

文 献

- 1) 的場幸雄, 不破祐: 第19回製鋼部会資料, No. 537 (1961)
- 2) 勝藤, 丹羽: 鉄と鋼, 40 (1954), p. 973など
- 3) 佐野, 伊藤: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 873
- 4) 藤井: 鉄と鋼, 46 (1960), p. 12
- 5) 藤井, 浦: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 1600
- 6) 藤井: 鉄と鋼, 46 (1960), p. 473
- 7) T. E. BROWER, B. M. LARSEN: Trans. Met., Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 172 (1947), p. 137
- 8) L. S. DARKEN: B.O.H.S., AIME, (1951), p. 605
- 9) 丹羽, 下地: 鉄と鋼, 46 (1960), p. 19
- 10) 八幡製鉄(株): 第19回製鋼部会資料, No. 538 (1961)
- 11) 川崎製鉄(株): 第19回製鋼部会資料, No. 539 (1961)
- 12) 川名, 佐々木, 野中, 香月: 鉄と鋼, 49 (1963) p. 1373

鋼における固溶型硫化物の挙動*

松原嘉市**

On the Behaviors of the Precipitated Sulfide Inclusions in Solid Steel.

Kaichi MATSUBARA

Synopsis:

In order to make a systematic survey on the behavior of sulfur in solid steel, the precipitated sulfide inclusions in solid steel were studied microscopically through their heat treatment and the electrolytically isolated sulfide inclusions were investigated by the electron diffraction method and the electron probe method.

It was shown that sulfide inclusions were precipitated in solid steel below about 1200°C, when the steel was cooled from the temperature above the solution temperature of the precipitated sulfide inclusion at a slower rate than 60°C/min. The precipitated sulfide inclusions had two forms: a plate-like inclusion which had a widmanstätten structure and was precipitated on plane $\{100\}_\gamma$ of austenitic grain, and a very fine particle inclusion which was precipitated at the grain boundary of austenite. As the result of impact test over the temperature range of 800°C to 1350°C of steels which were slow-cooled from 1405°C, it was found that the brittleness of the steel below 1200°C was induced by precipitation hardening of austenitic grain and reduction of grain boundary cohesion, and it did not vanish even at the temperature below A_{r3} .

When the steel in which the precipitation of sulfide inclusions had been suppressed by rapid cooling from the high temperature was reheated at austenitizing temperature, the uncompleted plate-like inclusion at grain and the very fine particle inclusion at grain boundary were precipitated.

When the steel in which the precipitation of sulfide inclusion had occurred through slow cooling from a high temperature to the room temperature was reheated at austenitizing temperature, the plate-like inclusion in it was decomposed rapidly to a very fine particle inclusion.

But when the steel which had been slow-cooled to the temperature of lower austenitic region from the high temperature was reheated, the plate-like inclusion in it was not decomposed and kept its shape up to the solution temperature.

The results of electron diffraction analysis and electron probe analysis on the electrolytically isolated plate-like sulfide inclusion show that the plate-like inclusion was composed of single crystal of α -MnS solid solution containing 23 wt% FeS and matched the lattice of austenite on plane $\{100\}_\gamma$, and the phenomena of decomposition of the plate-like inclusion in

* 昭和39年10月本会講演大会にて発表 昭和39年11月4日受付 ** 北海道大学工学部 工博

reheated steel occurred due to lack of cohesion between lattices of the plate-like inclusion and refreshed austenite.

In the steel containing up to about 0.7% manganese, precipitated sulfide inclusions were observed, but in the steel with 0.03% manganese they were in molten state at the temperature and migrated into grain boundary of austenite.

The solution temperature of the precipitated sulfide inclusion was affected by contents of manganese and carbon in steel. In low manganese steel (0.1%), the solution temperature was 1290°C independently of content of carbon and in steel containing 0.2~0.4% manganese, the higher the carbon content of (0.1→0.8%C) steel the lower the solution temperature was (1400→1320°C). But, the precipitation temperature of sulfide inclusion was almost constant (1180~1200°C), independently of contents of manganese and carbon in steel.

(Received 4 Nov. 1964)

1. 緒 言

鋼に対するSの影響中、利点として数え挙げられるものはマンガン硫化物による鋼の切削性の向上と、滲硫処理による鋼材表面の耐摩耗性の増大程度であつて、鋼の製造上あるいは使用上の立場からみたSの影響は害こそあれ、利とする点はきわめて少ない。たとえば赤熱脆性に伴う高温亀裂、鋼塊偏析、過熱および燃焼（バーニング）の原因などをはじめとし鋼塊、鋳鋼品、溶接製品、熱処理鍛材などの靱性低下、酸洗脆性、被加工材の異方性、クリープ、疲労破壊限の低下など鋼材の品質に対して重要な影響を与えている。したがつてこれらの問題点を各個に捕えて工業的、あるいは実験室的な研究が数多く行なわれている。しかしながら鋼中の硫化物には微量なものも多く、組織分析的な研究方法を適用しにくいこともあつて、電解抽出法、炭素抽出レプリカ法、オートラジオ・グラフ法、X線マイクロアナライザー法の発展するまでは、硫化物の組成的な変化について詳しく研究されず、近年ようやくそれらを用いた研究が発表されている状態である。とくに鋼固相における状態についてはFe-FeS系、Fe-S-Mn系状態図の概要を知るのみであつて、詳細については今後の研究にまたねばならない。最近金子らによつて鋼中硫化物の生成傾向が研究され硫化物の解明に大きな貢献をされている。しかし現在までのところ鋼中イオウあるいは硫化物の挙動について一貫した説明を与える研究は少なく、この方面の基礎的研究が必要とされている。

高温から冷却された鋼中には溶鋼中に懸濁していた硫化物や鋼の凝固時に偏析、分泌された硫化物のほかに、凝固後の鋼の温度の低下によるSの固溶度の変化によりオーステナイト粒内および粒界に固体析出する硫化物（固溶型硫化物）がある。しかし従来この種の固溶型硫化物に関する研究^{2)~5)}は数が少なく、その性質、挙動に不明な点が多い。たとえばこの型の硫化物中には wid-

manstätten 状に析出した板状硫化物が工業用鋼塊（25 kg-75 t）に多数分布し、その清浄度は学振法第I法で4級以上にも達し⁶⁾、その特異な形状とあいまつて鋼の材質に影響を与えているところが大きいと推定されるにもかかわらず、その成分や挙動についてはほとんど研究がなされていなかった。

固溶型硫化物は前述のように必ずしも板状のみではなく、その析出挙動はかなり複雑である。この報告はすでに講演発表した板状硫化物の研究⁶⁾¹¹⁾¹²⁾に、その研究途上に観察されたその他の固溶型硫化物の挙動を加えて固溶型硫化物の形態的、組成的変化を全体的に取りまとめこれに対する一貫した説明を試みたものである。

2. 冷却における固溶型硫化物の析出挙動と高温脆性について

2.1 析出挙動

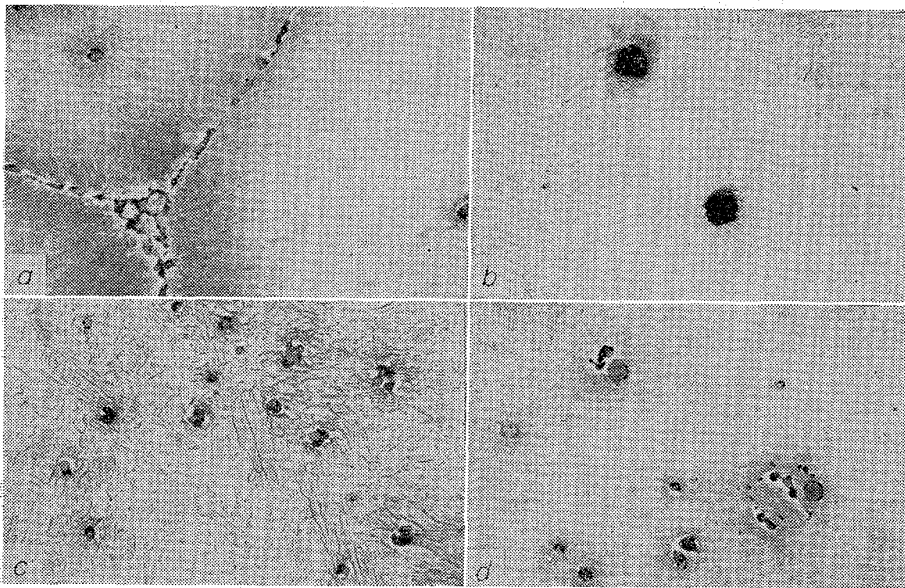
すでに述べたように固溶型硫化物の析出温度、析出の臨界冷却速度、および析出物の形態などに関する報告は

Table 1. Chemical analysis of Ni-Cr steel ingots.

