

小倉 滋^{*2} 川原田 昭^{*3} 松崎 実^{*4} 北岡 英就^{*5} 大坪 宏^{*6} 川崎 龍夫^{*7}

Production of High Grade Stainless Steels

Shigeru Ogura, Akira Kawaharada, Minoru Matsuzaki, Hidenari Kitaoka, Hiroshi Ohtsubo, Tatsuo Kawasaki

要旨

精錬、鋳造、熱延の全ての工程において高度な製造技術が必要とする特殊ステンレス鋼の製造法について検討し、高品質で経済的な製造技術を確立した。まず、各鋼種の高温における機械的性質について調査し、連続鋳造による製造上の問題点、不純物元素の影響を明らかにした。そして高合金鋼の不純物元素低減に有利な K-BOP, SS-VOD 設備での精錬技術と、鋳片の2次冷却制御技術を組みあわせることによって、全ての鋼種の連続鋳造化を可能とした。さらに鋳片の熱処理、圧延技術の改善により鋳片の組織を制御する技術を開発し、現在では、あらゆるステンレス鋼を安定製造する体制が確立している。

Synopsis:

On the basis of fundamental experiments, optimum condition in steelmaking and continuous casting for the production of high quality stainless steels have been determined. The amounts of impurity contents were decreased by adopting K-BOP and SS-VOD process and the secondary cooling conditions in continuous casting were optimized. With these countermeasures, all kinds of stainless steel have been produced by continuous casting with no problem. For the dualphase stainless steel, hot ductility was remarkably improved by heat treatment of slab soaking. Thus the system for the stable production of all high quality stainless steels has now been established.

1 緒 言

1981年に千葉製鉄所へ精錬から熱間圧延にいたるステンレス鋼の製造部門集約が行われ、5年が経過した。この間に素材供給部門としての製鋼—熱延プロセスは新しい技術の導入により著しい進歩をとげた。なかでも、MF-K-BOP-RH法による精錬技術、予備処理溶銑のステンレス鋼への適用技術、そして高純度フェライト系ステンレス、二相系ステンレスなどの特殊ステンレス鋼製造技術の確立は当社のステンレス製造部門の安定生産の基盤となっている。

特殊ステンレス鋼の製造技術の確立においては、あらゆる鋼種の連続鋳造化を目標とし、すべての基礎となる高温での機械的性質の調査をおこなった。この段階で各鋼種を安定した品質で製造するために必要な成分系を決定し、実機での製造に際して要求される問題点を摘出した。

実機での生産体制確立に際しては、上記の基礎的な研究を軸とし、精錬、連鋳、熱延での個々の工程における技術の向上をはかった。高合金鋼の安定製造のためには、[S], [P], [O], [N], [C]の低減つまり鋼の高純度化技術が必須となるが、当社の経験を生かし強攪拌技術を有効に活用した。また連続鋳造工程では、高温での機械的性質と、2次冷却パターンごとの鋳片温度シミュレーションを活用し鋳込条件を決定した。また鋳造条件の改善においては普通鋼での経験を生かしたモールドパウダーの最適化が有効であった。一方、熱間加工温度域で δ フェライト相を多量に含有する鋼種については健全な鋳片の製造のみならず、熱間圧延時の割れを防止する技

術が重要である。著者らは分塊圧延設備を用いての鋳片の組織改善が熱延時の割れ防止に有効であることを見出し大幅な製品歩止り、品質の向上を達成している。

このように種々の要素技術の蓄積がなされた結果、特殊ステンレス鋼の安定生産が可能となった。本報では、これらの要点を紹介する。

2 ステンレス鋼の製造工程と製造鋼種

2.1 製造工程

ステンレス鋼の精錬、鋳造は千葉製鉄所第一製鋼工場で行い鋳片の組織改善が必要な場合は第3分塊圧延工場の均熱炉および分塊圧延機を用いた。Table 1には主設備の仕様を示す。精錬工程は、達成すべき成分の要求水準やヒートサイズによって、選択されるが、オーステナイト系は主としてMF-K-BOP-RHプロセスを、フェライト、マルテンサイト系は溶銑予備処理-K-BOP-RHプロセスを、高Crフェライト系では強攪拌の可能なSS-VOD設備も利用して精錬を行った。

すべての鋼種は連続鋳造化したが、鋳片の取り扱いには割れ感受性の強弱により異なる。通常の冷却速度ではマルテンサイト変態を生ずる鋼種、および常温では脆弱な鋼種については、鋳片の取り扱いに特別の配慮が必要であり、鋳片の温度管理を行っている。また熱間圧延時に割れを生じやすい鋼種については圧延前の予備加工、熱処理を行っている。

