

.....
 論 文

マンガン鉄合金と合成硫化物系介在物の固相反応について*

久田 秀夫**・伊藤 公允***・佐野 幸吉****

On the Solid State Reactions between Mn-Fe Alloy
and Synthetic Sulfide Inclusion

Hideo HISADA, Kōin ITŌ, and Kōkichi SANŌ

Synopsis:

In order to clarify the reactions between sulfide inclusion and matrix in rimmed steels at high temperatures, a synthetic sulfide slag was embedded into various Mn-Fe alloys and the solid state reactions between them were studied at 1 100°~1 450°C. Results obtained here are as follows. 1) Sulfide were formed in the alloys by sulfur transfer from slag to surrounding matrix. Manganese concentration in matrix decreased rapidly. The region of precipitation of sulfide particles widened with increases of time and temperature and with the decrease of initial manganese concentration in matrix. 2) Repeating solution and precipitation, sulfide precipitates coagulated to larger particles. As a result, there appeared a zone without precipitates in the neighborhood of the slag-metal interface. 3) The shapes and localities of precipitates were affected by oxygen concentration in alloy. When the oxygen concentration was very low, precipitates appeared at the grain boundaries. On the contrary, when the concentration was high, precipitates appeared at random and were accompanied with some oxides. 4) Silicon in alloy prevented a little the sulfur transfer and the precipitation of sulfide.

(Received May 25, 1970)

1. 緒 言

前報¹⁾において、実用鋼塊およびそれを圧延したスラブ中の非金属介在物と地鉄との反応について調べた結果について述べた。しかし、まだ不明確な点が多く、とくにMn, Sの挙動について十分知られていない。マンガン・鉄硫化物の生成反応は、佐野²⁾らによつて行なわれているが、著者はこれらの方法とは異なる方法で硫化物の析出のしかた、および析出粒子のその後の挙動について調べた。すなわち所定の Mn-Fe 合金を製作し、その合金中に合成硫化物および合成酸化物を埋め込み、この試料を長時間、高温に加熱して、その合成スラグおよびその周辺の地鉄の変化を観察した。

なおこの合成スラグと地鉄との反応についての実験法は合成酸化物スラグを用いて行なわれたもの³⁾と同じである。

2. 実 験 方 法

2.1 合金の製作

電解鉄約 300 g を内径 40 mm のマグネシヤルツボに

つめて水銀ギャップ式高周波炉にセットし、反応炉内をアルゴン雰囲気にして溶解し、溶鉄温度を約 1 600°C に保ち、H₂+Ar 混合ガス (H₂:Ar=2:1) を全量 800cc/min で流し、約 2 hr 脱酸した。またこの脱酸時間を 15 min, 40 min, 1 hr と変えることにより地鉄中の酸素濃度を変化させた。その後、合金元素を目的の濃度になるように添加し、合金全体が均一になるよう 5~10 min 放置してから石英管吸上法により数 g を採取しこれを水中急冷し分析用試料にした。その後、直ちに高周波炉の電源を切り、そのまま炉冷した。

2.2 合成酸化物および合成硫化物の製作

酸化物——Fe₂O₃ 特級試薬および電解鉄粉を所定の組成になるように混合し、これを鉄ルツボにつめて水銀ギャップ式高周波炉にてアルゴン雰囲気中で加熱し、Fe₂O₃+Fe→3FeO の反応を起こさせ溶解した後直ちに高周波

* 昭和44年5月東海支部講演会にて発表
 昭和45年5月25日受付

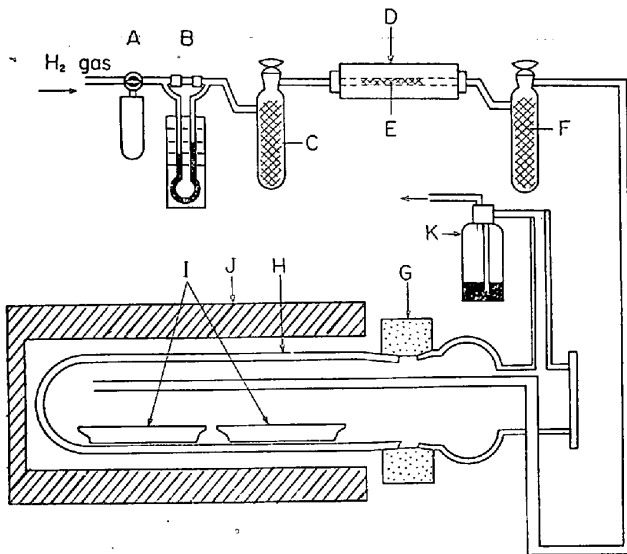
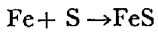
** (株)小松製作所

*** 名古屋大学工学部 工博

**** 名古屋大学 理博

炉電源を切り炉冷した。

硫化物——結晶硫黄の粉末と水素還元した電解鉄粉を混合してアルミナボートにつめ、これを水平にした一端封じの石英管内にセットした。反応装置を Fig. 1 に示す。シリカゲル、五酸化リンおよび Pt アスベストを通して水蒸気および酸素を除去した精製水素ガスを通して反応管内を水素雰囲気にする。炉はシリコニット、水平移動炉で、あらかじめ 900°C に加熱しておき炉を移動して反応管を加熱する。しばらくして



- | | |
|-----------------------------------|--|
| A : Hg overflow bulb | G : Water cooling jacket |
| B : Gas flow meter | H : Reaction tube |
| C : Silica gel | I : Boat |
| D : Electric furnace | J : SiC furnace |
| E : Pt asbestos | K : H ₂ SO ₄ overflow bulb |
| E : P ₂ O ₅ | |

Fig. 1. Apparatus used for slag-making.

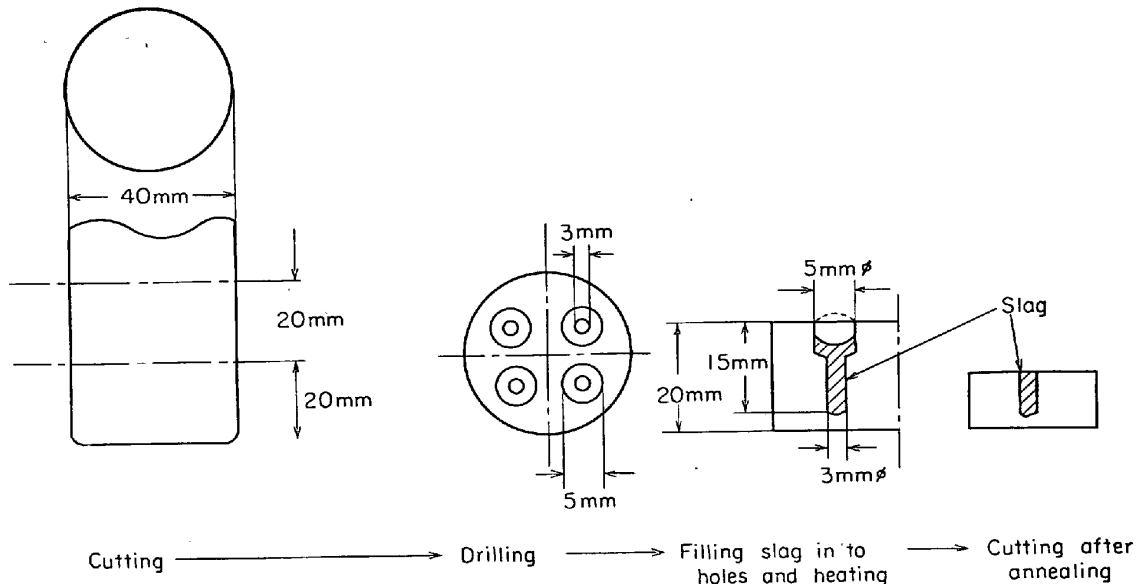


Fig. 2. Preparation of annealing specimen.

