

70586

リムド鋼の脱炭機構*

島崎 俊治**・竹村 洋三**・福田 重美**

The Decarburization Mechanism in Rimming Steel

Toshiharu SHIMAZAKI, Yozo TAKEMURA, and Shigeyoshi FUKUDA

Synopsis:

There are many studies on rimming steel but very few of which are quantitative.

We have examined both the progress of solidification and the variation of composition in 10~22 t low-carbon rimming steel melts during the time from pouring to capping. From these results, we made an unique quantitative investigation on the decarburization mechanism for rimming steel after pouring.

From this study, the influence of oxygen coming from air on the decarburization reaction was clarified, and the decarburization reaction was classified to two types. One is the decarburization reaction which arises from the reaction of the carbon and oxygen discharged, during solidification, due to the difference of the solubility for melt and solid steel. The other is the decarburization reaction which arises from oxygen introduced from air which makes the oxygen concentration in melt deviate from the C-O equilibrium.

(Received Sept, 17, 1969)

1. 結 言

リムド鋼の凝固時の反応については、従来より多くの研究があり^{1)~3)}、最近では C-O 反応のみならず Mn-O 平衡関係も加味した C-O 反応の定量的検討もなされている^{4)~7)}。しかし、いずれもリミングアクション中の大気からの侵入酸素⁸⁾に着目し、脱炭機構を定量的に検討したものはない。

われわれは、注入後の溶鋼の凝固過程と凝固中の未凝固溶鋼成分の調査をもとに、脱炭機構について従来とは異なつた観点から定量的な検討を行ない、空気中からの侵入酸素の脱炭反応への影響度を明らかにした。

2. 調査方法

本実験鋼塊は 160 t の LD 転炉で溶製した 10~20 t の低炭素の上注リムド鋼である。成分的には C=0.04~0.12% (取鍋下) の範囲で変化させたが、Mn, S はそれぞれ 0.30, 0.02% 前後である。上記鋼塊について、溶鋼の凝固過程および未凝固溶鋼成分変化を調査した。

鑄型壁面からのリム層厚さについては $D(\text{cm})=0.28\sqrt{T(\text{sec})}$ という関係式⁹⁾が確認されているので本調査では鑄型底部からの凝固のみ測定した。測定鋼塊の大きさ、注入条件を Table 1 に示した。測定は注入後鑄型上部から 5 min ごとに蓋掛けまでの間、15 mm φ の鉄パイプを鑄型断面の中心線に沿つて手で侵入させて行なつた。侵入過程で粘さを感じた部分の長さを「粘着層

(mushy zone)」、その層を通過直後パイプが底部に突当つた位置を「底部凝固層」上端とした。パイプの侵入はすばやく行なわないと、熱で曲がつて測定が不正確になる。そして測定をすばやく行なえば、これらの層境界は明確に手に感じとれ、しかもパイプ侵入の凝固速度への影響も少なく、調査鋼塊、比較鋼塊の蓋掛け前凝固状況は差がなかつた。

未凝固溶鋼成分の変動は 13 t と 20 t 鋼塊を中心として、注入直後、注入 5 min 後、蓋掛け前の溶鋼および粘着層の成分のサンプリングを行なつて調査した。サンプリングは Fig. 1 に示したサンプリング管 (25 mm φ×100 mm で 6 mm φ の軟鋼棒に溶接してある) を鑄型内所定位置まで浸漬し、コルク栓の浮上後とり出し水で急冷後、試料の 50 mm 高さの位置で切断してカントバックにより C, Mn, S を分光分析した (2 点分析)。O はこの試料の中心から約 3g 切り出して真空溶融法で分析した。

3. 調査結果

3.1 鋼塊凝固過程と蓋掛け前凝固状況

注入後の鑄型底部からの凝固過程の一例を Fig. 2 に示した。いずれの鋼塊においても注入開始後 15~20 min 以後から急激に凝固が進み、蓋掛け前時間では壁面のリ

* 昭和43年9月、44年4月本会講演大会にて発表
昭和44年9月17日受付

** 新日本製鉄(株)名古屋製鉄所

Table 1. Characteristic data of experimental ingots on progress of solidification.

Mold name	Mold dimension, mm			Ingot weight (t)	Melt C ($\times 10^{-2}\%$)	Melt temp. ($^{\circ}\text{C}$)	Ladle skull (t)	Capping time (min)
	Thickness	Width	Height					
SB 103	640	1 100	2 200	10	8	1 620	0	30
SB 124	640	1 300	2 200	12	7	1 600	0.6	32
SB 132	822	975	2 400	13	6	1 610	1.0	30
SB 173	848	1 100	2 700	17	6	1 600	0	39
SB 204	765	1 415	2 700	20	7	1 600	0	40
SB 225	730	1 630	2 700	22	9	1 605	0.3	35

