

独脱酸によつて好成绩をおさめた。

文 献

- 1) 加藤: セミキルド鋼塊に関する研究(学位論文)
- 2) 中川: 鋼の造塊過程における酸化物系介在物の成  
因に関する研究(学位論文)
- 3) 森永, 大庭, 伊藤: 鉄と鋼, 49 (1963), p. 518

(105) ステンレス鋼造塊時の空気酸化による非金属介在物の形態挙動について

(ステンレス冷延鋼板の非金属介在物欠陥に関する研究—I)

日新製鋼, 周南製鋼所

辻 敬之助・○衣笠 雅普  
和田 安正・山本 大作

On Behavior of Non-metallic Inclusions by Air Oxidation during Teeming of Stainless Steels.

(Study of defects by non-metallic inclusions in stainless cold sheet—I)

Keinosuke TSUJI, Masayuki KINUGASA,  
Yasumasa WADA and Daisaku YAMAMOTO.

1. 緒 言

ステンレス冷延鋼板を製造する場合, 成品の表面疵が常に問題となる。それらの疵の中には製造工程で生じた機械的なものも含まれているが, 非金属介在物に起因する材質的な疵によることも多い<sup>1)2)</sup>。また, その非金属介在物の組成, 形態はステンレス鋼を熱間加工する場合にも重要な要因とされている<sup>3)4)</sup>。非金属介在物の生成は投入される合金元素により影響されるが, 代表的フェライト系ステンレス鋼である SUS-24 において, 問題となる元素は Cr, Si, Mn, (Al)と考えられる。

実際の冷延製品における線状の表面疵を観察した結果, それらは Cr 系酸化物介在物およびシリケート系介在物であることが判明したので, この種の疵を防止する対策の一環として上記の 4 元素に注目し, それらの空気酸化による酸化物の形成およびそれらの酸化物による疵の防止策について検討を行なった。

溶鋼の空気酸化に関しては, すでに多くの研究者により報告されている<sup>5)~10)</sup>。ところで, ステンレス鋼については相山ら<sup>10)</sup>の報告があり, また溶鋼組成と空気酸化によつて生成する非金属介在物との関係については前川ら<sup>5)</sup>の報告もあるが, 前者は組成との関連については行なわれておらず, 後者は 0.9% までの低 Cr 合金についてである。

本報告はステンレス冷延製品中に時折見出される Cr 系酸化物およびシリケート系介在物の生成原因を確認することを目的として, 溶鋼組成と空気酸化による介在物の形態の変化について行なった実験結果の一部である。

2. 実験方法

試料の溶製は水銀間隙式塩基性高周波炉を使用し,

SUS-24 に相当する成分を大気中で溶製した。SUS-24 組成のうち溶鋼状態で空気酸化をうける場合, 優先的に酸化されると考えられる Si, Mn, Cr の 3 元素について, 実用成分範囲内でそれぞれ, 0.2~0.8%, 0.4~1.2%, 16~19% と変化させて溶製し, 故意に空気酸化を与え, Cr 系酸化物の生成割合を調査した。ここで, C および Al の方が空気酸化に対する寄与率は大きいと考えられる<sup>11)</sup>が, C はステンレス鋼の場合, 通常 0.08% 以下であり, ほぼ一定しているので, 特に考慮せず, ただ溶製に際し 0.03~0.04% C となるように留意するに止めた。また, Al については, 別途に実験を行ない, Mn, Si, Al 量をそれぞれ 0.3~3.0%, 0.3~1.5%, 0~0.1% に変化させて溶製し, 故意に空気酸化を与え, 生成する介在物とこれらの三元素との関係を検討した。

造塊は注入中に故意に空気酸化を与えるために, 溶鋼を定盤から 800mm の高さから流出孔内径 13mm φ のシャモット製ロートを通して注入した。注入時間は約 12 sec であつた。注入前の測温は Pt, Rh 熱電対で行な

