

UDC 546.221 : 621.746.01 : 620.192.45 : 669.775 : 536.421 : 669.15'24'28-194

# 鋼中の硫化物の形態および分布におよぼす硫黄含有量と凝固条件の影響について\*

高田 寿\*\*・別所 勇\*\*・伊藤 孝道\*\*

## Effect of Sulfur Content and Solidification Variables on Morphology and Distribution of Sulfide in Steel Ingots

Hisashi TAKADA, Isamu BESSHO, and Takamichi ITO

### Synopsis:

The morphology and distribution of sulfide in steel ingot have a close connection with chemical composition of steel and solidification variables. Using steels containing 0.004, 0.01, 0.05, 0.10, and 0.63% S, the authors have investigated the effects of sulfur content and solidification variables on the morphology and distribution of sulfide.

The results obtained are summarized as follows:

- 1) Morphologies of sulfides are dependent on sulfur content. In the range of sulfur content up to 0.01%, type I sulfide is found and with more than 0.05% sulfur, type II sulfide is observed. The higher the sulfur content, the larger the area of type II sulfide.
- 2) Large dendritic sulfide (type D) as a primary phase is observed in the specimens containing 0.63% S and 2.88% Mn, and its size is dependent on the cooling rate.
- 3) From the observation of three dimensional morphology of sulfide using a scanning electron microscope, it is found that type II sulfide is dendritic and type II and Type D sulfides are occasionally interconnected.
- 4) The size and spacing are expressed as a function of the cooling rate,  $V$  in  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .
  - i) Average size of type I sulfide,  $d$  in  $\mu\text{m}$ ;  $d=13.9 V^{-0.30}$
  - ii) Average spacing of rod-like (type II) sulfide,  $\lambda$  in  $\mu\text{m}$ ;  $\lambda=10.7 V^{-0.30}$
  - iii) Average size of rod-like (type II) sulfide,  $d'$  in  $\mu\text{m}$ ;  $d'=2.9 V^{-0.22}$  The average size of rod-like (type II) sulfide is smaller than that of type I at the same cooling rate.
- 5) Type I and type II sulfides are located in interdendritic spaces, on the other hand, type D sulfides are distributed randomly.

### 1. 緒 言

一般に鋼中硫化物系介在物の形態、組成、量および分布状態などは鋼の熱間加工性、機械的性質などに大きな影響をおよぼし、鋼材の異方性および快削鋼の被削性を支配する主要な因子と考えられている。

さらに最近では溶接ならびに連続鋳造などにおいて、凝固割れ（高温割れ）と硫化物の形態と量との関係が興味をひいている<sup>1)</sup>。これまでに硫化物の形態および組成などにおよぼす脱酸条件および溶鋼組成などの影響に関しては、かなり多くの研究がなされている<sup>2)3)</sup>。

一方、硫化物の形態および分布には溶鋼組成のみならず、凝固条件も大きな影響を与えると考えられるにもかかわらず、この点に関する研究は緒についたばかりである<sup>4)5)</sup>。

また硫化物の形態を的確に把握するためには光学顕微鏡による観察のみでは十分とはいえ、三次元的に調査する必要がある。硫化物形態の三次元的観察は一部 BAKER<sup>6)</sup>らにより行なわれているとはいえ、まだ十分とはいえない。

以上に述べた理由から、鋼中硫化物の形態（とくに三次元的形態）ならびに分布におよぼす S 量と凝固条件の

\* 昭和49年4月、11月、50年10月本会講演大会にて発表 昭和50年12月24日受付 (Received Dec. 24, 1975)

\*\* (株)神戸製鋼所中央研究所 (Central Research Laboratory, Kobe Steel, Ltd., 1-3-18 Wakinohama-cho Fukiai-ku Kobe 651)

Table 1. Chemical composition of specimens (wt %).

| C    | Si    | Mn           | P     | S             | Cu    | Ni   | Cr   | Mo   | V    | O      | Sol. Al | in Sol. Al |
|------|-------|--------------|-------|---------------|-------|------|------|------|------|--------|---------|------------|
| 0.25 | 0.061 | 0.58<br>2.88 | 0.012 | 0.004<br>0.63 | 0.066 | 3.64 | 0.14 | 0.47 | 0.08 | 0.0016 | 0.005   | 0.001      |

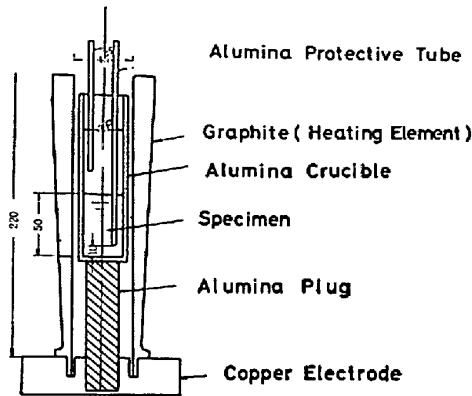


Fig. 1. Experimental apparatus.

影響を明らかにする目的で研究を行なった。

## 2. 実験方法

### 2.1 供試材

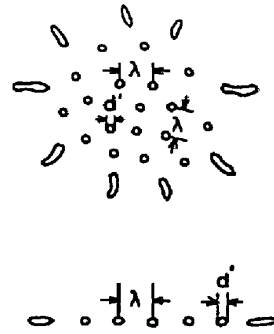
供試材の化学組成を Table 1 に示す。供試材を Fig. 1 に示した真空タンマン炉を用いて溶解し、そのままのつぼ内で一方向凝固した。この際、溶解雰囲気アルゴンとし、熱的対流がおこらないように融液の鉛直方向に上向きの温度こう配を付与し冷却速度を制御した。供試材は S 量の異なる母材を適量混合することにより S 量を 0.004, 0.01, 0.05, 0.10, 0.63% の 5 水準に調節した。凝固条件は温度こう配 5~48°C/cm, 冷却速度 0.22~9°C/min (凝固速度 0.02~0.53 cm/min) の範囲とした。

### 2.2 硫化物の調査

硫化物の分析には EPMA を用い、定性および定量分析を行なった。なお定量分析では、原子番号、吸収および蛍光効果の補正を行なった。

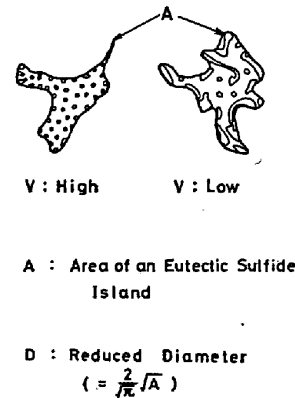
硫化物は光学顕微鏡によりその二次元的形態を観察したのち、10%アセチルアセトン・1%テトラメチルアンモニウムクロライド-メチルアルコール溶液を用いて電解処理し硫化物のまわりのマトリックスを除去して、走査型電子顕微鏡によりその三次元的形態を観察した。なお電解条件は電流密度が 0.1A/cm<sup>2</sup>、電解時間は約 2 hr である。

硫化物の分布は Q. T. M. (Quantitative television microscope) を用いて測定した。type I の硫化物はその



$\lambda$  : Average Spacing of Rod-like Sulfide

$d'$  : Average Size of Rod-like Sulfide

Fig. 2. Interpretation of symbols,  $\lambda$  and  $d'$ .

