

Fig. 2. The system FeO (MnO)-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

この4種の介在物の化学組成を FeO (MnO)-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系3元状態図中にプロットすると Fig. 2 の如く全ての介在物が hercynite の晶出領域に入っており、硫化物を含む No. A 介在物を除いて、X線廻折結果 hercynite が認められた事実と一致している。更に、組成が比較的一定していると考えられる No. D 介在物について、この状態図によつて、顕微鏡組織中の各相 (hercynite 初晶, hercynite-MnO (FeO) 二元共晶及び hercynite-MnO (FeO)-tephroite 三元共晶) の析出過程を説明した。

IV. 総 括

スライム法によつて、リムド鋼塊から介在物を分離し、その化学組成顕微鏡組織を調べ、更に平衡状態図によつて考察し、組織中の各相の析出過程を説明した。

文 献

- 1) H. Hoff, H. Lessig u. G. Masing : Stahl u. Eisen, 76 (1956), 1442
- 2) H. Hoff, G. Dunk u. H. Lessig : Stahl u. Eisen, 77 (1957), 1210

(130) 高硫黄含有鋼中の硫化物の同定

大同製鋼研究所

○加藤 剛志・鈴木 叶

Determination of the Sulfides in High-Sulphur Steels.

Kōshi KATŌ and Kanō SUZUKI

Table 1. Chemical composition of specimens (%).

Sample No.	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Sol. Al	Insol. Al	O	Mn/S
605	0.04	0.45	1.21	0.009	0.134	tr.	tr.	tr	<0.002	<0.002	0.0040	9.03
630	0.03	0.02	1.78	0.004	0.708	0.01	0.02	tr	0.44	<0.002	0.0032	2.51
650	0.01	0.02	1.33	0.001	0.354	0.02	0.02	tr	0.002	<0.002	0.0198	3.76

I. 緒 言

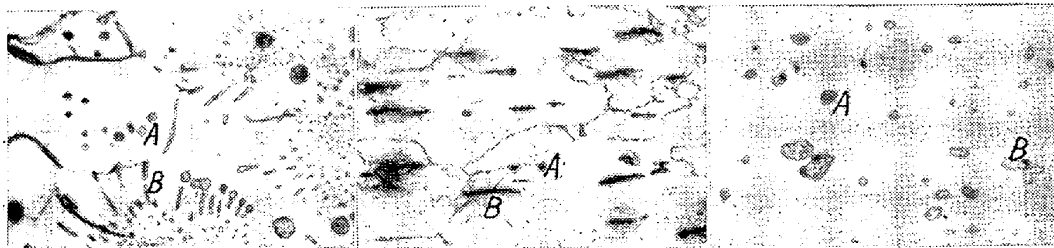
硫黄を添加した快削鋼のように硫黄含有量の高い鋼中の硫化物には共存する元素により形状の異なるものがあり、又、鍛錬により変形の多いもの少いものが認められる。このことは Ti, Zr, V, Cr 等の特殊元素を添加しない場合にも観察される。ここでは一般に鋼の脱酸剤として用いられる Al 又は Si を添加したものと及び若干酸素含有量の高い Fe-Mn-S 系試料について鋼中に観察される形状の異なる硫化物の各々について電子回折を利用して同定を行つた結果について報告する。

II. 実験試料及び実験方法

実験に供した試料は電解鉄を原料とし、7kg の零囲気調整用高周波誘導炉により、あらかじめ炭素により脱酸を行つた後、溶湯中に S と Mn, 更に Al 又は Si を添加した二試料と別に、同じ原料に対し脱酸を行わないで S と Mn を添加した試料の三種類である。それらの化学成分を Table 1. に示す。以上三種類の鋼塊試料から一部を as-cast 状態の調査の為に切出し、残部を鍛造して 20mmφ とした。(ER. 8) 各々の試料について顕微鏡組織を観察すると共に夫々、Klinger-Koch 式電解分離装置によつて硫化物を分離してX線回折により硫化物の平均組成を求め、又、電子回折(制限視野)によつて個々の硫化物の結晶構造を検討した。別に各試料について extraction-replica 法により硫化物を抽出して個々のものについて制限視野電子回折による同定をも試みた。

