

$$\frac{32}{28} Si_0 - O_0 = \frac{32}{28} \frac{K'}{O_{eq}^2} - O_{eq} \quad \dots\dots\dots(11)$$

本実験の Si 範囲においては、右辺第 2 項は第 1 項に対して無視できるので、 O_{eq} は次式によつて求められる。

$$O_{eq} = \sqrt{\frac{32/28 K'}{(32/28 Si_0 - O_0)}} \quad \dots\dots\dots(12)$$

以上の諸式から求めた Si, O と Si_{eq} , O_{eq} などを一括して Table 1 に掲げた。

この結果から明らかなことは、これら両者が極めてよく一致しているということである。(8)式で溶解 Si を求める場合、真の値より低目、したがつて溶解酸素は高目に見積ることになるが、この事実は二次 SiO_2 量を見積りしたときの仮定が十分満足されていることと、さらに Si が均一に溶解した瞬間に、すでに溶解酸素と Si の反応は完全に進行して、それぞれ平衡値に到達していることを物語っている。

抽出介在物の分析結果から、Si 0.05% 添加に相当する試料からも、FeO は検出されなかつた。このことから、もし Si 脱酸で $FeO \cdot SiO_2$ などが抽出されたとすれば、それは Si の溶解拡散の過程で生ずる低 Si 濃度域で生成したか、あるいは脱酸後の再酸化によつて生成したものと見做される。

また以上の考察から、Table 1 の脱酸過程で、Si が均一に溶解した t_1 以後においては、溶解酸素と溶解 Si がさらに反応するという事実はなく、この脱酸過程は t_1 で残存した一次 SiO_2 の浮上減少を示していると考えてよい。

実験 2 で抽出されたガラス状シリカは、酸素濃度、Si 添加量のいかにかわららず 1~2 μ 程度であり、なかに凝集しているものも認められたが、きわめて微細であり、大きさの点で一次と二次の介在物を見分けることができなかつた。実験 1 の場合には、添加後 10min 頃まで徐々に凝集肥大してゆき、微細な介在物 (二次 SiO_2 と考えられる) のほかに、5 μ 程度まで成長したものが存在した。

3. 結 言

Si 脱酸の過程に物質バランスを適用することによつて、脱酸剤添加後の任意の時刻について、それまでに浮上した一次脱酸生成物の組成を求め、また溶解 Si, 溶解酸素を推定する方法について述べた。これらの実験によつて、脱酸生成物として何ができるかということを確認する方法が明らかとなつたわけであるが、これをさらに種々の脱酸元素に活用し、例えば数種の脱酸元素が溶解酸素と同時に反応する複合脱酸剤を用いた場合の脱酸効果あるいは適正な合金組成の決定など、残された問題点を検討したい。

(62) 凝固過程における CO 気泡生成機構について

(セミキルド鋼塊の凝固組織に関する研究—I)

富士製鉄, 広畑製鉄所研究所

浅野鋼一・○大橋徹郎

Mechanism of Formation of CO Bubble in Ingot under Solidification.

(Study on solidification structures of semi-killed steel ingot—I)

Kōichi ASANO and Tetsurō ŌHASHI.

1. 緒 言

セミキルド鋼塊の製造にあつて最も大きな問題となるのはその凝固組織の調整、すなわち表面気泡、管状気泡、および収縮パイプなどの調整である。凝固組織の調整にあつては、それらがいかなる法則に基づいて形成されるかを知り、またそれらに影響をあたえる諸要因の効果を定量的に把握する必要がある。

本研究はセミキルド鋼塊の凝固時における CO ガス発生速度、凝固速度、溶鋼の内圧変化、および溶鋼の凝固収縮量などを相互に関連づけることにより、上記凝固組織の生成機構を定量的に取り扱い、実測結果と対比させることによりその妥当性を検討したものである。

本報告はまず凝固が進行しつつある鋼塊内での CO ガスによる気泡生成機構、および CO ガス発生速度を取り扱い、セミキルド鋼塊の気泡分布の法則性について定性的に述べたものである。

