

# 凝固後に $\delta$ -フェライトからオーステナイトに変態する 鋼における MnS の形成挙動

伊藤洋一\*・成田信弘\*<sup>2</sup>・松原嘉市\*<sup>3</sup>

## Precipitation Behavior of Manganese Sulfide in the Steel Transformed from $\delta$ -Ferrite to Austenite after Solidification

Yoichi ITO, Nobuhiro NARITA, and Kaichi MATSUBARA

### Synopsis:

Three steels with carbon content below 0.04% and sulfur content of 0.03% having different manganese contents of 0.3, 0.6 and 1.2%, respectively, were quenched from various temperatures on cooling subsequent to solidification. The number and volume fraction of manganese sulfides in those steels were measured, and also the relation between the sulfide distribution and microsegregation was examined in a 1% Mo steel. Through these experiments, the precipitation behavior of sulfides in the steels which transformed from  $\delta$ -ferrite to austenite after the completion of solidification was investigated.

The results were as follows:

- (1) Sulfides were grouped into two categories, one crystallized by a eutectic reaction and the other precipitated after solidification. The latter was observed in all steels used in this work, but the former only in the 1.2% Mn steel.
- (2) The crystallized sulfide, which was typical of colony type sulfides, coarsened remarkably in  $\delta$ -ferrite, but hardly in austenite.
- (3) A small number of sulfides were precipitated in  $\delta$ -ferrite, but after  $\delta$ - $\gamma$  transformation the number increased steeply.
- (4) The precipitated sulfides were classified into the colony type and non-colony type. The former increased but the latter decreased with increasing cooling rate and decreasing manganese content.
- (5) Most of the precipitated colony type sulfides were observed in the finally solidified region. The distribution of fine non-colony type sulfides was roughly uniform, while that of coarse one concentrated in the solute-enriched region, like the colony type sulfides did.

### 1. 緒 言

鋼中の MnS 型介在物は、その形態および分布から一般に次の三つの型に分類される<sup>1)</sup>。I型は球状でO濃度の高い鋼に多く、しばしば酸化物を含む二相介在物として観察される。これらはOを固溶しているため延性が乏しく、熱延鋼板の板厚方向靱性をはじめとする機械的性質に与える影響は比較的小さい。II型は多数の硫化物がデンドライトの樹間などに共晶状に分布したものを指し、O濃度の低い鋼で観察される。個々の硫化物の大きな変形能に加えて、それらがコロニーを形成するという

特異な分布のために機械的性質に与える害は最も大きい。III型は角状形態を持ち、II型と同様にO濃度の低い鋼で観察される。延性は大きい互いに孤立して存在するためII型ほどの害はない。このように硫化物の形態と鋼の機械的性質の間には密接な関係があり<sup>2)~6)</sup>、それゆえ硫化物が多様な形態をとる機構を解明するために多くの努力がはらわれてきた<sup>7)~13)</sup>。

著者らは前報<sup>14)</sup>で Al で強脱酸した低炭素鋼中の硫化物の形成機構を検討し、II型のようにコロニーを作る硫化物は共晶反応によつて、またI型やIII型のようにコロニーを作らない硫化物は固相内析出によつて形成される

昭和 54 年 11 月本会北海道支部講演大会にて発表 昭和 55 年 7 月 1 日受付 (Received July 1, 1980)

- \* 北海道大学工学部 (Faculty of Engineering, Hokkaido University, Kita 13-jo Nishi 8-chome Kita-ku Sapporo 060)
- \*<sup>2</sup> 北海道大学大学院 (現: コンピューターサービス(株)) (Graduate School, Hokkaido University, Now Computer Service K. K.)
- \*<sup>3</sup> 北海道大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Hokkaido University)

ことを明らかにした。

近年, FREDRIKSSON ら<sup>13)</sup>は $\delta$ -フェライト( $\delta$ )からオーステナイト( $\gamma$ )への変態が硫化物の形成に与える影響について研究し,  $\delta \rightarrow \gamma + \text{MnS}$  (固)の共析反応, または  $\delta \rightarrow \gamma + \text{MnS}$  (液)の再融反応によつて形成された MnS のなかに,  $\gamma$  粒界やデンドライトの樹間においてコロニーを作るものがあることを見出した. この結果はコロニー型硫化物に, 融液から晶出するものと固相内析出するものの二つがあることを示唆するものとして興味深い. 極低炭素鋼のように $\delta$ 凝固をする鋼では $\delta$ 鉄の S 固溶限が大きいので, 凝固過程で晶出する硫化物は比較的少ない. しかし, 冷却過程において生ずる  $\delta \rightarrow \gamma$  変態の結果, S 固溶限は著しく減少し, 多数の硫化物が析出するのであろう. この傾向は後に示すように Mn 濃度の低い鋼では特に顕著であり, それゆえこのような鋼における硫化物の析出挙動を知ることは重要である.

Fig. 1 は Fe-Mn-S 系に関する従来の報告<sup>15)~17)</sup>を参考にして模式的に描いた Fe-MnS 擬二元系状態図であるが, この図は凝固完了後に  $\delta \rightarrow \gamma$  変態をする鋼における硫化物の形成過程として, 次の 4 段階が考えられることを示している.

- 1) 融液からの晶出 (共晶反応)
- 2)  $\delta$  鉄からの析出
- 3)  $\delta \rightarrow \gamma$  変態に伴う析出 (共析反応)
- 4)  $\gamma$  鉄からの析出

図中 X で示された組成の鋼には上記の 3) と 4) の過程で形成された硫化物が共存し, Y 鋼では 2)~4) の, また Z 鋼では 1)~4) までのすべての過程で形成された硫化物が共存するであろう.

本実験は X, Y, Z の各々に相当する鋼を試料として, 上記の各過程で形成された硫化物の形態および分布の特徴を明らかにするとともに, 析出硫化物がコロニーを形成する可能性もあるという FREDRIKSSON ら<sup>13)</sup>の指摘を確認する目的で行われた.

