

© 1982 ISIJ

低炭素鋼における MnS 系介在物の形成過程

論文

伊藤 洋一*・米澤 襄*・松原 嘉市*²

Formation of Manganese Sulfide in Low Carbon Steel

Yoichi ITO, Noboru YONEZAWA, and Kaichi MATSUBARA

Synopsis:

Steels containing 0.25% carbon, 0.03% sulfur and 0.3 to 1.2% manganese were melted and quenched at various temperatures between the final stage of solidification and 400°C. The number, volume fraction and distribution of sulfides were investigated in connection with the grain boundary and dendritic structure.

Sulfides were grouped into two categories; the first was crystallized by a eutectic reaction and the second was precipitated from solid steel. The increase in manganese content and cooling rate was favorable to the formation of eutectic sulfides. These were mainly distributed at grain boundaries and interdendritic regions. On the other hand, precipitated sulfides increased in number as the manganese content and cooling rate decreased. These sulfides were classified into the colony type and non-colony type. The former was observed mostly at grain boundaries, and the latter tended to be precipitated within grains and dendrite arms.

1. 緒 言

Sims¹⁾は鋼中の MnS 系介在物 (以後硫化物と呼ぶ) を I 型, II 型, III 型に分類するとともに, II 型は I 型や III 型に比べて鍛造材の靱性を大きく低下させることを示した。一方, 熱間加工温度において硫化物は I 型, II 型, III 型の順に変形能が大きくなると言われている²⁾。変形能が大きく, したがって長く伸びた硫化物ほど, それと直角方向の靱性を低下させることはもちろんであるが³⁾, その空間的分布の影響もまた無視することはできない⁴⁾。一般に I 型や III 型は単独に分散しているのに対し, II 型は多数の硫化物が群落をなしているためき裂の伝播が容易であり, 加工材においても最も有害であると言われている。このように鍛造材や加工材の機械的性質が硫化物の形態や分布によつて大きな影響を受けることから, これらと鋼の組成および凝固条件などとの関係が広範に研究されてきた^{5)~10)}。しかし, それらの多くは光学顕微鏡のサイズの硫化物は凝固中に晶出したという前提に立つて行われているため, 硫化物の挙動に与える凝固後の冷却速度の影響に対し, 十分な配慮を払つていないと言いがたい。

前々報¹¹⁾において, 著者らは Al で強脱酸した炭素鋼における硫化物の形成機構を検討し, III 型に代表される

孤立分散型の硫化物は凝固後に固体鋼から析出することを明らかにした。さらに前提¹²⁾では, II 型のように群落をなして分布する硫化物の中にも固相内析出したものがあることを報告した。そこで本報では凝固中のみならず, 従来あまり考慮されることのなかつた凝固後の析出過程にも注目し, 低炭素キルド鋼中の硫化物の形成過程を明らかにするとともに, その形態や分布を調査した結果について報告する。

2. 実験方法

2.1 試料

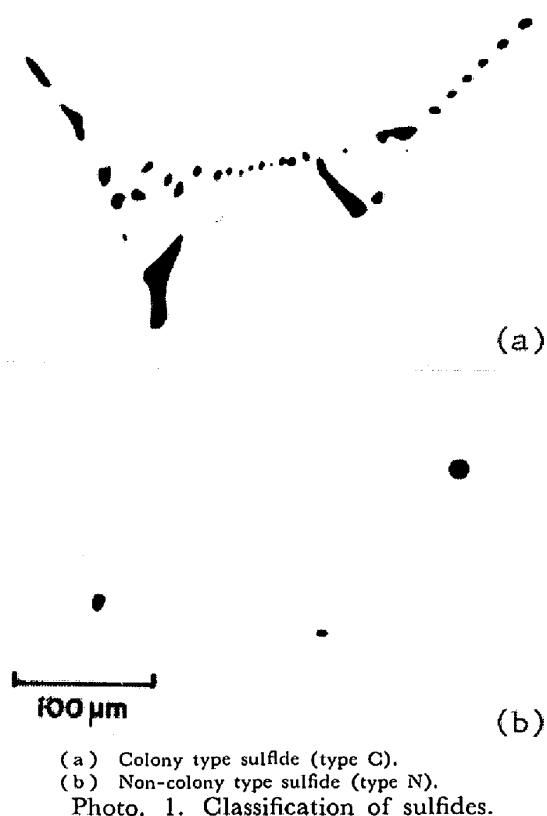
試料の作製方法は前報¹²⁾と同様なので, ここでは概略を述べるにとどめる。Fe-0.26%Mn 合金を主材とし, これに成分調整用母合金および脱酸用 Al を加えて供試材とした。これらを 1550°C に保持した SiC 炉に装入し, 脱酸生成物を浮上させるため, 溶け落ちてから約 2 h その温度に静置した後, 所定速度で冷却し, 目的の温度から強攪拌水中に投入した。溶解および冷却中, 炉内は Ar 雰囲気中に保たれ, また凝固中に対流が生じないように試料に 3~5°C/cm の温度勾配を与えて, 下方から一方向凝固させた。

得られたインゴットの大きさは直径約 25 mm, 高さ約 40 mm であり, 組成は Table 1 に示すとおりである。

昭和 54 年 11 月本会北海道支部講演会にて発表 昭和 56 年 8 月 25 日受付 (Received Aug. 25, 1981)

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

*² 北海道大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Hokkaido University)



(a) Colony type sulfide (type C).
 (b) Non-colony type sulfide (type N).
 Photo. 1. Classification of sulfides.

