

論 文

UDC 669.14.018.5 : 536.421.4 : 620.18 : 620.192.43 : 620.192.45

方向性珪素鋼板の製造工程における MnS の形態の変化*

小泉 真人**・菊池 勁***・板東誠志郎****

Morphology Changes of Manganese Sulphide Inclusions in the Manufacturing Process of Grain Oriented 3% Silicon Steel Strip

Mahito KOIZUMI, Tutosi KIKUTI, and Seisirô BANDÔ

Synopsis:

Until recently, conventional grain oriented silicon steel strip was made exclusively from ingots. In conventional procedures, reheating to exceedingly high temperature is necessary to assure solution of MnS in the slab prior to hot rolling.

In this paper, therefore, the authors investigated the morphology changes of MnS in the manufacturing process without being reheated in exceedingly high temperature for solution treatment. It was found out that the MnS inclusions were broken into small particles, or deformed and recrystallized into small crystals. On the other hand, the temperature at which all the manganese sulphide was dissolved depended on the product of the concentrations of sulphur and manganese in solution in the 3% silicon steel.

1. 緒 言

MAY, TURNBULL ら¹⁾が MnS を含む珪素鋼で二次再結晶が起きることを実験したのも、既にかなり古いことであるが、二次再結晶を十分に起こさせるために必要な MnS は通常 $1000\text{\AA}$ ²⁾³⁾ 以下の微細な粒子と考えられ、仕上焼なましの過程で二次再結晶が起こるのはオストワルド成長による MnS 粒子の粗大化によるものとされている^{4)~6)}。最近 MnS に替わる各種の化合物^{7)~10)} が研究されつつあるが、最も一般的な MnS は都合のよい化合物である。従来の技術はインゴットを出発点として考えられ通常方向性珪素鋼板の製造法は Table 1 に示したようにスラブを一度高温に再加熱し、MnS を地に固溶した後、熱延以後の工程で微細に析出させることを基本としたものであつた。そこで本研究ではインゴットと連続鋳造スラブを出発点とした材料について、MnS の状態の変化を調べ、形態と粒子サイズ並びに分散状態の変化を考察した。

まずインゴットの冷却過程をシミュレート (Simulate)

した小試料を出発素材とした場合に MnS の溶体化処理工程の有無がどのような相違をもたらしているかを明らかにした。一方連続鋳造スラブの冷却過程をシミュレートした鋳片を出発点とした場合には通常の成分組織の鋳片スラブの中心濃厚偏析帯の大型 MnS を地に固溶するには高温で長時間加熱しなければならず、この時既に分塊加工を受けて細かい組織となつているインゴット材と比較すると、粗い鋳造組織のままのスラブでは加熱中に結晶粒が著しく成長粗大化する。粗大な結晶は熱延後も {100}〈011〉方位をもつた長く伸びた結晶粒として残り、冷延、焼なまし後も再結晶しにくく、磁性を劣化させる。この対策として LITTMANN¹¹⁾は連続鋳造スラブも高温で加熱する前に 25% 程度の Preroll を、分塊工程の代わりに行うことを提案している。従つて高温で MnS を地に固溶させることをインゴットと同様に必要な工程と考えている。しかし本研究によれば中心偏析帯以外の連続鋳造スラブ中の MnS 粒子は、インゴットの場合よりもはるかに細くなつている。そしてこれらの細かい MnS がそのまま低温で熱延され、冷延、焼なましされ

* 昭和 53 年 4 月 本会講演大会にて発表 昭和 54 年 9 月 27 日 受付 (Received Sept. 27, 1979)

** 新日本製鉄(株)生産技術研究所 (現: 広畑電磁鋼センター(株)) 工博 (Process Technology R & D Laboratories, Nippon Steel Corp., Now Hirohata Denjikkô Center Co, Ltd.)

*** 新日本製鉄(株)生産技術研究所 (Process Technology R & D Laboratories, Nippon Steel Corp., 1-1 Edamitsu Yawatahigashi-ku Kitakyushu 805)

**** 新日本製鉄(株)製品技術研究所 (Products R & D Laboratories, Nippon Steel Corp.)

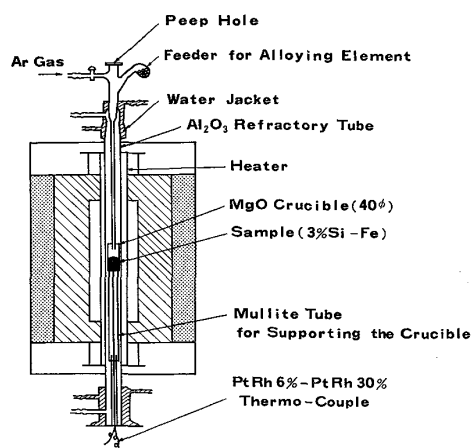


Fig. 1. Schematic diagram of melting and controlled cooling furnace assembly.

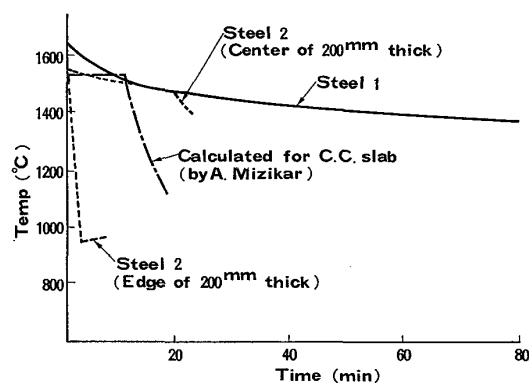


Fig. 2. Comparison of cooling curves of Steel 1 for ingot simulation with Steel 2 for strand casting slab simulation. A cooling curve calculated by MIZIKAR for a plain steel of strand casting slab is also shown as a reference.

