

鉄鋼中の気泡に関する研究 (II)*

(気泡中のガス成分について)

藤 井 毅 彦**

STUDY ON BLOWHOLES IN IRON AND STEEL (II)

(Composition of Gases in Blowholes)

Takehiko Fujii

Synopsis:

It is important to eliminate blowholes or pinholes in iron and steel, but the mechanism of growth of them has not been sufficiently studied yet. As a first step to study this mechanism, it is necessary to analyse the gases existing in blowholes or pinholes. For this purpose, a vacuum cutting apparatus was designed and set up instead of drilling the sample in water or oil.

As already stated, a vacuum cutting apparatus was a lathe which worked in high vacuum, and was composed of three parts, that is, high-vacuum part, low-vacuum part, and atmospheric part. During the cutting with this apparatus, there were two kinds of gases extracted, one was discharged from blowholes or pinholes, the other was evolved from chips because of their high temperature. To prevent the mixing, the apparatus was designed so that its cutting velocity to be as slow as possible. Furthermore, to eliminate gases which evaporated from oil in vacuum, low-pressure oil was used.

Blowhole samples were cast from molten steel which absorbed oxygen or hydrogen and then cut in a vacuum-cutting apparatus. The gases discharged from blowholes were collected by a mercury diffusion pump and a jet mercury pump, then analysed by an Orsat micro-analysis apparatus. Chemical compositions of gases in blowholes were as follows.

- 1) Gases in blowholes were for the most part hydrogen and nitrogen, while CO, CO₂, CH₄ were of very small quantities.
- 2) Free oxygen gas existed for the small amount in the blowholes.
- 3) Gases in blowholes which grew in non-deoxidizing steel were for the most part nitrogen, while hydrogen was of very small amount. On the other hand, gases in blowholes which grew in deoxidizing steel were for the most part hydrogen while nitrogen was very small in amount.

From this composition of gases, it was presumed that the CO gas existed in blowholes (which evolved from molten steel) decomposed in cooling; and the pressure in blowholes reduced; and then hydrogen and nitrogen diffused in to blowholes from the steel around.

I. 結 言

工業用鉄鋼の製造に際して発生する気泡は素材に出現するさけ難い欠陥の一つであるが、その発生機構は今の所充分究明されているとはいえない。即ちこの発生機構を明らかにし、しかる後にそれに基づいて気泡発生防止対策を考えることは意義深いことと思う。その究明のための手段としては、まず気泡中のガスの成分を知り、如何なるガスが気泡発生にあずかるかを明らかにし、しかる後溶解並びに造塊製造の種々の条件の下において、どのガスが一番気泡発生に対して影響を与えるかを知ることが必要である。

まず気泡中のガスの成分を知るためには古くより水、油中で鉄鋼素材を穿孔して放出するガスを捕集分析する方法により多くの研究^{1)~3)}がなされているが著者⁴⁾は先に素材を真空中で切削して気泡中のガスを捕集分析する真空切削装置を組み立て、気泡中のガスは主として水素と窒素であることを報告した。今回この真空切削装置を使用して、溶鋼中に酸素ガス、水素ガスを吹き込んで後、小鋼塊に鑄込み気泡を発生させた試料の切削を行い気泡中のガスの分析を行った。その結果につき報告する

* 昭和 29 年 10 月本会講演大会にて講演

** 住友金属工業株式会社和歌山製造所
技術部研究試験課

次第である。

II. 真空切削装置並に分析方法

装置については第1報⁴⁾に詳述してあるが、真空中で施盤を稼動し得るように設計してあり、切削はバイトまたはカッターを使用する。廻転部分は真空廻転装置を使用し、真空は高真空(到達最高真空度 10^{-5} mmHg)、低真空(到達真空度 10^{-1} mmHg)の2部分に分けて、切削は高真空中で行い、大気圧と低真空との間は油パッキング、低真空と高真空の間には水銀パッキングを使用してガス分析に必要な真空度 10^{-5} mmHg迄到達した。切削装置の機械部分には油の使用を避けて高真空中で油からガスが発生して分析誤差の原因となることを防止した。また切削のときに切屑の温度の上昇による切屑からのガス発生を最小にとどめて、気泡中のガスとの混合を防ぐために主軸の廻転を1分間15廻転(切削速度 1.5 mm/min)とし、更にバイトまたはカッターの送りを最小にするべく設計した。切削時にはピラニー真空計で真空度を測定すると共にガス発生状況をも連続的に測定した。切削した後は水銀拡散真空ポンプ、水銀滴下捕集ポンプを用いてガスを捕集し、オルザット微量ガス分析装置でガス分析を行った。