%C	%Si	%Mn	%P	%S	%Ni	%Cr
0.25	1.20	0.33	0.011	0.040	1.53	0.79
0.23	1.23	0.32	0.009	0.034	1.52	0.80
0.24	1.06	0.32	0.011	0.035	1.55	0.80
0.17	0.17	0.33	0.012	0.031	1.55	0.80

Table 2. Chemical composition of specimens.

Specimen	%C	%Si	%Mn	%P	%S	%Ni	%Cr
Ni-Cr steel	0.28	0.56	0.22	0.013	0.055	1.50	1.00
"	0.21	1.16	0.17	0.021	0.046	1.33	0.75
C steel	0.08	0.24	0.20	0.011	0.055	—	—



- (a) Sulfide inclusions at grain boundary
- (b) Globular sulfide inclusions in grain
- (c) Two-phase sulfide inclusions in grain
- (d) Ring structure of sulfide inclusions in grain

Photo. 1. Sulfide inclusions in the steel water-quenched from 1405°C.

×600 (1/2)

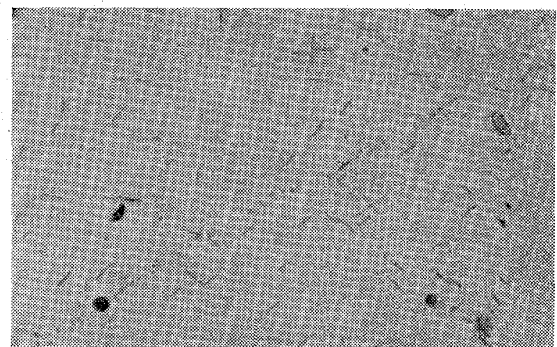
皆無である。まずこれらの点を明らかにするため Table 1 のような Ni-Cr 小鋼塊 (500 g) をタンマン炉で溶解後そのまま通電徐冷し (5°C/min) 所定の温度に達した後これを水冷することにより、また Table 2 のような Ni-Cr 鋼の鍛造材から切出した 15mm f × 15mm L の試片を、タンマン管に充填したアルミナ粉 (約 0.3% 木炭粉混合) 中に挿入密閉して 1450~1500°C に SiC 炉で加熱後種々の温度まで冷却し、その温度に 30min 保持後水冷することの二方法により析出温度および析出物の形態と組成を調べた。検鏡試料中の硫化物の判定には硝酸銀試薬⁷⁾ およびクロム酸試薬を用いた。

1400°C 以上から水冷した試料中には Photo. 1~4 に示すように結晶粒界と粒内に分布する硫化物が観察された。粒界にまったく硫化物の存在しない清浄なものもあるが、粒界に存在する硫化物は溶融の形跡を示す二面角の小さな⁸⁾ 青色の硫化物 (Mn の少ない Fe-Mn-S Photo. 1(a)) であつた。一方結晶粒内には、Photo. 1 (b) に見られるような球状の黒色硫化物 (Mn の多い Fe-Mn-S)、Photo. 1(c) のような褐黒色相 (Mn の多い Fe-Mn-S) と帯茶紫色相 (Mn の少ない Fe-Mn-S) からなる二相硫化物、あるいは Photo. 1(d) の左側に存在する淡青色硫化物 (Mn の少ない Fe-Mn-S)、右下に見られるような二相硫化物 (Photo. 1(c) と同種のもの) の環状集団が黄色を帯びた地 (溶融していたものと想像される) を取り囲んだものが観察された。これらの硫化物はつぎに述べる固体鋼から析出する硫化物と区

別するために非固溶型硫化物と呼ぶことにする。この非固溶型硫化物のみが鋼に存在する状態は、高温から約 1200°C までの冷却の間維持されるが、その冷却過程において鋼地から Mn, Cr, V などが非固溶型硫化物に移動して組成の変化を生ずること¹⁰⁾を除き、非固溶型硫化物の新たな増加は認められないようである。

しかし高温から 1200°C 以下まで徐冷された鋼中には、Photo. 2 に示すような板状硫化物がオーステナイト結晶粒の {100}_r⁶⁾面に widmanstätten 状に多数析出し、粒界にはそれとともに微小な硫化物の析出が観察された。この板状硫化物の析出は供試鋼の鋼種に関せずほぼ一定の 1200°C から

急激に始まり、析出温度付近の臨界冷却速度は約 60°C/min であつた¹¹⁾。



×320 (3/5)

Photo. 2. Plate-like sulfide inclusions precipitated on plane {100} of austenite: slowly cooled from 1405°C to 1000°C.

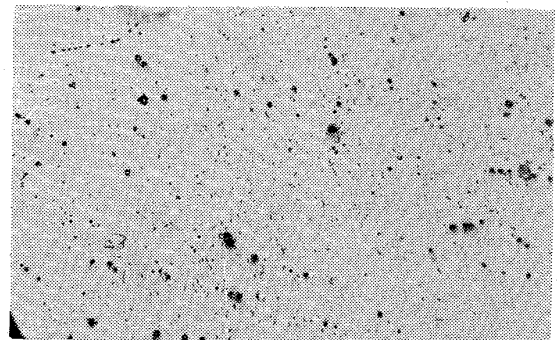


Photo. 3. Very small plate-like sulfide inclusions and very fine particles of sulfide inclusion: rapidly cooled from 1405°C to 900°C.

×450 (3/5)

しかし高温からこの臨界冷却速度以上で 950~900°C まで急冷し、その温度に 10~250min 保持後水冷した試料中には、Photo. 3 に見られるような短小で無数の板状硫化物と微粒子状硫化物が観察された。これは過冷による板状硫化物の核発生数の増大により、短小な板状硫化物あるいは未発達な微粒子状硫化物として留まるためと思われる。さらに高温から 800°C まで急冷し、その温度に 4 hr 保持した試料中には、すでに高温で存在していた非固溶型硫化物のみが観察され、固溶型硫化物は認められなかった。800°C 以下の温度では鋼に固溶している S の析出が低温による拡散速度の減少のため困難になるものと考えられる。

他方高温から臨界速度以下で 900°C まで徐冷し、その後水冷した鋼中には、短小な板状硫化物が存在せずすべて通常の大きさの板状硫化物のみが観察され、また高温から 900°C まで徐冷後その温度に 8 hr 保持した試料中の板状硫化物にも凝集、生長現象が認められず、この板状が非常に安定した析出形態であることを示すとともに、この硫化物の析出が 1200~1000°C の範囲では比較的短時間に完了するものであることが知られる。

以上の諸結果を要約すると、溶鋼もしくは凝固温度近くまで高温加熱された鋼を徐冷すると、結晶粒界には Mn の少ない硫化物、結晶粒内にはその他に Mn の多い硫化物ならびにそれらの二相硫化物が溶融状態または固体状態で偏析、分泌され、温度の降下とともにそれらは Mn, Cr, V などの硫化物形成元素を鋼地から吸収して富化するが、これらの非固溶型硫化物の新たな増加は生じない。しかし 1200°C 付近を 60°C/min 以下の速度で冷却すると、板状の固溶型硫化物がオーステナイトの {100}r 面に widmanstätten 状に析出し、同時に結晶粒界には微小な硫化物の析出を生ずる。この固溶型硫化物の析出は 1200~1000°C の間で完了し、それ以下の温度では形態的にも数量的にも変化がない。高温度から 800°C あるいはそれ以下の温度に急冷された鋼では、固溶型硫化物の析出は抑圧され、高温度で偏析、分泌された非固溶型硫化物が粒界、粒内に存在するのみであつて、高温度から徐冷された鋼に比較して粒界、粒内とも清浄である。

