

文 献

- 1) 泉田: 鉄と鋼, 51 (1965) 10, p. 285
- 2) 一戸: 鉄と鋼, 52 (1966) 10, p. 1681
- 3) 泉田, 中川: 鉄と鋼, 53 (1967) 13, p. 1521
- 4) H. M. RICHARDSON: Special report, 77 (Clean Steel), p. 57
- 5) J. CADEK: Iron & Coal, 182 (1961), p. 73
- 6) S. BAECKSTRÖM: M. Jernkontorets Ann., 137 (1953), 4, p. 117
- 7) A. HULTGELN: Metal Technology, 15 (1948), T.P. 2418

キルド鋼の大型介在物中の CaO の混入源を追求するために, 放射性焼石灰 ^{45}CaO を 60 t 電気炉鋼滓に投入して実験した結果, 以下のことが判明した.

(1) 出鋼後取鍋を保持することは, 溶鋼中に捲き込んだ介在物を浮上分離させる効果が大きく, 10min間の取鍋保持により最初の介在物総量の40%まで減少する.

(2) キルド鋼中の大型介在物には平均4.7%の CaO が含まれているが, このうち 50~70% は電気炉滓から混入したものである.

リムド鋼の凝固に関する 2, 3 の考察*

成 田 貴 一*

Some Consideration on Solidification of Rimmed Steel

Kiichi NARITA

Synopsis:

The solidification of rimmed steel and the segregation of the elements in the solidified steel are described and discussed.

Experimental results show that the primary blowholes created in the solidifying ingot are very small compared with normal rimmed steel ingot. It will be due to the fact that molten steel of this work are poured more slowly than in ordinary operation. During the solidification with rimming, carbon and sulphur are most remarkably segregated, and phosphorus, not so much as them, white manganese is hardly segregated.

From the autoradiography of ^{198}Au on the cross-section of ingots, it is observed that the solid-liquid interface during the rimming period is very smooth and solidification velocity of liquid steel is reduced from the bottom to the top of ingot. And also the solidification velocity is decreased by the existence of blowholes too. The experimental equations of the solidification velocity are as follows:

$$A_m \cdots \cdots x = 2.15 (\sqrt{t} - 0.37)$$

$$B_m \cdots \cdots x = 2.22 (\sqrt{t} - 0.35)$$

$$C_m \cdots \cdots x = 2.28 (\sqrt{t} - 0.32)$$

$$D_m \cdots \cdots x = 2.00 (\sqrt{t} - 0.25)$$

Symbols A, B, C and D show the portions corresponding to 1/5, 2/5, 3/5 and 4/5 in the height of 10 t flat steel ingot (1800 mm) respectively, and subscripts *u*, *m* and *l* show upper, middle and lower parts in each portion respectively, *x* is the thickness of solidified steel (cm) and *t*, time (min). The thickness of the impure layer ahead of the solid-liquid interface, which, in generally, depends on the solidification velocity of liquid steel, is decreased from the bottom to the top of ingots where the rimming action occurs more violently.

Moreover, by the fundamental consideration based on "BURTON's theory", it is clarified that the CO evolution from the rim-layer during solidification is more intense in low-manganese content ingot than in high-manganese one, and also that the amount of CO evolved is, in either kinds of ingot, much more at the top of ingot than the bottom. This result is very interesting in relating with the powerfulness of rimming action, the degree of deoxidation and the static pressure of liquid steel.

(Received Feb. 15, 1968)

* 昭和42年10月本会講演大会討論会にて発表 昭和43年2月15日受付

** (株)神戸製鋼所中央研究所 工博

Table 1. Experimental detail.

(a) Sulphur removal from hot metal by the duoritical mixing converter

Heat	DM treatment	C (%)	Si (%)	Mn (%)	P (%)	S (%)	Desulfurization ratio (%)
K 1, 2, 3	Before	4.53	0.83	0.75	0.112	0.046	87
	After	4.65	0.80	0.76	0.114	0.006	
K 4, 5, 6	Before	4.55	0.78	0.62	0.121	0.035	88
	After	4.25	0.78	0.58	0.119	0.004	

(b) Detail of steel-making

Item		K 1, 2, 3	K 4, 5, 6
Charge materials	Hot metal (kg)	34900	34000
	Steel scrap (kg)	6400	7400
	Total (kg)	41300	41400
	Burnt lime (kg)	1790	1400
	Scale (kg)	900	900
	Fluor spar (kg)	61	49
Hot metal ratio (%)		84.5	82.0
Blowing time (min)		22.00	21.05
Tapping time required (min)		3.26	5.45
End point temp. (°C)		1638	1628
Tapping temp (°C)		1607	1599
Ladle additions	HC Fe-Mn (kg/t)	0.54	3.39
	Al (g/t)	135	52
	Coke (kg/t)	0.81	0.52
Total weight of metallic product (kg)		37150	38280
Killing time (min)		3	3

(c) Chemical composition of liquid steel at pouring (%)

Ingot No.	C	Si	Mn	P	S
K 1	0.10	tr	0.25	0.017	0.01
K 2	0.12	tr	0.26	0.019	0.01
K 3	0.11	tr	0.25	0.018	0.01
K 4	0.13	tr	0.39	0.015	0.01
K 5	0.13	tr	0.39	0.014	0.01
K 6	0.13	tr	0.39	0.015	0.01

1. 緒 言

本研究は鉄鋼協会、金属学会および学術振興会の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の補助金の交付をうけ、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に関する総合的な研究の1部である。

リムド鋼の凝固ならびに偏析現象については、これまでも多くの研究が発表されているが^{1)~8)}、本研究に用いた鋼塊はSの非常に少ない溶銑を1部配合してつくつた低Sリムド鋼であり、しかも比較的におそい速度で鑄込まれた鋼塊であること、などの点において通常のリムド鋼と若干おもむきを異にした面もあり、またトレーサーを用いてリム層の各位置における凝固速度を測定し、リムド鋼の凝固現象について2, 3の検討を試みたので、本報では参考までにそれらの結果を報告する。

なお凝固ならびに偏析現象の解析に際しては、若干の問題点はあるが、現状ではやはり BURTON⁹⁾、NILLS¹⁰⁾らの取扱いがもつとも統合的であり、また一般的でもあるので、それにもとづいて検討をおこなうことにした。

2. 実験鋼塊の溶製および造塊

本実験鋼塊は共同研究の範囲内ではC量のやや高いリムド鋼であり(鍋下: 0.10~0.13%), Mn量を2水準、取鍋内溶鋼中のAl添加量を2水準および鑄込過程における鑄型内溶鋼中のAl添加量を3水準に組み合わせた鋼塊であり、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DMコンバーター*によつて脱硫処理をほどこした溶銑約10tを通常の溶銑にまぜあわせて主原料と

し、通常操業の条件にしたがつて溶製した。製鋼条件および鍋下における溶鋼の化学成分組成をTable 1に、また造塊時における観察結果と鑄型内の溶鋼および浮揚スカム中の化学成分の変化をTable 2に示す。

すなわち出鋼後、取鍋内の溶鋼を10t扁平鑄型(底面: 630×1550mm, 上面: 570×1510mm, 高さ: 1800mm)に上注ぎ法によつて鑄込んだ。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鋼塊については、鑄込完了後4min, 8minおよび12minの各時点でトレーサーとしてAuを30~40gずつ3回にわたり、計約100gを分割投入した。造塊過程における観察結果によれば、Table 2に示したようにリミング

* DMコンバーター (Duoritical Mixing Converter) による溶銑の脱硫処理条件はつぎのとおりである。

DMコンバーター: 12t容量, 炉内径1578mm, 変芯数122mm, 脱硫剤: CaC₂ 約10kg/t, 脱硫処理: K1~3 heat 1207°C, K4~5 heat 1211°C, 回転数 60ppm, 14sec(正)→3sec(停止)→14sec(逆)回転。

Table 2. Characteristic data of the experimental steel ingot.

