

$$H_a = 110 \times 20 \times 1 \frac{1}{4} = 2750 \text{ lb/ft of arch length}$$

之は4式に依る價 2705 lb に比し +45 lb にして +1.7% の誤差がある。

最大水平 thrust (H_{max}) の計算

アーチ厚さとスパンの比は、1.25/20 即ち 0.0625 にして $\theta = 60^\circ$ のアーチに於ける K_{max} は圖表其3より 1.85 を得。

$$\begin{aligned} H_{max} &= H_a \times K_{max} \\ &= 2750 \times 1.85 = 5088 \text{ lb/ft of arch length.} \end{aligned}$$

この値を6式に依る値 4963 lb に比せば +125 lb にして +2.5% の誤差となる。

迫受に於ける壓力の計算

圖表其4より壓力計算に使用さるる K_P は 0.875 を得。

$$0.875 \times 20 = 17.5 \text{ lb/in}^2 \text{ となる。}$$

13式に依る計算の結果は 17.14 lb/in^2 にして圖表使用に依る誤差は +0.36 lb 即ち 2.1% となる。(S. A)

リムド鋼塊の凝固¹⁾

A. Hultgreu & G. Phragmén

芥川武譯

(譯者付言: この論文は瑞典の Jernkontorets Annaler, vol. 122 (1938) p. 377~465 に先づ報告されたもので次に茲に掲げた Transactions of the American Institute of Mining & Metallurgical Engineers: Vol. 135, 1939; Iron & Steel Division に發表されたのであるが 1934 年以來 Jernkontoret に於て組織されたリムド鋼塊組織に關する委員會の報告を纏めたものであるだけに重要且多岐に互る問題に就て實驗的、理論的に詳述してあるため英國の Iron & Steel Institute の 9th Report on the Heterogeneity of Steel Ingots にも C. A. Edwards が特にその理論的部分を紹介してある。

本論文は先づ鋼塊のガス放出及之の凝固、偏析に及ぼす影響に關する従來の文献を一通り紹介批評を加へた後、本研究の目的を明かにした上本論に入り先づ凝固過程の理論的考察を $Fe-C-O$ 三元状態圖を基として行てある。次に實驗に移り主としてリムド鋼の組織を詳しく調べ上げ最後に凝固過程の一般的考察として凝固の各段階及之に伴ふ種々の現象を明解に説明したものであつて全文 100 頁以上に及ぶ長いものであるから便宜上 3 回に分けて紹介することとする。即ち

第 1 回 (主として) 凝固過程の理論的考察

第 2 回 (主として) 實驗結果

第 3 回 (主として) 凝固過程の一般的考察、其他

勿論全體として纏まつた論文なのであるが上記各一をとつても亦立派な價値をもつた單獨の論文と考へて少しも差支へないものであることを茲に付言しておく。

凝固過程の理論的考察 キルド鋼に對しリムド鋼の特徴は凝固に當り多量のガスを放出することである。このガスの主成分は既に知られてゐる如く CO であり、其他水素、窒素及 CO_2 が幾らかづゝ含まれてゐる。 CO_2 の割合は鋼の C (及酸素) 量に依て異なる。リムド鋼より發生するガスに就ては古く Müller 以來水素を主とする説も多かつたが、水素 (及窒素) は爐ガス又は轉爐送風から熔鋼中に滲入するのである故、その濃度は熔鋼が 1 氣壓の水素 (又は窒素) 下に於て飽和された場合より低い筈である。然るに低炭素鋼の水素熔解度は熔鋼 1cc に就き約 1cc であるに對し、0.1% 炭素鋼では酸

素を約 0.025% 含むから生成 CO ガスは同じく熔鋼 1cc に就き約 2cc に相當する。即ちリムド鋼の凝固中に放出されるガス又は周縁氣泡中のガスの主成分が水素であるとは理論的にも考へられない所である。斯様に凝固に際して CO ガスを發生するのであるがそれは主として熔鋼中の C 及 O の量に支配されるのであるから $Fe-C-O$ 系の凝固を論ずれば良い。それには先づ $Fe-C-O$ 系平衡状態圖を作ることが必要である。

