

取して H_2, N_2 の分析を行つた。 H_2 試料は熔鋼を銅製鑄型にて急冷し直ちに水銀中に保存し錫熔融法で分析し、 N_2 は bomb 鑄型による試料を分解蒸溜法で定量を行つた。 Fig. 1 に各時期における H_2 含有量の変化を示すが、酸化末期の比較的低い H_2 含有量が還元期に入つて増加して高い値を示しているが、Ar の吹込により一様

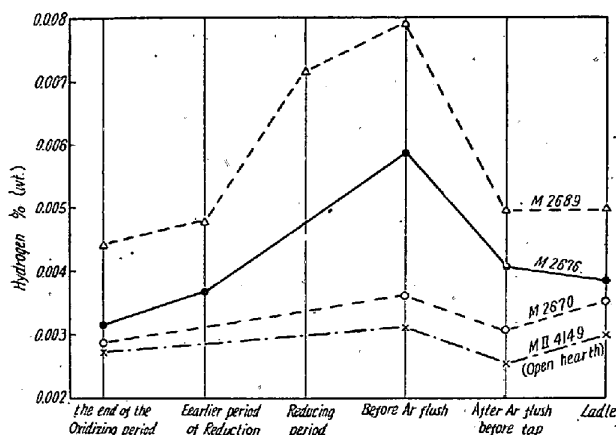


Fig. 1. Variation of hydrogen content in molten steel during refining process with argon flushing.

に減少して Ar 吹込が脱水素に有効なる事が認められる。 H_2 含有量は吹込後何れも 30~40% の H_2 の減少を示し、Cr 鋼の 2 熔解では Ar 吹込以前の $H_2 = 0.0006 \sim 0.0008\%$ の高い値より吹込後および取鍋で $0.0004 \sim 0.0005\%$ に下つて安全な H_2 含有量の範囲に入つている。この点より H_2 含有量の高いものに特に有効な様で H_2 含有量のしばしば 0.0010% に達する高合金鋼には更に効果が期待される。 Fig. 1 の下方の H_2 含有量の低い低炭素鋼では吹込後の H_2 の減少は僅かで特に有効とは認め難いが、出鋼前の H_2 含有量の低いことは取鍋 H_2 含有量の低い原因となつていゝと思われる。

Fig. 2 に N_2 の変化を示すが吹込により N_2 含有量は僅かに増加している。増加量は $0.0002 \sim 0.0013\%$ で大きくはないが N_2 も H_2 と同様な原理で減少する事が期待されたが、逆の現象を示した。この原因として熔鋼よりの N_2 の逃去よりも Ar 吹込の沸騰により裸湯が N_2 の多い雰囲気に触れ N_2 を吸収する方が大きな点と還元末期では N_2 は Si, Cr 等の合金元素と結合して、より安定になつてゐる点であろう。 Fig. 2 の出鋼時の N_2 の著しい増加に比較して Ar 吹込による N_2 含有量の増加は僅かである。

III. 結 語

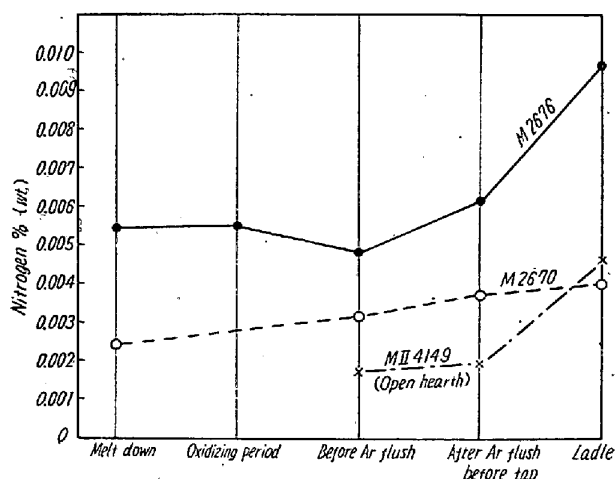


Fig. 2. Variation of nitrogen content in molten steel during refining process with argon flushing.