Ingot No	Pouring temp.(°C)	Al, in mould (g/l)	Pouring speed (mm/min)	Rimming progress time (min)	Rimming intensity	Liquid steel and scum compositions in rimming period										Capping time (min)	Degree of effervescence for casting level in mould (mm)	Degree of shrinkage for casting level in mould	Ingot top shape
						C	Mn	P	S	O	SiO ₂	FeO	Al ₂ O ₃	MnO					
K1	1516	7.2	259	0	Slightly strong	0.10	0.29	0.019	0.007	0.022	12.84	18.50	18.56	45.12	13	0	100		
				6	"	0.10	0.29	0.020	0.008	0.018	5.76	42.75	8.73	39.73					
				12	"	0.09	0.29	0.022	0.010	0.020	4.32	44.46	6.64	41.01					
K2	1530	31.5	248	0	Ordinary	0.11	0.31	0.018	0.007	0.029	8.68	26.65	19.00	39.75	12.1	0	40		
				6	"	0.11	0.29	0.020	0.008	0.024	6.56	32.47	14.93	40.59					
				12	"	0.10	0.30	0.021	0.010	0.020	5.80	34.72	12.56	41.86					
K3	1516	62.6	249	0	"	0.10	0.28	0.018	0.008	0.045	6.54	27.48	19.90	40.73	12.5	0	80		
				6	"	0.10	0.29	0.019	0.008	0.021	5.16	34.31	16.43	39.17					
				12	"	0.10	0.33	0.022	0.010	0.017	4.78	32.69	15.55	41.15					
K4	1501	14.0	289	0	"	0.11	0.43	0.016	0.007	0.011	10.53	29.51	13.40	43.02	15	35	50		
				6	"	0.11	0.42	0.018	0.008	0.018	6.12	36.65	9.72	45.51					
				12	"	0.10	0.42	0.020	0.010	0.016	5.35	39.17	9.11	45.65					
K5	1516	29.4	310	0	"	0.11	0.43	0.017	0.008	0.028	9.68	25.32	18.88	40.72	13.4	15	45		
				6	"	0.10	0.40	0.017	0.008	0.020	7.61	21.98	16.32	51.95					
				12	"	0.10	0.40	0.020	0.010	0.020	5.87	33.36	14.16	43.30					
K6	1508	60.0	275	0	"	0.11	0	0.016	0.008	0.023	8.23	25.66	17.51	41.36	14	15	50		
				6	"	0.11	0.41	0.018	0.008	0.019	7.61	30.32	16.23	42.21					
				12	"	0.09	0.38	0.020	0.009	0.015	6.19	31.65	15.01	41.65					

強さは K1 鋼塊がやや強い程度であり、とくに Al 添加量との関係はほとんど認められなかつた。またスカムは casting 完了後、漸次増加する傾向があり、いずれの場合も FeO および MnO が主成分であり、スカム中の FeO 量は時間の経過とともに増加し、この傾向はリミング作用のやや強い K1 鋼塊においてとくに顕著である。一方スカム中の MnO 量には大きな変化は認められないが、Al₂O₃ および SiO₂ 量はスカムの増加とともに漸次減少する傾向がある。なおスカム中の Al₂O₃ 量は Al 添加量が多い場合ほど多い傾向がある。

3. 実験結果

3.1 鋼塊の組織および成分偏析

上記のようにしてつくつた各鋼塊を長辺の 1/2 点で縦方向に切断し、その 1 つを鋼塊における試験に供し、他の 1 つを圧延材 (加工比 ≥ 5) における試験に供した。

鋼塊のマクロ腐食組織は K1~K6 鋼塊を通じて大体同じであるが、通常のリムド鋼塊と比べて異なる点は 1 次気泡すなわち管状気泡が小さくしかも非常に少ないという点であり、Photo. 1 または 3.2 項の Photo. 3 に示したように鋼塊の底部 D および E に相当する位置に若干認められる程度である。このような現象については、BELDING¹⁰⁾、HULTGREN、PHRAGMÉN¹¹⁾らによつても指摘されており、CO 気泡の発生が顕著な場合には溶鋼の動きもはやく、凝固面から気泡が洗い流されるので、1 次

気泡は生成されがたいといわれている。またソ連¹¹⁾における研究では casting 型内における溶鋼の上昇速度を非常におそくすることにより、1 次気泡帯を除くことができるといわれている。いずれにしても本実験鋼塊の場合は溶鋼のリミング強さの割合に Table 2 にみられるように casting 速度 (湯上り速度: 248~310 mm/min) がおそいことによるものであると考えられる*。なお前記のように本実験鋼塊における S 量は通常のリムド鋼塊に比べてかなり少なく、0.01% 程度であり、慣用のサルファー・プリント試験における印画の条件下では Photo. 1 に示したように黒化度のうすいプリント組織しか得られない。その他の点については通常のリムド鋼の組織と大差はない。なお 1 次気泡が小さくしかも非常に少ないため、スキンとリム層との境界はあまり明りようでないが、リム層の厚さは Mn の少ない K1~K3 鋼塊のほうが Mn の多い K4~K6 鋼塊よりも厚く、また K1~K3 鋼塊では Al 添加量の少ない鋼塊ほど厚く、溶鋼の脱酸度から推定されるリミング強さならびにそれから予想される傾向にほぼ対応している。

つぎに各鋼塊の縦断面における化学成分の偏析状態を調べた結果を示すと Fig. 1 のとおりであり、鍋下溶鋼

* 基礎共同研究における通常のリムド鋼の casting 速度 (湯上り速度) を示すとつぎのとおりである。

八幡製鉄: 820~1180 mm/min, 富士製鉄: 522~1300 mm/min,
川崎製鉄: 1314~1620 mm/min, 日本鋼管: 360~410 mm/min,
住友金属: 490~671 mm/min.

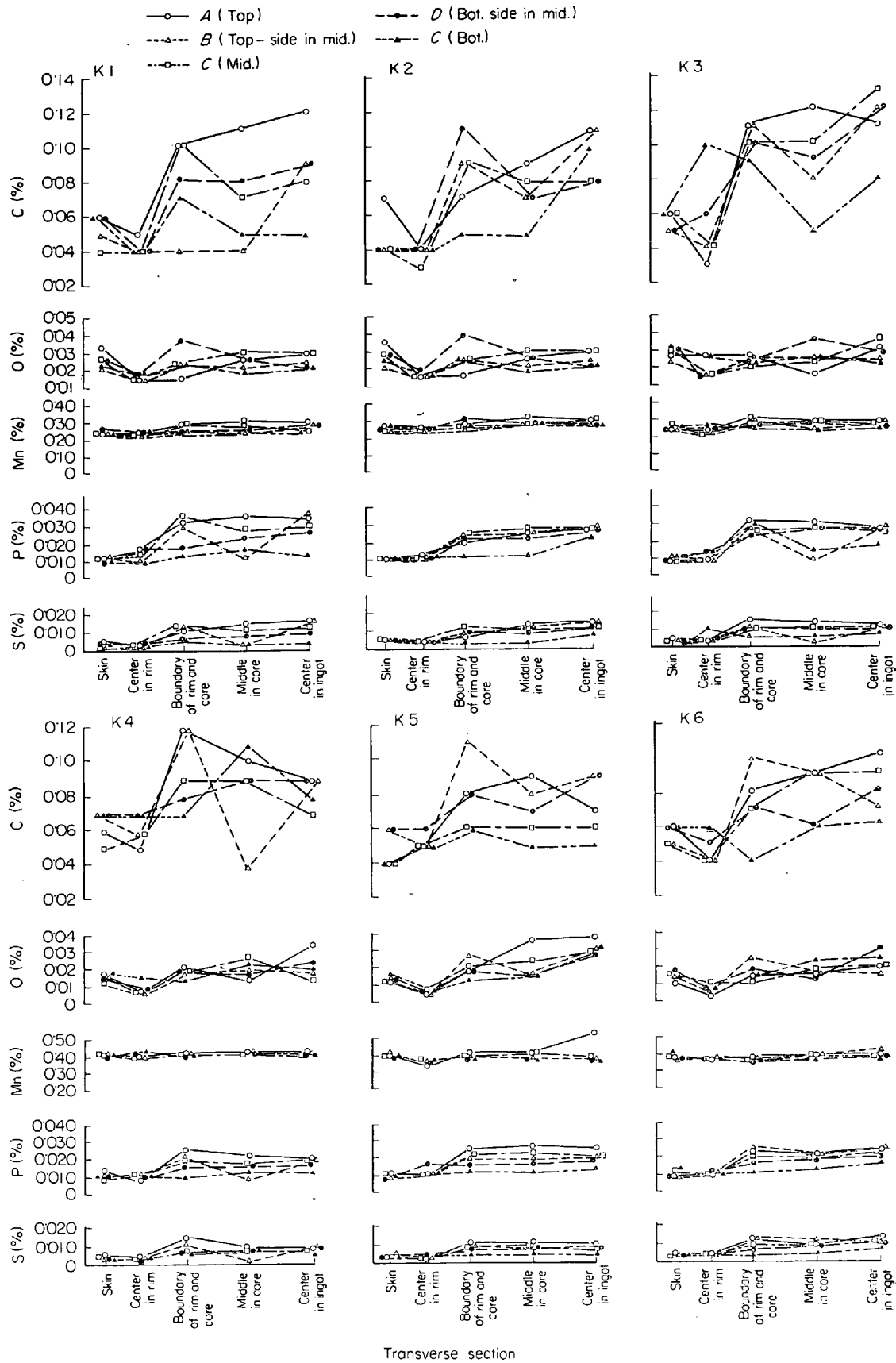


Fig. 1. Distribution of the elements in steel ingot.

