

ブローホール欠陥発生に及ぼす耐火物・溶鋼間反応の影響

笹井 勝浩*・水上 義正*

Influence of Reaction between Immersion Nozzle Refractory and Molten Steel on Occurrence of Blisters

Katsuhiko SASAI and Yoshimasa MIZUKAMI

Synopsis : The effect of the inner porous refractories-molten steel reaction on the incidence of blisters and the mechanism whereby the incidence of blisters is prevented by using an immersion nozzle with a silicaless inner porous refractories that does not react with the molten steel were studied. The following results were obtained :

(1) Blisters are caused by 0.5 mm and larger argon gas bubbles, and particularly 1.0 mm and larger argon gas bubbles have a direct bearing on the incidence of blisters in the sheet product.

(2) The mechanism whereby the incidence of blisters depends on the number of sequence cast heats can be explained by the increase in argon gas bubble diameter with the increase in the inner porous refractories-molten steel reaction in the later heats in the sequence cast.

(3) Fine argon gas bubbles can be stably injected into the molten steel by using an immersion nozzle with a silicaless inner porous refractories that does not react with the molten steel. This stable injection of fine argon gas bubbles helps prevent the occurrence of blisters in the sheet product.

Key words : argon gas bubble ; blister ; immersion nozzle ; bubble diameter ; silica ; alumina graphite ; refractory ; blow hole.

1. 緒言

浸漬ノズルの詰まり防止を目的として、ノズル内壁の多孔質耐火物(内孔体)からArガス吹き込みが行われている。しかし、溶鋼中に吹き込まれたArガス気泡は一部鋳型内で凝固界面に捕捉され、この気泡は大きなものほど熱間圧延、冷間圧延後にも圧着されず、鋼板表面にふくれ状の欠陥(ブローホール欠陥)として現れる¹⁾。このため、微細なArガスを安定して吹き込むことは、鋳片品質を確保する上で極めて重要な課題となっている。著者らは、耐火物・溶鋼間の反応機構に関する一連の研究²⁾³⁾から、Arガスを安定して均一微細に吹き込むためには、内孔体と溶鋼間の反応を防止することが有効であると考え、シリカレス内孔体浸漬ノズルの研究開発を行ってきた。

そこで、本研究では、ブローホール欠陥発生に及ぼす耐火物・溶鋼間反応の影響を明らかにすると共に、内孔体の反応を防止したシリカレス内孔体浸漬ノズルのブローホール欠陥防止機構について検討した。

2. 実験および調査方法

2.1 鋳造実験

実験に使用した浸漬ノズルはアルミナグラファイト材質

からなるシリカ含有内孔体浸漬ノズル(内孔体組成C:22%, SiO₂:25%, Al₂O₃:47%, SiC:6%)とシリカレス内孔体浸漬ノズル(内孔体組成C:20%, SiO₂:tr, Al₂O₃:73%, SiC:7%)である。浸漬ノズルの通気特性は、前報⁴⁾と同様に冷間全体通気量と冷間内孔通気量を測定することにより評価した。

実験を行った名古屋製鉄所No.1連続鋳造機は2ストランドであり、同時に2種類の浸漬ノズルを取り付け、主にTi含有極低炭素鋼(IF鋼)を鋳造した。熱間全体通気量⁴⁾は8.30 Ncm³・cm⁻²・min⁻¹を基本とし、鋳造中は浸漬ノズルの熱間Arガス背圧を連続的に測定した。一部の鋳片については、C断面で切断し、X線透過法によりブローホール欠陥発生位置に対応する鋳片両端から300mmまでの位置(鋳片全厚)に捕捉された全Arガス気泡個数および熱間圧延後におけるブローホール欠陥の発生個数を調査した。

2.2 浸漬ノズル内孔体の調査

未使用および鋳造後の浸漬ノズル内孔体から15mm×15mm×10~12mm(内孔体全厚み)のサンプルを切り出し、内孔体の調査に供した。なお、内孔体の形状は高さ277mm、内径90mm、外径110~114mmの円筒状である。この内孔体サンプルについて、厚み方向断面の外観観察および光学顕微鏡による組織観察を行った。また、内孔体組織の変質状態を定量化するために、断面の変質層厚みと気孔率の測定

