

論 文

UDC 621.746.27.047 : 620.192.45 : 669.141.241-147

連 鋳 Al-Si キルド鋼の大型非金属介在物に関する研究*

熊井 浩**・広本 健**・松永 久**

大橋徹郎**・大野唯義**

Study on Large Non-Metallic Inclusion in Continuously Cast Al-Si Killed Steel

Kou KUMAI, Takeshi HIROMOTO, Hisashi MATSUNAGA,

Tetsuro OHASHI, and Tadayoshi ONO

Synopsis:

Large non-metallic inclusions in the slabs casted continuously by the bow-type machine accumulated within the upper part of slab, that is, the inside radius part of casting machine. Most of such non-metallic inclusions were caused mainly by the erosion of tundish immersion nozzle and by the reoxidation of molten steel secondly. The characteristic accumulation of large non-metallic inclusions were caused by the inclination of the upper shell of steel from the vertical during casting and these phenomena were explained theoretically. Therefore, the bow-type machine had the disadvantage of trapping large non-metallic inclusions compared with the vertical type and the vertical type with bending.

In order to decrease the input of non-metallic inclusions, the following precautions are necessary;

- a) Scaling of molten steel stream with Ar gas from ladle to tundish
- b) Right selection of temperature and composition of molten steel, in the case of using tundish immersion nozzle made of fused silica.
- c) Selection of material of tundish immersion nozzle which excels in antierosion to molten steel.

In order to remove large non-metallic inclusions as much as possible, the following measures are important;

- d) The slow speed of molten steel stream at the outlet of tundish immersion nozzle.
- e) Selection of the shape of tundish immersion nozzle advantageous to accomplish the good floatation of inclusions in molten steel.

(Received Nov. 29, 1973)

1. 緒 言

一般に普通造塊法に比し連続鋳造法の利点は工程の省略にもとづく歩留りの向上すなわち製造原価の低減である。一方内部品質の見地よりみると小断面連鋳機の場合、凝固所要時間が短く、非金属介在物の凝集の機会が少ないため清浄度も良好であり、また鋼塊で問題となる偏析も軽微であるとの報告¹⁾²⁾が支配的であつた。他方、大断面鋳片とくに大型スラブ用鋳片を連続鋳造する場合には凝固所要時間も長くなりかつ鋳型内溶鋼の流動も大きく、小断面ピレット用鋳片とは異なつた凝固様式となり内部品質とくに大型介在物の挙動が問題となる。

しかしながら、大断面スラブ内の非金属介在物とくに近来主流を占めた感のある湾曲型連鋳機により鋳造したスラブ用鋳片内の大型酸化物系介在物の挙動についての

定量的研究は少なく、またその起源、分布、量についての系統的研究は見当たらない。本研究は湾曲型スラブ用連鋳機で鋳造した厚板用 40K 級および 50K 級 Al-Si キルド鋼の大型酸化物系介在物の起源、分布について定量的に明らかにするとともにいわゆるラミネーション欠陥の存在しない健全な鋼板を得るための鋳造条件を確立することを目的とした。

2. 調査の概要

10.5mの曲率半径をもつ湾曲型マルチロール方式スラブ用連鋳機により鋳造した 40K 級および 50K 級 Al-

* 昭和46年10月、47年10月、48年10月本会講演大会にて発表

昭和48年11月29日受付

** 新日本製鉄(株)広畑製鉄所

Table 1. Casting conditions and chemical compositions of test slabs.

Ladle analysis (%)	C	Mn	Si	P	S	Sol. Al
	0.12~0.16	0.60~1.50	0.20~0.50	≤0.02	≤0.02	0.005~0.040
Slab size (mm)	Thickness	165, 200, 250				
	Width	950~2100				
	Length	max. 6800				
Casting speed (m/min) Temperature in tundish (°C) Specific cooling water (l/kg)	Casting speed (m/min)	0.5~1.0				
	Temperature in tundish (°C)	1530~1545				
	Specific cooling water (l/kg)	0.6~1.5				

Table 2. Chemical composition and casting conditions.

Chemical composition (%)	C	Si	Mn	P	S	T. Al
	0.14	0.26	0.63	0.016	0.022	0.005
Slab size (mm)	250×2100×24500					
Temperature in tundish (°C)	1540~1528					
Casting speed (m/min)	0.55					
Immersion nozzle	Material	Fused silica				
	Type(degree)	43				

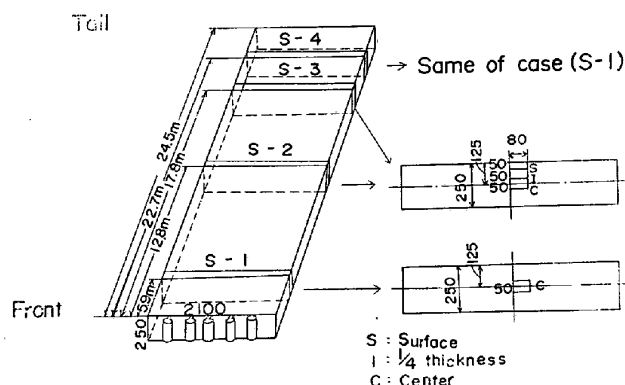


Fig. 1. Sampling method of slab.

Siキルド鋼鑄片を対象とした。その化学組成およびおもな鑄造条件は Table 1 に示すとおりである。

調査は大きく分けて以下に示す項目について行なつた。

- 1) 溶鋼から凝固鋼に至る大型介在物の量的推移ならびに介在物の組成
- 2) 鑄片内介在物分布に及ぼす諸要因の影響
主として溶鋼成分、鑄造速度、鑄片サイズ、ノズル形状、ノズル材質など。
- 3) 介在物分布に及ぼす連続機種の影響
- 4) タンディッシュ浸漬ノズル耐火物と溶鋼との反応

3. 溶鋼から凝固鋼に至る大型介在物の推移

3.1 実験方法

連続鑄造における各段階、すなわち取鍋、タンディッシュ、鑄型および凝固後鑄片における大型介在物の挙動を明らかにするため、上記各段階にて試料を採取してスライム法により大型酸化物系介在物を抽出し、その組成、形態および量を調査した。調査チャージのおもな製造条件を改めて Table 2 に示す。取鍋内、タンディッシュ内、鑄型内溶鋼からの試料採取は内径 53 mm、高さ 120 mm の杓に 0.3 mm の薄鋼板の蓋をかぶせ、おのおの湯面下約 1m, 30cm, 10cm, に浸漬して採取した。なお

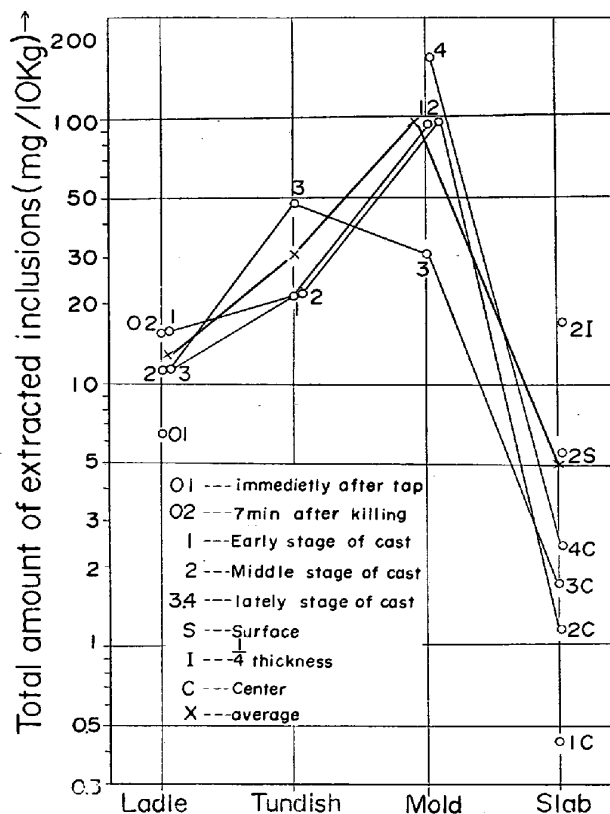


Fig. 2. Behavior of large extracted inclusions at every stage.

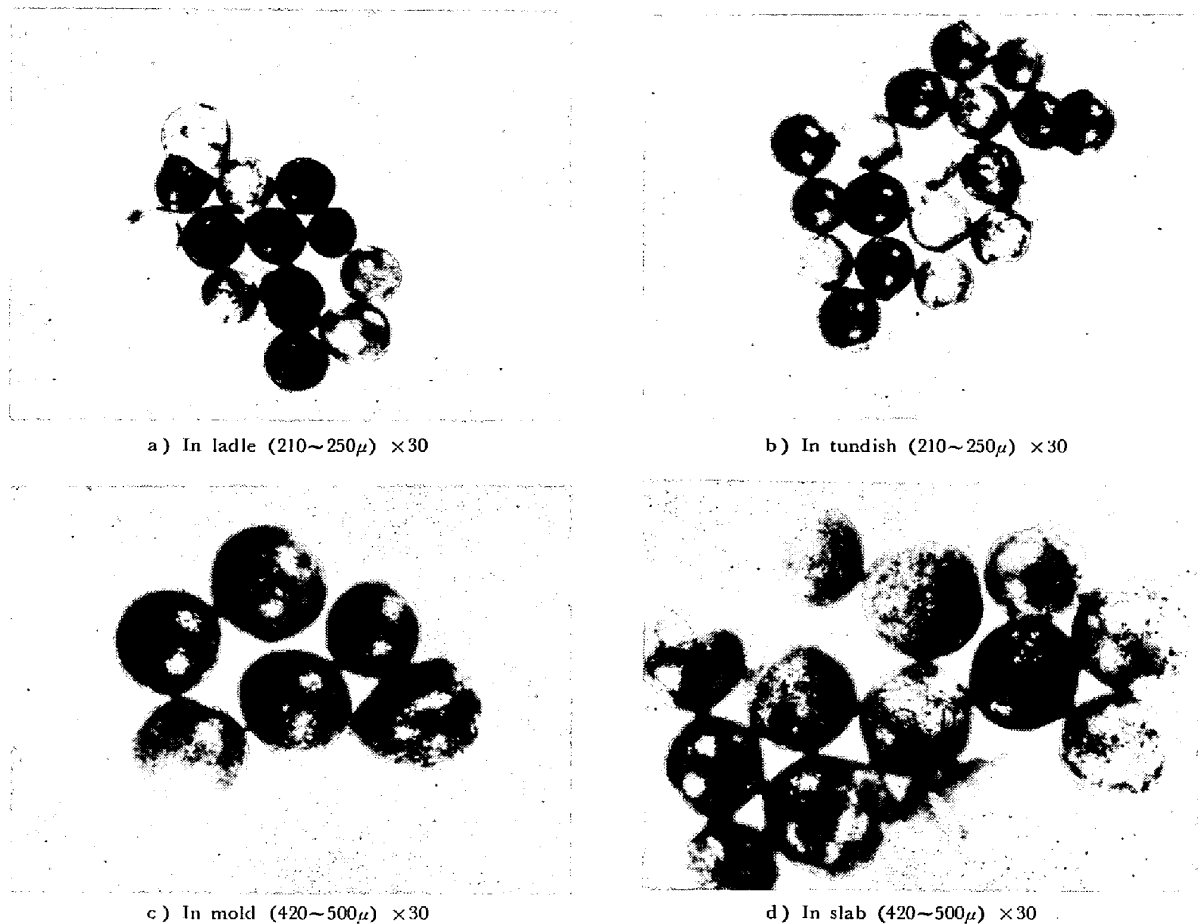


Photo. 1. Appearance of extracted inclusions.

