

Title	ステンレス鋼の連続鋳造法に関する研究
Author(s)	竹内, 英麿
Citation	大阪大学, 1985, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/651">https://hdl.handle.net/11094/651</a>
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

# ステンレス鋼の連続鑄造法に関する研究

竹 内 英 磨

# ステンレス鋼の連続鑄造法に関する研究

昭和 60 年 2 月

竹 内 英 磨

# 目 次

第1章 序 論 .....	1
1.1 緒 言 .....	1
1.2 従来の研究の概要 .....	2
1.2.1 鑄造組織の改善 .....	2
1.2.2 表面品質の改善 .....	3
1.3 本研究の目的と内容 .....	4
第2章 ステンレス鋼連続鑄造ブルームの鑄造組織の改善 .....	5
2.1 緒 言 .....	5
2.2 電磁かくはん装置および試験方法 .....	5
2.2.1 電磁かくはん装置 .....	5
2.2.2 電磁かくはん試験条件 .....	6
2.3 電磁かくはんによるステンレス鋼ブルームの品質改善 .....	6
2.3.1 凝固組織 .....	6
2.3.2 偏 析 .....	11
2.3.3 中心部キャビティと割れ .....	18
2.4 結 言 .....	21
第3章 ステンレス鋼連続鑄造スラブの鑄造組織の改善 .....	22
3.1 緒 言 .....	22
3.2 電磁かくはん装置および試験条件 .....	22
3.2.1 電磁かくはん装置 .....	22
3.2.2 電磁かくはん試験条件 .....	23
3.2.3 等軸晶率測定方法 .....	23
3.3 フェライト系ステンレス鋼連続鑄造スラブの凝固組織におよぼす 電磁かくはんの影響 .....	25
3.3.1 凝固組織におよぼす電磁かくはんの影響 .....	25
3.3.2 電磁かくはんによる等軸晶生成機構 .....	30
3.3.3 [Ti]添加による等軸晶率増大について .....	31
3.3.4 電磁かくはんによる溶鋼流動パターンの推定 .....	31
3.3.5 凝固組織微細化によるSUS430冷延鋼板のリッジング性の改善 .....	33

3.4	オーステナイト系ステンレス鋼連続铸造スラブの凝固組織におよぼす電磁かくはんの影響	35
3.4.1	凝固組織におよぼす電磁かくはんの影響	35
3.4.2	偏析におよぼす電磁かくはんの影響	40
3.4.3	電磁かくはんによる厚板成品の品質向上	44
3.5	結 言	46
第4章	ステンレス鋼連続铸造ブルームの表面品質の改善	47
4.1	結 言	47
4.2	ステンレス鋼連铸ブルームの表面浸炭の実態	47
4.2.1	酸洗したブルームの表面性状および局部浸炭	47
4.2.2	化学分析によるブルーム表面浸炭深さおよび浸炭量	48
4.3	連铸パウダー中炭素粒子の機能および浸炭機構	49
4.3.1	連铸パウダー中の炭素粒子の機能	49
4.3.2	浸炭の機構	52
4.4	無炭素パウダーの開発	54
4.4.1	炭素粒子以外の骨格粒子の選択	54
4.4.2	BN粒子を骨格成分とする無炭素パウダーの基本成分設計と 溶融特性の改善	57
4.4.3	BN粒子含有無炭素パウダーによるSUS304ブルーム铸造結果	61
4.5	結 言	65
第5章	ステンレス鋼連続铸造スラブの表面品質の改善	66
5.1	結 言	66
5.2	ステンレス鋼のオッシレーションマーク性状におよぼす铸型振動条件の影響	67
5.2.1	実験方法	67
5.2.2	オッシレーションマークの形態	70
5.2.3	オッシレーションマーク深さにおよぼす铸型振動条件の影響	72
5.2.4	オッシレーションマーク低減方法	74
5.2.5	オッシレーションマーク生成機構	75
5.3	オーステナイト系ステンレス鋼連铸スラブのオッシレーションマーク部の 表面偏析の実態とその生成機構	76
5.3.1	実験方法	76

5.3.2	オッシレーションマーク部の表面偏析の実態	76
5.3.3	表面偏析帯生成におよぼす鋳型振動条件の影響	81
5.3.4	表面偏析帯の生成機構	84
5.4	ステンレス鋼連铸スラブの表面品質改善と無手入圧延	86
5.4.1	実験方法	86
5.4.2	オーステナイト系ステンレス鋼連铸スラブの表面欠陥の種類と 冷延鋼板欠陥との対応	87
5.4.3	ステンレス鋼連铸スラブの表面品質改善	88
5.4.4	無手入圧延の実施	97
5.5	結 言	98
第6章	総 括	100
	参 考 文 献	104
	本論文に関連した公表論文	109
	謝 辞	111

# 第 1 章

序

論

# 第 1 章 序 論

## 1.1 緒 言

現在、西側世界におけるステンレス鋼の生産量は、約 650 万 t/年であり、日本におけるステンレス鋼の生産量の伸びは著しく、1970 年には米国をしのいで世界首位となり、1982 年では 220 万 t/年であり、西側世界生産量の 1/3 を占めるに至っている<sup>1)</sup>。

過去 20 年間に於けるステンレス鋼の精錬および連続鋳造技術の進歩は著しく、これらの生産を支える技術の発展と需要の増大が相俟って現在の生産量の伸びをもたらしたものであると考えられる。

特に、ステンレス鋼の連続鋳造法は、普通鋼分野に先立って 1960 年代から急速に普及し、1982 年における日本のステンレス鋼の連鋳化比率は 90% を越えたものと推定される<sup>2)</sup>。

普通鋼分野に先立ってこのように急速にステンレス鋼の連鋳比率が上昇した理由として、ステンレス鋼は、①ニッケル、クロムなど高価な原料を多量に使用しているため溶鋼コストが高く歩留向上によるメリットが大きいことおよび②熱伝導率が低いので、均熱在炉時間を長くとる必要があり設備能力面、省エネルギー面ともに分塊工程省略のメリットが大きいことなどが挙げられる。

今日までステンレス鋼の連鋳比率は順調に拡大して来ているが、今後はさらに連鋳適用鋼種の拡大および品質改善が残されている。

連続鋳造法によって製造されるブルームおよびスラブは、分塊工程を省略されるので、当然鋳造状態から製品までの加工比および均熱時間は、従来の鋼塊一分塊法より少ないため鋳造組織の最終製品品質へおよぼす影響は大きい。

そこで、ステンレス鋼連鋳鋳片から製造される最終製品の品質改善および鋳片のより高級な分野への適用拡大を目的としてステンレス鋼連鋳鋳片の鋳造組織の改善が今後の大きな課題である。

一方、普通鋼分野では、省資源、省エネルギーの立場から連鋳鋳片の無手入が実施されているが、ステンレス鋼連鋳鋳片の無手入圧延は普通鋼分野に比較して遅れているのが現状であり、今後のもう一つの大きな課題である。

本研究は、上述のステンレス鋼連続鋳造法の二つの問題点を解決すべく、ステンレス鋼連鋳鋳片の鋳造組織の改善および表面性状の改善に挑戦し、その改善対策を確立したものである。

本論文は 6 章より成る。

第 1 章では、従来の研究概要および本研究の目的と内容を示した。



第2章では、特に高度の内部品質が要求される熱間押出継目無鋼管用ステンレス鋼連铸ブルーム铸造組織の改善を目的に、電磁かくはん技術を確立し、その改善効果を明らかにした。

第3章では、ステンレス鋼連铸スラブの凝固組織におよぼす電磁かくはんの影響を明らかにし、凝固組織等軸晶化のための電磁かくはん技術を確立した。その結果、フェライト系ステンレス鋼 SUS430 冷延鋼板のリッジング性の改善およびオーステナイト系ステンレス鋼厚板の品質改善を達成した。

第4章では、ステンレス鋼連铸鑄片の表面浸炭を完全に防止することを目的に、浸炭の原因および浸炭の原因となる連铸パウダー中の炭素粒子の機能を明らかにし、その結果に基づき炭素粒子を含まない無炭素連铸パウダーを開発した。

第5章では、オーステナイト系ステンレス鋼連铸スラブの無手入圧延を目的として、スラブ表面品質におよぼす铸造条件、鑄型振動条件とパウダー特性の影響を明らかにし、その結果に基づき、無欠陥スラブ铸造技術を確立した。

第6章では、本論文の総括をするとともに結論を述べた。

## 1.2 従来の研究の概要

### 1.2.1 铸造組織の改善

ステンレス鋼の連続铸造法では鋼塊法と比較して分塊工程が省略され、圧下比が小さくかつ均熱時間も短いため、最終製品品質が異方性の強い铸造組織の影響を受けやすい。

#### 1) 熱間押出継目無ステンレス鋼管素材

継目無鋼管においては、鋼板と異なり、連铸ブルーム内部が鋼管内面として露出することから中心部割れ、中心部キャビティおよび偏析などの内部欠陥のない均質なブルーム品質が要求される。特に、ユージン・セジュール熱間押出製管法では、鋼管を押出す場合、冷間にて機械加工によって小径のガイド孔を開けた中空材が使用されるため、中心部キャビティや割れなどの中心部性状改善が重要であり従来連铸化が最も遅れている分野である。これらの内部欠陥は、鑄片内部の等軸晶帯を広くすればよいことは良く知られている。

#### 2) フェライト系ステンレス鋼 SUS430 冷延鋼板のリッジング性

連続铸造で製造した SUS430 冷延鋼板はリッジング現象が顕著である。その主因は連続铸造スラブに形成する柱状晶凝固組織が熱間圧延によって完全に破壊されずに残存するためであり<sup>3)</sup>、フェライト系ステンレス鋼の連铸化の最大の問題である。凝固組織を柱状晶から等軸晶化することにより、リッジング性を改善でき

ることが明らかになっている。<sup>7)</sup>

### 3) オーステナイト系ステンレス鋼厚板のマクロパターン<sup>4), 5), 6)</sup>

オーステナイト系ステンレス鋼連続铸造スラブから製造した厚板は、機械的性質、表面性状および耐食性については鋼塊材と同等であるが、低加工比の場合、柱状晶の凝固組織残存によるマクロパターンが発生し適用板厚が制限される。

上述のごとく、ステンレス鋼連続铸造鑄片の铸造組織の等軸晶化は、連続铸造材の品質改善にきわめて重要な課題である。

連続铸造鑄片の等軸晶帯を広げるために、低温铸造法<sup>7), 8)</sup>、核生成剤の添加法<sup>8)~14)</sup>および電磁かくはん法<sup>5), 6), 7)</sup>が試みられている。

等軸晶の生成には低温铸造が有力な手段であるが、操業上タンディッシュノズル絞りの発生、介在物の増加および歩留低下などのマイナス面が多い。

核生成剤の添加法に関しては、鉄粉や鋼線の添加<sup>9), 10)</sup>、稀土類元素の添加<sup>11), 12), 13)</sup>あるいはC<sub>o</sub>-硼化物の添加<sup>14)</sup>など多数の試みがなされたが連続铸造に適用し工業化されたものはほとんどない。

連続铸造への電磁かくはんの適用は、最も铸造組織の改善に成果をあげている技術<sup>15), 16), 17)</sup>であるが、最適なかくはん方式および装置のストランドへの設置位置、最適かくはん強度についてまだ不明の点が多く今後の発展がまたれている。

## 1. 2. 2 表面品質の改善

すべてのステンレス鋼に対して最も重要な品質は、良好な表面性状と高度な清浄性である。

ステンレス鋼のみならず連続铸造鑄片の表面性状および清浄性を高めたのは、パウダーキャスト法<sup>18)~23)</sup>および完全無酸化铸造法<sup>23)~28)</sup>の開発であり、現在では連続铸造の基本的技術となっている。パウダーキャスト法および完全無酸化铸造法の適用により、介在物、ノロカミ、気泡および割れなどの表面欠陥は著しく改善され、ステンレス鋼連続铸造鑄片の手入歩留は向上し最終製品の表面欠陥も低位に安定して来ている。

ステンレス鋼連続铸造鑄片の手入方法は、冷間グラインダー手入が行なわれており、省資源および省エネルギーの観点から鑄片の無手入化はステンレス鋼連続铸造法の重要な開発課題である。

普通鋼分野では連铸鑄片の品質安定化に伴って、無手入圧延および直送圧延が積極的に推進<sup>29), 30)</sup>されている。

しかしステンレス鋼分野では、より清浄な鑄片表面性状が要求されるために無手入化は遅れている。その主原因は、ステンレス鋼連铸鑄片の加熱炉におけるスケールオフ量が普通鋼に比し極めて少ないため普通鋼では表面欠陥とならない浸炭およ

びオッシレーションマークそのものが最終欠陥として残存することである。<sup>31),32)</sup>

連続鋳造において、鋳型と凝固殻の間の摩擦を軽減し、焼付きを防止するため、潤滑剤として炭素含有パウダーを使用すると同時に鋳型振動を行っており、このために、表面浸炭およびオッシレーション・マークが生成する。

ステンレス鋼連続鋳造の無手入化を行なうためには、オッシレーションマーク性状におよぼす鋳型振動の影響を明らかにして、オッシレーションマーク性状改善の研究が不可欠である。

### 1.3 本研究の目的と内容

本研究の目的は、ステンレス鋼連続鋳造の鋳造組織および表面品質改善技術を確立し、連続鋳造法のより高級な用途への適用拡大、連続鋳造法から製造された最終製品品質の改善および表面無欠陥連続鋳造技術の確立によるステンレス鋼連続鋳造の無手入化をはかろうとするものである。

ステンレス鋼連続鋳造の鋳造組織の改善に関しては、ステンレス鋼鋳造組織におよぼす電磁かくはんの影響を調査し、最も鋳造組織の改善に効果のある最適かくはん方式、設置位置およびかくはん強度を明らかにし、ステンレス鋼電磁かくはん連続鋳造技術を開発した。そして、ステンレス鋼連続鋳造ブルームの熱間押出継目無鋼管素材への適用拡大、ステンレス鋼連続鋳造スラブから製造したフェライト系ステンレス鋼冷延鋼板のリッジ性の改善およびオーステナイト系ステンレス鋼厚板のマクロパターン改善を達成した。

さらに、ステンレス鋼連続鋳造の表面品質改善に関しては、ステンレス鋼連続鋳造の無手入化を目的として、無手入化を阻害する主要表面欠陥である浸炭およびオッシレーションマークの実態および生成機構を明らかにした。それに基づき浸炭防止のための全く新しい無炭素パウダーおよびオッシレーションマーク欠陥防止のための高サイクル短ストローク最適鋳型振動鋳造法を開発し、ステンレス鋼連続鋳造の無手入化を達成した。

## 第 2 章

### ステンレス鋼連続鋳造ブルームの 鋳造組織の改善

## 第 2 章 ステンレス鋼連続铸造ブルームの铸造組織の改善

### 2.1 緒 言

ステンレス鋼の铸造品質におよぼす電磁かくはんの影響に関しては、<sup>33) 34) 35)</sup> 铸造組織の微細化、<sup>33)</sup> 内部割れ感受性の減少、中心部キャビティの分散減少および铸造組織の熱間加工性の<sup>34) 35)</sup> 改善など多くの铸造品質改善効果が報告されている。

しかし、これらの多くは実験室的規模であり、苛酷な環境下での電磁かくはん機の耐久性の問題、スケールアップに伴う設備的な問題および最適かくはん条件の選択のむづかしさのために連铸工程に適用した工業規模での報告は少ない。

著者は、特に高度の内部品質が要求される熱間押出継目無鋼管用ステンレス鋼ブルーム連铸に、電磁誘導かくはんを適用した結果、著しく鑄片内部品質が改善され、連铸化鋼種拡大を達成した。

### 2.2 電磁かくはん装置および試験方法

#### 2.2.1 電磁かくはん装置

本試験に使用した電磁かくはん装置の主要仕様を表 2-1 に示す。電磁誘導かくはん機の構造は、直接水冷形・集中巻・2相構造を有する2相回転磁界形かくはん機である。この電磁かくはん装置を当所1ストランド垂直型ブルーム連铸機に設置した。ブルーム铸造試験電磁かくはん機配置図を、図 2-1 に示す。

表 2-1 電磁かくはん機仕様

主 仕 様		
電源装置	相 数	2 相
	周 波 数	60Hz
	容 量	750 KVA
かくはん機	ポ ー ル 数	2 ポール
	コ ア 内 容	260 mm
	コ ア 高 さ	150 mm
	磁 場 強 度 (最大)	1780 Oe

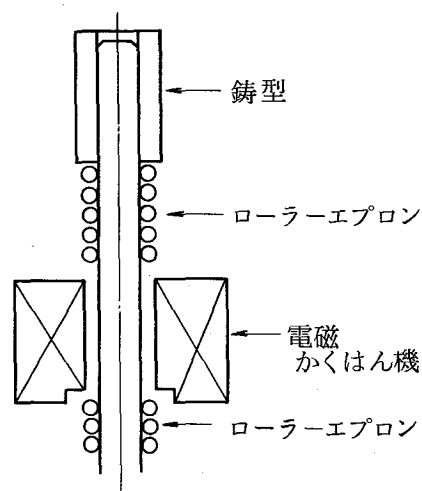


図 2-1 電磁かくはん機設置位置

## 2.2.2 電磁かくはん試験条件

表 2-2 に電磁かくはん試験条件範囲を示す。

表 2-2 ステンレス鋼ブルームの連続铸造および電磁かくはん条件

鋼種	電磁かくはん条件			铸造条件	
	かくはん機位置	かくはんパターン	かくはん強度*	铸型サイズ	引抜速度
SUS 304 (18Cr-8Ni-0.05C) SUS 316 (18Cr-12Ni-2.5Mo-0.06C) SUS 321 (18Cr-8Ni-0.5Ti-0.06C) SUS 430 (18Cr-0.05C)	湯面下 1.3 m	回転	4.5, 19, 39, 214, 435 mm Fe	210 mm φ	1000 ~1200 mm/min

\*かくはん強度は圧力で表わし、溶鋼静圧に換算した推力 (mm Fe) を用いた。

かくはん強度 H (mm Fe) は、凝固殻前面に働く推力を溶鋼静圧 (mm Fe) で表わした。

なお、かくはん強度 H (mm Fe) は次式により計算で求めた。

$$H = \alpha \cdot \frac{B_m^2 \cdot r^2 \cdot \sigma \cdot f}{\gamma} \cdot F (G)$$

ここで、 $B_m$  : r における磁束密度

$\alpha$  : 装置定数

$\sigma$  : 溶鋼の電気伝導度

r : ブルーム中心からの距離

$\gamma$  : 溶鋼の見掛の抵抗上昇率

F(G): 表皮効果による推力の減少係数

f : 電源周波数

少係数

## 2.3 電磁かくはんによるステンレス鋼ブルームの品質改善

### 2.3.1 凝固組織

#### 1) ステンレス鋼凝固組織の顕出法

ステンレス鋼凝固組織におよぼす電磁かくはんの影響を調査する場合に重要な問題は、顕出した組織が真のステンレス鋼凝固組織を示しているかどうかであり、これが不明確であると誤った結論に到達するおそれがある。

そこで、試験対象鋼種 SUS304, 321, 430 について、凝固組織とマクロ組織の比較検討を行なった。

写真 2-1, 2-2 に SUS304 および SUS316 の無かくはんと電磁かくはんブルーム縦断面の HCl + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> マクロ腐蝕組織と FeCl<sub>3</sub> + CuCl<sub>2</sub> + HCl + C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 腐蝕組織を比較して示す。SUS316 はマクロ腐蝕組織と凝固組織は一致しており、すなわ

ちマクロ腐蝕組織の柱状晶および等軸晶域は、デンドライト組織の柱状デンドライトおよび等軸デンドライトに対応しているが、SUS304, 321については、両者はまったく対応せず、マクロ腐蝕組織は凝固組織と無関係であることがわかる。これは、鈴木<sup>36)</sup>、Hultigen<sup>37)</sup>、B. Tarmann<sup>33)</sup>らにより指摘されているように、SUS316は、オーステナイト( $\gamma$ )で凝固し変態しない一次組織であるのに対し、SUS304, 321は初晶がデルタ( $\delta$ )であり、凝固中に変態した二次組織であると考えられる。以上の結果から、ステンレス鋼の凝固組織の顕出には、表2-3に示す腐蝕条件によりデンドライト組織を観察した。



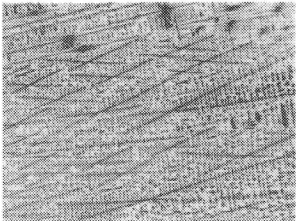
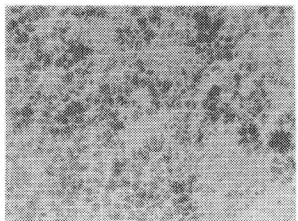
マクロ組織 腐蝕 HCl + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	 ×2	 ×2
デンドライト組織 腐蝕 FeCl <sub>3</sub> + CuCl <sub>2</sub> + HCl + EtOH	 ×5	 ×5
	無かくはん	かくはん

写真2-1 SUS304連铸ブルームのマクロ組織とデンドライト組織との比較





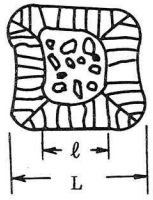
マクロ組織 腐蝕 HCl + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	 ×2	 ×2
デンドライト組織 腐蝕 FeCl <sub>3</sub> + CuCl <sub>2</sub> + HCl + EtOH	 ×5	 ×5
	無かくはん	かくはん

写真2-2 SUS316連铸ブルームのマクロ組織とデンドライト組織との比較

表 2-3 ステンレス鋼の凝固組織顕出法

鋼 種	腐 蝕 液	表面仕上	凝 固 組 織 測 定 法	
SUS 304 321	5g FeCl <sub>3</sub> 300ml H <sub>2</sub> O 5g CuCl <sub>2</sub> 80ml C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH 100ml HCl	鏡面仕上	等軸デンドライト率 $= \frac{\ell}{L} \times 100 (\%)$	
SUS316 430	HCl : H <sub>2</sub> O : H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 1 : 1 : 1/12	320# 研磨仕上	等軸晶率 $= \frac{\ell}{L} \times 100 (\%)$	

2) ステンレス鋼の凝固組織におよぼす電磁かくはんの影響

(1) SUS304 と SUS321

写真 2-3 に SUS304 と SUS321 の無かくはんブルームと電磁かくはんブルームの横断面凝固組織を示す。図 2-2 に SUS304 と SUS321 の等軸デンドライト率におよぼす  $\Delta T$  (過熱温度; タンディッシュ内容鋼温度 - 液相線温度) とかくはん強度の影響を示す。

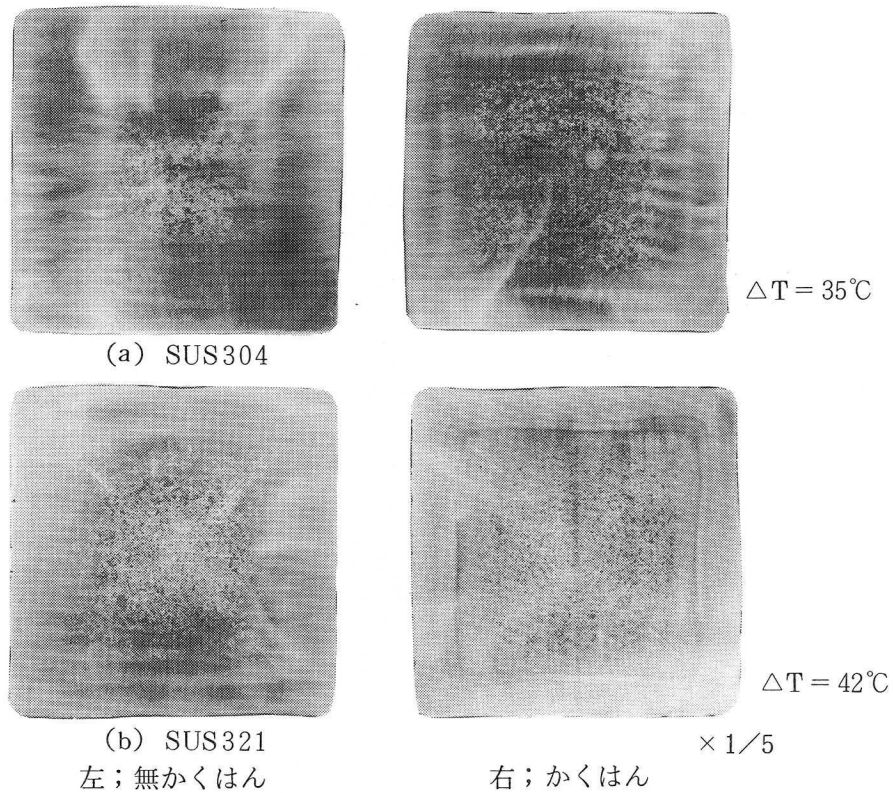


写真 2-3 連铸ブルームの凝固組織



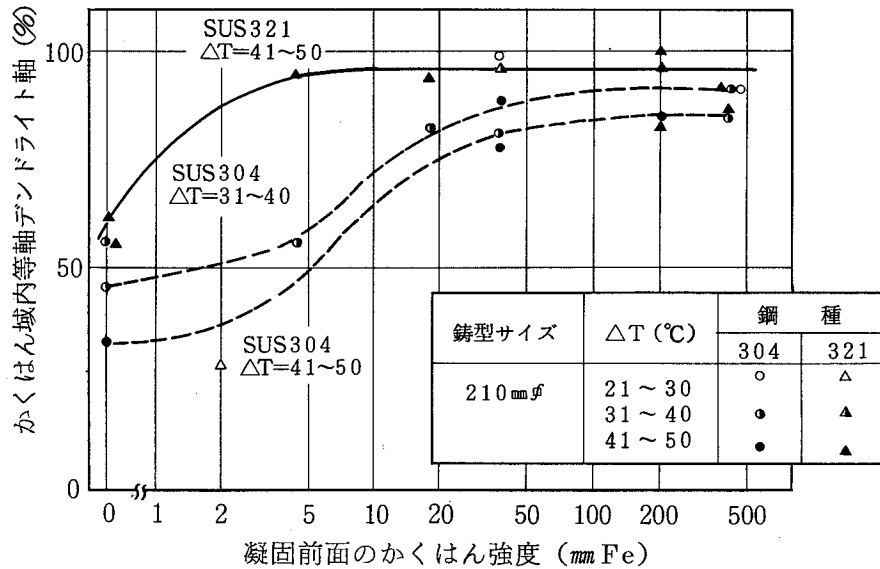


図 2-2 SUS 304, 321ブルームの等軸デンドライト率におよぼす過熱温度(ΔT)とかくはん強度の影響

無かくはん鑄造において、 $\Delta T$  30°C ~ 50°Cの場合、SUS304とSUS321ともに中心部のみ粗大な等軸デンドライトが生成するのみであるが、SUS304はかくはん強度 19 mm Fe以上、SUS321は 4.5 mm Fe以上でかくはん域内は柱状デンドライトから等軸デンドライトに変化する。

SUS321は、 $\Delta T$  30°C ~ 50°Cの範囲で、 $\Delta T$ の影響をほとんど受けず、かくはん域内は 100% 等軸デンドライトに変化するが、SUS304は $\Delta T$ が大きくなるほど、かくはん域内部まで柱状デンドライトが成長し、等軸デンドライト生成時期が遅れてくる。SUS321が微細化しやすい傾向を示すのは、Ti添加によるTiNの核作用によるものと考えられる。<sup>38)</sup>

(2) SUS316とSUS430

写真 2-4にSUS316とSUS430の無かくはんブルームと電磁かくはんブルームの横断面凝固組織を、図 2-3に等軸晶率におよぼす $\Delta T$ とかくはん強度の影響を示す。

無かくはんの場合、SUS316とSUS430の凝固組織は、 $\Delta T$ の影響が著しく、鑄片の等軸晶率におよぼす鑄造温度の影響を調査した結果、SUS316は $\Delta T < 8$ <sup>39)</sup>°C、SUS430は $\Delta T < 10$ <sup>40)</sup>°Cの極低温鑄造によってのみ等軸晶組織が得られるが、電磁かくはんによって等軸晶化過熱温度域を拡げることが可能である。しかし、 $\Delta T$ が大きくなるにつれて等軸晶生成時期がおくれて等軸晶率が低下する傾向は、各鋼種共通であるが、SUS316は $\Delta T$ の影響は小さいがSUS430は $\Delta T$ の影響が大きく、 $\Delta T$ が20°Cをこえると大巾に等軸晶率は低下し、かつ等軸晶も粗大化する。したがって、SUS430については微細な等軸晶およ

び大きな等軸晶率を得るには、電磁かくはんを適用しても低温铸造が不可欠であると考えられる。

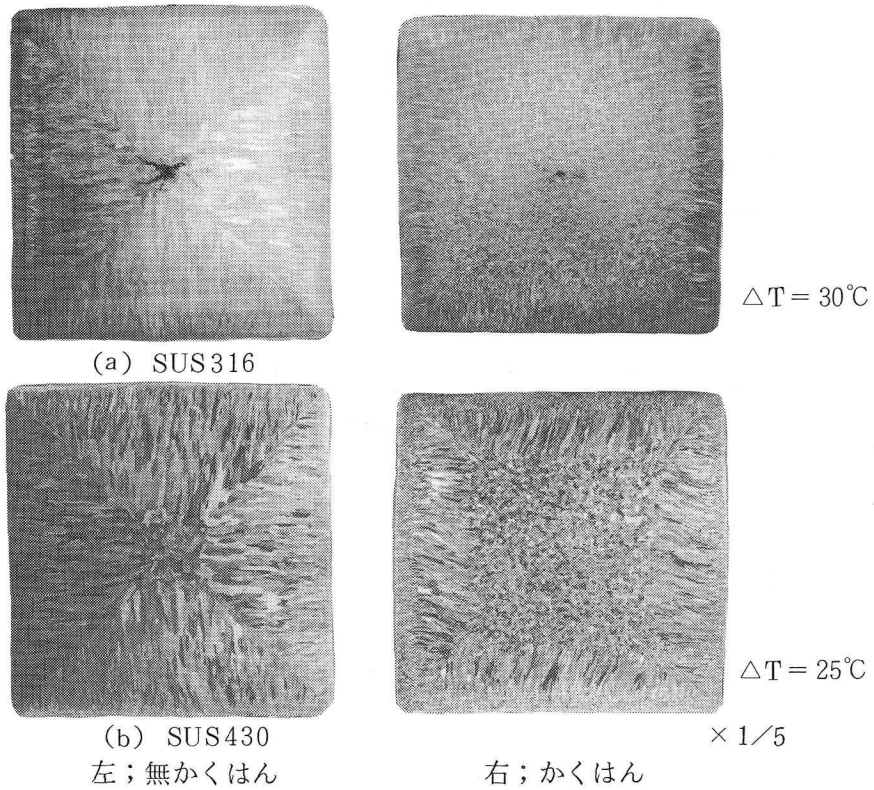


写真 2 - 4 連铸ブルームの凝固組織

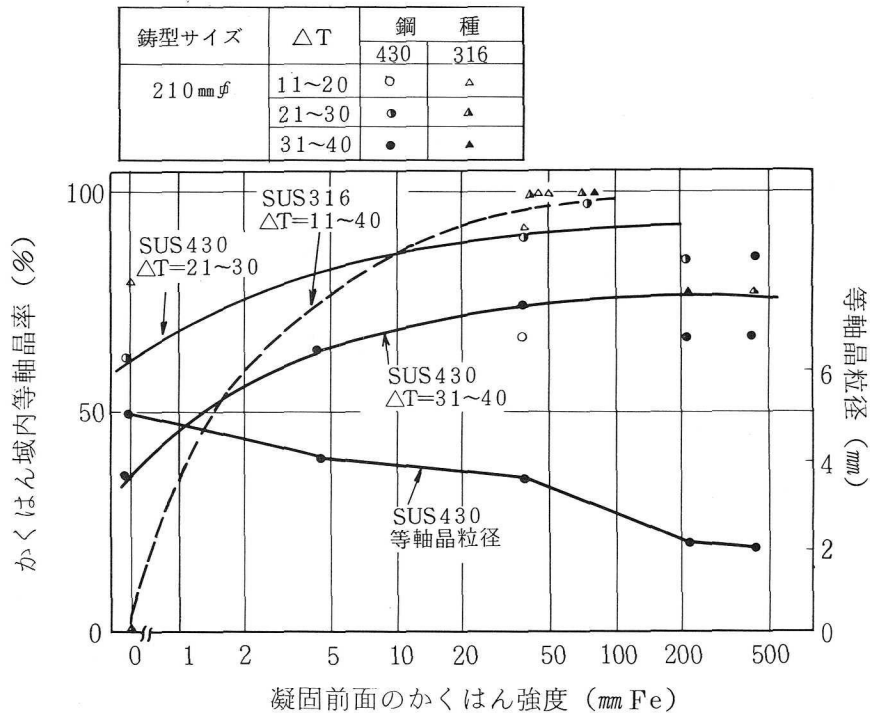


図 2 - 3 SUS 430, 316ブルームの等軸晶率におよぼす過熱温度(ΔT)とかくはん強度の影響

## 2.3.2 偏析

### 1) ホワイト・バンド

電磁かくはんステンレス鋼ブルームのかくはん位置に対応して凝固組織に、幅 5～10 mm のホワイト・バンドが生成する。ホワイト・バンドは、かくはん強度が大きくなるにつれて明瞭に現われてくる。ホワイト・バンド近傍を 0.5 mm 間隔で切削粉を採取し、全元素の化学分析値と取鍋分析値の比を偏析度 (K) として整理した結果を図 2-4 (a) (b) に示す。ホワイト・バンドは、負偏析帯であり、ホワイト・バンド生成開始位置で急激に負偏析を示し、そして、ゆるやかに偏析比は上昇してホワイト・バンド終点后、わずかに正偏析を示す。

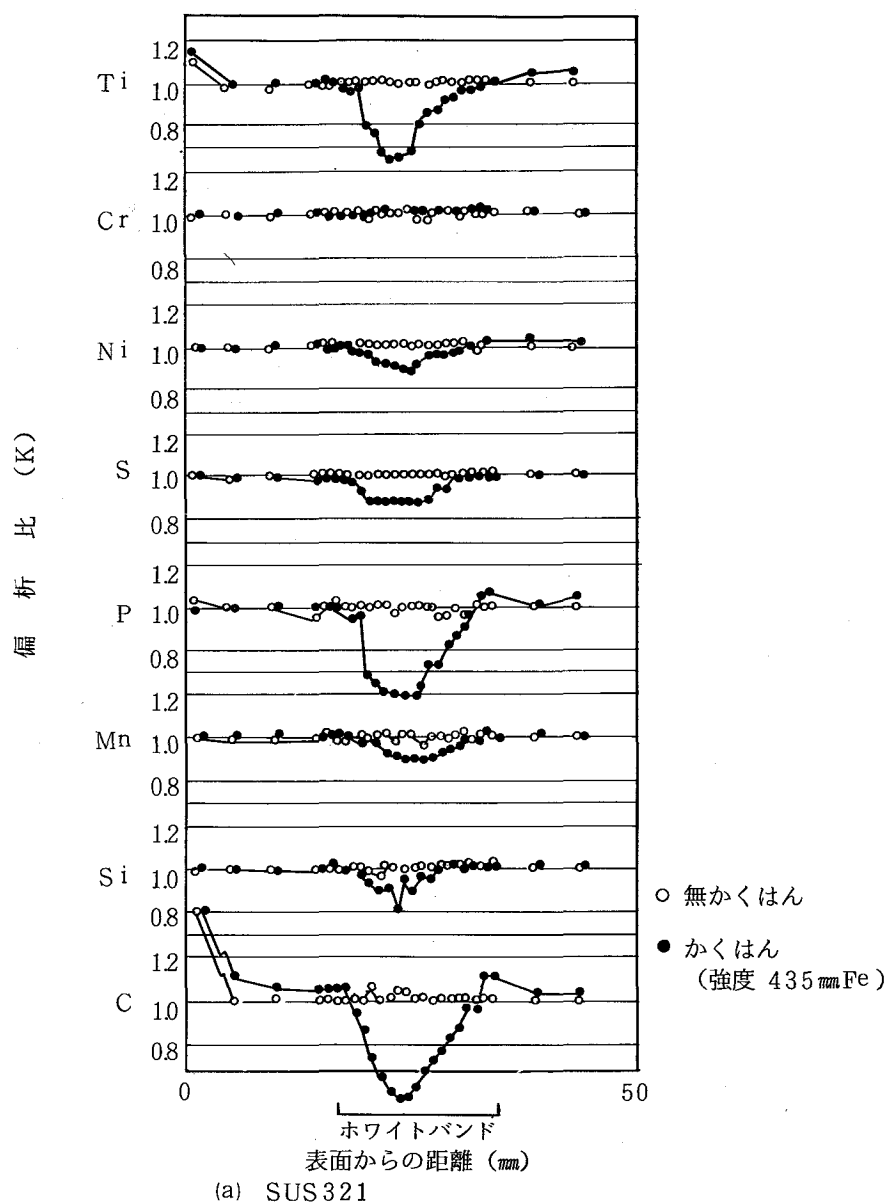


図 2-4 ステンレス鋼 210 mm φブルームのホワイトバンド部の偏析比

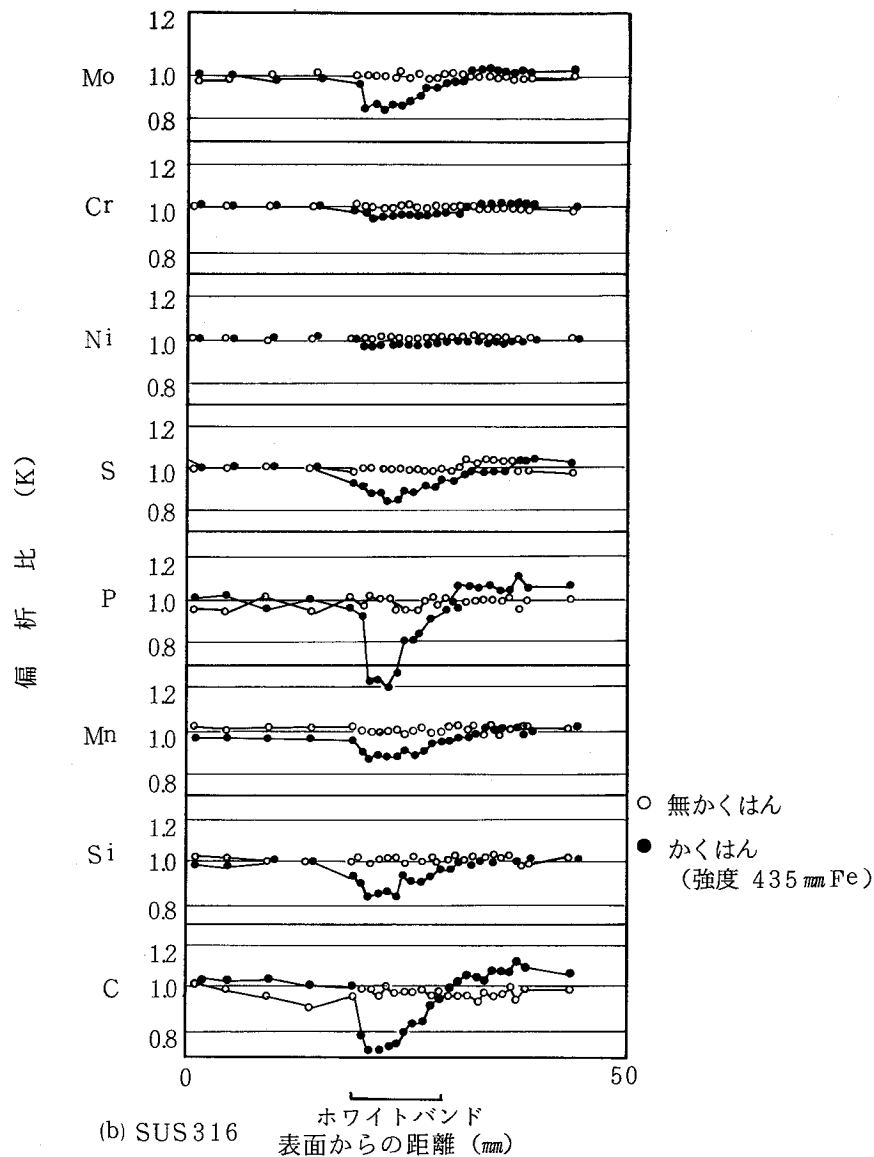


図 2-4 ステンレス鋼 210mmφブルームのホワイトバンド部の偏析比

ホワイト・バンド部の負偏析度は、図 2-5 に示すように、平衡分配係数( $K_0$ )<sup>41)42)43)</sup>から推定される偏析傾向とよく一致する。したがって、電磁かくはんによって生成するホワイト・バンドは、溶鋼のかくはんによって固液共存液の濃化溶鋼が洗い出されて生成する負偏析帯である。

つぎにホワイト・バンド部のマイクロ組織的特徴を述べる。SUS304 は、[C] [Mn] [Ni] などのオーステナイト形成元素が低くなるために、 $\delta$ -フェライトが多量に生成しているのに対し、SUS316 は、[Cr] [Mo] のフェライト形成元素と [C] [Ni] [Mn] のオーステナイト形成元素が負偏析を示し、ホワイト・バンド部の $\gamma$ -ポテンシャルは<sup>44)</sup>301であり、他の部分は302とほとんど同じであるため、 $\delta$ 量も変わらない。これは、前述の SUS304 と SUS316 の凝固挙動の相

違を示すものと考えられる。SUS321は、 $[Ti][C]$ の負偏析のために、ホワイト・バンド部には $Ti(CN)$ の生成は非常に少ない。なお、SUS321の表層部には、モールド・パウダー中の炭素粒子による浸炭および $TiO_2$ 、 $TiN$ の捲込みによる $[Ti]$ の正偏析が認められる。

