

- 4) 八木, 田村, 鞭: 同, 31 (1967), p. 102
- 5) 八木, 西尾, 佐々木, 鞭: 同, 31 (1967), p. 711
- 6) 八木, 鞭: 同, 31 (1967), p. 1284
- 7) 山田, 米沢, 永井, 野崎: 富士鉄技報, 15 (1966), p. 99
- 8) N. B. MELCHER, W. E. MARSHALL and P. L. WOOLF: J. Metals, 19 (1967), p. 41
- 9) G. A. FLIERMAN and J. M. VAN LANGEN: Automation Amsterdam Session (日本鉄鋼連盟訳, 昭和41年), p. 105
- 10) J. C. AGARWAL and H. R. PRATT: Blast Furn. Steel Pl., 55 (1967), p. 405
- 11) 共同研究会製鉄品会報告書: 鉄と鋼, 49 (1963), p. 1151
- 12) 瀬川, 石川: 鉄と鋼, 52 (1966), p. 1407
- 13) 長谷川, 根本, 阪本, 黒田: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 628
- 14) 喜多川, 太田, 木村: 鉄と鋼, 53 (1967), p. S205

鋼中に含まれる数種の酸化物系介在物の 熱間圧延過程における挙動

岩井彦哉**・辻野文三**・伊佐重輝***・青 武雄***

On the Behavior of Several Kinds of Oxide Inclusion in Steels during Hot-rolling

Hikoya IWAI, Bunzo TSUJINO, Shigeteru ISA and Takeo AO

Synopsis:

The present investigation was carried out in order to obtain some fundamental information concerning the influence of non-metallic inclusions on the mechanical properties of steels.

In most of the investigations performed by many research workers on the subject, the steel specimens were prepared by usual melting procedures. In consequence, such specimens contained many uncertain factors, affecting the mechanical properties of steels, and making it considerably difficult to investigate the influence of inclusions independently.

In the present investigations, in order to exclude such difficulties as mentioned above as possible, steel specimens containing uniformly a certain amount of particular oxide inclusions were prepared by powder metallurgy technique.

These steel specimens were hot-rolled under the following conditions: the rolling temperature ranges were 1250~1000°C and 1000~800°C, the rolling ratio was 1/5.

Then, the change of inclusion in shape, composition and crystallographic structure during hot-rolling were observed.

In the present experiment the behaviors of Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ and $2\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$ were examined.

The main results were as follows:

(1) Al_2O_3 and SiO_2 inclusions having the particle size of 105~74 μ , showed fragile fracture, and the degree of fracture was increased in the case of lower rolling temperature.

(2) Those complex oxide inclusions whose melting points were nearly the same as the rolling temperature were deformed plastically, while some others, whose melting points were higher, showed fragile fracture. They were possibly more fragile than simple oxide inclusions.

(3) The crystallization of amorphous SiO_2 was accelerated by surrounding solid iron, and most of SiO_2 inclusions were transformed to α -cristobalite.

(Received May 8, 1968)

1. 緒 言

鋼中に含まれる非金属介在物が、鋼材の機械的諸性質に悪影響を与えることは古くから問題にされ、これに関

* 昭和41年10月本会講演大会にて発表
昭和43年5月8日受付

** 鉄鋼短期大学

*** 鉄鋼短期大学 工博

する研究報告も数多く提出されているが、実験結果を定量的に解析したものは少なく、また研究者による不一致も多いように見受けられ、現状ではまだ十分解決されているとはいえない。これは従来の研究に用いられた鋼試料がいずれも溶製によつて造られたものであるから、含有する介在物の形態が複雑であり、またほかに機械的諸性質に影響をもたらすと考えられる結晶粒度、粒界、組成、他の不純物あるいは欠陥などの条件を調整することがきわめて困難で、特定の介在物のみの影響を求めることが容易にできなかったことがそのおもな原因と考えられる。

そこで本実験においては、このような影響因子をできるだけ排除し、特定の介在物のみを一定量、均一に分布含有しているような試料を作製する手段として、前報¹⁾の介在物電解抽出用陽極鋼試料の作製に用いた粉末冶金法を適用した。そしてこれらの鋼試料を一定の条件で熱間圧延し、その過程における各種介在物の挙動を調べた。

鋼中の介在物の熱間圧延中における挙動としては、つぎのことが考えられる。

- (1) 介在物の変態あるいは結晶化
- (2) 地鉄と介在物の変形能の違いによる介在物の破壊あるいは塑性変形
- (3) 地鉄と介在物の界面における原子の相互作用および介在物の変質
- (4) 地鉄と介在物の塑性変形抵抗、弾性率、熱膨張率などの差異にもとづいた地鉄における転位の集積および応力集中部の生起

本研究はこれらの挙動を明らかにすることを最終目的としたものであるが、本実験においては、数種の酸化物系介在物、すなわち単一酸化物として Al_2O_3 、 SiO_2 、 TiO_2 および複合酸化物としてこれらと FeO との複合酸化物である $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (hercynite)、 $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ (fayalite)、 $2\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$ (pseudo-brookite) などについてとくに圧延温度と前記(1)、(2)、(3)項との関係について検討を試みた。

2. 実験方法

2.1 各種介在物の実験室的調整

本実験に供した前述の各介在物はいずれも人工介在物で、それぞれ実験室において調整準備した。これらのうち $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、非晶質 (amorphous) SiO_2 、 TiO_2 (anatase) は市販の試薬に若干の処理を施して用いたが、その詳細はすでに発表²⁾ しているので省略する。

また他の複合酸化物の作製に関しては、前報^{3,4)} で詳

述したので、ここでは簡単に説明する。前述のように本実験に用いた圧延用鋼試料は、粉末冶金法を適用して作製 (詳しい方法は後述する) したものであるから、材料粉末である電解鉄粉の加圧成形および焼結処理は、少なくとも3回以上繰り返さないと緻密な鋼試料を得ることはできなかった。この加圧、焼結処理を1回にとどめて作製した試料の密度は $6.1 \sim 6.3$ で、内部に多数の空隙を有していたから、この試料を空气中で 1250°C に約30 min間加熱すると、内部も酸化されて酸化鉄を生成した。したがって鉄粉に一定量の Al_2O_3 、 SiO_2 または TiO_2 をそれぞれ均一に混合し、上述の1回の加圧、焼結で作製した各鋼試料を上記と同一条件で均熱した後、電解抽出法⁵⁾ によつて介在物を抽出し、X線回折法によつて変質の有無を調べたところ、これらの介在物の大部分は均熱中に生成した酸化鉄と結合して、それぞれ $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (hercynite)、 $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ (fayalite) および $\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$ (ilmenite) ならびに $2\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$ (pseudo-brookite) に変化していることがわかった。ただし SiO_2 と TiO_2 の場合にはこの均熱のある過程の試料について抽出した残査中に、まだ完全に結合していない遊離の酸化物が多少残存していることが認められ、また鋼試料の中心部から抽出した残査ほどこの傾向が大きかった。しかし後述のようにこれらの試料を熱間圧延すると、その後の加熱に伴う酸化と、圧延中の金属流動にもとづく酸化鉄と介在物の動的な接触のために、これらのほとんどはそれぞれの複合酸化物に変わった。