ートした試料 Steel No. 2 の実測値と A. MIZIKAR¹²⁾ の軟鋼による計算値を併記した。凝固後の小鋼塊はまず光学顕微鏡的サイズの介在物を調べ、次に電子顕微鏡により微細 MnS の調査を行つた。残りの試料は Table 3 に示したように通常の Table 1 の製造工程と比較するため、MnS を地に固溶させないように 1000°C で鍛造、950°C で熱間圧延して、最終製品まで各工程を通し、途中工程の MnS の状態を電子顕微鏡で観察し、その変化のようすを検討した。

2.1.2 連続铸造スラブの冷却速度をシミュレートした試料

大気溶解を行うため、試料の成分組成は Steel No. 1 よりも炭素含有量を高くし、アルミニウムは脱酸剤として少量使用し、酸素をできるだけ低く抑えた。成分組成は Table 4 に示した Steel No. 2 のようである。鑄型はサイズが 400×400×200 mm の鋼製で、注入の際はアルゴンガスを流して、酸素、窒素の吸収をできるだけ防ぎ、一回の溶解で二つに分注し、鑄込温度が 1520°C と 1490°C の二つの試料を作つた。注入完了後大量の水を注ぎ、冷却途中で鑄型を二つに分解して、更に水冷し、スラブの外縁部と中心部にあらかじめ挿入しておいた二組の熱電対で鑄片の冷却速度を測定した。その結果は Fig. 2 のようである。スラブの断面をマクロ腐食した結果は、1520°C で鑄造した No. 1 Slab ではほとんど柱状晶のみからなり、厚さの中心に硫化物の濃厚偏析帯を含む細かい自由晶帯があつた。1490°C で鑄造した No. 2 Slab は全面が細かい自由晶からなつていて、硫化物の中心濃厚偏析帯は不明瞭であつた。これらの No. 1, No. 2 の各 Slab はまず鑄造のままの非金属介在物の状

Table 5. Experimental procedure for steel No. 2.

Manufacturing process and treatment conditions

1. Melting : Air melting
2. Casting : Cast slabs, 200 mm in thickness
3. Dividing into smaller slabs.....sampling
No. 1 Slab consisting of columnar grains
No. 2 Slab consisting of equiaxed grains
4. Hot rolling.....Sampling
Prerolling : Reheating 1250°C×20 min
Rolling reduction
50 mm→7 mm (86%)
Finish rolling : Reheating 1250°C×10 min
Rolling reduction
7 mm→2.3 mm (67%)
5. First stage cold rolling :
2.3 mm→0.75 mm (67%)
6. Intermediate strip anneal :
850°C×5 min, in dry H₂
7. Second stage cold rolling :
0.75 mm→0.35 mm (53%)
8. Decarburizing anneal :
830°C×5 min, in Ar gas
(D. P+30°C).....Sampling
9. Coating : Coat with MgO
10. Final anneal : 1170°C×15 min in dry H₂

Table 4. Chemical composition of samples, which had been cast into slabs with thickness 200 mm for simulation of continuous casting (wt%).

Steel No.	C	Si	Mn	P	S	Sol. Al	T. O
2	0.0420	3.04	0.050	0.003	0.019	0.013	0.0020

態を調べ、次に鋳片を直接加熱した時の MnS の溶体化完了までの変化のようすを調べた。また同時に鋳片の結晶粒が加熱によつて成長粗大化するようすを検討した。これらの小試料の採取位置はスラブの長辺の表面から 3 cm 入った位置で、No. 1 Slab は柱状晶部、No. 2 Slab では自由晶部から、また各スラブの中心偏析帯からそれぞれ採取し、その大きさはいずれも $2 \times 2 \times 2$ cm とした。またこれらの試片とは別にそれぞれ厚さ 50 mm, 幅 60 mm, 長さ 200 mm の直方体の試料を切り出し、No. 1 Slab から切り出した柱状晶のみからなる試片を Sample No. 1, No. 2 Slab から切り出した自由晶のみからなる試片を Sample No. 2 とした。これらの Sample は Table 5 に示したように熱延前の加熱温度を通常の場合より低くした製造工程に従つて、圧延、焼なましを行い、処理条件別に分割しながら製品に相当する試料を作り、途中工程で小試片をとつて、電子顕微鏡で MnS の状態を調べ、考察を加えた。

2.2 MnS の抽出レプリカ作製法

酸に侵されやすい MnS の抽出レプリカを採取するには第 1 段階腐食、第 2 段階腐食（剝離）を共に中性溶液中で電解を行うことを考え、確実に MnS を残渣として抽出可能な溶液の種類と電解条件を求め、定電位電解法による抽出レプリカ作製方法を考察した。

1955 年以降、組織の研究手段として、炭化物、硫化物の電解分離法が行われており、本研究ではこれらの文献^{13)~19)}を比較検討して、電解液の種類を選択し、飽和甘汞電極を標準として各種電解液中における MnS および純鉄の起電力を測定した。定値は 18°C で 30 分保持した結果を Fig. 3 に示す。クエン酸ソーダの中性溶液中

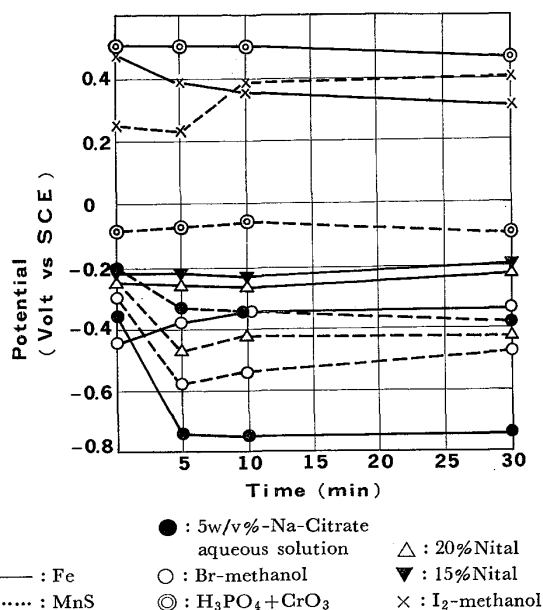


Fig. 3. Natural electrode potentials (SCE) of pure iron and manganese sulfide in various test solutions.

