

従つて単に親和力の点より見れば鑄込中に Al, C, Si, Cr, Mn 及び Fe の順に酸化されることが推定される。然しこれは平衡状態の場合であつて比較的短時間の酸化反応に於ては各元素の反応速度が重要な因子となるが、従来これに関する研究は殆んどない。

筆者等が 1575°C に於ける各種元素の酸素による酸化速度に就てその大凡の比較を行つた一例を Fig. 3 に示す。

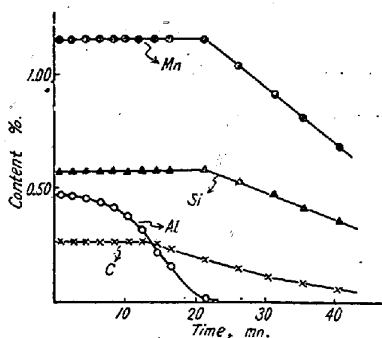


Fig. 3. Oxidation of various elements in molten steel by air.

これは C, Si, Mn を略々同一モル濃度 (約 1%) 存在せしめ Al も相当含有せる場合の酸化状態であつて、モル濃度で Al 量が C 量の約 60% 以下に於て始めて C が酸化し、C 量及び Al 量が Si 量に対して夫々 75% 及び 10% 以下に低下して後 Si 及び Mn が酸化をはじめている。

また夫々の成分の酸化開始後 5 分間に於ける酸化反応速度恒数 ( $k_0$ ) を概算すると C が酸化し始めた時の Al 及び C の  $k_0$  は夫々  $0.0061$  及び  $0.0009 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{mn}^{-1}$ , 又 Si 及び Mn の酸化し始めた点では Al, C, Si 及び Mn は夫々  $0.0245$ ,  $0.0018$ ,  $0.0007 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{mn}^{-1}$  である。

従つて熔鋼中の成分濃度によつても酸化速度は可成り変化するが前述の酸素との親和力と併せ考えると、Al の存在は他元素の酸化を減少し、又 Al が或る程度以下の場合 C の存在によつて Si, Mn の酸化が減少し、Si の場合に就ても同様である。

#### IV. 結 言

以上熔鋼の空気による酸化に及ぼす Si 及び Mn の影響並びに各種元素の酸化に就て一考察を加えたがこれを括約すると

1) Si 及び Mn が夫々単独に共存する場合 Si 及び Mn 量に比例して熔鋼の酸化による  $\text{SiO}_2$  及び MnO は増加する。

2) Si 及び Mn が共存する場合 Si 量一定ならば Mn 量に、又 Mn 量一定ならば Si 量に夫々比例して MnO 或いは  $\text{SiO}_2$  生成量は増加する。

3) 各種元素の酸素との親和力及び酸化速度に関する簡単な実験からこれ等元素が共存する場合の酸化傾向に一考察を加えた。

#### (67) 窒素造塊法に関する研究 (I)

(鑄型内熔鋼の雰囲気による酸化防止に対する窒素及び浮板の効果)

Studies on the Ingot Making Process in Nitrogen Atmosphere (I)

(Effect of Nitrogen and Floating Boards on the Oxidation Prevention of Molten Steel in Ingot Molds)

Takaaki Shimose, et alii.

K.K. 神戸製鋼所研究部 工 高尾善一郎

工〇下 瀬 高明

技術部工 斎藤克己

#### I. 緒 言

大型鍛材の機械加工中に問題となる地疵の主因はサンド及びゴーストによるものと考えられる。之が消滅乃至軽減対策としては溶解、造塊、鍛錬及び熱処理作業の各工程の厳密な管理が必要であり当社でも特に溶解、造塊作業面で温度管理を始めとして各種の管理が実施されている。前記の鋼塊内サンドの成因としては後述の如く種々の原因が考えられるが之等の中造塊時に於ける熔鋼の空気による酸化が相当有力な因子であろうと考えられる。造塊時熔鋼の空気による酸化の原因としては

- イ. 出鋼時熔湯の空気による酸化
- ロ. 鍋下熔湯の空気による酸化
- ハ. 懸堰内及び懸堰下熔湯の空気による酸化…上注法
- ニ. 注入管内熔湯の空気による酸化…下注法
- ホ. 鑄型内熔湯の雰囲気による酸化

等が考えられ種々の報告が見られる。本実験に於ては鑄型内熔鋼の雰囲気による酸化防止に対する窒素及び浮板の効果を鋼塊表面状況及びスカムの点から検討したのでその結果に就て報告し度い。

