

さつた深川製鋼所製鋼部および大島製作所電磁気材料部の各位に対し深く謝意を表するしたいです。

(昭和35年11月寄稿)

文 献

- 1) 阿部吉彦: 鉄と鋼, 47 (1961), 5, 693
- 2) R. E. GRACE & G. DERGE: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 212 (1958), 331
- 3) H. TOWERS, M. PARRIS & J. CHIPMAN: J. Metals, 5 (1953), 1455
- 4) H. TOWERS & J. CHIPMAN: J. Metals, 9 (1957), 769
- 5) 斎藤恒三, 川合保治: 日本金属会誌, 17 (1953) 434
- 6) C. J. SMITHILLS & C. E. RANSLEY: Proc. Roy. Soc., 150 (1935), 172
- 7) H. BENNECK & G. KLOTZBACH: Stahl u. Eisen, 61 (1941), 597

- 8) R. M. BARRER: "Diffusion in and through Solids" (1941)
- 9) 戸田盛和: "液体構造論" (1947)
- 10) 斎藤恒三, 川合保治: 鉄と鋼, 38 (1952), 81
- 11) 三木貢治, 大谷正康: 鉄と鋼, 44 (1958), 779
- 12) E. E. HOFMANN: Stahl u. Eisen, 79 (1959), 846
- 13) E. T. TURKDOGAN & J. CHIPMAN: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 173 (1953), 217
- 14) J. O'M. BOCKRIS, J. D. MACKENZIE & J. A. KITCHNER: Trans. Faraday Soc., 51 (1955), 1734
- 15) M. G. FONTANA & J. CHIPMAN: Trans. Amer. Soc. Metals, 24 (1936), 313
- 16) C. R. TAYLOR & J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 154 (1943), 228

砂疵構成成分の認定について*

(鋼中非金属介在物, とくに砂疵に関する研究—I)

高尾善一郎**・下瀬 高明**・成田 貴一**・宮本 醇***

Identification of Nonmetallic Inclusions Causing Sand Marks.

(Studies on nonmetallic inclusions, especially sand marks in steel—I)

Zenichiro TAKAO, Takaaki SIMOSE,
Kiichi NARITA and Atsushi MIYAMOTO

Synopsis:

It is one of the problems unsolved for a long time in steel making to make a sound ingot preventing the occurrence of sand marks which are a defect in forged or rolled steels.

First of all, the nature of sand marks, namely their type, their distribution and their constituent, should be known in order to solve the problem and then the "origin" of the sand marks would be really grasped in consequence.

The authors, therefore, studied the type and the constituent of sand marks in various kinds of forged or rolled steels by optical microscopy, etching test, electron-diffraction reflection method and chemical analysis. It was recognized that there was a close relation between the type of sand marks observed by optical microscopy and its constituents, and moreover between the conditions of austenite-grain refining as well as deoxidation and the type of sand marks.

I. 緒 言

現在の製鋼法をもつてすれば非金属介在物の存在しない鋼をつくることは不可能であり、鋼中の非金属介在物は便宜上これを(1)微視的介在物と(2)巨視的介在物とに大別することができる。非金属介在物とは精錬ならびに造塊過程中に生じた内生的化合物と、耐火材の侵

食などにより鋼浴中に混入分散した外来的化合物、ならびに両者の相互反応によつて生じた化合物のことであり、微視的介在物とはこれらの化合物のうち光学顕微鏡的大きさまたはそれ以下の大きさのものをいう。このよ

* 昭和34年11月本会講演大会にて発表

** 株式会社神戸製鋼所中央研究所 工博

*** 株式会社神戸製鋼所中央研究

うな微細な非金属介在物は軸受鋼のようにとくにその多少の程度(清浄度)が問題となる場合は別として、一般には分布が均一であれば実際的には欠陥として取扱われない場合が多い。しかしながら微視的介在物であつてもその分布状態、集合状態のいかんによつてはつぎに述べる巨視的介在物と同様に鋼材に好ましくない影響をおよぼすので、このような場合にはその存在を無視することはできない。非金属介在物のうち肉眼的検出法によつて認められるもの、または超音波あるいは磁気探傷検査法などによつて検出される程度の非金属介在物を巨視的介在物と称しており、これらは鋼材の諸性質に好ましくない影響をもつものとして嫌われている。

一般に砂疵とよばれている欠陥は比較的大きな非金属介在物の存在によつて生ずるものである。また巨視的介在物の存在によつておこる欠陥の中に砂かみ(または砂喰い)といわれている現象がある。これは“鍛鋼品不良原因類別”¹⁾によれば、スラグが鋼塊表面に融着したり(とくに低温鑄込みの場合におこりやすい)造塊作業中に耐火材(出鋼桶、取鍋、とらふ、湯道、押湯型)が欠落して入つた混入物またはそのような混入物によつておこる欠陥で一般に砂疵に較べてその形状が大きく、明らかに外来の化合物またはそれによつてできた欠陥と判断されるものである。もちろん砂疵と砂かみとは厳密に区別できるものではないが、本稿では鍛造材あるいは圧延材の切削表面に認められる非金属介在物によつて生じた巨視的な線状の疵を砂疵と称して、これについて取扱うこととする。

砂疵の肉眼的形態の一例を示すと Photo. 1¹⁾のとおりであり、長さ 0.1mm 程度のものから 10mm またはそれ以上に達するものもあるが、一般によく見受けられる砂疵は 0.2~2mm 程度のものが多い。これらの砂疵を光学顕微鏡で観察すると Photo. 1(a)~(h) に示したように鋼材の種類ならびに発生箇所によつて砂疵の内部構造には明瞭な差異が認められる。後述の砂疵の内部構造ならびに後報に述べる砂疵の生成過程から考えると、本質的には砂疵と微視的介在物とは切離して考察することはできない。そこで本稿では砂疵をその内部に認められる非金属介在物の見掛け上の形態から、一応便宜的に

