

## 論文

## 大型鋼塊および鋳鋼のマクロ偏析の成因について\*

田代 晃一\*\*・轟木 透\*\*\*・木村 重夫\*\*

## Consideration on the Formation Mechanisms of Macroscopic Segregation in Large Steel Ingot or Casting

Kōichi TASHIRO, Tōru TODOROKI, and Shigeo KIMURA

## Synopsis:

The cause for macroscopic segregation in large steel ingot and casting is reviewed. The formation mechanisms of macroscopic segregations, which have not yet been solved, are as follows.

1. A-segregation and speckle-segregation.
2. V-segregation (positive V-segregation and negative V-segregation).
3. Pock mark segregation and negative V-shape segregation accompanied with electric arc heating in feeder head or upper part of ingot or casting.
4. Negative segregation in lower part of ingot or casting.

In order to solve the cause for above-mentioned macroscopic segregations, the authors investigated metallographically the macro-segregations of large ingots or castings sectioned longitudinally or transversely, and furthermore carried out model experiments with water-oil, etc. to elucidate the floatation mode of lighter segregated metal in bulk liquid metal.

Based on the results obtained and microscopic feature of dendrite structure, the authors made clear that the macroscopic segregation of steel was induced by difference of specific gravity between segregated liquid metal in the dendritic region and bulk liquid metal and also by interfacial tension between them.

(Received Dec. 22, 1970)

## 1. 緒言

大型鋼塊および鋳鋼の凝固と偏析については、鋼の凝固がデンドライト的な形態で進行するものと考え、ミクロ的、マクロ的な観点から考察を行なつた結果はすでに報告<sup>1,2)</sup>したところで、両者間には密接な関係が存在することを明らかにした。

本報告ではさらにこれらの結果を基にして、鋼塊および鋳鋼に生じるA偏析、負偏析帯、その他のマクロ偏析の成因について、鋳塊の切断調査結果や基礎的なモデル実験の結果などを加味して、総括的な考察を行なつてみることにする。

## 2. 大型鋼塊および鋳鋼に生じるマクロ偏析の概要

実際の鋼塊あるいは鋳鋼の偏析現象を解明するために凝固後の組織を観察した実験は今日まで数多く行なわれており、古くは英國の Heterogeneity Committee の報告<sup>3)</sup>

がある。他方実験室的に凝固を制御し、凝固と偏析の関係を調査した結果から種々の理論式も発表されている。しかし大型鋼塊または鋳鋼の偏析現象についてまだかなり多くの未解明の問題が残されているといえよう。

鋼塊または鋳鋼の偏析現象を解明するにあたつては、単にマクロ的凝固やこれに伴つて生じるマクロ偏析のみならず、ミクロ的な凝固とこれに随伴する偏析現象も考慮した総括的な考察が必要であり、これらの関連についてはすでに報告<sup>1,2)</sup>した。本報告ではこれらの結果に基づいて、さらにマクロ偏析の成因について考察を進めることにする。なおここでは凝固時に溶湯の攪拌作用がない、あるいはきわめて少ないと考えられるキルド鋼を対象にする。

鋼塊または鋳鋼において一般に生じるマクロ的な偏析現象を大別すれば Table 1 のごとくなり、これらの偏

\* 昭和45年12月22日受付

\*\* 三菱製鋼(株)技術研究所

\*\*\* 三菱製鋼(株)長崎製鋼所

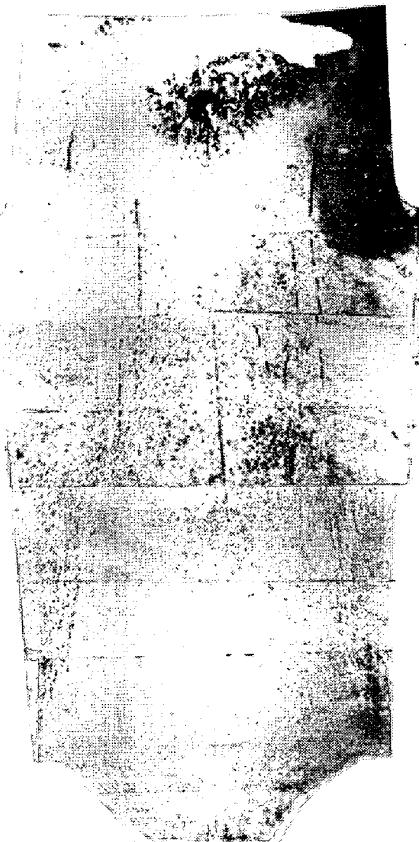
析現象を簡単に説明するために Photo. 1 に真空造塊した 13 t, 26 t, 71 t と大気造塊した 26 t 鋼塊の縦断面のサルファープリントを示す。またこれらの鋼塊の化学成分と鋼塊本体の寸法、および押湯部の処理状態を Table 2 に示す。

これらの鋼塊には、いずれにおいても  $\Delta$  偏析が明りょうに認められるが、各鋼塊においてその現出状態はやや異なる。すなわち、出鋼時の Si 量を 0.1% 以下

Table 1. Macrosegregations found in steel ingots or castings.

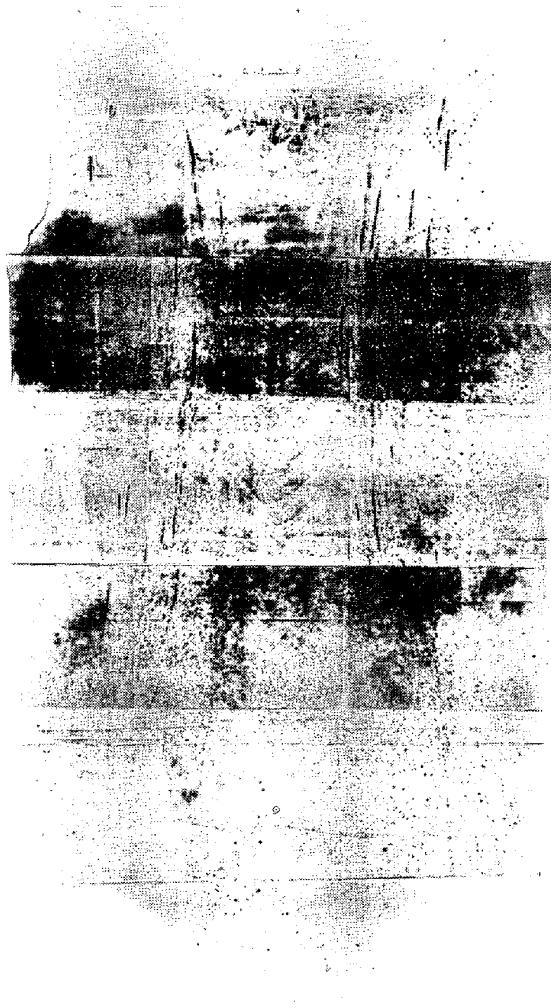
1. Blowhole segregation
2. Corner ghost
3. Lameller segregation or banding segregation
4. Negative segregation in lower part of ingot or casting
5.  $\Delta$ -segregation and speckle-segregation
6. V-segregation (positive V-segregation and negative V-segregation)
7. Positive segregation in feeder head
8. Negative segregation in upper part of ingot or casting (electric arc heated)
9. Pock mark segregation in feeder head or upper part of ingot

に調整し、真空造塊によりいわゆるカーボン脱酸を行なった 13 t 鋼塊では、他の鋼塊に比較し鋼塊底部の角隅部付近より、鋼塊表面近くから鋼塊中心に向かつて斜め上向きに生じている  $\Delta$  偏析の“はしり”と考えられる“カスリ”状偏析が顕著に発生している。また約 0.4%C の Si キルド鋼で、真空造塊した 26 t 鋼塊では化学成分的にはほぼ同様な大気造塊の鋼塊に比較して、カスリ状偏析と  $\Delta$  偏析の発生がやや多目である。さらに両 26 t 鋼塊を比較すると、両者間に頭部加熱方法の相違はあるが、鋼塊軸心部におけるサルファープリント上で濃く反応している正の V 偏析と同時に、着色の薄い負の偏析を生じているが、これらの生成状況も  $\Delta$  偏析と同様に真空処理鋼において多少多目の傾向が認められる。なお 13 t 鋼塊において V 偏析はほとんど認められないが、この鋼塊では凝固の後半に鋼塊本体がまだ完全には凝固を完了していない時点で頭部電弧加熱を打切つたため鋼塊頭部においてその時点では未凝固部分と考えられる固液境界



(a) 13 t carbon deoxidized ingot in vacuum.

Photo. 1. Sulfur print of 13 t, 26 t, 71 t steel ingots.



(b) 26 t vacuum cast ingot

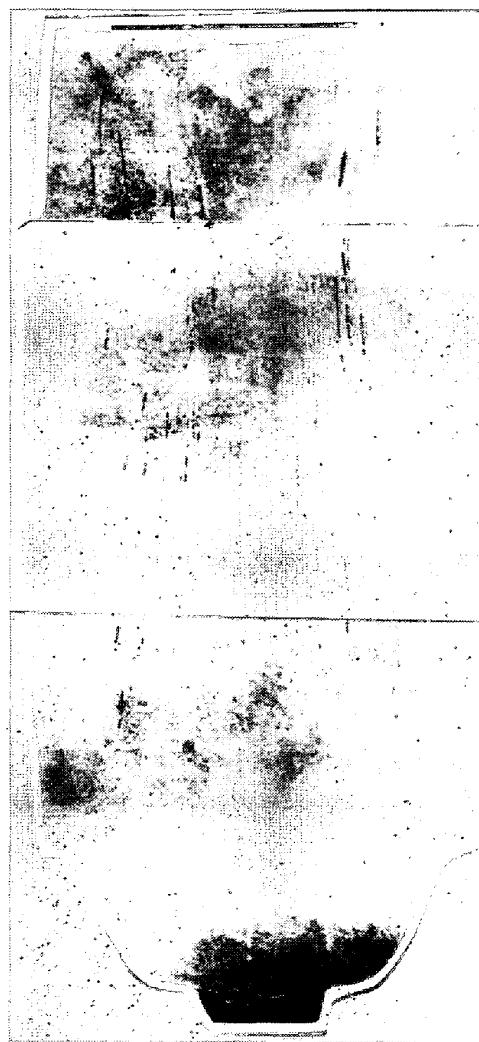
Photo. 1. Sulfur print of 13 t, 26 t, 71 t steel ingots.

部から幅広い明りょうな負の偏析を示すV状の帶が認められる。この部分には Photo. 3 のマクロ組織からも明らかに多数の気泡を生じている。またこのV状の負偏析帯の上部の押湯部には大型の気泡とともに、かなり顕著な塊状またはアバタ状の偏析痕が認められる。さらに 71t の真空造塊鋼塊においては、A 偏析は 26t 鋼塊とほとんど変わりないが、中心のV偏析帯では、鋼

塊本体の押湯部に近接したごく一部分を除いては、ほとんど目立つたマクロ偏析を示していない。

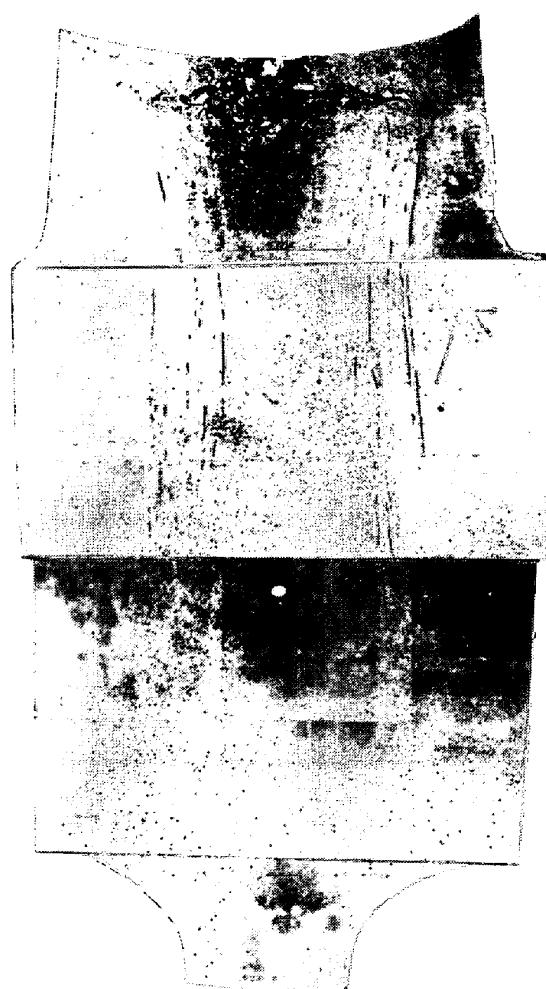
大型鋳鋼品に生じる諸偏析もほぼ鋼塊に類似した偏析を示すが、これについても鋼塊の場合と同様に写真とともに簡単に説明を行なつてみる。

Photo. 3 には丸型の 2t と 3.5t 砂型鋼塊の縦断面ならびに平均径 320cm, 平均厚み 85cm のリング状鋳物の 40cm 高さの位置における横断面の一部のサルフ



(c) 71t vacuum cast ingot

Photo. 1. Sulfur print of 13t, 26t, 71t steel ingots.



(d) 26t air cast ingot

Photo. 1. Sulfur print of 13t, 26t, 71t steel ingots.

Table 2. Chemical composition and size of 13t, 26t, 71t steel ingots.

