

ステンレス鋼の Al による脱酸について*

70585

高橋 市朗**・鋸屋 正喜**・吉田 毅**

Study on the Deoxidation of Stainless Steel with Aluminium

Ichiro TAKAHASHI, Masayoshi OGAYA, and Takeshi YOSHIDA

Synopsis:

A study was carried out on the deoxidation with aluminum instead of with silicon and manganese, aiming to improve the quality of 18-8 stainless steel, and its practical utilization was discussed.

Experimental results are as follows:

(1) 18-8 stainless steel deoxidized with Si and with Mn in a 10-kg induction furnace was then treated with Al (0.5 to 1.0 kg/t), resulting in a fairly well reduction of oxygen content. By holding the melt decrease of Al and increase of oxygen are recognized

(2) Experiments in an 8-t Héroult furnace have shown that, even when aluminum is added at an early finishing stage, the recovery of oxygen before tapping takes place remarkably. Aluminum addition in ladle should also be avoided because residual alumina might give rise to surface seams. Accordingly it is most suitable, to add aluminum at an intermediate stage.

(3) By the well-timed aluminum addition the surface defects of cold rolled sheet are far less than those by conventional deoxidation. A little addition of titanium along with aluminum further diminishes the surface defects.

(4) For fine grain austenitic steel treated with titanium the pre-oxidation with Al is more effective, since the reduced oxygen content leads to a high yield of titanium available for the grain refinement.

(Received Nov. 24, 1968)

1. 結 言

ステンレス鋼の脱酸をスラグ中の FeO の活量を変えて行なう拡散脱酸や Si, Mn による強制脱酸で行なうのでは、最近の需要家の厳しい要求に対し十分満足のできる製品の製造がむずかしくなつてきている。とくに、曲げ性や表面地疵の問題あるいは溶接性などの点では、介在物量を減少させ、介在物の種類を変えることにより、かなり改善の方向に向うことが期待される。また、熱間加工性の改善や結晶粒度の調整、さらには切削性の改善などのために、各種の元素を微量添加することがあるが、この場合も溶鋼の脱酸が不十分であると、添加元素の効果が著しく失なわれることがある。したがって、本研究では、上記の諸点を改善することを最終の目的として、まず、ステンレス鋼を Al で脱酸する方法について検討した。

ステンレス鋼の Al 脱酸に関する研究報告は非常に少ないが、近年、徐々に報告が見られるようになってきた¹⁾²⁾³⁾。しかし、いずれも研究室の実験の範囲にとどまり、実操業で Al 脱酸を行なつた報告はまったく公表されていないが、実際には各所で Al 脱酸を行なつているようであり、おおかたは炭素鋼の場合に準じ、出鋼前や

鍋中あるいは鋳型内など製鋼操業のきわめて後期に Al を使用していると推定される。しかし、この場合、後述するように地きずが問題となり、この点を解決するためには、Al をどの時期にいかなる量を用いるかがきわめて重要な問題となる。

かかる観点から、本研究では、まず小型炉を用いて基礎的な実験を行なつた。もちろん、実操業を考慮すると Al のみで脱酸することはできないので、Si-Mn-Al の共同脱酸で行なつた。次に、この基礎実験に基づいて実操業で実施し、効果的な Al の使用方法について検討した。また、前述したように、Al 脱酸で問題になるのは地きずであり、Al の使用方法を誤ると Si-Mn 脱酸の場合よりも地きずが増加することはよく経験される。この場合、地きずを構成しているものの主体は多くの場合に Al の酸化物であることから考えて、溶鋼中に存在したアルミナのクラスターが十分に分散されないで、これが地きずの原因となることがまず考えられる。これに加えて実操業では溶鋼が大気と接することも多く、空気による酸化は Al を含有するもののほうが激しく、また、溶

* 昭和44年10日本会講演大会にて発表
昭和44年11月24日受付

** 日本ステンレス(株)直江津製造所

鋼の流動性も低下し、脱酸生成物の浮上が困難になることも地きずを増加させる原因となる。本報では、これらの点に関する詳しい解析は行なわなかったが、Al 脱酸によつて地きずが問題となるかどうかについて若干の調査結果を記述する。

さらに、Al 脱酸の一つの応用例として、細粒鋼の製造に際し、Ti を添加する場合の前処理としての Al 脱酸の役割について若干の試験結果を報告する。

2. 小型炉における Al 脱酸

2.1 実験方法

溶解は高純度マグネシア (99.9%) ルツボを用いた 37 kVA 高周波炉で行ない、Fig. 1 に示したように、溶鋼面へ精製したアルゴンを吹きつけ、雰囲気を中性に保つようにし、フェロクロム、電解ニッケル、電解鉄を用い 18-8 ステンレス鋼の基本組成 (本実験では Cr=18.5%, Ni=8.5% を目標値) となる配合で 10 kg 溶解した。

溶け落ち後は、直ちに電解マンガン、フェロシリコンの形で Mn および Si を添加し、添加後所定の経過時間にて石英管で吸上げ試料約 20 g を採取した。さらに、Si, Mn 添加後約 20 min にて酸素値がほぼ最低値を示すようになるので、このとき Al の所定量を金属アルミニウム の形で突込み添加した。そしてふたたび時間の経過とともに石英管で吸上試料を採取した。

採取した試料は真空溶融法による酸素の分析、臭素-メタノール法による脱酸生成物の分析などに供した。

溶鋼の温度は、1600°C を目標とし、Mo シールを施した熱電対 (Pt-Pt-Rh) を用いて、通電したまま、5

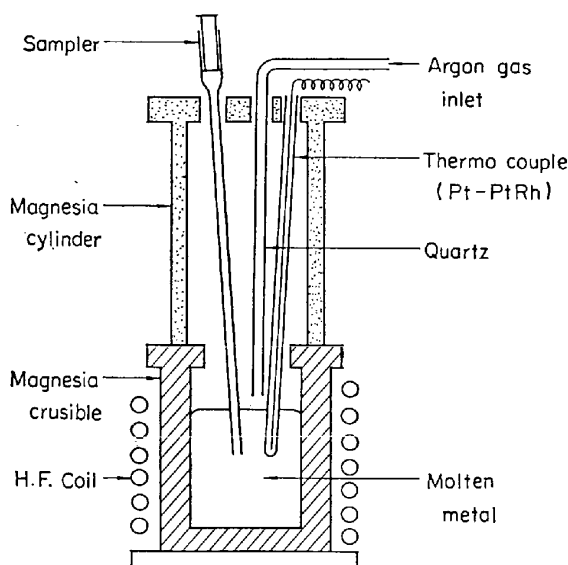


Fig. 1. Schematic illustration of experimental furnace.

Table 1. Combination of deoxidizer added.

Heat No	Si%	Mn%	Al%
A-1	0.5	0.8	0.05
A-2	0.5	0.8	0.10
A-3	0.5	1.6	0.05
A-4	0.5	1.6	0.10
A-5	0.8	0.8	0.05
A-6	0.8	0.8	0.10
A-7	0.8	1.6	0.05
A-8	0.8	1.6	0.10

min 間隔で溶鋼に浸漬し、出力を調整して 1600°C ± 5°C になるようにした。

各溶解の脱酸元素添加量の組み合わせは Table 1 に示したごとくである。すなわち、Si 添加量を 0.5% と 0.8% の 2 水準とし、それぞれに Mn 添加量が 0.8% と 1.6% の 2 水準を組み合わせ、さらにこれに Al 添加量 0.05% および 0.10% の 2 水準を組み合わせた。

初期酸素量の調整は特別に行なわなかったが、フェロクロム、電解ニッケル、電解鉄などから供給される分のみで、溶け落ち後に 250~300ppm の酸素が含有されているので、これを初期酸素量とした。

2.2 実験結果

Fig. 2 は Si, Mn 添加 20 min 後に Al を添加した場合の脱酸経過である。図から明らかのように、いずれの溶解でも Al 添加後急激に酸素値は低下し、添加後 2 min で最低値に到達し、5 min ではすでに酸素値の回復がみられる。そして、その後徐々に酸素値は増加し、添加後 20 min にいたつては Al 添加前よりも一般に高い酸素値を示すようになる。