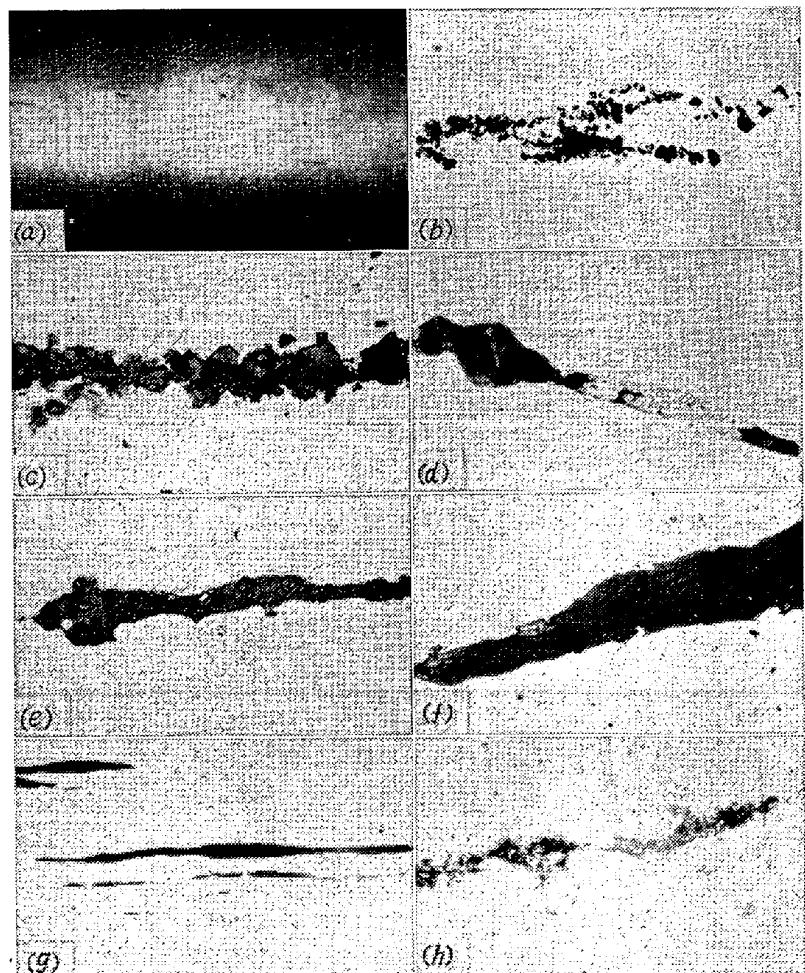
つぎの四種に分類する。

(1) 結晶型砂疵

これは比較的に強力な脱酸剤で処理された鋼材にあらわれやすい砂疵で、たとえばアルミナ(Al_2O_3)、ヘルシナイト(FeAl_2O_4)、チタニア(TiO_2)、イルメナイト(FeTiO_3)、窒化チタニウム(TiN)あるいは高温性アルミニノ珪酸塩などの結晶状化合物からなる砂疵がこれに属する。

(2) 不定形型砂疵

これは中等の脱酸剤で処理された鋼材に一般にあらわ



- (a) Distribution of sand marks on the finishing surface of forging steel No. 4 (SF50), $\times 2$ (3/5)
- (b) Crystalline-type sand marks in Cr-Mo steel No. 21 (SCM21), $\times 200$ (3/5)
- (c) Crystalline-type sand marks in forging steel No. 4 (SF50), $\times 400$ (3/5)
- (d) Complicated-type sand marks in forging steel No. 4 (SF50), $\times 400$ (3/5)
- (e) Complicated-type sand marks in forging steel No. 4 (SF50), $\times 100$ (3/5)
- (f) Complicated-type sand marks in carbon steel for machine construction No. 9 (S50C), $\times 75$ (3/5)
- (g) Amorphous-type sand marks in Cr-Mo steel No. 21 (SCM21), $\times 100$ (3/5)
- (h) Vacant-hollow-type sand marks with micro-cracks in forging steel No. 4 (SF50), $\times 100$ (3/5)

Photo. 1. Distribution of sand marks on the finishing surface and optical-microscopic types of sand marks in forged or rolled steels.

れやすい砂疵で、見掛け上幾何学的な結晶として晶出している非金属介在物、たとえばガラス状のシリカ (SiO_2)、低温性珪酸塩、耐火材侵食生成物あるいは硫化物などからなる砂疵がこれに属する。

(3) 混在型砂疵

結晶状の非金属介在物と見掛け上の無定形状非金属介在物とからなる砂疵で、一般にあらわれる砂疵はこの種のものが多い。厳密にいえば砂疵は大抵の場合混在型であり、典型的な結晶型または不定形型砂疵のあらわれる機会は比較的に少ない。

(4) 空洞型砂疵

鋼材を切削するさい、砂疵内部に存在する非金属介在物が一部けずりとられたり、脱落したりして空洞を生じ極端な場合には砂疵の内部がほとんど空洞になつていることがある。しかしこれらを詳細に観察すると、その空洞の内部周辺には非金属介在物の微細な破片や小さい結晶が付着または存在しているのが認められる。このような現象は一般に結晶状の非金属介在物からなるいわゆる結晶型砂疵におこりやすい傾向がある。さらに一見非金属介在物には無関係にできたと思われるものもあるが、その周囲をよく観察すると必ず硬質の非金属介在物が存在しており、そこより細脈を通して疵部ができる。したがつてこのようなミクロ・クラッキングによる疵も本質的には非金属介在物の存在に原因するものであり、やはり砂疵として分類されるべき性格のものである。また非金属介在物の存在によって切削時にできる疵

も一応砂疵として判定される。このような疵を総称して空洞型砂疵と分類することとした。

鋼材の欠陥の一つであるこのような砂疵の生成を防止し、砂疵の少ない清浄な鋼をつくることは古くから製鋼上のもつとも重要な一課題である。この問題を解決するいとぐちは、まづ鋼材に現出する砂疵の本質ならびにその構成成分を明白にし、砂疵の生因を把握することにあると考えられる。そこで著者らは各種実用鋼材にあらわれる砂疵の本質なびに生因を明らかにしようと試み、砂疵の形態および特徴について検討をおこなうとともに砂疵構成成分の認定をおこない、さらに砂疵防止対策上の見地から、塙基性電気炉溶製の (Cr-Mo) 鋼 21 種 (SCM21) を対象として、砂疵発生傾向におよぼす (i) 造塊法すなわち上注造塊法と下注造塊法、(ii) 脱酸剤および結晶粒度調整剤、(iii) 溶鋼の大気酸化などの影響を検討した。本研究第 1 報ではまず実用鋼材に一般的に生ずる傾向の多い砂疵について、その形態、特徴ならびに砂疵構成成分との関係などを検討した結果を述べる。

II. 供 試 材

供試材としては (1) 仕上脱酸剤ならびにオーステナイト結晶粒度調整剤として Al を添加した Cr-Mo 鋼 21 種 (SCM21)、中炭素鋼鍛鋼 (SAE1040)、(2) CaSi₂ で脱酸し、オーステナイト結晶粒度調整剤として V を添加した Cr-Mo 鋼 21 種 (SCM21)、Ni-Cr-Mo 鋼 (SNCM6 および SAE 4340) および (3) 仕

Table 1. Details of deoxidation, austenite-grain refining and ingot-making.
(Melting: 10 t basic electric furnace. Ingot making : bottom-teeming procedure)

Steel	Cr-Mo steel No. 21 (SCM 21)	Medium-C steel (SAE 1040)	Cr-Mo steel No. 21 (SCM 21)	Ni-Cr-Mo steel No. 6 (SNCM 6)	Ni-Cr-Mo steel (SAE 4340)	Ni-Cr-Mo steel (SAE 4340)
Tapping temp.	1630～1620°C *	1620°C	1630°C	1610°C	1635°C	1615°C
Deoxidation and austenite- grain refining	Al 220～270 g/t.* Addition in ladle	Al 220g/t. Addition in ladle	CaSi ₂ 800g/t. V 0.1% Additon in furnace	CaSi ₂ 800g/t V 0.1% Additon in furnace	CaSi ₂ 800g/h V 0.1% Additon in furnace	CaSi ₂ 800g/t. V 0.1% Additon in furnace Al 50g/h addition in ladle
Teeming temp.	1568～1552°C *	1548～ 1543°C	1560～ 1550°C	1550～1545°C	1555～1550°C	1552～1547°C
Teeming time	3'50"～5'45"	4'08"	5'00"	1st bottom plate 4'25" 2nd bottom plate 3'46"	1st bottom plate 4'05" 2nd bottom plate 3'50"	1st bottom plate 3'45" 2nd bottom plate 3'40"
Ingot	3.5 t	2.5 t	3.0 t	1.0 t	1.0 t	1.6 t
Forging ratio	14～57	14～15	14～57	8～13	7～8	11

Note. The (*) marked figures given in the table indicate the average concerned
in numerous charges.

Table 2. Chemical composition of specimens (%).

