

© 1987 ISIJ

Ti 安定化ステンレス鋼連铸鑄片の表面疵生成機構

論文

長谷川守弘*・丸橋茂昭*²・村中 裕*³・星 記男*⁴

Mechanism of Formation of Surface Defects in Continuously Cast Stainless Steel Slabs Containing Titanium

Morihiro HASEGAWA, Shigeaki MARUHASHI, Yutaka MURANAKA and Fumio HOSHI

Synopsis:

An investigation was carried out on surface defects in continuously cast stainless steel slabs containing titanium. Factors affecting the formation of two main surface defects, i.e. crust defects and cluster defects were examined. Furthermore, a study was made on the mechanism of formation of crusts at the meniscus in the mould.

1) Two causes are pointed out for the fact that crusts are apt to form in these steels; a) titanium nitride inclusions in the molten steel act as effective substrates for the nucleation of solidified steel, and b) they react with iron oxide in a mould powder to form nitrogen gas blow holes which lower apparent thermal diffusivity of the molten steel.

2) Cluster defects were formed by two different mechanisms; large size of cluster defects were originated from a piece of build-up in the tundish nozzle, and those of small size are caused by accumulation of the inclusions at a certain position of the meniscus.

1. 緒 言

Ti 安定化ステンレス鋼は、Ti 添加により粒界腐食感受性や成形性などが改善され、この特徴ゆえに、近年、その用途ならびに量的な拡大が著しい。

しかし、その製造性に関しては Ti を多量に含有するがゆえの困難がある。すなわち、Ti は周知のごとく、O のみならず N も強い親和力を有する元素であり、酸化物に加え窒化物が溶鋼中で生成する場合が多い。このため、当鋼種を連続铸造する場合、これら介在物に起因した鑄片の表面欠陥や浸漬ノズルの狭さくが極めて発生しやすい。

Ti 安定化ステンレス鋼（以下、Ti 含有鋼）の連铸鑄片に発生する介在物原因の表面欠陥（以下、表面疵）に関し、これまで多くの報告がある^{1)~4)}。そのうちのほとんどが、表面疵は湯面において発生したクラストが鑄片表面に捕捉されたものであると報告している。また、この疵の他、Ti, Al, N などを含む Ti 析出物とパウダーの巻込みが原因の疵⁴⁾、あるいは、造塊法においてではあるが、Ti (N, C) のクラスターに起因した疵⁵⁾が報告

されている。

これら 3 種の疵のうち、最も鑄片の品質を損なう疵は報告数よりクラスト疵と推測されるが、これまでその生成機構に言及した報告はほとんど見あたらない。著者らは、当鋼種のスラブ連铸におけるクラストの生成機構について検討した結果、従来の報告³⁾と異なる知見を得た。加えて、表面疵の種類と影響因子について改めて調査したところ、クラスト疵以外の重要な疵として、浸漬ノズル附着物の剥離片に起因する疵もあるとの結果を得た。これらの知見について報告する。

2. 調 査 方 法

調査の対象とした Ti 含有鋼の化学分析値を Table 1 に示す。Al は規格成分でないが、酸化物系介在物を Al_2O_3 とするため添加している。この場合、浸漬ノズルの狭さくが、Ti 酸化物の場合と比べ、軽微となる⁶⁾。本研究に用いたスラブ連铸機の仕様と操業条件は既報告⁷⁾に記したので省略する。

調査は以下のごとく行つた。まず、as-cast および表面研削後の鑄片について、表面疵の形態、幅と厚み方向

昭和 60 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 61 年 5 月 29 日受付 (Received May 29, 1986)

* 日新製鋼(株)周南研究所 (Shunan R & D Laboratories, Nisshin Steel Co., Ltd., 4976 Tonda Shinnanyou 746)

*² 日新製鋼(株)呉研究所 工博 (Kure R & D Laboratories, Nisshin Steel Co., Ltd.)

*³ 日新製鋼(株)周南製鋼所 (Shunan Works, Nisshin Steel Co., Ltd.)

*⁴ 日新製鋼(株)呉製鉄所 (Kure Works, Nisshin Steel Co., Ltd.)

Table 1. Chemical composition of stainless steel containing titanium.

	C	Si	Mn	Ni	Cr	Ti	Sol. Al
SUS 321	≤ 0.08	≤ 1.00	≤ 2.00	9.00 13.00	17.00 19.00	$\geq 5 \times C$	≤ 0.10
NSS 430M3	≤ 0.04	≤ 1.00	≤ 1.00	—	16.00 18.00	10×C 1.00	≤ 0.10
AISI 409	≤ 0.08	≤ 1.00	≤ 1.00	—	10.50 11.75	6×C 0.75	≤ 0.10

におけるその分布を調べた。さらに、鋳片より試料を採取し、疵の形態と非金属相の組成をミクロ的に観察した。また、タンディッシュ（以下、TD）内の溶鋼より試料を採取し、化学分析と鋼の清浄度の測定に供した。測定法は、既報告⁷⁾に記したとおりである。得た化学分析値や清浄度、さらには操業因子の表面疵生成に及ぼす影響を調査した。

また、鋳型内での溶鋼の流動状態と表面疵の分布の関連性を知るため、湯面各位置における測温を行うとともに、水モデル（ $1/5$ スケール）により介在物にみたてたポリプロピレン粒子（径 ≈ 0.6 mm, 比重 ≈ 0.9 ）の集積位置を調べた。

