

UDC 669.14.018.292.8 : 669.15'24'26-194.5 : 669.046.558.3 :  
669.046.558.5 : 669.046.558.6 : 669.74 : 669.71

論 文

## 18-8 ステンレス鋼の Si, Mn および Al による脱酸挙動\*

吉田 英雄\*\*・加藤 正一\*\*\*

## The Deoxidation Behavior of 18-8 Stainless Steel with Si, Mn and Al

Hideo YOSHIDA and Shōichi KATO

## Synopsis:

Some melts of 18-8 stainless steel of 10 kg were deoxidized at 1 550°C with ①Si, ②Al, ③Si-Mn, ④Al after Si-Mn, ⑤Si-Mn-Al by using induction furnace. The experimental results were analysed on the basis of thermodynamics and kinetics and summarized as follows:

(1) Oxygen content decreases rapidly until it reaches to 40 ppm in the deoxidation with Al, while some sluggishness of the deoxidation occurs at about 1 to 10 min after the addition of Si-Mn, depending on the amount of Si and Mn, and subsequently oxygen content decreases again and reaches to the equilibrium, about 110 ppm with 0.6% Si and 1.6% Mn. These values are consistent fairly well with those of the calculated.

(2) The separation constant of deoxidation,  $k$  in  $(Me_xO_y)\% = C_0 \exp(-kt)$  becomes smaller, in order of with Al, Si-Mn, Si-Mn-Al, and Si. The difference of the deoxidation behavior between with Al and Si-Mn (depending on Si and Mn contents) is to be interpreted on the characteristic of coalescence of their deoxidation products, i. e., clustering of  $Al_2O_3$ , fused Mn-Silicate, semi-liquid  $SiO_2$  and solid Mn-Chromite.

## 1. 緒 言

18-8 ステンレス鋼に代表される高 Cr 溶鋼の製鋼技術は、減圧脱炭方式の採用により大幅に前進したが、その後続く脱酸脱硫期にも適正で迅速な技術を確立し、連続鑄造により圧延素材を製造する工程へと進めることが必要である。この脱酸脱硫のいかんが、鋼中の非金属介在物の存在状態を基本的に決定し、素材の加工性や表面性質や機械的性質に大きく影響を与える。しかし、高合金溶鋼での脱酸現象については、熱力学的検討やさらに速度論的な検討も少なく、いまだ十分でなく、脱酸の応用に基本的な現象の把握が必要である。

ステンレス溶鋼の脱酸に関しては、R. A. WALSH et al. の実操業脱酸の熱力学的解析<sup>1)</sup>、小島らの Si 脱酸平衡<sup>2)</sup>、千野らの Ti, Si, Si-Mn および脱酸平衡<sup>3)</sup>、福山らの Al 脱酸<sup>4)</sup>、鈴木らの Si 脱酸平衡<sup>5)</sup>、高橋らの Al 脱酸<sup>6)</sup>、峠らの Si 脱酸平衡<sup>7)</sup> などがあるが、実際面を考えると、脱酸生成物を明らかにし、そのうえで種々の成分間の相互作用の影響や、速度論的因子を考慮せねばならず総合的な脱酸の検討が必要である。

特にステンレス鋼の場合は、脱酸生成物の形態の影響の重要さから、通常利用されている Si および Mn 脱

酸に強脱酸剤として Al を組合せ、著者は先に種々の脱酸生成物を決定した<sup>8)</sup>。さらに本実験では、(1) Si 脱酸、(2) Al 脱酸、(3) Si-Mn 脱酸、(4) Si-Mn 脱酸後 Al 脱酸、(5) Si-Mn-Al 脱酸について、鋼中酸素量、脱酸成分と脱酸生成物の時間的変化を、高周波攪拌溶解の 18-8 ステンレス溶鋼で追跡し、熱力学的ならびに速度論的に検討した。

## 2. 実 験 方 法

溶解は高周波大気誘導炉 (25kVA) により、内径 100 mm の MgO ルツボを用いておこなった。母材は電解鉄、電解クロムおよび電解ニッケルを使用して、18-8 ステンレス鋼組成 (18%Cr-9%Ni) とし、C は特に添加しなかつた。溶解時に Si を 0.2% 添加し、溶鋼表面状態を脱酸に不都合にならないようにした。溶解重量は 10 kg とし、脱酸保持中の溶鋼温度は Pt-PtPh 熱電対で測定し 1 550°C に保つようにした。溶解、脱酸過程では耐火材蓋を被せ、Ar 気流雰囲気とした。脱酸剤は塊状 Si、電解 Mn および 5 mm 径 Al 線チップを用い、Table 1 に示す所定の添加量、脱酸方式で溶鋼表面に添加した。Si は約 0.1~0.9%、Mn は 0~1.6% および Al は 0.01~0.15% を単独または Table 1 のごとく組

\* 昭和 46 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 50 年 12 月 29 日受付 (Received Dec. 29, 1975)

\*\* 日本冶金工業(株)研究開発部川崎研究所 (Research Laboratory, Nippon Yakin Kogyo Co., Ltd.)

\*\*\* 日本冶金工業(株)研究開発部 工博 (Nippon Yakin Kogyo Co., Ltd.)

Table 1. Deoxidation practice and chemical composition of heats.

No.	Deoxidizer			Holding time (min)	Chemical composition (%)						
	Si*	Mn*	Al**		C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr
S-1	0.3			15	0.011	0.31	tr	0.002	0.013	9.04	18.20
S-3	0.9				0.009	0.88	tr	0.002	0.012	8.97	18.12
A-1	0.2		0.05	15	0.007	0.17	tr	0.002	0.011	9.04	17.99
A-2	0.2		0.10		0.008	0.14	tr	0.002	0.011	9.14	17.93
A-3	0.2		0.15		0.008	0.16	tr	0.002	0.011	8.79	18.12
SM-1	0.4	0.4		15	0.010	0.31	0.32	0.002	0.011	9.18	18.02
SM-2	0.4	1.6			0.010	0.48	1.63	0.002	0.012	9.05	18.08
SM-3	0.7	1.6			0.009	0.66	1.69	0.002	0.012	8.96	18.00
SMA-11	0.25	0.4	0.02	Si-Mn 15	0.006	0.21	0.29	0.006	0.011	9.22	17.88
SMA-12	0.25	0.4	0.05		0.002	0.15	0.25	0.006	0.009	9.15	17.64
SMA-31	0.25	1.6	0.02	Al 10	0.004	0.11	1.25	0.006	0.010	9.18	17.61
SMA-32	0.25	1.6	0.05		0.003	0.14	1.47	0.006	0.011	9.14	17.48
SMA-51	0.70	1.6	0.02		0.004	0.53	1.35	0.006	0.009	8.70	18.12
SMA-52	0.70	1.6	0.05		0.006	0.69	1.57	0.004	0.010	8.80	18.05
ASM-1	0.4	0.4	0.01	15	0.009	0.41	0.32	0.002	0.011	8.83	18.32
ASM-2	0.4	1.6	0.01		0.008	0.47	1.61	0.002	0.011	8.82	18.41
ASM-3	0.7	1.6	0.01		0.008	0.72	1.73	0.002	0.012	8.93	18.28