2. 凝固に伴う CO ガス発生速度

[C]と[O]を含む溶鋼中で CO ガスが発生する反応の律速段階は CO ガス発生個所への[C], [O], の拡散速度であるといわれている。さらに製鋼炉においては、脱炭反応進行時の CO ガス発生個所は炉壁および固体装入物などの溶鋼との接触角度が CO 核生成に有利な場所であるとされている。同様に鑄型に注入された溶鋼が凝固に際して CO ガスを発生する場合にも、このような考え方があてはまる。この場合には CO 核発生個所は凝固前面の樹枝状晶部の微小凹凸になるものと考えられる。このような考え方をもとにして、H. KNÜPPEL¹⁾らは CO ガス発生速度を理論的に取り扱っている。本報告は、それらを参考にして鋼塊凝固時の CO ガス発生速度を理論的に取り扱つたものである。

2.1 CO ガス発生速度

Fick の拡散の第 1 法則により溶鋼-気相の 2 相系につき拡散式を求め、これより CO ガス発生速度式を求め、セミキルド鋼の場合、[C]が[O]に比べ十分大であり、また発生する CO ガス量も微小であるため CO ガス発生速度式としては次式が与えられる。

$$\left(\frac{dn}{dt}\right) = (D/\delta)(F/V)([O] - [O_F]) \quad \dots\dots(1)$$

n : CO ガス発生量 (mol/cc), D : 溶鋼中の酸素の拡散恒数 (cm^2/sec), δ : ガス-溶鋼間の拡散境界膜の厚み (cm), F : ガス-溶鋼界面積 (cm^2), V : 溶鋼の体積 (cm^3), $[O]$: 溶鋼中の酸素濃度 (mol/cc), $[O_F]$: ガス-溶鋼界面での酸素濃度 (mol/cc).

ガス-溶鋼界面での平衡酸素濃度 $[O_F]$ は平衡炭素濃度 $[C_F]$ と以下の関係にある。

$$P_{CO} = [C_F][O_F]/k \dots\dots\dots(2)$$

P_{CO} : CO ガス発生圧(atm), k : Vacher-Hamilton の定数.

これより(1)式は,

$$(dn/dt) = (D/\delta)(F/V)([O] - P_{CO} \cdot k/[C_F]) \dots(3)$$

これがCO ガス発生速度式である.

2.2 溶鋼酸素濃度 [O]

上式中の[O]はバルクの酸素濃度として定義されているが, 凝固が進行しつつある鋼塊においては, 注入時の平均酸素濃度, もしくは取鍋酸素濃度を用いることはできない. なんとすれば, CO 反応が進行している凝固前面近傍においては, 凝固に伴う[C], [O]の偏析濃化現象があるからである. この関係を定性的に Fig. 1 に示す.

きわめて徐冷される場合には,

$$[O_S] = K[O_I] = K[O_L] \dots\dots\dots(4)$$

K : 平衡分配係数.

これに反して, 有限の凝固速度の場合には, $[O_I] > [O_L]$ となり, しかも $[O_I]$ は凝固速度により変化する. このため平衡分配係数以外に見かけの分配係数 K' を導入する必要がある.

$$[O_S] = K[O_I] = K'[O_L] \quad (1 > K' > K) \dots(5)$$

この K' の値は凝固速度により変化する. この関係を J. BURTON²⁾, 中川³⁾らは次式で示している.

$$K' = \frac{K}{K + (1-K)e^{-u\delta'/D}} \dots\dots\dots(6)$$

u : 凝固速度(cm/sec), D : 拡散速度(cm²/sec), δ' : 凝固鋼-溶鋼界面の拡散膜の厚み(cm).

中川らは酸素の場合, D/δ' が $0.25 \sim 0.5 \times 10^{-3}$ cm/sec の範囲内で 0.004 cm/sec 以上の凝固速度では, $K' = 1$ という結果を得ている. われわれの取り扱っている鋼塊の凝固速度が $x = 0.28\sqrt{t}$ (cm-sec) で近似できると仮定すると凝固厚みと K' の関係から, 鑄型壁から 25cm 程度凝固するまでは $K' = 1$ となる. したがって以下の関係が得られる.

$$\left. \begin{aligned} 0 < x < 25\text{cm} & \quad [O_I] = (1/K)[O_L] \\ x > 25\text{cm} & \quad [O_I] = (K'/K)[O_L] \end{aligned} \right\} \dots(7)$$

