

鋼部の容積に較べ時間の経過とともにかなり大になるので、柱状晶部をはじめ外周部から排出された  $Al_2O_3$  粒子の量は多量となり、これに濃化にともない凝固過程で生成される量を加えると、自由晶粒界部が凝固末期においては、 $Al$ ,  $O$  はかなり過飽和になるものと推定され、負偏析部を中心に  $Al_2O_3$  が多発する理由も成立つものと考えられる。したがって上述の鑄込後 3 hr における 1.5 倍の増加は負偏析部での凝固が進行するにともない排出されたと考えの方が妥当であろう。また、凝固開始前には  $Al_2O_3$  があまり多くない鋼塊軸心部の頭部において凝固後多量の  $Al_2O_3$  が発現しているが、この現象も ii), iii) を組合せると説明がつくであろう。

## 2. $Al_2O_3$ クラスターの生成機構

$Al_2O_3$  クラスターの生成機構についてまだ定説がなく<sup>4)~5)</sup>、また冷却条件との関係についても急冷するほど、生成しやすいという報告<sup>5)</sup>と逆に徐冷される程生成しやすいという報告<sup>6)</sup>とがある。

筆者らの実験結果によれば、Photo. 1~Photo. 3 に示したようにクラスターは急冷部、徐冷部を問わず大なり小なり発現しているが、クラスターのサイズは冷却速度が遅くなるほど増大する傾向が認められた。しかし、溶鋼中では  $Al_2O_3$  粒子は個々に独立して存在し、凝固過程においても単独に発現しているものも認められた。

また、発現位置は泉田<sup>7)</sup>も指摘しているように、柱状晶、自由晶粒界が大部分で硫化物をとまなつているものも多く認められた。

これらの事実から、 $Al_2O_3$  クラスターは少なくとも最終凝固相において形成されることは確かであろう。また  $Al_2O_3$  粒子が集積される確率の高い部分ほど、大型なクラスターが形成されると考えられる。したがって、もし凝固が理想的徐冷下で行なわれ、その過程で  $Al_2O_3$  粒子が捕捉されることがないと仮定すると、有限凝固においてはすべての  $Al_2O_3$  は最終凝固相に集積され、おそらくクラスターは形成されずに完全に  $Al_2O_3$  だけの集合体が生成されるであろう。このことはクラスターを形成している個々の  $Al_2O_3$  の中にも明らかにいくつかの  $Al_2O_3$  粒子が集合したと思われるものが多く認められたことから推定されよう。また、このような現象は  $Al_2O_3$  と溶鋼間の界面張力が大なため、凝固過程に未凝固部に排出されたことを示している。

しかしながら実際鋼塊の場合には凝固は有限速度で行なわれ、しかも最終凝固相ではミクロ的な熱移動ならびにそれに関連した結晶の成長時の挙動に支配されるので、 $Al_2O_3$  が塊状に集積するようなことはない。すなわち最終凝固相では成分元素の濃化が著しく、未凝固部全体が過冷却状態になるので（これはチル晶部におけるような熱的過冷却の場合にもいえることであるが）その部分の溶鋼は全体と同時に結晶の核生成ならびに成長を速に行なう。その結果、すでに移動しにくい状態にある  $Al_2O_3$  粒子間の間隙は晶出した結晶で埋められ、 $Al_2O_3$  はクラスター状に発現するものと考えられる。しかしこれはあくまでも 1 つの考え方であり、確証をつかむためにはさらに詳細な研究が必要である。

## 5. 結 言

3 t Al 脱酸砂型鋼塊について凝固過程、凝固後試料

採取を行ない、凝固過程における  $Al_2O_3$  の挙動を追究した。結果を要約するとつぎのとおりである。

1.  $Al_2O_3$  は負偏析部に多発する。その要因としては、凝固にともない  $Al_2O_3$  粒子が周囲から排出されることと、 $Al$ ,  $O$  の濃化と温度降下により  $Al_2O_3$  が新たに生成されることが掲げられる。

