

70536 キルド鋼塊における逆V偏析の生成機構について*

成 田 貴 一**・谷 口 政 行***

On the Mechanism of Formation of the Inverted V Segregates
in Killed Steel Ingots

Kiichi NARITA and Masayuki TANIGUTI

Synopsis:

The mechanism of formation of the "inverted V" segregation in killed steel ingots was investigated by means of the autoradiographic technique. The results obtained can be summarized as follows:

- 1) An inverted V segregation occurs in the transitional solidification zone, when liquid enriched with solute in the interdendritic region which commonly forms microsegregation begins to move upwards owing to the gravitational force. Then it grows gradually to a larger segregation.
- 2) The inverted V segregation occurs in the transitional solidification zone, but grows mainly in the boundary region between the transitional zone and the liquid bulk.
- 3) The solute concentration inside the inverted V segregation diminishes gradually as it grows larger, but this concentration appear again at the final stage of the solidification.
- 4) The process of the growth of the inverted V segregation is rather the confluence and spread of the liquid which is already enriched with the solute than the enrichment or accumulation of the solute at the so-called solidification front or interface.
- 5) Thus the inverted V segregation is not formed as a result of the solute enrichment at the solidification front, but rather the solute is ejected and enriched at the solidification front through the formation of the inverted V segregation.

(Received Aug. 6, 1969)

1. 緒 言

大型キルド鋼塊の凝固時に発生する逆V偏析（別名ストリング・ゴースト）は重大な内部欠陥の1つとして古くから研究され、その成因あるいは生成機構についてはすでに数多くの報告^{1~16)}がある。しかしそれらにのべられている各見解はいずれもかなり異なっており、まだ定説は得られていない。また逆V偏析そのものの性状についても不明な点が少なくない。

そこで著者らはこの逆V偏析の生成機構をあきらかにすることを目的として、いままであまり用いられていないオートラジオグラフ法¹⁷⁾をおもな実験手段とし、まず逆V偏析部の性状とくに凝固組織と成分偏析をくわしく観察した。その結果、逆V偏析の性状についてあたらしい2, 3の知見が得られた。また従来の諸説も参考にしながらこれらの観察結果にもとづいて逆V偏析の生成機構を検討したところ、その発生、成長および凝固過程についてもいちおうの見解を得た。以下にそれらの結果をまとめて報告する。

2. 実験方法

供試鋼塊としては溶製方法と造塊方法をすこし変えた6本の実用鋼塊を用いた。Table 1にそれらの溶製条件と一般化学成分組成を示す。

まずこれらの鋼塊のいろいろな切断面より採取した薄板状の試料を TRIGA-II 型原子炉のサーマルコラムに挿入し、熱中性子線照射をおこなつて試料中の各元素を放射化した。この場合Fig. 1に示すように熱中性子による放射化断面積の大きい Mn, Cu および Au が他の元素にくらべてとくに強く放射化される。そこでこれらをトレーサーとして利用し、X線フィルム (Fuji Industrial Type 100) を用いてオートラジオグラフを撮影した。なおこの際各トレーサー (⁵⁶Mn, ⁶⁴Cu, ¹⁹⁸Au) の半減期の差を利用して同一試料中におけるそれらの分布状態分離をして撮影した。

* 昭和43年4月、昭和44年3月本会講演大会にて発表 昭和44年8月6日受付

** (株)神戸製鋼所 中央研究所 工博理博

*** (株)神戸製鋼所 中央研究所

Table 1. Characteristic data of the carbon steel ingots tested.

Ingot No *	Steel-making furnace	Pouring condition	Pouring temp. (°C)	Pouring time (min)	Chemical composition (%)									
					C	Si	Mn	P	S	Cu	As	O	N	Au
1	Basic electric arc furnace	Top pouring in open air	1·520	15·3	0·47	0·27	0·62	0·05	0·02	0·11	0·01	0·007	0·008	—
2	〃	Top pouring in vacuum	1·560	16·0	0·42	0·29	0·58	0·02	0·01	0·15	0·01	0·003	0·006	—
3	Acidic open hearth	Top pouring in open air	1·500	15·2	0·43	0·26	0·62	0·02	0·02	0·07	0·01	0·009	0·005	—
4	Basic electric arc furnace	Bottom pouring in Ar gas	1·520	13·2	0·46	0·30	0·64	0·02	0·01	0·17	0·01	0·003	0·004	—
5	Basic high frequency furnace	Bottom pouring in open air	1·550	3·2	0·25	0·24	0·46	0·01	0·01	0·03	0·005	0·005	0·007	0·004
6	Basic open hearth	〃	1·530	7·0	0·36	0·32	0·64	0·01	0·02	0·12	0·01	0·004	0·005	0·004

* Weight of ingot : No 1~4 ; 20 t, No 5; 3t, No 6 ; 4t

このようなオートラジオグラフ法によれば鋼塊の凝固組織および凝固過程に生じるトレーサーの偏析をある程度定量的に知ることができ¹⁸⁾、それと同時にトレーサー

と似た挙動を示す一般成分元素の偏析状況をも定性的に知ることができる。本実験では、各供試鋼塊のとくに逆V偏析とその周辺部について重点的にオートラジオグラフを撮影し、その生成機構を解明する有力な手がかりを得るために、その凝固組織と凝固にともなう成分偏析とくにマイクロ偏析の状況をくわしくしらべた。

またサルファー・プリント法、マクロ腐食法などによる観察もおこなった。Mn, Cu および Au のように凝固時の実効分配係数が1より小さい元素によるオートラジオグラフの結果はサルファー・プリント法あるいはマクロ腐食法による結果と一致した傾向を示すが、後者が元素の化学的存在形態に依存し、定性的な方法であるのに対して、前者は元素の化学的存在形態に無関係であり、検出感度も高く、かつ定量的な取扱いも可能であるという特長をもっている。

3. 逆V偏析部の観察結果

以上のような方法によつて得られた逆V偏析についての解察結果をまとめるとつぎの(1)~(23)のとおりである。まず逆V偏析の発生位置と形状についてはつぎのことが認められる。

(1) 鋼塊内における逆V偏析の発生領域はかなり広いが、鋼塊頭部側中間部の粗大な樹枝状晶組織の領域に比較的多く発生し、鋼塊外周側の柱状晶域、底部側の

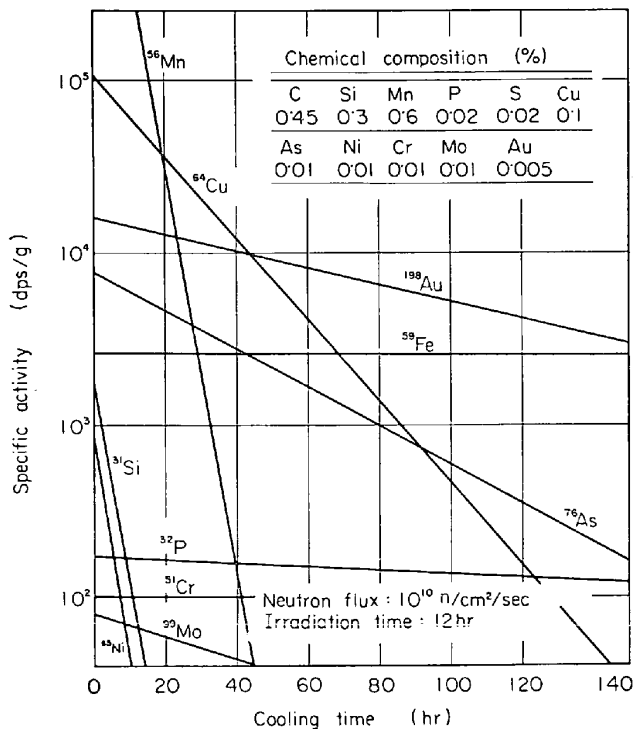


Fig. 1. Radionuclides produced in a carbon steel after irradiation by the thermal neutrons of a reactor and their decay curves.

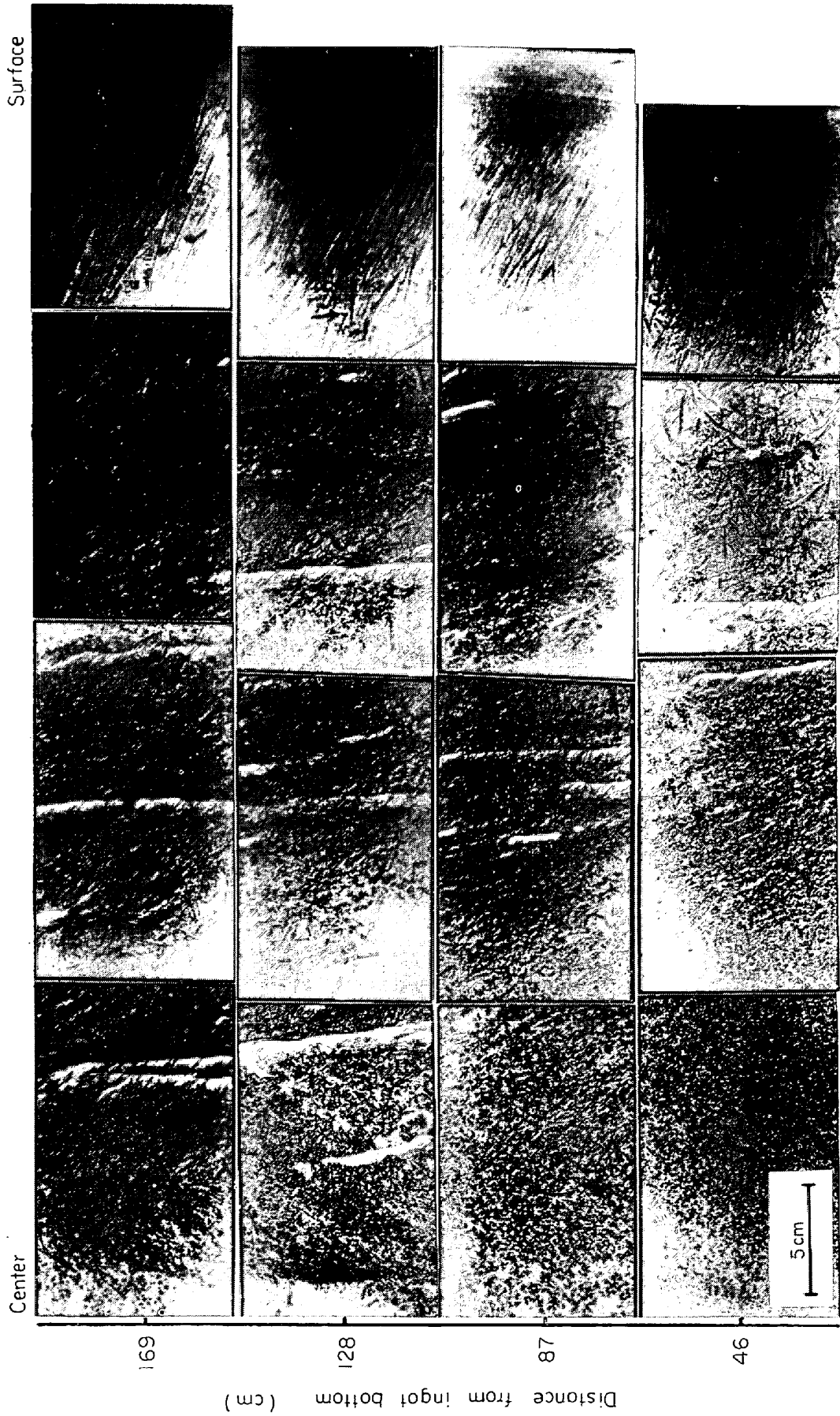


Photo. 1. Autoradiograph of ^{64}Cu showing inverted V segregates in the vertical section of the 20 t carbon steel ingot containing 0.17% Cu.