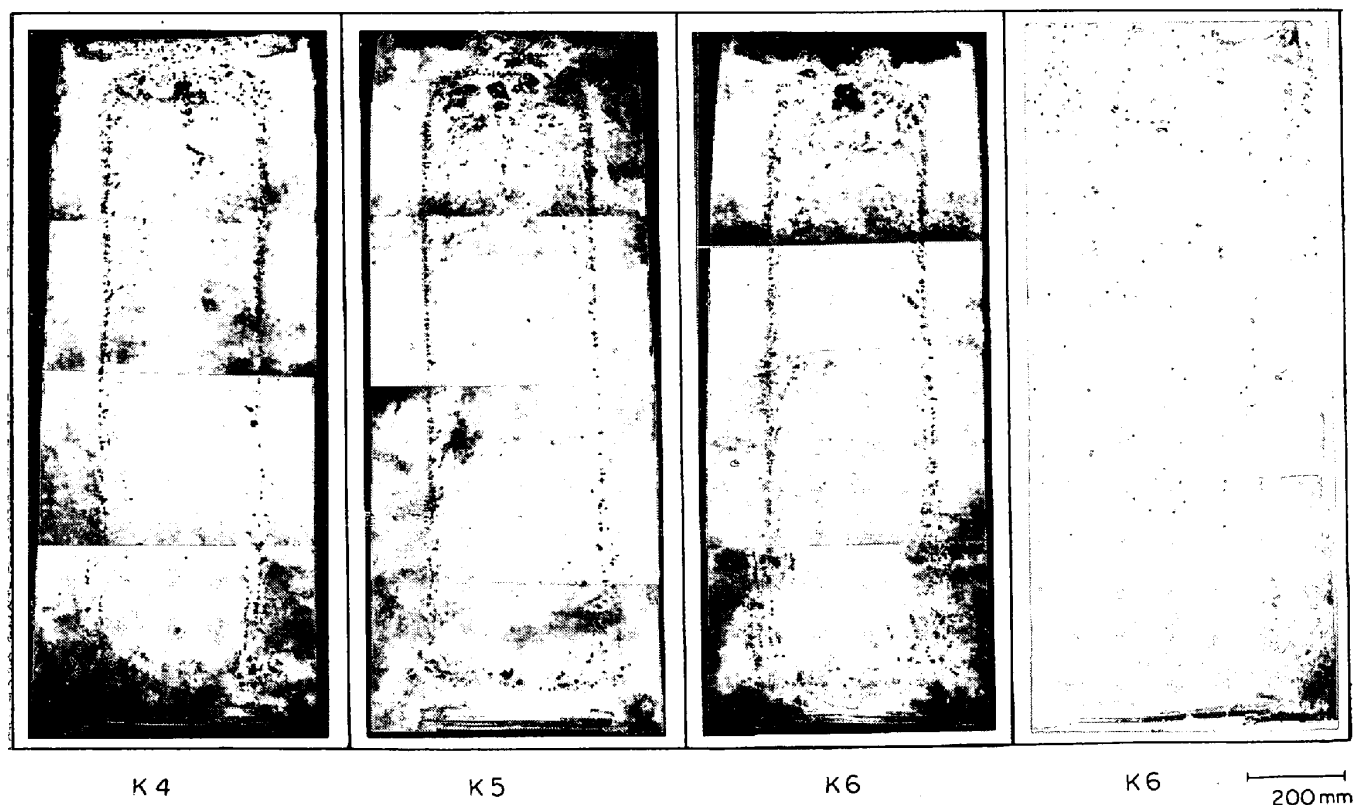


Photo. 1. Macroscopic etched structure and sulphur-printing structure of rimmed steel ingot
(Longitudinal cross-section in direction of the short-axis of 10 t flat-ingot. $\times 15/200$) (7/10)

Table 3. Segregation coefficient* of the elements in center in rim zone.

Element	Position in ingot	K 1	K 2	K 3	K 4	K 5	K 6
C	A	0.50	0.62	0.73	0.62	0.62	0.69
	B	0.60	0.62	0.64	0.54	0.62	0.69
	C	0.60	0.75	0.64	0.54	0.62	0.69
	D	0.60	0.62	0.45	0.46	0.54	0.61
	E	0.60	0.62	0.09	0.46	0.62	0.54
Mn	A	0.00	0.00	0.00	0.00	0.13	0.08
	B	0.00	0.04	0.00	0.15	0.08	0.05
	C	0.00	0.04	0.04	0.15	0.05	0.05
	D	0.00	0.00	0.00	0.00	0.08	0.05
	E	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.05
P	A	0.00	0.31	0.39	0.33	0.14	0.33
	B	0.24	0.37	0.39	0.20	0.14	0.27
	C	0.12	0.37	0.39	0.20	0.14	0.23
	D	0.23	0.37	0.17	0.20	0.00	0.20
	E	0.29	0.31	0.11	0.20	0.14	0.27
S	A	0.67	0.67	0.67	0.50	0.70	0.50
	B	0.75	0.67	0.67	0.50	0.60	0.60
	C	0.67	0.67	0.67	0.60	0.60	0.50
	D	0.67	0.67	0.58	0.70	0.50	0.50
	E	0.75	0.58	0.00	0.50	0.50	0.60

* $1 - (x(\%) \text{ center in rim zone analysed} / x(\%) \text{ pouring-sample analysed})$

の分析値を比較の基準にすると、Mn についてはスキン-リム層とコア部とでほとんど差はないが、他の成分はいずれもスキン-リム層では負偏析、コア部では正偏析を示している。一般に鋼塊における成分偏析は溶鋼中の溶質成分の固相および液相に対する溶解度の差、凝固速度ならびに凝固の進行過程で成長しつつある結晶間に濃化液が補足されることなどに基因するが、リムド鋼ではこの鋼種特有のリミング作用を伴うのでキルド鋼とは異なった偏析傾向を示す。そこでリミング作用の影響がもつとも大きいと考えられるリム層について鋼塊の分析値と鍋下溶鋼の分析値との比をもつて偏析率を示すと Table 3 のとおりである。すなわちリミング時の凝固過程においても C および S がもつとも偏析しやすく、P がこれにつぎ、Mn はほとんど偏析を示さないことがわかる。

なお後述の取り扱いにおいて鑄型内溶鋼中の溶質濃度をいろんな計算に使用するので、鑄込完了後、各時期に鑄型内溶鋼中より分析試料を採取し、各成分の濃度変化を調べた結果を Fig. 2 に示す。この結果によれば、リミング過程を通じ、C および O は程度の差はあるが減少し、固相/液相界面でほとんど反応にあずからない P および S は漸次増加する傾向があり、Mn は分析誤差の範囲内でほとんど変化しない。

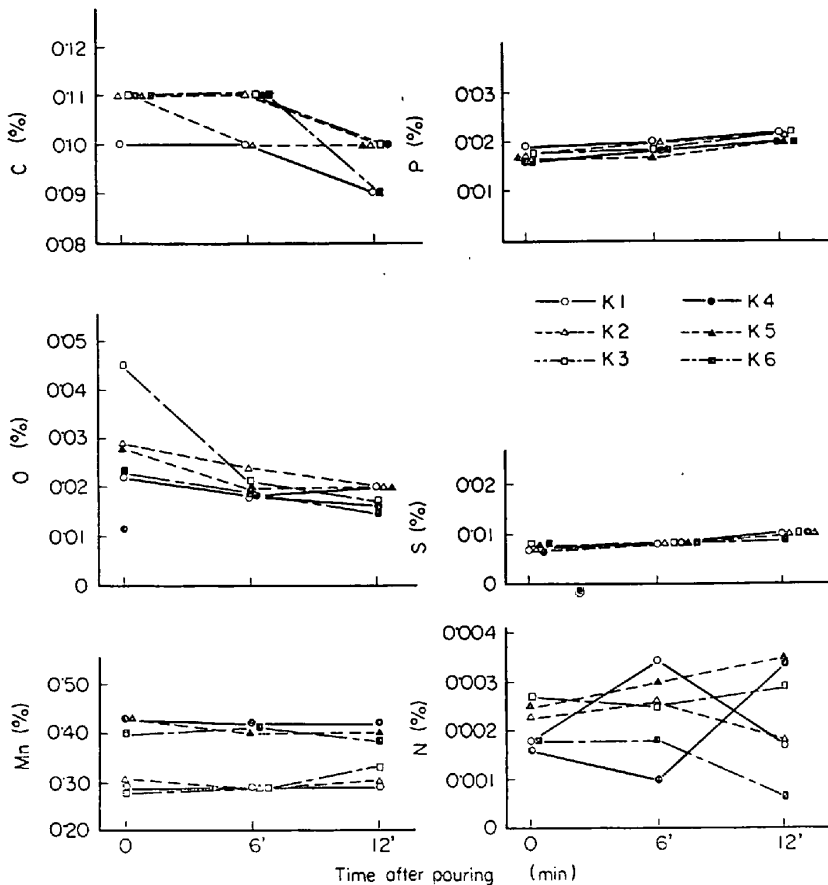


Fig. 2. Behavior of the elements in the liquid steel in mould.