\* Aimed \*\* Added

合せ、脱酸保持時間は 10~15 min にとつた。

脱酸剤添加後、所定の時点で鉄ストッパーつき石英管サンプラーにより、酸素分析用試料 (5 mm 径) と、脱酸成分分析および脱酸生成物試験用試料 (10 mm 径) とを同時採取し、水冷した。吸上げは溶鋼表面より約 20mm 深さでおこない。急速で健全な試料を得ることができた。採取試料の 10 mm 径断面を鏡面研磨し、脱酸生成物の形態、大きさ、個数を光学顕微鏡で測定した。また成分の同定を EPMA により行なつた。鋼中酸素は、真空溶融法により、脱酸成分は Si, Mn および Al (酸可溶と不可溶 Al) について化学分析により分析した。脱酸過程終了後の溶鋼化学成分分析結果を Table 1 に示してある。

それぞれの溶解ヒートの脱酸過程の脱酸生成物および脱酸成分の時間的变化から、既存の熱力学データや脱酸速度式を用いてそれぞれの脱酸挙動を解析評価した。

### 3. 実験結果

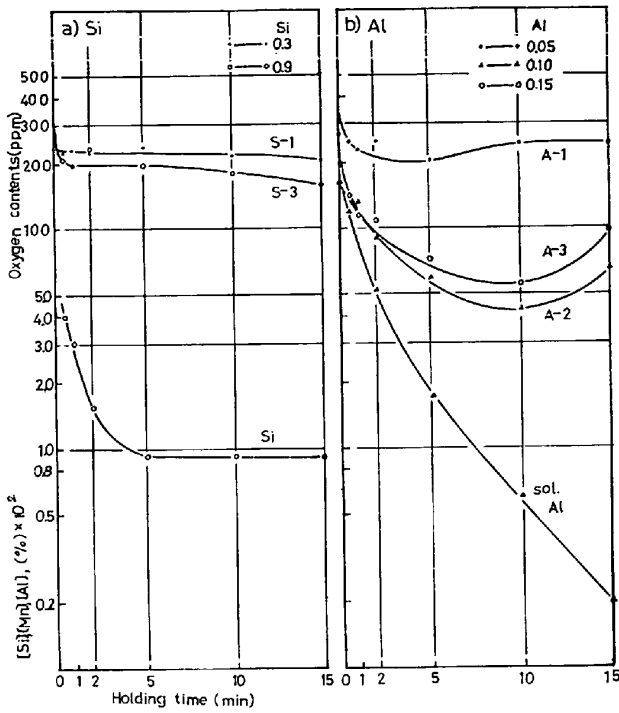
#### 3-1 酸素量変化と脱酸成分変化

各脱酸過程での酸素量および脱酸成分の時間的变化を Fig. 1 a)~e) に示す。

Si 単独脱酸時の酸素量変化は Si-Mn 脱酸時のそれと類似のパターンを示す。ともに脱酸剤添加から約 1 min にかけてある程度の急激な酸素減少を示し、その後 Si および Mn 量によつて継続時間の長短はあるが、酸素量が

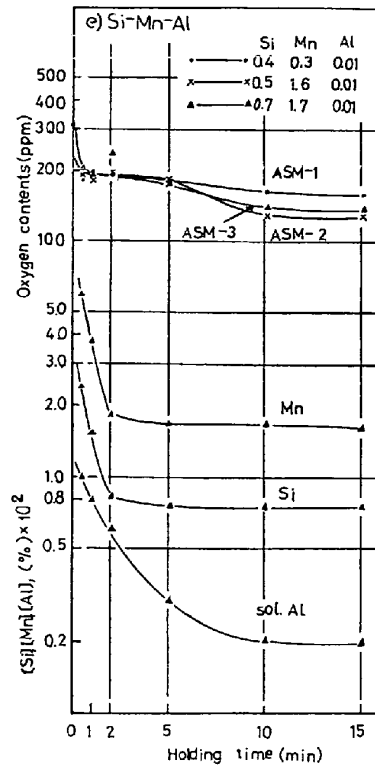
ほとんど低下しない期間があり、続いて Si および Mn 量に依存して、ある程度の酸素量低下期が来る。低 Si-無または低 Mn ( $Si \leq 0.3\% + Mn \leq 0.3\%$ ; S-1, SMA-11, SM-1) の場合、酸素量一定期は約 10 min まで続き、高 Si (Si 0.9%; S-3) ではそれが約 5 min までに短縮する。また同様の短縮効果は低 Si でも高 Mn ( $Si \leq 0.3\% + Mn \sim 1.5\%$ ; SMA-32) になるとあらわれる。さらに高 Si で高 Mn ( $Si \sim 0.6\% + Mn \sim 1.5\%$ ; SM-3) では、酸素量一定期がわずかになるか、またはなくなり、次の酸素量減少区間が早くあらわれ、10 min 後において再び一定期があらわれる。低 Si-無または低 Mn では到達酸素量は 200ppm 以下にはならず、高 Si のみでは 160 ppm 程度であるが、高 Si 高 Mn で 110ppm 程度に低下する。脱酸成分 Si および Mn は添加後 2 min (Si のみの場合はさらに長い) で均一になる。

Al 脱酸の場合は Si または Si-Mn 脱酸と酸素量変化のパターンが異なり、添加直後の急激な酸素量の低下のあと、さらに継続して酸素量の大きな低下がある。Al 添加量が不十分な場合 (A-1; Al 0.05%) では約 4 min で最低値に達した後、酸素量は再び増加し、10 min 以後は一定値になる。十分な Al 添加の場合 (A-2; Al 0.10%, A-3; Al 0.15%) では添加後 10 min に至るまで酸素量は減少して 40~50ppm となり、その後酸素量の回復を示す。種々の Si-Mn 脱酸後の Al 脱酸も基本的には同じパターンをたどるが、本実験の Al 添加量 (Al 0.02~