*1 昭和60年4月26日原稿受付

*2 千葉製鉄所製鋼部製鋼技術室

*3 千葉製鉄所管理部厚板鋼管管理室

*4 千葉製鉄所管理部ステンレス管理室

*5 鉄鋼研究所プロセス研究部製鋼研究室主任研究員(掛長)

*6 鉄鋼研究所厚板研究部厚板研究室主任研究員(課長補)

*7 鉄鋼研究所薄板研究部ステンレス鋼研究室主任研究員(課長)

Table 1 Main specifications of steel making shop and slabbing mill

	Specifications
UHP melting furnace	Heat size : 85 t Transformer capacity : 65 MVA Clean-house Inner volume: 5 300 m ³
Hot metal treatment	Torpedo car : 350 t Flux : CaO-Fe ₂ O ₃ -CaF ₂ Injection rate: 350-500 kg/min Flux/gas : 80-130 kg/Nm ³
K-BOP	Heat size : 85 t Process gas: O ₂ , N ₂ , Ar Top blowing lance and sub lance
Ladle refining	RH degasser SS-VOD
Continuous casting	Curved mold slab caster Sumitomo-Concast one strand machine
Soaking pit	Top one way type with variable flame type burner Capacity: 230 t/hole Pit size : 5 400×8 000×5 000 mm
Mill	Universal type H mill: 1 320φ×2 700 mm V mill: 1 050φ×2 400 mm

2.2 製造鋼種

当社ではステンレス鋼の製造工程集約により、オーステナイト系の高合金鋼からマルテンサイト系の 13% Cr 鋼にいたるまで、あら

Table 2 Stainless steel grades cast at Chiba No. 1 caster

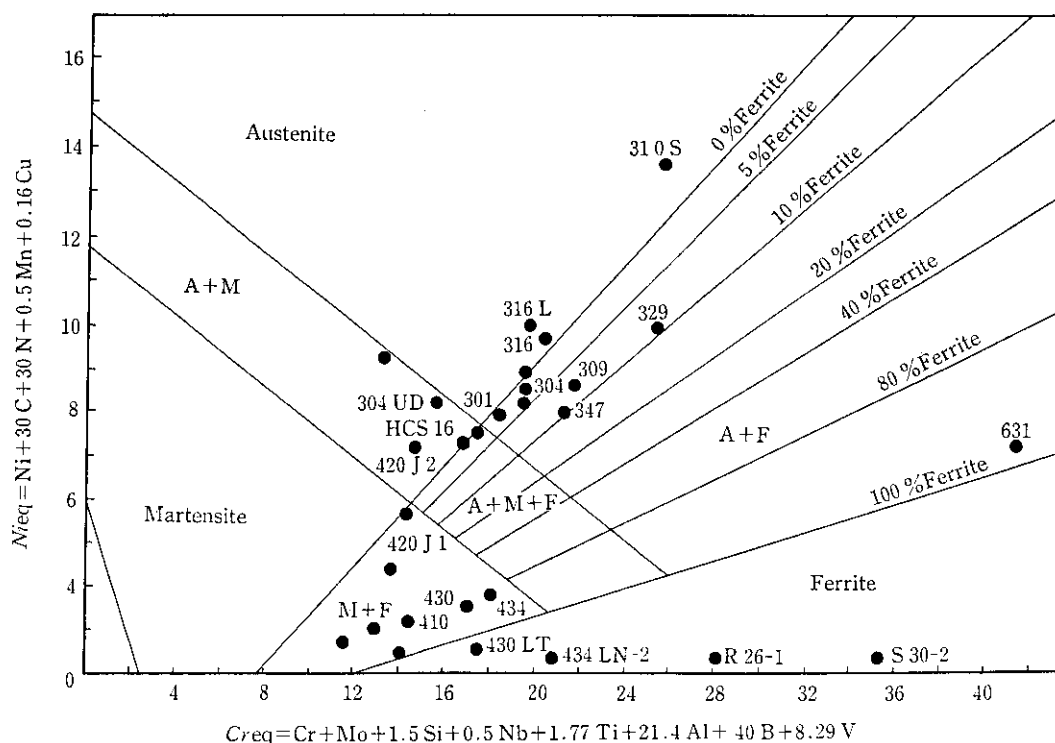
Classification	Steel grade
Ferritic	SUS 430, SUS 434, SUS 444, SUS XM27, SUS 447J ₁
Martensitic	SUS 410, SUS 420J ₁ , SUS 420J ₂ , R 409 SR, SUS 409, R 410 DB, R 410 DH
Austenitic	SUS 304(L), SUS 301(L), SUS 316(L), SUS 317(L), SUS 321, SUS 347, SUS 309S, SUS 310S, KWB 308L, SUS 631, SUS 329J ₁

