

論 文

造塊作業の研究(V)*

(熔鋼の空気による酸化が鋼中非金属介在物に及ぼす影響 No.1)

前川 静 弥**・中川 義 隆***

STUDY ON INGOT-MAKING PRACTICE (V)

(Effect of Oxidation of Molten Steel by Air on the
Non-metallic Inclusion in Steel. No. 1)

Shizuya Maekawa and Yoshitaka Nakagawa

Synopsis:

Molten steel is always oxidized and nitrided by air during pit process. Oxidation of molten steel has a considerable effect upon corrosion of pit-refractories as mentioned in a previous paper in J. Jap. Inst. Metals, 2 (1954) 57, and oxides themselves also have a danger of becoming inclusions in steel.

Thereby the non-metallic inclusion in steel is greatly influenced with oxidation of molten steel by air during pit process.

The authors studied on the oxidation and non-metallic inclusion with experiments in the laboratory.

The result obtained were as follows:

(1) Silicon, manganese, iron, aluminium and carbon were oxidized by oxygen in air and total oxygen in the molten steel increased with pouring to the mould from the ladle. Consequently they remained in the ingot in the form of SiO_2 , MnO , Al_2O_3 and FeO . These oxides had a cause of becoming microscopic non-metallic inclusions, and inclusions were extracted by a modified Dickenson's method and the total oxygen in the ingot obtained by the vacuum fusion method increased.

(2) Silicon, manganese and iron in the high-carbon molten steel were not oxidized strongly in comparison with the other kind of molten steel.

(3) The oxidation of molten steel by air were influenced with the condition of its stream. The molten steel of turbulent stream were more oxidized heavily than the case of a smooth stream.

It was imaginable that the oxidation were also influenced with the chemical composition of molten steel (for instance carbon and aluminium).

I. 緒 言

製鋼作業中造塊過程に於いて熔鋼は裸の状態と空気と接触する。従つて此の間空気中の酸素、窒素及び水分等の影響により熔鋼は酸化や窒化を受け或いは水素を吸収する。この為 C, Si, Mn, Cr 或いは Fe 自体等酸素との親和力の強い元素は酸化して生成した酸化物が熔鋼中に残留すれば鋼中非金属介在物の大きな原因の一つとなり、又これが浮揚離脱し去れば、これら元素の歩留りに影響をあたえる。

造塊過程に於いて熔鋼の空気による酸化に就いては既

に Bardenheuer & Henke¹⁾, Wentrup & Linder²⁾, Ranque³⁾, Hultgren⁴⁾, Larsen とその協同研究者⁵⁾ 八幡技研⁶⁾ 等の研究結果が発表せられているが、これ等は主として現場資料に基いて合金元素の歩留りとの関係や酸化の機構的問題を取扱つたもので、鋼中非金属介在物との関連性に就いての報告はあまりない。筆者等は先に現場的試験結果から主として酸性及び塩基性両平炉熔鋼の造塊過程に於いて空気中の酸素による酸化程度を比

* 昭和 29 年本会秋季講演大会にて発表

** K.K. 日本製鋼所室蘭製作所研究課, 理博

*** 同研究課

較報告し⁷⁾更にシヤモット煉瓦の侵蝕は熔鋼の空気中の酸素の酸化によつて促進される事を明らかにしたが⁸⁾茲では熔鋼が空気に接触して酸化を受けた場合、鋼中の酸素及び酸化物系介在物が如何に変化するかに就いて行つた予備実験結果の概要を取纏めて報告する。

II. 実験の要領

(1) 実験装置及び方法

実験装置は Fig. 1 に示す如く軟鋼製円筒の上下を密封し内部の雰囲気を自由に変化せしめた中を通して熔鋼を鑄型に注入し得る様に製作した。

実験方法は後掲する如き各種成分の熔鋼を 35KVA 高周波熔解炉で約 2.5kg 熔製し、所定温度となつてから先ず石英の細管によつて試料約 200g を採取した後、直ちに黒鉛製ノズル E' を通して装置内の鑄型 G に鑄込む。