以上、ステンレス鋼電磁かくはんブルームに生成するホワイト・バンドの性状について述べたが、最終成品である鋼管の品質には、問題はなかった。

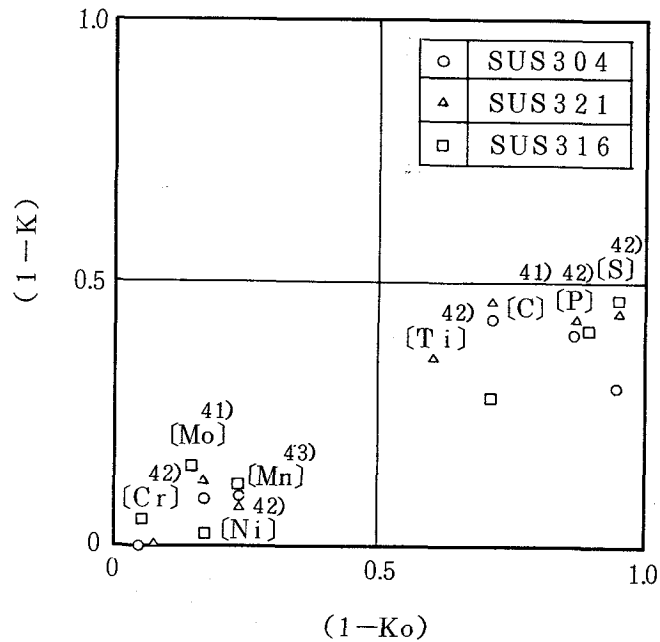


図 2-5 ステンレス鋼ブルームのホワイトバンド部の偏析比(K)と平衡分配係数(Ko)との関係(210mmφ)

## 2) 2次相

2次相として、SUS304の $\delta$ -フェライトおよびSUS321の $TiN$ をとりあげ、それらの形態と分布におよぼす電磁かくはんの影響を調査した。

### (1) $\delta$ -フェライト

$\delta$ -フェライトの形態と分布におよぼす電磁かくはんの影響を図2-6と写真2-5に示す。

オーステナイト系ステンレス鋼の casting 状態での $\delta$ -フェライトの分布は、凝固速度、凝固偏析に影響され、無かくはんブルームは、表層から中心に向かって凝固速度が小さくなるにつれて $\delta$ -フェライト量は増加し、ブルーム中心部で

加速凝固のために減少している。これに対して、電磁かくはんブルームは、かくはん強度  $3.9 \text{ mm Fe}$  以上のかくはんによって、かくはん域内は、比較的均一に分布する傾向がある。ホワイト・バンド部は、 $[\text{C}][\text{Ni}][\text{Mn}]$  などのオーステナイト生成元素の負偏析帯であるために、多量の  $\delta$ -フェライトが生成している。無かくはん材とかくはん材の  $\delta$ -フェライトの形態を比較すると、無かくはん材は樹枝状に生成しているのに対し、かくはん材は円形群状に  $\delta$ -フェライトが生成し、その周囲は、 $\delta$ -フェライトの全然生成しないオーステナイト相で囲まれている。この形態の相違は柱状デンドライトと等軸デンドライト組織に対応しており、オーステナイト相で囲まれた群状  $\delta$ -フェライト生成粒は、初晶として析出したものであり、その周囲のオーステナイト相は、それらの結晶が生成後最終凝固した部分と考えられる。<sup>45) 46)</sup>

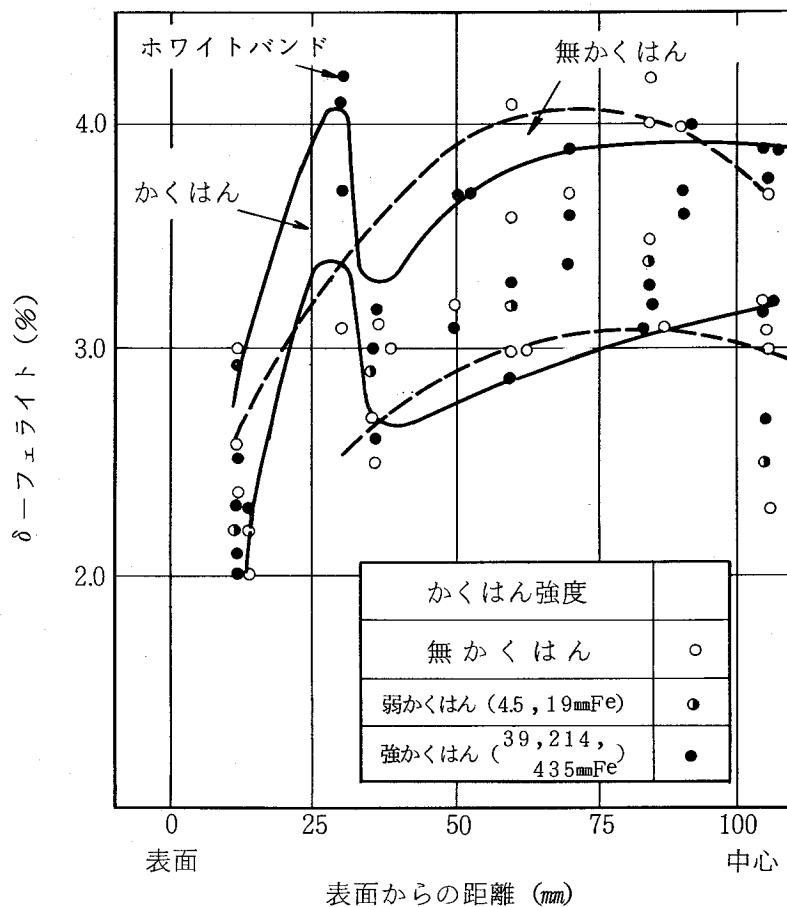
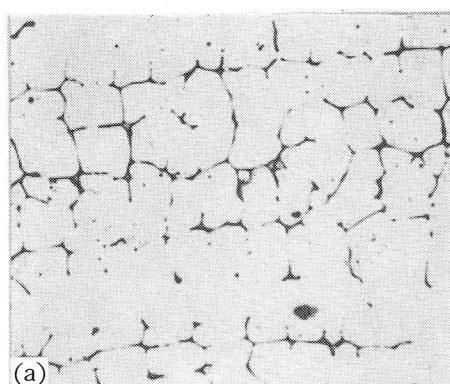


図 2-6 SUS304 210mmφブルーム断面の  $\delta$ -フェライト分布



×100

a) 無かくはん



×100

b) かくはん

黒色部分  $\delta$ -フェライト  
白色部分オーステナイト

### 写真 2-5 SUS304 プルームの $\delta$ -フェライト

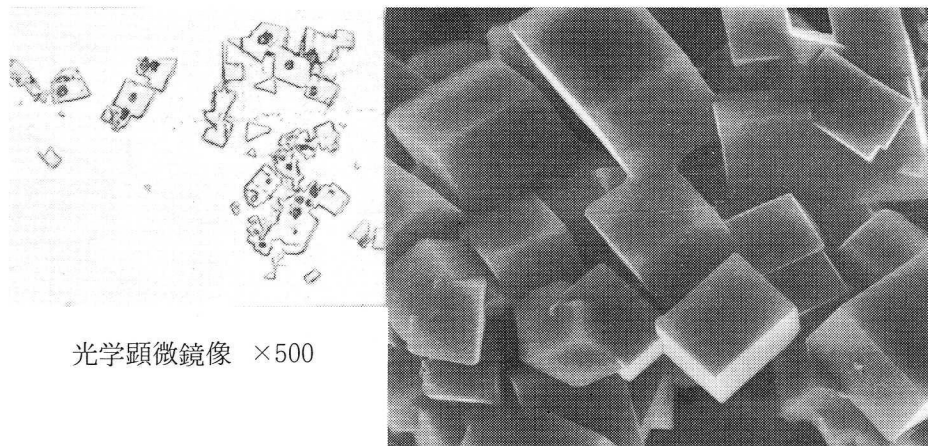
#### (2) Ti (CN) クラスタ

Ti (CN) は群状に生成する傾向があり、最終成品において地疵欠陥となるので、Ti (CN) クラスタの防止対策は重要である。

Ti (CN) クラスタの代表的な形態を、光学顕微鏡像と電解抽出物の走査電顕像とを対比させて、写真 2-6 に示す。

Ti (CN) クラスタの形態は、立方体集合型 (A type) と小粒集合型 (B type) の 2 種類に大別され、B type の発生頻度は非常に少なく、A type が大部分を占める。A type に比較して B type の Ti (CN) は [C] が富化している。A および B type の発生頻度におよぼす電磁かくはんの効果は明らかでない。

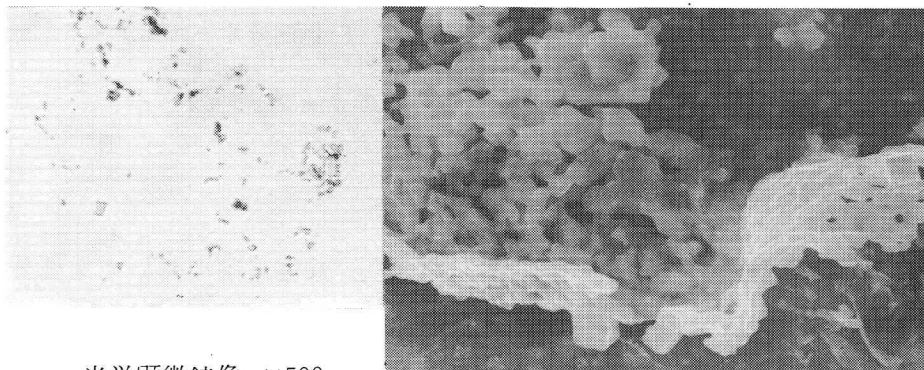
TiN 生成開始温度を [Ti] と [N] の平衡濃度の実測値から求めると、約 1560<sup>47)</sup> °C となり、供試材の液相線 1435 °C よりかなり高く、Ti (CN) は溶鋼段階ですでに析出すると考えられる。事実、1500 °C のタンディッシュ内溶鋼中に Ti (CN) のクラスタは認められた。写真 2-6 からわかるように、Ti (CN) クラスタは、立方晶である Ti (CN) が、それぞれ 3 次元的に結合しており、その結合の仕方はランダムである。粒子の結合は点あるいは線の接触ではなく互いに食い込んだ結合を示している。以上の 2 点から Ti (CN) クラスタは溶鋼中に析出した Ti (CN) が、溶鋼流動による衝突により結合し、結合後成長してゆくものと推定することができる。<sup>48) 49)</sup>



光学顕微鏡像 ×500

走査型電顕像 ×3000

a) 立方体粒の集合



光学顕微鏡像 ×500

走査型電顕像 ×3000

b) 球状粒の集合

写真 2-6 連铸ブルームの Ti(CN) クラスターの形態

図 2-7 (a) (b) に Ti (CN) クラスターのブルーム断面分布におよぼす電磁かくはんの影響を示す。図 2-7 (a) より無かくはん材およびかくはん材ともに凝固速度の大きい範囲 ( $5 \text{ mm/min}$  以上, 肌下  $75 \text{ mm}$  以内) では, Ti(CN) クラスター量はほぼ同じであり, 非常に少ないが, 凝固速度が小さく ( $5 \text{ mm/min}$  以下) になると, 無かくはん材の Ti (CN) クラスターは, ほぼ直線的に増加している。なお, 凝固速度は, ブレークアウト 铸片より実測した凝固速度定数  $K = 28$  より求めた。凝固厚みが  $75 \text{ mm}$  までは, 凝固速度が極めて大きいため過冷されて Ti (CN) は鋼中に均一に析出して来るものと推定される。



Ti (CN) クラスターは、かくはん強度が増加し、微細等軸デンドライトになるにつれて均一分散化し、特に無かくはん材の中心部の粗大等軸デンドライト組織に比較して約半に減少している。また電磁かくはんによってTi (CN) クラスターは微細化し、大きさは50～100 $\mu$ が主体となっている。

Ti (CN) クラスターの造塊時における低減対策としては、回転鑄造によりTi (CN) クラスターを浮上分離する方法およびTi (CN) の生成開始時期と溶鋼流動の激しい時期をずらしてTi (CN) の生成を低減する方法が報告されている。<sup>48) 49)</sup>

電磁かくはんによるTi (CN) クラスター低減の機構は、電磁かくはん材の清浄度および[Ti][N]が低いことは認められないので、浮上分離による低減は考えられずTi (CN) クラスターの生成が抑制されたものと推定される。

以上の結果、電磁かくはんの適用によって、凝固組織を微細等軸デンドライトとし、Ti (CN) クラスターの生成を抑制し得ることがわかったが、その抑制機構については明らかでない。

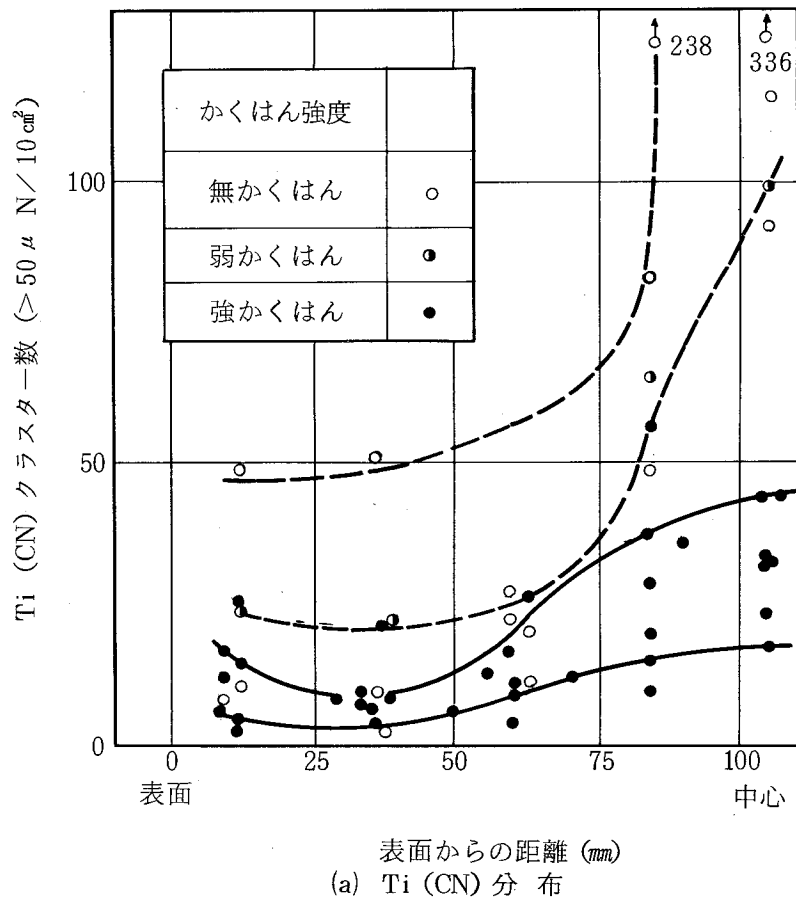


図 2-7 SUS 321 210mm $\phi$  ブルーム断面の Ti (CN) クラスター分布

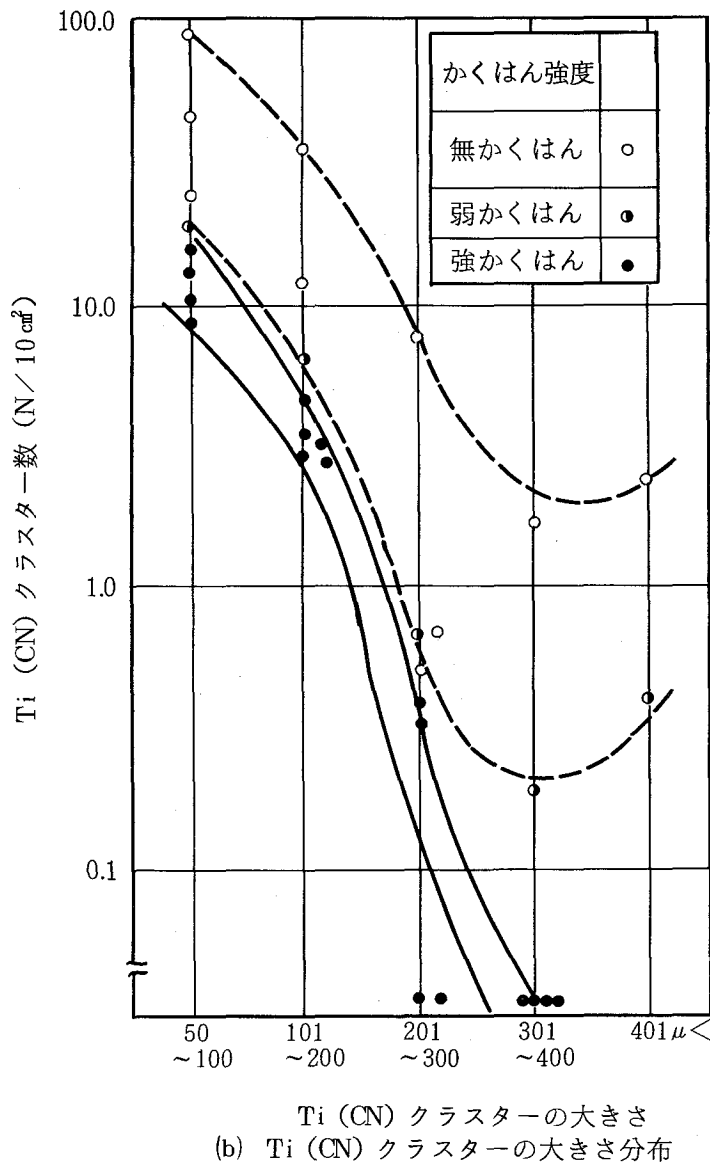


図 2-7 SUS321 210mmφ ブルーム断面の Ti (CN) クラスタ分布

### 2.3.3 中心部キャビティと割れ

#### 1) 中心部キャビティ

ブルーム中心部から 10 mm × 50 mm × 200 mm の試片を切り出し、X線ラジオグラフィを取り、中心部キャビティの幅長さから評点 0 ~ 評点 5 の 6 段階に分類し、写真 2-7 に示す標準写真を作成した。これを基準にして、中心部キャビティにおよぼす電磁かくはんの影響を調査した。

SUS304, SUS321 と SUS430 の中心部キャビティは、かくはん強度が強く、 $\Delta T$  が小さくなり、凝固組織が微細化するにつれて管状空孔から分散した多孔質状に変化した。

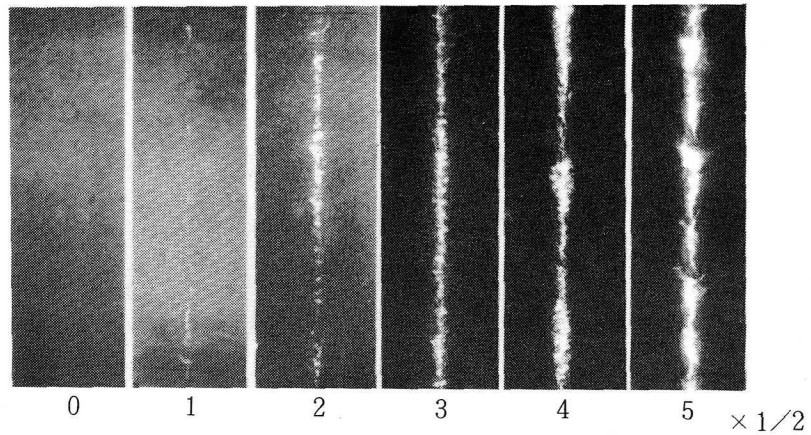


写真 2-7 中心部キャビティ評点 (X線透過写真)

ブルーム中心部キャビティ評点は、等軸晶率 (あるいは等軸デンドライト率) が大きくなるにつれて良好となることが図 2-8 からわかる。しかし、その改善程度は鋼種により異なり、SUS430 は低等軸晶率においても良好な中心部キャビティ性状を示す。この理由の一つとして、K. Beckius<sup>51)</sup> が示した鋼種による凝固収縮率の差を挙げることができる。すなわち、凝固収縮率  $S (S = \rho_d - \rho_w / \rho_d \times 100\%, S$ ; 凝固収縮率,  $\rho_d$ ; 健全部の鋳物の密度,  $\rho_w$ ; 全鋳物の見掛け密度) は、17% Cr 鋼の場合に、約 1% であるのに対し、18% Cr - 10% Ni 鋼の場合は、

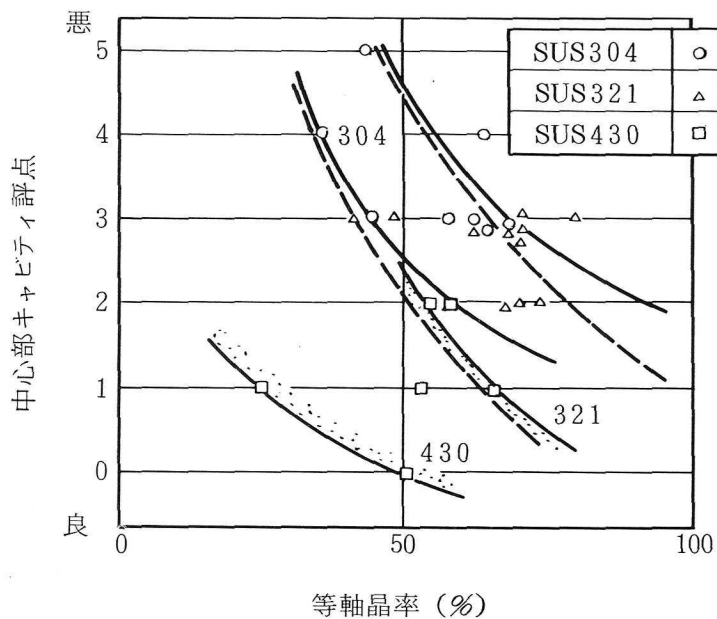


図 2-8 SUS 304, 321, 430 ブルームの等軸晶率と中心部キャビティとの関係

約2%であり、17%Cr鋼の約2倍の凝固収縮率を示す。これはNiが入ることにより $\delta$ から $\gamma$ 凝固を起させ(b.c.cからf.c.cとなる)凝固収縮率を大きくするためであると考えられる。

SUS304, SUS321は60%以上の等軸デンドライト率を得ることにより、通常鑄造材に比較して2ランクの向上が認められた。

中心部キャビティは、鑄造中の鑄造速度変動、局部的冷却および高温鑄造に起因する凝固前面不均一成長による“bridging”によって生成することはよく知られている。電磁かくはんによって等軸晶化することにより、“bridging”の形成が抑制され、中心部キャビティは、著しく改善される。

## 2) 中心部割れ

SUS316は通常鑄造の場合、写真2-4(a)に示すような中心部割れ(星状割れ)を発生しやすい。SUS316ブルームの中心部割れは、ピンチロール加圧面に直角方向のみに発生し、柱状晶間で割れており、割れ部には $\delta$ -フェライトおよび炭化物をともなっているものもある。この原因は、①“brigde”形成により溶鋼が供給されずに生ずる凝固収縮割れと②凝固末期の固液共存層に、ピンチロール圧力によって生ずる内部割れと推定される。

図2-9に、SUS316ブルーム中心部割れ大きさと等軸晶率との関係を示す。電磁かくはんによって等軸晶率が増加するほど、写真2-4(a)に示すように、中心部割れは小さくなり改善された。

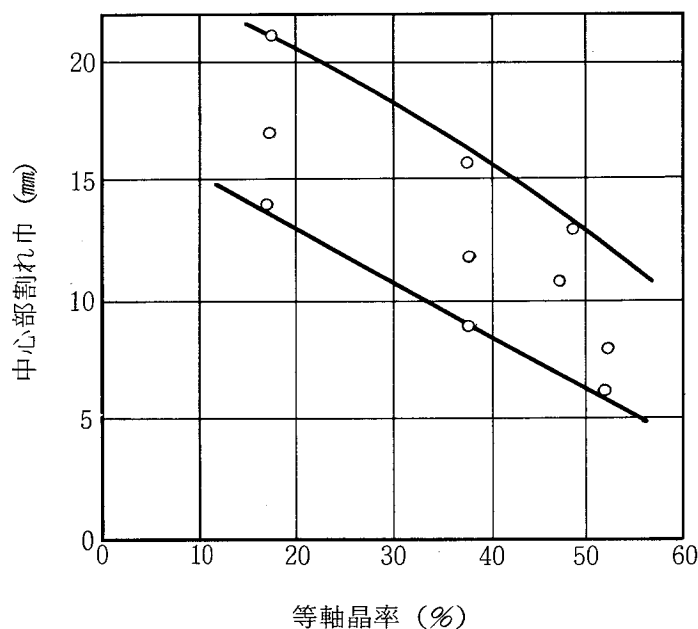


図2-9 SUS316ブルームの等軸晶率と中心部割れ巾との関係

## 2.4 結 言

ステンレス鋼連铸ブルーム铸造品質の改善を目的に、電磁かくはん铸造試験を行ない、その改善効果を明らかにし、連続铸造法によるステンレス鋼継目無鋼管製造プロセスを確立した。

- (1) 電磁かくはんによりステンレス鋼ブルームの凝固組織を微細化することが可能であり、かくはん強度が大きいほど、铸造温度が低いほど等軸晶率は大きく、かつ等軸晶径は微細になった。等軸晶化は、SUS316, 321, 304, 430 の順に困難であり、SUS430 がもっとも等軸晶化しにくい。
- (2) ステンレス鋼電磁かくはんブルームのホワイト・バンドの幅は、6～8 mmであり、溶質元素の負偏析帯である。
- (3) 電磁かくはんによって、中心部キャビティは管状空孔から分散した多孔質状に変化し、等軸晶率が増加するほど改善された。
- (4) 凝固組織の微細化によってSUS316 の内部割れ感受性は低下した。
- (5) SUS304 の $\delta$ -フェライトおよびSUS321 のTi(C,N)析出相は電磁かくはんによって均一に分散化された。

## 第 3 章

### ステンレス鋼連続鋳造スラブの 鋳造組織の改善

### 第3章 ステンレス鋼連続铸造スラブの铸造組織の改善

#### 3.1 緒 言

連続铸造法で製造したフェライト系ステンレス鋼 SUS430 冷延鋼板はリッジング現象が顕著である。その主因は、連続铸造スラブに形成する柱状晶凝固組織が熱間圧延によって完全に破壊されずに残存するためであり、凝固組織を柱状晶から微細等軸晶<sup>3)</sup>にすることにより、リッジング性を改善できることが明らかになった<sup>7)</sup>。

また、オーステナイト系ステンレス鋼連続铸造スラブから製造した厚板は、機械的性質、表面性状および耐食性については鋼塊材と同等であるが、低加工比の場合、铸造組織の残存によるマクロパターンが発生し、適用板厚が制限される場合がある<sup>52)53)54)</sup>。

そこで、フェライト系ステンレス鋼 SUS430 冷延鋼板のリッジング性およびオーステナイト系ステンレス鋼連続铸造スラブから製造した厚板のマクロパターンを凝固組織微細化により改善することを目的として、連続铸造スラブの凝固組織におよぼす電磁かくはんの影響を調査した。

その結果、安定して高等軸晶率を得る電磁かくはん技術を確立し、SUS430 冷延鋼板のリッジング改善効果および厚板のマクロパターン改善効果を確認した。

#### 3.2 電磁かくはん装置および試験条件

##### 3.2.1 電磁かくはん装置

本試験に使用した電磁かくはん装置の主要仕様を表3-1に示す。電磁かくはん機は周囲環境に耐えるため、全閉防塵防滴型構造を有する3相交流移動磁界形かくはん機である。この電磁かくはん機を垂直

表3-1 電磁かくはん機の仕様

項 目	仕 様
電 源 容 量	720 kVA
端 末 電 圧	360 V ~ 420 V
電 流	1150 A ~ 1420 A
周 波 数	60 Hz
相 数	3
コ ア 間 隔	310 mm ~ 210 mm
かくはんパターン	連続あるいは正々交番かくはん

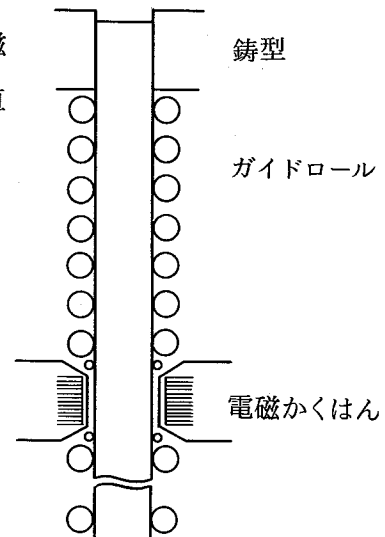


図3-1 電磁かくはん機設置位置

型スラブ連铸機の2nd ローラーエプロン内に設置した。連铸機への電磁かくはん機の取付け状況を図3-1に示す。

### 3.2.2 電磁かくはん試験条件

表3-2(a)(b)にフェライト系ステンレス鋼およびオーステナイト系ステンレス鋼の铸造条件範囲を示す。これらのフェライト系ステンレス鋼3鋼種およびオーステナイト系ステンレス鋼5鋼種を铸造し、連铸スラブ凝固組織におよぼす铸造条件、電磁かくはん条件の影響を調査した。

表3-2(a) フェライト系ステンレス鋼スラブの連続铸造および電磁かくはん条件

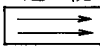
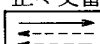
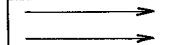
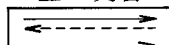
鋼種	铸造条件				電磁かくはん条件		
	スラブサイズ	铸造温度	引抜速度	2次冷却水量	かくはん機位置	かくはんパターン	かくはん強度
SUS 430 (18Cr-0.05C)	mm <sup>2</sup> 130×1060	(過熱温度)	700~ 1000mm/min	1.7~ 2.5 l/kg	上部 湯面下 1.1m	連続 	27, 51, 62 74, 143, 172 205 mm Fe (スラブ中心)
YUS 430D (18Cr-0.01C-0.4Ti)	130×1260	0~50℃			下部 湯面下 2.4m	正々交番 	
SUS 434 (18Cr-0.05C-1Mo)	145×1060				オン・タイム 3~30 sec オフ・タイム 1~5 sec		

表3-2(b) オーステナイト系ステンレス鋼スラブの連続铸造および電磁かくはん条件

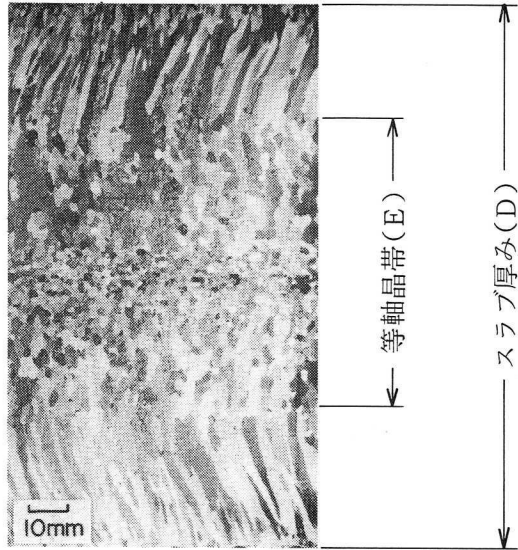
鋼種	铸造条件				電磁かくはん条件		
	スラブサイズ	铸造温度	引抜速度	2次冷却水量	かくはん機位置	かくはんパターン	かくはん強度
SUS 304 SUS 304L	mm <sup>2</sup>	ΔT:	mm/min	l/kg	上部	連続 	27~205 mm Fe (スラブ中心)
SUS 321	130×1060	20~50℃	850~	2.7~3.1	下部	正々交番 	
SUS 316 SUS 316L	130×1260	(過熱温度)	1000		オン・タイム 3~10 sec オフ・タイム 1~5 sec		

### 3.2.3 等軸晶率測定方法

#### 1) フェライト系ステンレス鋼

写真3-1に電磁かくはん SUS430 のスラブの凝固組織と等軸晶率測定法を示す。スラブ横断面を320#研磨し、常温でHCl:H<sub>2</sub>O:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 1:1:1/12の腐蝕液で一次凝固組織を顕出した。等軸晶率は厚み比率で表した。





$$\text{等軸晶率} = \frac{E}{D} \times 100(\%)$$

写真 3-1 等軸晶率測定法

2) オーステナイト系ステンレス鋼

試験対象鋼種についてマクロ組織と凝固組織の比較検討を行なった結果、オーステナイト ( $\gamma$ ) で凝固して変態しない SUS316 と SUS316 L は、マクロ組織と凝固組織は一致するのに対して、初晶がデルタ ( $\delta$ ) で凝固し  $\gamma$  に変態する SUS304, SUS304 L と SUS321 は、両者が対応せず、マクロ組織と凝固組織は無関係であることがわかった。<sup>55)</sup>そこで、凝固組織の顕出は表 3-3 に示す条件で行ない、SUS304 系についてはデンドライト組織、SUS316 系についてはマクロ組織を観察した。等軸晶率は、厚み比率で表した。

表 3-3 オーステナイト系ステンレス鋼スラブの凝固組織顕出法

鋼種	腐蝕液	表面仕上法	凝固組織測定法	
SUS 304 304L 321	5g FeCl <sub>3</sub> 300ml H <sub>2</sub> O 5g CuCl <sub>2</sub> 80ml C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH 100ml HCl	鏡面仕上	等軸デンドライト率 = $\frac{E}{D} \times 100$ (%)	
SUS 316 316L	HCl : H <sub>2</sub> O : H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 1 : 1 : 1/12	320# 研磨仕上	等軸晶率 = $\frac{E}{D} \times 100$ (%)	

### 3.3 フェライト系ステンレス鋼連続铸造スラブの凝固組織におよぼす電磁かくはんの影響

#### 3.3.1 凝固組織におよぼす電磁かくはんの影響

##### 1) 過熱温度 ( $\Delta T$ °C), かくはん強度 ( $H$ mm Fe) の影響

上部電磁かくはんにおける等軸晶率におよぼす $\Delta T$  (過熱温度: タンディッシュ内容鋼温度-液相線温度) と $H$  (かくはん強度 mm Fe) の影響を立体的に図3-2に示す。図3-2の扇形あるいは台形で囲んだ範囲が本実験条件範囲を示す。

$H$ が増大し、かつ $\Delta T$ が低下するにつれて等軸晶化域は拡大する。図3-2を $H$ で整理した結果を図3-3に示す。等軸晶化は $\Delta T$ の寄与が大きく、 $\Delta T < 25$  °Cでは、 $H$ が増大するにつれて等軸晶率は向上するが、 $\Delta T > 25$  °Cでは電磁かくはんの効果は認められない。SUS430の等軸晶化は、 $\Delta T > 25$  °C、 $H < 140$  mm Feでは全然達成されず、柱状晶から等軸晶への急激に変化する $\Delta T$ の臨界値が存在する。

##### 2) 引き抜き速度 ( $V$ mm/min) の影響

かくはん機位置上部および下部における等軸晶率におよぼす引き抜き速度の影響を図3-4に示す。等軸晶率は、 $V$ が小さい程向上する傾向が認められ、 $\Delta T$ が21 °C~25 °Cの範囲では100 mm/minの $V$ 低下で等軸晶率が10%増大するが、 $\Delta T < 20$  °Cあるいは $\Delta T > 26$  °Cでは引き抜き速度との相関はほとんど認められない。

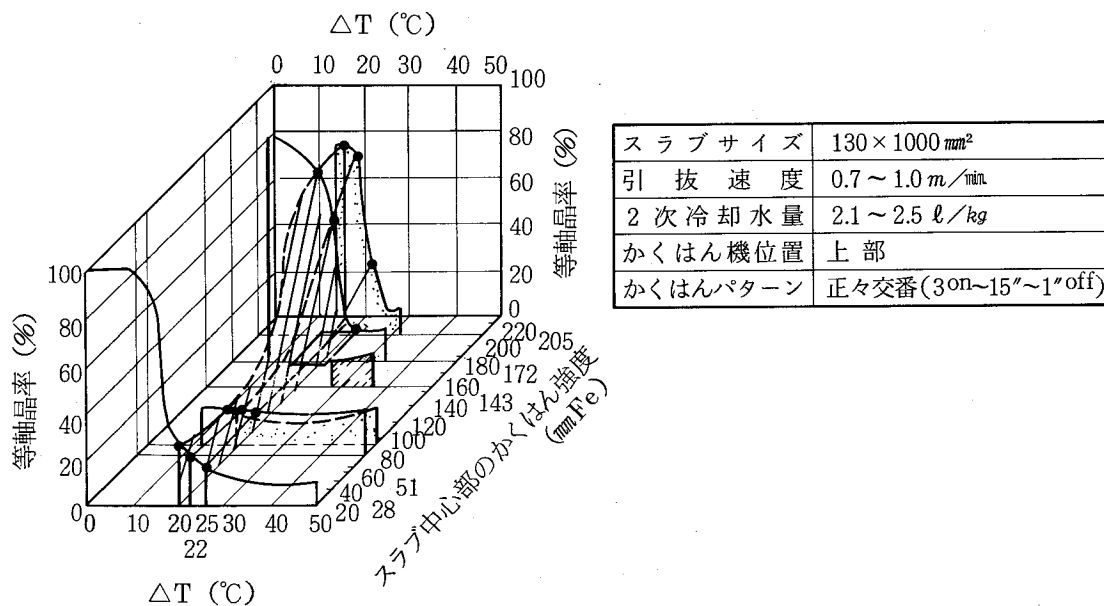


図3-2 SUS430スラブの等軸晶率におよぼす過熱温度( $\Delta T$ )とかくはん強度の影響

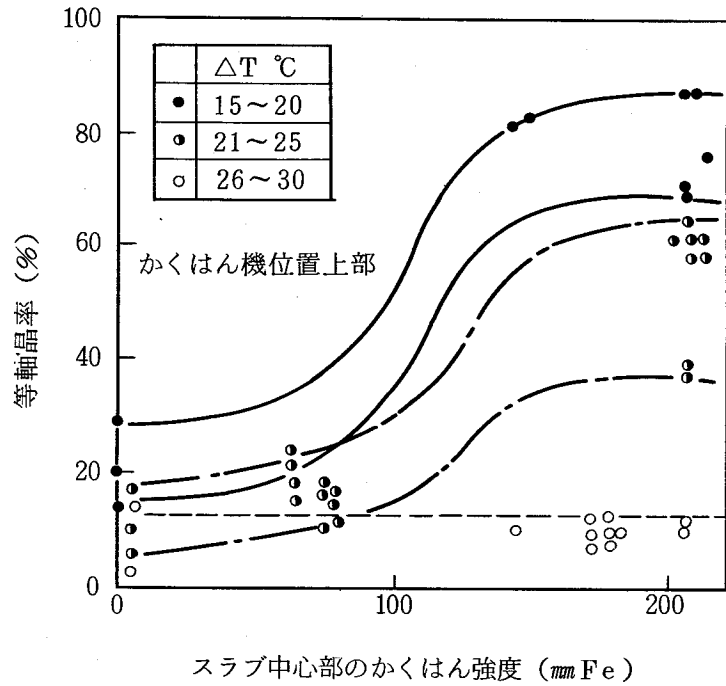


図 3-3 SUS 430 スラブの等軸晶率におよぼすかくはん強度の影響

かくはん機位置	△T	
	15~20	21~25
上部	○	●
下部	△	▲

かくはん強度：205 mm Fe  
 パターン：3"~10"-1" 交番  
 スラブサイズ：130 mm × 1000 mm

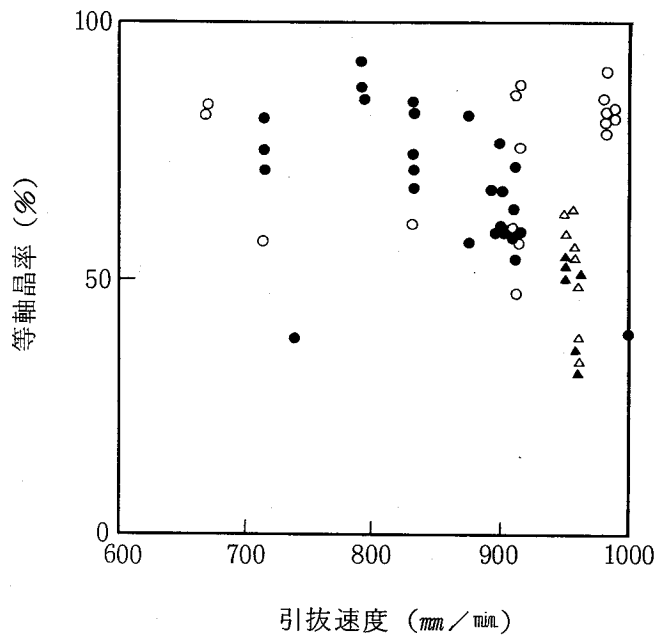


図 3-4 SUS 430 スラブの等軸晶率におよぼす引抜速度の影響

### 3) かくはんパターンの影響

図3-5に、 $\Delta T = 20^\circ\text{C}$ 、 $V = 900\text{ mm/min}$ における等軸晶率におよぼすかくはんパターンの影響を示す。かくはん機が上部である場合の方が、下部よりかくはんパターンの影響が大きい。

図3-5の上部かくはん機の位置の場合におけるかくはんパターンによるスラブ凝固組織の変化を写真3-2に示す。最大等軸晶率を得るためのかくはんパターンは、正々交番パターンでかくはん時間5~10sと推定される。

	かくはん機位置	かくはん強度	過熱温度 $\Delta T$ ( $^\circ\text{C}$ )	引抜速度 $V_{\text{mm/min}}$
$\Delta$	上部	172mmFe	15~25 $^\circ\text{C}$	720
$\circ$		205mmFe	15~25 $^\circ\text{C}$	667~915
$\bullet$	下部	205mmFe	15~25 $^\circ\text{C}$	950~960

