

技術資料

UDC 669.14.018.83 : 969.184 : 669.187 : 669.187.26-982

ステンレス鋼精錬法の歩み*

青山芳正**

Outlining of Stainless Steel Refining

Yoshimasa AOYAMA

1. はじめに

1945年8月、高炉の火が消えた。設備もほとんど賠償撤去の運命となり、生産量も「民主的」な生活を営むに足る最低限に抑えられた。この望みなきわが国の鉄鋼業が焼跡から立ち上がり、米ソにつぐ地位を占めるにいたつたのは、まことに奇跡と言うほかはない。しかし、そのかげに、もう一つの物語がある。家庭に、建築に、工場にと、急速に用途をひろげてきたステンレス鋼の物語である。わが国は先進国アメリカを凌いで、世界最大のステンレス鋼の生産国になつていたのである。

ステンレス鋼の起源は遠くフェラデーにまで遡ることもできるが、クロム系、ニッケル・クロム系ステンレス鋼の発見があいついだ1910年ごろが一応の起源とされよう。そしてステンレス鋼の使用がかなり増してきたのは1930年代である。たとえば、アメリカでFirth Vickers Stainless Steelが設立されたのは1934年で、翌年には1400人の従業員で4000tの生産を行なつている¹⁾。1940年代には需要も急激に増し²⁾、その後、一進一退はあつたが、1960年には40000tを生産し、従業員も4200人を数えるにいたつている。

アメリカを除く西欧諸国の当時の生産量は、図1のごとく、ごく少なく、日本にいたつては大正末期に13Cr鋼の生産が行なわれたという記事はあるものの³⁾、夜明け前の状態であつた。初期のステンレス鋼はアメリカを舞台にした物語である。ステンレス鋼は工業生産が始まつてから近々数十年に満たないが、その精錬法の歴史は、すでに1世紀をこえている炭素鋼の近代的精錬法の歴史よりも変化に富んでいる。平炉に、そして転炉に利用されて、炭素鋼精錬の歴史を大きく書き改めた「工業用酸素」が、ステンレス鋼の場合にも、また主役であつた。そしてまた、炭素鋼では傍役にすぎなかつた脱ガスやアルゴンなどが、酸素と肩を並べる主役として登場してくる(表1)。

19世紀後半、転炉と平炉が登場し、銑鉄、屑鉄を溶

解脱炭して鋼を作る間接製鋼方式が確立した。電弧炉の使用も比較的早く、1878年にはW. SIEMENSが鉄を溶解したとあるが⁴⁾、生産手段となつたのは20世紀に入つてからであり、その主な役割は溶解であり、脱炭ではなかつた。電弧炉は酸化損失の少ない特性を活かして、合金鋼の製造を行なうようになり、ステンレス鋼もしいに誘導炉から電弧炉に移された。当時の溶解師達、とくに誘導炉の溶解経験を持つ溶解師達は無酸化溶解を好み、鉄鉱石の使用を嫌つた⁵⁾。沸騰精錬を行わず、鋼浴に相当量のSiを残しながら溶解するので、鋼中のガ

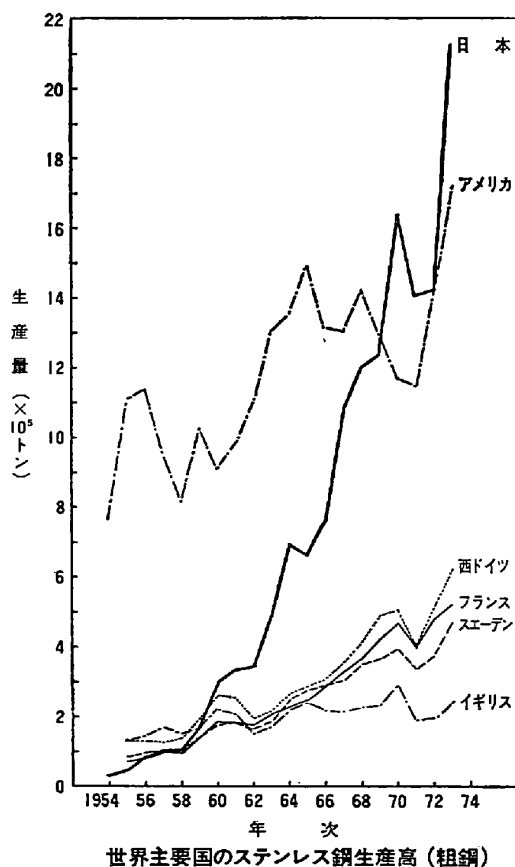


図1 世界主要国のステンレス鋼生産高(粗鋼)

* 昭和51年9月20日受付 (Received Sep. 20, 1976) (依頼技術資料)

** 日新製鋼(株) (Nisshin Steel Co. Ltd., 3-4-1 Marunouchi Chiyoda-ku Tokyo 100)

表 1 ステンレス鋼精錬法の歩み

	ステンレス鋼精錬法	関 係 事 項
—1900— —1910— 1926 —1930— 1931 1934 —1940— 1943 1945 1948 —1950— 1951 1952 1953 1955 1960 1961 1965 1968 1972	<p>A. L. FEILD 酸化還元法の特許出願 ステンレス鋼の生産増により、ステンレス鋼屑の蓄積がつづく。鋼屑の使用は少量。</p> <p>A. L. FEILD ラストレス法の特許出願 Rustless Iron, Baltimore で実用化</p> <p>A. WACKER, HC FeCr (溶体) の減圧脱炭法の特許出願</p> <p>酸素による高温精錬法がしだいに普及、ステンレス鋼の生産増加</p> <p>ELC FeCr の製造研究に着手 (UCC)</p> <p>鉍石法、酸素法拮抗、ステンレス鋼屑の使用増加</p> <p>D. C. HILTY, クロム溶鉄の脱炭について研究発表</p> <p>D. H. ERASMUS HC FeCr (固体) の減圧脱炭法の特許出願</p> <p>業界の状況 ①ステンレス鋼の需要増大 ②鋼屑減少, HC FeCr の使用増大 ③ELC 鋼種の要求増大 ④酸素法一般化</p> <p>減圧脱炭成品 ELC FeCr (シンプレックス) 登場</p> <p>J. CHIPMAN, クロム溶鉄の脱炭について研究発表</p> <p>J. A. KRIVSKY, Ar-O₂ 使用の特許出願</p> <p>ステンレス鋼の DH 脱ガス法を適用 (Atlas)</p> <p>脱ガスによる脱炭方法について各所で研究 ①事前処理 ②鉍石, スケール ③酸素</p> <p>WITTEN, VOD 法を発表</p> <p>JOSLYN, AOD 法を発表</p> <p>UDDENOLN, CLU 法を発表</p>	<p>エール炉出現 諸種のステンレス鋼の発見 電炉に上昇旋回式天井の設置 (Bethlehem)</p> <p>周辺技術の開発 ①熱電対による温度測定 ②迅速法による現場分析</p> <p>太平洋戦争終結</p> <p>電炉の炉体, 変圧器の大容量化 ポーラスプラグによる浴湯の攪拌 (IRSID) 電炉にインダクション・スターラーの設置 (Avesta)</p> <p>LD法, BV脱ガス法開始 DH脱ガス法 (1956) RH脱ガス法 (1957)</p> <p>以後, 主力はBV法よりDH, RH法に移る 日本のステンレス鋼生産量が急増 EB法の発表 (1966) 以来, 超極低炭素鋼種の研究が活発となる</p> <p>日本のステンレス鋼生産, アメリカを抜く (1970)</p>

スや介在物が多く、品質が劣っていた。原料としては、炭素鋼屑、純鉄、LCFeCr を用い、ステンレス鋼屑はほとんど使わなかつた。これが 1920 年から 1940 年にかけての大勢であつた。ステンレス鋼屑に含まれる Cr が溶解中に酸化して高融点スラグを作り、脱炭を妨げ、精錬に支障をきたすからであつた。利用されないステンレス鋼屑は山となつて積まれた。

誘導炉ではステンレス鋼屑のみの溶解も行なわれていたが、比較的炭素の高い鋼種で、生産性も低かつた⁶⁾。また電弧炉でも、少量のステンレス鋼屑を配合している例、あるいはまたステンレス鋼屑やクロム鉍石を積極的に使うラストレス法などの例もその後出ているが、その使用量は少なく、ステンレス鋼屑の蓄積傾向をくつがえすには至らなかつた⁶⁾。さらにまたステンレス鋼は炭素鋼に比べて工程歩留が低く工場内での返り屑も多いうえ、市中でもかなり多くの加工屑が発生するので、1940 年までには大量のステンレス鋼屑が蓄積されていつた。Ni, Cr など高価な元素を含みながら放置され、蓄積されていくステンレス鋼屑の山はまさに未開の宝庫であつた。

2. 鉍石脱炭法

2.1 酸化還元方法

ステンレス鋼屑を使う試みがなかつたわけではない。

1931 年に登録された FEILD の特許⁷⁾は高温脱炭によつて、できるだけ Cr の酸化を防ぐとともに、FeSi によつてスラグ中の酸化クロムを還元回収する、いわゆる酸化還元法を提示している。この還元期の導入によつてステンレス鋼屑の使用範囲はやや広まつたが、溶解中の酸化クロムの生成を防ぐため、鉍石の前装入はできるだけ避け、低炭素鋼種ではステンレス鋼屑の配合量を下げた。それでも溶落 C% が高く脱炭が必要な場合には、1680°C に加熱してから鉍石を投入する⁸⁾、あるいはまた、あらかじめ脱炭した低炭素溶湯に予熱したステンレス鋼屑を還元期に加える⁹⁾などの工夫が行なわれていた。

