

Photo. 1. Microstructure of oxide inclusion in metal.

1100°C×1 hr の加熱処理をほどこし、 SiO_2 と Cr_2O_3 の組成割合が入れ替ったものでも 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ったと推定されるが、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 の介在物になったものが再び 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、 $\text{MnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ の格子定数の 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 $\text{MnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ 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 に変わった介在物は 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. RADAVICH: 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. 緒 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、鑄込みのまままで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

Table 1. Chemical composition of samples. (%)

Heat No.	Aim of Si and Mn		Chemical composition						
	Si	Mn	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni
12-3	0.3	1.2	0.010	0.32	1.22	0.004	0.009	18.00	7.98
12-5	0.5	1.2	0.011	0.48	1.14	0.004	0.008	18.08	8.12
12-7	0.7	1.2	0.011	0.71	1.20	0.004	0.009	18.05	7.98
16-7	0.7	1.6	0.010	0.74	1.60	0.004	0.008	18.12	8.05
8-7	0.7	0.8	0.015	0.75	0.83	0.004	0.011	18.05	7.98

mm)→熱間圧延 (1130~1180°C, 板厚 4 mm)→焼鈍 (1050°C)→酸洗→冷間圧延 (板厚 1 mm).

3. 実験結果および考察

3.1 加工による介在物の組成変化

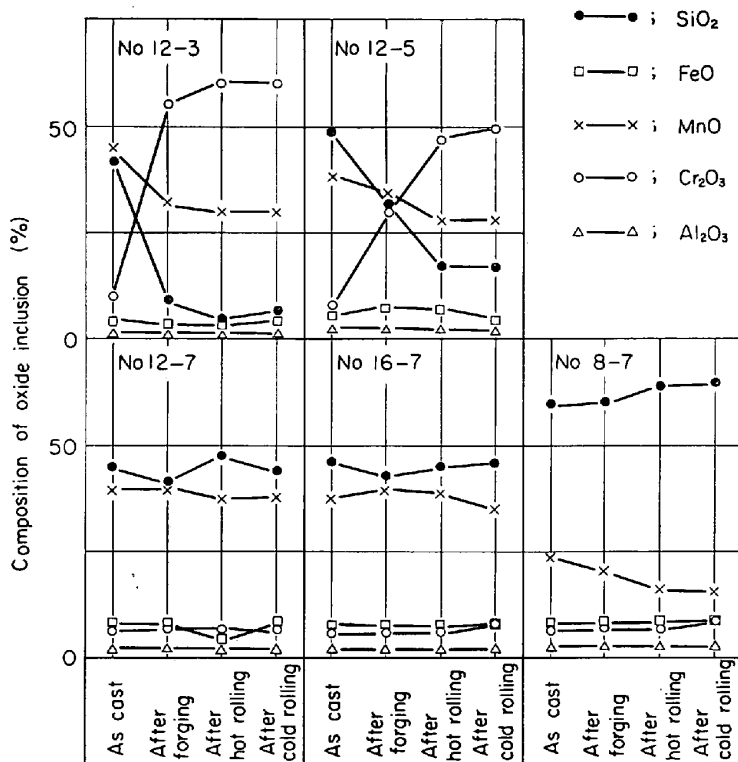


Fig. 1. Influence of the various process on the composition of oxide inclusion.

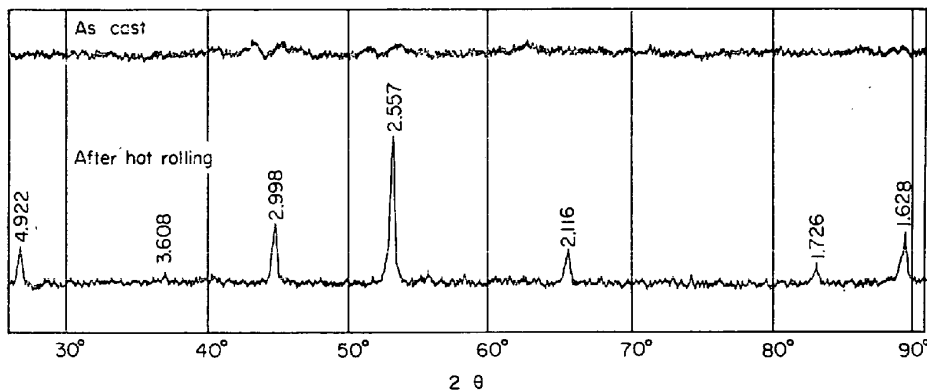


Fig. 2. X-ray diffraction pattern of residue obtained by bromine methanol extraction method. (No. 12-3)

