

論 文

UDC 621.746.079 : 621.746.047 : 669.14-412 : 669.15'26-194.3

連続铸造用無炭素パウダーの開発*

竹内 英磨**・森 久***・西田 祚章**

柳井 隆司**・椋梨 克己****

Development of a Carbon-free Casting Powder for Continuous Casting of Steels

Hidemaro TAKEUCHI, Hisashi MORI, Toshiaki NISHIDA,
Takashi YANAI, and Katsumi MUKUNASHI

Synopsis:

The carbon particles are contained in conventional casting powders to control the fusion rate of the powders. They have been found, however, to give rise to the surface carburization of continuously cast stainless steels when solidified shells come in contact with carbon concentrated slag layers. On the other hand, fine boron nitride particles, like carbon particles, have been found to be able to adjust the fusion rate of casting powder without causing the surface carburization. Thus, the carbon free casting powder using sintered granular particles as basic particles and BN particles as skeletons has been developed.

Application of the carbon free powder to continuous casting of stainless steel blooms has resulted in excellent castability and surface condition, completely preventing the surface carburization.

1. 緒 言

オイル・キャスト・連铸鋳片表面には、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¹⁾、0.05%C-3%Si 鋼スラブ²⁾および 18Cr-8Ni ステンレス鋼³⁾⁴⁾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³⁾。しかし、連続铸造パウダーは、一般に数%の炭素微粒子を含有する⁵⁾。炭素含有パウダーを用いてステンレス鋼⁶⁾あるいは電磁鋼を铸造する場合、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。著者らは、ステンレス鋼連铸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铸フラックス・パウダーを開発したので報告する。

2. ステンレス鋼連铸ブルームの表面浸炭の実態

2.1 酸洗したブルームの表面性状および局部浸炭

Table 1 に示す铸造条件により铸造した SUS 304(18

Cr-8Ni)210 φ ブルームの酸洗後表面性状外観を Photo. 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）はオキシレーション・マークを基点にしてブルーム・ボトム方向（铸造方向）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。

Photo. 2 (a) (b) にオキシレーション・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。オキシレーション・マーク部には、300~500 μ 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、δ-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。

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

Table 1 の铸造条件により铸造した SUS 304・210mm φ 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] 分析を行い表面浸炭深さおよび浸炭量を調査した結果を Fig. 1 に示す。ブルーム肌下 2.0 mm の深さま

* 昭和 52 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 52 年 9 月 16 日受付 (Received Sep. 16, 1977)

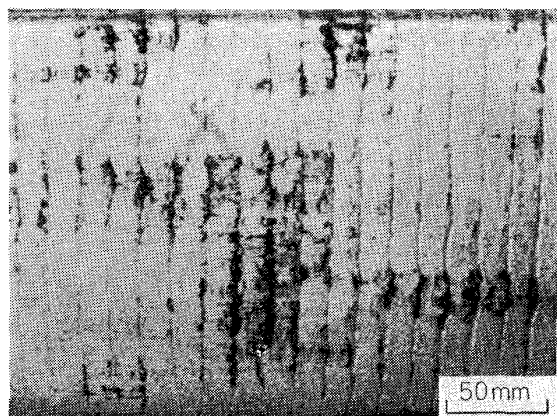
** 新日本製鉄(株)光製鉄所 (Hikari Works, Nippon Steel Corp., 3434 Shimada Hikari 743)

*** 新日本製鉄(株)光製鉄所 理博 (Hikari Works, Nippon Steel Corp.)

**** 日鉄金属工業(株)九州工場 (Kyushu Works, Nippon Metal Fabrication Company)

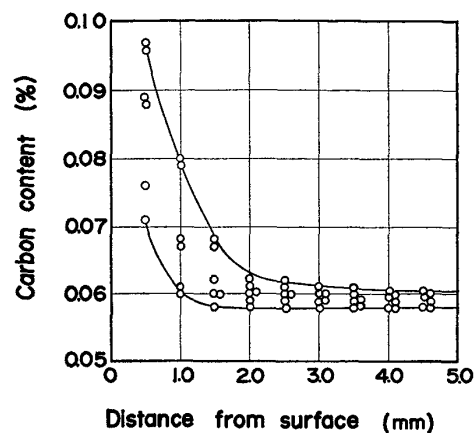
Table 1. Casting condition and compositions of casting powder for SUS 304 210 mm ϕ blooms.