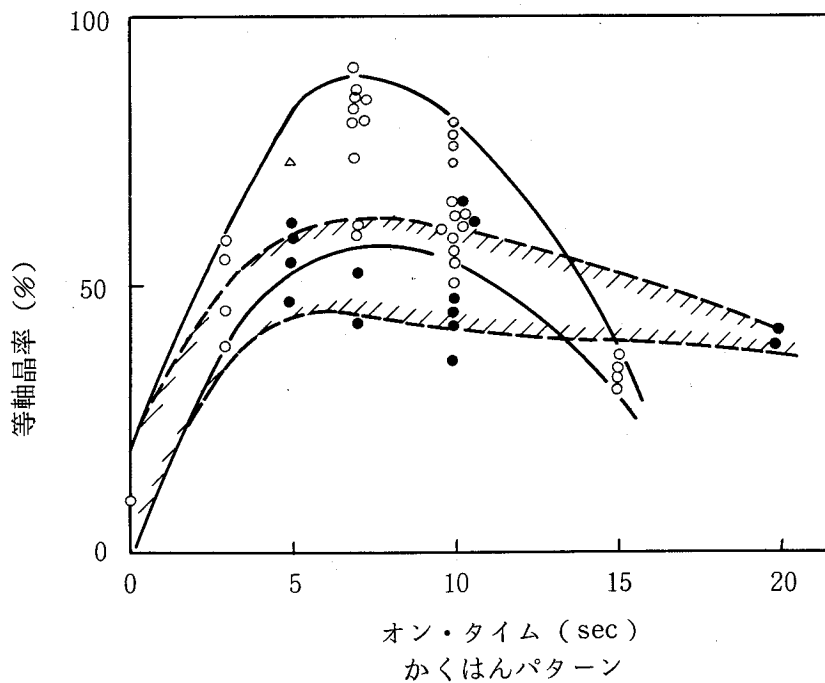


図3-5 SUS430スラブの等軸晶率におよぼすかくはんパターンの影響

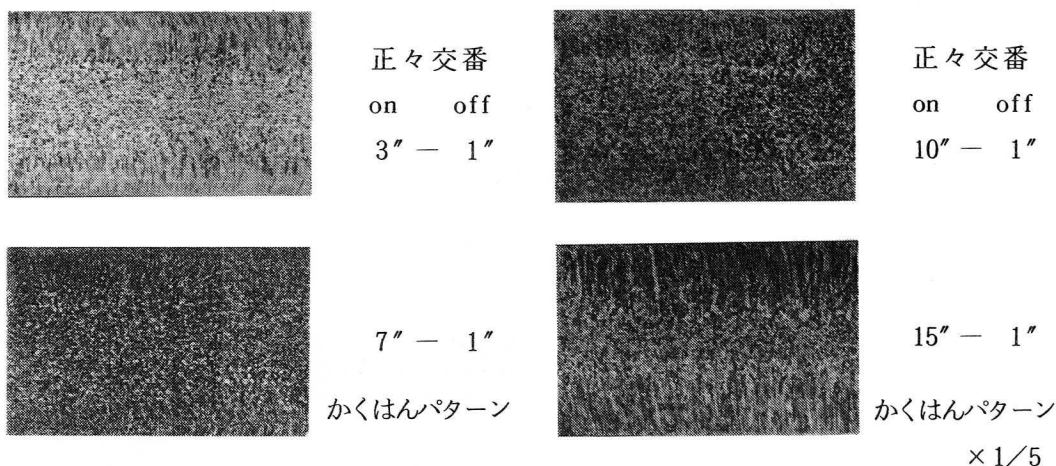


写真 3-2 SUS430 連铸スラブの凝固組織におよぼす かくはんパターンの影響  
(铸造とかくはん条件：図 3-5 参照)

4) かくはん機位置の影響

図 3-6 に等軸晶率におよぼすかくはん機位置の影響を示す。SUS430 連铸スラブの凝固組織は、 $\Delta T$ の影響が大きく無かくはんの場合、 $\Delta T < 10^\circ\text{C}$ の低温铸造により完全等軸晶組織が得られる<sup>7)</sup>

等軸晶率は、かくはん機位置が上部ほど、 $\Delta T$ の影響が大きく、かくはん機位置を降下させることによって $\Delta T$ の影響を緩和できるが、等軸晶率は低下する。60%以上の高等軸晶率を得るためには、上部かくはん機位置で、 $\Delta T < 22^\circ\text{C}$ が必要である。電磁かくはんしない場合に比較して、電磁かくはんにより60%以上の等軸晶率を得る $\Delta T$ は、約 $10^\circ\text{C}$ 拡大できる。

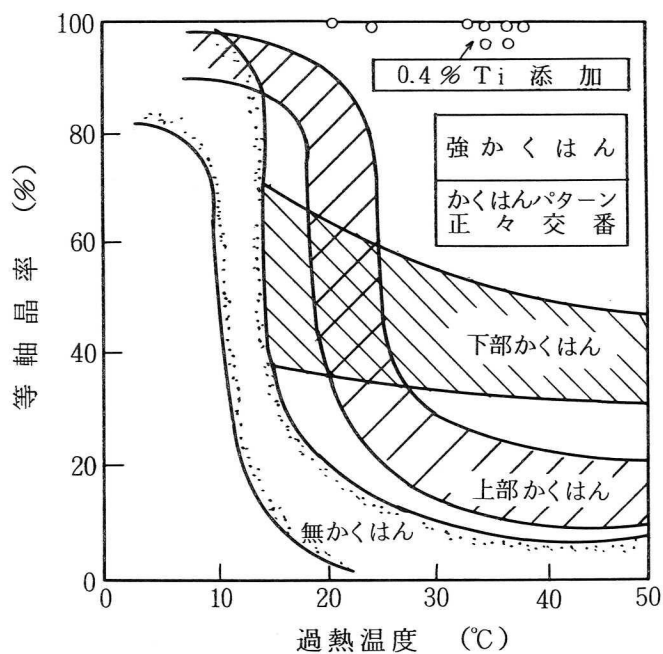


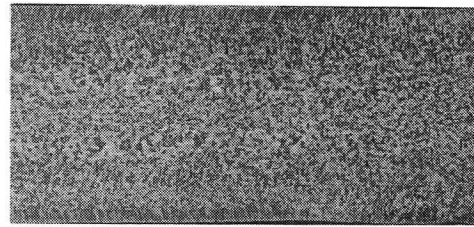
図 3-6 SUS430 スラブの等軸晶率におよぼす 過熱温度、かくはん機位置と [Ti] の影響

5) 成分の影響

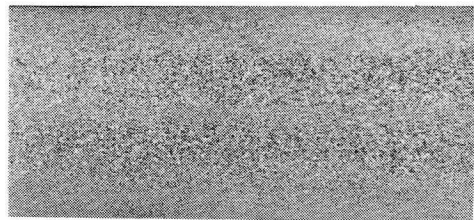
SUS430, SUS434 および YUS430 D (Ti 添加 17 Cr 鋼) の 3 鋼種の 鑄造試験により, [Mo] および [Ti] の影響を調査した結果, 等軸晶率におよぼす [Mo] の影響は認められないが, 図 3-6 に示すように, [Ti] の等軸晶帯拡大効果は著しく, [TiN] の核作用により等軸晶化過熱温度域は  $\Delta T = 40^\circ\text{C}$  まで大幅に拡大される。

写真 3-3 に SUS 430 と

YUS430 D (Ti 添加 17 Cr 鋼) のスラブ凝固組織を, 図 3-7 に粒径を比較して示すように, YUS430 D は  $\Delta T$  が大きいにもかかわらず, 微細等軸晶組織が得られた。



a) SUS 430 (Ti=0)



b) YUS 430 D (Ti=0.4%)

× 1/4

6) 凝固組織形態

写真 3-4 に, 電磁かくはんスラブの代表的な凝固組織形態と鑄造条件を示す。凝固組織形態は, 大別して A, B および C タイプの 3 つの形態に分けられる。

写真 3-3 SUS430 連鑄スラブの凝固組織におよぼす [Ti] の影響  
(鑄造とかくはん条件: 図 3-7 参照)

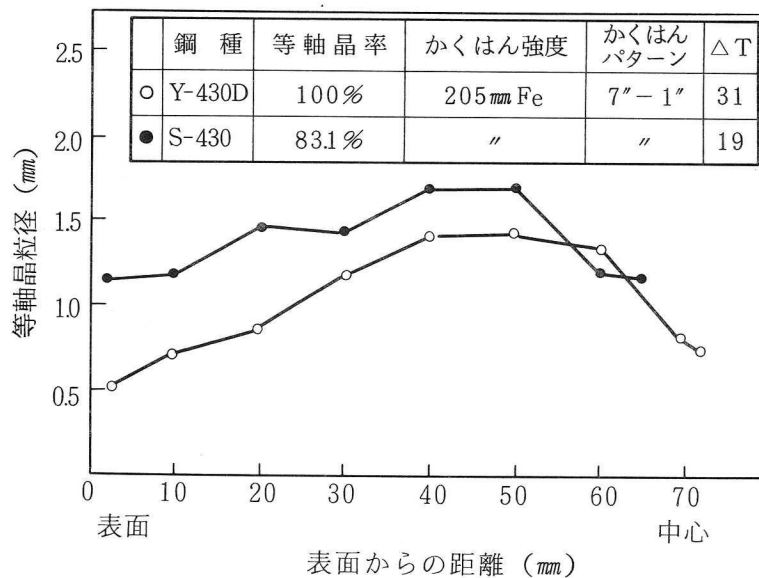


図 3-7 SUS430 と YUS430 D スラブの等軸晶粒径比較

電磁かくはんスラブの凝固組織形態は、铸造条件特に $\Delta T$ およびかくはん条件特にかくはん強度により異なり、Aタイプは高温-弱かくはん铸造、Bタイプは高温-強かくはん铸造およびCタイプは低温-強かくはん铸造あるいはTi添加の場合に、それぞれ生成する。

無かくはんスラブに比較して、かくはんスラブ凝固組織の特徴は、等軸晶と柱状晶の混在した組織Bタイプを示すことである。この凝固組織は、結晶粒の方位測定によれば(100)[001]に近い方位を主方位としており、柱状晶により近い結晶粒であると考えられるが、現在までの研究結果では明確ではない。

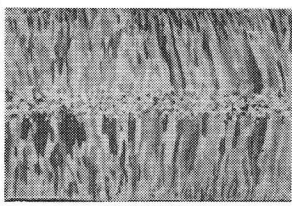
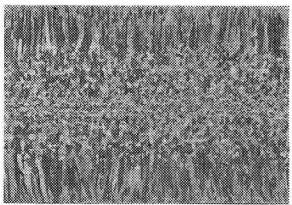
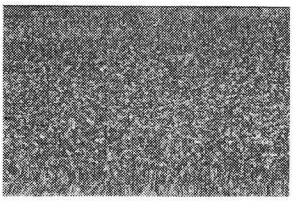
### 3.3.2 電磁かくはんによる等軸晶生成機構

SUS430 連铸スラブ凝固組織におよぼす電磁かくはんの影響について調査して、得られた結果は次のとおりである。

- (1) 電磁かくはんの適用により、等軸晶化できる最大過熱温度( $\Delta T$ )を大きくすることが可能である。
- (2) 電磁かくはんの適用によっても等軸晶化は溶鋼過熱温度( $\Delta T$ )の影響が最も大きい。
- (3) 電磁かくはん強度は、ある強度以上の強度が必要である。
- (4) かくはん機位置を铸型直下から降下させるにつれて過熱温度( $\Delta T$ )の影響は緩和されるが等軸晶率は低下する。

等軸晶生成機構については、多くの機構が提出されているが、大別すると、1) 不均質核生成に基づく等軸晶形成と2) 結晶増殖に基づく等軸晶形成の考え方がある。スラブ電磁かくはんによる等軸晶生成機構について川和ら<sup>56)57)58)</sup> および田代ら<sup>59)60)61)</sup> は凝固界面での溶鋼流動により柱状晶の先端部あるいは柱状デンドライトアームが溶断(melt off)あるいは機械的に分断(break off)し核生成が多くなるためであるとし、結晶増殖に基づく等軸晶形成の考え方をとっている。

これらの多量の結晶核あるいは等軸粒が流れ込んだ残溶鋼帯の温度条件、成分条件が問題である。生成した結晶核が再溶解せずに安定して成長するための条件として、田代ら<sup>63)</sup>は残溶鋼温度は液相線温度以下にする必要があるとしている。また川和ら<sup>62)</sup>は、かくはん流れの流入により温度条件および成分条件ともに等軸晶帯

タイプ	凝固組織	条件	
		$\Delta T$	かくはん強度
A		高	弱
B		高	強
C		低	強

×1/5

写真3-4 SUS430電磁かくはんスラブの代表的凝固組織

の生成に有利な方向すなわち温度勾配の小的方向，濃度勾配が均一化方向になると推定している。

本試験結果も，川和ら<sup>62)</sup>，田代らの等軸晶生成機構によって説明し得る。しかし，かくはん流動によって，凝固界面の濃化溶鋼が，液相線温度のより高い bulk の溶鋼と置換されることにより組成的過冷度がより大きくなる結果，組成的過冷に基づく等軸晶生成の可能性も十分考えられる。また結晶増殖に基づく等軸晶生成に関して，デンドライト枝の機械的分断によるものか，熱的溶断によるものか不明である。

電磁かくはんによる等軸晶帯拡大の必要条件は見出されつつあるが，その機構に関しては，いまだ不明の点が多く今後の研究に待たねばならない。

### 3.3.3 [Ti] 添加による等軸晶率増大について

B. L. Brameitt<sup>64)</sup> は TiN と TiC は  $\delta$  鉄に対して核生成剤として非常に効果的であり，不均質核生成を促進することを見出した。

伊藤ら<sup>65)</sup> は，SUS430 の凝固組織におよぼす合金元素の影響を調査し，Ti 添加により著しく等軸晶化が起ることを見出し，その理由として，[TiN] の核作用であるとしている。本実験においても，電磁かくはんと [Ti] 添加を組み合わせた結果，著しく等軸晶化過熱温度域が拡大され，かつ極めて微細な完全等軸晶組織が得られた。

フェライト系ステンレス鋼の溶鋼が凝固する際に，TiN の核生成が容易に起こり，それがかくはん流れにより残溶鋼全域に流入し，かつ TiN 核は安定であるため過熱温度に依存せず等軸晶化が起るものと考えられる。

等軸晶を得るためには，TiN を液相線以上で析出させる必要がある。溶鋼中の [Ti]，[N] 量と TiN 析出温度との関係を W. A. Fischer<sup>66)</sup> らの平衡実験に基づいて計算した結果を図 3-8 に示す。図 3-8 より，[TiN] の核作用による等軸晶生成効果を得るための最小 [Ti]，[N] 量を推定することができる。

すなわち，通常の SUS430 の [N] レベルは 100 ~ 200 ppm であるから，最小必要 [Ti] 量は，0.13 ~ 0.30 % であると推定される。



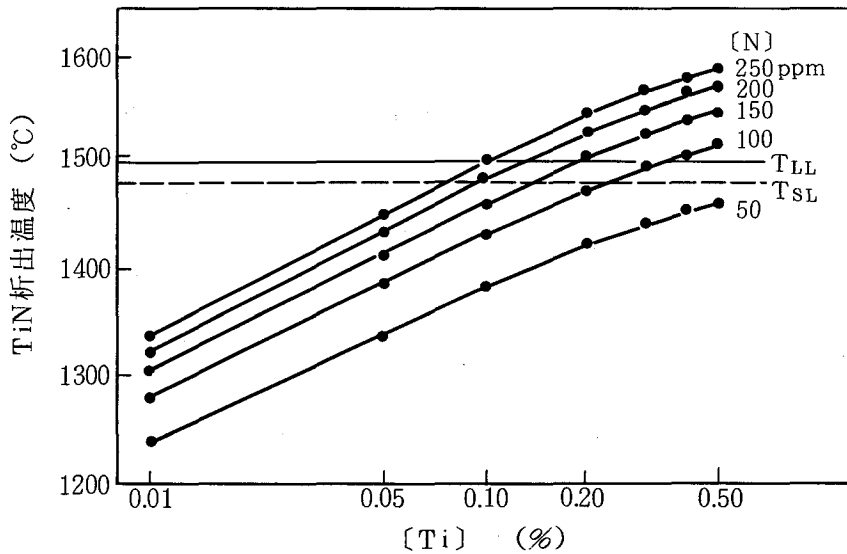


図 3-8 SUS 430 の [Ti], [N] 量と TiN 析出温度との関係

### 3.3.4 電磁かくはんによる溶鋼流動パターンの推定

凝固が進行しているとき液体側に流動があると柱状晶が流れをさかのぼる方向に成長することが知られている。<sup>67) 68)</sup>

<sup>69)</sup> 高橋らは、溶湯流動をともなう場合のデンドライト偏向角度は流動速度の増加とともに増加し、凝固速度の減少は偏向角度を大きくする要因となり、デンドライトの偏向角度と凝固速度が求められるならば、凝固過程での流動速度を予測することができる<sup>69)</sup>と報告している。

岡野<sup>70)</sup>らは高橋<sup>69)</sup>らのデータを用いて、鋼の場合における柱状晶偏向角度と溶鋼流速および凝固速度との間に次式の関係を見出した。

$$\ln V = \frac{\theta + 9.73 \ln f + 33.7}{1.45 \ln f + 12.5} \quad V < 50 \dots\dots\dots (1)$$

$$\ln V = \frac{\theta + 48.3 \ln f + 7}{0.1 \ln f + 5.4} \quad V > 50 \dots\dots\dots (2)$$

ここで、 $\theta$  : 柱状晶偏向角度 (°)

$f$  : 凝固速度 (cm/s)

$V$  : 溶鋼流速 (cm/s)

そこで、SUS430 電磁かくはんスラブの柱状晶偏向角度をかくはんパターン正々連続および正々交番について測定し、(1)(2)式がステンレス鋼にも使えると仮定して、(1)(2)式と凝固速度式から、溶鋼流動速度と流動パターンを推定した。

写真3-5(a)(b)に示すように、スラブ幅方向3ヶ所から採取した縦断面凝固組織により柱状晶偏向角度 $\theta$ を求めた。凝固速度式は、写真3-5(a)-(A)の急激な組織変化が見られる凝固厚47mmの位置がかくはん機位置に相当するものと考えて算出した。

すなわち、凝固速度定数  $k = 0.38 \text{ cm} \cdot \text{S}^{-1/2}$  および凝固速度式  $f = k / 2\sqrt{t}$  ( $\text{cm/s}$ ) を用いた。図3-9に、かくはん機位置2.4m、かくはん強度205mm Feでのかくはんパターン正々連続および正々交番の流動パターンを示す。かくはんパターン正々連続の場合、かくはん機位置から出た流れはスラブ短辺側凝固シェルに衝突した後、シェルに沿って強い上下流に別れる。短辺側凝固シェルに衝突した後の溶鋼上向流速は50cm/s、逆に吸引下向流速は20cm/s程度と推定される。

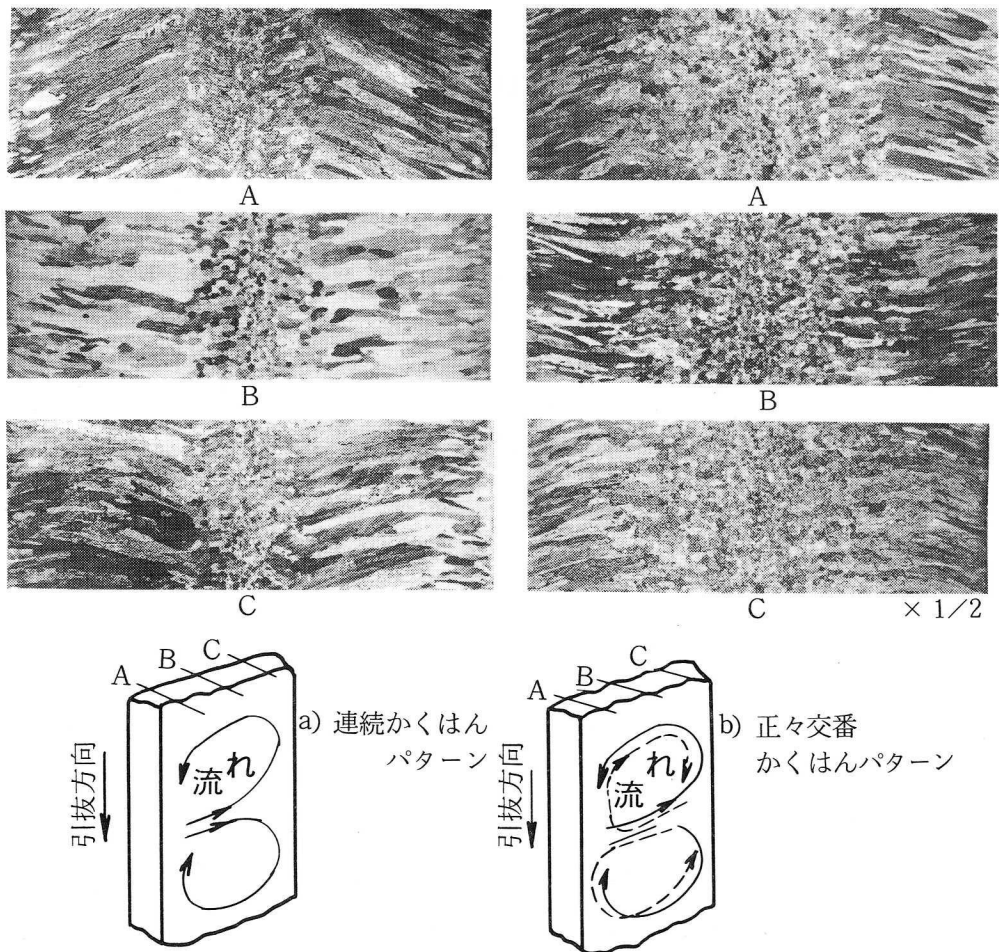


写真3-5 SUS430スラブ縦断面凝固組織におよぼすかくはんパターンの影響

浸漬ノズルによる溶鋼噴流の影響は、強かくはんの場合、かくはん流に押し戻され湯面下300mm程度であり、かくはん域は湯面下300mmから残溶鋼全域におよんでいることが推定される。

かくはんパターン正々交番の場合，上方向への流れは正々連続パターンに比較して弱く，浸漬ノズルによる噴流の影響は湯面下 600 mm 程度まで達していると推定される。下方向への流れは，等軸晶組織であったため測定不能であった。

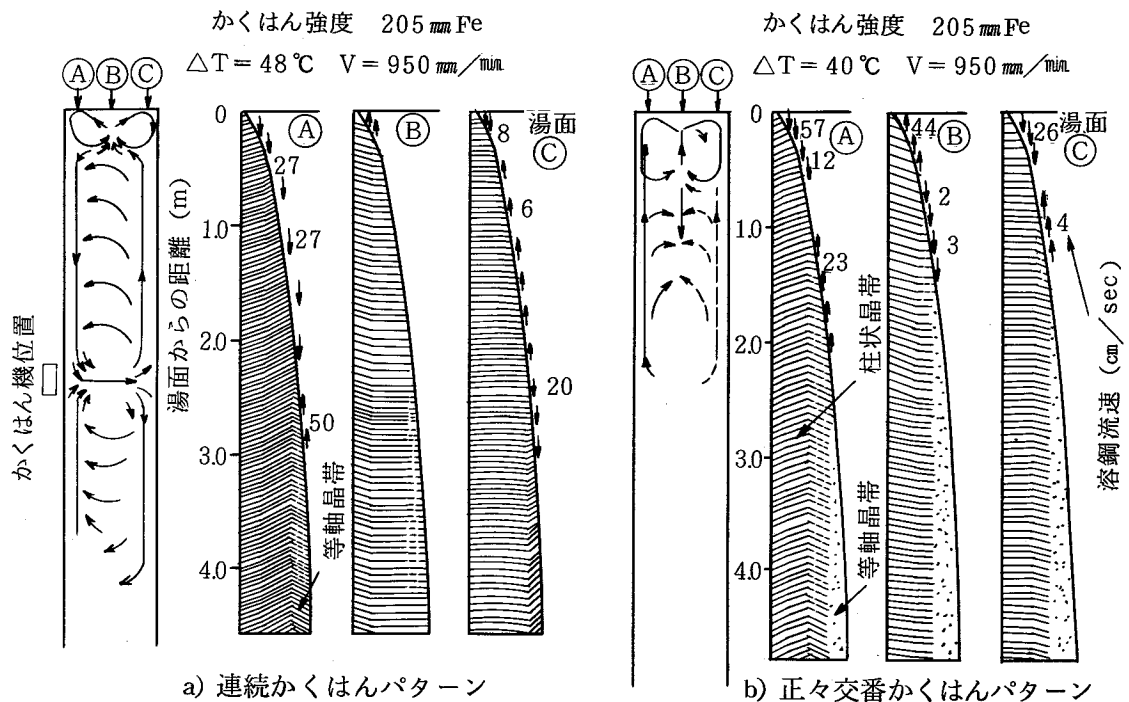


図 3-9 連続と正々交番かくはんパターンによる流動パターンおよび SUS 430 スラブの縦断面凝固組織の模式図

### 3.3.5 凝固組織微細化による SUS430 冷延鋼板のリッジ性の改善

電磁かくはん铸造した SUS430 スラブから冷延板を製造し，鋼板のリッジ性におよぼす凝固組織の影響を調査した。

#### 1) リッジ評価法

冷延鋼板幅方向中央よりサンプリングし，JIS 5 号試験片を作成し，圧延方向に引張試験機により 16% の永久伸びを与えて発生したうねり高さを粗度計で全幅測定し，最大うねり高さでリッジ性を評価した。

#### 2) リッジ性改善

リッジ性と等軸晶率との関係を図 3-10 に示す。等軸晶率が増大するにつれてリッジうねり高さは減少し，50% 以上の等軸晶率の場合，うねり高さの  $\bar{X}$ ， $\sigma$  ともに安定して小さくなった。鋼板リッジ性試験片の外観写真を，電磁かくはん材と無かくはん材を比較して，写真 3-6 に示す。

以上の結果，安定して鋼塊材と同等のリッジ性を確保するには，50% 以上の等軸晶率が必要であると考えられる。

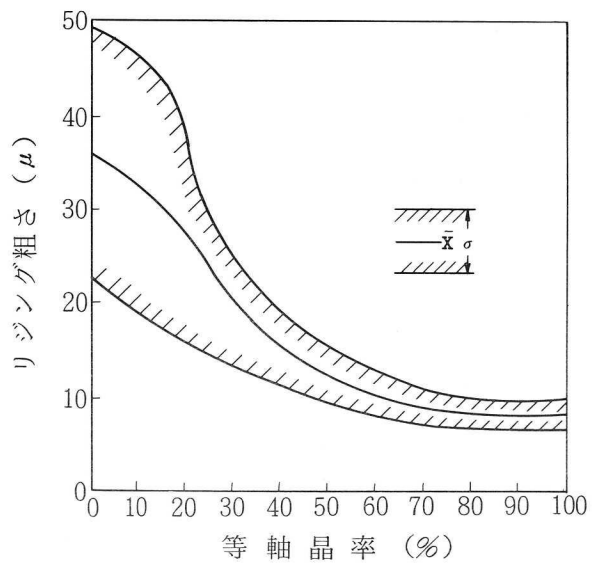
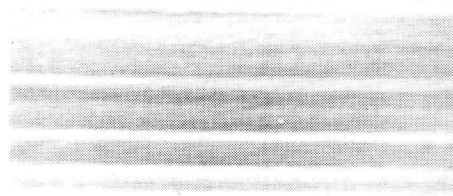
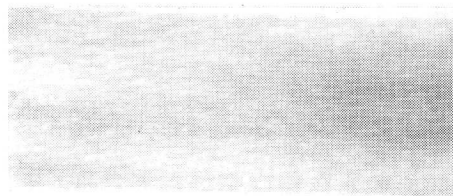


図 3-10 SUS430 スラブの等軸晶率とリジングとの関係



a) 無かくはん



b) かくはん ×1

写真 3-6 SUS430 鋼板に発生したリジング外観

### 3.4 オーステナイト系ステンレス鋼連続铸造スラブの凝固組織におよぼす電磁かくはんの影響

#### 3.4.1 凝固組織におよぼす電磁かくはんの影響

##### 1) 凝固組織形態

SUS304 および SUS316 の凝固組織を無かくはんとかくはんスラブを対比して写真3-7および3-8に示す。

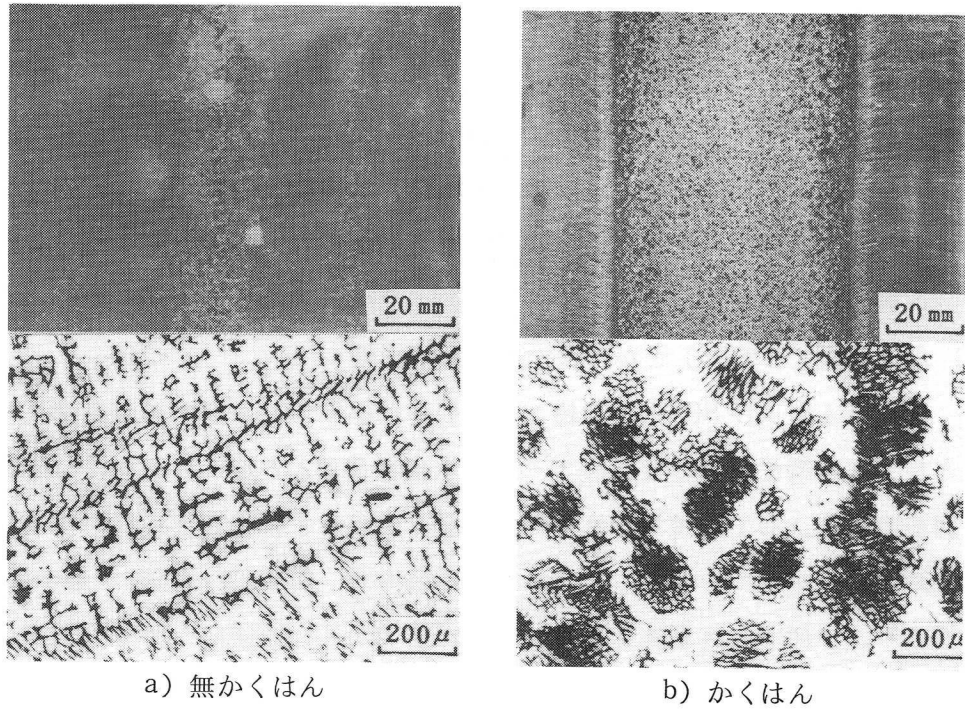


写真3-7 SUS304 連铸スラブの凝固組織

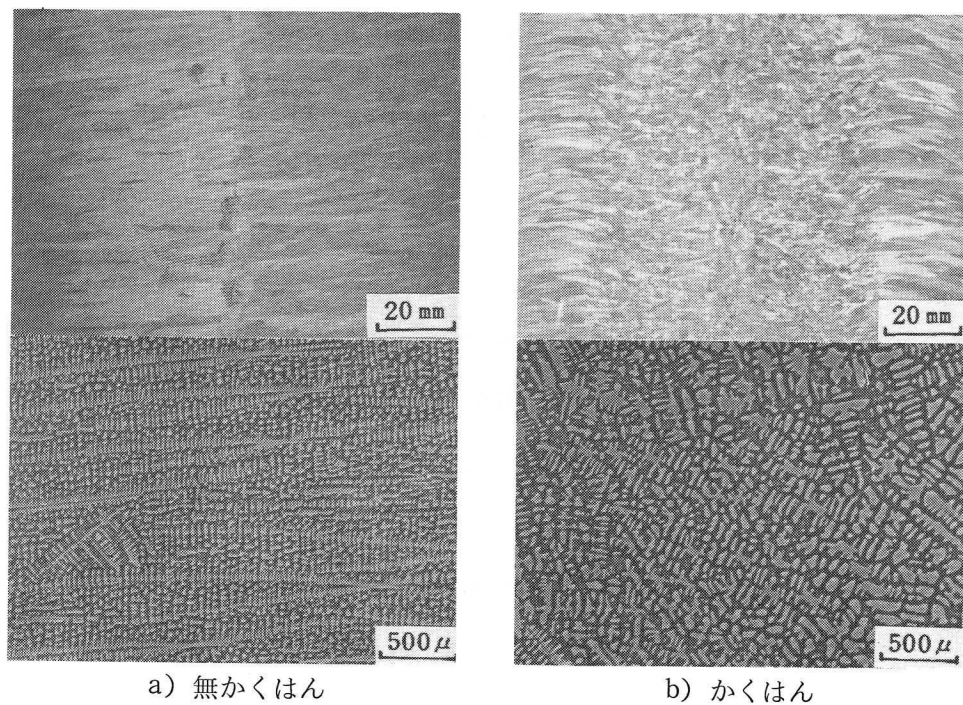


写真3-8 SUS316 連铸スラブの凝固組織

(1) SUS304系スラブ：無かくはん铸造の場合，表層から中心まで柱状デンドライトが成長し，スラブ中心部に一部粗大等軸デンドライトが生成しており，収縮孔も認められる。デンドライト幹に $\delta$ -フェライトが生成している。かくはん铸造の場合，かくはん機位置に相当する凝固シェル厚に，ホワイト・バンドが生成し，かくはん域内は完全等軸デンドライト組織を示し，かつ中心部収縮孔も消失している。 $\delta$ -フェライトは，等軸デンドライト幹に円形群状に生成している。

(2) SUS316系スラブ：無かくはん铸造スラブは，完全な柱状晶組織を示すのに対して，かくはん铸造スラブは，かくはん域内は完全な等軸晶組織を示し，かつかくはん域外に生成する柱状晶の幅も細くなっており，大幅な凝固組織の改善が達成された。

2) 過熱温度 ( $\Delta T$  °C) とかくはん機位置の影響

SUS304 および SUS316 連铸スラブの等軸晶率におよぼす過熱温度 ( $\Delta T$  °C) とかくはん機位置の影響を図3-11に示す。SUS316 連铸スラブは，無かくはん铸造の場合， $\Delta T > 10$  °Cでは等軸晶は全く生成せず，中心部まで柱状晶の成長した凝固組織を示すのに対して，かくはん推力  $H > 60$  mm Fe の電磁かくはんにより， $\Delta T = 20 \sim 50$  °Cの高温铸造においても，上部かくはんでは50~60%，また下部かくはんでは30~40%の等軸晶率が得られた。

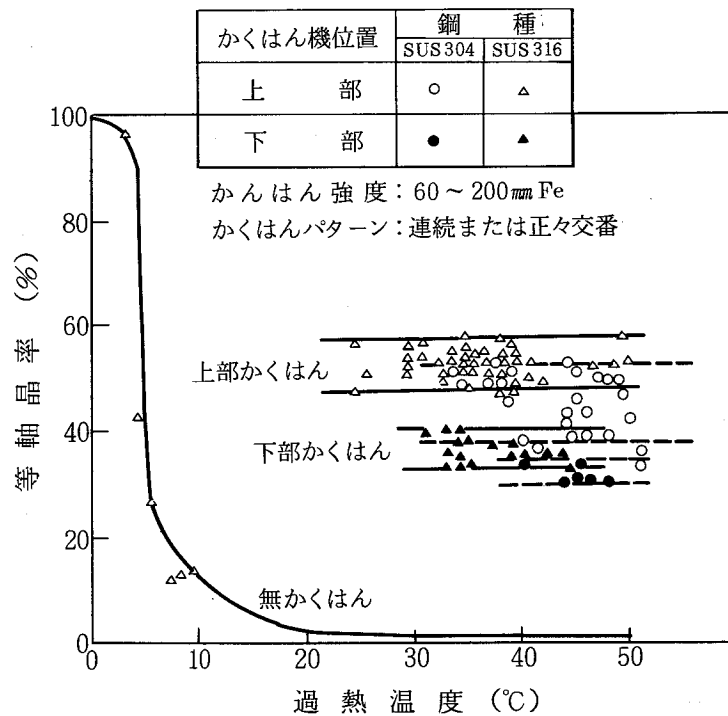


図3-11 オーステナイト系ステンレス鋼スラブの等軸晶率におよぼす過熱温度とかくはん機位置の影響

SUS304 連铸スラブは、SUS316 と同様に、かくはん推力  $H > 60 \text{ mm Fe}$  において、 $\Delta T = 35 \sim 55^\circ\text{C}$  の範囲で  $\Delta T$  の影響はほとんど認められず、上部かくはんで 40～50%、下部かくはんで 30～35% の等軸晶が得られた。

### 3) かくはん強度の影響

SUS304 と SUS316 連铸スラブの等軸晶率におよぼすかくはん強度の影響を図 3-12 に示す。上部かくはんにおいて、SUS304 はかくはん強度  $H > 40 \text{ mm Fe}$ 、SUS316 は  $H > 50 \text{ mm Fe}$  で、かくはん域内は完全等軸晶化した。かくはん強度が低い場合、ほとんど等軸晶化しないかあるいは粗大等軸晶が中心部に認められるのみであり、柱状晶から微細等軸晶に急激に変化するかくはん強度の臨界値が存在することが明らかになった。下部かくはんにおいて、かくはん強度  $160 < H < 200 \text{ mm Fe}$  の強いかくはんにもかかわらず、かくはん域のみ等軸晶化し、上部方向へのかくはん域の拡がり是非常に小さいことを示した。

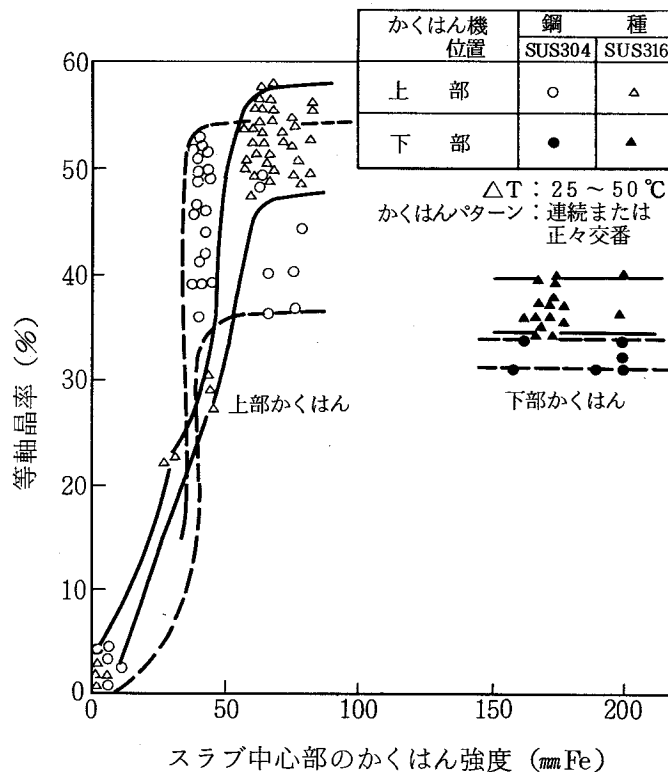


図 3-12 オーステナイト系ステンレス鋼スラブの等軸晶率におよぼすかくはん強度の影響

### 4) かくはんパターンの影響

図 3-13 に SUS316 スラブの等軸晶率におよぼすかくはんパターンの影響を示す。連続的に一方向かくはんを行なう正々連続かくはんとかくはん方向を一定時間ごとに逆転させる正々交番かくはんパターンの等軸晶率におよぼす影響は、ほとんど認められない。しかし、SUS316 スラブ断面の等軸晶率分布とかくはんパ

ターンとの関係を図3-14に示すように、正々交番パターンは等軸晶率が断面均一になるのに対して、正々連続かくはんパターンのスラブ等軸晶率は、スラブ両端で約15%の差異を生じており、かくはん流の衝突する側で等軸晶率が增大している。

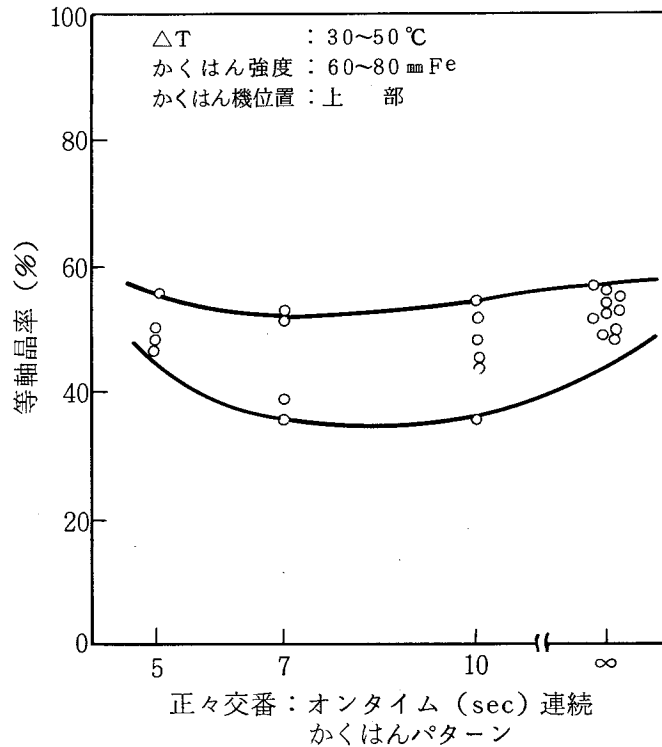


図3-13 SUS316スラブの等軸晶率におよぼす かくはんパターンの影響

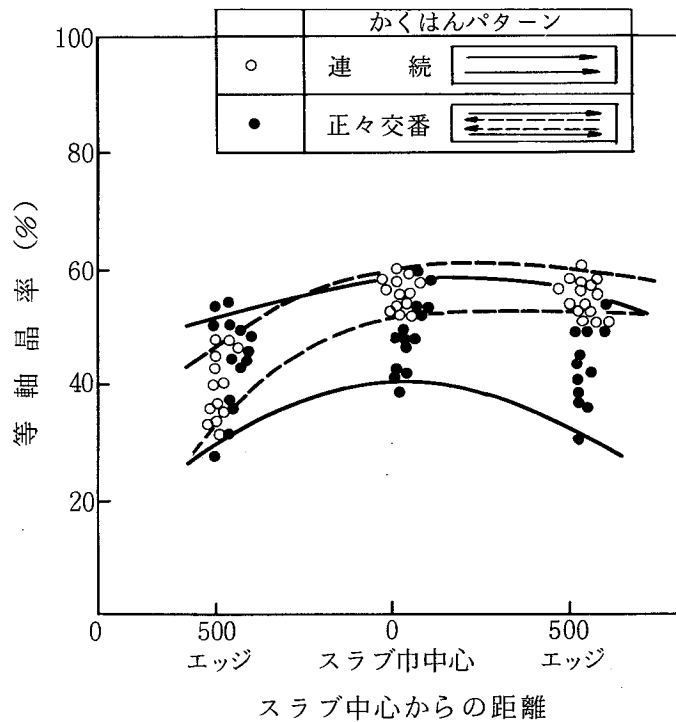


図3-14 等軸晶率の分布とかくはんパターンとの関係



### 3.4.2 偏析におよぼす電磁かくはんの影響

#### 1) ミクロ偏析

SUS304 と SUS316 電磁かくはんスラブのミクロ偏析挙動を、EPMA により調査した。EPMA の測定ビーム径は  $1\mu$  である。

(1) SUS304 ; SUS304 のミクロ偏析挙動を凝固組織と対比して写真 3-9 (a) に示す。SUS304 のミクロ偏析は、デンドライト軸では、Cr が最大 Ni が最小濃度を示し、樹間では Cr が最小、Ni が最大濃度を示し、デンドライト軸には  $\delta$ -Fe が析出し、Cr 富化 Ni 負化のミクロ偏析を形成している。

