

動の無次元相関を利用して溶鉄中炭素の有効な拡散係数を推定した。

上述の有効拡散係数を用いて静止円柱の自然対流下における物質移動係数を推定したところ実測値とよい一致がみられた。静止円柱からの物質移動は次式のようにまとめられる。

$$(Sh) = 0.115(Gr \cdot m \times Sc)^{1/3}$$

なお、炭素の溶解熱が物質移動におよぼす影響についても簡単に考察した。

### 文 献

- 1) V. O. DAHLKE and O. KNACKE: Archv. Eisenhüttenw., 26 (1955), p. 373
- 2) P. M. SHURYGIN and V. I. KRYK: Izv. Vysshikh Uchebn. Zavedenii Chernaya Met., 6 Dec. (1963), p. 14
- 3) V. G. LEVICH: "Physicochemical Hydrodynamics" Prentice-Hall, N.Y. (1962), p. 69
- 4) R. G. OLSSON, V. KOUMP and T. F. PERZAK: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 236 (1966), p. 426
- 5) M. EISENBERG, C. TOBIAS and C. WILKE: CEP Symp. Ser., 51 (1955), p. 1
- 6) 小坂, 蓑輪: 鉄と鋼, 52 (1966), p. 1429
- 7) J. CHIPMAN, R. A. ALFRED, L. W. GOTT, R. B. SMALL, D. M. WILSON, C. N. THOMSON, D. L. GUERNISKY and J. C. FULTON: Trans. ASM., 44 (1952), p. 1215
- 8) 小坂, 蓑輪: 鉄と鋼, 53 (1967) 8, 掲載予定
- 9) G. I. TAYLOR: Phil. Trans. Roy. Soc., London, 233 (1923), p. 289
- 10) 日本鉄鋼協会: 溶鋼溶滓部会編 "溶鉄と溶滓の粘度および密度" (1966)
- 11) C. BENEDICS, N. ERICSON and G. ERICSON: Archv. Eisenhüttenw., 7 (1930), p. 473
- 12) a. N. V. VATOLIN, A. A. VOSTRYAKOV and O. A. YESIN: Phys. Met., Metallography, 15 Feb. (1963), p. 53 (USSR Eng. tr.)  
b. A. A. VOSTRYAKOV, N. V. VATOLIN and O. A. YESIN: Fiz. Metal Metalloved. 16 (1953), p. 6 75
- 13) 川合, 辻, 渡辺: Ref. 10) p. 65
- 14) J. A. CHAHILL: Trans. ASM., 57 (1964), p. 147
- 15) 小坂, 蓑輪: 鉄と鋼, 52 (1966), p. 1748
- 16) R. E. GRACE, G. DERGE: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met & Pet. Eng., 212(1958), p. 331
- 17) D. W. MORGAN and J. A. KITCHNER: Trans. Faraday Soc., 50 A (1964), p. 51
- 18) たとえば加藤, 小坂, 高柳, 山田, 蓑輪: 名工試験報, 15 (1966), p. 301
- 19) 化学工学協会編 "化学工学便覧" 丸善, 東京, (1965), p. 186
- 20) J. F. ELLIOTT, M. GESER and V. RAMAKRISHNA: "Thermo Chemistry for Steel making" I. Addison-Wisley, London, (1963), p. 500
- 21) G. A. ETEMAD: Trans. ASME., 77 (1955), p. 1283
- 22) D. DROPKIN, A. CARM: Trans. ASME., 79 (1957), p. 741
- 23) 泉: 日機論文集, 17 (1951), p. 95
- 24) AEC. "Liquid Metal Hand Book" Wash. D.C. (1952), p. 40
- 25) R. C. MARTINELLI: Trans. ASME., 69 (1947), p. 947

## 大型鋼塊負偏析部(通称沈殿晶部)の生成機構と この部分に発現する酸化物系大型介在物の成因について\*

中川 義隆\*\*・百瀬 昭次\*\*\*

On Mechanism of Formation of Negative Segregation Zone  
(alias 'Settling Crystal Zone') in Large Steel Ingot and  
Origin of (Macroscopic Oxide) Inclusions Appeared in This Zone.

Yoshitaka NAKAGAWA and Akitsugu MOMOSE

\* 昭和41年4月, 昭和42年4月本会講演大会にて発表 昭和42年7月3日受付

\*\* (株)日本製鋼所室蘭製作所 理博 \*\*\* (株)日本製鋼所室蘭製作所

## Synopsis:

In order to investigate the mechanism of formation of negative segregated zone inside large steel ingots and the origin of macroscopic-oxide inclusions appeared in this zone, a series of experiments on which 3 t sand steel ingots were used was studied.

As a result, it was presumed that their formations are due to the following three points :

- i) The decrease of effective distribution coefficient connected with the delay of solidification.
- ii) The solidification over wide extent in negative segregated zone.
- iii) The floatation of concentrated molten steel.

(Received 3 July 1967)

## 1. 結 言

一般に大型鋼塊下半部中央には通称沈殿晶部と呼ばれている負偏析部の発現がみられ、この部分には大型酸化物系介在物や砂疵が多発する傾向が認められている。

この2つの現象の相関性は学問的に大変興味深いものがあり、一方これらの酸化物の発現は鋼塊の品質の面からすれば最も致命的欠陥の1つであり、その成因の究明と軽減対策の確立に対しては古くから多くの努力が払われている。

したがってこれまでは2つの現象を関連づけたいくつかの説明が提起され論議の対象となってきたが、まだ十分な解明がなされていない。それらのうち今日強く支持されているものは結晶の沈殿作用を基盤としたいわゆる沈殿晶説である。

すなわち沈殿晶説によれば、負偏析部の生成は鋼塊凝固過程中残溶鋼内部の任意の場所に晶出した高純度の結晶粒子がある程度成長すると溶鋼との比重差により下方に沈殿するか、もしくは側面凝固層界面近傍に晶出した結晶粒子が自然対流により下方に運ばれ推積することにより行なわれると説明されている。また負偏析部に酸化物系大型介在物が多発する理由としては、介在物が結晶核となること、ならびにある程度成長した結晶が沈降する際に浮揚もしくは懸濁している介在物を捕捉しながら沈殿推積することをあげている。

しかしながら、この説はその基盤となる結晶の沈殿作用を明確にとらえた時点から出発したのではなく、凝固後の鋼塊内部についての観察から仮想したものであり、実証性に乏しいきらいは免れない。この種の問題が現在なお解明をみない原因の1つがこの辺にあるのではないかと思われる。

著者らは品質向上の立場からこの問題に着手したが、各種鋼塊に関する調査結果から、上述の沈殿晶説では説明し難い多くの現象を見出した。

そこで従来の説に対し再検討を加えながらこの問題を徹底的に究明してみることにした。

研究方針としては、従来の研究で盲点となつていた凝固過程で生ずる諸現象を直接とらえることに重点を置き、各種実験はいずれも同一形状の3t砂型鋼塊を用いて行なつた。

以下各種実験結果ならびにそれらに基いて総合的に考察したものを取纏めて報告する。

## 2. 大型鋼塊負偏析部の生成機構

### 2.1 負偏析部の生成機構に対する従来の説ならびにその問題点

負偏析部の生成機構に対する説明としては、英国鉄鋼協会 Heterogeneity Committee<sup>1)</sup>によるいわゆる沈殿晶説 (gravity theory) が最も古く、「溶鋼内部の任意の場所に高純度の結晶が発生し成長する。この結晶は周囲の濃化した溶鋼よりも比重が大であるため溶鋼中を下に向かって沈降し、鋼塊下半部に推積して負偏析部を形成する」と説明している。

しかし、この説明に対しては任意の位置で結晶核を生成するという点につき、沈殿速度の検討などから異論が多かつたため、同Committee<sup>2)</sup>では再検討を行い、「高純度の結晶が沈殿することに原因するよりむしろ、それによつて下部にある濃化した溶鋼が上部に上昇することに主原因がある」と訂正した。いずれにしても Heterogeneity Committee の説明は結晶の沈殿現象を肯定し、負偏析部の生成を重力場における結晶と濃化溶鋼の相対的な移動のみをもつて説明している。

しかしながら、この説には依然として多くの問題点が含まれている。まず第1に溶鋼内部で任意核生成が行なわれ、その沈殿が量的ならびに速度論的に負偏析部を生成するに十分な条件下で行なわれるか否か、すなわち負偏析部を生成するほど顕著な沈殿作用が行なわれるか否かについては定量的な根拠が得られていないこと。第2にもし沈殿晶が負偏析部の生成の主因だとすれば、最初に凝固する底端部に近い部分ほど高純度の結晶が沈殿することになるから、成分濃度はこの部分が最も低くなるはずである。しかるに通常大型鋼塊にみられるように負

偏析部の中心(各化学成分の最低濃度部)は本体下半部底端から約 1/3 の位置に発現し上方にずれ過ぎている。その上濃度は周囲から中心に向かうほど低くなっている。このような矛盾は負偏析部の生成を単に物質の移動だけで説明しようとするところから生ずるものであろう。

また沈殿晶説の裏づけとして、NORTHCOTT<sup>8)</sup>、英国鉄鋼協会 Melting and Metallurgical Committee<sup>4)</sup>、WEST<sup>5)</sup> GRAY<sup>6)</sup>らは水平鋼塊(horizontal ingots)を用いた実験を行ない、その内部組織についての調査結果から、熱的条件が同一な場合柱状晶の長さは頭部から凝固した場合の方が底部からのものよりも長いことを強調し、その理由として頭部では凝固界面近傍に生成された結晶粒子が沈降するので依然として柱状晶の成長が行なわれ、一方底部では上方から沈殿してきた結晶粒子が凝固先端部に堆積し柱状晶の成長を阻止することをあげている。しかし著者ら<sup>7)</sup>は小型砂型鋼塊に関する試験結果から、このような現象は必ずしも沈殿晶説によらなくても説明されうることを示した。

いずれにしてもこのような沈殿晶説には再検討を要する本質的な問題点が残されており、その大きな理由の 1 つとして、この説が凝固後の鋼塊についての調査結果に基いて導出され、かん心の凝固過程での調査結果に欠けていたことがあげられる。

一方上述の gravity theory とは別に、BENEDICKS<sup>9)</sup>、GRAY<sup>6)</sup>、KOSMIDER<sup>9)</sup>、森ら<sup>10)</sup>、JACKSON<sup>11)</sup>飯島ら<sup>12)</sup>らは、鋼塊の側面からの凝固に着目し、モデル実験やラジオアイソトープを用いた実験その他から、鋼塊の凝固過程では凝固界面と中心部を結ぶ水平方向の温度勾配に起因した thermal convection が発生し、凝固界面近傍ではこれが下降流として作用するので、その部分に晶出した結晶粒子や下降流により破碎されたデンドライト分枝が流れとともに下降するという対流説(convection theory)を導き、やはり結晶の沈殿現象を主因とした説を唱えている。

しかしながら、この説にも問題点が多い。まず第 1 に結晶の沈殿現象にあずかる対流作用は主として柱状晶の成長時期に行なわれるとされているが、柱状晶の成長途上、果して凝固界面近傍において新しい結晶粒子の生成をもたらすような過冷却状態が形成されうるかという大きな問題が生ずる。しかし柱状晶、粒状晶の生成機構に関する現在の理論からはその可能性の少ないことが導かれる。すなわち組成的過冷却を中心とした現在の理論によれば、一般に柱状晶から粒状晶へ転移する際には、いわゆる分岐樹状晶が形成され、しかる後にはじめて粒状晶の形成が開始されると考えられている。したがってこ

れが発現している位置までは新しい結晶粒子の生成は行なわれなかつたことになる。しかるに分岐樹状晶が実際に発現している位置は、凝固の時期からするとちょうど対流が停止しハゴーストの形成が開始される時期に相当している。これらのことからたとえ柱状晶の成長過程において対流が行なわれたとしても結晶の沈殿現象とは無関係であることが推察される。

第 2 にもし結晶粒子が対流により沈殿されるとした場合、負偏析部の形成をもたらすだけ十分多量の結晶粒子の沈殿がはたして行なわれうるかという点はなほ疑問である。

第 3 に負偏析部の生成の主因が結晶の沈殿作用であるとする、一般に柱状晶部の組成がほぼ均一であることから、負偏析部の中心ほど組成が低いという現象の説明がつかないことになる。

MARBURG<sup>13)</sup>は各種鋼塊の Pour-out 試験の結果から、沈殿晶の存在を否定し、「垂直方向凝固は底面より始り、その凝固速度は上部に向かうほど加速されてはやくなる。凝固初期の段階では、偏析成分の濃度が溶鋼中にそれほど濃縮されていない。したがって鋼塊下半部においては最も高純度の金属が先に晶出し、濃化した溶鋼は上半部に追いやられる傾向がある。凝固が上方に向かつて進行するにつれて溶鋼中の偏析成分の濃度(すなわち固体鋼中の偏析成分の濃度)が漸次増加する」と説明している。この説は沈殿晶を大幅に変えたものとして注目すべきものと考えられる。しかし生成機構に対する考察が、凝固過程中、すなわち負偏析部の生成過程の事象変化に基いたものではなく、むしろ凝固後の鋼塊調査結果を主体としてなされている点には難点があると考えられる。たとえば鋼塊下半部での凝固速度は底面から上部に向かうほど加速されてはやくなり、負偏析中心部では周囲に較べはやいとされているが、これは見かけ上の凝固速度がはやいのであつて個々の結晶粒の成長速度がはやいという根拠はない。また負偏析部では凝固速度が加速されるために最も高純度の結晶が先に晶出し、濃化した溶鋼は上部に追いやられると述べているが、凝固速度が加速されることと高純度の結晶が晶出することは互いに相反する現象である。すなわち分配係数の概念からすれば、凝固速度がはやくなればなるほどむしろ溶鋼の濃度に近い純度の低い結晶が晶出するはずである。なおこの点については後程詳細に述べる。

小野寺、荒木田<sup>14)</sup>は英国鉄鋼協会の前述の説と根本的には同じ思想であるが、濃縮成分の上昇について重力による溶質成分の移動をもつて説明している。しかしこの説明も速度論的な欠陥を有している。

以上のように、従来の説はいずれも多くの問題点を含んでおり十分な説明となっていない。そこで著者らはこれらの問題点を考慮して負偏析部の生成機構ならびにこの部分に多発する酸化物系大型介在物の成因について次の3点、

- i) 負偏析部における凝固の遅滞とそれともなう分配係数の減少。
- ii) 負偏析部における広範囲の凝固。
- iii) 濃化溶鋼の浮揚。

を中心に、より合理的な新しい説を検討した。

その詳細を以下で論ずる。

## 2.2 3t 砂型鋼塊に関する一連の試験結果

前述のごとく負偏析部の生成機構に関するこれまでの諸説は、鋼塊の凝固過程で生ずる諸現象を直接追究する点ならびにその結果に基づいた総合的な考察に欠けていたように思われる。

そこで著者らは大型鋼塊の代用として3tの砂型鋼塊を用いて凝固過程で生ずる諸現象を究明し、その結果に基づいて負偏析部の生成機構を論ずることにした。

### 2.2.1 凝固状況と内部性状

まず最も基本となる供試鋼塊の凝固状況（凝固層の成長状況）と内部性状について述べる。

#### 1. 実験方法

6t 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 0.23, Si 0.38, Mn 0.70, P 0.019, S 0.014, いずれも重量%以下同様）を Fig. 1 に示した形状の砂型（鑄型温度：120°C）に 1535°C で下注法により鑄込み、保温剤および藁で押湯を保温した。その際脱酸剤として 0.03% Al を取鍋にて添加した。ついで Fig. 2 に示す装置を用い、バーテスト法により凝固状況を調べた。

本装置はとくに側面方向の凝固状況を調べるために作成したもので、鋼塊の形状、大きさならびに現場の状況に応じて桿を作動し、挿入角度の調整ができるように工夫された簡便なものである。測定はあらかじめ定めた目標位置（Fig. 1 参照）に相当する角度で、表面を Al で塗布した 16mm φ の軟鋼棒を凝固層の先端まで挿入することにより行なつた。挿入に際しては装置の固定位置の変動、挿入角度の変動がないよう十分注意した。また挿入から引上げまでできるだけ迅速（数秒間）に行ない、同時に挿入時の条件を一定におさえるように留意した。とくに凝固層の先端部をとらえる際には、バーの挿入は凝固殻に突当つた際にかかりの衝撃を感ずる程度に強力かつ迅速に行ない、半融凝固部でストップしたり、バーが加熱されて曲らないようにした。

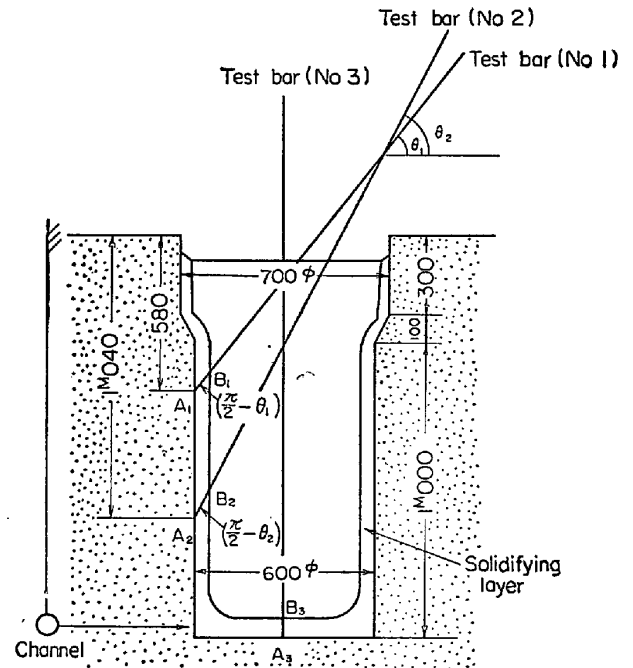


Fig. 1. Shape of experimental ingot and measuring method of solidifying layer.

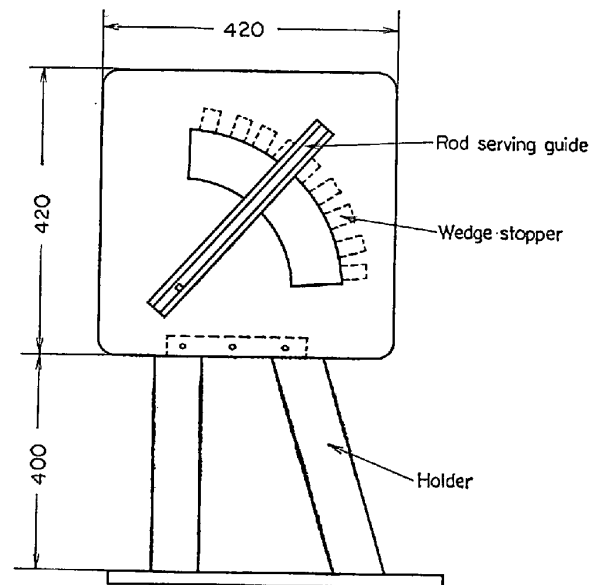


Fig. 2. Schema of apparatus for bar-test.