酸素の平衡分配係数 K の値は, J. CHIPMAN⁴⁾により約 0.10 としてあたえられているのでこれを用いると,

$$\left. \begin{aligned} 0 < x < 25\text{cm} & \quad [O_I] = 10[O_L] \\ x > 25\text{cm} & \quad [O_I] = 10K'[O_L] \end{aligned} \right\} \dots(8)$$

CO ガス発生速度式(3)に用いられる溶鋼酸素濃度 [O]は Fig. 1 からわかるように,

$$[O_L] < [O] < [O_I] = 10[O_L] \dots\dots\dots(9)$$

なる関係を有しており, 凝固速度, 溶鋼の運動状態, いかえると δ の大小により [O] の値は定まり, バルクの酸素濃度 $[O_L]$ を用いることはできない. この [O] を求めることはきわめて困難であるが, 幸いにもセミキルド鋼の場合管状気泡発生圏の高さによりこの値を推定することができる.

[C]と[O]を含む溶鋼中でCO ガスが発生するための条件としては,

$$P_{CO} = [C][O]/k \geq P, \quad P = P_a + P_{Fe} + P_o \dots(10)$$

P_a : 大気圧, P_{Fe} : 溶鋼の静圧, P_o : ガス-溶鋼間の界面張力による圧損失.

P_o はきわめて小なので省略し⁵⁾, $P_a = 1$ atm, $P_{Fe} = h_0/150$ を代入すると,

$$P_{CO} = 1 + h_0/150 \dots\dots\dots(11)$$

この式に(10)を代入する.

$$[O] = (k/C)(1 + 0.0067 h_0) \dots\dots\dots(12)$$

管状気泡発生圏の高さ h_0 (cm), 炭素濃度[C]がわかると, 偏析濃化部をも含めた酸素濃度[O]が求まる.

もちろんこの式に用いる[C]も偏析濃化部を含めた値でなければならぬが, 本研究においては炭素濃度を一定に保つて実験を行なっているのだから, 取鍋炭素量をそのまま用いても, それほど大きな誤差は生じないと考える.

またセミキルド鋼塊内に発生する気泡はCO ガスのみで成立しているのではなく, H₂, N₂, CO₂, も十分含まれているので⁵⁾, 厳密には(10)式は成立しない. しかし脱酸度を変えた場合, 気泡発生状況に最も大きな影響をあたえるのはCO ガスであり, セミキルド鋼塊に発生する気泡をCO ガスのみに限って取り扱ってもそれほど大きな誤りとはならない. したがって(12)式により求めた酸素量は真の酸素量とは異なっているがそれに近い値と考えて, 種々の定量計算に用いる.

2.3 ガス-溶鋼界面積

CO ガス-溶鋼界面積 F は高炭素含有量の場合, 酸素含有量および時間の函数となる. したがってこの F を正確に求めることは不可能で普通は $(D/\delta)F$ の値を物質移動の容積係数として実験的に定めている. 本研究においては, F は溶鋼中に突出している気泡の表面積に比例するものと仮定し以下の式を用いた.

$$F = fR_0^2 \dots\dots\dots(13)$$

R_0 : 気泡の半径, f : 定数.

実測値と対比させることにより $(D/\delta)f$ の値を求めると, 任意の酸素濃度の際の, CO ガス発生量を求めることができる.

3. 気泡発生線図

凝固が進行しつつある鋼塊内で気泡が発生するかしないか, 発生した気泡が浮上するか停滞するか, 停滞するとすればどのような成長の仕方をするのかを決定する要因は凝固速度(v), CO ガス発生速度(CO ガス発生圧 P_{CO}), および溶鋼内の圧力(P)の3つである. この3要因の影響の下で気泡発生状況および成長状況を考える際

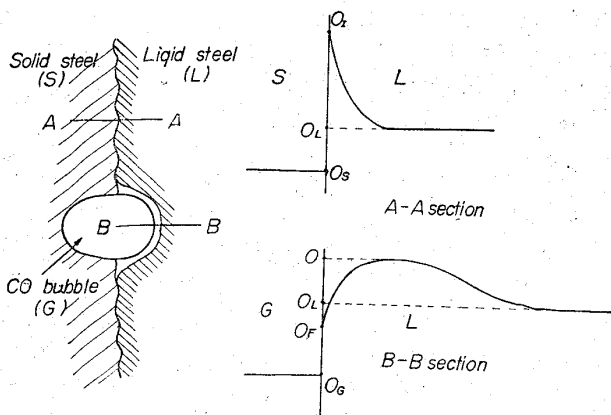


Fig. 1. Schematic diagrams of oxygen distribution at various interfaces in ingot.