Al 脱酸に及ぼす Si, Mn 添加量の影響は予期に反してあまり顕著にみられない。しかし、酸素値が回復するときは Si の影響が若干認められ、Si 添加量の多いシリーズのほうが酸素値の回復が少ないようである。

Fig. 3 は溶解番号 A-8 (0.8%Si-1.6%Mn-0.10%Al) の場合を例にとつて、Si, Mn, Al, O および Al₂O₃ の変動を図示したものであり、ほかの溶解番号のものもほぼこれと類似した挙動を示す。なお、Al(%) は酸に可溶性 Al 量をまた O(%) は真空溶融法による値である。

Fig. 3 によると、Al 添加後 Al₂O₃ は急激に生成し、かなり速い速度で溶鋼から除かれるようであり、また、添加した Al は Al₂O₃ の生成とともに急速に消費され、溶鋼中の Al 含有量が低下するにしたがつて酸素値は上昇している。

2.3 考察

溶鋼を Si で脱酸する場合、脱酸生成物またはスラグが SiO₂ 飽和の状態であれば、平衡する酸化物の活量を

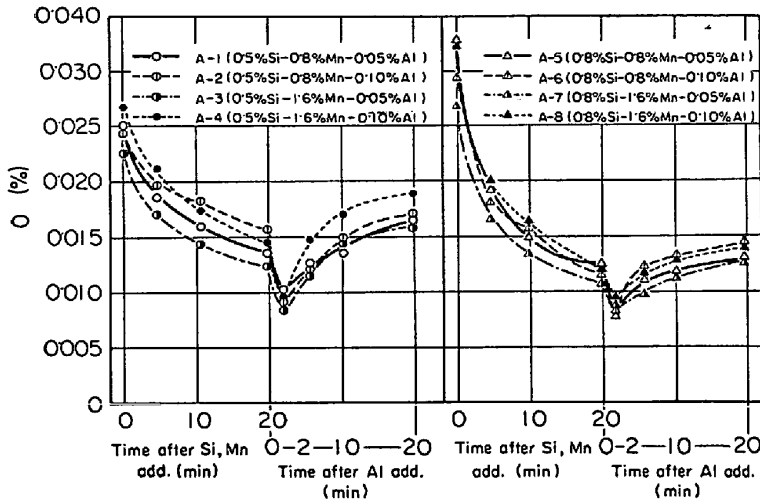


Fig. 2. Runs of Si-Mn-Al co-deoxidation of 18%Cr-8%Ni molten steel in a 10 kg capacity high frequency furnace at 1600°C.

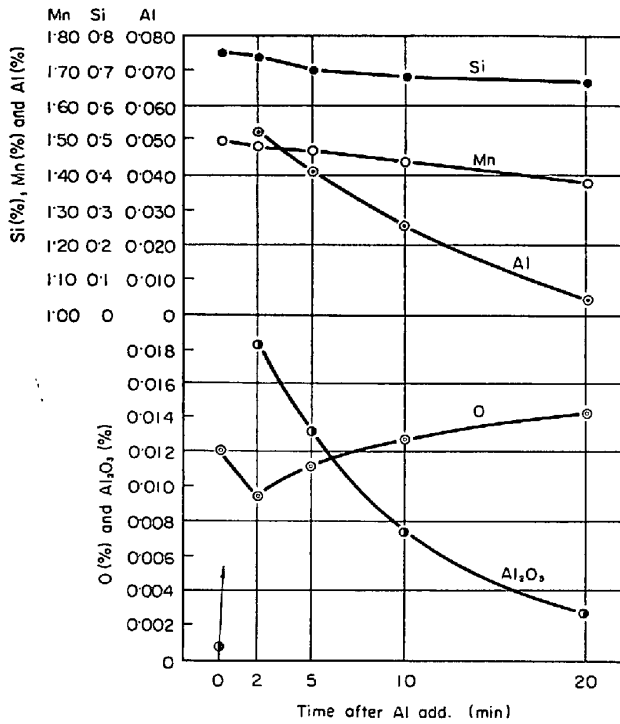


Fig. 3. Typical changes in contents of Si, Mn, Al, O and alumina in molten 18%Cr-8%Ni steel at 1600°C (Heat No A-8).

1 ととつて、

$$\log K = \log a_{Si} \cdot a_{O^2} \dots\dots\dots (1)$$

K : 平衡定数, a : 活量

から [%Si]-[%O] の関係を求めることができる。

ステンレス鋼の場合, Mn が多量に含有されることから, 平衡酸化物の SiO_2 の活量を必ずしも 1 ととることができない場合が多い。したがって, 場合に応じて SiO_2 の活量を決定しなければならない。

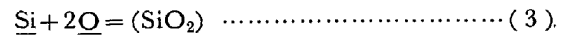
RAMACHANDRAN ら⁴⁾⁶⁾はこのような場合に SiO_2 の活量を求めるために, HILTY ら⁷⁾⁸⁾の Fe-Si-Mn-O 系および Fe-Si-Al-O 系における実験結果を整理して, SiO_2 の活量と a_{Mn}/a_{Si} および a_{Al}/a_{Si} の関係を求め, これらを用いてステンレス鋼中の酸素量を推定する方法を提案している。すなわち, 微量の Al や Ti が含まれていても平衡関係を,

$$K = \frac{a_{SiO_2}}{a_{Si} \cdot a_{O^2}} \dots\dots\dots (2)$$

とし, a_{SiO_2} は脱酸生成物中の SiO_2 の活量としている。

計算方法の詳細については文献⁴⁾⁶⁾に譲るが彼らを用いた相互作用係数は Table 2 のごとくであり, さらに平衡定数 K の算出には GOK-

CEN and CHIPMAN⁹⁾ および FLORIDIS and CHIPMAN¹⁰⁾ のデーターを組み合わせて得られる。



$$\log K = \frac{29300}{T} - 11.00 \dots\dots\dots (4)$$

を用いている。

今, 上記の RAMACHANDRAN らが用いた諸数値を用い彼らの方法に従つて, 18%Cr-8%Ni-0.5%Si-0.8%Mn, 18%Cr-8%Ni-0.8%Si-0.8%Mn, 18%Cr-8%Ni-0.5%Si-1.6%Mn および 18%Cr-8%Ni-0.8%Si-1.6%Mn の 4 通りの基本組成に対し, Al 含有量と平衡酸素量との関係を 1600°C について求めてみると, Fig. 4 に示したような結果になる。

ここで, 先の Fig. 2 に示した本実験結果で, Al 添加後最低値に到達した酸素含有量を上記の RAMACHANDRAN 方式による計算結果と比較してみると, Fig. 4 に O 印で示したごとくなり, 計算値よりもかなり低値を示している。したがって, RAMACHANDRAN による推定の方法が一応正しいとすれば, 本実験のように, Al 含有量がまだかなり高いところでは, 脱酸生成物 (Mn-silicate) 中の $\langle SiO_2 \rangle$ と [O] が平衡していると考えることができなくなる。そこで, 次に脱酸生成物が Al_2O_3

Table 2. Interaction parameter (e_j^i) reported by RAMACHANDRAN, et al.⁴⁾.