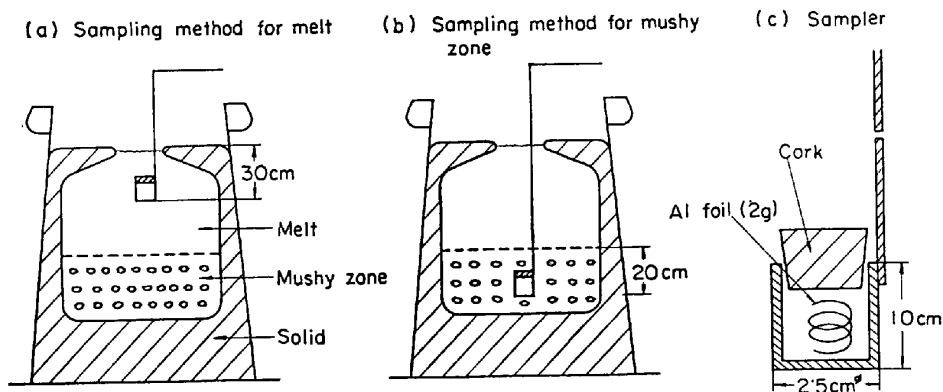


Fig. 1. Sampling method and sampler.

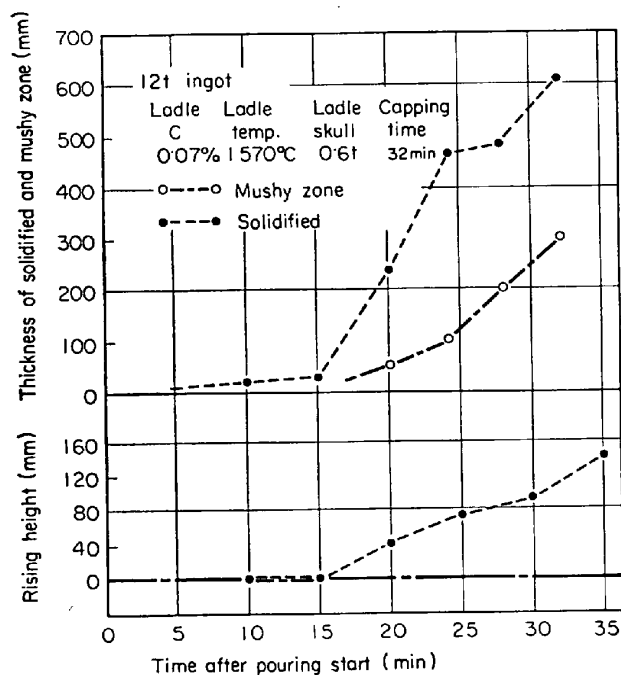


Fig. 2. Relation between progress of solidification in ingot and time after pouring.

ム層に比較して5~6倍の凝固が底部で起こっている。この急激な凝固開始時期と前後して粘着層が相当生成してくることがわかった(Fig. 2)。この傾向は鋼塊別に差はないが、Fig. 3からわかるように溶鋼温度と非常に密接な関係がある。溶鋼温度差が10~15°C(「鍋付き」)

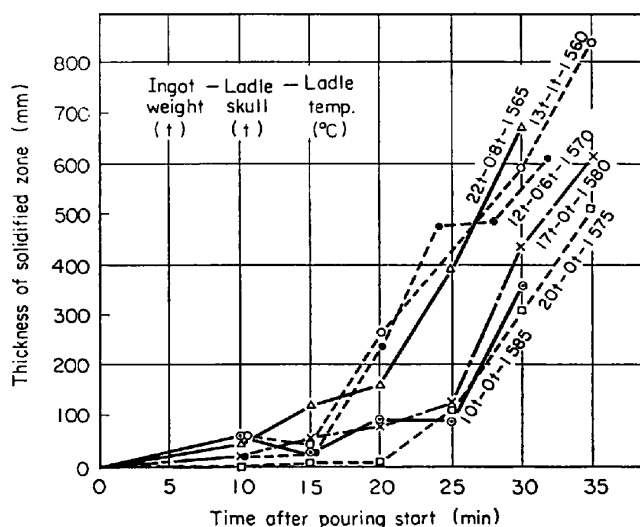


Fig. 3. Relation between ladle temperature for melt and progress of solidification.

して0と1t前後)で凝固が急激に進行を始める時期が10min程度も異なる。しかし、蓋掛け前では底部からの凝固状況はFig. 4に示したごとく、鋼塊大きさ、溶鋼温度に関係なく、蓋掛け前にはだいたい底部から600mm程度の「凝固層」と400mm程度の「粘着層」とが形成されており、いわゆる流動しうる「残存溶鋼」は铸型底面より1000mm以上のところとなっている。