Casting condition		Compositions of casting powder (%)									Comsump- tion (kg/ t)
Casting speed	Casting temp.	Sources of carbon (%)			Basic particles						
		Carbon black	Powdered coke	C from Na ₂ CO ₃	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ⁺	F ⁻	
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



Bottom ← casting direction Top
dark areas are carburized

Photo. 1. Surface of continuously cast and pickled SUS 304 bloom.

Fig. 1. Surface carburization in continuously cast stainless steel blooms.
(SUS 304, 210 mm ϕ)

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。

3. 連铸パウダー中炭素粒子の機能および浸炭機構

3.1 連铸パウダー中の炭素粒子の機能

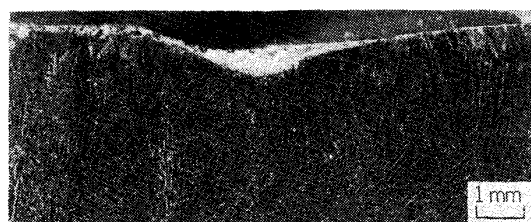
3.1.1 連铸パウダーの構成

当所で使用している連铸パウダーの組成および炭素源は Table 1 に示したように、 SiO_2 、 CaO 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 を母剤とし、 NaF 、 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。Photo. 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。

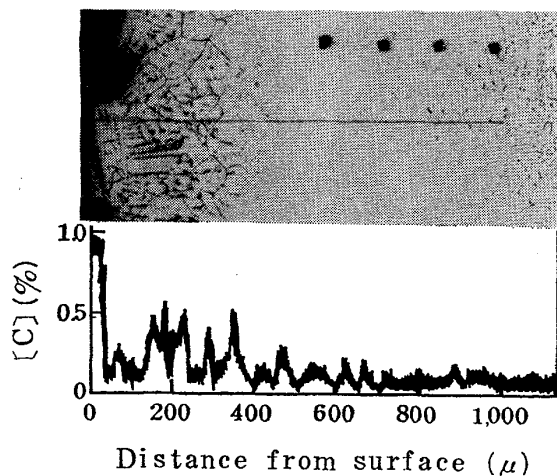
3.1.2 連铸パウダーの溶融特性におよぼす炭素量の影響

(1) 铸型内におけるパウダーの溶融過程

铸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った。鉄ルツボ (40 ϕ $\times$ 120 mm) を、高周波誘導加熱により、1 400°C に加熱し、その中に、炭素量を



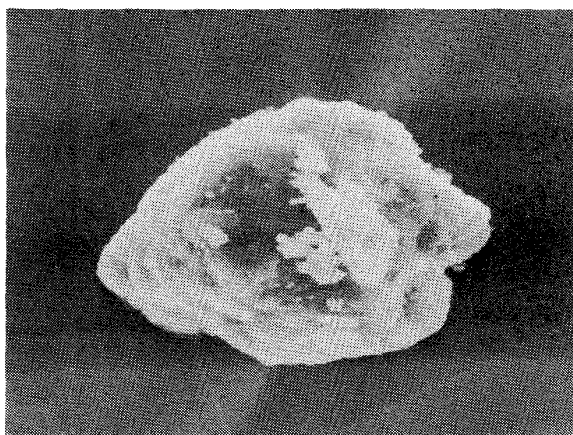
Top casting direction → Bottom
a) Carburization of oscillation mark



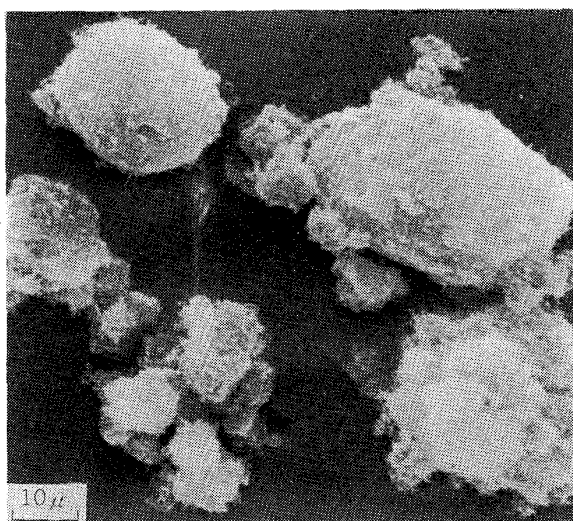
b) Microstructure and [C] line analysis of carburized area

Photo. 2. Macro and micro structure of carburized area of SUS 304 210 ϕ blooms.

