

18-8 ステンレス鋼中の酸化物系介在物に関する研究*

斎藤 鉄哉**・内山 郁***・荒木 透****

Study on Oxide Inclusions in 18-8 Stainless Steels

Tetsuya SAITO, Iku UCHIYAMA, and Toru ARAKI

Synopsis:

A study was carried out on the deformation of oxide inclusions in various 18-8 stainless steels containing 0.01~0.91% Si and 0.42~1.92% Mn. The changes of inclusions from amorphous to crystalline by hot working or heat treatment were discussed. The results are as follows:

(1) When the content of manganese in steels is higher, the degree of deformation of inclusion increases with the silicon content, because most of the inclusions changes from $\text{MnO-Cr}_2\text{O}_3$ to mangano-silicate with increasing silicon content. In the case of lower manganese content in steel, however, the degree of deformation of inclusion is not so largely varied within the silicon content range of this experiment.

(2) The inclusions in the as cast specimens containing about 1.0% Si and 0.5% Mn, is mainly amorphous, but are changed to spinel type $\text{MnO-Cr}_2\text{O}_3$ by heat treatment or hot working.

(3) X-ray diffraction indicates that the inclusions in the as cast specimens containing about 1.0% Mn and 1.0% Si or about 1.8% Mn and 1.0% Si, are changed from an amorphous state to rhodonite (MnO-SiO_2) by hot working or heat treatment.

(4) As the chemical compositions of inclusions remain constant through their changes from amorphous states to crystalline one, these changes are considered to be due mainly to the crystallization of inclusions by heating.

(Received April 7, 1969)

1. 緒 言

近年 18-8 ステンレス鋼中の酸化物系非金属介在物に関する数多くの研究が報告されている。とくにこの18-8 ステンレス鋼の外観、性質あるいは用途などから考えて、鍛造圧延によつて、介在物の種類によりそれらがどのように変形しあるいは変化するかということが重要な問題であると考えられる。このような問題に関しては、今までに普通鋼中の wustite が加熱することによつて形態および組成が変化することが知られており¹⁾、クロム鋼中の介在物についても加熱することにより結晶構造が変化することが認められている²⁾。さらに 18-8 ステンレス鋼中の酸化物系非金属介在物も加熱により形態および結晶構造が変化するといわれている^{3)~5)}。しかしながらこの理由については今までには不明な点が多く明らかでない。著者らもこのような現象を認めたので、その原因について若干の考察を行なつた。ここでその結果について報告する。

2. 実験方法

まず、9種類の 18-8 ステンレス鋼を熱間圧延した際酸化物系介在物がどのように変形するかについて調べた。さらに、この実験中に、鑄放し状態と熱間圧延後と

で酸化物系介在物の結晶構造にX線回折によつて差が認められた鋼種について詳細に検討を行なつた。

2.1 供試材

まず電解鉄とニッケルを、次にクロムを加えて高周波誘導炉 (10 kg 溶解用) で溶解し、溶け落ち後、ただちにマンガンおよびシリコンを投入して鎮静し、3~4 min 後に 7 kg インゴットに鑄込んだ。Table 1 に供試材の化学組成を示した。シリコンおよびマンガンの量はそれぞれ 0, 0.3, 0.8% および 2, 1, 0.4% を目標とした。なお、アルミニウム、炭素あるいはいおうなどは特に添加を行なつたものではない。

これらの鋼塊をおのおの 1150°C で 40 min 加熱後鍛造を行ない(鍛造比: 約 2.6)、さらに数段階の熱間圧延を行なつた。上記の各段階で試料を採取し、その後冷間圧延を行なつた。

一方、先に述べたようにこの9種類の鋼についての実験において、鑄放し状態と熱間圧延後の介在物にX線回折により変化の認められたものの中から代表的な組成の

* 昭和42年10月、43年4月本会講演会にて発表
昭和44年4月7日受付

** 金属材料技術研究所

*** 金属材料技術研究所 工博

**** 東京大学工学部 工博

Table 1. Chemical compositions of specimens (%).

Steel No	Cr	Ni	Si	Mn	Al	C	S	O
1	18.1	8.8	0.01	1.90	0.00 ₈	0.02	0.00 ₉	0.043
2	18.4	8.8	0.30	1.85	0.00 ₈	0.01	0.00 ₉	0.040
3	18.2	8.9	0.77	1.92	0.00 ₈	0.04	0.01 ₁₁	0.046
4	18.8	9.1	0.01	0.98	0.00 ₈	0.02	0.00 ₈	0.045
5	18.4	9.1	0.37	0.88	0.00 ₄	0.01	0.01 ₁₀	0.033
6	18.8	9.0	0.91	0.91	0.00 ₅	0.01	0.00 ₉	0.021
7	18.7	8.9	0.02	0.42	0.00 ₉	0.01	0.01 ₁₀	0.040
8	18.6	9.0	0.30	0.43	0.00 ₈	0.01	0.00 ₈	0.035
9	18.1	8.9	0.81	0.48	0.00 ₉	0.01	0.00 ₈	0.027

Table 2. Chemical compositions of additional ingots (%).

Steel No	Cr	Ni	Si	Mn	Al	C	S	O
23	A	18.08	8.62	0.91	0.51	0.00 ₆	0.007	0.01 ₁₂
	R	18.21	8.52	0.88	0.50	0.00 ₅	0.009	0.01 ₁₂
24	A	18.26	8.62	0.98	1.04	0.00 ₈	0.008	0.01 ₁₂
	R	18.07	8.61	0.97	1.00	0.00 ₇	0.008	0.01 ₁₂
25	A	18.36	8.59	1.02	1.80	0.00 ₆	0.010	0.01 ₁₂
	R	18.37	8.58	1.01	1.73	0.00 ₇	0.009	0.01 ₁₂

[Note] A: As cast, R: Forged and rolled after heating at 1150°C for 40min.

ものを、すなわち Si 1.0%, Mn がそれぞれ 0.5, 1.0 1.8%のものを上に述べた方法と全く同様の方法で50 kgの溶解を行ない、20 kg角型インゴット2本に分注した。Table 2中にAとして示されているものは鑄放し状態でまたRとして示されているものは、1150°Cで40 min加熱を行なった後に、鍛造圧延(断面積比: 3.03)を行なったものである。この場合についても、アルミニウム、炭素あるいはいおうなどは特に添加を行なったものではない。

2.2 測定方法

介在物の変形の測定は、各鍛造、圧延鋼片の縦断面を鏡面仕上げし、総合倍率 1000 倍(油浸)で100個の介在物について、長軸および短軸方向の長さを測定し、相対変形度合 ψ を求めた⁷⁾。鋼中介在物の同定には、X線マイクロアナライザーを用い、点分析あるいは線分析を行なった。また、介在物抽出には、10%臭素アルコール法を用いた。抽出条件は、切削試料20 gに対して溶液 200 cc、液温50±5°C、抽出時間約 2 hrであつた。抽出残渣の同定は CrK α 線を用い(フィルター: V), 15kV, 25mA で X線回折を行なった。

3. 実験結果

3.1 鍛造・圧延による介在物の形態変化について

Table 1に示されている No 1~No 9 のインゴットの全長は約 170 mm であり、そのおのおののインゴッ

トの上部および下部の一部を切り取つて捨て、中央部の140 mm を実験に使用した。まずこの140 mmの鋼材の内部に存在する介在物の量および種類が位置により差異があるかどうかを調べた。介在物の量については、学振第3法(JIS法)に示された面積率法によりあるいは酸素分析により、また介在物の種類については抽出残渣のX線回折により差異のないことを確認した。その結果の一例を鋼種 No 1 および No 9 について、Fig. 1 および Fig. 2 (a), (b) に示した。Fig. 1 から、インゴット内の位置により介在物の量には変化が見られず、ほぼ一様に分布していることが認められる。また、Fig. 2 (a) と (b) からやはり位置による介在物の差異はX線回折では認められないことがわかる。すなわち、本実験に使用

