

論 文

鉄鋼中の気泡に関する研究 (Ⅲ)*

(CO による気泡の発生と脱酸との関係)

藤 井 毅 彦**

STUDY ON BLOWHOLES IN IRON AND STEEL (III)

(The Formation of Blowholes by CO Gas and Deoxidation)

Takehiko Fujii

Synopsis:

Although it is important to eliminate blowholes or pinholes in iron and steel, the mechanism of growth of them has not been yet sufficiently studied. As a first step to study this mechanism, vacuum-cutting apparatus was designed and chemical composition of gas in blowholes was studied.

Blowholes caused by CO gas grow in rimmed steel but they do not grow in killed steel, because they are deoxidized. This limit of blowhole formation can be decided by calculation from the equilibrium constant but experimentally was not obtained to this day. Therefore the relation between formation of blowholes by CO gas and Si, Mn, Al deoxidation was explained experimentally and the results of experiments were compared with calculation values from the equilibrium constant.

Blowhole samples were melted in a 100kg basic high-frequency electric furnace. When the temperature of molten steel attained to 1600°C, deoxidation reagents (Si, Mn, Al) were added in different quantities. Some times after deoxidation, oxygen gas was lanced into molten steel for 30 seconds and by reaction of C and O, CO gas evolved violently. 25kg of molten steel was immediately tapped to ladle and then poured to 16kg ingot. In succession, oxygen gas was lanced again to the rest molten steel in the furnace for 30 seconds and poured to a 16 kg ingot. Accordingly from one melt of 100kg, four ingots were obtained and they were different in Si, Mn, Al and oxygen contents. These ingots were cut lengthwise and the distribution of blowholes were investigated. The results gained from this experiments were as follows.

- 1) Even if carbon content was as high as compared with usual rimmed steel, blowholes by CO gas were same as rimmed steel and primary and secondary blowholes exists.
- 2) When deoxidized by Si, the limit of blowhole formation was 0.10% Si for 0.33~0.40% C and 0.20% Si for 0.40~0.80% C. This limit was raised by carbon content and corresponds to a curve which was calculated by the equilibrium constant and the melting point.
- 3) When deoxidized by Al, the limit of blowhole formation was 0.01% Al.
- 4) When deoxidized by Mn, the blowhole formation was not prevented for weak deoxidation power of Mn.

I. 結 言

さきに鉄鋼中の気泡の発生機構を究明する一手段として、気泡中のガスを分析するために真空切削装置¹⁾を組み立て、種々の材料について切削し、気泡中のガスの分析を行つて、気泡中のガスは大部分水素であり、他は窒素それにつぐことが判明した²⁾。さて鉄鋼中に発生する気泡の原因としてはCO、水素、窒素等が考えられるが、リムド鋼の様に熔鋼の酸素濃度が凝固鋼に比して高く、

従つてCOの発生圧が大きい場合には Hultgren & Phragmén³⁾ 他多数の研究の如く主としてCOによつて気泡が発生すると考えてよい。然しながらセミキルド鋼キルド鋼になるに従つて脱酸剤を投入し、熔鋼の酸素濃度が減少するのでCOによる気泡は考えられなくなる。このCOによる気泡が発生しなくなる限界は脱酸剤の

* 昭和 27 年 4 月本会講演大会にて発表

** 住友金属工業株式会社、和歌山製造所
技術部研究試験課

投入量に関係するのであり、優秀なセミキルド鋼、キルド鋼を製造するにはこの間の事情を明らかにしなければならない。Hultgren & Phragmén³⁾ はリムド鋼に於いて 0.5% Mn に 0.05% 程度の少量の Si を添加することにより、rimming 作用が可なり異なることを報告しており、Macnair⁴⁾ は同一鑄込に於いて脱酸剤の量を変え、リムド鋼、セミキルド鋼、キルド鋼を鑄込み、その鋼塊組織について論じている。又 Chipman⁵⁾ は平衡状態に於ける平衡係数の計算結果から 0.25% 以上の Si 0.50% 以上の Mn を含有しているキルド鋼では CO ガスは発生し得ないとしている。さらに Sims⁶⁾ は鑄鋼に於いて脱酸剤として存在する Si は CO ガスの発生を抑制し、熔鋼中から CO ガスの発生を阻止する Si の最少量は 0.25% であると考えている。然しながらこれらの研究結果はいずれも理論値からの推量乃至は極めて定性的な実験結果であり、その間の事情を明らかにしていない。従つて CO による気泡の発生と脱酸との関係を明らかにするためにリムド鋼に比して高炭素含有量の領域で、熔鋼中に酸素ガスを吹き込み、酸素と炭素を作用させることにより CO を発生させ、熔鋼中の脱酸剤の量を種々に変えて小鋼塊に鑄込み気泡発生状況を調べた。