種々変えて製造した 80 g のパウダーを投入し、3 min 間加熱後冷却し、鉄ルツボの縦断面を観察した。Photo. 4 (a) (b) に、铸連パウダーの熔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、完全に熔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熔融しているが、大気側は粉末のままであった。

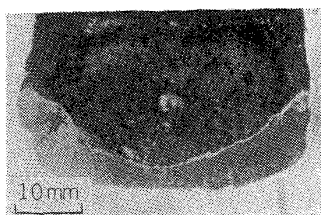


a) Basic particle

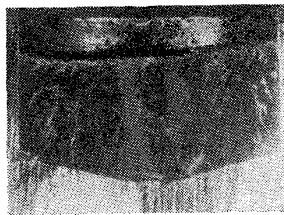


b) Basic particle covered with carbon black (skeleton)

Photo. 3. Scanning electron micrograph of casting powder particles.



a) Carbon containing powder



b) Carbon free powder (without skeleton)

そして、熔融スラグと粉末層の中間層は、Photo. 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、熔融粒子の凝集を抑制していることが観察された。

(2) 熔融速度におよぼす炭素量の影響

内径 145φ MgO ルツボの高周波溶解炉で、SUS 304 20 kg を溶解し、温度 1 500°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、パウダーの完全熔融時間を測定し、パウダー熔融速度におよぼす炭素量の影響を調査した。その結果を Fig. 2 に示す。パウダー中に含有される炭素質の中で、熔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、パウダー熔融完了時間（熔融速度の逆数）は、長くなった。

(3) 炭素粒子の機能および最小必要量

佐藤⁵⁾は、母剤とフラックスのみからなるパウダーを、铸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熔融してしまい、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

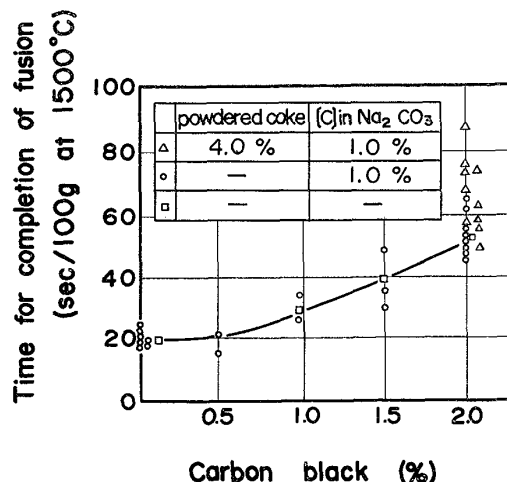
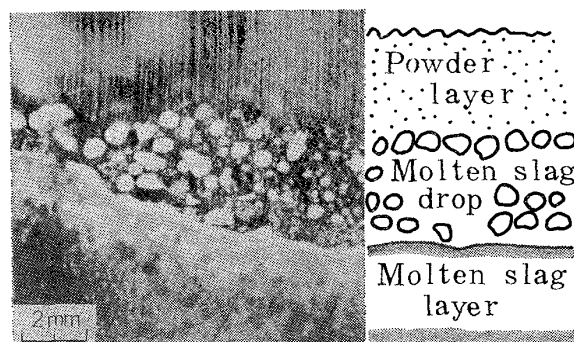
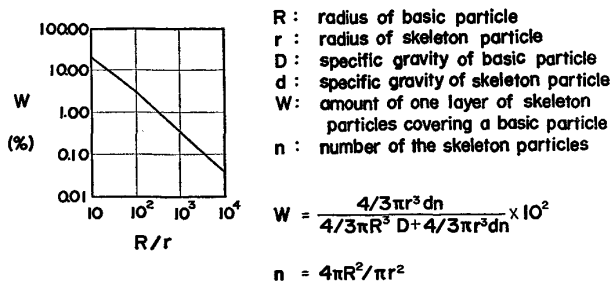


Fig. 2. Effect of carbon black on the fusion rate of casting powders.



c) Magnification of Photo. a)

Photo. 4. Progress of fusion of casting powder with and without skeletons (carbon black).

Fig. 3. Relation between W and R/r .

肌荒れ、ブリードなどの表面欠陥を生成するので、連铸パウダーは、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-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、熔融スラグ粒子の接触、凝集を抑制し、熔融速度を調節すること(骨格作用)であることが、パウダーの熔融過程および熔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、Fig. 3 に示すように、 R/r を大きくすることによつて、炭素量を減少させる可能性がある。

3.2 浸炭の機構

Photo. 4(c)に示したパウダー熔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 Fig. 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鋳型から採取したスラグ中の炭素量を Fig. 5 に示す。パウダー熔融過程において、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。