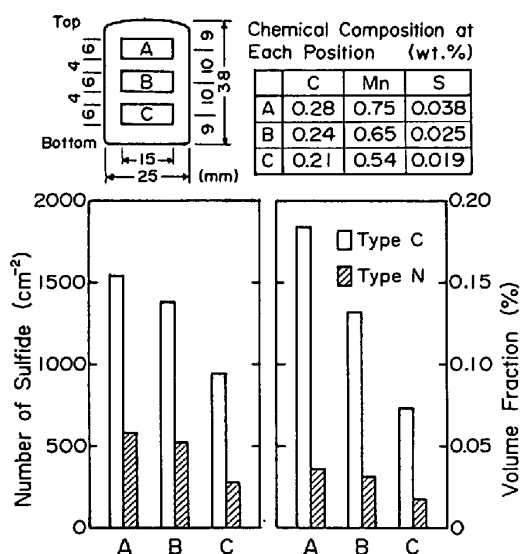


Fig. 1. The distribution of sulfides in series 6M ingot quenched at 700°C. (Size of sulfides: > 1.5 μ)

なお、分析試料はインゴットの高さ方向中心から ±6 mm の範囲、すなわち次節に述べる硫化物測定用試料と同じ位置から採取した。

2.2 硫化物の測定

前述したように、鋼中硫化物はその形態と分布から I 型、II 型、III 型に分類することが多い。しかし強脱酸鋼で観察される I 型と III 型は本質的に同じ形成機構 (固相

内析出) を持つており¹¹⁾、両者を区別する必然性は乏しい。それゆえ本報では鋼の機械的性質に与える影響の大きさという観点から、Photo. 1 (a) のように群落をなすもの (以後 C 型と呼ぶ) と、Photo. 1 (b) のように孤立分散しているもの (以後 N 型と呼ぶ) の二つに分類し、それぞれの数および体積率を測定した。なお、C 型は従来の分類法では II 型に、N 型は I 型および III 型に相当する。

本実験試料はいずれも下から上に一方方向凝固させているため、その方向に溶質元素の濃度勾配が生じ、Fig. 1 に示すように硫化物の数や体積率も下から上へと増加する。それゆえ、分析試料の採取位置と検鏡試料のそれを一致させるとともに、各インゴット間で硫化物の測定位置を統一する必要がある。本実験ではインゴット縦断面の中心から高さ方向に ±6 mm、直径方向に ±10 mm の領域を設定し、そこに存在する直径約 1.5 μ 以上の硫化物を対象に、光学顕微鏡倍率 400 倍、視野数約 2000 の条件で数および体積率の測定を行った。なお、体積率測定には点算法 (1 視野 400 格子点) を用いた。

2.3 Cr 濃度分布図の作成

硫化物がデンドライトのどのような位置に存在するかを明らかにすることは、硫化物の成因、分布などを理解する上で重要である。それゆえ、前々報¹¹⁾では P の、また前報¹²⁾では Mo の濃度分布がそれぞれデンドライト組織と良く対応することを利用して、上記の関係を定量化してきた。本報では、P のように鋼の融点を大きく低下させることがなく、また Mo を添加した場合よりも腐食によるデンドライトの顕出が容易な Cr を濃度分布測定用のトレーサー元素として用いた。

試料は 1000°C から急冷した 5%Cr 鋼インゴット (Table 1 のシリーズ CR) の縦断面中央部から切り出され、4.5 × 4.5 mm² の領域を 50 μ 間隔で XMA 分析された。分析条件は加速電圧 25 kV、吸収電流 0.04 μA、単位測定時間 10 s である。得られた X 線強度は検量線を用いて濃度 (wt%) に変換され、それに基づいて Cr 等濃度線図を描いた。

Table 1. The compositions and cooling rates of samples.

Series	Composition (wt.%)							Cooling rate (°C/min)
	C	Si	Mn	P	S	Sol. Al	Cr	
3M	0.24	<0.02	0.29	0.014	0.026	0.07	—	0.5
6M	0.25	<0.02	0.61	0.019	0.030	0.06	—	0.5
12M	0.23	<0.02	1.15	0.018	0.028	0.06	—	0.5
6M-CL	0.26	0.03	0.65	0.018	0.032	0.11	—	0.2~4.4
CR	0.26	<0.02	0.32	0.019	0.025	0.11	5.31	1.0

3. 結果と考察

3.1 硫化物の形成過程におよぼす鋼中 Mn 濃度の影響

凝固中およびそれに続く冷却中における硫化物の晶出ならびに析出過程の全容を明らかにするため、溶鋼を 0.5°C/min で冷却し、凝固末期を含むさまざまな温度から急冷した試料中の硫化物を観察した。Fig. 2 と 3

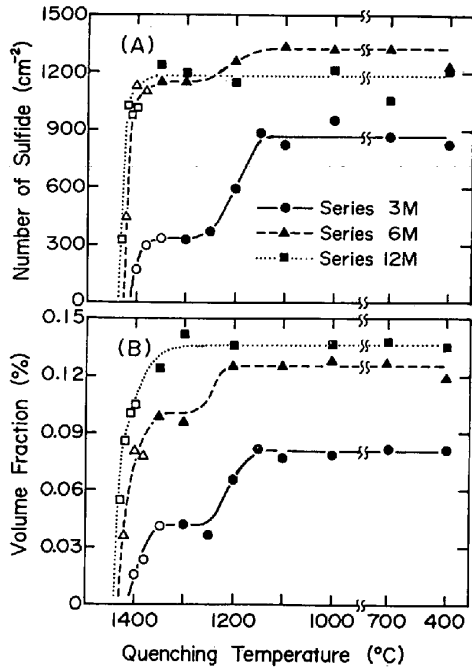


Fig. 2. The number and volume fraction of type C sulfides in ingots quenched at various temperatures. (Size of sulfides : >1.5 μ)