前報³⁾ では、これらの複合酸化物の生成時期は、生成された酸化鉄と混入させた酸化物とが、圧延中の動的な接触により結合し生成したものと考えたが、その後の著者らの実験^{3,4)} により、混入した酸化物の大半は試料の均熱中に変質されていることが明らかになったので、前記の各複合酸化物に対する実験の1つの方法として、上述の1回加熱、焼結の方法で作製した鋼試料を用いて行なつたことは適切であると考えられる。

2.2 圧延用鋼試料の作製

2.2.1 加圧成形および焼結

粒度調整 ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ と非晶質 SiO_2 は $105 \sim 74 \mu$ 、 TiO_2 は 44μ) した特定の人工介在物を一定量、均一に分布含有する圧延用鋼試料は、つぎに述べるような方法で作製した。

53μ 以下に粒度調整された電解鉄粉 (福田金属箔粉製、化学組成は前報¹⁾ において示した) に、前述の各介在物を $3\text{mg/g} \cdot \text{Fe}$ の割合で均一に混合し、金型を用いて 6 t/cm^2 の圧力で $4.0\text{cm} \times 2.0\text{cm} \times (1.0 \sim 1.6) \text{cm}$ の大きさに圧縮成形する。これを $35 \text{ mm } \phi$ 石英管中に入れ

十分真空に引いた後、高純度 H_2 ガス (99.97%) 雰囲気中 (流量 160cc/min) で $1250^\circ C$ に 60 min 間加熱保持し、石英管を炉外に引出して空冷した。

この方法で焼結した鋼試料は多孔質なものであつたが、前述のように複合酸化物系介在物の検討に対しては、この試料を圧延に用いた。一方単一酸化物系介在物に対して用いる鋼試料は、均熱中の内部酸化を防止するため、さらに緻密にする必要があるので 6 t/cm^2 でコイニング (coining) を行なつた後、上記と同じ条件で加熱焼結する操作を2回繰り返して実施した。ただしこの場合の焼結時間は 30 min に短縮した。この結果、試料の比重は 7.3~7.4 まで増加し、溶製鋼の比重にほぼ近い値となつた。

2.2.2 圧延用鋼試料の顕微鏡観察

前項の方法で作製した鋼試料の顕微鏡組織を Photo. 1 および Photo. 2 に示す。Photo. 1 は加圧、焼結を3回行なつた緻密な試料を示し、Photo. 2 は複合酸化物の検討に用いた多孔質の試料の均熱後の組織を示す。多数内在する小さい黒点は空孔で Photo. 1 の試料に比べて多孔質であることが明らかに観察できる。

2.2.3 混入した介在物の焼結中の変化

混入した介在物は試料の焼結中に、高温加熱による変態、 H_2 ガスによる還元などの変化をうけるおそれがある。

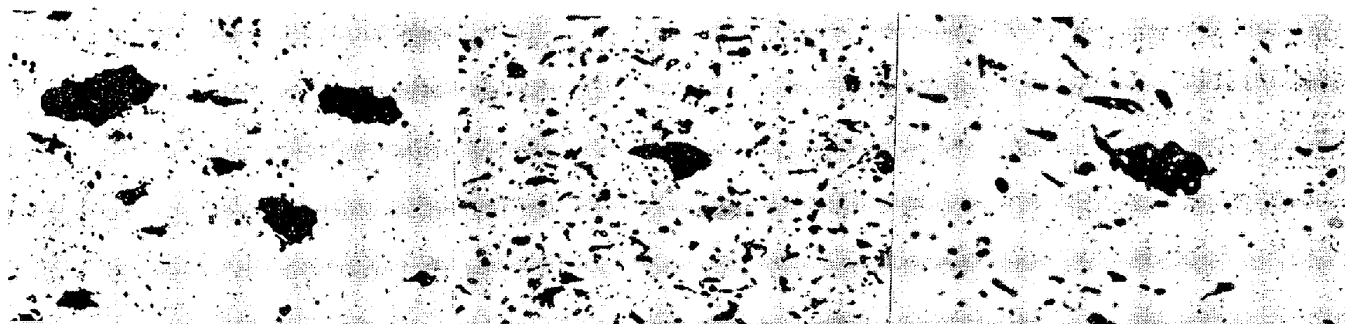
るので、圧延前の鋼試料中に含有される介在物の状態をあらかじめ知っておく必要がある。

そこで各介在物を含有する緻密な鋼試料について、著者らが前報¹⁾において検討した電解抽出法を用いて、介在物を抽出分離し、X線回折法によつて検討したところ、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ はまったく変化がないが、 TiO_2 は anatase から rutile に変わつたほか、多量の Ti_8O_{15} から Ti_4O_7 までの低級酸化物が混在していることがわかつた。非晶質 SiO_2 はかなりの量が結晶化したし、その大部分は $\alpha\text{-quartz}$ であつたが少量の $\alpha\text{-cristobalite}$ が混在していた。この非晶質 SiO_2 の比較的容易な結晶化に関する詳細は後述する。

焼結雰囲気中に用いた H_2 ガスは市販のもので、その露点 ($-57^\circ C$) からこの H_2 ガスの P_{H_2O}/P_{H_2} 比を計算すると 10^{-5} 程度と考えられるので、 TiO_2 を含む試料中に生成した低級酸化物は、 H_2 による還元にもとづくものと考えられる。なお、 SiO_2 の場合は固体鉄と共存する SiO_2 の還元性に関する著者らの実験結果²⁾ から、混入した SiO_2 のごく一部は焼結中に還元されたものと推察するが、このことは本実験の研究目的には影響をおよぼさない。

