

546.3-31:620.192.45:621.771.01:539.412:621.771.237.016.2
鋼中 $\text{MnO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系介在物の熱間圧延過程における

挙動と鋼の引張り強さなどにおよぼす影響*

岩井彦哉**・辻野文三***・伊佐重輝**・青 武雄**

On the Behavior of the Oxide Inclusions of System $\text{MnO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ in Steels during Hot-rolling, and their Influence on Tensile Strength of the Steels

Hikoya Iwai, Bunzo Tsujino, Shigeteru Isa, and Takeo Ao

Synopsis:

The oxide inclusions in commercial steels consist mainly of the simple or the complex oxides formed from the system $\text{MnO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

In the present investigations, the behavior of those oxide inclusions in steels during hot-rolling was observed by the same procedures as used for our previous work¹⁾: that is, the steel specimens containing uniformly a certain amount of those oxide inclusions were prepared by powder metallurgy technique. These steel specimens were hot-rolled under the following conditions: the rolling temperatures were $1250\sim 1000^\circ\text{C}$ and $1000\sim 800^\circ\text{C}$, the rolling ratio was 1/5. Then, changes of inclusions in shape, composition and crystallographic structure during hot-rolling were examined. The tensile tests of rolled steel specimens in the rolling direction were carried out to examine the influence of those inclusions on tensile strength of the steels.

The main results were as follows:

(1) The complex inclusions having nearly the same melting or softening points as the rolling temperature, were deformed plastically and turned into the stringer type. When both the rolling temperature and ratio are maintained to constant, the lower the melting point of inclusion and the better the homogeneity in composition of inclusion are, the larger the degree of deformation of inclusion becomes.

(2) The complex inclusions formed from the system MnO-SiO_2 , having low melting points were softened at 1000°C .

(3) When the steel specimens coexisting MnO and SiO_2 of simple oxide inclusions were rolled between 1250°C and 1000°C , both inclusions were consolidated, turned into manganese silicates whose melting points were lower, and deformed plastically. Those manganese silicates were partly crystallized into tephroite ($2\text{MnO}\cdot\text{SiO}_2$).

(4) Those oxide inclusions in steels affected scarcely tensile strength of steels.

(Received, Apr. 14, 1969)

1. 結 言

鋼中に含まれる非金属介在物の形態は、鋼種やその製鋼過程あるいは使用する耐火物の種類に応じて種々雑多となる。とくに酸化物系介在物のおもな成因は、脱酸生成物と耐火煉瓦やスラグのまき込みと考えられるが、現在溶鋼の脱酸剤として最も多く用いられているのは、 Mn , Si , Al およびそれらの複合脱酸剤であり、また造塊用耐火煉瓦の主体はシャモット質煉瓦であるから、鋼中酸化物系介在物の大部分のものは、 $\text{MnO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系の単一酸化物か複合酸化物に属する。

前報¹⁾において述べたように、融点が低く熱間圧延温度で可塑性の大きい複合酸化物は、圧延過程で著しく塑性変形して紐状に延びた。後述のように $\text{MnO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系介在物は一般に低融点の複合酸化物であるから

熱間圧延過程では塑性変形するものと考えられる。従来の報告^{2)~4)}によると、このような可塑性の介在物は鋼材の衝撃値や絞りおよび疲れ限などその機械的性質に最も鋭敏に悪影響を及ぼし、その程度は試料の破壊方向における介在物の変形度に依存する。そして降伏点、引張り強さ、伸びにはあまり影響を与えないといわれている。

以上のことから、本実験では数種の $\text{MnO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系介在物について、前報同様粉末冶金法を適用して、特定の介在物のみを一定量均一に含有する圧延用鋼試料を作製し、熱間圧延による介在物の変形、変質などについて検討を行なった。なお、本実験で圧延した鋼試料の大き

* 昭和43年9月23日本会講演大会にて発表
昭和44年4月14日受付

** 鉄鋼短期大学 工博

*** 鉄鋼短期大学

Table 1. Expected composition and melting point of the synthetic inclusions of system MnO-SiO₂-Al₂O₃.

Mark	Kind of inclusions	Chemical formula	Composition (%)			Melting point presumed from diagram (°C)
			MnO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	
M3	—	—	30.0	70.0	—	{1705 1291*
Rh	rhodonite	MnO·SiO ₂	54.0	46.0	—	1291
Eu	Rh-Te eutectic	—	62.0	38.0	—	1251
Te	tephroite	2MnO·SiO ₂	70.0	30.0	—	1345
M8	—	—	80.0	20.0	—	{1480 1315*
Sp	spessartite	3MnO·Al ₂ O ₃ ·3SiO ₂	43.1	36.3	20.6	1180
Mu	mullite	3Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂	—	28.2	71.8	1850
Ga	galaxite	MnO·Al ₂ O ₃	41.0	—	59.0	1560

* The temperature of initial melting.

Table 2. Chemical and X-ray analysis of the synthetic inclusions of system MnO-SiO₂-Al₂O₃.

Mark	chemical analysis(%)				X-ray diffraction
	MnO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Total	
M3	30.82	72.86	—	103.68	rhodonite, α-cristobalite
Rh	53.30	45.28	—	98.58	rhodonite, tephroite(weak)
Eu	65.66	27.56	—	93.22	tephroite, rhodonite
Te	70.90	30.10	—	101.00	tephroite
M8	73.18	21.53	—	97.06	tephroite, manganosite(weak)
Sp	44.46	38.51	20.67	103.64	spessartite
Mu	—	24.77	72.78	97.55	mullite
Ga	47.85	—	51.20	99.05	galaxite

さは、板厚 2 mm、幅 23 mm、長さ 150 mm 程度のものであったから、この試料から圧延方向の引張り試験片以外の試験片を作製することは困難であった。そこでまずこの引張り試験を行なつて、圧延方向の引張り強さ、降伏点、伸び、絞りなどに及ぼす各種介在物の影響を、溶製鋼によつて検討された従来の研究結果と比較検討することにした。

2. 実験方法

2.1 MnO-SiO₂-Al₂O₃ 系介在物の調整および合成方法

本実験に用いた前述の各介在物は、すべて人工介在物でつぎに述べるような方法で実験室において調整あるいは合成したものである。

MnO (市販特級試薬の MnCO₃ を真空中、600°C で約 25hr 加熱分解して作成したもの)、非晶質 SiO₂ および α-Al₂O₃ (いずれも市販特級試薬に若干の熱処理を施して得たもの) を、できる限り細かく (44 μ 以下) 粉碎し、これらを Table 1 に示した各合成介在物の化学組成に従つて化学量論的に配合し、成形剤としてホルマリン系樹脂 (住友ベークライト製、PR-8000) を約 15% 添加してよく混合した後、金型を用い 3 t/cm² で圧縮成形した。そして真空中 180°C の恒温で数時間乾燥後、

これを Ar プラズマジェット気流中で完全に溶解し空冷した。このような方法で得た合成スラグを適当な大きさにくだいて、粒度調整 (105~74 μ, 53~44 μ および 44 μ >) した後、顕微鏡観察、X線回折、化学分析などによつて同定確認した。その結果を Table. 2 に示す。また合成スラグの顕微鏡組織の代表例として tephroite および rhodonite の偏光顕微鏡写真を Photo. 1 に示した。なお、これらの合成スラグの作製に関しては、R. KIESSLING, S. BERGH と N. LANGE の報告^{11)~13)}を参考にした。

2.2 特定の介在物を含有する圧延用鋼試料の作製方法

実験結果を定量的に解析するためには、熱間圧延に供する鋼試料中に特定の介在物のみが一定量、均一に分布含有されることが望ましいが、溶製鋼でもつてこのような試料を作製することはきわめて困難であるから、本実験ではつぎに述べるように粉末冶金法を適用して、上に述べた条件を満足する焼結鋼試料を作製し、これらを熱間圧延して検討を行なつた。

まず焼結に用いた鉄粉は、福田金属箔粉製の電解鉄粉で、粒度は大部分 53 μ 以下、その化学組成は Table 3 に示すように比較的純物の少ないものであった。

この電解鉄粉 80 g に前述の各介在物を所定の割合で

均一に混合し、金型を用いて 6 t/cm² の圧力で 4.0 cm × 2.0 cm × 1.6 cm の大きさに圧縮成形する。これを 35 mm φ 石英管に入れ十分真空に引いた後、高純度 H₂ ガス (99.97%) 雰囲気中 (流量 160 cc/min) で焼結したが、この際、著者らの固体鉄と共存する MnO、SiO₂ などの還元性雰囲気加熱における挙動に関する実験結果¹⁴⁾から、1250°C 付近で加熱すると、遊離の MnO および SiO₂ の一部は還元されるおそれがあるので、まず上記の H₂ ガス中で 660°C に 2 hr 加熱保持して、鉄粉表面を覆っている酸化膜を還元するとともに吸着ガス

を取除いた。その後 6 t/cm² の圧力で coining を行ない、同じ H₂ 雰囲気中で 1250°C、20 min 間加熱し、石英管を炉外に引出して試料を空冷した。これらの処理をさらに 1 回ずつ繰り返すと鋼試料の比重は 7.4~7.5 まで増加した。Table 4 に数個の試料の各焼結段階における試料比重と寸法を例示した。

