

清浄鋼その問題点に関して

大阪大学工学部 岩 本 信 也

緒 言

鋼の製造にあたって、非金属介在物は原料・燃料からの不純化、使用耐火材からの不純化、ガス成分（すなわち酸素・窒素・水素を含めて）の溶解・吸着からの導入がある限り、通常ある何等かの精錬方法でもって、ある形態の化合物として除去しようとしても完全皆無とするとは不可能と言わねばならない。

これらの非金属介在物は、最近分散強化鋼なる名称で鋼の内部に均一分散させて生成せしめることにより強化を計るという応用法も存するが、普通、鋼の性質に悪影響をあたえ、特に軸受鋼の場合疲労強度にも重大なる影響を有することから、鋼の製造に当って極小化されるべきものである。

本解説においては、非金属介在物とは如何なるものであり、どのような考慮が、非金属介在物の汚れの少ない清浄鋼製造に際して払われねばならないかを取扱ってみることにした。

1. 非金属介在物研究の動向

1-1 非金属介在物について

リムド鋼においては、酸化物介在物は FeO 又 MnO の形で存在するが、キルド鋼の場合脱酸素の添加にもなって、 Al_2O_3 又 SiO_2 等の形状を有するようになる。その外に、不純物として導入された硫黄が FeS 又 MnS 等の形をとる。通常、問題とされるところの非金属介在物は以上のものを指すものと考えて良い。

1-2 非金属介在物の成因

非金属介在物の成因には、二通りの経路が考えられる。内生的成因は、溶鋼中に存在する酸素が親和力の大きい合金元素又脱酸素元素と結合して凝固時に出現するものである。又、外生的成因としては、鋼の溶解が高温度にて行われるために耐火物の使用が必要となるため、耐火物からの経路を指す。

1-3 非金属介在物の分類と算定法

現場的に最も簡便に鋼の清浄さ（非金属介在物の多少）を測定する方法が、学振法の清浄度測定法であり、反射顕微鏡で点算するものである。

外国でも“Fox inclusion count”や“Jernkontoret count”の名称で用いられている。

介在物の分類としては、A系、B系、C系がある。A系介在物とは、熱間加工に際して長く伸びたものを指し、硫化物・珪酸塩を含める、B系介在物としては熱間加工に際して変形を受けぬもので、加工方向に集団をなして不連続的に粒状の介在物が並んだもので、 Al_2O_3 などを含む、C系介在物は、変形した MnS の中にB系の変形しない介在物を含んだものである。清浄度測定に際しては、これらの分類系を別々に点算するやり方と、総括して数える方法があるが測定者により測定結果に一致を見ず習熟を要するようである。

1-4 非金属介在物の研究方法

如何なる介在物が、如何なる時期にどのようにして生成せられるかを知ることは介在物研究の第一段階である。このため、鋼中に生成せられる介在物を系統的に同定することが必要となる。そこで、如何にありのままの形でそれ等を鋼中から安全に取り出すかの努力が払われた。初期の段階では酸出法の如き、或種の介在物が破壊されても一応取出してみるという方法が試みられたが、W. Koch と H. Sundermann により展開せられた電解抽出法は卓越したものであり²⁾、その恩恵は計り知れない。その方法は図1からわかるように、電解抽出せんとする鋼片を容器の中央にて陽極とし、その周囲を磁製の隔壁で、陰極としての白金鋼を有する陰極部と分離せしめて設置する。電解液としては主にクエン酸ソーダ型の中性水溶液を用い、 10 mA/cm^2 程度の電流密度で操作し金属地溶解せしめる方法である。その後定電位電解法なる名称で電解試片と電解液との間の電位差を一定にして電解を実施する方法が進展せられ³⁾⁴⁾、さらに混在する介在物中から目的とする介在物を撰択的に分離しようとする磁気分離方式⁵⁾など、介在物研究方法の展開は伺い知れない。分離された介在物はX線回折・電子回折により同定が実施可能となった。

