

669.14.018.8:669.15'24'26-174.56:620.192.45
Al 脱酸した 18-8 ステンレス鋼の酸化物系介在物*

福 山 尚 志**・瀬 川 清***

Oxide Inclusions in 18-8 Stainless Steel Deoxidized with Aluminium

Takashi FUKUYAMA and Kiyoshi SEGAWA

Synopsis

The experiments are aimed to investigate the effects of aluminum content in 18Cr-8Ni-0.9Mn-0.4/0.8Si-Fe stainless steel upon the compositions and the amount of the oxide inclusions and upon their deformation by hot- and cold-rolling. The starting material is the ingot of 10 kg which is prepared in the induction furnace under argon atmosphere. The concentration range of aluminum are from 0.007 to 0.1%. The microscopic examination is used to determine the amount and the size of the oxide inclusions in ingots and their length after rolling. The compositions of inclusions are determined by a X-ray microanalyser and the crystallographic structure is examined by the electron-diffraction method.

The following results are obtained.

(1) The relation between the concentrations of aluminum and oxygen in molten steel is in well agreement with that of the equilibrium experiments. It is represented by the following equation.

$$\log[\%Al]^2 \cdot [\%O]^3 = -10.1 \quad \text{at } 1600^\circ\text{C}$$

(2) As for the ingots containing less than 0.03%Al, the oxide inclusions are Mn-silicate and their amount decreases rapidly with increasing aluminum content. On the other hand, as for the ingots containing more than 0.03%Al, the oxide phase is alumina and the amount decreases slightly with increasing aluminum content.

(3) Mn-silicate is plastically deformed by hot-rolling, but in case of cold-rolling after hot-rolling of the ingots it is crushed and arranged in a dotted line in metallic matrix. Alumina is neither deformed nor crushed by hot- and cold-rolling.

(Received June 26, 1968))

1. 緒 言

18-8 ステンレス鋼には、酸化物、硫化物などの非金属介在物やδ-フェライトなどが製鋼、造塊過程で生成し、これらは次の圧延、焼鈍過程においてきずを発生させる原因となる。特に酸化物はきずの原因となつて鋼材の成品歩留を悪くするばかりでなく、耐食性や機械的性質にも悪影響をおよぼすことが報告^{1)~3)}されている。一般に酸化物系介在物は鋼の脱酸時に生じる脱酸生成物が大部分を占め、その組成は脱酸元素の種類および添加量により変化することが知られている^{4)~6)}。

本研究は、18Cr-8Ni ステンレス鋼の添加元素の種類および添加量を変えて、酸素溶解度および鋼中に生成している酸化物系介在物の形状、組成、分布、量、変形能などとステンレス鋼の成分との関係を系統的に調査することを目的としたもので、本報ではこの研究の一部である 18Cr-8Ni-0.9Mn-0.4/0.8Si 系のステンレス鋼を Al で脱酸した場合についての結果を報告する。

2. 実 験 方 法

2.1 試料の溶製

試料の溶解は、10 kg 高周波誘導加熱真空溶解炉を用

い Ar ガス雰囲気中 (Ar-200 mmHg) にて行なつた。電解 Fe に 8% 相当の電解 Ni を加えて溶解した後、FeO を添加し、酸素を約 0.1% に調整する。ついで電解 Cr、電解 Mn および金属 Si を添加して所定の成分とする。温度を 1600°C に保持してから金属 Al を添加して脱酸を行ない、20 min 間鋼浴の鎮静を行なう。鎮静後電源を切りそのままマグネシアルツボ内で溶鋼を冷却して 10 kg の試験鋼塊 (120φ×100 mm) 11本 (0.8% Si 系 6本、0.4% Si 系 5本) を得た。0.8% Si 系 6本の中の2本 (A-84 と A-86) は鎮静後、炉内に大気を導入してから、金型の鋳型に鋳込み、空気酸化の影響を調べた。なお、溶製中に石英管で溶鋼試料を採取し、酸素分析を行なつた。

2.2 酸化物系介在物の調査

鋼塊の実験試料は試験鋼塊の中央部付近から目的に応じて適宜切り出した。圧延試料は試験鋼塊の縦半分を使

* 昭和42年10月 本会講演大会にて発表
昭和43年 6月26日 受付

** 八幡製鉄(株)光製鉄所

*** 八幡製鉄(株)東京研究所 工博

Table 1. Chemical composition and cleanliness of ingots.