2.2 高温衝撃試験

鋼の高温靱性におよぼす S の影響に関する研究中で、NIEDENTHAL¹²⁾は広範総合的な研究を行なつてゐるが、彼は各試験温度より約 100°C 高い温度に直接試験材を加熱して衝撃試験を行なつており、また近年 JOSEFFSSON¹³⁾は 950°C の衝撃試験において 1300°C 近くまでの加熱の影響を報告している。しかし本節および次節に述べる

ように、1400°C 付近に加熱された鋼材あるいは凝固後の鑄鋼塊がその後の熱処理によつて硫化物の析出形態が全く異なつた挙動を示すことが明らかになつたので、従来の実験のように試験材を常温から直接試験温度に加熱して試験を行なう方法は、鋼塊、鑄鋼品、溶接材の冷却途中に起こる高温脆性、あるいは燃焼鋼、過熱鋼の高温鍛造性の試験法として妥当ではない。そのため試験材を一度 1400°C の高温まで加熱後、各試験温度まで徐冷した場合についての高温衝撃試験を行なつた。その詳細は別報告に譲り¹⁴⁾、ここでは簡単にその概要を述べることにする。

試験材は高低 2 種類の S (0.057% と 0.005%) を含有する Ni-Mo-V 鋼 (Table 6 を参照) の 1.5 t 鋼塊から 210mm 角に鍛造し、鍛伸方向と並行に 10×10×55mm の無溝衝撃試験片を採取した。高温加熱には SiC 炉を用い、試験材の酸化防止のため密閉タンマン管に充填したアルミナ粉 (0.3% 木炭粉混合) 中に試料を挿入した。しかし熱処理前後における試験材中央部の炭素分析結果では約 7% の減少が認められ、したがつてマンガンも多少酸化を免れなかつたと思われる。試験方法はまず試料を 1405°C × 30min 加熱後試験温度まで徐冷し、さらにその温度に 30min 均熱後炉からタンマン管を取

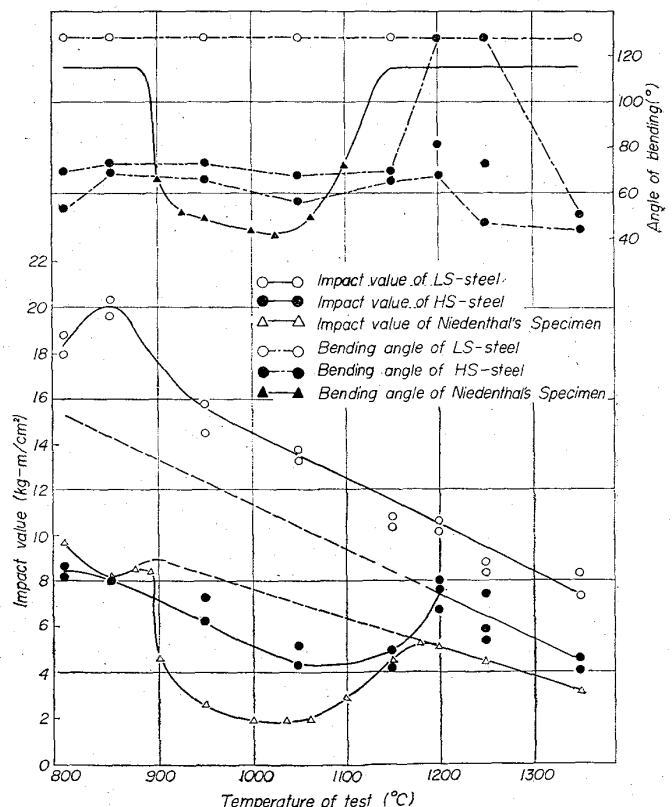


Fig. 1. Impact value and bending angle versus testing temperature for high and low sulfur steels.

出し直ちにハンマーで破壊後、試験片を 30 kg-m シャルピー衝撃試験機(持上げ角 120°)で破断した。炉から試験片を取出して破断するまで約 10sec で、その間の温度降下は 1200°C の例で 20°C 以内であった。

Fig. 1 に実験結果を示す。曲り角度 128° 以下のものは破断したことを示す。低イオウ鋼(LS鋼)は 1350~800°C の試験温度全域にわたって破断せず、その吸収エネルギー曲線は 1350°C から温度が降下するにつれて直線的に上昇し、850°C でわずかに上昇率が増えた後 Ar₃ 変態のため降下している。この 950~850°C 間の吸収エネルギーの不連続は S 0.005% の低イオウ鋼といえども微弱な赤熱脆性を示したものと思われるが、この曲線は大体においてオーステナイトの塑性変形抗力を表現していると考えて差支えない。一方高イオウ鋼(HS鋼)は 1350°C において粒界破断し、その吸収エネルギーは LS鋼の 70% 程度であり高温脆性を示していた。試験温度が 1250~1200°C に降下すると一部破断しないものも生じ、吸収エネルギー曲線は直線的に上昇して LS鋼のそれと平行する。しかし 1200°C を過ぎて 1150°C になると吸収エネルギーの急激な低下と激しい粒界破断を呈し極端な脆化を生じた。この脆化は 1050°C を底として温度の降下とともに再び吸収エネルギー曲線は直線的に上昇し、1350~1200°C の吸収エネルギー曲線を低温部に延長した破線とほぼ平行になつている。850~800°C 間の吸収エネルギー曲線の上昇率がわずかに減少しているが、これは Ar₃ 変態によるものである。1150~800°C 間の全試験片は粒界破断し、950°C における HS鋼の吸収エネルギー値を LS鋼と比較すると 42% であり、破線と較べても 54% に過ぎず、極端に脆化していることを示していた。

以上の結果は、S 0.005% の低イオウ鋼ではほとんど脆性を示さないが、S 0.057% の鋼では Mn 0.5% を含有していても 1200°C 以上で高温脆性を有し、また 1200°C 以降で激しい赤熱脆性を呈し、オーステナイト温度以下になつてもそれは回復しないことを示している。この 1200°C 付近の急激な靱性低下は、固溶型硫化物の析出温度と一致し、試験片の検鏡結果も固溶型硫化物の粒界および粒内析出を確認していた。この固溶型硫化物の析出によつて、粒界凝集力の低下と粒内硬化の相対的關係から強度の低い粒界に亀裂を発生し破壊を助長するものと考えられる。高イオウ鋼について得られた吸収エネルギー曲線の傾向は NIEDENTHAL¹²⁾ の溶解番号 17鋼(C 0.03%, Si tr, Mn 0.10%, P<0.01%, S 0.022%, O 0.092%) の実験結果(Fig. 1)とよく似ている。NIEDENTHAL の実験における 1200°C の急激

な脆性変化が固溶型硫化物の析出と関係することについては、別報¹⁴⁾で検討する予定である。

3. 加熱における硫化物の挙動

前節の高温から鋼塊、鋼材を冷却する際の硫化物の挙動に引続き、本節では非固溶型硫化物と固溶型硫化物の存在する鋼材が熱処理をうけた時のそれらの硫化物の挙動について研究を行なつた結果を述べる。

3.1 室温からの加熱

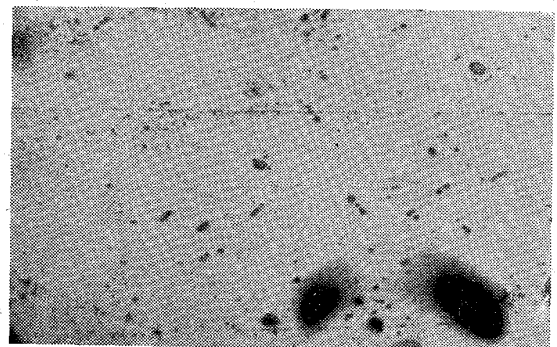
高温から徐冷することによつて、非固溶型硫化物と固溶型硫化物の共存する鋼(以下徐冷鋼と呼ぶ)を室温から 1400°C までの各温度に急速加熱後 1min から 10hr の保持後水冷して検鏡した。供試材は Table 3 のような C鋼, Ni-Cr 鋼の鍛造材から切出した 25mm φ × 25 mm L の試料で、これをアルゴン雰囲気中の SiC 炉で 1430°C × 20min の加熱後、1000°C まで炉冷し、その温度に 30min 保持して固溶型硫化物を十分に析出させた後水冷もしくは室温まで冷却した。これらの試料をさらに塩浴炉, SiC 炉(アルゴン雰囲気)で 650~1400°C の各温度に急速加熱保持後水冷し検鏡した。

