

不銹鋼に生成する介在物に関して

大阪大学工学部 岩 本 信 也

現在、不銹鋼の利用範囲は建築業界から化学工業までは家庭用品まで広がっている。

将来不銹鋼の製造に、連続鑄造法が普遍的に適用されるようになるものと考えられるが、その時にはさらに不銹鋼の一般使用化は進むに違いない。

不銹鋼の性質として、延性に富み耐腐蝕性を向上させる必要がある。特に不銹鋼の場合、製造時の表面疵の防止が望まれる。

この問題に関しては、不銹鋼に生成する非金属介在物が重要な役割を演ずる。

本解説では、不銹鋼に生成する介在物の研究方法について取上げてみた。

1. 生成介在物減少化の対策

- (イ) 溶解方法(真空誘導溶解・真空アーク溶解)の使用
- (ロ) 雰囲気気造塊・真空脱ガス法の使用
- (ハ) 耐火物の撰択
- (ニ) 脱酸剤・脱硫剤の撰択
- (ホ) 合金添加剤の撰択

の項目が考慮される要がある。

(イ)表1¹⁾は、二回の真空溶解を実施した不銹鋼の生成介

表1 double vacuum melt した不銹鋼の清浄さ
次の size (インチ) にて、130倍に拡大して540視野で測定した硫化物以外の種類の介在物の数

鑄込番号	<0.001	0.001—0.003	0.003—0.005	>0.005
1	16	0	0	0
2	32	1	0	0
3	34	0	0	0
4	20	0	0	0
5	16	0	0	0
6	28	2	0	0
比較としての (20-12+Nb) 大気溶解 不銹鋼	470	100	30	70

在物の数が、大気溶解の場合のそれと比較して、如何に減少しているかということを示している。この結果にしたがうと、硫化物以外の介在物では0.002in 以上の大きさのものは見当らず、最も大きい硫化物でも0.006in にすぎなかったと註記されており、有効であることが判る。また比較のために、塩基性電気炉で製造したニオブで安定化させた20% Cr-12% Ni 不銹鋼の介在物の生成状態を取上げているが、0.001~0.003in の範囲の大きさのもので100ヶを、そして0.005in より大きいものを相当数生成しているとのべている。この方法の適用は、航空機材料・ガスタービン用・核工学用材にまで広がろうとしている。ただ大規模な製造の障害として、真空アーク溶解においてはスクラップの使用の不可能なことで誘導溶解に際しては耐火物の使用がある。誘導溶解において、耐火物の代りに水冷銅ルツボを使用したのが電気効率が悪いか、ルツボのデザインにも制限があるともいわれている。

(ロ)雰囲気気造塊・真空脱ガス法ともに、溶湯の空気酸化を防ぐと共に、溶湯中のガス量を減じることから介在物生成量を減少する効果を有するものである。

(ハ)耐火材の撰択は、外生介在物の発生を防ぐために重要である。トレーサを使用して、耐火物の剥落から生ずる鋼への汚染研究を実施したところ、全介在物量に対して耐火物に帰す割合は10%程度の寄与しかないことが明白となった²⁾。剥落に関係があるのは使用耐火物の気孔率の大小であるといわれている。また酸素吹精の耐火物への影響は問題となっている。

(ニ)脱酸剤・脱硫剤の研究も、鋼に溶存する酸素量あるいは硫黄の量を規制する意味で重要である。その上酸化期に形成されるクロマイト(MO·Cr₂O₃)を還元して、クロマイトの有害さを取除くと同時にクロムの歩溜りを良好にする。しかしながら還元剤から形成される介在物が有害かどうか問題となる。