負偏析域および中心部のV偏析域には発生していない (Photo. 1). またこれらの逆V偏析は鋼塊の中心線に対してはほぼ対称的に分布している.

(2) 逆V偏析は鋼塊縦断面では幅数 mm, 長さ数 10~数 100 mm の帯状を呈し, 横断面では直径数 mm



Center ← 5mm

a) Vertical section b) Transverse section

Photo. 2. Autoradiographs of ^{64}Cu showing solidification structure and microsegregation in an inverted V segregate and the surrounding region.

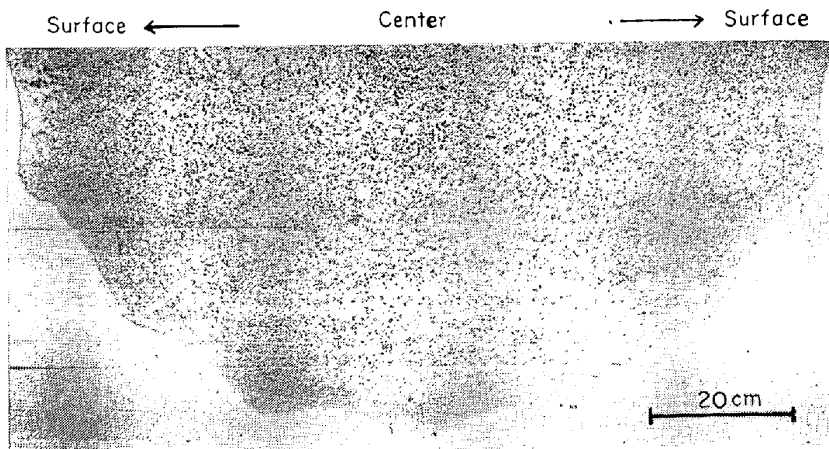


Photo. 3. Sulphur print showing the distribution of the inverted V segregates in the transverse section of a 20 t carbon steel ingot.

の円形に近い形をしており, 立体的には鋼塊の縦方向に伸びたひも状を呈している. またその輪郭は鋼塊の外周側のほうが中心側よりも鮮明でなめらかであり, その鮮明度は逆V偏析の発生位置によつてあまり変化していない (Photo. 1, 2).

(3) 逆V偏析は鋼塊縦断面では半径方向に断続的に発生しており, 規則的な周期性は認められない (Photo. 1). また横断面でもランダムに点々と分布しており, たとえば鋼塊中心部に中心点をもつ同一円周上に連なつて分布するなどの傾向は認められない (Photo. 3).

(4) 個々の逆V偏析の成長方向は, 一般には鋼塊がその位置まで凝固したときの巨視的な凝固面に平行な方向よりもすこし鋼塊中心側へ傾斜している (Photo. 4). しかしたとえば成田, 森ら¹⁹⁾が供試鋼塊 No 2 と同じ造塊条件を用い, 計算によつて求めた凝固面と比較すると, それらにほぼ平行なものも数多くみられ, とくに大きいものほど平行に近い (Fig. 2).

(5) 同じ鋼塊の同じ領域でもいろいろな大きさの逆V偏析がみられるが, それら以外に普通逆V偏析とよばれるものよりも小さいが, 微視的な樹枝状偏析すなわちマイクロ偏析よりは大きく, 逆V偏析の“ひな型”とでもいふべき正偏析が多数みられる. したがつてこれらを含めると, 鋼塊内にはきわめて大きい逆V偏析から非常に小さくてマイクロ偏析とほとんど区別できない程度の正偏析までいろいろな大きさの正偏析が形成されている. またこれらはいずれもひも状を呈しており, 小さいものは鋼塊中心側へ傾斜し, 大きいものほど垂直上方あるいは凝固面に平行な方向に成長している (Photo. 1).

(6) これらのうち小さい逆V偏析あるいはそのひな型は, 一般によく発達した樹枝状晶の主軸の下側, とくにその先端部の下側にしばしばみられる (Photo. 5).

(7) 個々の逆V偏析の太さは巨視的にみるとその全長にわたってあまり変化していないが, 1部のものとは比較的小さい逆V偏析では底部側ほど細く頭部側ほど太い傾向がある (Photo. 1). またそれらは底部側では傾斜し, 頭部側ほど垂直上方を向いている場合が多い.

(8) 鋼塊底部あるいは押湯部に発生している逆V偏析には, 一般の傾向とは逆に外周側へ傾斜しているものもあるが, この部分では凝固面もまた外周側へ傾斜した上広型をしており, これらの逆V偏析もやはり凝固面に対してはほぼ平行であり, その傾斜角以上には傾斜して

いない (Fig. 2).

(9) これらの外周側に傾斜した逆V偏析のうちとくに鋼塊 No 2 の押湯部に発生しているものには、一般の逆V偏析の場合とは逆にその輪郭が鋼塊外周側よりも中心側の方がより鮮明でなめらかなものも 2, 3 認められる (Photo. 6).

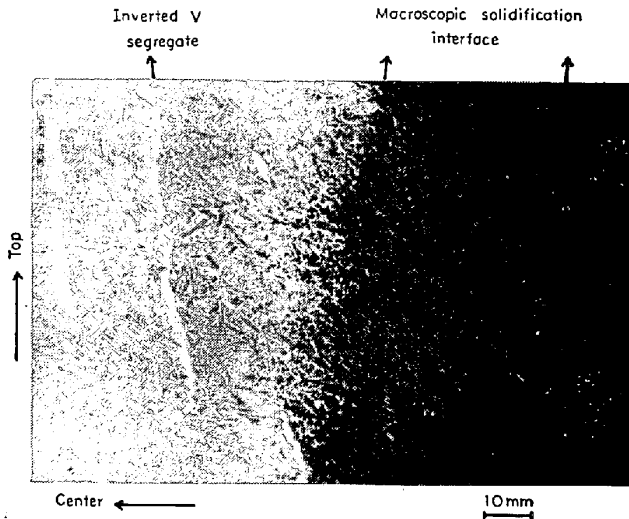


Photo. 4. Comparison of growth direction of some inverted V segregates in the 3 t ingot with the macroscopic solidification interface revealed by Au addition.

つぎに逆V偏析部とその周辺部の凝固組織についてしらべると、つぎのことが認められる。

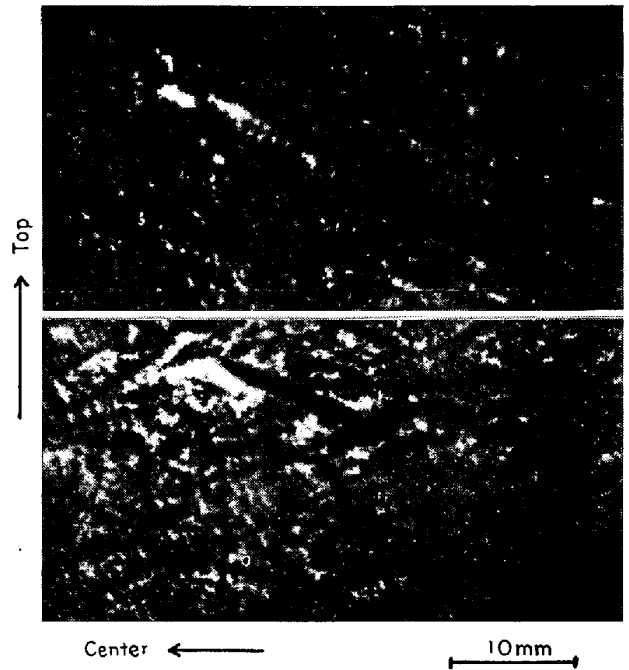


Photo. 5. Small segregates beneath the large dendrite arms which can be considered as the infants of the inverted V segregates. (⁶⁴Cu)

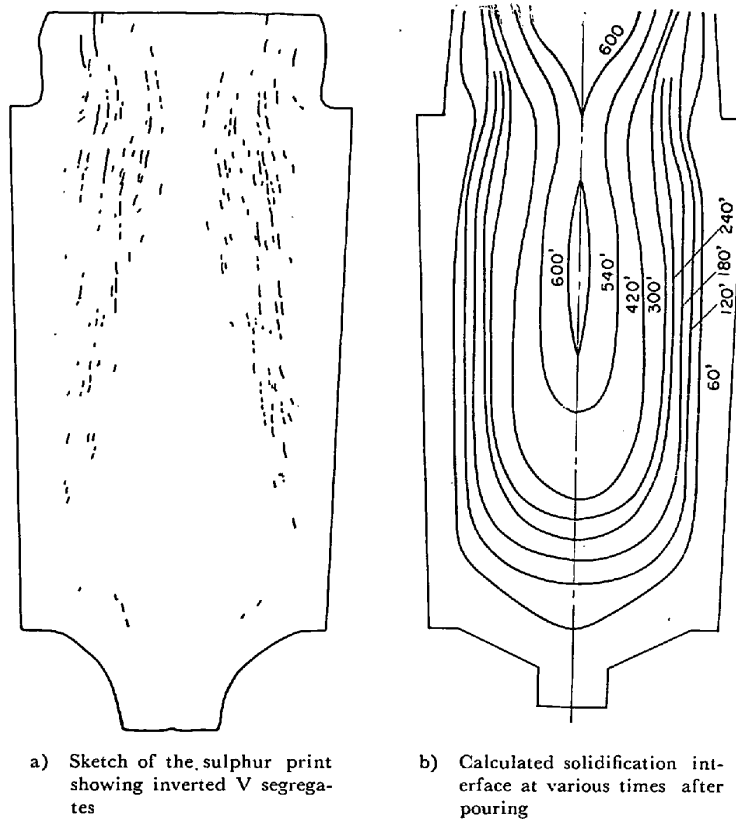
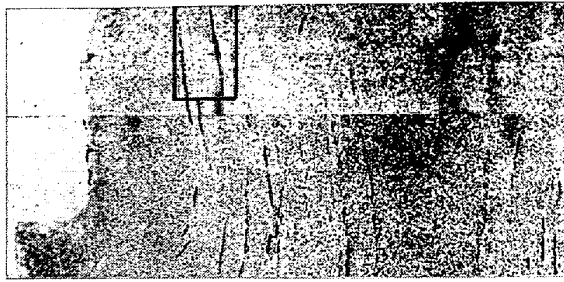


Fig. 2. Comparison of the growth direction of the segregates in the No 2 test ingot with the calculated solidification interface.



a) Sulphur print



b) Autoradiograph (^{64}Cu)

Photo. 6. Inverted V segregates which are inclined to the outside and have clear inside outlines.

