

以上の結果を集約すると、変数 X が小なる場合は、偏析ピークは 1 カ所に現われ、ある X の値までは X が大になるにつれて、溶質の濃化凝集が著しくなり、ピークはしだいに高くなる。しかし、ある X の値 (4.5~5.5) になると、最終凝固位置が第 1 のピークから離れて鋼塊内部に移行するため、第 1 のピークは低くなりはじめ、かわつて第 2 のピークが現われる。それからのちは、 X の増加とともにしだいにこの第 2 のピークが高くなる。したがつて、濃厚偏析帯の範囲も X の増加とともに増加していく。この関係を模式的に Fig. 4 に示す。この結果、 X を変化することにより、任意な偏析パターンを得ることが可能となり、鑄型設計の一助となる。

5. 結 言

鋼塊の凝固所要時間に相当する独立な鑄型形状変数 X を用いて、リムド鋼塊の偏析パターンに関する諸データを解析した結果、以下の関係が判明した。

- 1) 最大偏析ピークは X が 4.5~5.5 までの間は 1 カ所に現われ、その値は X の増加とともに大きくなるが、 X が上記の値をこえると 2 カ所に分離しはじめ、しかもその値は低下していく。
- 2) 濃厚偏析帯の範囲は X の増加とともに直線的に増加する。
- 3) 以上の結果をもとにして任意の偏析パターンを得べき鑄型設計が可能となつた。

文 献

- 1) 森永, 北川, 他: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 894
- 2) 森永, 北川, 他: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 166
- 3) 波木, 荒木, 他: 鉄と鋼, 49 (1963), p. 452
- 4) 加藤, 他: 鉄と鋼, 49 (1963), p. 454
- 5) 加藤, 他: 鉄と鋼, 48 (1962), p. 1344
- 6) K. K. ASCHENDORFF and K. KÖHEER: Stahl u. Eisen, 82 (1962), p. 1356
- 7) H. RELLERMAYER and R. HAMMER: Stahl u. Eisen, 78 (1958), p. 1505
- 8) 加藤, 松田, 他: 鉄と鋼, 49 (1963), p. 888

(149) リムド鋼塊凝固時の反応に関する考察

川崎製鉄, 千葉研究部

○松野 淳一・岡野 忍

Reactions in Solidifying Rimming Steel Ingots.

Jun-ichi MATSUNO and Shinobu OKANO.

1. 緒 言

リムド鋼塊凝固時に特有の現象であるリミングアクションについては鋼塊の性状を決定する重要な要因として古くから多くの研究^{1)~5)}が重ねられている。しかしその多くは C-O 反応の平衡条件をもとに定性的な検討をおこなっているのみであり、C-O 反応量の計算をおこなっている場合⁶⁾でも Mn-O の反応を考慮していない。最近になつて Mn-O 反応をも考慮して反応量の計算がおこなわれている⁶⁾がこれも問題があつて完全な理論とはいいがたい。

そこで著者らは凝固中の溶鋼試料および凝固後の鋼塊試料の分析値をもとに低炭素リムド鋼塊凝固中に起こる反応について検討を加えてみた。

2. 溶鋼中 C, Mn, O の変化からの推論

HULTGREN ら³⁾によればリミング中における溶鋼中 \underline{C} , \underline{O} は C-O 平衡曲線に沿つて変化し、 \underline{O} が balanced composition 以上では \underline{C} が増して \underline{O} が減少し、以下では逆になるとされている。しかし著者らの得ている結果では、Fig. 1 に示すように \underline{C} が 0.05% 以下では \underline{C} の低下とともに \underline{O} が増加する傾向が認められ、HULTGREN らの理論と合致しているが、 \underline{C} が 0.05% 以上では \underline{C} , \underline{O} 共に減少して \underline{O} は \underline{C} との平衡値以下にまで下がっている。 \underline{Mn} もまた同時に低下しているから \underline{O} の低下は \underline{Mn} との平衡関係によるものではない。