Ingot	Chemical analysis (wt%)									Ingot size (mm)		Remarks (method of hot top)
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	V	Height	Mean diameter	
13t vacuum cast ingot (carbon deoxidized)	0.25	0.07	0.62	0.026	0.021	—	—	—	—	1 500	1 000	Electric arc heating
26t vacuum cast ingot	0.39	0.37	0.71	0.021	0.008	—	—	—	—	1 830	1 285	"
26t air cast ingot	0.37	0.22	0.59	0.018	0.014	—	—	—	—	1 830	1 285	Exothermic flux
71t vacuum cast ingot	0.31	0.27	0.50	0.014	0.0082	0.67	0.39	0.43	0.13	2 560	1 715	Electric arc heating

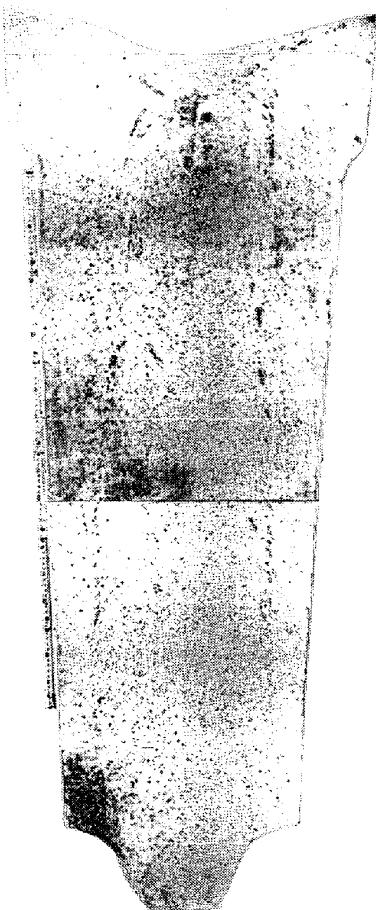
アーブリントを示す。またこれらの鋳鋼の化学成分と本体寸法を Table 3 に示す。

これら各鋳鋼において  $\Delta$  偏析またはそれらのはしりと



Photo. 2. Macrostructure of 13 t ingot carbon deoxidized in vacuum.

みなされるカスリ状偏析が出現しているが、その出現状態に相違が認められ、小型鋳鋼では比較的軽微であるのに対して、大型鋳鋼では大型化して顕著である。またこれら各鋳鋼の  $\Delta$  偏析は金型鋼塊に比較し、いずれも鋳塊表面近くから発生し、その位置は表面より約 5~6 cm である。一方軸心部における V 偏析は径が小さく、高径比の大きい鋳鋼では、その形態が比較的明りょうに観察できる。すなわち Photo. 3 a の 2 t 砂型鋳塊において、ところどころに正の V 偏析がみられる。しかし径の大きい 3·5 t 丸型鋳鋼、およびリング状砂型鋳鋼では、いわゆ



(a) 2 t cylindrical shape casting  
Photo. 3. Sulfur print of 2 t, 3·5 t, 30 t steel castings.

Table 3. Chemical composition and size of 2 t, 3·5 t, 30 t steel castings.

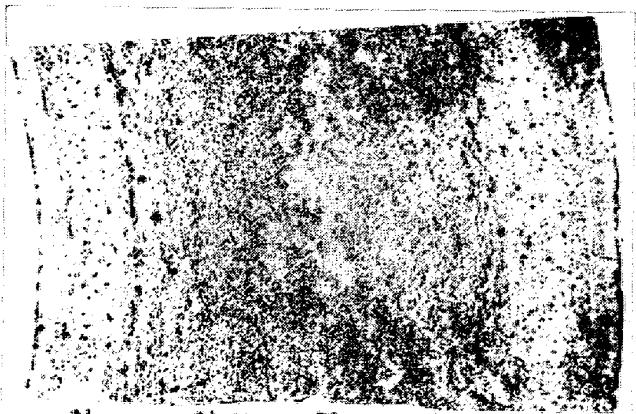
Casting	Chemical composition (wt%)					Size of casting (mm)			Remarks
	C	Si	Mn	P	S	Height	Dia. or thickness	Taper	
2 t cylindrical	0·32	0·26	0·56	0·013	0·008	1 200	460	10%	with feeder head
3·5 t cylindrical	0·20	0·31	0·64	0·022	0·011	1 000	800	2%	bottom insulated; without feeder head
30 t ring*	0·21	0·46	0·85	0·018	0·013	900	850	5%	without feeder head

\* Mean diameter: 3 200 mm



(b) 3.5 t cylindrical shape casting

Photo. 3. Sulfur print of 2 t, 3.5 t, 30 t steel castings.



(c) 30 t ring shape casting

Photo. 3. Sulfur print of 2 t, 3.5 t, 30 t steel castings.

るV偏析はほとんど認められない。しかしV偏析帯とみなされる部分の幅は、金型鋼塊に比較して幅広くなる傾向が認められる。さらに Photo. 3 c に示したリング状砂型鋳物の底部より40 cm高さにおける横断面のサルファープリントでは、△偏析は鋳塊表面より約5.5~6 cmの位置より発生しているが、内部に約25 cm入った位置で消滅している。またV偏析はほとんど認められないがV偏析帯はかなり幅が広い。

以上のごとく砂型鋼塊は金型鋼塊に比較し、△偏析、

V偏析などの発生位置や幅にかなりの相違があるが、その形態には本質的な違いはないといえる。なお成分偏析については、砂型鋳物は同一寸法の金型よりもはるかに強い偏析を示す。

### 3. 鋳塊および鋳鋼に生じるマクロ偏析の成因について

大型鍛造用鋼塊または鋳鋼に生じるマクロ偏析の概要については前述したが、それらのなかでいまだにその成因が十分に解明されていないと考えられるものはつぎの項目であろう。

- 1) △偏析および鋳塊の下部周辺部に生じるカスリ状偏析
- 2) 鋳塊軸心部に生じる正、負のV偏析
- 3) 鋳塊頂部のアバタ状偏析および頭部V状負偏析
- 4) 底部負偏析

これらの偏析現象の成因については、多くの研究がなされ、種々の観点よりその説明が行なわれている。とくに2)~4)項の偏析成因の説明としては、沈殿晶説と浮上説に大別できると考えられる。筆者らはこれら各種の偏析現象を、デンドライト樹枝間の富化液の移動により引き起こされるもので、おのおの一連の関係のもとに生起されるものとして、その成因を説明していくことにする。すなわち鋼塊または鋳鋼の凝固はすでに報告<sup>1)</sup>したとおり、デンドライト的な形式で進むため、デンドライトの幹または枝となつて存在する固相部と、この間隙に存在する液相との間にはかなりの偏析現象を生じる。この偏析の主体をなすものはC, P, S, Oなどの固相、液相における溶解度の差が大きい。換言すれば Table 4<sup>2)</sup>に示すように偏析係数の大きい元素において著しいと考えられる。これらの非金属元素のうちで含有量の大きいCは、Table 5およびFig. 1に示すBENEDICKSら<sup>3)</sup>の溶鉄の比重におよぼす各種元素の影響を調べた結果からも明らかなるごとく、溶鉄に対して最も大きな比重差をもたらす元素であるといえる。一方鉄に対する合金元素としてのNi, Cr, MoなどはTable 4から明らかなごとく、偏析係数が比較的小さいため、それらの樹枝間における偏析は比較的少ない。しかもこれらの元素の比重は鉄に近いので、多少の偏析を生じても鉄の比重への影響は小さいといえる。なおTable 5に鉄の比重におよぼす各種元素の影響を示すが、Mn, Si, Crなどは溶鉄の比重を減少させるが、Niはそれを増加させる。またP, Sはその含有量は少ないが、その量の増加とともに溶鉄の比重を低下させる。以上より一般に鋼の凝固過程においては、デンドライトの生成により生じた樹枝間の富

Table 4. Segregation coefficient of Fe-base alloy<sup>4)</sup>.

Element	Al	B	C	Cr	Co	Cu	H	Mn	Mo	Ni	N	O	P	Si	S	Ti	W	V
$\delta$ -iron	0.08	8.89	0.80	0.05	0.06	0.10	0.73	0.10	0.14	0.17	0.75	0.98	0.87	0.17	0.98	0.60	0.05	0.04
$\gamma$ -iron	—	(0.95)	0.70	(0.15)	0.05	(0.30)	0.55	0.25	(0.4)	0.5	0.52	(0.97)	0.94	(0.5)	(0.95)	(0.7)	(0.5)	—

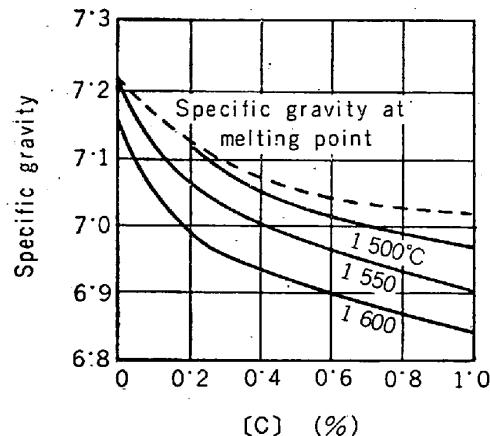
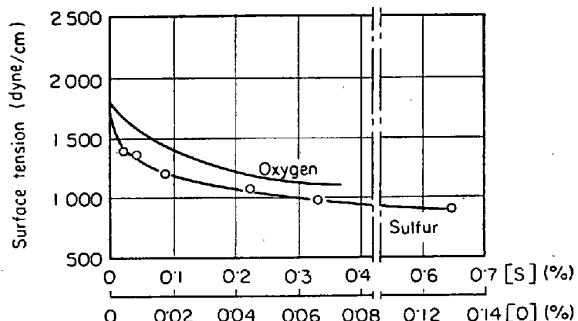
Remark: values in parentheses are estimated.

Table 5. Influence of alloying elements on specific gravity of molten iron at 1600°C.

Fe-C alloy		Fe-base alloy	
%C	Specific gravity	Element	Specific gravity
0.0	7.158	8.5 % Mn	7.122
0.1	7.061	18.4 % Mn	7.097
0.2	7.003	13.7 % Cr	7.042
0.3	6.963	4.32% P	6.953
0.6	6.905	5.35% P	6.906
0.8	6.877	2.01% W	7.251
1.0	6.844	3.60% Si	6.920
1.5	6.798	9.05% Si	6.527
2.0	6.725	9.67% Si	6.510
3.0	6.587	10.03% Si	6.473
1.15% Al		6.473	
Fe-0.2%C-9%Ni		7.2	

化液はまだデンドライトを生じていない母液部に対して比重が減少するため、常に浮上しようとする力が働くことは明らかである。

一方、これらの富化液に濃化される S, O, P, Mn, Cr, Si などはその含有量の増加にともなつて溶鉄の表面張力を減少させる作用<sup>6)</sup>があることが知られている。したがつて富化液は母液に比較してその表面張力が低下することは明らかであり、とくにこれらの元素のうちで S と O が大きな影響を持つことはよく知られている。溶鉄の表面張力におよぼす S と O の影響については P.P. KOZAKEVITCH と UBAIN<sup>7)</sup>により求められており、それを Fig. 2 に示す。もちろんこれらの各含有元素は母液への拡散によりその差を縮めようと働くが、これらはその拡散係数が小さいことから長い拡散時間を必要とし、通常の凝固速度では十分な拡散は望めない。以上のごとくバルクの母液と樹枝間に生じた富化液の間に比重およ

Fig. 1. Specific gravity of molten steel containing C<sup>5)</sup>.Fig. 2. Influence of S and O on surface tension of molten steel at 1550°C<sup>6)</sup>.

び表面張力に差を生じることを考慮して、以下マクロ偏析の成因について考察を進めてみる。

今まで  $\Delta$  偏析の成因に関しては種々の考察がなされているが、いずれも確定的な説明とはい難い。これはなぜ  $\Delta$  偏析がストリーク化されて、鋼塊内に固定されるかという問題に対して明解な説明が与えられていないためである。

筆者らは、鋼塊または鉄鋼に生じる各種のマクロ偏析はデンドライト樹枝間の富化液と母液との間に存在する浮力差と表面張力の差のために起こる自然の現象であるという想定のもとに、その成因を推定してみた。すなわち富化液は母液に対しあかも油と水のごとき関係によつて母液内をストリーク状または粒状で浮上するものであり、自然な浮上現象であると考えた。このような想定

を間接的に実証するために、理想状態として2液相間にほとんど溶解度がない場合として水と油を、また両液相間に溶解度のある場合として、モービル油とパラフィン、および水と水-アルコール-グリセリンの混合液について、両液間に比重差あるいは表面張力差を与えた場合、いかなる形態で浮上現象が起こるかを実験した。

### 3.1 液相中の浮上現象の基礎実験

まず両液相間に完全な溶解度があり、時間経過とともに両液相間に拡散が起こり、均質相になりうる場合について述べ、つぎに両液相間に溶解度のない水と油の場合について述べる。なおこれらの実験結果の一部はすでに発表<sup>8)</sup>しているので、ここでは簡単に述べる。

#### 3.1.1 水と水-アルコール-グリセリン混合溶液による実験

両液相間に溶解度がある場合として、母液には水、浮上液には水にアルコールを添加し、その比重と表面張力を変えた。なおグリセリンは混合溶液の表面張力をあまり変化させない範囲で少量添加し、比重の調整を計った。それらの配合割合をTable 6に示す。この混合溶液の比重は0°Cで0.9874、18°Cにおける表面張力は68 dyne/cmである。これに対し、水の比重は0°Cで1、表面張力は18°Cにおいて73 dyne/cmである。

実験にはFig. 3に示すように、18°Cの水を満たしたビーカー内にスポンジを入れた小箱を置いた。この箱の表面にはあらかじめ径が1mm前後の小孔をあけ、図のごとく水-アルコール-グリセリン混合溶液を流量調節弁を通じて小箱内に流入せしめ、小孔から浮上する混合溶液の流出状況を調べた。

箱の小孔から流出浮上する混合溶液の状態はPhoto. 4のごとく、流入量の多少にかかわらずストリーク状をなして浮上する。また流出の初期においても同様である。なお流出量が多い場合は写真のaに示すように一部にクビレを生じながら数珠玉を連結したような状態で浮上する場合もあるが、比較的安定した状態で水柱20cmの高さを上部まで浮上し、上面に滞留する。一方流出量を絞ると写真のbに示すように浮上途中で乱れを生じ、頂部が傘状に開いたりまたは形状が崩れやすくなり、流れが不安定となる傾向を持つ。

#### 3.1.2 パラフィンと油による実験

2液相間に溶解度がある場合浮上液の浮上状態が面の傾斜によりどのように変化するかを観察するため、表面張力が近似しているモービル油とパラフィンを使用して実験を行なつた。な

お観察を容易にするために、パラフィンには黒色グリスを添加して着色した。これらモービル油とパラフィンの比重および表面張力をTable 7に示したが、50~55°Cの実験温度においてパラフィンは完全な溶融状態ではない。

Table 6. Mixing ratio of water, alcohol and glycerine.