鑄型内溶鋼試料は鑄型幅の 1/4 相当部にて採取した。取鍋，タンディッシュ，および鑄型内試料採取時期は同一溶鋼を連続的に採取せんがために所定溶鋼部の移動，滞留を考慮した。凝固後鑄片の試料は Fig. 1 に示す要領で切出した。1 サンプルの大きさは $50 \times 80 \times 70$ (mm) である。これらのサンプルからスライム法により大型介在物を電解抽出し（実際の溶解量は $1.5 \sim 1.9$ kg），定温乾燥炉（ 100°C ）で乾燥した後フルイにより粒度をふるい分けし，精密自動天秤にて各粒度ごとの介在物量を測定した。しかる後外觀観察，さらに化学分析を行ない，その一部を樹脂に埋め込み研磨後組織の調査ならびに E.P.M.A による分析を行なった。

3.2 実験結果

スライム法により電解抽出した各段階試料中の大型介在物は Photo. 1 に示すように各段階ともほぼ球状である。外觀は滑らかであり色は透明ないし褐色あるいは黄褐色のものが含まれている。

3.2.1 量的変化

各段階の介在物量の変化を Fig. 2 に示す。バラツキはあるが平均値で論ずれば取鍋内においては $12.2\text{mg}/$

10 kg ，タンディッシュ内においては $30.3\text{mg}/10\text{ kg}$ ，鑄型内においては $98.8\text{mg}/10\text{ kg}$ そして鑄片では $4.70\text{mg}/10\text{ kg}$ である。すなわち取鍋からタンディッシュに注入されると 2.5 倍に，さらにタンディッシュから鑄型に注入されると 3.3 倍に増加し，鑄型内溶鋼が凝固して鑄片になると 1/20 に減少している。これから溶鋼中の大型介在物量が最も増加する段階はタンディッシュから鑄型への注入中であることおよび鑄型内に持ち込まれた介在物の大部分は凝固までの間に浮上して系外に逸散することがわかる。

3.2.2 粒度的変化

取鍋，タンディッシュ，鑄型，鑄片の各段階における全抽出量比率で表わした大型介在物の粒度分布を Fig. 3 に示す。ただし，サンプリング時期別の結果を平均したものである。まず，取鍋内溶鋼中の大型介在物の粒度分布は平均的にみれば $149 \sim 210\ \mu$ の粒度範囲が最も多い。タンディッシュの粒度分布は取鍋内と同様 $149 \sim 210\ \mu$ に分布のピークがあるが粒度の大きなものはやや減少している。鑄型内溶鋼中では取鍋内，タンディッシュ内と明らかに異なり粒度の大きい方へずれており $297 \sim 710\ \mu$

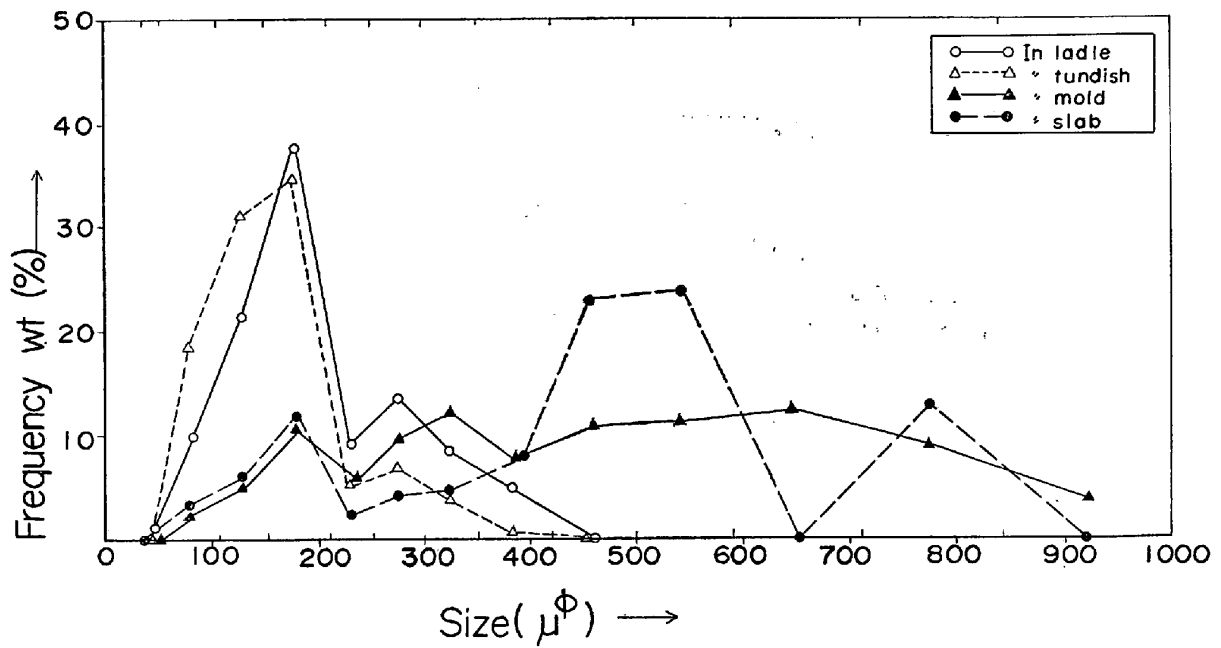


Fig. 3. Comparison of size distributions of extracted inclusions at every stage.

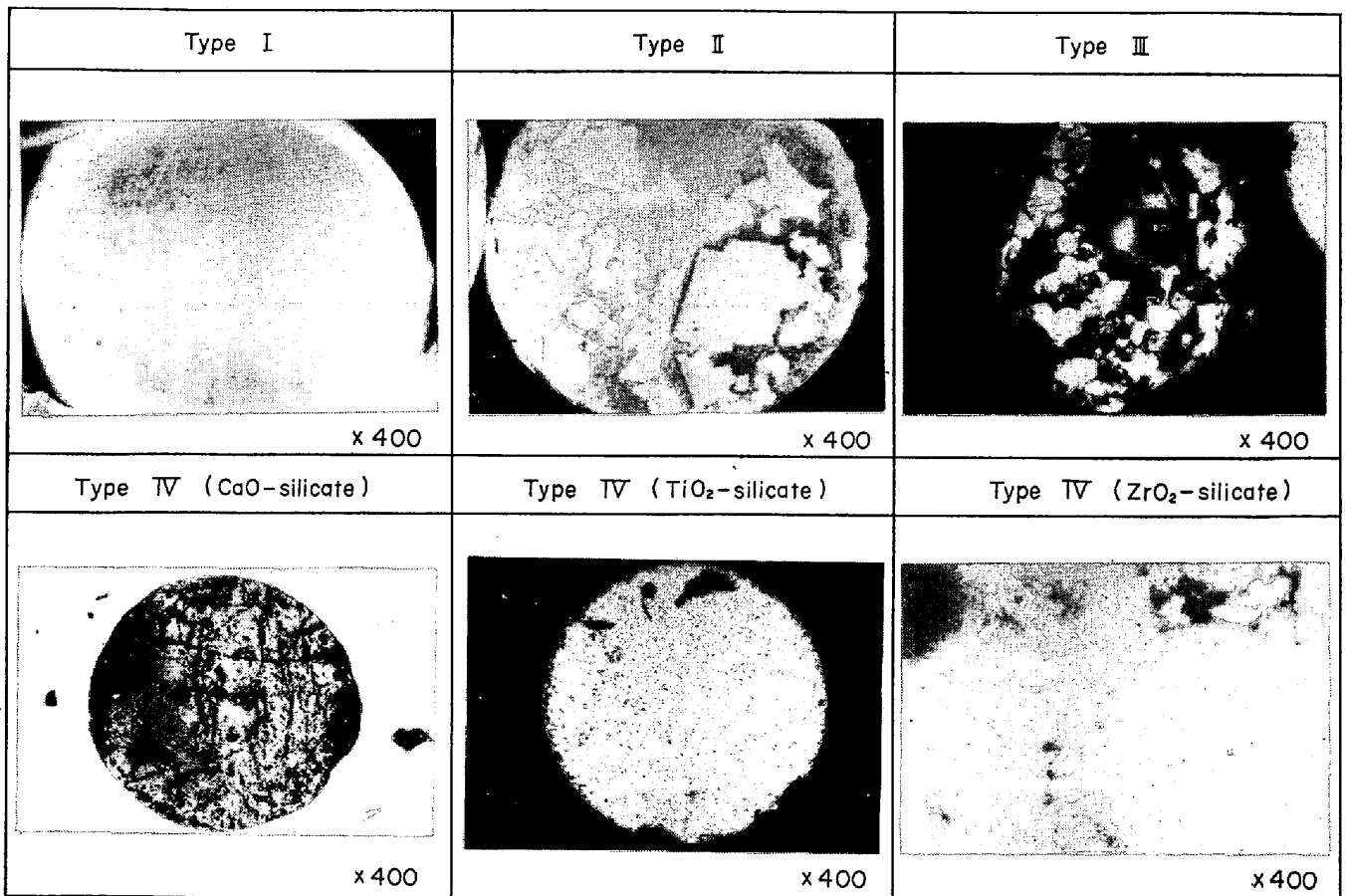


Photo. 2. Typical microstructures of large extracted inclusions.