3.2 凝固速度の測定

前記 2 章に述べたように鋳込完了後、蓋置までの間に 4min 間隔で 3 回にわたって Au を添加した鋼塊を長辺

の 1/2 点で縦方向に切断し、その断面より厚さ約 2 mm の板状試料を採取し、表面をみがいて仕上げ、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り出して約 40hr 放置したのち、X 線フィルムを用いて β 線マクロ・オートラジオグラフを撮影し、 ^{198}Au によつて凝固の進行状況を観察し、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。そのオートラジオグラフの 1 例を示すと Photo. 2 のとおりである。

以上の実験結果より、少なくともリム層の凝固過程においては凝固式 $x = K(\sqrt{t} - C)$ が成立すると仮定し、凝固層の厚さ x (cm) と時間 t (min) との関係より K および C を求めると凝固速度 $f = dx/dt$ は Table 4 に示した諸式であらわされる。なお通常 t は鋳込が完了した時点を中心とした経過時間をあらわす場合が多いが、実際には鋳込中に鋼塊の下部から順次凝固が進行するので、本実験では鋳込過程で溶鋼面が鋳型内位置 (高さ) の各水準に達した時

を起点として測つた時間であらわした。また投入した Au がその時点における凝固面に到達する時間はリミング作用とあいまつて非常にはよいことが知られているので無視することにした^{12)~14)}。

Table 4. Solidification velocity of liquid rimmed steel.

A_m	$x = 2.15(\sqrt{t} - 0.37), f(t) = 1.08 \times \frac{1}{\sqrt{t}}, f(x) = \frac{2.31}{x + 0.80}$
B_m	$x = 2.22(\sqrt{t} - 0.35), f(t) = 1.11 \times \frac{1}{\sqrt{t}}, f(x) = \frac{2.44}{x + 0.78}$
C_m	$x = 2.28(\sqrt{t} - 0.32), f(t) = 1.14 \times \frac{1}{\sqrt{t}}, f(x) = \frac{2.32}{x + 0.73}$
K 5 D_m	$x = 2.45(\sqrt{t} - 0.03), f(t) = 1.28 \times \frac{1}{\sqrt{t}}, f(x) = \frac{3.00}{x + 0.07}$
D_l	$x = 2.36(\sqrt{t} - 0.15), f(t) = 1.18 \times \frac{1}{\sqrt{t}}, f(x) = \frac{2.80}{x + 0.35}$
K 6 D_u	$x = 2.24(\sqrt{t} - 0.26), f(t) = 1.12 \times \frac{1}{\sqrt{t}}, f(x) = \frac{2.51}{x + 0.58}$
D_m	$x = 2.00(\sqrt{t} - 0.25), f(t) = 1.00 \times \frac{1}{\sqrt{t}}, f(x) = \frac{2.00}{x + 0.50}$
D_l	$x = 2.03(\sqrt{t} - 0.20), f(t) = 1.02 \times \frac{1}{\sqrt{t}}, f(x) = \frac{2.02}{x + 0.41}$

(Note) A, B, C and D show the portions corresponding to 1/5, 2/5, 3/5 and 4/5 in the height of 10 t flat steel ingot (about 1800mm) respectively, and u, m and l show upper middle and lower parts in each portion respectively. x and t are the thickness of solidified steel (cm) and time (min), respectively. f is the solidification velocity (cm/sec).

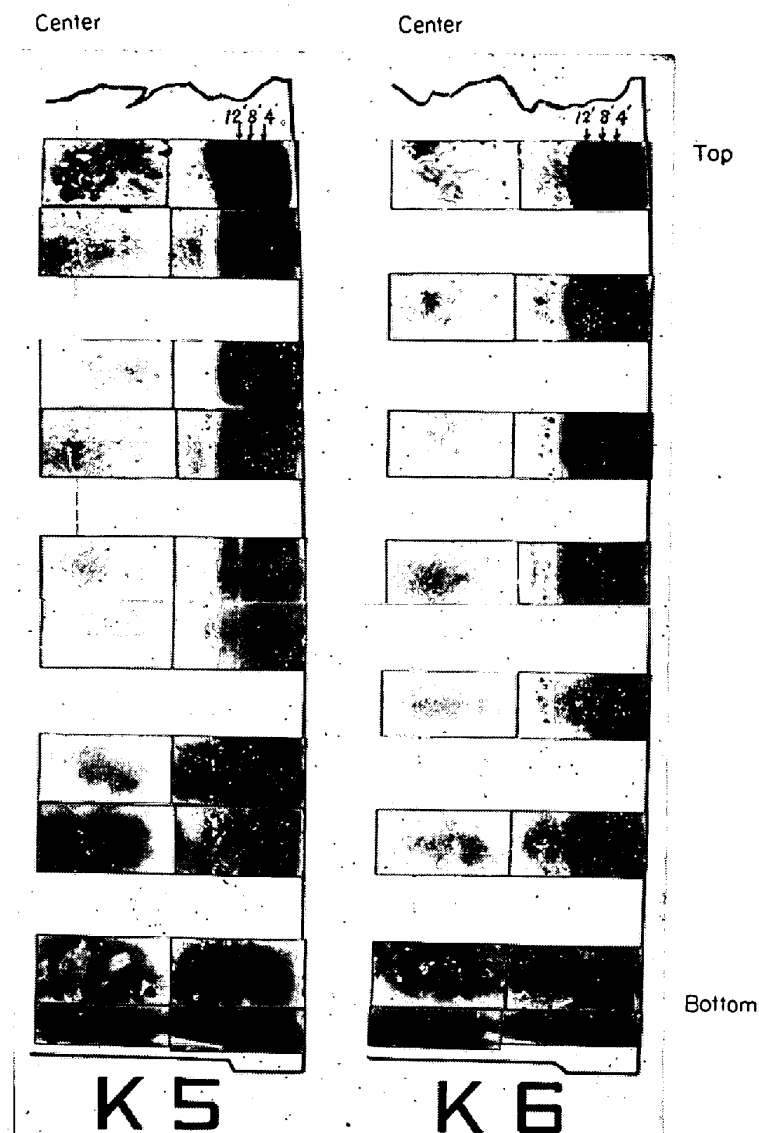


Photo. 2. Autoradiographs showing the distribution of ^{198}Au in the longitudinal cross-section of 10t flat- ingot of rimmed steel.

本実験鋼塊の底部側は通常のリムド鋼塊に比べて1次気泡が非常に少なく、かつ小さいとはいえPhoto. 3に示したように管状気泡の発生が認められ、またさきに示した ^{198}Au によるオートラジオグラフにおいても凝固面はかなり不明りようであり、正確にその位置を観察することはむずかしい。そこで鋼塊の底部側についてはリム層の各位置より径約1mmの部分について分析試料を採取し、放射化分析法によつて ^{198}Au を定量し、その濃度分布より凝固面の位置を決定した。Table 4に示した鋼塊の底部側の凝固速度はこのような方法によつて凝固層の

厚さを決定し、それより求めた結果を示したものである。Table 4によれば、 K の値は鋼塊の頭部から底部にかけて順次大きくなるが、気泡の介在する底部側では K の値がかなり変動しており、気泡の存在によつて凝固がおくれることがわかる。なお C の値は鋼塊の底部から頭部にかけて大きくなる傾向があり、これは底部では鋳込の初期における凝固開始のおくれが少なく、頭部では鋳型がかなり加熱された状態になつてから溶鋼が到達するので、凝固開始の時点がそれだけおくれることを意味すると考えられる。

3.3 凝固面の観察

上記3.2項に述べた本実験鋼塊の ^{198}Au による β 線マクロ・オートラジオグラフの観察結果によれば、リム層の凝固過程における凝固面は比較的平滑である。もちろんオートラジオグラフにおける解像力は実験に使用する放射性同位元素の核種、試料の厚さ、フィルムの種類、露出時間などによつて異なるが、本実験の条件下で得られたオートラジオグラフにおける解像力は約0.1mmである。またPhoto. 4はリミング過程における溶鋼の凝固面と溶鋼の過冷によつて“dendritic solidification”¹⁴⁾を呈するキルド鋼溶鋼の凝固面を参考までに比較したものである。

