

技術資料

UDC 621.74.047 : 620.19

連続鑄造鑄片の欠陥発生とその防止法*

森 久**

Causes and Preventions of Continuous Casting Defects

Hisashi MORI

1. ま え が き

連続鑄造鑄片には多種多様の欠陥がみられる。鑄片欠陥の発生状況は、鋼種および操業条件や鑄片の形状などによつて異なり、それぞれの欠陥の成品品質におよぼす有害性の程度は、鋼種および用途によつていちじるしく異なる。

本報では、比較的発生頻度が高く、しかも有害性が高い場合が多い欠陥について、その発生状況と防止法を比較的最近の文献からとりまとめた。したがつて歴史的展望あるいは priority の確認には欠けるところが多いことをご寛容いただきたい。菅野、鈴木両氏の著書¹⁾は鑄片品質を含めて連続鑄造法全般についてよくまとめられており、大いに参考にさせていただいた。なお、リムド鋼の連鑄についての文献は多いが、長期的にみてリムド鋼の連鑄は発展性がないと判断されるので、記述を省略した。

2. 連続鑄造鑄片の欠陥の種類

ISI Publication 106²⁾として、連鑄鑄片の欠陥の定義と発生原因を写真入りでまとめた小冊子がある。これに若干補足して、表1に欠陥の種類を示す。

3. 品質に影響する操業上の問題

3.1 取鍋内 Ar バブリング

連続鑄造においては、注入温度を普通造塊の場合に比べてはるかに狭い範囲に調節する必要がある。注入温度が高すぎるとブレイクアウトや鑄片の中心偏析の悪化をまねき、低すぎるとタンディッシュノズルつまりをおこす。

連鑄では出鋼終から鑄込始までの時間が普通造塊の場合よりも一般に長い。取鍋内溶鋼の熱的対流によつて取鍋底部に低温の溶鋼が滞留し、これが鑄込初期に排出されることと、タンディッシュによる抜熱量は鑄込初期が最も大きいことの相乗効果として、タンディッシュノズル近傍の溶鋼温度の鑄込中の変化は図1の実線の曲線の

ようになり、鑄込中期の温度を最適にしようとする、鑄込初期の温度が低くなつてノズルつまりをおこしやすい。

そこで、鑄込直前に取鍋の底部に取り付けられている

表 1 連続鑄造鑄片の欠陥の種類

表 面 欠 陥	Longitudinal corner crack	コーナー縦割れ
	Longitudinal facial crack	面縦割れ
	Transverse corner crack	コーナー横割れ
	Transverse facial crack	面横割れ
	Longitudinal depression	コーナー近くの縦方向 凹み
	Transverse depression	ディプレッション
	Bleed	ブリード
	Lap	ラップ疵, 2重肌
	Plating	かみこみ疵
	Heavy reciprocation marks	オッシレーションマー ク
	False wall	2重肌
	Teeming arrest	段注ぎ
	Splash	スプラッシュ疵
	Spatter	スパッター
	Entrapped scum, slag spot	のろかみ
Fin	ひれ	
Guide marks	かき疵	
Carburization	表面浸炭	
Hot shortness	ひび割れ, 亀甲状割れ	
Blow holes, pinholes	気泡 (表面気泡, 肌下 気泡)	
内 部 欠 陥	Central unsoundness, axial prosiety	センターポロシティー
	Axial segregation	中心偏析
	Large inclusion	巨大介在物
	Diagonal cracks	対角線割れ
	Halfway cracks	中間割れ
	Star cracks	星状割れ, 中心割れ
Withdrawal roll cracks	ピンチロール割れ	
形 状 欠 陥	Rhomboidity	菱形変形
	Ovality	楕円変形
	Bulging	バルジング
	Concavity	凹み

* 昭和47年1月20日受付 (依頼技術資料)

** 新日本製鉄(株)技術研究所 理博

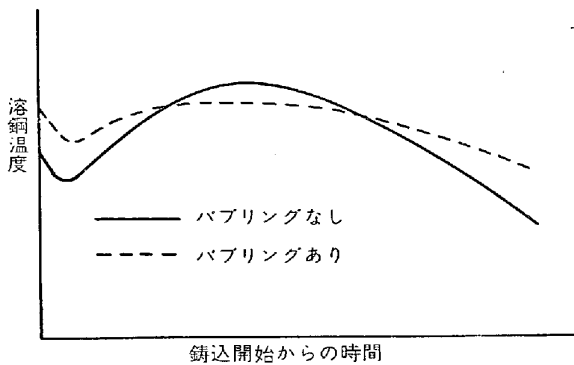


図 1 鑄込中のタンディッシュ内溶鋼温度変化におよぼす取鍋内 Ar バブリングの影響模式図

ポーラスプラグを通して Ar ガスを吹込み、溶鋼を攪拌して取鍋内の偏熱を除去すると、図 1 の破線の曲線のように鑄込中期と初期の温度差が減少する。鑄込中期から末期にかけての温度降下も、Ar バブリングによつて減少する場合が多い³⁾。

ポーラスプラグの取付位置は、取鍋スラグのまきこみを防ぎ、しかもデッドスペースを残さずに攪拌するために、取鍋底部中央よりも偏心させたほうがよい⁴⁾⁵⁾。

Ar ガス流量は、ガス吹込中に溶鋼表面を過大に露出させないように 100~300 l/min 程度であり、3~5 min の吹込によつて偏熱が除去される。

3.2 タンディッシュノズルつまり

ノズルつまりには、溶鋼温度が低すぎて溶鋼が凝固する場合と、 Al_2O_3 などがノズル内面に析出する場合とがある。

鑄込中にノズルがつまると、 O_2 ガスで洗つてノズル中で凝固した鋼や析出物をとかし去るが、鑄込み中断のための段注ぎ欠陥や O_2 洗いに伴う介在物の増加など、鑄片品質を損なう結果となる。 O_2 で洗つてもつまりが除去できないときは、鑄込を中止せざるを得ない。

ノズルの閉塞は Al_2O_3 などの析出によつておこり、溶鋼の Al 含有量が高いほどつまりやすいことは、古くから HALLIDAY⁶⁾、JAICKS⁷⁾、OLSON⁸⁾ によつて認められており、溶鋼の Al が 0.008% 以上になるとノズルの完全な閉塞がおこる例も報告されている⁹⁾。したがつてそれ以上の Al の添加が必要なきときは、鑄型内に Al 線を添加する方法がとられる⁶⁾⁸⁾。

Al キルド鋼のノズルつまりは、Al 含有量が高く温度が低いほどおこりやすいことが一般に認められており¹⁰⁾、一例を図 2 に示す。

さらに DUDERSTADT ら⁹⁾は、0.04% の Al を含む鋼の場合、タンディッシュ中の酸化を減少させるために完全に空気を遮断して窒素雰囲気中で注入すると 10 min 間鑄造できるが、大気注入では 4 min でつまることを報告している。

このように、ノズルつまりは溶鋼の組成、介在物、温

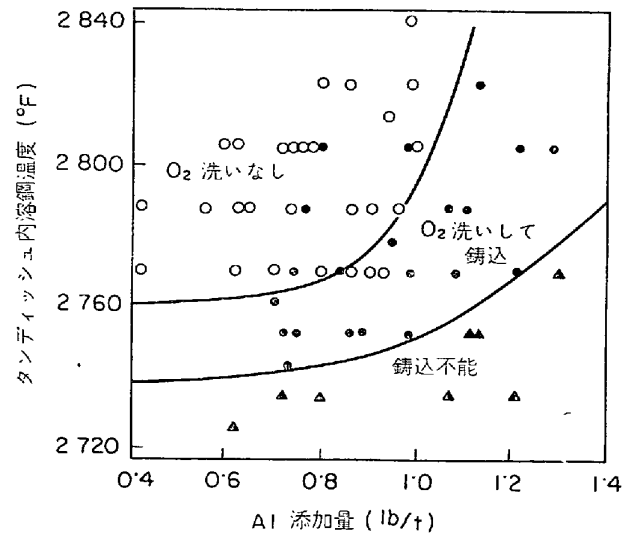


図 2 ノズルつまりにおよぼす Al と温度の影響¹⁰⁾

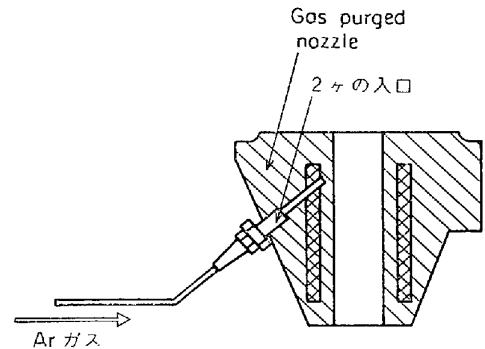


図 3 Gas purged nozzle¹³⁾

度のほか、ノズルの材質（溶鋼との反応性と熱伝導性）と形状などに左右されるので、これらを総合的にきめる必要がある。大断面の連鑄の場合にはノズル内径を太くしてストッパーで流量を調節する方法で逃げることが多いが、小断面連鑄ではこのような自由度が少なく、溶鋼の Al 含有量を極力低くするために通常用いられるものより Al 含有量の少ない脱酸剤を使用せざるを得ないことがある¹²⁾。

最近 MEADOWCROFT ら¹³⁾は、図 3 に示すような Inert gas purged nozzle を開発した。ジルコンノズル内に埋込まれた多孔質の耐火物に外から Ar ガスを送りこむことによつて、ノズル内面と溶鋼との間に Ar ガスの薄膜を形成させ、凝固や析出の防止を計っている。ノズル外側には Ar ガスがもれないように珪酸ソーダーを塗つてシールしている。

3.3 浸漬ノズル・パウダーキャスト

溶鋼の空気酸化を防止し、鑄片の表面および内部品質を向上させるために、ブルームおよびスラブの連鑄では、図 4 に模式的に示すような浸漬ノズル・パウダーキャストが、最近ではほとんどの工場で常用されている。

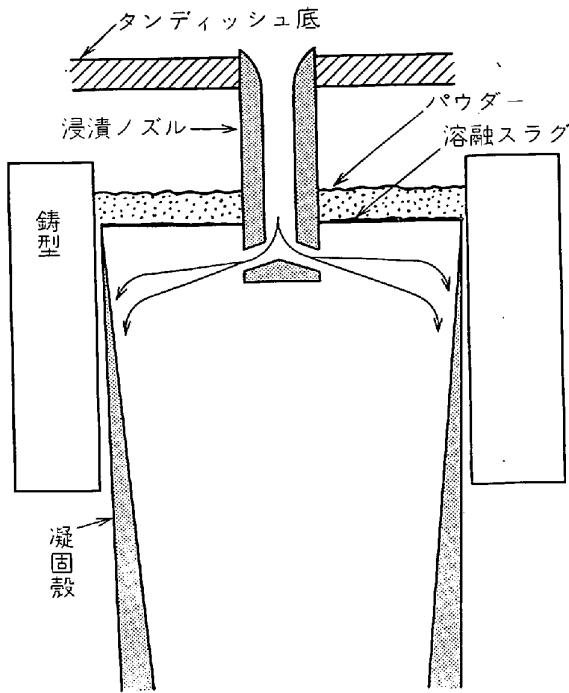


図4 浸漬ノズル・パウダーキャストの模式図

浸漬ノズルの目的は、

- イ) 注入流の空気酸化の防止
- ロ) 鑄型内スカムの注入流によるたたきこみの防止
- ハ) 鑄型内における湯流れのコントロール

である。ハ) について、やや詳細に述べよう。

凝固面の一部に局部的に注入流が強く衝突すると、ブレークアウトや縦割れをおこすので、凝固面における衝突圧や流動速度を均一にして、鑄片横断面の凝固殻の厚さを均一にする必要がある。

下向きの湯流れが強く、注入流による鑄型内の循環流が深くまで入りすぎると、注入溶鋼に含まれる介在物が浮上しにくく、カーブドモールドの場合は上面側の凝固面に介在物がトラップされる。

上向きの湯流れが弱すぎると、とくに大断面スラブの場合に湯面が凝固し、これが鑄片内に沈降して内部欠陥となつたり、鑄肌を悪くしたりする。

また、下向きの流れに対する上向きの流れの割合を大きくすると、注入流に含まれる介在物がパウダーに吸収されやすくなる。たとえば、図5の右側のノズルは左側のノズルに比べて上向きの流れの割合が大きいので、薄板用 Al キルド鋼の場合に、鑄型内のパウダーの Al₂O₃ 含有量が数%増加する¹¹⁾。

しかし上向きの流れが強すぎると、湯面上のパウダーが溶鋼にまきこまれて介在物になる。

そこで、浸漬ノズル形状と鑄型内の湯流れとの関係をしらべるために、水モデル実験が各所で行なわれている¹⁶⁾。

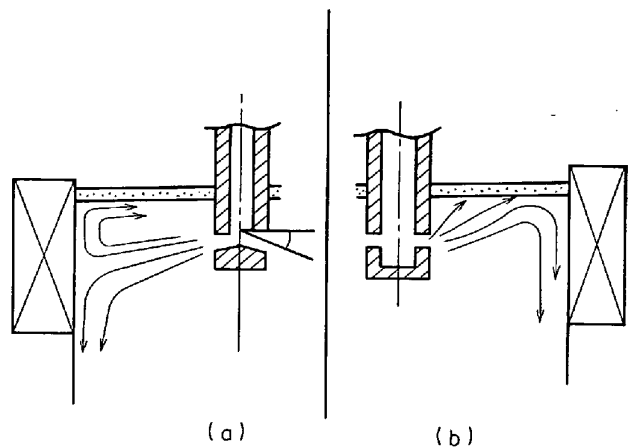


図5 浸漬ノズルのモデル実験¹¹⁾

ブルームでは普通の管状のものが使用されているが、GLOSSBRENNER ら¹⁴⁾は 9¹/₂ × 12 inch ブルームで 15° 上向きの4孔ノズルを試みている。

スラブでは下端に底がつき横に出口のあるものが使われることが多く、出口の角度には上向き下向き水平の3種類があり、下向きのものが多いが ASTROV ら¹⁵⁾は 180 × 400 ~ 500 mm スラブで 7 ~ 12° 上向きのものを使用している。

このほか、いろいろな特殊形状のノズルが開発されているようであり、鑄片サイズと鋼種別鑄込条件に応じたノズル形状と溶鋼への浸漬深さの選択が重要である。

パウダーキャストの目的は、

- イ) 湯面の完全な保温による湯面の凝固防止
- ロ) 湯面の硬いスカムの溶解によるノロカミの防止
- ハ) 湯面の空気酸化防止と溶鋼中の介在物の吸収
- ニ) 凝固殻と鑄型内壁との間隙を一様に濡らし、断熱フィルムをつくり熱応力を軽減してその局部的集中を防止する一方、潤滑剤の役割りも果たすことにある。

パウダーの化学組成の例を表2に示す。ソ連のものは Al, Si-Ca などの金属粉とミルスケールを含む発熱性のものや、CaF₂ や Na などのフラックスを多量に含むものが多く、この種のパウダーを鑄型内に添加すると、速やかに溶融スラグ化する。国産の例は、SiO₂, CaO を主成分とする弱塩基性ないし中性のもので微量のフラックス成分を含み、C粒子を配合し各種構成粒子の粒度分布を調節することによつて、鑄型に添加したときの溶融速度をコントロールし、湯面をカバーする溶融スラグ層の上に未溶解パウダー粉末が乗つて、保温作用をもたせたものである¹⁷⁾。

溶鋼とパウダーとの反応および介在物吸収により、鑄込中のパウダーの組成変化がいちじるしい鋼種では、パウダーの変成をあらかじめ考慮しておく必要がある。

KNONOV ら¹⁸⁾は Ti を含有するステンレス鋼について、溶融スラグの流動性が減少するとスラグが塊りになつて

表 2 パウダーの組成の例

含有量(%) メーカー	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaF ₂	MgO	金属 Al	金属 Ca-Si	NaNO ₃	Free C	そ の 他	文献
ソ 連	11.8	34.6	0.8		43.7						Na ₂ O+K ₂ O : 7.5	22)
〃	25.2	31.5	1.2		35.0						Na ₂ O+K ₂ O : 4.6	22)
〃				16	22		14	11	9		Silicate : 28	108)
〃				22	22		14	8	10		Na ₂ SiO ₃ : 26	109)
〃								35	5		Na ₂ SiO ₃ : 10, Sinter rolling : 25	102)
西 独	25.2	32.5	9.9				なし	なし		0.8		
〃	20.0	31.7		0.8			〃	〃			MnO : 1.2	
〃	32.8	29.7	5.5	5.0		1.8	4.0	〃		5.5	K ₂ O+Na ₂ O : 3.4	
〃		28.5	6.5	4.2	6.2	0.9	3.4	〃		5.9	Total Ca : 16, CO ₂ : 3.3	21)
国 産	33.2	38.0	7.7	3.0		1.2	なし	なし		5.5	Na ⁺ :2.8, F ⁻ :2.3	
〃	33.5	37.4	7.3	2.9		1.1	〃	〃		5.2	Na ⁺ :3.7, F ⁻ :3.1	
〃	34.0	33.9	4.3	2.0		0.9	〃	〃		5.5	Na ⁺ :6.2, F ⁻ :4.9	
〃	35.9	35.4	4.5	2.1		0.9	〃	〃		2.0	Na ⁺ :6.2, F ⁻ :4.9	

