

UDC 620.192.45 : 546.221 : 669.15'74-194.53 : 669.775 : 669.784 : 532.7

論 文

Fe-Mn-S 系の共晶共役組成に及ぼす炭素の影響と 固体鋼中の硫化物の平衡*

伊藤 洋一**・米澤 襄**・松原 嘉市***

The Effect of Carbon on the Composition of the Eutectic Conjugation in the Fe-Mn-S System and the Equilibrium of Sulfides in Solid Steels

Yoichi ITO, Noboru YONEZAWA, and Kaichi MATSUBARA

Synopsis:

The effect of carbon on the eutectic conjugation of liquid, iron crystal, and (Mn,Fe) S in the Fe-Mn-S system was investigated in the range from the maximum temperature of eutectic line to peritecto-eutectic temperature. The effect of carbon and silicon on the composition of (Mn, Fe)S in <iron-(Mn, Fe)S> conjugation was also studied from 1450°C to 950°C. The results are as follows:

(1) The temperature of eutectic line is lowered and the eutectic line is dislocated towards the iron corner in the Fe-Mn-S diagram, as the carbon content of the iron crystal increases.

(2) The addition of carbon increases the manganese content of the iron crystal and (Mn,Fe)S in the eutectic conjugation, and decreases the sulfur content of the former.

As the temperature falls, both the tendencies of (1) and (2) gradually decay and are not recognised at all below 1250°C.

(3) The four-phase conjugation <liquid iron-liquid sulfide-iron crystal-(Mn,Fe)S> results from the intersection of the eutectic line with the miscibility gap, when the carbon content of the iron crystal exceeds 0.25%.

(4) The lower the temperature and the higher the manganese content of the iron matrix, the higher is the manganese content of (Mn,Fe)S in <iron-(Mn,Fe)S> conjugation. The composition of (Mn, Fe)S is hardly affected by the carbon and silicon contents of the iron matrix.

1. 緒 言

硫化物系介在物が鋼の機械的性質に重大な影響を与えることは古くから知られており、ことに SIMS¹⁾²⁾によつて硫化物の形態が、I, II, III型に大別されること、およびこれらの形態分化が鋼中共存元素の種類、量に依存することが指摘され、また形態によつて加工材の機械的性質に与える影響が異なることが示唆されて以来、多くの研究者によつて硫化物形態と形成機構の関係が研究されてきた。しかし現在までのところ、例えば II型硫化物の成因を DAHL ら³⁾は共晶反応に求めたのに対し、FREDRIKSSON ら⁴⁾⁵⁾は偏晶反応によると述べ、III型についても前者の初晶説と後者の分離共晶説が対立するなど研究者間で意見の一致を見ていない。

これらの混乱を生じた最大の原因は状態図に関する情

報の乏しさにある。そこで著者らは硫化物形成機構の解析を状態図の作成から始めるべきであると考え、すでに Fe-Mn-S 系状態図について報告した⁶⁾。さらに今回は鋼を構成する基本元素であり、かつ硫化物形態に与える影響も大きいCをとりあげ、これが Fe-Mn-S 系(以下 C-free 系と呼ぶ)なかでも硫化物の晶出と最も密接な関係を持つ共晶共役、すなわち、互いに共役する液相(L)、鉄相(F)ならびに MnS 型硫化物(Q)の各組成に与える影響について検討した。しかし Fe-Mn-S-C 四元系状態図の作成には膨大な労力と時間を要するため、本実験においてはCの拡散速度が大きいことに着目し、鉄相のC濃度を一定に保つことによつて自由度を一つ減らし、この系を擬三元系として扱うことを試みた。対象とした鉄相のC濃度は 0.19% ならびに 0.45% (以下 0.19%C 系ならびに 0.45%C 系と呼ぶ)の二種類で

* 昭和 51 年 11 月本会北海道支部講演会にて発表 昭和 53 年 10 月 11 日受付 (Received Oct. 11, 1978)

** 北海道大学工学部 (Faculty of Engineering, Hokkaido University, Kita-13 Jo Nishi 8-Chome Kita-ku Sapporo 060)

*** 北海道大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Hokkaido University)

Table 1. Composition of steels used for the determination of the <L-F-Q> conjugation. (wt%)

Series	No.	C	Si	Mn	P	S	Al
0.19%C	1	0.22	<0.01	0.23	0.005	0.008	0.08
	2	0.21	0.01	1.16	0.004	0.005	0.07
	3	0.25	0.01	3.50	0.002	0.006	0.05
0.45%C	1	0.50	0.01	0.28	0.003	0.004	0.07
	2	0.52	0.02	1.21	0.005	0.019	0.03
	3	0.53	0.04	1.45	0.004	0.008	0.02

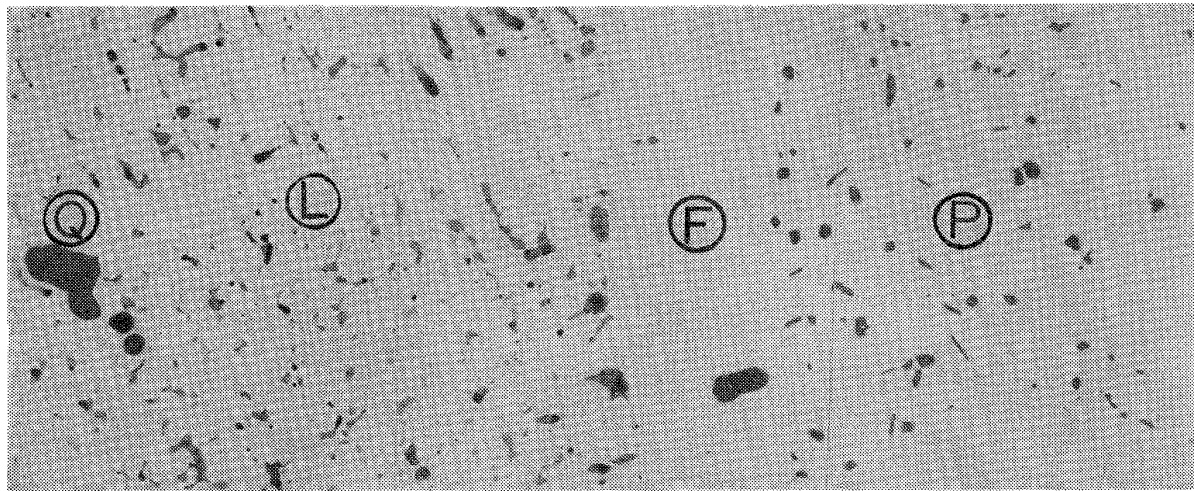


Photo. 1. Microstructure from the liquid phase to the precipitation zone in the sample (0.45%C series) held for 8 hours at 1380°C.