試料成分による挙動の相異は認められぬ程度のものであつたので、以下その区別なしに記述する。

加熱温度が 650°C の場合には板状硫化物の形態、組成は加熱前と変る所がなかつた。800°C × 1min 加熱の場合には板状硫化物の一部に連点化したものが観察さ

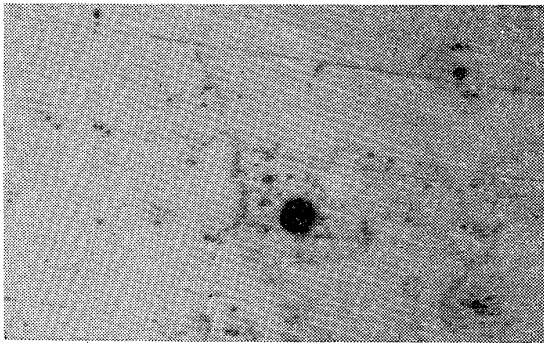
Table 3. Chemical composition of specimens.

Specimen	%C	%Si	%Mn	%P	%S	%Ni	%Cr
Ni-Cr steel	0.23	1.05	0.18	0.021	0.042	1.32	0.76
C steel	0.08	0.21	0.20	0.011	0.055	—	—
"	0.16	0.15	0.16	0.012	0.033	—	—



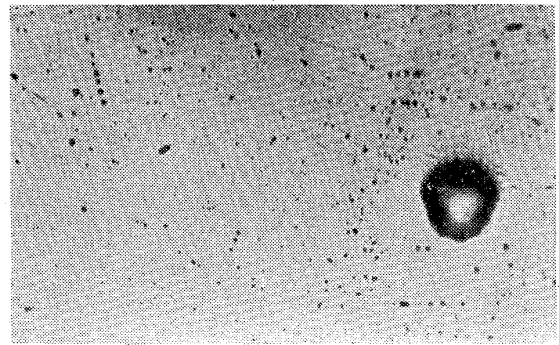
×910 (3/5)

Photo. 4. Decomposed plate-like inclusions in the steel reheated to 800°C.



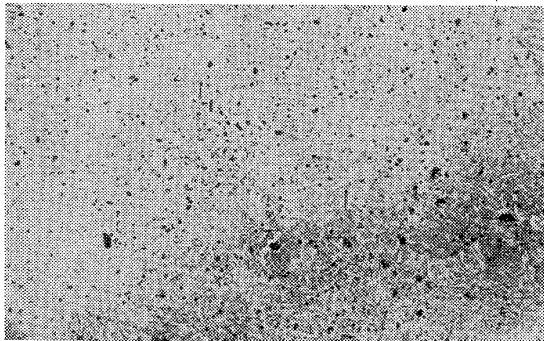
×910 (3/5)

Photo. 5. Microsegregation of sulfur around sulfide inclusions in the steel reheated to 800°C. Etched with picral.



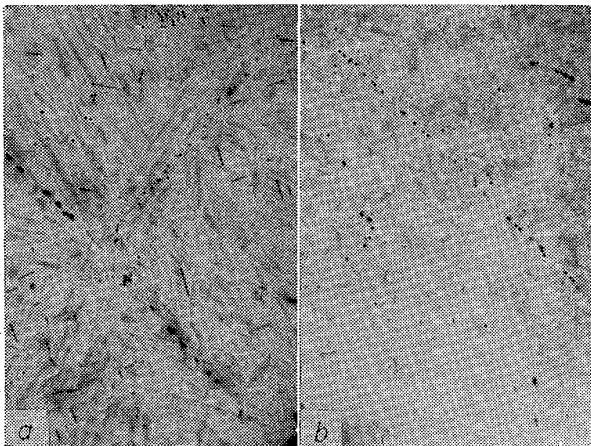
×890 (3/5)

Photo. 8. Fine particles and small particles, of sulfide inclusion in the steel reheated to 1000°C.



×480 (3/5)

Photo. 6. Fine particles of sulfide inclusion in the steel reheated to 900°C.



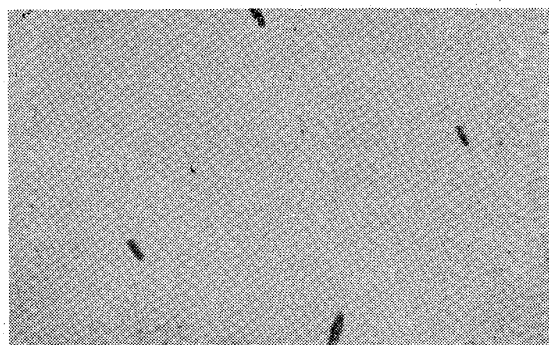
(a) Before reheating (b) After reheating

Photo. 7. Growth of sulfide inclusions at grain boundary in the steel reheated to 900°C. ×480 (1/2)

れ、1hr 保持の試料では Photo.4 に示すように連点化が試料全体の板状硫化物におよんでいた。また Photo.5 に見られるように、写真中央の黒色大粒状硫化物 (Mn の多い Fe-Mn-S)、右側上下にある青紫色粒状硫化物 (Mn の少ない Fe-Mn-S) のおのおのの周囲にはピクルール腐食によって、鋼地との間に差を生じた S のミク

ロ偏析帯を示している。さらに加熱温度を上昇して 900°C ×3hr に達すると、鋼中に原形を留めている板状硫化物は僅少となり、連点化がさらに進行して Photo.6 に見られるような微粒子状硫化物に変形していた。また結晶粒界に存在する微粒子状硫化物 (Photo.7 (b)) も加熱前 (Photo.7 (a)) に比して肥大化しているのが観察された。(Photo.7 (a)には非固溶型の粒状硫化物が粒界に見られる) わずか残存している板状硫化物のクロム酸試薬による判定では、加熱前に比較して Mn 富化の傾向にあることが認められた。このように板状硫化物を含む鋼を室温からオーステナイト域に加熱すると、板状硫化物の形態が板状から微粒子状に変化するという興味ある現象が観察され、その分解とともに近傍の硫化物あるいは結晶粒界に S の移動が行われることを推定させる現象が認められた。

徐冷鋼をさらに 1000°C ×2hr 加熱すると、鋼中の板状硫化物はまったく姿を消し、その分解によって生じた微粒子状硫化物と凝集化の進行した小粒子状硫化物が観察された (Photo.8)。1100°C 加熱鋼では微粒子状硫化物が激減し、小粒子から中粒子程度の硫化物が結晶粒内に存在して清浄度が向上していた。1200, 1300°C と徐冷鋼の加熱温度が高まるにつれ、小粒子状硫化物が消滅し、中粒子状硫化物の数も減少気味で次第に清浄となっていた。1405°C ×1hr 加熱の鋼中には、1300°C 加熱でなお存在していた中粒子状硫化物は姿を消し、非固溶型硫化物のみが残存していた。(Photo.1~4 参照)この非固溶型硫化物は2節ですでに述べたように粒界、粒内いづれのものも Mn の少ない硫化物が多く、Photo.2 に示したような Mn の多い黒色球状硫化物の周縁部に Mn の低い青紫色硫化物を伴う場合すらあつて、高温では比較的 Mn の少ない硫化物の安定なことを示していた。



×1680 (3/5)

Photo. 9. Plate-like sulfide inclusions in the steel reheated to 1350°C.