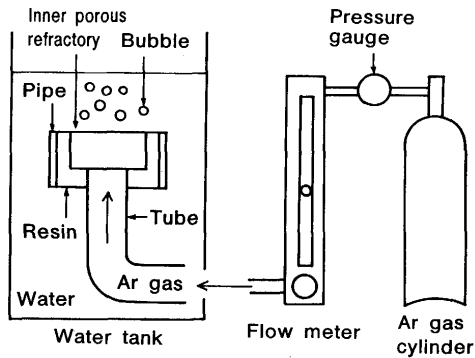


Fig. 1. Experimental apparatus for argon gas bubbling.

を行った。

2・3 Arガス吹き込み実験

前述した内孔体サンプルの溶鋼接触面と反対面にシリコンチューブ (6 mmφ×11mmφ) を取り付け、これを塩化ビニールパイプ (20mmφ×26mmφ) に樹脂で埋め込み、ガス吹き込み用プラグを作製した。この際、サンプルの気泡生成面を接着剤でシールし、気泡生成範囲を10mm×10mm一定とした。このようにして作製したArガス吹き込み用プラグを、Fig. 1のように水中にセットし、Arガス吹き込み実験を行った。Arガスの吹き込み条件は、室温で圧力0.196MPa、流量 $20\text{cm}^3 \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$ 一定とした。なお、実機における熱間Arガス背圧は0.05~0.20MPa、熱間内孔通気量⁴⁾は $24.5\text{cm}^3 \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$ (熱間状態のArガス温度1073K⁴⁾で換算)である。水中に吹き込まれたArガス気泡は1コマ1/1000秒の高速撮影により記録し、画像解析装置を用いて平均気泡径を測定した。

3. 実験結果

Fig. 2 にブローホール欠陥の発生個数指標 N_{BH} と連々鋳回数⁵⁾の関係を示す。なお、ブローホール欠陥発生個数指標は測定熱延板1コイル中に発生したブローホール欠陥個数の最大値を1として表示した。シリカ含有内孔体浸漬ノズルで鋳造した場合、ブローホール欠陥は低炭Alキルド鋼に比べてIF鋼で発生し易く、鋼種依存性を示すこと、また連々鋳の後半、特に6連鋳以降 (225min以降)の発生率が高く、連々鋳依存性を示すことが大きな特徴である。これに対し、シリカレス内孔体浸漬ノズルを使用した場合、ブローホール欠陥の発生率は大きく低下する。

浸漬ノズルに関する通気指標の経時変化をFig. 3に示す。通気指標は熱間全体通気量 Q_H を熱間Arガス背圧 p_H で除した値とし、これを初期1鍋の値 Q_{H1}/p_{H1} で無次元化して表示した。シリカ含有内孔体浸漬ノズルの通気指標は鋳造時間の経過に伴い徐々に大きくなっていくが、シリカレス内孔体浸漬ノズルの通気指標は鋳造時間とは無関係にほぼ一定に推移している。

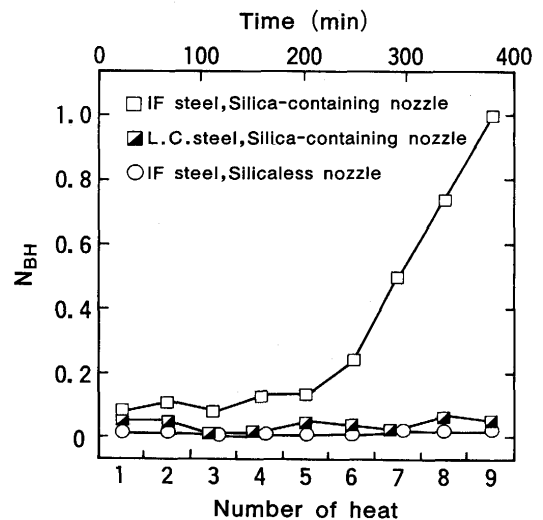


Fig. 2. Relationship between index of number of blisters N_{BH} and number of heats in sequence cast.