リミング時における溶鋼の流動速度についてはあきらかでないが、放射性同位元素の移動・拡散状況、リミング作用の観察結果、キルド鋼の場合について実測されている溶鋼の流動速度などから推定すると少なくとも500cm/min以上であると考えられる¹⁴⁾¹⁵⁾。一方リム層域における溶鋼の凝固速度は本実験結果によれば 10^{-1}cm/min のオーダーである。すなわちリム層域における凝固面は拡散層を境としてはげしく運動している溶鋼と接しているわけであり、しかも溶鋼の上昇速度と凝固速度との比は数1000倍以上である。したが

つて凝固面には温度の高い溶鋼が絶えず補給されており、液相中における温度分布は固相-液相界面から離れるにつれてやや上昇気味になり、また組成的過冷現象もほとんど無視しうる状態にあるので、ほぼ平面的な凝固面をもつて凝固が進行するものと考えられる。

3.4 凝固現象の解析¹⁵⁾

(a) 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、凝固面の液相側の前面に溶質元素の濃化現象が生ずる。したがつて

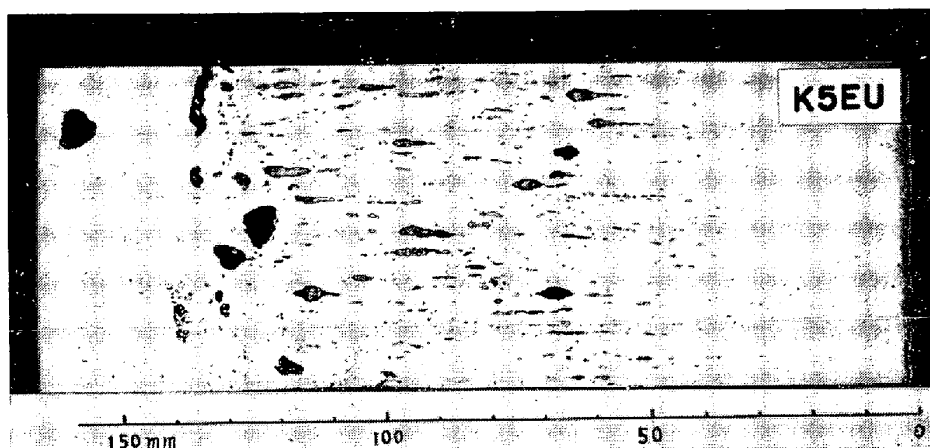


Photo. 3. Primary blowholes in the bottom side of rimmed steel ingot.

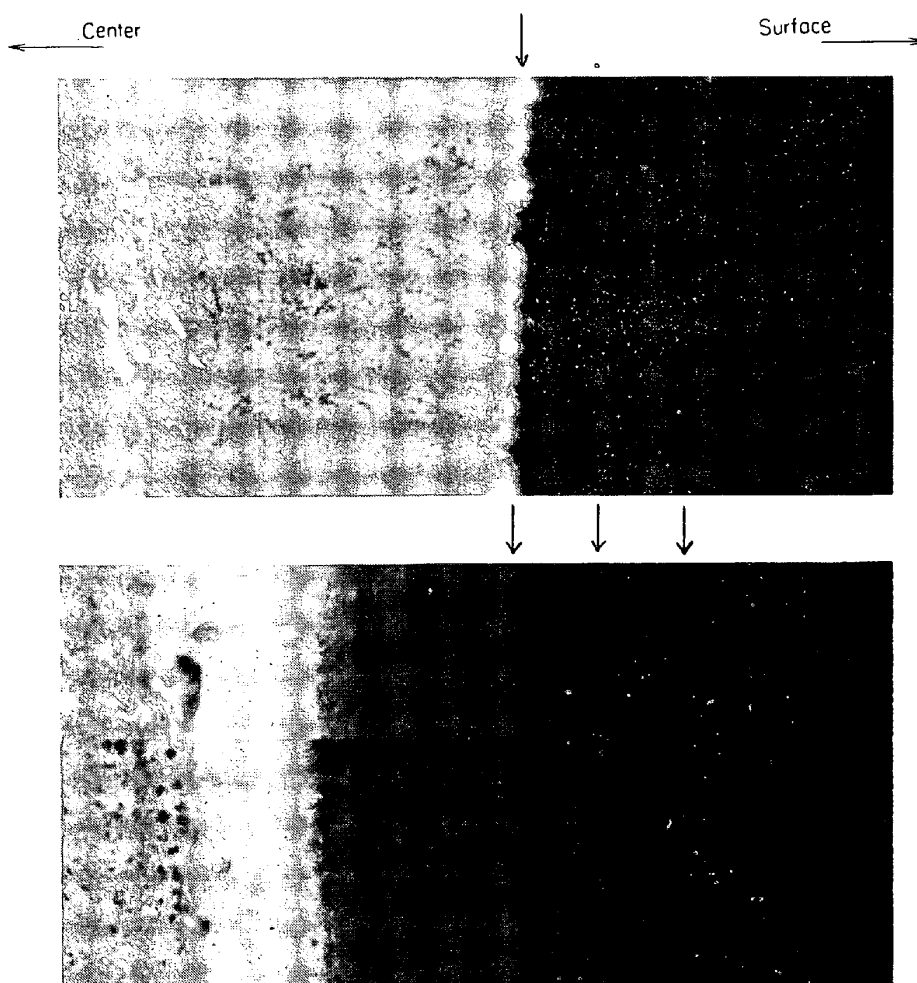


Photo. 4. Autoradiographs showing the liquid-solid interface by ^{198}Au in killed steel (upper) and in rimmed steel (lower). (5/7)

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きるため、その間に拡散による物質の移動が起こると考えられる。周知のように BURTON⁹⁾ らによれば、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軸 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 $C_{(i)0}$ であり、 $x = \delta$ の点においては $C_{(i)} = C_{(i)L}$ であるから (2) 式は (3) 式のようになる。また化学反応を件わない場合には $C_{(i)s}$ と $C_{(i)0}$ との間に (4) 式であらわされる分配平衡が成立する。

$$D_{(i)}(d^2C_{(i)}/dx^2) + f(dC_{(i)}/dx) = 0 \quad \cdots \cdots (1)$$

Table 5. δ values in skin and in center in rim zone.

Skin						Center in rim zone					
Ingot No.	Position in ingot	f (cm/min)	$C_{(P)L}^{**}$ (%)	$C_{(P)S}$ (%)	δ (10^{-2} cm)	Ingot No.	Position in ingot	f (cm/min)	$C_{(P)L}$ (%)	$C_{(P)S}$ (%)	δ (10^{-2} cm)
K 1	A_m (0.7)*	1.55	0.019	0.013	1.25	K 1	A_m (9.0)*	0.236	0.022	0.017	9.58
	B_m (〃)	1.67	0.019	0.014	1.27		B_m (7.0)	0.316	0.022	0.013	5.06
	C_m (〃)	1.82	0.019	0.013	1.06		C_m (7.0)	0.336	0.021	0.015	5.10
	D_m (〃)	2.53	0.019	0.011	0.61		D_m (6.8)	0.386	0.020	0.013	4.64
K 2	A_m (0.7)	1.55	0.018	0.011	1.19	K 2	A_m (8.0)	0.263	0.021	0.013	6.40
	B_m (〃)	1.67	0.018	0.012	1.11		B_m (6.6)	0.334	0.021	0.012	4.38
	C_m (〃)	1.82	0.018	0.011	1.02		C_m (7.0)	0.367	0.021	0.012	4.12
	D_m (〃)	2.53	0.018	0.011	0.73		D_m (6.0)	0.450	0.019	0.012	3.84
K 3	A_m (0.7)	1.55	0.018	0.011	1.19	K 3	A_m (7.0)	0.296	0.022	0.011	4.25
	B_m (〃)	1.67	0.018	0.012	1.11		B_m (6.8)	0.324	0.021	0.011	4.16
	C_m (〃)	1.82	0.018	0.010	0.81		C_m (6.8)	0.345	0.020	0.011	4.18
	D_m (〃)	2.53	0.018	0.010	0.58		D_m (6.0)	0.450	0.019	0.015	5.28
K 4	A_m (0.7)	1.55	0.016	0.014	1.84	K 4	A_m (5.5)	0.367	0.019	0.010	3.71
	B_m (〃)	1.67	0.016	0.011	1.16		B_m (5.6)	0.386	0.018	0.012	4.85
	C_m (〃)	1.82	0.016	0.009	0.82		C_m (6.0)	0.386	0.018	0.012	4.77
	D_m (〃)	2.53	0.016	0.011	0.77		D_m (5.9)	0.457	0.017	0.012	4.38
K 5	A_m (0.7)	1.15	0.017	0.012	1.31	K 5	A_m (6.3)	0.326	0.019	0.012	5.25
	B_m (〃)	1.67	0.017	0.010	0.95		B_m (5.5)	0.392	0.017	0.012	5.10
	C_m (〃)	1.82	0.017	0.012	1.11		C_m (5.6)	0.411	0.017	0.012	4.91
	D_m (〃)	2.53	0.017	0.009	0.54		D_m (5.4)	0.497	0.017	0.012	4.03
K 6	A_m (0.7)	1.55	0.016	0.010	1.11	K 6	A_m (5.6)	0.362	0.019	0.010	3.77
	B_m (〃)	1.67	0.016	0.009	0.90		B_m (6.0)	0.364	0.018	0.011	4.58
	C_m (〃)	1.82	0.016	0.012	1.21		C_m (5.9)	0.394	0.018	0.010	3.75
	D_m (〃)	2.53	0.016	0.010	0.68		D_m (5.4)	0.497	0.017	0.012	4.03