(2) SUS316 ; SUS316 のミクロ偏析挙動を写真 3-9 (b) に示す。SUS316 の Cr, Ni, Mo 濃度は、デンドライト軸で最小となり、樹間で最大となり、Cr, Ni, Mo は同一の偏析挙動を示した。SUS304 と異なり、SUS316 の  $\delta$ -Fe は樹間に析出しており、樹間に Cr と Mo の正偏析と Ni の負偏析が認められた。SUS316 スラブの  $\delta$ -Fe 相を除いた Cr, Ni, Mo の偏析度 ( $I_s$ ) を、無かくはんスラブと比較して図 3-15 に示す。

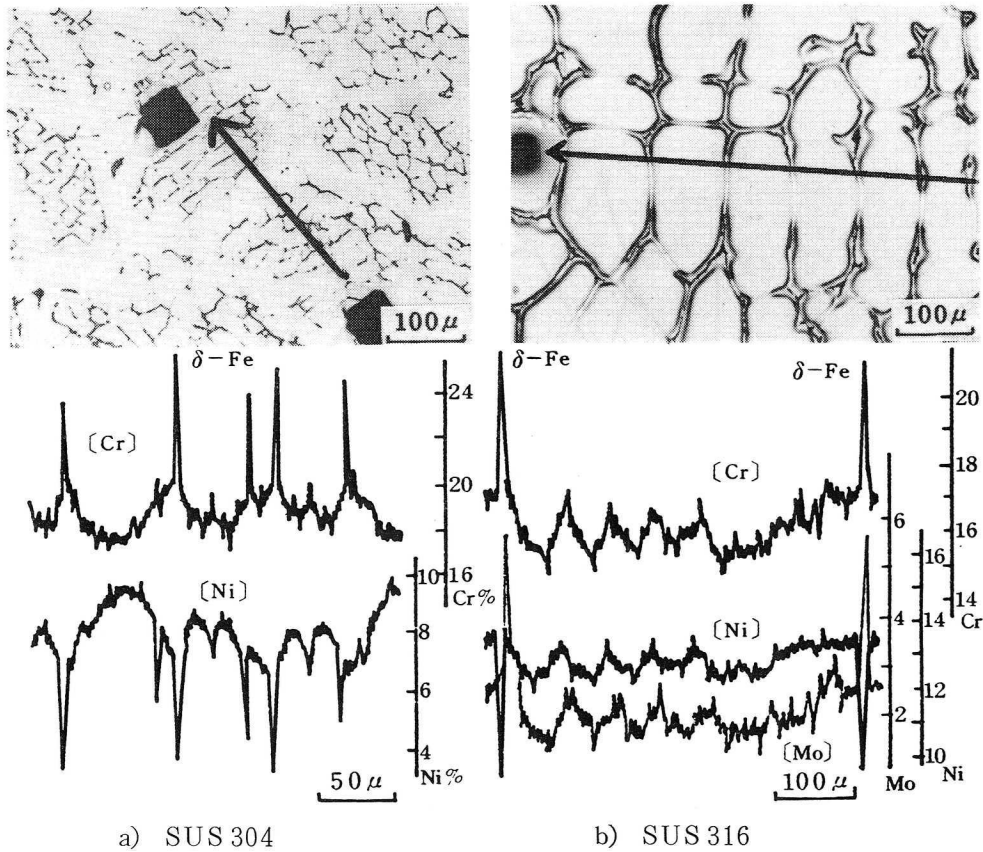


写真 3-9 SUS304 と SUS316 連铸スラブのミクロ組織と溶質分布

マイクロ偏析度を  $I_s = C_M / C_m$  で表した。

ただし、 $C_M$  : デンドライト樹間の最大元素濃度

$C_m$  : デンドライト幹の最小元素濃度 である。

マイクロ偏析度におよぼす電磁かくはんの影響、すなわち凝固組織の影響は認められず、等軸晶域と柱状晶域でのマイクロ偏析度は変わらず、Cr, Ni の偏析度は、1.1 ~ 1.2 で小さいが、Mo の偏析度は 2.0 - 2.5 を示した。

SUS304 と SUS316 のマイクロ偏析挙動の相違は、凝固形態の相違と密接に係り、 $Cr/Ni < 1.5$  の SUS316 の場合、 $Fe-Cr-Ni$  状態図から分かるように、初晶はオーステナイト ( $\gamma$ ) であり、Cr と Ni の平衡分配係数 ( $K_0$ ) は 1 以下である。一方、 $Cr/Ni > 1.5$  の SUS304 は、初晶は  $\delta$ -フェライトであり、 $K_{0Cr} > 1$ 、 $K_{0Ni} < 1$  となる。したがって、 $Cr/Ni = 1.5$  近傍を境界にして、同一成分偏析挙動を示す領域と、Cr と Ni の偏析傾向が逆転する領域に分けられる。<sup>72)</sup> SUS304 と SUS316 のデンドライトと  $\delta$ -フェライトの位置関係の逆転も凝固形態の相違により説明される。

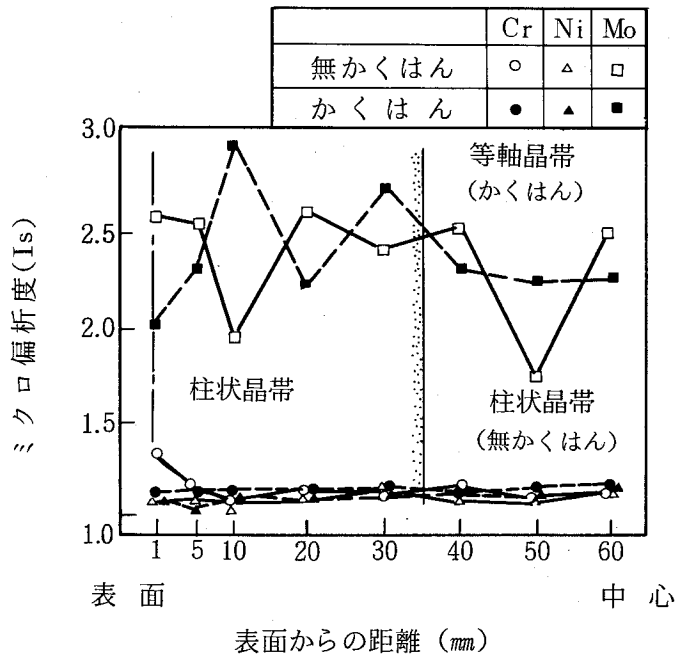


図 3-15 SUS316 スラブ断面のマイクロ偏析度

## 2) ホワイト・バンド

電磁かくはんスラブの凝固組織のかくはん位置にホワイト・バンドといわれる負偏析帯が存在する。ホワイト・バンドは、既に述べたように、溶鋼のかくはん流によって、固/液界面の濃化溶鋼が洗い出されて生成する負偏析帯であることはよく知られている。

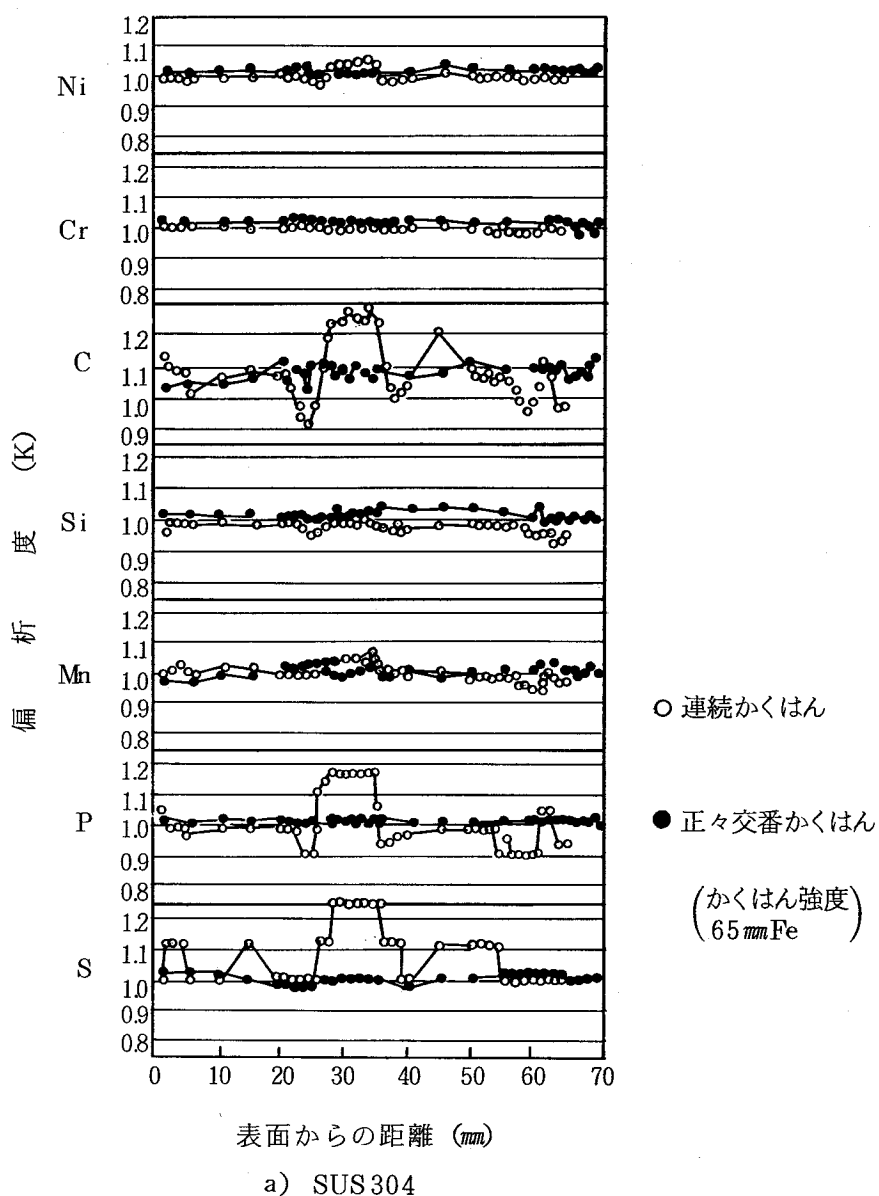


図 3-16 ステンレス鋼スラブのホワイトバンド部の偏析度

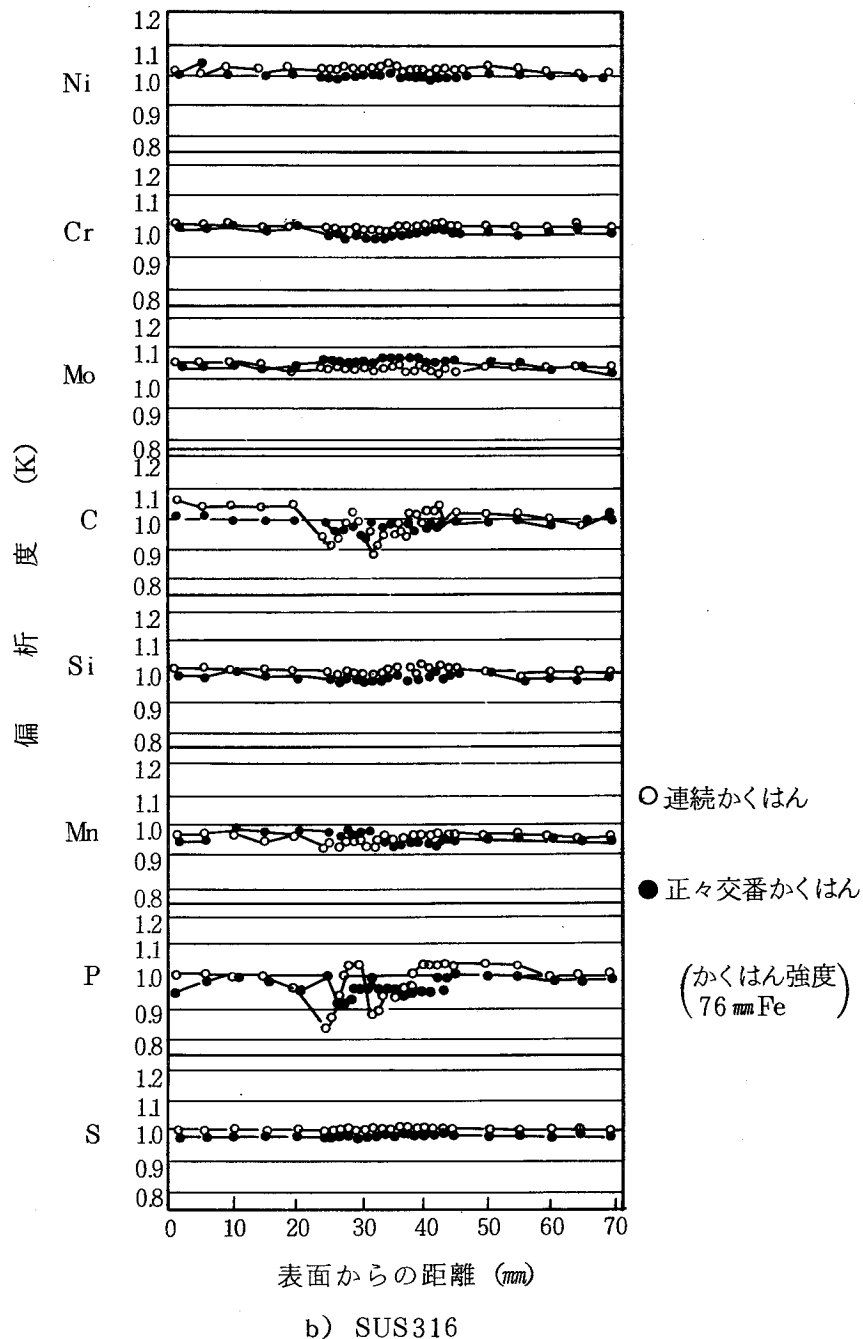


図 3-16 ステンレス鋼スラブのホワイトバンド部の偏析度

SUS304 および SUS316 電磁かくはんスラブ断面をエッチして、ホワイト・バンドを顕出させ、ホワイト・バンド近傍を 1 mm 間隔で切削粉を採取して化学成分分析を行ない、ホワイト・バンド部の負偏析状況を調査した結果を、図 3-16 (a) (b) に示す。負偏析度は、ホワイト・バンド部の化学分析値と取鍋分析値の比として表した。かくはんパターンが正々連続の場合、スラブが電磁かくはん機

コイル前面を通過する位置に相当する凝固厚み部分に、もっとも明瞭なホワイト・バンドが生成し、その内側では溶質元素の濃化が認められた。ホワイト・バンドのプロファイルは、W型を呈し、2本の負偏析帯が認められた。内側のホワイト・バンドは、かくはん溶鋼流のスラブ短辺からの反転流によるものと考えられる。かくはんパターンが正々交番の場合、数本の細いホワイト・バンドが生成するが、負偏析度は正々連続パターンと比較して軽度となり、かつ分散する。

ホワイト・バンド部の最大負偏析度とかくはん強度との関係を図3-17に示す。負偏析度はかくはん強度が大きくなるにつれて大きくなり、元素偏析傾向は $\gamma$ 中における平衡分配係数<sup>73)</sup>から推定される順序にほぼ一致している。

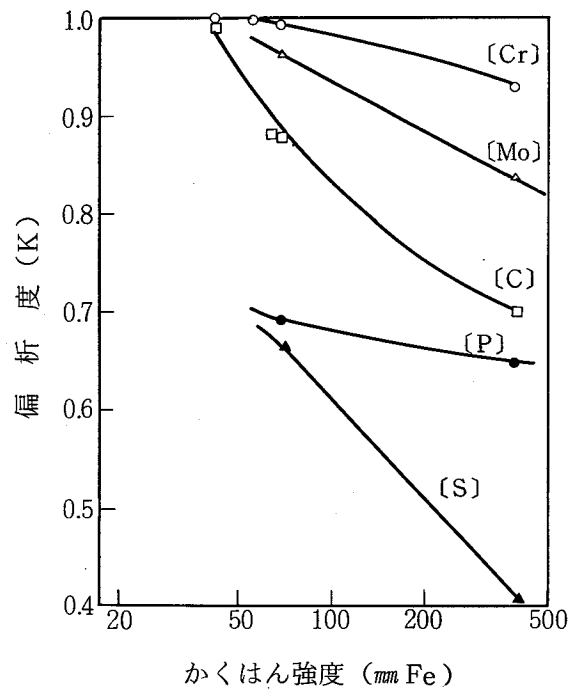


図3-17 ステンレス鋼スラブのホワイトバンド部の偏析度(K)とかくはん強度との関係

### 3.4.3 電磁かくはんによる厚板成品の品質向上

電磁かくはんによる厚板成品のマクロパターン改善効果を図3-18に示す。厚板マクロパターン評点は、センターパーティション・ライン、ホワイト・バンドおよび鑄造組織残存の観点から、写真3-10に示すA, B, CおよびDランクに分類した。

完全柱状晶組織からなる無かくはんスラブと比較して、30%以上の等軸晶を有するかくはんスラブより製造した厚板は、低圧下比においてもマクロパターンは消失し均一なマクロ組織が得られた。以上の結果、凝固組織微細化によって、低圧下比においても厚板成品のマクロ組織は均一となり、オーステナイト系ステンレス鋼スラブの厚板適用拡大が達成された。

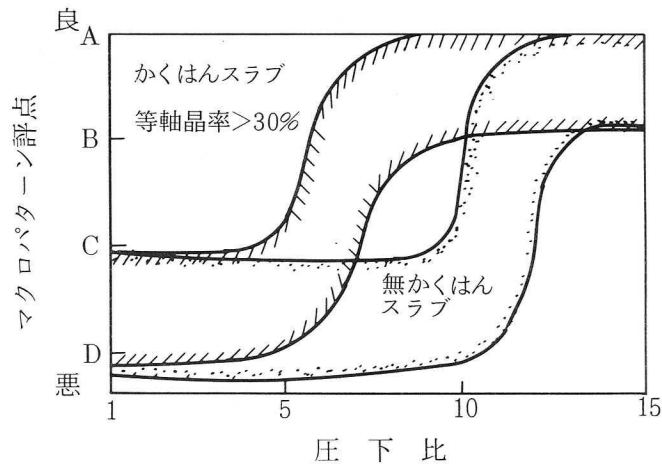


図 3-18 SUS316 連铸スラブから製造した厚板のマクロパターンにおよぼす電磁かくはんの効果

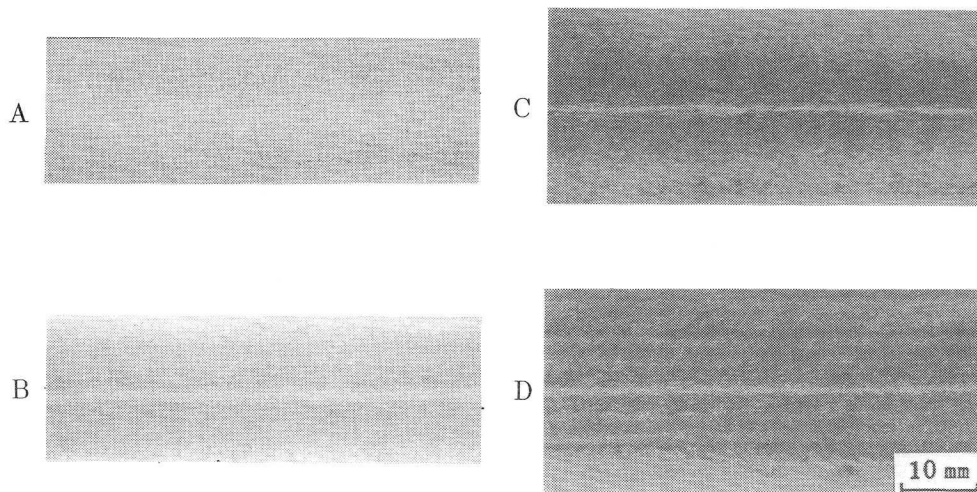


写真 3-10 オーステナイト系ステンレス鋼厚板のマクロパターン評点

### 3.5 結 言

フェライト系ステンレス鋼 SUS430 冷延鋼板のリッジング性およびオーステナイト系ステンレス鋼連铸スラブから製造した厚板のマクロパターンを、凝固組織微細化により改善することを目的として、連铸スラブの凝固組織におよぼす電磁かくはんの影響を明らかにした。

得られた結果は次のとおりである。

#### 1) フェライト系ステンレス鋼連铸スラブ

- (1) かくはん強度が増大するにつれて等軸晶域は拡大されるが、等軸晶化は溶鋼過熱温度( $\Delta T$ )の影響が大きく、高等軸晶率(60%以上)を得るには、 $\Delta T < 25^\circ\text{C}$ が必要である。
- (2) かくはんパターンの影響を調査した結果、正々交番パターンで最も高い等軸晶率が得られた。
- (3) かくはん機位置を降下させることによって $\Delta T$ の影響を緩和できるが、等軸晶率は低下する。
- (4) Ti 添加鋼に電磁かくはんを適用すると、 $[\text{TiN}]$ の核作用により等軸晶化過熱温度域は $\Delta T = 40^\circ\text{C}$ まで大幅に拡大され凝固組織も完全微細等軸晶が得られた。

以上の結果、高等軸晶率スラブが安定して得られるようになった。

- (5) 等軸晶率が増大するほどリッジング性は改善され、50%以上の等軸晶率で鋼塊材と同等のリッジング性が安定して得られた。

#### 2) オーステナイト系ステンレス鋼連铸スラブ

- (1) オーステナイト系ステンレス鋼連铸スラブの凝固組織は、過熱温度 $20^\circ\text{C}$ 以上の高温铸造においても、かくはん推力 $60\text{ mm Fe}$ 以上の電磁かくはんにより、かくはん域内が等軸晶組織となり、等軸晶率30%以上のスラブが安定して得られた。
- (2) 電磁かくはんスラブに生成するホワイト・バンド(負偏析帯)の負偏析度は、かくはん推力が増大するにつれて顕著になるが、かくはんパターンを正々交番にすることにより分散化すると同時に軽減できる。
- (3) 等軸晶率30%以上を有するスラブから製造した厚板は、低圧下比においても均一な断面マクロ組織が得られ、適用板厚は大幅に拡大された。

## 第 4 章

### ステンレス鋼連続鑄造ブルームの 表面品質の改善



## 第 4 章 ステンレス鋼連続鋳造ブルームの表面品質の改善

### 4.1 緒 言

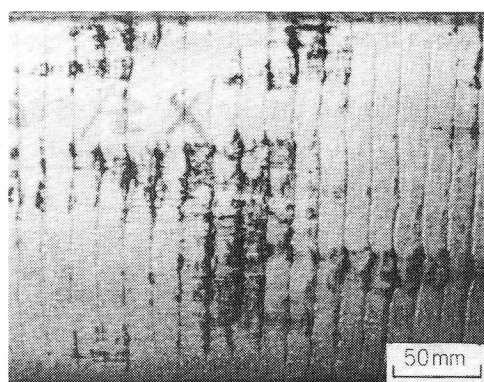
オイル・キャスト<sup>74)</sup>連鋳鋳片表面には、潤滑油に起因する浸炭が発生することが、高速度鋼ビレット<sup>75)</sup>、0.05% C - 3% Si 鋼スラブおよび 18 Cr - 8 Ni ステンレス鋼<sup>76,77)</sup>で認められており、浸炭防止対策として、パウダー・キャストを行なうとよいといわれている<sup>76)</sup>。しかし、連続鋳造パウダーは、一般に数%の炭素微粒子を含有する<sup>78)</sup>。炭素含有パウダーを用いてステンレス鋼あるいは電磁鋼を鋳造する場合、鋳片表面浸炭が発生し、手入歩留の低下および成品表面品質を悪化させ問題である。

著者は、ステンレス鋼連鋳鋳片の表面浸炭を完全に防止することを目的に、パウダー中の炭素粒子の機能を明らかにし、その結果に基づき、炭素粒子を含まない連鋳フラックス・パウダーを開発した。

### 4.2 ステンレス鋼連鋳ブルームの表面浸炭の実態

#### 4.2.1 酸洗したブルームの表面性状および局部浸炭

表 4 - 1 に示す鋳造条件により鋳造した SUS304 (18 Cr - 8 Ni) 210 φ ブルームの酸洗後表面性状外観を写真 4 - 1 に示す。酸洗ブルーム表面に黒色部が見られ、黒色部に残留付着した粉末を採取して X 線回折により同定した結果、この粉末は  $Cr_7C_3$  と  $Cr_{23}C_6$  クロム炭化物であることが判明した。クロム炭化物を伴う局部浸炭部 (黒色部) はオッシレーション・マークを基点にしてブルーム・ボトム方向 (鋳造方向) に発生し、ブルーム・トップ方向で浸炭が停止しているのが特徴的である。



← 引抜方向

黒色部分；浸炭部

写真 4 - 1 SUS304ブルームの酸洗表面性状

写真4-2(a), (b)にオッシレーション・マーク部断面マクロ組織, ミクロ組織およびEMXによる[C]分析結果を示す。オッシレーション・マーク部には, 300 ~ 500  $\mu$ の深さの網目状クロム炭化物析出層が発生し, さらに深さ1.0 mmまで,  $\delta$ -フェライトが消失しオーステナイト一相の浸炭層が存在している。

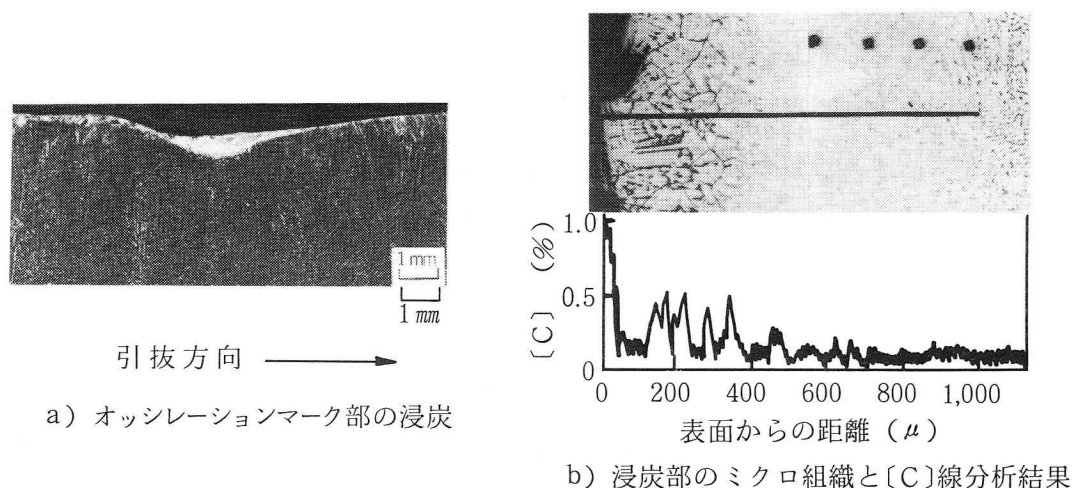


写真4-2 SUS304 210 mm  $\phi$  ブルーム浸炭部のマクロ組織とミクロ組織

#### 4.2.2 化学分析によるブルーム表面浸炭深さおよび浸炭量

表4-1の鑄造条件により鑄造したSUS304・210 mm  $\phi$  ブルームの表面から0.5 mm づつ切削サンプリングして[C]分析を行ない表面浸炭深さおよび浸炭量を調査した結果を図4-1に示す。ブルーム肌下2.0 mmの深さまで浸炭が認められ, 浸炭量は, 肌下0.5 mmで0.020 ~ 0.045 %, 肌下2.0 mmで0.008 %以下である。

表4-1 SUS304 210 mm  $\phi$  ブルームの鑄造条件とパウダー組成

鑄造条件		パウダー組成 (%)										消費量 (kg/T)
引抜速度	鑄造温度	炭素源 (%)			母剤粒子							
		カーボンブラック	微粉コークス	炭酸ソーダ中の[C]	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sup>+</sup>	F <sup>-</sup>		
1,200 mm/min	1,480 ~1,500°C	2.0	3.0	1.0 ~ 1.5	33.6	30.5	3.6	2.0	9.1	7.4	0.8	

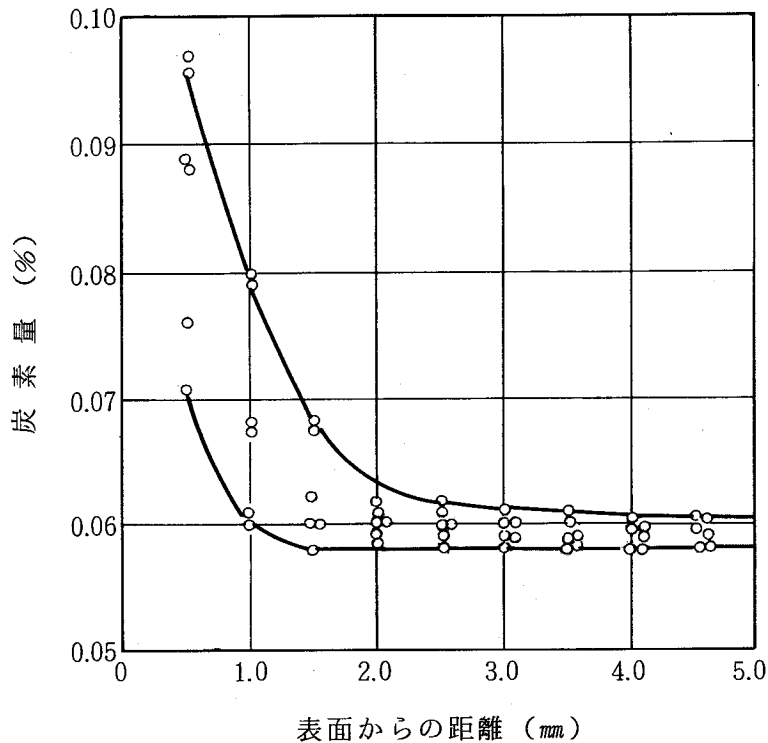


図 4-1 ステンレス鋼連铸ブルームの表面浸炭 (SUS304, 210mm $\phi$ )

### 4.3 連铸パウダー中炭素粒子の機能および浸炭機構

#### 4.3.1 連铸パウダー中の炭素粒子の機能

##### 1) 連铸パウダーの構成

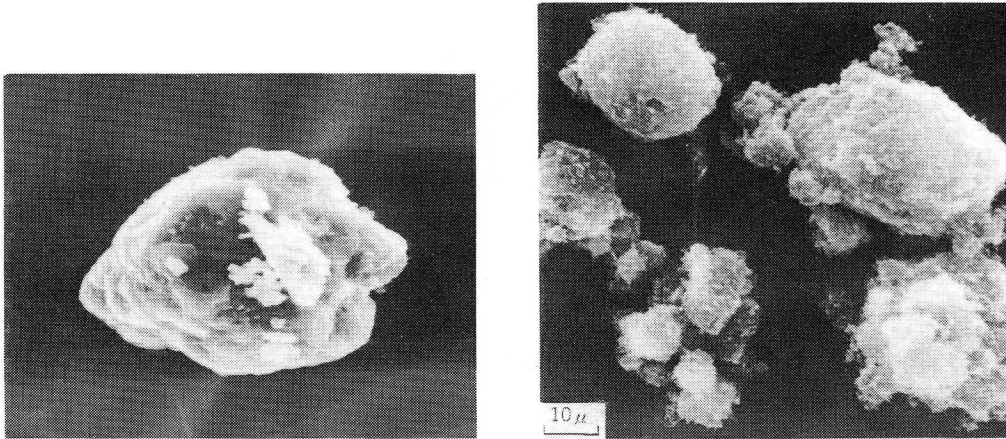
従来使用している連铸パウダーの組成および炭素源は表 4-1 に示したように、 $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  を母剤とし、 $\text{NaF}$ ,  $\text{AlF}_3$  をフラックスとし、5%の炭素粒子を骨材として混合した粉末である。全炭素量は、6.0~6.5%であり、その内訳はカーボンブラック 2%、コークス微粉 3%および母剤原料から 1.0~1.5%である。写真 4-3(a), (b) に母剤と母剤にカーボンブラックを添加したパウダー粒子の走査電顕像を示す。カーボンブラックが、母剤粒子の表面を完全に覆っている様子がわかる。

##### 2) 連铸パウダーの溶融特性におよぼす炭素量の影響

###### (1) 鑄型内におけるパウダーの溶融過程

鑄型内における連铸パウダーの溶融プロセスのモデル実験を行なった。鉄ルツボ (40 $\phi$  × 120 mm) を、高周波誘導加熱により、1400 $^{\circ}\text{C}$  に加熱し、その中に、炭素量を種々変えて製造した 80 g のパウダーを投入し、3 mm 間加熱後冷却し、鉄ルツボの縦断面を観察した。写真 4-4(a), (b) に、連铸パウダーの溶融

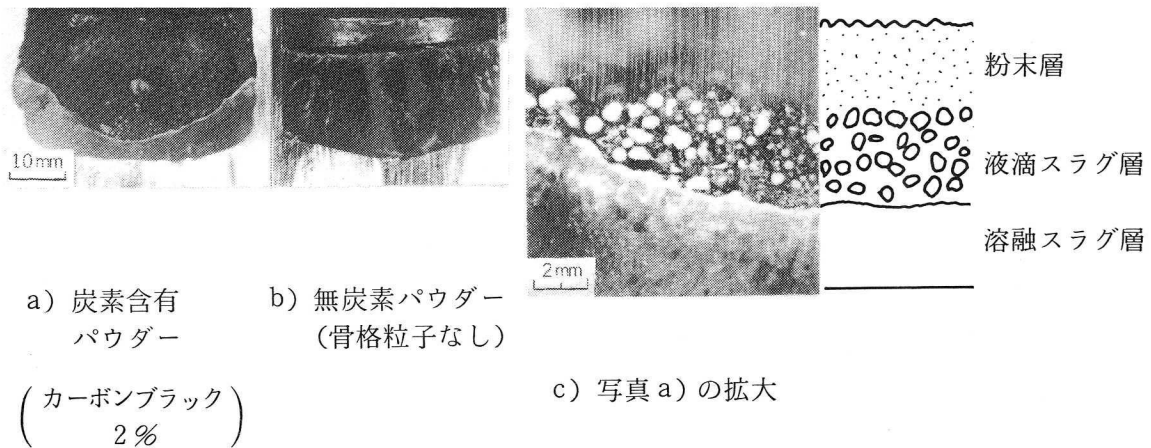
過程におよぼす炭素量の影響を示す。炭素源中カーボンブラック 1.0 %以下のパウダーは、完全に溶融しているのに対して、カーボンブラック 1.5 %以上のパウダーは、鉄片に接した側は完全に溶融しているが、大気側は粉末のままであった。そして、溶融スラグと粉末層の中間層は、写真 4-4(c)に拡大して示すように、大きな粒子は溶けているが、その周囲を炭素粒子が覆い、溶融粒子の凝集を抑制していることが観察された。



a) 母剤粒子

b) カーボンブラック(骨格粒子)で覆われた母剤粒子

写真 4-3 パウダーの走査型電顕像



a) 炭素含有パウダー

b) 無炭素パウダー(骨格粒子なし)

c) 写真 a) の拡大

(カーボンブラック 2%)

写真 4-4 パウダーの溶融過程

(2) 溶融速度におよぼす炭素量の影響

内径 145  $\phi$  MgOルツボの高周波溶解炉で、SUS304 20 kgを溶解し、温度 1500  $^{\circ}$ Cに一定保持した湯面に、炭素量を種々変えて製造したパウダーを100 g添加した。そして、パウダーの完全溶融時間を測定し、パウダー溶融速度におよぼす炭素量の影響を調査した。その結果を、図 4-2 に示す。パウダー中に含有される炭素質の中で、溶融速度調節機能骨格作用を有するのは、主としてカーボンブラックであり、カーボンブラックが増加するにつれて、パウダー溶融完了時間（溶融速度の逆数）は、長くなった。

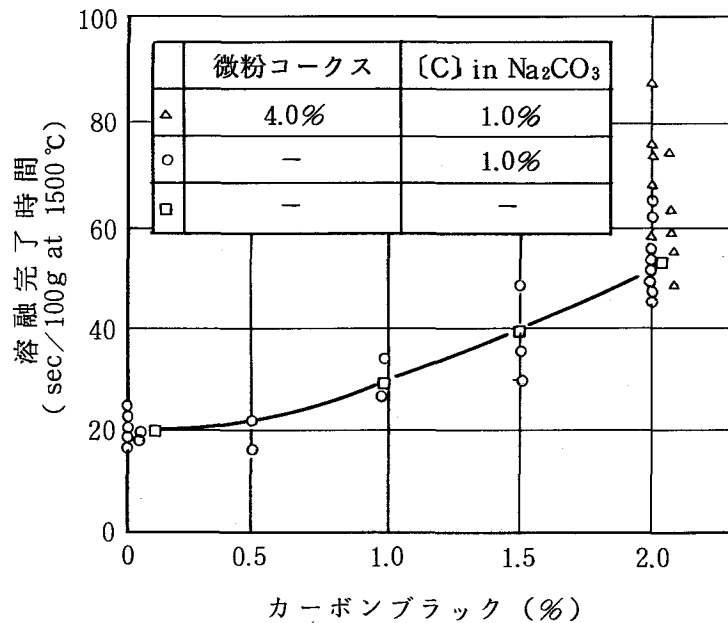


図 4-2 パウダーの溶融速度におよぼすカーボンブラックの影響

(3) 炭素粒子の機能および最小必要量

佐藤<sup>78)</sup>は、母剤とフラックスのみからなるパウダーを、鋳型内湯面に添加すると、湯面においてすべてパウダーが急速に溶融してしまい、表面からの輻射冷却により凝固皮膜を形成し、焼結粒が浮遊し、その結果、捲き込み、肌荒れ、ブリードなどの表面欠陥を生成するので、連鋳パウダーは、湯面のスラグ層がつねに断熱性の粉末層で覆われたスラグ層粉末2層を構成する必要があることを指摘している。パウダー中の炭素粒子の機能は、母剤粒子を完全に覆い、溶融スラグ粒子の接触、凝集を抑制し、溶融速度を調節すること（骨格作用）であることが、パウダーの溶融過程および溶融速度と炭素量との関係から明らかとなった。

必要炭素粒子量は、骨格粒子（炭素粒子）が母剤粒子表面を完全に覆うことができる量(W)と考えると、母剤粒子径(R)/骨格粒子径(r)比に依存し、図4-3に示すように、R/rを大きくすることによって、炭素量を減少させる可能性がある。

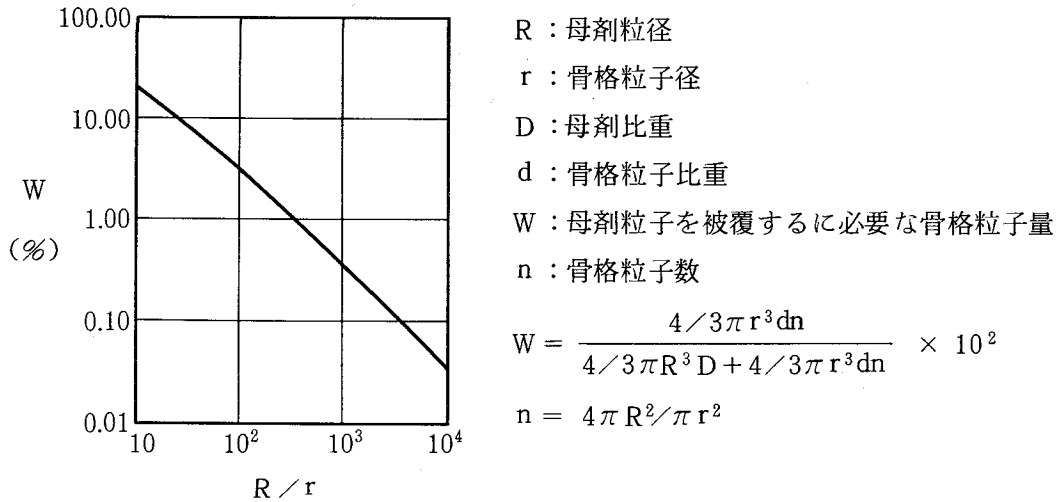


図4-3 WとR/rとの関係

#### 4.3.2 浸炭の機構

写真4-4(c)に示したパウダー溶融モデルサンプルから、粉末層、中間層およびスラグ層別に炭素分析した結果を図4-4に示す。また、炭素含有量の異なるパウダーの実操業中に鑄型から採取したスラグ中の炭素量を図4-5に示す。パウダー溶融過程において、パウダー中の炭素粒子は、スラグ上部に集まり、スラグ-粉末層境界に、炭素濃化層を形成している。

鑄型内湯面上の溶融スラグ中の炭素量は、パウダー中の炭素量に無関係に、0.1~0.4%の低値であり、これはCaO/SiO<sub>2</sub> = 1.1スラグの炭素溶解度が低いことを示している。したがって鑄型-鑄片間に溶融スラグのみが流れ込む正常な鑄造時には表面浸炭は起り得ないと考えられる。

浸炭が発生するためには、パウダー層と溶融スラグ層の中間に生成する炭素濃化層が鑄型-鑄片間にまきこまれるかあるいは凝固シェルと接触する必要がある。

写真4-1に示したように、表面浸炭はオキシレーション・マークを基点にして、鑄片ボトム側に発生し、鑄片トップ側で停止している。

荒木<sup>79)</sup>らは、SUS430 (17 Cr) スラブの表面浸炭と湯面上昇速度との関係から、表面浸炭は湯面上昇時に炭素濃化層を鑄型-鑄片間にまきこむことによって発生し、引抜かれて湯面が低下すると浸炭が停止する機構を提出している。