この操作を繰返すことにより、刻々変化する横方向の凝固状況の測定を行なつた。測定結果から  $A_1B_1$ ,  $A_2B_2$ ,  $A_3B_3$  の各長さ（Fig. 1 参照）が求まるので、もし凝固層が鑄型面に平行に成長するとすれば各部分における凝固層の厚さ  $\delta_1$ ,  $\delta_2$ ,  $\delta_3$  は  $\delta_1 = A_1B_1 \cos \theta_1$ ,  $\delta_2 = A_2B_2 \cos \theta_2$ ,  $\delta_3 = A_3B_3$  から求まる。

凝固終了後鋼塊を縦断し、縦断面におけるサルファープリント、マクロ組織ならびに各種化学成分の偏析状況の調査を行なつた。

## 2. 実験ならびに調査結果

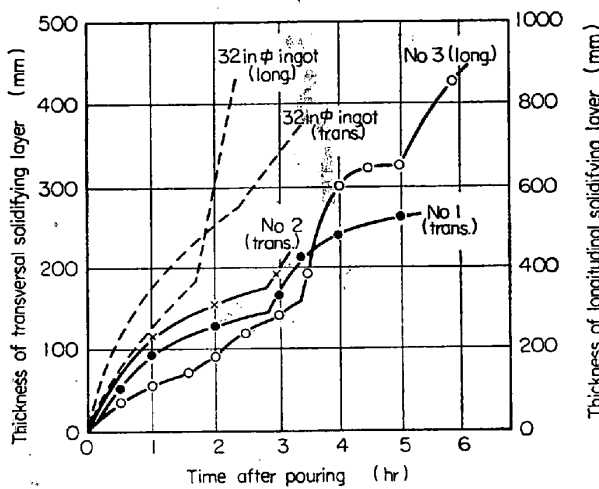


Fig. 3. Measured results of solidifying layers.

(1) 凝固状況

本実験結果から得られた各部分における凝固層の厚さと経過時間との関係を Fig. 3 に示す。図中 No. 1, No. 2 の曲線は, Fig. 1 の A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub> の位置における横方向の凝固曲線を, No. 3 は軸心部 A<sub>3</sub> の位置における縦方向の凝固曲線をそれぞれ示している。また破線は MARBURG<sup>13)</sup>により pour-out 法で行なわれた本実験におけるとほぼ同サイズの 32 in φ × 72 in 金型鋼塊についての結果を示している。本結果の大きな特徴は凝固曲線が縦方向, 横方向ともに凝固速度が急激に変化する点, すなわち折点もしくは変曲点を有し, かつその数が比較的多い傾向を示していることである。このことは凝固の進行と遅滞を交互に繰返し進行したことを示し, 従来の結果, たとえば Fig. 3 中に示す MARBURG の実験結果に類似している。この折点もしくは変曲点が多いのは鋼塊の mass および形状すなわち凝固時の熱放散の状況に起因すると思われる。本実験におけるとほぼ同サイズの金型の鋼塊では折点が1つであるが, その熱放散状況が本実験における砂型鋼塊の場合に相当するような大型なもの(15~20 t)であれば本結果におけると同様な傾向を示すと思われる。事実当所で測定した 20 t 以上の大型鋼塊の場合には, これを実証するような結果<sup>15)</sup>が得られている。たとえば Fig. 4 本供試鋼塊と同様な熱放散を示すと考えられる 20 t 鋼塊の軸心部における凝固状況をバーテスト法で測定した結果であるが, この結果は明らかに本結果 (Fig. 3 中の No. 3 曲線参照) の凝固曲線に類似した傾向を示している。したがってこのような段階的な凝固現象は凝固機構の本質に基くものであることが予想される。なおこの点についてはのちほど触れることにする。

Fig. 5 は本結果から求めた等凝固線を示している。こ

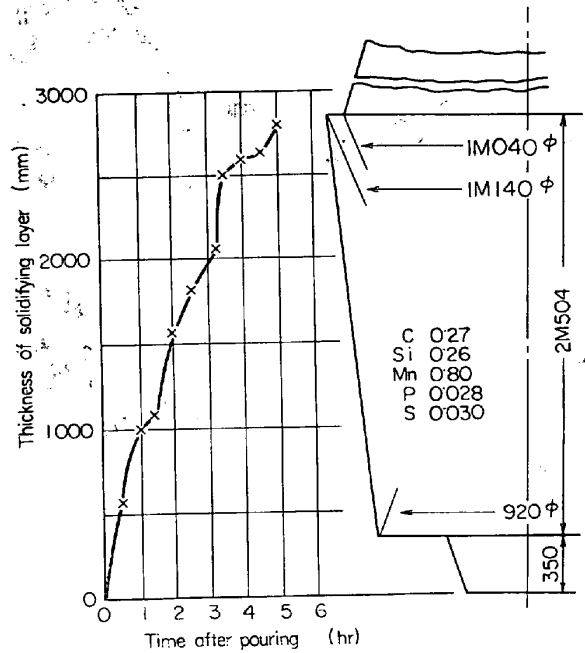


Fig. 4. Measured result of solidifying condition at center-line part of 20 t steel ingot.

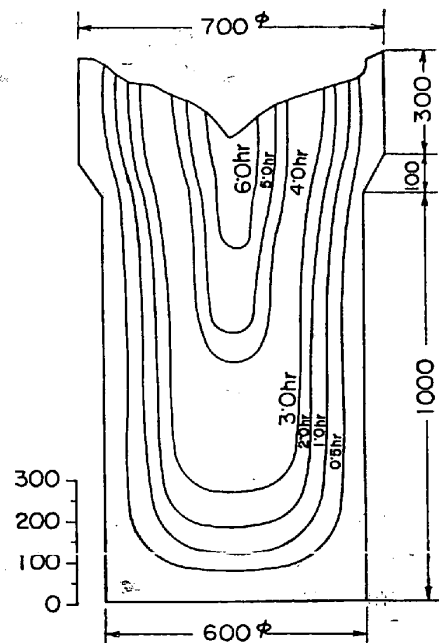


Fig. 5. Equi-solidifying line of 3t sand steel ingot.

れからも段階的な凝固状況がよくわかる。すなわち凝固の進行は casting 後 0.5hr までは比較的是やいが, 0.5~3.0 hr の間では逆に緩慢になっている。しかし 3.0~4.0hr ではふたたび急激にはやくなり, 以後 4.0~5.0hr で緩慢になり 5.0hr から凝固終了まではふたたび速かに進行している。また縦方向の凝固を比較すると, 全体的な傾向は似ており, 凝固速度は縦方向の約2倍になっている。しかし casting 後 1.0hr までには縦方向は横方向とほぼ同等となっている。この他 3 t 程度の鋼塊の場合砂型

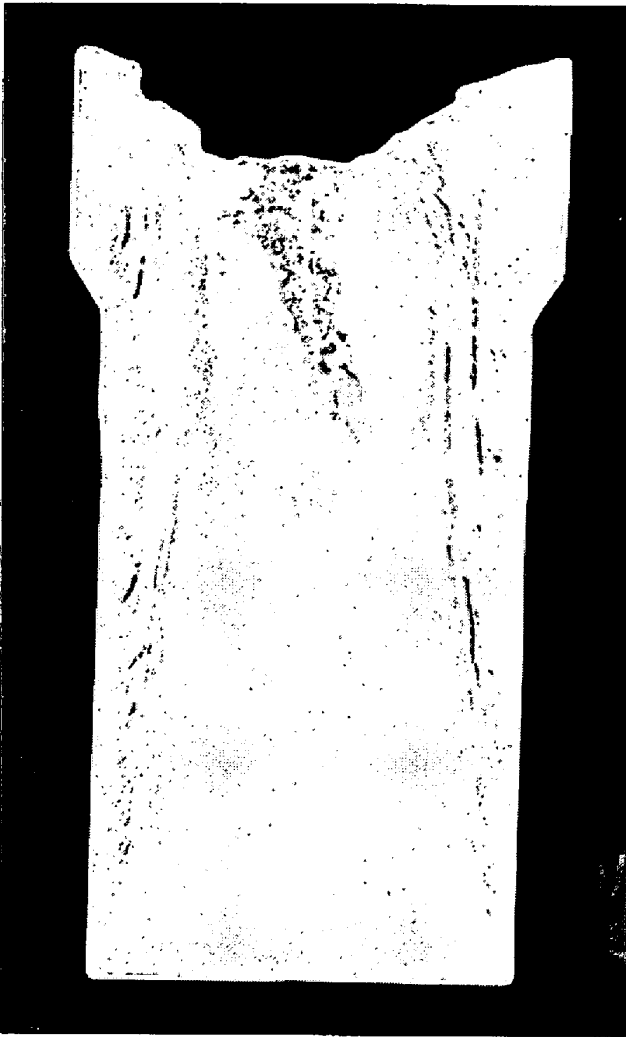


Photo. 1. Sulphur print of longitudinal cross section from 3t sand steel ingot.



Photo. 2. Macro-structure of longitudinal cross section from 3t sand steel ingot.

の凝固速度は金型の約  $1/3$  であることなどが示された。

### (2) 内部組織

鋼塊縦断面のサルファープリント、マクロ組織および凝固組織の概要を Photo. 1, Photo. 2, Fig. 6 にそれぞれ示す。これらに示されるように、凝固組織はチル晶領域、柱状晶領域、等軸晶(粒状晶)領域、押湯部最大偏析領域に大別される。

△偏析(ゴースト)は数条認められ、いずれも string 状を呈している。発生位置は鋼塊表面から 30 mm (下部) ~ 50 mm (中間部および上部) の柱状晶末端近傍に端を発生し、上部に行くにしたがい内部に入り、ほぼ 130 mm 以内のいわゆる分岐樹状晶領域に収まっている。

一方V偏析(ゴースト)は△偏析ほど明りようではなく、しかもある幅をもち帯状を呈している。発生位置はいずれも等軸晶領域で、底部から約 400 mm の位置に始まり、約 150 mm の間隔で2ヶ所に現出している。またそれらと相交互してサルファープリントの淡いゾーンが

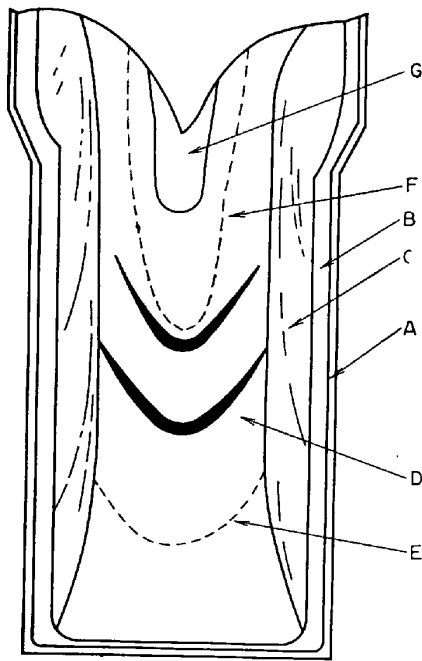
V状に現われている。また負偏析部は本体軸心部の底端から約  $1/3$  の位置を中心にV偏析下部の等軸晶領域に発生している(Fig. 7 参照)

各領域のデンドライトを比較すると、チル晶領域が最も微細で、ついで等軸晶領域、分岐樹状晶領域の順になっている。

本鋼塊では等軸晶領域がかなり広く、したがってV偏析および負偏析の現出範囲もかなり大である。また側面に較べ底面における柱状晶は短い。

### (3) 化学成分の偏析状況

鋼塊縦断面の各種化学成分の分布状況を Fig. 7 に示す。これによればC, S, P はほぼ同様の傾向を示している。すなわち表層部ではほぼ均一で、鑄込時の溶鋼に近い値を示しているが、本体下部では内部に向かうにしたがい徐々に減少し、本体軸心部の底端から約  $1/3$  の位置を中心に負偏析部(通称沈殿晶部)を形成している。この部分の最も低い値を示す中心部では表層部の  $1.5 \sim$



- A. Chilled crystal zone
- B. Columnar crystal zone
- C. Branched dendritic zone (Λ ghost appeared zone)
- D. Equi-axial crystal zone (V ghost appeared zone)
- E, F. Apparent accelerated lines of solidification in equi-axial crystal zone.
- G. Maximum segregated zone.

Fig. 6. Schema of macro-structure of longitudinal cross section from 3t sand steel ingot.

3倍とかなり高くなっている。またΛおよびV偏析部でも同様に高値を示し、Λ、V、最大の順に高くなっている。

### 3. 考察

負偏析部の生成機構を論ずる際には、まず第1にこの部分の等軸晶がどのようにして生成されたかを究明することが肝心であろう。

そこで本実験結果ならびに従来の凝固理論に基づいて負偏析部等軸晶の生成機構を追究し、あわせてこの部分での凝固の遅滞について論じてみる。

#### (1) 負偏析部等軸晶の生成機構と凝固の遅滞

溶鋼が鋳込まれると、まず熱的な過冷却(後述の组成的過冷却に対し絶対過冷却と呼ばれている)によつて鋼塊最表層部にチル晶部が形成され、ついで凝固界面の温度勾配にしたがつて柱状晶が生成されるが、その成長に伴い凝固界面には溶質の濃化が行なわれる。この濃化現象がある程度進行すると、凝固速度、界面での濃度勾配の減少と関連して RUTTER, CHALMERS<sup>16)</sup>によつて提示された、いわゆる组成的過冷却 (constitutional supercooling) が凝固界面近傍の溶鋼中に生ずる。

すなわち Fig. 8 に示す Fe-X 2 元系の状態図において成分 X の濃度  $C_X^{L^0}$  の溶鋼が凝固したとすると、固相の濃度は  $K_X^* C_X^{L^0}$  となる。したがつてその差  $(1 - K_X^*) C_X^{L^0}$  に相当した分の溶質が凝固界面に排出される。ここで  $K_X^*$  は平衡分配係数である。いま  $K_X^*$  および凝固速度  $u$  が一定であるとする(実際には  $u$  は当然変化するが、取扱いを簡単にするためにこのように仮定する)、凝固界面近傍における溶鋼中の濃度分布は定常状態を形成し、溶鋼中に対流がない場合には(WAGNER<sup>17)</sup>によれば自然対流の効果は無視できる程度のものであると報告されているが、確かなことはわかっていない、次

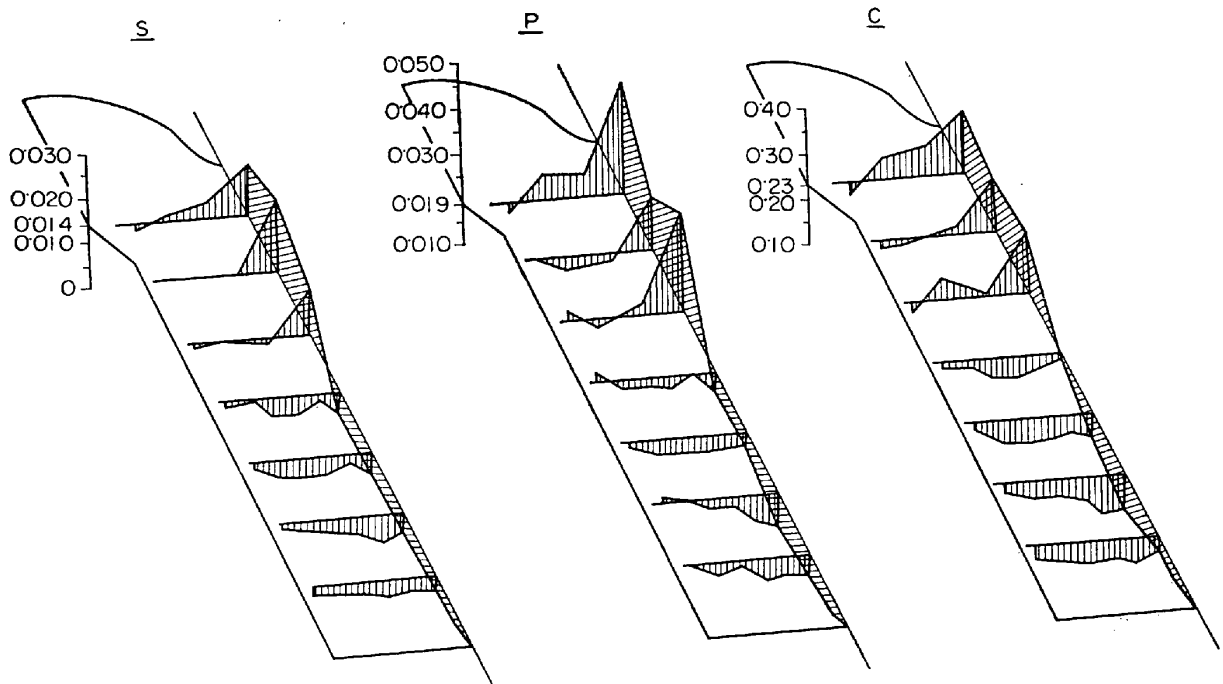


Fig. 7. Distribution of various elements in 3t sand steel ingot.

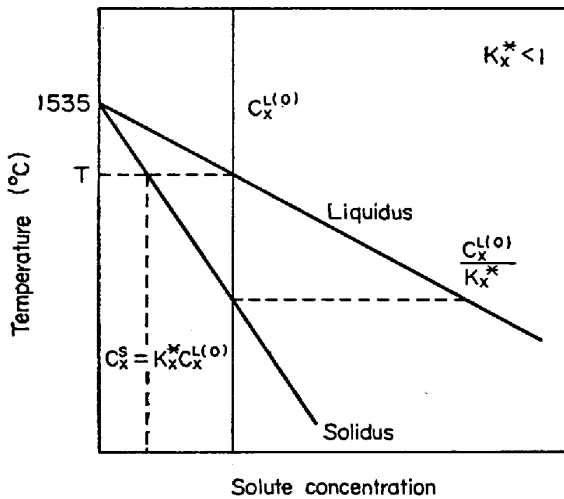


Fig. 8. Phase diagram of iron near melting point

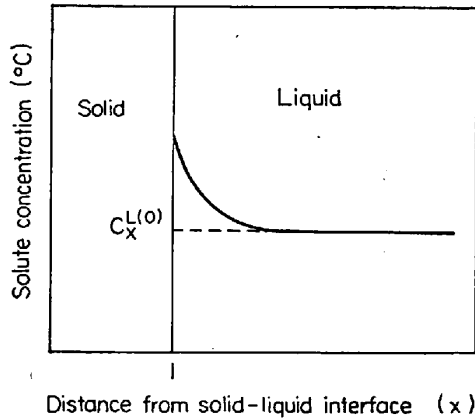


Fig. 9. Solute distribution near solidifying interface.

式および Fig. 9 で与えられる濃度分布  $C_x^{L(x)}$  を示す。

$$C_x^{L(x)} = C_x^{L(0)} \left( \frac{1 - K_x^*}{K_x^*} \right) \exp(-ux/D_x) + C_x^{L(0)} \quad (1)$$

ここで  $x$  は凝固界面から溶鋼中への距離、 $D_x$  は溶質  $x$  の拡散係数を示す。

凝固界面での液相線温度  $T_E$  は、この濃度分布にしたがい (1) 式と平衡状態図から算出され次式で与えられる。

$$T_E = T_0 + m C_x^{L(0)} \left( 1 + \frac{1 - K_x^*}{K_x^*} \right) \exp(-ux/D_x) \quad (2)$$

ここでは  $T_0$  は純鉄の融点、 $m$  は液相線の勾配を示す。またこれを図示すると Fig. 10 のごとくなる。

一方濃化の進行に伴い界面温度は低下し、また界面では温度勾配が存在するので Fig. 11 に示すような状態が形成される。

すなわち界面近傍には液相線以下の溶鋼が存在していることになる。このような状態は一種の過冷却状態で、

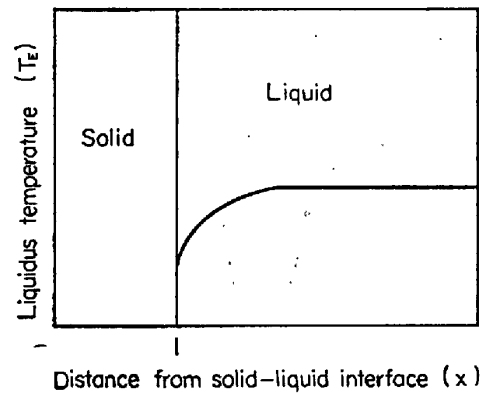


Fig. 10. Liquidus temperature near solidifying interface.

