

非鎮静鋼塊の凝固と鋼塊性状について

—大型リムド鋼、セミキルド鋼鋼塊の偏析—

座長 東京大学工学部 工博 荒木 透

講演：セミキルド鋼塊の凝固組織に関する研究*

富士広畠 浅野鋼一・大橋徹郎

【質問】川鉄千葉研 小川 治夫

1. COガス発生のある場合の酸素の濃度分布として、図1②のように考えておられるが次のような疑問点にお答えいただきたい。

a. このような最大値が存在すれば、酸素は $O \rightarrow O_F$ なる方向と同時に $O \rightarrow O_L$ なる方向にも拡散するからこれらの拡散量に見合うだけの酸素がこの図の場合紙面に垂直な方向から拡散してこなければならない。その場合の二次元的な濃度分布はどのようになるか。また気泡は相互にある程度の間隔をもつて発生するからその中間の気泡から離れた位置における濃度分布は同図①のようであると考えられるが、それが気泡に近づくにつれてしだいに②のような分布に移行することになる。この中間の段階での濃度分布が考え難いがいかにお考えか。

b. $[O]$ も $[O_i]$ も $[O_L]$ より高くなっているが、 $[O_L]$ が Si, Mn, Al などとの平衡値以下ではありえないのと $[O]$, $[O_i]$ ともに Si, Mn, Al などとの平衡値に達しているはずである。したがつてこれら元素との反応が起こるわけであるが、そのような反応が起こつてもなおかつ CO 反応を起こしうるだけの酸素濃化が起こるという保証はないと考えられるが、いかがであろうか。

2. 本論文において考えている酸素の濃度分布について以上のような不自然さを感じるので、私どもは酸素の濃度分布を次のように考える。

まず $[O_L]$ は Si, Mn, Al などと平衡している。凝固に伴つて排出される酸素はこれら元素との反応に消費されるため、酸素の濃化はほとんど起ららない。したがつて CO 反応面への酸素の拡散はおもに、 $[O_F]$ が $[O_L]$ よりも低いために起こる。 $[O_F]$ は $[C_F]$ と平衡しているから $[C_F]$ は $[C_L]$ よりも高い。すなわち CO 反応が起こるのは酸素の濃化によるのではなく炭素の濃化によると考えるべきである。したがつて CO 反応が停止する条件は炭素の最大値 $[C_i]$ と $[O]$ の最大値によつて定まり

$$[C_i][O_L]/k_{CO} \leq P_a + P_{Fe} + P_0 \quad \dots \dots \dots (A)$$

となる。 $[C_i]$ は CO 反応量が少なく、凝固速度がきわめて速い時期であることを考えると平衡分配係数を 0.20 として $[C_i] = [C_L]/0.20$ としてよいから(6)に相当する式として

$$5[C_L][O_L]/k_{CO} = 1 + 0.0067 h_0 \quad \dots \dots \dots (B)$$

がえられる。

これについてのご見解をうかがう。

3. (9)式を微分して(10)式を得る際に F を定数としているが、(8), (13)式より F は t の関数であるのでこの微分は正しくないと考える。それより気泡を円柱形に考えてその断面積を F 、長さを R_0 とすれば $V = FR_0$ で $F = \text{const}$ $dV/dt = F dR_0/dt$ となり(9)より(13)式がえられ、この方が合理的に思われるがいかがであろうか。

4. (13)式から(16)式を得るために $[C]$ として $[C_L]$ の 0.17% を使用している。これは(7)式におけると同様に $[C_F]$ が不明のため近似的にこの値を使用したと解釈する。しかし私どもの考え方でいくと $[C_F]$ はやはり不明であるが $[C_i]$ に非常に近い値であると考えができる。なぜならば $[O_F]$ が低いほど反応が起りやすいことを考えると $[C_F]$ が高くなる場所、すなわち凝固面直前で CO 反応がおもに起こつていると考えられ、その場合 $[C_F]$ はほとんど $[C_i]$ に等しくなるはずだからである。したがつて(B)を考え合わせて(16)に相当する式として(16)の右辺に 0.20 を乗じた形の

$$\frac{104}{\sqrt{t}} \times 10^{-8} \geq 0.20 (D/\delta) \left\{ \frac{[O_L]}{(1 + 0.0017t(v/ab)^2)} - 5 \cdot 16 \times 10^{-5} \right\} \dots \dots \dots (C)$$