Material	Volume %
Water	80
Etyle alcohol	16
Glycerine	4

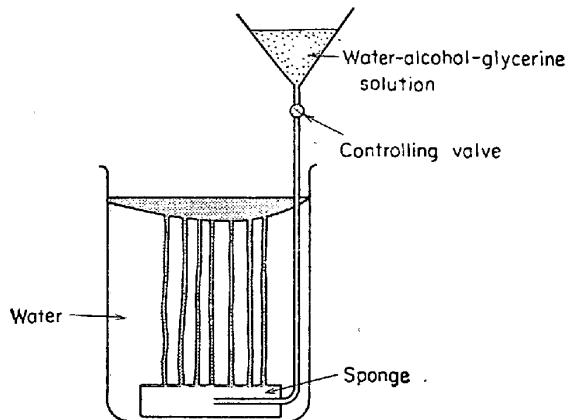
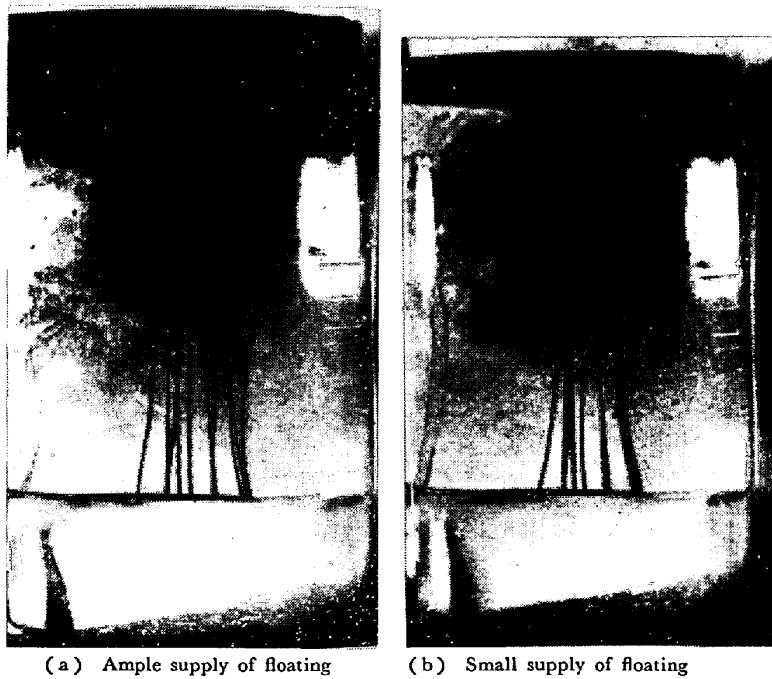


Fig. 3. Schema of apparatus used for the experiment and floating up of water-alcohol-glycerine solution in water.



(a) Ample supply of floating solution.  
(b) Small supply of floating solution.

Photo. 4. Model experiment of floatation with water and water-alcohol-glycerine solution.

Table 7. Surface tension and specific gravity of oil and paraffin.

Material	Surface tension	Specific gravity	Temperature
Paraffin (with 1% black grease)	—	0.908	Room temp.
	24.0 dyne/cm	0.781	72.5°C
	24.9 //	0.780	74.5 //
Mobile oil	24.9 //	0.876	66.0 //
	24.9 //	0.874	71.0 //

いため、表示の温度でそれらの比較を行なつた。

実験にはまず鋼板製の容器 ( $20 \times 120 \times 120$  mm) に黒色グリスを 1% 混合して溶融したパラフィンを流し込んで固めた試料を準備した。これをモービル油を満たしたガラス槽に挿入し底面に対して垂直に置いた場合と、平行に置いた場合について、油温を徐々に上昇し、パラフィンが溶融し、最後にモービル油中を浮上する状態を観察した。

油温が約 50°C になるとパラフィンの表層が溶融軟化するが、鉛直面の場合比重差のため軟化層はまず下降し、次第にその厚さを増しながらついには乳頭状の突起を形成する。油温がさらに上昇し、パラフィンの比重が減少して油のそれよりも小さくなれば浮力と表面張力のため、乳頭状の突起を起点として逆にストリーク状となつて油中を上昇する。一方水平面からの浮上の場合、軟化層の表層全面に多数の小突起を形成し、ついにはそれらの小突起を起点として多くのストリークが浮上する。これらの観察結果を Photo. 5 に示す。これらの実験の場合両者の表面張力が近接するためか、浮上液が粒状化する現象は認められなかつた。

### 3.1.3 洗剤添加の水とモービル油による実験

どのような条件で浮上液が粒状またはストリーク状となつて浮上するかを明確に調査するため、両者間に溶解度のほとんどない水とモービル油を選んで実験を行なつた。モービル油の比重は 24°C で 0.868、表面張力は 28 °C で、27.7 dyne/cm であり、一方水の表面張力は 15 °C で 68.5 dyne/cm であるが、表面張力を変化させるために市販のアルキルベンゼンスルホン酸系の液状洗剤を添加し調整を行なつた。

実験は Fig. 4 に示すとくガス吸収管にモービル油を入れ、その先端に内径 5 mm のガラス管を連結して、水を入れたガラス槽の底に浸漬し、油をガラス管の先端を経て底部から浮上できるようにした。さらに吸収管のコックの操作により油の供給速度を、また水への洗剤添加



(a) Floatation from vertical plane  
(b) Floatation from horizontal plane

Photo. 5. Model experiment with paraffin and oil.

量を変えることによりその表面張力を調整し、種々の条件下での油の浮上形態を観察した。

その結果油が球状で浮上する条件としては、水との表面張力の差が大きい場合か、あるいは表面張力差が小さくても油の供給量が少ない場合である。他方ストリーク状で浮上する条件は表面張力の差が小さい場合、あるいは表面張力に差が大きくても油の供給量の多いときであることがわかつた。これらの観察結果を Photo. 6 に示す。

### 3.1.4 浮上実験に対する考察

以上偏析層内の富化液が浮力および界面張力による自然現象として粒状またはストリーク状となつて浮上するのではないかという想定のもとに、水と水-アルコール-グリセリン混合溶液、パラフィンと油および水と油による模擬実験を行なつた結果からつぎのことがいえる。すなわち比重および表面張力を異にする 2 液相間に浮上現象が起こる場合、浮上液の供給量が増減することにより浮上液はストリーク状あるいは粒状となる。さらに浮上液が側面から浮上する場合と水平面から浮上する場合とを比較すると、後者の場合が浮上に対する抵抗が小さいので浮上が容易となり、浮上に際して起点となる突起

の数がはるかに多い。

このことは側面からと底面からの浮上を考えた場合、浮上液の量が等しいとすれば、突起数の少ないと考

えられる側面からの1突起单位当たりの浮上量は多く、したがつてストリーク化しやすく、一方底面からの浮上は1突起当たりの浮上液量が少ないために粒状の形態をとりやすいことが想定される。

これらの関係は鋼の凝固においても母液と富化液の間に考えられることで、さらに鋼の表面張力は水、油類に比べて格段に大きいことより、母液と富化液間にかなり大きい界面張力を生じることが予想される。すなわち、鋼の凝固の場合富化液の供給源としてはすでに述べたごとく凝固遷移層が大きな役目を果たし、とくに横凝固の場合はかなり幅広い凝固遷移層が富化液の大量の供給源となる。また縦凝固においては富化液の浮上が比較的容易なため、凝固遷移層の幅が狭い時点でも多数の点より浮上が起こるので、個々の浮上液の量が少なく、粒状化して母液内を浮上することが予想される。このような鋼の凝固過程における富化液の浮上形態が側面からの△偏析の生成や、底部からの富化液の浮上現象と密接に関連するものと考えられる。

なお浮上液と母液間の界面張力を実測するのはかなり困難なので、近似的に両液の表面張力をもつて考えざるをえない。また浮上液と母液が完全に溶解できる場合、すなわち両液間に拡散現象が起こり、均質化しようとする場合、両液間には実質的な界面は存在しないので、両液間に界面張力がどのように働くかは未知である。しかしたとえ両液の表面張力の差がきわめて少ない場合でも、浮上液は不規則に上昇するものでなく、ストリーク化することは両者の間に界面張力が働いていると考えざるをえない。したがつて鋼の場合も母液と富化液の間に

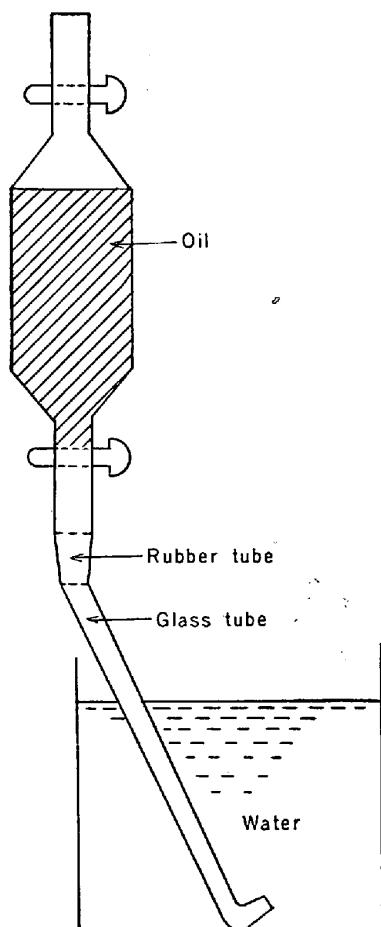


Fig. 4. Sketch of the apparatus used for the floating experiment with water and mobile oil.

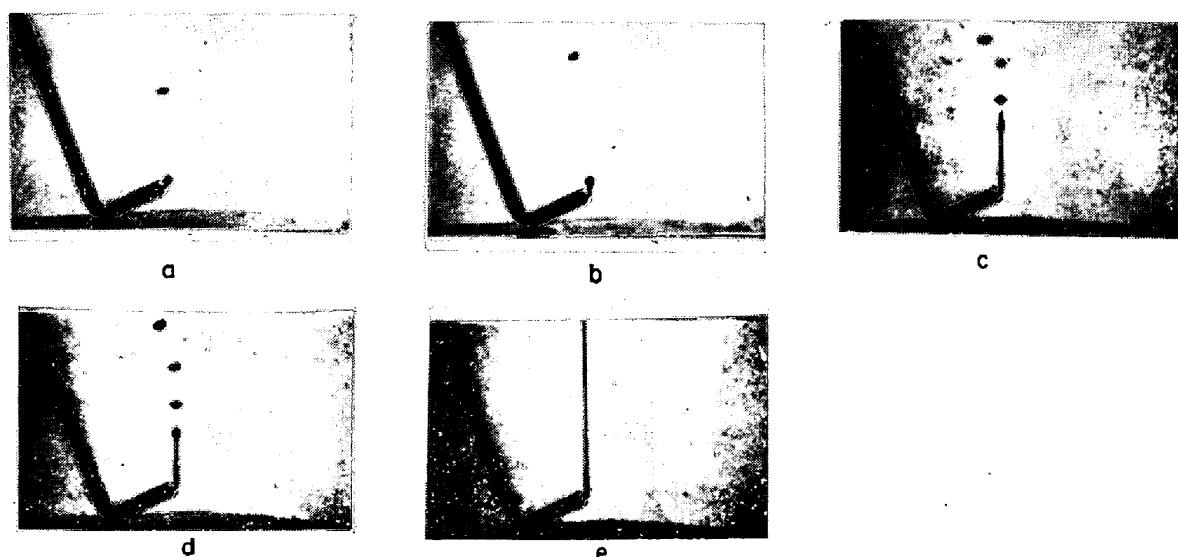
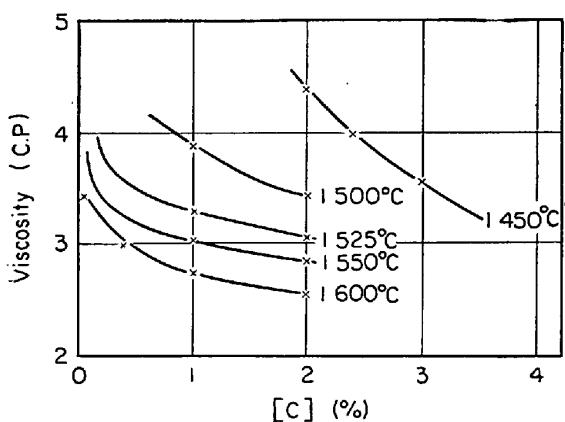
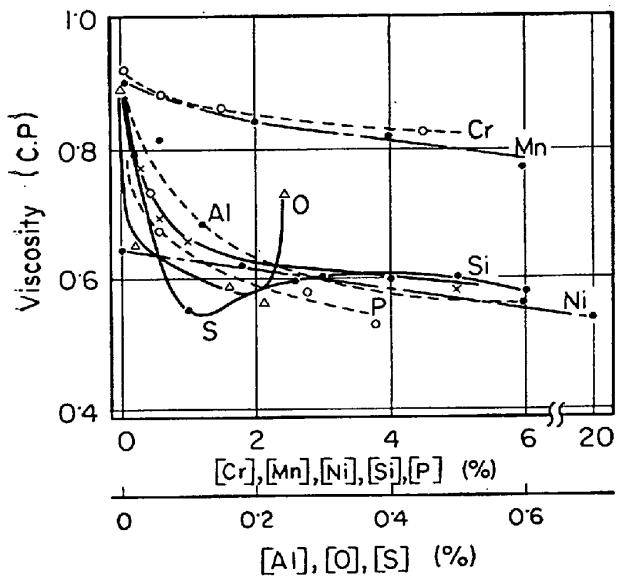


Photo. 6. Model experiment with water and mobile oil keeping the surface tension of water constant.  
(The feed of oil increases gradually from a to e)

Fig. 5. Viscosity of molten Fe-C alloy<sup>⑨</sup>.Fig. 6. Viscosity of molten Fe-base alloys at 1600°C<sup>⑩</sup>.