における Fe は約 -0.760 V (S. C. E.) から溶出が始まり、MnS は Fe に比べて貴であつて、陽極電位が -0.31 V (S. C. E.) 以下で電解を行えばよい。数回予備実験を行い、電子回折による同定を繰り返し、Table 6 に示した MnS 抽出レプリカ作製法を決定した。

3. 実験結果および考察

3.1 凝固後の MnS の状態

3.1.1 インゴットにおける MnS

凝固後の MnS の状態については C. E. SIMS¹⁰⁾ らが

Table 6. Experimental procedure for making extraction replicas of MnS in 3% Si-Fe.

	1 st etch Preparation for MnS particles removal	2 nd etch A method to free the carbon replicas from specimen
Optimum condition of electrolytes used	Composition of solution Sodium citrate10grKBr10grKI5grDistilled water1000cc PH : 7 Ar gas bubble stirring Durability : Total 60 min (or 30 samples)	Composition of solution Sodium citrate10 grKBr10 grKI5 grDistilled water1000 cc PH : 7 Ar gas bubble stirring Remove the specimen from electrolyte distilled water, when the carbon films changed colour from brown to grey
Optimum electrolytic condition	Electric current density : 2 ~ 3 mA/Cm² Power source : 1 ~ 0.7 Volt Treatment time : 70 ~ 100 sec Solution Temp. : 18 ~ 22 °C	Electric current density : 30 ~ 40mA/Cm² Power source : 1 ~ 0.7 Volt Treatment time : 100 ~ 150 sec Solution Temp. : 18 ~ 22 °C

MnS を形態別に I, II, III 型の呼び名で分類したが, 3%Si 鋼では多角形で単分散型の III 型 MnS が大部分を占め, S の濃厚偏析帯に粒界に連なつた網状又は飛石状の II 型 MnS が存在するものと考えられた. SIMS を始め多くの研究は MnS の形態に及ぼす酸素の影響に関するもので, W. DAHL²¹⁾, MOHLA and BEECH²²⁾ の研究も MnS に及ぼす C, Al, Si 等の影響をこれらの元素の脱酸剤としての効果と考えており, 酸素レベルの低い高 Si 鋼では III 型 MnS が現れるものとしている. しかし MOHLA and BEECH は冷却速度が速くなると 3%Si 鋼でも II 型が現れるとしており, III 型と II 型の定義が不明確であるが, 冷却速度の遅いインゴットでは 3%Si 鋼では III 型しか現れないことになる. Table 2 に示した Steel No. 1 の素材を Fig. 1 の炉中で Fig. 2 のようにインゴットの冷却速度をシミュレートして凝固, 徐冷させた場合の MnS は Photo. 1, Photo. 2 のようである. Steel No. 1 は酸素の低い試料で, MnS はほとんど多角形の III 型 MnS で, 徐冷されているにもかかわらず 1 μ 前後の細かい短冊状のものが多い. Photo. 2-B

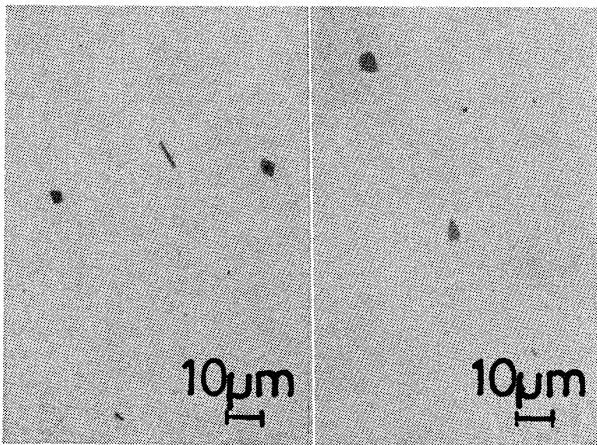


Photo. 1. Optical micrographs of typical shape MnS inclusions in a slow cooled 3%Si-steel ingot (Unetched specimen).

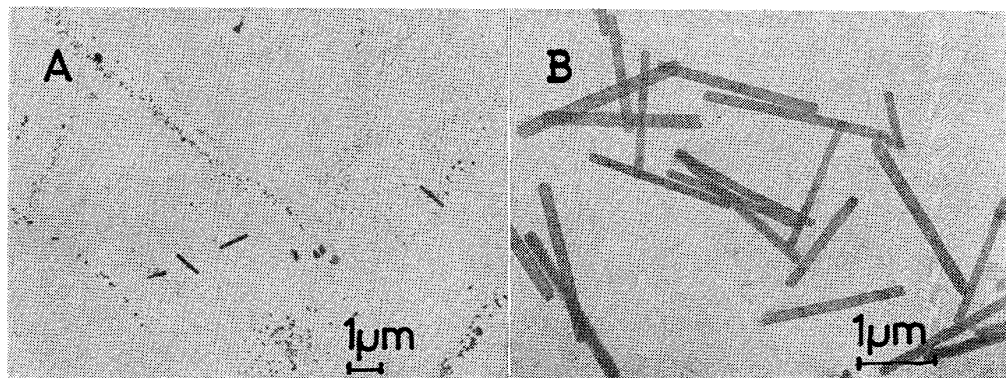


Photo. 2. Transmission electron micrographs, showing distribution and shape of fine MnS inclusions extracted from the slow solidified specimen.

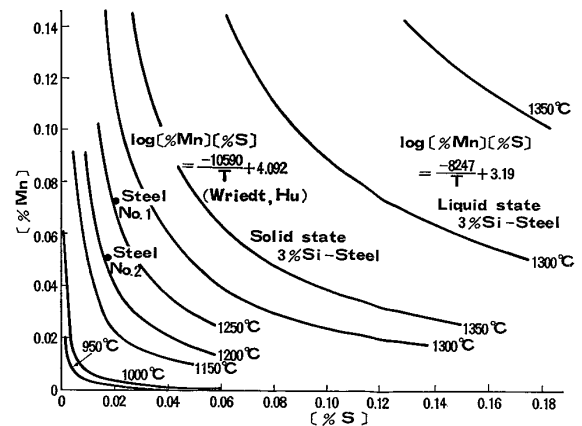


Fig. 4. Equilibrium relationship between Mn and S in liquid or solid state 3%Si-Steel.

