

技術論文



Technical Paper

ステンレス鋼の真空精錬における脱酸元素が介在物におよぼす影響

成田駿介*¹, 鷲見芳紀*²

Effects of Deoxidizing Elements on Inclusions in Vacuum Refining of Stainless Steel

Shunsuke NARITA and Yoshinori SUMI

Synopsis

Stainless steel is widely used in extreme environments because of its high corrosion resistance. In particular, materials for applications requiring high reliability, such as medical devices and etching equipment, are produced using electron beam melting (EBM), electro-slag remelting (ESR), or vacuum arc remelting (VAR) to reduce inclusions. These processes do not use refractory materials, and are thus cleaner than conventional melting methods. In particular, VAR is the cleanest because strong carbon deoxidation occurs in a high vacuum atmosphere. However, the factors influencing the effect of carbon deoxidation under high vacuum on the cleanliness of stainless steel have not been fully investigated. For instance, the effect of the initial composition of the inclusions is not well known. Thus, in this study, to evaluate the effect of the initial inclusions, Si- and Al-killed 316L stainless steels were remelted in a high vacuum cold crucible furnace, and the inclusions were investigated. After vacuum refining, CaO-SiO₂ inclusions were observed in the Si-killed material, while those of CaO-SiO₂-Al₂O₃ were observed in the Al-killed material. The inclusion sizes were similar, despite the large differences in the initial oxygen concentrations. In contrast, the number density of the Al-killed material was lower than that of the Si-killed material, suggesting that the initial Al killing is beneficial for higher cleanliness after vacuum refining. Moreover, the origin and fate of inclusions in this experiment are discussed via thermodynamic considerations.

1. 緒言

ステンレス鋼は耐食性に優れ、腐食性液体や気体を取り扱う医療用機器、エッチング装置などに広く使用されている。このステンレス鋼において介在物は孔食の起点や脱落して異物源になるため、徹底した除去が求められている。そのためこれらの用途に使用されるステンレス鋼には特に介在物を低減するための処理が施されている。具体的には、電子ビーム溶解 (EBM)、エレクトロ

スラグ再溶解 (ESR)、真空アーク再溶解 (VAR) などの特殊溶解法を適用し、酸素値を汎用ステンレス鋼の約 1/10 である 10 ppm 以下にまで低減させる。中でも VAR は安定的に優れた清浄度を得られるためよく採用されている。

VAR は、6.7 Pa (6.6×10^{-5} atm) 以下の高真空中に、目的製品と同等の化学組成の消耗電極を水冷銅ルツボ内に懸架し電圧を加え、アーク発熱で溶解し、積層凝固させるプロセスである。高真空により CO 分圧が極めて低

2024年7月26日 受付

* 1 大同特殊鋼(株)技術開発研究所 (Corporate Research & Development Center, Daido Steel Co., Ltd.)

* 2 大同特殊鋼(株)技術開発研究所, 工博 (Dr. Eng., Corporate Research & Development Center, Daido Steel Co., Ltd.)

く保たれるため、溶鋼中の炭素が強い還元力を持ち、酸化物を還元、分解することが可能である。さらに、還元された溶鋼は水冷銅ルツボ内で積層凝固するため、耐火物からの汚染がなく、高い清浄度の鋳塊が得られる。

分解反応の模式図を Fig. 1 に、その化学反応式を式 (1), (2), (3) に示す。各酸化物の熱物性¹⁾を用いて計算したエリンガム図を Fig. 2 に示す。エリンガム図が示すように、高真空下の CO は SiO₂ や Al₂O₃ などの典型的な介在物よりも化学的に安定である。すなわち、大雑把な推定では、これらの酸化物はすべて分解すると予測される。しかし、実際の製造工程では介在物は完全には分解されず、わずかながらも残留することが知られている。

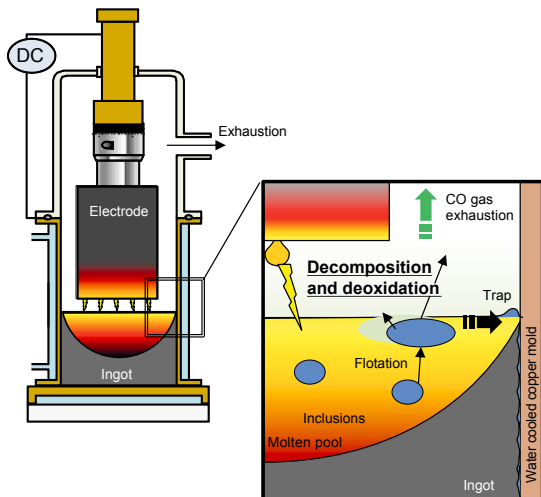
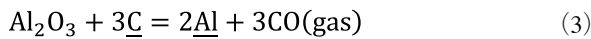
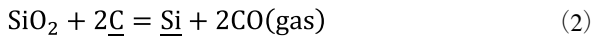


Fig. 1. Schematic of the decomposition of inclusions in VAR. Inclusions in the metal pool are reduced near the free surface, releasing carbon monoxide gas.

