

に影響する。

(4) 噴流霧化用気体の量あるいは気道送気の量を調節することによつて燃焼を調整することができる。

(5) 複バーナのときは噴流の強さを増した両バーナを内向に配置して焰の長さを単バーナと同様になしうるが、両噴流の強さの均衡・方向の如何は流型に大きく影響する。(昭和 32 年 2 月寄稿)

文 献

- 1) R. D. Collins, and J. D. Tyler: J.I.S.I., 1950, vol. 166, p. 242
- 2) J. A. Leys, and E. T. Leigh: J.I.S.I., 1952, vol. 170, Aug., p. 340
- 3) Iron and Coal trades review: 1956, vol. 173, Aug., p. 385

造塊作業の研究(V)

(熔鋼の空気による酸化が鋼中非金属介在物におよぼす影響
No. 2 熔鋼中の各種元素の酸化ならびに鑄込条件の影響)*

前川 静 弥**中 川 義 隆***

STUDY ON INGOT-MAKING PRACTICE (V)

(Effect of Oxidation of Molten Steel by Air on the Non-metallic Inclusion in Steel. No. 2: Oxidation of Various Elements in Molten Steel and Effect of Casting Conditions on Oxidation)

Shizuya Maekawa and Yoshitaka Nakagawa

Synopsis:

The non-metallic inclusion in steel is greatly influenced with oxidation of molten steel by air during pit-practice. The authors studied on oxidation of various elements in molten steel during pouring and effect of casting conditions on oxidation.

The results obtained were as follows:

1. Silicon, manganese, aluminium and chrome were oxidized in proportion to content of these elements before pouring.
2. Increased SiO₂ and MnO in steel during pouring were about 3~6% and 7~15% of total amount of oxidized silicon and manganese respectively.
3. Increased Al₂O₃ was about 25% of total amount of oxidized aluminium and it was correspond with about 50% of total Al₂O₃ in steel after pouring.
4. Oxidation of chrome was not oxidized strongly in comparison with the other elements, but increased Cr₂O₃ during pouring was correspond with about 50~100% of total Cr₂O₃ in steel after pouring.
5. The molten steel of slow casting velocity was more oxidized heavily than the case of fast casting velocity.

The oxidation of molten steel by air during pouring was influenced with the condition of its stream.

I. 結 言

造塊造程において溶鋼は空気と接触して酸化を受け鋼中酸化物を増加することは、2, 3 の人々によつて指摘されている。すなわち Dickenson¹⁾ は鋼中の珪酸塩系酸化物の分析結果にもとづきその一原因として鑄込中熔鋼の空気による酸化をあげている。Hare & Solre²⁾ は鋼塊中

の Al₂O₃ が熔鋼中の酸素に起因する以上に生じておりこれは明らかに鑄込中の Al の酸化に起因するもので介

* 昭和 31 年春季および秋季講演大会にて発表せるものに 2, 3 の補足実験の結果を追加し整理したものである。

** K. K. 日本製鋼所室蘭製作所研究部 理博
*** 同 研究部

在物の主要なる一成因は熔鋼の空気による酸化であると報告し、Wentrup³⁾ は砂疵の一原因として熔鋼の酸化を指摘している。三井氏⁴⁾ も介在物の化学分析よりその原因として熔鋼の酸化をあげ、Hultgren⁵⁾ は塩基性電弧炉高炭素鋼(1.0% C)の場合について出鋼時熔鋼流の不齊なるときは silicate inclusion がいちじるしく増加することを認め、また Brower, Bain & Larsen⁶⁾ は出鋼より鑄込までに熔鋼が受ける酸化量を合金元素の損失より算出し、さらに熔鋼の空気酸化と鋼塊中の酸化物との関連性に言及し空気酸化は主要な介在物の原因であらうと述べている。梶山氏⁷⁾ は電弧炉操業による Cr および Cr-Mo 肌焼鋼の造塊過程における介在物の変化について顕微鏡的に調べ取鍋下で鑄込まれた直後の熔鋼中のガラス質 silicate inclusion は熔鋼の空気酸化によるものであるとし、小池氏⁸⁾ も Al₂O₃ 系介在物の原因として熔鋼の空気による酸化をあげている。