鋳型内湯面上の熔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

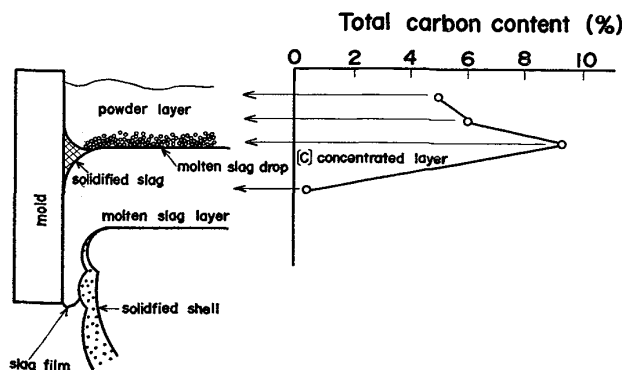


Fig. 4. Diagram illustrating melting of powder and distribution of carbon during continuous casting.

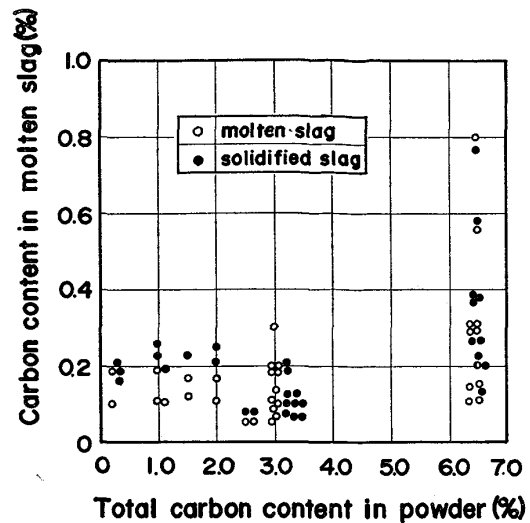


Fig. 5. Relation between carbon content in casting powder and molten slag layer.

$\text{CaO/SiO}_2=1.1$ スラグの炭素溶解度が低いことを示している。したがつて鋳型-鋳片間に熔融スラグのみが流れ込む正常な鋳造時には表面浸炭は起こり得ないと考えられる。

浸炭が発生するためには、パウダー層と熔融スラグ層の中間に生成する炭素濃化層が鋳型-鋳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。

Photo. 1 に示したように、表面浸炭は、オッシレーション・マークを基点にして、鋳片ボトム側に発生し、鋳片トップ側で停止している。

荒木⁶⁾は、SUS 430(17Cr)スラグの表面浸炭と湯面上昇速度の関係から、表面浸炭は湯面上昇時に炭素濃化層を鋳型-鋳片間にまきこむことによつて発生し、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。

SUS 304 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。鋳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⁷⁾、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⁸⁾、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。

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

4. 無炭素パウダーの開発

4.1 炭素粒子以外の骨格粒子の選択

4.1.1 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

連铸パウダーの溶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のような炭素質粒子⁵⁾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) 溶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、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 Table 2 に示す。

なおルツボ試験方法は、次のように行つた。Table 1 に示したパウダー母剤に、各種微粒子を1~5% 添加混合したパウダーを、フリケンタイトルツボ (7 mm ϕ $\times$ 17 mm 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°C、加熱時間 10 min 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ミクロ観察により一相となつた温度とした。

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。

Si₃N₄、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つた。

酸化物粒子：酸化物粒子添加パウダーは、いずれも母剤溶融状況を変えず、焼結性が大きかつた。

4.1.2 BN 粒子の骨格作用

本実験に供したBN粒子の性状⁸⁾を、黒鉛と比較して Table 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 μ 以下が 57% を占める微粒子である。

BNは、黒鉛に類似した結晶構造⁹⁾ および物理的性質を有している。

Fig. 6 に、パウダー溶融速度におよぼす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溶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。

粒径 40~50 μ 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、Photo. 5 に示す。

Photo. 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。

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

4.2.1 パウダー溶融速度におよぼす母剤粒径/BN粒子径比の影響

Table 2. Selection of skeleton particles by crucible experiment.

	Skeleton particle		Crucible experimental results			
	Compound	Added amount	M. P (°C)	Sintering tendency	Gas generation	Evaluation*
Nitride	BN	1~5%	1 020	weak	medium	○
	AlN	"	1 030	medium	strong	×
	Si ₃ N ₄	"	1 020	weak	strong	△
	TiN	"	1 040	weak	strong	△
	Cr ₂ N	"	1 060	medium	strong	×
	MnN	"	1 030	medium	weak	×
	Fe ₄ N	"	1 080	strong	weak	×
	ZrN	"	1 080	medium	strong	×
Oxide	MgO	"	1 030	strong	weak	×
	Mg ₃ Si ₄ O ₁₀	"	1 030	"	"	×
	Al ₂ O ₃	"	1 030	"	"	×
	SiO ₂	"	1 030	"	"	×
	CaO	"	1 030	"	"	×
	TiO ₂	"	1 030	"	"	×
	Cr ₂ O ₃	"	1 030	"	"	×
	FeO	"	1 030	"	"	×
	NiO	"	1 030	"	"	×
	ZnO	"	1 030	"	"	×
	BaO	"	1 030	"	"	×

* ○ : Good, × : Faulty

Table 3. Physical properties of BN powder⁸⁾.