耐火物汚染の無い環境で真空精錬を行った例はいくつか報告されている^{2)~10)}。工業規模の VAR が初めて実用化された 1960 年代に、川畑⁹⁾ がステンレス鋼における清浄化効果を実証したが、介在物の組成やその形態についてはあまり重視しなかった。中野ら¹⁰⁾ は、EBM における真空精錬前後の介在物を観察し、低級酸化物が優先的に分解されることを報告しているが、介在物の初期組成や真空処理条件の影響については解明の余地が残った。

中野らの先行研究から、真空下における介在物の分解

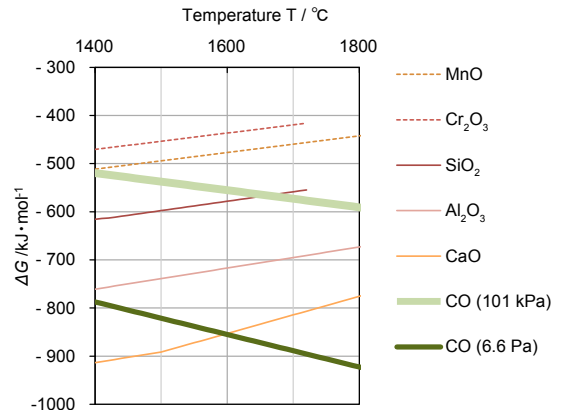


Fig. 2. Typical Ellingham diagram of materials related to inclusions. The standard Gibbs free energy of carbon monoxide at 6.7 Pa (6.6×10^{-5} atm) is calculated based on Equation 4. R and T represent the gas constant and temperature respectively.

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{p_{\text{CO}}}{a_{\text{C}} a_{\text{O}}} \quad [\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}] \quad (4)$$

のしやすさはその種類に依存することが考えられ、工業的に高い清浄度を高能率で得るためには次の二つの方針が考えられた。すなわち、1つは Si のような弱脱酸元素で消耗電極を溶製し、VAR 中の CO と介在物間の自由エネルギー変化を最大化することであり、もう1つは Al のような強脱酸元素を用いて消耗電極をあらかじめ清浄化しておくことである。そこで本研究では、ステンレス鋼の真空精錬におよぼす脱酸元素、すなわち初期介在物の影響を調査することを目的とした。

2. 実験方法

2. 1 真空精錬実験

Fig. 3 に真空精錬実験の装置概略図を示す。あらかじめ所定の脱酸を施した母材を装入し、真空排気後、コールドクルーシブル誘導炉内で溶解した。母材に含まれた介在物は溶鋼との比重差で浮上し、自由表面で互いに凝集してスカムを形成した。Fig. 4 に実験中の溶融プールの様子を示す。時間経過に伴いスカムは減少し、約 15 分後に消失した。溶解から 20 分後、直ちに誘導炉の電源を停止し炉内で凝固させた。溶解中炉内は 6.7 Pa 以下に保たれ、ジルコニア酸素センサで測定した酸素分圧は 10^{-15} atm 以下であった。溶融プール表面の温度は約 1500 °C であった。インゴットの直径は約 110 mm、高さは約 55 mm であった。

実験の母材には、あらかじめ5 kg アルミナるつぼ誘導炉で溶製したものをを用いた。主要な化学組成は JIS G4304:2012 における SUS316L とし、原料には電解鉄および各元素試薬を用いた。真空処理前後の化学組成を比較することで、その処理効果の程度を比較できることから、N、Mn は意図的に添加した。Table 1 に母材の組成を示す。なお、介在物源として FeO と CaO をそれぞれ 3 g 添加した。Heat A では Si のみの弱脱酸とし、Heat B では Al も用いた強脱酸とした。溶製した母材は分析用サンプルを採取した後、ショットブラストによって表面の酸化被膜を除去してから真空精錬実験に供した。

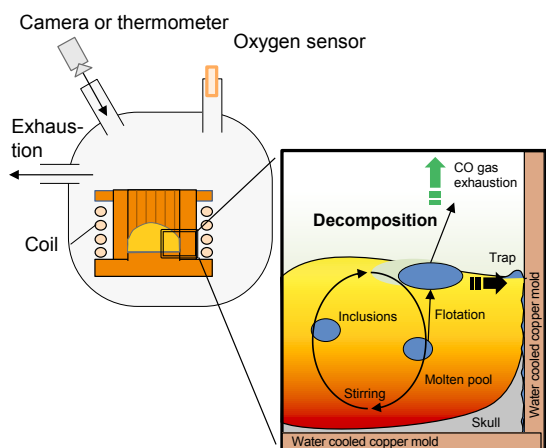


Fig. 3. Schematic of the decomposition of inclusions in the experiment.

