

.....  
 論 文  
 .....

## 連続鋳造ビレットの「のろかみ」と気泡について\*

森 久\*\*・田中 伸昌\*\*\*・平居 正純\*\*\*

### Entrapped Scum and Pinholes in Continuously-Cast Carbon Steel Billets

Hisashi MORI, Nobuyoshi TANAKA, and Masazumi HIRAI

#### Synopsis:

An investigation was done on the entrapped scums and pinholes in continuously-cast plain carbon steel billets of 80 to 160 square and 260 by 370 mm section. The results obtained are summarized as follows:

- 1) The number of entrapped scums in the billets cast with open nozzles and oil was increased with decreasing manganese-to-silicon ratio and carbon content in the steels, excess addition of aluminum wire in a mold, addition of titanium to a low manganese steel, air oxidation of teeming stream in a mold, and increasing billet size.
- 2) Utilizing submerged nozzles and fluxing powders remarkably removed such scums.
- 3) These observations are discussed in terms of the melting point, fluidity, interfacial tension, and the amount of scums formed.
- 4) The number of pinholes in the billets cast with open nozzles and oil was decreased with decreasing carbon content of the steels, by using strong deoxidizers such as aluminum, calcium-silicide, or titanium, protecting air oxidation, drying ferroalloys, and with decreasing billet size. The use of water-free fluxing powders perfectly prevented the formation of pinholes.

(Received Nov. 7, 1970)

## 1. 緒 言

連続鋳造ビレットの表面欠陥として、ノロカミ、気泡、割れ、湯じわ、2重肌などが挙げられ、これらの欠陥が棒鋼、鋼線、型钢などの成品の表面疵になることは、よく知られており、これらの欠陥の防止は連続鋳造技術の重要な課題の一つである。

本報告では、前報<sup>1)</sup>に続いて、八幡製鉄所・東田転炉工場の6ストランド連鋳機のビレットのノロカミ、気泡の発生状況についてとりまとめ、若干の考察を加えた。

## 2. 試験の範囲および調査方法

### 2.1 試験の範囲

ビレットのサイズは、前報と同様に、80, 100, 113, 145, 160, 175 mm角と 210×350, および260×370 mmの8種類であり、鋼種は、0.1~0.85% C, 0.2~0.33% Si, 0.4~0.8% Mn, <0.035% P およびSの普通炭素鋼である。

ブルームおよびスラブの連続鋳造においては、浸漬ノズル・パウダーキャストの適用により、ノロカミ

や気泡が防止されることが知られている。しかしながら、小断面ビレットの連続鋳造においては、小径の浸漬ノズルの閉塞や溶損などのために、パウダーキャストの適用は著しく制約される。

したがって、試験の主体は、オープンノズル・オイルキャストにおけるノロカミと気泡に及ぼす諸要因の検討におき、パウダーキャストの効果については若干の検討に止めた。

### 2.2 調査方法

長さ 350 mm のビレット試料を 1 ch. 当たり 2~12 本採取し、黒皮のまま表面観察を行なったのち、酸洗してスケールを除き再び表面観察を行なった。

ノロカミは、黒皮で認めうるような比較的大きく深いものは酸洗後にも認められるが、酸洗後には黒皮では認められない小さなノロカミも検出されることが多い。逆に表面サイズは大きい深さの浅いノロカミは、酸洗に

\* 昭和44年3月本会講演大会にて発表

\*\* 新日本製鉄(株)技術研究所 理博

\*\*\* 新日本製鉄(株)八幡製鉄所

よつてノロカミの一部が脱落して、より小さなノロカミとして認められることがある。結局ノロカミの観察は酸洗後に行なうことを原則とし、直径 2 mm 以下、2~5 mm、5 mm以上の3サイズに分類して、単位表面積当たりのそれぞれの個数を測定した。

気泡は、黒皮では非常に大きなもの以外は見えず、酸洗後では小さなノロカミや介在物の脱落したものと気泡との区別が判然としない。そこで、肌下1 mm面、2 mm面……の段割り面の気泡個数を測定した。

このほかに、ビレット置場において、黒皮のままノロカミと気泡の現場観察を行なった結果も一部採用した。

### 3. オープンズルでオイルキャストした鑄片のノロカミ

#### 3.1 ノロカミの発生状況

ノロカミのサイズ分布および肌下深さ方向の分布は、Fig. 1 と Fig. 2 に示すように、直径 2 mm 以下の小さなものから 10 mm 以上のものまでバラついており、ビレットの面およびコーナーのいずれの箇所にも発生し、ビレット長さ方向のノロカミ個数の変動が著しく、ある箇所に集中している場合や、オシレーションマーク上に並んでいる場合もある。ビレット表面からの深さは、3 mm以下のものが多いが、6 mm以上の深さに存在するものもある。

ビレット表面でのノロカミの大きさと深さの間には一般的な相関関係は認められず、小さなコロコロしたもので深さは深いものと、逆にビレット表面でのサイズは

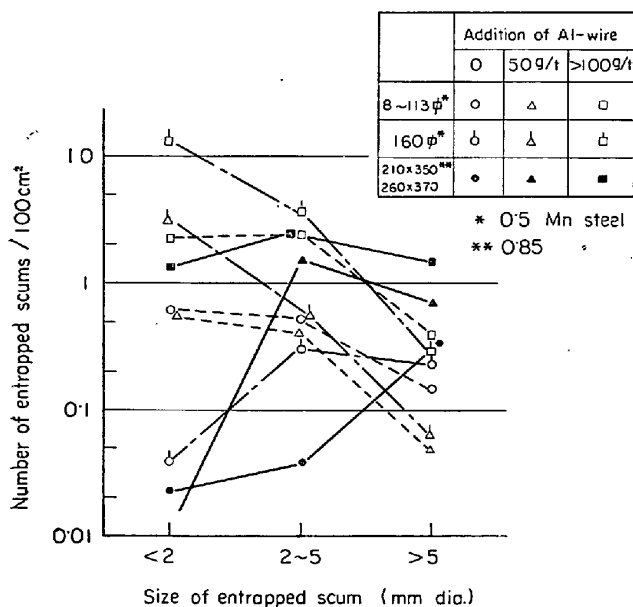
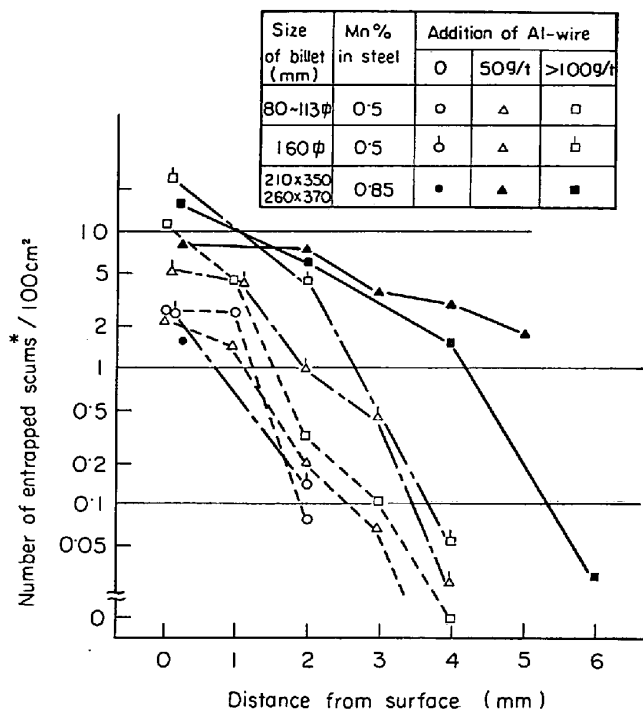


Fig. 1. Size distribution of entrapped scums of 0.6%C steel billet.



\* Number of entrapped scums = A + 3B + 5C  
Size of entrapped scum (mmφ)

	Surface	Sub-surface
A	1 ~ 2	0.2 ~ 0.5
B	2 ~ 5	0.5 ~ 1.0
C	>5	>1.0

Fig. 2. Distribution of entrapped scum of 0.6%C steel billet.

大きい浅いものがある。大きく深いノロカミは、成品での欠陥となることはもちろん、鑄込み中のその部分の凝固シェルが薄くなるため、ブレイクアウト事故につながる可能性がある。

#### 3.2 80~113mm 角ビレットのノロカミにおよぼす諸要因の影響

##### (1) 鋼の Mn/Si の影響

Si-Mn 脱酸した高炭素鋼 80 mm 角ビレットの黒皮現場観察でのノロカミと鋼の Mn/Si との関係を Fig. 3 に示す。また、酸洗後の観察結果を鋼の C% で分類して、ノロカミと鋼の Mn/Si との関係を Fig. 4 に示す。バラツキはかなり大きいですが、鋼の Mn/Si が 2.5 以下になると Mn/Si の低下に伴いノロカミが急増し、Mn/Si が 3 以上ではノロカミはほとんど発生しない。ここで、鋼の Si の目標値は 0.25% であるから、Mn/Si は鋼の Mn% にほぼ依存する。そこで 0.6% Mn 以上の鋼種を高 Mn 鋼 (Mn=0.75%)、それ以下のものを低 Mn 鋼 (Mn=0.5%) と称することにする。

##### (2) 鋼の C% の影響

Fig. 4 にみられるように、低 Mn 鋼では 0.1~0.2% C

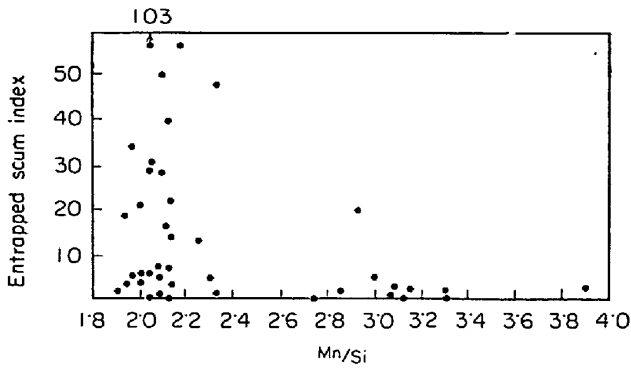


Fig. 3. Effect of Mn/Si on entrapped scum observation results of 80 mm  $\phi$  billets.