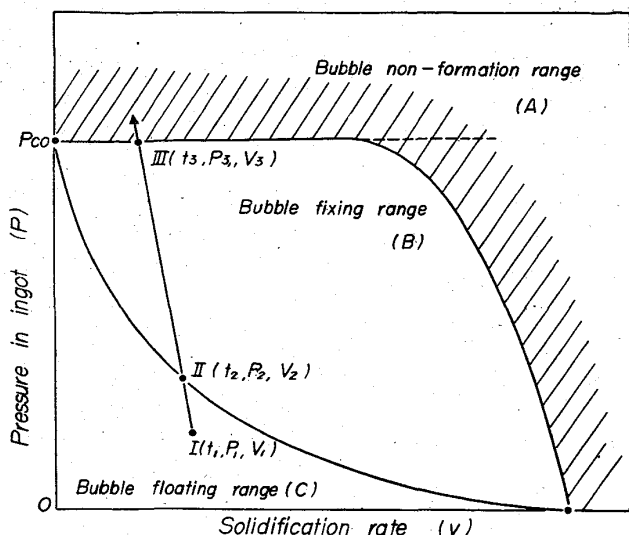


Fig. 2. Bubble formation diagram.

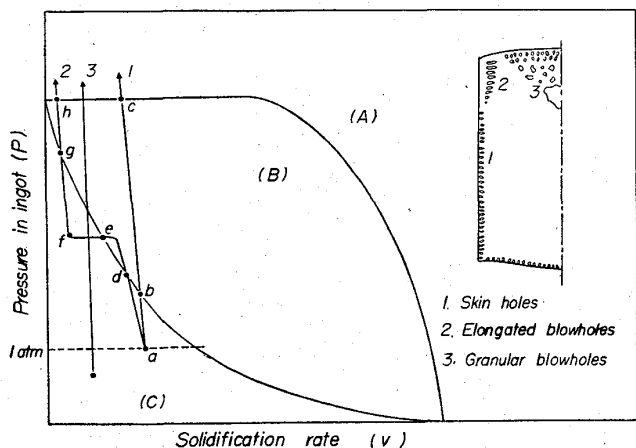


Fig. 3. Bubble formation diagram (semi-killed steel ingot.)

に Fig. 2 に示すような定性的な図を用いると便利である。

一定の CO ガス発生圧 P_{CO} を有する溶鋼を考える。この溶鋼が凝固に伴い CO ガスを発生する場合溶鋼の圧力が高く、また凝固速度が大になればなるほど気泡は発生しにくくなる。とくに溶鋼内の圧力が P_{CO} を越える場合にはいかなる凝固速度でも気泡は発生しない。したがって図中領域 A は気泡不発生領域といえる。溶鋼内の圧力が低下するか、または凝固速度が遅くなるにつれて、気泡は発生しはじめる。そしてある圧力、およびある凝固速度になると気泡は浮上しはじめる。したがって領域 C は気泡浮上領域となり、A および C に囲まれた領域 B は気泡停滞領域となる。

いま鋳型内のある位置の状態が I → II → III と変化すると仮定する。I なる状態では時間 t_1 、圧力 P_1 、凝固速度 v_1 であり、気泡は発生し浮上する。時間の経過とともに圧力が大きくなり凝固速度が小さくなる方向に状態が移動すると仮定すると、図中矢印の方向に変化することになり、時間 t_2 になって状態 II になり気泡は浮上しきれなくなつて鋼塊内に停滞し成長しはじめる。さらに