(10) 一般にV逆偏析が多く発生している領域は、成長方向の不規則な比較的粗大な樹枝状晶からなる凝固組織を示し、またV逆偏析の内部も樹枝状晶組織を示している (Photo. 7). 粒状晶域に発生している逆V偏析もあるが、これらもその内部はやはり樹枝状晶組織になっている (Photo. 8). すなわち周辺部が樹枝状晶組織あるいは粒状晶組織のいずれの場合にも逆V偏析の内部は樹枝状晶組織を示し、しかも一般に内部の組織の方が周辺部のそれよりも微細である (Photo. 7~9).

(11) また一般に周辺部の組織には方向性が認められないが、内部の組織には方向性が認められる. すなわち多くの逆V偏析においてその内部の凝固組織には鋼塊外周側の下方から鋼塊中心側の斜め上方へ向う方向性がみられる (Photo. 7~8). このように逆V偏析のとくに大

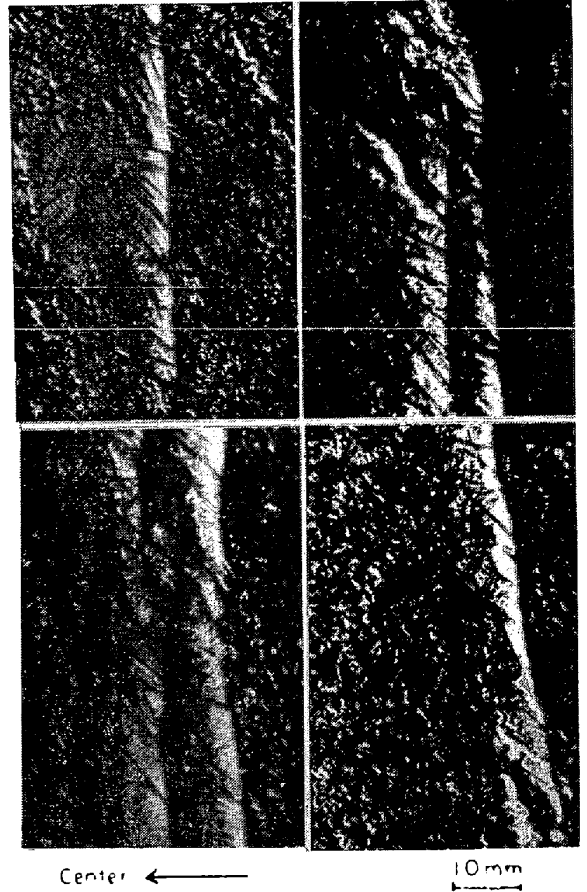


Photo. 7. Autoradiographs showing solidification structure in the inverted V segregates and the surrounding regions in the 20 t test ingots. (^{64}Cu)

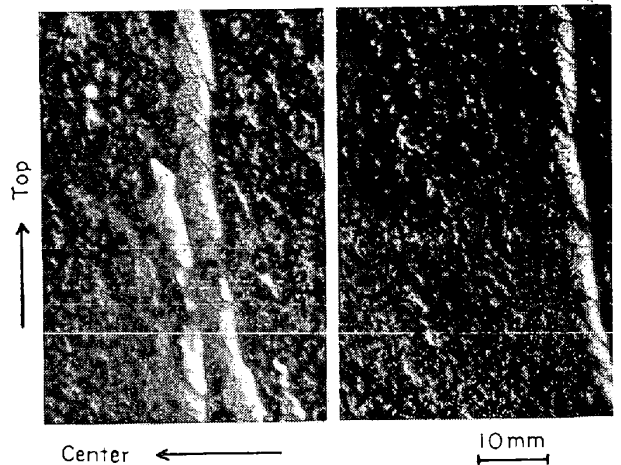


Photo. 8. Inverted V segregates surrounded by the equiaxed granular structure.



Photo. 9. An inverted V segregate showing fine internal structure in the 3 t test ingot. (¹⁹⁸Au)

きいものの内部には周囲と性状のすこし異なっただけで2次的な凝固組織を認めることができる。

(12) 逆V偏析部の樹枝状晶には逆V偏析の内部から鋼塊中心側へ通じて成長しているものは多いが、逆に外周側へ伸びているものあるいは両側へ貫通しているものはほとんどみられない (Photo. 2, 7)。

また逆V偏析部とその周辺部における成分偏析についてはつぎのことが認められる。

(13) 逆V偏析部には Mn, Cu および Au が巨視的に正偏析しており、鋼塊にもよるがたとえば供試鋼塊 No 4 の場合、逆V偏析内部の Mn の巨視的な平均濃度は周辺部の約 1.2~1.6 倍、同じく Cu に関しては約 1.5~2.0 倍である。また逆V偏析の内部では、最大正偏析部が鋼塊の外周側へ片寄っているため、外周側の端では濃度が急激に下がり、中心側ではなだらかに下がっている。またよく成長した逆V偏析の外周側の隣接部はむしろ局部的に負偏析を示す場合が多い (Fig. 3)。

(14) 逆V偏析をその横断面で観察すると、やはり外周側ほど濃度が高く輪郭も鮮明な円形をしているが、一部のものは鋼塊中心側へ尾を引いた扇型のやや軽度の正偏析部をともなっている (Photo. 10)。

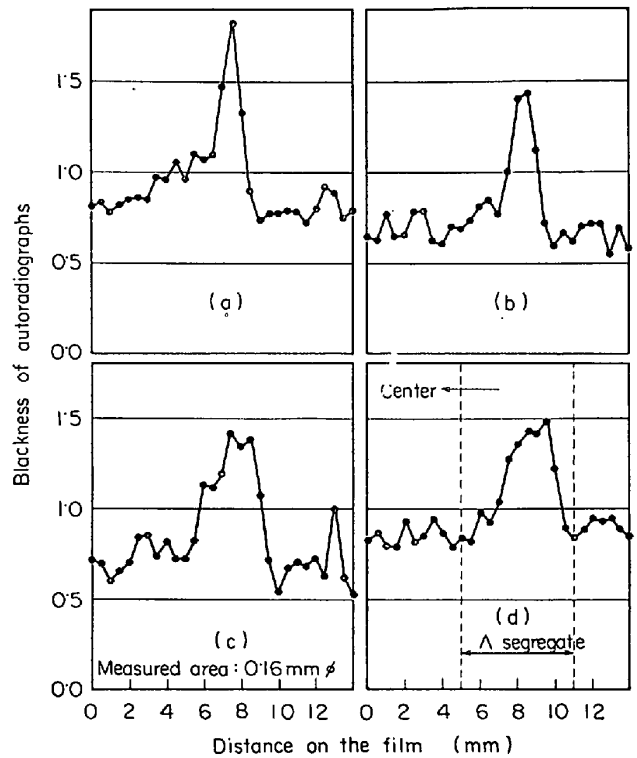


Fig. 3. Distribution of Cu obtained by the microphotometric traces of autoradiographs in the transverse section of some inverted V segregates and their surrounding regions. (No 4 test ingot)

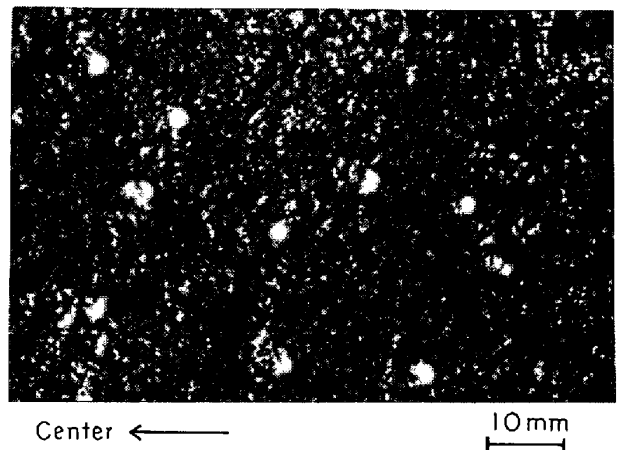


Photo. 10. Transverse section of some inverted V segregates which are accompanied with the faintly segregated zones stretching towards the center of the ingot. (⁶⁴Cu)

(15) 一方逆V偏析内部の縦方向の濃度分布を巨視的にみると、その全長にわたってほぼ一定の濃度を示し、とくに変わった傾向はみられない (Photo. 1, 7)。

(16) 逆V偏析の濃化度はその大きさによってあまり変わらないが、大きい逆V偏析よりもむしろ比較的小さ

いものほうがやや濃度が高い傾向がある (Photo. 11).

(17) また大きい逆V偏析には、しばしばそれを起点として第2の小さい逆V偏析が鋼塊中心側へ傾斜しながら枝状に分岐して成長しているのがみられるが、この場合にも分岐して成長した小さい枝状の逆V偏析のほうがもとの大きい逆V偏析よりも濃化度が高 (Photo. 12).

(18) また逆V偏析周辺部の普通のマイクロ偏析にも非常に濃度が高く、その微視的な最大偏析部の濃度が逆V偏析内部の平均濃度と同程度のものである (Fig. 4).

(19) 逆V偏析内部には Mn, Cu, Au と同様に C, P, S などの凝固時の実効分配係数の小さい一般成分元素および不純物元素も巨視的に正偏析している (Table 2).

(20) しかし酸素 (O) は一般の光素と異なり、逆V偏析の内部ではむしろ負偏析を示す (Table 2).

(21) S と O はともにその大部分が化合物を形成する元素であるが、その巨視的な偏析挙動はまったく異なる。すなわち S はおもに (Mn, Fe) S として²⁰逆V偏

析域とくに逆V偏析内部に正偏析し、いわゆる沈殿晶域で負偏析を示すが、O はそれと逆の傾向を示し、周知のように²⁰酸化物系介在物として沈殿晶域に正偏析する。

(22) Mn のオートラジオグラフによれば比較的大きい Mn 系の介在物 (おもに MnS) が逆V偏析の内部に多数みられる (Photo. 13).

