

(討6) セミキルド鋼塊の凝固組織に関する研究

富士製鉄(株) 広畑製鉄所

O 淡野 鋼一
大橋 徹郎

1. 緒言

セミキルド鋼塊の製造にあたっては、その凝固組織、すなわち表面気泡、管状気泡および収縮パイプの調整が極めて重要な問題となる。これらの凝固組織の調整にあたっては、それらが如何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与える諸要因の効果を定量的に把握する必要がある。この凝固組織の解明に当っては、凝固時のCOガス発生速度、溶鋼の内圧変化および溶鋼の凝固速度等を相互に関連づけることが必要となる。

本報告は先ず、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、さらに一例としてセミキルド鋼塊内の表面気泡の形状および分布の法則性について述べたものである。

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ガス発生箇所、の(C)、(O)の拡散速度であるといわれている。また、CO反応の行われる場所は凝固前面の微小凹凸部が考えられる。このように考えをもとにして、Knüppel¹⁾はCOガス発生速度を取り扱っているが、本研究はさらにこの理論を發展させて、実用大型鋼塊でのCO気泡生成機構を取り扱った。

2.1 COガス発生速度

溶鋼-気相2相系につきFickの拡散の第一法則を適用する。なお、セミキルド鋼の場合(C)が(O)に比べて十分大であり、また発生するCOガス量は微量であるため、COガス発生速度は、反応界面への酸素の供給律速と考えられる。したがって、COガス発生速度式は次式で与えられる。

$$dn/dt = (D/\delta)(F/v)([O] - [O_F]) \quad \text{--- (1)}$$

n : COガス発生量 (mol/cc), D : 溶鋼中の酸素の拡散恒数 (cm²/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 (cm²), $[O]$: 溶鋼中の酸素濃度 (mol/cc), $[O_F]$: ガス-溶鋼界面での平衡酸素濃度 (mol/cc), v : 溶鋼の体積
一方、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

$$P_{CO} = [C_F] \cdot [O_F] / k_{CO} \quad \text{--- (2)}$$

P_{CO} : COガス発生圧 (atm), k_{CO} : 平衡恒数

(2)式を(1)式に代入する

$$dn/dt = (D/\delta)(F/v) \{ [O] - P_{CO} \cdot k_{CO} / [C_F] \} \quad \text{--- (3)}$$

この式がCOガス発生速度式となる。

2.2 溶鋼中酸素濃度(O)

(3)式中の $[O]$ はBulkの酸素濃度として定義されているが、凝固が進行している鋼塊においては注入時の平均酸素濃度を用いることは出来ない。仮定とすれば、凝固に伴う $[O]$, $[C]$ の偏析濃化現象があるからである。偏析濃化現象を伴った、凝固面近傍の

S504

溶質濃度分布のモデルを*1図に示す。

COガス発生のない場合、酸束の界面濃度 O_i は次式に従う²⁾。

$$O_i = \frac{O_L}{K_0 + (1 - K_0) \exp(-u\delta'/D)} \quad \text{---(4)}$$

K_0 : 酸束の平衡分配係数, u : 凝固速度,
 δ' : 凝固鋼-溶鋼界面の拡散境界の厚み (cm)
 O_L : Bulkの酸束濃度

COガス発生のある場合,*1図②のよう
 濃度分布となり $[O] < [O_L] < [O_i]$ となり、また、析出酸

束の一部は, Mn, Fe, Si と結びつくことも考えられる。したがって、(4)式中の $[O]$ は直接求めることは現段階では困難である。ところが、セミキルド鋼の場合、*1にも管状気泡発生圈の高さを測定することによりこの値を推定することが出来る。

$[C]$ と $[O]$ とを含む溶鋼中でCOガスが発生する条件としては次式が与えられる。

$$[C] \cdot [O] / k_{CO} \geq P_a + P_{Fe} + P_0 \quad \text{---(5)}$$

P_a : 大気圧, P_{Fe} : 溶鋼の静圧, P_0 : ガス-溶鋼間の界面張力による圧損失;
 圧が大になると $[O]$ は次第に高くなり、最終的には $[O]$ に等しくなり、COガス発生は停止する。この臨界圧力の位置が管状気泡の消滅する位置に相当する。したがって、いま管状気泡発生圈の高さを h_0 とし、大気圧を1気圧、また溶鋼高さを150 cmを1気圧に相当するとすると(5)式は以下のようになる。

$$[C][O] / k_{CO} = 1 + 0.0067 h_0 \quad \text{---(6)}$$

したがって、 $[O]$ は次式で与えられる。

$$[O] = (k_{CO}/[C]) (1 + 0.0067 h_0) \quad \text{---(7)}$$

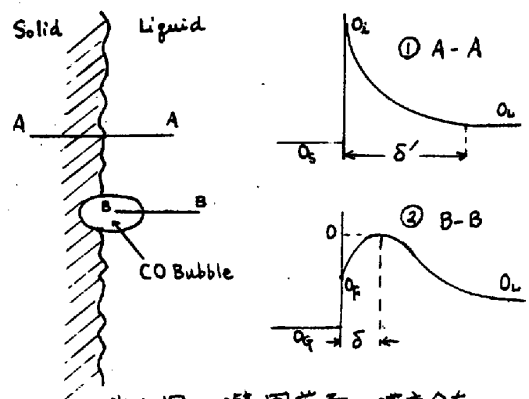
なお、 P_0 については、我々の対象としている巨視的気泡については極めて小さい値になるので、これを無視した。

