

けて遂行されたことを付記し、厚く感謝する次第である。

また実験に協力された日本鋼管株式会社黒田浩二、新宮悠、八幡製鉄株式会社徳永正昭の三君にお礼を申し上げます。

文 献

- 1) 遠藤, 高木: 学振19委 No. 6004
- 2) H. von ENDE, F. BARDENHEUER, E. SCHÜR-MANN: Stahl u. Eisen, 82 (1962) 15, p. 1027
- 3) R. C. DEVRIES, R. ROY, E. F. OSBORN: J. Phys. Chem., 58 (1954), p. 1027
- 4) F. KÖRBER, W. OELSEN: Mitt. K-W. Inst. Eisenforschung, 15 (1933), p. 271
- 5) H. SCHENCK, G. WIESNER: Arch. Eisenhüttenw., 27 (1956), p. 1
- 6) E. S. MACKLIN: Trans. Met. Soc. Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 218 (1960), p. 314
- 7) B. A. Грмчорян, X. Лмюн, E. МмхалМК: И.А.Н. ОН, 2 (1962), p. 36
- 8) J. F. ELLIOTT ed: Physical Chemistry of Steelmaking, (1958), p. 237 John Wiley & Sons
- 9) J. C. FULTON, J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 215 (1959), p. 888
- 10) 森一美: 鉄と鋼, 47 (1961) 9, p. 85
- 11) I. PRIGOGINE: Thermodynamics of Irreversible Processes (1955) Charles C. THOMAS
- 12) F. O. KOENIG, F. H. HORNE, D. M. MOHILNER: J. Am. Chem. Soc., 83 (1961), p. 1029
- 13) C. E. SIMS ed: Electric Furnace Steel-making, vol. II (1963) Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., John Wiley & Sons
- 14) E. P. GLASSER: J. Am. Ceram. Soc., 45 (1962) 2, p. 2422
- 15) E.R.G. ECKERT: Heat and Mass Transfer, (1959) McGraw-Hill p. 211
- 16) F. D. RICHARDSON: Iron and Coal, 24 (1961) 11, p. 1105
- 17) P. J. KOROS, T. B. KING: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 224 (1962), p. 300

669.15'26-194:630.192.45

高炭素クロム鋼中の非金属介在物の挙動に関する研究*

泉 田 和 輝**

Study on the Behavior of Nonmetallic Inclusions in High Carbon Chromium Steel.

Kazuteru SENDA

Synopsis:

Nonmetallic inclusions formed in high carbon chromium steel were classified into microscopic and macroscopic ones. The behavior of their formation was studied.

The results are summarized as follows:

1. During solidification of steel, oxides and sulfides which have been dissolved in melt as oxygen and sulfur, are almost precipitated, forming microscopic inclusions. Inclusions produced in melt float up and are excluded rapidly.
2. In solid steel, oxygen can not virtually be dissolved and remains as oxide. Consequently the amount of oxide inclusions increases approximately in proportion to the oxygen content in steel.
3. Although the amount of sulfide inclusions increases according to the total amount of sulfur, they can be partially dissolved in steel. Therefore the amount of sulfide inclusions is also dependent on the amount of sulfur dissolved in solid steel. Sulfur content in steel is very effective for the cleanliness of steel.
4. When microsegregation degree of steel is decreased, the amount of sulfur dissolved in solid steel is increased. Therefore the amount of sulfide inclusion is decreased.

* 昭和38年4月, 10月, 39年4月本会講演大会にて発表 昭和39年2月10日受付

** 関東特殊製鋼株式会社 理博

5. When molten steel containing much oxygen is killed with aluminum, cloudlike inclusions are produced. Relation among these inclusions, various melting and casting conditions, and microsegregation is investigated.

It is shown that alumina type inclusions are also precipitated during solidification of steel, and that these inclusions produced in molten steel are separated rapidly. In spite of containing much aluminum, oxygen can be dissolved in molten steel super saturatedly.

6. The melting condition for occurrence of B-type inclusions in killed steel is experimentally examined. Addition of aluminum, enrichment of oxygen and holding of molten steel are needed for occurrence of B-type inclusion. These conditions may be attributed to oxidation of aluminum in molten steel.

7. By analyzing the type of length distribution of inclusions found in steel parts, it is suggested that macroscopic inclusion is not a large inclusion which has grown up accidentally, but another type inclusion is produced under a particular condition.

8. Experimentally, macroscopic inclusion can be intentionally produced by promoting air oxidation of molten steel in teeming process. Accordingly, teeming in argon atmosphere was effective for preventing the occurrence of macroscopic inclusions. Air oxidation of molten steel by carrying air bubbles down into the molten steel in mold has much effect on the occurrence of macroscopic inclusions.

9. It is shown that there is another unknown factor for occurrence of macroscopic inclusions appearing through a certain teeming process, accompanied with air oxidation of molten steel.

10. Large inclusions adjacent to pinhole and blowhole, and B-type inclusions are regarded as a factor influencing the occurrence of macroscopic inclusions in special cases.

(Received 10 Feb. 1964)

1. 結 言

非金属介在物に関する研究は歴史が古く、文献もきわめて多数あるが、それにもかかわらずその成果は現実には泥沼的という印象を受けるのは必ずしも筆者のみではないであろう。したがって非金属介在物中とくに有害で大型のものである地疵の生成原因を究明し、地疵を極力減少せしめるためにはいかなる手段を構じたらよいかという命題をわれわれは未だに背負っている訳である。これの解決のためには、問題の困難性に鑑み、徒来からの常習的手法以外の斬新な研究手段と自由な考察によつてのみ大いなる進歩が期待できるであろう。このような観点に立つて、筆者が長年研究の対象としてきた高炭素クロム鋼中に存在する非金属介在物を取りあげ、その発生過程の挙動に対して考察を加え、可能な範囲で介在物生成の系統的全体像を描き、今後の製鋼作業改善の一助たらしめんことを期した。

鋼中に存在する非金属介在物はその大きさにしたがつて微視的介在物と巨視的介在物とに分けられるが、後者は実際的に考えて広い意味を持つ地疵と呼ばれるものを対象としたほうが目的に沿っているので、微視的介在物と地疵とに分類した。

微視的介在物量については、その増減を支配する因子について考察を加えた結果、介在物量はそれを形成する鋼中における O および S の量によつておおよそ決まるが

一般に O よりも多量に存在する S の影響は大きい。S は一部鋼中に固溶するので S が鋼中に固溶する割合、たとえばマイクロ偏析の程度の相違なども介在物量に影響することを明らかにした。O は実際問題として鋼中には固溶しない。

鋼の凝固組織と微視的介在物の存在位置との関係などを検討した結果、大部分の微視的介在物は凝固時に介在物粒子として析出したもので、溶鋼中で生成された酸化物系介在物は比較的容易に溶鋼から浮上してしまうと考えられた。大量の O を含んでいる溶鋼を Al で鎮静したときに生成するアルミナ系介在物についても同様に考えられ、かつ溶鋼中では O は Al に対して過飽和に溶解していると推論された。キルド鋼中に存在する B 型介在物の生成条件を実験室的に検討した結果、O 富化、Al 添加のほか溶鋼のまま一定時間保持することの三条件が満足されなければならないことを示した。

ついで地疵と微視的介在物との関係を明らかにするために、実際の製品に存在する介在物の長さに対する確率分布を測定した結果、その分布は微視的介在物と地疵とによる複合型分布であつた。このことから地疵は微視的介在物の生成機構とは異なり、地疵の生成は特有の要因が加わることが推論された。この要因の中で溶鋼の空気酸化がきわめて重要な役割を果しており、また鑄込流による鑄型中の溶鋼への気泡の巻込による溶鋼の酸化は重要であること、保護雰囲気造塊によつて顕著に地疵が減

少すること、溶鋼の性質にも空気酸化による地疵生成傾向に対する感受性の相違があることなどを、故意に地疵を生成させるための実験によつて明らかにした。

以下にこれらの検討結果について述べる。

なお本研究で対象とした鋼種は特に断りのない限り 0.8% C, 1.8% Cr の高炭素クロム鋼で、その組成の一例は、0.79% C, 0.26% Si, 0.31% Mn, 0.012% P, 0.010% S, 0.14% Cu, 1.8% Cr のごときものである。

2. 微視的介在物

2.1 微視的介在物量の支配因子

微視的介在物量の支配因子に対する問題の体系化は、それが近似にとどまる限りそれ程困難な問題とは思われないが、案外に検討されていないのは不思議な位である。そこでまず量的支配因子について考察を加えることとする。

介在物の量的問題は顕微鏡的に測定して清浄度として表示する場合と、湿式分析によるいわゆるサンド分析で表わす場合とがあるが、ここではまず清浄度を対象とすることとする。清浄度とサンド分析結果との関係は、簡単な比較が行なわれたことはあるが、本格的に両者の関係について取上げられたことはない。清浄度はすべての種類の介在物を面積率で表示したものであるが、サンド分析は酸化物介在物を重量%で表わしたものであるから、酸化物介在物以外の介在物も考慮に入れば、清浄度とサンド分析との関係は解明されるはずである。

一般に鋼中に存在する介在物の種類としては酸化物、硫化物および窒化物があげられる。このうち窒化物は一般には可視的でない²⁾。したがつて酸化物と硫化物を考えれば、清浄度に関する介在物は一応すべて扱つたことになる。それらの介在物の原料物質である鋼中の S と O の量と、それが鋼中に固溶する割合などの因子がわかれば、清浄度は求まる筈である。

以下にこれらの諸因子を検討した結果について述べる。

2.1.1 清浄度に対する S, O の役割の実験的検討

以下の実験において、試験用鋼塊は次の要領で溶成した。溶解原料として塩基性電気炉で溶成した鋼塊を鍛伸したものを再溶解するか、または電解鉄を用いて高炭素クロム鋼を、炭素螺旋抵抗炉によつて溶成した。坩堝は黒鉛にライニングしたアルミナ坩堝で、一回の溶解重量は 2kg である。温度の測定は白金-白金ロジウム熱電対を使用し、目標温度は 1540~1580°C である。この温度になつた後炉外に取出し、坩堝ごと凝固させた。坩堝ごと凝固させることによつて凝固速度は金型に鑄込んだ場

合に比較して遅くなり、したがつて介在物が大きくなり、清浄度の測定が少しでも正確なることを期した。

清浄度は学振法第 3 法 (点算法) に準じて測定した。正確を期するため、特に顕微鏡の倍率は 480 倍とし、視野数を 180 とした。サンド分析は鋼塊から採取した試料を 1150°C に 90min 保持後油焼入れし、約 150°C に 60min 焼戻しを行なつて炭化物による誤差を除き、ヨードメタノール法で行なつた。清浄度の測定位置は鋼塊底部より 30mm の断面について行ない、各種分析試料もこの面を中心に採取した。

S の添加量をかえて清浄度の変化を検討した 2, 3 の実験結果を Fig. 1 に点線で示した。溶解母材が異なる実験を繰返して行なつたので、それぞれを区別して示した。うち 1 例は鍛伸した試料である。Fig. 1 の実験結果は、鋼中の S 含有量が増加すれば微視的介在物が増加する傾向は明らかであり、硫化物が増加した結果微視的介在物量が増加したことを示している。

同一母材を使用して (S はおおむね一定で 0.014%) 溶解し、0~0.1% Al を添加した鋼塊について、清浄度と O 含有量の関係を調べた結果を Fig. 2 に示す。O は一定にするという特別の努力をしなかつたために自然とばらついたものである。清浄度は O 量に伴つて増加し、増加の割合は O 0.001% に対しておよそ 0.005% であつた。

2.1.2 清浄度に対する S の役割の考察

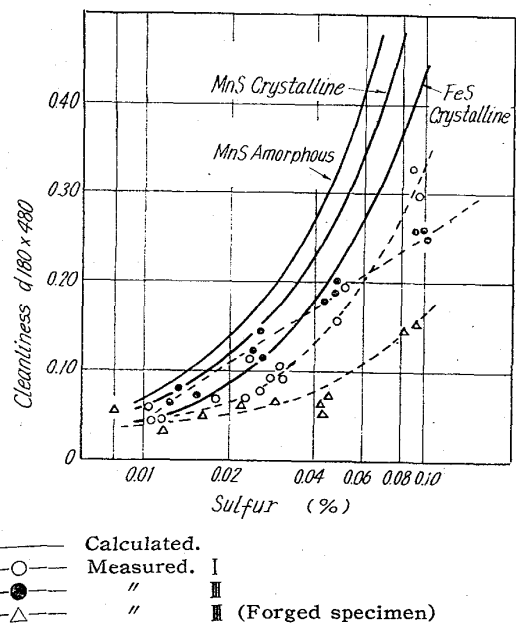


Fig. 1. Effect of sulfur on the cleanliness of microscopic inclusion. Specimens I, II, III, were melted from different raw materials, respectively.

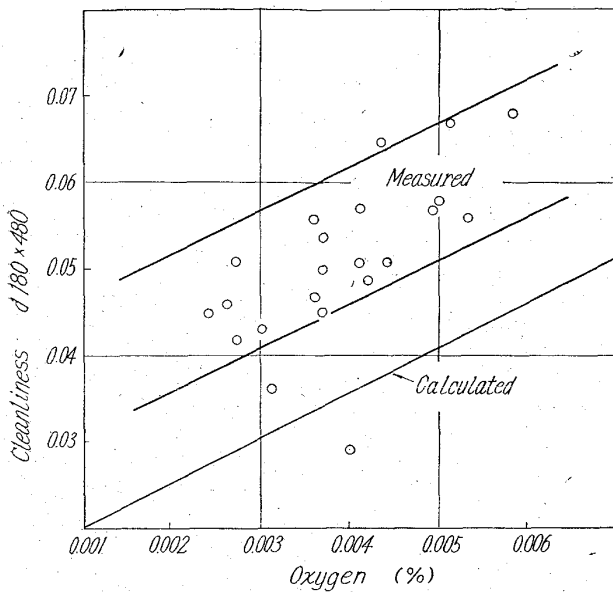


Fig. 2. Effect of oxygen on the cleanliness of microscopic inclusion.

鋼中に存在する硫化物は一般には MnS , FeS であつて、ほかに Al_2S_3 , ZrS , TiS , MoS , CrS などが存在した例が報告されている²⁰⁾。 ZrS , TiS はこの研究では全く含まれていないので考慮する必要がない。 CrS , MoS , Al_2S_3 も稀にしか存在しないとのことである²¹⁾。 したがつて通常の鋼種では FeS と MnS で実際にはすべての硫化物を網羅していると考えてよいであろう。 抽出レプリカ、電解抽出などによる微視的介在物に関する普通の鋼種の研究結果は上述の推論に矛盾するような結果は得られてはいない^{4)~7)}。 したがつて鋼に含まれる S としては異相を形成する FeS , MnS と鋼中に固溶する S の 3 種が考えられる。 今仮に全部の S がそれぞれの化合物として析出していると仮定するならば、鋼中の S 量の変動に対して硫化物介在物の面積率の変化がどのようになるかを計算すると Fig. 1 の実線のようになる。 それぞれの硫化物は、それが占める割合とか、過冷却液体である非晶質か、あるいは結晶質であるかさえも必ずしも明らかでないので、それぞれの曲線は全 S が仮に FeS (結晶) などのごとき一種類の硫化物として析出したとして、それぞれの硫化物について別々に計算したものである。 したがつて Fig. 1 には、 S 量の増加に対する硫化物面積率は若干の中があるが、おおよその増加傾向を示されているものと考えられる。 なおそれぞれの硫化物の比重は FeS ; 4.8(結晶), MnS ; 3.99(結晶), 3.0(非晶質)とした²²⁾。 図から S 0.005% の変動に対して介在物の面積率は 0.023~0.035% 程度変化することになる。

しかし実測結果は S 含有量の小なる範囲を除いて図中の推定量を表わす実線には到達してはず、これは測定に

よる誤差をかなり見込んで明らかな事実といえよう。 この場合の推定値には酸化物が全く考慮されてはず、一方実測値は酸化物も含んでいるので、推定値と実測値の差は更に大きい筈である。 したがつて一部の S は鋼中に固溶し、そのための推定値より少なくなつたものと推定される。 また S の多い範囲で、その一部分が固溶していることが推定されるのであるから、少ない範囲でも当然固溶していることが類推できる。

固体の鋼中における S の溶解度については、純鉄に対しては詳細な報告があり²³⁾、炭素鋼および特殊鋼については高温のオーステナイトにある程度固溶し得ることが明らかにされている^{10)~14)}。 S の一部が固溶しているとすれば、鋼種、溶解条件および凝固条件などによつて固溶する割合が異なれば、同一の S を含む鋼でも析出した硫化物量が異なり、必ずしも清浄度が一定とはならない筈である。

次に S のマイクロ偏析の程度が清浄度にいかに影響するかを明らかにするために実験を行なつた。 S を 0.092% 含む鋼塊を作り、底部から 40mm の切断面から互いに中心線に対称に 2 個の試料を切出し、1 つはそのまま、他は 1300°C に 60min 保持する拡散焼鈍を行なつた。 この 2 個の試料を球状化焼鈍組織にするために 920°C に 60min 保持して油焼入れ後、730°C に 6 hr の焼戻しの処理を 2 回行なつてから、微小硬度計で 200 回硬度を測定し、そのばらつきの程度として変異係数¹⁵⁾ (変異係数 = 標準偏差/平均値, %) を求めた。 この場合の微小硬度のばらつきは炭化物すなわち炭素のマイクロ偏析によるもので、したがつてこの変異係数はその鋼のマイクロ偏析の程度を一応表わしているものと考えられる。 このような測定の終了後それぞれの試料をもう一度焼入れを行なつて清浄度を測定し、さきのマイクロ偏析の程度の測定結果と清浄度との関係を求めた。 これらの結果を比較した一例を Table 1 に示した。 表において、拡散焼鈍を行なうと炭化物の分布は一様になるとともに変異係数は小さくなつており、マイクロ偏析の程度が著しく減少したことを数量的に示している。 またマイクロ偏析度が少なくなると介在物の量も少なくなつている。 この場合試料に含まれた S が著しく高いために介在物量もきわめて多い状態にあつたものが、拡散焼鈍により介在物量が減少しているものであるから、減少した介在物は硫化物であることは直ちに推察される。 すなわち拡散焼鈍によつてマイクロ偏析の程度が少なくなると、硫化物の量が減少することを示している。 つまり S は相当量固溶しており、しかも拡散焼鈍によつて偏析が少なくなればそれぞれの場所における S 量が平均化され、したがつて溶解度以上に

Table 1. Effect of microsegregation degree on the cleanliness of microscopic inclusion.

Heat treatment	Cleanliness, $d_{180 \times 480}$	Microsegregation degree*
Diffusion annealing 1300°C × 60 (min)	0.17	3.34
	0.14	3.64
No diffusion annealing	0.31	5.38
	0.32	5.60

* Microsegregation degree. (Coefficient of variation) = $\frac{S}{\bar{Hv}} \times 100(\%)$

S : Standard deviation, \bar{Hv} : Average hardness

存在する S 量も少なくなるため、析出硫化物が少なくなつたものと解釈される。よって微視的介在物中の硫化物の増減は、全 S 量、それが固溶する割合、および固溶する割合を支配する一要因であるミクロ偏析の程度などによつて変化することが明らかにされた。

2.1.3 清浄度に対する O の役割の考察

鋼中に存在する酸化物のおもなものは Al_2O_3 , SiO_2 , MnO , Cr_2O_3 , FeO である。S の場合と同様に、最初に鋼中の O が全部それらの酸化物として析出したと仮定した場合に、鋼中の O 含有量の変化に対し酸化物介在物の占める面積率がどの程度に変化するかについて考察を加えた。Table 2 に示したように、30 の実際の溶解例からそれぞれの酸化物の組成の平均を求め、表に示した結晶形を仮定してその比重⁹⁾¹⁰⁾ とから酸化物介在物の占める面積率を求めると、全 O の平均値が 0.0035% であるのに対して 0.019% であつた。したがつて Fig. 2 の実線で示したように、酸化物介在物の面積率は O の 10 p.p.m. の変化に対して 0.005% 程度の変動で、実測値と同一の変化率である。

この場合にもそれぞれの酸化物は結晶形が相異したり複合結晶、非晶質になる場合があるが、それらの比重にはそれ程大きな相違はなく¹⁷⁾、Fig. 2 に示したような値

に大きい影響をおよぼすとは考えられない。

またそれぞれの酸化物が占める割合は、実際の分析例の平均値より求めたが、 SiO_2 は最も比重が軽く量も比較的多いが、同一 O 量でも SiO_2 の割合が増加すれば清浄度が悪くなることも予想ができる。しかしかりに Table 2 に示したように全 O が 0.0035% で SiO_2 が O として 0.0011% であるのが、 SiO_2 が 2 倍になりその分だけ Al_2O_3 が減少したとして、これによつて増加する酸化物介在物の面積率は約 0.002% 程度で重要な支配因子とは考えられない。したがつて各種酸化物の占める割合が多少異なつても Fig. 2 に示した関係には大きな影響はないものと考えられる。

Fig. 2 に示したような、O による清浄度の変化の割合は、先の S の場合のそれに比較するとかなり小さく、かつ一般に S は O よりも大量に存在するので、実際問題として清浄度に対する S の役割は O よりも大きい。

Fig. 3 は実際作業における鍋下試料の A 類清浄度と S との関係を示したもので、実際にも A 類清浄度はまず S 量によつておおよそ決つてしまうことを示している。これに対して O の影響は明らかでない。ただしこの場合清浄度は旧学振法によつて測定し、検鏡倍率 120 倍、視野数 20 視野である。また A、B 類の判定は多少変則的で少しでも伸びたものは A 類としてしまつたので A 類のみが変動し、ほかは大して変化しない。したがつて清浄度は A 類のみを比較すればおおよそ十分であつた。

次に鋼中 O がいかなる形で存在しているかを検討してみる。鋼中の O 分析には真空溶融法とサンド分析とがあるが、前者は全 O 分析であり後者は酸化析出物だけで固溶 O は分析されない。したがつて両者の間には次の関係がある。

$$(\text{固溶 O 量}) = (\text{真空溶融法による O 量}) - (\text{サンド分析による O 量})$$

Fig. 4 は実際の測定結果による両者の関係を示したもので、O 量の高い所では溶融法による O の方がやや高目になつているが、大局的に見れば両者はおおよそ 45° の線の上に乗る、通常の O の所ではそのような傾向は特に

Table 2. The rate of area of oxide inclusion.

