

### 3. リミング中の空気酸化

以上の結果から、低炭素リムド鋼のリミングアクションは空気酸化と密接な関係があることがわかったので、この点についてさらに試験を行なった。

試験の対象は、低炭素リムド鋼を13~17t扁平鑄型に鑄込み、15~20minで蓋置きを行なった50チャージ、70鋼塊とした。

まずリミング中のC、Mnの変化をFig. 3に示す。全体として鑄込終りのMnが高いものは、急勾配に、Mnの低いものは、緩やかな勾配でMnが減少し、蓋置前にはかなり一定の関係に近づいていることがわかる。

リミング中のC、Oの変化は、Fig. 4に示すごとく規則性がなく、全体としては、蓋置前のOは鑄込終り時のOより若平低い。しかし、蓋置前の時期でのCとOとの関係は明瞭であり、Fig. 2と同様にC-O平衡値よりは低い、ほぼ同傾向の関係を示している。

これらの結果から、低炭素リムド鋼はリミング中の空気酸化によつて蓋置前にはチャージ特性がほとんど失なわれ、蓋置前のOはその時期でのCによつてほぼ支配されることがわかった。

リミング中のC減少量は、蓋置時間がほぼ一定の場合には、Fig. 5に示すごとく、Mnの減少量とはわずかに関係がみられ、主として鑄込溶鋼のCによつてきまる。特に鑄込溶鋼のCが約0.07%以下になると、Cの減少量は著しく低下する。

これは従来のC-O平衡を基にしたリムド鋼の凝固理論<sup>10)</sup>によつては、解釈のできない点であり、リミング中の空気酸化の影響がきわめて大きいことを示している。

以上の結果からわかるように、リムド鋼凝固時の諸反応を説明するためには、この空気酸化を十分考慮に入れる必要があり、今後研究を重ねる必要がある。

### 5. 結 言

低炭素リムド鋼のリミング中の諸成分の挙動と空気酸化との関係について試験を行ない、次の結果がえられた。

- (1) リミング中の溶鋼のC、Mnの減少に空気酸化が大きく関与しており、このCの減少がリミングアクションを活発にしている。
- (2) リミング中の空気酸化により、CとMnは蓋置前にはほぼ一定の関係に近づく。
- (3) 蓋置前のOは、その時期でのCによつてきまり、C-O平衡値よりは低い、ほぼ同傾向を示す。
- (4) 一定の蓋置時間ではリミング中のCの減少量は、主として鑄込み溶鋼のCによつてきまる。

### 文 献

- 1) A. HULTGREN and G. PHRAGMEN: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 135 (1939), p. 133
- 2) A. HAYES and J. CHIPMAN: ibid., 135 (1937), p. 85
- 3) 下川, 田上: 扶桑金属, 3 (1951), p. 61
- 4) P. NILLES: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 202

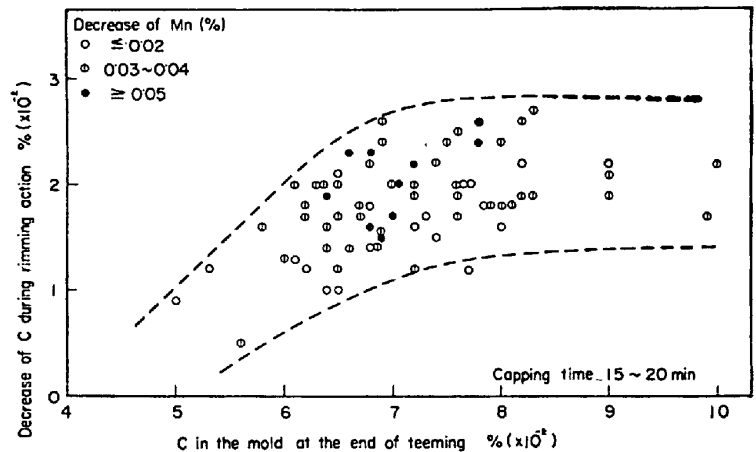


Fig. 5. Decrease of C during rimming action.