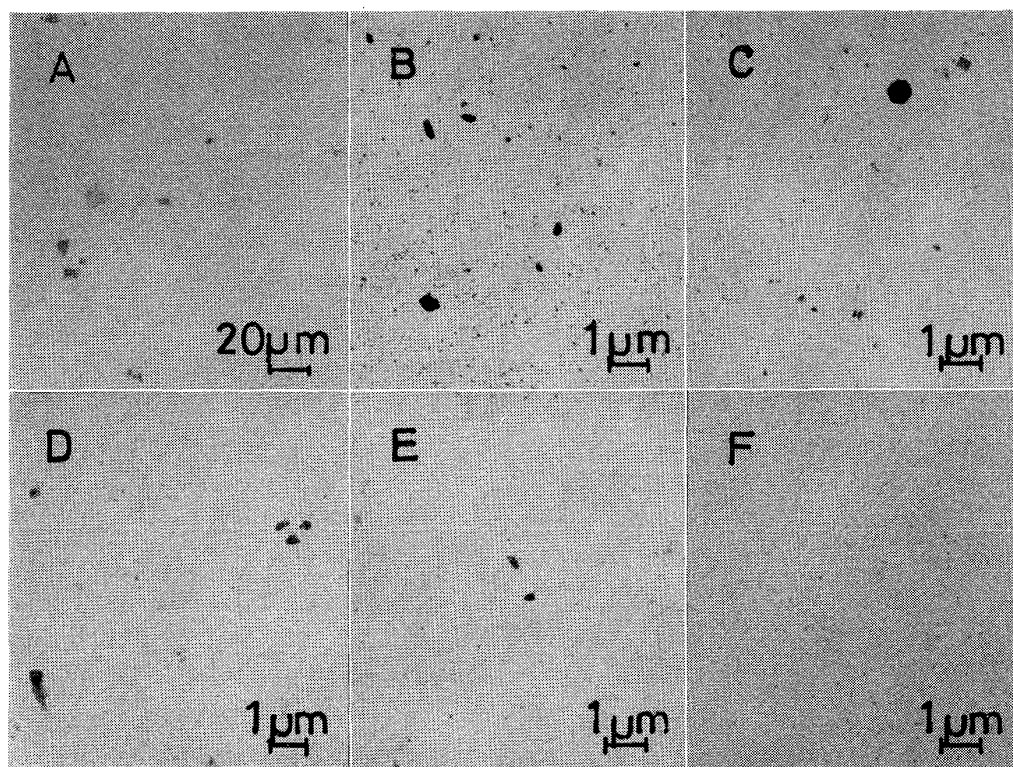
は典型的な短冊状 MnS で, 電子回折により α MnS であることを確認した. これらの MnS の生成時間を考察すると Steel No. 1, Steel No. 2 の成分組成では Electric Furnace Steelmaking Vol. II のデータを用いた熱力学的計算の結果から, Fig. 4 に示したように融体中に MnS は生成しないと考えられた. しかし 1~10 μ 程度の光学顕微鏡的サイズで, 短冊状又は多角形状の MnS は結晶粒界には存在せず, 結晶粒内に不規則に分散している. このことからこれらの MnS は凝固期に融体から晶出したものと思われ, 凝固期の局所的な S の濃厚偏析に伴って直接溶鋼中に生成したか, あるいは FeS として融体中に生成し, その後 MnS に変化したと考えることができる. Photo. 2-A に見られる 1 μ 前後の電子顕微鏡的サイズの MnS は凝固後の樹枝状晶の結晶粒界と思われる位置に存在している. このような MnS は凝固の末期の残液中に S 濃度が高くなり, 結晶粒界に集团的に存在するようになったと考えられる. また凝固後の α 相における MnS の溶解度積 $[\%Mn] \cdot [\%S]$ についてみると 3%Si 鋼では既に二, 三の研究^{23)~26)}があり, この中から WRIEDT, HU²⁶⁾ の式によつて計算し,

MnS の α 相における固溶温度と %Mn, %S との関係を試料の Steel No. 1, Steel No. 2 について求めると Fig. 4 の中に示したようになる。この図から Photo. 2-A に見られる 0.1μ 以下の微細な MnS は $1250\sim 1300^{\circ}\text{C}$ の間で析出したものと考えられる。そしてこれらの微細な MnS は主として結晶粒内の亜粒界に析出するが、前記 1μ 前後の MnS と同様に樹枝状晶の粒界にも析出するようである。これらの電子顕微鏡的サイズの小形あるいは微細な MnS は MOHLA and BEECH らがラジオ・オートグラフィー、もしくは光学顕微鏡的な観察から粒界存在形の II 型 MnS として分類したものと考えられ、SIMS の分類した II 型 MnS とは異なるものと考えられた。すなわちこれらの微細な MnS は III 型 MnS が粒界又は亜粒界に析出したもので、冷却速度が速くなればこのような MnS が増加することも考えられる。

以上のように徐冷鋼塊にもかなり細かい MnS 粒子が多数存在することが明らかとなつたが、もし冷却速度の速い鋳片であれば、平衡状態からずれることにより、更に微細な MnS が増加するものと考えられた。

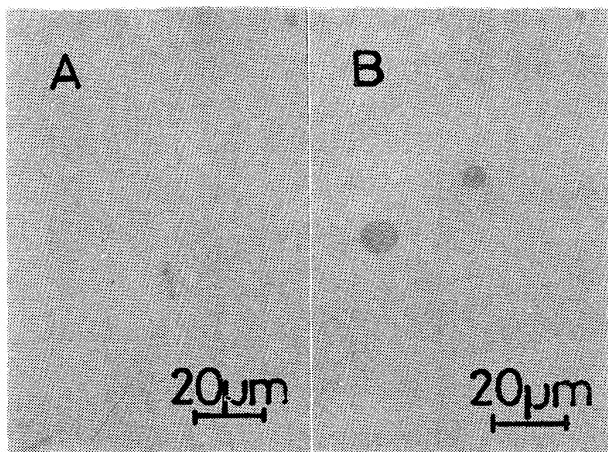
3.1.2 連続鋳造スラブにおける MnS と溶体化処理
連続鋳造スラブに相当する鋳片は Fig. 2 に示したよ