の反応が生じるが、一部の硫黄は水素ガスによって H₂S ガスとして外気に放出される。この反応は発熱反応のため、のぞき窓から反応時のようすが見られる。その後約 20 min 間、水素ガスを流し、過剰の硫黄を飛ばした後、炉を移動させて反応管を空冷する。

2.3 均熱試料の作成

合金中に埋め込む酸化物および硫化物はすべて微小粉末にして埋め込んだ。すなわち Fig. 2 に示すようにインゴットを高さ 20 mm の円板に切り、これに深さ 15 mm の 4 個の穴をあける。1 段目は 5 mm φ、2 段目は 3 mm φ とした。これは粉末スラグが溶解したさい、スラグ表面が低下するため、上部が押湯の役目をするようにするためである。穴の中は、アルコール、エチルエーテルで十分掃除し、これにスラグ粉末をつめて、水銀ギャップ式高周波炉の反応管内にセットする。そして粉末間の空気を除去するため、一度炉内を真空に引き、その後、アルゴンガスに置換する。炉の温度を上げてスラグ全体が溶解した直後に高周波炉の電源を切る。この時間はスラグ成分の拡散に影響するからできるだけ短いほうがよい。酸化物の場合、15~20 min、硫化物の場合は 5~7 min で溶解した。試料を 4 等分した後も、表面酸化物を研磨、除去し、均熱試料とした。

2.4 均熱方法

均熱の方法は鋼中の非金属介在物の実験りの場合と同様であるが、今回の場合にはスラグも直接アルゴンガスに触れ、このアルゴンガス中の酸素の影響が考えられるため、一たん炉内をアルゴン雰囲気にした後はできるだけアルゴンガスの流量を少なくした。

2.5 試料の観察

均熱終了の試料は、スラグ柱に垂直に切断し断面をエメリー紙およびダイヤモンドペーストを塗ったバフで研磨し、顕微鏡観察用試料とした。EPMA 分析には、試料中のスラグは非電導性であるため試料表面に銅を蒸着して、分析用試料とした。

2.6 合金および合成酸化物の化学分析方法

酸素……真空溶融法

珪素……硫酸第一鉄還元モリブデン青法

マンガン……

Mn \geq 1%: 過硫酸アンモニウム酸化-修酸ナトリウム滴定法

Mn<1%: 吸光光度法 (JIS G1212)

3. 実験結果

均熱によつて合成スラグ (硫化物としては FeS・酸化物としては FeO) の成分が合金中に拡散して、その界面付近に酸化物および硫化物粒子を析出する。これらの拡散はほぼスラグ円柱面に直角に行なわれるものとして、二次元的にその拡散のようすを観察した。実験に使用した合金の組成を Table 1 に示す。

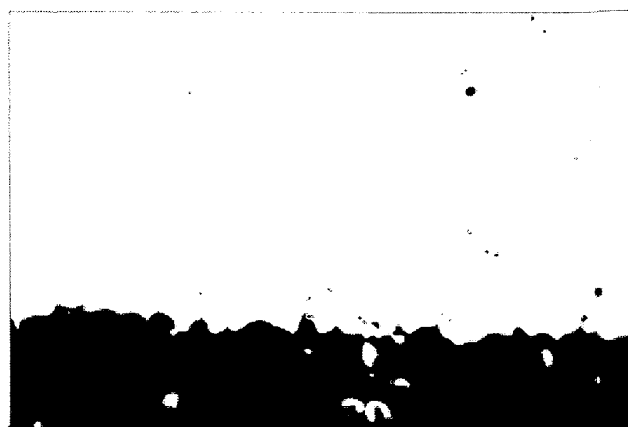
3.1 合成硫化物から Mn-Fe 合金中への粒子の析出

地鉄中の Mn 濃度変化による析出過程変化——均熱試料は、その前段階としてのスラグ埋め込みのために、5~7 min 加熱されるが、その状態での試料は Photo. 1 に示すように、スラグと合金との界面が明確であり、EPMA による地鉄の線分析の結果から、地鉄中に Mn が均一に分布していることがわかった。そこでこの試料を高温加熱の影響を受けていない標準試料と考えた。

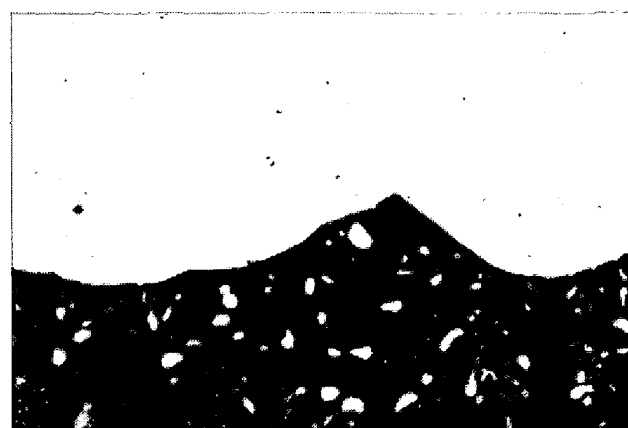
地鉄中の Mn 濃度を 0.8~10% まで変化させた結果を Fig. 3~5 に示す。この結果からわかるように、地

Table 1. Composition of alloys used for experiments.

Alloy	Composition (%)			
	Mn	S	O	Si
0.7% Mn-Fe	0.71	...	0.0030	...
0.8% Mn-Fe	0.87	...	0.0052	...
1% Mn-Fe	1.37	...	0.0012	...
5% Mn-Fe	4.84	...	0.0080	...
10% Mn-Fe	8.61	...	0.010	...
0.1% S-Fe	...	0.11	0.0010	...
0.2% S-Fe	...	0.18	0.0010	...
1% Si-Fe	0.0084	1.12
Mn-O-Fe (a)	0.96	...	0.0035	...
(b)	0.88	...	0.0074	...
(c)	0.75	...	0.0076	...
(d)	0.88	...	0.0352	...



10% Mn-Fe Alloy



0.7% Mn-Fe Alloy

Photo. 1. Initial state of the boundary between slag and metal (Slag : FeS).

鉄中の Mn 濃度は介在物が析出している近辺で極端に減少しており、介在物の析出が減少しはじめているところから、Mn 濃度は上昇して、もとの地鉄の Mn 濃度にもどつている。そして Fig. 3, 4 および 5 を比べてみると、均熱時間、均熱温度を一定にした場合、合金中の Mn 濃度が高いほど、Mn の濃度勾配は大きく、硫化物粒子の析出先端距離も短くなつている。一方析出した粒子のようすを Photo. 2 に示す。またこれらの析出粒子の EPMA 分析結果は Fig. 3, 4 および 5 に示されている。これによると、析出粒子の Mn 濃度は合金-スラグ界面からの距離が増すにしたがい上昇しており、それにともない Fe が逆の傾向を示している。

しかし S については、共通した傾向はみられない。すなわち、0.8% Mn-Fe 合金中での析出粒子の S 濃度は合金-スラグ界面よりの距離にしたがい上昇しているが、

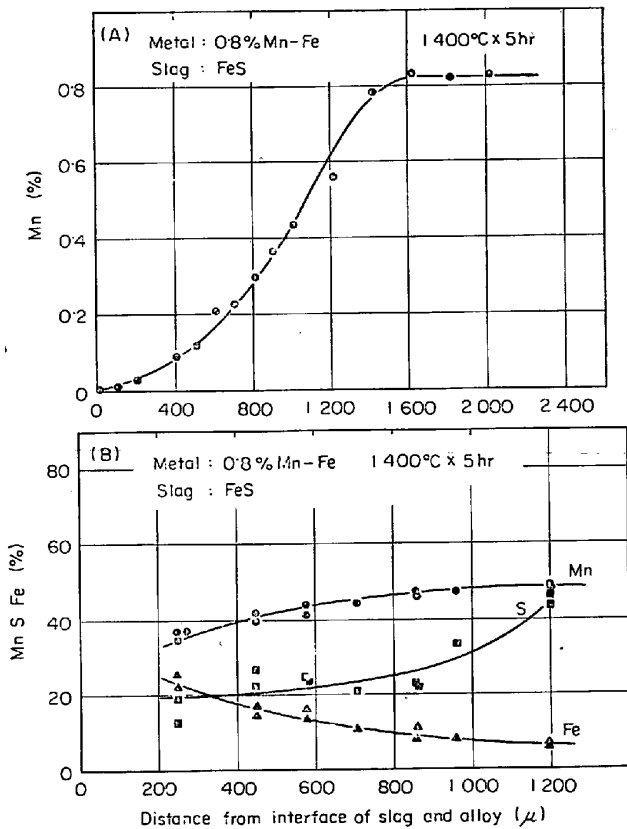


Fig. 3. Distribution of manganese in matrix (A) and composition of precipitates (B) in 0.8% Mn-Fe alloy after annealing at 1400°C for 5 hr.

