

論 文

塩水噴霧による 17%Cr ステンレス鋼のさび発生に およぼす非金属介在物の影響*

木下 昇**・大橋 延夫***・竹田 元彦**

Effect of Non-metallic Inclusions on the Rusting of 17% Chromium Stainless Steel Exposed to Salt Spray Test

Noboru KINOSHITA, Nobuo OHASHI, and Motohiko TAKEDA

Synopsis:

On the bell-annealed hot rolled strip and the bright-annealed cold rolled strip of commercially arc-melted and processed 17% chromium stainless steel, the effects of aluminium content and composition of non-metallic inclusion on the susceptibility to rust corrosion during the 5% NaCl salt spray test have been investigated.

The optical and scanning electron microscopic observations and electron probe micro-analyses of the specimens after a few minutes of the salt spray test show that pitting corrosion initiates due to the dissolution of calcium-rich sulphides which are located as shells surrounding the aluminate inclusions. Iron dissolves from inner surface of a pit and deposits as ring-like rust around the pit. Segregations of calcium and sulphur are detected at this ring-like rust.

The proportion of the number of these water-soluble inclusions increases with the aluminium content of steel.

(Received Mar. 3, 1971)

1. 緒 言

17%Cr ステンレス薄鋼板(JIS, SUS-24, AISI-430)の機械的性質の中で、とくに圧延方向を軸とする曲げ加工性は非金属介在物の種類と量に著しく左右されることが知られており、たとえば ODER¹⁾はシリケート系介在物、また高橋ら²⁾は酸化物と硫化物の両者からなる、いずれもストリンガー状の介在物の増加が悪影響をもたらすことを報告している。

一方本鋼の冷延鋼板は自動車のサッシュやトリムなどの装飾品あるいは家庭用耐久機器に多く用いられることから、たとえば塩水への浸漬やその噴霧あるいは戸外放置などの腐食環境に対する耐しゅう性 (rust resistance) が重要である。この耐しゅう性について一般には、光輝焼鈍(BA)板が大気焼鈍・酸洗(AP)板よりも耐食的である^{3),4)}とされ、その理由は焼鈍中にスケールが生成されないため表面におけるクロムの酸化欠乏⁵⁾が起こりにくいと考えられているが、CARNEGIE ら⁶⁾は光輝焼鈍板が酸洗板に比べて etch corrosion は起こりにくいものの pit corrosion は起こりやすいと述べている点が注

目される。

ステンレス鋼は本来表面の不動態皮膜によつてその耐食性が維持されているから、本質的にはこのような表面の性状が重要であるが、とくに光輝焼鈍板では加工後も一般に研磨を行なうことなくそのままの表面で使用に供することが多いので、製品の表面自身の耐食性が直接的に問題となる。ステンレス鋼の表面の耐食性を調べるために塩水噴霧試験を始めとして多くの試験法が開発されているが、とくに自動車部品として用いた場合の実績性能とこれら試験法による評価との対応、あるいは試験片の組成や表面状況などの影響については、長期間にわたる広範な研究^{7)~11)}が行なわれている。

しかし最近著者らは、とくに光輝焼鈍板を塩水噴霧したときの発しゅう(赤さび)性は、単に主要成分の含有量や圧延焼鈍条件などによつて影響を受けるだけでなく、溶鋼の脱酸条件とくに Al による脱酸条件と強い関係があり、そして終局的には鋼中非金属介在物の組成変

* 昭和46年3月3日 受付

** 川崎製鉄(株)技術研究所

*** 川崎製鉄(株)技術研究所 工博

Table 1. The range of chemical compositions of hot strips (wt%).

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni
SUS-24	≤0.12	≤0.75	≤1.00	≤0.040	≤0.030	16.00~18.00	(≤0.60)
Samples (n = 27)	0.05~0.07	0.36~0.61	0.41~0.50	0.014~0.024	0.006~0.012	16.12~17.00	0.11~0.26

化によって著しく左右される徴候を見出した¹²⁾。

ステンレス鋼の耐食性におよぼす非金属介在物の影響については最近いくつかの報告^{13)~16)}がみられるが、17%Cr ステンレス鋼についてはまだ詳細が知られておらず、また初めに述べたように本鋼の曲げ性も溶鋼の脱酸条件によつて大きな影響を受けるので、この問題を解明しておくことはきわめて重要と考えられた。そこで現場市販品の焼鈍熱延鋼帯および光輝焼鈍冷延鋼帯を対象として、塩水噴霧による発しゆう性と溶鋼の Al 脱酸条件およびそれに伴う非金属介在物の組成変化の関係について研究を行なつた。

2. 実験方法

40 t エル式電気炉で大気溶解した 17%Cr ステンレス鋼を種々の量の Al で脱酸し、商用工程を経て熱延鋼帯および光輝焼鈍冷延鋼帯とした。熱延鋼帯の試料は Al 以外の主要成分がほぼ同じもの 27 コイルを選んだ。それらを JIS G-4306 の SUS-24 と比較して Table 1 に示す。

まず熱延鋼帯はあらかじめ 850°C, 3hr 徐冷の熱処理を施して正常なフェライト+炭化物の組織としたのち、40 mm 角の試験片を採取し、スケールやきずを除去するために粗い研磨紙で表面を約 1/100 mm 研磨し、さらに #500~#1000 のカーボランダム研磨紙で乾式研磨した。この研磨面をエチルアルコールとアセトンで脱脂洗じようし、温風乾燥してから大気中に 2hr 放置したのち、JIS Z 2371 による塩水噴霧試験に供した。

なお試験条件はつぎのとおりである。

使用水：イオン交換水、食塩濃度：5wt%，噴霧後の塩水の pH：6.8，槽内温度：34°C，噴霧量：左右とも 1.5cc/hr，試験時間：4hr。

以上のようにペーパー研磨した一部の試験片については、エチルアルコール中に分散させた酸化クロムにより鏡面になるまでさらにバフ研磨仕上げして光学顕微鏡による詳細な観察を行ない、ピットや介在物の脱落がないことを確かめたのちに、3~5 min の塩水噴霧試験を行なつて発しゆうのごく初期状態を観察する試験片とした。この試験片について発しゆうの起点となつている部分を

Table 2. Corrosion index defined by surface coverage per-cent of rust* on the surface of specimen after salt spray test for four hours.

Corrosion index	Specimen				
	1	2	3	4	5
Annealed hot strip	0	≤5%	≤20%	≤50%	>50%
Bright annealed cold strip	≤3%	≤10%	≤20%	≤50%	<50%

* Surface coverage per-cent of rust

$$= \frac{\text{Number of 5mm square sections rusted}}{\text{Number of 5mm square sections on test surface}} \times 100$$

光学顕微鏡と走査型電子顕微鏡（日本電子(株)製 JSM-2 型）で観察するとともに、存在している介在物および起点の周囲に環状に付着している赤さびの部分 EPMA（(株)島津製作所製 EMX-2A 型）で分析した。

光輝焼鈍した冷延鋼帯については、表面状況を変化させないために約 50 mm × 150 mm の板を原則としてそのまま塩水噴霧試験に供し、熱延鋼帯試験片と同様の調査を行なつた。なお試片の上下端部はビニールで被覆して試験に供した。また大気焼鈍酸洗仕上冷延鋼帯についても比較試験を行なつた。

鋼板中の非金属介在物の平均含有量は熱延鋼帯試料について臭素エタノール法による湿式分析で、また酸素量は溶融法でそれぞれ分析定量した。

3. 実験結果

3.1 発しゆう状況

光輝焼鈍したままの冷延鋼帯試片表面について塩水噴霧したときの発しゆう程度は 5 等級にわけて表示することにしたが、その一部の代表例を Photo. 1 に示す。

発しゆう程度は、試片表面を明視の距離で観察し、次式で表わされる発しゆう率 (%) により Table 2 のように等級づけることにした。

$$\text{発しゆう率} = \frac{\text{試片表面内の発しゆう方眼の数}}{\text{試片表面を 5 mm 方眼で区切つた数}} \times 100\%$$

