

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. 3
各種成分の酸化速度および各種成分の相互作用について*

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 Inclusions in Steel. No. 3: Oxidizing Velocities of Various Elements and Reciprocal Effect of Various Elements on the Oxidation

Shizuya Maekawa and Yoshitaka Nakagawa

Synopsis:

Oxidation of molten steel during pit-practice is influenced with oxidizing velocities of various elements in it. The authors made experiments on oxidizing velocities of various elements in molten steel by air and the effect of the third element on oxidation and its velocity. The rate of the various elements removed by oxygen in air was measured and the velocity constants were determined.

The results obtained were as follows.

1. At all range of experimental temperature the oxidation rate of aluminium was most rapid as compared with those of other elements.

The amount of the residual oxides in molten steel that were SiO_2 , MnO and FeO were decreased by reason of existence of aluminium.

2. The oxidation of carbon was next rapid, but its velocity varied slightly with temperature and the carbon in molten steel behaved similarly with aluminium.

3. The oxidation of high-carbon molten steel by air during its pouring did not act as the principal origin of non-metallic inclusions in steel. On the other hand, in the case of high aluminium content, the oxidation by air was expected to be the origin.

They also mentioned of the relation between oxidation of molten steel by air during pit-practice and non-metallic inclusions in practical process.

I. 結 言

前報¹⁾においては主として熔鋼中の各種成分単独の酸化状況と鑄込の各種条件についてその実験結果を報告したが、茲では熔鋼中 C, Si, Mn および Al の空気中の酸素による酸化速度と酸化におよぼす成分相互の影響についておこなった実験結果とそれに対する考察について報告する。

II. 実 験 方 法

(1) 実験要領

i) 要 旨

各種所定成分の熔鋼を 2kg 溶解しこれに一定量の空気をその表面に送入して一定時間ごとに試料を採取し、これを分析して熔鋼中各種成分の酸化状況を明らかにし

その結果より各成分の酸化反応速度恒数をもとめた。

ii) 装 置

熔解炉は 35 KVA 高周波炉で直径 5.5cm の坩堝を用いた。清浄装置を通じた空気を内径 1.2cm の石英管によつて熔鋼表面上 1.5cm の位置より送入した。実験中、径 1.0cm の高アルミナ棒によつて熔鋼表面上の酸化物をつねに除去し、分析試料の採取は石英管による吸上げ法また特殊耐火物製柄子による汲み上げ法を適宜採用した。

iii) 温度測定

* 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。

** 日本製鋼所室蘭製作所研究部 理博

*** 同 研究研

温度の測定は各鋼種について Pt-PtRh 熱電対温度計と同時測定を行ない比較検定した光高温計によつて行なつた。実験中の温度保持は所定温度に対して $\pm 5^{\circ}\text{C}$ 以内である。

iv) 供試熔鋼の化学組成

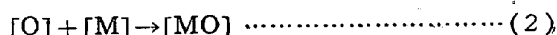
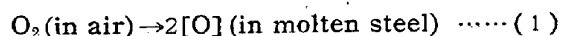
供試熔鋼の化学組成は熔落時 Table 1 のごとき組成を有する。

Table 1. Chemical composition of experimental bath.

	C%	Si%	Mn%	Al%	P, S%
1	0.26	0.59	1.05	0.53	<0.025
2	0.86	0.45	0.57	—	〃
3	0.55	0.45	0.57	—	〃
4	0.25	0.45	0.57	—	〃

