

連続鋳造時の鋼中酸素の挙動*

70629

栗田 満信**・池田 隆果**・丸川 雄浄**

The Behavior of Oxygen in Liquid Steel during the Continuous Casting

Mitsunobu KURITA, Takami IKEDA, and Katsukiyo MARUKAWA

Synopsis:

In order to clarify the origin of macroscopic oxide inclusions in continuously cast steel, it is necessary to understand quantitatively (1) the balance of oxygen in steel during casting and (2) the entrapment of floating oxide inclusions by solidified steel.

Accordingly, the behavior of oxygen in steel was investigated during casting of AISI 304 grade steel containing silicate inclusions, then the balance of oxygen and the entrapment of oxide inclusions were analyzed.

It became clear that the behavior of oxygen in steel is remarkably different during casting between by open nozzle and by submerged nozzle. A characteristic of casting by open nozzle is that the oxygen content of liquid steel in mold is remarkably higher than that of poured steel. The oxygen content of solidified steel, however, does not always become higher than that of poured steel. This shows that the oxidation of liquid steel by the air is sufficiently compensated by the separation of scum. On the other hand, the oxygen content of poured steel, that of liquid steel in mold and that of solidified steel are equivalent during casting by submerged nozzle.

(Received Apr. 14, 1970)

1. 緒 言

連続鋳造においては鋳型内溶鋼中の浮遊酸化介在物の浮上と鋳片の引抜きによる下降とが相反する方向にあるために、介在物の浮上分離にとつては不利な条件にある。そこで鋳型内に介在物を持ち込まないようにするために種々の対策がとられているが、その一つとして溶鋼の空気酸化防止のための浸漬ノズルの使用があげられる。

しかしながらオープンノズル鋳込みと浸漬ノズル鋳込みとの相異について、鋳込み時の溶鋼中の酸素ないしは浮遊介在物の挙動にまでさかのぼった定量的な比較がなされていないように思われる。

そこで両者の場合について連続鋳造時の鋼中酸素の挙動を調査し、鋳込み中の溶鋼酸素の収支と凝固鋼への介在物のエンラップとについて若干の考察を行なったので、その結果を報告する。

2. 試 験 方 法

50 t 電気炉で溶製され、酸化介在物が球状のシリケートになる程度に脱酸されている 6 ヒートの SUS 27 について試験を行なった。

連続鋳造機は垂直型で、鋳型は厚さ 131~136 mm、幅 795~1040 mm のスラブ用であり、引抜き速度は 0.8~

1.0 m/min である。またタンディッシュ内溶鋼温度は約 1500°C である。

タンディッシュノズルはオープンノズルの場合には 3 本のノズルを使用し、浸漬ノズルの場合には先端が 2 孔になった 1 本のノズルを使用している。

鋳型内溶鋼表面はオープンノズルの場合には裸であるが、浸漬ノズルの場合はパウダーで覆っている。

溶鋼試料はタンディッシュ内および鋳型内の溶鋼表面下 50 mm 前後の位置から内径 7 mm の石英管で吸上げて採取した。

溶鋼試料および凝固鋼（主として熱延薄板）について酸素分析を行ない、また鋳型内溶鋼試料についてブロームメタノール法により大型介在物の抽出を行なった。

3. 試 験 結 果

オープンノズル鋳込み時の酸素の挙動を Fig. 1 に示す。タンディッシュ内、鋳型内、凝固鋼ともに酸素のばらつきが大きい、鋳込み中に次第に増加したり、減少したりする傾向は認められない。鋳型内酸素レベルがタンディッシュ内および凝固鋼の酸素レベルより大幅に (50ppm 以上) 高いことが特徴である。