さらに介在物を鋼片から抽出することなく、そのまま

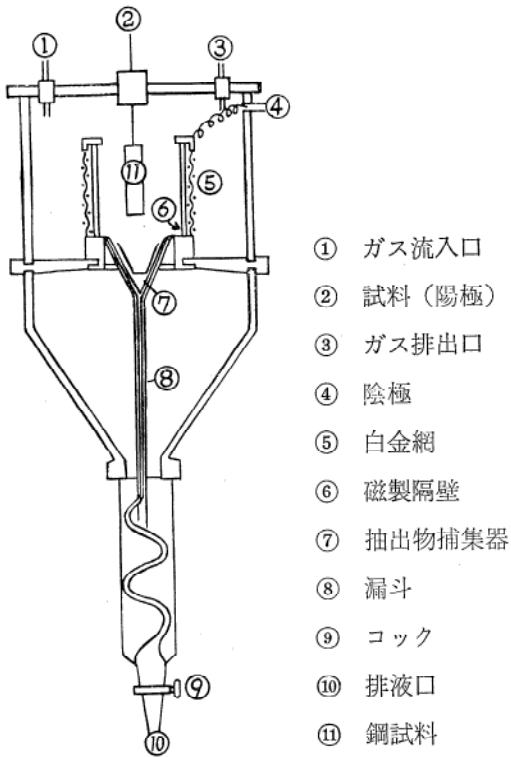


図1 電解抽出装置

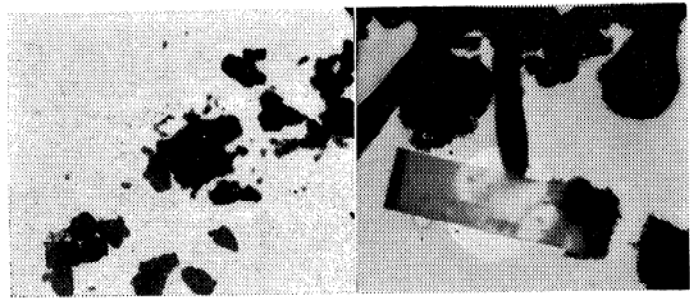
同定する electron probe X-ray microanalyzer の応用も現在推し進められている。

写1は電解抽出せられた Al 脱酸生成物と高クロム鋼での酸化物型介在物を示している。

1-5 非金属介在物の研究対象

現在、最も論議の中心になっているのは、鋼中に認められる介在物が果して内生的なものか、耐火物に起因するものかという問題である。通常耐火物の占める製造原価に対する割合は可成り大きく、上質のものを使用すれば良いということがわかっていても、やむを得ず aluminosilicate (Al_2O_3 と SiO_2 の化合物) を基体とせるものを使用する。そのために、キルド鋼の場合に良く使用せられる Al, Si からの脱酸生成物に起因せられたものが、耐火物から機械的剝離 (erosion) から誘導されたものか介在物中に認められる SiO_2 又 Al_2O_3 が不明になる。

普通 SiO_2 の変態図⁹⁾ から、溶鋼温度 1600°C 近傍になれば、 SiO_2 は鋼中にて高温型 (変態が急速であれば、低温型) クリスタバライトになることが妥当と考えられる。この考察に従えば、脱酸剤として Si を用いる場合に形成される酸化物は、クリスタバライトとして出現するはずであるというのが通説であった。しかし私達の Si 脱酸機構の研究からは、低温型石英 (これは高温型石



×800
高クロム鋼中介物
c/a=0.89型 chrniromito

電子顕微鏡写真 ×16,000
A1 脱酸生成物

写1 抽出介在物の形態

英から、変態速度が早いために生ずるものと考えられる) が主体となり出現することが判明し、さらに抽出方法により異なるが、格子不整を有する高温型クリスタバライトも生成されることが判明した⁷⁾。しかしながら、クリスタバライトの生成は、無定形珪酸又シリカゲル (前者は Si 脱酸生成時に生じ、後者は、鋼中に存在している metallic silicon が、介在物抽出時に溶解せられた時に pH の不備から形成される可能性を有している) が熱変化を蒙った場合に変態が進行した結果、可能になるのではないかの暗示がなされる。もしも、クリスタバライトは本来は生成されてなかったとすると、耐火物から石英が誘導せられ得る場合、鋼中に認められた石英が脱酸剤に起因するものか、耐火物に起因するものかは、耐火物の分解生成物を調査した上でないとわからないことになる。

