リムド鋼の凝固速度、凝固中の成分変化、浮滓について

(昭和 25 年 4 月本會講演大會に於て發表)

下 川 義 雄*・田 上 豊 助*

ON THE RATE OF SOLIDIFICATION, VARIATION OF MOLTEN METAL COMPOSITION AND SCUM DURING SOLIDIFICATION OF RIMMING-STEEL INGOTS

Yoshio Shimokawa and Toyosuke Tanoue

Synopsis:

(1) The rate of solidification of rimming-steel ingots is represented by the next formula.

$$d = -0.50 + 0.9\sqrt{t} \quad (d=\text{in.}, t=\text{min.})$$

(2) During solidification the S, P, C and Mn of molten metal increase gradually, but the O_2 decreases. The rate of increase is affected by evolution of gases; and the C and O_2 content of molten metal approach to the equilibrium value rapidly and then vary in the equilibrium state approximately.

(3) The composition of scum is FeO (20~30%),

MnO (45~55%), SiO_2 (10~20%) and Al_2O_3 (5~10%) and similar to that of acid slag.

The FeO in scum is larger than the equilibrium value computed by the O_2 in molten metal, but the MnO is approximately in equilibrium with the Mn in metal.

I. 結 言

良質のリムド鋼を製造するには、リムド鋼の凝固現象を正確に把握することが最も重要な基礎であると考えらる。リムド鋼の凝固に関しては既に小平博士¹⁾、Chipman²⁾、Hultgren 及び Phragman³⁾ 等の人々によって数多くの研究が發表されている。就中 Hultgren 等は Fe-C- O_2 状態圖を基礎としてリムド鋼の凝固過程を理論的に解析し、種々の條件の下で造られた鋼塊のマクロ組織を調査してその理論の裏付とし、又 Chipman 等はリムド鋼の凝固速度、凝固途上の放出瓦斯及び成分変化、凝固鋼塊の偏析等からその凝固過程を論じている。

之等の研究は何れも 0.08% 以下のリムド鋼であるが、筆者は 0.1~0.2% の稍高炭素の管材用リムド鋼を對象として、種々の凝固現象相互間の關聯性、或はその凝固鋼塊に及ぼす影響に主眼を置いて、系統的な實驗を行つた。本報では凝固速度、凝固途上の成分変化、浮滓等に就て報告する。凝固途上に放出される瓦斯に関しては後に報告する豫定である。

リムド鋼の凝固速度に関しては Chipman, Hultgren, 及び小平博士によつて、次の結果が報告されている。

$$\text{Chipman} \quad d = -0.12 + 0.9\sqrt{t}$$

$$\text{Hultgren} \quad d = 0.85\sqrt{t}$$

$$\text{小平博士} \quad d = 0.95\sqrt{t}$$

(但し、d=凝固壁の厚さ、吋、t は時間、分)

筆者は管狀氣泡及び中間氣泡等の生成時期を明かにする爲め、當所で常用している A 型と呼ばれる 1200kg の下注鋼塊に就て、凝固速度を測定した。注入後一定時間経つてから Al を投入攪拌して殘湯を均一化し、凝固後これを縦斷し、マクロエッチ及びサルファアプリントしてその凝固壁の厚みを數個所測定し凝固に到る迄の時間を注入速度及び Al 投入時間から計算して凝固速度を求めた。第 1 圖は凝固時間と凝固壁の厚みとの關係を圖示した結果で注入後 100 秒前後に變曲點がありそれより以前とそれ以後とは關係が變つてゐる様に思われる。

今この關係を凝固壁厚みと凝固時間の平方根との關係で求めた結果が第 2 圖であつて、次式で表される。

$$d = -12.75 + 2.96\sqrt{t} \quad \dots\dots\dots(1)$$

II. リムド鋼の凝固速度

* 新扶桑金屬工業株式會社鋼管製造所

第 1 圖

第 2 圖

但し $d = \text{mm}$, $t = \text{秒}$

$$d = -0.50 + 0.90\sqrt{t} \dots\dots\dots(2)$$

第 3 圖

但し $d = \text{吋}$, $t = \text{分}$

この結果はその速度勾配に於て從來の結果とよく一致している。併し常數項 -0.50 は Chipman では -0.12 であり、その他では無視されているのに對し可成り大きく、凝固初期には筆者の結果では從來の研究者より可成り遅れがあるがその原因は明らかでない。(1) 式より注入後の凝固鋼の量と残留熔鋼量の時間的關係を求めると第3圖の如き結果が得られる。併し圖中に注入時間を夫々0分、3分、5分、7分のものを示した。

