

速度を測定し、反応機構と律速段階とを調べ、つぎの結果を得た。

1) 反応の機構は3段階に分けて考えられる。i) まづ  $H_2O \cdot Ar$  ガスからガス・溶鉄界面へ  $H_2O$  が拡散し、その速度は(1)式で与えられる。ii) ガス・溶鉄界面では化学反応、 $H_2O(g) \rightarrow H_2(g) + O$  が常に平衡であり、(2)式が成立している。iii) 溶鉄面から溶鉄内部へ  $O$  が拡散し速度は(3)式で与えられる。(1)式が(3)式より大きいと溶鉄面に  $O$  が蓄積されるから酸化膜ができる。

2) したがって溶鉄面に酸化膜が生成しない時にはガスから溶鉄面への  $H_2O$  の拡散が律速段階であり、酸素溶解速度は(4)式により与えられ、 $P_{H_2O}$  に比例する一定値である。この場合の反応速度の温度変化はきわめて小さく、一定  $P_{H_2O}$  での見掛けの活性化エネルギーは数 kcal/mole 以下である。これは気相拡散が律速段階であることを示していると考えられる。

送入ガスは溶鉄面に吹付けられるため溶鉄上のガスの状態は所により異なるからガス拡散層の厚さも一定しないと思われるが  $\delta_G \cong 1.0 \text{ cm}$  を得た。

3) 溶鉄面に酸化膜が生成した時には溶鉄表面から内

Table 2. Diffusion coefficients of  $H_2O$  in argon at various temperatures (calculated).

| Temp. °C                      | 1500                  | 1600                  | 1700                  | 1745                  |
|-------------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| $D_G^{a)}$ cm <sup>2</sup> /s | 5.01                  | 5.44                  | 5.89                  | 6.10                  |
| $D_m$ mole/cm.atm.s           | $3.44 \times 10^{-5}$ | $3.54 \times 10^{-5}$ | $3.63 \times 10^{-5}$ | $3.68 \times 10^{-5}$ |

a) Calculated by means of Stefan-Maxwell Eq.

部への  $O$  の拡散が律速段階になり、溶解速度は(3)式により与えられるが、この時には  $[O]_i$  は飽和溶解度であるから(3)式は  $FeO$  溶滓から溶鉄への酸素の移動速度式(5)になる。 $D_L/\delta_L$  として約  $10^{-2} \text{ cm/s}$  が得られた。これは高周波溶解による諸種の溶滓・溶鉄間反応において得られている  $D/\delta$  と比べて妥当な値と思われる。

終わりに当り実験に協力した鈴木清右、高橋正道の両君に感謝する。

#### 文 献

- 1) 藤井: 鉄と鋼, 46 (1960), p. 475
- 2) 丹羽, 他: 学振報告, 19 委 5866 (1960)
- 3) L. S. DARKEN & R. W. GURRY, J.A.C.S. 68 (1946), p. 798
- 4) 金属学会: 金属便覧, (1961), p. 27
- 5) 斎藤, 他: 学振報告, 19 委 6083 (1960)

## 取鍋内鋼浴の迅速浸漬测温法の検討\*

(溶鋼温度の連続測定について—III)

小野寺真作\*\*・荒木田 豊\*\*・平岡 昇\*\*\*

### Application of the Quick Immersion Technique for Temperature Measurement of Steel Bath in Ladle.

(On the continuous immersion pyrometry of molten steel—III)

Shinsaku ONODERA, Yutaka ARAKIDA and Noboru HIRAOKA

#### Synopsis:

Much data of measurements by the continuous immersion pyrometry in the steel making process are treated by the statistical method. It is shown that a considerable scattering exists in the values of temperature drop from tapping to pouring. So it would be difficult to predict the bath temperature at certain time from the tapping temperature only. This scattering is produced mainly by the tapping operation. The quick immersion technique in ladle is developed as a supplementary method to the continuous immersion pyrometry. The results obtained by this technique support our previous conclusions. (Received 11 Apr. 1963)

