

論文

18-8ステンレス鋼のSi, MnおよびAlによる脱酸*

加藤正一**・吉田英雄***

Deoxidation of 18-8 Stainless Steel Si, Mn and Al

Shoichi KATO and Hideo YOSHIDA

Synopsis:

Experiments are carried out to clarify the deoxidation behaviour of Si, Mn and Al in 18Cr-8Ni stainless steel for which strong deoxidizers are needed. The molten 18Cr-8Ni stainless steel, in which Si (0.3 or 0.7%) and Mn (0.4, 0.8 or 1.6%) have already been added, is casted into the ingot of 10 kg after one minute later of Al addition. The oxygen content, the index of cleanliness, the final polishing surface of the samples taken from the ingot and the distribution of the oxide inclusions are investigated together with the identification of the oxide inclusions.

The following results are obtained.

(1) The oxide inclusions vary with increasing amount of Al addition at low Si (0.3%) content, inclusions change as follows: Mn-chromite ($MnO-Cr_2O_3$) \rightarrow Mn-Al-chromite ($MnO-(Al, Cr)_2O_3$) \rightarrow Mn-aluminate ($MnO-Al_2O_3$, at high Mn (1.6%) content) \rightarrow alumina (Al_2O_3), and at high Si (0.7%) content, Mn-silicate ($MnO-SiO_2$) \rightarrow Mn-Al silicate (chiefly $3MnO-Al_2O_3-3SiO_2$) \rightarrow alumina (Al_2O_3).

(2) In the case of 0.01% Al addition, the surface defects decrease in spite of the high oxygen content and the high index of cleanliness. These phenomena are attributed to the formation of liquid oxides, i.e. Mn-Al-chromite, Mn-aluminate or Mn-Al-silicates. But the granular alumina and the alumina cluster, which are formed at higher Al addition, give a harmful effect to the polishing surface.

(3) Therefore, the deoxidation with a suitable amount of Al to form the Mn-aluminate in 18Cr-8Ni stainless steel is one of the ways for decreasing surface defects caused by the oxide inclusions.

1. 緒 言

18-8ステンレス鋼溶製時の脱酸は、一般には電気炉の還元期においてSi, Mnによる拡散脱酸がおこなわれているが、将来予測される製鍊方法、またそれから由来する新鋼種などを考慮すれば、18-8ステンレス鋼の従来の脱酸方式を広範囲にわたつて再検討する必要がある。また、18-8ステンレス鋼は、その製品の用途上、よりシビアな脱酸が要求され、製鍊上の動向として強制脱酸を有効に使用することも一つの方法であると考えられる。この観点から本研究では強制脱酸剤として最も基本的なAlを選び、18-8ステンレス鋼の脱酸を検討したものである。

従来Al脱酸については多くの研究がなされているが、溶鉄でのSi, MnおよびAlによる脱酸については、Kochら¹⁾および佐野ら²⁾により脱酸成分と脱酸生成物の組成変化の関係で $SiO_2-MnO-Al_2O_3$ 3元系で論ぜられ、18-8ステンレス鋼のAl脱酸については瀬川ら³⁾、高橋ら⁴⁾の研究があるが、ステンレス鋼のよう

含Cr溶鋼のAl脱酸については、Crをも含めてSi, Mnを考慮した上でのAl脱酸は十分に検討されていない。本研究では、特に初期の脱酸生成物形態に注目し、脱酸挙動との関係を明らかにすること目的とした。

2. 実験方法

2.1 溶製方法

溶解は高周波大気誘導炉にて、表面をArシールしておこなつた。マグネシア・ルツボ内で電解Fe, 電解Ni, 電解Crを用いて18-8ステンレス溶鋼10kgを溶解量とした。溶解時にSiおよびMnはFerro-Si(65%Si), 電解Mnによつて所定の目標組成で添加しておき、溶鋼温度は1600°Cに調整した。溶落後、金属Alを所定量添加し、1min後にガス・サンプルを5mmφ石英管にて吸上げ採取し、脱酸初期の状態を得るため

* 昭和45年10月本会講演大会にて発表
昭和46年3月3日

** 日本冶金工業(株)川崎製造所 工博

*** 日本冶金工業(株)川崎製造所

Table 1. Aimed composition of steels and combination of deoxidizer.

Aimed composition of (%)							
C : 0·01, Cr : 18·0, Ni : 9·0, P < 0·03, S < 0·015							
Combination of deoxidizer							
Heat No	Si (%) (aimed)	Mn (aimed)	Al (added)	Heat No	Si (%) (aimed)	Mn (aimed)	Al (added)
A-11	0·3	0·4	0·004	B-1	0·7	1·6	0
A-12	0·3	0·4	0·01	B-2	0·7	1·6	0
A-13	0·3	0·4	0·02	A-51	0·7	0·4	0·004
A-15	0·3	0·4	0·05	A-52	0·7	0·4	0·01
A-16	0·3	0·4	0·05	A-53	0·7	0·4	0·02
A-21	0·3	0·8	0·004	A-55	0·7	0·4	0·05
A-22	0·3	0·8	0·01	A-56	0·7	0·4	0·05
A-23	0·3	0·8	0·02	A-61	0·7	0·8	0·004
A-25	0·3	0·8	0·05	A-62	0·7	0·8	0·01
A-26	0·3	0·8	0·05	A-63	0·7	0·8	0·02
A-31	0·3	1·6	0·004	A-65	0·7	0·8	0·05
A-32	0·3	1·6	0·01	A-66	0·7	0·8	0·05
A-33	0·3	1·6	0·02	A-71	0·7	1·6	0·004
A-35	0·3	1·6	0·05	A-72	0·7	1·6	0·01
A-36	0·3	1·6	0·05	A-73	0·7	1·6	0·02
				A-75	0·7	1·6	0·05
				A-76	0·7	1·6	0·05

Table 2. Examples of chemical composition.