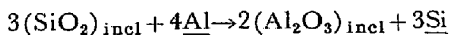
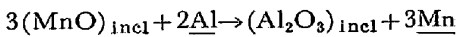
の粒度範囲の大型介在物が多い。さらに凝固後の鑄片では粒度分布は試料間すなわち試料採取時期および位置に

よるバラツキが大きいが、鑄型内と同様、取鍋内およびタンディッシュ内と比べ粒度の大きい方へずれ、鑄型、

凝固後鑄片間では見かけ上粒度分布に大きな差がないことが明らかである。

3.2.3 組織的变化

各段階試料よりスライム抽出した介在物は顕微鏡観察の結果、析出相の組成形態により Photo. 2 に示す 4 種類に大分類される。タイプ I はマンガンシリケートで単相のものあるいは SiO₂ の高い析出相を伴うものがありスペサタイトに類似した組成を有する。タイプ II は Al₂O₃ 含有量の高い析出相を伴うマンガンシリケートである。タイプ III はタイプ II 同様 Al₂O₃ 系の析出相を有するマンガンシリケートであるが組織上 Al₂O₃ 系析出相の占める割合がタイプ II よりもはるかに高く介在物全体として Al₂O₃ 含有量が非常に高いと推定される介在物である。タイプ IV は TiO₂, CaO, ZrO₂ など特殊元素の酸化物を含有するシリケートである。つぎに各段階におけるこれらの各種介在物の出現頻度について整理した結果を Fig. 4 にまとめて示す。マンガンシリケート(タイプ I) は取鍋内で 50% 強と最も多く、タンディッシュ、鑄型と段階を経るにつれて減少し鑄片内では 14% と最も低くなっている。逆にタイプ II の Al₂O₃ 含有量の高い析出相を含むマンガンシリケートは段階を経るにつれて漸増傾向にあり鑄片内では約 60% と激増している。タイプ III は鑄型内まではほとんど存在しないがタイプ II と同様鑄片内で激増し 16% 程度を占めている。このような組織変化から大型介在物は鑄片の凝固過程において、次のような溶鋼中の Al による還元反応



を受けていることならびに脱酸生成物として存在している Al₂O₃ 粒子を吸収合体していることおよび Al₂O₃ 含

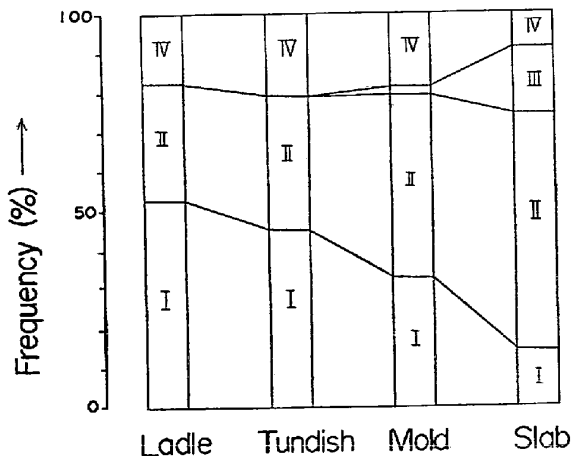


Fig. 4. Classification of micro structures of extracted inclusions at every stage.

有量の大小によるマンガンシリケートの浮上性の差が推定されるが、現在のところ確かなことは不明である。CaO, ZrO₂, TiO₂などを含有するシリケート(タイプ IV) は鑄型までは 20% 前後であるのに対し鑄片内では 10%以下と半減している。さらに Fig. 2 にみたごとくタンディッシュ、鑄型間で量的に 3.3 倍に増加していることを考え合わせるとタイプ IV の介在物はタンディッシュ、鑄型間で約 3 倍になっており鑄型パウダーの捲込みがあつたことが推定される。

3.2.4 鑄片大型介在物起源の推定

大型酸化物系介在物は量的には取鍋-タンディッシュ鑄型間で 2.5 倍に増加し、タンディッシュ-鑄型間でさらに 3.3 倍に増加するが鑄片では鑄型内の介在物の大部分が浮上分類して約 1/20 に減少している。取鍋-タンディッシュ間では量的には 2.5 倍に増加しているが粒度的にはむしろ小型の方にずれており、この間では比較的小型の介在物が増加している。この増加介在物の大半は MnO(FeO)-Al₂O₃-SiO₂ 系介在物であり、タンディッシュ内張りに使用するコーティング材の (Cr₂O₃-MgO 系) の溶損捲込みに起因する大型介在物は少なく、取鍋からタンディッシュへの注入流の空気酸化に起因する比較的粒度の小さい介在物が増加しているものと考えられる。大型介在物の増加が最も大きいタンディッシュ-鑄型間では粒度的にも急激に大きくなっており、ここでの増加介在物も組成的にはやはり大半が MnO(FeO)-Al₂O₃-SiO₂ 系介在物であるが、タンディッシュ-鑄型間は一体型浸漬ノズルを使用しており完全に断気されているため、空気酸化による大型介在物の生成はありえず、増加介在物は溶融シリカ質浸漬ノズルの溶損に起因すると考えられる。

以上より鑄片の大型介在物量にはタンディッシュノズルの溶損が最も大きく寄与しており、ついで取鍋-タンディッシュ間注入流の空気酸化、鑄型パウダーの捲込みが寄与していると考えられる。

4. 鑄片内大型介在物分布に及ぼす諸要因の影響

4.1 実験方法

40K および 50K 級鋼を種々の鑄造条件で鑄造し、鑄片内の目視介在物あるいはスライム抽出介在物について各種要因の影響を調査した。調査した鑄片のおもな鑄造条件は Table 1 に示したとおりである。試料は鑄片鑄造方向あるいは、必要に応じて適当な位置より鑄造方向に 100 mm 前後の試片を採取し目視観察法あるいはスライム法により大型介在物の調査を行なつた。目視観察は

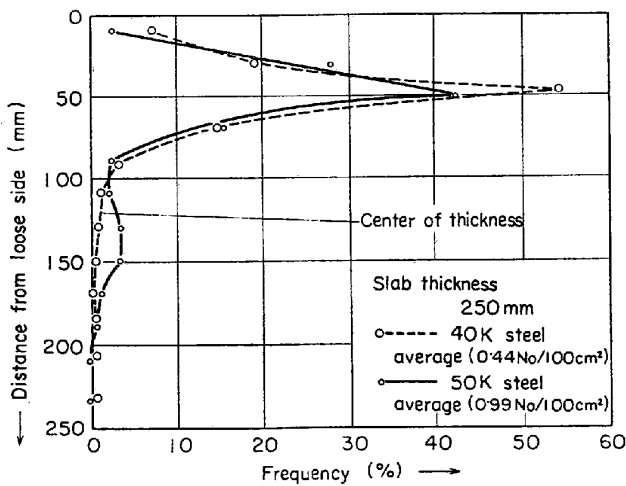


Fig. 5. Distributions of visible large inclusions on the cross section of middle slabs (40k, 50k steel) in the direction of thickness.

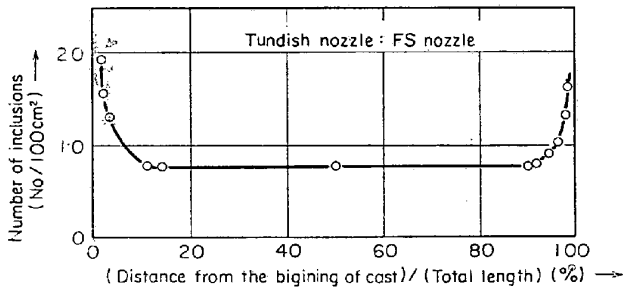


Fig. 6. Distribution of visible large inclusions in the direction of length.

鑄片試料の鑄造方向に直角な面 (C断面) を精密研磨後ルーペにて行なつた。スライム法では鑄片半幅試料を小試料に分割し、適宜スライム試料として介在物を電解抽出し、抽出介在物の量、粒度分布、組成などを調査した。

4.2 鑄片内大型介在物分布

4.2.1 鑄片厚み方向分布

Fig. 5 に 250 mm 厚鑄片について 40k および 50k 級鋼の大型介在物の量および分布の比較を示す。鑄造中期鑄片では鑄片厚み方向の目視介在物の分布は一定であり、鑄片上面から約 50 mm のところに集積が認められる。この傾向は鋼種がかわつても同様であり、50k 鋼の場合、介在物は量的には 40k 鋼の約 2 倍あるが、厚み方向の相対出現頻度ならびに集積位置は同じである。

4.2.2 鑄片鑄造方向分布

鑄片の目視介在物は Fig. 6 にみるように安定操業下では鑄造のごく初期およびごく末期を除けば、鑄造位置によらず量、分布ともにほぼ一定である。鑄造のごく初期および末期においては鑄造中期に比べて目視介在物量は

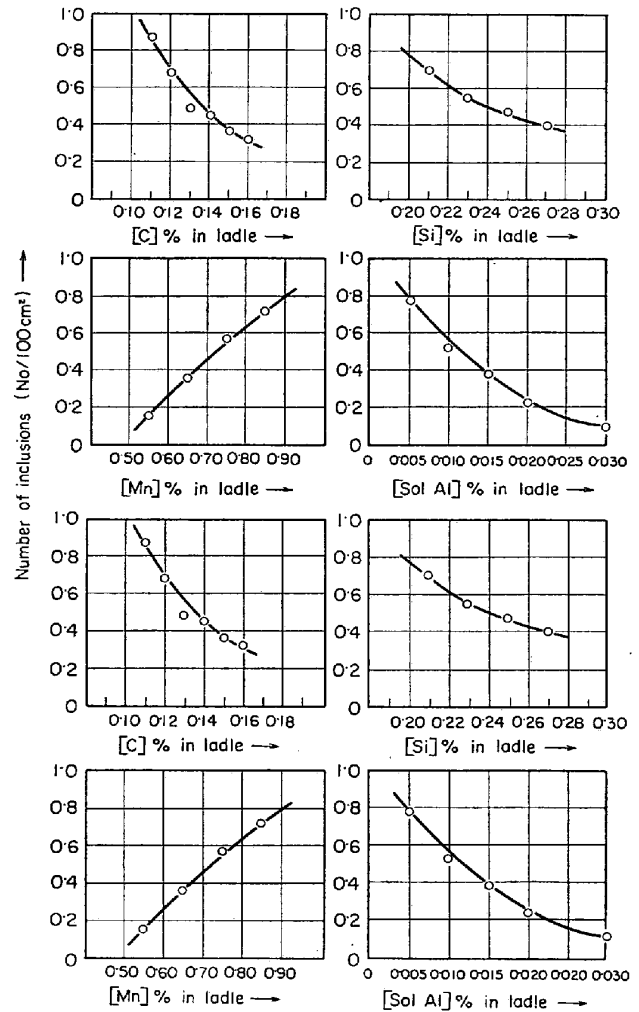


Fig. 7. Influence of chemical composition of metal in the ladle on the numbers of visible large inclusions.