上述の凝固速度がA型鋼塊の凡てに適用出来ると考ええるとリムド鋼塊の組織から skin、管狀氣泡、中間氣泡等の生成時期を推定することが出来る。今二三のクムド鋼

第 1 表

鋼塊記號	注入時間 (秒)	管狀氣泡の 高 さ	リ ム の* 厚 み	skin ** の 厚 み	管狀氣泡 ** の 長 さ	リ ム の** 厚 み	鋼 塊 の 高 さ
A	335	—mm	33 mm	—mm	なし mm	53 mm	1330
B	290	480	45	25	20~25	60	1370
C	330	540	30	25	15	54	1430
D	475	390	40	30	15	60	1410
E	310	540	45	18~22	38~45	70	1350
F	325	570	50	22	30~40	70	1300

* 頭部より 50mm の位置

** 底より 200mm の位置

第 2 表

鋼 記	塊 號	注入始より管狀氣泡の出始める時間		注入終より中間氣泡發生迄の時間	
		底より 200mm	管 狀 氣 泡 先 端	底より 200mm	頭部より 50mm
A		—	—	3' 10"	3' 46"
B		3' 3.8"	4' 2.7"	5' 57"	6' 11"
C		3' 3.4"	4' 4.9"	3' 49"	3' 18"
D		4' 3.5"	5' 3.6"	3' 14"	4' 47"
E		2'49"~3'14"	4'49"~4'28"	8' 45"	6' 05"
F		3' 1.8"	4' 4.6"	8' 34"	7' 12"

縦断組織に関する第1表の結果を用いて之等の生成時期を求めると第2表の結果が得られる。これより skin 生成の時期は注入より 3~5 分位即ち注入中であつて熔鋼の高さが増すに従つて次第に下より出来ると考えられる。それは先端を除いては skin の厚みが各位置によつて大差がない点からも容易に想像される。これより注入速度は skin の厚みに関係することが判る。又中間気泡は注入終了後 3 分乃至 8 分位で発生し第2表の結果からは種々の結果が出ているが中間気泡の端は各位置によつて可成り不規則であるのでこれより中間気泡は略同一時期に上下共に生成され、蓋をする時間、注入温度によつてその生成時期即ちリムの厚みは影響を受けることが推定される。

又 skin の厚さと注入速度から気泡が発生し始めた時期の熔鋼の高さを求め管状気泡の高さから ferrostatic pressure を求めると第3表の如き結果が得られる。こ

第 3 表

鋼塊記号	管状気泡発生の際の熔鋼の高さ	管状気泡先端との距離	Ferro static Pressure (計算)
B	1300mm	820mm	0.54 気壓
C	1260	720	0.47
D	1005	615	0.40
E	1230	690	0.45
F	1200	630	0.41

れより熔鋼のガス発生圧の大きさは 1.4~1.5 気壓程度となり、別報のガス組成より計算した結果と大體よく一致する。

III. 凝固中の熔鋼の成分変化について

鑄型内で熔鋼が凝固する際、熔鋼中に溶解している諸成分は凝固した鉄の之等諸成分に対する溶解度が小さいため撰澤凝固を起すのが普通である。凝固初期に於ては急冷によりチル組織となり凝固鋼の成分は熔鋼の成分と大差ないが凝固鋼の進行と共に撰澤凝固が行われるようになる。キルド鋼の如く熔鋼が鎮静状態で凝固する場合には結晶粒の空隙に残留する濃度の異なる熔鋼の外、凝固する結晶粒の先端に接觸する熔鋼は撰澤凝固によつて著しくその成分が富化しその結果これに相當する凝固鋼の組成濃度も高くなり比較的均一な偏析のない凝固鋼が得られる。然るにリムド鋼の場合にはキルド鋼と異リチル相の場合を除き結晶粒の先端に於て $C + O \rightarrow CO$ なるガス反応が起りこの発生したガスは熔鋼を攪亂し富化部分を洗い去り熔鋼成分の局部富化現象が起り難い。従つて凝固鋼は常に比較的均一な熔鋼から析出される事と