がえられ、これは D/δ の値を 5 倍して考えれば(17)式と一致する結果となる。このように考える方が合理的ではないか。

【回答】

1. a) 図1②のように最大値が存在すれば当然拡散量に見合うだけの酸素が紙面に垂直な方向のみではなく紙面に平行な方向からも拡散して補給される。

すなわち、固相-溶鋼界面で濃化した溶質が気泡の発生位置へ拡散してゆくと考える。

酸素の二次元的な濃度分布は不明であるが、その場合気泡の発生間隔が問題になり、本文、図1の①の分布から気泡にちかづくにつれて②の分布に移行すると、その中間では、①の O_i が図の右側に移行し、高さが低くなつて②の O になるような連続した濃度分布をしめすだろうと推定している。

b) 現実に実用鋼塊を切断して調査すると、CO 気泡が生成しているから C と反応する酸素が存在していることは否定できない。

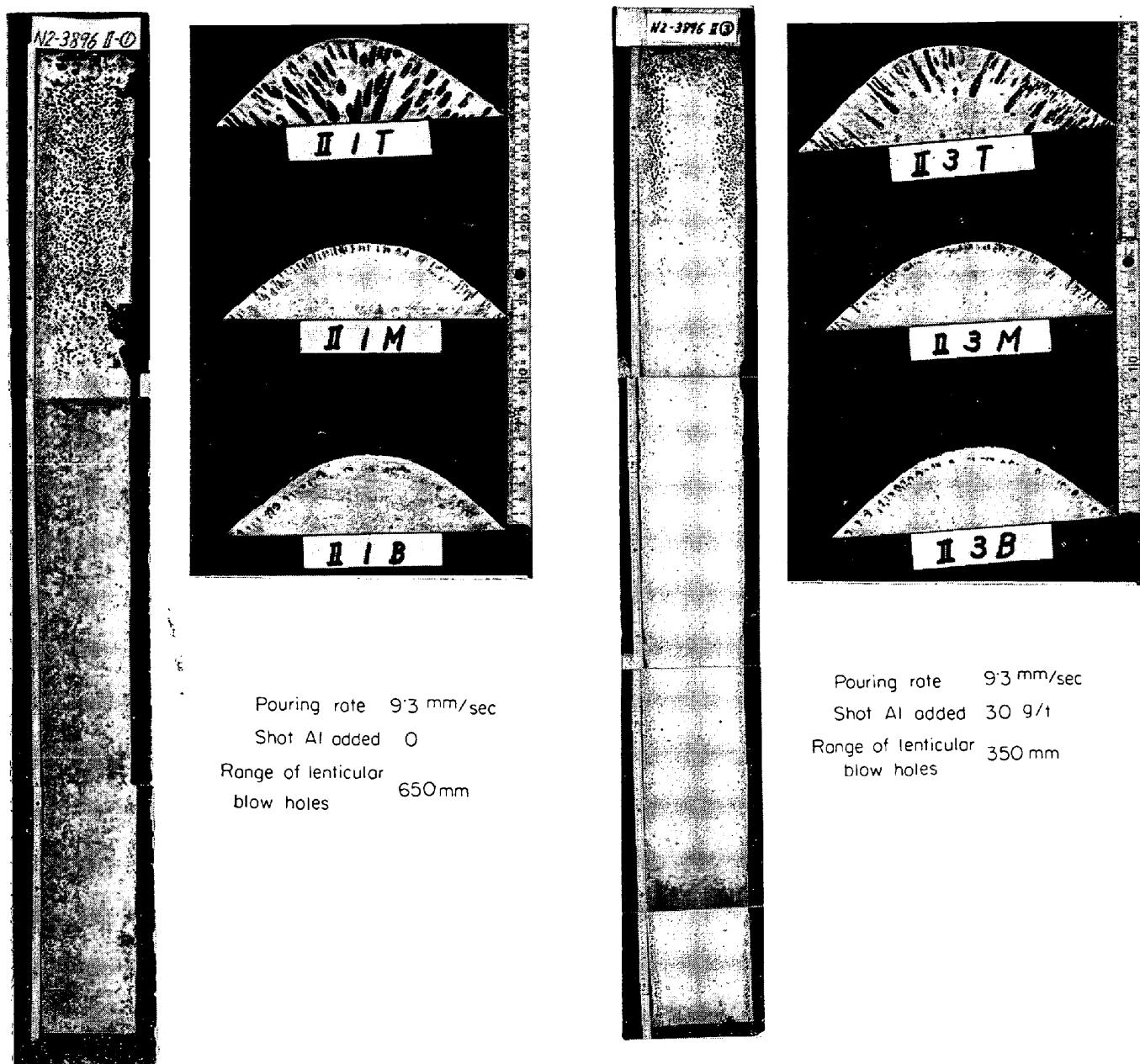
われわれの製造しているセミキルド鋼の場合には、C の他に、Mn, Si, Al などが存在している。

