

オートラジオグラフによる鋼塊の凝固組織 および成分偏析の定量的観察法について*

成 田 貴 一**・谷 口 政 行***

On the Quantitative Observation of Solidification Structure and Segregation in Steel Ingot by the Autoradiographic Method

Kiichi NARITA and Masayuki TANIGUCHI

Synopsis:

Some experiments were made to establish a method of quantitative observation of solidification structure and segregations in steel ingots by measuring the blackness of autoradiographic images of the ingots. Furthermore, this method was applied to some practical and experimental steel ingots.

The results of these investigations can be summarized as follows:

- (1) Blackness of the autoradiograph is directly proportional to the tracer content in the sample.
- (2) Maximum points of blackness in the microphotometric trace correspond to the positively segregated areas in the interdendritic regions, and minimum points, to the negatively segregated areas in the dendrite arms. Microsegregation of the tracer can thus be observed quantitatively, and also degree of fineness of solidification structure can be expressed by the number of the maximum or minimum points within a given distance.
- (3) Reproducibility of the results is fairly good under the fixed experimental conditions. Therefore, this method can be applied to the quantitative observation of solidification structure and segregations of steel ingots within the limits of resolving power of the autoradiographs.
- (4) By the application of the method to some practical 20t ingots and experimental small ingots, several informations were obtained about solidification structure, microsegregation of Ta and Cu, and "inverted V" segregates.

(Received May 31, 1969)

1. 緒 言

一般に鋼塊の凝固組織と成分偏析はその造塊過程における諸条件と凝固機構によつてきまる。したがつてこれらをくわしく観察することは鋼塊の凝固機構解明のためのもつとも基本的な方法といえる。著者らはこのような方法の一つとしてオートラジオグラフ法¹⁾²⁾に注目し、これを実用大型鋼塊および小型試験鋼塊に適用してその内部組織の観察と検討を続けており^{3)~5)}、鋼塊の凝固に関してすでにいくつかの有益な知見をえている。この方法は、放射性核種で標識した特定の元素（トレーサー）の試料中における分布状態を写真乾板やフィルムに写しとる方法であり、これを鋼塊試料に適用する場合のおもな特長は、(1)トレーサーとしてえらんだ元素の巨視的な分布からかなり微視的な分布に至るまで、広い範囲にわたつて利用できること、(2)検出感度が高いこと、(3)トレーサーの分布状態からその鋼塊の凝固組織と成分偏析が同時に観察されることなどである。しかし本法のさらに重要な特長の一つはそのフィルムの透光度あるいは

は黒化度が連続かつ定量的に測定できる点にある。したがつて本法によれば比較的容易に鋼塊の凝固組織と凝固にともなう成分偏析を定量的に観察することができると思われる。

そこで本研究では、まず鋼塊の凝固組織を定量的に表現する方法の一つとしてその微細さの度合を求める方法と成分偏析とくにミクロ偏析を定量的に求める方法を検討した。またこれを2, 3の実用鋼塊に適用してみた。

2. 実 験 方 法

オートラジオグラフを利用して鋼塊あるいは金属の鑄塊のミクロ偏析を定量的にしらべた研究はすでにいくつか報告^{6)~12)}されている。しかしこの場合まず問題となるフィルムの黒化度とトレーサーの含有率との関係、黒化度測定値におよぼすオートラジオグラフ撮影条件など

* 昭和43年9月本会講演大会にて発表

昭和44年5月31日受付

** (株)神戸製鋼所 中央研究所 工博

*** (株)神戸製鋼所 中央研究所

の基礎的な問題を実験的にあきらかにした報告は少なく、またオートラジオグラフによつて鋼塊の凝固組織の特徴を定量的に表わす方法を検討した報告も見当たらない。そこで、まずこれらの基礎的な問題点を検討して本法の適用性と限界をあきらかにしたのち、これを実際の鋼塊試料に適用してみることにした。

基礎実験のための供試鋼塊としては、約0.07~0.17%のCuを含有するS45Cの20t鋼塊と約0.04~0.29%のTaを含有するS30Cの100kg鋼塊をえらび、これらの断面より厚さ0.1~0.5mmの薄板状の試料を採取し、これをTRIGA-II型原子炉の熱中性子で照射した。このときCuとTaは放射化断面積が非常に大きいので試料中の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、その分布状態を示すオートラジオグラフを工業用X線フィルム(Fuji Type 80)に撮影したのち、その透光度をマイクロフォトメーター(理學電機製MP-3型)によつて測定した。

Photo. 1にこのようなオートラジオグラフとその透光度測定結果の一例を示す。このオートラジオグラフはS30Cの100kg鋼塊中のTa(^{182}Ta)の分布を示し、白く写っている部分がX線フィルムの原画では ^{182}Ta の β 線で感光して黒化した部分、すなわちTaの微視的な正偏析部である。下側の曲線はこのオートラジオグラフのフィルムの中央部をマイクロフォトメーターで走査して求めた透光度曲線であるが、右側の縦軸に示したように透光度の逆数の対数をとればフィルムの黒化度がえられるの

で、以下このような曲線を黒化度曲線と記載する。

さて、この場合トレーサーを含まない比較試料を対照として測定をおこなえば、共存元素の影響がある程度のぞかれ、黒化度 X はトレーサーの含有率に対応すると考えられる。またこの黒化度曲線の極大点は樹枝状晶あるいはそのアームの間隙部の正偏析部に対応し、一方極小点はアームの内部の負偏析部に対応している。したがつてこのような黒化度曲線よりトレーサーのマイクロ偏析の状況と凝固組織の特徴を知ることができる。そこでこれらを定量的に示すと思われるつぎのような2, 3のパラメーターを定義し、それらの検討をおこなつた。

$$\bar{X} = \sum_{i=1}^{10} X_i / 10 \quad (10 \text{ mm 区間の平均黒化度の近似値})$$

$$CV = (\sigma / \bar{X}) \times 100 \quad (\text{マイクロ偏析率}\%)$$

$$f = \text{区間内最小黒化度 } X_m / \bar{X} \quad (\text{マイクロ偏析の度合, 実効分配係数の近似値})$$

$$f' = \text{区間内最大黒化度 } X_M / \bar{X} \quad (\text{マイクロ偏析の度合})$$

$$N = \text{区間内の極大点の数} / 10 \quad (\text{凝固組織の微細さの度合})$$

いまかりにフィルムの一線上における任意の10mmの区間について考えると、まず平均黒化度 $\bar{X}$ はたとえば1mm間隔にとつた10点の黒化度の平均値として近似的に与えられ、これは試料内におけるトレーサーのマクロ偏析に対応して変動する。つぎに CV はこれらの10点の黒化度の変動係数であり、トレーサーのマイクロ偏析の度合を示している。また f と f' はそれぞれこの10mm区間内の最小黒化度 X_m と $\bar{X}$ の比および最大黒化度 X_M と $\bar{X}$ の比であり、これらは CV と同様にいずれもトレーサーのマイクロ偏析の度合を定量的に示すものである。なお $f = X_m / \bar{X}$ であるが、いま凝固後の固相中における拡散を無視し、かつ凝固がdendriticに進行するため凝固前面への溶質の巨視的な排出は比較的少ないと考えると、 X_m はこの区間の凝固時に最初に晶出する固相のトレーサー濃度に対応し、また $\bar{X}$ はこの区間が凝固を開始する直前の液相のトレーサー濃度にほぼ一致する。したがつて f は実効分配係数 k_E と近似的に一致すると考えられる。また N はフィルム上の距離1mm当たりの黒化度の極大点の数を表わし、したがつて凝固組織の微細さを定量的に示すと考えられ、その値が大きいほど組織は微細であるといえる。

この場合各パラメーターの値は黒化度曲線における測定区間の大きさによつて変化するので区間の大きさは一定にしなければならず、しかもその区間内に現われるいくつかの極大点および極小点のうちの少なくとも一つが、それぞれ微視的な最大正偏析部(樹枝状晶の間隙部)

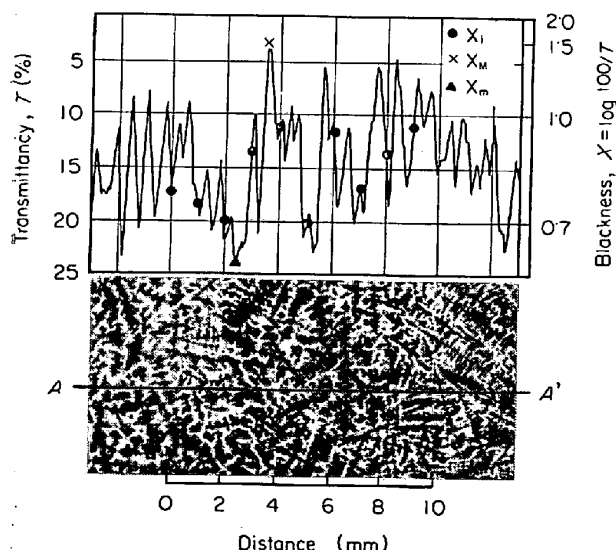


Photo. 1. Autoradiograph and its microphotometric trace showing the distribution of ^{182}Ta in a 100kg carbon steel ingot containing 0.23% Ta. The microphotometric trace was made along the direction A-A'.