3.2 析出直後の再加熱

前項で述べたように高温から徐冷して固溶型硫化物の析出した鋼を室温から再加熱すると、オーステナイト化温度の 800°C から板状硫化物の急速な分解を生ずるが、前節 2 で述べたように高温から 900°C まで徐冷した鋼中の板状硫化物はその温度に 8 hr 保持しても安定であることが観察された。さらにこれを高温に加熱した時の挙動を検討する実験を行なった。

試料、実験装置は前と同様であるが、熱処理法は 1405°C に 20min 加熱保持後 1000°C まで炉冷、1000°C に 30min 保持して十分に板状硫化物を析出させ、引き続き 1100~1400°C の各温度に加熱 30min 保持後水冷した。

その結果加熱温度が高くなるにつれて板状硫化物の数が次第に減少していくが、板状の形には影響のないことが観察された。しかし 1350°C 加熱になると板状硫化物は激減し、板状硫化物の両端が丸味を帯びて溶解しているのが観察された。(Photo. 9) 1400°C に達すると板状硫化物はまったく認められなかつた。

以上のように一度高温から 1000°C まで徐冷した鋼を引き続き高温に再加熱すると、加熱温度の上昇とともに板状硫化物の数は漸減するが、その板状の形を 1350°C で

も保持し安定なことを示している。一方 1400°C に達して板状硫化物は完全に鋼に溶解しているから、固溶型硫化物の固溶温度が約 1400°C であるものと考えられる。

4. 炭素とマンガンの影響

S の鉄に対する固溶度はマンガン量の増加によつて相当減少することが報告¹⁵⁾されているが、炭素の影響については実験されていない。しかし実際の鋼にはマンガンが相当含まれているにもかかわらず固溶型硫化物の存在が観察されているから、マンガン、炭素が固溶型硫化物の析出温度、固溶温度におよぼす影響を研究した。

供試材として Table 4 に示すような 3 種類の C 鋼 (C 0.7, 0.3, 0.2%) に Mn を 0.1~1.4%, S を 0.02~0.5% と変化させた 5kg 鋼塊を高周波炉で溶製し、12mm 丸棒に鍛伸後 15mm 長さに切出して試料とした。析出温度を求める方法として試料を SiC 炉で 1430°C × 30min 加熱後種々の温度まで徐冷 (固溶型硫化物の析出臨界冷却速度内) し、その温度に 1 hr 保持後水冷して板状硫化物の有無を検鏡した。また固溶温度の決定法は 3.2 項の方法を応用して、まづ試料を 1430°C × 30min 加熱後 1000°C まで徐冷し、1000°C × 30min の保持によつて十分板状硫化物を析出後引き続き種々の温度に昇温し、その温度に 1 hr 保持後水冷して板状硫化物の有無を検鏡した。

実験の結果、1.4% の Mn を含む H4, M4 鋼は板状硫化物の存在を認めにくい程の少数しか観察されず、析出温度、固溶温度を求めることができなかつた。しかし他の 0.4% 以下の Mn を含む鋼では板状硫化物が常に観察され、それらの析出温度は C, Mn 量に関係なく 1180~1200°C の間にあつてほぼ一定とみなされた。この結果は今まで実験に供した C 鋼, Ni-Cr 鋼 (2 節参照) の結果とも一致し、固溶型硫化物の析出温度は鋼の種類、C 量に関せず一定の 1200°C 付近のようである。しかし固溶温度は Table 4 に見られるように区々であつて

Table 4. Chemical composition of specimens and temperatures of their precipitation and solution.

Specimen	%C	%Si	%Mn	%P	%S	Temperature of precipitation °C	Temperature of solution °C
H 1	0.77	0.39	0.09	0.005	0.022	1190	1290
H 2	0.73	0.38	0.28	0.005	0.037	1180	1320
H 3	0.78	0.41	0.41	0.005	0.085	1180	1330
H 4	0.89	0.39	1.36	0.005	0.446		
M 1	0.29	0.37	0.09	0.005	0.020	1200	1285
M 2	0.36	0.38	0.32	0.005	0.048	1180	1370
M 3	0.31	0.42	0.35	0.005	0.098	1190	1370
M 4	0.49	0.39	1.36	0.005	0.466		
L 2	0.14	0.33	0.29	0.009	0.030	1200	1370
L 3	0.20	0.32	0.25	0.009	0.071	1180	1400

Mn 0.09%の H1, M1 鋼の場合にはC量に関係なく最低の 1290°C 付近であり、一方 Mn 0.25~0.41%, S 0.030~0.098%の範囲内ではC量の影響が認められ、高炭素鋼で 1320°C, 低炭素鋼で 1400°C と高炭素鋼よりも低炭素鋼の方が固溶温度が高くなっていた。

以上のことは、低マンガン鋼や高炭素鋼を通常の鍛造加熱温度(1300~1350°C)に加熱後徐冷すれば固溶型硫化物の析出することを意味している。BRAMMERの報告⁵⁾にある En 42 あるいは En 111 鋼の燃焼鋼中に観察された矩形状析出物 (α -MnS) はその良い例であり、固溶型硫化物としての板状硫化物に相当するものである。

Mn 1.4% を含む鋼には既述のように固溶型硫化物の析出が観察されなかつたので、さらにそれより Mn の少ない鋼塊を溶製後徐冷して調べた。また Mn が極端に少ない場合の固溶型硫化物の挙動を知るためにも上記と同様に 500 g の小鋼塊をタンマン炉で溶製し、5°C/min の冷却速度で徐冷後検鏡した。鋼塊の組成を Table 5 に示す。

その結果、Mn 0.90% を含む L4 鋼には板状硫化物が観察されず、非固溶型硫化物のみが認められた。しかし 25 kg の SC49 鋼試験材では約 0.7%Mn で板状硫化物の存在が報告¹⁶⁾されているから、0.7% 付近が固溶型硫化物析出の限界であろう。一方 Mn の極端に少ない L5, L6 鋼では結晶粒界に沿った非固溶型硫化物のみが観察され、板状硫化物は認められなかつた。これはおそらく冷却とともに地鉄から排出される S は FeS となり、その温度では液体¹⁷⁾であるため板状硫化物とならずに結晶粒界に移動するのであろう。

Table 5. Chemical analysis of 500g-ingots.

Ingot	%C	%Si	%Mn	%P	%S
L 4	0.10	0.25	0.90	0.011	0.038
L 5	0.11	0.34	0.03	0.009	0.062
L 6	0.06	0.36	tr	0.007	0.056

Table 6. Chemical composition of specimens.

Specimen	%C	%Si	%Mn	%P	%S
HS	0.28	0.30	0.56	0.016	0.057
LS	0.28	0.29	0.50	0.016	0.005

Specimen	%Cu	%Ni	%Cr	%Mo	%V
HS	0.15	2.96	0.07	0.49	0.09
LS	0.15	2.90	0.07	0.48	0.10

5. 板状硫化物の不可逆性¹⁸⁾

すでに述べたように鋼を高温から冷却すると板状硫化物は1200~1000°Cの間で析出し、しかもそれ以下の温度で長時間保持を行なっても生長、凝集を生ぜず形態的に安定であるばかりでなく温度を高めて 1350°C にいたつても板状を保っている程である。しかるに室温から再加熱された鋼中の板状硫化物はオーステナイト域に達すると急速に微粒子状硫化物に分解する。このような冷却と加熱における板状硫化物の不可逆現象を解明するため、各種熱処理を行なった鋼から板状硫化物を電解分離して、形態観察、電子線回折を行ない、また X線マイクロアナライザーによる同定を試みた。

供試鋼として Table 6 に示すような高低2種類の S を含む Ni-Mo-V 鋼を用意し、同一熱処理によつて高イオウ鋼 (HS) は大量の板状硫化物を析出し、他方低イオウ鋼 (LS) はほとんど板状硫化物の析出しないものであつて、この両者の電解残査を比較検鏡して板状硫化物を識別した。この供試鋼は 6 t 塩基性電弧炉で溶製し 1.5 t 鋼塊に铸造後 210×210mm 角に鍛造、表層皮むき後延伸方向に沿つて表面から 14×14×65mm 試片を切出して熱処理材とした。熱処理はアルゴン雰囲気での SiC 炉と鉛浴炉を用い、熱処理後炭化物の析出を防ぐためオーステナイト域の温度から水冷した試材を 10×10×60 mm に機削して電解用試料とした。