SUS304 ブルームの表面浸炭も、上述の浸炭機構により、その特徴をよく説明できる。

さらに、もう一つの浸炭機構としては、メニスカスシェルと炭素濃化層との接触が考えられる。鑄型振動が上昇運動のとき、メニスカスシェルの可撓性が不良の場合に、メニスカスシェルが湯面を越えて引き上げられ、湯面から突出した形状を呈し、炭素濃化層に接触する結果、オッシレーションマーク部に、浸炭が発生すると考えられる。

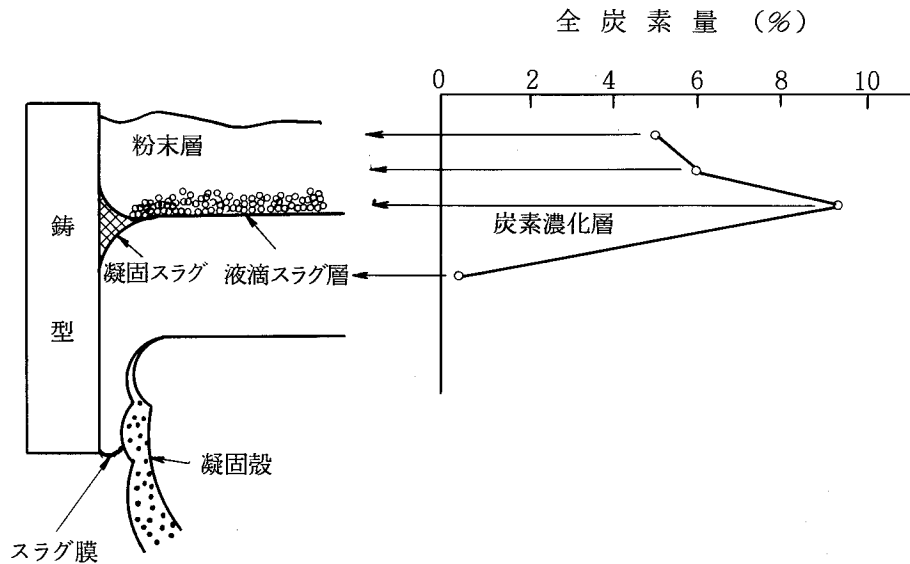


図 4-4 連続鑄造中のパウダー溶融状況と炭素の分布

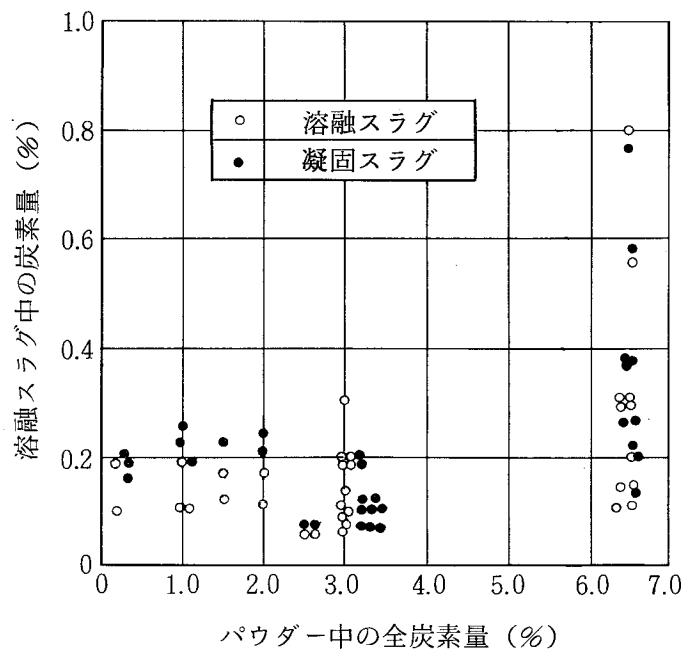


図 4-5 パウダー中の全炭素量と溶融スラグ中の炭素量との関係

浸炭防止のために、鑄造作業上留意すべきことは、湯面変動あるいは鑄型内をかきまぜることによる炭素濃化層の鑄型-鑄片間への押込みを避けることである。

#### 4.4 無炭素パウダーの開発

##### 4.4.1 炭素粒子以外の骨格粒子の選択

###### 1) 各種窒化物および酸化物微粒子のルツボ試験による選別

連鑄パウダーの熔融速度調節機能を有する粒子すなわち骨格粒子としては、現在カーボンブラックあるいはコークス粉<sup>78)</sup>のような炭素質粒子のみが知られている。骨格粒子として具備すべき特性は、明確ではないが、その作用から考えて、a) 熔融スラグとの反応性が小さい、b) 高融点物質である、c) 微粒子であることを一応の基準にして、8種類の窒化物と11種類の酸化物について、ルツボ試験により、

表 4-2 るつぼ実験による骨格粒子の選択

	骨格粒子		るつぼ実験結果			
	組成	添加量	融点	焼結性	ガス発生	評価*
窒化物	BN	1~5%	1,020	弱	中	○
	AlN	"	1,030	中	強	×
	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	"	1,020	弱	強	△
	TiN	"	1,040	弱	強	△
	Cr <sub>2</sub> N	"	1,060	中	強	×
	MnN	"	1,030	中	弱	×
	Fe <sub>4</sub> N	"	1,080	強	弱	×
	ZrN	"	1,080	中	強	×
酸化物	MgO	"	1,030	強	弱	×
	Mg <sub>3</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub>	"	1,030	"	"	×
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	"	1,030	"	"	×
	SiO <sub>2</sub>	"	1,030	"	"	×
	CaO	"	1,030	"	"	×
	TiO <sub>2</sub>	"	1,030	"	"	×
	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	"	1,030	"	"	×
	FeO	"	1,030	"	"	×
	NiO	"	1,030	"	"	×
	ZnO	"	1,030	"	"	×
BaO	"	1,030	"	"	×	

\* ○:良    ×:悪



パウダーの焼結性、発泡性および融点変化の観点から選別した。その結果をまとめて表4-2に示す。

なおルツボ試験方法は、次のように行なった。表4-1に示したパウダー母剤に、各種粒子を1~5%添加混合したパウダーを、フリケンタイトルツボ(7mm $\phi$ ×17mm H)に自然充填し、大気雰囲気エレマ電気炉で、加熱温度900~1200℃、加熱時間10minの条件で加熱後空冷し、ルツボ縦断面を観察した。パウダー融点はルツボ縦断面のマイクロ観察により一相となった温度とした。

窒化物粒子：BN粒子添加パウダーは、焼結性および発泡性も小さく炭素粒子添加パウダーに類似した様相を呈した。Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、TiN粒子添加パウダーは、焼結性は小さいが、発泡性が大きく、その他のパウダーは焼結性および発泡性とも大きかった。

酸化物粒子：酸化物粒子添加パウダーは、いずれも母剤熔融状況を変えず、焼結性が大きかった。

## 2) BN粒子の骨格作用

本実験に供したBN粒子の性状を、黒鉛<sup>81)</sup>と比較して表4-3に示す。

本試験に使用したBN粒子は、高度に結晶化が進んだもので高純度であり、かつ粒径1 $\mu$ 以下が57%を占める微粒子である。

BNは、黒鉛<sup>82)</sup>に類似した結晶構造および物理的性質を有している。

図4-6に、パウダー熔融速度におよぼすBN粒子の影響をカーボンブラックの影響と比較して示す。BN粒子は、カーボンブラックと同程度の熔融速度調節機能すなわち骨格作用を有し、炭素質粒子以外の骨格粒子として使用可能であると考えられる。

粒子径40~50 $\mu$ の母剤に、骨格粒子としてBN粒子2.0%添加混合したパウダーの走査電顕像を、写真4-5に示す。

写真4-3(b)に示した炭素含有パウダーと同様に、母剤がBN粒子により完全に覆われている様子が認められる。

表4-3 BN粉末の物理的性質<sup>81)</sup>

物質	結晶構造	比重	粒径( $\mu$ )	融点(°C)	純度
窒化ほう素(BN)	六方晶	2.26	0.5~3	2,000 昇華	> 99.5
黒鉛(C)	六方晶	2.52	—	3,650	—

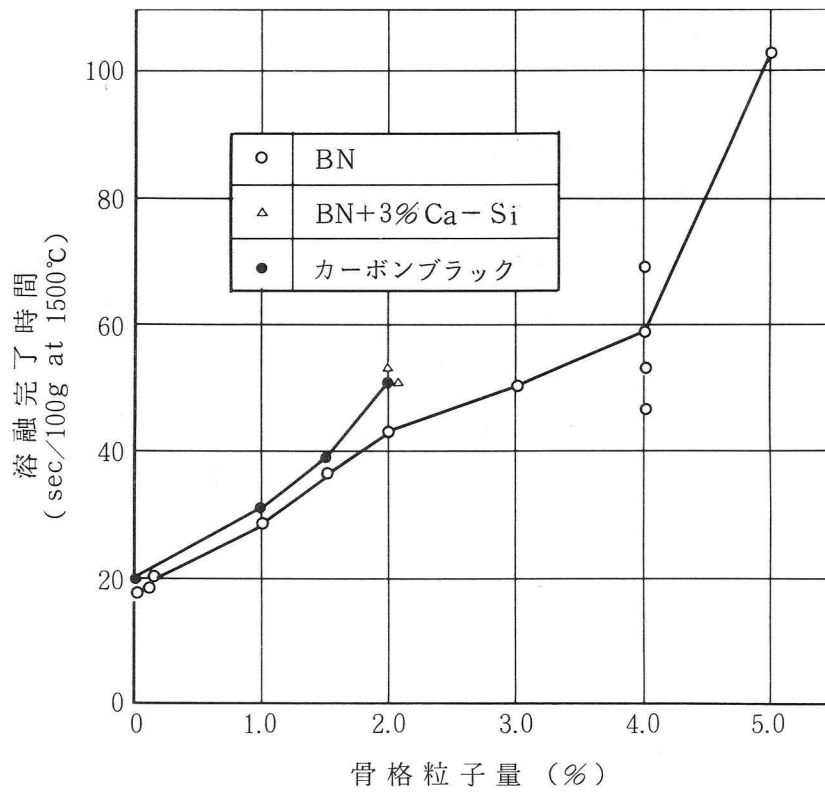


図 4-6 パウダーの溶融速度におよぼす BN 粒子とカーボンブラックの効果比較

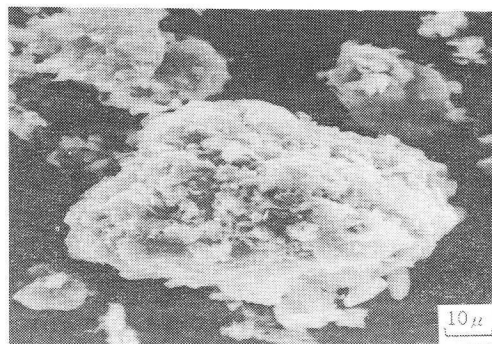


写真 4-5 BN 含有パウダーの走査型電顕像

4.4.2 BN粒子を骨格成分とする無炭素パウダーの基本成分設計と熔融特性の改善

1) パウダー-熔融速度におよぼす母剤粒子径/BN粒子径比の影響

表4-1に示す成分の粉末原料を、熔融点直下で、焼成し、冷却後団塊を粉碎篩別して、粒径の異なる母剤を試作した。この母剤に、BN粒子を添加混合して前述と同様の方法により、熔融速度におよぼす母剤粒径、母剤粒子径/BN粒子径比の影響を調査した。その結果をまとめて図4-7に示す。

骨格粒子を含まない母剤のみの熔融速度は母剤粒径が大きくなるにつれて、小さくなり、粒径50~60μの母剤に比較して、粒径1.0~1.5mmの母剤の熔融速度は約2/3になっている。

また母剤粒子径/BN粒子径比が大きくなるにつれて、同一の熔融速度を得るのに要するBN粒子量は、減少する。

骨格粒子の熔融速度調節機能は、母剤粒子の接触と熔融凝集を防げるものであるから、必要骨格粒子量は、母剤粒子径/骨格粒子径比に依存すると考えられる。

図4-7に、母剤表面を完全に覆うに要する計算必要骨格粒子量(W)と炭素粒子含有パウダーと同一熔融速度を得るに要するBN粒子量(w)とを比較して示す。Wとwは一致せず、連铸パウダー中の最適骨格粒子添加量については、母剤および骨格粒子の形状、比表面積などを考慮してさらに検討する必要がある。

パウダー種類	母剤粒子		骨格粒子(w%)		R/r	W(%)	w/W	熔融速度 (g/min)		
	形状	粒径(mm)	カーボンブラック(%)	BN(%)				100	200	300
PC <sub>0</sub>	粉末	0.05~0.06	—	—	—	—	—	—	—	—
PC <sub>1</sub>			1.5	—	1000	0.36	4.10	■	■	■
PB <sub>1</sub>		—	1.5	50	6.00	0.25	▨	▨	▨	
F <sub>1</sub> B <sub>0</sub>	顆粒	0.1~0.5	—	—	—	—	—	—	—	—
F <sub>1</sub> B <sub>1</sub>			—	1.0	300	1.17	0.86	▨	▨	▨
F <sub>2</sub> B <sub>0</sub>		0.5~1.0	—	—	—	—	—	—	—	—
F <sub>2</sub> B <sub>1</sub>			—	0.5	750	0.48	1.04	▨	▨	▨
F <sub>3</sub> B <sub>0</sub>			—	—	—	—	—	—	—	—
F <sub>3</sub> B <sub>1</sub>		1.0~1.5	—	0.4	1250	0.29	1.38	▨	▨	▨

$$R/r = \frac{\text{母剤粒子径}}{\text{骨格粒子径}}, \quad W: \text{図4-3から計算した骨格粒子量}$$

図4-7 パウダーの熔融速度におよぼす母剤粒子径と骨格粒子量の影響

## 2) 溶融特性の改善

### (1) 融点低下の防止

図4-8に、ルツボ試験により求めたBN粒子添加によるパウダー融点低下状況を示す。BN粒子は、加熱温度が上昇するにつれて、

$2\text{BN} + 3/2\text{O}_2 \rightarrow \text{B}_2\text{O}_3 + \text{N}_2\uparrow$ の酸化反応によって $\text{B}_2\text{O}_3$ を生成し、 $\text{B}_2\text{O}_3$ がフラックス成分として作用して融点低下を招くことが、BN粒子の高温酸化物のX線回折結果を示す図4-9から判明した。なお図4-9のBN粒子の高温酸化実験は、BN粒子をルツボに入れて $1000 \sim 1200^\circ\text{C}$ の温度で、大気中10分間保持後X線回折に供した。

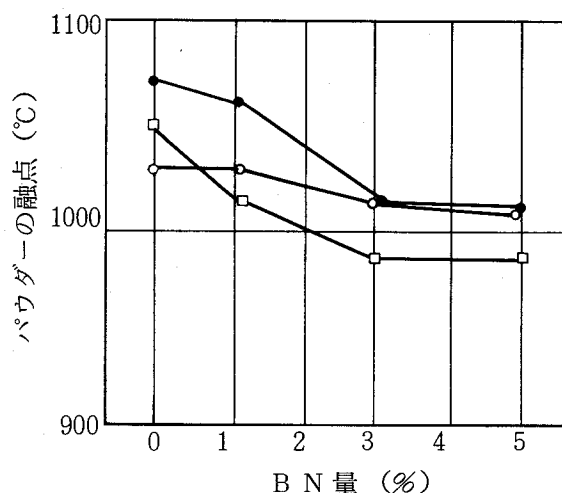


図4-8 パウダーの融点におよぼすBN量の影響

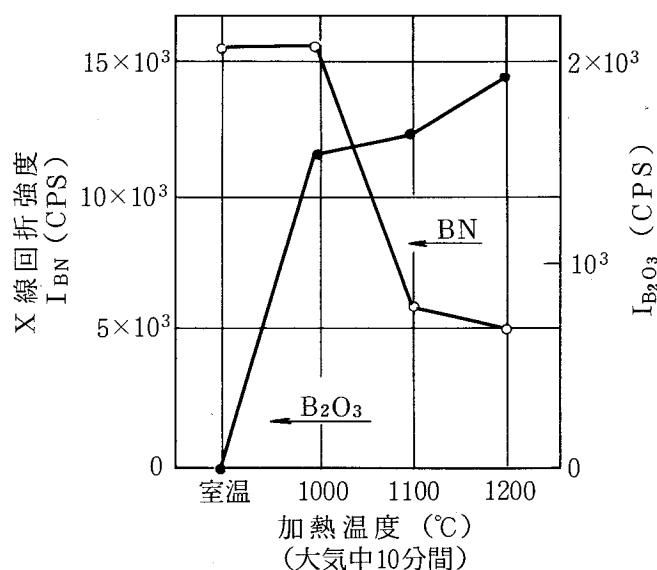


図4-9 BN粒子の高温酸化挙動

B N粒子添加パウダーの融点低下を防止し、パウダー融点まで、B N粒子の骨格作用を維持させるためにB N粒子の酸化をパウダーの融点まで抑制する必要がある。そこで、B N粒子の酸化防止剤として、AlあるいはCa-Si粉末を添加した。AlあるいはCa-Si粉末の融点防止効果を図4-10に示す。

2% B N粒子添加パウダーの場合、3~5% Al, Ca-Si粉末の添加により、融点低下は防止され、かつ図4-6に示すように熔融速度も低くなった。

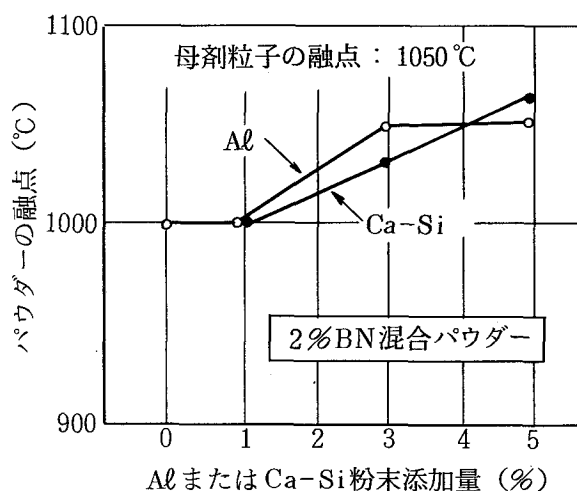


図4-10 還元剤によるパウダーの融点防止効果

## (2) 塩基度調整による粘性制御

熔融スラグの粘性は、鑄片の表面性状と密接な関係があり、熔融スラグの粘性が低すぎると、熔融スラグの過剰流入、不均一流入を助長し、鑄片の縦割れ、ブリード欠陥を発生しやすいことが知られている。

そこで、母剤塩基度 ( $\text{CaO}/\text{SiO}_2$ ) を調整することにより、5種類の粘性の異なるB N粒子含有パウダーを試作し、SUS304ブルームの鑄造試験を行ない、鑄片表面欠陥と粘性との関係を調査した結果から、 $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 0.9$ 、 $1300^\circ\text{C}$ における粘性  $2.11 \sim 3.13$  poise のパウダーを選択した。図4-11にB N粒子添加パウダーの  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  比と粘性の関係を示す。

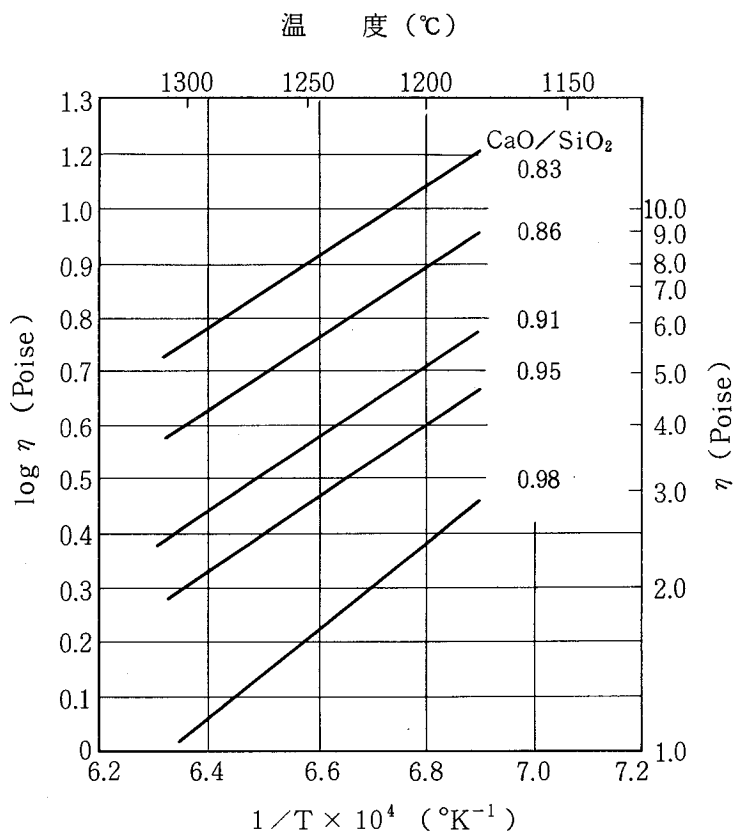


図4-11 2%BNを含む無炭素パウダーの粘性(η)と塩基度(CaO/SiO<sub>2</sub>)との関係

### 3) BN粒子含有無炭素パウダーの特性

BN粒子が、炭素粒子と同程度の熔融速度調節機能(骨格作用)を有することを基本にして、BN粒子の最適添加量を熔融速度測定結果から母剤粒径/BN粒径比ごとに決め、粘性および融点などの熔融特性を、Ca-Si粉末添加および塩基度調整により適正化し、表4-4に示す特性を有する無炭素パウダーを開発した。

表4-4 無炭素パウダーの構成と熔融特性

パウダー種類	骨格粒子	粉末 Ca-Si	母剤粒子			熔融特性		
	BN量		製法	粒径 (mm)	塩基度 (CaO/SiO <sub>2</sub> )	融点 (°C)	粘性 1,300°C	熔融速度 (g/min)
PB <sub>1</sub>	1.5%	3.5	原料混合	0.05~0.06	0.90	1,030	2.5	120
F <sub>1</sub> B <sub>1</sub>	1.0	2.3	焼結後粉碎 ふるい分け	0.1~0.5	0.90	1,030	2.5	122
F <sub>2</sub> B <sub>1</sub>	0.5	1.2		0.5~1.0	0.90	1,030	2.5	140
F <sub>3</sub> B <sub>1</sub>	0.4	1.0		1.0~1.5	0.90	1,030	2.5	140

#### 4.4.3 BN粒子含有無炭素パウダーによるSUS304ブルーム鑄造結果

##### 1) 鑄造過程におけるスラグ中の〔C〕〔B〕の挙動および鑄片表面浸炭と浸ボロン

1.5%BN粒子含有無炭素パウダーの鑄造過程におけるスラグベアと溶融スラグ中の〔C〕〔B〕の変化を調査した結果、スラグベアとスラグ中の〔C〕は、炭素含有パウダーに比較して低く、特にスラグ中には0.05%以下であり、鑄造中において、スラグ中〔B〕は0.35%であり濃縮は認められず一定であった。

図4-12にSUS304、210mmφブルーム深さ方向の〔C〕および〔B〕の分布を示す。表面浸炭は、完全に防止されているが、2~3ppmのボロン吸収が発生した。BN添加無炭素パウダー中の〔B〕は、BN粒子添加量1.5%の場合、0.70%であり、溶融スラグ中の〔B〕は0.35%、パウダー使用量は570g/t・steelであるから、この差が、鋼中に移行したものとするとボロン量は、2ppmとなり、実測された増加ボロン量とほぼ一致している。

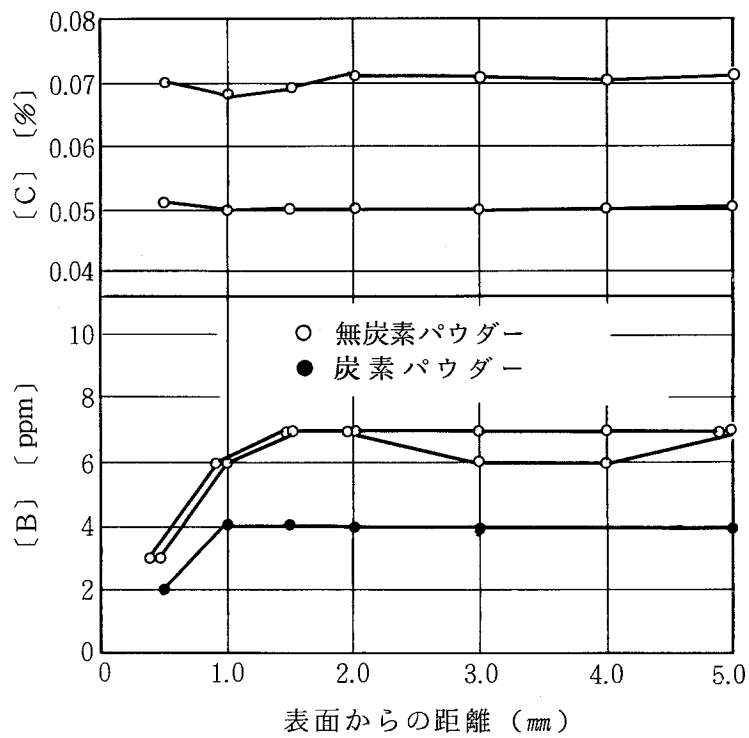


図4-12 2%BNを含む無炭素パウダーで鑄造したSUS304 210mmφブルーム表層の〔C〕と〔B〕の分布

## 2) 鑄片ブリード発生原因

BN粒子含有無炭素パウダーを、SUS304 210 mmφ ブルームに適用した結果、完全無浸炭鑄片が得られたが、本パウダーの問題点は、鑄片表面に小さなブリードが発生することであった。そこで、ブリードの実態および原因を調査した。

写真4-6(a), (b)に、代表的なブリードの外観および断面凝固組織を示す。ブリードは、湯面直下の薄い凝固シェルのおッシレーション・マーク部が破れて、その部分から流出した溶鋼が鑄型内で凝固したものであると考えられる。

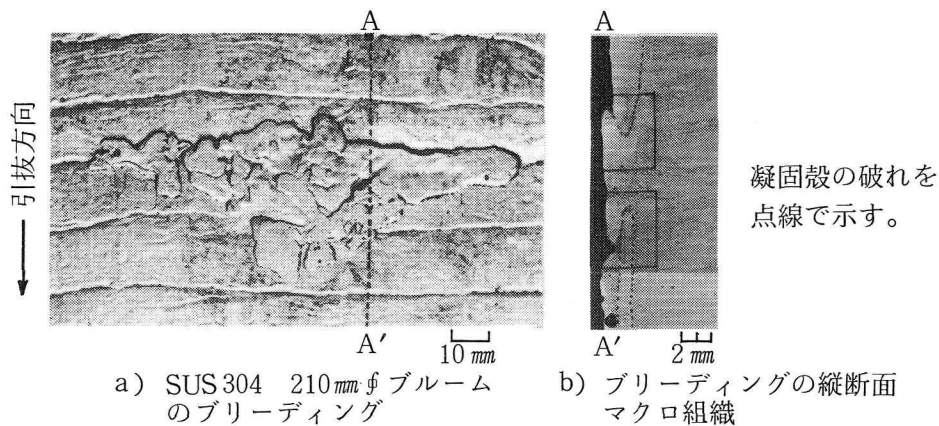


写真4-6 BN含有無炭素パウダーで鑄造したSUS304 210 mmφ ブルームに発生したブリーディング

ブリードは、ブルームの特定面に集中して発生しており、発生位置は、ブルーム面幅方向中心部である。ブリードの大きさは、幅60 mm、長さ40 mm以下が、発生個数中の90%以上を占めている。ブリード発生個数は1~2個/m<sup>2</sup>である。

ブリードの発生主原因としては、後述するように、湯面変動および不均一潤滑であると考えられる。

(1) 湯面変動：湯面変動が小さい場合、浸漬ノズル残存肉厚は小さくなると考えて、ノズル残存肉厚とブリード発生率との関係を調査した結果を図4-13に示す。

湯面変動は、ブリード発生を助長しており、これは鑄型壁に生成したスラグベアが成長し、湯面が上昇した場合に、凝固シェルの成長が局部的に遅れるものと考えられる。また湯面変動を引き起こすものとしてノズル噴流がある。浸漬ノズルが傾いている場合、ノズル噴流による湯面の盛り上がりを生じ、その面にブリードが多発する傾向が認められた。

(2) 不均一潤滑：鑄型と凝固シェル間の熱伝達を不均一にして局部的に薄い凝固シェルを形成する原因としては、低粘性パウダーの過剰流入およびパウダーの溶解不均一により流入が均一に行なわれない場合がある。<sup>83,84)</sup>



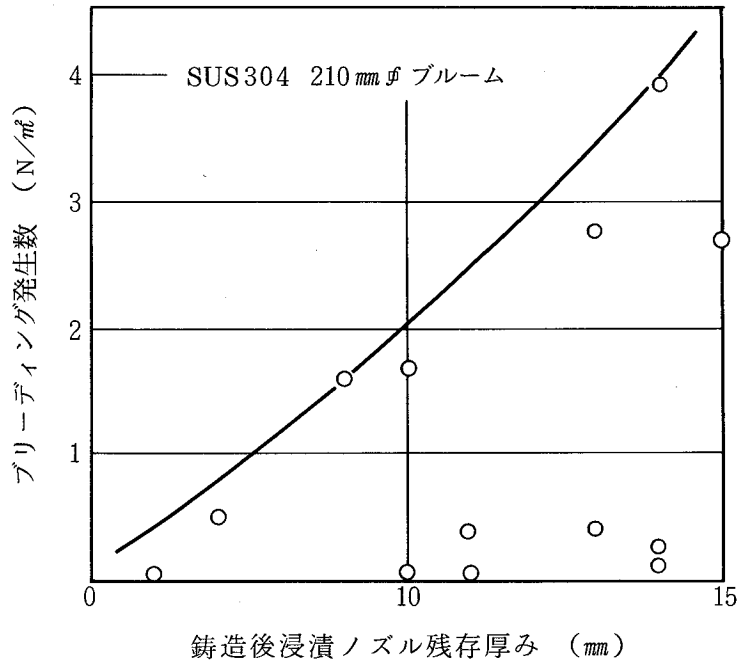


図 4-13 鑄造後の浸漬ノズル残存厚みとブリーディング発生数との関係

SUS304 210 mm φ ブルームのブリード発生率と B N 粒子含有無炭素パウダー特性との関係を図 4-14 に示す。ブリード発生率は、母剤の焼成顆粒化および整粒化によって著しく改善された。

B N 粒子含有無炭素パウダー（安息角：40～45°）は、炭素パウダー（安息角：32～37°）に比較して、パウダーの安息角が大きく鑄型にパウダーを添加した時に鑄型内で山状を呈する傾向がある。そのために鑄型内容融スラグ層厚みが不均一となり、スラグ層の薄い部分は鑄型と凝固シェル間へのスラグ流入量を確保できず部分的焼付き状態が発生し、オキシレーション・マーク部が碎かれて溶鋼が流出しブリードを生成するものと考えられ、B N 粒子含有無炭素パウダーは鑄型内湯面に均一に添加する必要がある。

母剤を焼成しかつ顆粒径を整粒にすることにより安息角が変化しないにもかかわらず著しくブリードが減少した理由は、橘らによって報告されているように均一溶解性の向上によるものと考えられる。<sup>85)</sup>

粉末原料混合母剤を使用した場合、原料より溶融スラグに到るまでに佐藤に<sup>86)</sup>よれば次の反応を経由することが知られている。

原料 (3 CaO · SiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NaCO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>AlF<sub>6</sub>)

→ 反応中間物質 (Ca<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, NaAlSiO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>(SiO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Ca<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub>,

CaSiO<sub>3</sub>) → 溶融スラグ

粉末原料混合パウダーでは原料→反応中間物質→溶融スラグへと移行するのに対し、焼成顆粒を母剤としたパウダーでは反応中間物質→溶融スラグへの移行しかなく均一溶解するものと考えられる。さらに前述のように、母剤粒子径により溶融速度が異なるので、均一溶解性を向上させるためには、粒径を整えることも必要である。

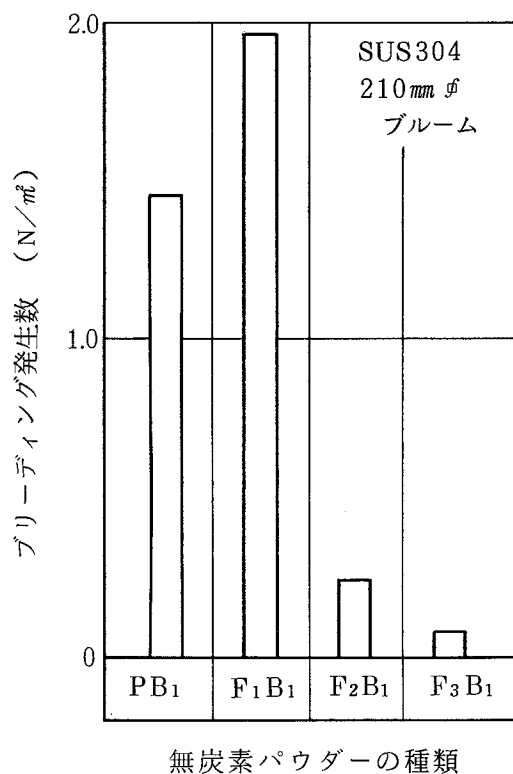


図 4-14 各種無炭素パウダーとブリーディング発生数との関係

#### 4.5 結 言

ステンレス鋼連铸鑄片の表面浸炭防止を目的に、骨格粒子としてBN粒子を添加した無炭素パウダーを開発した。

- (1) 炭素含有連铸パウダー鑄造 SUS304 ブルームには鑄片肌下 2.0 mmまで浸炭が認められ、とくにオキシレーション・マーク部にはCr-炭化物を析出した局部浸炭がおこる。
- (2) 連铸パウダー中の炭素粒子は母剤粒子の接触と溶融凝集を抑制し、パウダーの溶融速度調節機能を有し、浸炭はパウダー溶融過程で生成する炭素濃化層と凝固シェルとの接触により発生することを明らかにした。
- (3) BN粒子が炭素粒子と同程度のパウダー溶融速度調節機能（骨格作用）を有することを見出し、これを基本にして、焼成顆粒母剤を用いて均一溶解性を改善した無炭素パウダーを開発した。
- (4) BN粒子含有無炭素パウダーの適用によるステンレス鋼ブルーム鑄造の結果、鑄造作業性および鑄片表面性状も良好であり完全無浸炭鑄片が得られた。

## 第 5 章

# ステンレス鋼連続铸造スラブの 表面品質の改善

## 第5章 ステンレス鋼連続铸造スラブの表面品質の改善

### 5.1 緒 言

ステンレス鋼連铸スラブの表面性状は、パウダーキャスト法<sup>25)</sup>および完全無酸化铸造<sup>26) 27)</sup>法の適用により著しく改善され、スラブ手入歩留は向上し冷延鋼板の表面欠陥も低位に安定してきている。

ステンレス鋼連铸スラブの手入方法は、冷間グラインダー手入が行なわれており、省資源および省エネルギーの観点から、スラブの無手入化は、ステンレス鋼連铸法の重要な開発課題である。

しかし、ステンレス鋼連铸スラブの無手入化は、普通鋼連铸スラブにおいて無手入<sup>29) 30)</sup>圧延および直送圧延の技術開発が積極的に推進されているのに対して、より清浄なスラブ表面品質性状が要求されるために遅れている。その主原因は、ステンレス鋼連铸スラブの加熱炉におけるスケールオフ量が普通鋼に比し極めて少ないため、普通鋼では欠陥とならないオッシレーションマークそのものが最終冷延鋼板の表面欠陥として<sup>31) 32)</sup>残存することである。

そこで、著者はオーステナイト系ステンレス鋼連铸スラブの無手入圧延化を目的として、無手入化阻害主要欠陥であるオッシレーションマーク性状改善技術開発を行なった。

連続铸造では、铸型と凝固殻の間の摩擦を軽減し、焼付きを防止するために、潤滑剤としてパウダーを使用すると同時に铸型振動をさせる必要があり、そのためオッシレーションマークが生成する。これらのオッシレーションマークを起点として、連铸<sup>87)</sup>铸片表面に縦割れ<sup>88) 89) 90)</sup>あるいは横割れなどの欠陥が発生する場合がある。特に、ステンレス鋼連铸铸片表面に生成するオッシレーションマークは、微小割れ、パウダーの捲込みおよび成分偏析を伴う欠陥であり、ステンレス鋼連铸铸片の無手入化を行なうためには、オッシレーションマーク谷部欠陥の軽減が不可欠である。

そこで、まず、ステンレス鋼のオッシレーションマーク性状におよぼす铸型振動条件の影響を、連铸铸型シミュレーターを用いて広範囲に実験調査し、オッシレーションマーク性状を改善する適正铸型振動条件を明らかにした。

オーステナイト系ステンレス鋼連铸スラブ表面に形成されるオッシレーションマーク谷部に表面偏析が生成することを見出した。

連続铸造铸片の表面偏析に関して、アルミニウム合金において発汗帯あるいは帯状<sup>91)~94)</sup>偏析といわれる表面偏析現象が報告されているが、鋼では普通鋼のオッシレーション<sup>89) 95)</sup>マークに沿った割れを伴うP偏析が報告されているのみである。

ステンレス鋼連铸スラブのオッシレーションマークの谷部に生成する表面偏析は、

スラブを無手入圧延した場合、最終成品まで表面欠陥として残存するために、ステンレス鋼連铸スラブの無手入化の重大な阻害要因となることが明らかとなった。

そこで、つぎに、表面偏析低減条件を見出すために、表面偏析の実態および铸型振動条件との関係を調査し、その生成機構を明らかにした。

最後に、以上のオッシレーションマーク性状改善技術を基礎にして、オーステナイト系ステンレス鋼連铸スラブ表面品質改善技術開発およびスラブ無手入化技術開発を行ない工業化した。

## 5.2 ステンレス鋼のオッシレーションマーク性状におよぼす铸型振動条件の影響

### 5.2.1 実験方法

#### 1) 実験装置

図5-1に連铸铸型シミュレーターの概略図を、表5-1に設備仕様を示す。本実験装置は、溶鋼中に振動している水冷銅板を浸漬し、連铸ダミーバーに相当するキャップを降下させることにより銅板面での凝固殻の生成および引き抜きを行なうもので、所定距離降下後铸型に相当する水冷銅板とともに凝固殻を瞬間的に引き上げてオッシレーションマークの生成状況を知ることができる。実験方法を図5-2に示す。110 mm Rの凸面を有する50×100mm<sup>2</sup>断面の凸面铸型に、铸型凸面部が露出するように窓を開けた箱型のキャップを挿入する。キャップは砂型

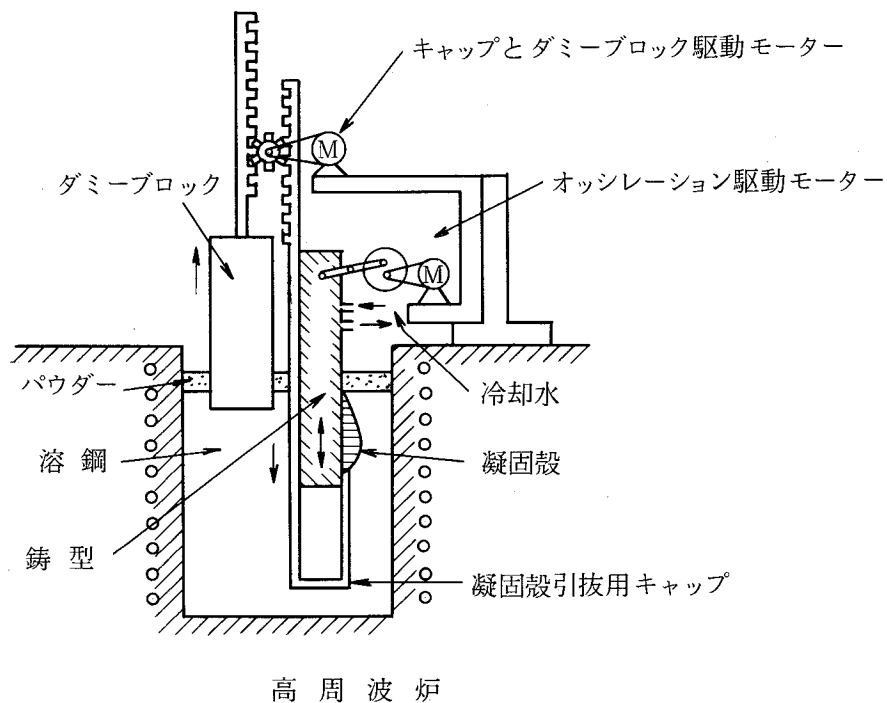


図5-1 連铸铸型シミュレーター概略図

表 5-1 連鑄鑄型シミュレーターの仕様

凝固殻サイズ	100 × 300 mm
鑄型オッシレーション ストローク長 サイクル数	0 ~ 30 mm 0 ~ 500 cpm (< 30 mm) 0 ~ 1000 cpm (< 10 mm)
波 形	サイン・カーブ
キャップ下降速度	0.5 ~ 5 m/min
鑄型冷却水量	250 l/min
溶 鋼 量	750 kg (420mm $\varnothing$ × 800mm $\ell$ )