このように \underline{O} が \underline{C} との平衡値以下に下がつた場合、C-O 反応が bulk の溶鋼内で起り得ないことは当然で凝固面における各成分の濃化を考慮しなければならないことが明らかである。しかし反応が凝固面でのみ起こるのであれば \underline{C} , \underline{Mn} , \underline{O} が同時に減少するということはある得ない。なぜならばその場合 bulk の溶鋼から凝固面への各成分の拡散が起こつていことになるが、それは各成分共に凝固面付近で bulk の溶鋼よりも濃度が低いことを意味し当然平衡関係は達せられず反応が起り得ないことになるからである。したがつて \underline{C} , \underline{Mn} , \underline{O} のいずれかは凝固面から bulk の溶鋼へと拡散し、それが他の場所における反応によつて失なわれるということになる。凝固面以外での反応の起り得る場所としては溶鋼の表面以外にないが、ここでは \underline{C} , \underline{Mn} の酸化、 \underline{O} の吸収反応が考えられる。Fig. 1 中に示した溶鋼表面を A ガスでシールした場合の結果では \underline{C} が増加し、 \underline{Mn} が若干増加あるいはほとんど変化せず溶鋼表面での反応が溶鋼成分の変化を考える場合に無視できないことを裏付

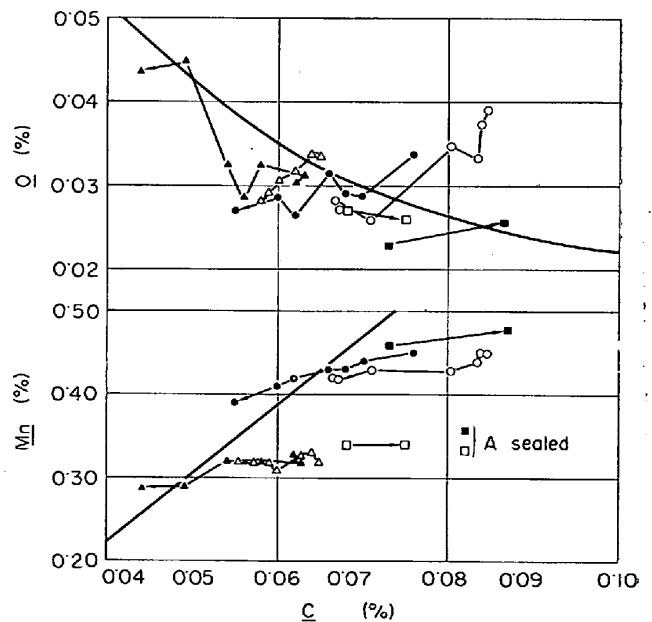


Fig. 1. Relationships between \underline{C} and \underline{Mn} , and \underline{C} and \underline{O} in molten steel of solidifying rimming ingots.

けている。すなわち逆にいえば溶鋼成分の変化のみからリミングアクションを考察することはできないということである。

また A シールの場合の C の増加が割合に大きいことから凝固面での C の濃化が著しいことが推察されるが、一方 Mn に関してはその程度があまり大きくない。すなわち溶解度の差から凝固に伴って排出される Mn 原子はほとんど凝固面で酸化されると考えて良いと思われる。

3. 凝固後の C と Mn の関係からの推論

凝固後の各成分の濃度は凝固面における溶鋼中の濃度に対して各成分に固有の分配関係をもつて定まるものである。したがって凝固後の濃度から凝固面における溶鋼中各成分濃度を推定することができる。

