

# ステンレス スチール

荒 木 彬\*

## 1. 回 顧

今から 130 余年前に英国のフアラデー及び仏國のバルチエーが鉄クロム合金を造つたが、それから約90年後第一次世界大戦の直前に独逸、フランス、英国、米国で殆ど同時にステンレスチールを再発見した。

ステンレスが米国で家庭用刃物鋼として始めて造られたのは1915年であるが、工業的に相当量製造せられたのは1926年頃で、合成硝酸の製造設備に使用されてからである。

筆者が1931年に欧米を視察した時には独逸でも英国でも相当量のステンレスを製造し、各種のステンレス製品を売出し、其の宣伝に大章であつた。グループでは見学者にステンレス製折れ尺を土産としてくれて居つた。

其後ステンレスの需要は各国共急速に増加し、今では米国だけでも1ケ年に100万屯以上を生産し、全製鋼量の約100分の1、金額にして15分の1がステンレスであると報告されている。

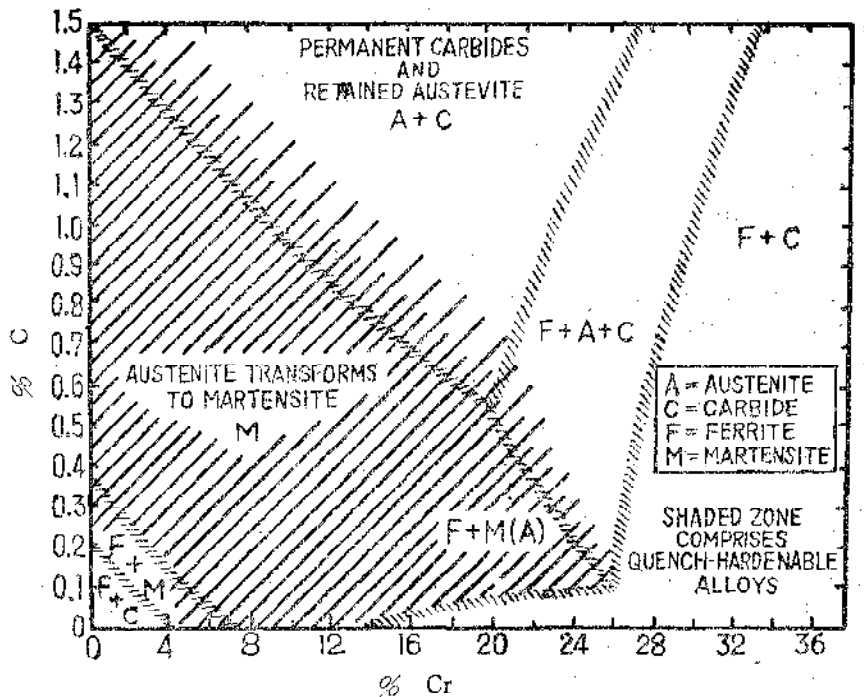
日本でステンレスが製造せられるようになったのは昭和の始めからで、筆者が住友で小さな電気炉を用いてステンレスの試作を行つたのは昭和2年頃であつたと思ふが、脱酸剤として Al, Mg, Ca-Si 等を用い、其の比較試験をしたが、殆ど差異を認めなかつた。大阪朝日新聞社のビルディングにステンレスを用いて世人をアツと言わせたのは其の直後であつた。此のステンレスは京都で坩堝炉を用いて造つたもので、多少さびが出るので問題になつたが、当時の技術としては誠に立派なものであると思ふ。

## 2. 種 類

ステンレスには其の種類甚だ多く、50種以上に及ぶが其の顕微鏡組織から3つに大別されている。(a) マルテンサイト鋼は、クロム10~18%を含み、焼入すると硬くなるものである。大体クロムの高くなるに従つて

炭素も高くなつている。(b) フェライト鋼は、低炭素で、熱処理に依つて硬くならないものである。(c) オーステナイト鋼は、Cr-Ni-Fe 合金で、面心立方の結晶、非磁性固溶体である。