2.2.4 均熱中の過剰酸化防止法

鋼試料には多孔、緻密両試料ともに多少の空隙が内在

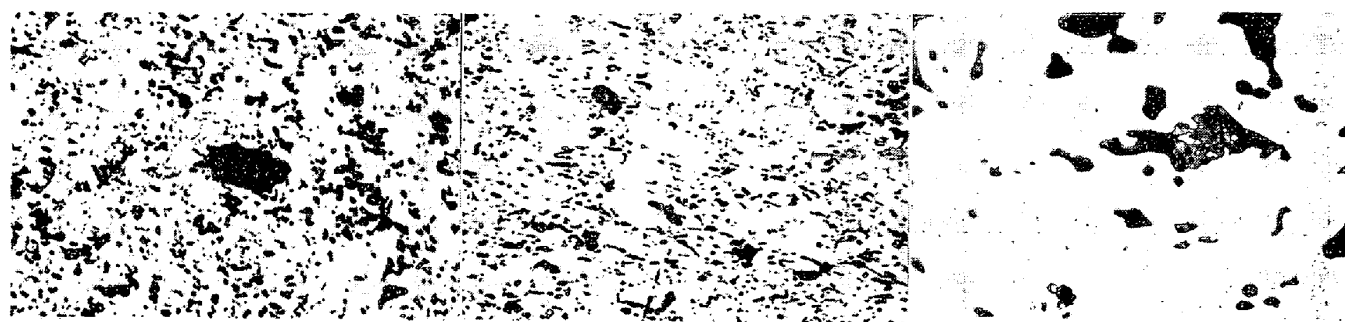


Al_2O_3 ($\times 100$)

SiO_2 ($\times 100$)

TiO_2 ($\times 400$)

Photo. 1. Microstructure of the repeated pressed and sintered steel specimens containing simple oxides. (no etching) (6/7)



$\text{FeO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ ($\times 100$)

$2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$ ($\times 100$)

$2\text{FeO}\cdot\text{TiO}_2$ ($\times 400$)

Photo. 2. Microstructure of the sintered steel specimens containing complex oxides. (no etching) (6/7)

しているの、内部の過剰酸化を防止するために、試料表面に約 0.5 mm 厚さの 18-8 ステンレス鋼溶射被覆を施した。

2.3 鋼試料の熱間圧延

使用した圧延機は、実験用小型二段逆転式圧延機で、ロール寸法 200 mm × 200 mm φ、圧延速度 10 m/min でロールはガスバーナーで約 170°C に予熱した。

試料は 2 個ずつ用意し、1 つは圧延温度 1250~1000°C (試料記号に H をつける)、ほかは 1000~800°C (試料記号に L をつける) で圧延した。ただし FeO·Al₂O₃ と 2FeO·TiO₂ を含む試料は、高温のほうを 1350~1100°C、低温のほうは 1250~1000°C でそれぞれ圧延した。圧延中試料の温度は光高温計で測定し、温度範囲の下限まで冷却されたとき再加熱を行なった。したがって圧延所要時間は 1 つの試料につき約 30 min であった。なお試料の均熱は各圧延温度範囲の高温限より 10°C 高い温度で、それぞれ 30 min 間加熱保持した。

圧延比は 5 を目標としたので、圧延終了後の試料の板厚は 2~3 mm であった。

2.4 熱間圧延後の介在物に対する処理および検査

圧延後の鋼試料は、まずその断面の寸法を測定し、だいたい中央部より顕微鏡観察用試片を切取つて、圧延方向およびそれに直角方向の断面の組織を観察した。とくに混入した介在物の変形の状態、すなわちまったく変形していないか、脆性破壊しているかあるいは塑性変形して紐状に延びているかなどについて詳細に観察した。塑性変形した介在物の変形量は、T. MALKIEWICZ と S. RUDNIK が熱間圧延中の介在物の変形に関する実験⁶⁾において推奨している次式に示す定義に従い、それぞれの ν 値を求めて比較検討した。

$$\nu = \frac{\epsilon_i}{\epsilon_s} = \frac{2}{3} \frac{\ln \lambda}{\ln h} = \frac{2}{3} \frac{\log \lambda}{\log h} = \frac{2}{3} \frac{\log b/a}{\log F_0/F_1}$$

ここに ν : 地鉄と介在物との相対的な変形度を示す指数

ϵ_i : 介在物の変形度

ϵ_s : 地鉄の変形度

a : 圧延後の介在物の圧延方向に直角方向の長さ

b : 圧延後の介在物の圧延方向の長さ

F_0 : 鋼試料の圧延前の断面積

F_1 : 鋼試料の圧延後の断面積

$\nu > 1$ ならば地鉄より介在物の変形のほうが大きく、その圧延温度において介在物の可塑性が大きいことを示し、可塑性の小さい介在物ほど ν 値は小さくなる。なおこのように対数で表わした変形度の分布は正規分布に従う⁷⁾ので、表示方法としては適切であると考えられる。

つぎに各試料の残部から、下記の条件で介在物の電解抽出を行ない、化学分析、X線回折によつてそれらを同定した。

電解槽: Koch-Sundermann 型

電解液: 8% Na₂C₂H₃O₇ · 2H₂O + 1% KBr + 0.1% KI 水溶液

電流密度: 15 mA/cm²

さらに数種の試料については、X線マイクロアナライザーにより、介在物相の組成分析を行ない、変質の詳細について検討した。

3. 実験結果および考察

3.1 圧延の実験結果

各試料の圧延結果の詳細を Table 1 にまとめて示す。

Table 1. Data concerning hot-rolling of the steel specimens.

Mark	Rolling temp. (°C)	Kind of inclusions	Dimensions of the steel specimen						Reduction	ϵ_s
			Before rolling			After rolling				
			Thick (mm)	Width (mm)	Sect. area (mm) ²	Thick (mm)	Width (mm)	Sect. area (mm) ²		
AH	1250~1000	Al ₂ O ₃	13.7	21.4	293	2.6	24.7	64.2	5.27	0.660
SH	"	SiO ₂	13.2	21.1	278	3.0	25.2	75.6	4.41	0.566
TH	"	TiO ₂	12.8	21.1	270	1.8	25.2	45.4	7.12	0.774
HeH	1350~1100	FeO·Al ₂ O ₃	10.3	20.4	210	2.3	25.0	57.5	4.48	0.563
FaH	1250~1000	2FeO·SiO ₂	10.3	20.0	206	2.4	22.0	52.8	4.29	0.591
PsH	1350~1100	2FeO·TiO ₂	10.2	20.4	208	2.4	21.0	50.4	4.26	0.616
AL	1000~ 800	Al ₂ O ₃	12.9	21.1	272	3.3	24.8	81.8	3.91	0.522
SL	"	SiO ₂	12.3	21.0	258	2.9	24.8	71.9	4.24	0.555
TL	"	TiO ₂	12.4	21.1	262	2.8	24.8	69.5	4.43	0.576
HeL	1250~1000	FeO·Al ₂ O ₃	10.3	20.0	206	2.4	31.5	75.6	4.29	0.436
FaL	1000~ 800	2FeO·SiO ₂	10.3	20.7	213	2.4	24.0	57.6	4.29	0.568
PsL	1250~1000	2FeO·TiO ₂	10.3	19.7	203	2.4	22.4	53.8	4.29	0.583

