

- 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

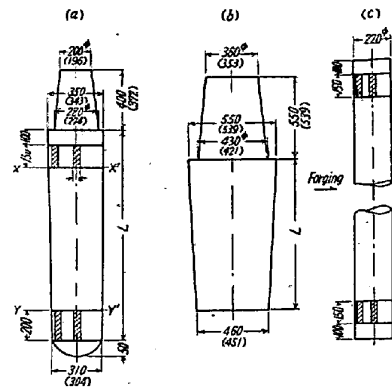


Fig. 1. Sampling method from test ingots.

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

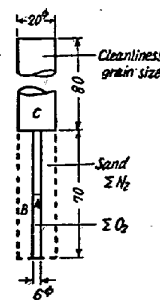


Fig. 2. Sampling method from test specimen.

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。

(b) サンド(温硝酸法) F5 (SE 5944) の場合普通法に比較し窒素法の場合  $[O]SiO_2 + [O]Al_2O_3$  が低値を示す。之は窒素の影響と考えられる。他の場合は大差がない。

(c) 窒素(全窒素及び窒化アルミニウム) 普通法, 窒素法とも大差がない。尚, 窒素含有量の問題に就ては後述し度い。

(d) 清浄度: 測定法には相当問題があるが一応学振法に準拠した結果によれば普通法に比し窒素法が清浄である。

(e) 結晶粒度: 学振法に準拠した結果によれば普通法, 窒素法とも大差がない。

5) 鋼質に及ぼす窒素の影響: 鋼質に及ぼす窒素の影響に就いては内外多数の論文が見られるが窒素造塊法によつて鋼塊中窒素含有量は殆んど増加を見ない故鋼質に及ぼす窒素の影響は考慮しなくてもよい。

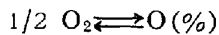
### III. 窒素造塊法の理論的考察

1) 鑄型内雰囲気による熔湯の酸化: 鑄型内雰囲気中水素を今考慮外におき鑄型内雰囲気を  $CO-CO_2-O_2-N_2$  系と考え熔湯の酸化を考察する。雰囲気を構成する瓦斯組成中  $N_2$  は不活性瓦斯である故, 酸化性瓦斯である  $O_2$  と  $CO/CO_2$  の比の酸化に及ぼす影響を検討した。

a)  $O_2$  の影響: 矢島忠利氏によれば熔鉄の酸素飽和値と温度との間には次式が成立する。

$$\log [O] = -\frac{5756}{T} + 2.536 \dots (1)$$

又 J. Chipman によれば熔鉄 (Fe-O 系) と気相中の酸素  $O_2(g)$  との間の平衡関係は次式の如く示される。



$$\log a_0/p_{O_2}^{1/2} = \frac{6232}{T} + 0.125 \dots (2)$$

茲に  $a_0$  は熔鉄中の酸素の活量で酸素飽和値迄  $[O]\%$  に等しいと見て大過はない。即ち

$$a_0 = [O] \dots (3)$$

(1), (2), (3)式より酸素飽和値, 酸素分圧及び雰囲気中酸素含有量と温度との関係を求めると Table 2 の如くなる。

同表より例えば  $1600^\circ C$  に於ては  $p_{O_2} = 1.11 \times 10^{-8} atm = 8.44 \times 10^{-6} mmHg$  に於て已に酸素飽和値  $0.294\%$  に達する。この場合の雰囲気中酸素含有量は  $0.07111\%$  であり, これより雰囲気中酸素含有量が高くなると同温度に於て熔湯面に FeO 滓を生ずることとなる。

b)  $CO_2/CO$  の影響: J. Chipman によれば

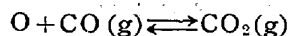


Table 2. Relation between oxygen saturated value, oxygen partial pressure, oxygen content in ingot mold and temperature.