脱炭と言えば酸素と答えるのが、今日の常識であるが、工業用酸素が電炉に大量に使われるようになったのは 1946 年ごろからで²⁾、その前年 1945 年には鉍石法、酸素法が相半ばしていた。1945 年の Electric Furnace Proceedings にも両者の報告が相拮抗している。鉍石脱炭法でステンレス鋼屑を使う難しさは、Cr の酸化を抑えながら、C を優先酸化させるに必要な高温の維持にある。酸化剤としての鉍石は分解吸熱して鋼浴を冷やすため、時間を延長するとともに、スラグ量を増し、炉の耐火物を傷め、クロム歩留を害し、生産性を低下する。とくに精錬末期に電極や炉床から炭素吸収があつた場合には、鉍石を投入しても温度が回復するまでは脱炭反応が

表2 ステンレス鋼屑の使用（鉍石法）^{9)~11)}

ステンレス鋼屑配合率(%)	会社	C≤0.12鋼		C≤0.07鋼
		American Rolling Mill Atlas Steel Allegheney Ludlum	≥65	55~65
slag成分(%)	Republic	還元前	還元後	
		SiO ₂	CaO	Cr ₂ O ₃
		10.92	8.52	45.80
		30.05	51.74	3.31

表3 ステンレス鋼屑の使用（酸素法）^{19)~21)}

ステンレス鋼屑配合率(%)	会社	C≤0.12鋼		C≤0.07鋼
		Carnegie Illinois Steel	75	85
	United States Steel	80		
クロム歩留(%)	Carnegie Illinois Steel	80~95	85	70
		United States Steel	88.9	79.6

おこらず、ひとたび反応が起こると激烈で、炉の耐火物がひどく傷むと述べられている¹⁰⁾。クロム歩留は鋼中の[Si]によって変わった¹¹⁾。

2.2 ラストレス法

ラストレス法は耐火物の寿命延長とクロム歩留の改善を目的として、クロマイト炉床を採用した酸化還元法で、一時はかなり広く行なわれていた。酸化還元法の特許を出願した FeILD は 1927 年には Canton の 2 t 炉で、1929—1931 年には Lockport の 6 t 炉で、クロマイト炉床の実験を行なった。その目的は高価な LCFeCr を使わずにステンレス鋼屑、HCFeCr、クロム鉍石など安い原料でステンレス鋼を作る方法の開発にあつた¹²⁾。1931 年には Baltimore の Rustless Iron Corp. で実用化され、1933 年には“ラストレス・アイアンの製造法”という特許が登録された¹³⁾。炉床はクロマイト煉瓦(Cr₂O₃ 34.4%, FeO 13.8%) で積み、クロム鉍石を敷きつめるが、寿命としては 400-500 回¹⁴⁾、3 回の部分補修で 28 ヵ月、1800 回¹⁵⁾、クロマイト原単位は 6.0kg/t、クロム歩留 93%¹⁶⁾などの数値が挙げられている。

1940 年以降は通常の鉍石脱炭法でもステンレス鋼屑をかなり配合しており、表 2 のごとく、C≤0.12% 鋼種で 50% 以上、C≤0.07% 鋼種で 30% 程度となつている^{8)~11)}。またクロム歩留は Si の高い鋼種ほど高く、Si≥1.00% で 95-98%、Si≤0.20% で 75-80%、その中間では 85-90% と報告されている^{8)~11)}。しかし使用鋼屑の Cr 量が正確にはわからないので、90% ぐらいという報告もあり、鋼屑のロット別管理も正確には行なわれなかつたようで、上記のクロム歩留の数値も精度の点では疑問がある。しかし、いずれにしても、ステンレス鋼屑の配合によって高価な LCFeCr の使用が減り、コストが下がったことは疑う余地がない。

3. 酸素脱炭法

3.1 酸素脱炭法の誕生

電炉にはじめて酸素が使われたのは 1920 年代であるが、ポンベ詰め酸素は値段も高く十分な流量も得られなかつたので、広く使用されるには至らなかつた。酸素の使用が実験段階を脱し、工業的に利用されるようになったのは 1930 年代の後半で、液体酸素の大きな設備

が各所に作られ、工場が酸素受入設備を持つようになってからのことである。安価な一定流量の酸素が多量に使えるようになったので、改めて実験が行なわれたが、特にステンレス鋼への適用が課題であつた。従来の鉍石脱炭法には種々の欠点があつたからである¹⁷⁾。鉍石は低温で Cr と反応し、活潑な脱炭反応が行なわれる前に多量の Cr が酸化されてしまうこと、多量のスラグが生成し、Cr の回収歩留を下げること、脱炭が遅く、製鋼時間が延長し、耐火物の寿命を低下し、生産性を下げることなどである。

これに反して酸素脱炭法は発熱反応で、急速に高温を得ることができるので、C の優先酸化に好都合であるうえ、スラグの生成量が少ないので、Cr の酸化損失が少ない。したがってステンレス鋼屑を使うには有効な方法であり、しかも生産性の向上、耐火物の寿命延長、さらに品質の向上などのメリットがあつた。酸素製鋼法が普及した 1948 年のある論文には、これらのメリットによるステンレス鋼のコスト低減はすでに確定した“事実”であると述べている¹⁸⁾。1940 年初から急増したステンレス鋼の需要に応ずるため、酸素の使用が急速に普及したのは自然のなりゆきであつた、厄介物のステンレス鋼屑の山は価値ある鉍山となつた。

酸素の使用によってステンレス鋼屑は積極的に利用されるようになったが、表 3 のごとく^{19)~21)}、C≤0.12% 鋼種で 75-85%、C≤0.08% 鋼種でも 50% という高率配合が行なわれたため、多年にわたる蓄積も瞬く間に喰いつぶされ、1950 年には早くもステンレス鋼屑不足の訴えがあり²²⁾、鋼塊と同価格で取引されるケースもあつた⁶⁾。しかし、ともかくも酸素製鋼によってステンレス鋼のコストは低下した。比例費も鉍石法の 21.16 ドルに対して酸素法は 20.04 ドルで、約 1.5 ドル安いという報告がある²³⁾。

しかし 1940 年代の酸素は十分に効果を発揮したとは思われない。40 t 炉で 9 時間 35 分²⁰⁾、72 t 炉で 12 時間 30 分（9 時間-10 時間に短縮の可能性ありと註釈されてはいるが）という製鋼時間がこれを示している。ランスは内径 1/2" の耐火物巻きパイプ^{20)21),23)24)}、酸素の圧力と流量は 40 t 炉では 6kg/cm²、1.84Nm³/min²⁰⁾、72 t 炉では 8kg/cm²、12Nm³/min²¹⁾の数値からわかるように、パラツキは大きいものの、一般に低圧、低流量であ

つた。したがって比較的流量の大きい 72 t 炉でも吹錬時間は 138 分と長い。

Cr を含む溶鉄の脱炭を優先的にこなすには高温が必要であるから、装入物が溶解した後、1680-1760°C に加熱してから²³⁾⁻²⁵⁾、電極を上げて酸素を吹き始める。吹止めは C<0.07% で 1810-1880°C という高温である²³⁾²⁴⁾。このような高温で精錬が行なわれるようになったので、炉床はほとんどマグネシア・スタンプになったが、1950 年代に入っても、Republic²⁶⁾、Armco²⁷⁾、Jessop²⁸⁾などではクロマイト炉床が使われていた。Cr₂O₃ はやや酸化性であるため、クロマイト炉床ではよい還元スラグができないこと、むりに還元スラグを作つて Cr₂O₃ を下げると周囲のクロマイト炉床を傷めること、炉床からの Cr の吸収程度が不規則なことなどの欠点によつて、しだいにマグネシア炉床に変わつていった。

3.2 優先脱炭の理論

Cr を含む溶鉄は、Cr の酸化を抑え C を優先酸化するには、高温酸化の必要なこと、酸素がこの条件を満たすことなどはすでにわかつていたが、“しかし現在までのところ、Cr-C-温度について利用できるデータがなく、業者は経験のみを頼りとして”いた。ステンレス鋼製造における酸素の地位を確立したのは 1948 年に発表された Hilty の論文である²⁹⁾。同研究は“業者の経験に基礎を与える目的で行なわれたもので、本研究の平衡定数およびこれに対する温度の影響は十分正確で作業に適用できるものと思う”ものであつた。彼は実験データを整理して図と実験式 $\log \%Cr/\%C = -15200/T + 9.46$ を提出している。この実験式はその後の研究³⁰⁾によつてしばしば引用される古典的な近似式 $\log \%Cr/\%C = -13800/T + 8.76$ となり、さらに他の研究者によつても種々の考察修正が行なわれているが³¹⁾³²⁾、Cr と C の酸化量が温度によつて変わるという熱力学にもとづいた