#### II. 実 験 結 果

(i) 下注鋼塊に就て: 10 t 塩基性電気炉にて熔製せる F5 に就て窒素吹込法, 普通法, 浮板使用法を比較検

討した。使用鑄型は 1.1 t 底大ガスマン型下注鋼塊で窒素吹込鋼塊の場合は Fig. 1 に示す如き窒素吹込装置を注湯に先立ち鑄型内に挿入し底部の窒素放出部を鑄型底部に位置せしめ、注湯開始後鑄型内湯面上昇と共に窒素吹込装置を漸次上昇せしめ押湯部に至らしめた。浮板使用鋼塊の場合の浮板は Fig. 2 に示す如き松板を乾燥して使用した。A, B は可及的鑄型内熔湯表面と鑄型内雰囲気とを遮断する目的で C はソ連法を検討する目的で実験した。鋼塊表面状況は窒素吹込法は普通法浮板使用法に比較し圧倒的に

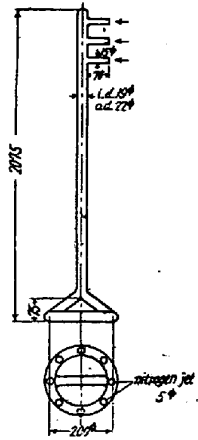


Fig. 1. Nitrogen blowing apparatus A.

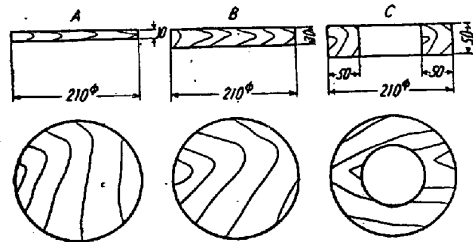


Fig. 2. Floating boards.

美しく普通法と浮板使用法との間には大差がなかつた。鋼塊表面状況を良好にする為普通鑄型内面にタールを塗布するが鑄型内雰囲気中には Table 1 に示す如く相当量の酸素が含有されている。斯る組成の雰囲気内へ窒素を吹込めば湯熱による上昇気流により雰囲気中の酸素含有量は漸減し熔湯表面は窒素にて被覆されるであろう。

(ii) 上注鋼塊に就て: 10 t 塩基性電気炉にて熔製せる SKF6 に就て窒素吹込法, 普通法を比較検討した, 使用鑄型は 2 t 砲身型上注鋼塊で窒素吹込鋼塊の場合は Fig. 3 に示す如き窒素吹込装置を注湯に先立ち押湯上部に設置し懸堰下熔湯の空気による酸化を防止すると共に Fig. 4 (図省略, 会場で掲示) に示す如き窒素吹込装置により鑄型内熔湯の雰囲気による酸化を防止した。スカム生成量は圧倒的に少くなり顕著なる効果を認めた。尚, 本鋼塊は熱送なる為鋼塊表面状況の比較は出来なかつた。

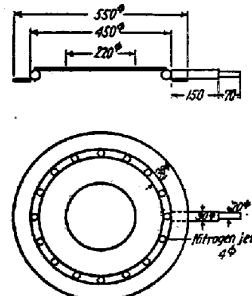


Fig. 3. Nitrogen blowing apparatus B

つた。  
(iii) スカムに就て: スカムの成因としては

- イ. 出鋼時熔滓の混入
  - ロ. 樋, 取鋼煉瓦の侵蝕
  - ハ. 出鋼時熔鋼の空気による酸化
  - ニ. 鍋下熔鋼の空気による酸化
  - ホ. 懸堰煉瓦の侵蝕
  - ヘ. 注入管及びランナー煉瓦の侵蝕
  - ト. 鑄型内熔鋼の雰囲気による酸化
- 上注法の場合 }  
下注法の場合 }

