

# Al,Ti,Ca 含有 Ni 基合金における安定鑄造技術

Stable Casting Technology for Al,Ti,Ca Containing Ni Based Alloy

木村 優佑\*1 吉岡 孝宜\*2

KIMURA Yusuke and YOSHIOKA Takanori

## 1. はじめに

取鍋から鑄型へと溶湯を注ぎ込む鑄造工程では、取鍋下部に備え付けられているスライディングノズルの開度を制御することで注湯速度を調整している。鑄造工程における代表的なトラブルとしてノズル閉塞があり、これは、スライディングノズルの内壁に酸化物等の付着物が形成され、ノズル内径が狭くなることで、注湯速度が定常時に比べて不足することを指す。ノズル閉塞が発生した場合、スライディングノズルの開度を上げることで注湯速度を調節する。しかし、付着物の堆積が進行し、スライディングノズルの開度が上限に達すると、鑄造速度を低下させて対応せざるを得なくなる。従って、製鋼工程における生産性を阻害させることなく安定的な鑄造を実現するには、鑄造工程において酸化物等のノズルへの付着を抑制し、ノズル閉塞を防止する技術の確立が重要となる<sup>1)</sup>。

これまでに、Alキルド鋼を対象としたノズル閉塞防止技術については様々な研究が行われてきた。例えば、Alキルド鋼の二次精錬時に生成されるMgO・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>スピネル介在物は、ノズル内壁に付着・堆積してノズル閉塞を引き起こ

すといった報告事例がある<sup>2)</sup>。また、溶鋼中のO,Al,S濃度に応じて適切なCa量を添加し、介在物をノズル内壁に付着し難い組成に改質するといった研究も報告されている<sup>3)</sup>。一方で、ステンレス鋼や高合金鋼といった、添加合金種を多く含有する合金に対しては、上記Alキルド鋼に比べてノズル閉塞発生メカニズムやその防止に関する研究は少ない状況であった。

当社においては、Al,Ti,Caを含有したNi基合金製造時にノズル閉塞が発生しており、生産性の低下に繋がっていた。当合金においてもノズル閉塞メカニズムは明らかではなく、防止対策の立案が望まれていた。本報では当合金を対象とし、ノズル閉塞メカニズムの明確化を通じて、安定鑄造技術を検討した内容を報告する。

## 2. 調査方法および結果

### 2.1 製造工程

Al,Ti,Caを含有する合金であるNCF825(表1、化学成分値：JIS G4901)を対象にノズル閉塞発生の要因を調査した。当社におけるNCF825の製造工程を図1に示す。

表1 NCF825化学成分値 (JIS G4901)

合金	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Fe	Mo	Cu	Al	Ti
NCF825	≤0.05	≤0.50	≤1.00	≤0.03	≤0.015	38.0～ 46.0	19.5～ 23.5	残部	2.5～ 3.5	1.5～ 3.0	≤0.2	0.60～ 1.20

(mass%)

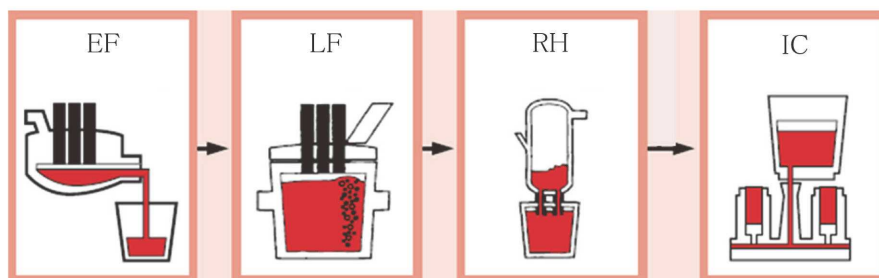


図1 NCF825の製造工程

\*1 研究・開発センター プロセス開発室 製鋼グループ  
\*2 研究・開発センター プロセス開発室 製鋼グループ長 Ph.D.