脱硫剤として、Mg-CaO 混合物を吹込む方法も報じられたが、スクラップの硫黄量を規制しなければならぬとのべられている³⁾。

(ホ)合金添加剤の撰択は、特に水素・窒素の含有量の点から重要である。水素は鋼の白点の形成に、窒素は鋼の安定化のための添加したチタン又ニオブの窒化物化に働く。

特にフェロクロムの窒素含有量が問題となる。

2. 不銹鋼と介在物の問題点

不銹鋼は、自動車などへの装飾使用のためには、高度の光沢仕上げが必要とされている。

酸化物介在物また珪酸塩の型の介在物の量と大きさが、鋼の清浄さの見積りを与える。

酸化物介在物また珪酸塩は、表面に庇、線、亀裂、穴などの形状を与える。

鋼の加工に際しては延性が要求される。延性には、化学組成・圧延ならびに焼鈍工程・結晶粒度等が影響を与えるが、介在物の型・大きさ・分布・量も大きい効果を有している。特に珪酸塩の生成は最も有害であるといわれている。それは展性を有し、熱間圧延に際して直ちに變形せられるものである。そして顕微鏡的サイズの長い纖維状となっている。圧延方向の縦曲げは、珪酸塩の存在により最も影響をこうむる。

酸化物また珪酸塩は表面仕上げに悪影響を与えることから、結果的に耐蝕性の問題に、その量・大きさ・分布等が寄与してくることになる。

18クロム不銹鋼の圧延に際して、“ribbing”なる圧延

方向に平行なストリーク又線が走る表面現象があり、炭化物の分布と配向がこの現象と相関性を有するものともいわれている。

このように18—8 不銹鋼に較べて廉価で、需要の増大しているフェライト系不銹鋼の諸性質に、生成介在物が大きい影響を有している。

ニオブ又チタンを添加することによって、クロム炭化物の生成を妨げ粒界腐蝕を防止する安定化鋼においても、18—10不銹鋼において熱処理を与えることで微細な NbC 又 TiC を折出し鋼の強化が起ることが判っている。現在、高張力鋼において強化機構が論議されているのは衆知の事実である。

以上のべたように、不銹鋼に及ぼす介在物の影響が大であることが判る。

3. 生成介在物の研究方法

生成介在物の研究方法として、以前に発表されているものに現場的に応用できる所の研磨片腐蝕判定法がある。この方法を表2に於て示す。

この結果は、あくまでも経験的なものであり、研究機器の進展化がめざましい現在再検討される必要があるも

含有物の型	不腐食状態	偏光下直交ニコルにて観察	硝酸アルコール溶液 10sec	10%クロム酸液 5min	アルカリピクリン酸塩沸騰液 5min	アルカリピクリン酸塩沸騰液 10min	塩化第1錫アルコール溶液 10min	20%弗化水素 10min	塩酸アルコール溶液	1%塩化第2鉄アルコール溶液 5min	アジード沃度試薬	過マンガン酸アルコール溶液
FeS	明黄褐色	不均質	不作用	不作用	暗黒色化し一部除去さる	全部除去さる	不作用	全部除去	1min 不作用 5min 用全部除去	不作用	汚れた灰色	黒色化
MnS-FeS 高 Mn	明灰色	効果なし	角部の共晶出現	全部除去さる	暗黒色化さる	全部除去さる	不作用	全部除去	5min 中小粒除去 1min 全部除去	不作用	或物は60secにて除去	暗黒化
MnO-FeO	大部分複雑なる灰色	乳光緑色一褐色	不作用	小は不作用大は暗黒色する	灰色黒地は除去	同じ	不作用	全部除去	2min 全部除去	やや暗黒化		
クロマイト	中灰色・鋭角研磨容易	効果なし	不作用	不作用	不作用	不作用	不作用	不作用	5min 不作用			
FeO-SiO ₂	大部分は暗硝子状又半硝子状	輝やいて透明	不作用	〃	〃	〃	〃	全部除去	5min 全部除去			
MnO-SiO ₂	大部分は硝子状或は半硝子状	位置により不規則に色を変ず	不作用	〃	〃	〃	〃	全部除去	5min 不作用			
Al ₂ O ₃ -FeO	不規則小形灰色にて研磨困難	効果なし	不作用	〃	〃	〃	〃	不作用	5min 不作用			
CaO-SiO ₂	硝子状にてきらきらする	乳光沢	不作用	〃	〃	〃	〃	全部除去	5min 不作用			
FeO-TiO ₂ FeS-TiS ₂	微小針状及び僅小なる共晶	効果なし	不作用	共晶黒化す	暗黒化	更に作用されず	針状部除去		5min 不作用			
TiN	青黄色或は赤色立方体	効果なし	不作用	不作用	複雑部除去さる	更に作用されず	不作用	不作用	5min 不作用			