(この間装置の内部は気密とし洗滌した乾燥空気を毎分 200cc 程度の割合で通じた) 鑄込前後に於いて採取せる試料を真空熔融法及び温硝酸法 (又は温硫酸法) によつて夫々酸素及びサンド量を定量すると共に顕微鏡的介在物も併せて観察した。

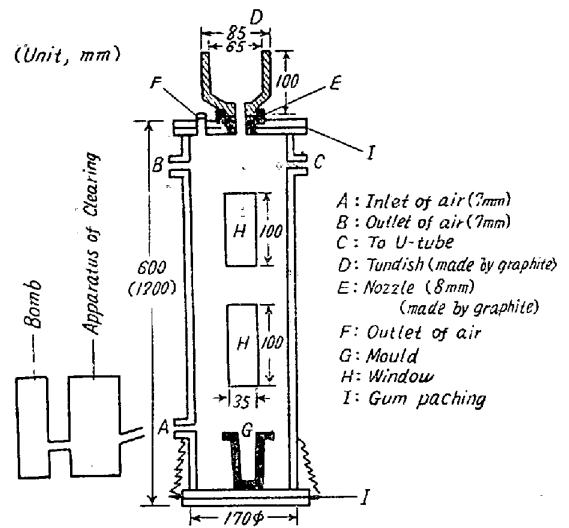


Fig. 1. Experimental apparatus.

(2) 実験試料の化学組成

鑄込直前に於ける熔鋼の化学成分とその熔製方法を Table 1 に示す。

熔製方法を種々に変化したのは熔鋼中の酸化物の組成を変えるためと、後述の如く熔鋼の空気による酸化はノズルよりの流出状況に大なる影響を受けるが、その流出

Table 1. Chemical composition and melting methods of sample.

Experiment No.	Chemical composition (%)						Melting method	Note
	C	Si	Mn	Cr	Mo	Ni		
1	0.22	0.30	0.30				Material; low carbon steel. After melt down C, Fe-Mn and Fe-Si added in turn.	The additions are added same order as acid open hearth furnace smelting.
2	0.22	0.36	0.37				Ditto, but 0.06% Al added at before tapping.	
3	0.32	0.30	0.35				Material; low carbon steel. After melt down C, Fe-Si and Fe-Mn added in turn.	The additions are added same order as basic open hearth furnace smelting.
4	0.30	0.32	0.40				Ditto, but 0.02% Al added at before tapping.	
5	0.18	0.01	0.29				The same as the No. 1, but Fe-Si no added.	The same composition with bath in the before tapping on basic open-hearth furnace smelting.
A	1.05	0.61	1.21	1.20			Material; medium carbon steel. After melt down C, Fe-Si, Fe-Mn and Fe-Cr added in turn.	
B	1.02	0.86	0.55	1.20			Ditto.	
C	0.23	0.28	0.50	0.58	0.24	1.80	The same as the No. 1, but Fe-Mo and Ni added at before tapping and other additions same as A.	
D	0.37	0.43	0.78	1.12			Ditto.	

の状態は熔鋼の鎮静状況や化学成分に左右されると考えられたので一応上表の如き熔製方法を採用した。

(3) 分析試料の採取法

鑄込の高さはノズルの下端より鑄型底面迄 50cm 及び 100cm の 2 種とし、同一の熔鋼を夫々の高さの装置に分けて鑄込んだ。鑄込直前の分析及び顕微鏡試料は前述の如く石英細管によつて吸引して採取したが、これと同様に鑄込後ノズルの黒鉛懸堰中に残存した熔鋼よりも試料を採取し、残存しない場合は石英管によつて採取したものをを用いた。石英管で試料を採取後黒鉛懸堰 D に注入するまでの操作中に空気中の酸素と接触し更に熔解用に用いたアルミナ坩堝の新しい側壁と接触するが、これは 2, 3 の予備試験によつても左程大きな誤差が認められなかつた。又黒鉛ノズル E 及び黒鉛懸堰 D 中の灰分は Table 2 の如くで、これ等不純物の影響も無視し得ると考えられる。

Table 2. Ash in the graphite used for nozzle and tundish.