うな冷却過程を経ていて、スラブの外縁は急冷される。中心部は急冷されたとは言い難いが、インゴットに比べれば、かなり速く冷却されている。Photo. 3-A は No. 1 Slab の外縁部、Photo. 4-A は No. 2 Slab の中心偏析帯にそれぞれ存在する MnS の鋳造のままの光学顕微鏡写真で、Photo. 3-B は 3-A とほぼ同じ位置の電子顕微鏡写真、Photo. 3-C~F はスラブを高温に加熱した時の MnS の溶体化の進行状態を示した電子顕微鏡写真である。柱状晶部と自由晶部の MnS には顕著な相違はなく、ともに $200\sim 5000\text{\AA}$ の微細な MnS が多数分散している。これらの MnS はかなり低い温度から析出したものも含まれると考えられ、電子顕微鏡的サイズの MnS は光学顕微鏡的サイズの大きな MnS に比べて加熱による溶体化は容易と考えられるが、Photo. 3-C~F のように $1150\sim 1300^{\circ}\text{C}$ で保持するとオストワルド成長により粗大化する。しかし 1350°C に加熱すれば Photo. 3-A の MnS も Photo. 3-F のように完全に固溶する。一方冷却速度の最も遅い中心偏析帯では鋳造のままの MnS は Photo. 4-A に示したように SIMS が示したと同じ大きな II 型 MnS が粒界にあり、これらはマクロ的に最後に凝固したと考えられる部分の MnS、あるい



(A) Optical micrograph, as cast specimen
(B) Electron micrograph, as cast specimen
(C)~(F) Electron micrographs, as annealed for 1 h at
 1150°C (C), 1200°C (D), 1250°C (E), 1350°C (F).

Photo. 3. Relation between annealing temperature and morphology of MnS inclusions in the No. 1 cast specimen consisting of columnar grains.



(A) : as cast, (B) : 1300°C, 1 h

Photo. 4. Effect of annealing condition on the morphology of MnS inclusions in the No. 2 specimen.

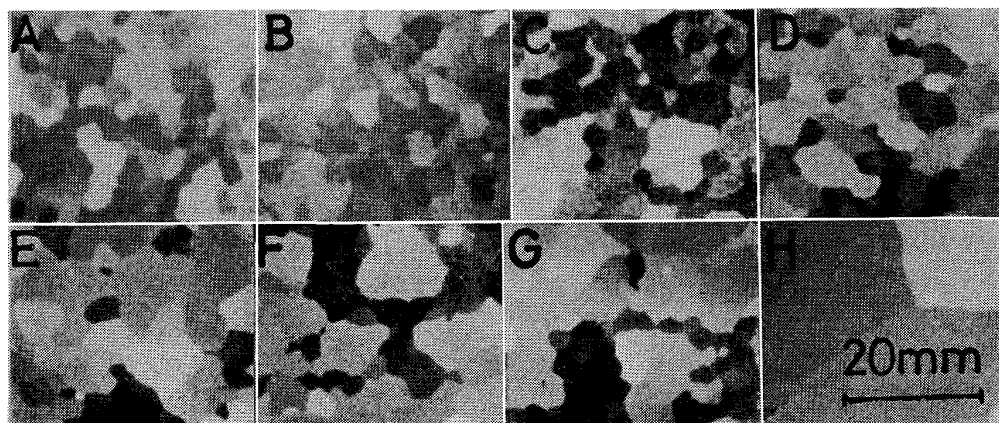
は濃度の比が $\text{MnS/FeS} < 1$ である $(\text{Mn} \cdot \text{Fe})\text{S}$ と考えられ、このような MnS は Photo. 4-B のように 1300°C ではまだ溶けておらず、加熱過程で成長肥大し丸くなるものが認められる。またこの Steel No. 2 の casting のままの試料中の MnS は Fig. 4 から固溶すると推定される温度 (1200~1250°C) では容易に固溶せず、確実に固溶させるためには、厚さ 200 mm のスラブの中心まで 1350°C 近くの温度まで上げなければならない。このような高温に保持する時は前述の LITTMANN が指摘しているように casting のままのスラブの結晶粒は著しく成長粗大化する。その一例を Photo. 5 に示す。写真のマクロ組織は柱状晶の長軸に直角に切断した面で観察したものであるが、1300°C に比べて 1350°C で急激に成長することがわかる。自由晶部でもほとんど同じである。以

上の結果から考えると、中心偏析帯に大きな MnS を含む連铸スラブは Preroll することなく casting のまま加熱するときは結晶粗大化の危険を知りつつ高温に加熱しなければならず、インゴットから分塊を経たスラブに比べて、MnS の溶体化のためにはむしろ不利であり、ほかに電子顕微鏡的微小サイズの都合のよい MnS がたくさん存在しているにもかかわらず、全く利用できず、そのまま再加熱して粗大化させている。そして更に中心濃厚偏析帯の隣に MnS 濃度の低い負偏析の部分があり、そのまま製品板厚とした場合には、板厚中心部の MnS 粒子が大きすぎるか、ほとんど無いかのいずれかの状態となることが考えられる。このように再結晶に必要なインヒビター (inhibitor) となり得る適当なサイズの MnS が板厚の中心部に存在しない場合、もし PHILIPS, LENTHART⁴⁾ の実際のように二次再結晶が板厚の中心部から発生するものであれば、全くぐあいの悪い材料ということになる。Steel No. 2 程度に炭素含有量が高くなると熱延板が冷却する時にオーステナイト相が硬い相として存在するようになり、冷延後の焼なましで、その硬い相の周囲に $\{110\} \langle 001 \rangle$ 方位の結晶の芽ができるとする M. BARISONI²⁷⁾ の説もあり、その場合には二次再結晶の開始位置は板の中心部とは何も関係ないことになる。従つて連铸スラブの濃厚偏析帯の MnS は完全に固溶させなくともよく、最終的に純化焼なましで除去しやすい程度に細分化して、分散させておけばよいと考えることができる。

