

- 6) J. CHIPMAN and C. R. FON DER SMITH: Trans. AIME, 125 (1937), p. 370
- 7) 加藤, 松田, 徳重: 鉄と鋼, 48 (1962), p. 1344
- 8) 下川, 田上: 扶桑金属, 3 (1951), p. 61
- 9) P. NILLES: J. Iron Steel Inst., 202 (1964), p. 601
- 10) 松野, 岡野: 鉄と鋼, 52 (1966), p. 1522
- 11) 榊井, 佐藤, 大久保, 三好: 鉄と鋼, 53 (1967), p. 382, p. 385

一 討 論

〔質問〕 東大工 工博 荒木 透

p. にアルミニウムを初期に加えないで, 脱酸度の調整を行なうのみではリミングの調整ひいては表面気泡のコントロールが思うようにできないとのことであるが, ここでリミングに関連する事項として,

1) 捲込み空気からの酸素をキルするために Ca, Siなどを投入しても同じ効果があるか. 貴理論によると同等と考えられるが.

2) たとえばアルミニウム投入によつて生ずる脱酸生

成物 (例えばアルミナやガラキサイトなど) が凝固界面で気泡発生の核発生に寄与するというようなアルミニウム独特の作用は考えられないか.

〔回答〕

1) 筆者らには Al 以外の脱酸剤について試験を行なつた経験がなく断言できないが, 少なくとも Si 以上の脱酸力のある Ti, Zr, Ca などでは Al と同じ効果が期待できると推察する.

ただし脱酸力の比較的弱い Si などでは鋳み中のフォーミングの防止には効果があつても, 微量の Si が鋼浴中に残留して凝固時の 2 次脱酸力を増大するため, 鋳込み後のリミングアクションを弱めることが考えられる.

2) もしこのような現象があるとするれば, 脱酸生成物が溶鋼内を浮遊して凝固界面へ達するまでの間に溶鋼バブル内での気泡発生の核となることも考えられ, ひいては C-O 過飽和の溶鋼に少量の Al を添加すればかえつてフォーミングを助長することにもなると考えられる.

しかし, 実際にはこのような現象は観察されていないので, Al 脱酸生成物が気泡発生の核になるとは考えられない.

鋼塊における逆偏析の生成機構に関する研究*

大 野 篤 美**

The Formation Mechanism of Inverse Segregation of Steel Ingots

Atsumi OHNO

Synopsis:

To understand the formation mechanism of inverse segregation of steel ingots, the solidification phenomenon of ammonium chloride-water solutions in glass molds were observed. Based on the observation, it is believed that the formation mechanism of the inverse segregation of steel ingots was due to trapping of the solute concentrated liquid between the solid shell and the equiaxed crystal zone, because the equiaxed crystals formed in the liquid ahead of the solid shell and beyond the solute concentrated zone.

It is also believed that the settling of crystals in the lower part of the equiaxed crystal-and-liquid mixture zone resulted in streak type inverted V shape tears filled with solute concentrated liquid in the zone. Furthermore, the negative segregation is believed to be formed by crystals which were carried from the advancing solid-liquid interface by the convection in the early stage of the solidification process.

(Received 10 Nov. 1967)

1. 緒 言

キルド鋼においては硫黄を含む逆V型の偏析が, Fig. 1に示すごとく等軸晶領域を囲んで存在すること, ならびに鋼塊の中央下部に負偏析領域の存在することが知られている. また, リムド鋼にあつては, Fig. 2¹⁾²⁾に示すごとく表層近く管状の気泡が柱状晶にはさまれて存在

し, それにつづく肥大晶領域に比較的球形に近い形状の 2 次気泡があり, その周辺には偏析の存在することが知られている.

* 昭和42年10月本会講演大会にて発表
昭和42年11月10日受付

** 千葉工業大学 Ph., D.

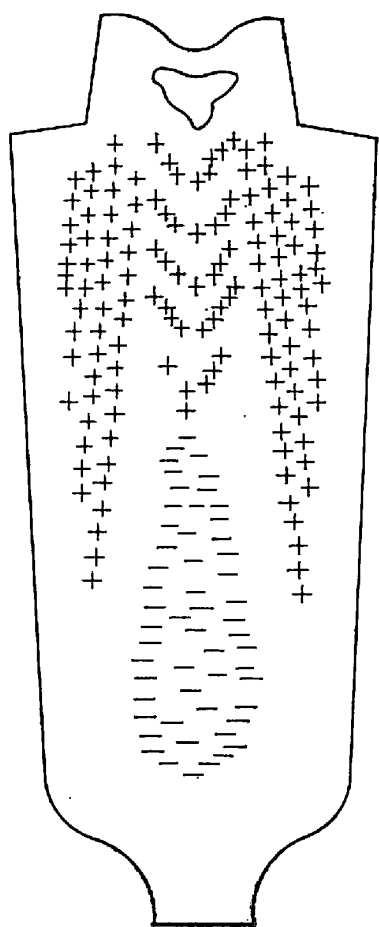


Fig. 1. Typical segregation of sulphur in killed steel ingot.

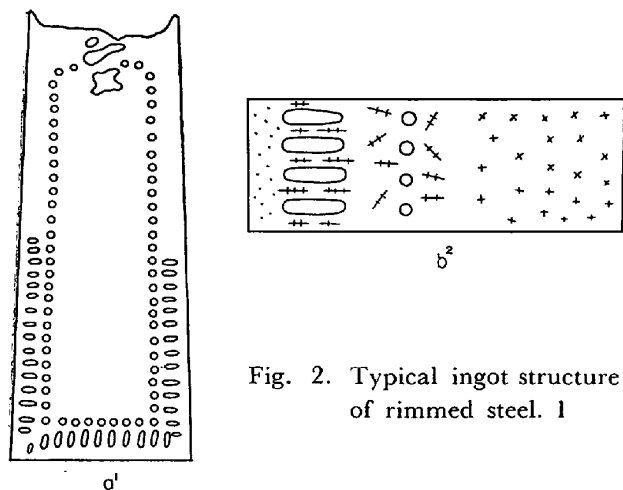


Fig. 2. Typical ingot structure of rimmed steel. 1

これらの逆偏析について多くの研究がなされているが、鋼塊の凝固現象を直接観察することは不可能であるために、それらの研究は凝固後の組織の観察および化学分析結果にもとづく推察の域を出ることができなかつた。最近ラジオアイソトープによる研究がなされるようになったが、これによつては溶湯の動きは知ることができるが、結晶の細かい動きを観察することは容易でないと考

