

セミキルド鋼についての二、三の研究(II)*

(鋼塊の表面気泡と鋼片の縦疵との関係)

加 藤 健**

SOME STUDIES ON SEMI-KILLED STEEL (II)

(Correlation between the condition of sub-surface blow-holes of ingots and the condition of seams of blooms)

Takeshi Kato

Synopsis:

An examination was made of the correlation between the condition of subsurface blow-holes ascertained by corner-samples taken from 4-ton semi-killed steel ingots with varied degree of deoxidation and the condition of the seams of the blooms rolled from those ingots and experiments performed further of the change of sub-surface blow-holes accompanying the scaling of the skin of ingots in the soaking pit.

As the result, the relation between the size and the distribution of subsurface blow-holes and the depth of seams was clarified and it seems that in ordinary case the sub-surface blow-holes should be within 2mm from the skin or else the thickness of solid-skin should be made more than 5mm to prevent the forming of the seams.

I. 結 言

さきに第 I 報として、セミキルド鋼に関する二、三の問題点に関する研究結果のうち、脱酸度と鋼塊の気泡状況との関係についての検討結果を報告したが¹⁾、本報はその気泡状況と鋼片の縦疵との関係について検討を加えた結果である。

鋼塊の表面気泡が鋼片の縦疵や、隅角の小横割れ、あるいはその割れから発展したヘゲ疵等の原因となることは周知のところ、これを実証すべく人工気泡を穿孔してから圧延し、鋼材の縦疵状況を調査することは最近諸所でおこなわれ²⁾³⁾⁴⁾、また実際の鋼塊について、その表面の一部をスカーフして気泡状況を調べ、それから圧延された鋼材表面の縦疵との関係を求める実験もおこなわれている²⁾³⁾⁵⁾。

著者は鋼塊の表面気泡の位置や大きさと、鋼片の縦疵状況との関係をさらに適確に、かつ实际的に把握するために主として第 I 報に述べた実用鋼塊を対象として、実験をおこない、いかなる表面気泡が問題となるかを明らかにし、縦疵の防止軽減に資せんとした。

II. 実験の範囲および経過

まず第 I 報で述べた試験鋼塊からコーナーサンプルを採取し、その残りの一隅の欠けた鋼塊を均熱後 200 mm 角の鋼片に分塊圧延し、さらに一部のものはそのまま再

加熱することなく 95 mm 角のビレットに連続圧延してこの鋼片およびビレットから鋼塊の頭部、中央部および底部のコーナーサンプル採取位置に相当する部分の試料を採取し、その断面をマクロ腐蝕して縦疵状況を調べ、コーナーサンプルによつて求めた気泡状況との関係を検討した。

実験の対象とした鋼塊は第 I 報 Table 1 の No. 1~19 の試験鋼塊および別に同様に熔製された同じ範囲の C%, Mn% の試験鋼塊数個 (Si=0.064~0.076%, Al 投入量:0.0029~0.0158%) 合計 30 鋼塊である。

上述の検討においてはコーナーサンプル採取のために鋼塊は必然的に一旦冷塊とされているので、別に若干のコーナーサンプルおよび人工気泡を穿孔したビレットを試験加熱炉に入れ、加熱時間を種々変え、スケールオフともなう気泡状況の変化を調査し、上述の検討結果から、熱塊で均熱炉に装入される一般の作業の場合について推察する際の補助とした。

III. 実験結果とその検討

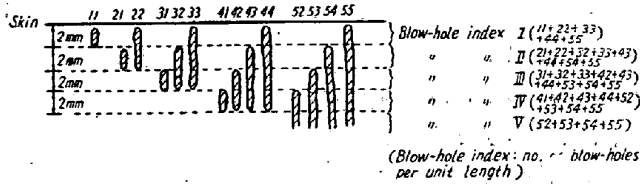
(1) 表面気泡の分類

第 I 報 Fig. 3 にコーナーサンプルの表面気泡状況の

* 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

若干の例を示したが、この表面気泡を、その位置によつて、Fig. 1のごとく分類し、肌から2mm以内、2~4mm、4~6mm、6~8mm、8mm以上の各範囲に存在する気泡の単位辺長当りの数を夫々気泡指数I, II, III, IV, Vとした。



図中上及び右側の数字 11, 21, 等とあるは 1.1 2.1 2.2 (以下同じ)の誤り

Fig. 1. Classification of sub-surface blow-holes.