3.2 製造工程における MnS の形態の変化

3.2.1 インゴットを出発素材とする場合

素材の特徴を知るため Table 1 のような通常の製造

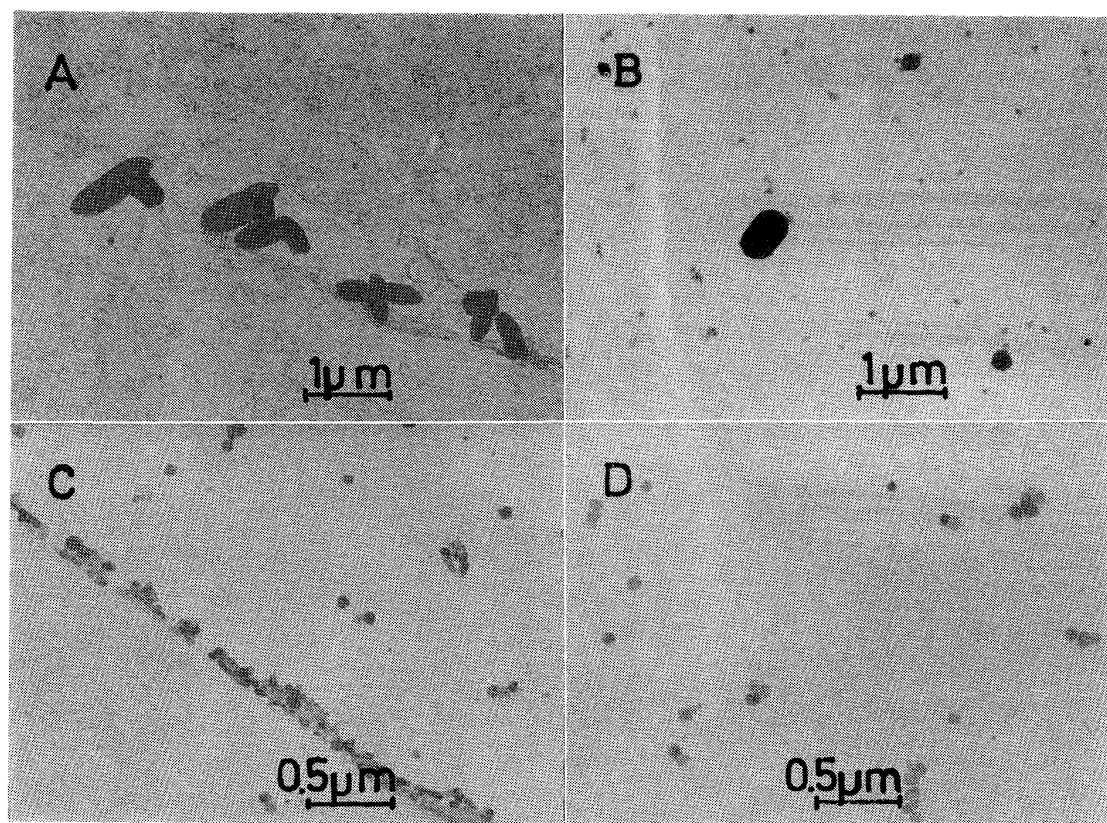


Annealing time : 30 minutes

Annealing temp. : A) As cast, B) 950°C, C) 1100°C, D) 1150°C, E) 1200°C, F) 1250°C, G) 1300°C, H) 1350°C

Columnar interior grain region (Structure of cross section transverse to the long axis of columnar grains)

Photo. 5. Macro structure shows that reheating the cast slab directly to 1350°C caused abnormal grain growth.



(A) As forged at 1000°C
 (B) As hot rolled at 950°C, after forging
 (C) As intermediate annealed at 850°C prior to final cold rolling
 (D) As decarburized at 800°C for 3 minutes after final cold rolling

Photo. 6. Transmission electron micrographs showing distribution of fine MnS particles extracted from the specimens at various stages of processing.

工程とは異なる工程を選び、MnS を地に固溶することをわざと避け、Steel No. 1 を Fig. 1 の炉で再溶解して作った小鋼塊を Table 3 に示した工程を通すと、MnS の形態は Photo. 6-A~D のように変化する。Photo. 6-A は 1000°C で鍛造後の状態であつて、加工前には Photo. 1, Photo. 2 のように多角形又は短冊状であつた MnS の結晶がいくつか割れ、鋭いかどの部分は地に固溶し、他の部分は再結晶して米粒状に変わり、抽出レプリカのため、二、三個の MnS 粒子が重なり合つた姿となつている。熱間加工中に鋼中の MnS 自身も破壊されたり、塑性加工を受けた後再結晶するものと考えられる。これらの粒子を電子回折した結果はいずれも α -MnS であつた。Photo. 6-B は更に 950°C で 80% の圧延率で熱間圧延した時、厚さ 2 mm の熱延板の MnS の状態である。950°C では Fig. 4 から明らかなように Steel No. 1 中の MnS は固溶しない温度であるから MnS の新たな固溶、析出の現象は起こり得ないにもかかわらず、MnS の微細化と分散が進んでいる。このような現象は Pearlite 中の Fe_3C の破断されたものが球状化しやすい²⁸⁾ のと同じであり、破碎、微細化後

