オーステナイト系ステンレス鋼の小断面連铸の問題点とその対策

山田 桂三*・渡部十四雄*・阿部 孝悦*・福田 和郎*

Continuous Casting of Small-size Austenitic Stainless Steel Billets

Keizo YAMADA, Toshio WATANABE, Kouetsu ABE, and Kazuo FUKUDA

Synopsis :

A process was established in which AOD-refined austenitic stainless steel melts produced from home-made molten ferromanganese and ferrochromium as main raw materials were continuously cast into small-size billets of 115 to 175 mm square. The billets were then rolled into wire rods, round bars, etc. in a single heating manner.

This paper deals with the following factors contributing to obtaining very sound small-size billets.

- 1) The mold level control system employing a sliding nozzle.
- 2) The non-oxidation casting comprising of a long nozzle and a powder casting.
- 3) The electromagnetic stirring.

The causes and prevention of billet defects generated in the continuous casting of difficult-to-cast grades, Ti containing SUS 321, Cu containing XM7 and fully austenitic SUS 310, were also discussed.

1. 緒 言

ステンレス鋼の連铸に関しては各種の優れた資料が発表されているが、これらは主にスラブまたは大断面ブルームを対象にしたものが多く、200 mm 角以下の小断面ビレットを対象にしたものは少ない。

筆者らは工場内で生産された Ferro-Ni, Ferro-Cr を溶湯のまま各種ステンレス鋼の原料として LD 転炉で脱珪後 AOD 炉にて精錬し、115~175 mm 角の小断面铸片に連铸する技術 PHA 法¹⁾ (Pamco-Hot-Alloy 法) を確立した。さらにこれを 1 ヒートで線材、丸棒などに製品化している。この場合の連铸時には、铸型内溶鋼のレベルを正確に調整して安定した铸造条件を得るためタンディッシュスライディングノズル (SN) による溶鋼湯面制御を行い、さらに表面性状向上のためにパウダーキャストとロングノズルを主体とする無酸化铸造を実施するとともに、電磁攪拌装置 (EMS) により中心キャビティの減少、铸造組織の微細化・等軸晶化、フェライト形状の均一分散など内部品質の向上をもちかたて、従来連铸困難とされていた Ti 入り、Cu 入りステンレス

鋼、S 快削鋼、オーステナイト単相鋼などの健全な小断面連铸片を得るのに成功した。本稿では主として 115~130 mm 角铸片を対象にした無酸化铸造、SN 法による湯面制御、電磁攪拌などの効果を説明し、ついでこれらの技術を使用して代表的な難铸造鋼種である Ti 安定型の SUS 321, Cu 添加の SUS XM7 およびオーステナイト単相鋼の SUS 310 の連铸時の問題点とその対策について説明する。

2. 操 業 法

連铸機はマンネスマン式垂直型のビレット、スラブ兼用機で、ビレットサイズは前述のように 115~175 mm 角の小断面であるため、スラブや大断面ブルームに比して操業面あるいは品質面からもトラブルが発生しやすい。このためこれら小断面連铸に対しタンディッシュ SN による湯面制御、パウダーキャストおよびロングノズルを併用した無酸化铸造、電磁攪拌などを適用して、铸片品質の改善をはかることができた。

2.1 铸型内溶鋼の湯面制御

連铸におけるタンディッシュから铸型への溶鋼の自動

昭和 55 年 4 月本会講演大会、9 月、西山記念技術講座にて発表 昭和 55 年 11 月 7 日受付 (Received Nov. 7, 1980)

* 太平洋金属(株)八戸工場 (Hachinohe Works, Pacific Metals Co., Ltd., Aza-Toyamashinden Kawanagi Hachinohe 031)

