

(討-17) 熱処理鋼中の安定硫化物

北海道大学, 工学部

工博○松原 嘉市・笠松 紀男

Stable Sulphides in Heat-Treated Steel.

Dr. Kaichi MATSUBARA and Norio KASAMATSU.

1. 緒 言

高温から炉冷した鍛鋼材小試料中に実用鑄造鋼塊に認められたような Mn 含有量の異なる各種の硫化物が観察され, またそれらの周囲の地鉄中に Mn の減少した区域の存在することが X 線マイクロアナライザー (XMA) によつて測定され, 硫化物の Mn 富化, すなわち不安定な組成の硫化物であることを報告した¹⁾²⁾. S. Cox³⁾ も 0.2% C 鋼塊中の硫化物について同様のことを観察している。

この研究は硫化物の均一分散している鍛造鋼を高温で長時間熱処理し, それら試料中の硫化物の組成を平衡化, すなわち安定硫化物の組成を XMA によつて同定し, $(\text{FeS}) + [\text{Mn}] \rightleftharpoons \text{Fe} + (\text{MnS})$ 反応⁴⁾, 硫化物中の Cr, V の挙動, 冷却鋼中の硫化物の安定性について調べたものである。

2. 試料と実験方法

前報¹⁾と同じ組成, ただし硫化物の数を増すため約 2 倍の S (0.1%) を含む 1.5 t Ni-Mo-V 鋼塊 (6 t 塩基性電弧炉溶製) を据込比 2.0, 鍛造比 3.85 で 210 mm 角に鍛造し, S 偏析の少ない表層部から加工方向に平行に 14×14×22 mm の試片を切出して熱処理用試料とした。鋼塊の組成を Table 1 に示す。

熱処理は SiC 炉 (A ガス雰囲気中) で行ない, 水冷後試料の長手方向の中心 11 mm で切断, 研磨して検鏡面とした。

ほとんどすべての硫化物が安定である鍛造鋼¹⁾を試料とし, 1000~1430°C (実質的な溶融点直下) の各温度に長時間加熱して硫化物組成の平衡化を促進し, XMA の直線走査法 (試料移動速度 10 μ/min) によつて硫化物周囲の Mn 濃度分布からその安定化を判別するとともに, 点分析法によつて 1 min 当たりの計数率を測定して定量を行なつた。また凝固した鋼塊中の硫化物の冷却過程における安定化を検討するため, 鍛造試料を 1430°C × 3hr 加熱後 15~25°C/min の速度で炉冷し, 1300~1000°C の各温度に長時間恒温保持後水冷して XMA による分析を行なつた。

室温から直接加熱した試料中の硫化物は小さいものが多数をしめているが, XMA による定量分析の対象となり得る硫化物の大きさ (約 10 μ 以上) の制限上, それら

Table 1. Chemical analysis of a 1.5t Ni-Mo-V steel ingot. (%)

C	Si	M	P	S
0.31	0.27	0.67	0.016	0.102
Ni	Cr	Cu	Mo	V
2.96	0.07	0.15	0.49	0.09

を対象外としたが, 比較的大型の硫化物について安定性を検しているの小さな硫化物はより早く安定化していると考えられよう。

XMA (JXA-304) による測定条件は次の通りである。加速電圧 25 kV, 試料吸収電流 0.17~0.21 μA, 分光結晶 KAP (S), 水晶 (Fe, Mn, Cr, V), ガスフロー比例計数管, 標準試料は各純金属 (S の標準試料なし),

