

# 極低炭素鋼におけるセメンタイトの MnS上複合析出におよぼすフェライト下部組織の影響

古原 忠\*・下畠 幸郎\*<sup>2</sup>・和田 健司\*<sup>3</sup>・牧 正志\*

Effect of Ferrite Substructure on Precipitation of Fe<sub>3</sub>C at MnS in an Ultra-low Carbon Steel

Tadashi FURUHARA, Sachio SHIMOHATA, Kenji WADA and Tadashi MAKI

**Synopsis :** The effect of ferrite substructure on precipitation of Fe<sub>3</sub>C at MnS in an Al-killed steel was studied. By heat treatment, dislocation density and grain size were varied under the presence of MnS particles. By the subsequent aging at 603K and 703K, the ratio of Fe<sub>3</sub>C precipitates nucleating on MnS with respect to the total number of Fe<sub>3</sub>C precipitates was lowered under the presence of a larger number of dislocations and grain boundaries. It was considered that a MnS particle is less effective than a dislocation, and is comparably effective with a grain boundary as a heterogeneous nucleation site of Fe<sub>3</sub>C in ferrite.

**Key words :** ultra-low carbon steel ; sheet steel ; precipitation ; inclusion ; Fe<sub>3</sub>C ; MnS ; heterogeneous nucleation ; dislocation ; grain boundary.

## 1. 緒言

良好な冷間加工性を要求される極低炭素薄鋼板においては、時効劣化やストレッチャーストレインの発生を防止するため、固溶炭素量をできるだけ低減することが必要である。その方法の一つとして、連続焼鈍時に過時効処理を行い、フェライトよりセメンタイトを生成させて固溶炭素の固定が行われている。近年、この過時効工程の短縮を図る目的で、フェライト中でのセメンタイトの析出サイトとしてMnSが利用されている<sup>1)2)</sup>。

このような介在物の析出サイトとしての利用は、厚板での粒内フェライト変態の促進<sup>3)</sup>で行われており、薄板連铸のように粗大な凝固柱状晶を出発材とする場合の組織微細化法として有望視されている<sup>4)5)</sup>が、介在物上析出の機構の詳細については未だ不明な点が多い。

一方、母相中には介在物界面以外にも様々な不均一核生成サイトが存在する。特に粒界や転位のような格子欠陥は析出サイトとして有効である。しかしながら、母相中の格子欠陥と比較して介在物界面の析出サイトとしての効果を検討した研究はない。本研究の目的は、極低炭素鋼において、異なる下部組織を持つフェライト中でのセメンタイト析出サイトとしてのMnSの効果を調べ、MnSの析出サイトとしての有効性に対する粒界や転位などの格子欠陥の影響を明らかにすることにある。

## 2. 実験方法

供試材は真空溶解により作製した極低炭素Alキルド鋼である (Table 1)。これを熱延した後、10mm×12mm×40mmの試料を切り出し、Fig. 1 に示す熱処理を施した。本試料組成におけるオーステナイト中でのMnSの固溶温度は、Turkdoganら<sup>6)</sup>の溶解度積の実験式より約1540Kと見積もられる。そこで、MnSが固溶する1623Kで3.6ks溶体化後水冷した試料を1373Kで3.6ks保持し、オーステナイト中にMnSを析出させた。次にフェライトの下部組織を種々変化させるため、Fig. 1 (b)~(d)の熱処理を施した。(b)は1373K保持後直接水冷したもので、急速にフェライト変態を起こさせ、フェライト中に転位を多く導入する処理である。(c)は(b)の水冷材を80%冷延後1000Kで3.6ks保持し、フェライトを再結晶させて転位を含まない細粒組織を得る処理である。(d)は1373Kから1000Kまで徐冷後1000Kで0.3ks保持して、ゆっくりフェライト変態させて転位を含まない粗大なフェライト組織を得る目的で行った。以下 (b)~(d)の試料をそれぞれ水冷材、再結晶材および徐冷材と呼ぶことにする。

Table 1. Chemical compositions of steel investigated (mass%).