(23) 光学顕微鏡による観察とX線透過試験の結果によると比較的大きい逆V偏析の内部には凝固時の収縮孔と思われる小孔が認められる。

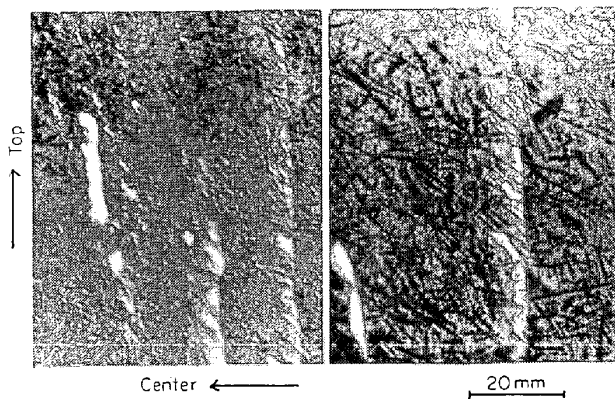


Photo. 11. Autoradiographs showing that solute concentration in the small segregates is higher than that in the large ones. (⁶⁴Cu)

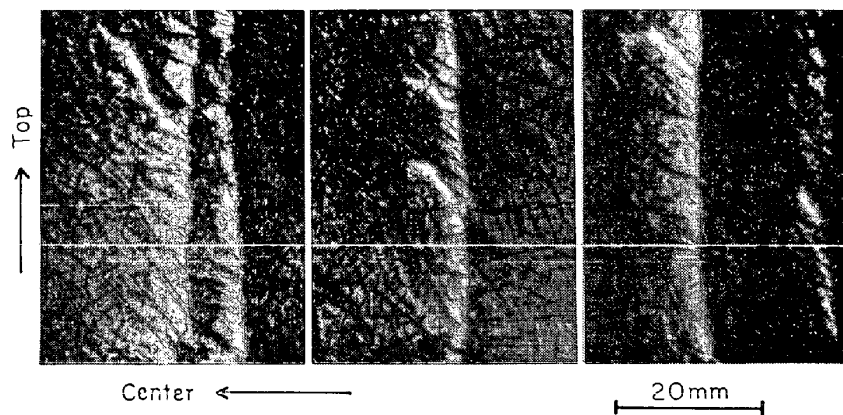
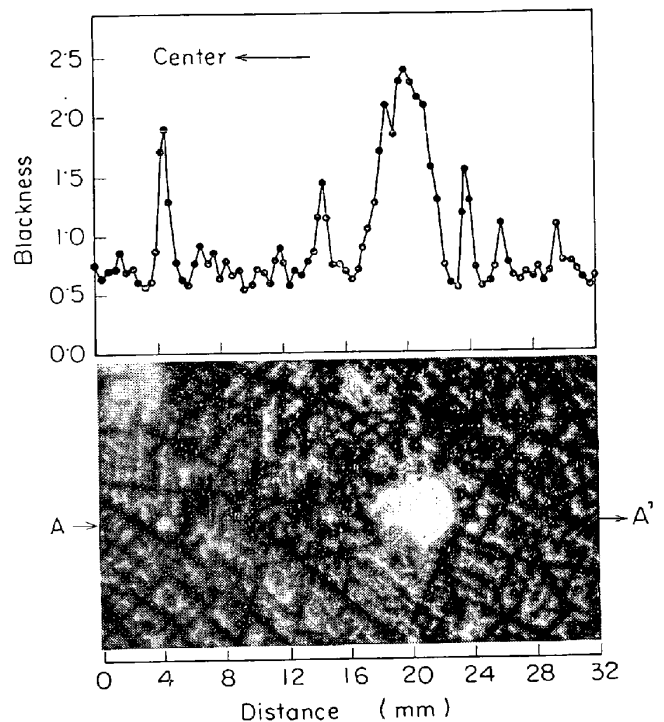


Photo. 12. Some inverted V segregates which have small branches with higher solute concentration. (⁶⁴Cu)



Blackness of the film was measured along A-A' line.

Fig. 4. Distribution of Cu in an inverted V segregate and the surrounding region. Transverse section.

4. 考 察

4.1 逆V偏析に関する従来の諸説

前章の観察結果より逆V偏析の生成機構を考察するまえに、まず参考のため従来より報告されている諸説^{1)~16)}をかんとんに紹介する。しかしそれらの多く^{1)~9)}はす

Table 2. Analytical results of C, O and S in the segregated zone and the surrounding region (%).

Specimen (No 1 test ingot)		C	O	S
A	Segregated zone*	0.47	0.0042	0.024
	Surrounding region	0.45	0.0039	0.016
B	Segregated zone*	0.52	0.0030	0.031
	Surrounding region	0.46	0.0044	0.018
C	Segregated zone*	0.55	0.0028	0.032
	Surrounding region	0.46	0.0041	0.018
D	Segregated zone*	—	0.0031	—
	Surrounding region	—	0.0041	—
E	Segregated zone*	—	0.0023	—
	Surrounding region	—	0.0044	—
F	Segregated zone*	—	0.0041	—
	Surrounding region	—	0.0046	—

* Segregated zone contains the inverted V segregate and partially its surrounding region.

で萩原、高橋¹⁶⁾が要約して紹介しているので、ここではそれ以外の説をなるべく原著者の表現をそのまま引用しながら紹介する。

小野寺ら¹¹⁾は逆V偏析、V偏析および負偏析部の生成機構の総合的な説明を試みており、逆V偏析は鋼塊の側面から軸心部へと進行する凝固面に合金成分の濃縮された溶融層ができ、これがこの面に沿って比重差によつて上方へ移動し、この移動と凝固面前進のベクトルの合成の方向に生成されるものとしている。

田代ら¹²⁾は凝固速度がある値以下になると、樹枝状晶間隙の富化とともに凝固前面にかなり厚い富化層が生じ、これに浮力が働くものとしている。すなわち富化層は厚みを増すと部分的に移動を始め、凝固殻より突出した樹枝状晶の突出点の下部などをおもな起点として、殻壁にほぼ垂直に乳頭状に突出しついで突出部は浮力の影響でだいに上向きの流れに転換し、やがて垂直流となつて凝固殻を離れた母液中をゆるやかに上昇し始め、この流れがその根元の周辺の富化層を吸い上げつつ丸い断面の逆V状 Streak を形成するものとしている。かくして形成された逆V状 Streak はゆっくり浮上するが、それとともに富化元素の一部が拡散により失われて浮上速度が漸減し、また横方向の凝固の進行により浮上が妨げられるようになり、凝固殻に固定されると説明している。

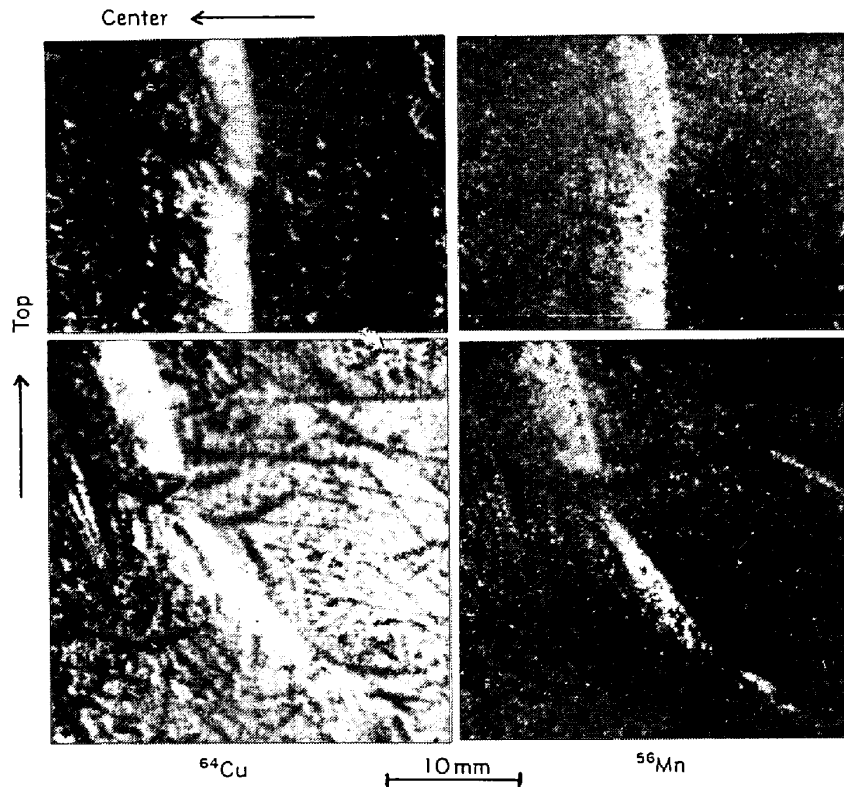


Photo. 13. Comparison of the autoradiographs of ⁶⁴Cu and of ⁵⁶Mn.

広瀬ら¹⁹⁾は凝固前面に不純元素が押し出されて富化した比重の軽い液層が生じ、これが凝固前面の樹枝状晶の間をぬって上昇し、上方の富化液層と合流しながら偏析線として成長すると考え、逆V偏析線の進行方向は凝固速度と富化偏析層の浮上速度の合成された方向になるとしている。

岡部ら¹⁴⁾は凝固殻の内面にできた濃化層が凝固殻の成長とともに逐次内側へ移動し、一方未凝固部分の底部には自由晶が沈殿して mushy zone が形成され、その高さは凝固の進行とともに増すものと考え、その上面と凝固殻の内面とが接する部分の濃化層は一部浮上するが、残部が mushy zone と凝固殻との間に拘束されるとしている。すなわちこのようにして mushy zone の上面と凝固殻の内面との交点は、その跡に濃化層の一部を残しながら、凝固殻の横方向の成長速度と mushy zone の上方向の成長速度とが合成された方向へ移動し、その通過した跡が逆V偏析線になると説明している。

大野¹⁵⁾は等軸晶の沈殿堆積にともないその下部の結晶充填密度が大になる結果、上部の沈殿晶の沈下にともない側面の沈殿晶が中央に向かって傾斜し、そこに亀裂が生じて周囲の溶質濃縮液が集中凝固するものとしている。

萩原ら¹⁶⁾はストリング・ゴースト(逆V偏析)の生成機構の要点をつぎのようにのべている。

(1) ストリング・ゴーストは鋼塊の凝固過程に生じるある幅を持った凝固遷移層の内部で形成される。

(2) ストリング・ゴーストは、凝固遷移層内において成長過程の樹枝状晶に囲まれて多数生じる粒状の液相孔の中で比較的大きいものの濃縮溶液が、自然対流によつて鋼塊中心方向に傾きつつ上昇することにより発生する。