III. 実験結果

(1) 鋼塊及び鍛造状態における硫化物の形態  
各鋼塊試料中の硫化物の特徴は次の通りである。① Al を添加した No. 630 の硫化物は Fig. 1. の写真に示すように粒界粒内を問わず一面に粒状 (A) 及び火花状に尾を引いた細長い硫化物 (B) の二種類の形のものから成つている。② Si を添加した No. 605 の硫化物は総て粒状で全面に分布している。③ O 含有量の高い No. 650 も No. 605 と殆んど同じで粒状硫化物が一面に分布している。次に鍛造試料中の硫化物について観察した結果、各試料中の硫化物の主な変化は次の通りである。①' No. 630 の硫化物はいづれも鍛伸方向に細長く伸びて始めに粒状 (A) と伸びたもの (B) の二種類の形



No. 630 As-cast  
Al 0.44%  
Mn/S 2.51  
O 0.0032%  
Nital etched

No. 650 As-forged  
Si 0.45%  
Mn/S 9.03  
O 0.0040%  
Nital etched

No. 650 As-forged  
O 0.0198%  
Mn/S 3.76  
No etching

Fig. 1. Sulfides in the specimens.  $\times 540$  (1/2)

Table 2. Determination of sulfides in the specimens by X-ray diffraction

Sample No.	Mn/s	Al, Si or O %	Sulfides	
			In ingot	As-forged
605	9.03	Si 0.45	$\alpha$ MnS+FeS	$\alpha$ MnS(FeS)
630	2.51	Al 0.44	$\alpha$ MnS+FeS	$\alpha$ MnS
650	3.76	O 0.198	$\alpha$ MnS(FeS)	$\alpha$ MnS(FeS)

( ) ; minor composition

が観察されたものが殆んど (A), (B) の区別が出来ない状態となった。即ち粒状 (A) のものはかなり伸びたことがわかる。②' No. 605 の硫化物も全体的に鍛伸方向に細長く伸びたが Fig. 1 に見られるように個々の硫化物を観察すると (A), (B) のように特に細長く伸びたものと、殆んど伸びてないものがあることがわかる。③' No. 650 の硫化物は鍛伸方向に伸びてはいるが、その程度は No. 630 及び 605 に比べると非常に小さい。しかも Fig. 1 にみられる (A), (B) のように殆んど伸びてないもの (A) と僅かに伸びて楕円体状になったもの (B) の二種類あることがわかる。

(2) 硫化物の X 線回折による同定

各試料中の硫化物を Klinger-Koch 式電解分離装置により電解分離して抽出し、X 線回折により同定した。その結果を Table 2. に示す。

是によるといづれも  $\alpha$ -MnS を主成分とし、一部に FeS が共存している。又  $\alpha$ -MnS は FeS を固溶していることが回折線の diffuse から推定されるような硫化物であることがわかる。Fig 1. において特徴ある形状、分布を示した Al を含有する No. 630 の試料においても X 線回折による平均組成は  $\alpha$ -MnS (一部 FeS) を示すのみであった。又三試料共鍛造により硫化物は  $\alpha$ -MnS rich の方向へ移行していることがわかる。

(3) 電子回折による個々の硫化物の同定

上に述べたように X 線回折の結果では Fig. 1. にみられる同一試料中の異つた形状を示す硫化物の各々についてはその構造を明らかにすることが出来ない。そこで各試料について電頭による extraction replica 波及び電解分離した硫化物を

利用する粉末法により個々の硫化物について制限視野電子回折 (10万V, 透過法) を行つて同定した。結果によれば概して電解分離した硫化物を利用する粉末法の方がうまくいった。特に No. 630 の extraction replica では Fig. 2. に示すように硫化物 (特に細長いもの) が炭素蒸着膜をはがしとる第 2 段腐食の段階で殆んど分解してしまつて炭素膜に抽出されなかつた。