V : High

V : Low

A : Area of an Eutectic Sulfide Island

D : Reduced Diameter  
( $= \frac{2}{\sqrt{A}}$ )

Fig. 3. Interpretation of symbols, A and D.

径を測定した。光学顕微鏡下で点状に見える type I の硫化物はその三次元的形態調査により、棒状であることがわかったので、Fig. 2 に示すように粒子の平均間隔 (average spacing of rod-like (type I) sulfide) を測定しそれを  $\lambda$  であらわし、また各々の粒子の平均径 (average size of rod-like (type I) sulfide) を測定して  $d'$  であらわした。なお  $\lambda$  および  $d'$  の測定に際しては、光学顕微鏡写真において点状にならんでいる硫化物粒子の間隔およびその径を測定し、線状あるいは塊状に見える硫化物は測定の対象から除外した。type II の硫化物の群としての面積を冷却速度が大きい場合は Fig. 3 左の

ように、冷却速度が小さい場合は同図右のように測定し A (area of an eutectic sulfide island) であらわした。また A と等価の面積をもつ円の直径を算出し、これを D (換算直径, reduced diameter) であらわした。

### 2.3 一次および二次デンドライトアーム・スペーシングの測定

一次アーム・スペーシングは試料のほぼ中央部にあるデンドライトの成長方向に垂直な面において測定した。一方、二次アーム・スペーシングは成長方向に平行な面においてデンドライトの幹が観察され、かつ4枝以上がはつきりと数えられるデンドライトについて測定を行ない、その平均値をもつて二次アーム・スペーシングとした。

## 3. 実験結果および考察

### 3.1 凝固組織

0.01%, 0.10% および 0.63% S を含む鋼の凝固組織を Photo. 1 に示す。この写真より明らかなように、0.01% から 0.10% まで S 量を増やしてもデンドライトの形態はほとんど変化しないが、S 量の増加につれデンドライトの枝が細くなる傾向がみられる。これをさらに検討するために、S 量が 0.004~0.10% の範囲内の試料について、側枝のないデンドライト、二次の枝が発

達しているデンドライトおよび三次の枝が発達しているデンドライトを形成する凝固条件および S 量について調査した。

一般にデンドライトの形態におよぼす凝固条件の影響を考えるに際しては、パラメーターとして  $G/R$  または  $G/R^{1/2}$  ( $G$ : 温度こう配,  $R$ : 凝固速度) が適当とされている<sup>7)</sup>。そこで  $G/R^{1/2}$  および  $G/R$  の両方のパラメーターで実験結果を検討してみたが、本実験の場合、 $G/R$  をとるのが妥当であると考えられた。これを示すと Fig. 4 のようになり、0.004~0.10% S の範囲内においては、デンドライトの形態には S 量はほとんど影響を与えていないといえる。

一方、Photo. 1 に示すように、0.63% S の試料の組織は 0.01% および 0.10% S の試料で観察された組織と非常に異なっている。この理由は 0.63% S の試料の凝固過程を次のように考えることにより理解できよう。すなわち、試料の組成が Fig. 5 の Fe-Mn-S 三元系平衡状態図<sup>8)</sup>において定性的に ( $MnS+L_m$ ) の領域に存在しているため、初晶の硫化物がデンドライトとして晶出後温度降下とともに ( $Fe+(Mn, Fe)S+L$ ) の三相共役領域に入り、凝固終了まで Fe と ( $Mn, Fe$ )S の同時晶出が進行する。(以後この硫化物を type D の硫化物とよぶ) この実験のように、一方向の熱流によつておこる

