

論文

Ti 安定化ステンレス鋼の連続鋳造における
タンディッシュノズルの狭さく

長谷川守弘*・丸橋 茂昭**・上館 良興***
村中 裕***・星 記男***

Tundish Nozzle Constriction in Continuous Casting of Titanium Bearing Stainless Steel Slabs

Morihiro HASEGAWA, Shigeaki MARUHASHI, Yoshioki KAMIDATE,
Yutaka MURANAKA and Fumio HOSHI

Synopsis:

A study was made on the problem of tundish nozzle constriction in continuous casting of titanium bearing stainless steel slabs. The constriction becomes more severe as the percentage of alumina in the molten steel in the tundish, and subsequently the ratio of alumina to titanium nitride increases. The main origin of titanium nitride and alumina particles in the buildup are denitration and deoxidation products in the molten steel. Alumina from the nozzle refractory and the reaction between aluminum in the steel and silica in the refractory, in addition to the deoxidation product, plays a significant part in buildup process at the initial stage. The buildup process is assumed to be a phenomenon involving not only deposition of the nonmetallics and freezing of the steel but also subsequent removal of the buildup.

1. 緒 言

Ti 安定化ステンレス鋼の連続鋳造においては、浸漬ノズルの狭さくが極めて発生しやすい。狭さくの大なる場合には、鋳造速度の低下あるいは注入流の偏流化に起因した鋳片品質の悪化を招く。また、多連鋳の実施に対し、重要な障害となる。

当鋼種においては、成形性や粒界腐食感受性などの改善のため、比較的多量の Ti が添加される¹⁾。Ti は O のみならず N とも強い親和力を有する元素であり、したがつて酸化物に加え、条件によつては窒化物も溶鋼中に生成する。さらに、当鋼種は Cr を多量に含有するため、O, N の低減化は困難である。これらは、ノズル狭さくをより顕著にする基本的原因となつてゐる。

当鋼種の鋳造時におけるノズル狭さく現象については、2~3 の報告^{2)~4)}があるが、おおむね付着物の金相学的な調査であり、この問題に対する明確な解決法を呈示するに至つていない。また、Ti を含有する Al キルド鋼の場合、特に狭さくが生じやすいことが報告されているが^{5)~7)} Ti 添加が狭さくを悪化させる理由について

は、解明されたとは言い難い。一方、Al キルド鋼、Si-Al キルド鋼のノズル狭さくについては、数多くの報告がある^{8)~14)}。その多くは、付着物中非金属粒子の起源について検討されたものであるが、各研究間で実験あるいは操業の条件は異なつており、したがつて、各報告における起源の特定は、それぞれの条件における結論としてのみ妥当性を持つとも言える。このことは、起源と実験あるいは操業における各要因との関係を定量的に把握することの重要性を示唆するものと考えられる。

本研究では、Ti を含有するステンレス鋼の連鋳時におけるノズル狭さくについて、付着物および溶鋼中に存在する Al_2O_3 と TiN の量比に注目し、付着粒子の起源、あるいは付着量と操業要因の関係をできるだけ定量的に把握することを目的とした。

2. 調査方法

調査は、SUS 321 を対象とした。Table 1 にその代表的成分値を示す。Al は規格成分元素でないが、その添加の目的は、酸化物系介在物を Al_2O_3 とするためである。介在物が Al_2O_3 である場合、Ti 酸化物の場合と

第 66 回 Steelmaking Conf. (1983. 4) にて一部発表
昭和 59 年 2 月 20 日受付 (Received Feb. 20, 1984)

* 日新製鋼(株)周南研究所 (Shunan R & D Laboratory, Nissin Steel Co., Ltd., 4976 Tonda Shinnanyo 746)

^{**} 日新製鋼(株)呉研究所 工博 (Kure R & D Laboratory, Nissin Steel Co., Ltd.)

^{***} 日新製鋼(株)周南製鋼所 (Shunan Works, Nissin Steel Co., Ltd.)

^{****} 日新製鋼(株)呉製鉄所 (Kure Works, Nissin Steel Co., Ltd.)

Table 1. Chemical composition of a test slab (wt%).

C	Si	Mn	Ni	Cr	Ti	sol.Al
0.038	0.62	1.08	9.99	17.95	0.47	0.035

Table 2. Specification of continuous caster and its operation.

Machine type	Curved mould bending
Machine radius	10.5 (m)
Slab size (Thickness)	155 (mm)
(Width)	1050 (mm)
Casting speed	0.6~1.0 (m/min)
Ladle stream protection	Ar shrouding
Material of tundish nozzle	Graphitized alumina

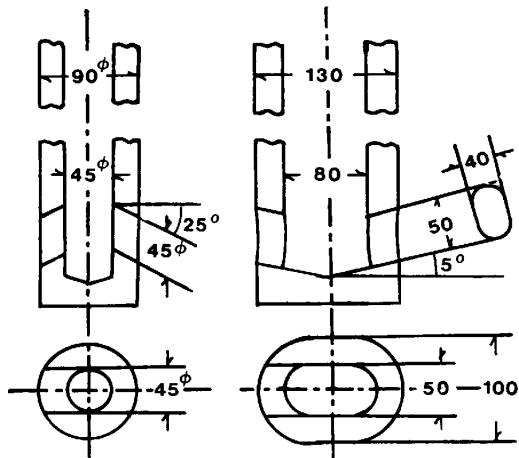


Fig. 1. Profile of tundish nozzles used.