まず電気炉(EF)にて原料を溶解し、次の取鍋精錬(LF)にて、成分および温度調整を行った後、真空脱ガス装置(RH)にて酸素吹精脱炭、最終成分調整を行い、造塊(IC)している。当合金はNi基超合金であり、NiやCrを高濃度に含有していることから耐腐食性に優れており、化学プラント用部材、配管や海水を用いた熱交換器などの各種腐食環境下で用いられている<sup>4)</sup>。当社では耐腐食性に加え、熱間および冷間での加工性を確保するべく、規格として定められたTiに加えてAlを添加しており、TiNやAlNといった化合物を形成させ、これらのピン止め効果により結晶粒を微細化させることで強度および靱性を向上させている。更に、Sは粒界に偏析して材料を脆化させることから、Caを添加して硫化物を生成させることでこの脆化を防止している(Ca $\leq$ 200ppm)<sup>5, 6)</sup>。これらの元素はRH中の酸素吹精終了後、Al $\rightarrow$ Ti $\rightarrow$ Caの順に添加している。

## 2.2 閉塞発生メカニズム

### 2.2.1 ノズル付着物調査

当合金のノズル閉塞発生要因を明確にするべく、ノズル

閉塞が発生したチャージの鑄込み終了後におけるノズル付着物を調査した。付着物を樹脂に埋め込み、SEM観察およびEDSにて定量分析および元素マッピングを実施した。結果を図2に示す。これより、付着物はCa-Ti複合酸化物であることが分かった。

### 2.2.2 溶湯中介在物調査

鑄造の前工程であるRHにて溶湯サンプルを採取し、介在物のSEM観察およびEDS組成分析を実施した。採取時期はTi添加後およびCa添加後である。結果を図3,4に示す。Ti添加後の溶湯中介在物はTiO<sub>x</sub>組成であり、Ca添加後の介在物は閉塞物と同様のCa-Ti複合酸化物であった。このCa-Ti複合酸化物は、溶湯中に存在していたTiO<sub>x</sub>がCa添加によって組成変化することで生成したと推定した。

### 2.2.3 ノズル閉塞発生原因の解明

閉塞物の組成に対応するCa-Ti複合酸化物は鑄込み温度である1500℃で固体状態と考えられた(図5)。一般的に、介在物のノズルへの付着性にはその固液状態が関与してい