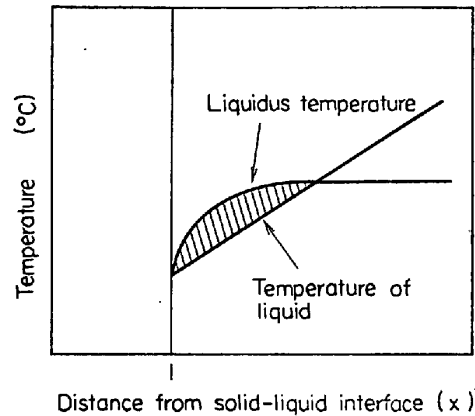


Fig. 11. Condition of constitutional supercooling at solidifying interface.

組成的過冷却と呼ばれている。

いま界面からの距離  $x$  における過冷却度を

$$S(x) = T_E - T_x \quad (3)$$

とおき、(2)式に代入して微分すると、次式をうる。ここで  $T_x$  は界面からの距離  $x$  における実際溶鋼の温度を示す。

$$\frac{dS(x)}{dx} = -m C_x^{L(0)} \left( \frac{1 - K_x^*}{K_x^*} \right) \frac{u}{D_x} \exp(-ux/D_x) - G \quad (4)$$

ここで  $G$  は界面における溶鋼の温度勾配を示す。

WEINBERG と CHALMERS<sup>18)</sup>の研究によれば、溶融合金中における dendrite の生成は、凝固界面に近接する融液中に絶対もしくは組成的過冷却が広範囲に存在するかどうかにより左右され、その生成のための必要条件は  $dS(x)/dx$  が界面近傍で正であることが示されている。一方この  $dS(x)/d(x)$  の値を左右する因子としては、(4)式から、 $U$ 、 $C_x^{L(0)}$ 、 $K_x^*$ 、 $G$  などが考えられる。WINEGARD<sup>19)</sup>らによれば、 $U/G$  がある臨界値に達した時にはじめて dendrite の生成が行なわれうると報告されている。



いずれにしても柱状晶から等軸晶への転移が行われるための必要条件は凝固界面近傍に過冷却された融液が存在することであるとする説が強い。

この転移の初期には、柱状晶から分岐したしわ組織 (corrugated structure) 別称分岐樹状晶が生成されるが、WINEGARD, CHALMERS<sup>20)</sup>によれば、この部分の生成は  $dS(x)/dx$  の値が界面近傍でのみ正の時に可能であり、 $dS(x)/dx > 0$  の領域が増加するにともない完全なデンドライト組織が発達するとされている。この領域がいわゆる等軸晶領域に相当し、ここで核生成された結晶は他の結晶とは結合しないために、方向性がなく random な方向に成長する。

負偏析部は前述のごとくこの等軸晶領域に相当している。この部分が生成される時期には、すでに鑄込後数時間を経ているので溶質の濃化もかなり行われ、また界面での温度勾配も減少しているため、組成的過冷却は比較的広範囲にしかも過冷却度もかなり大であると考えられる。その結果過冷却度に応じて多数の結晶核の生成ならびにそれに引続いてデンドライトの成長が行われ、固液共存状態である“Pasty zone” (別称 Mushy zone) を形成する。

この領域では独立した各々のデンドライトの成長が、過冷却の状態を消失するまで継続され、 $S(x)$  が大な領域に達した時に遅滞する。しかるにデンドライトが成長する際には凝固潜熱が放出され、界面近傍の  $S(x)$  を減少せしめ、さらに潜熱の放散速度のいかんによつては残液鋼部を液相線以上まで上昇せしめることも考えられる。したがつてデンドライトの成長速度は、この潜熱の放散速度によつて決定されると考えられる。

そこでいま負偏析部における潜熱の放散速度に着目してみると、この部分は軸心部を中心として生成されていることから放散速度は当然柱状晶部などに較べ小になるといえる。その結果負偏析部では一般に凝固は遅滞し、しかも中心部の負偏析の度合が大なる部分ほどこの傾向が大となる。

これに対し、本実験結果によれば、Fig. 3 および Fig. 5 に示されるように、負偏析部の凝固速度は外周部に較べ凝固速度が大になつている (Fig. 6 中の F は凝固速度の増加開始位置を示す)。すなわち鑄込後 3~4 hr で凝固する領域が広がつており、上述の結論と矛盾するように思われる。しかしこのことは凝固層の厚さのみに着目したときにいえることであり、必ずしもデンドライトそのものの成長速度を意味するものではないと考えれば矛盾なく説明されうるのであろう。すなわちこの部分では過冷却領域がかなり広く存在しており、また過冷却度も

大になつているので、結晶核も当然多く生成されることが予想される。その結果個々のデンドライトの成長速度はおそらくも領域全体としての凝固は見かけ上はやく行なわれたようにみえるのである。このことは一般に鋼塊軸心部での等軸晶の粒度がその周囲に較べより微細になつていることから明らかであろう。

以上の考察結果を総括すると、つぎのように要約される。

i) 負偏析部は等軸晶領域に生成され、その基因をなすものは溶質の濃化の度合、凝固速度、温度勾配の相関下で発生する広範囲で大なる組成的過冷却領域の存在である。

ii) 負偏析部では組成的過冷却領域が広くまた過冷却度は大であるので、結晶核は多量に生成される一方、デンドライトの成長時に放出される潜熱の放散速度はおそいので完全凝固は遅滞する。

## (2) 負偏析部の生成機構

Fig. 7 に示されるように、負偏析部の成分濃度は、表層部および上部に比較して低くなつているが、負偏析部の定義が鑄込時の初期溶鋼の濃度を基準にしてなされていることに注目すれば、このような現象は分配係数の概念からも当然予想されることである。

すなわち Fig. 8 においていま成分濃度  $C_X^{L^0}$  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  $K_X^* C_X^{L^0}$  となる。ついで凝固が内部に進行し溶質の濃化が行われると溶鋼の濃度は液相線に沿つて下降するので、凝固層の濃度も固相線に沿つて増加する。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、仮りに凝固速度  $u$  の函数として提示された BURTON<sup>21)</sup> の次式にしたがうとすると鑄込時の溶鋼の濃度  $C_X^{L^0}$  に近い値となる。

$$C_X^S = \frac{C_X^{L^0} K_X^*}{K_X^* + (1 - K_X^*) \exp(-u\delta/D_X)} \dots \dots (5)$$

ここで  $C_X^S$  は凝固後の濃度、 $\delta$  は拡散層の厚さを示す。これに対し負偏析部では凝固速度はかなりおそいので平衡凝固に近い挙動を示すと考えられる。したがつてもし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、(5)式にしたがうこの値よりも小となる) 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。

一方実際鋼塊に着目してみると、前述のようにこの部分の等軸晶の凝固速度がかなりおそいことが予想される。また Fig. 6 からわかるように、側面からの横方向の凝固により String 状の  $\Delta$  偏析が生成されている間

に、底面からの縦方向の凝固ではこれに相当した偏析が認められないこと、ならびに著者らが行なつた濃化溶鋼の浮揚に関するモデル実験の結果<sup>22)</sup>からも示されるように、濃化溶鋼の浮揚も十分行なわれていることが予想され、負偏析部における bulk の濃度もそれほど大にならないことが推定される。これらのことから負偏析部の分配係数も凝固後の濃度を表層部の濃度以下にするような小さな値をとることが考えられる。

負偏析部におけると同様の挙動は負偏析部の上方でも当然予想されるが、この部分が凝固する時期には、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。

2.2.2 凝固過程における成分元素の挙動

鋼塊の凝固状況と内部性状との関係から、負偏析部の生成機構に対する説明は、従来の説とは別の考え方も可能であることを指適し、その主因の一つとして濃化溶鋼の浮揚をあげた。

そこで同一形状の 3 t 砂型鋼塊について、凝固過程中実際に濃化溶鋼の浮揚、すなわち溶質成分の上方への移動が活発に行なわれているかどうかを調べてみた。

1. 実験方法

6 t エル一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. 12 に示した形状の砂型 2 ケに 1540°C (測温は immersion pyrometer による) で下注法により同時に鑄込み、保温剤および藁で押湯を保温した。ついで Fig. 13 に示した試料採取器により鑄込後 1hr, 2hr, 3hr, 4hr, 4.5hr の各時期に Fig. 12 に示した鋼

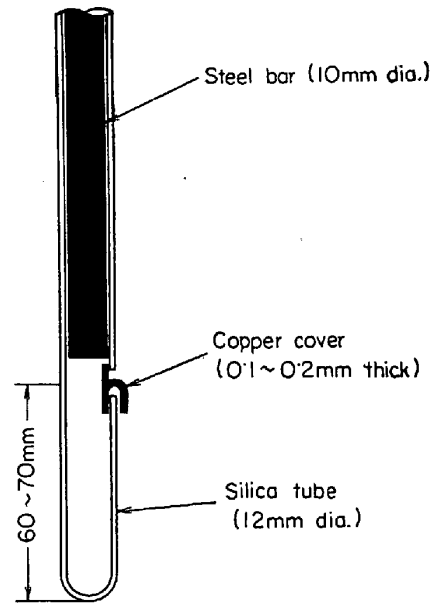


Fig. 13. Sampling tube.

Table 1. Enforcement progress of second examination.

Time after pouring (hr)	No 1 ingot		No 2 ingot		Remarks
	Sampling progress	Ar gas blowing progress	Sampling progress	Ar gas blowing progress	
1'00	5min		A, B, C, D, E		Because of gauge accident, Ar gas blowing amount and blowing pressure are indistinct.
		7min	5min		
2'00	6min		A, B, C, D		
		15min 1min	6min		
3'00	6min		A, B, C		
			6min		
4'00			A, B	5min	A: 80mm below from fixed location A B: 600mm over from bottom surface
			A		
5'00				3min	A: 200mm below from fixed location A

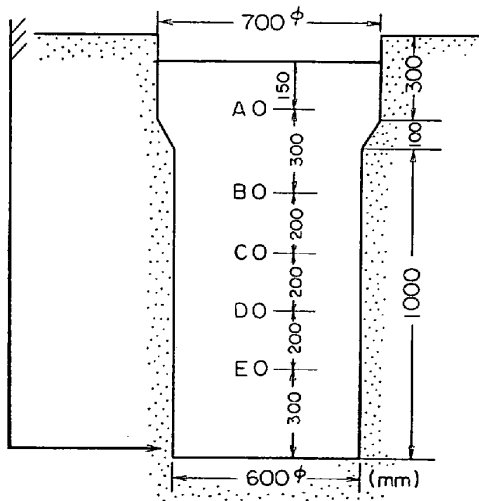


Fig. 12. Shape of experimental ingot and sampling locations.

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 の鋼塊には鑄込後のある時期にアルゴンガスを吹込み攪拌処理を行なつた。Table 1 に本実験の実施経過の詳細を示した。

採取器は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、挿入前に十分予熱を行つた。また挿入時にはスラグが採取器に付着しないように十分注意して行なつた。

凝固後鋼塊を縦断し、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、凝固前後の成分の比較から凝固過程での成分元素の挙動について検討を行なつた。

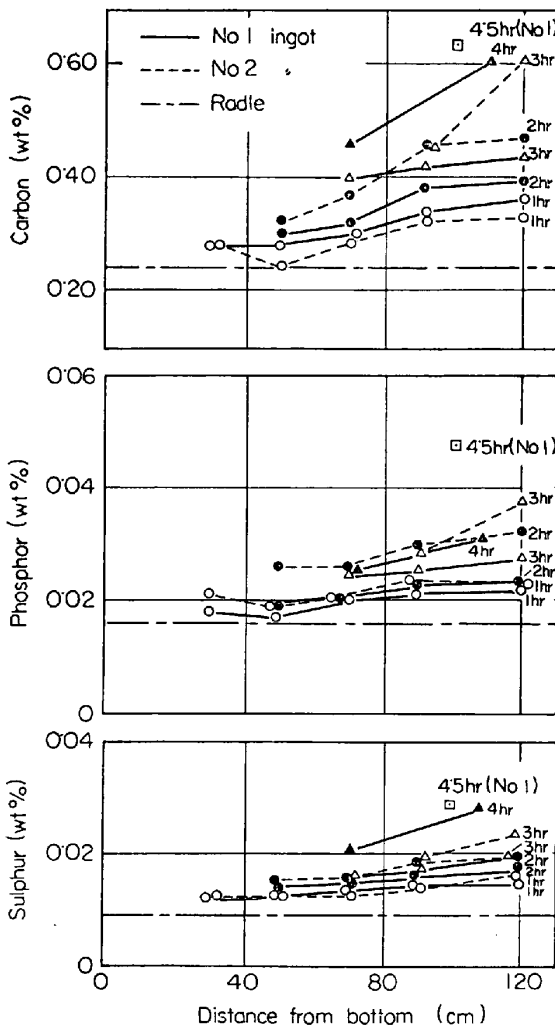


Fig. 14. Concentrating conditions of various elements in freezing process.

2. 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. 14 に示す。(Si, Mnの場合略). これに示されるように, C, S, P はいずれも凝固の進行にともない増加の傾向を示し, しかも上部にいくほど高い濃度を示している. このことは凝固の進行にともない溶質原子が逐次溶鋼中に濃化していたことを示している.

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, この部分の濃度は凝固が開始していると思われる時期においても鑄込時の溶鋼(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, 負偏析部の生成に対し, 結晶の沈殿作用がそれほど大きな役割を果していないことを示すものである.

しかしながら, 先に述べたように著者らが導出した凝固の遅滞にともなう分配係数の減少と濃化溶鋼の浮揚とを関連づけた概念によれば, たとえ上述のような現象が

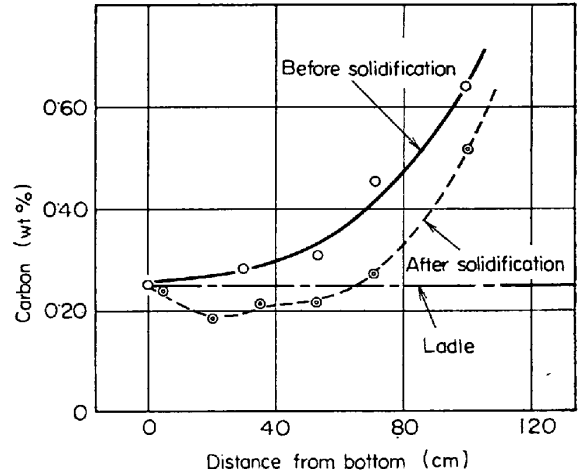


Fig. 15. Segregation of carbon before and after solidification for No. 1 ingot.

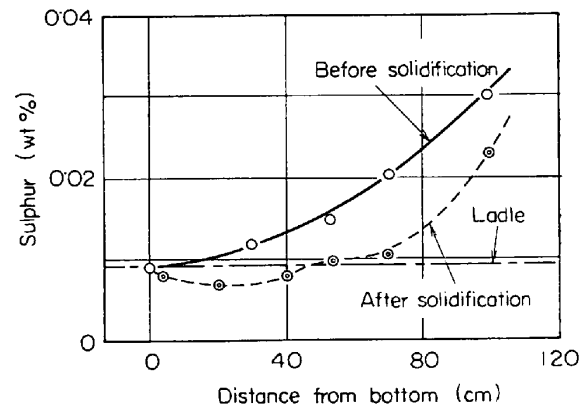


Fig. 16. Segregation of carbon before and after solidification for No. 1 ingot.

生じても負偏析部の生成機構に対する説明は矛盾なくなされ得る.

凝固前後の偏析状況として, No. 1 鋼塊軸心部におけるCとSの場合を Fig. 15, Fig. 16 にそれぞれ示す. これらに示されるように, 鋼塊軸心部では底端から約60 cm (他の成分の場合も同様である)とかなり広範囲にわたって負偏析部が現出し, その中心は底端から約 30 cm の位置となつている. また凝固後の濃度曲線はいずれの場合も負偏析部の上限付近で増加が1時止まる傾向がみられる. これは上述したように, この位置での凝固が負偏析部におけると同様の様相を呈することに基くものと考えられる. すなわちこの部分では凝固が比較的広範囲に行なわれていて, その範囲内での凝固がほぼ同一時期に終了していることによるものと推定される. このことは Fig. 3 および Fig. 5 に示されるように, 段階的な凝固の進行が両位置で共通に行なわれていることから窺われる. しかしこの部分の凝固が行われる時期での bulk の濃度は, 負偏析部が形成される時期での bulk

の濃度よりも高いために、凝固後の濃度は正偏析を示すものと考えられる。

つぎに No. 1 鋼塊の S の挙動に着目し、負偏析中心部における凝固速度を検討する。Fig. 16 からわかるように、この部分における S の実効分配係数は 0.58 である。(しかし分析値は結晶粒間のマイクロ偏析をある程度含んだものとして与えられているので、実際にはもつと小さくなると思われる)。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 元系と考え、(5) 式にこの値ならびに  $K_s = 0.05$ ,  $\delta/D_s = 1600 \sim 3800$  sec/cm の各値<sup>28)</sup> を代入して負偏析中心部における結晶の一方の平均凝固速度  $u$  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に行なわれるので、この凝固速度は個々の結晶、すなわち等軸晶の平均凝固速度に相当しいわゆる見かけの成長速度とは異なる。上述の要領で底部の柱状晶の平均凝固速度を算出すると、0.15~0.34 cm/min とほぼ一致する。このことから負偏析中心部における等軸晶の成長速度は、柱状晶の場合の  $1/3 \sim 1/2$  であることが示される。しかし凝固後の S の濃度は dendrite 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値は、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. 14 に示されるように、bulk 内では鑄込後 1hr にすでに下方から上方に濃度勾配が形成され、時間の経過とともにそれは増加する傾向がみられる。このことは凝固の進行とともに凝固界面に濃化した濃化溶鋼が比較的に早い速度で上方に浮揚したことを示すものである。この浮揚の機構としては、著者らのモデル実験の結果<sup>22)</sup>からも推定されるように、比重の軽い濃化溶鋼が重力の作用を受けて浮揚し、同時に浮揚にともなう攪拌作用がこれに加わるものと考えられる。しかし後述す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に於ける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。またいわゆる自然対流もある程度行われているものと思われる。もしこれらの対流が行なわれ、しかもそれが bulk の濃度を常時均一に保つほど強力なものでないとなれば、濃化溶鋼の浮揚ならびにこれに関連して bulk の濃度勾配も一段と促進され、しかも bulk 中には下方から上方へ連続した濃度勾配が形成されるはずである。このことは No. 1 鋼塊と No. 2 鋼塊との鑄込後 1hr 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 1hr ではほぼ同様であるが、2hr 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 鋼塊に比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。

いずれにしても本結果にみられるような凝固過程における bulk の濃化と濃度勾配の形成は、速度論に考えて mass の移動を想定しないと説明がつかない。

### 2.2.3 凝固過程における測温結果

著者らは先に負偏析部の生成には濃化溶鋼の浮揚とともに負偏析部における凝固の遅滞とこの部分における広範囲の凝固が大きな要因となつてゐることを指適したが、これらの現象は実際に凝固過程において生じているかどうかを確認することが必要である。

そこで 1 つの試みとして前述のものと同形状の 3 t 砂型鋼塊について凝固過程で鋼塊内部の連続測温を行なつてみた。

#### 1. 実験方法

これまでのものと同一形状の砂型に、あらかじめ Fig. 17 に示した位置に 0.5 mm  $\phi$  の Pt-Pt-Rh 熱電対をセットした。熱電対の保護要領は各種試験結果から最適なものを検討し、Fig. 18 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中炭素鋼(取鋼化学成分: C 0.25, Si 0.38, Mn 0.69, P 0.018, S 0.014) を 1535°C (測温は immersion py-

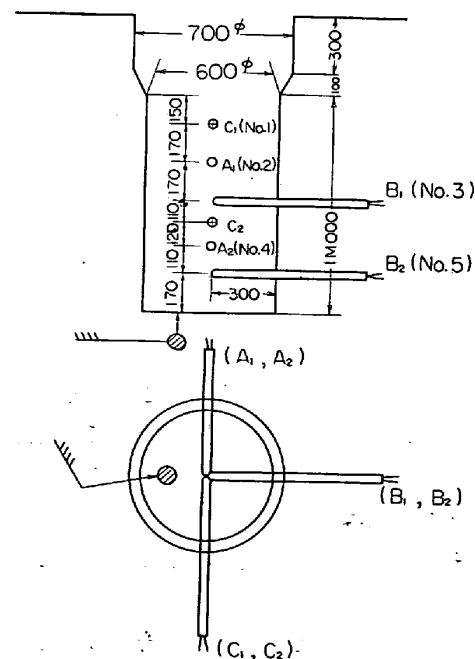


Fig. 17. Form of sand mould measuring positions.