(2) 酸化反応速度恒数の算出

一般に O_2 による熔鋼中の M なる元素の酸化反応はつぎのごとく表示しえる。



(2) 式の速度式は

$$-dM/dt = k_1[\text{O}] \cdot [\text{M}] - k_2[\text{MO}] \dots\dots (3)$$

この場合 [MO] がつねに系外に持去られるような条件下 (本実験のごとく生成酸化物をつねに除去しているような場合) で (3) 式は

$$-dM/dt = k_1[\text{O}] \cdot [\text{M}] \dots\dots (4)$$

のごとくあらわされる。しかし [O] は空気中の O_2 より供給され、そのときの酸素圧は一定であるから反応中 [O] は一定と見做しえる。

従つて (4) 式は

$$-dM/dt = k_0[\text{M}] \dots\dots (5)$$

ただし $k_0 = k_1[\text{O}]$

M なる元素については一次反応として (5) 式より k_0 をもとめると

$$k_0 = 1/0.43^{43}(t_2 - t_1) \cdot \log Mt_1/Mt_2 \dots\dots (6)$$

ただし Mt_1 および Mt_2 はそれぞれ時間 t_1 および t_2 における熔鋼中の M なる成分の濃度を示す。

したがつて既知時間内における熔鋼中の成分濃度の差異を知れば容易に酸化反応速度恒数をもとめうる。

III. 実験結果

(1) 各種元素の酸化速度

i) 熔鋼中の各種成分濃度の等しい場合

試料 No.1 は熔落時において C, Si, Mn, Al の原子濃度がほぼひとしく (約 1.1%) なるごとく熔解せ

るもので、その酸化状態を Table 2 に示す。

ただし、表中化学成分の下段は原子濃度である。 k_0 は各時期より 5 分間の値を示す。

1600°C においてはまず熔落と同時に Al のみが選択的に酸化を開始するが、その他の元素は全然酸化されない。Al 量が原子濃度で C 量の約 80% まで低下すると C が酸化を開始する。さらに Al および C が酸化減少して Si 量のそれぞれ 40% および 80% 程度になると Si が酸化しはじめ、ついでこれらの元素が酸化減少して Al および C が Mn 量の 35% および 85% 程度になると Mn が酸化を開始する。この場合各成分の酸化反応速度は Al, C, Si, Mn の順に大であり、とくに Al の酸化速度は他の成分の数倍より数十倍に達する。また C は Al の 1/5 以下であるが Si や Mn に比較してかなり早い。一方 Al がきわめて低値になると Si や Mn の速度は急に大となるが C の速度は大差ない。これは Al および C の存在によつて Si や Mn の酸化速度がかなり強い影響をうけるためと考えられる。

一方 1520°C の場合は熔落と同時に Al および Si が酸化を開始するが Si の酸化速度は Al よりかなりおそい。Al および Si が酸化減少して Al が C の約 85% Mn の約 95% 以下になつて C および Mn が酸化を開始する。この場合各成分の酸化反応速度の大きさおよび順序は 1600°C の場合と同じであるが、Al および C の酸化速度は多少遅くなり、Si および Mn の速度は数倍早くなる。また Al がある程度以下のきわめて低値になると Si および Mn の速度は急速に大となる。

ii) Si および Mn の酸化におよぼす C 量の影響

Al を含まず Si および Mn 量を一定として C 量を種々に変化した場合の実験結果を Table 3 に示す。

Si および Mn の酸化反応速度は温度によつてかなり大きな影響をうけることが明らかで、これを Fig. 1 に示す。

すなわち温度の高い方が Si および Mn の酸化速度は小となり温度の影響は C 量が低値程大きく現われている。また Si および Mn の酸化速度におよぼす C 量の影響は Fig. 2 のごとく両者とも C 量の大きなるにしたがつてその速度を低下している。特に Si はこの影響をやや大きくうけることがうかがわれる。

(2) 酸化におよぼす各種成分相互の影響

以上熔鋼中の各種元素の酸化速度について述べたが C, Si, Mn, Al 等の酸化速度には大なる差異がありかつ酸化速度大なる Al および C の存在によつて、Si, Mn 等の酸化速度が見掛上いちじるしくおそくなり、さらに

Table 2. Oxidizing condition of various elements (bath: No. 1)