熱延鋼帯試片は研磨して試験に供したが、その結果に

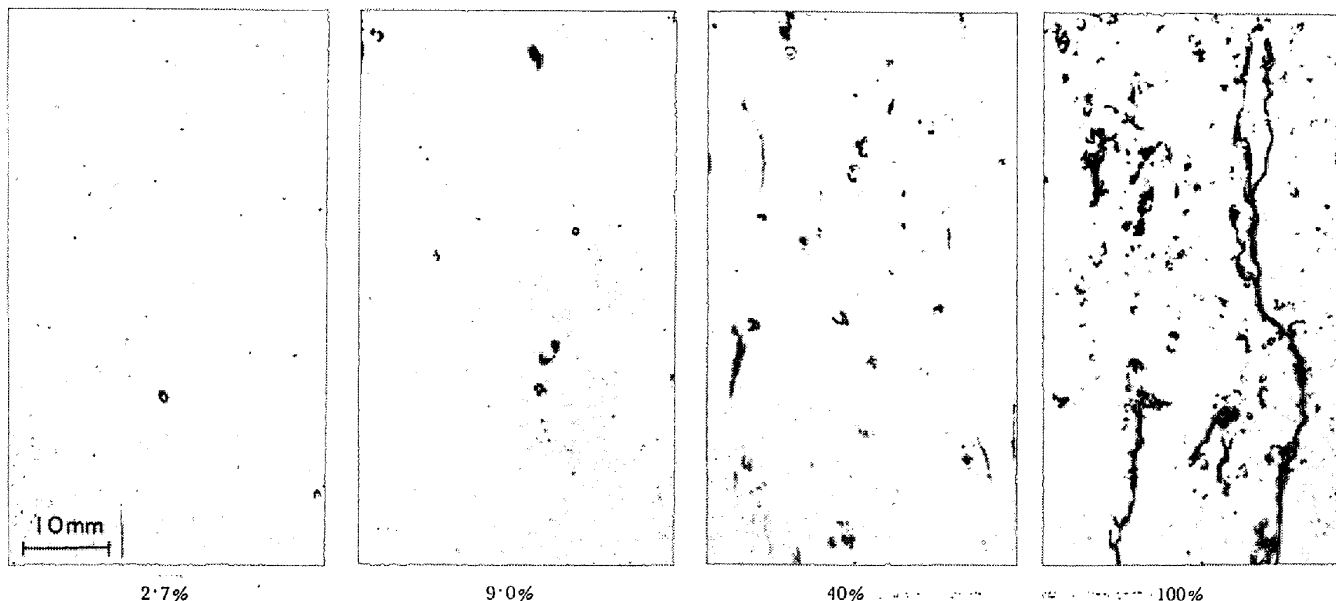


Photo. 1. Typical examples of rusting of bright annealed cold strips exposed to salt spray test for four hours. Percentages denoted under the photographs indicate the surface coverage of rust which is defined in the footnote of Table 2.

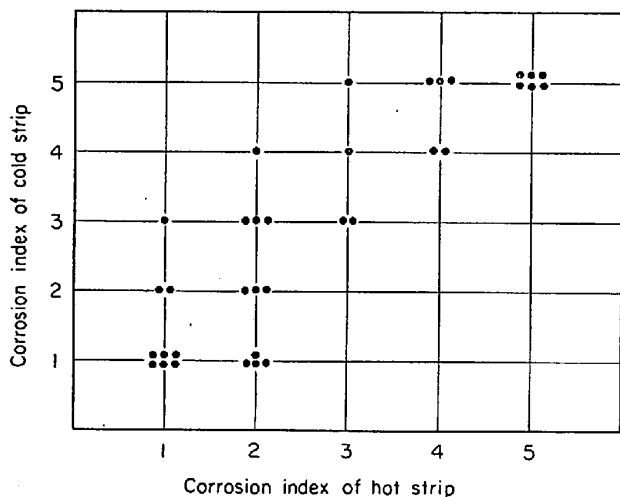


Fig. 1. Correlation of corrosion indices of annealed hot strip and bright annealed cold strip after salt spray test for four hours.

についても同様の評価を行ない、同じく Table 2 のような等級づけを行なった。その際低発しゅう率のものでの評価が冷延鋼帯試片についての評価と多少ずれているのは、試片面積の相違から生ずる誤差を補正するためと、本試験片条件の場合、一般に熱延鋼帯の研磨試片に比べて冷延鋼帯試片の方が発しゅう率が高い傾向があつたためである。

さて熱延鋼帯試片とそれから作製した光輝焼鈍冷延鋼帯試片の塩水噴霧による耐しゅう性を多数の溶解材について比較すると Fig. 1 に示すように、バラツキはあるものの明りような相関性のあることがわかり、このこと

からも本鋼の耐しゅう性が鋼中に潜在している何らかの性質によつて本質的に影響を受けていることが示唆された。

なおこれらの光輝焼鈍板と同一素材の大気焼鈍酸洗板について、そのままの表面で塩水噴霧した結果これらはほとんど発しゅうせず、冷延板ではその最終処理によつて著しく差を生ずることがわかつた。

そしてこれらの板の表面を、約 5/100 mm 研磨してから試験に供すると、光輝焼鈍板もしくは熱延鋼帯試片と同様の傾向を示すことが確かめられた。

3.2 耐しゅう性と鋼中の Al, O および非金属介在物量の関係

出鋼直前に Al 脱酸した 17%Cr ステンレス鋼焼鈍熱延鋼帯の鋼塊底部相当位置から採取して研磨した 40 mm 角試片について、塩水噴霧したときの発しゅうの程度と鋼帯中の全 Al 量および酸不溶 Al 量との関係をそれぞれ Fig. 2 および Fig. 3 に示し、また出鋼直前の鋼浴中から採取して急冷したポンプ試料の酸可溶 Al 量との関係を Fig. 4 に示す。耐しゅう性はこれらの Al 量が多いものほど劣り、鋼帯では全 Al 量が約 0.006% 以上になると顕著に発しゅうする傾向のあることがわかる。これらの試料の代表的なものについて、鋼中非金属介在物の湿式分析結果を Table 3 に示す。発しゅうが顕著な鋼板では Al₂O₃ が多く SiO₂ が少ないことが特徴的である。

つぎにこれらの鋼板の全酸素量と耐しゅう性との関係を Fig. 5 に示す。全酸素量が 130ppm 以下の範囲では

Table 3. Results of the chemical analysis of inclusions (wt%).

Corrosion index of sample	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MnO	FeO	Cr ₂ O ₃	MgO	CaO
1	0.0061 0.0096	0.0016 0.0004	0.0004 0.0003	0.0015 0.0012	0.0088 0.0167	0.0012 0.0014	0.0010 0.0012
1 ~ 2	0.0084 0.0065 0.0043	0.0053 0.0054 0.0039	0.0051 0.0024 0.0007	0.0010 0.0011 0.0020	0.0101 0.0089 0.0080	0.0006 0.0014 0.0008	0.0011 0.0009 0.0014
3	0.0034	0.0063	0.0005	0.0038	0.0051	0.0013	0.0008
4 ~ 5	0.0032 0.0010 0.0012	0.0130 0.0162 0.0148	0.0006 0.0003 0.0004	0.0007 0.0030 0.0016	0.0039 0.0031 0.0046	0.0018 0.0013 0.0008	0.0005 0.0008 0.0011

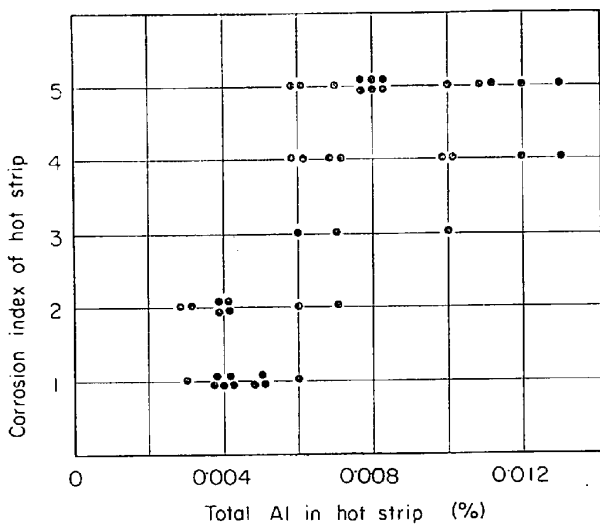


Fig. 2. Effect of total aluminium content on the corrosion index of annealed hot strip after exposure for four hours in salt spray test.

