

(討7) リムド鋼の凝固に関する2,3の考察

神戸製鋼所 中央研究所

菅野五郎, 成田貴一, 富田昭津, 森 隆資

1. 緒 言

本研究は日本鉄鋼協会, 日本金属学会および日本学術振興会の3者協同下に組織された鉄鋼基礎共同研究会において, 通産省鉱工業技術試験研究補助金の交付を受け, リムド鋼の生産技術の向上ならびに品質の向上をはかることを目的とし, 工業的な規模においておこなわれたリムド鋼中の非金属介在物に関する総合的な研究の一部であり, 本報においては当社分坦の実験鋼塊について, リムド鋼の凝固に関する実験結果をとりまとめ, それについて2,3の考察をおこなった結果を報告する。

2. 実験方法および実験結果

2.1. 溶製方法

当社分坦の実験鋼塊は共同研究の範囲内ではC量の比較的に高いリムド鋼であり(鋼下: 0.10~0.13%), 表1に示したようにMn量を2水準, 取鋼内溶鋼中のAl添加量を2水準および銕込過程における銕型内溶鋼中のAl添加量を3水準に組合せた鋼塊であり, 計6鋼塊を溶製した。これらの実験鋼塊はいずれも当社尼崎工場所属の30t上吹酸素転炉を用い, あらかじめのDMコンバーターによってCaC₂で脱硫処理をおこなった溶銕を主原料とし, 通常操業の条件にしたがって溶製した。

2.2. 造塊方法

出鋼後, 取鋼内溶鋼を10t扁平銕型に上注ぎ法によって銕込んだ。なお凝固の進行状況ならびに凝固速度を知る目的でK5およびK6鋼塊に

表1. リムド鋼実験鋼塊の溶製目標

	K1	K2	K3	K4	K5	K6
Mn (%)	0.25	0.25	0.25	0.40	0.40	0.40
Al _{ladle} (g/t)	125	125	125	75	75	75
Al _{mould} (g/t)	—	25	40	—	25	40

ついては, 銕込完了後4min, 8minおよび12minの各時点でtracerとしてAuを30~40gずつ, 計100gを分割投入した。造塊過程における観察結果によれば, リミング強さはK1鋼塊がやや強い程度であり, とくにAl添加量との関係は認められなかった。銕型内のスカム量は銕込完了後, 漸次増加する傾向があり, スカムはFeOおよびMnOが主成分であり, ややリミング作用の強いK1鋼塊のスカムではFeO成分の量が時間の経過とともに多くなり, Al₂O₃およびSiO₂成分の比率はいずれの鋼塊においても銕込後, 漸次低下する傾向がある。

2.3. 凝固速度の測定

上記のように銕込完了後, 蓋置までの間に約4min間隔で3回にわたってAuを添加したK5およびK6鋼塊を長辺の1/2辺で縦方向に切断し, その縦断面より厚さ約2mmの板状試料を採取し, これをTRIGA-II型原子炉のサーマルコラム内に挿入して12~16hr放射化した。つぎにこれを原子炉から取出して約40hr放置したのち, X線フィルムによるマクロオートラジオグラフを撮影し, ¹⁹⁸Auによる凝固の進行状況の観察をおこない, 凝固面の位置とAuの投入時間との関係から溶鋼の凝固速度を求めた。その結果によれば, 凝固層の厚さ x (cm)と時間 t (min)との間にはつ

きの関係が成立する。ただし f は凝固速度をあらわす。

$$\begin{aligned}
 A & \dots\dots\dots x = 2.15 (\sqrt{t'} - 0.37), & f(t) &= 1.08/\sqrt{t'}, & f(x) &= 2.31/x + 0.796 \\
 B & \dots\dots\dots x = 2.22 (\sqrt{t'} - 0.35), & f(t) &= 1.11/\sqrt{t'}, & f(x) &= 2.46/x + 0.777 \\
 C & \dots\dots\dots x = 2.28 (\sqrt{t'} - 0.32), & f(t) &= 1.14/\sqrt{t'}, & f(x) &= 2.60/x + 0.730
 \end{aligned}$$