Temp. (°C)	Time (mn)	Conditions of oxidation	Chemical composition %				$k_0 \times 10^3 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{mn}^{-1}$			
			C	Si	Mn	Al	C	Si	Mn	Al
1600	0	Melt down	0.260 1.19	0.590 1.16	1.050 1.05	0.530 1.07				1.30
	7.5	Carbon begins to oxidized	0.260 1.19	0.590 1.16	1.050 1.05	0.465 0.94	0.7 ₂			4.96
	18	Silicon begins to oxidized	0.205 0.94	0.590 1.16	1.050 1.05	0.230 0.47	0.7 ₂	0.1 ₄		40.40
	20	Maganese begins to oxidized	0.195 0.89	0.580 1.14	1.050 1.05	0.170 0.35	0.7 ₂	0.1 ₆	0.1 ₂	68.80
	25		0.175 0.81	0.570 1.13	1.030 1.03	0.075 0.15	0.6 ₈	0.1 ₈	0.3 ₆	
	30		0.160 0.74	0.560 1.11	1.000 1.01	0.017 0.03	0.6 ₈	0.2 ₆	0.3 ₁	
	45		0.110 0.51	0.465 0.91	0.710 0.71	0.002	0.8 ₂	1.6 ₂	1.1 ₇	
1520	0	Melt down silion and aluminium begins to oxidized	0.260 1.19	0.590 1.16	1.053 1.05	0.530 1.07		0.4 ₇		1.25
	4	Carbon and manganese begins to oxidized	0.260 1.19	0.555 1.09	1.050 1.05	0.490 1.00	0.8 ₀	0.5 ₅	0.4 ₅	6.86
	10		0.200 0.92	0.500 0.99	0.960 0.96	0.330 0.67	1.2 ₆	0.6 ₀	0.5 ₀	16.58
	20		0.145 0.67	0.400 0.79	0.790 0.78	0.102 0.21	0.6 ₉	0.6 ₇	0.5 ₈	88.13
	30		0.120 0.56	0.300 0.59	0.640 0.64	0.004 0.002	0.4 ₁	0.8 ₀	0.6 ₂	
	45		0.100 0.46	0.150 0.30	0.335 0.34	0.002	0.3 ₃	1.1 ₃	0.8 ₂	

Table 3. Oxidizing conditions of various elements (bath No. 2~4)

No.	Chemical composition%			Temp. (°C)	$k_0^C \times 10^3$ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{mn}^{-1}$	$k_0^{Si} \times 10^3$ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{mn}^{-1}$	$k_0^{Mn} \times 10^3$ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{mn}^{-1}$
	C	Si	Mn				
2	0.860	0.450	0.570	1480	0.65	0.50	0.5 ₆
				1540	//	0.3 ₁	0.4 ₁
				1580	0.7 ₂	0.1 ₆	0.3 ₂
3	0.550	//	//	1500	0.8 ₀	1.0 ₀	0.9 ₀
				1540	//	0.8 ₂	0.6 ₅
				1580	//	0.6 ₀	0.4 ₈
4	0.250	//	//	1520	0.7 ₃	1.1 ₈	1.1 ₄
				1560	//	1.0 ₁	0.9 ₀
				1600	//	0.7 ₈	0.6 ₂

Si と Mn との間にも程度の差はあるが同様の傾向が認められる。

したがって鑄込操作によつて熔鋼流の表面において同じ条件下で空気中の酸素と接触する各種成分はそのとき共存する他成分によつてその酸化速度が大きく左右され酸化量も影響を受ける。以下前報¹⁾と全く同様な要領で上述の点について行なつた 2, 3 の実験結果を述べる。

i) Al の影響

Al 量の高い場合 Si や Mn の減少量は $\pm 0.015\%$

の分析誤差範囲では明らかにならぬ程度である。また SiO_2 増加量は Fig. 3 のごとき関係を有し鑄込前 metallic Al 量が多くなるにつれてその増加量は減少している。したがって鑄込前後のサンド中の Al_2O_3 含有量は鑄込前 metallic Al 量の低い場合のみ鑄込後において SiO_2 が増加し、 Al_2O_3 はやや低くなるが、高い場合は鑄込後において SiO_2 の増加も僅少で Al_2O_3 含有量は高値を示す。また MnO は鑄込前後において鑄込前 metallic Al 量がごく低値の場合以外ほとんどその増減