なりその結果凝固鋼の組成は熔鋼より低く、熔鋼は凝固の進行に伴ひ之等の諸成分が富化することとなる。そこで熔鋼の成分富化が如何に行われるかを實驗した。

(1) 試料採取

鑄型中の熔鋼試料は Herty 法の酸素分析採取容器に類似した鋼製容器を用い中にアルミニウムコイルを適量封入し、薄い銅板で蓋をして熔鋼表面から約 10cm 中の部分の熔鋼を採取した。

(2) 凝固途中の成分の変化。

試料採取は二十數チャージの熔解について行い各回數個の試料を採取した。その結果は第4表に一括して示した。今その平均の傾向を取鋼分析値を零として平均變化率として求めると第4圖の如き結果が得られる。S, P, C は明らかに増加し Mn も僅かながら増加するが O_2 は著しく減少する。撰澤凝固のみの觀點から云えば O_2 も又減少することはあり得ない筈である故 O_2 は反應によつて減少すると思へなければならぬ。この反應にはガス化反應と滓化反應とが考えられるが取鋼値との大きな差は主として Al_2O_3 として既に存在している介在物の滓化と O_2 自身の滓えの移動によつて起りその後の減少は主としてガス化反應によるものと考えられる。平均としては第4圖の如き變化を示すが個々の試料については可成り平均値から離れた變化を示す。今その狀況を S 及び P について求めた結果が第5圖及び第6圖であつて圖中 P, S が必ずしも併行した結果を示していないがこれ

第4圖 熔鋼諸成分の平均變化量

第 4 表

記 号	注入時間	注入温度	採 取 時 間	C%	Mn%	P%	S%	O ₂ %
A	4'51"	1565°C	取 鋼	0.13	0.36	0.013	0.024	0.051
			注入始より 2'30"	0.19	0.34	0.011	0.025	0.025
			注入終より 2'55"	0.20	0.34	0.012	0.024	0.019
			〃 〃 〃 〃	0.20	0.35	0.013	0.031	0.019
			注入終より 5'45"	0.22	0.36	0.019	0.033	0.021
B	5'43"	1560°C	取 鋼	0.16	0.36	0.009	0.018	0.026
			注入始より 2'13"	0.16	0.36	0.010	0.016	0.019
			注入終より 0'40"	0.16	0.36	0.011	0.018	0.016
			〃 〃 〃 3'20"	0.17	0.37	0.011	0.019	0.020
C	6'22"	1550°C	取 鋼	0.17	0.37	0.013	0.021	0.029
			注入始より 2'20"	0.17	0.37	0.010	0.022	0.019
			〃 終 〃 1'55"	0.21	0.37	0.020	0.033	0.012
D	6'30"	1575°C	取 鋼	0.13	0.35	0.008	0.019	0.026
			注入始より 5.05"	0.14	0.35	0.010	0.023	0.027
			〃 終 〃 3'30"	0.15	0.35	0.015	0.027	0.020
E	6'13"	1555°C	取 鋼	0.14	0.29	0.009	0.022	0.023
			注入始より 3'10"	0.14	0.27	0.010	0.026	0.020
			〃 終 〃 1'35"	0.15	0.30	0.014	0.029	0.019
			〃 〃 〃 3'05"	0.15	0.29	0.015	0.031	0.017
			〃 〃 〃 3'45"	0.15	0.29	0.018	0.032	0.014
F	8'04"	1555°C	取 鋼	0.15	0.32	0.010	0.022	0.023
			注入始より 3'30"	0.16	0.33	0.010	0.022	0.024
			〃 終 〃 2'30"	0.17	0.31	0.012	0.030	0.011
G	6'18"	1465°C	取 鋼	0.12	0.38	0.015	0.018	0.031
			注入始より 3'15"	0.12	0.38	0.015	0.020	0.028
			注入終より 2'20"	0.14	0.37	0.017	0.025	0.024
			〃 〃 〃 4'00"	0.15	0.37	0.018	0.025	0.020
			〃 〃 〃 5'00"	0.17	0.37	0.018	0.027	0.017
H	5'12"	1565°C	取 鋼	0.13	0.40	0.018	0.022	0.031
			注入始より 2'55"	0.14	0.42	0.018	0.025	0.026
			注入終より 1'55"	0.17	0.42	0.021	0.031	0.021
			〃 〃 〃 4'30"	0.18	0.40	0.024	0.031	0.016
			〃 〃 〃 5'30"	0.19	0.43	0.022	0.032	0.014
I	6'55"	1455°C	取 鋼	0.16	0.34	0.007	0.018	0.027
			注入始より 3'10"	0.17	0.35	0.008	0.019	0.020
			注入終より 3'00"	0.18	0.38	0.009	0.023	0.017
			〃 〃 〃 3'35"	0.19	0.34	0.010	0.029	0.013
J	5'11"	1570°C	取 鋼	0.15	0.26	0.010	0.021	0.033
			注入始より 2'30"	0.16	0.24	0.011	0.020	0.021
			〃 終 〃 1'10"	0.17	0.25	0.011	0.023	0.016
			〃 〃 〃 2'40"	0.17	0.24	0.013	0.024	0.016
			〃 〃 〃 5'00"	0.17	0.26	0.012	0.025	0.015
			〃 〃 〃 7'00"	0.19	—	0.014	0.026	0.014
K	5'40"	1570°C	取 鋼	0.14	0.31	0.014	0.017	0.028
			注入始より 2'55"	0.14	0.31	0.014	0.018	0.019
			〃 終 〃 終 1'55"	0.15	0.31	0.015	0.020	0.023
			〃 〃 〃 3'45"	0.17	0.33	0.017	0.021	0.015
			〃 〃 〃 5'20"	0.18	0.37	0.018	0.022	0.024
L	6'32"	1570°C	取 鋼	0.14	0.30	0.011	0.020	0.032
			注入始より 3'18"	0.14	0.28	0.011	0.023	0.023
			〃 終 〃 2'05"	0.14	0.29	0.013	0.027	0.018
			〃 〃 〃 3'35"	0.14	0.31	0.015	0.029	0.021
			〃 〃 〃 4'55"	0.14	0.30	0.017	0.031	0.015
			〃 〃 〃 6'00"	0.17	0.31	0.017	0.039	0.019
			〃 〃 〃 〃	〃	〃	〃	〃	〃