Steel	Deoxidation and austenite grain refining	C	Mn	Si	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	V	Al
Cr-Mo steel No. 21 (SCM 21)	Al 220~270 g/t, add. in ladle	0.16* ~0.17	0.68* ~0.75	0.22* ~0.29	0.016 ~0.023	0.011* ~0.029	0.16* ~0.28	0.09* ~0.15	0.94* ~1.06	0.23* ~0.28	—	0.015* ~0.019
Mediums-C steel (SAE 1040)	Al 220g/t, add. in ladle	0.41	0.72	0.23	0.018	0.008	0.17	0.07	0.10	—	—	0.018
Cr-Mo steel No. 21 (SCM 21)	CaSi ₂ 800g/t, V 0.1%, add. in furnace	0.18	0.67	0.26	0.011	0.012	0.19	0.11	0.93	0.21	0.106	<0.001
Ni-Cr-Mo steel No. 6 (SNCM 6)	CaSi ₂ 800g/t, V 0.1%, add. in furnace	0.42	0.90	0.22	0.019	0.008	0.06	0.70	0.54	0.24	0.100	<0.001
Ni-Cr-Mo steel (SAE 4340)	CaSi ₂ 800g/t, V 0.1%, add. in furnace	0.40	0.72	0.34	0.011	0.007	0.10	1.86	0.88	0.24	0.097	<0.001
Ni-Cr-Mo steel (SAE 4340)	CaSi ₂ 800g/t, V 0.1%, add. in furnace; Al 50g/t, add. in ladle	0.40	0.67	0.30	0.009	0.008	0.10	1.87	0.87	0.27	0.096	0.006

Note. The (*) marked figures given in the table indicate the range of chemical composition in the examined specimens.

上脱酸剤として Al を用い、オーステナイト結晶粒度調整剤として V を添加した Ni-Cr-Mo 鋼 (SAE4340) を用いた。これらの供試材の脱酸およびオーステナイト結晶粒度調整条件ならびに一般化学成分組成を Table 1 および 2 に示す。

III. 実験結果

前記Ⅱ項に示した供試材について JIS 法 (G 0556,

1956) に準拠して地疵の段削り肉眼試験ならびに磁気探傷試験をおこない、検出された砂疵部を供試材より切出して研磨し、光学顕微鏡によって砂疵の形態を観察し、さらに腐食試験ならびに反射電子線回折によつて砂疵構成成分の認定をおこない、あわせて砂疵の化学分析を試みた結果をかんたんに述べる。

(1) 光学顕微鏡的形態

a) 脱酸剤およびオーステナイト結晶粒度調整剤として Al を添加した供試材、すなわち Cr-Mo 鋼 21種 (SCM21) 鍛造材に認められる砂疵はいずれも結晶状の非金属介在物のみからなる結晶型砂疵と、結晶状および無定形状の非金属介在物とからなる混在型砂疵ならびに無定形状の非金属介在物のみからなる不定形型砂疵であり、結晶型および混在型砂疵の発生傾向は比較的に多いが、不定形型砂疵の発生傾向は非常に少ない。Al を添加した中炭素鋼 (SAE 1040) 鍛造材に認められる砂疵は大部分が結晶型砂疵であり、混在型および不定形型砂疵の発生傾向は非常に少ない。これらの砂疵の代表的な光学顕微鏡的形態を Photo. 2 に示す。

b) CaSi₂ で脱酸し、オーステナイト結晶粒度調整剤として V を添加した供試材、すなわち Cr-Mo 鋼 21種 (SCM21), Ni-Cr-Mo 鋼 (SNCM 6 および SAE4340) 鍛造材に認められる砂疵は上記 Al を添加した鋼材に認められる

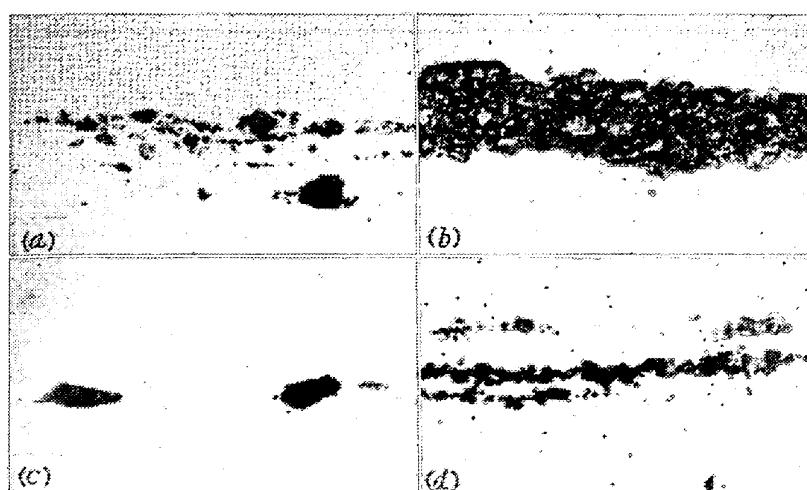
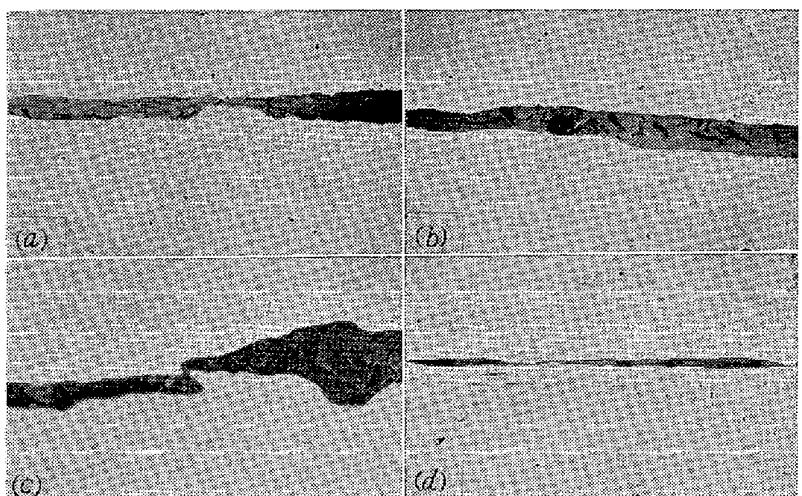
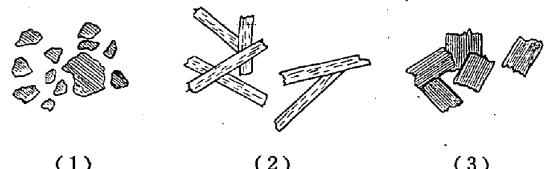


Photo. 2. Sand marks found in forged or rolled Cr-Mo steel No. 21 (SCM21) and medium-carbon steel (SAE 1040) containing the aluminum which had been added as deoxidizer and austenite-grain refiner.



(a),(b) Complicated-type sand mark in Cr-Mo steel No. 21 (SCM21) $\times 100$ (3/5)
 (c) Complicated-type sand mark in Ni-Cr-Mo steel No. 6 (SNCM 6) $\times 400$ (3/5)
 (d) Amorphous-type sand mark in Ni-Cr-Mo steel (SAE4340) $\times 100$ (3/5)

Photo. 3. Sand marks found in forged or rolled Cr-Mo steel No. 21 (SCM21) and Ni-Cr-Mo steels (SNCM 6 and SAE4340) that had been added with the vanadium as austenite-grain refiner, and the calcium silicide as deoxidizer.