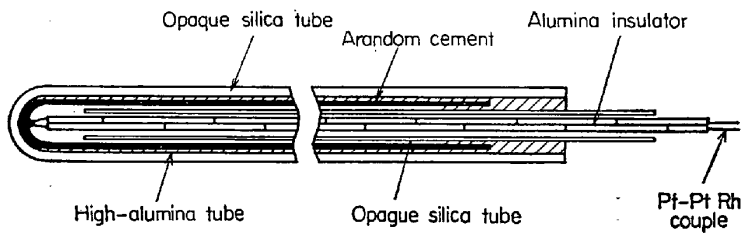


Fig. 18. Protecting tube of thermo-couple.

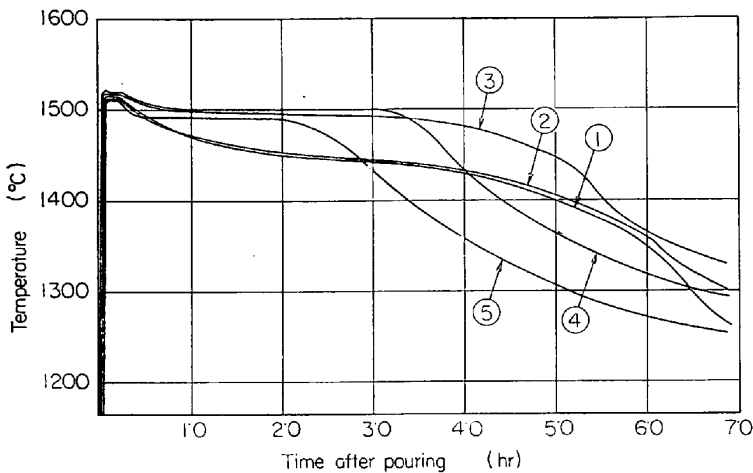


Fig. 19. Result of measuring temperature in 3t sand steel ingot during solidifying process.

rometer による)で下注法により鑄込み、保温剤および藁で押湯を保温した。以後凝固終了まで連続測温を行なった。記録計は横河製6点式記録計を使用した。

2. 実験結果ならびに考察

Fig. 17 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つたが、他の位置での測温はいずれも凝固終了まで行うことができた。測温結果は Fig. 19 のとおりである。

つぎにこれに基き 2, 3 の考察を行なつてみる。

(1) 負偏析部における凝固の遅滞

図中 No. 4 は負偏析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中心部での温度は鑄込終了後約 1hr で 1500°C まで降下し、以後約 2hr にわたつて一定値を示している。この長時間にわたり一定値を示している原因は、この部分における凝固直前の溶鋼中の C 量が 0.30% 前後と推定されることから、包晶凝固(Fe-C 2 元系では C 量が 0.07~0.36% の範囲で行なわれ、包晶線の温度は 1486°C)によるものと考えられる。このような考え方からすると、この部分では少なくとも鑄込終了後約 1hr 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くことが推定される。一定値を示した後温度は徐々に降下し約 50min 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 3hr とかなり

長時間にわたつている。これは Fig. 5 で示したように柱状晶部の凝固が鑄込終了後約 30min で終了しているのに較べはるかに長く、すでに指適した負偏析部における凝固の遅滞を十分立証するものといえよう。

(2) 負偏析部における広範囲の凝固

つぎに負偏析部の中でも比較的負偏析の度合の低い位置における凝固に着目してみる。

図中 No. 5 は負偏析中心部下方の位置における温度曲線を示している。これからわかるように、この部分では鑄込終了後約 30min で、1480°C に降下した後、これより若干高目の温度を 1hr 45min にわたつて一定値を保ち、以後ふたたび降下を開始し 30min 後に 1450°C 付近で凝固を終了している。

一方負偏析中心部の上方の位置での温度曲線を示す図中の No. 3 に着目すると、この部分では鑄込終了後 1hr 45min で 1490°C 付近まで降下した後、約 2hr 15min にわたつてこの温度を保ち以後ふたたび降下を開始し 1hr 10min 後に 1430°C 付近で凝固を終了している。

この両位置での結果と前述した中心部での結果との 3 者を比較すると、凝固開始時期は下部から上部に向かうにともないおそくなり、また終了時期も同様におそくなつている。このような現象は各位置における凝固潜熱の放散速度の点から当然予想されることである。しかしこの間 Fig. 20 に示されるように、鑄込終了後 1hr 45min から約 1hr にわたつて 3ヶ所で同時に凝固が行なわれている時期が存在する。このことは、負偏析部での凝固が比較的広範囲にわたつて行われていることを示している。したがつてこの部分では粘性の大なる領域が広範囲に形成される。

(3) 軸心正偏析部での凝固

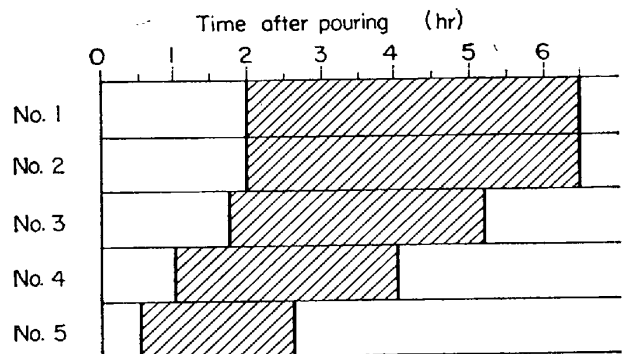


Fig. 20. Solidifying period at each locations of center-line part of 3t sand steel ingot.

負偏析部上方の正偏析部に相当する位置における凝固に着目すると、図中 No. 1, No. 2 に示されるように両位置ではほぼ同様の温度曲線を示している。すなわち鑄込終了後 2・0hr で凝固を開始し、以後負偏析部におけるように温度は一定値を保たず（包晶凝固を行わず）徐々に降下を継続し、凝固開始から約 4hr 30 min 後に No. 1 は、1320°C、No. 2 は 1300°C で凝固を終了している。

この部分では包晶凝固が行なわれていないことから、bulk はかなり濃化していることが推定され、前述した試料採取結果とよい一致を示した。

またこの部分の温度は負偏析部の凝固過程中終始負偏析部よりも低くなっている。このような現象は従来本実験に類した鋼塊凝固過程中での連続測温が行なわれなかつたため、未だ確認されていなかつたことであり、鋼塊内部ではつねに上部が下部よりも高温であるという通念を覆すものとして注目すべき現象といえよう。この原因については今後の研究に待つべき点が多く、まだ詳細を論ずる段階ではないが、一応つぎの2点に基因すると考えるのが妥当であろう。

- i) 負偏析部では正偏析部に較べ凝固開始時期がはやい。
- ii) 負偏析部では正偏析部に較べ凝固開始時のbulkの成分濃度が低い。

すなわち、正偏析部では濃化溶鋼の浮揚により、bulkの成分濃度は逐次増加し、それにともないこの部分での凝固点も低下するため熱放散のみが終始行なわれ、温度は降下の一途を辿る。他方この間に負偏析部では、正偏析部に先んじてしかも正偏析部に較べ成分濃度の低い状態下で凝固を開始するため、開始温度も高くまた凝固潜熱の放散も行なわれる。その結果負偏析部では正偏析部よりも高温の状態を保つものと考えられる。しかしいつたん負偏析部の凝固が終了した後は、この部分では熱放散のみが行なわれ、他方正偏析部では依然凝固が継続されているため、逆に正偏析部の方が負偏析部よりも高温になる。このことは本結果からも明らかである。

またこのように下部の方が上部よりも高温の状態が存在し、しかも本結果によればその温度差が最高 40°C 前後とかなり大であることを考えると、熱的な対流が発生する可能性も十分ありうると考えるのが妥当であろう。

#### (4) 軸心部各位置における凝固時期と濃化現象

測温結果から求めた軸心部各位置における凝固時期は Fig. 20 に示したとおりであるが、これからわかるように凝固開始ならびに終了時期はいずれも下部から上部に向うにともない長くなっている。これらの現象は各位置

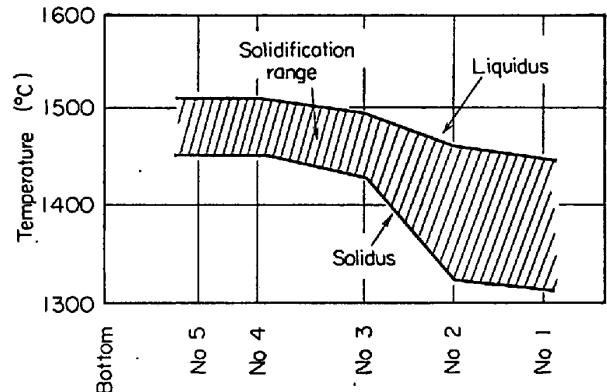


Fig. 21. Liquidus and solidus at each locations of center-line part of 3t sand steel ingot.

における熱放散状況に基くことはもちろんであるが、これと関連して、凝固過程中下方から上方への濃化溶鋼の浮揚により bulk 中に濃度勾配が形成され、その結果上部ほど液相線および固相線温度が低下することによるものと考えられる。Fig. 21 は各位置における凝固開始温度（液相線温度）と凝固終了温度（固相線温度）を示している。いま簡単なために Fe-C 2 元系と考え、これらの値から各位置における凝固開始時の溶鋼中の炭素量を求めてみると、つぎの値が得られた。

	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5
C (%)	0.75	0.60	0.33	0.30	0.28

これらの値は前述の試料採取結果にほぼ一致している。このことから推定し、凝固過程中濃化溶鋼の浮揚にともなう凝固点降下の現象が生ずることはほぼ間違いのないものと考えられる。また各位置における凝固終了時期は、前述のパーテスト結果とよい一致を得た。

### 2.3 総括

3 t 砂型鋼塊の凝固過程に関する一連の実験結果について上述したが、これらの結果を総合すると負偏析部の生成機構についてある程度の結論が得られる。

測温結果から、柱状晶部の凝固が鑄込後約 30 min で終了しているのに較べ、その内部の負偏析部では凝固開始から終了まで約 3hr とはるかに長い時間を要していることが示され、周囲に較べ負偏析部では凝固が遅滞することがわかつた。

この凝固の遅滞は dendritic に成長する個々の等軸晶が成長する際に放散する凝固潜熱に起因し、その放散速度がおそいことによるものと考えられる。したがって個々の等軸晶の凝固速度も当然凝固開始から終了までの時間の長さに応じておそくなり、軸心部ほどこの傾向が大であると考えられる。

一方パーテストによる凝固層の成長状況ならびに測温

結果から、負偏析部での凝固がある範囲をもつて行なわれることが示された。この部分が生成される時期には、すでに鑄込後ある程度の時間を経ているので、この部分への溶質の濃化もある程度行なわれ、また周囲の凝固層界面における温度勾配も減少しているので、組成的過冷却は比較的広範囲にわたって生じ、しかも過冷却度もかなり大であると考えられる。その結果この範囲には過冷却度に応じて多数の結晶核の生成ならびにそれにひき続いて dendritic な成長が行なわれ、固液共存状態である、"Pasty zone" が形成されると考えられる。

この凝固の遅滞と広範囲にわたる凝固の両者から、負偏析部では多数の結晶核が生成され、それらがきわめてゆつくりと凝固しながら成長していくものと思われる。ただし結晶核が多量に存在するので、個々の核の成長にはおのずから限界がある。このことは負偏析部にみられる結果粒子のサイズが一般に他の領域にみられるものよりも微細であることから推定される。

このように微細な結晶核が緩慢に凝固していく過程では、bulk の濃度がそれほど高くなっていない場合、各結晶粒の実効分配係数は凝固速度のはい表層部に較べ低値となり、その結果負偏析部における成分濃度(平均的なもの)は表層部以下になることが十分考えられる。

つぎに負偏析部における bulk の濃度であるが、凝固過程における試料採取結果ならびに濃化溶鋼の浮揚に関するモデル実験結果<sup>23)</sup>によれば、濃化溶鋼の浮揚は比較的是やい速度で行なわれ、bulk 内に濃度勾配が形成されることが示されている。このため凝固時の濃化現象により負偏析部における bulk の濃度は、ある程度鑄込時における濃度よりも高くなるが、正偏析をもたらすほど高い値とはならないものと考えられる。

以上のごとく負偏析部の生成機構は、つぎの3点、

i) 負偏析部における凝固の遅滞とそれともなう分配係数の減少。

ii) 負偏析部における広範囲の凝固。

iii) 濃化溶鋼の浮揚。

を総合することにより、従来の説とはまったく別の考え方で十分説明されうることが示された。

### 3. 大型鋼塊負偏析部に多発する酸化物系大型介在物の成因

大型鋼塊負偏析部(通称沈殿晶部)には、一般に酸化物系介在物が多く発現し、しかも比較的大型なものが多くしばしば肉眼的な砂疵をとまうことがあり、製品廃却の重要な原因となつている。

このような現象に対する説明としては従来負偏析部の成因におけると同様に沈殿晶説を基盤としているものが多い<sup>24)~26)</sup>。すなわち「高純度の結晶が沈降するとき、溶鋼中を浮揚あるいは懸濁している介在物を捕捉し沈殿推積する。その結果沈殿晶部に砂疵や介在物が多発する」と説明している。

しかしながら、前述したように沈殿晶説には本質的な難点があり、また介在物の大きさや量など定量的な説明に対しては疑問点が多い。その大きな理由は前章に述べたところと同様凝固過程の諸現象を直接調査した結果に基づいて導かれたものでないことが考えられる。

そこで前述した凝固過程に関する各種調査結果より導かれた負偏析部の生成機構に対する新しい考え方を中心に、これに各種実験結果を加えながら負偏析部に多発する酸化物系大型介在物の成因について考察を加えた。

#### 3.1 負偏析部に発現する大型介在物の組成

Si-Mn 複合脱酸を行なつた鋼塊の負偏析部に発現した介在物の中から大きなものを掘出して化学分析やX線回折にかけ、微小なものはE PMAによりその組成を調査した。その結果例を Table 2 に示す。

これらは一見スラグ状であり、淡緑色や白色に見える。組成的には脱酸剤として Ca 系あるいは Al 系のものを

Table 2. Analysis of inclusions.

Test. No.	Type of steel	ingot size (t)	Inclusion analysis (%)						Remarks
			SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	CaO	MgO	
1	Carbon steel	75	50	5	6	27	6	1	MnO-SiO <sub>2</sub> type SiO <sub>2</sub> (α-Cri.) MnO-SiO <sub>2</sub> type MnO-SiO <sub>2</sub> type SiO <sub>2</sub> (α-Cri.) MnO-SiO <sub>2</sub> type
2	"	35	55~60	<5	2	20~25	5~10	2	
3	"	90	57	5	3	20	9	3	
4	"	160	57	2	2	25	8	1	
5	"	140	57	2	4	23	9	3	
6	Ni-Cr-Mo-V steel	60	50	4	3	17	17	2	
7	"	30	50~55	<5	2	20	10~13	<5	
8	Mn-Mo steel	25	42	4	2	15	23	10	
9	Carbon steel	12	56	8	3	20	8	2	
10	"	3	53	7	3	25	8	1	

使用していない場合でも  $\text{CaO}$  あるいは  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を多量に含んでいる。また  $\text{MgO}$  なども存在する。

化学組成より介在物の主要根源が何であるかを推定することは難しいが、 $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{FeO}$  などの相対的濃度関係からおおよその推定は可能である。

一般に  $\text{CaO}$  の根源は鋼滓が主体であり、その濃度より逆に介在物中における鋼滓の混入割合が推定できる。また  $\text{Al}$  系脱酸剤を使用しないときは、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  は耐火物よりの侵入が主要なものであり、通常耐火物より溶鋼中へは  $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 2 : 1 \sim 2$  程度の割合で混入される<sup>29)</sup>。したがって残りの大部分は脱酸生成物と判断しても大過ない。このようにして組成上より考えてみると、 $\text{Si-Mn}$  複合脱酸を行なった場合の介在物の根源は、主として脱酸生成物であることが推定される。

一方  $\text{Al}$  主体の脱酸の場合についても同様の調査を行なったが、その結果によれば、大部分がクラスター状に発現した  $\text{Al}_2\text{O}_3$  で占められており、根源はやはり脱酸生成物が主体であると推定される。

### 3.2 Si-Mn 複合脱酸鋼塊における酸化物系介在物の多発ならびに粗大化の機構

$\text{Si-Mn}$  複合脱酸処理をした 3 t 砂型鋼塊（前述の各種実験に用いたと同様のもの）について、凝固過程の各時期に残溶鋼部の各位置から試料を採取し、これらについての調査結果と凝固終了後の同位置における介在物の発現状況から酸化物系介在物の挙動を追究し、その結果に基づいて負偏析部における多発、粗大化の機構を考察した。

#### 3.2.1 実験ならびに調査要領

##### 1. 実験要領

実験は先に述べた凝固過程で試料採取を行ない化学成分の挙動を調べた場合に併用して行なったので、試料採取位置、採取要領、採取時期等実験要領はすべてその場合と同様である（2.2.2の1の項を参照）。なお供試鋼塊は自然凝固させた No. 1 鋼塊である。

##### 2. 調査要領

凝固程中採取した各試料の横断面健全部につき、一定面積  $50 \text{ mm}^2$  の範囲内に発生している全酸化物系介在物を倍率 400 倍で隈無く検鏡した。また凝固後の鋼塊につき Fig. 22 に示す軸心部の各位置からコア一抜取試料採取を行ない、その横断面健全部の一定面積  $150 \text{ mm}^2$  の範囲に発生している全酸化物系介在物を倍率 400 倍で隈無く検鏡した。

検鏡判定した酸化物系介在物は形態ならびにサイズを Table 3, Table 4 のごとく分類した。

酸化物系介在物の形状は大部分が球状もしくは塊状で

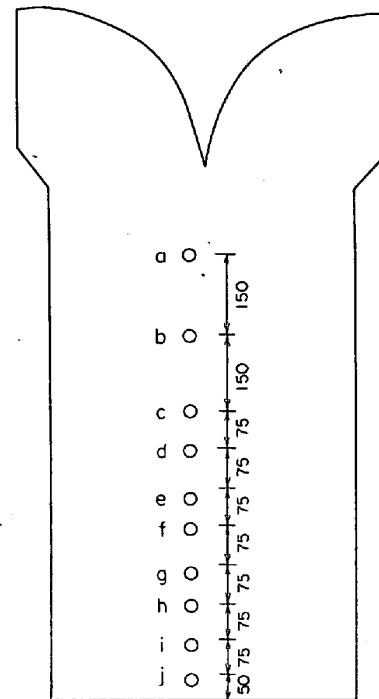


Fig. 22. Sampling locations for microscopic examination of oxide inclusions after solidification of 3t Si-Mn deoxidized sand steel ingot.

