

ブリキ用連鑄材の白しみ疵の発生機構

草野 昭彦*・(故)佐藤 憲夫*²・沖森 麻佑己*³

Formation Mechanism of a White Spot Defect on the Tin Plate Steel Produced by Continuous Cast Slab

Akihiko KUSANO, Norio SATO and Mayumi OKIMORI

Synopsis : In order to get high productivity on continuous casting process, slab must be cast on higher speed. But high speed cast slab has caused defects on cold rolled sheet owing to the powder used in the mold. In case of producing tin plate sheet by slabs cast under the condition of high speed, the defect which contain composition of the mold powder has been found and named as white spot defect.

In this paper, formation mechanism of white spot defect is discussed based on an analysis of this defect and investigation of the operational conditions. White spot defects reappear in the laboratory experiment and formation mechanism presumed in this paper proves to be right.

The results are summarized as follows;

- (1) White spot defects on tin plate sheet are consisted of inclusions which include the mold powder of continuous casting process.
- (2) The formation mechanism is corrosion of tin plate sheet caused by NaOH. This NaOH is formed by chemical reaction between Na of mold powder and water which invaded into the inclusion during tin plating process.
- (3) White spot defect can be decreased by using mold powder containing less amount of Na on continuous casting process.

Key words : inclusion; continuous casting; tin plate sheet; continuous casting powder; surface defect; casting speed.

1. 緒言

連続鑄造法(連鑄法)において、連鑄パウダー(以下パウダーと略す)は鑄型と鑄片の潤滑性の確保、溶鋼の二次再酸化防止、鑄型内における非金属介在物吸収等の重要な役割をもっている。一方、連鑄機の生産性を向上させる手段として、高速鑄造が指向されてきたが、鑄造速度の上昇とともにパウダー起因の成品欠陥が増加した¹⁾。この原因は、鑄造速度の増加に伴い鑄型内の溶鋼流速が増し、削り込みや渦発生によるパウダーの巻き込みが発生しやすくなるためである²⁾。そのため、微細な非金属介在物が問題となるDI缶用や食缶用ブリキ材等では、浸漬ノズルの形状の最適化・Arガスの吹込み法等のパウダー巻き込み対策が採られ、また研究面では、鑄型内の溶鋼流動に関する多くの研究がなされてきた³⁾。しかし、これら種々の対策にもかかわらず、「パウダー巻き込み」の課題はいまだ解決されず、これらの品種に対しては、低速鑄造操業を余儀なくされているのが実情である。著者らは、これまで連鑄の高速鑄造操業時に問題となるパウダー起因欠陥の1つであるブリキ材(板厚0.2~0.3mm)の「白しみ疵」について調査研究を行ってきた。その結果、白しみ疵の発生機構を解明するとともに、その防止対策について、解決の目処が得られたので報告する。

2. 白しみ疵の発生実態

新日鐵八幡製鐵所第三製鋼工場の湾曲型連鑄機で鑄造された、ブリキ用アルミキルド鋼における白しみ疵の特徴および発生状況について述べる。

2.1 疵の外観

Fig. 1に疵の外観写真を示す。大きさは3~10mmの楕円状であり、色は白色で水玉模様の「しみ」に見えることから、白しみ疵と称している。拡大鏡で観察すると全体はピットの集合体のように見えるが、詳細に観察すると中央部に0.1~0.3mmの大きさのさらに深い黒色のピットがある。それはヘゲ状のものと、単なるピット状を呈するものとに分類される。

2.2 疵の金相学的調査

疵の発生原因を究明するため、ブリキ板の表面(鑄片の上面に相当、以下L面と略す)および裏面(鑄片の下面相当、以下F面と略す)に疵があるサンプルをそれぞれ21個選び、外観観察および圧延と直角の方向に疵を切断し、その断面(以下C断面と略す)を顕微鏡により調査した。その代表写真をFig. 1に示す。L面側に疵があるサンプルは、いずれも外観はヘゲ状であり、断面に非金属介在物が見られた。一方、F面の疵は単なるピットであり、断面に介在物は見られなかった。この結果、L面の中央部にある

平成11年2月9日受付 平成12年1月6日受理 (Received on Feb. 9, 1999; Accepted on Jan. 6, 2000)

* 九州耐火煉瓦(株)東京営業所(元:新日本製鐵(株))(Kyushu Refractories Corp., 1-9-9 Yaesu Chuo-ku Tokyo 103-0028, formerly Nippon Steel Corp.)

*² 新日本製鐵(株)八幡技術研究部(故)

*³ 新日本製鐵(株)光技術研究部(Hikari R & D Lab., Nippon Steel Corp.)