\* 昭和37年4月本会講演大会にて発表 昭和38年4月11日受付

\*\* 株式会社日本製鋼所室蘭製作所, 工博 \*\*\* 株式会社日本製鋼所室蘭製作所

I. 緒 言

鑄込み温度が鋼塊の品質に大きな影響をおよぼすことは周知の事実である。著者らはこれを管理状態におき、しかもその管理限界を狭くすることを目的として、取鍋内溶鋼の連続測温法を開発し現在日常作業として重要鍛鋼品の鑄込み温度を管理している。この方法は出鋼後鑄込完了までの全過程の取鍋内の溶鋼温度変化を連続して測定できるので鑄込温度の管理手段としては理想的であるが、測定コストが高いために全チャージに適用することは困難である。また工場レイアウトの関係上出鋼から鑄込みまでに20mn以上を要する大型鑄鋼品の場合には熱電対の汚染、劣化、運搬中の破断などの事故による測定失敗は皆無とは云いきれない。一方出鋼後鑄込にいたる間の温度降下のバラッキは、次章に述べるように、受鋼完了までにほとんど決定づけられている。したがって、出鋼後なるべく鑄込に近い時期に取鍋内溶鋼の温度を正確に知ることができれば、鑄込み温度をかなり厳密に管理することができると考えられる。

このような観点から取鍋内溶鋼温度の迅速浸漬測定法を開発し、鑄鋼工場鑄込みピットのそばで取鍋内溶鋼温度を測定して鑄込み温度を管理することとした。また本方法の結果を連続測温法のそれと比較することにより前報<sup>1)2)</sup>で得た結論に検討を加えることとした。

II. 連続測温法の結果の統計

取鍋溶鋼の温度変化それ自身についてはすでに報告した。本報ではこれについて統計的な考察を加えることにする。統計の対象には測定回数が多くしかも温度降下のばらつきが比較的小さい65t取鍋を選ぶことにする。

出鋼から鑄込にいたる間の温度変化の特性値としては第1報と同様につきの2因子を選ぶ。

受鋼にともなう温度降下： $\Delta\theta = \theta_1 - \theta_2$  (°C)

取鍋内の温度降下速度： $k = (\theta_2 - \theta_3) / t_2$  (°C/mn)

ここで

$\theta_1$ ：炉内で迅速浸漬温度計によつて測定した出鋼温度

$\theta_2$ ：取鍋内連続浸漬温度計による最高指示

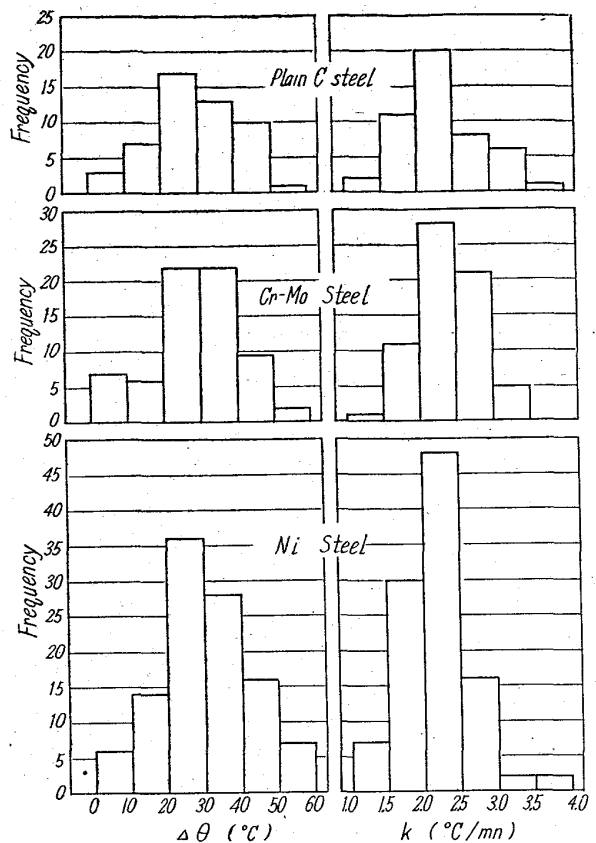


Fig. 1. Histogram of  $\Delta\theta$  and  $k$  (classified by alloying element).