		SiO_2	Al_2O_3	FeO	MnO	Cr_2O_3	Total
Type of crystal		Cristobalite	Corundum	—	Manganosite	—	—
Specific gravity		2.32	4.00	5.7	5.18	5.12	—
Oxygen % (Average of 30 heats)	As oxygen	0.00111	0.00132	0.00056	0.00048	0.00005	0.0035
	As oxide	0.00209	0.00280	0.00251	0.00213	0.0002	—
	Rate of area	0.0070	0.0055	0.0034	0.0032	0.0002	0.019

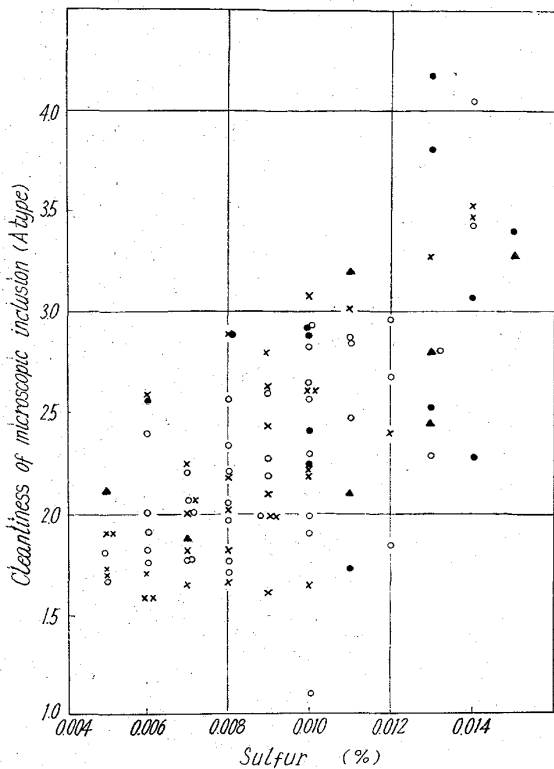


Fig. 3. Relation between cleanliness of A type inclusion and sulfur content.

oxygen %: × 0.0019% >, ○ 0.0020~0.0029%, ● 0.0030~0.0039%, ▲ 0.0040% <.

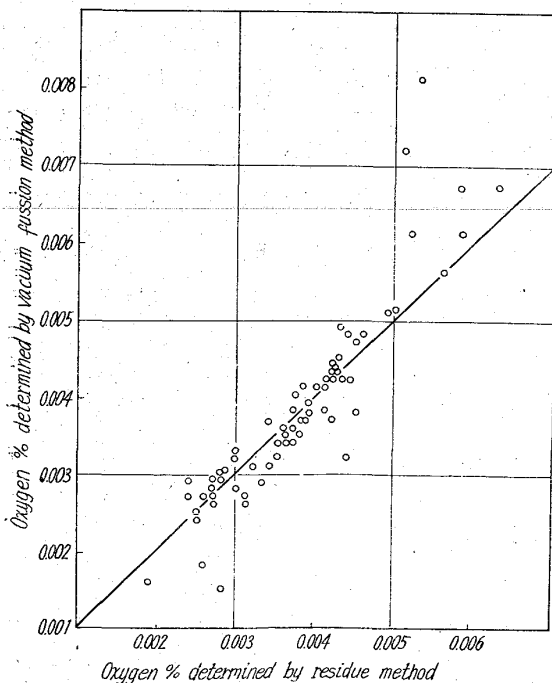


Fig. 4. Comparison of oxygen content determined by vacuum fusion method and by residue method.

明瞭である。したがって固溶Oはほとんどないか、多いところで分析の誤差を加味しても全Oの10~20%も考

えればよいであろう。Oの変動による清浄度の増減は小さいので、その中の20%の固溶も清浄度にとってはかなり小さな値である。そのようなOの固溶量が溶解条件などによつて増減があつたとしても、それによつて影響される清浄度はきわめて僅かなものである。したがつて固溶OはSの場合と違つて清浄度の支配因子としては無視し得ると考えられる。同様にミクロ偏析の影響も酸化物の場合には認められないことになる。

サンド分析はサンドを分離抽出する際に硫化物や炭化物の混入によるプラスの誤差と、低級酸化物を溶かし去つてしまうというマイナスの誤差の可能性がある。この中で硫化物、炭化物が混入することなどによる誤差が大きくて、実際は固溶O量が著しく多いのだと考えることも一応可能であるが、Fig. 4のような結果からは多少はそのようなことが起きていると考えられても、大勢を支配する程おきていると考えるのは無理のように思われる。

2.1.4 微視的介在物量の支配因子の検討結果

固体の鋼中における顕微鏡的介在物とSおよびOの化学分析値との関係を究明した結果、微視的介在物量の支配因子、SおよびOの存在状態について次のような事実が明らかになつた。

i) Sは一部は固溶して、他は硫化物として存在する。したがつて硫化物量は全S量に依存するが、またその固溶する割合によつても変化する。微視的介在物の中で硫化物の占める割合は大きい。

ii) Oは実質的には固溶せず酸化物として存在する。したがつて酸化物介在物はおおよそ全O量に比例して増加する。

iii) ミクロ偏析の程度が少なくなるとSの局部的濃縮が軽減され、固溶量が多くなつて硫化物が減少する。

2.2 微視的介在物の挙動

固体の鋼中に観察される微視的介在物の大部分は、溶鋼中で既に粒子として析出していた介在物が鋼の凝固に際して鋼中に残留したものであるのか、または溶鋼中では溶解していたOおよびSが、鋼の凝固の際にはじめて介在物粒子として析出したものであるのかはきわめて興味深い問題である。これについてSIMS¹⁹⁾は後者の立場を支持している。またこの問題は溶鋼中の介在物粒子の浮上の問題にもつながる訳で、これについてはPLÖCKINGER¹⁹⁾²⁰⁾, BORN²¹⁾, FISCHER²²⁾などによる興味ある研究も少なくない。しかるに未だ定説となつた見解は得られていないように見受ける。そこで微視的介在物の生成する時期、機構などを明らかにするために、微視的介在物と鋼の凝固組織との関係を追求した結果、大部分の微視

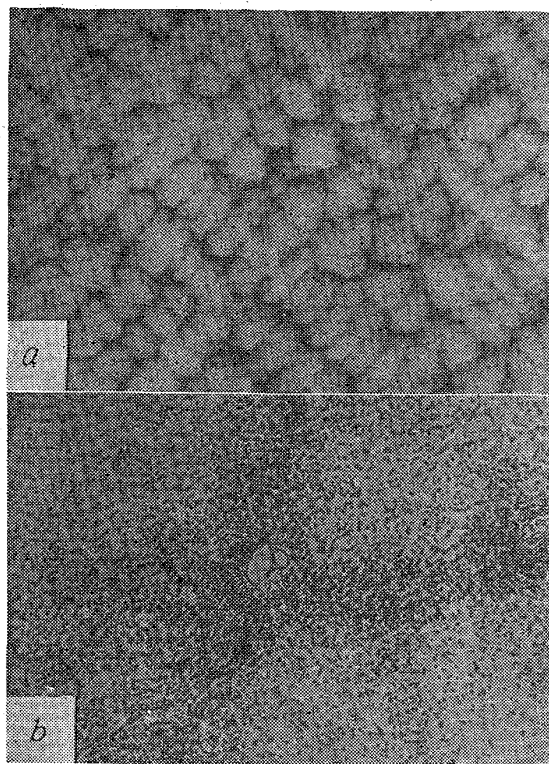
a) $\times 50$, b) $\times 500$ (4/5)

Photo. 1. Microstructure of 0.8% C and 1.8% Cr steel, quenched from 920°C and tempered at 720°C. Photo. 1 (a) showing cell visualized by segregation of carbide. Photo. 1 (b) showing cell at high magnification and eutectic carbide formed on boundary of cells. Etched by picral.

的介在物は鋼の凝固の時にはじめて介在物粒子として析出したものと考えられた。これらの検討結果について以下に述べる。

2.2.1 介在物の分類

鋼の凝固組織のデンドライトの枝の中心に当る所は溶質C, P, Sなどが少なく、樹間に当る所は濃縮されてマイクロ偏析が形成される。球状化焼鈍組織にすれば炭化物の分布によってマイクロ偏析は可視的となる。顕微鏡的にはある切断面を見るので、マイクロ偏析は実際にはPhoto. 1のごとく炭化物が富化された部分がnetwork状に現われ、あたかも生体が細胞より構成されているかの感を呈している。この一つのnetworkをcell, cellular structure^{23~25})と呼ばれているので、以後cellと呼ぶこととする。

なおこの研究で対象にした高炭素クロム鋼ではcellの境界の濃縮部分はCとともにCrが濃縮され、平均の成分よりかなり高い濃度になるので、 Cr_7C_3 , Fe_3C , オーステナイトの三元共晶成分になり共晶炭化物を析出する場合がある²⁶)。これがいわゆる粗大炭化物でその一例を

Photo. 1 (b) に示した。

cellを形成している鋼は、1つのcellの中で最初に凝固した中央部と最後に凝固したcellの境界に相当する部分とに分けて考えることができる。介在物がcellの境界に選択的に存在するとすると一ここではデンドライトの樹間部に存在するのであるから仮に樹間濃縮型介在物と呼ぶこととする一このものは一般溶質成分が濃縮されるとともに不純物も濃縮され、かつ温度低下によって析出されたか、または鋼の凝固の際の液体から固体への相変化のために生じた不連続的溶解度の変化によって析出されたものと考えられる¹⁸⁾。以上は鑄造組織との関係の説明であるが、もしも熱間で鍛伸されたものであるならば、縞状偏析の偏析部に樹間濃縮型が存在することになる。Photo. 2は樹間濃縮型介在物の若干の例を示したもので明らかにcellの境界の濃縮部分に介在物が存在している。また鍛伸された場合には縞状偏析の炭化物の多い所に存在していることが明らかである。

一方凝固組織とは無関係にcellの境界であるか否とにかかわらず任意の位置に存在している介在物を散在型と呼ぶこととする。

2.2.2 樹間濃縮型介在物の生成機構

樹間濃縮型介在物は今後の問題を論じてゆく上に重要であるので、さらに詳細に論ずることとする。この型の

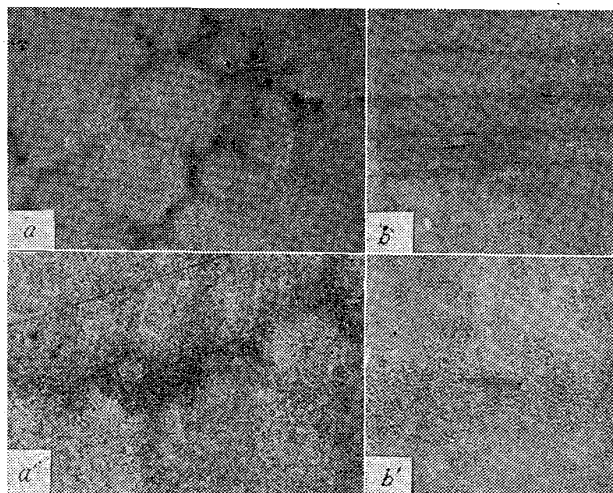
a), b) $\times 100$, a'), b') $\times 500$ (1/2)

Photo. 2. (a) and (a') showing interdentritic inclusion in 0.4% C Ni-Cr-Mo cast steel. (b) and (b') showing the same type inclusion in 0.8% C and 1.8% Cr forged steel. (a') and (b') are the same as (a) and (b), but at high magnification. Both sample are quenched from 920°C and tempered at 720°C. The interdentritic type inclusion is preferentially situated on boundary of cells in cast steel and on high alloy band in forged steel.

介在物の生成に関する前に述べたような考え方のほかに、すでに溶鋼中に介在物粒子が存在していて、これが凝固過程、すなわち cell の生成過程で粒子のまま樹間濃縮部分に集まるのではないかという疑問が生ずる。

そこで凝固時における cell の生成過程ですでに溶鋼中にあつた介在物粒子の移動の機会について検討を加えて見る。一般に溶質粒子の移動の原動力としては、固液両相上における粒子の分配および実際に粒子が移動し得るか否かを示す拡散係数の、両者を含めての実際の移動の難易を表示するものとして実効分配係数を考えればよいであろう。このほかには粒子を移動させる明らかな力は考えられない。

まず粒子の拡散係数について考えて見る。この場合拡散するのは介在物粒子であるから、コロイド状巨大分子と考えられる。

このような半径 r の球状の粒子が融液中を拡散する場合の拡散係数 D は次のように表わされる²⁷⁾。

$$D = 1/6 \pi \eta r \cdot R/N \cdot T$$

ここで R : 気体恒数

N : アボガドロ数

T : 温度

η : 粘性係数

である。1450°C 程度における溶鋼の粘性係数は THIELMAN²⁸⁾ によつて得られた値から外挿すると、おおよそ 0.02 (poise) となる。また介在物の大きさの半径をやや小さ目である 0.5 μ 程度の球と考えれば、これらの諸数値から

$$D = 1.3 \times 10^{-8} \text{cm}^2/\text{sec}$$

を得る。一方溶質原子の拡散係数はたとえば 1580°C における鉄中の Mn のそれは $1.27 \times 10^{-4} \text{cm}^2/\text{sec}$ で²⁹⁾、金属液体中の溶質の拡散係数はおおよそ $10^{-5} \text{cm}^2/\text{sec}$ 程度であるから³⁰⁾、これらの数値に比較すればコロイド状の介在物がいかに動き難いかがわかる。このことを更に明らかにするためには、固溶両相の間における一般溶質原子とコロイド粒子との実効分配係数を比較すればよい。すなわち実際には濃化は不平衡で進行し、分配係数 K は平衡分配係数 K_0 からはずれて、凝固速度 f の関数として次のような関係式で示される³¹⁾。

$$K = 1/1 + \left(\frac{1 - K_0}{K_0} \right) e^{-f\delta/D}$$

δ : 拡散層の厚さ

仮に K_0 , f , δ が一定として一般溶質原子の拡散係数である $10^{-5} \text{cm}^2/\text{sec}$ の場合と、先に計算した介在物粒子の拡散係数が $10^{-8} \text{cm}^2/\text{sec}$ の場合との K を比較すればおおよそ目安となるであろう。そこでたとえば中

川³²⁾または FISCHER³³⁾によつて S について求めた δ/D の値 $1.6 \sim 3.8 \times 10^3$, 1.2×10^3 および O のそれである 1.94×10^3 , 4.0×10^2 の場合、凝固速度が $1 \sim 10 \times 10^{-3} \text{cm}/\text{sec}$ であるときの実効分配係数を計算すると、いずれもほぼ完全に 1 になる。これによつても粒子は実際にはほとんど移動が不可能であることが推察される。

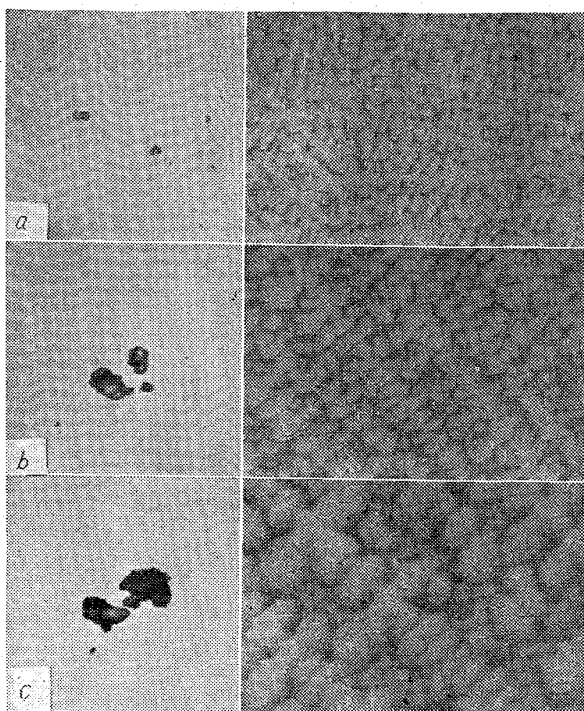
このような考え方に対する実験的証明は必ずしも明確には得られない。しかしながら微視的介在物の粒子の大きさが凝固速度によつて著しく影響されることはよく知られている²⁾¹⁸⁾³⁴⁾。珪酸塩介在物、硫化物介在物は特にこのような傾向が明らかであるが、アルミナ粒子でさえも凝固速度によつて大きさが変るといわれている²⁾。

上述の考察に従えば同一種類の介在物を比較した場合に、凝固速度が遅くしたがつて cell の大きい鋼塊は不純物の集合範囲が広いために大きな介在物が生成し、逆に急速な凝固が行なわれた場合は小さな介在物が生成する筈である。凝固速度が大きくなれば cell が小さくなり、小さくなれば cell は大きくなるのはわれわれが常に経験する所である。また Al-Cu 合金においては、上述のような傾向が定量的に明らかにされている³⁵⁾。

そこで次の実験を行なつた。内径 70mm ϕ の坩堝で約 5.5kg の高炭素クロム鋼を先に示した要領で再溶解し、その一部を内径 20mm ϕ および 50mm ϕ の 2 種類の金型にそれぞれ鑄込み、残つた湯はそのまま坩堝中で凝固させた。その結果は Photo. 3 に示したように、坩堝中でそのまま凝固したものは凝固速度が遅いので cell も大きく、介在物も大きくなっている。20mm ϕ の金型に鑄込んで急凝固させたものは cell も著しく小さくなり介在物も小さくなっている。50mm ϕ の金型に鑄込んだ中間の凝固速度の cell および介在物は中間の大きさを示している。

このように介在物粒子の大きさにおよぼす凝固速度の影響は cell の導入によつて明瞭に説明される。しかしそれに対して介在物粒子は相互の衝突合体によつて肥大すると考え、緩凝固の時は衝突の機会が多いために介在物が大きくなるとも考えられるが³⁶⁾先に述べたように粒子の拡散係数は小さく、したがつて移動の機会が少なく衝突の機会もそれ程多いと思われにくいことなどによつてあまりあり得ないことのように推測される。Sims¹⁸⁾もこの問題について、もしも小さい介在物が衝突合体して大きくなつたと考えるには、凝固時間が余りにも短くまた小さい粒子が不釣合に少なく、かつ介在物を集合させる明らかな力が考えられないことなどから衝突合体による介在物の生長を否定している。

また大量の O が溶解している溶鋼を Al で鎮静すると



a) Frozen in the copper mold with 20mm diameter.
 b) Frozen in the copper mold with 50mm diameter.
 c) Frozen in the crucible with 70mm diameter.

Photo. 3. Relation between size of inclusion and size of cellular structure.

雲状に集合したアルミナ系介在物が得られる。この種の介在物については後程アルミナ系介在物の挙動の所で詳細に検討するが、この雲状介在物も樹間濃縮型であった。しかしOも多くこれが大量に生成されたときは、漸次 cell の境界からはずれて中心近くにも存在するようになる。これは溶鋼に既に粒子が存在していて、凝固の進行に伴い液相と固相の境界面の移動により粒子が cell の境界に向けて移動すると考えると、雲状介在物の量によって cell との関係が不分明になる事実を説明するのが困難になる。この場合も cell の形成過程でOが濃縮され、Oが大量のときは cell の形成の途中で既に濃縮が高まり早期に介在物が析出するにいたつたと考えれば合理的な説明となる。

以上の諸考察の結果、樹間濃縮型介在物は cell の生成過程で凝固末期に始めて析出生成されたものとするのが最も自然であると思う。

2.3.3 樹間濃縮型介在物の特性

微視的介在物の大きさと凝固速度との関係についての実験ならびに考察では、介在物は cell の形成過程で析出するという事で説明が可能であつたが、この場合大部分の介在物は樹間濃縮型であるという観点に基づいている。この点を明確にするために、微視的介在物の中で樹間濃縮型介在物が占める割合について実験的に検討を加

えた。

溶鋼に Al を 0.05% 添加し、その後の保持時間を0, 10, 30minとそれぞれ変化させてから凝固させた試料を用いた。清浄度などの測定方法は2.1.1 と全く同様である。また試料はさらに焼入焼戻し炭化物を完全に球状化し、ピクリン酸で腐蝕して cell を観察容易にして樹間濃縮部に存在する介在物を測定し、全体の介在物に対する割合を求めた。測定結果を低炭素クロム-モリブデン鋼の場合とともに Fig. 5 に示した。樹間濃縮部に存在する介在物の測定において、焼入焼戻した軟い試料を用いた上に、腐蝕してあるので相当の誤差があると考えられ、その占める割合が100%以上になった結果も生じた。したがつてこれらの個々の値は厳密には信頼性にとぼしいが、大体の傾向として、樹間濃縮型の占める割合はかなり大きく、おおよそ100~90%を占めているものと推定される。それゆえに介在物の大部分は樹間濃縮型であると考えられ、凝固の末期にSまたはOの著しい濃縮と凝固による溶解度の不連続的な変化とによつて析出されたものと推定される。なお大部分の微視的介在物が樹間濃縮型であることは日常顕微鏡組織などを観察す

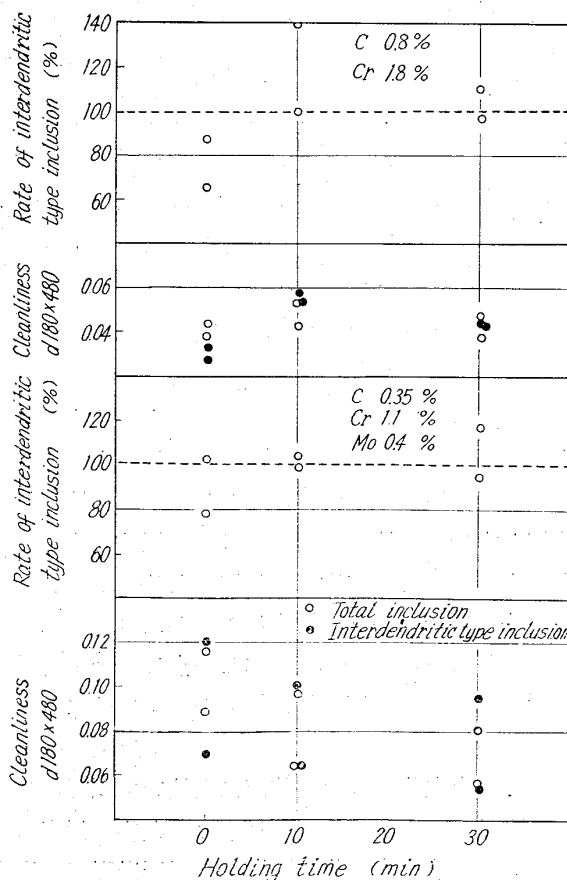


Fig. 5. Ratio of interdendritic type inclusion to total inclusion.