2.  $Al_2O_3$  クラスターは最終凝固相において生成され、徐冷部のように  $Al_2O_3$  が多量に集積しやすい部分ほど大型なものが発現する。

## 文 献

- 1) 中川, 百瀬: 鉄と鋼, 52 (1966) 3, p. 431
- 2) 中川, 百瀬: 鉄と鋼, 52 (1966) 3, p. 434
- 3) 泉田: 学振 19 委 7326, 介在 99 (1963)
- 4) 一安: 鉄と鋼, 48 (1962) 4, p. 409
- 5) LUDIRING: Arch. Eisenhüttenw., 34 (1963) 4, p. 235
- 6) 小柴: 学振 19 委 6284, 介在 46 (1961)
- 7) 泉田: 鉄と鋼, 51 (1965) 10, p. 1962

## (104) 急冷鋼塊中の非金属介在物について

(18-8 ステンレス鋼中非金属介在物の研究—I)

日本ステンレス, 直江津製造所

○高橋市朗・栄 豊幸・吉田 毅

On the Nonmetallic Inclusion in Quenched Ingot

(Study on the nonmetallic inclusion in 18-8 stainless steel—I)

Ichiro TAKAHASHI, Toyoyuki SAKAE and Takeshi YOSHIDA

## 1. 緒 言

近来、ステンレス鋼中の酸化物系非金属介在物（以下介在物と称す）に関する研究は数多く報告されている。

今回、筆者らは 18-8 ステンレス鋼について、溶解造塊法や酸素量が異なり、18-8 ステンレス鋼の JIS 規格範囲内での化学組成の異なる数多くの鋼塊を用い、地金の化学組成が介在物組成におよぼす影響や、酸素量と介在物量との関係などについて調べた。

## 2. 試験方法

鋼の溶解は 6~15 t エル炉, 1~2 t 高周波炉などでおこない、試験鋼塊は 1~10 kg の小型鋼塊で、いずれも炉中から湯を汲み出して鑄鉄製の鑄型に鑄込んだものである。エル炉での採取時期は、除滓（還元期終了後から仕上期に入る前の除滓）直後、除滓後約 15 min 経過後、出鋼前ならびに鍋中である。溶鋼採取時における溶鋼温度は精錬初期から中期のものは 1650~1700°C, 出鋼前は 1650°C, 鍋中では 1620~1650°C である。試料として用いた鋼塊は SUS 27 または SUS 28 の成分範囲で次のごときものである。

C: 0.010~0.063%, Si: 0.32~0.84%,  
Mn: 0.78~1.70%, P: 0.004~0.032%,  
S: 0.005~0.013%, Cr: 17.91~19.98%,  
Ni: 7.94~9.72%

採取した試料はブロムメタノール法により介在物の抽出定量をおこない、必要に応じて光学顕微鏡による観察や抽出残渣のX線回折をおこなった。また、total 酸素値の定量は真空溶融法にて求めた。なお、本文中に示したブロムメタノール法による定量結果の標示は、

介在物量 (Inclusion content): 鋼重量に対する各介在物重量の割合(%), 文中では < > にて標示,  
介在物組成 (Composition of inclusion): 介在物全重量に対する各介在物重量の割合(%), 文中では ( ) にて標示,

である。

### 3. 試験結果および考察

#### 3.1 Mn/Si と介在物組成の関係

今回使用した試料は種々の精錬時期から採取している。したがって、鋼塊中に存在している介在物については、1次脱酸生成物の多い試料もあるし、また1次脱酸生成物が完全に浮上分離した溶鋼から採取して、凝固中に晶出した2次生成物ばかりと考えられる試料鋼塊もある。しかし、18-8 ステンレス鋼の場合、1次生成物も2次生成物もともにその組成は溶鋼中の Si, Mn 量によつて左右されるものと予想される。今、もし1次脱酸生成物が完全に浮上分離して、溶鋼酸素と Si, Mn が平衡している場合を論ずるならば、熱力学的解析も可能であるが、本試験のように平衡に到達していない時期に採取した鋼塊をも含めて検討する場合には、関係する要因が多く、厳密な解析は困難である。しかし、18-8 ステンレス鋼中の介在物に關係の深い地金中の Si, Mn と介在物組成の關係を整理すると Fig. 1 に示したごとくなり、介在物組成と Mn/Si は一つの傾向を示す。