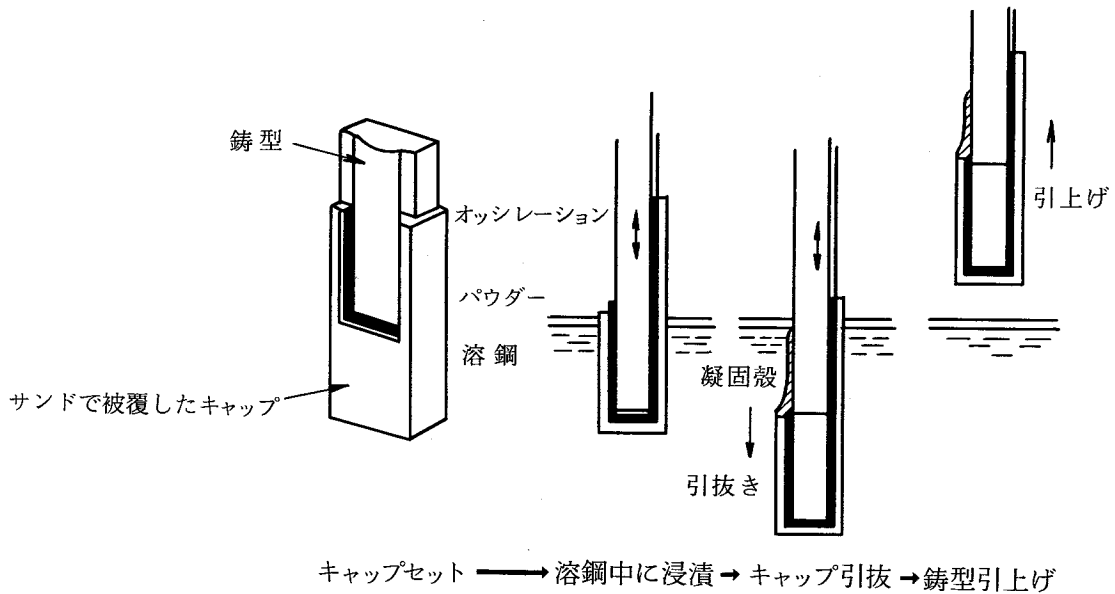


図 5-2 実 験 方 法

で被覆されている。キャップを挿入した鑄型を、一定厚みのパウダーで覆った溶鋼中に浸漬し鑄型をサインカーブでオッシレーションさせながら、キャップを一定速度で押し下げて鑄型内壁のメニスカスで凝固殻を生成させる。湯面を一定に保つためにキャップと同断面積を有するダミーブロックをキャップの下降速度と同期させて引き上げる。

キャップが約 250 mm 下降した時点で自動的に鑄型、キャップおよびダミーブロックを台車とともに溶鋼中から瞬時に引き上げて試験を完了する。

## 2) 実験条件

表5-2に実験条件を示す。SUS304 溶鋼を用い、引き抜き速度に相当するキャップ下降速度を $1000 \text{ mm/min}$ 一定とし、オシレーション条件は、サイクル数を $30 \sim 500 \text{ cpm}$ 、ストロークを $3 \sim 8 \text{ mm}$ と広範囲に変えて、オシレーション条件とオシレーションマーク性状との関係を調査した。オシレーション形式およびオシレーション条件の表示方式を、図5-3に示す。オシレーション形式は、サインカーブ方式を採用し、ネガティブストリップ率(Ne) および ネガティブストリップ時間( $t_N$ ) でオシレーション条件を表示した。ただし、ネガティブストリップがない場合、数値化して分かりやすくするため、 $-\pi f S$  で線対称にして、 $t_{N2}$  を求めネガティブストリップ域で計算し負で表した。

表5-2 実験条件

鋼種	引抜き速度	オシレーション条件				パウダー	
		サイクル数	ストローク長	ネガティブ・ストリップ率	ネガティブ・ストリップ時間	粘性	融点
SUS 304	$1,000 \text{ mm/min}$	cpm $30 \sim 500$	mm $3 \sim 8$	% $-229 \sim 88$ (時間比率)	sec $0 \sim 0.25$	1.6 poise at 1300 C	1030°C

- S : ストローク長 (mm)
- f : サイクル数 (cpm)
- $V_m$  : 鋳型速度 (mm/min)
- $V_c$  : 引抜き速度 (mm/min)
- $t_N$  : ネガティブストリップ時間 (sec)
- Ne : ネガティブストリップ率
- $t_p$  : 鋳型下降時間 (sec)

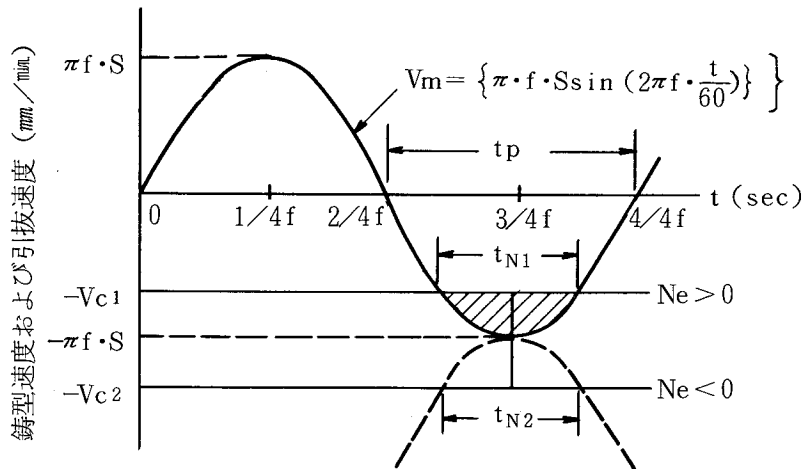


図5-3 鋳型速度と引抜き速度との関係



ネガティブストリップのある場合とない場合の  $N_e$  と  $t_N$  の計算式を (1) (2) (3) と (4) 式に示す。

① ネガティブストリップのある場合 ( $V_{c1}/\pi f S \leq 1$ )

$$N_e = \frac{2}{\pi} \cdot \cos^{-1} \left( \frac{V_{c1}}{\pi f S} \right) \times 100 (\%) \dots\dots\dots (1)$$

$$t_N = \frac{60}{\pi f} \cdot \cos^{-1} \left( \frac{V_{c1}}{\pi f S} \right) (s) \dots\dots\dots (2)$$

② ネガティブストリップのない場合 ( $V_{c1}/\pi f S > 1$ )

$$N_e = -\frac{2}{\pi} \left\{ (n-2) + \cos^{-1} \left( n - \frac{V_{c2}}{\pi f S} \right) \right\} \times 100 (\%) \dots\dots (3)$$

$$t_N = 0 \dots\dots\dots (4)$$

ここで、 $V_c$ : 引抜速度 ( $mm/min$ )

$f$ : オッシレーションサイクル ( $cpm$ )

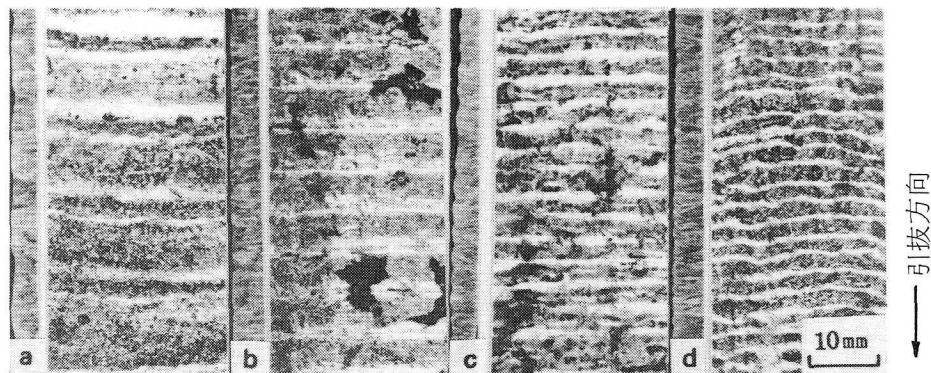
$S$ : オッシレーションストローク ( $mm$ )

$n$ :  $V_c/\pi f S$  の切り上げ整数

### 5.2.2 オッシレーションマークの形態

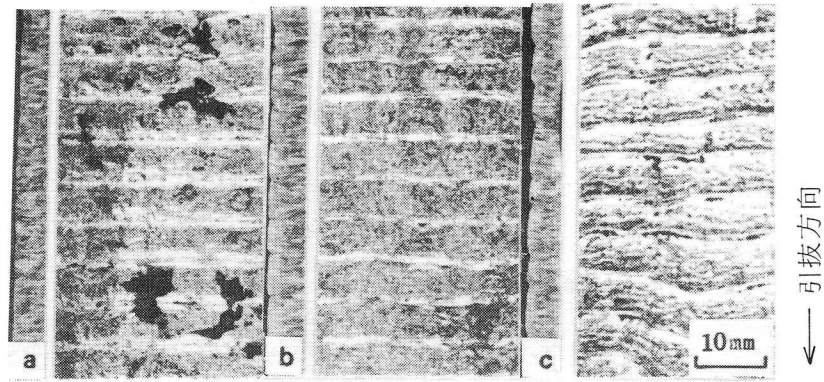
#### 1) オッシレーションマーク外観形状と鋳型振動条件との関係

オッシレーションマーク外観形状におよぼすサイクル数の影響を写真 5-1 に、ストロークの影響を写真 5-2 に示す。オッシレーション間隔は、サイクル数が大きくなる程小さくなる。ストロークが長くなるにつれてオッシレーションマーク深さは、深くなる傾向が認められ、さらにオッシレーション間に小さな湯じは観察された。写真 5-1 (a), (b) および写真 5-2 (a) に示すように、低サイクル



サイクル数      a). 50    b). 100    c). 200    d). 300cpm  
 ストローク長 = 3 mm,      引抜速度 = 1000 mm/min  
 左: 縦断面                      右: 表面

写真 5-1 サイクル数によるオッシレーションマーク形状変化



ストローク長 a). 3mm b). 5mm c). 8mm  
 サイクル数 = 100cpm, 引抜速度 = 1000mm/min  
 左: 縦断面 右: 表面

写真 5-2 ストローク長によるオッシレーションマーク形状変化

一短ストローク, すなわち, ネガティブストリップ時間 ( $t_N$ ) が零, ネガティブストリップ率 ( $N_e$ ) が負の鋳型振動条件においても, 明瞭にオッシレーションマークが生成しているのが注目される。

2) オッシレーションマーク部の凝固組織

写真 5-3 に, ステンレス鋼 SUS304 の典型的なオッシレーションマーク谷部の凝固組織と偏析状況を示す。SUS304 のオッシレーションマーク谷部には, 爪状凝固組織およびその爪の外側にオーステナイト単相の粗大デンドライト異常凝

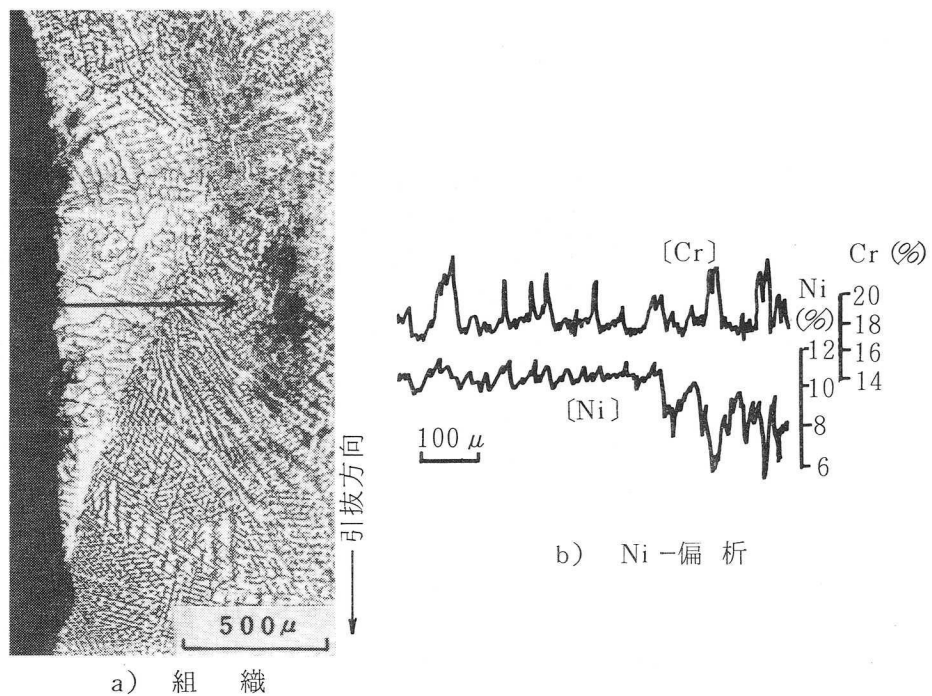


写真 5-3 SUS304 オッシレーションマーク近傍の組織と偏析

固組織の生成が認められた。マイクロアナライザーによる線分析の結果，粗大デンドライト異常凝固組織は，偏析度 1.1～1.2 の Ni 正偏析層であることがわかる。SUS304 の正常な凝固組織では，初晶として  $\delta$ -フェライト（Ni 負偏析，Cr 正偏析）が析出し，凝固中に  $\gamma$  に変態するために，Ni と Cr 濃度が相反する偏析挙動を示すが，粗大デンドライト異常凝固組織部では，Ni 濃化溶鋼から  $\gamma$  单相凝固したために，Ni と Cr 濃度が同一の偏析挙動を示すものと考えられる<sup>96)</sup>。

SUS304 オッシレーションマーク部の Ni 濃化機構は，凝固前面に存在する Ni 濃化溶鋼が鑄型下降中メニスカスの凝固殻先端に滞留し，鑄型上昇時にこれが爪状凝固殻上に溢流して凝固したと考えられるが，この生成機構についてさらに詳細な検討を 5-3 項で述べる。

### 5.2.3 オッシレーションマーク深さにおよぼす鑄型振動条件の影響

オッシレーションマーク深さにおよぼすサイクル数 ( $f$ ) とストローク ( $S$ ) の影響を図 5-4 に示す。オッシレーションマーク深さは，ネガティブストリップ率 ( $Ne$ ) が正の領域では， $f$  が大きいほど， $S$  が小さいほど浅くなるが， $Ne < 0$  の領域では， $S$  が小さいほど浅くなるが， $f$  の影響は小さい。

オッシレーションマーク深さとネガティブストリップ時間 ( $t_N$ ) との関係を，図 5-5 に示す。オッシレーションマーク深さは， $Ne > 0$  では，(2)式で示される  $f$  と  $S$  を組みこんだ  $t_N$  により統一的に精度よく説明できる。

しかし， $Ne < 0$  の領域，すなわち  $t_N = 0$  においても，オッシレーションマーク

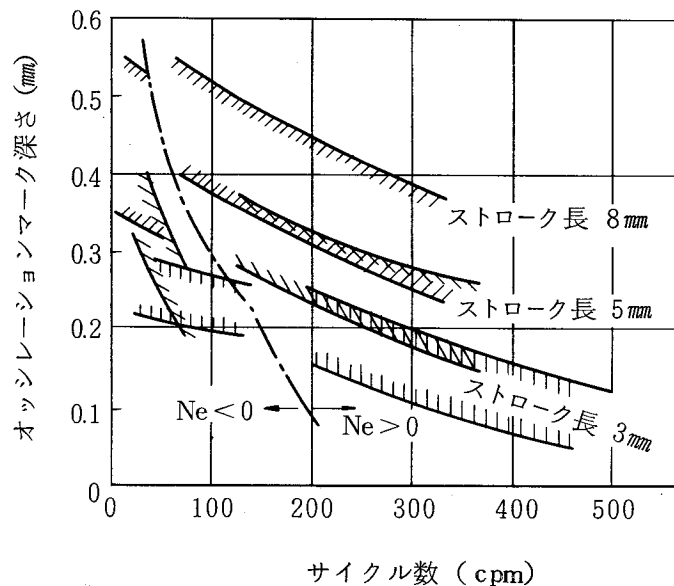


図 5-4 オッシレーションマーク深さにおよぼすサイクル数とストローク長の影響

は生成し、その深さは、図5-6に示すように、Sにより整理されSが小さくなるほど浅くなる傾向が認められた。

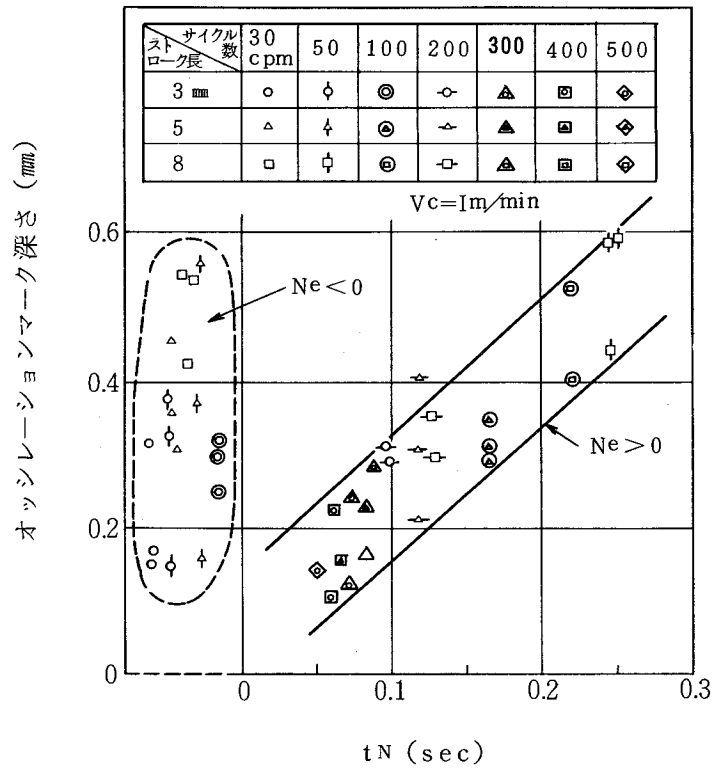


図5-5 オッシレーションマーク深さとネガティブストリップ時間( $t_N$ )との関係

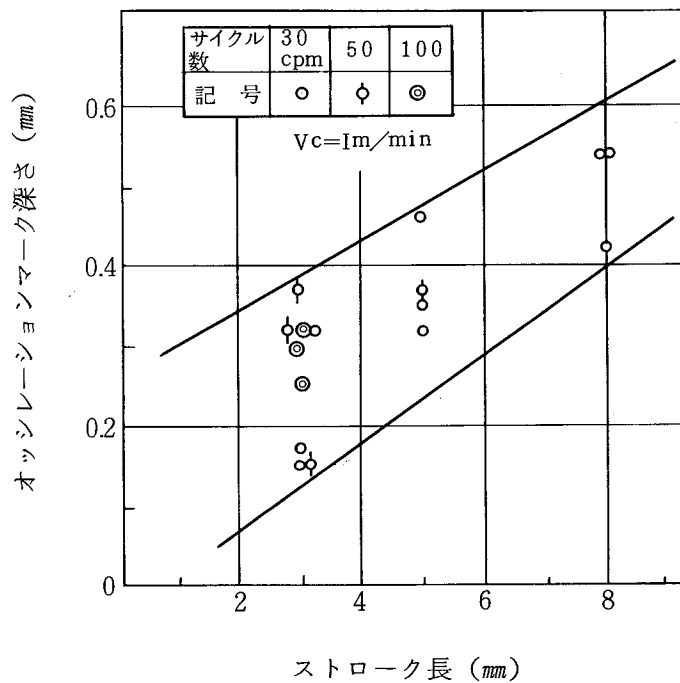


図5-6 オッシレーションマーク深さとストローク長との関係( $Ne < 0$ )

#### 5.2.4 オッシレーションマーク低減方法

オッシレーションマーク深さは、 $Ne > 0$  の領域では、 $t_N$  が小さくなるにつれて浅くなる。 $t_N$  と鋳型振動条件  $f$  と  $S$  との関係を図 5-7 に示す。引き抜き速度一定の場合、それぞれの  $S$  において、 $t_N$  が最高となる  $f$  がある。 $t_N$  は、 $f$  が増加すると急激に大きくなり、 $Ne = 50\%$  で最大値を示す。 $Ne > 50\%$  では、高サイクル短ストローク化により  $t_N$  は小さくなる。 $0 < Ne < 50\%$  の範囲では、 $f$  と  $S$  の微変動により  $t_N$  は大きく変動するため実操業では制御困難である。したがって、オッシレーションマーク深さ低減、すなわち  $t_N$  を小さくするためには、 $Ne > 50\%$  において、高サイクル短ストローク化が有効である。

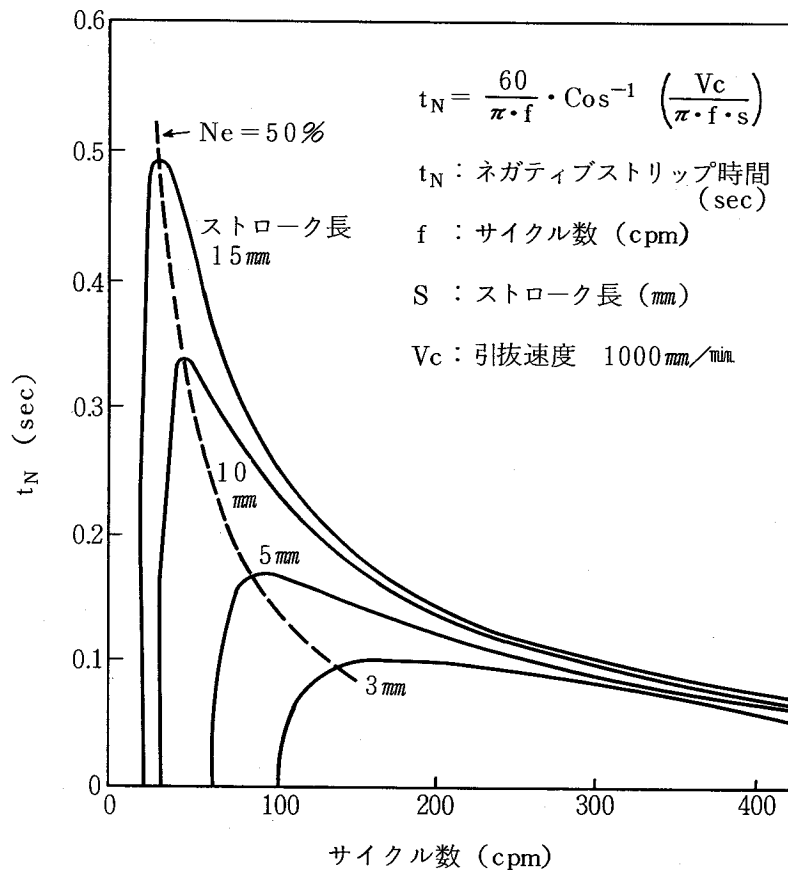


図 5-7 ネガティブストリップ時間 ( $t_N$ ) におよぼすストローク長とサイクル数の影響

### 5.2.5 オッシレーションマークの生成機構

連铸铸片のオッシレーションマーク生成機構については、ネガティブストリップ時に、初期凝固殻が铸型より圧縮を受け溶鋼側に屈曲し、ポジティブストリップ時に凝固殻先端に溶鋼が溢流して生成し、オッシレーションマーク深さは、ネガティブストリップ時間 ( $t_N$ ) が增大するほど大きくなり、 $t_N = 0$  でオッシレーションマークは消失することが報告されている。本実験結果においては、 $Ne > 0$  の場合、川上らおよび中戸らの結果と一致したが、 $Ne < 0$  すなわち  $t_N = 0$  の場合でもオッシレーションマークは消失せず明らかに生成した。図5-8に、 $Ne > 0$  および  $Ne < 0$  の場合のオッシレーションマーク生成機構を比較して示す。

$Ne < 0$  の条件でのオッシレーションマーク生成機構としては、湯面は常に一定であるため、铸型下降時に  $Ne > 0$  の場合と同様に、初期凝固殻はスラグベアや粘稠溶融パウダーの外部応力により変形を受け、铸型下降速度が増加から減少に変わる時点で溶鋼が変形を受けた凝固殻上に流れ込み、オッシレーションマークが形成されると考えられる。

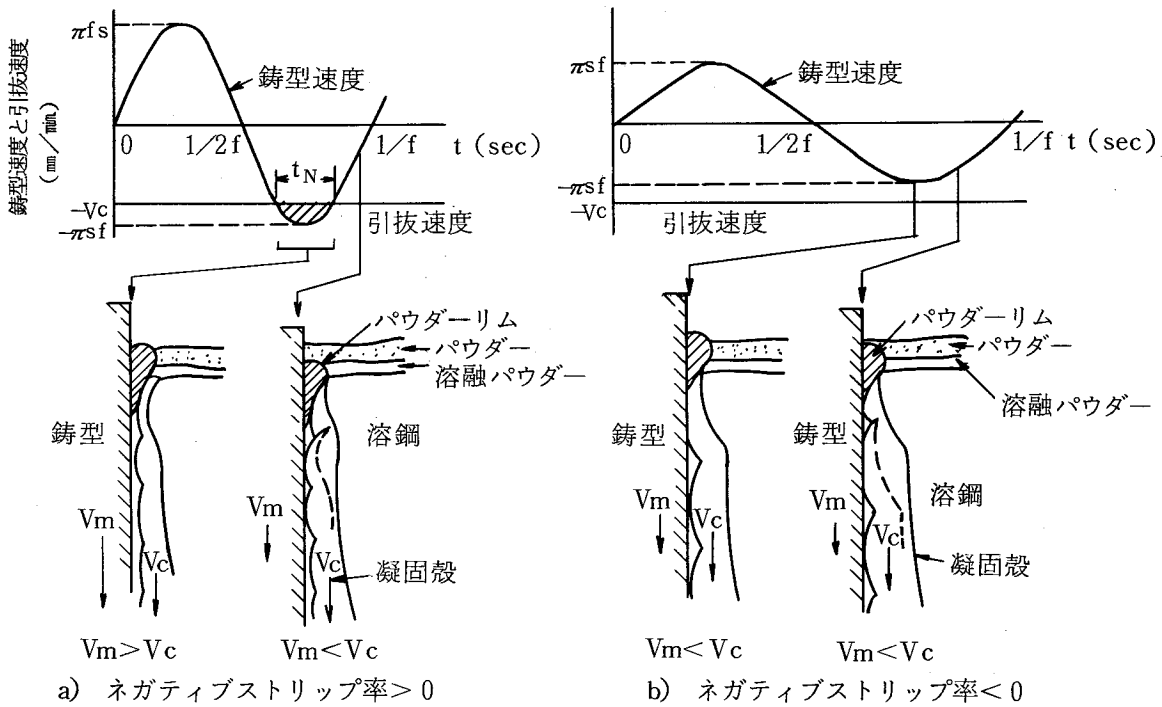


図5-8 連铸铸片表面のオッシレーションマークの生成機構

### 5.3 オーステナイト系ステンレス鋼連铸スラブのオッシレーションマーク部の表面偏析の実態とその生成機構

#### 5.3.1 実験方法

##### 1) 鑄造条件

表5-3に供試スラブの鑄造条件を示す。1ストランド垂直型スラブ連铸機により、代表的な3鋼種のオーステナイト系ステンレス鋼を、鑄型振動条件を広範囲に変えて、パウダーキャストした。なお、鑄型振動形式は、サインカーブ方式を用い、ネガティブストリップ率( $N_e$ )およびネガティブストリップ時間( $t_N$ )で鑄型振動条件を表示した。

表5-3 実験条件

鋼種	主成分	引抜速度 (V)	鑄型オッシレーション条件		
			サイクル数 (f)	ストローク長 (S)	ネガティブ ストリップ時間 ( $t_N$ )
SUS 304	18Cr-8Ni	$mm/min$	cpm	$mm$	sec
SUS 316	17Cr-12Ni-2Mo	850	40	4	0
YUS 27A	18Cr-6Ni-2Cu	1000	150	8	0.25

##### 2) 調査方法

表5-4に試料調整方法および調査方法を示す。スラブ表面から鑄造方向に平行な短冊状試料を切り出し、プロフィールメーターによるオッシレーションマーク形状、蔭酸エッチによる凝固組織およびEPMAによる偏析を調査した。なお、プロフィールメーターは、特殊作動針のついた差動変圧器を自動走行車にとりつけたものであり、鑄片の鑄造方向に走行させオッシレーションマーク形状をX-Yレコーダーに記録させた。

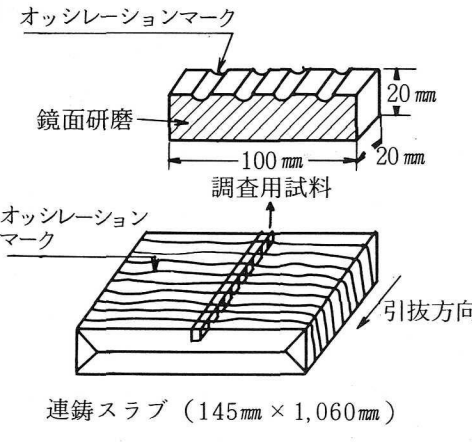
#### 5.3.2 オッシレーションマーク部の表面偏析の実態

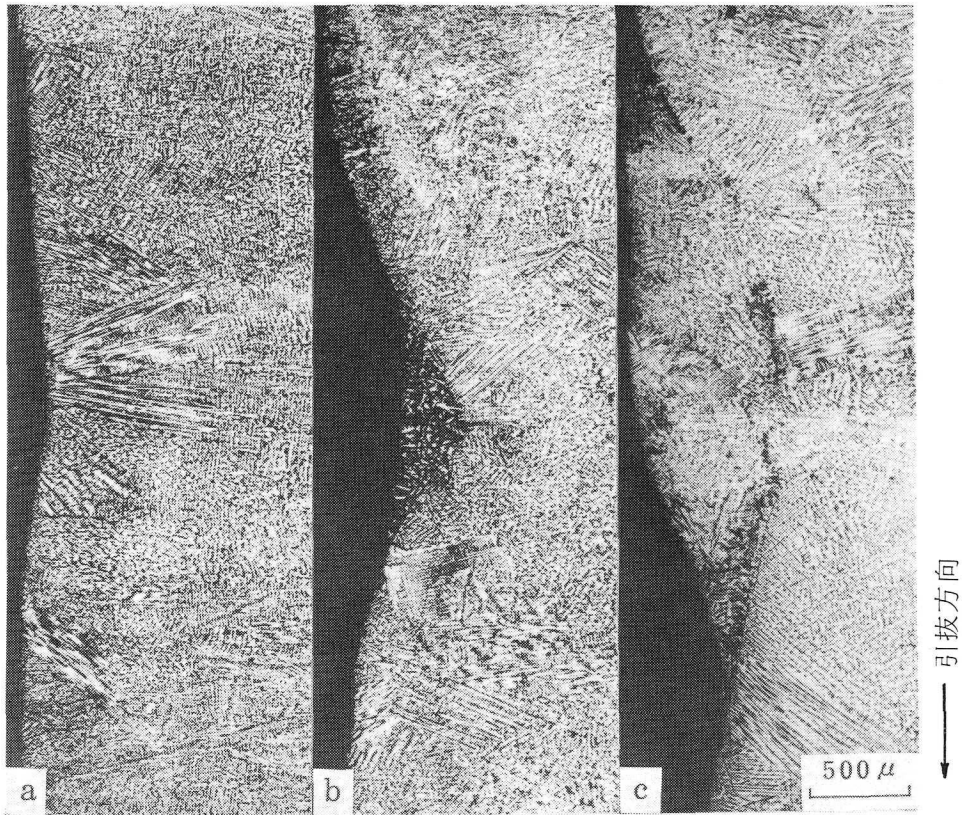
##### 1) オッシレーションマーク部の凝固組織

SUS304連铸スラブ表面に生成するオッシレーションマーク部の代表的な断面凝固組織を、写真5-4(a)(b)(c)に示す。オッシレーションマーク部を蔭酸エッチして、凝固組織を検出すると、谷部に黒く腐蝕される粗大等軸デンドライトからなる異常凝固組織が観察される。

オッシレーションマーク部の凝固組織を分類すると、正常凝固組織、AおよびBタイプ異常凝固組織(それぞれ写真の(a), (b), (c)に対応)の3種類に大別できる。

表 5-4 試料調整法およびオッシレーションマーク調査方法

試料調整法	オッシレーションマーク調査方法
 <p>オッシレーションマーク</p> <p>鏡面研磨</p> <p>100 mm</p> <p>20 mm</p> <p>20 mm</p> <p>調査用試料</p> <p>オッシレーションマーク</p> <p>引抜方向</p> <p>連铸スラブ (145 mm × 1,060 mm)</p>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. プロフィールメータによるオッシレーションマーク深さ測定</li> <li>2. オッシレーションマーク部の凝固組織観察</li> <li>3. E.P.M.Aによるオッシレーションマーク部のマイクロ偏析測定</li> </ol>



a : 正常組織 b : A-タイプ異常組織 c : B-タイプ異常組織

写真 5-4 SUS304スラブのオッシレーションマーク部の代表的凝固組織



正常凝固組織は、浅く平滑なオッシレーションマーク部に生成し、表層から内部へ微細なデンドライトが成長している。異常凝固組織AおよびBタイプは、オッシレーションマーク谷部に盛り付けたように生成し、正常凝固組織と異常凝固組織とは、デンドライトの形態および成長方向も異なり明瞭に区分できる。異常凝固組織Aタイプは、オッシレーションマーク部の正常凝固組織上に三角州状に生成しており、メニスカスシェルを越えて、溶鋼が表面に溢流して凝固したように観察される。異常凝固組織Bタイプは、正常凝固組織との境界が一部連絡しており、シェルが破れて、その部分から溶鋼がしみ出て凝固したかのように見える。

オッシレーションマーク部の凝固組織形態別発生率とネガティブストリップ時間 ( $t_N$ ) との間係を図5-9に示す。

$t_N$  が大きい場合、Aタイプが90%発生しているが、 $t_N$  が小さくなるにつれて、Aタイプは減少し、正常凝固組織が増加する。Bタイプは、 $t_N$  に関係なく 10~15%発生した。

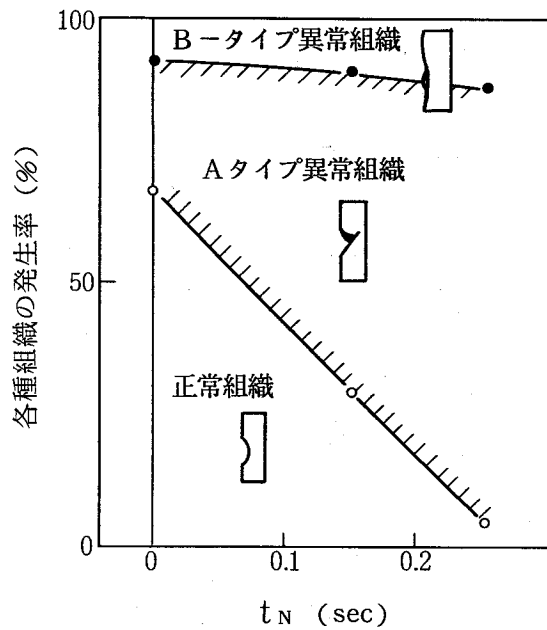


図5-9 SUS304スラブのオッシレーションマーク部の各種組織発生率とネガティブストリップ時間 ( $t_N$ ) との関係

## 2) 表面偏析帯の偏析調査結果

SUS304 連铸スラブのオッシレーションマーク部に生成した異常凝固組織 A タイプと同一箇所の〔Ni〕,〔P〕EPMA 組成像を対比して写真 5-5 に示す。異常凝固組織と〔Ni〕,〔P〕の EPMA 組成像とは全く一致し、異常凝固組織は、表面偏析帯であることが明らかである。

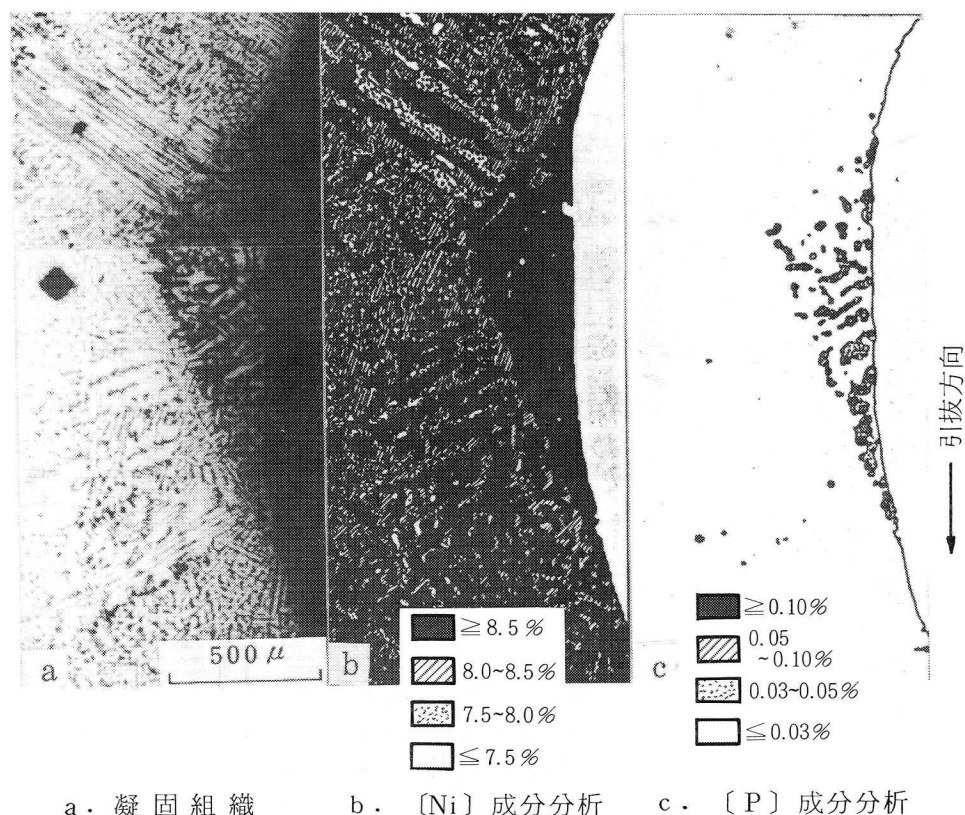
写真 5-6 に SUS304, SUS316 と YUS27A の異常凝固組織および図 5-10 にその部分の EPMA 線分析結果を示す。SUS316, YUS27A も SUS304 と同様に、〔Ni〕,〔Mo〕および〔Cu〕の正偏析が、異常凝固組織部に認められる。

オーステナイト系ステンレス鋼連铸スラブの表面偏析の特徴は、表面偏析帯と正常部との境界が、凝固組織および成分分布ともに極めて明確に区分され不連続であることである。

つぎに表面偏析の偏析度を〔Ni〕,〔Mo〕,〔Cu〕,〔Mn〕および〔Si〕について調査した。表面偏析度を  $K = C_s / C_n$  で表した。

ただし、 $C_s$  : 表面偏析帯の平均元素濃度

$C_n$  : 正常部の平均元素濃度 である。

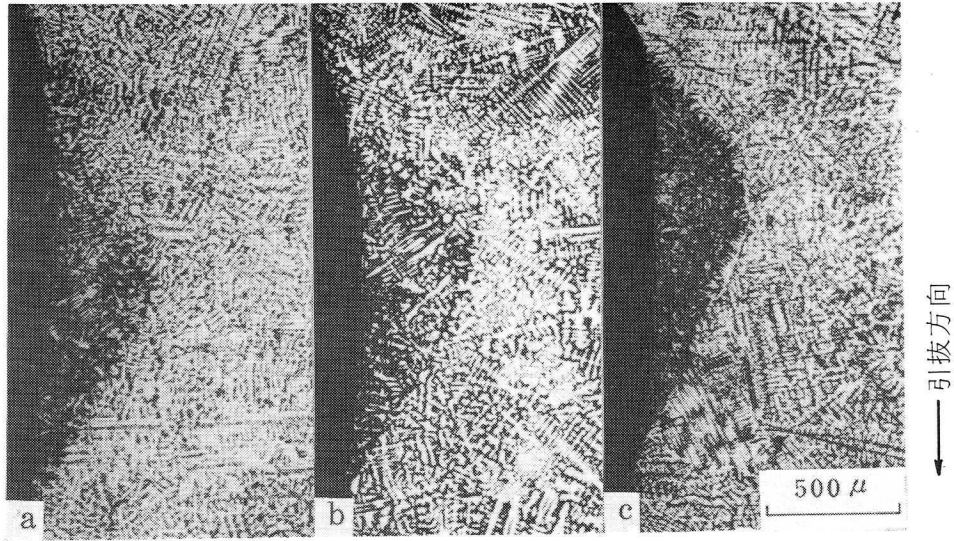


a. 凝固組織

b. 〔Ni〕成分分析

c. 〔P〕成分分析

写真 5-5 SUS304 スラブのオッシレーションマーク部の凝固組織と偏析



a : SUS304    b : SUS316    c : YUS27A

写真 5-6 オーステナイト系ステンレス鋼スラブのオッシレーションマーク部の凝固組織

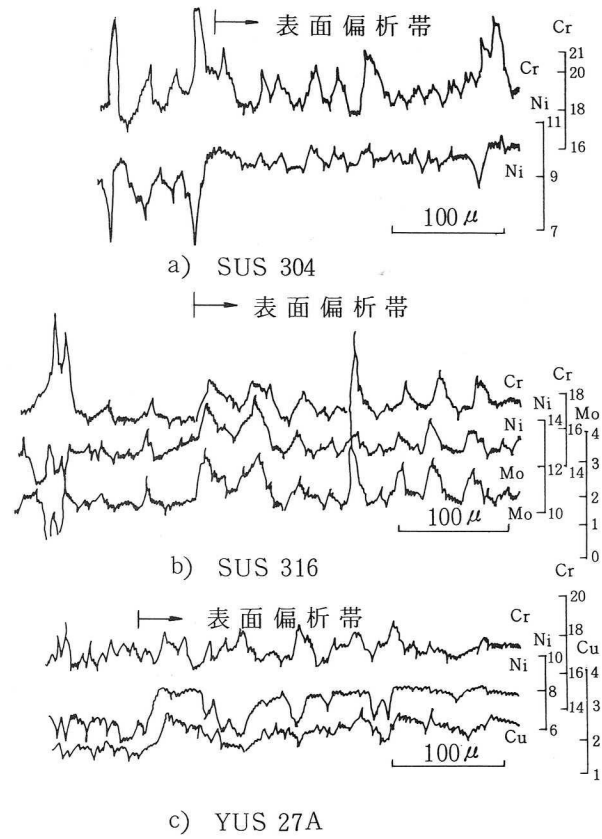


図 5-10 オーステナイト系ステンレス鋼スラブのオッシレーションマーク部の表面偏析

SUS304 表面偏析帯深さと〔Ni〕偏析度の関係を図5-11に示す。表面偏析帯深さは、50～600 $\mu$ あり、〔Ni〕偏析度は、その深さに関係なく1.1～1.2の範囲にあった。