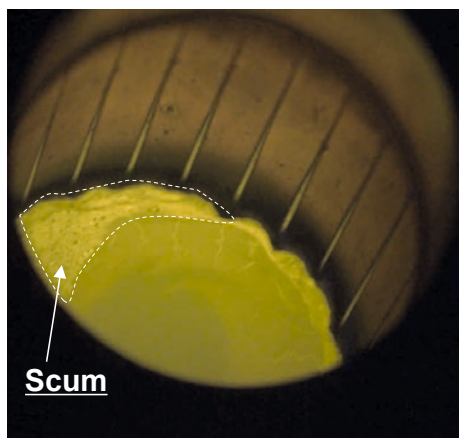


Fig. 4. Photograph captured during melting in a vacuum cold crucible induction furnace.

2. 2 分析

実験終了後、インゴットをコールドクルーシブル誘導炉から取り出し、自由表面、引巢および未熔融スカルから十分に離れた位置より試験片を採取し、成分分析と介在物分析に供した。介在物分析用の試料は、直径 1.25 inch の樹脂に埋め込み、研磨した。仕上げ研磨には 3 μm のダイヤモンド砥粒を用いた。各試料における介在物の数、化学組成、形状を、FEI 社製 Aspx Explorer 走査型電子顕微鏡^{11), 12)}を用いた自動粒子分析によって定量測定した。測定領域は約 140 mm²とし、長径が 1 μm を超える介在物粒子のみを対象にした。Ni, Cr, Fe, Mo はマトリックス中に多量に存在するため、介在物組成分析から除外した。母材から採取した試料にも同様の分析を行った。

2. 3 平衡計算

熱力学計算ソフトウェア FactSage 7.3 とそのデータベース FactPS 7.3, FToxid 7.3, SGTE 7.2^{13), 14)}を用いて平衡状態図を計算した。

3. 結果および考察

3. 1 化学組成

化学組成の変化を Table 2 に示す。実験後、揮発性元素である Mn と N の濃度は減少した。Heat A と Heat B の減少量はほぼ等しく、両方の溶解に対して同様の真空精錬を与えられたことが確認された。

酸素濃度はいずれも 6 ppm であった。この値は川畑の VAR の結果⁹⁾よりも低く、耐火物からの汚染がある環境下では到達不可能な数字と考えられることから、本実験環境が意図した通りに耐火物汚染を排除できていることが確認された。炭素濃度の減少量は、Heat A で顕著に大きかった。炭素と酸素の減少比は、式 (1) の化学量論比とおおむね一致した。このことから、式 (1) の CO 脱酸反応も意図した通りに生じていたことが確認された。

Table 1. Chemical composition of the mother materials [mass%].

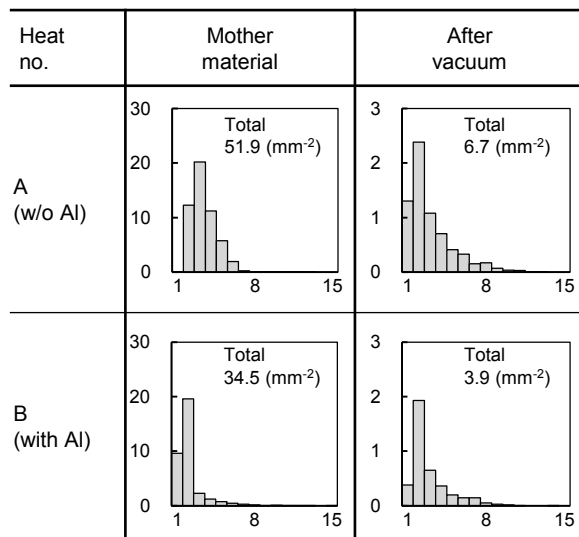
Heat no.	Fe	C	Ni	Cr	Mo	Si	Al	Mn	N	O
A	Bal.	0.015	14.7	16.9	2.3	0.27	<0.002	0.45	0.011	0.01
B	Bal.	0.018	14.7	16.8	2.3	0.26	0.01	0.42	0.011	0.002

Table 2. Changes in chemical composition before and after experiments [mass%].