しかしその多くは特定鋼種における推測的結論が多く熔鋼の空気による酸化の実態およびそれと鋼中酸化物との関連性について明らかにしたものは少い。筆者等⁹⁾ は前に熔鋼の空気酸化と鋼中酸化物との関係について行つた 2, 3 の予備実験結果について報告したが茲では空気酸化におよぼす熔鋼の化学組成の変化換言すれば鋼種による空気酸化の差異について行つた実験結果について報告する。

II. 実験方法

(1) 実験要領

i) 要旨

所定成分の熔鋼を懸堰を通して所定高さより鑄型に注入し、この鑄込過程において空気中の酸素による熔鋼の酸化状態を酸素量および各種酸化物量によつて調査した。

ii) 装置

前報⁹⁾ とほとんど同様であるが円筒を用いず熔鋼流は直接外気と接せしめるごとくし、また懸堰は軟鋼製でノズル径は 8mm とした。

iii) 熔鋼

供試熔鋼は 35KVA 高周波炉を用い高アルミナ製坩堝で 1 回 2kg 宛熔解した。

iv) 鑄込状態

温度は熔鋼の被酸化状態にいちじるしく影響するが各温度で実験することは煩雑となるので、本実験においては出鋼温度を 1600°C (ノズル下温度 1575°C) に一定とした場合についてのみ行い、鑄込速度は懸堰中の湯の

深さを調整して変化した。このため各種熔鋼について鑄込速度の試験を行つた後本試験を行つた。

v) 分析方法および顕微鏡的観察

試料の採取および分析方法は前報と同様であるが、FeO および MnO はヨードアルコール法によつてまた鑄込前後の介在物は学振法によつてそれぞれ定量または判定を行つた。

(2) 実験方法の検討

i) 鑄込操作中の酸化物の変化

本実験において鑄込操作中に熔鋼自体の酸化物の形態が熔鋼の温度降下、凝固にともなう平衡状態の移動等によつて変化する場合は単に鑄込前後の分析結果のみによつて酸化の状態を論ずることはできないのでこの点について検索実験を行つた。

ただし凝固にともなう脱酸反応の進行はこの場合試料を鑄込直後水冷しているので先ず無視し得るとして、鑄込前後の温度降下による脱酸反応について確認するため一方には乾燥空気をまた他方には窒素をそれぞれ通じた 2 つの実験装置を準備して鑄込んだ。もし鑄込前後において温度降下による脱酸生成物が生ずるとすれば前者の場合鑄込前後における酸素および酸化物の増加は鑄込過程の酸化および脱酸生成物の和であり、後者の場合は酸化を受けないので脱酸生成物のみの筈である。その結果を Table 1 に示す。

Table 1. Results of preliminary examination.

Heat No.	Atmosphere	Amount of increased (%)		
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Σ O
1	Air N ₂	0.0109	0.0016	0.0058
		0.0004	0.0002	0.0008
(Al 0.06% added) 2	Air N ₂	0.0014	0.0140	0.0082
		0.000	-0.0053	-0.0012
3	Air N ₂	0.0034	0.0052	0.0038
		0.0006	0.0007	0.0006
(Al 0.02% added) 4	Air N ₂	0.0025	0.0086	0.0050
		0.000	-0.0040	0.0005
Note	Chemical composition of molten steel	0.30% C 0.35% Si 0.45% Mn		

したがつて分析誤差その他より考えて鑄込前後(この場合凝固過程も包含される)の温度降下による脱酸反応の進行はほとんど無視し得るものと考へられる。

ii) 熔鋼流の状態

後述のごとく熔鋼流の状態により受ける酸化の程度は

可成り異なるので本実験ではその流出状況がほぼ同じもののみを採用した。

iii) 試料内の偏析

鑄込後の試料は多少形状が大きいいため分析試料採取位置による偏析の恐れがあるのでこの点について調査したが試料表面の極く薄い層が多少高値を示す外はいずれも分析誤差内でよく一致して偏析はほとんど認められなかつた。

II. 実 験 結 果

(1) 各種成分の酸化

i) Si

Si は通常鋼に相当量含有せられかつ酸素との親和力も大きい元素で、鑄込過程において可成り酸化されることが予想される。酸化状況を Fig. 1 および Fig. 2 に示す。