又同じように、鋼中の介在物に Al_2O_3 が認められたとしても、Al 脱酸生成物と一概に決めてしまうのも問題であろう。と云うのは耐火物の構成成分として最も安定なものと考えられている mullite ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) すら、ガラス溶解炉に用いられている場合、分解するとか⁸⁾、又低融化するような化合物が存在する場合分解することが報せられている⁹⁾。大貫らも溶鋼との接触で分解する可能性を論じている¹⁰⁾。このようなことから Al_2O_3 の生因は簡単に判断出来ないものと考えられる。

耐火物起因かどうかを調査するのに、放射性の ^{140}La や ^{140}Ba を用いて、H. M. Richardson により追求されたが¹¹⁾、少量の酸化物介在物は鉍滓や耐火物から起因せられるが、90% 以上の介在物は他の原因に帰せられ、耐火物起因は顕著でないと報告せられた。大庭らも放射性 ZrO_2 を耐火物中に入れ、介在物起因を調査せんとしたが、結果は確然としなかったと述べている¹²⁾。このように放射性物質を用いての追求実験は、いまだもう一つの感がある。

1-6 非金属介在物の鋼質に及ぼす影響

非金属介在物が鋼質にどのような作用を及ぼすかという事は難しい問題である。特に疲労強度への影響については多数の研究者により追求されて来た^{13), 14)}。介在物の種類ならびに大きさが如何なる影響を与えるかについて、英国の鉄鋼協会の介在物小委員会が中心になって調査しており後述するが、日本でも学振にて東北大学横堀教授を中心として討議され、「材料の強度に関するシンポジウム」として、10回目の討議が行われんとしている。

Duckworth は、Ni-Cr-Mo 型の鋼に種々の粒度の Al_2O_3 を導入せしめ、疲労寿命と粒度の関係を調査した¹⁵⁾。その結果、疲労破壊が表面より下方の介在物から始まっている時には、介在物の大きさと疲労寿命の間に相関関係があることを認めた。

Uhrus は、軸受鋼の疲労の原因として、1) 鋼の溶解方法、2) 鋼中の微量元素、3) ガス含有量、4) 非金属介在物、5) 偏析をあげねばならないとしているが、非金属介在物から始まるクラックの形成傾向は、非金属介在物の大きさのみならず、形状に依存すると述べている¹⁶⁾。彼は、1% C—1.5% Cr 硬化ベアリングにおける代表的な非金属介在物として、 $MnS \cdot 珪酸塩 \cdot Al_2O_3 \cdot TiN$ を認めたが、硫化物の影響は認めず、酸化物介在物の場合、0.03 mm 以上の大きいものについて疲労寿命に相関性を認めている。 Al_2O_3 は珪酸塩の二倍も有害であり、特に小さい方が大きいより有害であることを認めた。MnS は珪酸塩に組合さり、珪酸塩の周りを包みそのために珪酸塩の影響は除かれるとしている。

Johnson と Sewell は、100 倍の倍率での正規の算定法に基づく結果では、疲労寿命と相関させることは出来なかった。そこで介在物の大きさと形式から相関性を説明するべく、750 倍の倍率で 172 個のランダムにえらんだ場所について点算を実施した¹⁷⁾。介在物として、硫化物・ Al_2O_3 ・珪酸塩・TiN・グループを確認し、おのおの大きさに従って 5 つのグループに分類したが、 Al_2O_3 が最も有害であることを認め、1% C—Cr 軸受鋼の疲労寿命に Al_2O_3 が相関関係を有していることを認めた。

Cummings らは、高張力鋼の珪酸塩型介在物が疲労強度に対して如何なる影響を有するかを調査し、疲労強度は延びていない珪酸塩型介在物の大きさが 25.4μ 増す毎に減少し、鋼の硬度が大なる程顕著であるとした¹⁸⁾。