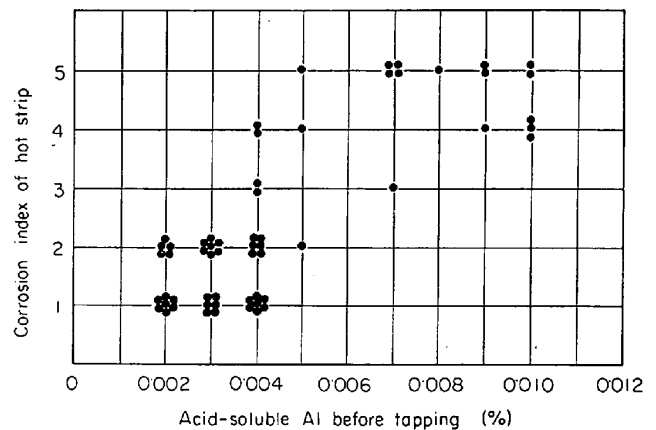


Fig. 4. Effect of acid-soluble aluminium content on the corrosion index of annealed hot strip after exposure for four hours in salt spray test. Samples for chemical analysis were taken from the water quenched bomb-specimens of the molten steel just before tapping.

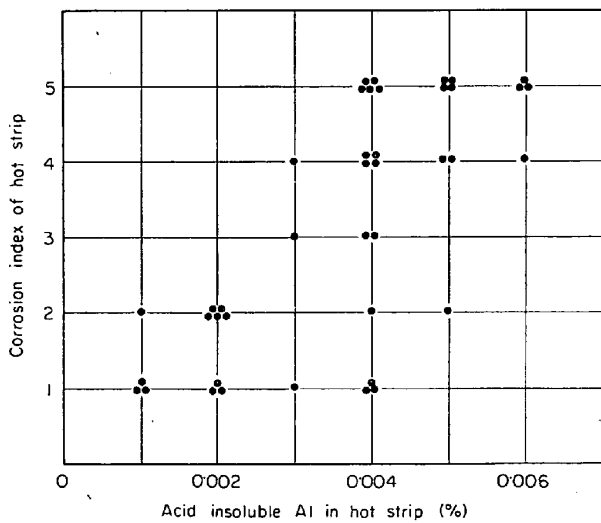


Fig. 3. Effect of acid-insoluble aluminium content on the corrosion index of annealed hot strip after exposure for four hours in salt spray test.

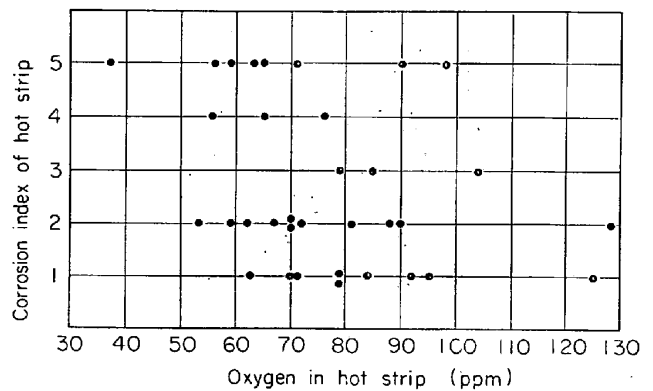


Fig. 5. Effect of oxygen content on the corrosion index of annealed hot strip after exposure for four hours in salt spray test.

酸素量と耐しゅう性との間に明りような関係はないが、どちらかといえば酸素量の低いものの方が不良であり、このことは Al 脱酸を強力に行なつたものが耐しゅう性

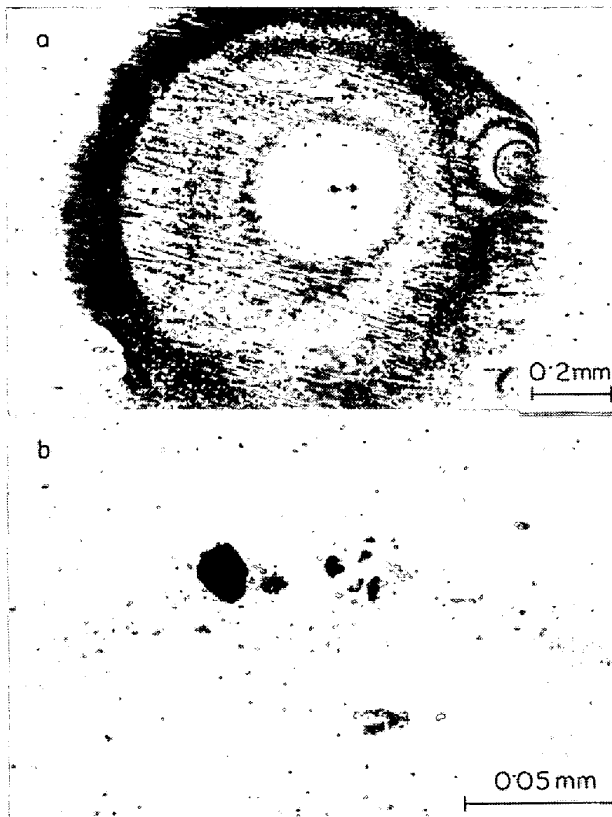


Photo. 2. (a) : Typical example of pitting and ring-like rusting of bright annealed cold strip exposed to salt spray test for four hours.
 (b) : Higher magnified view of pit shown in (a).

が不良であることと一致している。

3.3 発しゆうの起点

Photo. 1 に示したような発しゆうの起点となっている部分を光学顕微鏡観察してみると、その大多数は Photo. 2-a にその代表例を示すように、円形に近い食孔を中心にしてさびが環状に沈積付着しているが、食孔の大きいものではそこから大量のさびが流出しているものもある。しかしこのように規定の時間の塩水噴霧を行なったあとの発しゆう点を観察しても、Photo. 2-b に示すようにそこには食孔がみられるだけで、試験前にどのような状況にあつた部分かを知ることはできない。このような事情は熱延鋼帯から採取した試験片についてもまったく同様であつた。

そこであらかじめ塩水噴霧試験して発しゆう性の顕著な試験材を選び出し、熱延鋼帯については鏡面研磨を行ない、また光輝冷延鋼帯はそのままで、いずれも 3~5 min の塩水噴霧をすると、肉眼観察では発しゆうが認められないが、顕微鏡観察ではすでに多数の小さい環状のさびが発生しており、しかもそれらはすべて試片表面

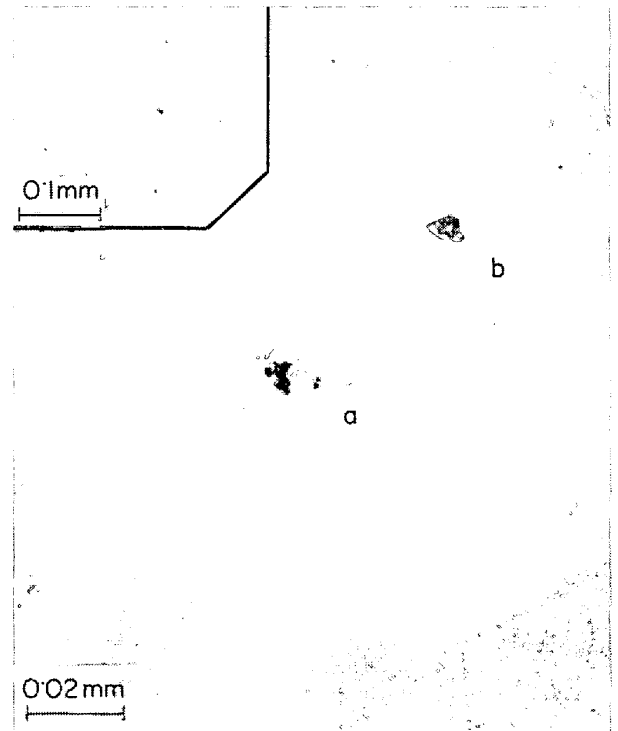


Photo. 3. Typical example of rusting after salt spray test for three minutes. This rusting is generated from pitting due to the dissolution of inclusion (a) shown in this photograph. Inclusion (b) has not been corroded.