Fig. 2 は凝固後リム層内における $C-Mn$ の関係を示したものである。図中に鋼塊高さ 1/2 の位置の静圧 $P=1.6 \text{ atm}$ および鋼塊底部の静圧 $P=2.2 \text{ atm}$ に対する $C-Mn$ の平衡線を凝固後の濃度関係に変換した線を示してあるが Mn はこの平衡値よりも低い値で C に対してほぼ直線関係にある。このように凝固後の C, Mn が平衡関係からずれているということは、凝固面において C が Mn と平衡する O との平衡値より高いか、あるいは Mn が C と平衡する O との平衡値よりも低いことを示している。凝固面において Mn の酸化が起こっていることはスカムに含まれる MnO の割合が高いことと、凝固後のリム層内に MnO 系介在物が見出されることから考えて確かであるから凝固面において Mn は O と平衡に達しているはずである。すなわち凝固面において O は C との平衡値よりも高くなっていると考えなければならない。このことは $C-O$ 反応が気相の存在なしには起こり難いことから考えて当然であり、気相の存在する $C-O$ 反応界面が平均的には凝固面から幾分離れたところにあるということの意味する。一方、この $C-O$ 反応界面は凝固面に接する濃化層内に存在しなければならないので濃化層内の C, O の拡散については結局凝固面 $\leftrightarrow C-O$ 反応界面、および $C-O$ 反応界面 $\leftrightarrow \text{bulk}$ の溶鋼と 2 段階で考える必要があることになる。

4. 凝固面における濃化と反応量に関する理論的關係

以上の溶鋼成分の変化と凝固後の成分関係から得られた結論を考慮して凝固面における各成分の濃化の程度とそれにもとづいた $C-O, Mn-O$ の反応量についての理論的な関係を求めてみる。

まず濃化層内における拡散の方程式は

$$D_X d^2X/dx^2 + f dX/dx = 0 \quad \dots\dots\dots (1)$$

D_X : 成分 X の拡散係数
 f : 凝固速度
 x : 凝固面からの距離

である。凝固面で反応が起こる場合の境界条件は、凝固面における溶鋼中の濃度を X_0 、凝固後の濃度を X_s 、反応量を X_r として

$$\left. \begin{aligned} D_X dX/dx &= -f(X_0 - X_s - X_r) & x=0 \\ X &= X_0 & x=0 \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (2)$$

であるからこれをといて

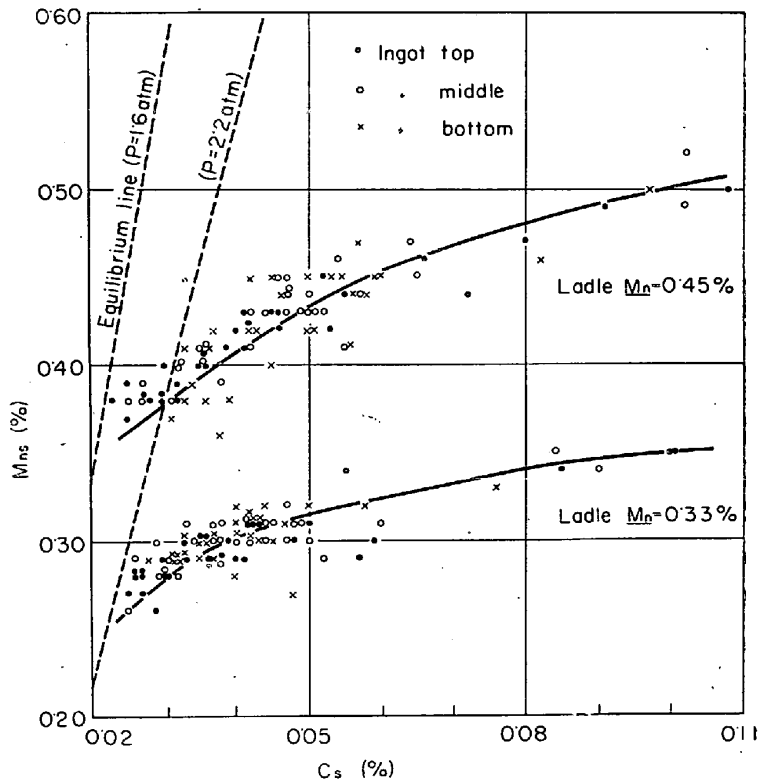


Fig. 2. Relationship between C and Mn in solidified rim zone.