以上の実験結果を総括すると出鋼前の鋼浴に $2 \text{ m}^3/\text{t}$ 、 $1 \sim 2 \text{ m}^3/\text{mn}$ の Ar ガスの吹込は H_2 含有量の 30~40% を除去し得て極めて有効である。一方 N_2 含有量は減少せず 0.001% 前後の増加を示す。Ar 吹込による脱水素の限度、Ar の必要最少吹込時間等更に検討すべき点が多いが今回の実験により Ar 吹込が H_2 含有量の高くなり勝ちな合金鋼の製鋼において H_2 の除去に良好な結果を示す事が期待される。

文 献

- 1) S. F. Carter: AIME Electric Furnace Steel Proceedings 7 (1949)
- 2) C. E. Sims: AIME Electric Furnace Steel Proceedings 7 (1949) 302~13

(70) リムド鋼の研究 (I) (熔鋼凝固過程に於ける酸素並びに諸成分の変化) Study on the Rimmed Steel (I) (Change of Oxygen and Other Elements during the Solidification of Molten Steel)

Masato Yoshida, et alii.

富士製鉄広畑製鉄所研究所

○工 吉田正人・小沢 浩・佐藤 匡

I. 緒 言

リムド鋼の品質に対しては凝固過程の諸条件特にリミング・アクションが支配的な影響を持つ事は論をまたないが、この凝固過程に関しては既に種々の研究がなされている。即ち Binnie, Mitchell, Hayes & Chipman, 下川氏等は、リミング・アクションの結果として生ずる

諸成分の変化について詳細なる研究を發表しているが、一方 Hultgren & Phragmen はその凝固過程を Fe-C-O 状態図を基礎として理論的に説明を行うと共に、Swindin は凝固過程における炭素-酸素の関係よりリムド鋼内質について論じている。

然しながらリムド鋼の造塊時における諸因子相互の関係は甚だ複雑であるのので的確なる造塊調整法の把握のためにもそれらの解明がなお必要とされている所である。よつて本研究においては低炭リムド鋼を主なる対象として熔鋼凝固時における諸成分の変化特に炭素-酸素の関係を求め、それより凝固現象相互間の関連性を求めんとしたものである。

II. 実験 法

鋳型内で熔鋼が凝固する際熔鋼中の諸成分特に酸素が如何に変化するかを検討したが、その試料採取としては鋼製容器にアルミニウム片を適量封入し Herty 法の型式で熔鋼表面から約 10cm の深さの部分の熔鋼を採取した。熔鋼採取時期としては、熔鋼注入終了後 1 分毎に採取し湯面が閉塞する迄継続した。試料採取後は容器中の凝固鋼を切断し試料採取結果の良否を常に判定して後分析を行つた。酸素は Herty 法並びに真空熔融法にて求めた。なお熔鋼中に最初より含有されている Al_2O_3 の量は酸素量を分析する際検討を加えた。試料採取の際は造塊諸条件を特に詳細に記録した。

III. 実験 結果

熔鋼注入終了後凝固進行と共に湯面附近の S が如何に変化するかについては Fig. 1 に示す。

即ち凝固が進行するにつれて S は直線的に増加し明らかに S の湯面附近における富化現象が認められる。但しその増加度は造塊条件が異なるけれども下川氏の結果より非常に少く Chipman のそれより僅かに低い値である。なお、この S の偏析はリミングアクションの強さに大きく影響され結晶成長面におけるガスバブル生成がはげしい程即ちガス洗滌作用のはげしい程大きいものであるが、Fig. 1 の S の増加度とその鋼塊の造塊記録との関係より上記傾向を明らかに認め得た。例えば Fig. 1 中 (F) 曲線は S の増加度が少ないが造塊時のリミングアクションは非常に微弱であつた。この事は同様な実験においてガス放出の盛んな程成分元素の増加度が大きい事を認めた下川氏の結果とも一致している。