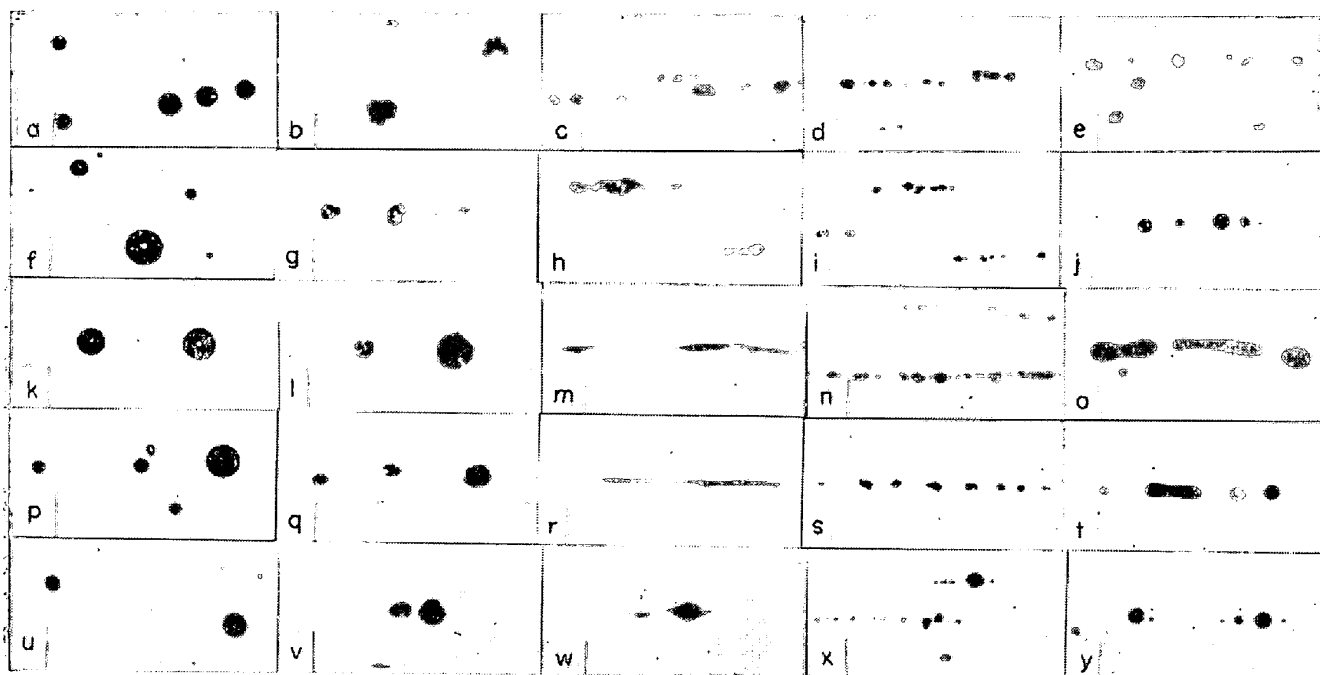
Fig. 1 に各工程終了後の介在物組成を示す。Fig. 1 によるといずれの試料も銑込みのままで MnO と SiO₂ を主体としている。しかし No. 12-3 と No. 12-5 の介在物は鍛造終了以後では MnO と Cr₂O₃ が主体となっている。第 2 報の結果から推定してこの 2 試料の介在物は銑込みのままで Mn-silicate であり、鍛造終了以後の工程では Mn-chromite に変化していると予想される。これらにくらべて No. 12-7 と No. 16-7 の介在物は銑込みのままで MnO と SiO₂ が主体であることは前記の 2 試料と同じであるが、鍛造終了以後においても依然として MnO と SiO₂ が主体であり、全工程を経ても Mn-silicate はそのまま Mn-silicate であると予想される。また No. 8-7 は地金中の Mn/Si=1.11 で Si: 0.75% であるので、第 1 報に述べたごとく介在物中に占める SiO₂ の割合が大きい。しかしこの場合も工程を経ても介在物組成はほとんど変化しない。