Temperature( $^\circ C$ )	1500 $^\circ C$	1550 $^\circ C$	1600 $^\circ C$
Oxygen saturated value [O](%)	0.195	0.241	0.294
Oxygen partial pressure $p_{CO_2}(atm)$	0.08200	0.08483	0.07111
Oxygen content in ingot mold (%)	0.08200	0.08483	0.07111

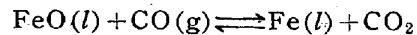
$$\log p_{CO_2}/p_{CO} = 8316/T - 4.53 \dots (4)$$

熔湯面に FeO 滓を生ずるに至る臨界酸素含有量に相当する  $p_{CO_2}/p_{CO}$  の比を(4)式より求めれば Table 3 の如くなる。

Table 3. Relation between  $p_{CO_2}/p_{CO}$  corresponding to critical oxygen content and temperature.

Temperature( $^\circ C$ )	1500 $^\circ C$	1550 $^\circ C$	1600 $^\circ C$
$p_{CO_2}/p_{CO}$	0.235	0.257	0.282

H. Schenck は



の  $1517^\circ C$  以上に於ける平衡を熱力学的に計算し次の如き関係を得ている。

$$\log K (= p_{CO_2}/p_{CO}) = 27900/4.575T - 4.33 \dots (5)$$

さらに三本木氏は前記平衡を  $1520 \sim 1670^\circ C$  の温度範囲に亘つて実測し次の如き関係を得ている。

$$\log K (= p_{CO_2}/p_{CO}) = 4158.87/T - 3.2407 \dots (6)$$

(5), (6) 式より  $p_{CO_2}/p_{CO}$  と温度との関係を求めると Table 4. の如くなる。

Table 4. Relation between  $p_{CO_2}/p_{CO}$  and temperature.

Temperature( $^\circ C$ )	1500 $^\circ C$	1550 $^\circ C$	1600 $^\circ C$
$p_{CO_2}/p_{CO}$			
H. Schenck	0.129	0.103	0.0835
K. Sanbongi	0.127	0.108	0.0946

同表の値より  $p_{CO_2}/p_{CO}$  が小さければ FeO は還元され, 大きければ Fe が酸化されることとなる。Table 5 (省略) に前報の鑄型内雰囲気組成一例を再掲したが鑄型内雰囲気組成中酸素含有量は前記 Table 2 の臨界値を遙かに超え  $p_{CO_2}/p_{CO}$  比も  $0.03 \sim 1.00$  の範囲に變動し其の中の相当数が Table 3, 4 の臨界値を超過している。

2) 熔湯中活性元素の酸化開始温度: 熔湯中には鉄の随伴元素として Mn, Si, Cr, V, Ti, Al 等が含有される。かかる場合の計算の規準は皆無であるので之等の元素が又単独に 熔湯中に 存在する 場合の 酸化開始温度 (前述の湯面模様生成開始温度) を次に考察して見た。今 C : a%, X (ある活性元素) : b% の場合の温度と酸素含有量の関係は Fig. 3 (a), (b), (c) の如くなる。

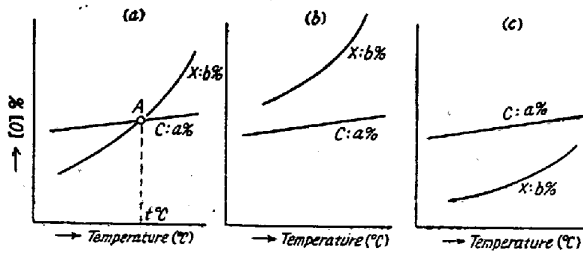
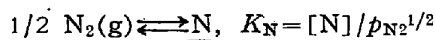


Fig. 3. Oxidation beginning temperature of active element in molten steel.