すなわち鑄込過程で酸化減少する Si およびその時鋼

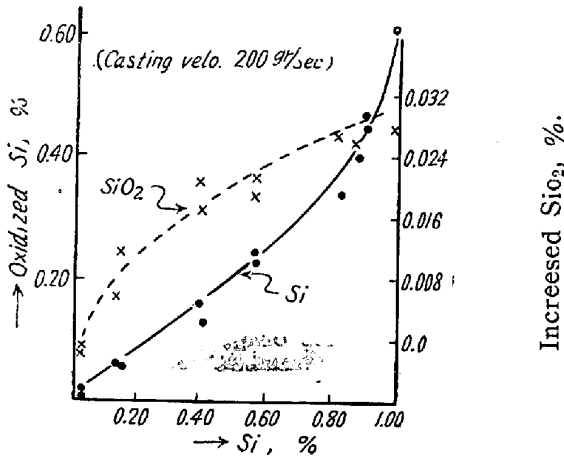


Fig. 1. Relations between amount of oxidized silicon and increased silica and silicon content before casting.

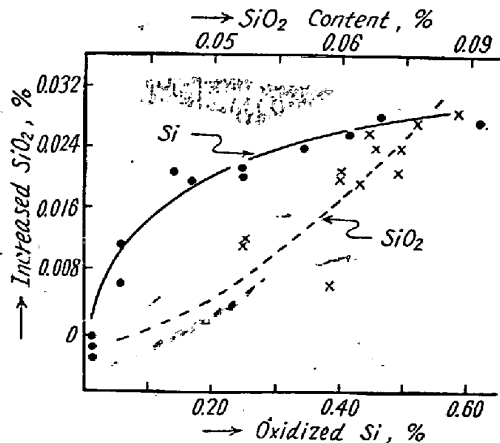


Fig. 2. Relations between amount of oxidized silicon and increased silica and silica content in steel after casting.

中に増加した SiO₂ は鑄込前 Si に比例してそれぞれ増大した全酸化 Si 量の 3~6% 程度が SiO₂ として鋼中に残留するが、この量は鋼の存在する全 SiO₂ の 10~40% 程度である。

ただし SiO₂ の増加は Si 酸化量の少い (すなわち鑄込前 Si の低い) 場合急激で、増加割合も大きいが Si 酸化量の多い (すなわち鑄込前 Si の高い) 場合は Si 酸化量が多いにも拘らず SiO₂ 増加割合は小となる。

ii) Mn

Mn は C, Al, および Si 等に比較して O₂ との親和力も小であるが、これら元素の低い鋼種においては可成り酸化されることが覗かれる。Fig. 3 および Fig. 4 に <0.05% C, 0.01% Si で Mn 量を種々変化せしめた場合の Mn の硬化状況を示す。

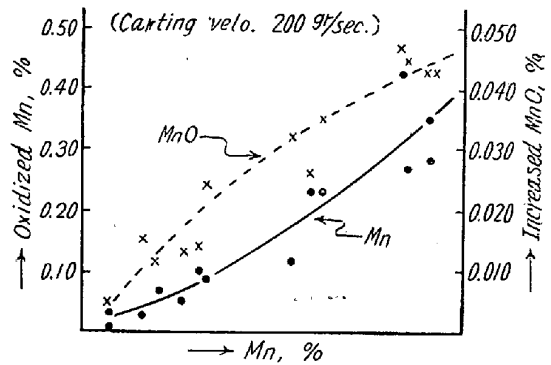


Fig. 3. Relations between amount of oxidized manganese and increased manganese oxide and manganese content before casting.

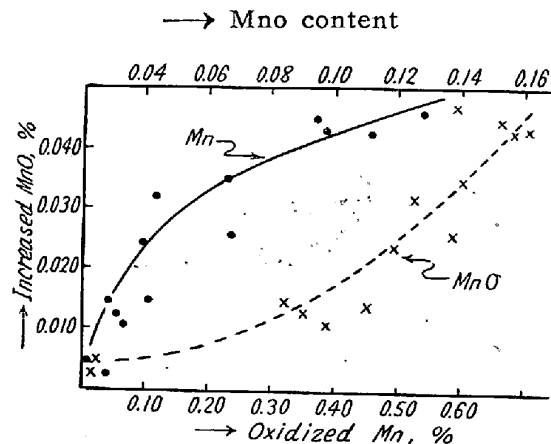


Fig. 4. Relations between amount of oxidized manganese and increased manganese oxide and manganese oxide content in steel after casting.