注入は省力化や安定操業のみならず銑片表面品質の改善などの効果も期待される。溶鋼レベル検出方法としては γ 線方式、熱電対方式、渦電流方式などがあるが、チューブラー銑型による小断面ビレットへの適用であるため、 Cs^{137} を線源とした γ 線方式を採用し、銑型と独立させて設置している。この方式は放射線の銑型内透過率の変化を利用して溶鋼レベルを検出するものであるが、放射線の漏洩対策と管理のために、線源容量を小型化 (10 mCi) するとともに、線源使用時の漏洩量を銑型周辺、銑型上いずれにおいても法定基準 (0.6 mR/H) 以下にした。また溶鋼レベルは溶鋼注入量の制御によつてコントロールし、補助的に引き抜き速度を制御する方式とした。溶鋼注入量の制御にはストッパーまたはSNが用いられているが、ストッパー方式は流量ゲインが大きく高精度の位置制御を必要とする小断面連鋳には適さないため、3枚プレート式のSN方式を採用した。Fig. 1に当工場の湯面制御系構成図、Fig. 2に115 mm角ビレット連鋳における銑型内湯面変動状況を示す。湯面変動域は5~7 mmで手動に比して明らかに小さく制御されている。当初採用していたストッパー手動方式との直接の比較はできなかつたが、浸漬ノズルの溶損状況から判断すれば熟練したオペレータでも湯面変動域は約25 mmと推測され、湯面制御の優位性が認められる。表面性状においても湯面制御により銑型内湯面が安定し、従来若干認められた鋳造パウダーの巻き込みがFig. 3のごとく減少

し効果をあげている。このようにSNを用いた湯面制御により、省力化はもとより表面性状の改善がなされて操業が安定した。反面湯面の安定化により浸漬ノズルの局部溶損が生じ、スラグラインの耐蝕性を考慮しなければならない。SNは現在平均2回以上使用しているが、さらに使用回数を伸ばすよう改善が必要である。また小断面連鋳に多発する鋳造開始時のトラブルを解消するため、自動鋳込み開始を可能とする検討も必要である。

2.2 無酸化鋳造

小断面ビレットのパウダーキャストとロングノズルを併用した無酸化鋳造は、スラブや大断面ブルームに比して困難である。パウダーキャストの効果は大気による再酸化防止、メニスカス部の保温や凝固皮膜の生成防止、非金属介在物の吸着、シェルと銑型間の潤滑などがあり、現在115 mm角の最小ビレットまでパウダーキャストを採用しているが、この場合メニスカス部における浸漬ノズルの面積占有率に十分配慮し、約20%以下にして鋳込み開始時のブリッジングを抑制することによりノズルの折損やブレイクアウトを防止している。材質は全鋼種

Fig. 1. Block diagram of mold level control system with sliding nozzle.

Fig. 2. Chart of mold level with sliding nozzle on the 115 mm sq. billets.

Fig. 3. Effect of level control system on the entrapped scum of small-size billets.

Table 1. Main data of each Electromagnetic Stirrer.

		No. 1 Stirrer	No. 2 Stirrer	No. 3 Stirrer
Capacity	(kVA)	18×1	50×1	95×2
Billet size	(mm φ)	115, 130	115, 130	115, 130 165, 175
Max magnetic flux density	(gauss)	507	605	743
Height of core	(mm)	150	400	400
Position (Under the meniscus)	(m)	4.3	4.5	4.5
Number of revolution (Result of Hg stirring test)	(rpm)	590	790	860
Index of stirring intensity		1	3.4	5.8

にアルミナグラファイト質を採用している。またパウダーは比較的高粘性域 ($\zeta=650$ c.p. at 1300°C) のものを用いており、303, 321 など特殊ステンレス鋼にも同一のパウダーを使用して問題はない。一方無酸化铸造では取鍋-タンディッシュ間の再酸化防止も重要であるため、ロングノズル法を用いることにより、大気铸造法では[N], [O] がそれぞれ 25, 20 ppm 以上吸収されるのに対し、少なくとも取鍋内溶鋼のガスレベルをタンディッシュまで保持している²⁾。特に後述の 321 では[N]の制御が重要であり無酸化铸造は不可欠の条件である。また普通鋼塊法と無酸化铸造した铸片による製品について比較すると、非金属介在物が 0.064% から 0.035% に半減し、地疵水準合格率も無酸化铸造材が 100% であるのに対し鋼塊材が 80% と有位差があり²⁾、無酸化铸造した連铸片が普通鋼塊法に比べて優れていることも立証できた。