以下に Fig. 1. に示した三試料中の粒状 (A) 及び細長い硫化物 (B) の夫々について制限視野電子回折により同定した結果について述べる。① No. 630 (as-cast) の粒状硫化物 (A) は殆んど純粋な  $\alpha$ -MnS, 細長く伸びた硫化物 (B) は  $Al_2S_3$  であることがわかつた。但し、 $Al_2S_3$  は加水分解され易く、電解分離で抽出したのも殆んど非常に薄くなつており、相当に分解されたことが推定された。回折の一例を Fig. 3. に示す。

② No. 605 (as-forged) の細長く伸びた硫化物 (B) はやはり殆んど純粋な  $\alpha$ -MnS であり、伸びない粒状硫化物 (A) は  $\alpha$ -MnS の他に FeS が共存しており、かつ  $\alpha$ -MnS は FeS を固溶していることが推定される

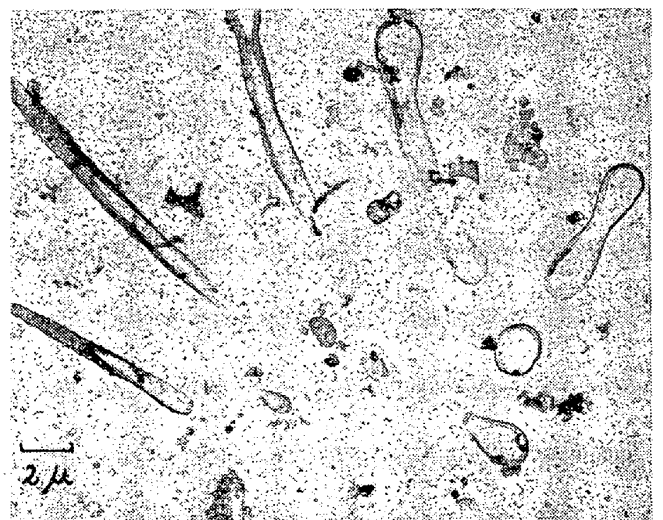


Fig. 2. C-extraction replica of No. 630 as-cast.

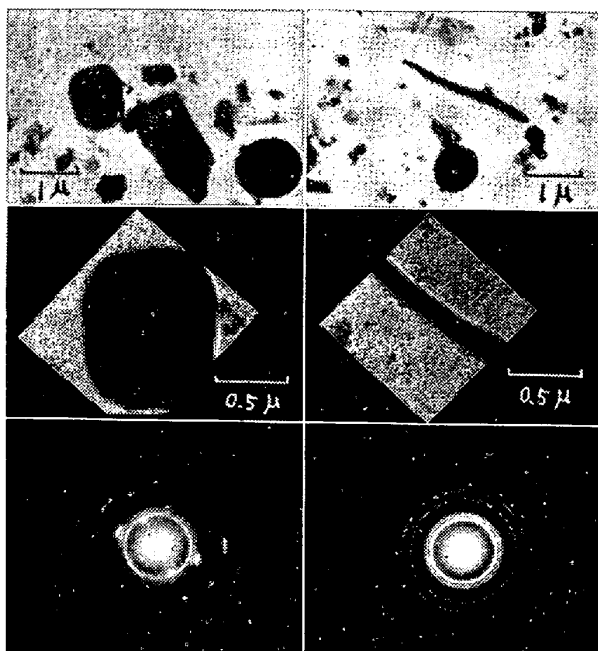


Fig. 3. Selected area diffraction of sulfides in No. 630 as-cast sample.