比し、ノズルの狭さくは軽微となることが HILTY ら¹⁰により報告されているが、当鋼種の連鉄化当初、浸漬ノズルの狭さく現象を認めて以来、彼らの報告を参考とし Ti 添加に先だち Al 脱酸を実施している。

連鉄機の主たる仕様および操業条件を Table 2 に、また、調査の際使用したノズルの形状を Fig. 1 に示す。

調査は以下のごとく行つた。まず、鉄造後のノズルより付着物を取り出し、光学顕微鏡あるいは EPMA による微視的観察に供した。また、それらの化学分析、抽出残渣の X 線回折を行つた。

さらに、鉄造途中の一定時期において、タンディッシュ (以下、TD) より、溶鋼試料を採取し化学分析および鋼の清浄度の測定に供した。測定は JIS G 0555 によつたが、測定の際試料の凝固組織を顕出し、樹枝状晶樹間に存在する介在物は除外した。この理由は、本測定では溶鋼中の懸濁介在物量を知ることを目的としたこと、したがつて、試料の凝固時に生成したと考えられる¹⁵樹間の介在物は、測定より除外すべきと考えたためである。得た清浄度より溶鋼中に懸濁せる Al_2O_3 と TiN の

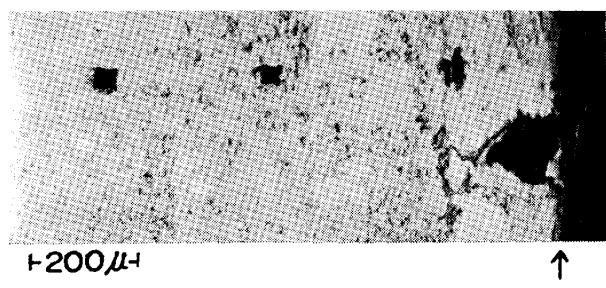
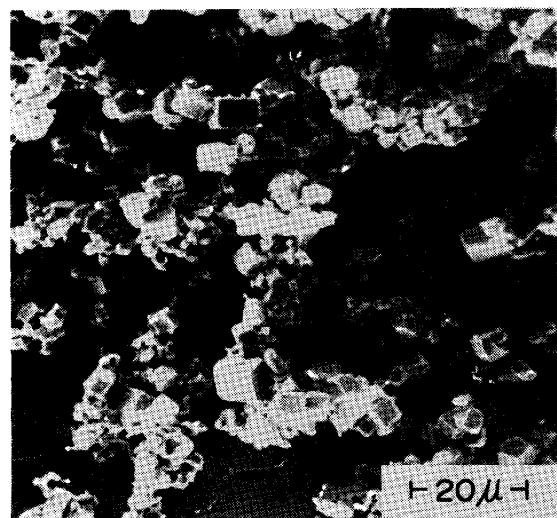


Photo. 1. Photomicrograph of a buildup.

Photo. 2. Scanning electron micrograph of a buildup (after deep-etching). Cubic particles are TiN, and coral-like ones are Al_2O_3 .

量比 (以下、溶鋼の ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$)) を算出し、この量比あるいは溶鋼の成分値がノズル狭さくに及ぼす影響を調査した。

3. 調査結果

3.1 ノズル付着物の実態および付着量の評価法

付着物横断面の光学顕微鏡写真を、Photo. 1 に示す。本例は 2 連鉄後の、しかも付着量の多かつた場合であるが、付着物は凝固鋼と密集した非金属粒子よりなる。非金属粒子は、後に X 線回折結果を示すが、TiN と Al_2O_3 である。Photo. 2 は、付着物試料を deep-etch した後の走査型電顕写真であるが、TiN と Al_2O_3 は互いに付着し、クラスターを形成している。

ノズルとの境界直近には、ノズル壁と連続した非金属相が認められるが、EPMA によるこの部分の線分析の結果、Ti, Al, Si, O, C の存在を認めた¹⁶。ノズル材中には SiC および SiO_2 を含有しており、このことおよびその形態より、この非金属相はノズル材の溶出したものと考えられる。

Table 3. Comparison of the composition of nonmetalics found in buildups causing severe and light nozzle constriction.

Sample No. of buildups	Index of severity of nozzle constriction	Nonmetalics in buildups detected by X-ray diffraction
(1)	161	$\text{Al}_2\text{O}_3[\text{S}]^*$, $\text{TiN}[\text{M}]^*$, $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})[\text{W}]^*$ $\text{Ti}_4\text{C}_2\text{S}_2[\text{W}]$, $\text{CaO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3[\text{W}]$, $\text{CaO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3[\text{W}]$
(2)	171	$\text{TiN}[\text{S}]$, $\text{Al}_2\text{O}_3[\text{M}]$, $\text{TiC}[\text{W}]$ $\text{Ti}_4\text{C}_2\text{S}_2[\text{W}]$, $\text{CaO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3[\text{W}]$, $\text{CaO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3[\text{W}]$
(3)	72	$\text{TiN}[\text{S}]$, $\text{Al}_2\text{O}_3[\text{M}]$, $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})[\text{W}]$ $\text{Ti}_4\text{C}_2\text{S}_2[\text{W}]$, $\text{CaO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3[\text{W}]$
(4)	74	$\text{TiN}[\text{S}]$, $\text{Al}_2\text{O}_3[\text{M}]$, $\text{Ti}_4\text{C}_2\text{S}_2[\text{W}]$ $\text{TiC}[\text{W}]$, $\text{CaO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3[\text{W}]$, $\text{CaO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3[\text{W}]$

* X-ray intensities are strong, [S], moderate, [M], and weak, [W], respectively.

