

窒素造塊法に関する研究 (II)*

下瀬高明**・平野 坦***・垣内勝美****

STUDIES ON THE INGOT MAKING PROCESS IN
NITROGEN ATMOSPHER (II)*Takaaki Shimose, Hiroshi Hirano, Katumi Kakiuti.*

Synopsis:

Following the previous paper, Tetsu-to-Hagané vol, 42(1956)No. 10, p. 956~961, some experiments are achieved on the nitrogen-blowing process. Results obtained are summarized as follows:

1) Surface appearances of rolled billets: Surface appearances of rolled billets made by the nitrogen-blowing process are superior to those by the ordinary and floating boards processes.

2) Appearances of sub-surface defects of rolled billets: Appearances of sub-surface defects of rolled billets by the nitrogen-blowing and floating boards processes are both clean. Applying the nitrogen-blowing process, the surface appearances of rolled billets are clean and the sub-surface defects don't occur, so that the mold dressings are unnecessary.

3) Gas contents in inside and outside parts of rolled billets,—oxygen and nitrogen: Oxygen contents of rolled billets are nearly equal between the nitrogen-blowing process and the ordinary one. Sand contents of rolled billets made by the nitrogen-blowing process are somewhat lower than those by the ordinary process. However, this point must be checked by the abovementioned sampling methods, analytical methods and ingot size. Nitrogen contents of rolled billets are nearly equal between the nitrogen-blowing and ordinary processes.

4) Cleanliness and grain size in inside and outside parts of rolled billets; Cleanliness of rolled billets by the nitrogen-blowing process are better than the ordinary one. Grain size of rolled billets are nearly equal between the nitrogen-blowing and ordinary processes.

5) Effects of nitrogen on the properties of finished products: Effects of nitrogen on the properties of finished products must not be considered, because nitrogen contents of rolled billets made by the nitrogen-blowing process are nearly equal to other processes.

Following the above mentioned experiments, some theoretical considerations on the nitrogen-blowing process are achieved as follows:

- 1) Oxidation of molten steel by the atmosphere in mold ;
- 2) Beginning temperature of oxidation for active elements in molten steel ;
- 3) Nitrogen absorption of molten steel.

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塩基性 10 t 電気炉について実験した結果を先に報告したり、本報告においては窒素造塊法に関する追加検討として

- (1) 圧延後鋼片表面状況
- (2) 鋼片表面下 (Sub-Surface) 疵発生状況
- (3) 鋼片内外部ガス分析 酸素・窒素
- (4) 鋼片内外部清浄度・結晶粒度
- (5) 鋼質におよぼす窒素の影響

を検討しさらに窒素造塊法について若干の考察を加えたので以下報告する。

II. 実験結果

(1) 圧延後鋼片表面状況

前報の SE 5937, SE 5944 F5註1) 1・1 t 底大ガスマン型鋼塊 18 本を分塊工場にて 240 mm ϕ に荒延後鋼片表面状況を調査した。すなわち荒延したる鋼片を濃度 7~3% (平均 5%) H_2SO_4 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 側に亘って 4 等分し各面の疵の種類および量を記録した。但し疵の程度を表現する適当な方法がないので今回

* 昭和 31 年 4 月本会講演大会にて講演

** *** **** 神戸製鋼所神戸研究部

註 1) C 0.34~0.38, Mn 0.30~0.60, Si 0.15~0.35, P, S < 0.025, Cu < 0.30

Table 1. Results of surface-defects on rolled billets.

1) SE 5937

Ingot No.	Ingot making process	Surface No.	Top												
			註2) B.	註3) S.	註4) S.M.	註5) T.	註6) M.C.	B.	S.	S.M.	T.	M.C.			
1	Nitrogen-blowing process	1													
		2													
		3													
		4											1		
2	Ordinary process	1	14					9						2	
		2						5						13	
		3												4	
		4												2	
3	Ordinary process	1						1						35	
		2													
		3			2			10						40	
		4			1			5						38	
4	Floating boards process (10mm)	1	3					15						170	
		2							2					15	
		3												15	
		4												40	
5	Floating boards process (30mm)	1	3					1						5	
		2													
		3	10					10			3			25	
		4	2					11						8	
6	Ordinary process	1												1	
		2	2												
		3						5							
		4	6											4	
7	Ordinary process	1						3						23	
		2	1					10						3	
		3												8	
		4	1					12						26	
8	Floating boards process (10mm)	1	5											1	
		2	2					3						1	
		3						1						26	
		4						10							
9	Floating boards process (30mm)	1												10	
		2													2
		3	5					5						17	
		4						7						24	

2) SE 5944

Ingot No.	Ingotmaking process	Surface No.	Top												
			B.	S.	S.M.	T.	M.C.	B.	S.	S.M.	T.	M.C.			
1	Nitrogen-blowing process	1	1		1									1	1
		2						9							
		3	4	2				2						3	
		4	54					5						5	
2	Ordinary process	1	5					5						3	
		2	1					15							
		3	20					10						8	
		4	5					21			1			7	
3	Ordinary process	1			1			25						16	
		2	8					13						7	
		3	6					6						5	
		4	10					27							
4	Floating boards process (hollowed boards 50mm)	1	3					11						17	
		2	3											1	
		3	5					2						16	
		4	1					4						6	
5	Floating boards process (hollowed boards 50mm)	1		1							1			5	
		2			1			5						28	1
		3						3							
		4	6											15	

註2) Blowhole (気泡) の略, 註3) Sleaver (へゲ疵) の略, 註4) Sand mark (砂疵) の略
 註5) Teeming lap (捲込) の略, 註6) Micro crack (小割) の略

Bottom					Total					註7) Total of B	
B.	S.	S.M.	T.	M.C.	B.	S.	S.M.	T.	M.C.		
						1					0
3 3 5					28 21 9 2						60
15 10 16				1	51 60 60	2 1					171
6 1	1				194 15 15 41	3					265
15 10 13		1			24 55 34		1 3				113
15 3 4					16 5 5 14		1				40
57 20 16 26		1			83 34 24 65		1				206
1 2 25 23					6 8 27 59						106
5 10 5					15 37 36	2					88