Content of ash (%)	Composition (%)		
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	other
0.41	0.17	0.06	0.18

鑄込後の試料はその鋼塊底部より 5~7mm 上部から厚さ 10mm の円板を切出して使用した。尚温度測定は出鋼前光高温計によつた。

(4) その他

実験に當つて熔鋼流の極端に乱れた場合は、再実験を

行い大体順調に鑄込まれたものに就いて分析その他の試験を実施した。又鑄型に注入された熔鋼は鑄込終了と殆んど同時に凝固している。

III. 実験結果の概要

(1) 化学成分の変化

熔鋼が空気中の酸素によつて酸化された場合酸素との親和力の強い成分は酸化物を形成し、C の場合の如く気体として熔鋼より遊離するものは勿論他の酸化物でも浮揚離脱した場合は熔鋼の化学成分としてのこれ等の含有量は減少する筈であるが本実験に於いては主として酸化による鋼中の酸素や酸化物系介在物の変化を究明する事を目的としたので化学成分の変化は参考程度に止めた。従つてその分析も日常作業に折込んだため微量の変化は到底把握出来ず且つ懸堰やノズルを黒鉛製にしたため C の変化は不確実であるが一応鑄込前後に於ける主要化学成分の変化を調べた。その結果を Table 3 に示す。

前述の理由から不明瞭ではあるが Si, Mn 等は一般に減少する傾向が認められ又 C の減少も推定し得る。

(2) 酸素及び酸化物の変化

イ) 実験第 1, 第 2 及び第 5

実験結果を Fig. 2 a, b 及び Fig. 3 に示す。図中全サンド、SiO₂, Al₂O₃, MnO 及び FeO は温硝酸法によるサンド分析結果より求めた夫々の絶対量で、O₂(V.F.) は真空熔融法による酸素分析結果を又 O₂(FeO.MnO) は温硝酸法による SiO₂, Al₂O₃ 系の酸素量を真空熔融法による O₂(V.F.) より差引いたもので主として FeO, MnO 系の酸素量を表わしている。

Table 3. Chemical composition of molten steel before and after tapping.

Experiment No.	Position	C (%)	Si (%)	Mn (%)	Experiment No.	Position	C (%)	Si (%)	Mn (%)	Cr (%)
1	T.	0.22	0.30	0.30	A	T.	1.05	0.61	1.21	1.20
	M.1	0.21	0.30	0.28		M.1	1.04	0.60	1.12	1.19
	M.2	0.21	0.30	0.28		M.2	1.03	0.58	1.12	1.20
2	T.	0.22	0.36	0.37	B	T.	1.02	0.61	0.55	1.20
	M.1	0.22	0.36	0.37		M.1	1.03	0.60	0.53	1.18
	M.2	0.20	0.36	0.37		M.2	1.02	0.60	0.53	1.18
3	T.	0.32	0.30	0.38	C	T.	0.23	0.28	0.50	0.58
	M.1	0.32	0.29	0.38		M.1	0.23	0.28	0.48	0.56
	M.2	0.31	0.30	0.38		M.2	0.23	0.26	0.50	0.56
4	T.	0.30	0.32	0.40	D	T.	0.37	0.43	0.78	1.12
	M.1	0.28	0.29	0.40		M.1	0.36	0.41	0.75	1.00
	M.2	0.28				M.2	0.36	0.42	0.75	1.08
5	T. M.1 M.2	0.18 0.18	0.01 0.02	0.29 0.28	Note	T : Before casting Position M.1: After casting (H; 50cm.) M.2: Ditto (H; 100cm.)				