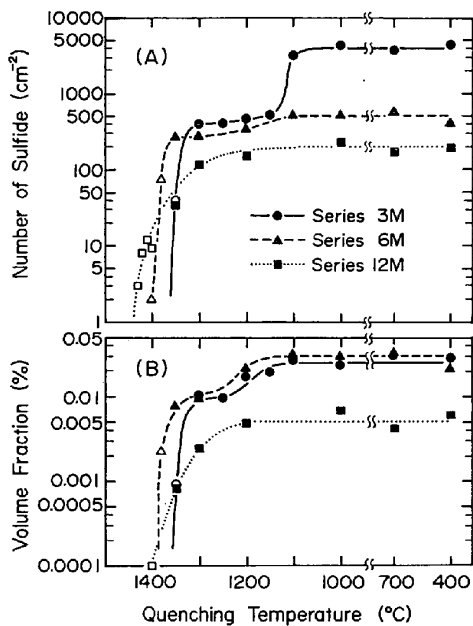


Fig. 3. The number and volume fraction of type N sulfides in ingots quenched at various temperatures. (Size of sulfides : >1.5 μ)

はシリーズ 3M, 6M および 12M 鋼について得られた C型ならびに N型硫化物の数および体積率と急冷温度の関係である。図中の白抜き記号は Photo. 2 のように融液が残存していた痕跡の認められた試料であり、急冷温度において凝固が完了していなかったことを示している。Fig. 2 から明らかなように、C型硫化物の形成過程には二つの段階がある。最初の段階は凝固末期であり、硫化物は Photo. 2 のように融液と接して成長する。前々報¹⁾でも述べたとおり、鉄を初晶とする鋼にお

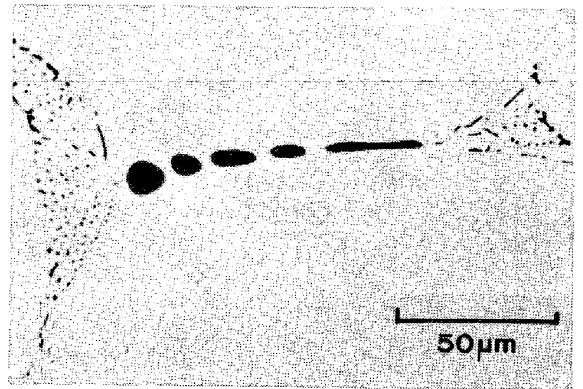


Photo. 2. Type C sulfides coexisting with melt in the series 6M ingot quenched at 1420°C. The fine sulfide colony was crystallized during quenching.

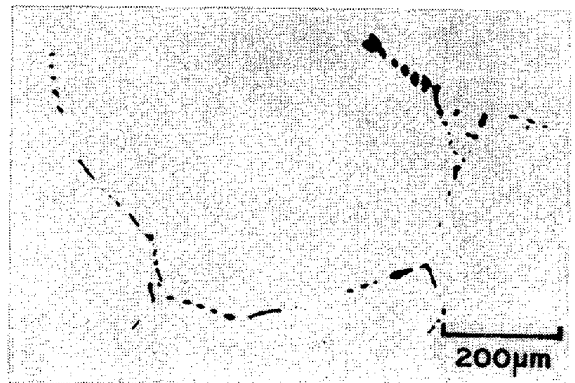


Photo. 3. Eutectic colony type sulfides (type C_E).

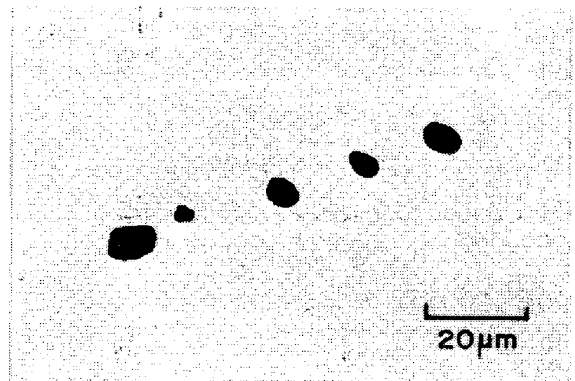


Photo. 4. Precipitated colony type sulfides (type C_P).

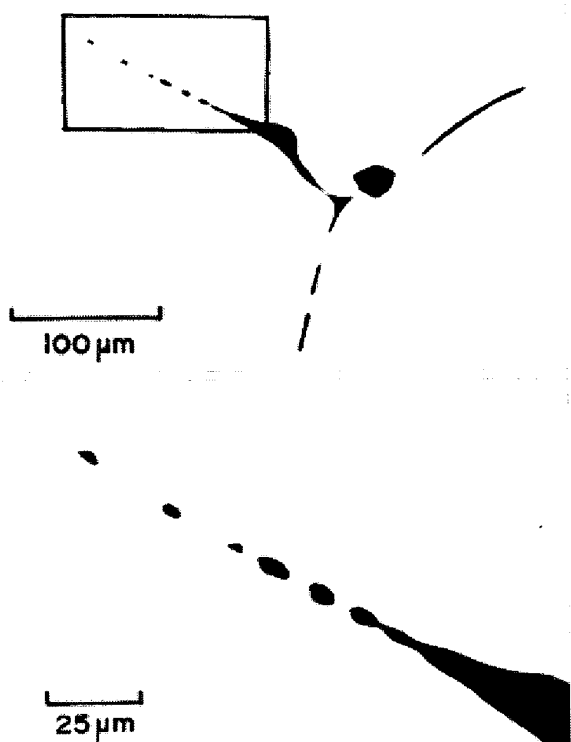
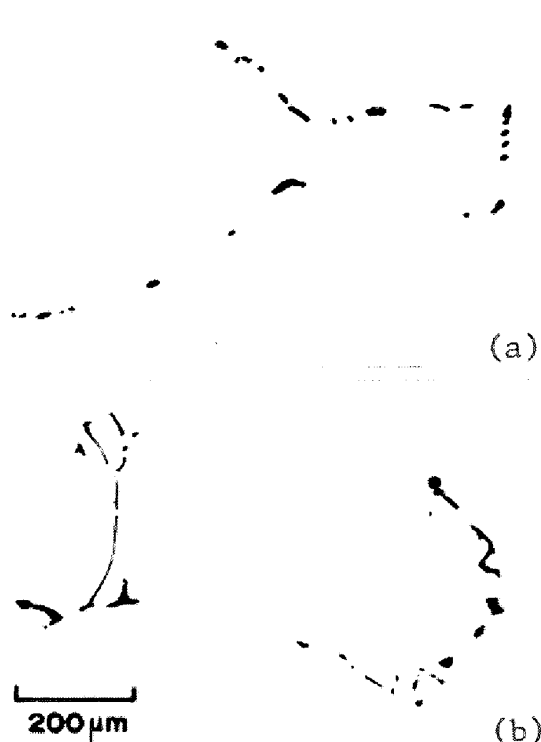


