

# オーステナイト系ステンレス鋼連铸スラブの オ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

論文

竹内 英磨\*・松村 省吾\*・池原 康允\*<sup>2</sup>

## Actual State and Formation Mechanism of Surface Segregation on Oscillation Marks of Continuously Cast Austenitic Stainless Steel Slabs

Hidemaro TAKEUCHI, Shogo MATSUMURA, and Yasunobu IKEHARA

### Synopsis :

Surface segregation is often found to occur on oscillation marks of continuously cast austenitic stainless steel slab surface. The actual state of surface segregation and the effect of oscillation conditions on them have been investigated in order to make clear the formation mechanism of surface segregation.

1) Surface segregation occurs only in the valley of oscillation marks and two typical forms, over-flow type and mini-bleed type, are observed.

2) Surface segregation is composed of bands of enriched solutes, (Ni), (Mn), (Si), (P), etc.

3) The shorter the negative strip time ( $t_N$ ) is, the smaller the frequency of occurrence and depth of surface segregation become.

4) It is considered that the formation mechanism of surface segregation can be explained by over-flow and bleeding-out of solute enriched molten steel into oscillation marks of slab surface.

## 1. 結 言

著者らは、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シレーションマークの谷部に表面偏析が生成することを見出した<sup>1)</sup>。

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带状偏析といわれる表面偏析現象が報告されているが<sup>2)~5)</sup>、鋼では普通鋼のオシレーションマークに沿った割れを伴う P 偏析<sup>6)7)</sup>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、スラブを無手入れ圧延した場合、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れ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、オーステナイト系ステンレス鋼連铸スラブの無手入れ圧延を目的として、表面偏析低減铸造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、その生成機構について検討した。

## 2. 铸造条件および調査方法

### 2.1 铸造条件

Table 1 に供試スラブの铸造条件を示す。1 ストラッ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、铸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、铸型振動形式は、サインカーブ方式を用い、ネガティブストリップ率 ( $Ne$ ) およびネガティブストリップ時間 ( $t_N$ ) で铸型振動条

Table 1. Experimental conditions.

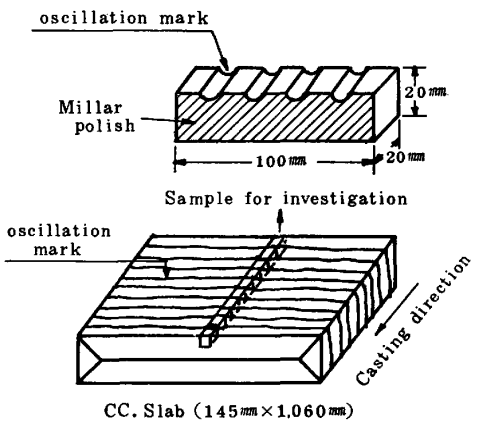
Steel grade	Main chemical composition	Casting speed (V) mm/min	Mould oscillation		
			Frequency (f) cpm	Stroke length (S) mm	Negative strip time ( $t_N$ ) s
SUS304 SUS316 YUS27A	18Cr-8Ni 17Cr-12Ni-2Mo 18Cr-6Ni-2Cu	850~1 000	40~150	4~8	0~0.25

昭和 57 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 58 年 2 月 28 日受付 (Received Feb. 28, 1983)

\* 新日本製鉄(株)光技術研究部 (Hikari Technical Research Laboratories, Nippon Steel Corp., 3434 Oaza-Shimada Hikari 743)

\*<sup>2</sup> 新日本製鉄(株)光製鉄所 (Hikari Works, Nippon Steel Corp.)

Table 2. Sampling and metallurgical investigation method of oscillation marks.