Material	Crystal structure	Specific gravity	Grain size (μ)	Melting point ($^{\circ}\text{C}$)	Purity
Boron nitride (BN)	Hexagonal	2.26	0.5~3	3 000 sublimation	>99.5
Graphite (C)	Hexagonal	2.52	—	3 650	—

Table 1 に示す成分の粉末原料を、溶融点直下で、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、粒子を添加混合して、前述と同様の方法により、溶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 Fig. 7 に示す。

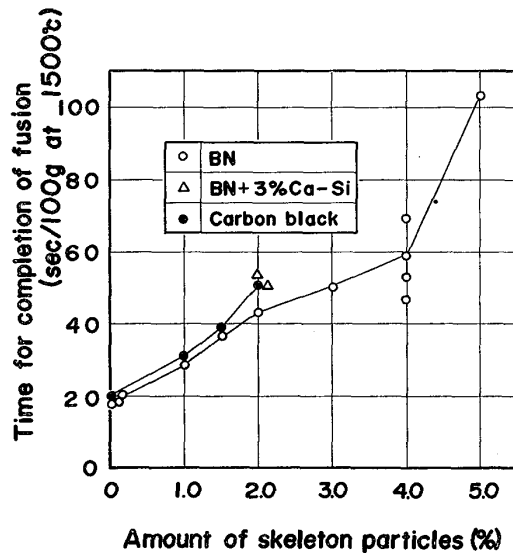


Fig. 6. Effect of the amount of boron nitride particles in comparison with that of carbon black on the fusion rate of casting powder.

骨格粒子を含まない母剤のみの溶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 $50\sim60\mu$ の母剤に比較して、粒径 $1.0\sim1.5\text{mm}$ の母剤の溶融速度は約 $2/3$ 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、同一の溶融速度を得るのに要するBN粒子量は、減少する。

骨格粒子の溶融速度調節機能は、母剤粒子の接触と溶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。

Fig. 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溶融速度を

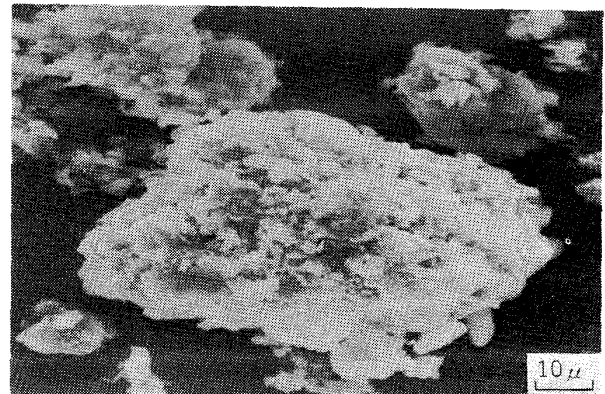


Photo. 5. Scanning electron micrograph of BN containing casting powder.

casting powder	basic particle		skeleton particle (w %)		R/r	W (%)	w/w	fusion rate (g/min)		
	shape	size (mm)	carbon black (%)	BN (%)				100	200	300
PC ₀	powder	0.05~0.06	—	—	—	—	—			
PC ₁			1.5	—	1000	0.36	4.10			
PB ₁			—	1.5	50	6.00	0.25			
F ₁ B ₀	granular	0.1~0.5	—	—	—	—	—			
F ₁ B ₁			—	1.0	300	1.17	0.86			
F ₂ B ₀		0.5~1.0	—	—	—	—	—			
F ₂ B ₁			—	0.5	750	0.48	1.04			
F ₃ B ₀		1.0~1.5	—	—	—	—	—			
F ₃ B ₁			—	0.4	1250	0.29	1.38			

$R/r = \frac{\text{basic particle radius}}{\text{skeleton particle radius}}$, W : amount of skeleton particles calculated from Fig.3

Fig. 7. Effect of size of basic particles and amount of skeleton particles on the fusion rate of casting powder, and observed compared with calculated amount of skeleton particles.