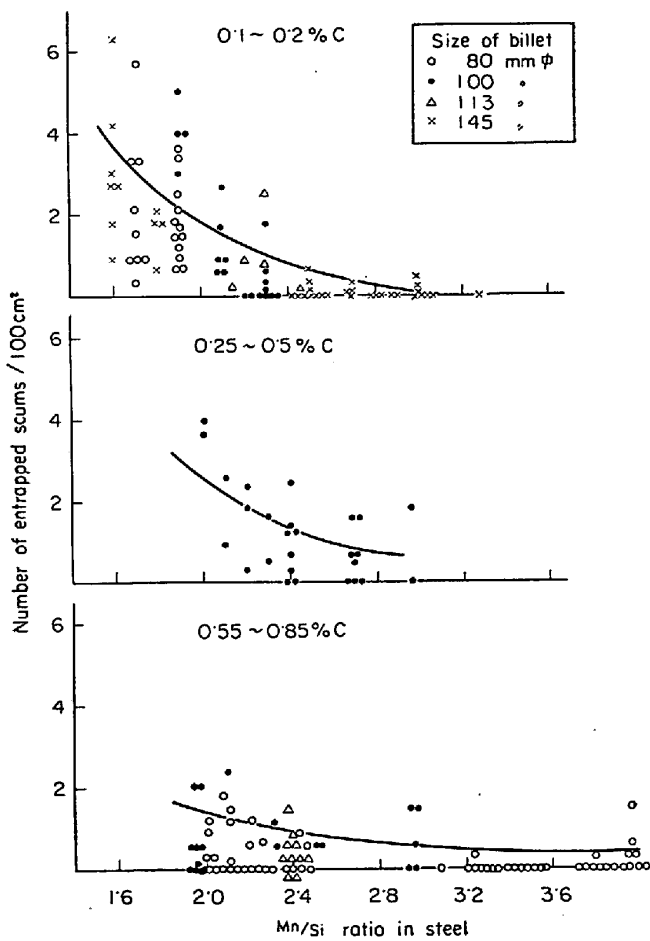
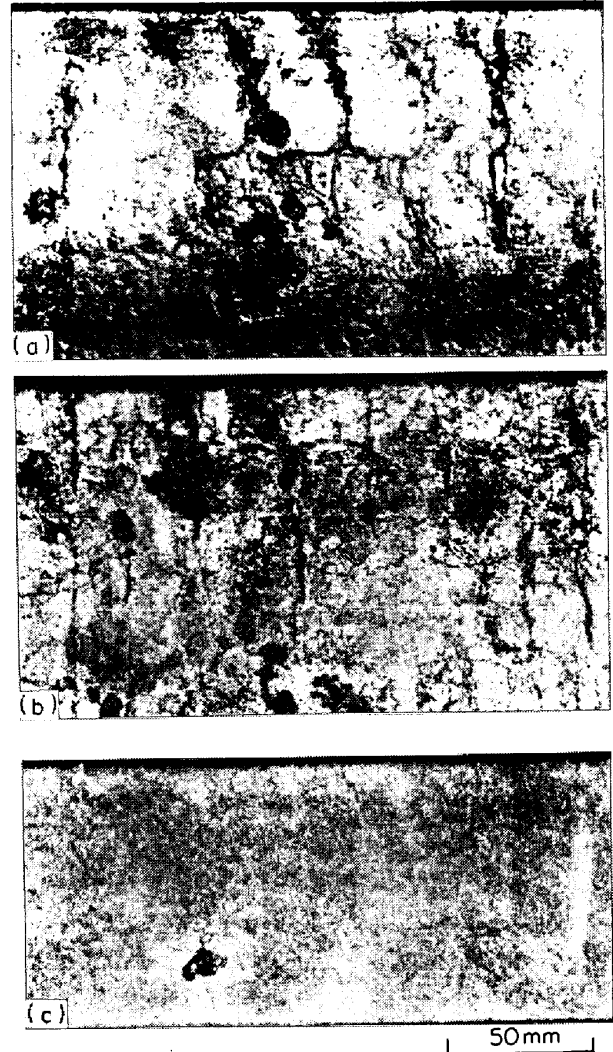


Fig. 4. Effect of Mn/Si ratio in steel on entrapped scum of Si killed steel billet.

の低炭素鋼に比べて 0.55% C 以上の高炭素鋼のほうがかなりノロカミが少ない。低 Mn 鋼のノロカミの例を Photo. 1 に示す。低炭素鋼では非常に大きなノロカミが多いのに対し、高炭素鋼ではサイズは小さいが深さは低炭素鋼と同程度のものが多い。

(3) 鑄型内 Al 線添加の影響

ピレットの気泡の減少などを目的として鑄型内に Al



(a) 0.18% C, 0.31% Si, 0.48% Mn, Mn/Si=1.55  
 (b) 0.17% C, 0.28% Si, 0.50% Mn, Mn/Si=1.78  
 (c) 0.62% C, 0.26% Si, 0.48% Mn, Mn/Si=1.85

Photo. 1. Entrapped scums of low Mn steel billet.

線を添加すると、Fig. 5 に示すように、C および Mn レベルのいかんにかかわらず、Al 線添加量が 100 g/t を越えるとノロカミは急増する。

ノロカミが増加し始める Al 量の限界は、高炭素鋼については、低 Mn 鋼では約 50 g/t であるのに対して、高 Mn 鋼では約 100 g/t と多くなっており、かつ Al 線添加によるノロカミの増加量も少ない。一方、低炭素 Mn 鋼では、Al 線無添加よりも 50~100 g/t 添加のほうが、ノロカミがやや減少する傾向が認められる。

Al 線大量添加におけるノロカミの例を Photo. 2 に示すように、外観はコロコロした小さなものであるが、深さが深い (max 5 mm) のが特徴である。

(4) 取鍋内 Al 脱酸の影響

鑄型内 Al 線添加ほど著しい影響はないが、取鍋内 Al

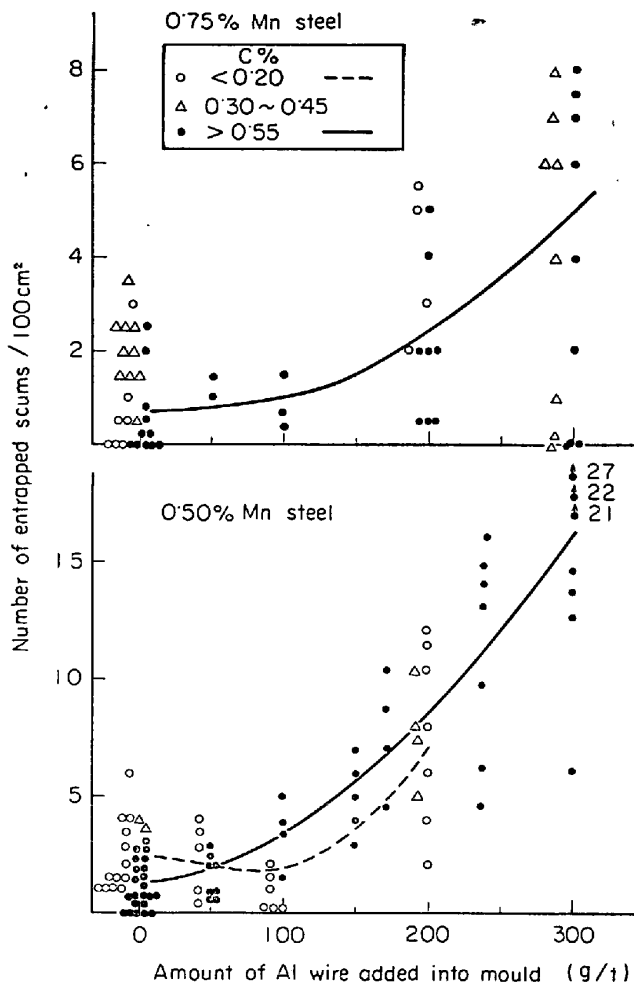


Fig. 5. Effect of Al addition into mould on entrapped scum of 80~113 mm square billet.

脱酸によつてビレットの酸可溶 Al を 0.01% 以上にすると、ノロカミが若干増加する。

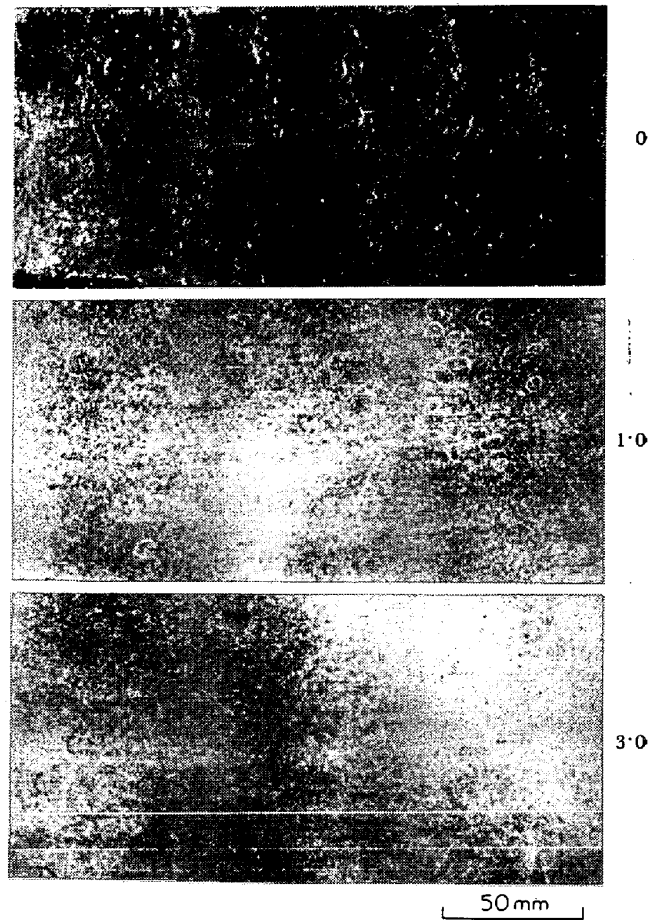
(5) 取鍋内 Ti 添加の影響

高炭素鋼のノロカミにおよぼす取鍋内 Ti 添加の影響は、Fig. 6 に示すように、高 Mn 鋼では 300 g/t までの Ti 添加では影響がほとんど認められないが（巨大介在物は増加するが）、低 Mn 鋼では Ti 添加量の増加につれてノロカミが急増する。