L : Liquid phase, Q : (Mn, Fe) S phase, F : Iron phase, P : Precipitation zone. ($\times 150$)

ある。

凝固過程において晶出した硫化物は、引続く冷却中あるいは熱処理、熱間加工中にもその組成を変化させる。この過程における地鉄と硫化物の反応、硫化物の平衡組成と温度の関係および組成に与える C, Si の影響についても検討を加えたので、合わせて報告する。

2. 実験方法

2.1 <L-F-Q> 共役

試料の調製および熱処理方法は前報⁶⁾と同様である。すなわち Table 1 に示した組成の鋼製容器に FeS と MnS の混合粉末を熱間圧縮によつて密封し、SiC 回転炉で所定の温度と時間に保持した。

液相の C は周囲の鋼製容器から供給されるため、液相体積が大きすぎると系全体の C 濃度を低下させる恐れがあり、また小さすぎると急冷時の固液界面移動の影響によつて正しい組成が得られなくなる。それゆえ本実験では液相の厚さを 1.5~2.0 mm, 体積率で 10% を越えないように装入硫化物量を調整した。これにより各保持温度における液相の C 濃度の差が鉄相の C 濃度に与える影響を 0.19%C 系で 0.02%, 0.45%C 系で 0.05% 以

内におさえることができた。本実験法は一種の拡散法であるため三相共役が成立している間も各相の量的関係はゆるやかに変化するが、C-free 系ではこの間各相の組成は一定に保たれていた。本系においてもこの状態を成立させるためには鉄相中の C 濃度が三相共役成立中一定であることが必須条件であり、したがつて固液界面から鋼製容器にかけて C の濃度勾配が存在してはならない。しかし、この C 濃度分布の均一化に要する時間は非常に短いため、各温度における加熱保持時間は C-free 系に準じた。また、いくつかの温度段階で保持時間を変化させた場合の各相の組成を分析した結果、上記の条件が満足された場合には保持時間による組成の変動は認められなかつた。

Photo. 1 は <L-F-Q> 三相共役が成立した試料における液相から析出硫化物層にかけての顕微鏡組織の一例である。このような組織を持つ試料に対し、Fe, Mn, S の XMA 分析は加速電圧 25 kV, 吸収電流 0.04~0.05 μ A, 単位測定時間 10 s の条件で各元素につき、鉄相は 50~150 点, Q 相は 20~80 点, また液相は Photo. 1 に見られる通り鉄と硫化物の混合組織となつてい

Table 2. Composition of steels used for the determination of the <F-Q> conjugation. (wt%)

Series	No.	C	Si	Mn	P	S	Al
M	1	0.01	0.02	0.25	0.004	0.010	0.02
	2	0.01	0.02	1.11	0.004	0.007	0.01
C	1	0.21	0.01	0.30	0.005	0.007	0.04
	2	0.21	0.01	1.21	0.004	0.007	0.04
S	1	0.23	0.17	0.07	0.005	0.007	0.01
	2	0.22	0.17	0.16	0.005	0.006	0.02
	3	0.24	0.20	0.29	0.001	0.006	0.05
	4	0.22	0.18	1.23	0.005	0.009	0.03

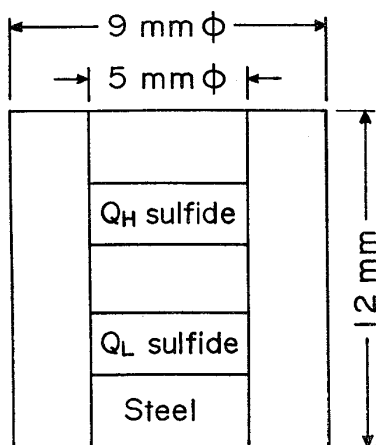


Fig. 1. Sketch of the sample used for the determination of <F-Q> conjugation.

Q_H sulfide : MnS, Q_L sulfide : ($Mn_{0.65}Fe_{0.35}$)S.

分析精度は前報⁶⁾と同様である。またC分析は加速電圧 15 kV, 吸収電流 0.16~0.20 μ A, 単位測定時間 10 s の条件で鉄相, 液相とも 200 点の測定を行い, あらかじめ作成しておいた検量線から濃度に換算した。XMA 分析値と化学分析値を比較した結果, 本実験におけるC分析の相対誤差は鉄相, 液相とも $\pm 5\%$ 以内であった。なお, 予備実験においてQ相からはCが検出されなかつたため, これに対するC分析は行っていない。

2.2 <F-Q> 共役

本実験には Table 2 に示した 8 種類の鋼を使用した。すなわち基本系としての Fe-Mn 二元合金が 2 種類, C の影響を見るため前者に 0.2% C を加えたもの 2 種類, ならびに 0.2% C と 0.2% Si を加えたもの 4 種類であり, 最後の系は実用鋼としての重要性を考慮して Mn 濃度を広範囲にとつた。

実験方法は基本的には前述の <L-F-Q> 共役の場合と同様であり, 上記の鋼に硫化物を熱間圧縮して埋め込み, 両者の相互反応によつて <F-Q> 二相平衡に到達させようとするものである。温度によつては平衡に達する

までに数千時間を要する場合があります, 得られた結果が果して平衡組成であるか否かを判断することは容易なことではない。そこで著者らは Fig. 1 に示したような試料を用意することによつてこの困難を解決した。すなわち, 予想される平衡組成よりも Mn 濃度の高い硫化物 (Q_H) と低い硫化物 (Q_L) を同じ鋼製容器内に分離して埋め込み, 熱処理後両者の組成が一致するならば平衡に到達したものと判断することができる。