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。

4.2.2 溶融特性の改善

(1) 融点低下の防止

Fig. 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、

$2\text{BN} + \frac{3}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{B}_2\text{O}_3 + \text{N}_2\uparrow$ の酸化反応によつて B_2O_3 を生成し、 B_2O_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線回析結果を示すFig. 9から判明した。なお Fig. 9 のBN粒子の高温酸化実験は、BN粒子をルツボに入れて1000～1200°Cの温度で、大気中10min間保持後X線回析に供した。

BN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、BN粒子の骨格作用を維持させるためにBN粒子の酸化をパウダーの融点まで抑制する必要がある。

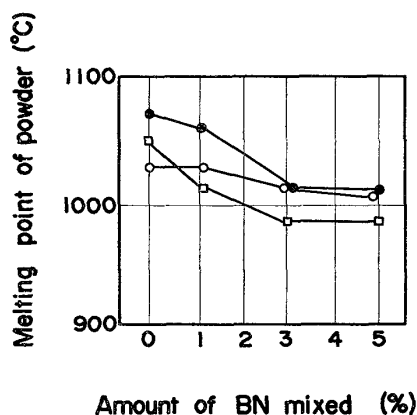


Fig. 8. Effect of the amount of BN on the melting point of casting powder.

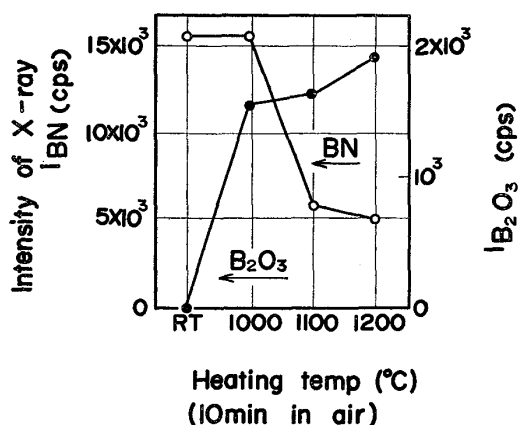


Fig. 9. High temperature oxidation of BN particles.

そこで、BN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粉末の融点低下防止効果をFig. 10に示す。2%BN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Fig. 6に示すように溶融速度も小さくなった。

(2) 塩基度調整による粘性制御

溶融スラグの粘性は、铸片の表面性状と密接な関係があり、溶融スラグの粘性が低すぎると、溶融スラグの過剰流入、不均一流入を助長し、铸片の縦割れ、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(CaO/SiO_2)を調整することに

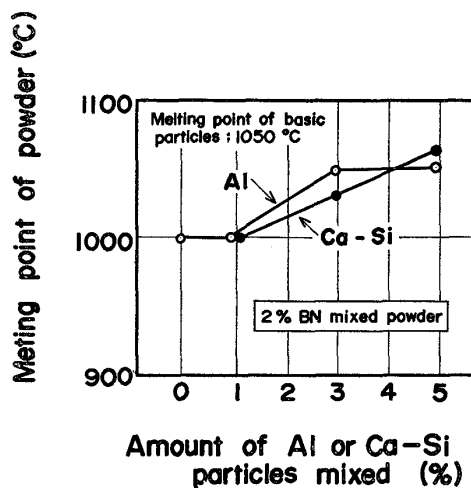


Fig. 10. Effect of preventing the lowering of melting point by incorporating reducing agents.

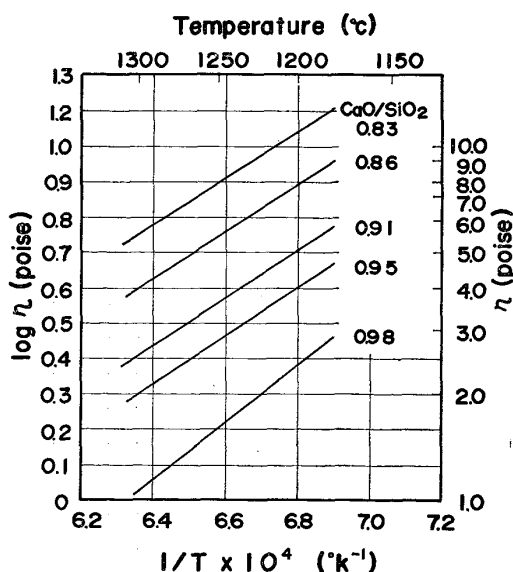


Fig. 11. Relation between the viscosity (η) and basicity (CaO/SiO_2) of carbon free powders containing 2% BN.

Table 4. Constitution and fusion characteristics of carbon-free casting powders.