C	Si	Mn	P	S	Al	N	Fe
0.0172	0.015	0.158	0.009	0.0076	0.0748	0.0022	bal

平成5年7月22日受付 平成6年1月14日受理 (Received on July 22, 1993; Accepted on Jan. 14, 1994)

\* 京都大学工学部 (Faculty of Engineering, Kyoto University, Yoshidahonmachi Sakyo-ku Kyoto 606-01)

\* 2 京都大学大学院生 (現:三菱重工業(株)) (Graduate Student, Kyoto University, now Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.)

\* 3 京都大学大学院生 (Graduate Student, Kyoto University)

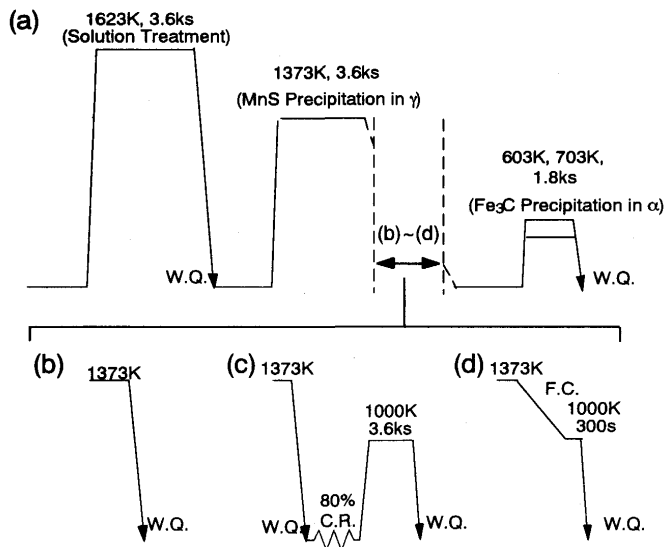


Fig. 1. Heat treatments employed.

- (a) The common heat treatment and the patterns to change ferrite substructure
- (b) Rapidly transformed ferrite (a high density of dislocations)
- (c) Recrystallized ferrite (fine grains)
- (d) Slowly transformed ferrite (coarse grains)

これら異なる下部組織を持つフェライト中にMnSが分散した試料に603Kおよび703Kで1.8ksのセメンタイト析出処理を施した後水冷した。MnSおよびセメンタイト析出処理温度は実際の工程に近いものを、またセメンタイト析出処理の時効時間は析出量が十分平衡に達するものを選んだ<sup>7)8)</sup>。

組織観察には、光学顕微鏡・透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いた。酸化・脱炭の影響を除くために、試料は熱処理材の表面より3mm以上内側の部分から切り出して観察した。光顕観察用試料は、湿式研磨後ピクリン酸3g+硝酸2.5ml+エタノール200mlの混合液で腐食した。TEM観察は、抽出レプリカおよび薄膜を用いて加速電圧200kVで行った。レプリカ試料は、光顕観察用と同様に研磨・腐食した後カーボン蒸着を行い、非水溶媒系電解液 (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-メタノール) 中での定電位電解法により蒸着膜を剥離させて作製した。薄膜試料は厚さ200 $\mu$ mの薄片を放電加工機により切り出し、化学研磨後過塩素酸25ml+氷酢酸475mlの混合液で電解研磨により作製した。

### 3. 実験結果

Fig. 2 は、フェライト下部組織を種々変化させた試料のセメンタイト析出処理前の光顕組織である。(a) の水冷材ではフェライト粒は非常に複雑な形状をしている。一方、(b) の再結晶材は等軸な細粒 (平均粒径20 $\mu$ m) のフェライト組織を呈するのに対して、(c) の徐冷材は粗大な等軸粒 (平均粒径116 $\mu$ m) 組織を示す。