Q_H としては MnS を使用した。また, Q_L としては, FeS と MnS の粉末をほぼ 1:2 の割合に配合し, よく混合した後, 4 t/cm² で圧縮成型し 1000°C で 30 日間拡散焼鈍して作った (Mn, Fe)S を使用した。両者の装入量は各 7~8 mg であり, 熱間圧縮後の硫化物層の厚さは約 40 μ m であつた。これを適量のアルゴンとともに石英カプセルに封入し, 所定温度の炉内に装入した。装入時間は 950°C で 4000 h, 温度上昇とともに短縮し 1450°C で 300 h を標準とし, 保持中の温度変動は $\pm 10^\circ$ C 以内であつた。

所定時間経過後試料は水冷され, 中心軸に沿つて切断後研磨して XMA 分析に供した。分析方法は <L-F-Q> 共役の場合と同様である。なお若干の試料については鋼中の固溶 S の分析を試みたが, XMA の分析限界からみて信頼すべき値が得られないことが明らかとなつたので断念した。

3. 結果と考察

3.1 <L-F-Q> 共役

Photo. 1 に示した試料において顕微鏡組織的に識別される見かけの固液界面から析出硫化物層を経て 0.52% C—1.21% Mn 鋼にかけての C および Mn の濃度分布を調べた結果を Fig. 2 に示した。Mn 濃度の分布は, 前報⁶⁾の C-free 系と同様, 共役鉄相内では一定であり, 液相から拡散した S が鋼中の Mn と反応して生じた微細析出硫化物層に入ると増加しはじめ, 析出層末端

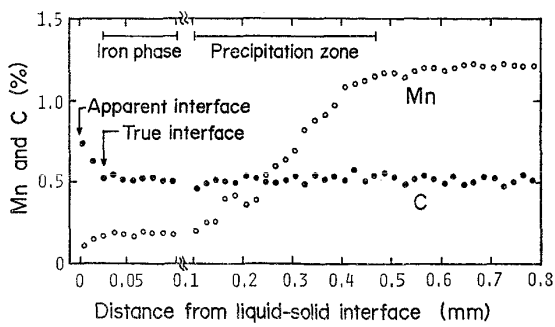


Fig. 2. Distribution of Mn and C contents from the liquid-solid interface to 0.52%C-1.21% Mn steel held for 8 hours at 1380°C.

で鋼の Mn 濃度に達する。一方 C 濃度は鉄相から鋼にかけて一定になっており、鋼から液相への C の供給が十分に行われていることを示している。また Fig. 2 には C-free 系の場合と同じく鉄相から見かけの固液界面に向かって Mn 濃度の減少が見られ、この層は前報でも述べたように急冷に際して鉄が真の固液界面に付着成長した領域と考えられる。Mn のように固液分配係数が 1 より小さい溶質元素は後から凝固した固相に濃縮されるのが普通であり、事実現在実験を進行中の Fe-Mn-S 系ならびに Fe-Mn-S-C 系の <L-F> 二相共役においては鉄相から見かけの固液界面に向かって Mn 濃度の増加が観察されている。しかし <L-F-Q> 三相共役下では C-free 系はもちろん本実験の 0.19%C 系および 0.45%C 系のいずれにおいても温度の低下とともに共役鉄相の Mn 濃度が低くなるという結果が得られており、このことは共役鉄相から見かけの固液界面に向けて Mn 濃度が低下するという Fig. 2 の傾向に対し合理的な説明を与えるものである。この現象は三相共役下での凝固に特徴的なものであり、凝固鋼中の硫化物周囲に時々観察される激しい Mn の負偏析の成因の一つと考えられる。それゆえ、凝固鋼の Mn 濃度分布を測定するならば <L-F> 共役凝固から <L-F-Q> 共役凝固への遷移位置を知ることができるであろう。一方、付着成長層内の C 濃度分布は Mn の場合とは逆に見かけの固液界面に向かって増加している。本実験では鉄相中の C 濃度を一定にし、これと共役する他相の組成を求めるという方法を採用しているため、凝固進行とともに鉄相の C 濃度変化を定量的に予測できないうらみがある。しかし Fig. 2 に見る限り <L-F> 共役下のみならず <L-F-Q> 三相共役下においても凝固の進行とともに C 濃度の高い鉄が晶出することが理解される。

0.19%C 系ならびに 0.45%C 系の共役各相の分析結果を前報の C-free 系と対比させて Fig. 3~6 に示した。Fig. 3 (A) は液相の Mn 濃度と温度の関係、ま

た (B) は液相の Mn ならびに S 濃度を示している。C 濃度については別に Fig. 6 に温度との関係において示した。

C-free 系では 1500°C であつた共晶線の最高温度は 0.19%C 系では約 30°C 低い 1470±3°C となり、この温度における共役各相の組成は次のとおりである。

	Fe (wt.%)	Mn (wt.%)	S (wt.%)
液相	96.9	2.7	0.4
鉄相	97.9	2.1	0.01
Q相	1.5	61.5	37.0

これらの組成を C-free 系と比較すると液相および鉄

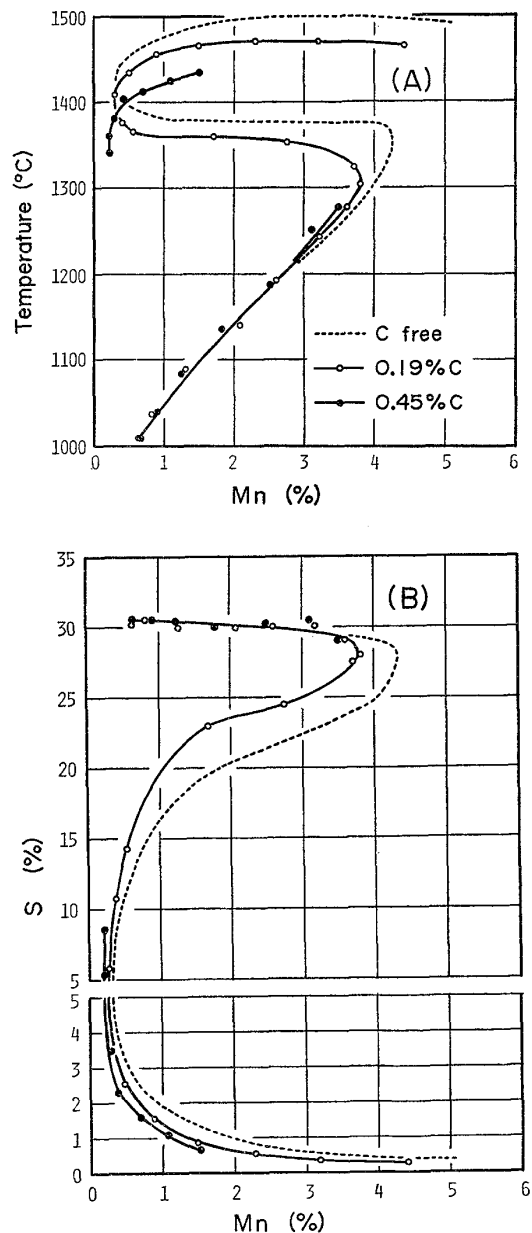


Fig. 3. Shape of the eutectic lines. (A) Projection on the Fe-Mn binary. (B) Projection on the horizontal plane in the Fe-Mn-S diagram.