ビレットと鋳型の間に入り、鋳片の表面を汚なくすることを認めている。Al₂O₃はスラグ中のわずかな量の変化で粘性を大きく変えるので、Al₂O₃の非常に少ないパウダーを用いると歩留りが向上することを示している。

EARNSHAW ら¹⁹⁾は、0.5~3% Si の珪素鋼および薄板用 Al キルド鋼スラブについて、鋳込中に SiO₂ あるいは Al₂O₃ がパウダーに富化してブレイクアウトをおこすことを認め、ブレイクアウトを防止するために、鋳型内のパウダーを除去したのち新しいパウダーを添加する作業をひんぱんに行なうことを余儀なくされているが、パウダーの選択を誤つたためである。

日新製鋼²⁰⁾では、薄板用 Al キルド鋼スラブ表面直下にパウダーがかみこんだスカム疵の発生程度は、パウダーの種類に影響されることを報告している。すなわち、消費量の少ないパウダー A と B は鋳造時間とともに Al₂O₃ が富化し続け、鋳込後半にスカム疵が多くなる。消費量の多いパウダー D では、鋳込初期に Al₂O₃ が若干富化するが、その後は一定値となり、原パウダーの Al₂O₃ 含有量が少ないために Al₂O₃ の吸収能が高く、スカム疵も少ない。

またパウダーの均一溶解性も必須条件である。

SPRINGORUM²¹⁾は、厚板用スラブの連鋳に際して、他の原因が見当たらないのに縦割れが多発した時期があつた。いろいろと原因をしらべたところ、縦割れ多発時期のパウダーは、溶解中に易溶性の液相が分離し、残部は未溶解のまま硬い不活性のスカムとして湯面上に残り、潤滑性と断熱性が失われたためであることがわかつた。そこでパウダーの均一溶解性試験として、直径 25 mm に加圧成型したパウダーを 1200°C で 4 min 加熱し、加熱後のペレット断面の均一性をみることによつて、パウダーの管理を行なつている。

KLIPOV ら²²⁾は Cr-Ni ステンレス鋼の連鋳に使用された CaF₂-CaO-SiO₂-Na₂O 系と CaF₂-CaO-Al₂O₃-TiO₂

-Na₂O 系の 6 種のパウダーの粘度や表面張力などをしらべ、1200°C 以下の融点、凝固温度範囲が約 100°C で粘度が 1~2 poise の silicate 系パウダーが最良と判定している。このようなパウダーを使用すると、オイルキャストイングの場合に比べて鋳型上部における抜熱量が 15~20% 減少し、下部の抜熱量が 20~25% 増加してより均一な凝固が進行し、鋳型出口における凝固殻の厚さが 5~7 mm 厚くなる。

しかしながら、パウダーの選択についての統一的理論および経験はまだ確立されていない現状であり、それぞれの工場で鋼種別に試行錯誤によつてパウダーを選択している実状のようである。

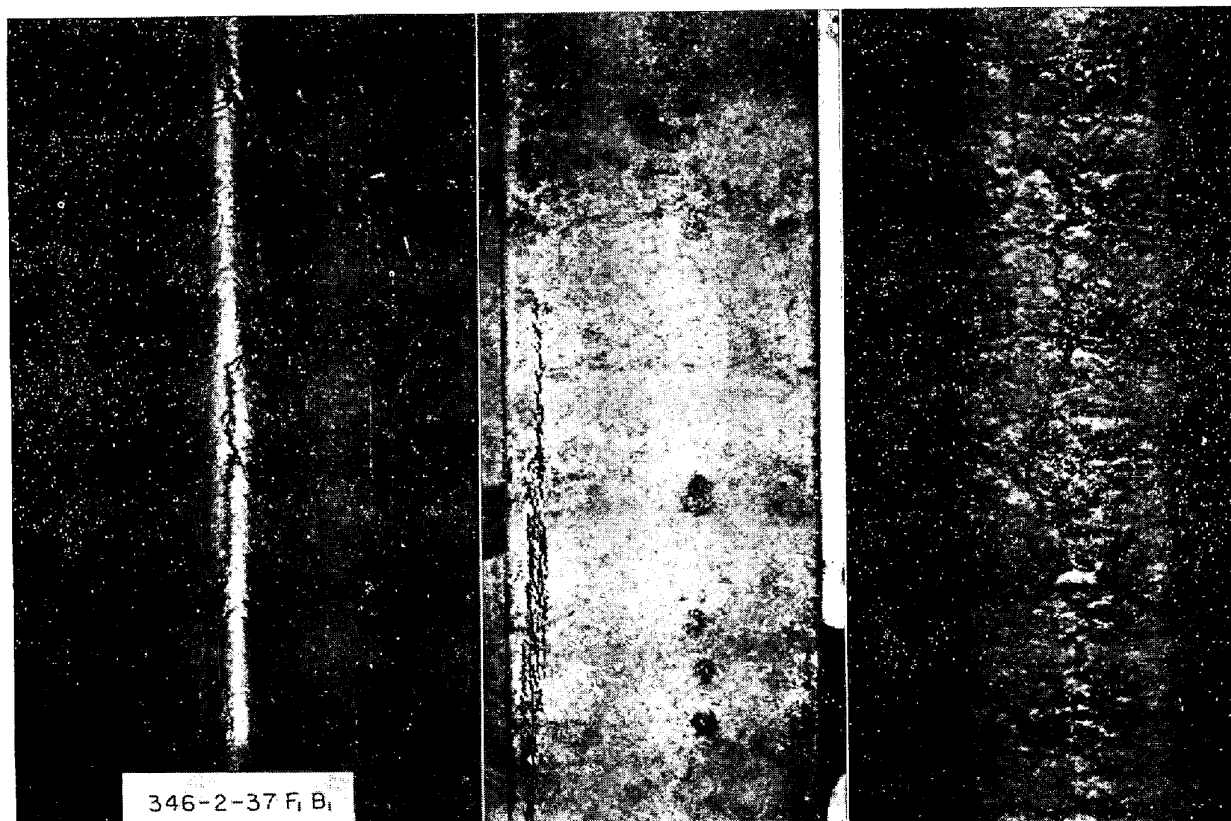
なお、100 mm 角以下の小断面連鋳では、浸漬ノズルのつまりとパウダーの選択がむずかしいために、パウダーキャストイングはほとんど行なわれていない。

4. ビレットおよびブルームの表面割れ、内部割れおよび菱形変形

角ビレットのコーナー縦割れは、写真 1-a に示すように、コーナーに沿つてやや不規則な形で発生しているものをいい、面に発生している縦割れを面縦割れというが、写真 1-b に示すように、コーナーから少し離れた縦方向の凹みの下に発生することが多く、面の中央に発生することもある²³⁾。

丸ビレットにも、写真 1-c に示すような不規則な形状の表面縦割れがみられることがあり、この割れは鋳片の凹部すなわちピーリング後の黒皮残留部に発生している²³⁾。

角ビレットの内部割れには、図 6 に模式的に示すように、コーナー近くの縦方向の凹みの下に発生する割れおよび対角線方向の割れ、中間割れ、星状割れがあり、表面のコーナー横割れは鋭角コーナーに発生することが多い。

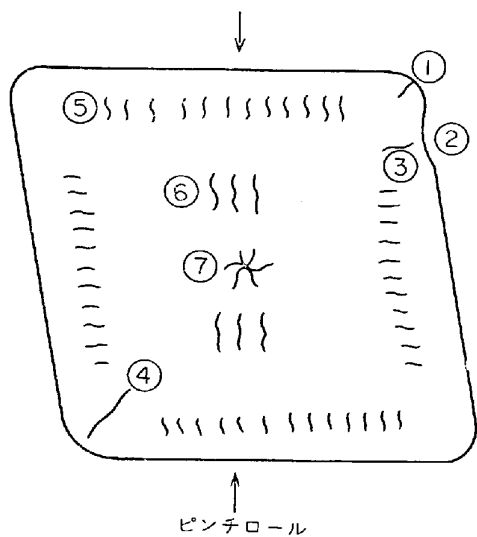


a. コーナー縦割れ

b. 面縦割れ

c. 丸ピレットの縦割れ

写真 1. ピレットの表面縦割れ



- ① コーナー縦割れ
- ② コーナー近くの縦方向凹み
- ③ 同上部の内部割れ
- ④ 対角線方向の内部割れ
- ⑤ 中間割れ
- ⑥ 中間割れ (ピンチロール割れ)
- ⑦ 中心割れ (星状割れ)

図 6 角ピレットの内部割れ模式図

菱形変形および内部割れの例を写真 2 に示す。極端な対角線方向の割れを除いて、これらの割れはサルファープリントまたはマクロ腐食によつてはじめて認められ、硫化物系介在物が柱状晶の幹の間に鎖状に連なつてお

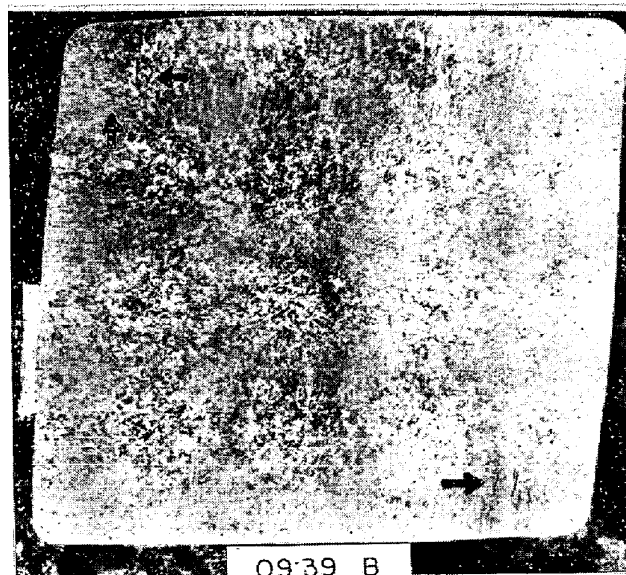


写真 2. 菱形変形と内部割れ

り、真の割れではないことが多い。

菱形変形と割れの相関関係については、菱形変形がいちじるしくなると、鈍角コーナーにコーナー縦割れとコーナー近くの面縦割れが発生することが多く、極端に変形した場合には鈍角側対角線方向の内部割れにつながるが多い。菱形に変形し鈍角コーナーに割れが発生した場合に、鈍角コーナーもしくはコーナー近くの縦方向

の凹み部の凝固層厚さは鋭角コーナーのそれに比べて薄いことが認められており²⁴⁾²⁵⁾、鑄込中に変形方向が逆転する現象もまれにみられる²⁴⁾。

丸ピレットの縦割れ²³⁾、角ピレットのコーナー部縦割れ²⁵⁾は鑄型直下ですでに発生しており、割れが発生する位置は凝固がおくれたより白熱した部位である。

これらのことから、菱形変形とコーナー部縦割れは、鑄型内の不均一冷却に起因することが推測される。

内径 96 mm 角のチューブラーモールドは鑄型使用回数が増すにつれて鑄型の変形がいちじるしくなり、一例を図7に示すように、鑄型内湯面レベル近くでは内側にせり出し、下端近くは摩耗して外側にひろがる²³⁾。鑄型内面の変形度のパラメーターとして $\sum |D_{ij} - D_{i15}|$ をとると、この値が増加するにつれて、図8に示すように、ピレットの表面縦割れ総長が増加する²³⁾。3 inch および 6 $\frac{1}{4}$ inch 角鑄片のコーナー部縦割れも、モールド湯面レベルで鑄型が内面にふれくることによる²⁶⁾。

彎曲型連鑄機による 200×220 mm などのブルームでは、鑄型使用回数の増加につれて鑄型下端のとくに面中央部にいちじるしい摩耗による変形を生じ、湯面レベル部の鑄型内径と鑄型下端のそれとの差が 1.2 mm をこすと、コーナー部縦割れが多発する。とくに彎曲面の鑄型変形と割れとの間に強い相関がある²⁵⁾。

このように、鑄型使用回数の増加につれて、菱形変形の増加²⁷⁾、コーナー部縦割れの増加²⁵⁾が認められており、したがって、これらを防止するためには、Cr メッキしたブロックモールドの perfect geometry²⁸⁾と改削²⁹⁾、チューブラーモールドの定期的な矯正²³⁾、鑄型の更新²⁷⁾³⁰⁾ および鑄型とローラーエプロンの芯出しが必要とな

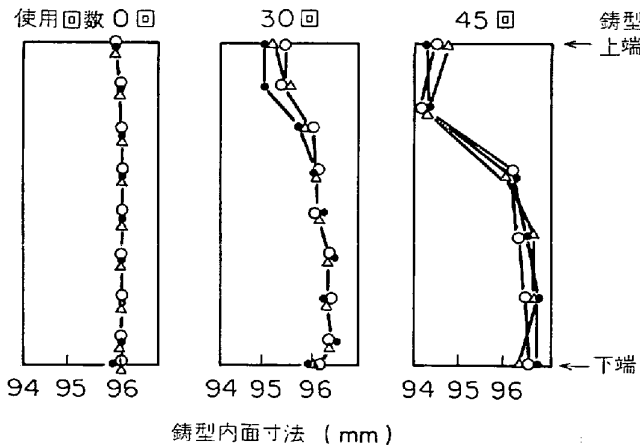


図 7 鑄型使用回数と変形との関係²³⁾

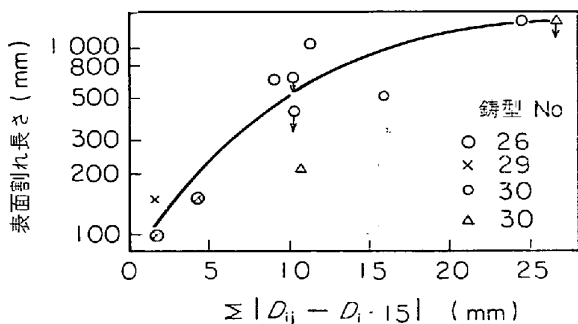
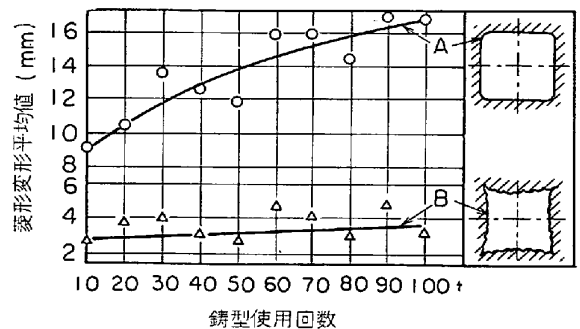
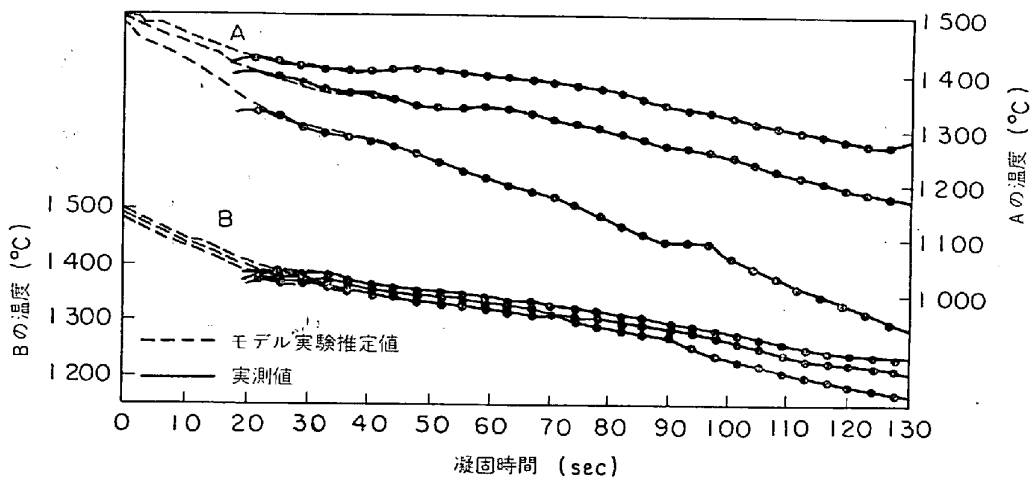


図 8 鑄型の変形度と表面割れとの関係²³⁾



(A) 平滑モールド, (B) 波型モールド (280 mm 角)

図 9 鑄型使用回数と菱形変形度との関係²⁷⁾



(A: 平滑モールド, B: 抜熱調整モールド, 引抜速度: 0.5m/min)

図 10 365 mm 丸ピレット円周方向 3 点の表面温度の変化³³⁾

る³¹⁾。

特殊な形状の鑄型もこれらの欠陥の防止に有効であり、コルゲート鑄型²⁷⁾、クラウンモールド²⁴⁾、オープンコーナー鑄型³²⁾、丸ブルームにおける抜熱調整モールドの効果³³⁾が報告されている。