えられる。

従来、鑄塊の表層近くに存在する逆偏析、いわゆるサブサーフェス偏析は、主として溶質濃化液の逆流³⁾に起因するものとされてきた。すなわち 1) 乱流、2) 熱的対流、3) 収縮による流動、4) 熱応力およびガス発生によつて作られた空隙への流動、5) 溶質濃度差に起因する対流、6) 沈殿に伴う流動、のごとき液の流動⁴⁾によつて溶質濃度の大きな液が、樹枝状晶領域中にもたらされるとされてきたが、しかし逆流説によつては鑄塊表層近くの偏析模様の存在を明快に説明することは困難と考えられる。

また従来の研究によつては、凝固殻前面に偏析領域を形成するところの肥大な樹枝状晶がいかなる時点で形成されたか、すなわち樹枝状晶領域が形成されてから溶質濃度の大きな溶液が、その樹間に入つて捕捉され、さらにその前面に等軸晶領域を形成したのか、あるいは溶質濃度の大きな溶液の領域がまずでき、その領域の液の凝固温度が低いために、その領域を液体の形で残したまま凝固が進行し、温度勾配のほとんどなくなつた凝固の最終段階において、小さな凝固速度のもとで、肥大な樹枝状晶を形成し、その樹間に溶質を排出したものか明らかでない。

凝固現象をモデルを用いて研究しようとする試みは古くから存し、HEYEN⁵⁾はナフタレンを、BREARLEY⁶⁾および小平⁷⁾はステアリンワックスを用いて凝固のモデル実験を行なつたが、これらに用いられた材料は純度が高く、かつ結晶の成長がきわめて遅いので、不純な、鋼の凝固モデルとして適当とは考えにくい。

JACKSON⁸⁾らはショウノウ、カーボンテトラブロマイドのごとき有機質溶液をモデルとして用い、凝固現象を観察し、最初に晶出した樹枝状晶の枝の一部が凝固進行中に溶解遊離し、中心部に運ばれ、これを中心にして新しい樹枝状晶が発達することを認め、これと同様の機構によつて金属の等軸領域が形成されると報告している。しかし凝固殻の樹枝状晶の枝の溶解遊離によつて等軸晶領域が形成されるとしても、なおサブサーフェス偏析の生成を説明することは困難のように考えられる。

著者は樹枝状結晶を作りやすい塩化アンモニウムを鋼中の鉄のモデルとし、水を硫黄、燐、炭素など偏析成分のモデルとして使用し、塩化アンモニウム水溶液をガラス鑄型中で凝固せしめ、凝固過程の動的観察を行ない、凝固は、かならずしも鑄型壁から中心に向かつて連続的に進行するものではなく、凝固殻と等軸晶領域の間にサブサーフェス偏析のもととなるべき溶質濃化領域を残して進行することをみとめ、動的観察の結果にもとづい

て、等軸晶、逆偏析、負偏析、および肥大晶の生成について考察した。

2. 縦型ガラス铸型における $\text{NH}_4\text{Cl-H}_2\text{O}$ 系溶液の凝固

2面をガラス板、側部および底部を角形銅管で作れる高さ 120 mm 幅 60 mm 厚さ 7 mm の内容積を有する縦型铸型を用い、先ず铸型のガラス壁を加熱するために沸騰水を铸型内に注入し、それを除去後、 110°C および 90°C に加熱せる 38% $\text{NH}_4\text{Cl-H}_2\text{O}$ 溶液をモデルとして铸型内約 100 mm の高さまで注湯した。上部約 20 mm を残したのは湯面の冷却を防ぐためであつた。 7°C の水を 1.5 l/min の割合で両側部の銅管に通じ、溶液を側面および底面から冷却し、ガラス壁を通して凝固現象を観察した。

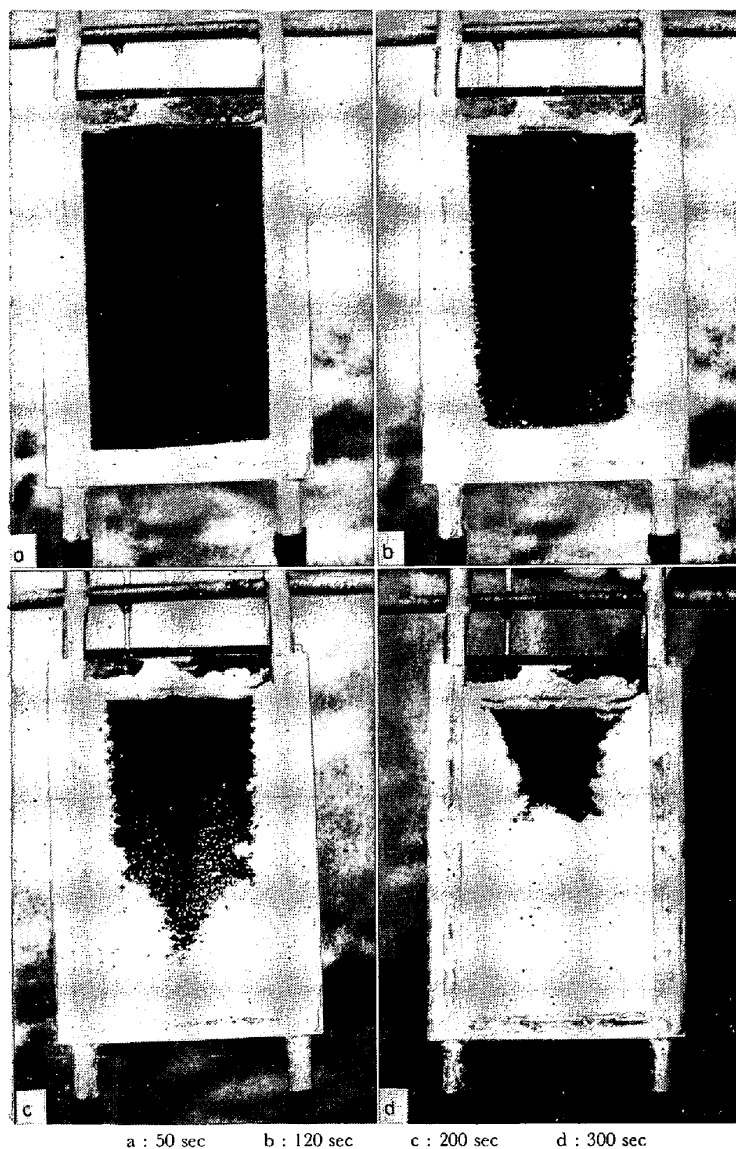


Photo. 1. The solidification phenomenon of ammonium chloride solution poured at 110°C .