Mn の場合も Si と全く同じ傾向を示し Mn 酸化減少量および MnO 増加量はいずれも鑄込前 Mn 量にほぼ比例して増加し、酸化した全 Mn 量の 7~15%、平均 10% 程度が MnO として鋼中に残存する。これは

Si の場合に比較して残存率は大きくなっている。また酸化によつて生成した MnO 量は鑄込後の鋼中の全 MnO 量の 15~25% をしめる。

iii) Al

Al は O_2 との親和力が非常に強い上、通脱酸剤、あるいは結晶粒度調整剤として多量に使用せられる場合が多い。Fig. 5 および Fig. 6 に 0.30% C, 0.35% Si および 0.50% Mn の熔鋼に Al 量を種々変化して添加せる場合の酸化状況を示す。

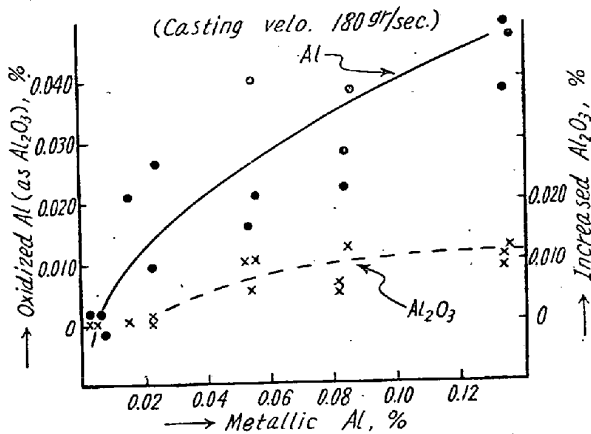


Fig. 5. Relations between amount of oxidized aluminium and increased alumina and metallic aluminium content before casting.

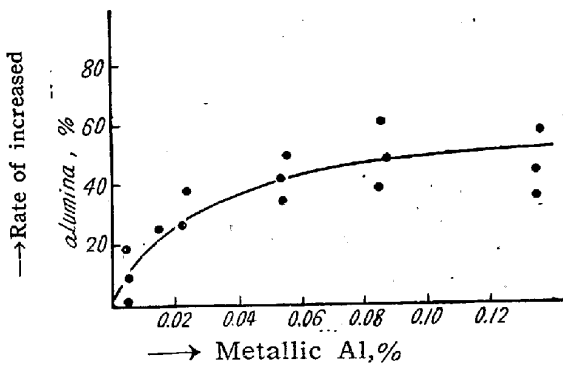


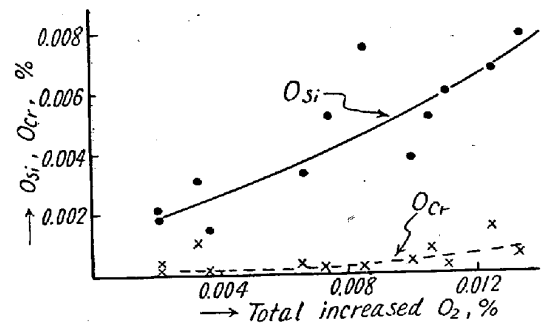
Fig. 6. Relations between metallic aluminium content before casting and rate of increased alumina.