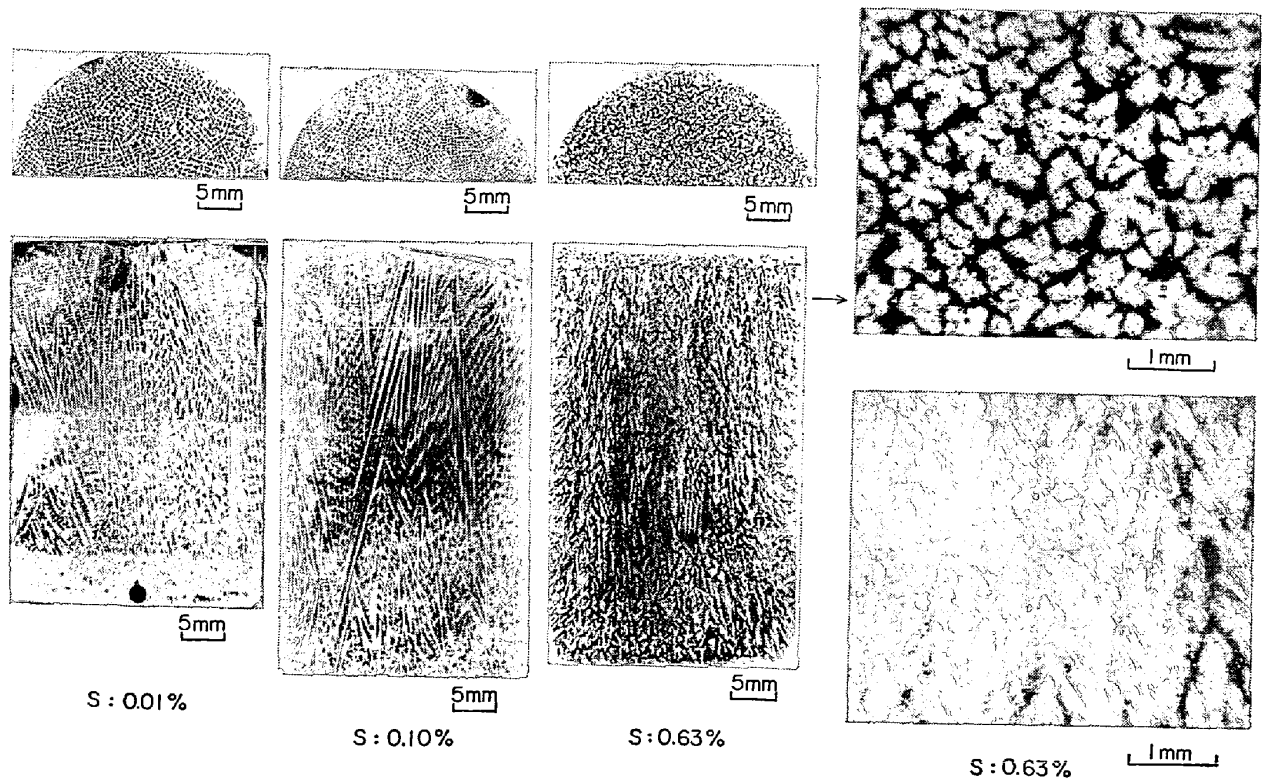


Photo. 1. Dendritic structures of steels containing 0.01%, 0.10%, and 0.63% sulfur ( $V: 6\sim 7^\circ\text{C}/\text{min}$ ).

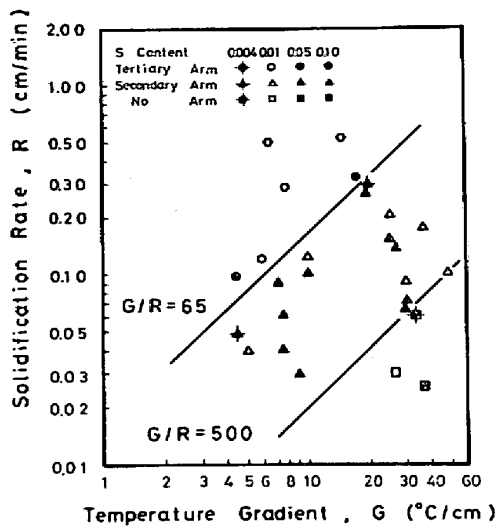


Fig. 4. Effect of  $G/R$  and S content on dendritic structure.

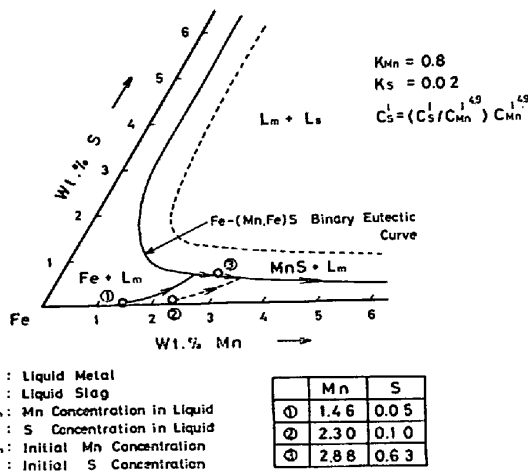


Fig. 5. Solidification paths of three specimens with initial compositions 1, 2 and 3. Arrows point to lower temperatures.

(Fe-(Mn, Fe)S) 共晶の成長形態はデンドライト状になる特徴をもっているといえる。このデンドライト状共晶は Photo. 1 から明らかのように、成長方向に傾いた上向きの枝を形成する。この傾斜の角度は冷却速度に依存し、冷却速度が大きくなると、大きくなる。

**3.2 一次および二次デンドライトアーム・スペーシング**  
0.004~0.10% S における一次アーム・スペーシングと冷却速度との関係を示すと Fig. 6 のようになる。測定点のバラツキが大きい、一次アーム・スペーシングは冷却速度が減少するにつれ、大きくなる。また、一次アーム・スペーシングに対する S 量の影響はほとんど認められない。

0.004~0.10% S の範囲における二次アーム・スペーシングと冷却速度との関係を示すと Fig. 7 のとおりで

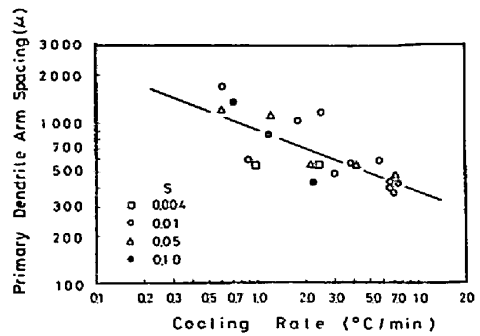


Fig. 6. Relation between primary dendrite arm spacing and cooling rate.

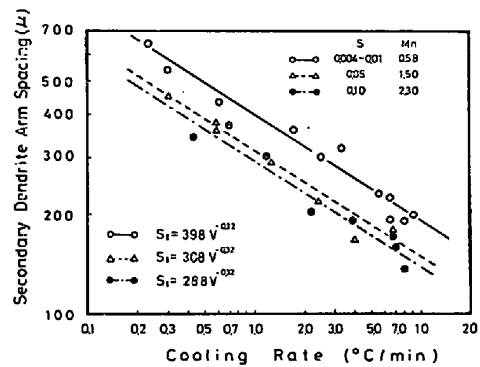


Fig. 7. Relation between secondary dendrite arm spacing and cooling rate.

あり、S 量および Mn 量の増加とともに二次アーム・スペーシングは小さくなる。

TURKDOGAN<sup>9)</sup>らは 0.25% C, 1.5% Mn 鋼に 0.1% までの S を添加して、凝固組織におよぼす S 量の影響について検討を加えた。その結果によれば、S を添加すると無添加の場合と比較して、デンドライトの形態はかわらないが、S 量の増加とともに柱状晶、等軸晶ともに二次アーム・スペーシングが小さくなるとしている。本実験結果は TURKDOGAN<sup>9)</sup>らの結果とほぼ一致している。

**3.3 硫化物**

**3.3.1 硫化物の形態**

(1) S 量の影響

硫化物の形態は S 量が 0.004~0.01% の場合は、type I (球状) であり、0.05% になると type II となる。S 量が増加するにつれ、Fig. 3 に記した type II の占める面積(A)が大きくなる。Photo. 2 は冷却速度をほぼ一定にして S 量を変えた場合の硫化物形態の変化を示す。