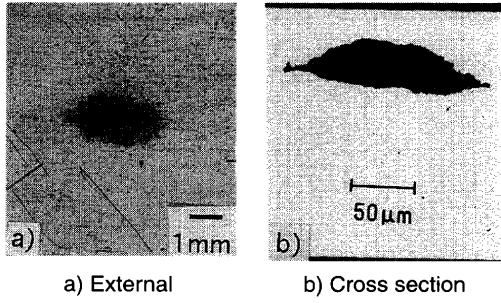


Fig. 1. Appearance of white spot defect on tin plate sheet.

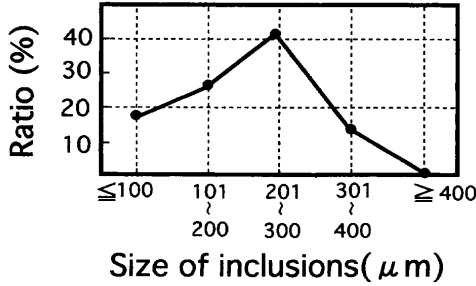


Fig. 2. Size distribution of inclusions.

Table 1. Compositions of inclusions analyzed by CMA.

Face	Occurrence rate (%)					Sample numbers
	0	20	40	60	80	
L	Ca-Al-Na-F-Mg-O					21
F	Fe-O	Trace				21

へゲ状のピットは、断面の介在物が原因と考えられるが、F面はそれとは異なる。従って、L面およびF面の白しみ疵の生成原因は、異なるものと推定される。L面の疵の介在物の顕微鏡観察により、介在物の幅を測定し、その分布を Fig. 2 に示す。鋼片中の介在物が球形であり、長手方向にのみ圧延されたと仮定すると、疵のC断面より得られた介在物の幅は、介在物の大きさに等しいと考えられる。この仮定を基に、Fig. 2 より白しみ疵の介在物の大きさを推定すると、約100~400 µmの大きさである。

次に、介在物の組成をCMAを用いて定性分析した結果を Table 1 に示す。L面に疵があるサンプルの介在物組成は、すべて Ca-Al-Na-Mg-F が主体である。一方、F面の疵については、一部に Fe-O が付着したサンプルがあったが、介在物はみられなかった。さらに、L面に疵があるサンプルの介在物の原因を特定するため、大きさの異なる2種類のサンプルを準備し、それぞれの介在物の定量分析を実施した。その結果の代表例を、Fig. 3 と Table 2 に示す。Fig. 3 は介在物の特性二次X線写真と分析測定位置を示し、Table 2 はそれぞれの場所の定量分析値を示す。介在物は場所により多少の成分差はあるが、CaO=35~39%、

Table 2. Compositions of inclusions analyzed by CMA.

Sample No.	Position No.	Composition (mass%)					
		CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	F
a	1	38.2	Tr	40.9	2.4	11.2	7.2
	2	34.4	Tr	49.6	4.0	4.7	7.4
b	3	38.1	Tr	46.7	3.8	4.3	7.1
	4	36.7	Tr	50.2	4.9	3.3	5.0
	5	36.7	Tr	49.6	4.3	3.2	6.1

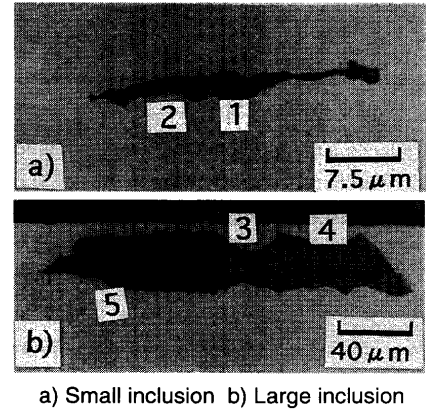


Fig. 3. Locations of quantitative analysis of inclusions.

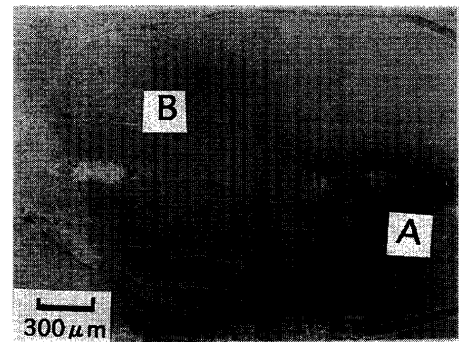


Fig. 4. Locations of qualitative analysis of white spot defects by AES.