$i \backslash j$	Si	Mn	Cr	Ni	Al	O
Si	0.32	0	-0.004	0.005	0.063	-0.25
O	-0.14	0	-0.035	0.006	-0.940	-0.20
Al	0.060	-	-	-	0.048	-1.60

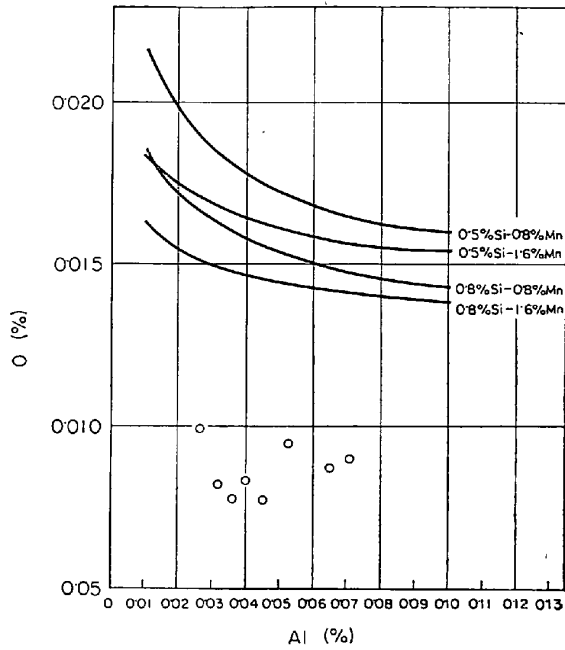


Fig. 4. Relation between aluminium content and oxygen content in 18%Cr-8%Ni steel at 1600°C.

Solid lines represent the calculation results according to RAMACHANDRAN's method⁽⁴⁾⁽⁵⁾⁽⁶⁾. Circles represent the results obtained at 2 min after Al addition in this experiment.

であるとして比較してみる。

Table 4 は Al 添加 2 min 後における酸素, Al, Al₂O₃ などの値をまとめて示したものである。なお, 脱酸生成物の分析値は Al₂O₃ のみを記載したが, ほかの酸化物はほとんど含有されていないので省略した。

Table 3. Interaction parameter (e_j^i) authorized in the 19th committee (Steelmaking of the Japan Society for the Promotion of Science) and others.

j	i	Si	Mn	Cr	Ni	Al	O
Al	O	0.060 ⁽¹²⁾	—	—	—	0.043 ⁽¹¹⁾	-1.86 ⁽¹¹⁾
O	Al	-0.137 ⁽¹¹⁾	0 ⁽¹¹⁾	-0.040 ⁽¹³⁾	0.006 ⁽¹²⁾	-1.10 ⁽¹¹⁾	-0.1- ⁽¹¹⁾

Table 4. Analytical results on solidified sample and calculated result on molten steel.

Heat No	O (%) vacuum fusion method	Al (%) acid sol	Al ₂ O ₃ (%) Br-methanol method	O (%) as Al ₂ O ₃	O (%) * equilibrated at 1600°C	Al ₂ O ₃ (%) calculated from O (%)
A-1	0.0100	0.0252	0.0155	0.0073	0.0014	0.0030
A-2	0.0088	0.0644	0.0175	0.0082	0.0008	0.0017
A-3	0.0082	0.0320	0.0152	0.0071	0.0011	0.0023
A-4	0.0092	0.0708	0.0162	0.0076	0.0006	0.0013
A-5	0.0078	0.0362	0.0154	0.0072	0.0010	0.0021
A-6	0.0077	0.0448	0.0140	0.0066	0.0010	0.0021
A-7	0.0083	0.0400	0.0145	0.0068	0.0010	0.0021
A-8	0.0095	0.0525	0.0182	0.0086	0.0009	0.0019

* : Calculated from equation (6)

表から明らかなように, 真空溶融法によつて求められる全酸素量と Al₂O₃ 中の O% とがかなりよく一致している。このことは採取試料中の酸素がほとんど Al₂O₃ として析出していることを意味している。ただし, ここに示した Al₂O₃ 中の O% の中には溶鋼中に懸濁していたもの, つまり一次脱酸生成物中の O% と凝固時に生成したもの, つまり二次的に生成した Al₂O₃ の O% の両者が含まれている。

ところで, 18-8 ステンレス鋼を Al で脱酸した場合の Al-O の平衡関係については瀬川ら⁽¹⁾による 17%Cr-8%Ni-0.5%Si-0.9%Mn の結果があり, Fig. 5 に (1) として示した。また, 現在, 信頼性があるとみられる相互作用係数 (Table 3), および学振推奨の平衡関係式⁽¹⁴⁾

$$\text{Al}_2\text{O}_3(S) = 2\text{Al} + 3\text{O} \dots\dots\dots (5)$$

$$\log K = \log a_{\text{Al}^2} \cdot a_{\text{O}^3} = \frac{64900}{T} + 20.03 \dots (6)$$

を用い, 18%Cr-8%Ni-0.5%Si-0.8%Mn について計算した結果を示すと Fig. 5 の (2) のごとくである。瀬川らの結果と計算結果には若干開きがあるが, いずれにしても本試料中の Al 含有量では 1600°C で平衡する酸素量は 0.0015% 以下であり, 全酸素量よりは少なく, この差が一次脱酸生成物中に含まれているものと考えられる。

瀬川らの結果と計算結果との開きについては明らかな理由がわからないが, 計算結果が正しいとすれば本試料の Al 含有量で 1600°C で平衡する酸素量は 0.0015% 以下であり, これがすべて凝固時に Al₂O₃ として析出したとしても, その量はわずかであつて Table 4 の第

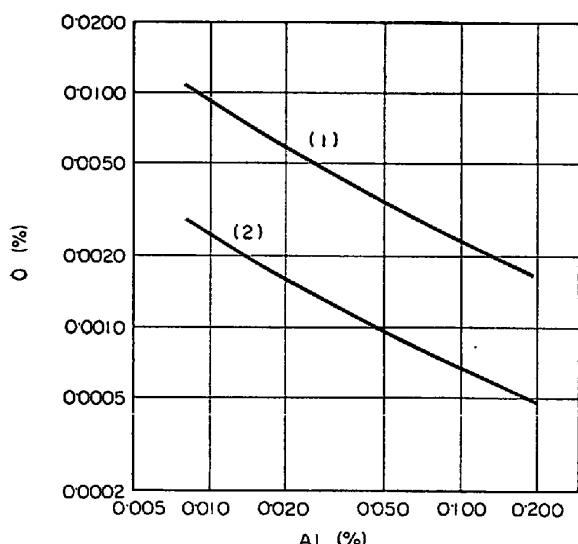


Fig. 5. Equilibrium $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{S}) = 2\text{Al} + \text{O}$ in molten 18%Cr-8%Ni steel 1600°C.

(1) SEGAWA et al.¹⁾

(2) Calculation result according to the equation (5) and using the interaction parameter as shown in Table 3.

Circles are the results obtained at 2 min after Al addition in this experiment.

4 欄に示した Al_2O_3 量の大部分は一次脱酸生成物としての Al_2O_3 であることが推定される。すなわち、各試料の Al 含有量に相当する酸素量を(6)式の関係から求め、これを Al_2O_3 に換算すると Table 4 の最右欄に示したようになり、凝固時に生成したとみられる Al_2O_3 量はきわめて少ない。したがって、採取試料について得られた全 Al_2O_3 量のほとんどは溶鋼中にて一次脱酸生成物として存在していたものと考えられる。このことから、Al 添加 2 min 後にはすでに溶鋼中の酸素はほとんど Al_2O_3 となっており、この場合の平衡酸化物としては RAMACHANDRAN の提唱しているような SiO_2 ではなく、 Al_2O_3 と推定される。

次に、本実験では Si および Mn 含有量を変えて脱酸に及ぼす影響を調べたのであるが、結果は Si, Mn 含有量の違いによる到達酸素値への影響はほとんどなかった。この点については、上述したように、Al 添加後直ちに $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{S}) = 2\text{Al} + 3\text{O}$ の平衡に到達していると考えられるから、この場合の Si, Mn の影響を計算によつて求めれば明らかになる。すなわち、Table 3 に相互作用係数を示したように、 $e_{\text{Al}}^{\text{Mn}}$ は明らかでないが、 $e_{\text{O}}^{\text{Mn}} \approx 0$ とみてよく、平衡酸素値に及ぼす Mn の影響はほとんどないと考えられる。したがって、Si の影響のみを考え、 $e_{\text{O}}^{\text{Si}} = -0.137$ 、 $e_{\text{Al}}^{\text{Si}} = 0.060$ として、0.5%Si および 0.8%Si の両者について平衡酸素値を計算して求