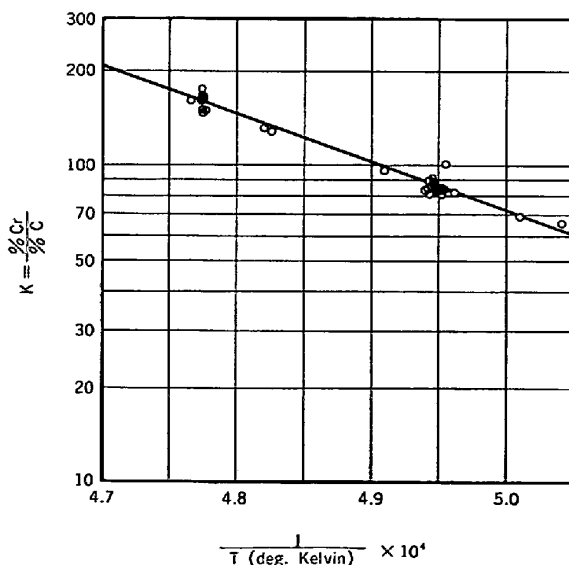


図2 平衡定数と温度との関係³¹⁾

基本的な考え方は変わっていない。彼の実験は 45kg 誘導炉のマグネシア坩堝で溶解したクロム溶鉄に酸素を吹きこんで行なわれたもので、その実験温度範囲は 1711°C から 1826°C におよんでいる。温度の測定方法については特に詳しく記されているが、当時の技術水準から見て特に苦心を要した点であろう。1950 年代の現場では炉内から汲んだ柄杓内の溶鋼を光高温計で測定するという不十分な方法であつたし、²⁰⁾²³⁾、たまたま熱電対による炉内溶鋼温度の測定が行なわれたとしても、1700-1800°C という高温は通常使われていた Pt-Ph-Rh 熱電対の測定範囲外であつた。したがって、当時の現場報告の中には“温度は測定していない”あるいは“不確かだが、Cr/C の値から見て 1760°C ぐらいであろう”と、Hilty の図から逆に温度を推定している記事も見られる。現場作業として熱電対による測温が行なわれたのは 1940 年代のはじめであるが、ステンレス鋼製造にともなう高温の測定が信頼し得るものになつたのは 1960 年代のはじめである⁶⁾³¹⁾。

酸素がとくに威力を発揮したのは C≤0.08% の低炭素鋼種であつたが、C≤0.03% の極低炭素鋼種については、酸化期の [C] レベルを極低値まで下げること、時間の延長と高温にともなう耐火物の溶損、仕上期の炭素吸収などの問題があつた。しかし、極低炭素鋼種にたいする需要は耐食性の向上、安定化鋼種に使われていた元素 Nb の不足などによつて、1950 年に入ると急激に増してきた³³⁾。CRAFT, RASSBACH は C を吹き下げた時の Cr の酸化量、還元回収の条件、炭素吸収と塩基度との関係などを研究している³⁴⁾³⁵⁾。Allegheny ではステンレス鋼屑は普通鋼種に使い、極低炭鋼種はもつぱらパーシメント (低炭素鋼屑, LCFeCr, 電解ニッケル) によつて製造していたこと³⁶⁾、United States Steel では極低炭素鋼の酸末期 C は 0.015% までは下げたいこと、仕上期の炭素吸収を防ぐにはクロマイト炉床が有利なこと³³⁾などの報告がある。また同鋼種の製造に応ずるため、Union Carbide では 1943 年極低炭素フェロクロム (ELCFeCr) の製造研究に着手し、粉末フェロクロムを真空脱炭することによつて³⁷⁾³⁸⁾、1953 年にはシンプレックスの生産を始めている³⁹⁾。わが国においても、この方法を改良した特許によつて⁴⁰⁾⁴¹⁾、日本特殊アロイが生産を行なつたことがあるが、これははるか後のことである⁴²⁾。

3.3 電炉および周辺技術の進歩

1930 年代から 1950 年代にかけてのアメリカではベッセマー法が後退し、電炉法が興りつつあつた⁴³⁾。製鋼設備としては比較的遅れて登場した電炉も種々の改良によつて工業生産設備としての地位を固めていつた。まず改良の第 1 は炉頂装入方式の採用で、炉蓋旋回による最初の電炉はすでに 1926 年 Bethlehem に設置されている。20 年後の 1945 年にも 40 t 炉がドア装入式のままステン

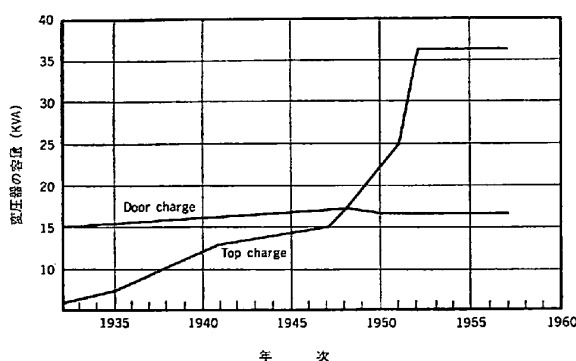


図3 電炉変圧器の最大容量の変遷⁴³⁾

レス鋼を製造していたが²⁰⁾、それもしだいに炉頂装入式に切りかえられていった。改良の第2は炉および変圧器の大容量化で、図3のごとく1950年前後から飛躍的な増大を示している⁴³⁾。これらの改良によって電炉の装入、溶解、脱炭時間は大幅に短縮し、测温、分析など周辺技術の整備ともあいまって、電炉はその地歩を固めた⁴⁴⁾。しかし炉が大型化するにつれ、鋼浴の均質性が問題になってきた。测温にせよ、分析にせよ、それが鋼浴の平均値なのか、代表値なのか、鋼浴内での偏りはどのくらいあるのか。合金添加量の多い電炉ではとくにこの点が問題であった。この要求に答えたのが改良の第3スターラーであった。ASEAの開発による電磁誘導攪拌装置がはじめて設置されたのは1952年のAvestaで、その後、主としてステンレス鋼の製造を対象としてかなりの普及をみた⁴⁵⁾。

3.4 酸素脱炭法の発展

酸素吹きの特長は発熱反応によって溶鉄を早く高温に加熱し、Crの酸化を防ぎながら急速に脱炭して、耐火物の溶損を減少させる点にあるから、酸素流量をできるだけ増し、高温急速脱炭の効果を最大限に発揮しようと考えるのは当然であった。HEALY, HILTYは温度、脱炭、メタルの酸化量などに対する酸素流量の影響について実験考察を行ない、当時の酸素流量は大幅に増しても差支えないこと、流量の増加によって急速に高温が得られ、脱炭が先行し、メタルの酸化量も減るので、時間の短縮、歩留の向上、酸素原単位の低下などの効果のあることを示した⁴⁶⁾⁴⁷⁾。これらの理論的説明を背景として、酸素流量はしだいに増加し、“ステンレス鋼の場合、大きい酸素流量はむだと考える者もいるが、それは誤りであつて、1950年当時のあるメーカーは60tの吹錬に425Nm³/hの流量で、1³/₄-2時間をかけていたが、今日では3400Nm³/hの流量で、100tを24分で吹錬してしまう。電力を切つて長い吹錬を行なうと、炉の熱損失のためCrの損失も増し、生産能率も落ちる”という1970年代の見解につながつてゆく⁵⁾。また酸素流量の増加によって高温が早く得られるので、酸素の吹込開始時期も早まつた。初期には原材料が溶解し、1680-1760

°Cに加熱してから酸素の吹きこみを始めていたが、後には溶解と同時に、さらに進んで半熔融時期から酸素を吹きこむことによつて時間の短縮が計られた⁴⁸⁾⁴⁹⁾。

酸素流量の増加によつて脱炭速度が早くなつたので、終点C%のコントロールが問題となつたが、酸素の吹込量、吹込時間、鋼浴から出るフレームの量、色などによつて、かなり正確に捕えることができた⁵⁰⁾⁵¹⁾。

酸素流量の増加は電炉設備の発達、周辺技術の開発とあいまって、装入、溶解、脱炭時間を著しく短縮した。次の攻撃目標は還元、仕上期の短縮であつた。“酸素の脱炭にとまらぬ酸化クロムは還元回収するが、これには1-2時間を要し、全製鋼時間のかなりの部分を占める。この非生産時間をどうするか”という問題の提起となる⁵²⁾。炉の大型化につれ、還元末期におけるスラグの酸化クロムが増大し、平衡値よりのずれが大きくなつた⁵³⁾。そこで鋼浴の均質化、還元反応促進のため、一方では還元剤の種類、粒度、スラグ塩基度の検討⁵⁴⁾⁵⁷⁾、他方では鋼浴攪拌の手段として、人力、装入機の利用⁵⁸⁾、不活性ガスのAr⁵⁹⁾、N₂⁶⁰⁾の使用、リレードリングなどの検討が行なわれた。還元剤投入後、鍋にまずスラグを流出し、その上に溶鋼を注入するリレードリング方式は、局部的な攪拌におちいりがちな他の攪拌方式に比べ、有効な方法と評価された⁵³⁾⁶¹⁾⁶²⁾。またこれらの方法と並んで、前記スターラーの効果も確認され⁶³⁾⁶⁵⁾、1967年には設置基数が100をこえている⁴⁵⁾。

ステンレス鋼の生産は急増したが、ステンレス鋼屑の山も尽き、他の安い原料を考える必要がおこつてきた。経済性と不純元素を抑える目的で、Sus430ではステンレス鋼屑の一部をHCFeCrに変えている例もあり⁶⁶⁾、しだいに原料としてのHCFeCrの重みが増してきた。