るときに常に経験するところである³⁴⁾。以上のような考察の結果、固相において存在する介在物は凝固の際に生成したものと考えられるのであるから、溶鋼中に存在していた介在物は意外に早く浮上したと考えられる。

介在物の浮上性については Stokes の法則によつておおよその推察が可能であるが、Plöckingerら¹⁹⁾は溶鋼が攪拌されているときは異なった種類の介在物の浮上速度の比較は Stokes の法則によつて予測され得ないことを示した。一方 Bogdandy ら³⁷⁾³⁸⁾は静止浴中で生成したアルミナあるいは Zr 酸化物が十分な大きさであるにも拘らずほとんど浮上しない例を示した。このように介在物の浮上については従来の常識が通用するとは限らず溶鋼中で生成された介在物が容易に浮上してしまうこともあり得ることと思われる。

2.2.4 微視的介在物の挙動の検討結果

鋼の凝固過程で生成される cell と介在物の存在位置との関係を検討した。cell の境界部分に選択的に存在する介在物に対して樹間濃縮型介在物と名づけ、微視的介在物の大部分は樹間濃縮型介在物であることを確認した。したがつて固相の鋼中に存在する大部分の微視的介在物は鋼の凝固過程で析出されたものであると推察された。溶鋼中で生成した介在物はかなり急速に浮上してしまつたものと考えられる。

2.3 アルミナ系介在物の挙動

各種の酸化物の中で特に特徴ある挙動を示すアルミナ系介在物について考察を進める。Al を脱酸剤として使用した場合に生成する介在物は時に微視的介在物の中でもやや小型の介在物として集合して存在し、生成条件によつては雲状に大量の介在物が偏在する場合があることは古くから知られた現象である²⁾³⁹⁾。この種の介在物の生成機構について、Case ら⁴⁰⁾、Baeyeritz⁴¹⁾は出鋼または鑄込みのときに添加された Al が空気酸化されて介在物を生成し、それが浮上し得ないで鋼塊中に捕足されたものとして説明している。しかし Al の直接酸化にせよ溶鋼と空気との接触表面における選択的酸化にせよ溶鋼中で生成された介在物が注入流による烈しい攪拌によつて最後迄集合状態を維持するのはかなり困難なことのように思われる。Chipman⁴²⁾はこの点について巧妙な説明を行なつているが実験的論拠をかいてるように思われる。

この雲状介在物について前節に引続いて類似の手法によつて検討を加えた結果、これらの介在物を従来の見解に反してその他の介在物と同様鋼の凝固過程で析出生成したものであることが明らかになつた。以下にこれらの検討結果を述べ、実験事実から推察される溶鋼中におけ

る Al と O とからアルミナ系介在物が生成される反応についても若干の考察を加えた。

2.3.1 アルミナ系介在物に関する実験およびその結果

実験試料の溶解は炭素螺旋抵抗炉で行ない、マグネシヤ坩堝を使用した。一回の溶解重量は特に断りのない限り 1.8 kg である。溶鋼が 1540~1580°C になつたら石英管で溶鋼中に 4 l/min の割合で 3min 間 O を吹込んだ。その後直ちに 0.2% に相当する Al を軟鋼溶接棒に巻きつけて溶鋼中に挿入して鎮静し、50mm ϕ \times 130 mm の金型に鑄込んで試験鋼塊とした。底部から 30 mm の切断面を主として観察した。

i) 電解鉄に 0.8% の C を加えた溶湯に上記の方法で O を加え、Al で鎮静して得た鋼塊の断面に現われた雲状介在物の一例を Photo. 4 に示した。この雲状の部分から試料を採取し、温硝酸でサンドを抽出して X 線回折を行なつた所、Photo. 5 に示したように 2 本の不明線のほかは全部 α -Al₂O₃ の線であつた。したがつて検鏡面に現われた雲状介在物は主として α -Al₂O₃ と考えられるが、上の例以外の実験では鋼種や実験条件が異なる場合にこれ以外の回折線が現われることもあり、FeO \cdot Al₂O₃ (Hercynite) などの介在物が生成されることも考えられる³⁹⁾⁴⁰⁾⁴³⁾。

ii) 鋼塊の横断面において、雲状介在物が存在している部分とそれが存在していない部分とからそれぞれ試料を切出して O 量を比較した結果は Table 3 に示した。雲状介在物が存在する部分は程度の差はあつても明らかに O が偏析している。同表 C 試料は塩基性電気炉による

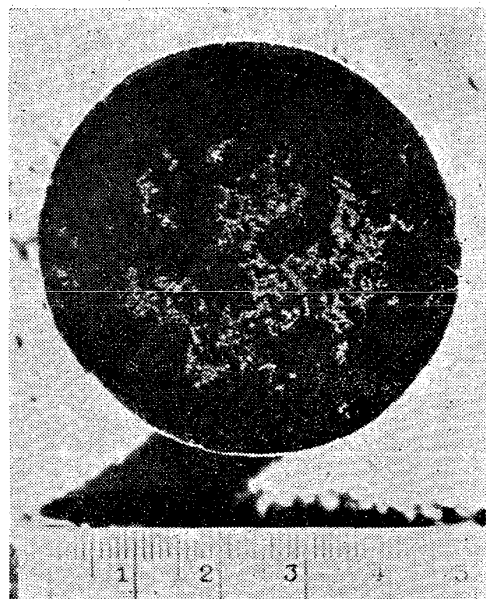


Photo. 4. Cloudlike inclusions found on cross section of a test ingot.

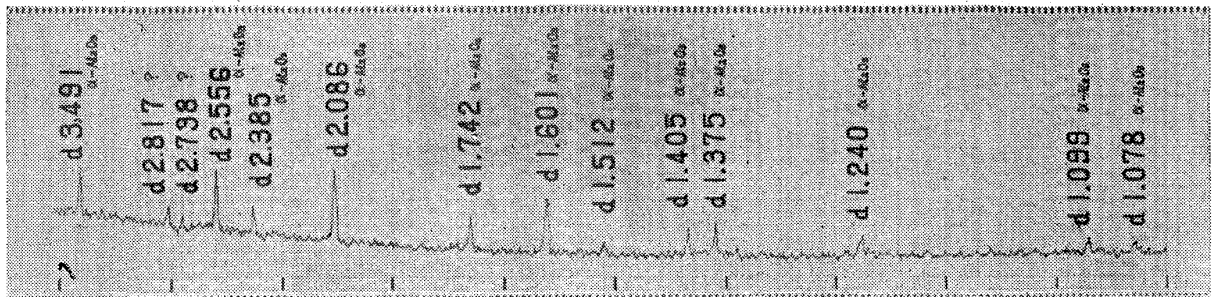


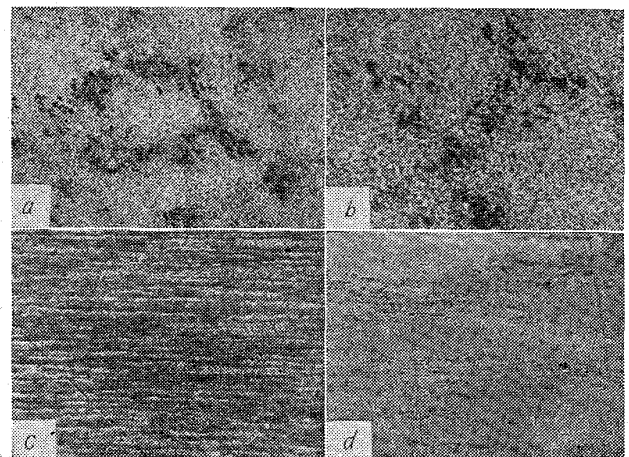
Photo. 5. Result of X-ray diffraction of inclusion residue extracted from area of cloudlike inclusions.

Table 3. Segregation of oxygen at area of cloudlike inclusions.

Sample	Oxygen content (%)			
	Area of cloud-like inclusions		Normal area	
A	0.0271	0.0361	0.0116	0.0136
B	0.0317	—	0.0099	—
C (End of oxidizing period)	0.0115	0.0115	0.0107	0.0108

精錬過程中、酸化期の終了期にスプーンで汲出した溶鋼を約 0.2% Al で鎮静して金型に鑄込んだ試料の結果である。Table 4 は鋼塊の横断面上で雲状介在物が存在している所とない所とのサンド分析結果を比較した結果である。雲状介在物が存在する部分では Al₂O₃ ばかりでなく他の種類の介在物も多くなっているのは興味がある。

iii) 試料を焼入焼戻しによつて球状炭化物の組織として cell を現出させ、雲状介在物と凝固組織との関係を検討した。その結果は Photo. 6 (a)(b) に示したように、雲状介在物はいずれも cell の境界すなわち樹間濃縮部分におおよそ位置している。しかし雲状介在物が特に大量のものはその量が増加するにしたがつて、境界部分からはずれて cell の内部に存在するような傾向がある。

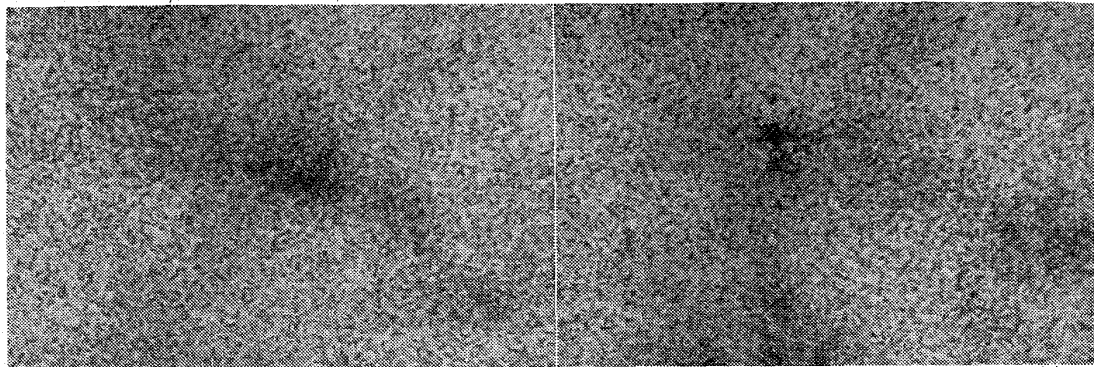


a) ×200, b) ×500, c) ×50, d) ×50 (1/2)
Photo. 6. Cloudlike inclusion being preferentially situated on boundary of cells (a) (b), and on high alloy bands in forged, (c) (d). (a) (b) and (c). Quenched from 920°C and tempered at 720°C. (d). Slack-quenched. White streaks are high alloy bands transformed to martensite. Etched by picral.

Photo. 6 (c)(d) は鍛伸した試料で、雲状介在物は縞状偏析の上に存在している。Photo. 6 (d) は不完全焼入をした試料で、樹間濃縮部分である C そのほかの元素が富化された所はよく焼きが入つてマルテンサイトになり、そのほかの所はベーナイトになった場合で、介在物はおおよそマルテンサイトの白っぽい部分に存在し黒っぽいベーナイトの部分にほとんど位置していない。こ

Table 4. Segregation of inclusion residue at area of cloudlike inclusions.

Sample	Area	Measuring No.	Oxygen content (%)					
			SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	Cr ₂ O ₃	Total
A	Cloudlike inclusion	1	0.0024	0.0132	0.0027	0.0002	0.0001	0.0186
		2	0.0025	0.0179	0.0029	0.0002	0.0001	0.0236
		3	0.0020	0.0124	0.0022	0.0002	0.0001	0.0179
	Normal	4	0.0018	0.0069	0.0012	0.0003	0.0001	0.0102
		5	0.0017	0.0074	0.0015	0.0003	0.0002	0.0111
		6	0.0017	0.0060	0.0012	0.0001	0.0001	0.0092



×500 (4/5)

Photo. 7. Inclusions being preferentially situated on boundary of cells at normal area, where there are no cloudlike inclusions. Quenched from 920°C and tempered at 720°C. Etched by picral.

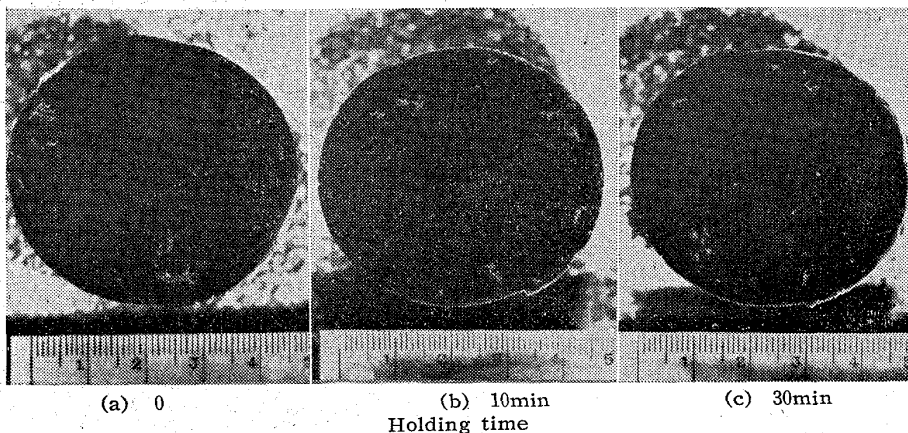


Photo. 8. Variance of cloudlike inclusions found on cross section of test ingots, in different holding times in molten state.

れによつても雲状介在物が樹間濃縮型であることは明らかである。

なお雲状介在物以外の一般の介在物もいずれもほぼ樹間濃縮型介在物であることは Photo. 7 に示したように介在物が cell の境界部分に位置していることより知られる。

iv) 次に 0.8% C, 1.8% Cr の高炭素クロム鋼を再溶解し, 6 l/min で O 富化, Al 鎮静を行なつてから炉中における保持時間を 0, 10, 30 min と変化させて金型に鑄込み, 雲状介在物の発生状態の変化を観察し, 検鏡面から各種分析試料を採取して保持時間の経過による化学成分の変化を調べた。これらの結果を Photo. 8 および Fig. 6 に示した。また図面には Al 鎮静直後に石英管で吸上げた試料による結果も示した。O の吹込みはほぼ一定の条件で行なわれたものと見做される。図は時間の経過とともに溶鋼の O 量は減少したことを示している。それにもかかわらず Photo. 8 に示したように雲状介在物は保持時間の経過にしたがつて必ずしも比例的に減少していない。

v) 次に iv) と同様に O 富化, Al 鎮静後 0, 10, 30 min と保持時間をかえてからそれぞれの坩堝の中でそのまま凝固させた。この場合のアルミナ系介在物は iv) の比較的急速な凝固の場合と全く異なり, いずれの保持時間の場合でも Photo. 9 に示すように顕微鏡的な小集団に分散し, 雲状介在物は認められなかった。

凝固させる直前に一部を 10 mm φ の金型に鑄込んだ試料では, Photo. 10 に示したように坩堝ごと

と凝固したときに現われなかつた雲状介在物が存在し, しかもそれが溶湯としての時間の経過とともに減少するような傾向は認められなかつた。

Photo. 11 は坩堝ごと凝固させた場合に生成した小集団をなすアルミナ系介在物と cell との関係を示したもので, この場合の介在物もほとんど樹間濃縮部分に存在していた。

vi) iv) の実験で金型に鑄込む際に多少は溶鋼が空気酸化され, これによつて雲状介在物の生成が左右されることが考えられる。そこで金型への注入の際に溶鋼流に O を吹きかけたが, 雲状介在物の生成傾向に何等の変化も認められなかつた。またあらかじめ 1500°C に加熱した坩堝中に鑄込んでそのまま凝固させたが, さきの金型におけるような雲状介在物は生成されなかつた。

また実験 v) で述べたように, 坩堝ごと凝固させると雲状介在物は生成されないで顕微鏡的な小集団をなす介在物を生成するが, 凝固時に上部湯面に鋼片を接触させて急冷させると, 急凝固した部分には明瞭に雲状介在物が生成される。

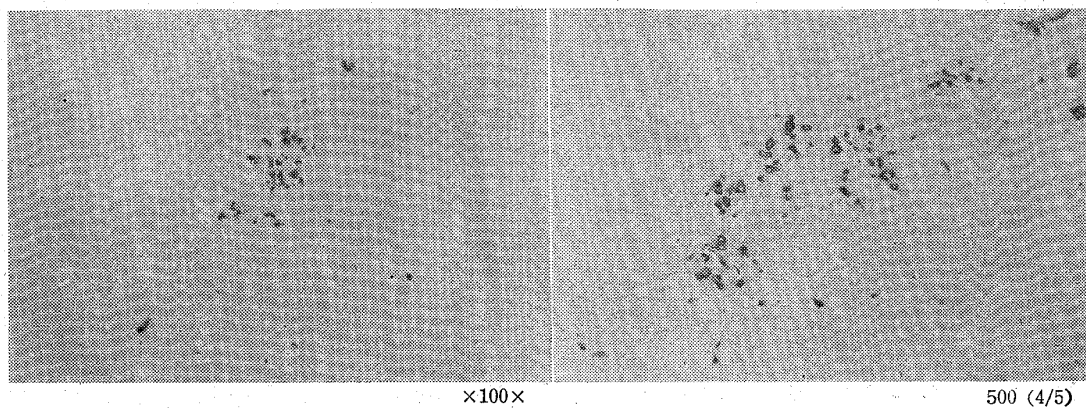


Photo. 9. Cluster of alumina type inclusions found on cross section of test ingot solidified in crucible.

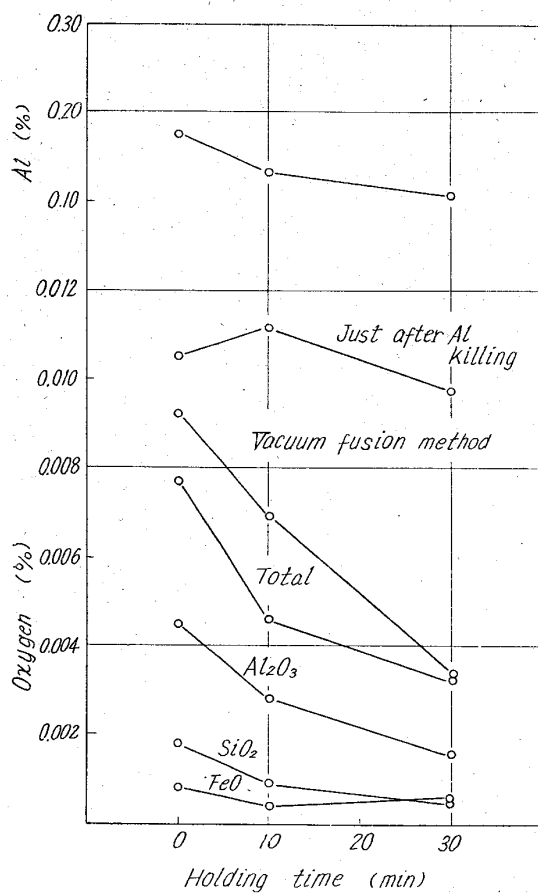
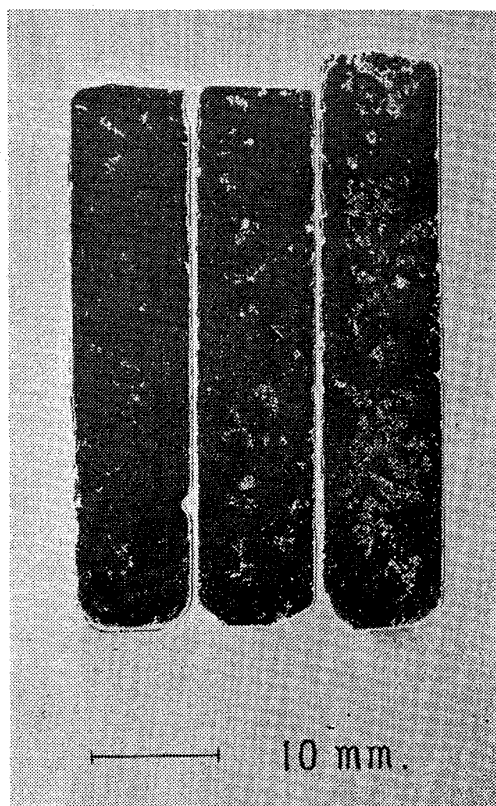


Fig. 6. Change of oxygen and aluminum content of test ingots in different holding times in molten state.