Al₂O₃=41~50%, Na₂O=3~11%, MgO=2~5%, F=5~7% であり、SiO₂ がなく、Na と F 成分を含んでいるのが特徴である。

また疵の表面のしみ部を AES (Auger Electron Spectroscopy) により調査した。その表面写真を Fig. 4 に示す。写真中にマークされた楕円状の内部がしみであり、しみの1部に直線状に数カ所の黒色のピット状の疵が観察される。この疵の代表部位として、黒色のピット状疵 (写真内A点) としみ部 (写真内B点) を AES により定性分析を実施した。その結果を Fig. 5 に示す。

しみ部の中心であるA点からはCa-Al-Na-Oが検出された。これは Fig. 2 で観察された介在物の一部が表面に露出した部分であり、成分的にも介在物とほぼ一致する。一方、しみ部BはC-Sn-Ca-Na-Oが検出され、A点の成分とは異なっている。B部をさらに厚み方向に約20 Å 深く入った場所を調査すると、Sn-Oの成分のみとなった。従って、

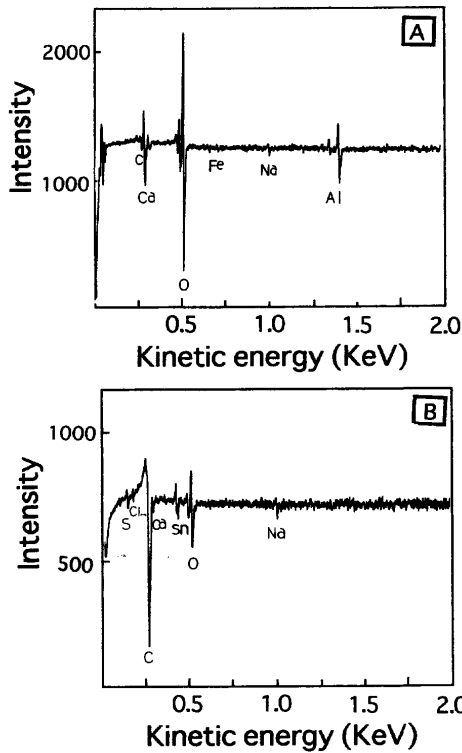


Fig. 5. Results of analysis of defects by AES.

Table 3. Specifications of continuous caster in Yawata Works.

(1) Machine type	Bending type
(2) Radius of curvature (m)	10.5
(3) Machine length (m)	37.5
(4) Mold length (mm)	900
(5) Casting size (mm)	250×800-2100
(6) Casting speed (m/min)	1.0 - 1.8

Table 4. Chemical compositions of cast steel.

(mass%)			
C	Si	Mn	Al
0.03 ~ 0.05	≤ 0.03	0.15 ~ 0.30	0.03 ~ 0.08

しみ部Bの表面には、C-Ca-Naの成分を有する外来物が附着していたと推定される。

2.3 疵の発生状況

2.3.1 鋳片の製造履歴

八幡製鐵所第三製鋼工場1号連続機により鑄造されたブリキ材を対象に、操業実績を解析した。連続機の設備仕様およびその鑄造条件をTable 3に示す。鋳片の化学成分はTable 4に示す低炭素アルミキルド鋼であり、鑄造速度は1.0~1.8m/minで鑄造した鋳片である。

2.3.2 月別発生率の推移

Fig. 6に疵の発生率の月別推移を示す。疵の発生には季節性がみられ、6~9月にめっきしたブリキ材の発生率が極めて高い特徴がある。尚、不合格となったブリキ板における疵の発生頻度は、約1~2個/m²のレベルである。

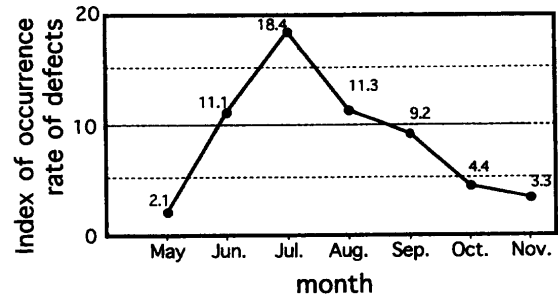


Fig. 6. Transition of occurrence rate of white spot defects.

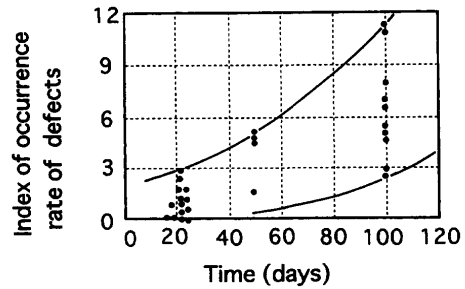


Fig. 7. Transition of occurrence rate of white spot defects.

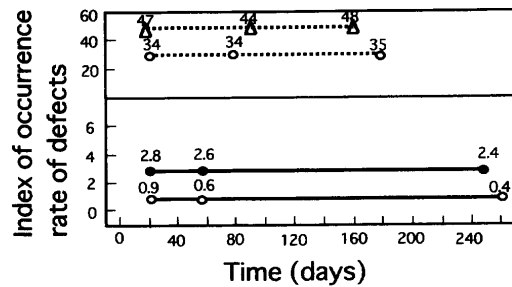


Fig. 8. Transition of occurrence rate of white spot defects after 20 days in hothouse.