3.2 圧延した試料断面の顕微鏡観察

3.2.1 Blank 試料

まず人工介在物を混入していない blank の焼結試料を作製し、前述の条件で熱間圧延して試料断面の顕微鏡組織を調べた。この結果を Photo. 3 に示したが、本実験において得られた圧延後の試料の組織は、圧延前に存

在していた空隙が完全に圧着し、かつ再結晶を行ない、溶製鋼の場合の組織とまったく変わらないものであることが確認できた。

3.2.2 単一酸化物を含む試料

圧延した各試料の圧延方向に平行な断面に見られる介在物の形態を Photo. 4 に示した。各試料とも含まれて

いる介在物の大部分のものが、ほとんど同じ形態であつたから、代表的なもの1つを掲げた。

試料 AH に含まれる $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ はほとんど変形していないが、試料 AL に含まれるものは、多少脆性破壊して碎片が圧延方向に並んでいる。 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の融点は 2050°C ⁹⁾ であり、両試料の圧延温度はその軟化点よりはるかに低いと考えられるから、脆性破壊する可能性は十分ある。ただ、Table 1 に示したように試料 AL のほうの圧延比は、試料 AH に比べてむしろ小さいにもかかわらず脆性破壊の程度が大きく現われたのは、圧延温度の低いほうが地鉄の塑性変形抵抗が大きく、圧下の際介在物自体に加わる圧力が大きくなったためと推察する。

この傾向は SiO_2 を含む試料 SH と SL の間にも見られる。 SiO_2 の融点は 1723°C ⁹⁾ で軟化点は明らかでないが、両試料の圧延温度ではともに脆性破壊している。これらの試料の圧延比および介在物粒度は試料 AH、AL の場合とほとんど同じであるが、脆性破壊の程度は大きいようである。

試料 TH に含まれる TiO_2 は破碎されているように見えるが、この場合は碎片が圧延方向に並んでいない。おそらく圧延末期に破碎されたものと考えられる。また試料 TL 中の介在物にはほとんど変形が見られなかつた。 Al_2O_3 や SiO_2 に比べて粒度が小さいことがこの原因の1つと考えられる。 TiO_2 の融点は 1840°C ⁹⁾ であるか

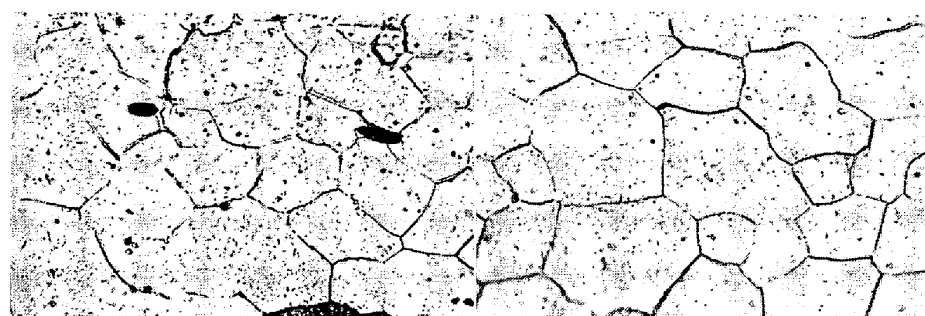


Photo. 3. Microstructure of blank steel specimens after hot-rolling. (longitudinal section)

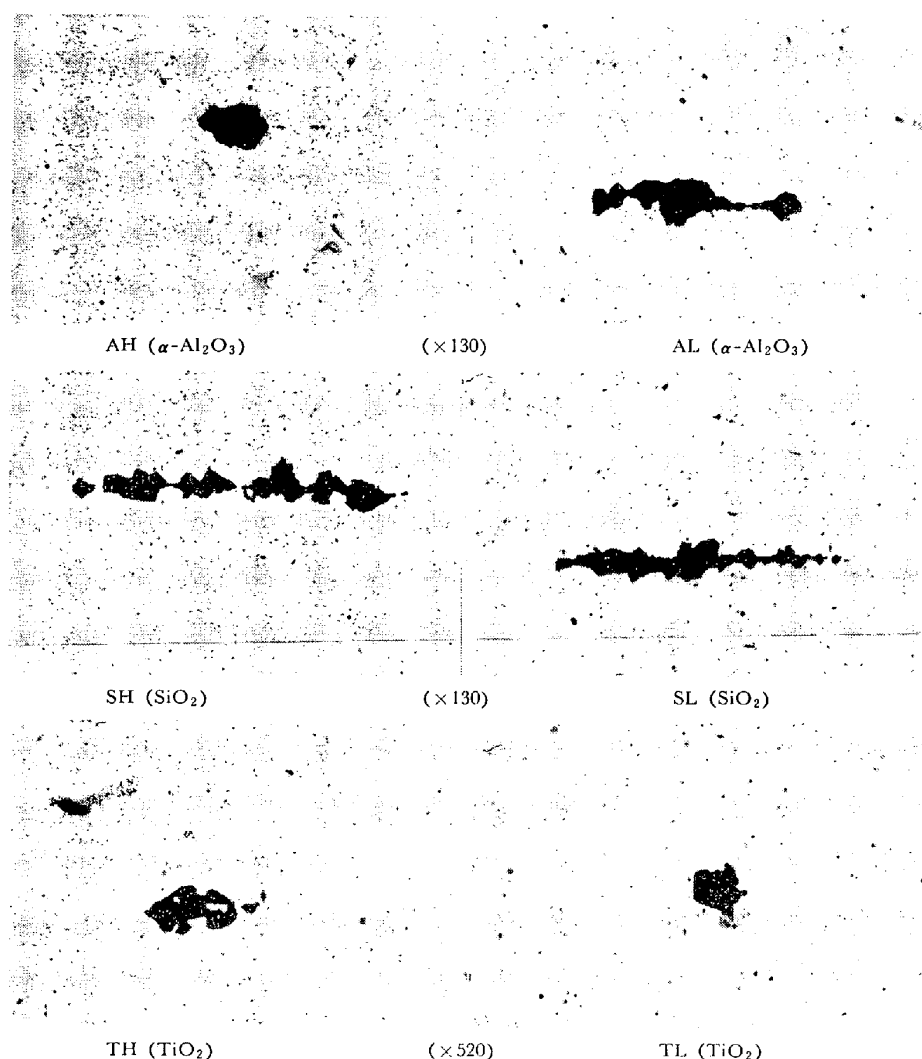


Photo. 4. Microstructure of the hot-rolled specimens containing simple oxide inclusions. (no etching) (longitudinal section)