表2 鋼中の非金属介在物に対する試薬の作用¹²⁾

のと思われる。

製鋼研究者の目的として、各種の鋼を種々の目的に使用するに当り、どの種の介在物が有害であるか、またその形態の決定がなされると次の研究段階として、製鋼のいついかなる時期にどのようにして生成されてくるかを知ることが必要となる。そして最終的に、その生成を阻止する対策を講じなければならないことになる。

このような考え方に基づくと、生成介在物の同定は必要欠くべからざるものであり、研究機器の開発またその応用もその目的に沿って展開されねばならない。

介在物の同定法として、特に実用鋼を対象として開発されたのが、電解抽出分離—塩素化処理法である⁵⁾。この方法は、電解抽出物の主成分である炭化物を



(1)式のように分解する目的としている。この反応の後、空気を入れて、フリーの炭素を燃焼させる。そして残存している酸化物を分析することによって、生成物をきめ酸素量を計算から求めようとした。

しかしながら、この方法は完全にキルした鋼の、非合金鋼ないしは低合金鋼に限られてきた。本解説で取上げている不銹鋼のような高合金鋼の場合には…塩素化処理温度を高めることで、クロム炭化物の塩素化が可能であると報告されてきたが……図1の各種炭化物の塩素化温度をみても⁶⁾、残留介在物の組成の変化あるいは残留介在物の塩素化分解が起る方向にむいているとみなすことが出来よう。

一部の研究者が報じているように⁷⁾、塩素よりも活性さが劣る臭素の方が、介在物との反応性から考えても好ましいと思われるが、臭素を用いたとして、(1)式から判るようにフリーとなった炭素の存在下では、最も安定な

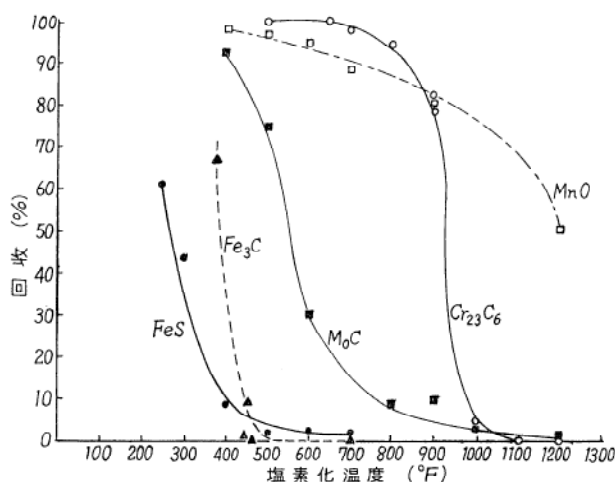


図1 FeS, Fe₃C, MoC, Cr₂₃C₆ そして MnO の回収に対する塩素化温度の影響 (塩素化の後に 1500° F で真空昇華した)⁶⁾。

酸化物と考えられる酸化アルミニウムにおいても次式のような分解が起るのでないかと述べられている。



このような考察に従うと、完全キルした鋼においてすら生成介在物を、ハロゲン化に際して安全なままに残留させることが出来ないことになる。

私達が研究している鉄—クロム—酸素系鋼に生成する酸化物介在物においても、クロム添加量が18%となっても生成する介在物には構成元素として鉄が存在している。

このことから、ハロゲン法の応用は問題である。

一部の研究者は、炭化物の除去法として介在物抽出操作の前に常識的な鋼の溶体化前処理を提唱した⁸⁾。しかしながらこの方法においても、炭化物以外の介在物の組成を研究しようとする目的を有しているのにもかかわらず、熱処理をあたえることによる介在物の構造変化、あるいは二次析出物の問題等を無視しており問題であろう。