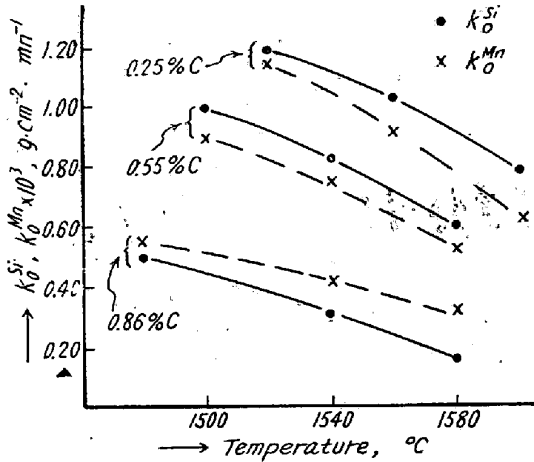


Fig. 1. Relation between temperature and k_0^{Si} and k_0^{Mn} (0.45% Si, 0.57% Mn)

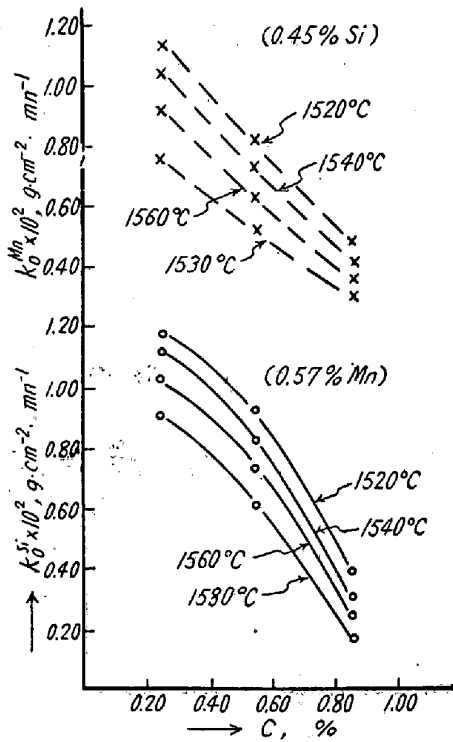


Fig. 2. Effect of carbon on oxidizing velocity of silicon and manganese. (0.45% Si)

を確認しえない程度である。これは metallic Al 量の高い場合、たとえ酸化によつて MnO が生成されたとしてもただちに Al_2O_3 に変化するものと考えられる。

ii) Cの影響

上述の実験結果より Si や Mn あるいはその他の元素はCの存在によつて酸化をうける程度が低下する。Fig. 4 は 0.35% Si, 0.50% Mn でほぼ一定の熔鋼にC量を種々変化させた場合の全サンドおよび SiO_2 の増加量と鑄込前C量との関係を示したもので明らかにC量に比例して酸化物の増加が低下している。また Fig. 5

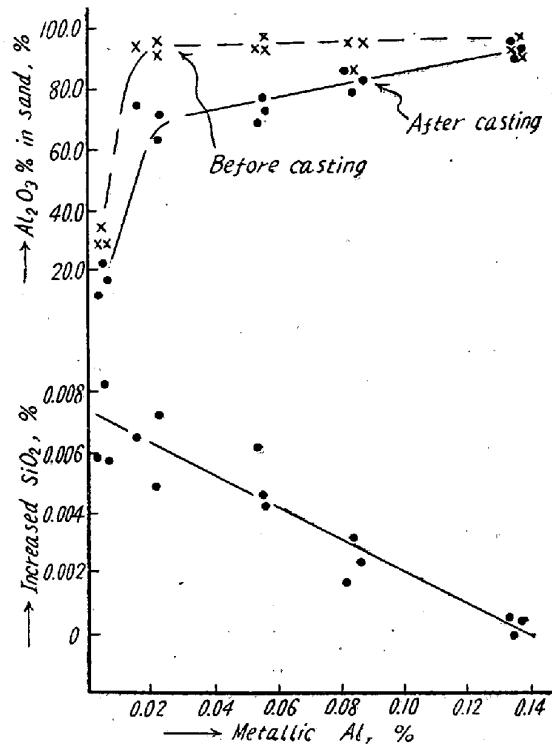


Fig. 3. Effect of metallic aluminium content before casting on increased silica.