ゆるステンレス鋼を一括して溶製可能な体制が千葉製鉄所に整った。**Table 2** には代表的な製造鋼種の例を示した。なかでも当社の取鋼精錬技術を有効に利用して高純度化を達成している SUS 447J₁ (極低炭・極低窒素 30Cr-2Mo 鋼) は極めて優れた耐腐食性を有しており、各方面への用途が拡大している。また原子力発電用素材にマグレイ溶接法と併用して用いられる KWB シリーズの二相ステンレス鋼、ソーラーハウス用素材としての R 434 LN-2 などは当社の代表的な特殊ステンレス鋼である。これらの鋼種を組織上から分類した結果を **Fig. 1** に示す。

3 製造技術の確立

3.1 高温における機械的性質

特殊ステンレス鋼の連铸化は、スラブ内質および歩止の向上のために達成すべき重要課題である。また、前述のごとく溶製工程の千葉集約を実施した背景には、既設の連铸機を用いて、これら鋼種の連铸化を行うことにより、大幅なコストダウンを達成する目的があったことは、言うまでもない。

**Fig. 1** Schaeffler diagram

鑄造実績のない鋼種を連鑄化するにあたっては、各鋼種の脆化特性を左右する組成、温度、熱履歴等を明らかにすることがきわめて重要であり、今回さまざまなステンレス鋼の高温での機械的性質を調査した。試験片としては試験溶解炉で所定の成分に調整した材料を用い、インストロン型引張試験機によって引張り試験を行った。試験雰囲気はアルゴンであり温度制御は $\pm 2^{\circ}\text{C}$ の精度である。試験前の加熱温度は 1350°C に設定し、試験温度への冷却速度は 10°C/s とした。調査結果として得た絞り値の例を Fig. 2 に示した。これらの鋼種は、いずれも 1150°C 以下の絞りが著しく小さく、割れ感受性が大きいと予測される。

割れ感受性におよぼす不純物元素の影響については、オーステナイト単相系の SUS 310S での報告例^{2,3)}があり溶鋼中の [P]、[S] の低減が結晶粒界の強化、割れ感受性の軽減につながるとしている。今回の調査では、これらの報告をふまえて、二相系ステンレス鋼である SUS 329、SUS 631 などについても高純度化の効果を調査した。Fig. 3 には SUS 329 における [S] と絞りの関係を示した。S の低減により高温延性は著しく向上する。また極低硫化に加え微量の Ca、REM を添加すると高温延性が改善され、これらの知見に基づいた成分設計により特殊ステンレス鋼の安定鑄造を達成した。