P においても S と同じく凝固の進行に伴い直線的な増加を認め得た。

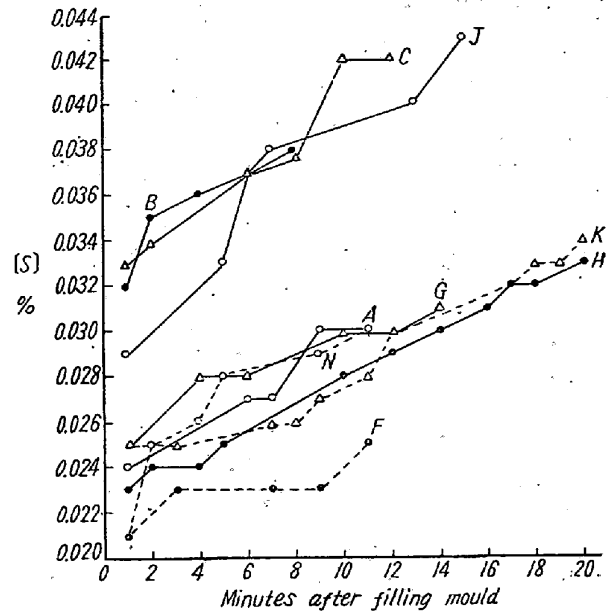


Fig. 1. Accumulation of sulphur in Liquid Interior of Ingot.

酸素については Fig. 2 の如き結果を得た。即ち注入終了直後において酸素が 0.035% 以上のものは 5~6 分後より次第に富化現象を示しているが、それ以下のものは凝固進行に伴う変化を示さない。したがつて Fig. 2 の如く富化現象を示す A group と、殆んど一定値を示す B group とに分類される。また炭素については Fig. 3 (省略) の如く A group は酸素と逆の傾向を示し凝固進行と共に炭素の減少を来しており、B group においては酸素と同じく殆んど一定である。

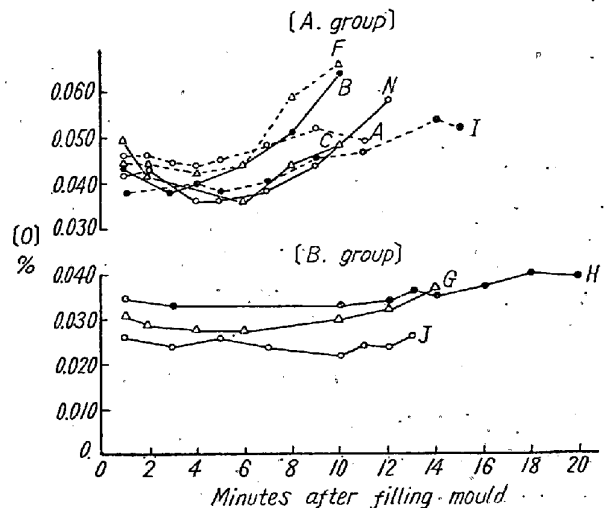


Fig. 2. Accumulation of oxygen in liquid Interior of Ingot.

上記より $[C] \times [O]$ は一定となる傾向が推察され B group においては約 0.0025 の値が得られた。この事

は自由ガス放出のもとに凝固している熔鋼中の $[C] \times [O]$ は一定であるという Hultgen の仮説を裏書している。またこの値は Vacher. Hamilton の平衡値 0.00247 に略々近く、Swinden の結果と一致している。また A group に対しては注入直後において 0.0030 以上のものが進行と共に次第に 0.0025 附近に減少してきて B group の値と略々同じ値を持つに至っている。今この関係を $[C]-[O]$ の関係にて図示してみれば Fig. 4 の如くなる。即ち B group においては最初より平衡曲線附近にあつて凝固が進行してもその関係はあまり変化しないが、A group においては熔鋼注入直後の $[C]-[O]$ の関係が平衡曲線より離れており、凝固進行と共に平衡曲線に近づく傾向を明らかに示している。また B group の (J) は凝固が進行しても殆んど $[C]-[O]$ の関係が変化しないのに反し、(A) group の (B), (A), (F) は凝固進行と共に平衡曲線に沿つて $[C]$ が減少し $[O]$ が増大するという方向に変化し、B group (G), (H) はその中間の状態を示している。