Fig. 3 (a) は水冷材の高倍率の光顕組織である。フェラ

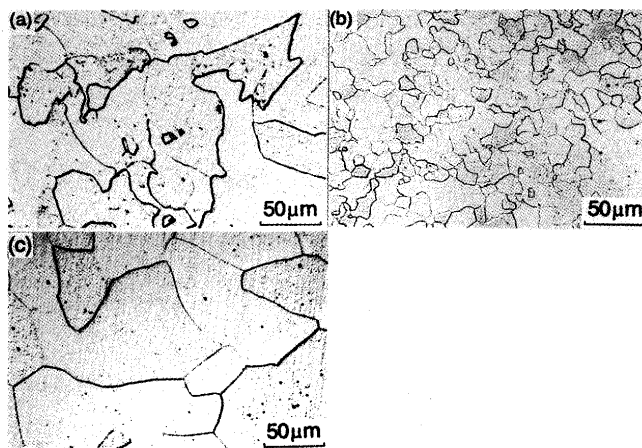


Fig. 2. Optical microstructure of ferrite.  
(a) Rapidly transformed ferrite  
(b) Recrystallized ferrite  
(c) Slowly transformed ferrite

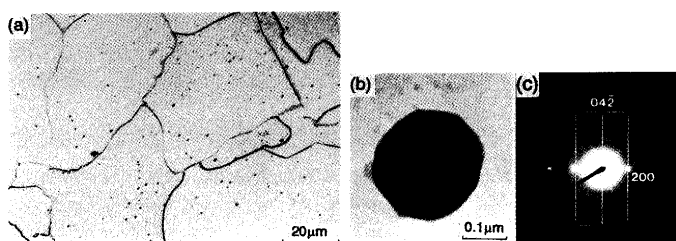


Fig. 3. MnS particles in rapidly transformed ferrite.  
(a) Optical micrograph  
(b) TEM micrograph of carbon extraction replica  
(c) Diffraction pattern taken from the particle in (b). The incident beam is parallel to  $[012]_{MnS}$

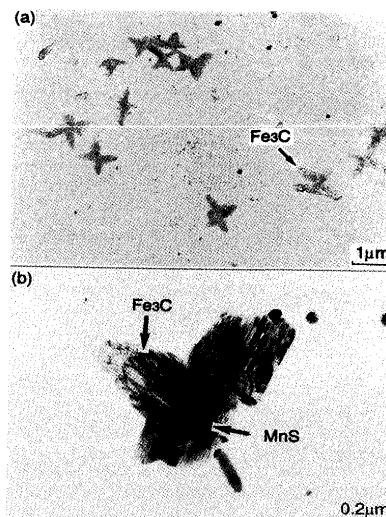


Fig. 4. TEM micrographs of  $Fe_3C$  in rapidly transformed ferrite.  
(a) Aged at 603K for 1.8ks (b) Aged at 703K for 1.8ks

イト粒内に微細な介在物が観察される。(b) はこの試料から作製した介在物の抽出レプリカTEM写真である。(c) の回折図形より、(b) の球状介在物はB1構造を持つMnSであることがわかる。フェライト下部組織が異なる場合でも、介在物の大部分は直径0.1~0.5 $\mu$ mの球状MnSで、その数や

分布に変化はなかった。なおFCC構造を持つ酸化物 $\text{AlFe}_2\text{O}_4$ も一部観察された。

Fig. 4は、水冷材を603Kおよび703Kで時効したセメンタイトを析出させた試料の抽出レプリカのTEM写真である。

(a)では異なる方向に伸びた板状セメンタイトが集合体として析出しているのが観察される。これらを高倍率で観察すると、(b)のようにMnSを核として析出しているものが一部に認められた。各々のセメンタイト板は多くの棒状結晶の集合より成っている。この形態は、フェライト中で生成したセメンタイトに典型的なものである<sup>9)</sup>。