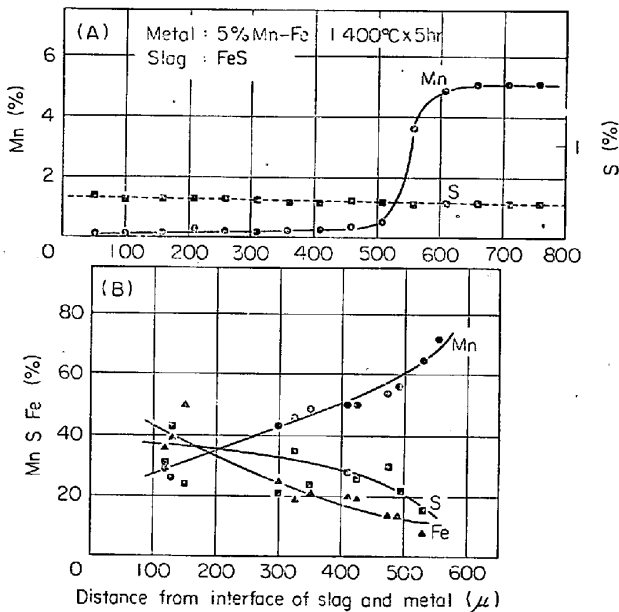


Fig. 4. Distribution of manganese in matrix (A) and composition of precipitates (B) in 5% Mn-Fe alloy after annealing at 1400°C for 5 hr.

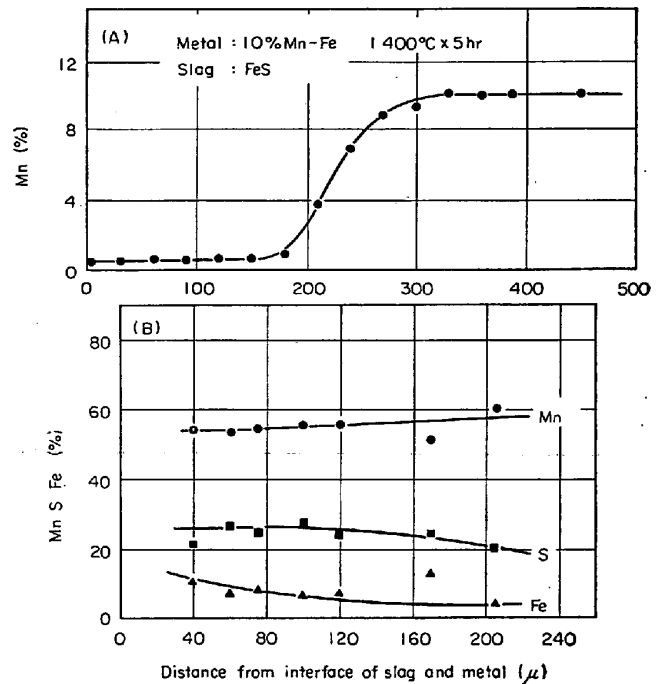
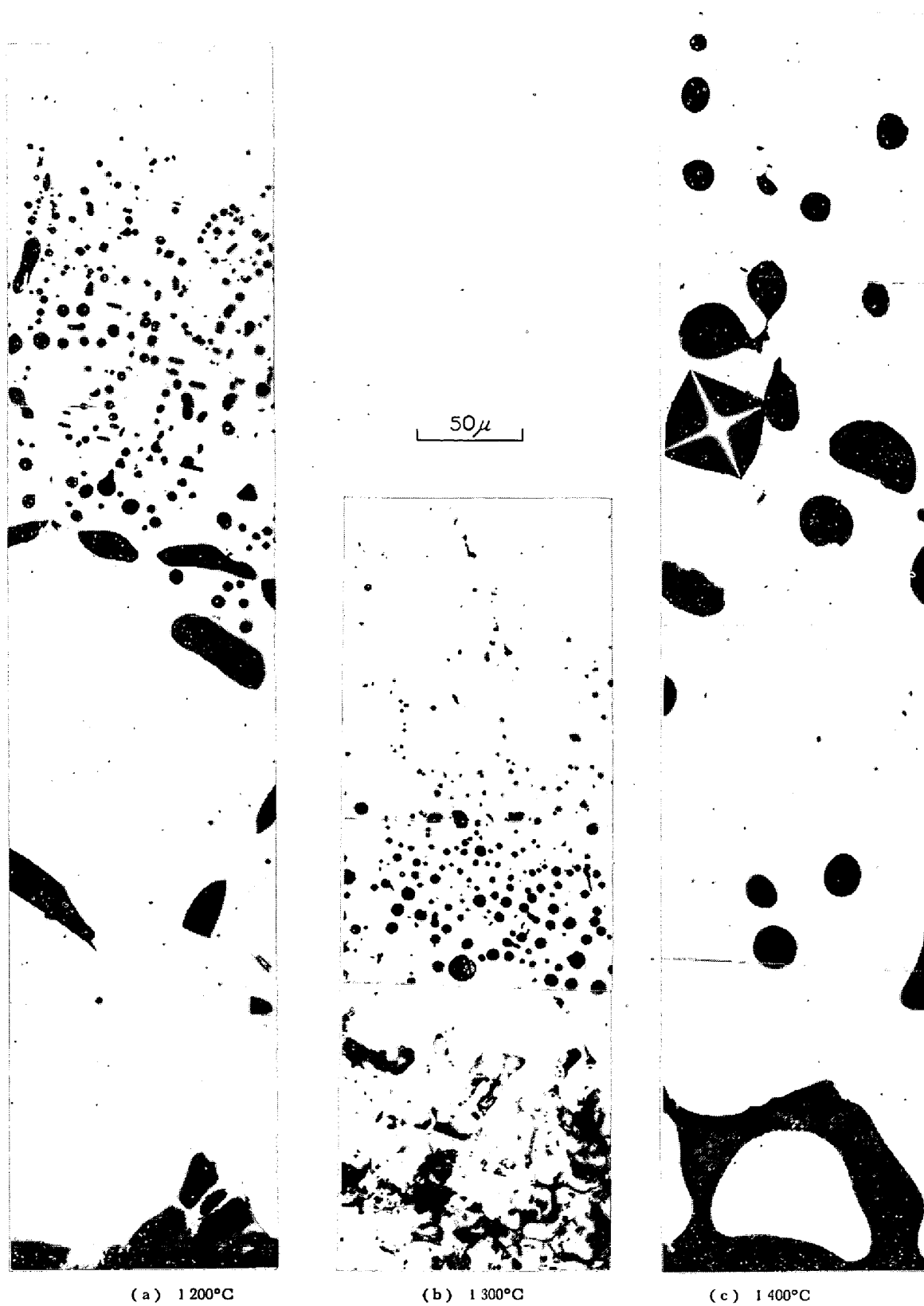


Fig. 5. Distribution of manganese in matrix (A) and composition of precipitates (B) in 10% Mn-Fe alloy after annealing at 1400°C for 5 hr.