2.3.2 アルミナ系介在物に関する考察

以上の実験によつて得られた主な結果をまとめると次のごとくである。

- i) 雲状介在物が存在している部分にはOが偏析している。
- ii) 雲状介在物は樹間濃縮型を中心として生成し、他の型の介在物も全部樹間濃縮型であつた。
- iii) 保持時間の経過とともに溶鋼中のOは減少してい



Holding time, left 0min, middle 10min, right 30min
Photo. 10. Variance of cloudlike inclusions found on vertical section of test ingots, in different holding times in molten state.

るが、雲状介在物の量は必ずしも比例的に減少しない。

iv) 急冷すれば雲状介在物が生成するが、徐冷すると生成しない。

v) 溶鋼の空気酸化を助長しても必ずしも雲状介在物が増加しないし、逆に空気酸化がなくても雲状介在物は生成し得た。

雲状介在物の生成機構は以上の実験事実を矛盾なく説明し得るものでなければならぬ。まず ii) の事実は前述の樹間濃縮型介在物の生成機構において考えられたと

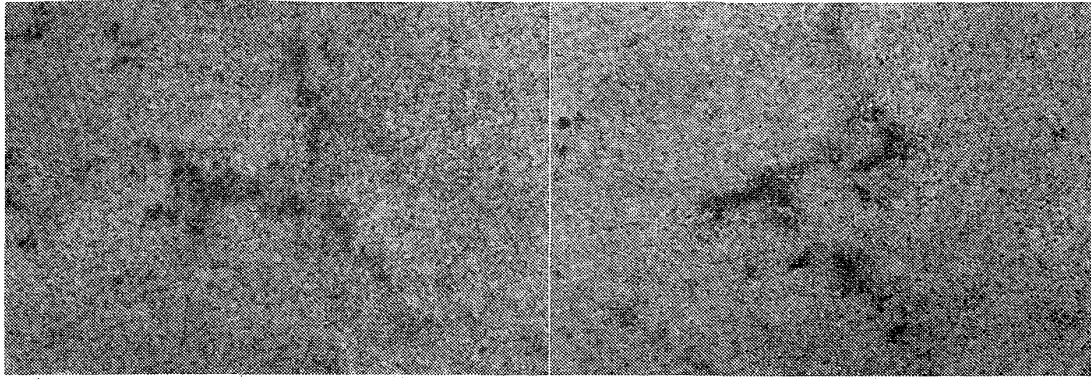


Photo. 11. Cluster of alumina type inclusions being preferentially situated on boundary of cells in test ingot solidified in crucible. Quenched from 920°C and tempered at 720°C. Etched by picral.

同様に、アルミナ系介在物のように高融点をもつ介在物でも鋼の凝固の際に生成されたものと推察される。すなわちOが cell の中心から境界に向つて漸次濃縮され、温度も低下し、同時に鋼の液相から固相への相変化によるO溶解度の不連続的低下などによつてはじめてアルミナ系介在物として析出したものと考えられる。それゆえ雲状介在物が少量のときは明瞭に cell の境界に存在するが、大量のときは必ずしも cell の上に乗らなくなるのは恐らくOが大量であるために、濃縮度が著しく高まり cell の形成の途中で介在物が析出するにいたり、cell の境界部分からはずれたもので、このような傾向が認められる場合があることは、樹間濃縮型介在物の生成機構で述べたとおりである。

iii) およびiv) の事実もこの考え方を支持しているものと思われる。一般に考えられているように、O富化された溶鋼中に Al を添加することによつて直ちに雲状介在物が生成されたと考えると、保持時間の経過によつて脱酸反応は進行しOは減少しているにもかかわらず雲状介在物が必ずしも減少しないのは不合理である。また凝固速度の変化によつてすでに生成されていた筈の雲状介在物が増減する筈がない。この場合にもむしろ凝固速度の変化によつて生成が左右されるのであるから、凝固のときに生成されると考える方が自然であろう。

以上の考察の結果から CASE⁴⁰⁾、BAEYERTZ⁴¹⁾が主張するように空気酸化によつて溶鋼中でアルミナ介在物が生成され、それが鋼塊に捕足されたというような雲状介在物に対する説明は誤つていられるが、v) の事実は雲状介在物の生成にとつて空気酸化は明らかに本質的要因ではないことを物語っている。

以上は特に雲状介在物について考察を進めたものであるが、雲状介在物以外の所に存在する介在物も、また坩堝ごと凝固させた際に生成される小集団をなす介在物も

いずれも樹間濃縮型介在物なのであるから、この実験で生成されたアルミナ系介在物はすべて溶鋼中では溶質として溶解していたのが、鋼の凝固のときにはじめて介在物粒子として析出されたものと考えられる。

Fig. 6 に示したように時間の経過にしたがつてOは減少しているが、これは保有されている Al 量に対して平衡値以上のOが、溶解Oあるいは酸化物として溶鋼中に存在していることを意味している。それにもかかわらず保持時間中のいかなる時点においても、生成される介在物は樹間濃縮型なのであるから、Oは溶鋼では酸化物として懸濁していたのではなく、過飽和の状態では溶解していたと考えられる。そして $Al+O \rightarrow Al_2O_3$ の化学反応は Fig. 6 に示したOの減少速度程度に徐々に進行し、生じた Al_2O_3 はかなり急速に系外に浮上離脱する。Al による脱酸反応の律速段階は化学反応にあると考えられる。

このように溶鋼中の Al の存在にもかかわらずOが過飽和に存在し得ることは、BOGDANDY³⁷⁾らによつてすでに認められており、上記の推論は必ずしも無理な説明とは思われぬ。また徒来 Al によつて生成された脱酸生成物は微粒であるために浮上しにくいともいわれているが¹⁸⁾⁴¹⁾⁴⁵⁾、それは浮上が遅いのではなくて Al による脱酸の化学反応が遅かつたためと推察される。

すでに SIMS⁴⁶⁾⁴⁷⁾が提唱したように、Al の添加によつてOが過飽和の状態では存在していると考えないで、一部に AlO 、 Al_2O のごとく中間生成物として亜酸化物の存在を考え、凝固時に始めて異相をなす Al_2O_3 として析出すると考えることも可能である。亜酸化物を形成したOだけが凝固の際に雲状または小集団をなす介在物を形成し得、かつ SIMS がいうように亜酸化物は Al の場合には近似的に一定温度で一定の溶解度をもつものとする、Photo. 8 の実験で示したように、雲状介在物の

量が必ずしも溶鋼における脱酸の進行程度に依存しないという現象が比較的自然的に説明し得る。しかし急冷した場合に何故雲状に偏析するのかは亜酸化物の導入によっても必ずしも明快な説明は得られない。

いずれにせよOは溶鋼中では溶質として存在し、凝固過程で始めて異相をなす介在物として析出し、一方溶鋼中で析出した Al_2O_3 は直ちに上浮離脱したものと考えることによって諸実験事実を比較的明解に説明し得るのは以上に述べたとおりである。

2.3.3 アルミナ系介在物に関する検討結果

アルミナ系介在物の挙動について検討を加えた結果、次のような事実が明らかになった。

i) 雲状介在物は凝固速度の変化によつて現滅し得る。

ii) 固相中に見られるアルミナ系介在物は、凝固時に生成されると考えられる樹間濃縮型として生成される。

iii) Alによる鋼中Oの脱酸反応において、化学反応そのものの速度は遅く、反応過程でOは過飽和に溶解している。反応途中で生成された介在物は急速に系外に上浮離脱する。またAlによる脱酸反応の中間生成物として亜酸化物が生成する可能性を示した。

2.4 B型介在物の挙動

通常Alは仕上脱酸剤として最終的に少量使用されるが、それにもかかわらず点状に長く続いたアルミナ系介在物であるB型介在物が認められることがある。このようなB型介在物の生成条件について検討された例は少ないように思われる。そこでB型介在物の生成条件を実験室的に検討した結果、溶鋼へのAlの添加、Oの富化のみではB型介在物は生成されず、このほかに溶鋼のまま一定時間保持することによつて生成されることが明らかになった。以下にこれらの検討結果について述べる。

2.4.1 B型介在物の挙動の実験方法

溶解の要領は従来通りで、黒鉛にライニングした内径60mmφのアルミナ坩堝を使用し、0.8% C、1.8% Crの高炭素クロム鋼を母材として再溶解した。得られた鋼塊の組成は母材とほとんど同一であった。目標温度(1540~1580°C)になったらO富化、Al添加(0.1%)後、30min保持してから炉外に出して坩堝ごと凝固させた。O富化は軟鋼溶接棒の先端にあらかじめ溶鋼を付着させ、酸化したものを溶鋼中に突込んだ。一連の実験は特に注意して行つたので、鋼中O量はほぼ同一であった。

得られた鋼塊の底部から30mmの切断面から各種の分析試料を採取し、それより上部を21mmφに鍛伸し底部に最も近い部分から清浄度測定用の試料を切出し

た。清浄度の測定は学振法第二法によつた。

2.4.2 B型介在物の挙動の実験結果

(i) O富化、Al添加後の保持時間を0, 15, 30minとかえた場合のAl, O量およびA, B, C系介在物の関係はFig. 7に示した。SおよびO量はほぼ一定であつたので、全介在物量も各保持時間でおおよそ同じであつたが、介在物の型は時間の経過にしたがつて特徴ある変化を示している。B型介在物は単にO富化、Al添加だけでは生成しないで、ある程度溶鋼のまま保持することによつて生成し、B型介在物が増加した分だけC型介在物およびA型介在物が減少する。

(ii) O富化後Alの添加量を0, 0.02%, 0.05%, 0.1%と4通りにして、O量およびA, B, C系介在物におよぼすAl添加量の影響をFig. 8に示した。O量はおおよそ同一で、全介在物量もAlの添加量に左右されていない。これは保持時間の場合と同様にSおよびO量が同一なので、介在物量も一定になつたものと推定される。

それぞれの介在物の型の割合は保持時間の影響を検討した場合に類似して顕著な変化がおきている。図中に添加量も記入してあるが、Alを全く加えないものも若干のAlが含まれている。これは母材に多少のAlが含まれていたためと思われる。このように初めから含

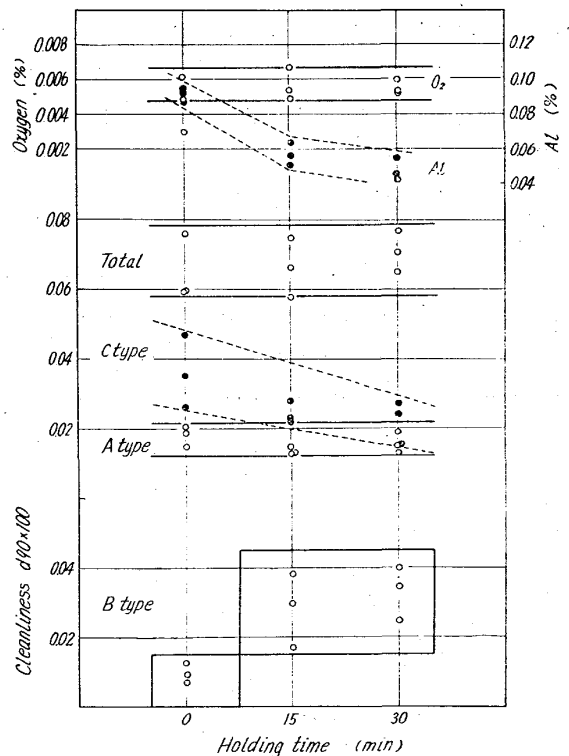


Fig. 7. Effect of holding time as melt after addition of aluminum on behavior of inclusions.

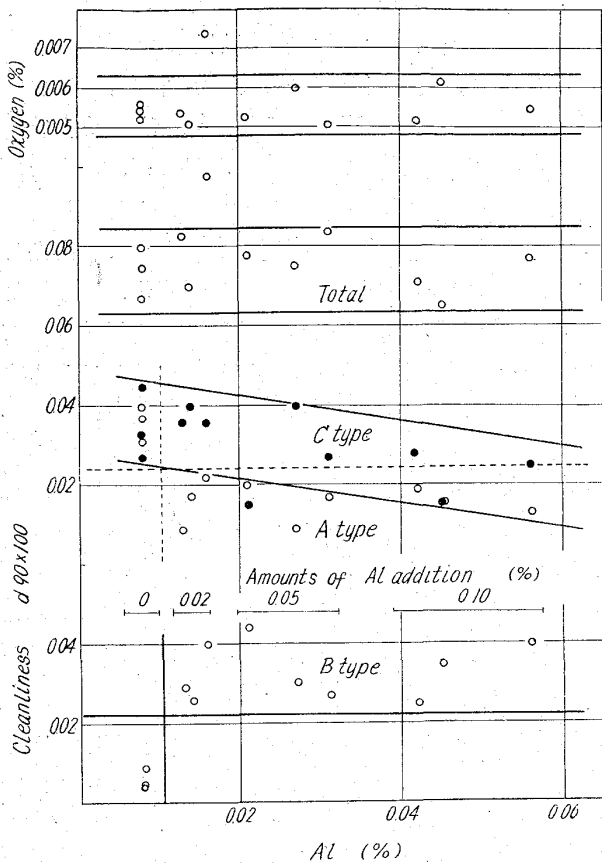
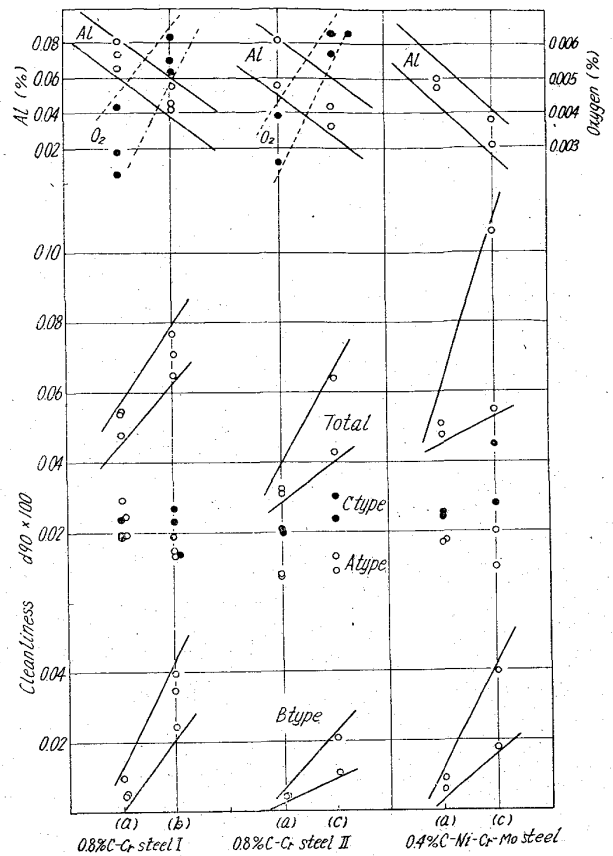


Fig. 8. Effect of Al addition on behavior of inclusions.

まれていた少量の Al に更にわずかの Al が添加されると、A型介在物が減少し、代ってB型介在物が急増している。しかし Al の添加量が増加するにつれてB型介在物が増加するという傾向は認められなかつた。C型介在物は Al 添加量の増加につれて減少するように推察される。

(iii) Fig. 9 はO富化を行なわないで Al だけを添加したものと、O富化を行なつてから Al を添加したものとをそれぞれ 30min 保持し、Al, O量および A, B, C系介在物におよぼす影響を比較したものである。B型



(a) No oxygen enrichment (b) Oxygen enrichment (c) Oxygen enrichment by refractory

Fig. 9. Relation between B type inclusion and oxygen in steel.

介在物の生成には Al の添加および保持のほかに、O富化が必要であることがわかる。

O富化は必ずしもスケールによつて行なう(図中(b))必要はなく、Al 添加後 20mm 角の直方体のシャモット煉瓦を溶鋼中に浸しておくこと(図中(c))によつてもOが増加しB型介在物が生成する。恐らく煉瓦が溶損されOが溶解したためと推定される。Fig. 9には従来の高炭素クロム鋼のほかに、0.4%C, 1.2% Cr, 3% Ni, 0.2% Mo の低 C Ni-Cr-Mo 鋼の場合の実験結果が示

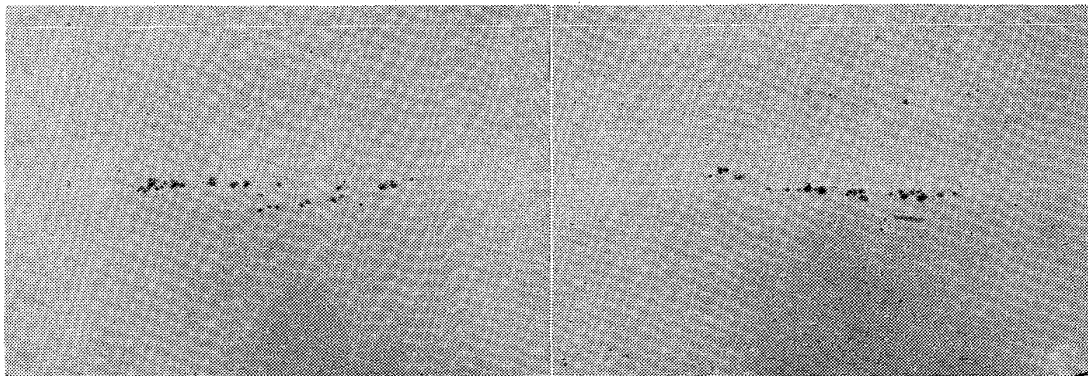


Photo. 12. B type inclusions in test specimen.

×100 (4/5)

してあるが、高炭素クロム鋼と同一の傾向が得られている。

Photo. 12 は以上の実験で生成された B 型介在物の 1, 2 の例を示したものである。なお全く同様な実験を繰返し行なつたが、同じような傾向が得られた。

2.4.3 B型介在物の挙動の考察

以上の実験結果を総括すると B 型介在物を生成させるための条件として、(1) O 富化、(2) Al の添加、(3) 溶湯保持の 3 条件が満足されなければならないことが明らかになった。また O 量が同一ならば介在物量もほぼ同一となり、B 型介在物が増加すればその分だけ A 型または C 型介在物が減少した。しかし O が非常に多いアルミナ系介在物の挙動の実験では必ずしも溶湯保持がなくても小集団をなしたアルミナ系介在物すなわち B 型介在物が生成されている。したがってこれらの 3 条件は普遍的な条件と考えるべきではないであろう。

B 型介在物はアルミナ系介在物と考えられるのであるから、これの生成のために若干の Al と O が必要であると考えるのは当然である。しかしながらこの実験の場合のように溶湯保持が必要な場合があるのであるから、B 型介在物の生成は必ずしも単純に Al と O の反応によるか、CRAFTS⁴⁸⁾ の状態図による説明のように単純な状態量の記述によつて説明できるというようなことではないようである。保持時間の意味はこの実験から必ずしも明らかではないが、保持時間中におこつた顕著な変化の一つは溶鋼中の Al が著しく酸化損耗していることである。その量は予め溶鋼に富化された O 量では到底説明できない大量のものである。このような大量の酸化に見合うだけの O は鋼中の O のみではなくて雰囲気中の O も関与していると考えざるを得ない。ところが Fig. 9 に見られるように最初に O 富化を行なつた場合と行なわない場合とでは 30min 保持後における残留 Al の量が著しく異なり、O 富化をしたものの方が Al の酸化損耗が多く、溶鋼中の O 量が多いものは Al の酸化速度が早いという興味ある事実を示している。

このような現象が起る反応機構とはにかくとして、溶鋼のまま保持することにより Al は漸次酸化損耗され、しかも O 富化は Al の酸化損耗を促進するのであるから、B 型介在物の生成の条件は先にあげた条件に代つて Al の酸化損耗というこゝろに帰一されるのかもしれない。

なにゆえに Al の酸化が B 型介在物の発生を多くするかは説明が困難である。しかし従来の考え方にしたがつて解釈するならば、Al の酸化によつて生成された Al_2O_3 は溶鋼中に残留するが、残留量は酸化量にしたがつて多

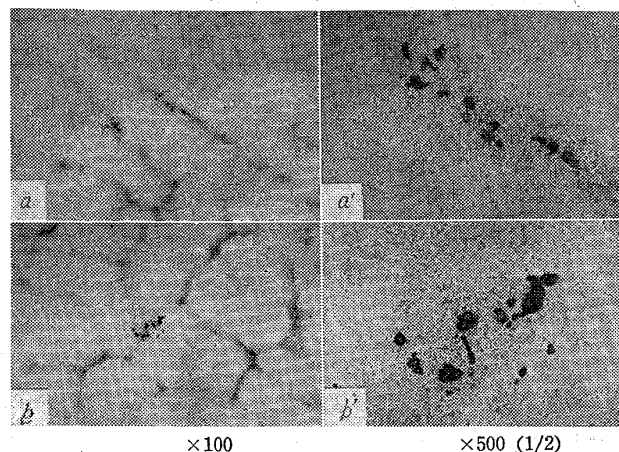


Photo. 13. B type inclusions being preferentially situated on boundary of cells in 0.8% C and 1.8% Cr steel quenched from 920°C and tempered at 720°C. Etched by picral.