と最大負偏析部（樹枝状品のアーム中心部）に正確に対応するように十分に大きくする必要がある。しかし測定区間をあまりに大きくすれば、試料内のマクロ偏析が CV , f および f' の値に影響をおよぼすので、本実験では測定区間をいちおう 10 mm とした。

さて、これらの各パラメーターの測定値より、鋼塊内の各位置における凝固組織の特徴とトレーサーのミクロ偏析の度合とを正確に知るためには、まずオートラジオグラフの黒化度と試料中のトレーサー濃度との関係、さらにオートラジオグラフ撮影条件と黒化度測定条件の各測定値におよぼす影響および同一条件による場合の各測定値の再現性を求めておく必要がある。以下このような観点より基礎条件の検討をおこなった。

3. 基礎条件の検討

3.1 黒化度とトレーサー含有率との関係

まず平均黒化度 $\bar{X}$ とトレーサーの平均含有率との関係をしらべた。S 30 C の 100 kg 鋼塊の Ta のオートラジオグラフについてしらべた結果を Fig. 1 (a) に示し、S 45 C の 20 t 鋼塊の Cu についての結果を Fig. 1 (b) に示す。これらはそれぞれ Ta と Cu の添加量の異なる一連の供試鋼塊より採取した試料について同一条件で放射化およびオートラジオグラフ撮影をおこなつてえた結果であり、 $\bar{X}$ は 20~40 mm の区間の黒化度を測定して求めたものである。一方 Fig. 1 (a) の Ta の平均含有率はオートラジオグラフを撮影した試料を酸で分解し、酸可溶性 Ta と酸不溶性 Ta を定量的に回収¹³⁾してその含量を放射能強度 (cpm/mg) で相対的に示したものであり、Fig. 1 (b) の Cu の平均含有率は蛍光 X 線分析法で測定視野を約 25 mm ϕ にして求めた結果であ

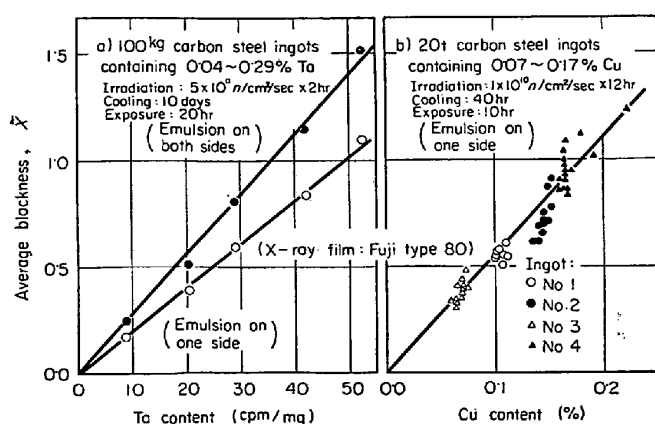


Fig. 1. Relation between average blackness of autoradiograph and the tracer content of the corresponding position obtained by macro-analysis.

る。いずれの場合にも $\bar{X}$ と平均含有率は同一試料内の同じ位置についての値を対応させている。

Fig. 1 によれば $\bar{X}$ とトレーサーの平均含有率との間にはすくなくとも $\bar{X} \leq 1.5$ の範囲内で正比例の関係が認められる。したがってこの結果より、まず鋼塊内におけるトレーサーのマクロ偏析は平均黒化度 $\bar{X}$ によつて定量的に求められることがわかる。さらにまた、この巨視的な平均黒化度 $\bar{X}$ およびトレーサーの平均含有率はそれぞれ微視的な黒化度の測定値 X_i およびトレーサーの微視的濃度分布のたんなる平均値であるから、 $\bar{X}$ がトレーサーの平均含有率に正比例していることより、当然平均するまえの黒化度の測定値 X_i はトレーサーの微視的濃度分布すなわちミクロ偏析と比例的に対応していると考えられる。もちろんこの場合あとでのべるように凝固組織にくらべてオートラジオグラフの解像力が十分に良好であることが必要である。

3.2 黒化度測定条件の影響

つぎにオートラジオグラフの黒化度よりトレーサーのミクロ偏析を求めるためには、黒化度を測定する際のミクロフォトメーターの測定視野のもつとも適当な大きさを選定する必要がある。視野をあまり小さく絞ると測定値が不安定になり、また視野が凝固組織にくらべて大きすぎれば極大点と極小点が平均化されてミクロ偏析が求められない。そこで視野の大きさを 2, 3 変えて同じ位置の黒化度曲線を求めてみた。Fig. 2 に S 45 C の 20 t 鋼

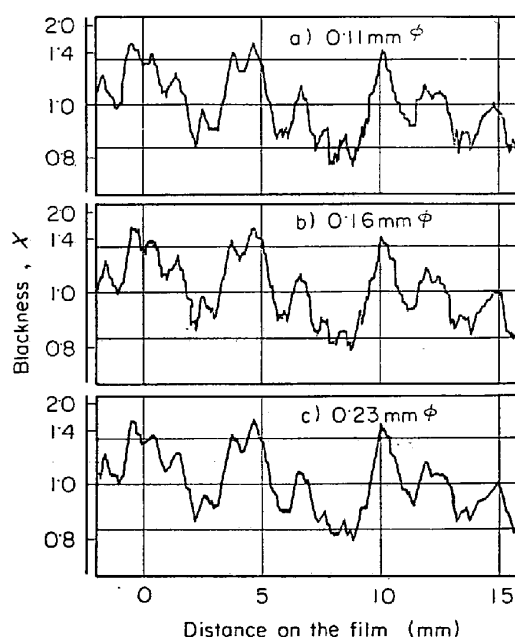


Fig. 2. Effect of the size of measuring field on the microphotometric traces of the same autoradiograph. Microsegregation of Cu in a 20 t carbon steel ingot.