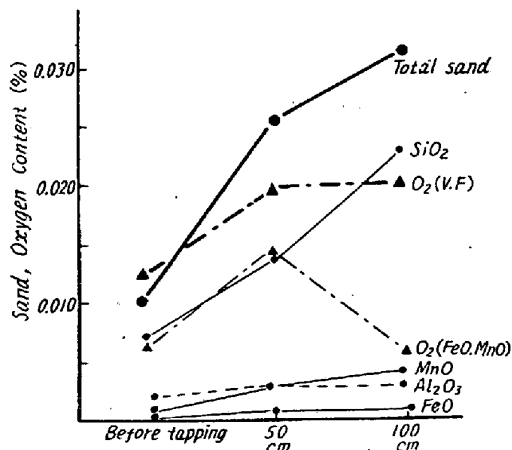


Fig. 2. (a) Experiment No. 1

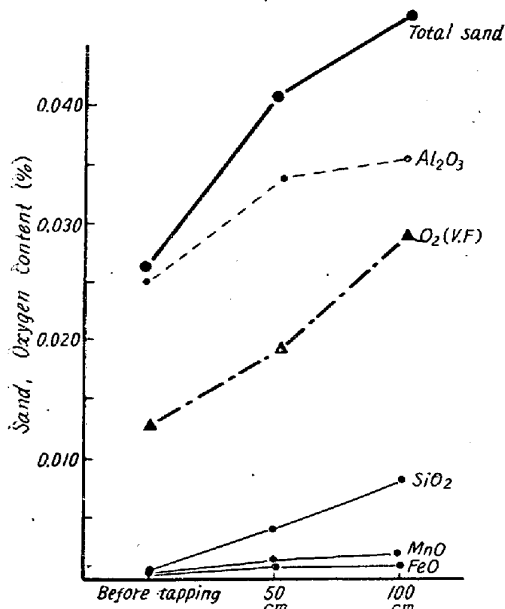


Fig. 2. (b) Experiment No. 2

熔鋼の熔製法は大体塩基性平炉の場合に準じたもので Al を添加しない No. 1 及び No. 3 は鑄込み前に於いて MnO 或いは FeO 系の酸素が比較的多い。

鑄込によつて熔鋼中の酸素は何れも急増しその程度は鑄込みの高さ(即ち空気に接触する機会の多少)に比例し実験第1では SiO₂ の、実験第2では Al₂O₃ の、又実験第5は MnO 及び FeO の増加が著しい。

実験第2の酸化割合が第1の場合に比して大きいのは添加した Al の酸化が極めて急激且つ多量なことによるもので流出状況略々同一な実験第1では Al が存在せず酸化の状態は主として Si 及び一部 Mn や Fe の酸化によつて左右されていて実験第2の場合に比してその変化は緩徐で且つ僅少である。これは Al と Si, Mn 或いは Fe との酸素に対する親和力並びに反応速度の差異によつて生ずるものと考えられ熔鋼中の Al は Si, Mn 或

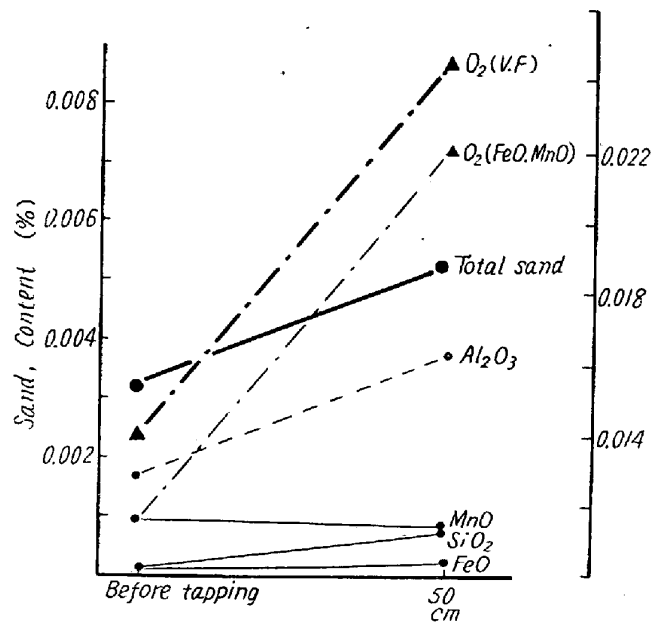


Fig. 3. Experiment No. 5

いは Fe よりも空気との接触によつて容易に酸化される事が視られる。実験第5の酸化も可成り著しいがこれは熔鋼が所謂鎮静されていないもので従つて鑄込時における熔鋼流の状態が乱れ熔鋼と空気との接触面積を増大したことによるものと考えられる。

ロ) 実験第3及び第4

実験結果を Fig. 4 a 及び b に示す。

熔鋼の熔製法は大体酸性平炉の場合に準じたもので実験第4は Al を 0.02% 添加している。従つて鑄込前における熔鋼中の酸化物は実験第3では SiO₂ が又第4では AlO₃ が夫々主成分となつている。両者とも鑄込の操作によつて可成り酸化を受けているがその程度は前