第1図(1)は Fe-Cr-C 合金の焼入状態に於ける顕微鏡組織を示すものである。図に見るように、Cr20%以下

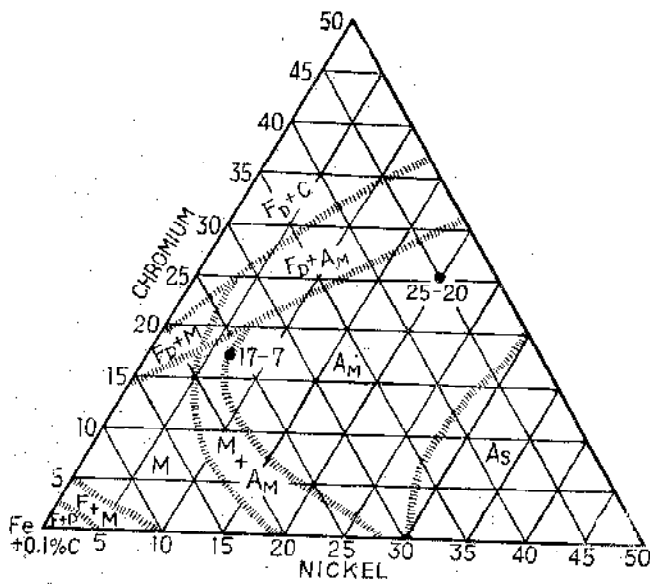


第1図 Fe-Cr-C 系焼入状態図

が完全なマルテンサイトで、刃物用としては Cr17%、C0.7% が最も切れ味良く、且つ耐蝕性が良いと言われている。クロムが高くなると、高温度に於てオーステナイトを阻止するが、一度出来たオーステナイトはそのまま残ろうとする性質が有るので、刃物鋼やベアリング鋼では相当量のオーステナイトが残ることがある。Cr20%、C0.6%のステンレスを急冷すると、不溶解の炭化物以外は全部オーステナイトになつてしまう。

次にオーステナイト系に就て考えると、クロムとニッケルとは反対の影響を与える。Ni は中間温度でオーステナイトを安定させようとし、Cr は高温及び低温度に於てフェライトを安定させようとする。第2図(2)は、炭素0.10%に於ける Fe-Cr-Ni 合金の1040~1100°Cから常温まで急冷したものの状態を示すものである。準安定オーステナイト Am の範囲が非常に多いが、之れは、

\* 大阪府吹田市都呂須2733 (大阪特殊製鋼KK顧問)



AM=METASTABLE AUSTENITE  
 AS=STABLE AUSTENITE  
 C=CARBIDE F=FERRITE  
 (FROM AUSTENITE)  
 FD=DELTA FERITE (HIGH TEMP.)  
 M=ACICULAR STRUCTURE  
 (MARTENSITIC) P=PEARLITIC

第2図 C0.10%におけるFe-Cr-Ni状態図(オーステナイトより急冷せるもの)

鉄原子の運動性が、Cr と Ni にさまたげられて、安定相であるフェライトへの変化が急に行われないので、オーステナイトの状態を保つものである。17-7 ステンレスは、オーステナイトとマルテンサイトとの界目にあるから、容易に変態することが出来るが、25-20 ステンレスでは、此の境界線から遠く離れているために仲々変態しないで、オーステナイトのままであるのである。C0.10%の18-8 ステンレスに就て見ると、1040°Cから急冷すると全部オーステナイトになる。之れを充分静かに冷却すると、920°Cからカーバイドが析出し初め、480°Cで終り、それ以下の温度ではオーステナイトとカーバイドとの混合組織を示す。然し更に静かに冷却して平衡状態が得られたとすれば其の時の組織はフェライトとカーバイドから成るものと想像される。

### 3. 特殊相

ステンレスにはシグマ相と云う脆弱な相が現われることがある。之れは高温度に於て出来る複雑なCr-Fe合金で、或る著者<sup>(2)</sup>はCr42% Ni10% Si3% 残Feなる成分の合金であると云っているが必ずしもこの通りの成分でなくともよいようである。例えばCr25% Ni20%の耐熱鋼で、800°C<sup>\*</sup>で24時間保つとシグマ相が出て来る。

之れが平衡に達するには1,000時間以上を要する。Cr, Siに次いでMnがシグマ相の促進剤であり、C, N<sup>2</sup>はシグマ相の発生を阻止せんとする働きがあり、Ti, CbはCと作用して安定した炭化物を作るから、シグマ相を阻止せんとするCの効果を減少し、間接にシグマ相の促進剤となる。