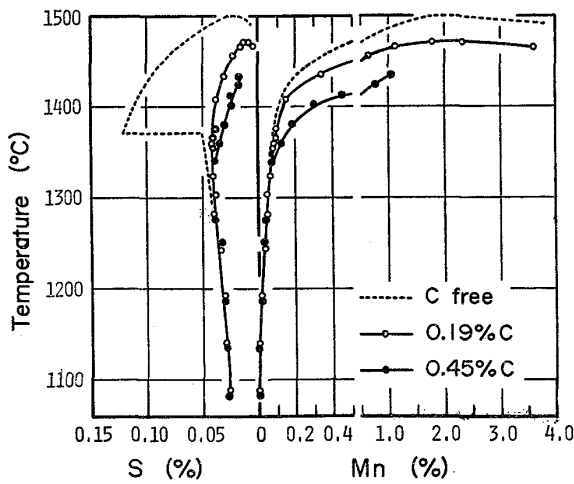


Fig. 4. Mn and S contents in the iron crystals conjugating with the eutectic line at various temperatures.

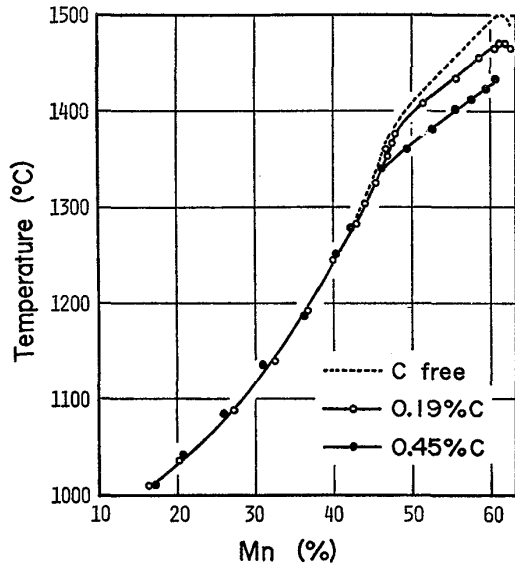


Fig. 5. Mn contents of the MnS-type sulfides conjugating with the eutectic line at various temperatures.

相の Mn, S 濃度はともに低く, Q相の Mn 濃度は 0.19 %C系のほうが高い。

0.45%C系の試料では液相が鉄相および鋼の結晶粒界を浸食する傾向が見られる。この傾向は高温になるほど著しく, 1430~1440°Cと推定される共晶線の最高温度付近では液相が粒界に網目状に分布するようになるため, 分析に必要な大きさを持つ液相を得ることができなかった。

一方, 液相の Mn 濃度が極小を示す温度も C-free系の約 1430°Cから, 0.19%C系の約 1400°C, 0.45%C系の約 1360°CとC濃度の増加にともない低下している。またこれらの温度における Mn 濃度の極小値も

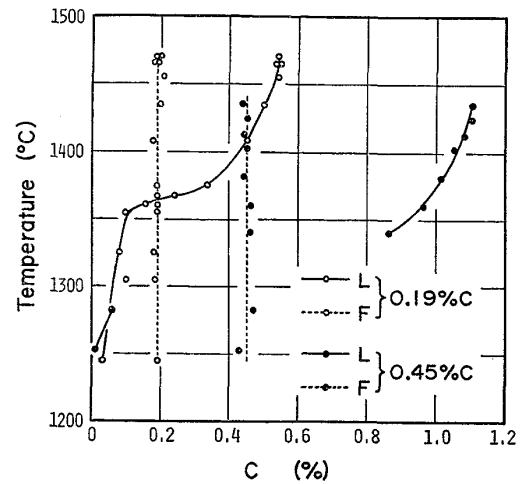


Fig. 6. C contents in the liquid phases (L) and the iron crystals (F) at various temperatures.

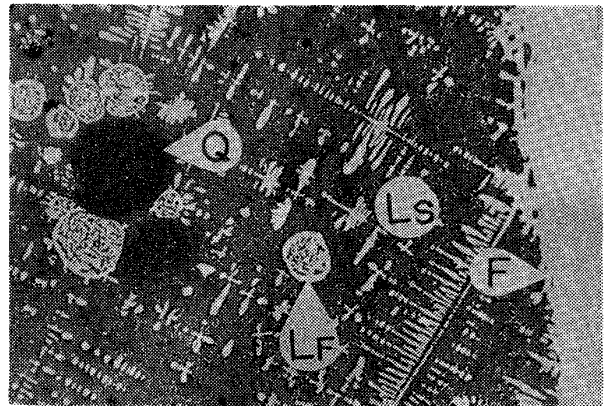


Photo. 2. Microstructure of $\langle L_F-L_S-F-Q \rangle$ conjugation in the sample held for 110 hours at 1330°C.