0.63% S, 2.88% Mn の試料における大きな特徴は、3.1 に述べたように初晶として晶出したと考えられるデンドライト状の硫化物 (type D) が観察されることである。Photo. 3 にその形態を示すが type D の硫化物は、

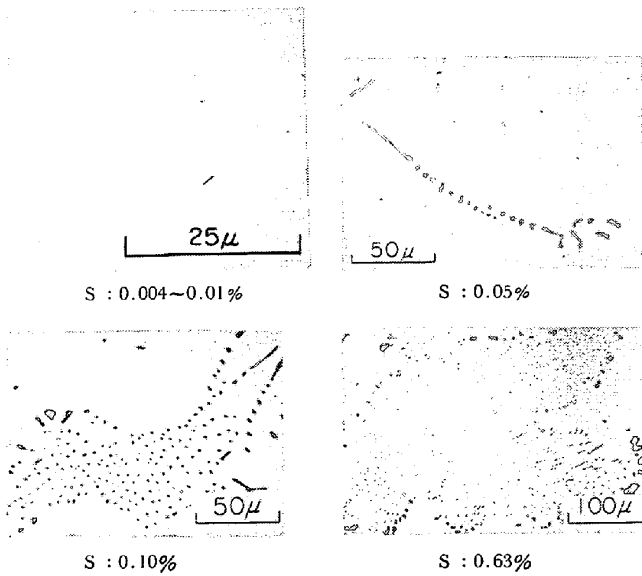


Photo. 2. Effect of S content on morphology of sulfide (optical micrograph,  $V: 6\sim 7^\circ\text{C}/\text{min}$ ).

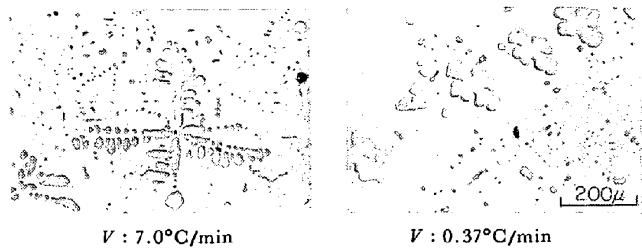


Photo. 3. Effect of cooling rate on morphology of type D sulfide (optical micrograph,  $S: 0.63\%$ ).

type I および type II の硫化物に比較して非常に大きい。

type D の硫化物の形態および type D と type II の硫化物の相互の位置関係などを調査するため、走査型電子顕微鏡によりその三次元的形態を調査した。冷却速度が大きい場合 ( $7.0^\circ\text{C}/\text{min}$ ) を Photo. 4 に、冷却速度が小さい場合 ( $0.37^\circ\text{C}/\text{min}$ ) を Photo. 5 に示す。これらの写真より、i) type D の硫化物はデンドライト状でその大部分の枝はほぼ直角にのびている。ii) type II の硫化物の一部は type D の硫化物から成長していることがわかる。

(2) 冷却速度の影響

i) type I の硫化物

type I の硫化物は冷却速度が小さくなるにつれ、その径は大きくなるが、その形態はとくに変化しない。

ii) type II の硫化物

type II の硫化物の形態におよぼす冷却速度の影響は、S 量が 0.05% の場合には顕著ではないが、0.10% の場

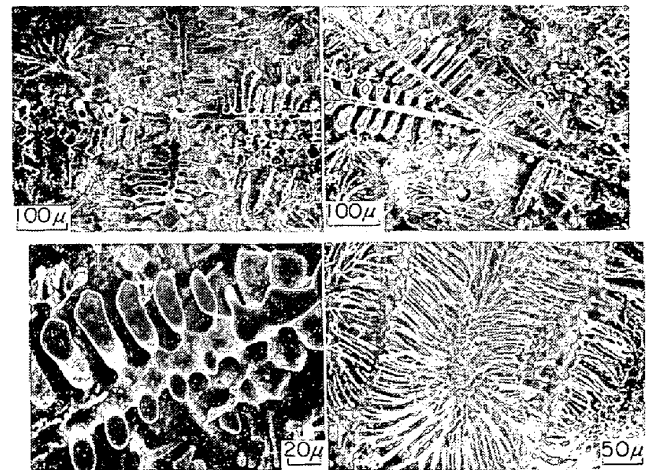


Photo. 4. Scanning electron micrograph ( $V: 7.0^\circ\text{C}/\text{min}$ ,  $S: 0.63\%$ ).

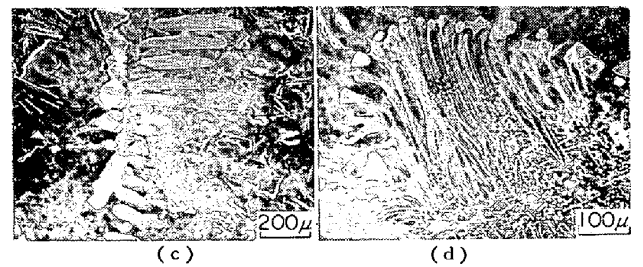
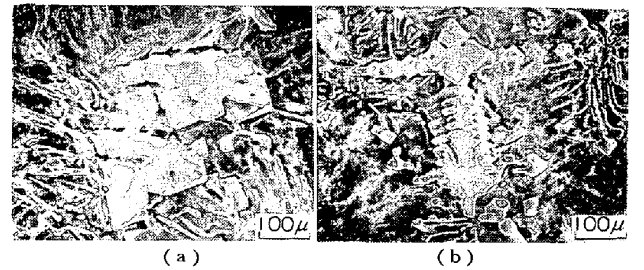


Photo. 5. Scanning electron micrograph ( $V: 0.37^\circ\text{C}/\text{min}$ ,  $S: 0.63\%$ ).