2.3.3 めっき後の経過日数

同一キャストで同一鑄造条件のコイルを、めっき後切板にて梱包し、めっき後の経過日数を変化させて検査した疵発生率の結果を、Fig. 7に示す。100日後の発生率は、20日後に検査したものに比べ明らかに高くなり、また、バラツキも大きくなっている。これは同一介在物レベルであっても、経過時間と雰囲気条件により発生率が異なることを示している。それ故、操業条件の解析およびその対策を考える場合に、この外的条件を同一にすることが重要であり、そのため定温度、定湿度に制御可能な温室を設置し、白しみ疵の発生を促進する検査方法を採用した。めっき後、切板にして梱包し、30℃以上の温度で60%以上の湿度の環境条件の温室にいれ、その後、所定の日数だけ自然放置し白しみ疵を調査した。めっき後の日数と白しみ疵の発生率の関係を、Fig. 8に示す。温室内に20日間保定すれば、疵の発生率は飽和している。従って温室条件としては、「温度は30℃以上、湿度60%以上、放置日数20日以上」の条件を採用した。

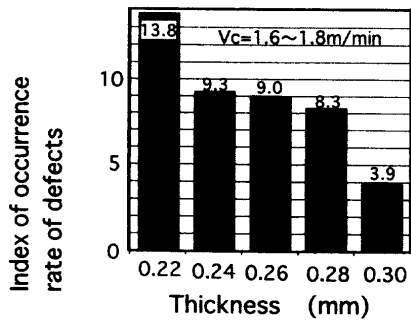


Fig. 9. Relation between the occurrence rate of defects and thickness of tin plate.

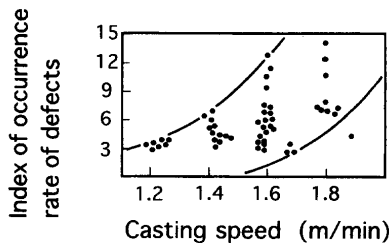


Fig. 10. Relation between occurrence rate of defects and casting speed.

2・3・4 製品の板厚の影響

製品の板厚と疵の発生率の関係を Fig. 9 に示す。製品板厚の厚いものほど発生率は小さい。それ故、操業解析は、板厚0.24~0.28mmの製品を対象に実施した。

2・3・5 鑄造条件の影響

(1) 鑄造速度

パウダー銘柄L (成分および物性値を Table 5 に示す) を使用し、鑄造速度と疵発生率との関係を調査した。その結果を Fig.10 に示す。鑄造速度が大きくなるにつれて疵発生率は増加し、特に 1.41 m/min 以上の鑄造速度で、大幅に白しみ疵が増加する。

(2) 連々鑄

連々鑄の白しみ疵の発生率に及ぼす要因として、鑄片位置と鑄造ヒートの順番について調査を行った。鑄片位置については連々鑄の継目部と定常鑄造部の鑄片を比較したが、白しみ疵の発生率には差がなかった。また、同一タンディッシュにおける鑄造順番についても解析したが、1~4 ヒート目までは疵の発生率に差がなかった。従って、連々鑄条件が白しみ疵の発生率に及ぼす影響は、小さいと考えられる。

(3) パウダー

Table 5 に示した Na 成分の異なる 2 種類のパウダー (L: Na=10 mass%, M: Na=6 mass%) を使って、パウダー成分の影響を調査した。その試験結果を Fig.11 に示す。鑄造条件 ($V_c=1.0\sim 1.2\text{m/min}$) はほぼ一定にもかかわらず、M のパウダーが発生率が低い。M は Na が低い他に、高融点・高粘性の特性を持つパウダーである。Fig.11 の結果のみでは、どの特性が白しみ疵の要因かは特定できないが、Na がパ

Table 5. Chemical compositions and physical properties of powder.

Name	Composition (mass%)							CaO/SiO ₂	M.P. (°C)	Viscosity at 1300°C (Pa·s)
	T.C	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Na	F			
L	5.2	33	32	6	Tr	10	7	1.02	1120	0.18
M	2.9	36	37	6	Tr	6	5	0.98	1145	0.34

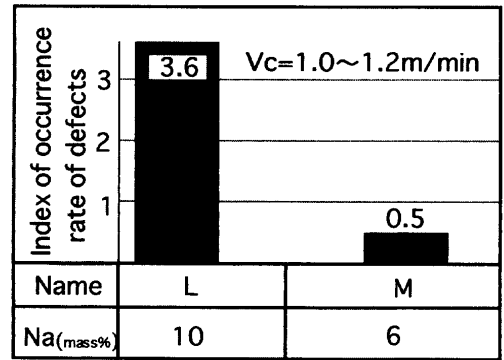


Fig. 11. Relation between occurrence rate of defects and the quantity of Na in powder.