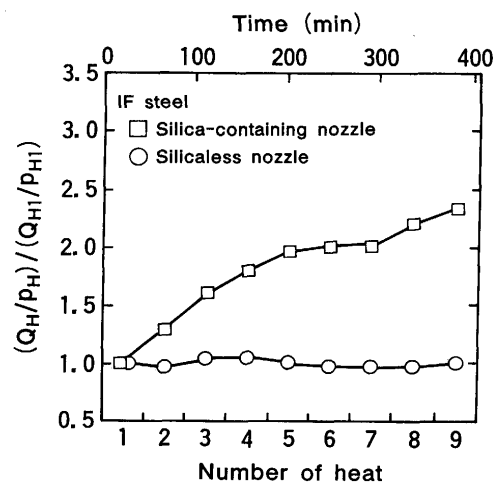


Fig. 3. Relationship between argon gas flow index $(Q_H/p_H)/(Q_{H1}/p_{H1})$ and number of heats in sequence cast.

鋳造後における浸漬ノズル内孔体の高さ1/2位置から採取したサンプルの断面をFig. 4に示す。シリカ含有内孔体の溶鋼接触面側には、灰色を呈する厚い変質層が形成されている。一方、シリカレス内孔体にも変質層は観察されるが、シリカ含有内孔体のそれに比べて薄くなっていることが分かる。また、シリカ含有内孔体の変質層は低炭Alキルド鋼に比べてIF鋼を鋳造した場合に厚くなっていた。

Fig. 5は鋳造後の浸漬ノズル内孔体 (Fig. 4の内孔体) を用いFig. 1の方法によりArガス気泡を観察した結果である。鋳造後のシリカ含有内孔体から生成するArガス気泡の径は未使用内孔体のそれに比べて大きくなっているが、シリカレス内孔体のArガス気泡径は鋳造前後でほぼ同じであり、気泡は粗大化していない。また、低炭Alキルド鋼よりもIF鋼を鋳造したシリカ含有内孔体で、Arガス気泡の粗大化が顕著であった。

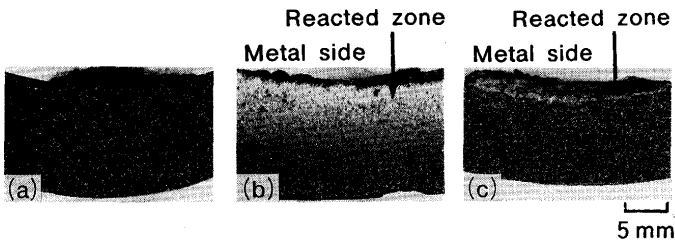


Fig. 4. Cross-sectional photographs of inner porous refractories. (a) Unused silica-containing inner porous refractories (b) Silica-containing inner porous refractories after 9 heats of IF steel (c) Silicaless inner porous refractories after 9 heats of IF steel

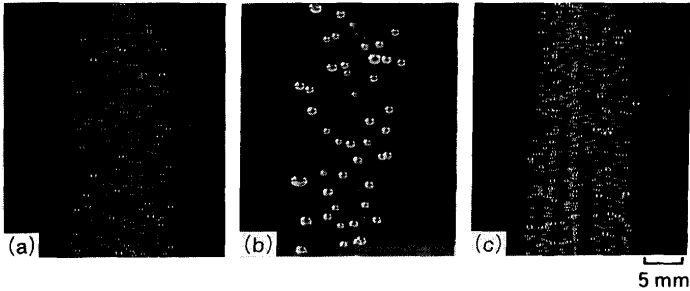


Fig. 5. Photographs of argon gas bubbles injected from inner porous refractories. (a) Unused silica-containing inner porous refractories (b) Silica-containing inner porous refractories after 9 heats of IF steel (c) Silicaless inner porous refractories after 9 heats of IF steel