II. 実験方法

試料の溶解は 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 を溶解し、熔鋼の温度が 1600°C に達したときに脱酸剤（Mn, Si, Al）を種類及び量を変えて投入し、投入後脱酸剤が十分に熔鋼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、ハーデー法酸素分析試料、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ある）に注入し、16 kg 鋼塊に鑄込む。更に残りの熔鋼に酸素ガスをポンベから圧力 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 鋼塊に鑄込む。更に残りの熔鋼に酸素ガスを 30 秒吹き込み同様に試料採取後熔鋼 25 kg を 16 kg 鋼塊に鑄込む。最終回も同様な操作を行う。かくして一溶解により酸素含有量を異にした鋼塊 4 本が出来る訳である。尚この溶解中熔鋼の温度は常に一定に保つようにし、炉中では 1600°C に、鑄込温度は 1600°C~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

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

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。従つてこれを基準にしてさらに高 Mn 含有の鋼塊を作るときには Me-Mn を投入し Mn 量を調節したがその時の Si 含有量は 0.01~0.05% で Si による脱酸の影響は殆んどないものと考えた。

Si 脱酸のときも同様に Mn 含有量は 0.15~0.20% で脱酸に対して影響はなく、Al 脱酸のときも Si, Mn の量は上述の如く影響はないものと考えた。又水素量は平均 17 × 10⁻⁵ wt% でそれは水素ガス発生圧にすれば 0.1 気圧以下で無視してもよく、窒素量は平均 41 × 10⁻⁴ wt% で窒素ガス発生圧にすれば 0.1 気圧に相当し、これも気泡発生に関し無関係であると考えられる。

採取した化学分析試料は C, Si, Mn の分析を行い、水素分析試料は 800°C 抽出水素分析装置で分析を行い、酸素分析はハーデー法で、窒素分析は比色法で分析した。鑄込んだ鋼塊は縦に切断して研磨し、気泡の発生状況を調査した。

III. CO による気泡の発生状況

以上の如き実験を行つて先ず脱酸剤を添加しない熔鋼、Mn で脱酸した熔鋼、Si で脱酸した熔鋼、Al で脱酸した熔鋼に夫々酸素ガスを吹き込み炭素と反応させて CO ガスを発生させ、鋼塊に鑄込んで CO による気泡の発生状況を調査した。

1. 脱酸剤を添加しない場合

Fig. 1 は脱酸剤を添加しない熔鋼に酸素ガスを吹き込んで鑄込んだ鋼塊の凝固状況並に気泡発生状況を示す。C 0.35~0.25% の鋼塊 C 5~C 8 では最初管状気泡と内部気泡が共に発生しているが、酸素を吹き込むことにより全面に細い内部気泡を発生するようになる。C 0.55~0.45% では鋼塊によつては管状気泡が発生しているが大部分は内部気泡で C 含有量が高くなるにつれて気泡の発生状況が烈しくなることを示している。