等であり組成的には  $FeO-MnO-SiO_2-Al_2O_3-CaO-MgO$  の六元系鋼滓として差支えなからう。鋼塊表面状況より考えてスカムの成因としてはトの鑄型内熔鋼の雰囲気による酸化が相当有力と考えられる。即ち窒素吹込法の場合熔湯表面のスカムは  $FeO, MnO$  含有量の少い  $SiO_2-Al_2O_3-CaO-MgO$  系鋼滓であり普通法の場合には,  $FeO, MnO$  含有量の相当高い  $FeO-MnO-SiO_2-Al_2O_3-CaO-MgO$  系鋼滓が生成されていると考えてよいのではない。Table 2 に上注鋼塊表面部に附着していたスカムの分析例を示したが上記の考察を裏書しているものと思う。 $FeO-MnO-SiO_2-Al_2O_3-CaO-MgO$  系鋼滓の粘性を支配する因子は  $FeO, MnO$  含有量であるから両者の間には当然粘性の差が有る筈で粘性の大なる窒素吹込法の場合にはスカムは中央部に集合し粘性の小なる普通法の場合には鑄型内に拡がりその一部は鋼塊表面部に附着するであろう。鋼塊下部及び中央部表面状況の両者の差は斯る原因に依るものと考えられる。鋼塊の上部 1/3 は両者のスカム生成量に大差がないが若しこの場合両者の組成が同一なりとすれば鋼塊上部表面状況に大差を生ずる事はない筈である。従つて窒素吹込法の場合鋼塊の上部 1/3 で生成せる如く認められたスカム状のものは窒素の冷却効果によりスカム周辺部熔湯表面に生成せる鉄の凝固被膜と考えられ鋼塊上部でこのスカム状のものを採取して見た所金属鉄であつた。以上述べた事実から窒素吹込法により鑄型内熔湯表面のスカム生成量が減少するならば極端なる低温鑄込を行つて而も熔湯の空気による酸化を防止し得て大型鍛材の地疵の主要原因であるゴースト及びサンドを消滅させることが出来るであろう。

### III. 結 言

鑄型内熔鋼の雰囲気による酸化防止対策としての窒素及び浮板の効果を鋼塊表面及びスカムの生成状況より検討し次の結論を得た。

Table 1. Chemical composition of atmosphere in ingot molds.

W 5353

Mold plate No.	Position of gas sampling	Chemical composition of gases (%)				References
		CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CO	others	
1st mold plate	1/3	3.4	11.0	6.8	78.8	Ordinary process
	1/2	3.0	8.0	8.4	80.6	
	2/3	3.4	3.6	14.0	79.0	
2nd mold plate	1/5	4.4	3.6	27.2	64.8	Wood throwing process
	3/5	2.0	2.0	28.2	67.8	
	4/5	3.8	0.4	22.8	73.0	

W 5365 (SF 45)

Mold plate No.	Position of gas sampling	Chemical composition of gases' (%)				References
		CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CO	others	
1st mold plate	1/4	0.4	14.0	4.4	81.2	Ordinary process
	1/2	0.8	14.4	3.2	81.6	
	3/4	0.8	10.0	7.0	88.5	
	9/10	0.8	3.2	15.2	80.8	
2nd mold plate	1/5	6.0	6.4	14.0	73.6	Wood throwing process
	1/2	2.6	1.6	24.8	71.0	
	3/4	1.2	0.4	22.4	76.0	
	hot top	1.0	0.6	23.4	75.0	

W 5371

Mold plate No.	Position of gas sampling	Chemical composition of gases (%)					References
		CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>	
1st mold plate	1/4	2.8	8.0	6.2	1.2	5.6	Ordinary Process
	1/3	2.2	3.4	13.2	2.8	23.8	
	1/2	1.2	1.8	17.4	2.8	41.2	
	3/4	0.6	1.4	17.6	3.2	57.2	
2nd mold plate	1/4	5.2	2.0	31.6	6.0	28.2	Wood throwing process
	1/3	3.0	1.4	32.8	9.2	34.2	
	3/4	1.0	0.6	24.6	4.2	60.0	
	4/5	0.6	0.6	19.6	3.2	71.2	
3rd mold plate	1/4	4.2	5.2	10.2	2.8	16.6	Rosin throwing process
	1/2	1.4	1.8	16.0	2.8	44.4	
	3/4	0.6	0.8	15.2	3.6	33.6	

Table 2. Chemical composition of scum adhered to surface of ingots.

		FeO	MnO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO
Nitrogen blowing process	top	2.84	14.35	42.35	27.20	—
Ordinary process	top	4.62	33.32	50.75	3.45	0.16
	bottom	5.15	33.32	49.50	2.35	0.16
Wood throwing process	top	5.86	33.70	47.75	3.20	—
	bottom	6.21	33.20	48.00	0.75	0.48

- 1) 浮板は大した効果が無い。
- 2) 窒素は著効がある。
- 3) スカムの成因としては鑄型内熔鋼の雰囲気による酸化を重視しなければならぬ。

(68) 窒素造塊法に関する研究 (II)

(窒素造塊法に関する二、三の追加検討及び理論的考察)

Studies on the Ingot Making Process in Nitrogen Atmosphere (II)

(Some additional Studies and Theoretical Considerations of the Ingot Making Process in Nitrogen Atmosphere)

Takaaki Shimose, et alii.