塊の Cu のオートラジオグラフについてしらべた結果を示す。Fig. 2 によれば黒化度曲線の極大点と極小点の値

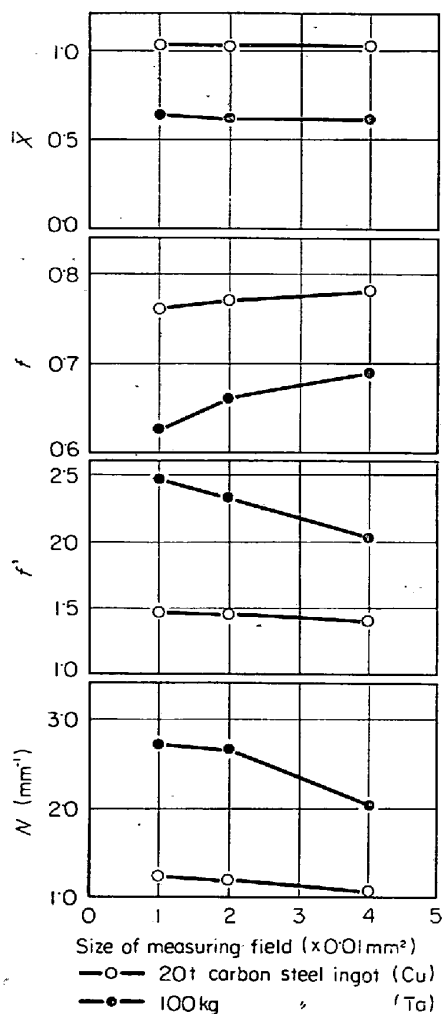


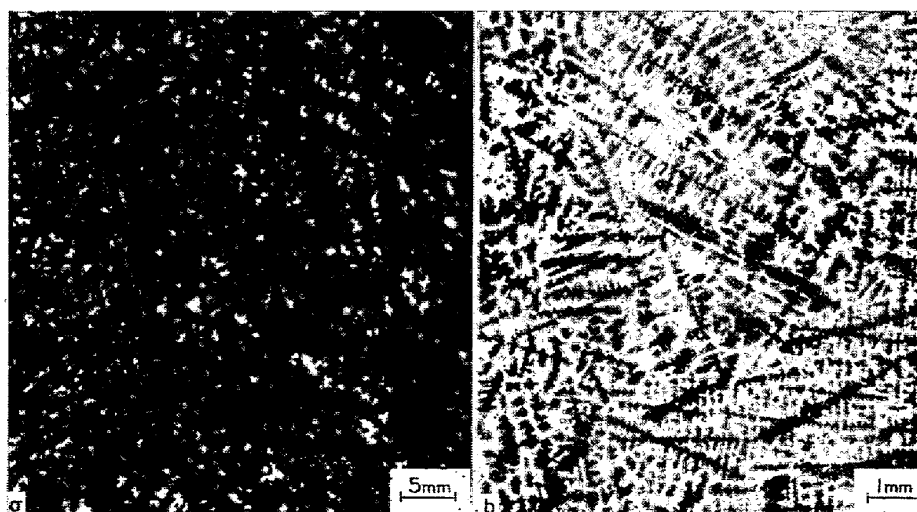
Fig. 3. Effect of the size of measuring field on the parameters of autoradiograph expressing solidification structure and microsegregation.

すなわちマイクロ偏析の測定値は、視野を0.11~0.23 mm ϕ と面積にして約4倍変えてもほとんど変化していない。したがってこの場合には視野をこの範囲内のある一定の大きさに設定しておけば再現性のよい結果がえられる。

Fig. 3にマイクロフォトメーターの測定視野の大きさを変えた場合に、えられる $\bar{X}$, f , f' , N の各測定値がどの程度の影響を受けるかを、20 t 鋼塊の Cu と 100 kg 鋼塊の Ta のオートラジオグラフについてしらべた結果を示し、Photo. 2にそのオートラジオグラフの1例を示す。Fig. 3によれば $\bar{X}$ は視野の大きさによって変化しないが、 f は視野が大きいほど値が大きくなり、 f' と N は逆に視野が大きいほど値が小さくなる。 CV については図示していないが、当然 f' , N と同じ傾向を示す。これは視野が大きいと黒化度の極大点と極小点がすこし平均化されるためであるが、この傾向は凝固組織の微細な 100 kg 鋼塊のほうがいちじるしく、20 t 鋼塊ではこの程度の視野の変動はほとんど影響していない。このように凝固組織の粗大な 20 t 鋼塊では視野の大きさをかなり変えても各測定値はほぼ定値を示し、また組織の微細な 100 kg 鋼塊でも視野の大きさを一定にしておけば再現性のよい結果がえられる。

3.3 オートラジオグラフ撮影条件の影響

以上にオートラジオグラフの黒化度測定条件として測定視野の大きさについて検討したが、しかし本法によってマイクロ偏析を定量的に求めるためには、さらに測定されるオートラジオグラフそのものの解像力が鋼塊の凝固組織の大きさにくらべて十分に良好であつて、試料中の微視的な濃度分布が正確に写しとられていることが必要である。オートラジオグラフの解像力が悪い場合には、



a) 20t carbon steel ingot (0.17% Cu) b) 100kg carbon steel ingot (0.23% Ta)

Photo. 2. Autoradiographs of ^{64}Cu and ^{182}Ta showing solidification structure and microsegregation in test ingots.

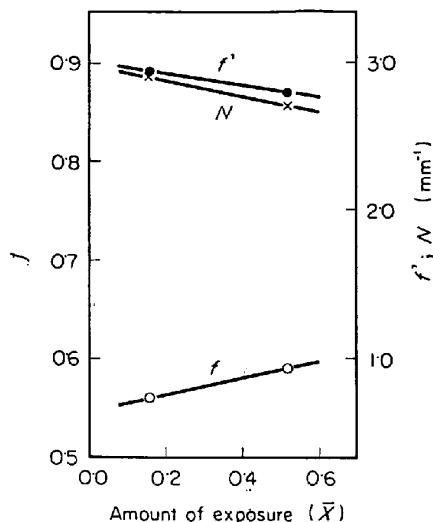


Fig. 4. Effect of the amount of exposure on the parameters of autoradiograph.
100 kg carbon steel ingot (0.04% Ta).

黒化度測定時の視野が大きすぎる場合と同様に、黒化度の極大点と極小点が平均化されて f の値は実際よりも大きく、 CV , f' , N の値は逆に小さくなると予想される。そこでオートラジオグラフの解像力に影響をおよぼす撮影条件を適当に変え、解像力を故意に劣化させた場合の各測定値の変化を実験的にしらべた。

そのような撮影条件としてはまず露出量すなわち露出時間と放射能強度の積がある。Fig. 4 に S 30 C の 100 kg 鋼塊より採取した試料の同じ位置について露出量を変えて Ta のオートラジオグラフを撮影し、露出量の影響をしらべた結果を示す。この場合の露出量はそれと比例関係 (Fig. 1) にある $\bar{X}$ の値で表わしてある。一般に露出量が大きくなればオートラジオグラフの解像力が悪くなることが知られているが、Fig. 4 によれば露出量を約 3 倍変えてもそのような傾向はわずしか認められず、露出量を多少変えても再現性のよい結果がえられる。したがって組織のより粗大な 20 t 鋼塊の Cu の場合には露出量の影響はさらに小さいと考えられる。

つぎにやはりオートラジオグラフの解像力に影響をおよぼす条件として撮影時における試料と X 線フィルムとの密着の度合がある。一般に密着の良否は解像力に敏感に影響し、密着が悪いほど解像力は悪くなる。ところが X 線フィルムには写真乳剤がフィルムの両面に塗布してあるため、オートラジオグラフも両面に撮影されるが、このとき試料と密着しない裏面には解像力の悪いものが撮影され、全体としての解像力を悪くする。したがって裏面の乳剤を適当な方法で取り除いた場合と除かない場合について黒化度を測定して比較すれば、測定値におよ

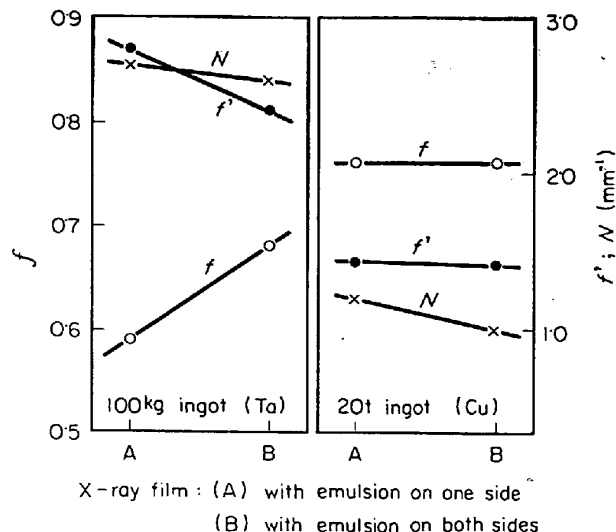


Fig. 5. Effect of the emulsion on the reverse side of X-ray film upon the parameters of autoradiograph.