すなわち、気泡指数 I ……肌より 2mm 以内に存在する気泡の単位辺長当りの数

$$1 \cdot 1 + 2 \cdot 2 + 3 \cdot 3 + 4 \cdot 4 + 5 \cdot 5$$

気泡指数 II ……肌より 2~4mm の間に存在する気泡の単位辺長当りの数

$$2 \cdot 1 + 2 \cdot 2 + 3 \cdot 2 + 3 \cdot 3 + 4 \cdot 3 + 4 \cdot 4 + 5 \cdot 4 + 5 \cdot 5$$

気泡指数 III ……肌より 4~6mm の間に存在する気泡の単位辺長当りの数

$$3 \cdot 1 + 3 \cdot 2 + 3 \cdot 3 + 4 \cdot 2 + 4 \cdot 3 + 4 \cdot 4 + 5 \cdot 3 + 5 \cdot 4 + 5 \cdot 5$$

気泡指数 IV ……肌より 6~8mm の間に存在する気泡の単位辺長当りの数

$$4 \cdot 1 + 4 \cdot 2 + 4 \cdot 3 + 4 \cdot 4 + 5 \cdot 2 + 5 \cdot 3 + 5 \cdot 4 + 5 \cdot 5$$

気泡指数 V ……肌より 8mm 以上に存在する気泡の単位辺長当りの数

$$5 \cdot 2 + 5 \cdot 3 + 5 \cdot 4 + 5 \cdot 5 + \dots$$

(2) 鋼片の縦疵の状況

鋼片表面の縦疵を見るために、はじめ鋼片試料の表面を酸洗して調査したが、皺の多い場合があつて、気泡に基因すると思われる縦疵を見分けるのが困難な場合があつたので、断面をマクロ腐蝕して縦疵の数を調べ、疵の深さは 2mm 以下、2~4mm、4mm 以上の 3 種に分類した。ピレットになると疵は浅くなるので、1mm 以上および以内の 2 種に分類した。なお断面をマクロ腐蝕して調査した結果では、上述の皺はほとんど問題とするに足りぬ位の深さであつた。

縦疵の若干の例を示せば Fig. 2のごとくである。同図の (a) は鋼片の断面の一部で、A, B, C はそれぞれ 2mm 以下、2~4mm および 4mm 以上の縦疵を示すものであり、そのおのおのの表面における状況はそれぞれ同図 (b), (c) および (d)のごとくである。