Sampling method	Metallurgical investigation method.
	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Measurement of oscillation mark depth by profile meter.</li> <li>2. Observation of solidification structure of oscillation mark by etching.</li> <li>3. Measurement of micro segregation of oscillation mark by E.P.M.A.</li> </ol>

件<sup>り</sup>を表示した。

2.2 調査方法

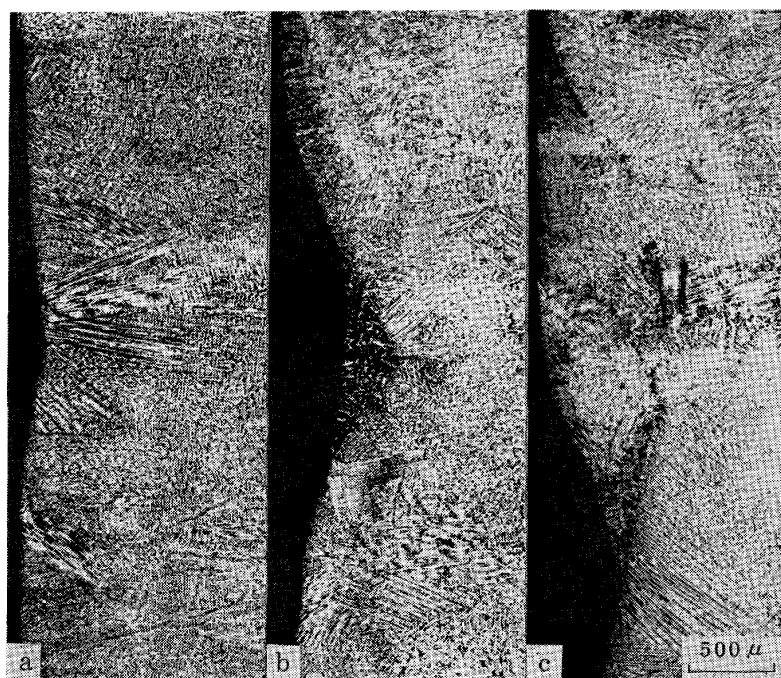
Table 2 に試料調整方法および調査方法を示す。スラブ表面から鑄造方向に平行に短冊状試料を切り出し、プロフィールメーターによるオシレーションマーク形状、蔭酸エッチによる凝固組織および EPMA による偏析を調査した。なおプロフィールメーターは、特殊作動針のついた差動変圧器を自動走行車にとりつけたものであり、鑄片の鑄造方向に走行させオシレーションマーク形状を X-Y レコーダーに記録させた。

3. 調査結果および考察

3.1 オシレーションマーク部の表面偏析の実態

3.1.1 オシレーションマーク部の凝固組織

SUS 304 連鑄スラグ表面に生成するオシレーションマーク部の代表的な断面凝固組織を、Photo. 1. a, b, c に示す。オ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、谷部に黒く腐食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。オシレーションマーク部の凝固組織を分類すると、正常凝



Casting direction

a : normal structure  
 b : abnormal structure A<sub>(b)</sub> type  
 c : abnormal structure B<sub>(c)</sub> type

Photo. 1. Typical solidification structure of oscillation marks on SUS 304 slab surface.

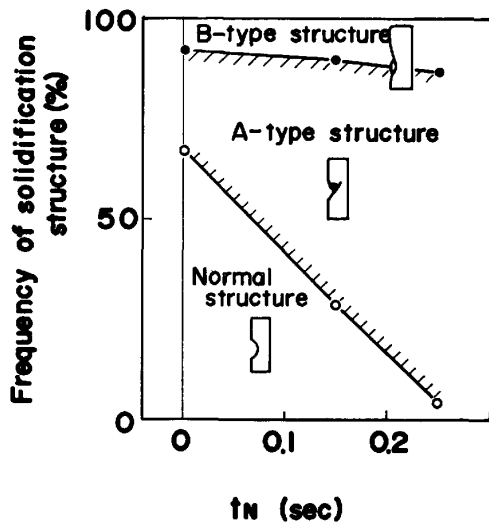


Fig. 1. Relation between frequency of solidification structure of oscillation marks on SUS 304 slab surface and negative strip time ( $t_N$ ).