(1) Equant grains
 quartz: SiO_2
 corundum: Al_2O_3
 spessartite: $3\text{MnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$
 almandine: $3\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$
 cordierite: $2\text{MnO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$,
 $2\text{FeO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$
 andalusite: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$
 tephroite: $2\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$
 (2) Lathlike, platelike
 mullite: $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$
 kyanite: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$
 (3) Columnar
 quartz: SiO_2
 corundum: Al_2O_3
 kyanite: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$
 pyroxene: $\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$, $\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$

Fig. 1. Crystallization form of non-metallic inclusions.

砂氈と現出形態を異にし Photo. 3 に示したようにいづれも混在型と不定形砂氈であり、結晶型砂氈はほとんど認められない。これらの砂氈のうち大部分は混在型砂氈であり、可塑性の無定形珪酸塩中に板状、柱状または粒状の結晶状非金属介在物が析出している。析出する結晶の形状とその組成との間には密接な関係のあることが鉱物学的に知られている。砂氈を構成する成分が後述のごとく Al_2O_3 , SiO_2 および $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{O}$ であるとすれば、P. F. KERR の分類²⁾より Fig. 1 に示したように板状結晶はムライト ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), カイヤナイト ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$)*などであり、柱状結晶は石英 (SiO_2), コ

ランダム (Al_2O_3), カイヤナイト ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$)* 輝石 ($\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$, $\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$) など、また粒状結晶は石英 (SiO_2), コランダム (Al_2O_3), スペーサータイト ($3\text{MnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$), アルマンデイン ($3\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$), コージェライト ($2\text{MnO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$, $2\text{FeO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$)* アンダルサイト ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$)*, テフロイト ($2\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$) などのいずれかであると考えられる。

c) CaSi および Al で脱酸し、オーステナイト結晶粒度調整剤として V を添加した Ni-Cr-Mo 鋼 (SAE4340) 鍛造材に認められる砂氈は上記の V を添加した鋼材に現出する砂氈よりもむしろ Al を添加した鋼材に認められる砂氈によく似ており、Photo. 4 に示したように結晶型、混在型および不定形砂氈からなっていることは注目に値する。

以上の各供試材に認められる砂氈の光学顕微鏡的形態、特性ならびに発生傾向を総括して後

記 Table 5 の第 3 ~ 5 欄に示す。

(2) 砂氈部の化学分析および分光分析

段削り試験材より砂氈欠陥部を切り出し、光学顕微鏡で観察して砂氈を形態別によりわけ、化学分析ならびに定性分光分析をおこなった結果を述べる。

a) 分析試料採取法 適当な大きさに切った Bioden R.F.A をピンセットではさみ、片面をかるく酢酸メチルにつけ速やかに砂氈部に貼り、溶媒が揮散したのち、約 20 倍の拡大鏡下に砂氈試料を置き厚刃のカミソリ刃で砂氈部を摘出す。Bioden R.F.A を貼るのは摘出中に砂氈部の非金属介在物が逸散するのを防ぐためである。摘出した試料にはどうしても砂氈部の周辺に若

* N. L. BOWEN, J. W. GREIG: J. Am. Cer. Soc., 7(1924) p. 238 によれば、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 系においては常圧またはそれに近い圧力下では $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ に相当する化合物は生成しない。A. B. PECK: J. Am. Cer. Soc., 8 (1925) p. 407, J. W. GREIG: Am. J. Sci., 11 (1926) 5, p. 1 によれば、 sillimanite ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) 族鉱物はすべて不安定相であり、mullite ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) に分解する。また J. F. SCHAIER, K. YAGI: Am. J. Sci., Bowen Volume, (1952) p. 471, R. B. SNOW: J. Am. Cer. Soc., 26 (1943) p. 11 によれば iron-cordierite ($2\text{FeO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$), manganese-cordierite ($2\text{MnO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$) は約 1200°C で mullite ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) に分解するといわれている。

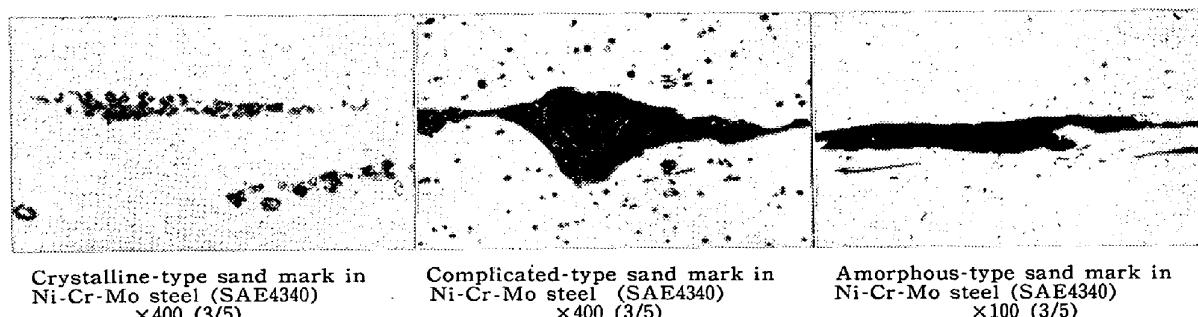


Photo. 4. Sand marks found in forged or rolled Ni-Cr-Mo steel (SAE4340) that had been added with vanadium as austenite-grain refiner as well as the calcium silicide and aluminum as deoxidizer.

Table 3. Results of chemical and spectroscopic analyses of sand mark portions and sound portions.

Steel	Type of sand marks	Analysis	Al(%)	Si(%)	Mn(%)	Fe(%)	Ca	Mg	V	Al/Si
Cr-Mo steel No. 21 (SCM 21) Al 220~270g/t, add. in ladle	Complicated	Chemical Spectroscopic	0·069 ++	0·045 ++	0·021 +	0·010 +	—	—	—	1·53
	Crystalline	Chemical Spectroscopic	0·088 ++	0·038 ++	0·008 +	0·013 +	—	—	—	2·32
	Amorphous	Chemical Spectroscopic	0·010 +	0·035 ++	0·028 ++	0·016 +	—	—	—	0·29
	Sound portion	Chemical Spectroscopic	0·005 ±	0·0002 ±	0·0000 —	0·0005 ±	—	—	—	
Cr-Mo steel No. 21 (SCM 21) CaSi ₂ 800g/t V 0·1% add. in furnace	Complicated	Chemical Spectroscopic	0·017 ++	0·039 ++	0·031 ++	0·018 +	—	—	—	0·44
	Amorphous	Chemical Spectroscopic	0·007 ±	0·027 ++	0·022 ++	0·010 +	—	—	—	0·26
	Sound portion	Chemical Spectroscopic	0·0004 ±	0·0014 ±	0·0012 ±	0·008 ±	—	—	—	

Results of spectroscopic analyses of sand mark portions and sound portions.

