

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6228524号
(P6228524)

(45) 発行日 平成29年11月8日 (2017. 11. 8)

(24) 登録日 平成29年10月20日 (2017. 10. 20)

(51) Int. Cl.

F I

B 2 2 D 11/106 (2006. 01)
B 2 2 D 11/00 (2006. 01)
B 2 2 D 11/108 (2006. 01)
C 2 1 C 7/00 (2006. 01)
C 2 1 C 7/04 (2006. 01)

B 2 2 D 11/106 A
 B 2 2 D 11/00 B
 B 2 2 D 11/108 A
 C 2 1 C 7/00 H
 C 2 1 C 7/04 C

請求項の数 5 (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2014-192187 (P2014-192187)
 (22) 出願日 平成26年9月22日 (2014. 9. 22)
 (65) 公開番号 特開2015-85387 (P2015-85387A)
 (43) 公開日 平成27年5月7日 (2015. 5. 7)
 審査請求日 平成29年8月15日 (2017. 8. 15)
 (31) 優先権主張番号 特願2013-200834 (P2013-200834)
 (32) 優先日 平成25年9月27日 (2013. 9. 27)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 714003416
 日新製鋼株式会社
 東京都千代田区丸の内三丁目4番1号
 (74) 代理人 100110423
 弁理士 曾我 道治
 (74) 代理人 100111648
 弁理士 梶並 順
 (74) 代理人 100147500
 弁理士 田口 雅啓
 (74) 代理人 100166235
 弁理士 大井 一郎
 (74) 代理人 100179914
 弁理士 光永 和宏

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 連続鋳造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

取鍋内のアルミニウム脱酸が行われた熔融金属をタンディッシュ内に注入し、前記タンディッシュ内の前記熔融金属を鋳型に連続注入して金属片を鋳造する連続鋳造方法において、

前記取鍋内の前記熔融金属を前記タンディッシュ内に注入するための注入ノズルとして、前記タンディッシュ内に延びるロングノズルを前記取鍋に設けるロングノズル設置ステップと、

前記ロングノズルの注出口を前記タンディッシュ内に注入された前記熔融金属に浸漬させつつ、前記ロングノズルを通じて前記タンディッシュ内に前記熔融金属を注入すると共に、前記タンディッシュ内の前記熔融金属を前記鋳型に注入する鋳造ステップと、

前記タンディッシュ内の前記熔融金属の表面を覆うようにタンディッシュパウダーを散布する散布ステップと、

前記タンディッシュパウダーを散布した前記熔融金属の周囲にシールガスとして窒素ガスを供給するシールガス供給ステップと、

前記タンディッシュ内に貯留されている状態以外の状態の前記熔融金属にカルシウム含有物を添加する添加ステップとを含む連続鋳造方法。

【請求項 2】

前記熔融金属はチタンを成分として含有する請求項 1 に記載の連続鋳造方法。

【請求項 3】

前記カルシウム含有物を、前記溶融金属の鑄造前の工程である精錬工程で添加する請求項 1 または 2 に記載の連続鑄造方法。

【請求項 4】

前記カルシウム含有物は、前記タンディッシュから前記鑄型に前記溶融金属を注入するためのノズルの内壁面に含まれる請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の連続鑄造方法。

【請求項 5】

前記タンディッシュパウダーを散布する前では、シールガスとしてアルゴンガスを前記タンディッシュ内の前記溶融金属の周囲に供給する請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の連続鑄造方法。

10

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

この発明は、連続鑄造方法に関する。

【背景技術】**【0002】**

金属の一種であるステンレス鋼の製造工程では、電気炉で原料を溶解して溶銑が生成され、生成された溶銑は、転炉、真空脱ガス装置でステンレス鋼の特性を低下させる炭素を除去する脱炭処理等を含む精錬が行われて溶鋼とされ、その後、溶鋼が連続鑄造されることによって凝固して板状のスラブ等を形成する。なお、精錬工程では、溶鋼の最終的な成分の調整が行われる。

20

【0003】

連続鑄造工程では、溶鋼は、取鍋からタンディッシュに注がれ、さらに、タンディッシュから連続鑄造用の鑄型の中に注がれて鑄造される。このとき、最終的な成分調整後の溶鋼が、大気中の窒素又は酸素と反応して窒素の含有量を増大させること又は酸化されるのを防ぐために、タンディッシュ内における取鍋から鑄型に至る溶鋼の周囲には、溶鋼表面を大気から遮断するシールガスが供給される。

例えば、特許文献 1 には、シールガスとしてアルゴンガスを使用する連鑄（連続鑄造）スラブの製造方法が記載されている。

【先行技術文献】

30

【特許文献】**【0004】****【特許文献 1】特開平 4 - 2 8 4 9 4 5 号公報****【発明の概要】****【発明が解決しようとする課題】****【0005】**

特許文献 1 の製造方法のように、シールガスとしてアルゴンガスを使用すると、溶鋼内に取り込まれたアルゴンガスが気泡として残り、連鑄スラブの表面及びその近傍において、アルゴンガスによる気泡欠陥、つまり表面欠陥が生じやすい。そして、連鑄スラブに表面欠陥が生じると、所要の品質を確保するために表面を削り取る必要があり、コストが増大するという問題がある。このため、本発明者は、不活性ガスとして、溶鋼内で気泡として残存しにくい窒素をシールガスとして使用し、さらに、窒素の溶鋼への溶け込みを防ぐために溶鋼表面にパウダー層を形成して窒素と溶鋼とを遮断する技術を開発した。

40

【0006】

また、ステンレス鋼には、酸化しやすいチタン等を成分として含む鋼種がある。このような鋼種のステンレス鋼の精錬工程では、脱炭素用に吹精される酸素とチタンとの反応を防ぐために、酸素とさらに反応しやすいアルミニウムを添加して溶鋼中の酸素を除去するアルミニウム脱酸が行われる。アルミニウムは、酸素と反応してアルミナとなることによって、溶鋼中の酸素を取り除く。しかしながら、アルミナの融点は 2 0 2 0 と高いため、溶鋼中のアルミナは、溶鋼の温度が低下する鑄造工程で析出し、例えばタンディッシュ

50

から鑄型へのノズルの内壁に付着・堆積して閉塞させることがある。このため、本発明者は、タンディッシュ内の溶鋼にCa含有物を添加して、アルミナをより低融点のアルミン酸カルシウムに変化させてノズルの閉塞を防止する対策をとってきた。

【0007】

しかしながら、タンディッシュ内においてCa含有物を添加する際にシールガスである窒素が溶鋼中に混入し、混入した窒素が溶鋼中の成分と接触して反応することで生成される生成物が、スラブの表面近傍に介在物として析出して表面欠陥を生じさせるという問題が生じた。

【0008】

この発明はこのような問題点を解決するためになされたものであり、アルミニウム脱酸が行われた溶鋼（溶融金属）の鑄造時におけるタンディッシュから鑄型へのノズルの閉塞を防止しつつ、溶鋼を鑄造したスラブ（金属片）における表面欠陥の低減を図る連続鑄造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