合には Photo. 6 に示すようになり明瞭にあらわれる。さらに細部を走査型電子顕微鏡により三次元的に観察すると、冷却速度が大きい場合 ( $V: 7.54^\circ\text{C}/\text{min}$ )、 $(\text{Fe}(\text{Mn}, \text{Fe})\text{S})$  共晶を構成する type II の硫化物のデンドライトの枝は Photo. 7 に示すように棒状にのびている。これに対し、冷却速度が小さくなると ( $V: 0.22^\circ\text{C}/\text{min}$ )、Photo. 7 に示すように type II の硫化物のデンドライトの枝には、整列化の傾向および板状の枝があらわれる傾向が強くなる。またこの他に観察された代表的な硫化物の三次元的形態を Photo. 8 に示す。

iii) type D の硫化物

type D の硫化物は Photo. 3 に示したとおり、冷却速度が小さくなるにつれて大きくなり、その形態はやや facet 状になる傾向がみられる。

(3) EPMA による硫化物の分析結果

type I および type D の硫化物の EPMA による点

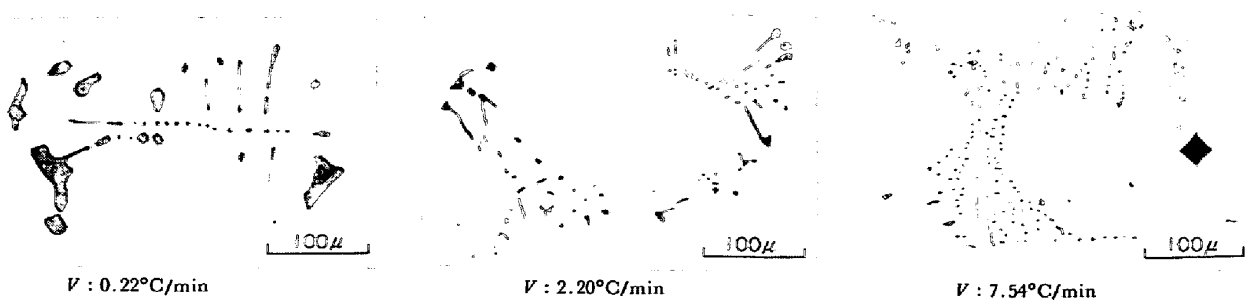


Photo. 6. Effect of cooling rate on morphology of type I sulfide. (optical micrograph, S : 0.10%)

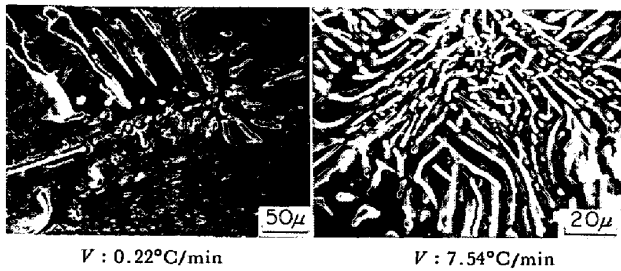


Photo. 7. Effect of cooling rate on morphology of type I sulfide. (scanning electron micrograph, S : 0.10%)

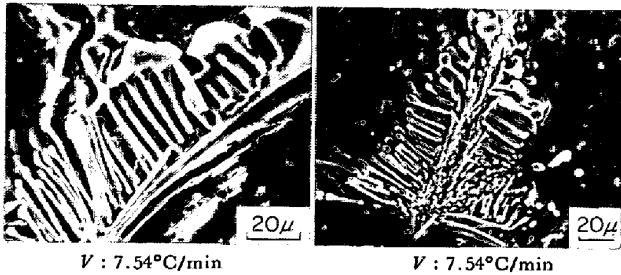


Photo. 8. Scanning electron micrograph (S : 0.10%).

Table 2. Point analysis of (Mn, Fe) S by EPMA.

| Type of sulfide | Mn (%) | Fe (%) | S (%) | MnS  |             | Mn/S (in steel) |
|-----------------|--------|--------|-------|------|-------------|-----------------|
|                 |        |        |       | MnS  | MnS+FeS (%) |                 |
| Type I          | 56.4   | 4.2    | 32.6  | 93.0 |             | 60              |
|                 | 58.5   | 3.5    | 34.3  | 94.4 |             | 60              |
|                 | 59.0   | 3.1    | 34.6  | 95.1 |             | 60              |
| Type D          | 60.5   | 1.4    | 34.3  | 97.8 |             | 4.6             |
|                 | 59.1   | 0.8    | 34.6  | 98.7 |             | 4.6             |
|                 | 59.5   | 0.5    | 34.8  | 99.2 |             | 4.6             |

分析結果は Table 2 のとおりであり、type D の硫化物の Mn 含有量は type I に比較して多い。

3.3.2 硫化物の分布

(1) type I の硫化物

type I の硫化物の平均径( $d$ )と冷却速度との関係を示すと Fig. 8 のとおりであり、その平均径は冷却速度が小さくなるにつれて大きくなり、その関係は  $d = 13.9$

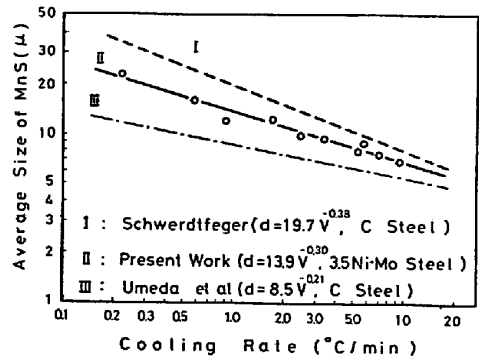


Fig. 8. Relation between average size of type I sulfide and cooling rate.

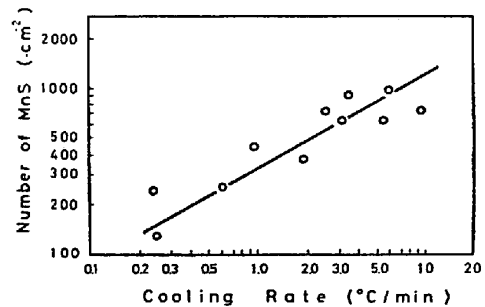


Fig. 9. Relation between number of type I sulfide and cooling rate.

$V^{-0.30}$  ( $d$ : type I の硫化物の平均径( $\mu$ ),  $V$ : 冷却速度( $^\circ\text{C}/\text{min}$ )) であらわされる。

type I の硫化物の個数 ( $\text{cm}^{-2}$ ) と冷却速度との関係を示すと Fig. 9 のとおりであり、硫化物の個数はその平均径とは異なり、冷却速度が小さくなるにつれ減少していく。

また type I の硫化物の粒度分布を示すと Fig. 10 のとおりであり、冷却速度が小さくなるほど分布曲線は硫化物の径の大きい側に移っていく傾向がみられる。

(2) type II の硫化物

type II の硫化物の平均間隔( $\lambda$ )と冷却速度との関係を示すと Fig. 11 のとおりであり、その平均間隔は冷却速度が小さくなるにつれ大きくなり、その関係は  $\lambda = 10.7V^{-0.30}$  ( $\lambda$ : type I の硫化物の平均間隔( $\mu$ )) であ

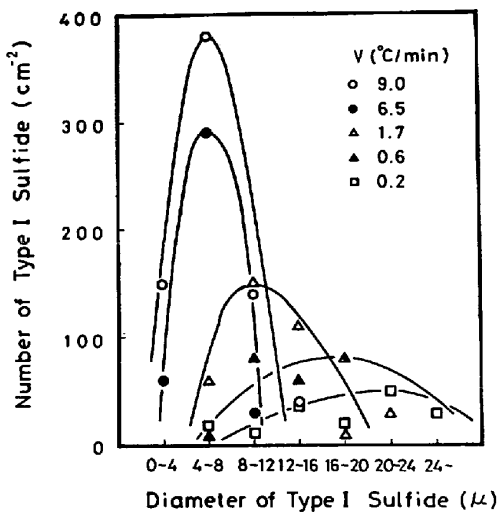


Fig. 10. Relation between number and diameter of type I sulfide.