測定結果より鋼塊別の蓋掛け前の各層の重量を計算し

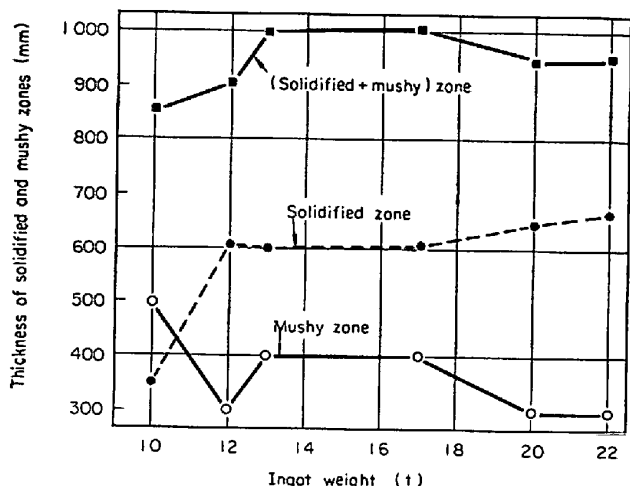


Fig. 4. Solidified and mushy zones just before capping.

Table 2. State of solidification just before capping.

Mold name	Residual melt (t)	Mushy zone (t)	Solid (t)
SB 103	2.96	1.16	5.88
SB 124	3.64	1.41	6.95
SB 132	4.26	1.42	7.32
SB 173	6.41	1.33	9.26
SB 204	7.80	1.87	10.33
SB 225	8.67	2.08	11.25

て Table 2 に示した. 鋼塊が大きくなるにしたがって残存溶鋼量が多くなっている. この計算では, 壁面からのリム層は $D=0.28\sqrt{T}$ に従って成長するとして, 溶鋼および粘着層の比重は (当製鉄所での実測によるリム鋼の比重) 6.9 を使った. 凝固層重量は気泡の影響を除くために鋼塊重量-(残存溶鋼量+粘着層量) から求めた.

Table 3. Characteristic data on experimental ingots for decarburization.

No	Mold name	Capping time min	Melt								Mushy zone			
			Just after pouring				Before capping				Before capping			
			C $\times 10^{-2}$ %	Mn $\times 10^{-2}$ %	S $\times 10^{-3}$ %	O ppm	C $\times 10^{-2}$ %	Mn $\times 10^{-2}$ %	S $\times 10^{-3}$ %	O ppm	C $\times 10^{-2}$ %	Mn $\times 10^{-2}$ %	S $\times 10^{-3}$ %	O ppm
1	SB 132	39	7.7	30	20	350	6.6	31	26	390	5.0	30	26	370
2	"	28	5.4	23	14	510	3.5	21	21	590	3.5	21	18	580
3	"	30	7.4	32	13	370	7.1	31	20	350	4.5	31	18	280
4	"	31	10.1	31	18	240	11.2	34	33	220	10.1	33	34	200
5	"	37	6.2	36	15	460	3.9	26	22	590	4.0	28	20	580
6	SB 204	35	12.4	40	22	220	13.2	41	34	220	13.2	43	36	190
7	"	40	7.3	28	16	380	4.9	27	23	460	4.2	27	22	400
8	"	32	8.4	31	17	310	8.0	32	25	340	7.4	32	26	330
9	"	33	6.3	31	16	450	5.0	29	24	560	5.4	28	21	410
10	"	31	6.3	29	17	440	4.8	28	23	500	4.0	28	22	410
11	"	36	7.5	32	18	400	4.9	29	24	430	4.9	30	25	380
12	SB 225	30	10.3	33	17	240	11.4	36	32	230	10.1	35	26	220

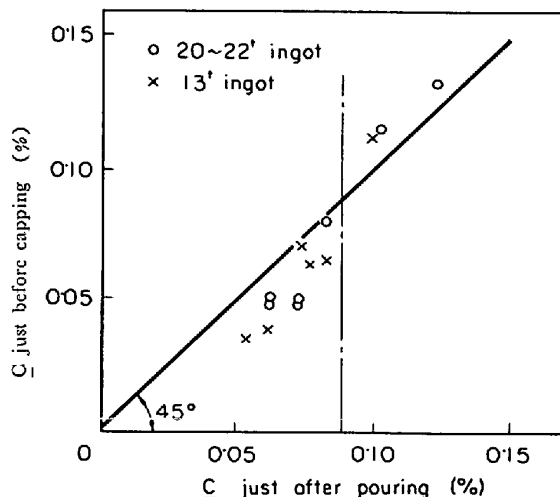


Fig. 5. Comparison of \underline{C} just after pouring with \underline{C} just before capping for melt.

注入後 10 min 程度を経ると凝固界面の溶質の濃化と温度勾配の減少により広範囲で大なる constitutional undercooling (構成的過冷却) を生じ, 多数の結晶核が生成され, これが下部に沈積して粘着層が形成されると考えられる. Fig. 2 の下側に示した結果から, 鑄型内溶鋼の頭部膨張の開始時期と粘着層の生成開始時期とがほぼ一致している. これは粘着層の核生成ないしは核成長時に発生する CO ガスが残存溶鋼の粘性, そのときのリミングアクションの強度などによつて十分円滑に大気中に放出されないために起こる現象であろう.

