

SUS316系ステンレス鋼における溶鋼精錬方法が casting安定性に及ぼす影響

Relationship between Refining Procedure and Castability of SUS316 Stainless Steel Manufacturing

木村 優佑^{*1} 島村 祐太^{*2} 吉岡 孝宜^{*3} 松井 隆助^{*4} 河村 崇紀^{*5} 山田 宗平^{*6}

KIMURA Yusuke, SHIMAMURA Yuta, YOSHIOKA Takanori, MATSUI Ryusuke, KAWAMURA Takanori, YAMADA Sohei

Synopsis: This study investigates the relationship between molten steel refining methods and castability in SUS316 austenitic stainless steel, focusing particularly on nozzle clogging phenomena observed during continuous casting. Recent demands for higher reliability and consistent quality in stainless steel products have increased the importance of integrated process control from refining to casting. In SUS316 production, differences in refining conditions—especially sulfur content (high-S vs. low-S)—were found to have significant influence on casting behavior.

Sliding nozzle (SN) trends in continuous casting operation showed that low-S SUS316 tends to exhibit progressive nozzle clogging, whereas high-S steel maintains stable SN trends. Analyses of nozzle accretion and tundish inclusions showed that clogging is primarily caused by $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ (MA) solid inclusions, with $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (CMAS) liquid inclusions playing a minor role. Although low-S steel contained fewer inclusions overall, MA-type inclusions were present, and their solid state at casting temperature ($\sim 1500^\circ\text{C}$) promoted accretion on nozzle walls.

Thermodynamic calculations indicated that MA inclusions form during refining due to the reductive dissolution of Al and Mg from refractory or slag, particularly under the low oxygen activity conditions required to promote desulfurization in low-S steel. In contrast, high-S steel employs refining conditions that suppress desulfurization, resulting in lower Al and Mg dissolution and preventing MA formation.

These findings demonstrate that casting instability in low-S SUS316 is driven not by inclusion quantity but by inclusion type, specifically solid MA inclusions. Adjusting refining practices to control MA formation has subsequently improved castability and product quality, providing a technological foundation for stable production of high-value stainless steels.

1. はじめに

エネルギー分野、化学プラント、医療機器など高度化・多様化する各種用途において、ステンレス鋼材には従来以上に高い信頼性と安定した品質水準が求められており、耐食性、加工性、表面品質といった必要特性を引き出すためには、溶鋼精錬から casting工程に至るまでの一貫した品質制御技術が重要な役割を担っている。当社では、電気炉-二次精錬-造塊/連続 castingという製鋼プロセスを対象に、多

様なステンレス鋼種の安定生産と高品質化の技術開発に取り組んできた。その中で連続 casting工程における操業安定性は、生産性のみならず、鋼材表面・内部品質の確保や、その後工程での加工性・歩留に直結する重要な技術に位置づけられる¹⁾。 casting中のトラブル低減と安定操業の実現は、高付加価値材料を安定的に製造する上で不可欠な要素である。

これまでは炭素鋼や低合金鋼を中心に、溶鋼組成や介在物制御の観点に基づく casting安定化技術が数多く検討されて

*1 技術企画管理部 高合金鋼グループ

*2 研究・開発センター プロセス開発室 製鋼グループ

*3 技術企画管理部 製鋼グループ長 Ph.D.

*4 製鋼部 製鋼課長

*5 製鋼部 casting課長

*6 製鋼部 ゼネラルマネージャー

きた²⁾。その一方で、Ni、Cr、Moなどの合金元素を多く含むステンレス鋼では、精錬条件や成分値の違いが casting 挙動に及ぼす影響について、必ずしも十分に整理されているとは言えない状況にあった。特に、当社の主要製品の一つであるSUS316鋼においては、成分設計や精錬条件が異なる中で、 casting 安定性が変化する事例が確認されていた。これらは単なる操業上の問題にとどまらず、高品質・高機能材料の安定製造という観点から、体系的に理解・整理すべき重要課題であると位置付けられる。

