

Mg) としての状態で動いて来るか否かを検討した。

結果としては、Mg% にして、0.4% 添加しない限りは、球状黒鉛組織が得られなかつた。この地金で Fe-Si-Mg 合金のみでも、Mg 0.4% で球状黒鉛組織が得られるので、本実験では、CaH<sub>2</sub> の 2% 添加は、Mg 添加に対し効果がないような結果が得られた。又このようにして得られた組織は、黒鉛が小さく、数多く析出しているのが、CaH<sub>2</sub> 添加のみで得られた球状黒鉛組織と異っている。

## V. 結 論

- (1) CaH<sub>2</sub> を鑄鉄熔湯に添加するには、螢石のフラックスを用い、その上部に添加することが効果がある。
- (2) CaH<sub>2</sub> で球状黒鉛鑄鉄を得るためには、螢石をフラックスとして地金の 5~7% 添加したものに、CaH<sub>2</sub> 4% 以上添加すれば、球状黒鉛組織が得られる。
- (3) CaH<sub>2</sub> の 2~3% 添加を、螢石のフラックス上に行つた場合、著しいブローホールを生ずるが、CaH<sub>2</sub> 4% 添加すれば、球状黒鉛組織が得られ、ブローホールの発生が著しく減少する。
- (4) CaH<sub>2</sub> と Mg 合金とを併用添加すれば、Mg の効果のみで、黒鉛球状化が効いて来る。

### (69) 水と融鋼の冷却凝固

#### Cooling and Solidification of Water and Liquid Steel

(The Nature of A Segregation could be Found on Both above Bases of the Thermal Energy under the Solar Heat)

Tetsuo Horie.

東芝製鋼株式会社囑託 堀江鉄男

#### 緒 言

本題の水と融鋼は著しく相違している様に思われるが科学と技術上より見ると固鋼や熔融金属アルミニウム等と同じく熱的には深い関係がある。“万物は水なり”の古言も科学者間に不可解視されたが科学の発達<sup>1)</sup>に伴い水は明らかになつて来ている。独り鋼鉄金属が始まつて以来諸外国<sup>2)</sup>でも学問技術上未だ解決されない。茲に逆V状偏析と粒晶境界面が判つたので此の難題の理論と原則は上の冷却と凝固に各々判然とした要因がありて其の要諦としては上の金属類は水と熱的には同一物性であり、共に凝固にありて同様な現象をよく現わすものである。之は既に示した事<sup>3)</sup>もあるが之を証明した諸実験は日本製鋼所で嘗てなし之を進めたもので同所には重ねて謝意

を表す。

目次 (熔鋼は主に沈静鋼に就いて論ず)

- 第1節 水の構造と諸性状並びに鉄葉器中の冷却と凝固
- 第2節 水の凝固と等速度偏析気泡群と其の熱的楕円体
- 第3節 I項等凝固速度偏析圈. II項凝固原則とAl粒晶境界面. III項逆V状偏析の解析的実験.
- 第4節 氷塊の偏析と其の組織の検鏡.
- 第5節 水溶液の凝固に起る逆V状偏析と其の生成機構
- 第6節 熔鋼の鑄型中に於ける冷却と凝固.
- 第7節 熔鋼の凝固に起る逆V状偏析の要因と生成機構並に其の性状.

第1節 水の構造<sup>4)</sup>、熱伝導<sup>5)</sup>、結晶の成長<sup>6)</sup>、不純物凝集<sup>7)</sup>、樹枝状晶<sup>8)</sup>、過冷却現象<sup>9)</sup>、比重<sup>10)</sup>は今日何れも明らかにされている。以下の水実験は底ある二重の鉄葉器中で寒剤液槽中に水溶液を器中の周囲より冷却して凝固せしめたものに就き示す。

第2節 本実験では一重の六角型容器で混濁した水溶液を以て凍結中夜分大氣中に取出して放置すると寒夜で完全には凍結しないが上部に気泡が階段状に輪円状に幾重<sup>11)</sup>にも出来る。他の場合にも同様階段状に輪円状に気泡層が出来ており中心部は水の楕円体が出来ていた。著者は之を熱的楕円体と称し上部の之等気泡を総称して等凝固速度偏析気泡群と称す。