System	Ingot	Metal analysis (%)									Index of cleanliness (%)	Amount of Al added (g)
		C	Si	Mn	Cr	Ni	S	N	Al	O		
18Cr-8Ni 0.9Mn-0.8Si	A-81	0.006	0.75	0.84	18.3	7.73	0.008	0.0067	0.008	0.0060	0.078	9.4
	A-82	0.005	0.78	0.84	18.0	7.71	0.012	0.0097	0.010	0.0160	0.130	4.4
	A-83	0.004	0.85	0.90	17.3	7.35	0.010	0.0072	0.025	0.0028	0.039	14.4
	A-84	0.006	0.93	0.99	19.0	7.87	0.009	0.0072	0.038	0.0060	0.036	9.4
	A-85	0.005	0.63	0.93	19.7	7.44	0.004	0.0069	0.060	0.0011	0.026	24.4
	A-86	0.005	0.93	1.00	18.9	7.71	0.008	0.0078	0.11	0.0024	0.018	24.4
18Cr-8Ni 0.9Mn-0.4Si	A-41	0.005	0.48	0.83	18.0	7.88	0.008	0.0072	0.007	0.0121	0.130	3.3
	A-42	0.004	0.50	0.86	18.6	7.89	0.012	0.0102	0.008	0.0089	0.117	10.0
	A-43	0.005	0.43	0.73	17.8	7.36	0.005	0.0153	0.010	0.0065	0.057	15.0
	A-44	0.006	0.46	0.92	18.6	7.76	0.008	0.0069	0.058	0.0011	0.021	20.0
	A-45	0.005	0.52	0.80	18.8	7.72	0.008	0.0057	0.080	0.0010	0.008	20.0

Table 2. Chemical composition of inclusions analyzed with X-ray microanalyser.

Ingot	Photo. No	Inclusion analysis (%)						Identification of inclusion
		MnO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	FeO	Total	
A-82	Photo. 1-a	61	24	9	13	2	109	Mn-silicate
A-83	Photo. 1-d ₁	24	3	64	7	1	99	Galaxite or alumina
A-85	Photo. 1-g	2	0	72	3	8	85	Alumina

用し、次のような圧延条件で作成した。すなわち熱延材は鋼塊を Ar ガス雰囲気中で 1250°C で均熱後、圧延率 60% および 94% (仕上温度 950°C) に大気中で熱延したものである。冷延材は圧延率 94% の熱延板を圧延率 50% および 70% で冷延したものである。

行なつた試験は次のとおりである。光学顕微鏡により介在物の形状、大きさの分布、清浄度、変形能などを観察測定した。X線マイクロアナライザー (ARL 製、測定加速電圧 30kV) により代表的な介在物の組成を求めた。またヨウ素アルコール法で抽出した介在物を電子線回折法で結晶構造を調査した。

3. 実験結果

3.1 試験鋼塊の化学成分および清浄度

Table 1 に試験鋼塊の成分および清浄度を示す。

18Cr-8Ni-0.9Mn-0.4Si および 0.8Si 系をベースに Al 量の異なる鋼塊を溶製した。鋼塊間でこれらの基本成分にややばらつきはあるが、介在物の組成に影響をおよぼすほどではない。なお A-84 および A-86 は空气中で注入し空気酸化の影響を調べたもので、Fig. 5 にみられるように Al 量の少ない A-84 は casting 中に酸素が増加している。

