
ほうろう鋼板用スラブの連続鋳造について

Study on Operational Conditions of a Continuous Slab Caster for the Production of Enamelling Sheet, KTM

鈴木 健一郎(Ken-ichiro Suzuki) 江島 彬夫(Akio Ejima) 垣生 泰弘(Yasuhiro Habu)
江見 俊彦(Toshihiko Emi) 今井 卓雄(Takuo Imai)

要旨：

ほうろう用鋼板 KTM を連鋳工程で製造するに際し遭遇した、(1)スラブ 1/2 厚付近の内部割れ、断面割れ、(2)[B]歩溜まりの不安定、(3)スラブ表面欠陥の多発、などの問題点につき調査し、その結果にもとづき解決方法を検討のうえ、その妥当性を工程試験により確認した。

Synopsis：

Operational conditions of a curved-mold type continuous slab caster have been studied in order to produce defect-free slabs for enamelling steel sheets, KTM, newly developed by Kawasaki Steel Corp., with minor additions of C and B. Cracks along the half thickness line of slab sections have diminished by precise controls of B, Mn and S contents, an amount of specific cooling water, and casting speed. B content of liquid steel could be adjusted by a little addition of Al in an RH degasser and by preventing liquid steel from air oxidation. Surface defects have been reduced by new CC fluxes without F-ion.

(c)JFE Steel Corporation, 2003

本文は次のページから閲覧できます。

ほうろう鋼板用スラブの連続鋳造について

Study on Operational Conditions of a Continuous Slab
Caster for the Production of Enamelling Sheet, KTM

鈴木 健一郎*

Ken-ichiro Suzuki

江島 彬夫**

Akio Ejima

垣生 泰弘***

Yasuhiro Habu

江見 俊彦****

Toshihiko Emi

今井 卓雄*****

Takuo Imai

Synopsis:

Operational conditions of a curved-mold type continuous slab caster have been studied in order to produce defect-free slabs for enamelling steel sheets, KTM, newly developed by Kawasaki Steel Corp., with minor additions of C and B.

Cracks along the half thickness line of slab sections have diminished by precise controls of B, Mn and S contents, an amount of specific cooling water, and casting speed. B content of liquid steel could be adjusted by a little addition of Al in an RH degasser and by preventing liquid steel from air oxidation. Surface defects have been reduced by new CC fluxes without F⁻ ion.

ろう用鋼板が連鋳工程を経て製造されている。

1. 緒 言

ほうろう鋼板としては耐ツマトビ性、密着性の保証と同時に焼成歪が小さいことが要求される。この目的にそって、従来の脱炭リム鋼に比べて耐ツマトビ性がすぐれた2回掛けほうろう用鋼板(川鉄規格 KTM)が開発された¹⁾。

本報では、開発途上で経験したスラブ厚付近に発生する割れ(断面割れと略称)、[B]濃度の調整およびスラブ表面欠陥などの製鋼技術上の問題点とその解決方法について述べる。

これらの成果をもとに、すでに約3万tのほう

2. 製鋼工程の概要

KTMの目標成分(%)は C \leq 0.02, Si \leq 0.03, Mn \leq 0.40, P \leq 0.013, S \leq 0.02, B 0.008 である。

微量の Al, B により連鋳が可能なレベルまで脱炭し、同時に微量の B を所定の濃度範囲に調整するには製鋼工程の管理が不可欠である。

KTM の試作当初採用された製鋼、連鋳条件はつぎのとおりである。(1)出鋼: C 0.04~0.05%, 1700°C, (2)脱酸-RH 処理: 出鋼時に %C に応じ

* 技術研究所製鋼研究室主任研究員・工博

*** 技術研究所製鋼研究室主任研究員

***** 千葉製鉄所製鋼部第2製鋼課課長

** 技術研究所製鋼研究室室長

**** 技術研究所製鋼研究室主任研究員・理博

て 0.2~0.6kg/t の Al にて脱酸後 0.01% C まで脱炭し、オキシジェンプローブ²⁾で測定した溶解酸素量に応じて 0.3~0.9kg/t の Al で脱酸調整し、これ以後約 10min の還流時間を確保し、その中間で Fe-B を添加する。RH 終了時の温度 1595°C、Al 0.005~0.01%、全酸素 0.01% 以下、③タンディッシュにおける溶鋼過熱度: 15~35°C、浸漬ノズル: FS 質逆 Y 型、④鋳込速度と冷却水比: 0.8m/min 以下では 0.8l/kg 以下 (スラブ幅 1600mm 以上)、1.1m/min 以下では 1.6l/kg 以下 (スラブ幅 1200mm 以下の場合)。

3. KTM 製造時の問題点とその対策

3.1 スラブ断面割れについて³⁾

代表的な割れを **Photo. 1** に示す。この割れは幅 10~300mm、鋳込方向に 30~500mm 連続し、開けしており内部割れをともなっている。その他、鋳込方向長さが 2mm 程度の割れがしばしば観察された (**Photo. 2** 参照)。

代表的な工程試験ヒートの製鋼、連鋳条件を **Table 1** に示す。

断面割れは KTM の鋳込開始当初のほぼ全スラブ (**Table 1**, ヒート A に相当する) に認められ、マンアラインメントの不良によるバルジング、あるいは溶鋼の過熱度が高すぎるための異常な中心偏析のいずれとも無関係であることが工程試験により確認されている。

最終凝固位置には **Photo. 3** の光学顕微鏡写真に明らかなように

- (1) [B] を含まない場合: ミクロポロシティおよび (Fe, Mn)S, FeO のフィルム状介在物
- (2) [B] 40ppm 以上の場合: (1)のほか Fe₂B, Fe₂B-(Fe, Mn)S の点状あるいはフィルム状介在物

が認められた (**Fig. 1** 参照)。また、スラブ厚を含む板厚 60mm のサンプルの超音波探傷により、1, 2 次エコーの減衰率と断面割れ発生率の間には比例関係があるので、断面割れの状態は連続したセンターポロシティとトーチカット時の熱割れ

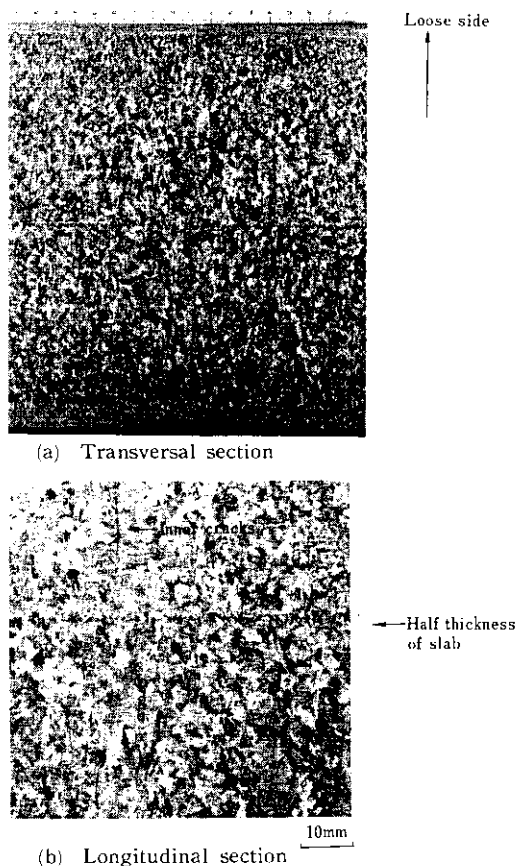


Photo. 1 The typical cast structures including cracks along the central zone of A slab