めると、両者の差は高々 0.0002% にしかならず、この点から考えても、本実験に用いた Si 含有量の差程度では Al 添加直後における到達酸素値に明らかな差を生じなかつたものと考えられる。

また、酸素値の回復がみられることについてであるが、本実験では溶鋼の脱酸と同時に、酸素の供給があるものと考えられる。酸素の供給源については種々考えられるところであるがアルゴンシールによる酸化防止が完全には行なわれていないものと推定されるので大気からの酸素の供給が最も大きな供給源とみられる。

このように、酸素の供給を考慮すると Fig. 2 に示した酸素値回復の現象は次のように説明される。すなわち Al 添加直後では添加前の [O] と添加後に外から供給されている [O] とを [Al] によつて脱酸し、生成した Al_2O_3 は急激に上昇して溶鋼から分離する。一方、[Al] は Al_2O_3 の生成に消費されてかなり速い速度で減少し、[Al] がかなり減少した状態ではもはや供給されてくる [O] を [Al] で脱酸する能力はなくなり、むしろ、大量にある [Si], [Mn] による緩慢な脱酸が行なわれる。したがって、Fig. 2, Fig. 3 に示したようにある時間経過すると溶鋼中の [O] の上昇速度がしだいに低下してきて、 $\text{Si} + 2\text{O} = (\text{SiO}_2)$ および $\text{Mn} + \text{O} = (\text{MnO})$ の平衡状態に近づき、同時に、[Si] も [Mn] も Al 添加前よりは減少しているの、平衡する [O] も Al 添加前よりは高くなつているものと考えられる。

3. 実操業における Al 脱酸

3.1 実験方法

溶解炉は 8 t エルー炉を使用し、対象とした鋼種は、18-8 ステンレス鋼(SUS 27)である。Al 添加時期としては、従来、鍋中で添加することが多く行なわれているが、溶湯の攪拌が行なえないことから、脱酸生成物が局部的に集合した状態で存在することがあり、これが製品の地きずとなつて現われることがしばしばあるので、本実験では、仕上期の初期あるいは中期に Al を使用することにした。添加時期は Table 5 に示したように 4 つのグループに分かれ、グループ A は比較のための Si, Mn のみによる脱酸である。グループ B は除滓直後に Al を添加する方法、グループ C は除滓後 Si, Mn での脱酸が進行し、ある程度酸素値が低下したところで Al を添加する方法、グループ D は除滓直後に Al を添加し、さらに除滓後 20 min で Al をふたたび添加する方法である。

Al の添加量については、なお検討の余地はあるが、前節の実験結果から見ても、0.05~0.10% の範囲では到達酸素値にあまり差を生じないので、本実験

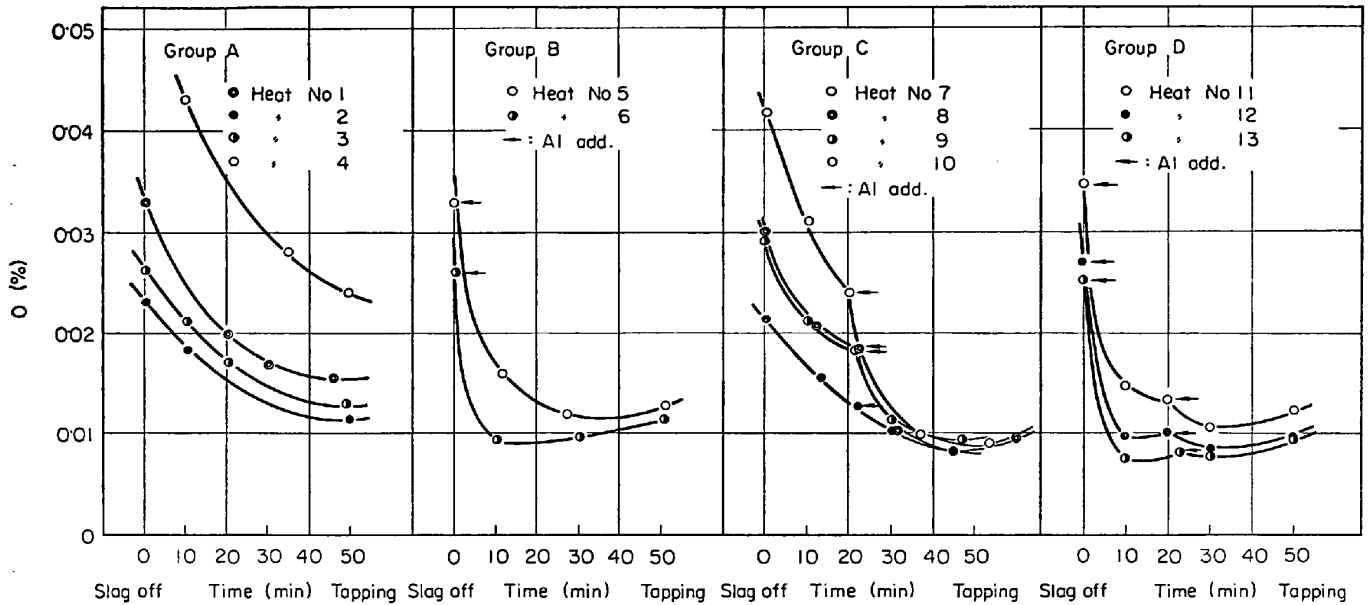


Fig. 6. Runs of Al deoxidation of 18-8 stainless steel from slag off to tapping in a 8 t Héroult furnace.

Table 5. Period of Al addition during refining process.

Group	Heat No	Immediately after slag off	20 min after slag off
A	1, 2, 3, 4		
B	5, 6	Al : 0.05% add	
C	7, 8, 9, 10		Al : 0.05% add
D	11, 12, 13	Al : 0.05% add	Al : 0.05% add

では 0.05%Al (0.5 kg/t) を金属 Al として直接溶鋼に添加した。また、Si, Mn 含有量も前節の結果から考えてあまり問題とせず、Si=0.4~0.6%, Mn=1.0~1.4% の範囲とした。

溶鋼試料の採取は、除滓直後から鍋中期にいたるまでの所定の時間によく攪拌した後、炉内の数箇所からスプーン汲み出し鑄込み法で採取した。採取した試料は真空溶融法によつて全酸素量の定量を行ない、一部の試料については臭素-メタノール法*で脱酸生成物の定量を行なった。

3.2 実験結果ならびに考察

Fig. 6 は除滓後の脱酸経過を示したものである。なお、酸素値は炉内の数箇所から得られた値の平均値を用いているが、場所による差はほとんどなかつた。Fig. 6 から明らかのように Si, Mn 脱酸であるグループ A では脱酸の進行は緩慢で出鋼前における酸素値は 120ppm 以上であり、そのバラツキも大きい。これに比べ、除滓直後に Al=0.05% 添加した場合は、グループ B にみられ

るごとく、添加直後に急激な酸素値の低下があり、その後、出鋼にいたるまでに酸素値は回復する。グループ C のごとく、Si, Mn である程度脱酸が進んでから Al=0.05% 添加した場合は、グループ B にみられたような回復も出鋼前までに認められず、その酸素値も低く、しかも値のバラツキはほとんどない。このことから、添加前酸素値をある程度低めておくことが Al 脱酸の有効な方法であると考え、次に、Al でいつたん酸素値を下げ、さらに、Al を使用してグループ C 以上に低酸素値を得

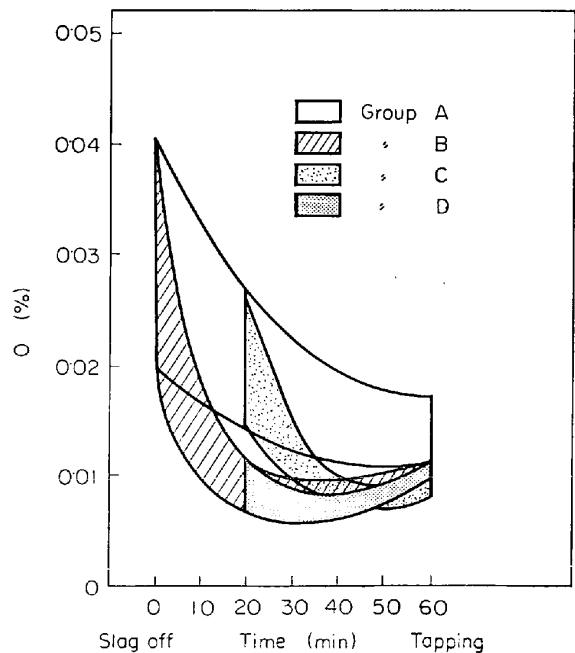


Fig. 7. Schematic presentation of Al deoxidation of 18-8 stainless steel in 8t Héroult furnace.