2.3 電磁攪拌

EMS は水平方向に攪拌する 50 Hz 2 極 3 相交流による回転磁界方式を採用している。概略仕様を Table. 1 に示す。既報³⁾のごとく実際の連铸片液芯での攪拌を推定するため水銀を用いて攪拌テストを行つた。すなわち直径 50 mm φ、深さ 265 mm の穴加工した 130 mm 角連铸片に水銀を入れて EMS の中心にセットし、発生した水銀渦深さを測定して (1) 式により回転数を求めた。

$$N = (2 \cdot g \cdot JH)^{1/2} / d \cdot \pi \dots\dots\dots (1)$$

ただし N : 回転数, JH : 水銀渦深さ, d : 水銀径

実際の連铸では液芯断面が円柱でないこと、粘性が一定でないことなどから、回転数はかなり小さくなるものと思われる。また攪拌力は一般に (2) 式で表され、異なった EMS の攪拌力を指数比較できる。

$$F \propto B^2 \cdot l \cdot d^2 \cdot f \dots\dots\dots (2)$$

ただし F : 攪拌力, B : 磁束密度, d : 攪拌径, f : 周

波数, l : 攪拌有効長さ

(1) 式で求めた回転数および (2) 式で求めた無負荷状態の攪拌力比を Table. 1 に示す。

1~3 号 EMS でおのおの処理した SUS 310 铸片の等軸晶微細化傾向とホワイトバンド部の負偏析におよぼす攪拌力の影響を Fig. 4 に示す。ここで No. 1 の負偏析度を基準値の 1 としている。攪拌力の増加にともない

Fig. 4. Effect of stirring intensity on the equiaxed crystal size and the segregation ratio.

Fig. 5. Center defects improvement with No. 1 stirrer on the SUS 304 130 mm sq. billets ($N=50$).

(a) Macrostructure, (b) White band ($\times 27$), (c) Stirred area ($\times 27$)

Photo. 1. Macro and microstructure of SUS 310.

(a) Macrostructure, (b) White band ($\times 27$), (c) Stirred area ($\times 27$)

Photo. 2. Macro and microstructure of SUS 308.

等軸晶は微細化するが、ホワイトバンド部の負偏析度も強くなる傾向がみられる。

EMS による連铸片中心欠陥の改善効果を Fig. 5 に示すが、マクロ評点で 1~2 改善されており、効果がうかがえる。さらに凝固組織におよぼす EMS の影響については、Photo. 1, 2 に示すごとく、 γ 初晶で凝固し変態しない一次組織を示す 310 はマクロ的に攪拌域が等軸晶化し、ミクロ組織も一致している。一方 SUS 308 は δ 初晶で凝固途中に γ に変態した二次組織で、マクロ的には攪拌域が微細化しているものの柱状晶も見られ、310 のような等軸晶になっていない。しかしミクロ的には島状に δ 相が形成され、これを γ 相が囲んだ等軸デンドライト⁴⁾ になっており、攪拌が十分になされていることがわかる。308 などに残留する δ 相は熱間加工において応力の加わる方向に対し長くかつ直角方向に存在する場合には有害であり⁵⁾、EMS は δ 相の方向性をなくすることが可能なことから、熱間加工性に対しても有効と言える。

3. 铸片欠陥とその対策

前項では各種オーステナイト系ステンレス鋼の健全な

小断面ビレットを製造する諸技術を説明した。本項では Table. 2 に示すような代表的難連铸鋼種である SUS 321, XM7, 310 の連铸時における問題点とその対策について述べる。

3.1 SUS 321 (Ti 入りステンレス鋼)

321 の連铸に際して最も大きな問題は、Ti が [O], [N] との親和力が強く、生成する TiO_2 あるいは Ti(CN) によつて製品地疵欠陥あるいは铸造時のノズル閉塞トラブルが発生しやすい点である。321 圧延品に発生したヘゲをともなつた線状疵を、铸片に発生した巻き込み欠陥との相関性から調査したところ、Photo. 3 に示すように、線状疵は Ti 系介在物を起点として発生しており、一方铸片に発生した巻き込み欠陥は铸型内で形成された Ti 系介在物からなるデッケル⁶⁾ が凝固シェルに捕捉されたため生じたものと考えられる。線状疵はこれらの巻き込み欠陥が铸片皮下に残存したまま圧延されたため発生したと推定される。

また 321 铸造時にノズル閉塞気味になつた取鍋 SN からの析出物を調査したところ、Table. 3 に示すように析出物中には多量の TiO_2 が含有され、X線回折では $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, CaO-TiO_2 が検出された。

Table 2. Chemical composition of SUS 321, XM7 and 310.