以上に加え、クラストの生成機構を明らかにするため、本調査の対象鋼における主要な介在物である TiN と鋳型パウダー（以下、パウダー）の実験室的な反応実験を行った。

3. 調査結果

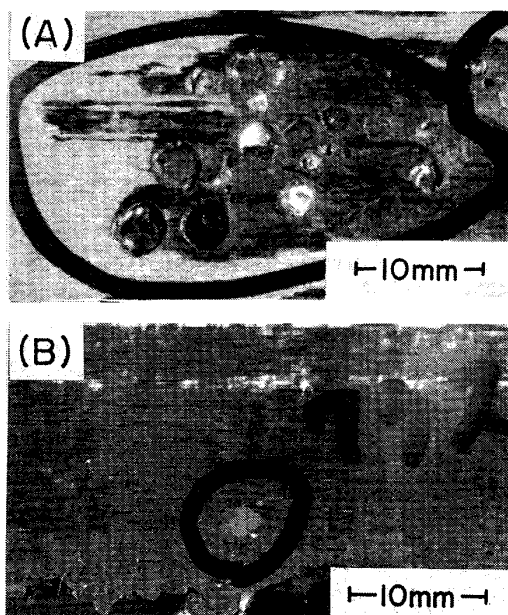
3.1 表面疵の形態と分布

3.1.1 表面疵の形態

as-cast の鋳片など、前章に記した試料について表面疵を観察した結果、その形態により、クラスト疵、クラスター疵、気泡疵およびのろかみの4種類に分類された。これらの疵のうち、表層下深部まで存在し、鋳片の疵取り歩留りを悪化させる疵はクラスト疵とクラスター疵であり、主たる表面疵といえる。両疵の形態について以下に略記する。

(i) クラスト疵：群集した気泡と TiN 主体のクラスターを有する荒れた表層領域。通常、表面を 1 mm 程度取り除くと出現する (Photo. 1(A))。気泡の多くはパウダーが充填している。いわゆるクラスト原因の疵^{1)~3)}と考えられる。

(ii) クラスター疵：TiN と Al_2O_3 粒子よりなるクラスター原因の疵。異常に大きなクラスターの場合がある (Photo. 1(B))。



(A) Crust defect (B) TiN cluster

Photo. 1. Two main surface defects in stainless steel slab containing titanium.

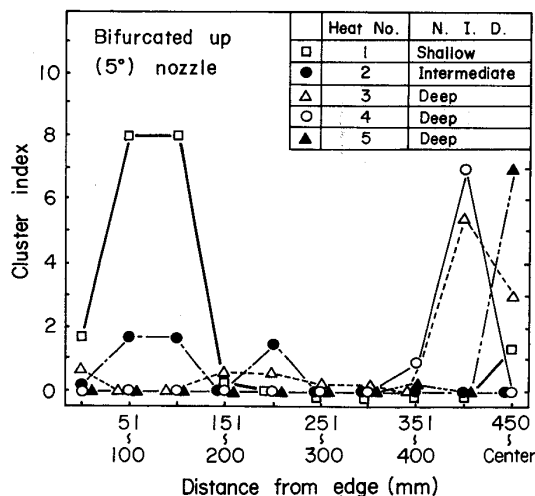


Fig. 1. Distribution of cluster in transverse direction in sub-surface of slabs. (N. I. D. denotes nozzle immersion depth)

3.1.2 表面疵の分布に及ぼす鋳型内流動の影響

Fig. 1 に、浸漬ノズルの横孔角度が上向き 5° の場合における鋳片幅方向のクラスター疵の分布を示す。疵は中央部に多発するが、ノズル浸漬深さが浅い場合短辺より 50~150 mm の位置にも発生する。この分布の傾向はクラスト疵に関しても同様であつた。一方、逆 Y 型のノズル（下向 25° ）の場合には、上記の両疵とも幅方向中央部に集中する。このように、Al キルド鋼に関し指摘されている⁸⁾⁹⁾と同様に、疵の発生位置のノズル形状に

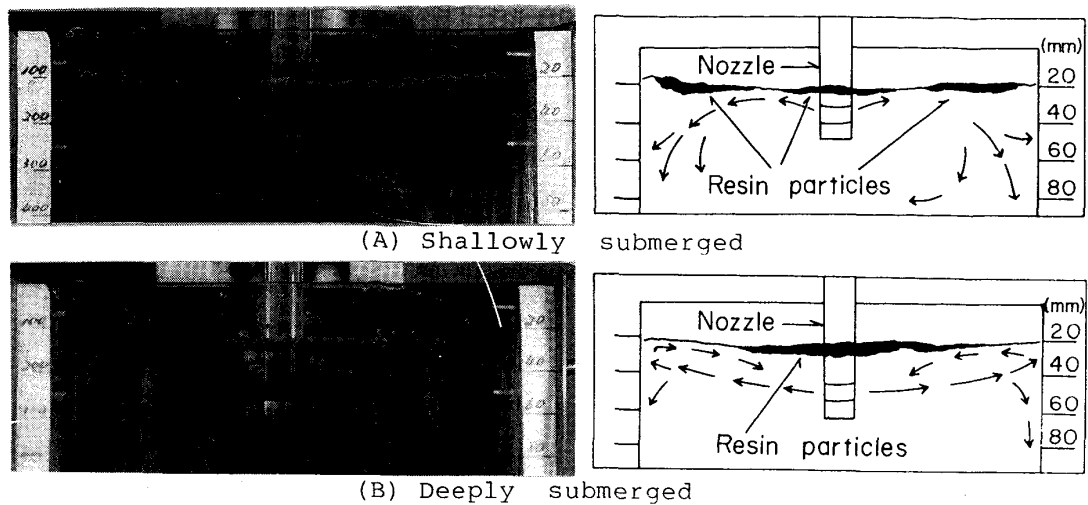


Photo. 2. Location of accumulation of resin particles in water model.

