

## (討 9)

## 複合脱酸による17%Crステンレス鋼の品質の改善

川崎製鉄 技術研究所 ○ 矢野修也 中西恭二  
大井 浩 藤元克巳  
西宮工場 三原康雄 岩岡昭二

## 1. 緒言

他の多くの鋼材がそうであるように、17%Crステンレス鋼の品質も非金属介在物によって著しく損なわれる場合が少なくない。そのような例として製品板の塩水噴霧耐しゅう性、および圧延方向を軸とした曲げ性などが挙げられる。曲げ性に関しては従来から多くの報告が見られ<sup>1)</sup>、鋼板の熱延温度におい<sup>2)</sup>て可塑性に富む組成の介在物は好ましくないとされている。一方、塩水噴霧耐しゅう性に関しても大橋らの先駆的研究があり、容易に水に溶出するCaSが有害であると報告している。しかし塩水噴霧耐しゅう性に有害な介在物についての研究は未だ十分とは言えず、介在物の水への溶出の難易性といった観点から系統立った研究が望まれる。塩水噴霧耐しゅう性と曲げ性とは同時に要求される場合が多く、この観点からの適正脱酸方法を確立することが必要である。最近ステンレス鋼ではAlまたはTiなどによる脱酸が一般に行なわれているが、その場合、脱酸生成物の組成と形態は比較的単純に決定づけられてしまうので、いくつかの品質を同時に保証した製品を得るのがはなはだ困難である。しかしながら数種の脱酸元素を使用する複合脱酸によれば脱酸剤の種類と量の組合わせにより脱酸生成物の組成、形態を微妙に調整することが可能となる。この方法を17%Cr鋼に採用し、鋼中に不可避免的に残留する脱酸生成物が塩水噴霧耐しゅう性、曲げ性を損なわないように種々検討を加え、現場における工程を確立した。

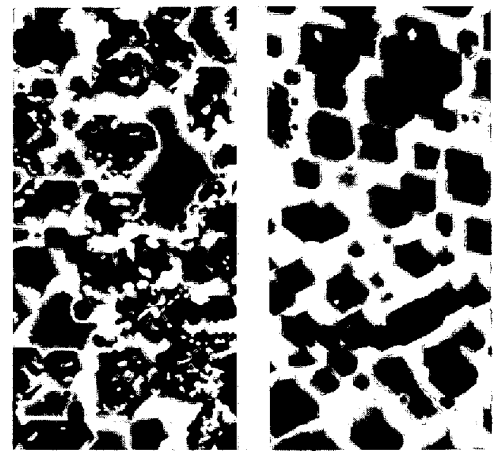
## 2. 品質を損なう介在物の実体

## 2.1. 発しゅう起点介在物

17%Cr鋼の熱延板および冷延板で発しゅう起点となる介在物を把握するために、短時間の塩水噴霧試験後の軽微な発しゅう部を光頭、E P M A、走査型電頭などで調査した。

発しゅう起点介在物の組成はさまざまであるがE P M Aによれば、硫化物、アルミナ、硫化物を付随したアルミナおよびライムアルミネイトなどである。単独の硫化物である場合は(Ca, Mn)Sであり、 $Al_2O_3$ に付随する硫化物の場合はCaS, (Ca, Mn)Sあるいは頻度は少ないながらMnSの場合もある。写真1-aは発しゅう起点部をBr-アルコール腐食したときの走査型電子顕微鏡像であり、アルミナの小さい粒子が集合しているのが見られる。一方、発しゅうしなかった部分は写真1-bのようにアルミナの集合は認められない。同様に写真2はMnSを付随したアルミナが発しゅう起点に存在する例である。多くの調査例では $Al_2O_3$ の周囲に付随する硫化物はCaSや、(Ca, Mn)Sである場合が多い。