Heat no.	Step	Mn	N	O	C
A (w/o Al)	Mother material	0.45	0.011	0.01	0.015
	After vacuum	<0.01	0.004	0.0006	0.005
B (with Al)	Mother material	0.42	0.011	0.002	0.018
	After vacuum	<0.01	0.004	0.0006	0.015

3. 2 介在物

介在物の粒度分布を Fig. 5 に示す。Heat A, B 両水準において、かつ実験前後とも、介在物の最頻値は 2 ~ 3 μm であった。介在物の総数密度は、Heat A, B とも実験後に約 1/8 に減少した。水準間の比較では、Heat B の総数密度が Heat A よりやや低くなった。



X axis: Inclusion diameter (μm)
Y axis: Number density of inclusion (mm⁻²)

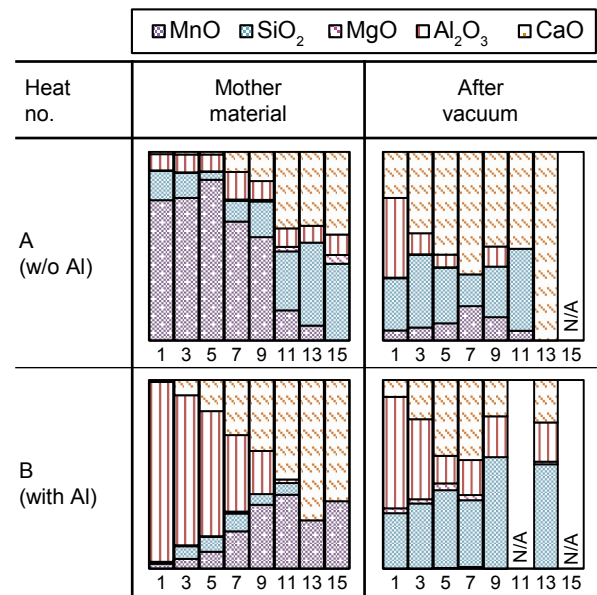
Fig. 5. Size distribution of inclusions of mother materials and after vacuum experiment.

各粒径別の介在物組成を Fig. 6 に示す。介在物の組成をより適切に評価するため、測定した各介在物の化学組成を酸化物に換算し、その質量パーセント濃度を算出した。Heat A の母材では、MnO の含有量は介在物が小さいほど高く、介在物が大きくなるにつれて減少した。一方、CaO と SiO₂ の含有量は介在物のサイズが大きくなるほど増加した。少量の Al₂O₃ と MgO は母材溶製時のアルミナるつぽに由来すると考えられる。真空精錬後、この傾向は大きく変化した。3 ~ 11 μm の介在物の組成

はいずれもほぼ同じで、SiO₂ と CaO を多く含んでいた。約 1 μm の小さな介在物は Al₂O₃ の含有量がやや高い傾向にあった。

Heat B の母材では、介在物が小さいほど Al₂O₃ が多く含まれる傾向にあった。代わりに、CaO と MnO の含有量は大きな介在物ほど増加した。SiO₂ はほとんど含まれなかった。Heat B の実験後、介在物は、すべての粒径において SiO₂, Al₂O₃, CaO を含有した。Al₂O₃ 含有量は介在物が小さいほど高くなる傾向があり、SiO₂ 含有量は介在物が大きいほど高くなる傾向があった。

Fig. 2 に示したように CaO や Al₂O₃ は比較的安定な酸化物のため真空精錬後も介在物を構成する主要成分であることは容易に説明できる。一方で SiO₂ は自由エネルギー変化幅が小さく不安定な酸化物のため、優先的に還元分解されると考えられるが、この実験結果において、真空精錬後の方が SiO₂ 比率が増加する傾向は、単純な構成成分の安定性比較では説明がつかない。



X axis: Inclusion diameter (μm)
Y axis: Number density of inclusion (mm⁻²)

Fig. 6. Composition changes of each inclusion size of mother materials and after vacuum experiment.

そこで介在物の構成要素についてさらに理解を深めるため、介在物組成を MnO-CaO-SiO₂ および CaO-SiO₂-Al₂O₃ の三角図にプロットした (Fig. 7)。なお、図の煩雑化を避けるため便宜上、それぞれの三角図において、各頂点の成分の合計が 30 % 以上の組成をもつ介在物のみをプロットした。Fig. 8 に比較のため、FactSage で計算したそれぞれの三元系液相面投影図を示す。