上記の課題を解決するために、この発明に係る連続鑄造方法は、取鍋内のアルミニウム脱酸が行われた溶融金属をタンディッシュ内に注入し、タンディッシュ内の溶融金属を鑄型に連続注入して金属片を鑄造する連続鑄造方法において、取鍋内の溶融金属をタンディッシュ内に注入するための注入ノズルとして、タンディッシュ内に延びるロングノズルを取鍋に設けるロングノズル設置ステップと、ロングノズルの注出口をタンディッシュ内に注入された溶融金属に浸漬させつつ、ロングノズルを通じてタンディッシュ内に溶融金属を注入すると共に、タンディッシュ内の溶融金属を鑄型に注入する鑄造ステップと、タンディッシュ内の溶融金属の表面を覆うようにタンディッシュパウダーを散布する散布ステップと、タンディッシュパウダーを散布した溶融金属の周囲にシールガスとして窒素ガスを供給するシールガス供給ステップと、タンディッシュ内に貯留されている状態以外の状態の溶融金属にカルシウム含有物を添加する添加ステップとを含む。

【0010】

溶融金属はチタンを成分として含有してもよい。

カルシウム含有物を、溶融金属の鑄造前の工程である精錬工程で添加してもよい。

カルシウム含有物は、タンディッシュから鑄型に溶融金属を注入するためのノズルの内壁面に含まれてもよい。

タンディッシュパウダーを散布する前では、シールガスとしてアルゴンガスをタンディッシュ内の溶融金属の周囲に供給してもよい。

【発明の効果】

【0011】

この発明に係る連続鑄造方法によれば、アルミニウム脱酸が行われた溶融金属の鑄造時におけるタンディッシュから鑄型へのノズルの閉塞を防止しつつ、溶融金属を鑄造した金属片における表面欠陥を低減することが可能になる。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】ステンレス鋼の製造工程における二次精錬工程及び鑄造工程を示す模式図である。

【図2】この発明の実施の形態1に係る連続鑄造方法で用いる連続鑄造装置の構成を示す模式図である。

【図3】連続鑄造時における図2のタンディッシュの状態を示す模式図である。

【図4】この発明の実施の形態2に係る連続鑄造方法で用いる連続鑄造装置の構成を示す模式図である。

【図5】実施例1～5での連続鑄造時におけるタンディッシュの浸漬ノズルでの析出物の堆積状況を比較した図である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 3 】

実施の形態 1 .

以下、この発明の実施の形態 1 に係る連続鋳造方法について添付図面に基づいて説明する。なお、以下の実施の形態では、二次精錬工程でアルミニウム脱酸を必要とするステンレス鋼の 1 つであるチタン (T i) を成分として含有するステンレス鋼の連続鋳造方法について説明する。

【 0 0 1 4 】

まず、ステンレス鋼の製造は、溶解工程、一次精錬工程、二次精錬工程、及び鋳造工程がこの順で実施されて行われる。

溶解工程では、ステンレス製鋼用の原料となるスクラップ及び合金などが電気炉で溶解されて溶銑が生成され、生成された溶銑は転炉に注銑される。さらに、一次精錬工程では、転炉内の溶銑に酸素を吹精することによって含有されている炭素を除去する粗脱炭処理が行われ、それによりステンレス溶鋼と酸化物及び不純物を含むスラグとが生成する。また、一次精錬工程では、ステンレス溶鋼の成分が分析され、目的とする成分に近づけるために合金を投入する成分の粗調整も実施される。さらに、一次精錬工程で生成したステンレス溶鋼は、取鍋に出鋼されて二次精錬工程に移される。

【 0 0 1 5 】

図 1 を参照すると、二次精錬工程では、ステンレス溶鋼 1 は、取鍋 2 と共に真空酸素脱炭装置 (真空脱ガス装置、 V O D と呼ばれ、以下、 V O D と称す) 1 0 内に入れられ、仕上げ脱炭処理、最終的な脱硫、酸素・窒素・水素などの脱ガス処理、及び介在物の除去等がなされる。そして、ステンレス溶鋼 1 が上述の処理を受けることによって、製品としての目的の特性を有するステンレス溶鋼が生成する。なお、二次精錬工程では、ステンレス溶鋼 1 の成分が分析され、目的とする成分にさらに近づけるために合金を投入する、成分の最終的な調整も実施される。ここで、ステンレス溶鋼 1 は、熔融金属を構成している。

【 0 0 1 6 】

V O D 1 0 は、内部に取鍋 2 を入れることができる真空槽 1 1 を有している。取鍋 2 には、一次精錬工程において酸化物等の不純物を含むスラグが除去された後のステンレス溶鋼 1 が入れられている。真空槽 1 1 は、内部の空気を外部に排出するための排気管 1 1 a を有しており、排気管 1 1 a は図示しない真空ポンプ及び蒸気エジェクターに接続されるように構成されている。

また、 V O D 1 0 は、真空槽 1 1 の外部から内部に延び且つ真空槽 1 1 内で取鍋 2 の上部からステンレス溶鋼 1 に酸素を吹精するように構成された酸素ガスランス 1 2 を有している。ステンレス溶鋼 1 では、含有炭素は、吹精される酸素と反応して一酸化炭素に酸化されることによって除去される。そして、真空槽 1 1 内を減圧することによって、含有炭素の上記反応が促進される。

【 0 0 1 7 】

さらに、 V O D 1 0 は、取鍋 2 の底部からステンレス溶鋼 1 に攪拌用のアルゴン (A r) ガスを送るためのアルゴンガスランス 1 3 と、上方から取鍋 2 内のステンレス溶鋼 1 に合金を投入するための合金ホッパ 1 4 とを、真空槽 1 1 に有している。

真空槽 1 1 内のステンレス溶鋼 1 には、酸素と反応しやすい T i が成分として添加される。このため、 T i を添加する前に、ステンレス溶鋼 1 に含有される未反応の酸素を除去するために、脱酸剤 (脱酸素剤) として、 T i よりも酸素との反応性が高いアルミニウム (A l) 含有合金が、合金ホッパ 1 4 から添加されるように構成されている。 A l 含有合金中の A l は、酸素と反応してアルミナ (A l ₂ O ₃) となり、 A l ₂ O ₃ の多くは、 A r ガスによる攪拌によって凝集してスラグ内に吸収される。なお、ステンレス溶鋼 1 に含有する窒素及び水素は、真空槽 1 1 内を減圧することによってステンレス溶鋼 1 から除去される。

【 0 0 1 8 】

鋳造工程では、取鍋 2 が真空槽 1 1 から取り出されて連続鋳造装置 (C C) 1 0 0 にセ

10

20

30

40

50

ットされる。取鍋 2 内のステンレス溶鋼 1 は、連続鑄造装置 100 に注ぎ込まれ、さらに連続鑄造装置 100 が備える鑄型 105 によって、例えば金属片としてスラブ状のステンレス鋼片 1c に鑄造される。鑄造されたステンレス鋼片 1c は、次の図示しない圧延工程において、熱間圧延又は冷間圧延され熱間圧延鋼帯又は冷間圧延鋼帯とされる。

【0019】

さらに、連続鑄造装置 (CC) 100 の構成の詳細を説明する。

図 2 を参照すると、連続鑄造装置 100 は、取鍋 2 から送られるステンレス溶鋼 1 を一時的に貯留しつつ鑄型 105 に送るための容器であるタンディッシュ 101 を有している。タンディッシュ 101 は、上部が開放した本体 101b と、本体 101b の開放した上部を閉鎖し外部と遮断する上蓋 101c と、本体 101b の底部から延びる浸漬ノズル 101d とを有している。そして、タンディッシュ 101 では、本体 101b 及び上蓋 101c によってこれらの内部に閉鎖された内部空間 101a が形成される。浸漬ノズル 101d は、入口 101e で本体 101b の底部から内部空間 101a 内に開口している。