数多くの付着物を観察した結果、以下の傾向を認められた。

- 1) 付着の多い場合には、付着物中の非金属粒子のうち、 Al_2O_3 の比率が高い。
- 2) Al_2O_3 粒子は、付着量の多少にかかわらず、ノズルの近傍でより大きく、量も多い。ノズル材中の Al_2O_3 あるいは Al とノズル材中 SiO_2 の反応生成物が、それらの一部を構成している可能性が示唆される。

付着物をヨウ素アルコール法により溶解し、得た抽出残渣をX線回折に供した。その結果をTable 3に示す。ピーク強度の高かつたのは、 TiN 、次いで Al_2O_3 で、その他同表に示した化合物が認められた。この結果より、光顯で観察された非金属粒子は、 TiN と Al_2O_3 と考えられる。なお、X線回折には、付着量の大小おのおの2試料を供したが、両者において存在する非金属粒子に差違は認められなかつた (Table 3)。

ノズル付着量の評価方法

後に示すごとく、付着物の厚みは、ノズル長手方向に関し均一でない。よつて、ノズル狭さくの程度（以下、狭さく度）を評価するための試料は、一定位置、横孔上端より上部 150~250 mm、より、3~5 個に分割し切り出した。狭さく度の評価方法は、まず、試料外表面に残存付着したノズル材を除去した後、大気中および水中での試料重量を測定する。かくして、(1)式により付着物中の非金属粒子の体積が計算される。

$$\left. \begin{aligned} V_M \cdot \rho_M + V_P \cdot \rho_P &= W_a \\ W_a - W_w &= \rho_W (V_M + V_P) \end{aligned} \right\} \quad \dots \dots \dots \quad (1)$$

ここで、 W_M 、 V_P ：付着物試料中の凝固鋼および非金属粒子の体積 (cm^3)

ρ_M 、 ρ_P ：同試料中の凝固鋼、非金属粒子の比重 (-)

ρ_W ：水の比重 (-)

W_a 、 W_w ：大気および水中における同試料の重量 (g)

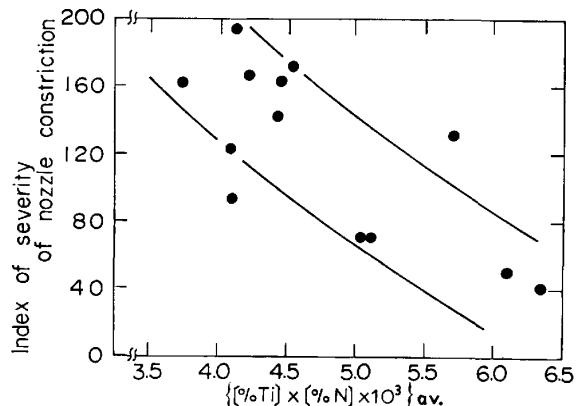


Fig. 2. Effect of the product of titanium and nitrogen contents in molten steel on the severity of nozzle constriction.

(1)式により得た値、 V_P をもとに、付着物の単位外周および単位長さ当たりの非金属粒子量を算出し、それを狭さく度評価の尺度とした。なお、 ρ_P としては、 TiN と Al_2O_3 のそれら、 $5.43^{17)}$ と $3.97^{17)}$ の平均値を用いた。

この方法によれば、鋳造終了後 TD よりノズル内へ流れ込み、付着物上に凝固した残溶鋼に起因する測定誤差を除きうる。一方、 V_P を得るにおいて、付着物中非金属粒子の平均比重と分布が、異なる付着物間で同一との近似をもうけている。この妥当性については、別途、鏡面研磨した試料横断面における付着物の面積を測定し、上記方法による結果と対比することにより確認した¹⁶⁾。

3.2 ノズル狭さくに及ぼす溶鋼組成および清浄度の影響

狭さく度と溶鋼中 Ti と N 含有量の積(以下、濃度積)との関係を Fig. 2 に示す。Ti と N の含有量としては、2連鉄ヒートの平均値を用いた。濃度積が大なるほど、狭さく度は軽微となるという大略の傾向が認められる。Fig. 3 には、TD における介在物 N 量 (= Total N-Dissolved N in TD) と清浄度測定により得た溶鋼中の

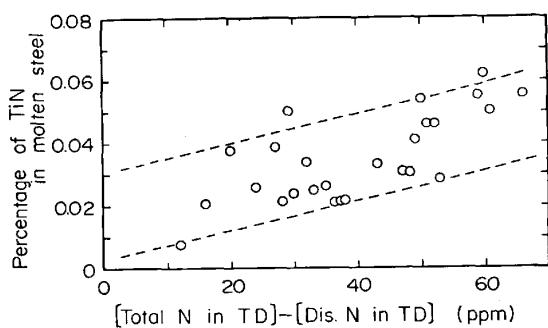


Fig. 3. Relationship between {[Total N in TD] - [Dis. N in TD]} and the percentage of titanium nitride in molten steel.