第3節 I項。=グロシン水溶液実験は淡黒色に混濁せる水溶液を六角型容器で水槽中に凍結させた。氷塊を縦横断したるに気泡線は周辺より中心部に彎曲集中して縦方向逆V状に不純物が停止している。著者は之を等凝固速度錐体面上不純物が停止したものとす。重要な縦横断面を示す。氷塊凝固中の内部を透視する事に諸工夫をなし遂に前面ガラス張りで凍結中を静かに透視する事に成功し遂に逆V偏析理論を実作業と一致した理論に統一し得る事が出来て茲に発表が出来た。英国鉄鋼協会不均一委員会で1926年第一報告中に1½°Cの熱伝波<sup>15)</sup>を研究した事がある。之と全く同一曲線なりし事を示している。先進国の彼の協会は50~55年の立派なる歴史を持ち又40~50年の歴史ある研究国米独其の他に於いても未だ其の真因には全く触れていないが吾等は今茲に嚆矢として之を示すものであるが理論と計算値は大方既に示した事がある<sup>3)</sup>。

第3節 II項。日中寒天氣温中=グロシン 9/100万g/cc NaCl 0.05% 寒剤液槽中凍結進行中の楕円体は下部に、三角形ピラミッドが形成されつつ両側部下方より不純物が凝集しつつ結晶中に螺旋渦巻状円錐棒状に併列しつつ逆V状に斜状に昇るを見る。此の偏析起生位置は下部

半径  $r \times 0.7 \sim 0.95$  に当りニグロシンは其の外辺迄停止す。NaCl 0.05% の為中央の随部は比較的巾広く彎曲面上に薄膜が広く蔽うを見る。此部は温度勾配が殆んどなく真中心は穴状を示し凍結は進まず、ニグロシンは棒上に一定角度を示して併列斜上し、浮上又は沈下よりも結晶成長中の展位<sup>14)</sup>に特有な角度を示す如く、又凝集せる此のニグロシンは気泡上昇の角度と異なる。何れも結晶成長に従つて其方向を示すが後者は微かな浮力の助成については拒めないが殆んど認め難い。楕円体は上昇しつつ常に相似形小形のものに縮小しつつ変形上昇しつつ凝固の原則を示す。常に移動する楕円体の底部の  $r \times 0.8 \sim 0.9$  の範囲に於いて偏析圈は斜上している事を知る。楕円体移動は開始してより上部にて凝固完結迄に本実験に 32 分を要した。偏析起生の此部の範囲は固鋼の研究(他に示す)によりても凝固速度緩慢であり冷却速度は最小値より次第に増大せんとする中間部位である。即ち偏析は此部の左右側で停止か開始又は終息し、冷却速度増せばなくなりて存在しない。即ち熔鋼の場合と全く同一理である。Al の凝固実験を多数試みたが高底鑄込温度の中間温度では Fig. 1 の如くなる。粒晶境界錐体面<sup>15)</sup>は冷却速度と凝固速度で此の理 A 状偏折と同様に逆 V 状共に闡明されるもので冷却速度と温度勾配は粒晶形状を支配する事が明らかに示される。

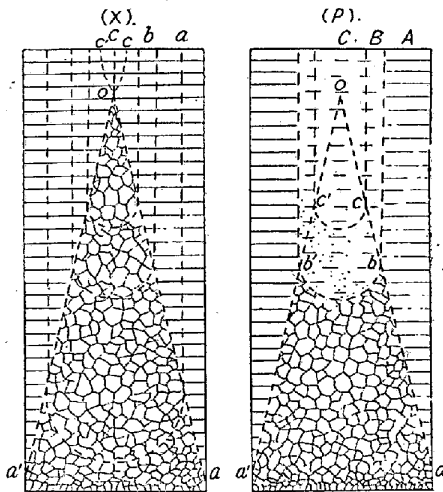


Fig. 1. (X.P) Solidification stage of Al.

第 3 節 Ⅲ項. 寒中に寒剤槽中で前回より冷却稍々強し、ニグロシン 12/100万 g/cc 液。水と水溶液を交互に凝結中、容器を転倒し液を溢出し次に他の水(真水)で替えて満し交互に順次凍結せしむ。Fig. 2 (A) の如く楕円体下部円弧状 PQ に順次附着し、又水の時では山高逆形に Q 上に附着し Fig. 2 (A) の如くなる。何れも NaCl は皆無なれ共、凝固点が微量なれども降下<sup>16)</sup>して

