

(105) 非金属介在物の加熱による変化
(18-8 ステンレス鋼中非金属介在物の研究—II)

日本ステンレス, 直江津製造所

○高橋市朗・栄 豊幸・吉田 毅

Changes of the Nonmetallic Inclusion by Heating

(Study on the nonmetallic inclusion in 18-8 stainless steel—II)

Ichiro TAKAHASHI, Toyoyuki SAKAE and Takeshi YOSHIDA

1. 緒 言

第1報において地金中の Si%: 0.32~0.84, Mn%: 0.78~1.70 の場合には 18-8 ステンレス鋼中の酸化物系非金属介在物 (以下介在物と称す) は, 鑄込みのままではその大部分が Mn-silicate の組成であることを述べたが, 介在物は鑄込みのままの状態から出発して製品に到るまでに各種の工程を経ると必ずしも鑄込みのままの組成を保つとはかぎらない. 特に加熱をうけると組成や形態がまったく変わってしまう場合があり, W. A. FISCHER¹⁾ は鋼中の wustite について加熱による組成や形態の変化を認めており, また W. KOCH²⁾ らは Cr 鋼について研究し, 加熱によつて介在物の結晶構造が変ることを述べている. 筆者らは 18-8 ステンレス鋼を用い, 地金中の Si, Mn 量を種々に組合せた鋼塊を作り, 鑄込みのまま生成していた介在物が加熱をうけた場合の組成や形態の変化を検討した.

2. 実験方法

第1報の結果によると地金中の Si% 0.32~0.84, Mn% 0.78~1.70 においては Total 酸素量の多い場合 (O%≒0.05) も少ない場合 (O%≒0.01) も鑄込みのままにおける介在物は Mn-silicate であるが, 酸素値の高い方が大きな介在物が多い. したがつて同一時間加熱しても大きな介在物と小さな介在物では変化の仕方が若干異なることが予想される. 今回用いた試料は酸素値の低い場合, つまり1次脱酸生成物を浮上分離させた場合の鋼塊に統一して供試材とした.

溶解炉は 37 kVA 高周波炉を用いアルゴンガスシールを施し, Cr=18%, Ni=8% を目標値とした極低炭素 18-8 ステンレス鋼を U. L. C.

Ferro-Cr, Elec-Fe, Elec-Ni を用いて 5 kg 溶解し, 溶け落ち後ただちに所要の Si (0.4~0.8%), Mn (0.8~1.6%) を Ferro-Si, Elec-Mn の形で添加した. 添加後は溶鋼を 1600°C に保持した. Fig. 1 にこの場合の脱酸経過を示したが, Si, Mn 添加後約 20 min で酸素値はほぼ一定値に近づき, 脱酸生成物の浮上分離も大体完了したと考えられるので, 供試料はすべて 1600°C, 30 min 炉内保持後 5 kg 平型鑄型に注入した.

供試料の化学組成は Table 1 に示したごとくである.

上記のようにして溶製した 5 kg 鋼塊 (80×40×170 mm) より 20×25×30 mm の試験片を切削し, 800°C~1300°C の温度範囲にて 1 hr ならびに 5 hr 加熱し, しかる後水冷した. 加熱後の試験片は全面 2 mm の皮剝をし, プロムメタノール法による介在物の抽出定量, 真空溶融法による酸素分析, 顕微鏡による観察, X線回折による同定に用いた.

3. 実験結果および考察

3.1 800~1200°C 加熱による介在物の変化

鑄込みのままの介在物は第1報に述べたごとく, Mn-silicate の形で生成しており, 介在物定量値も SiO₂ と MnO として定量される量が圧倒的に多い. しかしこれらの試料を 800~1200°C の温度範囲で 1 hr および 5 hr 加熱した場合には, 酸素値や介在物全量にほと

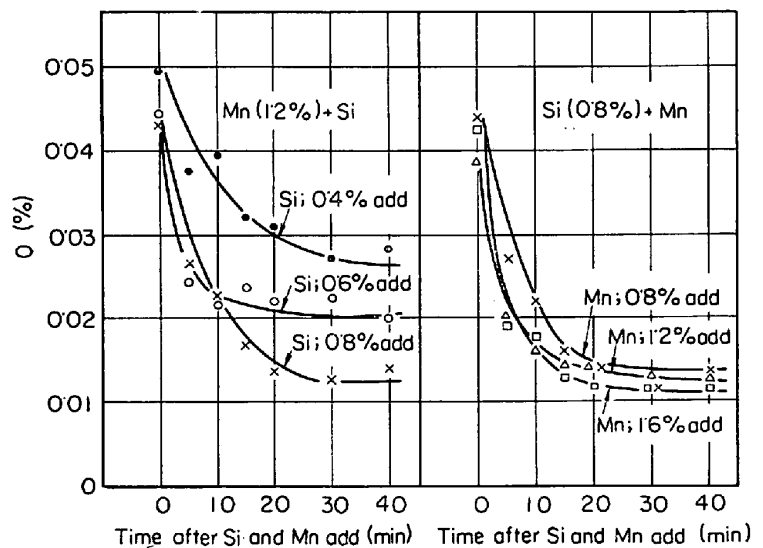


Fig. 1. Runs of deoxidation by Si and Mn in 18-8 stainless steel at 1600°C.