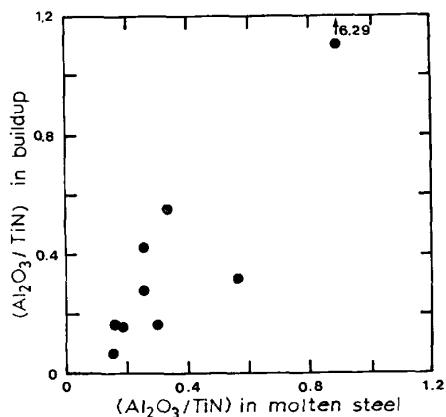
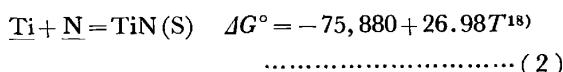


Fig. 4. Relation between the ratio of alumina to titanium nitride in the molten steel and that in the buildup.

懸濁 TiN 量との関係を示す。Dissolved N in TD は、TD での溶鋼温度 (1489~1511°C, ヒートにより異なる) における N 溶解度を(2)式と下記の数値を用い計算することにより得た。



$$e_N^{\text{Ox}} = -0.044^{18)}, \quad e_N^{\text{Tl}} = -0.53^{18)}, \quad e_N^{\text{Mn}} = -0.020^{19)}, \\ e_N^{\text{Ni}} = 0.010^{19)}, \quad e_N^{\text{Si}} = 0.047^{19)}$$

Fig. 3 によれば、懸濁 TiN の量は介在物 N 量の増加とともに増加しており、妥当な傾向といえる。しかしながら、同一の介在物 N 量に対し、懸濁 TiN 量はかなりのばらつきを有しており、したがつて、以下における清浄度測定結果にもとづいた議論においては、数多くのデータをもとにし、かつ、異なる試料間における測定の誤差を極力相殺するようなパラメータ、溶鋼中の (Al₂O₃/TiN) を採用した。

Fig. 4 には、溶鋼中の (Al₂O₃/TiN) と付着物の同比との関係を示す。付着物中の TiN と Al₂O₃ の量は、化学分析値にもとづき(3)式により求めた。

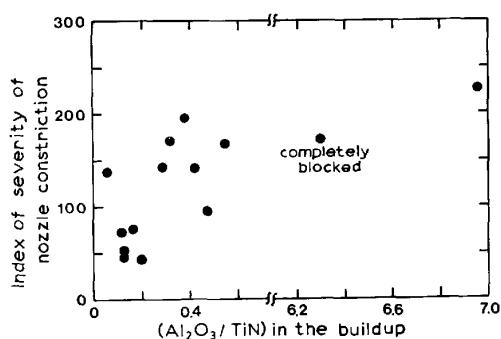


Fig. 5. Relation between the ratio of alumina to titanium nitride in the molten steel and the severity of nozzle constriction.

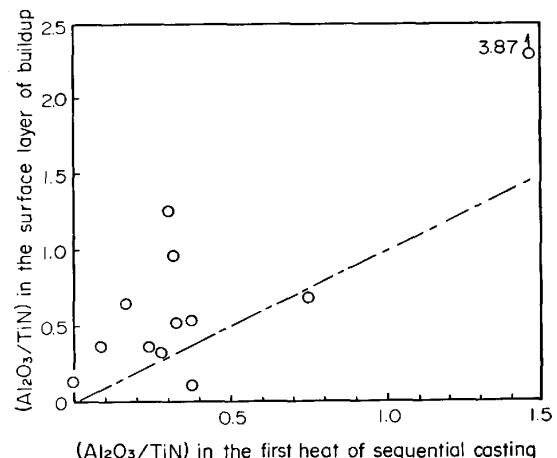


Fig. 6. Relation between the ratio of alumina to titanium nitride in the first heat of sequential casting and that in the surface layer of buildup.

$$\left. \begin{aligned} (\% \text{TiN}) &= \{(\text{付着物の \%Ti}) - (\text{溶鋼の \%Ti})\} \times 62/48 \\ (\% \text{Al}_2\text{O}_3) &= (\text{付着物の酸不溶 \%Al}) \times 102/54 \end{aligned} \right\} \dots\dots (3)$$

両者の間には、大略の相関がある。付着物中の (Al₂O₃/TiN) と狭さく度の関係を Fig. 5 に示す。付着物中の (Al₂O₃/TiN) の増加とともに狭さくは悪化する傾向が認められる。これらの結果より、溶鋼中の (Al₂O₃/TiN)，言いかえると懸濁 Al₂O₃ 量，が増加するほど、狭さく度は大となるといえる。さらに、付着物中の TiN と Al₂O₃ の主要な起源は、TD 内溶鋼中に存在した脱窒および脱酸生成物であることが示唆される。

3.3 ノズル狭さくに及ぼすノズル材溶損の影響

ノズル付着物のうちノズル壁より約 1 mm 厚（以下、付着物表層）を切削、採取し化学分析に供した。試料採取に際し、付着物のノズル壁側表面を研削し、残存したノズル材を除去した。得た分析値より(3)式を用い算出した付着物表層の (Al₂O₃/TiN) と 2 連鉄 No. 1 ヒートの溶鋼中の同比との関係を、Fig. 6 に示す。付着物表層

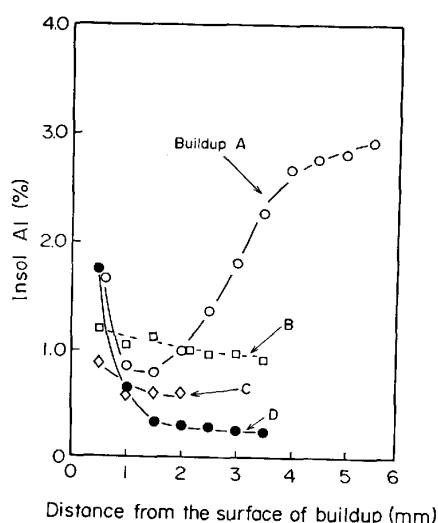


Fig. 7. Variation of insoluble aluminum content in buildups.