たとえば、コルゲート鑄型を使用すると、鑄型抜熱量が約 8% 増加し、鑄型出口における鑄片表面温度が 50 °C 低下し凝固殻も 2.6 mm 厚くなる。その結果、図 9 に示すように、菱形変形が約 4 分の 1 に減少し、しかも鑄型使用回数が古くなつても変形はわずかに増加する程度にすぎない²⁷⁾。

また、275~365 mm 丸ブルームでは、平滑な内面の鑄型を使用すると凝固殻温度の円周方向および時間的不均一性がいちじるしいが、図 10 に示すように、抜熱調整モールドを使用すると、円周方向のブルーム表面温度および凝固殻厚さの不均一性が減少し、鑄型内のエアギャップの生成がおくれ、凝固速度が速くなる。品質に対しては、平滑鑄型では長・短辺径の差が 12~15 mm あつたものが抜熱調整鑄型では 1~3 mm に減少し、割れが 312 mm/m から皆無になり、引抜速度も上昇できる³³⁾。

なお、角鑄型のコーナー半径については、明田ら³⁴⁾は辺長の約 10 分の 1 が適当で、これ以上でも以下でもコーナー縦割れが発生するとしているが、異論も多く、たとえば 7 inch 角ブルームでコーナー半径 1/4 と 3/8 inch との差は認められていない³¹⁾。

鑄片断面サイズの影響は、断面が小さいほど菱形変形率が増加する³⁵⁾。

鑄型内における冷却と凝固をより均一にする操業法としては、パウダーキャスト²⁵⁾、機械的攪拌³⁶⁾、電磁攪拌などがある。

パウダーキャストにより扁平ブルームのコーナー部における異常な凝固おくれの大部分が解消され、コーナー部縦割れ発生率が減少する²⁵⁾。

140 mm 丸ビレットで、鑄型内容鋼を機械的に 290 あるいは 560 rpm の速度で回転すると、攪拌しないときには 0.7 m/min の引抜速度でも縦割れが生じたものが、1.0~1.2 m/min で引抜いても割れなくなる。また長径

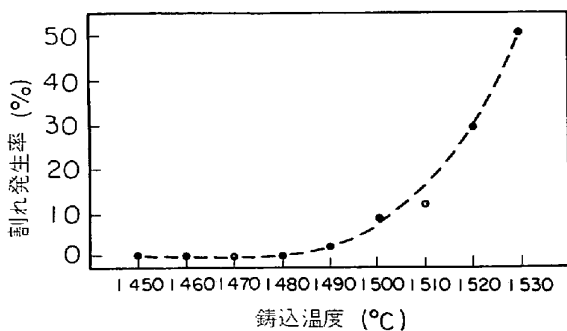


図 11 角ビレットの表面縦割れと鑄込温度との関係³⁴⁾

と短径の差は攪拌によつて 1/3 ないし 1/7 に減少して約 1 mm になる³⁶⁾。

フェライト系ステンレス鋼 130 mm 丸ビレットでは、鑄型内電磁攪拌によつて鑄造組織を微細化すると、内部割れが発生しなくなる³⁷⁾。

鑄込温度が高いほど、菱形変形が増加し³²⁾、130 mm 丸ビレットの内部割れが多発し³⁸⁾²⁸⁾、115 mm 丸ビレットの表面縦割れが増加し²³⁾、図 11 に示すように角ビレットの表面縦割れも増加する³⁴⁾。同じ意味で、溶鋼の真空処理を行なうと湯流れが向上して低温注入ができるようになり、280 mm 角ブルームの内部割れが減少する³⁹⁾。

引抜速度が速いほど、170~230 mm 丸の軸受鋼の縦割れが増加し⁴⁰⁾、表面および内部割れが増加するが²⁸⁾³⁰⁾

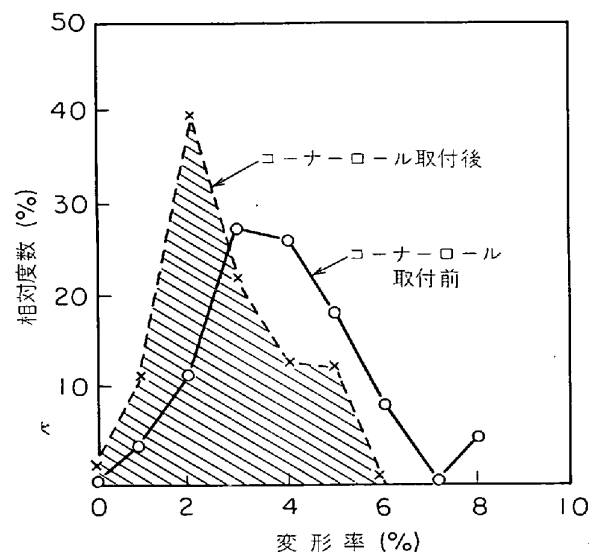


図 12 コーナロールの菱形変形におよぼす効果²⁴⁾

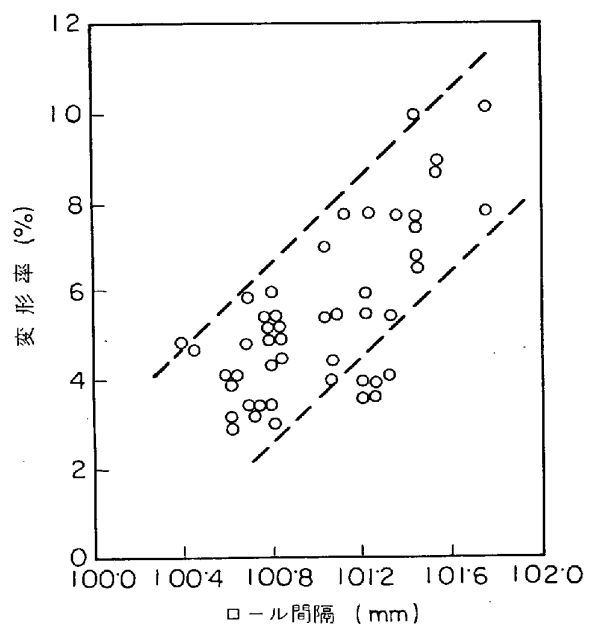


図 13 ローラーエプロンロール間隔と菱形変形との関係²⁴⁾

菱形変形は減少する³²⁾、との報告もみられる。

比水量がある限度をこえると、縦割れや内部割れが発生すること²⁸⁾⁴¹⁾は一般に認められている。

連々鑄において潤滑油供給孔がつまってくるために、後続のヒートほどコーナー部縦割れの発生率が高い²⁵⁾。

鑄型内で生じた菱形変形を機械的に矯正する方法として、コーナーロールを上部ローラーエプロンの最上段に取り付けると、図 12 に示すように変形が減少し、上部ローラーエプロンのロール間隔をせばめてビレットをしめつけることにより、図 13 に示すように変形が減少する²⁴⁾。4ヶのV型コーナーロール⁴²⁾、湯面レベルのモールド内径よりも 0.030 inch 小さいフットガイドの効果も認められている⁴³⁾。

また、2次冷却帯のスプレー角度を小さくしてコーナーに水がかからないようにすると、図 14 に示すように2次冷却帯における変形が助長されにくくなり、菱形変形が減少する²⁴⁾。

鋼の成分の影響については、スラブの縦割れにおけると同様にビレットの縦割れについても、0.17~0.20% C⁴⁴⁾、0.18~0.23% C³⁰⁾、0.20~0.25% C²¹⁾ の範囲で発生しやすく、0.10% C 鋼に比べて 0.15% C は 1.3 倍、0.18% C は 1.7 倍の縦割れがみられる²⁵⁾。P, S, Cu, Sn も悪影響をおよぼす⁴⁴⁾。

内部割れについては、0.08~0.12% C 管材では菱形変形が 3% 以上になると内部割れが発生するが、1% C-1.5% Cr 鋼ではわずかの菱形変形でも内部割れが発生する²¹⁾。フェライト系ステンレス鋼のほうがオーステナイト系よりも塑性変形しにくいので内部割れが発生しやすく、Cr 系ステンレス鋼では、C% を下げると柱状晶が粗く長くなるため割れやすくなる³⁹⁾。

なお、中間割れの原因としては、ピンチロールに到達するまでに、凝固殻に発生する熱応力によってデンドラ

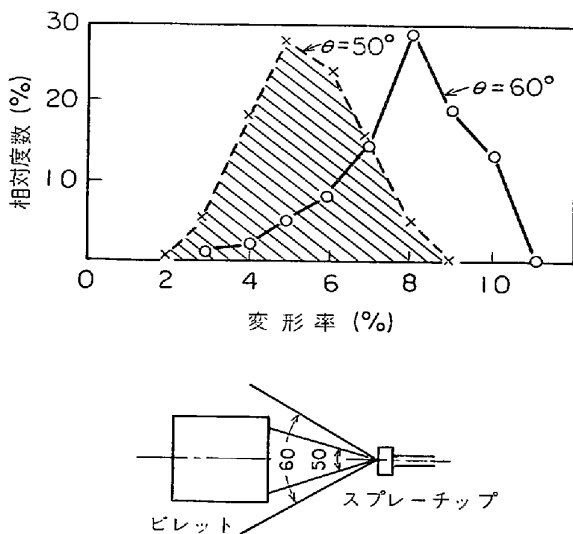


図 14 スプレー広がり角度と菱形変形の関係 (100φ)

イトの間が弱いために割れ、そこに不純物が濃縮した溶鋼が吸引されて生成する場合と、完全に凝固しない状態でピンチロールにより圧下されて生成する場合がある。前者の場合は、内部割れ発生深さ位置と凝固速度式から2次冷却帯のどの位置で発生したかが推定でき、ピンチロール割れのときは、ピンチロールに接する面に直角に割れが発生することが特徴である。

中心部に発生する星状割れは、凝固収縮によつておこる、いわゆる引け割れであろうといわれており⁴⁾、高温鑄込・高速引抜・過度の2次冷却によつて発生する⁵⁰⁾。

コーナー横割れは、オッシレーションマークのところに発生することが多く⁶⁾、鑄型内の潤滑不良によるステイキングや、曲げおよび矯正時の鑄片温度が低すぎるのが原因である。

欠陥の有害性については、ある限度以上の菱形変形は圧延のトラブルの原因になるため屑化せざるを得ず、深いコーナー部縦割れやこれに伴うコーナー部内部割れは手入しても除去しにくいので屑化につながる。中間割れと中心割れは圧延時に圧着するので問題にならない場合が多い。

5. スラブの表面割れ、内部割れおよびバルジング

スラブの表面割れは、コーナー縦割れおよびコーナー近くの縦方向凹み部の縦割れも発生することがあるが、広面の中央部に縦割れが発生する場合が最も多い。

広面縦割れは、広面の収縮、凝固殻内のいちじるしい温度勾配、注入流、不均一潤滑、鑄型の変形による凝固殻厚さの不均一などに起因する凝固殻内の不均一熱応力によつてひきおこされる⁴⁵⁾。

このように、スラブの縦割れもビレットにおけると同様に鑄型内で生成し⁴⁶⁾、鑄型下の不均一冷却などによつて助長されると一般に考えられている。

湯面レベル近くの溶鋼温度を均一にし、局所的に高温

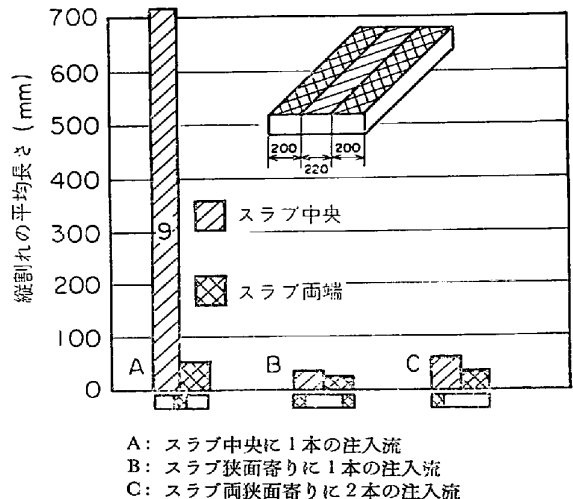


図 15 注入位置と表面縦割れとの関係⁴⁷⁾

の溶鋼をあてて凝固殻厚さを不均一にすることは嚴重に防止すべきであり⁴⁶⁾、前述したように適当な浸漬ノズル形状を選択することが重要である。

RUTESら⁴⁷⁾は、150×620 mm スラブをオープン注入するとき、イ) 鋳型の中心に1本の注入流で、ロ) 狭面寄りの位置に1本の注入流で、ハ) 狭面寄りの対称の位置に2本の注入流で注入した場合、イ) ロ) のときは注入流の近くの凝固殻が薄くなるが、ハ) はもつとも均一な厚さの凝固殻ができた。

このように、注入流の機械的および熱的作用によつて凝固殻が浸食され、その厚さが場所によつてちがってくるが、凝固殻の収縮によつて生ずる引張応力は広面の中央で最高になり、イ) の場合にはこれが凝固殻の薄いところにあたるので、当然ここに割れが発生しやすくなる。ロ) の場合殻の薄いところも狭面寄りになるが、その場所は引張応力が比較的小さいので割れ発生率がずっと小さくなる。実際には、どの注入方法でも図 15 に示すよ

うに割れの発生位置は広面の中央部が多い⁴⁷⁾。

縦割れは、スラブの幅が広いほど、幅/厚さの比が大きいほど、多発することが一般に認められており⁴⁵⁾⁴⁶⁾、一例を図 16 に示す。

そこで、平滑な広面の鋳型のかわりに、コルゲート鋳型やテーパー付のリブをつけた鋳型を使用すると、図17に示すように縦割れによるスラブの屑化率が減少する⁴⁸⁾。

湯面レベル近くでの抜熱量をへらし、鋳型幅方向の抜熱を均一にし、急激な収縮に伴う不連続的な空隙生成をおくらせて熱応力を減少させることも重要であり⁴⁶⁾、この目的のために、潤滑性能の良好なパウダーを使用すると縦割れが防止できる²¹⁾⁴⁹⁾。

広面を円滑に収縮させるために、一般に狭面に適当なテーパーがつけられており、1% を推奨している例もある⁵⁰⁾。

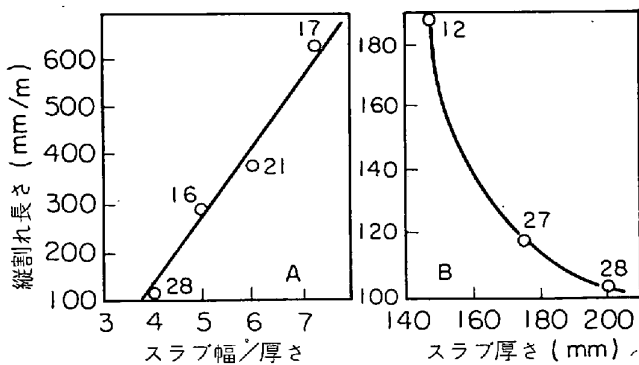
鋳型の寸法精度は ±0.5 mm に保つべきであり⁵¹⁾、鋳型のコーナー半径が大きいほど縦割れが多発するので、5~6 mm 以下の半径か角型にするとよいとの報告もある⁵⁰⁾。

縦割れは注入温度が高いほど多発するので⁴⁹⁾、適切な温度と引抜速度を選ぶ必要があるが⁵²⁾、スラブ長手方向の冷却を均一にすることも大切で、引抜速度の変動は防止すべきである⁵⁰⁾⁵²⁾。

縦割れにおよぼす鋼の組成の影響について、RUTESら⁵⁰⁾は、0.14~0.22% C > 0.42~0.50% C > 0.62~0.70% C の順に割れが発生しにくく、0.14~0.23% C の範囲では図 18 に示すようにC含有量が多いほど割れが大きいことを認めている。

DESFOSSÉZ ら⁵¹⁾は、P, S, As のそれぞれの含有量がふえるほど、またこれらの総和の増加につれて図 19 に示すように縦割れが増加することを認めている。