## 2. 実験方法

### 2.1 試料

Fe-0.26%Mn 合金を主材とし, これに成分調整のた

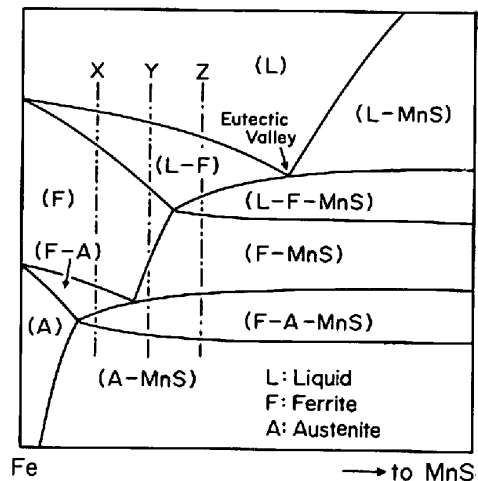


Fig. 1. Fe-MnS pseudo-binary diagram. Compositions X, Y and Z correspond to 3M, 6M and 12M series in Table 1, respectively.

め Ferro-Mn や MnS などを添加し, さらに脱酸用 Al を加えて供試材とした. これらの添加材は歩留りをよくするため主材にかけた小孔中に充てんされ, 共材でふたをして真空中で加圧密封された. 供試材を入れたアルミナ製のつぼは炉下部に装着された予備排気室を介して, 1550°C に保持された SiC 炉の均熱帯に装入された. この予備排気室は高温に保持された炉内に試料を酸化させることなく装入できるように設計されたもので, 炉内と同じ雰囲気 (本実験では Ar 雰囲気) に保つことができ, 試料装入後は炉から取りはずされる. 試料は溶け落ち後, 約 2 h, 1550°C に保持され, 次いで所定の速度で冷却された. 凝固中に対流が生じないように, 冷却開始とともにつぼを均熱帯から 20~30 mm 下げ, 試料に 5~10°C/cm の温度勾配を与えた. 所定温度まで冷却された試料は炉の下方に急速に引き出され, ただちに強攪拌水中に つぼごと投入された. この操作に要する時間は 1 s 以内であつた.

得られた試料の寸法は直径約 25 mm, 高さ約 40 mm であり, 組成は Table 1 に示すとおりである. 分析は各シリーズからそれぞれ数個の試料を抜き出して行われたが, その間の変動は小さかつたので, それらの平均値を示した. 3M, 6M および 12M シリーズはそれぞれ

Table 1. The compositions (wt%) and cooling rates (°C/min) of samples.

Series	C	Si	Mn	P	S	Sol. Al.	Mo	Cooling rate
3M	0.03	<0.02	0.30	0.019	0.028	0.12	—	0.2~2.0
6M	0.02	<0.02	0.59	0.019	0.029	0.12	—	0.5
12M	0.03	<0.02	1.18	0.019	0.031	0.12	—	0.5
Mo	0.01	<0.02	0.28	0.017	0.028	0.11	1.07	1.0

Fig. 1 の X, Y, Z に相当する組成の鋼であり, Mo シリーズは凝固組織と硫化物分布の関係を調べるために用意された鋼である。

## 2.2 硫化物の測定

鋼中硫化物には I 型, II 型, III 型の三つの形態があることはすでに述べたが, 本実験試料にもこれらのすべてが共存していた。しかし, いずれの鋼も Al で強脱酸されているため, I 型硫化物の固溶濃度も低いと考えられ, したがって I 型と III 型は変形能において大きな差を示さないであろう。さらに前報<sup>14)</sup>で述べたように, 強脱酸鋼中の I 型と III 型は本質的に同じ形成機構 (固相内析出) を持っている。それゆえ, 本実験において I 型と III 型を区別する必然性は乏しいと考えられたので, 硫化物をコロニー型 (II 型に相当) と非コロニー型 (I 型, III 型などに相当) の二種類に分類し, それぞれの数および体積率を測定した。測定は試料縦断面中央部の約  $15 \times 15 \text{ mm}^2$  の領域に存在する直径約  $1.5 \mu\text{m}$  以上の硫化物を対象として, 光学顕微鏡倍率 400, 視野数 600~1200 の条件で行われた。なお体積率測定には点算法 (400 格子点) を採用した。

## 2.3 Mo 濃度分布図の作成

硫化物の分布は凝固過程で生じる溶質元素のミクロ偏析と密接な関係があり, 硫化物の成因, 分布などを理解するうえで, この関係を定量的に把握することが重要になる。著者らは前報<sup>14)</sup>において, P の濃度分布図を用いてこの関係を定量化した。しかし P の富化は凝固完了温度を大きく低下させ, 結果として硫化物の形態, 分布などに影響を与えるため望ましくない。それゆえ, 融点降下が小さいこと, 偏析比が大きいこと, 硫化物の形態や分布に与える影響が小さいことなどの条件を満たす元素として Mo が選ばれた。

XMA 分析用試料は,  $1000^\circ\text{C}$  から急冷された Mo シリーズ鋼塊の縦断面中央部から切り出され,  $2.4 \times 2.5 \text{ mm}^2$  の領域を  $20 \mu\text{m}$  間隔でステップスキャン分析された。測定条件は, 加速電圧  $25 \text{ kV}$ , 吸収電流  $0.04 \mu\text{A}$ , 単位測定時間  $10 \text{ s}$  である。得られた X 線強度は検量線を用いて濃度に変換され, それに基づいて Mo 等濃度線図が描かれた。

## 3. 結果と考察

### 3.1 硫化物の析出挙動に与える鋼中 Mn 濃度の影響

12M シリーズ鋼が Fig. 1 の Z に相当することは凝固完了温度 ( $1475 \pm 5^\circ\text{C}$ ) 直下の  $1470^\circ\text{C}$  において, すでに多数の硫化物が観察されることから明らかである。なお, 3M および 6M シリーズの鋼については凝固完了