3.2 X線回折法による介在物の同定

介在物組成が工程を経ることによって変化のあつた 2 試料および変化のなかつた 3 試料の銑込みのままおよび熱延後の抽出残査を X 線回折法で調べた。その結果、変化のなかつた 3 試料は熱延後でも結晶質の回折像は認められないが、変化のあつた試料では熱延後のものに明瞭なスピネル型の回折像が現われた。Fig. 2 に一例として No. 12-3 について示す。Fig. 2 中に示した面間隔と、第 2 報にて述べた計算値とから推定して No. 12-3 の熱延後の介在物残査は MnO·Cr₂O₃ であり、同様に No. 12-5 でも熱延後の介在物は MnO·Cr₂O₃ であることが確認された。

3.3 加工による介在物の形態変化

No. 12-3, No. 12-5 は熱延工程ですでに Mn-silicate→Mn-chromite なる組成変化をしているので Photo. 1 (c), 1 (h) に示したごとく脆性変形しているが、No. 12-7, No. 16-7 は組成変化を伴っていないので熱延状態でも粘性変形が見られる (Photo. 1 (m), 1 (r)). また No. 8-7 は SiO₂-rich であるために熱延状態でもあまり粘性変形が起らない。



a)~c) No. 12-3, f)~j) 12-5, k)~o) No. 12-7, p)~t) No. 16-7, u)~y) No. 8-7, a) f) k) p) u) As cast, b) g) l) q) v) Forging, c) h) m) r) w) Hot rolling, d) i) n) s) x) Cold rolling, e) j) o) t) y) Reheating the hot rolling specimen at 1300°C. $\times 600$ (1/1)

Photo. 1. Microstructure of oxide inclusion in metal at various process.

(Photo. 1 (w)). SiO_2 -rich な場合にあまり粘性変形しないことは Fe-Mn-Si-O 系における様子とも一致する。

冷延状態では chromite 化した介在物はもちろん、Mn-silicate でも脆性を伴った破碎、あるいは千切れの状態を呈し (Photo. 1 (d), 1 (i), 1 (n), 1 (s), 1 (x), 一見区別のつかない様相になるが、介在物定量値および X 線回折結果によると熱延状態の介在物組成とまったく同じであることが確認された。

つぎにこのような形態変化と清浄度測定 (学振第 3 法) における種別判定との関係を調べた。その結果は Fig. 3 に示したごとくである。

Fig. 3 によると鍛造終了後の試料中の介在物は C 系が多いが、これは鑄込みのままの状態がまだあまり変形せずにいるためいずれの試料でも C 系として測定される。もちろん、地金中の Si, Mn 量によつてはこの間に Mn-silicate から Mn-chromite への転換が起きている。しかし熱延状態では介在物組成による違いがはつきりしてきて Mn-silicate 系のものは A 系に、Mn-chromite のものは C 系または B 系に変ずる。さらに冷延状態では Mn-silicate 系は破碎されて B 系に転じ、Mn-chromite 系も一部は破碎されて B 系を増す。このように同じ 18-8 ステンレス鋼でも地金中の Si, Mn 量が異なると清浄度測定の際の介在物種別が異なり、また鋼塊から出発した製造工程のどの段階で清浄度を測定するかにより介在物の種別は非常に違っている。

3-4 1300°C に再加熱した場合の介在物

加工によつて一旦組成的にも形態的にも変化のあつた介在物を 1300°C に再加熱した場合の様相を介在物組成の変化と顕微鏡観察によつて Fig. 4 および Photo. 1 (e), 1 (j), 1 (o), 1 (t), 1 (y) に示す。Fig. 4 で再