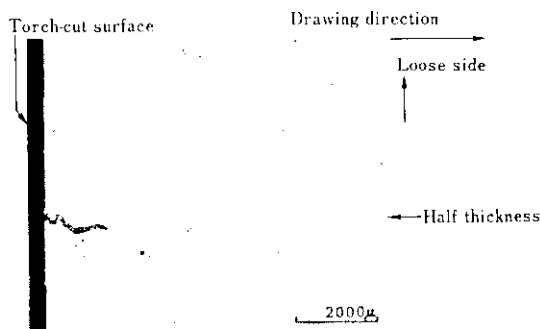


Photo. 2 A crack with length of only 1.5mm (longitudinal section of A slab)

の 2 種であると考えられる。

Table 1 Casting conditions and defect frequency of tested slabs

Type	Casting conditions*			Chemical composition** (wt%)						Defect frequency (%)	Bulging amount (mm)
	Super heat in tundish (°C)	Casting speed (m/min)	Specific cooling water (l/kg)	C	Si	Mn	S	Al ₁	B		
A	-7	0.75	1.28	0.008	0.01	0.12	0.013	0.010	0.0116	100	2.5, 3.0
B	-6	0.62	1.34	0.009	0.02	0.37	0.009	0.012	0.0103	71	
C	13	0.75	1.49	0.007	0.01	0.08	0.010	0.012	0	57	
D	20	0.71	0.84	0.009	0.01	0.29	0.009	0.005	0.0099	20	
E	25	0.63	0.73	0.008	0.02	0.11	0.009	0.005	0.0042	0	
F	26	0.79	1.60	0.048	0.02	0.37	0.011	0.060	0.0040	0	2.0
G	31	0.65	1.65	0.030	0.02	0.29	0.014	0.038	0	0	
H	17	0.64	1.74	0.025	0.14	0.31	0.010 0.017	0.005	0	29, 71	3.3, 2.1

* Slab size; 200×1600mm,

** Phosphorus content; 0.010-0.015wt%

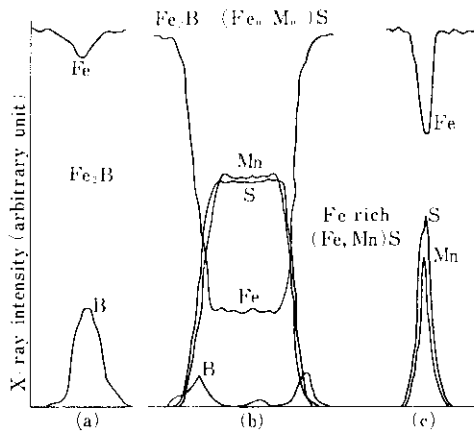


Fig. 1 Identification of film-like compounds by EPMA line analysis ((a), (b), (c) corresponds to (c), (e), (b) in Photo. 3 respectively)

3.1.1 中心偏析とバルジング

Fig. 2 に示す調査結果より, [B] は [S] よりも中心偏析傾向が大きく, [S] の中心偏析が少な

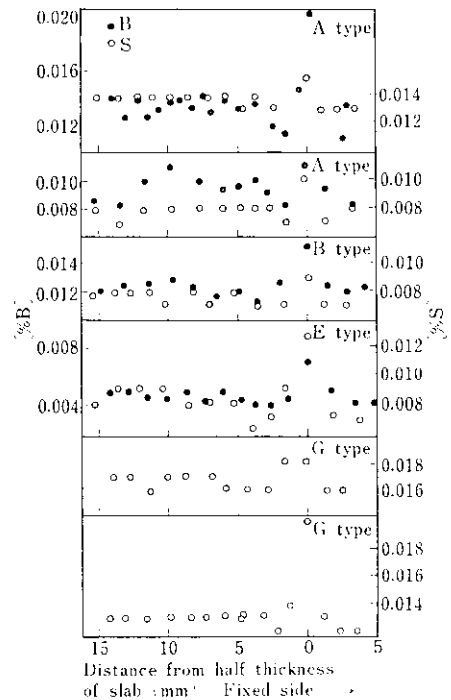


Fig. 2 Macrosegregation of B and S in slabs tested

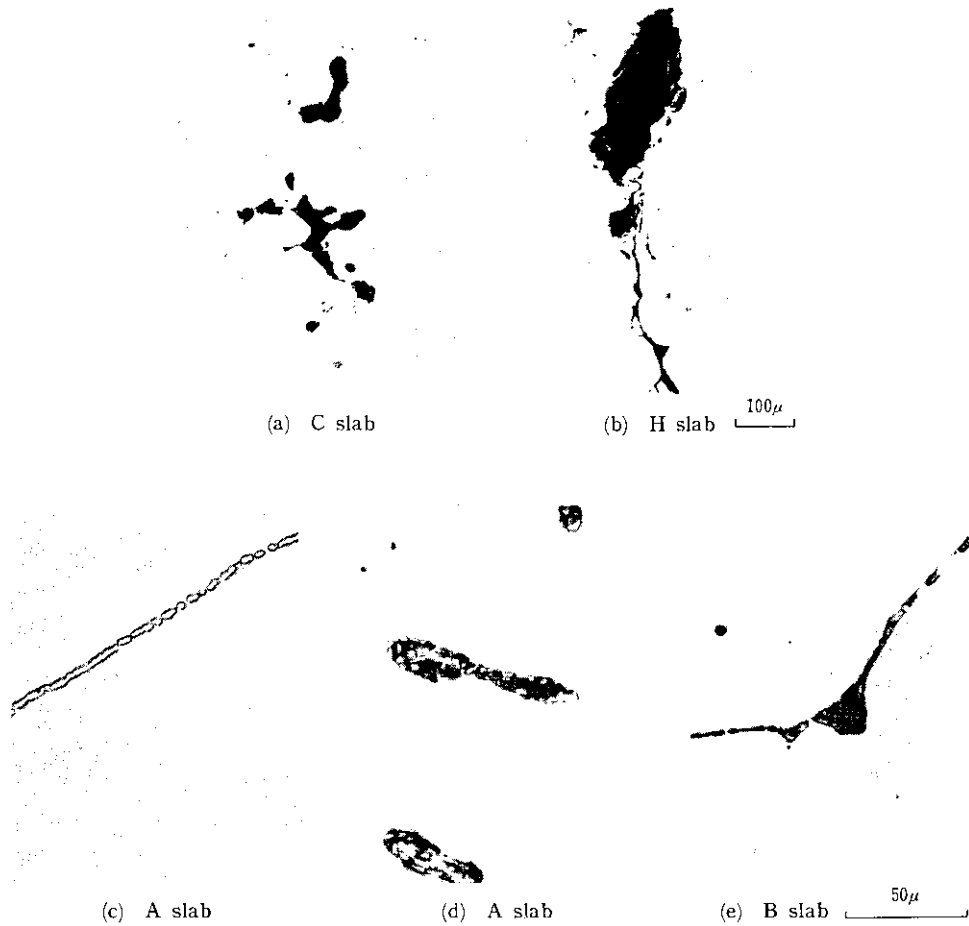


Photo. 3 The typical microstructures in the center of slabs

い場合に断面割れが発生している。冷却後のスラブ厚の測定より求めたバルジング量は断面割れ発生傾向とは無関係であることが判明した。また $\frac{1}{2}$ 厚のサルファバンドの厚みは2mm以下であるため、凝固完了直前のバルジングの発生は考えにくいと言えよう。