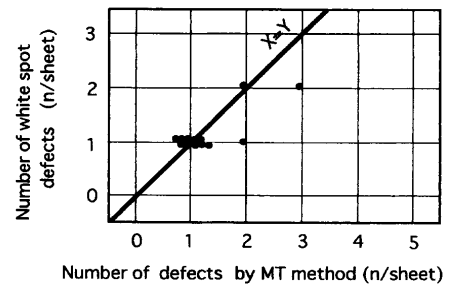


Fig. 12. Relation between number of white spot defects and MT defects in tin plate sheet.

ウダーの物性制御の主要因であることおよび金相学的調査結果と合わせて考えると、パウダー中の Na が、大きく影響していると推測される。

2・3・6 介在物検出法による比較

ブリキ材の内部の介在物を検出する 1 つの方法として、磁粉探傷法 (MT 法) がある。この MT 法を使って、白しみ疵との対応を調査した。L 面に発生した白しみ疵のサンプルを用いて調査した結果を Fig.12 に示す。L 面に発生した白しみ疵は、磁粉探傷欠陥の内数であり、その場所も個数もほぼ一致する。一方、F 面に発生した白しみ疵も同様に調査したが、磁粉探傷欠陥もない健全部において発生していた。すなわち、L 面の白しみ疵は非金属介在物が表面近傍に存在するのに対し、F 面の白しみ疵はそれがない。このことは Table 1 の金相学的調査と一致している。

2・3・7 白しみ疵の発生位置の対応

L 面と F 面に発生する白しみ疵の位置対応を明確にするためブリキ切板在庫品 5 ケース (約 5000 枚) について詳細な調査を実施した。その結果、それぞれ 190 枚の切板に白しみ疵が発生した。その位置関係を調べると、L 面と F 面の疵がそれぞれ 1 枚ずつ連続で見つかり、必ず「対」をな

Table 6. Chemical compositions of materials contacted with molten steel.

Item		Composition (mass%)							
		CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	MnO	FeO	Na ₂ O	F
Tundish	scum	44	6	38	9	1	2	Tr	Tr
	Inclusion in molten steel	33	3	49	9	2	3	Tr	Tr
Mold	Molten flux(L)	36	34	9	1	Tr	—	13	7
	Molten flux(M)	37	36	10	1	Tr	—	8	6
Inclusion of defect		35~38	Tr	40~50	2~5	Tr	—	3~11	5~7
Immersion nozzle		Tr	28	38	Tr	T.C= 27, ZrO ₂ = 7			

していた。また、その発生位置は重なりあい転写の関係であることがわかった。

3. 白しみ疵の生成機構

これまでの調査結果をまとめると

- ① L面の白しみ疵は断面に介在物が存在するが、F面のものにはそれがない。
- ② 铸造速度の増加とともに白しみ疵が大幅に増加する。
- ③ パウダーの組成により発生率に差がある。
- ④ めっきから検査までの経過日数により、白しみ疵の発生率に差がある。

以上のことを基に白しみ疵の生成機構を考察した。

3.1 介在物の起源

白しみ疵の介在物の組成の特徴は、Table 2 に示すように「NaおよびFを含む介在物」である。このNaとFの成分を基に介在物の起源を推定した。

モールド内の溶鋼中の介在物の生成要因としては、タンディッシュ内の溶鋼中の介在物が流入する他に、パウダー、浸漬ノズルの溶損およびタンディッシュスカムの巻き込みにより生じる介在物が考えられる。これらの要因となり得る物質を採取し、分析した結果をTable 6 に示す。尚、Table 6 のタンディッシュ内の溶鋼中の介在物は、田中ら⁴⁾の報告と同一であり、その結果を引用した。タンディッシュ内のスカム、および溶鋼中の介在物には、Na および F 成分はいずれも含まれていない。Na, F が含まれているのは、モールド内のパウダーのみであり、白しみ疵の介在物はモールド内のパウダーが主因であると考えられる。しかし、パウダーと白しみ疵の介在物の間には、SiO₂とAl₂O₃に大きな組成的な差がある。すなわち、パウダー中には約35%のSiO₂が含まれているにもかかわらず、白しみ疵の介在物にはSiO₂が含まれていない。この理由は次のように考えられる。

CaO-SiO₂-Al₂O₃系スラグと溶鉄におけるSiO₂の還元について、熱力学的な考察は、小舞により報告されている⁵⁾。それによれば「アルミキルド鋼 (Al=0.030~0.080 mass%, Si=0.02 mass%) において、スラグ中のSiO₂の活量 (a_{SiO_2}) は

$a_{\text{SiO}_2} \approx 0$ となる。従って、CaO-SiO₂-Al₂O₃系スラグが、アルミキルド鋼中に巻き込まれ、鋼中に介在物として存在する場合には、SiO₂は溶鋼中のAlにより還元され、CaO-Al₂O系介在物になる」と報告されている。