全く同様な関係が生じるものと考えても誤りはなかろう。以上の考察においては浮上の条件として比重差のみを考えてきたが、さらに浮上の難易を支配するものとして母液および富化液の粘性を考慮する必要がある。

溶鉄の粘性、およびそれにおよぼす各種元素の影響については種々報告<sup>⑨, ⑩</sup>されており、それらの結果を取り纏めて Fig. 5, 6 に示す。これらの結果から溶鉄または溶融合金の粘性は、温度低下により増大し、とくに [O] の場合は介在物などの酸素イオンを含むクラスターの生成により増加する。一方 C, P, S, Si, Mn, Cr, Ni, Al 溶解酸素などは粘性を低下させる。これらの元素のうちとくに、S, P, 溶解酸素などが溶鉄の粘性に強く影響し、凝固時に生成する富化液の粘性を著しく低下せしめることがわかる。このことは凝固遷移層内に存在する富化液の移動を容易ならしめるので、富化液の浮上を促進するものと考えられる。

### 3.2 △偏析の成因について

△偏析の成因または生成の機構については古くから多くの研究がなされ、数々報告<sup>11)~25)</sup>されているが、まだ確定的な結論は得られていないとはいえない。比較的新しくは国内で河合<sup>19)</sup>、小野寺ら<sup>20)</sup>により、また最近では高橋ら<sup>24)</sup>あるいは成田ら<sup>25)</sup>により△偏析の生成機構が論じられている。

筆者らは前節で述べた模擬実験の結果から、浮上液がストリークまたは粒状化するのは界面張力および浮上液の供給量に左右されることを示し、またこの浮上液の浮上性には比重のほか液の粘性が影響することを述べたが、以下いかにして鋼塊で△偏析が生成し、さらにこれが凝固鋼塊中に固定されるかについて考察を進めていくこととする。なおその前に△偏析の性状について 2, 3 述べてみる。

#### 3.2.1 △偏析の発生状態

キルド鋼塊の△偏析については、河合<sup>19)</sup>、高橋ら<sup>24)</sup>、また成田ら<sup>25)</sup>により△偏析の単なるマクロ的な観察のみでなく、ミクロ的な面からも詳細に調査され、その成因を究明することが試みられている。筆者らも各種の鋼塊や鋳鋼の切断を行なつてきたが、これらの観察結果を要約すればつぎのとおりである。

1) 鋼塊あるいは鋳鋼の△偏析の生成は鋼塊の頭部側で顕著で、しかも外周部と軸心部の中間位置に発生し、外周部や底部偏析域および軸心部のV偏析域には発生しない。しかし Photo. 1 a と 2 に示すように、鋼塊の底部表層近くから△偏析のはしりまたは“ひな”型ともいえる偏析が認められる場合もある。

2) △偏析の発生している部分は樹枝状晶を示すことが多いが、一部には等軸晶域にも存在し、この場合は大型のストリーク状の△偏析以外に△偏析のはしりと考えられる小型の粒状またはカスリ状の偏析を数多く伴う傾向がある。

3) △偏析はその横断面では直径数 mm で、大きくて 10 mm に達することではなく、形状はほぼ円形をしており、一般に鋳鋼の外周に面した部分が鮮明な輪郭をしている。またこれの長いものは紐状をしており、その下部はほとんどが鋳塊の外周より内部方向へ傾斜しておりストリークが長くなるに従いほぼ鉛直になるも、一般に鋼塊を対象にすると、鋼塊本体部では内側に、押湯部では外周に傾く傾向がある。また鋳塊の上端部では内部に大きくわん曲するのがふつうであるが、電弧加熱した鋼塊などのごとく頭部の湯引けが扁平な場合はこの彎曲は見られない。

4) △偏析の個々の太さはマクロ的に見るとその全長

にわたつてあまり変化はないが、一般に小型の△偏析やカスリ状偏析を含めて底部ほど細い場合が多く、頭部は比較的丸味を帶び、太目である。

5) 一般に△偏析の内部は樹枝状晶組織を示し、外周部より微細で、しかも方向性が明りようで、鋼塊本体に生じるものは外周側より内部に向かつて斜め上方に一次アームの発達が認められる場合が多く、反対に内部より外周に向かうものは認められない。また△偏析部内にはしばしば凝固収縮による収縮孔が認められる。

6) △偏析部とその周辺部の成分偏析については成田ら<sup>25)</sup>も述べているようにかなりの偏析が存在し、その偏析度は鉄の固液相に対する各種元素の分配係数、すなわち偏析係数に支配されると考えられ、一般に偏析係数の大きいP, Sなどが著しく富化している。しかしCは偏析係数が大きいのにもかかわらず偏析は比較的少なく、場合によつてはむしろ周辺の値よりも低値を示すことも認められる。

### 3.2.2 △偏析の成因

#### 3.2.2.1 △偏析の成因の概要

鋼のデンドライト的な凝固の進行に伴つて樹枝間の溶鋼にはかなりの偏析が生じる。とくに偏析係数の大きいC, P, S, Oなどの元素が大きく富化し、いわゆる富化溶鋼を形成する。このような富化溶鋼の存在を前提にして、前報<sup>24)</sup>に示したように金型では表面より150~300 mm、砂型では50~60 mm程度の位置から明りょうな△偏析が発生し始める。なおこの位置での平均凝固殻の成長速度は0.4%C鋼を例にとれば約0.1 m/hr、凝固遷移層の幅は約40 mmであることを述べた。これら凝固遷移層内の富化溶鋼は内部の母液に対し拡散することは距離的にも、また発達してくる樹枝にさえぎられてとうてい不可能である。さらにこれらの富化溶鋼は母液に対しかなりの比重差を生じ、常に浮上しようとする力が働く。しかしこれら樹枝間の富化溶鋼は樹枝の発達が少ない間は、富化度も少なく浮力も弱いが、樹枝がさらに発達して富化度が増すと多少は上部へ移動することは可能であろうが、大幅な鉛直方向への移動は樹枝の抵抗により困難であろう。これら樹枝間の富化溶鋼の移動性については高橋ら<sup>26)</sup>によれば凝固遷移層をp相とq相に分け、前者は固体が主体をなし、液体が分散した状態のもので、液相の移動はなくむしろ準固体として取り扱われる部分とし、一方後者は固体率が低く、液相が流動可能な部分として解析している。これら移動可能な樹枝間の富化溶鋼の浮上性は凝固面が水平の場合はよいが、鉛直に近づくにつれて困難になることは前述の模擬実験からも明らかである。しかし鉛直に近い凝固面においても富

化溶鋼は常に浮上しようとする力が働いており、直接鉛直方向への移動は困難であつても、比較的抵抗の少ない斜め横方向への移動は、樹枝状晶の発達形態からみて可能な位置が存在するであろう。したがつて富化液の浮上が容易な位置を起点として、△偏析の萌芽または“ひな”型が凝固前面に対し斜め上向きに形成されると考えられ、このことについては成田ら<sup>25)</sup>もすでに言及している。一方これら△偏析の萌芽が発達して明りょうなストリークを形成するにはつきのような過程をたどると考えられる。すなわち△偏析が発生する条件下ではすでに幅広い凝固遷移層が存在し、富化溶鋼の豊富な供給場所となり、まず△偏析の萌芽が発生し、これが凝固前面の母液中を上昇し始めると、富化溶鋼中に濃化したC, P, S, Oなどにより母液との間に界面張力を生じるためにストリーク化し、さらにこのストリークは障害物のないバルク中を鉛直に上昇を始める。このようにしていつたんストリークが生成されると、これが誘因となり一種の煙突作用のもとに、△偏析の起点となつた位置付近の富化液を吸収しつつ継続的に上昇が行なわれる。したがつてこの際、富化液の供給の多少により、ストリークに長短を生じるものと考えられる。換言すると偏析の萌芽は樹枝状晶の抵抗により、富化液が鋼塊中心に向いた上向きの小さい流れとなつて移動を開始し、富化液の供給が不十分なときはカスリ状の△偏析の“はしり”として斜め上向きの偏析痕として残る。一方富化液の供給が容易な条件では、周辺の富化液を吸収しつつ次第に発達し、樹枝状晶を過ぎ、母液との境界域まで伸びる。ここで浮上の障害物がなくなるので、鉛直流に転換して緩かにバルク中を上昇し、ストリークを形成する。もし上昇過程で樹枝状晶が張り出しているような場合は抵抗の少ないバルクとの境界近傍に沿つて上昇する。一般的大型鋼塊は上広がりのため、固液界面は鋼塊軸心に対し外側に傾いているので、ストリークは自由にバルク中を鉛直に上昇すると考えてよからう。もちろんこの際に溶鋼の流動が皆無とは考えられないが、△偏析の発生開始位置を鋼塊表面から200 mmとすれば凝固開始後1時間あまり経っていると推定できる。したがつてこの時点では母液の熱対流や凝固収縮に起因する母液の沈下現象もきわめて緩慢で、ストリークの浮上形態を左右するほどの大きさとは考えられない。このようにして鋼塊本体内で生成したストリーク状の△偏析の長いものは鋼塊押湯部まで到達し、ここに富化液を供給して頂部の偏析域を形成する。なお押湯部自体においても凝固の進行とともに鋼塊本体と同様△偏析を生成する。この押湯部に存在する△偏析は前述したごとく、鋼塊本体のそれに比較し、外側

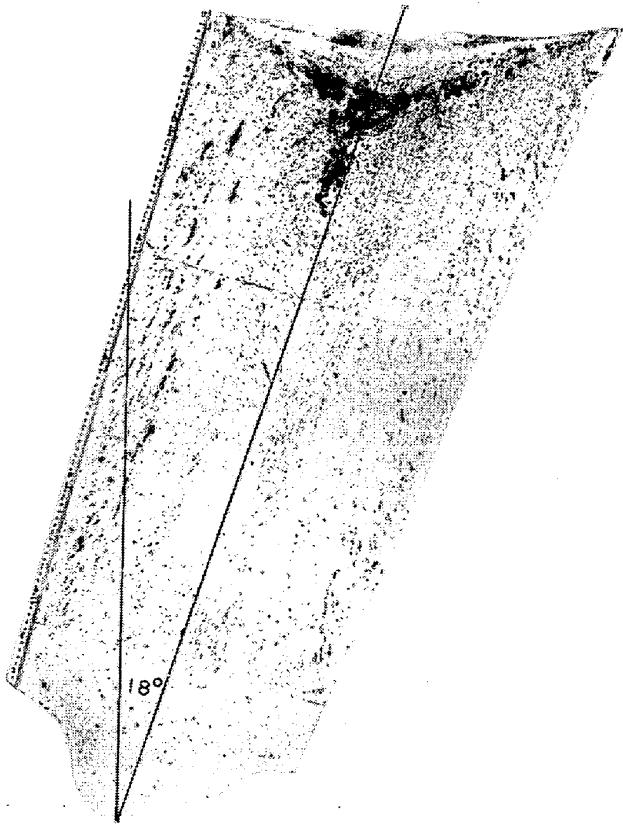


Photo. 7. Sulfur print of 1.3 t steel casting solidified at inclined state with angle of 18° to the axis.