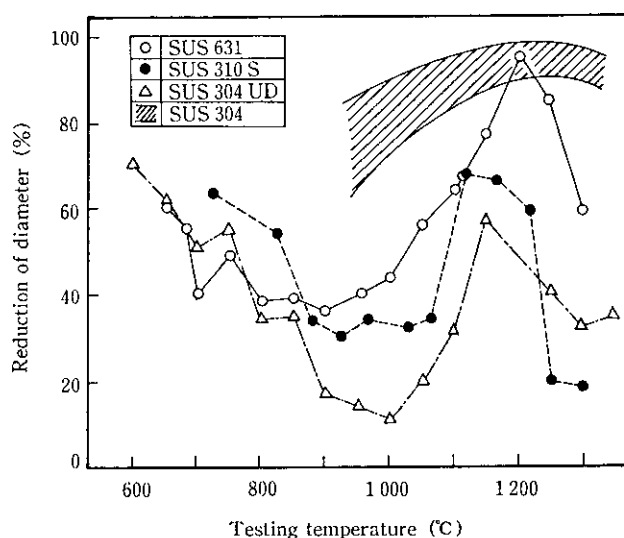


Fig. 2 Hot workability of stainless steel

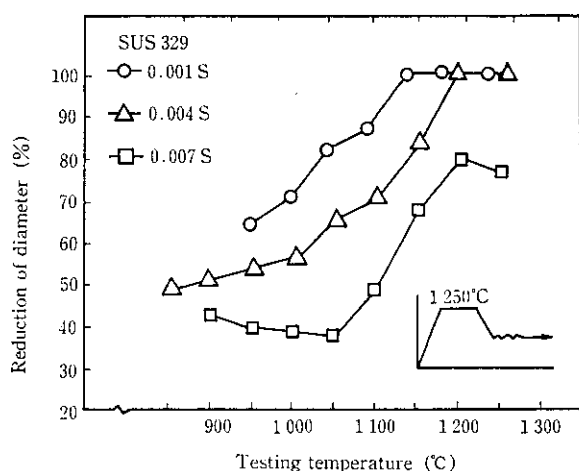


Fig. 3 Effect of S content on hot workability of stainless steel

3.2 実機への適用

3.2.1 精錬技術

ステンレス鋼の精錬は、強撹拌が可能な上底吹き転炉⁴⁾、および取鋼精錬炉としては最大の撹拌力を有する SS-VOD 設備⁵⁾を軸として構成されている。

特殊ステンレス鋼の溶製においても、[S]、[P]、[O]、[N]、[C] など不純物元素の低減を達成するために上記の精錬設備を有効活用している。オーステナイト系、二相系については K-BOP での脱炭能力が、高 Cr フェライト系では SS-VOD での脱炭、脱窒能力が、それぞれ精錬上の重点管理項目である。Fig. 4 にはオーステナイト系ステンレス鋼の低硫仕様材と一般材との実績成分比較を示した。前述のごとく、低硫化は熱間加工性の改善に有効であり、低硫仕様材では 10 ppm 程度の [S] 濃度を達成している。別報⁶⁾での報告のようにシングルslag法で安定した低硫化を達成可能なことが、当社プロセスの優位な点である。

一方、30Cr-2Mo、18Cr-2Mo などの高 Cr フェライト系ステンレス鋼は、優れた耐食性を有し、かつオーステナイト系ステンレス鋼の欠点である応力腐食割れを生じないという特徴をもち、その用途拡大が著しい鋼種であるが、その材質特性を確保するためには侵入型の不純物元素である [C]、[N] を極低値にする必要がある。高 Cr 鋼の脱炭、脱窒に関しては、従来より多くの報告^{4,7,8)}があるが、当社では真空下での強撹拌が可能な SS-VOD により高純度化を達成している。Fig. 5 には、一例として VOD 処理中の脱炭挙動を

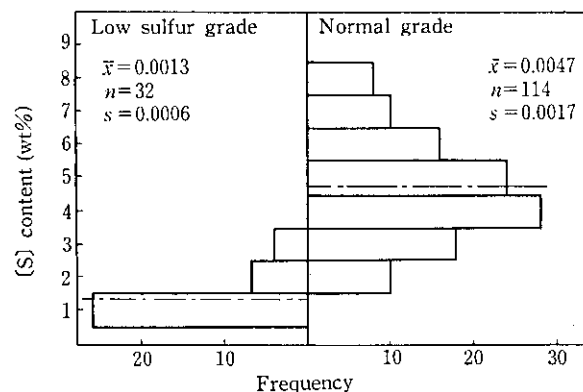


Fig. 4 Comparison of [S] content between low sulfur steel and normal grade steel

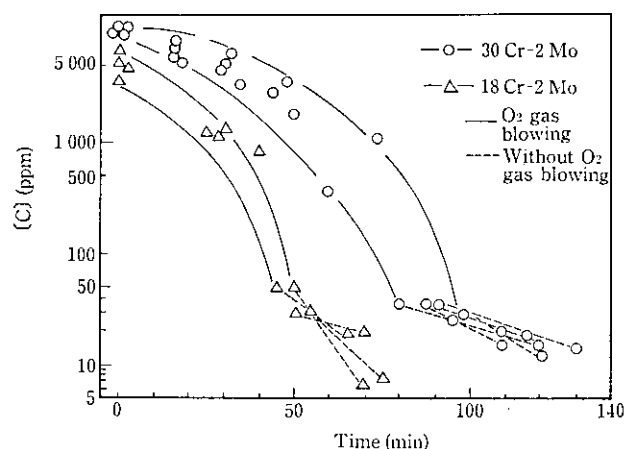


Fig. 5 Decarburization by SS-VOD

示した。また精錬の安定化には、前述の強攪拌処理のみならず下記の4点が重要である。

- (1) 脱炭，脱窒を促進させるための，Cr 濃度に応じた溶鋼温度制御
- (2) 精錬中の組成変化を考慮したスラグ性状制御
- (3) 処理中のエアリーク量低減
- (4) 高温，長時間処理用耐火物の採用

3.2.2 連続鋳造技術

連続鋳造によって SUS 310S や SUS 631 などの特殊ステンレス鋼を製造する場合に解決すべき問題点は、鋳片の表面割れや、内部割れなどのスラブ欠陥の発生防止である。

鋳片の表面割れは、鋳型内で発生する縦割れと、2次冷却帯あるいは矯正域で発生する横割れ、コーナー割れなどに分類できる。鋳型内で発生する割れは、鋳型内冷却条件およびモールドフラックスの物性に大きく依存することが知られており、一方、2次冷却帯あるいは矯正点において生ずる割れは、鋳片の冷却が比較的進行した時点で発生し、特定の温度領域において生ずる鋳片の脆化によると考えられている。このため、鋳型冷却条件、モールドフラックス物性、鋳型振動条件の適正化および、矯正点付近での鋳片温度制御が重要となる。