固組織(a), 異常凝固組織 A(b) および B(c) タイプの3種類に大別できる。正常凝固組織(a)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(b) および B(c) 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(b) 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(c) 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滲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 ( $t_N$ ) との関係を Fig. 1 に示す。

$t_N$  が大きい場合、A(b) 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(b) タイプは減少し、正常凝固組織 (a) が増加する。B(c) タイプは、 $t_N$  に関係なく 10~15% 発生した。

### 3.1.2 表面偏析帯の偏析調査結果

SUS 304 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(b) タイプと同一箇所の [Ni], [P] EPMA 組成像を対比して Photo. 2 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。

Photo. 3 に SUS 304, SUS 316 と YUS 27A の異常凝固組織および Fig. 2 に、その部分の EPMA 線分析結果を示す。SUS 316, YUS 27A も SUS 304 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。

つぎに表面偏析帯の偏析度を [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。

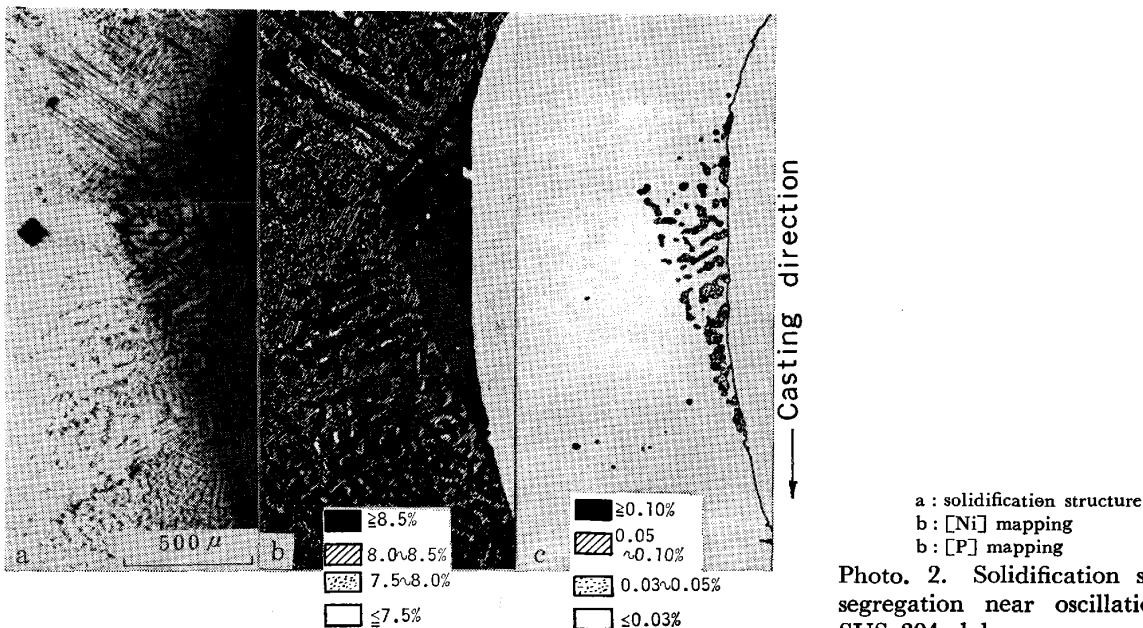
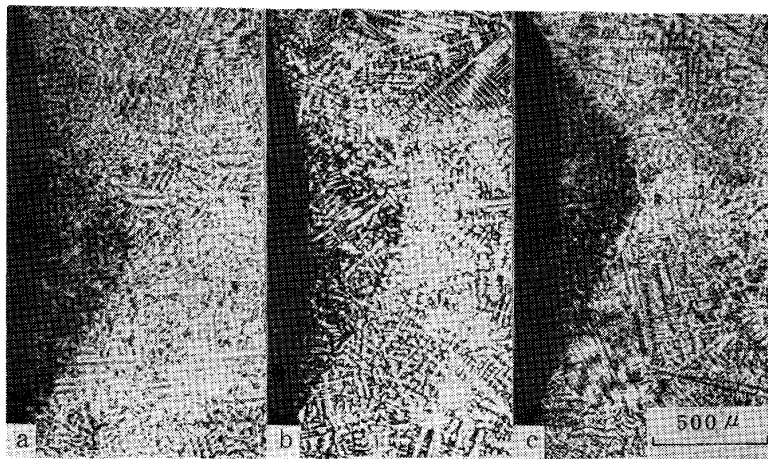


Photo. 2. Solidification structure and segregation near oscillation mark of SUS 304 slabs.