* Distance from the ingot surface (cm)

** Just after pouring

(Note) A_m, B_m, C_m, D_m show the positions distanced 165, 330, 825 and 1155mm from the top of steel ingot respectively.

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

$$C_{(i)0} = C_{(i)L} + B_{(i)}(1 - e^{-f\delta/D_{(i)}}) \quad (3)$$

$$K_{(i)} = C_{(i)S}/C_{(i)0} \quad (4)$$

ただし $C_{(i)0}$ は固相-液相界面における液相中の溶質元素の濃度, $C_{(i)S}$ および $C_{(i)L}$ はそれぞれ固相および液相中における溶質元素の濃度, $D_{(i)}$ は拡散係数, $K_{(i)}$ は平衡分配係数, 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 ($C_{(i)0} - C_{(i)S}$) に相当する溶質が界面に接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きまり, (3)式より(6)式が得られる.

$$-D_{(i)}(dC_{(i)}/dx)_{x=0} = (1 - K_{(i)})C_{(i)0}f \quad (5)$$

$$C_{(i)0} = C_{(i)L}/\{K_{(i)} + (1 - K_{(i)})e^{-f\delta/D_{(i)}}\} \quad (6)$$

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)式の関係を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を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)式の関係が成立す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部における $C_{(P)S}$ の分析値, 各時点における $C_{(P)L}$ の分析値, 前述のようにして求めた f の実験式, $D_{(P)}^{16)}$ および $K_{(P)}^{5)}$ の値を用い(6)' 式より δ の値を求めた, その結果を示すと Table 5 のとおりである.

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

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

また以上のようにして求めた δ の値を用い, f の実験式, S についての $K_{(S)}^{16)}$ および $D_{(S)}^{5)}$ の値を(6)''式に代入し, 各時点における溶鋼中の S の分析値 $C_{(S)L}$ を用いて同式よりスキン部およびリム層の中心部における $C_{(S)S}$ の値を求めることができる. このような計算をおこなった結果によれば, $C_{(S)S}$ の計算値と分析値はそれ

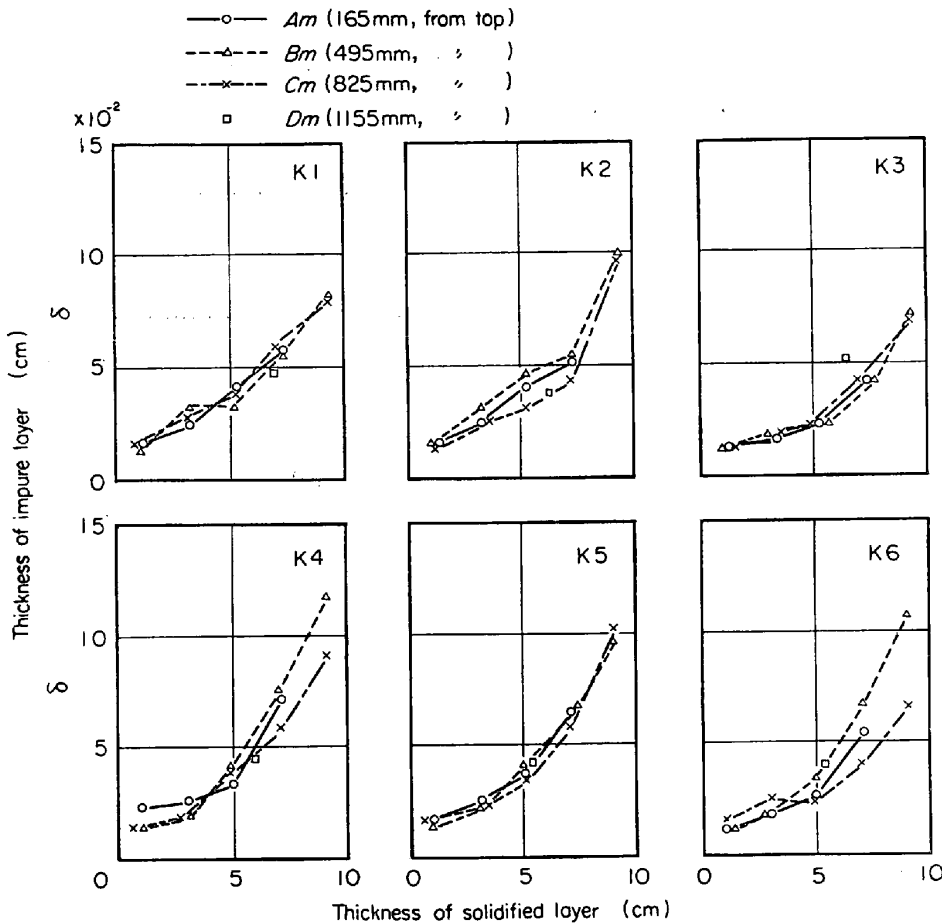


Fig. 3. Relation between thickness of solidified layer and of impure layer at liquid/solid interface.

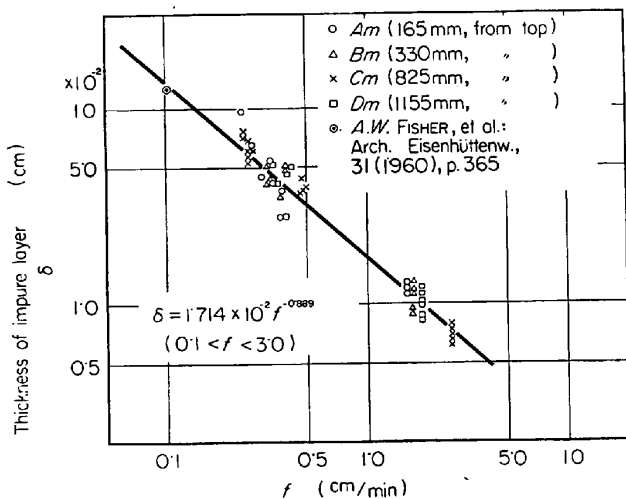


Fig. 4. Relation between solidification velocity and thickness of impure layer at liquid/solid interface.

それぞれの誤差の範囲内でよく一致し、SについてもPと同様に近似的に上述のような取り扱いが可能であることがわかった。

そこでリム層をさらにこまかくわけ、各位置における f の値と $C_{(P)S}$ および $C_{(P)L}$ の分析値を用い、凝固過程における δ の値を計算した。その結果を示すと Fig. 3 のとおりであり、固相-液相界面の濃化液層の厚さは凝固の進行に伴って漸次増加し、また Fig. 4 に示したように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ず、 δ の値は近似的に f の値によつてきまることがわかる。

以上のようにして各時点における δ および f の値を知ることができるので、さらに (6)' 式および (6)'' 式を用いて各時点における実効分配係数 $K_{(P)}' = C_{(P)S}/C_{(P)L}$ および $K_{(S)}' = C_{(S)S}/C_{(S)L}$ の値を計算することができる。このようにしてスキンおよびリム層の各時点における実効分配係数の値を求めた結果を示すと Fig. 5 のとおりである。またこの実効分配係数

の値を用いて求めた $C_{(P)S}$ および $C_{(S)S}$ の計算値はスキンおよびリム層を通じて分析値とかなりよい一致を示す。

以上に述べた諸点より、少なくともリム層域内の凝固現象の取り扱いに際しては、凝固面付近でほとんど化学反応にあずからない元素については、その濃度が低い場合、(4)式および(6)式の関係がそのまま成立すると考えてよいことがわかる。