L_F : Iron rich liquid phase, L_S : S rich liquid phase, F: Iron phase, Q: (Mn, Fe)S phase. ($\times 150$)

C-free系の0.35%に対し, Cの増加とともに0.30% (0.19%C系), 0.22% (0.45%C系)と減少してゆく。このような鉄相のC増加にともなう共晶線の温度ならびに Mn, S 濃度の低下傾向は高温で著しく, 温度が低くなるにつれ差は縮まるものの 1250°C 付近まで続く。

著者らは前報で C-free系における共晶線と miscibility gap の交差を否定した。しかし, SCHÜRMAN⁷⁾は Cはこの miscibility gap を拡大させると報告している。それゆえ 0.19%C系または 0.45%C系においてこの交差が起こるか否かは, 本実験における大きな関心事の一つであつた。Photo. 2は 1330°Cで 110h保持した 0.45%C系試料の顕微鏡組織であるが, 明らかに Feに富む液相 (L_F)と Sに富む液相 (L_S)が共存しており $\langle L_F-L_S-F-Q \rangle$ の四相共役が成立している。本系試

料においてこの四相共役が観察されるのは 1335~1285°C の範囲であるが、Q相の晶出がなく $\langle L_F-L_S-F \rangle$ の三相のみが共存する領域は 1250°C においても観察されている。このことは miscibility gap が共晶線との交差点より Fe-FeS 二元系側に向けて、さらに低い温度にまで拡大していることを示すものであり、SCHÜRMAN の報告を裏付ける結果となつている。鉄相の C 濃度を 0.2~1.1% まで変化させて四相共役の生じる温度範囲を調べた結果、共晶線と miscibility gap の交差が起これば鉄相の C 濃度が少なくとも 0.25% 以上必要であり、C 濃度の増加にともない交差温度は低温側に移行するとともに四相共役の観察される温度範囲は広がる傾向にあることが明らかとなつた。なお、液相の急冷組織は鉄と硫化物の混合組織であるが、鉄相の C 濃度が増加すると L_F 相はますます鉄の面積が増し、Fe に富む傾向を顕著に示した。しかし、 L_S 相にはほとんど変化が見られなかつた。

相律から、鉄相の C 濃度を決めると四相が共役する温度は一義的に決まるはずであり、四相共役がある温度範囲にわたって観察されるという実験結果と矛盾する。先に述べたように鉄相の C 濃度は液相の量および C 濃度によつて変化する。本実験では液相の量を一定に、かつできる限り少なくすることによつてこの変化を XMA 分析誤差範囲内におさえたが、それにもかかわらず保持温度によつて鉄相の C 濃度にわずかな差が生じ、それが四相共役に温度範囲を与える結果となつたのであろう。

鉄相の Mn 濃度は、Fig. 4 に見られるように C-free 系の濃度-温度曲線を 0.19% C 系では 20~30°C、0.45% C 系では 50~60°C 平行移動させたような推移をたどる。一方 S 濃度は共晶線の峠から温度が下がるにつれ徐々に増加し、0.19% C 系では約 1350°C、0.45% C 系では約 1280°C において最大となつた後ゆるやかに減少してゆく。これらの鋼はいずれも本実験の温度範囲ではオーステナイト領域にあるため、C-free 系で見られたような $\delta \rightarrow \gamma$ 変態にともなう S 濃度の急激な変化は観察されなかつた。これら三系の鉄相組成を同一温度で比較すると C 濃度が増すにつれて Mn 濃度は増加し、S 濃度は逆に減少する。この傾向は高温ほど著しいが、1250°C 以下では三者はほぼ一致する。

Q相は 0.19% C 系、0.45% C 系ともに化学量論値に相当する S 濃度をもち、Mn 濃度に関しても Fig. 5 から明らかのように基本的には C-free 系と同様な温度依存性を示す。しかし同一温度で比較すると鉄相の C 濃度が高いほど Mn 濃度も増加し、この傾向は高温で著しいが、液相や鉄相の場合と同じく 1250°C 以下では三

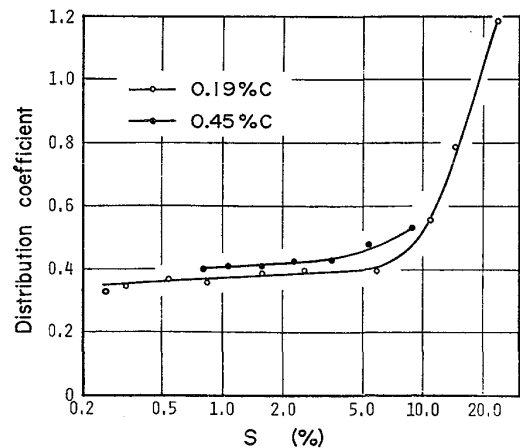


Fig. 7. Relation between S content in the liquid phase and the distribution coefficient of C.

系の組成はほぼ一致する。

前報において C-free 系では $1004 \pm 2^\circ\text{C}$ で包共晶反応が起こり、これが $\langle L-F-Q \rangle$ 共役の下限温度となることを報告したが、0.19% C 系および 0.45% C 系においてもそれぞれ $1004 \pm 3^\circ\text{C}$ および $1005 \pm 3^\circ\text{C}$ に包共晶点が存在し、今回の実験範囲内では温度的にも組成的にも包共晶反応に対する C の影響は認められなかつた。

以上共役各相の組成に与える C の影響について述べてきたが、それらを Fig. 6 に示した液相中の C 濃度の推移と対比してみると、各相の組成に与える影響の大きい高温においては液相の C 濃度も高いが、影響の見られなくなる 1250°C 以下では液相もほとんど C を含有しなくなり、一見各相の組成が液相の C 濃度によつて律せられているかのような結果となつている。一方鉄相の C 濃度がすべての温度において 0.19% C 系では $0.19 \pm 0.02\%$ 、また 0.45% C 系では $0.45 \pm 0.05\%$ の範囲に保持されているにもかかわらず、液相の C 濃度が温度とともに変化することは C の固液分配係数が温度依存性を持つことを示している。また液相の C 濃度が急激に変化する温度領域は液相の S 濃度が大きく変化する領域と一致していることから C の分配係数と液相の S 含有量の間に相関のあることを推測させる。Fig. 7 はその関係を示した図であり、両者の間に明らかに相関が認められるとともに、同じ S 濃度でも C 濃度が増すと分配係数も大きくなるのがわかる。この図から液相の S 濃度を 0 まで外そうした時の C の分配係数を求めたところ、0.19% C 系で 0.35、0.45% C 系で 0.38 という値が得られた。高橋ら⁸⁾は Fe-C 二元系において 0.23~1.75% の C を含有するオーステナイトとそれに共役する融液との間の分配係数を実測しており、これから 0.19% および 0.45% C に相当する係数を外そうまたは内そうすると、それ

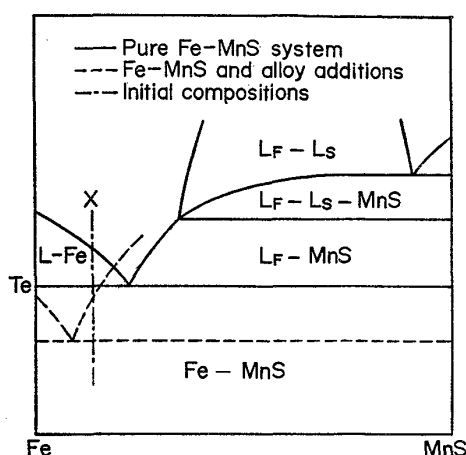


Fig. 8. The Fe-MnS pseudo-binary diagram (after Baker et al¹⁰).