に露出していた非金属介在物を中心としていることが確かめられた。その代表的なものを選んで Photo. 3 に示す。

走査型電子顕微鏡によるこのような食孔部の観察例を Photo. 4 に示す。介在物と鋼の境界に孔が生じており、その孔の周縁の鋼部分もすでに溶解して角がとれていることが明りようにわかる。

このような発しゆうの起点となっている介在物はそのほとんどがC型のものであるが、冷延板ではB型のものもあつた。しかしいずれもA型介在物が起点となっている例は認められなかつた。また肉眼的には顕著に発しゆうする材料の冷延鋼帯試料について短時間の塩水噴霧を行なったとき、表面の単位面積中に顕微鏡で観察される全発しゆう起点の数は、同面積内にみられる全介在物数(ほとんどC型とB型)の約 1/100 であり、このような耐しゆう性不良の材料でも早期に発しゆうの起点となりうる介在物の存在確率はかなり小さいことがわかる。これらの観察結果は、清浄度や酸素量からだけでは耐しゆう性を単純に評価できないこと、そして介在物の組成によつて塩水噴霧での介在物自身の水による分解性に差があることを示唆している。

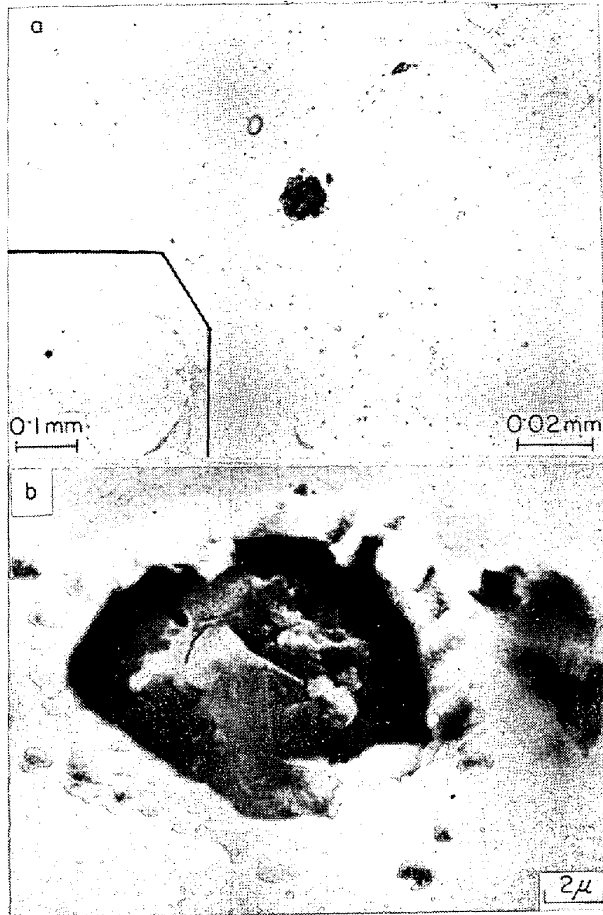


Photo. 4. Typical feature of a pitting observed (a) by optical microscope and (b) by scanning electron microscope on the bright annealed cold strip after salt spray test for five minutes.

そこでこのような材料をごく短時間塩水噴霧したのち、発しゆうの起点となつている Photo. 3 に示したような介在物を含めて任意に多数の介在物を選び、EPMAにより線分析を行なうとともにX線像をとつた。発しゆう起点となつている代表的な介在物のX線像を Photo. 5 に示す。また同種の介在物を Photo. 6 に、その線分析結果を Fig. 6 に示す。また Al による脱酸度を弱めて耐しゆう性が良好な熱延鋼帯試料についても同様に短時間の塩水噴霧を行ない、介在物をやはり任意に選んで EPMA 分析した。発しゆうの起点となつていない介在物の代表例について、X線像を Photo. 7 に、そしてその線分析結果を Fig. 7 に示す。

これらの結果を総括すると、強力に Al 脱酸した鋼では $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 系の酸化物の存在比率が高く、 SiO_2 はほとんどの介在物に含まれていない。また Photo. 5 や Photo. 6 に示したように、短時間の塩水噴霧で発

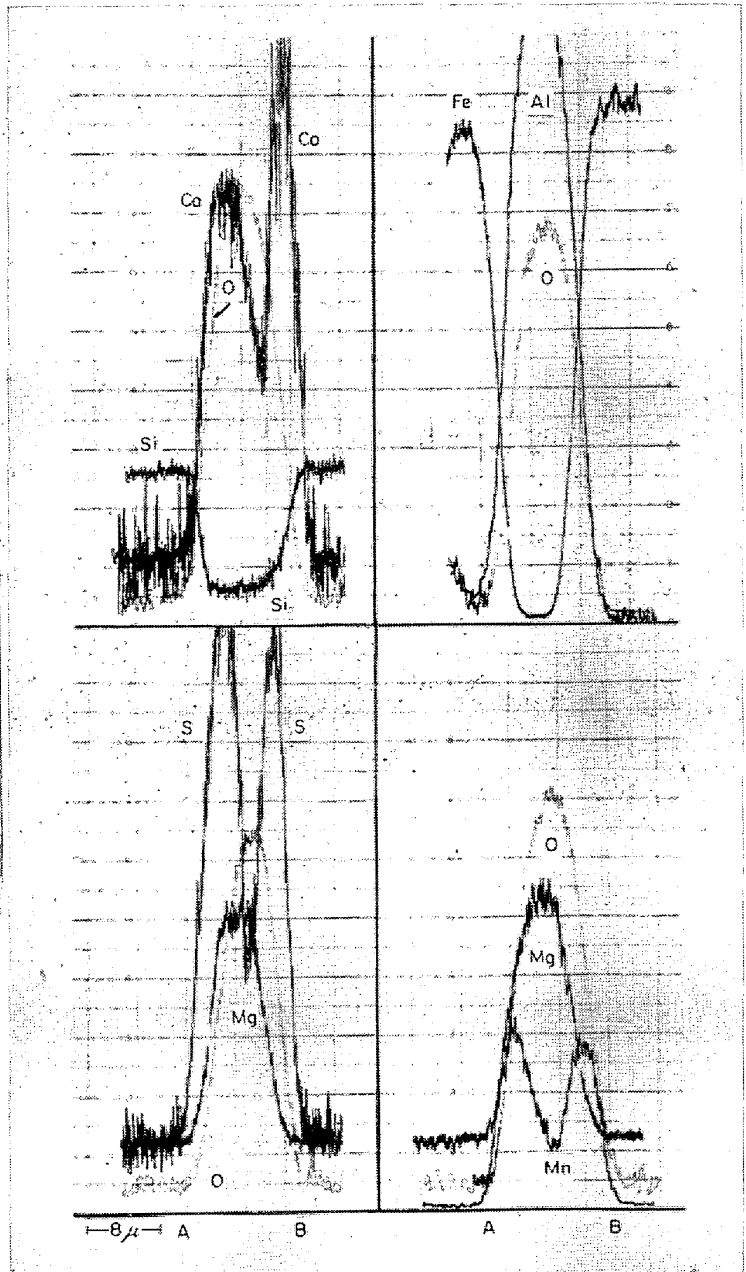


Fig. 6. Result of the electron probe line-analysis of the inclusion shown in Photo. 6.