4. 転炉製鋼法

酸素は炭素鋼の分野ではさらに大きな役割を果たしていた。当初は電炉と並んで、平炉の助燃、脱炭に使われていたが、1952年酸素上吹きによる酸素転炉が実用化されると、爆発的な勢いで全世界を席捲し、平炉は約1世紀にわたつて維持した首位の座を明け渡して衰退し、いまや転炉、電炉の2極化が進行しつつあつた。ステンレス鋼の分野でも1940年代から1950年代にかけて、酸素の使用によつて蓄積していたステンレス鋼屑の山を使いつくし、1960年代にはステンレス鋼屑にかわる安い原料としてHCFeCrを使いこなすという課題をかかえていた。ステンレス鋼屑より脱炭必要量の多いこの原料の処理に対して、脱炭速度の大きい酸素転炉の利用が考えられたとしても、なんの不思議もない。またこの新しい生産手段の可能性を熱心に試験探索し、製造鋼種の拡大に努めていた酸素転炉の側からも、ステンレス鋼製造の可能性に対して挑戦が行なわれた。

この試みは二つに大別することができる。その一つは

表 4 酸素転炉法の例⁽⁶⁸⁾⁽⁷⁰⁾⁽⁷¹⁾

会 社			Jones and Laughlin		Allegheny Ludlum
炉 容 (t)			73	5	50
溶 鉄	C	%	4.24	4.70	4.15
	Cr	%	1.21*	17.85	15.62
	Si	%	—	0.36	0.66
吹 止 め	C	%	0.06	0.06	0.045
	Cr	%	8.71	13.02***	8.70
	温度	°C	17.30	—	—
	CaO/SiO ₂		1.32	—	1.12
成 品	C	%	0.08	—	0.05
	Cr	%	15.64	18.93	17.03

* 冷材として SUS430 鋼屑, HCFeCr を使用

** 還元剤 SiCr のほかに, SUS430 鋼屑, LCFeCr 添加

*** 還元剤 FeSi, SiCr のほかに, LCFeCr 添加

**** 還元剤 SiCr のほかに, LCFeCr 添加

高炉溶鉄を脱炭脱炭した後、フェロクロムを加える方法であり、他の一つはクロムを含む溶鉄を脱炭する方法であった。第一の方法はさらに二つに分かれ、Cの低い溶湯に LCFeCr を添加溶解する方法と、HCFeCr を添加溶解、脱炭する方法とである。前者にはドナヴィツの特許があるが⁽⁶⁷⁾、高価な LCFeCr を使うので、意義が小さい。後者は HCFeCr を溶解脱炭した後、スラグの酸化クロムを FeSi, SiCr などで還元する方法である⁽⁶⁸⁾⁽⁶⁹⁾。

Jones and Laughlin は大型炉での吹錬に先立ち、実験室の小型炉でクロム溶鉄の上吹きを行った。それによれば、(1) クロム源の投入時期のいかににかかわらず、スラグ中の (Cr) はすぐ 10-14% になり、C1.0% 以上ではあまり増さないこと、(2) 吹錬初期の低温で酸化された Cr は中期の脱炭過程で還元されること、および (3) C0.30% までは脱炭反応の律速因子は酸素の供給速度であることなどを確認している⁽⁶⁸⁾。この結果にもとづき 73 t 炉でも実験を行なっている。製鋼用鉄に冷材として炭素鋼屑, SUS430 屑を加えて吹錬を始め、12分と 15 分に HCFeCr を投入しているが、クロム分の約 30% は吹錬後に SUS430 屑, LCFeCr, SiCr の形で補っているし、転炉の揺動による混合攪拌の程度では、スラグの酸化クロムを還元回収するには不十分であると結論している。(表 4 参照) 次の 5 t 炉の実験ではキューボラで溶解したクロム溶鉄を酸素吹錬し、リレードル法によつて、Cr の還元回収を計っている⁽⁷⁰⁾。表 4 の 5 t 炉はその一例で、LAM 法と名付けられたこの方法は溶湯溶滓を取鍋に移すさい、炉から流出する溶滓流に FeSi, SiCr を加え、落下による取鍋内の混合攪拌作用によつて、Cr の還元回収の改善を計っている。また表 4 の 50 t 炉のデータは、同じくキューボラで溶製したクロム溶鉄を酸素吹錬し、リレードル法によつて Cr の還元回収を行なっている Allegheny の例で、現在も引きつづき行なわれているものである⁽⁷¹⁾。良好な混合攪拌を

表 5 高炉によるクロム鉄の製造^{(74)~(75)}

			西 独	Crucible Steel
湯 溜 径	mm		1 650	5 490
風 温	°C		600	630
風 量	Nm ³ /hr		7 800	51 000
日 産	t/d		26	270
コークス比	kg/t		2 100	1 530
炉 頂 温 度	°C		300~500	430
鉄	C	%	4.34	5.2
	Cr	%	13.76	14.9
	Si	%	2.63	2.7
高 滓	SiO ₂	%	34.00	30~33
	Al ₂ O ₃	%	8.60	19~21
	CaO	%	31.38	35~37
	MgO	%	16.58	9~10
	Cr ₂ O ₃	%	0.56	<0.10

行なうため、浸漬可能なノズルを使うという特許もあり⁽⁷²⁾。さらにまた上吹きランスのほかに溶鋼攪拌用の浸漬ランスを併用するという特許もある⁽⁷³⁾。しかしこれらの努力にもかかわらず、転炉のみでステンレス鋼を製造するという試みは成功したとは言いがたい。

他方、安い原料という点で、HCFeCr よりさらに一步を進めてクロム鉱石を高炉原料に加え、ステンレス鋼用のクロム溶鉄を高炉で製造する研究も行なわれている。古くは第 2 次大戦中にドイツの小型高炉で 40%Cr までのクロム鉄が製造されたことがあり⁽⁷⁴⁾、近くは 1962-63 年にアメリカの Crucible で試験が行なわれている。クロム鉄の溶製には高温が必要なこと、クロム粉鉄のため風量が減り炉頂温度が上がること、融点の高いクロム鉄は取扱いに注意を要することなどを確認し、冷却設備の増強、風量増加のための羽口、ボッシュの形状変更、型鉄製造設備の改良などを行なつて、前後 3 回の実験を行なっている。表 5 は同社の第 3 回目の試験結果と西独の例である。同社はクロム溶鉄の上吹き試験を行ない、ステンレス鋼製造のため、クロム溶鉄貯溜用の 180 t 誘導炉、吹錬用の 80 t 転炉、100 t の DH 脱ガス装置を設置する計画であると 1967 年の論文に記している⁽⁷⁵⁾、実現したという話は聞いていない。

5. 真空脱ガス

5-1 取鍋攪拌

酸素製鋼法は安い原料を利用し、生産能率を上げることによつて、コスト切り下げに成功したが、品質の向上にも役立つ。大気中の湿分と強い関係にある溶落時の [H] は酸素吹錬によつて低下し、その低下量は酸素の

吹込量に比例すること⁷⁶⁾、したがって溶落時の [C], [Cr] を高めて、酸素の吹込量を増すほど酸末期の [H] は低下し⁷⁷⁾、その含有量は鋼中の [O] に逆比例すること⁷⁸⁾などが確認されている。また N_2 は溶鉄への溶解度が大きく、溶鉄が大気に触れると容易に吸収されるので、溶落時の [N] は原配合量よりも増すが⁷⁹⁾、これも酸素の吹錬によつて低下し、その低下量は脱炭速度の早いほど大きいことが確認されている⁸⁰⁾。しかし酸末期に低下した [H], [N] も還元期以降に増加する。[H] は還元剤、石灰などの湿合として持ちこまれるので、(1) 添加剤は十分加熱乾燥すべきこと⁷⁸⁾、(2) 吸湿しやすい石灰を石灰石に変えれば吸蔵量が減ること⁷⁷⁾、(3) その吸蔵量は還元時間の長いほど、鋼中 [Si] の高いほど大きいこと⁷⁹⁾などが知られている。また [N] については還元仕上期中の増減はあまりないが、出鋼中に大気との接触によつて増加し⁷⁹⁾、出鋼時間が長引くほど吸蔵量が多くなることも確認されている⁸¹⁾。したがって酸素吹錬によつて酸末期の [H], [N] を下げておくことも必要であるが、出鋼後の [H], [N] を下げることも、また必要であった。

この脱窒、脱水素の手段として、まず利用されたのは取鍋での Ar 攪拌であつた。取鍋の底に設置した多孔質の耐火物ポーラスプラグから Ar, N_2 などを吹きこんで、溶鋼の攪拌混合を計る技術は、フランスの IRSID と Air Liquid の共同研究によつて開発されたもので⁸²⁾、1950 年頃に紹介が行なわれている^{82)~86)}。ステンレス鋼においても、脱硫⁸⁷⁾、脱炭⁸⁸⁾、脱酸⁸⁹⁾、脱窒⁸⁸⁾、脱水素⁹⁰⁾のほか、合金歩留の向上、連続鑄造や圧力鑄造に先立ち、溶鋼の組成や温度を均一化するための手段として使われ^{90)~92)}、成品の介在物の減少、清浄度の向上にも役立った。

5.2 真空脱ガス

ポーラスプラグによる Ar 攪拌に少し遅れて、1952 年には Bochumer Verein で流滴脱ガス法が実用化されたが、真空を利用するこの脱ガス法は水素の除去による大型鍛造材の白点防止を第一目的としていた。ついで、1956 年には Dortmund Hörder の真空吸上法が、1957 年には Rheinstahl-Heraeus の循環脱ガス法が実用に供せられたが、これらはむしろ酸素の除去によつて軸受鋼をはじめとする各種鋼の介在物低減を目的としていた⁹³⁾。ステンレス鋼の分野においても、1960 年代の前半には、取鍋の Ar 攪拌と並んで、真空脱ガスの効果が論じられたが、“ステンレス鋼の真空脱ガスは品質的にも経済的にもメリットがないというのが、記録には留められていないが、大方の見解であり、その中には極低炭素ステンレス鋼製造の失敗も含まれていた”という姿勢であつた⁹⁴⁾。