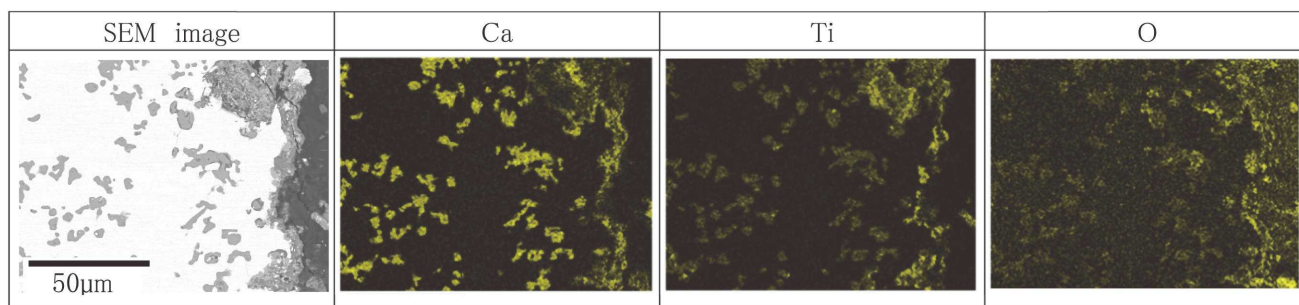


図2 ノズル閉塞物組成分析結果

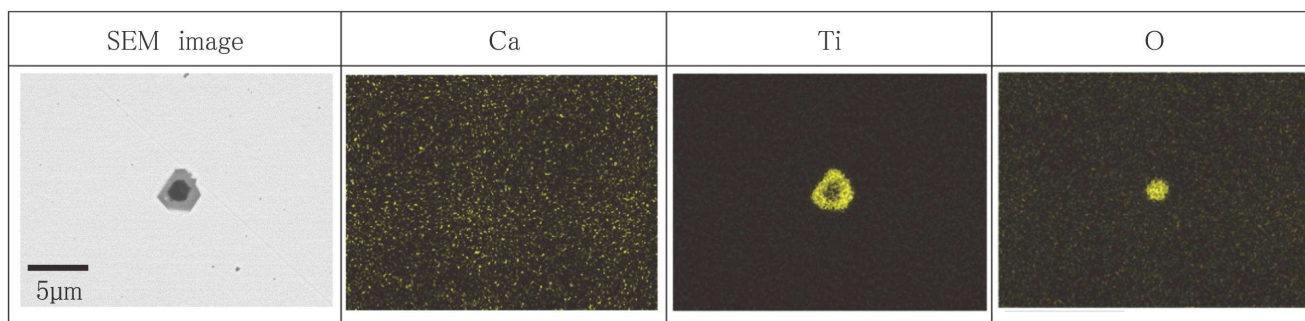


図3 Ti添加後の介在物組成分析結果

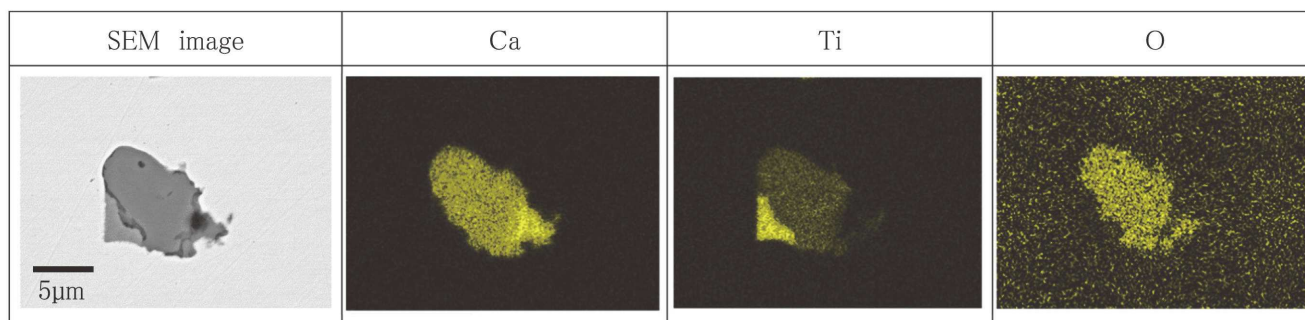
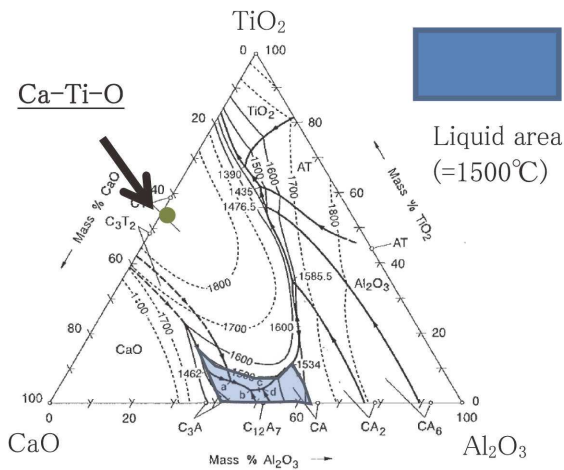


図4 Ca添加後の介在物組成分析結果

図5 CaO-TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>状態図

ることが知られており、鑄込み中において固体状態で存在する介在物はノズルへの付着性が高く、液体状態で存在する介在物はノズルへの付着性が低いとされている<sup>7)</sup>。従って、当合金鑄込み時において固体状態で存在するCa-Ti複合酸化物は、ノズルへの付着性が高いと考えられた。