清浄度は学振法にしたがつて光学顕微鏡で測定した。鋼塊中の酸素量と酸化物系介在物の清浄度との関係を Fig. 1 に示した。酸素量が低下するにつれて清浄度は小

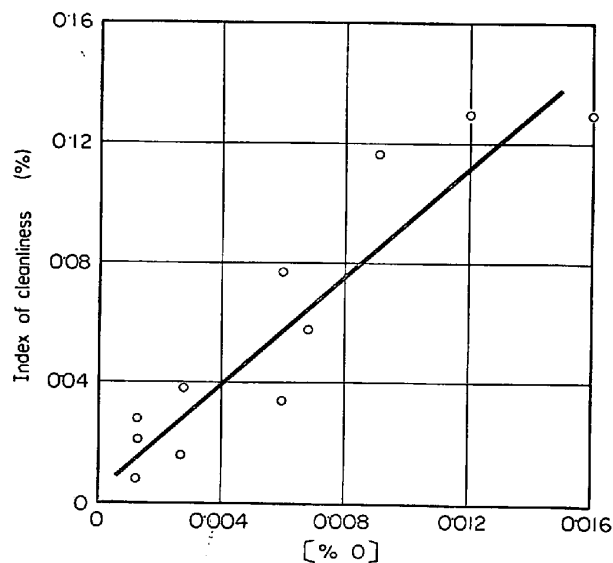


Fig. 1. Relation between the oxygen content of ingot and amount of oxide inclusions.

さくなっている。後にのべるように Al は強い脱酸力をもつため酸素量の低下は他の脱酸元素に比べて著しく、清浄度は向上する。

3.2 試験鋼塊中の介在物の種類、分析値および形状

Table 2 に代表的な介在物を X線マイクロアナライザーで分析した結果を示す。表中の数値は Birks の補正法で求めたものである。その定量値の精度は若干問題があるが、およそその介在物組成の推定には十分な結果であ

る。Table 2 より鋼中の Al 量が少ない場合は、鋼中に生成している球状の介在物はアルミナおよびクロム酸化物を少量固溶している Mn-シリケートとみられる。Al 量が多い場合に生成している角型の介在物はアルミナと考えられる。これとは別に A-85 鋼塊中に生成している角型の介在物を化学抽出して電子線回折を行なった。その結果この角型の介在物の回折パターンは $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ のパターンと一致することを確認した。

このように酸化物系介在物は鋼中 Al 量によつて、Mn-シリケートとアルミナの 2 種類に分類される。両者の生成範囲の境界は、ほぼ Al 量が 0.03% 付近で、シリコン量の影響はみられない。以下に介在物の特徴について述べる。

(1) Mn-シリケート

鋼中の Al が 0.01% 以下では、Mn-シリケートは周囲に硫化物 (MnS が主成分) を析出したものや、内部にシリカ (SiO_2) の初晶析出物を含んでいるものがみられる。鋼中の Al 量が 0.03% 近くになるとガラキサイト ($\text{MnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) ないしはアルミナ (Al_2O_3) が析出した Mn

-シリケートが多く形成される (Photo. 1 a, d)。

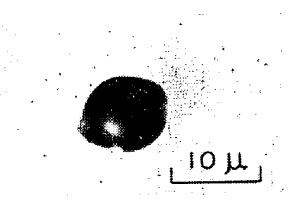
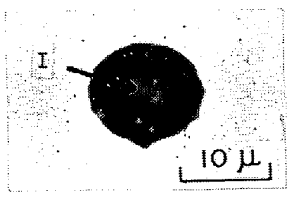
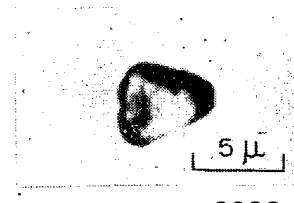
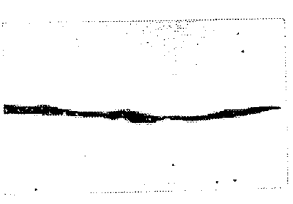
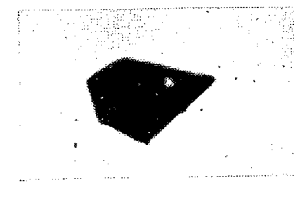
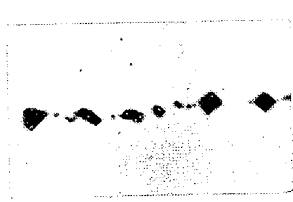
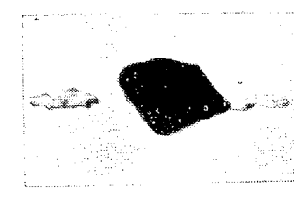
(2) アルミナ