温度を測定していないが, これらの組成からみて 3M, 6M および 12M の三つのシリーズの間に大きな違いはないものと思われる。一方, Fe-Mn 2 元状態図<sup>18)</sup>によると, 各シリーズの Mn 濃度に対応する  $\delta \rightarrow \gamma$  変態温度は  $1392 \sim 1402^\circ\text{C}$  であり, Mn 以外の添加元素の含有量が少ないことから, それらの変態温度に対する影響は無視しても良いであろう。したがって, 硫化物の数および体積率と急冷温度の関係を示した Fig. 2 および Fig. 3 から, 6M シリーズ鋼が Fig. 1 の Y に, 3M シリーズ鋼が X に相当することは明らかである。

ところで, Fig. 1 は次の二つの仮定を含んでいる。

- 1)  $\delta$  鉄の S 固溶限は温度の低下につれて減少する。
- 2)  $\delta \rightarrow \gamma$  変態点で共析反応 ( $\delta \rightarrow \gamma + \text{MnS}$ ) が起こる。

Fe-Mn-S 系の〈液+鉄+MnS〉三相共存下における  $\delta$  および  $\gamma$  鉄<sup>15)</sup>, ならびに〈鉄+MnS〉二相共存下の  $\gamma$  鉄<sup>16)17)</sup> の S 固溶限についてはすでいくつかの報告がな

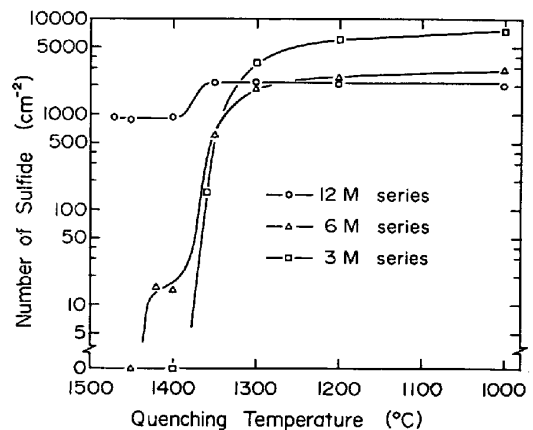


Fig. 2. Relation between the number of sulfide and quenching temperature as a parameter of manganese content.

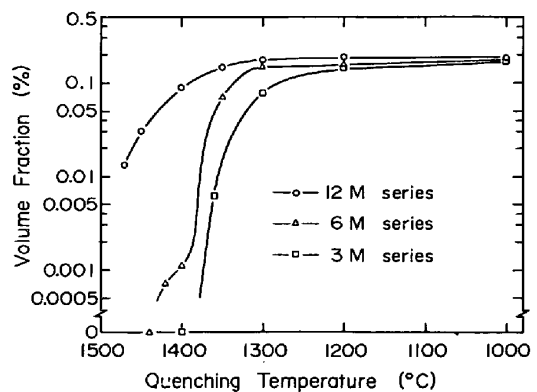


Fig. 3. Relation between the volume fraction of sulfide and quenching temperature as a parameter of manganese content.

されているが、〈鉄+MnS〉共存下における $\delta$ 鉄に関する報告は見当たらない。しかし、Fig. 3は $\delta$ 鉄のS固溶限が温度の低下およびMn濃度の増加に伴って大きく減少することを示しており、仮定1)の妥当性を裏付けている。仮定2)に関しては、Fe-S系<sup>19)</sup>およびFe-Ni-S系<sup>19)</sup>において $\delta \rightarrow \gamma$ 変態に伴い再融反応( $\delta \rightarrow \gamma + \text{液}$ )の起こることが知られており、Fe-Mn-S系においてもその可能性が考えられる。事実、著者らは3M鋼のS濃度を0.07%まで富化し、0.5°C/minの速度で1380°Cまで冷却した時、1400°C以上では観察されなかつたフィルム状の融液が現われ、さらに温度が下がるにつれてゆつくりとMnSに変化してゆくという現象を認めている。しかし本実験に用いた試料ではいずれもこの種の融液を経由することなく、硫化物はMnSとして直接固体鋼中に析出しており、 $\delta \rightarrow \gamma$ 変態に伴う硫化物の形成は共析反応によると考えるのが妥当である。

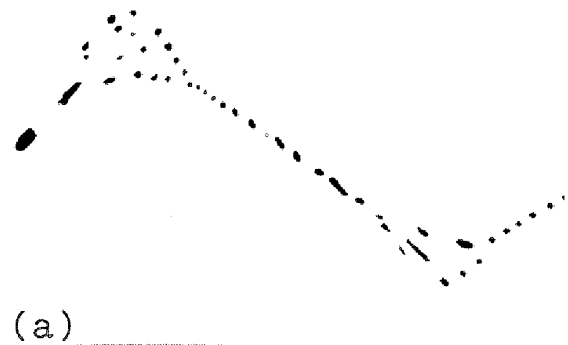
Fig. 3から明らかなように、硫化物の体積率はいずれの温度においても12M鋼が最も多く、Mn濃度の低下とともに減少している。しかし、 $\gamma$ 域、すなわち1350°C以下の結果に限つて見れば温度の低下に伴う体積率の増加割合は3M鋼が最も大きい。この現象は、鋼中Mn濃度の増加が $\gamma$ 鉄のS固溶限を減少させるとともに、その温度依存性をも小さくするというを示したTURKDOGANら<sup>16)</sup>やFISHERら<sup>17)</sup>の状態図から推測される傾向とよく一致する。

以上、全体的傾向を述べたが、続いて硫化物をコロニー型と非コロニー型に大別し、それぞれについてMn濃度の影響を検討する。

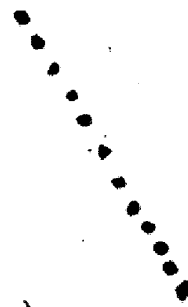
### 3.1.1 コロニー型硫化物

Photo. 1に代表的なコロニー型硫化物を、またFig. 4およびFig. 5にそれらの数および体積率と急冷温度の関係を示す。Photo. 1(a)は12M鋼にのみ見られる型であり、その形態から凝固末期に晶出した共晶硫化物(以後 $C_E$ 型と呼ぶ)であると思われる。このことはFig. 4から明らかなように凝固完了温度直下の1470°Cにおいてすでに形成されていること、冷却過程で新たに形成されるものがないことなどによつて裏付けられる。Fig. 6は硫化物が球であると仮定して求めた硫化物径と急冷温度の関係である。この結果は、 $C_E$ 型硫化物が晶出後 $\delta$ 域では顕著に肥大化するのに対し、 $\gamma$ 域まで冷却するとほとんど変化しなくなることを示している。なお、この肥大化過程において $C_E$ 型硫化物の形に基本的な変化は見られなかつた。

