

- 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 $n$ ( $N_0/\text{cm}^2$ )	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	—	—	—	—	—

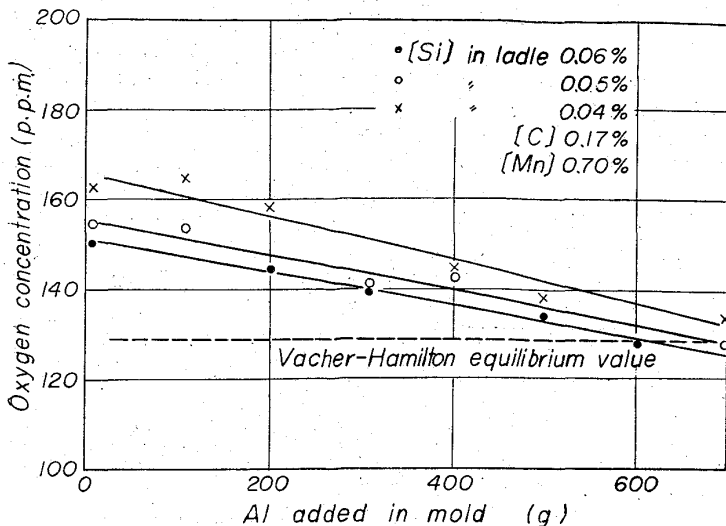


Fig. 1. Relation between degree of deoxidation and oxygen concentration in molten steel.

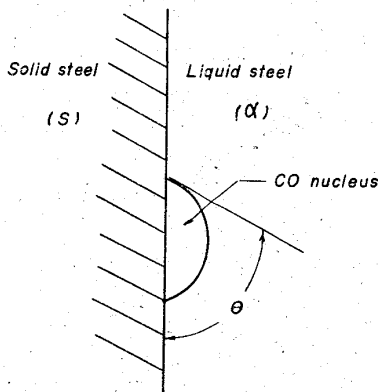


Fig. 2. Schematic illustration of CO nucleus formation.

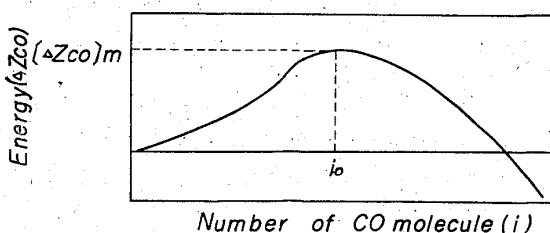


Fig. 3. Relation between formation energy of CO nucleus and number of its molecule.

生成と呼ばれる現象としてかなり理論的に取り扱われている。Fig. 2 に示すような状態で溶鋼から凝固鋼の表面に CO ガスが生成するときの生成ポテンシャルを  $\Delta Z_{CO}$  とすると、GIBBS<sup>1)</sup> はこの  $\Delta Z_{CO}$  に関して以下の式をあたえている。

$$\Delta Z_{CO} = A_{\beta S} \sigma_{\beta S} + A_{\alpha \beta} \sigma_{\alpha \beta} + V \cdot i [\Delta \xi_v(P, T) + E] \quad \dots \dots \dots (2)$$

$A_{\beta S}$ : 凝固鋼-ガス界面積,  $A_{\alpha \beta}$ : 溶鋼-ガス界面積,  
 $\sigma_{\beta S}$ : 凝固鋼-ガス界面張力,  $\sigma_{\alpha \beta}$ : 溶鋼-ガス界面張力,  
 $V$ : 生成した CO 核の容積,  $i$ : CO 核内の分子数,

$\Delta \xi_v(P, T)$ : 生成した CO 相に関する単位体積あたりの熱力学ポテンシャルの変化,  $E$ : 定数。

この  $\Delta Z_{CO}$  と  $i$  の間には Fig. 3 に示すような関係があり,  $i$  の増加とともに  $\Delta Z_{CO}$  は最大値  $[\Delta Z_{CO}]_m$  を通過するような変化をする。したがってこのエネルギー障壁  $[\Delta Z_{CO}]_m$  が小さいほど CO 気泡が生成しやすいことになる。またこの  $[\Delta Z_{CO}]_m$  に関しては以下の式が与えられている。

$$[\Delta Z_{CO}]_m = 16\pi(\sigma_{\alpha\beta})^3 f(\theta) / 3[\Delta \xi_v(P, T) + E] \quad \dots \dots \dots (3)$$

ただし

$$f(\theta) = (2 + \cos \theta)^3 (1 - \cos \theta)^3 / 4 \quad \dots \dots \dots (4)$$

いま凝固鋼表面の凹凸の形状が一定であると仮定すると,  $f(\theta)$  は一定となり(3)式より  $[\Delta Z_{CO}]_m$  も一定となる。一方, 核生成頻度  $I_{CO}$  は TURNBULL<sup>2)</sup>, HOLLOMON<sup>3)</sup> らにより次式で与えられている。

$$I_{CO} = K \cdot \exp\{-[\Delta Z_{CO}]_m + A/k \cdot T\} \quad \dots \dots \dots (5)$$