M	8'02"	1560°C	取 注入始より "終"	鍋 3'35" 1'30"	0.14 0.14 0.17	0.31 0.32 0.34	0.008 0.010 0.014	0.018 0.020 0.025	0.029 0.015 0.013
N	4'33"	1560°C	取 注入始より "終" " " "	鍋 4'05" 2'10" 4'20" 5'35"	0.14 0.14 0.17 0.19 0.21	0.31 0.32 0.31 0.34 0.34	0.010 0.011 0.012 0.014 0.015	0.015 0.016 0.018 0.023 0.026	0.032 0.023 0.017 0.010 0.016
O	6'22"	1565°C	取 注入始より "終" " " "	鍋 2'20" 2'10" 4'10" 5'15"	0.16 0.17 0.18 0.19 0.20	0.32 0.30 0.32 0.36 0.37	0.011 0.012 0.011 0.014 0.016	0.018 0.017 0.022 0.025 0.027	0.034 0.021 0.017 0.017 0.018
P	5'16"	1565°C	取 注入始より "終" " " "	鍋 2'50" 2'45" 4'25" 6'15"	0.17 0.18 0.19 0.21 0.26	0.41 0.41 0.42 0.39 0.45	0.012 0.012 0.016 0.017 0.017	0.016 0.014 0.018 0.020 0.023	0.036 0.028 0.017 0.019 0.018
Q	4'12"	1570°C	取 注入始より "終" " " "	鍋 2'40" 2'20" 4'05" 7'30"	0.16 0.16 0.17 0.18 0.22	0.32 0.35 0.34 0.34 0.33	0.010 0.011 0.012 0.014 0.017	0.014 0.016 0.021 0.025 0.030	0.041 0.024 0.022 0.014 0.011
R	5'45"	1560°C	取 注入始より "終" " " "	鍋 2'40" 2'25" 4'30" 6'00"	0.13 0.13 0.15 0.18 0.16	0.35 0.35 0.34 0.35 0.36	0.014 0.018 0.018 0.018 0.023	0.016 0.018 0.025 0.020 0.028	0.037 0.029 0.023 0.019 0.008
S	5'12"	1560°C	取 注入始より "終" " " "	鍋 2'00" 3'35" 5'00"	0.13 0.14 0.15 0.16	0.29 0.30 0.31 0.33	0.011 0.014 0.016 0.017	0.019 0.021 0.029 0.030	0.029 0.021 0.018 0.017
T	5'13"	1570°C	取 注入始より "終" " " "	鍋 2'20" 2'25" 4'00" 5'20"	0.12 0.14 0.16 0.16 0.17	0.30 0.32 0.31 0.32 0.34	0.011 0.013 0.014 0.017 0.021	0.021 0.023 0.029 0.032 0.035	0.034 0.019 0.015 0.017 0.913
U	5'12"	1575°C	取 注入始より " " 注入終より " "	鍋 1'10" 3'50" 2'45" 4'50" 6'00"	0.13 0.14 0.16 0.14 0.17 0.17	0.30 0.32 0.33 0.33 0.34 0.34	0.013 0.014 0.016 0.016 0.017 0.019	0.020 0.021 0.022 0.025 0.029 0.029	0.031 0.024 0.022 0.021 0.021 0.037
V	7'01"	1565°C	取 注入始より " " 注入終より "	鍋 1'40" 4'20" 2'00" 4'00"	0.14 0.15 0.15 0.15 0.16	0.36 0.34 0.35 0.38 0.35	0.014 0.012 0.011 0.014 0.014	0.016 0.018 0.020 0.023 0.024	00.16 00.21 00.18 00.15 00.13
W	6'17"	1560°C	取 注入始より " " 注入終より "	鍋 1'15" 3'50" 3'10" 4'30"	0.13 — 0.15 0.16 0.17	0.25 0.24 0.26 0.28 0.27	0.009 0.010 0.010 0.013 0.014	0.018 0.020 0.020 0.030 0.035	0.038 0.020 0.020 0.020 0.015
X	7'12"	1560°C	取 注入始より " " 注入終より "	鍋 1'10" 4'10" 2'35" 6'10"	0.13 0.13 0.13 0.14 0.17	0.29 0.29 0.29 0.35 0.30	0.010 0.010 0.010 0.010 0.010	0.017 0.018 0.019 0.021 0.022	0.036 0.023 0.022 0.027 0.016