その量は Mn が 0.70%, Si が 0.04~0.05%, Al が痕跡程度であるので濃化した酸素が C と反応することは、十分可能であると考えられる。

しかも、Mn, Si, Al などの平衡分配係数は、C にくらべて十分小さいので、この可能性はさらに大きいだろうと推定される。

* 昭和 42 年 10 月本会講演大会討論会にて発表

鉄と鋼: 53 (1967) 10, S 503~506



Ladle analysis of test ingots (%): C : 0.20, Si : 0.066, Mn : 0.49

Photo. 1. Blow holes in corner samples of semi-killed ingots.

気泡が浮上できる。したがつてその位置から上では気泡は存在しないか、あるいはそこで不連続性がみられるはずである。実際に鋼塊の観察結果はいかがか。たとえば本文図4から気泡までの厚さ4.5 mm, 3.0 mmの鋼塊が1 m/min(1.67 cm/sec)で注入されていたとすると、それぞれ頭部から167, 118 mmの位置がその気泡消失圏となる。

私どもの経験では普通そうした現象は認めておらず、Photo. 1に示すように頭部まで同様に気泡が存在していることが多い。またこのスキンの厚さは鋳込速度、脱酸度との関係が明りようでない場合がある。これらの点についてご意見を伺いたい。

【回答】

1. a. 最初から、 $P = 1 + at$ を本文(3)式に代入して

計算すると、ご指摘のごとく、

$$V = \frac{RT}{P} F(D/\delta) \left\{ [O] - \frac{k}{[C]} \left(1 + \frac{0.0017}{2ab} vt \right) \right\} t$$

となり、本文の(9)式にくらべると、 P は

$$P = 1 + \frac{0.0017}{2ab} vt$$

となる。本文(11)式の P とくらべると、右辺第2項の分母がことなつてくる。

$$\text{本文では } P = 1 + \frac{0.0017}{ab} vt$$

で計算しているが、実際に数値を代入して計算してみると、本文の図4の値は、

[O]	本文の場合	貴説の場合
$6.0 \times 10^{-5} \text{ mol/cc}$	0.19 cm	0.1894 cm

$$6.4 \times 10^{-5} \text{ mol/cc} \quad 0.41 \text{ cm} \quad 0.4091 \text{ cm}$$

となり、ほとんどその値には相違がない。

したがつて厳密には、貴説のように計算すべきであるが簡単のために本文のように計算している。

なお参考までに貴説で計算すると、本文の(13)式は、

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

本文の(16)式は、

$$\frac{104}{\sqrt{t}} \times 10^{-8} \geq \left(\frac{D}{\delta} \right) \left\{ \frac{[O]}{\left(1 + 0.0017 \frac{v}{ab} t \right)^2} - 5.16 \right. \\ \left. \times 10^{-5} + 5.16 \times 10^{-5} \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{2 \left(1 + 0.0017 \frac{v}{ab} t \right)^2} \right) \right\}$$