(3) 濃縮溶液の上方への流れは途中の液孔を連れこれを合流して成長してゆく。

(4) この濃縮溶液は濃度的非平衡領域に流動するため、一部前進面にある樹枝状晶を再溶解する。

(5) 濃縮溶液の流動速度には流動域の流動抵抗と樹枝状晶の再溶解能とが関係する。

(6) 長い偏析線は、流動濃縮溶液とほぼ同濃度の溶液が偏析線に順次流入し補給されなければできないが、その循環補給源は凝固遷移層内の未凝固液相域である。

(7) 偏析線はその先端の流動速度が凝固遷移層の移動速度よりも大なるとき成長を続ける。

(8) 凝固の進行とともに初期に形成された偏析線より徐々に固定され、それとともに偏析線に流入する濃縮溶液の循環補給経路も鋼塊の中心方向に移行する。

以上に要約した説の多くは溶質濃化溶液の浮上を逆V偏析の成因としている点では一致しているが、その生成機構の細部はいずれも異なっている。このように萩原らがすでに紹介している諸説も含めると非常に多くの異なった説があるが、それらにはそれぞれつぎのような疑問点があげられる。

(1) 逆V偏析そのものの性状を立体的にくわしくかつ鋼塊内の広い範囲にわたって観察した結果にもとづいた報告は少なく、仮定的要素を多分に含んだものが多い。とくにサルファー・プリント法あるいはマクロ腐食法による巨視的な観察結果のみから逆V偏析の生成機構を推論したものが多い。

(2) マクロ偏析の一つである逆V偏析と普通のミクロ偏析との関係の不明確な説が多く、また逆V偏析の生成と関係が深いと考えられる凝固進行領域における凝固機構をくわしくのべた報告が少ない。

(3) 一般に凝固界面を比較的に平面的なものと考え、かつそのような凝固面の前方に溶質の濃縮された液層が生じることを前提とした議論が多い。しかし最近ではキルド鋼塊の凝固は、凝固遷移層²²⁾などよばれるある幅をもった凝固進行領域を形成しながら“dendritic”に進むと考えられており、当然凝固界面が平面である場合よりもその前方における溶質の濃化すなわち横方向への巨視的な排出は少ないと考えられる。また凝固遷移層の内部では、未凝固液相部の溶質濃度は固相率の高い鋼塊外周側ほど高いと考えられるが、固相部も含めた巨視的な平均濃度はほぼ一定と考えられる。かりに凝固界面が平面的なものであり、その前面に溶質の濃化された層状の液相部が生じ、それが逆V偏析を形成するとすれば、逆V偏析の形状はひも状とはならず、円周方向に多少の幅をもった layer となるか、あるいは鋼塊の横断面でみた場合にはすくなくとも同一円周上に連続して分布するはずである。

(4) 鋼といちじるしくかけ離れた物質によるモデル実験の結果をそのまま適用した説もある。

これらの点に関して萩原ら¹⁶⁾の報告は、まず凝固遷移層についてくわしく論じ、逆V偏析はその内部で形成されることをのべ、逆V偏析の生成機構と凝固遷移層の凝固機構との関係を明確に説明しており、もっとも妥当なものと考えられる。しかしこの説にもつぎのような疑問点をあげることができる。

(5) 逆V偏析には4 t程度の比較的小型の鋼塊においても長さが200~300mmに達するものがあり、しかもこれらはほぼ垂直方向に向かってきわめてなめらかに同一縦断面上を直線的に成長している(Photo. 14)。こ

のような長大な逆V偏析は、流動抵抗の大きい凝固遷移層の内部だけで、萩原らののべるごとく網目状にはりめぐらされた板状の樹枝状晶の間隙を濃化溶液がそれを再溶解しながら浮上して形成されたとはいえない。

(6) 逆V偏析の成長の全過程が凝固遷移層内で進行するものとするならば、濃化溶液の浮上方向は抵抗の少ない鋼塊中心側へ傾斜するから、逆V偏析はすべて鋼塊中心側へ傾斜するはずであるが、前記3章でのべたように逆V偏析には巨視的凝固面に平行な方向もしくは垂直上方向を向いており、ほとんど傾斜していないものも多く、とくに外周側へ傾斜したものもある。

(7) 萩原らは凝固遷移層内で濃化溶液がその前方の樹枝状晶を一部再溶解しながら浮上するとしているが、その際の再溶解は浮上する濃化溶液が周囲と温度的にはほぼ平衡しているながら、濃度的に非平衡な状態にあるためにおこるものとしている。しかし濃度的な非平衡による固相の再溶解は当然溶質の拡散に依存するから、再溶解が容易におこるためには、溶質の拡散速度が大きくなければならない。しかし溶質の拡散速度が大きければ、浮上する濃化溶液は樹枝状晶を再溶解するよりも、むしろ

周囲の凝固遷移層内の液相領域あるいは鋼塊中心側の完全液相領域へ拡散してうすめられ、周囲との比重差を失なって浮上しえなくなると考えられる。したがって再溶解が容易におこるといふことと濃化溶液が周囲との比重差を保持しつつ浮上を続けるということは両立したがいと思われる。

4.2 逆V偏析の生成機構の考察

以上のように逆V偏析に関する従来の諸説はいずれも異なっており、それぞれいくつかの問題点をもっている。そこで前記3章の観察結果にもとづいて、あらためて逆V偏析の生成機構を検討した。以下にその結果をのべる。

まず逆V偏析には、鋼塊の同じ領域においても、そのひな型も含めるときわめて小さいものから非常に大きいものまでいろいろな大きさのものがあるが、それらの濃化度にはあまり差がなく、またそれらの性状たとえば形状、傾斜の度合などは小さいものから大きいものへと連続的に変化している (Photo. 1)。したがって小さいものと大きいものとの間には本質的な差異はみられず、ある大きさを境界としてこれらを明確に区別することもできない。したがってまたそれらの生成機構も本質的には同じと考えられる。このようにいろいろな大きさの逆V偏析がいずれも同じ機構によつて形成されるものとするならば、当然非常に大きい逆V偏析もやはりまず小さいものから出発し、ほかのものと同じ過程をへて段階的に成長し、形成されると考えられる。

一方逆V偏析周辺部の普通のマイクロ偏析にも非常に濃度が高く、その微視的な最大偏析部の濃度が逆V偏析内部の平均濃度に近いものがある (Fig. 4)。したがってこれらのマイクロ偏析のいくつかが何らかの機構によつて合流すれば、巨視的な逆V偏析を容易に形成しうることがわかる。

以上にのべた2つのことより、逆V偏析は濃化度の比較的高いマイクロ偏析が鋼塊の凝固過程でまだ液相状態にあるときにそれらが合流しながらしだいに大きくなったものであることが推察され、その成長速度と周囲における凝固の進行状況との相互関係により、いろいろな大きさで凝固・固定されるものと考えられる。以下に比較的大きく成長した逆V偏析の場合を例にとり、その形成過程を、(1) 発生、(2) 成長および(3) 凝固の3段階にわけて考察する。

4.2.1 逆V偏析の発生

いまのべたように逆V偏析は濃化度の高いマイクロ偏析が凝固過程でまだ液相状態にあるときに合流して大きくなったものと考えられる。したがって逆V偏析の発生場

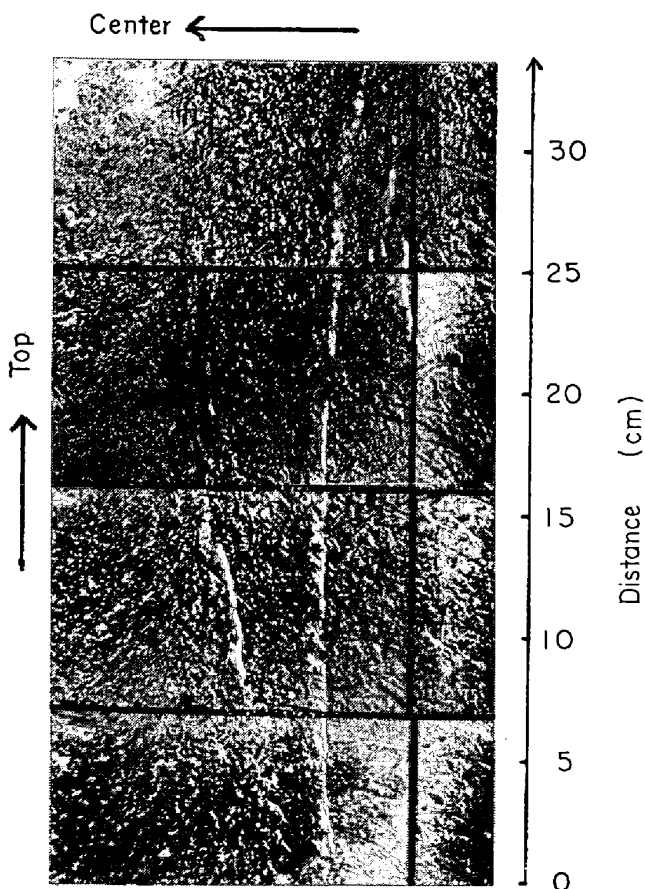


Photo. 14. A very large segregate in the vertical section of the 4 t carbon steel ingot. (198Au)

所はこのような微小な濃化溶液のできる場所すなわち凝固遷移層の内部である。すなわち逆V偏析は、凝固遷移層の内部で、成長過程中的樹枝状晶の間隙部に生じた濃化溶液の一部が、周囲との比重差により局部的に浮上し、その上方にある別の濃化溶液と合流し始めることにより発生する。このような微小な液相領域内で溶質の重力偏析がおこりうることはつぎの事実により推察される。すなわち鋼塊の柱状晶域では各樹枝状晶の主軸の下側の方が上側よりもいちじるしい正偏析を示し (Photo. 15), また逆V偏析のひな型と思われる正偏析がよく発達した樹枝状晶の下側にしばしば認められ (Photo. 5), 浮上する濃化溶液が樹枝状晶にさえぎられてその下側に蓄積した形跡がみられる。

一般に逆V偏析の発生領域では鋼塊の凝固はかなり幅の広い凝固遷移層を形成しながら進むと考えられるが、この凝固遷移層の外周側の完全固相に近い領域では固相中に液相が分散した状態にあり、中心側の完全液相に近い領域では液相中に固相が分散した状態にあるといわれている²²⁾。この場合完全固相に近い領域に孤立して分散している液相の溶質濃度は高いが、これらはもはや流動しえないので、そのまま凝固して普通のマイクロ偏析となり、逆V偏析のひな型は発生しえない。一方完全液相に近い領域では固液両相とも流動しうるが、ここでは液相の濃化度はまだ低く、完全液相側への溶質の拡散もおこ