10

【0020】

また、取鍋 2 は、タンディッシュ 101 の上方にセットされ、取鍋 2 の底部には、上蓋 101c を貫通して内部空間 101a 内に延びる注入ノズルとしてのロングノズル 3 が接続されている。そして、ロングノズル 3 の下方先端の注出口 3a が、内部空間 101a で開口している。また、ロングノズル 3 と上蓋 101c との間は、シールされ気密性が保たれている。

【0021】

20

上蓋 101c には、複数のガス供給ノズル 102 が設けられている。ガス供給ノズル 102 は、図示しないガスの供給源に接続されており、内部空間 101a 内に上方から下方に向かって所定のガスを送出する。また、ロングノズル 3 は、この所定のガスがその内部に供給されるように構成されている。

【0022】

さらに、上蓋 101c には、内部空間 101a 内に上方から下方に向かってタンディッシュパウダー (以下、TD パウダーと呼ぶ) 5 を送出手するためのパウダノズル 103 が設けられている。パウダノズル 103 は、図示しない TD パウダー供給源に接続されている。なお、TD パウダー 5 は、合成スラグ剤等からなり、ステンレス溶鋼 1 の表面を覆うことによって、ステンレス溶鋼 1 の表面の酸化防止作用、ステンレス溶鋼 1 の保温作用、ステンレス溶鋼 1 の介在物を溶解吸収する作用等を、ステンレス溶鋼 1 に対して奏する。

30

【0023】

また、浸漬ノズル 101d の上方には、上下方向に移動可能な棒状のストッパ 104 が設けられており、ストッパ 104 は、上蓋 101c を貫通してタンディッシュ 101 の内部空間 101a から外部にわたって延在している。

ストッパ 104 は、下方に移動することによってその先端で浸漬ノズル 101d の入口 101e を閉鎖することができる他、入口 101e を閉鎖した状態から上方に引き上げられることによって、引き上げ量に応じて入口 101e の開口面積を調節し、タンディッシュ 101 内のステンレス溶鋼 1 を浸漬ノズル 101d 内に流入させると共に流入量を制御することができるように構成されている。また、ストッパ 104 と上蓋 101c との間は、シールされ気密性が保たれている。

40

【0024】

また、タンディッシュ 101 の底部から外部に突出する浸漬ノズル 101d の先端 101f は、下方の鑄型 105 の貫通穴 105a 内に延在し、その側方で開口している。

貫通穴 105a は、矩形断面を有し上下に鑄型 105 を貫通している。貫通穴 105a は、その内壁面が図示しない一次冷却機構によって水冷されるように構成され、内部のステンレス溶鋼 1 を冷却して凝固させ所定の断面の鑄片 1b を形成する。

さらに、鑄型 105 の貫通穴 105a の下方には、鑄型 105 によって形成された鑄片 1b を下方に引き出して移送するためのロール 106 が間隔をあけて複数設けられている。また、ロール 106 の間には、鑄片 1b に対して散水して冷却するための図示しない二

50

次冷却機構が設けられている。

【 0 0 2 5 】

次に、本実施の形態 1 に係る連続鑄造方法による連続鑄造装置 1 0 0 及びその周辺の動作を説明する。

図 1 及び図 2 をあわせて参照すると、一次精錬後、転炉から取鍋 2 に移されたステンレス溶鋼 1 は、取鍋 2 に入れられた状態で V O D 1 0 の真空槽 1 1 内に設置される。

【 0 0 2 6 】

真空槽 1 1 内では、取鍋 2 内のステンレス溶鋼 1 は、アルゴンガスランス 1 3 から供給される A r ガスによって攪拌を受けると共に、排気管 1 1 a に接続された真空ポンプ及び蒸気エジェクターの作用によって減圧作用を受ける。減圧作用によって、ステンレス溶鋼 1 は、含有する窒素及び水素を放出してその含有量を低下させる。さらに、ステンレス溶鋼 1 は、酸素ガスランス 1 2 から酸素が吹精されることによって、含有する炭素を酸素と反応させてその含有量を低下させる。また、酸素との反応性が高い T i が成分として添加されるステンレス溶鋼 1 には、合金ホッパ 1 4 から、T i よりも酸素との反応性が高い脱酸剤としての A l 含有合金が添加され、A l 含有合金がステンレス溶鋼 1 を脱酸した後に T i が添加される。また、ステンレス溶鋼 1 の成分を構成する成分調整用の合金等も添加される。A l 含有合金中の A l は、ステンレス溶鋼 1 中の酸素と反応してアルミナ ($A l_2 O_3$) となり、 $A l_2 O_3$ の多くはスラグ中に吸収され、一部がステンレス溶鋼 1 中に残る。このステンレス溶鋼 1 中の $A l_2 O_3$ は、前述のとおりタンディッシュ 1 0 1 から鑄型 1 0 5 への浸漬ノズル 1 0 1 d の内壁に付着して閉塞させるため、 $A l_2 O_3$ をより低融点のアルミン酸カルシウムに変化させて浸漬ノズル 1 0 1 d の閉塞を防止することを目的に、フェロシリコンタイプの合金であるフェロシリカルシウム (F e S i C a) 合金及び金属カルシウムの少なくとも 1 つがステンレス溶鋼 1 に添加される。また、ステンレス溶鋼 1 には、硫黄の含有量を低下させるために脱硫も実施される。

ここで、F e S i C a 合金及び金属カルシウムは、カルシウム含有物を構成している。

【 0 0 2 7 】

上述のような不純物の除去及び成分調整が完了した (つまり二次精錬が完了した) ステンレス溶鋼 1 は、取鍋 2 と共に真空槽 1 1 から連続鑄造装置 1 0 0 に移される。

図 2 及び図 3 をあわせて参照すると、取鍋 2 は、タンディッシュ 1 0 1 の上方に設置される。さらに、取鍋 2 の底部にはロングノズル 3 が取り付けられ、ロングノズル 3 における注出口 3 a を有する先端がタンディッシュ 1 0 1 の内部空間 1 0 1 a に延びている。このとき、ストッパ 1 0 4 は、浸漬ノズル 1 0 1 d の入口 1 0 1 e を閉鎖している。

【 0 0 2 8 】

次に、ガス供給ノズル 1 0 2 からタンディッシュ 1 0 1 の内部空間 1 0 1 a 内に、シールガス 4 として不活性ガスである A r ガス 4 a が噴射されると共に、ロングノズル 3 の内部にも A r ガス 4 a が供給される。これによって、タンディッシュ 1 0 1 の内部空間 1 0 1 a 及びロングノズル 3 内に存在していた不純物を含む空気が、タンディッシュ 1 0 1 の外部に押し出され、内部空間 1 0 1 a 及びロングノズル 3 内は A r ガス 4 a で満たされる。つまり、取鍋 2 からタンディッシュ 1 0 1 の内部空間 1 0 1 a が、A r ガス 4 a で満たされる。

【 0 0 2 9 】

その後、取鍋 2 に設けられた図示しないバルブが開放され、取鍋 2 内のステンレス溶鋼 1 が、重力の作用によってロングノズル 3 内を流下し、タンディッシュ 1 0 1 の内部空間 1 0 1 a 内に流入する。つまり、タンディッシュ 1 0 1 内は、図 3 の工程 A に示す状態となる。