$\theta_3$ ：取鍋内連続浸漬温度計による鑄込開始時の指示  
 $t_2$ ： $\theta_2$ と $\theta_3$ との間の時間

なお $\Delta\theta$ と $k$ との間に相関関係のないことはすでに報告した。

温度変化を統計的に解析するにあたり、次の3鋼種に分類して材質の影響を調査することにした。すなわち、

C系：炭素鋼

Cr系：Cr-Mo鋼およびCr-Mo-V鋼，工場レイアウトの関係上出鋼から鑄込までに多大な時間を要する大型鑄鋼品に多い材質（本統計は鍛鋼）

Ni系：ニッケルを合金元素として含む合金鋼

Fig. 1に $\Delta\theta$ および $k$ の材質別のヒストグラムを示す。いずれもほぼ正規分布をなし、その最多値は一致し

ている。これらの平均値および標準偏差をTable 1に示す。

$\Delta\theta$ も $k$ もその平均値には材質の影響がないのに対し、標準偏差ではNi系のみ小さくなっていることが認められる。この原因は不明であるが、溶鋼の物理的性質におよぼす各種元素の影響が確かめられれば解明されるものと思われる。

Table 1. Mean values and standard error of  $\Delta\theta$  and  $k$  (°C)

|                                  | C-steel | Cr-steel | Ni-steel |
|----------------------------------|---------|----------|----------|
| Mean value of $\Delta\theta$     | 29.8    | 29.3     | 28.7     |
| Standard error of $\Delta\theta$ | 11.9    | 12.6     | 6.4      |
| Mean value of $k$                | 2.27    | 2.31     | 2.29     |
| Standard error of $k$            | 0.71    | 0.63     | 0.29     |
| Number of measurement            | 50      | 68       | 104      |

いずれにせよ平均値には差がないのであるから、65 t 取鍋内の鋼浴温度  $\theta$  (°C) は材質に無関係に

$$\theta = \theta_1 - 29 - 2.3 t_2 \dots\dots\dots (1)$$

で求めることができる。出鋼開始から取鍋内最高温度に達するまでの時間  $t_1$  は平均 3mn であるから出鋼後  $t$  mn ( $t = t_1 + t_2$ ) 経過した取鍋内鋼浴温度は

$$\theta = \theta_1 - 22 - 2.3 t \dots\dots\dots (2)$$

となる。この式を用いて出鋼温度から取鍋内温度を推定する際の精度を標準偏差で示すと  $t$  を 15mn とすると

C系:  $\sqrt{11.9^2 + (0.7 \times 12)^2} = 14.6$  (°C)

Cr系:  $\sqrt{12.6^2 + (0.63 \times 12)^2} = 14.7$  (°C)

Ni系:  $\sqrt{6.4^2 + (0.29 \times 12)^2} = 7.3$  (°C)

であり、出鋼温度から取鍋内溶鋼温度を推定することがいかに不確実なものであるかが分る。しかしながらこのばらつきをさらに検討すれば、その大半が  $\Delta\theta$  のそれに起因するものであることが認められる。したがって、出鋼後なるべく鑄込みに近い時期に正確に取鍋内鋼浴の温度を知ることができれば、必ずしも連続測温を行なわなくても、鑄込温度をかなり厳密に管理することが可能となると考えられる。

これらの観点から、連続測温法の補助手段として、取鍋内迅速浸漬測温法を開発し、主として鑄鋼品を対象に日常作業として測温することにした。

### III. 測定装置

取鍋内深部の鋼浴を測定対象とするので、炉内用の迅速浸漬温度計に比しさらに次のような点が問題となる。すなわち

- (1) 浸漬深さを 1.5m とすると、保護管先端のシースには  $1.1 \text{ kg/cm}^2$  の圧力がかかる。
- (2) 浸漬深さを 1.5m とすると、保護管には約 18 kg の浮力がかかる。水平方向で 1.5m 以上離れた位置を支点としなければならないので、この浮力は支点に大きな曲げモーメントとして作用する。(保護管径は後述)
- (3) 保護管の挿入引上げなどに時間がかかり、したがって浸漬時間が長くなるので熱電対が汚染し易くなる。
- (4) スラッグの粘性が増大しているのでシースに付着し易くなっている。スラッグが付着すると応答速度が遅くなり真の鋼浴温度を示さなくなる。
- (5) クレーンで運搬中の取鍋が対象であるから、足場に制限をうける。