* 昭和45年4月本会講演大会にて発表
昭和45年4月14日受付

** 住友金属工業(株)和歌山製鉄所

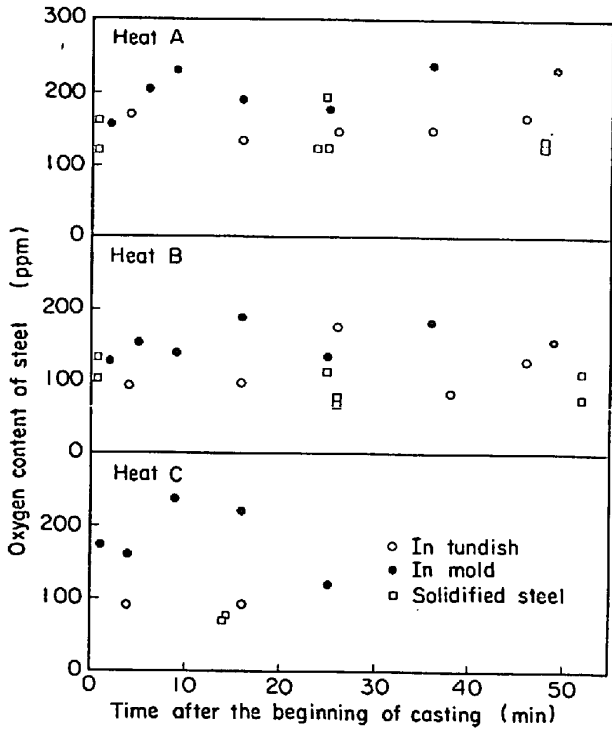


Fig. 1. Behavior of oxygen in steel during casting by open nozzle.

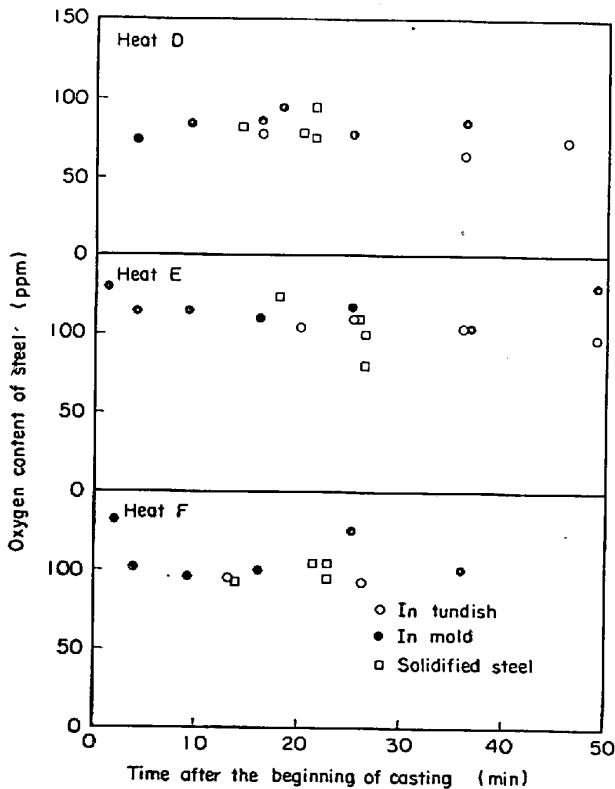


Fig. 2. Behavior of oxygen in steel during casting by submerged nozzle.