(1964), p. 601

- 5) E. SCHÜRMANN, P. HADJISAROSO and O. PETER: Arch. Eisenhüttenw., 35 (1964), p. 1739
- 6) E. SCHÜRMANN, W. GROETSCHEL and O. PETER: ibid., 36 (1965), p. 619
- 7) E. SCHÜRMANN, P. HADJISAROSO and O. PETER: Stahl u. Eisen., 85 (1965), p. 61
- 8) 松野, 岡野: 鉄と鋼, 52 (1966), p. 1522

## (122) リムド鋼凝固時の反応モデルについて

(リムド鋼の凝固に関する研究—I)

日本鋼管, 技術研究所

○榎井 明・佐藤秀樹・大久保益太

日本鋼管, 水江製鉄所 三好 俊吉

Reaction during the Solidification of Rimming Steel

(Study of the solidification of rimming steel—I)

Akira MASUI, Hideki SATO

Masuta OHKUBO and Shunkichi MIYOSHI

### 1. 緒 言

リムド鋼の凝固時におけるリミングアクションはリムド鋼の材質を決める最も大きな要因の1つである。われわれはリミングアクションの強度を調整し、リムド鋼の材質を向上させる目的で、リムド鋼の凝固現象を解析した。この点について、従来の研究はHULTGREN<sup>1)</sup>以下による多くの研究がなされているが、若干の報告<sup>2)~6)</sup>を除いて大部分が定性的な取り扱いをしている。われわれはNILLESの報告<sup>6)</sup>に注目し、その計算方法でデータの解析をしたが、矛盾を生じたので新たにメカニズムを考え直して解析した。しかし極く最近になって松野らの報告<sup>7)</sup>があり、目下それを検討中であるが、反応の生じている点の仮定でわれわれの考えと異なるので、われわれの解析結果についてここに報告する。

2. 試験要領

われわれはまず下注によるリムド鋼の凝固現象を調べるため、Table 1 に示した鑄込み成分濃度を持つ鋼を溶製し、14 t 扁平鋼塊を作った。鑄込み速度は  $dh/dt = 16.5 - Bt^2$  にほぼ等しいことを確かめ、それぞれの鑄込み完了時間より  $B$  を求めて以下の計算に用いた。鋼塊高さは 213 cm である。リミング中の  $[C]_L, [Mn]_L, [S]_L, [P]_L$  の変化は鋼塊 No. 3 について時間を追って調べたが、ほとんど変化がなかった。これは鋼塊が大きいため、リミング中の濃化現象がバルクの濃度変化へあまり影響していなかったものと思われる。

さらにできた鋼塊を縦方向に切断し、サルファブリントおよびマクロ試験を行ない、底部 (bottom から 37.5 cm)、中央部 (bottom から 82.5 cm)、頭部 (bottom から 127.5 cm) のリム層の部分より 1 cm 間隔で S, P, Mn, C, O について分析した。また凝固式は  $D = A\sqrt{t}$  にしたがうものとして、リム層の厚さと蓋打ち時間から  $A$  を求めた。

3. リミング中に起こる諸現象

3.1 凝固面とバルクとの間における物質移動

BURTON<sup>9)</sup> らは溶鋼が凝固する時に、凝固前面へ濃化する溶質のバルクへの移動を次式で示している。

$$D_i(d^2C_i/dx^2) + f(dC_i/dx) = 0 \dots\dots\dots (1)$$

$x$  は凝固面からの距離 (cm),  $C_i$  は  $i$  元素の  $x$  における濃度 (%),  $f$  は凝固速度 (cm/sec),  $D_i$  は  $i$  元素の拡散恒数 (cm<sup>2</sup>/sec) をそれぞれ示す。

(1) 式の解は次式で示される。

$$C_i = A_i + B_i \exp(-fx/D_i) \dots\dots\dots (2)$$

$A_i, B_i$  は境界条件により決定される定数である。

ここで拡散膜理論が成立するものとし、その厚さ  $\delta$  を仮定すると、 $x = \delta$  で  $C_i$  はバルクの濃度  $C_{iL}$  となり、(2) 式を用いて凝固面濃度  $C_{iO}$  を求めると次のようになる。

$$C_{iO} = C_{iL} + B_i(1 - \exp(-f\delta/D_i)) \dots\dots\dots (3)$$

3.2 反応を伴わない元素について

凝固界面での液相濃度 ( $C_{iO}$ ) と固相濃度 ( $C_{iS}$ ) とは平衡に達しているであろうから、分配係数  $K_i$  を用いると両者は次式のような関係にある。

$$C_{iS} = K_i C_{iO} \dots\dots\dots (4)$$

また凝固面での境界条件は、反応を伴わない場合には物質収支より次の式で与えられる。

$$D_i(bC_i/dx)_{x=0} + (1 - K_i)fC_{iO} = 0 \dots\dots\dots (5)$$

ここで (3), (4), (5) 式を用いると凝固面濃度  $C_{iO}$  は次のように求まる。

$$C_{iO} = C_{iL} / (K_i + (1 - K_i)\exp(-f\delta/D_i)) \dots\dots\dots (6)$$

Table 1. Teeming condition and chemical analysis of tested ingots.