2.4. リム層域内における凝固面付近の溶質元素の濃化

(a). 衆知のように溶鋼の凝固に際しては、一般に固体鉄中における溶質元素の溶解度が溶鉄中におけるその溶解度よりも小さいので、凝固面の前面に溶質元素の濃化現象が生ずる。したがって凝固面付近の溶質の濃度と bulk 内の溶質濃度との間に差がでるため、その間に拡散による物質の移動がおこると考えられる。Burt-on⁽¹⁾によれば、凝固が定常的に進行している場合、その進行方向に凝固面とともに動く座標 x をとれば、液相内における拡散の方程式は (1) 式であらわされる。(1) 式の一般解は (2) 式であたえられ、凝固界面 ($x=0$) における溶質元素 i の濃度は C_{i0} であり、 $x=\delta$ の奥においては $C_{i0} = C_{i\delta}$ であるから (3) 式のようになる。また反応をともなわない場合には $C_{i\delta}$ と C_{i0} との向に (4) 式であらわされる分配平衡が成立する。ただし C_{i0} は固相-液相界面における液相中の溶質元素の濃度、 $C_{i\delta}$ および $C_{i\delta}$ はそれぞれ固相および液相中における溶質元素の濃度、 D_{i0} は拡散係数、 K_{i0} は分配平衡係数、 δ は固相-液相界面の濃化液層の厚さをあらわす。凝固面においては、その単位厚さあたり ($C_{i0} - C_{i\delta}$) に相当する溶質が界面に付した液相中に排出されることになるので (5) 式の関係が成立すると考えられる。したがってこのような境界条件を用いると積分定数がさまじり、(3) 式より (6) 式が得られる。

$$D_{i0} \frac{d^2 C_{i0}}{dx^2} + f \frac{dC_{i0}}{dx} = 0 \quad (1)$$

$$C_{i0} = A_{i0} + B_{i0} e^{-f x / D_{i0}} \quad (2)$$

$$C_{i0} = C_{i\delta} + B_{i0} (1 - e^{-f \delta / D_{i0}}) \quad (3)$$

$$K_{i0} = C_{i\delta} / C_{i0} \quad (4)$$

$$-D_{i0} \left(\frac{dC_{i0}}{dx} \right)_{x=0} = (1 - K_{i0}) C_{i0} f \quad (5), \quad C_{i0} = C_{i\delta} / K_{i0} + (1 - K_{i0}) e^{-f \delta / D_{i0}} \quad (6)$$

リムド鋼溶鋼の場合、固相-液相界面においては当然 C, Mn, O などの相互反応を考える必要がある。このような反応性に富んだ溶質元素については (4) 式および (6) 式の関係とそのまま適用することはできない。ところが P についてはその界面における反応はほとんど無視することができるので、近似的に (4) 式および (6) 式の関係が成立し、そのまま適用し得ると考えてもさしつかえない。そこで各鋼塊のスキン部およびリム層の中心における C_{ip} の分析値、各時英における C_{ip} の分析値、前記のようにして求めた f の実験式、 D_{ip} ⁽²⁾ および K_{ip} ⁽³⁾ の値を用い、(6) 式より δ の値を求めた。その結果を示すと表 2 のとおりである。さらにリム層をこまかくわけ、 $C_{ip} = K_{ip} C_{ip} / K_{ip} + (1 - K_{ip}) e^{-f \delta / D_{ip}}$ (6') 各位置の f の値から凝固にともなう各位置の δ の値を計算した結果によれば、固相-液相界面の濃化液層の厚さは凝固の進行にともなって漸次増加し、本実験の範囲内では溶鋼の脱酸度による影響はほとんど認められなかった。したがって δ は近似的に f によって一義的にきまると考えて以下の取扱いをおこなうことにした。