Heat No	C (%)	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Al	O (ppm)
B-1	0·050	0·60	1·55	0·005	0·008	8·79	18·05	—	222
A-11	0·005	0·24	0·39	0·008	0·009	9·40	17·82	0·003	193
A-21	0·012	0·29	0·84	0·007	0·012	8·94	18·31	0·006	286
A-31	0·004	0·37	1·65	0·007	0·011	9·00	17·87	0·005	246
A-51	0·004	0·85	0·39	0·006	0·010	8·82	17·81	0·006	194
A-61	0·004	0·83	0·78	0·006	0·008	8·73	17·78	0·005	—
A-71	0·004	0·83	1·77	0·008	0·011	8·79	17·17	0·003	178

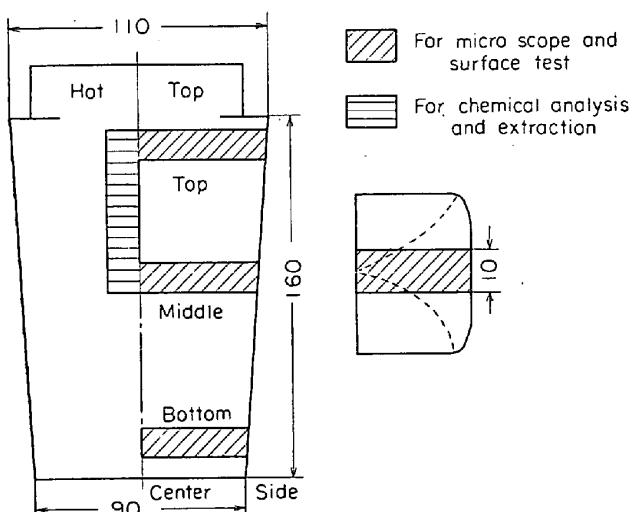


Fig. 1. Ingot sampling positions.

に、ただちに 10 kg 鋼塊に鋳込んだ。Table 1 に基本目標組成ならびに脱酸成分組成を示す。B 系列をのぞき

C は特に添加しなかつた。Si 濃度は 0·3%, 0·7% の 2 水準、Mn 濃度は 0·4, 0·8 および 1·6% の 3 水準を目標とし、Al 添加量は 0~0·05% として組合せた。

2.2 試験方法

溶解した 32 チャージのうち、それぞれの系列の組成分析例を Table 2 に示す。ガス・サンプルは酸素分析に供し、鋼塊からは酸素および脱酸成分の分析をおこなつた。試料採取位置は Fig. 1 に図示した。

鋼塊中の脱酸生成物の分布状態、および形態は、顕微鏡、EPMA および、10% HCl アルコール電解、または 10% Br アルコールによる抽出残査の X 線回析 (Debye-Scherrer 法) によって試験した。その他、介在物の影響として、鋼塊の清浄度 (JIS 法) および鏡面研磨後の表面について凹み数を調査し、表面性として比較検討した。

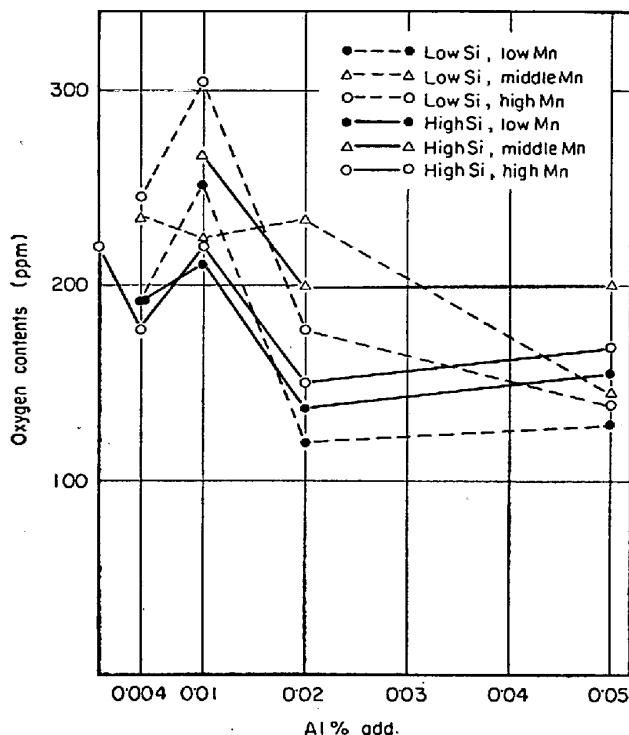


Fig. 2. Oxygen contents in sucked up at one minute after Al addition.