Photo. 5. Coexistence of type C_E and type C_P sulfides in the series 3M ingot quenched at 1150°C. A few type C_P sulfides are observed at upper left part.

いて凝固末期に MnS を晶出する反応は共晶反応のみである。この段階で形成された硫化物の代表的な例を Photo. 3 に示す。次の段階は凝固後の析出過程であり、Photo. 4 に示したような比較的微細な粒状硫化物のコロニーが形成される。この種のコロニーの形成は 1200°C 付近において最も顕著である。Photo. 3 と Photo. 4 の比較からも明らかのように、共晶硫化物のコロニーは析出硫化物のそれに比べて、その占める面積が大きい。さらに、前者では一つのコロニーに属する硫化物の形や大きさが異なるのに対し、後者の硫化物は球状または角状の形態を持ち、大きさも一つのコロニー内では比較的そろっている。共晶硫化物と析出硫化物がそれぞれ独立にコロニーを構成している場合、これらの特徴から両者を識別することはそれほど困難ではない。それゆえ、極低炭素鋼を対象とした前報¹²⁾では共晶硫化物を C_E 型、析出硫化物を C_P 型と命名し、それぞれについて定量測定を行った。しかし、本実験に供した鋼では両者が別個のコロニーを形成する傾向が弱く、Photo. 5 のように共晶コロニーに隣接して析出コロニーが発達する例が多かった。このような場合、両コロニーの境界を決めることはかなり困難であるため、本報では両者をともに C 型として分類した。

Fig. 2 は鋼の Mn 濃度が増加するにつれて、C 型硫



(a) Series 3M ingot quenched at 1000°C.
(b) Series 12M ingot quenched at 1000°C.
Photo. 6. The morphology change of type C_E sulfides with increasing manganese content in steel.

化物の形成開始温度および融液の消失温度がともに高温側に移行することを示している。融液の消失温度、すなわち凝固完了温度において、すでに C_P 型と思われるコロニーが形成されている場合もあるが、その数は非常に少ない。したがって、その付近の温度で観察される C 型硫化物は大部分 C_E 型であると考えられるが、数、体積率ともにシリーズ 12M 鋼で最大となっている。さらに、Photo. 6 はコロニーの占める面積や個々の硫化物の大きさも鋼の Mn 濃度によって変化することを示している。すなわち、低 Mn 鋼の C_E 型硫化物は粒界をたどるかのようにならぶ場合が多いのに対し、Mn 濃度が高くなると線状ではなく、平面的な拡がりを持つて分布する傾向が強くなり、それとともに長大な硫化物が目立つようになる。

Fig. 4 は著者らが以前に報告した Fe-Mn-S 系状態図¹³⁾に基づいて描いた模式図である。S 濃度が等しく、Mn 濃度の異なる鋼 (X, Y) が凝固する時、未凝固残液はそれぞれ X-X', Y-Y' の線に沿って Mn と S を濃縮してゆき、共晶線上の組成 (X', Y') を持つに至る。点 X', Y' が共晶線の最高温度点 R よりも低 Mn 側にある場合、Mn 濃度の高い鋼ほど融液が共晶線に達する温度、すなわち C_E 型硫化物の晶出開始温度は高くなるはずであり、本実験はこの場合に相当する。ところ

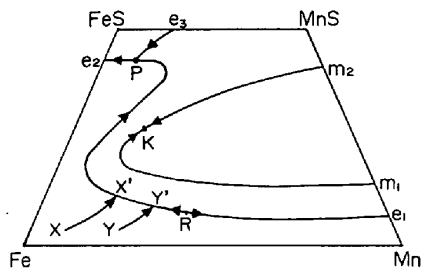


Fig. 4. Schematic diagram of the Fe-Mn-S system. Points X and Y represent initial compositions, respectively. Line m_1 - k - m_2 is a miscibility gap, and lines e_1 - p , e_2 - p and e_3 - p are eutectic lines.

で、本実験で用いた鋼はいずれも初晶として δ 鉄を晶出するが、凝固中に変態し、 γ 鉄として凝固を完了する。鋼の Mn 濃度が増加するに伴い、 δ 鉄¹²⁾ および γ 鉄¹⁴⁾ の S 固溶限は減少し、その結果融液中に排出される S 量が増加することを考えるならば、高 Mn 鋼ほど C_E 型硫化物の体積率が大きくなるという Fig. 2 の傾向は当然期待されたところである。Fig. 4 で定性的に示したように、Fe-Mn-S 系における共晶線の S 濃度は最高温度点 R から包共晶点 P に向かって温度が下がるとともに増加する¹³⁾。高 Mn 鋼では共晶線到達温度が高く、融液中に排出される S 量が多いため、硫化物晶出開始時の融液量は低 Mn 鋼よりも多にちがいない。その結果、Mn 濃度が高くなるにつれてデンドライト間隙などに孤立して捕捉される個々の共晶融液の体積も大きくなり、それから晶出する硫化物コロニーも良く発達するであろう。この推測は Photo. 6 に示した高 Mn 鋼ほどコロニーが発達するという傾向を良く説明する。