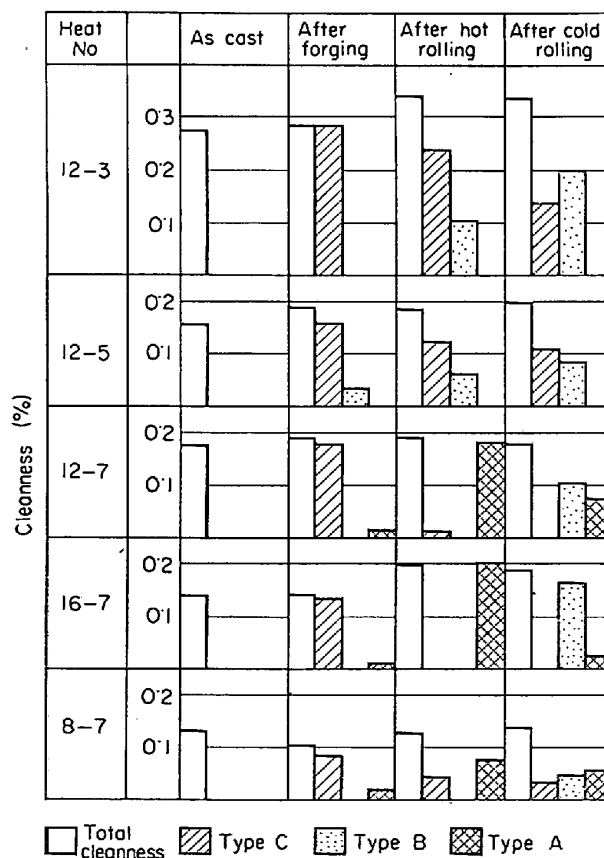


Fig. 3. Cleanness by point count analysis after various process.

加熱後に介在物組成が鑄込みのままの組成に戻らない。No. 12-3 では形態も角質な chromite 形であり (Photo.

Heat No		Composition of oxide inclusion (%)			
12-3	As cast	41.7	44.0	9.0	5.4
	After hot rolling	58.1	30.0	60.2	4.1
	Hot rolling+1300°C. 1hr WQ	6.5	29.0	60.9	3.6
12-5	As cast	48.6	37.0	6.7	7.8
	After hot rolling	16.7	28.1	47.3	7.9
	Hot rolling+1300°C. 1hr WQ	43.2	38.0	11.6	7.2
12-7	As cast	44.8	39.8	9.0	9.9
	After hot rolling	48.2	36.9	7.4	7.4
	Hot rolling+1300°C. 1hr WQ	42.2	39.5	10.9	7.4
16-7	As cast	46.3	38.1	9.1	10.5
	After hot rolling	45.2	39.7	8.0	9.1
	Hot rolling+1300°C. 1hr WQ	42.6	40.7	9.4	7.4
8-7	As cast	59.1	24.0	9.4	10.6
	After hot rolling	64.1	16.9	7.4	11.2
	Hot rolling+1300°C. 1hr WQ	45.4	31.5	14.5	8.6





 : SiO₂
 : MnO
 : Cr₂O₃
 : FeO·Al₂O₃

Fig. 4. Influence of the various process and 1300°C heat treatment on the composition of oxide inclusion.

1 (e)), 組成的に戻った No. 12-5 では形態も球状非晶質の Mn-silicate である (Photo. 1 (j)). また加工中に Mn-chromite へ変らない介在物では当然, 1300°C に再加熱すると球状化して鑄込みのままの形態に戻っている (Photo. 1 (t), 1 (y)).

4. 結 言

18-8 ステンレス鋼中に存在する介在物は加工工程でその組成や形態が著しく変化し, この傾向は地金中の Si, Mn 量によつて影響される. また一旦組成や形態が変化した介在物は 1300°C で再加熱することによつて, 鑄込みのままの状態に再び戻る場合があり, これも地金中の Si, Mn 量に大きく左右される. したがって同じ 18-8 ステンレス鋼中の介在物でも地金中の Si, Mn 量や加工工程の段階が違えば介在物の種別が著しく異なることが明らかになった.