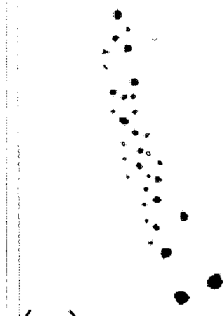
Photo. 1(b)~(c)は $\gamma$ 域から急冷した試料で観察される型の硫化物であり、その形成温度からみて固相内



(a)



(b)



(c)

(a) Eutectic sulfide in 12M series sample quenched from 1000°C. ( $\times 175$ )  
(b) and (c) Precipitated sulfides in 3M series sample quenched from 1000°C. ( $\times 350$ )

Photo. 1. Colony type sulfides in the steels cooled at the rate of 0.5°C/min.

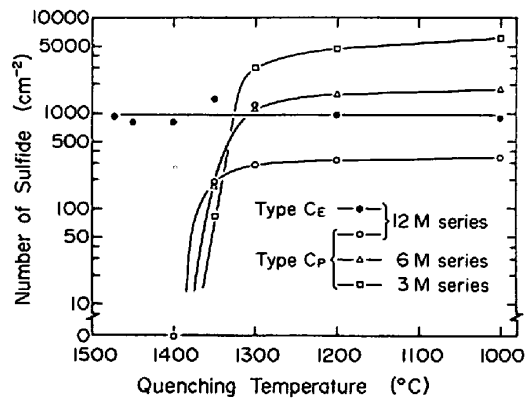


Fig. 4. Number of colony type sulfide.  
Type  $C_E$ : Colony type sulfide formed by a eutectic reaction.  
Type  $C_P$ : Colony type sulfide precipitated from a solid steel.

析出したコロニー型硫化物( $C_P$ 型と呼ぶ)である。Photo. 1(b)のように点線状の配列を持つものが多いが、Photo. 1(c)のように不規則な集団を作るものもある。 $C_E$ 型硫化物は1つのコロニーが占める面積が大きく、また個々の粒子の形や大きさがふざろいであるのに対し、 $C_P$ 型はコロニーの面積も個々の粒子の大きさも

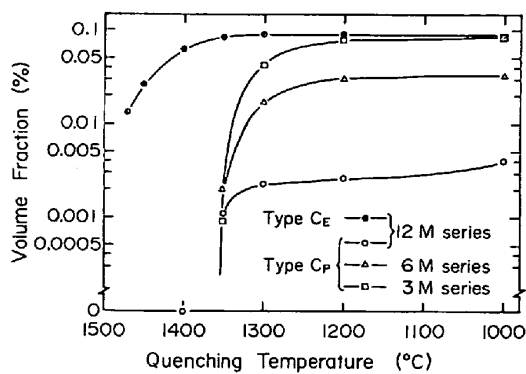


Fig. 5. Volume fraction of colony type sulfide.

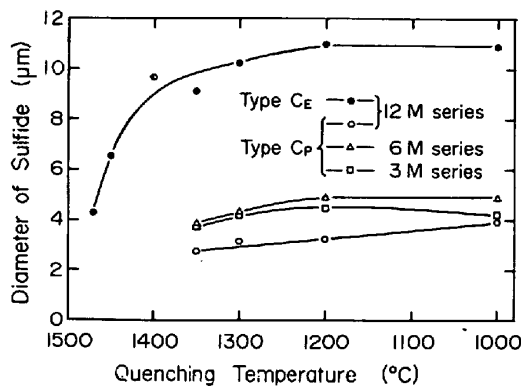
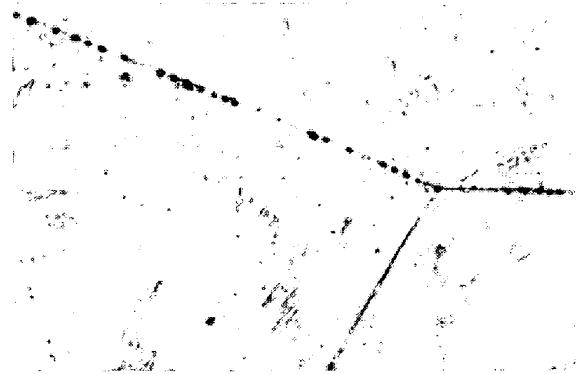
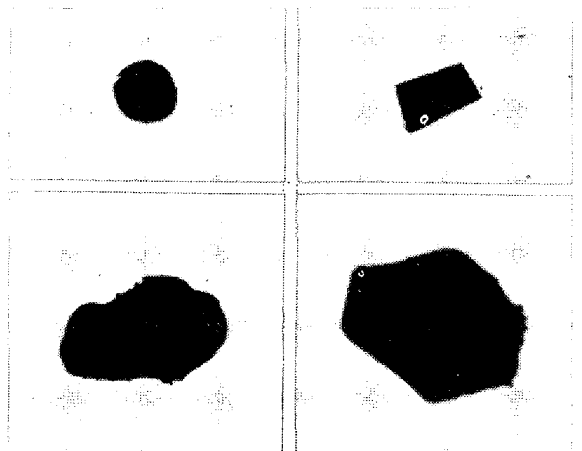


Fig. 6. Average size of colony type sulfide.