Fig. 7 の Heat A の母材には主に 2 種類のグループ

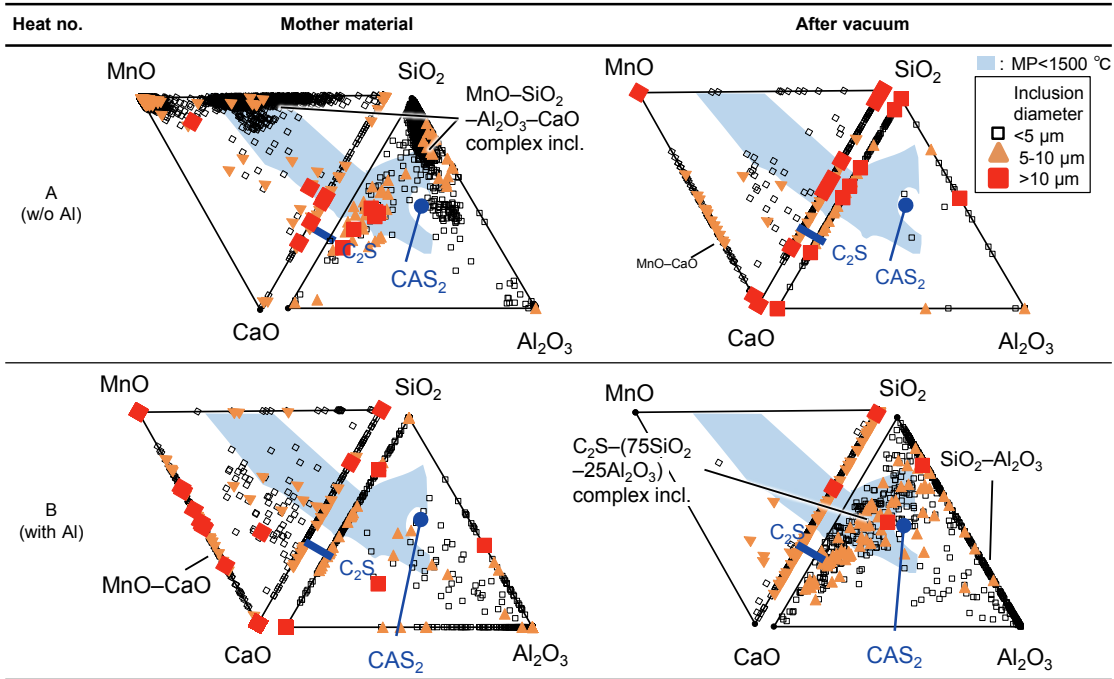


Fig. 7. Ternary diagrams of each heat of mother materials and after vacuum experiment based on weight fraction.

C_2S : Dicalcium silicate ($2CaO \cdot SiO_2$), CAS_2 : Anorthite ($CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$). *Only inclusions whose total components of each vertex exceed 30 % are shown in each ternary diagram.

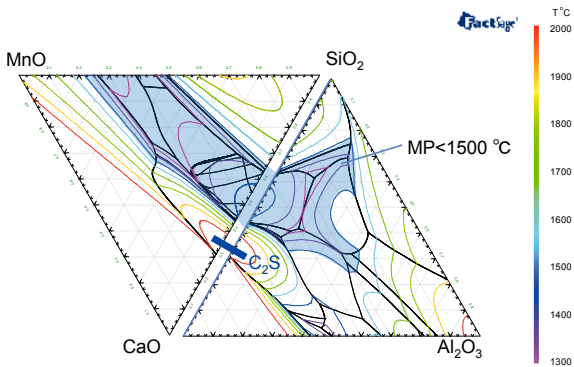


Fig. 8. Ternary phase diagrams of liquid surface projections of MnO-CaO-SiO₂ and CaO-SiO₂-Al₂O₃.

が確認された。1つは、ダイカルシウムシリケート ($2CaO \cdot SiO_2$, 以下 C_2S という) に近い組成の比較的粒径が大きなグループであり、もう1つは SiO_2 からアノサイト ($CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, 以下 CAS_2 という) および MnO に広がる比較的粒径の小さなグループである。また、数は少ないが Al_2O_3 単独の介在物も存在している。真空実験後、前者は残留し、後者は消失したように見えた。ただし、前者の組成は母材から Al_2O_3 成分が消失し、 SiO_2 成分が増加しているようであった。

Fig. 7 の Heat B の母材には、 C_2S に近い組成のグループ、 Al_2O_3 に近い組成のグループ、 MnO - CaO 二元系のグループの3つの介在物グループが確認された。Heat A

の母材と比較すると、組成のバラツキが大きいのに見えた。真空実験後、介在物組成は2つの特徴的なグループを形成した。1つは、 C_2S から ($75SiO_2-25Al_2O_3$) の組成点までの帯状の分布を示し、もう一方のグループは $SiO_2-Al_2O_3$ 二元系の分布を示した。 MnO を含む介在物はほとんど観察されず、母材に見られた MnO - CaO 二元系の介在物グループは消失したものとみられる。介在物の推定変化を Table 3 にまとめた。

Table 3. Summary of estimated changes in inclusions.