之に就て第 1 に熔鋼中の C と O とが夫々單獨に存在するのか或は CO となつてゐるのかの問題であるが溫度及壓力が一定ならば $[C] \times [FeO] = \text{一定}$ なることは實驗的に知られてゐる。即ち熔鋼中に CO としてとけてゐる量はその含有炭素及酸素量に比較して少く、換言すれば C 及 O は熔鋼中で或濃度に達するまでは CO 又は CO_2 を發生することなく共存し得る。凝固に當て放出される CO 又は CO_2 はこの熔鋼中にとけてゐた炭素 (又は炭化物) と酸素 (又は酸化物) が鋼の凝固する際反應し合て生成するのであると今日考へられてゐる。

次に熔鋼中炭素及酸素の平衡に及ぼす溫度の影響であるが $C + FeO \rightarrow Fe + CO$ $\Delta H = 3,500 \text{ cal}$ の反應が吸熱的である所から溫度上昇すれば反應は右に進み CO ガスを熔鋼から放出すると考へられるが然し上の反應に於て FeO の熔解熱をも考慮に入れる時は $C (\text{in lig } Fe) + FeO (\text{in lig } Fe) \rightarrow Fe (\text{lig}) + CO (\text{gas})$ となりこの反應熱は正負何れにせよ (實驗値の正確なものがないから不明であるが) あまり大なる値でない。故に三元平衡状態圖を作るに當り CO の壓力が一定なる時 $[C] \times [O]$ の積が溫度に依て變らないものと假定しても大なる誤りを生じないであらう。又ガス相には CO_2 も多少含まれてゐるがその量は熔鋼に FeO が飽和したとき約 20% で鋼中酸素量が 0.05% のとき約 5% である。溫度が上ればこの値は僅に低くなる。要するに三元平衡状態圖に於る氣相平衡面は溫度軸に殆んど平行で溫度一定の面で截るとその断面は大體双曲線で表はされる。

第 3 に炭素量が少ければ熔鋼は稀薄溶液と考へて差支へなく、又前述の如く C と O とは化合してゐないから C 及 O に基く鋼の凝固點降下は大體 C 及 O 各單獨に加へられたとき得られる凝固點降下の和に等しいと考へられる。即ち δ 鐵及 γ 鐵の液相面は平面とする。

第 4 の假定として FeO 相と平衡に共存する熔鋼中の酸素量は稀

¹⁾ Trans A. I. M. M. E. Vol. 135 Iron & Steel Div 1939, p. 133~244.

薄溶液なる限り炭素量の影響を殆んど受けないものとする。

以上の考察に基づいて状態図に於る熔鐵相の境界面を透視圖的にスケッチしたものが第1圖である。この圖は壓力一定

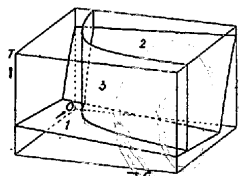
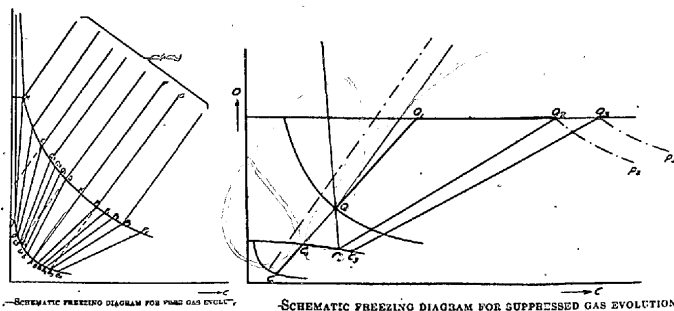


FIG. 1.—PERSPECTIVE SKETCH OF BOUNDARY SURFACES OF LIQUID METAL PHASE. (1) δ -liquidus, (2) oxide saturation and (3) $CO + CO_2$ equilibrium surface.

の場合であるが壓力の異なる場合でも氣相のない平衡面は殆んど變らず、たゞ氣相平衡面は $[C] \times [O]$ の積が CO の分壓に比例するので高壓の場合は第1圖の1及2の面が高炭素の側に移るものと考へれば良い。次に之を定量的に表したのが第2圖であ