鋼中の Al 量が約 0.04% 以上では、介在物は角型の結晶アルミナのみで、しばしば硫化物が周辺に付着している (Photo. 1 g)。

3.3 介在物の大きさの分布および圧延時の介在物の変形

鋼塊中の介在物の大きさの分布および熱延板 (L 断面) の介在物の大きさの分布の代表的な例を Fig. 2 (a), Fig. 2 (b) に示す。鋼塊中での Mn-シリケートの大きさは、平均 8μ 、最大 20μ 程度、アルミナの大きさは、平均 5μ 、最大 10μ 程度である。ルツボ中で凝固させた鋼塊では、Mn-シリケート、アルミナともにほぼ一様に鋼塊内に分布しており、清浄度も場所による差は認められなかつた。しかし空気中で casting を行なった A-84 および A-86 の鋼塊では、わずかではあるがアルミナクラスターが局所的に観察された。

熱延板中の介在物の長さの分布より、Mn-シリケートはほぼ 3 倍に伸びており (Fig. 6 参照)、特にアルミナの

Ingot	 a x1000	 d x1000	 g x2000
Hot-rolled sheet	 b x1000	 e x1000	 h x2000
Cold-rolled sheet	 c x1000	 f x1000	 i x2000
Al content in ingot	0.010%	0.025%	0.060%

* I in ingot d was analysed with X-ray microanalyser, as shown in Table 2.

Photo. 1. Nonmetallic inclusions in ingots and rolled sheets. (9/10)

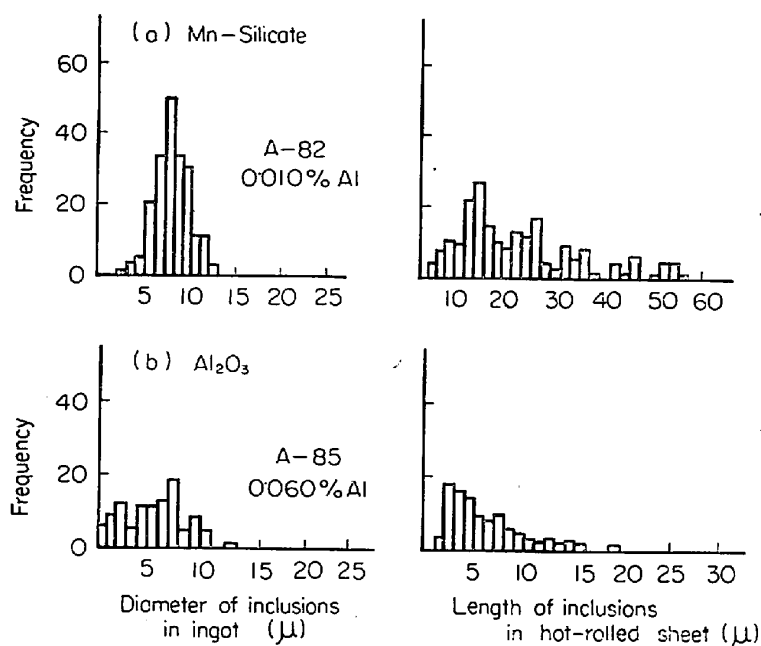


Fig. 2. Distribution of the size of inclusions.