本報では、SUS316系ステンレス鋼（表1）を対象とし、溶鋼精錬方法の違いが casting 時の挙動、特にタンディッシュにおけるノズル開度悪化挙動に及ぼす影響について詳細に調査した結果を報告する。本研究は、溶鋼中介在物の組成および生成挙動に着目し、精錬条件と casting 安定性との関係を明らかにすることで、高品質・高付加価値SUS316系ステンレス鋼の安定製造に資する知見を整理することを目的とした。

2. 当社のステンレス鋼の製造プロセス

2.1 設備概要

当社第二製鋼工場では、電気炉→RHOB（RH oxygen blowing）→LF→CCの工程にてステンレス鋼のブルームを製造している（図1）。タンディッシュからモールドへの溶鋼注入量は、タンディッシュ下部の浸漬ノズル上部に取り付けられたスライディングノズル（SN）の開度によって制御している（図2）。

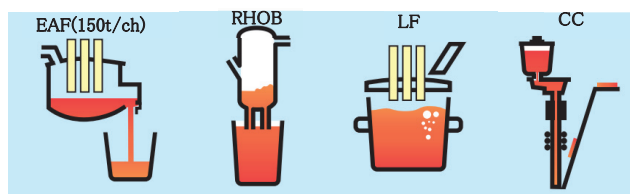


図1 SUS316 製鋼工程フロー

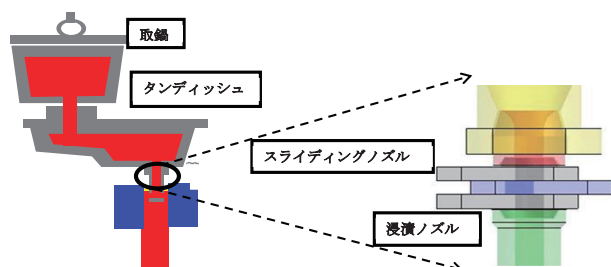


図2 タンディッシュのSN 模式図

2.2 RHOBによる脱炭

RHOBはRHの真空装置を利用して溶鋼の脱炭を行う工程である。RHOB時における脱炭挙動の模式例を図3に示す。脱炭初期～中期では真空槽内にて環流させた溶鋼表面に酸素を吹き付けて脱炭を行い（式（1））、所定のC濃度まで下がったのちに酸素吹精を止め真空度を高めることで脱炭を更に進行させる（式（2））。目標のC濃度到達にて脱炭を完了し、FeSiを投入して脱酸する。この後、LFにて成分・温度調整を実施してCCへと送る。



3. SUS316系ステンレス鋼のノズル開度挙動に対する化学成分の影響

SUS316系ステンレス鋼シリーズ casting 中のSN開度トレンドを図4に示す。図から読み取れるように、SUS316系ステンレス鋼のなかでもSN開度が安定しているチャージと開度が悪化しているチャージがあることがわかる。開度が悪化したチャージでは、 casting 中にノズル内壁で付着物が形成し、粗大化することで、溶鋼流量が制限されたと推察された。また、溶鋼成分とSNの開度との対応を見ると、高SのSUS316系ステンレス鋼では casting 中のノズル開度は安定している一方で、低SのSUS316系ステンレス鋼では casting 進行と共にSN開度が徐々に悪化する傾向が認められた。

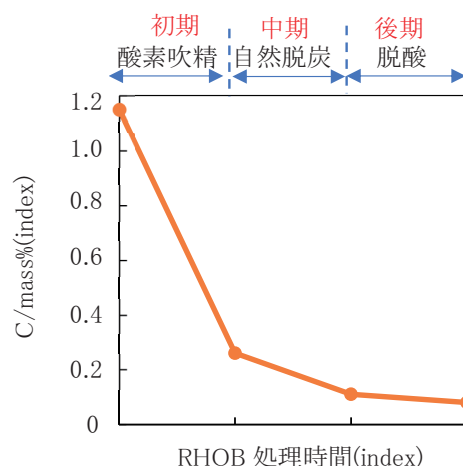


図3 RHOB 時の脱炭推移

表1 SUS316系ステンレス鋼化学成分値（JIS G4303）

合金	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo
SUS316	≤ 0.08	≤ 1.00	≤ 2.00	≤ 0.045	≤ 0.030	10.00 ~ 14.00	16.00 ~ 18.00	2.00 ~ 3.00
SUS316L	≤ 0.030	≤ 1.00	≤ 2.00	≤ 0.045	≤ 0.030	12.00 ~ 15.00	16.00 ~ 18.00	2.00 ~ 3.00