以上のようにして求めた δ の値を用い、 $D_{(s)}$ ⁽²⁾ および $K_{(s)}$ ⁽³⁾ の値がわかっており、各時英

* 鋼塊を長さの短辺で縦方向に切断し、これを横方向に高さ 85 等分し、鋼塊の top 側より A, B, C, D および E とした。鋼塊の高さは 1800mm である。

表2. スキン部およびリム層の中心におけるδの値

(スキン部)

(リム層の中心)

	位置	f (cm/min)	C _{qsL} (%) ^(注2)	C _{qps} (%)	δ (10 ³ cm)		位置	f (cm/min)	C _{qsL} (%)	C _{qps} (%)	δ (10 ³ cm)
K1	Am (07) ^(注1)	1.55	0.019	0.013	1.25	K1	Am (90) ^(注1)	0.236	0.022	0.017	9.58
	Bm (07)	1.67	0.019	0.014	1.27		Bm (70)	0.316	0.022	0.013	5.06
	Cm (07)	1.82	0.019	0.013	1.06		Cm (70)	0.336	0.021	0.015	5.10
K2	Am (07)	1.55	0.018	0.011	1.19	K2	Am (80)	0.263	0.021	0.013	6.40
	Bm (07)	1.67	0.018	0.012	1.11		Bm (66)	0.334	0.021	0.012	4.38
	Cm (07)	1.82	0.018	0.011	1.02		Cm (70)	0.367	0.021	0.012	4.12
K3	Am (07)	1.55	0.018	0.011	1.19	K3	Am (70)	0.296	0.022	0.011	4.25
	Bm (07)	1.67	0.018	0.012	1.11		Bm (68)	0.324	0.021	0.011	4.16
	Cm (07)	1.82	0.018	0.010	0.81		Cm (68)	0.345	0.020	0.011	4.18
K4	Am (07)	1.55	0.016	0.014	1.84	K4	Am (55)	0.367	0.019	0.010	3.71
	Bm (07)	1.67	0.016	0.011	1.16		Bm (56)	0.386	0.018	0.012	4.85
	Cm (07)	1.82	0.016	0.009	0.82		Cm (60)	0.386	0.018	0.012	4.77
K5	Am (07)	1.55	0.017	0.012	1.31	K5	Am (63)	0.326	0.019	0.012	5.25
	Bm (07)	1.67	0.017	0.010	0.95		Bm (55)	0.392	0.017	0.012	5.10
	Cm (07)	1.82	0.017	0.012	1.11		Cm (56)	0.411	0.017	0.012	4.91
K6	Am (07)	1.55	0.016	0.010	1.11	K6	Am (56)	0.362	0.019	0.010	3.77
	Bm (07)	1.67	0.016	0.009	0.90		Bm (60)	0.364	0.018	0.011	4.58
	Cm (07)	1.82	0.016	0.012	1.21		Cm (59)	0.392	0.018	0.010	3.75

注1. ()内の数字は外周からの距離 (cm) を示す。
 注2. 鋳型内に溶鋼を鋳込んだ直後の分析値を示す。

における溶鋼中のSの分析値 C_{qsL} がわかれば、(6)式よりスキン部およびリム層の各位置における C_{qps} の値を求めることができる。このような計算の結果によれば、

$$C_{qps} = K_{(S)} C_{qsL} / K_{(S)} + (1 - K_{(S)}) e^{-f \delta / D_{(S)}} \quad (6)$$

の計算値と分析値はそれぞれの誤差範囲内でよく一致しており、SについてもPと同様に近似的に上記のような取扱いができると考えられる。すなわち凝固面付近において、反応する傾向の少ない元素についてはその濃度が低い場合、(4)式および(6)式の関係はほぼ成立するといえる。