これらの縦疵の顕微鏡写真の一例を示せば Fig. 3のごとくであり、疵周辺の脱炭部と酸化物の浸透とが明瞭

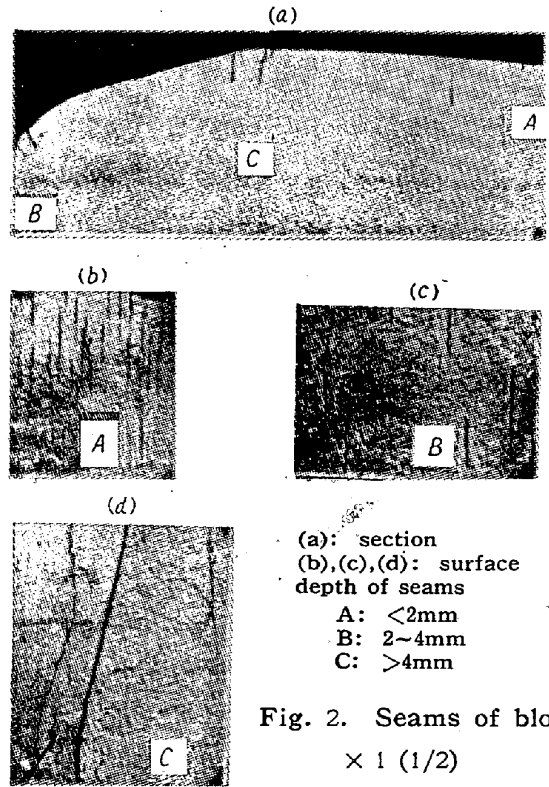


Fig. 2. Seams of blooms $\times 1 (1/2)$

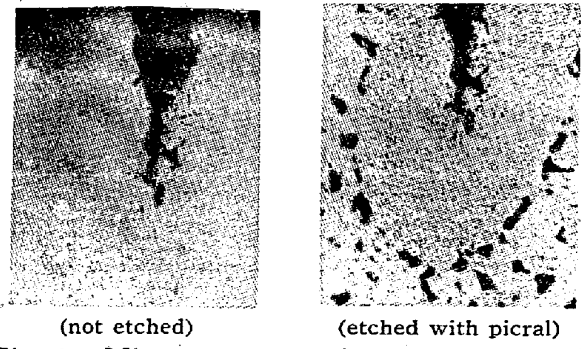


Fig. 3. Microstructure of seam. $\times 100 (2/5)$

に認められ、鋼塊の表面気泡の露出に基因する縦疵であることは容易に推察される。

(3) 表面気泡の位置と縦疵との関係

鋼塊の中央高さのコーナサンプル (M) の気泡指数 I, II, III, IV と、そのコーナサンプルを採取した鋼塊から圧延された鋼片のコーナサンプル採取位置に相当する試料 (M) の縦疵数との相関関係を見ると Fig. 4 に示したように、気泡指数 II および III と縦疵数との関係が深く、同図から見て、鋼塊の肌から 2~5mm、とくに 3~4mm 附近に存在する気泡 (気泡指数の内容から明らかのように、その一部がこの範囲に入る気泡をもふくむ) が鋼片の縦疵の原因となることが推察される。最も有意な関係が認められた気泡指数 II と縦疵数との関係は Fig. 5 に示したごとくである。

(4) スケールオフにともなう気泡状況の変化

上述の実験においては鋼塊は一旦冷塊とされて、コー

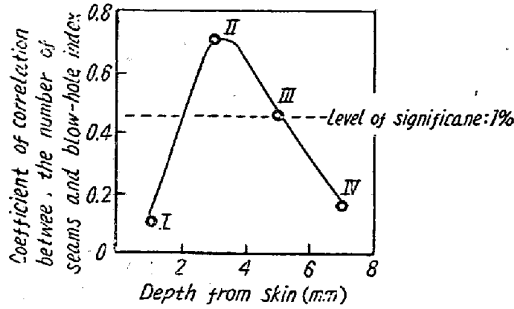


Fig. 4. Relation between the situation of blow-holes and formation of seams.

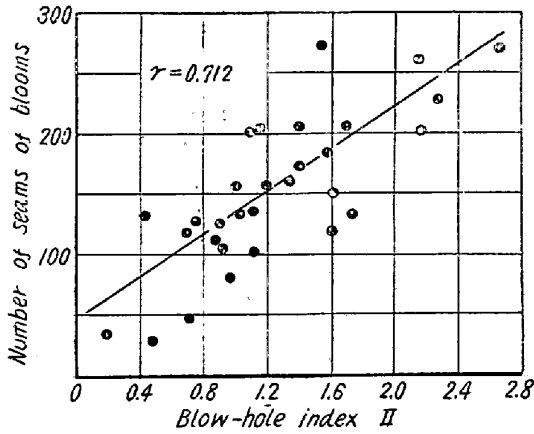


Fig. 5. Relation between the blow-hole index and the number of seams of blooms.

ナーサンプルが採取されているが、実際の作業においては、熱塊で均熱炉に送付されるのが普通で、スケールオフの量が異なるから、縦疵の原因として問題となる気泡位置も若干異なるのではないかと考えられる。そして上述の結果から熱塊送付の場合について推察する際、スケールオフによつて気泡の底も若干酸化を受けるとすれば、冷塊加熱と熱塊加熱の場合のスケールオフの厚さの差を考慮するだけでは不十分ではないかと考えたので、スケールオフによる気泡状況の変化について二、三の検討を加えた。

まず均熱炉で若干スケールオフする際、露出する気泡の底も幾分酸化を受けて内部へ進むと考えれば、たとえば Fig. 6 (a) の状態から、かりに 2mm スケールオフすれば同図 (b) のごとくなるはずである。スケールオフにともなう気泡底の酸化がかなり大きいとすれば、気