最近非常に操作が容易となった電子顕微鏡を用いて、研磨片の中の介在物の反射電子回析を実施すると、抽出介在物の制限視野回析を実施することも可能である。

しかしながら、反射電子回析から介在物の形態を決定することは実用不銹鋼の場合難しい。何故ならば、複合脱酸剤を使用している場合においては、介在物を構成する元素の種類・その成分量は、晶系をきめたととしても決定しえないし、化学分析を併用出来ない。抽出介在物を用いての電子回析から、形態を決定する場合にも、上のべた問題点が存在するし、その上抽出物が厚型の場合すべてのものが回析可能とならない。

electron probe x-ray micro-analyzer A. と略す)の発達に伴って、介在物の元素分析は軽元素を除けば非常に容易となってきた。

定性的ではあるが、著者らの研究したニオブ酸化物の解析に際しても、Nb (O·N)₂ の形態を取るものも確認され、抽出介在物のX線回析結果をよく説明した。しかしこの場合も、介在物の抽出方法の検討から、共存する他の種の介在物を分解し得たことから成功したのであって、X線回析結果が得られないと、正確な判定は不能であったであろう。

何度もくり返すが、実用不銹鋼のように複雑な成分を有する場合、以上のべた種々の介在物同定方法は多かれ少かれ欠点を有する。

4. 基礎的な鋼に生成する介在物の研究

実用鋼においては、その化学成分は純粋でなくかつその製造履歴は複雑である。その上、炭化物の生成は酸化物・硫化物介在物の研究に障害となることは既にのべたようである。

そのため炭素フリーの状態での酸化物・硫化物介在物の生成挙動の研究がのぞまれた。

不銹鋼において、ニッケルを添加しても私達の研究にしたがうと、酸化物介在物形成への寄与は大略2~3%程度にすぎず、結晶形態の変化には関与しないものと判定された⁹⁾。

鉄-クロムの介在物形成への寄与に関する研究は、クロマイト系介在物が鋼の表面仕上げに重要な影響を与えることまたクロムの歩溜り(酸化期・還元期の挙動)を良好にすることからも、実用的には最大関心事となる。

私達の研究において、クロマイトが生成される場合通常の晶系は立方晶であるにもかかわらず、18%クロム鋼に成生する介在物はc/a軸比が0.89にも達する正方晶系のものとなることが明らかになった¹⁰⁾。

このものの化学組成を、東海村の日本原子力研究所において放射化をおこないもとめた所、鉄の状態(FeOとして)25%程度含有されることが判った¹¹⁾。このことは、他の抽出実験からも明らかであるが、鉄を何らかの形として介在物に含有しているものは、化学的に不安定でありもちろんこのような状態のものを塩素化処理すると破壊の可能性を有しているものとみなして良い。

以上のことは、1600°Cにおいて生成した介在物の状態をのべたのであるが、鋼が後の工程で徐冷却されたり熱処理を与えられると、最早や正方晶系の形態に留り得な

いでCr₂O₃とクロマイトに分解する。また一方、二次析出物としてCr₂O₃が出現することになる。

後工程の雰囲気酸が酸化性であれば、クロマイトは安定でなくて、Cr₂O₃となることも明らかである。

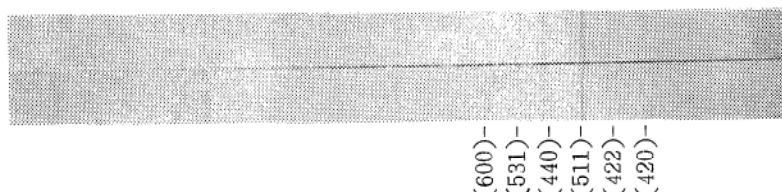
以上は単純な成分の鋼に生成する介在物に関するものであるが、実用鋼においては複合脱酸剤を使用するために生成介在物の組成・成分量共に複雑化される。