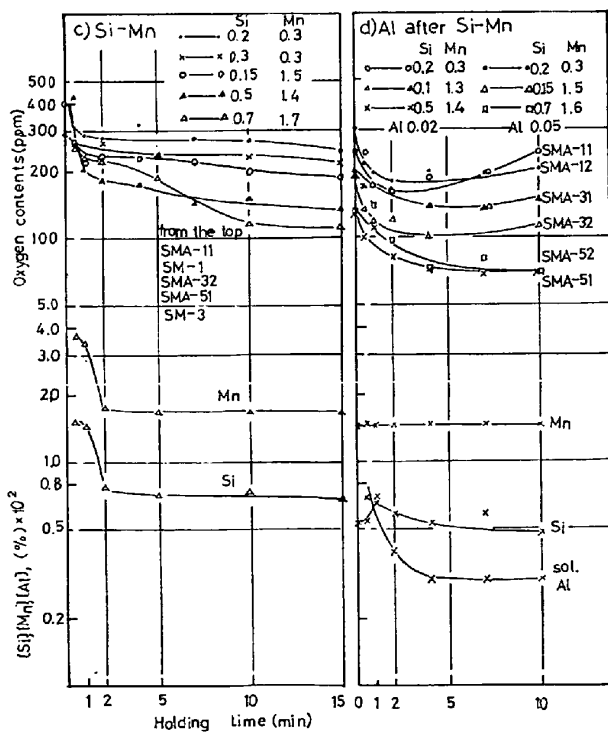
(1)

Fig. 1. Variation of oxygen and deoxidizer contents.



(3)

Fig. 1. Variation of oxygen and deoxidizer contents.



(2)

Fig. 1. Variation of oxygen and deoxidizer contents.

0.05%) では Al 添加時の溶鋼の脱酸程度の影響を顕著に受ける。低 Si 低 Mn, 低 Si 高 Mn, 高 Si 高 Mn の順で添加前の鋼中酸素量が低く, Al 添加後の到達酸素量もこの順で低くなり, 最低酸素量になる時間はこの順に遅い方にずれ, 酸素量の回復がおそくなる。この間に酸可溶 Al 濃度は 0.002~0.003% に至るまで急激に減少する。

Al 0.01% 添加の Si-Mn-Al 共同脱酸では, いずれも Si 量が高く, このような少量 Al 添加では, 酸素量変化のパターンは Si-Mn 脱酸とほぼ同じである。添加初期の急激な酸素量低下と約 4 min に至る酸素量一定期から約 10 min に至る減少期, 15 min に至る一定期で到達酸素量は Si-Mn 脱酸と同じ程度であり, やはり低 Mn (ASM-1: Mn ≤ 0.3%) では到達酸素量が若干高い。Si, Mn および酸可溶 Al の濃度変化も特に他脱酸と変わりがない。

### 3.2 脱酸生成物の時間的経過

各脱酸方式の経時サンプル (10 mm φ) 断面当りの 5 μ 以上の大きさの介在物個数の時間変化を Fig. 2 に示す。それぞれのシリーズの脱酸生成物形態の代表例をほとんど含んでいる。顕微鏡下での形態代表例が Photo. 1, a) ~ k) に示してある。Fig. 3 にさらにそれら代表例での

脱酸生成物の大きさと個数分布の時間変化を示す。

Si 単独脱酸 (S-3) では、多量の Silica( $\text{SiO}_2$ ) を生成し、かなりその数を減少するが、高 Si 高 Mn 脱酸の Mn-Silicate( $\text{MnO}\cdot\text{SiO}_2$ ) と比較して、減少速度が遅く、Si 添加後 15 min においても他脱酸より多量に残存している (Photo. 1, a, b)。

低 Si 高 Mn 脱酸 (SMA-32) の Mn-Chromite ( $\text{MnO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) は中 Si 低 Mn (SM-1) や高 Si 高 Mn (SM-3) の Mn-Silicate にくらべ、添加後 2 min においてはほぼ同数あるが、5~10 min にかけて若干多く存在するが、高 Si (S-3) の Silica よりかなり良い。 (Photo. 1, c)。Si-Mn 脱酸では Mn-Silicate を生成する場合、特に高 Si 高 Mn 時、減少速度が大きく約 10 min すでに  $5\mu$  までの Mn-Silicate はほとんど浮上分離してしまう。 (Photo. 1, d, e)。

高 Si 高 Mn 少量 Al 共同脱酸 (ASM-3) では初期 (添加後 0.5 分) のおもな介在物は  $\text{Al}_2\text{O}_3$  クラスタであるが、1 min では Alumina に富む Silicate に変わり、さらにその後 Mn-Silicate に変る。この間にその数を急速に減少し、15 min では Si-Mn 脱酸と同程度にまで少くなる (Photo. 1, f, g, h)。

Si-Mn 脱酸では高 Si 高 Mn 時を除き、脱酸剤添加後 2 min 頃より、酸素量がほぼ一定値を示すにもかかわらず、 $5\mu$  以上の大きさの脱酸生成物は 2~5 min において急激にその大きさ、個数を減少している。 Fig. 3 a)~d) に Silicate を中心とした脱酸生成物分布の時間的変化を比較して示すが、いずれも脱酸剤添加後 2 min では比較的大きな ( $>15\mu$ ) 生成物の個数はほぼ同じ程度であるが、(b) 高 Si 高 Mn, (c) 低 Si 高 Mn (ただし Mn-Chromite), (d) 高 Si 高 Mn 少量 Al, (a) 高 Si 脱酸の順で介在物の浮上分離による減少速度が小さくなることからわかる。高 Si 高 Mn 時の Silicate は早期に浮上し、高 Si 時の Silica は 15 min 以後にも減少してゆくとみられる。

Al 単独脱酸 (A-2) では粒状  $\text{Al}_2\text{O}_3$  と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  クラスタを発生して、時間とともに急激に減少している。しかし、高 Si 高 Mn 脱酸後の Al 脱酸 (SMA-51) では、やはり  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の発生が少い (Photo. 1, i, j)。低 Si 高 Mn 脱酸後 Al 脱酸 (SMA-32) では Al 添加後 7 min 以後において酸素回復と対応し Mn-Aluminate ( $\text{MnO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ ) に変わりその数を増す (Photo. 1, k)。 Fig. 3 e), f) で  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の減少を Al 単独時と高 Si 高 Mn 後の Al 脱酸で比較してある。粒状  $\text{Al}_2\text{O}_3$  は大きさが 5~10  $\mu$  で、クラスタ  $\text{Al}_2\text{O}_3$  には群集大きさが 100  $\mu$  を越えるものもある。粒状およびクラスタ