Bottom					Total					Total of B	
B.	S.	S.M.	T.	M.C.	B.	S.	S.M.	T.	M.C.		
1	1				2 10 6 64	1 6	1				82
19 20 18 8				1 1	32 36 56 41					1 2	165
11 1 1					25 48 20 43		1				136
21 2 13 13	1				52 6 36 24	1 1					118
30 25 10 10	1 1				35 53 13 31	1 2 1	1	1			127

はこの問題については考えないこととした。Table 1に鋼片表面状況調査結果を示す。表面疵²⁾は気泡、ヘゲ疵、砂疵、捲込、小割の5種類に分類し、前記のように各面の疵の種類および量を記録した。これらの表面疵の中には鋼塊表面状況不良によるもの以外に加熱分塊時に発生したものがあると考えられ、表示法にも疵の程度に対して適当なる表現を考慮しなければならぬ等上表にもなお未解決の問題があるが疵の中で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ことがわかる。なお前報の OD 7176 は熱間送附のため鋼片表面状況は調査できなかつた。

(2) 鋼片表面下 (Sub-Surface) 疵発生状況

窒素造塊法の目的は緒言においても述べたごとく熔湯の酸化を防止して低温鑄込を行い大型鍛材の地疵を防止するためであるから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。前報においては鋼塊表面状況の差異を述べたので本章においては圧延後鋼片表面下疵発生状況について若干触れることとしたい。Table 2に欧米における鑄型処理方法の一例を示した³⁾。同表よりも明らかなるごとく鋼塊表面状況のみが問題ならばタール⁵⁾で充分であるが前述のごとき低温鑄込にお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ごとき不十分である。また独逸のごとくタールを厚目に塗ると鋼塊表面状況は良好となるうがスキンプローホルの生成が問題となるう⁶⁾。これはソ連においてタール塗装時水分含有量を厳密におさえ且つ塗装法を指定していること⁷⁾から考えても当然疑問となる点である。表面下疵発生状況は MIL-M-1126^{註12)}に準拠して検定した。SE 5937, SE 5944 は Fig. 1 (a)の XX', YY' 断面を、OD 7176 は Fig. 1 (b)を (c)のごとく鍛造した後 XX', YY' 断面を、(1+1) HCl にて 70°C, 40 分間マクロ腐蝕試験した。それぞれの結果を Photo. 1, 2, 3 に示す。前記の MIL-M-11266 は表面下疵発生状況を center defects, sub-surface defects, ingot pattern and ring, miscellaneous defects の4種類に分類しおのおのをそれぞれさらに8階級に等級をつけているが試験結果によればいずれも良好な成績

註7) 疵の中圧倒的に多い気泡疵の合計で鋼塊表面状況の良否を表示することとした。

註12) MIL-M-11266 は Table 3 に示すごとき3方法をマクロ腐蝕法として指定している。本報告では塩酸法に準拠した。

Table 1. 2) SE 5944-Continued

6	Nitrogen-blowing process	1	26	1		3		4
		2	16			7		
		3	7				2	4
		4	25			3		3
7	Ordinary process	1	16	1		5		5
		2	20		1	5		
		3	26			15	2	11
		4	12			45		2
8	Ordinary process	1	23			14		20
		2	63			134		11
		3	23			13		8
		4	26			65		20
9	Floating boards process (hollowed boards 50mm)	1	25			12		5
		2	11			7		1
		3	註8)		2			
		4	59			15		40
						27		11

Table 2. Methods of ingot mold treatment in U.S.A. and Germany.註9)

Plants		Methods of ingot mold treatment
U.S.A.	Columbia Steel	Aluminum powder
	Geneva Steel	Gilstite (paint whose component and melting temperature is similar to pitch)
	Youngstown	Spraying carbon powder suspended in water
	Inland Steel	Submerging the ingot mold into a bath filled with tar and pitch
	Great Lake	Tar
	Armco註10)	Spraying carbide slag stirred in a hot water bath
	Sparrows Point	Graphite
Germany註11)	Rheinhausen	Mixture of tar and graphite

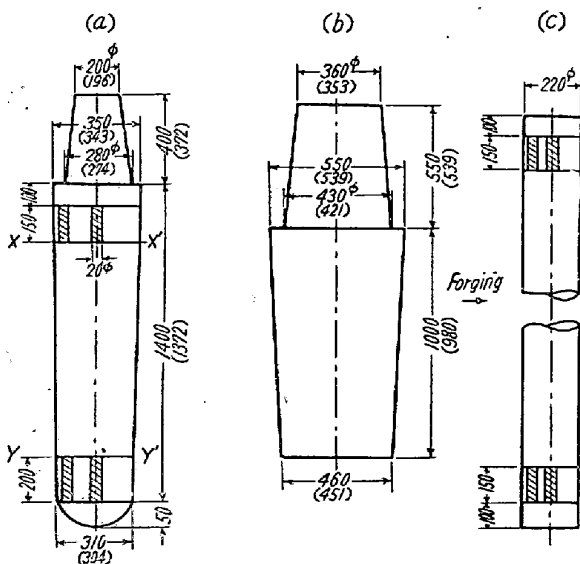


Fig. 1. Method of sampling from ingots tested.

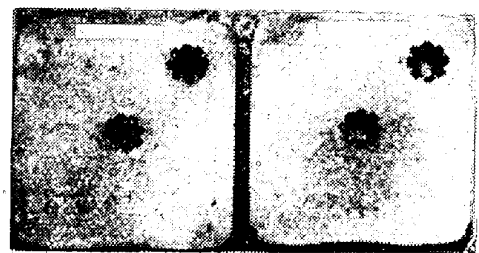


Photo. 1.