多く、鑄片上面から 50 mm 位置での集積が認められず比較的厚み方向に一様で、厚み中心にやや集積が認められる程度である。

4.3 溶鋼成分の影響

鑄片目視介在物量は Fig. 7 に示すごとく取鍋 [C], [Si], [Mn], [sol. Al] の影響を受ける。取鍋 [C] 含有量と鑄片目視介在物量との関係については取鍋からタンディッシュへの注入時空気酸化と関連しているものと考えられる。前述したごとく取鍋内溶鋼にくらべタンディッシュ内溶鋼中のスライム抽出介在物量は約 2.5 倍に増加しており、その組成から増加量の大半は取鍋からタンディッシュへの注入時に生ずる空気酸化によるものである。渡辺らの研究⁹⁾に示されているごとく、一般に注入流の空気酸化は [C] 含有量と関係があり [C] 含有量が低いほど、CO ガスによる保護雰囲気が生じないため空気酸化に起因する大型介在物が増加するとされている。

取鍋分析 [Si], [Mn], [sol. Al] 含有量と目視介在物

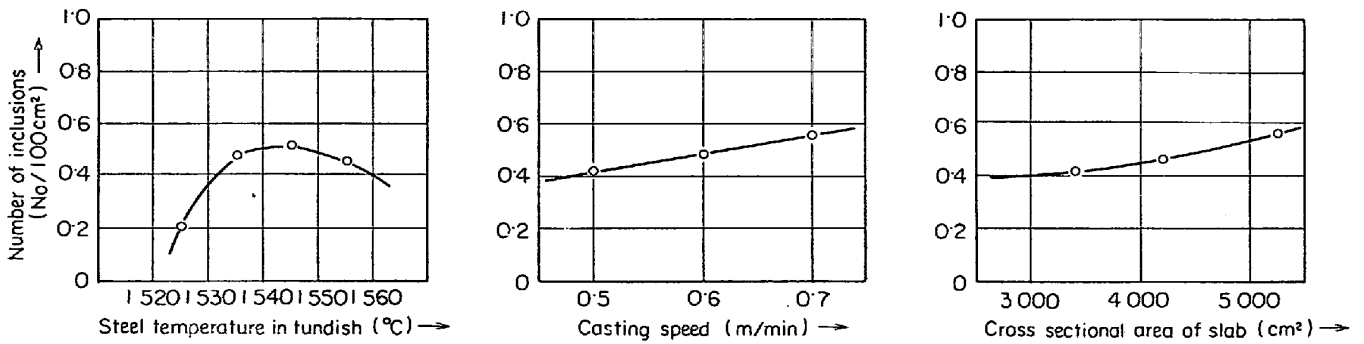
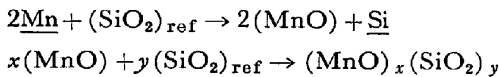


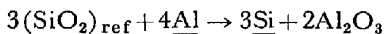
Fig. 8. Influence of casting condition on the amount of visible large inclusions.

との関係はタンディッシュ浸漬ノズル(溶融シリカ質)との反応を考えることにより説明できる。前述したごとく連続鋳造工程において大型介在物量が最も増加するのはタンディッシュから鋳型への段階であり、この増加はパウダーの捲込みと浸漬ノズルの溶損によるものであることを示唆している。耐火物の溶損機構として、たとえば成田ら⁴⁾⁵⁾、前川⁶⁾、M. WAHLSTAR, et al⁷⁾、新谷¹²⁾などが示唆しているように、



(ここで添字 ref は耐火物を示す)

なる反応を考えれば、当然平衡論的に [Si] 含有量が低いほど、また [Mn] 含有量が高いほど浸漬ノズルの溶損が大きくなり、鋳片目視介在物が増加することになる。[so. Al] 含有量が高い場合には成田ら⁴⁾⁵⁾が示唆しているごとく溶鋼と耐火物の界面において



なる反応により緻密な Al₂O₃ もしくは Al₂O₃ に富んだ被膜が形成され上記反応が抑制されるために鋳片目視介在物が減少するものと考えられるが今後評価に検討する必要がある。

4.4 鋳造条件の影響

鋳造条件の中で、とくに介在物量に影響のある鋳造温度、鋳造速度および鋳片サイズと介在物量の関係を40k鋼について Fig. 8 に示す。まず目視介在物量は鋳造温度1540~1550°Cで最も多くなつており、鋳造温度がこれより高い場合も低い場合も目視介在物量は減少している。一般に鋼塊において注入温度が高いほど介在物の浮上に有利であり、大型酸化物系介在物量が減少するとされているが^{8)~10)}連鋳鋳片の結果はこの考え方と一見矛盾している。しかし本調査の対象としている溶融シリカ質浸漬ノズルを使用する連続鋳造法の場合浸漬ノズルの溶損量は温度が高いほど大きくなると推定されるので鋳片目視介在物量は鋳型内へのインプット量と鋳型内での

残留確率の積によつて定まると考えられ Fig. 8 の結果が得られたものと考えられる。

つぎに鋳造速度についてみると、鋳造速度が大になるほど、鋳片目視介在物量が増加する。鋳造速度の増加は単位時間当たりの溶鋼流入量の増加を意味しその結果ノズル噴流の運動量が増加し、大型介在物を下方へ運搬することになるため当然介在物は増加すると考えられる。また鋳片サイズが大きくなると鋳片目視介在物量が増加する傾向が認められる。鋳片サイズの増大は鋳造速度の増加と同様他の条件一定の場合単位時間当たりの鋳型への流入量の増加を意味しやはり介在物の増加をもたらすものと推定される。

4.5 空気酸化の影響

調査は40k級鋼でかつ鋳片大型介在物量に大きな影響を与える溶鋼[Mn]含有量が0.70~0.80%鋼種を選びアルゴンガスシールを実施したチャージとしないチャ

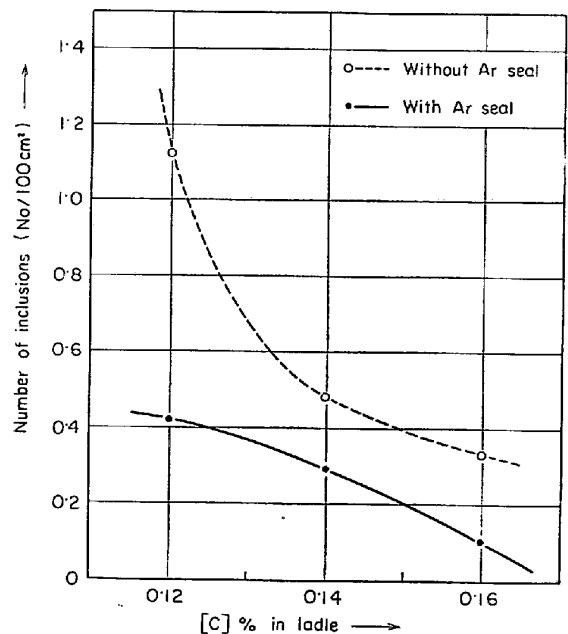


Fig. 9. Influence of Ar seal on the amount of visible large inclusions.

ージとをのおの 18, 46 チャージについて行なつた。シールしたチャージの雰囲気酸素分圧は大気中酸素分圧の 1/2 に減少している。Fig. 9 のごとく [C] 含有量が 0.13% 以上では注入流のアルゴンガスシールにより目視大型介在物は約 70% までしか減少していないのに対し 0.13% 未満では約 40% まで減少しており低炭素鋼ほど注入流雰囲気の影響が大きいことがわかる。

4.6 タンディッシュ浸漬ノズルの影響

50k 鋼を対象に浸漬ノズルの形状および材質をかえて鋳造した鋳片内の大型介在物量を調査した。浸漬ノズル形状としては溶鋼流噴出角度 43° および 15° の 2 種類を選んだ。浸漬ノズル材質としては熔融シリカ質および高アルミナ黒鉛質の 2 種類を選び比較した。

4.6.1 浸漬ノズル形状の影響

Table 3 にみるように目視大型介在物の平均出現頻度で比較すると噴出角 15° のノズルを使用したときの鋳片目視大型介在物量は 43° の場合にくらべて約 1/5 に減少している。15° ノズル使用の場合流動モデル実験から明らかかなように 43° ノズルにくらべ主噴流到達深さが浅くなり、その結果ノズルから鋳型に注入された大型介在物のうち浮上できずに凝固鋳片に捕捉される確率が低くなり、鋳片大型介在物量が減少するものと考えられる。

4.6.2 浸漬ノズル材質の影響

Table 3 にみるように、目視介在物の平均出現頻度で比較すると、高アルミナ黒鉛質ノズルを使用した場合、熔融シリカ質の場合の約 1/20 に激減していることが認められる。スライム抽出法で 1/4 幅、1/4 厚の箇所の粒

Table 3. Influence of immersion nozzle.

Material	Jet angle (degree)	Number of inclusions (No/100 cm ²)
Fused silica	43	1.01
〃 〃	15	0.21
Alumina graphite	43	0.05

Table 4. Classification of extracted inclusions.

Type of inclusions	Frequency (%)	
	Fused silica	Alumina graphite
Mn-silicate (Type I, II)	71	11
Al ₂ O ₃ type (Type III)	16	67
Special silicate (Type IV)	13	22

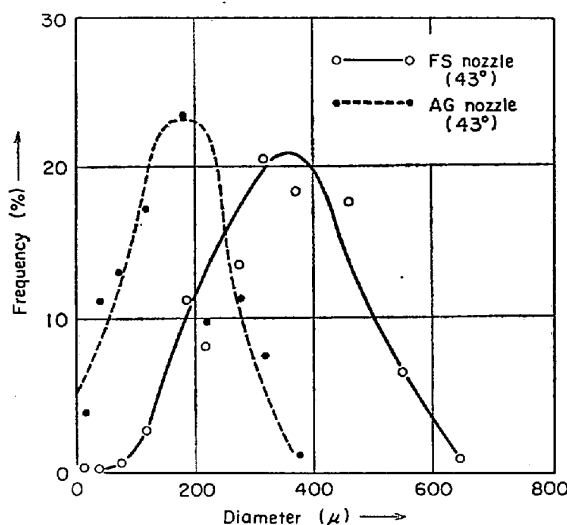


Fig. 10. Effect of refractory material of immersion nozzle on the size distribution of extracted inclusions.

度を比較してみると Fig. 10 にみるように高アルミナ黒鉛質の場合粒度的にもはるかに小さくなっていることがわかる。組成的にも大きな差がみられ Table 4 にみるように高アルミナ黒鉛質の場合マンガンシリケートが減少して非球状のアルミナの割合が増加している。この結果は熔融シリカ質ノズルで鋳造した場合タンディッシュから鋳型間での増加介在物の大半は浸漬ノズルの溶損生成物に起因するという推定をうらづけるものである。

5. 大型介在物分布に及ぼす連鋳機種の影響

5.1 調査方法

調査は Table 5 に示す 4 タイプの連鋳機によつて鋳造した 40k および 50k 級厚板用鋳片について行なつた。対象連鋳機種は円弧型、垂直曲げ型および垂直型である。垂直曲げ型の繩は、垂直部長さおよび曲率半径の異なる 2 種の連鋳機で鋳造した鋳片を対象とした。円弧型においては介在物インプットの多い熔融シリカ質タンディッシュノズルを使用した鋳片(A-1)、介在物インプットの少ない高アルミナ黒鉛質ノズルで鋳造した鋳片(A-2)を用い、その他の連鋳機はいずれも熔融シリカ質タンディッシュノズルを用いて鋳造している。介在物の調査は鋳片C断面目視観察およびスライム抽出法によつた。

5.2 介在物集積位置

Fig. 11 に各連鋳機で鋳造された鋳片目視介在物厚み方向分布を示すが、円弧型の場合、前述したように円弧の内面より 1/4 厚に集積するという特徴的な分布をしているのに対し垂直曲げ型および垂直型連鋳機で鋳造され

Table 5. Characteristic of sample.