1. Ni-Cr-Mo steel (SAE 4340), CaSi₂ 800 g/t, V 0·1% add. in furnace, Al 50 g/t add. in ladle. Complicated, Al (++) , Si (++) , Mn (+) , Fe (+) , Ca, Mg, V (-); crystalline, Al (++) , Si (++) , Mn (±) , Fe (+) , Ca, Mg, V (-); amorphous, Al (+) , Si (++) , Mn (++) , Fe (+) , Ca, Mg, V (-); sound portion, Al (±) , Si (±) , Mn (-) , Fe (±) , Ca, Mg, V (-).
2. Ni-Cr-Mo steel (SAE 4340), CaSi₂ 800 g/t, V 0·1% add. in furnace. Complicated, Al (++) , Si (++) , Mn (++) , Fe (+) , Ca, Mg, V (-); amorphous, Al (±) , Si (++) , Mn (++) , Fe (+) , Ca, Mg, V (-); sound portion, Al (±) , Si (±) , Mn (±) , Fe (±) , Ca, Mg, V (-).
3. Ni-Cr-Mo-steel No. 6 (SNCM 6), CaSi₂ 800 g/t, V 0·1% and. in furnace. Complicated, Al (+) , Si (++) , Mn (++) , Fe (±) , Ca, Mg, V (-); amorphous, Al (±) , Si (++) , Mn (++) , Fe (±) , Ca, Mg, V (-); sound portion, Al (±) , Si (±) , Mn (±) , Fe (±) , Ca, Mg, V (-).
4. Medium C steel (SAE 1040), Al 220 g/t add. in ladle. Complicated Al (++) , Si (++) , Mn (+) , Fe (+) , Ca, Mg, V (-); crystalline, Al (++) , Si (++) , Mn (±) , Fe (+) , Ca, Mg, V (-); amorphous, Al (±) , Si (++) , Mn (++) , Fe (+) , Ca, Mg, V (-); sound portion, Al (±) , Si (±) , Mn (±) , Fe (±) , Ca, Mg, V (-).

Note. Samples for chemical analysis were taken and weighed about 1 gram of sand mark portion and about 2 grams of sound portion, while for spectroscopic analysis they were taken and weighed about 100 milligrams and about 2 grams respectively.

干の地鉄がついているが、この程度で十分である。別に同じ供試材の健全部より比較のために同じようにして同程度の大きさの分析試料を摘出する。

b) 砂疵部の化学分析 砂疵部より摘出した試料と健全部より摘出した試料をそれぞれ秤量びんに入れ、酢酸メチルでよく洗浄して Bioden R. F. A をとかし去り、さらによく洗浄をくり返し乾燥したのち秤量し、ビーカーに移して学振温硝酸法³⁾⁴⁾によつて試料を分解する。とげずに残つた残留物中より非金属介在物構成元素を定量した結果を Table 3 に示す。分析試料がとぼしく、砂疵部の化学分析をおこなうことができない試料については定性分光分析のみにとどめた。

仕上脱酸剤およびオーステナイト結晶粒度調整剤として Al を添加した Cr-Mo 鋼 21 種 (SCM21) 鍛造材に認められる (i) 砂疵中の Al/Si 比は結晶型砂疵の方が混在型砂疵よりも大きく、(ii) 不定形型砂疵中のアルミニウム含有量は結晶型および混在型砂疵中のアルミニウム含有量に較べてかなり小さいこと、さらに (iii) 仕上脱酸剤およびオーステナイト結晶粒度調整剤として Al を添加した Cr-Mo 鋼 21 種 (SCM21) あるいは CaSi₂ で脱酸し、オーステナイト結晶粒度調整剤として V を添加した Cr-Mo 鋼 21 種 (SCM 21) 鍛造材においても混在型および不定形型砂疵中にはかなりの Mn および Fe が含まれていることなどの事実は、後述の光学顕微鏡下における腐食試験ならびに反射電子線回折などによる砂疵構成成分認定結果の妥当性を示すものである。

c) 光学顕微鏡下における腐食試験 前記 1 項に示した砂疵について Metals Handbook⁵⁾記載の方法に準拠して腐食試験をおこない。砂疵構成成分の認定を試みた結果を Table 4 に示す。この結果によれば、いずれの供試材に認められる砂疵も本質的には同じであり、砂疵中の結晶状の非金属介在物は 10% 硝酸・アルコール、煮沸ピクリン酸ナトリウム溶液、10% クロム酸、5% 塩酸アルコールおよび 20% フッ酸にはほとんど作用されないが、混在型砂疵中の結晶状の非金属介在物のなかには 20% フッ酸によつて徐々に腐食されるものもある。無定形状の非金属介在物は 5% 塩酸・アルコールによつて腐食されるものとされないものとがあるが、20% フッ酸にはいずれも容易にとける。以上の試験結果より、前記 1 項に述べた砂疵の光学顕微鏡的形態ならびに前記 b) 項に述べた砂疵の化学分析および分光分析結果を考慮すれば、結晶型および混在型砂疵中に認められる結晶状の非金属介在物はコランダム (α -Al₂O₃)、ヘルシナイト (FeAl₂O₄) またはムライト (3Al₂O₃·2SiO₂)、ス

ペータタイト (3MnO·Al₂O₃·3SiO₂) などのアルミニノ珪酸塩であり、混在型および不定形型砂疵中に認められる無定形状の非金属介在物はシリカ (SiO₂) または鉄・マンガノ珪酸塩であると推定される。

(3) 反射電子線回折

反射電子線回折⁶⁾によつて砂疵構成成分の認定をおこなうため、砂疵部より 4 mm × 4 mm × 4 mm の試料を切出し、既報⁶⁾の方法にしたがつて研磨し、5% 硝酸・アルコールで腐食したのち反射電子線回折を試みた。反射電子線回折像ならびにそれより計算によつて求めた格子面間隔の一例を Photo. 5 および Fig. 2 に示す。

仕上脱酸剤およびオーステナイト結晶粒度調整剤として Al を添加した Cr-Mo 鋼 21 種 (SCM21) および中炭素鋼 (SAE 1040) 鍛造材に認められる結晶型および混在型砂疵の反射電子線回折像には若干の相違が認められるが、強い回折線の位置はほぼ一致しており、その格子面間隔は α -Al₂O₃ の格子面間隔⁷⁾にほぼ一致している。二、三の砂疵には FeAl₂O₄ の存在も認められる。また弱い回折線は 3MnO·Al₂O₃·3SiO₂、3FeO·Al₂O₃·3SiO₂ のようなアルミニノ珪酸塩の格子面間隔⁷⁾にほぼ一致している。

CaSi₂ で脱酸し、オーステナイト結晶粒度調整剤として V を添加した Cr-Mo 鋼 21 種 (SCM 21)、Ni-Cr-Mo 鋼 (SNCM 6 および SAE4340) 鍛造材に認められる混在型砂疵の主要な回折線は α -Al₂O₃ の格子面間隔にほぼ一致しており、Ni-Cr-Mo 鋼 (SAE 4340) 鍛造材の砂疵中には 3MnO·Al₂O₃·3SiO₂、3FeO·Al₂O₃·3SiO₂ の存在が認められる。そのほか若干の回折線が認められるが、これらの回折線の示す化合物は不明である。しかしながら V₂O₃ や FeV₂O₄ などのバナジウム酸化物の示す回折線⁷⁾とは明らかに相異しており、恐らく複雑な珪酸塩の存在によるものであると考えられる。

また CaSi₂ および Al で脱酸し、オーステナイト結晶粒度調整剤として V を添加した Ni-Cr-Mo 鋼 (SAE 4340) 鍛造材に認められる砂疵の反射電子線回折像においても α -Al₂O₃ の存在が認められる。

しかしながら、いずれの場合においても不定形型砂疵については反射電子線回折像の得られない場合が多く、したがつてこれらの砂疵を構成する非金属介在物は結晶学的に無定形のガラス質化合物であると推定される。

以上の実験結果より結晶型および混在型砂疵中に存在する結晶状の非金属介在物は本実験におけるいずれの鋼種の鋼材においてもコランダム (α -Al₂O₃)、ヘルシナイト (FeAl₂O₄) または高温性アルミニノ珪酸塩であり、混在型および不定形型砂疵中に存在する無定形状の非金

Table 4. Identification of non-metallic inclusions in sand marks by etching test.