* 臭素-メタノール法による酸化物系存在物の定量法については、その抽出操作、分析精度ならびに若干の問題点などを含めて、文末に「補遺」として簡単に記述する。

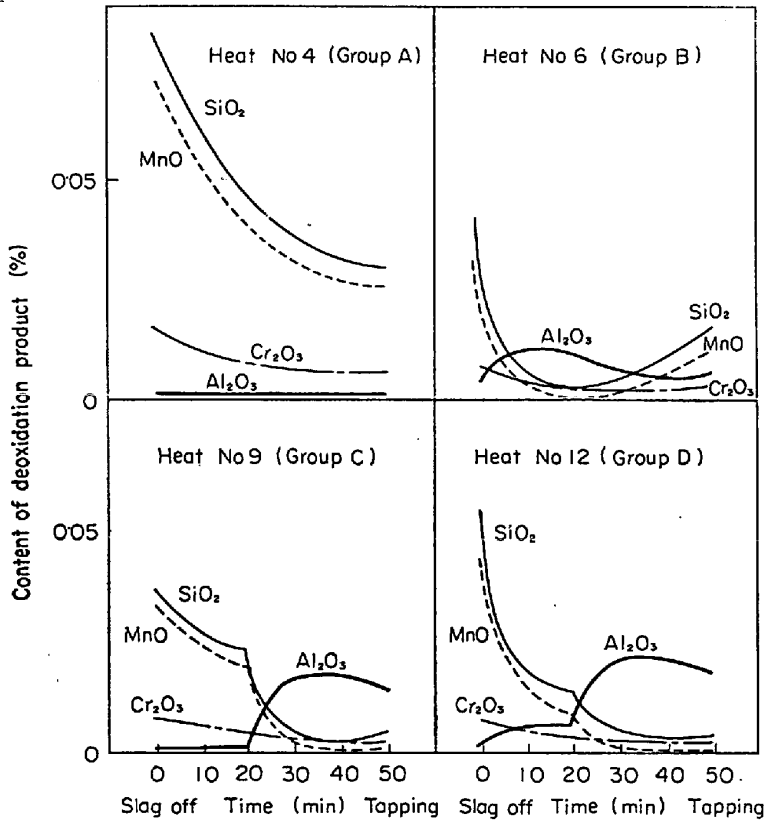


Fig. 8. Typical changes of deoxidation product in molten 18-8 stainless steel from slag off to tapping in 8t Héroult furnace.

ることを期待した。グループDはこの考えに基づいて行なった結果であるが、図に示したように、予期に反して低酸素値を得ることができなかつた。しかし、この場合でも Si, Mn のみによる脱酸よりは低酸素値を得ることができる。

Fig. 7 はこれらの脱酸経過をまとめて模式的に描いたものであるが、本実験に示した各種の Al 添加時期のうちで、酸素値が低くしかも一定している溶鋼を得るにはグループCに相当する添加法が最もすぐれているといえる。

次に、炉中から採取した試料について、臭素-メタノール法で脱酸生成物の定量を行なった。その結果を精錬時間に対してプロットすると Fig. 8 に数例を示したようになる。

臭素-メタノール法による定量値は、正確には炉中における脱酸生成物（一次生成物）のみを定量しているのではなく、凝固中に晶出するいわゆる二次生成物をも含めた値であるが、 Al_2O_3 のごとき高融点介在物は炉中ですでに脱酸生成物の形をとつていたと考えてよいであろう。したがって、これらの点を考慮して、Fig. 8 をみると、Al を除滓直後に添加したグループ B では、添加後

直ちに Al_2O_3 の生成が起こり、 SiO_2 -MnO 系の生成物は極端に減少する。すなわち、Al 添加直後では、前節の実験結果から推定して、おそらく $Al_2O_3(S) = 2Al + 3O$ の平衡が成立しているものと考えられ、その後 Al_2O_3 は浮上して溶鋼中に少なくなつていき、代わつてふたたび SiO_2 -MnO 系の生成物（一次生成物、二次生成物を含む）が生成しやすくなつている。

また、仕上期の途中で Al を添加したグループ C および D の場合は、やはり、添加直後に Al_2O_3 の生成が行なわれるが、出鋼前に至つてもまだかなり Al_2O_3 が残つており、同時に、 SiO_2 -MnO 系の生成物もほとんど生成していない。

このように、仕上期の早い時期に Al を添加すると、出鋼前にいたつて Al_2O_3 がほとんど消失しているが、仕上期の途中で Al を添加した場合には、生成した Al_2O_3 は直ちには分離せず、出鋼前にいたるもあまり減少しないことがわかる。

以上は出鋼前までの炉中での酸素あるいは脱酸生成物の挙動であるが、次に、出鋼から鍋中にいたるまでには、Fig. 9 に示したように、かなりの酸素値の低下を示し、このときの脱酸生成物の減少は Table 6 に示したように、 Al_2O_3 の減少が最も著しい。すなわち、出鋼による攪拌によつて、出鋼前までに残留していた Al_2O_3 はかなり除去され、これに伴つて、酸素値は低下するものと考えられる。また

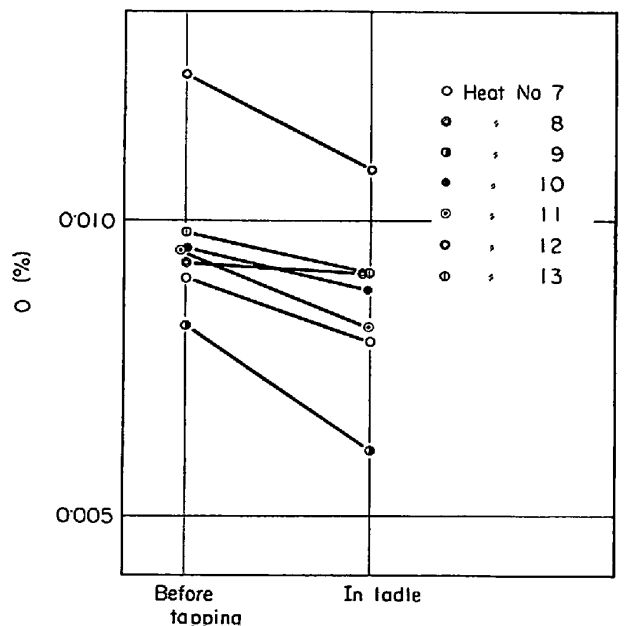


Fig. 9. Changes of oxygen contents after tapping.

Table 6. Analytical results of deoxidation products (%).