しかし 1960 年代の後半には、Atlas⁹⁵⁾、J and L⁹⁶⁾、Carpenter⁹⁴⁾ など、ステンレス鋼に真空脱ガス設備をと

り入れた会社が増しており、“その原因の一つは、ステンレス鋼の製造が温度損失の少ない大型炉で行なわれるようになったためである”と述べられており⁹³⁾、製造単位の小さかつたステンレス鋼では温度損失が大きく、とくに流滴脱ガス法では処理が難しかつたようである。上記の各社も DH を採用している。

鋼中の [H] は出鋼前の 5-6ppm (夏期は 2-4ppm 増加) から真空処理によつて 1-3ppm に下がり^{95)~98)}、鋼塊のピンホール、ふくれが防止され⁹⁵⁾、手入ロスが減少した⁹⁵⁾⁹⁶⁾。また Carpenter では脱ガスに向ける溶鋼の [O] レベルを予め調整することによつて、真空処理中に脱炭をも行なわせ、極低炭素鋼種の製造に役立てていた。しかし脱炭量は少なく、処理前の 0.035-0.080% を処理後の 0.013-0.024% に落とす程度であつた⁹⁴⁾。そのほか、真空処理中の温度低下を補償するため加熱装置をつけ、反応促進のため溶鋼攪拌用のポーラスプラグを併用した Finkl 法は、(1) 0.20% 程度の脱炭であれば、ミルスケールによつて約 10 分間で行なえること、(2) 温度低下は電弧加熱で補償できること、また(3) スケールの代わりに酸素ガスも使えるなどを指摘している⁹⁹⁾。また処理時間の長い場合には、従来のストッパーノズルの代わりにスライディング方式の採用すべきことを述べている⁹⁹⁾。

5.3 真空脱炭の実施

未脱酸の溶鋼を真空処理すれば脱炭できることがわかり、真空脱ガスは極低炭素鋼種の製造に利用されるようになったが、さらに脱炭量を増して電炉の負担軽減を計るとともに安価な高炭素原料を増す方法が検討された。当初は溶鋼中の [O] を利用して脱炭を行なわせており¹⁰⁰⁾¹⁰¹⁾、必要とあれば、少量の酸化剤を補充添加して脱炭を促進させることも可能であるという指摘にとどまっていた。1964 年に出願された Crucible の特許には、脱炭量を増すために真空処理前の溶鋼に酸素を吹きこんで、溶鋼の [O] を増す方法が提示されており¹⁰²⁾、1968 年出願の新日鉄の特許には、出鋼流に酸素ガスや鉍石のような酸素源を加え、真空処理での脱炭量を増すことが提案されている¹⁰³⁾。同年出願の新日鉄の別の特許では、さらに一歩進めて、真空処理中に真空槽に鉍石、焼結鉍などの酸素源を加えて脱炭量の増加が意図されている^{104)~106)}。しかし鉍石添加による脱炭は吸熱反応で温度降下がはなはだしく、処理前の溶湯温度を上げて、0.20% の脱炭が限度と考えられた¹⁰⁷⁾。

1957 年の上吹転炉設置、1966 年の取鍋脱ガス装置設置以来、熱風キューポラ銑を使つてステンレス鋼の製造を進めてきた Witten は、転炉での酸化還元法、真空処理による脱炭、真空処理中の鉍石添加法を経て、真空処理中の溶鋼に酸素を上吹きして脱炭を行なわせる“VOD 法”に到達した^{107)~110)}。少し遅れて Rheinstahl も RH を使つて、真空槽内へのスケールの添加、真空処理中に

真空槽外の取鍋への酸素の吹きこみ、真空槽内の溶鋼への酸素の上吹きなどの実験を行ない、酸素ガスの優位性を確認している¹¹¹⁾。またわが国においても新日鉄がほぼ同様の経過を辿って^{112)~115)}、真空槽内に酸素ガスを吹きこんで脱炭を行なわせる RH-OB 法を開発し、1970 年に一連の特許を出願している^{116)~119)}。さらにまた VDM でも Junkers と共同研究の末、真空誘導炉を用い、事前酸素吹き込み法を経て¹²⁰⁾、真空処理中の酸素吹き法に到達している¹²¹⁾。1940 年代から 1950 年代にかけて電炉製鋼法から鉍石を追い落とす酸素ガスが、いままた真空脱炭法でも先行した鉍石から主役の座を奪ったのである。歴史はくり返されるというが、真空脱炭法ではなぜ最初から酸素ガスを使わなかつたかという疑問が湧いてくるが、当時の文献にその理由を明確に記載したものは見当たらない。

6. 真空酸素脱炭法

6.1 VOD 法の誕生

クロムを含む鉄または溶鉄に酸化剤を加えて真空中で脱炭すれば、クロムのさほどの酸化損失なしに脱炭できるという考え方そのものは、とくに目新しいものではない。古くは 1939 年 Wacker の出願したドイツ特許に¹²²⁾、 HCFeCr を誘導炉で溶解して大気中で酸素吹錬を行えば、 $\text{C}1.5\%$ までさほどの酸化損失なしに脱炭できるが、それ以上の脱炭は工業的に不経済であること、 $\text{C}0.45\%$ 以下では生成した酸化物が溶湯の表面を覆い、酸素が十分に反応しないこと、しかし減圧下で酸素吹錬を行えば、外部加熱なしに $\text{C}0.06\%$ まで脱炭できると述べており、着想としては明らかに真空脱炭法に到達している。しかしこの着想が工業的に結実するまでには、大型真空ポンプ、真空処理設備、溶鋼攪拌手段、耐火物、酸素コスト、測定調節機器など実現手段の開発を待たねばならなかつたし、また脱炭反応の詳しい解析も必要であつた。しかし溶湯に比べて取扱いのやさしい固体 HCFeCr の真空脱炭は、前述のごとく一足早く 1953 年には工業生産化され、商品シンプレックスとして登場している。

減圧下におけるクロム溶鉄の脱炭については、すでに 1955 年 CHIPMAN が脱炭生成ガス CO の分圧 p_{CO} を考慮した平衡実験式を示し、分圧 p_{CO} の低下によって、優先脱炭の可能性を示唆している¹²³⁾。その後、クロム溶鉄の脱炭について数多くの実験考察が行なわれた結果、脱炭反応は 3 期に分かれ、第 1 期の脱炭速度は酸素の供給速度と有効反応面積に律速され、第 2 期の脱炭速度は $[\text{C}]$ 濃度に比例し、その勾配は反応面積、境界層の厚さなどの影響を受け、第 3 期の脱炭速度は $[\text{C}]$ 濃度と CO 濃度の積に比例すると説明されている^{124)~127)}。脱炭促進のためには、少なくとも第 1 期末の C 約 0.10% 以下では溶鋼の攪拌が必要であり、第 2 期末の C 約 0.05

%以下では真空処理と溶鋼の攪拌が必要となる。大気中ではかなりの高温精錬を行なつても、 $\text{C}0.10\%$ ではすでにかなりの Cr が酸化されているから、クロム歩留の点からは、できるだけ高い $[\text{C}]$ で真空処理に移すほうが有利であるが、真空処理の費用、作業性などの点からみて、 $\text{C}0.50\%$ 以上の必要はなく、 0.30% でもよいと考えられている¹⁰⁷⁾。

6.2 VOD 法の発展

真空処理の方法、溶鋼攪拌の方法によつて、種々の真空酸素脱炭法が行なわれている。図 4 は後述の稀釈ガス脱炭法をも含めた種々の減圧脱炭法の説明図である。VOD 法はポーラスプラグによる Ar 攪拌を、ASEA-SKF 法は誘導攪拌を、RH-OB 法は Ar による溶鋼の循環攪拌を、AOD 法、CLU 法は底吹きによるガス攪拌を行なっている。また酸素の添加は、VOD 法では上吹ランス、ASEA-SKF 法では浸漬ランス¹²⁸⁾、ASEA-SKF 法の一変形である AVR 法では特殊浸漬ランスが用いられている¹²⁹⁾¹³⁰⁾。RH-OB 法では上昇管に設けた浸漬ノズルで泡立つ溶鋼内に酸素を吹きこむ方法が効果的と述べられている¹¹⁹⁾。

従来の大気溶解法では脱炭と同時に相当量の金属クロムが酸化クロムとなり、これを高価な FeSi などで金属クロムに還元していた。原料であるクロム鉍石より考えれば、還元-酸化-還元と工程をくり返していたことになる。真空脱炭法の採用により、このむだな労力のかなりの部分が軽減されたわけである。

電炉の投入電力は溶解期がもつと大きい。したがつて大容量変圧器の能力を活用するには、電炉は溶解に専念し、酸化還元工程は電炉から切り離れたほうがよい。日新では設備の完全利用を目的として、40 t 電炉 4 基は溶解に専念させ、電炉で溶解した $\text{C}2.5\text{--}3.5\%$ のクロム溶鉄は予備脱炭することなく、脱炭速度の大きい酸素転炉に移し、 Cr 酸化の少ない $\text{C}0.30\text{--}0.50\%$ まで高温で脱炭したのち、真空処理炉で目標 $\text{C}\%$ まで脱炭する。いわゆる“LD-VAC”方式がこれである¹³¹⁾¹³²⁾。なお転炉のような中間脱炭設備を置くほどの生産を行なっていない工場では、1 基または 2 基の電炉で溶解し予備脱炭したクロム溶鉄を真空処理炉に受ける“Elo-VAC”方式を採用している^{133)~139)}。また真空処理中の温度降下を補償するため加熱設備を備え¹⁴⁰⁾、浸漬ノズルと誘導攪拌で真空脱炭処理を行なう ASEA-SKF 方式もある¹⁴¹⁾。Allegheny の AVR 方式はこれに属し、特殊な浸漬ノズルを使つている¹²⁹⁾。