Sand marks	Steels	Deoxidation and austenite-grain refining	Etching reactions	Identification of inclusions
Complicated type	Cr-Mo steel No. 21 (SCM 21)	Al 220~270g/t add. in ladle	Undeformed crystals: There is virtually no reaction with 10% alc. nitric acid, boiling aq. sodium picrate, 10% aq. chromic acid, 5% alc. hydrochloric acid and generally 20% aq. hydrofluoric acid, but some crystalline inclusions are attacked slowly by 20% aq. hydrofluoric acid.	Undeformed crystals: Corundum α -Al ₂ O ₃ , hercynite FeAl ₂ O ₄ , alumino-silicates (for example, mullite 3Al ₂ O ₃ -2SiO ₂ , spessartite 3MnO-Al ₂ O ₃ -3SiO ₂ , almandite 3FeO-Al ₂ O ₃ -3SiO ₂ etc.)
	Cr-Mo steel No. 21 (SCM 21)	CaSi ₂ 800g/t, V 0·1% add. in furnace	Elongated inclusions: no reaction with 10% alc. nitric acid, boiling aq. sodium picrate and 10% chromic acid. Some silicates are attacked by 5% alc. hydrochloric acid, but others show no reaction. However, inclusions are virtually attacked by 20% aq. hydrofluoric acid.	Elongated inclusions: Silica SiO ₂ , iron-mangano-silicates.
	Ni-Cr-Mo steel (SAE 4340)	CaSi ₂ 800g/t, V 0·1% add. in furnace, Al 50g/t add. in ladle		
	Ni-Cr-Mo steel (SAE 4340)	CaSi ₂ 800g/t, V 0·1% add. in furnace		
	Ni-Cr-Mo steel No. 6 (SNCM 6)	CaSi ₂ 800g/t, V 0·1% add. in furnace		
Crystalline type	Cr-Mo steel No. 21 (SCM 21)	Al 220~270g/t add. in ladle	Crystalline inclusions, undeformed crystals: There is virtually no reaction with 10% alc. nitric acid, boiling aq. sodium picrate, 10% aq. chromic acid, 5% alc. hydrochloric acid and 20% aq. hydrofluoric acid.	Corundum α -Al ₂ O ₃ , hercynite FeAl ₂ O ₄ , alumino-silicates.
	Ni-Cr-Mo steel (SAE 4340)	CaSi ₂ 800g/t, V 0·1% add. in furnace, Al 50g/t add. in ladle		
	Medium C steel (SAE 1040)	Al 220g/t add. in ladle		
Amorphous type	Cr-Mo steel No. 21 (SCM 21)	Al 220~270g/t add. in ladle	Elongated inclusions: There is no reaction with 10% alc. nitric acid, boiling aq. sodium picrate and 10% aq. chromic acid. Some silicates are attacked by 5% alc. hydrochloric acid, but others show no reaction. However, inclusions are virtually attacked by 20% aq. hydrofluoric acid.	Silica SiO ₂ , iron-, mangano-silicates.
	Cr-Mo steel No. 21 (SCM 21)	CaSi ₂ 800g/t, V 0·1% add. in furnace		
	Ni-Cr-Mo steel (SAE 4340)	CaSi ₂ 800g/t, V 0·1% add. in furnace, Al 50g/t add. in ladle		
	Ni-Cr-Mo steel (SAE 4340)	CaSi ₂ 800g/t, V 0·1% add. in furnace		
	Ni-Cr-Mo steel No. 6 (SNCM 6)	CaSi ₂ 800g/t, V 0·1% add. in furnace		

属介在物はガラス質のシリカ (SiO₂) または珪酸塩であると考えられる。

IV. 総括

以上の実験結果を総括すると Table 5 のとおりである。すなわち、

1. 本実験の範囲内では、仕上脱酸剤およびオーステナイト結晶粒度調整剤として Al を添加した Cr-Mo 鋼

21 種 (SCM 21) および中炭素鋼 (SAE 1040) 鍛造材ならびに CaSi₂ および Al で脱酸し、オーステナイト結晶粒度調整剤として V を添加した Ni-Cr-Mo 鋼 (SAE 4340) 鍛造材に発生する砂疵の光学顕微鏡的現出状態には多少の差は認められるが、砂疵の形態ならびに構成成分上には大差は認められない。また、

2. CaSi₂ で脱酸し、オーステナイト結晶粒度調整剤として V を添加した Cr-Mo 鋼 21 種 (SCM 21), Ni-

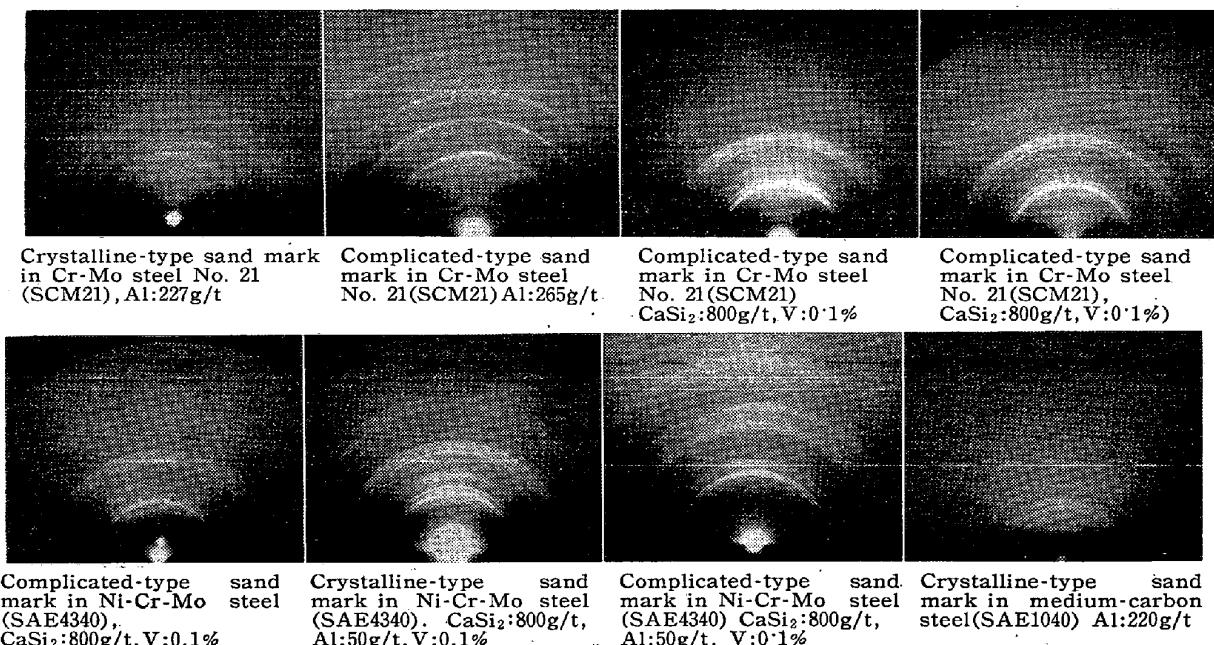


Photo. 5. Electron-diffraction reflection patterns obtained with non-metallic inclusions in sand marks.