熱間割れの生成機構について MOROZENSKII ら⁵³⁾が詳細な実験を行なっている。C量の影響は、図 20 に示すよ



A: スラブの厚さ 200 mm の場合
B: スラブの幅/厚さ = 4 の場合

図 16 スラブの表面縦割れにおよぼすスラブ形状の影響⁴⁵⁾

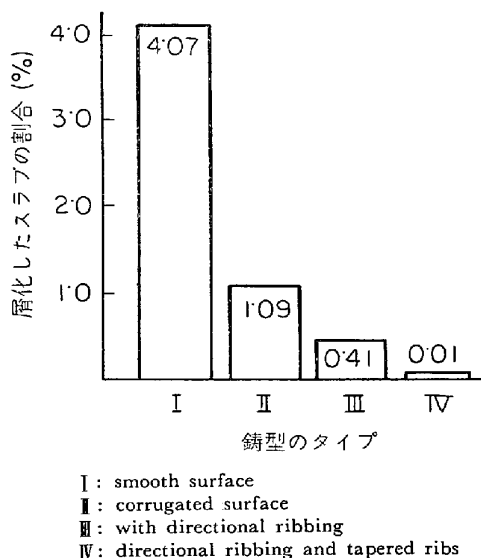


図 17 表面縦割れによつてスクラップ化したスラブの割合と鋳型広面の形状との関係⁴⁸⁾

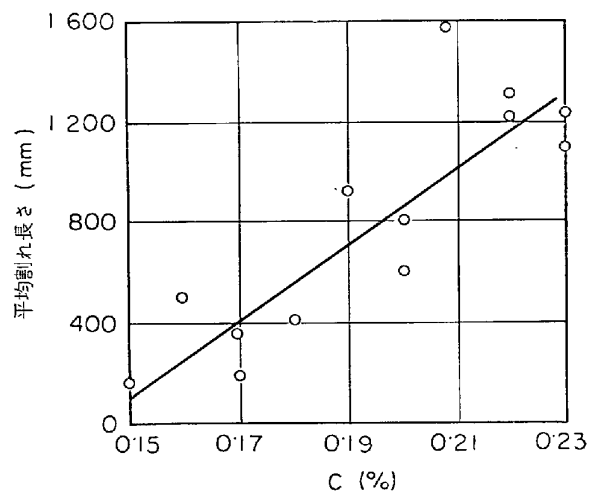


図 18 St 3 鋼 150×620 mm スラブ広面の縦割れ長さと鋼の C% との関係⁵⁰⁾

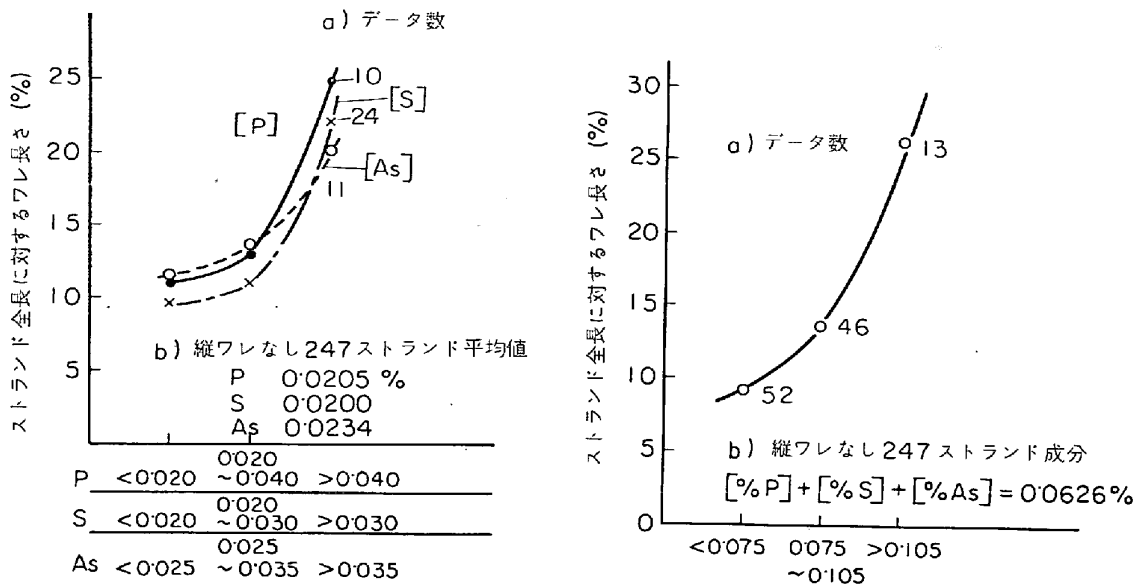


図 19 スラブ縦割れにおよぼす P, S, As およびその合計含有量の影響⁵¹⁾

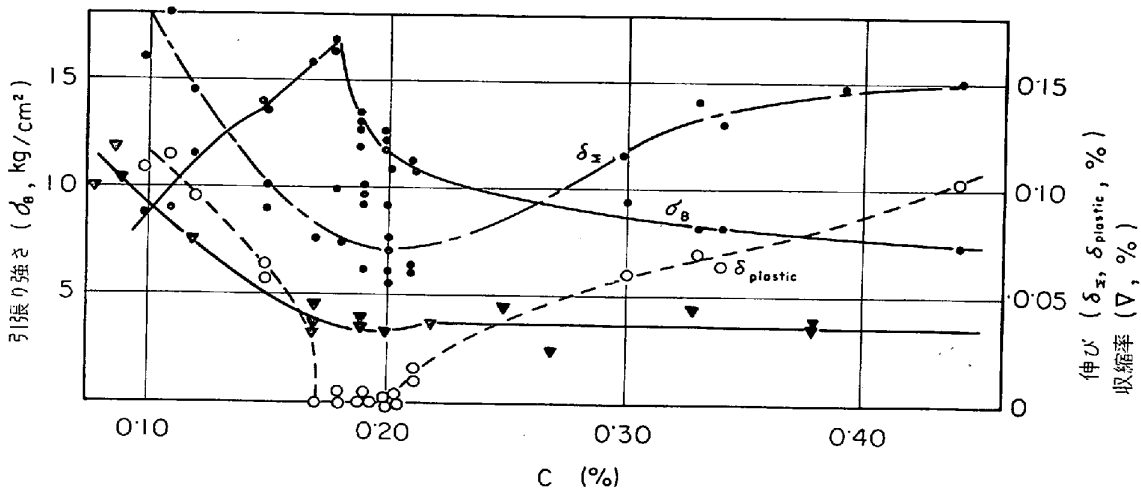


図 20 S 含有量の 0.030~0.035% の範囲での C 含有量と凝固温度における鋼の機械的性質との間の関係⁵³⁾

うに、凝固温度における引張り強さは 0.18% C で最大となり、破断までの全伸びは 0.17~0.20% C で最低で、塑性伸びも 0.17~0.20% C のところで最低で 0 になっており、0.17~0.22% の C 含有量で連铸鋳片の割れ感受性が最も大きいことが理解される。

中間割れについてはビレットとほぼ同様な要因の影響がみられる⁶⁸⁾。ステンレス鋼スラブの板厚中心の幅 1/4 ~ 1/3 に発生する 2 枚割れは、凝固途中の局所的な凝固おくれに関係しており、高温高速铸込で発生しやすい⁵⁴⁾。

バルジングは、鋳型を出てからスラブの凝固殻が内部の溶鋼の静圧によつて張出し、スラブ広面が凸面になるものである。原因は、ローラーエプロンなどの支持が不十分であることが考えられる。

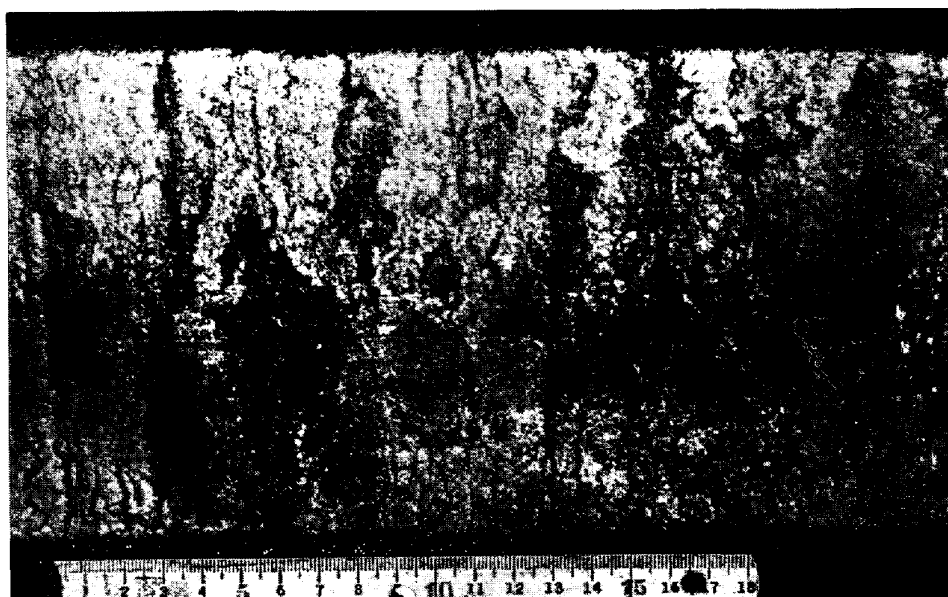
バルジングのためにスラブの単位長さ当たりの重量が

変動すると、圧延歩留りの低下につながる。はなはだしい縦割れは、深さが 20 mm 以上になることもあり、手入不能のため屑化せざるを得ないことになる。

6. の ろ か み

のろかみは直径 2~3 mm から 10 mm 以上のものは黒皮でも認められるが、鋳片を酸洗すると直径 2 mm 以下ののろかみも認められるようになる。

オイルキャストした低 Mn 鋼ビレットおよび鋳型内に Al 線を添加した炭素鋼ビレットののろかみの外観を写真 3 に示す。低 Mn 鋼では Mn-silicate 系の外観が大きいのろかみが浅くかみこんでいるが、Al 線添加したビレットでは外観はこころした小さなのろかみがオッシレーションマークに沿つて深くかみこんでい



低 Mn/Si 鋼 145mm 角鑄片ののろかみ (0.17% C, 0.28% Si, 0.50% Mn)



鑄型内 Al 線添加 113mm 角鑄片ののろかみ (0.62% C, 0.22% Si, 0.49% Mn, 0.002% T. Al)

写真 3. のろかみ

る⁵⁵⁾. のろかみの深さは 2 ないし 10 mm 程度が普通である.

のろかみは手入して除去しないと成品の表面疵になり, のろかみの直下の凝固がおくれるために, ブレークアウトにつながることもある. また, のろかみの下に気泡が残留することもある.

のろかみは, オイルキャストの場合に, 鑄型内湯面に浮遊するスカムの融点が高く, 流動性が悪く, 溶鋼との濡れ性が悪い場合に, スカムが鑄片の肌にかみこんで残留するものである. したがって湯面上のスカムの性状と量を左右する要因は, すべてののろかみ発生状況を左右することになる⁵⁵⁾.

オープン注入オイルキャストの場合について, のろかみを左右する要因を工程順に述べる.

精錬・脱酸条件が不良のために取鍋内溶鋼が汚ないと のろかみが多いことは常識となつている. STELCO では, 7 min 間の取鍋内 Ar バブリングにより, 100 mm 角

Si キルド鋼ビレットののろかみが減少すると報告している⁴³⁾.

ZHURAVLEV ら⁵⁶⁾によると, スカムの Al_2O_3/SiO_2 が 0.5~2.3 の範囲では, この比が高くなるほど図 21 に示すようにスカムの熔融温度が低下するので 220 mm 角ブルームののろかみが多くなり, Fe-Si の一部と Al の代わりに Ca-Si で脱酸すると, スカムの Al_2O_3/SiO_2 が低下するとともに, のろかみが減少する. また, 取鍋内容鋼の真空処理により, スカムの Al_2O_3/SiO_2 および鋼の全酸素が低下して, のろかみがいちじるしく減少する.

普通炭素鋼の 80~113 mm 角ビレット⁵⁵⁾, あるいは 110 mm 角ビレットについて⁵⁷⁾, 鋼の Mn/Si が 1.6~3.8 の範囲では, 図 22 に一例を示すように, Mn/Si が低くなるにつれてのろかみが急増する. Mn/Si の減少につれて図 23 に示すようにスカムの MnO/SiO₂ が減少し, スカムの融点の上昇するためである⁵⁵⁾.

鋼の C%の影響については, 0.15% C 以下, 0.3% C

以上、0.15~0.30% Cの順にのろかみが増加するとの報告⁵⁷⁾と、低 Mn 鋼では 0.1~0.2% Cよりも 0.55~0.85% C 鋼のほうが少ないとする報告⁵⁵⁾がある。

鋳型内に Al 線を添加する場合、図 24 に示すように、Al 添加量が 200 g/t 以上になるとのろかみが急増する。ただし、ある Al 量でのろかみが極小になる場合があり、

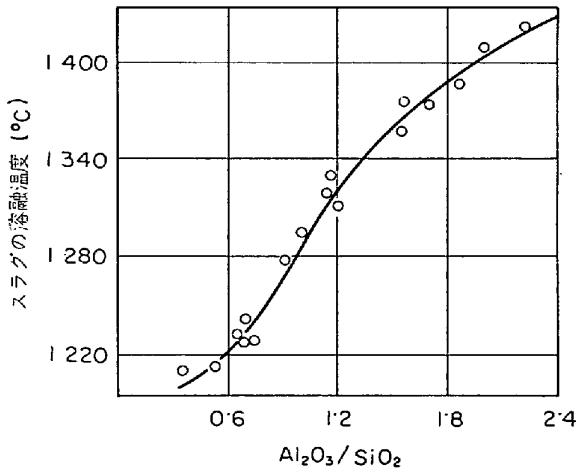


図 21 スラグの溶融温度と Al₂O₃/SiO₂ 比との関係⁵⁶⁾

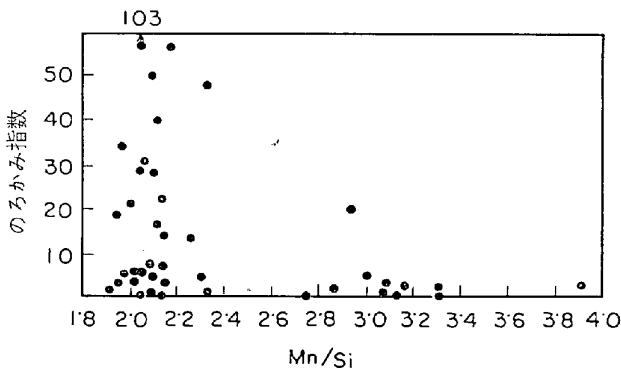


図 22 80 mm 角ビレットののろかみにおよぼす鋼の Mn/Si の影響⁵⁵⁾

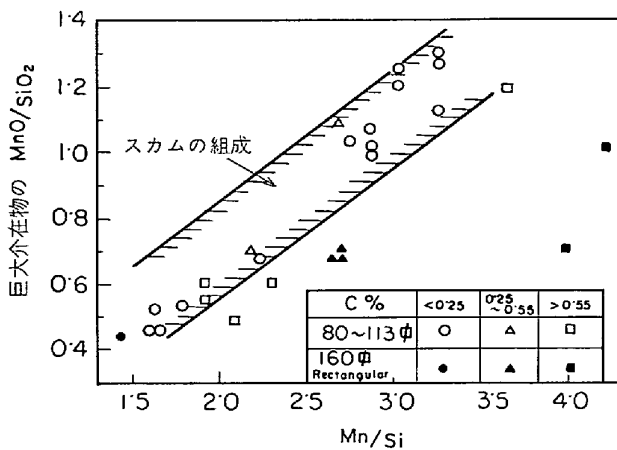


図 23 鋼の Mn/Si とスカムおよび巨大介在物の MnO/SiO₂ との関係⁹²⁾

0.15~0.30% C 低 Mn 鋼では 70~120 g/t⁵⁷⁾, 0.20% C 以下の低 Mn 鋼で 50~100 g/t⁵⁵⁾ が、それぞれのろかみが極小になる Al 添加量として報告されている。MnO-SiO₂-Al₂O₃ 3 元系スラグにおいて、ある Al₂O₃ 含有量の範囲でスラグの流動性が極大になるために、のろかみが極小になると理解される⁵⁵⁾。