しゆうをもたらしている介在物では、(Ca, Mn) S と判断される硫化物がこれらの酸化物の周囲をとりかこんでいる例が多く認められた。さらにこのような早期に発しゆうをもたらす介在物を中心として生じている環状のさび沈着部について EPMA による線分析を行なつてみると、Photo. 8 と Fig. 8 に代表例を示すように、Ca と S の濃化が認められた (Mn の濃化は認められなかつた)。このことは CaS を主とする硫化物が水によつて分解しこの部分に再沈着したことを示唆している。

また塩水噴霧をやや長時間 (15~30 min 程度) 行なつたあとで発しゆうが認められる介在物についても同様の

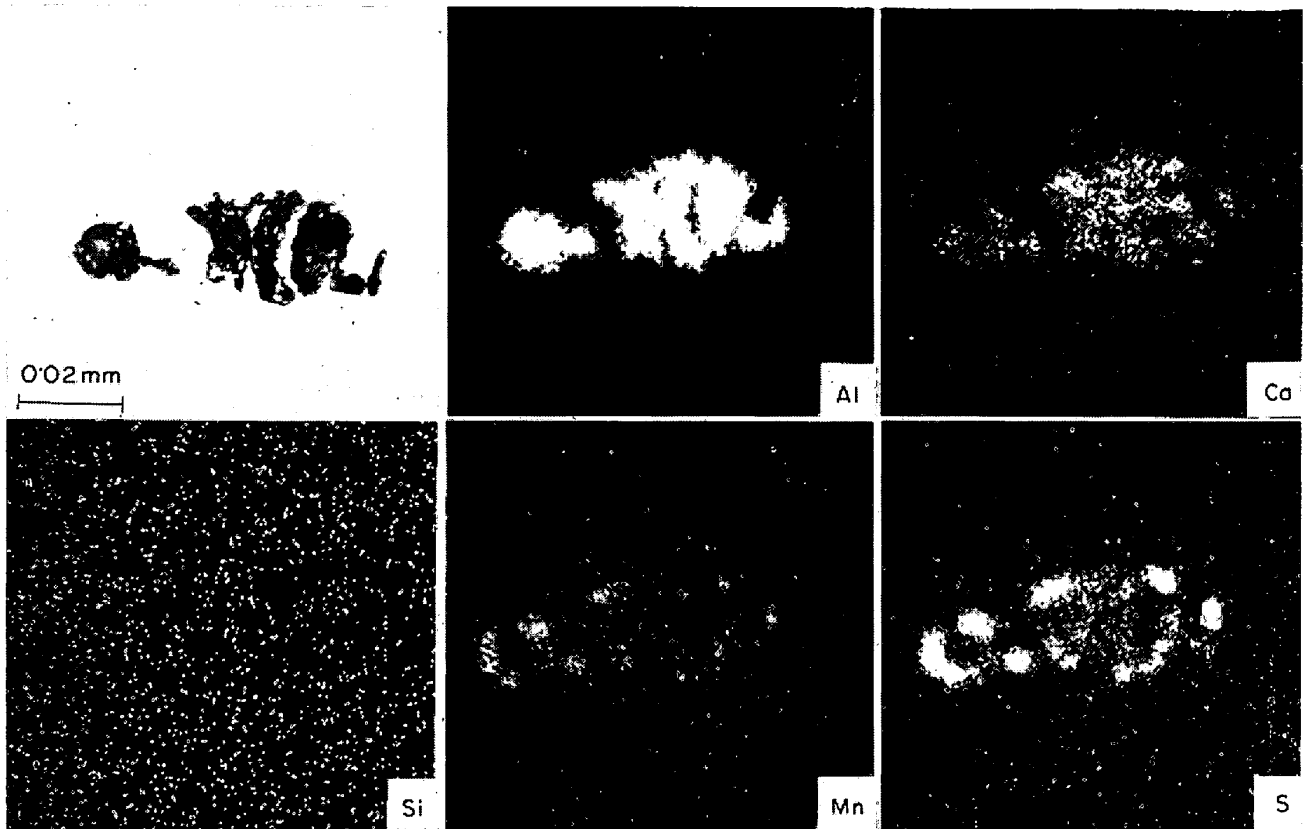


Photo. 5. Typical example of the electron beam scanning images of the inclusion susceptible to pitting and rusting.

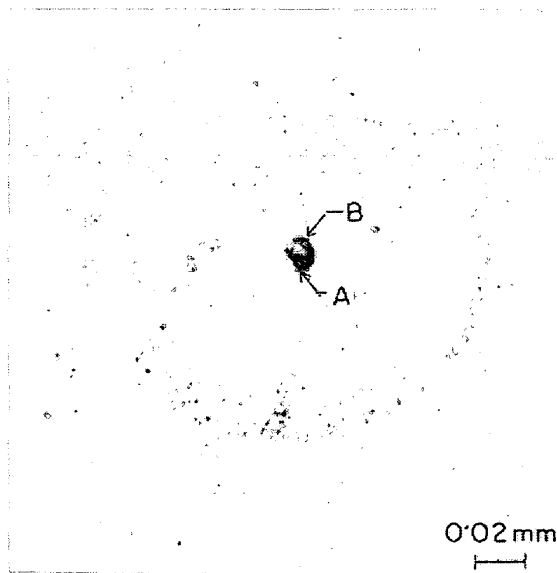


Photo. 6. Typical example of aluminate inclusion surrounded by sulphide (see Fig. 6). This inclusion is susceptible to pitting and rusting.

観察と分析を行なった。硫化物がほとんどなくてカルシウムアルミネイト系酸化物のみと判断される介在物から発しゆうする例もあるようであるが確認することはでき

なかつた。そのような介在物の代表例についてX線像をPhoto. 9に示す。しかしこの種の介在物が孔食の起点となる確率は一般に低いようである。

また Al 脱酸度の弱い鋼ではほとんどの介在物が $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 系のものであり、硫化物とくに CaS がこれら介在物の周囲をおおっている例は非常に少なく、塩水による分解性もまったく認められなかつた。

以上の観察結果は、介在物の組成による水分分解性の相違が発しゆうの有無と強く関係していることを示しており、とくに CaS を主とする (Ca, Mn) S 介在物の存在により直接的に影響をうけることが示唆された。

4. 考 察

4.1 介在物を起点とする発しゆうの機構

上述の観察と分析により、17%Cr ステンレス鋼の塩水噴霧による発しゆうには特定の種類の非金属介在物がきわめて重要な役割を果たしていることが明らかとなつた。そしてこれらの発しゆうをもたらす介在物はいずれも水によつて分解する性質を有していることが強く示唆された。