38% $\text{NH}_4\text{Cl-H}_2\text{O}$ 溶液の結晶晶出温度は 75°C で、铸型内における温度勾配の大なる場合のモデルとして、 110°C で注湯せる場合は、まず铸型の側面および底面から Photo. 1 a) のごとく結晶が晶出、凝固殻を形成して成長し、Photo. 1 b) に示すごとく、その樹枝状晶の先端付近において核生成*し、その結晶は凝固界面に沿う降下対流によつて急速に沈殿した。

KOSMIDER⁹⁾は 1.6 t の下注ぎ鋼塊の注入中に铸型のトップから約 20 cm のところで、上昇してくる溶鋼中に、 FeS を投入し、また森¹⁰⁾らは 1 t キルド鋼塊の注湯後 1~6 min 後に湯面に ^{198}Au を挿入し、ラジオアイソトープの分布をしらべ鋼塊側面に沿つて溶鋼が下降すると報告しており、この結果は本研究の観察結果と一致している。

凝固殻の成長に伴い凝固殻前面は NH_4Cl の欠乏、

H_2O の濃縮をきたすが、凝固界面に沿つて下降する対流によつて、 NH_4Cl の供給をうけ、成長界面における核生成、その結晶の下降沈殿を続けた。

凝固殻の成長につれて樹枝状晶間に形成された凹部に残る NH_4Cl の稀薄溶液は前面に出ようとするが、 NH_4Cl の比重 $1.536^{11)}$ に対し H_2O のそれは 1.0 であるために、稀薄液は残液より比重が小で、したがつて残液より運ばれてくる対流にのることができず、この対流層を横切つて Fig. 3 のごとくその前面に進出した。

界面に沿つて下降せる結晶は Photo. 1 b) および Fig. 4 に示すごとく対流にのつて底部に沈殿あるいは底部に近い残液中に浮遊したが、これらの結晶は、まだその領域における液温が高いために、成長することができず微細な結晶のまま底部に沈殿した。

時間の経過につれて凝固殻前面に NH_4Cl の稀薄な H_2O 濃化領域が形成され、また、凝固界面への対流による NH_4Cl の供給が減ずるにつれてその成長速度は減じ、やがて Photo. 1 c) および Fig. 5 に示すごとく、 NH_4Cl の稀薄な H_2O 濃化帯をこえて核生成、および成長が起こり、それらの結晶が沈殿するのが観察された。さらにまた湯面よりの微細な結晶が成長しつつ沈殿するのものとめられた。

この間凝固殻の一部脱落も生じたが、それが等軸晶領域の生成の主因とはみとめられなかつた。その脱落は JACKSON⁸⁾らの言う溶け落ちよりはむ

* 本報における核生成は、マクロ的観察による見掛上のものであつて、ミクロ的に検討した結果は次報に詳細に述べる。

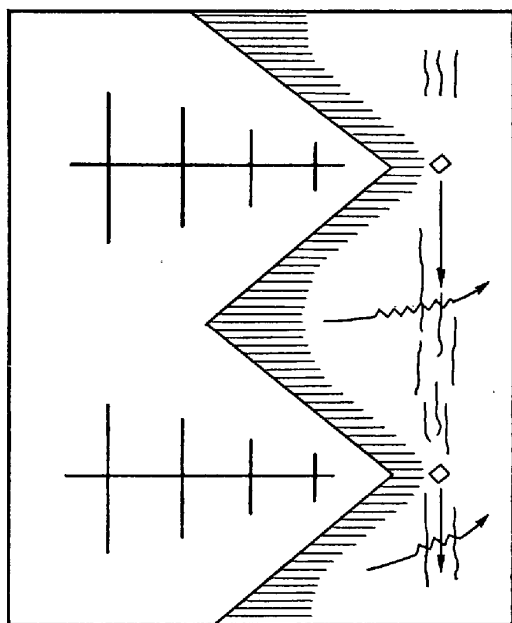


Fig. 3. Schematic diagram of solidification phenomenon at the solid-liquid interface in the early stage.

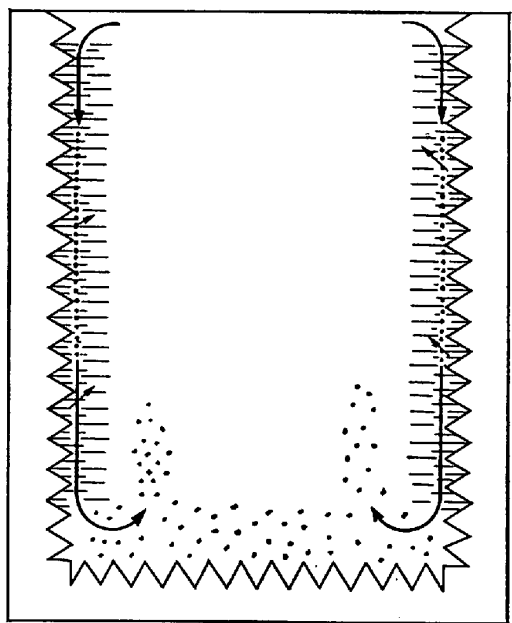


Fig. 4. Schematic diagram of solidification phenomenon in the early stage.

しろ、対流あるいは凝固殻凹部より押出される NH_4Cl 稀薄液の動きに起因する脱落であると考えられる。

等軸晶の沈殿は堆積するにつれてその下部は結晶が密に充填されるが、Photo. 1 c) にみられるごとく沈殿晶と凝固殻の間には未凝固の偏析溶液が残存し、互の接合をさまたげているので、上部の沈殿晶が Fig. 6 に示すごとく中心の未凝固液中に傾斜し、Photo. 1 d) にみられるごとく逆V型ストリーク状の偏析が形成された。

鋳型内における温度勾配の小なる場合のモデルとして

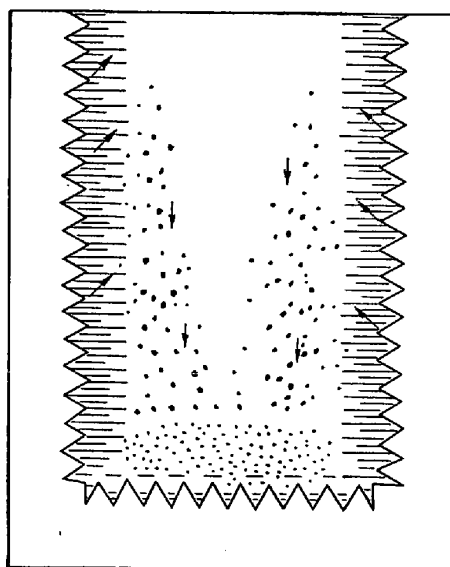


Fig. 5. Schematic diagram of solidification phenomenon in the middle stage.

