

© 1983 ISIJ

低炭素 Al キルド鋼の凝固および熱延状態 における硫化物系介在物形態におよぼす Si, Mn 量の影響

論 文

塚谷 一郎*・須藤 正俊*・高田 寿*²

Effects of Silicon and Manganese Addition on the Morphology of Sulfides in the As-cast State and Their Deformation Behavior in Low Carbon Aluminum-killed Steels

Ichiro TSUKATANI, Masatoshi SUDO, and Hisashi TAKADA

Synopsis :

The morphology and distribution of sulfides in steel ingots having different silicon contents from 0 to 2.0% at 0.3 to 1.5% manganese contents were investigated with a directional-solidification technique. The steels had carbon content of 0.05%, sulfur content of 0.05% and low oxygen content and they were solidified at cooling rate of 5°C/min. The deformation behavior of their sulfides during hot-rolling after heating at 800°~1200°C was also investigated.

In the specimen containing 0% Si and 0.3% Mn, the manganese sulfides in the as-cast state were globular in shape and contained about 40% FeS (Globular sulfide is called type It.). Silicon addition above 1.1% changed the morphology of sulfides from type It to type III according to Sims' classification and decreased the FeS content of manganese sulfide. Type II sulfide was observed in the specimens containing manganese in the range of 0.6~1.5% at 0% Si.

The relative plasticity of sulfides increased as the heating (=rolling) temperature decreased from 1200°C. While with type II in 1.0% Mn steels the trend continued to 800°C, with type It and III in 0.3% Mn steels maximum plasticity was encountered at 1000°C. The decrease in relative plasticity had a close relationship with the increase in the FeS content of manganese sulfides and the decrease in manganese sulfide size. The difference in plasticity between type It and III MnS and type II MnS was thought to be due to presence of FeS.

1. 緒 言

鋼の機械的性質は凝固状態、さらには熱間加工後の硫化物系介在物の形態および分布に強く依存することが良く知られている。そのため、硫化物形態と形成機構の関係が広く研究されている^{1)~3)}。一般に硫化物生成のタイプとして次の3つが考えられている。type I 硫化物は球状で、しばしばその一部に酸化物を含む。type II はデンドライト樹間などに共晶状に分布したものをさし、機械的性質に対してもつとも有害である。また、type III は均一に分布した角状形態を持つ。近年は硫化物形成機構に対する混乱を解明するため、正確な Mn-Fe-S 系状態図の作成⁴⁾ や走査電顕により三次元的形態を把握する試み²⁾⁵⁾⁶⁾ もなされ、これらに基づく硫化物形成機構が提案されている⁶⁾⁷⁾。

また、熱延鋼板の重要な添加元素である Si, Mn 量が硫化物形態におよぼす影響は脱酸・凝固条件などの観点から多くの研究が報告されている^{1)2)8)~12)}。しかしなが

ら、これらはむしろ Si, Mn 添加に伴う脱酸の結果であり¹⁾、低炭素 Al キルド鋼をベースにした鋼における硫化物形態におよぼす Si, Mn 量の影響についての研究例はほとんど見あたらない。

一方、熱延時の介在物の変形挙動に関する研究も最近数多く報告されている^{13)~18)}が、一部を除いて、いずれも酸化物系介在物や MnS·MnO 型硫化物 (Sims' type I) に関するものであり、MnS 型硫化物に関するものはきわめて少なく、ましてや type II 硫化物の変形挙動を直接測定した例は皆無である。また、熱延時の相対展伸性が介在物の成分やその径に依存することが示唆されているにもかかわらず、これらを定量的に整理した例は見あたらない。

そこで、熱延鋼板のプレス成形性改善の一環として、低炭素 Al キルド鋼の凝固状態における硫化物系介在物形態に及ぼす Si, Mn 量の影響、さらにはこれらの熱延過程における変形挙動について調査したので報告する。

昭和 52 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 57 年 7 月 12 日受付 (Received July 12, 1982)

* (株)神戸製鋼所中央研究所 (Central Research Laboratory, Kobe Steel, Ltd., 1-3-18 Wakinocho Chuo-ku Kobe 651)

*² (株)神戸製鋼所中央研究所 工博 (Central Research Laboratory, Kobe Steel, Ltd.)

2. 実験方法

2.1 供試材

供試材の化学成分を Table 1 に示す。供試材は真空タンマン炉を用いて、約 300 g 溶解し、20 min 保持後あらかじめ設定した冷却速度 (すべての実験は 5°C/min で行ったが、一部 (Fig. 3) についてのみ 0.6°C/min も合わせて行った。)のもとでるつぼ内で凝固させた。このさい、溶解雰囲気アルゴンとし、熱的対流がおこらないように融液の鉛直方向に上向きの温度こう配 (約 20°C/cm) を付与した状態で冷却して下方より上方に向けて一方向凝固させた。なお、S 量は一般鋼塊の偏析部を想定し、0.05% となるようにタンマン炉溶解時に FeS で添加した。

熱延用の試料は凝固方向が圧延方向に一致するように切り出し、さらに熱延時の温度低下及び幅拡がり防止のため試料ホルダにはめこんだ。試験片を電気炉に装入し、所定の温度 (800°C~1200°C) で 1 h 保持し、炉より取り出した直後 1 パスで 50% もしくは 75% 圧下の熱延を行った。なお、炉出しから熱延までの時間は 2~3 s であり、試験片中心部の温度低下は 10°C 以下である。