(mass%)

4. SUS316系ステンレス鋼のノズル開度悪化要因の調査

一般的に、ノズル内面の付着物はタンディッシュ内溶鋼中の介在物と対応しており、開度悪化には溶鋼中介在物の固液状態や存在頻度が関係していることが知られている³⁾。また前述のように、ノズル開度挙動にはS量の影響が認められていた。以上のことに着目し、高Sおよび低SのSUS316系ステンレス鋼（高S:0.5Si-0.025S-10Ni-16Cr-2Mo、低S:0.6Si-0.001S-12Ni-17Cr-2Mo）を対象鋼とし、以下の調査を実施した。

- ①CC終了後のノズル付着物を採取し、付着物の組成を調査
- ②高S鋼および低S鋼のタンディッシュ内溶鋼を採取し、自動粒子解析により介在物組成を調査
- ③タンディッシュ内溶鋼のtotal-O値および鋼中介在物の存在頻度を調査
- ④SUS316系ステンレス鋼の化学成分の違いと casting 安定性の関係を調査

4.1 SUS316系ステンレス鋼のノズル付着物調査

連続 casting において高S鋼および低S鋼のSUS316系ステンレス鋼を casting した後のSNプレートを取り出し、溶鋼流路部に形成されていた付着物の組成を分析した（図5）。付着物は主に2相で構成されており、CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂（CMAS）およびMgO-Al₂O₃（MA）であった。また、付着物中にはCaS等の硫化物は認められず、ノズル開度悪化は上記の酸化物によって生じたことを確認した。

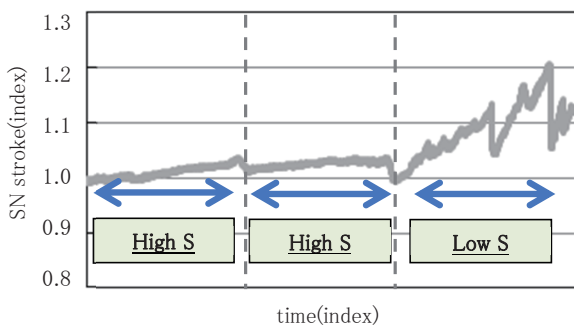


図4 SN開度トレンド

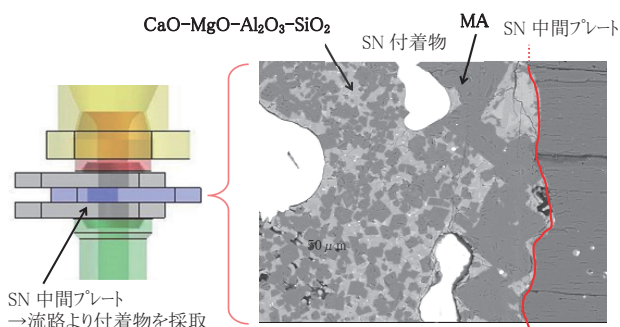


図5 SUS316シリーズ SN付着物（COMPO像）

4.2 タンディッシュ内溶鋼中の介在物調査結果

高Sおよび低SのSUS316系ステンレス鋼のタンディッシュ内より溶鋼を採取し、介在物組成調査を実施した。鋼中介在物調査に用いた自動粒子解析では、走査面積を約100mm²とし、2μm以上の介在物の組成をCaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂系にプロットした（mol%にて計算）。介在物組成の調査結果を図6に示す。高S鋼の介在物はCMAS組成（図6青○）で構成されている一方で、低S鋼ではCMAS組成に加え、MA組成の介在物が検出されるという違いが確認された（図6緑○）。