4. 考察

4・1 浸漬ノズル内孔体の変質機構

IF鋼を鋳造したシリカ含有内孔体およびシリカレス内孔体の組織をFig. 6に示す。シリカレス内孔体の組織は使用後もほとんど変化していないのに対し、シリカ含有内孔体では既報²⁾でも述べたように SiO_2 とCが同時に低下し、多数の気孔が形成されている。

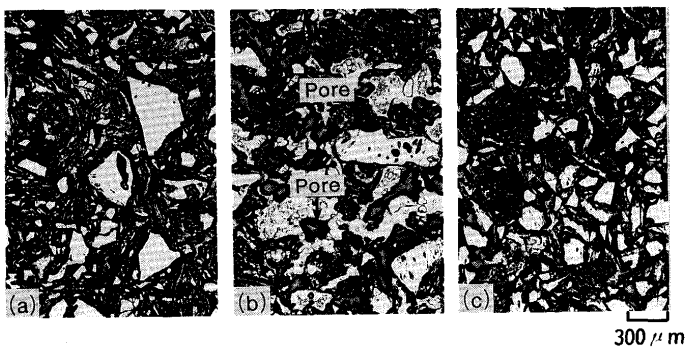


Fig. 6. Cross-sectional microstructures of inner porous refractories after casting. (a) Unused silica-containing inner porous refractories (b) Silica-containing inner porous refractories after 9 heats of IF steel (c) Silicaless inner porous refractories after 9 heats of IF steel

著者らは、これまでシリカを含有するアルミナグラファイト質耐火物と低炭素鋼の反応機構を平衡論および速度論の観点から検討してきた²⁾³⁾。その結果、耐火物中の SiO_2 はCにより還元され SiO ガスおよび CO ガスを生成し、これらガスが耐火物・溶鋼界面で溶鋼中のAlおよびTiと反応すること、また耐火物・溶鋼間反応の速度は、耐火物・溶鋼界面に生成した酸化膜内のガス拡散に強く影響され、この酸化膜のガス透過性により鋼種依存性が現れることを明らかにした。これらの結果から、シリカ含有内孔体では上記反応に基づいて SiO_2 とCが同時に消失し変質層が形成され、さらに変質層厚みの鋼種依存性は、低炭Alキルド鋼とIF鋼で生成する酸化膜のガス透過性が異なるために生じたものと推定される。また、シリカレス内孔体では、内孔体中の黒鉛が一部溶鋼中に溶け出すため、表層部に薄い変質層が形成されるが、 SiO_2 のC還元反応が生じないため、この変質層は内部まで拡大しないものと考えられる。

4・2 気孔径に及ぼす内孔体変質の影響

9連鋳後の浸漬ノズル内孔体について変質層厚み L_R と水中Arガス気孔径 D_w の関係を整理し、Fig. 7に示す。シリカ含有内孔体の変質層厚みが厚くなるにつれてArガス気孔径は大きくなっているが、シリカレス内孔体の変質層厚みとArガス気孔径には相関が見られない。これは、シリカ含有内孔体では使用されている SiO_2 の粒径(平均で $200\mu\text{m}$ 程度)が比較的大きいため、耐火物・溶鋼間反応に基づく SiO_2 消失により内孔体の気孔径が拡大するのに対し、シリカレス内孔体では表層部の鱗片状黒鉛が消失するだけで、気孔径はほとんど変化しないためだと考えられる。また、Fig. 3に示したシリカ含有内孔体浸漬ノズルとシリカレス内孔体浸漬ノズルにおける通気指標の経時変化についても、同様の理由で説明できる。

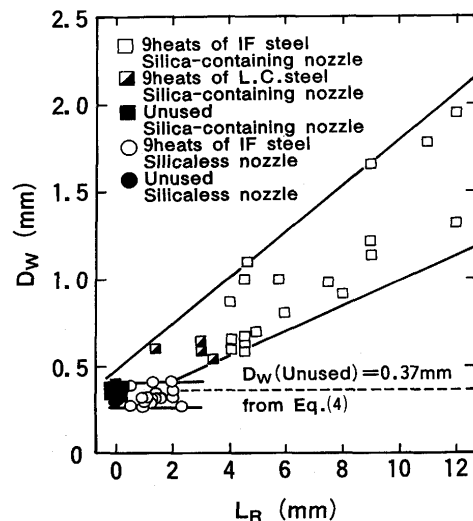


Fig. 7. Relationship between thickness of reacted zone L_R and diameter of argon gas bubbles in water D_w .