2. Si 脱酸の場合

Fig. 2 は Si 脱酸を行つた熔鋼に酸素ガスを吹き込んで鑄込んだ鋼塊の凝固状況並に気泡発生状況を示す。

C 0.35%~0.25% の鋼塊では Me-Si 2 g/kg 投入

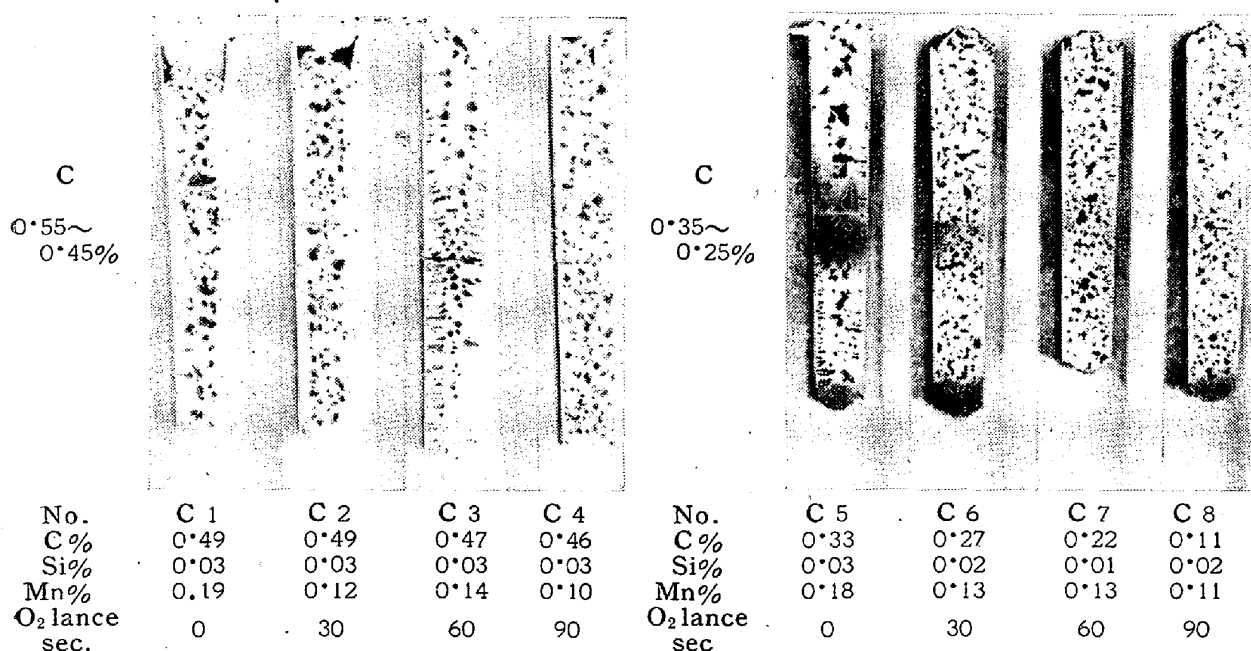


Fig. 1. Blowholes caused by oxygen (no deoxidation)

では2本目 C 10 から内部気泡が発生し, 4g/kg 投入では4本目 C 16 から内部気泡が発生し, 6g/kg 投入では気泡の発生は認められない. それに対し, C 0.55~0.45% の鋼塊では Me-Si 2g/kg 投入で3本目の C 23 は管状気泡が発生し, C 24 も管状気泡である. 4g/kg 投入では C 27 で始めて気泡が発生する傾向にあり 6g/kg 投入では気泡が発生していない. Si 量で比較するときには C 0.55~0.45% の鋼塊では Si 含有量 0.20% (C 23), 0.46% (C 27) で既に気泡が発生しているのに対し, C 含有量の低い C 0.35~0.25% の鋼塊では Si 0.10% (C 10), 0.11% (C 16) 以下で始めて気泡が発生している. 即ち C 含有量が多くなると Me-Si 投入量, 酸素吹込時間が同一でも気泡が発生しやすくなることを示している.

3. Al 脱酸の場合

Fig. 3 に Al 脱酸の鋼塊を示す. C 0.35~0.20% では Al 2g/kg 投入で3本目 C 55 から管状気泡が発生し, C 56 で微細な内部気泡となつている. それに対し C 0.55~0.45% では4本目 C 80 から管状気泡と内部気泡が発生している.

4. Mn 脱酸の場合

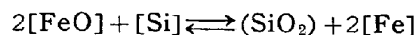
Fig. 4 に Mn 脱酸の鋼塊を示す. Mn は気泡発生を防止する作用即ち脱酸作用が弱く殆んど投入量を増加しても影響は認められない. 然しやはり Me-Mn の投入により1溶解の最初の鋼塊は気泡発生が認められず, 次の鋼塊から管状気泡, 内部気泡と気泡の発生状況が進行している.

IV. 結果の考察

1. Siによる脱酸と CO 気泡の発生

以上の実験結果のうち Si 脱酸の場合をとりまとめたものが Fig. 5 である. 即ち C と Si の関係に於いて C 0.40% 以下の場合には Si 0.10% まで気泡が発生し, さらに C が増加して, 0.80% になると Si 0.20% まで気泡が発生している. 又 Si 含有量がそれ以上の場合には決して気泡は発生していない.

さて FeO を含む熔鉄に Si を添加すれば次の反応が起る.