Table 1. Chemical composition of samples. (%)

Heat No.	Aim of Si and Mn		Chemical composition						
	Si	Mn	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni
8-4	0.4	0.8	0.010	0.46	0.79	0.004	0.009	17.91	7.94
8-6	0.6	0.8	0.015	0.55	0.82	0.004	0.009	18.25	8.01
8-8	0.8	0.8	0.010	0.75	0.78	0.004	0.009	18.19	8.07
12-4	0.4	1.2	0.013	0.34	1.12	0.006	0.009	18.89	8.53
12-6	0.6	1.2	0.010	0.59	1.18	0.005	0.009	18.07	8.10
12-8	0.8	1.2	0.011	0.74	1.20	0.004	0.010	18.16	8.01
16-4	0.4	1.6	0.010	0.34	1.56	0.004	0.009	17.95	7.94
16-6	0.6	1.6	0.010	0.55	1.62	0.005	0.009	18.04	8.01
16-8	0.8	1.6	0.012	0.77	1.64	0.004	0.010	18.17	7.94

んど変化は見られないが、介在物組成については試料によつて異なってくる。Fig. 2 にその結果を示す。Fig. 2 に示した結果より 1000~1200°C の温度範囲にて加熱することにより明らかに SiO₂ が減少し Cr₂O₃ が増加

してくる傾向の見られる試料があり、一方加熱温度が上昇しても介在物組成にまったく変化の見られない試料およびこれらの中間的な変化を示す試料のあることがわかる。また、SiO₂→Cr₂O₃ の変化のある試料については、加熱温度が 1100°C で加熱時間が 1 hr より短い場合は加熱時間が長くなるにしたがいその変化の程度は大きくなるが、1 hr 以上ではこの変化は定常に達し、それ以上の変換は起こらなかった。

これらの介在物を顕微鏡にて観察すると、介在物組成に変化の見られる試料中のもは加熱温度の上昇とともに Mn-silicate の外周から変形し始め、1100~1200°C にいたると、もはや鑄込みのままに見られた球状の介在物はほとんど見られなくなり、角形もしくは不定形の介在物になる。色彩は Cr-rich な介在物によく類似しており比較的小さなものはそれ自体が全体として変形を示すが、これに対し、比較的大きな介在物では球状介在物全体が変形しないで球状介在物の内部に明確な角形の介在物が見られるようになる。Photo. 1 (a)~(e) にこれらの代表的な例を示した。これに対して介在物組成にまったく変化のない試料では加熱温度が上昇しても鑄込みのままの形態を依然として保持している (Photo. 1(f)~(g))。

このような事実から SiO₂ と Cr₂O₃ の組成割合が入れ替る試料中の介在物は 1100~1200°C の加熱によつて Mn-silicate からおそらく Mn を含んだ chromite へ変換したのではないかと考えられる。また変換の有無が試料によつて異なるのは、下記のごとく地金中の Si, Mn 量によつて左右され、Mn/Si の比率によつては決らないといえよう。