次に、両鋼種におけるタンディッシュ内溶鋼中介在物の存在頻度を調査すべく、total-O分析を行ったところ、低S鋼のtotal-O値は高S鋼よりも低かった（図7）。ここで、total-Oはinsol-Oとsol-Oの和であり、厳密にはノズル開度悪化はinsol-Oが高いほど生じやすいと考えられる⁴⁾。そこで、insol-Oの指標として高S/低S各SUS316系ステンレス鋼でのタンディッシュ内溶鋼中の介在物検出個数を比較したところ、T.Oと同様に低S鋼の方が検出個数は少なかった（図8）。

4.3 SUS316系ステンレス鋼のノズル開度悪化要因の解明

ノズル開度悪化に関するこれまでの報告より、固体介在物はノズルに付着して開度悪化に作用する一方、液体介在

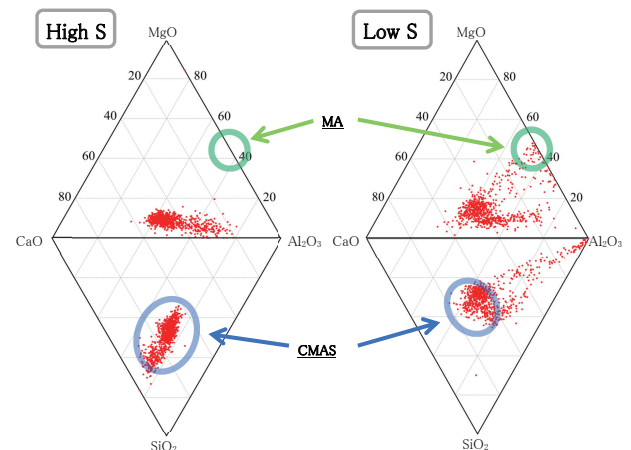


図6 タンディッシュ内溶鋼中の介在物調査結果

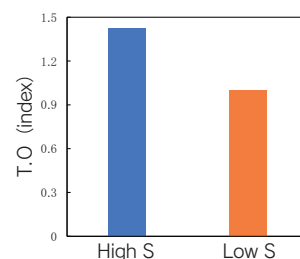


図7 タンディッシュ内溶鋼中のT.O値

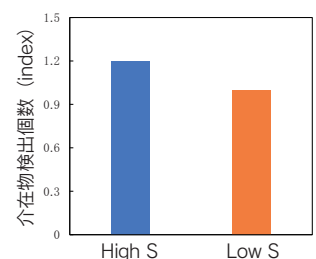


図8 タンディッシュ内溶鋼中の介在物検出頻度のT.O値

物はノズルに付着し難く、開度悪化に作用し難いとされている⁵⁾。前述した通り、低S鋼は高S鋼に比べて介在物の存在頻度が低いにも関わらず casting 安定性が低い傾向があった。また、低S鋼でのタンディッシュ中の介在物組成構成とノズル付着物の組成は一致していることが確認された。以上のことを踏まえ、SUS316系ステンレス鋼のノズル開度悪化には介在物の存在頻度ではなく組成が作用していると考え、MA及びCMAS組成に着目してSUS316系ステンレス鋼のノズル開度悪化の要因について考察した。