5%Mn 合金中では、合金-スラグ界面からの距離とともに減少している。すなわち、最長距離拡散して析出した粒子の成分は 0.8%Mn-Fe 合金中においては MnS に富み、わずかな FeS を含むものと思われるが 5%Mn-Fe 合金中のものは FeS の占める割合が増加している。

写真にみられるように、析出した粒子はそれらの大部分が二相に分離している。EPMA 分析でこの二相部分を調べてみると黒色部分は他の部分に比べて Mn, Fe が増加し、S が減少している。これは、地鉄中の酸素によつてできる (Fe, Mn)O が硫化物粒子内に侵入してきた結果と思われる。

均熱温度の影響——Photo. 3 は、0.8%Mn-Fe 合金中について 1000°C ~ 1300°C において、5 hr の均熱後の硫化物粒子の析出の様態であるが、1000°C ~ 1100°C × 5 hr の均熱では析出は粒界に沿つておこり、1200°C ~ 1300°C × 5 hr の均熱では粒界に析出した粒子がさらに地鉄と反応してランダムに、球状粒子に変化している。また、硫化物スラグより拡散して析出した硫化物と地鉄中の酸素によつてできた酸化物は一度は二相となつて析出するが、これらの粒子は 1400°C × 5 hr の均熱によつては、Photo. 2 に示したように相互の溶解により、硫化物と酸化物とが小粒子となつてかなり混合し、共晶状を示している。

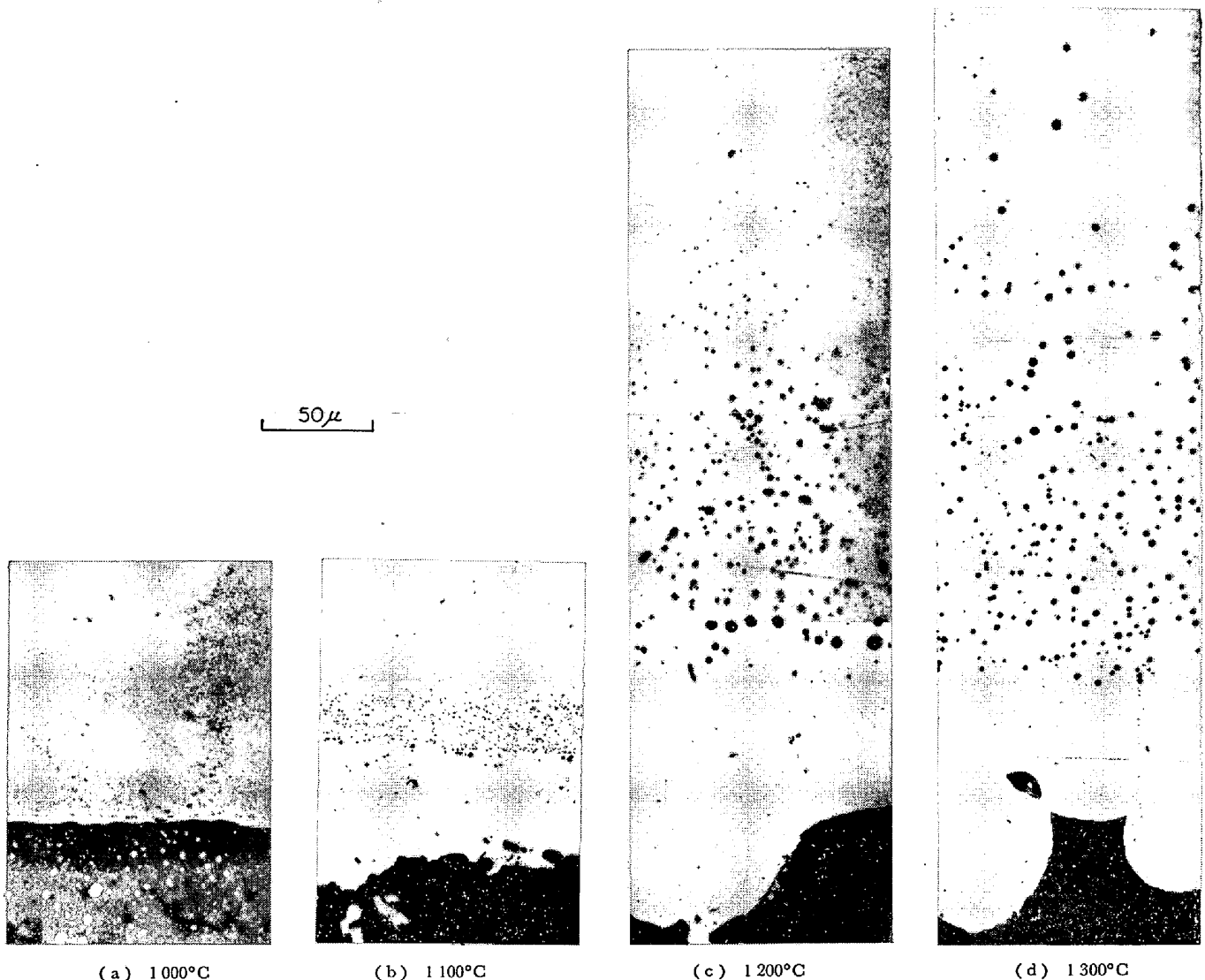


(a) 1200°C

(b) 1300°C

(c) 1400°C

Photo. 2. Precipitates in 5%Mn-Fe alloy after annealing at various temperatures for 5hr (Slag : FeS).



(a) 1000°C

(b) 1100°C

(c) 1200°C

(d) 1300°C

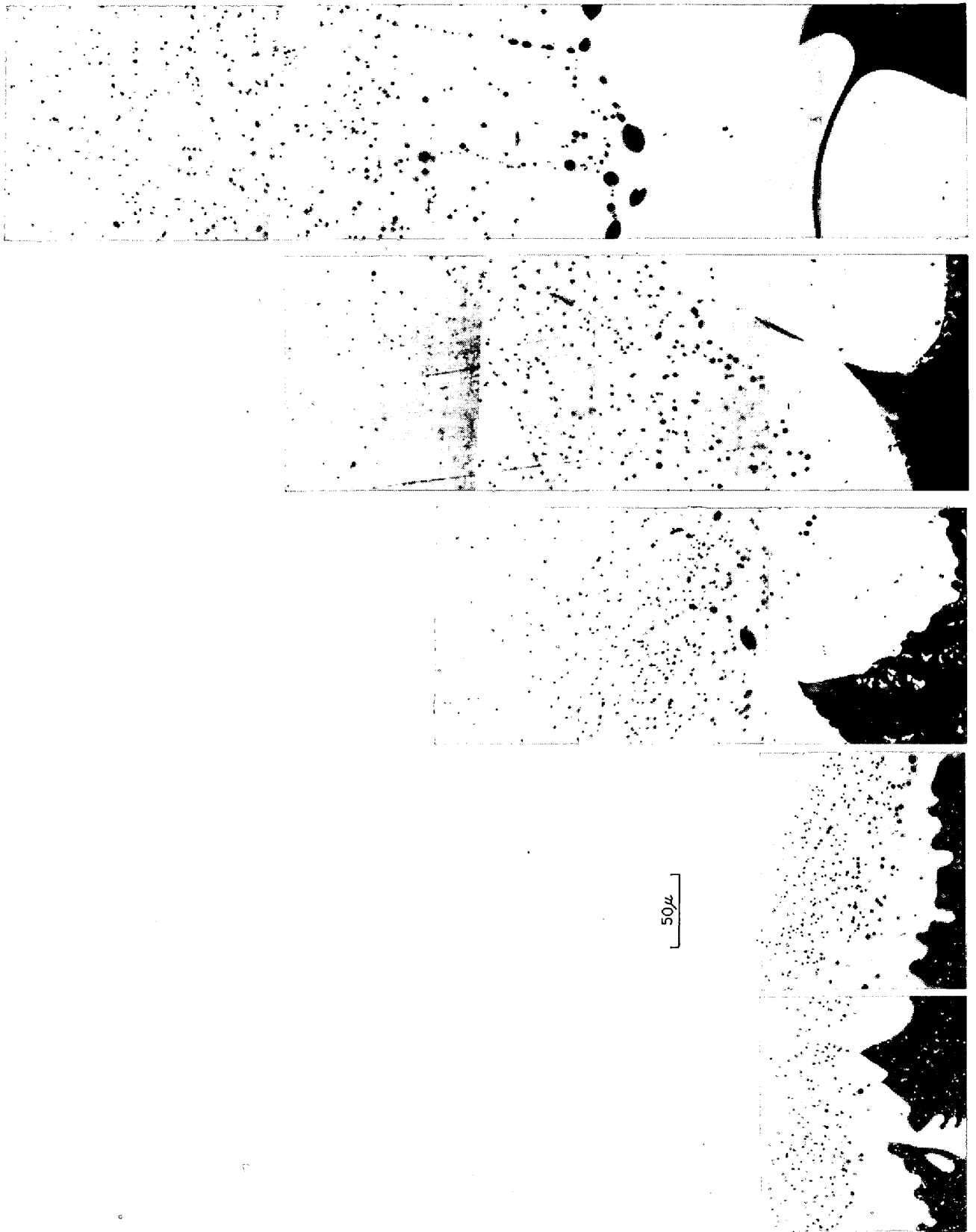
Photo. 3. Precipitates in 0.8%Mn-Fe alloy after annealing at various temperatures for 5 hr (Slag : FeS).