に傾斜したものが多いが、これらの原因については後述する。

上述の△偏析の生成状況を確認するために、Photo. 3 a に示した鋳鋼と同一の砂型鋳型を用い、押湯部を除いた鋳型に 0.3% C の Si キルド鋼を直立位置で注湯後、ただちに鋼塊軸心に対し 18° の角度で傾斜させ、その状態で凝固を完了させた。この鋳鋼の軸心を通る面で縦断したときのサルファープリントを Photo. 7 に示す。これによると下側の傾斜面からの△偏析はその面からの富化溶鋼の浮上が容易なため、ほぼ鉛直方向に生じ、その長さも短く、また発生する数も少なく明りょうでない。一方上側の傾斜面からの△偏析は鉛直でなく、ほぼ△偏析生成時の凝固面と推定される鋼塊外側と平行な状態で生じており、その長さ、濃度および発生頻度が著しく、Photo. 3 a に示した鋳塊よりも顕著に発達している。これらの結果からも前述の△偏析の生成機構が裏付けされていると考えてよからう。なお富化溶鋼の浮上性について、中川ら<sup>27)</sup>は偏平砂型鋳塊で鉛直、45° 傾斜および水平面について調査し、富化溶鋼は水平面からの浮上はきわめて容易であるが、鉛直面からの浮上は比較的困難で

あることを明らかにしている。

### 3.2.2.2 △偏析の鋳塊凝固中に固定される理由について

前節においてストリークが樹枝状晶域およびバルク中をどのようにして上昇するかを述べたが、つぎにこれらがいかにして凝固殻中に固定されるかについて考察する。△偏析はその横断面で 10 mm 以下の大きさでありその上昇過程で母液との直接の混合は両者の間に働く界面張力の影響で阻止されるであろうが、ストリーク内では十分に混合が起こると考えられる。したがつて△偏析の富化成分中、とくに拡散速度の早い C は、その濃度が低い母液中に拡散していくであろう。しかし拡散速度の小さい合金元素とか P, S, O などはほとんどそのまま△偏析中に留まるであろう。一方△偏析の発生源である凝固遷移層内の富化液もストリークの発達とともに次第に枯渇してくるので、後期に上昇するストリークは上部のストリークにより吸収される形で上昇し、その富化度も減少するであろう。このようにして C の減少が著しくなると浮上の原動力である比重差が消失し、さらに鋼塊上部では成分富化もかなり進んでいるためストリークは浮上力を失い、バルク中に懸垂した状態になる。このことを裏付けるために、Photo. 1 c と 3 a の鋳塊の△偏析部とその周辺の非偏析部の分析結果を Table 8 に示す。この結果から△偏析部には P, S、とくに S が強く偏析しているが、C は周辺の非偏析部と大差ないことがわかる。一般に△偏析の成因を水素などの含有ガスの気泡化とその浮上に追随した富化溶鋼の上昇が△偏析を生成させるとする考え方もあるが、真空脱ガスした鋼塊のごとく鋼中ガス量を低下させるとむしろ△偏析が助長

Table 8. Chemical analysis of △-streak and surrounding unsegregated zone.

		Chemical analysis (%)		
		C	P	S
2 t ingot cast in sand mould	Ladle		0.32	0.013
	No. 1	△-streak	0.31	0.031
		Surrounding zone	0.33	0.012
			0.31	0.008
	No. 2	△-streak	0.33	0.027
		Surrounding zone	0.32	0.011
71 t vacuum cast ingot	Ladle		0.31	0.014
	△-streak		0.31	0.023
	Surrounding zone		0.30	0.016

されることより、ガス説が必ずしも正しいとは考えられない。

### 3・2・2・3 鋳塊の△偏析の生成の難易と形態について

以上ストリーク状△偏析とその萌芽とみられるカスリ状偏析の生成原因の概要を述べたが、さらにこれらの偏析の生成の難易と形態について以下検討してみる。

Photo. 1a と 2 に示した 13t 鋳塊においてはカスリ状偏析が他の鋳塊に比較し、鋳塊底部の角の部分から顕著に、しかも多発している。この鋳塊は前述したように Si 含有量を下げ、真空造塊によりいわゆるカーボン脱酸を行ない酸素量は約 30ppm 以下がついているが、さらにこの鋳塊はカスリ状偏析のみならず他のマクロ偏析も著しく、とくにサルファープリントに対する濃淡差が目立つている。また 26t の真空鋼と大気鋼を比較すると S 量は前者が低いが、底部周辺部のカスリ状偏析や△偏析および中軸部のV偏析部位でもサルファープリントの濃淡差が大きい。このような傾向は単なる Mn, Si 脱酸鋼よりも、さらに Alなどを加えて脱酸を強化し、酸素量を低下した鋳塊においても認められる。これらの現象の原因はつきのように考えられる。すなわち酸素は Table 4 のごとく偏析係数が大きいため、樹枝間の富化液に濃化する傾向が強い。しかしキルド鋼においては、酸素は脱酸剤と結合して脱酸生成物を生じるためその富化度はおのずから制限される。一方前述の 13t 鋳塊は Si 量が低いため酸素の富化度が相当大きくなつても脱酸生成物を生じがたい。かりに平衡状態における酸素量を求める HILTY ら<sup>29</sup>の結果から 1530°Cにおいて 0.5%Mn+0.07%Si の場合約 70~80ppm と推定されるから、富化液層内の [O] は母液の [O] 量に比べかなり増加し得るものと考えられる。したがつてこの鋼では樹枝間の富化溶鋼は S 以外に O の富化も著しくなり、母液との間の界面張力を大ならしめるとともに、富化溶鋼の粘性を低下せしめることができると予想され、これが樹枝間の富化溶鋼の凝集肥大を促進し、早期より鋳塊底部のカスリ状偏析を形成せしめると考えられる。なお学振推奨値<sup>30</sup>によれば  $C + O = CO$  の反応において C 0.2% および 0.3% の場合、1500°C, 1 気圧において [%C] · [%O] = 0.0022 が得られており、0.2%, 0.3% C の場合 [%O] はそれぞれ 0.011, 0.007% となり、Si 脱酸よりも CO 反応が先行し、富化溶鋼内に気泡の生成の可能性もないとはいえない。しかしカスリ状偏析を生じている鋳塊底部では約 2.5 気圧の静圧がかかり、さらにガス気泡生成のための仕事量を考慮すれば、ガス気泡の生成浮上がカスリ状偏析を誘発したとは考えがたい。また気泡が発生したとすれば多少とも気泡または気泡偏析が残留すると

考えられるが、その痕跡も観察できないところから上述の考察に誤りはなかろう。

さらに 26t の真空鋼と大気鋼にも前述したことく△偏析の生成状況に相違が認められるが、この原因も 13t 鋳塊と同様に説明ができる。ただしこの場合富化溶鋼の酸素富化度は Mn, Si により制約されるので、母液の初期酸素量にかなりの差があることにその原因を求めるべきであろう。すなわち真空鋼と大気鋼の酸素量の差は C 量によっても多少の差はあるが、前者は約 25~45ppm 後者は約 60~80ppm の範囲にあり、大気鋼に比較して真空鋼では母液と富化液の間の酸素濃度差が増大することが予想され、これが富化液の浮上を容易ならしめるものと考えられる。

一方凝固後の△偏析部の性状調査から、この部分に P, S, その他の合金成分が偏析して凝固点の低下を起し周辺部よりも凝固が遅れるのでその後の凝固収縮により空隙を生じることが多いのは当然の現象といえる。また△偏析は鋳塊の外周面で比較的平滑な円形面を示し、内側では凝固面に乱れを生じている。この現象については成田ら<sup>25</sup>がその成因を詳しく論じているように、外周の非偏析部の凝固が内部に向かつて進行し、△偏析部位ではこれらの樹枝状晶が△偏析部に到達すると凝固点の差によりいつたん成長が止まる。また Fig. 7 に△偏析の軸心側では樹枝状晶が発達しにくい状況を模式的に示す。すなわち鋳塊外周より内部に向かつて発達する樹枝状晶は△偏析部に至ればここでいつたん成長が停止するが、それを免れたものはそのまま成長を続ける。このため△偏析の内部側は樹枝状晶の成長から取り残される形になり、しかも当該部には周辺の樹枝状晶から富化液の排出も起り、未凝固である富化液の輪郭が最初の円形から

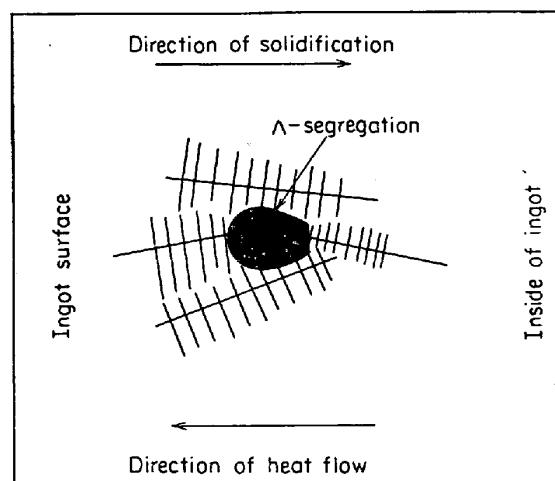


Fig. 7. Schematic representation of solidification surrounding A-segregation in transverse section.

次第にくずれてくる。さらに周辺の凝固が完了したあとで偏析部の凝固が起こるが、この凝固は熱勾配から考えて鋼塊の外側より内面に向かつて進行するのが当然である。ここで△偏析内部の樹枝状晶の幹が強く上向きになる理由は、凝固殻内における熱流がかなり強い傾斜をもち、この方向に樹枝状晶の幹が発達することと、この傾斜のため再び樹枝間の富化液が斜め上方に浮上する現象が起り、樹枝の傾斜方向をさらに強めることによると考えられる。

なお鋼塊本体におけるストリーク状△偏析が鋼塊軸心に対し内側に傾く原因について、成田ら<sup>25)</sup>はこの傾きと凝固前面とが一致すると述べている。筆者らはこの現象を母液中に懸垂したストリークがその後の凝固の進行に伴う収縮を補充するため、下部へ向かつて移動する湯動きに起因するものと考えている。すなわちストリークは生成の時点で障害がないので鉛直流として存在するが凝固の進行によりバルクは樹枝状晶との摩擦のない中心部ほど活発に下部へ向かつて動くであろう。したがつて凝固界面より離れたストリークの上部ほど母液の動きに伴つて鋼塊内部へ傾斜するものと考えられる。また凝固前面の形状からしてストリークの下部ほど早期に凝固前面に捕捉され固定されるが、反面上部ほどこれが遅れるので、母液の沈下の影響をさらに大きく受け、傾斜を強めるものと考えられる。この凝固収縮に伴う湯引けによるストリークの曲りについては、藁灰のみで頭部保温をした26t鋼塊(Photo. 1 d)で頭部がV状に引けるに伴つて、△偏析が内部にわん曲している状態が観察されることより容易に推察できる。

次に鋼塊押湯部の△偏析の形態が本体のそれと異なる点は、1) 外周に存在するものの曲がりが鉛直線に対してむしろ外周面にわん曲しており、また内部に存在するものでも上部において外側に曲つたものがあること、2) 一部であるが△偏析の内側の輪郭が明確で、外側が不明りょうなものが存在することの2点である。

鋼塊本体および押湯部の△偏析のわん曲状態を模式的にFig. 8に示したが、まず押湯部の外周部で△偏析がやや軸心方向に傾く原因是、すでに述べたごとく△偏析の上昇流が樹枝状晶の発達面に沿つているためと考えられる。一方内部に存在する△偏析でも上部において外側に曲がつたものが存在する理由は次のとく考えられる。押湯の上部はストリークの浮上や底面からの富化溶鋼の浮上などにより化学成分的に富化度が大きい。このためFig. 8のdに示すように浮上してきたストリークは押湯上部に達すると比重的に逆転するか、またはそれに近い状態になることが考えられる。したがつて浮上してきた

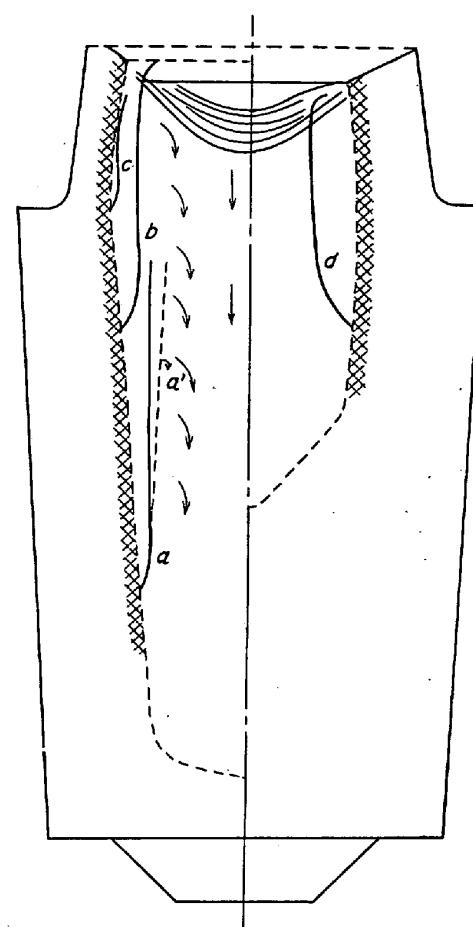


Fig. 8. Schematic representation of  $\Delta$ -segregation streaks floating-up and curving in molten steel.