$$X = X_s + X_r + (X_0 - X_s - X_r) \exp(-fx/D_X) \quad \dots\dots\dots (3)$$

また濃化層内の反応界面で反応が起こる場合の境界条件は bulk 溶鋼中の濃度を X_L 、濃化層内での反応量を X'_r 、濃化層の厚みを δ とすれば

$$\left. \begin{aligned} D_X dX/dx &= -f(X_L - X_s - X_r - X'_r) & x=\delta \\ X &= X_L & x=\delta \end{aligned} \right\} \quad \dots\dots\dots (4)$$

で解は

$$X = X_s + X_r + X'_r + (X_L - X_s - X_r - X'_r) \exp\{f(\delta - x)/D_X\} \quad \dots\dots\dots (5)$$

となる。C は濃化層内でのみ、Mn は凝固面でのみ反応するから、(3)、(5) 式により凝固面付近での各成分の濃度と反応量の間には次の関係が成立する。ただし $C-O$ 反応界面での C および O の濃度をそれぞれ C_i, O_i 凝固面から反応界面までの距離を δ_i とする。

$$C_i = C_s + (C_0 - C_s) \exp(f\delta_i/D_X) \quad \dots\dots\dots (6)$$

$$C_i = C_s + C'_r + (C_0 - C_s - C'_r) \exp\{f(\delta - \delta_i)/D_X\} \quad \dots\dots\dots (7)$$

$$O_i = O_s + O_r + (O_0 - O_s - O_r) \exp(f\delta_i/D_O) \quad \dots\dots\dots (8)$$

$$O_i = O_s + O_r + O'_r + (O_0 - O_s - O_r - O'_r) \exp\{f(\delta - \delta_i)/D_O\} \quad \dots\dots\dots (9)$$

$$M_{nL} = M_{ns} + M_{nr} + (M_{no} - M_{ns} - M_{nr}) \exp\{f\delta/D_{Mn}\} \quad \dots\dots\dots (10)$$

次に $C-O, Mn-O$ の平衡関係から

$$C_i O_i = k_C P / (1 + k_{CO} O_i) \quad \dots\dots\dots (11)$$

$$O_i = L_O / (1 + k_{Mn} M_{no}) \quad \dots\dots\dots (12)$$

ただし、

$$\log k_C = \log (P_{CO}/a_{CaO}) = 1160/T + 2.0038^{\circ}$$

Table 1. Constants and coefficients used in calculation.

Element	Distribution coefficient	Diffusion coefficient	Equilibrium constants at 1510°C
C	0.20 ¹⁰⁾	7.0×10 ⁻⁵ cm ² /sec ¹⁰⁾	k _{CO} =0.00222
Mn	0.90 ¹⁰⁾	3.9×10 ⁻⁵ ¹²⁾	k _{CO} =1.34
O	0.021 ^{10), 11)}	5.0×10 ⁻⁵ ¹⁰⁾	k _{Mn} =7.76
S	0.05 ¹¹⁾	4.7×10 ⁻⁵ ¹³⁾	L _O =0.141

