後に凝固したことが推論される。確かに偏析線サンドが珪酸塩と硫化物とより成るものとすれば，両者は凝固点の低い共融体を形成する事が知られているから，偏析線サンドが粒界残留物として現われる事は矛盾なく仮定される事柄である。また偏析線サンドの一部には硫化物のみより成る箇所もあるが，これは検出できないような珪硫共析物の薄膜の周囲に二次硫化物が析出したか，或いは比較的少量の FeS および FeO を含む凝固点の低い硫化物乃至はこれに二次硫化物が加わつたものであろう。

磷化物: 主として偏析線中のフェライト部に Fig. 18 のような異常組織の観察されることがある。この組織



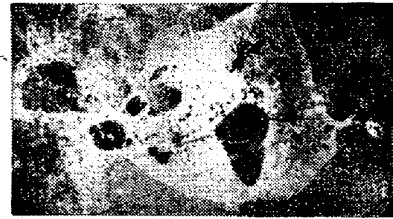
×300(1/2)

Fig. 18. Phosphides in segregated line.
Strong etching with picric acid.

が偏析小素面中にも現われる事は前述の通りである。
(Fig. 7 参照) この組織はピクリン酸に対してはフェライトよりも腐蝕され難く、特に強く腐蝕すれば、Fig. 18 のようにその周囲が褐色に着色する。この組織は普通の銑鉄等に現われるステアダイトに酷似するが、本試料を採取した鋼塊の P の取鍋分析値が極めて低く 0.013% であつたために、直ちに燐化物であるとは判定し難かつたので、念のためにフェリシアン溶液による着色判定試験を行つた。即ちピクリン酸では Fig. 19 (a), (b) のように腐蝕されないが、フェリシアン溶液によつて Fig. 19 (c) のように明瞭な着色を見たので、上述の推定には略々誤りのない事が明らかになつた。

以上の事実は偏析線中の偏析度が P に関しても如何に

(a) Etching with picric acid.



(×100)

(b) Magnifying of part of (a)

(c) Etching with ferricyan solution



(×300)

Fig. 19. Colouring test of phosphide.

大であるかという事を物語つているものという事ができよう。何となれば P のフェライトに対する溶解度は 1% 以上であり、燐化物の析出は P の偏析度が相当大であつても硫化物の析出よりも遙かに起り難い筈であるにも拘らず、上述のような多量の燐化物の析出が見られたからである。なお Fig. 18 に見られるピクリン酸腐蝕の際の燐化物の周囲の褐色の着色も燐の偏析と関連するものであろう。

(a) General view of cavities.



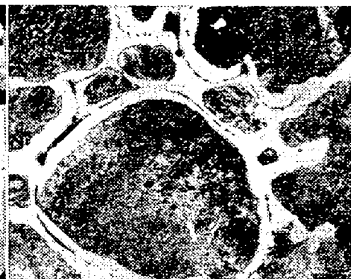
(b) Cavity coexisting with eutectic sulphide

(c) Minor cavities coexisting with sands in segregated line.

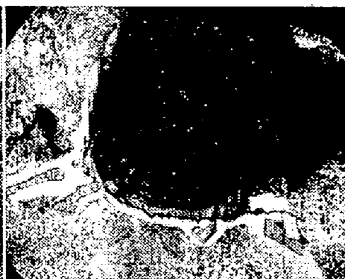
(d) Circumference of cavity



×100(1/2)



×100(1/2)



300(1/2)

Fig. 20. Shrinkage cavities in segregated line.

空隙: 終りに偏析線中に現れる空隙について顕微鏡的な観察を行う事とする。空隙は前述のように偏析線中に生じた収縮孔と見做されるが、これを拡大すると普通は Fig. 20 (a) のような状態を呈する。即ち微細な空隙が偏析線の局部に散在し、各空隙はフェライトの網状組織によつて連結され、中には共析硫化物と共存するものもある。(Fig. 20 (b) 参照) また場合によつては小空隙が Fig. 20 (c) のように偏析線サンドと共存する事もある。空隙が偏析線の凝固する際に生じた収縮孔であ