あつたため、サイズはそれぞれの形状に応じて直径、長さ、最大方向の長さをもつて分類した。

また凝固過程ならびに凝固後の介在物の中から代表的なものを選び、EPMA による同定、抽出サンドの X 線回折による形態分析を行なった。

#### 3.2.2 調査結果

##### 1. 酸化物系介在物の検鏡判別結果

Table 3, Table 4 の分類にしたがって鑄込時(取鍋)、凝固過程ならびに凝固後採取した試料について酸化物系介在物を検鏡判別した結果を Fig. 23 および Fig. 24 にそれぞれ示す。ただし検鏡面の面積は凝固過程の試料の場合が  $50 \text{ mm}^2$  鑄込時、凝固後の場合が  $150 \text{ mm}^2$  と異なるため、比較上  $150 \text{ mm}^2$  に統一した。したがって凝固過程における介在物の数は実測値を 3 倍した値を示している。

なお後述のように、Table 3 に示した顕微鏡像から分類した各介在物の形態は、EPMA による同定ならびに X 線回折結果、SI は  $\text{SiO}_2$  主体のマンガンシリケート、SM のマトリックスはアルミノマンガンシリケート、AL はスピネル型の  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO}$  主体のものであつた。

つぎに Fig. 23, Fig. 24 に基いて鑄込時、凝固過程、凝固後の各時期における酸化物系介在物の発生状況を要約した結果を示す。



Table 3. Classified standard of forms.

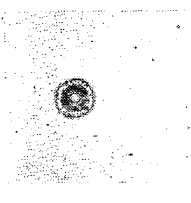
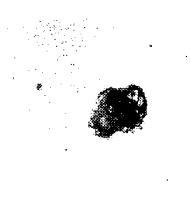
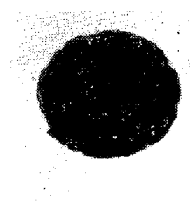
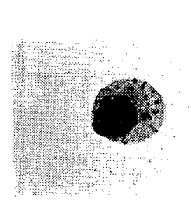
Symbol	Examples	Remarks
SI		Silicate mainly composed of SiO <sub>2</sub> .
AL		Oxide inclusion mainly composed of Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·MgO (spinel).
SM		Oxide inclusion mainly composed of Mn-silicate, and including what contain Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·MgO inside.
SS		Inclusion in which sulfide exists on equal terms with or more than oxide.

Table 4. Classified standard of sizes.

Grade	Size	Grade	Size
1	6~12 μ	8	51~56 μ
2	13~19	9	57~63
3	20~25	10	64~69
4	26~31	11	70~75
5	32~37	12	76~81
6	38~43	13	82~86
7	43~50	14	87~92

i) 鑄込時

SiO<sub>2</sub>系(以下 SI と略す)と Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·MgO スピネル系(以下 AL と略す)がほとんどで、サイズは 10 μ φ 以下の微細なものが大部分を占めている。しかし 25 μ φ 程度の SI も若干みられる。

ii) 鑄込後 1hr

SI : 凝固を開始していると考えられる(前述の測温結果参照) E および D 部をはじめ、未凝固部に比較的多く存在している。サイズは鑄込時と同様に 10 μ φ 以下の

微細なものが大部分であるが、E および D 部では 25 μ φ 程度と比較的大きなものがみられる。

AL : SI と同程度に発生しており、サイズも 10 μ φ 以下の微細なものがほとんどである。しかし量、サイズともに SI とは逆に上部ほど増加の傾向がみられ、とくに押湯に近い部分では 10 μ φ 以下のものが著しく増加している。

SM : (アルミノマンガンシリケート系のもの) : E, D 部と下部にのみ少量みられ、上部では認められない。これらのサイズは 25~30 μ φ と比較的大きなものがみられ、内部には AL が認められる。

この時期において、軸心部の各位置にみられる介在物の中最大と思われるものを示すと Photo. 3 のとおりである。

iii) 鑄込後 2hr

SI : 量、サイズともに 1hr 後よりも増加の傾向がみられる。また場所的にはサイズならびに量ともに 1hr 後と同様上部から下部に向うに伴い増加し、凝固を開始していると思われる D, C 部には 25

~30 μ φ と比較的大きなものが認められる。

AL : 量、サイズともに著しい変化はみられないが、押湯部に近い A 部に多量に存在している点は 1hr 後と同様である。

SM : 量的には依然少いがサイズは増大の傾向がみられる。発生位置は 1hr 後と同様に凝固の進行している D, C 部等の下部に限られ、30~40 μ φ 程度のものが認められる。

iv) 鑄込後 3hr

SI : 発生場所的傾向ならびにサイズは以前と同様であるが、量は減少している。

AL : 発生場所的傾向は以前と同様であるが、量およびサイズは増加の傾向がみられる。

SM : 相変わらず量は少ない。またサイズは 2hr 後と大差ない。しかし下部にのみみられるという傾向はない。

v) 鑄込後 4hr

SI : ほとんどみられない。

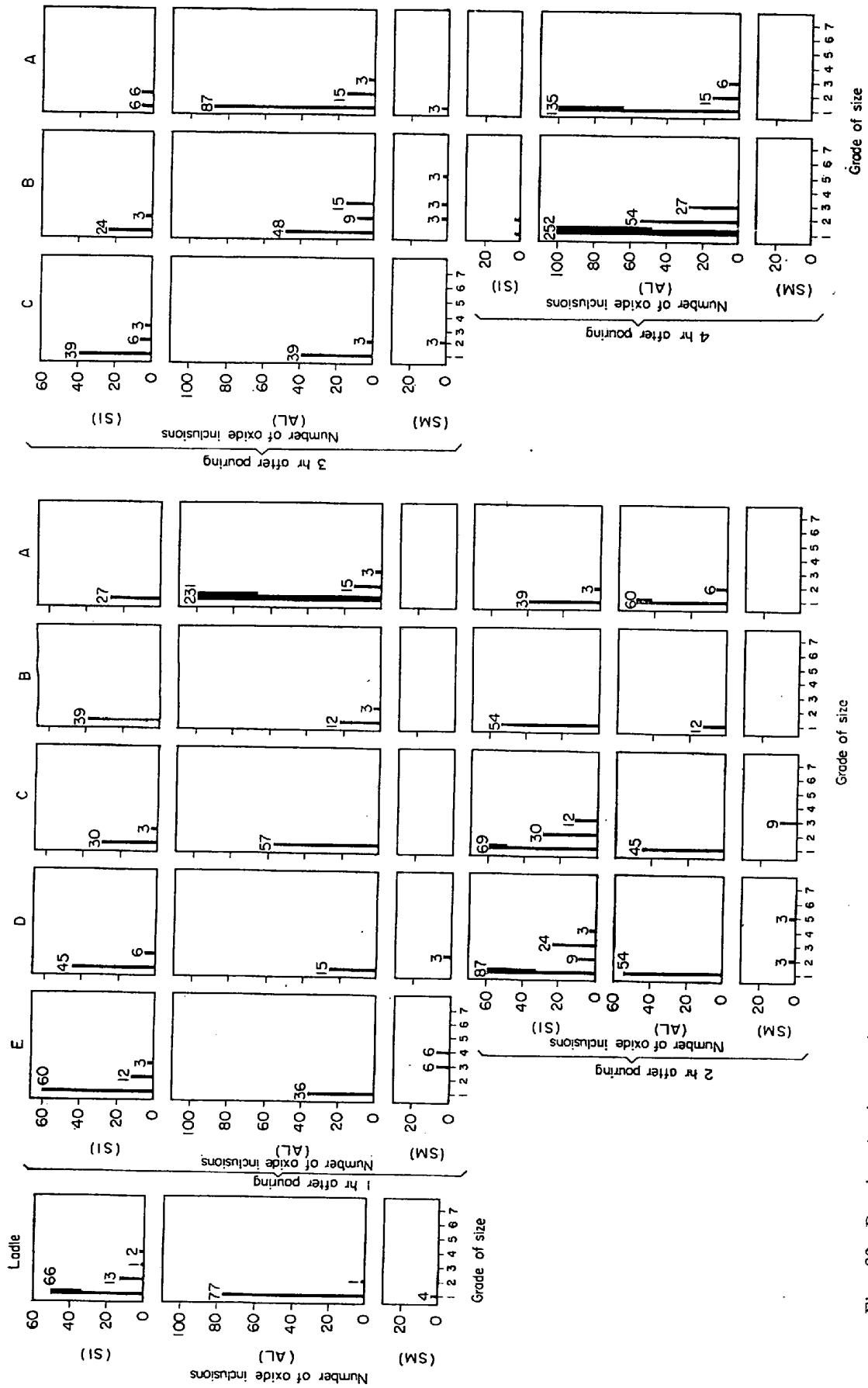


Fig. 23. Results of microscopic examination of oxide inclusions at each locations along center-line of 3t Si-Mn deoxidized sand steel ingot during solidifying process.

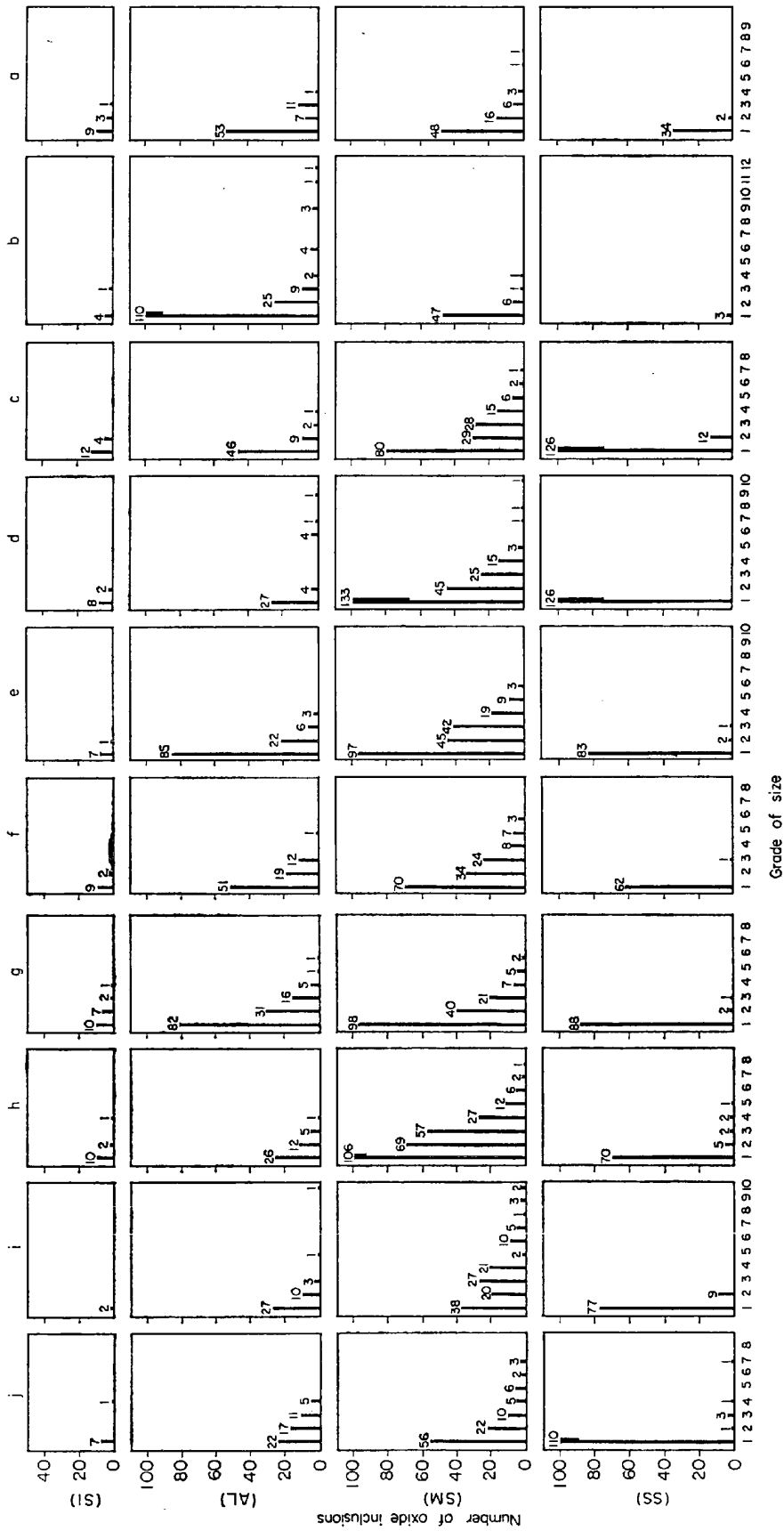


Fig. 24. Results of microscopic examination of oxide inclusions at each locations along center-line of 3t Si-Mn deoxidized sand steel ingot after solidification.

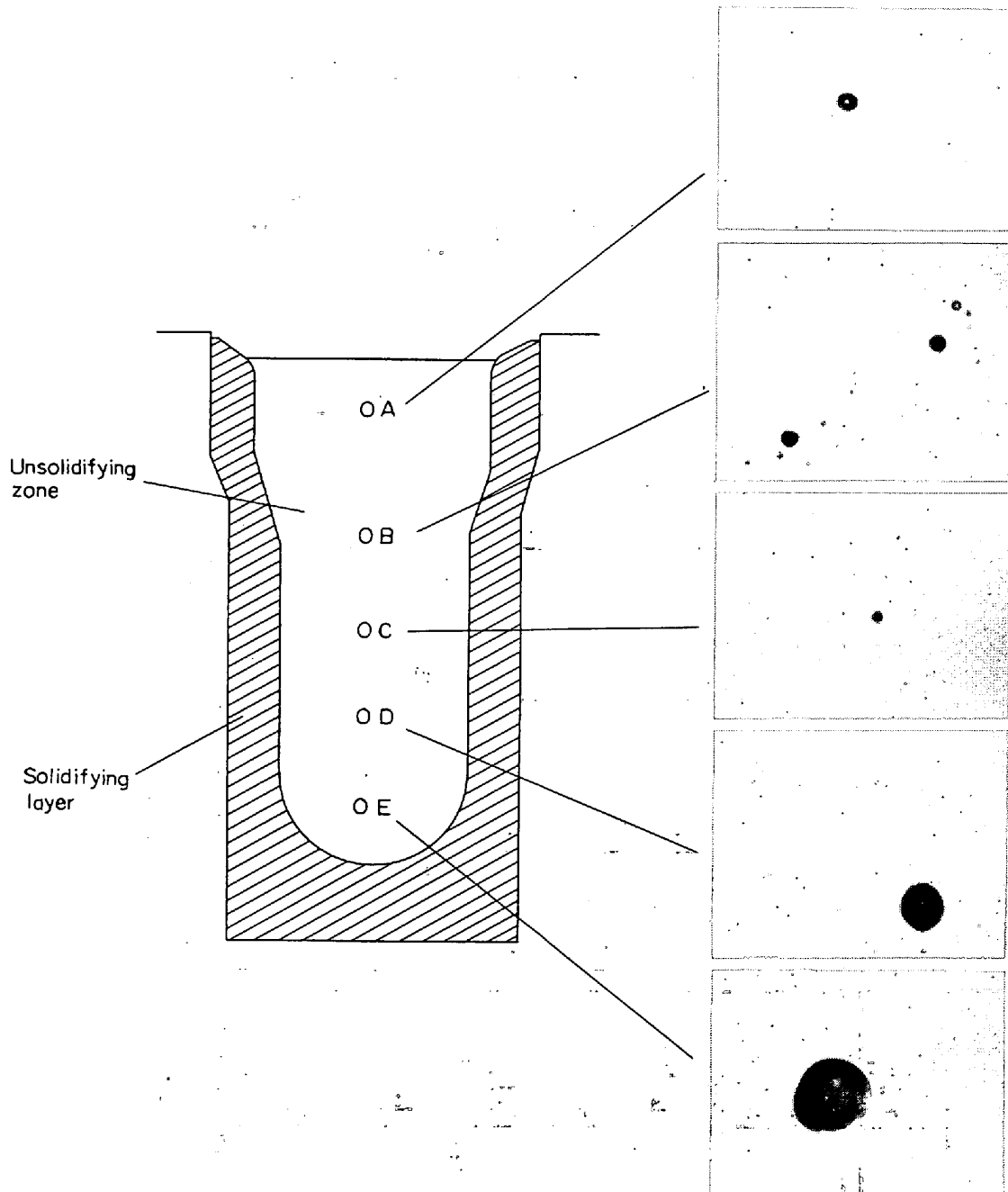


Photo. 3. Maximum oxide inclusions found in each locations along center-line of 3t sand steel ingot at 1hr after pouring.  $\times 400$  (3/4)

AL: 多量に発生しており, この時期でのほとんどがこの種のものである。しかしサイズは  $10\mu$  以下のものが大部分である。

SM: ほとんどみられない。

vi) 凝固後

SI: 量は少なく場所的にも著しい特徴は認められない。またサイズも凝固過程に較べ大差ない。

AL: 量ならびに場所的には著しい特徴が認められない。しかしサイズは凝固過程に較べ増大している。

SM: 凝固過程に較べ各位置ともに量およびサイズが

著しく増加しており, 本体下半部の負偏部 (Fig. 22 の d~i に相当) では  $70\mu\phi$  程度のもも発生している。

しかし場所的には下半部に多量に発生し, 上半部では比較的少ない。また比較的大きなものの内部には AL が多量に認められる。

SS (比較的多量の硫化物に抱含された珪酸塩): 凝固過程ではほとんどみられなかつたが, 凝固後ほぼ全域に発生している。しかしサイズはいずれも  $10\mu$  以下の微細なものに限られている。

凝固後本体下半部負偏析部にみられる粗大化した酸化

物系介在物の代表例を Photo. 4 に示す。

2. EPMA 調査結果

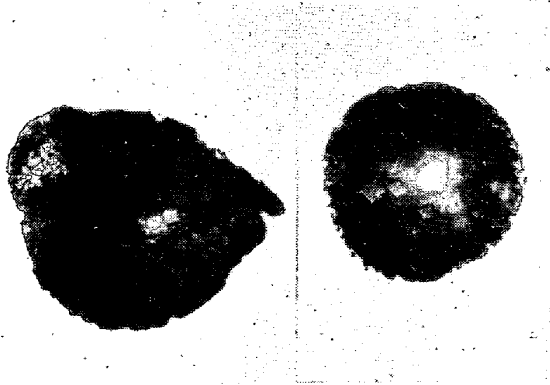
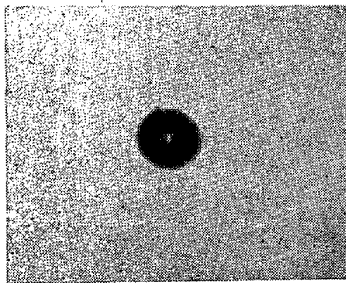
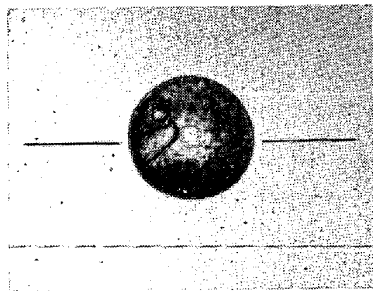


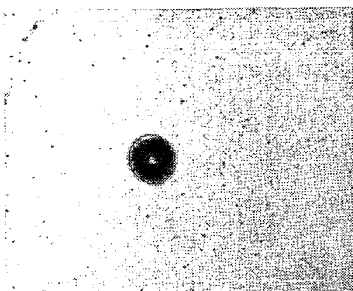
Photo. 4. Macro oxide inclusions found in negative segregation zone after solidification.  $\times 400$  (1/1)



IYD ( $\times 660$ )



IYE-a ( $\times 660$ )



IYE-b ( $\times 660$ ) (9/10)

Photo. 5. Optical images of oxide inclusions for EPMA examination found in solidification process.