焼結した鋼試料は、緻密な試料であつても多少の空隙が内在しているので、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。

Photo. 2 にこれらの焼結鋼試料の顕微鏡組織を示す。

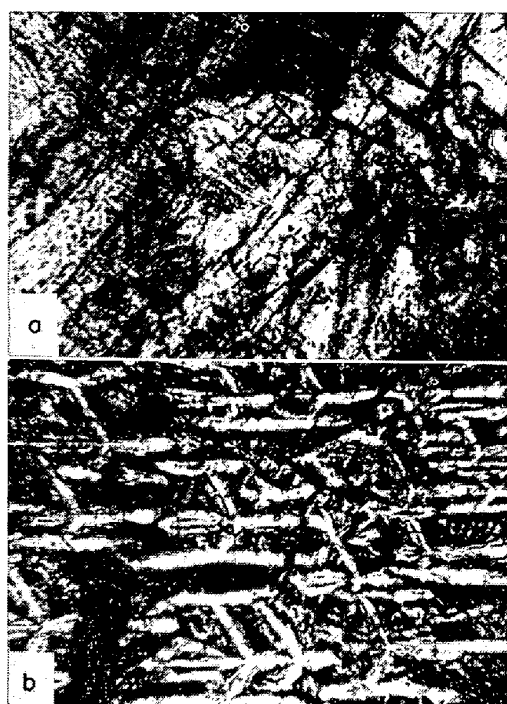
つぎに試料に混入した各介在物の配合割合、含有量および粒度を Table 5 に示す。試料 MS1 および MS2 は、MnO と SiO₂ をそれぞれ単一酸化物のまま、等量の配合比で同一試料に混入し、熱間圧延の過程でどのような変化が起こるか、とくに両者が結合して manganese silicate を生成するかどうかを検討するために用意したものである。

2.3 鋼試料の熱間圧延

前報¹⁾で述べた方法とほとんど同様であるから省略する。ただし本実験で圧延した試料の圧延温度は、高温温度範囲はすべて 1250~1000°C (試料記号に H をつける)、低温温度範囲は 1000~800°C (試料記号に L をつける) 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

前報¹⁾で述べた方法とほぼ同じ要領で実施した。ただし塑性変形した介在物の変形度 ν の測定に際しては、前



a. Rhodonite b. Tephroite

Photo. 1. Microstructure of the synthetic inclusions, open nicols. ×100 (9/10)

Table 3. Chemical composition of the iron powder used.

Chemical composition (%)				
C	Si	Mn	S	P
0.019	0.004	0.001	0.001	0.004

Table 4. Dimensions and density of sintered specimens at each sintering stage.

After 1st sintering		After 2nd sintering		After 3rd sintering	
Dimensions (cm)	Density (g/cm ³)	Dimensions (cm)	Density (g/cm ³)	Dimensions (cm)	Density (g/cm ³)
3.98 × 2.06 × 1.58	6.12	4.00 × 2.10 × 1.30	7.18	4.00 × 2.13 × 1.23	7.45
4.00 × 2.09 × 1.60	6.03	4.00 × 2.10 × 1.30	7.19	4.00 × 2.13 × 1.20	7.50
3.99 × 2.07 × 1.60	6.00	4.00 × 2.11 × 1.30	7.21	4.01 × 2.14 × 1.22	7.51
4.00 × 2.09 × 1.60	5.92	4.00 × 2.09 × 1.30	7.23	4.01 × 2.11 × 1.24	7.46

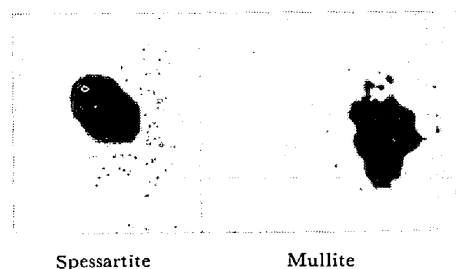


Photo. 2. Microstructure of the repeatedly pressed and sintered steel specimens containing different inclusions. ×100 (no etching)

Table 5. Ratio of mixing of the different inclusions introduced into steel specimens.

Mark	Kind of inclusions	Size (μ)	Ratio of mixing (%)	Content (mg/g·Fe)
M3	manganese silicate (MnO : 30%)	105~74 44>	50 50	3.0
Rh	rhodonite	105~74 44>	50 50	3.0
Eu	rhodonite } eutectic tphroite	105~74	100	3.0
Te	tephroite	105~74 44>	50 50	3.0
Sp	spessartite	105~74 44>	50 50	3.0
Mu	mullite	105~74 44>	50 50	3.0
Ga	galaxite	105~74 44>	50 50	3.0
MS1	MnO SiO ₂	44> 44>	50 50	3.0 3.0
MS2	MnO SiO ₂	44> 44>	50 50	6.0 6.0

報りで用いた。T. MALKIEWICZ と S. RUDNIK の推奨する式に対して、その後 P. J. H. MAUNDER と J. A. CHARLES¹⁵⁾が板状に圧延した鋼試料の場合に適用するため修正したところの次式にしたがつて求め、それぞれ比較検討した。

$$\nu = \frac{\epsilon_i}{\epsilon_s} = \frac{1}{2} \frac{\ln \lambda}{\ln h} = \frac{1}{2} \frac{\log \lambda}{\log h} = \frac{1}{2} \frac{\log b/a}{\log F_0/F_1}$$

(上式中の各文字の意味は前報りに示した式と同様)

また本実験で熱間圧延した試料は、冷間圧延した後引張り試験を行なったので、熱間圧延中の介在物の変質、変態を調べるための電解抽出試験は引張り試験後の試片について行なった。したがってこれらの試料の介在物抽出量は少量 (30mg 程度) であったから、正確な化学分析値を求めることは困難であり、X線回折結果のみにより検討した。

2.5 熱間圧延した試料の冷間圧延

熱間圧延した鋼試料は、まず酸洗いでスケールを除去した。酸洗いは、35% HCl 水溶液、またはステンレス鋼の溶射被覆が多量に付着している場合は、12% HNO₃ + 1.5% HCl + 3% HF 水溶液で行ない、いずれも液温を 65~70°C に保持して鋼試料を浸漬した。10~15 min 間浸漬すると完全に脱スケールできた。

冷間圧延は熱間圧延に用いた同じ試験用圧延機によつ

て行なった。圧延に際しては、鋼試料に潤滑油として菜種油を十分に塗布し、1回の圧下量を 0.1 mm として、加工硬化のため試料が割れないように留意しながら行なった。圧延比は 2 を目標とした。なお試料の加工硬化の程度を調べるために、圧下力計によつて毎回の全圧下力を測定した。

冷間圧延後の試料から顕微鏡観察用試片を切出し、圧延方向に平行な断面における介在物の形態を観察した。

2.6 引張り試験片の作製および焼鈍処理

冷間圧延した鋼試料から、Fig. 1 に示すような 6 号試験片 (JIS による金属材料引張り試験片) を切削し、冷間圧延にもとづく加工硬化および残留応力を取り除くために、H₂ 雰囲気 (表面の酸化防止のため) で一定の焼鈍を行なった。

焼鈍条件は、まず供試の鋼試料と同じ条件で熱間および冷間圧延した blank 試料を用い、600°C で 30 min、1 hr および 700°C で 1 hr、2 hr それぞれ焼鈍処理して

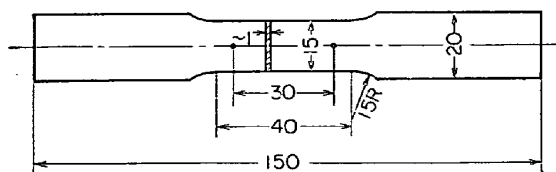
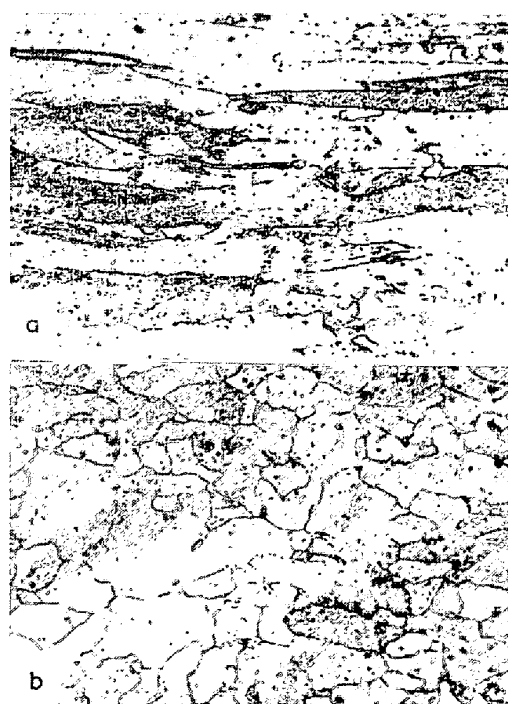


Fig. 1. Dimensions of test piece used for tensile test.



a. 600°C×30min b. 700°C×2hr

Photo. 3. Recrystallization structure of annealed steel specimens B. ×100 (9/10) (longitudinal section)

顕微鏡組織的に検討した。いずれの焼鈍温度の場合も焼鈍時間の影響はほとんど認められなかった。Photo. 3 に 600°C × 30 min および 700°C × 2hr の場合の試料の顕微鏡組織を示す。これから 600°C の場合は加工組織のままでほとんど再結晶していないが、700°C 焼鈍では十分に再結晶して、ある程度結晶粒子がそろっていることがわかった。したがって試験片はすべて 700°C × 2hr の焼鈍を行なった。

この焼鈍処理後の試料から顕微鏡観察用試片を採取し前述の冷間圧延後試片と同様に介在物の形態と再結晶組織について考察した。

2.7 引張り試験

油圧式 10 ton アムスラー型引張り試験機を用いて引張り試験を行ない、引張り強さ、降伏点、伸び、絞りなどを測定した。なお、各試験片ごとに応力-歪線図を自動記録させた。そして各介在物のこれらの機械的性質に及ぼす影響について検討した。

3. 実験結果および考察

3.1 熱間圧延の実験結果

各鋼試料の圧延結果を Table 6 に一括して示す。

Table 6. Data concerning hot-rolling of the steel specimens containing the inclusions of system MnO-SiO₂-Al₂O₃.