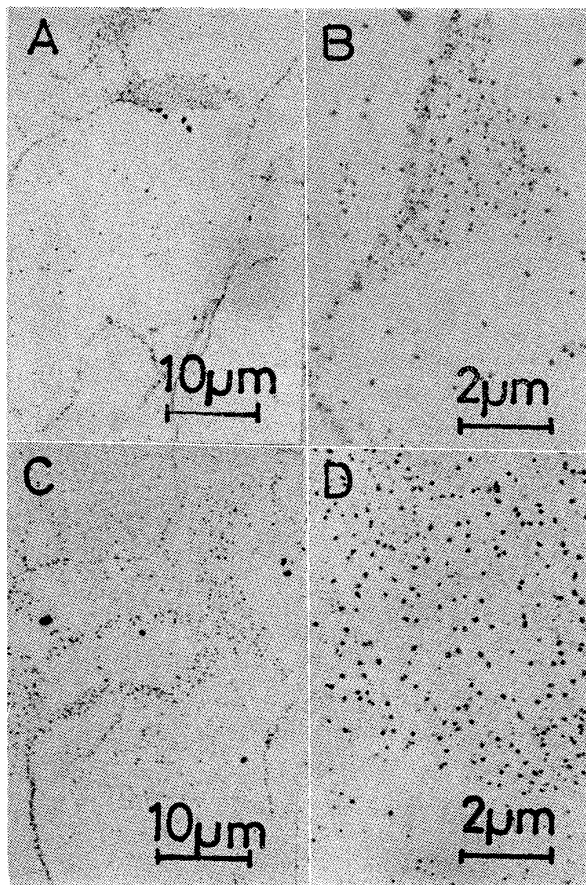
再結晶し、表面張力によつて丸い形となるものと考えられる。次に Photo. 6-C は熱延板を冷間圧延した後 850°C で中間焼なまし後の MnS の状態である。ここまで工程が進むと MnS は溶体化析出の工程を経っていないにもかかわらず、加工と焼なましだけでほとんど微細な粒子となつていることがわかる。Photo. 6-A の鍛造後に粒界に並んでいた MnS は Photo. 6-C のように粒界に並んだ微細な粒子の小集団に変わるものと思われ、結晶粒内の MnS 粒子も、混在する大きな粒子は無くなり、微細な粒子の小集団が分散するようになる。最終冷延後、脱炭焼なましを終えた Photo. 6-D によつて、そのようすがよくわかる。そして鑄造後の最初の MnS 介在物が大きかつた時は、微細化後の粒子の集団も大きく、このような集団粒子はきわめて不安定で、次の加熱過程で容易に合体し、インヒビターの役には立たないものと考えられる。従つて製造工程の始めに大きな MnS を完全に地に固溶、拡散させ、再析出させる工程をとれば、このような小集団の発生は防ぐことができる。従来の経験から一般に一回冷延法よりも中間焼なましを挟んだ二回冷延法の場合に、二次再結晶が安定して起こるよう

になるとされているが、これは加工と焼なましによる MnS の微細化分散を十分に行うことと溶体化析出処理を併用することによつて、従来考えられていた冷延集合組織の改善のみならず、MnS の微細化分散がよりよい方向に促進されることを示したと考えられる。

3.2.2 連続铸造スラブを出発素材とする場合

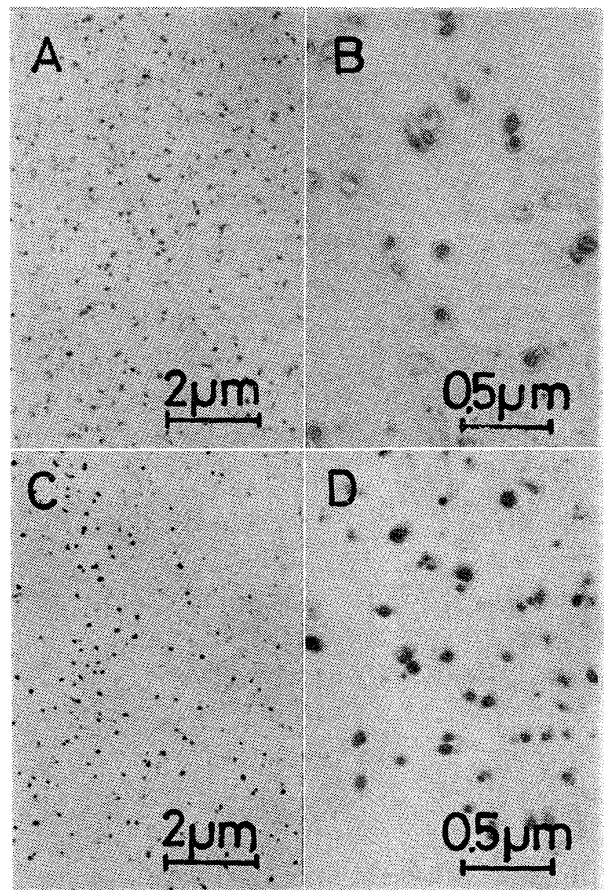
铸片スラブを直接加熱しても 1 250°C ならば Photo. 5 の様に結晶粒粗大化はほとんど問題とならないから、本実験の Steel No. 2 の成分では、Fig. 4 から予想されるように、1 250°C を選べば MnS は地に固溶し、結晶粒も粗大化しないはずである。しかし前述のように铸造のままの MnS はただ加熱されただけでは Fig. 4 から予想される温度では容易に固溶しない。しかし Table 5 のように熱延して、加工と加熱が同時に行われると、その結果は Photo. 7 のようであつて、Photo. 3-A~B のような MnS は一度地に固溶して再析出し、細かい粒子として分散する。Photo. 7-A~B の粒子はほとんど

200~1 000Å の微細な MnS 粒子であつて、結晶の粒界および亜粒界並びに一部はへき開面と思われる結晶粒内にも分散析出している。結晶粒界には加熱した時に生じたオーステナイト相(γ)相から、再び冷却過程で生成した Fe_3C の膜があるが、その膜の上には MnS の微細粒子が特に多く見られ、 Fe_3C とともに粒界を形成していることがわかる。これは明らかに $\alpha \rightarrow \gamma$ 変態に伴うもので α 相と γ 相における MnS の溶解度積を比較してみると、 γ 相については TURKDOGAN²⁹⁾ の式 $\log K_s(\gamma) = -\frac{9\,020}{T} + 2\,929$ (1 200~1 350°C) を用いて熱延過程の 1 200°C について計算すると $K_s(\gamma) = 0.000638$ となり、 α 相については WRIEDT と HU の式から $K_s(\alpha) = 0.000799$ であるから $\frac{K_s(\gamma)}{K_s(\alpha)} \approx 0.8$ となり加熱過程の $\alpha \rightarrow \gamma$ 変態に伴い、MnS の溶解度積は小さくなり、MnS が γ 相の周囲の粒界に析出してくる。そして次の冷却過



A, B : The specimen made from No. 1 casting consisting of columnar interior grains
C, D : The specimen made from No. 2 casting

Photo. 7. Transmission electron micrographs, showing distribution of MnS inclusions extracted from the specimen, which had been hot rolled at 1 250°C after casting.