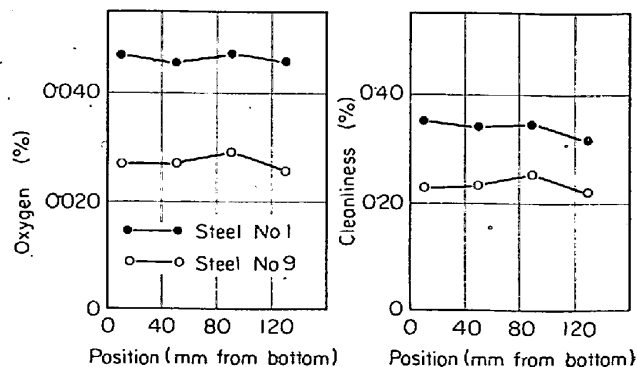
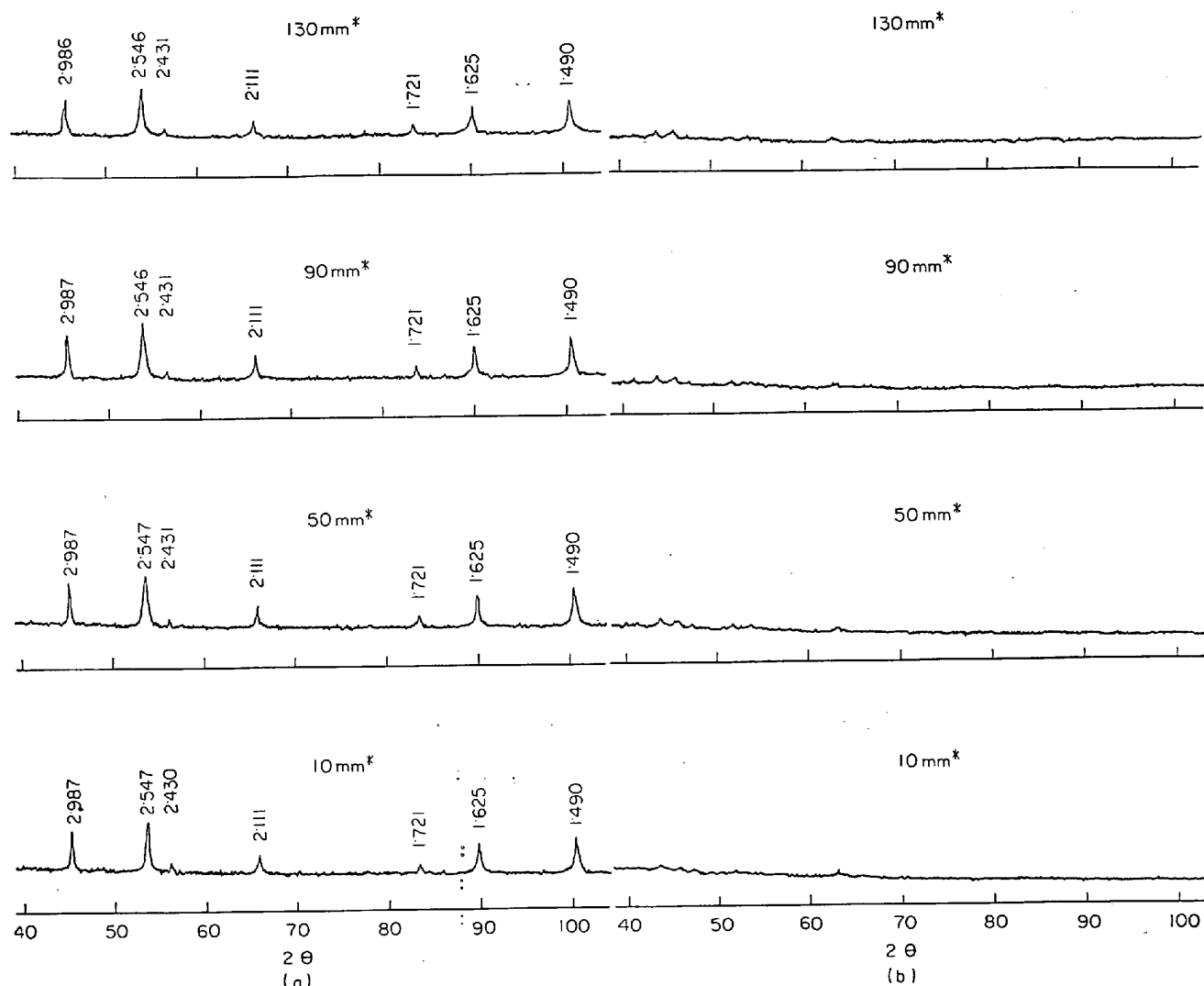


Fig. 1. Change of oxygen content and cleanliness with position of ingot.



(a) Steel No 1, showing spinel-type MnO (b) Steel No 9, showing amorphous inclusion
Fig. 2. X-ray diffraction (CrK α radiation) chart of inclusions extracted from different positions in ingot. *Distance from the bottom of ingot.

した程度の大きさのインゴットでは、介在物の量および種類には位置により変化はなくほぼ一様に分布しているものとして以下の実験を行なった。

Photo. 1 は鋼種 No 1 の Mn : 1.90%, Si : 無添加での酸化物系介在物であり、鑄放し状態ではスピネル型の $\text{MnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ である。熱間鍛造および圧延により介在物はほとんど変形せずに、線状に配列することがわかる。しかし Photo. 2 に示すように、鍛造圧延により内部の $\text{MnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ は変形せずに、マンガンシリケートの部分に変形したものと考えられる介在物が多数観察された。

Photo. 3 は鋼種 No 3 の Mn : 1.92%, Si : 0.77% の場合の酸化物系介在物で、鑄放し状態ではX線回折により回折線を認めることができず、球形の非晶質マンガンシリケートであると考えられる。熱間鍛造および圧延

により、介在物はきわめて変形されやすく、粘性変形して線状となる。しかし熱間鍛造および圧延後においても介在物はやはりX線回折により回折線を示さなかつた。さらに冷間圧延を行なうと、介在物は強く変形され、ついには破断することがわかる。

一方、Photo. 4 は、鋼種 No 6, Mn : 0.91%, Si : 0.91% 添加の場合で、鑄放し状態ではX線回折線はほとんど認められず、その組成から考えて、マンガンシリケート主体の球形介在物であると考えられる。しかし熱間鍛造および圧延によつて、抽出残査はロードナイト ($\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$) の回折線を示すようになる。熱間鍛造あるいは圧延による介在物の変形の程度は、鋼種 No 3 に比較してかなり小となつていことがわかる。

さらに Mn : 0.48%, Si : 0.81% を添加した鋼種 No 9 に存在する介在物の熱間鍛造あるいは圧延および冷間

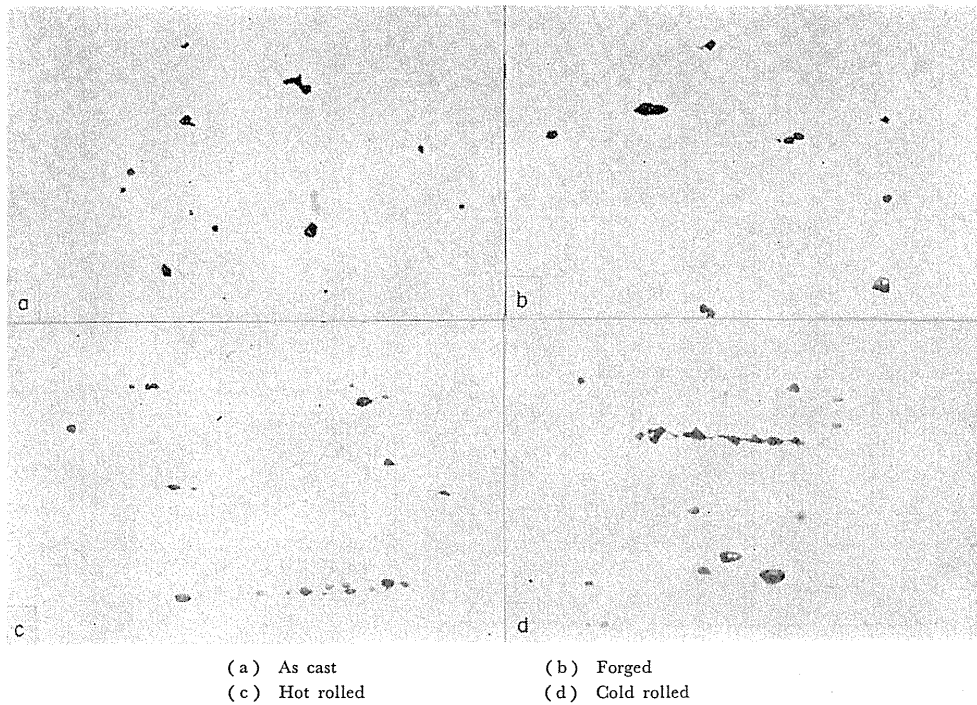


Photo. 1. Deformed inclusions in steel No 1. $\times 400$ (3/4)

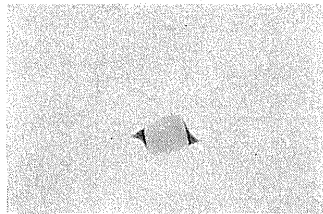


Photo. 2. Two phases inclusion consisting of undeformed $\text{MnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ and deformed manganosilicate.