Heat no.	Mother material	After vacuum
A (w/o Al)	Coarse C_2S	⇒ Coarse C_2S
	$MnO-SiO_2-CAS_2$	⇒ Disappeared
B (with Al)	C_2S	⇒ Coarse complex inclusion of $C_2S-(75SiO_2-25Al_2O_3)$
	fine Al_2O_3	⇒ fine $Al_2O_3-SiO_2$
	$MnO-CaO$	⇒ Disappeared

3. 3 平衡計算

これまでの結果から、真空精錬が介在物におよぼす影響とその時の Al 量の影響を実験的に評価することができた。さらに、これらの結果を熱力学計算で予測する方法を検討した。Fig. 9 に、それぞれの組成における FactSage で計算した温度-圧力平衡状態図を示す。

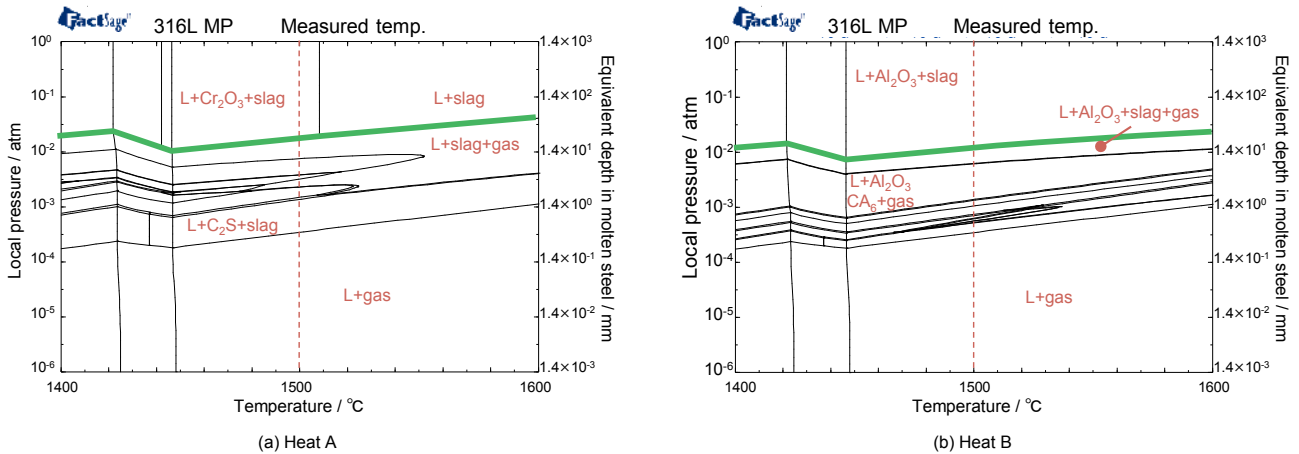


Fig. 9. Temperature–pressure equilibrium phase diagrams near 316L steel melting point. The green boundary line indicates the boundary of the gas phase. L represents liquid steel. (a) is calculated with the composition of Heat A assuming aluminum equal to 20 ppm. (b) is calculated with the composition of Heat B assuming aluminum equal to 100 ppm. Calcium was assumed to be 3 ppm.

Fig. 9(a) に示すように、Heat A において 1 atm で安定な介在物は Cr_2O_3 と溶融スラグ相であった。Fig. 10(a) に 1500 °C、各圧力における介在物相比率および溶融スラグ相の化学組成の計算結果を示す。1 atm で溶融スラグ相は Al_2O_3 、 SiO_2 、 CrO 、 MnO を多く含み、 CaO は少量である。この特徴は、Heat A の母材で観察された $\text{MnO-SiO}_2\text{-CAS}_2$ 組成のグループの特徴と一致することから、このグループは溶鋼組成と平衡状態にあった溶融スラグであり、内在性の介在物であったと考えられる。

また、粗大な C_2S のグループは、溶製時に介在物源として添加した CaO 粉に由来する非平衡な外来性介在物と考えられる。さらに Fig. 10(a) より 2×10^{-2} atm (溶鋼相当深さ 20 mm) において、圧力の低下に伴い溶融スラグ相の分解が急速に始まるのがわかる。実験中の溶深さは最大で約 55 mm であり、この溶融スラグ相が分解するのに十分な空間があったと推定される。実際にこの $\text{MnO-SiO}_2\text{-CAS}_2$ 組成のグループは、実験後のインゴット中に観察されなかったため、この推定は妥当に思われる。