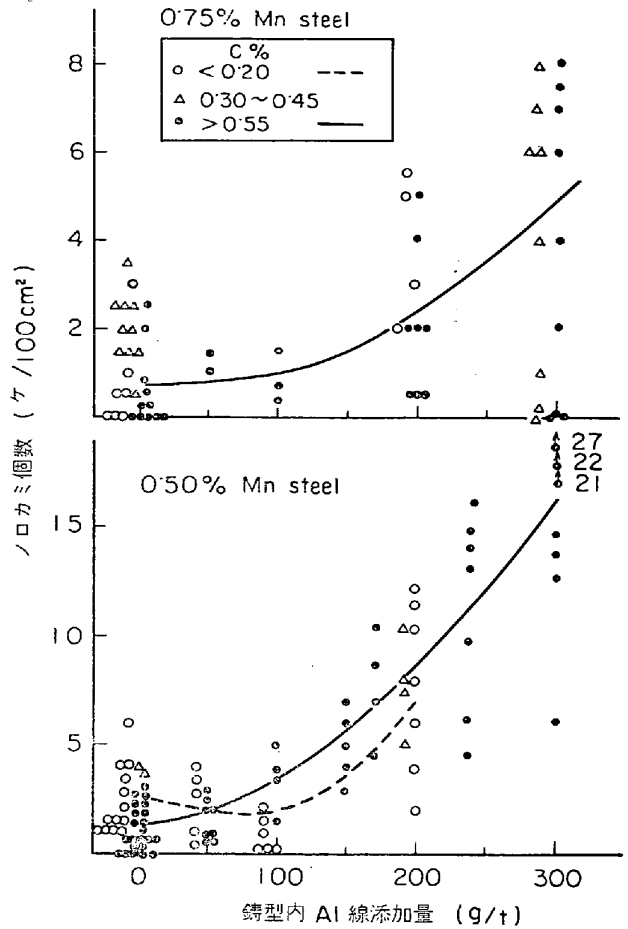


図 24 80~113 mm 角ビレットののろかみにおよぼす鋳型内 Al 線添加量の影響⁵⁵⁾

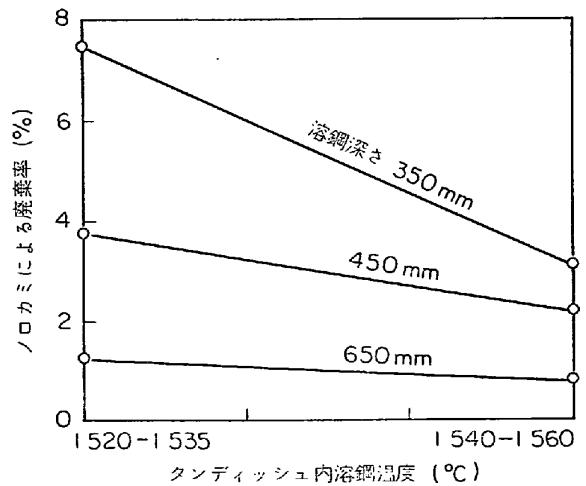


図 25 のろかみにおよぼすタンディッシュ内溶鋼深さと鋳込温度の影響⁵⁸⁾

以上は、溶鋼中の介在物の組成と量がのろかみに影響する例であるが、耐火物やスラグ起源ののろかみも無視できない。

Rutes ら⁵⁸⁾によると、のろかみの中にタンディッシュの目地からきたと思われる粘土粒子が認められるので、目地を2 mm 以内にするとか、タンディッシュの底を張り替えてできるものにし、加熱前にじゅうぶん清掃することにより、のろかみはかなり減少する。しかし、まだかなりののろかみが残っている。タンディッシュ内のスラグが取鍋からの注入流によつてまきこまれて鑄型に入ると考えられるので、水モデル実験によつてまきこまれたスラグが鑄型に入らない条件を探し、タンディッシュ内の溶鋼の深さを300~400 mm から500~700 mm にすると図25に示すようにのろかみがいちじるしく減少する。

鑄型への注入流の空気酸化の影響も大きい⁵⁵⁾。普通鋼80 mm 角ビレットにおいて、注入流のN₂ガスシール、普通オープン注入、注入流に強制的に送風の順に図26に示すようにのろかみが増加する。N₂ガスシールによるのろかみ減少の割合は0.6% C よりも0.4% C 鋼のほうがいちじるしく、強制的送風によるのろかみの増加は0.6% C 鋼のほうがいちじるしく大きい。また1体型浸漬ノズルを使用すると、N₂ガス雰囲気注入に準ずるのろかみの減少がみられる⁵⁵⁾。

鑄片断面が大きくなるにつれて、鑄型内湯面の波立ちあるいはおどりが少なくなるために、湯面の温度が低下してスカムの流動性が悪くなり、のろかみが増加する。たとえば、80 mm 角ビレットに比べて、160 mm 角、210 × 350 mm ブルームの順に大サイズののろかみが増加し、のろかみの深さも増加する⁵⁵⁾。

注入流位置の影響の例として、150 × 820 mm の合金鋼スラブで、鑄型への注入流をスラブ中央にするとスカムすなわちのろかみは鑄型全周に分布するが、狭面に近づけて注入すると注入流から遠いほうの狭面付近にスカム

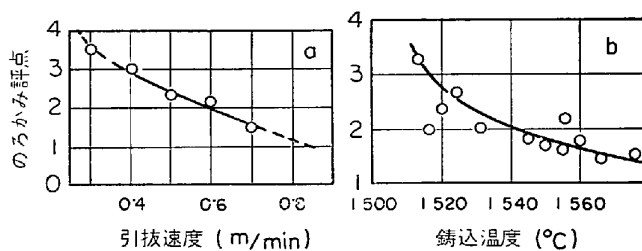


図27 のろかみにおよぼす引抜速度と鑄込温度の影響¹⁰²⁾

ムが集まるためにスカムを除去しやすく、鑄片の手入も1/2~2/3 だけ少なくてすむ⁵⁸⁾。

鑄込温度を高くし、引抜速度を速くすると、鑄型内湯面温度が高くなりスカムの流動性がよくなるためにのろかみの減少することが一般に認められており²⁸⁾³⁵⁾⁴⁰⁾⁵⁸⁾、1例を図27に示す。200 mm 丸の軸受鋼ブルームの主としてのろかみによる磁粉探傷欠陥は、鑄込温度が低いほど個数が増加し、引抜速度がおそいほど深さが深くなる⁴⁰⁾。

丸鑄型を回転しながら鑄込む SCEC 社の回転連続鑄造方式においては、鑄型内スカムが遠心力によつて中心に集まるため、のろかみはきわめて少なくなる⁵⁹⁾。

オイルキャストイングしつつ鑄型内にスカムを吸収軟化するパウダーを添加すると、のろかみが減少する⁵⁵⁾。

浸漬ノズル・パウダーキャストイングにおいては、スカムの吸収軟化態がじゅうぶんなパウダーを使用すれば、のろかみが完全に消失する²⁸⁾⁵⁵⁾。ただし、鑄型内の湯面が急上昇すると、未溶解のパウダーがかみこんで深いのろかみになる⁴⁹⁾。

7. 気 泡

柱状晶の生長方向に長く伸びた鑄片表面付近の大きな気泡をブローホールといい、ブローホールよりも小さくまた密集していることが多いものをピンホールという²⁾。ブローホールは、直径1 mm 長さ10 mm 程度以上のものをさす場合が多いようである。また気泡の存在位置によつて、肌に露出しているものを表面気泡、肌には露出せず内面が酸化されていないものを肌下気泡と呼ぶこともある⁵⁵⁾。

大きな表面気泡は黒皮のままでも認められる。鑄片を酸洗すると小さなのろかみや介在物の脱落したものと気泡との区別が判然としない。そこで一般にはグラインダー手入やスカーフィングによつて気泡を検出もしくはチェックすることが多いようである。

気泡が残留すると成品の表面疵になるので、肌からの深さが深い気泡が多数存在するときは、鑄片手入による気泡の除去が厄介であり、のろかみよりも有害な欠陥となることも多い。

気泡が残留する原因は、鋼塊におけると同様に、凝固

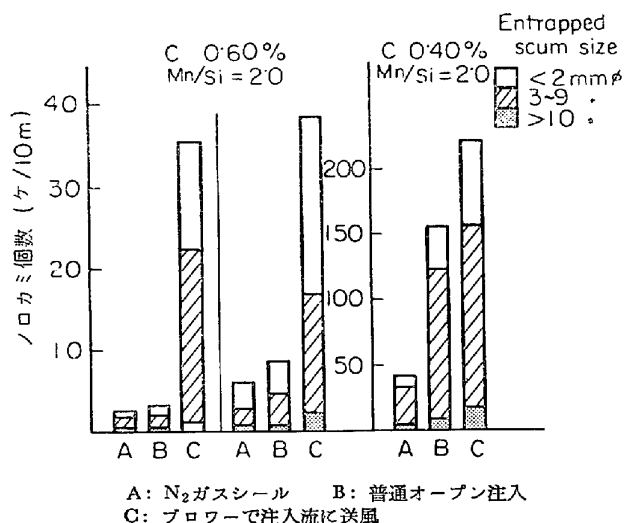


図26 80 mm 角ビレットののろかみにおよぼす注入流の雰囲気の影響⁵⁵⁾

時における p_{CO} , p_{H_2} , p_{N_2} の鋼中ガス発生圧が溶鋼の静圧と大気圧の和以上となつて気泡を生成し、これが逸散できずに残留するためである⁵⁵⁾。

したがつて、脱酸不足³¹⁾が気泡の第一の原因となる。前述したように、小断面ピレットの連鑄では Al が使用されず Si キルド鋼としてオープン注入オイルキャストされるのが普通であるから、この場合についてまず述べよう。

鋼の Si% の影響については、DONALDSON ら²⁹⁾によると、鑄込中に Si が低下して気泡が増加する傾向があり、Si が 0.2% 以下になると気泡が発生しやすくなるが、0.2~0.4% Si の範囲については影響がみられない。

鋼の C% の影響について、筆者ら⁵⁵⁾は 80~113 mm 角の普通鋼ピレットでは図 28 に示すように C% が高くなるにつれて気泡が増加する⁵⁷⁾傾向を認めており、高炭素鋼においては高温では $C \times O$ 平衡によつて O レベルが規制されているが、温度が下がるにつれて O レベルが Si-Mn 脱酸限に依存するようになり、高炭素鋼ほど凝固時の p_{CO} が高いためと考へている⁵⁵⁾。一方、9 inch 角ブルーム⁶⁰⁾あるいは 3 inch および 6 $\frac{1}{4}$ inch 角ブルーム²⁶⁾では低炭素鋼のほうが気泡が多いとする報告もある。

脱酸強化の目的で、Fe-Si の代わりに Ca-Si⁽⁶¹⁾⁶²⁾ で取鍋脱酸したり、鑄込末期のタンディッシュ内に 500 g/t の Ca-Si⁵⁵⁾ を添加すると気泡が減少する。

タンディッシュノズルしぼりをおこさずに脱酸を強化す

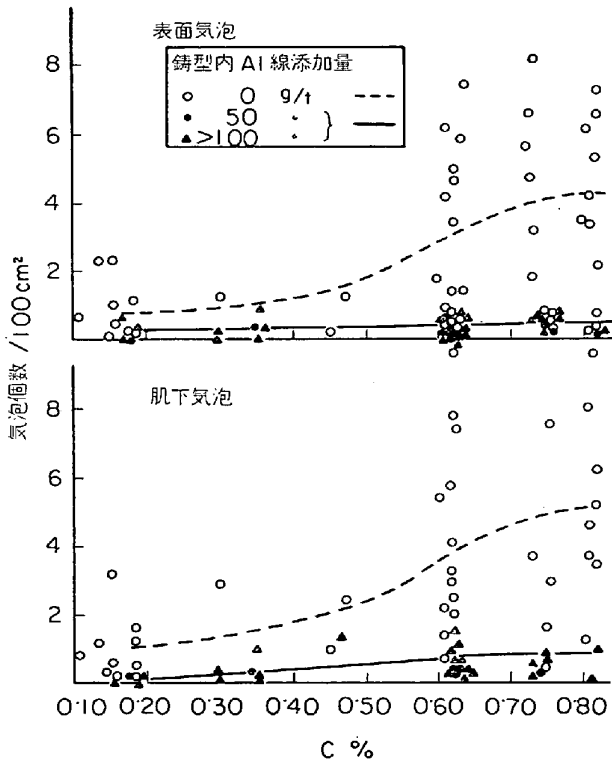


図 28 80~113 mm 角ピレットの気泡におよぼす鋼の C% の影響⁵⁵⁾

る目的で、鑄型内に Al 線を添加する方法は広く行なわれており²⁶⁾²⁹⁾, Al 線添加量の増加につれて気泡がいちじるしく減少するが、図 29 に示すように必要量 Al 以上に添加しても気泡はそれ以上減少しないことが一般に認められている。この必要 Al 量は、80~113 mm 角で 50 g/t⁵⁵⁾, 210×350 mm で 100~150 g/t⁵⁵⁾, 4 oz/t⁶³⁾, 140 mm 角ピレットで 200 g/t などの報告と、鑄片の sol. Al を 0.005% 以上にすればじゅうぶん²¹⁾との報告もある。

取鍋内で Al 脱酸しても気泡が減少するが⁴³⁾, 必要な鑄片の sol. Al % は、100 mm 角で 0.010%⁵⁵⁾, 0.15% C-0.25% Si の 280×320 mm ブルームで 0.015%⁶⁴⁾, 5 inch 角と 8 inch 角高級炭素鋼および合金鋼ブルームで 0.015%²⁸⁾程度である。ただし、Fe-Si の全量を Ca-Si に代えて鍋脱酸する場合は、0.008~0.012% sol. Al でじゅうぶんである²⁸⁾。

溶鋼の脱酸度などの製鋼条件がほぼ等しい場合には、鑄片の断面が大きくなるにつれて気泡個数が増加し、しかも大サイズで深い気泡の割合が増加する⁵⁵⁾。これは、断面が大きいほど引抜速度がおそく、溶鋼静圧が小さくなるためと理解される。

鑄込温度が低いほど気泡が減少することが、5~6 inch 角のコールドヘッダー用ブルーム⁶⁵⁾, あるいは珪素鋼ス

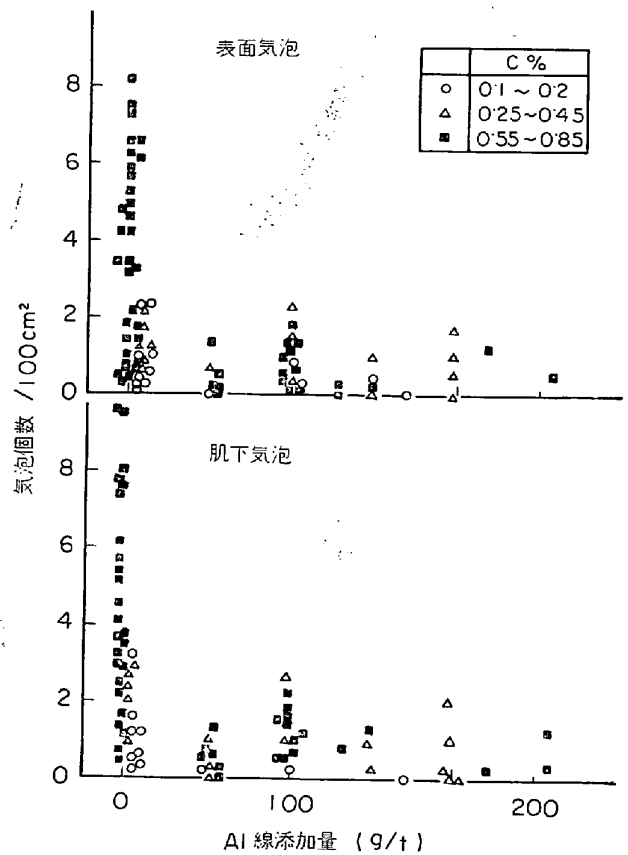


図 29 80~113 mm 角ピレットの気泡におよぼす鑄型内 Al 線添加の影響⁵⁵⁾

ラブ⁶⁶⁾について認められている。

鑄型への注入流の空気酸化の防止も気泡減少効果があり、一体型浸漬ノズルを使用すると、鑄型内に Al 線を添加する場合と同程度に気泡が減少する⁵⁵⁾。逆に、注入流にブローで強制送風すると気泡はいちじるしく増加する⁵⁵⁾。マルチストランド連鑄機において、取鍋からの注入流に近いストランドは、より遠いストランドに比べて注入流の乱れがいちじるしいために気泡が多い²⁶⁾⁵⁵⁾。

鋼中水素に起因する気泡もある、とくに電炉鋼の場合に大きな問題となる。

典型的な例はステンレス鋼であり、図 30 に示すように鋼中水素を Cr 系ステンレス鋼スラブでは 6 ppm 以

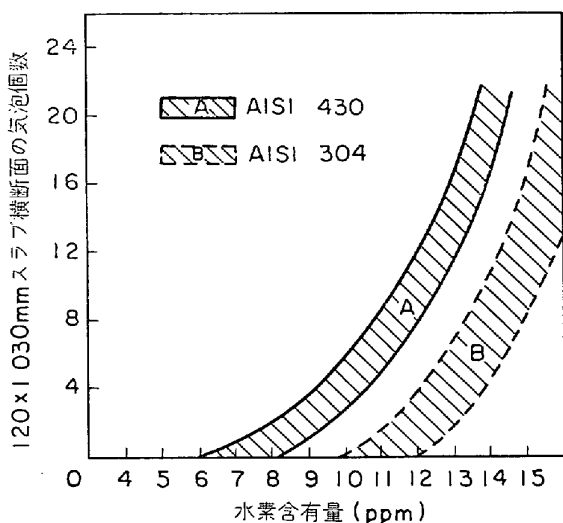


図 30 ステンレス鋼スラブの気泡におよぼす鋼中水素の影響⁶⁷⁾

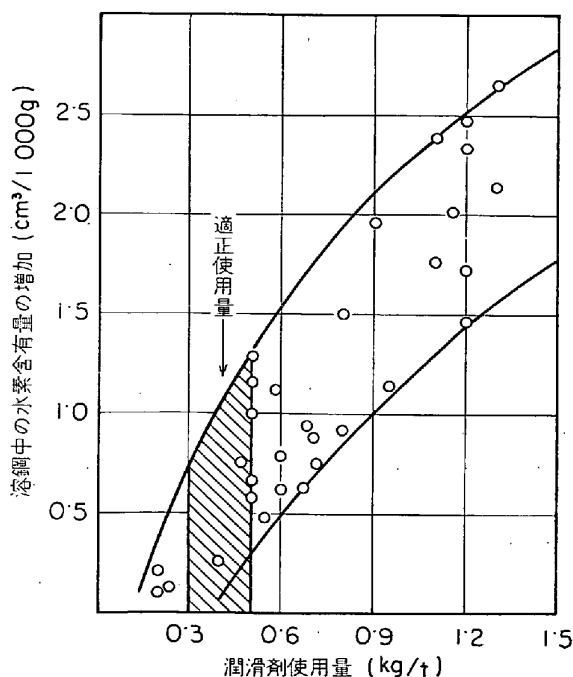


図 31 潤滑剤（液体パラフィン）使用量と溶鋼の水素増加量との関係⁶⁹⁾

下であるが Ni-Cr 系ステンレス鋼では 10 ppm 以下⁶⁷⁾、Atlas では 7 ppm 以下⁶⁹⁾にすると気泡は発生しない。

これら電炉溶製ステンレス鋼の水素は大気中の p_{H_2O} との相関が強く認められ⁶⁷⁾⁶⁸⁾、水素低減対策として、合金乾燥、熱い焼石灰の装入、酸素吹きによる還元期の短縮⁶⁷⁾、真空脱ガス⁶⁸⁾⁶⁹⁾などが行なわれている。