状態が変化し、時間 t_3 になって状態 III になり、ここで P_{CO} と交り CO ガスの発生は停止し気泡の成長は終る。なお図中の各曲線の形状および位置は種々の条件により変化するものであり、ここに用いた形状はなんら定量的な意味を含むものではない。

この定性的な気泡発生線図を用いてセミキルド鋼塊内に発生する各種気泡、すなわち表面気泡(1)、管状気泡(2)、粒状気泡(3)の発生状況を考察し、それを Fig. 3 に示す。

表面気泡(1)は注入時溶鋼が鋳型壁に接した瞬間 a において発生する。しばらくの間は圧力も小さいため気泡は浮上する。やがて溶鋼の静圧が大になるにつれて状態は b に到達しそこで気泡の浮上は停止し成長をはじめ。さらに溶鋼の静圧が増加し、 P_{CO} と交わる点 c に到つて気泡発生は終了する。表面気泡の鋼塊表面からの距離は ab に相当する時間内に凝固した凝固厚みとなり、表面気泡の長さは bc に相当する凝固厚みとなる。

管状気泡(2)は注入直後は表面気泡と同じ経路をとり一部表面気泡を発生して B 領域内に入るが、注入終了後は圧力の変化がなく横軸に平行に移動し、凝固速度のみが小になり、e 点に到つて再び C 領域に入り気泡は浮上する。そして f になつて鋼塊表面が凝固しはじめ圧力は急速に高まる。このため状態は縦軸に平行に移動し、g に到つて気泡を停滞させ、 P_{CO} 線上の h に到つて気泡発生は停止する。管状気泡の鋼塊表面からの距離は efg に相当する凝固厚みとなり、管状気泡の長さは gh に相当する凝固厚みになる。

粒状気泡(3)はその最初の状態は凝固速度が小さく、圧力も小であるため気泡は浮上する。ところがこの浮上した気泡が鋼塊内に停るために圧力が増し、状態は P_{CO} に近すぎ気泡発生は停止する。ところが凝固収縮のために再び圧力が低下し気泡が発生する。この過程をくり返すのである。

以上凝固が進行しつつある鋼塊内での CO ガスによる気泡生成機構を述べたが、これを定量的に取り扱うにはこの気泡発生線図の各曲線を求め、凝固速度との関連のもとにそれぞれの気泡寸法に相当する凝固厚みを求めればよいことになる。

4. 結 言

(1) [C]と[O]を含む溶鋼が凝固に際して CO ガスを発生し、気泡を形成する機構を取扱うためには CO ガス発生速度式を求める必要がある。これにはいわゆる溶鋼中の脱炭反応式を適用することができるが、その際用いる酸素量としては凝固に伴う偏析濃化を考慮に入れる必要があり、管状気泡発生圏の高さより求めた酸素量を用いる。

(2) CO ガス発生速度、凝固速度、および溶鋼内の圧力変化を考慮することにより鋼塊内に発生する気泡の分布、形態を定性的に知ることができる。

文 献

- 1) H. Knüppel: Arch. Eisenhüttenw., 34(1963), p. 325
- 2) J. A. BURTON, R. C. PRIM: J. Chem. Phys., 21 (1953), p. 1987
- 3) 中川, 百瀬: 鉄と鋼, 50 (1964) 13, p. 2175

- 4) J. CHIPMAN, A. HAYS: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 135 (1939), p. 85
- 5) 加藤: 鉄と鋼, 43 (1957) 10, p. 1104
- 6) C. E. SIMS: Electric Furnace Steelmaking, II (1963)

(63) 管状気泡の数および鋼塊表面からの距離について

(セミキルド鋼の凝固組織に関する研究—II)

富士製鉄, 広畑製鉄所, 研究所

浅野鋼一・○大橋徹郎

On Number of Elongated Blowholes and its Distance from Ingot Surface.

(Study on solidification structures of semi-killed steel ingot—II)

Kōichi ASANO and Tetsurō ŌHASHI.