くなるのでそのために B 型介在物が多くなるとも説明される。もしそうだとすると B 型介在物の増加にしたがつて Al_2O_3 の増加による O 量が多くなる筈で、Fig. 7 に示されたように保持時間中に O 量が一定でしかも B 型介在物が増加した分だけ A 型または C 型介在物が減少する筈はないであろう。

Photo. 13 は試験片を球状化焼鈍組織として、B 型介在物と凝固組織すなわち cell との関係を明らかにしたもので、いずれの B 型介在物も見事に cell の境界部分に存在している。したがつてこの場合にも溶鋼中で O は溶質として原子状または分子状で存在し、鋼の凝固時に初めて B 型介在物として析出されたものと考えられる。

このように考えることによつて以上の諸実験事実は比較的 naturally 説明することが可能である。Al の酸化損耗という過程を通じて凝固の時に A 型または C 型介在物として析出すべき O が B 型介在物として析出するようになったと考えられ、Al の酸化損耗は析出時の型の変化の原因を与えたものと推測される。

この場合に B 型介在物として析出する O は溶鋼中で分子状の AlO のような亜酸化物が既に形成されていて、それが凝固の際に B 型介在物となつたと仮定すればより具体的な説明となる。中間生成物としての亜酸化物の存在は今後に残された興味ある問題であろう。

2.4.4 B型介在物の挙動の検討結果

B 型介在物の生成のためには若干の O 富化、Al の添加、溶湯の保持の 3 条件が必要であるが、これらの条件は溶鋼中の Al の酸化損耗という条件におきかえ得るものと推察された。B 型介在物も樹間濃縮型介在物で、鋼の凝固のときに初めて析出したものと考えられ、このよ

うに考えることによつて以上の実験結果を説明することができた。

3. 地 疵

3.1 製品に現われた地疵の挙動

地疵も微視的介在物も鋼中において鋼とは異相をなす酸化物または硫化物が、単独または共存して存在するのであると考える限り両者の相違は単なる大きさの相違によるもので、地疵は数多くある微視的介在物の中で偶然大きくなったもので、本質的には微視的介在物と同一の機構によつて生成されたものと考えられる。

このような考え方に従えば、生産面で特に問題になる地疵は多数の微視的介在物を背景とした大きさについての確率的存在であるから、微視的介在物を減少させることは大きな微視的介在物すなわち地疵の発生の確率を減少させることになる。すなわち地疵と微視的介在物とは一元的関係があるとする考えで、次のようにも表わされる。

$$\text{地疵} = f(\text{微視的介在物}) \dots \dots \dots (1)$$

このように考えられる種類の地疵が必ずしもすべての場合ではないとしても、かなり大きな割合を占めているという考え方は、一般に必ずしも否定されてはいないようである。ZEDNIK⁴⁹⁾ は微視的介在物と地疵の組成がよく似ているからそれらの成因は同一であると述べている。

一方 SIMS¹⁸⁾ らは介在物を鋼から析出した内生的介在物と耐火物の混入などによる外生的介在物とに分類し、外生的介在物の一つの特徴は一般に大型であることを述べている。このような考えは地疵となる外生的介在物と微視的介在物となる内生的介在物とは生成機構を異にするという考えで、微視的介在物を減少させることは必ずしも地疵を減少させることにはならない筈である。地疵と清浄度とは第一義的関連がないという報告も少なくはない⁴⁵⁾⁵⁰⁾⁵¹⁾。このように微視的介在物と地疵との関係についての相反する考えのうち、いずれが妥当であるかは地疵の生成機構を解明する上に重要である。そこで両者の関係を明らかにし、地疵の挙動を追求する目的で実際の製品について以下に示すような検討を加えた。

3.1.1 製品に現われた地疵の挙動の検討方法の原理

地疵と微視的介在物とは一元的関係があるとして、(1)式で表わされるような考え方は介在物の大きさの分布について次のような考え方を暗に内在しているとしてよいであろう。一定面積に現われた大小すべての介在物の大きさについての分布型を考えてみる。Fig. 10 は分布の例を図解的に示したものである。Fig. 10(a) の中

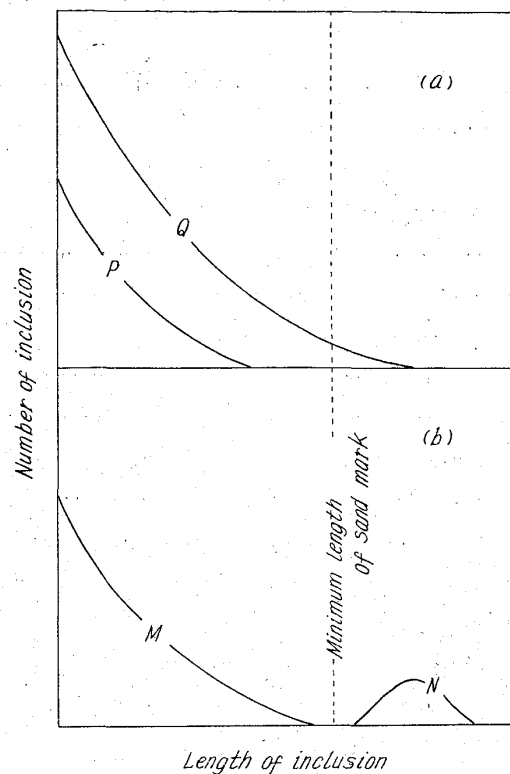


Fig. 10. Examples of distribution curve of length of inclusion. Schematic explanation.

のPは介在物の少ない場合の例で、介在物が少ないので大きいほうへの広がりも少なく、地疵と呼ばれる程の大きさのものが生成される確率がなかつたことになる。Qの場合には介在物量が多いから大きさの広がりも大きいものにおよぶ機会が多い。特に大きいものは微視的介在物の域を脱し、地疵と見做される大きさにまでなつて、かくして地疵が生成したということになる。

このような考え方に従えば微視的介在物の量を減らせば地疵は減少するという論理は当然であり、分布型Fig. 10(a)のように単一な簡単な分布を考える方がより自然であるから、大きいものと小さいものの差も統計的確率の問題として説明され、発生機構に本質的な差が存在していると考えする必要はないであろう。

これに反して Fig. 10(b)はMとNの2つの山で示される複合型の分布を示し、Mの山は微視的介在物の大きさの中での分布であり、Nはほぼ地疵の大きさの範囲での分布とするならば、Mを微視的介在物、Nを地疵を表わすものとしてその発生機構についてNとMとに独立な素因を考えたほうがこのような複合型分布に対する自然な解釈といえよう。この場合には

$$\text{地疵} = f(\text{微視的介在物}, y) \dots \dots \dots (2)$$

なる式で表わされるように、少くともyなる素因が加わ

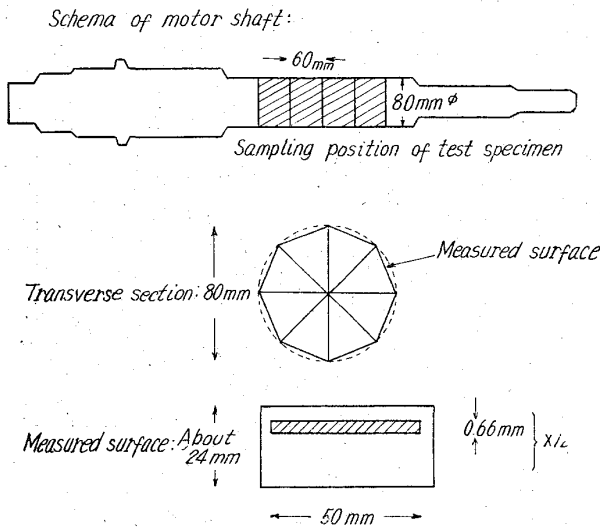


Fig. 11. Detail of sampling and measured position. (Sample I)

ることによつて地疵の発生をうながすものと考えられる。そこで実際の製品における介在物の分布が Fig. 10 (a)の単一型であるか、Fig. 10 (b)の複合型に属するものであるのかを検討した。

3.1.2 製品に現われた地疵の挙動の検討

(i) 対象とした試料は地疵発生のために不良となつた鍛鋼品(試料1)で、化学組成は次のごとくである。0.30% C, 1.5% Cr, 3.5% Ni, 0.30% Mo. 調査の要領は Fig. 11 に示した。80mm φ の円筒状の製品から図のように厚さ 60mm の円筒を4個切り出し、それぞれ中心軸を通る面で8個に割り、外側の面を調査の対象とした。

検鏡面は軸方向に長さ 50mm に渉り、等間隔に12列を倍率 120 で検鏡し、鍛伸によつて伸びたすべての介在物の長さを測定した。(伸びたものと伸びないものの区別は、旧学振法の非金属介在物測定用標準図のA類とB類の差を規準とした。)有効視野直径は0.66mmとした。

全部で 32 個の中任意に選んだ5個をこのようにして測定した。鍛伸によつて伸びない介在物は対象としなかつたが、小さいものばかりですべて0.017mm以下であつた。なお長さは測定時の接眼鏡につけられた1目盛を便宜上長さの単位にし 1S と表現した。1S = 1/30mm である。

測定結果を介在物の長さに対する度数分布で示すと、Fig. 12 のような直線が得られる。ただし縦軸は対数軸とした。長さの短いものが大部分で長いものは稀である。たとえば 1S 以下のものが総数の 97% を占めている。

Fig. 12 の分布型を問題にする。f(x)を介在物の長

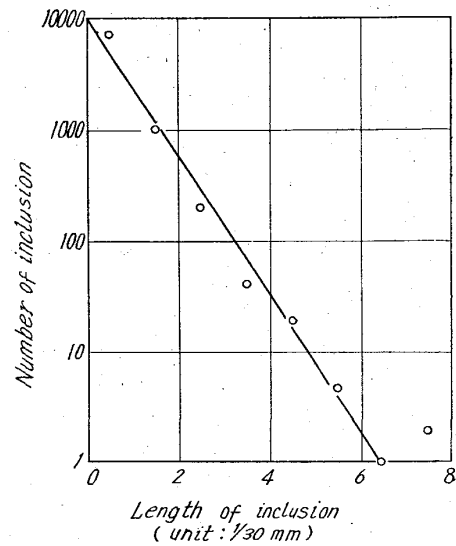


Fig. 12. Distribution curve of length of inclusion. (Sample I)

さがxとなる確率とすると、Fig. 12 では直線が得られているので次のような関係式が得られる。

$$f(x) = \sigma e^{-\alpha x} \dots \dots \dots (3)$$

ただし σ, α : 定数である。

しかるに $\int_0^{\infty} f(x) dx = \sigma / \alpha = 1$ となるから $\lambda = \alpha$ であり、次のような一般式が得られる。

$$f(x) = \lambda e^{-\lambda x} \dots \dots \dots (4)$$

Fig. 12 の実測値と(4)式の関係から $\lambda = 2$ が得られるので、Fig. 12 に示された直線の関係は次式によつて表わされる。

$$f(x) = 2e^{-2x} \dots \dots \dots (5)$$

(5)式を用いて 20S 以上(0.66mm)の長さの介在物が生成する確率を求めると

$$\int_{20}^{\infty} f(x) dx = 4 \times 10^{-18}$$

を得る。この結果は 0.66mm(巾)×50mm(長さ)×12(列)×5(個)の検鏡結果で、さらに32個の全試片を対象とした場合の確率を求め、これより20S以上の長さの介在物の個数を求めると 8.2×10^{-18} となる。実際に測定した所 20S 以上の長さの介在物は11個であつた。したがつて大多数の介在物の長さを支配する(5)式の分布則からは 20S 以上のものが現われる個数は 8.2×10^{-18} 個の筈であるのに実際には11個も存在しているから、大型の介在物は(5)式にはしたがっていないことは直ちにうかがわれる。このようなことが偶然では起り得ないことを念のために計算しておく。

先に述べた32個の試験片に存在する全介在物の数nは 2.05×10^6 で、20S以上の長さの介在物が現われる確率をpとすると ($= 4 \times 10^{-18}$)、nは非常に大きくpは十

分小さいので

$$np = m$$

とおけば、 n 回試行したときに確率 p をもって起る事象が t 回起る確率 $f(t)$ は、ポアソン分布をなし次の式で表わされる。

$$f(t) = m^t e^{-m} / t! \dots\dots\dots (6)$$

(6) 式から 20S 以上の長さの介在物が 11 個現われる確率が求まる。同様に 11 個以上現われる確率を求めると $\sum_{x=11}^{\infty} f(x) = 0$ となり 11 個以上現われるのは到底偶然とは考えられない。

したがって (4) 式で表わされる確率分布は微視的介在物に属するものの長さの分布則であつて、地疵に属する大型のものはこの延長上に分布するのではなく別個の分布則にしたがつて分布し、介在物全体の分布は複合型であると考えられる。

(ii) 上述の例では微視的介在物の長さについての分布則として (4) 式が得られたが、これが一般的なものか否かを他の例について検討した。

Fig. 11 に示した要領によつて、試料 I, II からそれぞれ 2 個づつ (a, b) 試片を切出し、すべての伸ばされた介在物の長さを測定した。測定の結果を片側対数の図によつて Fig. 13, 14 に示した。先の Fig. 12 の場合と同様に大多数の介在物は直線によつて表わされる分布をするから、微視的介在物の長さの分布則は一般に (4) 式で表わされることは明瞭である。

Fig. 13 の (a) の場合に、ほぼ 4S (0.13mm) 以上の長さの介在物は点がばらついてゐるのは、これより長い介在物は次第に地疵の大きさの範囲に属するようになったと思われる。この点を次に検討する。

Fig. 12 の (a) で表わされる直線は次の式で表わされ

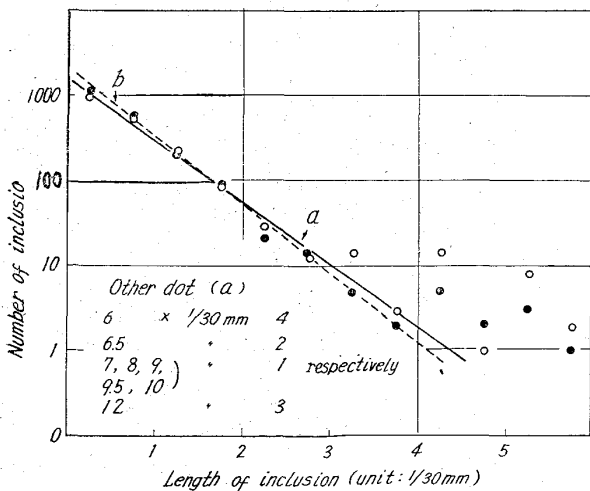


Fig. 13. Distribution curve of length of inclusion. (Sample I)

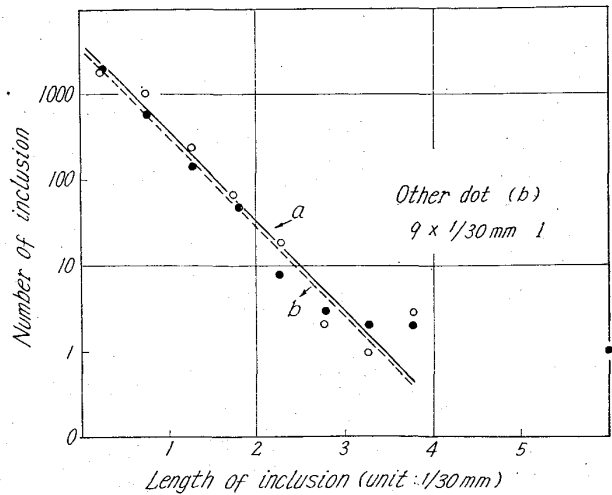


Fig. 14. Distribution curve of length of inclusion. (Sample II)

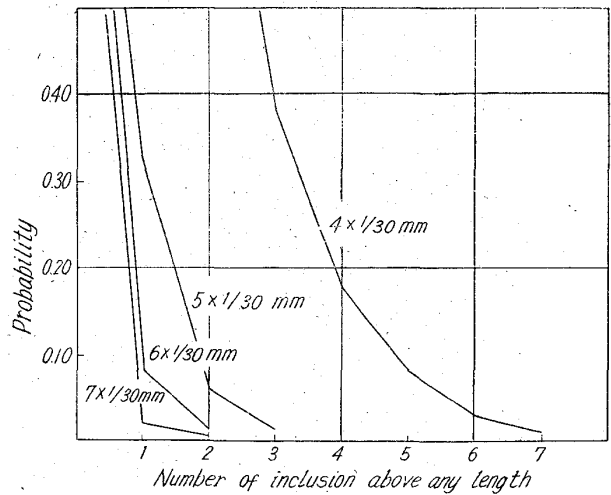


Fig. 15. Probability curve of inclusion above any length.

る。

$$f(x) = 1.7 e^{-1.7x} \dots\dots\dots (7)$$

長さが 4S 以上の介在物が現われる確率 p は 0.00111 であると求まるので、 $m = 2.18$ となる。これと (6) 式とから 4S 以上の長さの介在物が t 個以上現われる確率が求まる。同様に他の長さのものについても計算しその結果を Fig. 15 に示した。

危険率を 5%に見れば、図から 4S 以上は 6 個、5S 以上では 3 個、6S 以上では 2 個以上の介在物が存在することは、それらの介在物が (7) 式で表わされる分布則にしたがつてゐるとは考えられないことを有意の差を以ていうことができる。それゆゑ Fig. 13 に示した例では、偶然とは考えられない多数の大型介在物すなわち地疵が微視的介在物の分布則からはなれて存在していることを示していると考えられる。

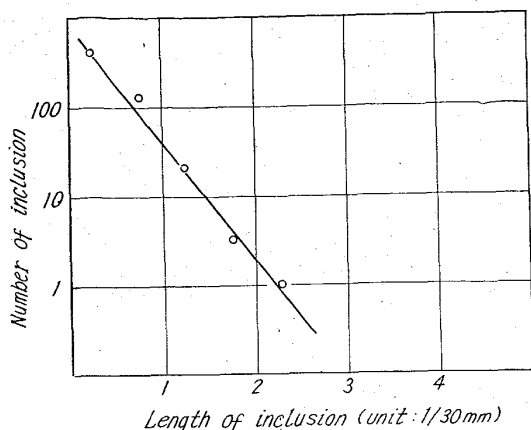


Fig. 16. Distribution curve of length of inclusion. (Sample IV. Melted by consumable electrode vacuum arc furnace)

なお Fig. 15 に示した計算結果および Fig. 12~14 に示される直線が、介在物の存在する度数が零に近づいた点における介在物の長さなどを考慮すると、微視的介在物の長さの限界はおおよそ $0.1 \sim 0.2 \text{ mm}$ で、これより長いものは地疵の範囲に入るものと推定される。

Fig. 16 は消耗電極式真空アーク炉で溶解された試料について同じ測定を行なった結果である。すべての点は直線の上に完全にのつて、やや大きいほうの介在物のばらつきも全くない。測定範囲内は勿論のこと試片全面にわたって大型介在物は認められなかった。まず地疵が生成されるようなことがない真空アーク溶解のこのような例は、微視的介在物の長さの分布は(4)式の指数関数で表わされることの補足的証明にもなるであろう。

3.1.3 製品に現われた地疵の挙動の考察

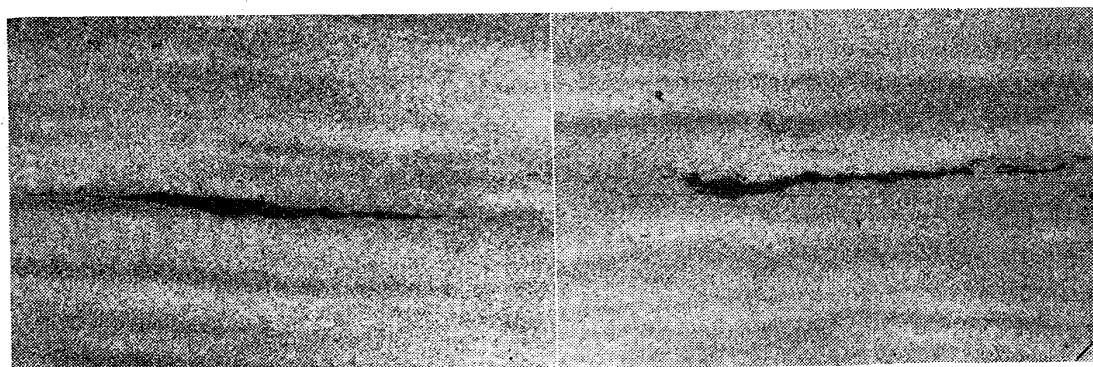
以上の検討結果から、一般に微視的介在物の長さに対する確率分布は(4)式の指数関数で表わされるが、地疵は微視的介在物とは異なる分布を示し、介在物全体としては複合型の分布をすることが明らかになった。したがって地疵は微視的介在物とは異なり、地疵特有の生成要

因が加わることによつて初めて生成されると考えるのが自然と思われる。

したがって微視的介在物についてこれまで明らかにされた諸挙動は地疵についてもそのままあてはめて考えてゆくことができないのは当然である。たとえば微視的介在物量を支配する因子である鋼中のO量は必ずしも地疵の生成傾向をも支配する因子にならないのは当然である。地疵とOとのこのような関係は日常作業で経験する所であるが、この問題については次節の地疵の生成要因としての空気酸化の役割のところ具体的に示す。地疵と清浄度とは第1義的關係がないといわれているのも^{44) 50) 51)}、同様に妥当な結論であると思われる。

生成時の挙動についても、地疵と微視的介在物とは異なる筈である。微視的介在物の場合と同様に、製品において鋼の凝固組織と地疵の存在位置との関係を検討したが、多くは不明瞭で一定の関係を見出すことができず、この観点からの地疵の生成機構に対する一般的傾向を把握することはできなかつた。Photo. 14は縞状偏析(球状炭化物組織)と地疵の位置との間に一定の関係が認められた製品の例を示したもので、地疵は樹間濃縮部にのみ選択的に位置している。このような地疵は微視的介在物と同様に鋼の凝固の際に析出されたものと考えられるが、それにもかかわらず特に大型になつたのは、鋼の凝固が十分に進んでいないときに適当な発生核にめぐまれて、不均質核生成によつて早期に介在物が析出し、広い範囲から原料物質を集めて大きくなつたものと考え、これに対して微視的介在物は鋼の cell の形成の末期に均質核生成によつて生成し微粒子になつたものであるという解釈も可能である。

地疵と微視的介在物の異質性は大きさの分布のみでなく、前者は鋼塊の表面または上部に多いのに反して、後者は比較的鋼塊全面に様に分布していることなどにもあらわれている¹⁸⁾。



×50 (4/5)

Photo. 14. Macroscopic inclusion being preferentially situated on high alloy portion in banded structure.