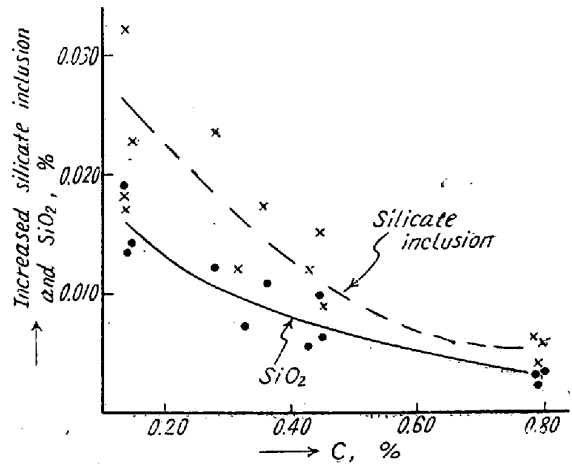


Fig. 4. Relations between carbon content before casting and increased silica and total silicate inclusions. (casting velo. 200g/sec)

にはこれらの熔鋼に Cr が含まれた場合の Cr_2O_3 増加量と鑄込前C量との関係を示すがサンドや SiO_2 の増加の場合と全く同じ傾向を有している。さらに全酸素の増加量は前報¹⁾Fig. 9のごとくC量大なるもの程少ない。これはCとOとの反応生成物が気体であり、同じ状態で熔鋼と空気中の O_2 とが接触しても熔鋼中に残存することなしに逸出してしまうためと考えられる。

iii) Si および Mn 共存時の相互の影響

Si および Mn がそれぞれ単独に存在する場合は前述のごとくであるが、通常鋼には両者が共存している。Si

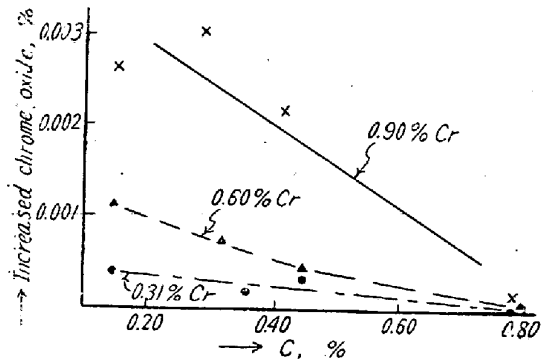


Fig. 5. Relation between carbon content before casting and increased chrome oxide (casting veloc. 200g/sec)

および Mn は O_2 との親和力、酸化速度がいずれもかなり異り、共存する場合は酸化に際して相互に相当影響し合うことが予想される。<0.05% C, 0.70% Mn をほぼ一定として Si 量を変化せしめた場合ならびに <0.05% C, 0.40% Si をほぼ一定として Mn 量を変化せしめた場合の Si および Mn の酸化状態は前報¹⁾ に示したそれぞれ単独の場合と同じ傾向で、その程度も Mn の酸化をうける量がわずかに少ない以外は大体同様である。しかるに SiO_2 および MnO の増加量は単独の場合に比較してかなり異つた様相を呈し Fig. 6 a, b に示すごとくそれぞれ Mn および Si の存在によつて減少する。これは脱酸生成物の場合と同様に酸化生成物も Si および Mn 単独の場合とし然らざる場合とでその形状が異なるため浮揚離脱に差異を生ずるためと考えられる。

(3) 括約

以上の実験結果を括約すると

i) 熔鋼諸成分の空気中の O_2 による酸化反応速度はそのときの温度の如何にかかわらず Al が最も大である。C は Al につぎ大でありかつ温度が低くなると酸化速度はわずかにおそくなる傾向を有する。Si および Mn は高温においては Al および C 量がある程度以下に低下しないと見掛上酸化しない。また Al および C がある程度以下で酸化を開始するが両者の存在によつて酸化反応速度はいちじるしく小である。ただし Si は Mn よりも大である。低温度においては Si および Mn の酸化速度はかなり大となるが Al および C に比較しきわめて小さく C の存在量に比例して小となるがこの場合 Si の方がその影響を大きくうける。

ii) Al の存在によつて酸化 SiO_2 の増加量は大いに影響を受け鋳込前 metallic Al 量に逆比例して低減する。また C の存在によつても同様の傾向を示し、 SiO_2 や MnO の増加量は減少する。Si, Mn の共存する場合と