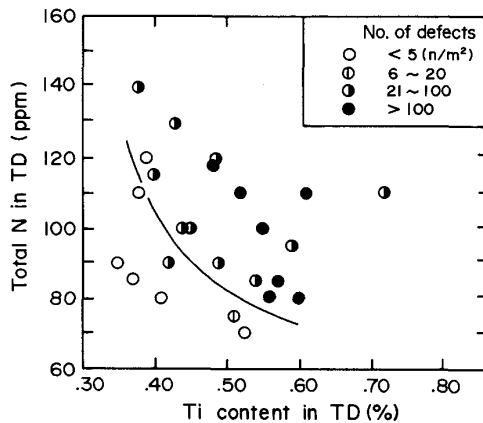


Fig. 2. Effect of titanium and nitrogen contents on the frequency of crust defects.

に対する依存性を認めた。

水モデル実験における、上向 5° のノズルの場合の介在物粒子の集積位置を Photo. 2 に示す。フローパターンなどの模式図をあわせて示した。集積位置はノズル浸漬深さに依存し、深い場合にはノズル近傍に、浅すぎると短辺付近とノズル直近に集積する。一方、逆 Y ノズルの場合には、粒子はノズル近傍に集積した¹⁰⁾。さらに、鋳型内での流動状態の観察により、粒子の集積位置は流れの淀み点であることを認めた。この水モデル実験におけるノズル形状に対する粒子の集積位置の依存性は、実際の鋳片あるいは製品薄板における表面疵の発生位置のノズル形状に対する依存性と良く一致した。

3.2 クラスト疵の発生に及ぼす溶鋼の化学成分、清浄度と操業因子の影響

クラスト疵の発生に及ぼす Ti と N の含有量の影響を、Fig. 2 に示す。Ti と N の含有量の積がある臨界値

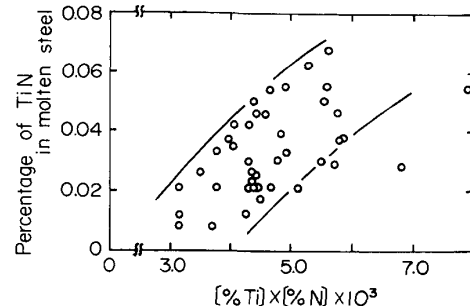


Fig. 3. Relationship between the product of titanium and nitrogen contents and the percentage of titanium nitride in molten steel.

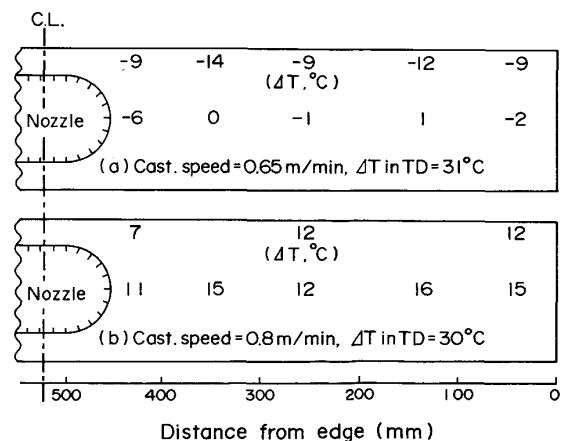
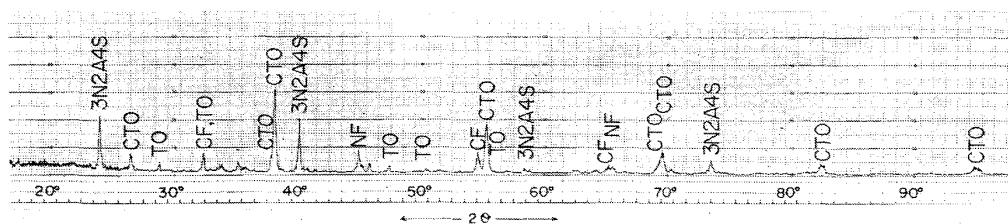


Fig. 4. Examples of temperature distribution in the meniscus during casting of stainless steel containing titanium.

を越えると、クラスト疵は多発する。Fig. 3 には、溶鋼の TiN 系清浄度と Ti と N の含有量の積との関係を示す。含有量の積の増加に伴い、TiN 系清浄度は悪化



CTO : CaTiO_3 3N2A4S : $3\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ NF : NaF TO : Ti_3O_5 CF : CaF_2

Fig. 5. Diffraction pattern of used mold powder.