なお(4)式の定数 λ は鋼塊の大きさ、鍛錬係数などによつて変化するものと思われる。

3.1.4 製品に現われた地疵の挙動の検討結果

製品に現われた地疵の長さについて検討を加えた結果微視的介在物の長さの分布は(4)式で示される指数函数の確率分布をなすことが明らかになった。しかし(4)式によつて表わされる分布則から偏倚するおおよそ $0.1 \sim 0.2 \text{ mm}$ 以上の大型の介在物があり、これが地疵と呼ばれるもので全介在物は微視的介在物および地疵との複合型の分布をなしている。地疵は微視的介在物と同一の生成機構によつて生成された、また大型になったものではなくて、微視的介在物とは別種の独立な素因が付加されて生成すると考えられる。

3.2 地疵の生成要因としての空気酸化の役割

地疵は微視的介在物の生成とは別に y なる特有の因子が加わることによつて生成されると考えられたが、 y なる因子とは具体的にいかなる事実を意味するのかを検討しなければならない。地疵の生成原因については古くから数多くの報告があるが、おもなものは脱酸生成物としての介在物、耐火物の混入による介在物、溶鋼の空気酸化により生成した介在物などがあげられている。このうち耐火物の溶損に関係した研究は特に多いように思われるが、最近では溶鋼の空気酸化による地疵の生成が比較的重要視されてきたのは興味がある^{52)~55)}。

そこで溶鋼の空気酸化の重要性に着目し、地疵の生成において空気酸化が占める役割について検討を加えた。細いノズルを通して空気酸化を助長して鑄込みを行ない、人為的に故意に地疵を生成させることに成功し、空気酸化の重要性を明らかにすることができた。これらの検討結果について以下に述べる。

3.2.1 空気酸化の役割に関する実験方法

実験に使用した溶解炉、坩堝、鋼種は従来と同様である。一回の溶解重量は 5 kg で、塩基性電気炉で得られた丸棒を原料としてこれを再溶解した。実験項目によつて母材の溶解条件は異なっている。 $1540 \sim 1580^\circ \text{C}$ の目標温度になったら、Al線を巻きつけた軟鋼棒を溶鋼中に突込みAl添加を行ない石英管で攪拌した。Alの添加量は断りのない限り 0.05% である。溶解条件を一定にするために、坩堝の使用、温度の測定、熱電対の保護のための石英管の使用は一回限りとし、目標温度からはずれた場合にはそのものは使用しないこととした。このように注意して溶解を行なったので、同一の母材を使用した一連の実験ではO量をおおよそ一定にすることができた。

鑄込みは Fig. 17 に示したように、溶鋼を一度坩堝か

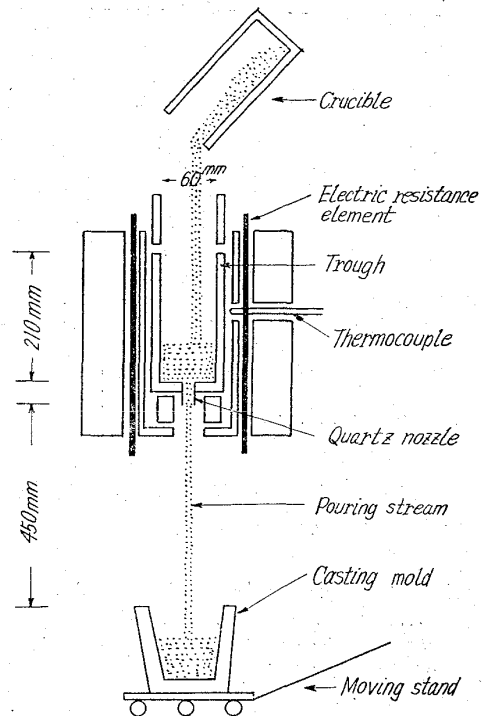


Fig. 17. Schematic explanation for teeming process in the air oxidation experiment.

らトラフに於てトラフの底部の石英ノズルを通して落下させ、落下距離をおおよそ 45 cm として平均内径 $8.5 \text{ cm } \phi$ 高さ 12 cm の鑄鉄製の鑄型に鑄込んだ。トラフは坩堝と同様に黒鉛製で内面にアルミナのライニングが施してある。ノズルは断りのない限り $12 \text{ mm } \phi \times 25 \text{ mm}$ の石英管を使用した。トラフも条件を一定にするために一回しか使用しなかつた。またエレマ炉で 1450°C に加熱して鑄込中における溶鋼の温度低下を防止し、鑄込操作中におけるトラフ中での溶鋼の温度降下は 10°C 以下であることをたしかめた。鑄型は数個の球の上で前後左右に移動し得るようにして、鑄込中に溶鋼流が常に鑄型の中央に落下するようにした。

得られた鋼塊は $52 \text{ mm } \phi \times 250 \text{ mm}$ に鍛伸し、底部から 50 mm を分析試料用として切断し、残りを $40 \text{ mm } \phi$ に切削し、ペーパー仕上を行なつて存在する地疵の数と長さを全面にわたつて測定した。同一条件の試験は原則として3回行ない、平均値を表示した。

3.2.2 空気酸化の役割に関する実験方法の検討

鑄込過程で富化されるO量を測定した。鑄込直前の坩堝中および鑄込終了直後の鑄型中から石英管でO分析用の吸上げ試料を採取し、鑄込前後のO量を比較した。結果を Fig. 18 に示した。測定値は若干ばらついてはいるが、溶鋼が細い流れとなつて空気中を通つて鑄込まれてもO量はおおよそ一定の値を示し、類似の実験条件で

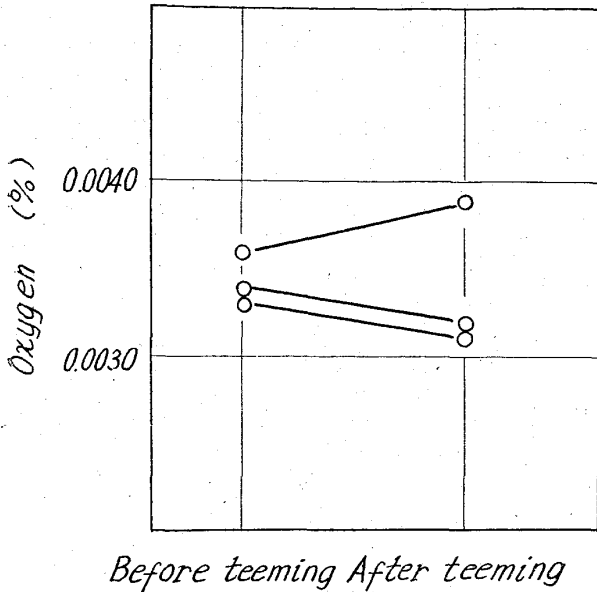


Fig. 18. Change of oxygen during teeming process.

C量が0.4%以上ではO富化が起らなかった前川らの実験結果と一致している⁵⁶⁾⁵⁷⁾。このような結果は鑄込過程で空気酸化が行なわれなかつたということではなく、溶鋼の空気酸化によるO量の増加と鑄込の際の物理的脱酸によるO量の減少とが相殺し合い、その結果O量に目立つた変化が現われなかつたものと思われる。

試料の測定面および検鏡用研磨面に現われた地疵の例をPhoto. 15, 16に示した。写真に見られるように、生成された地疵は外観においてもミクロ組織においても実際の製品に認められる地疵と同様である。また単なるクラックが検鏡用測定面に存在していたことも全然なく単純にブローホール、ピンホールが圧着した跡を測定しているのではないことも明らかである。

またAlを大量に添加したものはPhoto. 16(c)のようにアルミナ系介在物が多く認められ、Alを添加しなかつたものはおもに無定形質の介在物であつた。実際の鋼塊にもこのような傾向が認められ⁵⁸⁾⁵⁹⁾、抽出サンドの

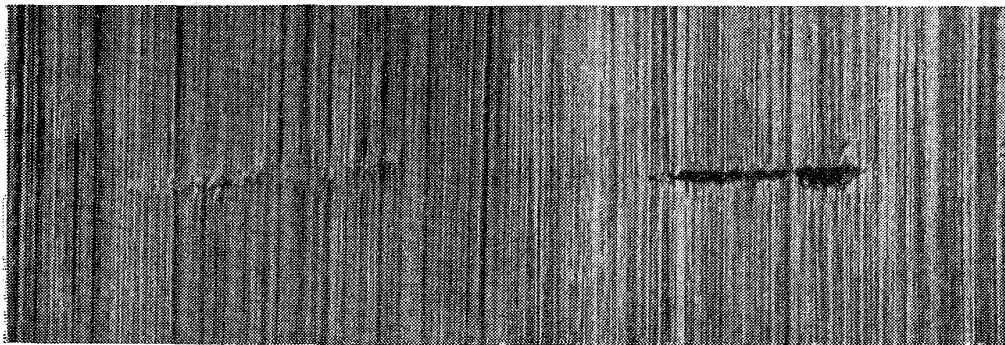
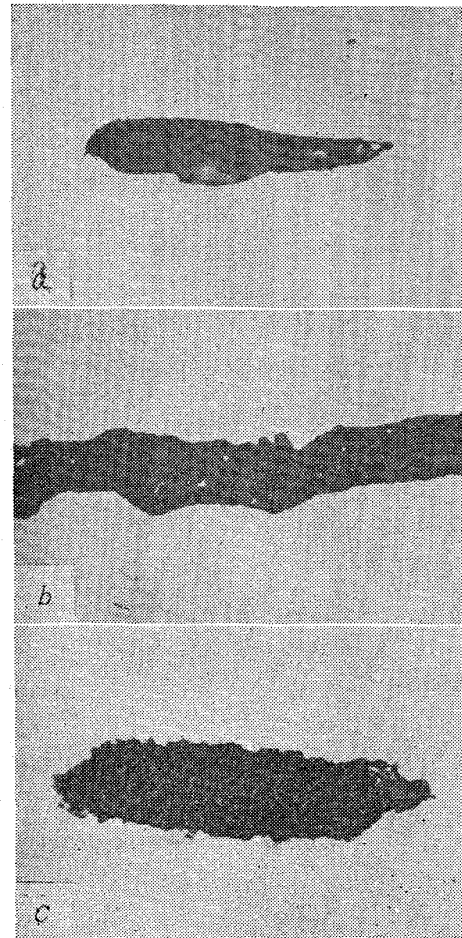


Photo. 15. Macroscopic appearance on the surface of test specimens.



a) Al non $\times 500$ b) Al 0.02% $\times 300$ c) Al 0.1% $\times 500$
Photo. 16. Macroscopic inclusions on the polished surface of test specimens.

X線回折の結果にも同様の傾向が認められた例があり⁵²⁾ 実際の地疵が示す挙動とよく類似している。

3.2.3 空気酸化の役割に関する実験結果
i) 鑄込方法の検討

地疵は溶鋼が空気と接触酸化することによつて顕著に増加することを明らかにするために、次の4通りの鑄込みを行なつて地疵発生傾向を比較した。

A. 前項で述べた標準の方法

B. トラフを通さないで坩堝から直接鑄型に鑄込む。落下距離をおおよそ67cmとする。

C. Bと同様に直接に鑄型に鑄込むが落下距離を最小にする。(零と見做す。)

D. 坩堝のまま凝固させ、鑄型を使用しない。(この試料は鋼塊の大き

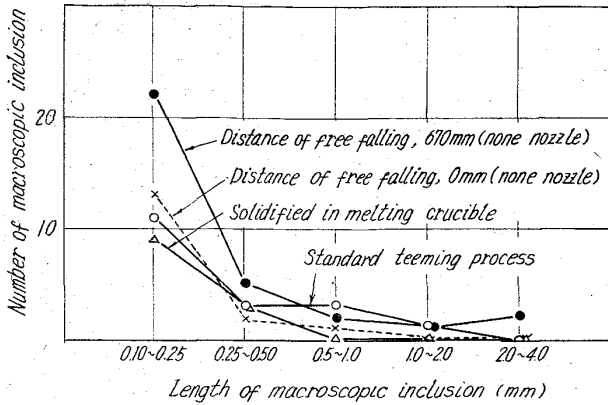


Fig. 19. Comparison of various teeming processes with the occurrence tendency of macroscopic inclusions.

さが違うので特に 40mm φ に鍛伸し, 35mm φ に切削して地疵の長さに重要な影響をおよぼすと思われる鍛錬係数を約 3.5 とし, 他の試片と同一条件としておおよその比較を可能にした.)

結果を Fig. 19 に示す. 空気酸化の機会が多い A・B の方法は疵発生傾向が高いのに反して, 空気酸化の機会が少ない. C・D は疵発生傾向が小さいという結果が得られた. このような実験事実は溶鋼の空気酸化は著しく地疵の発生を助長するというを示している.

特に坩堝のまま凝固させたものは 0.5mm 以上の疵は全く認められず, やや大きな地疵は空気酸化が必要条件のようにさえ推察される. トラフを使用しない B にも地疵が多数発生するのは, 地疵がトラフおよびノズルの耐火物の溶損, 混入によるものでないことを物語っている. 溶鋼がトラフを通過する時間はわずかに 10 数秒であり, トラフまたはノズルの内面が溶損されたような形跡は全く認められなかつた. B の方法で落下距離を 67cm と特に大きくしたのは, 坩堝から溶鋼を落下させる時は整流で溶鋼も太いが, トラフを使用したものは高速度撮

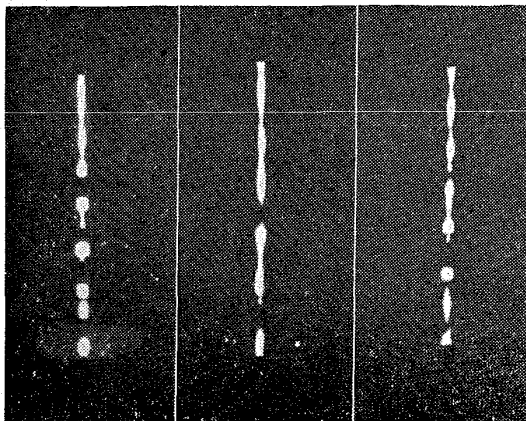


Photo. 17. Casting stream under the trough nozzle. (exposure time 1/1000sec)

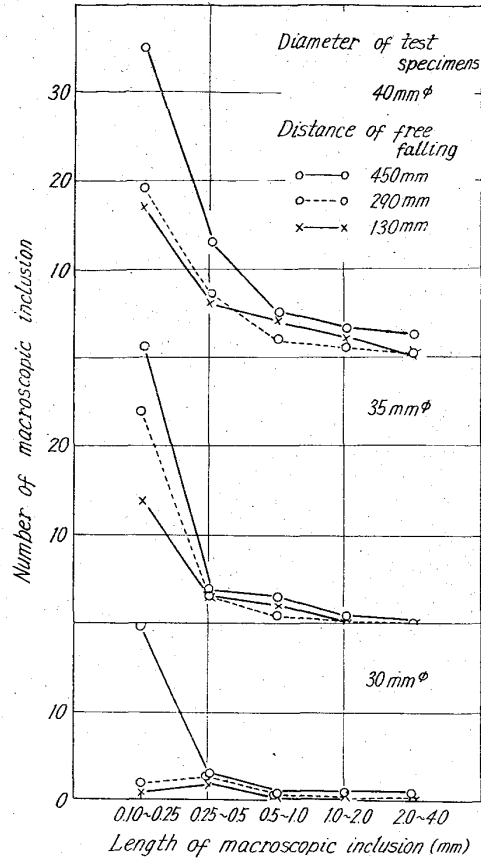


Fig. 20. Effect of distance of free falling of steel stream on the occurrence tendency of macroscopic inclusions.

影によつて溶鋼流の状態を示した Photo. 17 のように滴下流であつたので, 空気酸化量を等しくしようとして前者の落下距離を特に大きくしたものである.

ii) 落下距離の検討

Fig. 20 は標準の方法にしたがつて, トラフを通して鑄込んだものであるが, 落下距離を 450mm, 290mm, 130mm の 3 通りにして空気酸化の機会をかえて疵発生傾向を比較したものである. この場合は一度地疵を測定後直径を 5mm 減らして同様に測定し, 試料の直径が 30mm になるまで繰返した. Fig. 20 に示したように空気酸化量の多い落下距離の大きいものは疵発生傾向は大で, 落下距離が小さくなるのにしたがって地疵も少なくなつている. このような実験結果も空気酸化が地疵の生成に著しい影響をおよぼすことを物語っていると考えられる. なお図はいずれの大きさの地疵も鋼塊内部に行くにしたがつて減少する傾向を示している.

iii) アルゴン雰囲気鑄造

地疵は空気酸化により著しく増加するものならば, 鑄込中の溶鋼流を不活性ガスで大気と遮断することによつて地疵の生成はかなり防止される筈である. そこで Fig.

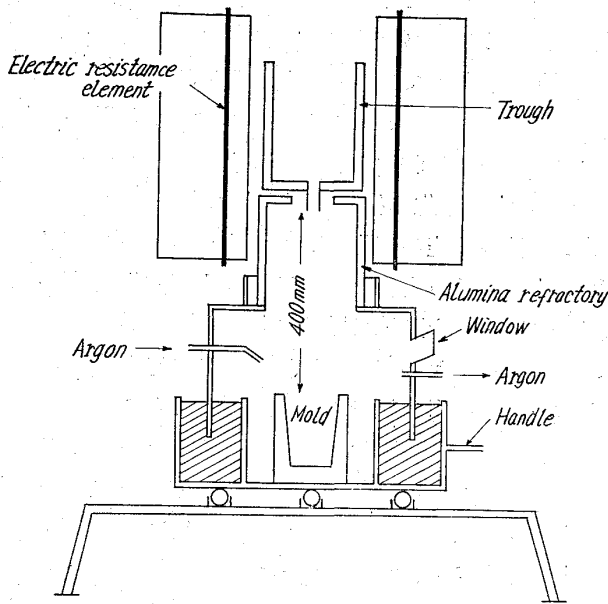


Fig. 21. Cross section of apparatus for argon atmosphere teeming.

21に示すようなアルゴン雰囲気鑄造装置を作り、アルゴン気流中で鑄込みを行なった。(以後の実験では Al の添加量を0.1%とし内径 9mm φ のノズルを使用した。)アルゴン気流中で行なわれる以外、鑄込みの方法は前項の方法と全く同様である。アルゴンは鑄込始め5min 前から 4 l/min の割合で通して装置内の空気もあらかじめ置換し、鑄込中も通しておいた。比較のための大気鑄造もこの装置を使用した。装置下部の油を除いて外気と装置内の雰囲気とを遮断せず、勿論アルゴンも通さないで行なった。両者の地疵発生傾向を比較したのがFig.22 である。アルゴン雰囲気中で鑄込みを行なったものは明らかに地疵が減少し、溶鋼の空気酸化が地疵の生成におよぼす影響が重要であることが確認された。

iv) 空気酸化の時期

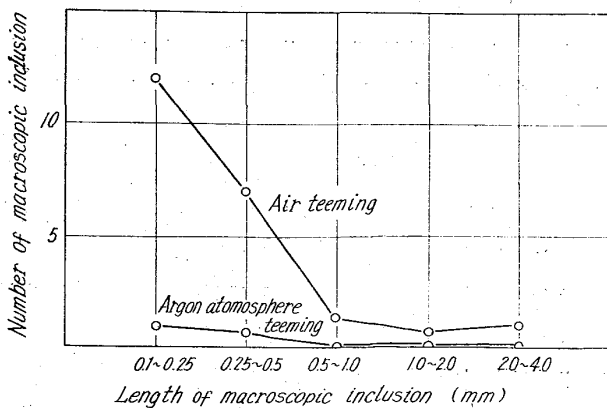


Fig. 22. Effect of argon atmosphere teeming on the occurrence tendency of macroscopic inclusions compared with air teeming.

ノズル下から鑄型に達するまでの溶鋼流の酸化と、溶鋼流の落下による鑄型内の溶鋼中へ気泡を巻込むことによる溶鋼の酸化とのいずれが地疵の生成にとって重要視されるべきかを検討するために、次の4通りの鑄込みを行なって地疵の生成傾向を比較した。A. 全鑄込過程をアルゴン雰囲気中で行なう。B. 鑄型内のみアルゴン雰囲気にして鑄込む。C. ノズル下から鑄型までの間のみをアルゴン雰囲気にして鑄込む。D. 全鑄込過程を標準の方法にしたがって大気中に行なう。

A は Fig. 21 に示したアルゴン雰囲気鑄造装置を使用した。BおよびCは Fig. 23 に示した装置を用いて、ノズル下から鑄型上面まで、または鑄型内のみをあらかじめアルゴンで置換し、アルゴンを流しながら鑄込みを行なった。その際装置の不要の部分は取除いておいた。アルゴンはそれぞれの保護部分の下端または上端にあるリング状の管にけられた多くの孔から噴射させた。流速は 40 l/min である。またB~Dの鑄込の際は横から扇風器で微風を送り、余分のアルゴンが他の部分を保護するのを防いだ。

実験結果を Fig. 24 に示したが、保護範囲が広がるのにしたがって地疵は減少する。鑄型内または溶鋼流のいずれかを保護雰囲気にするだけでもかなり地疵が減少するが、両者の空気酸化の重要性はあまり変わらないように推測される。BおよびCの場合の空気酸化の局部的防止は各部の遮断が必ずしも明確に区別して行なわれていたとは保証できないので、実験結果はおおよその傾向しか示していないことも考えられる。

この実験ではノズル下の溶鋼流は Photo. 17 に示したような滴下流であるので、溶鋼流の空気酸化が誇張さ

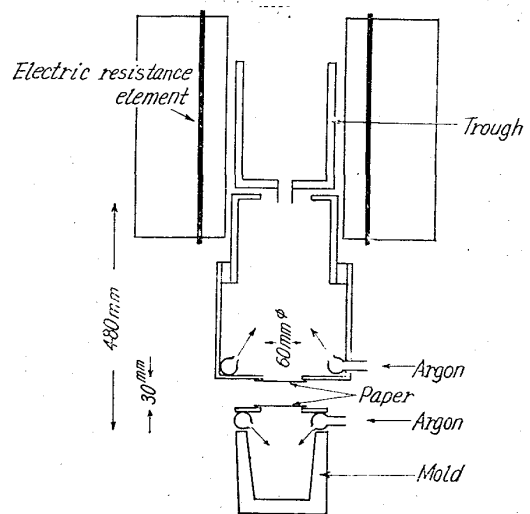


Fig. 23. Schematic explanation of various protection methods of air oxidation.