圧延による挙動を Photo. 5 に示した。鑄放し状態では鋼種 No 6 の場合と同様に球形であり、X線回折では回折線を認めることができなかった。また熱間鍛造あるいは圧延により介在物はほとんど変形を受けておらず、球形のものであった。しかし冷間圧延により介在物は Photo. 5 に示すように破碎されているものが多く観察された。またX線回折によれば、熱間鍛造あるいは圧延によつてスピネル型の $\text{MnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ の回折線が認められるようになった。この点については鋼種 No 6 の場合の変化とともに、後に検討することにする。

Fig. 3(a) から (f) は前掲の写真でその一部を示した鋼種 No 1 から No 9 までの試料中に存在する酸化物系介在物の熱間圧延による相対変形度合 ν を P. J. H. MAUNDER⁷⁾らの次式

$$\nu = \frac{1}{2} \frac{\ln \lambda}{\ln h} = \frac{1}{2} \frac{\ln b/a}{\ln A_0/A_1}$$

ここで、 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

A_0 : 鋼の圧延前の断面積

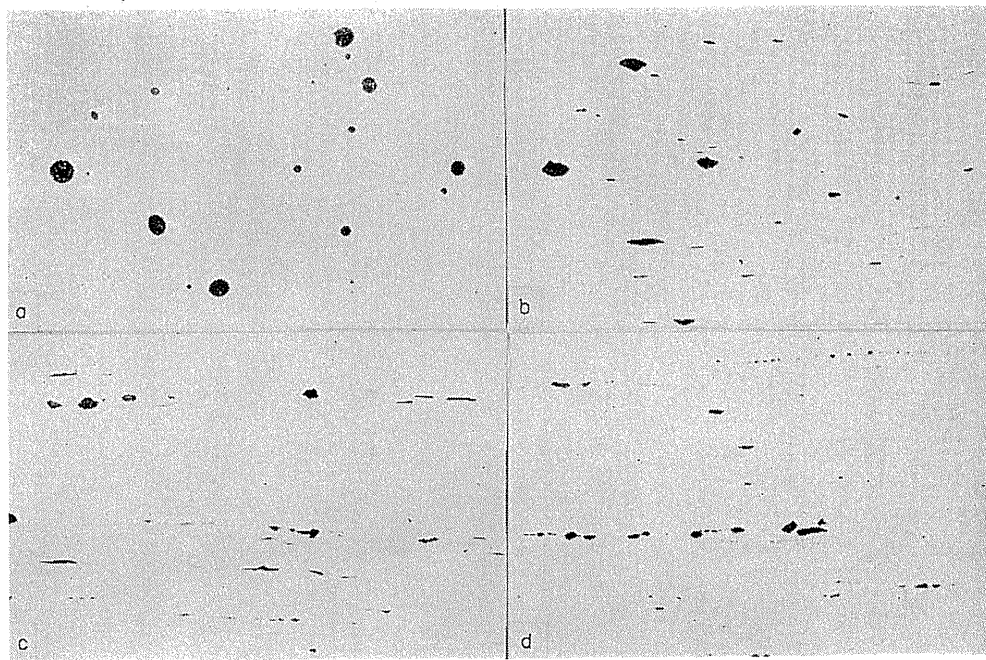
A_1 : 鋼の圧延後の断面積

を用いて整理し、圧延比約 3.8 および 6.7 について (他の段階のものについては簡単のため省略) さらに冷間圧延 (全圧延比約 40.0) について示したものである。

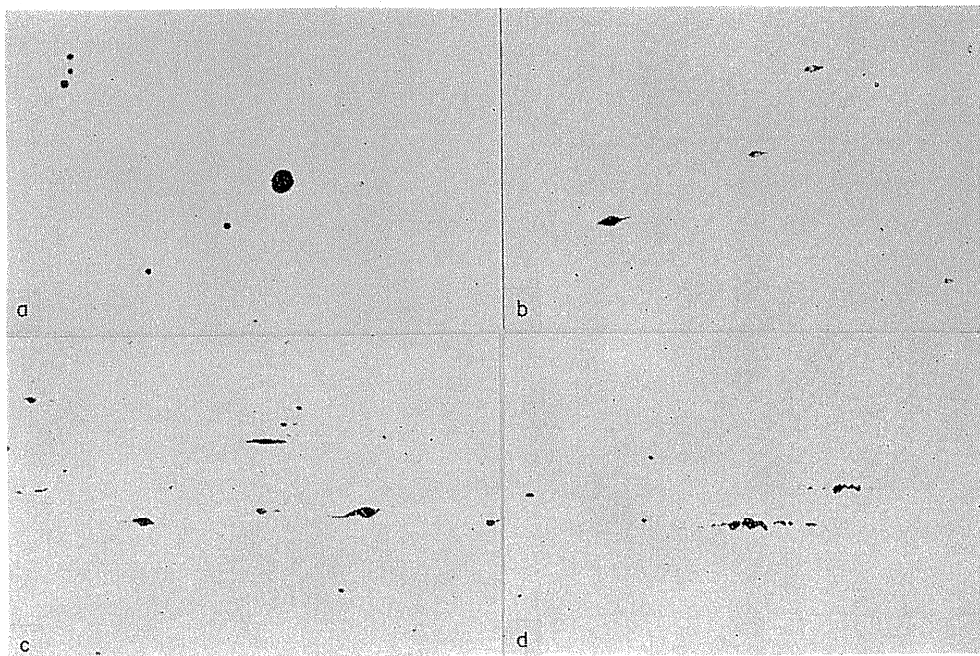
なお、介在物の大きさあるいは組成により相対変形度合 ν は当然変化するものであるが、本実験においては、総合倍率 1000 倍で測定可能な大きさの介在物を任意に 100 個測定することにより平均値を求めた。ただしこの場合、巨視的な疵については除外して測定を行なった。

同図からわかるように、マンガンあるいはシリコンが高い場合には、それぞれシリコンあるいはマンガンの増加とともに相対変形度合 ν は増加するが、マンガンあるいはシリコン量が少ない場合には、それぞれシリコンあるいはマンガンの増加しても相対変形度合 ν はほとんど変化しない。さらに圧延比が増加した場合、相対変形度合 ν の小さいものほど、 ν はすみやかに低下する。一方冷間圧延の段階で測定した相対変形度合 ν は実験範囲内のすべての組成にわたつて、きわめて低値を示しており、地鉄の変形度に比して介在物のそれがはるかに小であることがわかる。