5. 実用不銹鋼への抽出法の応用

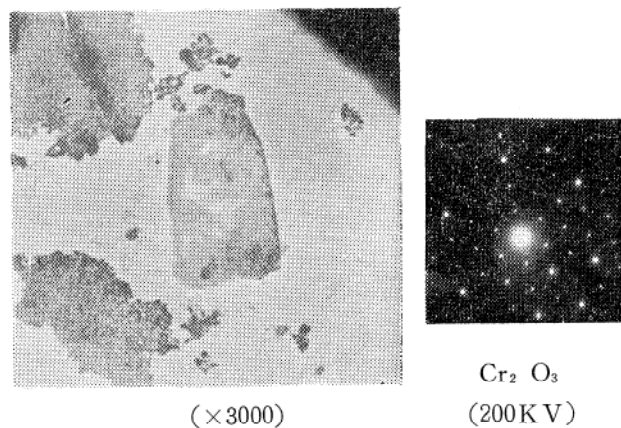
実用不銹鋼を、5%クエン酸ソーダ1.2%臭化カリ水溶液を電解液としてKoch-Sundermann型電解槽で電解抽出しても、10%塩酸-エチルアルコール溶液を用いて電解しても、抽出介在物のX線回析結果は(Fe·Cr)₂₃C₆の反射線をしめすにすぎない。目的とする酸化物・硫化物介在物については結果は得られない。

人工合成したCr₂₃C₆のX線反射像と対比して、SUS38不銹鋼抽出介在物のそれと比較したのが写真1である。

抽出介在物を銅メッシュの上にはったフォルンバル膜に載せ、超高圧電子顕微鏡を用いて、電子回析出来た結果を、写真2にしめす。蒸着した金属アルミニウムを標準として解析した結果、三酸化クロム(Cr₂O₃)であることが判明した。



写1 人工Cr₂₃C₆とSUS38不銹鋼電解(5%クエン酸ソーダ・1.2%臭化カリウム水溶液)残渣のXray回析パターンの比較(Cr Kα)
(a) 人工Cr₂₃C₆
(b) SUS38抽出介在物



写2 SUS38不銹鋼抽出介在物電顕像と制限視野回析パターン

6. 定電位電解法の応用

種々のクロム含有鋼(鉄-クロム-酸素系鋼)ならびに、65%クロム合金を、3%塩化カリウム水溶液・3%臭化カリウム水溶液・3%弗化アモニウム水溶液を電解液として、カロメル対極の条件で、電流密度-電位曲線を作製してみた。これらの代表例の結果を、図2、3とにあてる。鋼のクロム含有量が増すにつれて、自然電位は貴に変位するものと考えられるが、本結果に従えば試料の表面状態に左右されたためか法則性は認められなかった。人工的に作製したクロム炭化物の分極特性も研究してみたが、各種クロム鋼・65%クロム合金の電位よ