を示している。しかしながら鋼塊表面状況を良好にするためタールを塗る場合はタルの水分含有量および塗装法の管理を充分行わなければ Photo. 2 SE 5944-2B に示すごとく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報で示したごとく鋼塊表面状況は良好であるゆえタール塗装量を

註8) △は無数を示す。

註9) ソ連においてはタール以外に窒素ガス、四塩化炭素等を使用することは前報において述べた。

註10) Armco は以前はタールまたはピッチを使用していたが注入時の発煙のため使用を禁止し現在は表記のごとき方法で良好な成績を取れているとのことである。

註11) 独逸では一般にタールを主体とした塗料を厚目に塗る。

			33 23 14 28	1		2		98
7 5 14 50			33 30 66 109	1		1	2	233
7 24 10 26	1		64 232 54 137			1 1		487
32 11 40 50	1	1	74 30 △ 147	1				△

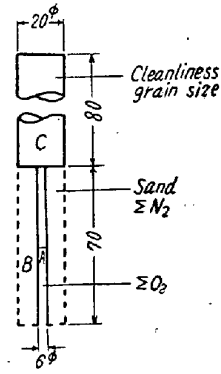


Fig. 2. Sampling method from tested specimens

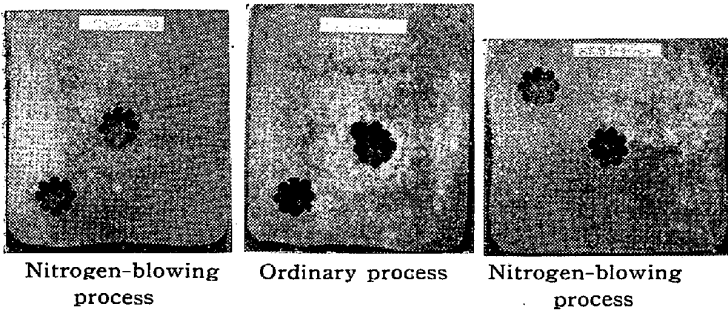


Photo. 2.

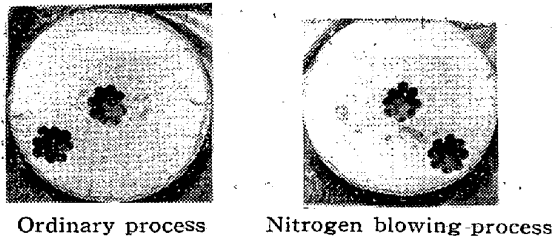


Photo. 3.

おさえて鋼片表面下疵の発生を抑制することが出来る。Photo. 3 に示す OD 7176 の周辺部表皮に直角に認められる割れは鍛造によるものである。

(3) 鋼片内外部ガス分析

酸素・窒素

(4) 鋼片内外部清浄度・結晶粒度

Fig. 1 に斜線を施したるとき試料をホロードリルにて切出しこれをさらに Fig. 2 に示すとき要領で試験に供した。すなわち、

A 部: 中心より 2 等分し酸素分析(真空熔融法)に供す。

Table 3. Macro-etching methods recommended by MIL-M-11266.

Macro-etching methods	Prescriptions	Macro-etching conditions	
		Temperature (°C)	Time (mn)
HCl method	HCl (s.g. 1.18) 50 Parts, H ₂ O 50 parts	70~80	20~40
Mixed acid method	HCl (s.g. 1.18) 38 parts, H ₂ SO ₄ (s.g. 1.83) 12 parts, H ₂ O 50 parts	70~80	20~40
HNO ₃ method	HNO ₃ (s.g. 1.42) 25 parts, H ₂ O 75 parts	70~80	20~40

B 部: サンド分析(温硝酸法)および窒素(全窒素および窒化アルミニウム)分析に供す。

C 部: 鍛造比 10 (径 6mmφ) に鍛造後圧延方向の清浄度(学振法)および結晶粒度(学振法)測定に供す。

サンド(温硝酸法) 酸素(真空熔融法) 窒素(全窒素および窒化アルミニウム)分析値および清浄度, 結晶粒度測定結果を Table 4 に示す。前記のごとき試料採取法は窒素含有量の検討には何等欠点を有しないが非金属介在物のごとく鋼塊断面に均一に分布せず局部的に偏在する場合は多分に問題がある。また大型鍛材中のサンド(特にマクロ的なるもの)を小型鋼塊より類推することにも飛躍がある。以上述べたごとく疑問の点は残留するが一応次のこと傾向が認められる。

(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) SE 5944 の場合は普通法に比較し窒素法の場合 (O)SiO₂+Al₂O₃ が低値を示す。これは窒素の影響と考えられる。他の場合は大差がない。前記のごとき試料採取法の欠陥と鋼塊重量の問題ならびに分析法に若干残留する欠陥のため酸素, サンド分析値には期待されるごとく大差は認められなかつたがこの点はさらに大型鋼塊について追加検討すべきであると

Table 4. Experimental results of oxygen and nitrogen content; cleanliness and grain.

Test No.	註13) Ingots-making process	(SiO ₂)	(O)SiO ₂	(Al ₂ O ₃)	(O)Al ₂ O ₃	(O) SiO ₂ + Al ₂ O ₃	註14) [O]	
		(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	
SE 5937	Nitrogen-blowing process	1T-C	0.0088	0.0047	0.0170	0.0080	0.0127	0.0082
		1T-S	0.0076	0.0040	0.0150	0.0071	0.0111	0.0074
		1B-C	0.0026	0.0014	0.0076	0.0036	0.0050	0.0072
		1B-S	0.0030	0.0016	0.0100	0.0047	0.0063	0.0070
	Ordinary process	2T-C	0.0012	0.0006	0.0230	0.0108	0.0114	0.0082
		2T-S	0.0022	0.0012	0.0110	0.0050	0.0062	0.0074
		2B-C	0.0016	0.0009	0.0110	0.0052	0.0061	0.0073
		2B-S	0.0016	0.0009	0.0100	0.0053	0.0062	0.0072
SE 5944	Nitrogen-blowing process	1T-C	0.0020	0.0011	0.0120	0.0056	0.0067	0.0075
		1T-S	0.0010	0.0005	0.0170	0.0080	0.0085	0.0071
		1B-C	0.0040	0.0021	0.0130	0.0061	0.0082	0.0082
		1B-S	0.0026	0.0014	0.0140	0.0060	0.0080	0.0078
	Ordinary process	2T-C	0.0016	0.0009	0.0200	0.0094	0.0103	0.0090
		2T-S	0.0020	0.0011	0.0120	0.0056	0.0067	0.0070
		2B-C	0.0050	0.0027	0.0160	0.0075	0.0102	0.0082
		2B-S	0.0120	0.0060	0.0190	0.0089	0.0149	0.0071
Nitrogen-blowing process	6T-C	0.0056	0.0030	0.0120	0.0056	0.0086	0.0090	
	6T-S	0.0016	0.0009	0.0190	0.0089	0.0098	0.0081	
	6B-C	0.0024	0.0013	0.0130	0.0061	0.0074	0.0076	
	6B-S	0.0044	0.0023	0.0120	0.0056	0.0079	0.0077	
OD 7176	Ordinary process	1T-C	0.0015	0.0008	0.0085	0.0040	0.0048	0.0050
		1T-S	0.0043	0.0023	0.0125	0.0059	0.0082	0.0092
		1B-C	0.0009	0.0005	0.0070	0.0033	0.0038	0.0151
		1B-S	0.0009	0.0005	0.0125	0.0059	0.0064	0.0070
	Nitrogen-blowing process	2T-C	0.0009	0.0005	0.0074	0.0035	0.0040	0.0061
		2T-S	0.0011	0.0006	0.0117	0.0055	0.0061	0.0079
		2B-C	0.0139	0.0074	0.0206	0.0097	0.0171	0.0125
		2B-S	0.0079	0.0042	0.0132	0.0062	0.0104	0.0066