SCHEMATIC FREEZING DIAGRAM FOR PURE GAS EVOLUTION. SCHEMATIC FREEZING DIAGRAM FOR SUPPRESSED GAS EVOLUTION

る。圖に於て $Fe-O$ 系の B 點に於る酸素量は Herty 及 Körber-Oelsen に依れば 0.21% であるが著者は酸素の熔解度曲線が直線的でなく指數函数的に變るものとして 0.24% とした。固體鐵中の酸素熔解度曲線に就ては Dünwald 及 Wagner の測定結果を用ひ又 FeO の熔解熱は固體に於ても液體に於ると同じと考へ $E = 0.05\%$ (0) とした。第2圖に於て ABIF は δ 鐵の液相面での之の上の各點に對し之に相當する δ 鐵の固相面 AELH がある。 γ 鐵の液相面は FIK で之に相當する固相面は GMN である。

る) を結ぶ直線上にある。尙凝固は一定溫度で行はれる。次に熔鋼の組成が N 點より炭素量大なる P 點に該當する場合には最初に晶出する固體の成分は B 點で表され残留熔鋼の組成は $NPP_1P_2P_3$ に沿て高炭素低酸素側に移る。 P_3 點は B_3 に對應する點で B_3 は GP の延長上の點である。若し氣相の變化が無視し得るものとし又晶出固相の組成は擴散によつて絶へず均一になつてゐるものとするればこの點で熔相は消失してしまふ。即ち PP_3 は凝固區間を表す。第3の例として熔鋼の組成が N 點より炭素量の低い Q 點に相當するときには凝固中熔鋼の炭素は次第に減少し酸素は増加する結果凝固の終りには固體の組成は C_2 で示される。更に熔鋼の炭素が非常に低く R 點に該當する場合を考へるに凝固が進んで熔鋼の組成が M 點に達すると FeO を析出しはじめ結局固體鋼は或量の熔融酸化鐵を含むこととなる。

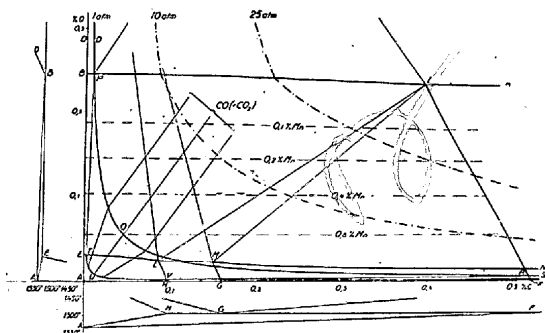


FIG. 2.—TENTATIVE $Fe-C-O$ EQUILIBRIUM DIAGRAM, ALSO INDICATING INFLUENCE OF MANGANESE AND PRESSURE.

熔鋼の FeO 飽和曲面は曲線 DB から高炭素側に向て延びており液相面と BI 及 IK に沿て交てゐる。一方之に相當する δ 鐵及 γ 鐵の FeO 飽和曲面は曲線 EL 及 MN より低溫度側へ延びてゐる。

大氣壓の下に於る $CO + CO_2$ 平衡曲面と熔鋼單一相の界域の境界面とは曲線 OP, PQR 及 RS で交てゐる。曲線 PQR は Q 點に於て溫度最高である。固相面上には之に該當する曲線 TUV があり P と T とは Q と U 及 R と V と同様互に平衡に共存する組成を示す。

曲線 TUV から F に向て擴がつてゐる曲面は大氣壓に於る $CO + CO_2$ と平衡にある δ 鐵の組成を示すものである。既に述べた假定に依り之の面は溫度軸に大體平行である。曲線 EL, MN 及 TUV から低溫度側に擴がつてゐる曲面は冷却に際して氣泡内のガスと周圍の鋼との間に起る反應を説明するに役立つものである。第2圖には又ガス相の壓力が 10 及 25 氣壓なる場合の曲線を記してあるが之に相當する固相面上の曲線は複雑になるから省いた。

以上の $Fe-C-O$ 三元状態圖を基として次に純 $Fe-C-O$ 合金の凝固を論ずるがこの場合熔鋼は一氣壓の $CO + CO_2$ と平衡にあるものとする。

(1) CO が一定氣壓にて放出される場合の凝固 先づ熔鋼の組成が第2圖の曲線 PQR 上の最高溫度を示す點に該當する場合には凝固に當り熔鋼はその組成を變化しない。即ち N 點(第3圖)は之に相當する固相面上の點 A と氣相の組成を示す點(下の方向にあ

要するに N 點は凝固に當て組成の變化せぬ熔鋼を示すもので之を "Balanced Composition" と名付ける。之より熔鋼の C 量が高ければ凝固と共に残留熔鋼は C 量を増し、N 點より C 量の低い熔鋼は C 量が減るのである。