浸漬ノズル casting 時の酸素の挙動を Fig. 2 に示す。 casting 中の増減はオープンノズルの場合と同様に認めら

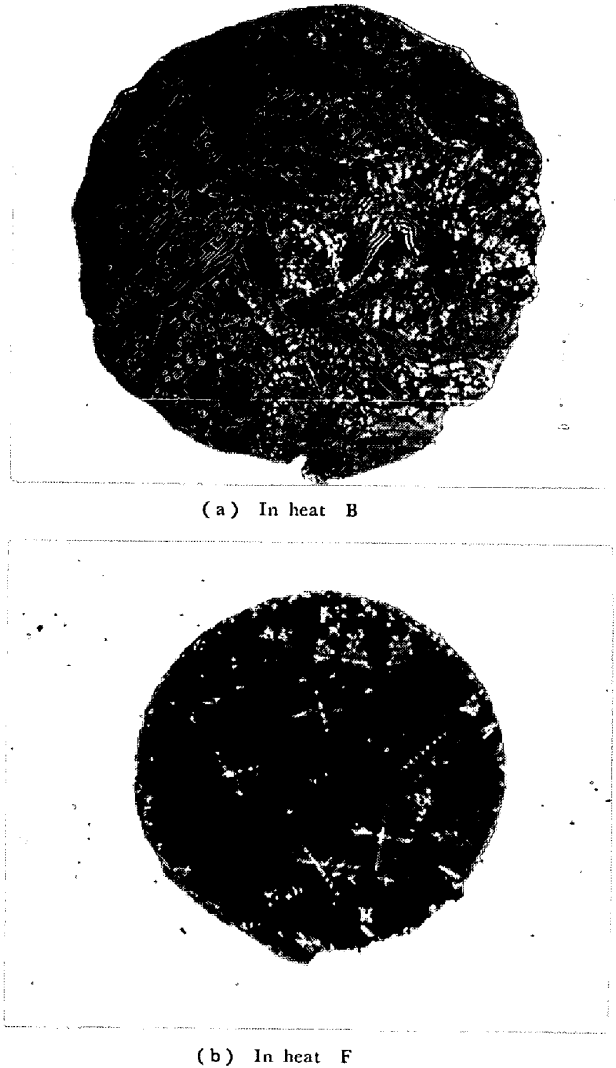


Photo. 1. An example of oxide inclusion floating in liquid steel in mold. $\times 500$ (7/10)

れない。タンディッシュ内、鋳型内、凝固鋼の各酸素レベルがほぼ同じであることが特徴である。

以上の結果からオープンノズル casting と浸漬ノズル casting とのちがいは鋳型内溶鋼酸素レベルのちがいとして最も顕著に現われることが明らかになった。

SUS 27 の 1500°C 近傍の溶解酸素量は基礎データが十分ないために明らかではないが、福山ら¹⁾の推定では Al がほとんど含まれていない場合でも 50 ppm ないしそれ以下である。このことから連 casting 時の溶鋼の酸素のうち多くの部分が浮遊酸化物で占められており、また casting 中の溶鋼酸素の増減がこの浮遊酸化物の増減に起因していることが推測される。

そこで確認のために鋳型内から採取した溶鋼試料のミクロ検鏡を行なった。その結果 Photo. 1 に示すようなかなり大型の複合シリケート系介在物が存在していることが確認された。この酸化介在物を EPMA で同定した

Table 1. Macroscopic inclusion in liquid steel in mold.

Tundish nozzle	Heat	Time after beginning of casting (min)	Oxygen content of steel (ppm)	Dissolved weight of sample (g)	Number of inclusions			
					62-105 μ	105-250 μ	250-420 μ	420-590 μ
Open	A	9	230	7.3	5	8	1	1
		49	232	7.2	5	1	4	
	B	9	140	7.1	9	4	5	
		25	136	7.1	18	3	4	
	C	9	240	7.1	1	1	5	
		16	222	7.1	0	1	1	
Submerged	D	9	83	7.3	6	5	0	
		25	78	7.2	5	2	1	
	E	9	116	7.1	2	0	2	
		49	129	7.1	5	2	3	
	F	9	95	7.1	2	2	1	
		25	125	7.1	2	2	3	

結果、角ばった析出相は $MnO \cdot (Cr, Al)_2O_3$ 、地は $Al-Cr-Ti-Si-Mn-O$ 系であることがわかった。またブローム-メタノール法で抽出した大型介在物を化学分析した結果の一例を示すと、 SiO_2 15.8%, MnO 19.0%, Cr_2O_3 36.3%, Al_2O_3 9.9%, TiO_2 17.2%, Fe 1.4% であり、EPMA の可検元素とよく一致した。

次に鋳型内溶鋼中に浮遊している大型酸化物をブロームメタノール法で定量した。その結果を Table 1 に示す。オープンノズルと浸漬ノズルの場合をくらべてみると、いずれもばらつきがあるがオープンノズル鋳込みの場合のほうが浮遊介在物が多い傾向がうかがわれる。その差は平均値として 7g の試料中 250 μ 以上の大型介在物で 2 個程度である。この差を鋼中酸素量に換算するとせいぜい 10 ppm である。

以上の結果から、鋳型内浮遊大型介在物は浸漬ノズルの場合よりもオープンノズルの場合のほうが多いが、鋳型内酸素レベルの差 50ppm 以上のうち大型介在物の占める割合はせいぜい 10ppm で、残りは径が数 10 μ 以下の小型の介在物によって占められていることが明らかになった。