凝固完了後における C 型硫化物数の増加は C_P 型の析出によるものであるが、これは Fig. 2 から明らかなように低 Mn 鋼ほど顕著であり、特にシリーズ 3M 鋼では数のみならず体積率においても C_E 型をしのぐに至る。 C_P 型硫化物は Photo. 4 のような単独コロニーとして、あるいは Photo. 5 のような C_E 型との複合コロニーとして観察されるが、シリーズ 3M から 12M のいずれの鋼においても前者は少数派であり、その傾向は高 Mn 鋼で特に著しい。 C_P 型硫化物の分布は単独コロニーと複合コロニーと異なり、後者が主にデンドライトの樹間で観察されるのに対して、前者はデンドライト組織と無関係に分布していた。

N 型硫化物が固相内析出物であることは前々報¹¹⁾ で述べたとおりであるが、Fig. 3 はこの析出過程に二つの段階があることを示している。すなわち、最初の段階は凝固完了直前から 1300°C にかけての析出開始期であり、次の段階は 1200°C から 1100°C にかけての微細

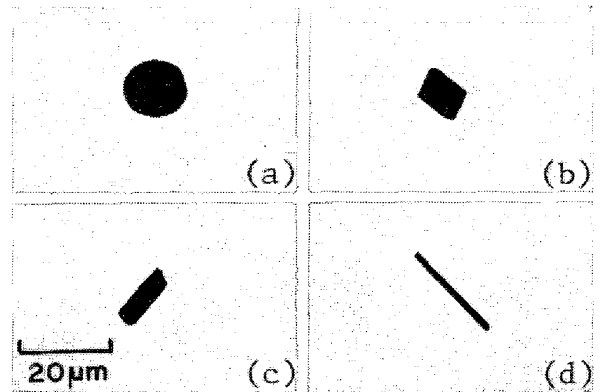


Photo. 7. Type N sulfides observed in (a) and (b) series 3M, (c) series 6M and (d) series 12M steels quenched at 1000°C .

硫化物析出期である。凝固完了温度付近で析出した N 型は主にデンドライトの主軸または側枝上で観察され、樹間に存在する C_E 型とはその分布において著しい対照をなしていた。Photo. 7 はこの段階で形成された代表的な N 型硫化物の数例であり、いずれの鋼においても (b) ~ (d) のような角状硫化物が多数を占めるが、シリーズ 3M 鋼では (a) のような球状硫化物も少なからず観察された。

N 型硫化物は 1200°C から 1100°C にかけて再び大きく増加する。特にシリーズ 3M 鋼における析出は劇的であり、この間に N 型の数は約 6 倍に増加した。この段階で形成された N 型と析出開始期のそれとの間に、形態上の差を認めることはできなかつたが、大きさの違いは顕著であり、後者が平均 $6\sim 8\mu$ の径を持つものに対し、前者はほとんどが 4μ 以下であつた。なお、これらの微細な N 型は C_E 型の近傍で少なく、デンドライトの周縁部に最も多く析出する傾向がある。

C 型と N 型を合計した全硫化物の体積率は Fig. 2 と 3 から明らかなように、シリーズ 12M 鋼で最大である。しかし、C 型硫化物のうち固相内析出に起因する凝固完了後の増加分と N 型硫化物の体積率を合計した析出硫化物の全量は 3M 鋼で最も多く、Mn 濃度の増加につれて減少する。この結果は低 Mn 鋼ほど温度降下に伴う S 固溶限の減少が著しいことを示唆しており、TURKDOGAN ら¹⁴⁾ の報告と良く符合する。一方、ROSENQVIST ら¹⁵⁾ の Fe-S 系状態図によると、オーステナイトから α フェライトへの変態により S の固溶限は 2 倍以上増加する。本実験で用いた鋼は 750°C から 650°C の間で変態すると推測されるが、それに伴う硫化物量の変化は見られなかつた。しかし、上記の温度区間を冷却する間に、硫化物の形態は若干変化し、角状硫化物が球状または角状と球状の中間的形態へと移行する傾向を示した。

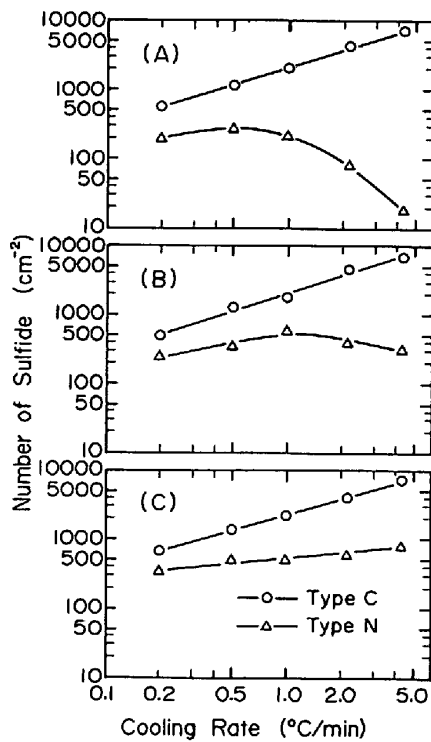


Fig. 5. Relation between the cooling rate and number of sulfides in series 6M-CL ingots quenched at (A) 1350°C, (B) 1200°C and (C) 1000°C. (Size of sulfides: $>1.5 \mu$)