鋳片の内部割れは、固液共存層を起点として発生し、固相線以下

の特定の脆化温度領域で拡大すると考えられている。その原因は鋳片の冷却過程での熱応力やロール間でのパルジング等による外部応力が、シェール強度を上まわるためであり、2次冷却条件の適正化により発生を防止することができる。このように、連続鋳造の拡大に際しては、基礎的な高温物性をふまえたうえでの鋳造条件の決定が必要である。

Fig. 6 には鋳片の割れ防止のための2次冷却パターン決定に際しての考え方を示した。まず2次冷却のゾーン別水量密度を変化させ鋳片の表面温度推移を推定する。しかる後に、先に研究室の実験で求めた各温度での高温物性の測定値をあてはめ、連続機内での脆化状況の推移を求める。割れの発生は鋳片表面温度が、特定の脆化温度領域にある時に矯正がなされるため起こると考えられるので、この脆化温度域を外した矯正が可能になるよう2次冷却時のゾーン別水量密度を変化させ、繰り返し計算により最適解を求める。一方鋳片表面温度を脆化温度域の高温側で矯正する場合には、逆にロール間パルジングによる内部割れが生じやすいので、これを防止しつつ、しかも脆化温度領域を外した矯正が可能なるよう、2次冷却のパターンを修正してゆく。

Fig. 7 には上記の過程で求めたスラブ表面温度の推移を、Fig. 8 には連続機内各位置における脆化性の指標としての断面収縮率の推移を示した。case I は 9%Ni 鋼の連鋳時に採用しているパターン、case II は SUS 304 のパターンにて計算した表面温度推移である。case I では、case II に比較して上部2次冷却帯における絞り値が高く、割れ防止に有効であるが、ロール間パルジング量は case II の約3倍ほど大きいと推定され、内部割れ発生点からは不利である。一方、矯正点近傍での絞り値を比較すると、case II が case I