ると思われるので、この領域でも逆V偏析は発生しえないと考えられる。

つぎにこれらの中では固相は完全固相側に連結固定されてほとんど動きえないが、溶質のかなり濃化された液相が固相 (樹枝状晶) の間隙をとおして完全液相側と一部連続しており、まだ流動しうる状態にあると考えられる。樹枝状晶の成長方向は不規則であり、それらの大きさも凝固遷移層内ではいろいろであると思われるから、それらの間隙をみたしている液相領域の広さおよび立体的形状も大小さまざまであろう。したがってこのとき液相領域の広さおよび形の差異によりそれらの溶質濃化度に差が生じ、また同じ液相領域内でも、それと周囲をとりまく固相との凝固界面の形状の不規則性などのために、場所により溶質濃化度に差が生じると考えられる。

このように凝固遷移層内の完全固相側と完全液相側との中間部では、液相は完全液相側へ通じてまだ流動しうる状態にありながら、各液相領域により、また同じ液相領域内でも場所により溶質濃化度に差があると考えられる。そのため比較的濃化度の高い液相領域内のとくに高濃度の部分と周囲との比重差がある値以上になったとき、その部会が浮力により局部的に上方へ流動し始めると考えられ、これが逆V偏析発生第1段階と考えられる。このとき局部的な濃化溶液の内部に析出する比重の

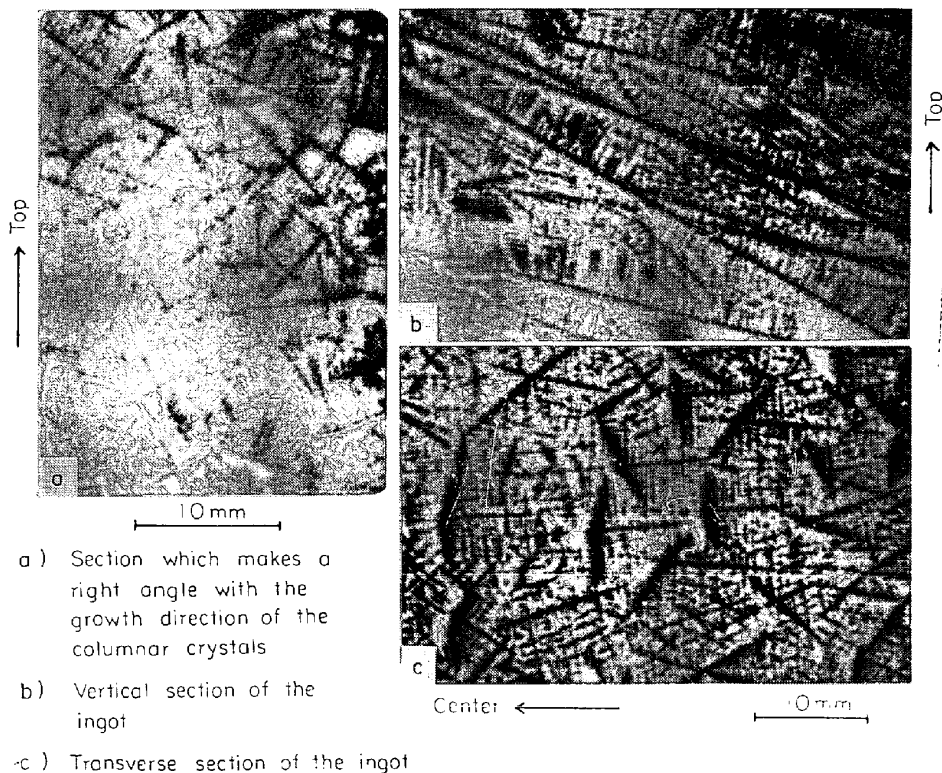


Photo. 15. Solidification structure and microsegregation in the columnar zone of the No 4 ingot. (^{64}Cu)

小さい化合物あるいはガス成分により発生する気泡などが浮上のきっかけをつくることも考えられる。

4.2.2 逆V偏析の成長

つぎに凝固遷移層内で浮上を始めた濃化溶液は、流動抵抗のより小さい鋼塊中心側へ傾斜しながら浮上し、その通路にある別の濃化溶液との連結・合流により成長する。しかも1点より発生して浮力と流動抵抗とのつり合う一方向へのみ成長するため、しだいに長く伸びてひも状になる。この場合濃化溶液が浮上を持続するために必要な周囲との比重差はつぎのようにしてしばらく保持される。すなわち浮上する濃化溶液は凝固遷移層内の液相領域を通過する際に、溶質の拡散あるいは濃化度のまだ比較的低い液相との合流によつてうすめられ、その溶質濃度は浮上開始直後よりもいくぶん低くなると考えられるが、浮上方向が固相率のより低い側すなわち液相領域の濃化度のより低い側へ傾斜するため、周囲との比重差はあいかわらず保持される。すなわち濃化溶液の浮上が持続するのは、一般に凝固遷移層内では(1)拡散あるいは合流による濃度降下が比較的少なく、(2)濃度降下がおこっても浮上方向が固相率の低い側へ傾斜するため周囲との比重差は保持され、また(3)濃化溶液が浮上とともに移行してゆく固相率の低い側では浮上に対する抵抗も小さくなるなどの条件が満たされているためと考えられる。

このように濃化溶液は、初めは凝固遷移層の内部でほぼ萩原ら¹⁰⁾の説のとおり浮上に対する抵抗のより小さい鋼塊中心側へ傾斜しながら成長するが、前記4.1節にも述べたようにその成長の全過程が凝固遷移層の内部のみで進行するとは考えられない。実際には、初めは凝固遷移層内で成長するが、その速度は遅く、むしろこの濃化溶液がある程度成長し、その先端部が完全液相との境界領域に達したのち、そこで浮上に対する抵抗が小さくなるため境界面にそって急速に成長(浮上)すると考えられる。たとえばPhoto. 14の逆V偏析は頭部側ほど太くなっており、濃化溶液が完全液相領域を浮上しながら広がったと推察される。

したがって鋼塊の同じ領域でも、小さい逆V偏析は濃化溶液が凝固遷移層内で成長している段階でその末端部より凝固して固定されたため中心側へ傾斜しており、一方大きいものはおもに完全液相との境界領域で急速に成長したため、ほとんど傾斜しないで垂直上方向またはその時点の巨視的凝固面に平行な方向を向いている(Photo. 16)。

この場合濃化溶液は成長によつてしだいに体積を増すが、その溶質濃度は凝固遷移層内を浮上している段階で

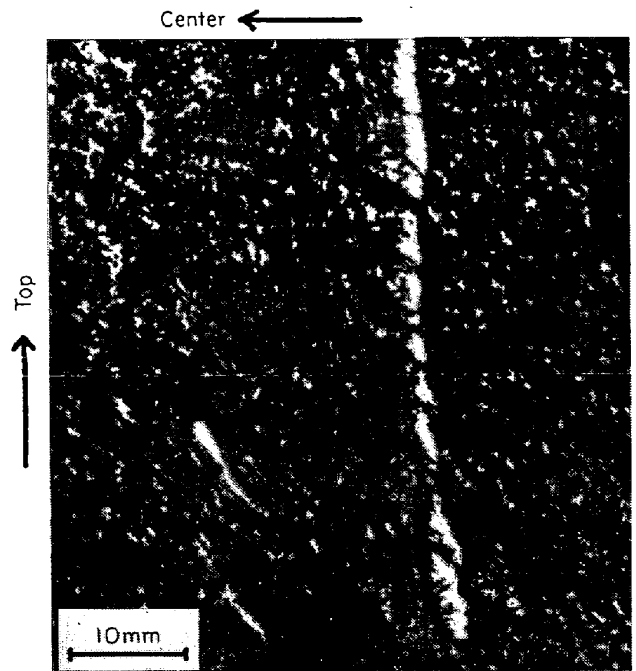


Photo. 16. An ordinary sized segregate and an infant of it. (¹⁹⁸Au)

はあまり変わらず、完全液相との境界領域を浮上している段階ではむしろ成長とともに低下する。このことは大きい逆V偏析よりも小さいものの方がやや濃化度の高い傾向があることから推察される(Photo. 11)。このように逆V偏析の成長過程はいわゆる凝固前面に溶質が排出、濃化されてゆく過程というよりもむしろ溶質のすでに濃化されている溶液が浮上、合流しながら広がってゆく過程であり、濃度的にはうすめられてゆく過程である。

逆V偏析の生成機構としてはこのような凝固遷移層内の微小な濃化溶液すなわちマイクロ偏析を出発点とする段階的成長以外の考え方として、たとえば凝固遷移層内に亀裂が発生し、そこへ濃化溶液があつまるとか、あるいは横方向の凝固速度の急激な変動によりいわゆる凝固前面の溶質濃化層が固定されるなど、普通のマイクロ偏析とはまったく異なった機構により濃厚偏析部が突然に形成されることも一応考えられる。しかしこの場合には逆V偏析はひも状とはならずその時点の凝固面に対応してかなりの幅をもったlayerとなるか、あるいはすくなくとも横断面では同一円周上にいくつか連なって観察されるはずであり、このような考え方は前記3章の観察結果とむじゆんする。

4.2.3 逆V偏析の凝固

ある程度成長ならびに移動したのち完全液相との境界領域まで達したひも状の濃化溶液は、そこで先端部が急速に浮上して長く伸び、また完全液相に接している側で

は溶質の拡散もはげしくなり、その結果溶質濃度が低下して成長（浮上）を停止し、そこに停滞する。そのため周囲の凝固にともなって逆V偏析として固定される。

完全液相との境界領域で浮上したあとの濃化溶液の濃化はかなり低下するが、周囲にくらべればやはり溶質がいくらか濃化されており、平衡凝固温度がすこし低くなっている。したがってこの部分の凝固は周囲よりも遅れ、その際ふたたび周囲の溶質がそこに濃縮される。そのため成長過程で低下した溶質濃度はふたたび高くなり、成長初期の濃度とあまり変わらなくなる。その結果最終的にはこのようにして形成される大きい逆V偏析も小さいものと同程度あるいはそれらよりいくぶん低い程度の濃厚偏析となる。

また逆V偏析の内部は周囲とすこし性状の異なった樹枝状晶組織を示すが、これはこの部分の凝固時に周囲と異なった条件であらたに樹枝状晶が成長するためである。萩原らは逆V偏析の内部にみられる樹枝状晶は、あらかじめ凝固遷移層内に網目状に晶出していたものが、その間隙を浮上する濃化溶液により一部再溶解されたものとのけ残りであるとしているが、これらはつぎのような理由によりむしろ逆V偏析部の凝固時にそこにあらたに晶出したものと考えられる。

(1) 逆V偏析の周辺部の組織には方向性がないにもかかわらず内部の組織には方向性がある。もしとけ残りであれば内部の組織にも方向性がないはずである (Photo. 7)。