この真空切削装置につきまず分析を始める前に予備実験を行い、装置自体より真空中に放出されるガスの圧力を測定し、この放出ガスの1気圧下における容積を測定していずれも分析誤差内の容積で真空切削による測定値には何ら影響をおよぼさないことを確めた。さらに切削装置のバイトの前逃げ面と被加工材料との接触点を一種の熱電対として切削部の温度を測定し、 100°C 以下の低温であることを確めた。同時にカロリーメーターにより

切削したときの切屑を断熱瓶中に入れて、その中の水の温度の上昇から切屑の温度を測定し、 100°C 内外の低温であることがわかった。従つて本装置においては切削温度の上昇による分析誤差は考えられない。

Fig. 1は切削時の真空度の変化をピラニー真空計で測定した結果の一例である。実験 No. 30は圧力が直線的に上昇して試料の内部に気泡状の欠陥がなかったことを示している。それに反して実験 No. 35の圧力の上昇は非連続的で所々急激な圧力の上昇を示し、内部に気泡があつたことを明らかに示している。この急激な圧力の上昇を示す前と後における圧力増加の割合は等しく、二直線は平行しているから急激な圧力の上昇を示す直前の直線を急激な圧力の上昇が停止した時間まで延長し、前後の圧力の差から気泡による真空切削装置内の圧力の上昇をグラフにより読むことができる。然るに真空切削装置内の容積は既知であるから、圧力の上昇から急に放出されたガスの量を知ることができ、分析可能か否かを検討することができる。

従つて気泡内のガスの分析を行うには素材を切削して急に圧力が上昇しその圧力の上昇が分析できる程度である場合に切削を中止してガスを捕集した。なお気泡がなくとも切削によりある程度のガスが放出されるが、そのガスは分析可能量以上に達した場合は直ちに排気して気泡中のガスに混合しないようにした。

III. 熔解並に気泡発生状況

試料の熔解は100 kg塩基性高周波電気炉(炉床剤、マグネシア)を使用した。試料100 kgを熔解し、熔鋼の温度が 1600°C に達したとき脱酸剤(Mn, Si, Al)を種類および量を変えて投入し、投入後脱酸剤が十分に熔鋼

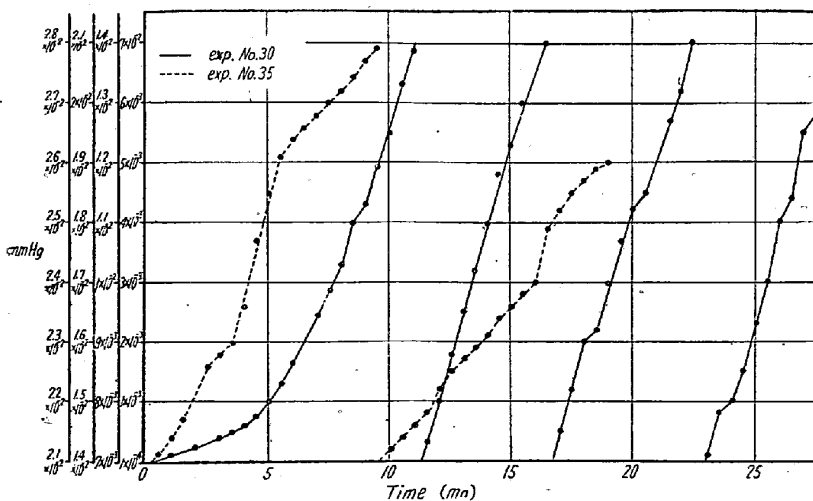


Fig. 1. Pressure change in a vacuum-cutting apparatus in cutting of blowhole samples.