ぞれ 0.35 および 0.38 となつて上述の値とよく一致する。Mn の存在を無視し単に S 濃度を 0 まで外そうして得られた著者らの結果と Fe-C 二元系のそれが一致することは、C の分配係数に与える Mn の影響が小さいことを示すものとして興味深い。

DAHL⁹⁾は C, Si などの添加によつて硫化物の形態が SIMS の分類による II 型から III 型へと移行する機構を状態図から理解しようと試みた。それによると Fig. 8 に示した Fe-MnS 擬二元系状態図において C-free 系に属する組成 X の試料を融体から冷却するとまず鉄が晶出し、次いで温度 T_e の共晶反応により II 型硫化物が形成されるが、C や Si などを含む系では共晶線が Fe 隅に近づくため、組成 X の試料は初晶として MnS 型硫化物を晶出し、これが融液中で他の固相からの拘束を受けることなく固有の形態に成長することにより III 型硫化物が形成される。その後 MOHLA⁹⁾も硫化物形態に与える C, Si, Al の影響ならびに冷却速度の影響をこの考えによつて説明している。これに対し FREDRIKSSON⁴⁾⁵⁾は凝固の進行に伴い Mn や S の濃化した融液から偏晶反応によつて生じた liquid MnS が鉄と並行して成長することにより II 型が、また分離共晶反応によつて III 型がそれぞれ形成されると考え、この提案は BAKER¹⁰⁾によつて支持された。一方 BIGELOW¹¹⁾は III 型を分離共晶、II 型は通常の共晶反応生成物であるという提案をしている。

これらの諸説はいずれも状態図に関する情報の乏しい状況下に提案されたものであり、Fe-Mn-S 系状態図ならびにそれに対する C の影響が定量的に明らかにされた現在、これらの説に今一度検討を加えてみる必要がある。著者らは 0.2% C, 0.4% Si, 0.7% Mn, 0.006% S, 0.02% Al を含有する重量約 2 t の砂型鋼塊中に

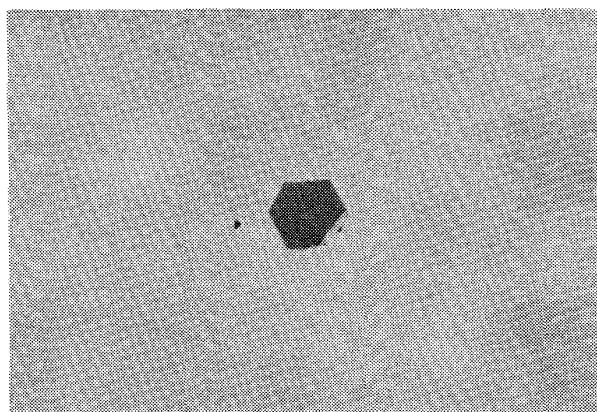


Photo. 3. Type III sulfide observed in a sand mold steel casting. (C 0.2%, Si 0.4%, Mn 0.7%, S 0.006%, Al 0.02%). (×500)

Photo. 3 に示したような III 型硫化物を見出している。これが偶発的な原因によつて形成されたものでないことは、柱状晶域に見られるすべての硫化物のうち数で 28%、体積で 17% が、また等軸晶域では数で 25%、体積で 27% がこの III 型硫化物で占められていることから明らかである。DAHL⁹⁾によれば III 型硫化物は初晶として形成されたはずであり、事実彼らが指摘したように C の含有は共晶線の鉄隅への移動ならびに温度の低下を招くことは Fig. 3 に見られるとおりである。しかし前述の鋼の S 濃度から見て、0.2% 程度の C の影響により硫化物が初晶として晶出するようになる可能性はない。また Si が共晶線に与える影響を知るために、本実験と並行して鉄相中の C および Si の含有量とともに 0.2% と一定に保ち、Fe-Mn-S-C-Si 五元系を擬三元系として扱おうと試みたが、液相中の Si 分析において満足すべき精度を得ることができず断念のやむなきに至つた。しかし Si 以外の元素の分析値を見る限り Si の添加による共晶線組成の変化はほとんど見られなかつた。さらに全酸素量を 54 ppm まで下げた Fe-Mn 二元合金容器内に液相重量に対し最高 0.2% (試料全重量に対し最高 0.05%) に相当する Al 粉末を硫化物とともに埋めこみ 1470°C を上限とする 2~3 の温度段階で加熱保持した試料について <L-F-Q> 共役各相の分析を行つたが、共晶線に対する Al の影響は認められなかつた。以上、III 型硫化物の形成傾向を助長するといわれている C, Si, Al が共晶線に与える影響を検討してきたが、これらを総合すると前記鋼塊中の III 型硫化物が初晶生成物とは考えられず、DAHL⁹⁾の III 型形成機構を受け入れることはできない。

一方 II 型硫化物の形成機構として FREDRIKSSON⁴⁾らは偏晶反応を考えているが、彼らも述べているように偏晶

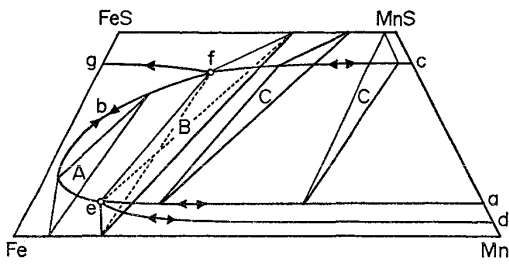
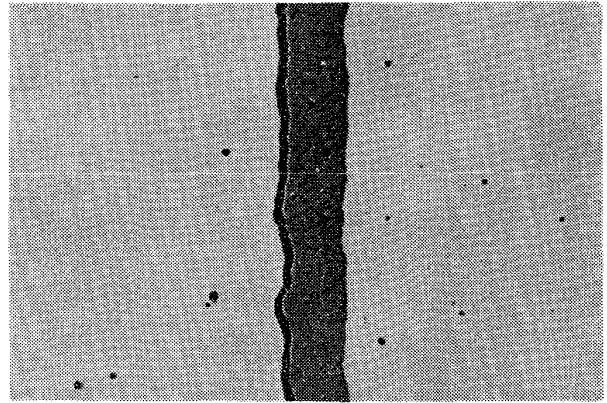


Fig. 9. Schematic projection of the miscibility gap (line a-e-b-f-c) and eutectic line (line d-e and f-g) in the Fe-Mn-S-C quaternary diagram on the horizontal plane of the Fe-Mn-S diagram.