K. K. 神戸製鋼所研究部 工〇下瀬高明  
工平野坦  
垣内勝美

I. 緒 言

大型鍛材の地疵防止対策として熔湯の酸化を防止して低温鑄込を行う方法が考えられその一策として窒素造塊法を取上げ 10t 塩基性電気炉に就て実験せる結果を前報で説明した。本報告に於ては窒素造塊法に関する追加検討として

- 1) 圧延後鋼塊表面状況
- 2) 表面下 (Sub-surface) 疵発生状況
- 3) 鋼塊内外部瓦斯分析 酸素・窒素
- 4) 鋼塊内外部清浄度・結晶粒度
- 5) 鋼質に及ぼす窒素の影響

を検討し更に窒素造塊法に就て若干の理論的考察を行つたので以下報告し度い。

II. 実 験 結 果

1) 圧延後鋼塊表面状況: 前報で試験した F5 1・1T 底大ガスマン型鋼塊 18 本を分塊工場にて 240mmφ に荒延後鋼塊表面状況を調査した。即ち濃度 7~3% (平均 5%) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 槽中 80°C で 30 分酸洗し酸洗後の鋼塊本体部 (全長 210cm) を top 側から bottom 側に亘つて 4 等分し各面の疵の種類及び量を記録した。(表省略) 疵の内圧倒的に多い気泡疵の合計で判定すると窒素造塊法は普通造塊法、木板造塊法に比較し優秀なる事が分る。

2) 表面下 (Sub-surface) 疵発生状況: 大型鍛材の地疵を防止する為には鋼塊表面状況のみならず表面下も

健全であることを要する。之が対策として普通鑄型処理が行われているが鋼塊表面状況のみが問題ならばタールで充分であるが低温鑄込に於ける熔湯の酸化防止を目的とするならばタールにては後述の如く不充分である。又タールを厚目に塗ると鋼塊表面状況は良好となろうがスキンプローホールの生成が問題となろう。表面下疵発生状況を検定する規準は現在の所皆無であるので MIL-M-11266 に準拠して行つた。前報の F5 は Fig. 1(a) の

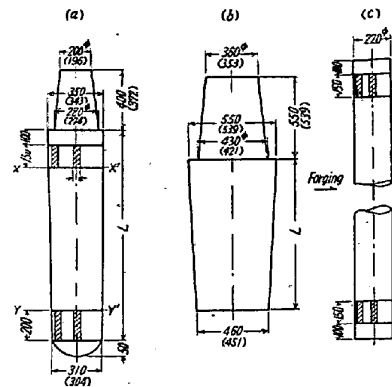


Fig. 1. Sampling method from test ingots.

xx', yy' 断面を, SKF6 は Fig. 1(b) を (c) の如く鍛造した後 xx', yy' 断面を (1+1) HCl にて 70°C, 40分間マクロ腐蝕試験した。結果を写真 1, 2, 3(省略) に示す。鋼塊表面状況を良好にする為タールを塗布する場合はタールの水分含有量及び塗装法の管理を充分行わなければ写真 2 (省略) に示す如きスキンプローホールが生成されるに至るであろう。窒素造塊法の場合は普通造塊法に比較し前述の如く鋼塊表面状況は良好である故タール塗装量を抑えて鋼塊表面下疵の発生を抑制する事が出来よう。

- 3) 鋼塊内外部瓦斯分析 酸素・窒素
- 4) 鋼塊内外部清浄度・結晶粒度

Fig. 1 に斜線を施したる位置よりホロードリルを使用し試料を切出し之を更に Fig. 2 に示す試料採取要領

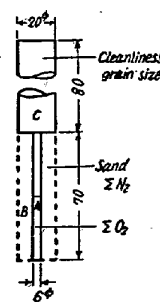


Fig. 2. Sampling method from test specimen.

に従い試料を採取し試験に供した。サンド(温硝酸法) 酸素(真空熔融法) 窒素(全窒素及び窒化アルミニウム) 分析値及び清浄度, 結晶粒度測定結果を Table 1 (省略) に示す。試験法其他に若干の疑問点が残留するが一応前記の表より次の如き傾向を窺う事が出来る。

(a) 酸素(真空熔融法) 普通法, 窒素法とも大差がない。