中に拡散して脱酸作用をなした後、試料採取用杓で化学分析試料、水素分析試料、ハーレー法酸素分析試料、窒素分析試料を炉中より採取した。その後直ちに100 kg熔鋼のうち25 kgを黒鉛製坩堝(表面に珪砂粉を主成分とする塗型剤をぬつて黒鉛の影響を防いでいる)に注入し、16 kg鋼塊と真空切削用小鋼塊に鑄込む。更に残りの熔鋼に酸素ガス、水素ガスをボンベから圧力800 mmHgで30秒吹き込み、第1回と同じく4分析試料を炉中より採取して後、熔鋼25 kgを坩堝に注入し、16 kg鋼塊と真空切削小鋼塊に鑄込む。さらに残りの熔鋼に酸素ガス、水素ガスを30秒吹き込み

同様に試料採取後、溶鋼 25 kg を 16 kg 鋼塊と真空切削用小鋼塊に铸込む。最終回も同様な操作を行う。かくして 1 溶解により酸素含有量を異にした鋼塊 4 本ができる訳である。なおこの溶解中溶鋼の温度は常に一定に保つ様にし、炉中では 1600°C に、铸込温度は 1600~1550°C に保つた。使用した溶解試料は次の如き成分のものである。この試料を塩基性高周波電気炉で溶解するとき

	C%	Si%	Mn%	P%	S%
Sample	0.41	0.24	0.31	0.030	0.034
	Cu%	H ₂ × 10 ⁻⁵ %	N ₂ × 10 ⁻⁴ %		
Sample	0.18	17	41		

には空気中の酸素の酸化により C, Si, Mn の含有量は減少する。溶解時間を一定にして行つた予備実験では 0.20~0.30% C, 0.01~0.05% Si, 0.15~0.20% Mn にまで減少する。これを基準にして各成分をあわせた。

採取した水素分析試料は 800°C 抽出水素分析装置で、分析を行い、酸素分析はハーテ法で、窒素分析は比色法で分析した。铸込んだ鋼塊は縦に切断して気泡の発生状況を調査した。Table 1 に酸素吹込鋼塊の、Table 2 に水素吹込鋼塊の分析値を示す。また Fig. 2 に酸素吹込鋼塊、Fig. 3 に水素吹込鋼塊の気泡発生状況を示す。酸素吹込鋼塊においては脱酸剤を投入しない鋼塊では気泡発生は著しく、C 0.30% 前後で C 含有量が高いにも拘らず、酸素含有量の高いためにリムド鋼に類似した管状気泡並びに内部気泡の発生を示している。また酸素吹込時間が長くなるにつれて気泡は管状気泡から内部気泡

へと発達し、CO ガス発生量が増加していることを示している。Mn 脱酸の鋼塊は Mn の含有量が 0.40~0.50% 前後であるので Mn 脱酸の平衡値よりも明らかな如く脱酸の効果が充分認められず、管状気泡から内部気泡へと気泡が発達している。

Si 脱酸の鋼塊は Si の脱酸剤としての作用が著しく最初の鋼塊は気泡発生が認められず、酸素吹込時間が長くなり SiO₂ を生成して Si 含有量が減少した鋼塊ではピンホール或いは気泡発生が認められる。Al 脱酸鋼塊も同様に最初気泡発生は認められず Al 含有量が減少するにつれて気泡が発生している。次に水素吹込鋼塊では気泡の発生は酸素吹込鋼塊に比べて著しく少く、Si 2g/kg 投入鋼塊では水素含有量が多くなるにつれてピンホールが発生している。このピンホールは水素で発生する気泡特有のものである。さらに Si 4g/kg 投入鋼塊並びに Al 脱酸鋼塊では水素による気泡の発生は認められない。

IV. 気泡中のガス分析結果

気泡中のガスの分析は真空切削用小鋼塊 (50φ × 150) から Fig. 4 の如き真空切削試験片を採取して行つた。

小鋼塊表面の黒皮を試料製作時に切削するときには内部気泡中のガスが全部放出されるので、切削試料は黒皮のまま真空切削装置中に入れて切削を行つた。切削は試料を真空切削装置に装入後、装置内を 2 × 10⁻⁵ mmHg 程度に排気した後行つたものである。