3・1・2 連铸スラブの靱性と破面の観察

冷却後のスラブの $\frac{1}{2}$ 厚付近より採取した試料の衝撃試験結果をTable 2に示す。なお、抗張力および伸びは铸造状態でそれぞれ23~31kg/mm²、19~34%であり、一方1250°Cまで加熱後5min保持し、1150°Cで1min保持した場合にはそれぞれ1.48~1.90kg/mm²、28~44%であって、断面割れ発生率との間に明瞭な関係は認められな

かった。

Table 2 から、铸造状態で吸収エネルギーが1.6kg·m以上の場合に断面割れが発生しにくいことがわかる。一方、スラブ $\frac{1}{2}$ 厚の幅方向、厚さ方向の試験片の吸収エネルギーは、それぞれ柱状晶間の結合力およびスラブの上下面から成長する結晶の結合力を示していると考えられる。熱処理によりこれらの結合力は著しく増加するから、断面割れの発生傾向は凝固直後の組織と粒界偏析およびそのスラブ冷却中の回復に支配されていると考えられる。

代表的な衝撃破面をPhoto. 4に示す。Photo. 4(a)はB 100ppmを含むKTMの場合、Photo. 4(b)はC 0.007%、Mn 0.08%のBを含まない素材の場合である。いずれも、劈開

Table 2 Mechanical properties of continuously cast steel slabs with very low carbon content

Type	Properties at 20°C					Properties at 1150°C		Frequency of defects (%)
	TS (kg/mm ²)	$\frac{1}{2}t$ -Z		$\frac{1}{2}t$ -W		Surface-L		
		EI(%)	E _{shelf} (kg·m)	E _{shelf} (kg·m)	$\frac{1}{2}t$ -W, annealed*	E _{shelf} (kg·m)	TS(kg/mm ²)	
A	23	19	1.1	1.4	23	1.5~1.8	28~32	100
B				1.5	22	1.6	31	71
C			30	26	26	1.6~1.9	36~44	57
D	25	43	1.6	1.4	25	1.7~1.9	39~61	20
E	31	28	1.8	1.7	25	1.8~2.0	40~50	0
F	30	26		1.6	21	1.7~1.9	33	0
G				1.8	25	1.7~1.8	36	0
H	31	34		1.5	6.0	1.6~1.8	38~44	50

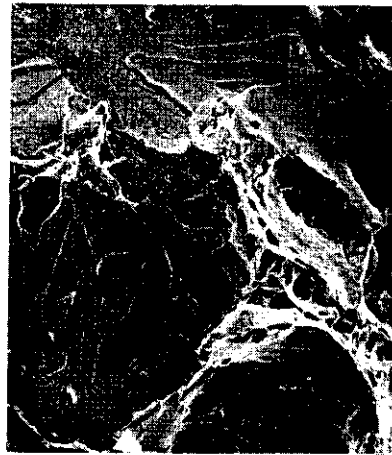
Z, W, L: Directions of samples, parallel to thickness, width and length of tested slabs

* Annealed 16h at 1200°C

$\frac{1}{2}t$: Half thickness of slab



(a) A slab



(b) C slab

Photo. 4 Scanning electron micrographs of fracture surfaces after V-notch Charpy test

破壊に特有の river pattern および tongue が観察される。**Photo. 4** (a) のような大きな 劈開小面は [B] 濃度の高い場合に多く、**Photo. 4** (b) では劈開小面が小さくなる一方、靱性破壊に特有の dimple pattern も見られる。この場合、Mn/S 比の大きい方が好ましい破面形態を示すことを確認している。

Photo. 5 は等軸デンドライトが $\frac{1}{2}$ 厚付近に認められた例である。これから

- (1) 上面側柱状晶帯は $\frac{1}{2}$ 厚まで達していないこと (タンディッシュでの $JT=2^{\circ}\sim 6^{\circ}C$)
- (2) 残溶鋼の供給が不十分で連続したマイクロポロシティを形成しているため、破断されたデンドライトが観察されないこと

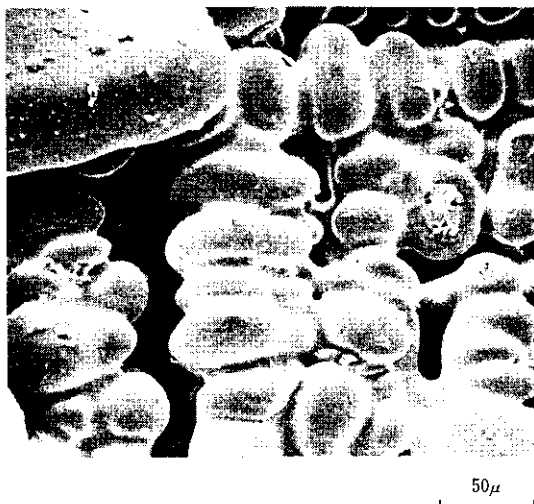


Photo. 5 Equiaxed dendrite crystals observed in the central zone of A slab

などがわかる。なお、デンドライト表面には多数の点あるいはフィルム状付着物が見られ、B, S, Fe および Mn が検出された。

3-1-3 Vareststraint 溶接割れ試験結果

試験は1枚の試験片で TIG 溶接中に曲げ加工を行い、発生した割れの個数、最大長さより凝固割れ感受性を評価するものである。試験片につき溶融池と熱影響部に発生した割れの個数 N は、曲げ半径 R が 300mm 以下でほぼ飽和することを確認し、 $R=300\text{mm}$ (歪 4%) で N を測定した。

溶融池の存在範囲は結晶粒径の差から容易に識別でき、割れは溶融池の直下から結晶粒界にそって進行していることが明らかである (Photo. 6 参照)。

一方、最大割れ長さは凝固時の脆化温度域の幅に比例し、大なる場合には割れが発生しやすくなる。最大割れ長さは割れの発生数とほぼ比例することを確認しているが、同時に TIG 溶接時に $1100^{\circ}\text{C} \sim 1200^{\circ}\text{C}$ まで昇温する点で停止していることがわかった。ここで母材部の割れ発生個数 N は as cast スラブの凝固組織の非健全性に対応すると考えられ、断面割れの発生率は N の測定値で整理しうることが Fig. 3 より明らかである。この結果、断面割れの発生を防ぐには、少なくと

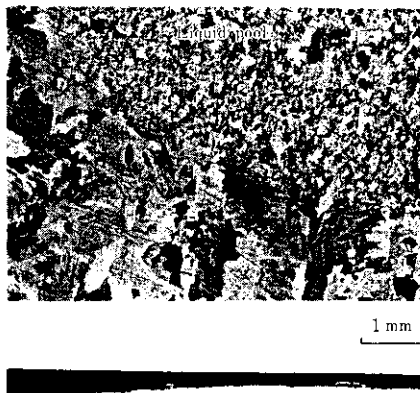


Photo. 6 Typical structure and cracks in Vareststraint test (A slab)