以上の調査結果より、当合金におけるノズル閉塞は、鑄込み時に溶湯中に存在する固体Ca-Ti複合酸化物がノズルへと付着・堆積することで生じていたと推定された。ノズルへの付着機構を模式的に図6に示す。鑄造時、固体Ca-Ti複合酸化物のノズル壁面への付着が進行し、さらに、この付着物の成長によりノズル内表面の平滑性が失われて溶湯の対流が停滞し、固体介在物ならびに溶湯が取り込まれながら付着物の成長が進行、ノズル閉塞に至ると推察した。

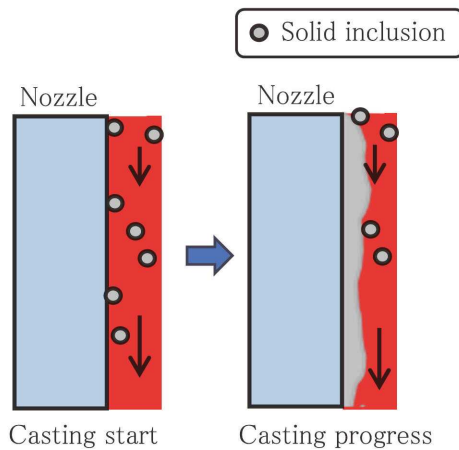


図6 固体介在物付着機構模式図

### 3. 考察

#### 3.1 鑄造安定性の要因

上記2.2.2で示した通り、ノズル閉塞が発生したチャージでは溶湯中の介在物組成がCa-Ti複合酸化物であり、これはTi添加後に生成したTiO<sub>x</sub>がCa添加によって組成変化することで生成したと考えられた。一方で、安定的に鑄造で

きたチャージでは、ノズル閉塞チャージと同様の操作方法でありながら閉塞が生じておらず、この鑄造安定性への影響因子は明確に出来ていなかった。そこで、当合金での溶湯中介在物種に着目し、鑄造安定性への影響要因について検討した。

前述の通り、鑄造の安定性には介在物の固液状態が関与するという知見が報告されている。この知見をもととし、当合金における鑄造安定性と介在物の固液状態の観点から仮説を立てた。

まず、安定鑄造チャージにおける介在物はノズルへの付着性が低かったと考え、液体状態であると推定した。次に、この推定をもとに、鑄込み時に液体状態となる介在物の組成について検討した。当合金にて用いられる脱酸素元素はAl、Ti、Caであることから、CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>状態図を読み取ったところ、鑄込み温度である1500℃付近で液体状態にて存在するのはCaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>であることが分かった。このことから、安定鑄造チャージでは鑄込み時での介在物組成がCaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>であったと考察した。Alキルド鋼での研究において、溶鋼中に僅か数ppmのCaが存在すればCaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が生成することが報告されている<sup>8)</sup>。このことから、当合金においても、溶湯中にAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が存在すれば、Ca添加によってCaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が生成されると考えられた。

#### 3.2 熱力学計算による考察の妥当性検証

前述考察の妥当性を検証すべく、Ca添加前の溶湯に着目し、介在物の安定相を検討した。まず、当合金の溶湯成分値を用いて介在物安定相を熱力学的に計算した。本計算には熱力学計算ソフトFactSage8.1を用いた。図7に計算結果を示す。介在物安定相の計算結果としてTiO<sub>x</sub>およびAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が現れ、溶湯中のAl、Ti濃度によって介在物安定相が異なることが示された。

次に、当合金の過去鑄造実績およびAl, Ti成分値を同グラフにプロットしたところ、ノズル閉塞が発生したチャージはTiO<sub>x</sub>安定相領域にプロットされ、安定鑄造チャージ