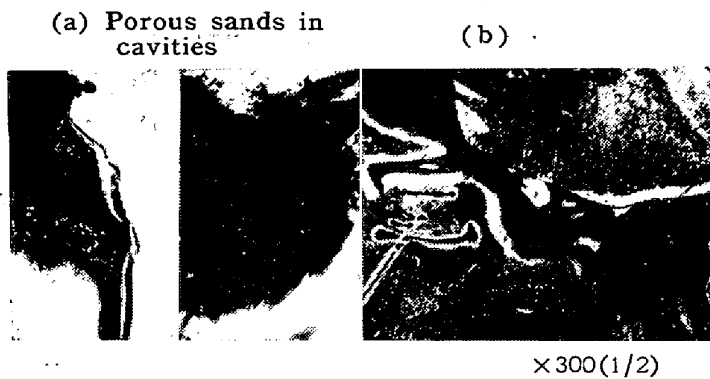


Fig. 21. Minor cavities with sand in segregated line.

るとすれば、その生成機構より考えられる様に樹枝状晶の幹枝部より凝固して行く途中で給湯が絶たれ、幹枝間の充填が不可能となつて生ずるものであるから、空隙の周辺には凝固点の低い硫化物や偏析線サンド等が残留し易い。Fig. 20 (d) は斯かる状態を示すものであり、周辺を圍繞するフェライトは附着する残留物の影響を物語るものであろう。また小空隙の中には多孔質の偏析線サンドが存在する事があるが、Fig. 21 はその例を示すものであつて、特に (b) において空隙中に硫化物が弧立して存在したり、突出していたりする事は、空隙中に多孔質のサンド（脆弱なために脱落したものと推定される。）の存在する事を裏書きするものであり、Fig. 20 (d) と同様な周辺のフェライトはこの推論を支持するものと考えられる。

以上の諸観察結果を要約すれば次の通りである。

- i) 偏析線中には多数の巨大な共析硫化物が存在する。
- ii) 偏析線および偏析線近傍では、パーライト中に存在するフェライト粒の中心に二次的に析出した板状硫化

物が観察される。この硫化物は鋼塊の冷却の途中にオーステナイト結晶の結晶面に析出したものであつて、この事実より炭素鋼においても高温の γ 相に対してSの溶解度が相当大である事が結論される。

iii) 偏析線の中には網状の偏析線サンドを包含するものがあり、偏析線サンドは硫化物、珪酸塩および珪硫共析物より成るものと考えられる。

iv) 偏析線中に燐化物の析出を見る事がある。

v) 偏析線中の空隙内に多孔質の偏析線サンドが存在する場合もある。

結 言

塩基性電気炉によつて熔製した20t炭素鋼鋼塊の縦横両断面の硫黄写真および縦断面のマクロ腐蝕像を概観して、鋼塊の樹枝状晶層とA偏析帯との関係を再確認した。

また鋼塊の中央部縦断面のマクロ腐蝕像について、鋼塊の凝固過程を略述する事により、鋼塊各部の構造の概略を説明し、特に樹枝状晶の凝固過程における富鉄溶鋼の生成を論じ、A偏析帯の生因を示唆した。

次に樹枝状晶層の構造を詳細に調査し、多数の面状の小偏析部がA傾斜をなして分布する事を発見し、これに偏析小素面という名称を与えた。従来A偏析帯を構成する因子としては偏析線のみが考えられていたが、著者は更にこの偏析小素面を主要因子として挙げた。よつてこれ等二種の偏析部の構造について、肉眼的並びに顕微鏡的観察を行い、種々の特徴的な性状を看取し、第2報における偏析線の生成機構に関する考察に対して、基礎資料の整備を行った。

正 誤 表

箇 所	正 誤	正
Vol. 41(1955)No. 8. p. 845 synopsis 下から3行目	Number of segregated faces	Number of segregated facets
" " " p. 855 Fig. 2	(b) Middle part (c) Bottom part	(b) Bottom part (c) Middle part
" " No. 10. p. 1091 Fig. 4	(a) Longitudinal Section 写 真 Surface ← → Center of ingot	(a) Longitudinal Section 写 真 Surface ← → Center of ingot