電解分離法は金子¹⁹⁾らの方法に準じ、(15%クエン酸ナトリウム+1%ブロムカリ) 電解液、15×70mm 銅板電極、44φ×150mm 多孔質アルミナ電解隔膜、電流密度 10mA/cm²、電流 200~300mA、電解時間 80~100 hr、電解量約 20 g、水酸化ナトリウム溶液の滴下による陽極室の中性保持、(電解液+6%クエン酸)緩衝溶液 (PH 4.4) の循環による陰極室の酸性保持の条件下で電解を行なったが、長時間の電解では陽極室の中性保持が困難であり、また結晶粒界の優先腐食による鉄粒子の落下が著しかった。

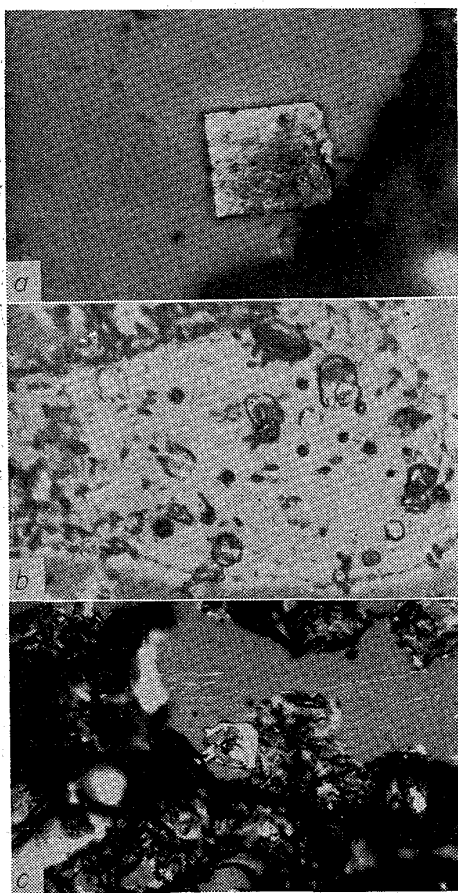
電解液から残査を分離して検鏡するには、残査相互の付着を防止せねばならぬので、比重分離管を利用して残査に付着している電解液を蒸留水で希釈する方法を用いた。すなわち 40φ×1500mm ガラス製比重分離管に約 90% 容量の蒸留水を注ぎ、残部に電解液を満して 2 hr 静置後上澄液を抜取り、残液をビーカーに移して 4 hr 沈静後上澄液を捨て、その残液を前と同じ要領で比重分離管にかける。この操作を 6 回繰返すと無色澄明な水中に沈殿した残査が得られる。

5.1 形態観察



×1560 (3/5)

Photo. 10. Shadow picture of isolated plate-like sulfide inclusions.



×1100 (1/2)

- (a) Original shape
- (b) Reheated to 1370°C without cooling below 1000°C
- (c) Reheated to 870°C after cooling to the room temperature from 1405°C

Photo. 11. Isolated plate-like sulfide inclusions.

検鏡には電解残渣をピペットで吸上げ、スライドガラス上に滴下後静かに乾燥し金属顕微鏡で形態観察を行なった。

板状硫化物の真の形態を知るためと、電解残渣中から板状硫化物を識別するために、1405°C × 30min → 炉冷 → 1000°C × 2hr → 水冷の熱処理を HS 鋼, LS 鋼に行

なつて十分に板状硫化物を析出させた電解残渣を比較検鏡した。HS 鋼の残渣中にはシルエット写真 (Photo. 10) に示すような大小の矩形板が多数観察され、そのおのおのは反射度の高い黄色 (Photo. 11(a))あるいは淡灰白色を呈して他の電解残渣と容易に区別された。一方 LS 鋼の電解残渣中にはこのような矩形板の存在が認められず、また通常鋼試料の研磨面上で観察される板状硫化物の長さが 5~30 μ, 見かけの巾 1 μ 程度であるから両者は大きさの点で一致し電解残渣中の矩形板が板状硫化物であると断定された。

このほか、板状硫化物の析出温度直下の 1180°C に保持した鋼から電解抽出された板状硫化物は、数が減少して比較的大型のもののみが観察された。また先の熱処理後引き続き 900°C × 6 hr の長時間保持した鋼から抽出した板状硫化物には生長、凝集の傾向が認められず、2 節で述べた鋼試料研磨面上の観察結果と一致していた。高温から徐冷して 1000°C に保持する間に板状硫化物を十分に析出させた鋼を冷却することなく直ちに高温に加熱すると、冷却時の析出硫化物の析出温度 (1200°C) を越えてもその板状を保持し、板状硫化物の固溶温度 (1400°C) に近い 1350°C にいたつて数が激減し形状が崩れかかっていることを 3 節で述べた。この状態の鋼 (熱処理: 1405°C × 30min → 炉冷 → 1000°C × 30min → 1370°C × 1hr → 水冷) から抽出された板状硫化物は Photo. 11(b) に見られるように、矩形の周縁が薄くなつて角隅が丸味を帯び、その反射光色も黄色のみで Photo. 11(a) にくらべると総体的に薄片化しているのが認められた。

しかし板状硫化物を含む鋼を室温まで冷却後再加熱をするときはオーステナイト域に達すると同時に鋼中の板状硫化物は連点状を経て無秩序配列の微粒子状硫化物に変形することを 3 節で述べた。この初期の段階にある鋼 (熱処理: 1405°C × 30min → 炉冷 → 1000°C × 30min → 水冷, 870°C × 1hr → 水冷) から電解分離された板状硫化物を Photo. 11(c) に示しているが、Photo. 11(b) の場合と異なつて矩形板状の中央部に空隙を生じ、一方周縁部は淡青色不透明な厚みのある紐状に凝集しているのが観察された。研磨面上で観察された連点状の板状硫化物は、この紐状部分を側面から検鏡した場合に相当するものと推定してよからう。さらに再加熱温度を高めて 900°C × 30min 処理の鋼から分離された板状硫化物は、紐状化が進行して元の矩形板状の姿が全く失われ、不透明淡青色の 1~2 μ 巾の湾曲した紐に変形していた。この状態のものを形摩面上で検鏡すれば、無秩序に配列した小粒子状硫化物として観察されるであろう。

以上のように電解分離された板状硫化物の形態観察の結果、板状硫化物を含む鋼の再加熱後の挙動が出発温度の相違によつて全く異なる経過をたどることが明らかになった。

5.2 電子線回折とX線マイクロアナライザーによる同定

板状硫化物は鋼の冷却中にオーステナイト結晶の{100}面にwidmanstätten状に析出し、オーステナイト結晶格子と板状硫化物は整合を保つていると考えられる。しかし再加熱が板状硫化物の形態に大きな影響を与えているので、整合関係を明らかにするために板状硫化物の結晶構造を電子線回折法によつて調べた。供試料は、HS鋼を高温から1000°Cまで炉冷して板状硫化物を析出させた鋼から電解分離された残渣をピペットで吸い上げ、15μ孔径の銅メッシュ上のコロジオン膜上に滴下して乾燥後、光学顕微鏡で透過光の下に厚みの薄い板状硫化物を選定した。電子顕微鏡は50kV透過型で、制限視野回折法によつて同定を行なつた。標準試料には金を用いた。

測定結果をTable 7に示した。

回折像はPhoto. 12に見られるように単結晶構造を示す格子縞が観察され、α-MnSの(111), (220)面に相当する格子面間隔3.015, 1.850Åを強く示し、そのほかの面間隔もα-MnSと合致するから、板状硫化物はα-MnS単結晶構造を有するものと断定される。

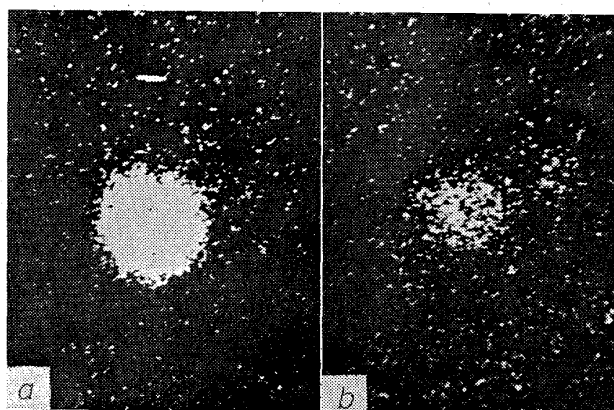
しかし鋼試料の研磨面上における板状硫化物の化学試験判定によれば、板状硫化物はMnSのほかにFeSを含む結果¹⁾が得られている。この点を解明するために、電解分離した板状硫化物についてX線マイクロアナライザーによる分析を行ない、鉄含有量の有無と組成の同定

Table 7. Lattice spacing measured from the electron diffraction pattern of isolated plate-like inclusion.