SUS316系ステンレス鋼の casting 温度である約1500℃にて、溶鋼中でCMAS介在物は液体状態、MA介在物は固体状態で存在している。そのうち、固体MA介在物の生成機構については、スラグ型介在物からの晶出もしくは溶鋼中[Al]、[Mg]、[O]の反応による生成が報告されている⁶⁾。そこで、SUS316系ステンレス鋼でのノズル開度悪化に影響していたMAの溶鋼精錬- casting 時での生成機構を確認すべく、図5に示した付着物について精錬～ casting 温度域での平衡相をFactSage8.1にて計算した。その結果、溶鋼精錬- casting 温度範囲にてMA相の割合にほとんど変化は見られなかった(図9)。このことから、ノズル付着物に認められたMAは温度低下によって晶出したのではなく、溶鋼精錬中に存在していたことを確認できた。また、図6に示したように、低S鋼のタンディッシュ内溶鋼中ではMA介在物の検出頻度はCMAS介在物と比べて著しく低かったが、図5および図9に示した通り、付着物中にはMA相が多く認められた。このことから、従来の知見通り、固体MA介在物の高い付着性が当該鋼種でのノズル開度悪化に大きく作用していると考えられた。

次に、固液状態の異なるMA介在物とCMAS介在物による casting 中のノズル付着機構について考察を行った。 casting 温度でCMAS介在物は液体であるため、 casting 中におけるノズル壁面への付着性は低く、開度悪化に作用し難い(図10-a)。一方、 casting 温度で固体のMAは casting 中にノズル/溶鋼界面に付着、堆積する(図10-b)。このことによ

て付着物が形成し、プレート内面の平滑性が失われて溶鋼対流が停滞し、MA介在物とともに溶鋼やCMAS介在物も取り込まれたと推察される(図10-c)。このメカニズムにより、SUS316系ステンレス鋼ではMA、CMASおよび地金によってノズル付着物が形成したと考えられた。

以上より、SUS316系ステンレス鋼のノズル開度悪化にはMA介在物が大きく作用していると考えられた。次章にてMA介在物の生成要因について考察を行った内容を述べる。

5. SUS316系ステンレス鋼の溶鋼精錬方法とMA生成要因

SUS316系ステンレス鋼は低S及び高SどちらもSi脱酸を実施している。製鋼工程において、精錬進行に伴い、溶鋼と取鋼耐火物との反応やスラグとの反応(式(3)、(4))等によってAl、Mgが溶鋼へと溶出する⁷⁻⁹⁾。このAlおよびMgの溶出に起因して、溶鋼中にMA介在物が生成されると考えられる¹⁰⁾。LF精錬時の耐火物、スラグのメタルとの反応模式図を図11に示す。



前述した調査結果より、低SのSUS316鋼にのみMA介在物が検出され、高SのSUS316系ステンレス鋼では検出されなかった。そこで、両鋼種でのMA介在物の生成頻度が異なる要因を明確にすべく、溶鋼精錬方法の観点から考察を行った。