酸素吹入を行つた試料の気泡中のガス分析結果を Fig 5 に示す。なお大きな気泡が存在しない場合には気泡中のガスは分析可能な量には達しないから切削中の全ガスを捕集して分析した。気泡中のガスは水素と窒素が大部

Table 1. Chemical composition of blowhole samples (Oxygen addition)

Sample No.	Deoxidation	Casting Temp. °C	Chemical composition (%)						Hydrogen wt. % × 10 ⁻⁵	Oxygen wt. % × 10 ⁻³	Nitrogen wt. % × 10 ⁻⁴
			C	Si	Mn	P	S	Cu			
O 1	No	1580	0.28	0.05	0.25	0.029	0.031	0.15	23	37	45
O 2		1570	0.28	0.03	0.20	0.028	0.030	0.16	13	34	62
O 3		1570	0.25	0.02	0.17	0.028	0.029	0.15	14	34	55
O 4	Me-Mn	1570	0.31	0.06	0.47	0.032	0.033	0.17	15	10	50
O 5		1570	0.30	0.05	0.44	0.032	0.034	0.17	22	31	45
O 6		2g/kg	1570	0.28	0.04	0.40	0.032	0.033	0.17	20	38
O 7	Me-Si	1560	0.34	0.40	0.33	0.032	0.033	0.17	14	23	70
O 8		4g/kg	1575	0.32	0.26	0.25	0.034	0.033	0.17	27	8
O 9	Me-Si	1565	0.28	0.19	0.25	0.029	0.032	0.15	21	48	80
O 10		2g/kg	1580	0.26	0.06	0.11	0.030	0.031	0.15	20	52
O 11	Al	1570	0.30	0.04	0.27	0.030	0.034	0.16	17	26	70
O 12		1570	0.28	0.02	0.21	0.029	0.032	0.16	18	40	45
O 13	2g/kg	1570	0.20	0.02	0.09	0.028	0.033	0.15	18	23	60

Table 2. Chemical composition of blowhole samples (Hydrogen addition)

Sample No.	Deoxidation	Casting temp. °C	Chemical composition (%)						Hydrogen wt. % × 10 ⁻⁵	Oxygen wt. % × 10 ⁻³	Nitrogen wt. % × 10 ⁻⁴
			C	Si	Mn	P	S	Cu			
H 1	Me-Si	1530	0.53	0.20	0.30	0.034	0.033	0.20	29	14	45
H 2		1530	0.53	0.20	0.30	0.034	0.033	0.20	47	16	40
H 3		1525	0.52	0.18	0.30	0.034	0.032	0.20	46	9	40
H 4	Al	1530	0.48	0.07	0.47	0.031	0.038	0.20	19	6	66
H 5		1560	0.48	0.07	0.20	0.033	0.039	0.20	27	11	55
H 6		1560	0.46	0.07	0.36	0.034	0.036	0.20	61	7	125
H 7	Me-Si	1540	0.47	0.43	0.39	0.026	0.036	—	9	12	40
H 8		1540	0.48	0.39	0.39	0.026	0.035	—	28	14	50
H 9		1530	0.46	0.37	0.42	0.026	0.035	—	36	12	60

No	01	02	03	04	05	06	07	08	09	010	011	012	013
C%	0.28	0.28	0.25	0.31	0.30	0.28	0.34	0.32	0.28	0.26	0.30	0.28	0.20
Si%	0.05	0.03	0.02	0.06	0.05	0.04	0.40	0.26	0.19	0.06	0.04	0.02	0.02
Mn%	0.25	0.20	0.17	0.47	0.44	0.40	0.33	0.25	0.25	0.11	0.27	0.21	0.09
O ₂ lance sec.	0	30	60	0	30	60	0	30	60	90	0	30	60