考える。

(c) 窒素 (全窒素および窒化アルミニウム) 普通法窒素法とも大差がない。なお窒素含有量の問題については後章で詳述したい。

(d) 清浄度 清浄度測定は学振法に準拠した。学振法には前記のごとく相当問題があり現在学振製鋼第19委員会第3分科会で再検討中で本法で清浄度を判定することには疑問があるが測定結果によれば数値上は普通法に比較し窒素法が清浄である。

(e) 結晶粒度 結晶粒度測定は学振法に準拠した。(925°C/6h 滲炭) 結晶粒度は普通法、窒素法とも大差がない。これは前記の窒素含有量に変化がないことから当然であろう。

(5) 鋼質におよぼす窒素の影響

鋼質におよぼす窒素の影響については内外多数の論文が見られるが前記 Table 4 にも示したごとく窒素造塊法によつて鋼塊中窒素含有量はほとんど増加を見ないゆえ鋼質におよ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⁹⁾

(1) 鑄型内雰囲気による熔湯の酸化: 前報¹⁾に鑄型内雰囲気組成例を示したが図表中の水素を今考慮外におき鑄型内雰囲気を CO-CO₂-O₂-N₂系と考え熔湯の酸化を考えることとする。雰囲気を構成するガス組成中 N₂ は不活性ガスであるゆえ酸化性ガスである O₂ と CO/CO₂ の比の酸化におよぼす影響を検討した。

註13) 試験番号中 T は鋼塊頭部 (Top) B は鋼塊底部 (Bottom), C は鋼塊中心部 (Center), S は鋼塊周辺部 (Surface) を意味する。

註14) 酸素 (真空熔融法) 含有量がサンド (温硝酸法) 含有量 (O) SiO₂+Al₂O₃ より低値を示すことがあるのは真空熔融法の場合 (Al₂O₃) の還元度に問題が残留するためと考えられる⁹⁾。

size in rolled billets made by nitrogen-blowing process.

[N] (%)	(N)AIN (%)	Cleanliness	Grain size		
			Ordinary method	N-1 2 method	Degree of duplex grain size
0.0078	0.0022	A0.0μ; B0.97, 3.7μ	5.5	6.6	1~2(25)6~7(60)8(15)
0.0080	0.0022	A0.0μ; B1.50, 3.0μ	3.5	5.7	1~2(50)3~4(15)5~6(15)7~8(20)
0.0073	0.0022	A0.17, 3.0μ; B1.50, 3.0μ	5.8	6.4	1(10)6~7(90)
0.0078	0.0024	A0.57, 5.1μ; B1.20, 3.0μ	6.6	7.1	1~2(10)6~7(65)8(25)
0.0072	0.0013	A0.33, 3.0μ; B1.80, 3.0μ	5.2	6.1	2(30)6~7(70)
0.0078	0.0022	A0.0μ; B2.00, 3.5μ	3.7	6.0	0~1(50)7(50)
0.0080	0.0013	A0.33, 3.0μ; B2.53, 3.0μ	2.6	4.6	1(65)3~4(15)6~7(20)
0.0078	0.0013	A0.0μ; B3.13, 3.0μ	5.4	6.2	1~2(20)5~6(40)7(40)
0.0084	0.0013	A0.25, 3.0μ; B1.10, 4.6μ	2.6	4.6	1(65)3~4(15)6~7(20)
0.0081	0.0011	A0.0μ; B2.00, 3.0μ	4.5	6.3	0~1(25)2~3(15)6~7(45)8(15)
0.0086	0.0013	A0.17, 3.0μ; B1.53, 3.0μ	5.9	6.5	1(10)6~7(80)8(10)
0.0082	0.0013	A0.50, 5.0μ; B1.50, 4.3μ	1.6	2.6	1~2(85)3(10)6(15)
0.0082	0.0011	A0.50, 4.0μ; B1.55, 3.0μ	2.2	5.0	1(75)3(10)7~8(15)
0.0084	—	A0.33, 3.0μ; B2.00, 3.0μ	3.4	5.7	1(60)6~7(40)
0.0084	0.0013	A0.0μ; B2.43, 3.0μ	6.3	6.7	3(10)5~6(20)7~8(70)
0.0082	—	A0.17, 3.0μ; B1.37, 3.0μ	7.0	7.0	7(100)
0.0084	0.0013	A0.25, 3.0μ; B1.37, 3.0μ	1.0	1.0	1(100)
0.0082	—	A0.33, 3.0μ; B1.07, 3.0μ	4.3	6.4	1~2(40)3(15)6~7(20)8(25)
0.0086	0.0013	A0.17, 3.0μ; B1.00, 3.0μ	6.5	6.8	1(5)6~7(95)
0.0088	—	A0.17, 3.0μ; B1.83, 3.0μ	2.2	4.5	1~2(75)4~5(10)6~7(15)
0.0082	0.0016	A0.0μ; B3.1, 7.6μ	7.2	7.5	5~6(25)7~8(75)
0.0089	—	A0.0μ; B2.5, 6.0μ	7.1	7.3	5~6(25)7~8(75)
0.0080	0.0014	A0.0μ; B2.6, 6.8μ	6.2	6.4	5~6(60)7(40)
0.0083	—	A0.0μ; B3.2, 6.9μ	6.4	6.7	5~6(45)7~8(55)
0.0079	0.0018	A0.0μ; B3.7, 8.2μ	7.0	7.3	5~6(30)7~8(70)
0.0084	—	A0.0μ; B4.4, 7.6μ	7.0	7.3	5~6(30)7~8(70)
0.0080	0.0018	A0.0μ; B3.4, 6.0μ	7.1	7.3	6~7(60)8(40)
0.0082	—	A0.0μ; B3.0, 7.0μ	6.7	7.0	5~6(35)7~8(65)

(a) O₂ の影響: 矢島氏によれば¹⁰⁾ 熔鉄の酸素飽和値と温度との間には次式が成立する.