Ti 添加によるノロカミの例を Photo. 3 に示すように、Al 脱酸と同様にコロコロして小さく深いものである。

(6) 注入流の雰囲気の影響

これらの試験結果と鋳込み中のモールド内湯面の観察から、ノロカミはモールド内湯面に浮遊するスカムの性状と量に依存することが推測され、キルド鋼塊においてもスカムの量は注入流の空気酸化の影響が著しい<sup>9)</sup>ことを考えあわせると、ノロカミにおよぼす注入流の雰囲気の影響が予想された。そこで、注入流の不活性ガスシ-



0.01%C, 0.22%Si, 0.48%Mn steel  
Al-wire 150 g/t added into mould

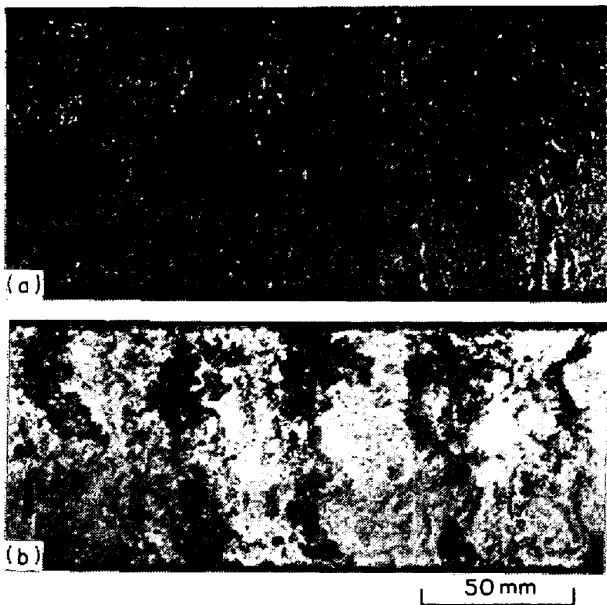
Photo. 2. Entrapped scums in the case of Al addition to mould.

ルおよび注入流への送風の影響を調査した。

不活性ガス雰囲気注入用具の見取図を Fig. 7 に示す。上部の 2 重筒はタンディッシュの底面に取り付けられ、下部の 2 重筒は鋳型カバーの上に置かれる。不活性ガス（実験では N<sub>2</sub> を使用）は、100~150 l/min の流量で供給され、鋳型下降時にも大気が 2 重筒内に吸い込まれないようにした。

同一 ch 内のあるストランドを対象として、全鋳込時間を 3 分割し、N<sub>2</sub> ガス雰囲気注入、普通注入（下部の 2 重筒を上部筒下端まで上げて固定した状態で大気注入）およびブローによる注入流への強制送風を、ランダムな順序で行なつた。

Fig. 8 に示すように、低 Mn 鋼では注入流の N<sub>2</sub> シールによりノロカミは減少し、その減少割合は 0.4% C 鋼のほうが 0.6% C 鋼よりも大きい。逆に注入流への送風によるノロカミの増加は、0.6% C 鋼のほうが著しく大きい。また、一体型浸漬ノズルを使用した場合も、N<sub>2</sub> ガス雰囲気注入に準ずるノロカミの減少がみられた。



(a) 0.60%C, 0.25%Si, 0.49%Mn  $T_i$  200 g/t added into ladle  
 (b) 0.61%C, 0.24%Si, 0.51%Mn  $T_i$  270 g/t added into ladle  
 Photo. 3. Entrapped scums in the case of  $T_i$  addition to ladle.

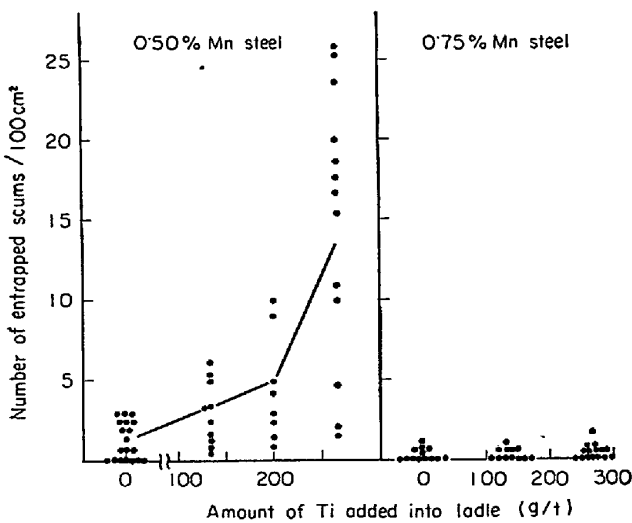


Fig. 6. Effect of Ti addition to ladle on entrapped scum of 80 mm  $\phi$ , 0.6~0.8%C steel billet.

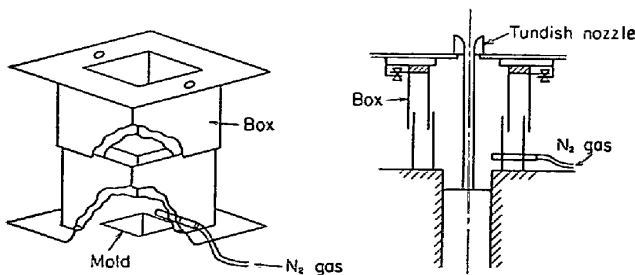


Fig. 7. Apparatus for stream protection method.

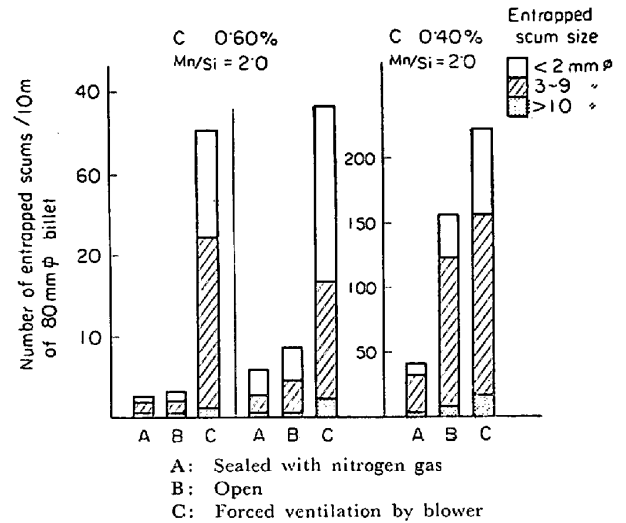


Fig. 8. Effect of pouring atmosphere on entrapped scum.

(7) 鑄型内パウダー少量添加の影響

スカムの融点を低下させ流動性を向上させる作用を有するパウダーを、鑄型内に 50 g/t 程度添加すると、Fig. 9 に示すように、ノロカミは著しく減少する。添加するパウダーの種類の影響が若干認められるが、パウダーのスカムを軟化する能力の差によるものと考えられる。

3.3 ノロカミにおよぼす鑄片サイズの影響

これまでに 80~113 mm 角ビレットのノロカミについて述べたが、Fig. 1 と Fig. 2 によつて、鑄片サイズの影響をしらべてみよう。

80 mm 角に比べて 160 mm 角、210×350 mm もしくは 260×370 mm 鑄片の順に鑄片サイズが大きくなるにつれて、大サイズのノロカミの割合が増加し、深さも深くなる傾向がある。また、ノロカミが急増する鑄型内 Al 線添加量の下限は、80~113 mm 角ビレットに比べてかなり低いようであり、50 g/t の添加でもノロカミは著しく増加する。なお、160 mm 角高炭素鋼鑄片については、鋼の Mn/Si の影響は 80~113 mm 角ビレットほど明りようには認められないようである。

4. オープンノズルでオイルキャストした鑄片の気泡

4.1 気泡の発生状況

気泡は、鑄片表面に露出して内面が酸化されているものと、表面には現われていないが、肌下 1 mm、2 mm と削つてゆくと現われる内面が酸化されていないものとに分類される。ここでは、前者を表面気泡、後者を肌下気泡と呼ぶこととし、表面気泡と肌下気泡の例を Photo. 4 に示す。