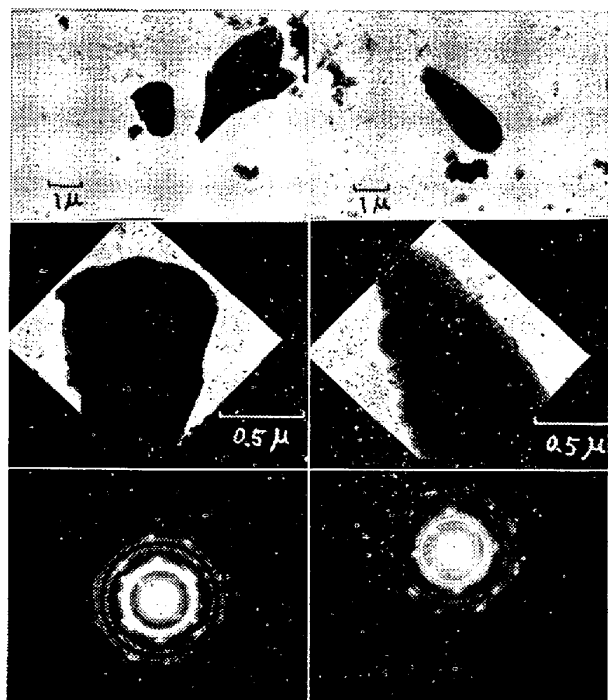


Fig. 4. Selected area diffraction of sulfides in No. 650 as-forged sample.

ような状態のものが多かった。

③ No. 650 (as-forged) では比較的伸びた硫化物(B)はやはり、純粋な  $\alpha$ -MnS に近く、一方、粒状の硫化物(A)は  $\alpha$ -MnS の他に FeS 乃至は (Fe, Mn) O が共存しており、かつ  $\alpha$ -MnS はをこれら固溶したものが多かった。回折結果の一例を Fig. 4. に示す。なお、Fig. 3. 及び 4 の回折像中にみられるデバイシエラー環

は標準物質として試料上に蒸着した金によるものである。以上、三試料の各々について多数の硫化物の制限視野回折像を撮つたが、N-pattern を示すものが多かった。このことは顕微鏡で観察される個々の硫化物中では各結晶が一定方位に揃つて並んでいることを示すものと考えられる。

#### IV. 総括

Al または Si を含んだ或は O 含有量の高い高硫黄含有鋼の同一試料中の形状の異なる硫化物について主として電解分離した硫化物を利用して制限視野電子回折法により、それぞれの同定を行なつた結果を総括すると、次の通りである。

(1) X線回折では抽出した硫化物中の多量成分の同定のみ可能であつたが、電顕による制限視野回折法によれば個々の形状をもつ硫化物(微量でも)の同定が出来る。

(2) Al を含む試料の as-cast 状態で粒状硫化物は殆んど純粋な  $\alpha$ -MnS であり、細長い硫化物は  $Al_2S_3$  である。

(3) Si を含む試料及び O 含有量の高い試料の as-forged 状態で鍛伸方向に長く伸びた硫化物はやはり殆んど純粋な  $\alpha$ -MnS であり、(含 Al 試料の粒状硫化物と同一種類のものと考えられる。) 伸びてない硫化物は  $\alpha$ -MnS の他に FeS, (Fe, Mn) O 等が共存しており、かつ、回折線の diffuse から  $\alpha$ -MnS はこれらを固溶していると考えられる。

### (131) S 偏析部の硫化物系介在物が振り試験片の破面におよぼす影響

富士製鉄室蘭製鉄所

森永 孝三・津田 精三

佐藤 進・泉 総一

#### Influence of Sulphide Inclusions in S-Segregated Zone on Fractured Surface of the Torsion Test Piece.

Kōzō MORINAGA, Sēzō TSUDA,

Susumu SATŌ and Sōichi IZUMI

#### I. 緒言

極軟リムド鋼の S の偏析状況は、取鍋 S の値、鋼塊形状、造塊条件により変化する。通常 S の偏析状況は、サルファープリント、チェック分析によりマクロ的に調査されているが、鋼板に圧延した場合に S の偏析が材質におよぼす影響を検討するには、更に S のミクロ的な分布