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

また J. Chipman¹¹⁾によれば熔鉄 (Fe-O) と気相中の酸素 O₂(g) との間の平衡関係は次式のごとくである.

$$\frac{1}{2}O_2 \rightleftharpoons O (\%)$$

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

茲に a₀ は熔鉄中の酸素の活量で酸素飽和値まで [O] % にひとしいと考えて大過はない¹²⁾. すなわち

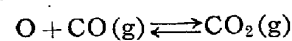
$$a_0 = [O] \dots (3)$$

(1), (2), (3) 式より酸素飽和値, 酸素分圧および霧気中酸素含有量と温度との関係を求めると Table 5 のごとくなる. 同表より例えば 1600°C においては p_{O₂} = 1.11 × 10⁻⁸ atm = 8.44 × 10⁻⁸ mmHg において既に酸素飽和値 0.294% に達する. この場合の霧気中酸素含有量は 0.071105% に過ぎない. これより霧気中酸素含有量が高くなると同温度において熔湯面に FeO 滓を生ずることとなる.

Table 5. Relation between the saturated oxygen content, oxygen partial pressure, oxygen content in atmosphere and temperature.

Temperature (°C)	1500	1550	1600
Saturated oxygen content [O] %	0.195	0.241	0.294
Partial pressure of oxygen p _{O₂} atm	0.08200	0.0483	0.07111
Oxygen content in atmosphere %	0.08200	0.0483	0.07111

(b) CO₂/CO の影響: J. Chipman¹¹⁾によれば



$$\log p_{CO_2}/p_{CO}a_0 = 8316/T - 4.53 \dots (4)$$

Table 5 に示した酸素飽和値より熔鉄中酸素含有量が高くなると熔湯面に FeO 滓を生ずることとなる. かゝる臨界酸素含有量に相当する p_{CO₂}/p_{CO} の値を (4) 式より

り求めれば Table 6 のごとくなる。

Table 6. Relation between p_{CO_2}/p_{CO} correspond to the saturated oxygen content and temperature.

Temperature (°C)	1500	1550	1600
p_{CO_2}/p_{CO}	0.235	0.257	0.282

H. Schenck¹³⁾ は



の 1517°C 以上における平衡を熱力学的に計算し次のごとき関係を求めている。

$$\log K (= p_{CO_2}/p_{CO}) = 27900/4.573 T - 4.33 \dots (5)$$

さらに三本木氏¹⁴⁾は前記平衡を 1520~1670°C の温度範囲に亘つて実測し次のごとき関係を求めている。

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

(5), (6) 式より p_{CO_2}/p_{CO} と温度との関係を求めると Table 7 のごとくなる。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。

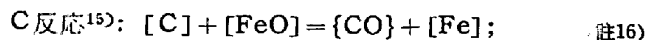
Table 7. Relation between p_{CO_2}/p_{CO} and temperature.

Temperature (°C)	1500	1550	1600
p_{CO_2}/p_{CO}			
H. Schenck	0.129	0.103	0.083 ₅
K. Sanbongi	0.127	0.108	0.094 ₆

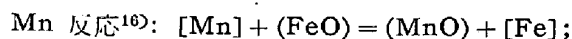
Table 8 に前報 Table 2 鑄型内雰囲気組成の一例を再掲したが鑄型内雰囲気組成中酸素含有量は前記 Table 5 の臨界値を遙かに超え p_{CO_2}/p_{CO} 比も 0.03~1.00 の範囲に変動しその中の相当数が Table 6, 7 の臨界値を超過している。

(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。炉前スプーンテストの湯面を観察すると高温時には C の脱酸力が前記の諸活性元素の脱酸力に打克つているため湯面模様の生成が見られず火花の発生を見るに止まるが温度が低下すると逆に前記の諸活性元素の脱酸力が C の脱酸力に打克つため熔湯組成に相当する所謂湯面模様を生成するに至る。勿論熔湯中には前記の諸活性元素が共存しており計算の規準としては反応速度論的考察を加味しなければならないが現在のところ文献が少な

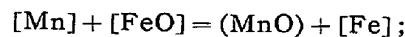
いのでこれ等の元素が各単独に熔湯中に存在する場合の酸化開始温度(前述の湯面模様生成開始温度)を次に考察した。計算の規準とした平衡関係式を次に掲げる。



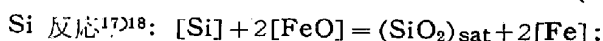
$$\log p_{CO}/a_{CO} = 1860/T + 1.643 \dots (7)$$



$$\log (MnO)/(FeO) [Mn] = 11385.328/T - 5.576 \dots (8)$$

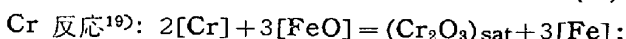


$$\log (MnO/[Mn] [FeO]) = 17129.316/T - 8.773 \dots (9)$$



$$\log [Si] [FeO]^2 = -32360/T + 14.153 \dots (10)$$

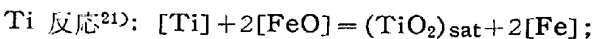
$$\log [Si] [O]^2 = -27255/T + 10.59 \dots (11)$$



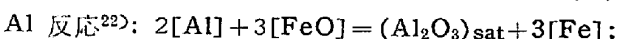
$$\log [Cr]^2 [FeO]^3 = -41050/T + 20.40 \dots (12)$$



$$\log [V]^2 [O]^3 = -57700/T + 24.21 \dots (13)$$



$$\log [Ti] [O]^2 = -33830/T + 11.80 \dots (14)$$



$$\log [Al]^2 [O]^3 = -64000/T + 20.48 \dots (15)$$

(7) ないし (15) 式より一定温度で一定濃度の活性元素と平衡する酸素含有量が算出される。今 C: a%, X (ある活性元素): b% の場合の温度と酸素含有量を図示した場合 Fig. 3 (a) のごとくなつたとする。こ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 の脱酸力に打克つため 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 の脱酸力に打克つために X が酸化し始めることとなる。温度と酸素含有量との関係が同図 (b) のごとくなる場合は温度が低下し

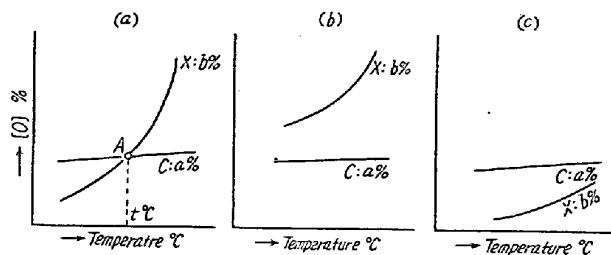


Fig. 3. Schematic diagram of oxidation beginning temperature of active element in molten steel.