フェライト下部組織が異なる試料に603K時効を施した場合のセメンタイト析出の様相をFig. 5と6に示す。

Fig. 5は、水冷材を603Kで1.8ks時効した試料の組織写真である。(a)の光顕写真では、フェライト粒内に非常に微

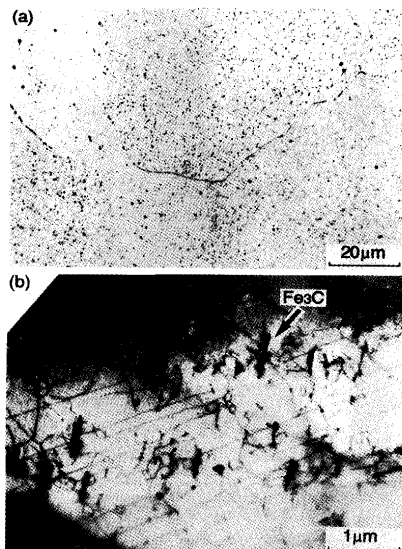


Fig. 5. Microstructure of rapidly transformed ferrite aged at 603K for 1.8ks.  
(a) Optical (b) TEM micrographs

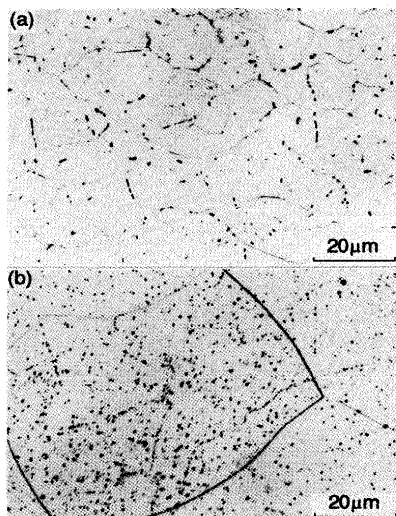


Fig. 6. Optical microstructure of the specimens aged at 603K for 1.8ks.  
(a) Recrystallized ferrite (b) Slowly transformed ferrite

細なセメンタイト析出が観察される。一方、(b)のTEM写真よりフェライト中には多くの転位が存在しているのがわかる。試料の厚さを $0.1\mu\text{m}$ と仮定すると、転位密度は $1.1 \times 10^{10}/\text{cm}^2$ 程度であった。これらの転位は急冷の際のフェライト変態時に導入されたものである。これらの転位上には、矢印で示すようにセメンタイトが核生成している。なお、Fig. 4 (b)のようにMnS上に析出したセメンタイトもわずかなではあるが観察された。

一方、Fig. 6 (a)は再結晶材(細粒フェライト組織)、(b)は徐冷材(粗粒フェライト組織)に、それぞれ603Kで1.8ksの時効処理を施しセメンタイトを析出させた試料の光顕写真である。(a)の再結晶材では大部分のセメンタイトはフェライト粒界に析出している。一部のセメンタイトはフェライト粒内のMnS上に析出しているのが、抽出レプリカ観察で認められた。一方、(b)の徐冷材では粒界に沿った析出も見られるが、粒内にも多くのセメンタイトが析出している。これは、粗粒組織を持つ徐冷材では優先析出サイトである粒界が少ないために、粒内のMnSがセメンタイトの主な核生成サイトとして働いたためと考えられる。ただし、Fig. 5 (a)の急冷材と比べると、粒内に析出するセメンタイトの数はかなり少ない。

上述の結果より、フェライト中のMnS数が同程度でも、下部組織が異なればセメンタイト析出の様相が大きく変化することが明らかとなった。そこで、MnSおよび転位や粒界のセメンタイト析出サイトとしての有効性を定量的に見積もるため次の測定を行った。抽出レプリカ観察より、試料中にはFig. 4 (b)のようなMnSを核として析出したセメンタイト以外に、単独で析出したセメンタイト(転位・粒界に核生成した)と、セメンタイトが析出していない単独のMnSが存在することがわかった。そこで、析出した全セメンタイトに対するMnS上で析出したセメンタイトの比率(複合析出率)を次式で見積もった。

$$X_{\text{Fe}_3\text{C}/\text{MnS}}(\%) = \frac{N_{\text{Fe}_3\text{C}/\text{MnS}}}{N_{\text{Fe}_3\text{C},\text{total}}} \times 100$$