このとき、流入したステンレス溶鋼 1 は、内部空間 1 0 1 a に充満する A r ガス 4 a によって周囲がシールされ空気と接触しないため、空気中に含まれ且つステンレス溶鋼 1 への溶解性を有する窒素 (N_2) のステンレス溶鋼 1 への溶け込みによる N_2 成分の増加が抑制される。これにより、窒素成分 (N) とステンレス溶鋼 1 に成分として含有される T i とが接触して反応することによる T i N の生成が抑えられる。なお、T i N は、クラス

10

20

30

40

50

ター化してステンレス溶鋼 1 中で大型介在物（例えば、 $230\mu\text{m}$ の径程度）として存在するようになる。しかしながら、TiN による大型介在物の発生が抑えられるため、冷却されて固化したステンレス溶鋼 1 内において、TiN が大型介在物として析出することが抑えられる。

【0030】

また、タンディッシュ 101 内では、ロングノズル 3 の注出口 3a から流下するステンレス溶鋼 1 が溜まっているステンレス溶鋼 1 の表面 1a をたたき込むことによって、少量であるが Ar ガス 4a がステンレス溶鋼 1 に巻き込まれて混入する。しかしながら、Ar ガス 4a は、ステンレス溶鋼 1 と反応を起こしたりしない。

【0031】

そして、タンディッシュ 101 内では、次々に流入するステンレス溶鋼 1 によって、その表面 1a が上昇する。上昇する表面 1a がロングノズル 3 の注出口 3a の近傍となると、注出口 3a から流下するステンレス溶鋼 1 による表面 1a のたたき込みが小さくなり周囲の気体の巻き込み量も少なくなるため、パウダノズル 103 からステンレス溶鋼 1 の表面 1a に向かって、TD パウダー 5 が散布される。TD パウダー 5 は、表面 1a 上の全体を覆うように散布される。

【0032】

TD パウダー 5 の散布後、ガス供給ノズル 102 からは、Ar ガス 4a に換えて、不活性ガスである窒素 (N_2) ガス 4b が噴射される。これにより、タンディッシュ 101 の内部空間 101a 内では、Ar ガス 4a が外部に押し出され、TD パウダー 5 とタンディッシュ 101 の上蓋 101c との間の領域が、 N_2 ガス 4b で満たされる。

【0033】

このとき、ステンレス溶鋼 1 の表面 1a 上に層状に堆積した TD パウダー 5 が、ステンレス溶鋼 1 の表面 1a と N_2 ガス 4b との接触を遮断し、 N_2 ガス 4b のステンレス溶鋼 1 への溶け込みを防ぐ。これにより、ステンレス溶鋼 1 に成分として含有される Ti と窒素成分 (N) との接触が抑制されて TiN の生成が抑制されるため、ステンレス溶鋼 1 中における TiN による大型介在物の発生が抑えられ、冷却されて固化したステンレス溶鋼 1 内においても TiN が大型介在物として析出することが抑えられる。

【0034】

また、二次精錬工程では、脱酸処理で発生した Al_2O_3 の一部がスラグに吸収されずにステンレス溶鋼 1 中に残留する。 Al_2O_3 は、融点が 2020°C と高いため、ステンレス溶鋼 1 中で析出してクラスター化し、固化後のステンレス溶鋼 1 中でも大型介在物として存在するようになる。さらに、 Al_2O_3 は、ステンレス溶鋼 1 中で析出することによって、浸漬ノズル 101d の内側及びその近傍に付着・堆積し浸漬ノズル 101d を閉塞させることもある。

【0035】

しかしながら、ステンレス溶鋼 1 中には、二次精錬工程で FeSiCa 合金及び金属カルシウムの少なくとも 1 つが添加されており、これら FeSiCa 合金及び金属カルシウムは、 Al_2O_3 に対してアルミン酸カルシウム ($12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$) に変化する反応を起こす。 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ は、 Al_2O_3 の融点よりも大幅に低い 1400°C の融点を有しており、ステンレス溶鋼 1 中で溶解して分散している。よって、 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ は、ステンレス溶鋼 1 において、 Al_2O_3 のように大型介在物として析出して存在するようなことがなく、さらに、浸漬ノズル 101d の内側及びその近傍に付着・堆積してこれを閉塞させるということもない。

【0036】

従って、FeSiCa 合金及び金属カルシウムの少なくとも 1 つを添加することによって、ステンレス溶鋼 1 中に残留していた Al_2O_3 が析出した場合においても、 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ となり溶解して分散される。さらに、FeSiCa 合金及び金属カルシウムの少なくとも 1 つの添加は、タンディッシュ 101 内にあるステンレス溶鋼 1 に対して行われなため、ステンレス溶鋼 1 を覆っている TD パウダー 5 の層を乱すことがない

10

20

30

40

50

。これにより、乱れたＴＤパウダー５の層からＮ_２ガス４ｂがステンレス溶鋼１に溶け込んでステンレス溶鋼１中のＴｉと反応するようなことが防がれる。つまり、ＴＤパウダー５の層が乱れることによるＴｉＮの生成が防がれる。

なお、ステンレス溶鋼１のＳｉ含有量が低く規制されている場合は、カルシウム含有物質としてＦｅＳｉＣ合金を使用するとＳｉ含有量が規制値を外れる恐れがあるため、金属カルシウム及び後述するドロマイトグラファイト層が設けられたタンディッシュ１０１の浸漬ノズルの少なくとも一方を使用することが好ましい。

【００３７】

また、タンディッシュ１０１の内部空間１０１ａ内では、上昇する表面１ａがロングノズル３の注出口３ａをステンレス溶鋼１に浸漬させ、さらに内部空間１０１ａにおけるステンレス溶鋼１の深さが所定深さＤとなると、ストッパ１０４が上昇される。それにより、内部空間１０１ａ内のステンレス溶鋼１が、浸漬ノズル１０１ｄ内を通過して鋳型１０５の貫通穴１０５ａ内に流入し、鋳造が開始する。また、同時に、取鍋２内のステンレス溶鋼１は、ロングノズル３を通過して内部空間１０１ａに継続して注出され、内部空間１０１ａには新たなステンレス溶鋼１が補充される。このとき、タンディッシュ１０１内は、図３の工程Ｂに示すような状態となる。

鋳造中、タンディッシュ１０１では、ロングノズル３の注出口３ａをステンレス溶鋼１に浸漬させつつ、ステンレス溶鋼１が所定深さＤの近傍の深さを維持し、ステンレス溶鋼１の表面１ａがほぼ一定の位置になるように、浸漬ノズル１０１ｄからのステンレス溶鋼１の流出量及びロングノズル３を通じたステンレス溶鋼１の流入量が調節される。

【００３８】

なお、内部空間１０１ａにおけるステンレス溶鋼１の深さが所定深さＤのとき、ロングノズル３は、注出口３ａがステンレス溶鋼１の表面１ａから約１００～１５０ｍｍの深さとなるように、ステンレス溶鋼１に貫入していることが好ましい。上記の深さよりも深くロングノズル３が貫入すると、内部空間１０１ａに溜まっているステンレス溶鋼１の内圧による抵抗によって、注出口３ａからのステンレス溶鋼１の注出が困難になる。一方、上記の深さよりも浅くロングノズル３が貫入すると、鋳造時に所定の位置付近に維持するように制御されるステンレス溶鋼１の表面１ａが変動して注出口３ａが露出することがあり、この場合、注出されたステンレス溶鋼１が表面１ａをたたき込み、Ｎ_２ガス４ｂを巻き込み混入させる可能性があるためである。