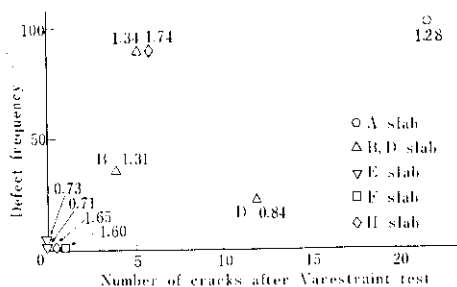


Fig. 3 Relation between defect frequency and number of cracks found in specimen after Vareststraint test (annexed values indicate specific cooling water)

も $N \leq 4$ とする必要があることがわかる。

なお、[B] が 100ppm とやや多い場合、水比が小さく、Mn/S 比の大きい方がスラブの凝固組織が健全であるが (Fig. 3, 点 D), [B] が 50ppm とやや少ない場合には Mn/S 比の影響は少なくなる。

3.1.4 断面割れの発生についての考察

凝固割れは一般に結晶粒界の形成段階で発生するとされている^{4,5)}。これは臨界凝固領域 CSR (Critical solidification range) と呼ばれ、この段階では液相はすでに網目状に残留して互いに移動できない。したがって、歪により発生した割れは充填されない。この段階では固相間の結合状態が問題で、たとえば Fig. 4 中の θ が小さいときは固相間の結合面積が小さく、わずかな応力で割れを誘発する。 θ は dihedral angle で、固相間、固相-液相間の界面エネルギー γ_{SS} , γ_{SL} により定まる。したがって凝固割れは CSR が広く、 θ の小さな残留液相を有する合金系ほど起こりやすいことになる⁹⁾。

最新の Fe-B-C 系状態図⁹⁾ (Fig. 5 参照) から KTM の B 濃度に対して凝固の進行状況を判断すると、[B] \geq 50ppm で δ 凝固後に $\gamma+L'$ 相が存在し、[B] \geq 150ppm では L' 相が 1150°C まで残存することが明らかである。凝固中のマイクロ偏析を固相中の B の拡散を無視して算出し、[B] \geq 150ppm に対応する凝固分率をバルクの

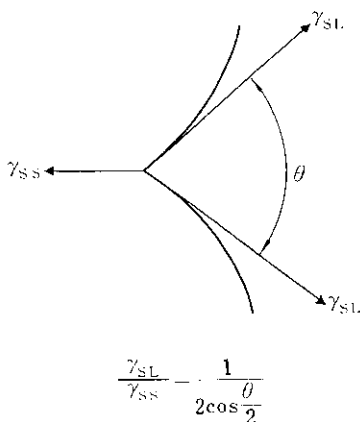


Fig. 4 Relation between grain boundary structure and dihedral angle θ

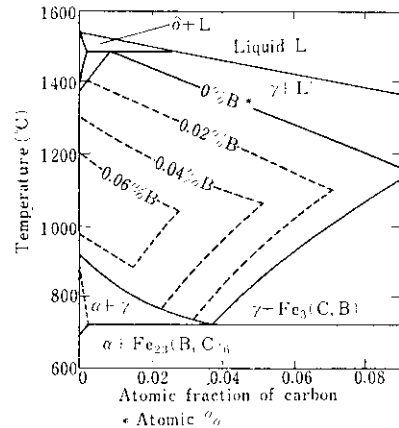


Fig. 5 Phase diagram for Fe-C-B system

[B] が 50, 100ppm の場合について求めると、それぞれ 0.69, 0.33 以上となる。したがって、バルクの [B] を 100ppm から 50ppm に低下させることで、液相存在範囲の広い B 濃化域の体積分率を約半にすることができる。

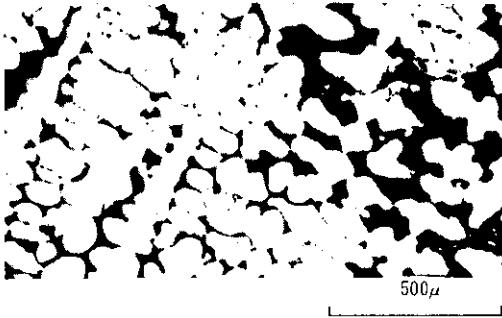
B の偏析挙動を B, P を富化した 1kg 鋼塊 (C 0.05, Mn 0.45, P 0.07, S 0.006, B 0.083, O 0.009%, 凝固速度 15mm/min) で調べた。最終凝固位置には Photo. 7 (a), (b) のようにマイクロポロシティおよび粒界析出物を含むデンドライト組織を認めた。Photo. 7 (c) は Photo. 7 (b) の EPMA 線分析結果であり、同図より凝固は以下のように進行すると考えられる。

- (1) 残溶鋼に B, P, S が濃化
- (2) (Mn, Fe)S の析出が 1350°C 付近で起こり、B, P はさらに残溶鋼中に濃化
- (3) 残液より Fe_3P が約 1170°C で析出
- (4) 最終的に Fe_2B が析出

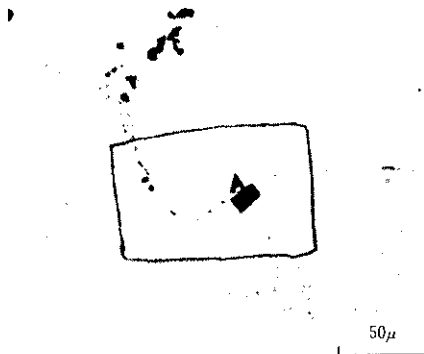
連铸スラブ中の B, S 偏析も同様の経過をたどると考えられるが、[B] の低下により粒界の B 析出物がフィルム状からスポット状へと改善され、S, P の濃化も確認されにくくなると想像される。この場合の dihedral angle θ は 0° に近く、応力下での粒界割れが起こりやすい状態であると考えられる。

S も前述の CSR を拡張する元素であり、本研究でもその悪影響が認められた。

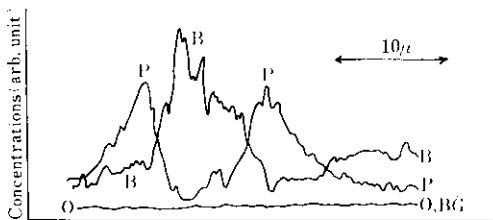
Lankford Jr.⁷⁾ は、900°~1200°C の温度域



(a) Microporosities observed at the center of an 1kg ingot



(b) Film-like inclusions of Fe_2B



(c) Concentration profile of B and P across the film-like inclusions

Photo. 7 Microstructures and grain boundary segregations in a low carbon ingot containing 0.083%B

での靱性の低下により低 C ($C < 0.12\%$) 連铸スラブが種々の応力に耐えられなくなった時点で割れが発生するとし、実験により Mn/S 比の小さいスラブの冷却途中で Mn の拡散が S のそれより遅れる ($D_{Mn} \approx 10^{-8} D_S$, $1100^\circ C$) ため、準安定相の FeS が液相として粒界に析出する現象が重要な役割を果たすことを明らかにした。したがって、この温度域における保持時間を増し、冷却速度を減少させ、Mn/S 比を高めることにより硫

化物中の Mn 濃度が増加して球形粒子となるため、割れを防ぎうると述べている。

仙田ら⁹⁾ は粒状 MnS のみが存在する条件として $[\%Mn]^3/[\%S] \geq 3.0$ をビード溶接の場合について与えている。同等の数値を [B] 80ppm の KTM 連铸材 (スラブサイズ $1600w \times 290$; 冷却水比 $1.3l/kg \cdot steel$) の場合で試算すると 0.18 以上となる。