また、(7)式中の $[C]$ は偏析濃化部を考慮し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って実験を行っているので、初期炭素濃度をそのまま用いても、相対的にはそれほど大きな誤差は生じるものと考えられる。

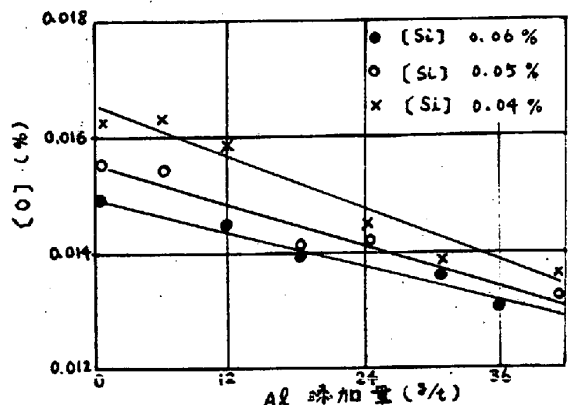
取鋼の $[Si]$ 濃度、斜型でのAl添加量を種々に変えた鋼塊につき、(7)式をもとにして計算した $[O]$ の値を*2図に示す。但し、 $[C] = 0.17\%$, $[Mn] = 0.70\%$ で、 $k_{CO} = 2.0 \times 10^{-3}$ とした。

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、酸束含有量および時間の函数となる。このため計算が複雑になり、解析困難になるため、本研究においては簡単のために F は気泡表面積に等しいと仮定した。すなわち次式で与えられる。



*1図. 凝固前面の濃度分布



*2図. 脱酸条件と $[O]$ の関係

$$F = 4\pi R_0^2 \text{ --- --- --- --- --- (8)}$$

3. 表面気泡の分布について

3.1 実験方法

試験用セミキルド鋼は200t平炉にて溶製した。その製鋼、道塊条件を表1に示す。[Si]濃度、鑄型Al添加量、および注入速度、鑄型形状を変化させて試験鋼塊を作成し、コーナーサンプルを採取して、気泡分布を測定した。

表1 試験鋼塊の製鋼道塊条件

		C	Mn	Si	P	S
溶鋼組成 (%)	出鋼前	0.10 ~0.15	0.02 ~0.10	<0.01	<0.025	<0.025
	取鋼	0.17	0.60 ~0.80	0.04 ~0.08	<0.025	<0.025
出鋼温度 (°C)		1585 ~ 1610				
鋼塊重量 (t)		14 ~ 20				
Al 鑄型添加量 (%)		0 ~ 40				
注入速度 (cc/sec)		500 ~ 30,000				

3.2 表面気泡の鋼塊表面からの距離

単位体積の溶鋼より時間tまでに発生するCOガスの体積Vは(3)式にボイル・シャールの法則を適用することにより得られる。

$$V = (RT/P) (D/\delta) \{ [O] - (k_{CO}/[C])P \} \cdot F \cdot t \text{ --- --- --- (9)}$$

R: 気体恒数, T: 温度, P: 溶鋼内の圧力,
Pを時間の函数として, (9)式をtに関して微分する。

$$(dV/dt) = RT (D/\delta) F \left\{ \frac{[O]}{P} - \frac{t \cdot [O]}{P^2} \cdot \left(\frac{dP}{dt} \right) - \frac{k_{CO}}{[C]} \right\} \text{ --- --- (10)}$$

なお、溶鋼内圧力Pは次式で示される。

$$P = 1 + 0.0017 (v/ab) t \text{ --- --- --- (11)}$$

v: 注入速度 (cc/sec), 2a: 鋼塊長辺長さ (cm), 2b: 鋼塊短辺長さ (cm),
また、生成したCO気泡は球状と仮定し、その半径をR₀とすると、V = 4πR₀³/3
となり、次式が得られる。

$$(dV/dt) = 4\pi R_0^2 (dR_0/dt) \text{ --- --- --- (12)}$$

(8)(9)(10)(12)式より、CO気泡の半径成長速度が得られる。

$$\frac{dR_0}{dt} = RT (D/\delta) \left\{ \frac{[O]}{(1 + 0.0017t(v/ab))^2} - \frac{k_{CO}}{[C]} \right\} \text{ --- (13)}$$