3.2 鑄型内溶鋼成分の変化

注入直後から蓋掛け前までの溶鋼成分の変化では, C に関して Fig. 5 に見るように注入直後 C が 0.09% を境にして, 0.09% 以上の場合蓋掛け前溶鋼 C は注入直後 C より増加し, 0.09% 以下では減少した. これにつ

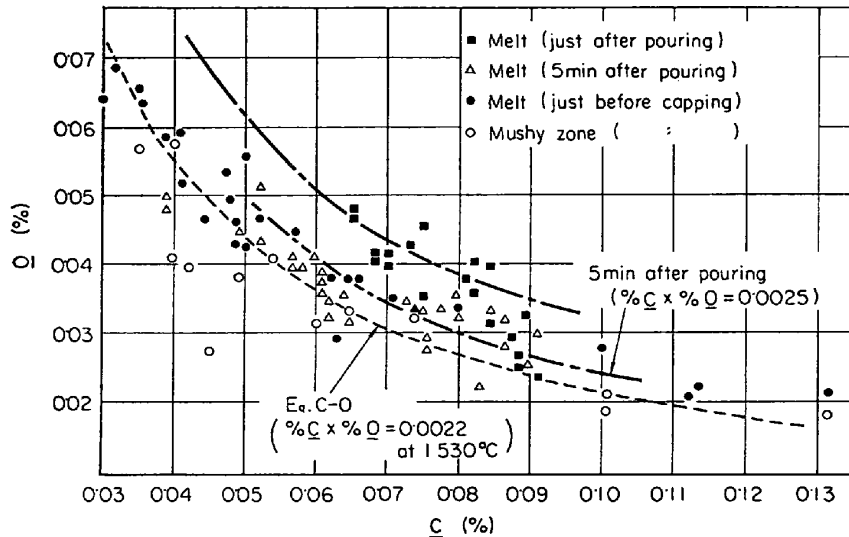


Fig. 6. C-O relations for melt and mushy zone after pouring.

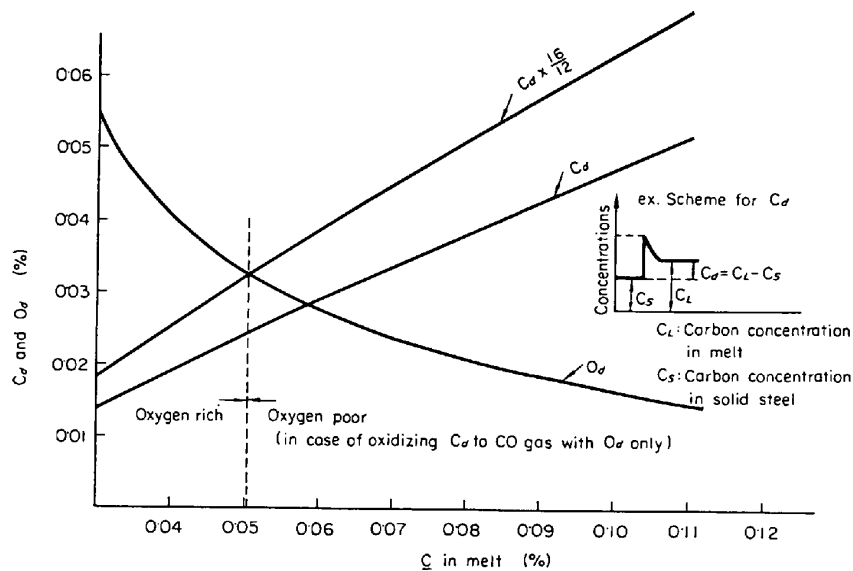


Fig. 7. Discharged carbon (C_d) and oxygen (O_d), caused by difference of solute solubility in melt and solid steel during solidifying, for the melt of $\%C \times \%O = 0.0025$.

いては別項で検討する。蓋掛け前の溶鋼と粘着層の成分 (C, Mn, S, O) については鋼塊の大きさによる差は認められず、またこれらの両層間の C, Mn, S については明白な差は認められなかつた (Table 3)。

注入後の C-O の挙動を Fig. 6 に示した。注入直後は平衡値よりやや高いが、5 min ではほぼ平衡値に達しており、それ以降残存溶鋼成分は平衡曲線に沿って推移している。すなわち、鋳型内の脱炭反応は平衡状態で進行しているものと考えられる。蓋掛け前の粘着層の C-O は溶鋼のそれより低目の傾向を示し、低炭素領域ほどこの傾向は顕著のようである。この現象は粘着層のサンプリング方法に問題があるのか、粘着層の生成機構に起因するのか、またほかの理由によるのかさだかではない。

4. 鋳型内の脱炭機構

4.1 鋳型内溶鋼炭素の変化

溶鋼成分の調査で、注入直後 C が 0.09% を境にして 0.09% 以上の場合蓋掛け前 C は注入直後 C より増加し 0.09% 以下では減少することがわかつた。この現象は次のように説明できると考える。

凝固のさい、固・液両相の溶解度差によつて溶質が溶鋼中に放出され、溶鋼は濃化される。この凝固時に放出される溶質量を求めるに凝固層濃度 (C_S) は、J. A. BURTON¹⁰⁾によつて与えられた式

$$C_S = K_O \cdot C_O = K_O \cdot C_L / \{K_O + (1 - K_O) \cdot e^{-f \cdot D}\}$$

を適用する。ここで K_O は平衡分配係数、 C_O , C_L はそ

Table 4. Data for calculation of concentration in solid C_s .