Mark	Dimensions of the steel specimens						ε_s (= $\log F_0/F_1$)	Ratio of rolling
	Before rolling			After rolling				
	Thick. (mm)	Width (mm)	Sect. area (mm ²)	Thick. (mm)	Width (mm)	Sect. area (mm ²)		
B 2 H	12.5	21.4	267	3.2	23.0	73.6	0.560	3.91
B 4 H	12.2	21.7	264	3.1	23.5	72.8	0.543	3.94
B 5 H	12.6	21.2	267	3.2	23.0	73.6	0.543	3.94
M3H	12.2	21.2	259	1.8	23.4	42.1	0.788	6.78
RhH	12.2	21.4	261	2.1	23.9	50.2	0.716	5.81
EuH	12.4	21.1	262	2.0	23.6	47.2	0.744	6.20
TeH	12.3	21.3	262	1.9	23.3	44.3	0.772	6.47
SpH	12.3	21.3	262	2.4	24.8	59.8	0.644	5.13
MuH	12.3	21.2	261	2.4	23.9	57.4	0.658	5.12
GaH	12.3	21.4	263	2.1	23.6	49.6	0.725	5.86
MS1H	12.3	21.2	261	2.3	24.2	55.7	0.671	5.35
MS2H	12.5	21.2	265	2.5	23.9	60.0	0.647	5.00
B 1 L	12.3	21.3	262	2.1	24.1	50.6	0.714	5.86
B 3 L	12.1	21.6	262	3.1	23.5	72.8	0.539	3.90
M 3 L	12.2	21.2	259	2.5	23.9	59.8	0.636	4.83
RhL	12.2	21.4	261	2.1	24.8	52.1	0.700	5.81
EuL	12.3	21.1	260	2.4	24.3	58.3	0.648	5.13
TeL	12.4	21.1	262	2.0	23.9	47.8	0.738	6.20
SpL	12.0	21.4	257	2.9	24.1	69.9	0.565	4.14
MuL	12.4	21.2	262	2.6	23.5	61.1	0.632	4.77
GaL	12.6	21.4	270	2.6	25.1	65.3	0.616	4.85

H : The specimens were hot-rolled at temperature range 1250~1000°C.

L : The specimens were hot-rolled at temperature range 1000~800°C.

B : Blank specimens; that is free from inclusions.

3.2 圧延した試料断面の顕微鏡観察および介在物の変形度測定

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ったから、代表的なもの 1 つを掲げた。

試料 B に見られる小さい黒点は、微量含まれている酸化鉄（後述のように電解抽出できない不安定な wustite）と考えられる。

1250~1000°C の高温範囲で圧延した試料のうち、試料 M3H, RhH, EuH, TeH, SpH の各介在物は、いずれも塑性変形して紐状に延びている。またこれらの試料中の介在物は、粒度の大きいものも小さいものもその変形において外形的な差異は認められない。このうち M3 および Eu 介在物は組織的に不均質なものであることが明らかに観察できる。Fig. 2 に示した MnO-SiO₂ 系状態図から推察すると、前者は rhodonite と α -cristobalite, 後者は rhodonite と tephroite の 2 相から成っている。とくに M3 介在物の白く見える核部は α -cristobalite と考えられるが、ほとんど塑性変形していないようで、この変形しない核部が介在物全体の塑性変形を妨げているように見える。

1000~800°C の低温度範囲で圧延した試料中の試料 M3L, RhL, EuL, TeL に含まれる各介在物のうち粒度の大きいものは、いずれも脆性破壊して碎片が圧延方向に並んでいる。また碎片がやや分散しているものも認められる。おそらく圧延初期に破碎されたものと考えられる。粒度の小さいものはほとんど破碎されていないように見受けられる。試料 SpL の介在物のみは写真に示したように塑性変形したものと、脆性破壊したもの（写真は省略）とが混在している。

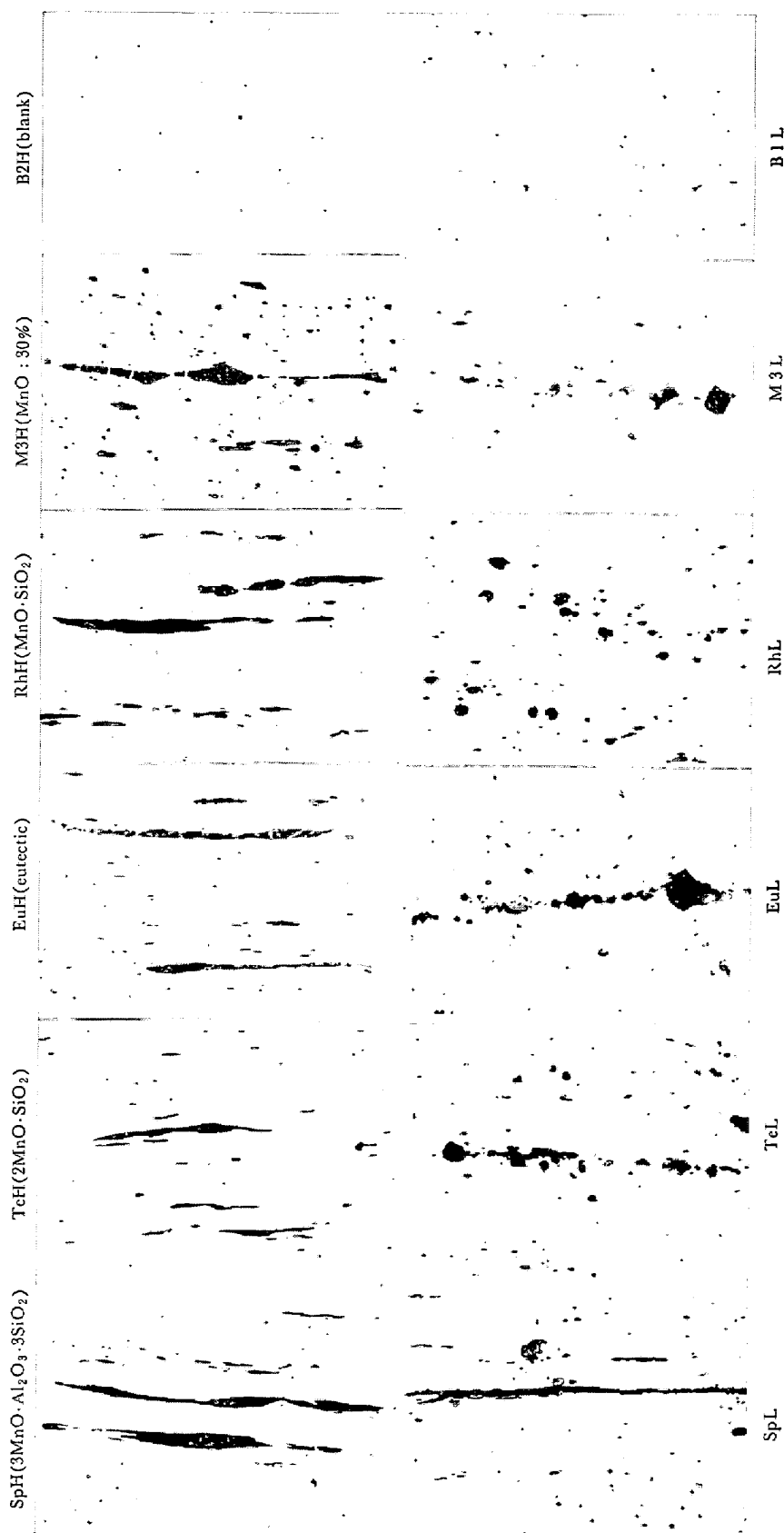
試料 MuH, MuL の介在物はともに脆性破壊しているが、高温圧延のほうがその程度が著しい。これは Table 6 に示した両試料の圧延比を考慮しても、前報りに述べた結果とむじゅんするが、これについては介在物の変質の検討のところですらに考察する。