条件(2)、(5)により保護管を人力で挿入することは困難である。そこで Fig. 2 に示すように保護管を回転式アームに固定し、取鍋をクレーンで巻き上げて熱電対

を浸漬することにした。シースは条件(1)のために炉内用のものは使用できず、連続測温の場合と同様に厚肉透明石英管とした。保護管本体は炉内用のもの<sup>3)</sup>と同様に軟鋼管に黒鉛製のスリーブ(外径50mm)およびエンドブロック(外径80mm,長さ200mm)を装着した。プラグは軟鋼製とし、浸漬中に黒鉛から発生するガスを遮断できるようにした。

条件(4)は出鋼後 20mn 以上経過しかつ鑄込温度も低い大型高炭素鑄鋼の場合顕著に現われた。最初シースおよび軟鋼プラグの突出長さを Fig. 3 (a) のように炉内用のものと同様にしたところ応答速度が小となり、(b) のような測温線図が得られることが多く真の溶鋼温度を求めることができなかつた。そこで Fig. 4 (a) のようにシースおよびプラグの突出長さを大にしたところ、スラッグの付着量が減り (b) のような結果が得られた。なお本測定法のコストが連続測温の場合よりはるかに低いことは自明のことであろう。

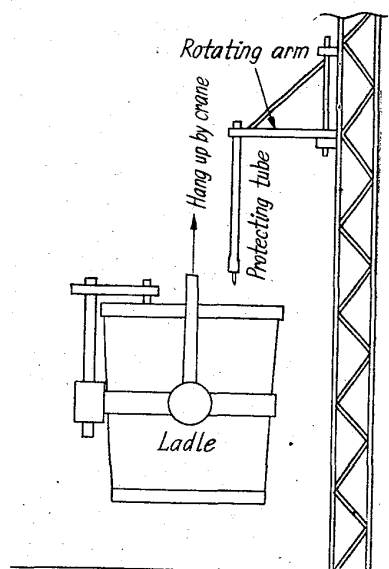


Fig. 2. Layout of quick immersion pyrometry of molten steel in a ladle.

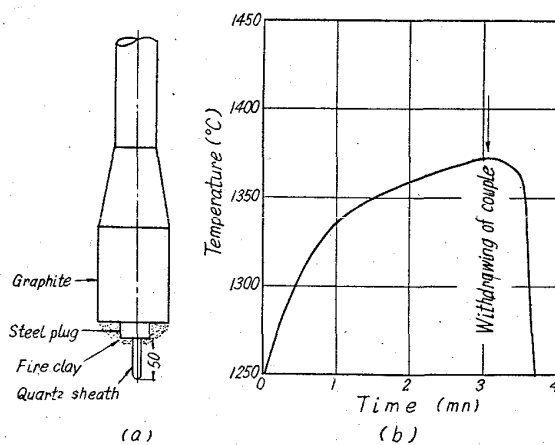


Fig. 3. Initial equipment for quick immersion pyrometry in ladle and an example of temperature curve obtained using this immersion pyrometer (slag stuck around the sheath).

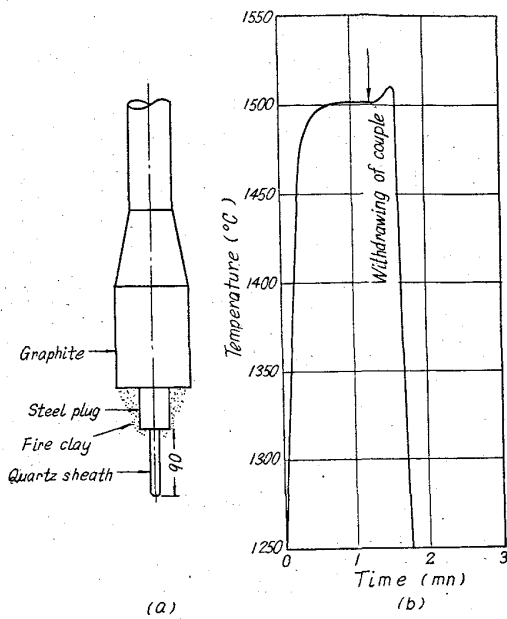


Fig. 4. Improved equipment for quick immersion pyrometry in ladle and an example of temperature curve obtained using this immersion pyrometer.