2.2 硫化物の調査

硫化物大きさ等は Q.T.M (Quantitative Television Microscope) を用いて測定した。type I t および III 硫化物はその面積 (s) を測定し、これと等価の面積を持つ円の直径を算出し、これを d とした。type II 硫化物については高田ら⁹⁾の手法に従い求めた。

また、硫化物は光顕により二次元的形態を観察したのち、10% アセチルアセトン + 1% テトラメチルアンモニウムクロライド + メチルアルコール溶液を用いて電解処理し、硫化物まわりのマトリックスを除去したのち、走査電顕により三次元的形態を観察した。

硫化物の定性および定量分析は EPMA を用いて行い、定量分析では原子番号、吸収および蛍光効果の補正を行った。また、電解処理により抽出残渣を得て、その

X線回折を行い硫化物格子面間隔を測定した。

熱延時の硫化物相対展伸度 (ν) は圧延方向に平行な断面上の硫化物長さ (b) と厚さ (a) を測定し、次式より求めた。

$$\nu \frac{\epsilon_i}{\epsilon_m} = \frac{1}{2} \frac{\log(b/a)}{\log H} = \frac{1}{2} \frac{\log \lambda}{\log H} \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 ϵ_m ; マトリックスの真ひずみ

ϵ_i ; 硫化物の真ひずみ H; 熱延化

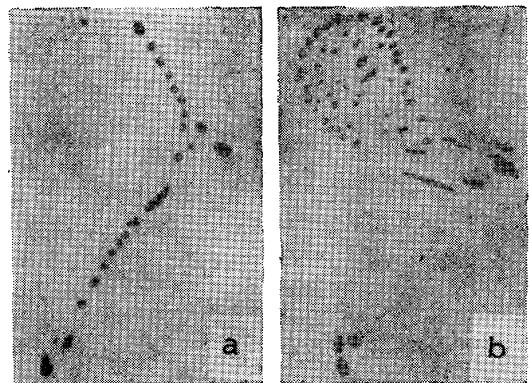
なお、type II 硫化物については Photo. 1 に示すように、光顕下、群落状および点列状のものが認められるが、これらを単位とする相対展伸度の測定は困難であるので、構成する個々の粒子で代用した。また、type II 硫化物を構成する Rod 状の粒子は熱延によって、たんに圧延方向に並ぶだけで、大きな相対展伸度を示す恐れがある。そこで、圧下率の増大に伴う相対展伸度の低下の比較的小さい 800°C 加熱一熱延において、30、50、75% 圧下時の値を求め、これより 0% 圧下時の値を外そうし、これを凝固状態での粒子形状 (a_0, b_0) とし、補正を加えた。

3. 実験結果

3.1 凝固状態における硫化物系介在物

3.1.1 硫化物の形態

一方向凝固させた铸塊中に存在する硫化物の走査電顕観察結果を Photo. 2 に示す。0%Si-0.3%Mn 鋼 (鋼 A1) に存在する硫化物はいずれも球状で、ランダムに分布する 5~10 μ 程度のものと点列状の 2~3 μ 程度のものに分けられる。このランダムに分布する球状硫化物はその内部にしばしば空洞が認められる。これらの球状硫化物は DAVIES⁹⁾ が分類した type I c 硫化物と形状的には類似している。しかし、type I c 硫化物は溶鋼組成が



a) Point-row type b) colony type
Photo. 1. Typical type II sulfide in steel Cl.

Table 1. Chemical composition of specimens (wt%).

steel	C	Si	Mn	P	S	Al	O
A 1	0.05	tr	0.28	0.008	0.037	0.019	0.001
A 2	0.04	0.29	0.32	0.007	0.050	0.015	0.004
A 3	0.06	0.53	0.28	0.006	0.042	"	"
A 4	0.05	1.07	0.29	0.005	0.038	0.027	"
A 5	"	1.94	"	"	0.048	"	"
B 1	"	tr	0.60	0.008	0.041	0.019	0.001
C 1	0.04	0.01	0.91	0.009	0.043	0.011	0.004
C 4	0.05	1.06	0.95	0.005	0.042	0.027	"
C 5	"	1.97	"	"	"	"	"
D 1	0.04	0.01	1.44	0.007	0.031	0.019	0.001

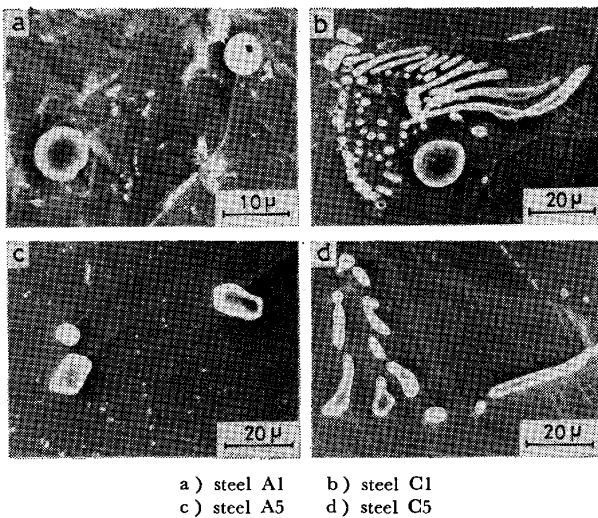


Photo. 2. Change in morphology of manganese sulfides in as-cast state as a function of bulk content of silicon and manganese.