鑄込過程で酸化した全 Al および鋼中に増加した Al_2O_3 は鑄込前の Metallic Al に比例して増加する。このとき増加せる Al_2O_3 量は酸化した全 Al 量の約 25% で Si や Mn の場合に比較しいちじるしく大きな割合を示している。また鑄込後の鋼中全 Al_2O_3 とその内空気が接触によつて生成せる Al_2O_3 量との関係は Fig. 6 に示すごとく鑄込前の Metallic Al が 0.05% 程度まではその量に比例して酸化生成 Al_2O_3 量の割合が増加するがそれ以上では 40~50% 程度ではほぼ一定である。

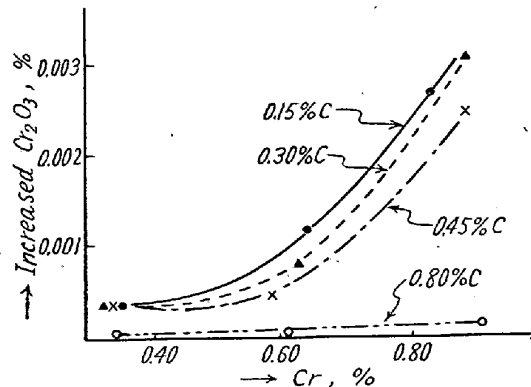
iv) Cr

一般に Cr は特殊鋼の合金元素の一つとして広く使用されているが脱酸力は弱く酸化物系介在物として Cr 脱酸生成物は極めて少いことが予想せられ、さらに造塊過程において Cr 系耐火物を使用しない限り Cr 酸化物が熔鋼中へ混入することはない。したがつて Cr 酸化物系介在物の成因として鑄込過程における酸化が主要な因子になると考へられる。実際には Cr は種々 C 量の異つた鋼種のものに使用される場合が多いので、0.35% Si, 0.50% Mn でそれぞれ一定とし C 量 0.15, 0.30, 0.45 および 0.80% に対して Cr 量を 0.35, 0.65, および 0.90% に変化した結果を Fig. 7 および Fig. 8 にそれぞれ示す。

前述のごとく Cr の O_2 との親和力は Si 等に比較すると可成り小さい。したがつて鑄込過程で Cr が酸化減少する量は極めて少く、また増加した全酸素量の内 Cr_2O_3 として増加した酸素 (图中 O_{Cr} にて示す) は 5% 以下に過ぎず、 SiO_2 として増加した酸素 (图中 O_{Si} にて示す) に比較し 1/10 程度にすぎない。 Cr_2O_3 は鑄込前の Cr 量にほぼ比例的に増加するがそのときの C 量の影響を強く受けている。(細部後述)しかし本実験の範



a) Relation between total amount of increased oxygen and O_{Si} and O_{Cr}



b) Relation between amount of chrome before casting and increased chrome oxide
Fig. 7. Conditions of chrome oxidation (Casting Velo. 200gr/sec)