ともに小さく、かつ角状または球状形態を持つこと、1個のコロニーに属する各粒子の径が比較的そろっていることなどの特徴によつて  $C_E$  型と区別される。試料の Mn 濃度が高くなるにつれ、 $C_P$  型は大きく減少し、1個のコロニーを構成する粒子数も減少する。しかし、Fig. 6 に示すように粒子径に与える Mn 濃度および急冷温度の影響は小さく、また個々の粒子の形も変化しなかつた。

Fig. 4 および 5 から明らかなように、 $C_P$  型は 1400°C から 1350°C の間で形成されはじめ、初期において急激に、温度が下がるにつれてゆるやかに増加する。このように  $C_P$  型は  $\delta \rightarrow \gamma$  変態後に形成されること、点線状配列を持つものが多いことなどの特徴から、 $\gamma$  粒界析出物である可能性が考えられる。しかし組織観察の結果は期待に反して、大多数の  $C_P$  型は粒内に存在し、Photo. 2 に示したような粒界硫化物は、これが最も多く観察された 3M 鋼を 1000°C から急冷した場合でさえ、全  $C_P$  型硫化物数の 10~15% に過ぎなかつた。この比率は高温ほど小さくなり、1300°C 以上ではほとんど無視し得る程度になつた。一般に粒界硫化物は粒内のそれに比べて小さいが、1個のコロニーに属する硫化物数は多く、またコロニーの長さも粒内では 300  $\mu\text{m}$  を越

Photo. 2. Colony type sulfides precipitated at the grain boundary in 3M series sample quenched from 1200°C. ( $\times 200$ )Photo. 3. Non-colony type sulfides in 6M series sample cooled at the rate of 0.5°C/min and quenched from 1000°C. ( $\times 600$ )

えるものはほとんど見られないのに対し、粒界では 500  $\mu\text{m}$  を越えるものも珍しくはない。花井ら<sup>20)</sup>は低合金鋼を過熱後冷却した時に現れる熱間延性の低下現象と粒界硫化物の関係を調べ、Mn の添加によつて過熱脆化が軽減されるのは、粒界硫化物の数が減少するためであると述べている。鋼の組成、冷却条件および測定対象とした硫化物の大きさなど、多くの点で彼らの実験条件と全く異なるにもかかわらず、本実験でもこの傾向は明らかに認められ、12M 鋼では粒界上に分布する  $C_P$  型はほとんど見出されなかつた。

### 3.1.2 非コロニー型硫化物

Photo. 3 に代表的な非コロニー型硫化物(以後 N 型と呼ぶ)を、また Fig. 7 および Fig. 8 にそれらの数および体積率と急冷温度の関係を示す。N 型硫化物はその形から球状の I 型と角状の III 型に分類できるが、本実験ではいずれの試料においても I 型は少なく、N 型硫化物中 10% を越える例は見られなかつた。これらの硫化物を球と仮定して求めた直径と急冷温度の関係を Fig. 9

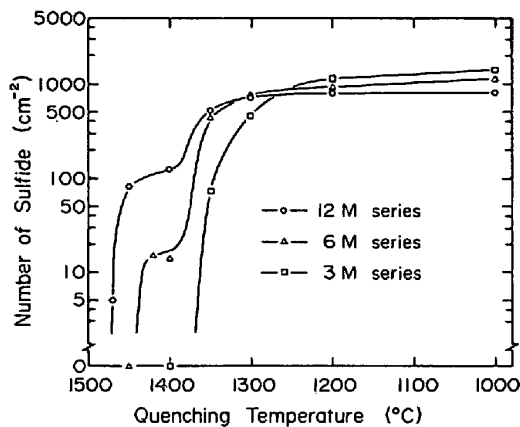


Fig. 7. Number of non-colony type sulfide.

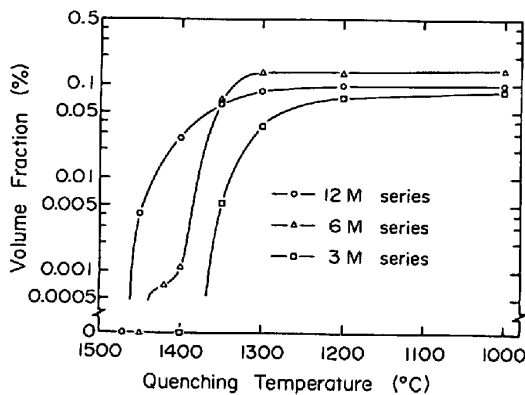


Fig. 8. Volume fraction of non-colony type sulfide.

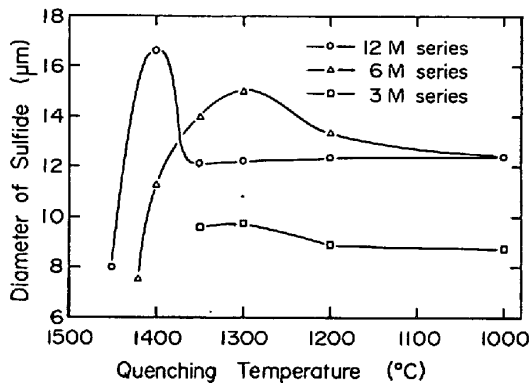


Fig. 9. Average size of non-colony type sulfide.

に示す。これと Fig. 6 の比較から明らかなように、N型は  $C_P$  型に比べて粗大であり、また試料の Mn 濃度や急冷温度の違いによる大きさの変化も激しい。

Fig. 7 は、12M 鋼の N型が  $C_E$  型と同じく、凝固完了温度 ( $1475 \pm 5^\circ\text{C}$ ) 直下の  $1470^\circ\text{C}$  ですでに観察されたことを示している。しかし、温度が下るにつれて著しく数が増加することから、N型は明らかに析出硫化物であると考えられ、この点に関しては  $C_P$  型との間に本質的な違いはない。析出開始から  $\delta \rightarrow \gamma$  変態点 (約  $1400$

$^\circ\text{C}$ ) まで冷却される間に起こる N型の肥大化は非常に顕著であり、 $1400^\circ\text{C}$  では  $30 \mu\text{m}$  を越えるものも観察されるようになるが、変態後、 $1350^\circ\text{C}$  にかけて多数の微細な N型が析出するため、Fig. 9 に示したように平均径は急激に減少する。このように N型は  $\delta$  域と  $\gamma$  域のいずれにおいても形成されるが、地鉄の結晶構造が異なるにもかかわらず、二つの領域で析出した硫化物の間に基本的な形態の違いは認められなかった。