4. 考 察

連続鋳造時の鋼中酸素の挙動を把握するためには、(1) 鋳込み時の溶鋼の空気酸化 (酸素増加) と鋳型内でのスカムの浮上分離 (酸素減少) との総和として現われる酸素の収支の程度、(2) 鋳型内溶鋼中酸素の凝固鋼へのエンタラップの程度、の二者を定量化する必要がある。そこでこれらを表現するパラメーターとして次のような

考え方によって浮上分離係数およびエンタラップ係数と呼ぶパラメーターを定義する。各係数の物理的な意味については、連続鋳造時の鋳込溶鋼—鋳型内溶鋼—凝固鋼の三者間の鋼中酸素 (特に浮遊介在物としての) の関連性を定量化するために、母材—溶融帯—凝固鋼からなるゾーンメルティングがプロセス的に類似していると考え、これに使用されているパラメーターを導入するのが便利であろうと考えた。

ゾーンメルティングでは、溶融帯で蒸発しない溶質成分の純化は (a) 式で表わされる²⁾。

$$C_S/C_0 = 1 - (1 - k) \exp(-kx/l) \dots\dots\dots (a)$$

ここで、 x : 凝固始端からの距離、 l : 溶融帯長さ、 C_0 : 母材の溶質成分濃度、 C_S : 凝固鋼の溶質成分濃度、 k : 実効分配係数である。

溶融帯で蒸発の起こる溶質成分の純化は (b) 式で表わされる³⁾。

$$C_S = kC_0 [1/(k+k_v) + \{1 - 1/(k+k_v)\} \exp\{-(k+k_v)x/l\}] \dots\dots\dots (b)$$

ここで k_v は蒸発係数であり溶質濃度に 1 次で比例するとされている。

(a) 式、(b) 式とも凝固始端に近い範囲の溶質成分の純化を表現する式であるが、 k が 1 に比較的近い値のときには凝固始端を除いて以後は純化はステディーステイトになる。このときには (b) 式で $x/l \rightarrow \infty$ とおくことにより、(c) 式ようになる。

$$C_0 = (1 + k_v/k) C_S \dots\dots\dots (c)$$

また k は (d) 式のように定義されている。

$$k = C_S/C_L \dots\dots\dots (d)$$

ここで C_L は溶融帯のバルクの溶質成分濃度である。
(c)式に(d)式を代入すると(e)式が得られる。

$$C_0 = C_S + k_V C_L \dots\dots\dots (e)$$

すなわち蒸発が起こり、実効分配係数が1に近い場合の十分長い試料のゾーンメルティングでは、母材-溶融帯-凝固鋼の三者間の溶質濃度の関連性は(c)式と(d)式、または(e)式と(d)式の2つで表現でき、そのとき必要なパラメーターは蒸発係数と実効分配係数の2つであることがわかる。

連続铸造ではスカムとしての酸素の分離と空気酸化による酸素の吸収があるが、これらの総和を蒸発係数と類似した概念のパラメーターで表現すれば便利である。また溶鋼中の酸素の凝固鋼へのエントラップを実効分配係数と類似した概念のパラメーターで表現すれば便利である。そこで(e)式の蒸発係数 k_V を浮上分離係数 k_f におきかえ、(d)式の実効分配係数 k をエントラップ係数 k_e におきかえる。

以上のように定義した浮上分離係数およびエントラップ係数はゾーンメルティングの蒸発係数および実効分配係数に概念的には対応するものであるが、物理的には厳密な対応性はなく、連铸時の鋼中酸素の挙動を解析するために便宜的に導入したパラメーターにすぎない。

以上の考察によつて、

$$C_0 = C_S + k_f C_L \dots\dots\dots (f)$$

$$k_e = C_S / C_L \dots\dots\dots (g)$$

ここで k_f : 浮上分離係数

k_e : エントラップ係数

C_0 : 鋳込み溶鋼酸素量

C_L : 鋳型内溶鋼酸素量

C_S : 凝固鋼酸素量

である。 k_f が正の値になれば空気酸化よりも浮上分離のほうがまさっていることになり、負の値になれば浮上分離よりも空気酸化のほうがまさっていることになる。また k_e は通常1以下の正の値である。(f)、(g)式か