する。これらの結果より、溶鋼の TiN 系清浄度の悪化がクラスト発生の一因であることが示唆される。

铸造速度与ノズル形状の異なるヒートにおいて、铸型内フラックス/メタル界面下、約 10 mm の位置における溶鋼温度を、Pt-6%Rh/Pt-30%Rh 熱電対により測定した。結果の一例を Fig. 4(a), (b) に示す。ノズル横孔角度が下向 25° の (a) の場合、厚み方向中心部ではノズル近傍において最も低温で、かつ、この例においては液相線以下であつたが、测温中この位置においてクラストの発生を認めた。加えて、クラストは TD における溶鋼過熱度の小さい铸造初期に発生する傾向も認められた。一方、铸造速度が速くノズル横孔角度が上向 30° の (b) の例においては、TD 内と铸型内湯面における溶鋼の温度差も小さく、かつ、湯面の温度分布も比較的均一であつた。また、クラストも発生しなかつた。以上の湯面の温度測定と観察結果より、クラストひいてはクラストの発生は湯面温度とその分布に影響されること、これら因子に対し、铸造温度、速度およびノズル形状が影響することが指摘される。

Fig. 5 に、使用後のパウダーの X 線回折結果の一例を示す。溶鋼中の主たる介在物は TiN であるにもかかわらず、TiN のピークは認められない。また、顕微鏡による使用後パウダーの組織観察を行ったが、ほとんど TiN は存在しなかつた。この結果は、TiN がパウダーに吸収されなかつたか、何らかの反応により消失したかのいずれかが原因と考えられる。この点に関する検討は 3.4 において後述する。

3.3 クラスタの生成と操業因子との関連

Photo. 1(B) に示したごとく、研削面において大きな面積を有するのみでなく、厚み方向にも深いクラスタが観察された。このような大きく、かつ孤立したクラスタが铸型内溶鋼プールにおいて形成されるとは考えがたい。Fig. 6 に浸漬ノズルの狭さく度と大きなサイズのクラスタの有無との関係⁷⁾を示す。大きなクラスタは狭さく度が軽微な場合に観察される。この結果より、この疵の起源は前報⁷⁾で詳述したように、あ

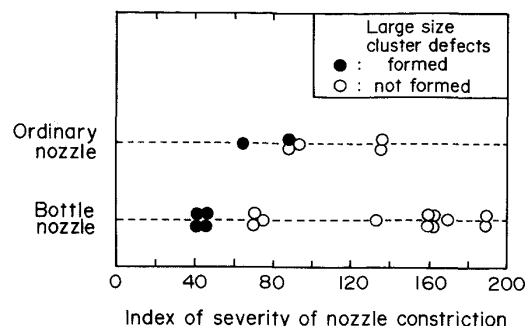


Fig. 6. Relationship between the severity of nozzle constriction and the formation of large size of cluster⁹⁾.

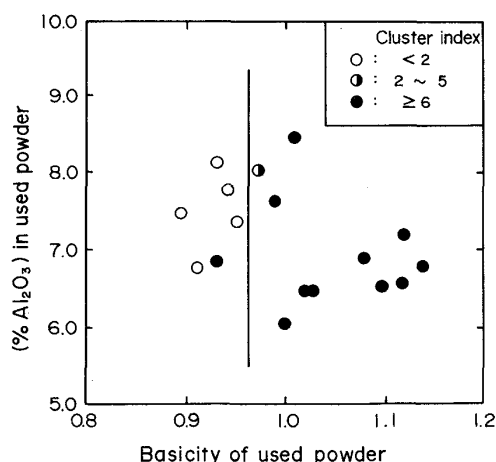


Fig. 7. Effect of basicity and alumina content in used mold powder on the formation of small size of cluster.

るいは Al キルド鋼に関し報告されている事例と同様に¹¹⁾、ノズル付着物の剥離片と考えられる。

Fig. 7 には、1 mmφ 以下のクラスタ疵（以下、小クラスタ疵）の生成に及ぼす使用後パウダーの塩基度（ CaO/SiO_2 ）と Al_2O_3 含有量の影響を示す。塩基度の上昇とともに疵は多発する傾向があるが、 Al_2O_3 の影響は認められない。Al と Ti の含有量が使用後パウダーの塩基度に及ぼす影響を、Fig. 8 に示す。Ti 含有量の影響は明白であるが、Al 含有量の影響は明確でない。

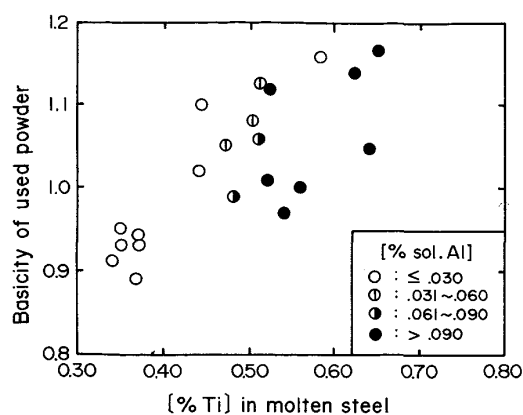


Fig. 8. Relationship between titanium and aluminum contents in the molten steel and the basicity of used mold powder.