Y	6'49"	1560°C	取	鍋	0.14	0.34	0.013	0.021	0.033
			注入始より	1'30"	0.12	0.34	0.013	0.022	0.022
			"	4'00"	0.14	0.32	0.013	0.023	0.018
			注入終より	2'30"	0.16	0.35	0.013	0.026	0.023
			"	4'40"	0.16	0.35	0.015	0.028	0.020
Z	6'14"	1560°C	取	鍋	0.11	0.28	0.011	0.017	0.038
			注入始より	1'42"	0.15	0.33	0.014	0.020	0.018
			"	4'15"	0.15	0.34	0.015	0.019	0.017
			注入終より	3'00"	0.17	0.36	0.015	0.023	0.016
			"	5'00"	0.20	0.37	0.019	0.028	0.015

第 5 表

記 号	ガ ス 放 出 総 量 (l)				平均 S 増加率 (%/分)	平均 P 増加率 (%/分)
	1 分 後	2 分 後	3 分 後	5 分 後		
W	11.9	30.7	41.9	58.6	0.0030	0.0008
T	8.3	19.9	31.7	52.3	0.0021	0.0024
U	11.4	23.5	34.5	52.5	0.0019	0.0009
R	9.2	19.4	29.3	47.0	0.0023	0.0014
O	8.7	18.6	28.1	44.3	0.0016	0.0013
Q	4.7	11.2	20.1	43.5	0.0018	0.0010
L	7.0	15.3	24.6	43.5	0.0018	0.0010
N	5.7	13.3	21.7	37.4	0.0023	0.0009
P	4.4	10.8	18.2	31.0	0.0014	0.0003
K	2.3	6.0	11.2	24.5	0.0006	0.0009
H	1.9	5.0	9.8	19.8	0.0003	0.0003
B	1.3	3.7	7.2	14.5	0.0004	0.0000

第5圖 凝固途上のSの増加状況

第6圖 凝固途上のPの増加状況

は分析誤差に基くものと考えられる。今この増加率と最も関係が深いと考えられるガス放出量との関係を求めると第5表の如くなり全体の傾向としてガス放出の盛んな程成分元素の増加率が大きいことが認められる。従つて管材用リムド鋼の如き内設部の偏析を嫌ふ鋼種に於ては