ら前二者同様に、熱間圧延中に変形すれば脆性破壊が起こると考えられるが、圧延温度と破碎の程度との関係は、 Al_2O_3 や SiO_2 の場合と逆になった。これは Table 1 に示したように試料 TH の圧延比が他の試料に比べて著しく大きくなった結果によると考えられる。

3.2.3 複合酸化物を含む試料

前項の試料と同様に圧延した各試料の圧延方向に平行な断面の介在物の形態を Photo. 5 に示した。

試料 HeH および HeL に含まれる $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ は、

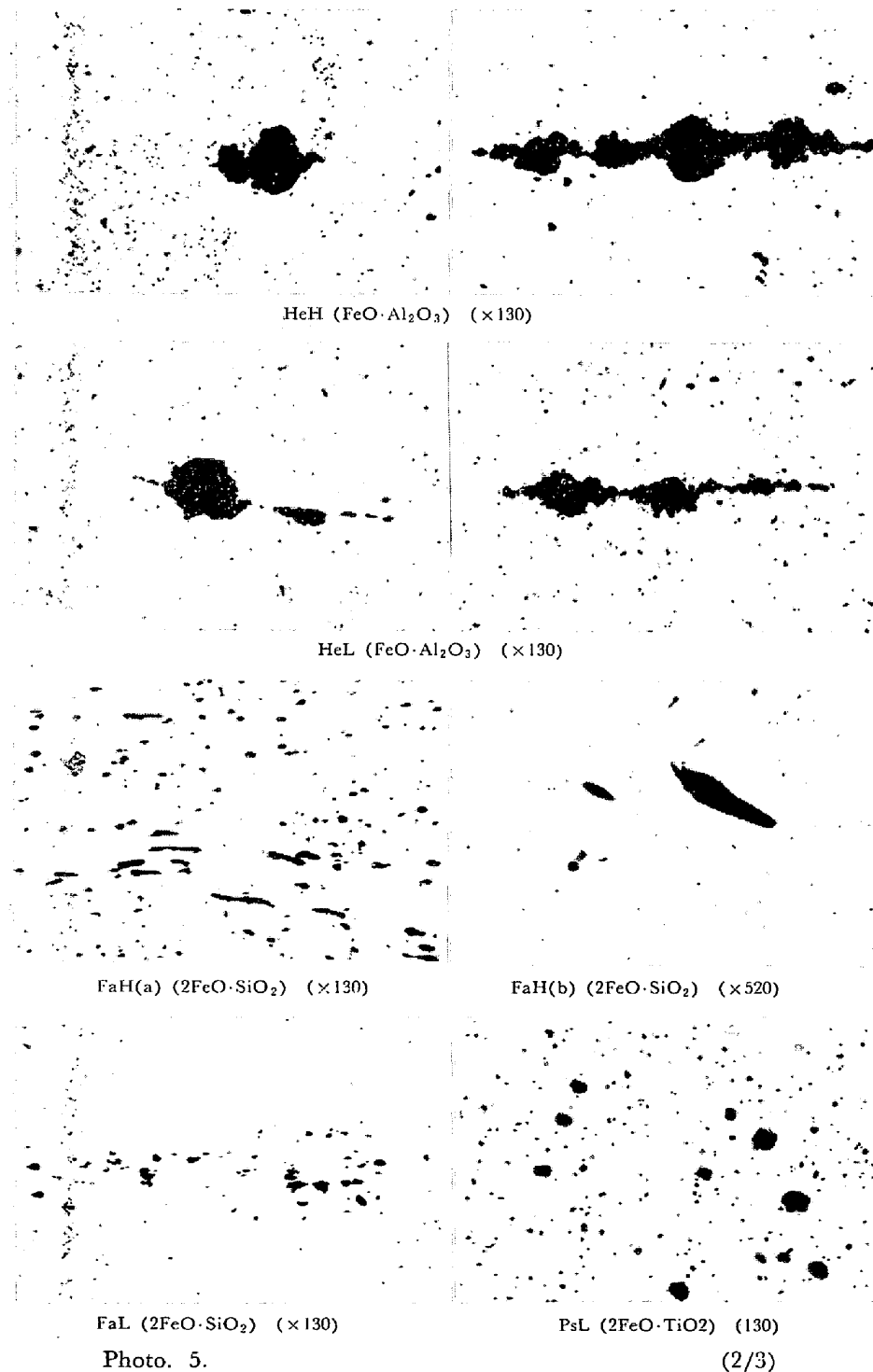


Photo. 5.

Photo. 1 に示した $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粒子に比べてやや大きくなっている。これは均熱中の $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 生成にともなう粒子の成長と考えられる。さてこの場合は両試料ともにまったく変形していないものと、若干脆性破壊して碎片が圧延方向に並んでいるものとが混在していた。 $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ の融点は 1780°C ⁹⁾であるから、前述の単一酸化物の場合のように熱間圧延中に変形すれば脆性破壊となるであろう。破碎の程度は $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ を含む試料 AH、AL より圧延温度が高いにもかかわらずやや大きいため、 $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ のほうが脆弱であると考えられる。

試料 FaH および FaL に含まれる $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ は、いずれも細かく破碎され、碎片がある範囲にわたって分散している。また試料 FaH 中のものは、細かくなった $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ 介在物が塑性変形して組状に延びている。これを Photo. 5 FaH(b) に示した。 $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ の融点は 1205°C ⁹⁾であるから、 $1250 \sim 1000^\circ\text{C}$ の圧延温度では溶融または軟化の状態にあり、圧延中に延性または塑性変形したものである。そこでこれらの介在物の変形指数 ν を、任意に選択した 5 視野中に存在する各介在物について測定し、その平均値を求めると 0.867 になった。試料 FaL 中の介在物にも塑性変形の傾向は若干認められるが、組状には延びていないしほとんど変形していないものも混在している。これは圧延温度が低いと十分に軟化しなかつたことと、後述の X 線回折結果に見られるように、均熱過程（本実験では $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ 生成過程を兼ねる）で残留していた SiO_2 が圧延中に全部 $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ に変化することなく、一部遊離の SiO_2 のまま存在していたためと考えられる。

試料 PsH および PsL 中に含まれる $2\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$ が、Photo. 1 に示した TiO_2 粒子に比べてやや大きくなっているのは、やはり複