Casting powder	Skeleton particle	Powdered Ca-Si	Basic particle			Fusion characteristics		
	Amount of BN		Process	Grain size (mm)	Basicity (CaO/SiO ₂)	Melting point (°C)	Viscosity (poise) at 1300°C	Fusion rate (g/min)
PB ₁	1.5%	3.5	Mixing raw materials	0.05~0.06	0.90	1030	2.5	120
F ₁ B ₁	1.0	2.3	Sifting after sintering	0.1~0.5	0.90	1030	2.5	122
F ₂ B ₁	0.5	1.2		0.5~1.0	0.90	1030	2.5	140
F ₃ B ₁	0.4	1.0		1.0~1.5	0.90	1030	2.5	140

より、5種類の粘性の異なるBN粒子含有パウダーを試作し、SUS 304 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、CaO/SiO₂ = 0.9, 1300°Cにおける粘性 2.11~3.13 poise のパウダーを選択した。Fig. 11 に BN 粒子添加パウダーの CaO/SiO₂ 比と粘性の関係を示す。

4.2.3 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溶融速度調節機能(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溶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溶融特性を、Ca-Si 粉末添加および塩基度調整により適正化し、Table 4 に示す特性を有する無炭素パウダーを開発した。

4.3 BN 粒子含有無炭素パウダーによる SUS 304

ブルーム鑄造結果

4.3.1 鑄造過程におけるスラグ中の[B][C]の挙動および鑄片表面浸炭、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つた。

Fig. 12 に SUS 304, 210 φ 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、2~3 ppm 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 570 g/t steel であるから、この差が、鋼中の移行したものとするとボロン量は、2 ppm となり、実測加ボロン量とほぼ一致している。

4.3.2 鑄片ブリード発生原因

BN粒子含有無炭素パウダーを、SUS 304 210 φ 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つた。そこで、ブリードの実態および原因

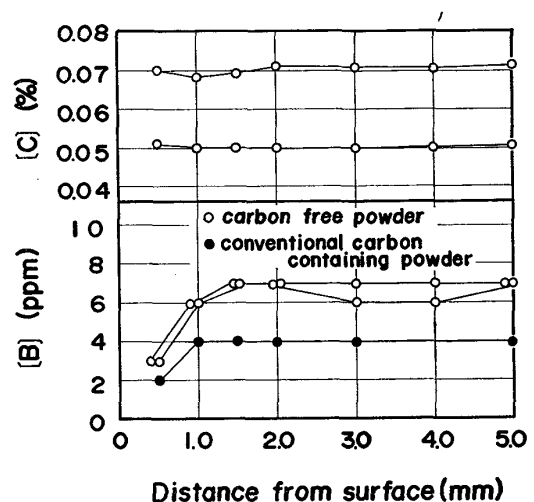


Fig. 12. Distribution of [C] and [B] near the surface of SUS 304 210 mm φ blooms continuously cast with carbon-free casting powder containing 2%BN.

を調査した。

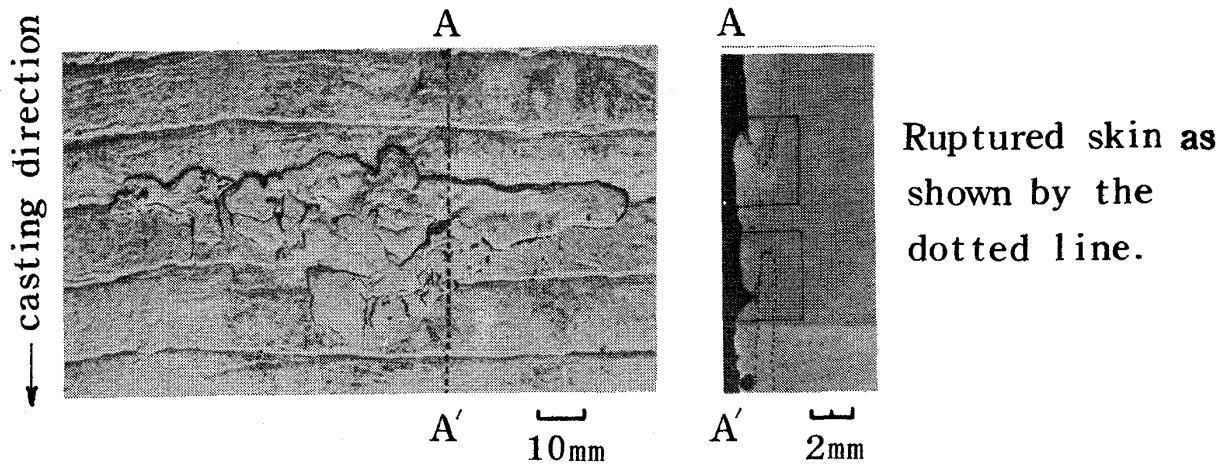
Photo. 6 (a) (b)に、代表的なブリードの外観および断面凝固組織を示す。ブリードは、湯面直下の薄い凝固シェルのオキシレーション・マーク部が破れて、その部分から流出した溶鋼が鑄型内で凝固したものであると考えられる。