(2) 逆V偏析の内部から鋼塊中心側へ伸びた樹枝状晶はみられるが、両側へ貫通したものはみられない。とけ残りであれば両側へ貫通したものもみられるはずである (Photo. 2, 7)。

(3) 周辺部が粒状晶組織を示す場合でも逆V偏析の内部はやはり樹枝状晶組織を示している。これらの樹枝状晶は逆V偏析部の凝固時にあらたに晶出したと考えられる (Photo. 8)。

(4) 一般に逆V偏析の内部の組織は周辺部よりも微細であり凝固条件があきらかに異なっていることを示している (Photo. 9)。

これらより逆V偏析内部の組織はそこが周囲よりも遅れて最終凝固するとき形成されるものであると結論される。

鋼塊の断面に観察される比較的大きい逆V偏析は以上にのべたようにして発生ならびに成長したひも状の濃化溶液が周辺部の凝固により固定されて生成するものと考えられる。しかし各濃化溶液の成長速度は種々の条件に支配されてそれぞれ異なるため、周囲の凝固速度との関

係により一部の濃化溶液は十分に成長しないまま固定され、いろいろな大きさの逆V偏析が生成するものと思われる。一般に濃化溶液の浮上開始点が完全液相側に近く、しかもその割にその濃化度が高い場合ほど大きい逆V偏析が生成しやすいと考えられる。

4.3 逆V偏析の諸性状の考察

逆V偏析の発生、成長ならびに凝固機構を以上のように考えると、前記3章の観察結果の多くは容易に説明できるが、一部説明の困難なものもあるのでつぎにそれらのおもなものについて考察した結果をのべる。

まず鋼塊内における逆V偏析の発生領域は観察結果の(1)のとおりであるが、これはこの領域が比較的粗大で成長方向の不規則な樹枝状晶組織を呈しているためである。すなわちこの領域の凝固時の凝固遷移層内には比較的大きな樹枝状晶が不規則な方向に成長しつつあるため、局所的な濃化溶液の生じる機会も多く、樹枝状晶間隙も比較的大きいからそれが浮上する通路も容易につくられる。またこの領域の凝固速度は比較的小さく¹⁰⁾、C, P, Sなどの濃化度も大きくなる。

逆V偏析の鋼塊中心側の輪郭が不鮮明となり、とくに横断面では中心側に扇型の薄い正偏析部をとまなうのは、逆V偏析が凝固遷移層内で成長している段階では周囲の固相率が鋼塊中心側のほうがより小さいため、また完全液相との境界領域まで達した時点では中心側で完全液相に接しているため、溶質が中心側へ拡散したと考えられる。

観察結果の(8)と(9)でのべた鋼塊の外周側へ傾斜した逆V偏析は生成機構が普通のものとすこし異なり、つぎのようにして形成されると考えられる。まず成長方向が外周側へ傾斜しているのは、(1)これらの逆V偏析の発生領域では巨視的凝固面または完全液相との境界領域自体がすこし外周側へ傾斜して上広型になっていること、(2)ひも状の濃化溶液がこの境界領域付近を浮上するわけであるが、その際境界領域にそって浮上する場合と境界領域からそって垂直上方へ浮上する場合とを比較すると前者の場合のほうが抵抗が比較的小さいと考えられること、すなわち一般に凝固面前方の残溶鋼内での湯動きは、凝固面に平行な方向へは容易におこりうるが、凝固前に直角な方向へはおこりえないことなどの理由により濃化溶液がそれ自体外周側へ傾斜している完全液相との境界領域にそって浮上したためと考えられる。

つぎにこれらの逆V偏析のうち押湯部に発生している2, 3のもの鋼塊中心側の輪郭が異常に鮮明でなめらかなのはつぎの理由によると考えられる。

鋼塊の凝固がある程度進み凝固遷移層の幅が広がると、濃化溶液の局部的な浮上とは逆に凝固遷移層内の固相が徐々にしかも全体的に沈降することが考えられる。このような現象は鋼塊の底部側ほど固相の形状が粒状であるためによりさかんにおこると考えられるが、頭部側でもとくに押湯部では鋼塊本体側の凝固収縮を補うためにやはり凝固遷移層内の固相の沈降がおこりうると考えられる。一方凝固遷移層内で発生し、完全液相との境界領域まで進出したひも状の濃化溶液はそこで停滞するが、そののちは周囲の凝固の進行により相対的には完全液相との境界領域より後退し、完全固相側へ移行する。しかしこの濃化溶液部の凝固は周囲よりも遅れるため、いまのべたようにして凝固遷移層内の固相が沈降する際には、この濃化溶液部すなわち逆V偏析を含む面がすべり面となって断層がおこることが考えられ、その結果逆V偏析の鋼塊中心側の端が、上から静かに沈降する純度の高い固相の流れによつてぬぐわれ、そこに急激な濃度差が生じて鮮明な輪郭が形成されると考えられる。

逆V偏析の内部の凝固組織に方向性がみられる点はずぎのように考えられる。逆V偏析がひも状の濃化溶液として凝固遷移層内で成長している段階では周囲の固相率が鋼塊中心側のほうがより小さいため、また完全液相との境界領域まで達した時点では中心側で完全液相に接しているため、溶質が中心側へ拡散し、濃化溶液の内部に横方向の濃度勾配が生じる。そのためそれに対応する平衡凝固温度分布にも、実際の温度勾配よりもかなり急な勾配が生じ、この濃化溶液の凝固時には周囲の巨視的な凝固方向とは逆に個々の樹枝状晶がむしろ中心側から外周側へ等濃度線にほぼ直角に成長すると考えられる。すなわちこの部分の凝固の方向性はおもに濃度勾配の方向性によると考えられるが、実際には等濃度線に直角な方向よりすこしそれであり、その理由はずぎのように考えられる。逆V偏析の周囲が凝固する時点と内部の濃化溶液が凝固する時点との間にはかなりのずれがある。したがつてこの両時点における等温度面の方向にもずれがあり、一般に鋼塊の等温度面は同じ位置でも時間の経過とともに、すなわち温度がさがるにつれて上広型になる¹⁹⁾。濃化溶液内の濃度勾配の方向は前者の時点における等温度面すなわち凝固面に直角になるが、逆V偏析の内部の凝固はれよりもかなり遅れるため、凝固の進行方向は、凝固時の温度勾配の方向にも支配され、濃度勾配の方向からすこしそれた方向性をもつ凝固組織がえられる。

逆V偏析の内部の凝固組織が一般に周辺部より微細であるのは、逆V偏析の凝固時にはその周辺部はすでに凝

固をほぼ完了しており、凝固潜熱の発生が少なくなり、熱の伝導性もよくなるため、冷却速度が比較的大きくなることによると考えられる。

観察結果の(20)と(21)はSとOあるいはむしろ硫化物と酸化物の偏析挙動の差異を示しているが、この差異は本質的には鋼塊の凝固過程における析出時期の差によると考えられる。まず逆V偏析部には比較的大きい硫化物系の介在物が集中的に多数認められ、その分布状態の傾向はCuなどの一般成分元素の偏析傾向と同じである。しかし一般には凝固が始まる前にすでに溶鋼中で析出している化合物と溶鋼中にまだ溶解している成分元素とは鋼塊の凝固過程で同じ挙動を示すとは考えられない。したがつて硫化物系の介在物の分布が化合物をつくらぬ元素であるCuの偏析傾向と一致している事実は、これらの介在物が鋼塊の凝固過程の比較的末期に、すなわち成分元素の濃化された液相ができたのちに、そこで析出あるいは成長したことを示すと考えられる。一方Oあるいは酸化物が逆V偏析の内部で負偏析している事実は、いまのべたのとまったく同じ理由により、酸化物系介在物は凝固時にすでに存在していたかあるいは凝固過程の比較的初期に析出することを示している。すなわちOの実効分配係数は鋼に溶解した状態ではSと同様に小さいから、凝固過程の末期になってから酸化物が析出するのであれば、その偏析挙動は硫化物の場合と一致するはずである。

観察結果の(17)はずぎのように考えられる。すなわちひも状の濃化溶液が周囲より遅れながら凝固して逆V偏析を形成する際に、周囲からふたたび溶質がそこに濃縮され、この濃化溶液の内部のとくに局部的に高濃度を呈している部分より、ふたたび濃化溶液の浮上が始まることが考えられる。このようにしてあらたに浮上を始めた局部的な濃化溶液はもとの逆V偏析を起点として枝状に分岐した第2の逆V偏析を形成する。この場合第2の逆V偏析はその発生時期が遅いため、成長過程の初期の段階で固定される。したがつてこれらは一般に小さく、中心側へ傾斜しており、溶質濃度はもとの逆V偏析よりもやや高い。すなわち初期の段階で固定される逆V偏析の特徴をそなえている。

4.4 鋼塊底部負偏析域の生成機構との関係

以上逆V偏析の生成機構についてのべたが、大型鋼塊のマクロ偏析としては、逆V偏析以外に鋼塊底部の負偏析および鋼塊中心部のV偏析がある。このうち鋼塊底部の負偏析は多量の酸化物系介在物をともなうためにとくに重要視されており、その生成機構の解明が強く望まれている。また逆V偏析と負偏析は鋼塊の凝固過程のほぼ

同じ時期に形成されるから、これらの生成機構には互に関連性があるはずである。そこで、逆V偏析の生成機構がいまのべたとおりであれば、負偏析の生成機構はどのように考えられるかをつぎにのべる。

鋼塊底部の負偏析の生成機構としてはいろいろな説があるが、それらはいわゆる沈殿晶説²³⁾と濃化溶鋼の浮揚説²⁴⁾とに大別できる。研究者により多少の差異はあるが、前者の説では負偏析は鋼塊の凝固過程において凝固面の前方に晶出している比較的純度の高い自由晶またはその小片が鋼塊底部へ比重差により沈降堆積して生成するものとされ、後者の説では鋼塊底部の負偏析域において凝固が遅滞するため、凝固界面における溶質の排出ならびに濃化溶液の比重差による浮上がさかんととなり、その結果負偏析が生成するものとされている。

すでにのべたように逆V偏析の生成は濃化溶液の浮上に起因するものであり、したがって負偏析についてもいおう濃化溶液の浮上すなわち後者の説が考えられる。しかし負偏析の生成には前者または後者の両極端のいずれかではなく、むしろ2つの機構が同時に作用していると考えられる。すなわち比重差による濃化溶液の浮上現象が、逆V偏析の生成の場合のように実際におこりうるならば、同じく比重差に起因するところの、あるいは濃化溶液の浮上をおぎなう意味での自由晶の沈降現象（沈殿晶）も当然おこりうると考えられ、負偏析の生成にはこの2つの現象がともに寄与すると考えられる。