(b). 上記(a)項に述べたように、溶鋼の凝固過程においては、固相-液相界面において液相側に溶質元素の濃化がおこり、C, Mn, P, S, Oなどの溶質元素の濃度は一般に高くなる。この濃化液層中におけるC, MnおよびOの濃度がその温度における相互間の反応の平衡値よりも高くなれば、C+O→CO, Mn+O→MnOなどの反応が進行するので、このような溶質元素については(4)式および(6)式の関係をそのまま適用することはできない。そこでC, MnおよびOについては凝固界面における反応を考慮しなければならないが、この場合でも(1)式およびその解はそのまま適用することができ、δは反応の有無にかかわらず同じであると仮定すると、境界条件を(7)式および(8)式のように設定す

$$D_{(C)} \left(\frac{dC_{(C)}}{dx} \right)_{x=0} = (1 - K_{(C)}) C_{(C)0} f + C_{(C)0} c f \quad (7)$$

$$D_{(Mn)} \left(\frac{dC_{(Mn)}}{dx} \right)_{x=0} = (1 - K_{(Mn)}) C_{(Mn)0} f + C_{(Mn)0} m f \quad (8)$$

ることができ、したがってCおよびMnについて(3)式はそれぞれ(9)式および(10)式であらわされる。ただ

** A, B, C試料をさらに横方向に高さを3等分し、鋼塊のtop側よりu, m, lとした。したがってAm, BmおよびCmはそれぞれA, BおよびC試料の中央部の位置に相当する。

S510

し C_{CO} および C_{MnO} はそれぞれ CO および MnO として反応にあずかる C および Mn の濃度である。これらの関係を用いてリム層の凝固過程における C_{CO} および C_{MnO} を計算した

$$C_{COs} = K_{CO} \{ C_{COl} - C_{COco} (1 - e^{-\frac{t}{\tau_{CO}}}) \} / K_{CO} + (1 - K_{CO}) e^{-\frac{t}{\tau_{CO}}} \quad (9)$$

$$C_{Mns} = K_{MnO} \{ C_{MnOl} - C_{MnOco} (1 - e^{-\frac{t}{\tau_{MnO}}}) \} / K_{MnO} + (1 - K_{MnO}) e^{-\frac{t}{\tau_{MnO}}} \quad (10)$$

結果によれば、 C_{CO} は Mn の少ない鋼塊の方が Mn の多い鋼塊よりも大きく、またいずれの鋼塊においても top 側の方が大きく、 C_{MnO} は反対に Mn の高い鋼塊の方が Mn の低い鋼塊よりも大きく、いずれの鋼塊においても bottom 側の方がやや大きい傾向がある。このような傾向はリムド鋼におけるリミング作用と関連して非常に興味深い。

(C). Nilles らはリミング作用のとりあつかいにおいて、その強さを $C_{CO}f$ であらわしているが、著者らは便宜上、鋼塊の各位置の凝固過程における C_{CO} あるいは $C_{CO}f$ をもってリミング作用のおこりやすさ、あるいはその強さの傾向を知ることができると考えて定性的な取扱いをおこなった。その結果によれば、K4、K5 および K6 鋼塊のリミング強さは K1、K2 および K3 鋼塊にくらべてやや弱いことがわかった。しかしながら実際のリミング強さとの対応は、一方が肉眼による観察であり、またこの取扱いにおけるリミング強さの差が実際のリミング強さでどの程度の差に相当するかということが本実験ではわからないので、あきらかでない。いずれにしても本計算結果では、リミング作用に対する Mn と溶鋼の静圧の影響は定性的ではあるが、比較的によくあらわれている。

なお CO として反応にあずかる O の濃度 C_{CO} は、境界条件を $D_0 (dC_{CO}/dx)_{x=0} = (1 - K_{CO}) C_{CO}f + C_{CO}f + C_{CO}MnO$ とおくことによって (3) 式より計算することができるが、 C_{COl} または C_{COs} の分析値にかなり問題があるので、むしろ (9) 式より求めた C_{CO} より計算によって $C_{CO}f$ を求めた方がよいと考えられる。

参 考 文 献

- (1). J. A. Burton, R. C. Prim, W. P. Slichter : J. Chem. Phys., 21 (1953), 1987.
- (2). W. A. Fischer : Arch. Eisenhüttenw., 31 (1960), 365.
- (3). P. Nilles : J. Iron Steel Inst., 202 (1964), 601.