この結果より、パウダー中の SiO_2 が少なくとも Ti により還元されたこと¹²⁾、 Ti が高いほど SiO_2 の還元がより進行することが推察される。前掲の使用後パウダーのX線回折結果 (Fig. 5) また、 $\text{CaO-SiO}_2\text{-TiO}_2$ 3元系平衡状態図¹³⁾によると、パウダーの塩基度が上昇し、 Ti 酸化物が増加すると高融点 (1970°C ¹³⁾) の CaTiO_3 が生成する。

以上の結果より、 Ti 含有量の増加はパウダー中での CaTiO_3 の析出を招き、このためパウダーの流動性と介在物の吸収能が低下し、介在物は湯面に蓄積され、その結果、小クラスターの生成に到つたと推定される。

3.4 モールドパウダーと溶鋼中 TiN との反応

クラスト疵中に存在した群集気泡の起源、および使用後パウダー中にほとんど TiN を認め得なかつた理由を明らかにするため、以下の実験室的検討を行った。

3.4.1 実験方法

Fe 酸化物含有量の異なる2種類の市販のパウダーを脱炭後、パウダー4gに対し TiN を10wt% 添加混合し、純鉄るつぼ (15mmID, 56mmH) に充填した。パウダーの組成をTable 2に示す。純鉄るつぼは2室を有するものであり、もう一方の室には TiN 無添加のパウダー (4g) を比較のため充填した。このるつぼを 1400°C に加熱した抵抗炉内に3min 保持後、急冷した。加熱に先だち、るつぼは炉内上部に懸垂し、炉内を減圧 (1~2mmHg) し、5min 後 N_2 ガスを導入した。導入より3min 後るつぼを加熱帯に降下し保持した。実験前後のパウダーはX線回折に供した。

3.4.2 実験結果

凝固後のパウダーの縦断面を観察したところ、 TiN 混合パウダーではフォーミングが認められ、かつその程

Table 2. Chemical composition of mold powders*.
(wt %)

Powder	CaO	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	NaF	CaF_2	C
A	29.08	34.59	6.63	1.71	17.75	2.32	0.153
B	19.60	34.96	1.72	0.50	30.73	17.88	0.116

* The table shows the composition of powders after decarburization



(a): Melted with titanium nitride
(b): Melted without titanium nitride

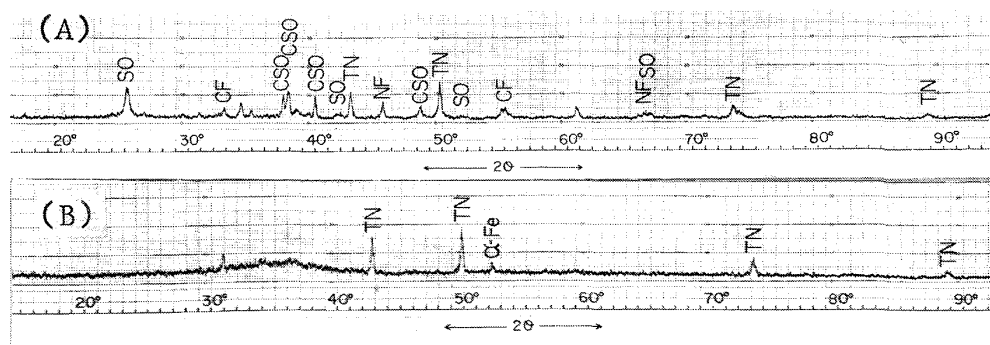
Photo. 3. Vertical section of solidified mold powder.

度は Fe 酸化物含有量の多いパウダーAにおいて顕著であつた。一方、 TiN 無添加パウダーの場合気泡はほとんど発生しなかつた。Photo. 3に、パウダーBの場合の縦断面を例示する。Fig. 9には、実験前後のパウダーのX線回折結果を示す。ただし本例では、試料採取時におけるパウダーへの Fe の混入を避けるため、シリカるつぼを使用した。図によれば、実験前の TiN 混合パウダーに認められた TiN のピークは、実験後、強度が弱くなり、かつ実験前に存在しなかつた $\alpha\text{-Fe}$ のピークが出現した。以上の結果より、クラスト疵中の気泡の起源はパウダーと TiN の反応による可能性が大であると推測される。

4. 考 察

4.1 クラスト疵中の気泡の起源

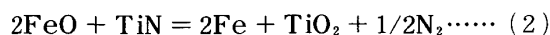
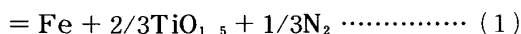
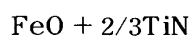
クラスト疵を構成している気泡は、この疵の生成の一因となつていと考えられる。よつて、気泡の起源についてまず検討する。3.4に記した実験室実験の場合、(1)式または(2)式の反応により、 N_2 ガスが発生したことが示唆される。



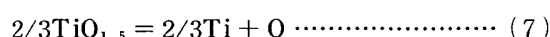
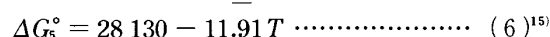
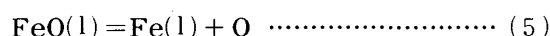
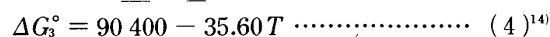
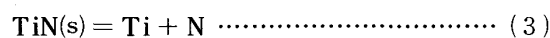
TN : TiN CSO : β -Ca₂SiO₄ NF : NaF CF : CaF₂ SO : SiO₂

(A) Before melted (B) After melted

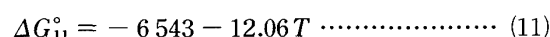
Fig. 9. Diffraction pattern of mold powders mixed with titanium nitride.