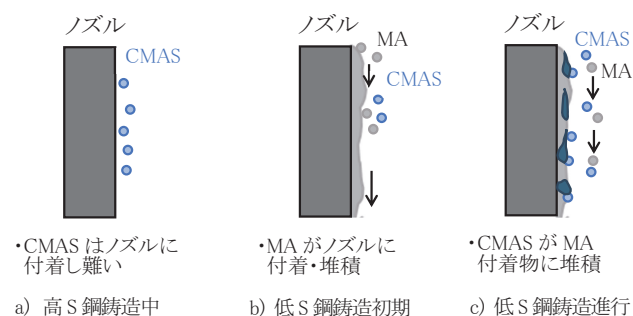


図10 ノズル耐火物と介在物の付着模式図

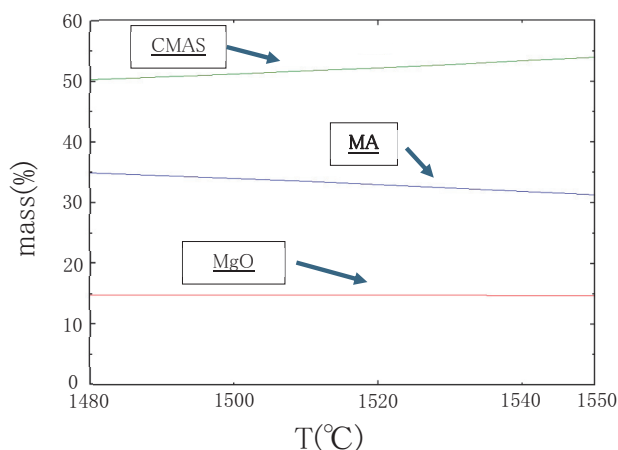


図9 ノズル閉塞物組成における酸化物平衡計算結果

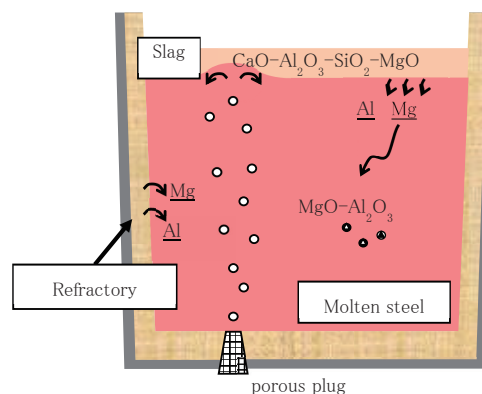


図11 LF精錬の模式図

5.1 高S/低SのSUS316系ステンレス鋼における精錬方法

高Sおよび低SのSUS316系ステンレス鋼では、S濃度の違いによって溶鋼精錬方法が異なっている。LF精錬中にて、溶鋼の脱硫はスラグ中のCaOと溶鋼Sとが反応することにより進行する（式（5））。



高S鋼ではこの式（5）の反応を停滞させる操業、つまり、スラグ塩基度（ $\% \text{CaO} / \% \text{SiO}_2$ ）を低く制御し、溶鋼中の酸素活量を高く維持して脱硫反応を抑制することで溶鋼中にSを歩留らせている。一方で、低S鋼は式（5）の反応を積極的に行うため、スラグの塩基度を高く制御し、溶鋼酸素活量を抑制している（図12）。このことに起因して、低S鋼では溶鋼中にAl、Mgが溶出し易い操業となっていると考えられた。

5.2 MA生成頻度に及ぼす溶鋼精錬要因の考察

MAの主成分である溶鋼中Al、Mg濃度に着目してSUS316系ステンレス溶鋼中での酸化物安定相を計算した。計算結果を図13に示す。高S鋼はAl、Mg濃度が低く、安定相は液体酸化物領域にプロットされ、一方で低S鋼では液体酸化物とMA相が安定な領域にプロットされた。この結果は前述の介在物組成調査結果と対応した。従って、SN付着物に認められたMA相は、低SのSUS316系ステンレス鋼では溶鋼中にて熱力学的に安定な相であることが確認された。

以上の結果より、低S鋼においてMA介在物が生成するのは、高S鋼と異なり脱硫を促進する操業を行うため、Al、Mgが溶出しやすい溶鋼精錬になっていることが要因であると考えられた。

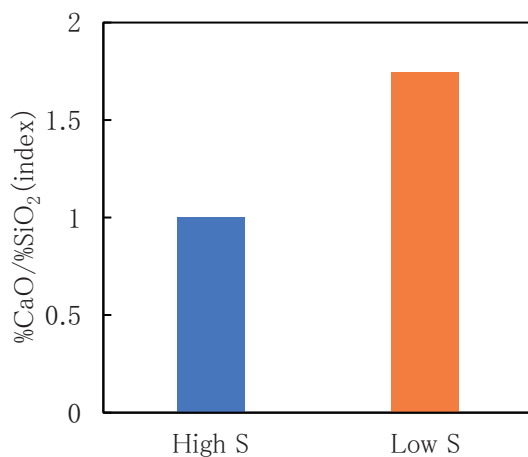


図12 LF最終時のスラグ塩基度（ $\% \text{CaO} / \% \text{SiO}_2$ ）

6. 結論

SUS316系ステンレス鋼シリーズのSN開度悪化事例にて、ノズル付着物及びタンディッシュ内溶鋼中の介在物組成構成の調査を行うことで、溶鋼精錬方法が鑄造安定性に及ぼす影響について以下の知見を得た。