極低 C 鋼は純 Fe に近く、固液が共存する温度領域が狭い。このため、凝固開始 - 完了の中間の半凝固相、すなわち凝固遷移層⁹⁾ の厚みは小さい。一方、融点が高いので結晶核の析出もすみやかに起こりやすく、連铸モールド内のメニスカス面で析出した結晶が最終凝固位置まで沈降すると考えられる。この段階では凝固シェルが $\frac{1}{2}$ 厚付近まで発達しており、この間にはさまれた結晶片は容易にブリッジングを起こすと予想される。

したがって、断面割れの発生機構はつぎのように推測されよう。

- (1) バルジングは KTM の熱間強度と結合力の弱さから判断して十分起こりうる。Photo. 1 のスラブ表面より 85~95mm 厚の内部割れはこれによるものと思われる¹⁴⁾。しかしバルジングは後続のロールにより容易に修正されるため、スラブ厚の変化では認めがたい。一方、この段階でブリッジングが生じているが、凝固遷移層が薄く溶鋼の粘性も高いため、溶鋼の通過供給が困難になり連続するセンターポロシティを形成しやすい。この現象の存在は Photo. 1 の内部割れの個所へ溶鋼が充填されておらず、また $\frac{1}{2}$ 厚付近の [S] の負偏析が少ないことから妥当と思われる。
- (2) 凝固組織が完全であっても $\frac{1}{2}$ 厚近傍の B 濃化部がトーチによる切断時に粒界液化割れを起こし、断面割れとして観察される可能性が強い。
- (3) また、 $\frac{1}{2}$ 厚付近のマイクロポロシティは B 濃化溶鋼の収縮量が大きいため発生する (Photo. 7 参照)。

以上により、KTM 連铸スラブの断面割れはほぼ説明できるが、極低 C 鋼では凝固組織が不明な点が多いため、前記の割れ発生機構については十分な検証が必要である。

3.1.5 極低 C 鋼の連続条件

調査結果および考察より、つぎの対策が有効であると判断され、いずれも工程試験によりその妥当性が確認されている。

- (1) [B] ≤ 50ppm とする
- (2) [Mn]/[S] 比を上げる
- (3) 冷却水比を 0.8/kg·steel 以下とする
- (4) 铸込速度を下げる

ここで (1)~(4) はいずれも B, S を含むフィルム状粒界析出物の形態を改善する目的を持つもので、(3), (4) の処置によりフィルム状析出物の析出温度域における冷却速度が低下する (たとえば Fig. 6⁽¹⁰⁾) ため、析出硫化物の組成が平衡に近づくとともに、[B] の拡散が進んで B 濃化域が減少すると期待される。Fig. 7, 8 は(2)および(3)についての工程試験結果であり、これらの対策の妥当性が示されたものと考えられる。

3.2 B の歩留まりについて

KTM の工程試験当初の B の歩留まり (RH 処理中の B 添加量基準) は 50~80% と低く、かつ不安定であった。以下に B の歩留まりを支配する因子を検討するため、オキシジェンプローブ⁽²⁾を用いた 2 ヒートを含む 10 ヒートについて行った工程試験の概要を述べる。

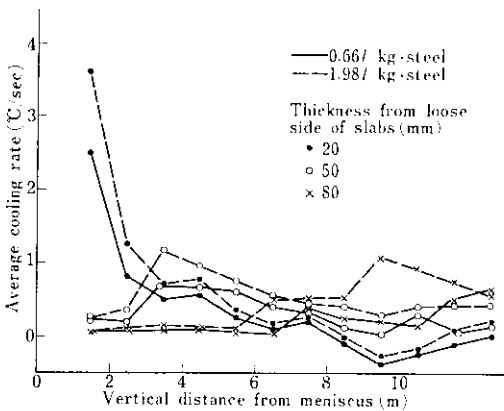


Fig. 6 Effect of specific cooling water on average cooling rate estimated at half slab width in a continuous slab caster (casting speed 0.8m/min, slab size 1 600 w × 200tmm)

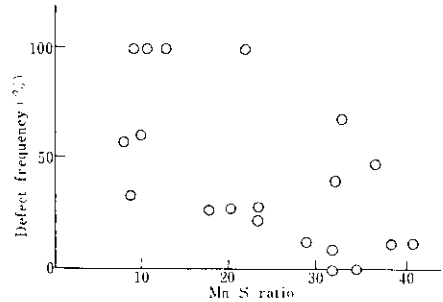


Fig. 7 Effect of Mn/S ratio on defect frequency

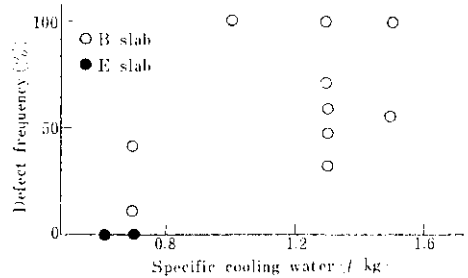


Fig. 8 Effect of specific cooling water on defect frequency

3.2.1 調査結果とその検討

RH-連铸工程における [B], [Al], [O] および [N] の挙動はつぎのように要約される。

- (1) 溶鋼を取鍋よりタンディッシュへ注入する際、とくに铸込初期において [B], [Al] が減少し、逆に [O], [N] は増加する。
- (2) 铸込中期ではいずれも安定するが、[B] がタンディッシュ-モールド間で約 10ppm 程度増加することが多い。
- (3) 铸込末期では [B], [Al] が再び減少し、[O] は増加する。
- (4) (1) 式の [B]-[O] 反応のみかけの平衡定数 K'_B は $(0.3 \sim 20) \times 10^{-10}$ 、中央値 3.1×10^{-10} と見積もられる (Fig. 9 参照)。

$$B_2O_3 = 2B + 3O \dots \dots \dots (1)$$

$$K'_B = [\%B]^2 [\%O]^3 \dots \dots \dots (2)$$
- (5) [Al] が 0.003% 以下では [O] のバラツキが著しく大きくなることから、[Al] は 0.004% 以上で脱酸を支配していると考えられる (Fig. 9 参照)。

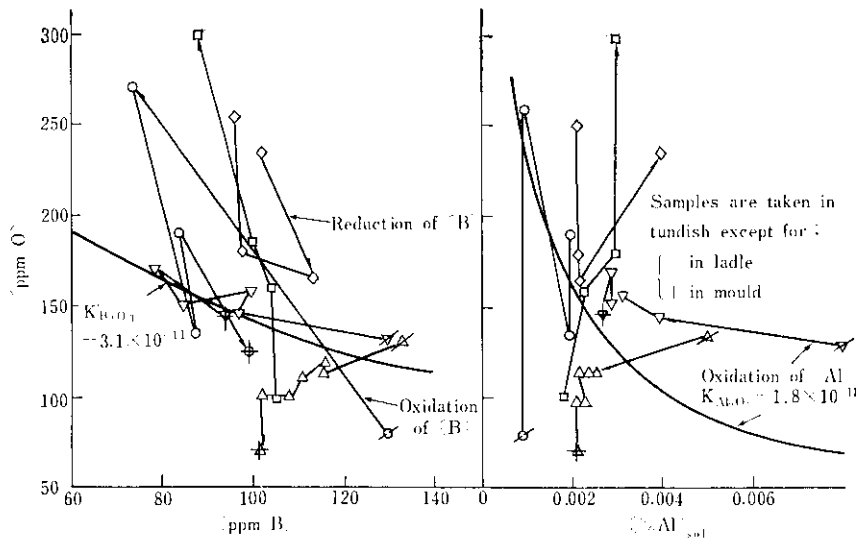


Fig. 9 Relations between O and B, and O and Al₂O₃ in RH-CC process

Fig. 10 に、タンディッシュへの注人流の酸化を極力防いだ KTM と、B を含まず他の成分は KTM と同等の鋼を酸化防止策を施さずに鋳込んだ場合の溶鋼、およびフラックス相中の諸成分の濃度変化を示す。溶解酸素 [O]_F は 60~110ppm であり、[Al] 0.002~0.004% に対する平衡値 4~7ppm¹²⁾ より著しく高い。[O]_F を用いて K_B を算出すると 10⁻¹⁰~10⁻¹¹ となり、[O] より求めた値より 1 桁低い値となる。