Group	Heat No	Deoxidation products	Before tapping	In ladle
C	7	Al ₂ O ₃ SiO ₂ +MnO	0.0140 0.0038+0.0006	0.0045 0.0080+0.0067
	8	Al ₂ O ₃ SiO ₂ +MnO	0.0149 0.0038+0.0010	0.0096 0.0044+0.0010
	9	Al ₂ O ₃ SiO ₂ +MnO	0.0137 0.0051+0.0018	0.0080 0.0051+0.0010
	10	Al ₂ O ₃ SiO ₂ +MnO	0.0140 0.0055+0.0005	0.0063 0.0059+0.0048
D	11	Al ₂ O ₃ SiO ₂ +MnO	0.0166 0.0064+0.0006	0.0070 0.0088+0.0012
	12	Al ₂ O ₃ SiO ₂ +MnO	0.0190 0.0045+0.0031	0.0075 0.0082+0.0052
	13	Al ₂ O ₃ SiO ₂ +MnO	0.0142 0 + 0	0.0098 0.0012+0.0007

酸素値低下の度合は出鋼前の酸素値によつてかなり影響をうけ、全般に出鋼前の低いものほど鍋中でも低いという傾向を示す。

したがつて、鑄型へ注入する前まで(鍋中期)の溶鋼中酸素値をできるだけ低値に保つには、出鋼前における酸素値を低値に保つことが必須とみられ、そのためには、Al を仕上期に使用することが望ましいが、この場合、仕上期の初期(除滓直後)に Al を使用する方法、すなわち本実験のグループ B の方法では、出鋼前までに酸素値の回復が認められ、好ましくない。なお、この回復の現象は、おそらく前節の基礎実験とまったく同じ機構で行なわれるものと考えられるが、酸素の供給源のみは炉床やスラグがそのおもなるものであろう。また、仕上期中期での Al の使用(本実験グループ C に相当)は出鋼前までの酸素値の回復はほとんどなく、溶鋼の酸素値を低値に保つ Al 使用法としては最もよいが、もちろん、この場合でも出鋼前までの時間をさらに延長すると、当然、酸素値の回復は認められるようになるであろう。さらに仕上期の初期と中期に Al を 2 度使用する方法では、Al 添加直後にかなり酸素値は低下するが、最終的にはグループ C と同程度の酸素値しか得られない。この原因については明らかでないが、ステンレス鋼を Al で脱酸する方法としては、とくに、この 2 度添加法を採用する必要はないものと考えられる。

以上に述べたように、精錬仕上期に炉内で溶鋼に Al を直接添加することにより、溶鋼中の酸素含有量はかなり低値になり、注入中における空気酸化を完全に防止できれば、O (%) = 0.008~0.010 の鋼塊を得ることがで

き、製品の清浄性もかなり良好になり、さらに、曲げ性などでは最も悪影響の大きい silicate 系の介在物^{14)~16)}もかなり減少させることができる。また、脱酸という面のみから考えれば、このような、Al 脱酸法によつて仕上期を短縮することも可能であろう。

4. 地きずに及ぼす Al 脱酸の影響

緒言にも述べたように、Al 脱酸で最も問題となるのは、局部的に群集して存在する Al₂O₃ が製品の地きずとして顕化することである。したがつて、この地きずの発生さえ抑止できれば、ステンレス鋼の Al 脱酸は品質向上と生産性の面からかなり利益の多いものである。以下では、この地きず、なかんずく、最終製品の表面状況について若干の調査結果を述べる。

調査の対象には、8 t エル炉で溶解し、570~600 kg 平型鋼塊とし、熱間圧延、冷間圧延、熱鈍および酸洗の工程を経て最終的に 3 mm×1 m×2 m の製品板とした SUS 27 ステンレス鋼約 800 枚を用いた。Al 脱酸の方法は、前節のグループ C に相当する方法を用い、一部の溶解については Ti : 0.3~0.5 kg/t 添加して Al と Ti の併用を行なつた。

製品板の製造工程中に、熱間圧延の方向と直角に冷間圧延を行なつているので、地きずはいずれも Photo. 1 に示したように、若干の面積を持つた白雲状の地きずとなり、これを調査の対象とした。

Fig. 10 は調査結果である。なお、同図の縦軸に示した“白雲状地きず指数”とは、製品板(3 mm×1 m×2 m)の表裏両面における白雲状地きずの面積と個数を克

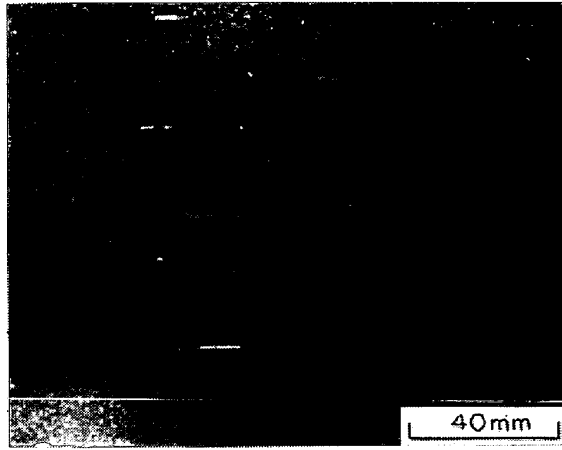


Photo. 1. An example of the cloud-like surface defects of cold rolled 18-8 stainless steel sheet.

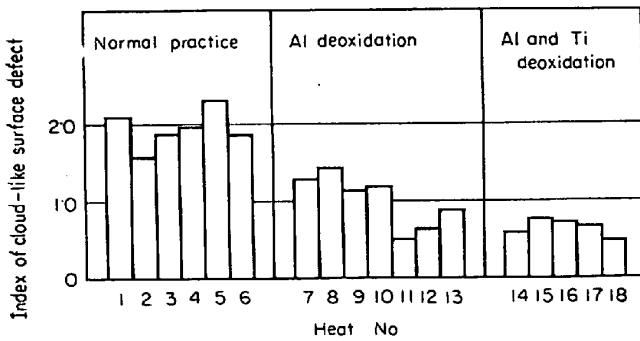


Fig. 10. Effect of deoxidation practice on surface defect of final product.

明に調べ、その密度の小さいものから順に 0, 1, 2, 3, および 4 なる指数を付し、これを各溶解 (1 溶解約 40 枚製品板) ごとに平均したものである。

Fig. 10 から明らかなように、Al 脱酸あるいは Al 脱酸に Ti の併用による表面地きずは、標準法である Si, Mn のみによる脱酸よりもかなり低減している。この原因については非常に多くの原因が考えられるので、別報として報告することにするが、このような多数による調査結果からみても仕上時中期に Al を使用することによって、懸念される地きずの多発はほとんど問題がないものと考えられる。

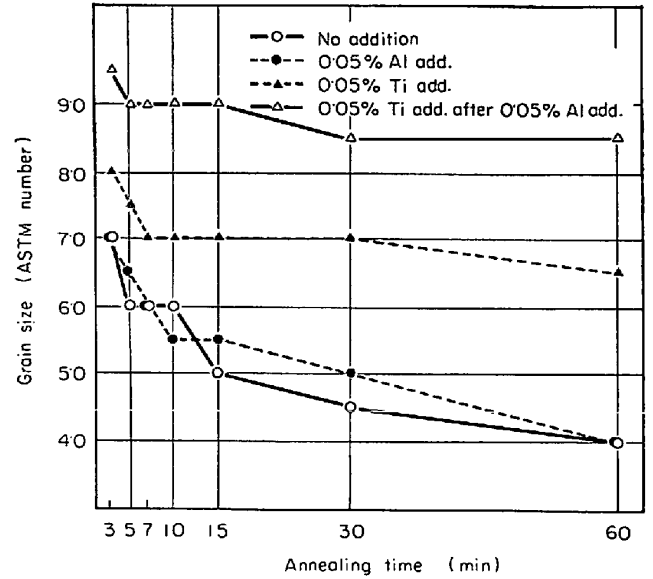


Fig. 11. Changes of grain size with annealing time at 1070°C.

5. 細粒鋼製造に対する Al 脱酸の効用

Al 脱酸の効用については、緒言にも述べたように、各種のものが期待されるが、ここではその一例として、細粒鋼の製造に微量 Ti を用いる場合の前処理として、Al 脱酸を行なう場合の効果について述べる。Ti は結晶粒の微細化に非常に有効な元素であることは周知の事実であるが、ステンレス鋼に Ti を用いる場合有効 Ti 量を確保するために添加量を多くすると、TiNなどを析出して、地きずを著しく発生する。したがって、微量の Ti 添加量でも有効に作用させるためには、Al 脱酸などによつて、溶鋼中の酸素を低減させておく必要がある。

Fig. 11 はその一例として、1 t 高周波炉で溶解した製品 (1.0 mm厚) の結晶粒粗大化の挙動を示したものである。図から明らかなように、Ti 単独でももちろん粗大化抑止の効果はあるが、Al 脱酸を前処理として用いることにより著しく Ti の効果が発揮されている。

Table 7 は、この場合の酸素量、酸に可溶の Ti 量および不溶の Ti 量などを示したものであるが、同一 Ti 添加量でも、Ti 単独添加に比べ、Al 脱酸を前処理とし

Table 7. Titanium, alumina and oxygen contents of the test sheets.