Sample	Type of machine	Characteristic	Nozzle
A	1	Circular arc	Fused silica
	2	"	Alumina graphite
B	1	Vertical type with bending	Fused silica
	2	"	"
C	Vertical	Straight	"

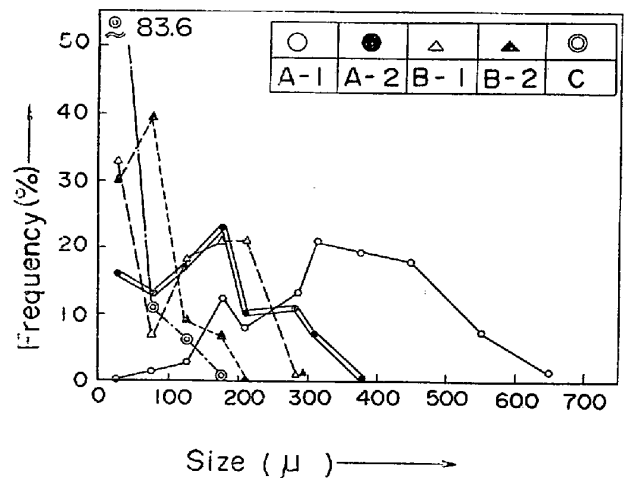
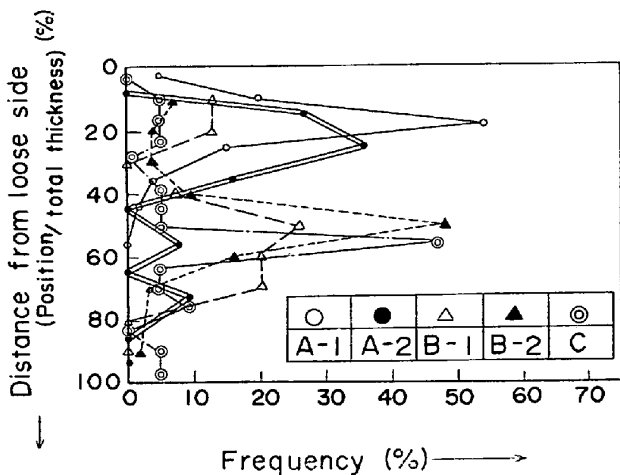


Fig. 11. Effect of type of machine and casting condition on the distribution of visible large inclusions in the direction of thickness.

Fig. 12. Effect of type of machine and casting condition on the size distribution of extracted inclusions.

た鋳片ではこの傾向がみられず、これら全鋳片に共通して鋳片厚中央に介在物の集積がみられる。とくに 1.6m の垂直部しか持たない連鋳機で鋳造された B-1 の鋳片において鋳片上面側の介在物集積がみられないのは興味深い。

Table 6. Amount of inclusion of slab cast with various machine and casting condition.

Sample	Mean amount	Visible inclusion (No/100cm ²)	Extractd inclusion (mg/10 kg)
A-1		1.01	17.50
A-2		0.05	1.25
B-1		0.05	4.60
B-2		0.38	0.93
C		0.06	0.43

5.3 介在物粒度分布の比較

Fig. 12 に各試料のスライム抽出介在物のうち最大粒度を示す箇所の重量粒度分布を示す。円弧型連鋳機で鋳造された鋳片の介在物粒度が浸漬ノズル材質によつて大きくかわることはすでに述べたとおりであり溶融シリカ質ノズルで鋳造した場合 300~400μ に分布のピークがあるのに対し高アルミナ黒鉛質ノズルで鋳造した場合には 100~200μ に分布のピークがみられる。これに対し垂直曲げ、垂直型の場合、溶融シリカ質ノズルで鋳造した鋳片でもその粒度は非常に小さく、とくに垂直型の場合大半が 100μ 以下の介在物である。

察面積 100cm² 当たりに換算したものである。平均スライム抽出量は鋳片 C 断面全面にわたつて 24 個の試料を採取し、24 個の試料についてスライム抽出量を平均したものである。円弧型連鋳機で鋳造した場合の比較 A-1, A-2 についてはタンディッシュノズル材質によつて大型介在物量が大きく影響されるという結果が得られこの現象はすでにのべたとおりである。他方垂直曲げ型および垂直型連鋳機で鋳造された B-1, B-2 および C 鋳片では溶融シリカ質ノズルで鋳造され鋳型内介在物インプット量が相当存在するにもかかわらず鋳片内の大型介在物量は少なく円弧型連鋳機により高アルミナ黒鉛質ノ

5.4 介在物量の比較

各鋳片の介在物量を Table 6 にまとめて示す。平均目視介在物量とは鋳片 C 断面全面の目視観察を行ない観

Table 7. Chemical composition of nozzle.

Kind of nozzle	Chemical composition (%)					
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	C
Fused silica	>98	<0.5	—	—	<0.2	—
Alumina graphite	17.89	55.89	0.25	0.32	0.80	25.0

ズルを使用した鑄片 A-2 と同等となつている。B-2 の鑄片においては目視介在物量としては多いが Fig. 12 にみたように介在物粒度は非常に小さく鑄型内介在物インプット量が多かつたことを示している。以上より各種連鑄機を鑄型内溶鋼中の大型介在物の浮上性の観点から比較した場合長い垂直部を有する連鑄機ほどその鑄片の介在物は小型であり、大型介在物の浮上分離に有利である。

6. タンディッシュ浸漬ノズルの溶鋼との反応

6.1 実験方法

鑄片の大型介在物の起源と推定されるノズルの溶損状況を知るため、溶融シリカ質タンディッシュノズルと高アルミナ黒鉛質ノズルについて鑄造後の耐火物の性状を調査した。溶融シリカ質ノズルについては鑄造条件、溶鋼成分の異なる 16 チャージについて溶損量および溶損部の調査を行なつた。調査対象ノズルの材質は Table 7 に示すとおりである。溶損量の測定は水浸法により体積減少量を測定しこれに使用前の密度 1.94 g/cm^3 を乗じて重量減少量とした。さらに溶損部近傍を光学顕微鏡にて観察し、さらに E.P.M.A. により組成変化を調査した。

6.2 溶融シリカノズルの状況

6.2.1 浸漬ノズルの溶損量

まず浸漬ノズルの溶損量を鑄造時間との関係でみると Fig. 13 のごとくであり、鋼種によつて異なるがほぼ比例関係が認められる。したがつて浸漬ノズルの溶損速度 (g/min) は鑄造中ほぼ一定であると推定され以下平均溶損速度に及ぼす諸要因の影響を明らかにする。まず溶鋼 [Mn] 含有量の影響であるが Fig. 14 に示すように溶鋼 [Mn] 含有量が多くなるほど平均溶損速度が増加する傾向が認められる。この状況を Photo. 3 に示す。つぎに浸漬ノズル管内溶鋼流の Reynolds 数 Re

$$Re \equiv \rho \bar{u} D / \mu$$

ここで ρ : 溶鋼密度 (7.1 g/cm^3), D : 代表径 (= 浸漬ノズル内径 cm), \bar{u} : 溶鋼の平均速度 (cm/sec), μ : 溶鋼の粘性 ($5.0 \times 10^{-2} \text{ c.p}$)

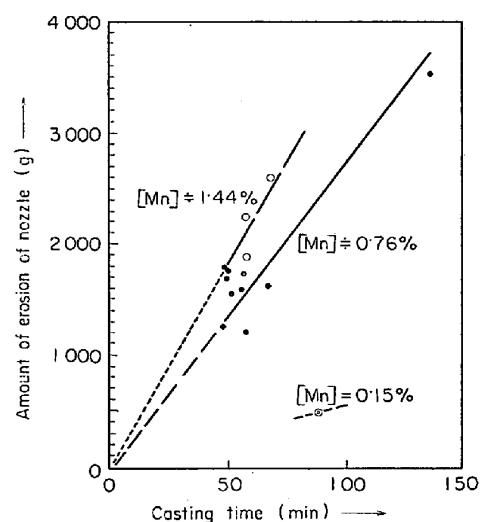


Fig. 13. Relation between casting time and amount of erosion of nozzle.

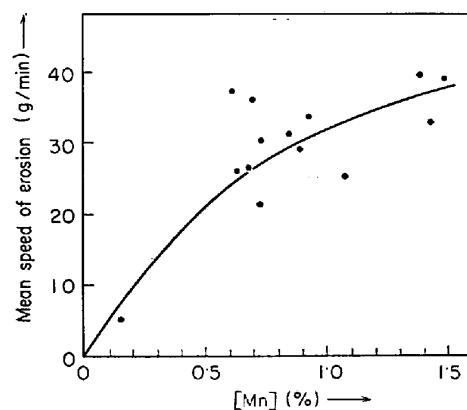


Fig. 14. Relation between [Mn] % and mean speed of erosion.

の平均溶損速度に及ぼす影響は Fig. 15 のごとくであり浸漬ノズルの Re が増大すれば溶損速度が大きくなる傾向が認められる。さらに溶鋼温度の影響を Fig. 16 に示す。溶鋼温度が高くなるほど平均溶損速度が大きくなる。

6.2.2 溶損部顕微鏡組織ならびに組成

顕微鏡観察ならびに E.P.M.A. 分析を行なつた結果の一例を Photo. 4 に示した。組織写真にみられるように溶鋼接触面から $100 \sim 300 \mu$ の範囲の組織は溶融シリ