Fruehan¹³⁾ は (1) 式の反応の平衡定数 K_B として、4.0 × 10⁻⁹ (1550°C) を与えている。したがって、タンディッシュ内溶鋼が希薄溶液であり、その中で (1) 式の平衡が成立していると考えれば、この反応は B₂O₃ の活量 a_{B₂O₃} = K_B' / K_B が (2~9) × 10⁻³ の酸化物 (おそらくは注人流酸化生成物) と溶鋼の界面で起こっていると推察される。ここで、タンディッシュフラックスが平衡相と仮定し、B₂O₃ のラウール基準の活量係数 γ_{B₂O₃} を試算すると 0.4~3.5 となる。一方、筆者らはタンディッシュフラックスと同等のスラグについて γ_{B₂O₃} ≃ 1 × 10⁻² を得、Richardson¹⁴⁾ も γ_{B₂O₃} ≪ 1 を示しており、(1) 式の反応サイトとして溶鋼-フラックス界面を考えると矛盾を生ずることが明らかである。

3-2-2 KTM の注人流酸化生成物の組成

Ar 雰囲気中で溶解した C 0.03, Mn 0.30, Al 0.03, B 0.10% の溶鋼 50g に浴表面より 200

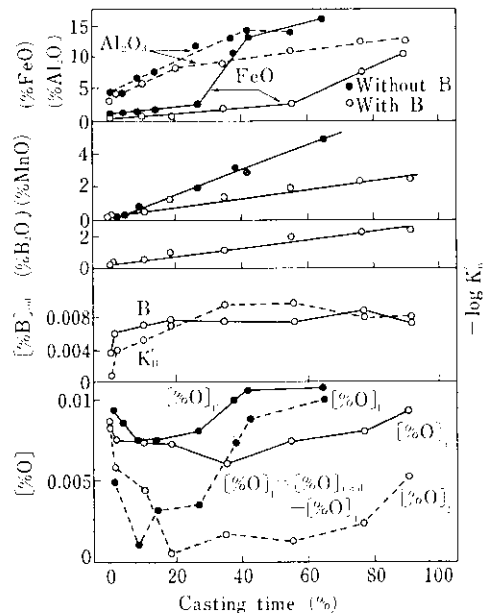


Fig. 10 Behaviour of various components in liquid steel and flux in a tundish

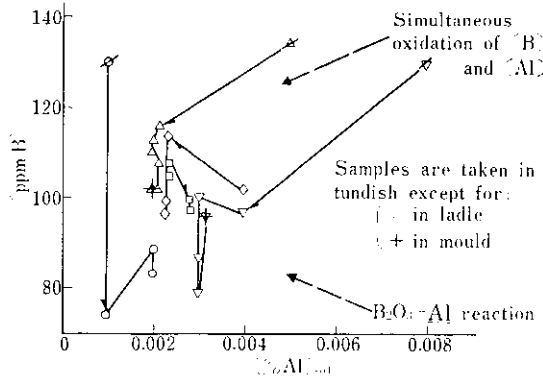


Fig. 11 Relations between [B] and [Al] content in liquid KTM steel

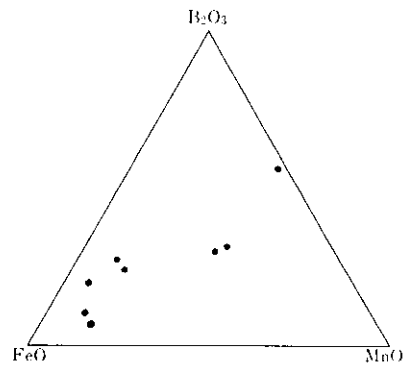


Fig. 12 Chemical compositions of air-oxidized products for KTM

ml/min の空気を吹き付けつつ 20sec 以内に凝固させた。酸化物は鋼塊上表面に認められるのみで、これを EPMA 分析した結果を Fig. 11 に示す。Al₂O₃ は酸化物中にまれに存在するのみで、Fe, [Mn], [B] の酸化が [Al] のそれに優先して起こると考えられる。ここで、Fig. 12 中の酸化物の $\alpha_{B_2O_3}$ を $\gamma_{B_2O_3} \approx 1 \times 10^{-2}$ を想定して評価すると $(1 \sim 3) \times 10^{-3}$ となり、前出の $(2 \sim 9) \times 10^{-3}$ とオーダー的に一致する。また Fig. 11 より推定した注入流酸化生成物の組成は (B₂O₃) ≈ 15 , (MnO) ≈ 15 , (FeO) ≈ 20 , (Al₂O₃) $\approx 50\%$ となり、Al₂O₃ を除けば Fig. 11 の酸化物と同等の組成である。

3.2.3 連続工程における B の挙動

以上の結果から、[B] は注入流酸化を受けて微細な酸化生成物となり、ついで溶鋼と接触して [Al] により還元され (Fig. 12 参照)、後述するように [Al] $\geq 0.003\%$ ではスラブ内の酸化物系介在物には残存しないと考えられる。したがって、B の歩留まりは [Al] により決まり (Fig. 13 参照)、KTM における脱酸は [Al] 0.003~0.004% を境界点として、[Al] あるいは [B] により支配されると考えられる (Fig. 14 参照)。

このような現象は KTM が極低 C 鋼で、酸化を受けやすいため起こると考えられ、Fig. 10 で酸化物として存在する酸素量が低く、かつ安定している铸込み定常期を拡張するには注入流酸化防止

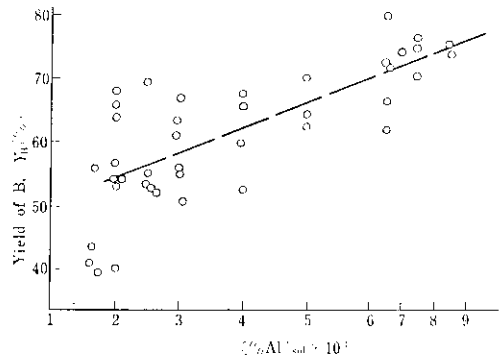


Fig. 13 Relation between yield of B and [%Al]sol in KTM

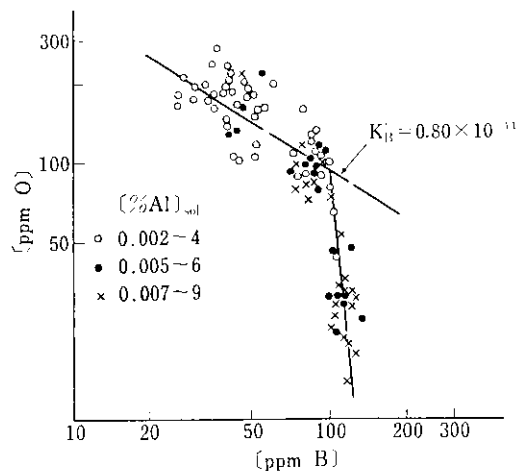


Fig. 14 Relation between [O] and [B] in KTM sheets

策のほか、取鍋スラグ、タンディッシュ内の付着スラグによる [B], [Al] の酸化ロスに留意する必要がある。

3.3 KTM 連続スラブ内の介在物

KTM スラブ中には巨大介在物は少なく、鋼板の超音波探傷欠陥の発生もまれである。取鍋イマージョンノズルにより注入流酸化のない状態で铸込んだ [Al] 0.005% の KTM スラブ中には 100 $\mu\phi$ 程度の大型介在物が散見され、ほとんどが Al_2O_3 , SiO_2 , CaO を含む外来性¹⁵⁾ のものであった。介在物本体中の B_2O_3 は EPMA の検出限度 ($\approx 0.1\%$ B) 以下であった。