ストリークは頂部濃化帯に入れば比重差により、逆に沈下現象を生じるが、下部からの浮上による押上げの力と沈下現象が相互に作用して比較的富化の少ない押湯外周部方向へわん曲するものと考えれば説明ができる。

2) 項の成因としてはまだ不明確な点も多いが、おおよそつきのことが考えられる。すなわち押湯部へ浮上してきたストリークは前述のように比重に最も大きな関連を持つC量が周辺のC量に近いか、またはそれより低下した状態にあることが予想される。したがつて押湯部の凝固時に外周より軸心へ向かつて成長するデンドライトの樹枝はFig. 7と異なり、そのままストリーク内に伸長し、その中でも成長し、△偏析を横断する。しかし△偏析部には拡散速度の小さいP, Sなどが濃化しているので、樹枝状晶の成長とともにこれらの元素が△偏析部の軸心に近い側にさらに富化し、ここで樹枝状晶の成長がいつたん停止する。このようにして本体の△偏析とは異なる形式で凝固が行なわれると考えれば説明が可能である。

### 3.3 鋼塊または鋳鋼の縦方向のマクロ偏析の成因について

鋼の鋳塊に生じる縦方向のマクロ偏析としては、沈殿晶帯といわれる底部負偏析やV偏析、および頭部押湯域の正偏析などがある。さらに鋼塊頭部の電弧加熱施行方法が不適当であれば、Photo. I aのごとく頭部V状負偏析帯やその上部の押湯部にアバタ状の偏析を生じる。これらの現象は△偏析の項で述べたと同様に、凝固遷移層内の富化溶鋼の浮上分離またはその移動現象と結び合わせると説明しやすい。

鋼塊の底部負偏析やV偏析の成因については現在まで数多くの研究が行なわれており、その原因として沈殿晶説と浮上説がある。沈殿晶説は、たとえば河合<sup>31)</sup>、大野ら<sup>32)</sup>によりその成因が説かれているが、河合によれば鋼塊中央域の自由晶の沈下堆積現象を基にして底部負偏析が形成され、また沈下結晶の bridging 現象によりV偏析が形成されるとしている。後者の浮上説として、小野寺ら<sup>33)</sup>は砂型鋼塊の凝固過程に傾斜、復元をくり返し行ない、凝固後の鋳塊切斷試験結果から、V偏析の成因を鉛直方向の濃度勾配が急になる鋳塊の後半期において、鉛直方向に濃縮液の波としてV偏析の萌芽が形成され、これがあとでV偏析となるとしている。この根拠として凝固過程での傾斜、復元により、V偏析が鋼塊軸心に対し偏心して生じることより、V偏析が濃縮液の波として生成し、その浮上現象も伴うため引き起こされるとしている。また中川ら<sup>37)</sup>は偏平砂型鋼塊の凝固実験より、富化液の浮上分離現象をもつて底部負偏析の説明をしている。筆者らも前述の△偏析の場合と同じく、底部負偏析、V偏析の成因を樹枝間の富化溶鋼の移動現象として考えれば比較的容易に鋼塊中軸部のマクロ偏析現象が説明できると考えている。

#### 3.3.1 底部負偏析の成因

大型鋼塊の軸心縦方向のマクロ組織は、一般に底辺部の急冷帶、押湯部とその下部の徐冷部などを除いてほとんど粒状晶または擬似粒状晶を呈し、粗大なデンドライト組織はまれにしか見当たらない。もちろん例外として後述するような高炭素の鋼塊では中心部まで樹枝状晶が発達している場合もあるが、一般にこの部分が粒状晶を示すことや、かなり著しい負偏析を示すことなどからいわゆる沈殿晶説が唱えられる大きな根拠となつている。もし鋳塊の凝固過程において、内生的な結晶が溶鋼バルク中に生成し、その肥大沈降により底部負偏析帯が生成するとすれば、これら沈下結晶の堆積が底部の凝固速度を律速する大きな因子となるはずである。しかしすでに報告<sup>38)</sup>したとおり鋼塊の軸心縦方向の実測結果と熱的な

計算より求めた底部の凝固速度がよく一致すること、さらに中川ら<sup>37)</sup>の偏平砂型鋼塊の切斷試験結果からも、いわゆる沈殿晶自体が鋼塊の底部凝固を律速するものとは考えがたい。もちろん注湯時には溶鋼の流動運動により、発達しつつあるデンドライトの枝の末端が洗い流されることは十分考えられ、したがつてバルクの温度が、これら遊離した結晶を再溶解するだけの温度を保持していなければ、これを結晶核として温度降下とともに肥大成長し、沈下現象を起こす可能性も否定できない。しかし前述のようにこのような結晶の沈降が凝固の律速となつていないので、沈殿晶説では底部負偏析の成因を十分に説明できない。これに対しては富化溶鋼の浮上現象を基にしてその成因を考察すれば比較的容易に説明が可能である。なお鋼塊底部における富化溶鋼の浮上現象については、造塊後凝固の比較的初期に凝固殻と溶鋼の間に鋼塊軸心を軸として相対的な流動運動を与えた場合Photo. 8に示すごとく富化液は鉛直な浮上が妨げられ、溶鋼の流動に伴つて凝固殻に沿つて移動する状態が認められる。このことから間接的ではあるが鋼塊底部の富化溶鋼の浮上が確認できる。これと類似の現象は湯浅ら<sup>34)</sup>が発表しているように、高炭素Cr-Mo-V鋼などを真空アーク溶解するときにも認められ、斑点状の偏析として現われる。なおこの成因については凝固過程で溶鋼プールに回転運動が生じるため、凝固遷移層中の富化溶鋼の凝集、分離が起り、この際浮上が完全に行なわれない状態で再び凝固端に捕まり、マクロ的偏析を生じたものと解釈される。

前報<sup>39)</sup>の底部凝固の項において、底部の水平面あるいは傾斜のゆるやかな面からは凝固遷移層内の富化液の浮上分離がきわめて容易であることを述べた。すなわち鋼塊の底部負偏析部では凝固がほぼ水平面で進むので、樹枝間の富化溶鋼の浮上分離は容易で、活発な浮上分離現象を起こす。その浮上形態としては鉛直壁から生成する△偏析の場合とは異なり、パラフィンと油による基礎実験からも想像されうるように、富化溶鋼は樹枝間の多数の富化液の部分を起点とし、小型の粒状液として浮上分離が起こると予想される。このように富化液の活発な浮上分離が起れば、これを補充するために樹枝間に比較的高温の、しかも偏析の少ない母液が逆流してくる。したがつてこれら高温の母液の流入による樹枝の熱的、機械的または熱化学的な溶断、切断を生じ、明りょうな樹枝状晶として発達することを妨げられる。またこれら溶断あるいは切断した樹枝状晶はささえを失うので移動を生じ、初期の樹枝状晶の結晶方向とは全く無関係な結晶方向を取り、再びデンドライト的な成長を起こすことによ

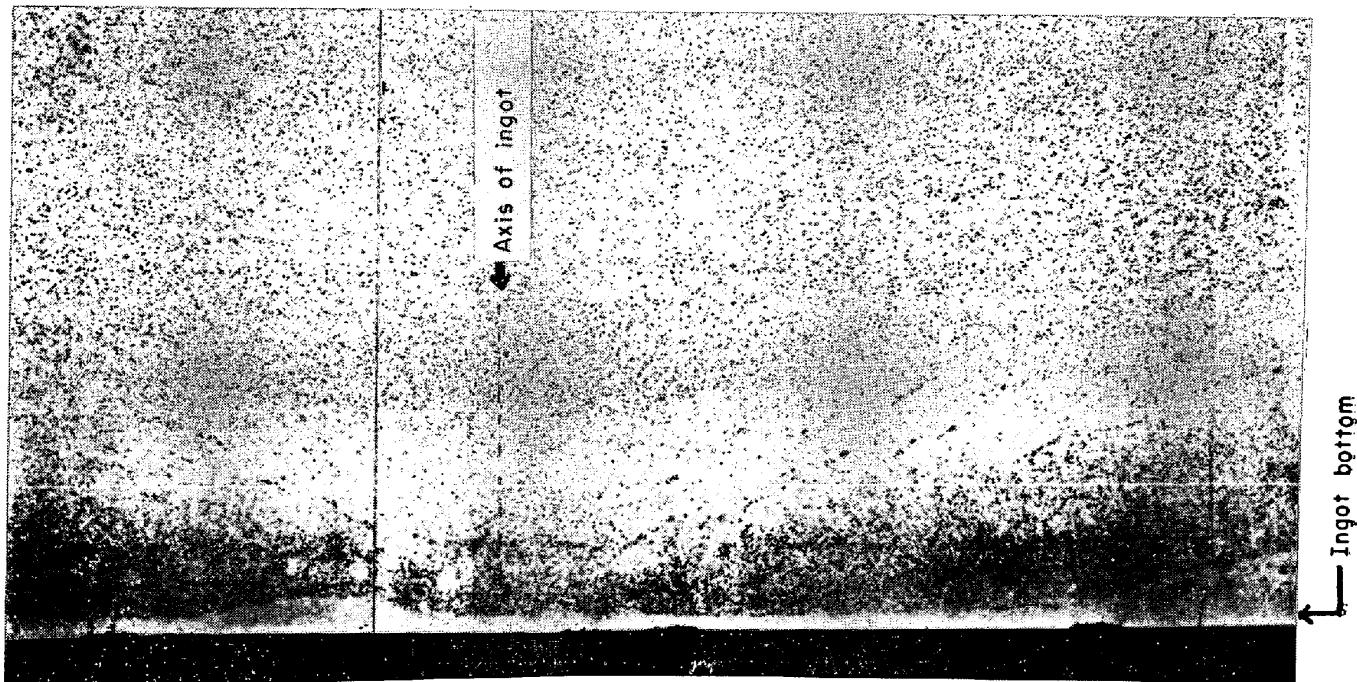


Photo. 8. Trace of captured enriched metal floating almost circumferentially to the axis at the bottom of ingot. (Ingot was rotated during solidification. The axis of rotation coincide with the axis of ingot.)

なる。このように活発な富化液の浮上分離と母液の流入のため樹枝状晶の破断分離が起こり、結晶の方向性がランダムな多数の結晶を生じ、さらに富化液の浮上分離により負の成分偏析を生じると考えれば、いわゆる下部沈殿晶帯の生成原因の説明がつく。

以上のような富化液の浮上分離に伴う樹枝状晶の分断による粒状化の現象は、先述した△偏析の萌芽と見られるカスリ状偏析の発生域にも認められる。すなわち前述の 13 t 鋼塊の底部角隅部には著しいカスリ状偏析を生じているが、この部分には樹枝状晶はほとんど認められず、粒状晶からなつていていることがわかる。

### 3.3.2 V偏析の成因

V偏析といえば一般にはV状の正偏析を指しているが Photo. 1 に示した 26 t, 71 t 鋼塊のごとく鋼塊が大型化し、しかも十分なテーパーが付与された場合はほとんど正のV偏析を生じることはなく、むしろ反対にサルファープリントに薄くしか反応しない負のV偏析を生じているのが普通である。したがつてV偏析の成因を考える場合、この2つの現象を分離して考察する必要がある。

普通いわれているV偏析は、比較的小型の鋼塊に認められ、一般に高径比が大で、しかもテーパーの小さい鋼塊に多く発生し、めりょうなV状の正偏析として現われるものを指している。これらのV偏析の成因については小野寺ら<sup>35)</sup>が述べているようなV状の立体的な富化液の濃縮波が生成し、これがそのままの形でバルク中へ浮上

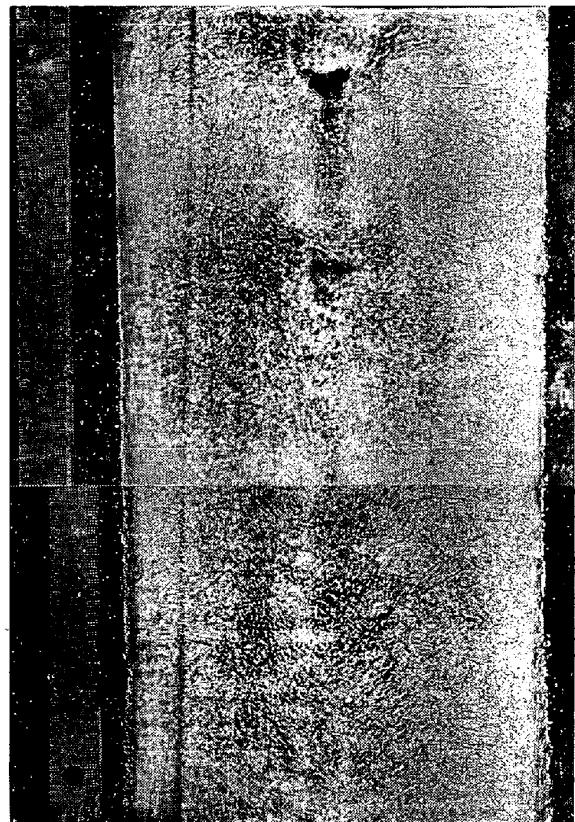


Photo. 9. Macrostructure of 0.25% carbon steel casting at the middle part. (solidified under atmospheric pressure).

分離し再び凝固前面に捕捉されると考えることには疑問がある。また沈殿晶説によれば、沈下結晶の bridging 現

象によりV偏析の成因が説明されているが、Photo. 9 の100 kg小型鋳鋼に示されるごとく周辺部から発達してきた樹枝状晶が鋼塊軸心近くまで達し、互に交錯しておる場合でも正のV偏析が存在する現象は説明しがたい。筆者らはこれら正のV偏析の成因についてつぎのように考えている。

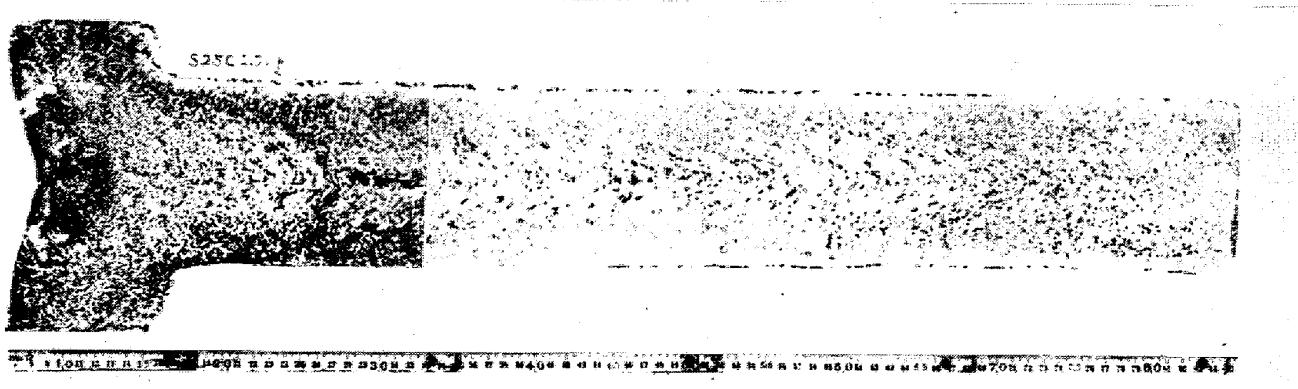
一般に小型鋼塊とか、無テーパー、または逆テーパーの鋼塊においては、鋼塊周辺部から発達してきたデンドライトは軸心付近まで達し、互に交錯する。しかし軸心部の凝固は鋼塊のテーパーの影響で、軸心方向の長い範囲にわたって同時に起こるので、これら交錯した樹枝間の富化液は初期の底部負偏析のごとく富化液が比較的自由にバルクへ浮上できる時期とは異なり、浮上が妨げられる状態にある。この状態はA偏析の生成時樹枝間の富化液が直接樹枝間隙をぬつて移動するのを妨げられるのと全く同様である。しかし軸心部が凝固する場合にはこの際の凝固収縮を補うために軸心に沿つてかなりの母液が沈下し、収縮量を補う必要があるが、鋼塊軸心に至るまでデンドライト組織が発達しているので、沈下する母液の動きは当然それらの間をぬつて行なわれることになる。したがつて実際にこの湯動きに関与する母液は、樹