凝固過程に採取した試料中にみられる介在物ならびに凝固後鋼塊中にみられる介在物について代表的なものを選び、それらの内部組成を EPMA で調査した。

調査試料の採取条件は Table 5 のとおりである。

Photo. 5 (凝固過程), Photo. 6 (凝固後) に調査試料の光学顕微鏡像 (写真中実線は scanning line を示す) をそれぞれ示す。また調査結果を Table 6 に示す。

これに示されるように、凝固過程にみられる介在物はおおむね A-zone (マトリックス), B-zone (結晶状析出相もしくは混入物の様相) から成っている。

A-zone はガラス状のアルミノマンガンシリケートであり、これに 8% 前後の CaO と若干の TiO<sub>2</sub> が含有されている。一方 B-zone は Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·MgO (スピネル) が大部分を占め、X線回折結果からも明示された。これに

少量の SiO<sub>2</sub>, MnO が含有されている。しかし 10  $\mu\phi$  以下の微粒子になると、大部分が A-zone のみとなり、B-zone を含まず単一の均質相を呈する傾向がみられる。

また凝固後の介在物においても上述の A-zone, B-zone に類似した zone がみられる。しかし C-zone のごときまったく異質の zone の発現もみられる。

Al 脱酸を行なわないにもかかわらずいづれの zone にも Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が多量にみられ、また一般に CaO の量に較べ MgO が多く興味深い現象を呈している。これらの根源としては、CaO, TiO<sub>2</sub> も発現していることから、一応取鍋などの耐火物 (主としてシャモットレンガ) とスラグとの反応生成物付着層、不純物として脱酸剤中に含有されているものなどが考えられるが詳細は明らかでない。

3.2.2 考察

1. 負偏析部にみられる酸化物系大型介在物の生成時期

検鏡結果によれば、Photo. 3 に示すごとく鑄込後 1hr では凝固を開始していると考えられる負偏析中心部に相当する部分には最大 20~30  $\mu\phi$  の介在物がみられるがそれより上部の未凝固部には 15  $\mu\phi$  以下とくに 10  $\mu\phi$  以下の微細なものしか認められない。またこのような傾向は Photo. 4 に示すように、2 hr 後においても同様に示された。これらの結果から、凝固が開始して

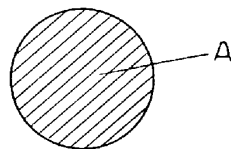
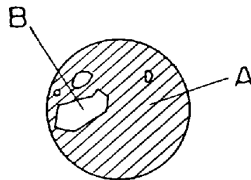
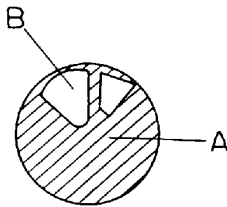


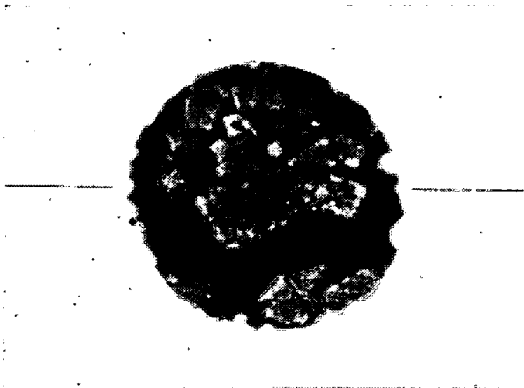
Table 5. Sampling condition of samples for test.

Sample symbol	Sampling time	Sampling location	Remarks
IYD	During solidification at 1hr after pouring.	D part in Fig. 1, namely a part corresponding to upper end of negative segregation zone.	Size: about $10\mu\phi$ Shape: spherical shape. Heterogeneous zone is found in inside of matrix.
IYE-a	do.	E part in Fig. 1, namely a part corresponding to center of negative segregation zone.	Size: about $23\mu\phi$ Shape: spherical shape. Heterogeneous zone is found in inside of matrix.
IYE-b	do.	do.	Size: about $8\mu\phi$ Shape: spherical shape. Wholly homogeneous.
YA3	After solidification	E part in Fig. 1, namely a little lower part than center of negative segregation zone.	Size: about $53\mu\phi$ Shape: spherical shape. Heterogeneous zone is much found in inside of matrix.

Table 6. Results of EPMA tests on oxide inclusions during and after solidification.

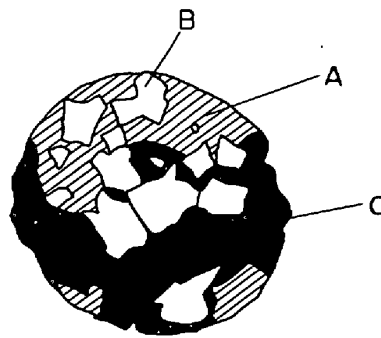
Time	During solidification					After solidification		
	IYD		IYE-a		IYE-b	YA3		
Sample								
Zone	A	B	A	B	Homo	A	B	C
Oxides(%)								
SiO <sub>2</sub>	34	5	40	28	43	41	—	38
MnO	13	9	14	11	18	13	9	—
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	28	68	29	44	26	33	60	37
CaO	11	—	9	6	6	8	—	21
MgO	—	22	11	29	8	14	24	—
TiO <sub>2</sub>	2	—	2	2	2	2	2	—
Total	88	104	105	120	103	111	95	96

いる部分ではもはや介在物の浮揚はほとんど阻止され、凝固の進行とともに徐々に成長し、これより上部の未凝固部では比較的大きな介在物 ( $20\mu\phi$ 以上) がほとんど



YA3 (x 660) (5/6)

Photo. 6. Optical image of oxide inclusion for EPMA examination found in negative segregation zone after solidification.



浮揚を終了し、微細なものだけが残存していることが推定される。

したがって介在物の成長は主として dendrite の生成が開始されてから成長を終了するまでの固液共存状態で行なわれるといえよう。

一方負偏析部にみられる凝固後の介在物は、Photo. 4にも示されるように  $50\sim 70\mu\phi$  と凝固過程に較べ著しく粗大化している。このことはまた介在物の成長が凝固終了までの dendrite の成長時期において著しく進行したことを示すものであり、鋼塊中に残存している大型介在物の大部分はこの時期に生成されたと考えられる。

2. 負偏析部にみられる酸化物系大型介在物の生成機構、検鏡結果によれば、凝固初期では微細なシリケート (マトリックス) と  $Al_2O_3 \cdot MgO$  (スピネル) が主体で、これとスピネルを包含した比較的大きなシリケートが若干含まれている。一方凝固後では量、サイズともにシリケートは著しく増大しているが、スピネルは双方ともにあまり著しい差異は認められない。またシリケート中には凝固初期と同様にスピネルを包含しているものが多数認められサイズが大なるもの程多量に包含している傾向がみられる。

この両者の比較から酸化物系大型介在物の生成機構はつぎのように考えられる。

まず凝固初期に較べ凝固後ではシリケートの量ならびにサイズが

著しく増加している。このことは凝固過程においてシリケートの生成が多量に行なわれ、しかも成長が活発に行われたことを示している。このうち多量に生成される原因としては温度降下にもなう平衡のずれ、ならびにデンドライトの成長にもなう成分の濃化現象により排出されるSi, Mn, Al, Oなどが、凝固開始前にすでに存在しているシリケート(400倍では検出できない微細なものも多量にあると推定される)の表面を核にいわゆる不均質核生成を行ないながら結合していくことが考えられる。とくに負偏析部では凝固が遅滞すると考えられるので、これらの介在物を中心に多量の酸化物が生成され、同時に成長していくものと考えられる。

一方凝固初期ならびに凝固後のある程度粗大化したシリケートの内部にはスピネルが包含されている。しかも粗大化の進行したものほど多量のスピネルを包含している。このことは上述の理由により成長したシリケートが個々の成長を継続しながら、同時にスピネルを包含し、さらにそれらが結合し成長していくものと推定される。

もしこのような現象が確かだとすれば、凝固過程におけるシリケートの結合は活発に行なわれ、しかもスピネルのような介在物が存在している場合にはその粗大化は一段と促進されることが考えられる。またこの結合作用には溶鋼—介在物間、介在物(シリケート)—介在物(スピネル)間の界面張力ならびにデンドライトの生成、成長時のメカニズムが著しい影響をおよぼすものと思われる。他方このように考えると、スピネルのような結晶質の固体は必ずしも従来一部の間で考えられてきたように溶鋼の結晶核とはならないことになる。

マトリックス中のスピネルのサイズは凝固初期におけるよりも凝固後の方が大となつてはいるが、このことはいつたん包含された微細なスピネルがマトリックス内において成長したことを示すものとする。

いずれにしてもシリケート系介在物の粗大化には、このような凝固過程における結合作用がきわめて重要な役割を果す可能性のあることに留意すべきであろう。

なお結合のメカニズムについては未だ不明な点が多いため、詳細な検討を行ない別報にて報告する予定である。

### 3.3 Al 脱酸鋼塊における酸化物系介在物の多発ならびに群状化の機構

従来介在物は溶鋼中に懸濁し、鋼塊の凝固に際して結晶核的作用に与るとされ、とくに  $Al_2O_3$  のように固體粒子として存在しているものはその傾向が大であると考えられてきた。またこのような考えが基盤となり、いわゆる沈殿晶説が提起され、負偏析部の生成機構ならびにこの部分に多発する大型群状酸化物の成因が論じられ

てきた。

しかしながら、前述のごとく著者らは一連の実験結果から沈殿晶説には多くの問題点があることを指適した。

そこで Si-Mn 複合脱酸の場合と同様の要領で、凝固過程における  $Al_2O_3$  の挙動を根本的に追究し、 $Al_2O_3$  が上述の作用をもたらすかを検討しながら負偏析部に多発しかつ群状に発達して発現する機構について考察を加えた。

なお供試鋼塊は従来の一連の実験における同一形状の 3t 砂型鋼塊を用いた。

#### 3.3.1 実験ならびに調査要領

20t 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 0.33, Mn 0.71, P 0.018, S 0.016)に取鍋で 0.08% Al を添加し、脱酸した後 Fig. 12 に示す形状の砂型に 1540°C で下注法により鑄込み、保温剤および藁で押湯を保温した。ついで Fig. 13 に示すような試料採取器により、鑄込後 1hr, 2hr, 3hr, 4hr の各時期に Fig. 12 に示す軸心部の各位置から同時に試料採取を行ないこれを水冷した。

試験終了後、つぎのような各種調査を行なつた。

- (1) 凝固過程ならびに凝固後鋼塊縦断面全域から採取した試料につきサンド分析(特に  $Al_2O_3$ )を行なつた。
- (2) アルミナ系酸化物の形態を X線回折および E P

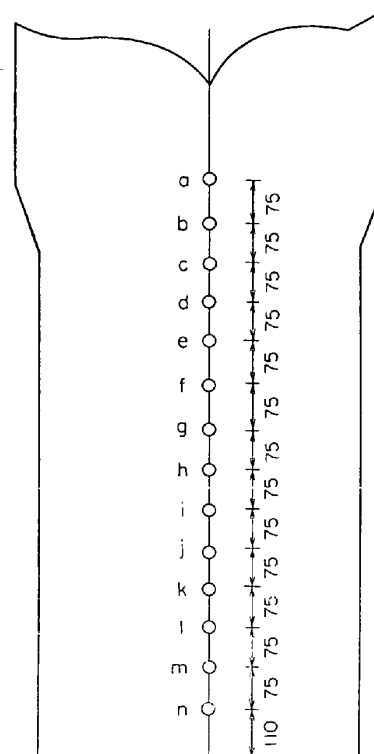


Fig. 25. Sampling locations for microscopic examination of oxide inclusions after solidification of 3t Al deoxidized sand steel ingot.

Table 7. Classified standard of sizes (case of  $Al_2O_3$  particles)

Grade	Size (product of number)	Grade	Size (product of number)
1	1~3	8	64~80
2	4~8	9	81~99
3	9~15	10	100~120
4	16~24	11	121~144
5	25~35	12	145~168
6	36~48	13	169~195
7	49~63	14	196~225

Table 8. Classified standard of sizes (case of  $Al_2O_3$  clusters)

Grade	Size (product of number)	Grade	Size (product of number)
1	1~3	6	36~48
2	4~8	7	49~63
3	9~15	8	64~80
4	16~24	9	81~99
5	25~35	10	100~120

MAで調査した。

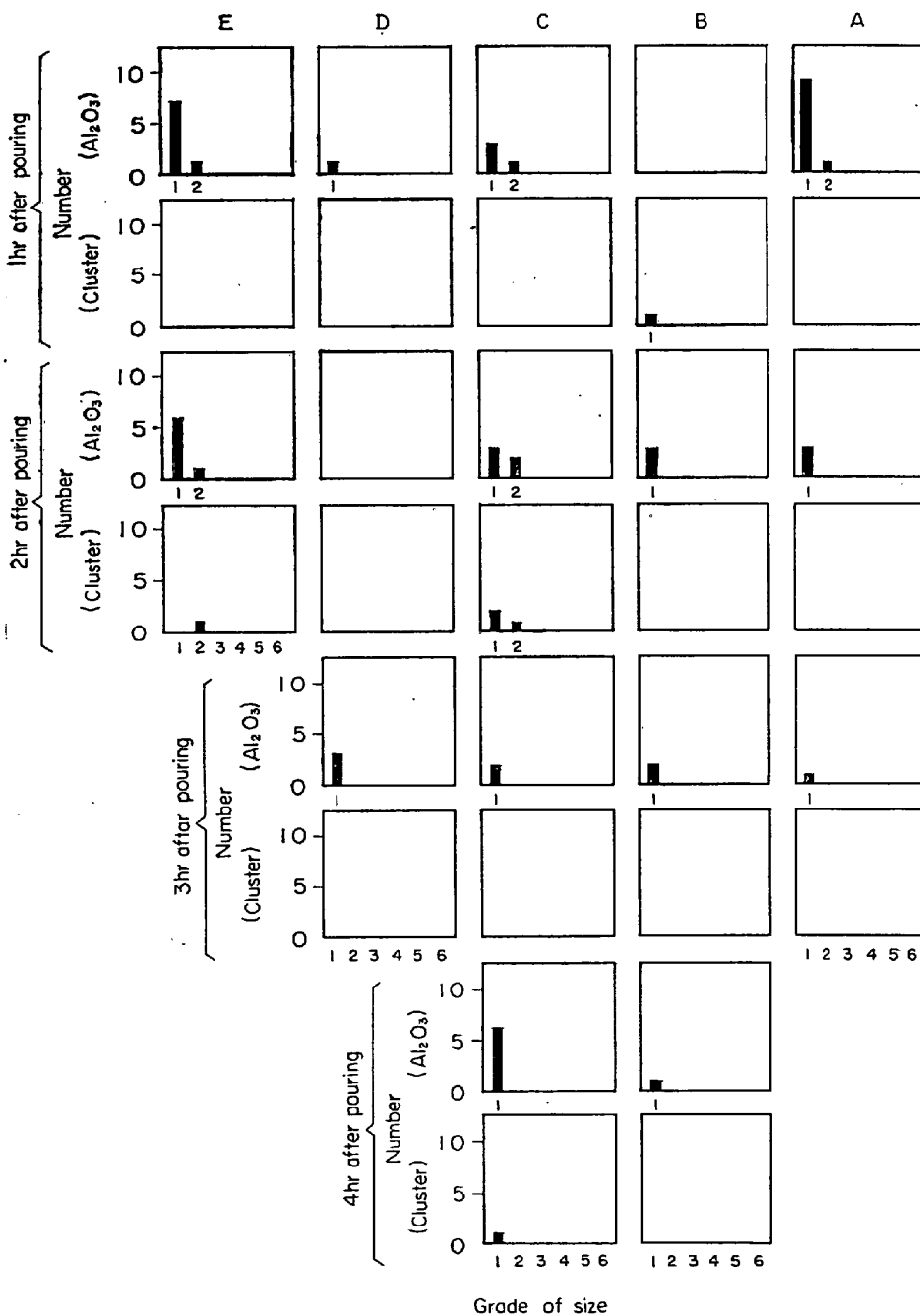


Fig. 26. Results of microscopic examination of  $Al_2O_3$  and alumina clusters at each locations along center-line of 3t Al deoxidized sand steel ingot during solidifying process.