7. 稀釈ガス脱炭法

7.1 AOD 法の誕生

フェロクロムの大手メーカーであつた Union Carbide Corp. は固体および溶融状態のクロム鉄の脱炭について広汎な研究を行ない、HULTY らのすぐれた研究のほか、

図4 ステンレス鋼精錬法の歩み

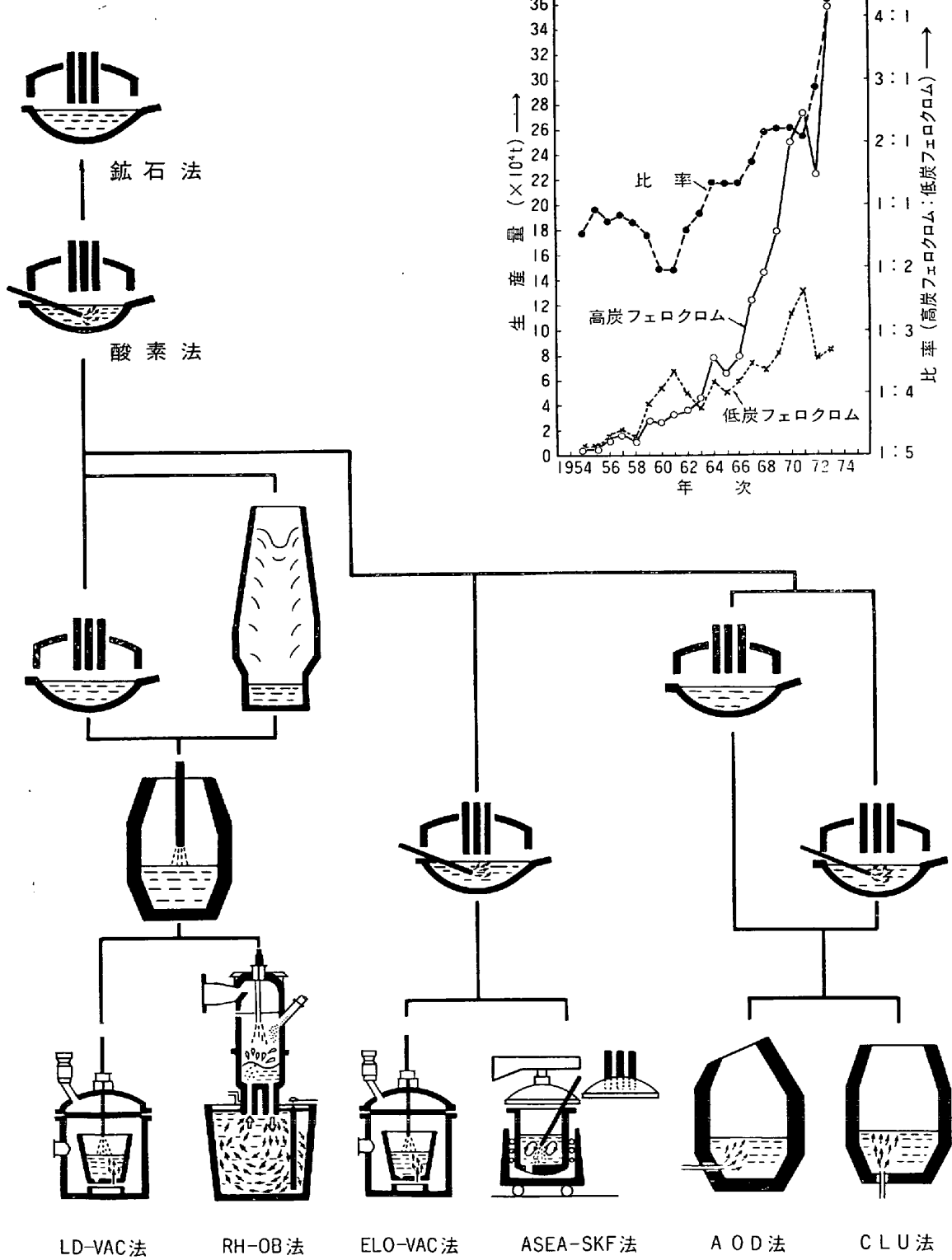
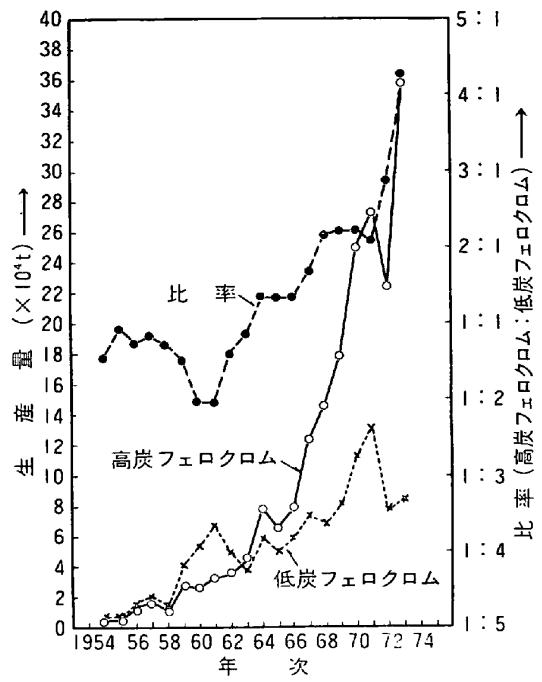


図5 FeCr 生産量の推移 (日本)



数多くの特許を取得している、AOD 法の基本特許と考えられる1956年出願の KRIVSKY の特許は¹⁴²⁾、“普通の酸素吹込みによつて炭素を除去するのに……温度を上昇できる範囲にも限度があり”また“高度の脱炭を達成する別の手段は真空融解(筆者註:真空処理ではない)であるが、この附加的出費は公知である”から、“比較的簡単でかつ経済的に可能な低炭素クロム鋼の製造方法”として、酸素-アルゴン混合ガスによつて、発生するCOの分圧を下げて脱炭する方法が提示されている。チームリーダーであつた KRIVSKY がこの着想をいただいたのは1954年で、1956年¹⁴²⁾、1960年¹⁴³⁾に特許を出願しているが、当初この考え方は受け入れられなかつた。JOSLYN がこの考えに興味をいだき、1967年パイロットプラントでの予備試験に成功し、翌年4月に18t炉で工業生産を開始するまで、10年以上の日時を要している¹⁴⁴⁾。この遅れの理由は明確にされていないが、伝聞によれば、この方法が工業化されて、高価な LCFEcr の需要が減り、安価な HCFEcr の需要が増えるようになれば、売上げの低下を招くという同社合金部門の思惑から、同法の実現には熱意がなかつたのだということである。ところが、同社の酸素、アルゴンなどを扱っているガス部門が Ar の用途開発の一環として取り上げて成功させたという説がある。おもしろい説であるが、技術的な面から見ると、Ar-O₂ の吹込方法に苦慮したのではないかと思われる。同じく同社から1960年に出願された Kenmore の特許には¹⁴⁵⁾、酸素はランスにより、Ar はポーラスプラグによつて吹きこんでいる。p_{CO} の低下、溶鋼の攪拌という必要条件から考えると、Ar-O₂ ガスをランスによつて上吹きまたは吹きこみを行なうだけでは十分とは言いがたく、底吹きが必要となってくる。しかし普通鋼の分野では、底吹転炉が CO₂、H₂O などの冷却ガスで酸素を薄めながらも羽口の溶損に悩んで酸素濃度が上げられず、ついに上吹転炉の出現となつた経緯がある。このような状況の中で、LWS、OBM 法などが羽口を二重構造とし、冷却ガスを使つて酸素底吹転炉に成功するまで10年余の歳月を要したごとく、AOD 法も Ar-O₂ の吹きこみ方法の実現に10年余の歳月を要したとも考えられる。浴底羽口、冶金用羽口の特許が同社から出願されたのは1965年のことである¹⁴⁶⁾¹⁴⁷⁾。AOD 法の工業化に成功した同社は上記諸特許および HILTY、CHIPMAN らの研究を基礎として酸素混合比率を規定した Griffing の特許¹⁴⁸⁾などを総合して、詳細な吹錬手順を確立した¹⁴⁹⁾。

7.2 AOD 法の発展

Joslyn の AOD 炉は電炉で溶解した C0.58%、Cr18.0% の溶湯を C0.04%、Cr16.5% に脱炭したのち¹⁵⁰⁾、酸化したクロムの約半量を FeSi によつて還元回収し、96-97% というクロム歩留を得ている¹⁵¹⁾。また電炉の生産性が向上するほか品質もすぐれていた¹⁵²⁾、1969年