$K, A$ : 定数,  $k$ : Boltzmann 定数,  $T$ : 温度(°K)。

凝固鋼表面の凹凸の形状が一定の場合生成する CO 核の数は一定となる。このような場合, 凝固速度が大で CO 核の成長が阻止されるならば, 気泡の数は 0 となり, 凝固速度が小になつて CO 核が十分成長し得るときには, 気泡数は一定値  $n^*$  となる。また逆に凝固速度が一定の場合で CO ガス発生速度が小なる場合は気泡数は 0 となり, CO ガス発生速度がある臨界値以上になつて気泡が生成するようになると, その数は一定値  $n^*$  となる。さらに CO ガス発生速度が大になると気泡の浮上が始まり逆に気泡数は減少する。これを定性的に Fig. 4-(1) に示す。

ところが実際鋼塊の場合凝固鋼表面の凹凸の形は一定ではなく, 生成する CO ガスとの接触角  $\theta$  はそれぞれ異なるため(4)式で示される  $f(\theta)$  の値は変化し, このため  $[\Delta Z_{CO}]_m$  も変化する。一般に  $\theta$  が小さくなればなるほど  $[\Delta Z_{CO}]_m$  も小さくなり, とくに空洞のような形状に対してはきわめて小さくなる。この  $[\Delta Z_{CO}]_m$  は CO 核を生成するためのエネルギー障壁であるため, これをのりこえて CO 核を生ぜしめる原動力は温度, 圧力, 濃度差などである。溶鋼中の鋼素濃度が小なる場合 CO 核を作るための原動力は小さくなり, 小さな  $[\Delta Z_{CO}]_m$  を有する凹凸部にしか CO 核を生成することができない。これに反して, 酸素濃度が大きになるとしだいに大なる  $[\Delta Z_{CO}]_m$  を有する部分にも CO 核を生成し, 気泡の数は多くなる。しかしある程度以上になると, もはや気泡数は増えなくなり, 逆に気泡の浮上のために数は減少する。この状況を定性的に Fig. 4-(2) に示す。

試験セミキルド鋼塊での実測値を酸素濃度に対して図示すると Fig. 5 に示すようになり, 上記理論傾向ときわめてよく一致することがわかる。

5. 管状気泡の鋼塊表面からの距離

すでに前報にのべたように, ある時間  $t$  までに形成される CO 気泡の体積  $V$  は以下の式で表わされる。

$$V = (RT/P)(D/\delta) F\{0 - kP/C\} t \quad \dots \dots \dots (6)$$

$F, [O]$  が時間によつて変わらないとすると, 体積増加率は,

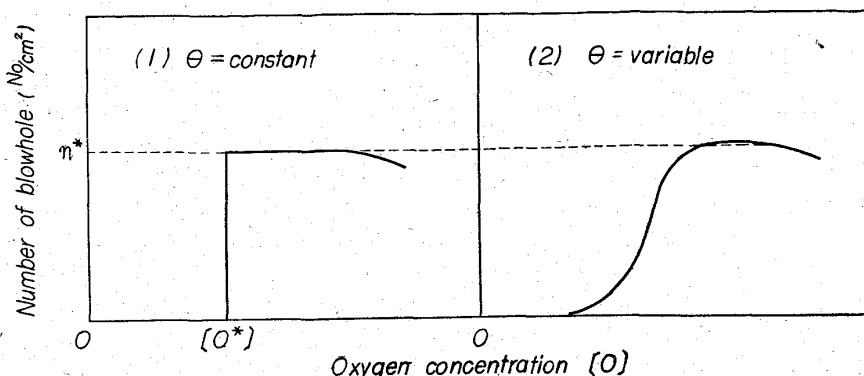


Fig. 4. Relation between oxygen concentration and number of blowhole (Schema).

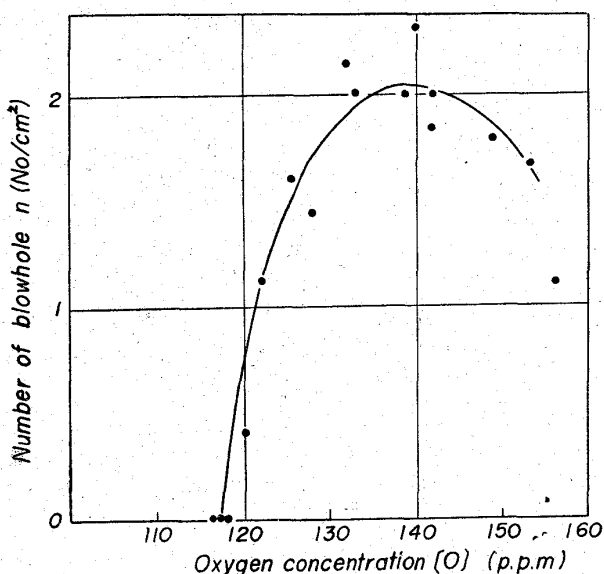


Fig. 5. Relation between oxygen concentration and number of blowhole.