ただし、 $N_{\text{Fe}_3\text{C}/\text{MnS}}$ はMnS上に析出していたセメンタイトの個数、 $N_{\text{Fe}_3\text{C},\text{total}}$ は観察したセメンタイトの総数(各試料で100~200個程度)である。Fig. 7に、フェライト下部組織が異なる試料についてセメンタイトの複合析出率を比較したものを示す。時効前のフェライトは同程度のMnSを含んでいるにも拘らず、徐冷材(粗粒で転位がほとんどない)では42%と非常に高い複合析出率を示すのに対して、再結晶材(細粒で転位がほとんどない)では複合析出率は29%と低下し、水冷材(転位が多い)では7%と非常に低くなっている。

Fig. 7の結果は、粒界や転位が存在するとそれらもセメンタイトの核生成サイトとなるため、MnSの析出サイトとしての寄与が相対的に低下することを示している。特に粒内に転位が存在する場合、複合析出率が大きく低下する。こ

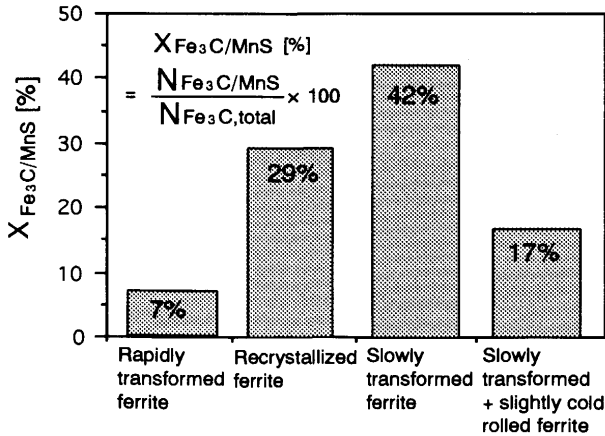


Fig. 7. Ratio of Fe<sub>3</sub>C nucleating at MnS in the specimens aged at 603K for 1.8ks.

れを確認するために、複合析出率の大きかった徐冷材を6%の弱冷延後603Kで1.8ks時効して、セメンタイトの析出状況を調べた。その結果、セメンタイトの複合析出率は、無加工の42%から弱加工によって17%に低下した (Fig. 7)。この試料の抽出レプリカ観察では、単独で析出している微細セメンタイトが圧倒的に多かったことから、これら単独のセメンタイトは冷延により導入された転位上に析出したものと考えられる。この結果は、転位がMnSよりもセメンタイト析出サイトとしてより有効であることを直接示すものである。

#### 4. 考察

本研究の結果、フェライト中でのセメンタイト析出サイトとしてのMnSの効果が、フェライト下部組織が異なると大きく変化することが明らかとなった。転位をほとんど含まない粗粒フェライト組織中ではセメンタイト複合析出率が高かったのに対して、フェライト組織が細粒になると粒界核生成の頻度が増すために複合析出率が大きく低下した。さらに粒内に転位を導入するとMnSの効果は非常に小さくなり、ほとんどのセメンタイトは転位上に析出した。そこで、本節ではまず介在物上核生成が粒内での均一核生成に対して優先的になる条件を考察し、続いて粒界や転位のような格子欠陥上での核生成と比較した場合の有効性について検討する。

##### 4.1 介在物界面の核生成サイトとしての能力の評価

考察に用いる臨界核モデルをFig. 8に示す。(a)は均一核生成、(b)は介在物上核生成である。核の形状は球とする。母相は $\alpha$  (フェライト)、介在物は $\beta$  (MnS)、析出物は $\theta$  (セメンタイト)とする。歪エネルギーを無視すると、均一核生成の活性化エネルギーは、

$$\Delta G_{\text{hom}}^* = \frac{16\pi(\sigma_{\alpha\theta})^3}{3(\Delta G_v)^2} \dots \dots \dots (1)$$