Ingot No.	Teeming time (min)	Capping time (min)	A (cm/√min) (x = A√t)	Content at teeming		
				C (%)	Mn (%)	O (%)
1	14.5	17.5	2.10	0.15	0.50	0.025
2	14.9	21.4	2.58	0.09	0.35	0.030
3	15.9	23.7	2.51	0.06	0.23	0.046
4	14.5	19.4	2.85	0.06	0.29	0.044

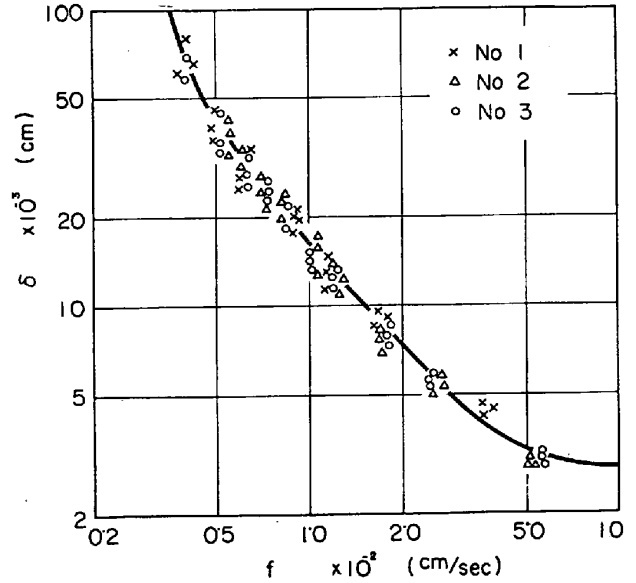


Fig. 1. Relation between boundary-layer thickness  $\delta$  and solidification velocity  $f$ .

(6) 式を用いれば、反応を伴わない元素である S および P の凝固濃度とバルク濃度から、その時点の  $\delta$  は計算することができる。計算に必要な分配係数および拡散恒数は諸文献<sup>9)~13)</sup>を参考にして下表の値を用いた。

	C	Mn	S	P	O
$K_i$	0.20	0.84	0.05	0.18	0.02
$D_i(10^{-5})$	7.0	3.8	5.0	7.76	3.0

Table 1 の鋼塊について、S および P を用いて  $\delta$  を求め、それぞれを対比すると、ほぼ完全に両者の  $\delta$  は一致した。このようにして求めた  $\delta$  (S から求めた値を使用) と凝固速度  $f$  との関係は Fig. 1 のように示された。一般に  $\delta$  は攪拌の強さに支配されるものと考えられており、リミングアクションの強さと関係があるものと思われるが、Fig. 1 を見ると最もリミングが活発に観察され、計算上でも CO 発生量の多かつた鋼塊 No. 3 (第 2 報参照) (○印) と最もリミングの弱かつた鋼塊 No. 1 (×印) とを比較してみても、両者とも  $f$  によつて決まる同一曲線上にある。このことはわれわれの条件下 (鑄込速度、温度、鑄型形状、鑄込方法、成分範囲、リミングの強弱など) では  $\delta$  は  $f$  だけに支配されているものと考えられる。ただし Fig. 1 の  $f \leq 0.004$  で  $\delta$  が急激に増大しているのは、蓋打による CO ガスの激減のために生じたものと考えられ、この程度のリミングの激減があるとはじめて、 $\delta$  はリミングの影響を受けるものと思われる。したがつて蓋打ち時間の異なる場合には、 $\delta$  の増加の始まる時期はおのずと変わつてきて、Fig. 1 は修正せねばならない。Fig. 1 の曲線を式で示すと次のようになる。

$$\delta = (5 \times 10^{-5} / f^{1.247}) + 2.16 \times 10^{-2} f + (10^{-20} / f^{7.86}) \dots\dots\dots (7)$$

したがつて鑄込み濃度がわかれば、(4), (6), (7) 式より、リム層中の S, P の濃度は計算できる。Fig. 2 は

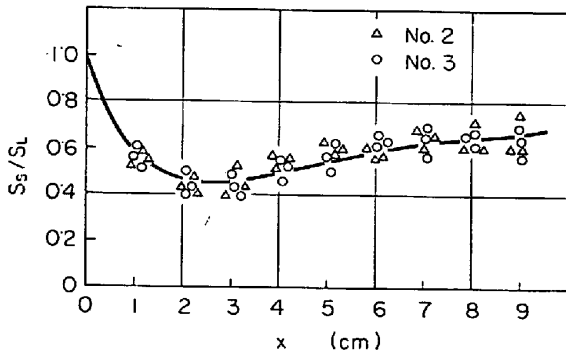


Fig. 2. Relation between  $S_S/S_L$  and distance  $x$  from ingot surface.