1. 結 言

前報において凝固過程の鋼塊における気泡生成機構についての定性的な説明を行なった。本報はこの結果にもとづき、セミキルド鋼塊に発生する管状気泡の形状およびそれに影響をおよぼす2,3の要因について調査した。

管状気泡は鋼塊頭部周辺に形成されるもので、溶鋼を鑄型に注入後しばらくの間は気泡が浮上するものと考えられ、鋼塊頭部表面が凝固するにおよんで溶鋼内部の圧力が高まり気泡は鋼塊内に停滞する。これが管状気泡になる。その後発生する気泡のために溶鋼内部の圧力はますます高くなり、やがてCOガス発生圧を上回って管状気泡の成長は停止する。

以下に管状気泡の各ディメンションについての考察を行ない、その結果を実測値と対比させることにより理論式の妥当性を検討した。

2. 実験方法および結果

試験用セミキルド鋼は200t平炉において溶製された。その出鋼前成分、取鍋成分、造塊条件をTable 1に示す。

取鍋[Si]量、鑄型Al添加量を加減することにより溶鋼の脱酸度を変化させ、試験鋼塊を作成した。各試験鋼塊よりコーナーサンプルを採取し、気泡の形状、分布を実測した。実測結果はかなりばらついており、理論計算に適用するには問題があるが、一応測定値の平均値をTable 2に示す。ただし、16t鋼塊の結果のみについて示した。

3. 溶鋼中の酸素濃度

すでに前報においてのべたように、COガス発生速度式に用いられる溶鋼中の酸素濃度[O]は管状気泡発生圏の高さ h_0 (cm)と以下の関係にある。

$$[O] = (k/c)(1 + 0.0067h_0) \dots \dots \dots (1)$$

このようにして求めた酸素濃度は真の酸素濃度とはいえないが、それに準ずる値として定量計算に用い得るものである。種々の取鍋[Si]量、鑄型Al添加量の場合のコーナーサンプルにて実測した h_0 の値を上式に代入し

て得られた[O]の値をFig. 1に示す。ただし、 $[C] = 0.17\%$, $k = 2.0 \times 10^{-3} \left(\frac{\%}{\text{atm}} \right)$ とした。この結果、セミキルド鋼の酸素濃度は120~150ppmとなり、Vacher-HamiltonのCO平衡値と交わり、その交点以下の酸素濃度ではCOガスが発生しないことになる。

4. 管状気泡の数

鋼塊単位表面積あたりの管状気泡の数は、後に示す管状気泡の半径、管状気泡の鋼塊表面からの距離などの計算の基礎的な数値となる。すでにのべたように、鋼塊内の凝固鋼-溶鋼界面において気泡が生成する場合にはエネルギー的に優位な位置、すなわち凹凸部に気泡が生成することはいうまでもない。これは金属の凝固の場合の核生成の問題に関連するものであり、これらは不均質核

Table 1. Chemical composition and other conditions.

		C	Mn	Si	P	S
Chemical composition (%)	Before tapping	0.10~0.15	0.02~0.10	<0.01	<0.025	<0.025
	Ladle	0.17	0.60~0.80	0.04~0.08	<0.025	<0.025
Tapping temperature(°C)		1585~1600				
Ingot weight (t)		14~ 20				
Mold addition of Al (g/t)		10~ 40				

Table 2. Relation between the degree of deoxidation and dimensions of blowhole.

[Si] in ladle (%)	Al added in mold (g)	Height of blowhole zone h_0 (cm)	Number n (N_0/cm^2)	Length l (cm)	Radius R_0 (cm)	Distance from ingot surface x (cm)
0.04	0	40	1.2	2.2	0.32	1.2
	200	33	1.8	2.0	0.26	1.1
	300	—	—	—	—	—
	500	16	2.6	0.5	0.18	1.1
	600	13	1.6	0.5	0.19	1.0
0.05	0	35	2.0	2.0	0.26	1.0
	200	—	—	—	—	—
	300	22	2.0	1.5	0.18	1.0
	500	—	—	—	—	—
	600	6	1.2	0.5	0.16	1.0
0.06	0	30	2.0	1.7	0.22	0.9
	200	20	2.2	1.8	0.18	0.7
	300	15	1.4	1.0	0.19	0.7
	500	—	—	—	—	—
	600	0	0	0	0	0
0.07	0	9	0.05	0.2	0.11	0.8
	200	—	—	—	—	—
	300	0	0	0	0	0
	500	—	—	—	—	—
	600	—	—	—	—	—