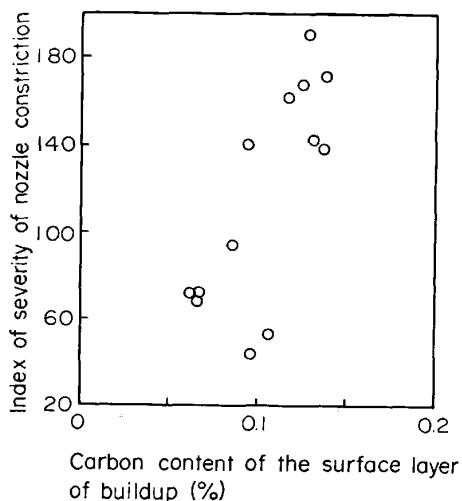


Fig. 8. Relation between the severity of nozzle constriction and carbon content of the surface layer of buildup.

において溶鋼中より ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$) は大なる傾向を有する。この理由は、Fig. 7 に 2, 3 の例を示すとく、酸不溶 Al が付着物表層において正偏析しているためであり、これは、溶損したノズル材中の Al_2O_3 あるいは同材中の SiO_2 と Al の反応により生成した Al_2O_3 に起因すると推定される。Fig. 8 には、付着物表層の C 値と狭さく度との関係を示す。C 値の差違はノズル溶損量の差違によると考えられるが、C 値が高いほど、狭さく度は大となつてゐる。

以上の事実より、ノズル材の溶損もノズル狭さくの原因であることが指摘される。

3.4 ノズル狭さく度と铸片表面疵の関係

Photo. 3 は、铸片表面層部に存在した巨大なクラスター疵の代表例である。クラスターは、ノズル付着物のそれ

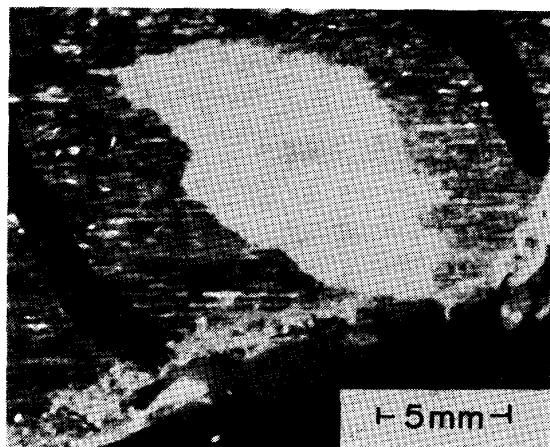


Photo. 3. A surface defect in stainless steel slab containing titanium.

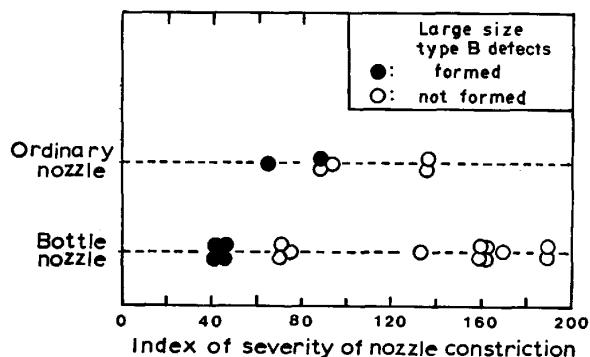


Fig. 9. Relation between the severity of nozzle constriction and the formation of large size of cluster on the slab.

と同様、 TiN と Al_2O_3 よりなる。このような大きなクラスターは、TD より採取した溶鋼試料中には全く認め得なかつた。Fig. 9 には、狭さく度と大きなクラスター疵 ($\geq 1 \text{ mm}$) の有無との関係を示す。ノズル形状にかかわらず、狭さく度の軽微な場合においてクラスター疵が発生しやすい。

DUNDERSTADT⁸⁾, SCHWERDTFEGER⁹⁾は Al キルド鋼铸造時のノズル狭さくについて実験的な研究を行い、前者らは、ノズルストッパーの開度が同一であるにもかかわらず、溶鋼流量が変化すること、この現象はノズル内壁への非金属粒子の付着と剥離に起因すると報告している。また、鋼塊中に存在した異常に大きなクラスターの起源を剥離物と推定している。さらに、平岡ら²⁰⁾は、Si-Al キルド厚鋼板のれんが疵の原因是、ノズル内に付着した Al_2O_3 の剥離物であると報告している。本報告の場合の付着介在物は、上記の例とは異なるもの、Fig. 9 の結果は、同様の現象がやはり生じ、かつ、狭さく度の小なる場合、より剥離が生じたものと考えられる。さらに、Fig. 9 の傾向に関しては、 TiN 粒子ど

うしの結合力が Al_2O_3 のそれよりも小であると仮定すれば、説明しうる。この場合、 $(\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN})$ の小さい付着物は、注入流により容易に剥離するはずである。