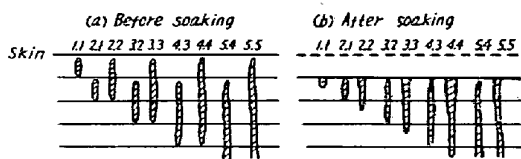


Fig. 6. Change of condition of sub-surface blow-holes by soaking (schematic)

泡 I・I はスケールオフの結果気泡 2・I の状態に近くなり、当然縦疵の原因となるべきであるから、気泡指数 (I+1・I) と縦疵数との関係が強くなるはずである。しかしながらこの間の相関係数は 0.57 であつて Fig. 5 の 0.712 より小さい。あるいはスケールオフの結果において肌から 2mm 程度までの気泡は縦疵の原因となるには浅さ過ぎるのではないかと考えれば、気泡指数 (I-2・I) あるいは (I-2・I-2・2) と縦疵数との関係が強くなるべきであるが、これらの間の相関係数はそれぞれ 0.51 および 0.35 でいずれもやはり Fig. 5 の場合より小さい。

以上の結果から考えて、気泡底の酸化はスケールオフの厚さに比してかなり小さいこと、およびスケールオフの結果において肌から 2mm 程度までに収る気泡も縦疵の原因となることが推察されるが、スケールオフによる気泡の内部の進行を明確に把握するために簡単な実験を行つた。

すなわち孔径 2mm、深さ 2~8mm の多数の人工気泡を穿孔したピレットおよび若干のコーナーサンプルを試験用加熱炉に入れ、空気率 1.3 で 1300°C に 1.5~10h 加熱し、焼減りの厚さと加熱前後の気泡状況とを調査した。

コーナーサンプルの気泡分布状況の加熱前後の変化の数例を示せば Fig. 7 のごとくである。加熱前後における気泡分布の調査面は加熱によるスケールオフのためわずかにずれているとはいえ、本図によつて気泡分布の変化から推定出来る焼減り厚さが、実測値にかなり近い事が認められ、スケールオフによつて気泡の底の酸化される量はそれほど大きくないことが推察される。

人工気泡によつて気泡底の酸化を調査した結果は Fig. 8 のごとくであり、気泡底の酸化は気泡が長くなると急激に減少すること、および径に比し長さが或程度以上長い気泡では、その底部の酸化は時間に関せずほぼ一定となることがわかる。

Fig. 9 に示したごとく、I→II→III と酸化が進むにつれて気泡内にスケールが生成してくる状態を考えると II の状態では反応速度はまだスケール層の厚さ d によつて律せられるが、一旦スケールが気泡内に充満した III の状態では、反応は l なる厚さのスケール層を拡散して進行せねばならず、非常に遅れると考えられる。 d は気泡径によつてその最大厚さが制限されるから、気泡径の大きいほど II の状態で酸化が進む時間が長く、したがつて底部の酸化が大きいと考えられ、また l が d に比し非常に大きいときには、気泡底の酸化は、III の状況になつて

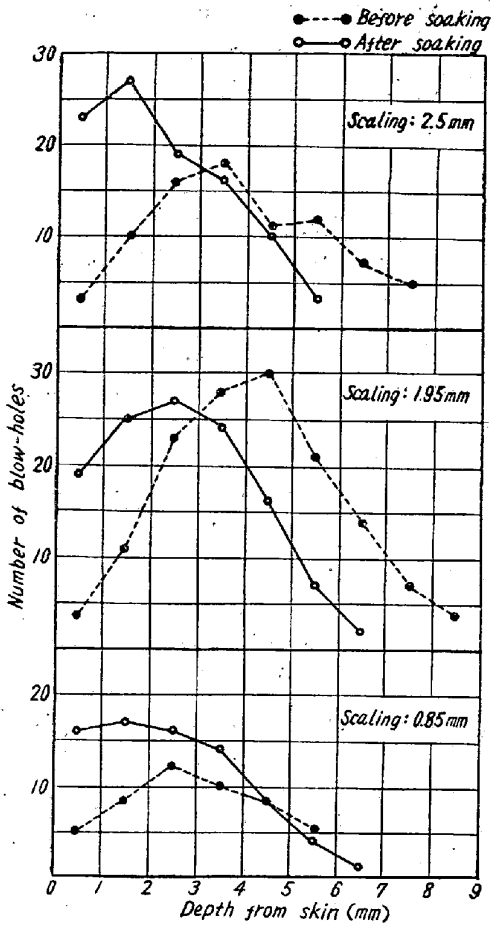


Fig. 7. Change of distributions of sub-surface blow-holes by soaking.