註16) α_c, α_o はそれぞれ C, O の活量であるが今考察する濃度範囲では近似的に重量百分率に等しいと考えて差支えない。

Table 8. Chemical composition of the atmosphere in ingot molds.

W 5353 (50C)

Mold plate No.	Position of 註15) gas sampling	Chemical composition of gases (%)			Pco ₂ /Pco	References
		O ₂	CO ₂	CO		
1 st mold plate	1/3	11.0	3.4	6.8	0.500	Ordinary process
	1/2	8.0	3.0	8.4	0.357	
	2/3	3.6	3.4	14.0	0.243	
	1/5	3.6	4.4	27.2	0.162	
2 nd mold plate	3/5	2.0	2.0	28.2	0.071	Wood-throwing process
	4/5	0.4	3.8	22.8	0.167	

W 5365 (SF45)

Mold plate No.	Position of gas sampling	Chemical composition of gases (%)			Pco ₂ /Pco	References
		O ₂	CO ₂	CO		
1 st mold plate	1/4	14.0	0.4	4.4	0.091	Ordinary process
	1/2	14.4	0.8	3.2	0.250	
	3/4	10.0	0.8	7.0	0.114	
	9/10	3.2	0.8	15.2	0.053	
2 nd mold plate	1/5	6.4	6.0	14.0	0.043	Wood-throwing process
	1/2	1.6	2.6	24.8	0.105	
	3/4	0.4	1.2	22.4	0.054	
	Hot top	0.6	1.0	23.4	0.043	

W 5371 (surface-hardening steel)

Mold plate No.	Position of gas sampling	Chemical composition of gases (%)			Pco ₂ /Pco	References
		O ₂	CO ₂	CO		
1 st mold plate	1/4	8.0	2.8	6.2	0.452	Ordinary process
	1/3	3.4	2.2	13.2	0.167	
	1/2	1.8	1.2	17.4	0.690	
	3/4	1.4	0.6	17.6	0.034	
2 nd mold plate	1/4	2.0	5.2	31.6	0.165	Wood-throwing process
	1/3	1.4	3.0	32.8	0.915	
	3/4	0.6	1.0	24.6	0.041	
	4/5	0.6	0.6	19.6	0.031	
3 rd mold plate	1/4	5.2	4.2	10.2	0.412	Rosin-throwing process
	1/2	1.8	1.4	16.0	0.088	
	3/4	0.8	0.6	15.2	0.039	

てもXの脱酸力がCの脱酸力より強力とならないためXは酸化しない。また(c)のごとくなる場合はXの脱酸力がCの脱酸力より強力なるため高温時にXの酸化が開始するわけである。(a)の温度 t°C 以上の場合および(b)の場合のごとくXがCの上に来る場合は熔湯中のCがXの酸化を防止するため窒素を使用してもXの酸化と云う点では普通法と何等相違がない。逆に(a)の温度 t°C 以下の場合および(c)の場合のごとく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

ため窒素を使用するとXの酸化が防止されるわけである。すなわち窒素造塊法は(a)のごとき場合から分るように低温鑄込の場合に適用して有効なことが知られる。Fig. 4, 5, 6, 7, 8 に Mn, Si, Cr, V, Ti の酸化開始温度を図示した。これらの図を見ると脱酸力の強弱にしたがつて前記 Fig. 3 (a), (b), (c) のおのおの場合のあることがわかる。したがって窒素造塊法を有効に使用するためにはこれらの点を充分考慮しなければならぬ。なお Al の場合は各温度で平衡する酸素含有量が

註15) 試料採取位置は鋼塊底部より

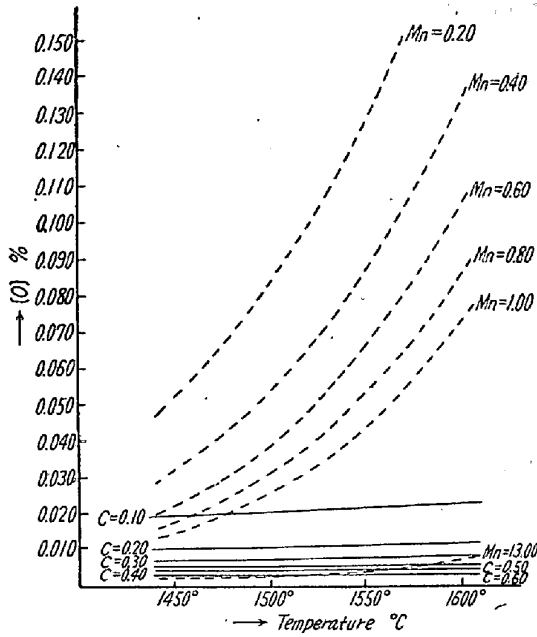


Fig. 4. Fe-C-Mn-O system.

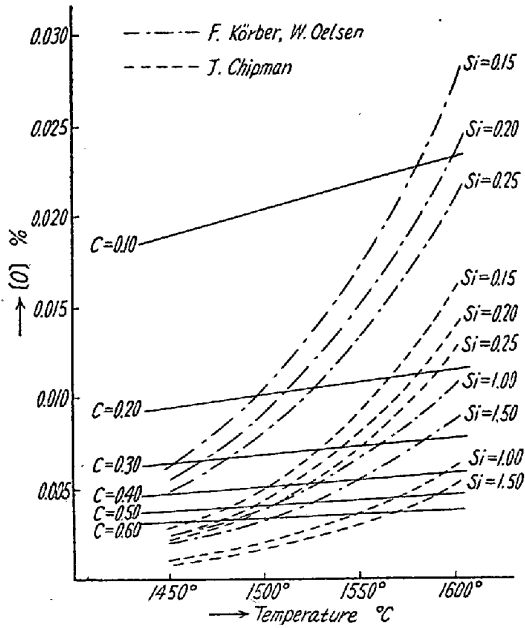


Fig. 5. Fe-C-Si-O system.