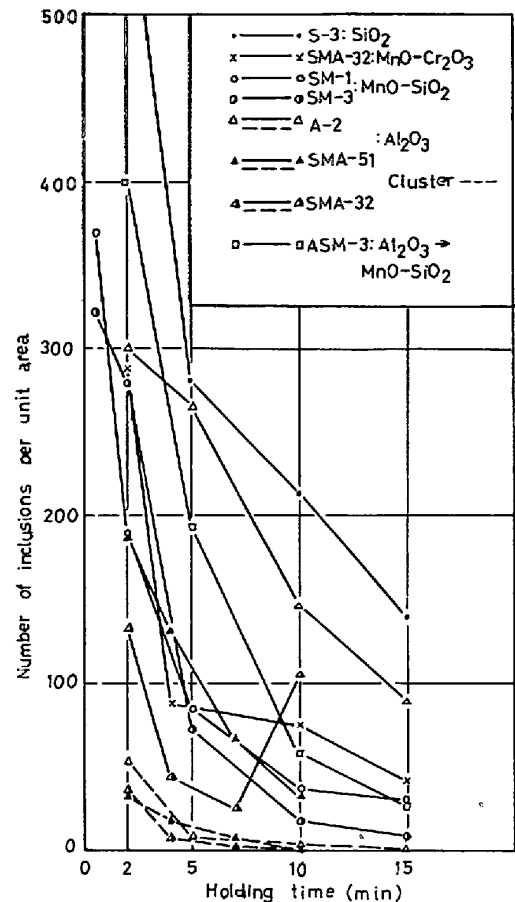
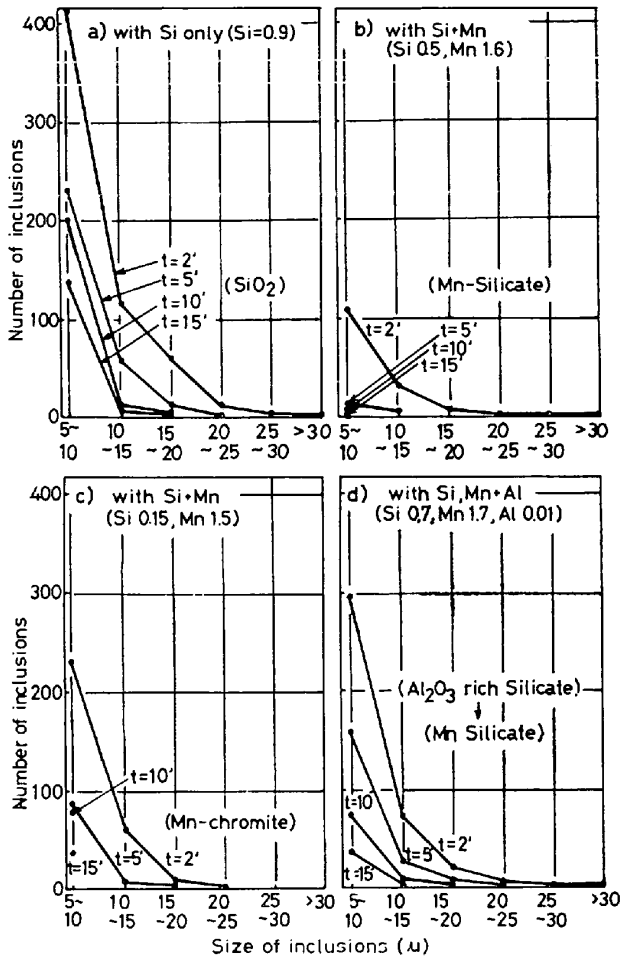


Fig. 2. Variation of number of inclusions with various deoxidizer.

$\text{Al}_2\text{O}_3$  とともに時間の経過に伴い急激にその数を減少している。

脱酸成分と脱酸生成物形態との関係をまとめると Fig. 4 であらわされる。必要なデータは A. MUAN et al. からえらんだ<sup>9)</sup>。ただし  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  を含む系は推定図である。脱酸成分を含まない 18Cr-8Ni ステンレス溶鋼中の平衡脱酸生成物はいまだ確定されていないが、固相の  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  または  $\text{Cr}_3\text{O}_4$  であろう (A)。低 Si ( $<0.3\%$ ) 時は Mn の増加で固相 Mn-Chromite (B) となる。Si 脱酸 (Si  $>0.3\%$ ) で固相  $\text{SiO}_2$  (C, ただし非晶質) となる。 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  と  $\text{SiO}_2$  間には状態図からは、1550°C 近傍では相互に固溶性をもたないようである。B および C はそれぞれ Si 量または Mn 量を増すと Mn-Silicate (D) へかわる。 $\text{MnO}\cdot\text{SiO}_2$  は 1550°C では MnO 50% 以上において液相であり溶鋼の Mn/Si 比の増加とともに Rhodonite ( $\text{MnO}\cdot\text{SiO}_2$ ) 近傍の組成で MnO/SiO<sub>2</sub> 比を増し、 $\text{SiO}_2$  の活量を減ずる。Al 使用時は極少量の場合をのぞいて  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (E) であるが、Al の消耗により高 Si 高 Mn 時は  $\text{Al}_2\text{O}_3$ +Silicate (F, Spessartite ( $3\text{MnO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot3\text{SiO}_2$ )) 組成に代表される) を経て D へ (ASM-



(1)

Fig. 3. Distribution of deoxidation products.

3), 低 Si 高 Mn 時には E より Mn-Aluminate (G, MnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) を経て B へ変化する (SMA-32).

#### 4. 考 察

##### 4.1 脱酸平衡の検討

18-8 ステンレス溶鋼の脱酸平衡に関しては, Fig. 4 に関係する平衡脱酸生成物について, すべての系を検討するにはまだ不十分なデータしかない.