3. 実験結果と考察

3.1 室温から高温に直接加熱

1000~1400°C 加熱の試料には Mn 濃度分布に異常を認めず安定な硫化物が得られた。検鏡結果も dove-grey 単相硫化物のみからなり, 主として結晶粒界 2~7 μm にの粒状, レンズ状をなして分布し, 加熱温度が高くなつても大きさ, 形状に著しい差異は認められなかつた。各試料中の dove-grey 硫化物の分析結果 (Table 2) は, 高温になるにつれて Mn 含有量の減少とそれに見あつた等価 Fe (FeS, CrS, VS は六方晶系で格子常数が近接し, 相互に全率固溶体を形成⁵⁾して性質が似通つていると考えられるので, 硫化物中に含有されている Fe, Cr, V の総和をもつて Fe に相当するものとした。)の増加が直線的に生じている。安定硫化物中の Cr, V は加熱温度の上昇とともに漸増しているが, 含有量は合計 0.3% 以下にすぎない, 安定硫化物中最も Mn の少ない 1400°C の場合でも等価 Fe 4.8%, FeS 換算 7.5% であつて, 1000~1400°C の間の安定硫化物 (dove-grey 硫化物) は MnS 型, すなわち (Mn·Fe) S 固溶体として存在することを示している。また先に述べたように安定硫化物は 1000°C から 1400°C に加熱される間に Mn 6.0% の減少と等価 Fe 6.4% の増加を生じ, $(\text{MnS}) + \text{Fe} \rightarrow [\text{Mn}] + (\text{FeS})$ 反応の生成は確実であると考えられる。(ただし (MnS) , (FeS) はそれぞれ (Mn·Fe) S 固溶

Table 2. Microanalysis of dove-grey sulphides and other sulphides. (Relative intensity %)

Heating from a room temperature						
No.	Heat treatment	Mn	EFe*	Fe	Cr	V
H 6	1430°C × 3hr	53.9	7.6	7.23	0.15	0.26
H 5	1400°C × 3hr	55.2	4.8	4.53	0.10	0.17
H 4	1300°C × 5hr	57.3	3.4	3.17	0.10	0.17
H 3	1200°C × 15hr	58.4	2.4	2.23	0.06	0.12
H 2	1100°C × 25hr	59.7	1.6	1.43	0.05	0.11
H 1	1000°C × 100hr	59.9	1.2	1.09	0.02	0.10
Pink sulphide in the specimen H6		1.25 3.12	57.0 58.1	54.9 55.8	0.42 0.41	1.70 1.85
Cooling from 1400°C × 3hr						
C 1	1300°C × 10hr	53.5	7.1	6.81	0.20	0.07
C 2	1200°C × 15hr	58.3	2.7	2.48	0.10	0.16
C 3	1100°C × 20hr	58.2	2.9	2.55	0.14	0.23
C 4	1000°C × 100hr	57.3	3.4	2.84	0.43	1.22
Violet-grey sulphide in the specimen C4		49.6	12.5	9.58	0.77	2.18