以上の結果から、発しゅう起点にしばしばみられるアルミナは水溶性でないもののCaSは水に分解し、ライムアルミネイトは組成によっては水に溶けるので、介在物の水溶性に注目して



a 発しゅうした部位 5μ b 発しゅうしない部位

写真1



写真2 発しゅう起点介在物

発しゅうに有害な介在物組成を抑える必要があると考えられる。

2.2 発しゅうの動的観察

発しゅうの進行状況を光顕下で連続的に明瞭に観察するために、マイクロコロージョンテスト<sup>3)</sup>を行った。試験液は微量のフェリシアン化カリウムを含む食塩水で、これを試料表面に滴下すると発しゅう部は深青色に発色する。この方法によってアルミナクラスターから発しゅうする状況を連続的にとらえた例を写真3に示した。

試験液滴下後35秒では随所で発しゅうが見られ、滴下後約2分ではその一部で地鉄の腐食が進行し孔食をつくっている様子がわかる。試験前後の写真を比較すれば、アルミナに接した地鉄が腐食されて孔食となっている場合が多く、アルミナと地鉄の界面が発しゅう起点になっている。

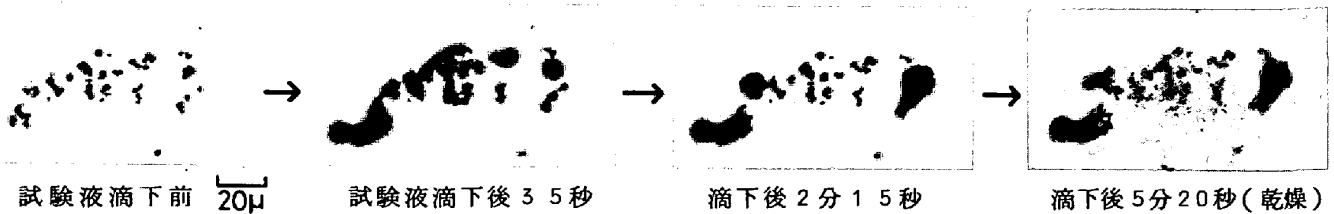


写真3 アルミナクラスターからの発しゅう状況の経時変化(マイクロコロージョンテスト)

2.3 曲げ性を劣化させる介在物

17%Cr鋼の熱延板、冷延板中には圧延によって紐状ないし点列状に伸びた介在物(ストリンガー)が存在し、これが圧延方向を軸とした曲げ性を劣化させることは、すでに良く知られている。ストリンガーの存在密度と曲げ性には強い相関が認められ、ストリンガー密度の増加に伴って曲げ性は劣化する。ストリンガーの組成は主としてマンガンシリケートである。

3. 介在物の食塩水への溶出性におよぼす介在物組成の影響

鋼板が食塩水と接した場合、鋼板表面の介在物が水溶性であれば食塩水中に溶出し、不動態被膜のない新たな地鉄面が露出する。その結果、局部電池を構成して孔食が成長するという機構が考えられる。この場合には介在物の溶出が孔食生成をひきおこす重要な因子となる。そこで介在物に見立てた種々の化合物を合成し食塩水への溶解量および溶解速度の測定を試みた。

すなわち所定の組成の粉末スラグを5%NaCl水溶液中に35℃で4時間浸漬した後、溶液および残渣の化学分析を行なった。溶解速度測定の場合には試料を食塩水に投入した後、一定条件の攪拌を続けた

CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>系合成スラグの溶解量測定結果を

図1に示し、また横軸にAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>あるいはSiO<sub>2</sub>の量を

とって溶解量の変化を図2に示した。さらに、

CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系、CaO-SiO<sub>2</sub>系にTiO<sub>2</sub>を加えた

場合の溶解量の変化を図3に示した。CaO-

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系およびCaO-SiO<sub>2</sub>系に第3成分たる

SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>あるいはTiO<sub>2</sub>が加えられると溶解