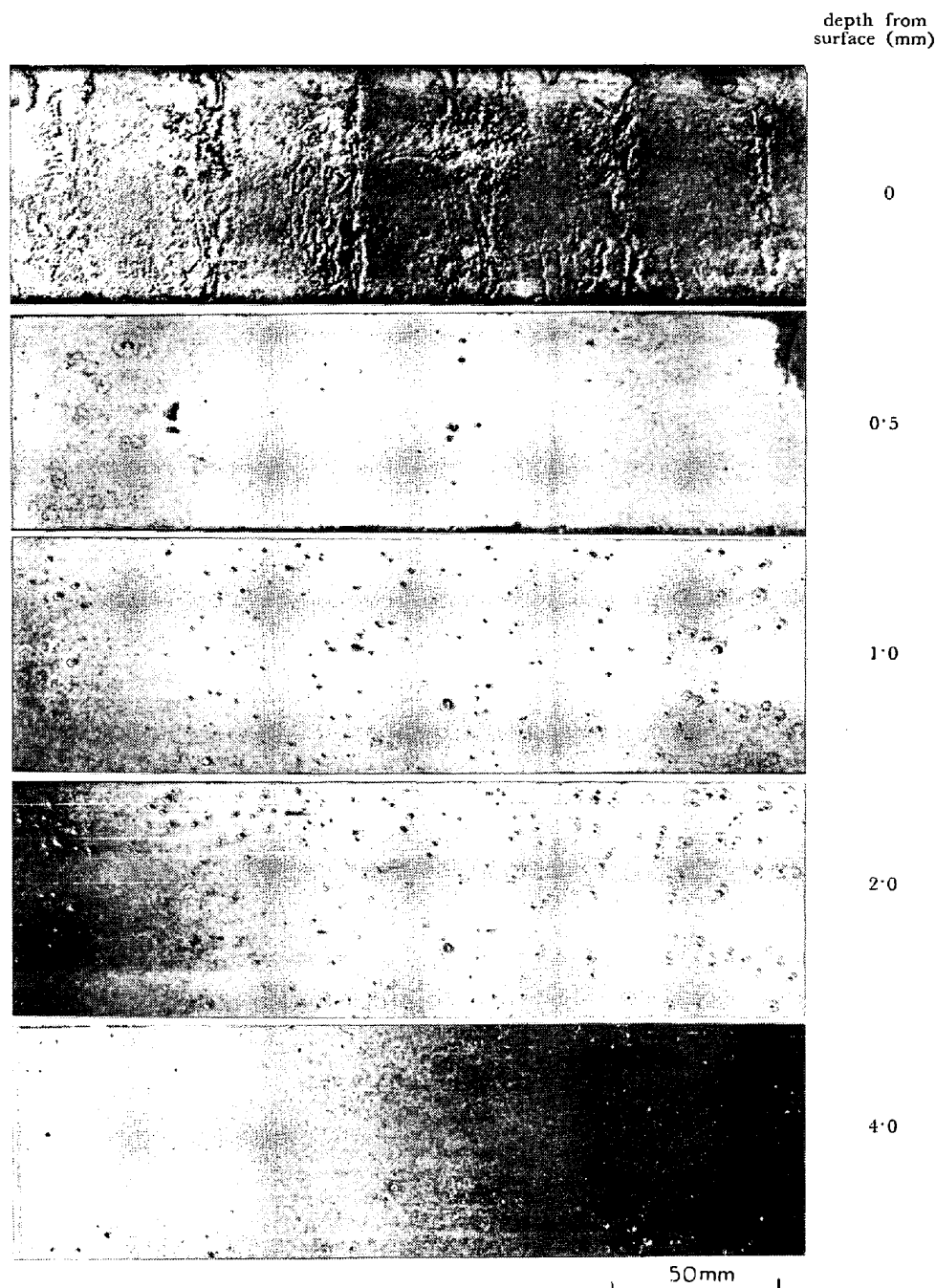


Photo. 4. Examples of surface and sub-surface pinholes of 80 mm square 0.65%C steel billet.

気泡の肌下1 mm面でのサイズ分布および深さ方向の分布はそれぞれ Fig. 10 と Fig. 11 に示すように、気泡の直径は 0.2~1.0 mm の程度のものがほとんどであるが、まれには 2 mm に達するものが見られ、気泡の多発する鋳片ほど直径が大きなもの割合が多い。気泡の深さは 3 mm 以下のものが大半であるが、多発するものほど深い傾向があり、肌下気泡では深さ 7 mm のものもある。

表面気泡と肌下気泡との関係は、Fig. 12 に示すように、表面気泡の増加に伴い肌下気泡も増加する傾向がみ

られ、高炭素鋼では表面気泡よりも肌下気泡の個数が多いが、低炭素鋼では両者の個数がほぼ等しい。

気泡は鋳片幅方向にはランダムに発生しており、長手方向には高炭素鋼ではほぼランダムに発生しているのに対して、低炭素鋼では大きな表面気泡が局所的に密集するような現象がみられることがある。

#### 4.2 80~113mm 角ピレットの気泡におよぼす諸要因の影響

##### (1) 鋼のC含有量の影響

Si-Mn 脱酸鋳片では、Fig. 13 に示すように、C%が

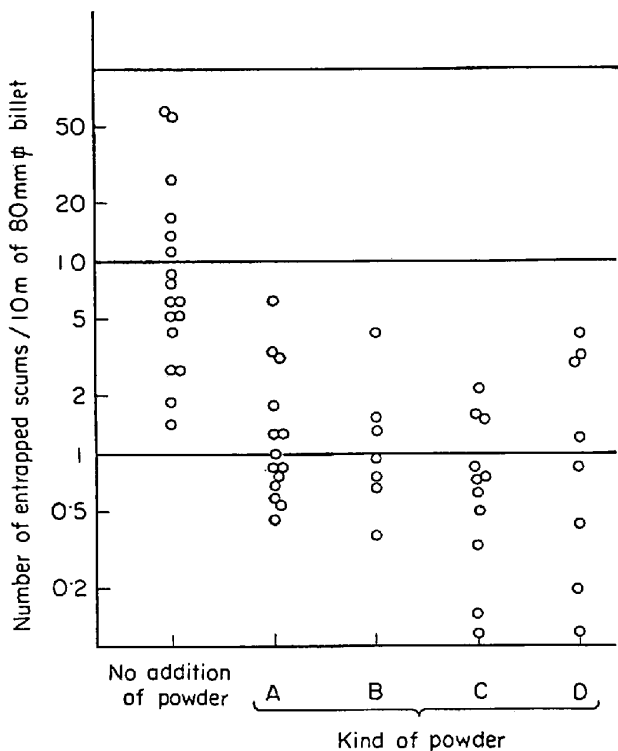


Fig. 9. Effect of powder addition (50 g/t) in mould on entrapped scum of 80 mm square billet.

	Addition of Al-wire		
	0	50g/t	>100g/t
80~113φ	○	△	□
160φ	○	△	□
210×350 260×370	●	▲	■

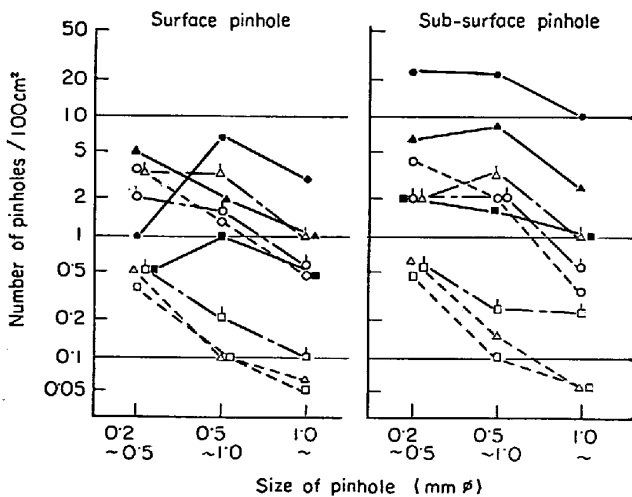


Fig. 10. Size distribution of pinholes at 1 mm depth from billets' surface (0.55~0.85% C steel).

高くなるにつれて気泡が増加する。

(2) 鋳型内 Al 線添加の影響

Fig. 14 に示すように、鋳型内に Al 線を 50 g/t 添

加することにより、気泡個数は数分の 1 に減少するが皆無にはならない。Al 線添加量が 260 g/t まで増加しても、それ以上の減少は認められない。また 50 g/t 以上の Al 線添加を行なうと、Fig. 13 にみられるように、低炭素鋼と高炭素鋼との差異はほとんど認められなくなる。

(3) 取鍋内 Al 脱酸の影響

取鍋内 Al 脱酸により、ピレットの酸可溶 Al を 0.010 % 以上にすると、鋳型内 Al 線 50 g/t 以上添加の場合と同程度に気泡が減少するが、皆無にはならない。

(4) 取鍋内 Ti 添加の影響

高炭素鋼については、Fig. 15 に示すように、Ti 添加量の増加に伴い気泡が減少し、200 g/t 以上の添加により、肌下気泡については鋳型内 Al 線 50 g/t 以上の添加と同程度の効果が認められるが、表面気泡に対してはやや効果が小さいようである。

(5) タンディッシュ内 Ca-Si 添加の影響

Si-Mn 脱酸した高炭素鋼について、鋳込末期に Si% がやや減少して気泡が多発することがあり、これを防止する目的で、鋳込末期にタンディッシュ内に Ca-Si を添加した。Fig. 16 に示すように、鋳込末期に気泡が増加する傾向は低 Mn 鋼のほうが高 Mn 鋼よりも著しいが、いずれも Ca-Si 500 g/t の添加により、鋳込初期と同レベルまでは気泡が減少する。

(6) 注入流の雰囲気の影響

注入流を N<sub>2</sub> ガスシールすると、ノロカミは減少したが、気泡については普通注入に比べて増加するものと減少するものがあり、N<sub>2</sub> ガスシールの影響は明らかでない。注入流にブローで強制送風すると、気泡は著しく増加する。

一体型浸漬ノズルを使用して注入流の空気酸化を防止すると、鋳型内に 50 g/t 以上の Al 線を添加した場合と同程度に気泡が減少する。

(7) スtrand No の影響

取鍋からの注入流に近い No 3 および No 4 スtrand のほうが、Fig. 17 に示すように、No 1 および No 6 スtrand に比べて表面気泡が多い。