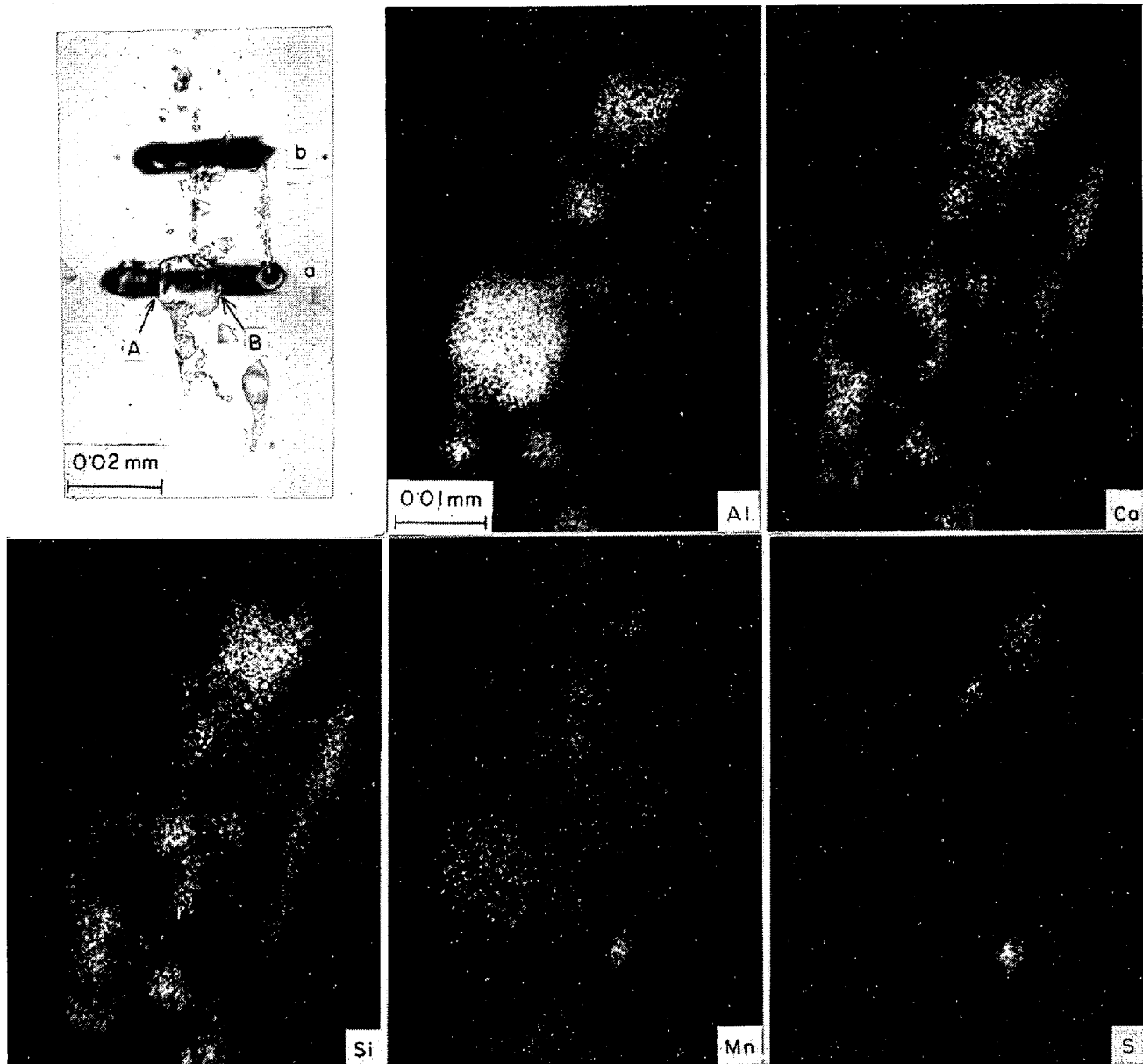


Photo. 7. Typical example of the electron beam scanning images of aluminate inclusion surrounded by calcium-silicate (see Fig. 7). This inclusion is susceptible to neither pitting nor rusting.

WILDE ら¹³⁾は 0.17% まで S を doping させた高純 14%Cr-14%Ni-Fe 合金について、 FeCl_3 水溶液中で起こる孔食は硫化物介在物を起点として生じ、耐しゆう性は S 含有量が増加するほど不良となることを報告しており、また SZUMMER ら¹⁴⁾はクロム酸化物以外の介在物を含まない高純 16%Cr-Fe 合金について、腐食はこのクロム酸化物を起点として生ずることを示している。さらに SMIALOWSKI ら¹⁵⁾は、0.012%S, 0.004%Al, 0.85% Mn を含む 18.8%Cr-9%Ni ステンレス鋼について、室温の 0.1N H_2SO_4 水溶液中の浸漬もしくは 0.5N NaCl 水溶液中での陽極分極の前後における介在物の挙動を

EPMA で観察分析し、いずれの場合も硫化物がまず侵されること、そして 0.5N NaCl 水溶液中では単独に存在する硫化物もしくは酸化物の周囲に存在している硫化物を起点として孔食を生じていることを報告している。また、SZKLARSKA-SMIALOWSKA ら¹⁶⁾は 13Cr, 16Cr および 25Cr-20Ni 鋼を pH=4 にした 1N-NaCl 溶液中で分極させたときの pit の発生個所を調査し、酸化物-硫化物複合介在物が pit の核にもつともなりやすいことを報告している。

最近 KIESSLING ら¹⁷⁾は、Ca-Si あるいは Al で脱酸した炭素鋼を 0.1%NaCl 溶液中に数分間浸漬すると、

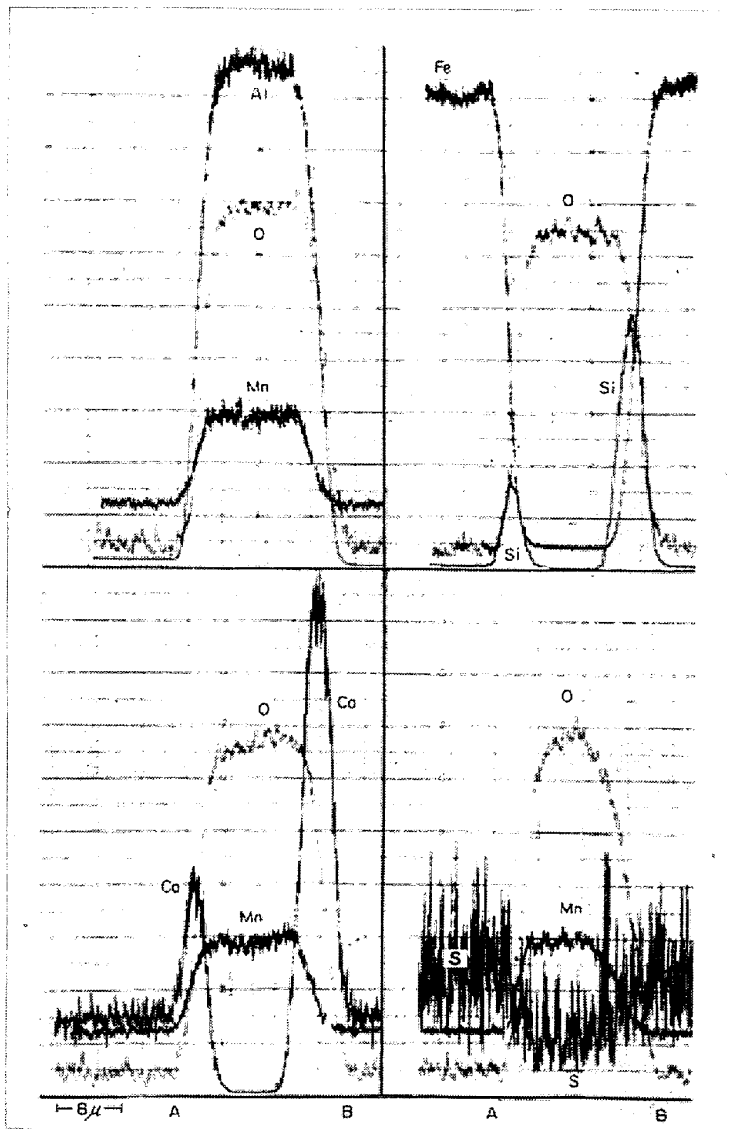


Fig. 7. Result of the electron probe line-analysis of the inclusion (a) shown in Photo. 7.

鋼中に存在する(Ca, Mn) Sを起点として侵食され、その侵食の度合は鋼中の Al 量が高いほど大きいことを述べている。そして彼らは介在物中の $\text{Ca}/(\text{Mn}+\text{Ca})$ の比が約 60 at% を越えているような場合は鋼が腐食されやすいという結果を示している。CaS 自身が加水分解性であることは周知¹⁰⁾であるが、KIESSLING らの結果は CaS 介在物に Mn が固溶してもその量がおおよそ 40 at% 以下であればやはり水に分解する性質が維持されていることを示唆している。

今回のステンレス鋼に関する観察および分析結果は、上述した 2, 3 の研究結果と基本的によく一致しており、とくに Photo. 8 と Fig. 8 に示したように早期に発しゆうした環状さびの部分に Ca と S の濃化沈積が認められた (Mn の沈積は認められなかつた) ことは、CaS を

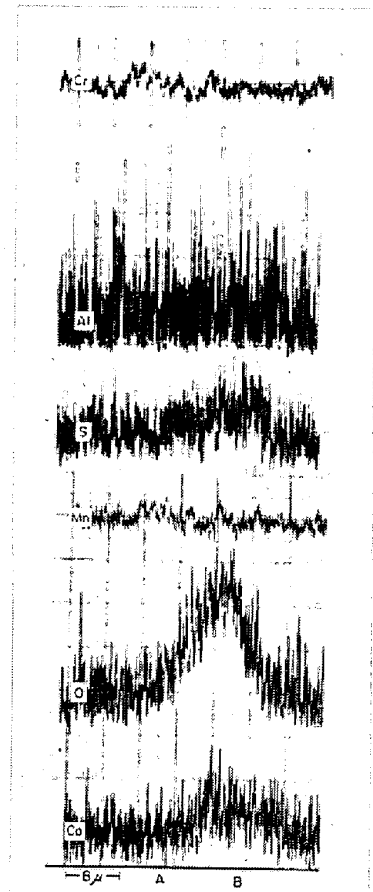


Fig. 8. Result of the electron probe line-analysis of the ring-like rust around pit shown in Photo. 8.