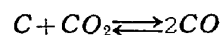
生じた SiO₂ は Si 量の多少により (1) 純固体 SiO₂ (2) FeO-SiO₂ 溶液 (3) 固体 SiO₂ で飽和した FeO-SiO₂ 溶液を生ずるが Körber u. Oelsen⁹⁾ によれば本実験条件即ち Si 量が 0.10% 以上で酸素含有量が 50 × 10⁻³% 以下の場合には固体 SiO₂ の析出範囲に入るわけで, 析出する鋼滓はすべて SiO₂ で飽和されていると考えることが出来る. 従つて平衡定数として

$$K_{Si}^S = [\text{FeO}]^2 [\text{Si}]$$

をとることが出来る. この K_{Si}^S の値は Chipman⁹⁾ 他多数の研究結果があるが柴田, 田尻¹⁰⁾ 両氏によれば

$$\log K_{Si}^S = -\frac{38,147}{T} + 17.51$$

である. 又的場博士¹¹⁾によれば



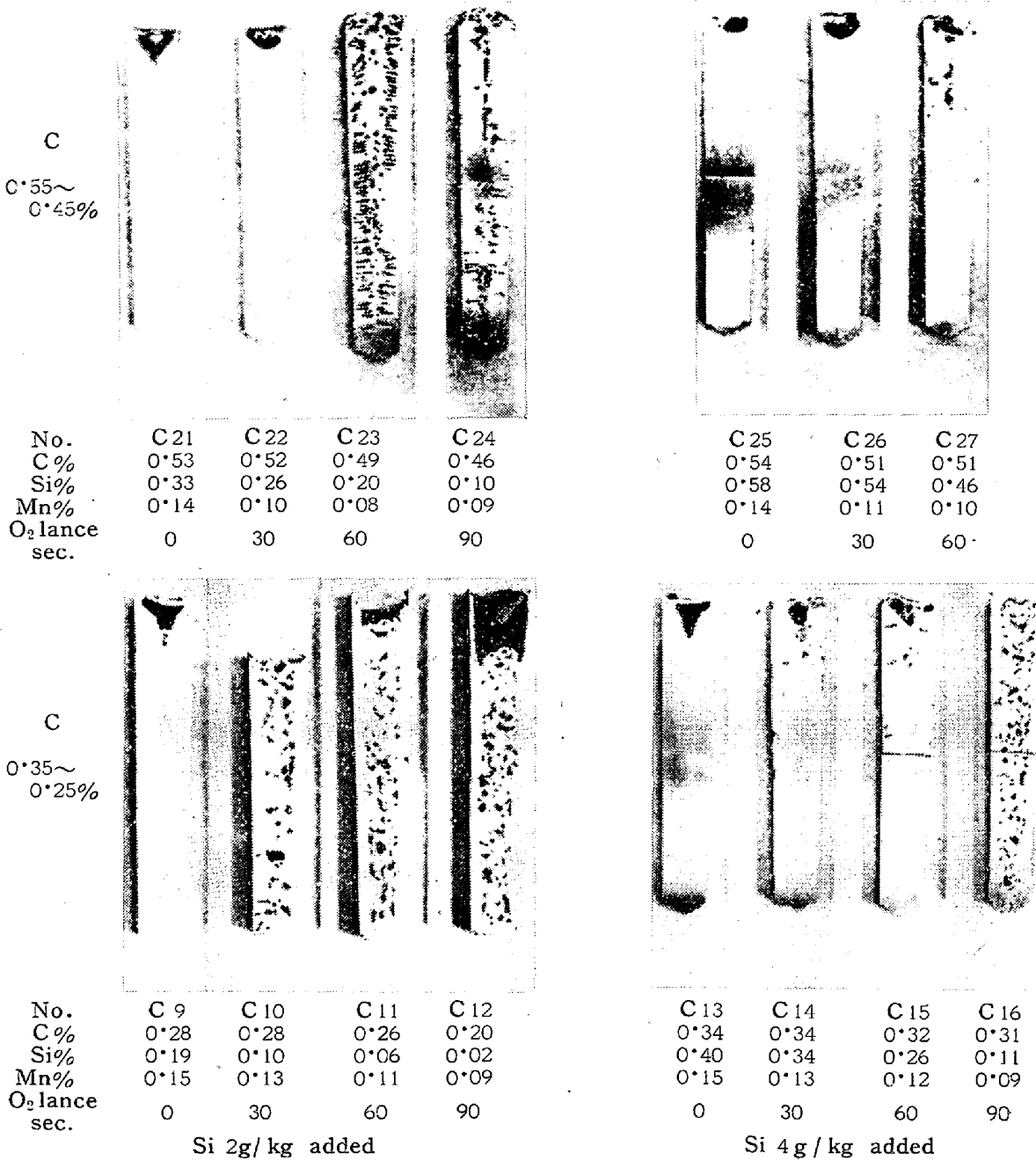


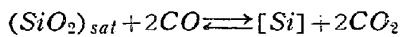
Fig. 2. Blowholes caused by oxygen (Si deoxidation)