【００３９】

また、鋳型１０５の貫通穴１０５ａ内に流入したステンレス溶鋼１は、貫通穴１０５ａを流通する過程で図示しない一次冷却機構によって冷却され、貫通穴１０５ａの内壁面側を凝固させて凝固シェル１ｂａを形成する。なお、貫通穴１０５ａの内壁面には、浸漬ノズル１０１ｄの先端１０１ｆ側からモールドパウダーが供給される。モールドパウダーは、ステンレス溶鋼１の表面でスラグ溶融化する、貫通穴１０５ａ内でのステンレス溶鋼１の表面の酸化を防止する、鋳型１０５と凝固シェル１ｂａとの間を潤滑する、貫通穴１０５ａ内でのステンレス溶鋼１の表面を保温する等の役割を果たす。

【００４０】

凝固シェル１ｂａとその内部の未凝固のステンレス溶鋼１とによって鋳片１ｂが形成され、鋳片１ｂは、ロール１０６によって両側から挟まれて下方に向かって引き出される。引き出された鋳片１ｂは、ロール１０６の同士の間を通過して送られる過程で、図示しない二次冷却機構によって散水冷却され、内部のステンレス溶鋼１を完全に凝固させる。これにより、鋳片１ｂがロール１０６によって鋳型１０５から引き出されつつ、新たな鋳片１ｂが鋳型１０５内で形成されることで、鋳型１０５からロール１０６の延在方向の全体にわたって連続する鋳片１ｂが形成される。さらに、ロール１０６により送り出された鋳片１ｂが切断されることによって、スラブ状のステンレス鋼片１ｃが形成される。

【００４１】

そして、ストッパ１０４には、鋳型１０５の貫通穴１０５ａ内でのステンレス溶鋼１の表面が一定高さとなるように、浸漬ノズル１０１ｄの入口１０１ｅの開放面積を調節する

10

20

30

40

50

制御がなされる。これによって、ステンレス溶鋼 1 の流入量が制御される。さらに、入口 101e からのステンレス溶鋼 1 の流出量と同等になるように、取鍋 2 からのロングノズル 3 を通じたステンレス溶鋼 1 の流入量が調節される。これにより、タンディッシュ 101 の内部空間 101a 内におけるステンレス溶鋼 1 の表面 1a は、ステンレス溶鋼 1 の深さが所定深さ D の近傍を維持する状態で、鉛直方向にほぼ一定の位置を維持するように制御される。このとき、ロングノズル 3 は、その先端の注出口 3a をステンレス溶鋼 1 に浸漬させている。そして、上述のように、タンディッシュ 101 内において、注出口 3a をステンレス溶鋼 1 に浸漬させつつ、ステンレス溶鋼 1 の表面 1a の鉛直方向の位置をほぼ一定に維持した鑄造状態を、定常状態と呼ぶ。

【0042】

10

よって、定常状態で鑄造が行われている間、ロングノズル 3 から流入するステンレス溶鋼 1 による表面 1a 及び TD パウダー 5 のたたき込みが生じないため、 N_2 ガス 4b は、TD パウダー 5 によってステンレス溶鋼 1 から遮断された状態を維持する。これにより、 N_2 ガス 4b のステンレス溶鋼 1 への溶け込みが防がれる。

【0043】

また、取鍋 2 内のステンレス溶鋼 1 が無くなると、取鍋 2 からロングノズル 3 が取り外され、ロングノズル 3 をタンディッシュ 101 に残した状態で、ステンレス溶鋼 1 を含む別の取鍋 2 に取り替えられる。取り替えられた取鍋 2 には、再びロングノズル 3 が接続される。また、この取鍋 2 の交換作業中も鑄造作業は継続して実施され、このため、タンディッシュ 101 の内部空間 101a におけるステンレス溶鋼 1 の表面 1a が下降する。この取鍋 2 の交換作業中も、 N_2 ガス 4b の内部空間 101a への供給は継続される。そして、タンディッシュ 101 内は、図 3 の工程 C に示すような状態となる。

20

【0044】

なお、取鍋 2 の交換作業中、内部空間 101a においてステンレス溶鋼 1 の表面 1a がロングノズル 3 の注出口 3a よりも下方とならないように、ストッパ 104 によって浸漬ノズル 101d の入口 101e の開口面積を調節し、ステンレス溶鋼 1 の流出量、つまり鑄造速度が制御される。上述のように複数の取鍋 2 内のステンレス溶鋼 1 を連続して鑄造することによって、鑄片 1b では、取鍋 2 の取り替え時に起因する継ぎ目をなくすることができる。さらに、取鍋 2 が変わる毎に鑄造の初期等で鑄片 1b の品質が変化することも低減される。そして、1 つの取鍋 2 毎に鑄造を終了する場合に必要なであった工程であるタンディッシュ 101 にステンレス溶鋼 1 を溜めて鑄造を開始するまでの工程の省略が可能となる。

30

【0045】

さらに、鑄造が進行して交換した取鍋 2 内のステンレス溶鋼 1 が無くなり鑄造を終了する場合、取鍋 2 及びロングノズル 3 が取り除かれ、タンディッシュ 101 内は、図 3 の工程 D に示すような状態となる。このとき、ステンレス溶鋼 1 の新たな流下がなくたたき込み等による表面 1a 及び TD パウダー 5 の乱れが生じないため、鑄造終了まで、 N_2 ガス 4b のステンレス溶鋼 1 への溶け込みが防がれる。

【0046】

また、ロングノズル 3 の注出口 3a が内部空間 101a 内のステンレス溶鋼 1 に浸漬する前（図 3 の工程 A 参照）においても、注出口 3a とタンディッシュ 101 の本体 101b の底部との距離が短いこと、注出口 3a とステンレス溶鋼 1 の表面 1a との距離が短いこと、及び、ステンレス溶鋼 1 による表面 1a のたたき込みが注出口 3a の浸漬までの短時間に限られることによって、ステンレス溶鋼 1 への空気及び Ar ガス 4a の巻き込みによる混入が低減している。

40

【0047】

なお、ステンレス溶鋼 1 による表面 1a のたたき込みが発生する状態のときに Ar ガスの代わりにシールガスとして N_2 ガス 4b を使用する、或いは、表面 1a に TD パウダー 5 を散布してシールガスとして N_2 ガス 4b を使用すると、 N_2 ガス 4b がステンレス溶鋼 1 に過度に溶解してその成分を製品として不適合なものにすると共に TiN による多量

50

の介在物を生じさせる可能性がある。このため、ロングノズル 3 の注出口 3 a が浸漬するまでの鑄造初期に内部空間 1 0 1 a に溜められたステンレス溶鋼 1 から鑄造されたステンレス鋼片 1 c の全てを廃棄する必要が生じる可能性がある。しかしながら、鑄造初期に Ar ガス 4 a を使用することによって、ステンレス溶鋼 1 の成分を変化させずに所要の範囲に収めることができると共に Ti N の発生を防ぐことができる。また、二次精錬工程で生成した Al_2O_3 は、Fe Si Ca 合金及び金属カルシウム of の少なくとも 1 つによって $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ に変えられてステンレス溶鋼 1 に溶解している。よって、鑄造初期の僅かな空気又は Ar ガス 4 a が混入したステンレス溶鋼 1 から鑄造されたステンレス鋼片 1 c は、大型介在物を含まず且つ所要の成分構成を有しているため、混入した Ar ガス 4 a により発生する気泡を除去するための表面切削がなされた後、製品として使用することができる。