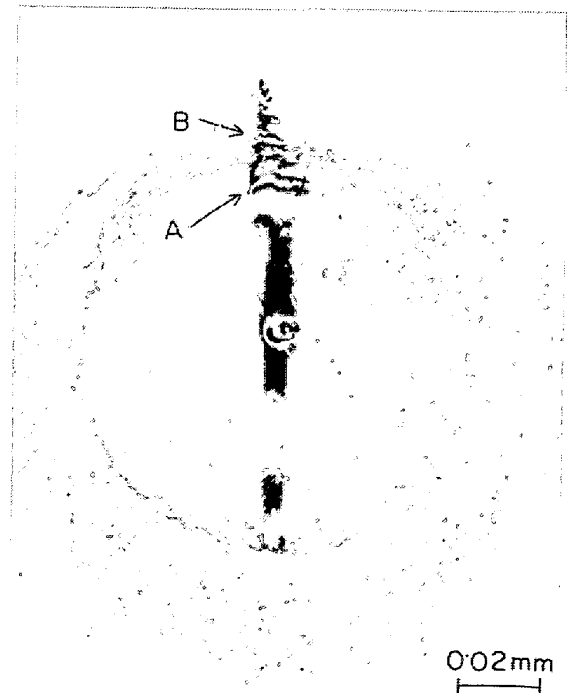


Photo. 8. Example of ring-like rusting which was analysed by electron probe micro-analyser (see Fig. 8).

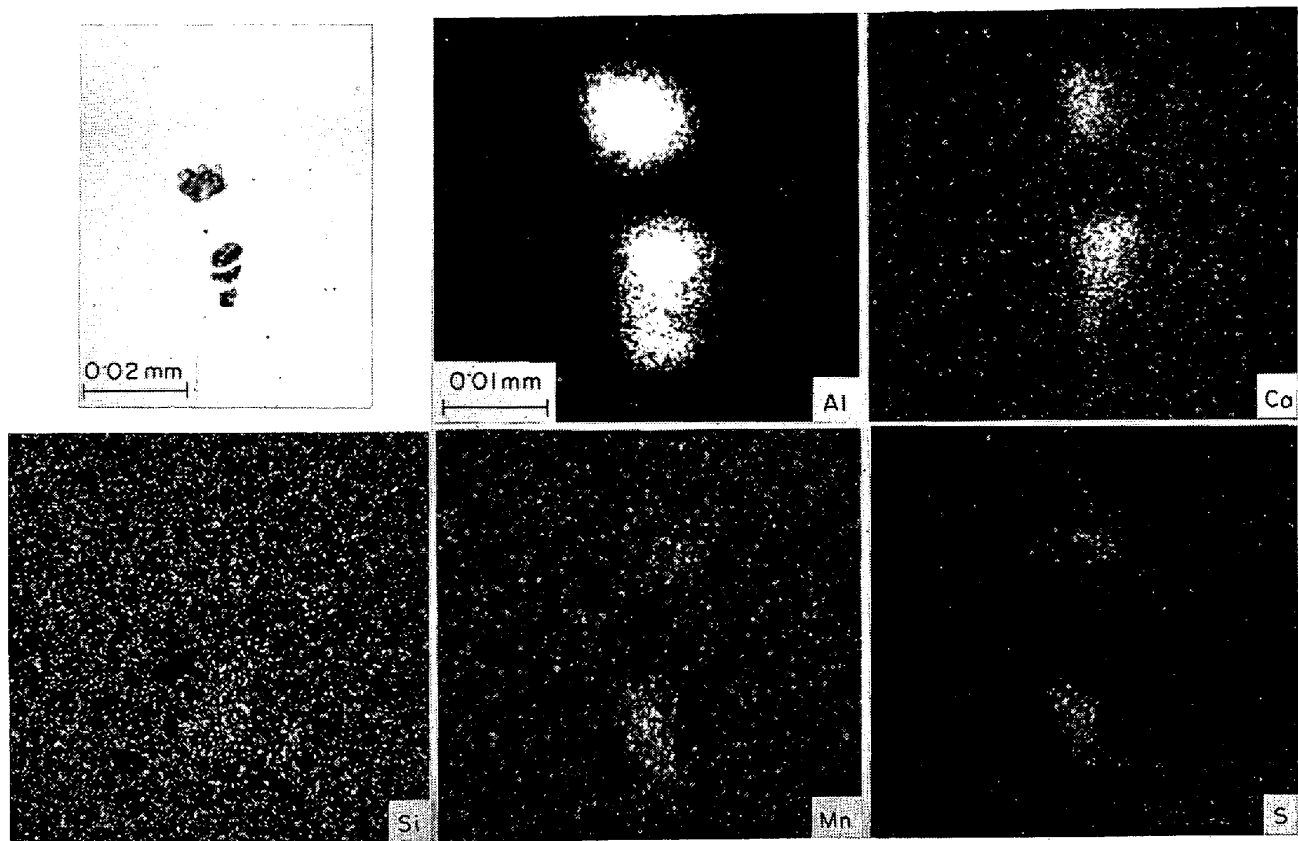


Photo. 9. Typical example of the electron beam scanning images of calcium-aluminate inclusion.

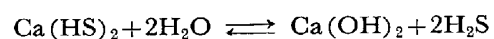
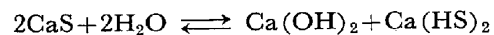
主とする介在物が塩水で容易に分解し流出することを裏付けている。

カルシウムアルミネート介在物の水溶性¹⁹⁾については、 $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ が溶解性である以外に、 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ は不溶性であるとされ¹⁹⁾、 $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO}$ 、 $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ などは不明である。今回の強 Al 脱酸した鋼での観察結果によると、ほとんどのカルシウムアルミネート系介在物は水で分解しないようであるが、微妙な組成変化によって水に分解するようになる可能性もあるのでなお詳細な検討が必要である。

さて CaS や $(\text{Ca}, \text{Mn})\text{S}$ あるいは $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 系酸化物が鋼板表面に露出して介在していると、塩水噴霧によって結露した食塩水中にこれらの介在物が分解溶出して孔があき、同時にその孔の中で新しい鋼表面が露出して食塩水中に接することになる。とくに酸化物系介在物の周囲に CaS や $(\text{Ca}, \text{Mn})\text{S}$ などの硫化物が存在していると、それらがまず分解溶出して介在物と鋼の境界に孔が開く。この状況は Photo. 4 によく示されている。

ステンレス鋼の耐食性が不動態皮膜によって維持されているとすると、このような新しい孔の内面では酸素の供給が不十分であり、しかも液中には多量の Cl^- イオンが存在しているので不動態化が著しく困難な状況にあ

る。その結果露出した孔の内壁面は活性態となり、孔以外の試料表面と passive-active セル²⁰⁾を形成して鋼の溶解が始まると考えられる。また CaS 系介在物が水に溶解する場合には、



なる加水分解が起こり、分解に際して発生する H_2S が酸素の吸着を妨げ、またよく知られているように H_2S の解離によって生ずる HS^- や S^{--} イオンが陰極分極を減少して鋼の腐食を促進する²¹⁾と考えられる。環状に沈着した腐食生成物の中に Ca と S の検出されたものがあつたが、これは CaS 系介在物がいつたん分解して流れ出し、Ca はおそらく $\text{Ca}(\text{OH})_2$ として、また S は HS^- (もしくは S^{--}) が酸化されて生ずるおそらくは S の単体かもしくは鉄の硫化物としてこの部分に沈着したものと考えられる。なお一連の写真に示したように、赤さびが食孔を中心として環状に沈着する現象については EVANS²²⁾ によってその機構が考察されている。