7月に間歇操業から連続操業に入つた¹⁵³⁾。この好成绩に刺激されて、AOD 炉の建設があいついたが、Ar の価格が比較的高いことと羽口周囲の溶損が問題であつた。

AOD 炉の吹錬は通常3段階に分かれ、O₂:Ar 比は C の高い第1期の3:1から、第2期の2:1、C の低い第3期の1:2と下げてゆくが¹⁵⁴⁾-¹⁵⁶⁾、クロムロス低下のため第1期を1.5:1に¹⁵³⁾、第3期を1:3にしている工場もある¹⁵⁶⁾¹⁵⁷⁾。AOD 法の成品は電炉成品より[N]が低いので、多少増してもよい鋼種、さらに合金元素として[N]を含む鋼種では積極的に増す必要があることから¹⁵⁸⁾、高価な Ar を N₂ で代替する工場が現われ、その代替率は20-40%とも、20-50%とも言われ¹⁵⁹⁾¹⁶⁰⁾、1.5-3.0% ドル/t の節約となるという¹⁶¹⁾。N₂ 使用の特許¹⁶²⁾を出願している Joslyn では O₂18.7 Nm³/t、Ar14.7 Nm³/t、N₂6.3 Nm³/t という実績があり¹⁴²⁾、また Terni では O₂19 Nm³/t、Ar12 Nm³/t、N₂7 Nm³/t という報告がある¹⁶³⁾。また最近 UCC 社から最終段階で CO₂ を使う特許も出願されている¹⁶⁴⁾。

耐火物としても、はじめマグネシア煉瓦¹⁵⁰⁾、マグクロ煉瓦¹⁵⁵⁾が使われたが、最近では高温焼成のマグクロ煉瓦がよい成績をあげている¹⁵³⁾¹⁵⁵⁾¹⁵⁶⁾¹⁶⁵⁾。また煉瓦の侵蝕機構の研究¹⁶⁶⁾¹⁶⁷⁾、ゾーンライニングの採用¹⁶⁰⁾¹⁶⁵⁾、操業因子の改善などによつて、20-30回の寿命も60-70回となり、100回以上という記録も出るようになった¹⁶⁵⁾。

鋼中のガスは真空脱炭法と同じく低い値を示し、従来の電炉鋼に比べ、[H]は4-7ppmから2-5ppmに、[N]は200-400ppmから140-200ppmに、[O]は45-110ppmから40-80ppmに下がつたという報告がある¹⁶⁸⁾-¹⁷⁰⁾。また脱硫剤を加えて Ar 攪拌を行なえば脱硫も容易である。

AOD 法は真空脱炭法に比べて投資額が少なく、C の高い溶湯も処理することができ、クロムの総合歩留もやや高く、作業も容易でコンピューターコントロールもすでに実施されているなど、すぐれた点が多いので、近年急速に普及している。ただ2、3の問題点をあげれば、LA-VAC ほどCの高い溶湯は処理が困難なこと、AOD 炉1基では時間的に電炉基以上の溶湯は受けがたいことなどである。

7.3 CLU 法

AOD 法の成功に刺激されて、類似の構造と機能を持つ底吹酸素転炉がステンレス鋼の製造に乗り出してきたことは当然のことといえよう。LWS 法の Creusot-Loire は IRSID の試験炉を使つて Uddeholm と共同研究を行ない、CLU 法を開発した。1973年には Uddeholm の Degerfors に70t炉を、1975年には、Creusot-Loire が Decazeville に15t炉を設置して、ステンレス鋼の製造を開始している¹⁷²⁾¹⁷³⁾。同法の特許によれば¹⁷⁴⁾、冷却兼稀釈用のガスとして水蒸気を使う。水蒸気は溶鉄と接触して、H₂とO₂とに分解し、H₂は稀釈ガスとして、O₂

は酸素源として利用するもので、Ar より安価であり、かつ冷却効果も大きいので、AOD 法に比べて、ガス費用の低減、耐火物の寿命延長、高炭素高ケイ素溶鉄の処理が容易などの利点がある^{175)~177)}。また冷却剤としては水蒸気のほかに燃料油、アンモニア、不活性ガスの使用も考慮されている。この方法の欠点は吹錬中の水素吸収で、最終段階の Ar 吹きで除去できるというが、[H]の報告値はやや高目である。

また OBM 法、Q-BOP 法もステンレス鋼への適用が考えられ、Maxhütte¹⁷⁸⁾、US Steel¹⁷⁹⁾ から特許が出願されている。さらにまた新日鉄からは、水蒸気よりも冷却効果の大きい水を使用するという特許も出願されている¹⁸⁰⁾。

8. おわりに

ステンレス鋼精錬法の歩みを駈足で辿ってきたが、このほかにも真空誘導溶解、真空アーク再溶解、電子ビーム溶解、プラズマ溶解、ESR 溶解など、特色のある精錬法が行なわれている。主要精錬法の歩みを辿ることを主題としたので、これらの精錬法には触れていないが、それぞれの特色によつて、その主要度を増してゆくものと思われる。

ステンレス鋼精錬法の歩みには、いくつかの主題が見られる。第1主題はより安い原料の利用である。初期においては高価な LCFEcr に代つてステンレス鋼屑を利用し、ステンレス鋼屑の蓄積が尽きると、HCFEcr を利用した。この主題の技術は脱炭で、炭素鋼とほぼ同じ歴史的経過を辿つたが、Cr の存在によつて問題は複雑困難になつている。図5は脱炭努力のあとで、ほぼ1:1を維持していた HCFEcr : LCFEcr の比は、酸素の活用によつて2:1に上昇し、さらに減圧脱炭法によつて3:1から4:1に急上昇している¹⁸¹⁾¹⁸²⁾。1973年のCr源は、日本では HC75%、LC15%、SiCr 8%、西欧でも64%がHCである¹⁸³⁾。この傾向は今後も続き¹⁸⁴⁾、1980年には7.4:1になるという推定もある¹⁸⁵⁾。

第2主題は耐食性向上のための低炭素鋼の製造であつたが、EB26-1の発明以来、超極低炭素鋼種の精錬法が主要なテーマとなつている。第3主題は品質の向上で、この面では脱ガスと並んで一般冶金技術が大きな役割を果たした。第4の主題は大量生産で、溶解、脱炭、還元、調整、造塊など各工程を分離、統合するシステム技術の問題である。最後の主題は資源である。自由世界のクロム資源は南ア、ローデシアに集中しており¹⁸⁶⁾¹⁸⁷⁾、わが国もこれらの鉍石の輸入に依存しているので¹⁸⁸⁾¹⁸⁹⁾、今後の世界状況のいかんによつては予断を許さない形勢にある。

文 献

1) H. KRAINER: Stahl u. Eisen, (1962), p. 1527

- 2) R. B. SHAW: EFP, (1955), p. 166
- 3) 藤田: ステンレス, (1974) 11, p. 16
- 4) S. ARNOLD: EFP, (1956), p. 20
- 5) H. P. RASSBACH: Blast Furn. Steel Pl., (1970) 6, p. 389
- 6) A. K. BLOUGH: EFP, (1967), p. 8
- 7) USP No. 1,812,941
- 8) A. C. TEXTER: EFP, (1945), p. 131
- 9) C. R. FONDERSMITH: EFP, (1945), p. 130
- 10) W. M. FARNSWORTH: EFP, (1945), p. 139
- 11) W. M. PATTERSON: EFP, (1945), p. 135
- 12) A. L. FEILD: EFP, (1951), p. 85
- 13) USP No. 1,925,182
- 14) J. J. GREEN: EFP, (1951), p. 93
- 15) J. E. HARROD: EFP, (1951), p. 91
- 16) A. L. FEILD: EFP, (1945), p. 133
- 17) J. E. HARROD: EFP, (1948), p. 123
- 18) A. C. OGAN: EFP, (1948), p. 127
- 19) J. H. EISMAN: EFP, (1945), p. 140
- 20) E. J. CHELIUS: EFP, (1945), p. 125
- 21) J. H. EISMAN: EFP, (1946), p. 123
- 22) A. C. OGAN: EFP, (1950), p. 120
- 23) R. J. WILCOX: EFP, (1948), p. 170
- 24) C. J. JERNSTROM: EFP, (1949), p. 252
- 25) W. T. BRYAN: EFP, (1949), p. 256
- 26) J. H. KENNEDY: EFP, (1951), p. 113
- 27) L. F. WITZENHORN: EFP, (1955), p. 192
- 28) B. H. BROWN: EFP, (1955), p. 194
- 29) D. C. HILTY: EFP, (1948), p. 140
- 30) D. C. HILTY, et al.: JISI, (1955) 6, p. 116
- 31) 住金, 特鋼資 13-10 (1960)
- 32) 住金, 特鋼資 43-10-共 16 (1971)
- 33) J. E. HARROD: EFP, (1951), p. 104
- 34) W. CRAFT and H. P. RASSBACH: EFP, (1951), p. 95
- 35) W. CRAFT and H. P. RASSBACH: J. Metals, (1953) 5, p. 649
- 36) R. B. SHAW: EFP, (1951), p. 111
- 37) USP No. 2,473,019
- 38) USP No. 2,473,021
- 39) C. G. CHADWICK: EFP, (1960), p. 456
- 40) 日本特願告, 昭 38-2702
- 41) 日本特願告, 昭 42-8446
- 42) 成瀬: 鉄と鋼, (1972), p. 1152
- 43) W. B. ウォーリス: 鉄と鋼, (1958), p. 808
- 44) J. B. CAINE: EFP, (1967), p. 10
- 45) C. R. ELIASON and U. KALLING: EFP, (1967), p. 104
- 46) G. W. HEALY and D. C. HILTY: J. Metals, (1955), p. 187
- 47) G. W. HEALY and D. C. HILTY: J. Metals, (1957) 5, p. 695
- 48) 鋼管, 特鋼資 46-22 (1972)
- 49) 鋼管, 特鋼資 49-22 (1974)
- 50) W. M. HYAMS: EFP, (1960), p. 360
- 51) R. P. HILL: EFP, (1960), p. 367
- 52) A. L. ASCIK: EFP, (1965), p. 76
- 53) K. J. FILAY, et al.: EFP, (1967), p. 95
- 54) 鋼管, 特鋼資 39-22 (1969)
- 55) 日特, 特鋼資 48-1 (1973)
- 56) 神鋼, 特鋼資 52-11 (1975)
- 57) 鋼管, 特鋼資 41-22 (1970)