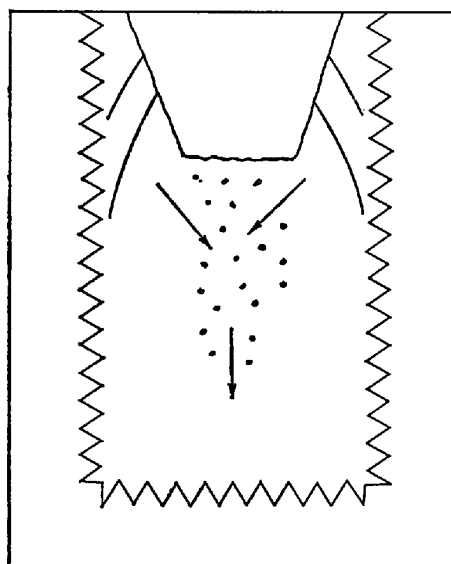


Fig. 6. Schematic diagram of solidification phenomenon in the last stage.

注湯温度を 90°C に下げて同様の実験を行なった場合は、Photo. 2 のごとくほぼ全体に核生成が同時に起こり凝固殻前面における、明りょうな偏析帯の生成を観察することはできなかった。注湯温度 110°C の場合でも、鋳型トップまで注湯されると、湯面での核生成、結晶沈降によつてこれと同様の凝固現象が観察された。

3. 水平ガラス管中における $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{H}_2\text{O}$ 系溶液の凝固

凝固界面前方に NH_4Cl 稀薄層が形成された際に逆偏析が生成される様子、および肥大晶が偏析部にできる様相をより明りょうに観察するために、内径 4 mm、長さ

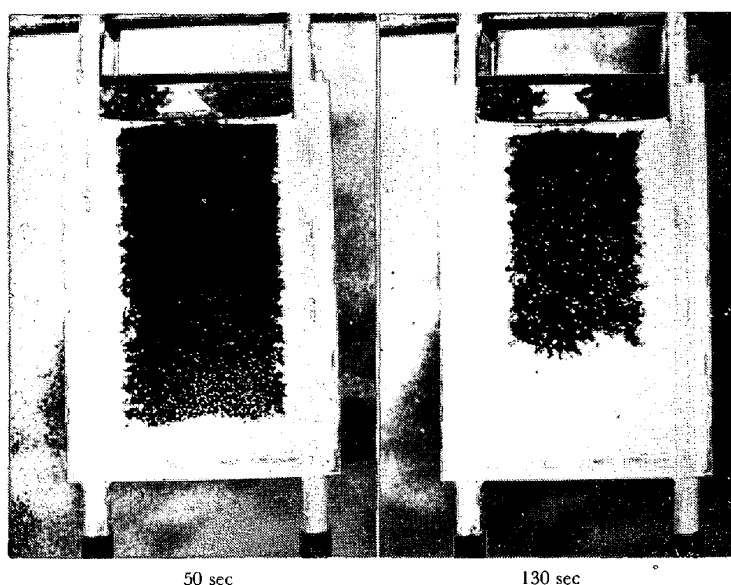


Photo. 2. The solidification phenomenon of ammonium chloride solution poured at 90°C.

380 mm の水平ガラス管鑄型を作り、あらかじめ沸騰水を通じて予熱後、110°C および 90°C に加熱せる 38% NH_4Cl 水溶液をモデルとして注湯し、ガラス管の一端約 80 mm を 7°C の水を 0.7 l/min の割合で注ぐことにより冷却した。

Photo. 3 は 110°C で注湯せる場合の凝固の進行過程

を示す。冷却部に晶出が起り、その結晶が残液に向かって成長するが、液中における対流が大きくないために、 NH_4Cl の移動が主として拡散によつて行なわれ、その結果凝固界面において NH_4Cl の欠乏が生じ、凝固界面の前進速度は次第に減じ、その間凝固界面には、凝固領域から排出された H_2O による NH_4Cl 稀薄液の領域をこえて、 NH_4Cl 濃度のまだ大きな液中に核生成が起こり、その結晶の成長につれて、前方に再び核生成をみとみた。かくして初めの凝固領域前面に NH_4Cl 稀薄溶液を残して凝固はすすみ、最後にこの NH_4Cl 稀薄溶液中に周囲の結晶に比して粗い肥大晶が徐々に成長するのが観察された。Photo. 4 は偏析領域における肥大晶組織を示す。

注湯温度 90°C に下げた場合は縦型鑄型の場合と同様 Photo. 5 に示すごとく冷却開始と同時に、全体に核生成し、凝固界面に明りような偏析はみとめられなかった。