さらに、鑄型潤滑油の分解によつて発生するガス、とくに水素が気泡の原因の一つと考えられる。CHIGRINOV ら⁶⁹⁾によると、潤滑油としての液状パラフィンの使用量が増加するにつれて、図 31 に示すように溶鋼中の水素含有量が増加するので、0.3~0.5 kg/t のパラフィン量が適当である。潤滑油が過剰になると気泡が増加する傾向が 7 inch 角ブレード³¹⁾、5~6 inch 角コールドヘッダー用ピレット⁶⁵⁾、90 mm 角ピレット⁷⁰⁾、125~250 mm 丸管材用ピレット⁴⁴⁾について認められている。しかし一方では、油量⁶⁰⁾⁶¹⁾⁶³⁾や油、パラフィン、添加物を入れた鋳物油などの油の種類⁶³⁾は気泡に影響しないとの報告もある。なお油中の水分が気泡を左右するので、油中の水分は低く管理すべきである⁴⁴⁾。

表面気泡および肌下気泡は加熱炉内の酸化によつて気泡内面にスケールや脱炭層が形成され、これが圧延されて表面疵になるのであるから、加熱酸化以前に気泡を圧着してやれば表面疵にならないはずである。たとえば、5 inch 角ピレットを In Line Reduction により 4 inch 角に圧延すると気泡が減少する⁷¹⁾。

以上はオープン注入オイルキャストした鑄片についての結果であるが、浸漬ノズルパウダーキャストによつて注入流と湯面の空気酸化を防止し、潤滑油を使用することがなければ、気泡がほぼ完全になくなることが一般に知られている。ただし、完全に脱水したパウダーを使用することが重要であり、大気中に放置して湿ったパウダーを使用すると気泡が多発する⁵⁵⁾。

8. ひび割れあるいは亀甲状割れ

ひび割れは黒皮の状態ではきわめて発見しにくいですが、サンドブラスト、酸洗あるいはスカーフィングによつて検出される⁷²⁾。

ひび割れの形状を写真 4 に示す。割れの深さは通常 1.5 mm 以内最大 3 mm 程度⁷²⁾ともいわれているが、もつと深い場合もある。

ひび割れを除去せずに圧延すると割れが拡大し、中間圧延材において致命的な割れ欠陥に進展することもあり⁷²⁾、もちろん成品の表面疵となる。

割れの断面を鏡すると 1 次粒界に沿つて割れが入り、割れの周辺に Cu が検出されることは、いずれの報告にも共通している。Cu の分布状態は、割れの周辺に顕微鏡段階で Cu らしき赤みをおびたかけらとして点在し EPMA の特性 X 線像において不均一に分布している例⁷³⁾、割れに沿つて均一に浸入分布している例がある⁷²⁾。

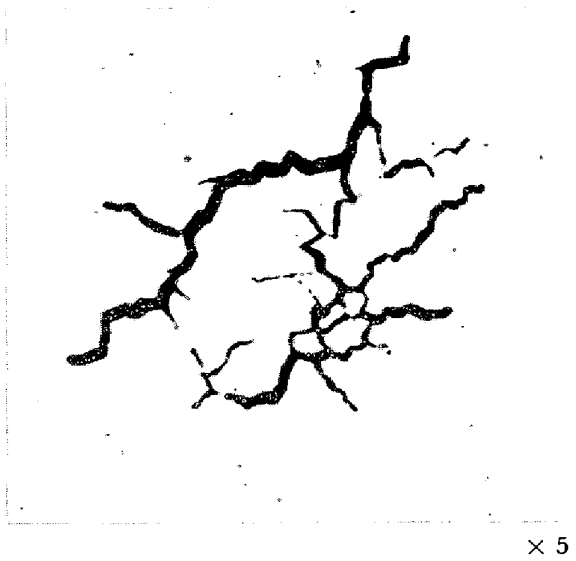


写真 4. ひび割れ表面研摩後の検鏡写真

したがって、ひび割れの成因は、鑄型内に溶鋼が注入されて形成された凝固殻が、銅で作られた鑄型内壁をこすことで機械的に銅を削り取り⁷⁴⁾、鑄片表層部に銅が浸入し、とくに結晶粒界に優先的に拡散浸入するため、鑄片表層部の熱間強度を劣化させ、クラックを発生するものと考えられる⁷⁴⁾。

ひび割れの防止策としては、鑄型内面に約0.1 mm厚の硬質Crメッキをする方法⁷²⁾⁷³⁾⁷⁵⁾⁷⁶⁾、鑄型内面にMoを溶射し被覆する方法⁷⁰⁾⁷⁶⁾がある。ただし、鑄型使用回数の増加につれて鑄型下端からメッキの摩耗が進行するので⁷²⁾、メッキ鑄型使用回数の管理が必要である。

鑄型断面が大きくなるとメッキ層の摩耗がいちじるしく、数チャージの鑄造でその効果が認められなくなるので、上部を銅、下部を鋼製の内面とする鑄型を使用し、いちじるしい効果が認められている⁷²⁾。

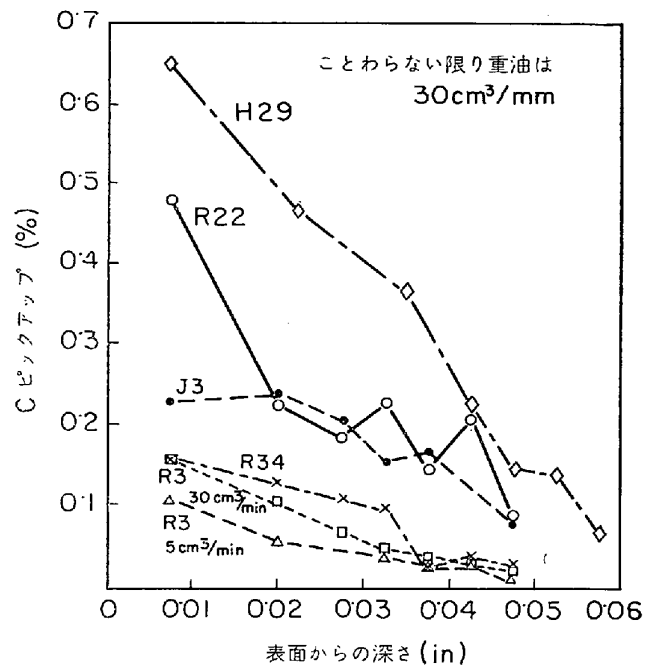
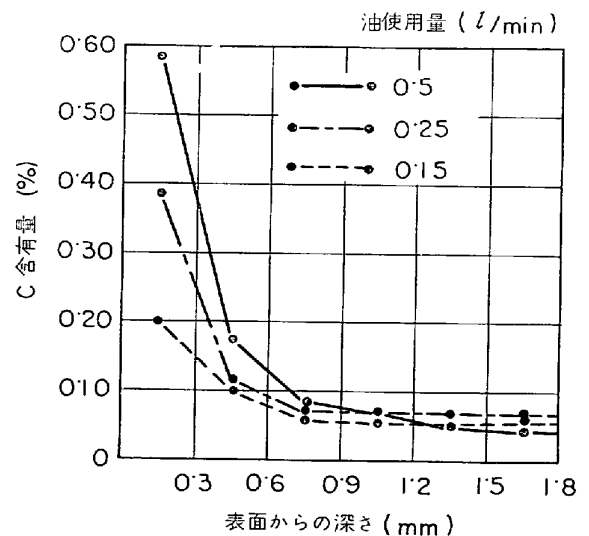
このように、鑄片と鑄型との摩擦が問題であるから、鑄片と鑄型の中心軸を一致させること、鑄片を引出すときねじれないようにすること、鑄型中の凝固殻の形が歪まないようにすることが必要である⁷¹⁾。また、凝固殻がある程度硬くなつた鑄片下部でおこるものと考えられるので、あまり長い鑄型を用いないようにすべきである⁷⁵⁾。

STROBEら⁷⁷⁾によると、鑄型のCrメッキあるいはMoはひび割れに影響しないが、クーリングプレートが銅の代わりに鉄製にするとひび割れが減少する。また鑄型下の2次冷却水量が多すぎると、ひび割れが増加する。

なお、加熱酸化過程でCuやSnが表面に富化し粒界に浸入することによつておこる赤熱脆性も、鋼塊材と同様に認められている⁷⁸⁾。

9. 表面の浸炭

オイルキャストした100 mm角の高速鋼ビレットの表面浸炭状況をしらべると、図32に示すように

図 32 高速度鋼ビレットの表面浸炭⁷⁹⁾図 33 Cr-Ni ステンレス鋼スラブの表面浸炭におよぼす潤滑油量の影響⁸⁰⁾

表面から約0.15 mmの深さまで浸炭している⁷⁹⁾。0.05% C-3% Si鋼スラブのマイクロ組織をしらべると、表面層にパーライトの多くみられる浸炭部の存在が観察されており、これは表面から1.5~2.0 mmまでの範囲で、浸炭層の平均C量は0.14%であり、浸炭部には黒鉛がみられることがある⁸⁰⁾。同様な現象が18-8ステンレス鋼でも認められており⁸¹⁾、1例を図33に示すように、浸炭深さは1 mm程度であるが、最も深いところは約3 mmにおよんでいる⁸⁰⁾。

浸炭は潤滑油に起因するものであり、図32から明らかのように、トランス油の使用量が多いほど浸炭の程度も増加する。

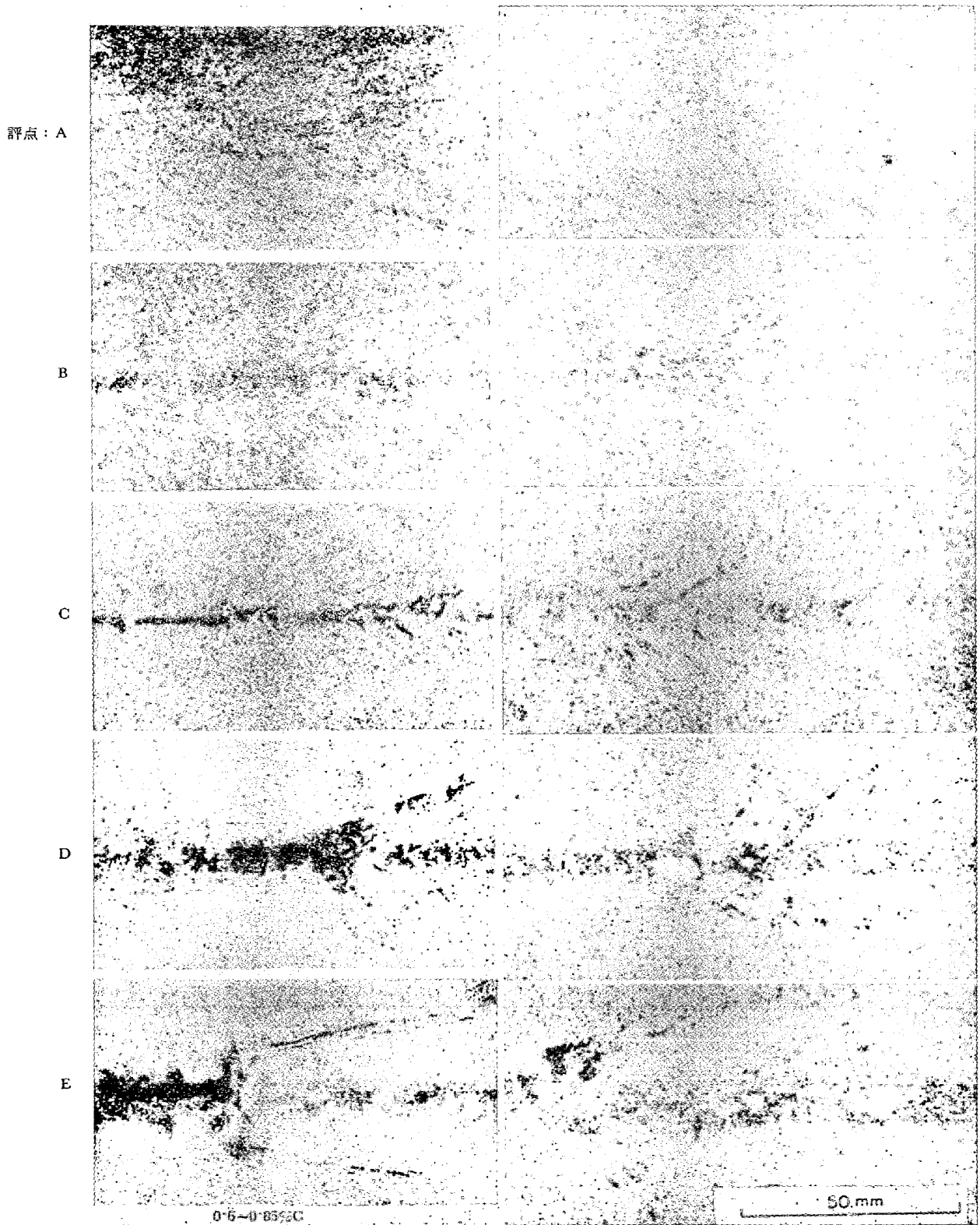


写真 5. 160 mm 角鑄片縦断面のセンターポロシティ評点と中心偏析評点

したがって、浸炭を防ぐにはオイルキャストの代わりにパウダーキャストを行なうとよいが、パウダーからの加炭がないように適当なパウダーを選択しなければならない。

10. 中心偏析とセンターポロシティ

連鑄ビレットあるいはブルームを中心軸に沿って縦断研磨すると、軸心付近に空孔がみられ、これをセンターポロシティという。サルファープリントをとると、軸

心付近にSの偏析がみられる。

センターポロシティーの状況と中心偏析のそれとは1対1の対応がみられる⁸²⁾。1例として160mm角の炭素鋼ブルームの中心偏析とセンターポロシティーの多様性を写真5に示す。

最良の評点Aは多孔質タイプとも称すべきもので、チル晶を除いて全体が細かい等軸晶組織からなっており、幅広い多孔質状のセンターポロシティーと、幅広く分散したV偏析帯がみられる。最悪の評点EはV偏析線タイプとも称すべきもので、柱状晶が軸心近くまで成長し、軸心付近の等軸晶のサイズが大きく、V状の偏析の下に太いパイプ状のセンターポロシティーと、パイプの周辺に濃厚な中心偏析がみられる⁸²⁾。

センターポロシティーは、圧減比3~5で圧着するので、成品の品質にとっては無害である。ただし製造ままの状態を軸心部を加工される場合は有害であり、たとえば、継目無管に製管するとき大きなセンターポロシティーが管の内面疵の原因となる⁸³⁾。

中心偏析部にはSのほかC、P、Mnなどすべての溶質元素が偏析しているので、偏析の程度がいちじるしい

場合には鋼塊材におけると同様に有害である。たとえばNEWTON⁴³⁾は、100mm角鋳片からつくった1%Mnバネ鋼ロッドを線引きのとき断線が多発したので、その原因をしらべたところ、ロッド中心のマルテンサイトに起因するものであり、鋳片中心部に偏析度1.3程度のMn偏析を認めている。

中心偏析の程度を知るため、筆者ら⁸²⁾が鋳片断面の濃厚偏析部から直径3mmのドリルで深さ3mmまでの試料を採取して分析したところ、図34に示すように、中心偏析評点が悪くなるにつれてC、Mnの偏析度が増加すると、最高1.3のMnの正偏析度と1.8のCの正偏析度が認められている。しかしより大きなドリルで試料を採取して鋳片横断面の偏析をしらべた無数の報告によると、ピレット、ブルームおよびスラブの中心偏析は全く検出されていない。

V偏析線の発生起因としてブリッジを想定している点は多くの報告^{84)~87)}に共通しているが、さらにくわしく筆者らは、評点Eにみられるような典型的なV偏析線の生成必要条件として、残溶鋼内で筆軸デンドライトが大サイズに成長すること、柱状晶が軸心近くまで成長すること、ブリッジに破れがなく等軸デンドライトのフィルターとして完全であることの3条件をあげている⁸²⁾。