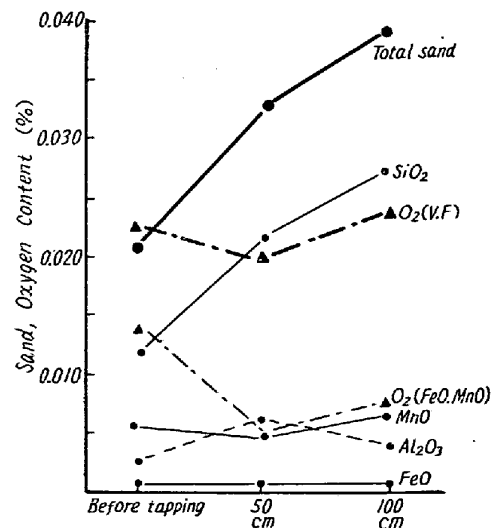


Fig. 4. (a) Experiment No. 3

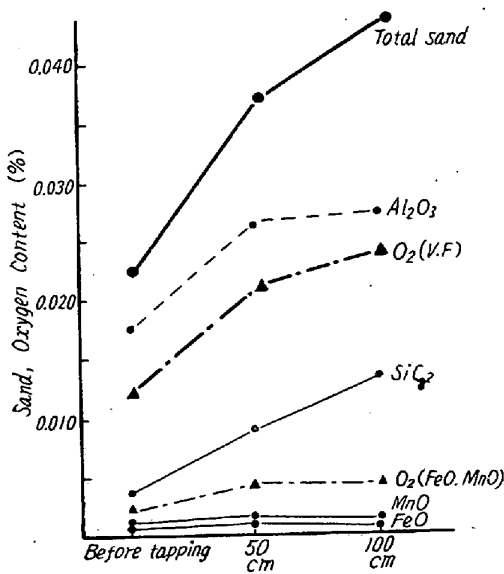


Fig. 4. (b) Experiment No. 4

述の実験第1及び第2の場合に比して弱い様である。これは実験第1及び第2よりも鑄込時における流出状況が比較的円滑であった事にも原因があると考えられる。

ハ) 実験A及びB

両溶鋼共高炭素合金鋼で一般に軸受鋼として使用せられるもので実験の結果を Fig. 5 a 及び b に示す。

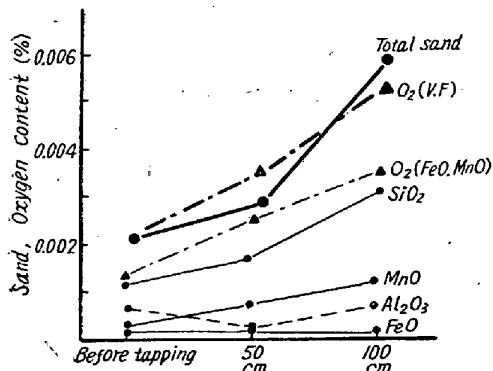


Fig. 5. (a) Experiment A.

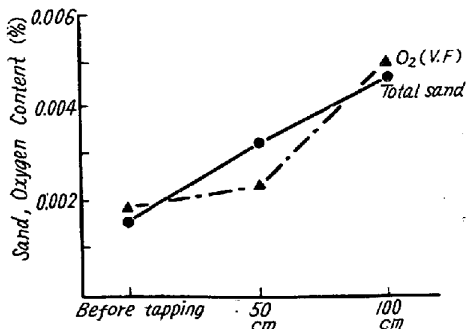


Fig. 5. (b) Experiment B.