本文の(17)式は

$$\frac{90}{\sqrt{t}} \times 10^{-8} \geq \frac{[O]}{\left(1 + 0.0096 t \right)^2} - 5.16 \times 10^{-5} \\ + 5.16 \times 10^{-5} \left\{ \frac{1}{2} - \frac{1}{2 \left(1 + 0.0096 t \right)^2} \right\}$$

となる。

b. 貴説のように、私のモデルによつて計算すると、鋼塊頭部から、167 mm, 118 mm のところで気泡は消失する。しかしながら、鋼塊頭部が凝固すると、生成した気泡は浮上できず、ふたたび気泡は停滞する。この気泡は 167 mm, 118 mm 以下にある気泡のように、鋼塊の表面ちかくに存在するのではなく、頭部が凝固するまでにかなりの時間がたつてゐるため、鋼塊表面からの距離は長くなる。

これがいわゆる管状気泡とよばれてゐるもので、本文で取扱つた表面気泡とは、本質的には同じであるが、別の取扱いをしなければならないと考える。

この取扱いについては、すでに日本鉄鋼協会の大会で発表している。

質問にあるデータ、ならびに写真は、われわれの方でとつたコーナサンプルを調査した結果と完全に一致している。

【質問】 北大理 理博 丹羽貴知蔵・理博 新明正弘
1) 貴論文(8)式において $F = 4\pi R_0^2$ とあるが、単位体積の溶鋼中に発生する CO 気泡が 1コという保障はないから $F = 4\pi n' R_0^2$ と表現されるのが適切と思う。ただし n' を単位体積の溶鋼に存在する CO 気泡の平均数とする。

2) 理論式の取扱いについて:(3) 式を時間について積分する際、式中に含まれる P_{CO} を時間に対して独立として扱いながら(9)式以下で P を時間の関数として取扱つてゐるのは矛盾していると思う。貴論文の条件下では(3)式を積分するときから圧力効果(時間の関数としての)を考えねばならず、(9)式は

$$V = \frac{RT}{P} \frac{DF}{\delta} \left\{ [O]t - \frac{K_{CO}}{[C_F]} \int_0^t P dt \right\}$$

以下を略して(13)式は、

$$\frac{dR_0}{dt} = \frac{RTD}{\delta} \left[\frac{[O]}{\{1 + 0.0017t(v/a \cdot b)\}^2} - \frac{K_{CO}}{[C_F]} \left\{ \frac{1}{2} + \frac{1}{2\{1 + 0.0017t(v/a \cdot b)\}^2} \right\} \right] \dots (13')$$

$$\text{or } = \frac{RTD}{\delta} \left[\frac{[O]}{\{1 + 0.0017t(v/a \cdot b)\}^2} - \frac{K_{CO}}{[C_F]} \right. \\ \left. + \frac{K_{CO}}{[C_F]} \left\{ \frac{1}{2} - \frac{1}{2\{1 + 0.0017t(v/a \cdot b)\}^2} \right\} \right] \dots (13'')$$

となるはずと思う。なお貴論文の条件下では t が小さい範囲では(13')式からわかるようにカッコ内第3項は無視できて(13)式で近似できる。

3) CO 発生の機構について: CO 発生の driving force が溶鋼中酸素濃度と気泡と平衡に存在する酸素濃度との差によって支配されるとの見解をとつてゐるが、鋳込む際の溶鋼中の C, O 濃度がすでに CO 気泡に対して過飽和状態であるかまたは鋳込みによる温度降下のために過飽和になるかの場合以外この機構による CO 発生は起らなくなる。私どもの見解では上記の機構以外に凝固の際の固液界面での濃化層の濃度勾配が大きな driving force になるものと考える。つまり $[O]$ は $[O]_L$ と表現する必要があるのではないかということである(もちろん CO 反応以外に酸素を消費する反応がないと仮定した場合)。この見解の成否は凝固の進行とともに溶鋼中の酸素濃度がどのように変化するかで判定されよう。もし凝固の進行によつて溶鋼中酸素濃度が減少する場合には貴論文の見解が正しく、一定もしくは増加の傾向を示す場合には $[O]_L$ とする必要があると思う。