	C	O
k_0	0.292	0.184
f (cm/sec)	8.1×10^{-3}	8.1×10^{-3}
δ (cm)	3×10^{-2}	3×10^{-2}
D (cm ² /sec)	2.4×10^{-4}	3.0×10^{-4}

(see reference 4)

れぞれ固・液相界面および溶鋼本体での溶質濃度, f は凝固速度, δ は固・液界面での濃化層の厚み, D は拡散係数である. 計算に使用した数値を Table 4 に示した (f は注入後 5 min の値をとって一定とした). この C_s と溶鋼中の濃度 (C_L) との差 ($C_L - C_s$) が凝固時放出される溶質量で, 鋳型内溶鋼の \underline{C} , \underline{O} 関係である $\% \underline{C} \times \% \underline{O} = 0.0025$ における 放出 \underline{C} (C_d), \underline{O} (O_d) を溶鋼 \underline{C} に対して図示すると Fig. 7 になる. C_d を CO にするには $C_d \times 16/12$ の酸素がいる. Fig. 7 から C_d を O_d のみで十分酸化脱炭できる限界(これら C と O は 100% CO になるとして) は, 溶鋼 C が 0.05% のときで, これ以上の場合には残存溶鋼に C が濃化することになる.

これはあくまで大気中からの酸素の侵入がない場合の考えであるが, 現実には溶鋼表面はリミングアクションの間に大気と接触しているわけである. そこで当然酸素の侵入があるはずで, そのため本調査では境界点が C 高目の 0.09% 近傍にずれたものと考えられ, 空気酸化の影響が相当大きいことが考えられる. 鋼塊大きさによって溶鋼 t 当たりの空気との接触面積が相当異なるので, 蓋掛け前の残存溶鋼 C は鋼塊別に相当変わってくるのが予想される. しかし, Fig. 6 のように大差なく, 空気酸化についてはさらに深く検討を加える必要がある.

4.2 脱炭におよぼす空気酸化

リミングアクション中, 空気酸化が生じていることは本調査で明らかであり, 文献⁹⁾にも見られる. それほどの程度なのか測定データに基づいて計算した.

注入後蓋掛けまでの溶鋼からの脱炭量 (ΔC) は次のように計算できる.

$$\Delta C = W_L \times C_L - (W_S \times C_S + W_{SS} \times C_{SS} + W_{RL} \times C_{RL})$$

ΔC = 鋼塊当たりの脱炭量 (kg)

W_L = 注入溶鋼量 (kg) (実秤)

W_S = 蓋掛け前凝固量 (kg) (実測+計算)

W_{SS} = 蓋掛け前粘着層量 (kg) (実測+計算)

W_{RL} = 蓋掛け前残存溶鋼量 (kg) (実測+計算)

C_L = 注入直後の C (%) (分析)

C_S = 蓋掛け前凝固層の平均 C (%) (分析+計算)

C_{SS} = 蓋掛け前粘着層の C (%) (分析)

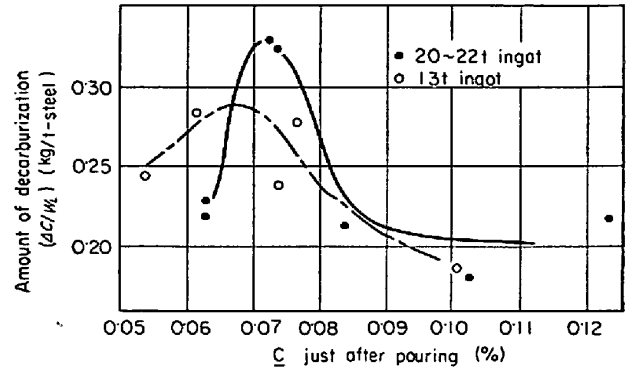


Fig. 8. Relation between \underline{C} just after pouring and the amount of decarburization.

$$C_{RL} = \text{蓋掛け前残存溶鋼 } C (\%) \quad (\text{分析})$$

ここで C_S は C_L , C_{RL} に対する凝固層 C を Fig. 7 中に示した式を使つて求め, これらの平均値をとつた. 他の数値は Table 2 と Table 3 を使つた. 上記の計算式に基づいて得た結果を利用して注入直後 C と脱炭量 ($\Delta C/W_L$) の関係を Fig. 8 に示した.

注入直後 C が 0.07% 前後のところでは最も脱炭量は多くなつてゐる.