A, B : The specimen made from No. 1 casting consisting of columnar interior grains
C, D : The specimen made from No. 2 casting

Photo. 8. Transmission electron micrographs, showing distribution of MnS inclusions extracted from the specimen hot rolled at 1 250°C, intermediate annealed at 850°C and decarburized at 830°C.

程の $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態では板厚の薄い熱延板となり、冷却が速いため MnS は再び α 相に固溶できず、元の γ 相から生じた粒界を構成する Fe_3C 膜とともに存在するようになる。(抽出レプリカでは膜が横たわるため幅広く存在するように見える。) 3% Si 鋼に見られる γ 相は W. C. LESLIE³⁰⁾ や G. RASSMANN³¹⁾ らによれば本実験程度の炭素含有量では 1250°C までの昇温過程で γ 相は 20% 程度生成するものと考えられた。次に Table 5 の工程に従い熱延板を 850°C の中間焼なましを挟んで二回の冷間圧延を行うと、脱炭焼なまし後の MnS の状態は Photo. 8 のようになる。この状態は次の最終焼なまし工程で二次再結晶を起こさせる前の最も重要な時期の状態であつて、MnS はほとんど均一に分散していることがわかる。Photo. 8 では α 相のみであるから熱延板で粒界に過剰に析出していた MnS 粒子は中間焼なまし、脱炭焼なまし中に平衡に近付き α 相に固溶し、温度低下に伴つて更に一部は再析出するものと思われた。本研究では最初に十分な溶体化拡散処理を行わず、ぎりぎりに固溶する温度で熱延したため一部に Photo. 6-D のような集団粒子が見られたが、その他は 200~1000Å の粒子として分散しインヒビターとして有効であつたと考えられた。これらの試料から作つた製品に相当する試料は二次再結晶を起こしていたが、通常の製造工程を通した場合よりも少し悪い状態と思われた。

4. 結 論

(1) MnS 粒子はあらかじめ地に完全に固溶させておかなくとも、加工が加われば固溶しやすくなり、鋼中の MnS 自身も鍛造、熱延、冷延によつて破壊と塑性変形、再結晶の現象に基づく、分離、球状化の現象が現れ、750~500Å の粒子を含む著しい微細化分散が進む。そして一回冷延法よりも、焼なましを挟み二回冷延する場合に二次再結晶が安定して起こるようになるという効果について、加工と焼なましによる集合組織の向上以外に MnS の微細化分散も寄与しているものと考えられた。

(2) 連続鑄造スラブの中心濃厚偏析帯の大きな硫化物介在物は、濃度の比が $\text{MnS/FeS} < 1$ であつて、(Fe-Mn)S と考えられるものが多く、容易に固溶しない。しかし圧延により塑性変形又は破碎により、あと工程の水素ガスによる純化焼なましの際に拡散しやすく、除去しやすい程度には微細化分散する。

文 献

1) J. E. MAY and D. TURNBULL: Trans. Met. Soc. AIME, 212 (1958), p. 769

2) 松岡 孝: 鉄と鋼, 53 (1967) 13, p. 1526
 3) C. ZENER, quoted by C. S. SMITH: Trans. Met. Soc. AIME, 175 (1948), p. 15
 4) T. V. PHILIP and R. E. LENHART: Trans. Met. Soc. AIME, 221 (1961), p. 439
 5) 松村 洽, 鶴岡一夫: 日本金属学会誌, 38 (1974), p. 708
 6) J. W. FLOWERS and S. P. KARAS: J. Appl. Phys., 38 (1967), p. 1085
 7) H. C. FIEDLER: Met. Trans. A, 8A (1977), p. 1307
 8) H. C. FIEDLER: Trans. Met. Soc. AIME, 221 (1961), p. 1201
 9) J. E. MAY and D. TURNBULL: J. Appl. Phys., 30 (1959), p. 210S
 10) H. E. GRENOBLE and H. C. FIEDLER: J. Appl. Phys., 40 (1969), p. 1575
 11) M. F. LITTMANN: Met. Trans. A, 6A (1975), p. 1041
 12) E. A. MIZIKAR: Trans. AIME, 239 (1967), p. 1747
 13) P. KLINGER and W. KOCH: Arch. Eisenhüttenw., 11 (1938) 11, p. 569
 14) W. KOCH and E. ARTNER: Arch. Eisenhüttenw., 29 (1958) 12, p. 737
 15) 西沢泰二: 日本金属学会会報, 1 (1962) 7, p. 480
 16) 西沢泰二: 日本金属学会会報, 1 (1962) 8, p. 534
 17) 金子秀夫, 西沢泰二, 玉置維昭: 日本金属学会誌, 29 (1960) 12, p. 837
 18) 川村和郎, 岩本元繁: 富士製鉄技報, 12 (1963) 2, p. 185
 19) 中村正十: 鉄と鋼, 38 (1952) 12, p. 52
 20) C. E. SIMS: Trans. Met. Soc. AIME, 215 (1959), p. 367
 21) W. DAHL, H. HENGSTENBERG, and C. DUREN: Stahl u. Eisen, 86 (1966) 13, p. 782
 22) P. P. MOHLA and J. BEECH: JISI, 207 (1969), p. 177
 23) N. G. AINSLIE and A. U. SEYBOLT: JISI, 194 (1960), p. 341
 24) H. C. FIEDLER: Trans. AIME, 239 (1967), p. 260
 25) J. R. BROWN: JISI, 205 (1967), p. 154
 26) H. A. WRIEDT and H. HU: Met. Trans. A, 7A (1976), p. 711
 27) M. BARISONI, M. BARTERI and R. R. BITTI: IEEE Trans. Mag., Mag-11 (1975) 5, p. 1361
 28) 佐藤和雄, 西沢泰二: 日本金属学会誌, 20 (1956) 1, p. 51
 29) E. T. TURKDOGAN, S. IGNATOWICZ, and J. PEARSON: JISI, 180 (1955), p. 349
 30) W. C. LESLIE, R. L. RICKETT, C. P. STROBLE, and G. KONOVAL: Trans. ASM, 53 (1961), p. 715
 31) G. RASSMANN: Neue Hütte, 3 (1958) 4, p. 193