高 Mn, S 含有量の場合, すなわち, Fe-Mn-FeS-MnS 系状態図の miscibility gap 内に存在する場合に生成されるものであり, 鋼 Al のような溶鋼組成において得られた硫化物とは異なると推定される. そこで, 本報告ではこれらの硫化物を type I t 硫化物と称す. なお, この type I t 硫化物は 3.1.2 項で述べるように多量の FeS 成分を含有するが, 結晶構造は MnS タイプである. また, 鋼 Al において type I t 硫化物以外に固溶型硫化物と推定される habit plane を有する板状の硫化物が認められた. これは δ-Fe 中に固溶した S が冷却中に MnS として析出したものと考えられる¹⁹⁾.

0%Si-0.3%Mn 鋼を基本成分として, Si もしくは Mn 量を増加したときの硫化物形態変化について記す. まず, Mn 量を増加した場合, 0.6%Mn では球状硫化物の他に Photo. 1 に示すような点列状の type II 硫化物が認められ, 1.0%Mn では点列状および群落状の type II 硫化物となる. この群落状の type II 硫化物は Photo. 2 (b) に示すように三次元的には Rod 状に伸びた粒子が球状の粒子を囲うような形態を呈している. さらに Mn 量を増加しても硫化物形態は変化しないが, 1.5%Mn 鋼の方が群落状の type II 硫化物の度数が高い.

Si 量を増加した場合, 硫化物形態は 0.6%Si ではほとんど変化しないが, 1.1%Si になると球状硫化物ばかりでなく, type III に近い形状の硫化物が認められるようになる. さらに Si 量を増加した 2.0%Si では type III 硫化物が主体となり, 一部 type II 硫化物が混在する (Photo. 2 (c)).

一方, 1.0%Mn レベルにおいて Si 量を 2.0% まで

増加しても硫化物形態の変化はなく, いずれも type II 硫化物であるが, 2.0%Si 鋼中に存在する硫化物は 1.0%Si 以下のそれとは若干異なる. 二次元的には群落状に見えるが, 三次元的には Photo. 2 (d) に示すように Rod 状粒子のみよりなり, 1.0%Si 以下の鋼種で認められた内部の球状粒子は認められなかった.

3.1.2 硫化物の組成

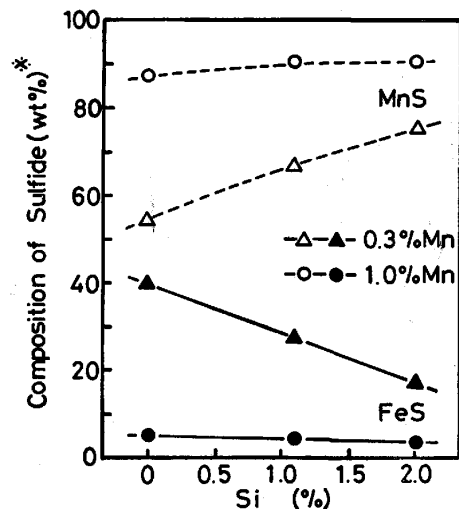
硫化物の EPMA による点分析結果を Fig. 1 に示す. 0%Si-0.3%Mn 鋼において認められた type I t 硫化物は約 40% の FeS 成分を含有する. Mn 量を増加すると, Mn/S 比が増大するため硫化物中の MnS 成分が増加し, FeS 成分が減少する.

一方, Si 量を増加した場合にも Mn 量を増加した場合と同様, 硫化物中の MnS 成分が増加し, FeS 成分が減少する. Mn 量の増加による硫化物組成変化は 0.3~0.6% にかけて急激に起こるのに対して, Si 量の増加に伴う硫化物組成変化はゆるやかに進行する.

電解抽出により得た残渣 (α-MnS) の (220) 面間隔と EPMA 点分析による硫化物中の FeS 成分量の関係を Fig. 2 に示す. X線回折結果によれば, いずれの供試材中の硫化物も MnS タイプであるが, 硫化物中の FeS 含有量の増加とともに (200) 面間隔が小さくなる. すなわち, Mn/S 比が一定でも Si 量により FeS 含有量が増加し, さらに, それに伴って硫化物格子面間隔が変化する. この (200) 面間隔-FeS 含有量の関係は石井ら²⁰⁾の Mn/S 比を変えて得た合成硫化物の結果に近い.

3.1.3 硫化物の大きさ

硫化物の平均径 (\bar{d}) と Si, Mn 量の関係を Fig. 3 に示す. 冷却速度が 5.0°C/min の場合, 0%Si-0.3%Mn



*: Point-analysed by EPMA
Fig. 1. Changes in composition of sulfide inclusions as a function of bulk content of silicon and manganese.

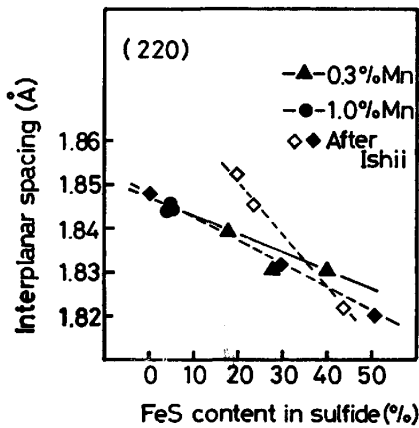


Fig. 2. Relation between interplanar spacing of separated residues, obtained by X-ray diffraction and FeS content in manganese sulfides. (Open and filled marks of lozenge are respective data-points of synthetic sulfide and sulfide separated from iron and steel examined by Ishii²⁰⁾)