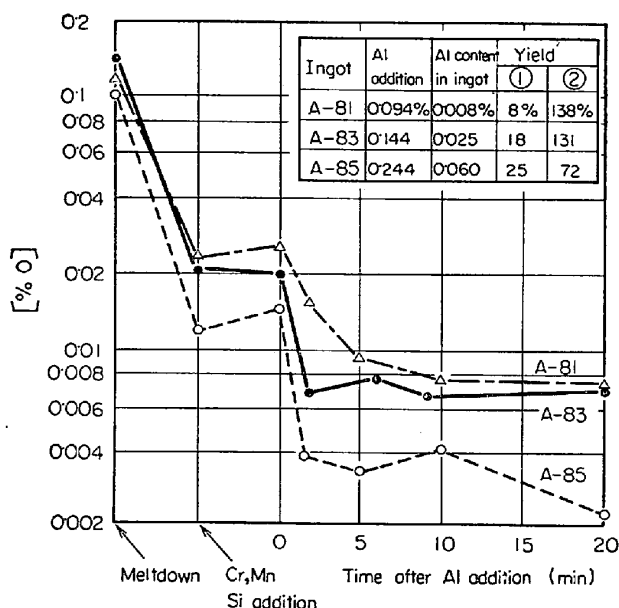


Fig. 3. Change of oxygen content in melt.

固溶量の多い Mn-シリケートほど伸びやすい傾向にある。冷延板の L 断面を観察すると、Mn-シリケートは点線状に破断している。角型のアルミナは熱延、冷延のいずれの場合も変形せず周辺に付着している硫化物のみが伸びている (Photo. 1b, c, e, f, h, i)。

4. 考 察

4.1 溶鋼中の酸素の挙動

酸化物系介在物の生成過程を考える場合には、溶鉄中の酸素の挙動を調べておくことが必要と思われる。Fig.

3 に溶鉄中の酸素の挙動の2~3の例を示す。図より溶落時の溶鉄中には 0.13% 前後の酸素が含まれており、これに所定量の Cr, Mn, Si を添加すると酸素量は 0.02% 程度に低下することがわかる。なおこの際に脱酸生成物である液状の Mn-シリケートが溶鉄上に浮上しているのが観察される。さらに Al を添加すると、これらの Mn-シリケートはただちに還元されて固体状のアルミナに変わる。一方、溶鉄中の酸素量は Al を添加すると数 min 間で急速に減少し、以後漸減して、一定値に近づいている。

この際の Al の歩留を計算すると Fig. 3 の中の表に示すように単純な歩留計算 (①の場合) では 15%±10% で非常に低い。しかし溶落時の酸素がすべて Al 脱酸されると考えると、歩留 (②の場合) は 100%±30% になる。なお Al の歩留計算①および②は次式に

よつた。

$$\text{歩留①} = \frac{\text{鋼中の Al 量}}{\text{添加した Al 量}} \times 100$$

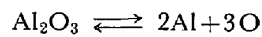
$$\text{歩留②} =$$

$$\frac{\text{鋼中の Al 量} + \text{溶落ち酸素の脱酸に必要な Al 量}}{\text{添加した Al 量}} \times 100$$

これは Al 脱酸する以前に存在した脱酸生成物やスラグなどがほぼ完全に還元されてアルミナに変化することを示すものである。したがって Al 脱酸の場合には脱酸前の溶鋼中の酸素量を低下せしめると同時に、共存する脱酸生成物やスラグなどを極力除去した状態で脱酸することが Al を有効に使用するうえで望ましいことがわかる。

4.2 酸素溶解

Al 添加して 20 min 経過後に石英管で採取した試料の酸素と Al 量の対数をプロットしたのが Fig. 4 である。データにはかなりのばらつきがある。脱酸生成物はアルミナとみなしてよいから、次のように溶解度積を定義することができる。



$$K' = [\% \text{Al}]^2 [\% \text{O}]^3$$

ここで K' は溶解度積、または“みかけの脱酸平衡定数”である。なお Fig. 4 に千野ら⁷⁾の平衡実験結果を記入したがほぼこれと一致している。千野らの各実験値で求めた $\log K'$ の平均値は -10.1 ± 0.5 である。