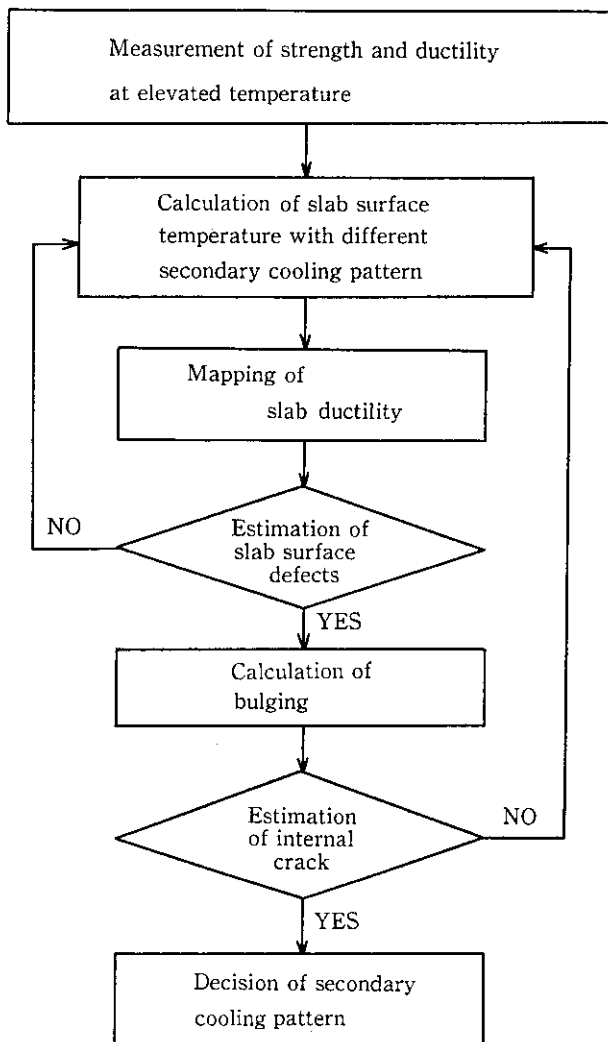


Fig. 6 Flow chart for the determination of slab secondary cooling pattern

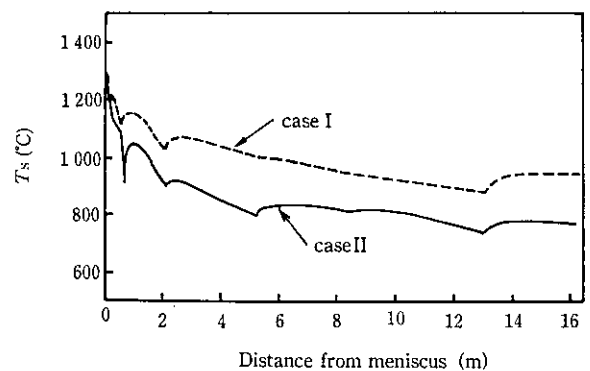


Fig. 7 Variation of surface temperature T_s of the slab during strand casting⁹⁾

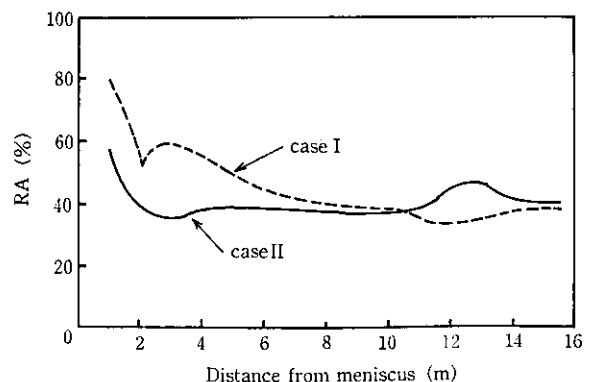


Fig. 8 Variation of reduction of area at the slab surface during strand casting⁹⁾

より高く表面割れ防止に有効であると考えられる。以上の結果をもとに、弱冷、頭部弱冷下部強冷などの各種パターンを、各鋼種の特性によって使いわけることにより、割れのない健全な鋳片の製造が実現した。

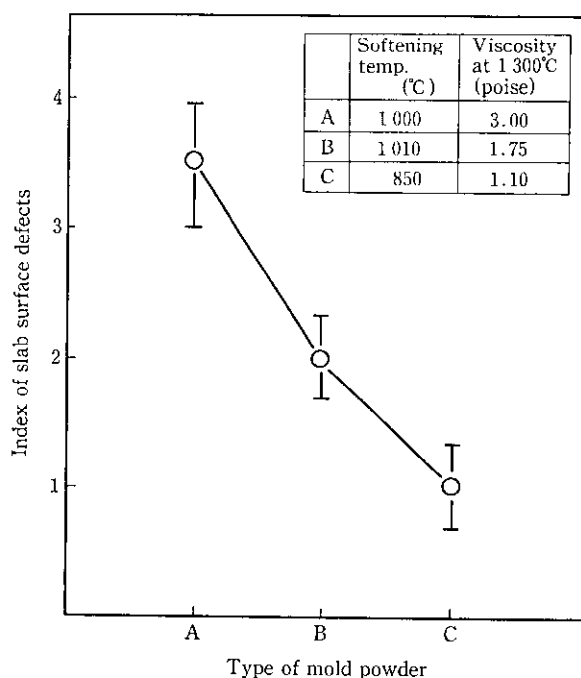


Fig. 9 Effect of mold powder on the occurrence of slab surface defects

一方、特殊ステンレス鋼の連铸化においては、各鋼種に適したモールドパウダーの選定が重要である。なかでも Al, Ti などの活性元素を多量に含有する鋼種の鋳造においては鋳造中のモールドフラックス組成変化も考慮した選択が必須となる。SUS 631 は Al を 1% 以上含有する析出硬化型ステンレス鋼であるが、本鋼種の連続鋳造時には、鋳込時間の経過にともなうフラックスの固化現象が生ずる。これは、モールドフラックス中の SiO_2 が溶鋼中の Al により還元されることによるフラックス側での Al_2O_3 富化、および、これにともなう SiO_2 減少による塩基度の増加が主原因と推定される。

フラックスの固化現象は鋳型-鋳片間の潤滑機能を低下させるばかりか、鋳型内凝固現象に大きく影響をおよぼし、表面縦割れの発生、ブレークアウト発生の原因となりかねない。フラックス固化現象の防止対策としては、鋳造中の組成変化を考慮したうえでの低溶融点化、低塩基度の確保などの諸物性選択が考えられる。

Fig. 9には従来パウダーと新しく開発したパウダーの鋳片表面欠陥指数を示す。従来パウダーに比較して低塩基度、低粘性および低軟化点化した新パウダーでは、表面欠陥指数が著しく低下し、スラブ品質の向上、歩留の向上が達成された。