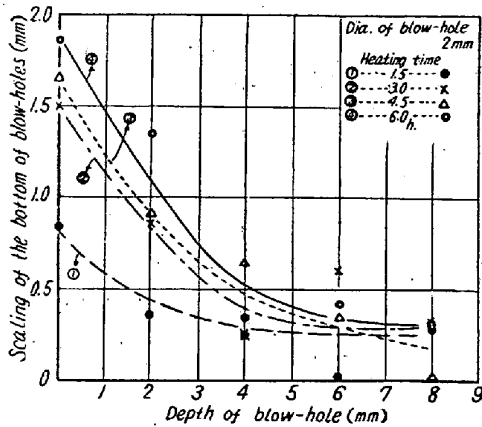


Fig. 8. Scaling of the bottom of artificial blow-holes.



Fig. 9. Scaling of the inner surface of blow-hole (schematic).

からは非常に遅く、Iの状況でほとんど修了するゆえ見掛け上ほとんど時間に関係せず、ほぼ一定となると考え

Table 1. Thickness of scale.

Sample No.	Thickness of scale (mm)	Thickness of metal scaled off (mm)
1	2.0	0.85
2	3.0	1.50
3	3.5	1.04
4	8.0	2.45

られる。

焼減り厚さと、生成スケール厚さとの関係は加熱時間によつて異なる*が、Table 1 から見て、焼減り厚さの小さいところでは、スケール厚さは焼減り厚さの約2倍である。かりに気泡底部を半球形と考え、気泡の始めの半径を a 、焼減り厚さを x とすれば、

$$\frac{2}{3} \pi (a + x)^3 = \frac{2}{3} \pi a^3 \times 2$$

$$x = (\sqrt[3]{2} - 1) a \approx 0.26 a \dots \dots \dots (1)$$

したがつて直径 2 mm の気泡の場合は、気泡の長さが充分長いときの気泡底の焼減り厚さは時間にほとんど関係なく、約 0.26 mm となることになるが、Fig. 8 に示されているように、実験結果では約 0.3 mm であつて大略一致している。

上述の結果によれば気泡の径が大きく、しかも短いほど気泡底の酸化の程度は大きくなるが、第I報に示した諸例によれば、管状気泡は別として、表面気泡は脱酸度の弱い場合ほどその径が大きくなるとはいへ、大きい場合でも大体 4 mm 位までである。脱酸度の弱い場合ほど気泡長さも長くなるゆえ (1) 式が適用出来るとすれば気泡底の酸化は $0.26 \times 2 = 0.52$ mm となる。(1) 式が適用出来るほど充分に気泡長さが長くないとすればこれよりも若干多目になるわけであるが、脱酸度の弱い場合には第I報に示したごとく、気泡の肌からの距離も長くなる故、スケールオフによつて露出して、気泡底が酸化を受けるまでにかかなりの時間があることを考えれば気泡底の酸化は問題とするに足るほど大きくはないと考えられる。脱酸度の強い場合には表面気泡は肌近く、かつ短くはなるが、その径も小さくなるので、気泡底の酸化はやはり省略して考えても差支ない程度であると思われる。

したがつて (3) で述べた実験結果から、熱塊で均熱炉に送付する普通の場合を推察する際には、冷塊加熱と熱塊加熱の場合のスケールオフ厚さの相異を考慮に入れるのみで大体よいであろう。冷塊加熱と普通の熱塊加熱