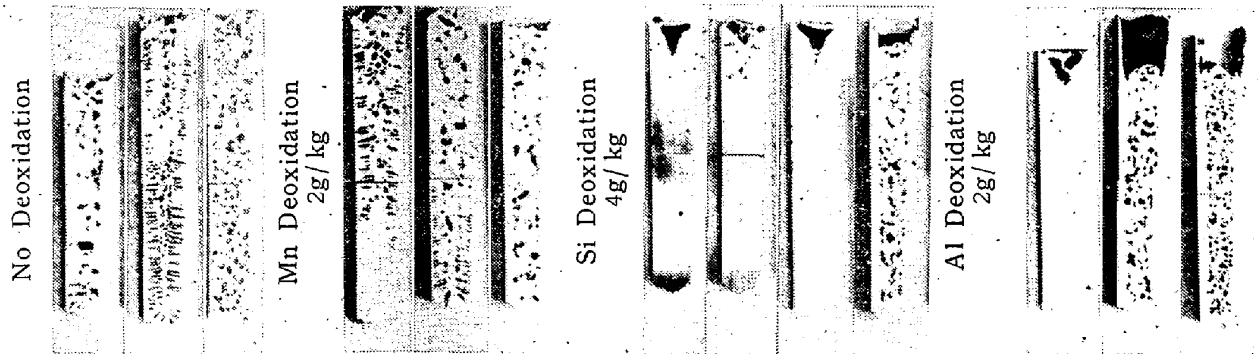


Fig. 2. Blowholes after oxygen addition

No	H 1	H 2	H 3	H 4	H 5	H 6	H 7	H 8	H 9
C %	0.53	0.53	0.52	0.48	0.48	0.46	0.47	0.48	0.46
Si%	0.20	0.20	0.18	0.07	0.07	0.07	0.43	0.39	0.37
Mn%	0.30	0.30	0.30	0.47	0.20	0.36	0.39	0.39	0.42
H ₂ lance sec.	0	30	60	0	30	60	0	30	60

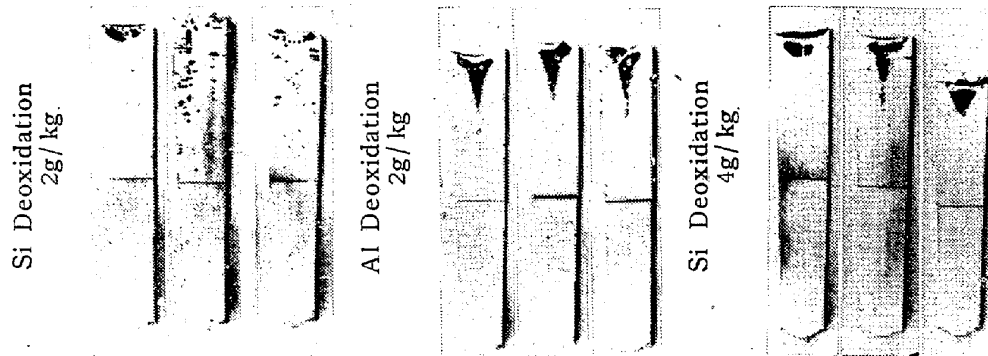


Fig. 3. Blowholes after Hydrogen addition

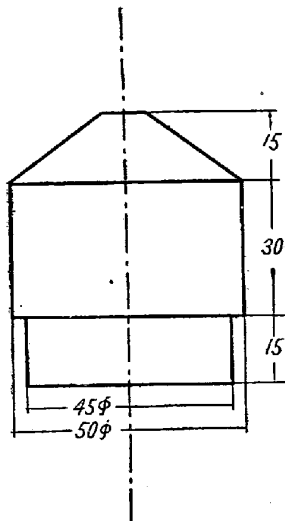


Fig. 4. Sample of vacuum cutting

分を占め、一酸化炭素、炭酸ガス、酸素、メタンは極く微量である。また脱酸剤を投入してない試料は水素が10~40%で窒素が60~85%であるに対し、Si脱酸試料では水素: 80~95% 窒素: 0~20%, Al脱酸試料では水素60~80%, 窒素10~25%である。即ち脱酸鋼塊では水素量が多くなり窒素量が減少することが認められる。更にここで注意すべきことは何れの例においても常に少量の酸素ガスを含んでいることである。