量は減少し、とくにSiO<sub>2</sub>の効果は著しい。

硫化物ではMnSはあまり水に溶けないがCaS、

Al<sub>2</sub>S<sub>3</sub>は速やかに分解することが確認され、

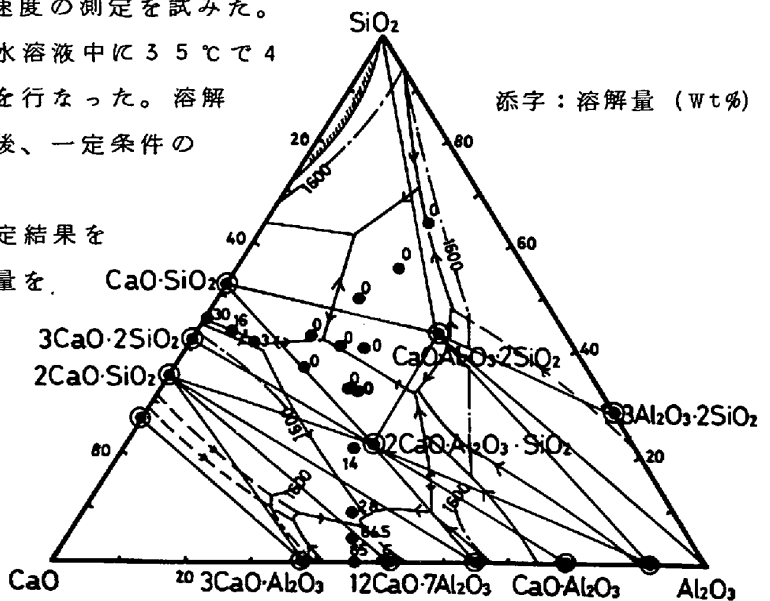


図1 合成スラグの水溶性(5%NaCl, 35°C x 4Hr)

それらの減少量の時間変化をCaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系スラグとともに図4に示した。

これらの結果から、CaSは発しゅうに極めて有害であること、CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系も有害であるがSiO<sub>2</sub>の増加によりその有害性の減少する可能性などが示唆される。

#### 4. 実操業における最適脱酸方法

鋼板の耐しゅう性の劣化を招かないように硫化物系介在物CaSの生成は極力抑制されねばならない。鋼中S濃度がかかり低い場合には、硫化物はしばしば酸化物系介在物の周辺にリング状に析出するので、そのような析出の起こらないSの上限濃度を実験的に求めた。大略0.5% Mnを含む1.7% Cr鋼において0.002~0.019% Sの実験室小型鋼塊や現場鋼塊を対象に調査した結果、600倍の顕微鏡視野で観察する限り0.004% S以下では硫化物系介在物のリング状析出は認められなかった。

したがって精錬においてもS濃度が十分低くなるように注意を払っている。

つぎに介在物組成が不溶性であるように、かつAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を生じないように脱酸条件を調整する必要がある。曲げ性向上の見地からはマンガンシリケート系介在物、あるいはライムアルミノシリケート系介在物は圧延によりストリンガーになり易く好ましくない。これらを考慮しつつ、まずAl単独脱酸を検討した。

##### 4.1. Al単独脱酸

Al脱酸は最も基本的な脱酸方法であるが、脱酸生成物がAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>になるための必要最少Al濃度について従来の報告は必ずしも一致していない。一方、製品の品質面では、Al含有量が多くなれば曲げ性は向上するが耐しゅう性は劣化するので、適当にAl濃度を低く制御することが望ましい。これらの理由からAl濃度と脱酸生成物の関連を明らかにすることが必要とされる。種々のAl濃度の熱延板中の介在物をEPMAで分析しAlsol濃度との関係を見た。Alsolが0.002%以下ではSiO<sub>2</sub>あるいはMnO濃度の高いガラス状混在型介在物が主体をなし、Alsolが0.003%になるとAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の形態を呈するものが見られるようになり、0.004%以上では介在物の主体はAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>となる。またO濃度とAl濃度との関係を見れば、O濃度Alsolが0.004%以上では20から35 ppmの間にあるが0.003%以下では急激に増加し45から130 ppmの間をばらつく。