巾広になるを知る。之は化学の原則に従う。凍結飽和附着の部、接線は夫々 oa-oc 線にして此二線間 coa 部分は冷却体内不純物凝集停止域をなして連続起生の位置となる。即ち偏析圈は此等に凝集して此部偏析圈をなし逆 V 状を呈して立ち昇る。下端 c, a の位置は  $r \times 0.65 \sim 0.85$  に当る。本実験は従来未だ示されなかつた凝固の理と冷却速度、凝固速度と共に温度勾配を考慮して明らかに実験と理論と一致すべきを示す。Fig. 2 (A) 中に示す多くの楕円形は熔鋼の夫れと推考して差支ない。水の潜熱 80 Cal/cc に対し鋼は 48 Cal/g である。之等二葉図は此の水塊写真模写図である。之に融鋼偏析起生状況を加味したる状態を示す。凝固域の高温度又は凝固域内の低温度或いは固相点温度に相当する楕円体線形は同様 B 図 C 図に示される。(前者は点線、後者は実線)

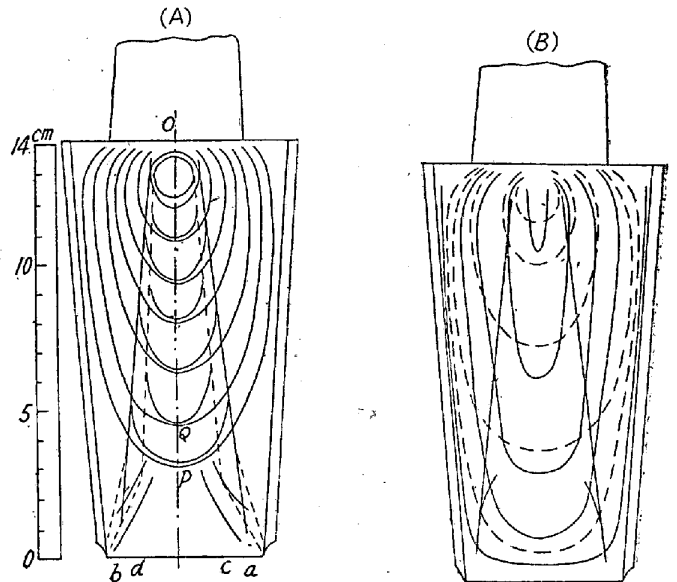


Fig. 2 (A) A segregation at high temperatures in solidifying range.

Fig. 2 (B) solidification stage of steel ingot showing A segregation. — low temp. ..... high temp.

第 4 節 偏析物と此の結晶組織に就いては氷塊の切断面一部  $\times 55$  倍率写真で示す。凝固実験は省く。Hyne も同様な黒鉛凝集物を示している<sup>12)</sup>。

第 5 節 水の逆 V 偏析(不純物凝集形象)は先に示した如くニグロシンは溶液中に極微細粉状不溶解不純物溶媒として混濁する時、移動上昇する楕円体は其の下方両側彎曲部が緩慢な凝固速度を起し、為に結晶速度に影響して、不純物凝集を惹起し、連続的にこの偏析圈は逆 V 状に略々一定斜上方向をなす。和酒の酒徳利状態を示す。熔鋼の時も同様なれど此場合、燐化物又は其固溶体で低温可動性のものは、凝固速度次第に急増して来るから此

の内側に遂に止まり、徳利内面が上塗り状況を示して停止す。鋼塊の中横断面又は上部横断面の単輪又は複輪状の鱗偏析は之をよく示す。

第6節 60 t, 10 t, 3 t 等8本に就いて鑄型貫通して鑄型外部、内部、鋼塊外殻、熔鋼内部を測熱し、潜熱の影響、柱晶層の冷却速度等調査したが此等の状況を知らなければ逆V偏析の解決は出来ない。独乙の Bardenheuer & Bleckmann<sup>17)</sup> によりても冷却速度が調べられたが著者は之に就いても深く研究してみたが固鋼は熔鋼と潜熱の影響は全く同様に考えられる。此の場合楕円体形の  $r \times 0.7 \sim 0.9$  の所で変態域内温度の冷却速度は何れも相い交接又は交錯形勢で変態速度は遅くて緩慢となり為に之が逆V偏析真因の一なる事を見出し、之を確信する事が出来た。