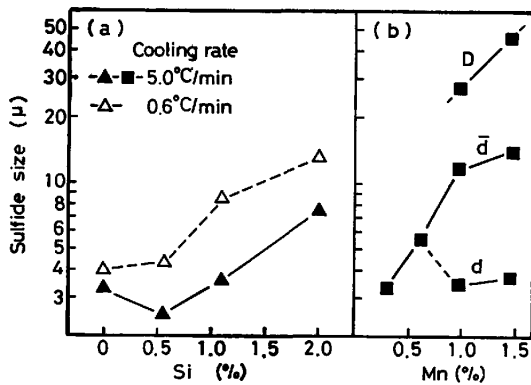


Fig. 3. (a) Change in sulfide size (type It, III) as a function of bulk content of silicon. (b) Changes in particle size (d) of point-row type sulfide (type II), colony size (D) of colony type sulfide (type II) and average sulfide side (\bar{d}) as a function of bulk content of manganese.

colony size: $D = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{A}$

A : Area of colony type sulfide island average sulfide size:

$$\bar{d} = \sqrt{\frac{4}{\pi} \cdot \frac{\sum_{i=1}^{n'} \frac{\pi}{4} d_i + \sum_{j=1}^{n''} \frac{\pi}{4} D_j}{n' + n''}}$$

n' : particle number of point-row type sulfide
 n'' : number of colony type sulfide

鋼を基本成分として Si 量を増加しても、1.1%Si までは平均径はほとんど変化しないが、1.1%Si を越えると増大する。これらは type I t 硫化物から type III 硫化物への形態変化と関連する。一方、Mn 量を増加すると、硫化物形態が type I t から type II へ変化するに伴って平均径は増大する。1.0% Mn 以上での変化は小さい。また、Mn 量の増加に伴い生成される type II に

は前述の如く点列状と群落状のものがあるが、この内、群落状の type II 硫化物を構成する粒子の数は Mn 量の増加とともに増加する (例えば、二次元的形態観察によれば、0%Si-1.0%Mn 鋼中に存在する群落状の type II 硫化物は平均 24 個の粒子によつて構成されており、0%Si-1.5%Mn 鋼においては粒子の個数は約 65 個になる)。

3.2 熱延時の硫化物の展伸性

3.2.1 凝固後再加熱に伴う硫化物組成変化

type I t 硫化物や type III 硫化物は前項で述べたように硫化物中に多量の FeS 成分を含有し、とくに鋼 Al 中に存在する硫化物は約 40% も FeS 成分を含有する。そこで、熱延に先立つて 800°, 1000°, 1200°C にて 1 h 再加熱した後の硫化物組成を EPMA により分析した。なお、type II 硫化物については凝固状態で平衡状態に近い MnS, FeS 成分比であり、再加熱による組成変化は少ないと推定されるので除外した。Fig. 4 に示すように 800°C 加熱では鋼 Al 中に存在する type I t 硫化物を除いて硫化物組成はほとんど変化しないが、800°C から加熱温度が上昇するにつれて MnS 成分が増加し、FeS 成分が減少する。しかし、type I t 硫化物は 1200°C 加熱後でも約 10% の FeS 成分を残存する。

3.2.2 硫化物の展伸性

Photo. 3 に熱延後の硫化物の走査電顕観察結果を示す。type I t 硫化物や type III 硫化物の場合には低圧延比から紡錘状に展伸している。ところが、type II 硫化物の場合には熱延温度にもよるが、大略して、低圧延比では Rod 状粒子が圧延方向に回転するのみで、内部の球状粒子もほとんど展伸していない。そして、圧延比

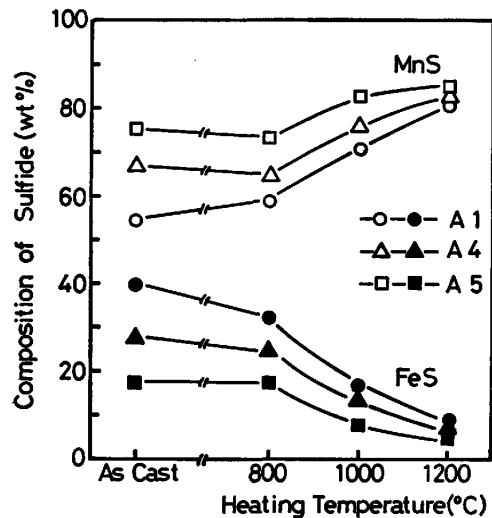
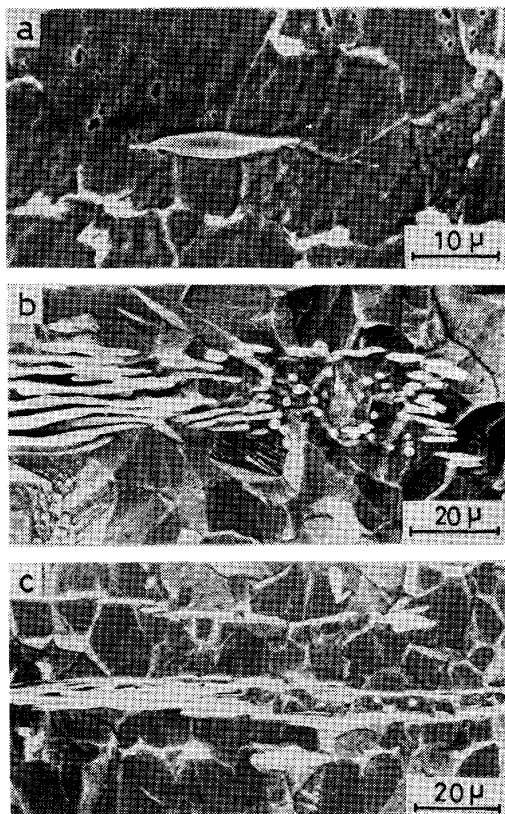


Fig. 4. Change in composition of sulfide inclusions as a function of heating temperature.



a) steel A1 hot-rolled to reduction of 75%
 b) steel C1 hot-rolled to reduction of 50%
 c) steel C1 hot-rolled to reduction of 75%

Photo. 3. Scanning electron micrographs of manganese sulfides after hot-rolling at 1000°C.