Tremlett は溶接性に、硫化物・珪酸塩・ Al_2O_3 が直接間接影響するとのべている¹⁹⁾。

横堀教授によれば、疲労特性は介在物の種類・数量・大きさ・形状分布により著しく異なるものと考えられる

から、これらの諸因子を一つ一つパラメーターとして研究してゆくのが正統方法としている。更に在分物と母材との境界面附近に生ずる応力の集中及びその分布に及ぼす因子として次のものを考えるべきとしている²⁰⁾

- 1) 介在物と母材との密着度
- 2) 介在物と母材との弾性的性質の相違
- 3) 介在物と母材との塑性的性質の相違
- 4) 介在物と母材との熱膨脹係数の相違
- 5) 介在物の形状
- 6) 介在物の大きさ
- 7) 介在物間の距離(相互干渉)
- 8) 介在物の分布の均一、不均一性

1-7 非金属介在物減少化の対策

非金属介在物を減少するには、鋼中に溶解せる酸素を、脱酸剤を添加することにより、酸化物を生成せしめて急速に溶鋼中より浮上させ除去するのが一般的方法である。図 2²¹⁾ から判るように、強力なる脱酸元素である Al を単独に用いるよりも Al と Mn の複合脱酸方式でゆく方が、純鉄の酸素溶解量が減少するの判る。右の値は脱酸生成物が単に Al_2O_3 又 SiO_2 になるものとして計算して求めたものを示す。

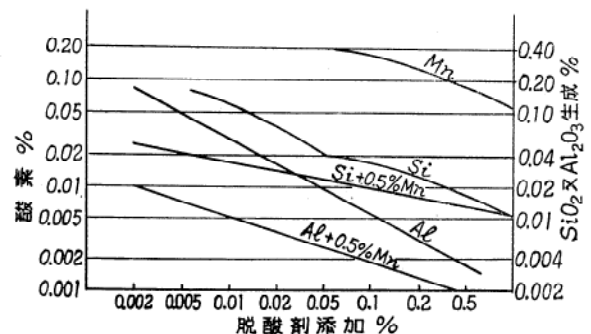


図 2 種々の脱酸剤を含有する溶鉄中の酸素溶解量

各種脱酸剤の添加により形成される酸化物の浮上性の問題は、溶鋼と脱酸生成物の表面物理的性質に依存し、濡れない場合急速に浮上するものと考えられるが、この方面の研究は未だしの感が深い。浮上の速度論的取扱いも厳密に当てはまらないストークスの法則を適用しているのみであり、更に今後検討を必要としよう。

複合脱酸剤として、Mn-Al-Si を用いる場合、Al の含有量が少量であるにもかかわらず Mn/Si=6/1 の時に、最も低い酸素量を示したのは manganese silicate を形成し凝集し浮上したものと考えられている²²⁾。又 Plöckinger は Ca-Silicate が脱酸剤として興味深いとしているが、生成介在物の形態又浮上性の問題についての研究は今後

にまたれよう。

最近、脱酸剤に希土類元素を適用することも試みられたが、鋼塊表面近くに不純物が凝集して清浄度を損う場合が多いと述べられている²³⁾。

2. 清浄鋼製造の工業的手段

先に述べたように、溶鋼中に存在する酸素を強力な脱酸剤にて脱酸生成物として、急速に浮上除去することは、清浄鋼製造に当たって必要なことであるが、高温で鋼を溶解又造塊せしめる場合、常に大気との接触がある限り、酸素のピックアップが考えられねばならない。泉田は、鋼中に生成される比較的大型の介在物（通常これは地疵と呼ばれているが一般に耐火物の剝落から基因されると考えられているにもかかわらず）は、特に造塊温度が低く大気中より酸素の混入がある場合に生成されると報じている²⁴⁾。このためにも鋼の溶解・造塊は真空中又雰囲気ガス中で実施するのが介在物減少に望ましく考えられる。特にこの場合水素含有量の減少が著しい。注意を払えば、次にのべる真空溶解とか消耗電極アーク法で製造した鋼と同程度の性質に近似させることが出来るが、未だ問題が残っているものと考えられる。