(b) 溶鋼の凝固過程においては、上記(a)項に述べたように固相-液相界面において液相側に溶質元素の濃化が起こり、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、 $\underline{C} + \underline{O} \rightarrow \underline{CO}$, $\underline{Mn} + \underline{O} \rightarrow \underline{MnO}$ 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)式の関係をもそのまま適用することはできない。そこで C, Mn および O については凝固面付近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 の値は反応の有無にかかわらず同じ程度であると

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。

ただし $C_{(C)CO}$ および $C_{(Mn)MnO}$ 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

$$-D_{(C)}(dC_{(C)}/dx)_{x=0} = (1-K_{(C)})C_{(C)O}f - C_{(C)CO}f \quad (7)$$

$$-D_{(Mn)}(dC_{(Mn)}/dx)_{x=0} = (1-K_{(Mn)})C_{(Mn)O}f - C_{(Mn)MnO}f \quad (8)$$

$$C_{(C)S} = K_{(C)}\{C_{(C)L} - C_{(C)CO}(1 - e^{-f\delta/D_{(C)}})\} / \{K_{(C)} + (1-K_{(C)})e^{-f\delta/D_{(C)}}\} \quad (9)$$

$$C_{(Mn)S} = K_{(Mn)}\{C_{(Mn)L} - C_{(Mn)MnO}(1 - e^{-f\delta/D_{(Mn)}})\} / \{K_{(Mn)} + (1-K_{(Mn)})e^{-f\delta/D_{(Mn)}}\} \quad (10)$$

る $C_{(C)CO}$ および $C_{(Mn)MnO}$ の値を計算した結果によれば、Fig. 6 に示したように $C_{(C)CO}$ は Mn の少ない鋼塊のほうが 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頭部側のほうが大きく、 $C_{(Mn)MnO}$ は反対に Mn の高い鋼塊のほうが Mn の低い鋼塊よりも大きく、いずれの鋼塊においても低部側のほうがやや大きい傾向があり、このような傾向はリム鋼におけるリミング作用、凝固速度、深さの影響などと関連して非常に興味深いと考えられる。

(c) NILLES はリミング作用の取り扱いにおいて、その強さをあらわす1つの係数として $O_{cf} = K(O_0 - O_{eq})$ の値を用いている。ここで O_c は固相-液相界面において C と反応する O 量、 f は凝固速度、 K は脱炭反応速度定数 (3×10^{-3} cm/sec) である。本稿における $C_{(C)CO}$ は O_c

に該当しており、したがって鋼塊の各位置における $C_{(C)CO}$ またはこれに当量な $C_{(C)CO}f$ あるいは $C_{(C)CO}f$ 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られる。そこで $C_{(C)CO}f$ の値を求めて比較した結果を示すと Fig. 7 のとおりであり、リミング作用は K1, K2 および K3 鋼塊のほうが K4, K5 および K6 鋼塊よりもやや顕著であることがわかり、実際の観察結果と矛盾はしていない。もちろん $C_{(C)CO}f$ はリミング作用の強さそのものをあらわすものではなく、溶鋼の凝固過程における CO の生成量を示すものであり、また一般にいわれているリミング強さは肉眼による湯動きの程度をあらわすものであり、したがって上

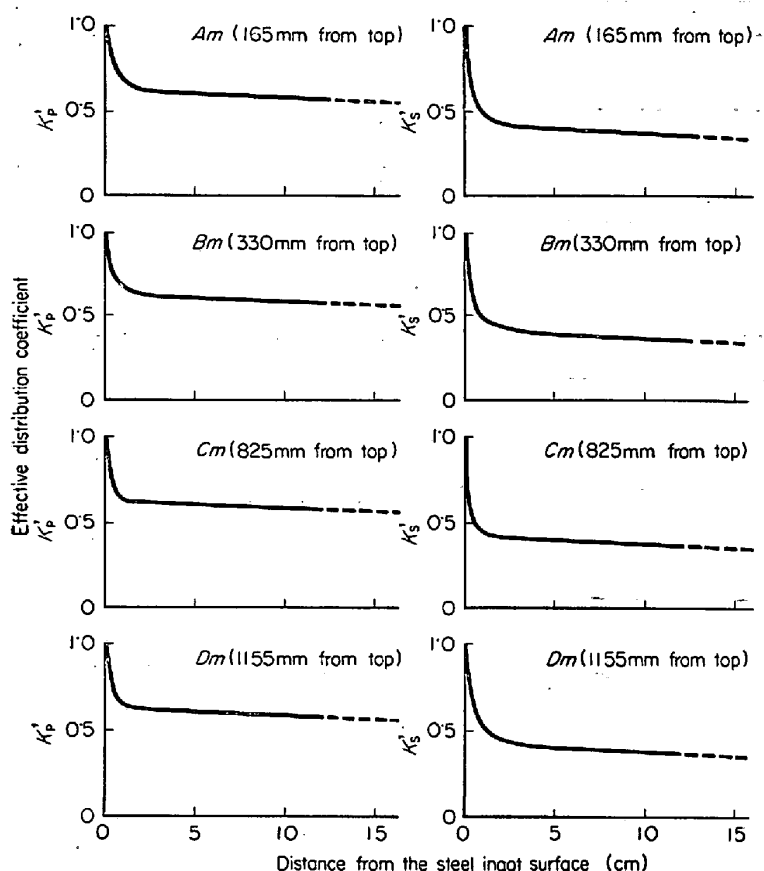


Fig. 5. Relation between effective distribution coefficients for phosphorus and sulphur and distance from the steel ingot surface.

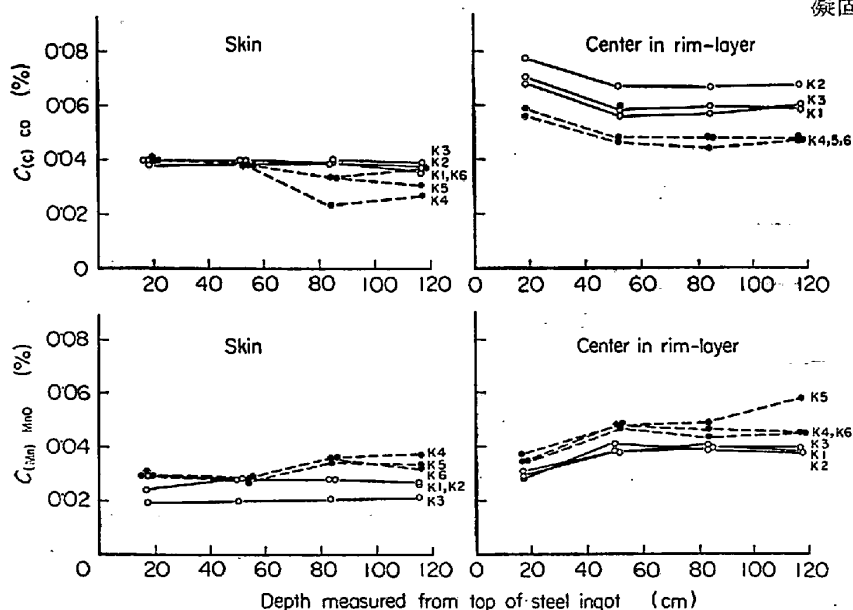


Fig. 6. Relation between $C_{(C)CO}$ and $C_{(Mn)MnO}$ in liquid/solid interface at skin and at center in rim-layer, and the depth of liquid steel in mould.