$S_S$ : sulfur content in rim zone at  $x$   
 $S_L$ : sulfur content in bulk

リミングの最も強かつた鋼塊 No. 3 と比較的弱かつた鋼塊 No. 2 のリム層中の S 濃度分布を示したもので、両者の鋼塊を同時に表わすために縦軸には  $S_S/S_L$  を用いた。同一の  $x$  の値のところには 3 点ずつあるのは鋼塊の底部、中央部、頭部の値であつて、頭部側の方が  $\delta$  が若干小さくなる傾向があつたが、今回はそれを無視した。

3.2 反応を伴なう元素について

C, Mn, O については反応を考慮せねばならない。最近報告のあつた松野ら<sup>14)</sup>は C-O 反応と Mn-O 反応とは別の場所で起きているものとしているが、われわれは C, O, Mn の最も高濃度である凝固界面で両者の反応は同時に起きるものと考えている。したがつて下記の境界条件が必要である。

$$D_O(d[O]/dx)_{x=0} + (1-K_O)f[O]_O - f[O]_{CO} - f[O]_{Mn} = 0 \quad (8)$$

$$D_{Mn}(d[Mn]/dx)_{x=0} + (1-K_{Mn})f[Mn]_O - \alpha f[O]_{Mn} = 0 \quad (9)$$

$$D_C(d[C]/dx)_{x=0} + (1-K_C)f[C]_O - \beta f[O]_{CO} = 0 \quad (10)$$

$D_O, D_{Mn}, D_C$  はそれぞれ O, Mn, C の拡散恒数を、 $[O]_O, [Mn]_O, [C]_O$  はそれぞれ凝固面の O, Mn, C 濃度を、 $[O]_{CO}$  は CO 反応として反応する酸素量 (%) を、 $[O]_{Mn}$  は Mn 脱酸によつて反応する酸素量 (%) を、 $\alpha$  は MnO, FeO として反応する酸素に対する MnO として反応する Mn の比を表わし、 $\beta$  は 12/16 の値を示す。

凝固界面での Mn 脱酸は瞬時に完了し、次の平衡関係が成立しているはずである。(酸素濃度が低く Mn 脱酸が起きない場合には下記の式は成立する必要はない)

$$[O]_O = L_O / (K_{Mn}(s)[Mn]_O + 1) \quad (11)$$

$$\log L_O = -8072 \cdot 1/T + 3 \cdot 790^{14)}$$

$$\log K_{Mn}(s) = 6990/T - 3 \cdot 03^{14)}$$

$$\alpha = (54 \cdot 93/70 \cdot 93)(MnO) / \{ (16/70 \cdot 93)(MnO) + (16/71 \cdot 85)(1 - (MnO)) \} \quad (12)$$

$$(MnO) = K_{Mn}(s)[Mn]_O / (K_{Mn}(s)[Mn] + 1) \quad (13)$$

C について考えると、CO 反応は凝固面の全ての場所で均一に起きているのではなしに、しやすい場所とにくい場所とがあるであろう。したがつて凝固面をマクロ的に考えて、その平均濃度を用いると、C と O とは過

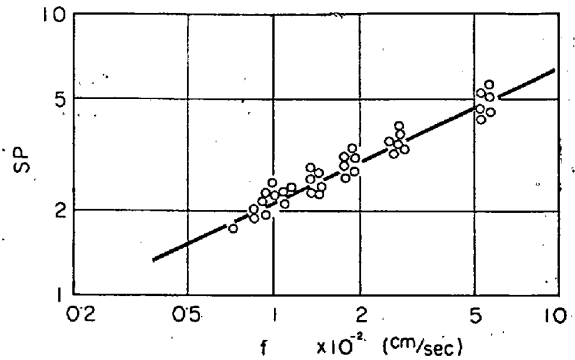


Fig. 3. Relation between super saturation degree SP and solidification velocity  $f$ .