4. 考察

4.1 ノズル付着非金属粒子の起源

付着非金属粒子の起源を明らかにすることは、ノズル狭さくを改善するにおいて、最も実際に必要なことといえる。よつて、この点について検討する。

A1 キルド、Si-Al キルド鋼のノズル付着物における Al_2O_3 の起源に関するこれまでの報告を、SINGH¹²⁾ にならひ分類すると、以下のとくなる。

- (i) 溶鋼がノズルを通過する際、懸濁介在物がノズル壁またはその近傍へ分離し蓄積する—懸濁介在物説^{7) ~ 9) 11) ~ 14)}
 - (ii) ノズル内の溶鋼の温度降下に伴う Al_2O_3 の析出一析出説¹⁰⁾
 - (iii) ノズル材と溶鋼との反応による非金属粒子の生成一耐火物の溶損説²¹⁾
 - (iv) 耐火物中を拡散侵入して来た空気と Al との反応—侵入空気説²¹⁾

これらのいずれが支配的かは、一般的には、各操業あるいは実験における冶金的条件やノズルの材質により異なるといえる。以下に本報告の場合における各起源の重要性を検討する。

4.1.1 懸濁介在物說

Fig. 3 によれば、TD における介在物N量は 15~70 ppm であり、これを TiN に換算すると 75~350 ppm となる。一方、介在物O量 (=Total O - Dissolved O in TD) は(4)式を用い計算される。

$$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{S}) = 2\text{Al} + 3\text{O}, \quad \log K = -64900/T + 20.63^{22} \quad \dots \dots \dots \quad (4)$$

$$e_{\mathbf{A}^1}^{\mathbf{A}^1} = 0.044^{22}), \quad e_0^{\mathbf{A}^1} = -1.13^{22}), \quad e_{\mathbf{A}^1}^{\mathbf{O}} = -1.91^{22}), \\ e_0^{\mathbf{C}^x} = -0.055^{22}), \quad e_0^{\mathbf{N}^1} = 0.006^{19}), \quad e_0^{\mathbf{S}^1} = -0.137^{22})$$

[sol. A1] = 0.021 および 0.094, [Ni] = 9.5, [Cr] = 18.0, [Si] = 0.55 (単位%), 温度 1510°C の場合における溶解O量を求めるとき、それぞれ 7.8 と 3.5 ppm となる。TD における全O量は 18~39 ppm であり、したがつて介在物O量は 10~35 ppm, Al_2O_3 量としては 21~74 ppm となる。

以上の計算により求めた懸濁介在物量より ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$) を求めると 0.06~0.99 となり, Fig. 4 に示したノズル付着物の ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$) と大略一致する。この事実、および Fig. 4 より、TD 内に懸濁せる介在物が、ノズル付着非金属粒子の主たる起源と結論される。

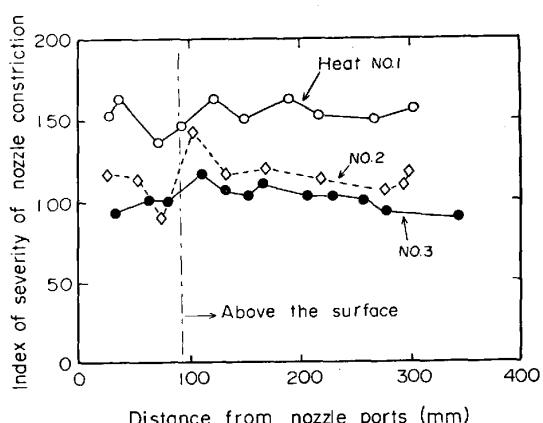


Fig. 10. Severity of nozzle constriction at different nozzle locations.

4.1.2 析出説

ノズル壁近傍を通過する溶鋼の温度を、液相線温度(1460°C)と仮定する。この温度での飽和N溶解度を上記と同様に計算し、得た値と先に計算したTD内のそれらをもとに、ノズル内での温度降下に伴う析出N量(=Dissolved N in TD - Dissolved N in the Nozzle)を求めた。その結果、析出N量は15~35 ppmであり、TiINとしては75~175 ppmとなる。

同様の手順で、同温度におけるOを求めた。その結果は、sol. Al=0.021, 0.094%に対し、おのおのO=3.4, 1.5 ppmであり、したがつて析出O量は約2~4 ppmとなる。この値はAl₂O₃量にすると4~9 ppmとなり、析出する(Al₂O₃/TiN)は、0.023~0.12と計算される。この値はFig. 4に示したノズル付着物の(Al₂O₃/TiN)の分散範囲と比べ、狭くかつ低い。

逆 Y ノズルに関し、ノズル長手方向の付着量の分布を調べた結果を Fig. 10 に示す。付着量は、湯面近傍を除きほぼ均等といえる。一方、ノズルは湯面下の部分が、より高い温度にあると推定され、それゆえ析出介在物量は湯面下において、より少なくなるはずである。にもかかわらず、付着はほぼ均等であった。