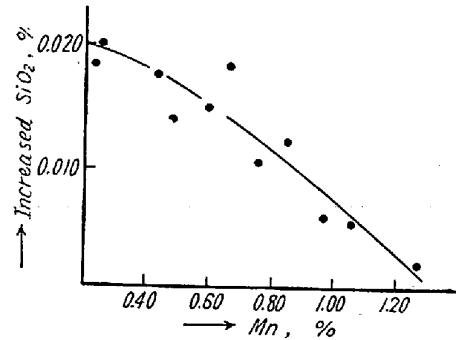


Fig. 6-a. Effect of manganese on amount of increased silica.

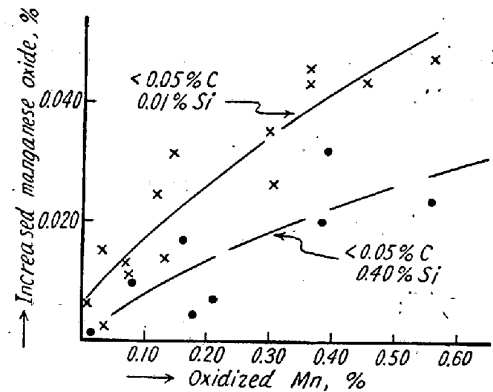


Fig. 6-b. Effect of silicon on amount of increased manganese oxide.

これらの全酸化量はあまり影響をうけないが熔鋼中に増加する SiO_2 と MnO 量はそれぞれ Mn および Si の存在量に逆比例して減少する。

IV. 実験結果の考察

熔鋼中の諸成分が空気との接触によつて酸化をうける場合その酸化程度に影響する因子は熔鋼流と空気との接触時の物理的条件が同一であれば、各成分と空気中の O_2 との酸化反応速度が主要因子となり、これはまた親和力熔鋼中各成分の拡散速度、活動度、反応生成物の状態などによつて影響される。いま熔鋼中の各成分と空気中の O_2 との化学親和力 ($-4F^\circ$) を既往文献^{2)~3)}より算出すると Fig. 7 のごとくなる。

親和力は Al, C, Si, Mn の順に小さくなりまた Al, Si, Mn は温度降下とともに親和力は増大するが C の場合はむしろ逆の傾向であつて低温度ほど Si および Mn の酸化速度が増加する理由の一端を示している。また Table 2 の 1600°C および 1520°C において C, Si, Mn, Al が同時に酸化せるときの恒数速度 (ただし原子%で表現する) の割合は大略次表のとおりである。

	Al	C	Si	Mn
1600°C	2547	60	5.7	2.2
1520°C	254	66	19.6	8.2

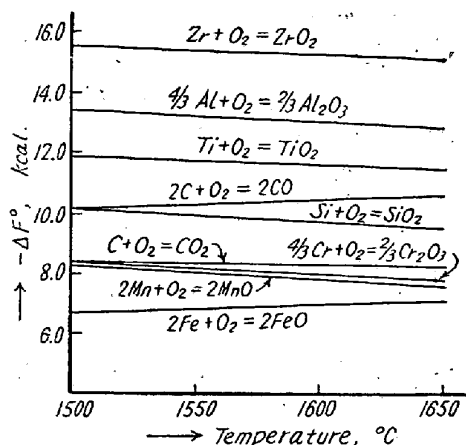


Fig. 7. Chemical affinities between oxygen and various elements in molten steel.

