

# 連続鋳造浸漬ノズルの介在物付着に及ぼす耐火物材質の影響と介在物付着モデルに基づく考察

向井 楠宏\*・辻野 良二\*<sup>2</sup>・沢田 郁夫\*<sup>3</sup>・瀬々 昌文\*<sup>2</sup>・溝口 庄三\*<sup>2</sup>

Effect of Refractory Materials on Inclusion Deposition of Immersion Nozzle in Continuous Casting and Mathematical Modeling of Inclusion Deposition

Kusuhiro MUKAI, Ryoji TSUJINO, Ikuo SAWADA, Masafumi ZEZE and Shozo MIZOGUCHI

**Synopsis :** New immersion nozzle materials preventing inclusion deposition have been investigated by laboratory scale test. A new mathematical model has been proposed to explain the behavior of inclusion in the turbulent boundary layer near the nozzle and deposition rate of inclusions in the molten steel has been numerically evaluated.

(1) The quantity of deposited inclusions has drastically decreased in the materials composed with high Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in comparison with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C one. There is no deposition of inclusions on the material composed with pure Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Sapphire).

(2) About 30% of the inclusions less than 20 μm in diameter reach at laminar sublayer and they are forced to move onto the refractory wall due to the interfacial tension gradient between inclusions and molten steel, formed by concentration gradient of silicon etc. in molten steel.

(3) Deposition rate of inclusions in the molten steel was evaluated to be 0.75 μm/s (1.35 mm thickness in 30 min) which is almost equal to the experimental results.

**Key words:** continuous casting; liquid steel; immersion nozzle; nozzle clogging; alumina-graphite; high alumina; non-metallic inclusion; motion of small particle; interfacial tension; Saffman force; Magnus force; turbulent boundary layer; mathematical model.

## 1. 緒言

鋼の連続鋳造工程において、浸漬ノズルの閉塞は、連々 鋳阻害の他、ノズル付着物の脱落または偏流による鋳片品質への影響が大きいことがわかっている<sup>1)</sup>。従来の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C (以下、AGと略す) 質ノズルや ZrO<sub>2</sub>-CaO-C (以下、ZCGと略す。) 質浸漬ノズルでは、その介在物付着に対し、高温での耐火物内部の化学反応や耐火物と溶鋼との化学反応が大きな影響を及ぼすため、十分な付着防止効果が得られない<sup>2-4)</sup>。

そこで本研究では、まずより介在物付着防止効果の大きい耐火物材質を探索するために、高温での化学反応が生じ難い高 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 質の耐火物に着目し、小型溶解炉を用いた介在物付着の評価実験を行った。つぎに層流底層での界面張力泳動<sup>5)</sup>、遷移層での作用力、乱流拡散による移動に着目した新しい介在物付着モデルを提案し、これを用いて AG 質耐火物への介在物付着速度のシミュレーションならびに実験結果の説明を試みた。

## 2. 実験方法

### 2.1 介在物・地金付着状況調査

実験は前報<sup>4)</sup>と同じく 100 kg 大気溶解炉にて耐火物試片 (25 mm × 25 mm × 200 mm) を、高 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 質 1 個と AG 質または ZCG 質のいずれか 1 個を対にして溶鋼に浸漬し、100 rpm にて回転させ、30 分後の試片表面の介在物・地金付着状況を調査した。

Table 1 に使用した耐火物の成分組成を示す。高 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 質 3 種類 (Table 1 で HA-1, HA-2, 残り 1 種類は純粋 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 質のサファイア) とそれらと比較のため AG 質、ZCG 質の計 5 種類を実験に用いた。また Table 2 に示すように、実験に

Table 1. Chemical compositions of refractories.

(mass %)

	C	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	ZrO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	MgO	SiC
1) AG	24	40		7	18		8
2) ZCG	17.7		22.1	59.0	1.4		
3) HA-1		98.1	1.6		0.2	0.1	
4) HA-2		95.2	1.6		0.3	2.9	
5) Sapphire	100						

平成10年10月16日受付 平成11年1月12日受理 (Received on Oct. 16, 1998; Accepted on Jan. 12, 1999)

\* 九州工業大学 (Kyushu Institute of Technology)

\* 2 新日本製鐵 (株) 八幡技術研究部 (Yawata R & D Lab., Nippon Steel Corp., 1-1 Tobihata-cho Tobata-ku Kitakyushu 804-8501)

\* 3 新日本製鐵 (株) 先端技術研究所 (Advanced Technology Research Laboratories, Nippon Steel Corp.)