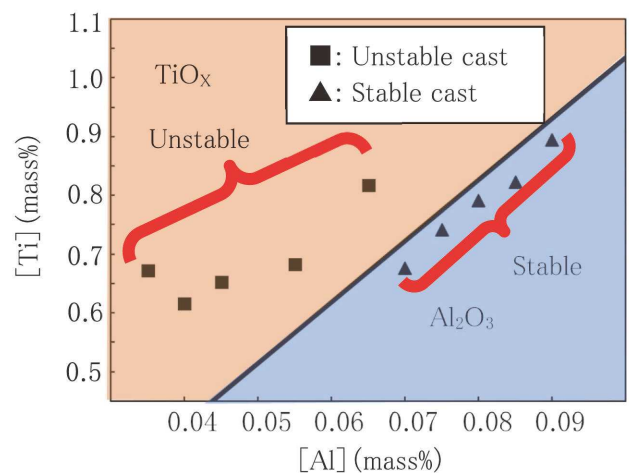


図7 酸化物安定相計算結果

は $Al_2O_3$ 安定相領域にプロットされた。本結果より、Ca添加前の介在物安定相が $Al_2O_3$ ではなく $TiO_x$ のとき、続くCa添加によってCa-Ti複合酸化物が生成し、ノズル閉塞が発生すると考えられた。一方で、介在物安定相が $Al_2O_3$ のとき、Ca添加はCaO- $Al_2O_3$ への組成変化に作用し、ノズル閉塞は発生せずに安定鑄造となると考えられた。

以上のことから、上記3.1における考察の妥当性が示され、Al,Ti,Ca含有Ni基合金では、Ca添加前の溶湯中の安定相を $TiO_x$ ではなく $Al_2O_3$ となるようにAl,Ti濃度をコントロールすることでノズル閉塞を防止できることが分かった。

#### 4. 結論

Al,Ti,Ca含有合金のノズル付着物および溶湯中介在物の組成を調査し、ノズル閉塞発生メカニズムを明確化するとともに安定鑄造技術を開発した。本技術に関する知見を以下に示す。

- 1) Al,Ti,Ca含有合金でのノズル閉塞は、Ca-Ti複合酸化物のノズル内壁への付着・堆積によって生じることが分かった。
- 2) 熱力学計算により、Ca添加前の介在物安定相はAl、Ti濃度によって異なることを示した。また、過去の鑄造実績と介在物安定相との対応関係から、Ca添加前の介在物安定相が $TiO_x$ のときノズル閉塞が発生し、 $Al_2O_3$ のときは安定鑄造である傾向が確認された。
- 3) Ca添加前の溶湯中介在物組成が $TiO_x$ のとき、Ca添加によってノズル閉塞に作用するCa-Ti複合酸化物が生成すると考えられた。一方で、Ca添加前の介在物安定相が $Al_2O_3$ のときは、続くCa添加によって生成する酸化物はCaO- $Al_2O_3$ となり、ノズル閉塞は発生しなかったと考えられた。
- 4) 溶湯のAl,Ti濃度コントロールによってCa添加前の介在物安定相を $TiO_x$ ではなく $Al_2O_3$ に制御することで、当合金のノズル閉塞を防止でき、安定鑄造を実現できることが分かった。

#### 参考文献

- 1) J.H.Park and H.Todoroki: ISIJ Int., 50(2010), 1333.
- 2) 稲田 爽一, 轟 秀和: 第182・183回西山記念技術講座, 日本鉄鋼協会編, 東京, (2004), 227.
- 3) D.Janke, Z.Ma, P.Valentin and A.Heinen: ISIJ Int., 40(2000), 31.
- 4) 藤田 利夫, 柴田 浩司: 日本金属学会会報, 16(1977), 4, 231.
- 5) 細田 孝, 清水 敬介: 特許第5748216号.
- 6) 山口 正剛: 日本金属学会誌, 72(2008), 9, 657.

- 7) 轟 秀和, 桐原 史明, 神戸 雄一, 宮崎 芳春: 鉄と鋼, 100(2014), 4, 107.
- 8) 吉岡 孝宜, 中畑 憲一郎, 河村 崇紀, 大場 康英: 山陽特殊製鋼技報, 23(2016), 1, 43.