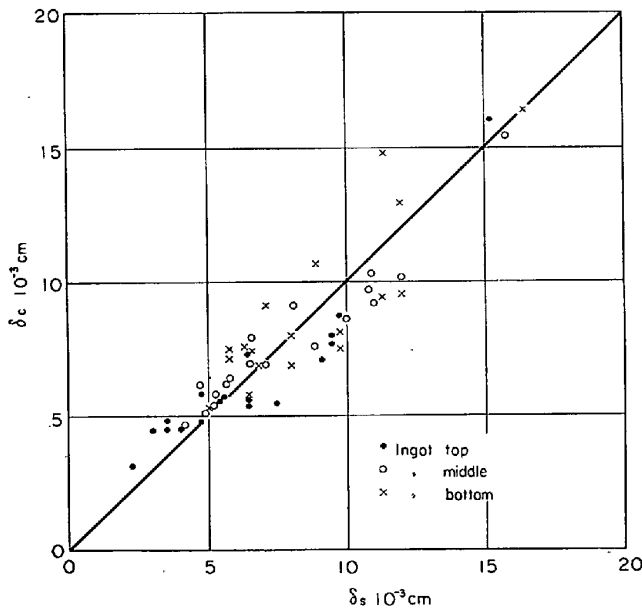


Fig. 3. Comparison of the calculated and the analysed thickness of the impure layer.

$$\log k_{CO} = \log (P_{CO_2}/P_{CO}a_O) = 8718/T - 4.762^{9)}$$

$$\log L_O = \log (a_O/a_{FeO}) = -6320/T + 2.69^{9)}$$

$$\log k_{Mn} = \log (a_{MnO}/a_{FeO}a_O) = 6990/T - 3.03^{9)}$$

$$P = P_{CO} + P_{CO_2}$$

が成立する。さらに C, Mn, O の反応量の間には化学量論的な次の関係がある。

$$C'_r/12 = O'_r/16 \quad \dots\dots\dots (13)$$

$$(O_r - O_{Fe})/16 = M_{nr}/55 \quad \dots\dots\dots (14)$$

ただし O_{Fe} は凝固面において Fe を酸化する O の量である。凝固面で生成する (MnO) と (FeO) の割合は Mn-O の平衡に関係し

$$O_O = L_O a_{MnO} / k_{Mn} M_{no} = L_O (O_r - O_{Fe}) / k_{Mn} M_{no} O_r \quad \dots\dots\dots (15)$$

であるから結局(14)式は

$$O_r/16 = L_O M_{nr} / 55 k_{Mn} M_{no} O_O \quad \dots\dots\dots (16)$$

となる。また凝固面における 固相-液相の溶質分配関係から

$$C_s = K_C C_O \quad \dots\dots\dots (17)$$

ただし K_C, K_{Mn}, K_O: C, Mn, O の分配係数

$$M_{ns} = K_{Mn} M_{no} \quad \dots\dots\dots (18)$$

$$O_s = K_O O_O \quad \dots\dots\dots (19)$$

以上(6), (7), (8), (9), (10), (11), (12), (13), (16), (17), (18), (19)式の12つの関係によつて, C_O, C_s, C_i, C_r, O_O, O_s, O_i, O_r, O'_r, M_{no}, M_{ns}, M_{nr}の12つの値が与えられた C_L, M_{nL}, O_L, fδ, fδ₁の値に対して定まることになる。