(8) 合金乾燥の影響

取鍋内合金添加量の多い鋼種 (試験範囲で述べた組成以外の鋼種) については、合金乾燥を行なうと気泡がかなり減少する。

4.3 気泡におよぼす鋳片サイズの影響

気泡のサイズ分布と肌下深さ方向の分布におよぼす鋳片サイズの影響を、Fig. 10 と Fig. 11 によつてしらべてみよう。

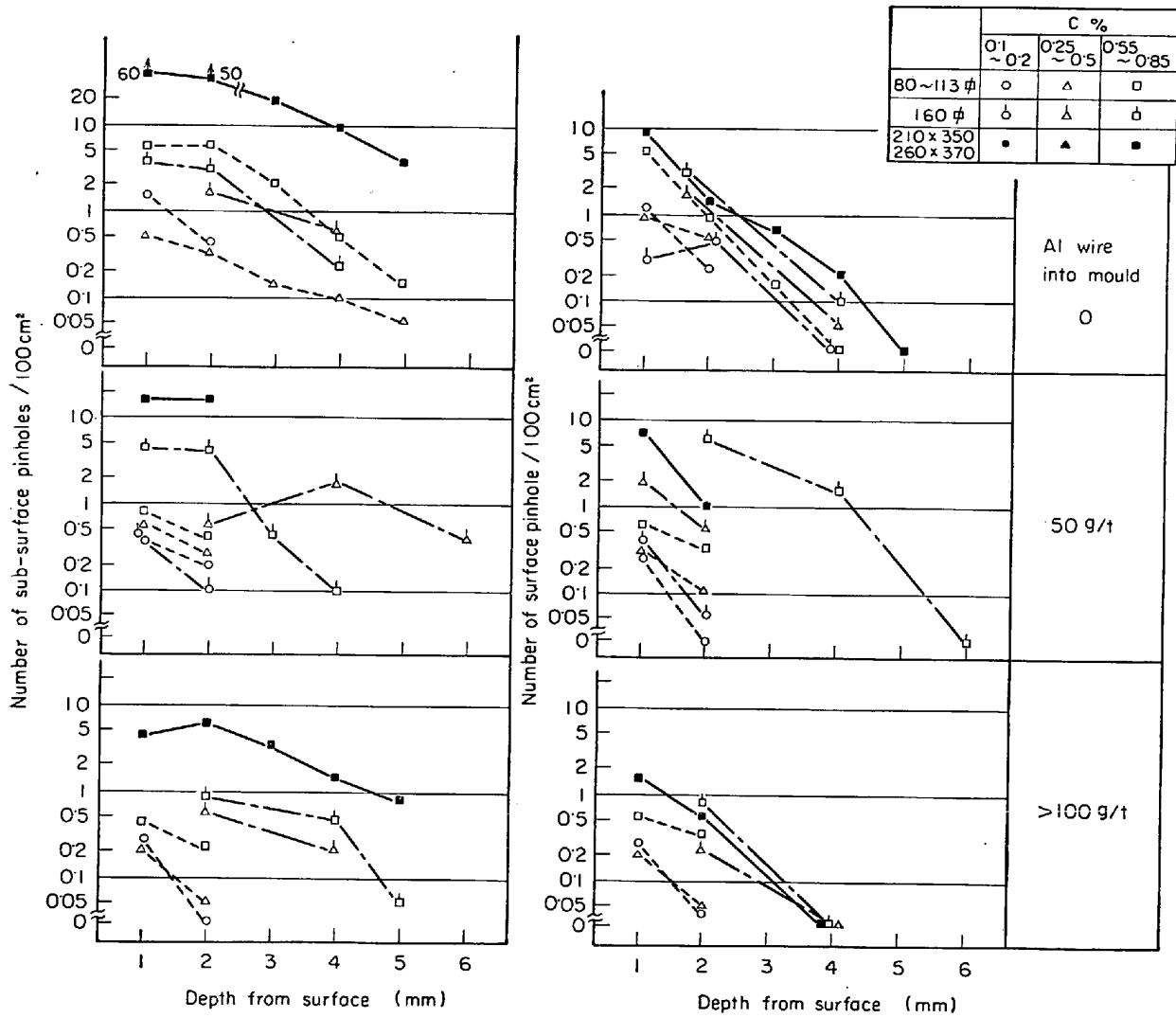


Fig. 11. Distribution of pinholes.

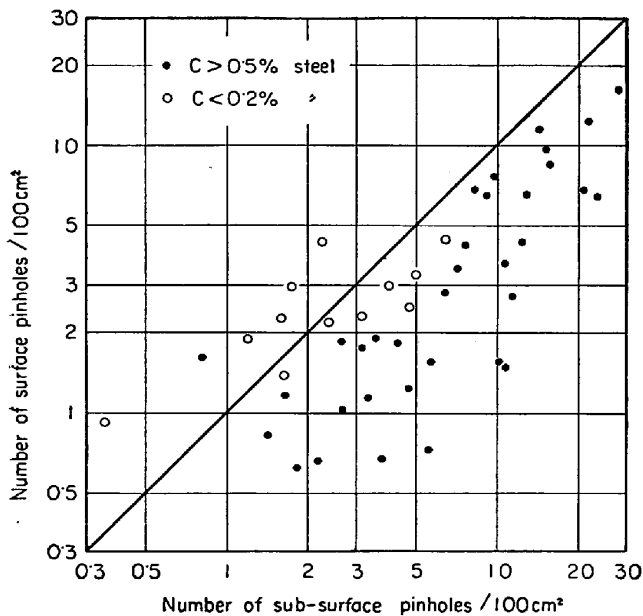


Fig. 12. Relation between number of surface pinholes and number of sub-surface pinholes.

Si-Mn 脱酸鑄型内 Al 線添加なしの高炭素鋼鑄片では、80~113 mm 角、160 mm 角、210×350 mm もしくは 260×370 mm 鑄片の順に気泡個数が増加し、しかも大サイズで深い気泡の割合が増加する傾向が認められる。

鑄型内 Al 線添加の影響については、160 mm 角、210×350 mm および 260×370 mm 鑄片では、50 g/t の Al 線添加の効果は明らかでなく、かえって気泡が増加する場合もみられる。Al 線添加量を 100~150 g/t に増加すると大サイズ鑄片の気泡はかなり減少するが、80~113 mm 角ピレットに 50 g/t 添加した場合の効果には及ばない。

### 5. 浸漬ノズル・パウダーキャスト鑄片のノロカミと気泡

#### 5.1 ノロカミ

適当な性状のパウダーを選択して浸漬ノズル・パウダーキャストを行なうと、Photo. 5 に 1 例を示すよ



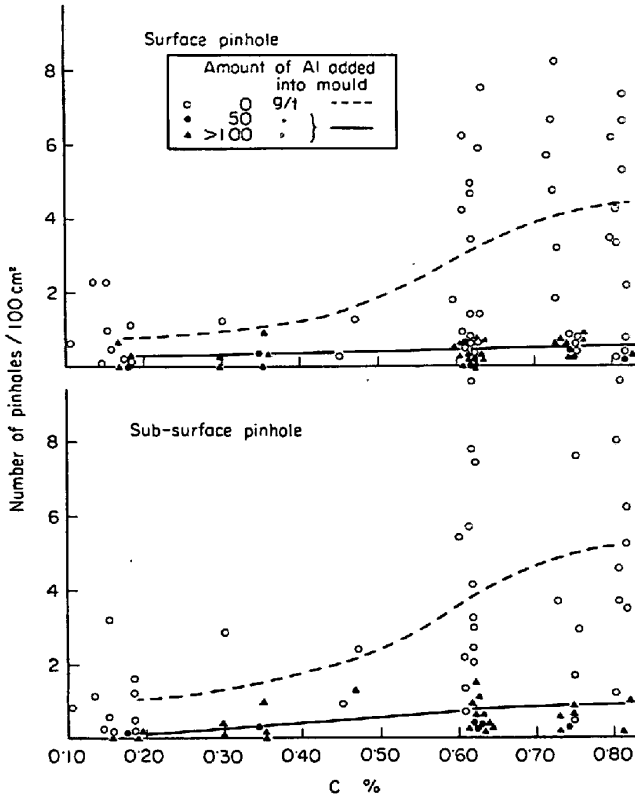


Fig. 13. Effect of C% in steel on pinholes of 80~113 mm square billet.

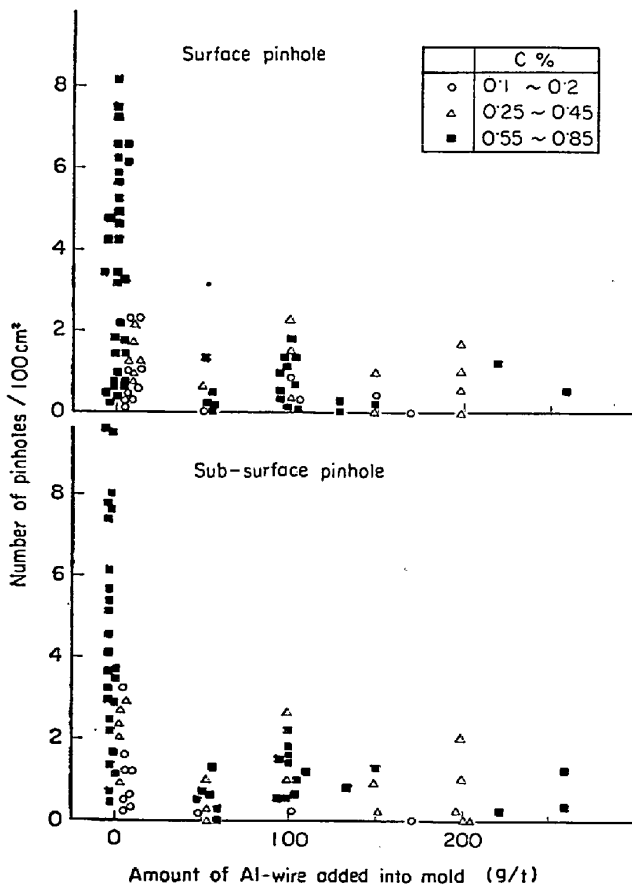


Fig. 14. Effect of Al addition into mould on pinholes of 80~113 mm square billet.

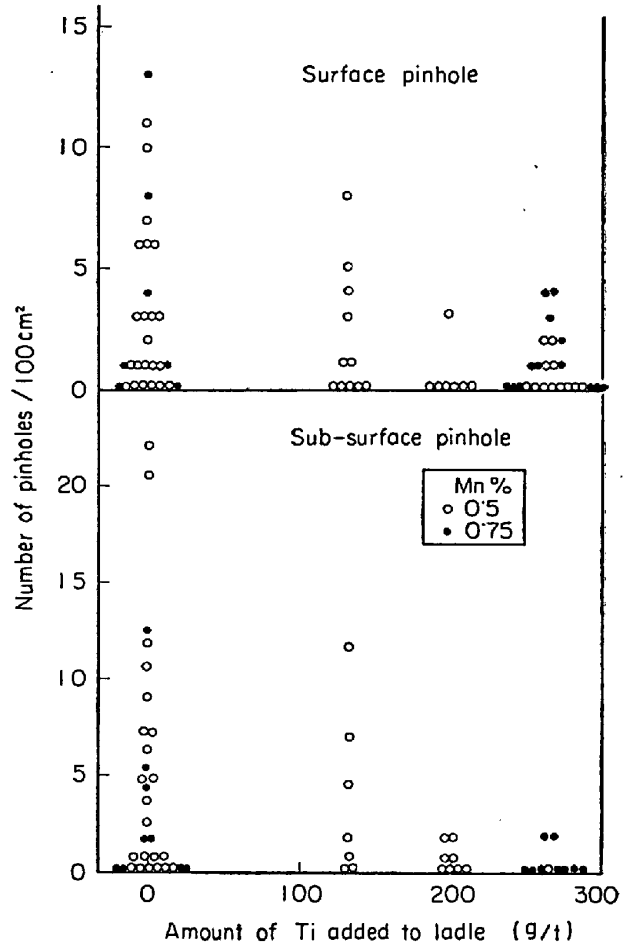


Fig. 15. Effect of Ti addition to ladle on pinholes of 80 mm square, 0.6~0.8% C steel billet.