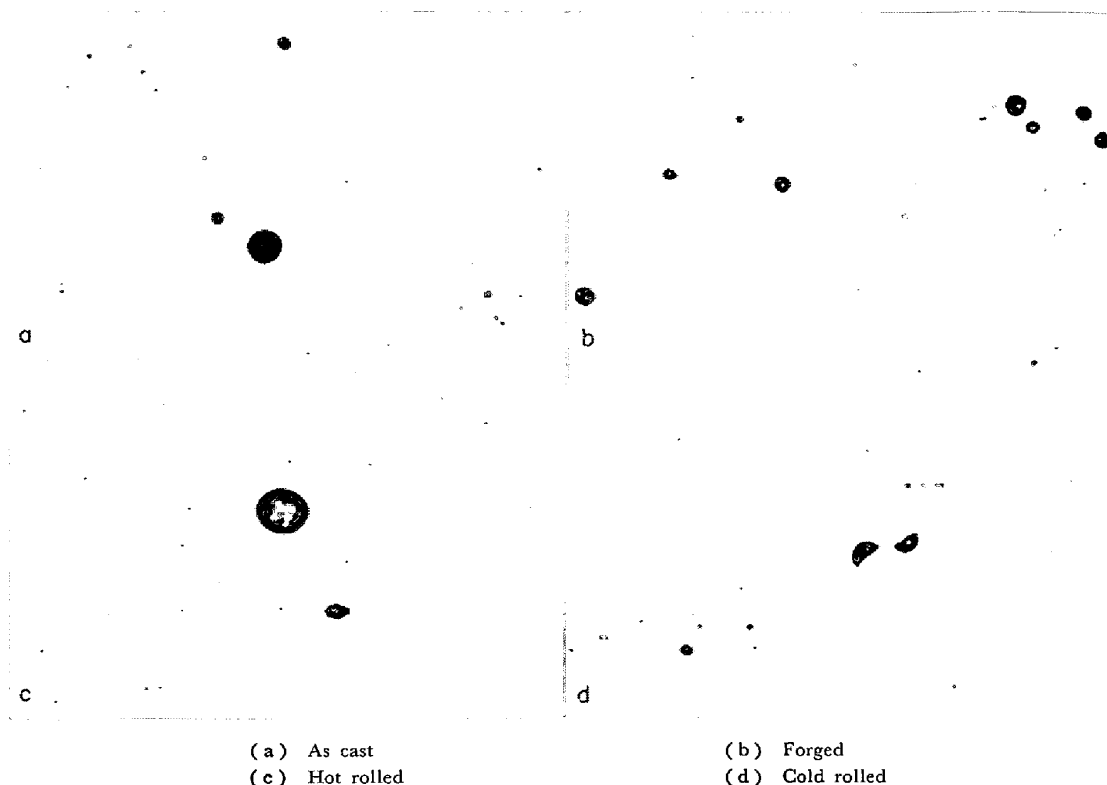
このような方法で測定した平均の相対変形度合 ν は、



(a) As cast (b) Forged
(c) Hot rolled (d) Cold rolled
Photo. 3. Deformed inclusions in steel No 3. $\times 400$ (3/4)



(a) As cast (b) Forged
(c) Hot rolled (d) Cold rolled
Photo. 4. Deformed inclusion in steel No 6. $\times 400$ (3/4)

Photo. 5. Deformed inclusion in steel No 9. $\times 400$ (3/4)

与えられた組成の鋼についてはある特定の値を有するものであるが、その値は明らかに介在物の種類に依存して変化するものである。すなわちA系介在物の多い鋼種の平均の相対変形度合はB系あるいはC系介在物の多い鋼種のそれよりも大となる。したがって Fig. 4 のように、鍛造(鍛造比約2.6)、熱間圧延(圧延比約3.8)および冷間圧延(全圧延比90.0)で鋼種 No 1 から No 9 の試料中の介在物をおのおのJIS法(学振第3法)にもとづいて、A系、B系およびC系に分類しその割合を示した。同図よりわかるように、Mn: 1.90% の場合には、鍛造段階では、Si の少ない場合介在物はスピネル型の $\text{MnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ が主体となりC系介在物が多く、Si 添加量が増すと、マンガンシリケートが増加してA系介在物が主体となってくる。しかし熱間さらに冷間圧延と加工度が増してくると、Si 量が多い場合でもB系介在物が増加してくる。ただし、ここでいうB系介在物は通常の場合の Al_2O_3 系のような種類のものではなく、強圧延によつて破碎され、Photo. 6 に示すような状態の介在物を指している。

Mn: 0.90% 添加の場合には、鍛造段階では、Si 添加量の少ない場合やはりスピネル型の $\text{MnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ が主体となりC系介在物が多い。また添加量が増加するにつれて、マンガンシリケートが増しA系介在物が多くなっている。熱間あるいは冷間圧延段階においても、Mn:

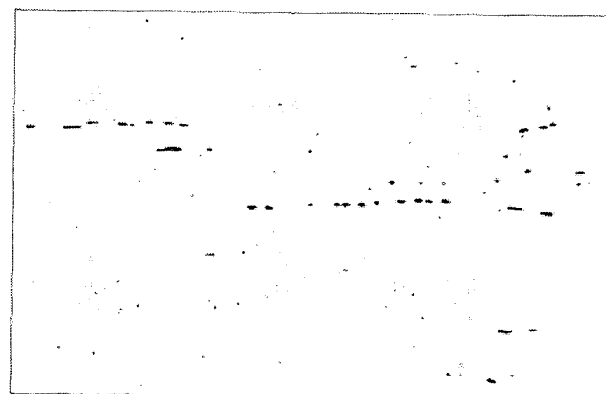
 $\times 400$ (9/10)

Photo. 6. B type inclusions found in cold rolled steel containing high silicon.

1.90% 添加の場合とほとんど同様な傾向を示している。

さらにMn添加量が減少し約0.45%の場合には、Si添加量の少ない場合やはりスピネル型の $\text{MnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ が主体でC系介在物が大部分を占めている。Si添加量が0.30%になると、多少C系介在物が減少している。しかしA系介在物はきわめてわずかしき観察されなかつた。この傾向は熱間圧延さらに冷間圧延においても同様であつた。

3.2 加熱による介在物の変化について

前に述べたように、熱間鍛造および圧延により、抽出残査のX線回折による回折線に変化を生ずる試料が存在していた。そこでこの原因について以下の考察を行なつ

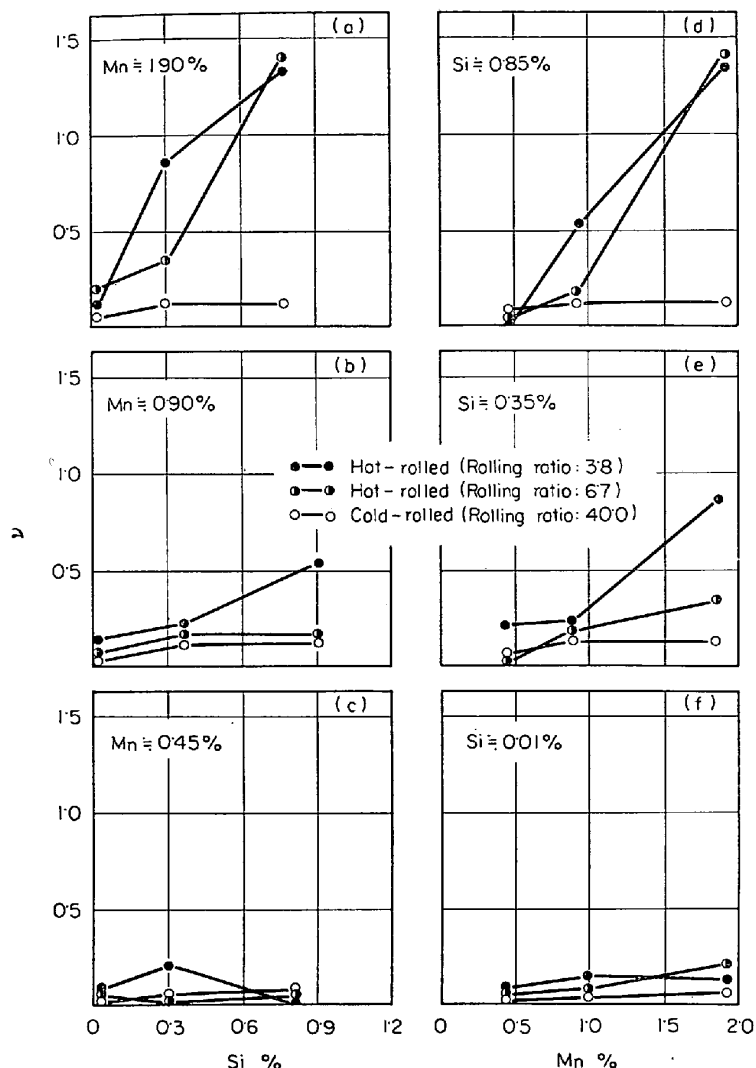


Fig. 3. Relation between composition of steel and relative plasticity index (ν) of inclusion.