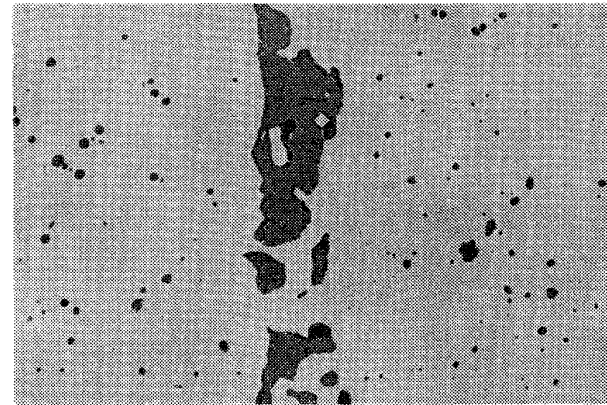
Triangle A and C are the three-phase conjugation $\langle L_F-L_S-F \rangle$ and $\langle L_F-L_S-Q \rangle$, respectively.

Quadrangle B is the four-phase conjugation $\langle L_F-L_S-F-Q \rangle$.

Arrows denote the direction of temperature drop.



(a)



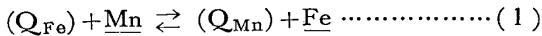
(b)

Photo. 4. Microstructures of (a) Q_H and (b) Q_L layers after heat-treatment at 1050°C . ($\times 150$)

反応が起こるためにはかなりの量の鉄が晶出し残液中のSが濃化しなければならず、このような状況下で二液分離が起こるならば $\langle L_F-L_S-F \rangle$ の三相が共存しなければならない⁹⁾。Fig. 9 は Fe-Mn-S-C 系状態図を鉄相のC濃度を一定 (ただし 0.25% 以上) として擬三元的に扱った模式図であり、これから明らかなように $\langle L_F-L_S-F \rangle$ 共役は共晶線と miscibility gap の交点 (e, f) より Fe-FeS 二元系側の領域にのみ存在する。しかしながらこの交差が生じない、したがって $\langle L_F-L_S-F \rangle$ 共役領域の存在しない C-free 系においてもII型が観察されている¹²⁾ ことから FREDRIKSSON らの考えは妥当とはいえない。これらの諸説中 BIGELOW らの形態分化機構に関する提案¹¹⁾ は著者らの状態図と対比して矛盾は認められず、現時点においては最も妥当な説とすることができよう。

3.2 $\langle F-Q \rangle$ 共役

熱処理または熱間加工中に鋼中硫化物は地鉄との間に次の反応を生じ組成を変化させるといわれている¹³⁾。



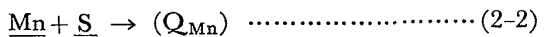
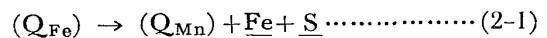
ただし Q_{Fe} , Q_{Mn} はそれぞれ Fe または Mn に富む MnS 型硫化物を表わす。

Photo. 4 は平衡組成に到達後の Q_L および Q_H 領域の顕微鏡組織であり、この試料では Q_H はもちろん、 Q_L も恒温保持中に一度も熔融状態を経験していないにもかかわらず、両者の形態には大きな差が観察され、これは (1) 式の可逆反応が進行方向によつて異なつた経路をたどることを示唆するものであろう。

Q_H 層は形態的には反応前とほとんど変化がなく、(1) 式の左向き置換反応が式どおりの経路で起こつた

と考えられる。なお、Photo. 4 (a) に散見される Q_H 層周辺の地鉄中の析出硫化物の成因は (1) 式から説明することはできないが、KIRKALDY ら¹⁴⁾ は Fe-Mn 二元合金と MnS の拡散対において著者らと同じく合金内に MnS 型硫化物が析出することを見出し、MnとSの拡散速度のちがいによる一時的な MnS の過飽和が起こるためであると述べている。著者らは現在この考えの妥当性を判断するための資料を持ち合わせていないが、 Q_H 層周辺の析出硫化物の成因を考えるうえで興味深い説である。

一方 Q_L 層は体積減少にともなう硫化物の分断および周囲の地鉄中に多数の MnS 型硫化物の析出が観察されるが、この現象は (1) 式の右向きの反応と並行して次のような経路をたどる反応を考えることによつて理解される。



(2-1) 式の分解反応によつて Q_L 層は Mn 濃度を増加しつつ体積を減少させてゆき、放出された S は鋼内に拡散し、(2-2) 式の合成反応によつて MnS 型硫化物を析

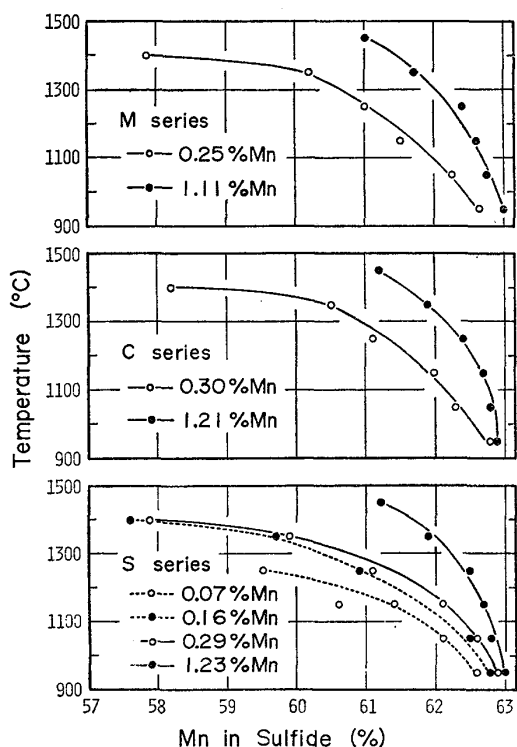


Fig. 10. Effects of Mn content in steel on Mn contents of the MnS-type sulfides at various temperatures.