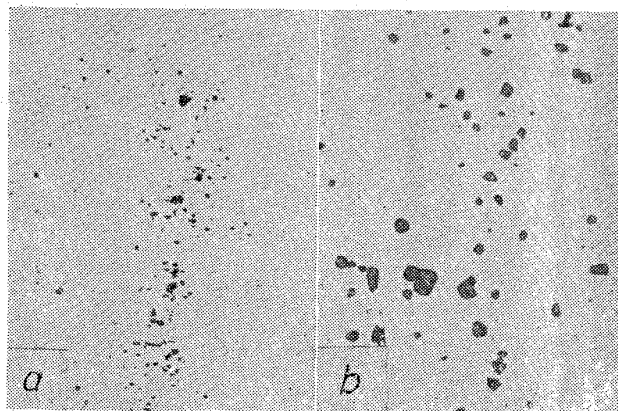


Photo. 1. A seam defect by Cr-oxides.

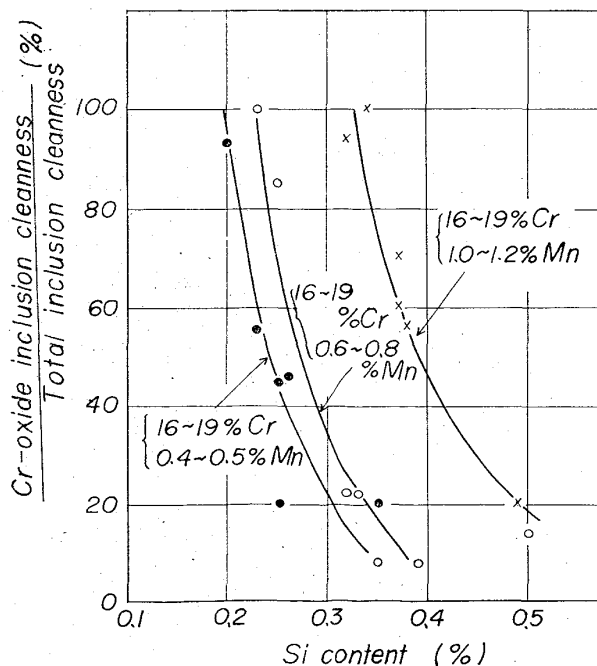


Fig. 1. Effect of Si and Mn on production Cr-oxides.

い、注入温度を 1580~1600°C に調整した。また、注入直前に比較のために溶鋼中から石英管 (8 mm φ) によつてサンプルを吸引した。

以上のようにして得られた試験鋼塊 (5 kg) の頭部、中央部、底部から 3 カ所づつ、合計 9 カ所から顕微鏡試料を採取し、顕微鏡観察を行ない、その形態から Cr 系酸化物、シリケート系介在物、アルミナ系介在物、その他に分類して、JIS 法に準じた面積百分率を算出した。

3. 実験結果および 2, 3 の検討

ステンレス冷延鋼板の表面に、時折発生する圧延方向に平行の線状疵を観察すると、Cr 系酸化物が一行に連らなつたものや、シリケート系介在物が破碎されて一行に連らなつたものであることが多い。この Cr 系酸化物による線状疵の代表的例を Photo. 1 に示す。

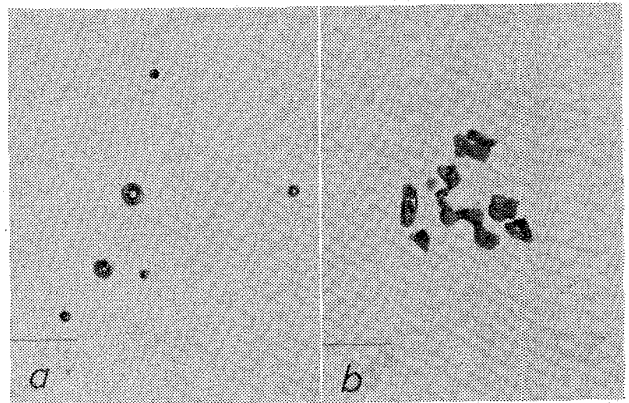
このような Cr 系酸化物の生成原因を確認するために、種々の検討を行なつた結果、造塊時の空気酸化などの過程および加熱炉中で生成されることが判明したが、ここでは空気酸化によつて生成する Cr 系酸化物の形態挙動について行なつた実験結果を報告する。大気溶製したこの実験においては、溶鋼中の酸素量と、故意に空気酸化を与えた鋼塊中の酸素量との間には、ほとんど差がないことが確認され、かつ、同様の報告<sup>6)10)</sup> もなされているので、空気酸化の場合は鋼中酸素量の問題よりも、むしろ、それをうけることによる非金属介在物の形態変化の方が、より重要であると考え、主として顕微鏡観察を中心に検討した。