枝の発達が少ない間は樹枝の発達の進んでいない間隙をぬつて行なわれるであろうが、樹枝の発達が進むと樹枝間の富化液自体が移動をしいられて樹枝間をぬけ、降下せざるを得ない。このようにして移動を起こした富化液の濃化の著しい部分がV状の正偏析であると考えられる。この考え方を確認するために、上部径120 mm、下部径113 mm、本体高さ720 mmの押湯つき砂型鋼塊の凝固後期に下部への母液移動を助長する目的で、押湯に気体の圧力を加える実験を行なつた。この結果をPhoto. 10 のサルファープリントに示すが、加圧により樹枝間隙を富化溶鋼が下方に強制的に移動したためV偏析が顕著に出現した状態がわかる。ここで強制的に底部に向かつて移動した富化液が比較的形状の整つたV状を呈する理由は、前報<sup>2)</sup>のV偏析の項で述べたように平均的な凝固前面、換言すれば富化液の移動可能な凝固前面は逆円錐の形状をしているためであり、比較的多量の富化液が周期的に下部に移動を起こし、この平均的凝固面に平行してVの正偏析帯を形成するものと考えられる。

以上のごとく正のV偏析は鋼塊中軸部の凝固収縮を補うため、樹枝間富化溶鋼が下部へ吸収されるため発生すると考えると説明がよくできる。なおV偏析帯は一般に



(a) Casting solidified under atmospheric pressure.



(b) Casting solidified under 3.5 atm. at the later stage of freezing.

Photo. 10. Comparison of sulfur prints of castings solidified under atmospheric pressure and 3.5 atm.

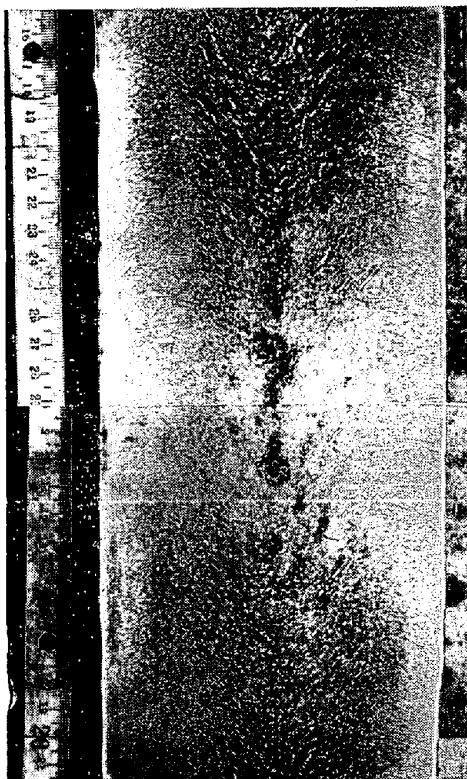


Photo. 11. Macrostructure of 0.25% carbon steel casting at the middle part.  
(solidified under 3.5 atm.)

樹枝状晶間隙を母液が下降すること、または樹枝間の富化溶鋼が移動するため、樹枝状晶の分断あるいは富化液の交換を生じるため明りょうな樹枝状晶が認められない場合が多い。この例として Photo. 11 に Photo. 10 に示した鋳塊のマクロ組織の一部を示した。

さらに大型鍛造用鋼塊のごとく高径比やテーパーの選択が適切な場合、正のV偏析は消失するが、他方負のV偏析が生成する。以下この原因について考えてみる。鋼塊が大型化してくると、前報<sup>2)</sup>の縦凝固速度の実測結果から明らかなように、縦凝固速度がかなり遅くなつてくる。この遅滞は鋼塊の大きさとテーパーの大きさに関連して大きくなり、さらに頭部押湯保温あるいは加熱が強くなるほど大きくなる。前報<sup>2)</sup>の Fig. 12 に示した35t 鋳塊の縦凝固速度の実測結果からも明らかのように、鋼塊がこの程度大きくなると、押湯は藁灰による保温程度であるにもかかわらずV偏析帯における縦凝固速度はかなり遅滞してくることが認められる。この遅滞の状況は鋼塊上部ほど著しいが、平均して鋼塊上半部の凝固速度は約 0.4m/hr である。一方前報<sup>2)</sup>の鋼塊中軸部における凝固と偏析の項より 0.4% C 程度の炭素鋼の場合、V偏析の底部の傾斜を 45° と想定すれば、この面からの富化液の上昇が始まる上部臨界速度はこの面に直角方向

の凝固速度として約 0.21m/hr を得ている。この値は縦凝固速度を 0.4m/hr とした場合の 45° の傾斜面の凝固速度 0.28m/hr にかなり近い。すなわち V 偏析域の底部の V 状を示す凝固遷移層での凝固速度はその面から富化液が浮上を開始する U.C.L. とほぼ等しい。なおこの時点では小野寺ら<sup>35)</sup>の報告のごとく、その凝固速度は必ずしも均等でなく、かなりの遅速を生じるものと考えられる。すなわち鋼塊が大型化するほど内外の温度勾配が少くなり、このため凝固に必要な凝固潜熱の放出が遅くなる。したがつて凝固の進行は放熱量の多少の変化により敏感に影響され、脈動的な形態を取りやすくなると考えられる。この脈動的な凝固の進行は、ある時期では早い速度で凝固が進むためとかなり多量の潜熱が放出され、周辺の温度上昇をきたすため、つぎの時点では凝固が遅滞するといった形で行なわれるものと想像される。この凝固が遅滞する際の縦凝固速度がほぼ 0.3m/hr 以下となれば、底辺の V 状傾斜面に直角方向の凝固速度はこの面の U.C.L. より小さくなり、当然この面の凝固遷移層より富化液の浮上を生じる。このため凝固遷移層にバルクの母液が流入し、ここに V 状の負の偏析帯を生じる。一方このように凝固が遅滞すれば、前期において上昇していた周辺の温度上昇も次第に解消され、さらに進んで温度低下が著しくなれば、再び縦凝固速度が早まつてきてその速度が 0.3m/hr 以上となると、底面の V 状壁に直角方向の凝固速度はその U.C.L. を越すので、もはやこの面からの富化液の浮上は阻止され、バルクとほぼ同一成分の凝固殻が形成されることになる。

以上述べたように大型鋼塊のV偏析域では、凝固がV状の凝固遷移層のU.C.L.を上下しながら波状的に進むと考えれば、その成因がよく説明できる。なおこの現象と類似の現象が、押湯の電弧加熱を行なう際に再現できるので次項において述べる。

なお前報<sup>2)</sup>におけるうち、大型鍛造用鋼塊においては、V偏析帯の幅が鋼塊の径と無関係にほぼ 200~250 mm を示すことを述べたが、以下その原因について考察してみる。円柱状鋼塊の凝固式として前報の(40)式は、凝固殻内の温度勾配が鋼塊径と関係なく直線関係にあるとして導いたが、これによると前報 Fig. 26 のごとき矛盾を生じる。一方 A 偏析生成の U.C.L. の関係が円柱鋼塊の軸心部においても成立するとすれば、化学成分が近似の鋼においては鋼塊の軸心より 100~125 mm の位置では、鋼塊径に関係なく凝固速度は等しかるべきである。したがつて A 偏析生成の U.C.L. の存在を前提にすれば、軸心における凝固は(40)式よりずれるものと考えられる。しかし凝固遷移層を伴う場合の円柱の軸心近傍の凝固の



Photo. 12. Negative segregation below feeder head in 6 t carbon steel ingot.  
(Electric arc heated)

実態は、かなり複雑な凝固様式をとることが考えられるので、単なる平面凝固を基にして導いたA生成のU.C.L.の概念をそのまま当てはめることに無理があるとも考えられる。したがつてこれらの点の解明にはなお今後の研究にまつ必要がある。

### 3.3.3 鋼塊頭部偏析ならびにアバタ状偏析の成因

前項の負のV偏析の成因と類似の現象として、鋼塊頭部負偏析現象がある。この負偏析現象を小野寺ら<sup>36)</sup>は電弧加熱した砂型 16 t 鋼塊で認めている。彼らは電弧加熱の電力量について言及していないが、電弧加熱を打切つた時点では固液界面がほぼ水平面をなしており、打切り後に急速に生成した凝固殻が約 40 mm 程度の厚さで明りょうな負偏析を生じている。このことからかなり強力な加熱を行なつたものと考えられる。これと同様な現象は金型鋼塊で、鋼塊本体の凝固がまだ完全に完了していない時点で、それまで継続してきた電弧加熱を突然打切つた場合にも生じる。この例として Photo. 1a と 2 に 13 t 鋼塊、Photo. 12 に 6 t 鋼塊の頭部サルファープリントを示す。なお Table 9 に 6 t 鋼塊のV状負偏析部とその上下の成分分析の結果を、さらに Table 10 に 13 t 鋼塊のV状負偏析部とその下部の酸素、温硝酸法によるサンド分析結果を参考までに示す。これらより明らかなどとくV状の負偏析帶はサルファープリントで負偏析を示すばかりでなく、化学成分上からも周辺部に比べて負偏析を示し、一方酸素量、酸化物系介在物の著しい増加を生じることがわかる。

さらにこれらV状の負偏析帶の上部に、頂部正偏析と

Table 9. Chemical analysis of V-shape zone with negative segregation in upper part of 6 t ingot.

	Chemical analysis (%)		
	C	P	S
Ladle	0.21	0.013	0.006
V-shape zone	0.17	0.009	0.010
Unsegregated part upside of V-shape zone	0.35	0.022	0.030
Unsegregated part under V-shape zone	0.21	0.013	0.014

Table 10. Oxygen and non-metallic inclusion contents of V-shape zone with negative segregation in 13 t ingot.

	Non-metallic inclusion			
	$\Sigma O$	$SiO_2$	$Al_2O_3$	$MnO$
V-shape zone	84 ppm	17 ppm	16 ppm	83 ppm
Surrounding unsegregated zone	20 ‰	19 ‰	18 ‰	4 ‰

多少紛らわしいがアバタ状（塊状）の偏析が多数認められる。

これら特殊な偏析の成因はつぎのごとく考えられる。押湯部の電弧加熱は通常押湯量の節減と鋼塊本体の指向性凝固を強化することにより、鋼塊中軸部の健全性を確保するために行なう。その結果として凝固の後半期にお

ける縦凝固速度はかなり制約を受け、そのためとくに押湯直下部では頭部加熱による頭部からの入熱の影響とすでに凝固した鋼塊本体部への放熱量が均り合い、凝固速度は停滞する。しかしこの場合の凝固遷移層は凝固層と液相間の温度勾配が大きいために、凝固速度が小さいにもかかわらずかなり短いであろう。縦凝固速度の停滞については前報<sup>2)</sup>の 35 t 鋼塊の縦凝固曲線の頭部側の傾向からもわかるように、計算値よりはるかに遅い。この鋼塊の頭部は保温のみであり、したがつて頭部加熱によりさらに助長されることが推察できる。一方凝固遷移層の幅はすでに発表<sup>1)</sup>したごとく次式

$$\delta_t = \frac{2(T_L - T_S)\delta_m}{(T_L - T_O)} \quad \dots \dots \dots (1)$$

において、温度勾配の項  $\frac{(T_L - T_O)}{\delta_m}$  が大きくなると  $\delta_t$

が小さくなる。なお(1)式において  $\delta_t$ : 凝固遷移層の厚み、 $\delta_m$ : 平均凝固厚み、 $T_L$ : 液相温度、 $T_S$ : 固相温度、 $T_O$ : 鋼塊表面温度である。この状態から急激に加熱が打切られるとかなり急速に凝固が進み出しが、一方発生する凝固潜熱のため凝固遷移層内の温度勾配が急傾斜から平坦化し、(1)式からもわかるように凝固遷移層の幅  $\delta_t$  がかなり大きくなつてくる。したがつて固液界面の傾斜度に応じ、凝固遷移層よりの富化液の浮上が活発となり、ここにかなり幅の広いV状の負偏析帯を生じるものと考えられる。これらの現象は大型鋼塊に生じる負のV状偏析の成因と近似的なものと考えられる。なおこの際浮上する富化液は頂部の濃化帶においてはすでにC

P, Sなどが大幅に増加しているので、もはや押湯頂部に達する前に浮力を失いここに懸垂する。このため Photo. 12 に示すように顕著なアバタ状の偏析を生じるものと考えられる。このことより、この種の負のV状偏析帯より浮上する富化液はかなり大粒の偏析塊として浮上していくことが予想される。

### 3.3.4 高炭素鋼における△偏析の消失とV偏析の形態

前報<sup>2)</sup>の横凝固と偏析発生の項において、C量が増加すると△偏析は鋼塊の表層近くより出現し、その範囲が拡大することを述べたが、さらにC量が増加し、1.5%を越すと逆に△偏析が消失する現象が認められる。この現象を Photo. 13, 14 に平均直径 960 mm の鋼塊のサルファープリントとマクロ組織で示す。この鋼塊の化学成分は 1.63%C, 0.9%Ni, 1%Cr であるが、鋼塊の頭部、底部いずれの部分にも全く△偏析は認められない。