一般に脱酸剤 Me による脱酸反応は



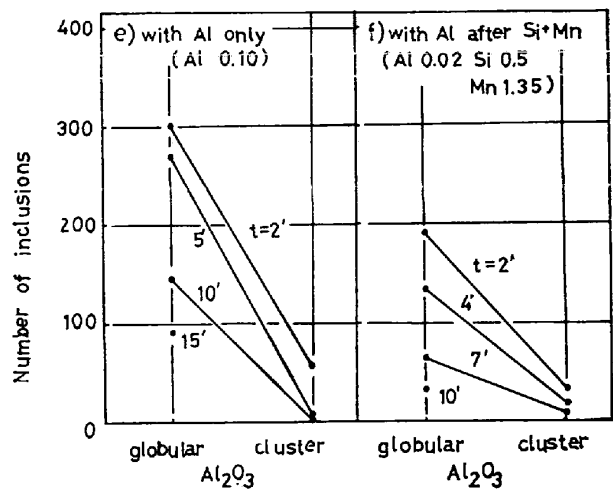
(ただし O : 鋼中酸素, Me<sub>x</sub>O<sub>y</sub> : 脱酸生成物)

であり, この脱酸平衡定数は

$$K_{Me} = \frac{a_{Me_xO_y}}{a_{Me}^x \cdot a_O^y} \quad \dots\dots\dots(2)$$

(ただし, a<sub>i</sub> : i=Me, O, または Me<sub>x</sub>O<sub>y</sub> の活量) である.

Si 脱酸を例にとり, Henry 基準の関係がなりたつとすると



(2)

Fig. 3. Distribution of deoxidation products.

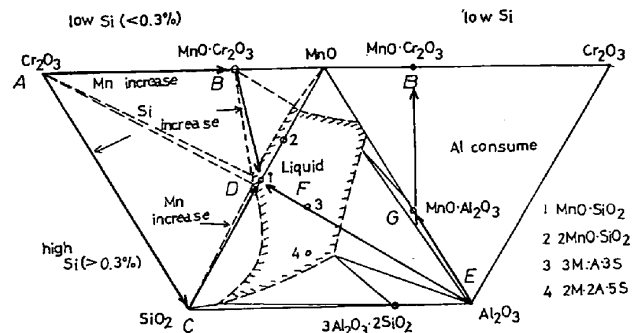


Fig. 4. Oxide phases appeared in 18-8 stainless steel deoxidized with Si, Mn and Al at 1550°C.

$$a_{Si} = f_{Si}^{(Si)} \cdot f_{Si}^{(O)} \cdot f_{Si}^{(Cr)} \cdot f_{Si}^{(N)} \cdot f_{Si}^{(Mn)} [\%Si] \quad \dots\dots\dots(3)$$

$$a_O = f_O^{(O)} \cdot f_O^{(Si)} \cdot f_O^{(Cr)} \cdot f_O^{(N)} \cdot f_O^{(Mn)} [\%O] \quad \dots\dots\dots(4)$$

$$\log f_i^{(j)} = e_i^{(j)} [\%j] \quad \dots\dots\dots(5)$$

(e<sub>i</sub><sup>(j)</sup> : 相互作用助係数)

で与えられ, a<sub>Me<sub>x</sub>O<sub>y</sub></sub> は Me<sub>x</sub>O<sub>y</sub> が純粋であれば 1, 複合物ではしかるべき活量がわかり, e<sub>i</sub><sup>(j)</sup> と K<sub>Me</sub> の温度関係が既知であれば, それぞれの温度での脱酸成分濃度と平衡する鋼中酸素量を計算できる.

1550°C での Si および Si-Mn 脱酸の計算には, R. A. WALSH et al.<sup>1)</sup>, 小島ら<sup>2)</sup>, および峠ら<sup>3)</sup> の研究結果がある.

Si + 2O = SiO<sub>2</sub> について

R. A. WALSH et al.

$$\log K_{Si} = -29400/T + 11.14$$

小島らの実測値より

$$\log K_{Si} = -5.25 \quad (1550^\circ\text{C})$$

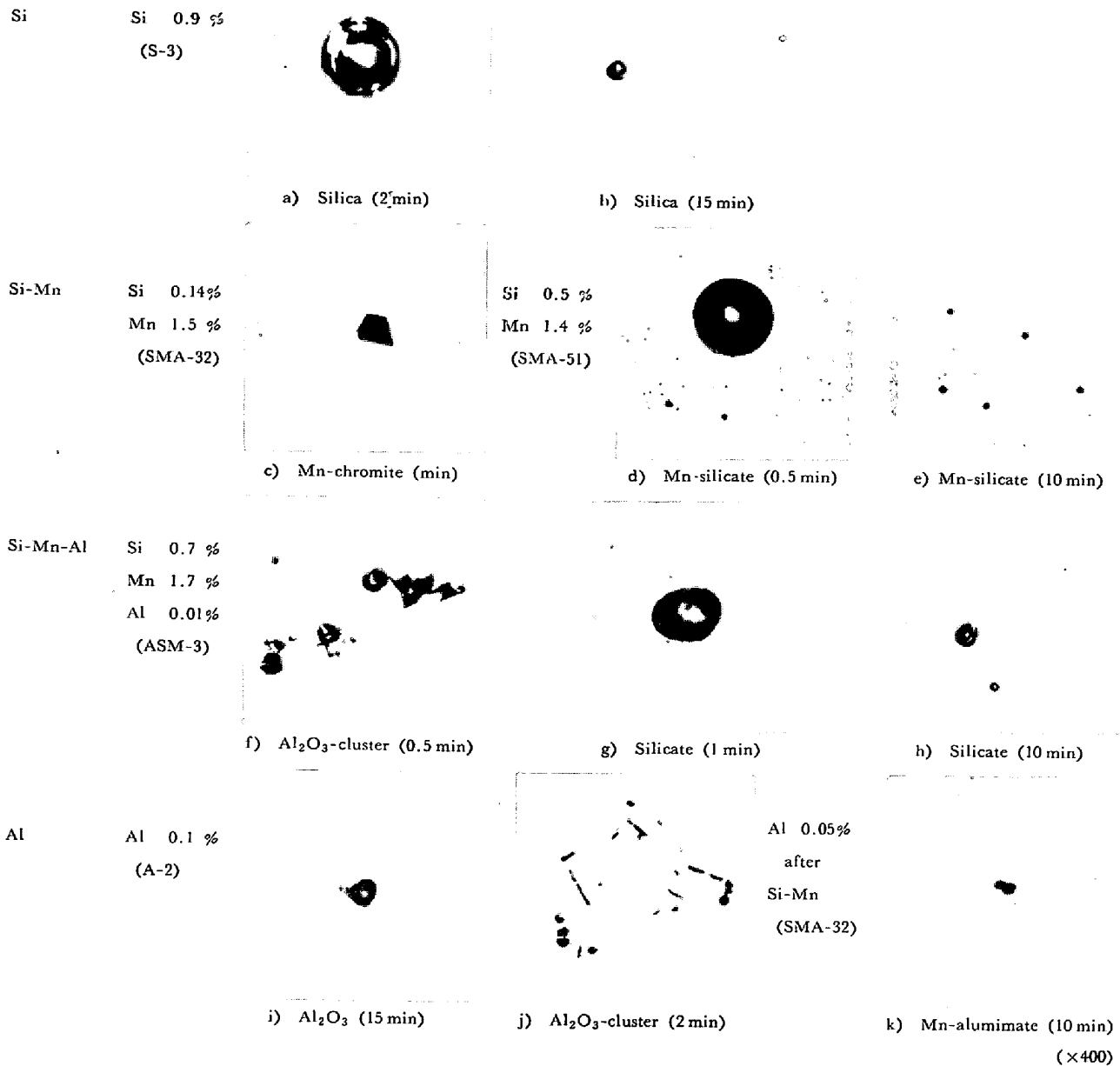


Photo. 1. Deoxidation-products in 18-8 stainless steel.