* EFe: equivalent iron = Fe + Cr + V

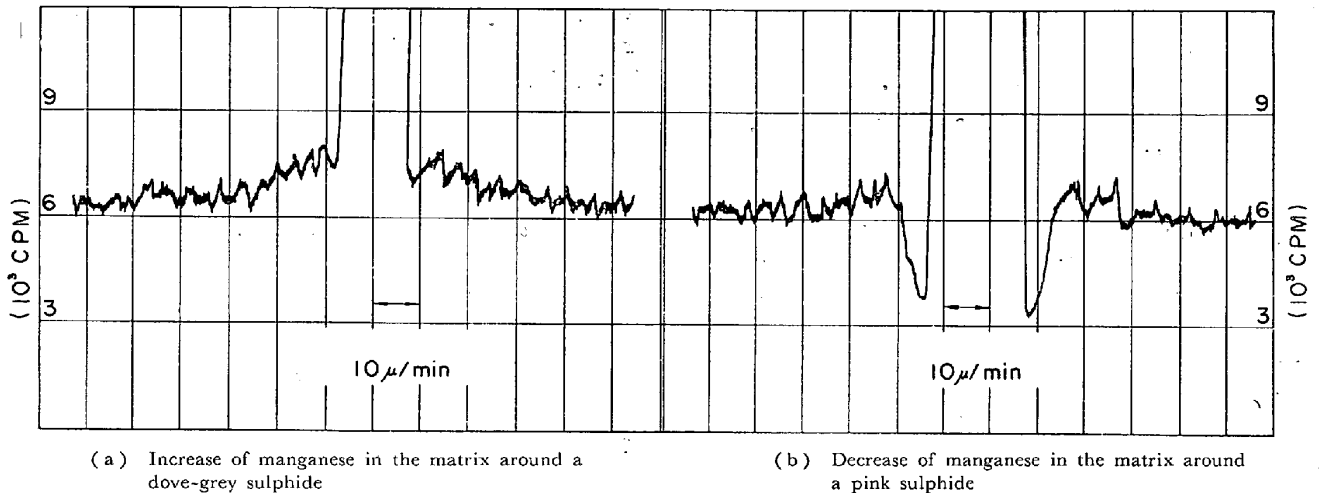


Fig. 1. Distribution of manganese in the steel matrix around unstable sulphide inclusions in the specimen heated at 1430°C.

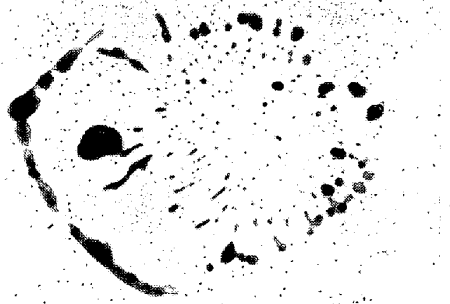


Photo. 1. A group of pink sulphides and dove-grey sulphides in the specimen heated at 1430°C.

体中の MnS, FeS を示すものとする.)

1430°C の試料は 1400°C までの加熱試料と明らかに異なり, dove-grey 硫化物他に pink 硫化物が単独あるいは微粒の dove-grey 硫化物と集団をなして多数結晶粒界に分布していた。(Photo. 1) これらの pink 硫化物は Table 2 に示したように Mn 含有量が硫化物によつて変動し, また硫化物周囲の地鉄中の Mn 濃度が減少して pink 硫化物自体は Mn 富化の過程にあつて不安定なことを示していた。(Fig. 1 a) 他方 dove-grey 硫化物周囲の地鉄中では約 20 μ の範囲にわたつて Mn 過多の区域が明らかに観察され (Fig. 1 b) dove-grey 硫化物から Mn が排出される過程にあつて不安定なことを示していた. この不安定な dove-grey 硫化物は 1400°C の安定な dove-grey 硫化物と比較して, 微量ながら Cr, V の急増と, Fe の 2.7% 増, すなわち 30°C の温度上昇に対して等価 Fe 2.8% の増となり, 1300~1400°C 間の等価 Fe 1.4% 増の 2 倍に達しているが, まだ (Mn·Fe) S 固溶体に属している. 一方 pink 硫化物の等価 Fe は約 58% であつて, 1400°C までの硫化物には観察されなかつた FeS 型, すなわち (Fe·Mn) S 固溶体に属すると考えられるが, この生成理由は説明できない. しかし安定硫化物の均一分散した鍛造鋼小試料を 1430

°C に加熱すると, 1400°C × 3hr で安定した硫化物が 1430°C × 3hr で不安定であり FeS 型硫化物を新しく形成することは興味ある現象で, 将来の研究で明らかにしたい.

3.2 1430°C から各温度に恒温処理

1430°C × 3hr の加熱, すなわち MnS 型と FeS 型の硫化物の存在する状態の鋼を 1300~1000°C まで炉冷 (15~25°C/min) それらの各温度に長時間保持して安定硫化物を得る目的で実験したが, いずれの試料中の硫化物も不安定で Mn 富化の過程にあつた.