4. 鋼塊における等軸晶の生成と逆偏析

モデル実験の結果にもとづいて鋼の凝固について考察する。

鑄型に注湯された溶鋼が、鑄型面で急冷されると、鑄

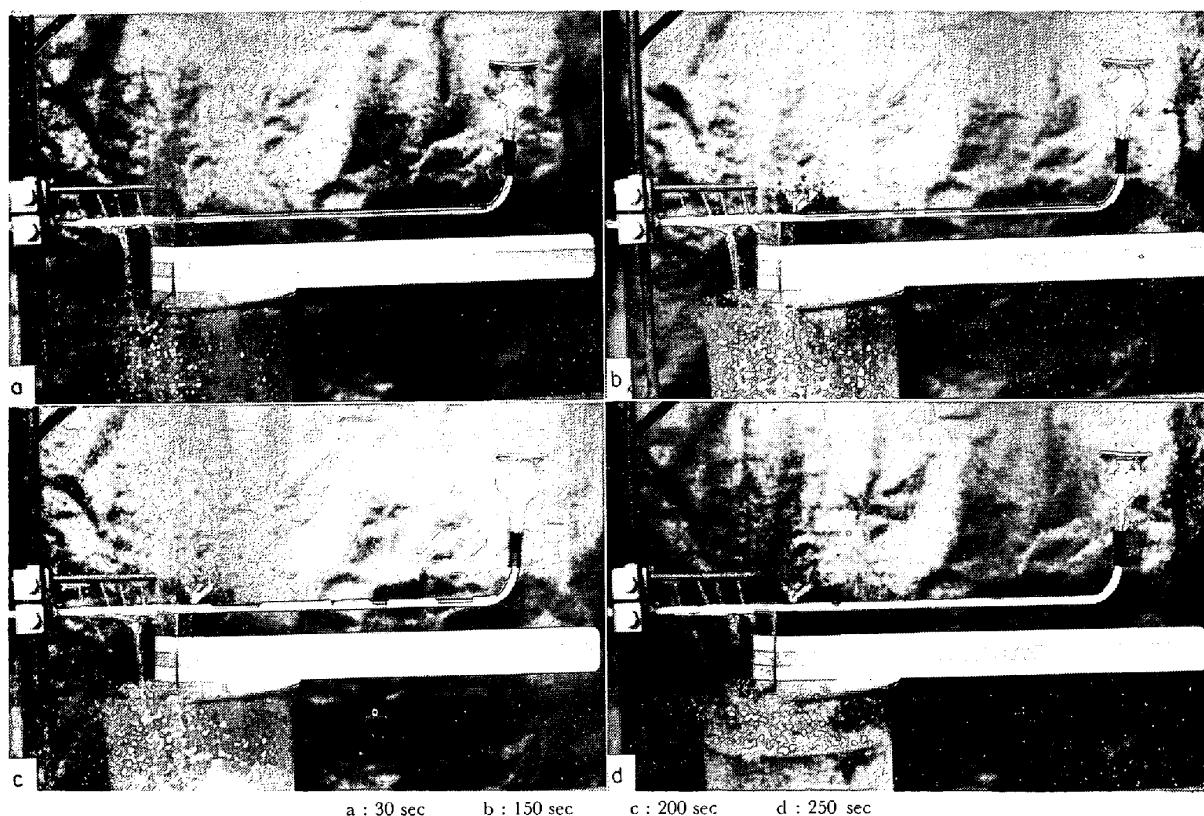


Photo. 3. The formation of segregation of ammonium chloride solution poured at 110°C.

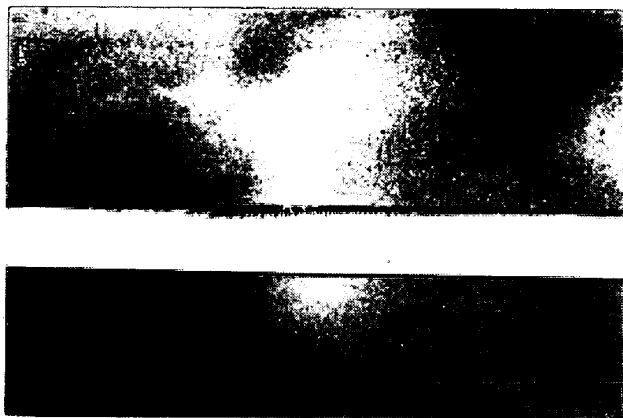


Photo. 4. The formation of coarse grain structure between the columnar and equiaxed zones.

型に近接した領域の溶鋼の温度は、すみやかに凝固点に達し更に過冷する。そして Fig. 7 に示すごとく、その過冷が核生成に必要な臨界過冷度 ΔT_c 以上に達した領域 A-B において鉄固相の核生成が起こり、このチル等軸晶領域における結晶は不規則にならぶが、やがて B-C 間に存在する ΔT_c 以下の過冷を打ち消すべくその前面で成長をはじめ。

まだ凝固殻の成長が十分でないときは、凝固界面直前における鉄原子の欠乏、すなわち不純物の濃縮は大きくなく、したがって凝固殻前面の溶鋼の凝固点降下に伴う組成的過冷低減は、わずかであるが、しかしながら凝固殻の成長がすすむにつれて界面前面の鉄原子の欠乏すなわち不純物溶質の濃縮が起こる。一般に、この溶質濃化層を除くための溶質の拡散速度は、熱除去の速度に比して小さい¹²⁾から、その結果 Fig. 8 に示すごとく、凝固殻界面前面に組成的過冷低減を起こし、凝固殻の成長速度を減ずる。

もし凝固界面付近の溶鋼における温度分布が、Fig. 8 に示すごとく ΔT_c 以上の過冷領域 D-E を凝固界面前

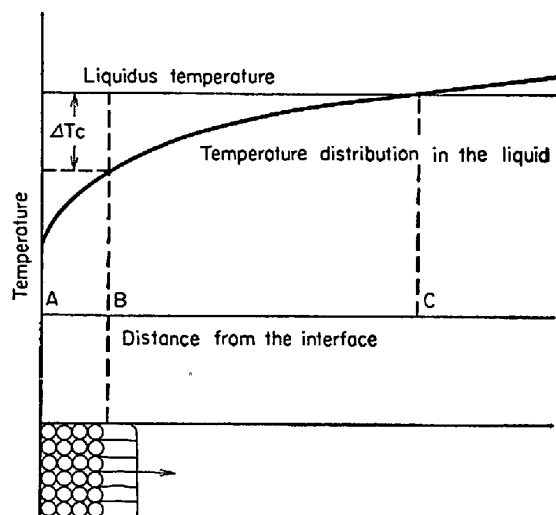


Fig. 7. Liquidus temperature and temperature distribution in the liquid as a function of distance from the interface at the start of solidification, and solidified structure.

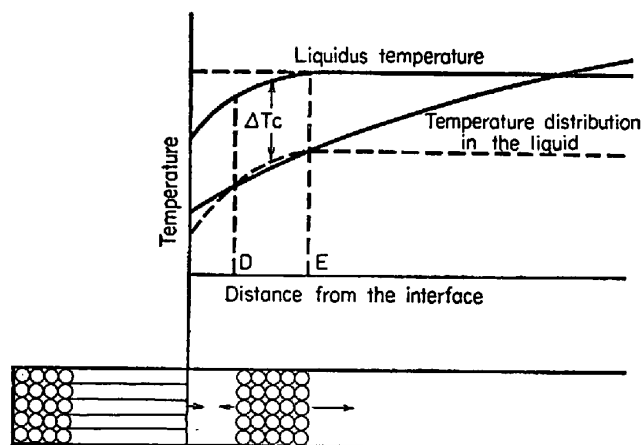


Fig. 8. Liquidus temperature and temperature distribution in the liquid as a function of distance from the interface at the stage of nucleation of new equiaxed grains.



Photo. 5. The solidification phenomenon of ammonium chloride solution poured at 90°C.