両者共酸化される割合は比較的大きいが、酸素量及び

酸化物の増加絶対量は前述の各溶鋼に比べて僅少である。これは高炭素鋼であるため流動性良好で鑄込速度が早く且つ流出状況が極めて円滑で乱れる事がなかつたためと考えられる。尚 Cr 含有量が高いため Cr_2O_3 の生成も考えられるが注意して分析した結果は殆んど無視し得る程度なので省略した。

ニ) 実験C及びD

低炭素合金鋼の場合でその結果を Fig. 6 a 及び b に示す。

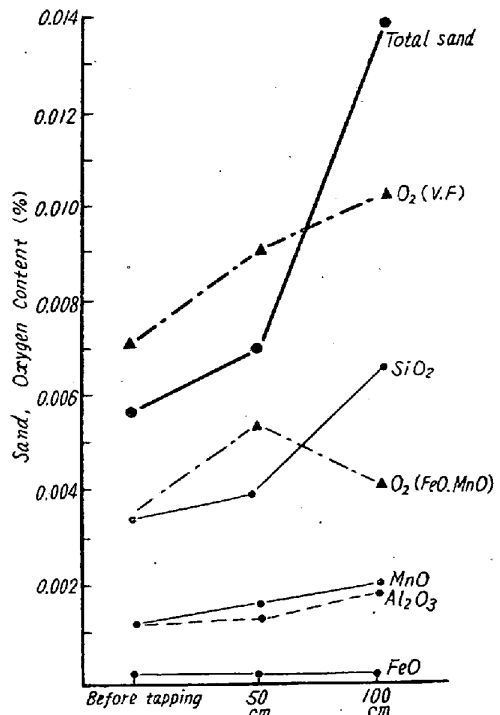


Fig. 6. (a) Experiment C.

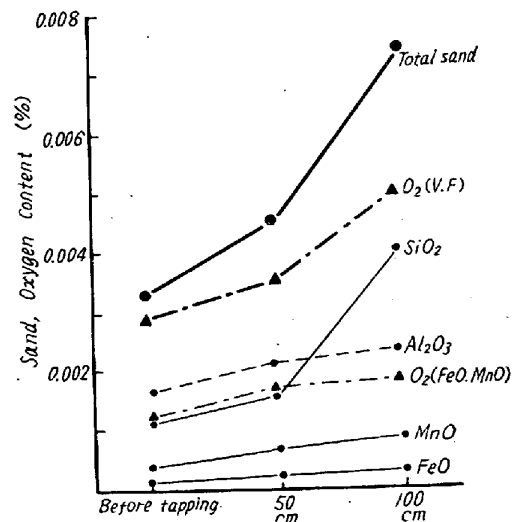


Fig. 6. (b) Experiment D.