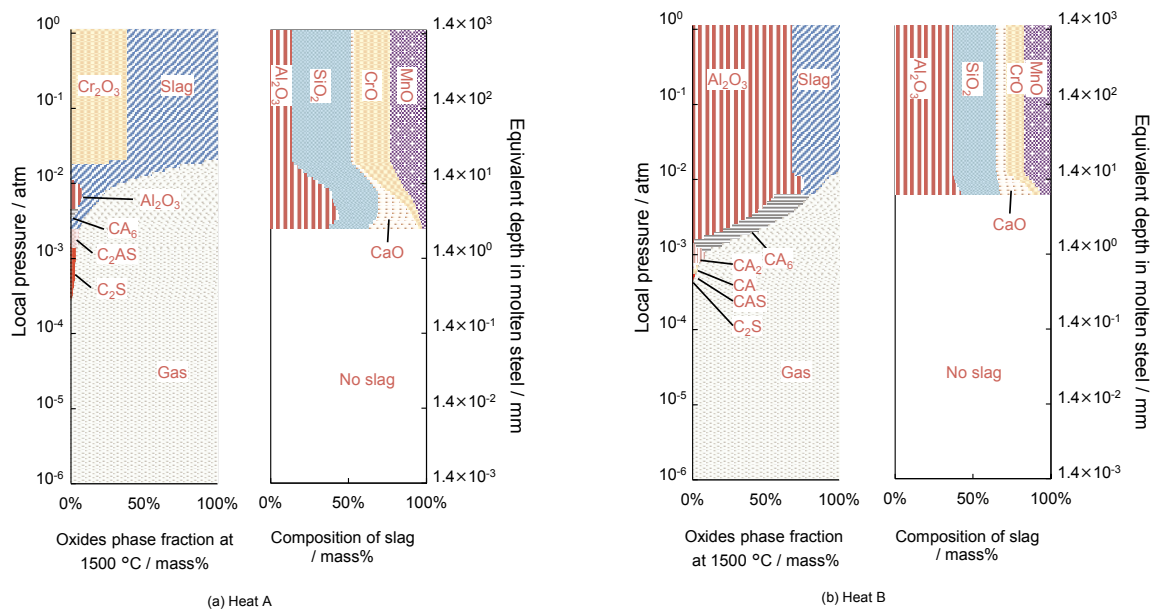


Fig. 10. Calculated pressure dependence of oxides phase fraction and composition of liquid slag phase. (a) is calculated with the composition of Heat A assuming aluminum equal to 20 ppm. (b) is calculated with the composition of Heat B assuming aluminum equal to 100 ppm. A, C and S are abbreviations for Al_2O_3 , CaO and SiO_2 in compounds of CA_6 , CA_2 , CAS , C_2AS and C_2S .

この計算において 1 atm から圧力を下げた場合、最終安定相として C_2S が出現する。 Cr_2O_3 、溶融スラグ相、 Al_2O_3 は 1×10^3 atm までに分解し、 C_2S は 5×10^4 atm まで安定である。これは溶鋼相当深さが約 1 mm であり、 C_2S は極めて浅い領域でのみ分解されることを示している。このことは、実験後も C_2S が残留していた観察結果からも妥当と思われる。

Fig. 9(b) に Heat B の組成における計算状態図を示す。Al 濃度が Heat A より高いため、1 atm での安定相は Al_2O_3 と溶融スラグ相であった。 Al_2O_3 はスラグ側にも多く含まれ、Fig. 10(b) に示すようにその組成比は $Al_2O_3 : SiO_2 : CaO$ で約 50 : 40 : 10 であった。Heat B の母材中の微細 Al_2O_3 は SiO_2 や CaO の方向にばらつきを持つことから、このグループは平衡安定な Al_2O_3 相、溶融スラグ相と、意図的に添加した CaO が凝集した集合体であると考えられる。粗大な $MnO-CaO$ および C_2S の介在物グループも意図的に添加した CaO から生成されたものと考えられたが、Heat A には $MnO-CaO$ のグループが存在せず Heat B にのみ存在した理由は今後の検討課題である。

Fig. 10(b) に、Heat B における介在物相比率およびスラグ相化学組成の圧力依存性計算結果を示す。溶融スラグ相は Heat A よりも高い圧力で平衡相ではなくなり、 Al_2O_3 と CA_x 系介在物 ($x = 1, 2, 6$) が代わりに安定になる。さらに低い圧力では CAS と C_2S が安定となった。固相としての最終安定相は Heat A と同様に C_2S だが、 C_2S が安定な圧力の幅は Heat A の場合よりも狭い。しかし、 SiO_2 を含まない CA_x 系介在物が実験結果では観察されなかったため、この計算とやや異なる。このことは、 CA_x 系介在物が安定な深さ (約 1 ~ 10 mm) に介在物が留まらず、自由表面近傍で安定な C_2S と、深さ 10 mm 以上で安定な Al_2O_3 および溶融スラグ相が支配的であったことを示している。溶融スラグ相中の Al_2O_3 と SiO_2 の比率は約 60 : 40 であり、実験で観察された帯状分布の CaO 希薄側端部の組成 ($75SiO_2-25Al_2O_3$) とはやや異なるが、帯状の分布の介在物グループは C_2S と溶融スラグ相の凝集体であると考えられる。溶融スラグ相の組成がやや異なる点については、平衡計算に用いた仮定または熱物性が適切でなかったことが原因と考えられる。ここまでに推定した介在物の起源と真空精錬後の状態を Table 4 にまとめて示す。

Table 4. Summary of estimated changes in inclusions.