次に, 空気酸化による侵入酸素量 (O_i) は,

$$O_i = (W_S \times O_S + W_{SS} \times O_{SS} + W_{RS} \times O_{RS} + \Delta C \times 16/12) - (W_L \times O_L)$$

O_i = 鋼塊当たりの侵入酸素量 (kg)

O_S = 蓋掛け前凝固層の平均 O (%) (分析+計算)

O_{SS} = 蓋掛け前粘着層の O (%) (分析)

O_{RS} = 蓋掛け前残存溶鋼の O (%) (分析)

O_L = 注入直後の O (%) (分析)

ここで O_S は C_S と同様求めた. 上式に基づき, 注入直後 C と侵入酸素量 ($O_i/W_L \times 22.4/32 \text{ Nm}^3$) の関係を Fig. 9 に示した. 脱炭量のと看に同様に $C = 0.07\%$ 前後のときに最も侵入酸素量は多くなつてゐる.

鋼塊当たりおよび鋼塊 t 当たりの脱炭量と侵入酸素量との関係を Fig. 10 に示した. この図から侵入酸素は大形, 小型鋼塊の区別なく, 鋼塊全体で脱炭された量に正

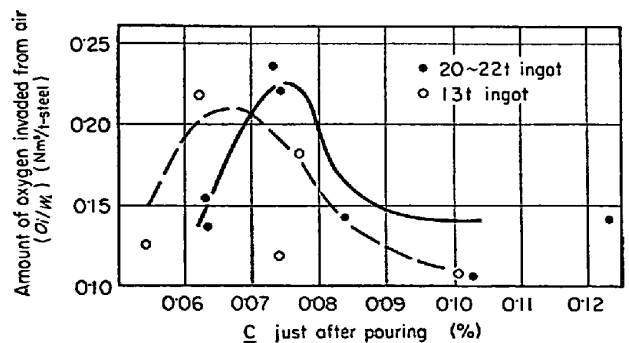


Fig. 9. Relation between \underline{C} just after pouring and the amount of oxygen invaded from air.

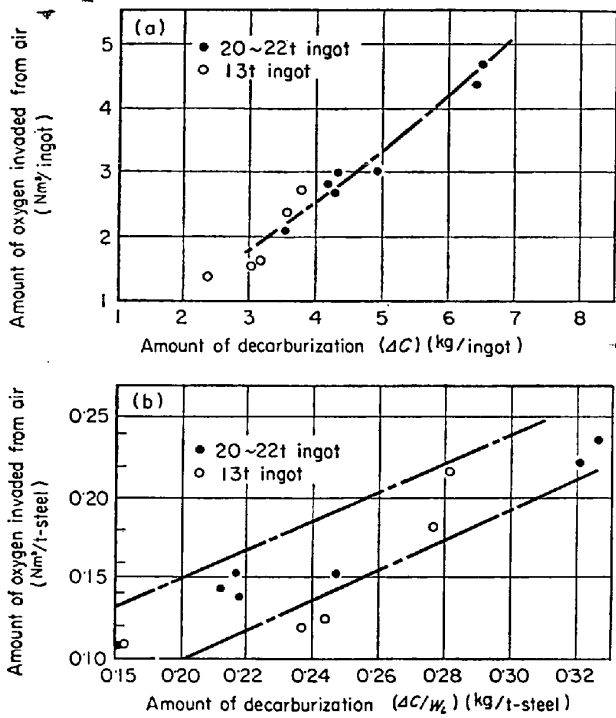
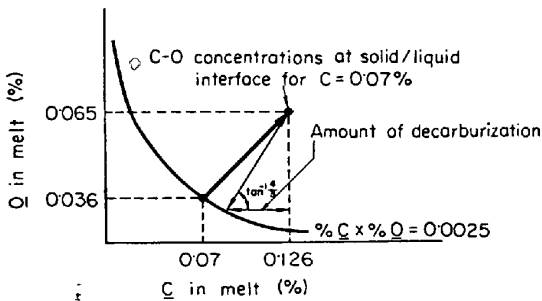


Fig. 10. Relation between the amount of decarburization and the amount of oxygen invaded from air per an ingot(a) and per ton of ingot (b).

(a) Condensed decarburization



(b) Equilibrium decarburization

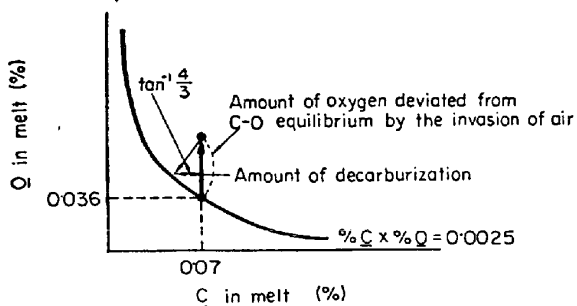


Fig. 11. Examples of condensed (a) and equilibrium (b) decarburization.