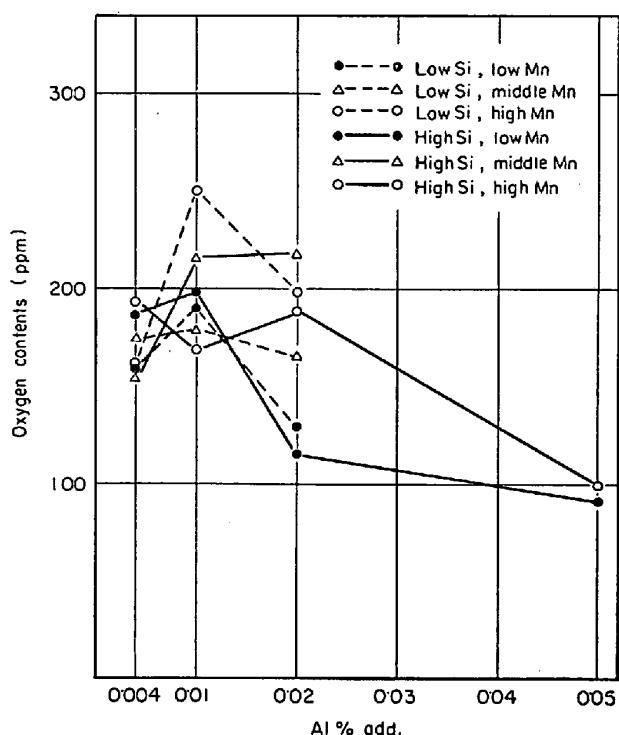


Fig. 3. Oxygen contents in ingot.

おなじみの酸素量を示しているものである。

以上のほかに出鋼、鋳込時の空気酸化の影響が考えられる。空気酸化は同一鋳込条件では溶鋼のもつ酸化ポテンシャルが大きいほど、すなわち酸素との親和力の大きい元素を多く含むほど、酸素を多く吸収し空気酸化がひどくなると考えられるので、鋼塊の抽出試料部から酸素分析をおこない差異を検討した。その結果を Fig. 3 に示す。Fig. 2 と比較して同一傾向であるが、全体的に低い水準となつていている。これは、凝固までの間に空気酸化の影響を打ち消して脱酸生成物の浮上の効果が大きい結果であるといえる。このような小型鋼塊では空気酸化はとくに問題とはならない。

3.2 清浄度

清浄度は直接鋼中の酸素量によってのみ規定されるものではない。介在物の存在形態が影響すると考えられる。測定結果を Fig. 4 に示した。Fig. 1 の鋼塊試料の各位置での清浄度の平均値であらわした。Al 無添加の B-1 の清浄度 0.04% から、Fig. 2 および Fig. 3 の酸素変化と同じ傾向を示し、0.01% Al 添加のもので高い値となるものが多い。Al が 0.02% 以上になると低い値となる。それぞれの脱酸系列による差は見い出せない。

3.3 表面性

鋼塊断面の鏡面研磨表面における凹み数でもつて表

3. 実験結果

3.1 酸素量

鋼中の酸素量は平衡論的には鋼中の各成分濃度、温度などによって規定される。酸素の存在形態は一次脱酸生成物の浮上残留物、二次脱酸生成物ならびに鋼中の溶存酸素である。本実験の場合は 1600°C のステンレス溶鋼に Al 添加 1 min 後の吸上サンプルを急冷したものであり、サンプリング時点では一次脱酸生成物と溶鋼中の溶鋼中の溶存酸素とからなると考えられる。

Fig. 2 に横軸に添加 Al 量をとつて酸素量の変化を示す。図から Al を添加しない高 Si-高 Mn (B-1) では、酸素濃度は 220 ppm であり、一般的傾向として 0.004% Al 添加では Al 無添加の場合と変わらず、0.01% Al 添加ではむしろ高い値を示している。0.02% Al 以上では酸素量は 100~200 ppm となり、Al 添加により低い値となつていて。それぞれの脱酸系列による差は明確には見い出せない。RAMACHANDRAN ら⁹は実操業 18-8 ステンレス鋼の Al 脱酸使用例 (Al=0.01%, 生成物 Al_2O_3 を含む SiO_2) の溶鋼酸素量は 50~90 ppm であることを分析および計算によつて示している。Fig. 2 中の酸素量はいずれも十分な Al 脱酸で得られる酸素量よりかなり高い値となつていて。これは Al 添加 1 min 後をとらえたものであり、十分なキーリング効果が