上記のものは Mn をも含んでいる。

この関係と、Table 2 に示した相互作用助係数を用いて求めた結果を本実験での脱酸結果とともに Fig. 5 に示す。Si-Mn 脱酸時の  $a_{\text{SiO}_2}$ - $a_{\text{MnO}}$  の関係は坂尾ら<sup>10)</sup> によつて求められているが、溶鋼中 Si, Mn 濃度とそれと平衡する MnO-SiO<sub>2</sub> 組成が本実験で不明であるため、R. A. WALSH et al.<sup>11)</sup> の溶鋼の  $a_{\text{Mn}}/a_{\text{Si}}$  を %Mn/%Si とし  $a_{\text{SiO}_2}$  の関係を使用した。

Al 脱酸に関しては、18-8 ステンレス鋼での 1550°C における測定値がないが、 $2\text{Al}+3\text{O}=\text{Al}_2\text{O}_3$  の平衡は、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 生成域では Si, Mn の濃度による差がわずかであるため、従来の研究と同じ L. J. CHIPMAN の溶鉄で

の値

$$\log K_{\text{Al}} = -64900/T + 20.63$$

を採用した。その結果を Fig. 5 に本実験での Al 脱酸の結果とともに示してある。なお、低 Si で Cr-oxide が平衡する領域についてはデータがないため、計算できなかった。Fig. 5 から Si 0.3 において Mn を 0~1.6 % に増すことにより平衡酸素量が 270ppm から 100ppm 程度に低下すること。また、同一 Mn 濃度では、Si 量が多いほど酸素量が低下するが、低 Si の方が Mn の影響がより顕著であることがわかる。計算結果の研究者による相異はそれぞれの計算条件のちがいによるものであり、本実験結果との相異は、3.2 の脱酸生成物分布変化

Table 2. Interaction parameter  $e_i^{(j)}$  used.

$i \backslash j$	Si	O	Cr	Ni	Mn	Al
Si	$\frac{3910}{T} - 1.77^{(1)}$	$-0.24^{(1)}$	$-0.003^{(2)}$	$0.007^{(12)}$	$0.281^{(3)}$	$0.062^{(1)}$
O	$-0.137^{(1)}$	$-\frac{1750}{T} + 0.76^{(4)}$	$-0.040^{(5)}$	$0.005^{(5)}$	$-0.02^{(13)}$	$-0.743^{(1)}$
Al	$0.060^{(1)}$	$-1.25^{(1)}$	—	—	—	$0.048^{(1)}$

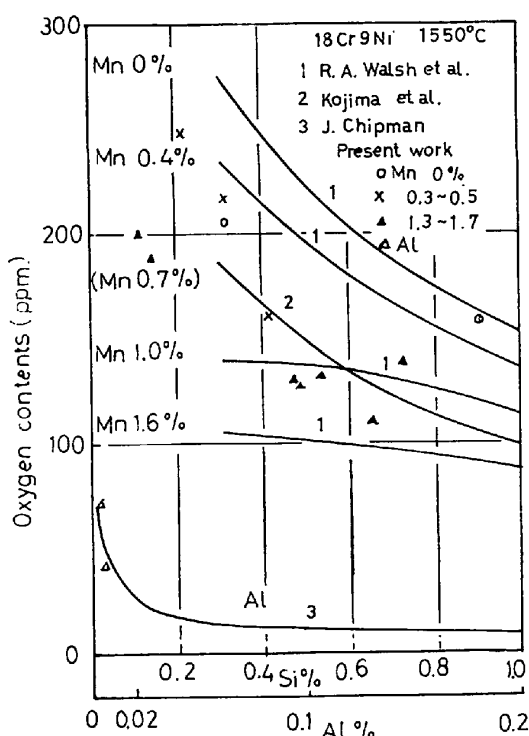


Fig. 5. Relation between deoxidizer contents and the equilibrium oxygen contents.

から真の平衡にはさらに時間を必要とすることが考えられるが、比較的良好一致を認めることができる。Al 脱酸が低 Al 濃度においても Si-Mn 脱酸よりかなり酸素量を下げることがわかる。

4.2 速度論的検討

溶鋼の脱酸現象は脱酸反応の平衡到達にむけて、種々の機構による脱酸進行挙動が時間的変化としてとらえられる。本実験は高周波による攪拌溶鋼での脱酸であり、この条件での 1 次脱酸生成物の分離速度に関しては、溶鉄における Si, Mn および Al 脱酸について、川和ら<sup>5)</sup>の研究があるので、それに基づき解析する。

脱酸反応式 (1) にしたがって、化学反応が急速に進行するものとして、各時点での溶解度積  $K_{Me} = (\%Me)^x (\%O)^y$  の変化から (2) の  $K_{Me}$  に一致する時点をも 1 次脱酸生成物の分離が終了したとみなす。これは Fig. 6

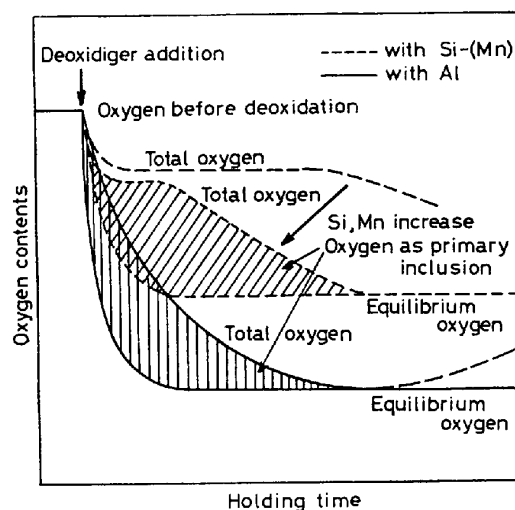


Fig. 6. Schematic deoxidation process.