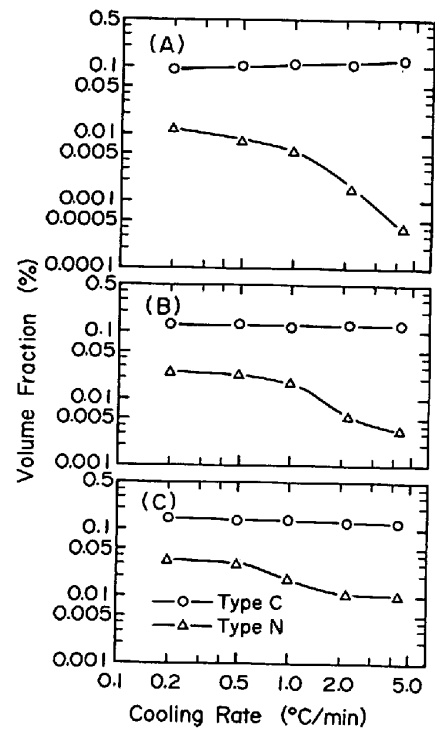


Fig. 6. Relation between the cooling rate and volume fraction of sulfides in series 6M-CL ingots quenched at (A) 1350°C, (B) 1200°C and (C) 1000°C. (Size of sulfides: $>1.5 \mu$)

3.2 硫化物の形成挙動に与える冷却速度の影響

硫化物の量や形態に冷却速度が影響を与えるであろうことは容易に予想されることである。しかし、この点に関する従来の研究はいずれも凝固過程を対象としており⁹⁾¹⁰⁾、凝固後の冷却過程にも注目した実験はほとんど例を見ない。それゆえ、本節では Table 1 のシリーズ 6M-CL 鋼を溶融状態から 0.2~4.4°C/min で冷却し、所定温度から水冷したインゴットについて硫化物の数と体積率を測定した。結果を Fig. 5 および 6 に示す。

Fig. 5 から明らかなように、C 型硫化物の数はいずれの温度においても冷却速度が大きくなるにつれて著しく増加する。一方、体積率の変化は Fig. 6 に見られるように若干複雑であり、1350°C と 1000°C では逆の傾向を示した。前節で述べたように 1350°C で観察される C 型硫化物はそのほとんどすべてが C_E 型であり、従つて Fig. 6(A) は冷却速度が大きくなると C_E 型の体積率も増加することを示している。この結果は冷却速度が大きく、拡散による固相内溶質濃度の均一化が困難なほど、融液中に濃縮する溶質量が増すことを考えるならば容易に理解される。急冷温度が低くなるにつれて、S 固溶限の減少に伴う C_P 型の析出が起こり、その結果 C 型の体積率は増加する。この傾向は Mn や S の固相

内拡散がより十分に起きる試料、すなわち冷却速度の小さい試料ほど顕著であり、1000°C から急冷した試料では Fig. 6(C) のように冷却が遅いほど C 型硫化物の体積率が大きいという結果になつている。

N 型硫化物の体積率はいずれの急冷温度においても冷却速度が小さくなるにつれて増加する。この傾向は、N 型硫化物が凝固後の析出物であり、したがつてその析出量が固相内拡散に支配されることを考えれば当然の結果である。1000°C から急冷した試料における N 型硫化物の数は C 型の場合と同じく冷却速度とともに増加する。しかし、1350°C および 1200°C の試料では冷却速度がそれぞれ 0.5°C/min および 1.0°C/min を超えると逆に減少しており、これは多くの硫化物が測定対象とした大きさ (約 1.5 μ) まで成長できなかつたためであろう。以上の結果は C_E 型が晶出硫化物であり、C_P 型および N 型が固相内析出物であるという前節で述べた形成機構の妥当性を裏付けるとともに、硫化物量に与える凝固後の冷却速度の影響が無視し得ないほどに大きいことを示している。

Fig. 5 および 6 から明らかなように、冷却速度は C 型と N 型の形成比率にも影響を与える。例えば 1000°C から急冷した試料について、全硫化物に占める C 型硫化物の割合を求めると、冷却速度が 0.2°C/min では数に

において 66%, 体積率において 80% であるのに対し, 4.4°C/min ではそれぞれ 90% および 92% にも達した. このように冷却速度の増加は, 鋼の機械的性質に多大の害を与えると言われる C 型硫化物の形成を助長する.

3.3 硫化物の分布と結晶粒界の関係

Photo. 3 および 5 に見られたように, 多くの C_E 型および C_P 型のコロニーは結晶粒界と密接な関係を持つて分布しているように思われる. このような硫化物の増加は粒界の脆化をもたらすため望ましくない. それゆえ, 本節では C 型および N 型硫化物が粒界上に形成される頻度を定量的に調査した.

Fig. 7 はオーステナイトの粒界および粒内のそれぞれに分布する直径約 3μ 以上の硫化物数を, 400 倍の光学顕微鏡で 2000~2200 視野にわたって測定した結果である. 本節で使用したシリーズ 3M 鋼は Fig. 2 から明らかなように 1350°C から 1300°C の間で凝固を完了する. 従つて, 1300°C で観察された C 型硫化物はほとんどが C_E 型であり, そのうち 32% が粒界上に存在していた. 冷却が進むにつれて C_P 型が析出するため, C 型硫化物の数は増加するが, それとともに粒界硫化物の割合も増加し, 1200°C で 47%, 1100°C では 55% に達した. 冷却中に粒界が移動せず, 一度形成された硫化物が粒界から動かないと仮定すると, 1300°C から 1200°C まで冷却する間に形成される C_P 型硫化物の 60% 以上が, また 1200°C から 1100°C の間ではそのほとんどすべてが粒界に析出することになる.

一方, N 型硫化物が粒界に析出する割合は 1300°C ではわずか 6% にすぎない. しかし, この割合は温度が下がるにつれて増加し, 1200°C では 10%, 1100°C では 22% が粒界で観察された. この結果を C 型の場合と

同じ仮定のもとに計算すると, 1300°C から 1200°C の間で析出する N 型の約 20% が, また 1200°C から 1100°C の間で析出するものの約 30% が粒界上に存在することになる.