面に生ずるならば、この領域に核生成が起こり等軸晶の晶出をみる。

CHALMERS¹³⁾らは凝固機構を説明するのに constitutional undercooling (構成的過冷)、すなわち凝固界面前方の液中に溶質濃化によつて過冷が作られるという概念を用いたが、Fig. 7 に示すごとく溶鋼中には過冷としては熱的過冷のみが存在し、凝固界面における溶質濃化に伴い、界面前面の溶鋼は Fig. 8 のごとく凝固点降下にもなう過冷低減をうけ、その過冷低減は溶質濃化がすすむにつれて大となり、過冷が遂に零になつた段階で、凝固殻の成長が停止すると考えるほうが凝固現象を理解しやすいと考える。

TILLER¹⁴⁾らは、定常状態における金属の前進しつつある平滑界面前面の溶質濃度の変化を、次式で示した。

$$C_L = C_0 \frac{1-K}{K} \exp. (-Rx/D) + C_0 \dots (1)$$

ここで C_0 は平均濃度、 R は界面の前進速度、 K は溶質の分配係数、 D は液中における溶質の拡散係数、 x は凝固界面からの距離で、 x の最大値すなわち境界層の厚さは、一般にきわめて小さく、鋼の凝固にあつて通常の冷却条件下では、その値は 0.02cm 以下¹⁵⁾ であるといわれている。

縦型鋳型を用いたモデル実験において、凝固初期に凝固殻直前において、Photo. 1 b) および Fig. 3 に示したごとく晶出し、界面に沿つて降下した結晶は、かくのごとくきわめて小さい界面からの距離において、生成したものと考えられる。鋼の場合においても凝固界面における結晶の晶出、降下の現象があるであろうことは KOSMIDER⁹⁾、森ら¹⁰⁾によるラジオアイソトープを用いた実験において、凝固初期に凝固界面に沿う溶鋼の下降流が確認されていることから推察される。

これらの結晶は凝固界面における樹枝状突起の先端付近で生ずることが、モデル実験の観察結果から推察される。凝固殻前面にかくして晶出した結晶は、対流によつて底部に運ばれ沈殿晶領域を形成する。凝固殻界面には、対流によつて鉄原子の供給がなされる結果、界面の組成的過冷低減は緩和され、かつ界面の温度降下も伴つて、凝固殻は成長し、再び前面での溶質濃縮、晶出を繰り返すが、凝固殻の凹部にたまつた溶質濃化液は、その比重が溶鋼のそれに比し小なるために、下降する対流にのこることができずこの対流層を横切つて、前面に進出しむしろ上昇すると考えられる。

時間の経過につれて、界面付近の比重の小さな溶質濃化液の上昇にきまげられて、降下対流による鉄原子の界面への供給がとまり、凝固殻界面は組成的過冷低減の

ためにその成長速度を減じ、前面に広がつた溶質濃化領域の更に前方に晶出すると考えられるが、この際の x の最大値は 0.02cm よりはるかに大と考えられる。

溶質濃化領域をこえて生成せる結晶は成長沈殿し、すでに凝固殻直前で生成し沈殿せる結晶の上に堆積する。

かくして凝固殻とこの等軸晶の領域に溶質濃化液が捕そくされ、横方向の移動をさまたげられ、その領域の液は融点が降下しているために凝固の終わりの段階において、すでにほとんどなくなつた温度勾配のもとにおいて Photo. 4 のモデルの凝固において観察されたと同様にして、肥大晶を主とする偏析領域を形成するものと考えられる。

鋼塊上部には硫黄を主体とする逆V型ストリーク状偏析が観察されるが、Photo. 1 d Fig. 6 に示すごとく等軸晶の沈殿堆積に伴い、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伴い側面の沈殿晶が中央に向かつて傾斜し、そこに亀裂を生じその結果として周囲の溶質濃縮液が集中凝固したためと考えられる。

MCCAULLEY¹⁶⁾らは、高炭素鋼の $10'' \times 10''$ の鋼塊の偏析を研究し、凝固中にロッキングモーションをあたえることによつて、炭素および硫黄が鋳塊表面より約 $2''$ の位置に濃縮せる偏析パターンを得、また電磁攪拌によつて凝固中に溶湯を攪拌した場合に、結晶は微細化したが、鋳塊表面のごく近傍に平均炭素含有量よりも、約15%高いサブサーフェス偏析をみとめ、これらの逆偏析は溶質濃縮液の逆流が主原因であると報告している。しかし MCCAULLEY¹⁶⁾らの実験結果はむしろ凝固殻前面の濃縮液がこれらの強力な攪拌振動によつても、横方向に結晶堆積領域を横切らないことを示すものと考えられる。

5. 鋼塊下部の負偏析

キルド鋼においては、Fig. 1 に示すごとく中央下部に炭素、硫黄、燐などが鋼塊の表層および上部よりも少ない。いわゆる負偏析領域があり、その生成機構として沈殿晶説¹⁷⁾が古くから支持されてきた。しかしいかにして表層よりも純度の高い結晶が生成され、いかなる時点でもいかなる過程を経て底部に沈殿し、負偏析領域を形成するのか実験的証明はなされていない。本モデル実験によつて、その生成機構をよく推察することができると考えられる。

すなわち、鋼塊の最外層は凝固速度がきわめて大きなために、鋳込み時の溶鋼に近い成分のものが凝固するが、これにつづく柱状晶の成長に伴ない、溶質の排出、界面での濃縮が起こり、この溶質の濃縮は柱状晶の先端

の過冷低減を起こし、柱状晶成長前面のきわめて狭い溶質濃化層をこえたところで結晶の生成が起こるが、この時点では、母液はまだ溶質の濃化をほとんどうけておらず、したがってそれから生成せる結晶は、十分溶質排出の時間があたえられるだけに、凝固殻最外層より純度が高く、それは比重の小なる溶質濃化液を凝固界面付近にのこしたまま沈殿するが、いまだ中央底部の液温が高いために十分成長できず微細な結晶のまま堆積し、底部の溶鋼を上方に押上げる結果、底部にはきわめて微細な純度の高い結晶領域が形成され、おくれで溶鋼の溶質濃度が高まつてから晶出沈殿せる上部の等軸晶に対して、負偏析領域を形成したものと考えられる。

6. リムド鋼の二次気泡と逆偏析

リムド鋼において、1次気泡は管状であるのに対して2次気泡はほぼ球形を呈する。またこれを取りまいて肥大晶が発達し、硫黄^{21)18)~20)}の逆偏析が存在することが知られている。