* 加熱時間が短い時はスケールは緻密であるが、長くなると多孔性になるため。

の場合のスケールオフ厚さ（焼減り厚さ）の差は、経験によれば約 1mm 位である。したがって普通作業では肌から 1~4mm, とくに 2~3mm の簡圍にその一部が入るような気泡が縦疵の原因として問題となることになる。すなわち表面気泡が鋼片の縦疵の原因とならないためには、熱塊で均熱炉に送付される普通の作業の場合には、気泡が肌から 1mm 以内、せいぜい 2mm 以内に収まるようにするか、あるいは、いわゆる solid skin の厚さを 4mm 以上、安全さを見込めば 5mm 以上としなくてはならないことになる。

(5) 気泡の長さ と 縦疵の深さ

M のコーナーサンプルによつて肌から表面気泡の終点までの平均距離をもとめ（第 1 報の Fig. 11 および 12 によつてもとめられる。）一方 M の鋼片試料の縦疵を、その深さによつて、2mm 以下、2~4mm および 4mm 以上の三群に分け、各群の平均深さをそれぞれ 1mm, 3mm, および 5mm として、縦疵の平均深さをもとめ両者の関係を見ると Fig. 10 のごとくである。4mm 以上の深さを平均 5mm としたのは、M 試料では 6mm 以上の深さの疵はほとんど見当らなかつたからである。疵の深さが 2mm 以下の範圍に属するものが大多数を占めていたので、上述のごとき平均深さの求め方では図のごとく、点が深さ 1mm 附近のところに集中しすぎて、傾向がやや不明瞭になつてはいへ、大略の状況は知ることができらるであらう。

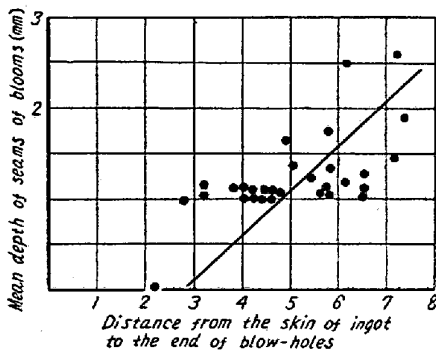


Fig. 10. Relation between the depth of seams and the length of sub-surface blow-holes.

すなわち平均してみれば、肌から気泡の終点までの距離が約 3mm 以下であれば、縦疵はほとんどなくなることに成り、前述のごとく熱塊加熱と冷塊加熱の際の焼減り厚さの差約 1mm を考えれば、熱塊で送付される普通作業の場合には気泡が肌から 2mm 以内に収まっていれば、まず縦疵の原因となることはないと推察され (4) において述べたところと大体一致するようである。また Fig. 10 の勾配は約 0.5 となつており、鋼塊の中

央高さの断面の辺長は約 560mm で、鋼片の辺長は 200mm であるから圧延比は大略 0.36 であつて、これに比べて若干大きいようである。詳細は後報にて検討の予定であるが、疵の深さは鋼片の面と隅角部とはかなり異なるようであること⁴⁾ その他が原因として考えられるであらう。

200mm 角の鋼片がさらに 95mm 角のビレットまで圧延されると、Table 2 に示したように疵の深さはもちろん浅くなるが、その数も Fig. 11 に示したようにやや小くなるようである。鋼片の浅い疵はビレットまで圧延されればほとんど認められなくなるためであらう。頭部試料では疵数の減少が中央部試料の場合よりも少ないのは Table 2 に明らかなように深い疵が多いからで

Table 2. Distribution of depth of seams % of number of seams of each depth

depth of seams	Blooms			Billets	
	<2mm	2~4mm	>4mm	<1mm	>1mm
position					
Top	24.2%	22.3%	53.5%	45.2%	54.8%
Middle	89.0%	9.8%	1.2%	91.3%	8.7%
Bottom	84.1%	12.7%	3.2%	90.8%	9.2%

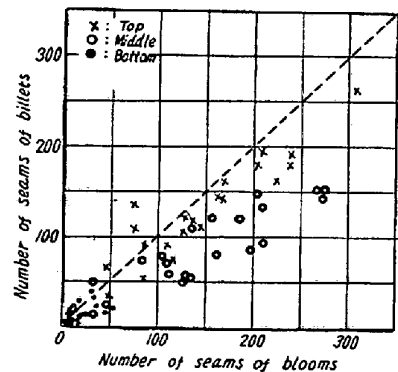


Fig. 11. Relation between the number of seams of blooms and of billets.