18-8ステンレスではシグマ相は起らないが、之れにNi又はCrを多少でも多くするとシグマ相への感受性が増加する。故に高クロムのフェライト級ステンレスは、シグマ相を避ける為めには、焼鈍温度から急冷することが必要である。C0.25%以下、Si1.5%以下、Mn2.0%以下、Cr24~26% Ni19~22%の如き成分の高合金鋼は自動車、航空機、化学工業等に多く用いられるが、これを冷間加工して、930°Cの如き低温焼鈍するとシグマ相が現われる。

最近Moを含んだステンレスにシグマ相と殆ど同様なものが発見された。之れはシグマ相と非常によく似た性質を示すが、その結晶構造が違うので之れをチャイ(chi)相と名づけた。シグマもチャイも同様の有害さであつて、薄い網目の場合に最も有害で、塊状の場合にはさほど有害でない。此の相は硬さが高いため、Cr24% Ni4% C0.4%の鋼では、故意にチャイ相を出して其の硬さを利用している。このようにシグマ化したものは非常に硬く、而も540°Cで長時間保つても軟化しないといわれている。

高クロムのフェライト系ステンレスを430~540°Cに長時間保つと硬さと強さを増し、柔軟性を減少して脆弱となる。これを475度脆性と称して一種の相を示すが、これはシグマ脆性とは無関係である。この脆性の原因は空気中から吸収する窒素又は装入物中の窒素によるといわれている。窒化物が層状に出ている。Cs15%以上のステンレスに出るが、それから先のCrの含有量の多少には関係が無い。

Lena及びHawks<sup>(3)</sup>は次の二種類の鋼に就て試験したが、何れも475度脆性が現われたと報告している。

	C	Si	Mn	Cr	N	P
高純度鋼	0.015	—	—	28.17	0.002	—
市場鋼	0.064	0.97	1.13	31.64	0.063	0.015

475度脆性の原因になる組織はCr-Fe合金であつて、電子顕微鏡で60,000倍にして見ると明かに見ることが出来る。之れはシグマやチャイと同様に充分高温で熱すると正常の組織に回復することが出来る。

### 4. 腐蝕機構

ステンレスに粒間腐蝕というのが有る。これはオーステナイト系ステンレスに於ける重大な病氣であつて、之

れに関する多くの研究が発表されている。これはフェライト系及びマルテンサイト系のステンレスには極めて稀にしか見られないものである。ステンレスの表面は余り変っていないのに、其の強度や柔軟性が急速に減少することがあるが、これが粒間腐蝕の特徴である。粒間腐蝕はステンレスが不適當に熱処理された時に起るもので、オーステナイト系ステンレスはすべて粒間腐蝕を起し易い性質を持っている。その感度は炭素含有量と共に増加し、又480~815°Cにさらされる時間が長くと増加する。

粒間腐蝕を防止するには、次の三つの方法がある。

(イ) チタニウム又はコロンビウムのような強い炭化物を作る元素を加えて炭素を不活性の炭化物とする方法、(ロ)炭化クロームを結晶粒全体に分散させる方法、(ハ)炭素を0.03%というように非常に低くして炭化物を析出させないようにする方法。

ステンレスが腐蝕に抵抗する機構には色々の説があるが、表面に極めて薄い酸化フィルムが出来て、之れが更に内部へ腐蝕の進行するのを保護するのであると考えるのが最もわかり易く而も正確である。このフィルムの厚さは1吋の百万分の一以下で、実際に認めることが出来る。このフィルムの中のクロームの濃度は母体のクロームの濃度よりも高い。ステンレスの表面が良く磨かれてあるとこのフィルムが厚く且つクロームの濃度が高いから耐蝕性が強くなる。

この保護フィルムは常に酸化及び還元力と戦つていようなものであるが、塩化物イオンはこのフィルム中の弱点をついて小さな孔を造り、其の孔の底にある比較的の不活発な電解物がやがて消耗されて孔のまわりに対して陽極となつて孔を深め、遂に大きな腐蝕に進行すると考えられる。之れを pitting corrosion と云う。