Casting direction

a: SUS 304 b: SUS 316 c: YUS 27A

Photo. 3. Solidification structure in the vicinity of oscillation mark on austenitic stainless steel slab surface.

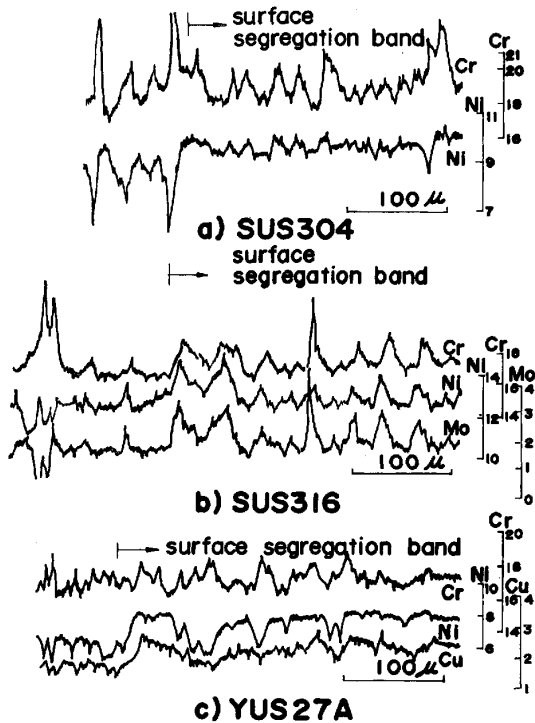


Fig. 2. Surface segregation in the vicinity of oscillation mark on austenitic stainless steel slabs.

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。

SUS 304 表面偏析帯深さと [Ni] 偏析度の関係を Fig. 3 に示す。表面偏析帯深さは、50~600 μ あり、[Ni] 偏析度は、その深さに関係なく 1.1~1.2 の範囲にあつた。

表面偏析度と平衡分配係数との関係を示す Fig. 4 から分かるように、表面偏析度は、平衡分配係数 ( $K_0^{(s)}$ ) 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凝固したものであると考え

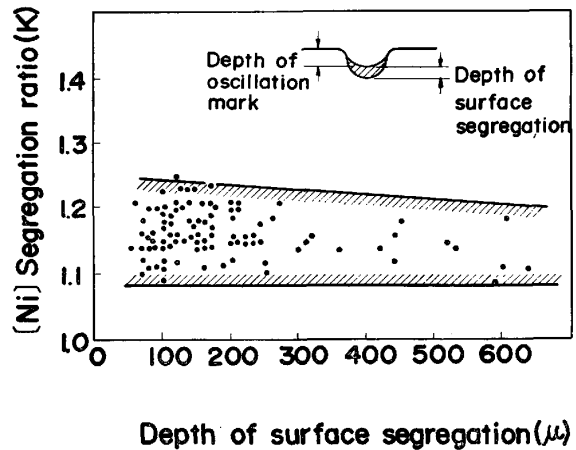


Fig. 3. Relation between [Ni]-segregation ratio (K) and depth of surface segregation in oscillation marks (SUS 304).

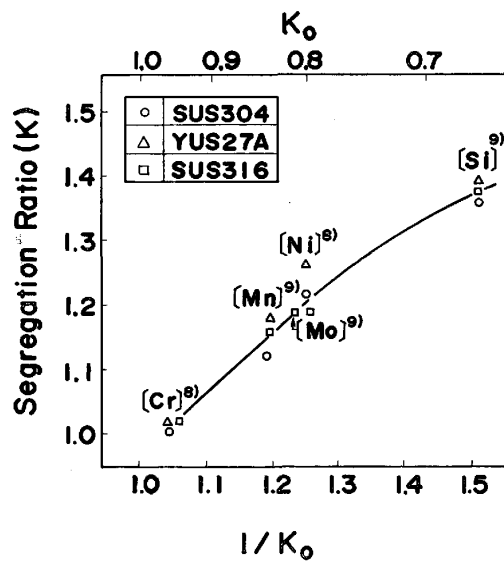


Fig. 4. Relation between equilibrium partition ratio ( $K_0$ ) and surface segregation ratio (K) of oscillation marks in austenitic stainless steel slabs.