6M 鋼において、最初に N型硫化物が観察された温度は 12M 鋼よりも低く、 $1420^\circ\text{C}$  である。 $\delta$  域では数も少なく、肥大化の程度もそれほど顕著ではないが、 $\delta \rightarrow \gamma$  変態直後に析出するものは 12M 鋼のそれに比べて粗大であり、数も多い。最後に、3M 鋼の N型は  $\delta \rightarrow \gamma$  変態後に析出しはじめ、6M 鋼の場合と同じく、変態直後には比較的粗大なものが析出し、温度が下るにつれて微細なものが析出する傾向を示す。

### 3.2 硫化物の析出挙動に与える冷却速度の影響

緒言で述べた四つの硫化物形成過程、すなわち共晶反応、 $\delta$  鉄からの析出、共析反応および  $\gamma$  鉄からの析出のうち、共晶反応によつて晶出したものは  $C_E$  型に、 $\delta$  鉄から析出したものは粗大な N型になることを前節で明らかにした。また残る二つの過程、すなわち共析反応と  $\gamma$  鉄からの析出はいずれも  $\delta \rightarrow \gamma$  変態点以下で起こり、この温度域で析出する硫化物としては  $C_P$  型と N型の二種類が観察された。しかし、3M 鋼に 0.6% の C を添加し、 $\gamma$  凝固させた時にも少数ではあるが  $C_P$  型と N型が現れている。このように  $\delta \rightarrow \gamma$  変態のない鋼でも両者が観察されることは、これらの形態の違いが上述の二つの形成過程にそれぞれ対応するものではないことを示している。

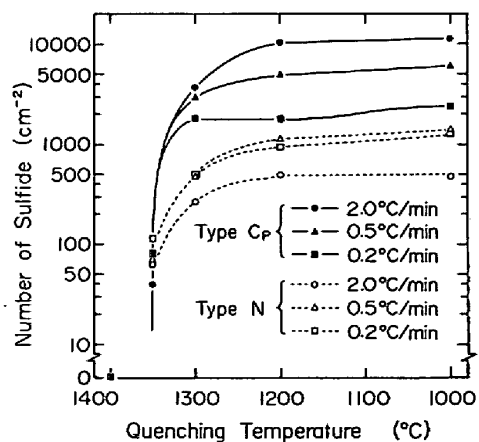


Fig. 10. Relation between the number of sulfide and quenching temperature as a parameter of cooling rate in 3M series. Type N: Non-colony type sulfide.

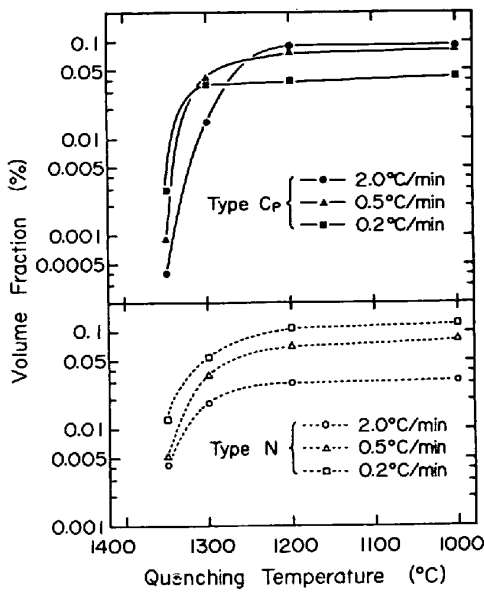


Fig. 11. Relation between the volume fraction of sulfide and quenching temperature as a parameter of cooling rate in 3M series.

本節の実験は 3M 鋼を用いて  $\delta \rightarrow \gamma$  変態後に形成される  $C_P$  型と N 型の数や体積率に与える冷却速度の影響を調べ、両者の析出挙動の違いを明らかにするために行われた。Fig. 10 および Fig. 11 から明らかなように、冷却速度が 0.2 から 2.0°C/min へと大きくなるにつれて  $C_P$  型硫化物の数および体積率はともに顕著に増加し、N 型のそれは逆に減少する結果となっている。一方、3M 鋼を 1550°C から硫化物析出開始温度直上の 1400°C まで 0.5°C/min で、その後を 2.0°C/min で冷却し、1200°C から急冷したところ、1cm<sup>2</sup> 当たり  $C_P$  型が 9200 個、N 型が 610 個という結果が得られた。これらを Fig. 10 の冷却速度 2.0°C/min に関する結果、すなわち急冷温度 1200°C で 1cm<sup>2</sup> 当たり  $C_P$  型 10200 個、N 型 490 個という値と比べると、両者はかなりよく一致する。この結果は  $C_P$  型あるいは N 型の析出を支配する因子として、析出過程の冷却速度が重要であり、凝固速度の変化に伴うミクロ偏析の程度や分布の違いが与える影響は比較的小さいことを示している。

以上は  $\gamma$  域の析出硫化物で観察された現象であるが、これが  $\delta$  域でも成り立つならば、冷却速度を大きくすることにより  $\delta$  域においても  $C_P$  型を析出させることが可能であろう。これを実証するため、0.5°C/min の冷却速度では 1400°C 以上において  $C_E$  型と N 型のみが観察された 12M 鋼を 1550°C から 4.5°C/min で冷却し、1410°C から急冷したところ、数は少ないながら Photo. 4 に示したような  $C_P$  型硫化物が観察された。この結