つぎに、中心偏析およびセンターポロシティーを左右する要因について述べる。

筆者らは、80~160mm角および260×370mmの普通炭素鋼鋳片の中心偏析およびセンターポロシティーは、鋳込過熱温度が高くなるにつれて評点がAからEの方向に悪化することを認めている⁸²⁾。鋳込温度が高くなるにつれて中心偏析が悪化することは多くの報告³²⁾⁸⁶⁾⁸⁷⁾にみられ、センターポロシティーが悪化することも多くの報告²⁶⁾⁴⁴⁾⁸⁸⁾⁶⁶⁾がある。

LAPOTYSHKIN⁸⁹⁾は、鋳込温度が高いほど柱状晶が長くなり、柱状晶が短くなるにつれてセンターポロシティーはパイプ状から分散した多孔質状に変わり、成品中心軸部の機械的性質が向上することを認めている。

鋳込温度を下げる方法として、PERMINOVら⁸⁹⁾は取鍋内容鋼の真空処理を行なったところ、鋳片の全酸素が70~80ppmから30~35ppmに減少して湯流れがよくなつたために低温で注入できるようになり、120mm角ピレットの等軸晶帯の幅が広くなりセンターポロシティーが向上したことを認めている。

また、YUREV⁹⁶⁾によると、直径0.3~1.0mmの銑鉄パウダーを鋳型内に溶鋼重量に対して1.5%の割合で添加したところ、パウダー1%添加当たり溶鋼温度が23°C低下し、175×420mmスラブの中心偏析がなくなつたという。

引抜速度の影響については、引抜速度が速くなると、4inch角高速度鋼ピレットの軸心の炭化物の偏析およびセンターポロシティーが悪化し、炭化物の偏析がいちじ

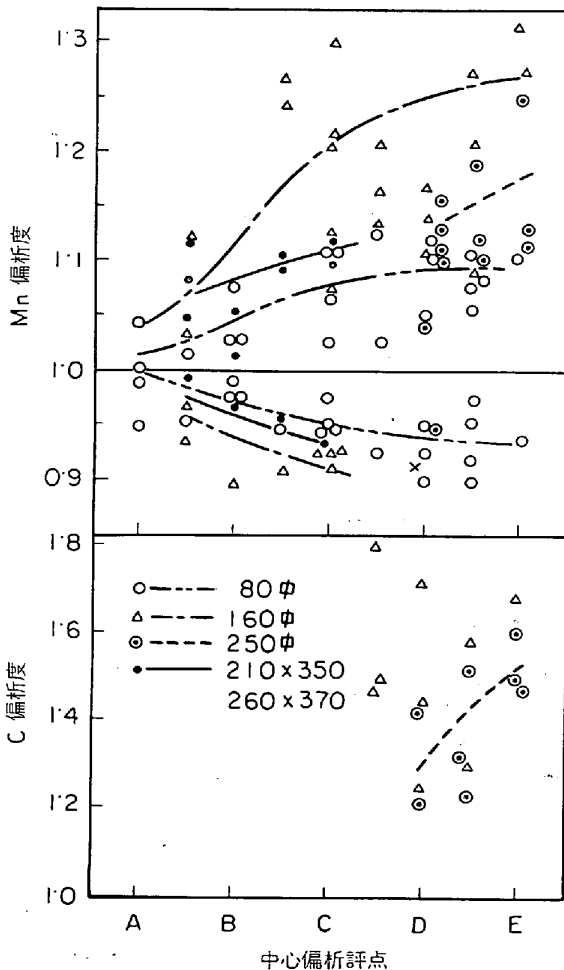


図 34 0.6~0.85% 鋼ピレット中心偏析部のCとMnのセミマイクロ偏析度⁸²⁾

るしいものは層化する⁷²⁾、100~280 mm 角 St 3 7-2 鋼のセンターポロシティーが悪くなる⁸⁷⁾、5~8 inch 角ブルームのセンターポロシティーが悪くなる²⁸⁾などの報告がみられる一方、逆に引抜速度がおそいほうが 125 mm 角 Weybridge 型ピレットのセンターポロシティーが悪い⁸³⁾、1.8~2.3 m/min よりも 2.6~3.0 m/min の引抜速度のほうが 82 mm 角工具鋼ピレットの中心偏析評点がよくなるとの報告がある。

2次冷却の影響については、2次冷却水量が多いほど 125 mm 角ピレットのセンターポロシティーが悪化する⁶⁸⁾、Biot 数で表わした2次冷却の強さが増加するにつれて 180×400~500 mm スラブの中心偏析と capillary etchability が向上する⁵⁸⁾との報告がある。

鑄片形状の影響については、角ピレットの辺長が大きくなるにつれて、偏析評点が等しい場合に辺長に対する濃厚偏析の幅の割合が減少する。加うるに断面が大きいほどノズルがつまりにくく、より低温で鑄込めるので有利である。断面を角から扁平にすると、横断面の中心偏析が円から楕円に分散し、しかもブリッジングがおこりにくいために偏析評点が良好になる⁸²⁾。

鋼の C% の影響については、鑄込過熱温度が等しい場合に、0.3% C、0.1% C、0.6% C の順にセンターポロシティーのパイプの直径が大きくなり、柱状晶は長くなり、中心濃厚偏析部の幅が増加し V 偏析線発生傾向が大になるとの筆者ら⁸²⁾の報告と、C%が高いほど柱状晶が長くなるとの RUTES ら⁸⁵⁾や LAPOTYSHKIN ら⁸⁹⁾の報告がある。

凝固中の溶鋼を電磁攪拌すると、130 mm 丸ピレットの柱状晶が短くなり鑄造組織が微細化されてセンターポロシティーが分散する³⁷⁾。

凝固完了直前に 20~30% 圧下する BSR 法は、発明者の TARMANN⁹¹⁾によると、センターポロシティーは消え、中心偏析が減少するという。完全凝固後に圧下する In Line Reduction によつても、センターポロシティーが軽減する⁷¹⁾。

以上のように、ピレットおよびブルームについては多数の報告がみられるが、大断面スラブについての報告は少ないのが現状である。

11. 巨大介在物

連鑄鑄片は、凝固速度が速く凝固時間が短いために、大型キルド鋼塊沈澱晶部にみられるような巨大介在物が少ないことが常識となつてはいるが、オープン注入でオイルキャストした小断面ピレットには、時として直径 1 mm 程度の巨大介在物がみられることがある。

連鑄鑄片の介在物の起源や生成機構は、キルド鋼塊のそれに比べて、取鍋までの工程には差異はないがタンディッシュ以降の工程に差異があるため、連鑄特有の問題を生ずる。

炉内の O レベルや介在物が影響することは造塊法と同様であり、炉内全酸素の減少をはかるための対策—たとえば炉内脱酸による Al₂O₃ クラスターのいちじるしい減少効果が認められている⁹²⁾

取鍋内における脱酸法もブルームおよびスラブ連鑄の場合は造塊法とほぼ同様であり、たとえば Si キルド鋼を Al 脱酸して全酸素を下げ介在物を silicate 系から Al₂O₃ 系に変えることにより、図 35 に示すように巨大介在物が減少する⁹³⁾。

しかし、小断面ピレットでは Al によるノズルつまりの問題があるので別の工夫がこらされる。たとえば、Ca 系の脱酸剤を使用すると Mn-silicate が小さくなり、Ca 系脱酸剤を取鍋に添加し粒度コントロールのために鑄型内 Al 線添加を併用すると、小さな粒状の Ca-aluminate 介在物に変わり、熱間および冷間フォミングで適当に変形するようになる⁹⁴⁾。

鋼の C% が低くなると Si キルド鋼の全酸素が高くなり、介在物個数が増加する⁹³⁾。

取鍋内溶鋼の真空処理も有効⁹³⁾であるが、連鑄では前述したように取鍋内 Ar バブリングが常用されることが多いので、この効果も見逃せない。

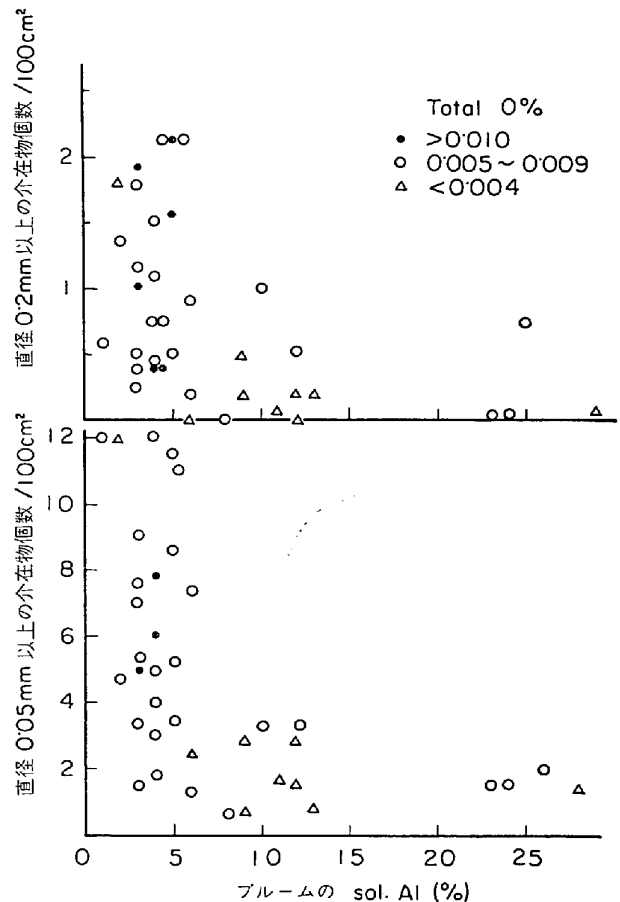


図 35 浸漬ノズル・パウダーキャスト扁平ブルームの巨大介在物個数におよぼす鋼の sol Al% の影響⁹³⁾

Ar バブリングによる溶鋼中の介在物あるいは全酸素の減少効果は、溶鋼に濡れにくくクラスターになりやすい Al_2O_3 などを含ね鋼——すなわち Si キルド鋼よりも Al キルドおよび Al-Si キルド鋼においていちじるしい。ただし転炉鋼において吹止 C%が低くなると、転炉から取鍋に流出した酸化鉄含有量の高いスラグにより溶鋼が再酸化されるため、Ar バブリングの効果は小さくなる⁹⁾。

そこで、転炉スラグの流出を防止し、合成スラグを取鍋に添加して Al 線をフィードしつつ Ar バブリングを行なうと、極低炭素鋼においても溶鋼の全酸素をいちじるしく低下させることができる¹¹⁾。

以上のような取鍋内溶鋼を清浄にする努力を重ねたとしても、タンディッシュ以降における溶鋼の汚染がいちじるしい場合には、このような努力は無駄になってしまう。

まず、取鍋からタンディッシュへの注入流の空気酸化がある。溶鋼の空気酸化による介在物は鋼の C% が低いほど増加するので、極低炭キルド鋼においては空気酸化を防止することがとくに重要になる。

そこで、1例を図 36 に示すように、長いノズルを取鍋ノズルとタンディッシュ内溶鋼間のシールに使用したり¹¹⁾、不活性雰囲気タンディッシュ⁵⁶⁾が用いられることがある。図 36 の方法で空気酸化を防止すると、防止しない場合に比べてタンディッシュ内全酸素が 12 ppm 低くなる¹¹⁾。

タンディッシュ内では、取鍋からの注入流によるスラグのたたきこみ⁹³⁾やタンディッシュ内張耐火物⁹⁷⁾などによつて溶鋼が汚染されるので、のろかみの項で述べたように、せきの設置⁶⁸⁾、タンディッシュ内湯面レベルをじゅうぶんな高さに保つこと⁹³⁾、溶損しにくい耐火物の使用、長尺浸漬ノズルの使用などによつて、溶鋼がタンディッシュノズルに到達するまでに介在物の浮上をはかる必要がある。

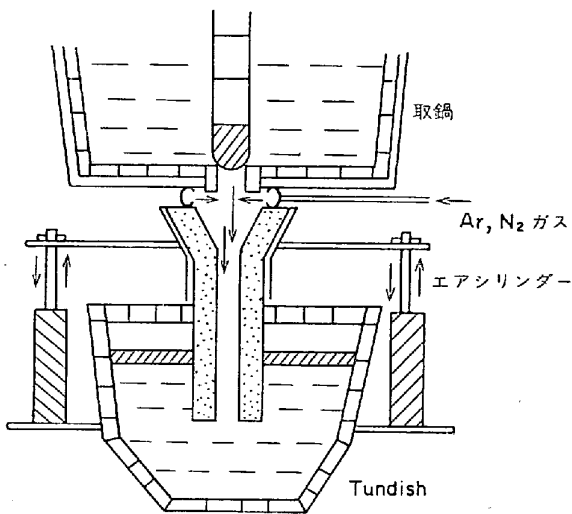


図 36 鍋とタンディッシュ間の注入流の空気酸化防止法の例¹¹⁾

鑄込のごく初期は、溶鋼の空気酸化や耐火物の欠損が中期に比べて多いために鑄片介在物が多く⁹⁷⁾、またタンディッシュノズルやストッパーが溶損されて介在物となることがある⁵⁶⁾。

タンディッシュは、介在物源となる一方、介在物浮上分離器としての機能も大きい。タンディッシュは溶鋼の深さが取鍋に比べて浅く、溶鋼表面を非酸化性のスラグで被覆することができるために介在物が浮上分離しやすく、たとえば低炭素転炉鋼のように取鍋内溶鋼の全酸素が高い場合には、取鍋よりもタンディッシュ内で全酸素が低くなることが多い⁹³⁾。

タンディッシュから裸の注入流が鑄型に注入されるオープン注入の場合には、注入流の空気酸化のほか注入流による鑄型内スカムのたたきこみが介在物源になる。鑄型内に標識パウダーを添加すると、トレーサーを含有する鑄片巨大介在物が検出されること⁹³⁾⁹⁸⁾からスカムのたたきこみが確認されており、事実鑄型内に流動性のよい合成パウダーを添加すると、鑄片の巨大介在物が増加する⁶²⁾⁹³⁾¹¹¹⁾。

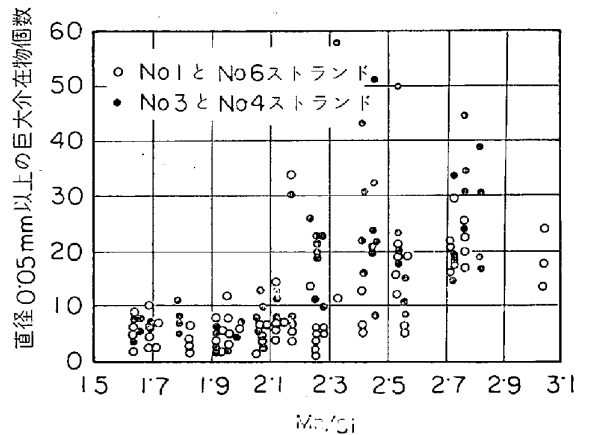


図 37 オープン注入した 0.1~0.2% C-Si キルド鋼 80~113 mm 角ピレットの巨大介在物個数におよぼす鋼の Mn/Si の影響⁹³⁾

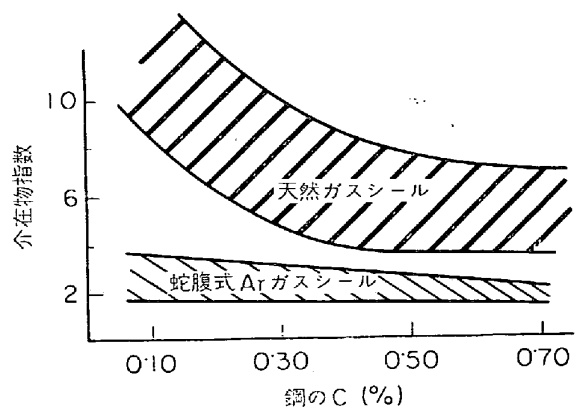


図 38 タンディッシュと鑄型間の天然ガスシールおよび蛇腹式 Ar ガスシールの介在物におよぼす影響⁹³⁾

スカムのたたきこみは、スカムの量が多く流動性がよいほど増加するので、たとえば Si キルド鋼において鋼の Mn/Si が上昇すると、図 37 に示すように巨大介在物個数が増加する⁶²⁾⁹³⁾。

小断面ピレットの場合には浸漬ノズル・パウダーキャスティングの適用がむずかしいので、不活性雰囲気注入によつて空気酸化を防止することがある。図 38 には Roblin Steel⁹⁹⁾ で行なわれた天然ガスシール法と蛇腹式 Ar シール法の介在物指数におよぼす効果を示すが、タンディッシュと鑄型の間を連結した蛇腹内に Ar を 2 c. f. m. の流速で流すと、とくに低炭素鋼において大型介在物がいちじるしく減少する。

介在物を減少させるためにタンディッシュからの注入流の酸化防止がきわめて重要であることは、一般に認められている²⁸⁾⁴³⁾⁶²⁾¹⁰⁰⁾。逆に注入流に O₂ ガスやスチームを吹付けると介在物が増加する⁶²⁾。

そこで、ブルームやスラブの連鑄では浸漬ノズル・パウダーキャスティングが常用されることが多く、その巨大介在物減少効果あるいは鑄型内溶鋼全酸素の減少効果も、多くの報告において認められている^{62)92)~94)100)~102)}。この際、浸漬ノズルの形状選択が重要なことは、前述したとおりである。