Table 2. Chemical compositions of molten steel.

Grade	C	Si	Mn	Al
M-Al-K	0.004	0.01	0.23	0.04
	~	~	~	~
	0.027	0.04	0.28	0.085
H-Al-K	0.01	0.23	0.29	0.21
	0.03	0.28	0.37	0.28

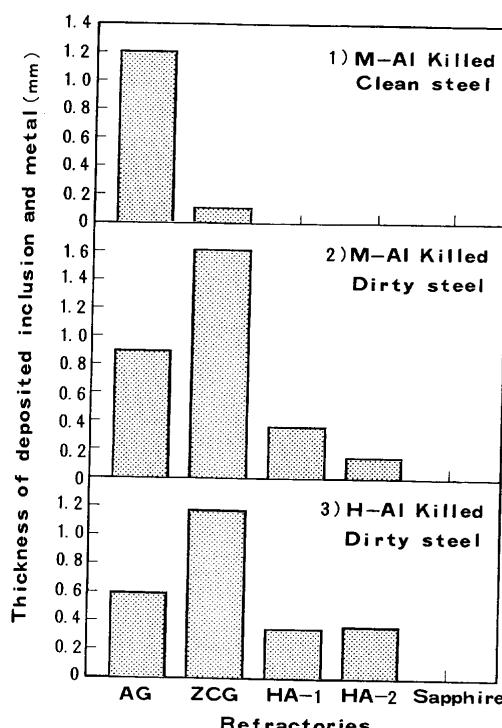


Fig. 1. Thickness of deposited inclusions and metal on various kind of refractories.

用いた溶鋼は[Al]濃度0.040~0.085 mass%, 0.21~0.28 mass%の2種類(以後各々、M-Al-キルド、H-Al-キルドと称す)とし、清浄度に応じて清浄鋼(25 μm以上のアルミナクラスター個数<2個/cm<sup>2</sup>、全酸素量<25 ppm)と非清浄鋼(アルミナクラスター個数>5個/cm<sup>2</sup>、全酸素量>40 ppm)に分類した。炉上部からArガスを0.02 m<sup>3</sup>/min(室温、標準状態)で吹き込み、雰囲気酸素濃度を0.1 vol%以下に制御した。また溶鋼温度を1560~1580°Cの間に保持した。実験終了後、耐火物の溶鋼との接触面(以下、稼働面と称す)近傍のミクロ調査を光学顕微鏡観察およびEPMA分析によって行った。

### 3. 実験結果

#### 3.1 介在物・地金付着厚みに及ぼす材質の影響

前記溶鋼中に30 min浸漬した耐火物への介在物・地金の付着厚みの測定結果をFig. 1にまとめて示す。

M-Al-キルドの清浄鋼に浸漬した場合、AG質では30 minで約1.2 mmの付着が認められたが、ZCG質では付着はほぼ1/10以下に低減した。さらに高Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>質では付着が全く

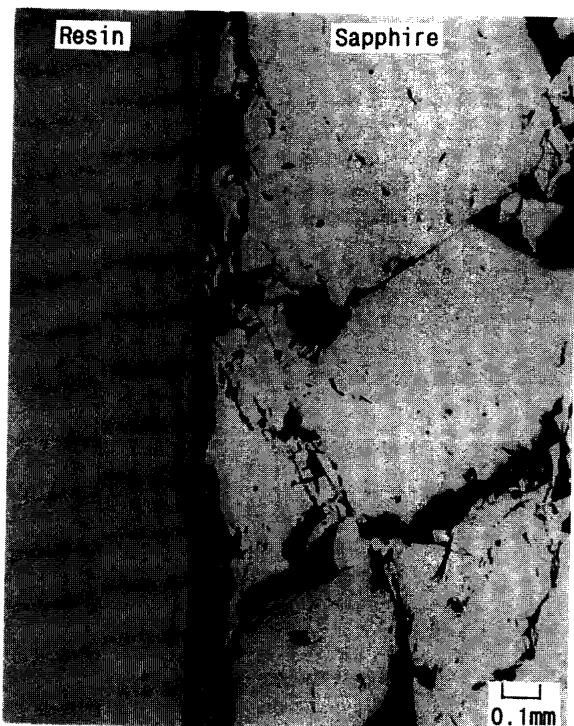


Fig. 2. Microstructure near the interface between metal and refractory after dip-test 30 min. (Sapphire, Dirty steel with 0.3 mass% [Al])