: 4 で球状粒子や圧延方向に並んだ Rod 状粒子が展伸されるようになる。

熱延時の硫化物相対展伸度 (ν) と加熱-圧延温度の関係を Fig. 5 に示す。硫化物相対展伸度の加熱-圧延温度依存性は鋼の Mn 量すなわち、硫化物形態により著しく異なる。0.3%Mn 鋼中に存在する type I t および type III 硫化物の場合には 800°C から加熱-圧延温度の上昇に伴って相対展伸度が大きくなり、1000°C 付近で極大値を示した後、1000°C より高温側では逆に加熱-圧延温度の上昇に伴って低下する。type III 硫化物の相対展伸度は type I t 硫化物のそれに比べて大きい。

一方、1.0%Mn 鋼中に存在する type II 硫化物の場合には type I t および type III 硫化物にみられたような極大点は存在せず、800°C 加熱-圧延で相対展伸度もつとも大きく、加熱-圧延温度の上昇に伴って単調に低下する傾向を呈す。

以上のような硫化物形態による相対展伸度の大小、あるいは加熱-圧延温度依存性の相違は硫化物中の FeS 含有量、硫化物大きさと関連すると考えられるので、この点について検討を加える。

まず、type I t および type III 硫化物においては

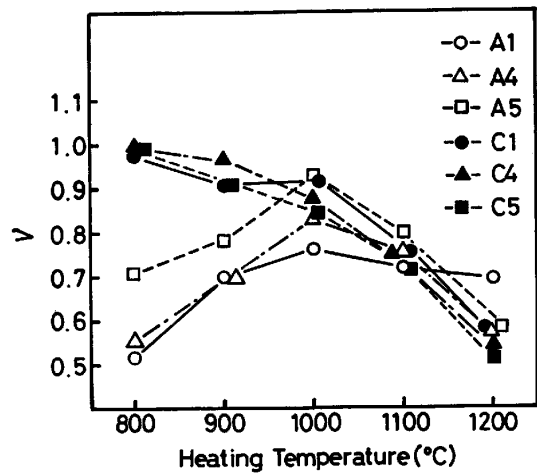


Fig. 5. Change in relative plasticity of sulfides as a function of heating temperature prior to hot-rolling.

Fig. 5 に示したように加熱温度により FeS 含有量が異なる。そこで、いつたん 1200°C で 1 h 加熱保持することにより硫化物中の FeS 含有量がほぼ一定となるように減少させた状態での硫化物相対展伸度を求めた。供試材は 1200°C × 1 h 保持後、800~1100°C まで空冷し、その温度に 10 min 保持したのち圧下率 75% の熱延を施した。加熱温度と同一温度で熱延した結果 (Fig. 6) に比べて 800°C および 900°C 熱延材の硫化物相対展伸度が大きくなる。このため、熱延温度依存性が小さくなる。これは硫化物中の FeS 含有量の減少に起因すると推定されるので、800°C 熱延材について相対展伸度と硫化物中の FeS 含有量との関係を求めた。その結果、Fig. 6 に示すように良い相関関係が得られた。

次に、type I t および type III 硫化物について 75% 熱延時の硫化物相対展伸度と硫化物径の関係を Fig. 7 に示す。硫化物径は圧延方向に平行な断面上の硫化物形

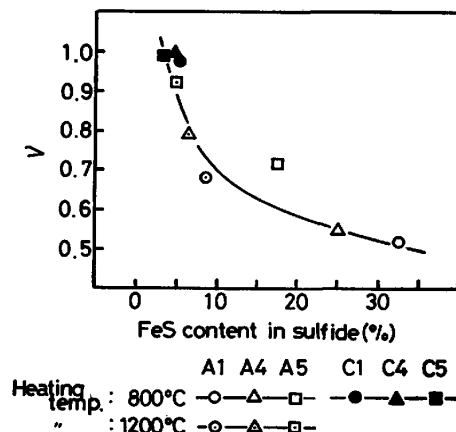


Fig. 6. Relation between relative plasticity of sulfides of specimen rolled at 800°C and FeS content in manganese sulfides.

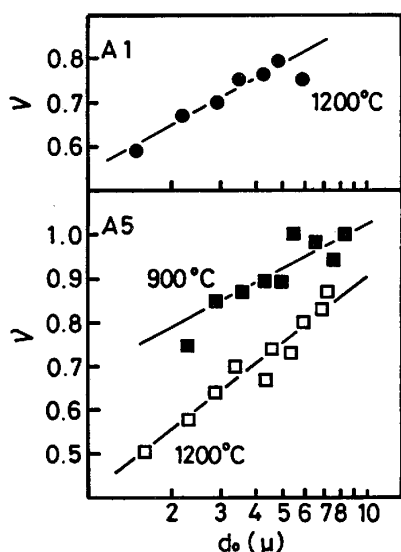


Fig. 7. Relation between relative plasticity of sulfide and size of sulfide.

状 (a , b) より, $d_0 = \sqrt{a \times b}$ として求めた. 相対展伸度は硫化物径の増大につれてほぼ直線的に上昇するという結果が得られた.

4. 考 察

4.1 凝固状態における硫化物形態について

本実験で得られた興味深い点は以下の2点である.