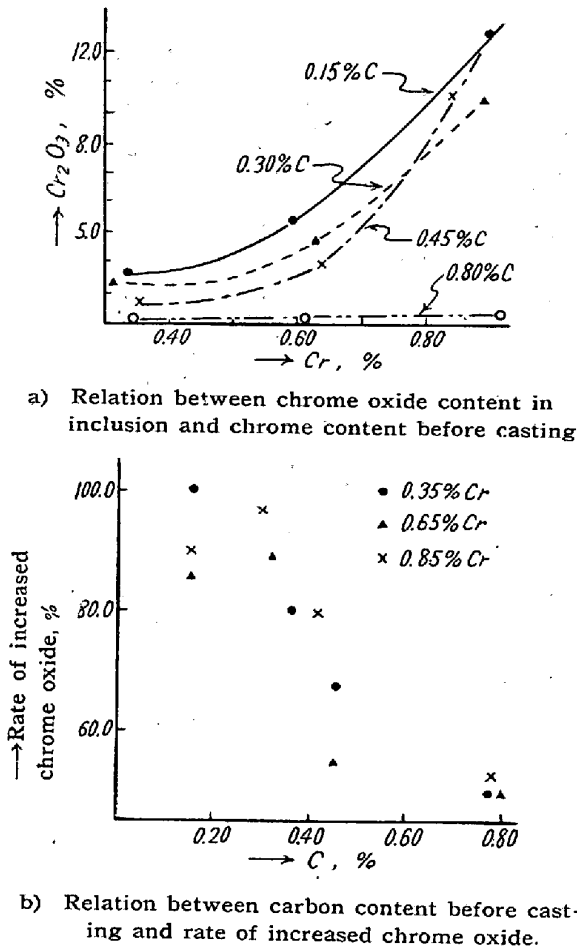


Fig. 8. Conditions of chrome oxide increasing

圈内では鑄込後サンド中の Cr_2O_3 の割合は鑄込前 Cr 量に比例するがサンド中の大体 10% 内外であり鋼中酸化物系介在物の主要成分とならないようである。更に鑄込後の Cr_2O_3 中、の酸化によつて生成した Cr_2O_3 の割合 (Cr_2O_3 増加量/全 Cr_2O_3 量) は Fig. 8 b のごとく 50% 以上 100% まで大部分の Cr_2O_3 が酸化によつて生成することが判る。したがつて Cr_2O_3 系酸化物は鑄込過程における酸化によるものが大部分で、鑄込前 Cr 量が多くなると Cr_2O_3 増加量も急激に多くなることから鑄込前 Cr 量の高い特殊鋼の場合等においては鋼中酸化物系介在物の一つの有力なる原因として考慮する必要がある。

(2) 酸化におよぼす各種条件の影響

鑄込過程における熔鋼の空気による酸化は前述のごとく熔鋼中の諸成分の濃度およびそれと酸素との親和力あるいは酸化速度等の化学的因子と熔鋼流の状況を左右する流動性、表面張力、沸騰状況等の物理的因子によつて大きく影響される。後者について具体的には化学成分、鑄込温度、鑄込速度、ノズル径、高さ、熔鋼の鎮静状況が問題となる。

Fig. 9 に Si, Mn 一定で C 量の種々異なる場合に鑄込速度を 100g/秒~400g/秒に変化して鑄込んだときの酸素増加量を示す。

C 量に大きな影響を受けるが鑄込速度の早い場合はおそいときに比較して酸化増加する O 量は少ない。

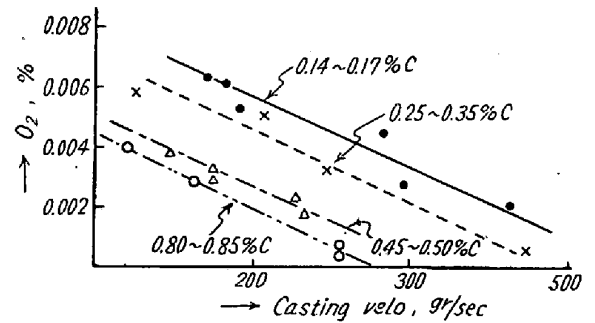


Fig. 9. Relation between casting velocity and increased oxygen content.

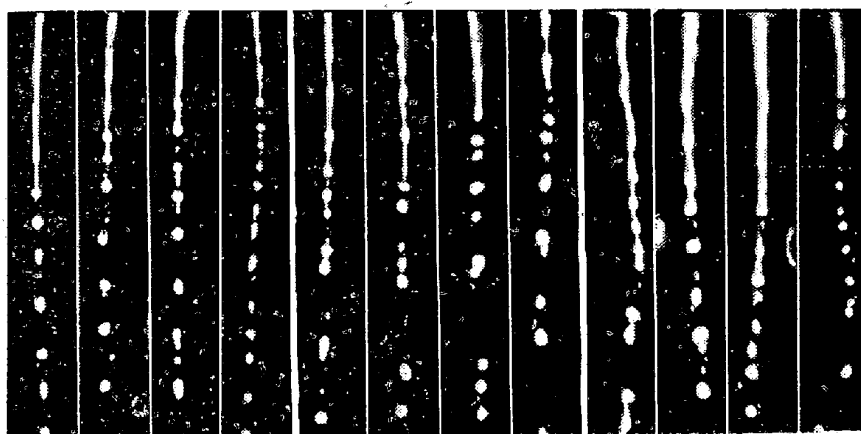
これは Photo. 1 に示すごとく鑄込速度の早い場合は流下する熔鋼流が切れて小球状となつて落下しはじめまでの長さが長い。これに反して鑄込速度のおそい場合はこの長さが短く小球状となつて落下する距離が長くなる。したがつて前者は後者に比較して空気との接触面積が小となり、加えて鑄込速度が早い場合接触時間も当然短くなるので鑄込速度の早い場合は酸化を受けることが少ない結果となる。