- 58) 八幡, 特鋼資 12-15 (1959)
 59) 三菱, 特鋼資 16-16 (1951)
 60) 大同, 特鋼資 39-5 (1969)
 61) T. K. UNICK: EFP, (1967), p. 100
 62) 住金, 特鋼資 49-10 (1974)
 63) 神鋼, 特鋼資 37-11 (1969)
 64) 住金, 特鋼資 45-10 (1972)
 65) A. EGGENHOFFER, et al.: Berg-u. Hüttenmännische Monatshefte, (1972) 11, p. 359
 66) J. G. COTTON: EFP, (1955), p. 182
 67) 日本特願告, 昭 40-8883
 68) E. AUKRUST, et al.: J. Metals, (1966) 4, p. 433
 69) 日本特願告, 昭 48-42527
 70) R. H. LOUTZENHISER, et al.: Blast Furn. Steel Pl., (1968) 2, p. 129
 71) R. B. SHAW: General Meeting of American Iron and Steel Institute, (1972) 5, 25
 72) 日本特願告, 昭 50-3242
 73) 日本特開, 昭 51-8109
 74) H. MARENBACH: Stahl u. Eisen, (1945), p. 57
 75) F. C. LANGENBERG, et al.: Iron Steel Eng., (1967) 7, p. 116
 76) 日特, 特鋼資 20-1 (1961)
 77) 山特, 特鋼資 22-9 (1962)
 78) 鋼管, 特鋼資 45-22 (1972)
 79) 八幡, 特鋼資 39-15 (1969)
 80) 八幡, 特鋼資 48-15 (1973)
 81) 愛知, 特鋼資 47-7 (1973)
 82) J. DUFLLOT, et al.: J. Metals, (1961) 6, p. 417
 83) E. SPIRE: EFP, (1953), p. 30
 84) E. SPIRE: EFP, (1951), p. 75
 85) R. HOUSTON and F. S. DEATH: EFP, (1962), p. 40
 86) K. G. SPEITH and O. STEINHAUSER: Stahl u. Eisen, (1963), p. 75
 87) 大同, 特鋼資 43-5 (1971)
 88) 大同, 特鋼資 45-5 (1972)
 89) 日ス, 特鋼資 47-9 (1973)
 90) 日金工, 特鋼資 49-18 (1974)
 91) 三菱, 特鋼資 16-16 (1960)
 92) 川鉄, 特鋼資 51-12 (1975)
 93) C. HOLDEN: JISI, (1969) 6, p. 806
 94) C. B. POST, et al.: Blast Furn. Steel Pl., (1968) 5, p. 375
 95) J. B. BARRICK: Tr. of Vacuum Metallurgy Conference, (1966), p. 370
 96) W. P. HERBERT: Blast Furn. Steel Pl., (1967) 4, p. 313
 97) 神鋼, 特鋼資 41-11 (1970)
 98) 日立金属, 特鋼資 47-10 (1973)
 99) C. W. FINKLE: EFP, (1968), p. 109
 100) 日本特願告, 昭 39-7107
 101) 日本特願告, 昭 48-15129
 102) 日本特願告, 昭 43-5985
 103) 日本特願告, 昭 48-42768
 104) 日本特願告, 昭 47-18326
 105) 日本特願告, 昭 48-42528
 106) 日本特願告, 昭 49-48373
 107) H. BAUER, et al.: Stahl u. Eisen, (1970), p. 725
 108) M. SCHMIDT et al.: Stahl u. Eisen, (1968), p. 153
 109) M. SCHMIDT et al.: Stahl u. Eisen, (1968), p. 160
 110) H. BAUER, et al.: Proceedings IGSTIS, Vol I, (1971), p. 300
 111) W. ACKERMANN: Stahl u. Eisen, (1970), p. 1456
 112) 新日鉄, 特鋼資 43-15 (1971)
 113) 新日鉄, 特鋼資 47-15 (1973)
 114) 大久保: 鉄と鋼, (1973), S 400, 401, 402, 403
 115) 惠藤: 特鋼資, (1974) 6, p. 46
 116) 日本特願告, 昭 49-12810
 117) 日本特願告, 昭 49-46203
 118) 日本特願告, 昭 49-46444
 119) 日本特願告, 昭 49-46445
 120) W. STAWICKY: Stahl u. Eisen, (1970), p. 1454
 121) H. BECKER, et al.: Stahl u. Eisen, (1974), p. 1339
 122) DRP Nr. 676565
 123) J. CHIPMAN: JISI, (1955) 3, p. 97
 124) F. SCHÜRMANN and K. ROSENBACH: Arch. Eisenhüttenw., (1973) 10, p. 761
 125) C. J. FULTON and S. RAMACHANDRAN: EFP, (1972), p. 43
 126) 川鉄, 特鋼資 45-12 (1972)
 127) 新日鉄, 特鋼資 49-15 (1974)
 128) L. STAVEHAUG: EFP, (1970), p. 52
 129) H. L. BISHOP: IISI Conference, (1972), 10
 130) USP No. 3,645,520
 131) 中野: 日新製鋼技報, 28 (1973) p. 1
 132) 中野: 特殊鋼, (1971) 12, p. 38
 133) 川鉄, 特鋼資 44-12, (1971)
 134) 川鉄: 特鋼資 43-12, (1971)
 135) C. J. BINGEL and C. B. GRIFFITH: EFP, (1972), p. 51
 136) 住金, 特鋼資 49-10, (1974)
 137) 住金, 特鋼資 50-10, (1974)
 138) R. BAUM, et al.: Stahl u. Eisen, (1975), p. 8
 139) M. DEBRAS and M. GARD: Rev. Mét., (1975), p. 507
 140) 川鉄, 特鋼資 47-12 (1973)
 141) N. GREVILLIUS, et al.: EFP, (1972), p. 57
 142) 日本特願告, 昭 35-12755: USP Application Serial No. 594,847
 143) USP 3,252,790
 144) F. S. DEATH: EFP, (1974), p. 117
 145) USP No. 3,169,053
 146) 日本特願告, 昭 43-29843
 147) 日本特願告, 昭 43-29844
 148) USP No. 3,046,107
 149) 日本特開, 昭 48-52603
 150) J. M. SACCOMANO: EFP, (1968), p. 119
 151) Iron Steel Eng., (1968), p. 137
 152) E. E. HODGESS and R. L. CHAPPLE: EFP, (1970) p. 47
 153) J. D. ELLIS and J. M. SACCOMANO: EFP, (1970), p. 76
 154) S. FABBRI: EFP, (1970), p. 41
 155) 日金工, 特鋼資 50-18, (1974)
 156) W. C. TOBIASON: EFP, (1974), p. 122
 157) C. W. KOOTZ and D. E. MORITZ: Iron Steel Eng., (1971), 12, p. 65
 158) R. B. MOFFET and J. M. SACCOMANO: EFP, (1972), p. 59
 159) Iron Age, (1971) 11. 11, p. 61
 160) 33 Magazine, (1972) 6, p. 40
 161) 33 Magazine, (1976) 3; (1976) 4
 162) 日本特開, 昭 49-21317
 163) R. SHAH: IAMI, (1975) 6, p. 33

- 164) 日本特開, 昭 50-37611
165) 漆山: 鉄と鋼, (1975), S. 110
166) N. F. FRICK: J. Metals (1973) 7, p. 32
167) 日金工, 特鋼資 49-18 (1974)
168) 日金工, 特鋼資 48-18 (1973)
169) 新日鉄, 特鋼資 50-15 (1974)
170) 特殊製鋼, 特鋼資 51-3 (1975)
171) A. MOSKOWITZ: Industrial Heating, (1974) 9, p. 30
172) Creusot-Loire: CLU Process, (1975)
173) Creusot-Loire: CLU Process, An Advance Technique (1975)
174) 日本特開, 昭 48-45413
175) P. J. MULLIUS: IAMI, (1974) 5, p. 37
176) P. LEROY, et al.: Rev. Mét., (1975), p. 499
177) T. O. NORMANN and O. JOHNSON: EFP, (1974), p. 135
178) 日本特願告, 昭 49-42201
179) 日本特開, 昭 50-113407
180) 日本特開, 昭 51-30521
181) J. NASU: INFACON, (1974) 4, p. 23
182) 日本フェロアロイ協会: ハンドブック, (1975)
183) Panel Disussion, INFACON, (1974) 4, p. 295
184) J. R. WAY: INFACON, (1974) 4, p. 281
185) J. H. PARRY: Metal Bulletin, Ferro-Alloys Survey, (1975), p. 35
186) H. J. BENN: EFP, (1969), p. 151
187) UCC: Economics of Chage Chrome in Stainless Steel, (1975)
188) 平川: 特殊鋼, (1974) 9, p. 14
189) 座談会, ステンレス, (1974) 9, p. 1
EFP: Electric Furnace Proceedings
特鋼資: 特殊鋼製鋼部会資料
USP, DRP はそれぞれアメリカ特許, ドイツ特許
INFACON: First International Ferro-Alloys Congress (1974)
IAM: Iron Age Metalworking International