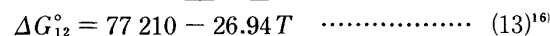
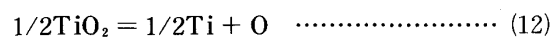
一方、実操業の場合、パウダーは Ti とパウダー中 SiO_2 の反応により生成した Ti 酸化物を含有するので、(1)、(2) 式の反応は実操業では起こらないことも考えられる。以下に、ある Fe 酸化物濃度における気泡発生の臨界 Ti 酸化物濃度を計算し、この点を明確にすることを試みる。



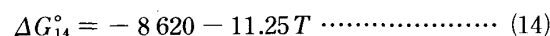
(3)~(10) 式より、(1)、(11) 式が得られる。



一方、 Ti が溶融パウダー中において Ti^{4+} として存在しているとすると、



(3)~(6)、(9)、(10)、(12)、(13) 式より、(2)、(14) 式を得る。



(11) 式や (14) 式により臨界 Ti 酸化物濃度を求めるには、 $\gamma_{\text{TiO}_{1.5}}$ と γ_{TiO_2} の値が必要である。伊藤¹⁷⁾ は、 $P_{\text{CO}} = 1 \text{ atm}$ 、 C 共存下における $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系スラグ中 Ti の TiC との平衡 Ti 濃度を測定し、 $\text{Al}_2\text{O}_3 = 10\%$ 、 $\text{CaO/SiO}_2 = 0.80$ の場合の $\gamma_{\text{TiO}_{1.5}}$ 、 γ_{TiO_2} の値として、 1500°C において、それぞれ 11.5、1.0 の値を得ている。本実験のパウダーにおいて、 $\gamma_{\text{TiO}_{1.5}}$ 、 γ_{TiO_2} が上

Table 3. Calculated critical content of titanium oxide and ΣTi for the formation of nitrogen gas shown as a function of iron oxide content in mold powder.

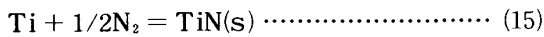
(%FeO)	(%TiO _{1.5})	(%TiO ₂)	(ΣTi)
2.5	1.26	1.33	1.64
5	2.00	5.31	4.52
7.5	2.71	13.17	9.71

記の値とそれぞれ同じと仮定し、かつ $a_{\text{Fe}} = 1$ 、 $a_{\text{TiN}} = 1$ 、また、 $P_{\text{N}_2} = 1 \text{ atm}$ 以上で気泡が発生するとすると、(%FeO) = 2.5, 5, 7.5 の各場合における N_2 ガス発生限界の (%TiO_{1.5})、(%TiO₂) は、Table 3 に示す各値となる。ただし、 a_{FeO} の算出においては TURKDOGAN ら¹⁸⁾ のデータを用いた。Table 3 によれば、例えばパウダー中に FeO が 2.5% 存在すると、(ΣTi) が 1.64% 未満では N_2 気泡が発生することになる。実操業において、鑄造の初期あるいはパウダーの消費が円滑に行われている場合においては、パウダー中の Ti 酸化物含有量が Table 3 に例示した N_2 気泡の生成条件を満たす範囲にあることは十分にありうる。よつて、実操業においても、 N_2 気泡の生成は起こり得ると結論される。

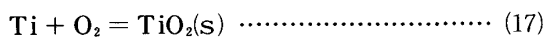
4.2 クラストの生成機構

クラスト疵の原因である湯面でのクラストの生成に及ぼす要因については、他鋼種に関するものも含め、これまでいくつかの報告¹⁹⁾ がある。それらの報告は基本的には湯面温度の重要性を指摘している点で一致しているが、筆者らはさらに液相線以下の温度でクラストが生成することを認めた。この結果は、クラストは凝固した鋼であるという事実からして当然とも言えるが、一方、他鋼種たとえば SUS 304 の場合、湯面温度が液相線以下になつてもクラストは必ずしも生成しないことを筆者らは観察している。したがつて、 Ti 含有鋼に特有の他の要因が介在しているはずである。

この点に関連し、TiN はフェライトの有効な substrate であるとの報告²⁰⁾、あるいはクラストを構成する気泡の表面に TiN が生成し、鋼の凝固の substrate として働いたとの指摘³⁾がある。また、18%Cr 鋼の等軸晶率は Ti 添加により増大するが、この理由は TiN の核作用によると報告されている²¹⁾。これらの報告、さらには TiN 系清浄度が悪化するとクラストが発生するという本実験結果より、Ti 含有鋼の場合、TiN 介在物の存在がクラストの発生を容易にしている一因と推定される。なお、BERGMAN³⁾は、上記のクラストを構成する気泡の起源について、铸造システム中に漏入した空気が原因であり、気泡は TiN の薄層で覆われていると報告している。しかしながら、この薄層が substrate とすると、TiN 系清浄度がクラスト発生に影響する理由が説明できない。また、(15)～(18) 式を用いた熱力学的計算によると、 $P_{1/2}/P_{O_2} \geq 2.90 \times 10^{13}$ において TiN は生成するという結果となり（ただし、温度は 1500°C, $a_{TiN} = 1$, $a_{TiO_2} = 1$ として計算）、空気の気泡表面には TiN は生成しないといえる。