4・3 気泡径に及ぼす内孔体位置の影響

Fig. 7のシリカ含有内孔体では、溶鋼との反応時間(9連 鑄後)がほぼ同じであるにもかかわらず、変質層厚みと気 泡径のデータは広範囲に分布している。鋼種依存性の影 響を排除するためIF鋼だけに限定しても、変質層厚みは4 mm~12mm、気泡径は0.6mm~2.0mmの範囲にある。こ の原因を明らかにするため、内孔体変質の程度を表す鑄造 後の気孔率増分 $\Delta\varepsilon$ と内孔体位置(内孔体上端からの距離 H_1) との関係を整理し、Fig. 8に示す。なお、同一ノズルで鑄造 前後の気孔率を測定することができないため、冷間全体通 気量が同じ未使用ノズルの気孔率を基準にして鑄造後の気

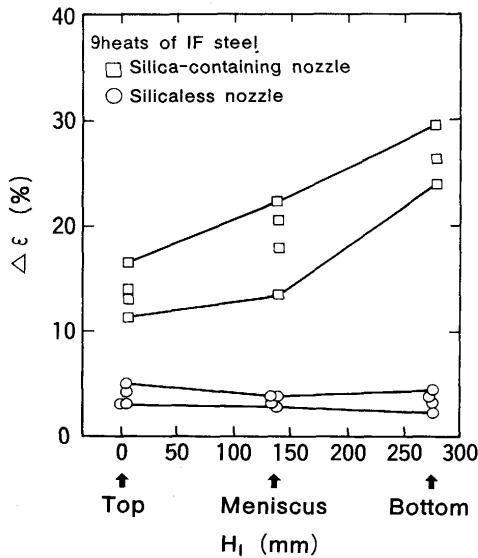


Fig. 8. Relationship between porosity increase $\Delta\varepsilon$ and distance from top of inner porous refractories H_1 .

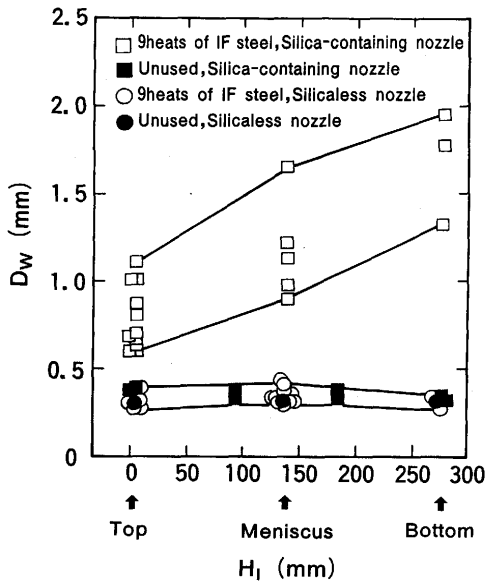


Fig. 9. Relationship between diameter of argon gas bubbles in water D_w and distance from top of inner porous refractories H_1 .