(a) の場合は両者の交点 A に相当する温度 t°C 以上では C の脱酸力が X の脱酸力に打克つ為 X は酸化しないが温度が t°C 以下となると逆に X の脱酸力が C の脱酸力に打克つ為 X が酸化し始める事となる。(b) の場合は温度が低下しても X の脱酸力が C の脱酸力より強力とならない為 X は酸化しない。又 (c) の場合は C の脱酸力が X の脱酸力より強力なる為高温時に X の酸化が開始するわけである。(a) の温度 t°C 以上の場合及び (b) の場合の如く X が C の上に来る場合は 熔湯中の C が X の酸化を防止する為窒素を使用しても X の酸化と云う点では普通法と何等差異が無い。逆に (a) の温度 t°C 以下の場合及び (c) の場合の如く X が C の下に来る場合は 熔湯中の C が X の酸化を防止しない為窒素を使用すると X の酸化が防止されるわけである。即ち窒素造塊法は低温鑄込の場合適用して有効な事が知られる。Fig. 4, 5, 6, 7, 8 (省略) の Mn, Si, Cr, V, Ti の酸化開始温度から脱酸力の強弱に従つて前記 Fig. 3 の各々の場合のあることが判らう。

3) 熔鉄の窒素吸収: 熔鉄の窒素吸収に就ては従来相当数のデータが文献に見られる。熔鉄の窒素吸収は次の平衡式によつて現わすことが出来る。



$$\therefore [N] = K_N p_{N_2}^{1/2} \dots \dots \dots (7)$$

斎藤, 川合, 栗野氏による 熔鉄中窒素飽和値と温度との関係を引用すると (8) 式及び Table 6 の如くなる。

$$[N] = 1.4 \times 10^{-5} t + 1.66 \times 10^{-2} \dots \dots \dots (8)$$

(7) 式からも明らかなる如く普通造塊法を窒素造塊法としても窒素分圧の変化は大したものではないから (窒素

Table 6. Relation between nitrogen saturated value and temperature.

Temperature(°C)	1500°C	1550°C	1600°C
Nitrogen saturated value (%)	0.037 <sub>6</sub>	0.038 <sub>3</sub>	0.039 <sub>1</sub>

気流中  $p_{N_2} = 1 \text{ atm}$ , 空气中  $p_{N_2} = 4/5 \text{ atm}$  熔鉄中の窒素含有量はさして増加しないと想像されるが事実 Table 1 からも明らかなる如く窒素含有量は増加していない。

#### IV. 結 言

圧延後鋼塊表面状況, 表面下 (Sub-surface) 疵発生状況, 鋼塊内外部瓦斯分析 (酸素・窒素), 鋼塊内外部清浄度・結晶粒度, 鋼質に及ぼす窒素の影響の諸点に就て前報に引続き追加検討し窒素造塊法が普通造塊法に比し優れている事を知ると共に窒素造塊法を理論的に考察し鑄型内雰囲気による 熔湯の酸化, 熔湯中活性元素の酸化開始温度, 熔鉄の窒素吸収の諸点を検討した。

### (69) セミキルド鋼の脱酸と表面気泡 について

#### Deoxidation of Semi-killed Steel and Sub-Surface Blow Holes of Ingots.

Takeshi Kato, et alii.

八幡製鉄所

工〇加藤 健・工今井 純一  
木下 孝之・清水 正晴

#### I. 序 言

前大会に於て, セミキルド鋼に関する研究の一部として, 鋼塊の表面気泡の状況と鋼片の縦疵との関係について報告した。その際, 種々の気泡状況を得るべく, 脱酸度を広く変えた試験鋼塊を作つたわけであるが, 今回はこれ等の鋼塊の表面気泡の状況と脱酸度との関係について報告する。

#### II. 実験の範囲

対象とした鋼塊は 60 t 塩基性平炉で熔製された C = 0.16~0.25%, Mn = 0.37~0.54% の下広角型 4 t 鋼塊で, 取鍋においては Si のみ或は Al を併用して種々の程度の脱酸を行い, 鑄型に於ては試験鋼塊のみは全然 shot Al を加えていない。但しこの試験鋼塊と隣接する鑄型に注入され, shot Al によつて脱酸を調整した鋼塊