(3) 凝固過程で採取した各試料および凝固後 Fig. 25 に示す鋼塊縦断面軸心部の各位置から採取した各試料につき、一定面積  $50 \text{ mm}^2$  の全域に発現しているアルミナ系酸化物 (酸化物のほとんどが  $\alpha \text{ Al}_2\text{O}_3$  であつた) を倍率400倍で隈なく検鏡し、そのサイズを Table 7, Table 8 に示すような判別要領に基き単体とクラスター (クラスター中の個々のものは単体として扱っている) に別けて判別した。なお凝固過程採取試料の検鏡面には、試料採取時に介在物が上方へ浮揚する可能性を考慮して、上端から約  $15 \text{ mm}$  の長さのグロックを切出し、その縦断面を当てた。

i) 単体の場合

アルミナ系介在物はシリケートの場合と異なり形状が一定していないので、一つの径の長さをもつてサイズを判別することは困難である。そこでこの場合には長径と短径の長さをおさえその積をもつてサイズを判別することにした。長さの基本最小幅はシリケートの場合と同様に  $6 \sim 12 \mu$  を番号1とし爾後  $6 \mu$  増すごとに番号を1ずつ増すことにした。したがつてサイズの判別は Table 7 に則り、たとえば長径の番号が3、短径の番号が2の場合、サイズは  $2 \times 3 = 6$  長径の番号が6、短径の番号が1の場合も矢張りサイズは  $6 \times 1 = 6$



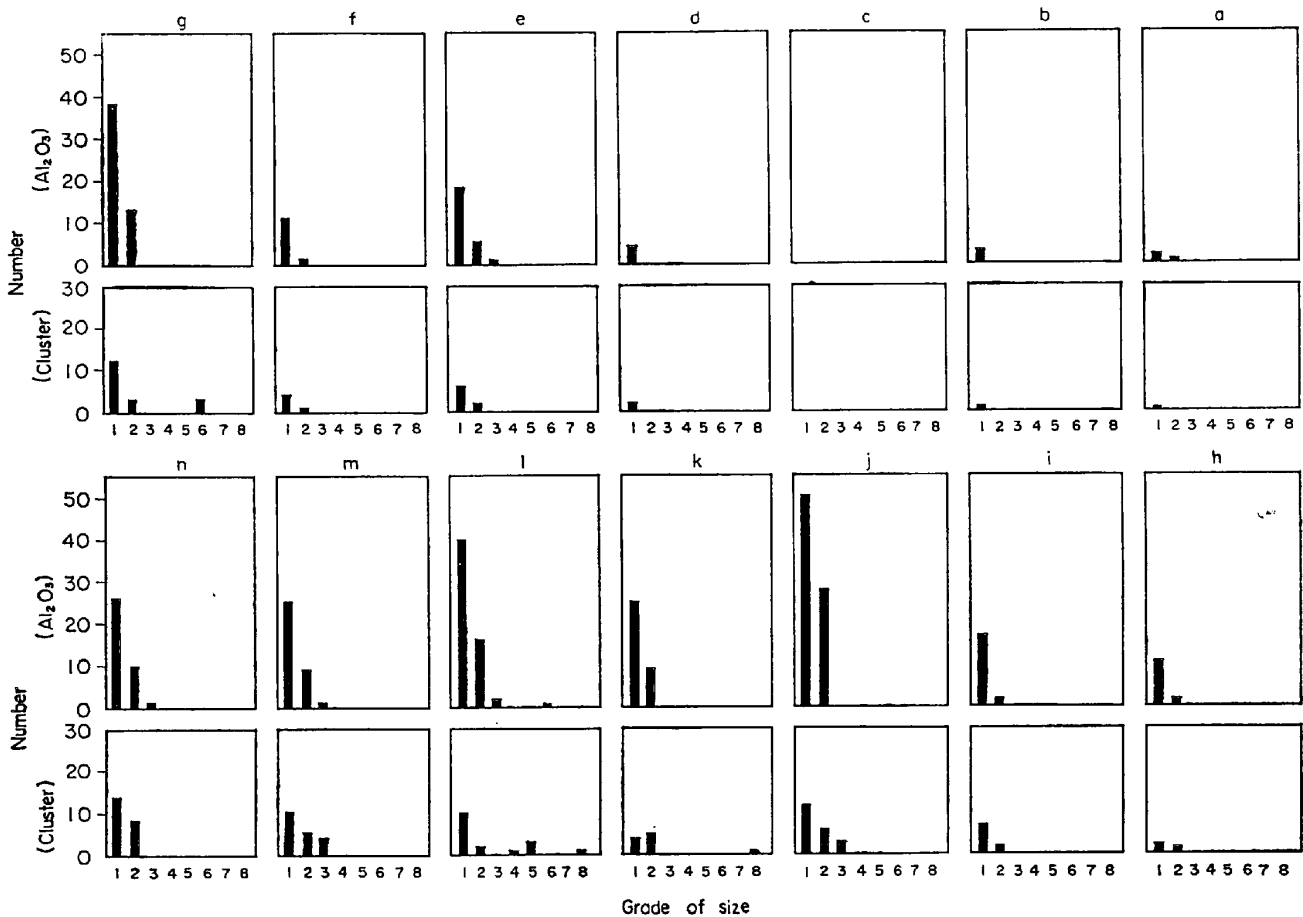


Fig. 27. Results of microscopic examination of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and alumina clusters at each locations along center-line of 3t Al deoxidized sand steel ingot after solidification.

と面積的には同等に扱い等級は2になるわけである(学振法第1法用格子を使用)。

ii) クラスターの場合

基本最小幅 6~24 $\mu$  を1とし, Table 8 に則り単体の場合と同様に等級を定義している。

3.3.2 実験結果

1. 鋼塊凝固過程における Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の挙動

検鏡, X線分析ならびに EPMA 走査結果によれば, 凝固過程および凝固後鋼塊中にみられる酸化物系介在物は大部分が  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> であった。

鋼塊凝固過程の各時期に Fig. 12 に示す位置から採取した各試料ならびに凝固後 Fig. 25 に示す軸心部の各位置から採取した各試料ならびに凝固後 Fig. 25 に示す軸心部の各位置から採取した各試料の1定面積 50 mm<sup>2</sup> の範囲に発現している Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> およびクラスターの分布状況を Fig. 26, Fig. 27 にそれぞれ示す。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒子につき凝固過程と凝固後を比較すると, 6 $\mu$  以上のサイズのものについては後者の方が量は一段と多く, サイズもある程度大となっている。またクラスターも後者に多くみられ, サイズも著しく大となっている。このよ

うな傾向は負偏析部においてとくに顕著である。

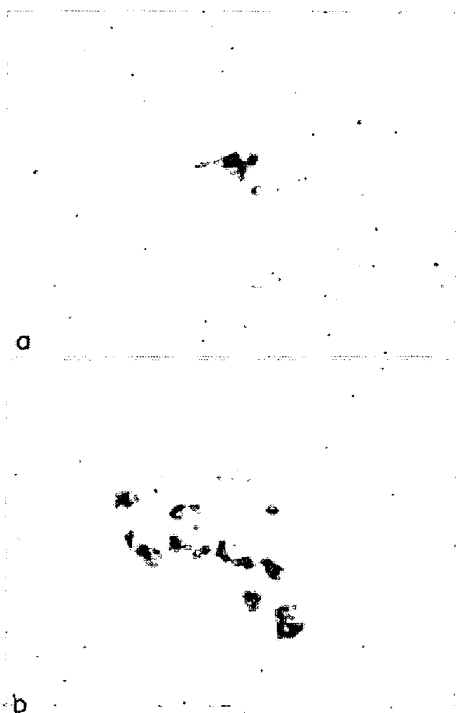
一方凝固過程についてみた場合, 6 $\mu$  以上の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒子ならびにクラスターは量, サイズともに著しい変動はみられずむしろ時間の経過とともに減少の傾向がみられる。しかし凝固層の先端に近い半融状態部(試料採取が可能な程度)と凝固がほとんど行なわれていないと考えられる部分とを比較した場合, 前者の方が常に Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒子が多く存在する傾向がみられる。

このことから Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の生成, 成長を含め負偏析部における Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒子の集積, クラスターの生成などの諸現象は, この部分において凝固がある程度進行した時期から完了までの凝固過程の後半において顕著に行なわれることが推定される。

Photo. 7~Photo. 9 に凝固過程, 凝固後の各位置にみられる代表的な Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒子およびクラスターの光学顕微鏡像をそれぞれ示す。

柱状晶部, 負偏析部にみられるものの中には硫化物をともなっているものが比較的多い。

また軸心部における凝固過程および凝固後の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の分析結果は Fig. 28のとおりである。



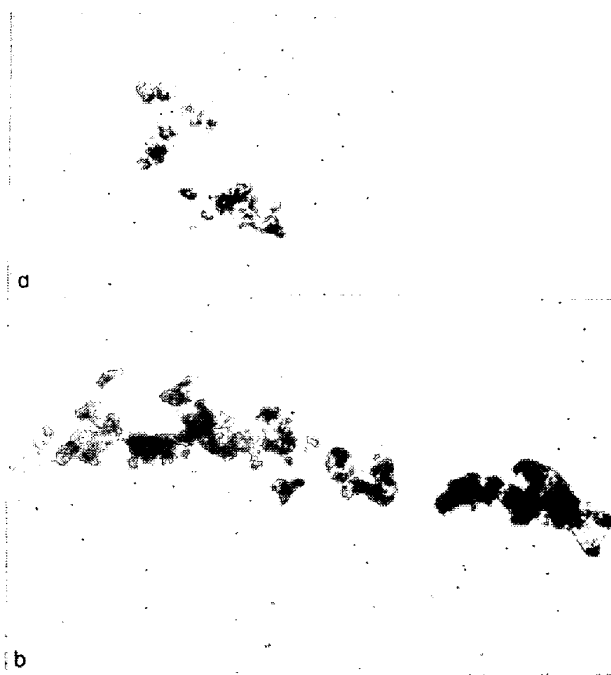
a) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> found in unsolidifying zone ×400 (1/1)  
 b) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> found in solidifying zone ×400 (1/1)

Photo. 7. Typical images of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> found in solidifying process.

## 2. 鋼塊縦断面における Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の発現状況

鋼塊縦断面における Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の分布状況を Fig. 29 にまた鋼塊表層部 (チル晶部, 柱状晶部) における Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の詳細なる分布状況を Fig. 30 にそれぞれ示す。

これらに示されるように, 鋼塊周辺部の表面から 5 mm 以内のいわゆるチル晶部では Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> はいずれの部分でも 150 ppm 以上 (取鍋で約 130 ppm), 高い部分では 500 ppm 以上となつている。また負偏析部と較べた場合 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒子のサイズは同等であるが, クラスターのサイズは小さい。しかし量は同等もしくは多い。一方



a) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> found in chilled crystal zone 400 (9/10)  
 b) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> found in columnar crystal zone 400 (9/10)

Photo. 8. Typical images of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> found in chilled and columnar crystal zones after solidification.

柱状晶部ではいずれの部分もチル晶部よりも一段と低く約 70 ppm と均一な分布を示している。この部分にみられるクラスターは柱状晶の成長方向に平行に発現し, 凝固過程で柱状晶間隙に捕捉された様相を呈している。

また柱状晶部から内部の等軸晶部では上半部と下半部では軸心に向かうにともない増加の傾向を示し, ほぼ負偏析部の中心で最高値を示している。これに対して上半部では軸心に向かうにしたがい逆に減少しているが, 最終凝固部に近づくにともないふたたび増加の傾向を示し, しかも急激に増大している。

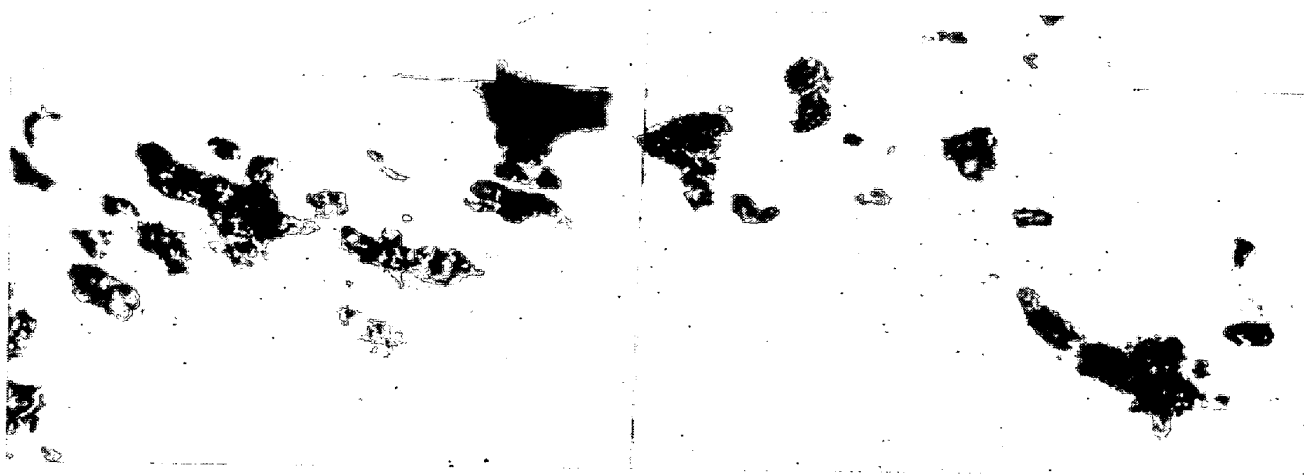


Photo. 9. Typical images of cluster-like Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> found in negative segregation zone after solidification. ×400 (4/5)

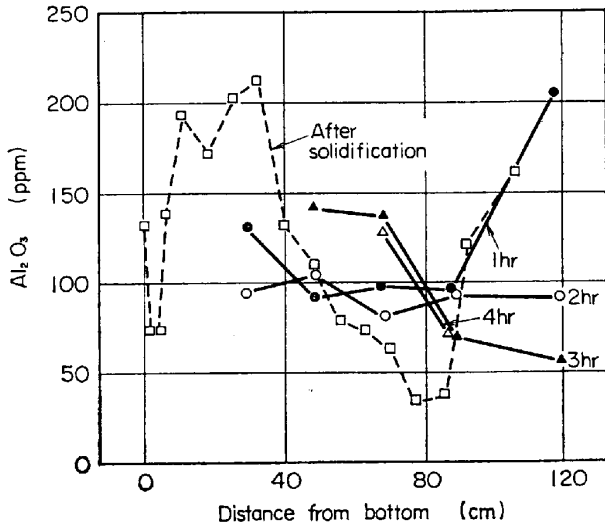


Fig. 28. Change of  $Al_2O_3$  during solidifying process and after solidification in 3t Al deoxidized sand steel ingot.

### 3.3.3 考察

#### 1. $Al_2O_3$ が負偏析部に多発する理由

Fig. 28 において負偏析中心部が凝固しつつある時期と凝固後の  $Al_2O_3$  量を比較すると、前者は后者よりも低値を示している。この位置での最終試料採取時から凝固終了までは 1hr 以内（少くとも負偏析中心部の凝固終了時期は casting 後 3 hr 以内である）と思われるが、その間に  $Al_2O_3$  が 2 倍近くに増加している理由としては一応つぎのことが考えられる。

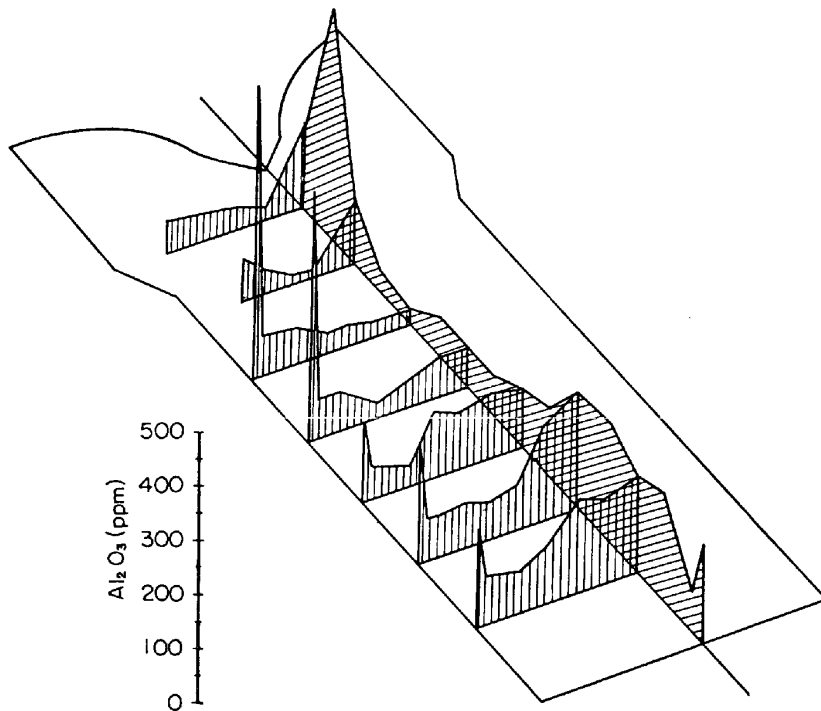


Fig. 29. Distribution of  $Al_2O_3$  in 3t Al deoxidized sand steel ingot.

- i) 上方からの沈殿による。
- ii) 凝固にともない周囲から排出されたものが捕捉される。
- iii) 新たに生成される。

しかし casting 後 3 hr において負偏析部の上方の溶鋼中で  $Al_2O_3$  が 2hr 後の約 1.5 倍に増加し、しかもこの部分より上方では前述のごとくまだ凝固が開始されていないと推定される。このことからこの増加は結晶の沈殿作用によるものとは考えられない。したがって負偏析部における凝固後の増加が上方からの沈殿によるものと考えたとこの部分の  $Al_2O_3$  は減少していなければならないはずであり、1.5 倍の増加の説明がつかないことになる。

また Fig. 26 と Fig. 27 との比較からもわかるように、凝固後負偏析部にみられる  $Al_2O_3$  の量に較べ、負偏析部の凝固が完了するまでの凝固過程中その上部に存在する  $Al_2O_3$  の量はかなり少なく、負偏析部における増加がこの部分の  $Al_2O_3$  の沈殿によるものと考えたと物質のバランスがとれないことになる。これらのことから i) の可能性は少ないといえよう。

つぎに ii), iii) であるが、Fig. 30 からも明らかのように、柱状晶部を詳細に調べてみると、どの部分をとっても  $Al_2O_3$  は 60~80 ppm とほぼ一定値を示し、casting 時の約 130 ppm に較べ半分程度に減少している。このことから  $Al_2O_3$  粒子は柱状晶間隙に捕捉されながらも内部に向かい排出されたことが推察される。またこのような現象は等軸晶部においても起こりうるものと思われる。一方負偏析部が形成される際には、この部分に高粘性の半融状態領域が形成されるので、排出された粒子は微細であることも加わって dendrite の間隙に捕捉されながら、徐々に内部に押しやられ凝固終了時に等軸晶粒界に留まるものと考えられる。

このように考えると、凝固した外周部の容積は残存溶鋼部の容積に較べ時間の経過とともにかなり大になるので、柱状晶部をはじめ外周部から排出された  $Al_2O_3$  粒子の量は多量となり、これに濃化にともない凝固過程で生成される量を加えると、等軸晶粒界部の凝固末期においては  $Al_2O_3$  がかなり過飽和になるものと推定されるので、負偏析部を中心に  $Al_2O_3$  が多発する理由も十分成立つものと考えられる。したがって上述の casting 後 3 hr

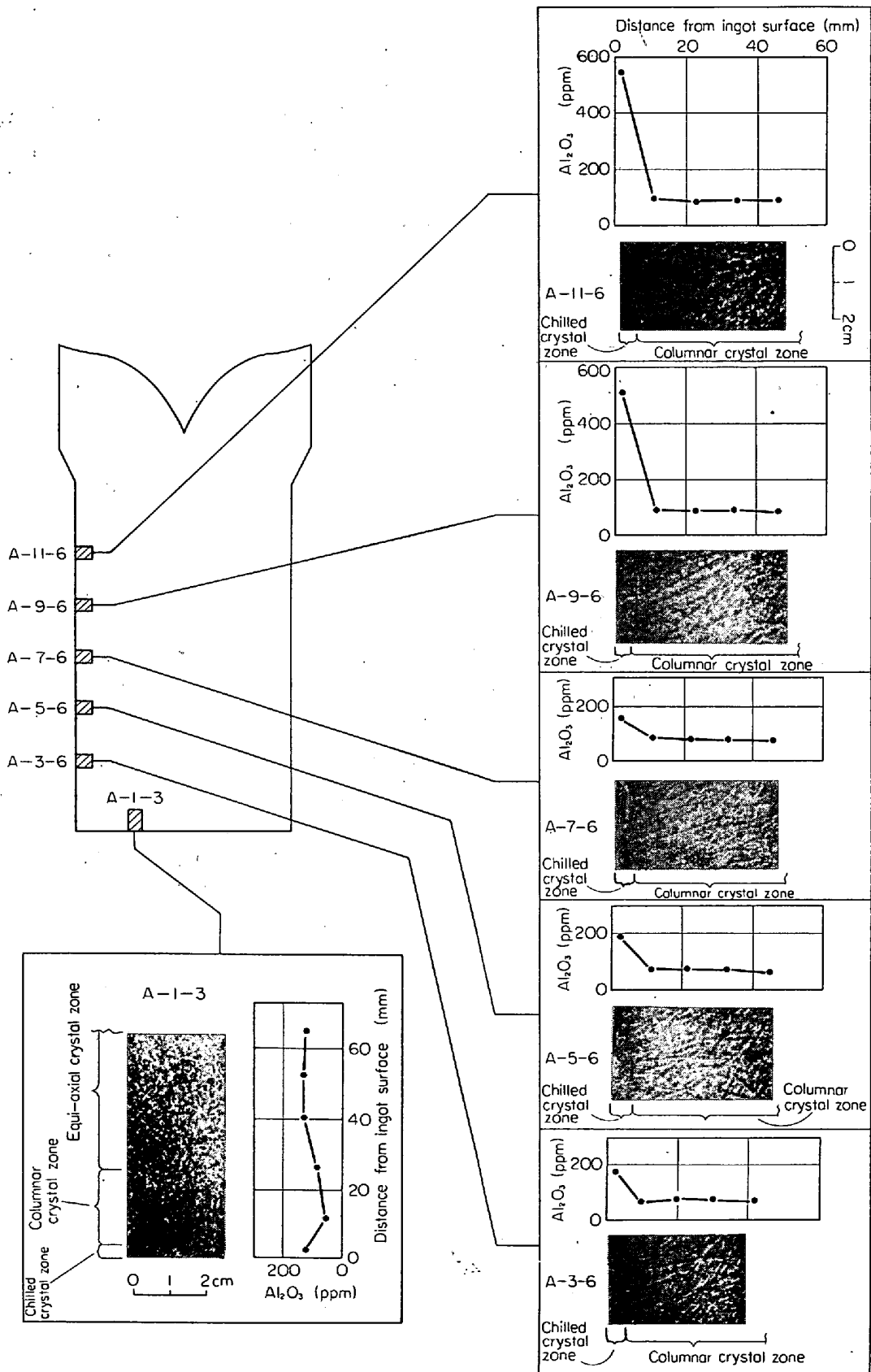


Fig. 30. Distribution of  $Al_2O_3$  in surface layer zone of 3t Al deoxidized sand steel ingot.