孔率増分を求めた。シリカレス内孔体では鑄造による気孔 率の増加は小さく、且つ内孔体位置による気孔率増分の違 いは見られない。これに対し、シリカ含有内孔体では鑄造 後に気孔率が大きく増加しており、特にこの傾向は内孔体 下部ほど著しく、気孔率増分は内孔体中の SiO_2 が全量反応 した場合の理論値29.8%³⁾にまで達しているものもある。こ れは、内孔体上部はメニスカスより上に、内孔体下部はメ ニスカスより下に位置するため、内孔体は高さ方向に温度 分布を持ち、より高温状態にある内孔体下部で耐火物・溶 鋼間反応の速度が速くなったためだと推定される。

水中でのArガス気泡径と内孔体高さ方向の位置との関係 をFig. 9に示す。耐火物・溶鋼間反応の速度がより速い内 孔体下部ほどArガス気泡径が大きくなっており、気泡径は内 孔体位置による反応速度の違いに基づいて変化することは 明らかである。

4・4 ブローホール欠陥発生と気泡径の関係

ブローホール欠陥の実体調査を行った結果、欠陥の幅は 全て0.5mm以上であった。通常の圧延では幅方向への伸び は無視できるため、ブローホール欠陥の幅が鑄片に捕捉さ れた気泡の径に相当すると仮定すれば、ブローホール欠陥 の原因となっている気泡は全て0.5mm以上となる。

IF鋼鑄片に捕捉された気泡の個数 N_{BU} とブローホール欠陥 発生個数指標の関係をFig.10に示す。ブローホール欠陥の発

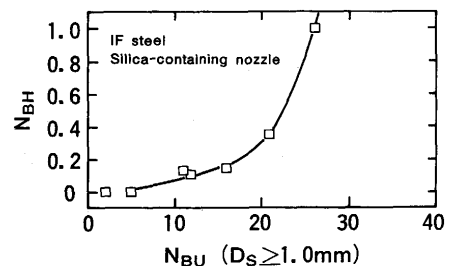
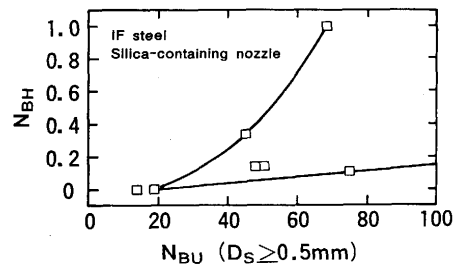
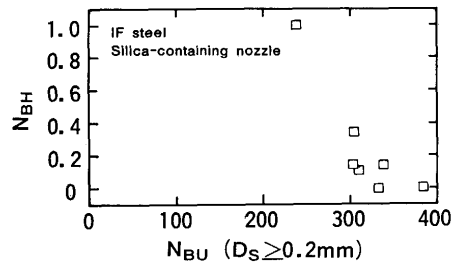


Fig. 10. Relationships between index of number of blisters in sheet N_{BH} and number of argon gas bubbles in slab N_{BU} .

生個数は0.2mm以上の気泡個数と明確な相関が見られないが、0.5mm以上の気泡個数とは弱い相関を示す。さらに、1.0mm以上の気泡個数で整理した場合には、明らかにブローホール欠陥の発生個数は気泡個数の増大に伴って増加している。

以上の結果から、0.5mm未満の気泡は圧延後、完全に圧着され、ブローホール欠陥にはならないものと推定される。これに対し、0.5mm以上の気泡はブローホール欠陥になる可能性があり、特に欠陥発生個数との相関が明確である1.0mm以上の気泡が、ブローホール欠陥発生に強い影響を与えているものと推定される。この気泡径は、従来の研究¹⁾における有害の臨界気泡径とほぼ一致している。

4・5 ブローホール欠陥発生における連々鑄依存性の原因

4・5・1 溶鋼中気泡径の推定方法

ブローホール欠陥発生における連々鑄依存性の機構を考察するために、水モデル実験で得られたArガス気泡径から溶鋼中のArガス気泡径を推定する方法について検討した。

液体中で単一ノズルから生成するガス気泡の径D (cm) は(1)式で示される⁵⁾。

$$D = \left[\left(\frac{6\sigma \cdot d}{\rho \cdot g} \right)^2 + \{0.54(V \cdot d^{0.5})^{0.289}\}^6 \right]^{1/6} \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 σ は液体の表面張力(dyne \cdot cm⁻¹)、dはノズル外径(cm)、 ρ は液体密度(g \cdot cm⁻³)、gは重力加速度(cm \cdot s⁻²)、Vはガス流量(cm³ \cdot s⁻¹)である。