Table 2. Change of the composition of slag in 5%Mn-Fe alloy by annealing at various temperatures.

%	Before annealing	1 000°C × 5hr	1 100°C × 5hr	1 200°C × 5hr	1 300°C × 5hr	1 400°C × 5hr
Mn	1.0	2.5	1.2	1.9	1.8	19.8
S	20.9	20.5	24.0	16.0	28.5	15.6
Fe	55.7	57.2	59.1	61.2	60.4	53.0

試料の均熱中には粒子の析出と同時に合金-合成スラグの反応も考えられ、Table 2 には、各均熱後における合成スラグ組成を示している。これによれば多少のバラツキはあるが、均熱温度を上げれば、合金中より合成スラグへの Mn の移行も考えられ、とくに 1 400°C × 5 hr の均熱においては相当量の Mn が、合成スラグ内に移行している。

均熱時間の影響——0.7%Mn-Fe 合金の試料について均熱温度を 1 200°C と定め、均熱時間を 1 hr から 20hr まで変化させた。この結果が Photo. 4 である。硫化物の析出は 1 hr の均熱によつてもかなりおこっているが粒子の径は非常に小さい。一方、長時間の均熱試料においては、析出粒子が短時間の均熱のものに比べて数が少なく、粒子径も大きくなっている。Fig. 6 には、合金-



(a) 1 hr (b) 2 hr (c) 5 hr (d) 10 hr (e) 20 hr
Photo. 4. Precipitates in 0.7% Mn-Fe alloy after annealing at 1200°C for various times (Slag : FeS).

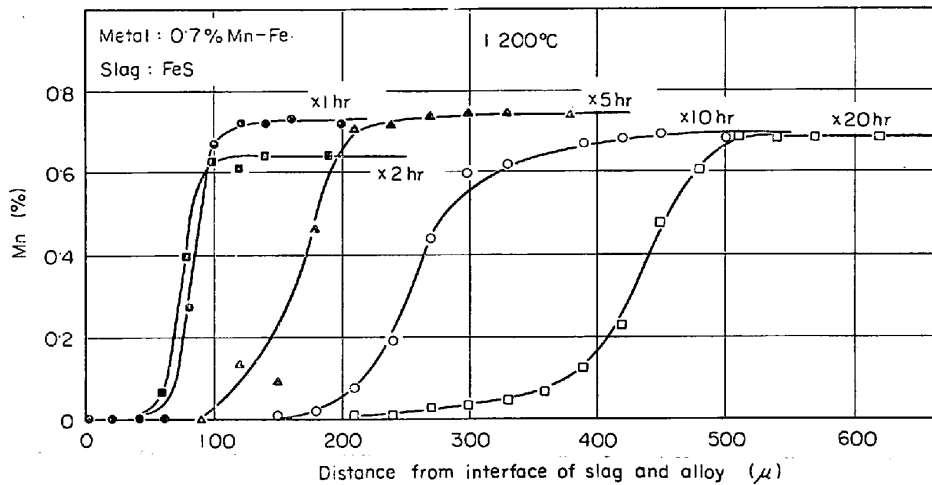


Fig. 6. Distribution of manganese in matrix in 0.7% Mn-Fe alloy after annealing at 1200°C for various times.

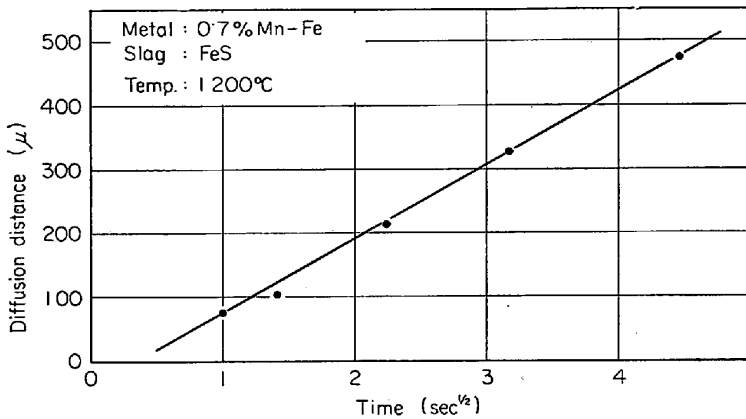


Fig. 7. Relation between the annealing time and the thickness of precipitation zone.

合成スラグ界面からの地鉄中の Mn の濃度変化を示し、これはまた粒子の拡散距離と均熱時間との関係をも示している。一般に内部酸化のような場合、酸化層の厚さは時間に対して、ほぼ放物線則に従うことが知られている。界面より最もはなれたところにある析出粒子までの距離を合成スラグの周り 8 方向について測定した。その平均を拡散距離とし、この拡散距離と時間の平方根との関係を調べた結果は Fig. 7 に示すように、ほぼ直線関係が成立している。この直線がグラフの原点を通らないことは、合成スラグ埋め込み時の加熱時間および顕微鏡観察による合成スラグ-合金界面の測定の誤差によるとおもわれる。

また合成スラグのほうの組成も均熱時間が長くなるにしたがって変化していく。5% Mn-Fe 合金の場合と同様に、均熱温度を一定とし、均熱時間を変化させた場合、合成スラグの組成がどのように変化していくかを調べた。合成スラグは長時間の均熱の間に、二相に分離した

りして、その組成は、多少のパラツキが生じたが、明らかに時間とともにスラグ中に Mn が移行していた。

3.2 合成酸化物と地鉄中の S との反応

合金の地鉄中における S の挙動について、さらに詳しく調べるため、Fe-S 合金中に合成酸化物として FeO を埋め込み、硫化物スラグの場合と同様に均熱を行なった。合金の S 濃度は 0.1%、0.2% としたため、合金中にすでに、FeS として硫化物が存在している。この既存の FeS と FeO との相互作用は非常に興味深いものとなる。

合成酸化物は融点が高いため、埋め込みにさいしては、15~17 min の時間を要し、このため一部の酸化物がすでに合金中に存在しているが、一応この試料を標準試料とした。これらの試料を均熱した結果を Photo. 5 に示す。FeO スラグから酸素が拡散していき、一方地鉄中に存在した FeS は相互に吸収しあつて、大きく成長している。このため高温の均熱試料の地鉄中には、大きな FeS と FeS-FeO 系の粒子とが存在した。

Fig. 8 および 9 は地鉄中の S および粒子の組成を縦軸に、合金-合成スラグ界面からの距離を横軸にとつてプロットしたものである。いずれの場合においても、地鉄中に存在する S は非常に微量で、その濃度変化は、EPMA 分析の結果からは明らかにできなかった。しかし、グラフ上では S はほぼ均一に存在しているように示されている。1150°C × 5 hr の均熱結果は Photo. 5 に見られるように球形のものが多く、その組成から考えて FeO が粒子のほとんどを占めていると思われる。大きな粒子には、周囲にわずかに FeS が付いている物が見ら