試料 GaH, GaL の介在物はいずれもほとんど変形していない。ただ低温度圧延の試料 GaL 中に若干脆性破壊しているものが認められる。

試料 MS1H および MS2H は前述のように、鋼試料中に MnO と SiO₂ を混合して混入したものであるが、圧延後の介在物の大部分は塑性変形している。前報りで述べた実験結果から、SiO₂ 介在物は単一酸化物として存在する場合、このような熱間圧延中に塑性変形することはないと考えられ、また混入した MnO はきわめて小さい粒子であつたから、これらの試料中に塑性変形した介在物がみられたことは、圧延中に MnO と SiO₂ が結合して低融点の manganese silicate に変わったものと推定する。

つぎに塑性変形した介在物について、その相対変形度 γ を求め、圧延温度、介在物粒度および融点との関係について考察した。各介在物の γ は顕微鏡で任意に選択した5視野中に存在する介在物について測定し、その平均値を求めた。これらの値を Table 7 に示す。そして Fig. 2 および Fig. 3 に示した MnO-SiO₂ 系および MnO-SiO₂-Al₂O₃ 系状態図から推定した各合成介在物の融点 (Table 1

に示した) と γ との関係を、介在物の粒度別に図示すると、Fig. 4 のようになる。試料 M3 の介在物の融点は MnO-SiO₂ 系状態図によると、完全に融けるのは 1705°C



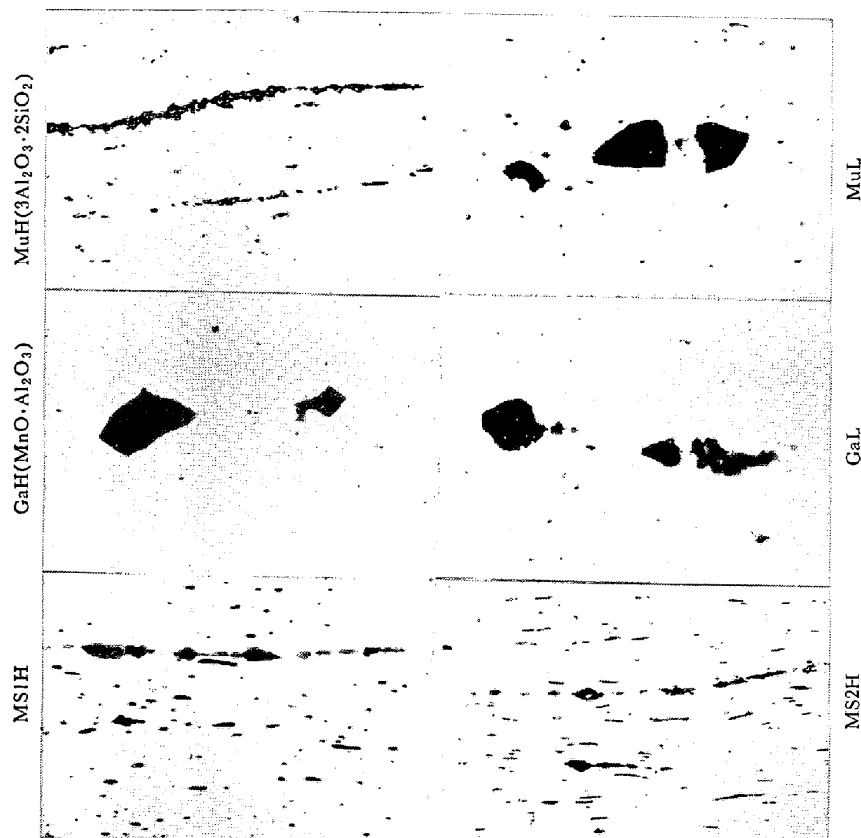


Photo. 4. Inclusions of system $\text{MnO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ in the hot-rolled specimens. (longitudinal section, no etching) $\times 100$ (2/3)

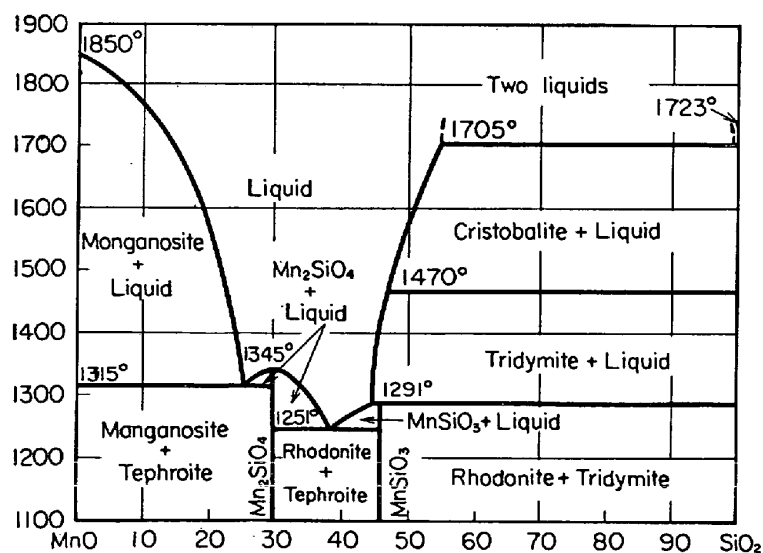


Fig. 2. System MnO-SiO_2 .

であるが、 1291°C において $\text{MnO}\cdot\text{SiO}_2$ と SiO_2 に分離し、 $\text{MnO}\cdot\text{SiO}_2$ の部分は融態となる。そこで(M3)で示した点は、この温度を融点と見なしてプロットしたものである。

Fig. 4 から $\text{MnO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系介在物は $1250\sim 1000^\circ\text{C}$ の熱間圧延において、その変形度 ν は融点の低いも

のほど大きくなるという明らかな関係が認められた。また粒子の大きいほうが ν が大きくなることもわかった。そして $1000^\circ\sim 800^\circ\text{C}$ の圧延の場合は、試料 SpL を除いてすべてが脆性破壊を示している。ので、 MnO-SiO_2 系介在物の軟化点は 1000°C 付近にあるものと考えられる。

試料 Sp の介在物は低温度範囲圧延においても著しい可塑性を示し、その ν 値は高温範囲圧延の場合とほとんど同値である。したがって軟化点は 800°C 以下に存在するものと考えられる。また融点が 1180°C であるから、 $1000\sim 800^\circ\text{C}$ の温度範囲ではその可塑性が相当減少すると考えられるにもかかわらず ν が大きくなったことについてはつぎのように考えた。すなわち地鉄の変形抵抗は圧延温度の低下とともに増大する。したがって同一圧下量に対して全圧下力は大きくなり（熱間圧延中の圧下力を測定した結果では、 $1250\sim 1000^\circ\text{C}$ 圧延の場合は $0.5\sim 0.9\text{ t}$ であつたが、 $1000\sim 800^\circ\text{C}$ 圧延では $0.7\sim 1.5\text{ t}$ に増加した）、金属流動にともなう地鉄と介在物界面の剪断応力が

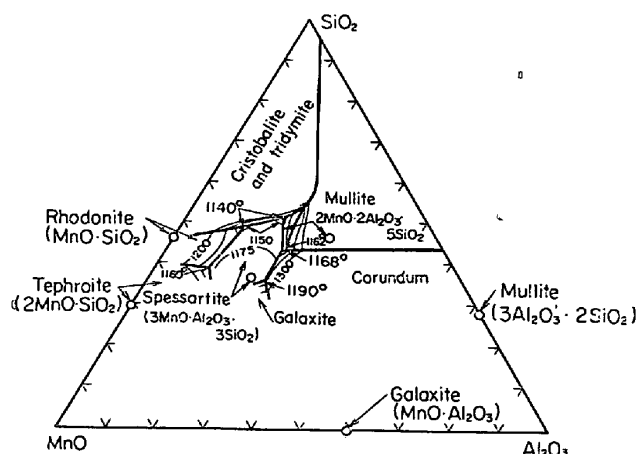
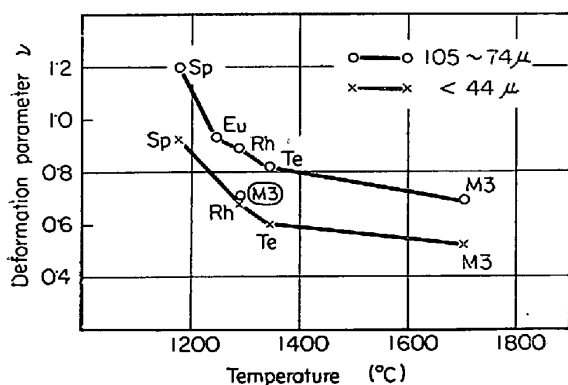
増加するため、介在物の変形度が大きくなるものと推論した。

MnO-SiO_2 系介在物で融点の高い核部 (α -cristobalite) をもつた不均質なものは ν が小さくなっている。これについては、試料 M3 および Rh にそれぞれ含まれる介在物の ν 値の比較、あるいは試料 M3 の粒子の小さい介在物の中に均質なものと不均質なものとが存在していたが、この均質なものは、粒子の大きい M3 の介在物が圧延初期に破碎され、rhodonite の部分のみが分離分散したものと考えられるから、この両者の ν 値の比較などから明らかに認められる傾向である。前述のように可塑性介在物の核部はその塑性変形を妨げる。

試料 MS1H および MS2H 中に見られる塑性変形した介在物の ν 値は、試料 Rh および Te の介在物の ν 値にほぼ近い値となつた。したがって圧延前単一酸化物として含有されていた MnO および SiO_2 介在物は、圧延中の金属流動にともない動的に接触し、manganese silicate を生成したことは明らかである。これらの組成

Table 7. Deformation parameter ν of the different inclusions ($\text{MnO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) in hot-rolled specimens.