ぼすオートラジオグラフの解像力の影響がわかる。

Fig. 5 にそのようにして f , f' および N の測定値に対するフィルムの裏面乳剤の影響をしらべた結果を示す。裏面の乳剤は酸で処理すると容易に除くことができる。Fig. 5 によれば 100 kg 鋼塊の Ta については裏面の乳剤の影響があらわれているが、20 t 鋼塊の Cu では影響がほとんど認められない。このように解像力を故意に劣化させても再現性のよい結果がえられることより、20 t 鋼塊における Cu のオートラジオグラフの解像力は鋼塊のごく外周部を除けば、凝固組織の大きさにくらべて十分に良好であることがわかる。

したがって以上の実験結果より、少なくとも 20 t 鋼塊の Cu については、本法によつてミクロ偏析をかなり正確にしかも定量的に求めることがわかる。また組織の微細な 100 kg 鋼塊の Ta についてもオートラジオグラフの撮影条件および黒化度測定条件を一定にすれば比較的再現性のよい結果がえられる。したがって本法はこのような凝固組織の大きさにくらべてオートラジオグラフの解像力がやや不十分な場合でも、各試料相互間のミクロ偏析の相対的な傾向を知る目的などには実用できる。

なお本法の適用に際して一連の試料について一定にしなければならないおもな条件を、以上の検討実験およびあとでのべる諸実験において比較的良好な結果を与えたそれらの一例を示しながらまとめるとつぎのとおりである。

(1) 試料の寸法、形状および表面状況

試料の厚さは約 0.1~0.5 mm とし、表面はスポンジ

状ビニールボンド砥石 (粒度60) で仕上げた。

(2) 熱中性子線束密度および照射時間

試料の照射は立教大学原子力研究所所属の TRIGA-I 型原子炉のサーマルコラム (熱中性子線束密度: $1 \times 10^{10} n/cm^2/sec$) または回転試料棚 (熱中性子線束密度: $5 \times 10^{11} n/cm^2/sec$) でおこない, Mn および Cu (試料中含有率: 約0.6%および約0.1%) をトレーサーとする場合にはサーマルコラムでそれぞれ 10 min および 12hr 照射し, Ta (0.04~0.29%) をトレーサーとする場合には回転試料棚で 2 hr 照射した。この際熱中性子線束密度分布の影響はあとで補正できるが, あらかじめそれになるべく少なくするため比較的寸法の長い試料の場合には照射の途中で試料をとり出し, 炉心に対する挿入方向を反転して再度放射化した。

(3) 照射終了から露出開始までの試料放置時間

オートラジオグラフの撮影を開始するまでのいわゆる冷却時間は, Mn (^{56}Mn : 半減期 $T_{1/2}=2.6hr$) をトレーサーとする場合には約 1~5hr, Cu (^{64}Cu : $T_{1/2}=12.8hr$) をトレーサーとする場合には約 20~50hr, Ta (^{182}Ta $T_{1/2}=115d$) の場合には 200hr 以上とした。

(4) フィルムの種類および試料との密着度

フィルムはおもに Fuji Industrial X-Ray Film Type 80 (一部 Type 100) を用い, 試料との密着をよくするため適当な大きさの重しを用いてなるべく均一に加圧した。また試料表面とフィルムとの間に隔離層をつくるためのセロイジン処理などはとくにおこなわなかったが, 露出時間が長い場合には露出中の暗箱に乾燥剤を入れた。

(5) 露出時間

露出時間は前記の照射条件および冷却時間に対応してそれぞれ Mn の場合には 0.5~2hr, Cu の場合には 5~20hr, Ta の場合には 10~100hr とした。試料表面 $1cm^2$ あたりの計数値 (cpm) とトレーサーの半減期ならびに乳剤の感度とから露出に必要な時間を知る方法もあるが¹⁴⁾, 実際には試料内におけるトレーサーの分布状態にもよるので本実験では試料と同種の“control sample”を試料と一緒に露出し, 途中で適宜に現像して適正黒化度の得られる露出時間を求めた。

(6) 現像条件

X線フィルムのために指定された条件のとおり現像および定着処理をおこなった。

(7) 黒化度測定条件

理学電機製 MP-3 型マイクロフォトメーターを用い, フィルム上の測定視野の大きさを $0.1 \times 0.2mm$ または 0.16ϕ とし, フィルムの送り速度は $4mm/min$, 透光

度記録紙の送り速度は $20mm/min$ とした。この際トレーサーを含まない比較試料のオートラジオグラフまたはトレーサーの減衰したのちの残留放射能によるオートラジオグラフの透光度を 100% とした。

3.4 その他の本法適用上の問題点

その他に本法を実際の試料に適用する際にはつぎのことに注意しなければならない。

(1) 試料を原子炉で放射化する後放射化法による場合には, Ta, Cu などのようにトレーサーの放射能が他の元素にくらべて十分に強くなければならない。トレーサーを含まない比較試料を対照とする方法あるいはトレーサーの放射能が減衰したのちの残留放射能によるオートラジオグラフを撮影する方法によれば共存元素の影響はある程度まで補正できるが, 妨害元素の放射能が強く, しかもその偏析の度合いがトレーサー自身よりも大きい場合にはその影響を補正することができない。その場合にはいわゆる RI 添加法によつて試料を溶製する必要がある²⁾。しかし標準的な組成の炭素鋼を原子炉で放射

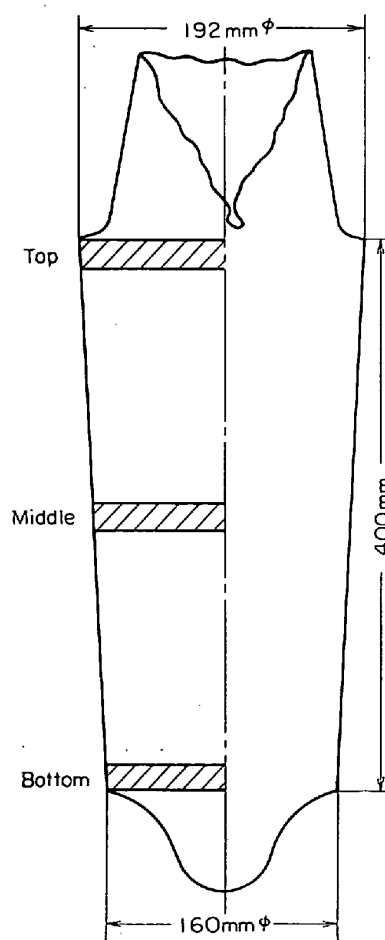


Fig. 6. Location of the test sections for autoradiography in the vertical sections of the 100 kg carbon steel ingots containing Ta.

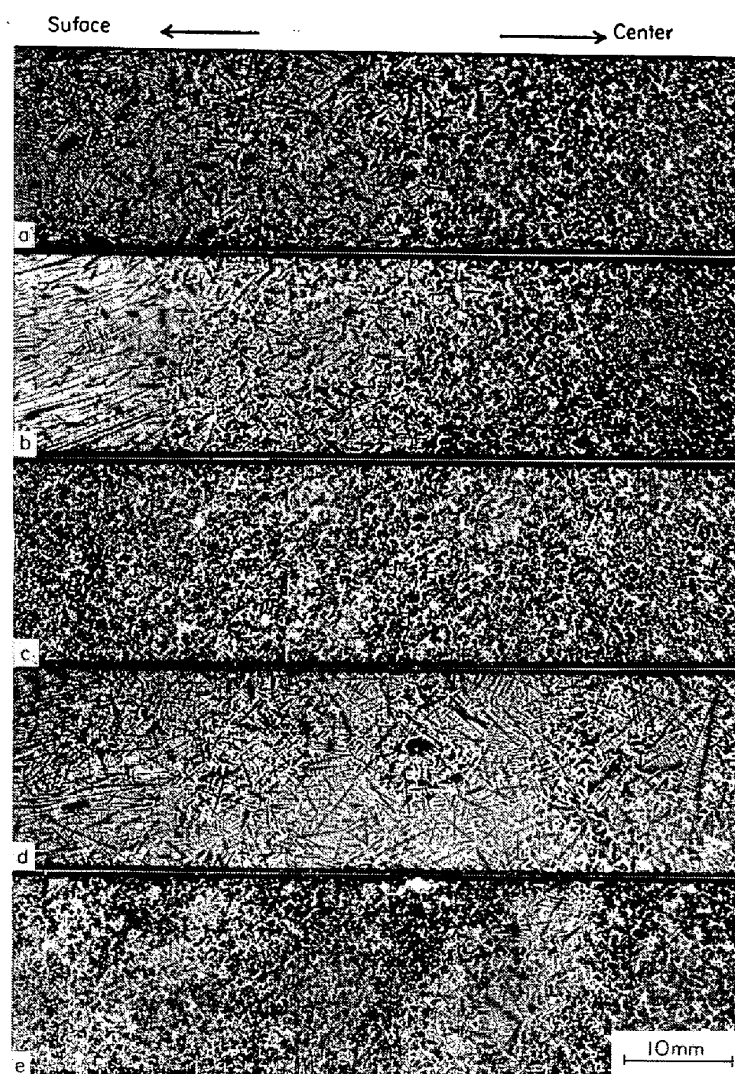
化した場合に生成する放射性核種の量とその減衰状況をあらかじめ計算によつて求めた結果によると ^{56}Mn をトレーサーとする場合には問題となる共存核種はなく、 ^{64}Cu , ^{198}Au あるいは ^{182}Ta をトレーサーとする場合に問題となる共存核種は ^{59}Fe と ^{76}As のみである。このうち ^{59}Fe は生成量が多いが試料中に均一に分布しているためその補正はかんたんであり、また ^{76}As は β 線エネルギーが ^{64}Cu などにくらべて高いため X 線フィルムに対する感度が低く、また生成量も少ないためその影響は比較的小さい。