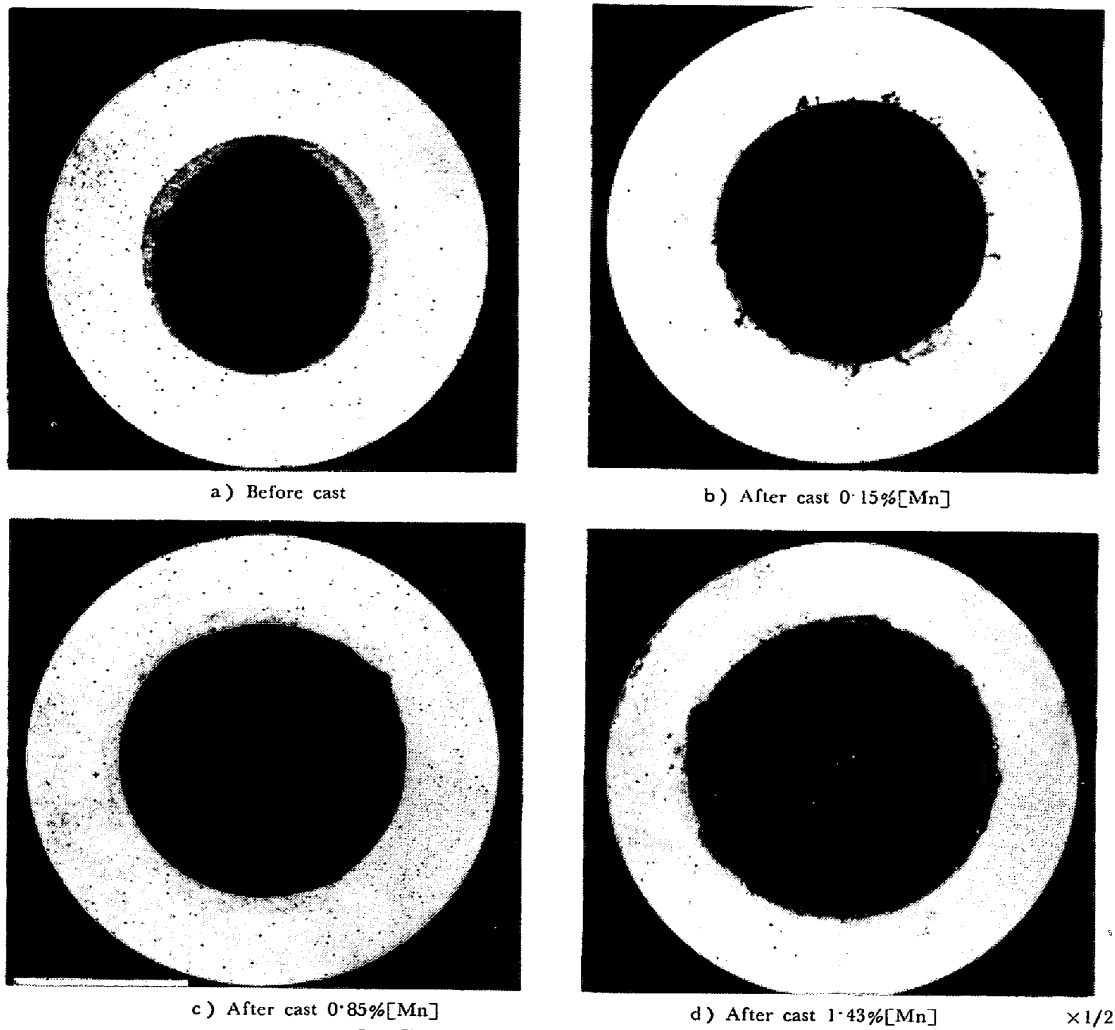


Photo. 3. Cross section of fused silica nozzle.

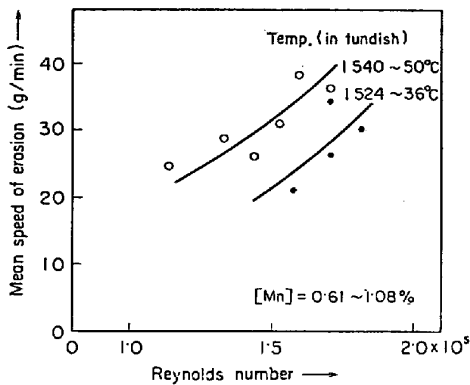


Fig. 15. Relation between Reynolds number and mean speed of erosion.

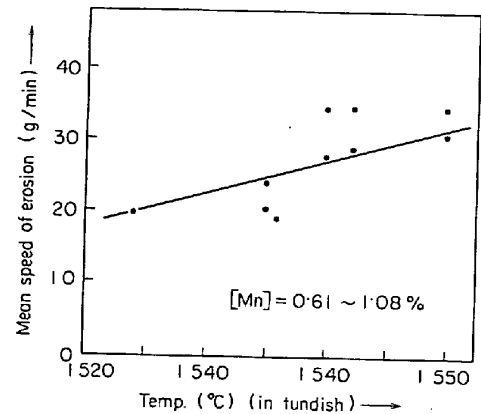


Fig. 16. Relation between temp. and mean speed of erosion.

カ質ノズル本体組織とは異なり変質層を形成している。この変質層の組成は MnO 33~42%, Al_2O_3 19~21%, SiO_2 32~37%, FeO 2~7% であり浸漬ノズル本体組成 SiO_2 99% とくらべると MnO ならびに Al_2O_3 が大量に浸入しており、変質層内組成はほぼ一定となつて

いることがわかる。この変質層の組成はスペサタイト ($3MnO \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$) の組成に近くさらに詳細にみればスペサタイトとガラクサイトまたはコランダムとの共晶線に近いこと、したがつて変質層の融点は溶鋼温度より低く $1200^\circ C$ 程度と推定される。

6.3 高アルミナ黒鉛質ノズルの状況

50k 鋼を鑄造後の高アルミナ黒鉛質ノズルの水平断面の外観写真を Photo. 5 に、内面付着物の走査型電子顕微鏡写真を Photo. 6 に示す。これより明らかなように

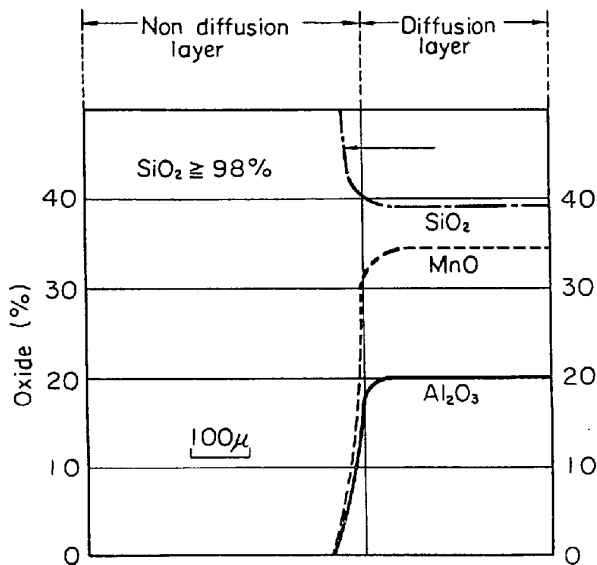
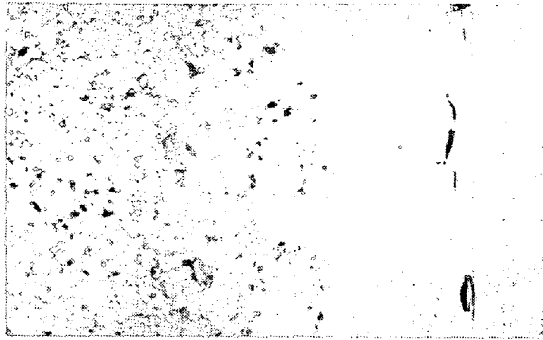


Photo. 4. Condition of immersion nozzle after cast. (Microstructure and E.P.M.A analysis)

高アルミナ黒鉛質ノズルの場合は熔融シリカ質ノズルと異なりノズル内面に付着物の推積がみられる。付着物の外観はノズル本体に近い褐色部分(I)と白色部分(II)の2層になっている。この付着物の化学分析結果をTable 8に示す。これより白色部分はほとんど純粋な Al₂O₃ であるのに対し、褐色部分は Al₂O₃ が主体であるという点では同じであるが SiO₂ および地金の混在が認められる。

7. 考 察

7.1 介在物起源について

連铸工程で製造された鑄片の介在物を考える場合、その起源として大きく分けて次の5つになる。すなわち、一次および二次脱酸生成物、空気酸化、タンディッシュ

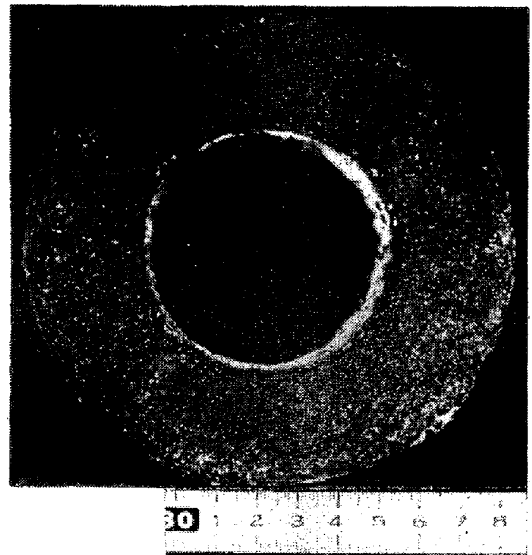
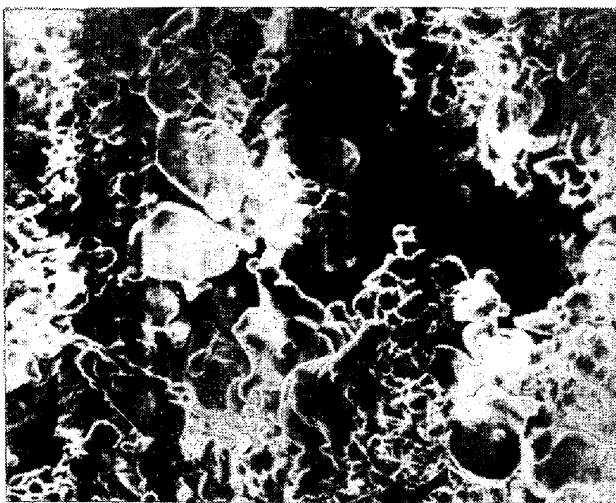


Photo. 5. Cross section of alumina-graphite nozzle after casting.



× 1 000



× 3 000

Photo. 6. Micrograph of accretions of nozzle.

Table 8. Chemical composition of accretions.

Part	Component (%)	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MnO	CaO	TiO ₂	MgO	Cr ₂ O ₃	ZrO ₂	Fe
I (White)		93.00	tr	tr	1.30	0.37	tr	0.09	0.47	1.24
II (Brown)		73.00	4.86	1.92	1.92	0.60	0.51	0.30	0.71	10.18

ノズルの溶損さらにパウダーの捲込みである。溶鋼から鑄片までの介在物の挙動を調査し、取鍋からタンディッシュ間で介在物量が2.5倍にタンディッシュから鑄型間でさらに3.3倍に増加していることをのべた。取鍋からタンディッシュ間で介在物が増加する原因として、その介在物組成より、注入流の空気酸化を挙げ、それに関しては注入流をアルゴンシールすることにより介在物が40~70%に減少することを確認した。タンディッシュ-鑄型間で大型介在物が増加する原因としては、同様にその組成より、溶融シリカノズルの溶損および鑄型内パウダーの捲込みが挙げられることをのべ、耐溶損性のすぐれた高アルミナ黒鉛質浸漬ノズルを使用することにより鑄片の目視介在物が1/20に減少することを確認した。

ついで一次脱酸生成物については、取鍋内で最大400μまでの介在物が約12mg/kg程度存在することが確認されているが、ストークスの法則に従うとすれば、100μ以上の介在物はその大部分が取鍋およびタンディッシュ内で上浮分離されると考えられ、またすでに述べたようにタンディッシュから鑄型内へかけて介在物量が急増することからも、鑄片内介在物の主因とは考えにくい。さらに二次脱酸生成物について考察を加える。この種の介在物は一般に小型介在物が主であると考えられるが、参考のために Fig. 17 に 50k 鋼の目視介在物分布と鋼中介在物分析値の比較を行なった。前者は主として 100μ