$$dV/dt = (RT/P)(D/\delta)F\{0 - kP/C\} \dots\dots\dots (7)$$

鋼塊内に停滞する瞬間の気泡は球であると仮定すると、

$$V = (4/3)\pi R_0^3 \dots\dots\dots (8)$$

これより、

$$dV/dt = 4\pi R_0^2 (dR_0/dt) \dots\dots\dots (9)$$

(7), (9) より気泡の半径増加速度が得られる。

$$dR_0/dt = (RT/4\pi P)(D/\delta)(0 - kP/C)(F/R_0^2) \dots\dots\dots (10)$$

F は気泡の半径に比例すると仮定して、(10) 式に  $F = fR_0^2$  を代入する。

$$dR_0/dt = (RT/4\pi P)(D/\delta)(0 - kP/C) \cdot f \dots\dots\dots (11)$$

鋳型内での溶鋼の運動を無視すると、気泡半径成長速度の方が凝固速度よりも大なる場合には気泡は浮上し、逆に気泡半径成長速度が凝固速度と同じかそれとも小さい場合には気泡は鋼塊内に停滞する。したがって管状気泡が鋼塊内で発生する条件は、凝固厚みを  $x$  cm とすると、

$$dR_0/dt \leq dx/dt \dots\dots\dots (12)$$

凝固初期の凝固速度式を、 $x_{cm} = 0.28\sqrt{t}$  sec で近似すると、 $dD/dt = 0.04/x$  となりこれを (11), (12) 式に代

入すると管状気泡が形成されるまでに凝固した凝固厚みが得られる。これが管状気泡の鋼塊表面からの距離となる。

$$x = \left(\frac{0.16\pi}{RT}\right) \left(\frac{\delta}{D}\right) \frac{1}{f} \frac{P}{0 - kP/C} \dots\dots\dots (13)$$

この式より溶鋼内のある位置に発生する管状気泡の鋼塊表面からの距離  $x$  はその位置での圧力  $P$ 、酸素濃度  $[O]$  に依存していることがわかる。鋼塊頭部表面が凝固し始める時の溶鋼内部の圧力  $P$  は大気圧、溶鋼の静圧、および発生する CO ガス圧

$P_i$  の和として与えられる。

$$P = 1 + 0.0067h + P_i \dots\dots\dots (14)$$

ガス発生による圧力変化は発生ガス量から凝固収縮量を差し引いた値に比例すると考えられるが、これについては続報でのべる。

(13), (14) 式より管状気泡の鋼塊表面からの距離  $x$  は以下の式で示される。

$$x = \left(\frac{0.16\pi}{RT}\right) \left(\frac{\delta}{D}\right) \frac{1}{f} \frac{1 + 0.0067h + P_i}{0 - (k/C)(1 + 0.0067h + P_i)} \dots\dots\dots (15)$$

(15)式において、脱酸度が大きくなると、いいかえれば  $[O]$  が小さくなると、 $[O]$ ,  $P_i$  ともに小さくなる。一方 Fig. 1 からわかるように CO ガス発生を停止させるための必要圧力は、セミキルド鋼の場合約 1.3 atm 程度であるため  $0 < P_i < 0.3$  となり、 $P_i$  の変化は  $(1 + 0.0067h)$  に比べると微小である。また脱酸度による  $[O]$  の変化も 130~160 ppm の範囲内であるため結局脱酸度が変わっても管状気泡の鋼塊表面からの距離はほとんど変化しないことになる。これは Table 2 から明らかである。

なお (15) 式を用いて詳細な定量計算を行なうことも可能であるが  $[O]$  を変化させても  $x$  はほとんど変化しないので、ここでは省略する。

### 6. 結 言

セミキルド鋼の脱酸度(取鍋[Si]量、鋳型 Al 投入量)を種々に変えたときの管状気泡の数および鋼塊表面からの距離を調査した結果、以下のことが判明した。

(1) 管状気泡の数は不均質核生成理論から推定され、溶鋼中酸素濃度の増加とともに放物線的に増加し、ある最大値に達した後は逆に減少する傾向にある。

(2) 管状気泡の鋼塊表面からの距離は溶鋼中酸素濃度が増加してもほとんど変化しない。このことは理論式、実測値両者とくに一致した傾向である。

### 文 献

- 1) J. W. GIBBS: Collected Works, 1 (1931), p. 55, Longmans, New York
- 2) D. TURNBULL: J. Chem. Phys., 18 (1950), p. 198
- 3) J. H. HOLLOMON & D. TURNBULL: Progress in Metal Physics, 14 (1953)