の直線関係があることがわかる。この関係から侵入酸素の溶鋼中への侵入過程は次のように考えられる。

凝固壁面での脱炭反応で発生したCO気泡が浮上する

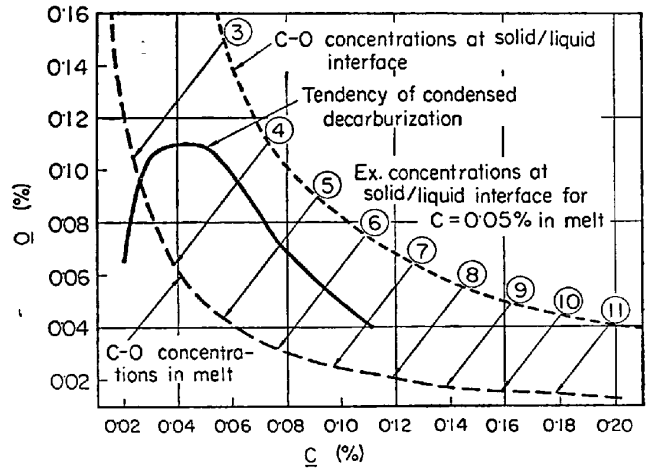


Fig. 12. Tendency of condensed decarburization.

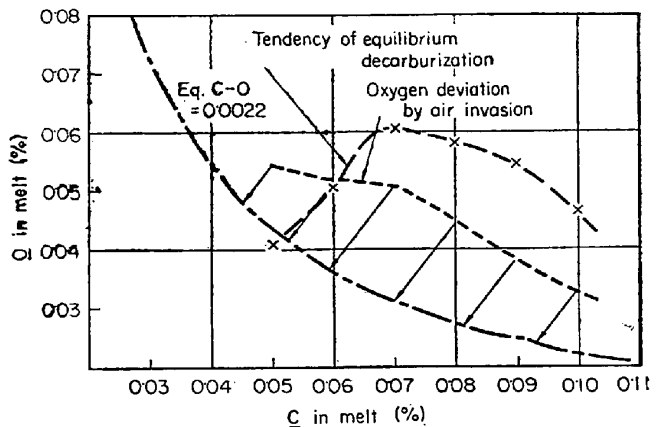


Fig. 13. Tendency of equilibrium decarburization considered the invasion of air.

ときに、酸化されていない新鮮な溶鋼面を大気中に露出させる。その露出した溶鋼面が大気中から酸素を吸収していくものと考えられる。このようなことから、大気からの酸化はリングアクションによる溶鋼の運動量に直接支配されるものであろう。

4.3 鑄型内の脱炭機構

リムド鋼の鑄型内脱炭機構は2つに大別できる。1つは、凝固壁面で凝固放出によつて濃化されたC、Oの反応に伴う脱炭反応(濃縮脱炭)、他の1つは、空気酸化に伴う溶鋼本体のC-O平衡値からのずれだけが壁面のCOの核発生域で起こる脱炭反応(平衡脱炭)である(Fig.11参照)。この2つの脱炭反応の傾向を検討すると下記ようになる。

4.3.1 濃縮脱炭

凝固に伴うC、Oの境界層における濃縮の程度を、境界層濃度(C₀)を既出のJ. A. BURTON¹⁰⁾の式を用いて計算し、溶鋼成分との対応をFig.12に示した。この図から溶鋼Cが0.04~0.05%のときに濃縮脱炭が最も激しくなることがわかる。境界層成分の平衡値からのずれ

だけの脱炭反応が濃縮とともに起こるわけであるから注入直後の状態を考えたときの濃縮脱炭の程度は平衡からのずれの程度で代表できる。

4.3.2 平衡脱炭

空気酸化に伴う平衡値からのずれによる反応であるが既述のように、空気酸化が溶鋼Cによつて一定でないので簡単にその傾向をつかむことは困難であるが、かりに空気酸化が一定であるとすると、溶鋼Cが高くなるにつれ平衡脱炭の傾向は大きくなる。実際は、C=0.07%前後のとき空気酸化が最も大きく、その前後では相当小さいことから考え、実際の平衡脱炭の傾向は Fig. 13 に示したように、C=0.07%前後にピークを持つタイプと考えられる。

4.3.3 鋳型内で実際に生じている濃縮脱炭と平衡脱炭の比較

凝固放出Oはすべて濃縮脱炭に使われるとすれば、濃縮脱炭量、 ΔC_C は、

$$\Delta C_C = (O_M - O_S/100) \times W_S \times 12/16$$

ΔC_C = 濃縮脱炭量 (kg)

O_M = 平均溶鋼O (%) = (注入直後O + 残存溶鋼O) / 2
(分析 + 計算)

O_S = 蓋掛け前凝固層の平均O (%) (分析 + 計算)

W_S = 蓋掛け前凝固量 (kg) (実測 + 計算)