見られず、付着防止効果の高い材質であることが確認できた。

M-Al-キルドの非清浄鋼に浸漬した場合、AG質に比べZCG質では前報<sup>4)</sup>の結果と同様に付着量がむしろ増大した。高Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>質のHA-1, HA-2は前述の清浄鋼の場合と異なり若干の付着は認められるものの、付着厚みはAG質に比べ非常に小さい。サファイアでは全く付着が見られず、高純度化により高温での耐火物反応の影響を除去することが付着防止に有効であることが確認できた。またH-Al-キルドの非清浄鋼の場合もほぼ同様の傾向が得られた。

#### 3.2 耐火物稼働面のミクロ組織調査結果

付着の著しかったAG質およびZCG質では稼働面に網目状アルミナ<sup>2)</sup>が観察された。一方、非清浄鋼に浸漬した場合に若干の付着が観察された高Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>質のHA-1およびHA-2では、稼働面近傍に反応層は見られるものの明確な網目状アルミナは認められなかった。また、いずれの条件でも付着が全く観察されなかったサファイアの稼働面近傍のミクロ組織を示すFig. 2から判るように、サファイアの稼働面近傍には反応層、網目状アルミナとも全く形成されなかった。

### 4. 考察

#### 4.1 溶鋼中に懸濁した介在物の付着機構

溶鋼中の懸濁介在物のノズルへの付着は、①乱流域から遷移層境界への介在物移動、②遷移層内における介在物移

動、③層流底層内に達した介在物のノズル壁への付着、の全てが満たされた場合に生じる現象であり、各過程について検討する。

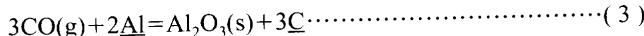
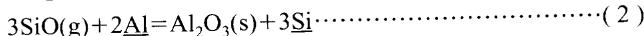
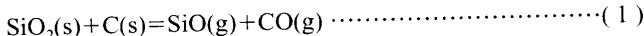
#### 4・1・1 従来の介在物付着理論

溶鋼中の懸濁介在物のノズルへの付着挙動については様々な報告がなされている。Singh<sup>6)</sup>は、介在物-溶鋼間およびノズル耐火物(酸化物)-溶鋼間のぬれ性の悪いことと表面張力の作用で、溶鋼中の懸濁介在物がノズル壁に付着し、介在物同士が凝集するとしている。しかし、この考え方には、層流底層、遷移層での介在物移動過程を無視している。またFriedlanderら<sup>7)</sup>は乱流渦の慣性力によって層流底層内(厚さ数10~100μmと推定される)を泳動し耐火物に到達する粒子の移動速度を検討しているが、この理論によると100μm以上程度の大きな粒子はノズル壁に到達するが、実際の耐火物に付着している数μm程度の小さなアルミナ粒子は耐火物稼働面に到達し得ない。さらに谷口ら<sup>8)</sup>はノズル壁近傍に存在する急激な速度勾配に基づく揚力を検討し、浸漬ノズルのような下降流の場合では、遷移層に突入したアルミナ粒子にはノズル壁から遠ざかるような揚力が作用することを示している。このとき、Saffman<sup>9,10)</sup>、Rubinowら<sup>11)</sup>等の理論からは、大きな粒子ほど揚力が強く作用してノズル壁から遠ざかり、小さな粒子への揚力の作用は小さいことが推察される。