た. 鋼種 No. 23A より臭素アルコール法により抽出した介在物はX線回折により回折線が認められないが, 鋼種 No. 23A とほぼ同一組成の鋼を 1150°C で 40 min 加熱後熱間鍛造および熱間圧延を行なった鋼種 No. 23R より抽出した介在物はX線回折によりスピネル型の $\text{MnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ の回折線を明りように認めることができた. No. 23A を加工することなく, 単に 1150°C で 40 min あるいは 4 hr 加熱することによっても, これらの試料から抽出した介在物もやはりスピネル型の $\text{MnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ が認められた. さらに, 1150°C で 40 min 加熱した後に熱間鍛造・圧延した試料 No. 23R を再び 1150°C で 40 min あるいは 4 hr 加熱した場合にもやはりX線回折により, スピネル型の $\text{MnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ の回折線を明りように認めることができた.

鋼種 No. 24A すなわち鑄放し状態の試料より抽出した介在物はX線回折により回折線が認めることができな

かつた. しかし 1150°C で 40 min あるいは 4 hr の加熱を行なうことによつて, これらの試料から抽出した残査はX線回折により, ロードナイト ($\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$) の回折線が認められるようになった.

鋼種 No. 24R すなわち No. 24A と同一組成を有する試料を 1150°C で 40 min 加熱後熱間鍛造および熱間圧延を行なった場合にも, 抽出残査のX線回折によりロードナイトが存在していることが認められた. さらにこの熱間圧延試料を 40 min あるいは 4 hr 加熱を行なった後にも, 抽出残査には, やはりロードナイト $\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$ の存在することがX線回折により認められた.

鋼種 No. 25A および No. 25R についても鋼種 No. 24A および No. 24R の場合と同様に, 鑄放し状態の場合には認めることができない回折線が, 熱間圧延あるいは熱処理を行なった後に認められるようになった. No. 25 のほうが No. 24 の場合に比較して, より明確にその傾向

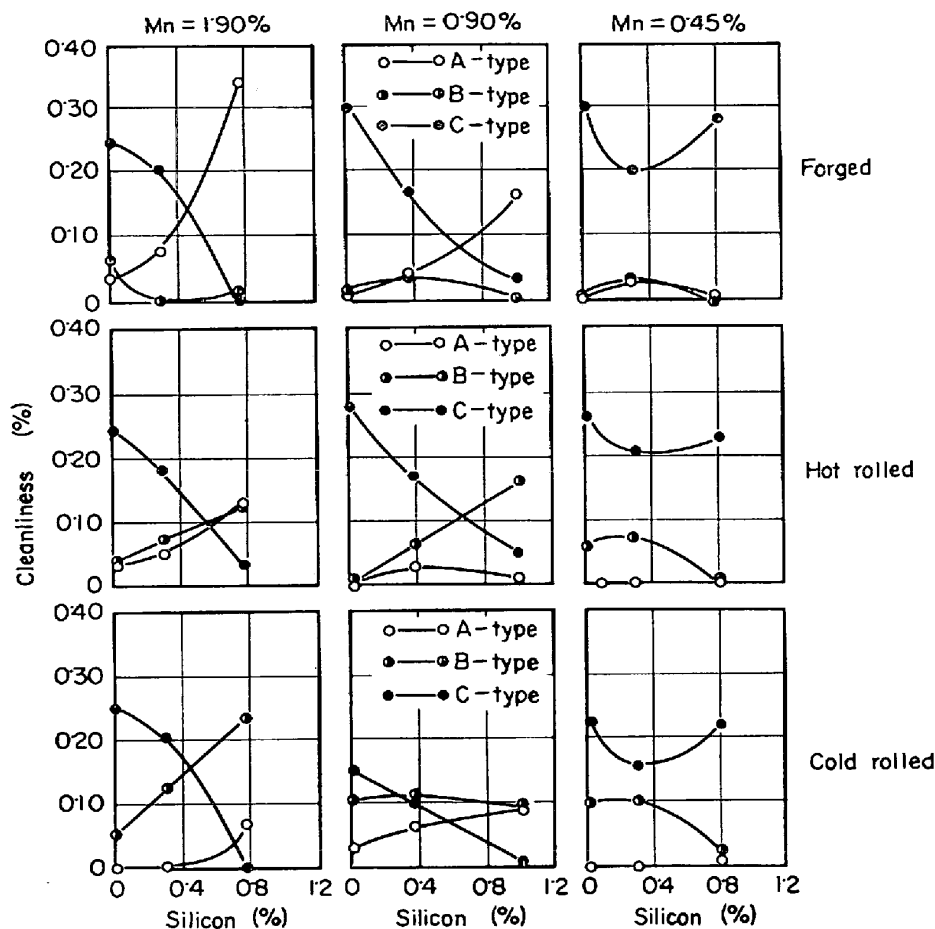


Fig. 4. Relation between cleanliness and silicon contents or manganese contents at three stages.

Table 3. Results of X-ray diffraction of extracted inclusions.

Steel No	As cast	As cast 1150°C × 40 min	As cast + 1150°C × 4 hr	Hot worked at 1150°C	Hot worked + 1150°C × 40 min	Hot worked + 1150°C × 4 hr
23	Amorphous	Spinel type MnO · Cr ₂ O ₃	Spinel type MnO · Cr ₂ O ₃	Spinel type MnO · Cr ₂ O ₃	Spinel type MnO · Cr ₂ O ₃	Spinel type MnO · Cr ₂ O ₃
24	Amorphous	Rhodonite MnO · SiO ₂	Rhodonite MnO · SiO ₂	Rhodonite MnO · SiO ₂	Rhodonite MnO · SiO ₂	Rhodonite MnO · SiO ₂
25	Amorphous	Rhodonite MnO · SiO ₂	Rhodonite* MnO · SiO ₂	Rhodonite* MnO · SiO ₂	Rhodonite* MnO · SiO ₂	Rhodonite* MnO · SiO ₂

* With a few unidentified diffraction lines

が認められた。

Fig. 5(a), (b), (c)に前述した介在物の変化を示すX線回折チャートを示し、さらに Table 3 にその結果を一括して示してある。

このような変化、すなわち鑄放し状態の試料では認められなかった回折線が熱間鍛造および熱間圧延によつて認められるようになる原因として、次のように考えることもできる。すなわち、鑄放し鋼塊中の介在物は大部分が非晶質介在物であつたが、鍛造あるいは圧延によつて

このような介在物が粘性変形して、抽出の際に選択的に溶解されやすくなり、安定な結晶質介在物が残査として得られるためであるとも考えられる。しかしながら、鋼種 No 23A, No 24A あるいは No 25A を単に 1150°C で 40 min あるいは 4 hr 熱処理することによつてもやはりこのような変化が認められるという実験事実は、それでは説明することができない。すなわちこれらの介在物の変化は、熱間での加工の影響というよりはむしろ加熱によつて生ずる変化であることが理解される。