の平衡恒数として

$$K_4 = \frac{P_{CO}^2}{[C]P_{CO_2}}$$

$$\log K_4 = -\frac{8,800}{T} + 7.40$$

が適用される。この K_{Si}^S と K_4 から



の平衡恒数 K_{Si-c}^S を計算することが出来る。計算の結果

$$K_{Si-c}^S = \frac{[Si]P_{CO_2}^2}{P_{CO}^2}$$

$$\log K_{Si-c}^S = -\frac{23,217}{T} + 8.19$$

次に K_4 と K_{Si-c}^S から P_{CO_2} を消去して

$$P_{CO}^2 = \frac{[C]^2 K_4 \cdot K_{Si-c}^S}{[Si]}$$

を得る。熔鋼中の P_{CO} は 1 気圧として

$$K_4 \cdot [C] \sqrt{K_{Si-c}^S} = 1$$

となる。今 Fe-C-O 合金に於いて C 量が比較的低い場

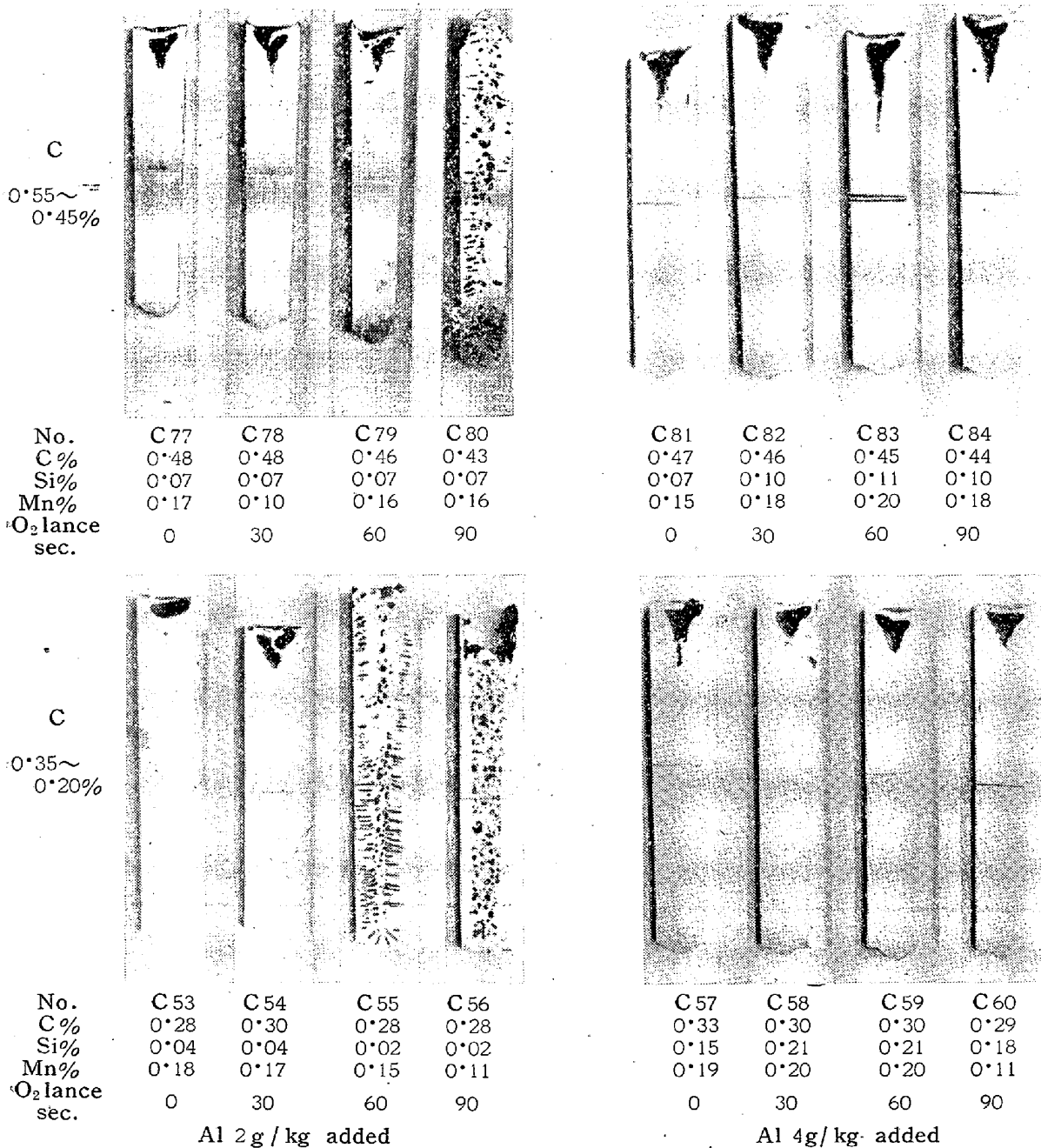


Fig. 3. Blowholes caused by oxygen (Al deoxidation)