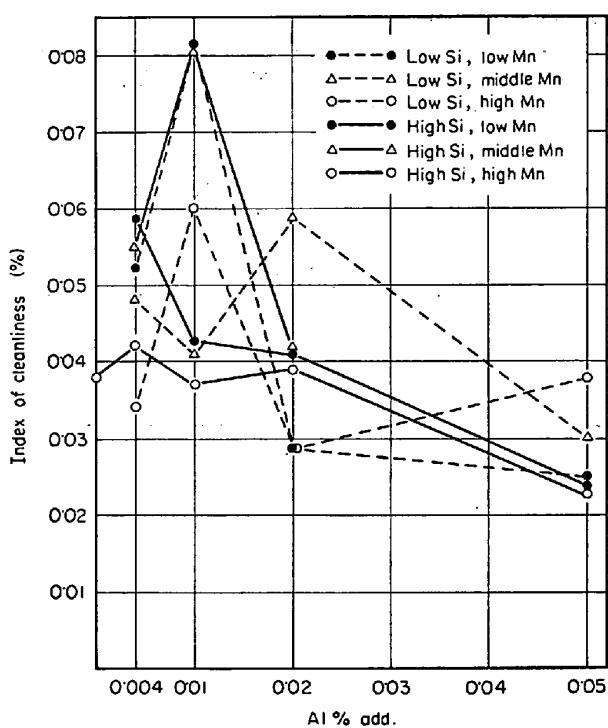


Fig. 4. Index of cleanliness in 18-8 steels at one minute after Al addition.

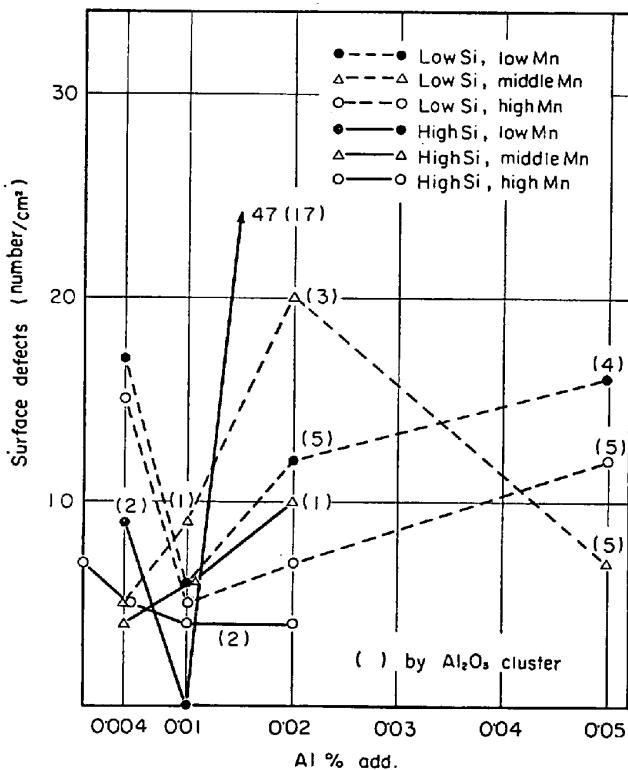


Fig. 5. Surface defects of polished ingots.

面性を評価する。ステンレス鋼は製品の使用上、低酸素量であつても生成介在物が表面に悪い影響を与えると好ましくない場合がある。表面の凹みは顕微鏡観察の結果、介在物の存在と対応する。Fig. 5 に単位面積当たり

の凹み数を添加 Al 量で示す。Al 添加量が 0.02% を越えると、図中に () で示した大型 Al_2O_3 クラスターによる凹みが増加する。Fig. 2, 3 の酸素量、Fig. 4 の清浄度の変化とは逆に 0.01% Al 添加でよい表面となつていて、 Al_2O_3 の存在は表面性を悪くし、光沢性では低 Si 系が高 Si 系よりすぐれている。

3.4 脱酸生成物

以上に述べた脱酸挙動の検討には脱酸生成物の形態を知ることが必要である。Al 添加 1 min 後に鋳込んだ鋼塊はかなり多くの大きな生成物が残存しており、脱酸生成物の同定、またその挙動を明確にするのに適している。

Table 3 にそれぞれの脱酸系列の検鏡、EPMA による同定結果と、抽出残査の X 結回析による同定結果を示した。表中 f.c.c. はスピネル型酸化物をあらわし、EPMA の結果とあわせて、これは Mn-chromite ($\text{MnO-Cr}_2\text{O}_3$, $a_0=8.436\text{\AA}$)、Mn-aluminate ($\text{MnO-Al}_2\text{O}_3$, $a_0=8.271\text{\AA}$) または両者の固溶体と考えるのが妥当である。spessartite は $3\text{MnO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot3\text{SiO}_2$ なお組成の silicate である。

Photo. 1 にそれぞれの形態代表例を示す。低 Si 系の (a) 角状 Mn-chromite は Al_2O_3 を含むことにより (b) 液相状となる。低 Si-高 Mn 系列の (c) Mn-aluminate は滑らかな形状しており、時には (d) クラスター状で存在する。高 Si 系列の (e) Mn-silicate (MnO-SiO_2) は Al_2O_3 を含むと (f) 内部が不均一となりやすい。両系列とも Al 添加量が多くなると (g) Al_2O_3 粒、または (h) Al_2O_3 クラスターとなる。