(1)式を内孔体に適用するために、dを内孔体の気孔径、Vを気孔1個当たりのガス流量と考える。内孔体の気孔を円管の集合体であると仮定すると、単位表面積当たりの気孔数N(個 \cdot cm⁻²)は(2)式、気孔1個当たりのガス流量は(3)式となる。

$$N = 4\varepsilon / (\pi \cdot d^2) \dots\dots\dots (2)$$

$$V = Q / N \dots\dots\dots (3)$$

ε は内孔体の気孔率(-)、Qは内孔体単位面積当たりのガス流量(cm³ \cdot cm⁻² \cdot s⁻¹)である。未使用内孔体の気孔径は1.1 μ m、気孔率は0.20である。水の密度 ρ_w を1.0g \cdot cm⁻³、水の表面張力 σ_w を72.5dyne \cdot cm⁻¹、溶鋼の密度 ρ_s を7.0g \cdot cm⁻³、溶鋼の表面張力 σ_s を1500dyne \cdot cm⁻¹とし、(1)式~(3)式に水モデル実験および鑄造試験のQを代入すると気孔1個当たりのガス流量Vは非常に小さくなり、気泡径はガス流量に依存しない(4)式で推定できる。

$$D = \left(\frac{6\sigma \cdot d}{\rho \cdot g} \right)^{1/3} \dots\dots\dots (4)$$

水モデル実験の条件を(4)式に適用すると、未使用内孔体から生成するArガス気泡の径は0.37mmとなり、Fig. 7の未使用内孔体(変質層厚み0)における平均気泡径と一致する。したがって、本実験におけるガス流量域では(4)式に

より内孔体から生成するArガス気泡の径を定量的に推定することができる。さらに、(4)式に水および溶鋼の物性値を代入し、水中気泡径と溶鋼中気泡径D_sの関係を求めると(5)式が得られる。以下では、溶鋼中における気泡の合体を無視して、(5)式を用いて溶鋼中気泡の挙動を考察する。

$$D_s = \left(\frac{\sigma_s \cdot \rho_w}{\sigma_w \cdot \rho_s} \right)^{1/3} \cdot D_w \dots\dots\dots (5)$$

4・5・2 鑄造時における溶鋼中気泡径の経時変化

Fig.11に水中気泡径から(5)式を用いて推定した溶鋼中気泡径の経時変化を示す。シリカ含有内孔体では鑄造初期の溶鋼中気泡径は0.5mm程度であるが、鑄造時間が経過すると共に溶鋼中の気泡径は粗大化し、特に内孔体下部から生成するArガス気泡の径は200minでブローホール欠陥発生に直接的な影響を与える気泡径1.0mmに達する。

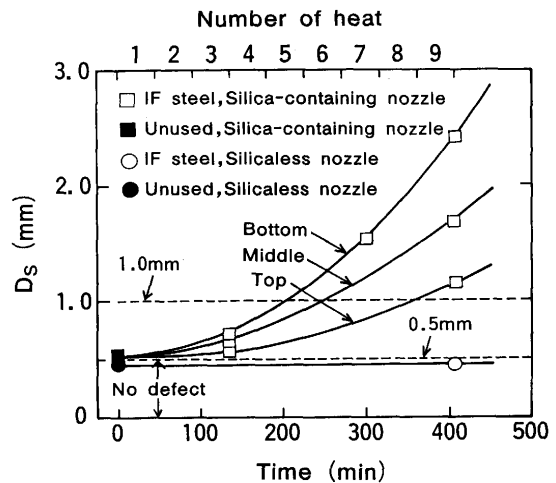


Fig. 11. Change with time in diameter of argon gas bubbles in molten steel D_s as calculated from diameter of argon gas bubbles in water D_w.