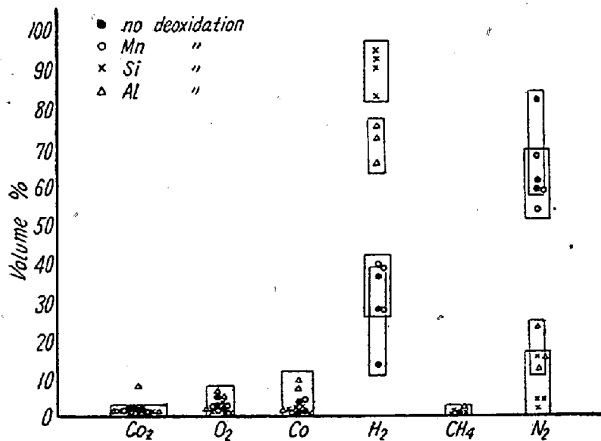


Fig. 5. Composition of gases in blowholes after oxygen addition.

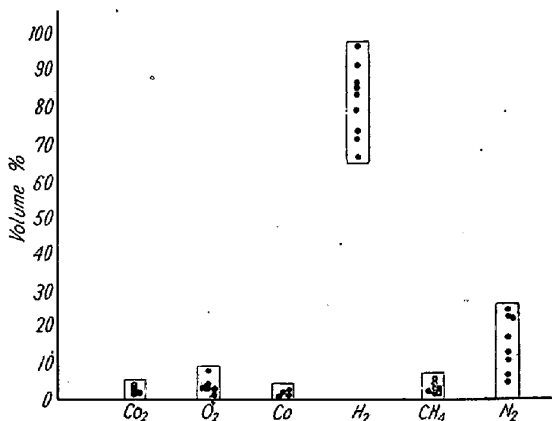


Fig. 6. Composition of gases in blowhole after hydrogen addition.

然し何れにしても気泡内のガスは水素を主成分とし、窒素の外になお少量の一酸化炭素を含有した強還元性のものであることがわかる。

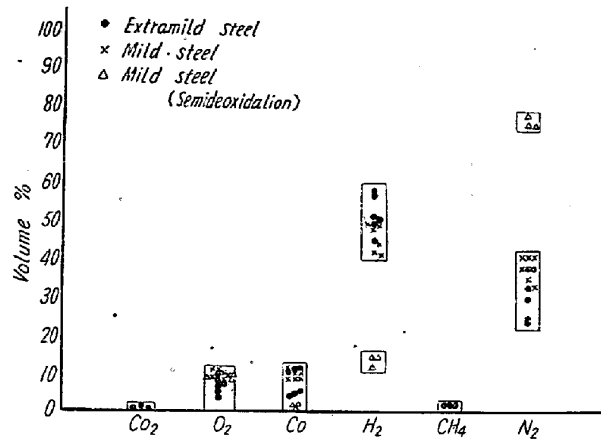


Fig. 7. Composition of gases in blowholes of rimmed steel (Kohira)

次に Fig. 6 に水素吹込試料の気泡中のガス分析値を示す。ガスは水素が65~95%であり、窒素は0~25%で一酸化炭素、酸素、炭酸ガス、メタンは極く僅かである。酸素吹込試料と比較すると、水素吹込試料の方は水素は高く窒素は低い。

さて以上の気泡中のガス分析の結果によれば気泡中のガスは主として水素、窒素であり、一酸化炭素は極めて少い。このことは Muller⁵⁾、小平氏²⁾の実験結果と一致している。小平氏がリムド鋼を水中につけ、チップングハンマーで黒皮を削り浮上するガスを捕集して分析した結果は Fig. 7 に示す如く、水素、窒素が大部分で一酸化炭素は少い。また真空切削装置による気泡中のガス分析の結果では脱酸した試料中のガスは水素が多く、窒素が少く、脱酸を行わない試料では水素よりも窒素が多い。Klinger⁶⁾が鋼塊の凝固に際し放出するガスを分析測定した結果では無鎮静鋼では一酸化炭素が大部分であり、半鎮静鋼では最初窒素と一酸化炭素が多く時間が経過するにつれて水素が多くなり、鎮静鋼では最初水素と窒素が多く、時間の経過と共に水素が多くなり、一酸化炭素は極く僅かである。これと真空切削による気泡内のガスの分析結果とはよく一致する。しかしながら気泡発生に対して大きな役割を有する一酸化炭素が気泡中に僅かしか存在しない原因は分らない。このことは Hultgren & Phragmen⁷⁾も言及している如く次の様に説明されるものと思われる。即ち気泡発生時には鋼塊中の気泡内のガスの圧力は1気圧+鋼の静圧であるが、冷却するにつれて圧力が高くなり、一酸化炭素が分解して炭素と酸素になり拡散するのに十分な高温であるために炭素と酸素が周囲の鋼中に吸収される。然しながらさらに低温になるにつれて高温で生成した酸化物は鋼から分離しガスは酸化され、周囲の鋼は炭化され、気泡内の圧力が