Grades (SUS)	Actual Analysis (%)									
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu	Ti
321	0.025	0.40	1.67	0.020	0.005	18.71	10.07	Tr	Tr	0.35
XM7	0.027	0.84	1.76	0.032	0.004	17.68	10.55	0.04	3.36	
310	0.072	0.92	1.68	0.024	0.002	24.71	20.30	0.02	0.03

Photo. 3. Hair seam of SUS 321 rolled face and result of EPMA.

(1a) Cu-enriched boundaries, (1b) Line profile of ①→② direction of Cu
(2a) Sound boundaries, (2b) Line profile of Cu

Photo. 4. Micrographs of SUS XM 7.

Table 3. Comparison of ladle sliding nozzle deposition.

	Composition	Nozzle Clogging	Normal Casting
X-ray diffraction analysis	α - Al_2O_3 CaO-TiO_2 γ - Fe_2O_3	strong weak —	weak — strong
Chemical analysis (%)	SiO_2	8.9	5.9
	Al_2O_3	47.0	50.0
	TiO_2	22.8	0.4
	Fe_2O_3	1.8	15.9
	CaO	9.5	8.5
	MnO	3.9	1.7
	Cr_2O_3	2.9	15.7

健全な 321 铸片を製造するには 2・2 で述べたように、無酸化铸造により Ti 含有溶鋼流を大気から保護し、

[Ti] の酸化、窒化による介在物の生成を防ぐことが不可欠となる。さらに TiO_2 、Ti(CN) 対策として精錬段階で [Ti]、[N] および [O] などを低く抑えることも有効で、例えば PHA 法により [N] を低く抑える技術が必要となってくる。

3・2 SUS XM7 (Cu 入りステンレス鋼)⁷⁾

XM7 は Ni の一部を Cu で置換 (3~4%) し、Cu のもつ展性と、積層欠陥エネルギーを上げる効果を利用したもので、冷間加工による加工硬化性の少ない鋼種として賞用されている。Cu はオーステナイト鋼に約 3% まで均一に固溶して基地を強化するが、若干じん性をそこない、多量に添加されると高温で粒界脆化を促進し、高温割れに敏感になるとともに、熱間加工性も阻害される⁸⁾。

XM7 の 130 mm 角連鑄ビレット表面皮下に発生した縦割れ部および同一鑄片の健全な粒界部分の、おのおのの EPMA による二次電子像と線分析結果を Photo. 4 に示す。これより、割れはオーステナイト結晶粒界に発生しており、この部分の Cu 値はベースの 3.3% に対して 5~6% の高水準に濃化され、一方割れ発生のない健全な粒界においてもベース部分より 1~2% 高い Cu の濃化が生じていることがわかる。

したがって XM7 の小断面ビレット連鑄において発生する割れは Cu の粒界濃化に起因すると考えることができる。粒界への Cu の偏析濃化は、連鑄、特に小断面ビレットの連鑄においては、Cu の Fe に対する拡散速度が小さいため特に顕著であると推測される。

したがって XM7 連鑄片の割れ発生機構は次のように考えることができる。

(1) 凝固にともないオーステナイト結晶粒界に Cu の濃化偏析相が形成される。

(2) 冷却速度が速い場合、鑄造歪みが鑄片内部からの復熱により除去されないまま凝固してしまうため、表面層には歪みが残留する。

(3) 残留歪みはオーステナイト結晶粒内と粒界に同時に作用するが、Cu の濃化が比較的大きい脆弱な粒界に割れが発生する。

このような Cu 濃化相は前述のような鑄造時の割れ発生のみならず、鑄片表面手入れ時におけるいわゆるグラインダークラックの原因となることも多い。

Cu の粒界濃化による割れ発生の防止には、低温低速鑄造を行うとともに、通常の 304 の比水率の 60~70% 程度の徐冷却を実施し、鑄片への応力集中を極力防止する必要がある。

3.3 SUS 310 (オーステナイト単相鋼)⁷⁾

代表的なオーステナイト単相鋼である 310 は Ni, Cr が高く、耐蝕性、耐酸化性が優れた鋼で、広く耐熱用機械部品や溶接棒素材に使用されているが、小断面連鑄に際してはオーステナイト単相であることにより、凝固収縮が大きく、また溶質元素の拡散速度が遅いため割れ感受性の大きな鋼種である。