このように 2 次冷却パターンの最適化、パウダーの溶融特性適正化によって、特殊ステンレス鋼の連続鋳造が工程化された。

3.2.3 熱間圧延技術

特殊ステンレス鋼の熱間圧延においても解決しておかなければならない下記の問題点がある。

- (1) 変形抵抗が大きく変形能が悪い。
- (2) 熱間圧延時に耳割れ、面割れが発生する。

特に、二相系のステンレス鋼は熱間圧延時に変形抵抗の異なるオ

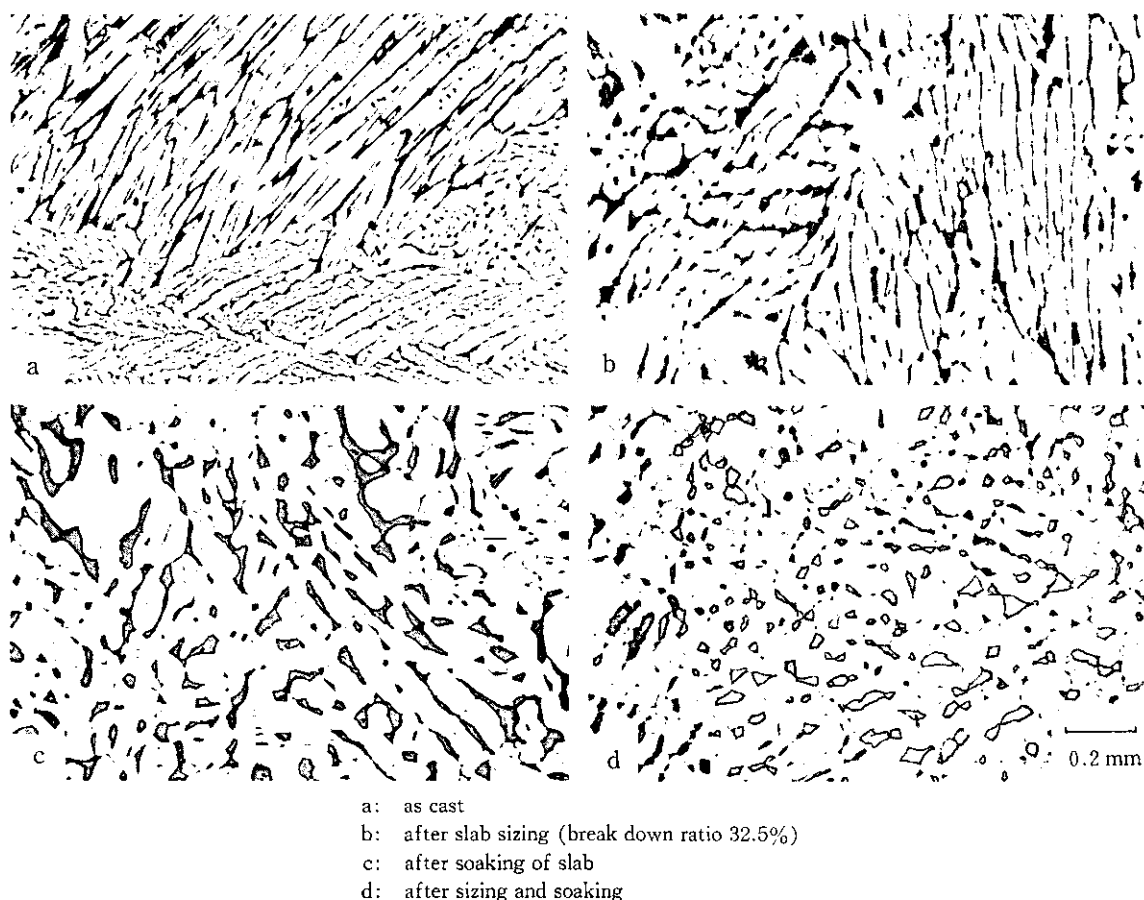


Photo 1 Microstructure of stainless steel containing δ -ferrite phase

◇	As cast	→ 1 250°C × 1.5 h
◆	Soaking	→ "
○	Slab sizing	→ "
●	Slab sizing and soaking	→ "

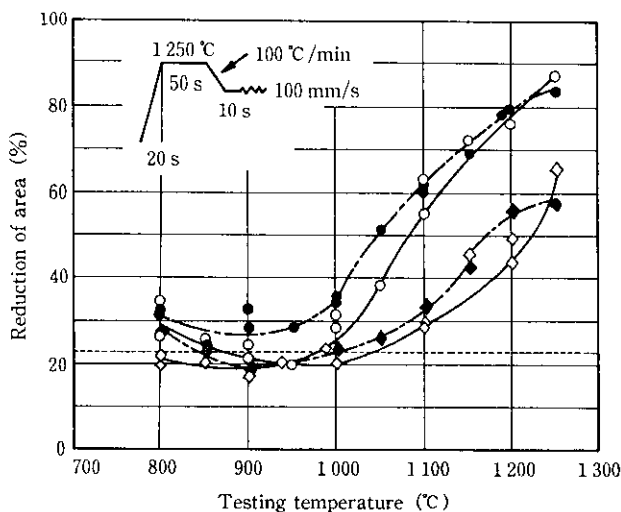


Fig. 10 Effect of slab sizing and slab soaking on the hot ductility of stainless steel containing δ ferrite phase