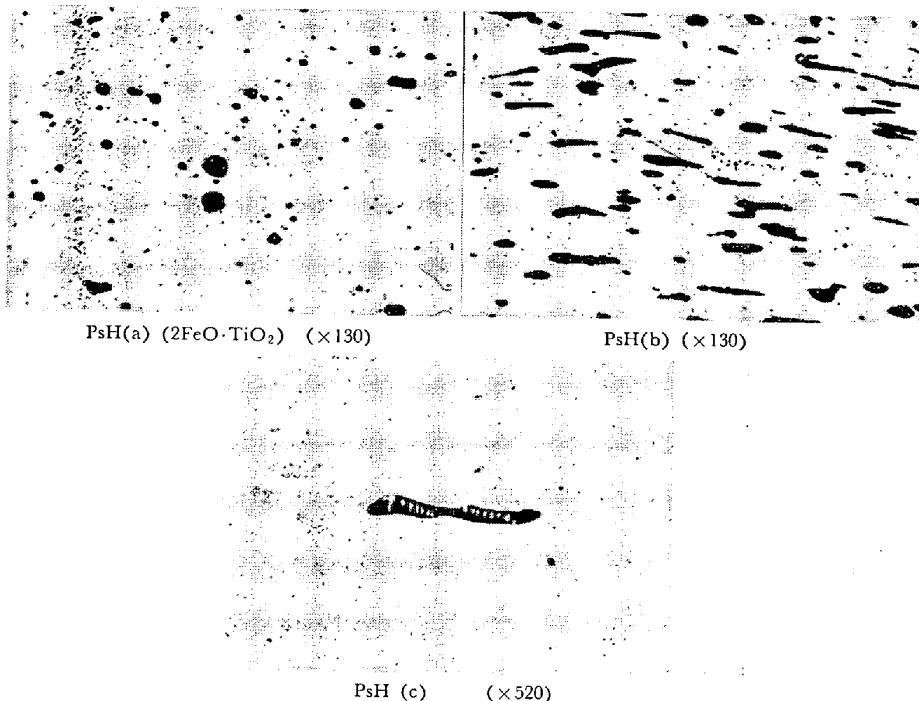


Photo. 5. Microstructure of the hot-rolled specimens containing complex oxide inclusions. (no etching) (longitudinal section)

合酸化物生成過程における粒子成長によるものと考えられる。両試料ともに介在物の変形はほとんど認められない。FeO-TiO₂ 状態図⁹⁾によると、2FeO·TiO₂ および FeO·TiO₂ の融点はともに 1470°C であるから、これらの試料の圧延温度では軟化せず、また介在物粒子が小さいから著しい脆性破壊も起こらなかった。ただ試料 PsH の表面付近に Photo. 5 の PsH(b) に示したように著しく塑性変形した介在物を見出した。なお、この介在物を拡大して詳細に観察すると、Photo. 5 PsH(c) に示すように、樹枝状の核部を有する不均質なものであることがわかった。そこでこの介在物について、後述の X線回折および X線マイクロアナライザー試験結果と FeO-TiO₂ 状態図から検討したところ、TiO₂ 含有量が 5% の FeO-2FeO·TiO₂ 共晶体であることが明らかになった。この共晶点は 1305°C であるから、1350~1100°C で圧延した PsH 試料の場合は、試料 FaH 中の 2FeO·SiO₂ と同様に塑性変形したものである。この紐状介在物の ν の平均値を求めると 0.963 となつたから、地鉄の変形とほぼ同程度の変形をしたことになる。なおこの介在物は熱間圧延過程中的酸化により試料表層部に生成した FeO に、TiO₂ が少量結合して生成されたものと考えられる。

3.3 介在物の変質に関する検討

3.3.1 電解抽出試験

前述の方法で圧延後の各試料から介在物を電解抽出し、化学分析および X線回折法によつて、熱間圧延中の

変質および変態を検討した。この結果を Table 2 に示す。

α -Al₂O₃ については熱間圧延中の変化がほとんど認められない。ただ抽出残査中に少量混在している FeO·Al₂O₃ は、試料表層部に含有される α -Al₂O₃ と圧延中に生成した FeO とが、圧延中に動的な接触を行なうことによつて生成されたものと考えられる。2.1 項で述べたように圧延用鋼試料均熱過程において、FeO·Al₂O₃ が容易に生成された結果からもこのことはいえる。

SiO₂ 介在物は圧延前（鋼試料焼結後）は、 α -quartz、非晶質 SiO₂ と α -cristobalite の混在した状態で、X線回折像から判断すると、 α -cristobalite の量はど

く少なく、非晶質 SiO₂ は相当量含まれていた。しかし圧延後の介在物には α -cristobalite が著しく増加している。これには熱間圧延中の非晶質 SiO₂ の結晶化と一部の α -quartz の α -cristobalite への変態とが考えられるが、鋼試料焼結温度と熱間圧延温度とはほとんど同じであるにもかかわらず、前者の場合は α -quartz に、後者の場合は α -cristobalite に変化するような傾向が明らかに認められた。これに関してはさらに若干の補足実験を行なつて検討を加えた（詳細は後述する）。

試料 TH, TL および HeH, HeL の場合はほとんど変化がなかった。

試料 FaH は圧延前に含まれていた SiO₂ が、また PsH については TiO₂ と FeO·TiO₂ がそれぞれ 2FeO·SiO₂, 2FeO·TiO₂ に変わつた。いずれも熱間圧延中に生成した FeO との動的な結合によつて生成されたものと考えられる。なお、圧延温度の低い試料 FaL, PsL の場合も同じ傾向が認められたが、その程度はやや小さかつた。

3.3.2 X線マイクロアナライザー試験

X線回折の結果をさらに明確にするために、数個の試料中に含まれる介在物について、X線マイクロアナライザーによる組成分析を行なつた。その結果の大略を Table 3 に示す。ただしこの表に示された Al₂O₃, TiO₂ の分析値は、補正を行なっていないので真の値より低くなつていていると考えられる。したがつてむしろ FeO の値でもつて結果を判断した。

Table 2. Chemical and X-ray analysis of the residue extracted electrolytically from rolled specimens.

Mark	Wt. of residue (mg)	Chemical analysis (%)			X-ray diffraction
		FeO	Al ₂ O ₃ ·SiO ₂ TiO ₂	Total	
AH	39.0	—	—	—	α-Alumina****, Hercynite**
SH	35.0	—	—	—	α-Cristobalite****, α-Quartz***
TH	36.5	—	—	—	Ti ₈ O ₁₅ ~Ti ₄ O ₇ **, Rutile*
HeH	161.6	74.17	Al ₂ O ₃ 20.27	94.44	Hercynite***, Wüstite**
FaH	59.9	72.84	SiO ₂ 21.05	93.89	Fayalite****
PsH	136.7	62.38	TiO ₂ 36.23	98.61	Pseudo-brookite***, Wüstite***
AL	34.9	—	—	—	α-Alumina****, Hercynite*
SL	29.5	—	—	—	α-Cristobalite***, α-Quartz***
TL	29.5	—	—	—	Ti ₈ O ₁₅ ~Ti ₄ O ₇ **, Rutile*
HeL	95.8	56.25	Al ₂ O ₃ 36.89	93.14	Hercynite***, Wüstite**
	48.2	71.47	SiO ₂ 22.55	94.02	Fayalite***, Wüstite**, α-Cristobalite*
PsL	66.2	56.52	TiO ₂ 46.84	103.36	Pseudo-brookite****, Ilmenite**

**** Strong, *** Medium, ** Weak, * Very weak

Table 3. X-ray microanalysis of the different inclusions in rolled specimens.