IV. 測定結果

測定結果の例を Fig. 4 (b) に示す。示度は保護管浸漬後 1mn 以内に飽和する。保護管を引抜く（操作としては取鍋を下げる）と再び

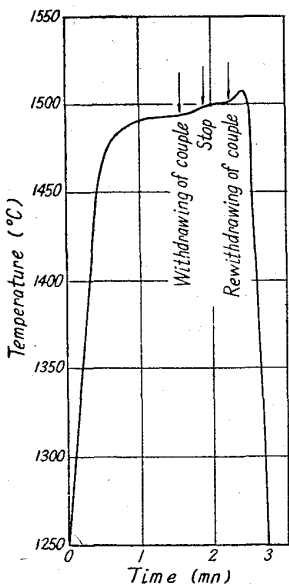


Fig. 5. An example of temperature curve obtained using the quick immersion pyrometer when the withdrawing of couple was stopped in the middle of molten steel.

上昇し、测温接点がスラグ層外へ出ると下がる。この最後の示度上昇は連続测温における铸込開始後の示度上昇と同様に、取鍋内では上部ほど溶鋼温度が高いためと考えられる。これを確かめるために、保護管の引抜き中に测温接点が鋼浴上部に達したと思われる点で取鍋を止め、上部鋼浴の温度を測定した。その結果を Fig. 5 に示す。取鍋上部の方が約 15°C 高温であることが分る。上部と思われた点の测温後再び引抜きを開始するとまた示度が上昇してくる。この上昇はさらに上部の鋼浴およびスラグのためであるとみなされる。

したがって取鍋内鋼浴の上下の温度差は 20°C 以上に達していると考えられ、連続测温によつて得た結果を裏付けることができた。

75 t 取鍋で連続测温を行ない铸鋼工場での迅速浸漬熱電温度計で同一深さの点を测温した。両測定値は測定誤差の範囲内で一致した。このことは熱電対の汚染による熱起電力の低下は無視できるという結論<sup>2)</sup>を裏書きしている。

Fig. 6 に 20 t 電弧炉で精錬した Cr-Mo 铸鋼の铸込ピット前まで ( $t=11mn$ ) の温度降下 ( $\theta_1-\theta$ ) のヒストグラムを、Fig. 7 に 75 t 酸性平炉の同様鋼の铸込ピット前まで ( $t=20mn$ ) の温度降下 ( $\theta_1-\theta$ ) のヒスト

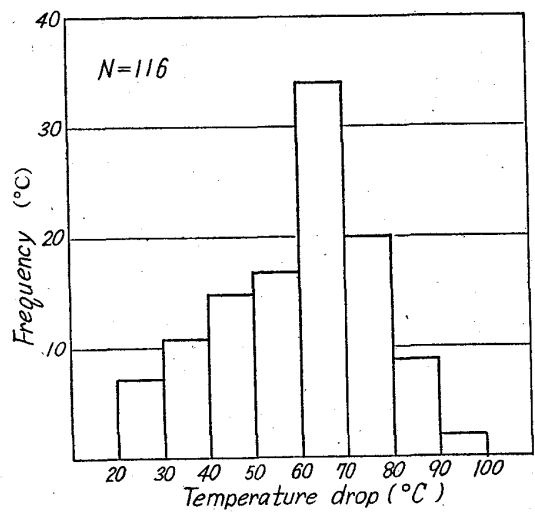


Fig. 6. Histogram of temperature drop obtained at 11mn after tapping in 25 t ladles.