酸素及び酸化物の変化は前述の各場合と大体同じ傾向である。

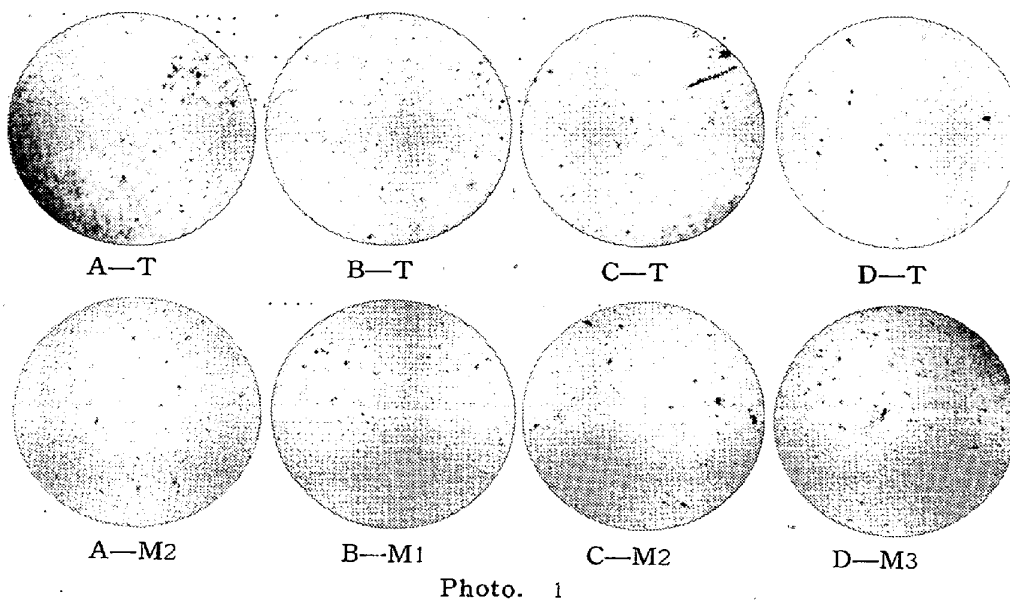


Photo. 1

(3) 顕微鏡的介在物の変化

鑄込前後に於ける顕微鏡的介在物の変化の数例をPhoto 1に示す。但し写真中の符号は実験番号を示す。

試料の関係で介在物の定量的測定を省略したがPhoto. 1に明らかな如く、鑄込操作による空気の酸化によつて介在物を著しく増加している。その程度は前述の真空熔融法による酸素及び温硝酸法によるサンドの分析結果に略々比例している様であり実験A及びBは他の場合に比較して介在物の増加は余り大きくないが実験C及びDは著しい増大を示している。尙介在物個々の顕微鏡的観察及び温硝酸法による抽出サンドの形態等に就いては後日改めて報告し度いと考へている。

IV. 実験結果に対する考察

以上鑄込過程に於いて空気と接触して生成せる熔鋼中の酸素及び酸化物の変化について述べたが熔鋼が如何なる機構によつて反応するかには就いては全然触れていない。然し従来種々の実験より鑄込過程に於ける熔鋼と空気中の酸素との反応は単なる両者の接触と更に熔鋼流による空気の捲込みに基く事が明らかにされている。

従つて鑄込時熔鋼流の状況が円滑で穏かである場合は然らざる場合に比較して空気との接触面積は小で且つ捲込みも少く当然酸化を受ける程度は弱いと考えられる。本実験に於いては高炭素鋼、合金鋼は普通炭素鋼に比較して流出状態が円滑で穏かであり酸化量も少く、又同じ炭素鋼でも鎮静不十分の場合は鎮静された場合に比して熔鋼流の状況は乱れ勝ちで酸化量は大きい。これは実際現場に於いて炉内で充分脱酸を行つて出鋼する熔鋼と塩基性平炉の如く炉内脱酸不十分にして取鍋で脱酸を行う

様な熔鋼とでは自ら出鋼時空気による熔鋼の酸化状態が異つて来るものと考えられる。又流出速度は空気との接触時間や面積に影響を及ぼす。例えば同じ径のノズルより流出する場合に流出速度の遅いものは熔鋼流が細くて接触面積が大きく、その上全般的に長時間空気と接触する事になる。

Fig. 7 a 及び b に流出速度と酸化との関係を示したが何れも流出速度の大なるもの程酸化程度の少い傾向が認

められる。

更に熔鋼の化学成分が前述の如く流動性に变化を与へその結果空気中の酸素による酸化に関連す物理的影響の他に例えばCの含有量の高い場合、他の元素の酸化が低減し又Alの如く酸素との親和力が非常に強い元素を含有する熔鋼はその元素の酸化が著しい等、純化学的な影響を及ぼす事が推定される。

V. 結 言

以上熔鋼の空気による酸化に関する予備実験結果に就いて概述したがこれを括約すると

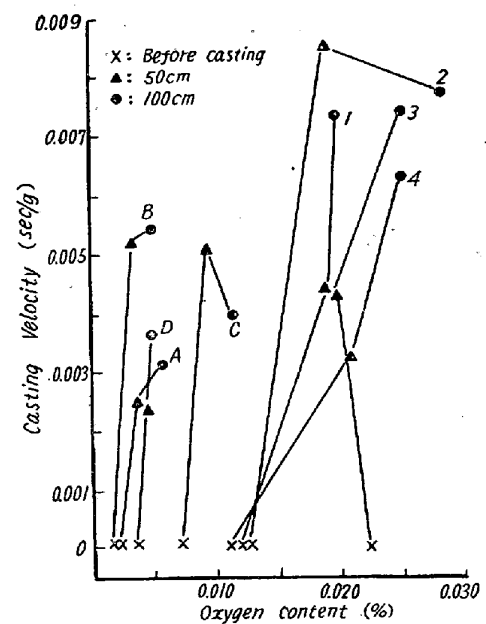


Fig. 7. (a) Relation between oxygen content and casting velocity.