から計算でき、

平衡脱炭量 = 全脱炭量 - 濃縮脱炭量

となる。上記式より求めた結果を Fig. 14 に示した。

溶鋼 C $\geq 0.05\%$ では、Cが高くなるにつれ濃縮脱炭量は減少し、平衡脱炭は 0.07% 前後にピークがある。いずれも 4.3.1~4.3.2 の項で推定した傾向とよく一致している。さらに、Fig. 15 のように溶鋼が上昇するにしたがい (平衡脱炭量)/(濃縮脱炭量)の比率が大きくなる。

5. 結 言

10~22 t の低炭素リムド鋼の注入後から蓋掛けまでの凝固過程と成分変動を調査し、それに基づいて、注入後の脱炭機構について空気酸化の影響を加味して定量的に検討した。その結果、鋳型内容の脱炭機構について下記のようなことがわかった。

- (1) 鋳型内容の脱炭反応は平衡に近い状態で進行する。
- (2) 注入後蓋掛けまでの溶鋼中脱炭量は 0.18~0.33 kg/t-鋼で、溶鋼 C=0.07% 前後のところで最も脱炭量が多い。
- (3) 注入後蓋掛けまでの大気中から溶鋼への侵入酸

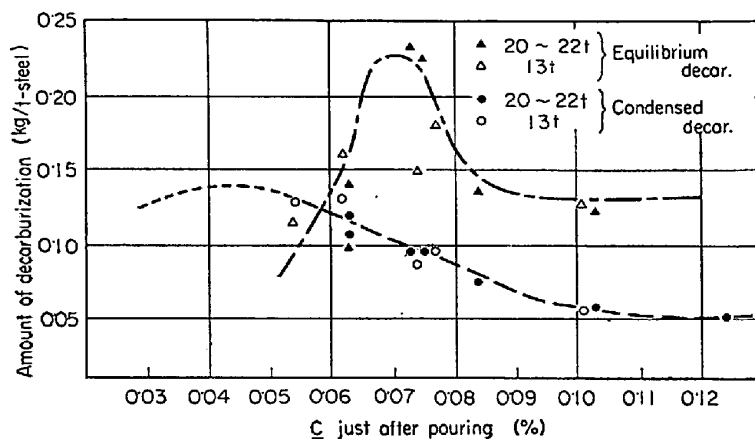


Fig. 14. Relation between \underline{C} just after pouring and the amount of condensed or equilibrium decarburization.

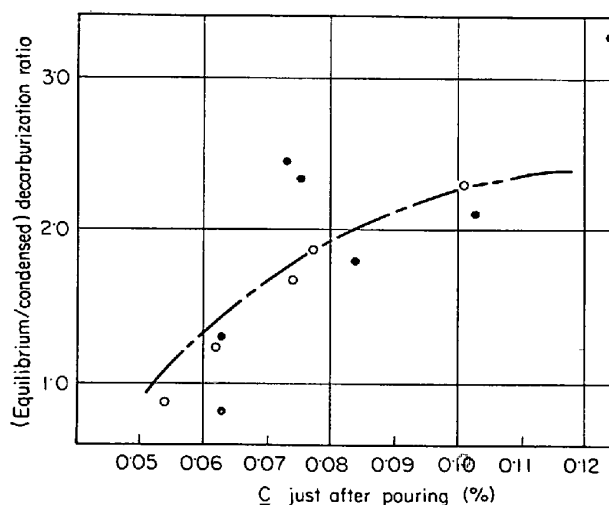


Fig. 15. Relation between \underline{C} just after pouring and (equilibrium/condensed) decarburization ratio.

素量は 0.10~0.24 Nm³/t-鋼で、溶鋼 C=0.07% 前後のところで最も多い。

(4) 溶鋼からの全脱炭量と侵入酸素量は正の直線関係を有する。

(5) 脱炭機構は濃縮脱炭と平衡脱炭とが考えられ、それぞれ溶鋼 C が 0.05% 前後、0.07% 前後で実際の凝固過程では最大になる。

(6) 溶鋼Cが高くなるにつれ、(平衡脱炭量)/(濃縮脱炭量)の比が大きくなる。

文 献

- 1) A. HAYES and J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc. AIME, 135(1939), p. 85
- 2) A. HULTGREN and G. PHRAGMEN: Trans. Met. Soc. AIME, 135(1939), p. 133
- 3) 石原: 鉄と鋼, 40(1954)4, p.403, 40(1954)5, p.487
- 4) P. NILLES: J. Iron Steel Inst., 202(1964), p.601
- 5) E. SCHÜRMAN, P. HADJISAROSO, and O. PETER: Stahl u. Eisen, 85(1965), p. 61
- 6) 松野, 岡野: 鉄と鋼, 52(1966), p. 1522
- 7) 榊井, 佐藤, 大久保, 三好: 鉄と鋼, 53(1967), p.382
- 8) 菅沢, 池田, 丸川, 荒木: 鉄と鋼, 54(1968)8, p. 888
- 9) J. A. BURTON, R. C. PRIM, and P. SLICHTER: J. Chem. Phys., 21(1953), p. 1987