したがって鋼中にAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が析出する臨界Alsol濃度は0.004%と推定される。さらにAlinsol濃度をすべてAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と仮定して計算により求めたO濃度と、ガス分析によるO濃度との比はAlsolが0.003%までは1より小さいので、このAl濃度まではAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>以外の酸化物も存在していると推定される。介在物の化学分析結果ではEPMAの結果と同様にAlsolが0.004%以上ではAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が主成分となる。以上、鋼中にAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が析出する臨界濃度値を種々の角度から検討した結果を整理して、

表1 アルミナ析出臨界Al濃度

決定方法	臨界Alsol %
O-Alsol屈折点	0.004
Alinsから換算O	0.003
介在物化学分析	0.004
介在物EPMA分析	0.004

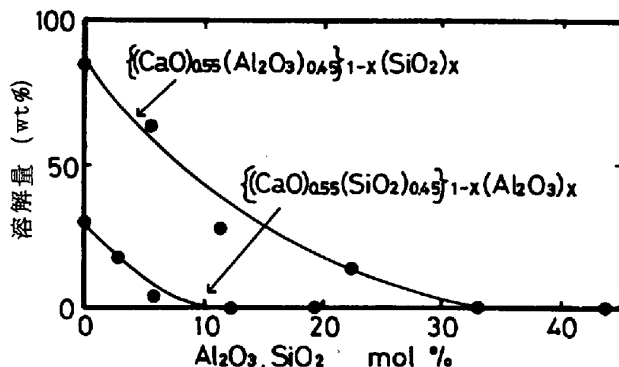


図2 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>による溶解量変化

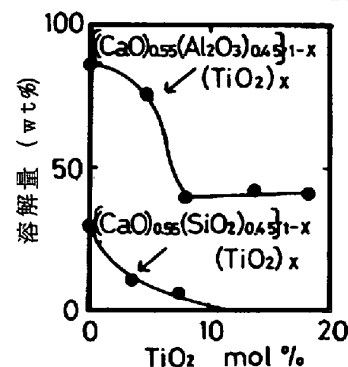


図3 TiO<sub>2</sub>による溶解量変化

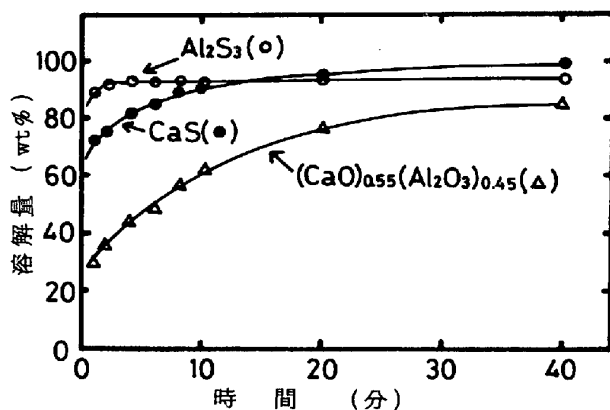


図4 CaS, Al<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, (CaO)<sub>0.55</sub>(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>0.45</sub>の溶解速度

表1に示した。これらの結果から臨界Alsolは0.004%と結論される。従来の結果では、瀬川らは0.03%<sup>4)</sup> Alと高い値を報告しているが、他の報告は0.005%から0.008%Alsol<sup>1),5),6)</sup>である。本結果は後者と大差ないがその中では最も低い値となっている。

4.2. Mn, Siによる複合脱酸

前述のようにAlsolが0.004%以上になれば酸化物系介在物の主体はAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>となり、Alsolが0.003%以下の場合にのみMn/Si濃度比に応じて、鋼中にマンガンシリケート、マンガンクロマイトあるいはシリカなどが生成する。図5に化学分析による介在物中のSiO<sub>2</sub>濃度とMn/Si比の関係を示した。