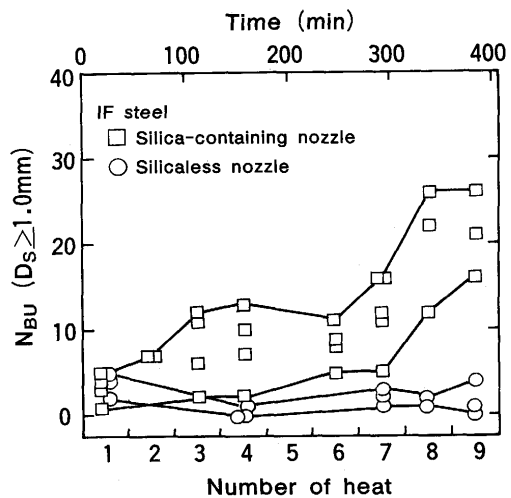


Fig. 12. Relationship between number of 1.0mm and larger argon gas bubbles in molten steel N_{BU} and number of heats in sequence cast.

Fig.12は鑄片内に捕捉された1.0mm以上の気泡個数と連々鑄回数との関係である。シリカ含有内孔体浸漬ノズルで鑄造した場合、IF鋼鑄片に捕捉された1.0mm以上の気泡個数は6連鑄以降(225min以降)で急激に増加しており、Fig.11と対応している。

したがって、6連鑄まではArガス気泡径が比較的小さくブローホール欠陥が発生し難い条件になっているが、6連鑄以降は気泡径が1.0mmより大きくなり、さらに1.0mm以上の気泡が生成する内孔体の領域も徐々に拡大するため、ブローホール欠陥発生率は急激に増加する。その結果、Fig.2に示した欠陥発生個数の推移が得られたものと考えられる。このように、ブローホール欠陥発生における連々鑄依存性の機構は浸漬ノズル内孔体と溶鋼間の反応に起因する気泡粗大化により説明することができる。

4・6 シリカレス内孔体浸漬ノズルのブローホール欠陥防止機構

Fig.11から分かるように、シリカレス内孔体浸漬ノズルではArガス気泡の粗大化が生じないため、溶鋼中の気泡径は鑄造初期から0.5mm程度のまま一定に推移し、ブローホール欠陥の発生率が低い条件になっている。また、Fig.12に示したように、シリカレス内孔体浸漬ノズルで鑄造した場合には、IF鋼鑄片に捕捉された1.0mm以上の気泡個数は少なく、鑄造後半における気泡個数の増加も見られない。

したがって、シリカレス内孔体浸漬ノズルを用いて鑄造することにより、常に微細なArガス気泡を安定して吹き込むことができるため、内孔体の反応に起因するブローホー

ル欠陥を防止できるものと考えられる。

5. 結言

ブローホール欠陥発生に与える耐火物・溶鋼間反応の影響および内孔体の反応を防止したシリカレス内孔体浸漬ノズルのブローホール欠陥防止機構について検討し、以下の結論を得た。

(1) ブローホール欠陥の原因は0.5mm以上のArガス気泡であり、特に1.0mm以上の気泡が欠陥発生に強い影響を与える。

(2) ブローホール欠陥発生における連々鑄依存性の機構は、耐火物・溶鋼間反応に起因するArガス気泡径の粗大化により説明できる。

(3) 内孔体の反応を防止したシリカレス内孔体浸漬ノズルを使用することにより、微細気泡を安定して吹き込むことができるため、ブローホール欠陥を低減できるものと考えられる。

文 献

- 1) 佐藤道夫, 吉田雅一, 武 英雄, 山崎久夫, 別所永康: 材料とプロセス, **5** (1992), p.1252
- 2) 笹井勝浩, 水上義正, 山村英明: 鉄と鋼, **79** (1993), p.1067
- 3) 笹井勝浩, 水上義正: 鉄と鋼, **80** (1994), p.395
- 4) 笹井勝浩, 水上義正: 鉄と鋼, **81** (1995), p.535
- 5) 佐野正道, 森 一美, 佐藤哲郎: 鉄と鋼, **63** (1977), p.2308