一方同一鑄込速度では C 量の高い方が熔鋼流の連続長が長い傾向を示す上、写真に明らかなごとく、その表面は焔を発している。これは C の燃焼によるためと考へられ C の酸化による気体酸化生成物の熔鋼よりの離脱と、この気体が熔鋼流と空気との接触を阻害する。したがつて C 量の高い熔鋼はその他の条件がほぼ同一でも C 量低い熔鋼に比較して酸素および酸化物の増加が少い結果を示すものと考えられる。

前報⁹⁾において熔鋼の鎮静状態が酸化に影響し、悪いときは酸素および酸化物の増加の大きいことを指摘したが Photo. 2, No. 13~16 に示すごとく鎮静状態の悪い場合(塩基平炉出鋼前の熔鋼, セミキルド, リムド鋼等)熔鋼流は微細に分裂し易くしたがつて空気との接触面積が増加するため鎮静状況良好な場合(Photo. 1, 1~14)よりも酸化を多く受けて酸素および酸化物の増加が大となる。また Photo. 2, 15~18 は比較的低速のシャッターによつて撮影せる場合で、熔鋼流は肉眼的には連続的であつてもその実態は不連続的であることが判る。

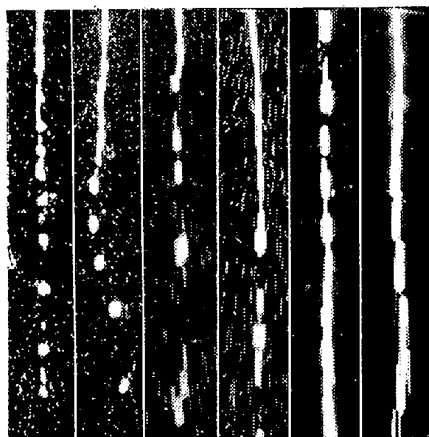
さらに亦前報⁹⁾において鑄込高さの大なる場合は小なる場合より酸化を大きく受けることを報告したが前者の場合には熔鋼の不連続部分の長さが長くなり、当然接触面

Photo. 1. Condition of casting streams—1.



No.	a				b				c			
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Casting velocity g/s	390	310	250	100	380	310	200	100	380	290	220	100
Chemical composition	C	Si	Mn	P.S	C	Si	Mn	P.S	C	Si	Mn	P.S
	0.15	0.35	0.50	<0.025	0.45	0.35	0.50	<0.025	0.58	0.35	0.50	<0.025

Photo. 2. Condition of casting streams—2.



No.	d					
	13	14	15	16	17	18
Casting velocity g/s	310	320	150	220	100	200
Chemical composition (%)	C	Si	Mn	P,S	The same as No. C-9~12	
	0.18	tr	0.29	<0.025		

積と時間を増大することより容易に理解し得る。

なお写真はいずれも径 8mm のノズルより高さ 1m で 鑄込んだ場合のノズル口より 60cm の部分を示したもので、絞 F 5.6, Y2 フィルターを使用し、シャッター速度は 1~4 は 1/1000 秒, 15~18 は 1/60 秒である。

(3) 結果の括約

熔鋼中の Si, Mn, Al および Cr の鑄込時における酸化状態特に酸化物として鋼中に残存する量的関係を明らかにし且鑄込条件として鑄込速度と酸化との関連性を

写真によつて説明したがこれを括約すると

i) Si および Mn がそれぞれ単独に熔鋼中に存在する場合これ等の全酸化量は鑄込前の Si および Mn 量に比例し、鑄込過程の空気による酸化のために SiO₂ または MnO として鋼中に増加する量は本実験のごとき条件下では Si および Mn 全酸化量のそれぞれ 3~6% および 7~15% 程度で、これは鑄込後の全 SiO₂ および全 MnO 量のそれぞれ 10~40% および 15~25% に相当する。

ii) Al の場合全酸化量は鑄込前の metallic Al 量に比例しその内鋼中に増加する Al₂O₃ 量は約 25% で鑄込前 metallic Al 0.05% 以上では鑄込後の全 Al₂O₃ 量の約 40~50% で一定である。