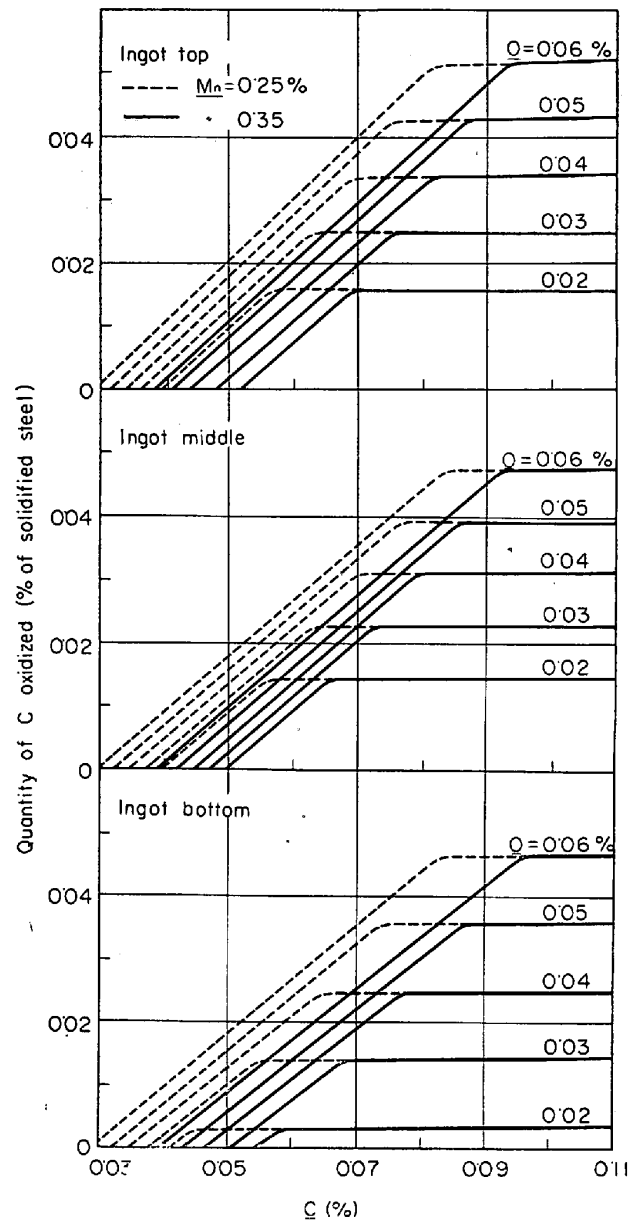


Fig. 4. Calculated quantity of carbon oxidized (Cr) at the time after 5 minutes solidification.

5. C-O 反応量の計算

上に得られた関係から δ および δ₁ の代りに C_s と M_{no} を与えても凝固面近傍における C-O 反応量すなわち C_r が計算できることが知られる。C_s としては凝固後の分析値を用い, M_{no} = M_{nL} (この仮定は凝固の初期および C_L が低い場合に大体成立していると考えられる)として計算した δ の値(δ_c)と S の分配関係から得られた δ の値(δ_s)の比較を Fig. 3 に示す。若干のパラッキはあるが両者は良く一致しており、この理論の妥当性を示している。なお計算に用いた諸定数の値を Table 1 に示す。

また δ および δ₁ の値は凝固速度およびリミングアクションの強弱に関係するはずであるが、4 鋼塊について得られた δ および δ₁ の値が凝固開始後 5 min の時点ではほとんど差がないことからその値を用いて種々の溶鋼

組成に対する C-O 反応量を計算した。結果を Fig. 4 に示す。

この計算結果によれば C が低い場合 C-O 反応量は C と共にほとんど直線的な変化をするが、これは Mn の酸化の影響によるものである。すなわちリミングを考える場合に Mn の影響を無視できないことが明らかとなった。

6. 結 言

リムド鋼塊凝固時の反応について考察をおこない。凝固面における C, Mn, O の濃化と反応量との理論的な関係を導いた。実際のリムド鋼塊の溶鋼中および凝固後分析値から C, Mn, O の拡散距離を求め、C-O 反応量を計算した。その結果リムド鋼塊凝固の際の Mn-O の反応はリミングアクションに著しい影響をおよぼすことが明らかとなった。

文 献

- 1) 小平：縁付鋼塊の研究
- 2) A. HAYES and J. CHIPMAN: AIME Technical Publication No. 988
- 3) A. HULTGREN and G. PHRAGMEN: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 135 (1939) p. 133
- 4) 下川, 田上: 扶桑金属, 3 (1951), p.61
- 5) 石原: 鉄と鋼, 40 (1954) 4, p.403
" " 5, p.487
- 6) P. NILLES: J. Iron and Steel Inst.(U.K.), (1964), p. 601
- 7) E. SCHÜRMAN et al.: Stahl u. Eisen, 85(1965), p.61
- 8) 学振 19 委: 19委 6372
- 9) " " 7942
- 10) J. CHIPMAN: Basic Open-Hearth Steel making (1964)
- 11) W. A. FISCHER, et al.: Archiv. Eisenhüttenw., 6, (1960) p. 365
- 12) 川合: Sci. Rep. Res. Inst., Tohoku Univ. Ser. A 9, (1957), p. 520
- 13) 斎藤, 他: 選研彙報, 12 (1956), p. 27