ら次式が誘導できる。

$$C_0 = (k_f + k_e) C_L \dots\dots\dots (h)$$

$$C_0 = (1 + k_f / k_e) C_S \dots\dots\dots (i)$$

これらの式は C_0 と C_L 、 C_0 と C_S との関係が k_f と k_e によつて決定されることを示している。

次に試験ヒートについて k_f と k_e を求めてみる。 C_0 、 C_L 、 C_S として Fig. 1 および Fig. 2 の全プロットの平均値をとると、 k_f と k_e は Table 2 のようになる。オープンノズル鋳込みと浸漬ノズル鋳込みとで k_f 、 k_e の値が異なっている。

この結果から次の結論が得られる。

(1) オープンノズル鋳込みの場合、溶鋼の空気酸化が起こっていると考えられるが、それをやや上廻るスカムの浮上分離が起こっている。これに対し浸漬ノズル鋳込みの場合には酸素収支はほとんど零である (k_f が負の値になっているが、誤差範囲内と考える)。

(2) オープンノズル鋳込みの場合、鋳型内溶鋼酸素のうち凝固鋼にエントラップされる割合はかなり小さい。これに対して浸漬ノズル鋳込みの場合には鋳型内溶鋼酸素はほとんどエントラップされる。

オープンノズル鋳込みの場合に空気酸化がスカムの浮上分離によって十分補償されていることは注目に値するが、空気酸化とスカムの凝上分離とを分けて解析できない現状では、この現象の機構を説明することは困難に思われる。

一方、オープンノズル鋳込みの場合に凝固鋼にエントラップされる溶鋼酸素の割合が0.7以下と小さいことを説明するのも非常にむずかしい。すなわち鋳型内の上部はよく混合が行なわれているが、下部の未凝固鋼は完全に静止していると仮定すると、本試験の場合のように引抜き速度が0.8~1.0m/min のときにはストークスの法則から250~300 μ 径以上の大型介在物はこの静止部には引き込まれずに分離し、逆にこれ以下の小径の介在物はすべて静止部から抜けあがれずにエントラップされる

Table 2. Calculated result of separation coefficient and entrapment coefficient.

Tundish nozzle	Heat	Average oxygen content (ppm)			C_L / C_0	C_S / C_0	Separation coefficient (k_f)	Entrapment coefficient (k_e)
		In tundish (C_0)	In mold (C_L)	In solidified steel (C_S)				
Open	A	152	204	136	1.34	0.90	0.08	0.67
	B	116	155	101	1.34	0.87	0.10	0.65
	C	92	184	77	2.00	0.84	0.08	0.42
Submerged	D	72	83	82	1.15	1.14	-0.12	0.99
	E	104	117	108	1.12	1.04	-0.03	0.92
	F	95	109	99	1.15	1.04	-0.04	0.91

ことになる。しかしオープンノズル鋳込み時の混合部の溶鋼中に浮遊している 250μ 以上の介在物の占める酸素量は Table 1 の結果から計算してもせいぜい 20 ppm 以内であり、 k_e が 0.8~0.9 以下にはなりえないことになる。このことから鋳型内浮遊介在物の凝固鋼へのエンタラップを考える上で、さきに静止部と仮定した部分での凝固による対流が何らかの影響をおよぼしているように思われる。

5. 結 言

連続鋳造時の溶鋼の酸素収支を表わすパラメーター

(浮上分離係数)と凝固鋼への酸素のエンタラップを表わすパラメーター (エンタラップ係数) を用いて溶鋼酸素ないしは浮遊酸化介在物の挙動を解析することにより、オープンノズル鋳込みと浸漬ノズル鋳込みとの間の相異点が明確になった。

文 献

- 1) 福山, 瀬川: 鉄と鋼, 55 (1969), p. 139
- 2) W. G. PFANN: Zone Melting, (1958)
- 3) 大岡, 三村, 矢野, 添田: 日本金属学会誌, 27, (1963), p. 342