以上の大型介在物を測定しているのに対し、後者は 100μ以下の小型介在物の挙動をよく現わすものと考えられる。図からわかるように両者の分布は明らかに異なっている。目視介在物は円弧の内側に相当する部分に集積しているのに対し、地金中介在物分析値のピークは厚み方向の凝固最終位置と一致しており、二次脱酸生成物が凝固に伴って生ずることを考え合わせると、鋼中介在物分析値のいくらかは、二次脱酸生成物が関与していると考えられるが、大型介在物にはほとんど影響していないものと推定される。したがって鑄片大型目視介在物に最も寄与率の高いのはタンディッシュノズルと溶鋼の反応生成物であることが結論づけられる。ただし 100~200μ以下の中、小型の介在物を問題にする場合には、他の介在物起源についても留意しなければならないことは当然である。

7.2 湾曲型連鑄鑄片内大型介在物集積機構

鑄片内の大型介在物分布を解明するためにはまず鑄型内未凝固溶鋼中の大型介在物分布を明らかにし、ついで凝固殻による未凝固溶鋼中の大型介在物の捕捉現象を明らかにすることが必要である。

7.2.1 未凝固溶鋼中の大型介在物分布

次の仮定により単純化したモデルを考える。

【仮定1】未凝固鋼中の深さ方向大型介在物分布はマクロ的には定常状態にある。

【仮定2】大型介在物間の凝集体は生じない。

【仮定3】未凝固溶鋼内の乱流の程度はメニスカスからの距離に反比例して小さくなる¹¹⁾。

【仮定4】メニスカスからの距離 x が δx 深くなつたときの未凝固溶鋼中の大型介在物の濃度 N の変化 δN は N が大きいほど大きく介在物の移動速度が大きいほど大きい。

仮定3より

$$Z = C \cdot Z_0 / x \dots\dots\dots (1)$$

ここで Z : x における下降流の下降速度 [L/T], x : 円弧にそつて定義したメニスカスからの距離 [L], C : 定数 [L] (=メニスカスからノズル吐出口までの距離) Z_0 : ノズル吐出口における溶鋼速度の垂直成分 [L/T]

仮定4および(1)式より

$$dN/dx = C_1 (CZ_0/x + V - V_p) N \dots\dots\dots (2)$$

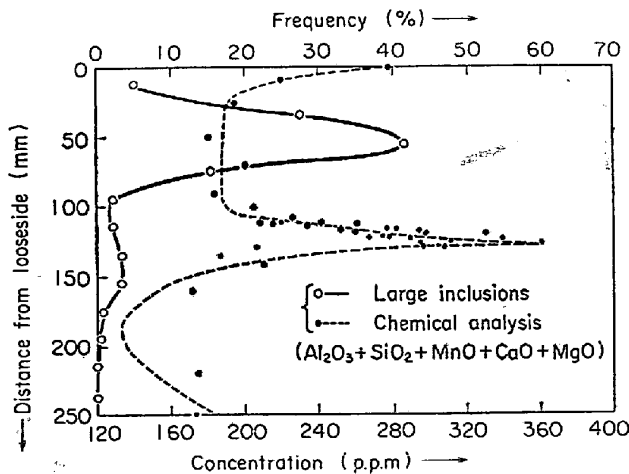


Fig. 17. Behavior of visible large inclusions and chemical analyzed value.

ここで C_1 : 比例定数 [T/L^2], V : 鑄造速度 [L/T], N : 大型介在物濃度 [個/ L^3], V_p : 介在物浮上速度 [L/T],

簡単のため

$$C_2 = C_1 C Z_0 \quad [-] \dots\dots\dots (3)$$

$$C_3 = C_1 (V_p - V) \quad [L^{-1}] \dots\dots\dots (4)$$

とおくと(2)式は

$$dN/N = C_2 dx/x - C_3 dx \quad [-] \dots\dots\dots (5)$$

(5)式の解は

$$N(x) = C_4 x^{C_2} \exp\{-C_3 x\} \quad [\text{個}/L^3] \dots\dots\dots (6)$$

で与えられる。 C_4 は積分定数である。ここで初期条件として $x=C$ において $N(C) = N_0$ とすれば

$$C_4 = N_0 / C^{C_2} \cdot \exp\{-C_3 C\} \quad [\text{個}/L^{3+C_2}] \dots\dots (7)$$

である。ここで定義域 $C < x$ を勘案すれば(6)式はFig. 18のごとくなる。これは水模型実験によつて明らかにした現象すなわち未凝固溶鋼中の大型介在物濃度はある深さのところに最大値が存在するという実験結果(Photo. 7)を説明することができる。

7.2.2 鑄片内大型介在物分布

次に湾曲型連鑄鑄片内の厚み方向大型介在物分布について考える。単純化のために前記仮定のほかに次の2つの仮定を設ける。

[仮定5] 上面側の凝固殻に大型介在物が捕捉される確率は凝固殻が垂直となす角の正弦に比例する。

[仮定6] 凝固殻の厚み d は

$$d = k\sqrt{t} \quad [L] \dots\dots\dots (8)$$

なお、 d : 凝固殻の厚み [L], k : 凝固定数 [$L/T^{1/2}$], t : 経過時間 [T]

で与える。 Fig. 19 に示すメニスカスから円弧に沿つて距離 x の位置の上面側の凝固殻について考える。鑄型に溶鋼が注入されてから x の位置まで鑄片が引抜かれてく

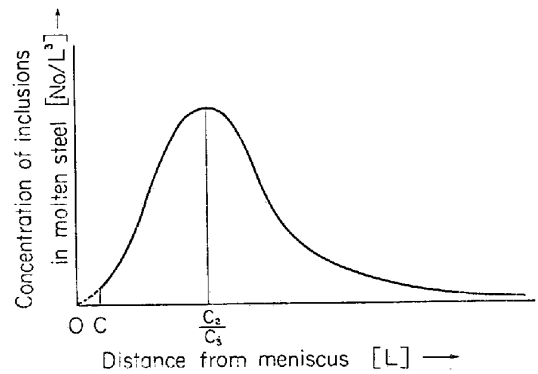
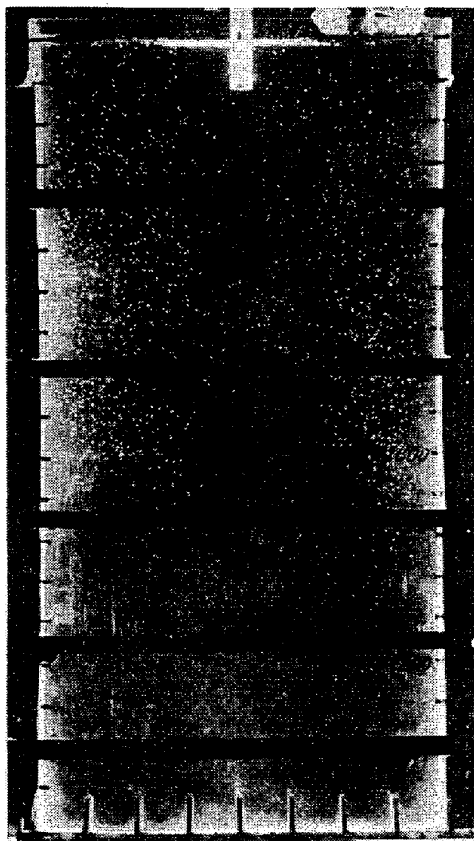
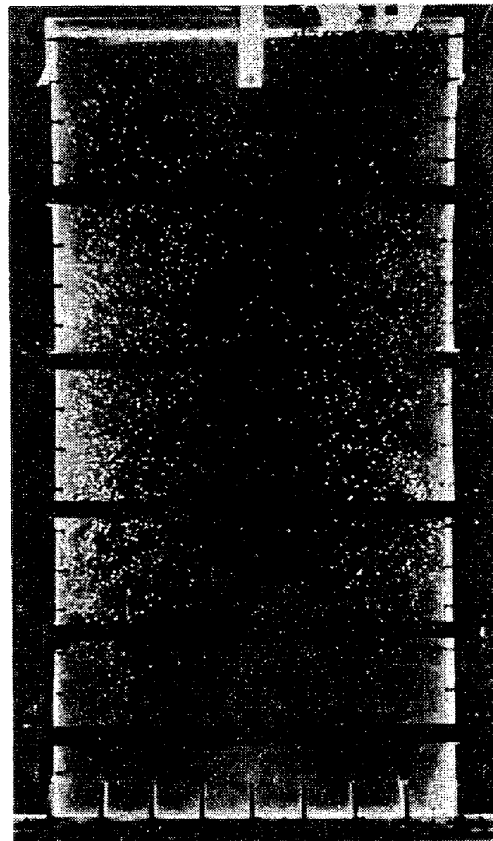


Fig. 18. Distribution of inclusions in molten steel. (calculated by equ. 6)



Nozzle angle 15°



Nozzle angle 43°

Photo. 7. Distribution of cork in water model.

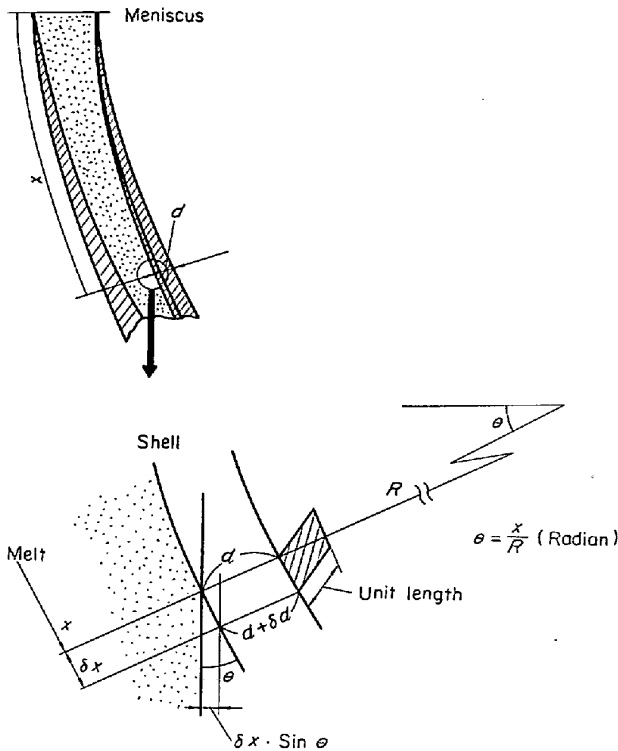


Fig. 19. Schematic representation of trapping inclusion at the upper shell of slab.