- 1) SUS316系ステンレス鋼シリーズの鑄造安定性には化学成分の影響が存在し、低S鋼にて鑄造安定性が低下する傾向が確認された。
- 2) SUS316系ステンレス鋼のノズル付着物はMA及びCMASで構成されており、鑄造安定性が低かった低S鋼のタンディッシュ内溶鋼中における介在物組成構成は付着物と一致していた。鑄込み温度約1500℃にてCMASは液体で存在し、MAは固体で存在しており、ノズル開度悪化挙動にはMA介在物が大きく作用していると考えられた。
- 3) MAの主成分である、Al、Mgに着目し、SUS316鋼の成分にて酸化物安定相を計算したところ、Al、Mg濃度の上昇によってMAが酸化物安定相となることが確認された。低S鋼は高S鋼と異なり、脱硫を促進させるために酸素活量を低く制御しており、溶鋼中にAl、Mgが溶出して固体MA介在物が生成し、このことが鑄造安定性の低下に作用していると考えられた。

本研究で得られた知見を踏まえ、対策を講ずることにより現在では低SのSUS316系ステンレス鋼においても、高い鑄造安定性と品質の両立を実現している。

本成果は、高品質・高付加価値SUS316系ステンレス鋼の安定製造を支える材料設計およびプロセス制御技術の具体的な指針を示す基盤技術として、当社製品の品質信頼性向上および安定製造に寄与している。

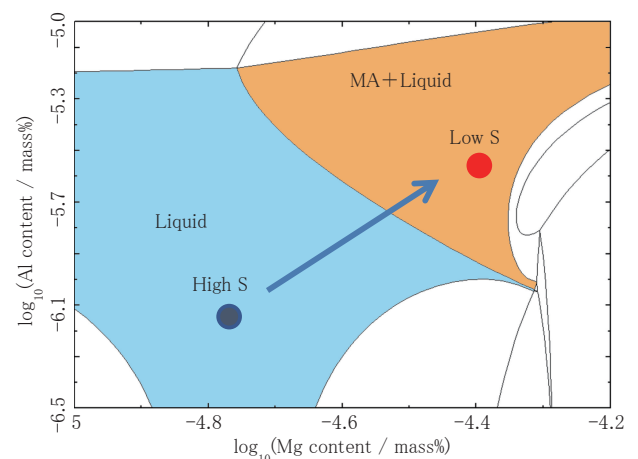


図13 SUS316系ステンレス鋼の酸化物安定相計算結果

参考文献

- 1) J.H.Park and H.Todoroki: ISIJ Int., 50 (2010) , 1333.
- 2) D.Janke, Z.MA, P. Valentin and A. Heinen: ISIJ Int., 40 (2000) , 31.
- 3) 稲田 爽一, 轟 秀和: 第182・183回西山記念技術講座, 日本鉄鋼協会編, 東京, (2004) , 227.
- 4) 日野 光元: 第182・183回西山記念技術講座, 日本鉄鋼協会編, 東京, (2004) , 1.
- 5) Hidekazu Todoroki, Fumiaki Kiriara, Yuichi Kanbe and Yoshiharu Miyazaki: Tetsu-to-Hagané, 100 (2014) , 539.
- 6) 江原靖弘, 横山誠二, 川上正博: 鉄と鋼, 93 (2007) , 208.
- 7) P.Shen, L.Zhang, H.Zhou, Y.Ren and Y.Wang: Ceram. Int., 43 (2017) , 7674.
- 8) T.Nishi and K.Shinme: Tetsu-to-Hagané, 84 (1998) , 837 (in Japanese) .
- 9) G.Okuyama, K.Yamaguchi, S.Takeuchi and K.-i. Sorimachi: ISIJ Int., 40 (2000) , 121.
- 10) 松野英寿, 菊池良輝, 河合良彦: 日本学術振興会製鋼第19委員会 介在物小委員会 第1回研究会資料, (1990) .

■著者



木村 優佑



島村 祐太



吉岡 孝宜



松井 隆助



河村 崇紀



山田 宗平