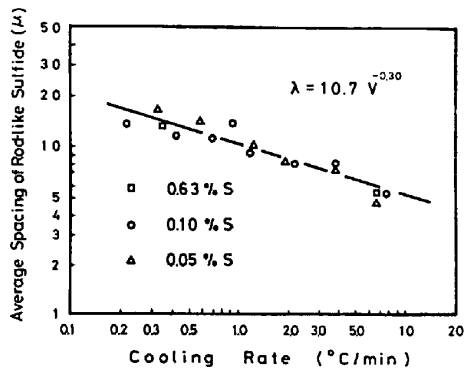


Fig. 11. Relation between average spacing of rod-like (type II) sulfide and cooling rate.

らわされる。また 0.05%~0.63% S の範囲内においては type II の硫化物の平均間隔には S 量の影響が認められない。

一般に棒状共晶のロッド・スペーシング(rod spacing)は凝固速度の  $-1/2$  乗に依存するとされているが<sup>10)</sup>、本実験における  $\lambda$  は、初晶の凝固速度よりも冷却速度との相関のほうがより強かつた。この理由としては、type II の硫化物は凝固の末期に生成されるものであり、走査型電子顕微鏡による三次元的形態調査より明らかなごとくその成長方向は不規則であつて必ずしも熱流の方向に一致していない。したがつて、熱流方向に成長する棒状共晶の場合とは異なり、その成長速度は、いわゆる初晶の凝固速度と一致しない。硫化物の成長速度は実測が不可能であるが、冷却速度とある一定の相関関係をもつと考えられる。

type II の硫化物の平均径 ( $d'$ ) と冷却速度との関係を示すと Fig. 12 のとおりであり、その平均径は  $\lambda$  と同

様に冷却速度が小さくなるにつれて大きくなり、その関係は  $d' = 2.9V^{-0.22}$  ( $d'$ : type II の硫化物の平均径( $\mu$ ))であらわされる。また 0.05%~0.63% S の範囲内においては type II の硫化物の平均径には S 量の影響が認められない。

type I の硫化物の平均径( $d$ )、type II の硫化物の平均間隔( $\lambda$ )およびその平均径( $d'$ )と冷却速度との関係を Fig. 13 に示す。これより、i) type II の硫化物の平均間隔( $\lambda$ )は type I の硫化物の平均径( $d$ )と比較してやや小さく、その冷却速度に対する依存性はほぼ同じである。ii) 光学顕微鏡上において観察される硫化物の平

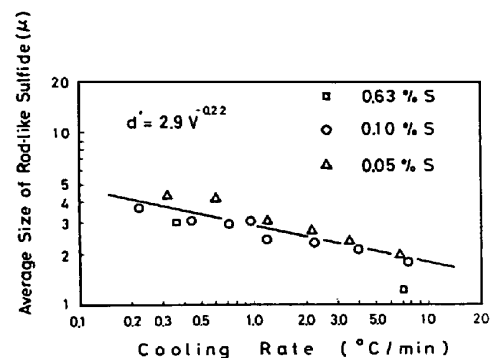


Fig. 12. Relation between average size of rod-like (type II) sulfide and cooling rate.

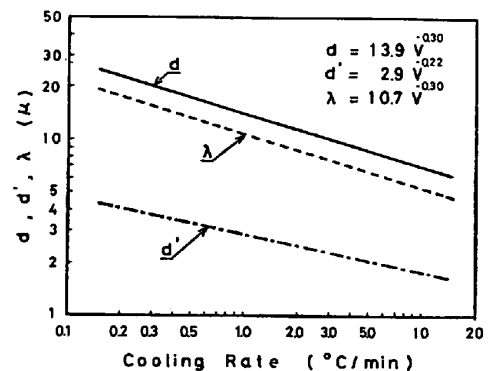


Fig. 13. Relation between  $d$ ,  $d'$ ,  $\lambda$  and cooling rate.

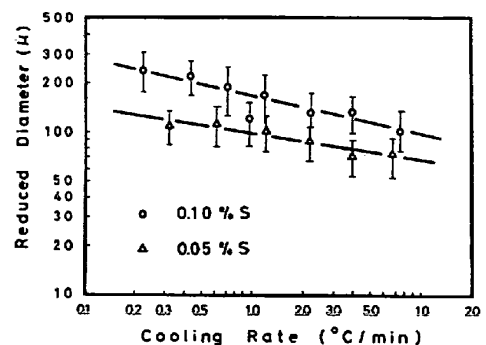


Fig. 14. Relation between number of eutectic sulfide island and cooling rate.

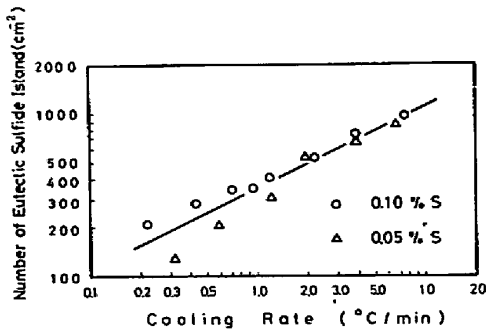


Fig. 15. Relation between number of eutectic sulfide island and cooling rate.