ーステナイト相と δ フェライト相が混在しているので、圧延中にこの界面に強い応力が生ずる。この界面に働く応力に粒界の強度が耐えられなくなると、粒界に微小割れが生じ、それらが連結して大きな割れになる。

このような機構による割れ発生を抑止するために分塊サイジングあるいは分塊サイジングとスラブソーキング処理との結合によって組織改善を行っている。例えば、Photo 1 にその組織変化を示す。鋳造したスラブでは再加熱後も δ フェライト相はまだ長く伸びているが、分塊サイジングおよびソーキング処理を行ったものは δ フェライト相の一部が分断されている。しかし、その程度はまだ不完全

で、ソーキング処理、分塊サイジングをともに行うことにより粒状で均一分散した組織となる。

熱間加工性の改善効果は組織調査のみでも十分推察できるが、各熱間加工温度領域におけるグリーブル試験を実施した。その結果を Fig. 10 に示す。通常、直径減少率が 23% 以上あれば熱間圧延時の割れ発生がほとんどないことを経験的に把握しており、この条件を満足するのは分塊サイジングによる熱間での予加工を行った後スラブソーキング処理した材料のみである。

このように δ フェライトの形状調整により、粒界における割れの発生伝播を阻止することが可能となり変形能を向上させ熱間圧延時の割れ発生を防止することができる。

以上の方法は、 δ フェライトを多く含有する材料により効果的であるが、前記の Table 2 に示した対象鋼種の熱間圧延に際し、

- (1) 鋳造スラブを熱間圧延する。
- (2) 分塊サイジング等による予加工を行って熱間圧延する。
- (3) ソーキング処理を行って熱間圧延する。
- (4) 予加工とソーキング処理を行って熱間圧延する。

というプロセスを鋼種に合わせて選択することにより健全なホットコイルの製造が可能となり、歩留と品質が向上するとともに、割れ発生に起因するロールチャンスの規制がなくなり生産性も向上している。

4 結 言

高純度フェライト系ステンレス鋼、二相系ステンレス鋼など、当社における特殊ステンレス鋼の製造について、要点となる技術述べた。安定して特殊ステンレス鋼を製造するために、基礎的な高温物性の調査、高純度鋼精錬技術の開発、連続鋳造における冷却方法の改善、熱処理、分塊サイジングの採用を実施した。これらの技術は一般ステンレス鋼の品質改善にも応用され、当社のステンレス鋼の品質改善にも大きく貢献している。今後、ステンレス鋼以外の高合金鋼を製造していくうえでも、これらの技術は有効であると確信している。

参 考 文 献

- 1) 北岡英就, 木下勝雄, 江見俊彦: 川崎製鉄技報, 12 (1980) 3, 93-100
- 2) 山田桂三, 渡辺十四雄, 阿部孝悦, 福田和郎: 鉄と鋼, 67 (1981) 8, 1363-1369
- 3) T. Kuwano, N. Shigematsu, F. Hoshi, and H. Ogiwara: "Metalurgical Problems Encountered in the continuous Casting of Stainless Steels", 4th I.I.S.C., London, May (1982)
- 4) 大谷尚史, 柴田 勝, 朝穂隆一, 浜田俊二, 矢治源平, 加藤嘉英: 川崎製鉄技報, 15 (1983) 2, 21-27
- 5) H. Kaito, T. Ohtani, S. Iwaoka, S. Yano, M. Oguchi, A. Ejima: "Production of Super Ferritic Stainless Steels by S.S.-VOD process", 3rd I.I.S.C., Chicago, (1978)
- 6) 田岡啓造, 野村 寛, 駒村宏一, 江本寛治, 数土文夫, 藤井徹也: 川崎製鉄技報, 17 (1985) 3, 202-210
- 7) 中西恭二, 大井 浩, 住田則夫, 鈴木 宰: 鉄と鋼, 59 (1973) 12, 1523-1539
- 8) 小口征男, 垣内博之, 鈴木 宰, 江見俊彦, 村井 高, 宮崎重紀, 岩岡昭二, 矢野修也: 川崎製鉄技報, 12 (1980) 4, 1-10
- 9) K. Kinoshita, Y. Yoshii, H. Kitaoka, A. Kawaharada, K. Nishikawa, and O. Tanigawa: *Journal of Metals*, 36 (1984) 3, 38-43