Observed value		(From A.S.T.M. data)		
Specimen		α-MnS		
d (Å)	Intensity	d (Å)	I/I ₀	hkl
3.04	VS	3.015	13	111
2.67	S	2.612	100	200
1.89	VS	1.847	48	220
1.73	M			
1.58	W	1.575	6	311
		1.509	19	222
1.33	M	1.306	8	400
1.28	M			
1.23	W			
1.19	VW	1.168	19	420



Photo. 12. Electron diffraction pattern of plate-like sulfide inclusions.



(a) Mn K_α (b) Fe K_α

Photo. 13. Scanning images of plate-like sulfide inclusion. ×780 (3/5)

を試みた。

試料は電子線回折を行なつたものと同じ電解残渣をピペットで純アルミニウム台上に滴下乾燥したものである。X線マイクロアナライザーは明石製作所製TRON-ALYSERを使用した。測定条件は次のようにした。加速電圧; 20kV, プループ電流; 0.11μA, 分光結晶; LiF(真空中), 検出器; シンチレーション計数管, 標準試料; 純鉄と純マンガン。

板状硫化物のMnK_α, FeK_αの走査像をPhoto. 13に示す。Mnが硫化物の全面に分布するのに対し、Feは硫化物の周縁部において減少していることが観察された。しかしこの結果MnS単結晶である板状硫化物中にFeの存在することが確認された。

板状硫化物の中央部でMn, Feについて点分析を行なつた結果、それぞれの第一近似値としてMn 34.5 wt%, Fe 10.2 wt%と計算された。板状硫化物はFeを固溶したMnS単結晶であるから、X線の吸収、励起の影響を無視してFeS-MnS二元系における板状硫化

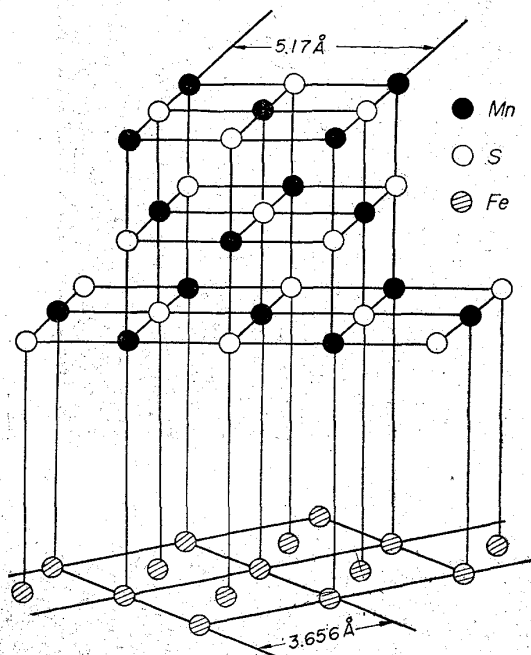


Fig. 2. Relation between the crystal structures of plate-like sulfide inclusion and austenite.

物の組成を計算すると、FeS 21.0 wt%, MnS 79.0 wt% となり、板状硫化物は室温でほぼ飽和に近い FeS を固溶した MnS であると考えられる。

5.3 不可逆性の原因

電子線回折およびX線マイクロアナライザー分析の結果、板状硫化物の格子常数は α -MnS ($a=5.224\text{Å}$, 室温, NaCl 型立方晶)²⁰⁾と、また鋼のそれも γ 鉄 ($a=3.656\text{Å}$, 950°C, 面心立方晶)²⁰⁾とそれぞれ大差ないと仮定すれば、オーステナイトの{100}面上に α -MnS の格子常数に近い 5.17Å の一辺を持つ NaCl 型立方格子の底面が Fig. 2 のように形成され、鋼と板状硫化物はこの整合関係を保つて析出するものと考えられる。また Mn (1.30Å) よりも小さい原子半径を持つ Fe (1.27Å)²⁰⁾が MnS に固溶すれば、Vegard の法則から MnS 固溶体の格子常数は減少することが想像され、さらに小さな格子ひずみをオーステナイトに与えることで単結晶の板状硫化物が生長可能となろう。

この整合関係は母格子(オーステナイト)か析出物(MnS固溶体)のいずれかの変態によつて結晶構造が変化すれば失われる。MnS の同素変態²⁰⁾は $\alpha \rightleftharpoons \beta$ (727°C), $\beta \rightleftharpoons \gamma$ (1100°C), $\gamma \rightleftharpoons \delta$ (1138°C) が考えられるが、高温から徐冷して板状硫化物の析出した鋼を 900°C に長時間保持しても板状硫化物の安定性に変わりなく、またさらに引続き昇温して 1350°C になつても板状を保つていることから MnS の同素変態の影響は少ない

ものと思われる。したがつてオーステナイトの変態 (Ar_3 , Ar' , Ar'') によつて母格子の結晶構造を変化することが整合関係を失ない、その状態の鋼を再加熱すれば、比較的低温の間は S の拡散、移動が困難なためすでに整合を失つた板状硫化物の形状に変化を生じないが、新しいオーステナイトが発生するような温度になると S 原子の移動が容易となり、板状硫化物は表面積最小の球状に再凝集することになる。一方高温からの徐冷で析出した板状硫化物を含む鋼を Ar_3 以下に冷却することなく引続き高温加熱した場合は、母格子のオーステナイト結晶と板状硫化物との整合関係が保持されているため、板状硫化物の固溶温度近くまでその板状が最安定となる。

以上の考えを確かめるため C 鋼 (C 0.20%, Si 0.32%, Mn 0.25%, P 0.009%, S 0.071%) を 1430°C \times 20 min の高温加熱後 1000°C まで炉冷、その温度に 20 min 保持して十分に板状硫化物を析出させた後、一方の試料は 610°C まで炉冷して 30 min 保持し $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態を起こさせたものと、他方は 850°C まで炉冷して 30 min 保持し γ 状態を維持させたものをそれぞれ引続き 1000°C \times 30 min に加熱保持後水冷して、板状硫化物の分解程度を検鏡した。結果²¹⁾は予想通り $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態した試料には全く板状硫化物が存在せず微粒子状硫化物のみが観察され、他方 γ 状態を維持した試料中には完全な形状をした板状硫化物のみが観察された。

また上述の考え方が正しければ、1430°C に加熱して十分 S を固溶させた試料を水冷して板状硫化物の析出を常温まで阻止したものを、急速加熱して γ 域に持来すれば、析出は過飽和オーステナイトから行なわれるから、この場合板状硫化物を析出するはずである。850°C \times 8hr 加熱を行なつた試料中には Photo. 14 に見られる

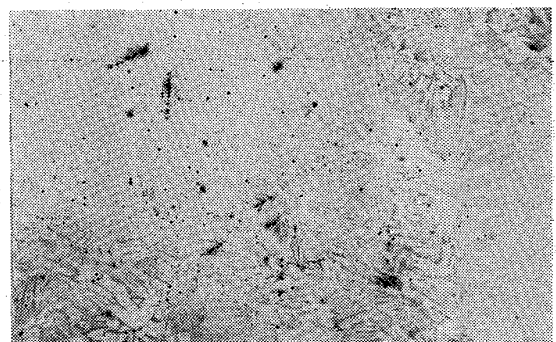


Photo. 14. Uncompleted plate-like sulfide inclusions and very fine particles of sulfide inclusions in the steel reheated to 850°C after water quenching from 1430°C. $\times 450$ (3/5)