4) D/δ の評価について: もし 3) における私どもの見解が正しいとすると $D/\delta \approx 2 \times 10^{-3} \text{ cm} \cdot \text{sec}^{-1}$ が与えられる($t=3.5 \text{ sec}$ 程度付近の凝固では酸素の実行分配係数は 1 と考えられるので、他の数値は貴論文に従つた)。なおこの場合 CO 気泡の半径 R_0 と濃化層の厚さ δ の数値を比較すると $R_0 > \delta$ が成立しているように思われる。したがつて気泡成長速度を考える場合の表面積 F (拡散が関与する)は実際の気泡表面積より大部小さいものと思われる。この点を考慮した場合、 $[O]_L$ とおいて評価される D/δ は実際のそれより小さな値となつてゐる可能性のあることを念のため申し添える。

【回答】

1) 貴説のごとく、単位体積当たりの溶鋼から発生する CO 気泡が 1コという保障がないから、 $F = 4\pi n' R_0^2$ と表現するべきであるが、一般にセミキルド鋼の場合には、酸素量がかわつても、気泡の数はあまり影響をうけず、むしろ、気泡の大きさがかわるので、 n' が正確にもとめられないため、簡便法として取扱つてゐる。

参考までに、鋼塊切断結果から、気泡の数は 1 cm^2 に 2~3コぐらいであるので、 1 cm^3 には、3~5個ぐらい存在するものと推定してゐる。

2) 貴説のとおり、本文(3)式において、 P のみならず F , $[O]$, $[C_F]$, δ などもすべて時間の関数になり、このままでは解けない。

F , $[O]$, $[C_F]$, δ などは時間によらず変わらないとし、 P のみが時間の関数として積分すると、貴説の式が得られる。

しかしながらわれわれの調査範囲では

$$\begin{aligned} ab &= 2000 \sim 10000 \text{ cm}^2 \\ v &= 10000 \sim 30000 \text{ cc/sec} \\ t &= 1 \sim 10 \text{ sec} \end{aligned}$$

であるので

$$\frac{0.0017}{2ab} vt \text{ は } 0.001 \sim 0.1 \text{ 位になり}$$

近似式として

$$P = 1 + \frac{0.0017}{ab} vt$$

を十分もちうると考える。

3) われわれは、 O_L とはかいているが、本文にものべたように、 O_L としては、固相-溶鋼界面で濃化した $[O]$ 、あるいは、ガス-溶鋼界面での酸素分布、バルクの酸素などをふくめて、簡便法によりもとめたものである。

したがつてこの値は、バルクの酸素よりも高目になつてゐるから当然、凝固界面に濃化した酸素も、気泡生成の driving force になつてゐることは、否定できない。

なお、指摘のごとく凝固の進行中のバルクの酸素濃度の変化は鋼塊頭部が凝固してしまふので試料採取ができず分析調査していないが、参考までに、セミキルド鋼よりもバルクの酸素の高いリムド鋼の場合でバルクの酸素が CO 気泡発生の driving force になる場合と逆に、濃化した酸素が、driving force になる場合とがあることをみとめている。

講演：リムド鋼の凝固に関する 2, 3 の考察*

神鋼中研 菅野五郎・理博工博 成田貴一
富田昭津・工博 森 隆資

【質問】富士広畠 浅野 鋼一

(10) 式にしたがつて、 MnO になる Mn 量を計算される訳であるがその場合左辺の $C_{(Mn)S}$ は実測値をそのまま用いて計算されるものと解釈したが、リムド鋼のボトム部では、 MnO 濃度が 0.05% にも達することがある。 $C_{(Mn)S}$ に測定値を用いることはこの MnO も固体中の Mn として(10)式に入る可能性があり、したがつて MnO になる Mn の濃度に誤差が生ずるものと思われる。やはり、Nilles, 松野、大久保らが発表しているように酸素の濃化も併せて考え、凝固前面ではこれらの間に平衡関係が成立するとして、式を連立させて解くべきかと考えるが、この点については、いかがであろうか。