出させる。このように最初の組成が Fe に富む場合と Mn に富む場合とでちがった反応経路をたどるといことは熱処理過程での硫化物の形態および組成の変化速度が両者で異なる可能性を示唆するものとして興味深い。

鋼の Mn 濃度をパラメーターとして各温度における共役 Q 相の Mn 濃度を Fig. 10 に示した。なお、熱処理前後における鋼中の Mn 濃度の相対的变化は $\pm 8\%$ 以内であつたので、Fig. 10 は鋼の初期 Mn 濃度 (Table 2) で整理した。M, C, S のいずれのシリーズにおいても鋼の Mn 濃度の増加および保持温度の低下とともに Q 相の平衡 Mn 濃度は増加し、この傾向は高温ほど著しい。Fe-Mn-S 三元系の〈F-Q〉共役に関する定量的な研究としては、KIRKALDY ら¹⁵⁾ が 1300°C において、また佐野ら¹⁶⁾ が 1330°C において、それぞれ Fe-Mn 二元合金の組成を広範に変化させ、それと共役する Q 相の組成を求めている。それによると、前者は Fe-0.2%Mn および Fe-1.0%Mn 合金と共役する Q 相の Mn 濃度をそれぞれ 59.2% および 61.7% と報告しており、Fig. 10 に示した著者らの結果と良く一致している。一方、後者は Mn 濃度 0.245, 0.320 および 1.08% の合金に対し、それぞれ 46.0, 49.1 および 57.1% の Mn を含有する Q 相が共役すると述べているが、著者らの結果に比べかなり低い値となつており、いまだ平衡に達していなかつたものと思われる。

本実験の条件下では Q 相に関する XMA 分析の相対誤差が $\pm 3\%$ 以内であることを考慮すると、共役 Q 相の Mn 濃度に及ぼす C ならびに Si の影響を認めることは困難であつた。

4. 結 言

Fe-Mn-S 系の〈液相—鉄相—MnS 型硫化物〉三相共役に与える C の影響を知るために、鉄相の C 濃度を一定 ($0.19 \pm 0.02\%$ および $0.45 \pm 0.05\%$) に保持した状態で共晶線の最高温度から包共晶温度に至る上記共役各相の組成を決定し、さらに〈鉄相—MnS 型硫化物〉二相共役下における Q 相の組成およびそれに及ぼす C, Si の影響を $1450 \sim 950^{\circ}\text{C}$ にわたつて調べた。結果を要約すると次のとおりである。

- (1) C の添加は共晶線を低温度、かつ鉄隅に移動させるとともに、これと共役する鉄相および MnS 型硫化物の Mn 濃度を増加させ、前者の S 濃度を減少させる。これらの傾向は温度の低下につれて弱くなり、 1250°C 以下では C の影響は見られない。
- (2) 液相の C 濃度は温度の低下とともに減少し、 1250°C 以下ではほとんど検出されなくなる。
- (3) C の固液分配係数は液相の S 濃度が増加するにつれて大きくなり、また S 濃度が同じならば $0.19\% \text{C}$ 系より $0.45\% \text{C}$ 系のほうが大きい値をもつ。
- (4) 鉄相の C 濃度が 0.25% 以上になると、共晶線と miscibility gap が交差し、〈Fe に富む液相—S に富む液相—鉄相—MnS 型硫化物〉の四相共役が現れ、鉄相の C 濃度が増加するにつれて交差温度は低下する。
- (5) 〈鉄相—MnS 型硫化物〉共役における MnS 型硫化物の Mn 濃度は鉄相の Mn 濃度の増加および保持温度の低下とともに増加する。なお MnS 型硫化物の組成に及ぼす鉄相中の C ならびに Si (共に約 0.2%) の影響は見られなかつた。

終わりに、本実験に使用した鋼を提供していただいた (株) 日本製鋼所 室蘭製作所ならびに実験の一部を担当した北海道大学大学院神代光一氏 (現 住友金属工業 (株)) に厚く感謝致します。また本研究費の一部は文部省科学研究費補助金によつたことを記し、あわせて謝意を表します。

文 献

- 1) C. E. SIMS and F. B. DAHLE: Trans. Amer. Found. Soc., 46 (1938), p. 65
- 2) C. E. SIMS: Trans. AIME, 215 (1959), p. 367
- 3) W. DAHL, H. HENGSTENBERG, and C. DÜREN: Stahl u. Eisen, 86 (1966), p. 782
- 4) H. FREDRIKSSON and M. HILLERT: JISI,

- 209(1971), p. 109
- 5) H. FREDRIKSSON and M. HILLERT: Scand. J Met., 2 (1973), p. 125
- 6) 伊藤洋一, 米澤 襄, 松原嘉市: 鉄と鋼, 65 (1979), p. 391
- 7) E. SCHURMANN: Giesserei, 48 (1961), p. 481
- 8) 高橋忠義, 工藤昌行, 市川 洌, 田中順一: 鉄鋼の凝固, (1978), p. 104 [日本鉄鋼協会, 鉄鋼基礎共同研究会, 凝固部会]
- 9) P.P. MOHLA and J. BEECH: JISI, 207 (1969), p. 177
- 10) T. J. BAKER and J. A. CHARLES: JISI, 210(1972), p. 702
- 11) L. K. BIGELOW and M. C. FLEMINGS: Met Trans., 6B (1975) p. 275
- 12) 伊藤洋一, 松原嘉市: 鉄と鋼, 62 (1976), S488
- 13) 例えば松原嘉市, 笠松紀男: 鉄と鋼, 52(1966), p. 1709
- 14) J. S. KIRKALDY, P. N. SMITH, I. S. R. CLARK, and H. NAKAO: Canadian Metallurgical Quarterly, 12 (1973), p. 53
- 15) J. S. KIRKALDY, H. NAKAO, I. S. R. CLARK, and P. N. SMITH: Canadian Metallurgical Quarterly, 12 (1973), p. 45
- 16) 佐野信雄, 岩田瑞子, 細田秀人, 松下幸雄: 鉄と鋼, 57 (1971), p. 1984