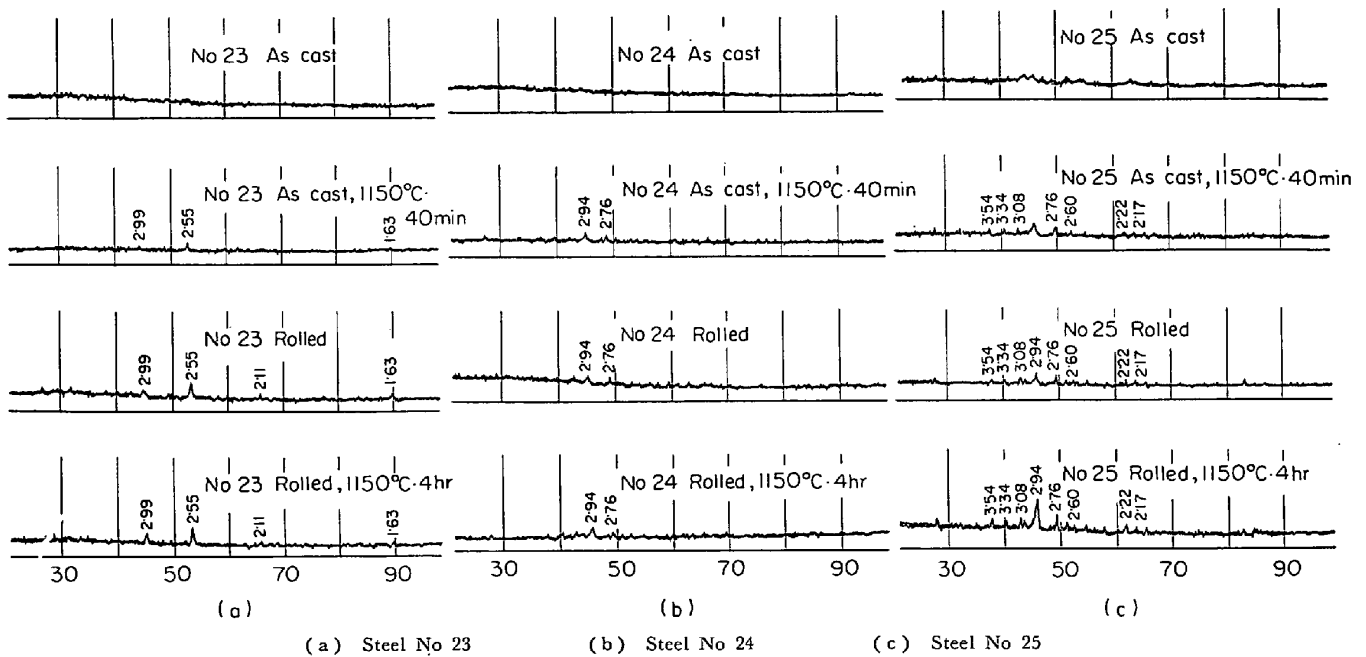


Fig. 5. X-ray diffraction of inclusions which change amorphous to crystalline
 ((a) : Spinel-type $\text{MnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$, (b) : Rhodonite $\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$, (c) : Rhodonite $\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$) by heat treatment or hot working.

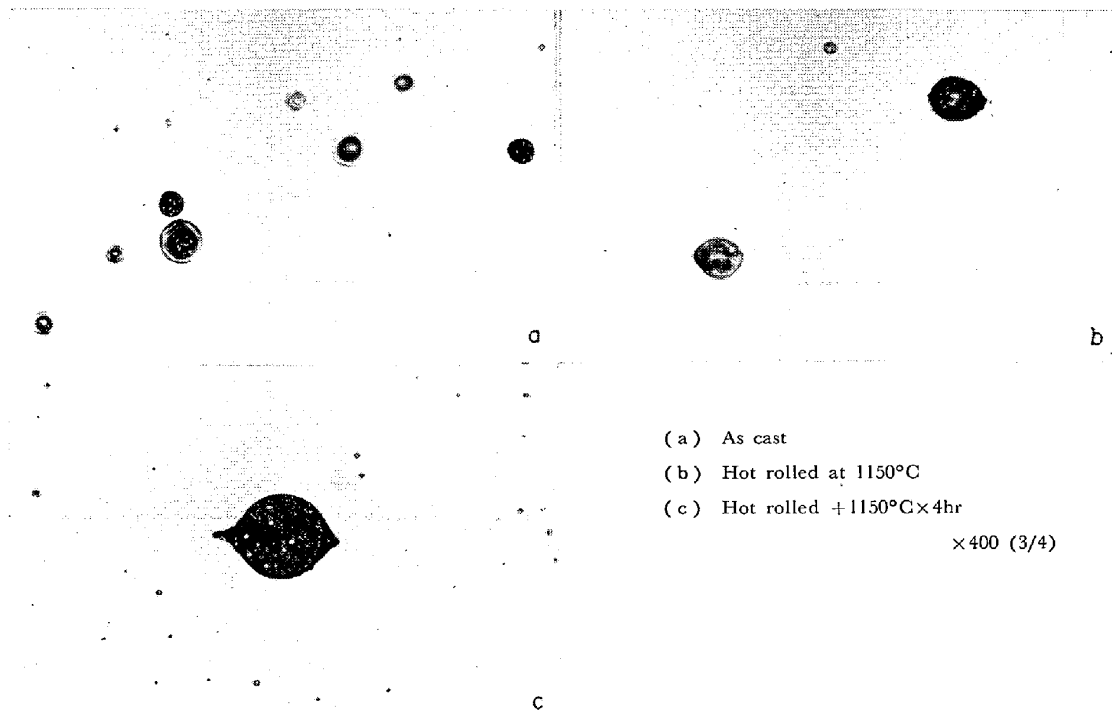


Photo. 7. Typical inclusions in the steel No 23.

Photo. 7, Photo. 8 および Photo. 9 におおのこの鋼種に存在する介在物の代表的な例を示している。これらの写真からわかるように、鑄放し状態の試料中に存在する介在物はどの場合にも球形であることがわかる。鋼種 No 23 の介在物は熱間圧延によりほとんど変形していないのが注目される。一方鋼種 No 24 および No 25 につ

いては、熱間圧延により粘性変形され線状に延びているが、この試料をさらに 1150°C で 4 hr 加熱すると、介在物は多少角がとれて丸味を帯びていることがわかる。

さらに Fig. 6, Fig. 7, および Fig. 8 におおのこの鋼種の鑄放し状態の試料中の介在物と、熱間圧延、熱間圧延後 1150°C で 4 hr 加熱した試料および鑄放し状

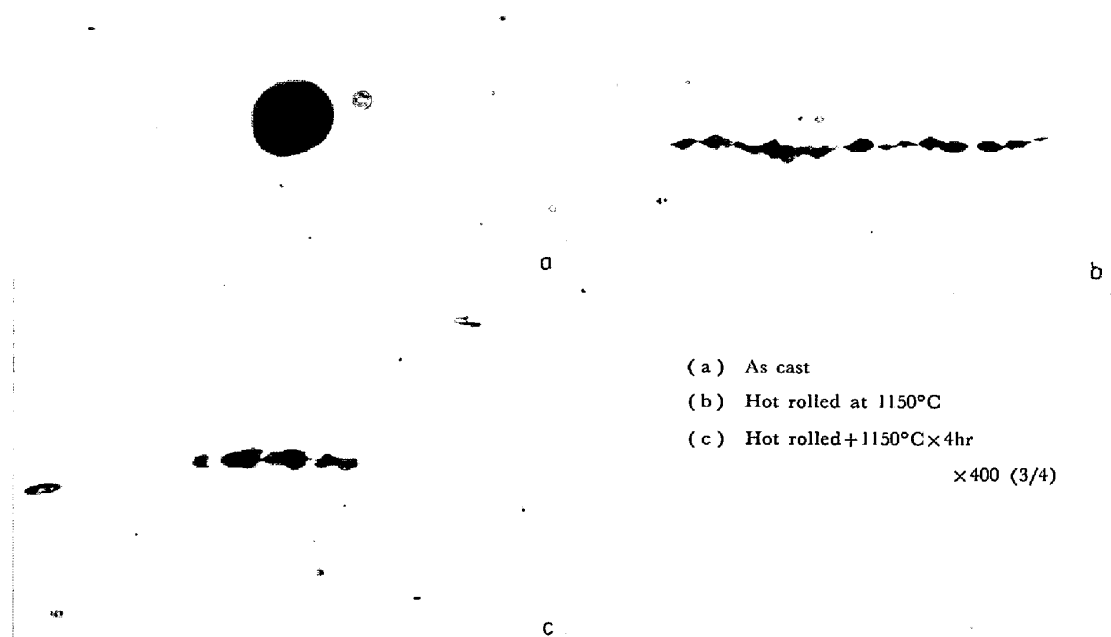


Photo. 8. Typical inclusions in the steel No 24.