における1.5倍の増加は負偏析部での凝固が進行するにともない排出されたと考えるのが妥当であろう。また凝固開始前には  $Al_2O_3$  があまり多くない鋼塊軸心部の頭部において凝固後多量の  $Al_2O_3$  が発現しているが、この現象も ii), iii) を組合せると説明がつくであろう。

2.  $Al_2O_3$  クラスターの生成機構

$Al_2O_3$  クラスターの生成機構についてはまだ定説がなく<sup>30)~32)</sup>、また冷却条件との関係についても急冷するほど生成しやすいという報告<sup>32)</sup>と逆に徐冷されるほど生成しやすいという報告<sup>33)</sup>とがある。

著者らの実験結果によれば、Photo. 8~Photo. 10に示したように、クラスターは急冷部、徐冷部を問わず大なり小なり発現しているが、クラスターのサイズは冷却速度がおそくなるほど増大する傾向が認められた。しかし溶鋼中では  $Al_2O_3$  粒子は個々に独立して存在し、凝固過程においても単独に発現しているものも認められた。

また発現位置は泉田<sup>34)</sup>も指適しているように、柱状晶、等軸晶粒界が大部分で硫化物をともなっているものも多く認められた。

これらの事実から、 $Al_2O_3$  クラスターは少なくとも最終凝固相において形成されることは確かであろう。また  $Al_2O_3$  粒子が集積される確率の高い部分ほど大型クラスターが生成されると考えられる。したがって凝固が理想的徐冷下で行なわれ、その過程で  $Al_2O_3$  粒子が捕捉されることがないと仮定すると、有限凝固においてはすべての  $Al_2O_3$  は最終凝固相に集積され、おそらくクラスターは生成されずに完全に  $Al_2O_3$  だけの集合体だけが生成されるであろう。このことはクラスターを形成している個々の  $Al_2O_3$  の中でも、明らかにいくつかの  $Al_2O_3$  粒子が集積したと思われるものが多く認められたことから推定されよう。またこのような現象は  $Al_2O_3$  と溶鋼間の界面張力が大なため、凝固過程中に未凝固部に排出されることを示している。

しかしながら、実際鋼塊の場合には凝固は有限速度で行なわれ、しかも最終凝固相ではミクロ的な熱移動なら

びにそれに関連して結晶の成長時の挙動に支配されるので、 $Al_2O_3$  が塊状に集積するようなことはない。すなわち最終凝固相では成分元素の濃化が著しく未凝固部全部が過冷却状態になる(これはチル晶部におけるような熱的過冷却の場合にもいえることである)ので、その部分の溶鋼は全体に同時に結晶の核生成ならびに成長を速に行なう。その結果すでに移動しにくい状態にある  $Al_2O_3$  粒子間の間隙は晶出した結晶で埋められ、 $Al_2O_3$  はクラスター状に発現するものと考えられる。

しかしこれはあくまでも1つの考え方であり、確証を掴むためにはさらに詳細な研究が必要である。

3.4 総括

上述の実験結果を中心に負偏析部における酸化物系介在物の多発、粗大化(大型クラスター化も含む)の機構を総括してみる。

負偏析部に発現する介在物は大部分が脱酸生成物であるので、まずこれがいかにして負偏析部に残存するかについて着目してみると、

i) 凝固開始前に生成された、いわゆる一次脱酸生成物の中、微細なものが浮揚しきれずに捕捉される。

ii) 凝固過程に生成された、いわゆる二次脱酸生成物が浮揚できずに捕捉される。

などが考えられるが、i) の一次脱酸生成物の浮揚については一般にかなりはやいとす研究結果が多く報告されている<sup>35)~39)</sup>。たとえば、著者ら<sup>36)</sup>は全面砂型、上面のみ水冷他面砂型および底面のみ水冷、他面砂型の3種類の鑄型(径400mm、高さ300mm)を作り、これらに酸素含有量の多い溶鋼をSiあるいはAlで脱酸処理した後鑄込み、凝固の影響を受けない部分の垂直方向の介在物の浮揚について調べてみた。供試溶鋼の詳細はTable 9のとおりである。その結果はFig. 31に示すとおりで、 $Al_2O_3$  は凝固条件のいかんにかかわらずその影響は受けず、凝固過程にほとんど大部分が上部に浮揚している。一方  $SiO_2$  は凝固条件の影響を受けているが全体としてはやはり相当活発に浮揚が行なわれているこ

Table 9. Condition of molten steel before pouring.

Mould type	Deoxidation method	Chemical composition (%)						Oxide in steel (ppm)					Pouring temperature(°C)
		C	Si	Mn	P	S	Al	Total	SiO <sub>2</sub>	FeO	MnO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
Sand mould	Si-killed	0.06	0.35	0.11	0.017	0.017		254	234	4	4	8	1750
	Al-killed	0.10	0.09	0.28	0.018	0.018	0.116	159	2	1	1	155	1542
Top or bottom chilled mould	Si-killed	0.10	0.49	0.39	0.023	0.021		201	162	4	16	14	1600
	Al-killed	0.08	0.05	0.23	0.017	0.017	0.170	232	3	2	2	195	1580

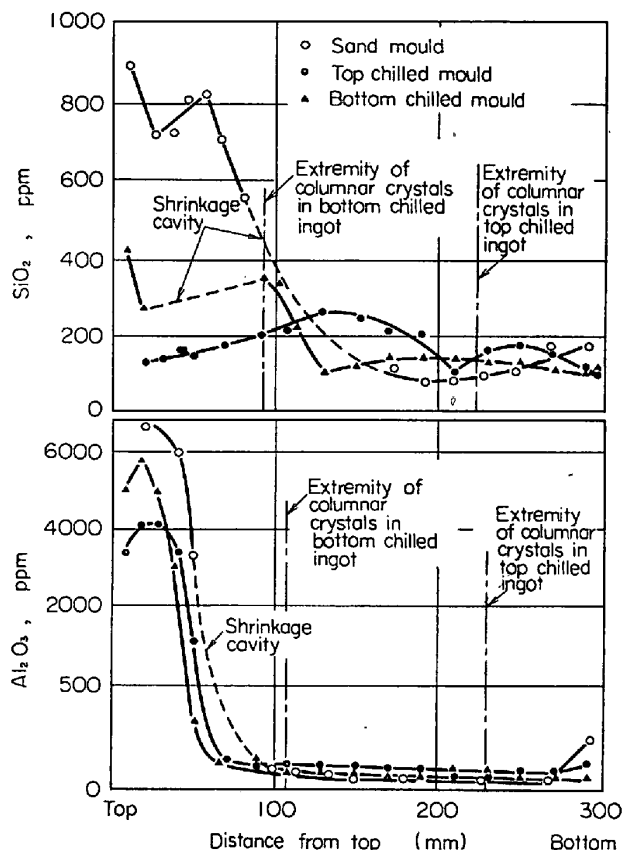


Fig. 31. Vertical distributions of silicate and alumina inclusion in ingot.

とが推定される。また鑄込時の溶鋼中の  $\text{SiO}_2$  を比較すると、全体の  $\text{SiO}_2$  量はかなり増加しており、凝固過程における  $\text{SiO}_2$  の新たな生成を示している。これらの結果からも溶鋼中での介在物の浮揚は、かなりはやい速度で行なわれ、鑄型に注入直後の溶鋼中に存在している大きな介在物は迅速に浮揚し去ることが考えられる。しかしながら、一次脱酸生成物が皆無になるという確証は掴まれておらず、むしろ Fig. 23, Fig. 26, Photo. 3 などに示されるように、鑄型内未凝固溶鋼中には  $10\mu$  以下の微細な介在物（シリケート系、アルミナ系ともに）が残留しているとみるのが妥当と考える。

一方二次脱酸生成物は凝固過程中的濃化現象<sup>40)</sup>と温度降下ともない生成されるので当然残存することが考えられる。

つぎにこれらの脱酸生成物が負偏析部に多く発生し、しかも鑄込直後の初期溶鋼ならびに周囲に較べ多量であるための条件に着目してみると、

a) 負偏析部では脱酸生成物の生成が行なわれ、しかもこの部分に残存する量が初期溶鋼ならびに周囲よりも多くなければならない。

b) 凝固の進行にともない負偏析部の周囲から介在物

の排出が行なわれ、しかも残存する量が初期溶鋼ならびに周囲よりも多くなければならない。

などが考えられる。

まず a) であるが、負偏析部で生成される時期には  $\text{Al}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{O}$  など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晶出し成長する際にはそれが一段と促進され、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（ただし、新たに均質核生成を行ない生成されるものよりも、すでに懸濁している介在物を中心に不均質核生成を行ない生成されるものの方がはるかに多いと思われる）。一方この部分での凝固は *pasty state* が継続された状態下で行なわれるので、温度が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。また浮揚の際には成長しつつあるデンドライトの核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る。

つぎに (b) であるが、Fig. 30 に示されるように、Al 脱酸鋼塊における周辺部（チル晶部および柱状晶部）の様相は、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  が内部に向かって排出されたことを裏づけるような状況を呈している。また Fig. 28 に示した凝固過程における  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の挙動も排出作用を考慮しないと説明が困難である。

このような排出作用はアルミナ系介在物ばかりではなく、シリケート系介在物の場合も同様に行なわれるものと推定される。

したがって負偏析部における酸化物系介在物の多発は以上 a), b) の 2 つの要因によるものと考えられる。

つぎに脱酸生成物が負偏析部で粗大化する問題であるが、これは脱酸生成物自体の性質（とくに物理的性質）とデンドライトの成長とに著しく関連するものと思われる。

すなわち負偏析部における脱酸生成物の成長機構に着目してみると、melt における成長と、デンドライトの成長ともなう相互作用が考えられる。このうち melt における成長については松下ら<sup>41)</sup>による詳細な研究報告があり、これによれば脱酸生成物微粒子への脱酸剤元素および酸素の拡散と浮揚の際の粒子間の吸収が支配的であるとされている。この点負偏析部では温度が低く粘性が大であるため、拡散、浮揚のいずれに対してもあまり効果的とはいえない。しかし前述したようにこの部分では溶融状態のものも含めて脱酸生成物微粒子が多量に存在しており、また凝固が遅滞するためにデンドライトの生成前ならびに成長初期においてもある程度の成長は可能と思われる。

一方デンドライトの成長が進行すると、それにとともに多量の微粒子は次第に濃縮され、同時にデンドライト自体の移動や成長にとともなう排出作用が活発に行なわれるため、脱酸剤元素および酸素が拡散してくる頻度も大となり、また微粒子間の衝突の確率も著しく高くなることと予想される。その結果脱酸生成物は成長を重ね粗大化するものと思われる。その際もし脱酸生成物が溶鋼ならびにデンドライトに濡れにくい(相互間の界面張力が大である)とすれば当然微粒子の移動が容易になり、またデンドライト間隙が脱酸生成物の核生成に有利な条件にあつたり、あるいは耐火物やスラグなどの外的な混入粒子があつたとすれば、それがいかに微細なものであつたにしても成長は一段と促進されるので、脱酸生成物の粗大化はさらに倍加されるものと考えられる。その際アルミナ系介在物とシリケート系介在物では物理的性質の差異(成長し粗大化が行なわれる時点ではアルミナ系介在物は固体、シリケート系介在物は熔融状態であり、溶鋼に対する界面張力も両者の間ではかなりの差異がある)により、前者はクラスター状に後者は球状に粗大化するものと考えられる。

このような半融状態(pasty state)下における酸化物系介在物の粗大化については、目下実験室に定量的な研究を実施中であるが、その一部はすでに報告済みである<sup>42)</sup>。この結果からも、凝固過程において酸化物系介在物の粗大化がいかに顕著に行なわれるかが推定できよう。

#### 4. 結 言

大型鋼塊負偏析部の生成機構ならびにこの部分における酸化物系介在物の多発、粗大化の機構については、従来いくつかの説が唱えられてきたが、これらにはいずれも大きな難点があることを指適した。

ついで3t 砂型鋼塊に関する一連の実験結果を中心に、従来の説とは全く別の考え方でこれを説明しうることを示した。つぎの3点がその基盤となつている。

i) 負偏析部における凝固の遅滞とそれにとともなう分配係数の減少。

ii) 負偏析部における広範囲の凝固

iii) 濃化溶鋼の浮揚

しかしながら、これを結論づけるためにはさらに多くの研究が必要である。

おわりに、本研究の発表を許可された株式会社日本製鋼所常務取締役室蘭製作所長鍵和田暢男氏、同所取締役副所長館野万吉氏に深謝するとともに、彼指導を賜つた同所研究所長下田秀夫氏、同所研究所副所長前川静弥氏

ならびに種々助言と便宜をあたえられた同所製鋼部長守川平四郎氏、同所製鋼課主任前田健次氏に謝意を表す。

また実験に協力された同所研究所曾我政雄、藤森英一、谷口晃造、畔越喜代治、乾勝の諸氏ならびに分析に従事せられた方々に厚く御礼申上げる。

#### 文 献

- 1) Reports on the Heterogeneity of Steel Ingots. J. Iron & Steel Inst. (London), 113 (1926), p. 39
- 2) Reports on the Heterogeneity of Steel Ingots. J. Iron & Steel Inst. (London), (1937), p. 1
- 3) L. NORTHOTT: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), (1937), p. 363
- 4) First Report of the Melting and Metallurgical Committee, B.I.S.R.A.: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 162 (1949), p. 437
- 5) D. R. F. WEST: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 134 (1950), p. 182
- 6) B. GRAY: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 182 (1956), p. 366
- 7) 中川, 百瀬: 鉄と鋼, 52 (1966), p. 1535
- 8) C. BENEDICKS: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), (1937), p. 363
- 9) H. KOSMIDER et al.: Stahl u. Eisen, 77 (1957), p. 133
- 10) 森, 松尾, 谷沢, 山手: 鉄と鋼, 52 (1966), p. 419
- 11) G. S. COLE and K. A. JACKSON: J. Inst. Metals, 93 (1964~65), p. 153
- 12) 飯島, 稲本: 鉄と鋼, 52 (1966), p. 425
- 13) E. MARBURG: J. Metals, 5 (1953), p. 152
- 14) 小野寺, 荒木田: 鉄と鋼, 45 (1959), p. 16
- 15) 守川, 小野寺, 荒木田: 鉄と鋼, 44 (1958), p. 16
- 16) J. W. RUTTER and B. CHALMERS: Canad. J. Phys., 31 (1963), p. 15
- 17) C. WAGNER: J. of Metals, 200 (1954), p. 154
- 18) F. WINEBERG, B. CHALMERS: Canad. J. Phys., 30 (1952), p. 448
- 19) W. MORRIS, W. A. TILLER, J. W. RUTTER and C. WINEGARD: Trans. A.S.M., 40 (1955), p. 463
- 20) W. C. WINEGARD and B. CHALMERS: Trans. A. S. M., 46 (1954), p. 1214
- 21) J. A. BURTON, R. C. PRIM and W. P. SLICHTER: J. Chem. phys., 21 (1953), p. 1987
- 22) 中川, 百瀬, 谷口: 鉄と鋼, 52 (1966), p. 238
- 23) 中川, 百瀬: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 29
- 24) J.H.S. DICKENSON: J. Iron & Steel Inst.(U.K.), 113 (1926), p. 177
- 25) C. H. HERTY and G. R. FITTERER: Trans. Amer. Soc. Treat., 15 (1929), p. 569
- 26) W. ZIELER: Archiv. Eisenhüttenw., 5 (1931), p. 299
- 27) 小池, 駒塚: 鉄と鋼, 42 (1956), p. 1030

- 
- 28) P. H. SALMAN and J. A. CHARLES: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 201 (1963), p. 863  
29) 前川, 中川: 鉄と鋼, 42 (1956), p. 8  
30) 泉田: 学振19委, 7326, 介在 99 (1963)  
31) 一安: 鉄と鋼, 48 (1962), p. 409  
32) LUDIVING: Archiv Eisenhüttenw., 34 (1964), p. 235  
33) 小柴: 学振 19 委, 6284, 介在 46 (1961)  
34) 泉田: 鉄と鋼, 52 (1966), p. 1834  
35) 宮下, 西川: 鉄と鋼, 52 (1966), p. 552  
36) 中川, 古沢: 学振資料, 19委 7511 (1964)  
37) G. BECKER and F. HARDER: Archiv Eisenhüttenw., 20 (1949), p. 363  
38) D. C. HILTY and W. CRAFT: J of Metals, 2 (1950), p. 419  
39) E. PLÖCKINGER: Stahl u. Eisen, 80 (1960), p. 659  
40) 前川, 中川, 藤森: 学振資料19委7402 (1963)  
41) 松下, 塩見, 佐野: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 19  
42) 中川, 百瀬, 谷口: 鉄と鋼, 53(1967), p. 397
-