合にはその活動度が余り影響をうけず、そのまま適用されたとすればこの式から Si の脱酸効果が C 量との関係に於いて論ぜられる。今この式により C と Si との関係を求めると Fig. 6 の如くなる。即ち曲線よりも上の部分は P_{CO} が 1 at 以上で CO 気泡が発生する領域であり、下の部分は P_{CO} が 1 at 以下で CO 気泡が発生しない領域である。

次に C, Si, Mn の含有量が増加するときには凝固点が降下する訳である。Si, Mn による凝固点降下は無視してもよいが C による凝固点降下は無視することが出来ない。従つて C 量と凝固点の関係を求めたものが Fig. 6

の左方の曲線であり、この曲線より左方で CO による気泡が発生することになる。Fig. 6 には著者が行つた実験結果を記入してあるが CO 気泡の発生について極めてよく一致することが認められる。

又 Körber u. Oelsen¹²⁾ は酸性滓に依る製鋼法の反応に及ぼす還元剤としての炭素の作用を研究した際に、砂で覆つた砂坩堝中で Mn を含有しない鋼及び Mn 含有鋼を溶解し、坩堝内の反応を研究しているが、その凝固状況と C, Si との関係を求めたものが Fig. 7 であり、上記の計算結果とよく一致している。

2. Al による脱酸と CO 気泡の発生

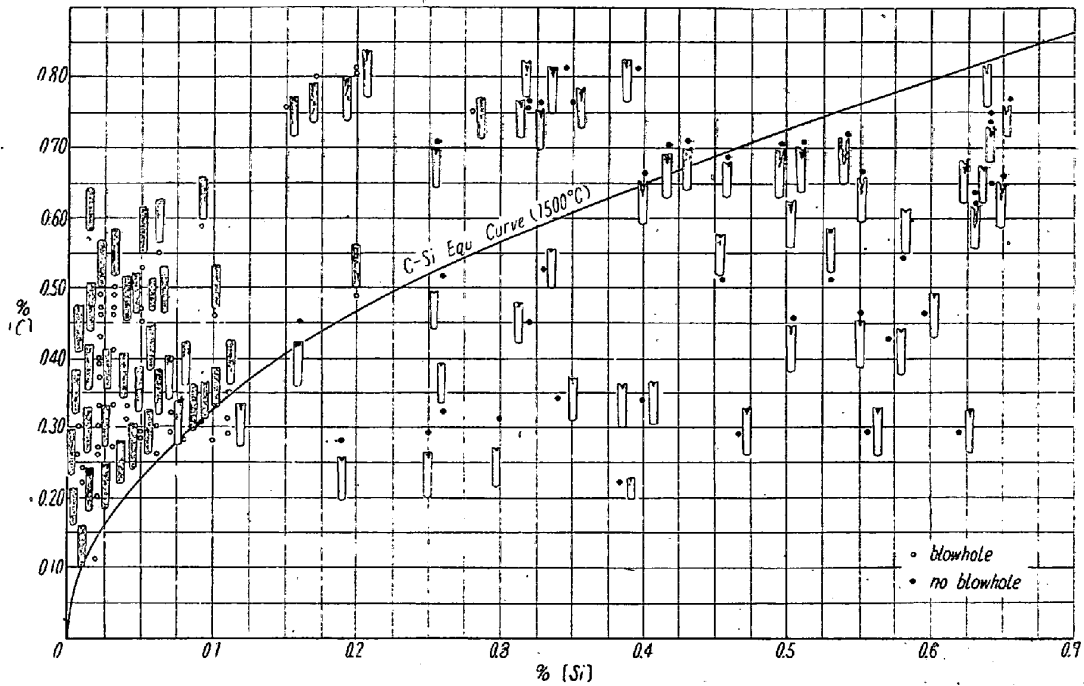


Fig. 5. Relation between blowhole formation by CO gas and $[C, Si]$ % in steel.