Specimens	Parts of the inclusion	Composition (%)		Complex oxide
		FeO	Al ₂ O ₃ or TiO ₂	
HeH	—	40.0	25.0	Hercynite
HeL	—	40.0	31.0	Hercynite
PsL	—	51.5	40.0	Pseudo-brookite, Ilmenite
PsH	a	56.0	29.2	Pseudo-brookite
	b (matrix)	68.0	2.8	Wüstite
	b (nucleus)	56.0	23.0	Pseudo-brookite } eutectic Pseudo-brookite

X線マイクロアナライザーによる分析結果は、X線回折の結果とよく一致した。とくに Photo. 5 PsH(b) に示したところの紐状介在物は、樹枝状を呈している核部が 2FeO·TiO₂ で素地は FeO と 2FeO·TiO₂ の共晶であることがこの分析の結果から明らかになった。

3.3.3 固体鉄に含まれる非晶質 SiO₂ の変態

前述のように本実験においては、SiO₂ 介在物の検討に対して、非晶質 SiO₂ を用いた。しかし鋼試料の焼結中に、Fig. 1(a)のX線回折像に示すように、混入した SiO₂ のかなりの量が α-quartz に変化し、またこの鋼試料の熱間圧延過程では、Fig. 1(b)にみられるように、多量の α-cristobalite の生成が認められた。これらの SiO₂ の変態について、本実験の条件下では結晶化が著しく促進されていることと、焼結温度と圧延温度はほとんど同

じであるにもかかわらず結晶化の形態が異なることなどに疑問を持ち、再び実験を繰り返して行なつたがほとんど同じ結果が得られた。そこでこの点に関してつぎに述べるような補足実験を行ない、さらに検討を加えた。

(1) 加熱雰囲気の影響

鋼試料の焼結は H₂ ガス中で、熱間圧延は大気中でそれぞれ行なつたので、まず加熱雰囲気による影響を調べた。

鋼試料に挿入した非晶質 SiO₂ と同じものをアルミナボートに入れ、還元性雰囲気加熱の方は上記の H₂ ガス中で 1250°C に 60 min 間加熱保持し、中性および酸化性雰囲気加熱の試料は、Ar ガスあるいは大気中で、ともに 1250°C, 6hr 加熱保持した。冷却後X線回折によつて結晶化の状態を調べた。得られたX線回折像を、選

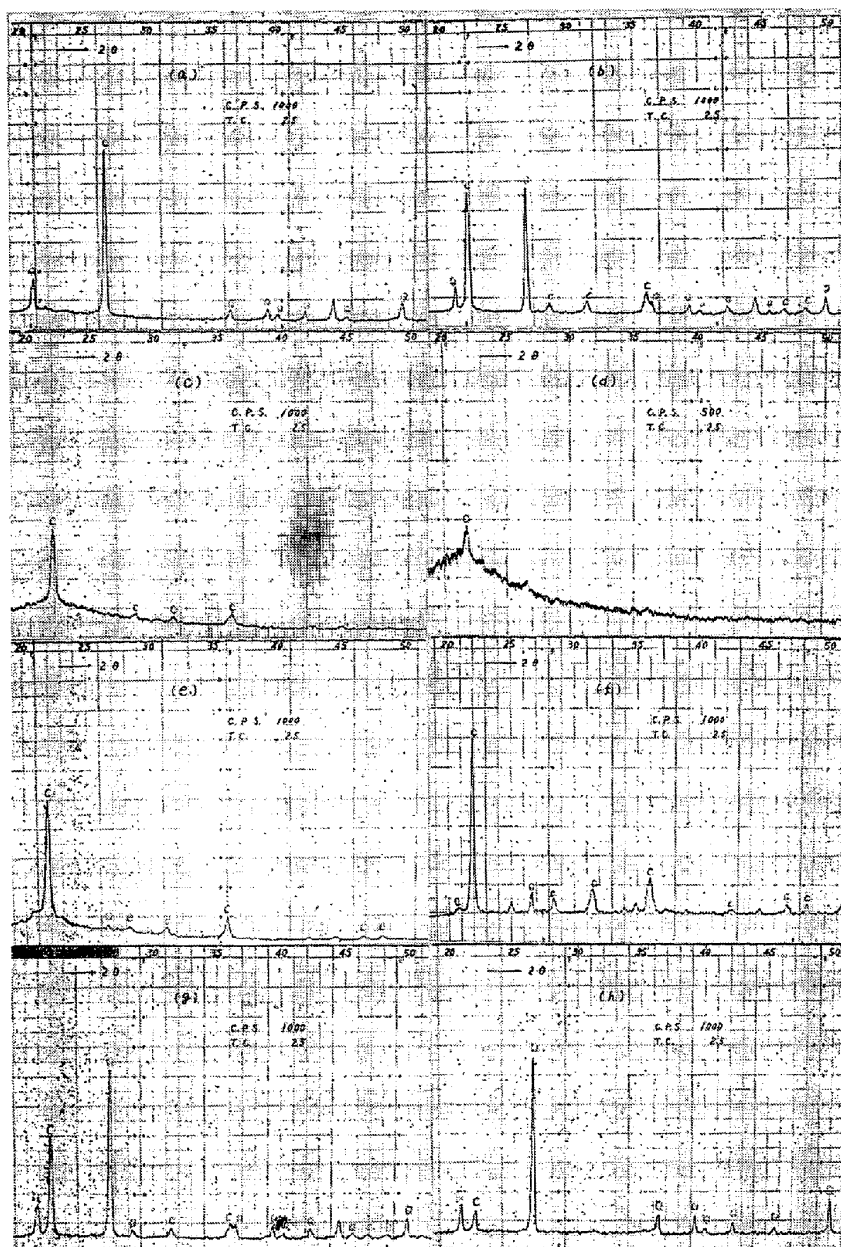


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of SiO_2 inclusions after different heat treatments.