(1) 0%Si-0.3%Mn 鋼において FeS を多量に含有する球状の硫化物 (type I t) が認められた.

(2) これに Si 量を増加すると, type III 硫化物に変化する.

これらの成因を考察するためにはデータが不足しているが, これまでの理論とあわせて簡単に考察する.

type I t 硫化物は鋼組成が miscibility gap 内に存在する場合に生成する type I c 硫化物⁹⁾ と形態的には類似している. しかし, 前項でも述べたようにその可能性はほとんどなく, さらに, 得られた硫化物が多少の差こそあれ FeS を含有することから, 本実験に用いた供試材の鋼組成は Fe-MnS-FeS 系状態図内の亜共晶領域に存在する¹⁰⁾ と考えるのが妥当である. この場合, 従来の硫化物形成機構に関する研究⁷⁾ によれば, 生成する硫化物の形態は type II 硫化物である. しかし, 0%Si-1.0%Mn 鋼 (鋼 Cl) では type II 硫化物が認められたが, これより Mn 量の少ない鋼 Al では type I t 硫化物しか認められなかつた. これは硫化物形態を左右する共晶反応時点での残溶鋼組成が δ 相に対する溶解度の相違によつて異なってくることを²¹⁾ を考慮していない為である.

凝固率が 90% における溶鋼/固相界面付近での Mn および S 濃度²²⁾ は鋼 Al では 0.62%Mn, 0.45%S, 鋼

Cl では 2.1%Mn, 0.48%S と推定される (分配係数 $k_{Mn}=0.68$, k_S は Mn 量による δ 相中の S 溶解度の差を考慮して, 鋼 Cl に対して 0.10, 鋼 Al に対しては 0.05 とした). このように鋼 Cl では共晶反応を開始する時点での残溶鋼の Mn および S 濃度が MnS となるのに十分であるのに対して, 鋼 Al では S 濃度に比して Mn の濃度が十分達成されていないため, 生成する硫化物は多量の FeS を含有する. Mn 濃度不足は凝固が進むほど著しくなり, 単純な計算では凝固率 95% 時に生成される硫化物は 40% もの FeS を含有するようになる. このような硫化物中の FeS は, 例えば表面エネルギーの変化を介して硫化物形状を球状にすると推定される.

type III 硫化物の形成機構については DAUL ら¹⁾ が初晶説を提唱し, その後 FREDRIKSSON ら²⁾ が分離共晶説を提案した. 前者は MOHLA ら¹¹⁾ や BACKER ら⁵⁾ によつて, また後者は BIGELOW ら¹²⁾ によつて支持された. これらに対して, 伊藤らは Fe-Mn-S 系状態図の定量的な共晶共役組成を求めたうえ⁴⁾ で, type III 硫化物が固体鋼から析出したものであると提案している⁷⁾. 著者はこれらの諸説の妥当性を云々するために必要な資料を持ちあわせていないが, 伊藤らの説も分離共晶説も実用鋼塊中に存在するであろう type III 硫化物に対しては有効であるものの, C や Si 量の増加に伴う type II 硫化物から type III 硫化物への変化を説明するには十分ではない. すなわち, C や Si 量の増加は初晶として晶出する δ 相の S 溶解度を低下させ, 結果的に凝固の進行に伴い残溶鋼の S 濃度を増加する. 従つて, δ 相中の S 固溶量の減少は温度の低下に伴つて δ 相から析出する MnS の減少を意味し, また残溶鋼中の S 濃度の増加は分離共晶反応の可能性を低下させる.

さて, 本実験材のように溶鋼組成が比較的希薄な場合には (2.0%Si でも), 固相の MnS が一次相として晶出することは不可能で, やはり KATTMIS ら¹⁰⁾ が指摘するように亜共晶領域に存在すると考えるべきである.ところが, Mn や S と同様, 凝固進行に伴い残溶鋼の Si 濃度が異常に増加するため, 残溶鋼において局所的に共晶線が Fe 隅に移動した Fe-Mn-S 系を形成する. そして, 角状の MnS 固相を晶出すると考えることにより本実験結果を説明できる. その後, 共晶反応が追従するため角状を維持できるか否かは共晶反応時点での残溶鋼中の Mn や S 濃度に依存すると考えられる.

4.2 硫化物相対展伸度について

硫化物相対展伸度と熱延温度との関係に極大値が存在することは BAKER ら¹³⁾ も認め, 熱延時の相変態を考慮

することにより説明している。しかし、本例においては極大値が認められなかつた type II 硫化物の 1.0%Mn 鋼も 0.3%Mn 鋼と同様な組織を呈していたことから相変化のみでは本実験結果を説明できない。ところが、相対展伸度が熱延時の介在物とマトリックスの硬度比に依存するとの考え方は多くの研究者¹⁴⁾¹⁵⁾に支持されており、硫化物中の FeS 含有量の増加に伴い相対展伸度が低下するという事実は硫化物硬度の増大を意味している。従つて、加熱-圧延温度が 1000°C 以下で type I t および type III 硫化物の相対展伸度が低下するのは硫化物中の FeS 成分に起因すると推定される。このように、FeS 含有量の増加に伴う硫化物硬度の増大を考慮することにより、type I t, type III 硫化物のみならず type II 硫化物も含めて相対展伸度と加熱-圧延温度の関係を説明しうる。なお、Si 量が異なる鋼 C1, C4, C5 中の type II 硫化物の相対展伸度が同一傾向を呈すことから、本実験の範囲内ではマトリックス硬度は組成によらず、温度のみの関数と仮定した。