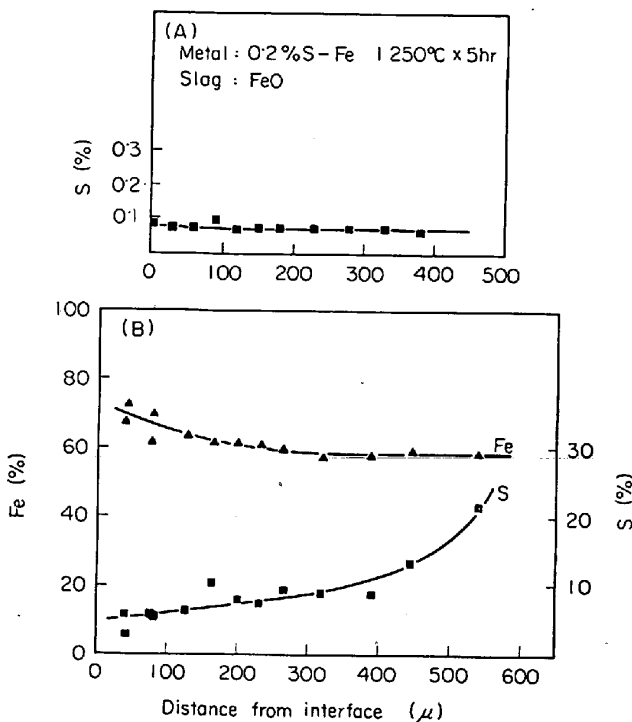


Fig. 8. Distribution of sulfur in matrix (A) and composition of precipitates (B) in 0.2% S-Fe alloy after annealing at 1250°C for 5 hr.

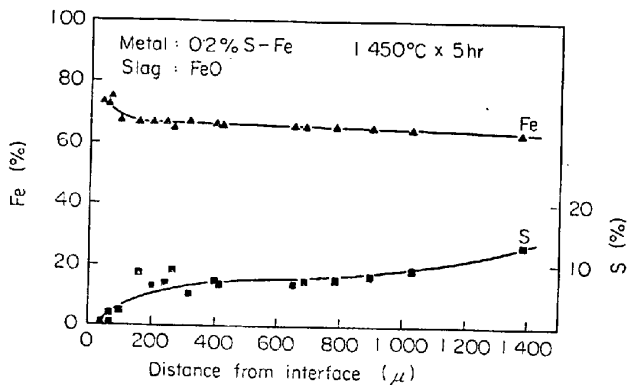


Fig. 9. Composition of sulfide precipitates in 0.2% S-Fe alloy after annealing at 1450°C for 5 hr.

れ、小粒子にはまったくSは見られず、やはりSは大きなFeOと反応しやすいことを示している。均熱温度を上げていくとFeO粒子に入っていくSの割合は大きくなっていく。Fig. 8からもわかるように、合金-スラグ界面を離れるにしたがって、粒子中のS濃度も急激に上昇している。しかし、1450°C×5hrの均熱結果はFig. 9に見られるように0.2%S-Fe、0.1%S-Fe両試料とも粒子中のS濃度の上昇の仕方がゆるやかになってしまっている。これは考察でも述べるが、これらの合金中に存

在する粒子の成長のためおよび同一粒子においても、その異相間の作用によつてこの変化が生じてくるためと思われる。

3.3 地鉄中の酸素濃度の影響

今まではFeSスラグまたはFeOスラグが地鉄中に拡散していつて、地鉄中のMnまたはSとの反応により粒子の析出を生ぜしめたが、その粒子の析出に地鉄中の酸素濃度がどのように影響するかを調べた。地鉄中の酸素濃度を、合金製作のさいの水素脱酸時間を0 min, 15 min, 40 min, 1 hrと変化させることによつて、各種合金を作成した。おのおのの酸素濃度は合金組成表(Table 1)に示されている。Mn濃度は0.8% Mn付近を目標に作成したが、多少のバラツキを生じた。

まったく水素還元をしない合金中にはすでにMnOが存在している。そして均熱によつて、地鉄中をSが拡散していつて、これらのMnOと何らかの形で反応していくと考えた。

均熱による地鉄中のMn濃度と析出粒子の組成とが拡散距離とともにどのように変化していくかを調べた。その結果は前項までのものとまったく同様の傾向を示し、酸化物スラグを埋め込んだ実験の報告⁹⁾とも一致した傾向である。すなわち標準試料の地鉄中にはMnがほぼ均一に存在していたが、均熱を行なうとMnがスラグからのSと結びついて粒子を析出し、粒子の周囲のMn濃度が低下した。この度合は、合金-合成スラグ界面近くほど著しい。

Photo. 6 および 7 は、酸素濃度の異なるMn-O-Fe系合金にFeS硫化物スラグを埋め込み、1400°C×5hrの均熱を行なつたもので、地鉄中の酸素濃度が高いほど、大きな粒子が析出している。ここで析出した粒子は、ほとんどが二相を成しており、明らかに硫化物と酸化物の二相であると思われる。EPMA分析結果をFig. 10に示す。この図によれば、地鉄中の酸素濃度の差異により、析出する粒子の組成も多少変化してきており、とくに水素還元を40 min行なつた合金すなわち0.0076%Oの試料の均熱結果をみると、粒子内の組成は他に比べてMn, Sが低くFeが高くでている。

3.4 地鉄中のSi濃度の影響

Fe-Si-O合金として、地鉄中にあらかじめSiO₂を析出させておき、この合金中に合成スラグFeSを埋め込み均熱して、この既存のSiO₂にSがどのように作用していくかを見ようとした。しかし、1300°C×5hr, 1400°C×7hrのいずれの均熱においても、合金中に硫化物は析出しなかつた。



Photo. 6. Precipitates in Mn-O-Fe (d) alloy after annealing at 1450°C for 5hr (Slag : FeS).

4. 考 察

4.1 粒子の析出過程

顕微鏡観察および EPMA 分析結果より、析出粒子の生成、成長を考えてみよう。試料中に埋め込まれた FeS は均熱中に地鉄中へ S となつて拡散していく。このため試料中に埋め込まれた合成スラグの一部に高温、長時間の均熱操作によつて、金属 Fe を生じている。均熱の最初には、非常に小さな粒子が合金-合成スラグ界面近くの地鉄中に析出する。そのため、粒子近傍の Mn 濃度は低下してしまい、その後その地点に到達した S は、さらに拡散していかないと Mn と結びついて硫化物を析出す

ることはいえない。それゆえ合金-合成スラグ界面より遠くに析出している硫化物粒子ほど、新しく析出した粒子といえる。また、粒子析出後に拡散してくる S の一部は、すでに析出した合金中に存在する硫化物粒子に吸収されて、その大きさを増す場合もある。それゆえに、合金-合成スラグ界面の近くに存在している粒子ほど大きな粒子となつている。その後、ある程度の大きさになつた硫化物粒子は、粒子同士が合金の地鉄を通して反応しあい、粒子径の差によつて生ずる地鉄中への溶解度の差によつて、小さい径の粒子は地鉄中へ再溶解し、粒子径の大きな粒子の周囲に再析出する。ゆえに、均熱時間が長くなればなるほど、小さな粒子数は減少し、大きな粒