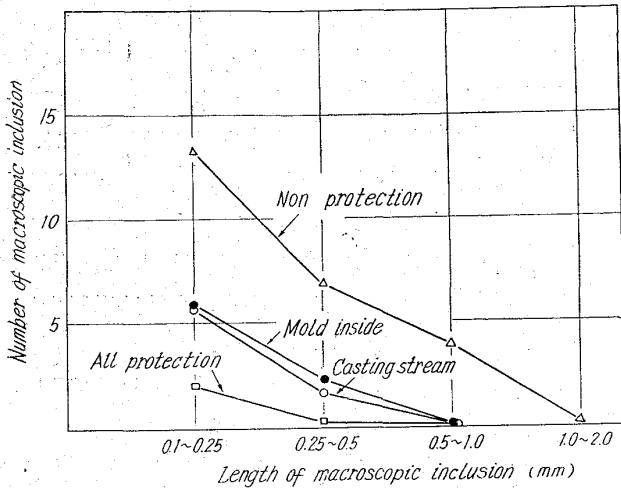


Fig. 24. Comparison of the occurrence tendency of macroscopic inclusions with various protections of air oxidation by argon atmosphere: all protection, mould inside, casting stream and nonprotection, respectively.

れているかも知れない。いずれにせよ鑄込作業における鑄型内の溶鋼への気泡の巻込みによる空気酸化は重要で、溶鋼流の酸化と同等ないしはそれ以上であると考えられるのは注目に値する。

溶鋼中で析出された酸化介在物は容易に浮上するので(微視的介在物の挙動の項参照)、鑄込中に巻込まれたスカムは容易に浮上し、地疵とはなり得ないと推察される。

v) 鑄込温度の影響

地疵の発生傾向におよぼす鑄込温度の影響を検討した。1600~1630°Cの間の温度に一度加熱し、炉外で白金-白金ロジウム熱電対で温度を測定しながら目標温度まで冷却するのを待つて直ちに鑄込みを行なった。Alの添加量を0.02%とした。結果をFig. 25に示した。

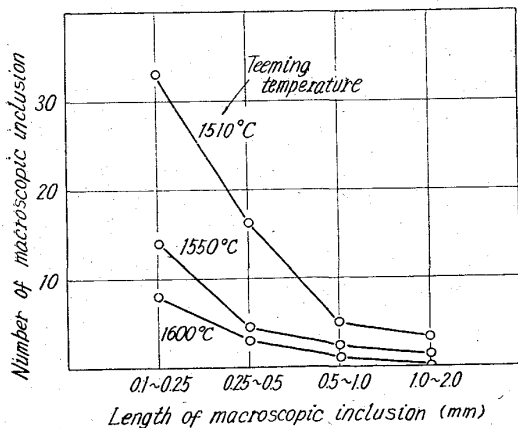


Fig. 25. Effect of teeming temperature on the occurrence tendency of macroscopic inclusions.

鑄込温度が高くなると地疵は減少する傾向がかなり明瞭に認められ、1510°Cと1550°Cとの間でこの影響は特につきり現われている。一般に鑄込温度が高くなると地疵が減少するといわれているが^{2)60)~62)}、同様の傾向がはつきりと認められたのは興味がある。

3.2.4 空気酸化の役割に関する考察

地疵は溶鋼の空気酸化によって生成されるが、不活性雰囲気中で鑄込みを行なって溶鋼の空気酸化を防止すれば、地疵の生成を顕著に防止し得ることが明らかになった。実際作業においても不活性雰囲気鑄造を行なって地疵を減少せしめ得た報告も少なくないことは、上述の結論を裏書きしているものと考えられる^{63)~66)}。

前節のすべての実験において、地疵の増減は溶鋼の空気酸化の程度によって説明し得たが、鑄込温度の影響だけは空気酸化の量によって説明することはできない。鑄込温度の上昇によって溶鋼の流動性がよくなって鑄込速度が速くなり、溶鋼の空気酸化量が少なくなったためとも考えられるが、温度上昇による鑄込速度の変化はきわめて少ない。ノズル下の溶鋼流の状態も鑄込温度によって影響されず、どの温度でも類似した滴下流であつた。また鑄込温度が高いと鋼塊の凝固に時間を要し、介在物が浮上する機会が多いためと考えられたが、鑄込温度による凝固速度の変化は認められなかつた。地疵は空気酸化によって生成した酸化介在物が鋼の凝固のときに補足されたものであるという最も常識的な地疵の生成機構を考え、鑄込温度の上昇によって鑄型内の溶鋼の粘性が低下し、空気酸化による酸化生成物の浮上が容易になったためと考えれば、鑄込温度の影響を調べた実験結果の説明は可能である。しかし介在物が浮上分離する機会は鋼塊内部では表面より多いので、表面から内部に移るにつれて地疵が減少するという。Fig. 20に示された傾向も自ら説明される。

しかし製品に現われた地疵の挙動の考察で述べたように、地疵でも樹間濃縮型介在物で鋼の凝固時に生成されたと考えられる場合もあるのであるから、空気酸化による地疵の生成機構については常識的考えに固執するのは危険である。たとえば次のような仮定も必ずしも不可能ではない。空気酸化によって生成した酸化物がそのままの大きさで地疵となるとは限らない。製品に現われた地疵の挙動の考察の所で述べた樹間濃縮型の地疵の発生核となるようなかなり微粒の酸化物が溶鋼中に留まり、凝固過程で溶鋼中からこの微粒に酸化物が析出して肥大し、始めて地疵としての大きさになるということも考えられる。凝固の遅い大型鋼塊にも地疵が生成すること、鋼塊上部と下部との地疵発生傾向の差がそれ程大きくない

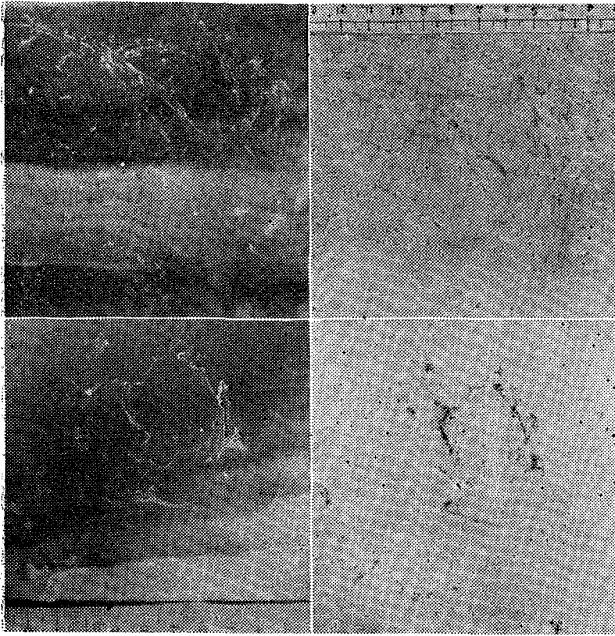
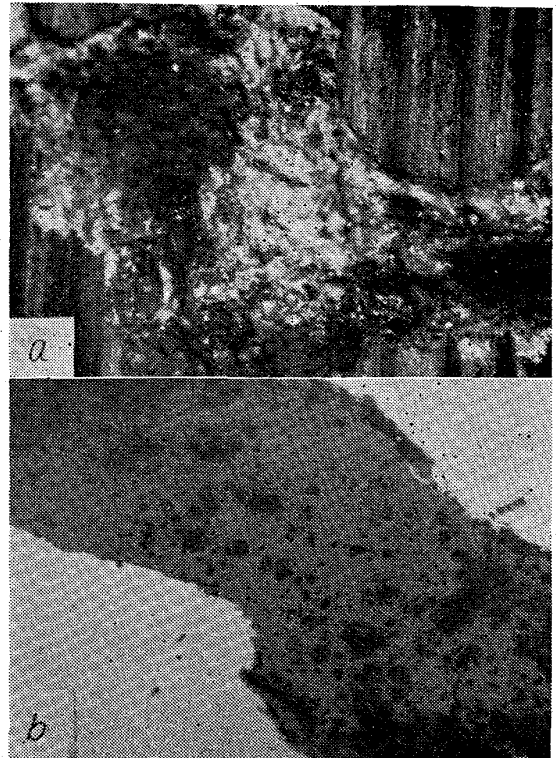


Photo. 18. Large defect near ingot surface, caused by entrapped rice straw in teeming process and its sulfur print.

いことなどが、このような仮定によつて自然に説明される。

溶鋼中の異物が発生核となつて、凝固過程に酸化物が析出した巨大な介在物となつた例を示す。300~500 kgの小型鋼塊の鑄型中にあらかじめ藁灰を入れておいて鑄込みを行なう場合がある。このようにして鑄込んだ鋼塊の表面を 20mm 程旋削すると、Photo. 18 に見られるような細長い巨大な疵が認められることがある。この疵は単なる空孔の部分も多いが Photo. 19(a)に見られるように白色ないし灰黒色のもろい介在物も存在している。疵の部分を検鏡したのが Photo. 19(b)である。明らかに通常認められる介在物に類するもので、外観から判断しても藁がそのまま巻込まれて残留したようには見えない。この疵は藁の使用を中止すると絶体に現われないうが、使用すると再び現われ、藁の使用と疵の発生との間にはきわめて明瞭な相関関係があつた。藁は一応焼いたものを使用するが、焼きかたが不十分で灰にならない



a) $\times 20$ b) $\times 100$ (4/5)

a) Unpolished. Vertical stripes are tool marks.
b) Polished.

Photo. 19. A part of defect caused by entrapped rice straw in teeming process.

で長いものがそのまま使用されることが多い。恐らく長い部分の一端が凝固時に巻込まれたために全部が巻込まれたものと推定される。

この疵は比較的大きく、介在物をほじくり出すことができたのでX線回折ついで化学分析を行なつた。結果をTable 5に示したが、4例中全部に α クリストバライト(α - SiO_2)が認められ、一例にはJacobsite, ($\text{MgO} \cdot (\text{MnFe})\text{O} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$), ほかの一例には2, 3の不明線が認められた。Photo. 19に示したようにサルファープリントにも現われるからSも含まれているものと推定される。

以上のような事実は巻込まれた藁灰を中心に介在物が析出したものとしか考えられず、一般に溶鋼中に異物が

Table 5. Results of chemical analysis and X-ray diffraction of inclusions caused by entrapped rice straw in teeming process.

Sample	Chemical composition (%)						X-ray diffraction
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	Cr ₂ O ₃	MgO	
1	27	28	27	9	Tr	8	α -SiO ₂
2	25	30	22	6	7	9	α -SiO ₂
3	23	39	20	7	5	6	α -SiO ₂ , MgO · (FeMn)O · Fe ₂ O ₃
4	16	44	24	7	0	6	α -SiO ₂ , unknown material

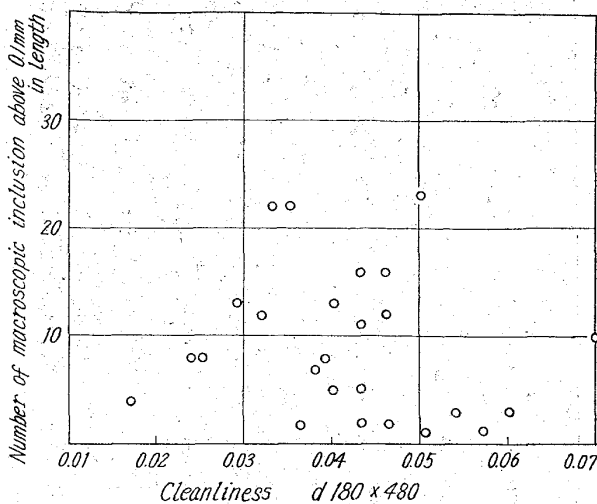


Fig. 26. Relation between cleanliness of steel and macroscopic inclusion in the air oxidation experiment.

存在するとき、異物が発生核となつて介在物が析出して肥大し、地疵となる場合があり得ることを示している。

Fig. 26 は各種の鑄込みを行なつた本実験における地疵試験片の底部から切出した試料の清浄度と地疵との関係を示したものである。清浄度の測定は学振法第3法(点算法)によつて行ない、地疵発生傾向は0.1mm以上の長さの地疵の全個数で以て表示した。製品に現われた地疵の挙動の考察の所でも述べたように、地疵と清浄度との間には明らかな関係は認められない。溶鋼の空気酸化は地疵の発生を助長するが、鋼中のO量はほとんど増減がないこと、清浄度にはS量が大きく影響するが、地疵は主として酸化物から形成されていることなどの理由によつて、一般に清浄度と地疵との間に関係が認められないのは当然である。また前者の理由によつて地疵と鋼中O量との間にも第一義の関係がないことが想像される。Fig. 27 は以上の実験においてさまざまな方法で鑄込まれた地疵の試験片下部のO量と、地疵の総数を以て表わした地疵発生傾向との関係を示したもので、想像したようにO量と地疵との間には明瞭な関係は見出されない。これらの事実は製品に現われた地疵の挙動で述べた(2)式の関係が正しいことを物語っているものと考えられる。

Fig. 20 に示したように、この実験によつて作られた鋼塊の地疵は鋼塊の表面に多く、内部では減少している。小型鋼塊では一般に地疵は鋼塊の表面近辺に多いといわれており⁵¹⁾⁶⁷⁾、実際の鋼塊と同一の傾向が認められる。また Al の存在による介在物の変化の様相、鑄込温度が地疵発生傾向におよぼす影響などは実際にわれわれが経験する事実と一致しており、この実験が実状にそく

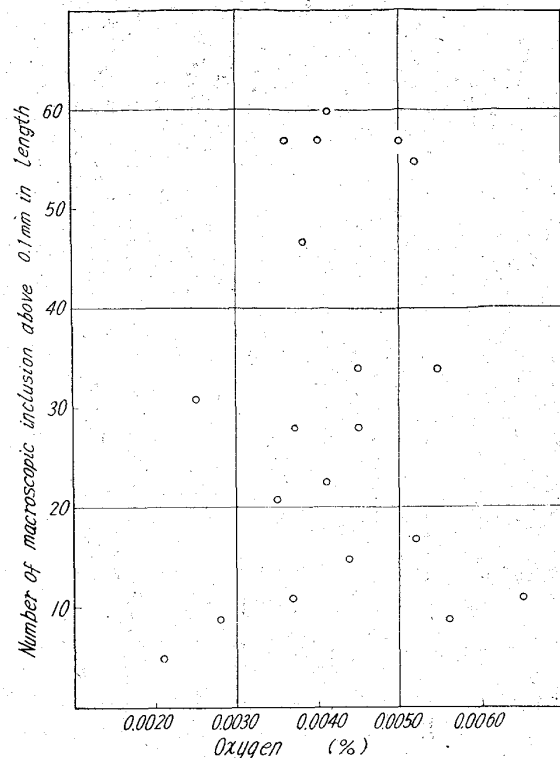


Fig. 27. Relation between the occurrence tendency of macroscopic inclusions and oxygen content in the air oxidation experiment.

し妥当であることを物語っていると考えられる。この実験で注意すべき点は、鋼塊表面における皮下気泡の生成で、地疵の問題における気泡の存在の意義については次の空気酸化以外の地疵の生成要因の項で触れるが、もしも皮下気泡が生成されるとその影響は大きく、片寄つた条件のもとで実験を行なつたことになつてしまう。それゆゑ適当に脱酸剤を使用して皮下気泡の生成を防止する必要がある。本研究では上述の一連の実験と同一条件で鑄込まれた若干の鋼塊について表面から片側5mmの皮剥きを行なつて、皮下気泡はまず生成しないことを確かめてある。

3.2.5 空気酸化の役割の検討結果

地疵の生成原因として鑄込時における溶鋼の空気酸化に注目して検討を加えた結果、次の事実を明らかにすることができた。

- i) 耐火物の溶損、巻込みが考えられないような条件で、溶鋼の空気酸化を助長して鑄込みを行ない、人為的に故意に地疵の生成を増加させることが可能であつた。
- ii) 溶鋼の空気酸化を防止するためにアルゴン雰囲気中で鑄込みを行なつて、著しく地疵の生成を防止することができた。

したがつて地疵の生成原因の一つとして、溶鋼の空気

酸化はきわめて重要な役割を果していると考えられる。

iii) 鑄込過程では、注入流そのものの空気酸化とともに、鑄型内の溶鋼中へ空気を巻込むことによる溶鋼の酸化も地疵の生成に重要な影響をおよぼすことを明らかにした。

iv) 高温鑄込みは地疵の発生を抑制するという経験的事実と一致する結果を得た。

v) Al の添加によつて介在物の組織が無定形質型から結晶質型に変化する様子、表面から内部に行くにしたがつて地疵が減少するという地疵の分布も、実際の鋼塊に見られる地疵と同様な傾向が認められた。

vi) 地疵の発生傾向と清浄度、O量との間には明瞭な関係は見出されなかつた。

3.3 空気酸化以外の地疵の生成要因

空気酸化以外の地疵の生成要因の中でおもなものは、脱酸生成物および耐火物の溶損によるもので、これらの要因に関する研究は古くから数多くあるが、その現場的成果ははつきり認められているようには思われない。そこで別の観点から再検討を加えることも意義あることと考えて、これまでに明らかにした介在物の挙動についての知見に基づいて検討を加えた。その結果、脱酸生成物、耐火物の混入は地疵生成の主要な要因になるとは考えられないが、気泡に随伴する介在物、B型介在物は異質の地疵として注目する必要があることを示し、最後に地疵の生成要因の鳥瞰を試み、溶鋼の空気酸化による地疵の生成に対して、溶鋼自身に感受性の差があることを明らかにした。

以下にこれらの検討結果を示す。

3.3.1 地疵の生成要因としての耐火物の溶損

耐火物の溶損が地疵の発生原因となり得ることは数多くの文献に認められているが^{68)~72)}、空気酸化の役割の実験に示されたようにことさら耐火物の溶損による混入がなくても地疵が生成された。また微視的介在物の挙動の所で述べたように、溶鋼中で生成された介在物は比較

的急速に浮上すると考えられるので、溶鋼中に混入した耐火物も容易に浮上するものと思われる。それゆえ耐火物の溶損による混入は地疵生成のための必要条件とは考えられず、従来考えられている程主要な因子とは考え難いように推察される。

3.3.2 地疵の生成要因としての脱酸生成物

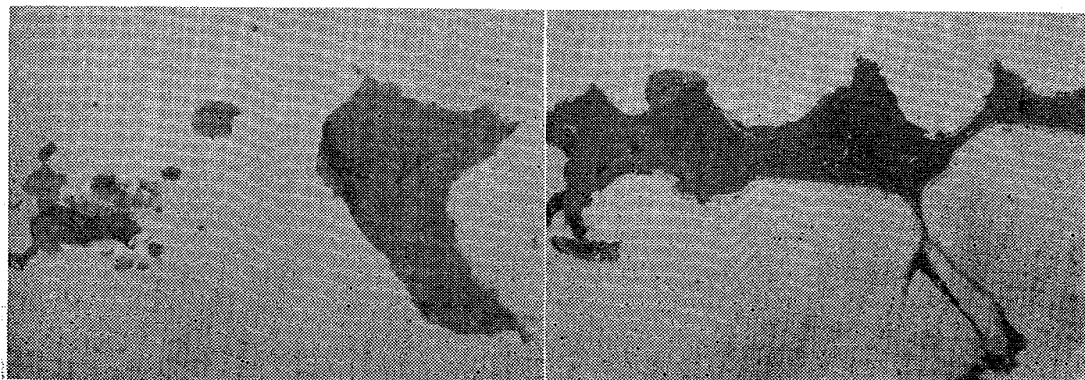
微視的介在物の挙動の所で述べたように、溶鋼中で生成される脱酸生成物は簡単に浮上し、凝固過程で生成された介在物は微視的介在物となるので、地疵の中で脱酸生成物が占める割合はわずかであると推定される。鑄込方法の検討の所で示したように、坩埚ごと凝固させて空気酸化がない場合には特に小型のものを除いて地疵が生成されないという Fig. 19 の結果、および地疵発生傾向と鋼中O量との間には第一義的な関係が認められないという Fig. 27 の結果などには上述の推論の正しいことを物語っている。

しかしたとえば鋼種が異なりC量が低く、本研究とは条件が違う場合にも、上記の推論が適用できるか否かは疑問である。溶鋼中で生成される脱酸生成物は簡単に浮上するのであるからある程度大きい筈で、PLÖCKINGER¹⁹⁾は一次脱酸生成物として地疵となり得る程の大きさの介在物を示している。さらに脱酸反応と空気酸化の相乗作用などを考えると、一般には地疵にとって脱酸反応は無視し得るとは限らないであろう。

3.3.3 地疵の生成要因としてのピンホール、ブローホール

ピンホール、ブローホールに類する空孔が存在していて、熱間加工によつて完全に圧着されない場合に、それが地疵となることは当然考えられるが、前項に類する実験で多少は皮下気泡を発生させた場合でも、単純に空孔が圧着された跡と思われる地疵は認められなかつた。軸受鋼の地疵についてもピンホール、ブローホールは直接には地疵となり得ないことが知られている⁷³⁾。

しかしこの種の空孔が存在すると、これに接して介在



×300 (4/5)

Photo. 20. Large inclusions accompanied with blow hole.