他の温度における溶解度積は、1600°C の値から次のような計算でおおざっぱな値が推定できる。熱力学的な平衡定数を K とすると溶解度積 K' との間には近似的に

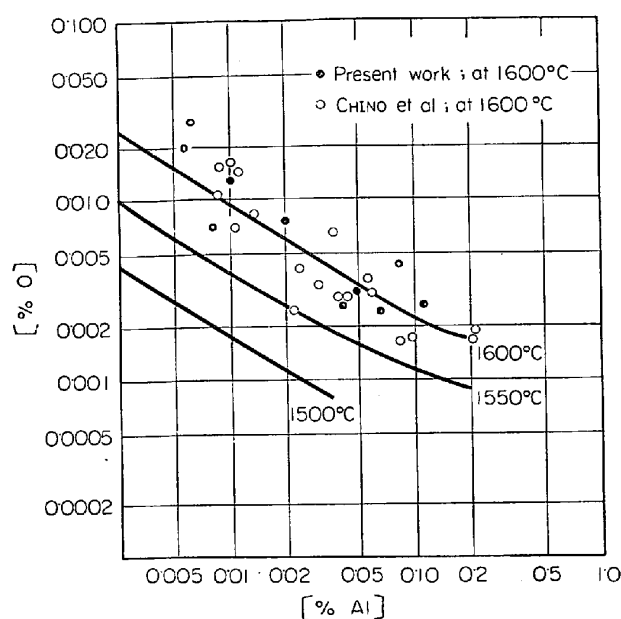


Fig. 4. Aluminum-oxygen relationships in liquid 18-8 stainless steel.

次の関係が成立する。

$$\log K = \log a_{Al}^2 \cdot a_O^3 = \log K' + \log f_{Al}^2 \cdot f_O^3$$

ここに、 a は活量、 f は活量係数である。 $\log K$ の値は J. CHIPMAN が溶鉄の実験で求めた次の値を採用する。

$$\log K = -\frac{64900}{T} + 20.63$$

18Cr-8Ni-Si-Mn-Fe 系のような高濃度、多成分系にも希薄溶液で求めた相互作用係数 e_i^j が適用できると仮定すると、 $\log f$ は成分濃度と e_i^j で表示できる。しかし、 $\log f$ に対する e_{Al}^1 [%Al], e_{Al}^2 [%Al], e_O^3 [%O] の項の寄与は無視できる。また、Cr, Ni, Mn, Si, の濃度変化は小さく、ほぼその平均値をとつてもさしつかえない。したがって、温度変化はないと仮定すると、 $\log f_{Al}^2 \cdot f_O^3$ は定数項とみなせる。

1600°C における K と K' から $\log f_{Al}^2 \cdot f_O^3$ を求め、これから他の温度での K' を計算することができる。

上記の計算結果を Fig. 4 の実線で示した。千野らの 18Cr-8Ni-Fe 系の Si-Mn 脱酸の平衡値と比較して Al はステンレス溶鋼中でも、非常に強い脱酸力を持つことがわかる。したがって、Al 脱酸した場合通常の製鋼温度範囲の溶解酸素量は微量の Al に強く支配されていると考えられる。

なお既知の e_i^j を使用して⁸⁾、 $\log f_{Al}^2 \cdot f_O^3$ を分解すると、 $\log f_{Al}$ は未知の e_{Al}^{Cr} , e_{Al}^{Ni} の値で大部分きまることがわかる。 $e_{Al}^{Mn} = 0$, $e_{Al}^{Cr} = e_{Al}^{Ni}$ と仮定して計算すると、 e_{Al}^{Cr} (または e_{Al}^{Ni}) は 0.03 程度の値になる。