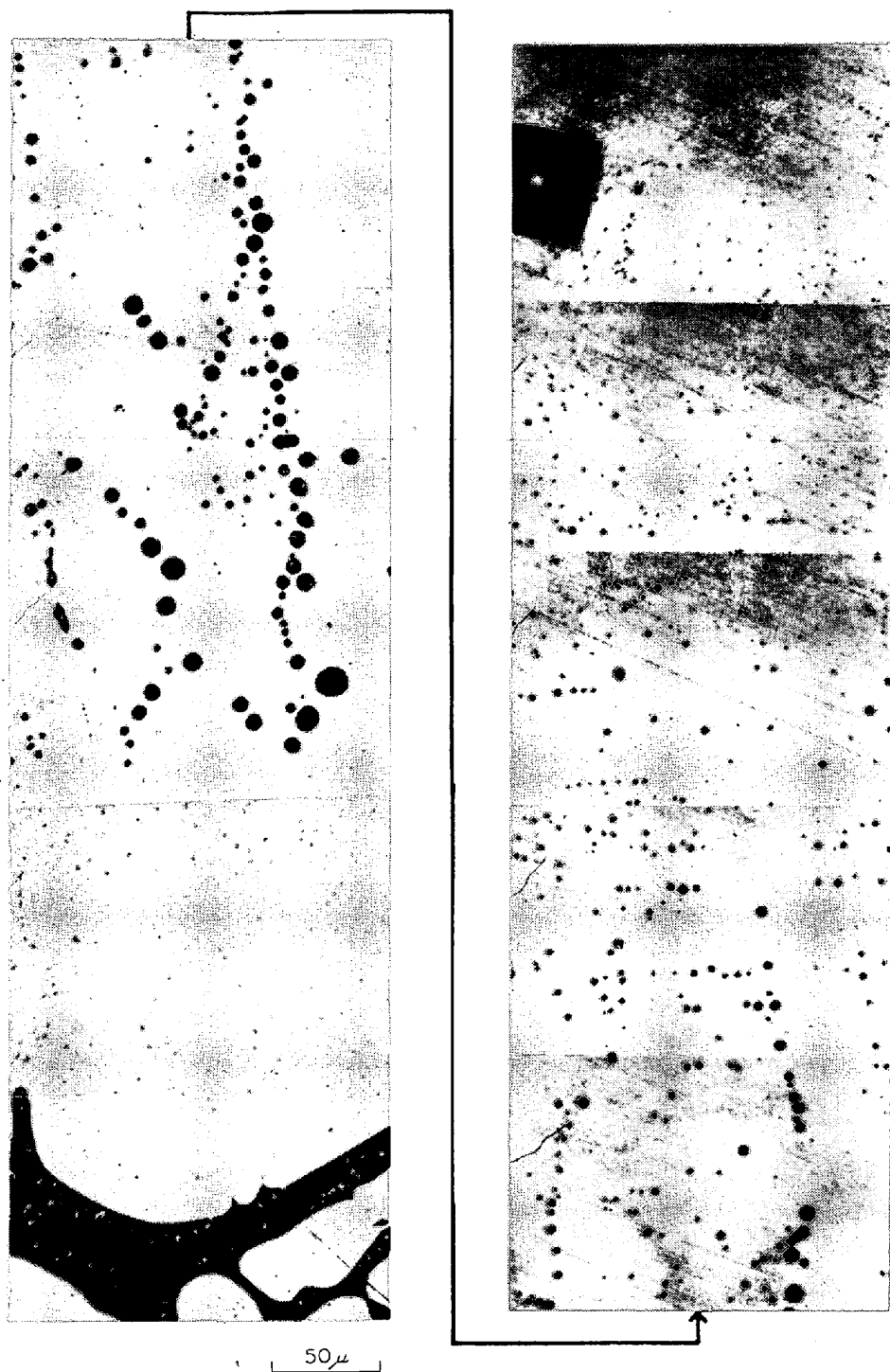


Photo. 7. Precipitates in Mn-O-Fe (a) alloy after annealing at 1400°C for 5hr (Slag : FeS).

子の数は変わらず、その径を増加させていくことになる。均熱温度が1300°C 以上の場合には前報⁷⁾にも考察したように、TURKDOGAN ら⁸⁾によれば、この温度範囲付近で γ 鉄中へのSの溶解度が増すから、均熱温度の上昇によつてもSの拡散距離は長くなる。しかし、5% Mn-Fe 試料における実験のように1400°C の均熱を行なつ

ても (Photo. 2) 粒子析出の距離は、それ以下の温度で均熱を行なつた試料でのそれと比べて、あまり長くなつていない。これは、先にも述べたように、一度析出した小粒子が大粒子に吸収されるためである。合金-合成スラグ界面より遠くに析出する粒子ほど小さいため、これらが吸収され相対的には後退して大粒子となつていく。

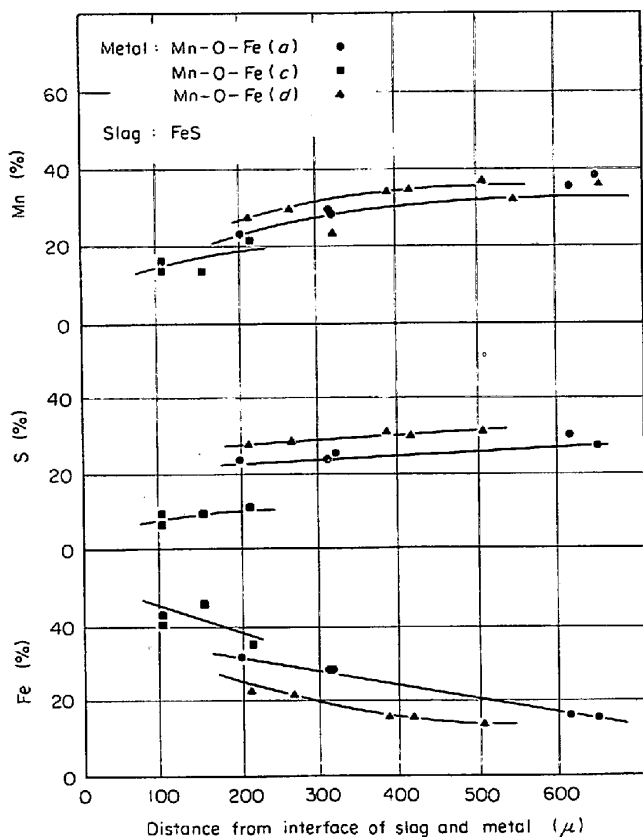


Fig. 10. Composition of precipitates in Mn-O-Fe alloys of various oxygen concentrations after annealing at 1400°C for 5 hr.

このため粒子の拡散距離は均熱温度の上昇によってもあまり変わらないし、このような場合は放物線則にも従わなくなる。これらの傾向は高Mn合金のため、短時間で粒子の生成、成長が行なわれるためであろう。

析出粒子中には (Mn, Fe)S のみならず、(Mn, Fe)O と思われるものも存在し、これら両者よりなる2相の粒子も存在する。これらの粒子は、一般に、酸化物を中心にしてその囲りに硫化物を伴っている。そして、均熱中にさらにこれら二相も混合する傾向にあり、酸化物および硫化物の小粒子の混合状態として1つの粒子を形成している。

Photo. 5 の析出粒子をみると、低温においては酸化物粒子の周囲に硫化物がついているが、1400°C では完全に混合状態になっている。しかし、これらの混合状態の粒子を EPMA で line-scanning 分析を行なってみると (Fig. 11), 均一混合状態にみえてもなお S が粒子の周辺付近に多いことが知られる。これは S の表面活性の性質に基づくものであろう。それゆえに大きな硫化物が小さな酸化物を吸収した場合も、硫化物の周囲に酸化物がつくことはなく、S の表面活性により、硫化物が周辺に移行していく。そして、吸収の初期段階では、硫化物と酸

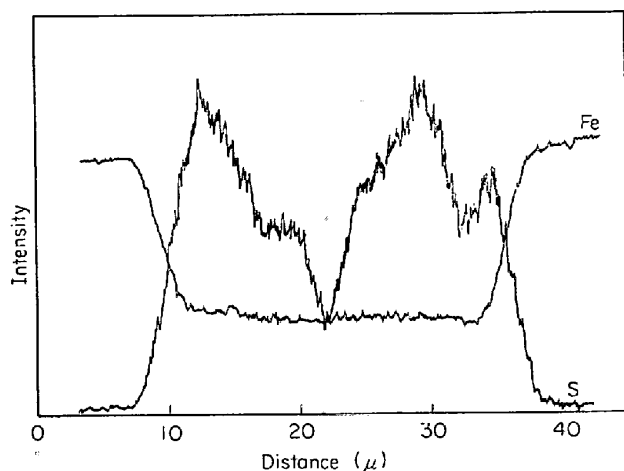


Fig. 11. Distribution of sulfur and manganese in a precipitate of 0.2% S-Fe alloy after annealing at 1400°C for 5 hr.