3.5 介在物の分布

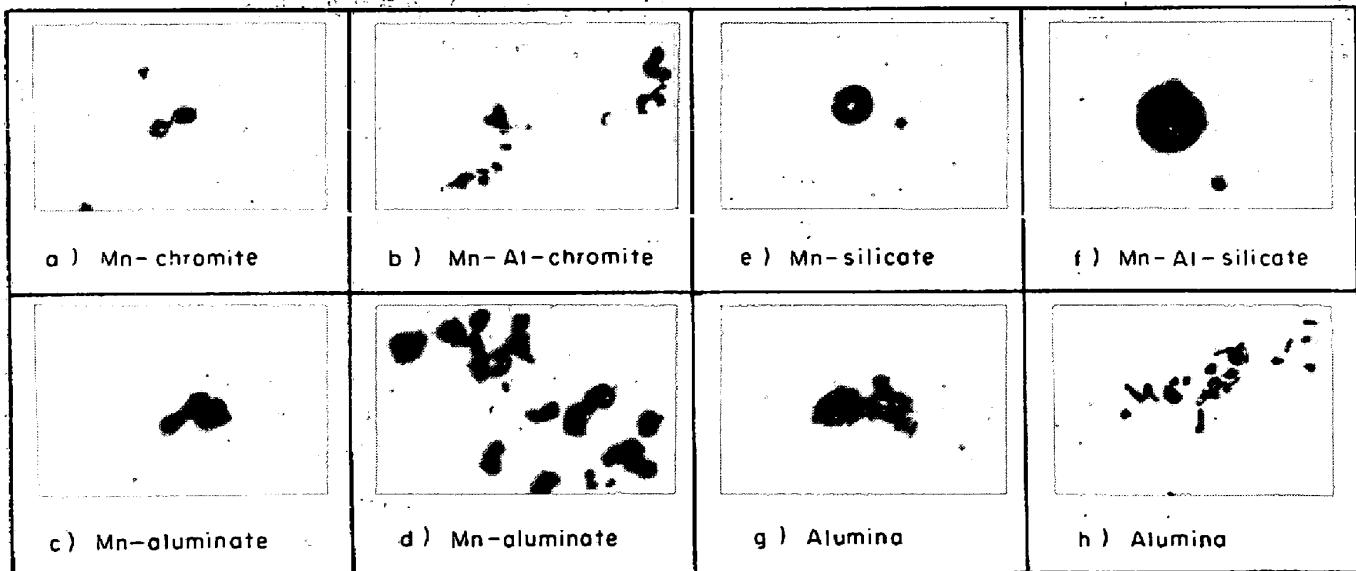
Fig. 1 に示した 10 kg 鋼塊での各位置の介在物分布状態を鋼塊の長辺面について Fig. 6 a ~ e に形態別で例をもつて示す。10 μ 以上の大きさの介在物個数を 1 cm^2 当たりの個数で鋼塊位置と関連させて図示したものである。

a) B-1 は Si, Mn のみにより溶落までに脱酸が進行しており、10 μ 以上の silicate 介在物数は少なく、中心ほど、また top ほど多い分布を示している。b) A-11 (低 Si-低 Mn) の Mn-Al-chromite および c) A-31 (低 Si-高 Mn) の Mn-aluminate はともにほぼ同じ分布傾向を示し、top 部に個数がやや多いようである。d) A-52 (高 Si-低 Mn) での Mn-Al-silicate は全体に個数が多いが中心部がより多く、a) と似た分布傾向を示している。それぞれの介在物の浮上挙動と関連するようである。e) A-72 (高 Si-高 Mn) の Al_2O_3 はきわめて不規則な分布を示している。

Table 3. Results of identification of inclusions in ingot.