含 B 鋼に固有なものはつぎの 3 種の析出物ないし介在物である。すなわち、① Fe マトリックス中に B のみが相対強度で 0.7~0.9% 濃化している析出物 (B-K_a の吸収を考慮すると Fe_2B と判断される)、② Al_2O_3 -MnO-SiO₂ 系介在物とこれを核として析出した BN、③全体に BN が存在する介在物、である。①の B 濃化域はさびやすく相対強度 0.3% 以下の部分は水を用いた研磨により腐食されるが、水のかわりにアルコールを用いると顕微鏡下では Fe マトリックスと区別ができない。①~③の介在物のスラブ厚さ方向の分布を Fig. 15 に示す (分布の類似する②, ③はこれを併せて示した)。①の析出物はスラブ表層部の冷却速度の大きい部分に多数認められる ([B] が

スラブ厚方向で均一に分布することは別途確認)。これは断面割れの一因として重要な Fe_2B の析出挙動と関連して興味深い。②, ③の介在物はスラブ表面より 25~50mm 内部に多数認められる。これらの介在物の成因はしたがってつぎのように推測される。①: 凝固時にデンドライト樹間に濃化した B が冷却速度が大きいために均一化せず残存したもの、②, ③: 注入流酸化生成物中の B_2O_3 のに Al による還元により介在物表層に濃化した B が鋼バルクへ拡散するのが遅れ、約 1200°C で N と反応し BN を介在物表層部に形成したもの。なおアルミナクラスター中にも B は検出されないが、 Al_2O_3 粒子の表層に BN が析出する例がまれに観察された。

スラブ中の B, N の典型的な分析例は、B 76, 酸可溶性 B 57, N 35, 酸可溶性 N 8 (ppm) であり、酸化物中に存在する B は無視でき (前述)、酸不溶性 B 19ppm は BN を生成していると仮定する (これに要する酸不溶性 $\text{N} 19 \times \frac{14}{11} \approx 24$ ppm は前出の酸不溶性 $\text{N} 27 (=35-8)$ ppm とほぼ一致し、この仮定は妥当であると考えられる)。芳賀ら¹⁾ は水素透過時間を支配するのは固溶 B および微細な B の炭窒化物の量であることを示唆しており、通常の KTM では 50~60ppm の固溶 B がこの役割を果たす一方、B は 20~30ppm の N を固定し非時効性を保証していると言えよう。

3.4 スラブ表面欠陥について

表面欠陥の大半は铸型パウダーのノロカミとフローホールである。KTM の連続には従来より F を含み塩基度 0.96 のパウダー C を用いていたが、B を含まず他の成分は KTM と同等の連続材に比較してノロカミが多発する傾向が認められ、溶鋼過熱度の増加、浸漬ノズル (逆 Y 型, FS) の浸漬深さの調整などを試みたが、ノロカミを低減することは困難であった。

新しい铸型パウダー D は、铸型パウダー-溶融相中の F と溶鋼中の B, B_2O_3 間の反応によりガス状の BF_3 が生成されるとの推測に基づき、この現象の実験室的検討を経て F を含まない KTM 用パウダーとして開発されたものである。以下にその開発経過と工程実験の概要について記述する。

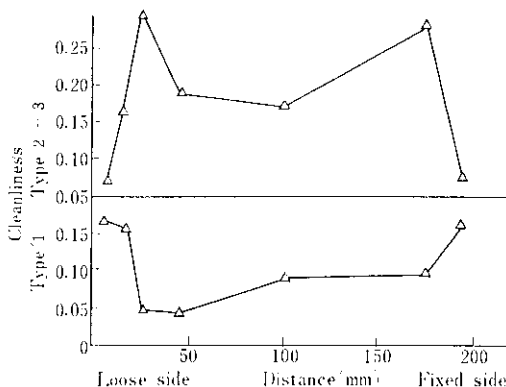


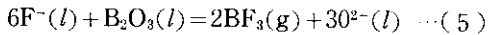
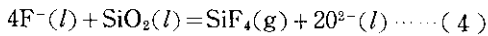
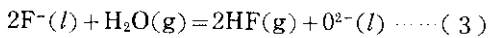
Fig. 15 Distribution patterns of small inclusions in continuously cast slab KTM

3.4.1 パウダーからのF放出速度

KTM に用いられていたC相当のパウダーに B_2O_3 を 2, 5, 10% 添加したもの 3g を試料とし、1500°C に保持した Pt りんぼ中に挿入してその重量減少速度を化学天秤により求めた。

その結果パウダーの重量は (% B_2O_3) によらず時間に対しほぼ直線的に減少し、減少速度は Fig. 16 に示すように (% B_2O_3) にほぼ比例することがわかった。

ここでパウダー溶融層の重量減少は次式のガス相を含む反応によって起こると推測される。



B_2O_3 を含まないパウダーでは、(3), (4) 式の

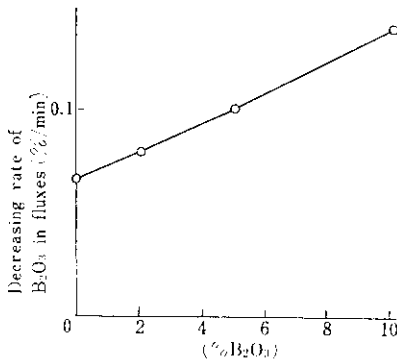


Fig. 16 Effect of B_2O_3 content in fluxes on decreasing rate of B_2O_3

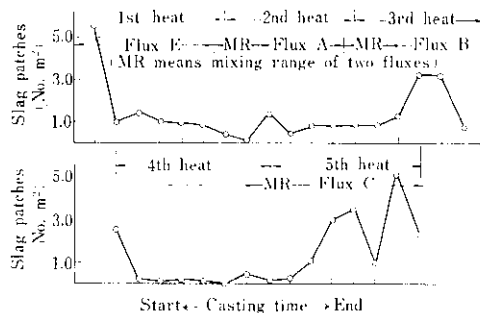


Fig. 17 Relation between number of observed slag patches and kinds of fluxes

反応が、 B_2O_3 を含む場合にはさらに (5) 式の反応が起こりうる。パウダーの重量減少は Fig. 16 に示すように B_2O_3 の存在により著しく加速され、(% B_2O_3)=10 では B_2O_3 を含まないパウダーの約 2 倍の速度となることは注目される。