$$\Delta G_{15}^\circ = -80\,000 + 22.21T \dots\dots\dots (16)^{22)}$$



$$\Delta G_{17}^\circ = -223\,500 + 41.55T \dots\dots\dots (18)^{22)}$$

Photo. 4(A), (B) にクラストの一例と、その部分的な拡大写真を示す。径が 1～3 mm 程度の小気泡も多数存在する点が注目される。今、空気が溶鋼に巻き込まれるとして、巻き込まれる直前の状態を P_1 , V_1 , T_1 、気泡の存在位置における状態を P_2 , V_2 , T_2 とする。気泡は巻き込まれた直後溶鋼流と同じ速度を与えられるとの仮定をもうけ、かつ、浅井ら²³⁾、森ら²⁴⁾がガスによる液体の攪拌動力を見つめた考え方にならない、エネルギーバランスをとると (19) 式が得られる。

$$\begin{aligned} H_1 + q_v + \frac{1}{2} \rho_b \cdot \frac{nRT_1}{P_1} \cdot v_0^2 &= H_2 + 4\pi\sigma \cdot \\ &\left(\frac{3nRT_2}{4\pi P_2} \right)^{2/3} + \rho_b' \cdot V_2 \cdot g \cdot h + nR(T_2 - T_1) \\ &+ \int_0^h \pi r^2 \cdot \frac{1}{2} \rho_b' \cdot v^2 \cdot C_D \cdot f(x) dx \\ &+ (\rho_m - \rho_b) g \cdot V_2 \cdot h \dots\dots\dots (19) \end{aligned}$$

ただし、 H_1 , H_2 はエンタルピー (erg), q_v は気泡に与えられる熱エネルギー (erg), ρ_b , ρ_b' は温度 T_1 , T_2 における気泡の密度 (g/cm^3), P_1 , P_2 は溶鋼の静圧 ($dyne/cm^2$), v_0 , v は気泡の初速度ならびに速度 (cm/s), σ は溶鋼/気泡の界面張力 ($dyne/cm$), r は気泡の半径 (cm), h は湯面より気泡存在位置までの距離 (cm), V_2 は気泡の体積 (cm^3), C_D は抵抗係数, $f(x)$ は C_D に対する補正係数, ρ_m は溶鋼の密度 (g/cm^3) である。

(19) 式は浅井らの考察にもとづき、(20) 式のごとく整理できる。

$$\begin{aligned} &\frac{1}{2} \rho_b \cdot \frac{nRT_1}{P_1} \cdot v_0^2 \\ &= 4\pi\sigma \left(\frac{3nRT_2}{4\pi P_2} \right)^{2/3} + nR(T_2 - T_1) \\ &+ \int_0^h \pi r^2 \cdot \frac{1}{2} \rho_b' v^2 \cdot C_D \cdot f(x) dx \dots\dots\dots (20) \end{aligned}$$

(20) 式にもとづき気泡存在位置まで、ある径をもった空気泡が到達し得るか否かを計算するには、右辺第 3 項の C_D , $f(x)$, および v の x に対する依存性が既知である必要がある。今、仮にこの項を無視し v_0 と r , h の関係を計算すると、真に必要な v_0 は計算により得られる v_0 以上の値のはずである。

計算結果を Table 4 に示す。ただし計算において以下の値を用いた。 $T_1 = 25^\circ C$, $T_2 = 1510^\circ C$, $\sigma = 1700$ $dyne/cm$ 。

気泡が湯面より 3.0 cm 以上の位置に到達するには、径が 0.5 cm 以下の場合、 10^4 cm/s のオーダーの v_0 が少なくとも必要であるといえる。一方、溶鋼の流速は浸漬ノズル内においてすら 10^2 cm/s のオーダーであり⁷⁾、したがって、1～3 mm の空気泡が湯面下 1～3 cm の位置まで到達しうるとは考えがたいといえる。

以上、(15)～(18) 式と (20) 式にもとづく計算結果より、クラスト中の気泡の起源が、巻き込まれた空気

Table 4. Necessary flow velocity as a function of blow hole size.

r (cm)	h (cm)	v_0 (cm/s)
0.05	3.0	$1.03 \cdot 10^5$
0.15	3.0	$9.45 \cdot 10^4$
0.25	3.0	$9.36 \cdot 10^4$

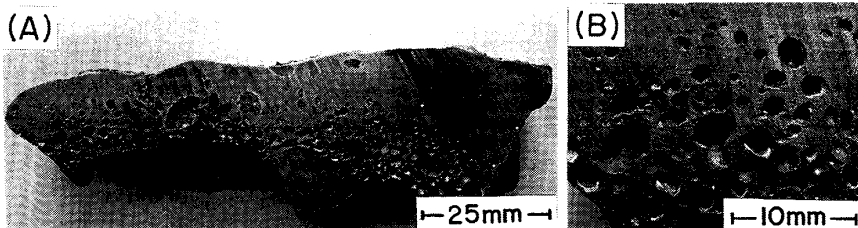


Photo. 4. Cross section of typical crust (A), and partly magnified view (B).