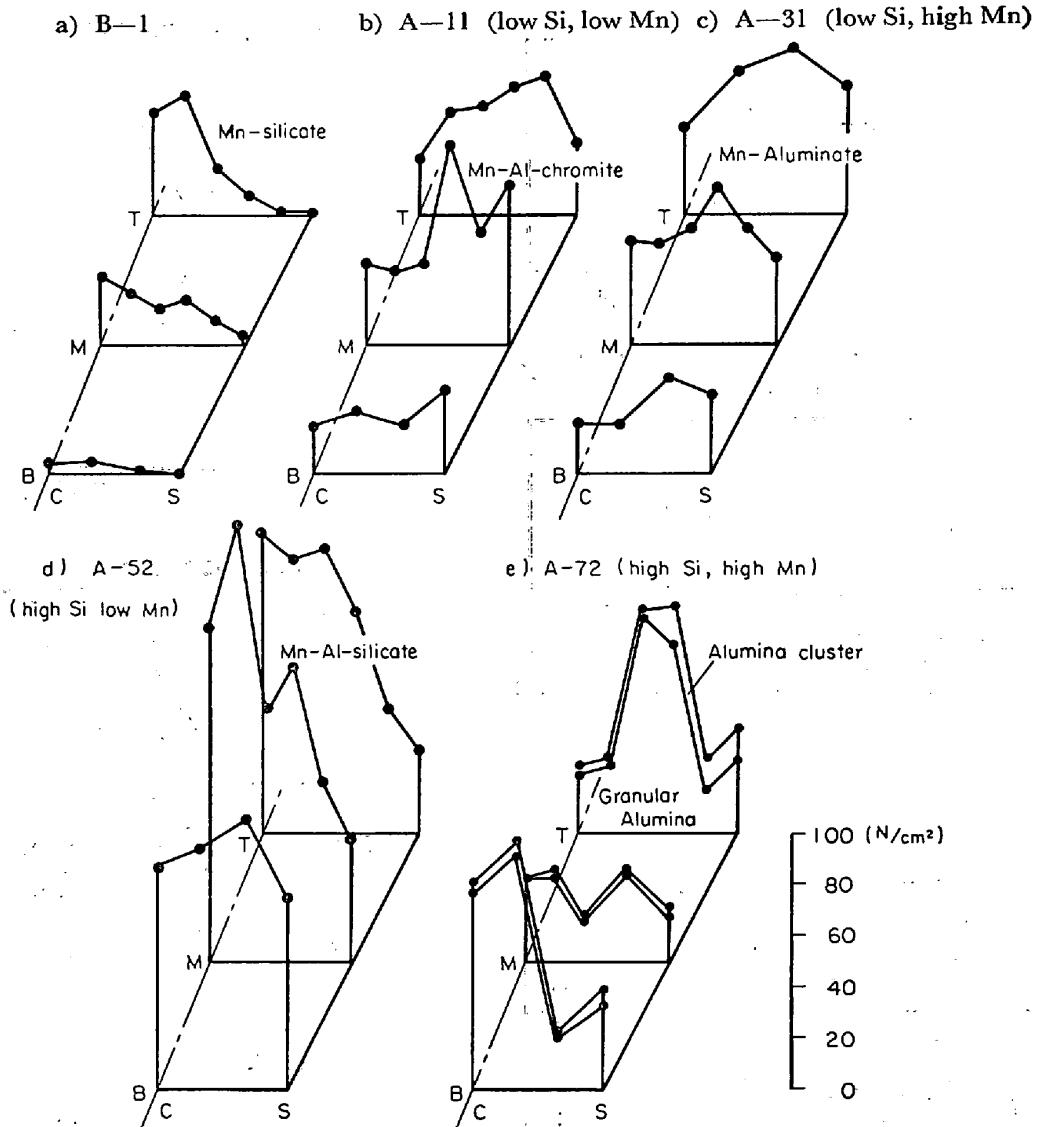
Heat No	Si, Mn level	Al% added	By microscope, EPMA	By X-ray diffraction
B-1	High Si, high Mn	0	Mn-silicate	
A-11	Low Si, low Mn	0·004	Mn-Al-chromite	fcc ($a_0=8\cdot41\text{\AA}$)
A-12		0·01	Mn-Al-silicate	Spessartite
A-13		0·02	Alumina	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
A-15		0·05	Alumina	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
A-21	Low Si, middle Mn	0·004	Mn-chromite, alumina	fcc ($a_0=8\cdot40\text{\AA}$)
A-22		0·01	Alumina	
A-23		0·02	Alumina	
A-25		0·05	Alumina	
A-31	Low Si, high Mn	0·004	Mn-aluminate	fcc ($a_0=8\cdot40\text{\AA}$)
A-32		0·01	Mn-aluminate	fcc ($a_0=8\cdot40\text{\AA}$)
A-33		0·02	Mn-aluminate, alumina	fcc ($a_0=8\cdot37\text{\AA}$)
A-35		0·05	Alumina	
A-51	High Si, low Mn	0·004	Mn-Al-silicate, alumina	Spessartite*
A-52		0·01	Mn-Al-silicate	Spessartite*
A-53		0·02	Alumina	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ *
A-55		0·05	Alumina	
A-56		0·05	Alumina	
A-61	High Si, middle Mn	0·004	Mn-Al-silicate, alumina	Spessartite*
A-62		0·01	Mn-Al-silicate	
A-63		0·02	Alumina	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
A-71	High Si, high Mn	0·004	Mn-Al-silicate, alumina	fcc ($a_0=8\cdot33\text{\AA}$), spessartite
A-72		0·01	Alumina	
A-73		0·02	Alumina	
A-75		0·05	Alumina	
A-76		0·05	Alumina	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ *

* Unknown



(x400)

Photo. 1. Various types of inclusions in 18-8 steel deoxidized with Si, Mn and Al.



T : Top, M : Middle, B : Bottom, C : center, S : side (Right half of longitudinal section)

Fig. 6. Distribution of inclusions in 10 kg steel ingots.

4. 結果の検討

実験結果を脱酸生成物形態と関連して検討する。Fig. 7-a および b にそれぞれ低 Si 系脱酸における Mn 濃度および酸可溶 Al% と生成物形態の関係および高 Si 系脱酸におけるそれを図示する。Fig. 7-a から低 Si 系列では酸可溶 Al が 0.005~0.006% 以上となれば、初期の脱酸生成物は Al_2O_3 であり、それ以下の Al 濃度では Mn 量が低い場合には Mn-chromite (Mn-Al-chromite をも含む) が生成し、高 Mn 領域では Mn-aluminate がおもに生成することがわかる。Fig. 7-b から高 Si 系列では酸可溶 Al が 0.005~0.006% を境にして、それ以上の Al 濃度では Al_2O_3 であり、それ以下では球状の Mn-silicate (Mn-Al-silicate を含む) がおもに生成するとみなされる。両図から Al_2O_3 クラスター