10

【0048】

また、鑄造初期の後から鑄造終了までの鑄造時間の大部分を占める、鑄造初期以外の時期に鑄造されたステンレス鋼片 1 c は、鑄造初期に混入した空気及び Ar ガス 4 a の影響を受けなくなっており、TD パウダー 5 によって N_2 ガス 4 b の混入が防がれてもいる。このため、鑄造初期以外の時期に鑄造されたステンレス鋼片 1 c は、二次精錬後の状態から窒素含有量を増加させず、混入する気体の気泡化による表面欠陥の発生も防いでいる。

【0049】

さらに、TD パウダー 5 によって N_2 ガス 4 b からステンレス溶鋼 1 が遮断されるため、ステンレス溶鋼 1 では Ti N の生成量が大きく抑えられる。さらに、二次精錬工程で生成した Al_2O_3 は、Fe Si Ca 合金及び金属カルシウム of の少なくとも 1 つによって $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ に変えられてステンレス溶鋼 1 に溶解している。

20

よって、鑄造初期以外の時期に鑄造されたステンレス鋼片 1 c は、大型介在物及び気泡による表面欠陥の発生が大きく抑えられ、製品としてそのまま使用することができる。

【0050】

実施の形態 2 .

この発明の実施の形態 2 に係る連続鑄造方法では、実施の形態 1 に係る連続鑄造方法における二次精錬工程でのステンレス溶鋼 1 への Fe Si Ca 合金及び金属カルシウムの添加を行わず、タンディッシュ 1 0 1 の浸漬ノズルの内壁面にこれを覆うドロマイトグラファイト層を形成するようにしたものである。

30

なお、実施の形態 2 において、前出した図における参照符号と同一の符号は、同一または同様な構成要素であるので、その詳細な説明は省略する。

【0051】

図 4 を参照すると、連続鑄造装置 1 0 0 のタンディッシュ 1 0 1 の本体 1 0 1 b の底部からは、実施の形態 1 と同様にして、浸漬ノズル 1 0 1 d が、鑄型 1 0 5 の貫通穴 1 0 5 a 内に延びている。さらに、浸漬ノズル 1 0 1 d の内壁面及び先端 1 0 1 f の内壁面の全体はそれぞれ、ドロマイトグラファイトからなる内側層 2 0 1 d 及び 2 0 1 f で覆われている。そして、内側層 2 0 1 d は、ストッパ 1 0 4 が嵌る入口 2 0 1 e を形成している。

【0052】

ドロマイトグラファイトは、成分として、MgO (酸化マグネシウム)、CaO (酸化カルシウム) 及び C (炭素) を含む。ドロマイトグラファイトの成分構成の一例として、MgO : 24 . 0 質量%、CaO : 39 . 0 質量%、C : 35 . 0 質量% からなるものがある。そして、ドロマイトグラファイトは、下記の式 (1) に示すように反応して、 Al_2O_3 を低融点の $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ に変える。

40



よって、ドロマイトグラファイトは、実施の形態 1 でステンレス溶鋼 1 に添加した Fe Si Ca 合金及び金属カルシウムと同様の作用を奏する。

ここで、内側層 2 0 1 d 及び 2 0 1 f のドロマイトグラファイトは、Ca 含有物を構成している。

【0053】

50

このため、鑄造中、浸漬ノズル101d内に流入するステンレス溶鋼1では、含有される Al_2O_3 は $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ に変化し、ステンレス溶鋼1内に溶解して分散する。よって、浸漬ノズル101d及びその周辺で Al_2O_3 が付着・堆積することが抑制されると共に、鑄造後のステンレス鋼片1cにおいて Al_2O_3 が大型介在物として析出することによる表面欠陥の発生が大きく抑えられる。

さらに、ドロマイトグラファイトは、タンディッシュ101内にあるステンレス溶鋼1に対して添加されるわけではないため、ステンレス溶鋼1を覆っているTDパウダー5の層を乱すことがない。これにより、乱れたTDパウダー5を介して N_2 ガス4bがステンレス溶鋼1に溶け込むことが防がれ、TiNが大型介在物として析出することによる表面欠陥の発生が大きく抑えられる。

10

【0054】

また、この発明の実施の形態2に係る連続鑄造方法に関わるその他の構成及び動作は、実施の形態1と同様であるため、説明を省略する。

さらに、実施の形態2における連続鑄造方法によれば、上記実施の形態1の連続鑄造方法と同様な効果が得られる。

また、実施の形態2におけるドロマイトグラファイトからなる内側層201d及び201fを、実施の形態1における浸漬ノズル101dに適用してもよい。これにより、ステンレス溶鋼1中の Al_2O_3 がより確実に $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ に変えられる。

【0055】

(実施例)

20

以下、実施の形態1及び2に係る連続鑄造方法を用いてステンレス鋼片を鑄造した実施例を説明する。

Ti添加フェライト系ステンレス鋼について、実施の形態1及び2の連続鑄造方法を用いてステンレス鋼片であるスラブを鑄造した実施例1～5と、比較例1とを比較した。

【0056】

実施例1～3は、実施の形態1の連続鑄造方法に対応し、二次精錬工程でFeSiCa合金が添加される例である。

実施例4は、実施の形態1の連続鑄造方法に対応し、二次精錬工程で金属カルシウムが添加される例である。

実施例5は、実施の形態2の連続鑄造方法に対応し、タンディッシュの浸漬ノズルの内壁面にドロマイトグラファイトからなる層が設けられる例である。なお、実施例5におけるステンレス鋼の化学成分構成の規格は、実施例4におけるステンレス鋼の化学成分構成の規格と同じである。

30

【0057】

比較例1は、実施の形態1の連続鑄造方法において、Ca含有物として、二次精錬工程でFeSiCa合金及び金属カルシウムを添加せず、タンディッシュ内にあるTDパウダーで覆われたステンレス溶鋼に対してCaSiワイヤを投入した例である。

【0058】

また、以下の検出結果は、実施例では、鑄造初期を除く定常状態で鑄造されたスラブからサンプリングしたものであり、比較例では、鑄造開始からの実施例のサンプリング時期と同時期に鑄造されたスラブからサンプリングしたものである。

40

実施例及び比較例のそれぞれについて、ステンレス鋼の化学成分構成の規格を表1に示し、シールガスの種類、注入ノズルの種類、TDパウダーの使用の有無、及びステンレス溶鋼に加えられるCa含有物からなる鑄造条件を表2に示す。

【0059】

【表 1】

	化学成分(質量%)						
	C	Cr	Si	Mn	Ti	Al	N
実施例1	0.014以下	11.00	0.60	0.70以下	0.25	0.05以下	0.030以下
実施例2	0.030以下	11.00	0.60	0.70以下	0.30	0.15以下	0.030以下
実施例3	0.020以下	11.00	0.30	0.70以下	0.20	0.10以下	0.030以下
実施例4, 5	0.014以下	11.50	0.20以下	0.70以下	0.30	0.07以下	0.030以下
比較例1	0.030以下	10.00	0.90	0.25	0.15	0.07以下	0.015以下

表1:実施例及び比較例におけるステンレス鋼の化学成分構成の規格

【 0 0 6 0 】

【表 2】

	シールガスの種類	注入ノズルの種類	TDパウダーの使用	Ca含有物
実施例1	N ₂	ロングノズル	有	FeSiCa合金
実施例2	N ₂	ロングノズル	有	FeSiCa合金
実施例3	N ₂	ロングノズル	有	FeSiCa合金
実施例4	N ₂	ロングノズル	有	金属カルシウム
実施例5	N ₂	ロングノズル	有	ドロマイトグラファイト
比較例1	N ₂	ロングノズル	有	CaSiワイヤ