相接する二面の端の所に表われる Crevice Corrosion というのがある。ボルト、リベット、スポットウエルド等を施行する時に石油を塗ると Crevice Corrosion を防止することが出来る。船に附着する貝殻の所で海水に依る腐蝕が起る場合が多いがこれもこの種の腐蝕である。又保護フィルムが取れた所などに起る電氣的腐蝕や材料に残留する内力の所に起る腐蝕などもある。

## 5. スケール化機構

常温に於て保護フィルムが出来て、それ以上腐蝕することを防止すると同様に、高温に於ては薄いスケールが出来て、それ以上酸化の進行することを防止している。この場合にもクロームが有効な成分となる。然し酸素は徐々にスケールを通して拡散し、クロームが鉄よりも先きに酸化されるから、スケールに接する部分はクロームに欠乏を來し、残る鉄が酸化される。斯くして次第

に酸化が進行する。実験の結果に依れば、どんな元素でも鉄よりも酸化され易いものはどれでも鉄のスケール化に対する抵抗力を増加する。即ち Cr18% Ni9% Si2% の合金、Cr12% Al4% の合金、Cr25% Ni20% Si2% の合金（何れも残りは主としてFe）のような各種ステンレスは特にスケール化に対する抵抗力が強い。

## 6. 13Cr ステンレス製造法

殆ど全部のステンレスが塩基性電気弧光炉で製造せられてあるといつてもよい位で極く少量が高周波電気炉で製造せられている。高周波電気炉ではステンレスの戻り屑を溶かす場合が多く、又弧光炉で精煉したものを適當に配合して高周波炉で溶かす場合もある。筆者の経験では、弧光炉で製造したステンレスが水素を吸収して膨れ上つて不良になつたものも、之れを高周波電気炉で再熔解すると脱水素されて完全なものとなる。之れは恐らく熔鋼のはげしい循環に依つて水素が追い出されるものと思う。

塩基性電気弧光炉で 13Cr ステンレスを熔解する方法には色々有るが、茲には 10t 電気炉に於て余り高品位を要求されない場合、従つて如何にして安い原価で製造するかと云う場合に就て考へて見よう。先づステンレスの戻り屑を出来るだけ多く使用することで、100%でも使用可能であるが、スクラップを入手することが困難であるから、自工場戻り屑30%、購入屑30%、普通鋼屑40%位で作業するのが普通である。此の場合高炭素フェロクローム及びクローム鉄石を配合して、計算上のクロームを13%にする。

焼石灰は水分を吸収し易いから使用しない方がよい。石灰石のそら豆大のものを乾燥して使用する。石灰石の使用量は出来るだけ少い方がよい。石灰石を多く使用すればスラッグが多くなるからそれだけ Cr の損失が多くなるし、炭素を酸素で下げる時に塩基度を出来るだけ低くした方が炭素が下り易いからである。熔けた時の熔鋼及びスラッグ中の滴俺は出来るだけ高い方がよいから、滴俺鉄石を使用した方がよい。酸化精煉中にフェロマンガンを投入するのは不経済である。製品のCを0.10%目標とすれば、高炭素フェロクロームを使用するので熔落のCは0.45%位になり、酸素を用いてこれを0.06%位まで下げる。

酸素にてCを下げる時の Cr と C との平衡は、平衡恒数  $K = \frac{[Cr]}{[C]}$  と絶対温度 T との関係は次の式で示される。(4)

$$\log K = -15700/T + 9.65$$

即ち温度が高い程熔鋼中の Cr を下げないで C を下げる事が出来る。酸素吹製中 Cr の酸化される前に硅素が

## 生産と技術

酸化されて温度の上昇を来し、従つて Cr の酸化を防止する。

C が充分下つたならば、フェロシリコン又はシリコンクロームを投入してスラッグ中の酸化クロームを還元し、更にアルミニウムを投入して充分に Cr を還元し、除滓する。この場合に Cr と共に P が還元されるので原料の P 含有量の高いものを使用することが出来ない。又製品の P 含有量の規格のやかましいものにはこの方法は用いられない。