この結果 Si および Mn の酸化速度は 1520°C の場合、1600°C のときの 3 倍以上増大するが、Al はむしろ低減し、C は僅かに増大するすぎない。この速度を Mn を基準として示した比率とそのときの温度における Al, C, Si と Mn との親和力の比の値との関係を Fig. 8 に示す。

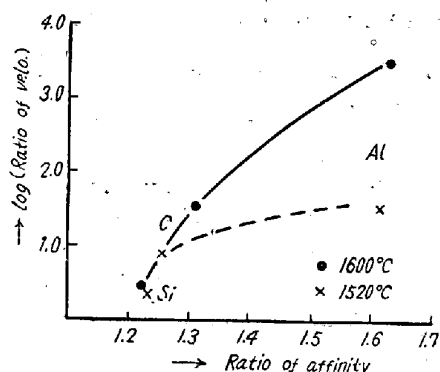


Fig. 8. Relation between oxidizing velocity and chemical affinity. (standard: Mn)

酸化速度は親和力に比例するので、ある温度における親和力よりその成分の酸化速度が推定し得ると考えられ、両者の間にはかなり密接な関連性を有していることは周知の通りである。酸化速度は前述のごとく熔鋼中の各成分の拡散速度、活動度、反応生成物の形態などの影響を受けるが、鑄込操作間のこれらの影響は拡散速度の大きさやその機械的接触状況などよりしてあまり大きくないと考えられる。ただ C のごとく反応生成物の形態がガス体となつて熔鋼流を被覆するような場合には相当影響があつて、C の存在による Si, Mn および Cr の酸化減少の現象も一部これに起因し前報¹⁾の写真からも推定しうる。

V. 結 言

鑄込過程において熔鋼の空気による酸化の一般的傾向は大体明らかになつたが、実際作業の造塊過程における酸化状況と鋼中酸化物系介在物との関連性については脱酸生成物、耐火物の損蝕、さらにこれら酸化物の浮揚離脱などの因子が重複するためきわめて困難である。しかし本実験結果より熔鋼の化学組成の相異によつてその被酸化状態にも差異を生ずるので鋼材の全酸化物系介在物中熔鋼の空気による酸化に起因せる酸化物の占むる量は、その化学成分によつて異つてくる。

すなわち metallic Al 量の高い場合、C 量が低く、Si, Mn 量の高い場合、鎮静不充分により流出状態不良の場合などの熔鋼は空気の酸化による酸化物系介在物の増加が多く、また C 量の高い場合、流出状態良好の場合等の熔鋼は、空気の酸化による酸化物に起因する欠陥は軽微である。低炭素鋼に取鍋で結晶粒度調節用として Al を 0.1% 添加した場合、取鍋ノズル直下と鑄込終了直後鋼塊押湯部との熔鋼の Al_2O_3 および SiO_2 の変化を Table 4 に示す。

Table 4. Variation of oxides during pouring (90ton ladle, 9ton ingot)

No.	Pouring	Under nozzle of ladle			Sinkhead of ingot		
		O _{Si}	O _{Al}	ΣO	O _{Si}	O _{Al}	ΣO
1	Top pouring	0.0005	0.0075	0.0080	0.0002	0.0086	0.0090
2		0.0002	0.0092	0.0100	0.0009	0.0083	0.0100
3		tr	0.0110	0.0110	tr	0.0090	0.0090
4		0.0006	0.0055	0.0061	0.0010	0.0072	0.0082
5		0.0004	0.0068	0.0072	0.0006	0.0080	0.0086
6	Bottom pouring	tr	0.0085	0.0090	tr	0.0110	0.0110
7		0.0010	0.0070	0.0080	tr	0.0080	0.0080
8		0.0006	0.0054	0.0060	0.0006	0.0071	0.0077
9		0.0005	0.0080	0.0085	0.0004	0.0101	0.0104
10		0.0002	0.0055	0.0057	0.0004	0.0082	0.0086

鑄込直後の熔鋼は一般に Al_2O_3 がいちじるしく増加している。この種の熔鋼は既報⁹⁾のごとく耐火煉瓦の侵蝕があまりはげしくなく、また SiO_2 の増加状況より見ても浮揚その他の影響はあるが侵蝕は軽微で耐火物よりの Al_2O_3 の侵入が少いと考えられる。したがつて斯る熔鋼は Al の空気による酸化生成物が酸化物系介在物に大きな影響を有することがわかる。