あり、この深い疵は管状気泡に基因するものである。底部試料でも疵数の減少が目立たないが、これは疵数が少ないためであり、底部試料と中央部試料の疵数の差については後報にて検討する予定である。前述のごとく、本実験では鋼片は再熱されることなく、ビレットまで連続圧延されているが鋼片が再熱されて成品に圧延されるような工程を考えれば、疵の深さおよび数の減少がさらに著しくなるであらうことはいうまでもない。

IV. 結 言

脱酸度を広範囲に変えたセミキルド鋼塊(単重約 4 t) のコーナーサンプルによつて求めた表面気泡の状況と

その鋼塊から圧延された鋼片あるいはピレットの縦疵の状況とから、縦疵の原因として問題になる表面気泡の位置や、気泡の深さと縦疵の深さとの関係およびスケールオフにともなう気泡の酸化状況などを明にして、縦疵防止のための脱酸度調節上の参考とした。結果を要約すれば、

(1) スケールオフによる表面気泡の露出のための気泡底の酸化は省略して考えても差支えない程度である。

(2) 熱塊で均熱炉に送付される一般の作業状況においては鋼片の縦疵の原因とならないためには、表面気泡は鋼塊の肌から 1mm 以内、せいぜい 2mm 以内に収るようにするか、あるいは肌から 4mm 以上、安全さを見込んで 5mm 以上奥にあるようにすべきである。

(3) 縦疵の深さは、気泡の深さ、スケールオフの厚さ、および圧延比から考えられるよりは若干深目になるようである。

(ただし鋼片の面と隅角とで、疵深さが異なるようにあることもこの一因として考えられるので、詳細は後報に

て検討の予定である。)

(4) 圧延が進めば縦疵はその深さが減少するはもちろん、その数も減少する。

本報の結果と第 I 報の結果とをあわせ考えれば、縦疵を調節すべき脱酸度が求められるわけであるが、この点については、さらに注入速度などの影響を明らかにしてから考察する予定である。

なお本研究は第 I 報で述べた諸氏の御指導、御協力による他、気泡の酸化実験は当所、製鋼研究課、森久君が担当した。(昭和 32 年 5 月寄稿)

文 献

- 1) 加藤 健: 鉄と鋼, 43 (1957) No. 10, 1104
- 2) 大黒竹司, 他: 鉄と鋼, 39 (1953) No. 9, 973
- 3) 守川喜久雄, 他: 鉄と鋼, 40 (1954) No. 3, 313
- 4) 大竹 正, 他: 製鉄研究, 211 (1955) 938
- 5) 茂木洗助: 鉄と鋼, 41 (1955) No. 3, 266
- 6) C. L. Mevette, V. E. Elliott: Trans. A.I.M.E. 176 (1948) 201

熔融鉄炭素合金の脱炭反応に関する研究 (IV)*

(水蒸気による脱炭反応について)

勝 藤 昌 伸**

STUDIES ON THE DECARBURIZATION REACTION OF MOLTEN Fe-C ALLOYS (IV)

(On the Decarburization Reaction with Water Vapour)

Yoshinobu Katsufuji

Synopsis:

The rates of carbon removal of molten Fe-C alloys containing 0.5~4% C with water vapour of H₂-H₂O, O₂-H₂O gas system were measured by flow method.

The results obtained were as follows.

In the system of H₂-H₂O gas mixture, the rates of carbon removal were proportional to the partial pressure of water vapour between 7 and 32mmHg. The dissolved oxygen in the melt during the reaction was independent of the pressure of water vapour and in some degree higher than the equilibrium value. From these results the reaction was considered to take place on the interface. The specific rate constant was somewhat smaller than that with oxygen gas of the same pressure. The increased amounts of the carbon removal with water vapour in the addition of water vapour to oxygen gas were influenced by oxygen gas pressure. The oxidation of carbon monoxide formed to carbon dioxide in the carbon reaction with oxygen gas was remarkable, but in the presence of water vapour this oxidation almost did not take place.

* 昭和 28 年 6 月本会北海道支部講演会において一部発表, ** 北海道大学理学部無機化学教室