(2) トレーサーの偏析の度合いがあまりに大きく正偏析部と負偏析部の黒化度の差が局部的に 2・0 あるいはそれ以上になる場合、およびトレーサーが凝固前の溶鋼中ですでに安定な化合物をつくり、鋼塊中ではその大部分

が巨視的な介在物として存在する場合には、本法では正確な結果はえがたい。

(3) トレーサー自身の偏析は問題にしないで、それよりもそのオートラジオグラフから鋼塊の凝固組織を定量的に観察するとか、あるいは鋼塊内における一般成分元素の偏析傾向をトレーサーをその代表としてしらべるなどの目的には、たとえば Au のように微量でも検出でき、鋼中で適度に偏析しながら化合物をつくらず、しかも解像力のよいオートラジオグラフを与える元素をトレーサーにする必要がある。

(4) 当然のことながら解像力の点では X 線フィルムよりもマイクロオートラジオグラフ用乾板あるいはストリッパブル乳剤などのほうがすぐれているが、これらは取扱いがむずかしく、とくに鋼塊を対象とする場合のよう



Ta content (%) : a) 0.04, b) 0.12, c) 0.17, d) 0.23, e) 0.29
 Irradiation : $5 \times 10^{11} \text{ n/cm}^2/\text{sec} \times 2 \text{ hr}$ Cooling : 30 days
 X-ray film : Fuji industrial type 80
 Exposure : 10~30hr corresponding to the Ta content

Photo. 3. Autoradiographs showing solidification structure and Ta segregation in the top parts of the 100 kg carbon steel ingots.

に試料が大きいときにはその全面を同時に良好な密着状態で露出することは非常にむずかしいので本実験ではX線フィルムを用いた。

(5) 試料の厚さはオートラジオグラフの解像力に大きな影響をおよぼす。試料が厚い場合にはその内部からフィルムに入射する β 線および γ 線によるかぶりが生じ、試料の表面におけるトレーサの分布を示すはずのオートラジオグラフの解像力が劣化する。しかし γ 線は写真乳剤に対する感度が低いので一般にはその影響は少なく、試料の厚さがトレーサの放出する β 線の試料中における飛程にくらべてかなり厚い場合にのみその影響が問題となる。これらの試料内部からの放射線の影響を除くためには試料を十分に薄くするか、あるいは厚さを2, 3変えた同種の試料をつくり、同じ条件でオートラジオグラフを撮影し、これらより試料の厚さを無限に薄くした場合の各パラメータの値を外挿して求めればよいが、本実験では試料の厚さにくらべて鋼塊の凝固組織が十分に粗大な場合を対象としているので、各測定値の絶対値におよぼす厚さの影響はいちおう無視し、一連の試料の厚さを一定にして、その影響度のバラツキを除去するにとどめた。実際20 t 鋼塊の Cu のオートラジオグラフについてしらべた結果によると本実験で用いた試料の厚さ (0.1~0.5 mm) の範囲内では大きな影響は認められなかった。

4. 実際の試料への適用結果

4.1 100kg 試験鋼塊における凝固組織と Ta のマイクロ偏析の観察

つぎに本法を適用した実験例としてまず S 30C の 100 kg 試験鋼塊における凝固組織と Ta のマイクロ偏析をしらべた結果をのべる。

実験には Ta をそれぞれ 0.04, 0.12, 0.17, 0.23 および 0.29% 含有する 5 本の鋼塊を用いた。各供試鋼塊の形状とオートラジオグラフ用試料の採取位置を Fig. 6 に示す。厚さ約 0.25 mm の薄板状試料を原子炉で放射化し、短半減期核種を減衰させたのち、X線フィルムを用いて Ta のオートラジオグラフを撮影した。このとき試料中の各元素の放射能強度は Fe (^{59}Fe) 以外のものは Ta (^{182}Ta) にくらべて無視できる程度になり、また Fe は試料中で均一に分布しているのでその影響はかんたんに補正することができる。Photo. 3 にこれらのオートラジオグラフの一例を示す。つぎにこれらのフィルムの裏面の剤乳を取り除いたのち、視野を 0.16 mm ϕ にして黒化度曲線を測定し、これより Ta のマイクロ偏析の度合を示す f と凝固組織の微細さを示す N とを求めた。

Fig. 7~8 に各供試鋼塊における f および N の値を示す。Fig. 7 は Ta の含有率を変えた場合の f と N の変化を示し、図に示した各鋼塊の各位置の値は、その位置の鋼塊表面より 10 mm から 90 mm までの間を 10 mm ずつに区切った 8 区間についてえた値の平均値である。

また Fig. 8 は f および N の鋼塊表面からの距離による変化を示し、図に示した値は Ta の含有率を変えた 5 本の鋼塊の同じ位置についてえた値の平均値である。

Fig. 7~8 より S 30C の 100 kg 鋼塊における凝固組織と Ta のマイクロ偏析についてつぎのことがわかる。

- (1) Ta のマイクロ偏析は、本実験の範囲内ではその含有率が小さいほどいちじるしい。
- (2) 鋼塊の外周側よりも中心側のほうがマイクロ偏析の度合がわずかに大きい。
- (3) 凝固組織は Ta の含有率が大きいほど微細化する傾向がある。
- (4) 凝固組織は外周側が微細であり、内部ほど粗大になつてはいるが、中心部ではやや微細化している。
- (5) これらの傾向は鋼塊の top 部および bottom 部

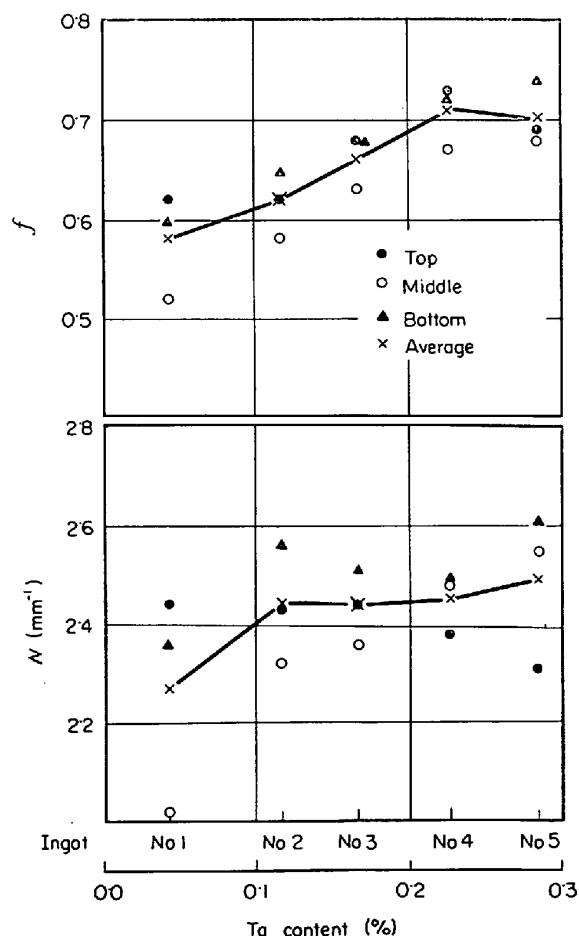


Fig. 7. Relation between Ta content of the ingots and the parameters, f and N .