表面偏析度と平衡分配係数との関係を示す図5-12から分かるように、表面偏析度は、平衡分配係数( $K_0$ )<sup>41)42)</sup>から推定される偏析傾向とよく一致し、〔Ni〕、〔Mo〕〔Mn〕で1.1～1.3、〔Si〕で1.3～1.4である。このことから表面偏析帯は、凝固シェル前面の溶質濃化溶鋼が、凝固シェル表面に溢流して凝固したものであると考えられる。

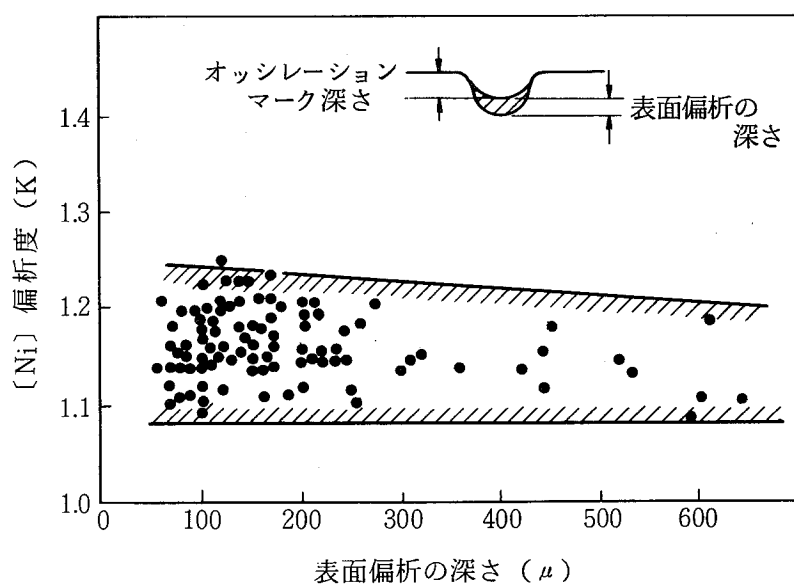


図5-11 オキシレーションマーク部の表面偏析深さと〔Ni〕偏析度(K)との関係(SUS304)

### 5.3.3 表面偏析帯生成におよぼす鋳型振動条件の影響

表面偏析帯の低減条件を見出すために、表面偏析帯の発生率および深さと鋳型振動条件との関係を調査した。

表面偏析帯の発生率は、図5-13に示すように、オキシレーションマークが浅くなるにつれて減少する。なお、表面偏析帯発生率は、調査オキシレーションマーク数と50 $\mu$ 以上の深さの表面偏析帯を伴うオキシレーションマーク数との百分率で表した。

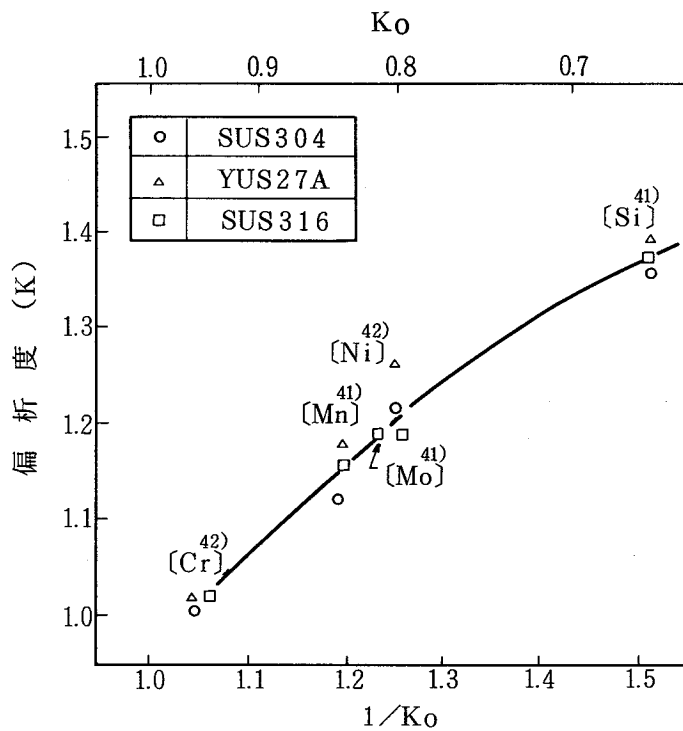


図 5-12 オーステナイト系ステンレス鋼スラブの  
 オッシレーションマーク部の表面偏析度 (K) と  
 平衡分配係数 ( $K_o$ ) との関係

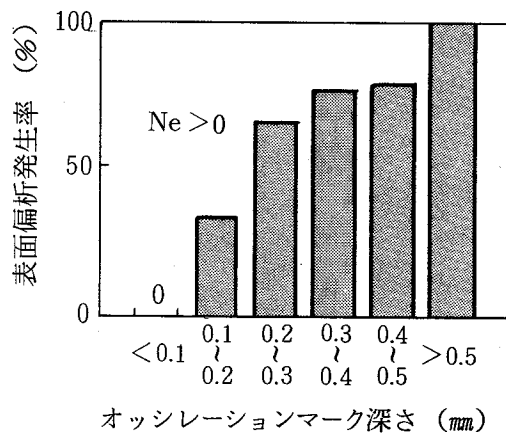


図 5-13 SUS304スラブのオッシレーションマーク  
 深さと表面偏析発生率との関係

いっぽう、オッシレーションマーク深さと  $t_N$  との関係、を、連铸鋳型シミュレーターとの結果を比較して図 5-14 に示すように、 $t_N$  を小さくすることによりオッシレーションマーク深さを浅くすることができるが、 $t_N = 0$  でもオッシレーションマークは消失せず発生した。

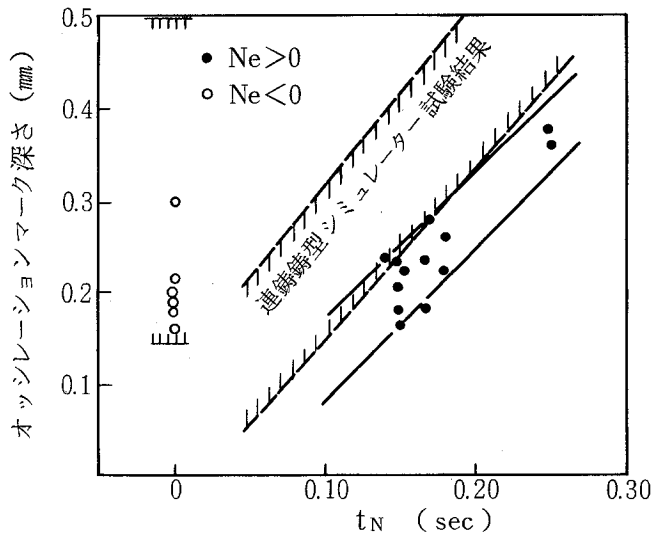


図 5-14 オシレーションマーク深さとネガティブストリップ時間 ( $t_N$ ) との関係 (SUS 304)

表面偏析帯発生率および深さと  $t_N$  との関係を図 5-15 と図 5-16 に示す。  $t_N$  が小さくなるにつれて表面偏析帯発生率および深さともに減少した。  $t_N = 0$  において発生したオシレーションマークは、  $t_N = 0.15$  において発生するオシレーションマークの深さ  $150 \sim 300 \mu$  と同程度であるが、表面偏析帯発生率および深さともに小さく著しく改善されていることがわかる。

したがって、表面偏析を低減するためには、  $Ne < 0$  の鋳造あるいは  $Ne > 0$  の鋳造においては  $t_N$  をできるかぎり小さく、すなわち高サイクルかつ短ストロークの鋳型振動条件が望ましい。

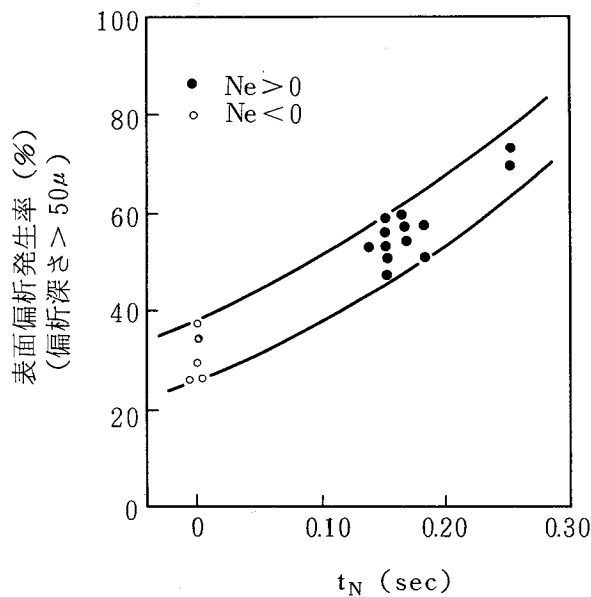


図 5-15 オシレーションマーク部の表面偏析発生率とネガティブストリップ時間 ( $t_N$ ) との関係 (SUS 304)

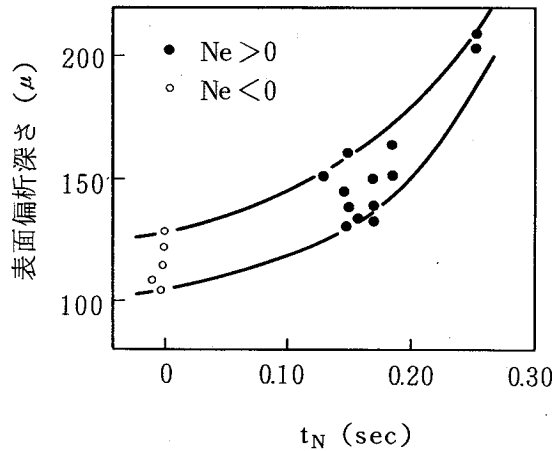


図 5-16 オッシレーションマーク部の表面偏析深さとネガティブストリップ時間 ( $t_N$ ) との関係 (SUS 304)

#### 5.3.4 表面偏析帯の生成機構

オーステナイト系ステンレス鋼連铸スラブのオッシレーションマーク部に生成する表面偏析について、凝固組織および偏析の観点から実態調査し、得られた結果は次のとおりである。

- 1) 表面偏析帯は、オッシレーションマーク部のみに生成し、その形態から、Aタイプ：オーバフロー型とBタイプ：ミニブリード型の2種類に分けられる。
- 2) 表面偏析帯の凝固組織は、粗大等軸デンドライトを示し、チル晶からなる正常部と明瞭に区別される。
- 3) 表面偏析帯は、溶質元素濃化偏析帯であり、その偏析度は、平衡分配係数に關係している。
- 4) 表面偏析帯の発生率および深さは、 $t_N$ が小さくなるほど小さくなる。

以上の結果をもとに、表面偏析帯の生成機構を考察する。

表面偏析帯は、メニスカス部凝固シェル前面の溶質濃化溶鋼が、オッシレーションマーク部に移動して凝固生成したものと考えられる。

溶質濃化液相の铸片表面への移動機構は、デンドライト樹間からの浸み出し<sup>95)</sup>、あるいは押し出し<sup>100)</sup>、およびメニスカス部からの移動<sup>94)</sup>が考えられる。

Al合金の金型铸塊に生ずる表面偏析は、デンドライト樹間やセル境界の溶質濃化液相が主として溶湯静圧により铸塊表面に押し出されて生成すると考えられており<sup>100)</sup>、その形態は、ステンレス鋼の表面偏析を示す写真5-4(b)(c)とは異なり、铸塊全表面が溶質濃化層で覆われている。

普通鋼連铸スラブのオッシレーションマーク部に生成する〔P〕偏析線は、ネガティブストリップ時にパウダーによりメニスカスシェルが屈曲し、その際デンドライト樹間から樹間濃化溶鋼が、メニスカスシェル面上に浸み出して生成するとされている。<sup>95)</sup>

これらの表面偏析あるいは偏析線は、オーステナイト系ステンレス鋼に生成する表面偏析帯とは形態および溶質濃化溶鋼の移動経路において著しく異なるため、同一の生成機構では説明がむつかしい。

オーステナイト系ステンレス鋼の表面偏析帯の生成機構をAタイプおよびBタイプの形態別に模式的に図5-17に示す。

Aタイプ表面偏析帯は、オッシレーションがネガティブストリップからポジティブストリップに移行する時に、ネガティブストリップ時にパウダーリムにより押し込まれたメニスカス凝固シェル前面の溶質濃化溶鋼が、スラブ表面にメニスカス部からオーバーフローしてオッシレーションマーク谷部で凝固して形成されると考えられる。溶質濃化溶鋼のオーバーフロー量にオッシレーション条件が関係し、 $t_N$ が

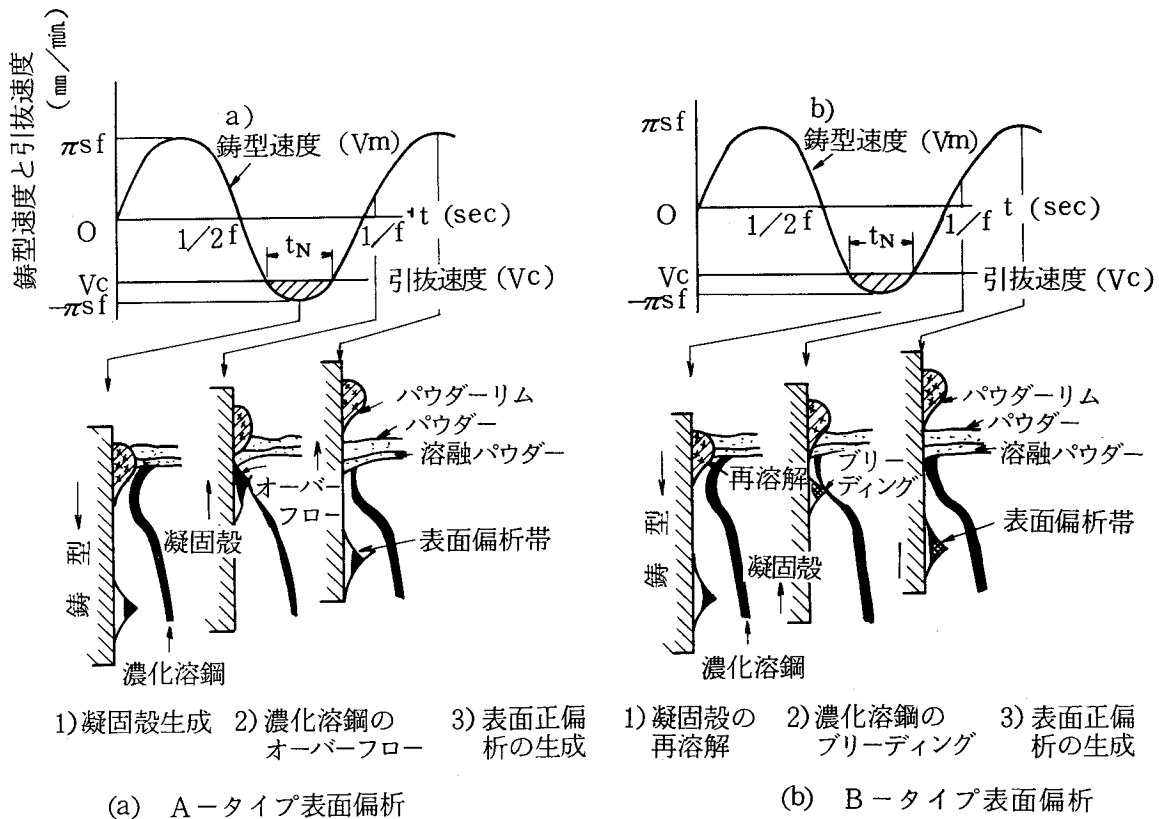


図5-17 オーステナイト系ステンレス鋼スラブのオッシレーションマーク部の表面正偏析の生成機構



小さいほどオーバーフロー量が少ないために表面偏析帯の生成を抑制するものと考えられる。

Bタイプ表面偏析帯は、ネガティブストリップ時に、パウダーリムにより溶鋼側に押し込まれたメニスカス凝固シェル先端が鑄型から断熱され再溶解し、ポジティブストリップ時にオッシレーションマーク谷部で小さなブレイクアウトが生じ、そこからスラブ表面に凝固シェル前面の溶質濃化溶鋼が浸み出し再凝固した、すなわち微小ブリードにより生成したものと考えられる。ステンレス鋼表面偏析の低減条件を見出したが、その機構、特に溶質濃化溶鋼の移動機構について不明の点が多く今後の研究に待たねばならない。

#### 5.4 ステンレス鋼連铸スラブの表面品質改善と無手入圧延

##### 5.4.1 実験方法

試験鑄造条件範囲を表5-5に示す。EF-AODで溶解精錬したSUS304溶鋼を、垂直型1ストランド・スラブ連铸機（CONCAST製）で鑄造した。鑄型振動は、2重偏芯クランク機構によるサインカーブ方式を用いた。鑄造試験に用いたモールドパウダー特性を表5-6に示す。モールドパウダーは粘性および炭素含有量を変えた6種類を用いた。

表5-5 スラブの連続鑄造条件

鋼種	スラブ サイズ	引抜 速度	鑄造温度	鑄型オッシレーション条件				ダンディッシュ			浸漬 ノズル
				サイクル数	ストローク長	ネガティブ ストリップ 率	ネガティブ ストリップ 時間	耐火物	容量	堰	
SUS 304	mm 130~ 160t × 800~ 1060w	mm/min 850~ 1000	ΔT℃ 30~50	cpm 40~380	mm 3~8	% -22~81	sec 0~0.25	レンガ または ボード	T 1.5 または 6.0	有 または 無	分割タイプ または 一体タイプ

オーステナイト系ステンレス鋼連铸スラブの表面品質におよぼす鑄型振動条件、モールドパウダー特性の影響を調査した。スラブ表面品質を、無手入化の阻害要因である表5-7に示す各種の表面欠陥別発生率で評価し、最適鑄造条件を求めた。得られた適正鑄造条件で鑄造したスラブを無手入まま手入スラブと同一条件で熱延-冷延を行ない最終冷延鋼板の表面品質を比較調査した。

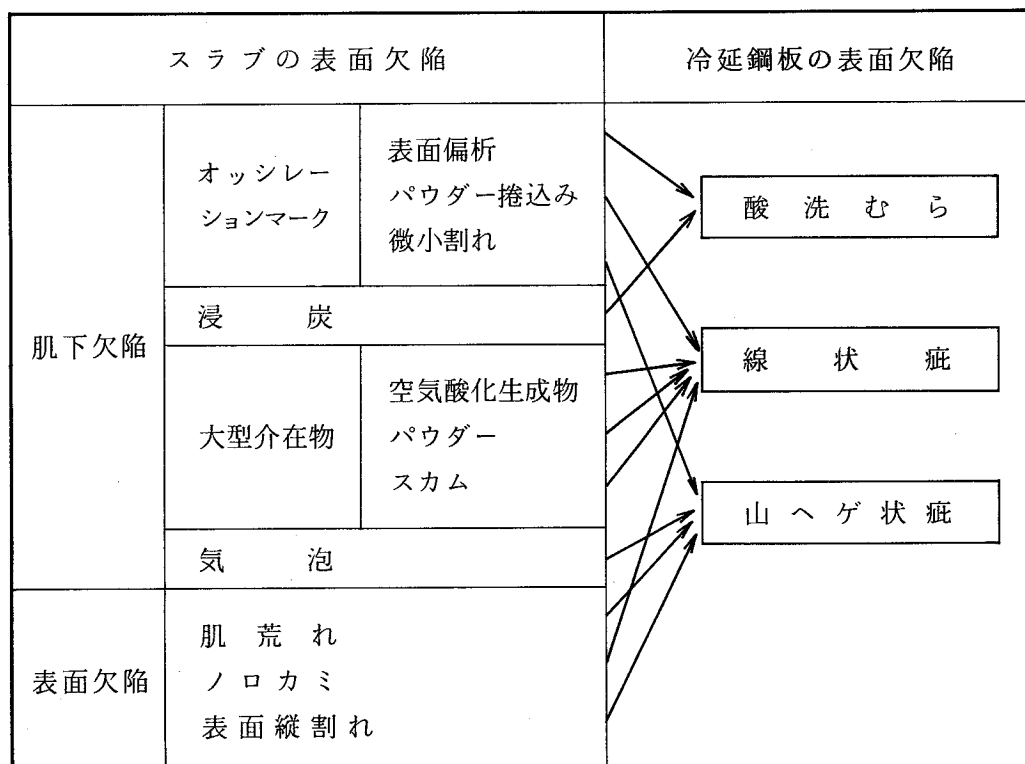
表 5-6 パウダー特性

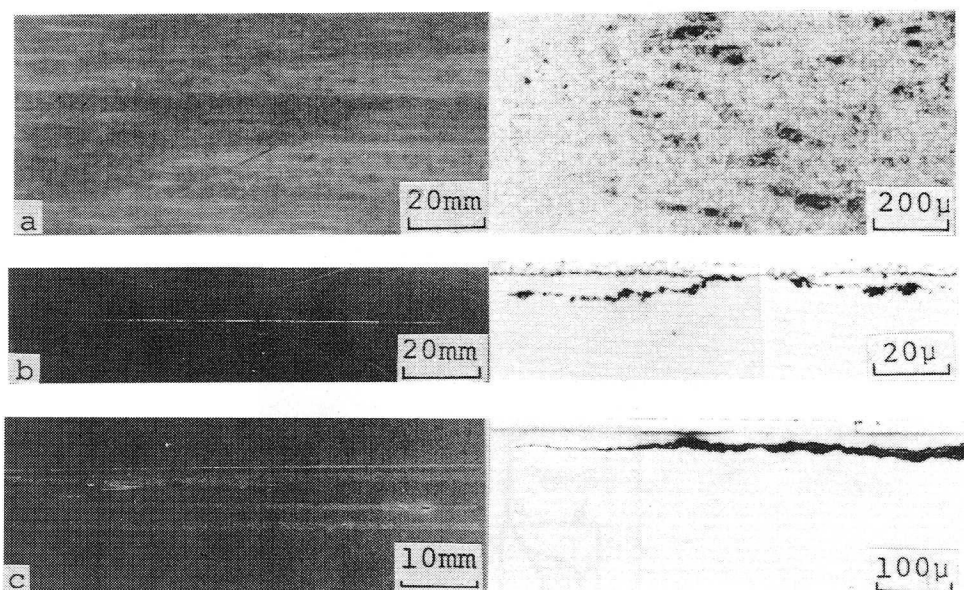
パウダー種類	組成			形状	軟化温度(°C)	熔融温度(°C)	粘性 (poise at 1300°C)
	C(%)	BN(%)	CaO/SiO <sub>2</sub>				
A	6.5	-	1.1	粉末	1010	1030	3.4
B	3.0	-	1.1	粉末	1010	1030	2.2
C	1.5	-	1.1	粉末	990	1030	1.6
D	0.3	0.2	1.26	顆粒	950	1000	1.0
E	0.3	0.2	0.95	顆粒	1010	1030	2.6
F	0.3	0.2	0.83	顆粒	1020	1078	3.4

5.4.2 オーステナイト系ステンレス鋼連铸スラブの表面欠陥の種類と冷延鋼板欠陥との対応

ステンレス鋼連铸スラブの無手入圧延を阻害する表面欠陥の種類とそれに起因する冷延鋼板の表面欠陥を対応させて表 5-7 にまとめて示す。写真 5-7 にスラブ無手入圧延した冷延鋼板に発生する代表的な表面欠陥の外観およびマイクロ組織を示す。

表 5-7 ステンレス鋼連铸スラブと冷延鋼板の表面欠陥





a 酸洗むら      b 線状疵      c 山へげ状疵

左：外観

右：表面光学顕微鏡写真（a）  
断面光学顕微鏡写真（b，c）

写真 5-7 無手入スラブから製造した冷延鋼板の代表的表面欠陥

オーステナイト系ステンレス鋼スラブのオッシレーションマークは、偏析、パウダー捲込みおよび微小割れを伴い最終冷延鋼板表面性状をもっとも悪化させる欠陥である。深いオッシレーションマークおよび浸炭欠陥は、オッシレーション模様として、肌下大型介在物と気泡はへげ疵と線状疵として、冷延鋼板に残存し表面性状を損なう。

ステンレス鋼連铸スラブの無手入圧延を達成するためには、表 5-7 に示したスラブ欠陥について低減対策を講ずる必要がある。

#### 5.4.3 ステンレス鋼連铸スラブの表面品質改善

##### 1) 肌下欠陥

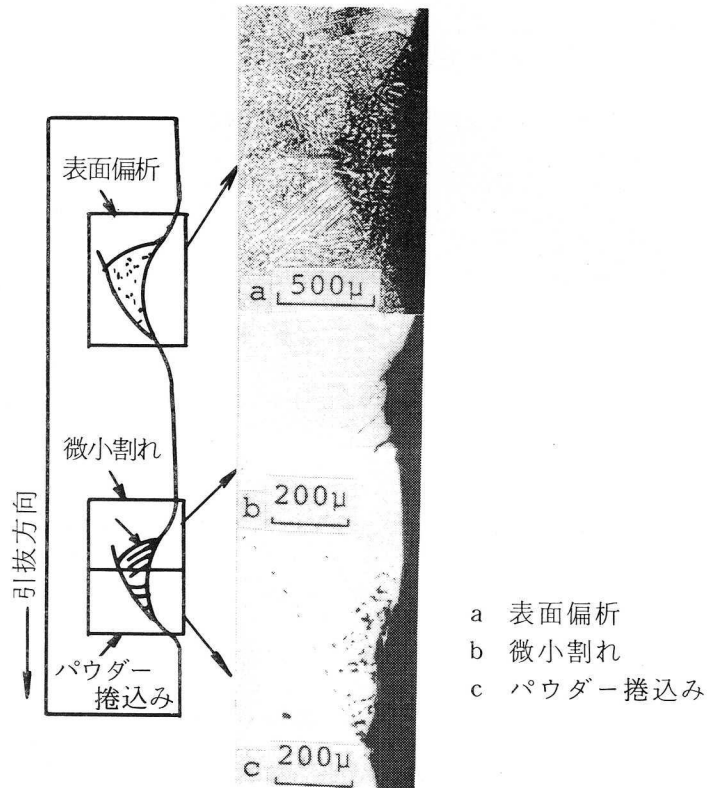
ステンレス鋼連铸スラブは、普通鋼に比較してスラブ加熱炉でのスケール生成量が少ないため普通鋼ではスケールオフされて欠陥とならない肌下 1 mm 以内のオッシレーションマーク、表面浸炭、気泡および大型介在物などの肌下欠陥も、ステンレス鋼連铸スラブの無手入圧延の場合にはスケールオフされずに残存成長して冷延鋼板の表面欠陥となる。

ここでは、これらの肌下欠陥の実態および防止対策について述べる。

(1) オッシレーションマーク

オーステナイト系ステンレス鋼 SUS304 連铸スラブのオッシレーションマーク部の縦断面組織を写真 5-8 に示す。

ステンレス鋼連铸スラブのオッシレーションマーク谷部は、表面偏析、パウダー捲込みおよび微小割れを伴う欠陥である。



A 模式図 B 欠陥の光学顕微鏡写真

写真 5-8 オッシレーションマーク部の欠陥

(a) 表面偏析

表面偏析部の凝固組織は粗大等軸デンドライトを示し、チル晶からなる正常部と明瞭に区別される。表面偏析は〔Ni〕偏析度 1.1~1.3, 〔Si〕偏析度 1.3~1.4 の溶質元素濃化偏析帯であり、その偏析度は平衡分配係数から推定される。深さは 100~500 μ が大部分であるが 1000 μ を超える表面偏析が生成する場合があります、これはスラブ加熱によって拡散消失せず、無手入圧延した場合、冷延鋼板にオッシレーション模様として顕化し外観性状を損ねる。

(b) 微小割れ

微小割れはオッシレーションマーク谷部の粗大等軸デンドライト樹間割れであり、冷延鋼板では小さなへげ疵に成長する。

(c) パウダー捲込み

パウダー捲込みは、オッシレーションマーク爪部上部に発生しやすく、パウダーは不定形状を呈しており、その深さは100～300 μであり、冷延鋼板では小さな線状疵として現われる。

オーステナイト系ステンレス鋼連铸スラブのオッシレーションマーク部欠陥の低減条件を見出すために各種欠陥発生率におよぼす鑄型振動条件およびモールドパウダー特性の影響を調査した。鑄型振動条件は、ネガティブストリップ時間 ( $t_N$ ) で表示した。図5-18に、 $t_N$  の影響を、図5-19にパウダー粘性 ( $\eta$ ) の影響を示す。

ネガティブストリップ率  $Ne > 0$  の場合、オッシレーションマーク深さおよび欠陥発生率は、 $t_N$  が小さくなるにつれてすなわち高サイクル-短ストローク化により浅く減少する傾向が認められる。<sup>3D</sup>  $Ne < 0$ 、 $t_N = 0$  の場合においてもオッシレーションマークは生成し、表面偏析は著しく改善されたがパウダー捲込み発生率が僅かに増加した。

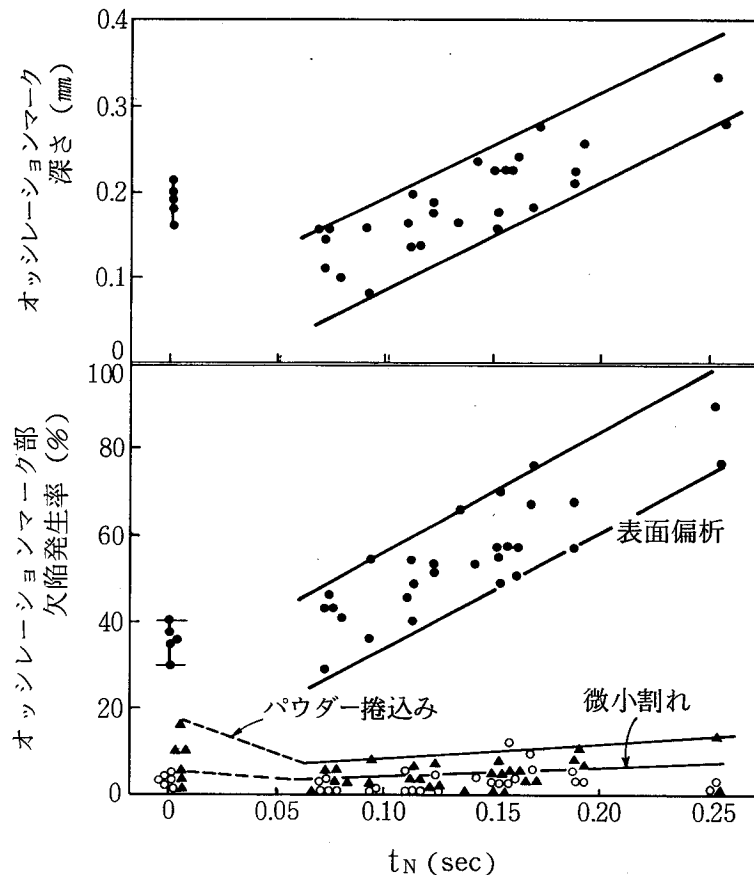


図5-18 オッシレーションマーク深さ、オッシレーションマーク部欠陥発生率とネガティブストリップ時間との関係

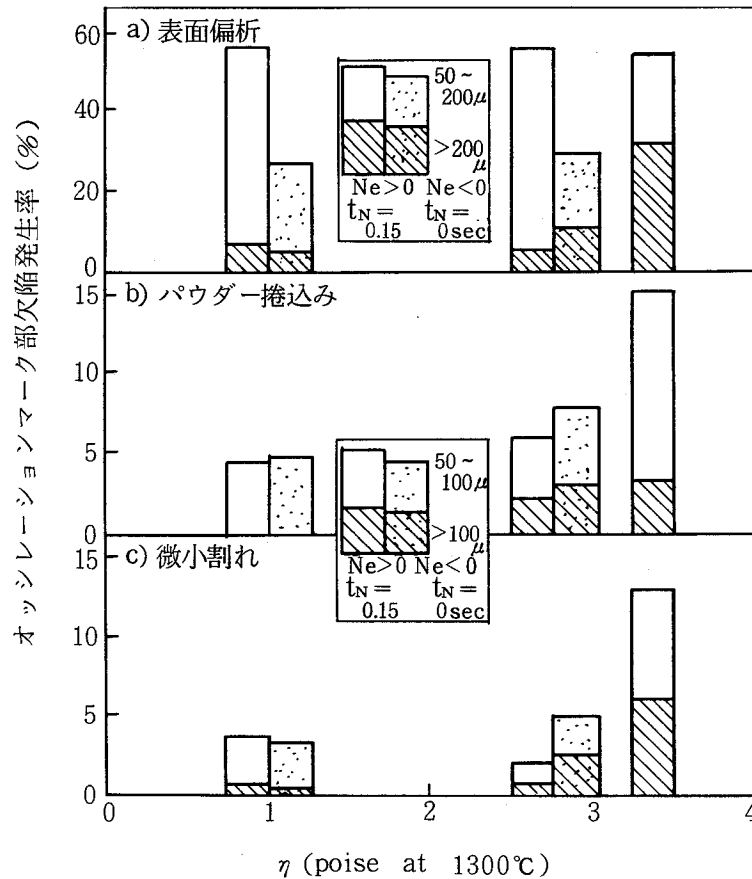


図 5-19 オシレーションマーク部欠陥発生率とパウダー粘性との関係

オシレーションマーク欠陥別発生率とパウダー粘性との関係を示す図 5-19からわかるように、 $Ne > 0$ 、 $Ne < 0$ の場合ともに、パウダーの低粘性化により欠陥発生率は低下し特にスラブ無手入圧延に有害となる深さ  $200 \mu$  以上の表面偏析および  $100 \mu$  以上のパウダー捲込み、微小割れはほとんど消失した。以上の結果、 $t_N$ の短縮すなわち高サイクルー短ストローク鋳型振動および低粘性パウダーの組合せ適用によりオシレーションマーク部性状は著しく改善された。

## (2) 浸炭

モールドパウダーは、溶融速度をコントロールするために骨材として  $5 \sim 6$  %の微粉コークスおよびカーボンブラックを含有している<sup>78)</sup>。炭素含有モールドパウダーを用いて低炭ステンレス鋼を鋳造すると表面浸炭が発生する場合があります、無手入スラブから製造した冷延鋼板は局部的にクロムカーバイトが生成するために酸洗むら模様を呈する。

表 5 - 6 に示す炭素量を 0.3 ~ 6.5 % まで変化させたモールドパウダーにより  
 鑄造したスラブの表面から 1 mm 切削サンプリングし, [C] 分析を行ない, モール  
 ドパウダー中の炭素量とスラブ表面平均浸炭量との関係を調査した結果を図 5  
 - 20 に示す。

モールドパウダー中の炭素量が低くなるにつれて, 表面浸炭量は減少し, パ  
 ウダー中炭素量が 1.5 % 以下で表面浸炭量は 0.005 % 以下となり, 特に局部浸炭  
 が著しく減少した。炭素量 1.5 % 以下の低炭素パウダーの適用により表面浸炭  
 を防止した。

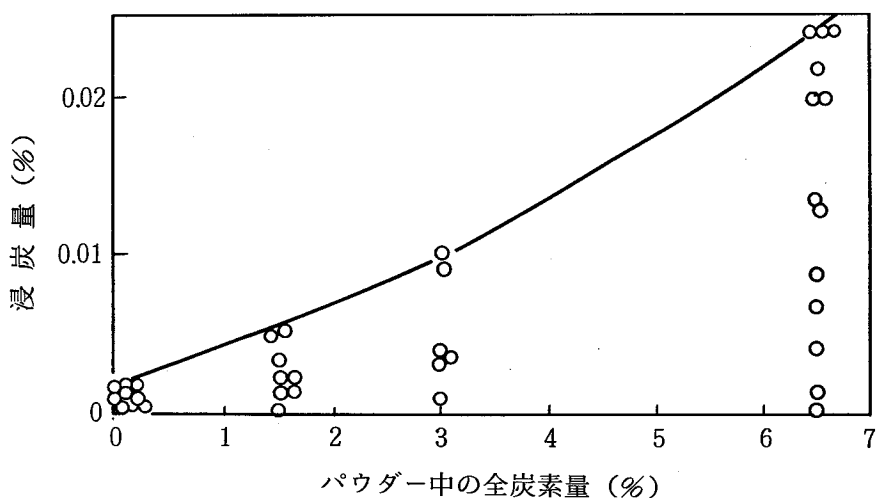


図 5 - 20 スラブ表面浸炭量におよぼすパウダー中の全炭素量の影響

### (3) 気泡と大型介在物

#### (a) 気泡の成因

気泡の成因を明らかにするために気泡中のガス成分分析を行なった結果を,  
 表 5 - 8 に示す。気泡中ガス成分分析<sup>101)</sup>方法は次のとおりである。

スラブ表層から 10 mm 厚の試料を切り出し, X 線ラジオグラフィにより気泡  
 位置を検出し, 高真空下で気泡部分をドリル (3 mm  $\phi$ ) により掘削し, 抽出  
 されたガスを質量分析計で分析した。気泡中のガスは, 70 ~ 90 % Ar 残りは  
 $H_2$  であり, 気泡発生位置はオッシレーションマーク爪部に比較的多く発生し  
 た。ガス成分分析結果から気泡の成因は, タンディッシュー浸漬ノズル間の  
 シール用に用いている Ar ガスが, 溶鋼注入流とともに鑄型内に持ち込まれて  
 メニスカスシェルに捕捉されたものと考えられる。

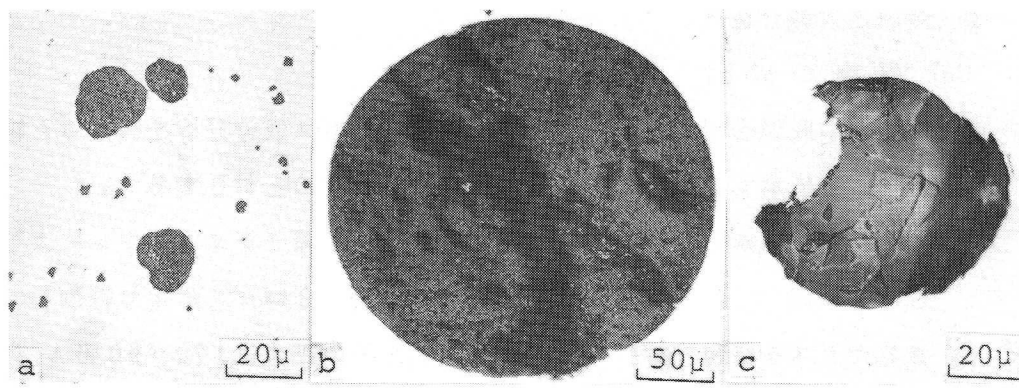
表 5-8 気泡中のガス成分

鑄造法	ガス成分 (%)		
	Ar	H <sub>2</sub>	CO
分割タイプ浸漬ノズル Ar 吹込み	79	21	0
	73	27	0
	87	13	0

(b) 大型介在物の成因

ステンレス鋼連鑄スラブの肌下大型介在物は、パウダーキャスト法<sup>25)</sup>、完全無酸化鑄造法<sup>26),27)</sup>、上向高速流浸漬ノズルおよび鑄造温度制御の適用により著しく改善されている。しかし、鑄造初期スラブには大型介在物が多発し問題である。鑄造初期スラブの代表的な大型介在物の形態およびEPMA分析結果を写真 5-9 および表 5-9 に示す。

鑄造初期スラブの大型介在物は、空気酸化生成物である Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を析出した MnO-SiO<sub>2</sub> 系、モールドパウダーである Na を含む CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 系およびタンディッシュ・ライニング材の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を含むためタンディッシュカムと考えられる Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を析出した CaO-SiO<sub>2</sub> 系介在物の 3 種類からなり、その発生割合は、タンディッシュカム起因の大型介在物が 70% 以上を占める。以上の調査結果から鑄造初期スラブの大型介在物の主成因は、残留したタンディッシュカムが鑄造初期に浮上せず鑄型内に入り鑄片表面に捕捉されたものと考えられる。



a) 空気酸化生成物 (MnCr)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を析出したマンガン・シリケート  
 b) パウダー Na<sup>+</sup> を含むカルシウム・シリケート  
 c) スカム Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を析出したカルシウム・シリケート

写真 5-9 スラブ肌下の代表的な大型介在物



表 5-9 スラブ肌下大型介在物の E.P.M.A分析結果

介在物の起源	分析位置	化学組成 (%)						
		MnO	SiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O
a. 空気酸化生成物	地	6	11	—	—	64	—	—
b. パウダー	地	<1	32	45	<1	<1	3	5
c. ダンディッシュ 中のスカム	析出物	<1	13	<1	<1	6	73	<1
	地	9	26	15	1	4	25	<1

上述の気泡および大型介在物の成因調査結果に基づきこれらの低減対策鑄造法を図 5-21 に示す。

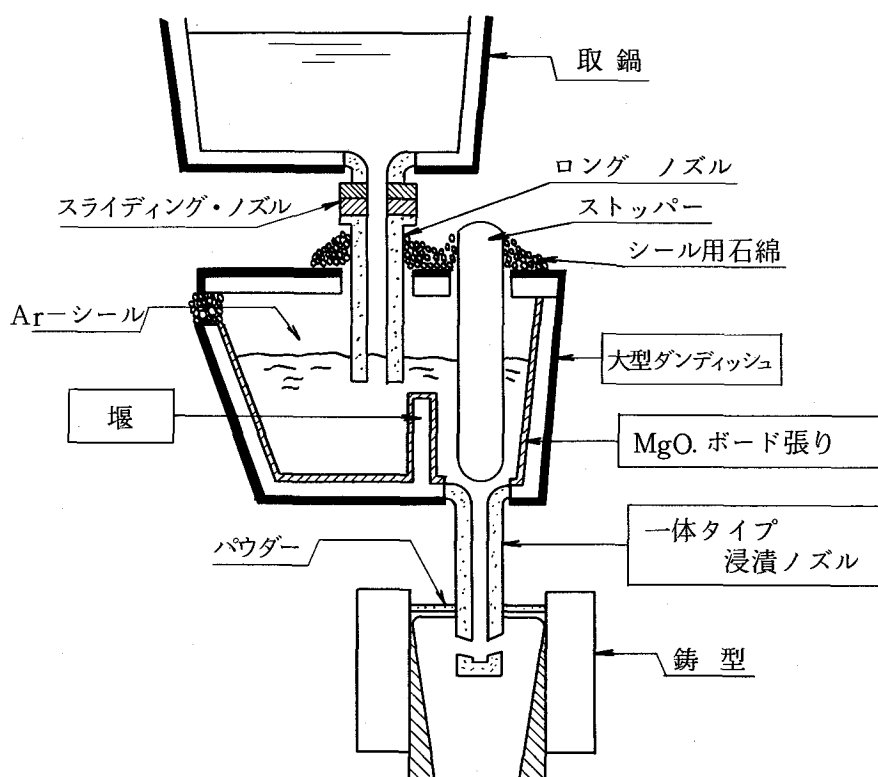


図 5-21 気泡および大型介在物発生防止連続鑄造法

(a) 気泡低減対策と結果

タンディッシュと浸漬ノズルを一体化することにより Ar ガスの鑄型内侵入を防止した。気泡発生率と鑄造法との関係を図 5-22 に示す。気泡は 1 体型内挿浸漬ノズルを用いシール用 Ar ガスの使用中止により著しく減少した。