Addition	Soluble Ti(%)*	Insoluble Ti(%)**	Al ₂ O ₃ (%)	O(%)
No addition	—	—	—	0.0177
0.05% Al add.	—	—	0.0124	0.0095
0.05% Ti add.	0.0062	0.0255	—	0.0158
0.05% Ti add. after 0.05% Al add.	0.0183	0.0047	0.0094	0.0088

* Acid-soluble titanium content containing TiN.

** Acid-insoluble titanium content containing Ti-oxide.

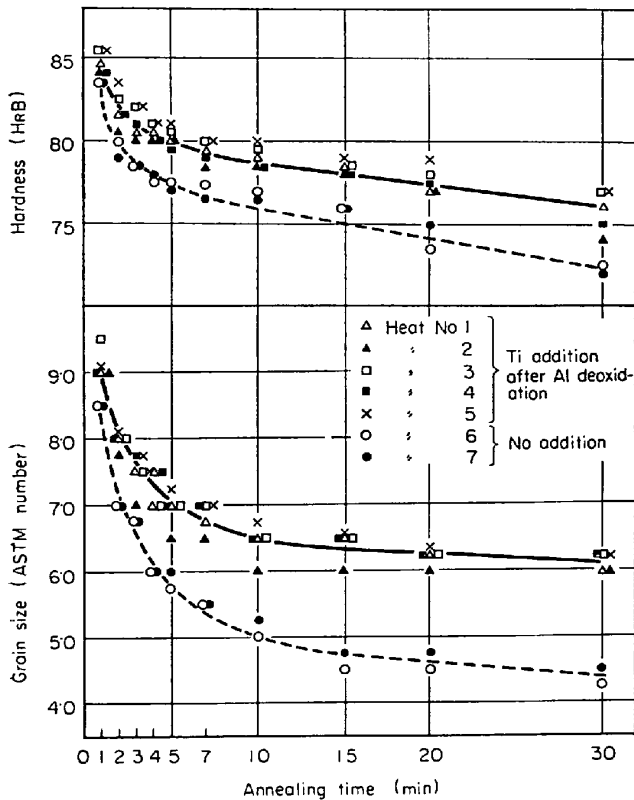


Fig. 12. Changes of grain size and hardness on 0.8 mm thickness sheet with annealing time at 1080°C. Test sheet is prepared by Ti addition after Al deoxidation in a 15 t Héroult furnace.

て用いると、Ti と反応する酸素の含有量が少なくなるため、結晶粒粗大化抑止に効果のあると考えられる TiN などを含む酸に可溶の Ti が多くなり、TiO₂ などの酸に不溶の Ti は少なくなっている。

Fig. 12 は、実操業における例として、15 t エルーフにて Al 脱酸（仕上期の中期で Al 添加）後、Ti を添加し、ストリップ方式で製造した 0.8 mm 厚の板の結晶粒度と硬度に及ぼす加熱時間の影響を示したものであり、比較のために用いた無処理のものに比べて、結晶粒は小さく、また、加熱時間の変動による結晶粒の粗大化の度合も少なくなり、したがって、このような操業法により、細かく、しかも一定の結晶粒度の製品をかなり容易に製造することができるようになる。

6. 総括

本研究では、ステンレス鋼の Al 脱酸について基礎的な実験を行ない、さらに、それを実操業へ適用する方法ならびに製品への影響について調べ、また、Al 脱酸を効果的に利用する一つの例として、細粒鋼の製造について述べた。その結果は、はじめに、実験室的研究によつ

て、Si, Mn 脱酸後の Al による脱酸は、Al : 0.5~1.0 kg/t の添加量で、溶鋼は Al 添加後直ちに $Al_2O_3(S) = 2Al + 3O$ 平衡に到達し、溶鋼中の酸素含有量を低下せしめるが、溶鋼中の Al が減少するに伴い、急激に酸素値の回復がみられる。そして、溶鋼中の Al がほとんど消費された時点では、酸素含有量は Si, Mn 脱酸によつて到達する酸素値とほぼ同等にまで回復することが判明した。したがって、実操業で Al を使用する場合は Al 添加の時期、溶鋼出鋼の時期などを適当に選び、また、溶鋼の酸化防止などに留意して行なう必要がある。これらの点を考慮して実操業で Al 脱酸を行なつた結果仕上期の中期で Al を 0.5 kg/t 添加することが、最も酸素値を低下させ、しかも Al 脱酸によつて惹起しやすい地きずもあまり発生せず、むしろ、Si, Mn のみによるよりも良好な成績を示すことがわかつた。さらに、Al 脱酸の一つの効用として、細粒鋼製造時に微量 Ti の添加を行なう際、Al 脱酸を前処理として用いることによつて、細粒鋼の製造がかなり容易になることもわかつた。

このように Al の使用は単なる酸素値の低下をのみ目的とするのではなく、他元素との共用によつて、品質や生産性の向上に一層その効果を顕著にするものと考えられる。

【補遺】 臭素-メタノール法によるステンレス鋼中の酸化物系介在物の定量

1. 臭素-メタノール法による抽出操作と分析法

切粉とした試料を 300 ml のフラスコに採取し、特級メチルアルコール（試料 1g につき 15 ml）を加え、室温に保持してから、特級臭素（試料 1g につき 1.5 ml）を滴下し、臭素の添加が完了した後、アルゴン気流中で約 2 hr スターラーで攪拌しながら溶解する。試料が完全に溶解した後、ろ紙パルプを用いて吸引ろ過し、残さはメチルアルコールにてよく洗浄する。ろ紙パルプとともに残さを白金るつぽに入れ灼熱灰化した後、硫酸水素カリウムを加えて溶解し、各成分はつぎの方法によつて定量し、それぞれに相当する酸化物に換算して酸化物の鋼に対する重量パーセントによつて表示する。

Si : 二酸化けい素重量法およびモリブデン青吸光度法 (JIS, G 1212)

Fe : o-フェナントロリン吸光度法 (JIS, H 1353)

Mn : 過よウ素酸ナトリウム酸化過マンガン酸吸光度法 (JIS, G 1213)

Gr : ジフェニルカルバジド吸光度法 (JIS, G 1217)

Al : アルミノン吸光度法 (JIS, G 1224)

Table 8. Analytical results of oxide inclusion in sample with and without precipitated carbide (%).

Presence of carbide	Extraction of oxide inclusion	SiO ₂	FeO	MnO	Cr ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	O _{cal.}	O _{VF}
Sample without carbide (by heat-treatment at 1100°C×1hr)	B	0.0055	0.0016	0.0138	0.0245	0.0023	0.0155	0.0158
Sample with carbide (by heat-treatment at 700°C×5hr)	B	0.0050	0.0034	0.0140	0.0328	0.0023	0.0187	
Sample with carbide (by heat-treatment at 700°C+5hr)	N	0.0055	0.0020	0.0143	0.0260	0.0014	0.0154	

B : Bromine-methanol extraction method.

N : Carbide decomposition treating by nitric acid-potassium permanganate together with bromine-methanol extraction method.

O_{cal.} and O_{VF} : Oxygen content calculated from oxide inclusion and its value determined by vacuum fusion method respectively.

Table 9. Effect of extraction method on analytical results of FeO and MnO in 18-8 stainless steel (%).

Extraction method	Example A		Example B	
	FeO	MnO	FeO	MnO
Iodine methanol	0.0027	0.0293	0.0033	0.0042
Bromine methanol	0.0030	0.0289	0.0028	0.0035

Table 10. Precision of quantitative analysis of oxide inclusion in 18-8 stainless steel with bromine-methanol extraction method.