(150) 表面気泡の鋼塊表面からの距離について

(セミキルド鋼塊の凝固組織に関する研究—Ⅳ)
富士製鉄, 広畑製鉄所

○渡辺省三・浅野鋼一・大橋徹郎

On Distance from Ingot Surface to Skin-Hole.

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

Shozo WATANABE, Koichi ASANO and Tetsuro OHASHI.

1. 緒 言

前報¹⁾⁻³⁾までにセミキルド鋼塊の凝固時に発生する CO ガス量を速度論的に取り扱い、凝固速度および溶鋼

内圧変化との関連のもとに管状気泡の形状分布について述べた。本報では同様な方法で表面気泡生成機構、とくに表面気泡の鋼塊表面からの距離について調査した。

2. 実験方法および結果

試験用セミキルド鋼は 200 t 平炉にて溶製したがその出鋼前成分、取鍋成分および造塊条件はすでに報告した²⁾。

取鍋 [Si]%, 鑄型 Al 添加量, 鑄型形状および注入速度 (ノズル径) などの諸条件を変化させた各試験鋼塊よりコーナーサンプルを採取し、表面気泡の鋼塊表面からの距離、ならびに表面気泡の長さを測定した。

まず、ノズル径が変化した場合の注入後経過時間と注入速度との関係を Fig. 1 に示す。これは注入高さ

Table 1. Relation between skin-hole distribution and degree of deoxidation.

(Mould No. I : 1600×800×2000 mm
Nozzle diameter : 60 mm
Time after pouring : 6 min)

Degree of deoxidation		Skin-hole distribution			
Ladle [Si] %	Al added in mold (g/t)	Distance from ingot surface (mm)		Length of skin-hole (mm)	
0.04	0	4.0	2.8 2.3	7.5	6.5 5.4
0.05	0	3.3	2.7 1.9	7.5	6.2 5.7
	25	3.2	2.6 1.5	7.3	6.6 5.3
0.06	0	3.0	2.6 2.2 1.4	6.5	5.5 4.6 4.5
	25	1.0		4.7	
	38	0		2.7	
0.07	0	0		3.5	2.5 0.5

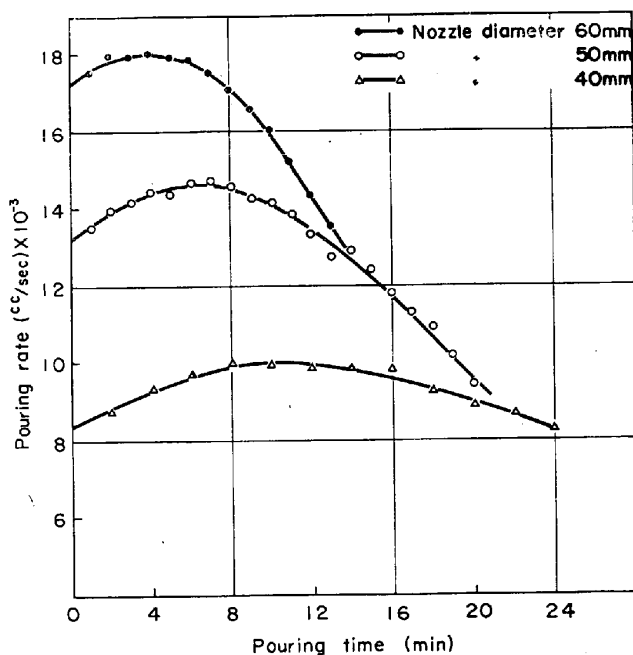


Fig. 1. Relation between pouring time and pouring rate.