以上のように, C 型も N 型も温度が下がるほど粒界に存在する頻度が高く, 1300°C から 1100°C まで冷却する間に粒界硫化物の数は C 型で 4 倍, N 型では実に 20 倍にも達し, 平均でも約 6 倍に増加する. なお, この間における粒内硫化物の増加は 3 倍に満たない. 本節では直径 3μ 以上の比較的大きな硫化物のみを測定しているため, 1200°C 以下で析出する微細な硫化物の多くが対象外になっている. それゆえ, より微細な硫化物まで考慮に入れるならば, 降温に伴う粒界硫化物の増加はさらに顕著になるであろう.

3.4 硫化物の分布とデンドライト組織の関係

著者らは前々報¹⁾で P を富化した 0.17% C 鋼を用いて上記の関係を調査し, 凝固中に生じる δ フェライトからオーステナイトへの変態が, N 型硫化物の分布に影響を与える可能性を示唆した. しかし, P の富化は鋼の凝固完了温度を大きく低下させ, これが硫化物の分布に影響を与えるおそれもあつたので結論を下すに至らなかつた. 本報では上述の可能性を確認するために, 凝固温度に与える影響が小さく, またその濃度分布がデンドライト組織と良く対応する Cr を添加して同様の実験を行った.

Fig. 8 は Cr の等濃度線図であり, 平均濃度 (5.3% Cr) で描いた等濃度線が Photo. 8 のデンドライトの

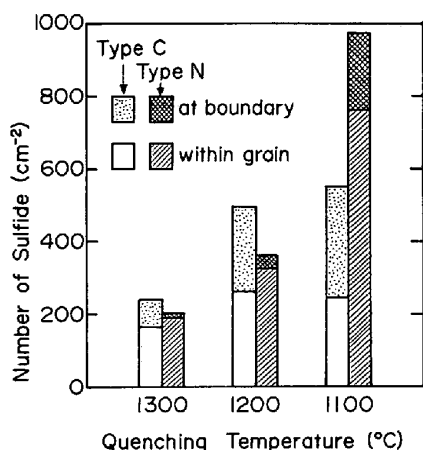


Fig. 7. Numbers of sulfides observed at austenite grain boundaries and within grains in series 3M ingot. (Size of sulfides : $>3\mu$)

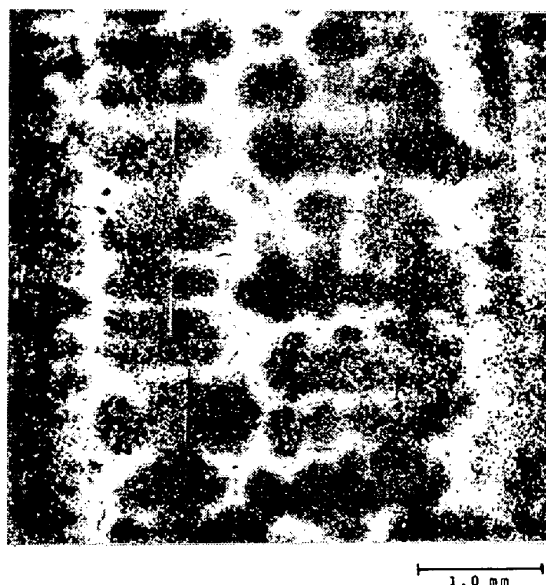


Photo. 8. Dendritic structure corresponding to Fig. 8. Light portions are interdendritic spaces.

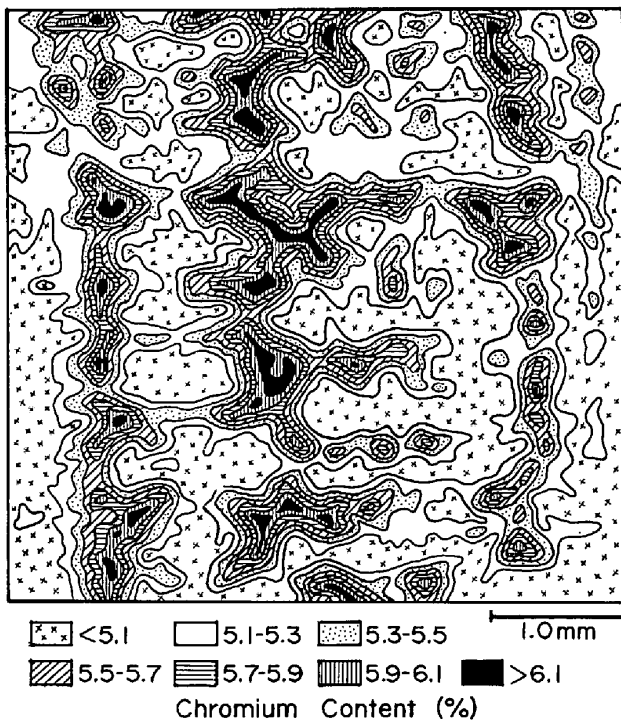


Fig. 8. Isoconcentration contour map of chromium in the longitudinal section of series CR ingot.

輪郭と良く一致している。Fig. 9はFig. 8の各Cr濃度範囲内に存在する約 3μ 以上の硫化物数を測定した結果であり、C型硫化物がデンドライトの樹間に集中していることを示している。Mnほど顕著ではないがCrにも硫化物の固相内析出を減少させる効果が認められること、比較的大きな硫化物を測定対象としたことなどのため、Fig. 9に示したC型硫化物は大部分が C_E 型である。 C_E 型が最もCr濃度の高い領域、すなわち最終凝固部に集中するという傾向は、これらが凝固末期に融液から晶出した硫化物であることを考えれば当然の結果である。