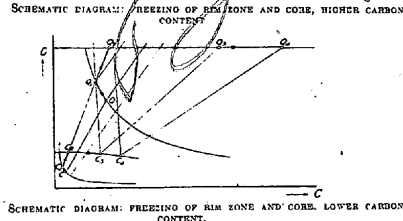
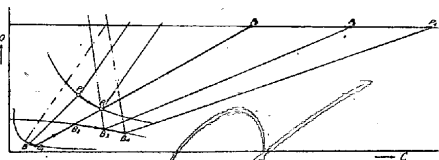
次に凝固中晶出固體の組成が擴散不十分のため均一にならぬときは "Balanced Composition" 以外の組成では熔鋼の凝固溫度區間及組成の變化が一層著しくなる、例へば P 點の熔鋼は P_3 點までに凝固を完了せず更に Px まで進む。

(2) ガス放出が妨げられた場合の凝固 壓力が高く CO ガスの發生が妨げられた場合には第4圖の Q に相當する熔鋼から C に相當する δ 鐵が析出する。溫度が下るにつれて熔鋼の組成は QQ に沿て變り δ 鐵の組成は CC_1 に沿て變る。この圖では C_1 及 Q_1 は直線 CQ 又はその延長上にあるものとしてあるが之は必ずしもさうでなくても良い。熔鋼及 δ 鐵の組成が C_1 及 Q_1 に達すると δ 鐵と FeO 相が同時に析出する。すると熔鋼の組成は Q_1Q_2 線上の或點、 δ 鐵の組成は C_1C_2 線上の或點で表される。各相内の組成が擴散により均一化するときは δ 鐵の組成が FeO の組成を示す點と Q 點を結ぶ延長上の C_2 點に達すれば凝固が完了するが組成の均一化が行はれないときには最後の熔鋼の組成及そのとき凝固析出しつゝある δ 鐵の組成は例へば Q_3 及 C_3 となるであらう。又擴散による均等化が不充分等の原因により液の C 量が充分高ければ熔鋼の組成は第2圖の I 點に達し γ 鐵が析出する様な場合もあり得る。

ガス發生を制止するに充分な最低壓力は熔鋼の組成に依て異りその値は平衡圖上に充分數多くの等壓線を描けば求められる。又この壓力は凝固中常に増加する。一方極めて急速に凝固せしめれば或種の過冷却によりガス發生を制止し得ると考へられる。急速凝固の條件は高壓にすることと同様である。

(3) リムド鋳塊の凝固に對する應用 今リムド鋳塊のリム層が凝固する際にはガスが自由に放出され得るものとし中心部はガス

の放出が行はれないとすれば第5圖及第6圖はかかる場合の凝固過程を示すものである。第5圖は炭素量が“Balanced Composition”より高い場合、第6圖は低い場合の説明圖である。この際中心部が凝固しつつあるときリム層と中心部の間には反應がないものと假定してゐる。P₃及Q₃は中心部の組成が完全に均一化したものと假定したときの凝固の終りに於る熔鋼の組成を示してゐる。P₂及Q₂は均一化不完全な場合である。



實際の鋼塊では中心部の凝固中徐々に収縮するためガスの発生量が夫に相當して増加する。

然しこのガス発生は熔鋼の組成を餘り變化させない。今假に氣泡の占める容積を鋼の占める容積の10%としガスの壓力を10氣壓と假定しても炭素及酸素量の變化の和は僅に0.003%に過ぎぬであらう。リム生成期に發生するガスの量は凝固過程及夫に伴ふ組織に大なる影響をもつてゐる。ガスの量は鋼の組成に依て定まり、上述の理想的な凝固條件では平衡圖に依て之を知ることが出来る。

今熔鋼P(第3圖)が凝固して組成B₃となつたものとする。凝固鋼と生成ガスの重量比はPB對PGの長さの比に等しい。茲にG點は之に該當する氣相組成を示す點である。このPGなる延長線がPB₃に比して遙に大であることは言ひ換へればその長さの相對的變化が無視し得ることである。従てガスの量はNAに大凡平行せる線分の兩曲線による截分に比例しN點に近い組成に於て最大值を示す。實際上にも極めて炭素の低い場合及酸素の低い場合にはCOガスの發生が少いことが明かにされてゐる。