Heat no.	Type and origin of inclusions	Estimated fate of Inclusions after vacuum
A (w/o Al)	Coarse C_2S : Exogenous	⇒ Coarse C_2S : Remained
	$MnO-SiO_2-CAS_2$: Endogenous	⇒ Deoxidative decomposed
B (with Al)	C_2S : Exogenous	⇒ Coarse particles aggregated with each other to form a band-like compositional distribution, and fine particles (or endogenous particles) formed fine $Al_2O_3-SiO_2$.
	fine $Al_2O_3-SiO_2$: Endogenous	
	$MnO-CaO$: Exogenous	⇒ Deoxidative decomposed

4. 結 言

ステンレス鋼の耐火物フリー真空精錬における介在物形態におよぼす脱酸元素の影響を調べるため、真空コールドクルーシブル誘導炉を用いた真空精錬実験を考案し、脱酸方法を変更した2水準について調査した。その結果、以下の結論が得られた。

- 1) 真空精錬実験後の酸素濃度は、先行研究における VAR 後の酸素濃度よりも低かった。従って、本実験で意図した通り、耐火物の汚染がない VAR と同等の真空精錬反応が生じていたことが確認された。
- 2) 予備脱酸元素の異なる 2 種類の母材を用いることで、種々の介在物における真空精錬前後での変化を推定することができた。
- 3) Al 脱酸を行わない水準と行った水準の比較では、Al 脱酸を行った水準の方が介在物数密度が小さくなった。このことから、真空精錬後の清浄度を高めるためには、あらかじめ Al 脱酸を行うことが有効であることが示唆された。
- 4) 真空精錬でたどる介在物形態の変化は、おおむねその化学組成と圧力を考慮した熱力学計算から予測可能であった。
- 5) C_2S はどちらの水準でも残留しやすいことが確認された。これは、 C_2S が低い圧力まで安定であるという熱力学計算による推定結果と一致する。しかし、真空精錬前の Al 脱酸の有無によりその最終形態は異なり、Al 脱酸を行わなかった水準では粗大な C_2S が残

留し, Al脱酸を行った水準では C_2S と熔融スラグ相の複合介在物が発生した.

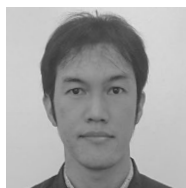
今後さらに, 耐火物フリー環境下の真空精錬が介在物に与える影響を調査することで, VARを適応するような超高清浄度鋼における介在物形態制御が実現されるものと考えられる.

(文 献)

- 1) O. Knacke, O. Kubaschewski and K. Hesselmann: Thermochemical Properties of Inorganic Substances 2nd edition, Springer-Verlag, 1991.
- 2) 上野学, 中島宏興, 池田定雄: 鉄と鋼, 49(1963), 155.
- 3) 高尾善一郎, 西原守, 八木芳郎, 山本俊二, 金田次雄: 鉄と鋼, 47(1961), 492.
- 4) 西原守, 八木芳郎, 成田貴一, 栗原正男: 鉄と鋼, 47(1961), 1416.
- 5) 平野昇, 鈴木紀政, 石川英次郎, 田中哲夫: 鉄と鋼, 48(1962), 394.
- 6) 神崎祐一, 星川郁生, 山名寿: 神戸製鋼技報, 50(2000), 1, 21.
- 7) 八巻有道, 山口国男: 電気製鋼, 32(1961), 182.
- 8) A. Huck, S. P. T. Piva and B. Webler: Proceedings of the Liquid Metal Processing & Casting Conference, (2022), 223.
- 9) 川畑正夫: 鉄と鋼, 50(1964), 70.
- 10) R. Nakano, S. Fukumoto, W. Murata, S. Tanaka and H. Takeuchi: ISIJ Int., 32(1992), 693.
- 11) S. R. Story, S. M. Smith, R. J. Fruehan, G. S. Casuccio, M. S. Potter and T. L. Lersch: Iron and Steel Technol., 2(2005), 41.
- 12) D. Tang, M. E. Ferreira, and P. C. Pistorius.: Microsc. Microanal., 23(2017), 1082.
- 13) C. W. Bale, P. Chartrand, S. A. Degterov, G. Eriksson, K. Hack, R. Ben Mahfoud, J. Melançon, A. D. Pelton and S. Petersen.: CALPHAD, 26(2002), 189.
- 14) I.-H. Jung and M.-A. Van Ende.: Metall. Mater. Trans. B, 51(2020), 185



成田駿介



鷲見芳紀