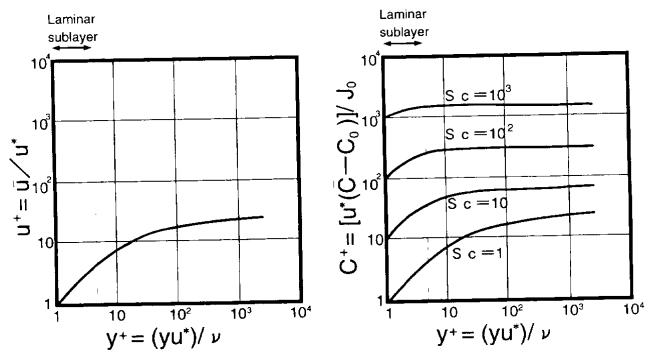
#### 4・1・2 層流底層内における介在物付着機構

上述のいずれの理論を用いても、実際の付着物として観察される数μm程度の微小なアルミナ粒子が乱流域から遷移層、層流底層を横切ってノズル壁に到達する移動過程を説明できない。そこで本研究では、層流底層での界面張力泳動、遷移層での作用力、乱流拡散による移動に着目した介在物付着モデルを提案し、これを用いて耐火物への介在物付着速度を定量的に求めた。なお層流底層での界面張力泳動は、向井ら<sup>5)</sup>の考え方を基にした。すなわち向井らは、凝固界面近傍において凝固偏析の結果生じる溶質の濃度勾配中に微粒子(気泡、固体)が存在する場合には、濃度勾配により生ずる界面張力勾配の作用で微粒子が凝固界面に向かって泳動する機構(以降、界面張力泳動と称する)を提唱し<sup>5)</sup>、さらに浸漬ノズルでのアルミナ粒子の耐火物稼働面への付着現象も同様の機構で説明できるとした<sup>12)</sup>。

さてAG質ノズルの場合には、耐火物内部と稼働面で



の反応式で表される化学反応が起き、付着の進行段階でも付着物はある程度の気孔率を持つため、これらの反応は継続するものと想定される。この結果、耐火物稼働面近傍の溶鋼側には[Si]、[C]、[O]の濃度勾配が存在し、界面張力泳動によりアルミナ粒子が耐火物稼働面に付着することが十



(a) Velocity boundary layer (b) Diffusion boundary layer

Fig. 3. Development of velocity boundary layer and diffusion boundary layer in turbulent flow.

分可能となる。一方、高Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>質のノズルにすると前記化学反応が起こらず溶鋼側の濃度勾配も存在しないことから、アルミナ粒子の耐火物稼働面への到達のための駆動力が存在しないことになる。Fig. 1に示した本実験結果でも、高Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>質はAG質と比較して付着量が少なくなっている。この実験事実を踏まえて、AG質ノズルにおいて数μmの微小アルミナのみが付着する機構およびその付着速度について考察する。

まず上記の界面張力泳動の機構の作用する領域を検討する。Fig. 3に乱流速度境界層および乱流濃度境界層の発達挙動を示す<sup>13)</sup>。溶鋼中Siの拡散係数D<sub>Si</sub>を5×10<sup>-5</sup>cm<sup>2</sup>/s<sup>14)</sup>、溶鋼の動粘性係数ν<sub>f</sub>を8.6×10<sup>-3</sup>cm<sup>2</sup>/s<sup>15)</sup>とすれば、Sc数(ν<sub>f</sub>/D<sub>Si</sub>)は170程度となる。よってFig. 3より濃度勾配の急峻な領域は層流底層厚みとほぼ同等な領域となる。

層流底層厚みδ<sub>lam</sub>は、円筒形状の浸漬ノズルの入口から乱流境界層が発達すると仮定すれば、(4)~(6)式<sup>16)</sup>から得られる。

$$c_f = 0.074(u_{f,\text{bulk}}L/\nu_f)^{-1/5} \quad (4)$$

$$u^* = (\tau_w/\rho_f)^{1/2} = (c_f/2)^{1/2}u_{f,\text{bulk}}^{1/2} \quad (5)$$

$$y^+ = u^*\delta_{\text{lam}}/\nu_f = 5 \quad (6)$$

ここで、c<sub>f</sub>: 平均摩擦係数、u<sub>f,bulk</sub>: ノズル中心流速、L: ノズル入口からの距離、ν<sub>f</sub>: 溶鋼の動粘性係数、u<sup>\*</sup>: 摩擦速度、τ<sub>w</sub>: 壁摩擦応力、ρ<sub>f</sub>: 溶鋼の密度、y<sup>+</sup>: ノズル壁からの無次元距離(=u<sup>\*</sup>δ<sub>lam</sub>/ν<sub>f</sub>)、δ<sub>lam</sub>: 層流底層厚み。

u<sub>f,bulk</sub>=2.0 m/s、L=1.0 mとすれば、δ<sub>lam</sub>~50 μmを得る。したがって乱流域から突入したアルミナ粒子の中で、耐火物壁から50 μm程度の層流底層(~界面張力泳動の効く領域)内に到達した粒子は、界面張力泳動の作用を受けることになる。

つぎに界面張力泳動の強さについて検討する。向井ら<sup>5)</sup>の報告によると、界面張力勾配が定数で粒子が耐火物壁より遠く離れている場合、界面張力泳動に基づく粒子の移動速度(終速度)は次式のように表される。



Table 3. Initial conditions for calculation.