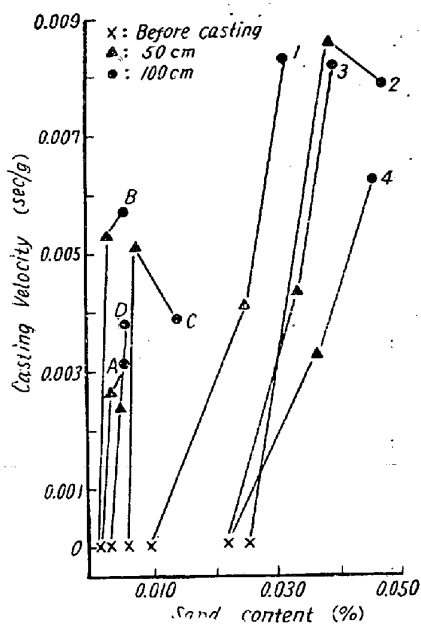


Fig. 7. (b) Relation between sand content and casting velocity.

化が少く又熔鋼中の Al は急速に酸化を受ける。

尙本実験はその実施上種々の難点はあるが目下引続き検討を行つており、現場作業との関連性に就いても明ら

イ) 鑄込過程に於いて熔鋼は空气中の酸素と反応し全酸素量、サンド量及び顕微鏡的介在物は増加する。その程度は鑄込時における熔鋼流の状態及び熔鋼の化学成分と強い関連性を有している。

ロ) 鎮静不充分的な熔鋼は熔鋼流の状態が不齊で従つて酸化の程度が大である。

ハ) 高炭素鋼は C 以外の元素の酸

かにしたいと考えている。大方の御教示と御批判を賜り度い。

終りに本研究の発表を許可せられたる株式会社日本製鋼所室蘭製作所長常務取締役柳武氏に謝意を表すると共に終始御鞭撻を賜つた同所副所長取締役皆川孝光氏並びに種々御助言を頂いた北海道大学工学部吉井助教授に深謝する。尙実験の実施及び分析等に協力せられた曾我政雄、竹林朝雄、須藤実及び藤森英一の諸氏にお礼申し上げます。(昭和 30 年 1 月寄稿)

文 献

- 1) Bardenheuer & Henke: Mitt. K-W. Inst. Eisef. 21 (1937), 243.
- 2) Wentrup & Linder: St. u. Ei. 63 (1943), 873
- 3) Ranque: St. u. Ei. 64 (1944), 459.
- 4) Hultgren: Jerkont. Annal. 129 (1945), 633.
- 5) Brower, Bain & Larsen: Trans. A.I.M.E. 133 (1950), 851.
- 6) 八幡製鉄株式会社: 学振 19 委 3335. (1954)
- 7) 中川, 曾我: 鉄と鋼 39 (1953), 101
- 8) 前川, 中川: 日金属誌 13 (1954), 57

熔鉄の流動性に関する研究 (III)*

小 池 与 作**

STUDIES ON THE FLUIDITY OF MOLTEN IRON (III)

Yosaku Koike

Synopsis:

The flowing properties of various molten irons were measured by the weight which flowed out through the capillary (2.3mm diameter, 15mm length). The flowabilities of these capillaries were determined by the mercury at room temperature. The flowing properties of the molten irons consisting of the almost same composition (C, Si, Mn, P, S) were different by its molten state, especially by the oxygen content or excess deoxidizer.

Now the authors measured the flowing properties of mercury, molten tin and bismuth by the same capillary which was used for molten iron, and obtained the relation between kinematic viscosity ($\nu = \eta/\rho$) and the time (τ) required to let flow constant volume of the metal.

By the theory of hydrodynamics, τ is the function of ν , so that from the above relation for mercury, tin and bismuth the value of ν corresponding to τ which was experimentally measured about the molten iron could be obtained. The viscosity of molten iron was calculated from the value of ν .

The viscosity of molten pig generally used was 0.0156~0.0120 at 1250~1400°C, while that of steel (0.3% carbon) was 0.0195 at 1535°C. The viscosity of steel at 1620°C was estimated

* 昭和 28 年 4 月本会講演大会にて講演 ** 富士製鉄釜石製鉄所, 研究所