一方、N型硫化物は前々報と同様、デンドライトの中心部から周縁部にかけて多く、樹間では少ないというC型とは対照的な分布を示した。凝固中に δ フェライトまたはオーステナイトのみを晶出する鋼では、MnやSのように分配係数が1より小さい溶質元素はデンドライト中心部から最終凝固部へと連続的に濃縮するであろう。従つて凝固後に析出する硫化物もそれと対応した分布をとるはずである。事実、著者らは前報¹²⁾で δ 凝固鋼に分配係数が1より小さいMoを添加して同様の実験を行い、Moが濃縮している領域ほどN型硫化物も増加することを確認している。これに対し、本実験で用いた鋼は凝固初期に δ フェライトを、末期にオーステナイトを晶出するが、両者はS固溶限を異にし、前者では大きく、

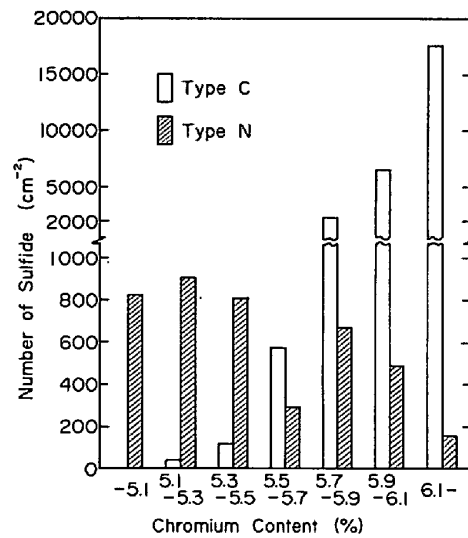


Fig. 9. The number of sulfides observed in each range of chromium content in series CR ingot. (Size of sulfides: $>3\mu$)

後者では小さい。それゆえ、初期に凝固した領域は末期に凝固した領域に比べて高いS濃度を持つと考えられ、冷却過程で析出する硫化物も前者の領域に多いであろう。Pを富化した前々報の場合のみならず、Crを加えた本報においてもN型硫化物の分布が上の予測と一致したこと、またこれらの鋼と前報の δ 凝固鋼ではN型の分布が全く異なることなどから、凝固中に生じる δ フェライトからオーステナイトへの変態がN型硫化物の分布に影響を与えることは明らかである。

以上述べてきたように、Fig. 9においてN型硫化物が樹間よりもデンドライト内に多い理由は凝固中に変態が起きた結果として理解されるが、 C_E 型硫化物の分布がN型のそれに与える影響も無視することはできない。すなわち、冷却中に固溶限を超えたSの一部が周辺の C_E 型硫化物を肥大させるのに消費され、その結果 C_E 型の密集している領域ではN型が減少する可能性がある。Fig. 9のCr濃度6.1%以上の領域でN型が大きく減少しているのはこのような理由によるものであろう。

4. 結 言

低炭素鋼におけるMnS系介在物の形成過程を明らかにするため、0.25%C、0.3~1.2%Mnおよび0.03%Sを含む溶鋼を所定速度で冷却し、凝固末期を含む種々の温度から急冷した。これらの鋼について、硫化物の数および体積率を測定するとともに、硫化物の分布とオーステナイト結晶粒界およびデンドライト組織との関係を調査し、以下の結果を得た。

(1) 硫化物はその形成過程から、凝固末期に共晶反

応によつて形成されるものと、凝固後に固体鉄から析出するものに大別することができる。

(2) 共晶反応によつて晶出した硫化物は不規則な形態を持つ比較的粗大な粒子の集団として観察され、 C_E 型と名付けられた。 C_E 型硫化物は Mn 濃度の高い鋼や冷却速度の大きい鋼に多く、また結晶粒界およびデンドライトの樹間に分布する傾向が強かつた。

(3) 凝固後に析出する硫化物はその分布から集団をなすものと、孤立分散しているものに分類され、それぞれ C_P 型および N 型と名付けられた。いずれも角状または球状形態を持つ比較的微細な硫化物であり、Mn 濃度の低い鋼や冷却の遅い鋼で多数観察される。 C_P 型は C_E 型と共存する場合が多く、従つて分布も C_E 型と類似しているが、結晶粒界に存在する傾向は C_E 型よりもさらに顕著である。一方、 N 型は結晶粒内に多く、またデンドライトの主軸および側枝上に分布する傾向が強い。

終わりに、素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、室蘭製作所に厚く感謝致します。

文 献

- 1) C. E. SIMS: Trans. AIME, 215 (1959), p. 367
- 2) T. J. BAKER and J. A. CHARLES: JISI, 211

- (1973), p. 187
- 3) W. DAHL, H. HENGSTENBERG, and C. DÜREN: Stahl u. Eisen, 86 (1966), p. 796
- 4) T. J. BAKER and J. A. CHARLES: Effect of Second Phase Particles on the Mechanical Properties of Steel (1971), p. 79 [ISI]
- 5) W. DAHL, H. HENGSTENBERG, and C. DÜREN: Stahl u. Eisen, 86 (1966), p. 782
- 6) P. P. MOHLA and J. BEECH: JISI, 207 (1969), p. 177
- 7) K. SCHWERDTFEGGER: Arch Eisenhüttenw., 41 (1970), p. 923
- 8) H. FREDRIKSSON and M. HILLERT: Scand. J. Met., 2 (1973), p. 125
- 9) L. K. BIGELOW and M. C. FLEMINGS: Met. Trans., 6B (1975), p. 275
- 10) 高田 寿, 別所 勇, 伊藤孝道: 鉄と鋼, 62 (1976), p. 1319
- 11) 伊藤洋一, 升光法行, 松原嘉市: 鉄と鋼, 66 (1980), p. 647
- 12) 伊藤洋一, 成田信弘, 松原嘉市: 鉄と鋼, 67 (1981), p. 755
- 13) 伊藤洋一, 米澤 襄, 松原嘉市: 鉄と鋼, 65 (1979), p. 391
- 14) E. T. TURKDOGAN, S. IGNATOWICZ, and J. PEARSON: JISI, 180 (1955), p. 349
- 15) T. ROSENQVIST and B. L. DUNICZ: Trans. AIME, 194 (1952), p. 604