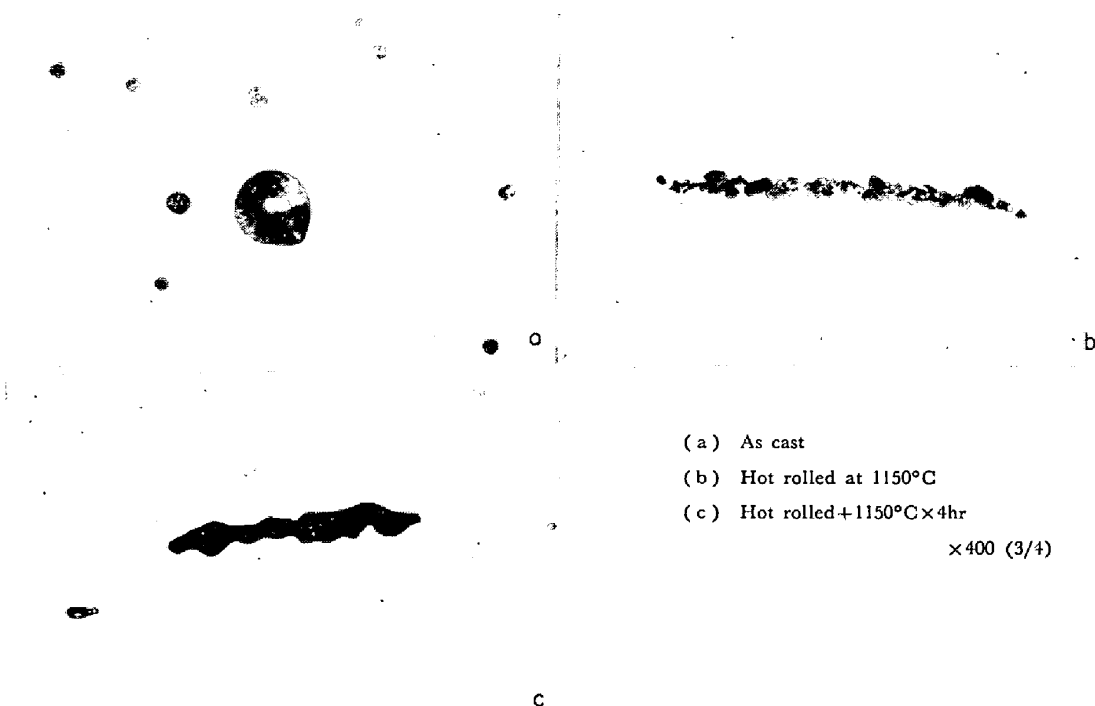


Photo. 9. Typical inclusions in the steel No 25.

態の試料を 1150°C で 4 hr 加熱したものそれぞれ比較して、X線マイクロアナライザーで線分析した結果を示した。

Fig. 6 の場合、鑄放し状態の試料中に存在する介在物と熱間圧延後さらに 1150°C で 4 hr 加熱を行なった試料中の介在物とでは平均組成には大きい変化は見られ

ない。すなわち、鑄放し状態の試料においても熱間圧延後 1150°C で 4 hr の加熱処理を行なった試料においても介在物の平均的な組成は

Cr : 17.7% (Cr_2O_3 として 51.7%)

Si : 11.3% (SiO_2 として 24.1%)

Mn : 17.9% (MnO として 23.1%)

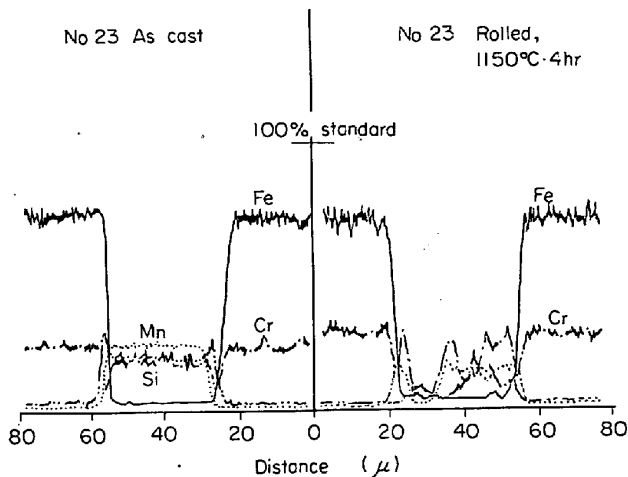


Fig. 6. Typical inclusions in No 23 as cast and No 23 rolled+1150°C×4hr analysed by X-ray microanalyser.

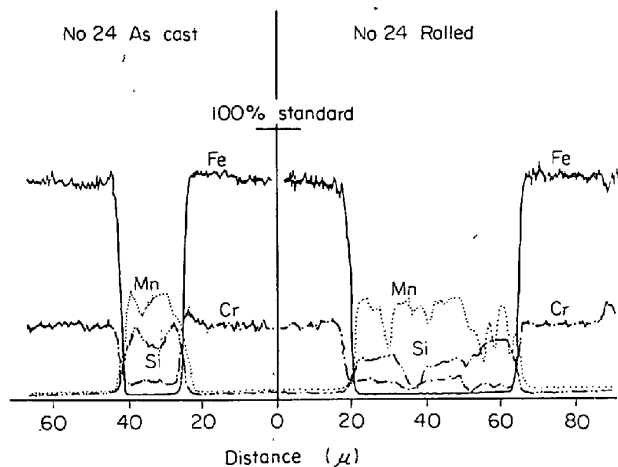


Fig. 7. Typical inclusions in No 24 as cast and No 24 rolled, analysed by X-ray microanalyser.

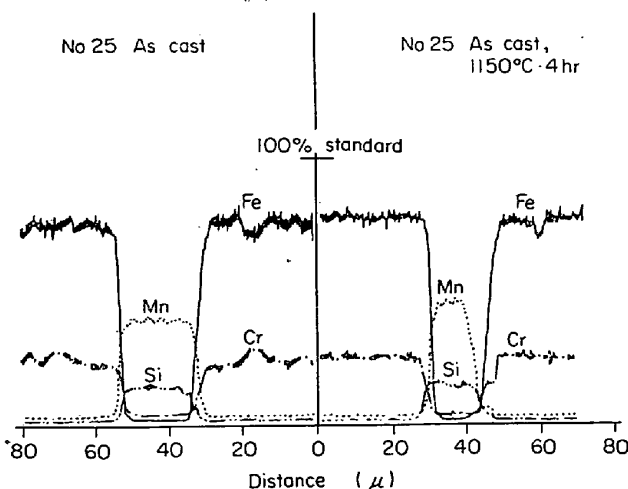


Fig. 8. Typical inclusions in No 25 as cast and No 25 as cast+1150°C×4hr analysed by X-ray microanalyser.

Fe : 1.3% (FeO として 1.7%)

となる。しかし熱間圧延後 1150°C で 4 hr の加熱処理を行なった試料中の介在物は、Fig. 6 からわかるように介在物内部で多少クロムの濃度分布が不均一になる傾向が見られた。前記の平均組成を見ると、 $\text{MnO}/\text{Cr}_2\text{O}_3 = 23.1/51.7 \approx 0.45$ である。またスピネル型の $\text{MnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ の組成領域は $\text{MnO}/\text{Cr}_2\text{O}_3 = 0.18 \sim 0.47$ といわれている⁸⁾ので、前記の組成の介在物はスピネル型 $\text{MnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ の生成可能な組成範囲内にあると考えられる。すなわち、鑄放し状態の試料中に存在する介在物はシリカを固溶した非晶質のものでX線的には回折線を認めることはできないが、 $\text{MnO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ 比から見れば、十分にスピネル型 $\text{MnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ の組成範囲内にあることがわかる。

Fig. 7 に示す鋼種 No 24 の場合についてみると、鑄放し状態および熱間圧延試料中の介在物は平均組成に関してはやはり大きい変化を認めることはできない。代表的な介在物の組成は

Cr : 5.7% (Cr_2O_3 として 16.6%)

Si : 15.2% (SiO_2 として 32.5%)

Mn : 31.0% (MnO として 40.0%)

Fe : 0.8% (FeO として 1.0%)

である。鋼種 No 23 の場合に比較して、 Cr_2O_3 の割合が大きく減少し、MnO が増加している。したがって $\text{MnO}/\text{Cr}_2\text{O}_3 = 2.4$ ときわめて大となっている。さらに SiO_2 も多少増加していることがわかる。

また Fig. 8 に示されているように、鋼種 No 25 の場合もやはり鑄放し試料中の介在物の組成と 1150°C で 4 hr の加熱処理を行なった試料中に存在する介在物のそれとの間には有意差は認められなかつた。鋼種 No 25 試料中に存在する代表的な介在物の組成は

Cr : 5.3% (Cr_2O_3 として 15.5%)

Si : 18.2% (SiO_2 として 39.0%)

Mn : 46.0% (MnO として 59.3%)

Fe : 1.0% (FeO として 1.3%)

であり、鋼種 No 23 あるいは No 24 に比較して、Mn 添加量が増加しているために介在物中の MnO が増加し Cr_2O_3 はさらに減少して、 $\text{MnO}/\text{Cr}_2\text{O}_3 = 3.8$ となっている。また SiO_2 量も多少増加する傾向がある。

以上述べたように、鑄放し状態の試料から抽出した介在物の X 線回折では認められないスピネル型の $\text{MnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ の回折線が加熱処理あるいは熱間圧延により認められるようになる鋼種 No 23 では、鑄放し状態ですでに介在物はスピネル型 $\text{MnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ の生成可能範囲内の組成を有している。また同様の熱処理あるいは熱間圧

Table 4. Results of spectrographic analysis of inclusions extracted.