	Si%	0.4	0.6	0.8
Mn%	0.8	×	×	○
1.2	×	△	○	
1.6	×	○	○	

○: 組成変化なし ×: 組成変化あり
△: ○×の中間

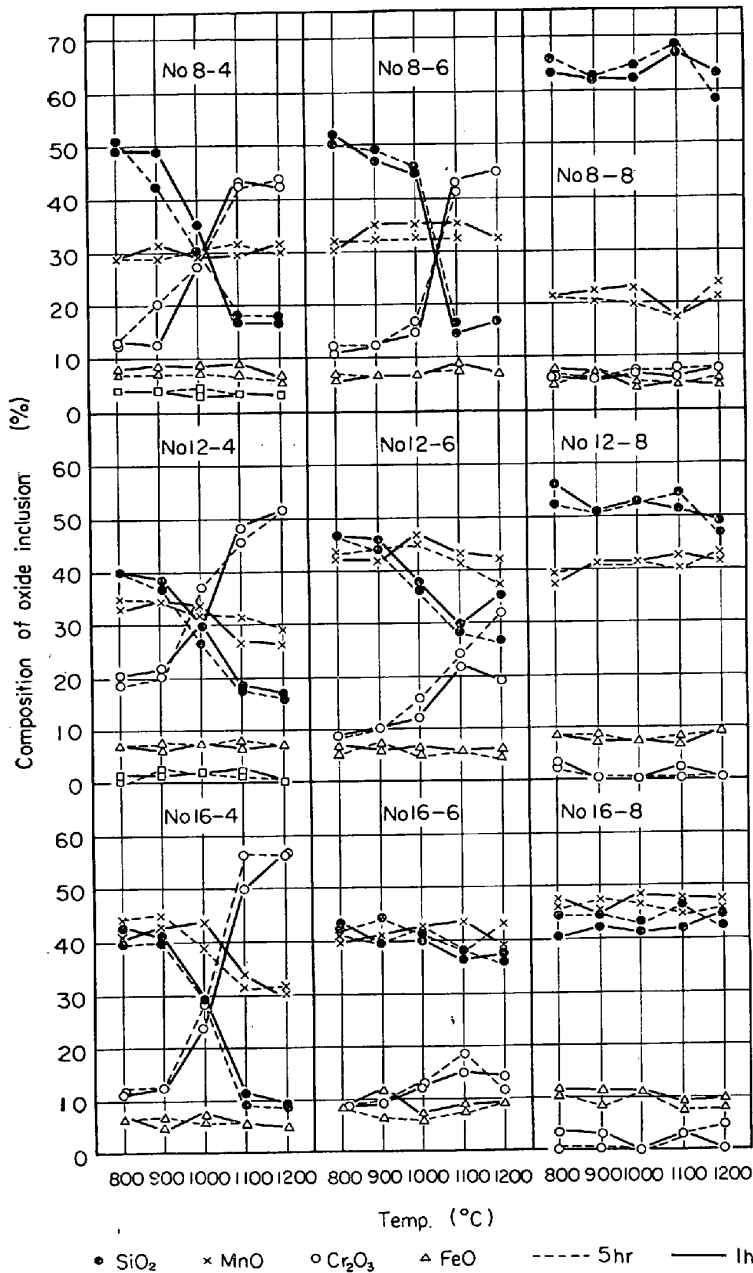


Fig. 2. Relation between composition of oxide inclusion and heat treatment temperature.

3.2 1300°C の加熱による介在物の変化

これまででは 1200°C までの加熱による介在物組成の変化について述べたが、本節では 1200°C 以上の温度で加熱した場合について述べる。

今、1200°C 以下の加熱で介在物の組成割合に変換のあつた試料を用いて 1300°C に加熱した場合の介在物組成変化の一例を示すと Fig. 3 のごとくなる。なお 1300°C 加熱はアルゴン雰囲気中で行ない、空気酸化による介在物量の増加は見られなかった。

Fig. 3 の結果によると鑄込みのままの介在物は 1300°C に加熱すると、1200°C 以下で加熱した場合とは異なり、何ら介在物の組成割合に変換がない。また一旦

Heat No	As cast	Composition of oxide inclusion (%)			
		SiO ₂	MnO	Cr ₂ O ₃	FeO + Al ₂ O ₃
16-4	As cast	40.0	45.1	63.86	
	As cast + 1100°C × 1hr	10.9	34.0	50.4	47
	As cast + 1100°C × 1hr + 1300°C × 1hr	40.0	43.1	128	37
	As cast + 1300°C × 1hr	35.9	41.0	17.0	61

Fig. 3. Influence of the various heat treatment on the composition of oxide inclusion.

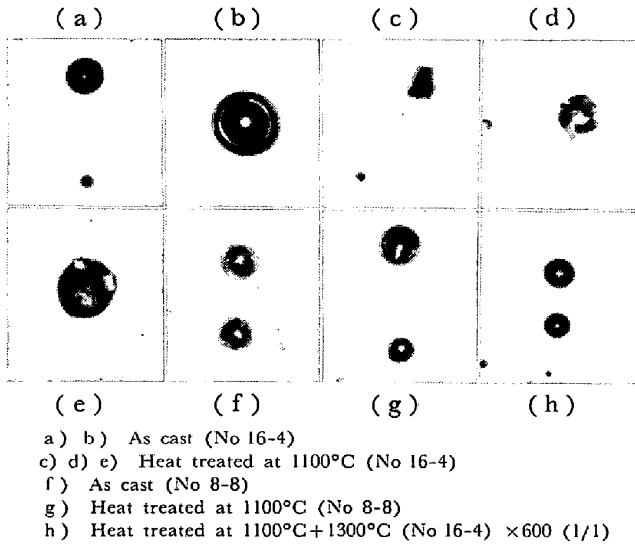


Photo. 1. Microstructure of oxide inclusion in metal.