従って、本研究においても「巻き込まれたパウダー中のSiO₂が、鋼中のAlにより還元される」と仮定した。Table 6 に示す組成の溶融パウダー中のSiO₂が、すべて還元されAl₂O₃になると仮定し計算すると、パウダー中のAl₂O₃は約46~50%となり、白しみ疵中の介在物のAl₂O₃組成とほぼ一致する。従って、パウダー中のSiO₂は鋼中のAlにより還元され、Al₂O₃になったと考えられる。次に、白しみ疵の介在物とモールド内の溶融パウダーの組成を比較すると、Na₂Oはパウダー組成から減少し、逆にMgOが増加している。このMgOの起源は、タンディッシュ内の溶鋼に含まれている介在物か、あるいはスカムと考えられる。タンディッシュ内のスカムが、取鍋からの注入流によるたたき込みや、タンディッシュの湯面低下による渦発生により、タンディッシュ内の溶鋼中に巻き込まれ、モールド内の溶鋼に混入する現象は、小舞ら⁵⁾により認められている。しかし、これらの場合は、いずれも連々铸の継目に相当する鋼片において発生する現象であり、白しみ疵の発生状況とは異なるものである。それ故、白しみ疵の介在物は、溶鋼中に巻き込まれたモールド内の溶融パウダーと、タンディッシュからモールド内に浸入してきた溶鋼中に存在する介在物が吸収・合体し、その結果生じた介在物であると推定される。

3.2 白しみ疵の生成機構

白しみ疵の断面にパウダー系介在物が含まれること、およびしみ部にはNaが検出されること等のこれまでの調査結果を基に、白しみ疵の生成機構を推定すると、次のような過程が考えられる。

- ① 連铸工程において、モールド内の溶融パウダーが溶鋼に巻き込まれ、パウダー系介在物が铸片に捕捉される。
- ② 捕捉された介在物は、圧延工程において圧延され、コイル長手方向に伸ばされる。
- ③ 冷延工程において伸ばされた介在物の一部が、鋼板の表面に露出する。
- ④ めっきの工程では、露出した介在物上にスズが付着しにくいため、ブリキ板表面に介在物が露出したままの状態となる。
- ⑤ めっき後の水洗ライン通板時に、水洗液がめっき板表面に露出した介在物内に侵入する。
- ⑥ 侵入水分と介在物中のNaが反応しNaOHを生成する。
- ⑦ 生成したNaOHが介在物からしみ出す。
- ⑧ 介在物からコイル板間にしみ出したNaOHは、隣接するブリキ材の表面(L面、F面)の錫を同時に腐蝕する。
- ⑨ この錫への腐蝕により、ブリキ表面に白斑点状の白しみ疵が形成される。そして、L面とF面のしみ疵が転写の

Table 7. Characteristics of test powder.

Name	Content (mass%)					Basicity (CaO/SiO ₂)	Viscosity at 1300°C (Pa·s)	Melting point (°C)
	Na	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	F			
A	0.5	41.3	8.2	42.1	8.3	1.02	0.52	1253
B	2.2	40.2	7.8	40.9	8.1	1.02	0.45	1203
C	5.3	38.5	7.4	39.3	7.7	1.02	0.40	1148
D	7.6	37.1	7.2	37.8	7.4	1.02	0.31	1115
E	10.1	35.7	6.9	36.4	7.2	1.02	0.21	1035

関係となって発生する。

それ故、同じように表面に露出した介在物でも、介在物中にNaを伴わないAl₂O₃等の脱酸生成物は、白しみ疵にならないと考えられる。

また、Fig. 6 に示す白しみ疵の季節性は、夏期は温度・湿度が高く、NaOHの錫に対する腐食速度が大きいことおよび接触時間が長いことに起因すると考えられる。

3.3 白しみ疵の発生率と鑄造速度との関係

鑄造速度の増加とともに白しみ疵が大幅に増加する現象は、次のように考えられる。

白しみ疵を生成する要因は、ブリキ板に存在したパウダー系介在物が、板の表面に露出することである。従って、介在物の量とともにその介在物の鑄片での位置が大きく影響する。

今村ら³⁾は、「パウダー系介在物の量は、鑄造速度の上昇とともに増加する。その原因は、溶鋼流速の増加に伴い、パウダー溶鋼界面でパウダーの削り込みや渦の発生頻度が増加するためである。」と報告している。また、湾曲型連鑄機における介在物の集積位置と量に関しては、多くの報告^{6,7)}があり、「鑄造速度の増加とともに、介在物の最大集積位置はL面の鑄片表面に近づき、その量も大幅に増加する。」と報告されている。従って、パウダー系介在物は鑄造速度の増加とともに量が増加し、さらに、鑄片の表層部に近い位置に存在することになる。それ故、白しみ疵は鑄造速度に対して敏感であり、高速鑄造材において発生率が高くなると考えられる。

4. 白しみ疵の生成機構の確認試験

白しみ疵の生成機構を推定したが、この生成機構を実機ラインで確認することはむずかしい。そのため、疵の生成機構の再確認と、パウダー中のNaの含有量の影響を調査する目的で、Na成分が異なる種々のパウダーを製作し、実験室での試験を実施した。