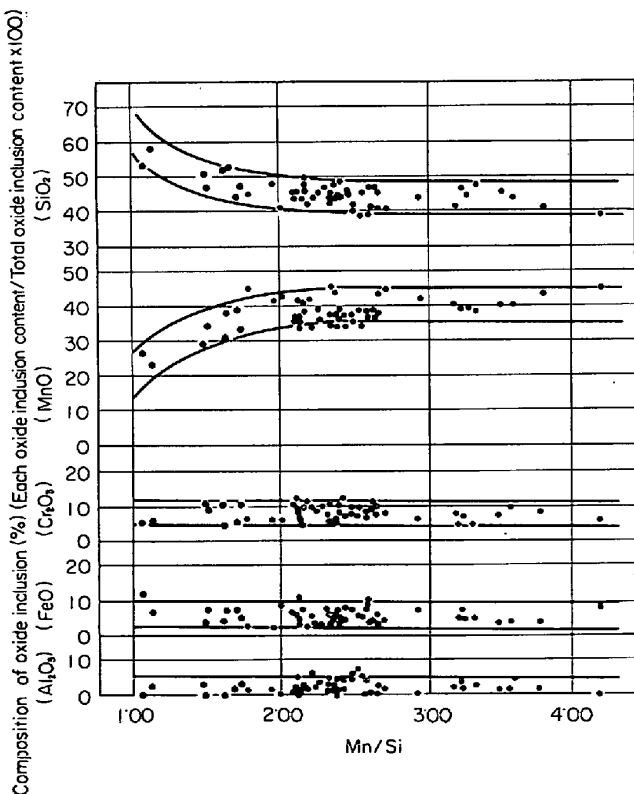


Fig. 1. Relation between composition of oxide inclusion and Mn/Si ratio.

Fig. 1 では  $Mn/Si < 1.75$  で  $(SiO_2)$  はやや高値になり、 $(MnO)$  は逆に低値になる。しかし、 $Mn/Si: 1.75 \sim 4.25$  では  $(SiO_2)$  も  $(MnO)$  とともにほぼ一定値を示している。また  $(Cr_2O_3)$ ,  $(FeO)$ ,  $(Al_2O_3)$  は  $Mn/Si$  に関係なく一定値を示している。

このように急冷鋼塊試料中の介在物組成と地金中の Si, Mn との關係を整理すると、溶解法、溶鋼温度、鋼塊の大きさ、酸素量などや、平衡状態に到達したか否かなどの条件を考慮しなくても、18-8 ステンレス鋼の急冷鋼塊試料中に存在する介在物組成は  $Mn/Si: 1.75 \sim 4.25$  の範囲において、およそ次のごとき範囲にあるといえる。すなわち、

$(SiO_2): 40 \sim 50\%$ ,  $(MnO): 35 \sim 45\%$ ,  
 $(Cr_2O_3): 5 \sim 12\%$ ,  $(FeO): 3 \sim 10\%$ ,  
 $(Al_2O_3): 0 \sim 5\%$ ,

である。

この結果は 18-8 ステンレス鋼を Si, Mn で脱酸した場合の介在物が  $SiO_2$  と  $MnO$  を主体としていることを示し、光学顕微鏡や、X線回折法で観察しても  $SiO_2$  や  $MnO$  が単独では存在していないので、鋼中介在物はおそらく非晶質の Mn-silicate で存在していると考えられる。このことは Fe-Mn-Si-O 系で調べられている結果ともよく一致している<sup>1)</sup>。

#### 3.2 酸素量と介在物量の関係

前節では酸素と無関係に介在物組成と  $Mn/Si$  の關係を求めたが本節では、試料鋼塊中の介在物量と Total 酸素値 (真空溶融法による値,  $O_T$  にて標示) との關係において整理した。