にくらべて middle 部でとくにいちじるしい。これは Fig. 6 からも予想されるように鋼塊の冷却速度が middle でもつとも小さくなるためと思われる。

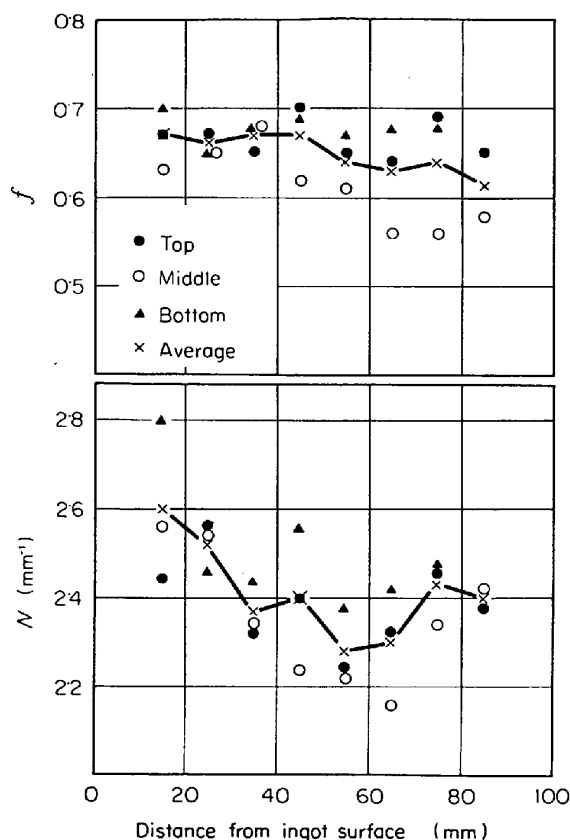


Fig. 8. Variation of the parameters, f and N , as a function of distance from ingot surface.

(6) 本実験における Ta の実効分配係数 k_E は約 0.5 ~ 0.7 である。したがって S 30C における平衡分配係数 k_0 は約 0.5 以下と考えられ、Ta はかなり偏析しやすい元素であることがわかる。

4.2 実用鋼塊における 2, 3 の元素の実効分配係数の測定

一般の鋼塊の凝固過程における成分元素の巨視的および微視的な偏析挙動を決定するもつとも重要な因子はそれらの平衡分配係数 k_0 、あるいはむしろその凝固条件下でのいわゆる実効分配係数 k_E であるが、さきにのべたように本法によつて求められる f は近似的にこの k_E に一致すると考えられる。そこで本法を適用し、実用鋼の鋼塊における 2, 3 の成分元素および添加元素の f の値すなわち k_E を測定してみた。Table 1 にその結果を示す。

Table 1 より、たとえば炭素鋼の 20 t 鋼塊における Mn および Cu の k_E はそれぞれ 0.87~0.95 および 0.70~0.85 であること、Ta はかなり偏析しやすい k_E は 100 kg 鋼塊でも 0.50~0.70 であること、また造塊に関する各種のトレーサー実験に用いられる Au は Cu と同程度に偏析することなどがわかる。また Table 1 には参考のため、文献に報告されている各元素の Fe との 2 元系における平衡分配係数 k_0 の値も示した。実用鋼における平衡分配係数も炭素鋼などではこの値に近いと考えられる。一般に k_E は凝固条件によつて変わり、 k_0 と 1 の間の値をとるが、Table 1 の測定値もそのとおり

Table 1. Effective distribution coefficients of some elements obtained by the autoradiographic method.

Element	Content (%)	Detail of the test ingot	Tested position	Distribution coefficient	
				$k_E (=f)$ obtained	k_0 in Fe reported
Mn	0.60	S45C; 20t; Bottom pouring	Various positions in the vertical section	0.87~0.95	0.84 ¹⁵⁾
Cu	0.17	"	"	0.70~0.85	0.56 ¹⁵⁾
"	0.16	S43C; 4t; Bottom pouring	Center of the ingot bottom	0.75	
Au	0.005 ~ 0.010	S25C; 3t; Bottom pouring	Center of the ingot middle	0.78	—
"	0.001 ~ 0.005	SCM4; 1t; Electroslag remelting	"	0.82	—
Ta	0.04 ~ 0.29	S30C; 100 kg; Top pouring	Various positions in the vertical section	0.50~0.70	0.43 ¹⁶⁾
S	0.02	S 30 C; 5 kg; Top pouring	Center of the ingot middle	(0.30)	0.02 ¹⁵⁾ , 0.05 ¹⁷⁾

になっており、各元素間の相対的な傾向も k_0 の場合とよく一致している。鋼種、含有率、凝固条件などにもよるが、一般に偏析の度合は、Mn, Cu, Au, Ta, S の順に大きくなるといえる。なお S についての値は 3.4 (2) のべた理由により正確度は劣るが、参考までに他の元素と同様にして求めたものである。

4.3 キルド鋼塊のV逆偏析部およびその周辺部における成分偏析の測定

大型のキルド鋼塊に発生する逆V偏析とよばれるひも状の凝固欠陥に関してはすでに数多くの報告¹⁸⁾があるがまだその性状と生成機構については不明な点が少なくない。たとえば逆V偏析部では一般成分元素および不純物元素が正偏析していることが知られているが、しかしこの逆V偏析部とその周辺部における濃度分布を正確に定量した報告はあまり見当たらない。

そこで本法を利用して S45C の 20 t 鋼塊における逆V偏析部とその周辺部の Cu の濃度分布を求めてみた。その結果を Photo. 4 ~ 5 に示す。Photo. 4 ~ 5 より、

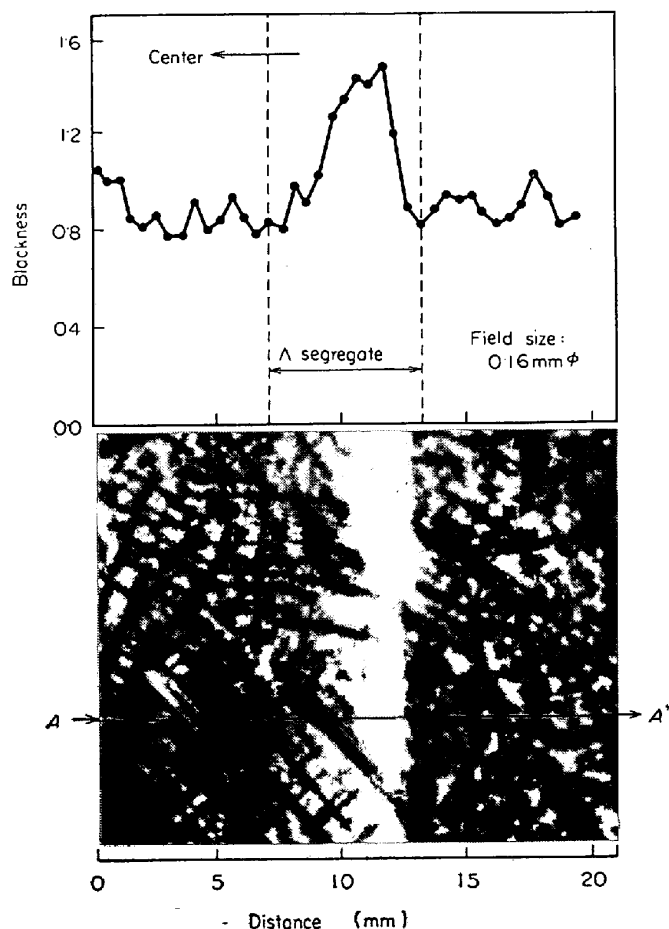


Photo. 4. Quantitative distribution of Cu in the vertical section of an inverted V segregate and the surrounding region. Blackness of the film was measured along the direction A-A'.