文 献

- 1) 田尻, 武井, 渡辺, 長野, 原口: 鉄と鋼, 52 (1966), p. 554

(107) 非金属介在物と鋼組成の関係 (18-8 ステンレス鋼中非金属介在物の研究—Ⅳ)

日本ステンレス, 直江津製造所

○高橋市朗・栄 豊幸・吉田 毅

Relation between the Nonmetallic Inclusion and the Composition of Steel

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

Ichiro TAKAHASHI, Toyoyuki SAKAE and Takeshi YOSHIDA

1. 緒 言

第 3 報までに 18-8 ステンレス鋼中酸化物系非金属介在物 (以下介在物と称す) の鑄込みのままの状態, 加熱

および加工による影響などについて述べたが, 本報ではさらに 2, 3 の補足実験をおこない, 介在物の組成変化と地金中の Si, Mn 量との関係の詳細を明らかにした.

2. 実験方法

供試料の溶製, 試験片の採取, 測定の方法などは第 2 報に述べたそれとまったく同様である. ただ今回の供試料はこれまでの Si, Mn 量と多少異なつた成分を目標とした. Table 1 に供試料の化学組成を示す.

3. 実験結果および考察

3.1 加熱による介在物の変化

各加熱状態における介在物組成の変化を Fig. 1 に示す. No. 10-4 および No. 10-5 の介在物は鑄込みのままで Mn-silicate, 1100°C 加熱後で Mn-chromite であるが, 1100°C で一旦 chromite 化した介在物を 1300°C に再加熱すると No. 10-5 の場合には Mn-silicate に戻るが, No. 10-4 の場合には戻らない. Photo. 1 (a) ~ (f) にこれらの加熱状態における介在物の形態変化を示す. No. 8-3 の介在物は Fig. 1 から明かなように全介在物量の 40% が Cr₂O₃ として定量され, 20% が SiO₂ として定量されている. また顕微鏡で観察しても球状の Mn-silicate と大きな角状の chromite が共存している (Photo. 1 (g)). かかる状態のものを 1100°C に加熱すると, 少量存在した Mn-silicate は見当たらなくなり, 恐らく Mn-chromite へ変換したと考えられるが, 1100°C+1300°C の熱処理を施こしても Mn-silicate は現われてこない. No. 16-2 の介在物は Photo. 1 (h) に示したように鑄込みのままですでに大きな chromite が圧倒的に多く生成しており, 加熱によつて組成も形態もまったく変化しない.

3.2 Mn-chromite について

上記では No. 8-3 あるいは No. 16-2 で鑄込みのままにて生成せる大きな角状の介在物を chromite と記したが, この chromite と Mn-silicate から加熱によつて変じた Mn-chromite を比較した. Mn-chromite から変じた例として, No. 10-4 の 1100°C+1300°C (加熱後の介在物 (Photo. 1 (c))) と, 鑄込みのままの状態で生成せる例として No. 16-2 の鑄込みのままの介在物 (Photo. 1 (h)) とをくらべると, 介在物組成から得られる MnO% のうち Mn-chromite となつている分は

Heat No		Composition of oxide inclusion (%)			
10-4	As cast	41.9	40.9	12.4	4.1
	1100°C x 1hr WQ	11.7	32.2	52.0	4.1
	1100°C x 1hr WQ + 1300°C x 1hr WQ	5.9	29.4	60.5	3.6
10-5	As cast	49.8	32.9	10.5	6.9
	1100°C x 1hr WQ	23.9	35.1	35.2	5.8
	1100°C x 1hr WQ + 1300°C x 1hr WQ	44.0	34.5	15.2	6.4
8-3	As cast	21.5	30.1	42.3	6.3
	1100°C x 1hr WQ	9.4	27.5	57.2	5.8
	1100°C x 1hr WQ + 1300°C x 1hr WQ	7.2	27.1	61.1	4.7
16-2	As cast	6.9	29.9	58.3	4.9
	1100°C x 1hr WQ	4.4	27.3	61.5	5.8
	1100°C x 1hr WQ + 1300°C x 1hr WQ	6.0	28.1	62.1	4.9

 : SiO₂
 : MnO
 : Cr₂O₃
 : FeO·Al₂O₃

Fig. 1. Influence of the various heat treatment on the composition of oxide inclusion.