の顕著な発生は Mn 濃度が低い場合が多い。これは高 Mn 濃度では Mn の存在が Al_2O_3 クラスターの発生を妨げるのではないかと考えられる。

脱酸生成物の分類に基づき、低 Si-低 Mn, 低 Si-高 Mn, 高 Si-高 Mn の 3 系列について酸素量、清浄度および表面性の変化を Fig. 8 に示す。

酸素量およびそれに応じて清浄度が Al 添加 0.01% でもしきり無添加の場合よりも高い値となり、逆に表面がよい原因は低 Si 系列では低 Mn 時には Al_2O_3 を少量固溶した Mn-Al-chromite であり、高 Mn 時には粘液相状の Mn-aluminate が存在していて表面を害さないこと、また高 Si 系では Mn-silicate に少量の Al_2O_3 を含む spessartite に相当する組成の液相生成物を生ずるためと考えられる。Al 添加量が 0.02% 以上になると主に Al_2O_3 の領域となり、酸素量、清浄度は

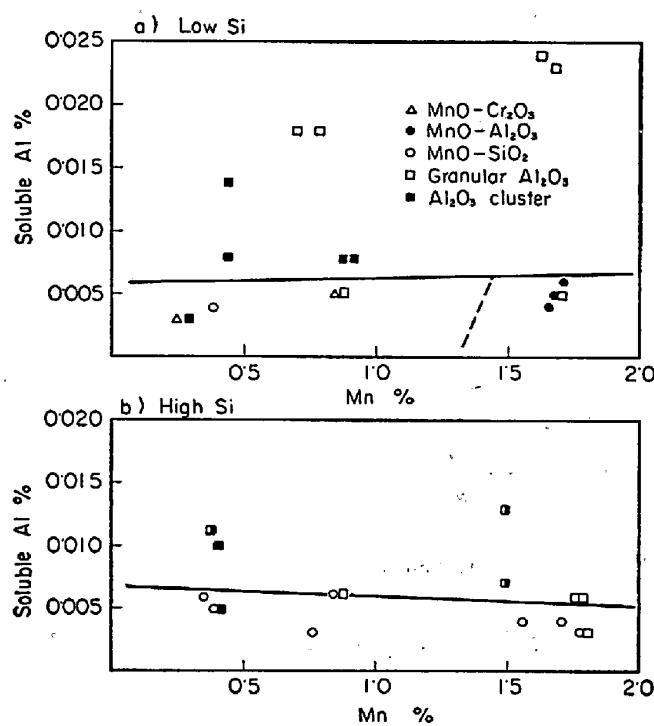
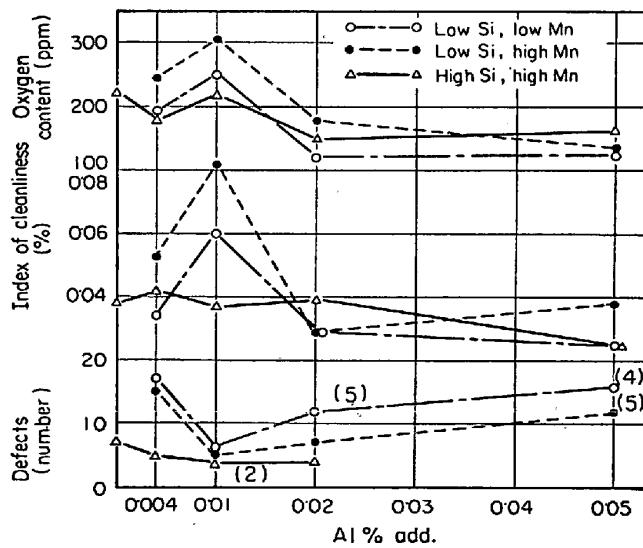


Fig. 7. Relationship between deoxidation products and composition of deoxidizer



Al %	0	0.01	0.02	0.05
Low Si, Low Mn	MnO-Cr ₂ O ₃ → MnO-Al ₂ O ₃ -Cr ₂ O ₃ → Al ₂ O ₃			
Low Si, High Mn	MnO-Cr ₂ O ₃ → MnO-Al ₂ O ₃ → Al ₂ O ₃			
High Si, High Mn	MnO-SiO ₂ → MnO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ → Al ₂ O ₃			

Fig. 8. Comparison of behaviour of various deoxidation with Si, Mn and Al.