また塩基性電弧炉の出鋼直前と取鍋に受注直後熔鋼流の尖端附近の熔鋼中との酸素の関係は Fig. 9 に示すごとくである。

この時期は温度降下、還元鋼滓との接触によつて熔鋼

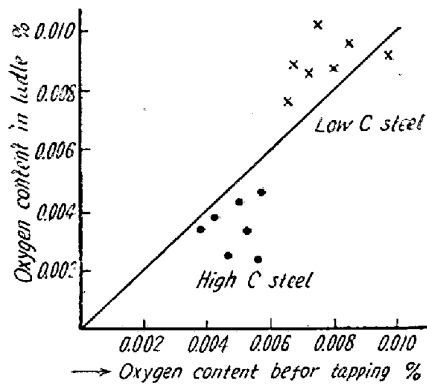


Fig. 9. Variations of oxygen in molten steel during tapping.

中の酸素は多少とも減少すべきであるが実際には低炭素鋼の場合ほとんど増加している。これは出鋼口より取鍋底部まで最高約 2m 程度の落差があるのでその間の酸化によるもので、また高炭素鋼においては全然増加せずむしろ減少していて実験結果と全く同じ傾向を示す。したがって実際作業においては鋼種の空気による酸化の特性を把握して対処すべきである。また高炭素鋼などのごとく酸化の少ない鋼熔の場合は他の原因による酸化物(脱酸生成物、耐火物の侵蝕生成物)もまた少ないので鋼材の酸化物系介在物中空気酸化によつて生成される酸化物の占むる割合が大となるようなことがあるので、いずれにしても熔鋼の空気による酸化を可及的に軽減のごとく操業することがのぞましい。このためには形状や品質の改良によつて熔鋼流の乱れを生じないノズルの使用、高速鑄込、熔鋼の鎮静、鑄込高さの低下などによつて空気との接触を可及的に避けるとともに化学成分的には

Al, Si などの過量使用禁止、同一熔鋼でも可能な範囲で C 量を高目とすることなどの着意が必要であろう。

以上鋼中酸化物系介在物の主要原因として、造塊過程における熔鋼の空気による酸化について行なつた実験結果を述べたが引続き現場作業に対する定量的指針を与えるために研究をすすめたいと考えている。

終りに本研究の発表を許可せられかつ種々御鞭達を賜つた、株式会社日本製鋼所常務取締役室蘭製作所長柳武氏同取締役副所長皆川孝光氏に深謝するとともに有益なる御助言をあたえられた北海道大学工学部吉井助教授に謝意を表す。さらに実験ならびに分析に従事された曾我政雄、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。(昭和 32 年 3 月寄稿)

文 献

- 1) 前川, 中川: 鉄と鋼, **43** (1957) 1098
- 2) 柴田: 鉄と鋼, **23** (1937), 513
- 3) 的場, 同上, **25** (1939), 194
- 4) W. Geller u. K. Dicke: Archiv Eisenh., **17** (1943), 431
- 5) J. Chipman, J. B. Gero & T. B. Winkler: J. Metals, **2** (1950), 341
- 6) F. Körber u. W. Oelsen: Mitt. K.-W. Inst, Eisen, **15** (1933), 271
- 7) J. Chipman: Trans. Am. Soc. Metals, **22** (1934), 385
- 8) J. Chipman & A. M. Samarin: Metals. Tech, **4** (1937), 444
- 9) 前川, 中川: 鉄と鋼, **41** (1955), 1237

電子顕微鏡による鋼中の非金属介在物の直接観察†

芥川 武*・内山 郁**・深見 章***

DIRECT OBSERVATION OF NON-METALLIC INCLUSIONS IN STEEL WITH AN ELECTRON MICROSCOPE

Takeshi Akutagawa, Iku Uchiyama and Akira Fukami

Synopsis:

It is significant to study on the inclusion in steel. The authors tried the direct observation of inclusions in steel with an electron microscope by extraction replica technique using evaporated

† 昭和 31 年 4 月本会講演大会にて発表 * 東京大学工学部教授 工博
** 科学技術庁金属材料技術研究所 *** 東京大学工学部総合試験所