物が認められる場合がある。また空孔の末端には Photo. 20 に示したように必ず介在物が存在することがわかった。これらの介在物はかなり大きいので、十分疵地となり得ると考えられるので、地疵の問題で気泡の占める役割は時として重要な場合があることを念頭におくべきである。

3.3.4 地疵の生成要因としての B 型介在物

B 型介在物は本来は微視的介在物の範疇にはいるものであるが、このものは集合して存在し、鍛伸によつて一直線上に長く続くので地疵として現われる場合がある。

3.3.5 地疵の生成要因としての microshrinkage

Photo. 21(a) に示した欠陥は鋼塊の中心部に多く認められる空孔で microshrinkage と呼ばれている。この空孔と顕微鏡組織との関係は Photo. 21(b) に示したように必ず樹間濃縮部分に存在し、また内部に介在物が填つていることが多い。介在物が填つている時は樹間濃縮部に存在するのにもかかわらず介在物に近接した部分の炭化物が少なくなつていて、白つぼく見える場合もあ

る。空孔と cell のこのような関係から、この種の空孔は樹間濃縮部が凝固するのに溶鋼の不足を来し、一種の微視的な収縮孔を発生したもので、この時溶鋼に含まれていた H, O などのガス圧も影響したものと考えられる⁷⁴⁾。

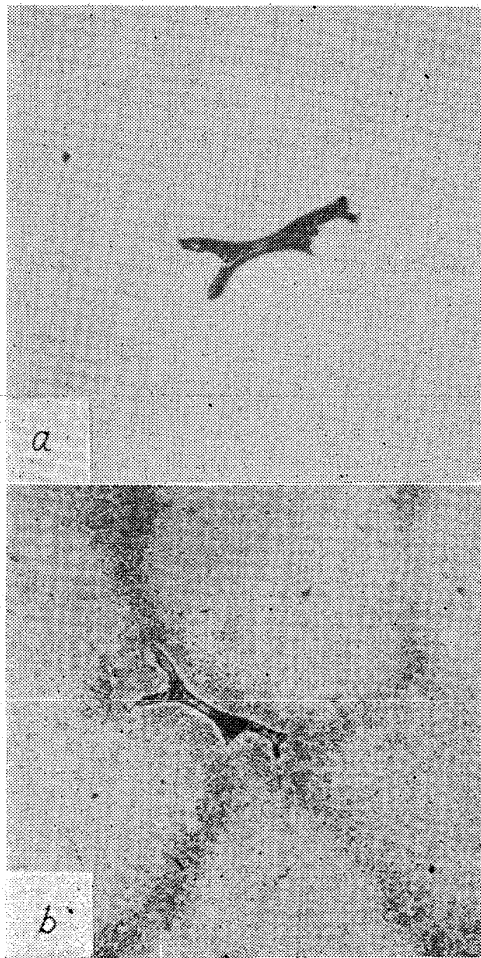
microshrinkage の内部に存在する介在物は 1200°C のような高温に加熱すると消失し、700°C 前後の温度に長時間加熱すると再び生成される 2 次的介在物のようである。それゆゑ鍛錬係数を 4 程度に熱間加工すると簡単に圧着し、地疵として実際にはほとんど問題にはならない。また鋼塊の中心部に多く、表面にはほとんどないので、この点からも問題は少ない筈である。

3.3.6 地疵の生成要因の総合的考察

地疵の生成要因について検討した上記の各項目が地疵の生成要因全般にわたつたものであるという保証はないが、以上の考察を総合してあえて地疵の生成についての全体像を描いてみるのは必ずしも有害無益とは限らないであろう。

溶鋼の空気酸化はきわめて大きな役割を果し、その他の条件は二義的または例外的な要因とさえも考えられる。ついで鑄込温度の影響を仮に常識的な考えにしたがつて鋼の粘性の変化で説明するならば、粘性が二義的な要因の一つとして挙げられる。

それらの条件が一定ならば地疵の生成は一定であるが、必ずしもそうではない。異なつた溶解原料を用いて通例の 0.8% C, 1.8% Cr 鋼を溶解し、先の空気酸化によつて故意に地疵を生成させる実験の中の標準鑄込法にしたがつて鑄込みを行なつて、地疵の発生傾向におよぼす母材の相違の影響について検討した。その結果を Fig. 28 に示したが、地疵発生傾向は同一母材内で



×50 (1/1)

b) etched by picral.

Photo. 21. Microshrinkage existing near the center of ingot of 0.5% C Ni-Cr-Mo steel.

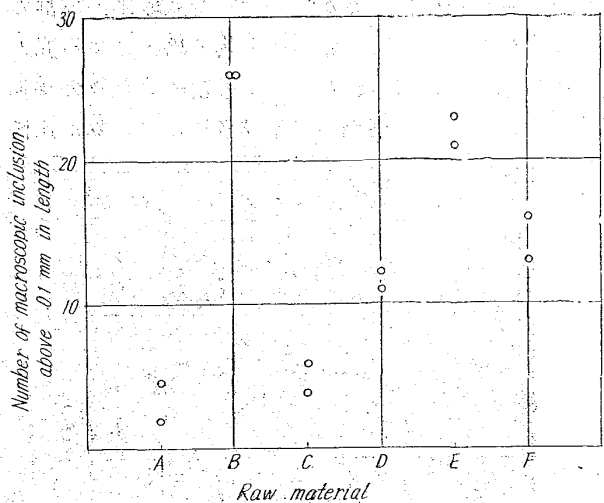
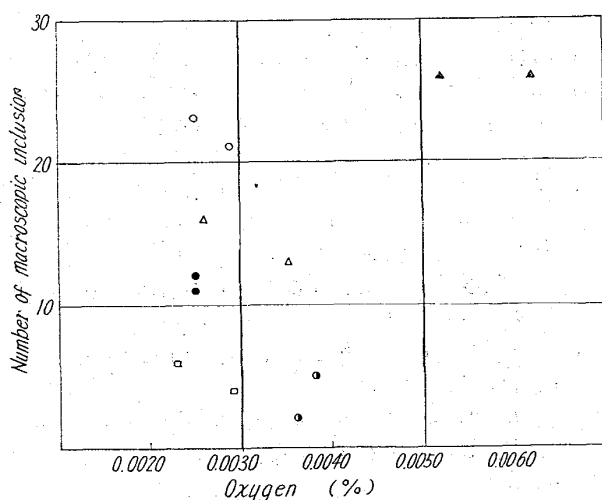


Fig. 28. Effect of raw materials on the occurrence tendency of macroscopic inclusions.

のばらつきよりも母材間のばらつきの方が大きく、母材が影響することはきわめて明瞭である。しかも空気酸化の役割に関する実験結果で示した実験の中で、空気酸化を行なわせないで坩堝ごと凝固させたものはほとんど地疵を生成しないのであるから、地疵の発生傾向におよぼす母材の影響は空気酸化を通じて始めて現われるものと考えられる。

このように母材の影響が現われる原因は、鋼の凝固の時に空気酸化生成物に2次的に析出し、肥大させるO量の相違によるものと考えて、試料底部のO量と地疵との関係を求めた。結果を Fig. 29 に示したが、同様にO量と地疵との関係を示した Fig. 27 の場合と異なつて、鑄込方法が一定であるにもかかわらず、O量と地疵の間には何等の関係も認められていない。鑄込時のノズル下の溶鋼流の状態が母材によつて異なり、空気酸化量の相違を生ずるといふことも考えられたが、高速撮影による検討の結果、そのような事実も認められなかつた。したがつて今まで検討を加えた諸要因以外に何か大きな要因が見落されているものと考えられる。それが何であるかは今のところ不明であるが、鋼自身に内在する性質でそれによつて空気酸化に対して鋭敏な鋼とそうでないものが生じたものと推測される。

したがつて母材および鑄込温度すなわち粘性の影響は空気酸化をとまなう鑄込を通じてそれぞれ地疵発生傾向を支配し得るが、一方空気酸化の影響はきわめて大きくしかもほかの要因も空気酸化を通じて始めて顕現され、地疵生成のための必要条件とさえも考えられるので、一



(Marks, ○●●△▲□ denote different raw materials, respectively)

Fig. 29. Relation between the occurrence tendency of macroscopic inclusions and oxygen content in the teeming experiment for studying the effect of different raw materials.

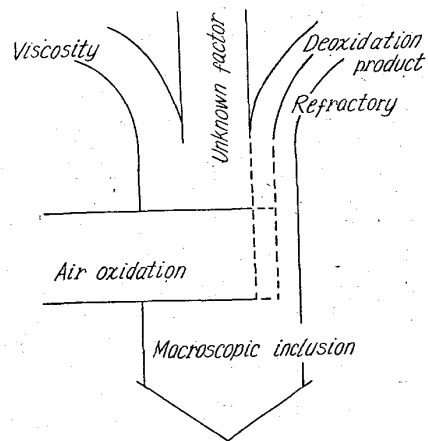


Fig. 30. Schematic explanation of origin of macroscopic inclusion.

応これを横の鍵として各要因の相互関係を示し、地疵の生成要因の一見解としての概念図を与えたのが Fig. 30 である。ただし耐火物に起因して生じた地疵は一応空気酸化との直接の相互作用が考えられないので独立の要因として取扱つた。脱酸生成物は本鋼種の場合には重要でないので小さく扱い、空気酸化との相乗作用も実証されていないので両者の関係は破線で示した。microshrinkage は地疵になり得ないとし、気泡に起因する地疵、B型介在物は除外して考えた。

3.3.7 空気酸化以外の地疵の生成要因の検討結果

溶鋼の空気酸化以外の地疵の生成要因について考察を加え、以下に示す結論を得た。

- i) 耐火物の混入、脱酸生成物は本研究で対象とした高炭素クロム鋼の場合には地疵生成の主要な因子とは考えられない。
- ii) 気泡の末端には必ず大型介在物が存在するので、B型介在物とともに異質な地疵の要因として認識しておく必要がある。
- iii) microshrinkage は実際問題として地疵にはならないと思われる。
- iv) 鑄込条件が一定でも、溶鋼そのものに空気酸化による地疵の発生に対する感受性の差が認められた。この現象が溶鋼のいかなる性質の差によるかは不明であつた。
- v) 地疵の主要な因子としてiv) に述べた未知要因などと溶鋼の空気酸化とを組合せ、地疵の生成要因の全体像を描いた。

4. 高炭素クロム鋼中の非金属介在物の挙動に関する研究の総括

高炭素クロム鋼中に生成される非金属介在物を微視的

介在物と地疵とに分類し、それぞれの介在物の生成時の挙動を究明した。

その結果次のような事実が明らかになった。

i) 微視的介在物の大部分は溶鋼中で溶解していたOおよびSが凝固の時に酸化物および硫化物として析出したものである。溶鋼中で生成した介在物は急速に浮上してしまうものと考えられた。

ii) 固相中ではOは実質的には固溶し得ないで酸化物として含まれる。したがって酸化物介在物の量はおよそ鋼中のO量に比例的に増加する。

iii) 硫化物は全S量の増加にしたがって増加するが、一部は鋼中に固溶するので、Sが鋼中に固溶する割合によつても変化する。清浄度におよぼすS量の影響は大きい。

iv) ミクロ偏析の程度が減少すると鋼中に固溶するSの割合が増加するので、硫化物介在物の量が減少する。

v) 大量のOを含んでいる溶鋼をAlで鎮静した場合に生成される雲状介在物の生成条件および凝固組織との関係を検討した結果、アルミナ系介在物も鋼の凝固時に初めて酸化物として析出したもので、溶鋼中で析出した介在物は急速に浮上分離される。溶鋼中では大量のAlの存在にもかかわらず、Oは過飽和に存在していたと考えられた。

vi) キルド鋼におけるB型介在物の生成条件を実験室的に検討した結果、Al添加、O富化の他に溶湯保持の三条件が必要で、その結果Alの酸化損耗が促進されてB型介在物が生成すると考えられた。

vii) 製品に存在する介在物の長さの分布則を求めた。地疵の分布則は微視的介在物のそれとは異なり、介在物全体としては複合型の分布をする。したがって地疵は微視的介在物が偶然に大きくなったものではなくて、特有の素因が加わるることによつて生成したと考えられる。

viii) 鑄込過程における溶鋼の空気酸化が地疵の生成に重要な役割を果していることを、地疵を実験室的に故意に生成させる実験によつて示した。

ix) 鑄込過程における空気酸化の中で、溶鋼流の落下により鑄型内の溶鋼中に気泡を巻込むことによる酸化も重要であることを示した。

x) 溶鋼そのものの性質の中に、空気酸化による地疵発生傾向に影響する未知の要因が存在することを示した。

xi) 耐火物の混入、脱酸生成物は地疵の生成要因の中で主要なものとは考えられない。地疵の生成要因の特殊な場合として空孔に接して必ず存在する介在物、B型介在物などがあげられた。

終りに本研究を行なうにあつて御指導を頂いた北海道大学教授丹羽貴知蔵先生、吉井周蔵先生の両先生に深く感謝の意を表するとともに、本論文の発表を許可された株式会社関東特殊製鋼穴沢尚男常務取締役、終止熱心に実験に協力された同社森弘君をはじめ本研究に協力頂いた関係者各位に感謝申上げる。

文 献

- 1) E. PLÖCKINGER: Stahl u. Eisen, 76 (1956) 13, p. 810~824
- 2) "Basic Open Hearth Steelmaking" Phy. Chem. of Steelmaking Committee, Iron & Steel Div., Met. Soc. Amer., Inst. Min., Met. & Pet. Eng., (1951)
- 3) H. B. BELL: Iron & Steel, 57 (1954) 10, p. 493~499
Iron & Steel, 57 (1954) 11, p. 531~537
- 4) 出口, 西村, 須山: 鉄と鋼, 45 (1959) 7, p. 705~712
- 5) 芥川, 内山, 深見: 鉄と鋼, 43 (1957) 11, p. 1222~1228
- 6) 内山, 野村, 上野: 鉄と鋼, 47 (1961) 7, p. 519~521
- 7) 金子, 西沢, 玉置: 日本金属学会誌, 25 (1961) 5, p. 328~331
- 8) National Research Council: International Critical Tables 3 (1928) p. 444 Mcgraw-Hill Book Company, Inc.,
- 9) T. ROSENQVIST, B. L. DUNITZ: J. Metals, 4 (1952) 6, p. 604~608
- 10) T. Ko, O. HANSON: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 164 (1950) 1, p. 51~62
- 11) J. A. WHEELER, V. KONDIC, T. Ko: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 167 (1951) 3, p. 301~308
- 12) 河合: 鉄と鋼, 41 (1955) 12, p. 1232~1236
- 13) E. T. TURKDOGAN, S. IGNATOWITZ: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 180 (1955) 4, p. 349~354
- 14) N. G. AINSILE, A. U. SEYBOLT: J. Iron & Steel Inst., 194 (1960) 3, p. 341~350
- 15) 中山: 統計学辞典, (1951), p. 1024 東洋経済社
- 16) 工業化学会: 実用化学便覧, 昭和13年, p. 834 化学工業時報社
- 17) 桐山, 関: 結晶の化学, 現象篇, 昭和28年, p. 139 創元社
- 18) C. E. SIMS: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 215 (1959) 3, p. 367~393
- 19) E. PLÖCKINGER, M. WAHLSTER: Stahl u. Eisen, 80 (1960) 10, p. 659~669
- 20) E. PLÖCKINGER, R. ROSEGGER: Stahl u. Eisen 77 (1957) 11, p. 701~714
- 21) K. BORN, H. WITTSTRUCK: Stahl u. Eisen, 78 (1958) 22, p. 1514~1525

- 22) W. A. FISCHER, M. WAHLSTER: Arch. Eisenhüttenw., 28 (1957) 10, p. 601~609
- 23) P. BRENNEN, H. KASTRON: Metallurgia, 42 (1950), p. 209~214
- 24) B. CHALMARS: J. Metals, 6 (1954) 5, p. 519~533
- 25) W. A. TILLER: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 192 (1959) 8, p. 338~350
- 26) 酒井: 選鉱精集報, 7 (1951) 1~2, p. 263~269
- 27) 桂井: コロイドの理論, 昭和22年, p. 106
河出書房
- 28) H. THIELMAN, A. WIRNMER: Stahl u. Eisen, 47 (1927) p. 305
- 29) M. PASCHE, A. HAUTMAN: Arch. Eisenhüttenw., 9 (1935) p. 305
- 30) 下地: 日本金属学会誌, 23 (1959) 7A, p.200~204
- 31) J. A. BURTON, R. C. PRIM, W. P. SLICHTER: J. Chem. Phys., 21 (1953) 11, p. 1987~1996
- 32) 中川, 百瀬: 学振19小委 7039, 昭和37年12月
- 33) W. A. FISCHER, H. SPITZEN, M. HISHIMUMA: Arch. Eisenhüttenw., 31 (1960) 6, p. 365~371
- 34) 田坂: 鉄と鋼, 39 (1953) 8, p. 784~786
- 35) J. A. HORWATH, L. F. MONDOLFO: Acta. Met., 10 (1962) 12, p. 1037~1042
- 36) W. A. FISCHER, M. WAHLSTER: Arch. Eisenhüttenw., 29 (1958) 1, p. 1~9
- 37) L. BOGDANDY, W. MEYER, I. N. STRANSKI: Arch. Eisenhüttenw., 34 (1963) 4, p. 235~241
- 38) L. BOGDANDY, W. MEYER, I. N. STRANSKI: Arch. Eisenhüttenw., 32 (1961) 7, p. 451~460
- 39) H. A. SLOMAN, E. L. EVANS: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 165 (1950) 5, p. 81~90
- 40) S. L. CASE, K. V. HORN: Aluminum in Iron and Steel, (1953) p. 478 John Wiley & Sons, Inc.
- 41) M. BAEYERTZ: Nonmetallic Inclusions in Steel, (1947), p. 135 Amer. Soc. Metals.
- 42) J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min. Met. & Pet. Eng., 224 (1962) 6, p. 1288~1289
- 43) H. WENTRUP, G. HIEBER: Arch. Eisenhüttenw., 13 (1939) 1, p. 15~20
- 44) D. C. HILTY, W. CRAFTS: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng. 188 (1950), p. 414~424
- 45) 小池, 野田: 鉄と鋼, 42 (1956) 10, p.962~968
- 46) C. E. SIMS, H. A. SALLER, F. W. BOULGER: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet Eng. 185 (1949), p. 814~825
- 47) C. A. ZAPFFE, C. E. SIMS: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet., 154 (1943) p. 192~221
- 48) W. CRAFTS, J. J. EGAN: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min. Met. & Pet. Eng., 140 (1940), p. 233~262
- 49) V. ZEDNICK: Hutnicke Listy, (1949) 10, p. 319~324
- 50) 高島: 鋼管技報, 3 (1943) p. 22
- 51) 川合, 木村: 鉄と鋼, 44 (1958) 10, p. 1175~1179
- 52) 青: 学振19委 6741, 昭和37年6月
- 53) T. E. BROWER, J. W. BAIN, B. M. LARSON: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 188 (1950), p. 851~861
- 54) A. HULTGREN: Metals Tech., 15 (1948) T.P. 2418, p. 1~28
- 55) 成田: 鉄と鋼, 49 (1963) 1, p. 29~37
- 56) 前川, 中川: 鉄と鋼, 41 (1955) 6, p. 581~587
- 57) 前川, 中川: 鉄と鋼, 43 (1957) 10, p. 1098~1104
- 58) 田上: 住友金属, 13 (1961) 4, p. 325~351
- 59) W. KOCH, F. WEVER: Stahl u. Eisen, 74 (1954) 5, p. 264~271
- 60) 小池, 大塚, 堀籠: 鉄と鋼, 43 (1957) 2, p. 122~126
- 61) P. SCHANE: Proc. Electr. Furn., 5 (1947), p. 3~10
- 62) L. ASCIK: J. Metals, 5 (1953) 8, p. 986~990
- 63) F. HOFFMAN, G. BAILEY, W. HOLMER: J. Metals, 13 (1961) 5, p. 345~349
- 64) W. WILSON: Metal Progress, 79 (1961) 5, p. 71~73
- 65) J. BERVE, H. GRAVENHORET: Stahl u. Eisen, 82 (1962) 15, p. 1036~1044
- 66) 高尾, 下瀬, 斎藤: 鉄と鋼, 42 (1956) 10, p. 956~961
高尾, 成田, 神田, 宮本: 鉄と鋼, 47 (1961) 10, p. 1156~1162
- 67) 川口, 柴崎: 鉄と鋼, 41 (1955) 3, p. 383~385
- 68) M. P. FEDOK: J. Metals, 6 (1954) 2, p. 125~127
- 69) D. J. CARNEY, E. C. RUDOLPHY: J. Metals, 6, (1954) 12, p. 1391~1395
- 70) L. H. V. VLACK, R. A. FLINN, G. A. COLLIGAN: Amer. Foundrym., Trans., 68 (1960), p. 132~135
- 71) L. H. V. VLACK, J. E. BROKTOFF, R. A. FLINN: Amer. Foundrym., Trans., 69 (1961), p. 198~207
- 72) 前川, 中川: 日本金属学会誌, 18 (1954) 2, p. 57~72
- 73) 河合: 鉄と鋼, 44 (1958) 11, p. 1273~1279
- 74) E. T. WHITTENBERGER, F. H. PHINES: J. Metals, 4 (1952) 4, p. 409~420