逆V偏析部では Cu が正偏析していること、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おり、外周側の端で急激に濃度が下がり、その隣接部ではむしろ局部的に負偏析を呈していることなどがわかる。これは Cu の濃度分布であるが、Si, Mn, C, P, S なども偏析の程度は分配係数に応じて異なるが、その傾向はほぼ同じと考えられる。また Photo. 5 によれば逆V偏析の周辺部にみられる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と思われるものがいくつか認められる。一方逆V偏析内部の濃度がその大きさによってどのように変化するかをしらべたところ、必ずしも大きい逆V偏析の濃度が高いとはかぎらず、むしろ小さいもののほうが濃度が高い傾向が認められる。

これらの結果より、(1)逆V偏析は Photo. 5 にいくつかみられるような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それらが合流して大きくなったものであること、(2)したがってその発生場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こと、また(3)その成長過程は溶質が濃化されてゆく過程というよりもむしろ溶質の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ることなどが推察される¹⁹⁾。

4.4 20 t 型実用鋼塊の凝固組織と成分偏析の観察

つぎに溶製方法を少し変えた 4 本の S45C 20 t 鋼塊の縦断面について Cu のオートラジオグラフを撮影し、

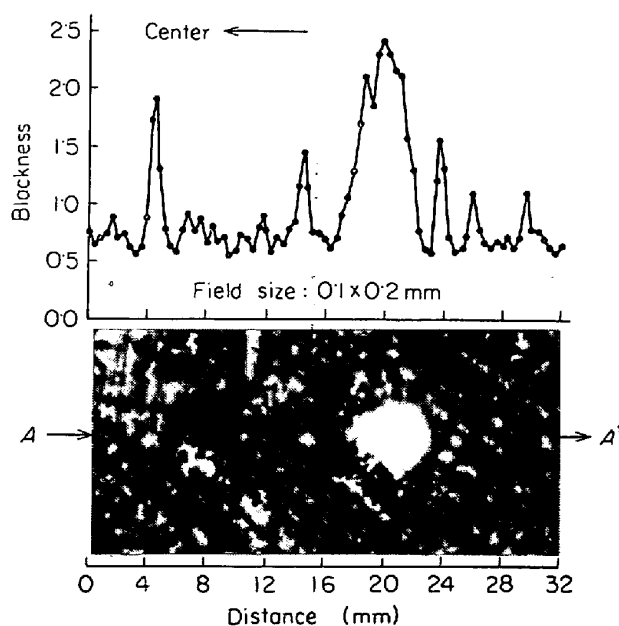


Photo. 5. Quantitative distribution of Cu in the transverse section of an inverted V segregate and the surrounding region.

Table 2. Characteristic data of the 20t 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
1	Basic electric arc furnace	Top pouring in open air	1520	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	1560	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	1500	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	1520	13.2	0.46	0.30	0.64	0.02	0.01	0.17	0.01	0.003	0.004

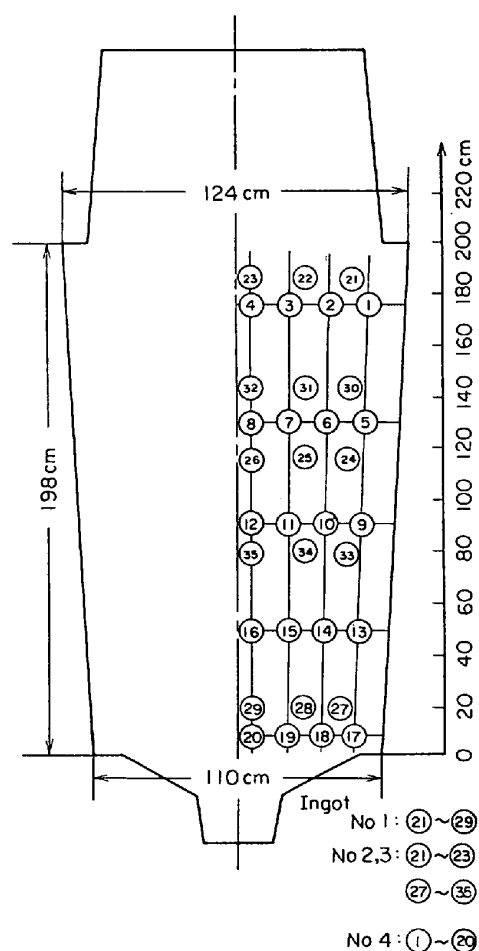


Fig. 9. Sampling positions of the test pieces for autoradiography in the vertical sections of the 20 t carbon steel ingots.

その黒化度を測定して各鋼塊および同一鋼塊の各位置における凝固組織と Cu の偏析を定量的に比較検討した。Table 2 に各供試鋼塊の溶製条件と一般化学成分組成を示し、Fig. 9 にそれらの形状とオートラジオグラフ用試料の採取位置を示す。まず各位置より約 $0.5 \times 40 \times 40$

mm の試料片を採取し、原子炉による後放射化法により一定の条件下で Cu のオートラジオグラフを撮影した。つぎにその黒化度を鋼塊の横方向に走査して測定し、各鋼塊の各位置における $\bar{X}$, f , f' および N の値を求めた。この場合、逆 V 偏析、V 偏析などの巨視的な偏析部はなるべくさけ、各位置とも 10 mm ずつに区切った 4 区間の値を求め、その平均値をその位置の値とした。

Fig. 10 に各鋼塊における Cu 含有率と CV , f , f' , N の測定値との関係を示す。ただし各鋼塊の測定値は Fig. 9 に示した全測定位置の平均値である。Fig. 10 によれば Cu のミクロ偏析の度合を示す CV , f , f' の値は Cu 含有率あるいは鋼塊によつてあまり変化していないが、 N は Cu 含有率の高い鋼塊ほど値が小さく、すなわち組織が粗大になっており、この傾向は各鋼塊縦断面のマクロ腐食組織を肉眼で定性的に観察した結果ともよく一致している。各鋼塊の溶製条件が異なっているからこの結果だけではこれが Cu の影響であるときめることはできないが、不純物元素のうちでは Cu の量が比較的

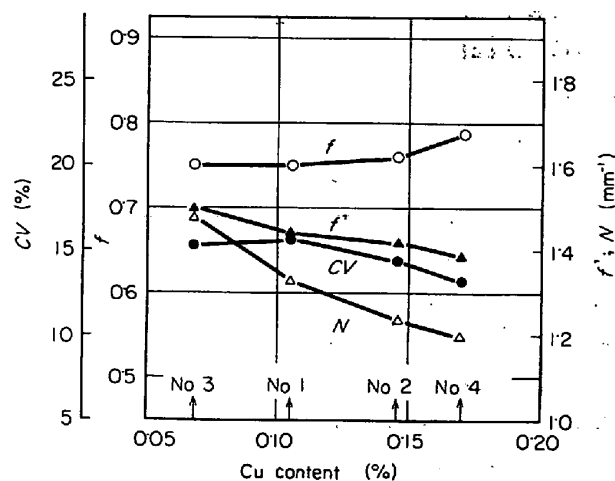


Fig. 10. Relation between Cu content of the ingots and the parameters of the autoradiographs.

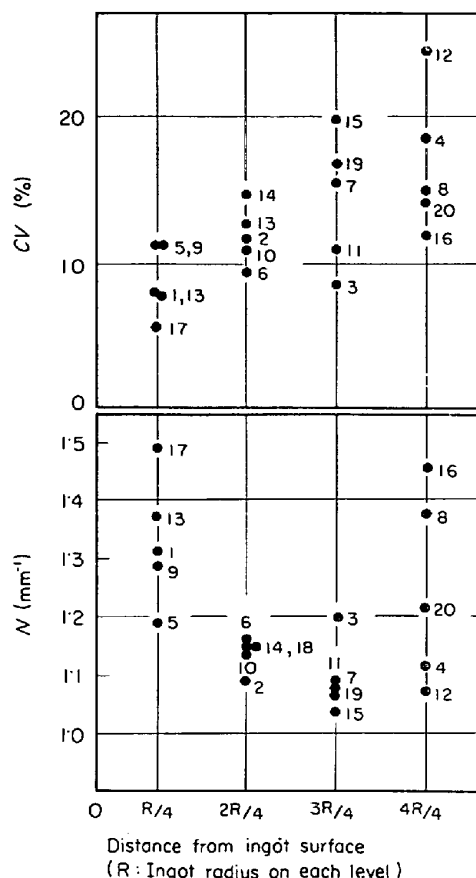


Fig. 11. Variation of the parameters, CV and N , in the ingot No 4 as a function of distance from ingot surface. Figures added to the dots indicate the sampling positions in Fig. 9.