4.1 実験方法

4.1.1 供試パウダーの種類

Na含有量を0.5~10mass%の間に5水準変化させたプリメルト型パウダーA~Eを試作した。その組成をTable 7に示す。Naの含有量により化学組成の値は異なるが、Na以外の組成比はほぼ同一にしたものである。

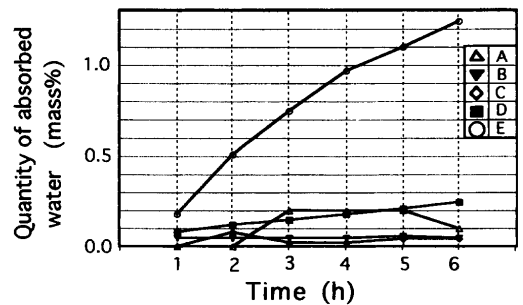


Fig. 13. Transition of quantity of absorbed water in powder.

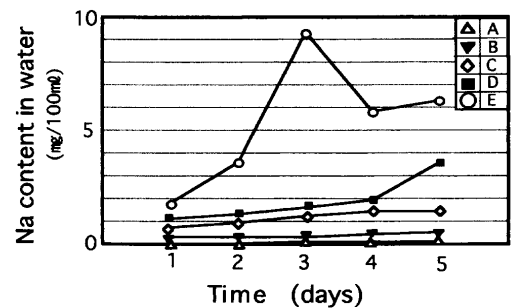


Fig. 14. Transition of Na content in water.

4.1.2 実験方法

(1) 吸水試験

110°Cの乾燥炉に72時間保定し、水分を完全に除去したパウダーを90mg秤量した。この一定量のパウダーを、底部に水の入ったデシケーター内に入れ、20°Cにて保定し、経過時間毎のパウダーの重量を測定し、水分の吸収量を求めた。

(2) パウダー中のNa溶出試験

パウダー1gを100mlの水溶液に添加し、水溶液中のNa溶出量を日ごとに測定した。

(3) ブリキ板表面発錆試験

パウダー15gと3.5mlの蒸留水を混合し、8mmφ×1.5mmの大きさの円筒形状に成形した。このブリケットをブリキ板上にのせ、デシケーター内へ装入し40°Cに保定した。所定時間ごとにブリキ板を取り出し、表面錆(しみ)の観察とパウダー中のSnの濃度を測定した。

4.2 実験結果

4.2.1 吸水試験

パウダーの吸水試験結果をFig.13に示す。Na量が2mass%以下のパウダー(A, B)では、吸水量がきわめて少ないのに対し、Na量が10mass%のパウダー(E)では、時間とともに吸水量が大きく増加した。

4.2.2 Na溶出試験

Fig.14にパウダー中のNaの溶出試験結果を示す。パウダー中のNa量が多くなるとともに、水溶液中に溶出するNa量は増加した。

Table 8. Quantity of Sn in powder.

Powder name		A	B	C	D	E	
Sn (mass%)	Initial	0.07	0.06	0.05	0.05	0.05	
	After	168hr	0.10	0.12	0.16	0.13	3.2
		672hr	0.15	0.18	0.27	0.27	—

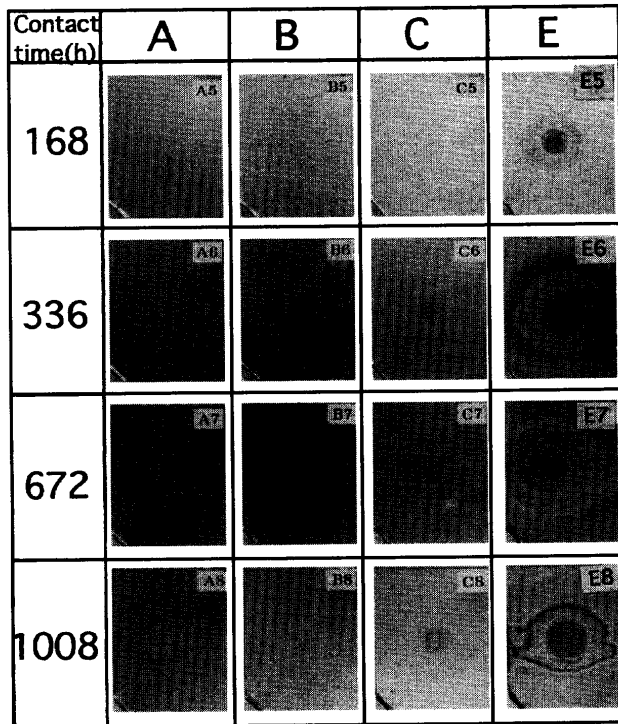


Fig. 15. Changes in appearance of white spot defects in laboratory experiment.