表2:実施例及び比較例における鑄造条件

【 0 0 6 1 】

さらに、以下の表3において、製造した多数のスラブから気泡欠陥が検出されたスラブ数の割合と、上記スラブから介在物による欠陥が検出されたスラブ数の割合とについて、実施例1～5を総合した結果と比較例1の結果との間で比較した。そして、表3では、実施例1～5については、スラブを表面研削しない場合と表面研削した場合の結果を示し、比較例1については、表面研削しない場合の結果を示している。なお、表面研削した場合については、スラブの表面を片面2mm厚(両面で4mm厚)で研削を行った。

【 0 0 6 2 】

10

20

30

【表 3】

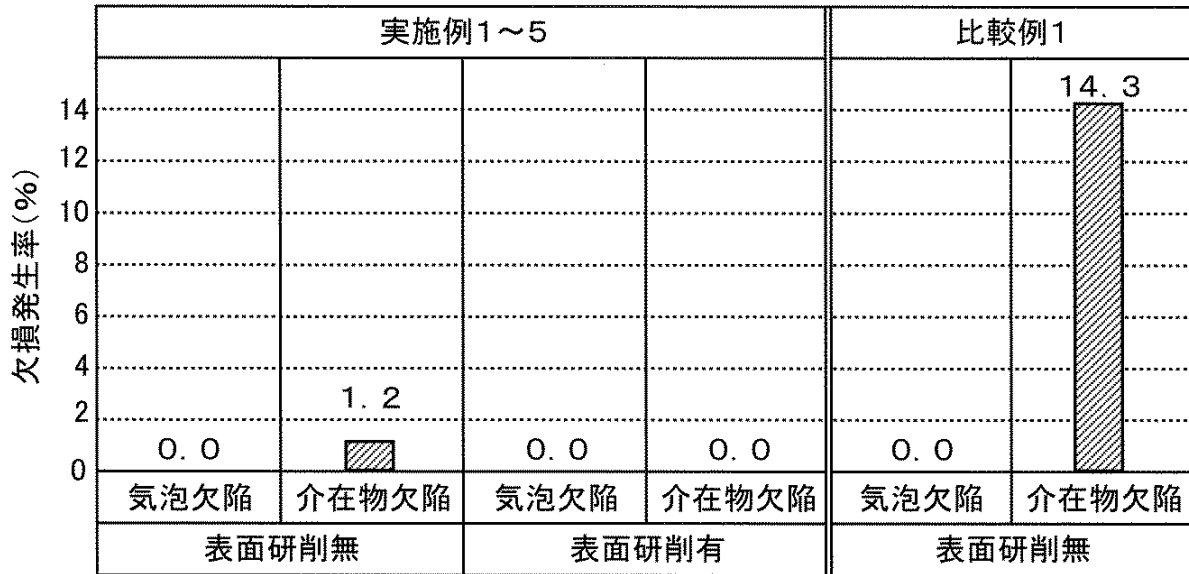


表3:実施例及び比較例における欠陥発生率

【0063】

表3の結果から、実施例1～5は、スラブを表面研削しない場合でも、気泡欠陥の発生率が0であり、介在物による欠陥の発生率も低く抑えられている。さらに、実施例1～5は、スラブ表面を研削すれば、欠陥の発生率も0となり、非常に優秀な品質を有する。

【0064】

また、図5は、実施例1～5で、スラブの鑄造時におけるタンディッシュの浸漬ノズルでの析出物の堆積状況を比較したものである。図5では、横軸は、ステンレス鋼を連続して鑄造した長さを示し、縦軸は、ストッパ（図2のストッパ104参照）の偏差を示す。なお、ストッパ偏差とは、タンディッシュの浸漬ノズルの入口（図1の入口101e及び図4の入口201e参照）を閉鎖したときのストッパの上下方向の位置ずれのことである。つまり、浸漬ノズルの入口に析出物の付着がない場合、ストッパ偏差は0である。一方、浸漬ノズルの入口に析出物が堆積すると、閉鎖時のストッパの位置が上方にずれるが、このずれ量がストッパ偏差となる。そして、ストッパの偏差が5mmに達すると、浸漬ノズルの入口が析出物で閉塞すると想定する。

【0065】

図5において、実施例1～3では、鑄造長が延びてもストッパ偏差は1mm前後で互いに同様に推移し、浸漬ノズルの入口の閉塞は発生しない。実施例4では、鑄造長が延びてもストッパ偏差は3mm前後で同様に推移し、浸漬ノズルの入口の閉塞は発生しない。実施例5では、鑄造長が延びてもストッパ偏差は2.5mm程度までにしか達せず、浸漬ノズルの入口の閉塞は発生しない。

【0066】

なお、上記鋼種以外にも18Cr-1Mo-0.5Ti系及び22Cr-1.2Mo-Nb-Ti系のステンレス鋼などのTiを成分として含む鋼種について本発明を適用し、実施例1～5に示すような表面欠陥抑止効果及び浸漬ノズル閉塞防止が得られることを確認した。

また、実施の形態1及び2に係る連続鑄造方法は、Tiを成分として含むステンレス鋼について説明したが、二次精錬工程でアルミニウム脱酸を必要とし且つNbを成分として含むステンレス鋼にも適用すると効果的である。

また、実施の形態1及び2に係る連続鑄造方法は、ステンレス鋼の製造に適用されていたが、他の金属の製造に適用してもよい。

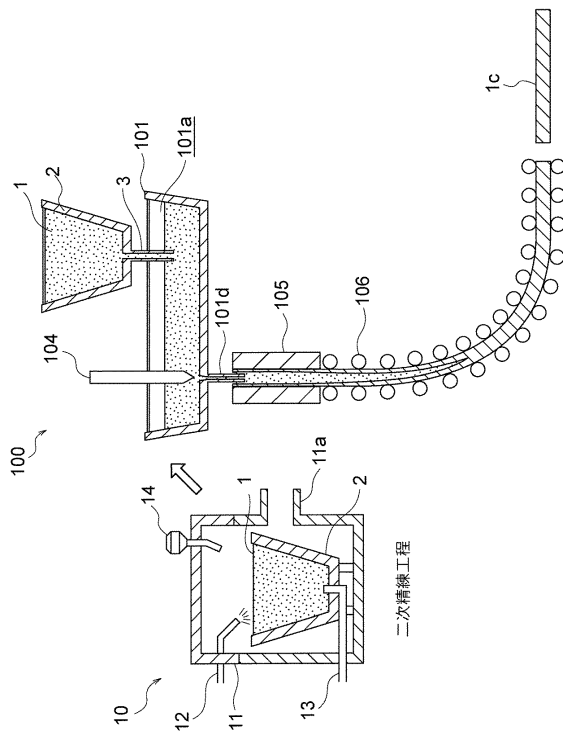
また、実施の形態1及び2に係る連続鑄造方法におけるタンディッシュ101での制御は、連続鑄造に適用されていたが、他の鑄造方法に適用してもよい。