第7節 50 t 酸性平炉—鑄流 0.5%°C 炭素鋼塊 3 t 4本の内1本は凝固中に回機凝固完了したものの縦断硫貼写を見るに先の徳利状を示し氷塊の之と全く同一なるを知った。此時の熱的楕円体は凝固域内温度の一度宛常に下降に従つて楕円体は縮小しつつ上昇せる事を見出す事となるが、之れ凝固の原則で、溶液、融態共に変らぬ。即ち「鑄込温度、速度に依りて徳利の高さは変るか又は遂に消滅して見えなくなる」からである。即ち熔鋼の逆V偏析は鋼の液相の性状(特殊金属含有の場合も) Liquidus property により、凝固に起る温度勾配と冷却速度即ち凝固速度の具合により偏析が出没するものである。此の要諦は「熱的に見れば金属融鋼は水と同一物性にあるものとす」之等の水と鋼の冷却凝固諸試験は何れも之をよく証明するものである。

#### 文 献

- 1) J. D. Bernal & Fowler, J. Chem. Phys 1. (1933) 515.
- 2) J. of I & Steel Inst. 55(1899) Stahl u. Eisen 50 (1907) Trans Am. Inst. Mining & Met. (40) Eng., Revue de Metallurgy, (32) Chem. & Met. Eng. (40) Metal Studies Review (40) in the World. 数字は継続年数と発刊年度
- 3) 鉄と鋼, 第 17 年, 第 11 号 p. 1103. 1109.
- 4) J. D. Bernal & Fowler 前出
- 5) E. Eigen, Z. Electro Chem. 56 176 (1952)
- 6) F. C. Frank, Nature 163 398, 149.
- 7) T. Frenkel: Kinetic Theory of Liquid, chapt. VII, Oxford. 1946.
- 8) N. F. Mott: Theory of Crystal Growth, Nature 165 295, 1950.
- 9) Seljakov: Cont. rend, Acad. Sci. Russ 10 (1936) 293. 雪の研究, 中谷宇吉郎 p. 2~6.
- 10) 日本化学便覧(27年版): Honda & Kikuta, Sci Report of Tohoku I. U.
- 11) J. D. Bernal & Fowler 前出.
- 12) Die Theories der Kohlenstoff Legierungen Hyne, Tafel 12.
- 13) 鉄と鋼, 第 17 年, 第 11 号 p. 1109.
- 14) E. C. Frank 前出.
- 15) Ist Report: J. of I. & St, I. 1926.
- 16) Metallography of Steel & Cast Iron, Howe. p. 18.  
金属便覧 p. 89.
- 17) Stahl u. Eisen, 1941 30. Oct. p, 995.

## (70) 鋼塊の不均一性

### Heterogeneity of Steel Ingot

Tetsuo Horie.

東芝製鋼株式会社 嘱託 堀江鉄男

#### 緒 言

熔鋼の冷却と凝固に就いて不明な事柄は少なくないが茲に逆V偏析の真因が判れば、之は人体にして見ると、体内を脈動支配している循環系統を司る大切な内臓気管の疾患である様に考えられる。従つて諸種の試験を施して診断して見よう。①鋼塊を急冷すれば凝固に当り内部に急激な温度勾配の変化が現われる。②凝固域内の熔鋼まで鑄型共に転倒溢出すれば内部の固相面の移行状態が判る。或いは鑄型の厚さを増減して見る。③砂型、鑄型と型を替えて鑄入するとか、③回転鑄造する。又は③特殊金属 Mo を含有せしめる。③鑄込温度、速度等鑄造条件によれば、今まで掻搔の纏に示されて来た。⑤稜角偏析其の他の疾患が判る。診断には最も困難であつた。④液相変態(Liquidus)の性状と、之に直結する其の逆V並びに④V状偏析などどうなるか、⑥凝固の異変や過冷却で起る気泡偏析はどんな具合に起るものか等に就いて以下諸試験を視れば明らかになるのみならず、先の水と鋼の肝心な密接な事柄に就いてもよく納得する事が出来る。(○印は目次節番を示す)

第1節 炭素鋼丸型 3 t 鋼塊の温度勾配急変。

第2節 3 t 鋼塊の凝固過程と固相面の移行。

第3節 鑄型の変換、特殊金属の含有と鑄造条件。

第4節 逆V偏析の本幹性状とV偏析並びに鑄造条件。

第5節 稜角偏析と冷却速度。

第6節 過冷却現象と凝固速度とに依る気泡偏析と砂疵外。

(本実験は 3 t 乃至 10, 30, 60, 100, 120 t 及び 160 t の各鋼種鋼塊等と水を含む五十余試験で建築用、構造用鋼の代表的鋼に就いても試験を示す。)

第1節 3 t 鋼塊を鑄込後直ちに水中に投入急冷 5 分