うに、ノロカミの全くない良好な鋳片が得られる。

適正なパウダーを選択するに際して、パウダーの特性値としては、融点、溶融速度、溶融パウダーの粘度、溶鋼および鋳型との濡れ性やスカムの吸収軟化能などが考えられ、これを支配する因子として塩基度、 $Al_2O_3$ 、フラックス成分などの化学および鉍物組成、粒度分布、free C量などがあげられる。

パウダーが高融点高粘度すぎると、十分溶融せず、スラグベアの生成がはなはだしく、鋳片表面にパウダーがかみこんで、80~100 mm 角鋳片のように引抜速度の速い小断面ビレットでは、とくにブ레이크アウトの危険性が高くなる。

逆に、融点および粘度が低すぎるパウダーでは、オキシレーションマークが顕著になり、はなはだしいものでは Photo. 6 に 1 例を示すように 2 重肌となる。

鋳片サイズの影響については、80~113 mm 角ビレットに比べて、145 mm 角以上の鋳片ではやや低融点のパウダーが適当であり、また 145 mm 角以上の鋳片に限つ

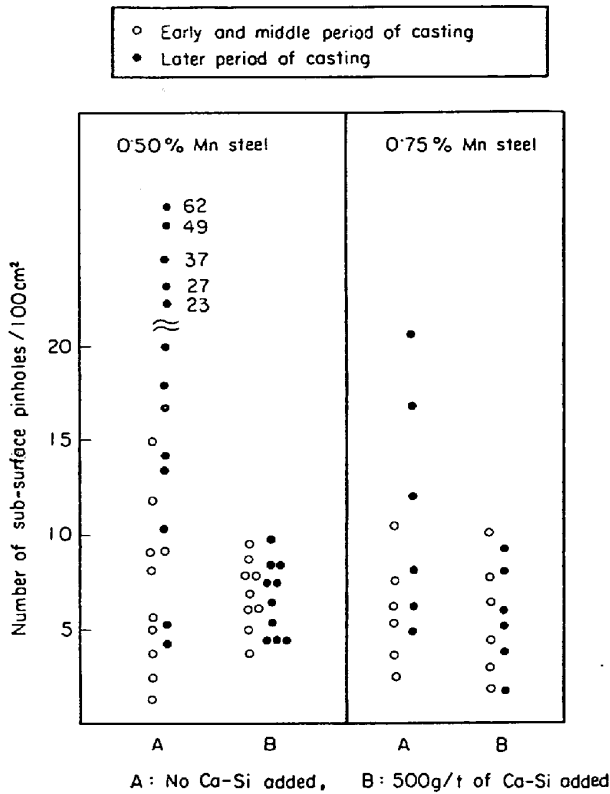


Fig. 16. Effect of Ca-Si addition to tundish on sub-surface pinholes of 80~113 mm square, 0.6%C Si killed steel billet.

てみると、145~175 mm 角に比べて 260×370 mm 鋳片のほうがやや高融点のパウダーが適当である。

鋼種の影響については、0.4%C 以上の高炭素鋼に比べて 0.2%C 以下の低炭素鋼ではオキシレーションマークが顕著になりやすい。また、液相線温度の低い鋼種ほど低融点のパウダーが適しており、Al キルド鋼については Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 吸収能のあるパウダーが必要である。

操業条件としては、鋳型内湯面レベルを安定させることが重要であり、鋳型のオキシレーションパターンが3角波の場合、60 cycle/min よりも 100 cycle/min のハイサイクル・ショートストロークのほうが、オキシレーションマークの深さが浅くなる。スラグベアを鋼棒で鋳型内壁からかき落とすと、パウダーが鋳片表面におしこまれた疵が発生することが多い。

### 5.2 気泡

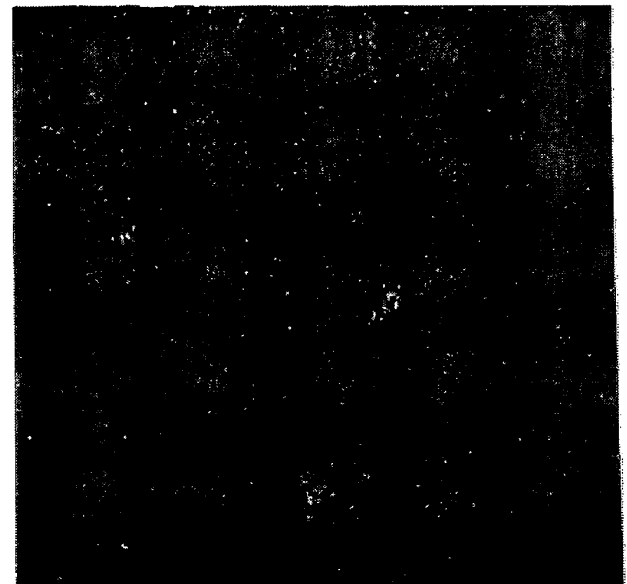
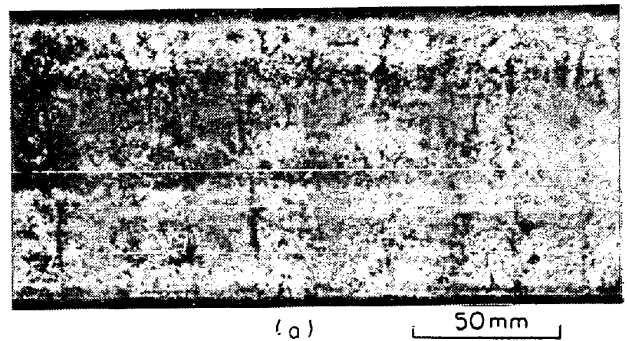
パウダーキャストにより、260×370 mm 鋳片においても、肌下 1 mm 面における気泡個数を 0.05 個/100 cm<sup>2</sup> 以下まで容易に減少し、気泡が皆無の鋳片が多い。しかし、大気中に放置して湿ったパウダーを使用すると、大断面鋳片肌下 2 mm 面で、10~100個/100 cm<sup>2</sup> の気泡が多発することがある。

## 6. 考 察

### 6.1 ノロカミ

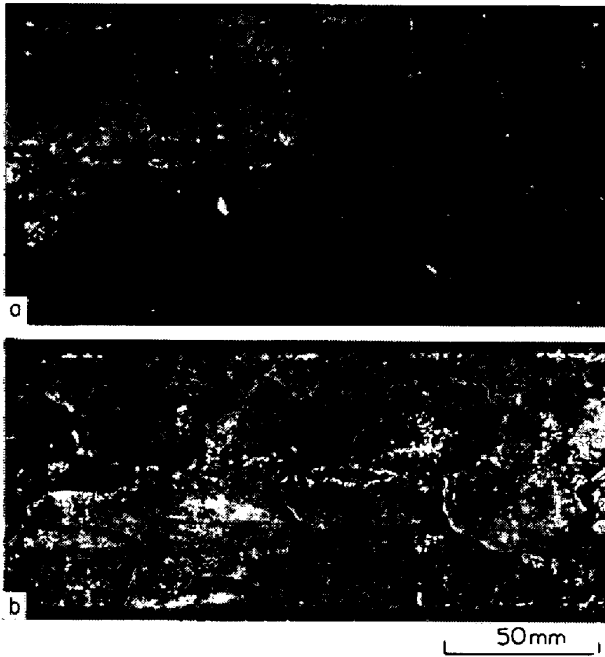
ノロカミは、鋳型内溶鋼表面に浮遊するスカムの融点が高く、流動性が悪く、溶鋼との濡れ性が悪い場合に、スカムが鋳片の肌に噛み込んで生ずるもので、ノロカミに影響する前述した諸要因は、直接的にはスカムの性状と量とに影響した結果、ノロカミ発生状況の差異として現われたものと考えられる。

Si-Mn 脱酸ビレットのスカムの化学組成は、ノロハネ棒に付着したスカムの化学分析によると、30~60% SiO<sub>2</sub>, 20~50% MnO, 5~15% FeO, 1~5% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.4~2% CaO, 0~1% MgO の範囲である。溶鋼との平衡組成に比べて FeO% が高いのは、注入流、湯面およびノロハネ棒の鋼の空気酸化によるものであろう。



(a) 0.31%C, 0.26%Si, 0.71%Mn, 100 mm φ billet  
(b) 0.62%C, 0.24%Si, 0.52%Mn, 260×370 mm bloom

Photo. 5. Examples of clean surface with submerged nozzle and powder casting.



a: 0.6% C steel, 113 mm square billet  
b: 0.3% C steel, 100 mm square billet

Photo. 6. Examples of double skin by use of powder with excess fluidity.

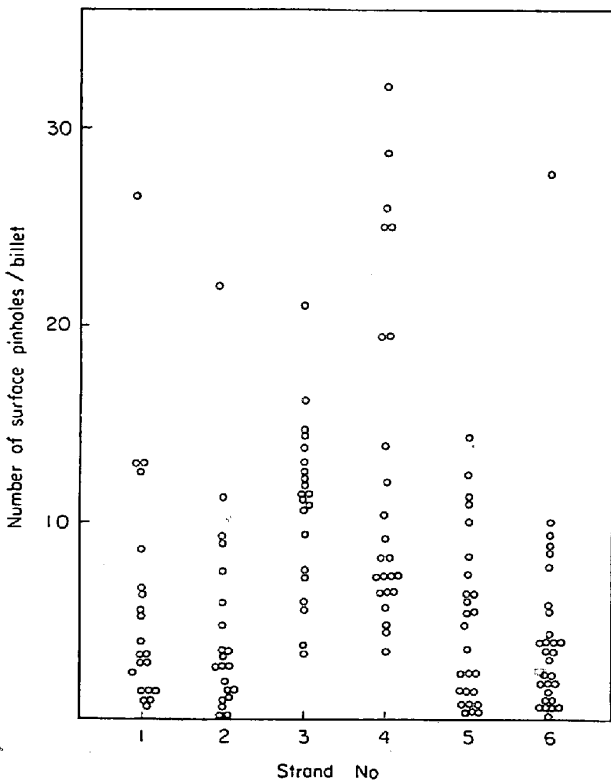


Fig. 17. Relation between strand No and number of surface pinholes.