Bungardt 等<sup>(4)</sup>の現場実験によれば、10t 電気炉で、19mm と 12.7mm の二種のランスを用いて、同量の酸素を吹込んだ場合のランスの消費は夫々平均 2.25m/t 及び 1.10m/t であり、この場合ランスの断面積 1cm<sup>2</sup> 毎分当り、前者は 4m<sup>3</sup>、後者は 8m<sup>3</sup> の酸素を吹込んだことになるが、後者の場合著しい酸素の冷却作用に依る消費量の減少が明かに現われている。ランスの直径は炉床の耐久性にも影響するが、直径 12.7mm のランスは 10t 炉に使用して好結果を得てゐる吹精中電力の供給は全く遮断され、酸化反応の発熱によるのみで約 200°C の温度上昇を生ずるので、それだけ電力の節約も考えられる。

スラッグを掻き出す時には熔鋼を裸にしないように少量のスラッグを残す方がよい。そして石灰石と螢石とフェロシリコン粉とを次の配合でよく混合して投入する。

$$(1) \begin{cases} \text{石灰石} & 80\text{kg} \\ \text{螢石} & 20\text{kg} \end{cases} \quad (2) \begin{cases} \text{石灰石} & 100\text{kg} \\ \text{Fe-Si} & 30\text{kg} \end{cases}$$

先づ(1)の配合を投入すれば容易に流動性の良いスラッグが出来から、引き続き(2)の配合を投入する。即ち少しでも速く還元スラッグを作ることが必要である。この時に石灰石を 350kg とか 400kg とか又はそれ以上を一度に投入する工場があるが、この如く多量の石灰石を投入すると仲々擦けないのであるため精煉時間は遅れ、電極からの炭素が熔鋼にはいる機会多く不利益である。

還元スラッグが出来たならば、熔内分析を見て Cr が不足ならば低炭素フェロクロームを充分焼いて投入する。然し之れは高価であるから成るべく使用しないように最初の装入クロームを多くして置く必要がある。

スラッグの塩基度は 1.5 内外を標準とし、Fe-Si, Ca-Si, Al の粉状又は削屑を少量螢石石灰石の少量と混合して投入し、白滓とする。最後のスラッグは完全に白色粉状で、緑色が少しでも残つてゐてはいけぬ。熔鋼の温度は約 1630°C 位とし、アルミニウム塊を 300~400g/t を炉内へ突込んで直ちに出鋼する。鑄込温度は 1500~1550°C が適當である。

## 7. 18-8 ステンレス製造法

茲では 10t 電気炉に於て特別良質の 18-8 ステンレスの熔解法に就て述べることにする。この場合でも戻り屑は 40% 位まで使用しても差支ない。原料はすべて充分乾燥したものをいい、鋼屑でも水分の附着したものをいいてはいけぬ。又特に P の低いものを用いる。石灰石 120kg を装入する。最後の製品の成分目標を C0.06% Ni8.0% Cr18.0% とし、熔落の成分は C0.20% 以下、Mn0.30% 以上、Ni8.0% 位が適當である。フェロクロームやクローム鉱石は装入しないで、戻り屑からはいる Cr だけにして置く。鉄鉱石やスケールは全然使用せず。熔け落ちたらばスラッグを全部掻き出して後石灰石 120kg 満焼鉄石 50kg を投入し、昇熱して 1650°C になつたらば、スラッグを半分掻き出して、75% Fe-Si54kg を投入し、熔けたならば酸素吹製を始める。この場合 Si を入れるのは酸素に依る温度上昇を目的としたものであつて、脱酸の意味は全然無い。酸素前には Si1.0% Mn1.0% 位を目標とする酸素圧力は 11kg、ランスは 3/4 吋位がよい。約 10 分間吹かすと C0.05% 位まで下るから、そこで 100% 除滓する。復磷を避けるためにスラッグは完全に掻き出さなければならない。

除滓後次の配合を投入する。

$$(1) \begin{cases} \text{石灰石} & 100\text{kg} \\ \text{螢石} & 25\text{kg} \end{cases} \quad (2) \begin{cases} \text{石灰石} & 80\text{kg} \\ \text{Ca-Si} & 20\text{kg} \end{cases}$$

先づ(1)の配合を投入し、5~10 分の後(2)を投入する。引き続き Fe Mn 適当量と Al 塊 5kg をスコップで投入する。此の Al は直接熔鍋に接触しないで、スラッグを強力に脱酸し、間接に熔鍋を脱酸するか、又は熔鋼とスラッグの接触面に於て Al が直接熔鋼を脱酸する。この如くして尚ほ脱酸不十分ならば更に Al 削屑及び Ca-Si 粉を投入して強い還元スラッグを造り、次で低炭素フェロマンガンを赤熱したものを数回に分けて投入する。スラッグの塩基度は 1.5 内外がよろしい。Fe-Cr 投入後約 30 分で 1630°C の時に Al350g/t を炉中へ突込んで出鋼する。