よくなるが、Al₂O₃粒の存在、またクラスター状Al₂O₃の発生があり、表面性は悪くなる。

このように実験結果から18-8ステンレス鋼のSi, Mn

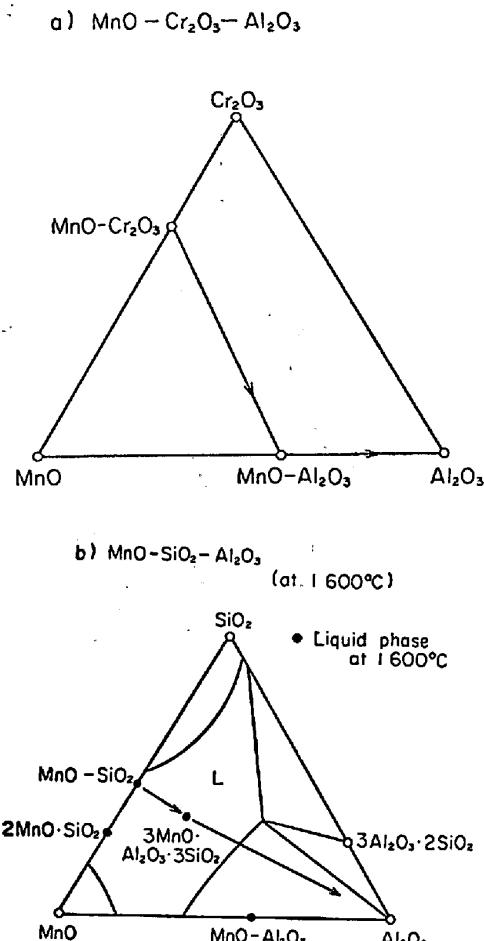


Fig. 9. Schematic representation diagram of deoxidation products in 18 Cr-8 Ni steel.

およびAlによる脱酸挙動は低Si系および高Si系に大別することができ、脱酸生成物系列を分類できる。

低Si系(Si 0.3%の場合)ではAl添加量の増加とともに、

Mn-chromite → Mn-Al-chromite → Mn-aluminate(高Mnの場合) → Aluminaへと形態が変化する。一方、高Si系(Si 0.7%の場合)ではAl添加量の増加でMn-silicate → Mn-Al-silicate(おもにspessartite) → aluminaへと形態が変化する。

この脱酸生成物の形態変化はFig. 9-aのMnO-Cr₂O₃-Al₂O₃3元素およびFig. 9-bのMnO-SiO₂-Al₂O₃3元素⁶⁾状態図で説明することができる。Fig. 9-aについて利用できる状態図は見当たらないがKIESSLING⁷⁾はMnO-Al₂O₃とMnO-Cr₂O₃は完全固溶すると述べている。

本研究は脱酸生成物を強調した形での挙動を比較したが、实用鋼塊においても、大型介在物にはならない、表面状態を害さない形態の介在物を形成するように脱酸を

調整することは重要である。実際には Al は添加からの時間の経過とともに急激に酸化が進行してゆくものであるために Si, Mn および Al による脱酸の時間的経過による挙動の変化をとらえることが必要である。

5. 結 言

18-8 ステンレス鋼の Si, Mn および Al による組み合わせ脱酸を検討するために、初期の脱酸生成物の形態を強調した状態での挙動を調査し、Al 脱酸の使用条件への手掛りを得るために実験をおこなつた。

(1) 脱酸生成物は脱酸成分の濃度により分類することができ、低 Si 系 (0.3% Si) では Al 添加量の増加 (0~0.05%) によって Mn-chromite ($MnO \cdot Cr_2O_3$) \rightarrow Mn-Al-chromite ($MnO \cdot (Al, Cr)_2O_3$) \rightarrow Mn-aluminate ($MnO \cdot Al_2O_3$, 但し高 Mn の場合) \rightarrow alumina (Al_2O_3) へと変化し、高 Si 系 (0.7% Si) では Al 添加量の増加とともに、Mn-silicate ($MnO \cdot SiO_2$) \rightarrow Mn-Al-silicate (主に $3MnO \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$) \rightarrow alumina (Al_2O_3) となる。

(2) Al_2O_3 の生成する領域は酸可容 Al の濃度が 0.005~0.006% 以上であり、クラスター状 Al_2O_3 の発生は、低 Mn 系列に多い。上記形態の脱酸生成物のうち 0.01% Al の添加時に生ずる液相状の Mn-Al-chromite, Mn-aluminate, Mn-Al-silicate はより高い酸素

値と、清浄度を与えるが、逆に表面状態は良好である。

(3) 一方 Al 添加 0.02% 以上の場合は Al_2O_3 を生じ、鏡面研磨状態での表面凹みは Al_2O_3 の存在が有害で、特にクラスター状 Al_2O_3 の存在は悪い影響を与える。

(4) 以上の結果から、Al 添加量を多くして酸素量を低減する脱酸のほかに、低 Si 系において Mn-aluminate を生成するように、Al 脱酸を調整することも一方法であると考えられる。

文 献

- 1) W. KOCH, H. WENTRAP, and O. REIF: Arch. Eisenhüttenw., 22 (1951), p. 15.
- 2) 佐野, 坂尾, 向井: 日本金属学会誌, 32 (1968), p. 1155
- 3) 濑川, 福山: 鉄と鋼, 55 (1969), p. 139
- 4) 高橋, 鋸屋, 吉田: 鉄と鋼, 56 (1970), p. 1182
- 5) S. RAMACHANDRAN, R. A. WALSH, and J. C. FALTON: Trans. Met. Soc. AIME, 227 (1963), p. 1380
- 6) A. MUAN and E. OSBORN: Phase Equilibria among Oxides in Steelmaking, (1965), p. 127 [Addison-Wesley]
- 7) R. KISSLING and N. DANGE: Non-metallic inclusions in steel, Part 1 (1964), p. 32 [The Iron and Steel Institute]