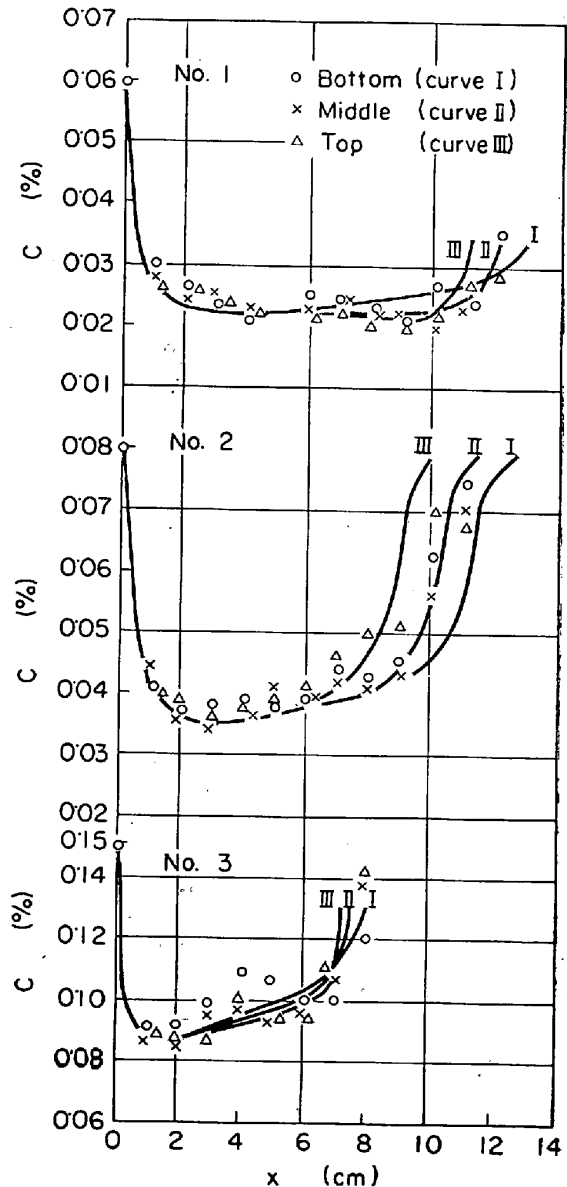


Fig. 4. Comparison of the calculated curve and the analysed plots of carbon content in rim zone.

飽和の状態とみなされ、その過飽和度は凝固面の組織に左右されるであろう。われわれは過飽和度  $SP$  を静圧  $P$  を用いて次式のようにして定義した。

$$SP = K_1 [C]_0 [O]_0 (K_2 [O]_0 + 1) / P \dots (14)$$

$$\log K_1 (= \log P_{CO} / a_C \cdot a_O) = 1160 / T - 2.003^{15)}$$

$$\log K_2 (= \log P_{CO_2} / P_{CO} \cdot a_O) = 8718 / T - 4.762^{15)}$$

Table 1 の鋼塊の結果を用いて、Mn 脱酸の起きている時には (3), (4), (6), (8), (9), (10), (11), (12), (13), (14) 式から SP を計算し、Mn 脱酸のない場合には (8), (9) 式の  $[O]_{Mn} = 0$  として計算した。求められた SP を凝固面組織と最も関係があると思われる  $f$  に対して図示したのが Fig. 3 である。今回の条件下では過飽和度 SP は下式で示すように、 $f$  のみによつて定まった。

$$SP = 17 \cdot 2 f^{0.437} \dots (15)$$

以上の式を用いると凝固中の CO, FeO, MnO の発生量や、C, Mn, O の凝固濃度も鑄込み成分濃度がわかれば、計算で求めることができる。C の異なる鋼塊 No. 1, No. 2, No. 3 について計算し、実測値をプロットした結果を Fig. 4 に示した。圧力の相違で、底部、中央部、頭部の 3 本の計算値が求まる。Fig. 4 の結果からみて、われわれのモデルは妥当なものであると思われる。

#### 4. 結 言

14 t 下注リムド鋼塊の凝固時における諸反応のモデル式を考え、鑄込み成分から CO 反応量、Mn 脱酸量およびリム層の各成分濃度を求められるようにした。リムド鋼の凝固時における現象は複雑で、それを簡単化するには多くの仮定を必要とし、さらに化学定数、物理定数はいまだ精度に欠けているため、われわれの式は大きく条件を異にする場合には多くの修正を必要とするが、われわれの取り扱い範囲ではかなりの精度が得られ、今後のリムド鋼材質改善に期待できると思う。