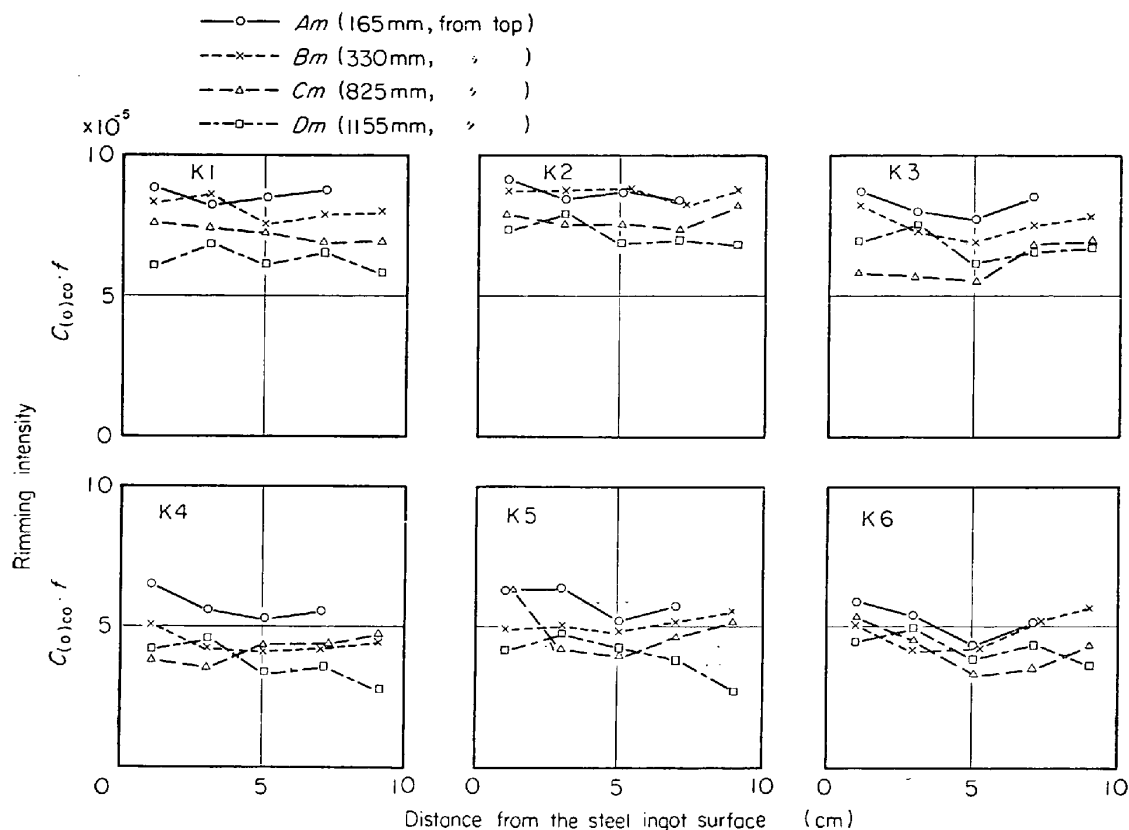


Fig. 7. Rimming intensity in process of solidification of rim zone.

記の考察結果と実際のリミング強さとの対応をつけるわけにはいかないが、傾向的にはリミング作用に対する Mn の影響と溶鋼の静圧の影響は比較的によくあらわれているといえる。

なお CO として反応にあずかる O の濃度 $C_{(O)CO}$ は、その境界条件を $-D_{(O)}(dC_{(O)}/dx)_{x=0} = (1-K_{(O)})C_{(O)O}f - C_{(O)CO}f - C_{(O)MnO}f$ とおくことによって前述の (3) 式より計算することができるが、計算に使用する $C_{(O)L}$ または $C_{(O)S}$ の分析値にはリムド鋼の場合、かなり問題があるので、むしろ (9) 式より求めた $C_{(O)CO}$ より計算によって $C_{(O)CO}$ の値を求めたほうがよいと考えられる。

4. 結 言

リムド鋼に関する基礎共同研究の一環として当社分担の実験鋼塊について凝固ならびに偏析現象の解析をおこなった結果を要約するとつぎのとおりである。

1. C 量が 0.10~0.13% の溶鋼を対象とし、Mn 量を 0.25% および 0.40% の 2 水準、取鍋内および鋳型内溶鋼中 Al 添加量をそれぞれ 2 水準 (135 および 52 g/t) および 3 水準 (10, 30 および 60 g/t) にかえて組み合わせ、リミング作用におよぼす脱酸度の影響を調べたが、造塊時における観察ではその影響を明確につかむことは困難であつた。

2. 本実験鋼塊は通常のリムド鋼に比較して 1 次気泡

が非常に少なくしかも小さいが、これはリミング作用が活発な割合に鋳込速度がおそいことによるものである。

3. リミング時の凝固過程における化学成分の偏析現象は C および S がもつとも顕著であり、P がこれにつき Mn はほとんど偏析を示さない。

4. ^{198}Au をトレーサーとして用い、リミング過程における凝固面の観察をおこなった結果によれば、凝固は比較的なめらかな平面をもつて進行し、凝固速度は鋼塊の底部から頭部にかけて順次おそくなる傾向があるが、1 次気泡の介在する底部側では気泡の存在によつて凝固がかなり遅れることを認めた。

5. リミング時の凝固過程における固相-液相界面の濃化液層の厚さは、鋳込完了後、凝固の進行とともに厚くなり、またリミング作用のいちじるしい鋼塊の頭部側ほど薄くなる傾向はあるが、全般的には凝固速度によつてほぼ一義的にきまることを認めた。

6. BURTON らの理論にもとづいて、リム層の凝固過程に生成する CO 量を計算した結果によれば、CO 生成量は Mn の少ない鋼塊のほうが Mn の多い鋼塊よりも多く、またいずれの鋼塊においても頭部側のほうが底部側よりも多く、溶鋼のリミング作用、脱酸度ならびに静圧と関連して興味ある結果を得た。

おわりに、本研究に際し種々御指導ならびにご便宜を賜わった当社取締役中央研究所長菅野五郎氏に深謝するとともに、本研究に協力された同所研究員富田昭津氏、

森隆資氏, 村上康雄氏ならびに関係者の諸氏に深く謝意を表する次第である。

文 献

- 1) A. HULTGREN and G. PHRAGMÉN: Trans. Met. Soc. AIME, 135(1939), p. 133
- 2) A. HAYS and J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc. AIME, 135 (1939), p. 85
- 3) 石原重利: 鉄と鋼, 40 (1954), p. 403, p. 487
- 4) E. SCHÜRMANN, P. HADJISAROSA and O. PETER: Arch. Eisenhüttenw., 35 (1964), S. 739
- 5) P. NILLES: J. Iron Steel Inst. (U.K.), 202 (1964), p. 601
- 6) 松野淳一, 岡野忍: 鉄と鋼, 52 (1966), p. 1522
- 7) 大久保益太, 榊井明, 佐藤秀樹, 三好俊吉: 学振19委-8352, (1966)
- 8) 共同研究会, 第34回製鋼部会資料, (1966), 川崎製鉄株式会社技術研究所
- 9) J. A. BURTON, R. C. PRIM and W. P. SLICHTER: J. Chem. Phys., 21 (1953), p. 1987
- 10) H. R. BELDING: "Basic Open Hearth Steel-making" AIME., (1951), p. 340
- 11) 福島政治: "ソ連の製鋼法"
- 12) 森 久, 松尾翠, 縄田義訓, 田中功, 北条朝彦: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 1754
- 13) 成田貴一, 谷口政行, 久次米章: FAPIG., (1966) 43, p. 280
- 14) 成田貴一: 燃料および燃焼, 34 (1967), p. 729
- 15) 菅野五郎, 成田貴一, 富田昭津, 森隆資: 鉄と鋼, 53 (1967) 10, p. 507
- 16) W. A. FISCHER: Arch. Eisenhüttenw., 31 (1960), p. 365

超大型リムド鋼塊の偏析について*

菅沢清志**・池田隆果**・丸川雄浄**・荒木泰治***

On Segregation in a Super Large Rimmed Ingot

Kiyoshi SUGAZAWA, Takami IKEDA,

Katsukiyo MARUKAWA and Taiji ARAKI

Synopsis:

A study has been made of sulphur segregation in 22 t and 33 t ingots. The former has 2800 mm in height, and the latter has 1030 mm in thickness, both of which are almost the limiting sizes for their blooming mill capacity.

The results reported here are summarized as follows:

- i) Position of the maximum segregation is raised up towards top side in a longer ingot, and is lowered down in a thicker ingot.
- ii) The maximum segregation of sulphur in an ingot may not be increased even in the 33 t ingot, but the analysis from center sheets indicates that the 33 t ingot shows higher segregation than ordinary 17t ingot.
- iii) The amount of sulphur segregation is, however, determined predominantly by the ladle analysis. The authors also pointed out that the maximum segregation ratio $[(\max. S - \text{ladle } S) \times 100 / \text{ladle } S]$ is increased with increasing the sulfur content in the ladle.
- iv) Those results mentioned above are discussed, referring to the experimental data on solidification in the core zone of ingot.

(Received Feb. 28, 1968)

1. 緒 言

製鋼, 圧延能率および歩留の向上のためには鋼塊を大型化することが要求される。鋼塊を大型化する場合, 鋼塊の幅は製品寸法などによつておのずから規制されるため, 鋼塊高さを増すか, あるいは厚さを増すかの2つの方向しか残されていない。鋼塊の大型化には設備, 作業面においても2, 3の問題を含んでいるが, とくに品質

の面からは頭部偏析や底部の沈殿晶的現象が大きくなる危険があり, これらの点について十分な検討がなされなければならない。現在一般に用いられている, いわゆる大型リムド鋼塊は10~20 tで高さ約2 m, 厚さは600~

* 昭和42年10月本会講演大会討論会にて発表
昭和43年2月28日受付

** 住友金属工業(株)和歌山製鉄所

*** 住友金属工業(株)中央技術研究所