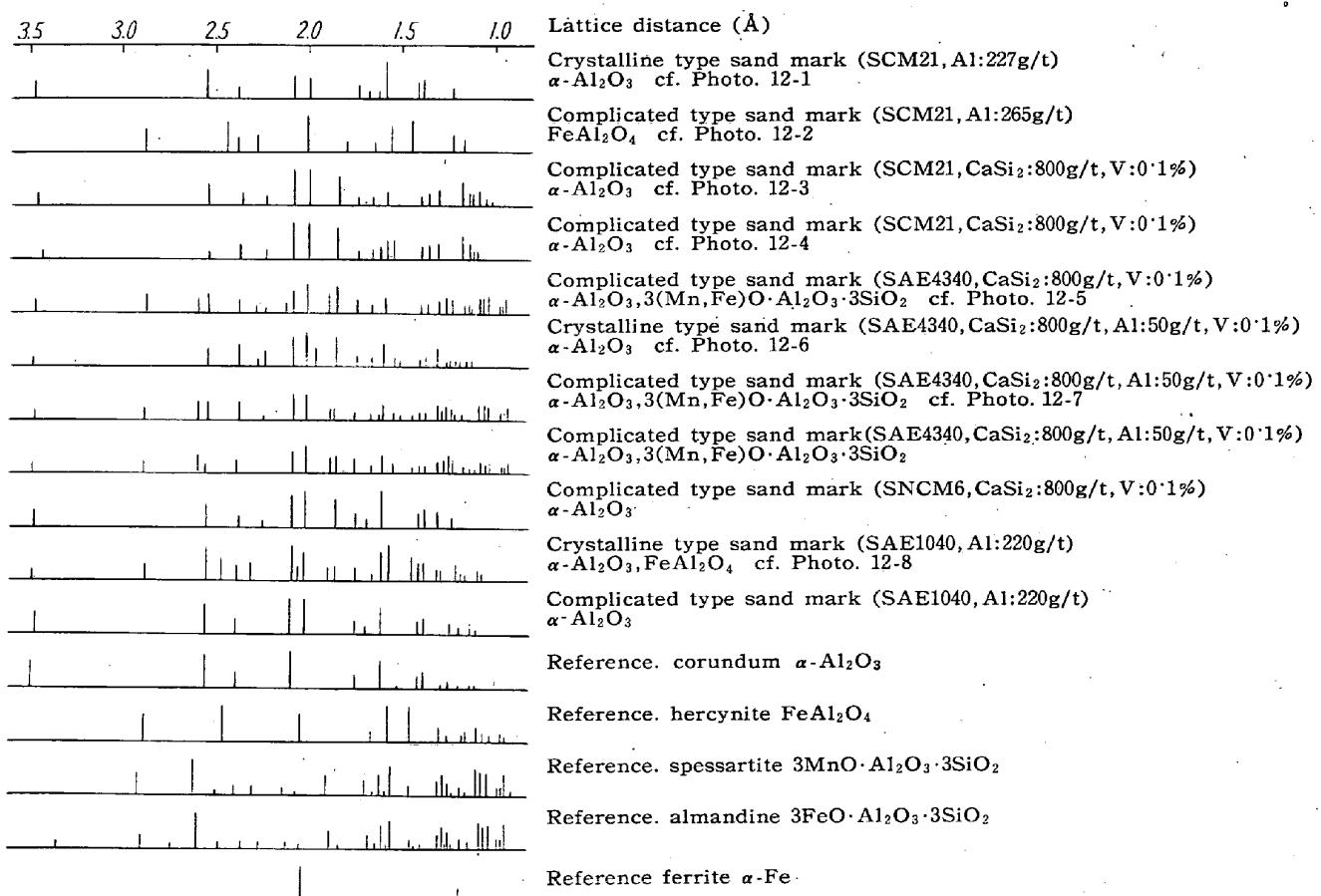


Fig. 2. Lattice distances of non-metallic inclusions in sand marks obtained by an electron-diffraction reflection method.

Cr-Mo 鋼 (SNCM 6 および SAE4340) 鍛造材に発生する砂疵の光学顕微鏡的現出状態にも多少の差異は認められるが、砂疵の形態ならびに構成成分上には本質的な

差異は認められない。しかしながら、

3. A1 を添加した鋼材および A1 と V を添加した鋼材と V のみを添加した鋼材とに発生する砂疵の形態上に

Table 5. Type, characteristic and occurrence tendency of sand marks.

Steels	Deoxidation and austenite grain refining	Types of sand marks	Characteristics	Occurrence tendency	Identification of inclusions in sand marks
Cr-Mo steel No.21 (SCM 21)	Al 220~270g/t added in ladle	Complicated	10~50 μ greyish white~grey undeformed crystals are included in dark grey~blackish grey inclusions elongated plastically along the longitudinal direction during forging or rolling. The length of sand marks is 0.5~5mm, but rarely 10mm.	Many	Undeformed crystals: Al_2O_3 , MO- Al_2O_3 (M:Fe, Mn) alumino-ilicates. Elongated inclusions: silica (SiO_2) iron-, mangano-silicates
		Crystalline	10~50 μ greyish white~grey crystals form strings stretched along the direction of forging or rolling. The length of sand marks is 0.1~5mm, rarely 10mm.	Relatively few	Al_2O_3 , MO- Al_2O_3 (M:Fe, Mn) alumino-silicates.
		Amorphous	Light grey~blackish grey glassy inclusions elongated plastically along the longitudinal direction during or rolling. The length of sand marks is 0.1~0.5mm.	Few	Silica (SiO_2) iron-, mangano-silicates.
	CaSi ₂ 800g/t V 0.1% added in furnace	Complicated	5~50 μ grey~dark grey, platelike or columnar crystals crystallized out of pale grey~grey inclusions elongated plastically along the longitudinal direction during forging or rolling. The length of sand marks is 0.1~2mm.	Many	Undeformed crystals: Al_2O_3 , MO- Al_2O_3 , 3MO- Al_2O_3 -3 SiO_2 (M:Fe, Mn) alumino-silicates. Elongated inclusions: silica(SiO_2) iron-, mangano-silicates.
		Amorphous	Pale grey~grey inclusions elongated plastically along the longitudinal directon during forging or rolling. The length of sand marks is 0.1~1mm.	Relatively few	Silica(SiO_2) iron-, mangano-silicates.
		Complicated	2~30 μ grey~dark grey, rarely yellow-brownish grey undeformed crystals are included in greyish white~grey incusions elongated plastically along the longitudinal direction during forging or rolling. The length of sand marks is 0.2~0.5mm.	Relatively few	Undeformed crystals: Al_2O_3 , MO- Al_2O_3 , 3MO- Al_2O_3 -3 SiO_2 (M:Fe, Mn) alumino-silicates. Elongated inclusions: silica(SiO_2) iron-, mangano-silicates.
Ni-Cr-Mo steel (SAE 4340)	CaSi ₂ 800g/t V 0.1% added in furnace, Al 50g/t added in ladle	Crystalline	2~20 μ colorless~grey, rarely yellow-brownish grey crystals form strings stretched along the direction of forging or rolling. The length of sand marks is 0.1~0.3mm.	Many	Al_2O_3 , 3MO- Al_2O_3 -3 SiO_2 , (M:Fe,Mn) alumion-silicates.
		Amorphous	Greyish white~grey glassy inclusions elongated plastically along the longitudinal direction during forging or rolling. The length of sand marks is 0.1~5mm.	Few	Silica(SiO_2) iron-, mangano-silicates.