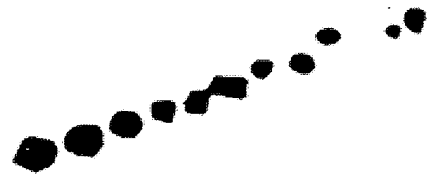


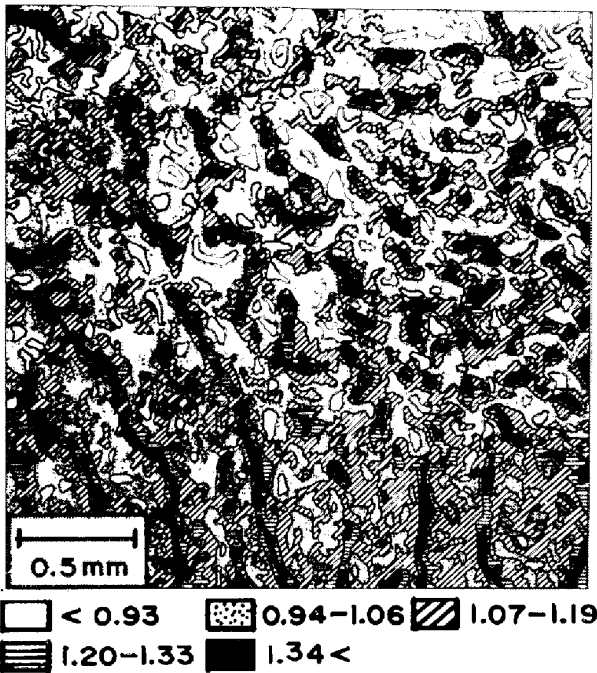
Photo. 4. Colony type sulfides in 12M series sample cooled at the rate of 4.5°C/min and quenched from 1410°C ( $\times 1000$ )

果は  $C_P$  型が  $\gamma$  域固有のものではなく、N 型と同じく  $\delta$  域および  $\gamma$  域のいずれにおいても形成され得ることを示している。また  $\delta$  域で析出した  $C_P$  型と  $\gamma$  域で析出したそれとは互いに形態が酷似しており、この点でも N 型と同様の挙動を示した。

### 3.3 硫化物の分布と凝固組織の関係

FREDRIKSSON ら<sup>13)</sup>は  $\delta \rightarrow \gamma$  変態によつて析出した硫化物が  $\gamma$  粒界やデンドライトの樹間でコロニーを作る可能性を示唆している。本実験でも 3.1 節で述べたように、一部の  $C_P$  型硫化物は  $\gamma$  粒界上に見出されたが、大部分は粒内に分布していた。これらの粒内硫化物と凝固組織の関係を明らかにするため、腐食により凝固組織を現わそうとしたが、多くの試みにもかかわらず満足すべき結果は得られなかつた。それゆえ、Mo の濃度分布が凝固組織と良く対応することに着目し<sup>21)</sup>、これを硫化物の分布と照合して上記の関係を定量的に把握することを試みた。

S や Mn の分配係数は Mo と同じく 1 より小さいため、Mo の濃度分布と S や Mn のそれは対応するはずであり、したがつて Mo 濃度の高い領域ほど多数の硫化物が析出するであろう。Photo. 5 は 1000°C から急冷した Mo シリーズ鋼について得られた Mo の等濃度線図であり、Fig. 12 は Photo. 5 の各 Mo 濃度範囲に存在する硫化物の数を形態別に測定した結果であるが、明らかに上述の予測を裏付けている。最終凝固部へ向かつての硫化物の増加傾向は、 $C_P$  型に比べて N 型のほうがよりゆるやかであるが、後者は大きさによつて分布が異なり、粗大なものほど Mo の濃縮部に集中する傾向が強い。 $C_P$  型硫化物はほとんどが直径 4  $\mu\text{m}$  以下であるのに対し、N 型は 5~10  $\mu\text{m}$  のものが最も多く、中には 25  $\mu\text{m}$  に達するものも見られるなど全体に粗大であり、かつ大きさの変動が激しい。Photo. 5 に示した領域内で



### Molybdenum Content (%)

Photo. 5. Isoconcentration contour map of molybdenum in the longitudinal section of Mo series sample quenched from 1000°C.

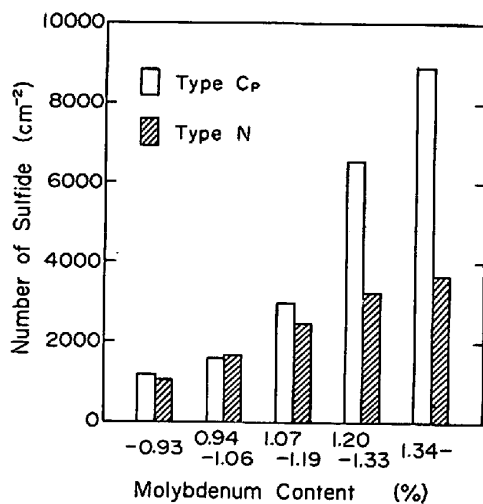


Fig. 12. Relation between the number of sulfide and distribution of molybdenum content in Mo series sample quenched from 1000°C.

観察された直径 15  $\mu\text{m}$  以上の粗大な N 型硫化物 20 個のうち 15 個, すなわち 75% までが平均濃度 (1.07% Mo) 以上の Mo を含む領域に存在していた。この値は  $C_P$  型硫化物 (総数 177 個) のうち 73% までが高 Mo 域で見出されるという結果とよく一致し, 粗大な N 型の分布が  $C_P$  型と類いの傾向を持つことを示している。一方, 直径 15  $\mu\text{m}$  以下の N 型 106 個のうち高 Mo 域に

存在するものは 63 個, すなわち 59% であり, 粗大なものに比べて最終凝固部に集中する傾向が弱い。このように N 型の分布が大きさによつて異なる理由は次のように考えられる。硫化物は最終凝固部で最初に析出し, これらは析出温度が高いこと, その領域の Mn や S の濃度が高いことなどのために急速に粗大化する。温度が下がるにつれて析出は溶質元素の少ない領域へと進行するが, それに伴いより微細な硫化物が析出するようになる。以上の考察は Fig. 9 に示した N 型硫化物の平均径が温度の低下とともに小さくなるという傾向とも矛盾しない。