放出ガス中の BF_3 の存在については確認を要するが、Fig. 16 に示すように (% B_2O_3)=2~10

Table 3 Characteristics of CC powders for KTM

	D	E	F	
Softening temp.(°C)	1 050	1 050	1 040	
Complete melting time at 1 300°C	27~29	20	10	
Viscosity(poise) at 1 200°C	13	---	---	
Chemical composition (wt%)	C	6	3	1
	SiO ₂	34	35	36
	Al ₂ O ₃	8	8	11
	CaO	31	32	34
	Fe ₂ O ₃	2	2	2
	Na ₂ O	5	5	5
	B ₂ O ₃	11	11	11
CaO/SiO ₂	0.92	0.92	0.95	

で (% B_2O_3) の比と重量減少速度比はほぼ一致することおよび F を含まないパウダーではこの種の現象は認められないことから、ガス状の BF_3 が発生しているものと推察される。この点は熱力学的数値からも確認している。

すなわち、含 B 鋼、KTM の連铸に際し F を多量に含む鋳型パウダーを使用すると、B あるいは溶鋼中の B_2O_3 とパウダー溶融相中の F^- の反応により生成される $BF_3(g)$ がスラグ-溶鋼界面の乱れ、 F^- 濃度の低下によるパウダー特性の劣化を引き起こし、ノロカミを誘発すると考えられる。

3.4.2 新しいパウダーの試作

前述の結果にもとづき、KTM 用パウダーとして含 F 系パウダーは不適当と考えられたので、これまでの経験からパウダーの物性(粘性、軟化

点、流動性、溶解速度)は従来品と同一とし、Fを含まない新しいKTM用パウダー、D、EおよびFを試作した。

試作パウダーの特性を **Table 3** に示す。パウダー D の特徴は、 B_2O_3 を含むことによって粘度、溶解速度などの物性を従来品に近いものに調整し、ふっ化物はいっさい含有していないことである。パウダー E の物性値は D と同等とし、炭素を 2.6% に下げ溶解時間をはやめたものである。パウダー F は、炭素をさらに 1.2% に下げ溶解時間を E の約 $\frac{1}{2}$ にしたもので、とくにフロント用として試作した。

3.4.3 工程試験結果

試験パウダーとしては、試作した D、E、F のほか、市販品で F 含有量の少ないパウダー A と、逆に F 含有量の高いパウダー B および C の計 6 種類を使用した。工程試験材の成分、鑄込条件はつぎのとおりである。

[Al] 0.006~0.015%, [B] 0.008%, タンディッシュ内溶鋼温度 1540°~1565°C, 鑄込速度 0.73~1.05m/min, 注入管使用, Ar シール, モールドパウダー使用量 45~65kg/heat, スラブ幅 1240 mm 以下。

ノロカミの発生状況の典型的な例を **Fig. 17** に示す。ノロカミと鑄込時期の関連は、いままでによく知られているようにいずれのパウダーでも鑄込初期に多発している。千葉 1CC の場合は 1 ストランドのため同一チャージでの比較ができず、しかも連々鑄であるため、鑄込初期とパウダー混合領域に相当するスラブを除いて、それぞれのパウダー別に平均ノロカミ評点を比較して **Table 4** に示す。

ノロカミ評点は、パウダー E が 0.47 個/m² で最も低く、ついでパウダー D、A の順で低値を示すのに対し、F 含有量の多いパウダー B、C は、前者に比して約 4 倍以上の値でノロカミに対して不相当であることがわかる。パウダー D のノロカミ成績はまずまずであるが、溶解時間が遅いためいわゆるデッケル(湯面で凝固した鋼片でパウダーおよび浮上した介在物を含む)が発生しやすい欠点がみられた。

Table 4 Number of slag patches for each fluxes

Powder	No. of heats	No. of slabs	Average slag patches
A	6	27	0.51
B	1	4	2.0
C	2	11	>26
D	1	7	0.50
E	5	27	0.47

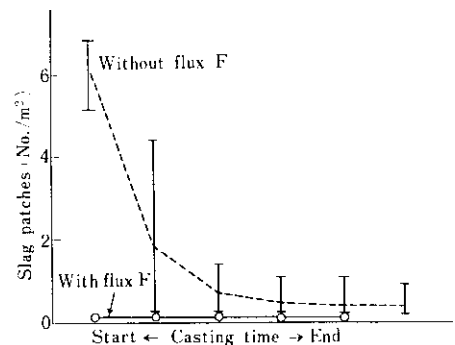


Fig. 18 Effect of front flux F on surface defects of KTM slabs

これらから、KTM用パウダーとしては E が最適であるといえる。しかしながら、これまでのパウダー同様、鑄込初期にノロカミが多発したので、とくに溶解時間を短かくした F をフロントフラックスとして使用した結果、**Fig. 18** に示すように初期においてもノロカミ発生を低く抑え得ることがわかり、E と F の組合せでノロカミ問題はほぼ解決できる見通しを得た。

なおスラブ表面のブローホールの発生は、前述の Al 量の確保とパウダー E、F の相乗効果でほとんどみられなくなった。

4. 結 言

本報告ではほうろろ鋼板用連鑄スラブの製造に際し経験したスラブ断面割れ、表面欠陥の発生、B の歩留まりの不安定などの問題点を検討し、適切な解決法を見出した経過の概要を述べた。

問題点の解決策はつぎのように要約される。

- | | |
|---|--|
| <p>(1) スラブ断面割れ：水比の調整 (≤ 0.8 l/kg·steel), 铸込速度および B 濃度の低減, Mn/S 比の増加</p> <p>(2) スラブ表面品質：F を含まない新モールド</p> | <p>パウダーの利用</p> <p>(3) B の歩留まりの不安定：注入流酸化の防止, 取鍋スラグの酸化力の低減, Al 濃度の調整 (Al 0.003~0.006%)</p> |
|---|--|

参 考 文 献

- 1) 芳賀, 久々濑, 今井, 伊藤: 川崎製鉄技報, 7 (1975), 201
- 2) 鈴木, 加藤, 江島, 仲村: 川崎製鉄技報, 7 (1975), 137
- 3) T. Imai, K. Suzuki & T. Haga: 1st National Meeting on Continuous Casting, Rio de Janeiro, August 29, (1974)
- 4) Prokhorov: Svar. Proiz, (1958) 2
- 5) 松田: 溶接学会誌, 36 (1967), 973
- 6) 長谷部, 西沢: 金属学会誌, 38 (1974), 46
- 7) W. T. Lankford Jr: Met. Trans., 3 (1972), 1331
- 8) 仙田, 松山, 中川, 矢地: 溶接学会誌, 42 (1973), 869, 996, 1073, 1194; 43 (1974), 57, 282
- 9) 高橋: 金属学会報, 5 (1966), 571
- 10) 松野, 中戸, 大井: 鉄と鋼, 60 (1974), 1023
- 11) 井上, 小舞, 新美, 斉藤, 秋田: 鉄と鋼, 60 (1974), A 103
- 12) 日本學術振興会: 製鋼反応の推奨平衡値, (1968), [日刊工業新聞社]
- 13) R. J. Fruehan: Met. Trans., 1 (1970), 2083
- 14) F. D. Richardson: Physical Chemistry of Melts, (1973), 75, [Academic Press]
- 15) 鈴木, 江島, 仲村, 森, 三代, 飯田: 鉄と鋼, 61 (1975), 2805