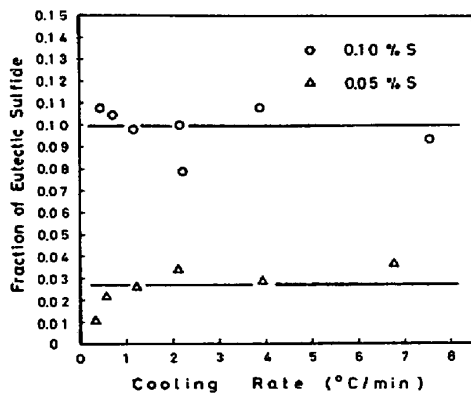


Fig. 16. Relation between fraction of eutectic sulfide and cooling rate.

均径は、同一の冷却速度において、type II の硫化物 ( $d'$ ) が type I の硫化物 ( $d$ ) に比較して、かなり小さいことがわかる。

換算直径 ( $D$ ) と冷却速度との関係を示すと Fig. 14 のとおりであり、換算直径は冷却速度が小さくなるにつれ大きくなる。また換算直径は S 量の影響をかなり大きくうけ、S 量が多いと、大きくなる。

type II の硫化物 (eutectic sulfide island) の個数と冷却速度との関係を示すと Fig. 15 のとおりであり、その個数は冷却速度が大きくなるにつれて増加する。0.05

%~0.10% S の範囲内においては type II の硫化物の個数は S 量の影響をほとんど受けない。

(Fe-(Mn, Fe)S) の共晶率と冷却速度との関係を示すと Fig. 16 のとおりであり、(Fe-(Mn, Fe)S) の共晶率は冷却速度の影響をほとんどうけず、S 量が多くなると大きくなる。

(Fe-(Mn, Fe)S) の共晶率を計算で求めるについてはいくつかのモデルが提示される。その内 SCHEIL の式<sup>11)</sup>を用いた溶質濃化のモデルが最も確からしいと考えられる。そこで上記のモデルにより本実験結果の検討を行なった。検討の対象とした試料は Table 3 に示すごとく試料番号① (S : 0.05%) および試料番号② (S : 0.10%) であり、それぞれの試料の Fe-Mn-S 三元系平衡状態図上における化学組成を Fig. 5 に示す。本実験の場合、対象とした鋼は実用鋼であり各種の成分が含まれているが、以下の計算においてはすべて Fe-Mn-S の純三元系として取り扱った。

融液中の溶質濃度は (1) 式に示す SCHEIL の式<sup>11)</sup>に従って変化すると仮定し (融液中の混合は完全であり、固相内の拡散を無視する) 仙田ら<sup>12)</sup> によつて求められた Fe-Mn-S 三元系合金の非平衡凝固にともなう融液の組成の変化を与える式 (2) 式を用いて求めた。

$$C_s^* = k C^i (1-g)^{k-1} \dots \dots \dots (1)$$

$$C^i = C^f (1-g)^{k-1} \dots \dots \dots (1)'$$

$$C_s^i = \left\{ \frac{C_s^f}{C_{Mn}^f} \frac{(1-k_s)}{(1-k_{Mn})} \right\} \times C_{Mn}^f \frac{(1-k_s)}{(1-k_{Mn})} \dots \dots \dots (2)$$

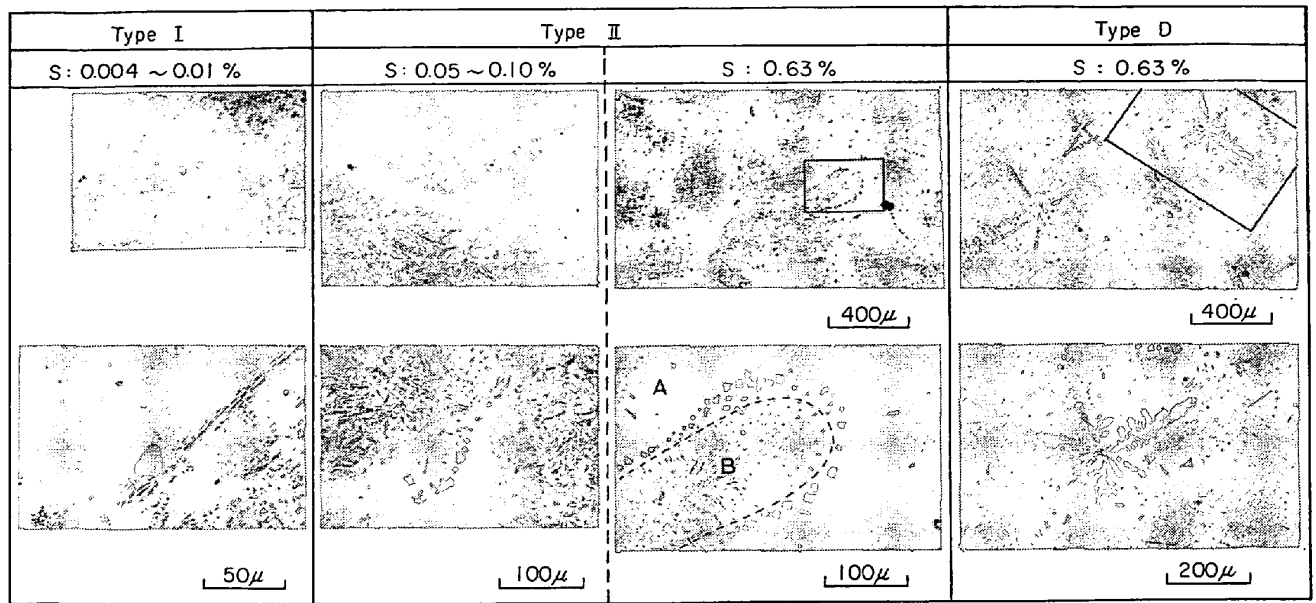
- $C_s^*$ : 固相の溶質濃度
- $C^i$ : 溶質 X の初期濃度
- $C_s^f$ : 融液中の溶質 X の濃度
- $k_x$ : 溶質 X の平衡分配係数
- $g$ : 固相率

試料 ① (S : 0.05%) および ② (S : 0.10%) の凝固過程を Fig. 5 に示す (平衡分配係数として  $k_{Mn}=0.8$ ,

Table 3. Comparison between measured and calculated value of fraction of eutectic sulfide.

| No. | Chemical composition (wt %) |      | Measured value (fraction) | Calculated value (fraction) |      |          |     |
|-----|-----------------------------|------|---------------------------|-----------------------------|------|----------|-----|
|     |                             |      |                           | $K_{Mn}$                    | 0.8  | $K_{Mn}$ | 0.7 |
|     |                             |      |                           | $K_S$                       | 0.02 | $K_S$    | 0.1 |
| 1   | Mn                          | 1.46 | 0.028                     | 0.07                        |      | 0.07     |     |
|     | S                           | 0.05 |                           |                             |      |          |     |
| 2   | Mn                          | 2.30 | 0.100                     | 0.18                        |      | 0.17     |     |
|     | S                           | 0.10 |                           |                             |      |          |     |





Dark region : dendrite axis      Light region : interdendritic space

Photo. 9. Location of sulfide in relation to dendritic structure (transverse section).