310 は初晶 γ 相で凝固し、凝固過程で全く変態しないオーステナイト単相鋼であり、しかもかなり広い凝固温度域を有しているので、凝固過程で低融点の不純物が液状のまま結晶粒界に集まる。さらにこれら不純物はその拡散速度が γ 相では δ 相中に比べて約 $1/100^8)$ と遅く、310 は凝固収縮率も大きいので、冷却中の収縮応力のもとでこの低融点相が脆弱部となり割れが発生する。

310 の 130 mm 角連鑄片の表面手入れ時検出された割

(a) Crack due to carbide deposition, (b) Micrograph of the carbide and C line profile, (c) Cr profile

Photo. 5. Crack initiation due to the carbide film deposition.

Photo. 6. Crack initiation due to the Cu-deposition in SUS 310 ($\times 165$)

れ部のミクロおよび EPMA 二次電子像と C の線分析の結果を Photo. 5 に示す。割れはオーステナイト結晶粒界に沿った析出物を起点にして発生しており、この析出

物には Cr と C が濃化され、その他に Mn の濃化も認められるので、この析出物は Cr 炭化物や Mn 硫化物などの集合体と推測され、これが粒界割れの発生源として作用したものと考えられる。

次に Photo. 6 も鋳片グラインダー時に発生した縦割れ部の状況であり、EPMA によると割れ部に Cu の 6~7% にも達する局所的な濃化があり、铸造時に鋳片によつて削りとられた鋳型の Cu が、鋳片の結晶粒界に沿つて浸透したため、このような局所的な Cu の濃化相が形成されたものと考えられる。この Cu 濃化相は XM7 でも述べたように機械的に脆弱で、割れ発生の起点となりやすい。

本項では 310 の铸造割れ発生原因として C, Cr, Cu 濃化相による粒界脆化の 2 例を述べたが、310 に代表されるオーステナイト単相鋼は凝固特性上割れが発生しやすいため、铸造時には低温、低速および徐冷却などの铸造管理を行うとともに、鋳型のメンテナンス、スプレーの均一化などにも配慮して不均一な応力集中をさけ、割れ感受性を小さくしなければならない。鋳型からの Cu の浸透による割れ対策としては鋳型表面に Ni, Cr などをめつきする方法が効果をあげている。

4. 結 言

以上各種ステンレス鋼を対象にした小断面連铸の操業法と問題点およびその対策を説明した。省資源、省エネルギーの立場から考えても丸棒、形鋼、線材など比較的大きな加工比をとれる製品では、連铸本来の目標である 1

ヒートで製品化する連铸片を製造することが必要と思われる。特に Ni, Cr, Mo, Cu などの高価な合金を大量に使用するステンレス鋼の連铸ではその感が強い。そのため現在、各鋼種の熱間強度、ミクロ偏析などの凝固特性に関してはまだ不明な点が多いが、今後これらの基礎的性質を解明する必要がある。さらにこれをもとにして湯面制御、無酸化铸造、電磁攪拌など連铸技術の改善をはかることにより、小断面ビレットを対象にした 1 ヒート圧延可能鋼種の拡大を推進する必要があると思われる。

文 献

- 1) 大平洋金属八戸：第 59 回特殊鋼部会資料
- 2) 山田桂三，渡部十四雄，福田和郎，藤山 環，田代時夫：鉄と鋼，66 (1980)，A 25
- 3) 山田桂三，渡部十四雄，福田和郎，田代時夫，荒見健二：鉄と鋼，66 (1980)，S 218
- 4) 竹内英麿，池原康允，柳井隆司，松村省吾：鉄と鋼，63 (1977)，p. 1287
- 5) J. H. DECROIX, A. M. NEVEU, and R. J. CASTIO: Deformation under Hot Working Conditions, (1968) p. 135 [ISI Publication 108]
- 6) 新日本製鉄，光：第 58 回特殊鋼部会資料
- 7) 山田桂三：第 69, 70 回西山記念技術講座 (1980). p. 289
- 8) 長谷川正義監修，野村茂雄：ステンレス鋼便覧，(1976). p. 356 [日刊工業新聞社]
- 9) H. FREDRIKSSON: Scand. J. Metallurgy, 5 (1976), p. 27