また今回の実験によると同一素材の冷延鋼帯で比較した場合、光輝焼鈍板に比べて大気焼鈍酸洗板の方が発しゆう性が著しく少なかった。これは酸洗(硝酸)により板表面に露出している水分解性介在物が洗い流され、そ

の孔の内部が同時に不動態化されてしまうために、塩水噴霧を行なつても孔食の起点となる介在物がないためと考えられる。したがつてこれらの板も表面をいつたん研摩除去してから試験すると、光輝焼鈍板もしくは熱延鋼帯試片と同様な傾向を示すことの理由も了解される。

4.2 CaS 系硫化物の鋼中への介在

白岩ら²³⁾は、炭素鋼を Al 脱酸する際、鋼中の Al 量が高くなると硫化物系介在物が MnS から (Mn, Ca)S や CaS に変化する傾向があることを報告している。また高炭素クロム鋼の軸受鋼においても、Al 脱酸したものではありません (Ca, Mn)S がカルシウム・アルミネイト系酸化物の周囲に存在していることがみとめられている²⁴⁾²⁵⁾。そして、SALTER²⁵⁾らは CaS の鋼中へ介在機構をつぎのように考察している。すなわち塩基性のスラグが溶鋼中に混入した塩基性珪酸塩、あるいは脱酸に用いられた Ca-Si から生じた脱酸生成物としての塩基性珪酸塩が介在すると、その中には S が溶解しており、添加された Al とこれらの珪酸塩との間で反応が起こるときに、Ca が S と結びついて CaS を形成する。そして珪酸塩が Al との反応により少なくなるにつれて S の溶解度が減少し、最終的に珪酸塩がカルシウム・アルミネイトに変わると、硫化物はこのカルシウム・アルミネイト中に析出し捕そくされるかあるいはその外側に析出してアルミネイトをとりかこむと考えている。

本実験で観察された CaS あるいは (Ca, Mn)S 系の硫化物の存在形態は、上述の軸受鋼で報告されているものと同様である例が多かつた。

今回の実験結果によると、Fig. 4 に示したように出鋼直前の急冷試料において酸可溶 Al 量が多いものほど鋼帯の耐しゅう性が不良であつた理由は、出鋼されて鍋中へ溶鋼が流出する際に溶鋼中に混入されたスラグ介在物が鋼中の Al によつて還元され、その際上述の機構により硫化物系介在物が分離析出するためと考えられる。また耐しゅう性が不良な鋼板の介在物は Table 2 に示したように、CaO-Al₂O₃ 系の酸化物が主体となり、SiO₂ 系は耐しゅう性がよい鋼板にくらべ非常に少ない。これらのことは Fig. 2 や Fig. 3 に示したように、鋼中の全 Al 量あるいは酸不溶 Al 量が増加するほど耐しゅう性が不良となることによつても裏付けられている。

なお CHURCH ら²⁶⁾は大気溶解した Ni-Cr-Mo 鋼を Ca-Si で取鍋脱酸 (鋼中酸素量 25~60 ppm) したのものにも CaS をみとめており、このことはステンレス鋼においても同様と考えられる。

一方、Al 脱酸をしないもの、あるいは弱く Al 脱酸したものに加水分解性の介在物が少ない理由は、この場合

の介在物の大半を占める CaO-SiO₂ 系介在物自身が生ずる硫化物系介在物が分離析出にくいことによるものと考えられる。

5. 総 括

電気炉で大気溶解した 17%Cr ステンレス鋼の焼鈍熱延鋼帯研摩試料および光輝焼鈍あるいは大気焼鈍酸洗冷延鋼帯製品試料について、塩水噴霧による赤さび発生と、鋼中の非金属介在物の組成および Al 含有量の関係について検討し、次の結果が得られた。

(1) 光輝焼鈍冷延鋼帯と研摩した熱延鋼帯試片の耐しゅう性には正の相関がある。大気焼鈍酸洗板は非常に耐しゅう性に悪い。

(2) いずれの場合も耐しゅう性は、試片表面に露出している非金属介在物を起点とした孔食に原因している。その起点となる主たる介在物は単体もしくはカルシウムアルミネイト系酸化物の周囲をおおっている Ca に富んだ (Ca, Mn)S 系硫化物である。

(3) これらの硫化物は塩水に接すると容易に分解溶出し、中心の酸化物系介在物と鋼の間に孔を生ずる結果、その内面から鉄イオンが溶出し、この起点の周囲に環状の赤さびが沈積する。この赤さび環には Ca と S の濃化沈積が認められた。

(4) このような加水分解性硫化物におおわれた介在物は、鋼が強力に Al 脱酸されて鋼中の Al 量が増加する場合に生成されやすく、反対に SiO₂ に富むような介在物が多い場合には生成されにくい。

本研究の発表を許可された技術研究所今井前所長に感謝いたします。

文 献

- 1) S. P. ODER: Electric Furnace Proc., 18(1960), p. 334
- 2) 高橋, 鋸屋, 吉田: 鉄と鋼, 56 (1970), p. 1172
- 3) L. S. REDMERSKI and A. MOSKOWITZ: Trans. Met. Soc. AIME, 245 (1969), p. 2165
- 4) G. F. BUSH: ステンレス, 8 (1964) 5, p. 45
- 5) R. V. TRAX and J. C. HOLZWARTH: Corrosion, 16 (1960), p. 271 t
- 6) A. G. CARNEGIE and A. MOSKOWITZ: U. S. Patent No. 3,247,086, (1966, 4, 19)
- 7) J. F. BATES and E. H. PHELPS: ASTM, S. T. P. No. 369, p. 200
- 8) G. F. BUSH, W. J. GARWOOD, and B. E. TIFFANY: ASTM, S. T. P. No. 369, p. 209
- 9) R. M. FOWLER and C. R. BISHOP: Metal Prog., 84 (1963) 3, p. 88

- 10) G. F. BUSH: Metal Prog., 88 (1965) 4, p. 154
- 11) 小田: 日新製鋼技報, 22 (1970) May, p. 28
- 12) 大橋, 木下, 竹田: 川崎製鉄(株)社内報告, 昭和44年8月
- 13) B. E. WILDE and J. S. ARMIJO: Corrosion, 23 (1967), p. 208
- 14) A. SZUMMER, Z. SZKLARSKA-SMIALOWSKA and M. JANIK-CZACHOR: Corros. Sci., 8 (1968), p. 883
- 15) M. SMIALOWSKI, Z. SZKLARSKA-SMIALOWSKA, M. RYCHCIK, and A. SZUMMER: Corros. Sci., 9 (1969), p. 123
- 16) Z. SZKLARSKA-SMIALOWSKA, A. SZUMMER and M. JANIK-CZACHOR: Br. Corros. J., 5 (1970), p. 159
- 17) R. KIESSLING and C. WESTMANN: JISI, 208 (1970), p. 699
- 18) 千谷: 無機化学・下巻, (昭和28年2月) p. 857
- 19) 成田: 鉄と鋼, 52 (1966), p. 1098
- 20) H. H. UHLIG: Corrosion and Corrosion Control, (1963), p. 273 [John Wiley & Sons Inc.]
- 21) T. P. HOAR and D. HAVENHAND: JISI, 83 (1936), p. 239
- 22) U. R. EVANS: Introduction to Metallic Corrosion (1955) p. 29 [Edward Arnold Ltd.]
- 23) 白岩, 荒木, 藤野: 「Ca 脱酸鋼の非金属介在物について」, 日本鉄鋼協会, 共同研究会, 特殊鋼部会, 特別講演資料 (昭和44年7月2日)
- 24) Z. BOJARSKI, E. BARSZCZ, J. BRYNIARSKA, H. SERWICKI, J. TABORSKI, and T. TERLECKI: Iron Steel, 40 (1967), p. 304
- 25) W. J. M. SALTER and F. B. PICKERING: JISI, 207 (1969), p. 992
- 26) C. P. CHURCH, T. M. KREBS, and J. P. ROWE: J. Metals, 18 (1966), p. 62