しかしこの2つの現象の寄与の仕方は、いわゆる沈殿晶説あるいは濃化溶鋼の浮揚説にのべられているのとはすこし異なり、つぎのように考えられる。まず自由晶の沈降現象は、凝固遷移層の固液両相ともに流動しうる部分の固相が、全体的にしかもゆるやかに充てん密度を増しながら沈降する形をとるものと考えられる。したがって頭部側の結晶がいきなり底部まで沈降するわけではなく、頭部側のものは中央部へ、中央部のものは底部側へとすこしずつ移動するものと考えられる。

つぎに濃化溶液の浮上と負偏析の生成との関係はつぎのように考えられる。まず鋼塊底部の負偏析域が負偏析を示すのはその領域自体から濃化溶液が浮上するためではない。すなわちこの領域の凝固時にはそこからの濃化溶液の浮上は比較的少ないと考えられる。その理由としてはつぎのことがあげられる。

負偏析域の凝固時にそこからの濃化溶液の浮上がさかんであれば、そこには逆V偏析の発生と同様の機構により逆V偏析に類似した何らかの根跡がのこされると思われるが、実際にはそのようなものは認められない。もちろんこの領域では凝固面および凝固遷移層が上広の皿状

を呈し、その上方に完全液相があるため、逆V偏析発生領域の場合よりは浮上の根跡はのこりにくい、逆V偏析が広い範囲の凝固速度領域で発生しうる点を考慮すれば、すくなくとも一部は根跡をのこすと考えられる。このように凝固時には濃化溶液の浮上がほとんどないとすれば、負偏析は沈殿晶のみによつて形成されるか、あるいは一部沈殿晶によるとともにこの領域が凝固を開始するまえにすでに何らかの機構によつてある程度負偏析を呈していたことによると考えられる。しかし中川ら²⁴⁾は鋼塊の凝固過程では残溶鋼中にすでに縦方向の濃度勾配が生じており、頭部側は高濃度を、底部側は低濃度を示していることを認めている。したがって鋼塊底部に負偏析が生成するのは、うえにのべた比較的純度の高い結晶の沈降現象とともに、その領域が凝固開始まえにすでにある程度負偏析を呈していることもその一因と考えられる。このような残溶鋼（完全液相）中の濃度勾配は逆V偏析の形成過程においてつぎのようにして生じると考えられる。

凝固遷移層内で斜め上方へ浮上しながら成長したひも状の濃化溶液は完全液相との境界領域に達するが、このとき溶質の一部は完全液相側へ拡散し、ただちに残溶鋼中の湯動きなどによつてうすめられ、その近傍の比較的広い範囲の残溶液をすこしだけ濃化する。このように逆V偏析はその生成過程において溶質の一部を残溶鋼へ運ぶわけであるが、このような逆V偏析の生成およびそれにもとづく溶質の移動は鋼塊の側面の凝固遷移層においては鋼塊の頭部から底部に至るまでほとんど全域にわたっておこなわれており、しかも凝固遷移層内における移動はかならず斜め上方へおこなわれる。すなわち結果的に溶質は鋼塊の凝固とともに凝固遷移層をとおして底部側よりすこしずつ上方へ吸いあげられる。一方各位置の凝固遷移層前面の溶鋼はこのようにして溶質を供給されたのち、鋼塊中心側の残溶鋼と一部混合されるが、残溶鋼全域に均一に混合されるには至らない。その結果、残溶鋼中には縦方向の濃度勾配が生じ、頭部側ほど溶質が濃化され、底部側はむしろ負偏析を示すようになると考えられる。

以上にのべたことを要約するとつぎのとおりである。鋼塊の凝固過程においては側面に凝固遷移層が形成され、その内部では比重の大きい固相と比重の小さい濃化溶液が共存している。その結果、前者はゆるやかにかつ全体的に下方へ沈降堆積し、後者は比較的すみやかにかつ局所的な流れとして上方へ浮上し、それぞれ負偏析と逆V偏析を形成する。このように負偏析と逆V偏析はきわめて密接な関係をもっており、両者は表裏の関係にあ

る。

5. 結 言

キルド鋼塊に発生する逆V偏析の生成機構をおもにオートラジオグラフによる観察にもとづいて検討し、つぎのような結論を得た。

(1) 逆V偏析は凝固遷移層内において、普通はたんなるマイクロ偏析を形成する微視的な溶質濃化溶液の1部のものが、周囲との比重差によつて鋼塊中心側斜め上方へ浮上し始めることにより発生し、小さいものから大きいものへと段階的に成長する。

(2) 逆V偏析は凝固遷移層内で発生するが、その成長はおもに完全液相との境界領域で進行する。このとき逆V偏析は1点より発生して浮力と浮上に対する抵抗とのつり合う方向にのみ成長するためひも状になる。

(3) 一方逆V偏析の溶質濃度はその成長とともにむしろ低下する。しかし最終凝固時にはふたたび濃化される。

(4) 逆V偏析の成長過程はいわゆる凝固前面における溶質の濃化あるいは蓄積過程と考えるよりも、むしろ溶質のすでに濃化されている溶液が浮上、合流しながら広がってゆく過程と考えるべきものである。

(5) また溶質がいわゆる凝固前面へ排出、濃化される結果として逆V偏析が形成されるのではなく、むしろ逆V偏析形成過程そのものによつて溶質が凝固前面へ排出される。

(6) 逆V偏析の内部は周囲とすこし性状の異なった樹枝状晶組織を示すが、これはこの部分の凝固時に周囲と異なった条件下であらたに樹枝状晶が成長するためである。

(7) 逆V偏析の生成機構と鋼塊底部における負偏析の生成機構との間には密接な関係があり、これら両偏析の生成はいずれも凝固遷移層内における重力偏析に起因すると考えられる。

おわりに、本研究に際し種々ご指導ならびにご便宜を賜った当社取締役中央研究所長菅野五郎氏に深謝するとともに、本研究に協力された当所研究員久次米章氏ならびに関係各位に深く謝意を表する次第である。

文 献

- 1) 蒔田宗次: 鉄と鋼, 13 (1927) 12, p. 1001
- 2) C. BENEDICKS: J. Iron Steel Inst., 117 (1928) p. 557
- 3) A. HULTGREN: J. Iron Steel Inst., 120 (1929), p. 69
- 4) 小平勇: 鉄と鋼, 18 (1932) 6, p. 548
- 5) F. BADENHEUR: Stahl U. Eisen, 54 (1934), p.

1073

- 6) C. SYKES, H. H. BURTON, and C. C. GEGG: J. Iron Steel Inst., 156 (1947) p. 155
- 7) B. M. LARSEN: Trans. Met. Soc. AIME, 162 (1945), p. 414
- 8) 河合正吉: 鉄と鋼, 42 (1956) 1, p. 14
- 9) P. H. SALMON COX and J. A. CHALES: J. Iron Steel Inst., 201 (1963), p. 863
- 10) Report on the Heterogeneity of Steel Ingots: J. Iron Steel Inst., 7th Report (1937)
- 11) 小野寺真作, 荒木田豊: 鉄と鋼, 45 (1959) 1, p. 16
- 12) 田代晃一, 荒木良平, 芳賀三千億, 轟木透, 大賀栄次: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 1893
- 13) 広瀬豊, 平居正純, 金丸和雄: 学振 19 委-8111 (1966)
- 14) 岡部依児, 小川治夫, 松野淳一, 岡野忍: 鉄と鋼, 53 (1967) 10, p. 349
- 15) 大野篤美: 鉄と鋼, 54 (1968) 4, p. 401
- 16) 萩原巖, 高橋忠義: 鉄と鋼, 53 (1967) 1, p. 27
- 17) 成田貴一, 谷口政行: 神戸製鋼技報, 17 (1967) 4, p. 280
- 18) 成田貴一, 谷口政行, 久次米章: 鉄と鋼, 54 (1968) 10, p. 127
- 19) 成田貴一, 森隆資ほか: 学振 19 委-8839, (1968)
- 20) 菅野五郎, 成田貴一ほか: 鉄と鋼, 50 (1964) 11, p. 1770
- 21) 中川義隆, 百瀬昭次: 鉄と鋼, 53 (1967) 13, p. 1477
- 22) 萩原巖, 高橋忠義: 日本金属学会会報, 5 (1966) 9, p. 571
- 23) Report on the Heterogeneity of Steel Ingots: J. Iron Steel Inst., 113 (1926), p. 39
- 24) 中川義隆, 百瀬昭次: 鉄と鋼, 53 (1967) 12, p. 1406

討 論

【質問】 北大工 工博 高橋忠義

凝固遷移層と完全液相域との境界域に逆V偏析線となる濃縮層がとらえられることについて

1. 界面で急速に成長すると考えられておられるが

(1) 粗い凝固面で可能か。

(2) 濃縮層の上昇する界域で自然対流の弱い下降流があると考えられる。したがって液相域への混合拡散が行なわれやすいと思うがどうか。

2. 完全液相界面濃縮層は周囲の凝固の進行とともに固定されるというが、その間に何故拡散しないのか。

【回答】

(1) 濃化溶液は凝固遷移層と完全液相との境界領域で急速に浮上(成長)するとのべたが、具体的には濃化溶液自体はどちらかといえば凝固遷移層に隣接する完全液相域を浮上し、その際に浮上経路が凝固遷移層と完全液相との境界面(巨視的にみてなめらかな面と考えたもの)にそうものと考えている。

(2) 凝固遷移層の前方にあるといわれる下降流は鋼塊残溶鋼のBulk内における自然対流の一環として生じ

ると考えられるから、その下降流の強い領域はここで考えている濃化溶液の浮上する領域よりもかなり鋼塊の中心側であると考えられる。また鋼塊の bottom 部に沈殿晶が生成され始めると溶鋼の動きはほとんどなくなるといわれており、したがって沈殿晶の生成とほぼ同時期と考えられる逆V偏析の生成時期にはすでに下降流はかなり弱くなつていて考えられる。これらのことより、著者らはこの時期における凝固遷移層と完全液相との境界領域では下降流があるとしても非常に弱く濃化溶液の上昇流に対する影響は比較的少ないものと考えられる。

(3) 完全液相側への溶質の拡散はかなりさかんであると考えられる。逆V偏析を鋼塊の横断面でみた場合ほ

ぼ円形を呈しているが、鋼塊中心側へ末広りの尾を引いた薄い正偏析部をともなったものが多数みられるのはそのためと考える。しかしこの場合、濃化溶液部の溶質が完全に拡散してしまい、この部分の濃度が周囲とまったく同一になるまでには至らないものと考えられる。すなわちこの部分はかなりの量の溶液が拡散したのちでも周囲にくらべるとやはり溶質濃度が高いため、結局この部分の凝固がいちばん遅れ、その際に周囲から溶質がそこへふたたび濃縮されて逆V偏析が形成されることが考えられる。

1) 森久, ほか: 鉄と鋼, 52 (1966) 3, p. 419