となる。 $\sigma_{\alpha\theta}$ は析出物/母相界面エネルギー、 $\Delta G_v$ は析出物

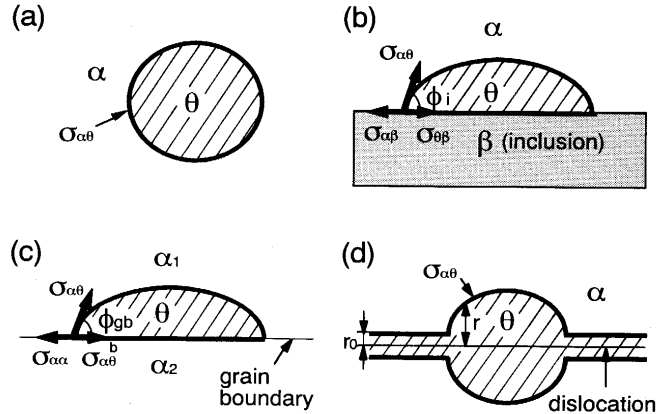


Fig. 8. Models of critical nucleus.  
 (a) Homogeneous nucleation  
 (b) Nucleation at inclusion  
 (c) Grain boundary nucleation  
 (d) Nucleation at dislocation

の核生成の駆動力である。一方、(b)の介在物上核生成の活性化エネルギーは、形状因子 $f(\phi_1)$ を用いて

$$\Delta G_1^* = \Delta G_{\text{hom}}^* \cdot f(\phi_1) \dots \dots \dots (2)$$

と表される。 $\phi_1$ は析出核の母相/介在物界面での濡れ角で、 $f(\phi_1) = (2 - 3\cos\phi_1 + \cos^3\phi_1)/4$ 、 $\cos\phi_1 = (\sigma_{\alpha\beta} - \sigma_{\theta\beta})/\sigma_{\alpha\theta}$ 、 $\sigma_{\alpha\beta}$ は母相/介在物界面エネルギー、 $\sigma_{\theta\beta}$ は析出物/介在物界面エネルギーである。(1)、(2)式を比較すると、介在物上核生成が均一核生成に対して優先的になる条件は $\phi_1 < 2\pi$ 、すなわち次式で表される。

$$\sigma_{\alpha\theta} > \sigma_{\theta\beta} - \sigma_{\alpha\beta} \dots \dots \dots (3)$$

この式より、介在物界面は必ずしも優先的な不均一核生成サイトにならず、介在物上核生成が有効に起こるためには界面エネルギーの大小関係が重要であることがわかる。(3)式が最も効果的に満足されるのは、母相/介在物界面エネルギー $\sigma_{\alpha\beta}$ が大きく、析出物/介在物界面エネルギー $\sigma_{\theta\beta}$ が小さいときである。この典型例は、溶鋼中の介在物上に $\delta$ フェライトの凝固核が整合に生成する場合<sup>10)</sup>であろう。しかし、本研究のように固相中で生成した介在物界面での析出の場合には、介在物と母相および介在物と析出相間の整合性が様々に変化するため、(3)式が満足される条件は複雑である。

もし母相/介在物界面が非整合の場合には、析出物は母相と特定の結晶方位関係を持って核生成するので、析出物/介在物界面も一般に非整合になるであろう。この場合 $\sigma_{\alpha\beta}$ 、 $\sigma_{\theta\beta}$ は共に大きくなり必ず(3)式を満足するとは言えない。本研究の場合には、オーステナイト中で整合に生成したMnSはその後の相変態によりフェライトに取り込まれるため、フェライト/MnS界面は非整合になっていると考えられる。このような非整合なMnS界面に析出したセメンタイトは母相フェライトと特定の方位関係を持って析出するため、セメンタイト/MnS界面も非整合であると考えられる。本研