あり、気泡の表面に生成した TiN が鋼の不均質核生成の substrate である可能性は、ともに少ないと推定される。また、この検討結果は、気泡の主たる起源が、パウダーと非金属介在物たる TiN の反応により生じた N₂ ガスであるとの考えを支持する事柄といえる。

ところで、Photo. 4 によれば、クラストに占める気泡の比率は比較的大である。N₂ ガスの溶鋼温度付近における熱伝導度を測定したデータは見あたらないが、700~1 000 K 付近のデータ²⁵⁾をもとに外挿すると溶鋼の 1/4~1/2 程度と推定される。したがって、クラスト発生位置における気泡を含む溶鋼のみかけの熱伝導度は、気泡の存在しない場合と比較し小さくなり、その結果、クラスト発生位置の温度降下は著しくなることが計算により推定される²⁶⁾。

以上の考察にもとづき、Ti 含有鋼におけるクラストの生成機構を推測すると以下のごとくである。

TiN を主体とする介在物が、鋳型内溶鋼プール中を浮上し湯面近傍の特定の位置に集積し、一部はパウダー中の Fe 酸化物などと反応し N₂ 気泡を発生する。この気泡のため、この位置の見かけの熱伝導度は小さくなり、その結果温度降下は大となり、凝固核生成に有利な TiN の存在も相まって鋼の凝固が起こりクラストを生成する。

5. 結 言

Ti 含有鋼の連铸スラブに発生する表面疵について、種類とその生成に及ぼす因子について調査した。また、重要な表面疵であるクラスト疵の原因である湯面でのクラストの生成機構を検討した。

(1) 当鋼種における主要な表面疵は、クラスト疵と TiN を主体とするクラスター疵である。

(2) 当鋼種においてクラストが生成しやすい理由は、介在物たる TiN が鋼の凝固核生成を助長すること、また、パウダー中の Fe 酸化物などと反応し N₂ 気泡を発生し、溶鋼のみかけの熱伝導度を低下させることにある。

(3) クラスター疵の生成は、二つの異なる機構により起こる。大きな疵は浸漬ノズルの付着物の剝離片である。小さな疵は、パウダー中の SiO₂ が Ti と反応し高

融点の CaTiO₃ が生成し、介在物の吸収能が低下することに基本的な原因がある。

文 献

- 1) 日本鉄鋼協会共同研究会: 第 58 回特殊鋼部会 (1978 年 11 月) 新日本製鉄 (株) (私信)
- 2) 山田桂三, 渡部十四雄, 阿部孝悦, 福田和郎: 鉄と鋼, **67** (1981), p. 1363
- 3) A. BERGMAN: *Scan. J. of Metallurgy*, **12** (1983), p. 232
- 4) 日本鉄鋼協会共同研究会: 第 68 回特殊鋼部会 (1982 年 9 月) 新日本製鉄 (株) (私信)
- 5) 小谷良男, 池田隆果, 石原和雄, 阪根武良: 鉄と鋼, **61** (1975), p. 3149
- 6) D. C. HILTY and J. W. FARREL: *Elec. Furn. Proc.* (1971), p. 31
- 7) 長谷川守弘, 丸橋茂昭, 上館良興, 村中 裕, 星 記男: 鉄と鋼, **70** (1984), p. 1704
- 8) 鈴木隆夫, 青木健郎, 梨和 甫, 牧野芳久, 友野 宏: 鉄と鋼, **60** (1974), S451
- 9) 小舞忠信, 野田郁郎, 野呂克彦, 伊賀一幸, 押田 淳, 堀 利男: 鉄と鋼, **70** (1984), p. 81
- 10) N. T. MILLS and L. F. BARNHARDT: *J. Met.* (1971) Nov., p. 37
- 11) 例えば, 宮原 忍, 菅原功夫, 田口喜代美, 内田繁孝, 政岡俊雄: 鉄と鋼, **65** (1979), S227
- 12) 池原康充, 藤井秀敏: 特殊鋼, **22** (1973)10, p. 13
- 13) R. C. DEVRIES, R. ROY and E. F. OSBORN: *J. Am. Ceram. Soc.*, **38** (1955) 5, p. 161
- 14) 森田善一郎, 国定京治: 鉄と鋼, **63** (1977), p. 1663
- 15) 坂尾 弘, 佐野幸吉: 学振 19 委-No. 8370 (昭和 42 年 2 月)
- 16) 一瀬英爾, 諸岡 明, 盛 利貞: 学振 19 委-No. 9332 (昭和 46 年 9 月)
- 17) 伊藤公久, 佐野信雄: 鉄と鋼, **67** (1981), p. 2131
- 18) E. T. TURKDOGAN and J. PEARSON: *JISI*, **173** (1953), p. 217
- 19) 例えば, 鈴木康夫, 竹内英麿, 松村省吾, 小菅俊洋, 柳井隆司, 山宮昌夫: 鉄と鋼, **70** (1984), S930
- 20) B. L. BRAMFITT: *Metall. Trans.*, **1** (1970), p. 1987
- 21) 伊藤幸良, 高尾滋良, 岡島忠治, 田代 清: 鉄と鋼, **66** (1980), p. 710
- 22) J. F. ELLIOTT, M. GLEISAR and V. RAMAKRISHNA: *Thermochemistry for Steelmaking*, **2** (1963), p. 620, [Addison-Wesley]
- 23) 浅井滋生, 岡本徹夫, 赫 冀 成, 鞭 巖: 鉄と鋼, **68** (1982), p. 426
- 24) 森 一美, 佐野正道: 鉄と鋼, **67** (1981), p. 672
- 25) 化学便覧 (改定 3 版) 基礎編 (日本化学会編) (1984), p. II-71 [丸善]
- 26) M. HASEGAWA, Y. MURANAKA, F. HOSHI and S. MARUHASHI: *Proc. of 4th Japan-Nordic Countries Joint Sympo. on Science and Technol. of Process Metallurgy* (1986 年 11 月), p. 337