Sample		Cr	Si	Mn	Fe
No 23	As cast	5(+)	8(+)	5(+)	5(+)
	Hot rolled + 1150°C × 4 hr	5(+)	8(+)	5(+)	5(+)
No 24	As cast	4(+)	8(+)	6(+)	5(+)
	Hot rolled + 1150°C × 4 hr	4(+)	8(+)	6(+)	5(+)
No 25	As cast	4(+)	8(+)	7(+)	5(+)
	Hot rolled + 1150°C × 4 hr	4(+)	8(+)	7(+)	5(+)

延で、ロードナイト ($\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$) の回折線が認められるようになる鋼種 No 24 および No 25 の試料に存在する介在物はクロム酸化物が少ないことが明らかとなった。

このように、各試料中に存在する代表的な酸化物系介在物数個についてのX線マイクロアナライザーによる分析結果を基にして考察したが、さらに全体の介在物の組織的な様相に関する知見をうるために、鋼種 No 23, No 24 および No 25 のおのおのの鑄放し状態の試料ならびに熱間圧延後 1150°C で 4 hr 加熱処理を行なった試料からそれぞれ残査抽出して、分光分析による定性分析を行なった。その結果を Table 4 に示す。

表中の記号および数値はスペクトル線の相対強度を示し、同一元素のみについては、その含有量と関係づけて解釈できる値である。粉末冶金法により人工介在物を用いて行なわれた実験²⁾ で明らかにされているように、鋼中非金属介在物として存在している非晶質 SiO_2 が熱間圧延過程において周囲の地鉄により結晶化が促進され、 α -クリストバライトに変化する現象は、本実験のような結晶化においても考えられることであるが、本実験ではその点について考察は行なわなかった。

いずれにしろ、本実験で用いた組成の鋼において認められる、X線的に非晶質の介在物の加熱などの処理によるスピネル型の $\text{MnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ あるいはロードナイト ($\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$) への変化は、熱処理による介在物の組成変化というよりもむしろ加熱処理によつて鑄放し状態の試料中に存在する介在物の結晶化が進むためと思われる。

4. 結 言

18-8ステンレス鋼中の酸化物系非金属介在物の圧延あるいは熱処理による挙動を検討して次のような結果を得た。

(1) 介在物の圧延による変形に関しては、Mn 量の多い場合には、Si 量が少ないならば、 $\text{MnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ が主体となり、変形量は小となるが、Si 量が多くなると、マンガンシリケートを生ずるために変形量は増す。一方 Mn 添加量が少ない場合には、Si 量が少なければ、介在物は $\text{MnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ 主体となつて変形量は小となる。しかし実験範囲内では、Si 量が増加しても変形量はほとんど増加していない。

(2) (1)で述べた Mn 添加量の少ないそして Si 量の多い鋼種の鑄放し状態の試料中に存在する介在物はX線的には非晶質であるが、熱処理によつてスピネル型の $\text{MnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ の回折線を示すようになる。

(3) $\text{Mn}=1.0\%$, $\text{Si}=1.0\%$ および $\text{Mn}=1.8\%$, $\text{Si}=1.0\%$ の鑄放し状態の試料中の介在物はX線的には非晶質であるが、熱処理によりロードナイト ($\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$) を示すようになる。

(4) 前述のような変化は、加熱処理により非晶質介在物の結晶化が促進されるためと考えられる。

文 献

- 1) R. KIESSLING and N. LANGE: "Non-metallic inclusions in steel" Iron and Steel Institute (U.K.), London (1966)
- 2) 岩井, 辻野, 伊佐, 青: 鉄と鋼, 54 (1968), p. 1037
- 3) W. A. FISCHER and J. A. SCHMITZ: Arch. Eisenhüttenw., 33 (1962), p. 817
- 4) W. KOCH, J. BRUCH, and H. ROHDE: Arch. Eisenhüttenw., 31 (1960), p. 279
- 5) 高橋, 栄, 吉田: 学振19委介在物協議会資料「介在 149」, (1966)
- 6) 白石, 藤野, 松野, 渡辺: 学振19委介在物協議会資料「介在 175」, (1968)
- 7) P. J. H. MAUNDER and J. A. CHARLES: J. Iron Steel Inst., 206 (1968), p. 705
- 8) 成田: 鉄と鋼, 53 (1967), p. 1024

討 論

【質問】 鉄鋼短大 伊佐重輝

1. 鑄放し鋼塊中に生成された非晶質の Mn-silicate はその後の熱間加工あるいは熱処理によつて一部が rhodonite ($\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$) に結晶化したということであるがこのような熱間加工中の結晶化に際しては metasilicate である $\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$ より orthosilicate である $2\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$ の方が生成されやすいという事実がある。もちろん MnO と SiO_2 の含有比にも影響されるが、鋼種 No 6 および No 25 の熱間加工後の介在物に tephroite の生成は認められなかったのだろうか。

2. 非晶質の酸化物系介在物 (とくに SiO_2 系) の熱間加工中の結晶化に対しては周囲の地鉄がそれを促進する役割を果たしているという考えもある。したがって鑄放し鋼塊から抽出した非晶質の介在物に対して鋼塊の熱間加工と同様の加熱処理のみを加えても Fig. 5 に示され

たものと同様の結晶化が生ずるかどうかは疑問に思うがこの点いかがか。

3. Fig. 5 に示されたX線回折結果から非晶質 Mn-silicate の結晶化の程度を判断することはむずかしいと思う。

【回答】

1. Fig. 5 (c) 最下段のX線回折からわかるように数本の未確認ピークが存在している (Table 3 参照)。しかしこれらのピークは必ずしも Tephroite のピークと一致してはいない。本文 p.1339 の No 25 の介在物組成すなわち $\text{SiO}_2=39.0\%$, $\text{MnO}=59.3\%$ にのみ注目すると状態図より考えて tephroite が存在する可能性もある。しかし $\text{Cr}_2\text{O}_3=15.5\%$ が存在しさらに生成が少量の場合にはX線回折では検出できない場合もある。したがって本論文では「X線的には非晶質からロードナイトに結晶化した。」という表し方をしたわけである。

2. 本指摘は文献「鉄と鋼: 54(1968), p.1037」および同著者らのその他の実験結果を引用されたものと思う。本論文中にはこれについて記述した。本論文中に述べたように、組成変化は X.M.A では認められてい

ない。もちろん介在物と地鉄の関係、その境界層の特性などは大きな因子となると思われるが本実験ではそれについて実験を行なっていないし地鉄の役割についてはご指摘のような考え方もあると思うが今のところ断定いたしかねる。

人工介在物を用いて実験した場合、組成その他が比較的揃っていて追試しやすい利点があるが、やはり試料としては欠陥が存在したり、介在物と地鉄との境界層は溶製した場合のそれと同一であるかどうかかわからない点問題もあると思う。また本実験で述べた不安定な介在物 (鋼塊の凝固条件その他によると考える) の存在は溶製した試料において主として考えられるものと思う。

3. X線回折結果でピークが出ないことは残査はすべて非晶質か結晶質のものがあつてもきわめて少ない場合かのいずれかと思う。Fig. 5 から結晶化の程度を判定することはご指摘のようにむずかしいことであるが、本論文では結晶化の事実について述べたものである。抽出残査の分光分析結果は p. 1340 に挿入しましたが、これはあくまで補助手段として行なつたものでX.M.A.の結果で上記のことは十分だと思う。