Inclusions	Particle size (μ)	1250~100°C			1000~800°C			Remarks
		ϵ_s	ϵ_i	ν	ϵ_s	ϵ_i	ν	
M 3	105~74	0.788	0.727	0.693	0.636	Fragile fracture	—	Heterogeneous
	44>	0.788	0.548	0.522	0.636		—	Heterogeneous
	44>	0.788	0.683	0.652	0.636		—	Homogeneous
Rh	105~74	0.716	0.853	0.894	0.700	Fragile fracture	—	
	44>	0.716	0.652	0.683	0.700		—	
Eu	105~74	0.744	0.908	0.926	0.648	Fragile fracture	—	
Te	105~74	0.772	0.844	0.821	0.738	Fragile fracture	—	
	44>	0.772	0.618	0.602	0.738		—	
Sp	105~74	0.644	1.031	1.200	0.565	0.899	1.193	
	44>	0.644	0.798	0.930	0.565		0.993	
MS	Large	0.671	0.553	0.618	—	—	—	Heterogeneous
	Small	0.671	0.756	0.846	—	—	—	Homogeneous

Fig. 3. Isotherms in part of system $\text{MnO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.Fig. 4. Relation between deformation parameter ν and melting point, of the different inclusions ($\text{MnO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$).Table 8. X-ray analysis of the residues extracted from hot-rolled specimens containing the inclusions of system $\text{MnO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Mark	Electrolyzed amount of steel specimen (g)	Total weight of residue (mg)	X-ray diffraction results.
M3H	8.5155	48.0	olivine, α -cristobalite**
M3L	11.2365	26.0	olivine, α -cristobalite**
RhH	9.8630	18.0	olivine, manganowustite
RhL	—	20.5	rhodonite, manganowustite*
EuH	8.7955	28.5	tephroite, rhodonite**
EuL	9.2040	33.0	tephroite, manganowustite*, rhodonite**
TeH	8.6940	35.5	tephroite, manganowustite
TeL	8.3915	29.0	tephroite, manganowustite
SpH	9.6350	29.0	olivine**, spessartite**
SpL	10.0770	23.0	hercynite*, olivine**
MuH	9.7445	41.5	hercynite, mullite*
MuL	10.4840	53.0	hercynite, fayalite*
GaH	9.3205	28.0	galaxite
GaL	9.9878	29.0	galaxite
MS1	10.1035	60.0	tephroite, α -quartz*
MS2	10.3455	78.0	tephroite, α -quartz, α -cristobalite**

* Weak ** Very weak

は MnO と SiO_2 の結合が偶発的なものであるから一定でなく、 SiO_2 分が多い場合は不均質に、 MnO 分が多い場合は可塑性の大きい均質なものになると考えられるが、なお、後述の介在物の電解抽出試験の結果をみて

さらに考察を加える。

3.3 介在物の変質に関する検討

供試介在物の熱間圧延中の変質については、著者らの鋼中酸化物系非金属介在物の電解抽出法に関する報告¹⁶⁾において述べた方法によつて、圧延後の試料から介在物を電解抽出し、X線回折によつて検討を行なつた。その結果を Table 8 に示す。

Photo. 4 に示した試料 B (blank 試料) の組織に見られた少数の黒点は、本実験に用いた鋼試料が粉末冶金法によつて作製したものであるから、緻密な試料といつてもごく小さい空隙は存在し、そのため試料均熱中の表層部の内部酸化により生成された酸化鉄であろうと考えられる。この酸化鉄は前述の電解抽出法ではほとんど抽出できなかつたが、別に行なつた確認実験の結果からみて不安定な FeO (wustite) であると考えられる。したがつて混入した $\text{MnO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系介在物は、熱間圧延中にこの FeO と置換、結合などの相互作用を受けて多少変質したと思われるが、各介在物の抽出量をそれぞれの抽出性を考慮して考察すると、これらの変質の程度はわずかなといえる。

$\text{MnO}\cdot\text{SiO}_2$: 試料 M3 および Rh は MnO と FeO が単に置換して、 $(\text{Mn}, \text{Fe})\text{O}\cdot\text{SiO}_2$ (pyroxenoid) に変わることなく、 $2(\text{Mn}, \text{Fe})\text{O}\cdot\text{SiO}_2$ (olivine) に変わる傾向が認められた。試料の圧延温度では一般に orthosilicate のほうが metasilicate より安定であるからこのように変わったものと考えられる。

$2\text{MnO}\cdot\text{SiO}_2$: 試料 Te および Eu は比較的安定であるが、ごくわずかに MnO と FeO の置換が認められた。

$3\text{MnO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{SiO}_2$: 試料 Sp の介在物の X 線回折像に現われたピークはいずれも非常に弱い、この X 線回折結果から FeO が若干侵入したことは明らかである。しかし Photo. 4 に示したように熱間圧延時紐状に塑性変形している事実から、その組成が著しく変わったとは考えられない。そこで圧延前の鋼試料 Sp から介在物を電解抽出して X 線回折を試みたところ、まったくピークが現われず完全な非晶質であることが確認された。なお、この介在物を化学分析したところ、 Mn 含有量が少なくなり、代わりに Fe が数%含まれていることがわかつた。したがつて鋼試料の焼結中 (焼結温度が 1250°C であるから Sp 介在物は完全に融態となる) に、Sp 介在物中の Mn 原子と地鉄の Fe 原子の 1 部が相互置換して、そのために非晶質に変わったものと推察した。また X 線回折結果から、この介在物は熱間圧延中に 1 部が olivine と Al_2O_3 に分解し、 Al_2O_3 は FeO と結合

して $\text{FeO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ を生成するものと考えられる。試料 SpL 中に含まれていたほとんど変形していない介在物はこの $\text{FeO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ である。

$3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$: 試料 Mu の介在物は著しく変化した、X 線回折結果から推察すると、熱間圧延過程において Al_2O_3 と SiO_2 に分解し、それぞれ FeO と結合して $\text{FeO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ と $2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$ に変わったことになる。上記の Sp 介在物と同様に、圧延前の鋼試料から介在物を抽出して検討したが、この場合は鋼試料の焼結中にはほとんど変化しなかつた。一般に mullite は安定な複合酸化物であると考えられているので、本実験に用いた試料が合成して得たものであるから不安定であつたのか、あるいは熱間圧延中には上述のような挙動を示すものなのかを明らかにすることはできなかった。

$\text{MnO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$: 試料 Ga の介在物はまったく変質しない。

MnO と SiO_2 : 試料 MS 中の塑性変形した介在物は $2\text{MnO}\cdot\text{SiO}_2$ であることが明らかになつた。前述のように MnO と SiO_2 の混合比は 1:1 であるから、生成される manganese silicate の組成は、状態図の上から $\text{MnO}\cdot\text{SiO}_2$ (rhodonite) に近いものと予想されたが、orthosilicate である $2\text{MnO}\cdot\text{SiO}_2$ のほうが安定で生成されやすいために、 $\text{MnO}\cdot\text{SiO}_2$ の生成は認められなかつた。したがつて末結合の MnO は相対的に少なくなり、また用いた電解抽出法では抽出できないので、抽出した

Table 9. Data concerning cold-rolling of the steel specimens containing the inclusions of system $\text{MnO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Mark	Dimensions of the steel specimens (mm)						Ratio of rolling
	Before rolling			After rolling			
	Thick.	Width	Length	Thick.	Width	Length	
B2H	3.20	23.0	107	1.20	23.8	257	2.67
B4H	2.90	23.5	113	1.20	24.2	260	2.42
B5H	2.90	23.4	115	1.20	23.8	265	2.42
M3H	1.80	23.4	125	0.94	23.4	238	1.92
RhH	2.23	23.9	130	1.17	23.7	234	1.91
EuH	2.00	23.6	131	1.00	23.4	215	2.00
TeH	1.93	23.3	122	1.00	23.2	230	1.93
SpH	2.30	24.8	128	1.18	24.9	245	1.95
MuH	2.33	23.9	127	1.17	23.8	243	1.99
GaH	2.63	25.1	92	1.32	25.4	174	1.99
MS1H	2.30	24.2	128	1.19	24.3	236	1.93
MS2H	2.43	23.9	128	1.28	24.3	236	1.90
B1L	3.30	23.3	111	1.45	24.0	225	2.27
B3L	3.00	23.5	137	1.25	25.4	284	2.40
TeL	1.93	23.9	127	0.95	23.8	253	2.03
SpL	3.00	24.0	128	1.20	24.9	285	2.50
MuL	2.66	23.5	111	1.35	23.9	206	1.97
GaL	2.20	23.6	124	1.16	23.3	125	1.90