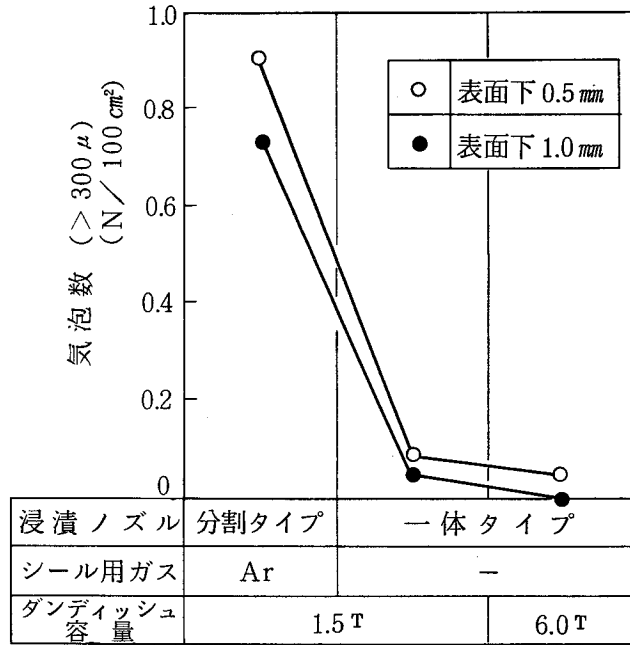


図 5-22 気泡発生数と鑄造法との関係

(b) 大型介在物低減対策と結果

残留タンディッシュスカムの侵入を防止するためにタンディッシュライニングを  $Al_2O_3$  レンガから鑄造毎に更新する MgO ボード張りにし、かつ介在物浮上分離促進のため堰付き大容量タンディッシュを適用した。鑄造初期スラブの大型介在物低減効果を図 5-23 に示すように、低減対策鑄造法により大型介在物は、従来法に比較して 1/5 に減少した。

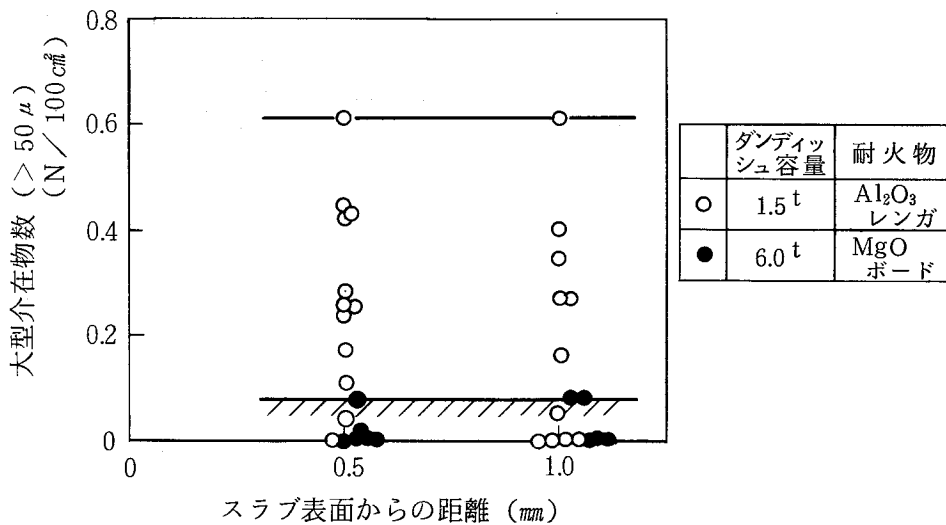


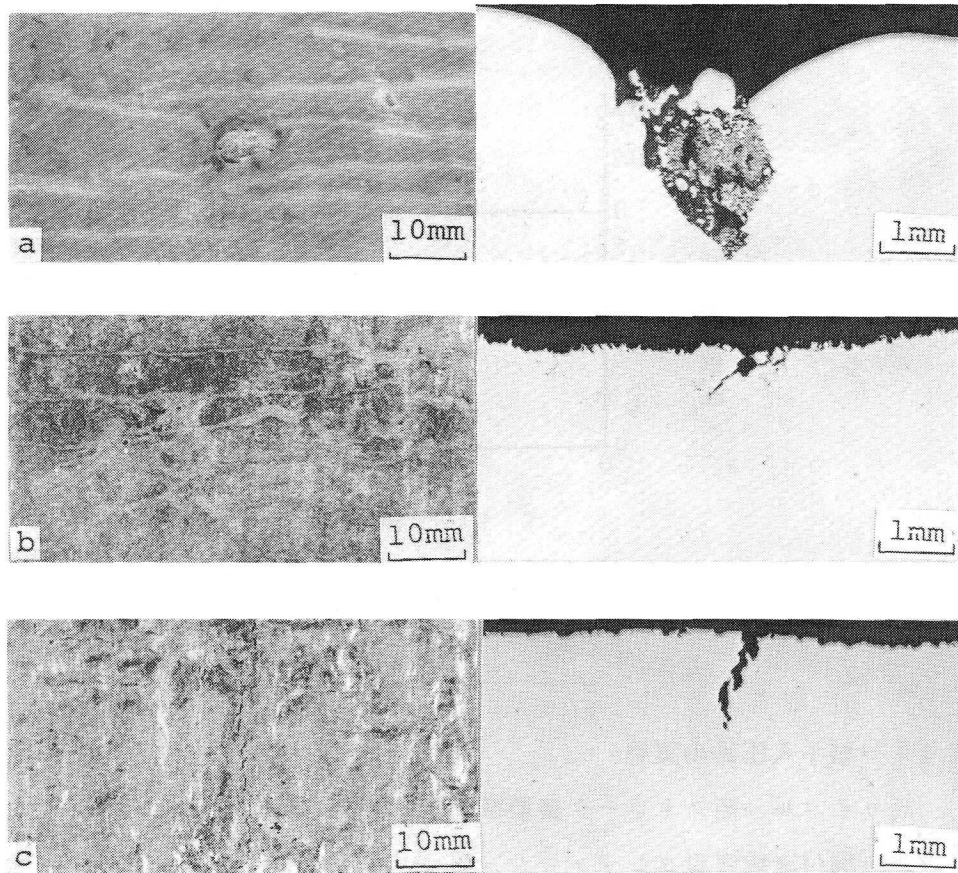
図 5-23 大型介在物発生数と鑄造法との関係

## 2) 表面欠陥

ステンレス鋼連铸スラブに発生する主な表面欠陥は、ノロカミ、肌荒れおよび縦割れである。代表的な表面欠陥の形態と断面マイクロ組織を写真5-10に示す。ステンレス鋼連铸スラブの表面欠陥の実態および成因についての報告は多くあるが<sup>102),103),104)</sup>、ここではオキシレーションマーク性状改善のために行なう高サイクル-短サイクル铸型振動铸造条件における表面欠陥防止対策について述べる。

### (1) ノロカミ

成因を明らかにするために写真5-10(a)のノロカミ部をEPMAにより同定した結果、ノロカミは空気酸化生成物である $\text{Cr}_2\text{O}_3$ を析出した変質モールドパウダーであることがわかった。



左： 外観

右： 断面光学顕微鏡写真

a) ノロカミ

b) 肌荒れ

c) 表面縦割れ

写真5-10 SUS304連铸スラブの表面欠陥

## (2) 肌荒れおよび微小縦割れ

オッシレーションマークが一部消失あるいは不規則となっている部分を肌荒れ欠陥と称する。肌荒れは、写真5-10(b)の断面マイクロ組織から分るように、肌下に微小縦割れを伴っている場合が多く、無手入圧延冷延鋼板ではへゲ疵に成長する。肌荒れ部の微小割れ先端にはモールドパウダーが検出され、割れ内面には高温酸化スケールが生成していることから、肌荒れおよび微小割れは鋳型内で発生したものでありパウダーの潤滑不良によるものと考えられる。

高サイクル短ストローク鋳型振動条件下におけるノロカミと肌荒れ発生率におよぼすモールドパウダー粘性の影響を図5-24に示す。

パウダーの低粘性化によりノロカミと肌荒れ発生率ともに減少した。

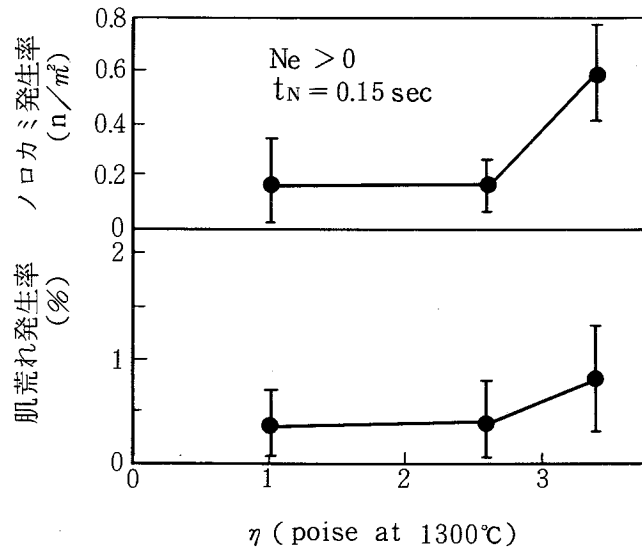


図5-24 表面欠陥とパウダー粘性との関係

### 5.4.4 無手入圧延の実施

高サイクル短ストローク鋳型振動、低粘性低炭素モールドパウダー、MgOボード張り堰付き大容量タンディッシュおよび内挿型浸漬ノズルの開発適用によりオーステナイト系ステンレス鋼スラブの表面性状は著しく改善された。そこで、これらの対策スラブ無手入圧延試験を実施した。

表面品質改善連鋳スラブを、グラインダー手入スラブと全く同一の工程で無手入圧延し光輝焼鈍および酸洗仕上げ冷延鋼板を製造し、鋼板表面欠陥発生率を比較した結果を図5-25に示す。

スラブ無手入圧延鋼板の表面性状は、スラブ手入鋼板に比較し、表面欠陥発生率および標準偏差ともに良好であった。

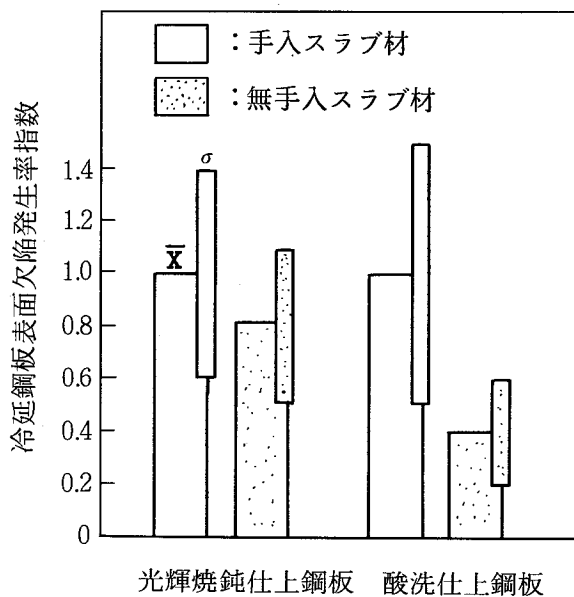


図 5-25 手入および無手入スラブから製造した冷延鋼板の表面欠陥発生率比較

## 5.5 結 言

オーステナイト系ステンレス鋼（SUS304）連铸スラブの無手入圧延を目的として、スラブ表面品質におよぼす铸造条件、铸型振動条件とパウダー特性の影響を明らかにし、表面品質改善铸造法およびスラブ無手入圧延技術を開発し工業化した。

まず、ステンレス鋼連铸铸片のオッシレーションマーク性状におよぼす铸型振動条件の影響を、連铸铸型シミュレーターにより広範囲に調査した。得られた結果は、次のとおりである。

- (1) SUS304 ステンレス鋼のオッシレーションマーク谷部に三日月状の爪状凝固組織および爪の上部にNiが正偏析した粗大デンドライト異常凝固組織が生成した。
- (2) オッシレーションマーク深さは、ネガティブストリップ率が正の条件ではネガティブストリップ時間 ( $t_N$ ) が小さくなるにつれて浅くなる。

- (3) ネガティブストリップ率が負の条件すなわち  $t_N = 0$  においてもオッシレーションマークは生成し、その深さは、ストロークに比例する。
- (4) オッシレーションマーク深さ低減方法およびネガティブストリップ率が負の条件でのオッシレーションマーク生成機構を明らかにした。
- つぎに、オーステナイト系ステンレス鋼連铸スラブのオッシレーションマーク部に生成する表面偏析帯の実態を明らかにするとともに鑄型振動条件との関係を調査し、オーステナイト系ステンレス鋼連铸スラブの無手入化の最大の阻害要因である表面偏析帯の低減方法を明らかにした。得られた結果は次のとおりである。
- (5) 表面偏析帯は、オッシレーションマーク部のみに生成し、その形態からオーバーフロー型と微小ブリード型の2種類に分けられる。
- (6) 表面偏析帯は、溶質元素濃化偏析帯であり、その偏析度は、平衡分配係数から推定され、 $[Ni]$ 、 $[Mn]$  で 1.1 ~ 1.3、 $[Si]$  で 1.3 ~ 1.4 である。
- (7) 表面偏析帯部の凝固組織は、粗大等軸デンドライトからなり、正常部凝固組織と明瞭に区別される。
- (8) 表面偏析帯の発生率および深さは、 $t_N$  が小さくなるにつれて減少し浅くなるが、 $t_N = 0$  でも消失せず発生する。
- (9) 表面偏析帯の生成機構は、凝固シェル前面の溶質濃化溶鋼のスラブ表面へのメニスカス部からのオーバーフローおよびオッシレーションマーク谷部のブレイクアウトによる浸み出しが考えられる。
- 最後に、オーステナイト系ステンレス鋼連铸スラブの無手入圧延を目的として、スラブ表面品質におよぼす鑄造条件の影響を調査し、
- (10) オーステナイト系ステンレス鋼 (SUS304) 連铸スラブの無手入圧延を阻害する表面欠陥の実態を明らかにした。
- (11) 高サイクルー短ストローク鑄型振動および低粘性低炭素モールドパウダーの適用によりオッシレーションマーク性状の改善、表面浸炭防止およびノロカミ、肌荒れの低減を達成した。さらにMgOボード張り堰付き大容量タンディッシュおよび内挿型浸漬ノズルの適用により肌下気泡および大型介在物は著しく減少した。
- (12) スラブ表面品質の改善により無手入圧延鋼板の表面品質は従来の手入圧延鋼板と同等でありスラブ無手入圧延が可能となった。

## 第 6 章

総

括

## 第 6 章 総 括

本研究の目的は、ステンレス鋼連続铸造铸片の铸造組織および表面品質改善技術を確立し、連続铸造法のより高級な用途への適用拡大、連続铸造法から製造された最終成品の品質改善および連続铸造铸片の無手入化をはかろうとするものである。

ステンレス鋼連続铸造铸片の铸造組織の改善に関しては、ステンレス鋼連続铸造ブルームの熱間押出継目無鋼管素材への適用拡大、ステンレス鋼連続铸造スラブから製造したフェライト系ステンレス鋼 SUS430 冷延鋼板のリッジング性改善およびオーステナイト系ステンレス鋼厚板のマクロパターンの改善を目的として、铸造組織におよぼす電磁かくはんの効果を明らかにして、铸造組織の改善のための電磁かくはん連続铸造技術を確立した。

さらに、ステンレス鋼連続铸造铸片の表面品質改善に関しては、ステンレス鋼連続铸造铸片の無手入化を目的として、無手入化阻害表面欠陥である浸炭およびオッシレーションマーク欠陥の防止のために、無炭素パウダーの開発および高サイクル短ストローク铸造法の開発により無欠陥铸片連続铸造法を確立した。

### 電磁かくはんによるステンレス鋼連铸ブルームの品質改善

ステンレス鋼連铸ブルーム铸造品質の改善を目的に、電磁かくはん铸造試験を行ない、その改善効果を明らかにし、連続铸造法による熱間押出ステンレス鋼継目無鋼管製造法を確立した。

- 1) 電磁かくはんによりステンレス鋼ブルームの凝固組織を微細化することが可能であり、かくはん強度が大きいほど、铸造温度が低いほど等軸晶率は大きくかつ等軸晶は微細になった。等軸晶化は、SUS316, 321, 304, 430 の順に困難であり、SUS430 がもっとも等軸晶化しにくい。
- 2) ステンレス鋼電磁かくはんブルームのホワイトバンドの幅は、6 ~ 8 mm であり、溶質元素の負偏析帯である。
- 3) 電磁かくはんによって、中心部キャビティは管状空孔から分散した多孔質状に変化し、等軸晶率が増加するほど改善された。
- 4) 凝固組織の微細化によって SUS316 の内部割れ感受性は低下した。
- 5) SUS304 の  $\delta$ -フェライトおよび SUS321 の Ti (CN) 析出相は電磁かくはんによって均一に分散した。

### ステンレス鋼連铸スラブの凝固組織におよぼす電磁かくはんの影響

ステンレス鋼連铸スラブから製造したフェライト系ステンレス鋼 SUS430 冷延鋼板



のリッジング性およびオーステナイト系ステンレス鋼厚板のマクロパターンを凝固組織微細化により改善することを目的に、連铸スラブの凝固組織におよぼす電磁かくはんの影響を明らかにした。

フェライト系ステンレス鋼連铸スラブに関して、

- 1) かくはん強度が増大するにつれて等軸晶域は拡大されるが、等軸晶化は溶鋼過熱温度の影響が大きく、高等軸晶率(60%以上)を得るためには $\Delta T^{\circ} < 25^{\circ}C$ が必要である。
- 2) かくはんパターンの影響を調査した結果、正々交番パターンで最も高い等軸晶率が得られた。
- 3) かくはん機位置を降下させることによって $\Delta T$ の影響を緩和できるが等軸晶率は低下する。
- 4) Ti添加鋼に電磁かくはんを適用すると、[TiN]の核作用により等軸晶化過熱温度域は $\Delta T = 40^{\circ}C$ まで大幅に拡大され凝固組織も完全微細等軸晶が得られた。

以上のように、フェライト系ステンレス鋼連铸スラブの凝固組織微細化電磁かくはん技術を確立した。

- 5) 等軸晶率が増大するほどSUS430冷延鋼板のリッジング性は改善され、50%以上の等軸晶率で鋼塊材と同等のリッジング性が安定して得られるようになり、従来適用不可能であった深絞り用鋼板が連铸法により製造できるようになった。

オーステナイト系ステンレス鋼連铸スラブに関して、

- 6) オーステナイト系ステンレス鋼連铸スラブの凝固組織は、過熱温度 $20^{\circ}C$ 以上の高温铸造においても、かくはん推力 $60\text{ mm Fe}$ 以上の電磁かくはんにより、かくはん域内が等軸晶組織となり、等軸晶率30%以上のスラブが安定して得られた。
- 7) 電磁かくはんスラブに生成するホワイトバンド(負偏析帯)の負偏析度は、かくはん推力が増大するにつれて顕著になるが、かくはんパターンを正々交番にすることにより分散化すると同時に軽減できる。
- 8) 等軸晶率30%以上を有する連铸スラブから製造した厚板は、低圧下比においても均一な断面マクロ組織が得られ、従来の柱状晶からなる連铸スラブに比較して、適用板厚を大幅に拡大することができるようになった。

### 連続铸造用無炭素パウダーの開発

ステンレス鋼連铸鑄片の表面浸炭を完全に防止することを目的に、パウダー中の炭素粒子の機能を明らかにし、その結果に基づき、炭素粒子を含まない連铸フラックス・パウダーを開発した。

- 1) 炭素含有連铸パウダー铸造SUS304ブルームには鑄片肌下 $2.0\text{ mm}$ まで浸炭が認め

られ、とくにオッシレーションマーク部にはCr-炭化物を析出した局部浸炭がおこる。

- 2) 連铸パウダー中の炭素粒子は母剤粒子の接触と熔融凝集を抑制し、パウダーの熔融速度を調節する機能を有し、浸炭はパウダー熔融過程で生成する炭素濃化層と凝固シェルとの接触により発生することを明らかにした。
- 3) BN粒子が炭素粒子と同程度のパウダー熔融速度調節機能(骨格作用)を有することを見出し、これを基本にして、焼成顆粒母剤を用いて均一溶解性を改善した無炭素パウダーを開発した。
- 4) BN粒子含有無炭素パウダー適用によるステンレス鋼ブルーム铸造の結果、铸造作業性および铸片表面性状が良好であり完全無浸炭铸片が得られた。

### ステンレス鋼連続铸造スラブの表面品質の改善と無手入圧延

オーステナイト系ステンレス鋼(SUS304)連铸スラブの無手入圧延を目的として、スラブ表面品質におよぼす铸造条件、铸型振動条件とパウダー特性の影響を明らかにし、スラブの表面品質改善铸造法およびスラブ無手入圧延技術を開発し工業化した。

まず、ステンレス鋼連铸スラブの無手入化の最大阻害要因であるオッシレーションマーク性状におよぼす铸型振動条件の影響を、連铸铸型シミュレーターにより広範囲に調査した。

- 1) SUS304 ステンレス鋼のオッシレーションマーク部に三日月状の爪状凝固組織および爪の上部に[Ni]正偏析した粗大デンドライト異常凝固組織が生成した。
- 2) オッシレーションマーク深さは、ネガティブストリップ率が正の条件ではネガティブストリップ時間( $t_N$ )が小さくなるにつれて浅くなる。
- 3) ネガティブストリップ率が負の条件すなわち  $t_N=0$  においてもオッシレーションマークは生成し、その深さはストロークに比例する。
- 4) オッシレーションマーク深さ低減方法およびネガティブストリップ率が負の条件でのオッシレーションマーク生成機構を明らかにした。

つぎに、オーステナイト系ステンレス鋼連铸スラブのオッシレーションマーク部に生成する表面偏析帯の実態を明らかにするとともに铸型振動条件との関係を調査し、オーステナイト系ステンレス鋼連铸スラブの無手入化の最大の阻害要因であるオッシレーションマーク部の表面偏析帯の低減方法を明らかにした。

- 5) 表面偏析帯は、オッシレーションマーク部のみに生成し、その形態からオーバーフロー型と微小ブリード型の2種類に分けられる。
- 6) 表面偏析帯は、溶質元素濃化偏析帯であり、その偏析度は平衡分配係数から推定

され、〔Ni〕、〔Mn〕で1.1～1.3、〔Si〕で1.3～1.4である。

- 7) 表面偏析帯の発生率および深さは、 $t_N$ が小さくなるにつれて減少し浅くなるが、 $t_N=0$ でも消失せず発生する。
- 8) 表面偏析帯の生成機構は、凝固シェル前面の溶質濃化溶鋼のスラブ表面へのメニスカス部からのオーバーフローおよびオッシレーションマーク谷部でのブレイク・アウトによる浸み出しが考えられる。  
以上の結果を基礎にして、オーステナイト系ステンレス鋼連铸スラブの表面品質改善技術の開発およびスラブ無手入化技術の開発を達成した。
- 9) オーステナイト系ステンレス鋼（SUS304）連铸スラブの無手入圧延を阻害する表面欠陥の実態を明らかにした。
- 10) 高サイクル短ストローク铸型振動および低粘性低炭素モールドパウダーの適用によりオッシレーションマーク性状の改善、表面浸炭防止およびノロカミ、肌荒れの低減を達成した。さらにMgOボード張り堰付き大容量タンディッシュおよび内挿型浸漬ノズルの適用により肌下気泡および大型介在物は著しく減少した。以上の開発技術の総合化により無欠陥スラブ铸造技術を確立した。
- 11) 無欠陥スラブ铸造技術の確立により、無手入圧延鋼板の表面品質は手入圧延鋼板と同等でありスラブ無手入圧延が可能となった。

## 参 考 文 献

- 1) ステンレス；昭和57年ステンレス鋼統計 P. 24
- 2) 日本鉄鋼連盟 統計資料（昭和58年）
- 3) M. Arakawa, S. Takemura, and T. Ooka ; Proc ICSPPIS (1971), P.80
- 4) 小池伸吉, 日景徹, 渡部十四雄；鉄と鋼, 55 (1969) 3, S.115
- 5) 日本鉄鋼共同研究会 第38回特殊鋼部会資料 (1969) 日本冶金工業(株)私信
- 6) 小池伸吉, 山田桂三, 府川仁, 渡部十四雄；鉄と鋼, 57 (1971) 11, S.644
- 7) 漆山信夫, 大岡耕之, 竹内英麿, 池原康允, 若松道生；鉄と鋼, 60 (1974) 11,  
S. 112
- 8) 鈴木(章), 鈴木(武), 野崎, 芝田；鉄と鋼, 60 (1974) A. 87
- 9) S. S. Zatulovskii 他；鋼塊の問題 モスクワ<<Metallurgiya>> (1974)
- 10) S. M. Kutishshev 他；鋼塊の問題 モスクワ<<Metallurgiya>> (1974)
- 11) 浅野, 大橋；鉄鋼基礎共同研究会凝固部会資料 (1974 · 4)
- 12) T. Ohashi and K. Asano ; 第2回日独セミナー予稿集 (1976 · 4), P. 141
- 13) 大橋, 浅野；金属学会セミナー「凝固理論と連続铸造」 (1975 · 11), P. 1
- 14) 伊藤, 岡島；鉄鋼基礎共同研究会凝固部会資料 (1974 · 8)
- 15) 中谷元彦, 足立隆彦, 杉谷泰夫, 小林純夫, 吉原正裕, 石村進；鉄と鋼,  
67 (1981) 8, P. 1287
- 16) 氏家義太郎, 前出弘文, 伊藤幸良, 荻林成章, 関博, 和田要, 伊藤裕雄；鉄と鋼,  
67 (1981) 8, P. 1297
- 17) 長谷川守弘, 丸橋茂昭, 村中裕, 星記男, 衣笠雅普；鉄と鋼, 67 (1981) 8, P. 1354
- 18) D. Hall, A. Met ; Brit, Foundryman, 56 (1963) 5, P. 226
- 19) 日本鉄鋼共同研究会 第45回特殊鋼部会資料 (1972) 新日本製鉄(株)光 私信
- 20) N. T. Mills, L. F. Barnhardt ; Proc, AIMME. Nat. OH, Basic Oxy,  
Steel Conf, 54 (1971), P. 303
- 21) 市川, 岸田, 南村；鉄と鋼, 57 (1971) S. 457
- 22) 栗田, 池田, 丸川；鉄と鋼, 56 (1970) 4, S. 56
- 23) 池原, 藤井；特殊鋼, 22 (1973) 10, P. 13
- 24) A. Mclean ; J. Met, 20 (1968) 3, P. 96
- 25) Mitsunobu Kurita, Takami Ikeda and Katsukiyo Marukawa ;  
Trans, ISIJ, 11 (1971) P. 270
- 26) Shigeru Tamamoto, Kantaro Sasaki, Hiroshi Ichikawa, Masashi

- Takano and Satoru Ura ; Trans , ISIJ , 16 (1976) P.351
- 27) 武田雅男, 柳井隆司, 駒野忠昭, 日野通 ; 製鉄研究 (1978) 294, P. 12504
  - 28) 梶岡博幸, 竹内英麿, 片山裕之, 大野剛正, 佐藤信吾 ; 製鉄研究 (1977) 291,  
P. 12196
  - 29) 喜多村実, 副島利行, 小山伸二, 松田義弘, 安封淳治, 二宮嘉和, 八百廉剛 ;  
鉄と鋼, 67 (1981) 8, P. 1229
  - 30) 宮下芳雄, 鈴木幹雄, 田口喜代美, 内田繁孝, 佐藤秀樹, 山村稔 ; 日本鋼管技報  
(1982) 93, P. 56
  - 31) 村中裕, 安沢啓次, 桑野知矩, 川合裕, 星記男, 荻原拡 ; 鉄と鋼,  
67 (1981) 12, S. 905
  - 32) 安沢啓次, 村中裕, 桑野知矩, 星記男, 荻原拡 ; 鉄と鋼, 68 (1982) 4, S. 162
  - 33) B. Tarmann and W. Poppmeier ; Radex - Rundschau, 5 (1965), P. 647
  - 34) W. Poppmeier and B. Tarmann ; J. Met, (1966), P. 1109
  - 35) F. C. Langenberg and G. Pestel ; J. Met, (1966), P. 859
  - 36) 鈴木章 ; ステンレス鋼便覧, (1973), P. 82 [丸善]
  - 37) A. Hultigen ; JISI, 70 (1929), P. 69
  - 38) W. J. Jackson ; Iron Steel, (1972), P. 163
  - 39) 竹内英麿, 漆山信夫, 若松道生, 今田武, 池原康允 ; 鉄と鋼, 60 (1974) 11,  
S. 458
  - 40) 竹内英麿, 大岡耕之, 漆山信夫, 池原康允, 若松道生 ; 鉄と鋼, 60 (1974) 4,  
S. 112
  - 41) W. A. Fisher and M. Hishinuma ; Arch. Eisenhüttenw., 31 (1960),  
P. 365
  - 42) J. Chipmann and J. F. Elliot ; Electr. Furn. Steelmaking, 2 (1963),  
P. 99
  - 43) 和田, 和田 ; 日本金属学会第61回大会講演概要集, (1967), P. 174
  - 44) Castro ; Metall., 63 (1968), P. 654
  - 45) H. Fredriksson ; Met. Trans, 3 (1972), P. 565
  - 46) G. Grunther and H. J. Schuller ; Stahl. Eisen, 14 (1968), P. 713
  - 47) W. A. Fisher and H. Frye ; Arch. Eisenhüttenw., 43 (1972), S. 291
  - 48) 中西恭二, 矢野修也, 江島彬夫, 岩間昭二, 広瀬充郎 ; 鉄と鋼, 62 (1976) 4,  
S. 125
  - 49) 日本鉄鋼共同研究会 第54回特殊鋼部会資料 (1976) 川崎製鉄(株)私信

- 50) 谷口千之, 田上豊助, 中島正治, 小谷良男; 住友金属, 14 (1962) 4, P.56
- 51) K. Beckus ; 鋳物, 40 (1969) 9, P.736
- 52) 小池伸吉, 日景徹, 渡部十四雄; 鉄と鋼, 55 (1969) 3, S 115
- 53) 日本鉄鋼共同研究会 第38回特殊鋼部会資料 (1969) 日本冶金工業(株) 私信
- 54) 小池伸吉, 山田桂三, 府川仁, 渡部十四雄; 鉄と鋼, 57 (1971) 11, S664
- 55) 竹内英麿, 池原康允, 柳井隆司, 松村省吾; 鉄と鋼, 63 (1977) 8, P.1287
- 56) B. Chalmers ; J. Aust. Inst. Met , 8 (1963), P.225
- 57) W. C. Winegard and B. Chalmers ; Trans. Amer. Soc. Met , 46 (1954),  
P.1214
- 58) L. Beckerud and B. Chalmers ; Trans. Met , Soc. AIME , 245 (1969),  
P.309
- 59) G. S. Cole ; Trans. Met. Soc. AIME, 233 (1965), P.1568
- 60) K. A. Jackson, J. D. Hunt , D. R. Uhlmann , and T. P. Seward ; Trans.  
Met. Soc. AIME, 236 (1966), P.149
- 61) T. Z. Kattamis, J. Cougilin, and M. C. Flemings ; Trans. Met, Soc.  
AIME, 239 (1967), P.1504
- 62) 川上公成; 学振 19 委員会第3分科会 凝固現象協議会資料 S.48.9.26
- 63) 伊藤幸良, 前出弘文, 岡島忠治; 鉄と鋼, 62 (1976) 11, S463
- 64) B. L. Brameitt ; Met, Trans., 1 (1970) July P.1987
- 65) 伊藤幸良, 岡島忠治, 高尾滋良; 鉄と鋼, 60 (1974) 4, S79
- 66) W. A. Fisher, H. Frye, H. Eleischer, und R. Baum ; Arch. Eisenhüttenw.,  
43 (1972), 4, P.291
- 67) W. Roth and M. Schippen ; Z. Mettalk, 47 (1956), P.78
- 68) M. C. Fleming ; Trans. AFS, 64 (1956), P.636
- 69) 高橋忠義, 市川洸, 工藤昌行, 島原皓一; 鉄と鋼, 61 (1975) 9, P.2198
- 70) 岡野忍, 西村隆, 大井浩, 平野達吉; 鉄と鋼, 61 (1975) 14, P.2982
- 71) H. J. Schuller ; Arch. Eisenhüttenw., 34 (1963), P.61
- 72) U. Siegel and M. Günzel ; Neue Hutte, 18 (1973), 10, P.599
- 73) J. Chipman ; Basic open hearth steelmaking, Iron and Steel Division,  
AIME (1951), P.621
- 74) B. H. C. Waters, W. H. Pritchard ; JISI, 190 (1958), P.233
- 75) N. A. Nikolaev ; Stalin Eng, (1963), P.361
- 76) D. Hall and T. Mchugh ; Iron Steel Inst. Spec. Rep., 89 (1965), P.102

- 77) B. Tarmann and W. Poppmeier ; Radex Rundchau (1965), Oct. P.647
- 78) 佐藤良吉 ; 日本金属学会報, 12 (1973), P.391
- 79) 荒木泰治, 杉谷泰夫 ; 鉄と鋼, 59 (1973) 2, A - 17
- 80) 三好俊吉, 田中駿一, 伊藤雅治, 内堀秀男, 半明正之 ; 日本鋼管技報, 66 (1975)  
P.1
- 81) 山崎達也, 石井正司 ; 金属, 40 (1970) 19, P.85
- 82) 桐山良一, 桐山秀子 ; 構造無機化学工, (1965), P.196 [共立出版]
- 83) 中戸参, 江見俊彦, 橋林三, 江本寛治, 馬田一, 守脇広治 ; 鉄と鋼, 61 (1975)  
12, S481
- 84) 江見俊彦, 中戸参, 鈴木康治, 飯田義治, 上田典弘 ; 鉄と鋼, 60 (1974) 7, P.243
- 85) 橋林三, 児玉正範, 大西正之, 江本寛治, 馬田一, 今井卓雄, 中戸参, 江見俊彦 ;  
鉄と鋼, 62 (1976) 11, S542
- 86) 佐藤良吉 ; 特開昭 51 - 94424
- 87) 桜谷敏和, 江見俊彦, 今井卓雄, 江本寛治, 児玉正範 ; 鉄と鋼, 67 (1981) 8,  
P.1220
- 88) 平山俊三, 市橋弘行, 木宮章吾, 三崎晴夫, 小嶋莊一 ; 鉄と鋼, 63 (1977) 4,  
S149
- 89) 田中重典, 三隅秀幸, 溝口庄三, 堀口浩 ; 鉄と鋼, 67 (1981) 4, S172
- 90) 塗嘉夫, 藤井博務, 大橋徹郎, 北村修 ; 鉄と鋼, 65 (1979) 4, S241
- 91) W. J. Bergmann ; J. Met., 25 (1973), P.23
- 92) K. Buxmann ; Metals, 31 (1977), P.163
- 93) K. Buxmann ; Aluminium, 54 (1978), P.685
- 94) J. G. McGubbin ; Proc. 104 Ann. Meeting, AIME, (1975. 2), P.137
- 95) 田中重典, 三隅秀幸, 木部寿夫, 太田達夫, 溝口庄三 ; 鉄と鋼, 67 (1981), S852
- 96) H. Fredrikson ; Met, Trans., B3 (1972) 11, P.2989
- 97) 中戸参, 垣生泰弘, 江見俊彦, 反町健一, 越川隆生, 小嶋英明 ; 鉄と鋼, 67 (1981)  
11, S908
- 98) 川上公成, 北川融, 水上秀昭, 内堀秀男, 宮原忍, 鈴木幹雄, 白谷勇介 ; 鉄と鋼,  
67 (1981) 8, P.1190
- 99) 石田寿秋, 北川融, 川和高穂, 宮下芳雄, 鉄と鋼, 64 (1978) 11, S655
- 100) 大中逸雄, 西井光治, 福迫達一 ; 日本金属学会誌, 45 (1981) 4, P.414
- 101) 大坪孝至, 後藤俊助, 安田浩 ; 鉄と鋼, 68 (1982) 7, P.858
- 102) Y. Nakano, Y. Noguchi, F. Hoshi and Y. Muranaka ; Iron making and

Steelmaking, (1977) 6, P.361

103) C. A. Graham, R. G. Graham and R. H. Read ; Can. Met. Quart 7 (1968),  
4 P.255

104) M. Kurita, H. Ichikawa and T. Kishida ; Proc. ICSTIS, (1971)  
P.266



## 本論文に関連した公表論文

- 1) H. Takeuchi ; CONCAST Metallurgical Seminar on Bloom Casting in Zurich, May, 8~9 (1974)  
" Evolution of Continuous Casting of Stainless Steel Blooms for Wire Rod and Seamless Tubes at Hikari Works "
- 2) 梶岡博幸, 竹内英麿, 片山裕之, 大野剛正, 佐藤信吾 ; 製鉄研究, No. 291 (1977),  
P. 61 ~ 73  
" ステンレス鋼製造技術の進歩 — 精錬と casting — "
- 3) 竹内英麿, 池原康允, 柳井隆司, 松村省吾 ; 鉄と鋼, 63 (1977) 8, P. 1287 ~  
1296  
" 電磁かくはんによるステンレス鋼連铸ブルームの品質改善 "
- 4) H. Takeuchi, Y. Ikehara, T. Yanai, S. Matsumura ; Trans, ISIJ,  
vol. 18, (1978) P. 352 ~ 360  
" Quality Improvement of Continuously Cast Stainless Steel Blooms  
through Electromagnetic Stirring "
- 5) 竹内英麿, 森 久, 西田祚章, 柳井隆司, 椋梨克己 ; 鉄と鋼, 64 (1978) 10,  
P. 1548 ~ 1557  
" 連続铸造用無炭素パウダーの開発 "
- 6) H. Takeuchi, H. Mori, T. Nishida, T. Yanai, K. Mukunashi ; Trans,  
ISIJ, vol. 19 (1979) P. 274 ~ 282  
" Development of a Carbon-free Casting Powder for Continuous  
Casting of Steels "
- 7) H. Takeuchi ; CONCAST Metallurgical Seminar on Billet/Bloom  
Casting of Special Steel. Oct. 25 ~ 26 (1979)  
" Continuous Casting of Stainless Steel Blooms for Seamless Tubes  
and Wire Rods at Hikari Works "
- 8) 竹内英麿, 森 久, 池原康允, 駒野忠昭, 柳井隆司 ; 鉄と鋼, 66 (1980) 6,  
P. 638 ~ 646  
" SUS430 連続铸造スラブの凝固組織におよぼす電磁かくはんの影響 "
- 9) H. Takeuchi, H. Mori, Y. Ikehara, T. Komano, T. Yanai ; Trans,  
ISIJ, vol. 21 (1981) P. 109 ~ 116  
" The Effects of Electromagnetic Stirring on Solidification Structure "

of Continuously Cast SUS430 Stainless Steel Slabs ”

- 10) H. Takeuchi ; CONCAST Metallurgical Seminar on Bloom Casting.  
Oct. 27~28 (1982)  
“ Technical Developments in Continuous Casting of Stainless Steel Blooms ”
- 11) 竹内英麿, 松村省吾, 池原康允, 駒野忠昭, 柳井隆司 ; 鉄と鋼, 69 (1983), 1,  
P.73 ~79  
“ オーステナイト系ステンレス鋼連铸スラブの凝固組織におよぼす電磁かくはんの影響 ”
- 12) 竹内英麿, 松村省吾, 日高良一, 長野裕, 鈴木康夫 ; 鉄と鋼, 69 (1983), 2,  
P.248 ~253  
“ ステンレス鋼のオッシレーションマーク性状におよぼす铸型振動条件の影響 ”
- 13) 竹内英麿, 松村省吾, 池原康允 ; 鉄と鋼, 69 (1983), 16, P.1995 ~2001  
“ オーステナイト系ステンレス鋼連铸スラブのオッシレーションマーク部の表面偏析の実態とその生成機構 ”
- 14) 竹内英麿, 松村省吾, 柳井隆司, 池原康允 ; 鉄と鋼, 70 (1984), 7, P.687 ~693  
“ ステンレス鋼連続铸造スラブの表面品質改善 ”

## 謝

## 辞

本研究を遂行するにあたり終始かわらない御指導，御鞭撻を賜りました大阪大学産業科学研究所・岡本 平教授ならびに同工学部冶金工学科・荻野和巳教授，福迫達一教授，森田善一郎教授の諸先生方に深く感謝いたします。

本研究は新日本製鐵株式会社光製鐵所において行なわれたものであり，実験遂行上の数々の御便宜，御指導を賜りました光製鐵所所長取締役 中川 一氏，副所長 戸田 龍氏に心から感謝いたします。また中央研究本部 森 久氏，木村 勲氏，鈴木康夫氏には実験上の細目に亘る懇切な御指導をいただきました。さらに実験結果の整理に際しては池原康允氏，柳井隆司氏，松村省吾氏はじめ同僚先輩各位のご協力をいただきました。ここにあらためて厚く御礼申し上げます。