元性雰囲気加熱のものは Fig. 1 (c) に、中性および酸化性雰囲気加熱の試料はほとんど同じような回折像になったが、これを Fig. 1 (d) にそれぞれ示す。いずれの場合も α -cristobalite に変化しているが、還元性雰囲気加熱によるものはその結晶化の程度が著しく大きい。還元性雰囲気が珪石の遅鈍型転位速度におよぼす影響に関する徳田の実験¹⁰⁾によると、 SiO_2 は還元性雰囲気加熱において、その 1 部が SiO に還元されるような現象が生ずるため結晶化が促進されると述べている。

(2) 加圧加熱の影響

熱間圧延中の介在物の変態は、加圧加熱下の変態と考えられるので、 SiO_2 の変態に対する加圧力の影響を調べるため、耐火煉瓦の荷重軟化試験機を用い、 SiO_2 粉

末に 20.7 kg/cm^2 の圧力を加えながら、タンマン炉中 (CO による還元性雰囲気) で、 1250°C 、6hr 加熱保持し、X 線回折によつて結果を検討した。Fig. 1 (e) にこの試料の X 線回折像を示す。(c) の結果に比べて結晶化はやや進んでいると見られるが、これは加熱保持時間が長くなっていることによるものと考えられ、加圧による影響は明確には現われていない。しかし熱間圧延の際の全圧下力を測定したところ $0.5 \sim 1.0 \text{ t}$ であつたから介在物個々にも短時間ではあるが上記の試験に用いた圧力よりはるかに大きい力が加わつたと推察され、この実験からは熱間圧延中の加圧力の影響を明らかにすることができなかった。

(3) 固体鉄共存の影響

介在物としての SiO_2 は、常に固体鉄と共存しているので、 SiO_2 介在物の変態に対する固体鉄の影響も検討する必要がある。

Fig. 1 (a) および (b) は、いずれも固体鉄と共存している SiO_2 の変態の状態を示したものであり、Fig. 1 (c) および (d) に示した試料に比べて結晶化の程度ははるかに大きい。また前述のように還元性雰囲気加熱を行なつた焼結後の鋼試料中の SiO_2 は α -quartz に変態 [Fig. 1 (a)] しているのに対して、この鋼試料をさらに熱間圧延した場合には新たに α -cristobalite の生成 [Fig. 1 (b)] が認められた。そこでこの点を明らかにする

ために、Fig. 1 (a) の鋼試料と同様の方法で加圧成形した試料を、Ar ガス中で焼結 (前述のように加熱雰囲気が中性の場合と酸化性の場合とでは、 SiO_2 の変態に及ぼす影響に対して差異が認められないので、鋼試料焼結中の酸化を防ぐために中性雰囲気加熱とした) した後、試料中の SiO_2 を電解抽出して X 線回折試験を行なつたところ、Fig. 1 (f) に示すような結果が得られた。この場合はごく少量の α -quartz が混在しているが、大部分は α -cristobalite に変化していた。さらに H_2 雰囲気で焼結した鋼試料を、その後の熱間圧延過程で用いた加熱条件とまったく同様の加熱処理のみを施して (ただし加熱雰囲気は Ar ガスとした)、 SiO_2 の変態の状態を検討したところ、Fig. 1 (g) に示すように相当量の α -cristo-

balite 生成がみられ、(b)の場合に類似したX線回折結果が得られた、この cristobalite は、焼結後の鋼試料中で、quartz に変態することなく非晶質で残っていた SiO_2 がその後の加熱過程で結晶化したものと考えられる。また Fig. 1 の(b)と(g)を比較しても結晶化に対する熱間圧延過程における加圧力の影響は確認できなかった。

なお、この熱間圧延時の cristobalite 生成に対しては鋼試料焼結後すでに結晶化していた quartz からの変態も推測されるので、人工の α -quartz (市販 Merck 製)を混入した鋼試料を作製し、2. 3項で述べた方法で熱間圧延した後、この介在物の変質の有無を調べたが、Fig. 1 (h)に示すようにごく少量は cristobalite に変わったが、大部分の quartz は変化しなかった。

以上の諸検討の結果から、鋼中介在物として存在する非晶質 SiO_2 は、 1250°C 近辺の熱間圧延過程において、介在物を取りまく地鉄によりその結晶化は著しく促進される。中性または酸化性雰囲気加熱の場合は α -cristobalite に変態し、また還元性雰囲気加熱を受ける場合には α -quartz に変態する。この際介在物が受ける圧下力はその結晶化に対してほとんど影響を及ぼさないということが明らかになった。

なお、これらの変態機構に関する鉱物結晶学的な検討は、本実験では行なわなかった。

4. 結 言

粉末冶金法を適用して作製した鋼試料中に混入した人工の酸化物系介在物に関して、熱間圧延中の挙動を検討した結果、つぎのことがらが明らかになった。

(1) 融点の高い単一酸化物系介在物は、粒度が $105 \sim 74 \mu$ 、圧延比が約 5 の場合、脆性破壊して碎片が圧延方向に並ぶ傾向があり、この傾向は圧延温度の低いほう

が著しくなることが認められた。また粒度が 44μ 以下のものはほとんど破壊されない。

(2) SiO_2 は Al_2O_3 に比べてもろく、圧延初期に破壊されるためか碎片が多少分散する傾向が認められた。

(3) 融点が圧延温度程度に低い複合酸化物系介在物は、塑性変形して紐状に延びる。

(4) 複合酸化物は単一酸化物に比べて一般に脆弱であり、圧延中脆性破壊されやすい。

(5) 鋼中介在物として存在する非晶質 SiO_2 は、熱間圧延過程において、周囲の地鉄によりその結晶化が促進され、 1250°C 近辺の圧延の場合は大部分が α -cristobalite に変化した。この際圧下力の影響はほとんど受けない。

文 献

- 1) 岩井, 辻野, 伊佐, 青: 鉄と鋼, 54 (1968) 4, p. 507
- 2) 伊佐, 岩井, 辻野: 鉄と鋼, 53 (1967) 7, p. 870
- 3) 岩井, 辻野, 伊佐, 青: 鉄と鋼, 53 (1967) 10, p. S415
- 4) 岩井, 辻野, 伊佐, 青: 鉄と鋼, 54 (1968) 3, p. S127
- 5) 岩井, 中川, 辻野, 伊佐: 鉄と鋼, 54 (1968) 4, p. 371
- 6) T. MALKIEWICZ and S. RUDNIK: J. Iron Steel Inst., 201 (1963), p. 33
- 7) E. SCHEIL und R. SCHNELL: Stahl u. Eisen, 72 (1952), p. 683
- 8) R. KIESSLING and N. LANGE: Non-metallic Inclusions in Steel, Part 1, (1964), Special report 90, J. Iron Steel Inst.
- 9) E. M. LEVIN, C. R. ROBBINS and H. F. McMURDIE: Phase Diagrams for Ceramists, (1964), The American Ceramic Society
- 10) 徳田: 窯業協会誌, 63 (1955), p. 589