取鍋のストツパーヘッド、ノツプル、スリーブはすべて良質のシヤモツト製を用い、黒鉛質のものを用いてはならない。鋼塊はすべて頭注とする。

## 8. 特殊元素の添加

窒素<sup>(5)</sup>はステンレスに於て強いオーステナイト形成者であり、結晶粒度微細化、硬度の増加、高温度に於ける強靱性、鍛延圧延性の増加等の目的で添加される。又或種のステンレスには耐蝕性を増加し、時効高度を高め、Ni の節約等の目的で添加されることもある。

チタニウム<sup>(6)</sup>は酸素、窒素、硫黄、炭素との親和力が強いので、之れ等を除去し又は不活性とするために用いられる。18-8ステンレスに Ti<sup>(7)</sup>を加えると S フェライトを増加する。此の S フェライトは粒間腐蝕の感受性を減少するが熱間加工性を減少する。Ti を含んだ耐熱鋼は相当多く用いられ、0.2~3.0% を含んだものが多い。

ジルコニウム<sup>(8)</sup>は脱硫、脱窒、脱硫、結晶粒の微細化、高温加工性の向上等の目的で使用される。

コロンビウム<sup>(9)</sup>は Tr, Zr, Ta と同様、炭素及窒素と容易に結合して極めて安定な化合物を造る。粒間腐蝕の防止、クリープ抵抗の上昇等に極めて有効である。

タンタラムは高温度でクリープに耐えることを必要とする耐熱鋼に用いられる。

セリウムはステンレスに快削性を与える目的で添加される。

## 文 献

- (1) Robert H. Aborn, Metal Progress, June, 1954,
- (2) J. I. Morley, H. W. Kirkby, Journal of Iron and Steel Inst. Vol 172, Oct 1952.
- (3) J. A. Lena and M. F. Hawks, Journal of Metals, May, 1954.
- (4) Karl Bungardt, Edmund Pakulla, Kurt Tesche, Stahl und Eisen, Heft 5, 1952.
- (5) Hilty, J, of Iron and Steel Inst. June 1955.
- (6) 斎藤, 鉄と鋼, Vol. 41, No. 9.
- (7) Titanium in Iron and Steel.
- (8) Mack, Guillet, Trans. American Electro. Chem. Soc. 1923.
- (9) A. Kohn, Revue de Metallurgie. 48, 1951.

# 米國に於ける不銹鋼の弧光炉製鋼作業 及び製鋳作業の現況

日本金属工業KK\*  
川崎工場製鋼課長

中 島 康 治

先年3ヶ月間に亘り米國不銹鋼製造会社、原料会社、研究所等40有余の会社を視察し特に不銹鋼製造会社としては10数社を見る機会を得たので其の内不銹鋼の弧光炉製鋼作業及び製鋳作業について項を追つてその現況を報告する。

## 1. 弧光炉製鋼作業

### A. 弧光炉の型式

視察致した不銹鋼熔解工場で弧光炉にて製鋼を行つている会社は第1表の通りである。

第 1 表

会 社 名	型 式	能 力	炉 数	製 品
Jessop Steel Co.	Top charge 式	Ton 12	基 3	工具鋼、不銹鋼の鋳、棒、合せ鋳
Firth Sterling Inc.	Side charge 式 Top charge 式	6 6	1 1	特種鋼棒、不銹鋼棒、棒
Enstern Stainless steel Corp.	Side charge 式 (装入機附)	20	1	不銹鋼鋳
Rotary Electric Steel Co.	Top charge 式	60	5	特種鋼、不銹鋼棒
Cruisible, Sanderson- Halcomb Works.	Top charge 式	10	4	不銹鋼棒、線
American Breake Shoe Co.	Top charge 式 Top charge 式 Side charge 式	3 0.5 0.8	1 1 1	鋳鋼、耐熱鋳物
Michigan Steel Casting Co.	Top charge 式 Side charge 式	4 1.5	1 1	鋳鋼、耐熱鋳物

\* 東京都中央区銀座西6の6