多いことおよび Cu 以外の成分元素および不純物元素の含有率が各鋼塊ともほぼ同じであることを考えれば (Table 2), いちおう Cu による可能性が大きい. なおこの傾向は, S 30C の 100 kg 鋼塊において, 凝固組織が Ta 含有率の高いほど微細化しているのとは逆になっていることが注目される (Fig. 7).

つぎに一例として鋼塊 No 4 における測定位置による CV と N の値の変化を示すと Fig. 11 のとおりである. Fig. 11 の各点の数字は鋼塊における測定位置を示し, また横軸は鋼塊外周からの距離をその位置における鋼塊半径 R の分数で示している. Fig. 11 によれば Cu のマイクロ偏析は鋼塊の中心側ほどいじむしく, 一方凝固組織は中心側ほど粗大であるが, いちばん中心部ではまた微細化しており, S 30C の 100 kg 鋼塊における結果とも一致している. また同じ位置の CV と N の値を対応させてみると, 鋼塊の外周部から半径の $3/4$ の位置までの領域では一般に N が大きい位置ほど CV が小さい傾向があるが, 鋼塊のいちばん中心部では N の値が大きいに

もかわらず CV の値も大きくなっている.

つぎに全供試鋼塊の各位置の凝固組織をつぎの 4 種類に分類し, 凝固組織の種類別による各測定値の変化をしらべた. 凝固組織はオートラジオグラフによる観察結果より, (1) 柱状晶組織, (2) 樹枝状晶組織, (3) 粒状晶組織および, (4) 樹枝状晶組織と粒状晶組織の中間または混合組織の 4 種類に分類した. この場合, 柱状晶組織は一定の方向に成長した 1 次アーム (主軸) の長い樹枝状晶からなる組織のことであり, 樹枝状晶組織は成長方向の不規則なしかも 1 次および高次のアームの長い典型的な樹枝状晶からなる組織のことであり, また粒状晶組織は 1 次および高次のアームをほとんど認めることのできない粒状晶からなる組織のことである.

Fig. 12 に凝固組織別による CV , f , f' および N の変化を示す. 各鋼塊の溶製条件が一定でないことなどのため, 結果のばらつきが大きい, 一般にマイクロ偏析は柱状晶域でもつとも少なく, 樹枝状晶組織から粒状晶組織への遷移領域でもつとも多いことがわかる. なおこの後者の領域は逆 V 偏析の多発領域と一致し, 一方粒状晶組織の領域はいわゆる負偏析域に対応している. また凝固組織は鋼塊内の位置が負偏析域に近づくにつれて, 柱状晶から樹枝状晶および遷移領域をへて粒状晶へと連続的に変化しており, これらの事実より負偏析域の成因の一つとして, 鋼塊の凝固過程においていまのべた遷移領域で生じた微視的な濃化溶液が巨視的な逆 V 偏析を形成しながら浮上するため, 残溶鋼の bulk 中の溶質濃度が鋼塊底部で全般的に低下することが考えられる.

5. 結 言

オートラジオグラフの黒化度をマイクロフォトメーターで測定することによつて鋼塊の凝固組織の微細さと成分偏析とくにマイクロ偏析の度合を定量的に求める方法を検討した. その結果, 適当なトレーサーをえらび, かつ実験条件を一定に設定しておけば比較的再現性のよい結果を与え, ある程度実用しうる方法をえた.

またこれを 2, 3 の実用鋼塊および試験鋼塊に適用した結果, それらの凝固と成分偏析についていくつかの知見がえられた. したがって本法は鋼塊の凝固現象を解明するための一つの有力な実験手段となりうるものと考えられる.

終わりにのぞみ, 本研究を分担し, 尽力された当社中央研究所久次米章君をはじめ, 関係者各位に深く感謝する.

文 献

- 1) 杉村隆: "トレーサー技術" 実験化学講座, 13(1957),

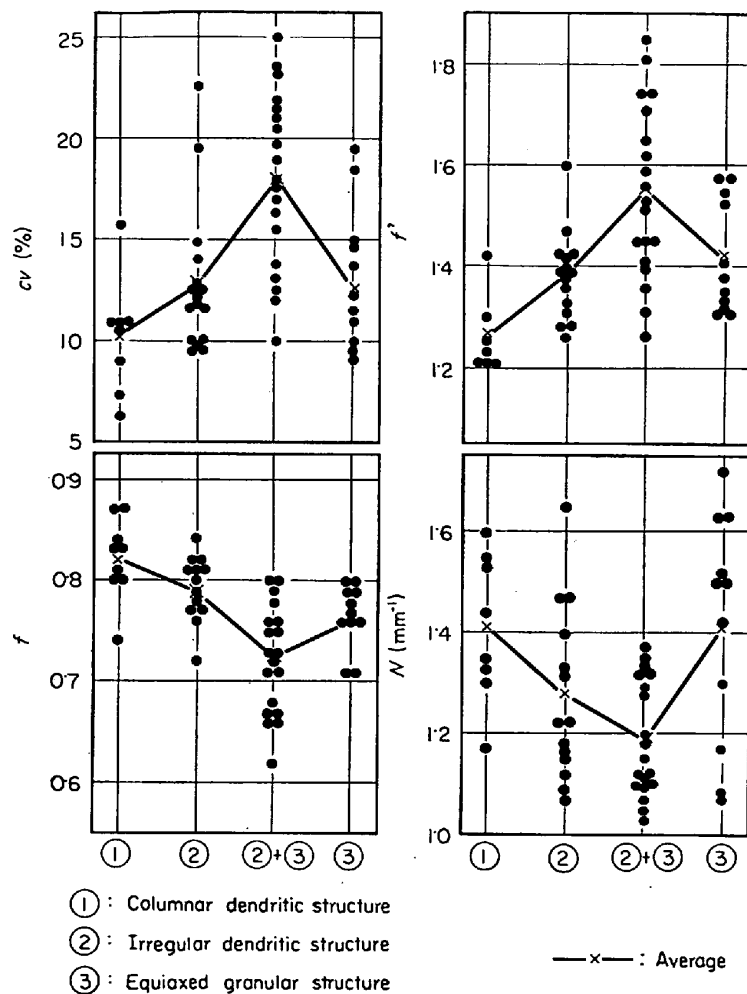


Fig. 12. Variation of the parameters of the test ingots with difference of the solidification structure.

- p. 247 (丸善株式会社)
- 2) 成田貴一, 谷口政行: 神戸製鋼技報, 17(1967) 4, p. 280
- 3) 成田貴一, 谷口政行, 久次米章: FAPIG, (1965) 37, p. 102
- 4) 成田貴一, 山田史郎, 谷口政行, 久次米章: 鉄と鋼, 53 (1967) 11, p. 1213
- 5) 成田貴一, 谷口政行, 久次米章: 鉄と鋼, 54, (1968) 3, S 64; 55 (1969) 3, S 83
- 6) A. KOHN: Rev. Metall., 51 (1954) 7, p. 503
- 7) A. KOHN and J. DOUMERC: Rev. Metall., 52 (1955) 3, p. 249
- 8) R. G. WARD: J. Iron Steel Inst., (1965) 9, p. 930
- 9) A. B. MICHAEL and M. B. BEVER: Trans. Met. Soc. AIME, 200(1954), p. 47
- 10) S. T. KISHKIN and S. Z. BOKSTEIN: Peaceful Uses of Atomic Energy (Geneva Conference, 1955) 15, p. 87, United Nations (New York, 1956)
- 11) C. De BEAULIEU and J. PHILIBERT: Compt. Rend., 246 (1958), p. 3615; Rev. Metall., 56, (1959), p. 171
- 12) C. De BEAULIEU and A. KOHN: Compt. Rend., 245 (1957), p. 1244
- 13) 成田貴一, 谷口政行, 久次米章: FAPIG, (1965) 35, p. 320
- 14) W. W. WAINWRIGHT, E. C. ANDERSON, P. C. HAMMER, and C. A. LEHMAN: Nucleonics, 12 (1954) 1
- 15) J. CHIPMAN: Basic Open Hearth Steelmaking, (1951), p. 632, AIME
- 16) B. F. OLIVER: Trans. Met. Soc. AIME, 230 (1963) 10, p. 1352
- 17) W. A. FISCHER et al.: Arch. Eisenhüttenw., (1960) 6, p. 365
- 18) たとえば, 萩原巖, 高橋忠義: 鉄と鋼, 53(1967) 1, p. 27