放出ガス量の調節が重要な課題であると考えられる。

(3) 凝固途上に於ける C と O₂ との関係

Hultgren 及び Phragmén が指摘している如く熔鋼が自由なガス放出のもとで凝固する時には熔鋼の組成は C—O 平衡曲線上にあつて変化する。今上述の實驗結果から C—O の値をとつてこれを Fe—C—O₂ 平衡状態圖中に圖示すれば第7圖の如き関係が得られる。取鍋値

第7圖 凝固途上の熔鋼の C と O₂ との變化

に於ては相當平衡値から離れているが注入始めから凝固の進行に伴ひ急激に平衡曲線に近づき平衡曲線に沿つてCが増加し O_2 が減少する。第7圖の鑄型中の試料の平均値を求めるとその平均値は Vacher-Hamilton の平衡値と略平衡に變化し唯値が 0.003~0.004% だけ高いだけである。尙本實驗値は Herty 法であるため豫め存在する Al_2O_3 量が問題となるためその値を實測したとその量は殆んど 0.001% O_2 程度に過ぎなかつた。併し大體鑄型内に於ては熔鋼は略々平衡状態にあるものと考えて差支ないと思われる。

以上の筆者の實驗は 0.1~0.2% C のリムド鋼に対して行つたものであるが更にCの低い範圍のみに同様に取扱つた Chipman の結果を圖示すれば第8圖の如くなりCが0.03~0.04% C の場合には筆者の結果と反對に凝固の進行と共にCが減少し O_2 が増加する。そしてこの場合にも平衡曲線に沿つて變化していることが判る。

第8圖 凝固途上の熔鋼のCと O_2 との變化 (Chipman)

但し 0.06% 前後の處ではその變化が不明瞭である。これより Hultgren 及び Phragmén が指摘した如く balanced Composition と呼ばれる値を境界として自由なガス放出のもとで凝固が行われる場合にはCがこの値より高ければCが増加して O_2 が減少し、又Cがこの値より低ければCが減少し O_2 が増加し而も平衡曲線上を變化することを示しているものと考えられる。

IV. 浮滓について

リムド鋼は凝固途上ガス放出を行うと同時に浮滓を生ずる。浮滓に関しては従來断片的な研究結果のみで纏つた研究結果が見られないので熔鋼成分の採取を行う際同

時に浮滓を採取してその成分を検べた。浮滓はこれを鐵鉗に附着させて熔鋼試料採取の直前に取り鐵分の混入を防止するため充分細かくして磁石撰を行つた。

併し完全な磁石撰を行えば分析試料が残らないと云ふ状態であつたので可成の金屬鐵の混入が避けられなかつたと考えられる。

(1) 浮滓の成分

浮滓の成分は第6表に示した通である。本表より明かな如くCが0.10~0.20%, Mn が 0.25~0.40% のリムド鋼では FeO が 20~30%, MnO が 45~55%, SiO_2 が 10~20%, Al_2O_3 が 5~10% で SiO_2 の低い酸性鋼滓に近い組成のものが大部分である。この内 SiO_2 , Al_2O_3 の大部分は耐火物から來たものと考えられる。

(2) 浮滓成分と鋼浴成分との關係

第9圖 浮滓中のFeOと熔鋼中のFeOとの關係

第9圖は浮滓中のFeOと鋼浴中のFeOとの關係を圖示したものである。今純FeO鋼滓及び SiO_2 で飽和した酸性鋼滓に對する Körber の分配平衡値 (1520°C の値) を圖上に畫けば浮滓のFeOは平衡値より可成り高い關係にある。リムド鋼が凝固する際には、鋼浴表面から盛んに火花が飛散し浮滓表面に酸化された湯滴の混入が避けられぬためFeOが高くなつたものと思われる。

又浮滓の $(MnO)/(FeO)$ と鋼浴中の $[Mn]$ との關係を示めしものが第10圖であり、圖上の直線は純FeO鋼滓及び SiO_2 で飽和した酸性鋼滓の1520°Cに於ける平衡關係を示す。浮滓の場合は兩鋼滓の中間の關係にあり浮滓が 10~20% の SiO_2 を含むことを考えれば $(MnO)/(FeO)$ と Mn の關係は殆んど平衡關係迄進行するものと思われる。