Fig. 1 に実験結果の一例を示している。Fig. 1 は縦軸に総介在物の点算値とそのうちの Cr 系酸化物の点算値との比を取り、横軸に Si 量をとつているが、この図より、空気酸化によつて Cr 系酸化物を生成させないようにするには、鋼中 Si 量を適当にコントロールすると共に、Mn 量にも留意しなければならないことがわかる。また、Cr 量は 16~19% の範囲内では、Si および Mn 量が一定ならば、Cr 系酸化物の生成に対してほとんど影響がない。すなわち、16~19% Cr 鋼で、空気酸化による Cr 系酸化物の生成を抑えるためには、Mn が 0.4~0.5% の場合、Si 量は少なくとも 0.3% 以上を必要とし、Mn が 0.6~0.8% の場合には、0.35% 以上の Si 量を必要とし、Mn が 1.0~1.2% の場合には、0.5% 以上の Si 量を要することになる。

Photo. 2 に示すように、これらの Cr 系酸化物は注入直前に石英管で溶鋼から吸引したサンプルではほとんど見当らず、明らかに注入中の空気酸化によつて生成したものである、したがつて、ステンレス鋼のような高 Cr 合金を溶製する場合には、Si 量とともに、Mn 量にも注意を払わなければ、注入中に多量の Cr 系酸化物が生成し、いわゆる非金属介在物欠陥の原因となる<sup>1)2)4)</sup>。

このような空気酸化により生成した Cr 系酸化物を X 線マイクロアナライザーで同定した一例を Table 1 および Photo. 3 に示す。この表から、Cr 系酸化物は大半が MnO と Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> とによつて占められており、これらのモル比をとると MnO/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=1.1 である。したがつて、この酸化物は、ほぼ MnO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の形をとつており、そのほかに Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, FeO などを若干固溶していると思われる。

Fe-Cr-O 系における非金属介在物は多くの研究者によつて研究されており、疑問の点も多々あるが、多くは FeO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> および Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を得ているようである。しかし、Fe-Cr-Mn-O 系についての研究はあまり見当らない。このような系においては、Mn 量が高くなるほど、Fe-Cr-O 系での Fe と Mn とが置換することは容易に推察される。したがつて、この推察によれば、ステンレス鋼においても Mn 量の高いほど、Cr 系酸化物が、より容易に生成されると考えられ、本実験で得られ

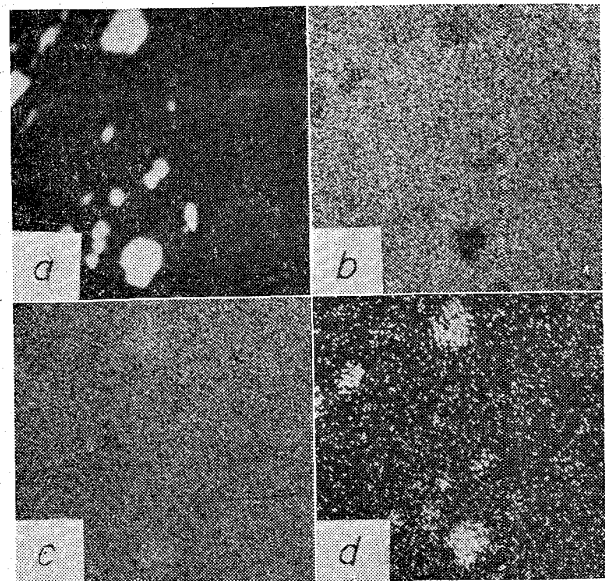


a) Silica-tube sample b) Ingot sample

Photo. 2. Typical inclusions in silica-tube samples and air-oxidized ingots. X800 (7/9)

Table 1. Composition of Cr-oxide inclusions determined by electron probe X-ray microanalyser.

Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	FeO	total
50.0	26.2	6.7	5.1	1.7	89.7



a) Absorbed electron image b) Fe Kα  
c) Cr Kα d) Mn Kα

Photo. 3. Cr-oxide inclusions determined by electron probe X-ray microanalyser. X600 (4/5)

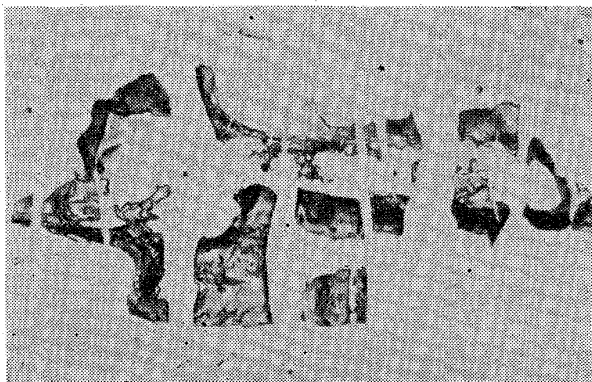


Photo. 4. Crushed glassy silicates in hot coil.  $\times 400(9/10)$

た Fig. 1 の結果と一致する。すなわち、Fig. 1 をみると Mn 量が高いほど、空気酸化によつて Cr 系酸化物が生成されやすく、あたかも Mn が Cr 系酸化物の生成を促進しているように思われるものと考えられる。

前述のように、空気酸化による Cr 系酸化物の生成を防止するためには、Si および Mn 量に注意しなければならないことが判明し、Cr 系酸化物に起因する欠陥は一応防止できるが、一方で、Si 量の増量に伴つて Si が優先酸化され、そのために、多量のシリケート系介在物による欠陥が形成されるようになる。この種の非金属介在物の熱延板での状態を Photo. 4 に示す。このようなガラス状シリケートの多量発生は適量の Al を共存させることによつて、抑制が可能である。しかし、Al 添加の場合は、その量が多すぎると表面疵が問題となるので、鋼中の sol. Al を適量に調整することにより、Al 処理を行なわないものにくらべて、シリケートの量を約半量に減少し、かつ、アルミナの大量発生をもほとんどない良好な結果が得られた。

#### 4. 結 言

ステンレス鋼溶鋼の空気酸化に関する調査を行なつて、以下の事実を認めた。

(1) 有害な Cr 系酸化物介在物の生成を防止するには、Si, Mn 量を適当にコントロールしなければならない。すなわち、精錬過程において、Si, Mn 量を適当量に調整する必要があり、鋼中 Mn 量に相応した Si 量を有していなければ、以後の注入時に空気酸化によつて、多量の Cr 系酸化物が生成される。

(2) ステンレス鋼のような高 Cr 鋼において、Si 量が一定であれば、Mn 量の高いほど、空気酸化によつて、Cr 系酸化物が生成されやすい。

(3) Si, Mn 量が一定の場合、16~19% Cr の範囲内では、Cr 系酸化物の生成に対して、Cr はそれほど大きな影響を与えない。

(4) 溶鋼中の sol. Al を適量に調整することによりアルミナの大量発生もなく、シリケート系介在物も減少する。

#### 文 献

- 1) 山本, 辻, 衣笠: 未発表
- 2) 瀬川, 他: 鉄と鋼, 49 (1963), p. 433
- 3) 森島, 他: 鉄と鋼, 42 (1956), p. 251
- 4) 水内, 他: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 689
- 5) 前川, 他: 鉄と鋼, 41 (1955), p. 581;  
43 (1957), p. 1098
- 6) 泉田, 鉄と鋼, 49 (1963), p. 438
- 7) T. E. BROWER et al: J. Metals, 2 (1950), p. 851
- 8) M. F. HOFFMAN et al: J. Metals, 13(1961), p. 345
- 9) 谷口, 他: 鉄と鋼, 46 (1956), p. 339
- 10) 梶山, 他: 電気製鋼, 33 (1962), p. 129