さて、気泡半径の成長速度よりも凝固速度の方が大きくなつた場合には、CO気泡は浮上を停止し、鋼塊内に停滞するものと仮定する。したがって気泡停滞条件式は

$$(dx/dt) \geq (dR_0/dt) \text{ --- --- --- (14)}$$

いま、凝固式を次のように置く、

$$\lambda = 0.30\sqrt{t} - 0.50 \text{ --- --- --- (15)}$$

(8)(9)(10)(15)式より
$$\frac{104}{\sqrt{t}} \times 10^{-8} \geq (D/\delta) \left\{ \frac{[O]}{(1 + 0.0017t(v/ab))^2} - 5.16 \times 10^{-5} \right\} \text{ --- (16)}$$

ここで、R = 82.1 (mol·cc/atm·°K), T = 1773°K, k_{CO}/[C] = 5.16 × 10⁻⁵ (mol/cc·atm)
この式が気泡が鋼塊内に停滞しはじめる瞬間の凝固所要時間を定める条件式となる。
(16)式を用いた(D/δ)の値を求める為は、実験結果を用いて計算を行う。[Si] 0.06%
([O] = 6.04 × 10⁻⁵ mol/cc), a = 80 cm, b = 40 cm, v = 18000 cc/sec で表面気泡の鋼塊
表面からの距離は 0.25 cm と取り、(15)式より t = 3.5 sec とする。これの値を(16)式

S506

に代入すると、 $(D/\delta) = 110 \times 10^{-3} \text{ cm/sec}$ が得られる。

(10)式で種々の v , a , b , $[O]$ に関して解くことにより、 t が定まり、凝固速度式より表面気泡の鋼塊表面からの距離が求まる。

3.3 諸要因の効果

1例として他の条件一定として酸素濃度 $[O]$ の影響を調べてみる。鋸型形状 $a = 80 \text{ cm}$, $b = 40 \text{ cm}$, 注入速度 $v = 18000 \text{ cm/sec}$ を(10)式に代入する。

$$\frac{90}{\sqrt{t}} \times 10^{-7} = \frac{[O]}{(1+0.0096t)^2} - 5.16 \times 10^{-5} \quad (17)$$

$[O]$ の値に応じて(17)式を図示するとオ3図のようになり、交差の t が解となる。

このようにして得られた t を距離に換算すると、表面気泡の鋼塊表面からの距離と酸素濃度との関係が得られる。これを実測結果と対比させてオ4図に示す。

同様にして注入速度、鋸型形状、凝固速度の影響が求められる。

さらに、このモデルを發展させて管状気泡、粒状気泡などの生成機構も説明し得る。(4), (5)

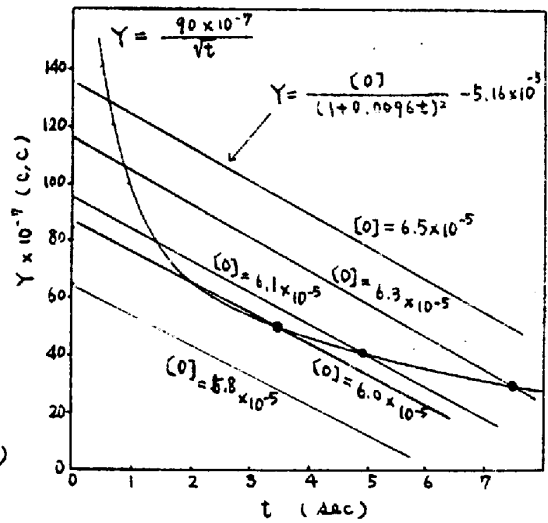
4. 結 言

凝固時、固-液界面に生成するCOガスを反応速度論的に取り扱い、セミキルド鋼の凝固組織、とくに表面気泡の分布の解析を行った結果、理論値は実測値と良好な一致を見た。

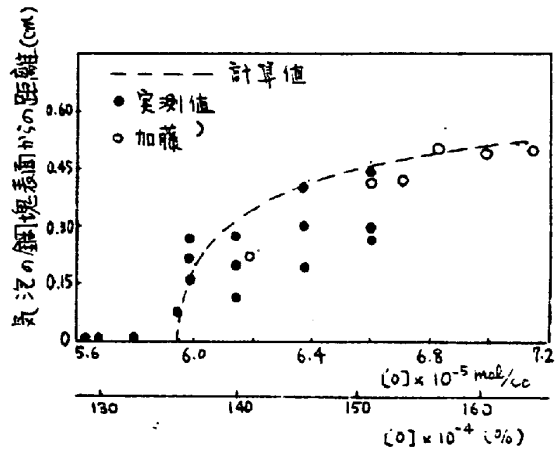
なお、ここには用いたモデルにより、管状気泡、粒状気泡、などの生成機構をさしに分布、形状に関する定量的解析も可能である。

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) 浅野, 大橋 : 鉄と鋼, 52 (1966), p. 1525
 4) 浅野, 大橋 : 鉄と鋼, 51 (1965), p. 1874
 5) 浅野, 大橋 : 鉄と鋼, 52 (1966), p. 1530



オ3図 (17)式の図示



オ4図 表面気泡の鋼塊表面からの距離と酸素量との関係