介在物量に影響する因子は主として Si, Mn,  $O_T$  であり、本節では前節で介在物組成がほぼ一定値を保つ  $Mn/Si: 1.75 \sim 4.25$  の試料について介在物量と  $O_T$  の關係を求めた。Fig. 2 にその結果を示す。これによると  $\langle SiO_2 \rangle$  および  $\langle MnO \rangle$  と  $O_T$  の明瞭な直線關係があり、 $\langle Cr_2O_3 \rangle$ ,  $\langle FeO \rangle$  もばらつきはあるが  $O_T$  とはかなり相関性がある。しかし、 $\langle Al_2O_3 \rangle$  は  $O_T$  とは無関係にほぼ一定値を示している。これらの關係式をそれぞれ実測値を用いて数値計算すると次のとおりである。すなわち、

$$\begin{aligned} \langle SiO_2 \rangle &= 1.31 \cdot O_T - 0.0004, \quad r=0.970 \\ \langle MnO \rangle &= 1.26 \cdot O_T - 0.0028, \quad r=0.959 \\ \langle FeO \rangle &= 0.05 \cdot O_T + 0.0018, \quad r=0.416 \\ \langle Cr_2O_3 \rangle &= 0.28 \cdot O_T - 0.0006, \quad r=0.778 \\ \langle Al_2O_3 \rangle &= 0.0011, \quad (\text{平均値}) \end{aligned}$$

となる。

#### 3.3 光学顕微鏡による観察とX線回折による検討

上述のごとく、1次脱酸生成物の多少や、精錬の時期などによつて介在物組成に差異のないことを述べたが、実際に光学顕微鏡によつて数多くの試料を観察しても、どの時期に採取した試料中にも大きさや個数の差はあるが介在物は球状化した非晶質の silicate が圧倒的に多く、精錬初期の試料鋼塊中にわずかに未還元の chromite が見られる程度である。今、2, 3 の例を示せば Table 1 のごとくであり、各採取時期における介在物の代表的な形態は Photo. 1 (a)~(b) に示すごとくである。これらの結果から1個1個の介在物組成について

Table 1. Analysis of specimens at different sampling period.

Sampling period	Si (%)	Mn (%)	Mn/Si	Inclusion analysis (%)					Total oxygen content (%)	
				SiO <sub>2</sub>	FeO	MnO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
0 min after slag off	0.67	1.29	1.96	Inclusion content	0.0580	0.0032	0.0576	0.0082	0.0010	0.0467
				Composition of inclusion	45.3	2.5	45.0	6.4	0.8	
20 min after slag off	0.53	1.44	2.72	Inclusion content	0.0333	0.0037	0.0357	0.0066	0.0014	0.0289
				Composition of inclusion	41.3	4.6	44.3	8.2	1.7	
Before tapping	0.63	1.57	2.49	Inclusion content	0.0124	0.0023	0.0105	0.0025	0.0017	0.0102
				Composition of inclusion	42.2	7.8	35.7	8.5	5.8	