Deoxidation and Steels austenite grain refining	Types of sand marks	Characteristics	Occurrence tendency	Identification of inclusions in sand marks
Ni-Cr-Mo steel (SAE 4340) CaSi ₂ 800g/t V 0.1% added in furnace	Complicated	2~30μ grey~dark grey, plate-like or columnar crystallized out of greyish white~grey inclusions elongated plastically along the longitudinal direction during forging or rolling. The length of sand marks is 0.1~2mm.	Many	Undeformed crystals: Al ₂ O ₃ , MO-Al ₂ O ₃ , 3MO-Al ₂ O ₃ -3SiO ₂ (M:Fe, Mn) alumino-silicates. Elongated inclusions: silica (SiO ₂) iron-, mangano-silicates.
	Amorphous	Greyish white~grey glassy inclusions elongated plastically along the longitudinal direction during forging or rolling. The length of sand marks is 0.1~2mm.	Few	silica (SiO ₂) iron-, mangano-silicates
Ni-Cr-Mo steel No. 6 (SNCM6) CaSi ₂ 800g/t V 0.1% added in furnace	Complicated	5~100μ grey~dark grey, plate-like or columnar crystals crystallized out of palegrey~grey inclusions elongated plastically along the longitudinal direction during forging or rolling. The length of sand marks is 0.1~2mm.	Many	Undeformed crystals: Al ₂ O ₃ , MO-Al ₂ O ₃ , 3MO-Al ₂ O ₃ -3SiO ₂ (M:Fe, Mn) alumino-silicates. Elongated inclusions: silica (SiO ₂) iron-, mangano-silicates.
	Amorphous	Pale grey~grey glassy inclusions elongated plastically along the longitudinal direction during forging or rolling. The length of sand marks is 0.1~2mm	Few	silica (SiO ₂) iron-, mangano-silicates.
Medium-carbon steel (SAE 1040) Al 220g/t added in ladle	Complicated	2~20μ greyish white~grey undeformed crystals are included in grey~dark grey inclusions elongated plastically along the longitudinal direction during forging or rolling. The length of sand marks is 0.1~1mm.	Rarely	Undeformed crystals: Al ₂ O ₃ , MO-Al ₂ O ₃ (M:Fe, Mn) alumino-silicates. Elongated inclusions: silica (SiO ₂) iron-, mangano-silicates.
	Crystalline	2~20μ greyish white~grey crystals form strings stretched along the direction of forging or rolling. The length of sand marks is 0.1~0.5mm.	Many	Al ₂ O ₃ MO-Al ₂ O ₃ (M:Fe, Mn) Alumino-silicates.
	Amorphous	Light grey, rarely pale purplish grey glassy inclusions elongated plastically along the longitudinal direction during forging or rolling. The length of sand marks is 0.1~1mm.	Rarely	Silica (SiO ₂) iron-, mangano-silicates.

Remarks: (The details of these conclusions will be described in the 3rd and the 4th reports on this studies successively.)
The occurrence tendency of the sand marks is more remarkable in the steel containing aluminum than in that vanadium. (Ingot: 1~3.5t, forging or rolling ratio: 7.5~57)

- I. Steel containing aluminum: (1) The occurrence tendency of the sand marks is a little more remarkable in the top-teemed steel ingot than in the bottom-teemed. (2) In the top-teemed steel ingot, sand marks are rich in the top part of the steel ingot and relatively poor in the middle and the bottom parts of it. In the bottom-teemed steel ingot, they are rich in the top and bottom parts and relatively poor in the middle part. (3) No difference has been found between top-and bottom-teeming procedures in the type of the sand marks and in the non-metallic inclusions which constitute them.
- II. Steel containing vanadium: (1) The occurrence tendency of the sand marks are more remarkable in the bottom-teemed steel ingot than in the top-teemed. (2) In the top-teemed steel ingot, sand marks are rich in the top part of the steel ingot and relatively poor in the middle and the bottom parts of it. In the bottom-teemed steel ingot, they are rich in the top and the bottom parts and relatively poor in the middle part. (3) No difference has been found between top-and bottom-teeming procedures in the type of sand marks and in the non-metallic inclusions which constitute them.

は顕著な差異が認められる。したがつてこの差異は Al の添加によるものであると考えられる。

4. Vを添加した鋼材に認められる砂疵の構成成分中にはV化合物の存在は認められない。この事実はVの添加が砂疵に本質的な影響を与えないことを示すものである。

5. また本実験結果によれば、砂疵の光学顕微鏡的形態ならびに現出形態といろいろの方法によつて認定した砂疵構成成分との間には Table 5 に示したように密接なる関連性がある。したがつて鋼種、脱酸条件およびオーステナイト結晶粒度調整条件などの明らかな場合には砂疵の光学顕微鏡的観察のみによつて、その構成成分を迅速にしかもかなり適確に認定することが可能である。

V. 結 言

各種実用鋼材に発生する砂疵について光学顕微鏡的観察ならびに砂疵を構成する非金属介在物の腐食試験、反射電子線回折、定性分光分析ならびに化学分析などをおこない、(i) 砂疵の光学顕微鏡的形態および現出状態、

(ii) 鋼材の脱酸およびオーステナイト結晶粒度調整条件、(iii)いろいろの方法によつて認定した砂疵構成成分などの間には互いに密接な関連性のあることを認めた。さらにこれらの実験結果にもとづいて、光学顕微鏡観察のみによつて砂疵を構成する非金属介在物を迅速にしかもかなり適確に認定できることを指摘した。

(昭和36年2月寄稿)

文 献

- 1) 日本鍛鋼会技術委員会：“鍛鋼品不良原因類別”(1954)，日本鍛鋼会
 - 2) P. F. KERR: “Optical Mineralogy”, 3rd edition, (1959), McGraw-Hill Book Co., Inc.
 - 3) 日本学術振興会：“鉄鋼化学分析全書”下巻(1952)，日刊工業新聞社
 - 4) 日本学術振興会：“鉄鋼迅速分析法”，(1956)，丸善株式会社
 - 5) Amer. Soc. Test. Mat.: “Metals Handbook”(1939)
 - 6) 成田貴一，森憲二：鉄と鋼，46(1960) p. 19
 - 7) Amer. Soc. Test. Mat.: “ASTM X-ray Powder Data File”, (1942～1956)
- 久保輝一郎，加藤誠軌：“X線回折による化学分析”，(1955)，日刊工業新聞社

焼入鋼の表面硬度によよばず加工変質層の影響*

荒木田 豊**・柴崎 鶴雄**

Influence of the Machined Surface Layer on Hardness of the Surface of Hardened Steel.

Yutaka ARAKIDA and Tsuruo SHIBAZAKI

Synopsis:

When the steel surface was finished by mechanical process, for example, turning, grinding and mechanical polishing, its surface is covered by the layer in which the physical and mechanical properties differ from those in mother material. The authors tentatively called this layer in terms of the “machined-surface-layer”. Although it is said that the influence of this layer on mechanical strength of a material is of no negligible amount, but many questions are still left unsolved. Especially in previous studies, only discussions on the influence of residual stress in the surface layer were described, and no attention was paid to the work hardening and other factors.

This paper presented the results of an investigation into the influence of the machined-surface-layer on hardness of the surface of hardened steel. Distribution of the half-value breadth of X-ray diffraction patterns on the ground surface layer was obtained with small specimens heat-treated under various conditions. Then, hardness tests were carried out on the surface layer of Sendzimir rolls finished by some mechanical process. The results of these studies were as follows:

* 昭和35年10月本会講演大会にて発表 ** 株式会社日本製鋼所室蘭製作所研究所