第 6 表

記 號	採 取 時 間	浮 滓 (%)						鋼 浴 (%)	
		FeO	MnO	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	Mn	O ₂
A	注入始より2'20"	30.04	48.21	12.95	0.96	5.42	0.53	0.34	0.025
	〃終り2'40"	21.29	53.92	14.92	1.19	5.96	0.53	0.34	0.019
B	注入始より0'25"	28.52	51.89	13.05	0.54	4.67	1.36	0.36	0.016
	〃終り2'50"	21.29	56.00	15.65	0.74	4.44	0.83	0.37	0.029
D	注入始より4'15"	30.80	41.68	11.15	2.71	11.70	1.48	0.35	0.029
	〃終り3'20"	23.19	45.25	11.60	2.67	12.03	1.27	0.35	0.020
E	注入始より2'55"	23.95	36.61	26.05	1.04	10.82	0.42	0.27	0.020
	〃終り1'15"	23.57	45.25	15.70	1.04	11.49	1.07	0.30	0.019
	〃終り2'55"	22.05	45.74	14.45	1.26	11.47	0.74	0.29	0.017
F	注入始より3'15"	28.13	45.81	14.45	1.26	9.33	0.36	0.31	0.024
	〃終り2'10"	30.42	49.34	9.60	1.11	7.87	0.78	0.32	0.011
G	注入始より2'50"	34.22	43.75	12.50	0.74	7.16	0.80	0.38	0.028
	〃終り2'00"	30.42	51.11	8.95	0.89	6.15	0.74	0.37	0.024
	〃終り3'00"	26.23	56.48	9.15	1.26	6.32	0.76	0.37	0.020
H	注入始より2'40"	43.72	37.55	10.50	1.87	4.46	0.92	0.42	0.026
	〃終り1'45"	25.47	52.72	8.70	1.48	4.33	0.76	0.42	0.021
I	注入始より2'50"	20.15	46.52	23.55	0.59	9.10	0.56	0.35	0.020
	〃終り2'40"	18.15	53.70	17.90	0.44	8.22	0.71	0.38	0.017
	〃終り3'15"	21.67	53.71	16.45	0.37	8.04	0.67	0.34	0.013
J	注入始より2'15"	17.11	28.99	41.10	3.19	7.51	0.92	0.24	0.021
	〃終り2'20"	20.53	49.00	18.10	1.78	10.23	0.76	0.24	0.016
K	注入始より2'35"	21.67	47.65	19.95	0.37	9.02	1.09	0.31	0.019
	〃終り1'45"	22.05	51.37	16.35	0.22	3.89	0.71	0.31	0.023
	〃終り3'20"	17.11	53.13	18.25	0.15	9.46	0.94	0.33	0.015
L	注入始より3'05"	26.06	43.83	18.85	1.24	8.66	0.47	0.28	0.023
	〃終り1'55"	21.93	51.06	14.25	0.25	8.18	0.38	0.29	0.018
	〃終り3'20"	20.02	50.99	13.75	0.25	9.17	0.62	0.31	0.021
M	注入始より3'00"	20.82	47.79	18.45	0.56	10.76	0.38	0.32	0.015
	〃終り1'10"	22.41	51.24	15.45	0.37	8.73	0.47	0.34	0.013
	〃終り2'45"	22.57	51.50	16.35	0.37	7.93	0.49	—	—
N	注入始より2'00"	24.16	50.18	10.80	0.87	11.68	0.58	0.31	0.017
	〃終り4'00"	19.39	52.75	13.75	0.74	12.51	0.47	0.34	0.010
O	注入始より1'50"	26.23	45.96	18.15	0.50	8.09	0.56	0.30	0.021
	〃終り2'00"	23.93	52.72	12.90	0.74	7.16	0.42	0.32	0.017
P	注入始より2'35"	27.37	44.01	14.60	0.99	11.72	0.67	0.41	0.028
	〃終り2'30"	23.95	50.77	12.20	0.74	9.94	0.47	0.42	0.017
Q	注入始より2'15"	20.15	31.54	31.10	7.31	7.83	1.94	0.35	0.021
	〃終り2'00"	18.63	48.21	20.90	1.98	8.00	0.26	0.34	0.022
R	注入始より2'30"	24.16	44.65	19.75	0.81	10.06	0.45	0.30	0.029
	〃終り2'00"	24.52	53.44	12.05	0.68	9.54	0.51	0.32	0.023
S	注入始より2'10"	24.16	49.22	12.70	1.47	7.93	0.38	0.30	0.021
T	注入始より2'05"	24.52	42.81	25.35	1.18	6.24	0.65	0.32	0.019
	〃終り2'55"	23.95	55.51	14.10	0.74	6.03	0.40	0.31	0.015
U	注入始より3'25"	22.43	45.81	15.25	1.36	3.09	0.58	0.33	0.022
	〃終り2'35"	23.51	49.12	10.70	0.81	12.19	0.56	0.33	0.021
V	注入始より4'10"	23.20	47.85	14.70	0.50	11.17	0.34	0.35	0.018
	〃終り1'45"	19.39	52.00	14.60	0.68	10.80	0.49	0.38	0.015
	〃終り3'40"	20.34	55.01	14.40	0.31	3.29	0.34	0.35	0.013
W	注入始より3'10"	26.06	44.34	17.00	1.36	9.12	0.58	0.26	0.020
	〃終り3'00"	20.34	51.76	16.60	1.18	9.40	0.42	0.23	0.020
X	注入始より4'00"	27.97	42.70	17.35	0.68	6.28	0.31	0.29	0.022
	〃終り2'20"	21.93	50.24	15.45	1.24	6.15	0.40	0.35	0.027
Y	注入始より3'50"	24.79	46.47	17.80	0.50	7.83	0.53	0.35	0.023
	〃終り2'15"	20.02	52.63	15.70	1.13	8.73	0.47	0.32	0.018