1300~1000°C 試料中の硫化物はほとんど dove-grey 硫化物で占められ, 高温から最低の 1000°C に炉冷された試料にのみ少数ながら violet-grey 硫化物¹⁾が観察された. 前節 3.1 で述べた直接加熱の試料と硫化物の分布を比較すると, 恒温処理試料中の硫化物は結晶粒界の識別を容易にするほど粒界に集中する場合が多く, 1430°C 加熱時の硫化物分布の影響を強く残しているが, Photo. 1 に示した硫化物集団の形は消滅し, 1000°C の試料にわずかにその形跡と思われる小さな dove-grey 硫化物の 3~4 コの集合体を認めたに過ぎない. また 1200°C 以下の試料は固溶型硫化物²⁾の析出のため, 結晶粒内に微小硫化物が多かつた,

不安定な dove-grey 硫化物の分析値 (Table 2) を直接加熱試料と同一温度で比較すると, 前者はすべて Mn が少なく等価 Fe が多くて, 1430°C 加熱の影響を残している. 特に 1000°C の試料中の dove-grey 硫化物, violet-grey 硫化物は V, Cr, Fe が高く, 1430°C 加熱時の pink 硫化物がこれらの起源であろうと推定される. しかし Mn 富化の過程にある恒温処理試料中の硫化物は, dove-grey 硫化物, violet-grey 硫化物ともすでに (Mn·Fe) S 固溶体の組成内にあり, MnS 型として存在していた. これらの硫化物は不安定で各温度の安定した組成を求めることができなかつたが, 1430°C で存在する FeS 型硫化物がその後の恒温処理で MnS 型に変換していること, 各温度の恒温処理試料中の硫化物はいずれも Mn 富化の過程にあることから, 高温から冷却される鋼中の硫化物内では $(FeS) + [Mn] \rightarrow Fe + (MnS)$ 反

応が起きているとみなしてさしつかえないであろう。

直接加熱試料の保持時間と同程度の恒温処理時間で安定した硫化物の得られなかつた原因については将来の研究に待ちたい。

文 献

- 1) 松原, 笠松: 鉄と鋼, 50 (1964) 12, p. 2008
- 2) 松原: 鋼中非金属介在物協議会資料, 19 委 7321 介在 96 (1963)
- 3) P. H. SALMON COX and J. A. CHARLES: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), May(1965), p.493
- 4) J. H. WHITELEY: 7th report on the heterogeneity of steel ingots', ISI Spec. Rep. 16, 1937
- 5) 金子, 西沢, 玉置: 日本金属学会誌, 27(1963)7, p. 312
- 6) 松原: 鉄と鋼, 51 (1965) 12, p. 20

(討-18) X線マイクロアナライザーによるステンレス鋼マイクロ偏析の分析

八幡製鉄, 技術研究所

工博 武井格道・松尾輝夫・○宮村 紘

X-Ray Micro-Analysis of Micro Segregation in Stainless Steel.

Dr. Tadamichi TAKEI, Teruo MATSUI and Kō MIYAMURA.

1. 諸 言

鋼塊凝固に起因するマイクロ偏析は本質的にさけられないため鋼材特性の一部と考えられるが, 異方性, 割れならびに腐食むらなどの面ではしばしば問題とされることが多い。特にマイクロ偏析に伴って発生する介在物が材質的に悪影響を与えることはすでに知られておりであり, マイクロ偏析は本質的にさけられないにもかかわらず今後さらに研究されるべき重要な基礎因子と考えられる。

このような観点から低合金鋼の材質および組織との関連においてマイクロ偏析は研究されてきたが, X線マイクロアナライザーの進歩に伴って, より定量的考察が加えられるようになった。しかしながら従来は鋼塊に関する研究が主体であり, 圧延材のマイクロ偏析状況に関して定量的考察を試みている例は少なく, 実用鋼材におけるマイクロ偏析の影響を推定することは困難である。

本研究では圧延材におけるステンレスのマイクロ偏析状況を調査し, その数量化について若干の考察を加える一方, 各元素の挙動, 均一化処理条件ならびに δ -フェライトとの関連について検討した結果, 異常なマイクロ偏析を認めたので, これらについて報告する。