一般にこれらの鋼塊では△偏析がほとんど認められないか、または在在しても少数で粒状に近い形態を示す。さらにこれらの鋼種では Fig. 9 に示すように、鋼塊高さの中央部では径方向において明りょうな負偏析を示す特異な現象があり、とくにこの現象は鋼塊の下部において著しい。このような特異な現象はつぎのように考えられる。

一般に 1.6% 程度の高炭素鋼になると Fe-C 系平衡状態図からも明らかのように、固相、液相の温度範囲は 200°C に近づき、(1)式を用いて凝固遷移層の大きさを計算すると  $\delta_t = \frac{4}{5} \delta_m$  となり、金型内の凝固においても

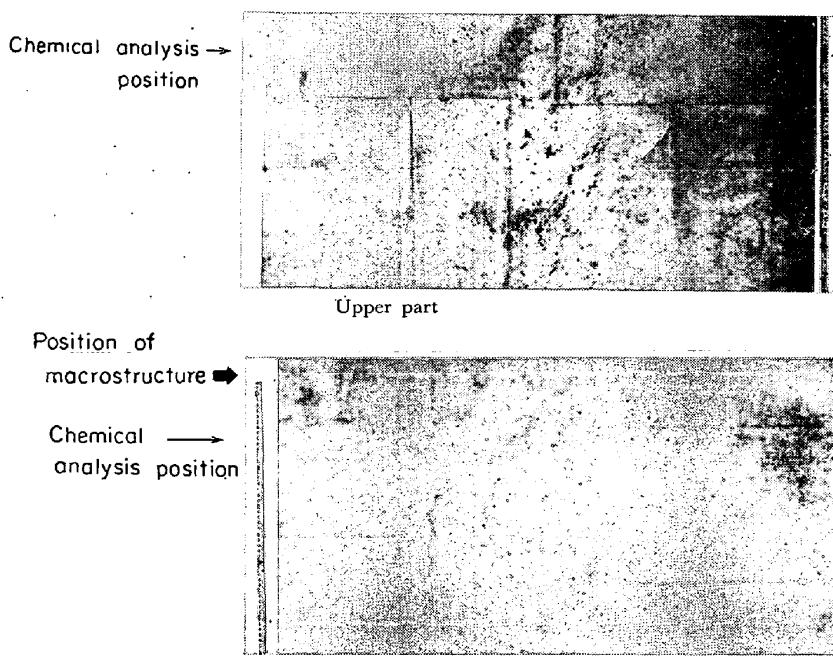


Photo. 13. Sulfur print of 1.6% carbon Ni-Cr steel ingot.

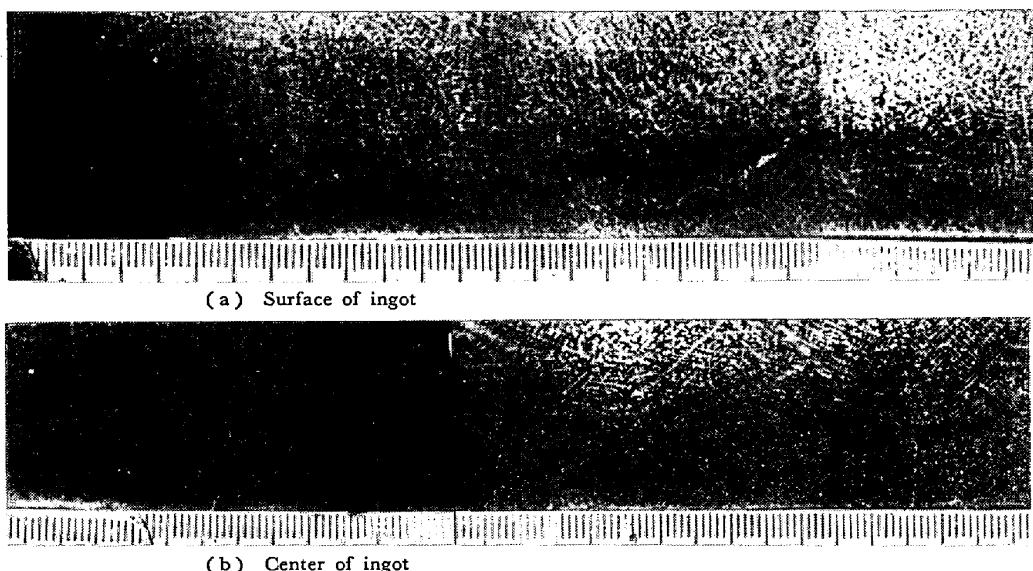


Photo. 14. Macrostructure at the middle part of 1.6% C-Ni-Cr steel ingot.

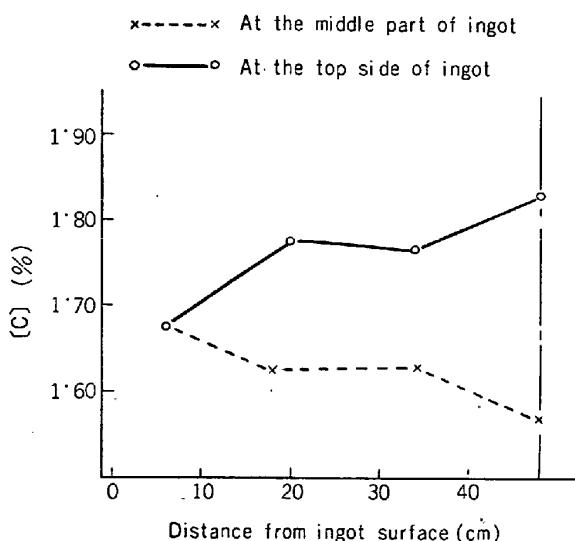


Fig. 9. Mode of radial segregation in 1.6% C-Ni-Cr steel ingot.

大幅な凝固遷移層を生じることが予想される。したがつて△偏析発生のU.C.L. が高炭素鋼においても成立すると仮定すれば、その際の凝固遷移層の幅は約 0.04m となるので、 $\delta_m = 0.05m$  となり、1.6% C 鋼では金型内の凝固においても表層より約 50 mm の位置から△偏析が生じることになる。しかし実際には全く△偏析を生じていない反面、いわゆる△偏析帯にはかなり著しい負偏析現象を生じている。このことより凝固遷移層内では、かなり活発な富化液の浮上現象が起こっていると考えざるをえない。このことは Fig. 9 に示した鋼塊の上部における径方向の成分偏析結果が反対に強い正偏析を示す点からも容易に推定できる。さきに△偏析の生成原因としては富化液の浮上分離が凝固遷移層の樹枝状晶に妨げ

られ、樹枝状晶の発達の少ない斜め上方へ移動することにより始まるとして述べたが、C量が増すとなればこの現象が起こらず樹枝状晶内を直接上方へ向かつて富化液が移動可能になるかを説明する必要がある。Fe-C系平衡状態図からも推定できるように、C量が増大すると富化液のC量が急激に増大するので Table 5 からもわかるようにバルクの母液に対し大幅な比重差を生じると推定できる。一方 W. S. PELLINI<sup>37)</sup>, S. ENGLER ら<sup>38)</sup>が述べているようにC量の増加とともに凝固遷移層が幅広くなること、また一般に知られているようにC量の増加とともにデンドライト組織が粗大化する。したがつて一般の炭素鋼に比較して高炭素鋼中の富化液は大きな比重差にさえられて空隙部の多い樹枝間隙を比較的容易にほぼ垂直に上昇し△偏析発生位置に相当する部分に負偏析帯を生じるものと考えられる。これらの現象は鋼塊底部の負偏析域における富化液の上方への浮上分離現象とほぼ同一であるが、後者の場合は浮上した富化液が障害物のないバルクを自由に上昇するのに対して、前者では樹枝状晶に妨げられ、最終過程までの浮上は困難で上部に至るまでに樹枝の抵抗により機械的な攪拌を受けたり、あるいは周囲への溶質の拡散、とくに拡散速度の大きいCが拡散していくために浮力を失つて再び樹枝間に捕捉されるものと考えられる。このような形態での浮上現象ではサルファープリント、マクロ腐食などでは偏析として認められるまでに至らないため、△偏析としてのマクロ偏析を生じないものと考えられる。なお Photo.14 に当鋼塊のほぼ中央高さ位置における鋼塊表層部から内部に向かつてのマクロ組織を示す。これからもわかるように、△偏析は全く認められない。また全般に樹枝間のデンド

Table 11. Chemical analysis of V-segregation in 1.6% C-Ni-Cr steel ingot.

	Chemical analysis (%)		
	C	P	S
Ladle	1.64	0.018	0.008
V-segregation	1.86	0.030	0.025
Unsegregated zone surrounding V-segregation	1.66	0.018	0.010

ライト間隔は低炭素鋼に比べて幅が広い。

一方この鋼塊の頭部側のV偏析帯にはサルファープリントでかなり明りょうなVの正偏析が生じている。この鋼塊ではほとんどテーパーがないのでVの正偏析の生成が助長されたものと考えられるが、とくに著しい特徴はVの正偏析が分断されて粒状化していることである。このようにC量が高くなると富化液の粒状化が促進される現象からしても、前述のA偏析帯内の浮上現象を促進しているものと考えられる。なおこの富化液の粒状化が強化される現象の他の原因として、C量が高いので富化液中のSの増加とともにその活量が増大しその表面張力がかなり低下することも考えられる。このV偏析部とその周辺の部分の分析結果をTable 11に示す。この結果から正のV偏析部はA偏析部と異なり、P, S以外にCの富化もかなり著しいことが明らかで、前述のVの正偏析の成因を裏付けているといえる。

#### 4. 結 論

鋼塊および鋳鋼に生じるマクロ偏析のうちその成因が現在まだ未解明な偏析現象として、

1) A偏析および鋳塊下部周辺部に生じるカスリ状偏析

2) 正および負のV偏析

3) 電弧加熱を行なう場合に生成する鋳塊頭部のアバタ状偏析および頭部V状負偏析

4) 底部負偏析

などがある。

これら偏析の成因を解明するために大型鋼塊および鋳鋼などの切断試験、ならびにモデル実験として水と油、モービル油とパラフィン、水と水-アルコール-グリセリンなどを使用した基礎実験などの結果を基にして、前記現象をマクロ的、ミクロ的な面から総合的に考察した。その結果、上述のマクロ偏析は、樹枝間の富化液と母液との間に存在する比重差による浮上力と両液間の界面張力により引き起こされるであろうことを推論した。この

際浮上の形態としてストリーク状あるいは粒状、カスリ状またはアバタ状などの形態で富化液が浮上分離することを示し、これらの浮上形態を各種の偏析現象と結びつけばよく説明できることを示した。

#### 文 献

- 1) 田代, ほか: 三菱製鋼技報, 4(1970) No 2, p. 11, 学振 19 委, 9112
- 2) 田代, ほか: 鉄と鋼に投稿中
- 3) JISI: 1926, 1928, 1929, 1932, 1933, 1935, 1937, 1939
- 4) D. C. HILTY, et al.: Electric Furnace Steel-making Vol. II (1963) [John Wiley & Sons] New York
- 5) C. BENEDICKS, et al.: Arch. Eisenhüttenw., 3 (1929/30) S. 473
- 6) 溶鋼溶滓部会 42 年度シンポジウム資料
- 7) P. P. KOZAKEVITCH, et al.: Mem. Sci. Rev. Met. 58 (1961) p. 401, p. 517
- 8) 田代, ほか: 鉄と鋼, 51(1965) No 10, p. 1890, 学振 19 委, 8556
- 9) 中川, ほか: 学振 19 委, 8269
- 10) 川合, ほか: 学振 19 委, 8351
- 11) 蒲田: 鉄と鋼, 13(1927), p. 1001
- 12) C. BENEDICKS: JISI, 117 (1928) p. 557
- 13) A. HULTGREN: JISI, 120 (1929) p. 69
- 14) 小平: 鉄と鋼, 18(1932), p. 548
- 15) F. BADENHEUR: Stahl u. Eisen, 54 (1934) S. 1073
- 16) JISI: 1937
- 17) C. SYKES, et al.: JISI, 156 (1947), p. 155
- 18) 河合: 鉄と鋼, 42(1956), p. 14
- 19) P. H. SALMON COX, et al.: JISI, 201 (1963), p. 863
- 20) 小野寺, ほか: 鉄と鋼, 45(1959), p. 16
- 21) 広瀬, ほか: 学振 19 委, 8111
- 22) 岡部, ほか: 鉄と鋼, 53(1967), p. 349
- 23) 大野: 鉄と鋼, 54(1968), p. 401
- 24) 高橋, ほか: 鉄と鋼, 53(1967), p. 27
- 25) 成田, ほか: 鉄と鋼, 56(1970), p. 212
- 26) 高橋, ほか: 学振 19 委, 8930
- 27) 中川, ほか: 鉄と鋼, 53(1967), p. 1406
- 28) H. LUDING: Giesserei, 20 (1963), S. 589
- 29) D. C. HILTY, et al.: Trans. AIME, 188 (1950), p. 425
- 30) 日本学術振興会19委員会, 資料19委-6555, 1960
- 31) 河合: 鉄と鋼, 43(1957), p. 528
- 32) 大野, ほか: 鉄と鋼, 56(1970), p. 230
- 33) 小野寺, ほか: 鉄と鋼, 44(1958), p. 1259
- 34) 湯浅, ほか: 日特技報, 5(1969) No. 2, p. 72
- 35) 小野寺, ほか: 鉄と鋼, 41(1958), p. 9
- 36) 小野寺, ほか: 鉄と鋼, 49(1963), p. 447
- 37) W. S. PELLINI: Proceedings of Electric Furnace Steelmaking, (1956), AIME
- 38) S. ENGLER: Giesserei, 17 (1965), p. 169