ように、連点状の不完全な板状硫化物と微粒子状硫化物が粒内全面に観察された。さらに $1000^{\circ}\text{C} \times 1\text{hr}$ 加熱の試料では 850°C 加熱に比して板状硫化物の不完全さが少なくなっているがまだ連点状を示しており、また微粒子状硫化物も観察された。

以上のような widmanstätten 状の析出物が母体格子の結晶変態のために整合を失って形状を変化する例は、ほかの金属析出物においてまだ知られていないようである。また鋼塊、鋳鋼品の赤熱の取扱いにおいて、 $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態が結晶粒の微細化、水素放出の現象とともに、板状硫化物を球状化させることは興味深いことである。

6. 結 言

高温度から冷却した鋼中の硫化物は、鋼の凝固時に結晶粒内および粒界に偏析、分泌された非固溶型硫化物と、さらに温度の降下とともに鋼の S 固溶度の変化によつてオーステナイト粒内ならびに粒界に固体析出した固溶型硫化物の 2 種類が存在する。本報告は主として固溶型硫化物の挙動を熱処理を通じて顕微鏡、電解分離、電子線回折、X線マイクロアナライザーなどによつて追跡し、鋼の凝固温度以下における鋼中 S の挙動に統一的説明を与えたものである。

まづ鋼を高温度から冷却すると、Mn の少ない硫化物、Mn の多い硫化物が溶融もしくは固体状態で偏析、分泌され、温度の降下とともにそれらは Mn, Cr, V などを鋼地から吸収して富化するが、これら非固溶型硫化物の新たな増加は生じない。 1200°C 付近を $60^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 以下の速度で徐冷すると、板状硫化物が widmanstätten 状にオーステナイトの $\{100\}_\gamma$ 面に析出し、さらに粒界にも微小硫化物の析出が生じる。鋼はこれら固溶型硫化物の粒内析出硬化と粒界凝集力の低下によつて著しい脆化を示すようになり、オーステナイト域以下の温度に冷却されてもその脆性の回復しないことが高温衝撃試験によつて明らかにされた。

固溶型硫化物の存在している徐冷鋼を再加熱する場合には、加熱前の熱履歴が再加熱後の板状硫化物の安定性に大きく影響し、板状硫化物の不可逆現象を呈する。すなわち再加熱前にオーステナイト変態を経なかつた鋼中の板状硫化物は、再加熱しても極めて安定であつて固溶型硫化物の固溶温度付近の高温度までその板状を保っている。一方再加熱前に変態を経過した鋼中の板状硫化物は、オーステナイト化温度に再加熱されると急速に凝集化して微粒子状硫化物に変形するとともに、付近の硫化物あるいは粒界に移動沈着するものも現われる。さらに昇温すると微粒子状硫化物 \rightarrow 小粒子状硫化物 \rightarrow 中粒子状

硫化物と凝集化が進行し、 1405°C に達するとこの中粒子状硫化物は姿を消して鋼は清浄となり、非固溶型硫化物が粒界、粒内に残存して Mn の少ない硫化物が優勢となつてくることが観察された。

マンガン、炭素が鋼中の固溶型硫化物の固溶温度におよぼす影響は大きく、Mn 0.1% 程度の低マンガン鋼では炭素含量に関せず 1290°C 付近、また Mn 0.3~0.4% を含有する鋼では C 0.8% 程度の高炭素鋼の場合で約 1320°C の固溶温度を有し、通常の鍛造加熱温度で十分に S が鋼に固溶し、その後の冷却において固溶型硫化物の析出することが明らかとなつた。しかし Mn 0.2~0.4% を含有する中、低炭素鋼では炭素含有量の低下するにつれて固溶温度は高くなり 1400°C に達する。一方固溶型硫化物の析出温度は、マンガン、炭素による影響をうけずほぼ一定の $1180\sim 1200^{\circ}\text{C}$ の間にあつた。無マンガン鋼では粒界に沿つた非固溶型硫化物のみが観察された。これは鉄から溶解度減少によつて排出された S は液体の FeS となつて結晶粒界に移動するのであろう。また Mn 0.9% 以上のマンガン鋼では板状硫化物が観察されず、Mn 0.7% 付近が固溶型硫化物の析出限界であると思われる。

徐冷鋼の再加熱時における板状硫化物の不可逆性を解明するため、鋼中から板状硫化物を電解分離後形態観察をするとともに、電子線回折による結晶解析、X線マイクロアナライザーによる同定を行なつた。その結果板状硫化物は FeS 23 wt% を含有する α -MnS 固溶体の板状単結晶であり、オーステナイトの $\{100\}_\gamma$ 面に整合を保つて析出していることが明らかにされた。この整合関係が鉄の同素変態によつて破れ、イオウ原子の易動性がオーステナイト化温度以上で大となることが、板状硫化物の不可逆現象の原因であることを推論し、 Ar_3 変態の有無による熱処理実験および急冷鋼の急速加熱実験によつてこれを証明した。

終りにのぞみ本研究に対してご指導、ご鞭達を賜つた北海道大学工学部萩原徹教授に厚く謝意を表しますとともに、鋼材のご提供を載いた株式会社日本製鋼所室蘭製作所に御礼申し上げます。なお本研究は一部文部省科学研究費によつて行なわれたものであることを付記します。

文 献

- 1) 金子, 西沢, 玉置: 日本金属学会誌, 25 (1961) 5, p. 328~331
- 2) A. PREECE, K. J. IRVINE: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 157 (1947), p. 336~343
- 3) T. KO, D. HANSON: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 164 (1950), p. 51~62

- 4) J. A. WHEELER, V. KONDIC, T. KO: *J. Iron & Steel Inst. (U.K.)*, 167 (1951), p. 301~308
- 5) I. S. BRAMMAR: *J. Iron & Steel Inst. (U.K.)*, 201 (1963), p. 752~761
- 6) 萩原, 松原: 鉄と鋼, 46 (1960) 10, p. 1357~1360
- 7) J. H. WHITELEY: *J. Iron & Steel Inst. (U.K.)*, 160 (1948), p. 365~366
- 8) J. H. WHITELEY: *J. IRON & Steel Inst. (U.K.)*, 154 (1946), p. 409
- 9) A. S. KEH, L. H. van VLACK; *Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng.*, 206 (1956), p. 950~958
- 10) 松原: エレクトロン・プローブ・マイクロアナライザによる鋼中硫化物の同定とその周囲の Mn, Cr, Mo, Ni, 濃度分布について, 日本學術振興会, 製鋼第19委員会第3分科会(溶解造塊)鋼中非金属介在物協議会, 19 委 7321 介在 96 (1963)
- 11) 萩原, 松原, 井上: 鉄と鋼, 44 (1958), p. 1038~1039
- 12) A. NIEDENTHAL: *Arch. Eisenhüttenw.*, 3 (1929~30), p. 79~97
- 13) A. JOSEFSSON, J. KOENEMAN, G. LOGERBERG: *J. Iron & Steel Inst. (U.K.)*, 191 (1959), p. 240~250
- 14) 松原: 投稿準備中
- 15) E. T. TURKDOGAN, B. IGNATOWICZ: *J. Iron & Steel Inst. (U.K.)*, 180 (1955), p. 349~354
- 16) 石塚: 日本製鋼所室蘭製作所, 研究報告, (1959) 第34~24号
- 17) T. ROSENQVIST, B. L. DUNICZ: *Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet., Eng.*, 194 (1952), p. 604~608
- 18) 松原: 鉄と鋼, 50 (1964) 11, p. 1857
- 19) 金子, 西沢, 玉置: 金属学会誌, 124 (1960), p. 837~841
- 20) M. HANSEN: "Constitution of Binary Alloys" *Metallurgy and Metallurgical Engineering Series*, 2nd-ed, McGraw Hill-Book Co. Inc., (1956), p. 950, p. 126