$k_S=0.02$  を用いている). (1)' 式を用いて共晶率を求める場合, Mn および S のいずれをその対象としても共晶率の値はほぼ同じであり, また Table 3 からわかるように, 平衡分配係数として  $k_{Mn}=0.7$ ,  $k_S=0.1$  を用いても, 共晶率の値はほとんどかわらない.

測定値は計算値よりも  $1/2 \sim 1/3$  小さくなるがその理由として, i) 測定共晶量は実際の量をかなり過小評価している. ii) (Fe-(Mn, Fe)S) 共晶線の位置が実用鋼においては純系と異なる可能性がある. iii) 固体内での溶質拡散を無視したために計算値が実際より大きくなったことなどが考えられる.

### 3.3.3 凝固組織との対応

type I, type II および type D の硫化物がミクロ的に dendrite のどの領域に存在しているかを凝固組織との関連で調査した. その結果を示すと Photo. 9 のとおりであり, type I および type II の硫化物は写真の明るい領域すなわち dendrite の樹間に存在している. 一方, type D の硫化物は dendrite の樹枝および樹間とは無関係に不規則に存在している. type II の硫化物の成長機構に関しては, type II の硫化物は過冷度が小さい時に facet 状の部分から生成し, 中央部の点状の部分は過冷度が大きくなって新たに核生成したものであり, 加速凝固を行なったものであるとする考え方がある<sup>13)</sup>. しかし, 0.63% S の試料において明らかなように (Photo. 9), type II の硫化物の facet 状の部分 (A) は写真の明るい領域, すなわち dendrite の樹間に存在しており, type II の硫化物の点状の部分 (B) に

比較して, その生成時期は後であるとするのが妥当であり, その形態は Photo. 5 (d) のようになっていると考えられる.

また, dendrite の樹間の中心部において硫化物が存在しない領域が観察されるが, これは facet 状の部分の硫化物に Mn および S が集中的に晶出してしまったためではないかと考えられる. このような現象は白鑄鉄においても観察されており<sup>14)</sup>, レーデブライト組織において, コロニー境界 (colony boundary) にはオーステナイトのみしか認められない.

鉄の凝固組織に影響をおよぼすパラメーターとしては 3.1 に述べたように  $G/R$  が妥当と考えられるが,  $G$  が一定の条件下においては冷却速度が大きければ, 冷却速度, 凝固速度および温度こう配との間に成り立つ関係より, 凝固速度も大きくなっており  $G/R$  の値は小さくなる. すなわち,  $G$  が一定において冷却速度が大きい時は type II の硫化物の形態は, 鉄の凝固組織と同じく複雑となっており, type II の硫化物と凝固組織の形態の複雑さは, ほぼ対応するのではないかと考えられる.

## 4. 結 言

凝固条件を任意に制御できる真空タンマン炉を用い, 0.004, 0.01, 0.05, 0.10 および 0.63% S を含む鋼中の硫化物の形態, 分布ならびに凝固組織におよぼす S 量と凝固条件の影響につき調査した. その結果は次のとおりである.

(1) 硫化物の形態は, S 量が 0.01% 以内において

は, type I (球状) であり, 0.05% になると type II となり, S 量が増加するにつれその面積は大きくなる.

(2) 0.63% S, 2.88% Mn の試料においては, 初晶として晶出したと考えられるデンドライト状の大きな硫化物 (type D) が観察され, その大きさは冷却速度に依存する.

(3) 走査型電子顕微鏡を用いて type I および type D の硫化物の三次元的形態を観察した. その結果, (Fe-(Mn, Fe)S) 共晶を構成する type II の硫化物はデンドライト状となっており, また type II の硫化物の一部は type D の硫化物から成長している.

(4) 硫化物の平均径および平均間隔は冷却速度,  $V$ ,  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  の関数として表示しうる. すなわち,

i) type I の硫化物の平均径,  $d(\mu)$ ;  $d=13.9V^{-0.30}$

ii) type II の硫化物の平均間隔,  $\lambda(\mu)$ ;  
 $\lambda=10.7V^{-0.30}$

iii) type II の硫化物の平均径,  $d'(\mu)$ ;  
 $d'=2.9V^{-0.22}$

同一の冷却速度においては, type II の硫化物の平均径は type I の硫化物の平均径と比較して, 小さい.

(5) type I および type II の硫化物は, デンドライトの樹間に存在している. 一方, type D の硫化物は不規則に分布している.

## 文 献

- 1) 仙田, 松田, 中川: 溶接学会誌, 42 (1973) 9, p. 869
- 2) C. E. SIMS, H. A. SALLER, and F. W. BOULGER: Trans. Amer. Found. Soc., 57(1949), p. 233
- 3) W. DAHL, H. HENGSTENBERG, and C. DÜREN: Stahl u. Eisen, 86(1966) 13, p. 782
- 4) K. SCHWERDTFEGGER: Arch. Eisenhüttenw., 41 (1970), p. 923
- 5) 梅田: 鉄鋼基礎共同研究会, 凝固部会提出資料, 凝 9-I-1 (1974)
- 6) T. J. BAKER and J. A. CHARLES: JISI, 210 (1972), p. 702
- 7) G. J. DAVIES: The solidification of metals, (ISI), (1967), p. 66
- 8) L. K. BIGELOW and M. C. FLEMINGS: MIT Interim Report Contract No. DAAG 46-68-C-0043 (1970)
- 9) E. T. TURKDOGAN and R. A. GRANGE: JISI, 195 (1970), p. 482
- 10) F. D. LEMKEY, R. W. HERTZBERG, and J. A. FORD: Trans. AIME, 233 (1965), p. 334
- 11) E. SCHEIL: Z. Metallk., 34 (1942), p. 70
- 12) 仙田, 松田, 中川: 溶接学会誌, 42 (1973) 10, p. 996
- 13) 丸橋: 鉄鋼基礎共同研究会, 凝固部会提出資料, 凝 10-I-1 (1975)
- 14) 岡本, 松本: 鋳物, 42 (1970), p. 104