2-1 真空誘導溶解法

この方法が以前よく用いられていたが、最近では次に述べる真空アーク溶解法の方が廉価のため、好まれている。

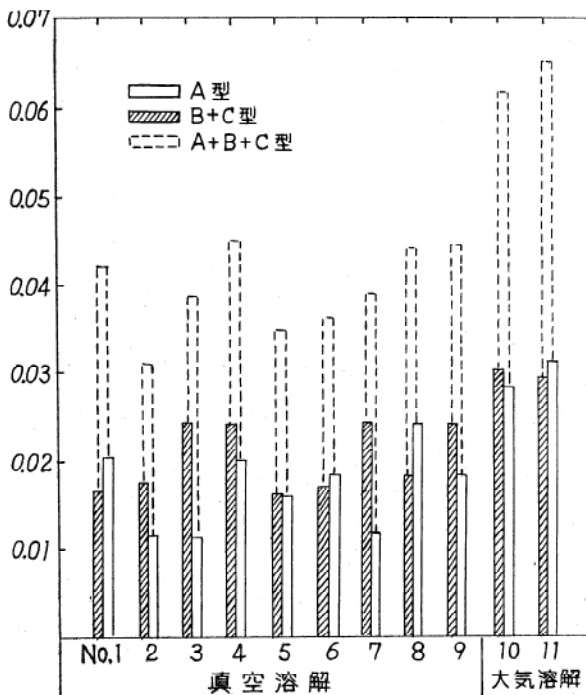


図3 溶解法による非金属介在物量の変化 (山中)

るようである。この方法の利点として添加合金元素の調節が容易であるということである。さらに炭素-酸素反応での boiling を利用して、窒素・水素の減少化にも役立て得るため、低炭素鋼の水素減少に効果的である。欠点として設備費が高価ということと、溶解に耐火物を使用するためそれからの汚染が考えられる。

図3²⁵⁾は本方式による介在物減少例を示している。

2-2 真空アーク溶解法

この方式には電極に炭素を使う非消耗電極アーク溶解法と電極にインゴットにせられたものを使用して再溶解する消耗電極アーク溶解法（コンセルアーク溶解法）²⁶⁾と呼んでいる方式がある。前者は廉価であり炭素-酸素反応を利用して清浄化を狙うものである。表1²⁷⁾はス

表1 真空アーク溶解によるステンレス鋼ガス含有量変化

(ppm) (津谷)

| 鋼種 | 溶解方法 | O | N | H |
|------------|---------|-----|-----|-----|
| AISI 304 | 大気中溶解 | 180 | 290 | tr. |
| | 真空アーク溶解 | 41 | 290 | tr. |
| AISI 316 L | 大気中溶解 | 320 | 440 | tr. |
| | 真空アーク溶解 | 110 | 140 | tr. |
| AISI 347 | 大気中溶解 | 430 | 140 | tr. |
| | 真空アーク溶解 | 170 | 140 | tr. |
| E-312 | 大気中溶解 | 240 | 440 | tr. |
| | 真空アーク溶解 | 130 | 440 | tr. |
| 17-7 PH | 大気中溶解 | 55 | 150 | 5 |
| | 真空アーク溶解 | 18 | 140 | tr. |
| SUS 1 | 大気中溶解 | 360 | 140 | tr. |
| | 真空アーク溶解 | 22 | 120 | tr. |

テンレス鋼製造に際して、如何に酸素含有量を減少させるのに有効であるかを示している。この方式で製造せられたものは組織が不均一になる欠点を有しているが、後者の方式による製造容量はますます増大化の傾向を示している。鋼の性質も大気溶解鋼に較べて、絞り、伸び・引張強さ・クリープ破断時間も増大するようである。

2-3 エレクトロスラグ溶解法

この方法は、アメリカの Hopkins により提唱されたが²⁸⁾、応用としてはソ連人によって実施され発表されて来た。原理としては、消耗電極方式でありスラグ浴中で