【符号の説明】

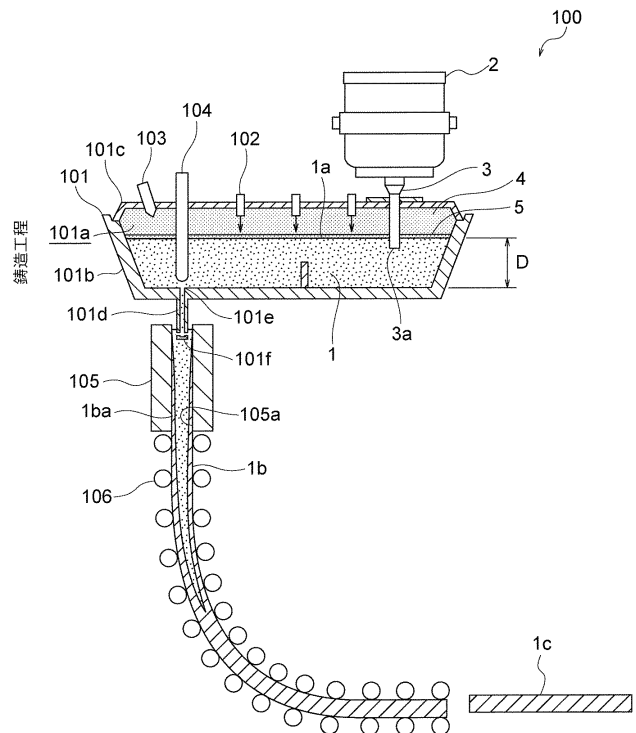
【 0 0 6 7 】

1 ステンレス溶鋼（溶融金属）、1c ステンレス鋼片（金属片）、2 取鍋、3 ロングノズル（注入ノズル）、3a 注出口、4a アルゴン（Ar）ガス（シールガス）、4b 窒素（N₂）ガス（シールガス）、5 タンディッシュパウダー、100 連続 casting 装置、101 タンディッシュ、105 鑄型。

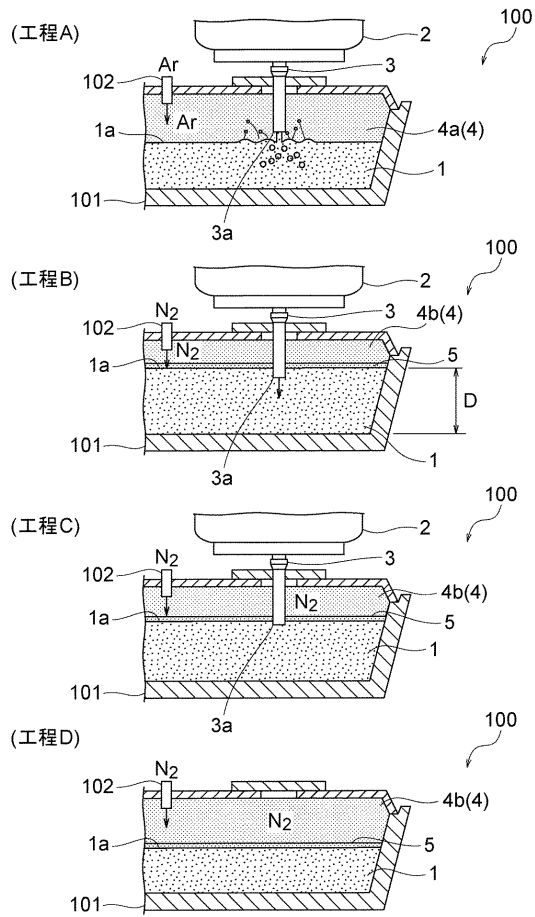
【図 1】



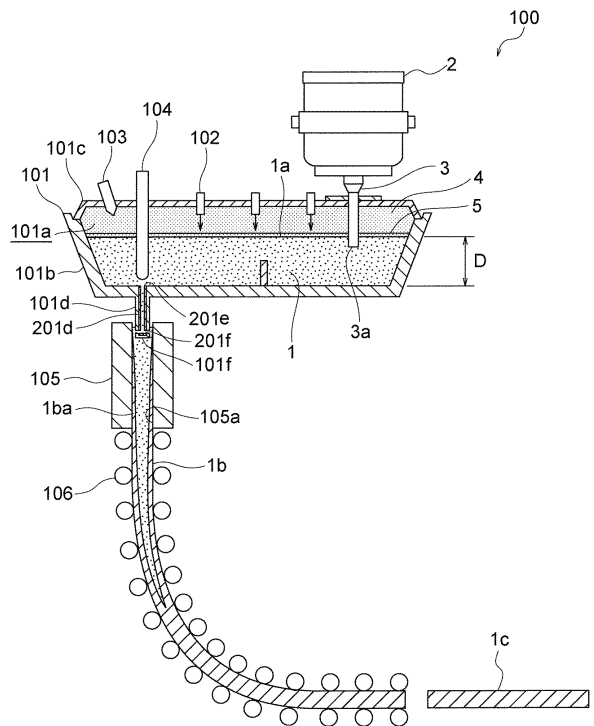
【図 2】



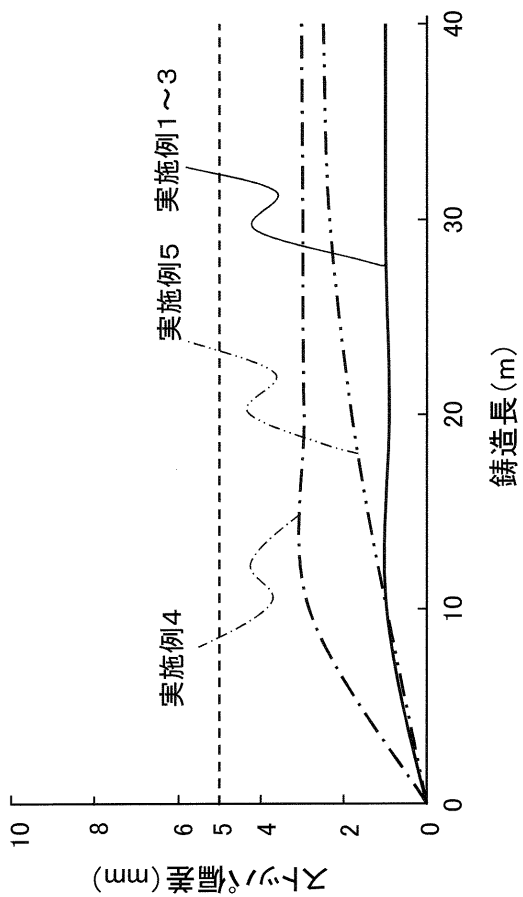
【 図 3 】



【 図 4 】



【 図 5 】



 フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
 C 2 1 C 7/06 (2006.01) C 2 1 C 7/06

(72)発明者 本田 裕樹
 山口県周南市野村南町4 9 7 6 番地 日新製鋼株式会社 周南製鋼所内
 (72)発明者 森川 広
 山口県周南市野村南町4 9 7 6 番地 日新製鋼株式会社 周南製鋼所内
 (72)発明者 長 洋聡
 山口県周南市野村南町4 9 7 6 番地 日新製鋼株式会社 周南製鋼所内
 (72)発明者 温品 法明
 山口県周南市野村南町4 9 7 6 番地 日新製鋼株式会社 周南製鋼所内

審査官 國方 康伸

(56)参考文献 特開平0 6 - 0 3 9 5 0 5 (J P , A)
 特開平0 4 - 2 8 4 9 4 5 (J P , A)
 特開平0 3 - 1 8 3 7 2 1 (J P , A)
 特開平0 1 - 1 2 2 6 4 4 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
 B 2 2 D 1 1 / 0 0 - 1 1 / 2 2
 C 2 1 C 7 / 0 0 - 7 / 1 0