上記の仮説を立証するには硫化物 {(MnFe)S} の硬度と FeS 含有量の関係を求める必要があるが、硫化物径が小さいため高温硬度を精度良く測定することは困難である。ところが、CHAO ら²³⁾は固溶体状態での硫化物硬度に対する Fe 量依存性は小さいとしているが、わずかながら、Fe 量の増加に伴つて硬度が増大していることを CHAO らの結果は示しており、本実験結果と定性的に矛盾しない。

次に、Fig. 8 に示したように熱延時の相対展伸度は硫化物径の増大につれて増加する。このように、介在物の大きさは相対展伸度を左右する重要な因子の一つであることが示唆されるにもかかわらず、相対展伸度と介在物径の関係については MALKIEWICZ ら¹⁶⁾や内山ら¹⁷⁾の酸化物系介在物に関する結果以外に、BAKER ら¹³⁾が考察しているのみである。そこで、これらについて硫化物/マトリックスの硬度比（もしくは降伏応力比）の影響をも含めて検討を加えた。

硫化物と同一の体積を持つ球状のマトリックスを考慮すると、熱延時、両者の剛性が等しくない場合には Fig. 8 に示すように硫化物はマトリックスの変形に適合できず misfit volume を生ずる。硫化物体積が熱延中変化せず、また平面ひずみと仮定すると、misfit volume は圧延方向に平行な断面でみた misfit area に比例する。この misfit area は硫化物がマトリックスの位置 (ϵ_m) まで変形しえなかつた応力に相当すると考えると、マトリックス楕円弧上の点 ($b_1, 0$) と (x^*, y^*) 間に分布する応力は（実際には、応力はこの楕円弧上に作用すると

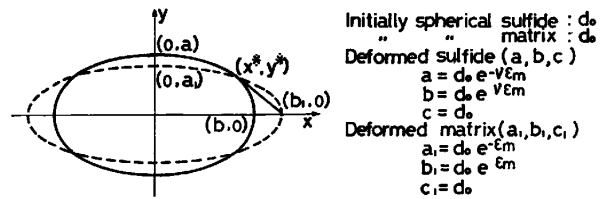


Fig. 8. Schematic diagram of misfit volume between deformed sulfide (solid line) and a homogeneously deformed steel element (broken line), caused by high hardness ratio of sulfide to matrix during hot-rolling.

考えるべきであるが、計算困難であるので直線 (h) で近似した) KLEVEBRING²⁴⁾によれば、以下のように求まる。

$$\sigma_A = k_1 \frac{A}{h}$$

$$= k_1 \frac{2 \int_{x^*}^{b_1} a_1 \sqrt{\left(1 - \frac{x^2}{b_1^2}\right)} dx - 2 \int_{x^*}^b a \sqrt{\left(1 - \frac{x^2}{b^2}\right)} dx}{\sqrt{(b_1 - x^*)^2 + y^{*2}}} \dots \dots \dots (2)$$

ここで

$$x^* = d_0 e^{\epsilon_m} (e^{2\epsilon_m(1-\nu)} + 1)^{-1/2} \dots \dots \dots (3)$$

$$y^* = d_0 e^{-\epsilon_m} (e^{2\epsilon_m(\nu-1)} + 1)^{-1/2} \dots \dots \dots (4)$$

一方、硫化物およびマトリックスの熱延時の応力-ひずみ曲線をそれぞれ $\sigma_1 = \sigma_{y1} + n_1 \epsilon$ および $\sigma_m = \sigma_{ym} + n_m \epsilon$ と仮定すると、硫化物およびマトリックスに応力 σ が作用した時のひずみ量はそれぞれ ϵ_1 および ϵ_m であるから、硫化物とマトリックスのひずみ量の差に相当する応力は次式で表される。

$$\Delta \sigma = (\sigma_{y1} + n_1 \epsilon_m) - (\sigma_{y1} + n_1 \epsilon_1) \dots \dots \dots (5)$$

$$= (\sigma_{y1} + n_1 \epsilon_m) - (\sigma_{ym} + n_m \epsilon_m) \dots \dots \dots (6)$$

ここで、熱延温度範囲内においては $n_1 \approx n_m$ とみなしうるので、

$$\Delta \sigma = \sigma_{y1} - \sigma_{ym} \dots \dots \dots (7)$$

である。これは misfit area により硫化物に作用した応力に相当するから、

$$\sigma_{y1} - \sigma_{ym} = k \frac{A}{h}$$

$$\beta - 1 = k \times \frac{d_0 \{ \arcsin(e^{2\epsilon_m(\nu-1)} + 1)^{-1/2} - \arcsin(e^{2\epsilon_m(1-\nu)} + 1)^{-1/2} \}}{\sigma_{ym} \sqrt{\{ \epsilon_m - e^{\epsilon_m} (e^{2\epsilon_m(1-\nu)} + 1)^{-1/2} \}^2 + \{ e^{-\epsilon_m} (e^{2\epsilon_m(\nu-1)} + 1)^{-1/2} \}^2}} \dots \dots \dots (9)$$

ここで、 β は σ_{y1}/σ_{ym} であり、硫化物/マトリックスの硬度比と等価とみなすことができる。

$k = 1 \text{ kg}^{-1}$, $\sigma_{ym} = 4 \text{ kg/mm}^2$ と置いた場合の $\beta - \nu$ の計算結果を Fig. 9 に示す。 ν (相対展伸度) は β の増加に伴つて減少し、また、同一 β 値でも硫化物径の増大

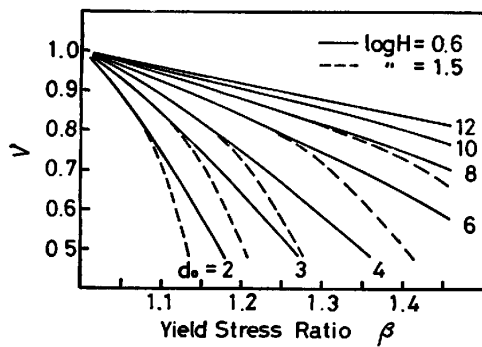


Fig. 9. Calculated relative plasticity value as a function of hardness ratio (β) and sulfide size (d_0), using a misfit volume model.