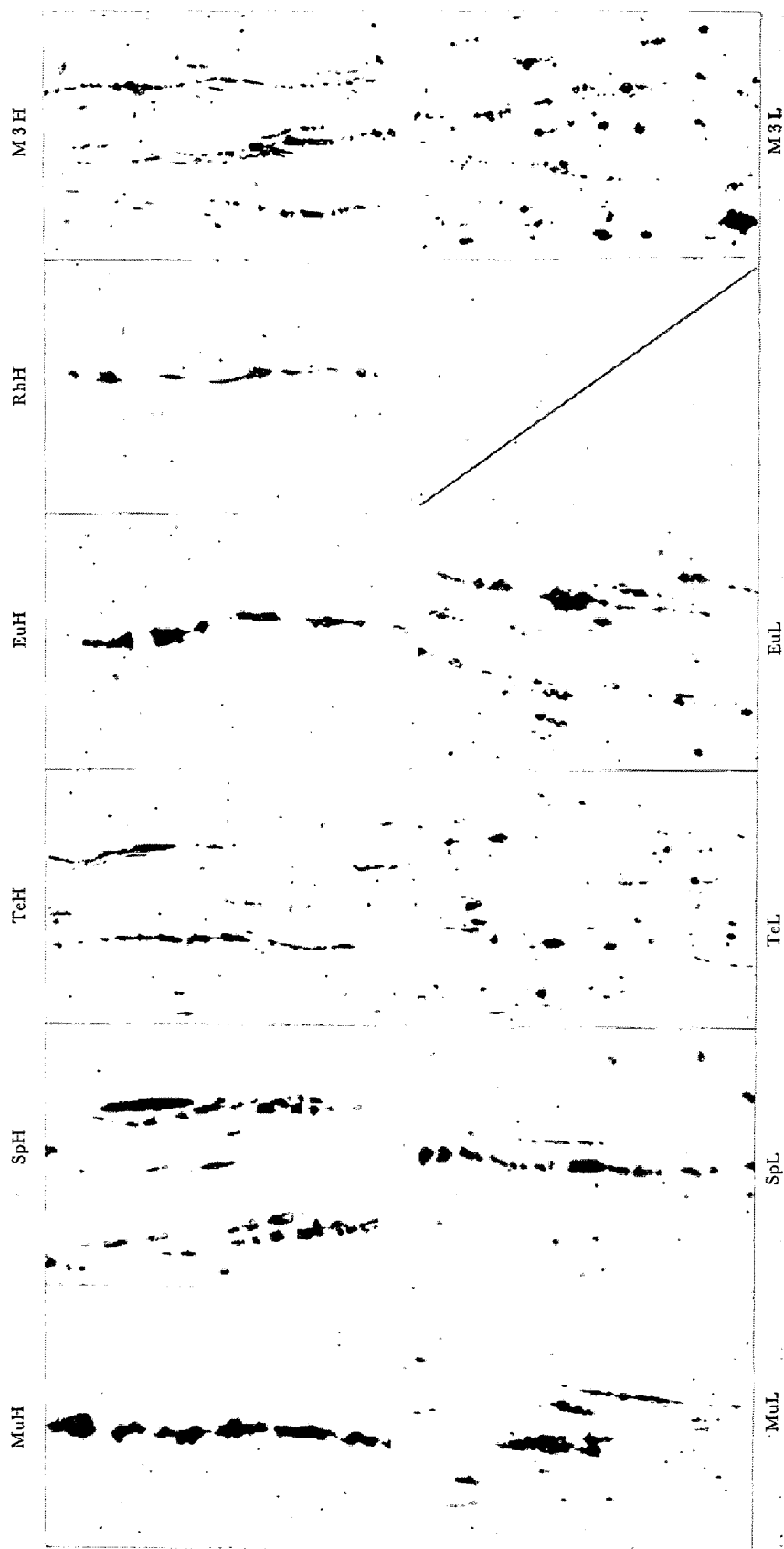
介在物のX線回折結果には現われていない、一方遊離の SiO_2 は前報りで述べたように α -quartz または α -cristobalite に結晶化した。

3.4 冷間圧延

冷間圧延の実験結果を Table 9 にまとめて示す。試料 M3L, RhL および EuL は冷間圧延中に大きく割れたので、これらの試料から引張り試験片を作製することはできなかった。

つぎに冷間圧延後の試料に含まれる各介在物の形態を Photo. 5 に示す。Table 9 に示したように冷間圧延における圧延比は、どの試料もだいたい2になつたが、これは一般の自動車用鋼板の冷間圧延における圧下率と同程度であると考えられる。このような冷間圧延過程においては、熱間圧延中に塑性変形したもの、脆性破壊したものあるいはほとんど変形しなかつたものなどいずれの介在物も、さらに脆性破壊して小さくなつていくことがわかつた。冷間圧延の場合は圧延が進むにしたがつて、鋼試料に加工硬化が生じ塑性変形抵抗が増加するから、圧延末期には、毎回の圧下量は同じであつても、試料に加わる全圧下力は相当大きくなる。圧下力計で測定した結果によると、0.1 mm の圧下量に対して圧延初期は約 0.3 t であつたのが、末期には約 2.1 t まで増加した。したがつて冷間の場合は熱間の場合に比べて、介在物に加わる力（圧力および地鉄と介在物の界面に生ずる剪断応力）が大きくなり、また低温にある介在物はより脆いから、脆性破壊されやすくなるものと考えた。とくに熱間圧延において塑性変形せずにある程度破碎されていた試料 M3L, EuL, TeL などは、冷間圧延においてさらに破碎されて、ある程度分散している。これらは冷間圧延初期に破碎され、その後の圧延にともなう金属流動によつて分散したものと推察する。すなわち熱間圧延において塑性変形して流線型になつた介在物に比べて、脆性破壊のため角状あるいは球状になつた介在物は、金属流動に対する抵抗力が大きくなり、介在物に加わる圧力あるいは

剪断力も大きくなるため、破壊されやすい状態になると考えられる。試料 MS1 および MS2 に含まれる介在物があまり脆性破壊していないのは、介在物粒子が小さい



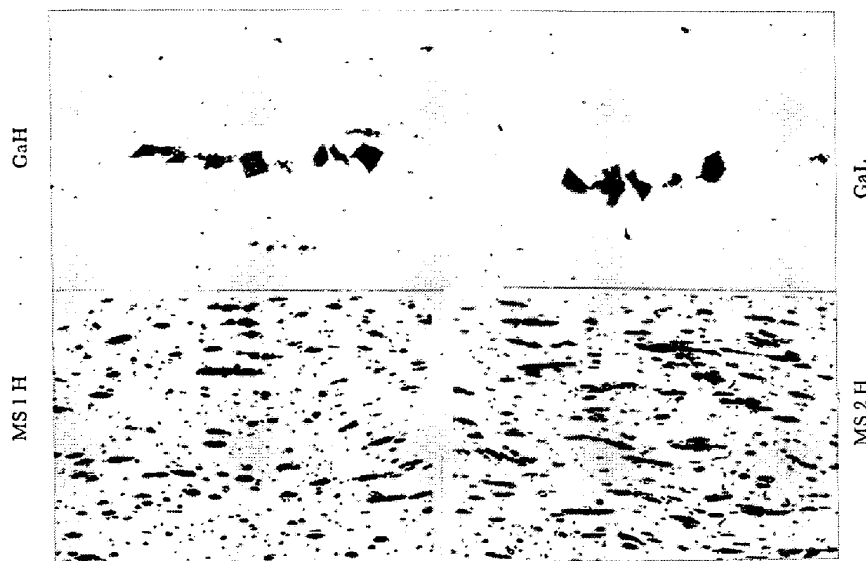


Photo. 5. Inclusions of system $\text{MnO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ in the cold-rolled specimens. $\times 100$ (2/3)
(longitudinal section, no etching)

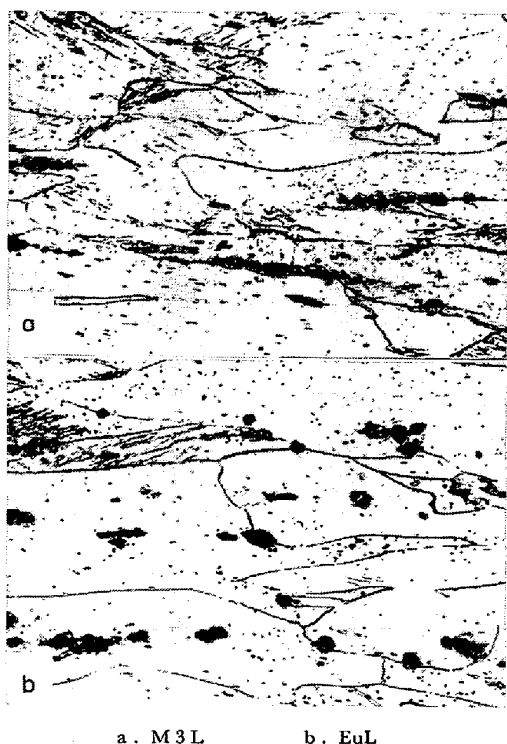


Photo. 6. Microstructure of the hot-rolled steel specimens. $\times 100$ (9/10)