られる。

### 3.2 表面偏析帯生成におよぼす铸型振動条件の影響

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铸型振動条件との関係を調査した。

表面偏析帯の発生率は、Fig. 5 に示すように、オッ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、調査オッ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ッシレーションマーク数との百分率で表した。

いつぼう、オッシレーションマーク深さと  $t_N$  との関係を、連铸铸型シミュレーターとの結果<sup>1)</sup>を比較して Fig. 6 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。

表面偏析帯発生率および深さと  $t_N$  との関係を Fig. 7 と Fig. 8 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ッシレーションマークは、 $t_N = 0.15$  において発生するオッシレーションマークと深さは 150~300 $\mu$  と

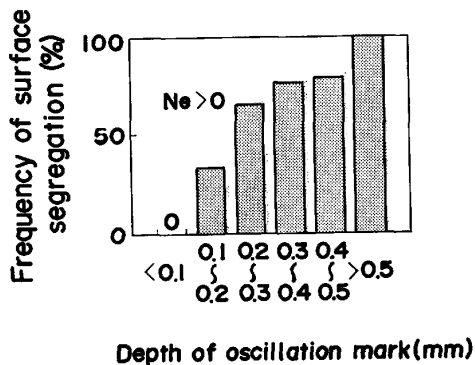


Fig. 5. Relation between frequency of surface segregation and depth of oscillation mark on SUS 304 slabs.

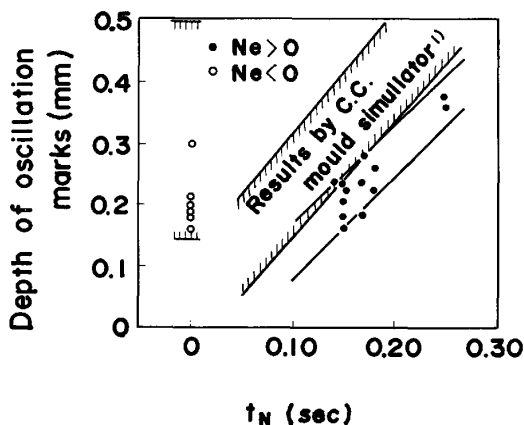


Fig. 6. Relation between depth of oscillation marks and negative strip time ( $t_N$ ). (SUS 304)

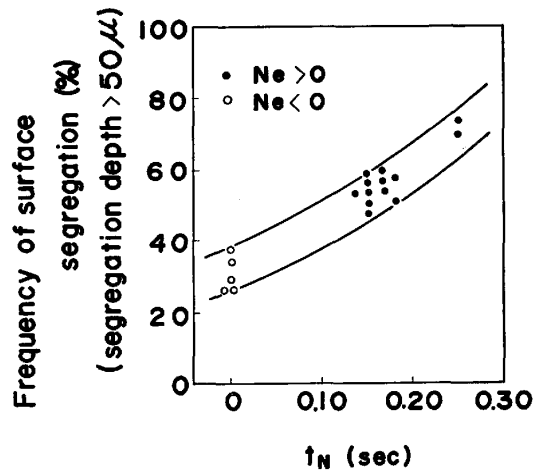


Fig. 7. Relation between frequency of surface segregation in oscillation marks and negative strip time ( $t_N$ ). (SUS 304)

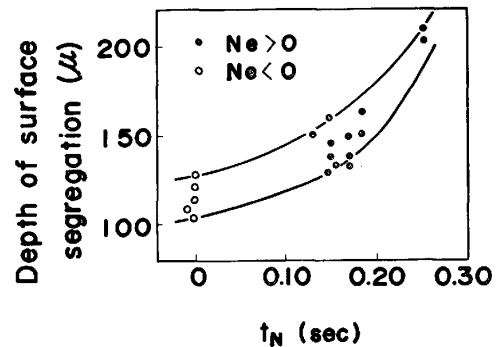


Fig. 8. Relation between depth of surface segregation in oscillation marks and negative strip time ( $t_N$ ). (SUS 304)