(4) マンガン、硫黄及磷の影響 マンガンは普通リムド鋼に相當含まれてをり酸素に對する親和力も比較的大きいので凝固過程に及ぼす影響も重要である。Fe-Mn合金とFeO-MnO混合物に關してはKörber-Oelsenの研究があるがその結果によれば熔鋼中でMnと酸素は化合してゐないと考へられる。換言すればMnOは熔鋼に不溶である。且又Mn及Siを含む熔鐵にCを0.5%以下の範圍で加へてもMn, Si及珪酸鹽滓相間の平衡が變らないことから考へると稀薄溶液の限度内ではMn, Si及Cの間でも化合物を作つて居らずSiO₂も熔解度が極めて小さい様である。更にMnSの如きものも熔解度も非常に小さく、従て一般原則として化合物は熔鋼中に溶けてゐる状態では殆んど完全に解離してゐると云ふことが出来る。更にこの原則を推し詰めればFeOやFeSの如き鐵の化合物でも溶けてゐるときは解離してゐると考へられる。上述の如く

Mnは熔鋼中に稀薄溶液として存在するとき他の如何なる元素とも化合しないものと假定すればFe-C-O系状態圖に於てMnの添加に依て變化するのは酸素熔解度面が低酸素側へ移ることだけである。Mn量が0.34%以上になるとBIなる偏晶線が共晶線に變る。その位置は第2圖に種々のMn量に就て大體示してある。δ鐵の液相面及固相面はMnの添加に依て低下するけれどもその度はあまり大でない。MnはC等より偏析が少いと云はれてゐる。δ鐵及γ鐵の液相面の包晶交叉線FIはこの面の間の角が小さいから相當變動するであらう。茲に注意すべき點は第2圖に依てMnを含む鋼の凝固を論ずる場合熔鋼Mn量が“選擇凝固”に依て多少増すことで又酸素溶解度面に達すると熔鋼から分離する酸化物相のMn量が比較的高いため熔鋼中Mn量は再び減少することである。要するに大氣壓平衡條件下に於る凝固中のガス發生は炭素が“Balanced Composition”以下の低い場合にのみMn添加による影響を受け炭素量が之より高ければ急冷によるガス發生の抑止が容易になる程度の影響しかない。但し鋼塊頭部表面が凝固してからのCO+CO₂の壓力を下げる作用は可成大である。

硫黄に就ては別に實驗も行はずあまり立て論ずることは出来ぬがこの場合やはり熔鋼中では硫黄が他の熔媒と化合物を作てをらず、凝固に當て硫化物相が析出するのは比較的後からで又氣相中のSO₂も無視し得る程である。Pもリムド鋼に對して鎮靜作用があると云はれてゐるが磷添加による脱酸作用は磷合金中に含まれてゐたAl及Siに基くものであると考へられP自體は鋼中で脱酸作用はないと述べてゐる。

以上Hultgren及Phragménの理論に付足してC. A. Edwardsは次の如く述べてゐる。

(Niuth Report on the Heterogeneity of Steel Ingots, 1939)

1. はじめの熔鋼の組成がABPQRFの界域内に相當するものであれば凝固と共に最初の熔鋼よりC及Oの少い固體を晶出する。そして殘留熔鋼の組成はPQR線上に達する。而してはじめの熔鋼の成分がP點に近ければ近い程凝固中殘留液の炭素量は低くなり又P點に近ければ近い程酸素量が低くなる。又凝固中のガス發生の強さははじめの熔鋼の組成がP點又はP點に近づく程弱くなる(前述)。故にNM間の鋼の凝固に當てガスを發生する原因は凝固の進行に伴て殘留熔鋼の酸素濃度が増すためでありNO間の鋼のガス發生は殘留熔鋼の炭素濃度が増すためであると云ふことになる。斯様に所謂リムド鋼塊でリム層の生成中に發生するガスの成分も又その量もその範圍は可成廣いものである。
2. 良好なリム層が出来る様なインゴットはそのリム層の生成中に發生するガス量が比較的少いことが重要な條件である。かかる條件を充す熔鋼の成分は第2圖のABPQ界域内に限られた狭い範圍である。この範圍内のものは凝固開始の溫度が幾分高く又凝固の初期に於て宛もキルド鋼の如き性状を呈し、凝固が相當進んでからガスを發生する。(以上)