に示した、3.1 の結果をまとめた脱酸時の酸素量変化モデルのごとく脱酸が進行すると考えるものである。破線が Si-Mn 脱酸、実線が Al 脱酸の場合を示す。

川和ら<sup>5)</sup>により、脱酸剤添加直後の全酸素が急速に減少する初期をのぞいて、ある時間、 $t$ での 1 次脱酸生成物量の減少は、次式であらわされることが認められている。

$$(Me_xO_y)_t \% = C_0 \exp(-kt) \dots\dots\dots (6)$$

ここで  $C_0$ : 定数,  $k$ : 浮上分離定数である。Fig. 1 に示した結果などに基づき、計算により求めた  $(Me_xO_y)_t$  % の変化の例を Fig. 7 に示す。個々の結果では、直線を示さないものもある。直線性を示す。おのおのの脱酸について求めた  $k$  の値を Fig. 3 に比較して示す。本実験では溶鋼攪拌はほぼ同一条件とみられ、 $k$  の大小はそれぞれの脱酸生成物の浮上分離性を比較する目安となる。Table 3 の結果から、Al 脱酸が浮上分離性にすぐれ、Si-Mn, Si 脱酸の順で浮上分離性が低下している。なお計算のため、Si-Mn-Al 脱酸は、生成物を Mn-Silicate とし、Si-Mn 脱酸では Mn/Si 比により MnO/SiO<sub>2</sub> 比が変わるが、すべて Rhodonite (MnO·SiO<sub>2</sub>) とした。低 Si 脱酸時の Cr-oxide 生成については計算

Table 3. Deoxidation rate constant of 18-8 stainless steel.

Deoxidation	Contents of deoxidizer	Deoxidation products	Rate constant $k$ ( $\text{min}^{-1}$ )
a) Si	Si 0.9% (S-3)	$\text{SiO}_2$	0.15
b) Al	Al 0.10% addition (A-2)	$\text{MnO-SiO}_2$	0.46
c) Si-Mn	Si 0.5%, Mn 1.6% Si 0.7%, Mn 1.7%	$\text{MnO-SiO}_2$ $\text{MnO-SiO}_2$	0.31 0.36
d) Al after Si-Mn ↓ High Si and Mn	Al 0.02% addition Si 0.2%, Mn 0.3% (SMA-11)	$\text{Al}_2\text{O}_3$	0.90
	Al 0.05% addition Si 0.15%, Mn 0.25% (SMA-12)	$\text{Al}_2\text{O}_3$	0.74
	Al 0.05% addition Si 0.14%, Mn 1.5% (SMA-32)	$\text{Al}_2\text{O}_3$	0.63
	Al 0.02% addition Si 0.55%, Mn 1.35% (SMA-51)	$\text{Al}_2\text{O}_3$	0.67
	Al 0.05% addition Si 0.7%, Mn 1.6% (SMA-51)	$\text{Al}_2\text{O}_3$	0.42
e) Si-Mn-Al ↓ Higher Si and Mn	Si 0.4%, Mn 0.3% Al 0.01% addition (ASM-1)	$\text{MnO-SiO}_2$	0.23
	Si 0.5%, Mn 1.6% Al 0.01% addition (ASM-2)	$\text{Mn-SiO}_2$	0.23
	Si 0.7%, Mn 1.7% Al 0.01% addition (ASM-3)	$\text{Mn-SiO}_2$	0.30

Conditions 10 kg capacity, at 1550°C stirred with high-frequency induction furnace.

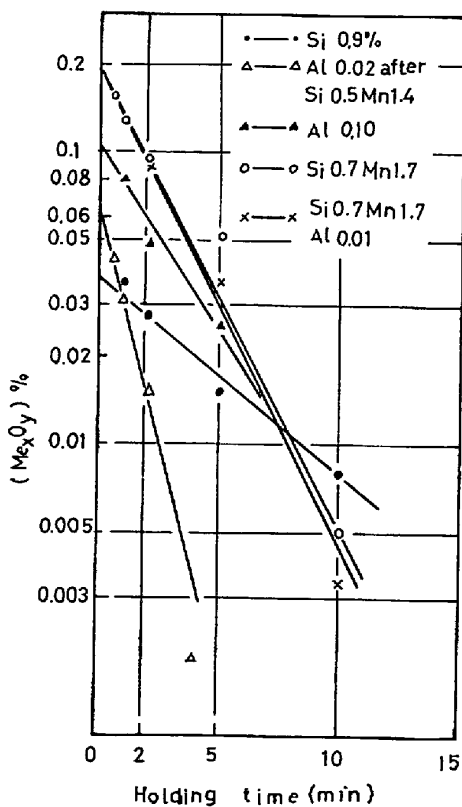


Fig. 7. Comparison of the separation constant with various deoxidation.

しなかつた。

### 4.3 脱酸機構の検討

本実験の結果から、Fig. 6に示すような脱酸過程の特徴が明確となり、Fig. 2およびFig. 3での脱酸生成物減少挙動をあわせ、脱酸過程のメカニズムを考える。脱酸過程の速度論的象の機構に関しては、宮下の解説がある<sup>16)</sup>。

高周波誘導炉内での溶鋼流動の絶対値を算出することは困難であるが、10 kg程度の溶鋼の表面近傍の流速は10cm/s程度であり<sup>17)</sup>、流れにのつた脱酸生成物は表層流中での浮上により分離の機会を有する。そこで10μ径の介在物について、レイノルズ数:  $Re$  をもとめると次式から

$$Re = d\rho u / \eta \dots\dots\dots (7)$$

ただし、 $d$ : 介在物径、 $\rho$ : 溶鋼密度、 $u$ : 定常浮上速度、 $\eta$ : 溶鋼粘性係数で  $\rho = 7\text{g/cm}^3$ ,  $\eta = 0.06\text{g/cm}\cdot\text{s}$ <sup>18)</sup> とすると、 $Re = 1$  で、浅野ら<sup>19)</sup>が検討したように、本実験の介在物浮上の挙動も、定性的に Stokes 則に従うものとみることができ、すなわち介在物の浮上速度が介在物半径の自乗に比例するといえる。したがって介在物の凝集成長が浮上分離に大きく関係する。その重要な機構としては U. LINDBORG et al. が述べているように<sup>20)</sup>、



溶鋼流動による介在物間の衝突と浮上速度差による衝突とによる粗大化があるであろう。さらに粗大化には、衝突時に合体することが必要であり、介在物の物性が重要である。佐野らは、介在物の粘性が大きいと合体に時間を要することを計算している<sup>21)</sup>。