Mn/Si比の増加とともにSiO<sub>2</sub>濃度は減少し、Mn/Si比が1.4を越えると介在物組成の60%以上がMnOとCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>で占められマンガンクロマイトを生成する。マンガンクロマイト系介在物は写真4に示すように粒状であり、EPMAによる分析値は介在物化学分析値とよく対応する。Mn/Si比が0.7から1.1付近の場合は熱延方向によく伸びたマンガンシリケート系介在物が主体となり、Mn/Si比が0.7より小さくなると介在物はSiO<sub>2</sub>が主体となる。Alを使用せずに金属Siで脱酸した場合がその例で、介在物のSiO<sub>2</sub>は熱延によって伸びていないようである。

結局、製品の耐しゅう性を良好に維持するためにAl脱酸の程度を控えなければならないが、その場合にも曲げ性を劣化させない介在物を得るにはつぎの二通りの方法がある。一つは図6に品質との関係を示したように、Mn/Si比を1.4以上としてマンガンクロマイト系介在物を析出させる方法であり、もう一つはMn/Si比を0.7以下としてSi脱酸を強化しSiO<sub>2</sub>を析出させる方法である。現在、これらの方法により耐しゅう性と曲げ性ともにすぐれた製品が得られている。

5. 結 言

17%Crステンレス鋼の耐しゅう性と曲げ性を改善するために、生産工程における適切な脱酸条件を調査、検討した。曲げ性は圧延で伸びたマンガンシリケート系介在物によって劣化する。耐しゅう性はCaS系硫化物あるいはアルミナ、ライムアルミネイト系介在物などによって損なわれ、この場合、介在物の水溶性は重要な因子の一つと考えられる。このような介在物を鋼中に生成させないために溶鋼中S濃度を0.005%以下とし、Al脱酸をAlsolが0.003%程度となるように抑え、Mn, Si複合脱酸によってMn/Si比を1.4以上として、耐しゅう性、曲げ性ともに良好な17%Cr鋼を製造することができた。

[参考文献]

- 1) 高橋, 鋸屋, 吉田; 鉄と鋼56 (1970), P. 1172
- 2) 木下, 大橋, 竹田; 同上57 (1971), P. 2152
- 3) G. Wranglen; The U. R. Evans Interational Conference on Localized Corrosion (1971)
- 4) 福山, 瀬川; 鉄と鋼55 (1969), P. 139
- 5) 加藤, 吉田; 同上57 (1971), P. 1976
- 6) 福山, 大岡; 同上57 (1971), P. 68

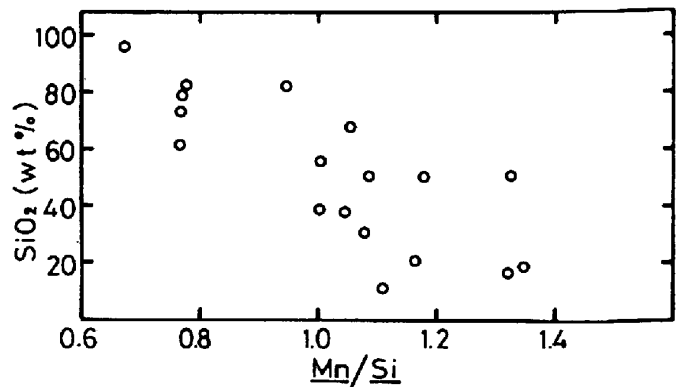


図5 Mn/Si比と介在物中SiO<sub>2</sub>量の関係

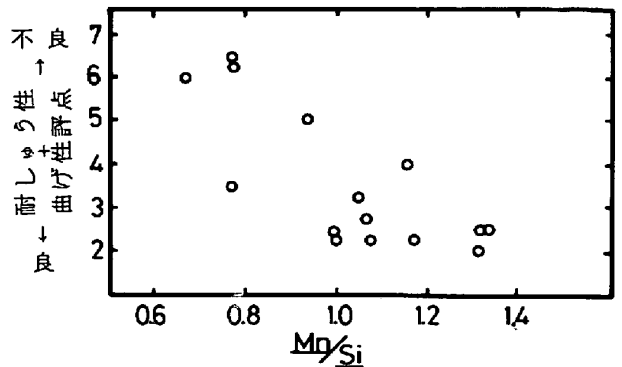


図6 熱延板の品質とMn/Si比の関係