iii) Cr の場合は C 量の影響を受けるが Cr₂O₃ 増加量は鑄込前 Cr 量に比例し鑄込後の Cr₂O₃ 中 50~100% は鑄込過程における酸化によつて生じたもので SiO₂ として増加した O 量の 1/10 以下に相当する程度の O₂ の Cr₂O₃ 量を増加するに過ぎない。

iv) 鑄込速度大なる場合は小なるときよりも鑄込過程の酸化は少い。これは熔鋼と空気との接触時間が短いことと写真に見られるごとく熔鋼流の連続部分が長く小球状となつて落下する部分が短くなり、その結果空気との接触面積が小となるためである。鎮静状態の悪い熔鋼は熔鋼流が微細に分裂し接触面積を増大するため酸化を激しく受ける。また C 量の高い場合は熔鋼流表面で燃焼し空気との接触を阻害することと熔鋼流の連続部分が

長くなるため酸素および酸化物の増加は少くなるものと考えられる。

IV. 結 言

実際作業において熔鋼の空気による酸化はきわめて複雑な各種要因によつて影響を受ける。したがつて実験室的結果を直ちに現場の諸現象に適用し得ないことは勿論であるが、従来定性的に称えられて来た鋼中酸化物系存在物の原因として鑄込過程における熔鋼の空気による酸化はその熔鋼の化学成分や鑄込時の諸条件によつては非常に重要視さるべき原因であることが判つた。しかし未だ不明の点多々あり引続き実験を続行中であるのでこれらの結果をまつて考察および現場における実際の酸化について述べ度いと考へている。なお本実験に関し御意見ならびに御叱正を賜れば幸甚である。

終りに本研究の発表を許可せられかつ終始御鞭達を賜つた株式会社日本製鋼所常務取締役室蘭製作所長柳武氏ならびに同取締役副所長皆川孝光氏に謝意を表する共に

種々御助言を載いた北海道大学工学部吉井教授に深謝する。なお実験の実施ならびに分析に従事せられた曾我政雄、竹林朝雄、須藤実および鎌田隆吉、藤森英一の諸氏に御礼申し上げる。

文 献

- 1) J. H. Dickenson: J. Iron & Steel Inst., **113** (1926), 177
- 2) W. A. Hare & G. Solre: Trans. A.S.M., **26** (1938), 903
- 3) H. Wentrup: St. u. Ei. **57** (1937), 1404
- 4) 三井: 日金属誌, **8** (1944), 323
- 5) A. Hultgren: Metals Tech. Aug. (1948), 2418
- 6) T. E. Brower, J. W. Bain & B. M. Larsen: Trans. A.I.M.E., **188** (1950), 851
- 7) 梶山: 電気製鋼, **25** (1954), 239
- 8) 小池: 学振 **19** 委 **3861** (1955)
- 9) 前川, 中川: 鉄と鋼, **41** (1955), 581

セミキルド鋼について二, 三の研究 (I)*

(脱酸度と鋼塊の気泡状況との関係)

加 藤 健**

SOME STUDIES ON SEMI-KILLED STEEL (I)

(Correlation between the Degree of Deoxidation and the Formation of Blow-Holes)

Takeshi Kato

Synopsis:

A number of test ingots weighing about 4 tons were made of semi-killed steel of C: 0.16~0.25% and Mn: 0.34~0.54% by applying widely different degrees of deoxidation. Taking a test-piece from the corner of each of these ingots, an investigation was carried out of the conditions of blow-holes: the relations between the degree of deoxidation and the number, the size, the position and the distribution of blow-holes were tried to be made clear.

Further, a study was made also about the mechanism of blow-hole formation. After studying quantitatively the roles of CO, H₂ and N₂ to be played about formation of blow-holes, it was concluded that in case of semi-killed steel, no small care must be paid not only to the degree of deoxidation, but also to H% in molten steel, inasmuch as that the stronger the degree of deoxidation becomes, the more the CO% in the composition of gas will get decreased, and when the deoxidation is raised so much that almost no blow-holes will come about, the gas composition will be CO: about 30%, H₂: about 60%, N₂: about 10%.

* 昭和 30 年 10 月および昭和 31 年 4 月本会講演大会にて発表

** 八幡製鉄株式会社八幡製鉄所