以上の2つの事実に SINGH の実験結果¹²⁾を考え合わせると、本機構は、ノズル狭さくに対し主要な機構でないと考えられる。

4.1.3 耐火物の溶損説

Al キルド鋼におけるノズル付着 Al_2O_3 の起源に関し、以下の点を指摘し、この説の重要性を否定する見解がある¹²⁾。a) もし Al_2O_3 粒子が耐火物-メタル間の反応生成物とすると、 Al_2O_3 はノズル孔の中心部まで運ばれたことになる。しかし、とりわけ注入時間が短い場合、その可能性は考え難い。b) もし反応が生じたとしても、反応生成物の析出により以後の反応は妨げられ、

すぐに反応は遅くなるはずである。

これらは正しくを射た指摘と思われるが、i) 反応界面に均一に反応生成物の殻が生成するか、ii) 完全な殻の生成までの時間、いかがえると、反応生成物の移動が可能な時間については、なお議論が必要と考えられる。

Fig. 7 によれば、付着物表層における酸不溶 Al(in-sol. Al) の正偏析は、ノズル壁より 1~1.5 mm に及んでいる。この偏析は、 Al_2O_3 の偏析とみなされるが、铸造時間という限られた時間域を考慮すると、 Al_2O_3 は液相中を移行したと考えられる。さらに、この偏析層厚みは、付着物全体の厚みと比し、無視できない値であるが、このような比較的厚い層が存在した理由としては、ノズル材が C を含有すること、この C の存在が均一な反応生成物の殻の生成を物理的に妨げると共に、その溶出が溶鋼の融点を局部的に下げたためと推定される。さらに、Ti がノズル材の SiO_2 と反応し、このゆえに C の溶出がより容易に生じたとの推定も成り立つ。

以上述べてきた点、またすでに Fig. 6, 8 に示した事実により、本機構はとりわけ铸造の初期において、狭さくの進行に対し比較的重要な位置を占めると考えられる。

4.1.4 侵入空気説

ノズル材を通つての N_2 , O_2 の侵入は、噴散もしくは拡散によると考えられる。前者の場合、単位時間にノズル壁の細孔を通り抜ける気体の量、 m は、(5)式により与えられる。

$$m = A \cdot \Delta P \sqrt{\frac{M}{2RT}} \quad (5)^{23}$$

ここで、 A : 孔の断面積、 ΔP : 孔の両側の圧力差、

M : 分子量、 R : 気体定数、 T : 絶対温度

(5)式によれば、 N_2 と O_2 は M がほぼ同じゆえ、 m は N_2 が O_2 の約 4 倍と考えられる。一方、拡散であるとすると、両者の空气中での拡散係数はほぼ同じ²⁴⁾ゆえ、この場合も侵入する N_2 と O_2 の比は、およそ 4 である。したがつて、もし本機構が付着物中の非金属粒子の主要な起源ならば、付着物中の $(\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN})$ は 0.14 に近い値をとるはずである。しかるに Fig. 6 によれば、付着物表層すら、この値とかけ離れている。このことより、本報告例においては、この機構は無視しうると考えられる。

4.2 ノズル狭さくの機構

Al キルド鋼铸造時におけるノズルの狭さく機構に関しては、すでに、SINGH¹²⁾、中戸ら¹¹⁾、および金子ら⁶⁾の報告がある。基本的には懸濁 Al_2O_3 の焼結により付

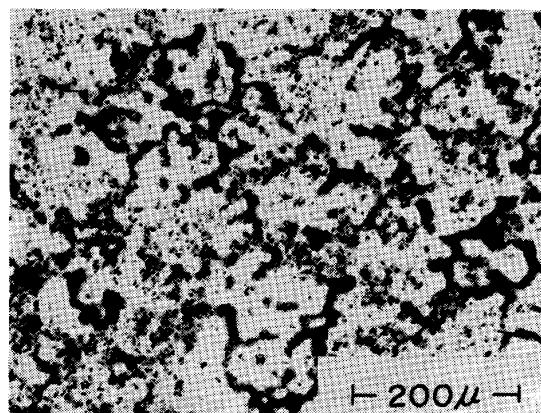


Photo. 4. Solidification structure of a buildup.

着が進行するとする 3 者の見解は妥当と思われるが、初期の狭さくの進行に対するノズル溶損の寄与に関しては、金子らを除き認めておらず、また、付着物の剥離現象とその狭さく度に及ぼす影響についても、前 2 者は言及していない。また、金子らは、剥離の生ずることを推察しているが、本研究の場合と発生位置および剥離物に異なる。よつて、これら 2 点について簡単に述べる。

Photo. 1 に示したごとく、ノズル壁直近には非金属粒子がほとんど存在しない凝固鋼の部分が、他の位置より広い面積をもつて存在する。この部分は、中戸ら¹¹⁾の指摘のごとく、注入初期のノズル壁の温度が低いために付着凝固したと考えられる。この凝固鋼の間隙には、彼らの指摘の懸濁介在物の他、ノズルより離脱した Al_2O_3 、および、同材中の SiO_2 と Al の反応により生成した Al_2O_3 が堆積充填する。

付着物の凝固組織を Photo. 4 に示す。密集した非金属粒子のため、組織の顕出は容易でないが、凝固組織は 50~200 μm の粒状晶よりなり、非金属粒子のクラスターは凝固組織とは無関係に成長している。このことは、クラスターの成長が鋼の凝固に先立ち生じていたことを示唆している。さらに、Photo. 1 により明らかなごとく、クラスターの成長は均一でなく、付着前面はセミミクロ的な凹凸をもつていてと推測される。この凹部では流れの淀みが生じり、この部分のバルク溶鋼からの伝熱量が減じ、凝固がより進行しやすくなること¹¹⁾、あるいは非金属粒子も、この位置においてより凝集しやすいことが推察される。この凹部の凝固の進行は、溶鋼流による凸部の機械的剥離を生じ難くし、結果として全体的な付着の進行をもたらすものと考えられる。