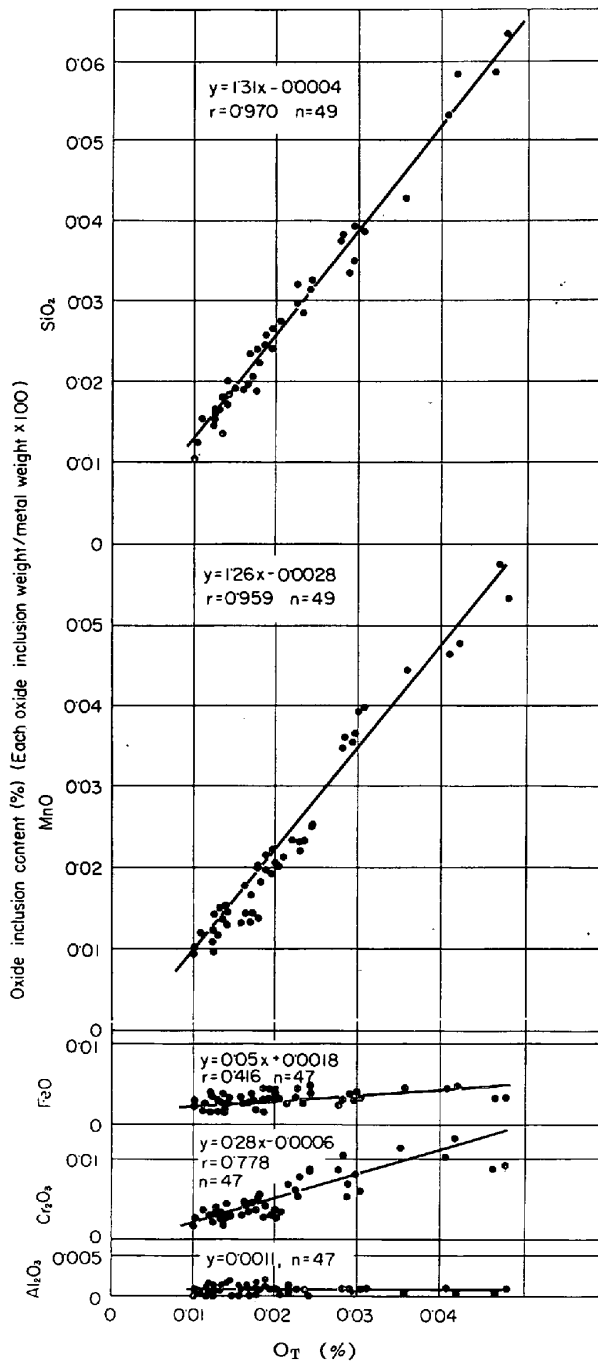
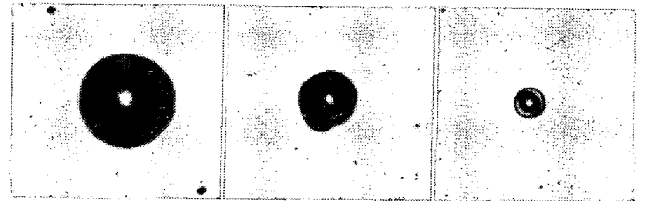


Fig. 2. Relation between oxide inclusion content and total oxygen content.



a) 0 min after slag off  
b) 20 min after slag off  
c) Before tapping ×600 (1/1)

Photo. 1. Microstructure of oxide inclusion in metal.

は多少組成の違いはあつても、どの時期の介在物も、おそらく、Mn-silicate が大部分を占めていると考えられる。この点についてはブロムメタノール法で抽出した残渣の X線回折結果からも明らかであつた。

4. 結 言

18-8 ステンレス鋼を Si, Mn で脱酸し急冷鋼塊試料とした場合に、鋼塊中に存在する介在物について、その組成や介在物量と Si, Mn, O<sub>T</sub> との関係を整理して次のごとき結論を得た。

(1) 地金中の Si=0.32~0.84%, Mn=0.78~1.70% の範囲にては Mn/Si: 1.75~4.25 の場合、急冷鋼塊試料の介在物組成は大体次の範囲にある。

- (SiO<sub>2</sub>): 40~50%, (MnO): 35~45%,
- (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>): 5~12%, (FeO): 3~10%,
- (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>): 0~5%

(2) 介在物組成が上記の範囲にあるものについて介在物量と O<sub>T</sub> との関係は次のごとくである。

- <SiO<sub>2</sub>> = 1.31 · O<sub>T</sub> - 0.0004,
- <MnO> = 1.26 · O<sub>T</sub> - 0.00028,
- <Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>> = 0.28 · O<sub>T</sub> - 0.0006,
- <FeO> = 0.05 · O<sub>T</sub> + 0.0018,
- <Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>> = 0.0011

(3) 鋼塊中に 1 次脱酸生成物の多い場合も、2 次生成物の多い場合もともに介在物組成はほぼ同じであり、SiO<sub>2</sub> と MnO が主体である。また、X線回折や光学顕微鏡による観察から推定して、これらの介在物は Mn-silicate であると考えられる。

文 献

1) F. KÖRBER and W. OELSEN: Mitt. K-W Inst. Eisenforsch., 15 (1933), p. 271