スガム中の  $MnO/SiO_2$  は, Fig. 18 に示すように, 鋼の  $Mn/Si$  と正の相関々係がある.  $MnO-SiO_2$  2元系の状態図を Fig. 19<sup>9)</sup>に示す. 鋼の  $Mn/Si$  が 3.3 と

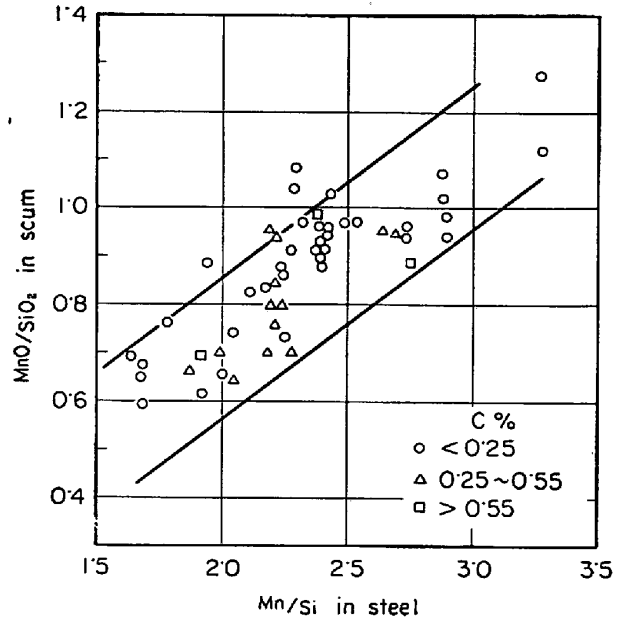


Fig. 18. Relation between  $Mn/Si$  in steel and  $MnO/SiO_2$  in scum of 80~113 mm square billet.

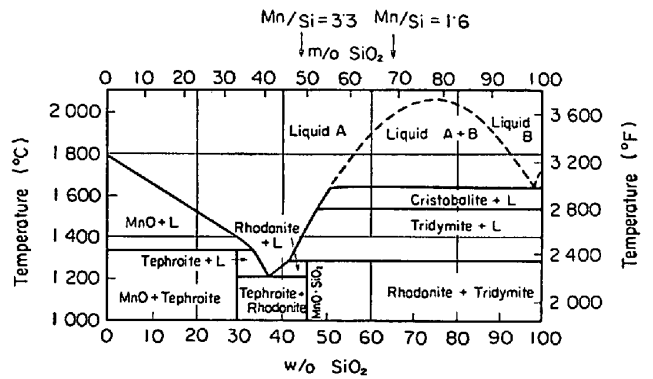


Fig. 19. Phase diagram of  $MnO-SiO_2$  system.

1.6 の際のスガムの組成を, Fig. 18 から推定して図中に矢印で示したが,  $Mn/Si$  がこの範囲内では,  $Mn/Si$  が高いほどスガムの融点が低下することが明らかであり,  $Mn/Si$  の増加につれてノロカミが減少することと対応している.

つぎに, Al 脱酸の場合を想定して,  $MnO-SiO_2-Al_2O_3$  3元系状態図を Fig. 20<sup>9)</sup>に示す. 鑄型内 Al 線添加量が増加するにつれて, それぞれの  $Mn/Si$  鋼種についてスガム中の  $MnO/SiO_2$  が減少し, かつ  $Al_2O_3$  含有量が増加することが認められている. これから, 低  $Mn/Si$  鋼および高  $Mn/Si$  鋼に Al 線添加した場合のスガム組成の変化として, 図中に矢印で示した. 高  $Mn/Si$  鋼ではスガム中の  $Al_2O_3$  の増加につれて, スガムの融点は極小点を経由したのち再び増加することが推定される. 低  $Mn/Si$  鋼については状態図から推定できないの

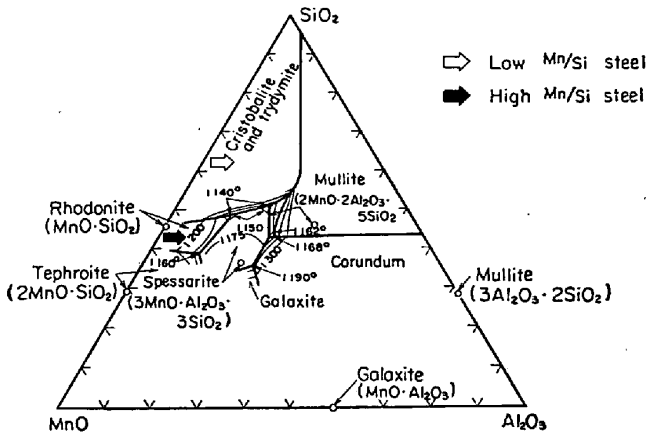


Fig. 20. Phase diagram of  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO-SiO}_2$  system.

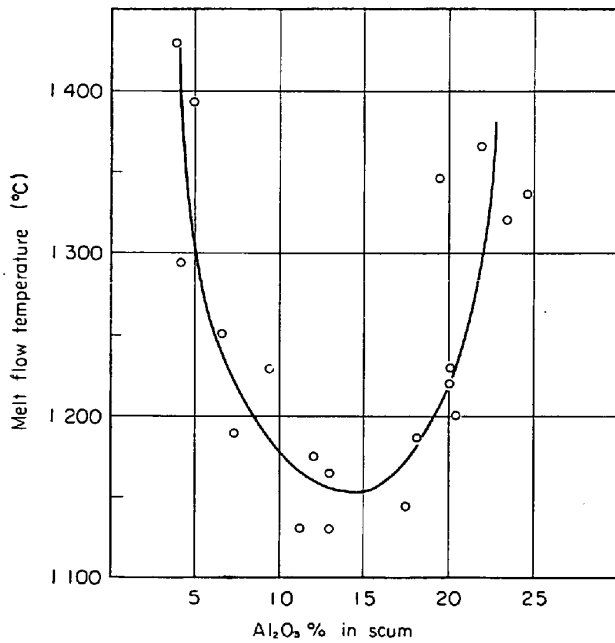


Fig. 21. Effect of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  content (%) on melt flow temp. of scum ( $\text{MnO/SiO}_2$  in scum =  $0.4 \sim 0.8$ ).

Impurity content	FeO	7~10%
	MgO	0.7~2%
	CaO	1~3%

で、 $\text{MnO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{+FeO+MgO+CaO}$  多元系の合成スカムを試作し、これを加圧成型したペレットの溶流温度を測定したところ、Fig. 21 に示すように、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  含有量が約 15% の組成で溶流温度が極小値を示すことが認められた。

このように Al 線添加量がある限度まではノロカミは増加しない（減少する場合もある）が、その限度を越えるとノロカミが急増する原因は、スカムの溶融温度におよぼす  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含有量の影響のためであると推測される。

低炭素鋼では注入流の空気酸化が高炭素鋼に比べて著

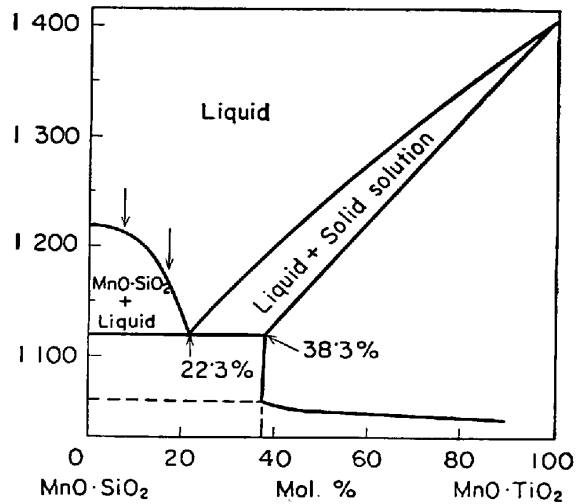


Fig. 22. Phase diagram of  $\text{MnO-SiO}_2\text{-MnO-TiO}_2$  system.<sup>6)</sup>

しいためにスカムの生成量がより多くなるため、Al 線添加により生成する  $\text{Al}_2\text{O}_3$  は稀釈され、ノロカミが増加する Al 添加量の限界値が高炭素鋼よりも高くなるのであろう。

取鍋内 Ti 添加の影響も、同様にスカムの融点の変化によつて説明されよう。高炭素高 Mn/Si 鋼に取鍋内で 200 g/t の Ti を添加した場合のスカムは、Fig. 22 に矢印で示したように 5~10% の  $\text{TiO}_2$  が認められており、図から高 Mn/Si 鋼ではこの程度の Ti 添加によつてスカムの融点が低下することがわかり、ノロカミが発生しないことが理解される。逆に低 Mn/Si 鋼では、 $\text{TiO}_2$  の増加によりスカムの融点が上昇するものと想像される。

その他の要因としては、鋼へのスカムの濡れ性が影響するものと想像される。すなわち、スラグ-溶鋼間の界面張力はスラグ中の FeO% や MnO% が増加するほど、また溶鋼中の  $\text{O}\%$  が増加するにつれて低下することは周知の事実であり、鋳型内 Al 線添加量の増加につれてスカムの  $\text{Al}_2\text{O}_3\%$  が増加し、MnO% が減少し溶鋼の  $\text{O}\%$  が減少するために、Al 線添加の場合のノロカミは、Si-Mn 脱酸時のノロカミに比べて球形に近いコロコロした形状になるのであろう。

注入流の空気酸化がノロカミに影響する理由は、つぎのように考えられる。

Al キルド鋼においても、注入流の空気酸化によつて 1 次的に  $(\text{Fe-Mn})\text{O-SiO}_2$  系の介在物が生成することが、一戸らによつて認められており、空気酸化生成物の組成は、脱酸元素の酸素との親和力の大小よりも脱酸元素の溶鋼中の含有量によつて左右されるために、空気酸化による 1 次生成物組成は溶鋼組成と平衡する介在物組