Variable	Initial value	Variable	Initial value
$x_p$	0 $\mu\text{m}$	$y_p$	300 $\mu\text{m}$
$u_f$	Eq.(16) with $y^+ = 30$	$v_f$	0 $\text{m/s}$
$u_p$	$u_f - u_{\text{Stokes}}$	$v_p$	$0.9 u_{f,\text{bulk}} (C/z)^{1/2}$
$du_f/dt$	0 $\text{m/s}^2$	$dv_f/dt$	0 $\text{m/s}^2$
$\eta_x$	0	$\eta_y$	-1
$\epsilon_p$	Eq.(20) with $y^+ = 30$		

の $\tau$ 毎に粒子は異なる乱流渦に移り変動方向も変化するので、 $\eta_x$ ,  $\eta_y$ を更新する。ここで、 $L_{\text{eddy}}$ : 乱流渦径( $=0.4y^{21})$ ,  $u_{\text{end}}$ : 粒子終末浮上速度,  $D_{\text{turb}}$ : 溶鋼の乱流拡散係数。

「滾鋼流速分布」<sup>16)</sup>

$$y^+ \equiv 5.01 \ln(y^+) - 3.05 \quad (\text{遷移層: } 5 < y^+ < 30) \quad \dots\dots\dots(17)$$

ここで、 $u_c^+ : x$  方向の無次元溶鋼流速( $= u_f/u^*$ )。

[粒子の乱流拡散係数  $\varepsilon_p$ ] <sup>7)</sup>

$$\varepsilon_n \sim D_{n_{\text{urb}}} = v_f(y^+/5 - 0.959) \quad (\text{遷移層: } 5 < y^+ < 100) \quad \dots \dots (20)$$

$$\varepsilon_n \sim D_{\text{turb}} = v_f (y^+ / 14.5)^3 \quad (\text{層流底層: } y^+ < 5) \quad \dots \dots \dots \quad (21)$$

計算の初期条件としての介在物粒子位置は(4),(5)式および $y^+=30$ より見積もられる遷移層-乱流域境界位置を $300\mu\text{m}$ とし、その位置より壁に垂直な方向の初速度 $v_p=0.9u_{f,\text{bulk}}(c_f/2)^{1/2}$ <sup>7)</sup> [Appendix 2参照]で遷移層内に打ち込まれた100個の粒子の軌跡を計算して、粒子中心が耐火物稼働面から $(50-d_p/2)\mu\text{m}$ 以内に達した介在物粒子は、前述の界面張力泳動により全て耐火物稼働面に付着するとした。なお、初期条件は一括してTable 3に示した。

Fig. 5 に浸漬ノズル内溶鋼滞留時間 0.5 s 後 100 個の介在物粒子の耐火物稼働面からの平均位置を示す。揚力として(9)式の Magnus 力<sup>11)</sup>および(10)式の Saffman 力<sup>9,10)</sup>の双方を用いて計算を行った。両者は同様の傾向を示すことがわかる。

介在物粒子の平均位置は粒径が大きいほど壁から遠い傾向にある。このように大きな粒径の介在物を境界層外に排除する力として、(8)式右辺第四項の揚力が考えられる。(8)式右辺の抵抗力と揚力（例えばMagnus力）のバランスより、介在物粒子の移動速度  $v^*$  のオーダーが次式から見積もられる。

揚力に基づく介在物粒子の移動速度（ノズル壁から遠ざかる方向）は粒子の終末浮上速度、溶鋼の速度勾配および粒径の2乗に比例する。粒子の終末浮上速度に Stokes 式を用いれば、粒子の移動速度  $v^*$  は粒径の4乗に比例することになり、Fig. 5 の傾向を説明できる。

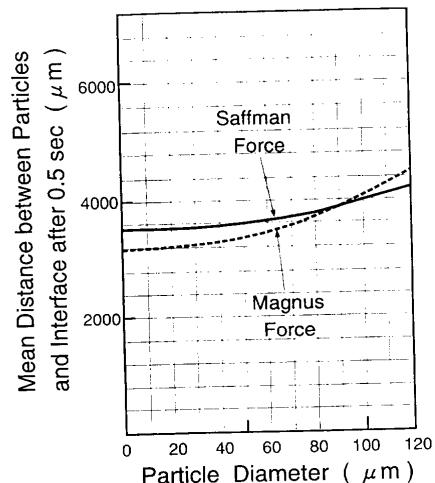


Fig. 5. Mean distance between alumina particles and interface between nozzle wall and molten steel after 0.5 sec.