うえに、塑性変形して流線形になっていたことに起因している。

3.5 焼鈍にともなう再結晶組織に及ぼす介在物の影響

Photo. 6 に熱間圧延後の鋼試料の地鉄の顕微鏡組織を示した。普通の鋼材に比べて結晶粒度が非常に大きくなっているのは、熱間圧延時の工程が原因しているものと考えられる。すなわち前述のように、供試の鋼試料は小片であったために、熱間圧延時に冷却されやすく、約 1

mm 圧下するごとに再加熱を行なった。加熱温度は常に 1260°C であったからこの間に結晶粒の成長がかなり進んだためと考えられる。

Photo. 7 には焼鈍処理を行なった各引張り試験片の顕微鏡組織を示した。これらの写真を見るといずれの試料も介在物周辺の再結晶粒は小さくなっている。熱間圧延で組状に望み変形した試料 M3H, RhH, SpH, SpL および脆性破壊して破片が圧延方向に長く並んだ試料 MuH の場合は、長く延びた介在物に沿ってその周辺の地鉄の結晶粒はとくに小さい。また細かい介在物が比較的多量均一に分散している試料 MS1H, MS2H の場合の結晶粒度は、小さくてしかもよく粒度

がそろっている。これに対してあまり破碎されていない介在物を含む試料 GaH, GaL, MuL の場合は、一般に結晶粒が大きく不ぞろいである。このような観察から、冷間圧延後の焼鈍過程で、介在物との境界面あるいは境界面に接した地鉄中には再結晶核が多数生成され、かつ再結晶しやすい状態にあったことは確かである。これについては、冷間圧延においては地鉄と介在物の可塑性の著しい差にもとづき、介在物周辺の地鉄中には内部応力が集中してポテンシャルエネルギーが大きくなったことに主因があると考えられる。冷間圧延して焼鈍する前の試料について、地鉄の介在物境界面付近と少し離れたところの硬度を微小硬度計で数箇所ずつ測定し平均値を求めたところ、前者は $H_v=139$ 、後者は $H_v=115$ となり、境界面付近の加工硬化はとくに著しくなっていることがわかった。

以上の考察によると、介在物の形状、含有状態などは鋼の再結晶粒度に大きく関係し、細かい介在物が分散して含有される場合は、一般に結晶粒は小さくなり、また粒度がそろった傾向にあることがわかった。

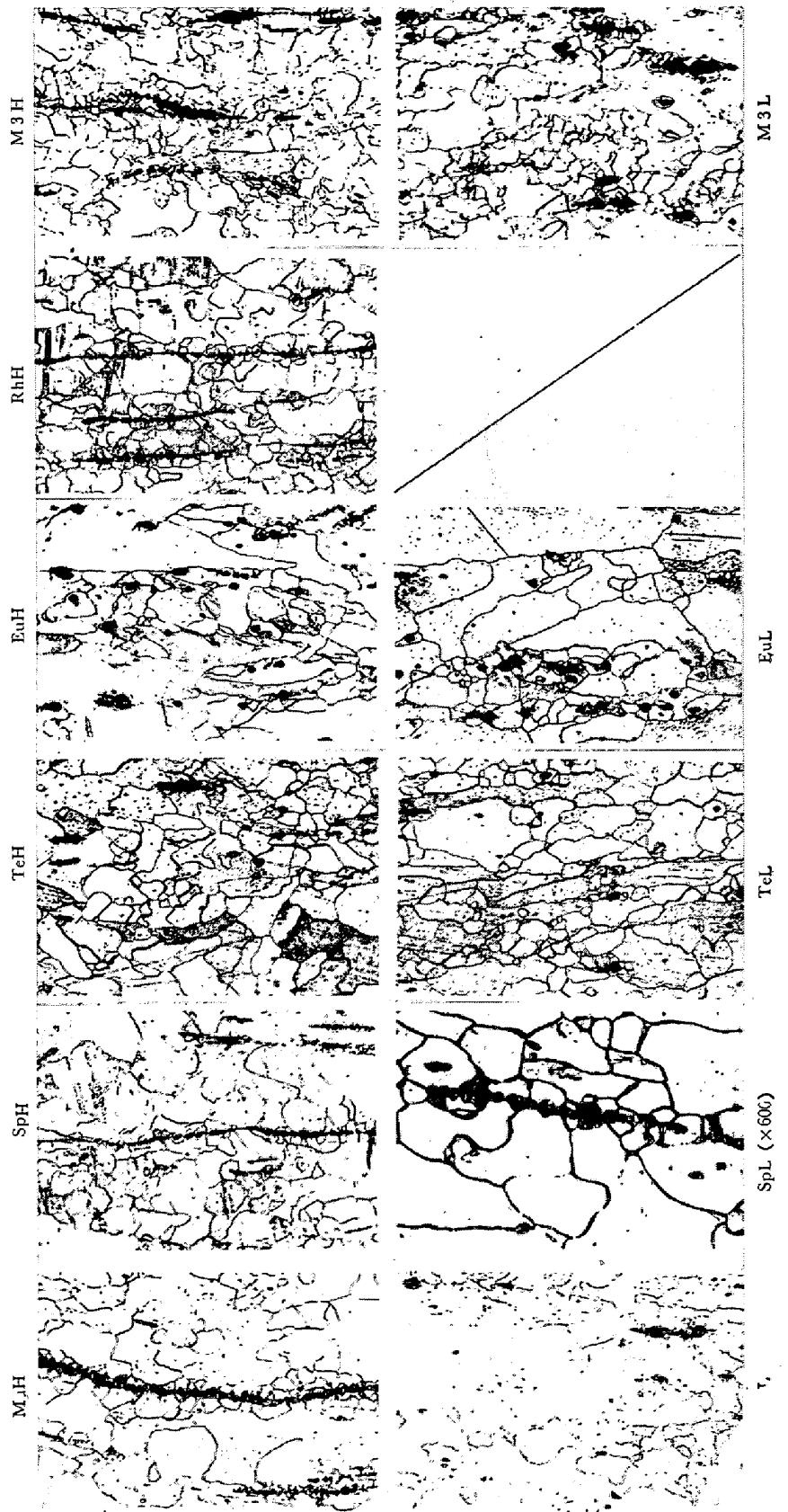
3.6 圧延方向の引張り強さ、降伏点などに及ぼす介在物の影響

引張り試験の結果を Table 10 に示す。blank 試料に対する測定値は、介在物のこれらの機械的性質に対する影響を比較検討するための基準として、また本実験に用いた試料のように粉末冶金法によつて作製し、熱間および冷間圧延して得たものが、同組成の溶製鋼から同様の圧延処理を行なつて得た試料と比較して、どのような差異が認められるかなどを検討するために測定したものである。

F. P. FISCHER¹⁷⁾ はほとんど純鉄に近い極軟鋼を10%冷間加工してから、700°C, 6hr の焼鈍を行なつて再結晶させた試料の降伏点, 引張り強さ, 伸びなどを測定してそれぞれ 21 kg/mm², 31 kg/mm², 50 %を得ている. 試料 B5H および B3L の測定結果をこれらの値と比較すると, 本実験の供試々料は, 圧延方向の引張り強さ, 降伏点, 伸びなどにおいて, 溶製鋼から得た試料とほとんど同程度のものであることが確認できた. なお試料B2H および B4H は, 600°C, 30 min の焼鈍を行なつたものであるが, これらの測定値には, 前述の焼鈍に対する確認実験の結果からみて, 完全に焼鈍されずに残存している加工硬化の影響が含まれているものと考えられる. 試料 B1L は冷間圧延中に発生した表面症のため, 引張り試験片を作製することができなかった.

さて, 各介在物を含有している試料の試験結果をみると, いずれも blank 試料の測定結果と大差が認められない. また介在物の種類ごとの差異もあまり認められない. 前述のように熱間圧延過程では介在物の種類あるいは圧延温度によつてその変形の形態が異なつたが, 冷間圧延においてはいずれもさらに脆性破壊したため, 各試料の介在物含有状態に大きい差がなくなつたことが, 含有する介在物の種類にもとづく差異が認められない1つの原因と考えられる. しかし詳細に検討すると, 試料 MS1H, MS2H および SpH のように, 比較的細かい介在物がある程度分散して含まれている試料の降伏点, 引張り強さはともにやや大きくなり, また試料 MuL, GaH および GaL のように, 比較的大きい介在物が集団になつて含まれる試料の降伏点, 引張り強さはやや小さく, 伸びは増加するというような傾向が認められた. 試料MS1Hおよび MS2H は, Photo. 7 に示したように再結晶粒が小さくしかも粒度がそろつていた. したがつて上述のような機械的性質に及ぼす影響が, 含まれている介在物の直接的なものによるのか, あるいは小さく整粒された結晶粒度に起因してい

るのかを, 明確に解析することはできないが, いずれにしても介在物にもとづいて現われた傾向であると考えられる.