#### 文 献

- 1) A. HULTGREN, et al.: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 135 (1939), p. 133
- 2) A. HAYES and J. CHIPMAN: *ibid.*, p. 85
- 3) 石原: 鉄と鋼, 40 (1954) 4, p. 403
- 4) 石原: 鉄と鋼, 40 (1954) 5, p. 487
- 5) SCHÜRMAN, et al.: Stahl u. Eisen, 85 (1965), p. 61
- 6) P. NILLES: J. Iron and Steel Inst. (U. K.), (1964), p. 601
- 7) 松野, 岡野: 鉄と鋼, 52 (1966) 9, p. 1522
- 8) J. A. BURTON, et al.: J. of Chemical Physics, 21 (1953) 11, p. 1987
- 9) Thermochemistry for Steelmaking (II), p. 702
- 10) 川合: 鉄と鋼, 42 (1956) 9, p. 514
- 11) W. A. FISCHER, et al.: Arch. Eisenhüttenw., 35 (1964), p. 586
- 12) W. A. FISCHER, et al.: *ibid.*, 31 (1960) 6, p. 365
- 13) 斎藤, 他: 選研彙報, 12 (1956), 27
- 14) 学振 19 委; 19 委 7942
- 15) 学振 19 委; 19 委 6372

### (123) 反応モデルによるリミングアクションなどの解析

(リムド鋼の凝固に関する研究—II)

日本鋼管, 技術研究所

○榊井 明・佐藤秀樹・大久保益太

日本鋼管, 水江製鉄所 三好 俊吉

#### Theoretical Study of Rimming Action and Position of Blowholes

(Study of the solidification of rimming steel—II)

Akira MASUI, Hideki SATO

Masata OHKUBO and Shunkichi MIYOSHI

#### 1. 結 言

前報<sup>1)</sup>で下注大型リムド鋼の凝固時における諸現象のモデル式を検討し、そのモデルが妥当なものであることが判つたので、当報告では前報の試験鋼塊について凝固の進行とともに、CO 反応および Mn 脱酸がどのように変化しているのかを検討し、CO 発生量と管状気泡の発生状態との関係について調べた。さらに一般に鑄込み成分濃度がいろいろと変つた時のリミングアクションの強度がどのように変わるかについても計算し、従来のデータと一致するかどうかを調べた。

#### 2. 試 験 要 領

前報の鋼塊切断試験結果を用いた。

#### 3. 凝固にともなう CO 反応および Mn 脱酸の推移

モデル式にしたがうと凝固初期においては凝固速度が速いので、CO ガスを発生するために必要な過飽和度は高く (前報 Fig. 3 参照)、CO ガス発生は抑制され、凝固速度が無限大の急冷状態では CO ガスの発生はなくなる。また逆に  $f$  が小さくなると過飽和度は減少し、やがては 1 に等しくなるものと考えられる。したがって鋼塊の表層からの距離によつて CO 発生量は変化する。また Mn 脱酸もそれと対応して変化する。その変化の状態を鋼塊 No. 4 の底部と頭部について示すと Fig. 1 のようになる。Fig. 1-(a) の縦軸には CO ガスとして反応する酸素量 (%) と Mn 脱酸により消費する酸素量をそ

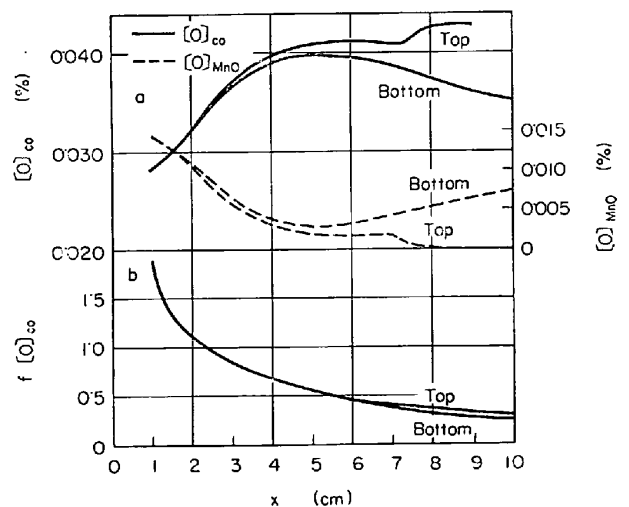


Fig. 1. Relation between C-O reaction, Mn-O reaction and distance  $x$  from ingot surface.