極端に低くなり前記 Fig. 3 (c) の典型的なものとなるが図は省略した。

(3) 熔鉄の窒素吸収: 熔鉄の窒素吸収については従来相当数のデータが文献に見られる。^{23)~25)} さて熔鉄の窒素ガス吸収は次の平衡式によつて表わすことができる。

$$\frac{1}{2} N_2(g) \rightleftharpoons \underline{N}, K_N = [N]/P_{N_2}^{1/2}$$

$$\therefore [N] = K_N P_{N_2}^{1/2} \dots \dots \dots (16)$$

斎藤, 川合, 栗野氏は従来の熔鉄の窒素ガス吸収に関するデータを整理しこれに統計熱力学的考察を加えているが²⁶⁾ 同氏等の論文より熔鉄中窒素飽和値と温度との関係

を引用すると(17)式および Table 9 のごとくなる。
 $[N] = 1.4 \times 10^{-5} t + 1.66 \times 10^{-2} \dots \dots \dots (17)$

Table 9. Relation between the saturated nitrogen content in molten iron and temperatures.

Temperature (°C)	1500	1550	1600
Saturated nitrogen content (%)	0.037 ₆	0.038 ₈	0.039 ₁

(16) 式からも明らかなるごとく熔鉄の窒素含有量は窒

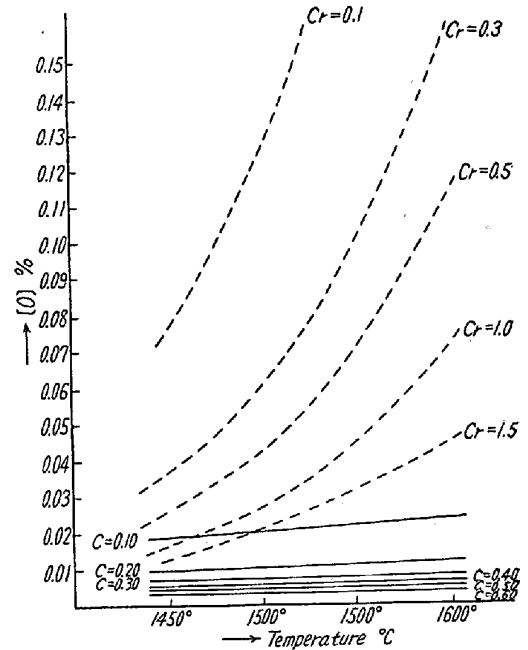


Fig. 6. Fe-C-Cr-O system.

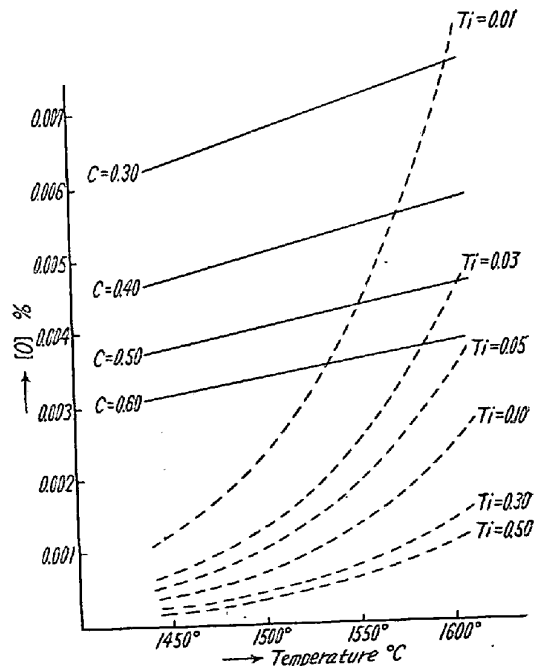


Fig. 7. Fe-C-Ti-O system.

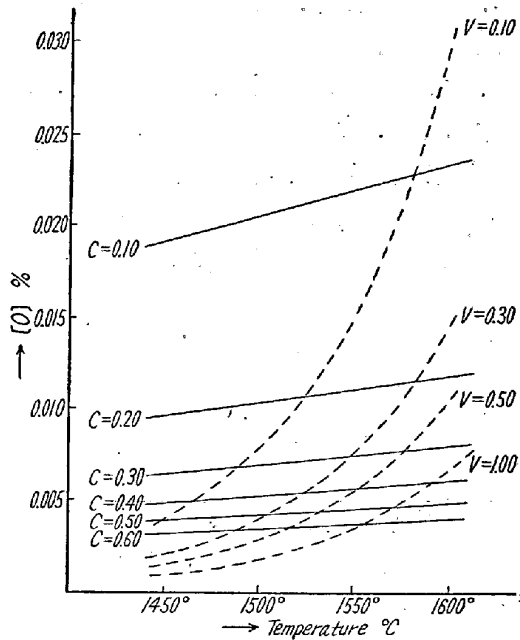


Fig. 8. Fe-C-V-O system.