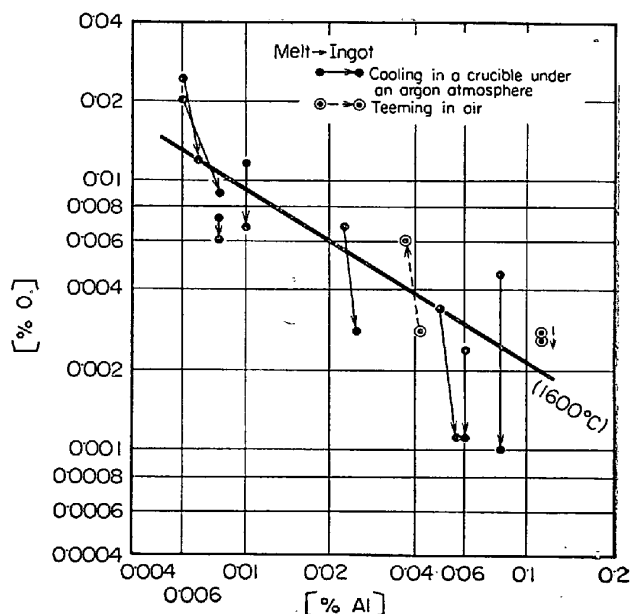


Fig. 5. Change of the oxygen content in melt during cooling.

4.3 溶鋼中および冷却凝固中の酸化物の析出

前述のごとく酸素を含む溶鋼を Al で脱酸すると酸素量は平衡値に近づき、この際アルミナ (1 次脱酸生成物) が生成して鋼浴表面に浮上してくる。次に溶鋼が冷却凝固する際には、温度の低下につれて Fig. 4 に示すように酸素の溶解度が減少する。また鋼中の Al 含有量の多少により Mn-シリケート、ないしはアルミナ (2 次脱酸生成物) が析出してくる。

Fig. 5 に溶鋼が冷却凝固する際の酸素量の変化を示す。溶鋼中の酸素は空気中で注入したもの以外は、すべて大幅に低下している。このように Al 脱鋼の場合には溶鋼の冷却が進むにつれて脱酸反応が進行し、しかもその際に生成する脱酸生成物はかなり浮上分離して酸素量は低下する。さらに冷却、凝固が進むと残りの酸素はアルミナとして鋼中にほぼ一様に分布して析出するものと思われる。Fig. 5 で酸素の減少とともに Al が増加している鋼塊がある。これは上記の考え方と矛盾するが、これは鋼塊からの試料採取法や分析誤差が原因と考えられる。なお鋼中の Al 量が約 0.03% 以下では Mn-シリケートが析出してくることからこの範囲では Al よりも Mn+Si の脱酸力のほうが強いものと考えられる。一方空気中で注入したものは、空気中の酸素によつて注入時に溶鋼が再酸化され、酸素量が減少しない。Al が低い場合は逆に増加している。

以上の結果より、Al 添加時に生成する 1 次脱酸生成物としてのアルミナの浮上分離を十分に行ない、注入時の空気酸化を防止すれば介在物の少ない清浄な鋼塊が得

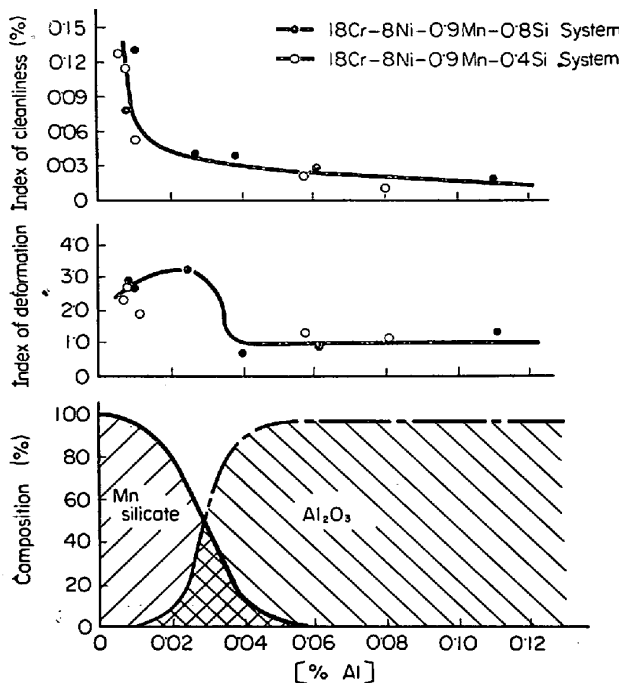


Fig. 6. Effect of Al on inclusions.