一方,  $C_P$  型が最終凝固部で多く観察されること, および前節で述べたように  $C_P$  型と N 型の間形成機構上本質的な違いがないと思われることなどは, 次の推測を可能にする。最終凝固部には多種類の溶質元素が濃縮しており, 硫化物析出の核となり得る微細析出物も多いと思われる。それゆえ, この領域では多数の硫化物が密集 ( $C_P$  型) して形成されやすいが, たまたま核の少ない所では少数のしかし粗大な硫化物 (N 型) が形成されるであろう。現在までのところ, 硫化物が何を核として析出するのかということは明らかにされていないが, 著者らは本実験で用いたような強脱酸鋼に比べて脱酸が不十分な鋼では  $C_P$  型が顕著に増加する一方, N 型が減少し, 時にはほとんど観察されなくなる場合もあることを見出している。この現象は, 脱酸が不十分な鋼では微細な酸化物の析出が起こり, これが硫化物の核となる可能性を示唆しているとともに,  $C_P$  型と N 型のいずれが形成されるかは, その領域における析出核の多少に依存するという考えに一つの支持を与えるものである。

## 4. 結 言

凝固後に  $\delta \rightarrow \gamma$  変態をする鋼における硫化物の析出挙動を明らかにするため, Mn 濃度あるいは冷却速度の異なる試料を冷却中に種々の温度から急冷し, 硫化物の数および体積率の測定を行う一方, Mo を富化した鋼を用いてマイクロ偏析と硫化物分布の関係を調べ, 以下の結果を得た。なお, これらの測定にあたって, 硫化物はその分布状態から群落をなして存在するコロニー型と, 孤立して存在する非コロニー型に分類した。

(1) 本実験で用いた鋼 ( $< 0.04\% \text{C}$ ,  $0.03\% \text{S}$ ,  $0.3 \sim 1.2\% \text{Mn}$ ) における硫化物の形成過程は凝固中に生じる共晶反応と, 凝固後に生じる固相内析出の二段階に大別される。

(2) 共晶反応によつて晶出する硫化物は 1.2% Mn 鋼にのみ観察され, 典型的なコロニー型である。これは



晶出後  $\delta$  域を冷却中に急速に粗大化するが、 $\gamma$  域ではほとんど変化しなかつた。

(3) 固相内析出した硫化物はコロニー型 ( $C_P$  型) と非コロニー型 (N型) とからなり、いずれの型についても  $\delta$  域で析出したものと、 $\gamma$  域で析出したものとの間に形態的な違いは見られなかつた。

(4)  $\delta$  域で析出する硫化物は 0.6% および 1.2% Mn 鋼で観察され、後者のほうが析出開始温度も高く、その数も多い。冷却速度が遅いと N型が、速いと  $C_P$  型が形成される。

(5)  $\delta \rightarrow \gamma$  変態後、多数の  $C_P$  型および N型が析出し、この傾向は鋼の Mn 濃度が低いほど顕著である。 $C_P$  型は冷却速度の増加または Mn 濃度の減少とともに増加し、N型はこれと逆の傾向を示した。

(6)  $C_P$  型は最終凝固部に集中する傾向が強く、N型も  $C_P$  型ほどではないが、同様の傾向を示した。なお、N型の分布は大きさによつて異なり、粗大なものほど最終凝固部に析出する傾向が強かつた。

終わりに、本実験で使用した鋼材の提供ならびに試料の分析をしていただいた(株)日本製鋼所、室蘭製作所に対し、厚く感謝致します。

#### 文 献

- 1) C. E. SIMS and F. B. DAHLE: Trans. Amer. Found. Soc., 46 (1938), p. 65
- 2) 小指軍夫: 鉄と鋼, 61(1975), p. 2998
- 3) T. J. BAKER and J. A. CHARLES: Effect of Second-phase Particles on the Mechanical Properties of Steel, (1971), p.79 [ISI] London
- 4) W. DAHL, H. HENGSTENBERG, and C. DÜREN: Stahl u. Eisen, 86 (1966), p. 796
- 5) D. THIVELLIER, A. MOSTACCHI, D. ROUSSEAU, and R. TRICOT: International Symposium on Influence of Metallurgy on Machinability of Steel, Japan, September (1977), p. 139
- 6) J. BELLOT and M. GANTOIS: Trans. ISIJ, 18 (1978), p. 546
- 7) T. J. BAKER and J. A. CHARLES: JISI, 210 (1972), p. 702
- 8) W. DAHL, H. HENGSTENBERG, and C. DÜREN: Stahl u. Eisen, 86 (1966), p. 782
- 9) P. P. MOHLA and J. BEECH: JISI, 207(1969), p. 177
- 10) L. K. BIGELOW and M. C. FLEMINGS: Met. Trans., 6B (1975), p. 275
- 11) H. FREDRIKSSON and M. HILLERT: JISI, 209 (1971), p. 109
- 12) H. FREDRIKSSON and M. HILLERT: Scand. J. Met., 2 (1973), p. 125
- 13) H. FREDRIKSSON and J. STJERNDAHL: Met. Trans., 8A (1977), p. 1107
- 14) 伊藤洋一, 升光法行, 松原嘉市: 鉄と鋼, 66 (1980), p. 647
- 15) 伊藤洋一, 米澤 襄, 松原嘉市: 鉄と鋼, 65 (1979), p. 391
- 16) E. T. TURKDOGAN, S. IGNATOWICZ, and J. PEARSON: JISI, 180 (1955), p. 349
- 17) M. FISCHER and K. SCHWERDTFEGER: Met. Trans., 9B (1978), p. 631
- 18) A. HELLAWELL and W. HUME-ROTHERY: Phil. Trans. Roy. Soc., 249 (1957), p. 417
- 19) H. FREDRIKSSON and J. STJERNDAHL: Met. Trans., 6B (1975), p. 661
- 20) 花井義泰, 須藤 一: 日本金属学会誌, 44 (1980), p. 404
- 21) 加藤正一, 吉田英雄: 鉄鋼の凝固, (1978), p.58 [日本鉄鋼協会, 鉄鋼基礎共同研究会, 凝固部会]