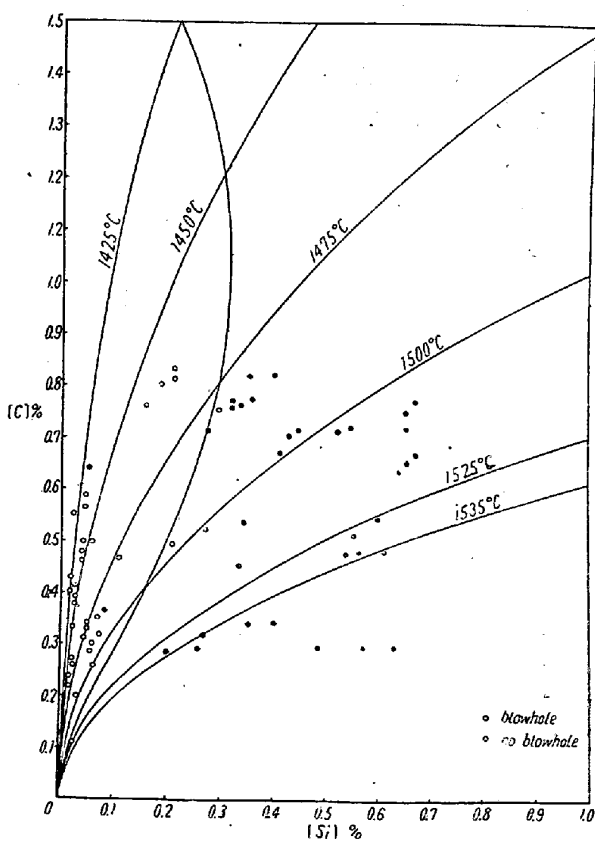


Fig. 6. The limit of blowhole formation by CO Gas when deoxidized by Si (calculation). Experiment (T. Fujii)

熔鋼中に酸素ガスを吹き込み、酸素と炭素を作用させることにより CO を発生させ、熔鋼中の脱酸剤の量を

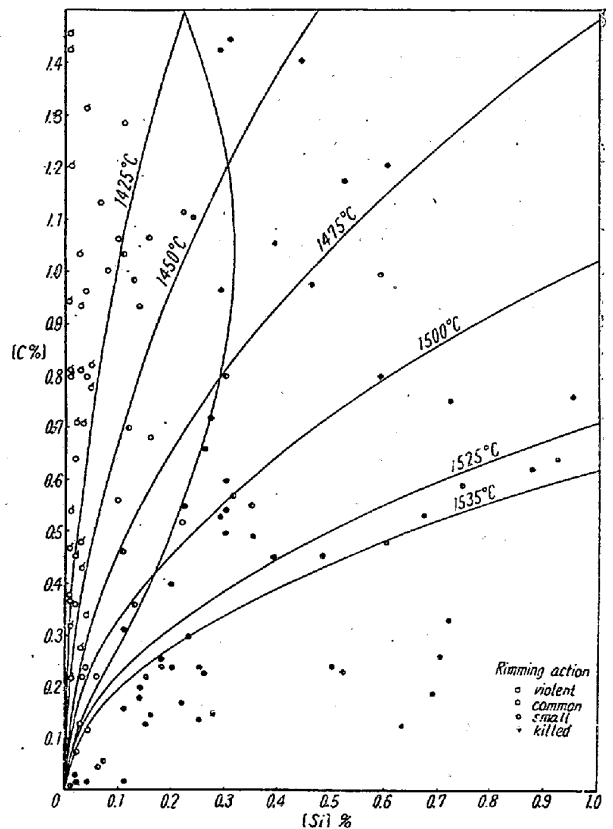


Fig. 7. The limit of blowhole formation by CO gas when deoxidized by Si (calculation). Experiment (Körber u. Oelsen).