につれて増加する。さらに、マトリックスの真ひずみ、すなわち、圧延比の大きい場合の方が ν は低下しており、熱延時の硫化物変形挙動を定量的といえないまでも良く説明している。なお、このモデルを定量化するためには熱延温度範囲の β 値を実験的に求めていく必要があると考えられる。

5. 結 言

凝固および熱延状態の硫化物系介在物形態等におよぼす Si, Mn 量の影響を調査し、以下のような結果を得た。

(1) 一方向凝固後の硫化物形態は 0%Si-0.3%Mn 鋼では球状の type I t 硫化物であり、Mn 量の増加に伴い type II 硫化物に変化する。一方、0.3%Mn レベルで Si 量を増加すると (1.1%Si 以上), type III 硫化物となる。

(2) これらの硫化物はいずれも MnS 型であるが、type I t 硫化物は FeS 成分を約 40% 含有する。この硫化物中の FeS 成分は Si もしくは Mn 量を増すと減少し、MnS 成分が増加する。また、硫化物中の FeS 成分の増加に伴い、硫化物の格子面間隔を減少させる。

(3) 0.3%Mn レベルで Si 量を増すと、硫化物平均径は 1.1%Si まではほとんど変化しないが、1.1%Si 以上で増大する。一方、0%Si レベルで Mn 量を増すと、硫化物形態が type I t から type II に変化するに伴い、平均径は増大する。

(4) 熱延に先立つて凝固後 800°~1200°C×1h 再加熱した結果、800°C 以上で加熱温度の上昇に伴って硫化物の FeS 成分が減少し、MnS 成分が増加する。

(5) 熱延時の硫化物相対展伸度は硫化物形態により異なり、0.3%Mn 鋼中に存在する type I t もしくは type III 硫化物の場合には 1000°C 加熱-圧延で相対展伸度の極大値が認められるのに対して、1.0%Mn 鋼中

に存在する type II 硫化物の場合には 800°C から加熱-圧延温度の上昇とともに単調に低下する。

(6) 相対展伸度は硫化物の FeS 含有量および硫化物径と良い相関々係が得られ、FeS 含有量の増加により硫化物/マトリックスの硬度比が増大するとの仮定に立ち、硬度比および硫化物径を関数とする相対展伸度を表す式を導出した。

文 献

- 1) W. DAHL, H. HENGSTENBERG, and C. DÜREN: Stahl Eisen, 86 (1966) 13, p. 782
- 2) H. FREDRIKSSON and M. HILLERT: JISI, 200 (1971), p. 109
- 3) H. FREDRIKSSON and M. HILLERT: Scand. J. Metall., 2 (1973), p. 125
- 4) 伊藤洋一, 米沢 襄, 松原嘉市: 鉄と鋼, 62 (1979), p. 1149
- 5) T.J. BAKER and J.A. CHARLES: JISI, 210 (1972), p. 702 and 211 (1973), p. 187
- 6) 高田 寿, 別所 勇, 伊藤孝道: 鉄と鋼, 62 (1976), p. 1319
- 7) 伊藤洋一, 升光法行, 松原嘉市: 鉄と鋼, 66 (1980), p. 647
- 8) C.E. SIMS, H.A. SALLER, and F.W. BOULGER: Trans. Am. Found. Soc., 57 (1947), p. 233
- 9) I.G. DAVIES: BISRA, PB-218, 920 (1973) "The Formation of Manganese Sulphide Inclusions in Steel"
- 10) T.Z. KATTMIS and M.C. FLEMINGS: Investigation of Solidification of High-Strength Steel Casting (Army Materials and Mechanics Research Center) CR 63-04 F (1968)
- 11) P.P. MOHLA and J. BEECH: JISI, 207 (1969), p. 177
- 12) L.G. BIGELLOW and M.C. FLEMINGS: Metall. Trans., 6B (1975), p. 275
- 13) T.J. BAKER and J.A. CHARLES: JISI, 210 (1972), p. 680
- 14) K.B. GOVE and J.A. CHARLES: Met. Technol., 1 (1974), p. 425
- 15) B. SUNDRSTRÖM: J. Compos. Mater., 5 (1971), p. 277
- 16) T. MALKIEWICZ and S. RUNDNIK: JISI, 201 (1963) p. 33
- 17) 内山 郁, 角田方衛: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 1624
- 18) G.J. MARSTON and J.D. MURRAY: JISI, 208 (1970), p. 568
- 19) 松原嘉市: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 2220
- 20) 石井照明, 井樋田睦: 鉄と鋼, 57 (1971), p. 81
- 21) J.R. BROWN: JISI, 205 (1967), p. 154
- 22) W.G. PFANN: Trans. Metall. Soc. AIME, 194 (1952), p. 747
- 23) H.C. CHAO, L.H. Van VLACK, F. OBERIN, and L. THOMASSEN: Trans. ASM, 57 (1964), p. 885
- 24) B.I. KLEVEBRING: Scand. J. Metall., 5 (1976), p. 63