こうして鑄型内に溶鋼が入ると、介在物は生長・凝集しつつ一部は浮上し、残りが鑄片内に残留する。この際引抜速度は重要な要因の一つであつて、オープン注入した Si キルド鋼ピレットでは鑄片サイズが小さいほど巨大介在物が多い理由は、鑄片サイズが小さいほど引抜速度が速くなるために巨大介在物が浮上しにくいことによる⁹⁸⁾。

鑄片の肌から中心にかけての深さ方向の巨大介在物あ

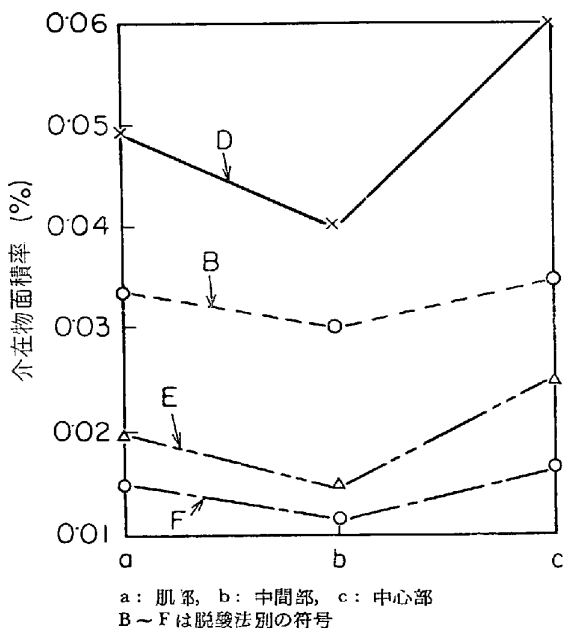


図 39 垂直型連鑄機でつくられた 08 Yu 鋼スラブ厚さ方向の介在物の分布⁹²⁾

るいは介在物分布の不均一性は、垂直型連鑄機の場合には図 39 に 1 例を示すように、それほど著しいものではない⁹²⁾⁹³⁾。200 mm 角ブレードにおける深さ方向の非金属介在物量の変化と凝固速度の変化を図 40 に示す。表面から 15 mm 付近から 55 mm 付近までが柱状晶帯であることを考えあわせると、等軸晶部で介在物が急増していることがわかる¹⁰³⁾。このような介在物と鑄造組織との関係は、キルド鋼塊における介在物分布機構とほぼ同様であろうと推測される。鑄込温度が低いほど巨大介在物が多い⁶⁶⁾⁹³⁾こともキルド鋼塊と同様である。

一方、カーブドモールド連鑄機においては、溶鋼中を浮上する介在物が鑄片上面側の凝固面にトラップされる結果、巨大介在物あるいは全酸素が上面近くに析出に多く偏在することが、多くの報告³⁸⁾⁴³⁾⁴⁶⁾⁶²⁾¹⁰⁴⁾¹⁰⁵⁾¹¹⁰⁾で認められている。40 キロ厚板における例¹⁰⁵⁾を図 41 に、Hagallet 型水平連鑄機による薄板用 Al キルド鋼における例¹⁰⁴⁾を図 42 に示す。

電磁攪拌法により鑄型内溶鋼を回転させる場合、回転

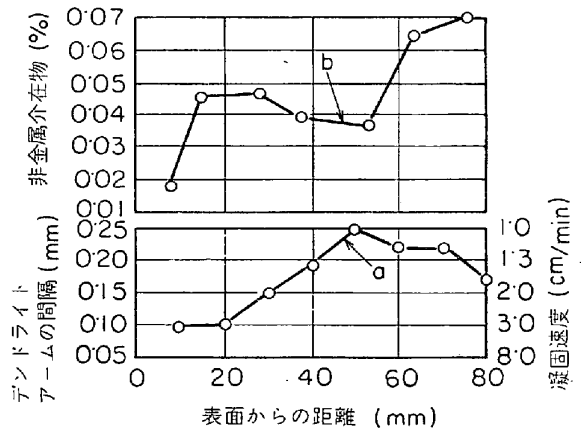


図 40 連鑄鑄片の凝固速度(a)と非金属介在物の含有量(b)の変化¹⁰³⁾

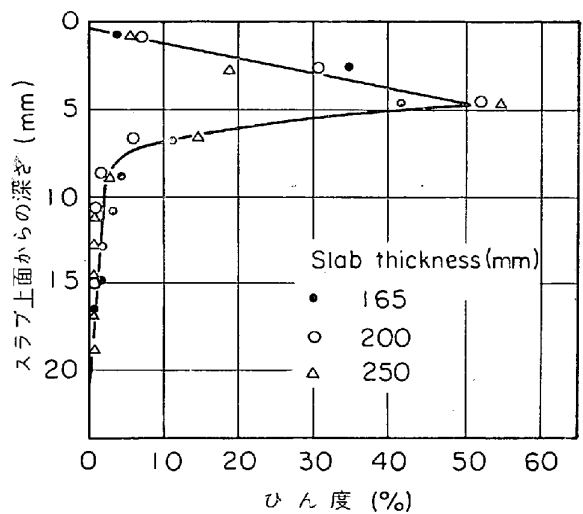


図 41 カーブドモールド連鑄機でつくられた 40 キロ厚板用スラブ厚さ方向の介在物の分布¹⁰⁵⁾

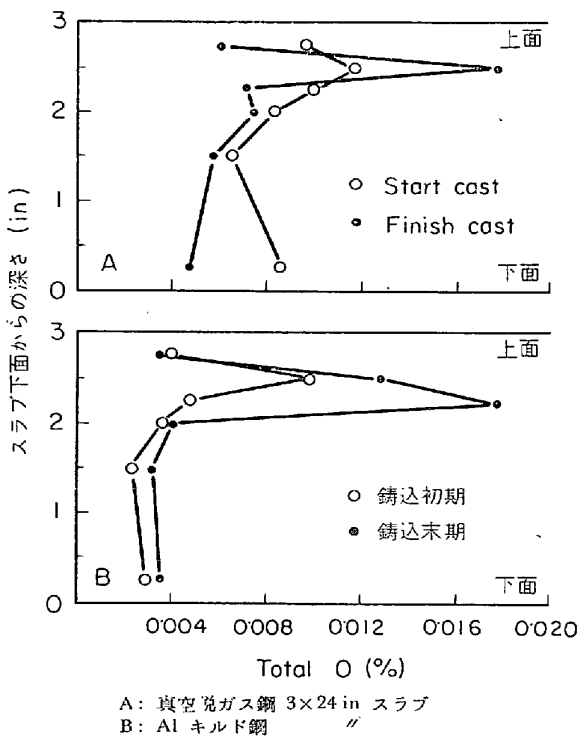


図 42 Hazaliet 型連铸機でつくられた薄板用 Al キルド鋼スラブ厚さ方向の全酸素の分布¹⁰⁴⁾

表 3 40キロ厚板用スラブにみられる代表的介在物の出現頻度¹⁰⁶⁾

介在物種類	化学組成 (%)				ひん度 (%)	
	Si O ₂	Al ₂ O ₂	Mn O	other		
Aluminate	15~20	60~70	10~15	—	34	
Mn-silicate	30~40	15~20	30~50	—	38	
Ca-silicate	40~50	~10	~10	Ca O 30~50	10	
Special silicate	ZrO ₂	20~40	~5	10~20	Zr O ₂ 50~60	8
	Cr ₂ O ₃	10~20	20~30	10~20	Cr ₂ O ₃ 30~60	4
	TiO ₂	30~40	~5	20~30	Ti O ₂ 20~30	6

が激しすぎると介在物の凝集が促進される結果、大型介在物が増加する³⁷⁾。

以上のように鑄片の介在物の起源は数多いが、それぞれの起源の寄与率は、鋼種、操業方法と条件によつて左されることは当然である。1例としてカーブドモデル連铸機による40キロ厚板用スラブにみられる大型介在物の種類別出現頻度を表3に示す。Ca-silicateは組成的にパウダーのまきこみ、ZrO₂を含む介在物はストッパーヘッドの欠損、Cr₂O₃を含む介在物はタンディッシュのコーティング材に起因し、圧倒的多数を占めるAl₂O₃を含んだ Mn-silicate は、脱酸生成物、空気酸化

生成物、とくに浸漬ノズルの溶損に起因すると考えている¹⁰⁶⁾。

12. あとがき

以上、いろいろな欠陥の発生と防止法についてとりまとめたが、オープン注入・オイルキャストを余儀なくされた小断面ビレットやスラブ連铸についての結果がほとんどであり、最近建設された大断面スラブおよびブルーム連铸についての知見が、じゅうぶん蓄積・公表されているとはいえず、なかば陳腐化した情報の整理に終わったことが痛感される。

今後の連铸技術のいつその発展と豊富な知見の公表を期待したい。最近ソ連で開発された溶鋼を鑄型にふれさせずに電磁場によつて保持する連続鑄造法¹⁰⁷⁾は注目すべきであろう。

文 献

- 菅野, 鈴木: 連続鑄造法 (1969) [日刊工業新聞社]
- BISRA: Definitions and Causes of Continuous Casting Defects ISI Pub 106 (1967)
- 森, 田中, 小久保: 鉄鋼協会金属学会九州支部第24回合同学術講演会 (昭和45年7月)
- 島田, 石橋, 白石: 私信
- 田上, 青木: 鉄と鋼, 55(1969), S 512
- I. M. D. HALLIDAY: JISI, 191(1956), p. 121
- F. G. JAICKS, L. E. KRAAY, and M. TENENBAUM: Trans. AIME, 209(1957), p. 1057
- G. C. OLSON: JISI, 195(1958), p. 40
- G. C. DUDERSTADT, R. K. IYENGAR, and J. M. MATEA: J. Metals, Aug. (1968), p. 89
- F. TOMSU and V. DOLEZEL: Steel Times, (1966), p. 344
- 川和, 根本, 佐藤: 鉄と鋼, 57(1971), S 688
- M. G. CHIGRINOV, et al.: Stal in Eng., (1963), p. 188
- T. R. MEADOWCROFT and R. J. MILBOURNE: J. Metals, (1971) June, p. 11
- A. B. GLOSSBRENNER, A. CAPUANO, and G. MATTHEWS: Iron Steel Eng., (1971) May, p. 37
- E. I. ASTROV, et al.: Stal in Eng., (1966), p. 796
- 荒木, 青木, 池田: 鉄と鋼, 57(1971), S 680
- 佐藤(良): 金属学会鉄鋼協会九州支部, スラグ・フラックスに関する講演討論会 (昭和46年11月)
- B. Z. KNONOV, et al.: Stal in Eng., (1962), p. 265
- I. EARNSHAW, J. M. YOUNG, and B. G. BALDWIN: Elec. Furn. Steel Conf. Proc, (1966), p. 41
- 日新製鋼・呉第50回製鋼部会資料 (昭和46年10月)
- D. SPRINGORUM: Steel Times, (1969) Nov, p.

- 727
- 22) A. D. KLIPOV, et al.: Steel in the USSR, (1971), p. 107
- 23) 森: 鉄と鋼, 57(1971), S 676
- 24) 徳山, 鈴木: 鉄鋼協会, 金属学会九州支部第24回合同学術講演会 (昭和45年7月)
- 25) 川崎製鉄・水島: 第50回製鋼部会資料 (昭和46年10月)
- 26) P. GOSSELIN and G. LUSSIER: Elec. FURN. Steel Conf. Proc., (1966), p. 37
- 27) V. P. PERMINOV, et al.: Stal in Eng., (1968), p. 560
- 28) L. BACKER and P. GOSSELIN: J. Metals, (1971) May, p. 16
- 29) J. W. DONALDSON: ibid., (1965), p. 1338
- 30) R. JOHNSON, J. W. MIDDLETON, and D. FORD: Iron Steel Inst. Spec. Rep., 89(1965), p. 52
- 31) R. A. GARVEY: Iron Steel Eng., (1970) Dec, p. 61
- 32) V. S. RUTES, et al.: Stal in Eng., (1969), p. 158
- 33) S. M. GORLOV and O. V. MARTINOV: ibid., (1970), p. 683
- 34) 明田, 佐々木, 牛島: 鉄と鋼, 45(1959), p.1341
- 35) N. G. GLADYSHEV, et al.: Stal in Eng.,(1969), p. 788
- 36) P. G. SCHMIDT, et al.: ibid., (1970), p. 694
- 37) W. POPPMEIER, B. TARMANN, and O. SCHAABER: J. Metals, (1966), p. 1109
- 38) B. TARMANN and W. POPPMEIER: Radex Rundschau, (1965) Oct, p. 647
- 39) V. P. PERMINOV and V. E. GIRSKII: Metallurgist, (1969), p. 233
- 40) 太田, ほか: 鉄と鋼, 52(1966), p. 466
- 41) 鈴木, 高田, 鈴木, 中島, 本田: 同上, 51(1965), p. 466
- 42) J. T. BLACK: Proc. Nat. O-H Comm., 48 (1965), p. 109
- 43) G. F. NEWTON: ibid., 51(1968), p. 129
- 44) D. HABERT: Stahl u. Eisen, 80(1970)1, p. 8
- 45) V. S. RUTES, et al.: Stahl in Eng., (1969), p. 631
- 46) H. KOBUSCH and H. SCHREWE: Proc. Nat., O-H Comm (1968), p. 118
- 47) V. S. RUTES, et al.: Stal in Eng., (1962), p. 104
- 48) A. M. KONDRATYUK, et al.: Metallurgist, (1969), p. 292
- 49) 市川, 岸田, 南村: 鉄と鋼, 57(1971), S 457
- 50) V. S. RUTES and B. V. FITILEV: Stal in Eng., (1966), p. 104
- 51) V. P. DESFOSSEZ, W. GERLING and K. O. ZIMMER: Stahl u. Eisen, 86(1966), p. 321
- 52) K. O. ZIMMER: JISI, (1965) June, p. 576
- 53) L. T. MOROZENSKII, et al.: Stal in Eng, (1965), p. 272
- 54) 市川, 岸田: 鉄と鋼, 57(1971), S 54
- 55) 森, 田中, 平居: 同上, 57(1971), p. 1500
- 56) P. Ya. ZHURAVLEV, et al.: Stal in Eng.,(1965), p. 788
- 57) 松永, 古賀, 瀬山: 鉄と鋼, 57(1971), S 53
- 58) V. S. RUTES, et al.: Stal in Eng., (1965), p. 20
- 59) W. POPPMEIER, B. TARMANN, and O. SCHAABER: J. Metals, (1966), p. 1109
- 60) R. JOHNSON, et al.: ISI Spec. Rep, 89(1965), p. 52
- 61) D. I. BROWN: J. Metals, (1965), p. 426
- 62) F. W. IRWIN and R. J. MILBOURNE: ibid, Sept. (1970), p. 30
- 63) I. M. D. HALLIDAY: ISI Spec. Rep., 89(1965), p. 1
- 64) N. G. GLADYSHEV, et al.: Metallurgist, (1970), p. 640
- 65) W. P. YOUNG and W. T. WHITFIELD: Proc. Nat. O-H Comm (1968), p. 127
- 66) G. M. ITSKOVICH, et al.: Stal in Eng.,(1963), p. 558
- 67) T. OHTA: ISI. Spec. Rep., 89(1965), p. 124
- 68) R. S. WAGSTAFF and G. E. STOCK: ibid, 89 (1965), p. 116
- 69) M. G. CHIGRINOV and V. A. ALYAVDIN: Metallurgist, (1968), p. 140
- 70) F. SCHMIDT and O. GROSS: Berg und Hüttenmannische Monatshefte, 111(1966), p. 208
- 71) T. LEJA, J. TOPERZER, and S. NEOGI: Iron Steel Eng., (1971) Feb, p. 60
- 72) 野崎, 高木, 鈴木, 鈴木: 鉄と鋼, 57(1971), S 673
- 73) 和田, 金丸, 山口: 同上, 57(1971), S 455
- 74) M. J. RAY: Iron Steel, 43(1970), p. 347
- 75) R. ROSEGER: Radex Rundschau, (1964), p. 277
- 76) R. G. SPEITH and A. BUNGEROTH: Stahl u. Eisen, 84(1964), p. 1297
- 77) R. STROBLE and L. H. BARR: Iron Steel Eng., (1970), p. 86
- 78) H. G. BAUMANN, E. A. ELSNER, J. PIRDZUM: Stahl u. Eisen, 91(1971), p. 139
- 79) B. H. C. WATERS, et al.: JISI, 190(1958), p. 233
- 80) N. A. NIKOLAEV, et al.: Stal in Eng., (1963), p. 361
- 81) D. HALL and T. McHUGH: ISI Spe. Rep., 89(1965), p. 102
- 82) 森, 田中, 佐藤, 平居: 鉄と鋼, 57(1971), p. 263
- 83) B. TARMANN and W. POPPMEIER: J. Metals, (1964), p. 406
- 84) D. M. LEWIS and J. SAVAGE: Metallurgical Rev., 1(1956), p. 65
- 85) V. S. RUTES, et al.: Stal in Eng., (1960),