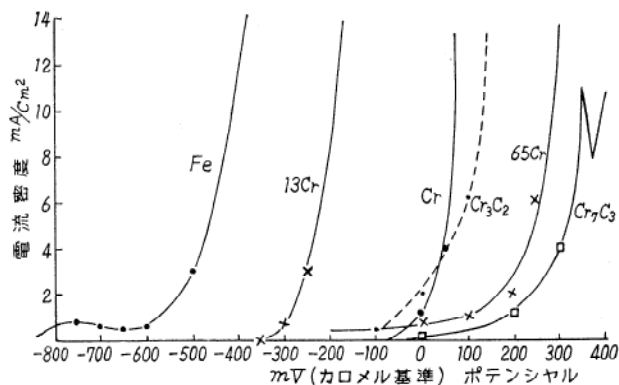


図2 3%臭化カリウム水溶液を電解液とした場合の各種試料の電解特性

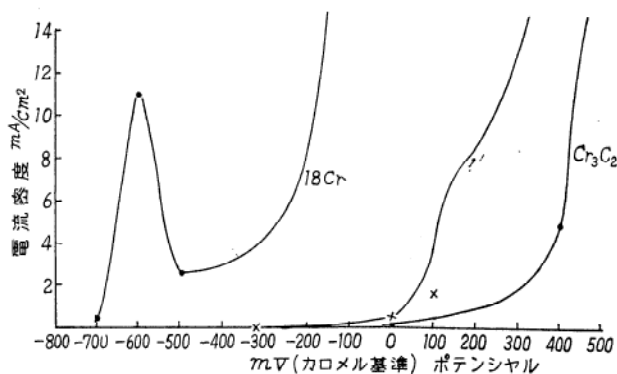


図3 3%弗化アンモニウム水溶液を電解液とした場合の不銹鋼の分極特性

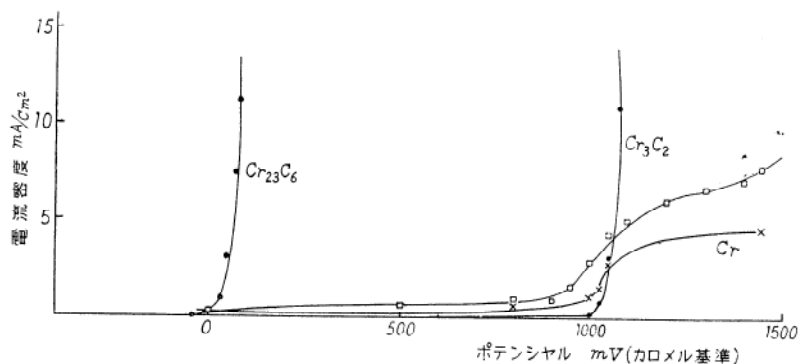
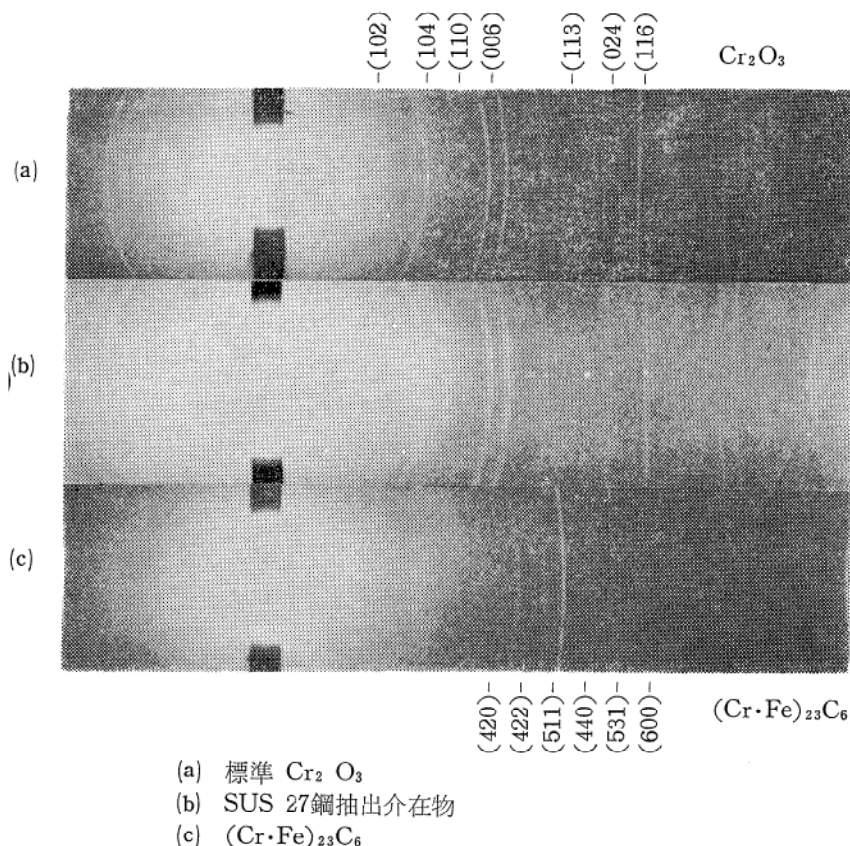