注	注入始より	23.20	46.72	16.85	1.47	8.37	0.51	0.34	0.017
終	2'40"	21.61	53.13	14.40	0.87	8.73	0.53	0.36	0.016

第 10 圖

浮滓の $\frac{(\text{MnO})}{(\text{FeO})}$ と溶鋼中の $[\text{Mn}]$ との関係

第 11 圖 浮滓成分の変化

浮滓成分の時間的変化を求めたものが第 11 圖である。
FeO, SiO₂ は減少し, MnO は増加する。Al₂O₃ は殆んど変らない。

(3) 浮滓の生成

浮滓の生成は Balanced Composition 以下の低炭素リムド鋼と Balanced Composition 以上の吾々が考慮している高炭素リムド鋼とは本質的に異っている。事実低炭素リムド鋼では rimming action 行っている間に浮滓が次々と生成されて、著しく多量となるに對し高炭素リムド鋼の場合には主として注入中に生成し、それ以後は餘り浮滓の發生は見ない。

低炭素リムド鋼では凝固途上熔鋼の組成が變化し、FeO が増加する故、FeO(+MnO) 相と熔鋼とがガスを發生しながら共存し得る、從て浮滓は次々と生成され同時に rimming action が起ることとなる。これに對し高炭素リムド鋼では FeO は次第に減少する故、Fe-C-O-Mn 平衡より考えると、浮滓の如き熔融鋼液相と熔鋼が共存することが出来ない。從て浮滓は全く別な機構で生成されなければならない。即ち高炭素リムド鋼の浮滓は熔損耐火物、非金属介在物等が基となつていと考えられる。耐火物が FeO の高い熔鋼で洗われ滓化する。これ等は非金属介在物等と共に鋼浴内に別相を作りこれが集つて次第に鋼浴表面に浮滓を作る。併し鋼浴の FeO は高く、Si は低い故に浮滓の組成は SiO₂ に飽和し得ず一方飛散する酸化した湯屑混入による FeO の増加と相まつて前記の組成を呈するものと考えられる。又凝固が進むにつれて鋼浴の溫度が低下するから Mn 反應が起り浮滓中の MnO は増加し、FeO は減少する。

V. 結 言

本報は吾々が普通製造の對稱としてゐる C 量 0.1~0.2% のリムド鋼についてその凝固速度、凝固途上の熔鋼成分の變化、浮滓等について調べた結果であつて以後報告する一連のリムド鋼の凝固に關する研究の基礎をなすものである。(昭和 25 年 12 月寄稿)

- 1) 小平 勇: 日鐵技研報告別刷
- 2) A. Hayes & J. Chipman: A.I.M.E. 135 (1939) 85
- 3) A. Hultgren & G. Phragmen: A.I.M.E. 135 (1939) 133