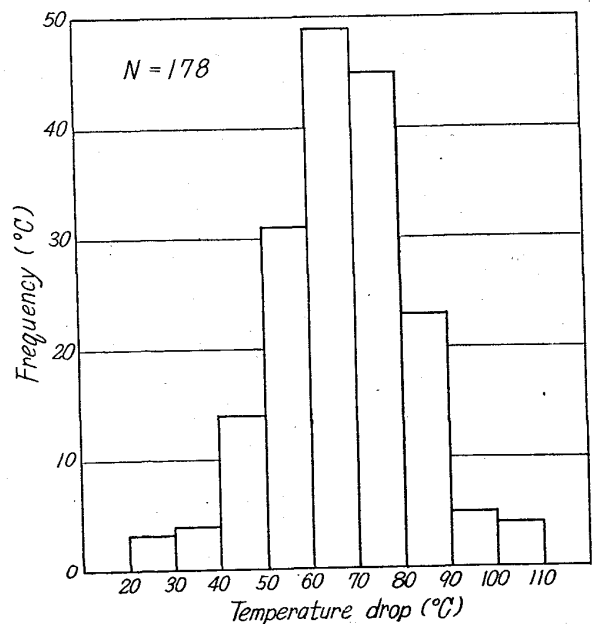


Fig. 7. Histogram of temperature drop obtained at 23mn after tapping in 75 t ladles.

Table 2. Mean values and standard error of temperature drop in 25 t and 75 t ladles (Cr-Mo cast steel).

| Furnace                    | Ladle content (t) | Mean (°C) | Standard error (°C) | Number of samples |
|----------------------------|-------------------|-----------|---------------------|-------------------|
| Basic electric arc furnace | 25                | 60.9      | 17.1                | 116               |
| Acid open hearth furnace   | 75                | 67.9      | 14.7                | 178               |

グラムを示す。Fig. 7はほぼ正規分布を示すのに対し、Fig. 6はややくずれた形をしている。この原因は不明であるが、電弧炉の方が炉内鋼浴の温度むらが大きいが関連しているのではないかと考えられる。25 tおよび75 t取鍋の温度降下量の平均および標準偏差をTable 2に示す。25 t取鍋の方が単位時間あたりの温度降下量および標準偏差が大であり、これも連続測温法の結果と一致している。

75 t取鍋と65 t取鍋とはほぼ同一サイズであるので(2)式およびTable 1から平均温度降下量とその標準偏差を計算すると  $t=20$  として

$$\theta_1 - \theta = 22 + 2.3 \times 20 = 68 \text{ (°C)}$$

$$\text{標準偏差} = \sqrt{12.6^2 + (0.63 \times 17)^2} = 15.4 \text{ (°C)}$$

となり、Table 2と良く一致している。このことは連続測定法および本迅速測定法の結果がともに信頼し得るものであることを示唆するものである。

いずれにせよ本測定法により、鑄込直前の取鍋内鋼浴温度を正確に測定することができるので、測定コストの点を考えれば、鑄込温度の管理手段としては連続測温法に匹敵するものである。しかしながら本測定法の実施に先立って連続測温法により出鋼後の溶鋼温度の変化を定量的に把握しておく必要があり、また温度降下速度  $k$  にも若干のばらつきがあるので、やはり前述のように補助手段として取り扱うべきものである。

## V. 結 言

取鍋内鋼浴連続測温法により測定した65 t取鍋にお

ける溶鋼の温度変化を統計的に解析した。その結果温度降下の平均値には合金元素の影響がなく、いずれも

$$\theta = \theta_1 - 22 - 2.3 t$$

で表わされる。しかし標準偏差ではNiの影響が認められ、合金元素としてNiを含む鋼は他のものの1/2であることを認めた。すなわち、出鋼後15mn後の取鍋ではNi鋼では7.3°C、他の鋼では14.6°Cとなる。またこのばらつきの原因は出鋼完了までの過程でその大半が占められていることが分つた。

この結果にもとずき、連続測温法の補助手段として、取鍋内迅速浸漬熱電温度計法を開発した。この測定法は測定コストの点を考えれば、鑄込温度の管理手段としては、連続測温法に匹敵するものである。なお両者の測定結果を比較検討し、相互の信頼性を確かめることができた。

本報告を終るにあたり、終始御指導をいただいた株式会社日本製鋼所室蘭製作所研究所長下田秀夫博士に深く感謝する。また現場での測定に協力された研究所および製鋼部の関係各位に心から御礼申上げる。

## 文 献

- 1) 小野寺, 荒木田, 平岡: 鉄と鋼, 47 (1961), p. 1582
- 2) 小野寺, 荒木田, 平岡: 鉄と鋼, 47 (1961), p. 105
- 3) 藤森: 高温測定と溶鋼温度, 日刊工業新聞社, (1960), p. 144