【回答】

指摘されたように一般的には MnO 量に対する補正が必要である。ところが本実験鋼塊の場合、ヨウ素・アルコール法によつて定量したスキンおよびリム層中の MnO 量は 0.0055~0.0178% の範囲であり、Mn 量に換算しても 0.0138% 以下である。なお本研究における凝固ならびに偏析現象の計算に使用した鋼塊の各位置における MnO 量の Mn 換算値はいずれも 0.01% 以下であり、

* 昭和 42 年 10 月本会講演大会討論会にて発表
鉄と鋼: 53 (1967) 10, S 507~510
鉄と鋼: 54 (1968) 8, p. 876~897

一方本鋼塊の Mn 量 (Σ) は K1, K2 および K3 鋼塊では 0.25~0.26, K4, K5 および K6 鋼塊では 0.37~0.39% であり、この Mn 量に比べて MnO 量の Mn 換算値は非常に小さく、Mn 分析の誤差範囲に入るので無視することにした。

また一般にリムド鋼のリム層中における MnO 量は Nilles の論文¹⁾ の Fig. 7 の説明にもあるように、スキンからリム層にかけて凝固速度がおそくなつてくると、溶鋼のリミングによつて MnO などの酸化物が洗い流されるため、Mn 分析値も若干低くなつてゐる。事実基礎共用研究²⁾ における各社の実験結果をみても、リム層中の MnO 量は鋼塊内の他のどの部分よりも低くなつてゐる。なお本研究では本文中に述べたように、リミング作用の比較的弱い鋼塊の最低部は凝固面の位置を正確に決定しがたいという理由で計算の対象にとりあげていないので(この場合でも上記のように Mn 補正值は約 0.014% 以下である)，本研究の結論には大きな誤りはないと考えられる。

しかしながら実用鋼では MnO 量が 0.05% 以上にも達する場合もあるといわれており、したがつてこのような場合には当然熱力学的計算^{3), 4)} あるいは介在物分析によつて MnO 量の補正をおこなうことが必要である。ただ前者の補正法では凝固面付近で生成された MnO が完全に捕捉されるということが前提条件であるが、実際にはその何割が捕捉されるかが問題であり、後者の補正法では介在物分析法自体がまだ標準化されておらず、分析値に対する理論的な意義ならびに精度が問題となるであろう。

文 献

- 1) P. Nilles: J. Iron Steel Inst. 202 (1964), p. 601
- 2) 鉄鋼基礎共同研究会、非金属介在物部会資料、(1966/1967)
- 3) 松野淳一、岡野忍: 鉄と鋼, 52 (1966), p. 1522
- 4) 大久保益太、舛井明、佐藤秀樹、三好俊吉: 学振 19 委員会資料 8352, (1963)

【質問】八幡技研 谷沢 清人

1. リミングどきの反応量などを計算するためのデータとして、リミング中の残溶鋼の C-Mn-O の分析を行なつたことと思うが、データがあれば提示願いたい。

貴データをみると、リミング中に残溶鋼中の C, O がともに減少する傾向のものも見受けられる。このことは C-O 反応が凝固前面の C, O の濃化によつておこるとして、BURTON 式を用いて解析するには問題がある。筆者らも BURTON 式を用いて解析を行なつたが、この点についてその適用に疑問を持つている。何か考えがあれば教示いただきたい。

【回答】

リミング過程中における鋳型内溶鋼成分の分析値は示掲の Fig. 2(本誌 881 ページ参照) のとおりである。これらの分析値を用い、1 例として C の場合について凝固の進行に伴う溶鋼成分の濃度のとり方を説明する。Fig. 1 は Fig. 2 における C の分析値の 1 部 (K5 鋼塊) を転載したものであり、鋳込完了後、一定時間ごとに鋳型内より溶鋼試料を採取して求めた分析値である。横軸の