化物は二相にわかれているが、高温長時間の均熱によつて次第に混合していく。しかし、酸化物と硫化物は完全に溶解し合うことはなかつた。

合金-合成スラグ界面付近の合金中の Mn は粒子の析出に消費されるばかりでなく、スラグ側へも移行する。高温の均熱を行なうと、析出粒子先端距離が長くなるのは、このことも一原因となつていゝのではなからうか。1400°C × 5 hr の均熱では、かなりの Mn が FeS スラグ中に含まれていた。その上合成スラグからは、S が合金中に出ていつたりするため合成スラグの一部には金属 Fe ができているところもみられる。1300°C 以上の温度において、S の地鉄中への溶解度は急激に増し、合成スラグ中の S が減少することが知られるが、一部の S は反応管雰囲気を用いるアルゴンガス中の酸素により SO₂ となつて、ガス中に放出されるのではないかと考えられる。しかし、高温の均熱によつてもスラグ中に金属鉄が生じなかつた場合もあつたので、均熱中の別の因子または実験ミスによつてスラグ中に金属鉄が生じたと考えなければならぬかもしれない。一方、Photo. 5 に見られるように FeO スラグの周辺に硫化物層が析出してくる場合もある。この硫化物は EPMA 分析結果から推定すれば FeS であつた。これは合成スラグ (FeO) 近辺の合金中に存在する硫化物 (FeS) が関与してくるため、合金中で FeS が FeS → Fe + S として合成スラグ周辺に移行していき、合金-合成スラグ界面にて FeO + S → FeS + O の反応で酸素を地鉄中に放出させ、そこに FeS を析出してできるものと思われる。

4.2 合金中の酸素の影響

合金中に FeS を析出させておいて酸化物スラグから O を拡散させる均熱実験では FeS + O → Fe(S, O) の

形で硫化物中の S 濃度が低下する。この置換の割合は合金-合成スラグ界面からの距離の増加とともに減少している。固体鉄中の酸素の移動速度は非常に速く Photo. 5 からわかるように $1150^{\circ}\text{C} \times 5 \text{ hr}$ の均熱で、既存の FeS 中に $\underline{\text{O}}$ を含み、かつ、 $\underline{\text{S}}$ を低下させている範囲が 500μ にも達している。界面近くの合金中では $\text{FeO} \rightarrow \text{Fe} + \underline{\text{O}}$ で $\underline{\text{O}}$ が地鉄中に入り、一部はそこで再び $\text{Fe} + \underline{\text{O}} \rightarrow \text{FeO}$ の反応により酸化物を生じる。また一部は $\text{FeS} + \underline{\text{O}} \rightarrow \text{FeO} + \underline{\text{S}}$ で S を地鉄中に出すため、界面近くの粒子中にはほとんど S が含まれていない。そしてこの粒子は界面からの距離が増すとともに、小さな FeS を吸収していつて、粒子中の S 含有量を増している。この S 濃度の増加していく割合は均熱温度が高くなるほど、急激に大きくなる (Fig. 8 および 9 参照)。

均熱中には、合金中に析出していた FeS も成長していき、かなり大きい 20μ 程度の粒子となつている。Fe(S, O) の形で存在している粒子間にあるうすい色の FeS がこれらに相当している。

均熱時間が長くなれば FeO と FeS との相互作用もよくおこり、界面からの距離とともに S 濃度が急激に上昇するが $1450^{\circ}\text{C} \times 5 \text{ hr}$ の均熱では、 0.2% S-Fe 合金において、粒子中の S 濃度が短距離で急上昇し、そのまま水平近くになつている。これは以前にも述べた合金中への S 溶解度の増大と二相粒子の混合の両方の作用によつて、S が平均的に低い値に出てくるものと思われる。

合金中の酸素濃度が変化すれば、硫化物の析出に大いに影響することは Sims⁶⁾, DAHL ら⁷⁾によつても述べられている。これによれば、酸素濃度が 0.02% 以上では硫化物は一部、酸化物を含み、ランダムに分布する球状硫化物 (I 型) となり、酸素濃度が 0.01% 以下では、粒界上に連鎖状またはフィルム状に分布する硫化物 (II 型) となる。

Photo. 6 と 7 を比べてみると Mn 濃度は同一で酸素濃度が前者は $0.035\% \underline{\text{O}}$ 、後者は $0.0035\% \underline{\text{O}}$ である。Photo. 6 では球状粒子がランダムに存在し、おのおのの粒子は二相となつているのがみられる。EPMA 分析結果から、これらの粒子は Fe-Mn-O-S からなる硫化物および酸化物である。これに対して Photo. 7 では、析出粒子は鎖状にならんでおり、一部フィルム状の硫化物もみられる。DAHL らによれば介在物の粒界析出は凝固時に生成するためと考えられており、それゆえ固体鉄中に移動し析出する場合は異なる。本実験の場合、均熱初期にはフィルム状であつたものが、高温、長時間の均熱により球状化していつたとも考えられる。S が合金粒内よりも粒界を移動しやすい⁸⁾ならば、まず粒界に膜状に

介在物が析出し合金中の過飽和固溶酸素が粒界に移動して介在物の粒状化を促進するとの考え方もできる。それゆえ、析出箇所としては、粒界に出やすく、その後は一番安定な形である球状として、その径を増大していくのではないかと考える。Fig. 10 から合金中の酸素濃度の低いものの析出粒子は、S 濃度が他より高く、酸化物の少ない硫化物であると思われる。

以上の結果を考えてみると Photo. 6 と 7 の結果は妥当であると思われる。

4.3 合金中の Si の影響

合金中にあらかじめ SiO_2 を析出させておき、この合金中に FeS スラグを埋め込み、均熱を行なえば、析出硫化物がこの合金中に存在する SiO_2 を核として、この囲りに析出することも予想されたが、S は多少、合金中に拡散しているが合金中での硫化物の析出は全然みられなかつた。西川ら⁹⁾の研究によれば、固体鉄中で Si は O, Mn とは逆に S の活量を上げる作用をするが、その影響の程度は小さい。固体鉄中の S の移動におよぼす Si の作用についてはさらに、実験・検討しなければならない。

5. 結 言

以上の実験で、地鉄中の Mn 濃度による硫化物などの析出形態、地鉄中の酸素濃度の変化による析出形態、地鉄中の Si 濃度の変化による析出形態などについて調べた結果をまとめると、

- 1) S の拡散により地鉄中に MnS を生じるが、この析出粒子周辺の Mn 濃度は急速に低下し、この析出範囲は、均熱条件が一定ならば、Mn 濃度が低いほど広くなる。
- 2) 硫化物は均熱中にも、再溶解、再析出がおこり、粒径を増大していき、このため界面近くで析出粒子の存在しないところができる。
- 3) 硫化物の析出形態は、地鉄中の酸素濃度に大きく影響され、低い場合は粒界に出やすく、高い場合にはランダムに析出し、酸化物を伴っている。
- 4) Si が地鉄中に存在した場合、硫化物の析出には Mn, O とは逆の作用に働くが、その作用はわずかである。

文 献

- 1) 三輪, 久田, 伊藤, 佐野: 鉄と鋼, 57(1971) No 1, p. 26
- 2) 佐野, 岩田, 松下: 鉄と鋼, 55(1969), S 231, S 521
- 3) 竹之内, 水野, 伊藤, 佐野: 鉄と鋼, 55(1969), S 130

-
- 4) G. W. GREENWOOD: Acta Met., 4 (1956), p. 243
5) E. T. TURKDOGAN, S. IGNATOWICZ, and J. PEARSON: JISI, 180 (1955), p. 349
6) C. E. SIMS, H. A. SALLER, and F. W. BOULGER: Trans. Met. Soc. AIME, 185 (1949), p. 814
7) W. DAHL, H. HENGSTENDERG, and C. DÜREN: Stahl u. Eisen, 86 (1966), p. 782
8) 星野, 荒木: 鉄と鋼, 56(1970), p. 252
9) 西川, 伊藤, 佐野: 鉄と鋼, 56(1970) p. 1467
-