成に比べて著しく  $\text{FeO}$ ,  $\text{MnO}$  および  $\text{SiO}_2$  に富んでいると考えられている。また注入流の空気酸化量は、溶鋼の C% の増加につれて減少し、0.6% C 近傍ではほぼ定常値に達することが、渡辺ら<sup>10)</sup> によつて認められており、C% が高くなるほど C の燃焼による注入流の自己保護作用が増加すると推測されている。ピレットの連続鑄造において、タンディッシュ-鑄型間の注入流を肉眼観察すると、0.6% C 以上の鋼種では注入流の周囲が青白い焔で包まれていることが認められるが、0.2% C 以下の低炭素鋼種では裸の注入流が認められるのみである。

$\text{N}_2$  ガスでシールした場合に低 C 鋼種のほうがノロカミ減少割合が大きい理由は、高炭素鋼では注入流が焔で包まれているために雰囲気中の  $\text{O}_2$  分圧の影響は小さいが低炭素鋼では裸の注入流であるために雰囲気中の  $\text{O}_2$  分圧の影響がより大きいと推定される。ブローで注入流に送風した場合に高炭素鋼のほうがノロカミの増加が著しい理由は、高炭素鋼でみられる注入流の自己保護焔が風で吹飛ばされたためと推測される。

このように、スカムの起源としては、外来介在物や脱酸生成物のほかに、注入流の空気酸化に由来するところが大きいようである。

鑄片の断面サイズの影響については、大断面ほど鑄型内溶鋼表面の波立ちが少なく表面温度が低下するため、融点が等しいスカムでもノロカミになりやすいと考えられる。また大断面鑄片のほうが Al 線添加によりノロカミが増加する限界 Al 添加量が低いのは、大断面のほうが注入流の比表面積が少なく鑄型内溶鋼表面のおどりが小さいため、空気酸化によるスカムの生成量が少なくなり Al 線添加によつて生成浮上した  $\text{Al}_2\text{O}_3$  によるスカム硬化作用の影響をより強く受けるためと推測される。

パウダーの少量添加によつてノロカミが著しく減少する理由は、低融点の流動性のよい溶融パウダーがスカムを吸収軟化するためと考えられ、パウダーキャスティングによつてノロカミがほとんど皆無となることも、上述した考え方で理解できるであろう。

## 6.2 気泡

気泡が発生する本質的な原因は、鋼塊についての多くの研究にみられるように、 $P_{\text{CO}}$ ,  $P_{\text{H}_2}$ ,  $P_{\text{N}_2}$  などの鋼中ガスの発生圧が溶鋼の静圧と大気圧との和以上となつて気泡を生成し、これが逸散できずに残留するためである。

東田転炉の高炭素鋼では、2~4 ppm  $\text{H}_2$ , 35~40 ppm  $\text{N}_2$  程度であるから、 $\delta$  鉄への H および N の溶解度を、 $K_{\text{H}}=7.03 \times 10^{-4}$ ,  $K_{\text{N}}=13 \times 10^{-3}$  とすると<sup>11)</sup>, 凝固時の  $P_{\text{H}_2}$ ,  $P_{\text{N}_2}$  はそれぞれ 0.08~0.33 atm, 0.07~0.1

atm と算定される。

取鍋内 Si-Mn 脱酸の場合、低炭素鋼では Si-Mn 共同脱酸限によつて  $\text{O}$  レベルが規制されて  $P_{\text{CO}}$  は 1 atm 以下であるのに対して、高炭素鋼においては高温では  $\text{C-O}$  平衡によつて  $\text{O}$  レベルが規制されており、温度が下がるにつれて  $\text{O}$  レベルは Si-Mn 脱酸限に依存するようになり、高炭素鋼ほど凝固時の  $P_{\text{CO}}$  が高いことが知られている。鋼の C% が高くなるにつれて気泡個数が増加することと、定性的には一致している。

しかし実際には微量の Al が存在するので、 $\text{C-O}$  反応に関与する  $\text{O}$  を正確に算出することは困難であるが、0.6% C 以上の高炭素鋼においても、空気酸化を防止し潤滑油を使用しない浸漬ノズル・パウダーキャスティングでは全く気泡が発生していないことから、溶鋼中のガスおよび  $\text{CO}$  反応のみでは気泡が発生せず、 $P_{\text{CO}} < 0.57 \sim 0.85$  atm ということになる。

したがつて気泡の原因は、溶鋼中の  $P_{\text{CO}}$ ,  $P_{\text{H}_2}$ ,  $P_{\text{N}_2}$  に加うるに、注入流と湯面の空気酸化に起因する過剰酸素による  $\text{CO}$  ガス発生圧と、潤滑油が分解して生成した  $\text{H}_2$  ガスなどを吸収することによる水素ガス発生圧とによると云えよう。すなわち、鋼中のガス含有量の減少、脱酸強化、空気酸化の防止、潤滑油を使用しないことによつて、気泡を減少させようと考えられる。

鋼中ガスのうちでは、気泡核の生成しやすさの点からも  $P_{\text{H}_2}$  の影響が最も大きく、とくにステンレス鋼などでは H が 6~8 ppm になると水素起源の気泡が発生し、高温多湿の夏のほうが気泡が発生しやすいとの報告がみられる<sup>12)~13)</sup>。

合金乾燥によつて気泡が減少したことは、合金中の  $\text{H}_2$  含有量の減少により鋼中 H を低下させたためであろう。

鑄型内 Al 線添加によつて気泡が減少することは、多くの報告にみられる<sup>14)~17)</sup>。気泡減少に必要な Al 線添加量として、HOLDEN ら<sup>17)</sup> は 140 mm 角鑄片で 200 g/t としており、本実験における 80~113 mm 角鑄片での 50 g/t および扁平大断面鑄片における 100~150 g/t なる値とほぼ一致している。鑄片サイズが大きいほど Al 線必要量が増加する理由は、大断面ほど引抜速度がおそく、溶鋼の静圧が小さくなるためであろう。

鋼の Si% については、DONALDSON ら<sup>18)</sup> は鑄込末期に Si% が低下し気泡が多発する傾向を認めており、Si が 0.2% 以下になると気泡が発生しやすくなるが、0.2~0.4% Si% の範囲では Si% の影響は認められないことなどから<sup>19)</sup>, Si は 0.25% 程度で十分なようである。また BROWN ら<sup>19)</sup> は Fe-Si の代わりに Ca-Si を取鍋に投入すると気泡が減少することを報告しているが、Ca の

脱酸効果のためであろう。

注入流の雰囲気の影響として、一体型の浸漬ノズルの使用により気泡がかなり減少することは、空気酸化の影響の大きいことを示すものである。No 1 スtrandよりも No 3 スtrandのほうが気泡が多いことは、取鍋からの注入流に近い No 3 スtrandのほうが注入流の乱れが大きく空気酸化が著しいためであろう。

一方、ノロカミの減少には有効であつた  $N_2$  雰囲気注入において気泡が減少しないことは、 $N_2$  シールのボックス内では潤滑油が燃焼せずに分解して発生した  $H_2$  ガスなどを溶鋼が吸収したためと推測される。

潤滑油の影響については、過量の使用によつて気泡が増加するとの報告<sup>19)</sup>もあるが、油量の影響はみられないとの報告<sup>10)</sup>もあり、本実験においても油量の影響は認められていない。いずれにせよ油を使用する限り気泡を完全に防止しえないことから、油が分解生成した  $H_2$  ガスなどの吸収や油による銹片皮下 0.5 mm 程度までの滲炭<sup>20)</sup>の影響はかなり大きいと云えよう。

## 7. 結 言

普通炭素鋼の主として小角断面ピレットのノロカミと気泡におよぼす溶鋼組成と脱酸条件、注入流の雰囲気、パウダーキャストイングなどの影響が、実験的に確認された。

ノロカミは、鑄型内溶鋼表面に浮遊するスカムが銹片表面に噛み込んだもので、スカムの融点が高く、流動性が悪く、溶鋼との濡れ性が悪い場合に多発すると、定性的に解釈される。

気泡の発生は、鋼中  $H$ ,  $O$ ,  $N$ , に注入流の空気酸化あるいは潤滑油の分解による  $H_2$  および滲炭の影響が加わつて助長されるものと考えられる。

おわりにピレットの連続鑄に関する一連の研究を通じて終始ご指導を賜つた太宰三郎前技術研究所長および一戸正良前製鋼研究室長、現場実験に際してご援助いただいた本社生産管理部の大日方達一副部長ら前CC開発室ならびに坂本正博副部長ら八幡第1製鋼工場の関係者の方々、実験・調査ならびにデータ整理に協力された佐藤憲夫、金丸和男の両君に感謝いたします。

## 文 献

- 1) 森, 田中, 平居: 鉄と鋼, **56** (1970), p. 1824
- 2) 森, 田中, 佐藤, 平居: 同上, **57** (1971), p. 263
- 3) 泉田: 鉄と鋼, **51**(1965), p. 185
- 4) E. M. LEVIN, et al.: Phase Diagrams for Ceramists, (1956), American Ceramic Society
- 5) R. B. SNOW: J. Amer. Ceram. Soc., **26**(1943), p. 15
- 6) S. SMOLENSKY: Z. anorg. chem., **73** (1912), p. 299
- 7) 一戸, 広瀬, ほか: 鉄と鋼, **52**(1966), p. 1681
- 8) 渡辺, ほか: 同上, **55**(1969) 3, S 135
- 9) W. GELLER, et al.: Arch. Eisenhüttenw., **21** (1950), p. 423
- 10) A. SIERVERTS and G. ZAPF: Z. Phys Chem., **A 172**(1953), p. 314
- 11) G. C. OLSON: JISI, **189**(1958) Sep, p. 140
- 12) L. F. BARNHARDT: J. Metals, **9**(1957), p. 1050
- 13) W. W. JACOB: Iron Steel Eng., **33**(1956)12, p. 97
- 14) U. S. Patent 2,882,571
- 15) G. M. ITSKOVICH: Stal in Eng., (1963), p. 558
- 16) P. GOSSELIN, et al.: Electric Furn. Proceeding, (1966), p. 37
- 17) C. HOLDEN, et al.: JISI, **204**(1966), p. 887
- 18) J. DONALDSON: J. Metals, **17**(1965), p. 1338
- 19) D. I. BROWN: ibid., **17**(1965), p. 426
- 20) B.H.C. WATERS: JISI, **190**(1958), Nov. p. 233