素分圧の平方根に比例する。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（窒素気流中 $p_{N_2} = 1 \text{ atm}$, 空気中 $p_{N_2} = 4/5 \text{ atm}$ ）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 3 からも明らかなるごとく窒素含有量は増加していない。同様の現象は空気製鋼の場合にも認められる。すなわち吹込空気中の窒素は精錬後の熔鋼中窒素含有量に影響しないようである²⁹⁾。また Table 4 より熔鉄の窒素含有量は (16) 式に示される値より遙かに低い値を示す。これは恐らく吸収速度、共存元素等の影響によるものであろうが今のところ不明である。

IV. 結 言

前報に引続き窒素造塊法に関する追加検討を行ない

- 1) 圧延後鋼片表面状況：窒素造塊法が普通造塊法および木板造塊法に比較し圧倒的に良好である。
- 2) 鋼片表面下 (Sub-surface) 疵発生状況：窒素造塊法、普通造塊法いずれも良好である。しかし前項を考慮するとき窒素造塊法の場合精鋼剤を使用しなくても圧延後鋼片表面状況を悪化せしめることがなく、かつ表面下疵発生防止に対しても有効であろう。
- 3) 鋼片内外部ガス分析 酸素・窒素：酸素は窒素造塊法および普通造塊法の間で大差がない。サンドは窒素造塊法が普通造塊法に比較し若干低値を示しているものもあるが分析試料採取要領、分析方法および鋼塊重量等の諸点になお検討すべき問題がある。窒素は窒素造塊法および普通造塊法の間で大差がない。

4) 鋼片内外部清浄度・結晶粒度：清浄度は普通造塊法に比較し窒素造塊法が清浄である。結晶粒度は窒素造塊法および普通造塊法の間で大差がない。

5) 鋼質におよぼす窒素の影響：窒素造塊法の場合窒素含有量はほとんど増加しないから鋼質におよぼす窒素の影響は考慮する必要がない。

ことを知り引続き窒素造塊法について

- 1) 铸型内雰囲気による熔湯の酸化
- 2) 熔湯中活性元素の酸化開始温度
- 3) 熔鉄の窒素吸収

等の諸点を理論的に考察した。なお本実験の遂行に御援助をいただいた当社製鉄部製鉄技術管理課関係各位に感謝する次第である。

文 献

- 1) 高尾, 下瀬, 斎藤: 鉄と鋼 **42**(昭和 31 年) No. 10 p. 956
- 2) 森永: 富士製鉄技報 **1** (昭和 27 年) No. 2 p. 148
- 3) 池田: 製鉄研究 **12** (昭和 28 年) p. 303
- 4) 池田: 製鉄研究 **3** (昭和 29 年) p. 391
- 5) 神戸製鋼所製鉄部: 鉄管 No. 51: 軟鋼小鋼塊の鑄肌および横倒れに対する tar 塗布の影響 (昭和 26 年 10 月)
- 6) IS DS-C: First Report of the Ingot Surface Defects Sub-Committee, British Iron & Steel Research Assoc. May (1950) p. 41
- 7) 福島政治氏による。
- 8) 学振製鋼第 19 委ガス分析協議会提出資料参照
- 9) 斎藤, 川合: 選研彙 **9** (昭和 28 年) p. 261
- 10) 矢島: 鉄と鋼 **30** (昭和 19 年) p. 79
- 11) J. Chipman: "Basic Open Hearth Steel Making" Am. Inst. Mining Met. Engrs. (1951) p. 649
- 12) M. G. Fontana, J. Chipman: Trans. Am. Soc. Metals **24** (1936) p. 313
- 13) H. Schenck: Physik. Chem. d. Eisenhüttenprozesse Bd. I S 141, 292
- 14) 三本木: 鉄と鋼 **33** (昭和 22 年) p. 9
- 15) 前出 11) p. 650
- 16) 佐野: 日本金属学会誌 **2** (昭和 13 年) p. 431
- 17) F. Körber, W. Oelsen: Mitt. K. W. I. Eisenforschg. **15** (1933) S. 271
- 18) 前出 11) p. 659
- 19) 前出 11) p. 661

- 20) 前出 11) p. 666
 21) 前出 11) p. 669
 22) 前出 11) p. 672
 23) A. Sieverts, G. Zapf: Z. Phys. Chem. [A] 172 (1935) p. 315
 24) Sieverts, G. Zapf, M. Moriz: Z. Phys. Chem. [A] 183 (1939) p. 19
 25) J. Chipman, D. W. Murphy: Trans. Am. Inst. Mining Met. Engrs. 116 (1935) p. 179
 26) R. M. Brick, J. A. Creevy: Metals Tech. 7 No. 3 (1940)
 27) T. Kootz: Arch. f. d. Eisenhüttenwes., 15 (1941) S. 77
 28) 斎藤, 川合, 栗野: 選研彙 5 (昭和 24 年) p. 33
 29) 八幡製鉄所: 空気使用による平炉の Bessemerizing について (日本鉄鋼協会昭和 25 年秋期講演大会講演)

オーステナイト結晶粒の成長性におよぼす 高温加工の影響について*

益 子 美 明**

EFFECT OF HOT WORKING ON GROWTH CHARACTERISTICS OF AUSTENITE GRAINS IN STEEL

Yoshiaki Masuko

Synopsis:

For medium-carbon steels and a medium carbon Cr-Mo steel having different grain size, the effect of hot working on growth characteristics of austenite grains was studied by changing the forging ratio from 2 to 10.

From this work, it was concluded that hot working lowered the coarsening temperature of austenite and that annealing after forging much lowered it. These were more clearly observed in a duplex-grained steel than in a fine-grained steel. It was also found that the effect of hot working and annealing on coarsening temperature was much smaller than that of the difference of ingot size. It was verified, therefore, difference of grain size and grain growth characteristics between a ladle sample and a finished product was mainly due to the difference of teeming conditions.

Moreover, taking account of the behavior of AlN in steels, it was deduced that the effect of hot-working and annealing was the function of the state of aggregation of AlN and the occurrence of duplex grain structure, detected in this work, in as-forged state was also related to the behavior of AlN in austenite.

I. 緒 言

オーステナイト結晶粒の成長性におよぼす高温加工の影響については、既に M. A. Grossmann¹⁾, R. Schempp および C. L. Shapiro²⁾ 等の研究があり、一般に高温加工は粗大化温度を低下させると云われているがその原因には余り触れていない。

一方製品本体の粒度特性を把握する上において、オーステナイト結晶粒の成長性が高温加工によつてどの程度変化し、それは何に基因するかを、取鍋試料と製品本体の関連において知つておくことは大切であるし、またこ

れらを粒度形態の観点から検討することも必要であると考えられる。

本研究は以上の見地から粒度形態を異にする C 0.40% の炭素鋼および C 0.40%, Cr 1.00%, Mo 0.25% の Cr-Mo 鋼を対象とし、鍛造比を 2~10 に変化させて表題の関係を調べ、その結果に対し二、三の検討を加えたものである。

II. 実 験 方 法

* 昭和 31 年 4 月本会講演大会にて講演

** 住友金属工業株式会社製鋼所