ところで、铸造速度が 0.7 m/min, 逆 Y ノズルを使用した場合のノズル内の溶鋼流速は、約 100 cm/s となり、レイノルズ数は、約 54 000 と見積られる。よつて、

ノズル内溶鋼流は乱流と考えられるが²⁵⁾、この場合、付着物の受ける抵抗が瞬間に増大し、その機械的強度が十分でない場合には、剥離が生じることは想像に難くない。また、付着物の強度が弱いほど、剥離は生じやすいであろう。Fig. 9 に示した結果、あるいは Fig. 10 において、流れが最も乱れると考えられる湯面近傍において付着が軽微なことは、この推測を裏づける事実と考えられる。

かくして、ノズル狭さくは、非金属粒子の凝集および鋼の凝固に加え、付着物の剥離が付随した現象といえる。

5. 結 言

Ti 安定化ステンレス鋼の連鋳時に生じる TD ノズルの狭さくについて、付着物および溶鋼中に存在する Al_2O_3 と TiN の量比に注目し、狭さく度に影響する要因、あるいは付着物中非金属粒子の起源について検討した。

- (1) ノズルの狭さくは、TD 内溶鋼中の $(\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN})$ の増加とともに悪化する。
- (2) ノズル付着物中の TiN, Al_2O_3 粒子の主たる起源は、おのおの脱窒、脱酸生成物である。
- (3) ノズル材より離脱した Al_2O_3 およびノズル材中 SiO_2 と Al の反応により生成した Al_2O_3 は、付着物中 Al_2O_3 の副次的起源であり、鋳造初期の狭さく進行に対し、少なからず影響する。
- (4) ノズル狭さくは、非金属粒子の付着と鋼の凝固に加え、付着物の部分的な剥離をその進行中に含む現象である。

文 献

- 1) たとえば、長谷川正義監修: ステンレス鋼便覧 (1976) [日刊工業新聞社]
- 2) G. C. OLSON: Rev. Universelle Mines, 14 (1958), p. 671
- 3) 山田桂三、渡部十四雄、阿部孝悦、福田和郎: 鉄

- と鋼, 67 (1981), p. 1363
- 4) 山田桂三: 第 69・70 回西山記念技術講座 (日本鉄鋼協会編), p. 327
 - 5) 沖 和男、高橋紹一、川村俊夫、相庭吉郎: 耐火物, 32 (1980), p. 626
 - 6) 金子敏行、大野剛正、溝口庄三: 鉄と鋼, 66 (1980), S 868
 - 7) 内堀秀男、小倉康嗣、宮野治夫、福田脩三、小林基伸、菅原功夫: 鉄と鋼, 68 (1982), S 226
 - 8) G. C. DUNDERSTADT, R. K. IYENGAR and J. M. MATESA: J. Met., 20 (1968) 4, p. 89
 - 9) K. SCHWERDTFEGER and H. SCHREVE: Elec. Furn. Proc. (1970), p. 95
 - 10) D. C. HILTY and J. W. FARRELL: Elec. Furn. Proc. (1971), p. 31
 - 11) 中戸 参、江見俊彦、新谷宏隆、上田典弘: 鉄と鋼, 60 (1974), S 430
 - 12) S. N. SINGH: Metall. Trans., 5 (1974), p. 2115
 - 13) S. K. SAXENA, H. SANDBERG, T. WALDENSTRÖM, A. PERSSON and S. STEENSEN: Scan. J. Metall., 7 (1978), p. 126
 - 14) 大西稔泰、光島昭三、小山伸二、奥島 敏、伊東修三、杉原雪則: 耐火物, 26 (1974), p. 128
 - 15) 市橋弘行、松本義朗、瀬田一郎、池田隆果: 鉄と鋼, 68 (1982), S 1008
 - 16) 長谷川守弘: 未発表
 - 17) 森野米三: 化学便覧、基礎編 (日本化学会編) (1975), p. 53 [丸善]
 - 18) W. A. FISCHER, H. F. FRYE, H. FLEISHER and R. BAUM: Arch. Eisenhüttenwes., 43 (1972), p. 291
 - 19) J. F. ELIOTT, M. GLEISER and V. RAMAKRISHNA: Thermochemistry for Steelmaking, Vol. II (1963), p. 556 [Addison-Wesley]
 - 20) 平岡照祥、松永 久、大橋徹郎、広本 健: 製鉄研究, 294 (1978), p. 12551
 - 21) V. P. SHEUCHENKO and D. A. DYUDLEIN: Ogneupory, 35 (1970) 10, p. 31
 - 22) 製鋼反応の推奨値: 日本学術振興会製鋼第 19 委員会編 (1968), p. 56, p. 110, p. 40 [日刊工業新聞社]
 - 23) たとえば、田村幹雄: 物理化学 (1956), p. 97 [至文堂]
 - 24) 大竹伝雄、佐藤一雄、松山卓藏: 化学工学便覧 (化学工学協会編) (1950), p. 8, p. 47 [丸善]
 - 25) たとえば、富田幸雄: 流体力学序説 (1975), p. 211 [養賢堂]