2. 試料および分析方法

供試材組成は以下のとおりである。

C%	Si%	Mn%	P%
0.02	0.68	1.78	0.027
S%	Ni%	Cr%	Mo%
0.010	13.40	17.45	2.75

試料は鋼塊底部および頭部に相当するスラブ位置から厚み方向に対して表面, 中心ならびにその中間部と計 6 コ

を採取した。他方鋼塊底部に相当する厚み 7 mm の熱延板からも試料を採取し, 1100°C-30 min および 1100°C-2hr の熱処理を行ない, X線マイクロアナライザー試料とした。なお, これらの試料は圧下および圧延方向に平行な面を研磨後, 圧下方向に一定間隔で電子線を移動させ, 各位置における X線強度から濃度分布をもとめた。使用装置は日立 XMA-M1 型マイクロアナライザーであり, ほかの測定条件は以下のとおりである。

加速電圧	30kV	試料電流	0.05 μ A	X線源径	約 5 μ
測定元素	Cr	Ni	Mo	Mn	
測定線	Cr-K α	Ni-K α	Mo-L α	2次	Mn-K α
計数時間	30sec	30sec	120sec	120sec	
分析誤差 ($\pm 2\sigma$)	$\pm 0.2\%$	$\pm 0.2\%$	$\pm 0.5\%$	$\pm 0.02\%$	

3. 実験結果およびその考察

3.1 各合金元素のマイクロ偏析挙動および δ -フェライトとの関係

各合金元素のマイクロ偏析挙動を示す 1 例として鋼塊頭部に相当するスラブ表面の分析結果を Fig. 1 に示す。他の場合は同様の傾向を示すため省略する。図中の A 部では各合金元素は同じ挙動によつて偏析しているが, 図中の B 部では Mn および Ni などのオーステナイト生成元素と Cr および Mo などのフェライト生成元素が全く逆の濃度分布を示す領域が認められる。このようなマイクロ偏析の発生はこれまで認められなかつた現象であるが, おそらく δ -フェライトの消滅に起因すると考えられる。

なお δ -フェライトはこのような偏析個所においては

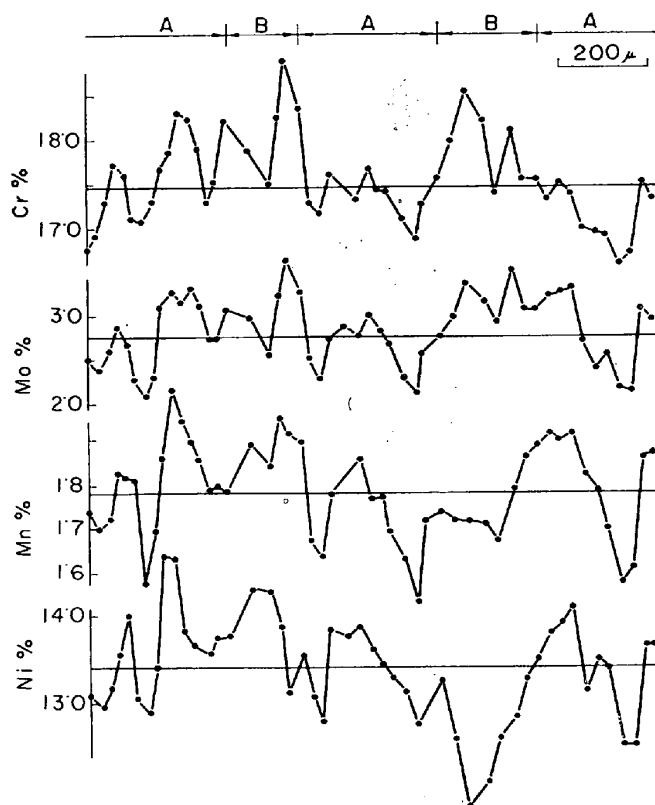


Fig. 1. Microsegregation of alloying elements at slab sample correspond to top-side surface of ingot.