実験結果から、程度の差はあるが初期に急激な酸素量低下があらわれる。これは溶存酸素および既存の酸化物として酸素量の多い溶鋼に脱酸剤が添加されるため、それらと脱酸剤との反応により、比較的大きな、時には液相の脱酸生成物を形成し急速分離が起こるものであろう。その後、Si および Si-Mn 脱酸では酸素量減少の停滞期があらわれ、この時間の長さは低 Si で長く、高 Si で短縮し、さらに Mn の共存でより短縮される事実から、これは鋼中に脱酸成分と平衡した脱酸生成物の凝集成長による浮上分離が顕著になるまでの時間が酸素量減少の停滞としてあらわれるものである。凝集性は溶鋼中で半溶融の Silica よりも液相の Mn-Silicate で大きいことは明らかである。さらにその後、10~15 min にあられる酸素一定期は大部分の脱酸生成物が浮上した後の平衡状態とみられる。

一方、Al 脱酸では初期の急激な酸素減少がそのまま、最低値に至るまで続く。これは  $Al_2O_3$  が大井らが論じているように、攪拌溶鋼では  $Al_2O_3$  粒子間の焼結によるクラスター化があり<sup>22)</sup>、浅野らの考えるごとく、粗大介在物として浮上速度が大きい<sup>19)</sup>。顕微鏡下で大部分の  $Al_2O_3$  は 5~10  $\mu$  の大きさを有し、微細なものはない。クラスター化  $Al_2O_3$  の急激な減少は Fig. 2 や Fig. 3 からあきらかである。

## 5. 結 言

18-8 ステンレス鋼を 10 kg 高周波誘導炉で溶解し、① Si 脱酸、② Al 脱酸、③ Si-Mn 脱酸、④ Si-Mn 脱酸後 Al 脱酸、および ⑤ Si-Mn-Al 共同脱酸を 1550 °C で実施し、平衡論的ならびに速度論的にその挙動を検討した。

1) Si-Mn 脱酸では初期の低下後、酸素量一定期があり、その後、再度酸素量低下があり、平衡酸素量に達する。このパターンは Si および Mn 量の増加で促進される。

Al 脱酸では連続した急激な酸素量低下で、最低酸素量に達し、その後、酸素量の回復を示す。

2) 既存の 18-8 ステンレス鋼脱酸平衡データから、Si, Mn および Al 脱酸を検討したところ、Si-Mn 脱酸では、Si 0.4~1.0% で、Mn の存在により平衡酸素量は低下するが、Mn 量が多い程 Si 量の影響は少くな

り、1550°C で Si 1.0%, Mn 1.6% の時に、90ppm 程度であるが、Al 脱酸では 0.01%Al で 40ppm であり、本実験での到達酸素量は平衡値との良い一致を示した。

3) 攪拌溶鋼として、脱酸生成物浮上分離を式

$$(Me_xO_y)\% = C_0 \exp(-kt)$$

で解析したところ、浮上分離定数、 $k$  は、Al, Si-Mn, Si-Mn-Al, Si 脱酸の順で小さくなり、Al 脱酸が浮上分離性に最もすぐれていることが認められた。

4) 上記脱酸挙動と、各時点での脱酸生成物形態、大きさ、個数分布の変化から検討すると、Al 脱酸では大きな  $Al_2O_3$  クラスターの形成により浮上分離性にすぐれ、Si-Mn 脱酸では、初期酸素の減少は、初期脱酸生成物の浮上で、続く一定期は、Mn/Si の量および比による平衡生成物の凝集成長時間で、Silica, Mn-Silicate さらに Mn-chromite の合体性により説明される。

## 文 献

- 1) R. A. WALSH, S. RAMACHANDRAN, and J. C. FULTON: Trans. Met. Soc. AIME, 227 (1963), p. 1380
- 2) 小島 康, 佐野幸吉: 鉄と鋼, 50(1964), p. 888
- 3) 千野博孝, 中村 泰, 常富栄一, 瀬川 清: 鉄と鋼, 53 (1967), p. 331
- 4) 福山尚志, 瀬川 清: 鉄と鋼, 55(1969), p. 139
- 5) 鈴木 鼎, 萬谷志郎, 不破 祐: 鉄と鋼, 56 (1970), p. 20
- 6) 高橋市朗, 鋸屋正喜, 吉田 毅: 鉄と鋼, 56 (1970), p. 1182
- 7) 峠 竹弥, 渡辺哲弥: 鉄と鋼, 60(1974), p. 2126
- 8) 加藤正一, 吉田英雄: 鉄と鋼, 57(1971), p. 1976
- 9) A. MUAN and E. OSBORN: Phase Equilibria among Oxides in Steelmaking, (1965) [Addison-Wesley]
- 10) 坂尾 弘, 藤沢敏治: 学振 19 委第 3 分科製鋼反応 9700 (昭和 49 年 1 月 23 日)
- 11) 的場幸雄, 郡司好喜, 桑名 武: 鉄と鋼, 45 (1959), p. 1328
- 12) 和出春枝, 齊藤恒三: 日本金属学会誌, 25 (1961), p. 159
- 13) H. SCHENCK and E. STEINMETZ: Wirkungsparameter von Begleitelementen flüssiger Eisenlösungen und ihre gegenseitigen Beziehungen, Stahl Eisen-Sonderberichte, Heft 7 (1968)
- 14) 坂尾 弘, 佐野幸吉: 日本金属学会誌, 23 (1959), p. 671
- 15) 川和高穂, 大久保益太: 鉄と鋼, 23 (1967), p. 1569
- 16) 宮下芳雄: 第 2 回西山記念技術講座「非会属介在物の生成と分離」[日本鉄鋼協会](昭和 43 年 11 月)
- 17) F. OETERS: Die physikalische Chemie der Eisen und Stahlerzeugung, (1964) p. 201 [Verlag Stahleisen]
- 18) P. P. ARSENTIER and B. G. VINOGRADOV: Steel in the USSR, 5 (1975), p. 145

- 
- 19) 浅野鋼一, 中野武人: 鉄と鋼, 57(1971), p.1943  
20) U. LINDBORG and K. TORSSELL: Trans. Met. Soc. AIME, 242 (1968), p. 94  
21) 佐野幸吉, 坂尾 弘, 向井楠宏: 学振 19 委第 3  
分科製鋼反応. 8774 (昭和 43 年 7 月 13 日)  
22) 大井 浩, 関根 稔, 河西悟郎: 鉄と鋼, 59 (1973), p. 1078
-