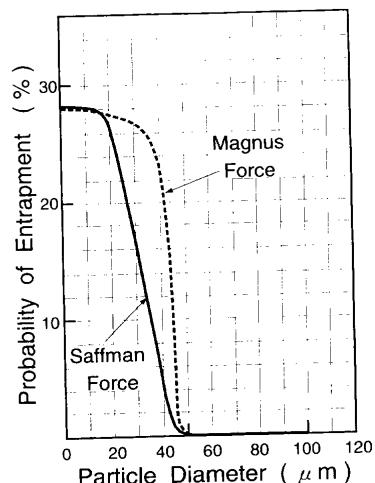


Fig. 6. Probability of particle entrapment by interfacial tension gradient at the interface between nozzle wall and molten steel.

また、Fig. 5に示したのは一個毎に異なる到達位置の平均値であり、一個毎に追跡すると層流底層内に到達する粒子が存在する。100個の粒子に関して(8)~(21)式を計算して、0.5 s以内に層流底層内に到達（全て界面張力泳動により耐火物稼動面に到達すると仮定）する割合を $\delta$ として示したのがFig. 6である。

50  $\mu\text{m}$  よりも粒径の大きな粒子は層流底層内に到達する確率 $\zeta$ はほぼ0%であるが、20  $\mu\text{m}$  よりも小さな粒子に関しては30%程度の確率 $\zeta$ で到達できることになる。この小さな粒子に働く慣性力や揚力のオーダーは小さいことから、層流底層に運ばれる機構は乱流拡散が主体であり、前述のようにこれらの粒子は界面張力泳動により耐火物稼働面へ移動、付着することになる。この計算結果は、今回の実験や実際の浸漬ノズルにおいて観察されるアルミナ系介在物の付着物に粗大な粒子ではなく、数  $\mu\text{m}$  程度と微細であることと定性的に一致する。



## 文 献

- 1) K.Yamaguchi, S.Ogibayashi, R.Tsujino and K.Nakamura: *CAMP-ISIJ*, **3** (1990), 1216.
- 2) T.Kaneko, T.Ohno and S.Mizoguchi: *Tetsu-to-Hagané*, **66** (1980), S868.
- 3) K.Sasai, Y.Mizukami and H.Yamamura: *Tetsu-to-Hagané*, **79** (1993), 1067.
- 4) R.Tsujino, A.Tanaka, A.Imamura, D.Takahashi and S.Mizoguchi: *Tetsu-to-Hagané*, **80** (1994), 765.
- 5) K.Mukai and W.Lin: *Tetsu-to-Hagané*, **80** (1994), 527.
- 6) S.N.Singh: *Metall. Trans.*, **5** (1974), 2165.
- 7) S.K.Friedlander and H.F.Johnstone: *Ind. Eng. Chem.*, **49** (1957), 1151.
- 8) S.Taniguchi and A.Kikuchi: *Tetsu-to-Hagané*, **78** (1992), 423.
- 9) P.G.Saffman: *J. Fluid Mech.*, **22** (1965), 385.
- 10) P.G.Saffman: *J. Fluid Mech.*, **31** (1968), 624.
- 11) S.L.Rubinow and J.B.Keller: *J. Fluid Mech.*, **11** (1961), 447.
- 12) K.Mukai, H.Okuno, R.Tsujino and K.Ogata: *CAMP-ISIJ*, **7** (1994), 213.
- 13) R.B.Bird, W.E.Stewart and E.N.Lightfoot: *Transport Phenomena*, John Wiley & Sons, New York, (1960), 384; 630.
- 14) 溶鉄・溶滓の物性値便覧, 日本鉄鋼協会編, 東京, (1972), 77.
- 15) 溶鉄・溶滓の物性値便覧, 日本鉄鋼協会編, 東京, (1972), 32.
- 16) 城塚 正、平田 彰、村上昭彦: 化学技術者のための移動速度論, オーム社, 東京, (1966), 147; 149; 153; 158.
- 17) Y.Matsui, T.Ikemoto, K.Sawano and I.Sawada: *Refractories*, **48** (1996), 537.
- 18) K.Nogi and K.Ogino: *J. High Temp. Soc. Jpn.*, **15** (1989), 204.
- 19) 乱流解析, 数値流体力学編集委員会編, 東大出版会, 東京, (1995), 26.
- 20) S.T.Johansen and F.Boysen: *Metall. Trans. B*, **19B** (1988), 755.
- 21) R.B.Bird, W.E.Stewart and E.N.Lightfoot: *Transport Phenomena*, John Wiley & Sons, New York, (1960), 160.