このことは、2次気泡が比較的自由に、減圧状態で生じたことを暗示するものと考えられる。

凝固殻すなわちリム層前面に溶質濃化領域ができ、溶質の横方向の移動が十分行なわれないために、溶質濃化領域をこえて等軸晶の晶出がおこり、リム層と等軸晶領域の間に捕そくされた溶質濃化液は、凝固の最終段階で凝固する。この際周囲はすでに凝固しており、新たな溶鋼のこの領域への供給が十分なされないために、凝固収縮による減圧状態が生じ、球形気泡を生ずるとともに、温度勾配がすでにほとんどなくなり、ここにPhoto. 4のモデルの凝固において観察されたと同様に、肥大晶からなる偏析領域を形成したもので、このことは、鑄型内の溶鋼中に大きな温度勾配が存在する限り、リミングアクションのごとき、溶鋼中の大きな攪拌の存在する場合でも、サブサーフェス偏析は防ぎにくいことを示すものと考えられる。

7. 逆偏析の防止

かくのごとく、逆偏析は凝固殻の成長に伴う、凝固界面前方の液中での溶質の濃化に起因し、かつこの凝固殻前面に一たん形成された溶質濃化領域は、揺動、攪拌などによっても除くことが困難と考えられる。溶鋼中に小さな温度勾配をあたえた場合のモデルとして、38% NH_4Cl -水溶液を90°Cで注湯せる場合の、凝固現象の観察結果は、Photo. 2およびPhoto. 5に示すごとく、液全体にほぼ同時に核生成が起こり、凝固殻前面に逆偏析が生成しないことを示した。このことから、逆偏析を

防止するためには、溶鋼全体がほぼ同時に核生成するような、鑄造条件を選ぶべきことが知られる。

全体がほぼ同時に核生成するためには

1. 鑄型内の溶鋼全体が、核生成に必要な臨界過冷度 ΔT_c 以上に過冷されることが必要で、そのためには鑄塊の径、または厚さをできるだけ小にし、急冷すること。
 2. 溶鋼中の温度勾配を小にし、溶鋼全体が同時に核生成するようにすることが必要で、そのためには注湯温度を低める。
 3. ΔT_c を小にして、わずかの過冷で核生成しやすくする。 ΔT_c を小さくするためには核生成剤の添加、振動²¹⁾、攪拌²²⁾をあたえる。
 4. 加圧し凝固点を上昇²²⁾せしめることによつて液中の過冷を増大せしめる。
- ことなどが有効と考えられる。

8. 結 言

$\text{NH}_4\text{Cl}-\text{H}_2\text{O}$ 系溶液を用いて、鋼塊の凝固に関するモデル実験を行ない、その凝固現象の動的観察によつて以下のことをあきらかにした。

1. 逆偏析は凝固殻と等軸晶領域に溶質濃化領域がほそくされることに起因し、溶質濃化液は融点が低く、したがって鋼塊凝固の終り近くの段階で凝固するため、肥大晶を生成すると考えられる。
2. 負偏析領域は、凝固初期に凝固殻直前附近で生成し沈殿した結晶によつて形成されると考えられる。
3. ストリーク状逆V型偏析は、沈殿晶領域の堆積に伴う沈下が原因と考えられる。
4. 逆偏析防止のためには液全体が同時に ΔT_c 以下に過冷されることが必要である。

本研究を遂行するにあたり、有益な助言を賜わった千葉工業大学助教授旗杏洲博士、同講師小林左東司氏、ならびに実験に協力された、林純生、山田健一、茂木徹一、下山勝之の諸君に感謝の意を表する。

文 献

- 1) H. F. JAYLOR: M. C. Flemings and J. Wulff. "Foundry Engineering, (1939) p. 206 (John Wiley)
- 2) 小平: 縁付鋼塊の研究, (1938), p. 8
- 3) B. CHALMERS: "Physical Metallurgy", (1959), p. 284 New York and London (John Wiley)
- 4) J. K. McCauley and F. C. Langenberg: J. Metals, March, (1965), p. 318
- 5) H. HEYN: "Physical Metallography" (1925), p. 1324
- 6) A. W. and H. BREARLEY: Ingots and Ingot

Moulds, (1918)

- 7) 小平: 緑付鋼塊の研究, (1938), p. 98
- 8) K. A. JACKSON and J. D. HUNT: Metallurgia 74 (1966) 446, p. 519
- 9) H. KOSMIDER et al.: Stahl u. Eisen, 77 (1957), p. 133
- 10) 森, 他: 鉄と鋼, 52 (1966) 3, p. 419
- 11) 化学便覧 (日本化学会) 1952
- 12) W. A. TILLER: J. Metals, 11 (1959) 8, p. 512
- 13) B. CHALMERS: J. Metals, May (1954), p. 519
- 14) B. CHALMERS: "Principle of Solidification" (1964), p. 133 (John Wiley)
- 15) W. A. TILLER et al.: Acta Met. 1 (1963) p. 428
- 16) J. K. McCauley and F. C. Langenberg: J. Metals, March (1965), p. 320
- 17) Report on Hetaro of Steel Ingot, 7th Report, J. Iron and Steel Inst. (London) (1937) p. 12
- 18) J. W. HALLEY and T. S. WASHBURN: Trans, AIME, 131 (1931), p. 195
- 19) A. HAYES and CHIPMAN: Trans. AIME, 138 (1938), p. 85
- 20) D. BINNIE: J. Iron Steel Inst., oct. (1949), p. 159
- 21) R. S. RICHARDS and W. ROSTOKER: A. S. M. Transactions, 48 (1956), p. 884
- 22) 中川, 鹿野: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 908

一 討 論

〔質問〕 北大工 工博 高橋忠義

1) 38% NH_4Cl を鋼塊における普通鋼の 90% 以上存在する Fe と対応させているが, NH_4Cl の水に対する溶解度は

75°C; 38.64%, 20°C; 27.245%, 0°C; 20.90% (物理常数, 芝亀吉, p. 203) である。したがって, いくら水で冷しても完全凝固の時点はなく, 写真の上では完全凝固のように見えるが, 実際に析出結晶の間には NH_4Cl を飽和した水溶液がかなり残存することになる。すなわち, 7°C 程度の水で冷される表層では約 14% の NH_4Cl が析出し, それ以上は水温が変わらぬのであるから残溶液をかなり包含したまま凝固は進行しない。これを鋼の現象に適用するのに, 解りやすくするため Fe-C 2 元系で 0.6% C の点で見れば, 14% の固相が析出する温度は約 1485°C に対応し, 鋼塊凝固の初期からの状態を示しているものではなく, 凝固後期の状態に対応し, 等軸晶が生成しやすい範囲である。したがって鋼塊凝固との対応性に十分な検討と説明が足りないように思われるがいかがか。

2) (イ) Fig. 5 において 0.02cm より著しく厚い濃縮層(水の多い)がなぜできるか。

(ロ) またその存在することを分析で確かめられたか。

3) p. , p. , p. で,

(イ) 結晶発達界面での稀薄溶液が下降する対流層を横切るときの押し出す力は何か (Fig. 3 と関連), その際なぜ相互に混り合わないか。

(ロ) Fig. 3 の結晶尖端の溶質は拡散の point effect で平面より拡散しやすく, 図に示すような一律な濃縮界面層はあり得ないと思われる。

4) p. で逆 V 型偏析は等軸晶内の亀裂現象にもとづいているが, 実際の鋼塊凝固における沈殿晶はこの実験で示されるより幅も狭いし, またデンドライトのよく発達した肥大晶域にある。ゆえに簡単にそのまま適用して説明する考え方は理解しにくいがいかがか?