Example	Item	SiO ₂	FeO	MnO	Cr ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
C	Mean value (\bar{X} %)	0.0172 ⁵	0.0027 ⁷	0.0189 ⁵	0.0115 ³	0.0014 ⁹
	Standard deviation (σ %)	0.0014 ⁷	0.0004 ⁷	0.0002 ¹	0.0009 ¹	0.0001 ⁷
	Co-efficient of variation (C.V.%)	8.5	17.0	1.1	7.9	11.4
D	Mean value (\bar{X} %)	0.0042 ⁷	0.0019 ⁴	0.0098 ⁶	0.0132 ⁵	0.0070 ⁰
	Standard deviation (σ %)	0.0009 ⁰	0.0003 ⁸	0.0002 ⁵	0.0008 ¹	0.0002 ⁶
	Co-efficient of variation (C.V.%)	21.1	19.6	2.5	6.1	3.7

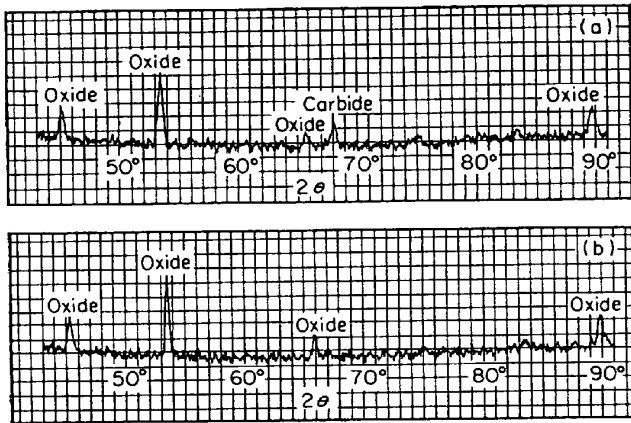
2. 炭化物の除去

炭化物の析出している試料については、炭化物の分解を必要とする。これには、硝酸および過マンガン酸カリウムによる処理を行なうが、操作の詳細については“鉄鋼化学分析全書”そのほか¹⁷⁾¹⁸⁾に記載されているので省略する。ただ、ここで、ステンレス鋼中のおもなる炭化物である M₂₃C₆ 型の炭化物 (主として, Cr₂₃C₆) が分解するか否かについてはつぎに示すとおりである。すなわち, Fig. 13(a) は炭化物の析出している試料 (鋼種 SUS 27) から臭素-メタノール法で得た残さの X 線回折像であり, 炭化物 (M₂₃C₆) の存在が認められるが, これを硝酸-過マンガン酸カリウムで処理すると, 同図 (b) のごとく, 炭化物は分解し酸化物のみとなる。定量値は Table 8 のごとくであり, Fe を含む Cr 炭化物 (Cr₂₃C₆)

が分解されるため, FeO および Cr₂O₃ として定量される値が少なくなり, 炭化物の析出していない試料とほぼ等しい酸化物の定量値が得られる。

3. FeO および MnO の分解

臭素-メタノール法では, FeO および MnO が分解して低値を与え, 沃素-メタノール法では分解しないといわれているが^{19)~21)}, Table 9 に一例を示したように, FeO および MnO の定量値は両法においてほとんど一致することからみて, 臭素-メタノール法でもステンレス鋼中のこれらの酸化物は分解せずに抽出されると推定される。これは, おそらく, ステンレス鋼中の FeO および MnO として定量される酸化物の大部分が臭素-メタノール液では分解されない SiO₂ や Cr₂O₃ などと複合酸化物²²⁾を形成しているためであると考えら



(a) Residue obtained with bromine methanol extraction method.
 (b) Residue obtained with carbide decomposition treating (by using nitric acid and potassium permanganate).

Fig. 13. X-ray diffraction patterns of residue extracted from a sample in which carbides were precipitated.

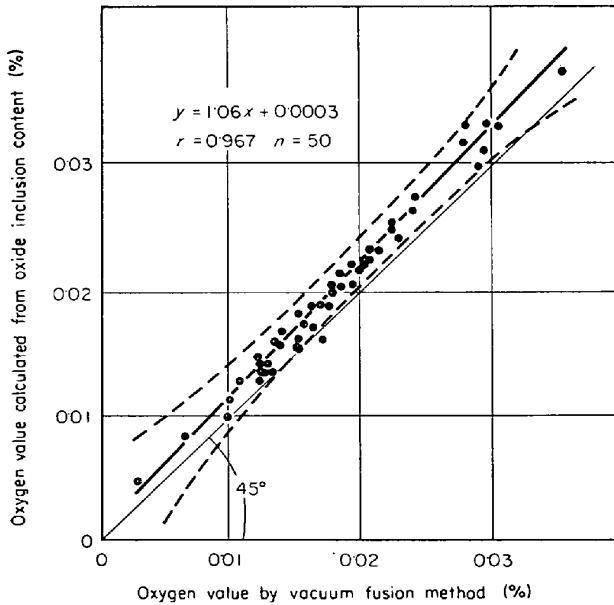


Fig. 14. Correlation between the oxygen value calculated from oxide inclusion content and the value determined by vacuum fusion method.

れる。

4. 再現精度

Table 10 は再現精度の一例を示したものであり, SiO₂

の定量値は若干精度が劣るが, 他は総じて良好である。

5. 酸素値の比較

真空溶融法による酸素定量値と酸化物定量値から計算した酸素値との相関を示すと Fig. 14 のようであり, 相関係数もかなり 1 に近く, 固溶酸素がごくわずかであると考えれば, 一応, この方法でステンレス鋼中の酸化物はかなり正確に定量されているといえよう。

文 献

- 1) 瀬川, 中村: 学振19委-8376 (1967)
- 2) 一安: 鉄と鋼, 48 (1962), p. 409
- 3) 福山, 瀬川: 鉄と鋼, 55 (1969), p. 138
- 4) S. RAMACHANDRAN, R. A. WALSH, and J. C. FULTON: J. Metals, 13 (1961), p. 912
- 5) R. A. WALSH, and S. RAMACHANDRAN: Trans. Met. Soc. AIME, 227 (1963), p. 560
- 6) R. A. WALSH, S. RAMACHANDRAN, and J. C. FULTON: Trans. Met. Soc. AIME, 227 (1963), p. 1380
- 7) D. C. HILTY and W. CRAFTS: Trans. Met. Soc. AIME, 188 (1950), p. 425
- 8) D. C. HILTY and W. CRAFTS: Trans. Met. Soc. AIME, 188 (1950), p. 414
- 9) J. CHIPMAN and N. A. GOKCEN: J. Metals, 5 (1953), p. 1017
- 10) T. P. FLORIDIS and J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc. AIME, 212 (1958), p. 549
- 11) 日本学術振興会製鋼第19委員会編: 製鋼反応の推奨平衡値(1968), p. 55 [日刊工業新聞社]
- 12) J. F. ELLIOT, M. GLEISER, and V. RAMAKRISHAN: Thermochemistry for Steelmaking, Vol II (1965), p. 128
- 13) 不破, 萬谷, 鈴木: 学振19委-8132 (1966)
- 14) S. P. ODAR: Proc. Elect. Furn. Conf., Dec. 1 (1966), p. 334
- 15) P. W. CLARK and F. C. MARTIN: J. Iron Steel Inst., 203 (1965), p. 2
- 16) 高橋, 鋸屋, 吉田: 鉄と鋼, 56(1970), p. 1172
- 17) 日本学術振興会製鋼第19委員会編: 鉄鋼化学分析全書, 8(1963), p. 135 [日刊工業新聞社]
- 18) 柳田, 加藤, 梶山: 鉄と鋼, 52(1966), p. 1597
- 19) 大倉: 日本金属学会誌, 24(1960), p. 241
- 20) 大倉: 日本金属学会誌, 24(1960), p. 296
- 21) 足立, 岩本, 四十萬, 久門: 鉄と鋼, 50(1964), p. 1869
- 22) 高橋, 榮, 吉田: 鉄と鋼, 53(1967), p. 347