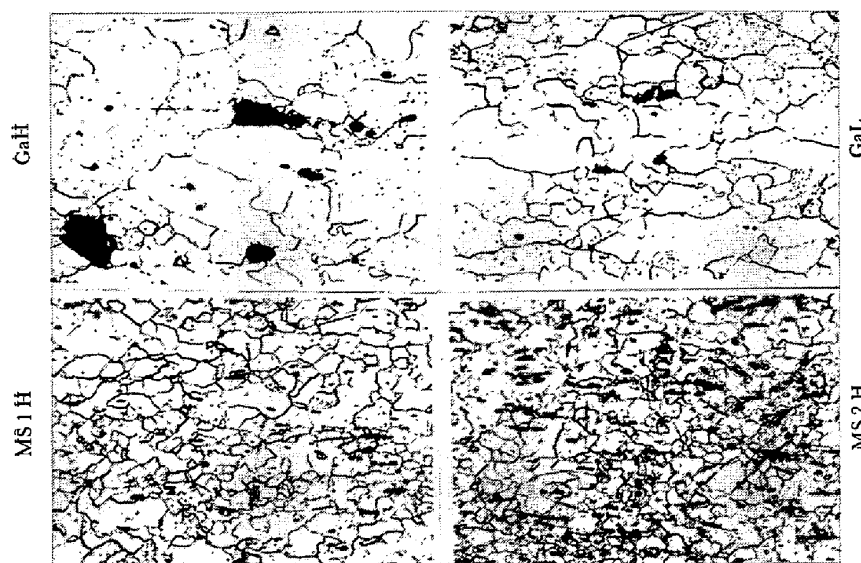


Photo. 7. Microstructure of the annealed steel specimens used for tensile test. $\times 100$ (2/3)

Fig. 5 に試料 MS1H と MS2H の引張り試験における応力-歪線図を示した。試料 MS1H, MS2H の介在物含有量は、それぞれ 0.6%, 1.2% であったが、介在物含有量の高い MS2H のほうがやや強いといえる。しかしこれらの試料以外のものは、その含有量がすべて 0.3% であったから、介在物含有量と鋼の引張り強さなどとの関係を、本実験結果から明らかにすることはできなかった。

4. 結 論

前報¹⁾に引続き、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的合成 $\text{MnO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系介在物

の熱間圧延中の挙動およびそれらが鋼の引張り強さなどに及ぼす影響について検討した結果、つぎのことが明らかになった。

(1) 融点あるいは軟化点が圧延温度範囲にある介在物は、塑性変形して紐状に延びた。そして圧延温度や圧延比が一定の場合、その変形度はつぎの因子に依存する。

- i) 介在物の融点および軟化点
- ii) 介在物粒子の大きさ
- iii) 介在物の均質性

融点の低いものほど、介在物粒子の大きいものほど、また均質なもののほど望み変形しやすく、融点に対する依存性が最も大きい。

(2) $1250\sim 1000^\circ\text{C}$ の熱間圧延において、低融点の MnO-SiO_2 系介在物および $\text{MnO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系介在物はいずれも塑性変形したが、 $1000\sim 800^\circ\text{C}$ の圧延においては、この温度範囲でなお軟化状態にあると考えられる。spessartite を除いて、すべて脆性破壊した。したがってこれらの MnO-SiO_2 系介在物の軟化点は、 1000°C 付近に存在するものと思われる。

(3) MnO と SiO_2 が単一酸化物として混在する場合、 $1250\sim 1000^\circ\text{C}$ の熱間圧延中に両者が結合して、低融点の manganese silicate に変化し塑性変形した。なお、結晶質の silicate としては tephroite を生成する。

(4) 圧延比 2 程度に冷間圧延された鋼試料中に含ま

Table 10. Mechanical properties of the steel specimens containing the inclusions of system $\text{MnO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Mark	Dimensions of test piece			Yield point (kg/mm^2)	Tensile strength (kg/mm^2)	Elongation δ (%)	Reduction of sect. area (%)
	Thick. (mm)	Width (mm)	Sect. area (mm^2)				
B5H	1.18	14.85	17.5	19.1	28.7	43.3	47.4
B3L	1.24	14.95	18.5	18.2	27.1	47.3	55.7
B2H	1.17	15.00	17.6	22.2	30.4	40.3	45.5
B4H	1.17	14.95	17.5	31.4	36.6	28.5	38.3
M3H	0.93	15.05	14.0	23.6	28.0	47.0	44.3
RhH	1.14	15.00	17.1	21.6	27.6	45.5	49.1
EuH	0.99	14.95	14.8	21.8	27.8	46.4	51.4
TeH	0.99	15.05	14.9	21.3	28.2	44.9	47.7
TeL	0.94	15.00	14.1	22.0	25.8	42.4	46.1
SpH	1.17	15.05	17.0	22.4	30.2	42.4	49.5
SpL	1.19	14.95	17.8	17.4	27.1	43.6	42.1
MuH	1.16	15.00	17.4	20.2	27.1	47.9	51.7
MuL	1.34	15.10	20.2	16.5	25.6	51.8	60.4
GaH	1.15	14.95	17.2	15.7	26.8	50.6	50.6
GaL	1.30	14.90	20.4	18.4	27.0	51.5	58.2
MS1H	1.16	14.95	17.3	25.2	29.1	45.5	49.7
MS2H	1.26	15.00	18.9	27.0	30.5	46.7	48.7

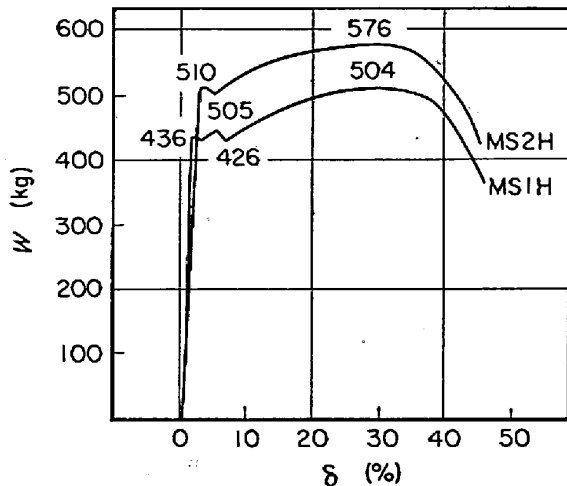


Fig. 5. Stress (W)-strain (δ) diagram of MS1H and MS2H specimens.

れる酸化物系介在物は、ほとんど脆性破壊し、脆くて圧延初期に破碎された介在物はある範囲に分散していた。

(5) 冷間圧延された鋼材の焼鈍に際して、介在物はその再結晶を促進した。したがって細かい介在物がある程度多量に含まれ、均一に分散している鋼試料は、細かくて粒度のそろった再結晶組織になる。

(6) 鋼中に酸化物系 ($\text{MnO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) 介在物が、0.3~1.2%程度含まれていても、圧延方向の引張り強さ、降伏点、伸びなどには、介在物による悪影響を認めることができなかった。このことは従来の研究報告と一致した。なお、詳細に考察すると、細かい介在物を均一に分散して含有している鋼はやや強くなる傾向が認められた。

文 献

- 1) 岩井, 辻野, 伊佐, 青: 鉄と鋼, 54 (1968) 9, p. 1037
- 2) H. A. VOGELS and F. BRUNING: Arch. Eisenhüttenw., 35 (1964), p. 115
- 3) 高尾: 学振19委-7841 (1965. 5)
- 4) 菅野: 学振19委-7945 (1965. 7)
- 5) 西岡: 材料試験, 45 (1957), p. 382
- 6) 山東, 宮脇, 岩本, 足立: 鉄と鋼, 50 (1964) 4, p. 586
- 7) P. H. FRITH: J. Iron Steel Inst., 180 (1955), p. 26
- 8) H. N. CUMMINGS, F. B. STULEN, and W. C. SCHULTE: Trans. A.S.M., 49 (1957), p. 482
- 9) M. ATKINSON: J. Iron Steel Inst., 195 (1960), p. 64
- 10) R. F. JOHNSON and J. F. SEWELL: J. Iron Steel Inst., 196 (1960), p. 414
- 11) R. KIESSLING and N. LANGE: J. Iron Steel Inst., 201 (1963), p. 1016
- 12) R. KIESSLING, S. BERGH and N. LANGE: J. Iron Steel Inst., 200 (1962), p. 914
- 13) R. KIESSLING, S. BERGH and N. LANGE: J. Iron Steel Inst., 201 (1963), p. 509
- 14) 岩井, 中川, 辻野, 伊佐: 鉄と鋼, 54 (1968) 4, p. 371
- 15) P. J. H. MAUNDER and J. A. CHARLES: J. Iron Steel Inst., 206 (1968), p. 705
- 16) 岩井, 辻野, 伊佐, 青: 鉄と鋼, 54 (1968) 4, p. 507
- 17) E. HOUDREMONT: Handbuch der Sonderstahlkunde, Bd. 1, (1956), Springer-Verlag, p. 262~266