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/m² である。

ブリードの発生主要原因としては、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。

a) 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 Fig. 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。また湯面変動を引起すものとしてノズル噴流があ



a) Bleed on SUS 304 210mm φ bloom.

b) Transverse macrostructure of bleed.

Photo. 6. Bleed on SUS304 210 mm φ bloom cast with BN-containing carbon-free powder.

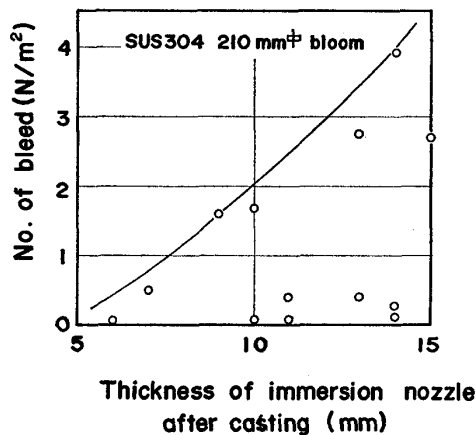
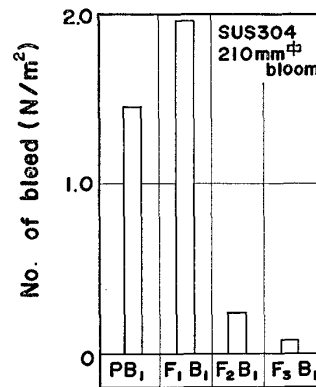


Fig. 13. Relation between the number of bleeds and thickness of immersion nozzle after casting.



Carbon free casting powder

Fig. 14. Change in the number of bleeds with different carbon-free casting powders.

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。

b) 不均一潤滑：鋳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¹⁰⁾¹¹⁾。

SUS 304 210 mm φ ブルームのブリード発生率と BN 粒子含有無炭素パウダー特性との関係を Fig. 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。

BN 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鋳型にパウダーを添加した時に鋳型内で山状を呈する傾向がある。そのために鋳型内溶融スラグ層厚みが不均一となり、スラグ層の薄い部分は鋳型と凝固

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、BN 粒子含有無炭素パウダーは鋳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、橋らによつて報告されているように¹²⁾均一溶解性の向上によるものと考えられる。

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よれば¹³⁾次の反応を経由することが知られている。

原料 (3CaO·SiO₂, SiO₂, Al₂O₃, NaCO₃, Na₂AlF₆)

→反応中間物質 (Ca₄Si₂O₇F₂, NaAlSiO₄, Na₂Ca₂

(SiO₃)₃, Ca₂Al₂SiO₇, CaSiO₃)→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→熔融スラグへの移行では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解速度が異なるので、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。

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 SUS 304 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生成している。

(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調節機能を有し、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。

文 献

- 1) B. H. C. WATERS, W. H. PRITCHARD: JISI, 190 (1958), p. 233
- 2) N. A. NIKOLAEV: Stal in Eng., (1963), p. 361
- 2) D. HALL and T. McHUGH: Iron Steel Inst. Spec. Rep., 89(1965), p. 102
- 4) B. TARMANN and W. POPPMEIER: Radex Rundschau(1965), Oct. p. 647
- 5) 佐藤良吉: 日本金属学会報, 12(1973), p. 391
- 6) 荒木泰治, 杉谷泰夫: 鉄と鋼, 59(1973)2, A-17
- 7) 三好俊吉, 田中駿一, 伊藤雅治, 内堀秀男, 半明正之: 日本鋼管抜報, 66(1975), p. 1
- 8) 山崎達也, 石井正司: 金属, 40(1970)19, p. 85
- 9) 桐山良一, 桐山秀子: 構造無機化学 I, (1965), p. 196 [共立出版]
- 10) 中戸 参, 江見俊彦, 橘 林三, 江本寛治, 馬田一, 守脇広治: 鉄と鋼, 61(1975)12, S 481
- 11) 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
- 12) 橘 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, S 542
- 13) 佐藤良吉: 特開昭 51-94424