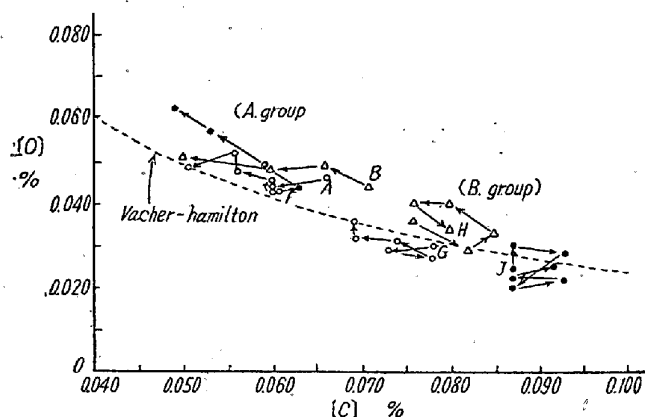


Fig. 4. Relation between oxygen and carbon in liquid metal during solidification.

このことは Hultgren が balanced composition なる成分を考えて、これより $[C]$ が高い場合は凝固と共に $[C]$ は増し、 $[O]$ は減少するが、それより $[C]$ が低い場合には逆に $[C]$ は減り $[O]$ は増大するという事実を示すものである。したがつて本熔鋼では balanced composition は $C 0.075 \sim 0.09$ 附近であるらしく、この成分について下記の如く述べている Swinden の値よりはやや高い様である。この値の詳細については検討中である。

Balanced composition 約 $C 0.04\% \quad 0.10\% \text{ Mn}$
約 $C 0.07\% \quad 0.34\% \text{ Mn}$

上記の如く balanced composition の存在を明らかに示し得たが、リミングアクションの考察にはこの

balance composition の因子も当然無視できない様に思われるので特に低炭リムド鋼の研究には、この分野からの検討も必要であろう。

IV. 結 論

鑄型内に注入された熔鋼の湯面近くより試料を採取し凝固過程における諸成分の変化特に $[C]-[O]$ の関係より造塊諸条件の解明に努めんとした。

S は凝固進行と共に湯面近くにおいて直線的に増加し明らかに偏析状態を知り得た。 $[O]$ については凝固と共に富化する場合と殆んど富化しない場合を知り得たが、炭素はそれに関連し $[C] \times [O]$ が一定なる方向に変化している。 $[C]-[O]$ の関係図におけるその両者の関係より或る値を境にしてその傾向を異にする結果を知り得たがこれより Balanced Composition の存在を確認し得、今後の検討すべき問題点を提起した。

(71) 鋼中に含有される非金属介在物に関する熱力学的研究 (II)

(Ti, Zr, V の窒化物および炭化物の挙動とそれらのオーステナイト結晶粒度に及ぼす影響)

Thermodynamic Investigation of Non-metallic Inclusions in Steel (II)

(Behaviour of Titanium-, Zirconium- and Vanadium-nitrides and Carbides, and Their Effect on Austenitic Grain Size of Steel)

Toshisada Mori, et alius.

京都大学教授 工博 沢村 宏

京都大学助教授 工博 盛 利貞

前報において筆者等は鋼中に生成する Al, Si, Fe の窒化物についてこれ等の元素の含有量とその窒化物の生成量との関係を熱力学的に計算したオーステナイト結晶粒の微細化あるいは粗粒化に対するこれ等非金属介在物の影響について考察したがその結果 AlN は結晶粒の微細化にはなほ有効であり、 Si_3N_4 もおそらく鋼中に生成し AlN 程ではないが加熱温度が低い場合にはやはり結晶粒の粗粒化防止に関係があるであろうことを推定した。本報においては引續いて Ti, Zr, V 窒化物および炭化物について検討した。

計算に用いた化学反応の自由エネルギー式は前報と同様にして算出したがここには紙面の都合上省略する。