5) (イ) ガラス管の実験で全体の温度分布はどうなっているかを確かめられたか。

(ロ) ガラス管の内面状態が核作用に対して均質であるとの保障はどうして得たか。

〔回答〕

1) ここに示した写真は完全凝固後のものではない。Photo. 1 d にみられる逆 V 型の亀裂中ならびに中央上部に存在する塩化アンモニウム稀薄溶液の存在は, 鋼が凝固する際の最終段階近くにおける高溶質溶液の分布を示す一つのモデルと考えうと思われる。

2) (イ) 対流による溶質の移動をおさえ溶質の移動が主として拡散によつて行なわれるように細管を使用したことと, かなりの急冷のために, 塩化アンモニウムの多量が急速に晶出しそのために凝固界面前方にかなり広い範囲に稀薄液帯ができたものでもし凝固がきわめてゆつくりと進行すれば, かかる広い範囲の稀薄液帯はできないと考えられる。

(ロ) 分析などによる溶質濃度分布の測定は行なっていない。

3) (イ) 急冷による凝固殻の急速成長によつて排出された稀薄液は, 前進しつつある凝固殻そのものによつて前面に押しやられる。下降層は結晶が主体と考えられ, その結晶はこの稀薄液によつて成長を阻止されるのみならず, いく分溶解しつつ微細晶となつて沈殿すると考えられる。その下降流は界面にそう薄い層を形成し, その速度はかなり速い* ようにみうけられ, これを比重の小さな多量の排出液が完全にうすめることなく横に拡がるものと思われる。Fig. 3 に示すごとく結晶下降層を断続的によこぎる様相を観察することが出来る。

* M.I.T. Dr. Flemings は鋳型底を insulate することによつて negative segregation がなくなると言われている旨を知らしてくれたが, insulate することによつて下降流の速度が減じ排出液との混合が十分おこなわれるために, 初期の結晶粒の底部への集積がさまたげられる結果であろうと考え, これこそ本モデルのような現象が実際の鋼塊の凝固中におこっていることを暗示するのではあるまいかと考える。

(ロ) Fig. 3 は一律にならないように谷部を厚く描いたつもりである。

4) 沈殿晶の幅は本実験に用いた鋳型の幅が広すぎたためでもつと幅の狭い鋳型を使用すれば, 幅の狭い沈殿晶領域のモデルが得られると考える。

また肥大晶の件については, 肥大晶がいかなる時点で生成したかが重要と考えられる。著者はまず凝固点の低い高溶質溶液帯が形成され, それが鋼の凝固の最終段階

において、すでに殆んど失われた温度勾配、および徐冷条件のもと肥大晶を形成し、その肥大晶の周囲に溶質をさらに排出したものと考え、Photo. 4 はその点を説明するためのものである。

5) (イ) 温度分布および濃度分布はたしかめていない。

(ロ) ガラス管内壁の核作用は無視できないと考える。それは凝固界面前方に発生する二次晶

の生成場所がかならずしも一定しないことによつても言える。しかし管の温度勾配を大にした場合 (110°C で注湯した場合) 冷却端で晶出した結晶がどこまでも連続的に成長するのでなくて、必らず成長速度の低下、界面はるか前方に晶出と言う現象を呈する点が重要と考える。

鉄系焼結体のガス浸炭、焼入れ*

庄司啓一郎**・山田新太郎***

Gas-Carburizing and Quenching of Sintered Ferrous Materials

Keiichiro SHOJI and Shintaro YAMADA

Synopsis

Fe-Cu and Fe-Ni compacts were prepared from the mixtures of reduced iron, electrolytic copper and carbonyl nickel powders. These compacts were sintered and gas-carburized. The effects of sintering time and carburizing time on the carburizing behavior were examined.

Further, gas-carburized specimens were oil-quenched. Microstructures, toughness and hardness of quenched specimens were also examined.

The results obtained are as follows:

(1) The sintering time of sintered Fe-Cu has minor effect on the carburized depth as compared with that of sintered Fe-Ni.

(2) Short carburizing time is suitable for sintered Fe-Cu because of porous structure.

(3) By oil-quenching of carburized specimens, more developed and uniform hardened-case can be obtained with Cu addition than with Ni addition because diffusion of Cu into Fe is faster than that of Ni.

(4) Owing to the porous structure of sintered Fe-Cu, hardness of hardened-case is lowered slightly, and toughness of quenched specimen decreases remarkably above 3% Cu.

(Received 21 Nov. 1967)

1. 緒 言

鉄系焼結体の熱処理では、鋼材の場合には見られない特殊な現象を考慮しなければならない。しかし、現況では、鋼材の場合と同様な処理が行なわれていることが多く、今後これについて基礎的な検討の必要が認められる。さらに、Ni を添加した鉄焼結体のガス浸炭、焼入れに関して、Ni の焼結促進作用、拡散などの焼結体に特有な現象が浸炭、焼入れ処理に与える影響を解明したが、鉄系焼結体への添加元素としては Cu が重要であるため、本研究では Fe-Cu 焼結体に対するガス浸炭、焼入れをとりあげ、Fe-Ni 焼結体の場合と比較し、ガス浸炭用鉄系焼結材における添加元素の効果についての知見を得ようとした。

2. 試料および実験方法

使用した粉末は還元鉄粉、電解銅粉、カーボニールニッケル粉である。各粉末の粒度と組成をそれぞれ Table 1 および 2 に示す。これらの粉末を所定の割合に混合し、さらに 0.5% のステアリン酸亜鉛を添加混合し、6 t/cm² で加圧、成形して、厚さ約 6 mm、幅 10 mm、長さ 40 mm の圧粉体とした。これらの圧粉体を精製水素を通じた焼結炉内に装入し、所定時間焼結した。炉内への装入にあたり、400~500°C の炉温で 10 min 保

* 昭和42年11月21日受付

** 大阪大学工学部 工博

*** 中外炉工業(株)技術研究所 工博