図4 10%磷酸水溶液を電解液とした場合の各種試料の分極特性



(a) 標準 Cr_2O_3
 (b) SUS 27鋼抽出介在物
 (c) $(Cr \cdot Fe)_{23}C_6$

写3 SUS 27実用不銹鋼を、10%磷酸水溶液を用いて1.3V、の定電位で電解した場合に得られた抽出介在物のX線回折写真 (Cr K α)

りも貴であることが判明した。このことから、上記電解液をもちいて介在物の抽出研究を実施してみても、クロム炭化物が安全に取出されることが判る。

鋼の電解電位が、炭化物の電解電位と比較して貴となるような電解液を調べた所、10%磷酸水溶液が適当であることが判明した。この結果を図5にしめす。

SUS 27を、53時間・1.3Vの定電位で電解し介在物を抽出した。介在物と標準 Cr_2O_3 と SUS 27 から抽出した $(Fe \cdot Cr)_{23}C_6$ のX線回折パターンを写真3にあてる。

この結果にしたがうと、SUS27から Cr_2O_3 が抽出され以上の実験条件下ではクロム炭化物が破壊されることが判明した。その上、抽出介在物の電子回折結果から認められた Cr_2O_3 が同定することが出来たことは、実験に供した実用不銹鋼においてはクロマイトでなくて Cr_2O_3 が生成されているものと考えられる。(以下15頁へ続く)

(27頁より続く)

7. ま と め

実用不銹鋼，特に18%クロム鋼に重点を置いて，使用に際して要求される諸性質の内

(1)表面の清浄さ(疵防止) (2)耐腐蝕性(延性に影響がある生成介在物に就いてのべ，従来のべられている介在物の研究手段の欠点を取り上げてみた。そして定電位電解法の応用から得られた結果について考察を下)てみた。

(1)実用不銹鋼に生成する介在物に関する従来の報告は，研究機器の開発が急テンポである現在，あらたな立場から再検討の必要がある。

(2)実用不銹鋼に要求される性質に，いかなる介在物が悪影響を与えるかを知ることは重要である。この問題についても再検討の余地があるし，まして悪影響を及ぼす介在物の生成阻止にいかなる対策を講じなければならないかは，今後の研究の課題となる。

(3)定電位電解抽出法を用いることによって，実用不銹鋼に生成するクロム炭化物を破壊し，酸化物介在物を抽出することが可能となった。この成果は重要であるが，

次の研究の段階として，その実験条件において安定性の劣る介在物が破壊される可能性を有しているかどうかは検討されなければならない。

(4)実用鋼の場合，余りにも結果が複雑化される嫌いがあり，この意味からも，単純系の鋼における介在物生成機構に関する研究が望まれる。

文 献

- 1) H.C. Child & G.E. Oldfield : 「Clean Steel」 J.I.S. I., spec. rept. 77 (1963) p.76
- 2) D.C. McCarter, S. Ramachandran & J.C. Fulton: 「Electric Furnace Proceedings」 (1960) AIME P.24
- 3) W.B. Brooks, J.C. Robertson & J.L. Nichalo: *ibid.* p.136
- 4) R.W.K. Honeycombe, H.J. Harding & J.I. Irani, 「High-Strength Materials」 John Wiley & Sons Comp. N. Y. p213
- 5) P. Klinger u W. Koch: *Stahl u Eisen* 68(1948).P132.P213
- 6) H. Walr & R.A. Bloom 「Electric Furnace Proceeding」 P.49
- 7) H. Malissa u H. Kotzian: *Arch Eisenhüttenw* 36 (1965), P.249
- 8) K. Born: *ibid*, 29 (1958), P.179
- 9) 足立・岩本・吉田: Unpublished data
- 10) 足立・岩本: 鉄と鋼 50 (1964), p 2302
- 11) 足立・岩本: 鉄と鋼 52 (1966), No, 10 to be published.
- 12) S.F. Urban & J. Chipman: *Trans. A.S.M.*, 23(1935), P.93