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、 $Ne < 0$  の铸造あるいは  $Ne > 0$  の铸造においては  $t_N$  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铸型振動条件が望ましい。

### 3.3 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：オーバーフロー型と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、平衡分配係数から推定される偏析値とよく一

致する。

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>7)</sup>、あるいは押し出し<sup>10)</sup> およびメニスカス部からの移動<sup>5)</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>10)</sup> その形態は、ステンレス鋼の表面偏析を示す Photo. 1, 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>7)</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づかしい。

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 Fig. 9 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铸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なければならない。

#### 4. 結 言

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た。得ら

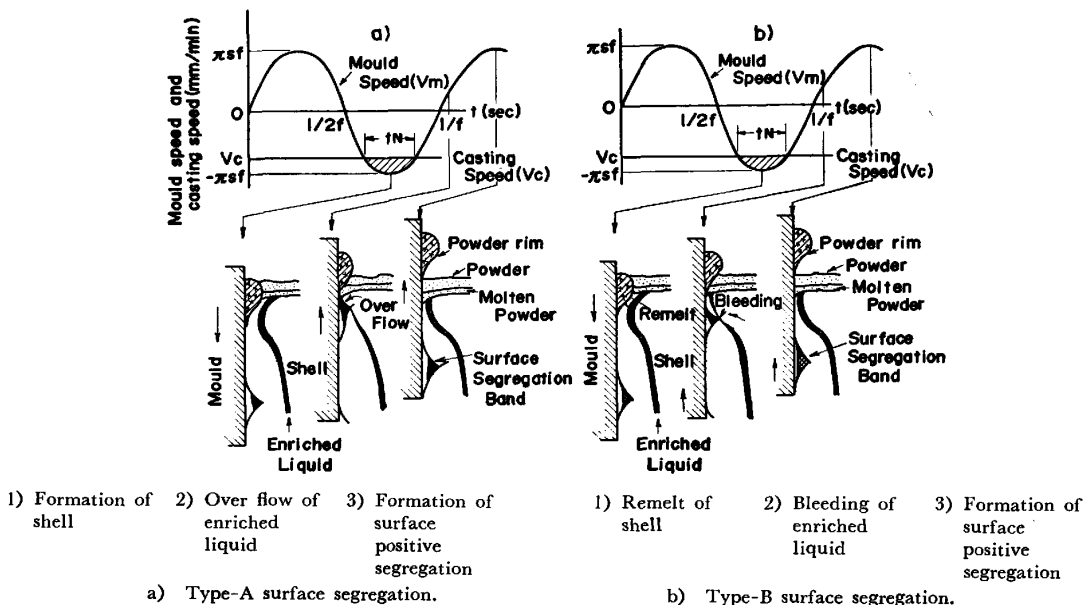


Fig. 9. Formation mechanism of surface positive segregation in oscillation marks of continuously cast austenitic stainless steel slabs.

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。

2) 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る偏析値とよく一致し、[Ni]、[Mn]で1.1~1.3、[Si]で1.3~1.4である。

3) 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。

4) 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。

5) 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ブレイクアウト

による浸み出しが考えられる。

#### 文 献

- 1) 竹内英磨, 松村省吾, 日高良一, 長野 裕, 鈴木康夫: 鉄と鋼, 69 (1983) 2, p. 248
- 2) W. J. BERGMANN: J. Met., 25 (1973), p. 23
- 3) K. BUXMANN: Metals, 31 (1977), p. 163
- 4) K. BUXMANN: Aluminium, 54 (1978), p. 685
- 5) J. G. McCUBBIN: Proc. 104 Ann. Meeting, AIME, (1975. 2), p. 137
- 6) 田中重典, 三隅秀幸, 溝口庄三, 堀口 浩: 鉄と鋼, 67 (1981), S 172
- 7) 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), S 852
- 8) J. CHIPMANN and J. F. ELLIOT: Electro. Furn. Steelmaking, 2 (1963), p. 99
- 9) W. A. FISHER and M. HISHINUMA: Arch. Eisenhüttenwes., 31 (1960), p. 365
- 10) 大中逸雄, 西井光治, 福迫達一: 日本金属学会誌, 45 (1981) 4, p. 424