1100°C×1 hr の加熱処理をほどこし、SiO₂ と Cr₂O₃ の組成割合が入替つたものでも 1300°C に再加熱すると再び鑄込みのままの介在物組成とほとんど同一の組成割合に戻る傾向が見られる。実際に数多くの視野を顕微鏡で観察しても 1100~1200°C での加熱処理後に見られたような角形または不定形に変換した介在物は見られなく、Photo. 1 (h) に示したように鑄込みのままの介在物とまったく同じ球状のもののみであった。この現象については、鑄込みのまま →1300°C×1 hr WQ の場合は 1300°C で一旦介在物が融体となり急冷されて再びそのままの組成で固体となつたと推定されるが、鑄込みのまま →1100°C×1 hr WQ →1300°C WQ の場合では 1100°C 加熱の前処理によつて一旦融点の高いと考えられる Cr-rich の介在物になつたものが再び 1300°C の加熱処理によつて Si-rich な介在物に戻るという機構についてはなお今後の研究結果にまつところである。

3.3 X線回折法による同定

上述のごとき現象を抽出残査の X線回折により確認した。その一例として No. 16-4 について述べると、鑄込みのままおよび 800°C×1 hr WQ の抽出残査の回折像からは結晶質の回折像は得られず、非晶質の Mn-silicate のみであると推定されるが、1100°C×5 hr WQ の抽出残査からは、明瞭にスピネル型の結晶質残査が確認された。

No. 16-4 の 1100°C×5 hr WQ 後の抽出残査の定量値は Fig. 2 および Fig. 3 に示したごとく、Mn-oxide,

Table 2. Calculated and observed interplaner spacing values (Å).

<i>h</i> .	<i>k</i> .	<i>l</i> .	(<i>d</i>) _{cal}	(<i>d</i>) _{obs}
1.	1.	1.	4.877	4.866
2.	2.	0.	2.987	2.992
3.	1.	1.	2.547	2.548
4.	0.	0.	2.111	2.111
3.	3.	3.	1.625	1.625
5.	1.	1.		

Cr-oxide が圧倒的に多いことから、MnO·Cr₂O₃ の格子定数⁹⁾ 8.43 kx を用いて計算した面間隔は実測値とよく一致する (Table 2). すなわち本試料中の 1100°C×5 hr の加熱処理後の介在物はスピネル型の MnO·Cr₂O₃ であることが明らかになった。

4. 結 言

18-8 ステンレス鋼中の介在物の加熱による挙動を調べた結果、次のごとき結論を得た。

(1) 鑄込みのままの介在物を 800~1200°C に加熱すると、加熱温度の上昇とともに Total 酸素量および介在物全量はほとんど変わらずに、介在物全量中に占める球状の Mn-silicate 量が減り、結晶質の Mn-chromite 量が増加する場合がある。このような変換は地金中の Si, Mn 量と密接な関係がある。

(2) 1200°C 以下の加熱によつて一旦 Mn-chromite に変わつた介在物は 1300°C に再加熱すると再び元の Mn-silicate に戻る場合がある。

文 献

- 1) W. A. FISCHER and J. A. SCHMITZ: Arch. Eisenhüttenwes., 33 (1962) 12, S. 817
- 2) W. KOCH, J. BRUCH and H. ROHDE: Arch. Eisenhüttenwes., 31 (1960) 5, S. 279
- 3) J. F. RADAVIDICH: A. S. T. M., STP, No. 171 (1955), p. 14

(106) 非金属介在物の鍛造および圧延加工による変化

(18-8 ステンレス鋼中非金属介在物の研究—Ⅲ)
 日本ステンレス, 直江津製造所

○高橋市朗・栄 豊幸・吉田 毅
 Changes of the Nonmetallic Inclusion by Forging and Rolling

(Study on the nonmetallic inclusion in 18-8 stainless steel—Ⅲ)

Ichiro TAKAHASHI, Toyoyuki SAKAE and Takeshi YOSHIDA

1. 結 言

第2報では加熱によつて 18-8 ステンレス鋼中の酸化物系非金属介在物 (以下介在物と称す) が Si, Mn 量に応じて組成および形態を変える場合があることを述べたが、本報では加熱に加えて機械的な加工 (鍛造および圧延加工) をほどこした場合の介在物の組成および形態の変化を調べた。また清浄度測定法 (学振第3法) による介在物の種別判定と介在物組成の関係を調べ、鑄込みのままでも同一の介在物から出発しても、地金中の Si, Mn 量が異なれば各工程での種別判定がいかに異なるかを検討した。

2. 実験方法

供試料の溶製は第2報の場合とまったく同じであり、その化学組成は Table 1 に示したごとくである。

試料 (5 kg 鋼塊) の加工工程は下記の通りであり、各工程終了後に試験片を採取した。

鋼塊 (60 mm 厚) → 鍛造 (1150~1250°C, 板厚 15-