るまでの時間 t は

$$t = x/u \quad [T] \quad \dots\dots\dots (9)$$

で表わされる。一方距離 x における未凝固溶鋼中の大型介在物濃度 N は (6) 式で与えられる。 x の位置において δt の間に単位鑄片幅あたり上面側に捕捉される大型介在物個数 δM は仮定 5 より

$$\delta M = \alpha_1 N \delta x \sin \theta V_p \delta t \quad \dots\dots\dots (10)$$

ここで α_1 : 定数 [-], δx : $\delta x = V \cdot \delta t$, θ : 上面側凝固殻の傾斜角, $\theta = x/R$ (ラジアン)

また δt の間に凝固する体積 δV (単位幅に関して) は

$$\delta V = v \cdot \delta t \cdot \delta d / 2 \quad \dots\dots\dots (11)$$

である。(8)式より

$$\delta d = k\sqrt{t + \delta t} - k\sqrt{t} = k\delta t / 4\sqrt{t} \quad \dots\dots\dots (12)$$

となる。以上を考慮してメニスカスからの距離 x において微小時間 δt の間に上面側の凝固殻に捉捕される大型介在物濃度 n を考えると (10) (11) (12) 式より

$$n(x) = \delta M / \delta V = \frac{4\alpha_1 C_4 V_p}{k\sqrt{v}} \cdot \sin(x/R) \cdot x^{C_2+1/2} \exp\{-C_3 x\} \quad \dots\dots\dots (13)$$

が得られる。(13)式を $x/R \ll 1$ として $\sin(x/R) \approx x/R$ として単純化すると

$$n(x) = \frac{4\alpha_1 C_4 V_p x^{C_2+3/2}}{k\sqrt{v} R} \exp\{-C_3 x\} \quad [\text{個}/L^3] \quad \dots (14)$$

となる。これを (8) (9) 式を使つて鑄片厚み方向の分布

に変換すると

$$n(d) = \alpha d^\beta \exp\{-\gamma d^2\} \quad [\text{個}/L^3] \quad \dots\dots\dots (15)$$

$$\text{ここで} \begin{cases} \alpha = 4\alpha_1 C_4 k^{-2(C_2+2)} R^{-1} V_p V^{C_2+2} \quad [\text{個}/L^{2C_2+6}] \\ \beta = 2C_2 + 3 \quad [-] \\ \gamma = C_3 V k^{-2} \quad [L^{-2}] \end{cases} \quad \dots\dots\dots (16)$$

である。(15)式は上面側の凝固シェルに関するものであるから d の定義域は (8) (9) 式より

$$k\sqrt{C/V} < d \leq d_0/2 \quad (d_0: \text{スラブ厚} [L])$$

$d_0/2 < d \leq d_0$ においては下面側のシェルとなるため大型介在物は浮上のため常に凝固界面から離脱する傾向があり凝固殻による捕捉確率はきわめて小さいと考えられ介在物量は 0 に近似した。

7.2.3 理論分布と実験結果との対比

理論式 (15) において C, V, k, R, V_p, Z_0 については与えられるが定数 α_1, C_1, N_0 は一義的に決定することは不可能であり、したがつて α, β, γ を直接計算により定めることはできない。ここでは実験データ Fig. 2 および Fig. 5 を用いて 250 mm 厚鑄片の場合について定数 α, β, γ を定めると

$$\alpha = 1.7 \times 10^{-1} [\text{個}/\text{cm}^4 \cdot \text{s}], \quad \beta = 4.5 [-], \\ \gamma = 0.09 [\text{cm}^{-2}]$$

が得られた。これを用いて理論分布曲率と実験データとを対比させて Fig. 20 に示した。図に示されているように理論分布は実験結果とよく対応しており理論分布を導くにあたつて前提とした仮定は単純化のためかなり大胆なものであつたにもかかわらずほぼ妥当なものであると考える。したがつて以下にこのモデルを用いて、介在物分布におよぼす鑄造条件ならびに連鑄機種の影響について若干の理論計算を行なう。 Fig. 21, Fig. 22 は介在物

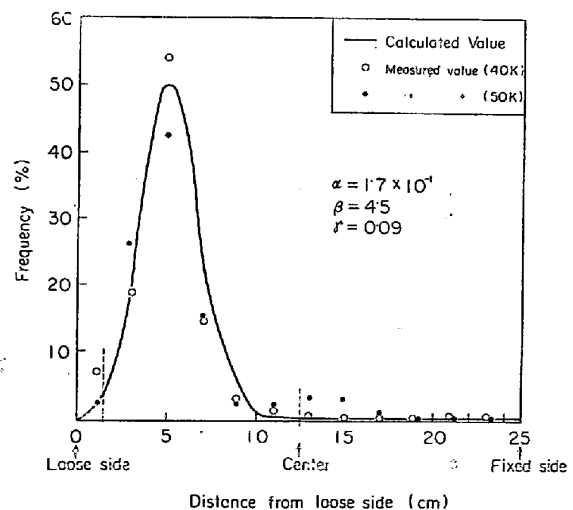


Fig. 20. Comparison between calculated and observed distribution of inclusion in the direction of thickness of slab.

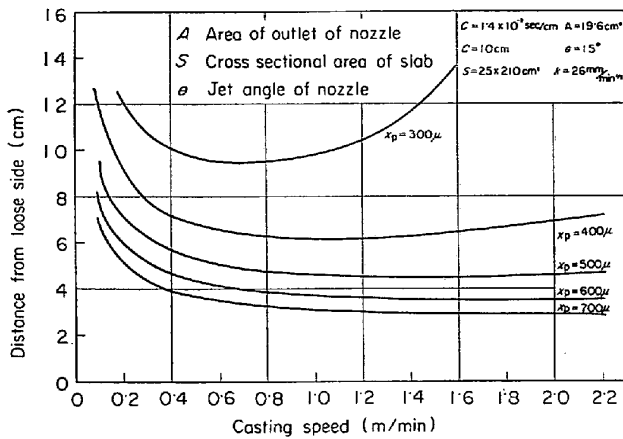


Fig. 21. Influence of casting speed and size of inclusions on the position of accumulating inclusions.

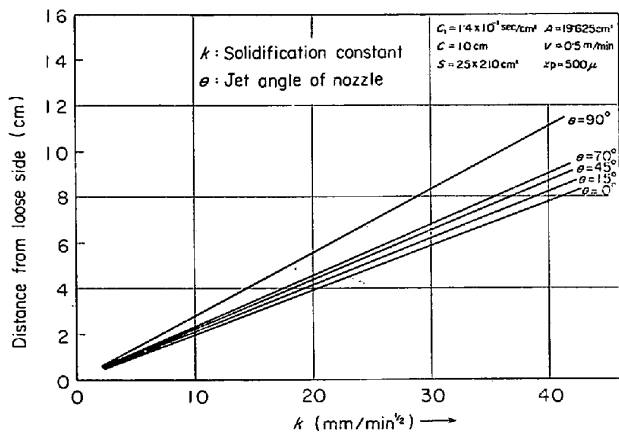


Fig. 22. Influence of k and θ on the position of accumulating inclusions.

粒径、鑄造速度、タンディッシュノズル吐出角度、凝固定数と介在物集積位置 ($d_{max} = \sqrt{\beta/2\bar{r}}$) の関係である。ここで溶鋼流の下向成分 Z_0 は溶鋼のマスパランスおよび凝固壁における噴流の分流を考慮して次式で与える。

$$Z_0 = (S/2A) \cdot (1 + \sin \theta_n) / 2 \cdot V \dots \dots \dots (17)$$

ここで S : 鑄片断面積 [L^2], θ_n : ノズル吐出角度 (水平となす角), A : ノズル吐出口断面積 [L^2], V : 鑄造速度 [L/T],

Fig. 21 より大型の介在物ほど鑄片上面よりに分布し鑄造速度に対しては、いずれの介在物径においても、極小値を有する。これより速くても遅くても大型介在物はより鑄片中心よりに分布する。また Fig. 22 よりノズル吐出角が小さいほどまた凝固定数 k が小さいほど介在物はより鑄片上面よりに分布する。ついで連鑄機種の影響について考える。介在物濃度 $n(d)$ は連鑄機の円弧の半径 R に対して R^{-1} の関係にあり、介在物量は円弧の半径が大きいほど少なく実験結果と一致している。また垂

直部が浮上に有利な点から長い垂直部を有する連鑄機ほど、より小型の介在物まで浮上に有利でありこの点でも実験結果と一致している。

8. 結 言

湾曲型連鑄機で鑄造した鑄片内大型介在物の量、分布起源を明らかにするとともに清浄なる鑄片を得るための連鑄条件を確立することを目的とし、各種実験調査を行なった結果以下のことが判明した。大型介在物の主原因としては、タンディッシュノズルの溶損ついで空気酸化生成物が挙げられる。鑄片大型介在物減少対策としては鑄型内への介在物インプット量を減らす対策とアウトプット量を増やす対策が考えられインプット量をへらせる対策として

- a) 取鍋-タンディッシュ間注入流 アルゴン シールの実施
 - b) 熔融シリカ質タンディッシュノズルを使用する場合溶鋼成分、鑄造温度の適正範囲の選択
 - c) 耐溶損性のすぐれた浸漬ノズル材質 (たとえば高アルミナ黒鉛) の選択使用
 - 鑄型内溶鋼から介在物のアウトプット量を増やす対策として
 - d) 介在物浮上率の高い浸漬ノズル形状の選択使用
 - e) 浸漬ノズル吐出孔での溶鋼噴出速度を極力遅くすること (ノズル噴出口口径の拡大あるいは鑄造速度の低下)
- が肝要である。

終わりに本研究の発表を許可された広畑製鉄所安永と民所長、ならびに実験の遂行にあたって絶えずご鞭撻いただきました中島長久氏をはじめ先輩各位の方々のご厚意に感謝いたします。とくに工学博士浅野鋼一氏には実験上の細目にわたって懇切なご指導をいただきました。また流動モデル実験を担当していただきました当所設備技術室、プロセス技術課の方々に感謝いたします。

文 献

- 1) B. TARMANN: Der Stahlstrangguss, Schriftenreihe d. Bundeskanzleramtes, Verstaatliche Untersuchungen, 4(1962), H7
- 2) 牛島: 鋼の連続鑄造に関する研究(博士論文), (1960)
- 3) 渡辺, 田中: 鉄と鋼, 55(1969), S 135
- 4) 高尾, 下瀬, 成田, 宮本: 鉄と鋼, 47(1961), p. 523
- 5) 成田, 富田, 村上: 鉄と鋼, 52(1966), p. 482
- 6) 前川: 耐火物, 23(1971), p. 512
- 7) M. WAHLSTAR, H. MAAS, H. ABRATIS and A.

-
- CHOU DHURRY: Arch. Eisenhüttenw., 41 (1970),
p. 37
- 8) C. ROQUE, P. MARTIN, Ch. DUBOIS and P.
BASTEIN: Rév. Mét., 57 (1960), p. 1091
- 9) 満尾, 小池, 堀籙ほか: 鉄と鋼, 57 (1971), p. 505
- 10) 岡崎, 香月, 越川: 鉄と鋼, 55 (1969), S 525
- 11) 岩崎, 千秋: 土木学会誌, 38-8 (1953), p. 537
- 12) 新谷, ほか: 鉄と鋼, 59 (1973), S 429
-