られることが期待できる。

4.4 鋼の Al 量と介在物の諸性質との関係

Fig. 6 に鋼の Al 量と介在物の諸性質との関係を示す。鋼中の Al 量が増すにつれて、介在物の組成、変形能、清浄度などが著しく変化することがわかる。鋼の Al 量と介在物組成との関係をみると、Al 量が増すにつれて Mn-シリケート中のアルミナ量が増し、0.03% 程度で急激にアルミナが増加して 0.04% 以上ではほとんどアルミナのみに変化することがわかる。熱延による介在物の変形能は Mn-シリケート中のアルミナ量が増すにつれてやや大きくなるが、アルミナのみになると全く変形しない。

Mn-シリケートは 1200°C の共晶を有するので熱延の際には半熔融状態になり伸びやすくなるが、アルミナが固溶すると、さらに融点が低下するので一層伸びやすくなるものと思われる。一方アルミナは高融点で、結晶質のために熱延時にもまったく変形しない。なお介在物の変形能には次式を用いた。

介在物の変形能 =

$$\frac{\text{熱延板中での介在物の長さの平均}}{\text{鋼塊中での介在物の大きさの平均}}$$

清浄度は鋼の Al 量が 0.02% 程度以内では Al の添

加で急激に減少し、これ以上では添加量の効果は漸減している。

このようにステンレス鋼を Al 脱酸すると、介在物の性質は鋼の Al 量が 0.03% 前後で急激に変化し、0.02%~0.03% Al で清浄な鋼塊を得ることができる。なお Al 脱酸の場合には鋼中の Si 量が 0.4% から 0.8% まで変化しても介在物の性質にはほとんど影響しない。

5. 結 言

実験室で溶製した 10 kg 鋼塊について 18-8 ステンレス鋼を Al 脱酸した場合の酸素溶解度および酸化物系介在物の諸性質について調査し次の結果を得た。

(1) 1600°C における 18-8 ステンレス溶鋼の酸素溶解度は次式で表わされ、千野らの求めた平衡値とよく一致した。

$$-10 \cdot 10 = \log [\% \text{Al}]^2 [\% \text{O}]^3$$

(2) 18Cr-8Ni-0.9Mn-0.4Si および 0.8Si 系では鋼中の Al 量が 0.03% 前後で介在物は球状の Mn-シリケートから角型の結晶アルミナに変化する。

(3) 鋼中の Al 量が 0.02% までに介在物の清浄度は急激に減少し、これ以上で漸減しており、0.02% Al 程度で酸素量が 0.003% 以下の清浄な鋼塊の溶製が可能である。

(4) Mn-シリケートは熱延で細長く伸び、冷延で点線状に破断する。アルミナは熱延、冷延で変形しない。

(5) Al の歩留は溶落時の溶鋼中の酸素量に支配される。

文 献

- 1) 森島: 鉄と鋼, 42 (1956), p. 99
- 2) R. A. PERKINS and W. O. BINDER: J. Metals, 9 (1957), p. 239
- 3) 辻, 衣笠, 和田, 山本: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 1983
- 4) D. C. HILTY, W. D. FORGENG and R. L. FOLKMAN: Trans. AIME, 213 (1955), p. 253
- 5) W. KOCH and J. BRUCH: Arch. Eisenhüttenw., 31 (1960), p. 279
- 6) 瀬川, 渡辺, 福山, 原口: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 904
- 7) 千野, 中村, , 常富, 瀬川: 鉄と鋼, 52 (1967), p. 331
- 8) J. F. ELLIST, M. GLEISER and V. RAMAKRISHAN: Thermochemistry for Steel-Making, Vol II (1965), p. 564
- 9) T. CHIPMAN: Basic Open Hearth Steel-Making, (1964)