4.2.3 ブリキ板表面発錆試験

パウダーとブリキ板表面を168時間接触させ、パウダー中に拡散したSnの量、およびその表面状態を観察した。パウダー中のSnの分析結果をTable 8、および表面状況写真をFig.15に示す。試料Eでは、ブリキ表面が著しく腐蝕されている。またパウダー中のSnの量も大幅に増加する。これに対し試料A, B, Cではブリキ表面はほとんど腐食されず、パウダー中のSnの量もほとんど増加していない。そのため、これらの試料については、さらに接触時間を延長(336~1008時間)した試験を実施した。その代表例として672時間の結果を、Table 8に合わせて示す。Na量が5.3mass%以下のパウダーでも、ブリキ表面と長時間接触すると、Naの量に応じて、パウダー中のSn量は多くなる。このことから、ブリキ板の腐蝕は、パウダー中のNa量と接触時間に依存して進行すると考えられる。また、Fig.15に示すブリキ表面の状況観察結果は、試料C, Eにはピットを伴うしみ状の模様が観察されるが、試料A, Bにはそれが観察されない。また、試料Cは短時間(168時間以下)ではしみ疵が発生しないが、長時間(336時間)ではそれが発生している。温室実験で白しみ疵の発生率が飽和する

日数は、20日(480時間)以上であることから考えると、白しみ疵が発生しないパウダーのNa成分の上限値は、約2mass%であると推定される。また、この試験において発生したしみ疵は、工場で発生する白しみ疵と外観がよく似ている。この試験により、白しみ疵を実験室で再現出来た。

これまでの吸水試験・Na溶出試験により、白しみ疵の生成機構の各要素事実を確認し、発錆試験では白しみ疵を実験室的に生成した。これらの結果は、工場で発生した白しみ疵の操業解析(パウダーの成分・発錆までの時間等)の結果とよく合致している。従って、これらの試験により、前述の白しみ疵の生成機構を、実験室的に確認したと考えている。

5. 白しみ疵防止対策

これまでの調査・解析により、白しみ疵は「鑄造時に巻き込まれたパウダーが、圧延によりブリキ原板の表面に露出し、ブリキ工程において侵入した水分と、パウダー中のNaが反応しNaOHとなり、錫めっきの表面を腐蝕させ、しみ状の欠陥を呈するものである。」ことがわかった。それ故、白しみ疵を防止するための対策は

- ① 連鑄での鑄造速度を下げ、介在物の量を減少させるとともに、その集積位置を鑄片の厚み方向に深くする。
 - ② パウダー中のNa量を少なくする。
 - ③ パウダーの巻き込みが少ない鑄造方法の開発
 - ④ 巻き込まれにくい特性をもつ連鑄パウダーの開発
- の4点が考えられる。これらの内、①, ③, ④は既に開発が進められているが、②については鑄片の表面疵の問題があり、実用化が遅れていた。しかし、ようやく実用化に成功したので、その結果を別報にて報告する。これらの対策が揃ったことにより、白しみ疵を抑制することが可能となった。

6. 結言

ブリキ材に発生する白しみ疵の金相学的調査、操業実績の解析からその発生機構を考察し、さらに実験室での人工的な確認試験を実施した。その結果をまとめると、

- (1) 白しみ疵は、ブリキ原板の表面に露出した連鑄パウダーを主成分とする介在物が主原因である。
- (2) その発生機構は、介在物中のNaがめっき工程で開口部より侵入した水分と反応し、NaOHを生成し、錫めっき層を腐蝕することにある。
- (3) 白しみ疵を抑制するためには、連鑄パウダー中のNaを低減する事が有効である。

文 献

- 1) O.Tsubakihara, A.Kusano, T.Terada, T.Yamamoto, K.Sirabe and

- W.Ohasi: *Tetsu-to-Hagané*, **71** (1985), 425.
- 2) H.Tanaka, H.Kuwatori and K.Miyamura: *CAMP-ISIJ*, **1** (1988), 1260.
 - 3) A.Imamura, A.Kusano and N.Moritama: *Tetsu-to-Hagané*, **78** (1992), 439.
 - 4) H.Tanaka, R.Nishihara, I.Kitagawa and R.Tsujino: *Tetsu-to-Hagané*, **79** (1993), 1254.
 - 5) T.Komai, K.Miyamura, N.Osaki, A.Kusano, S.Yamada, I.Simazu, N.Sato and T.Yamamoto: *Tetsu-to-Hagané*, **67** (1981), 1152.
 - 6) H.Kumai, T.Hiromoto, H.Matsunaga, T.Ohashi and T.Ono: *Tetsu-to-Hagané*, **60** (1974), 926.
 - 7) M.Asano, Y.Tukaguchi, Y.Hitomi, I.Yamazaki and Y.Koya: *CAMP-ISIJ*, **6** (1993), 288.