種々に変えて小鋼塊に鑄込み、気泡の発生状況を調べた結果次のことが判明した。

1) 炭素含有量が高くなつても CO ガスによる気泡

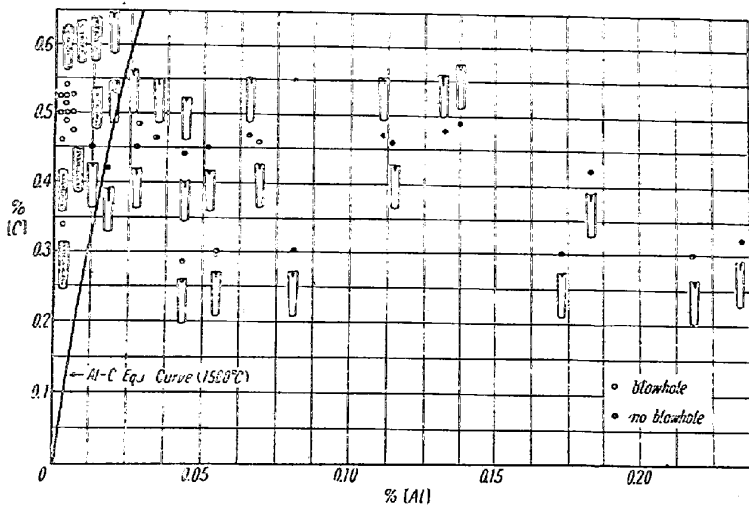


Fig. 3. Relation between blowhole formation by CO gas and C, Al% in steel.

はリムド鋼と同様で管状気泡，内部気泡が発生する。

2) Si 脱酸の場合には C 0.33~0.40% のときには Si 0.10% 以上で CO 気泡は発生せず，さらに C 量が 0.80% 迄増加すると CO 気泡が発生しない限界は Si 0.20% 迄増加する。この気泡が発生しない限界は平衡条件並に凝固温度から算定した値とよく一致する。

3) Al 脱酸の場合は微量 Al の分析が不正確であるが，約 0.01% 以上では CO 気泡は発生しない。

4) Mn による脱酸は脱酸力が弱い為に気泡の発生を防止することは出来ない。(昭和 30 年 12 月寄稿)

文 献

- 1) 藤井毅彦: 鉄と鋼, 第 38 年 (昭和 27 年) 188
- 2) 藤井毅彦: 鉄と鋼, 第 42 年 (昭和 31 年) 94
- 3) Hultgren & Phragmén: Trans. A. I. M. E. I. & S. D. 135 (1939) 133
- 4) P. M. Macnair: Journal of The Iron and Steel Institute (1948) 151
- 5) J. Chipman: Trans. Am. Soc. for Metals 22(1934) 385
- 6) C. E. Sims: Trans. Am. Foundrymen's Assoc. 42 (1934) 323
- 7) C. E. Sims: Foundry 37 (1941) 109
- 8) F. Körber u. W. Oelsen: Mitt. K.W.I. Eisenforsch. 14 (1932) 181
- 9) N. A. Goken & J. Chipman: J. Metals 4 (1952) Feb. 171
- 10) 柴田, 田尻: 学振 19 小委員会にて報告
- 11) 的場: 鉄と鋼, 20 (1936) No. 12, 21 (1937)
- 12) F. Körber u. W. Oelsen: Mitt. K. W. I. Eisenforsch. 17. (1935) 274
- 13) D. C. Hilty & W. Craft: J. Metals, 2 (1950) Feb. 414

5 月 号 掲 載 論 文 予 定

論 文

1. 熔銑の改良研究 (II)
(熔銑へのスケール添加と O₂ 吹込み処理との比較) 鳥取友治郎
 2. 大型炭素鋼鋼塊の A 偏析帯について (IV)
(偏析線欠陥と偏析きず) 河合 正吉
 3. 鉄鋼中の気泡に関する研究 (IV)
(キルド鋼の水素, 窒素による気泡の発生) 藤井 毅彦
 4. 強制冷却による永久炉壁式炉の研究
(予備実験と水冷式熔銑炉について) 佐藤 良蔵・田畑 農夫
 5. 特殊铸鋼ロールの偏析について (I) 北島 哲男・吉田 明
 6. " " (I) 同 上
 7. 含ボロンばね鋼 TS50 B60 に関する研究 (I) 安田 洋一・鈴木 吉弥
 8. 酸素を利用する変成ガスによる鉄鋼の表面硬化 (II)
(酸化剤を添加する場合) 岡本 正三・白井直人
- 技 術 資 料
- 金属チタンの製錬と加工 (II) 高尾善一郎・草道 英武