減少するにつれて周囲から水素、窒素が浸入し、水素窒素含有量が多くなる。またこのように考えると気泡中のガスに遊離状態の酸素が存在していることも説明される。

V. 結 言

熔鋼中に酸素、水素を吹き込んで気泡を発生させ、真空切削装置で切削して気泡内のガスの分析を行った。その結果

- 1) 気泡内のガスは水素、窒素が主成分であり、一酸化炭素、二酸化炭素、メタンは極めて僅かである。
- 2) ガス中には遊離の酸素が含まれている。
- 3) 脱酸を行っていない鋼に発生する気泡内のガスは大部分窒素で水素は少く、脱酸剤を投入した鋼では水素

が多く窒素は僅かであることが判明した。

(昭和 30 年 9 月寄稿)

文 献

- 1) P. Klinger: Stahl u. Eisen 46 (1922) 445
- 2) 小平 勇: 日鉄八幡製鉄所研究報告 16 (1937) 160
- 3) H. D. Hibbard: Iron age 129 (1932) 715
- 4) 藤井毅彦: 鉄と鋼, 第 38 年 (昭和 27 年) 188
- 5) Müller: Stahl u. Eisen 2 (1882) 531
" 3 (1883) 443
- 6) Klinger: Kruppsche Mh Bd 6 (1925) 11
- 7) Hultgren & Phragmen: Trans. AIME 135 (1939) 133

冷間引拔せる鋼管中の残留応力 (II)*

今 井 宏**

RESIDUAL STRESS IN COLDADRAWN STEEL TUBINGS (II)

Hiroshi Imai

Synopsis:

Following the previous report of some studies on residual stress measurements, the author studied in this report the sinking and plug drawing of wall thickness, outside diameter ratio, about 10% steel tubings, and investigated on the relations between residual stress and two drawing conditions, namely die contour and reduction.

The results clarified were summarized as follows.

- a) In case of sinking (Fig. 6 & Fig. 7)
 - a.1) Residual stress increased with the increase of outside diameter reduction.
 - a.2) The larger the die angle, within limit of about 10% reduction of outside diameter, the residual stress of sunk steel tubings were greater.
 - a.3) On the other hand, when in excess of 15% reduction of outside diameter, the residual stress of sunk steel tubings with smaller die angle became greater.
 - a.4) Within 10~15% reduction of outside diameter, almost no influence of die angle could be observed.
- b) In case of plug drawing (Fig. 8 & Fig. 9)
 - b.1) By reduction of the wall thickness the residual stress decreased remarkably with the increase of reduction of wall thickness.
 - b.2) In case of about 10% reduction of the wall thickness, the residual stress generally increased with the increase of the outside diameter reduction and the die angle.
 - b.3) In case of about 20% reduction of wall thickness, when reduction of the outside diameter and die angle were smaller, considerable negative stress remained on outer surface, but they decreased with the increase of the die angle. In case of larger reduction of the outside diameter, this phenomenon could not be observed and a comparatively smaller positive residual stress occurred regardless of the die angle.
 - b.4) In conclusion, when cold-working steel tubing, a moderate reduction of outside diameter and a sufficient reduction of wall thickness are required for the manufacture of cold-drawn steel tubing with smaller residual stress.

* 昭和 29 年 10 月本会講演会に発表, ** 日本特殊鋼管株式会社, 工