究では、非整合なMnS上にセメンタイトが優先的に核生成することが確認された。このことは、フェライト/MnS界面エネルギー ( $\sigma_{\alpha\theta}$ ) がセメンタイト/MnS界面エネルギー ( $\sigma_{\alpha\beta}$ ) と同程度またはより大きいことを意味している。また、母相/介在物 ( $\alpha/\beta$ ) 界面が整合であるならば  $\sigma_{\alpha\beta}$  の値は小さい。このとき析出物/介在物 ( $\theta/\beta$ ) 間の整合性の度合いによって2通りの場合が考えられる。一つは析出物と介在物の間の整合性も良い場合で、このときには  $\sigma_{\theta\beta}$  の値が小さくなり(3)式の条件を満たして介在物が優先サイトになる可能性がある。もう一つは析出物と介在物が整合関係を持ち得ない場合である。このときには  $\sigma_{\theta\beta}$  の値は大きくなるため、(3)式の条件は満たされず介在物上核生成は起こり得ない。従って、介在物界面は、整合介在物、非整合介在物いずれの場合も、析出物の優先核生成サイトとして常に有効であるとは一概に言えず、母相、析出相および介在物の組み合わせによっては優先核生成サイトとして働かない場合もあるであろう。

以上、界面エネルギーの効果のみを考慮して介在物上核生成の優先性について検討を行った。しかし、川崎ら<sup>1)</sup>は、セメンタイトのMnS上複合析出に影響を与える他の因子として、MnSとフェライトの熱膨張係数の差から生まれるMnS周囲での歪場、MnS界面での溶質原子の偏析を挙げている。今後この点も考慮する必要がある。

4・2 介在物界面および転位・粒界との核生成サイトとしての能力の比較

Fig. 8 (c) に粒界核生成、(d) に転位上核生成の臨界核モデルを示す。(c) の核の形状は(b) と同様の球形を基本とし、(d) ではCahnの核生成モデル<sup>11)</sup>に基づいて、転位線に沿った回転体を仮定した。ただし、回転体の半径  $r$  は  $\Delta G^*$  が最小になるように転位線に沿って変化する。(c) より粒界核生成の活性化エネルギーは、均一核生成の活性化エネルギーを用いて、次式で表される。

$$\Delta G_{gb}^* = \Delta G_{hom}^* \cdot f(\phi_{gb}) \dots\dots\dots (4)$$

$\phi_{gb}$  は臨界核の粒界との濡れ角で  $f(\phi_{gb}) = (2 - 3\cos\phi_{gb} + \cos^3\phi_{gb})$ ,  $\cos\phi_{gb} = (\sigma_{\alpha\alpha} - \sigma_{\alpha\theta}) / \sigma_{\alpha\theta}$  である。一方、転位上核生成の場合には次式で表される<sup>11)</sup>。

$$\Delta G_d^* = \frac{\pi(\sigma_{\alpha\theta})^3}{(\Delta G_V)^2} (1-\beta)^2 \int_0^\epsilon (1+y)(1-q^{-2})^{1/2} dy \dots\dots (5)$$

ただし、 $y=r/r_0$ ,  $\alpha = -2A\Delta G_V / \pi\sigma_{\alpha\theta}^2$ ,  $\beta^2 = 1 - \alpha$ ,  $q = (1+y) / [1 + \{(1+\beta)/2\}\ln(1+y) + \{(1-\beta)/4\}y(2+y)]$  である。定数Aはらせん転位を仮定して、 $Gb^2/4\pi$ とした。Gは剛性率、bは転位のバーガースペクトルである。定積分の上限  $\epsilon$  は  $q(\epsilon) = 1$  の解で、 $r_0$  は転位の周囲に準安定に存在する円筒状のエンブリヨの半径である。

(2), (4)式より、粒界核生成と介在物上核生成の活性化エネルギーとの比は、

$$R = f(\phi_{gb}) / f(\phi_l) \dots\dots\dots (6)$$

となる。粒界は通常大傾角をなし非整合構造を持つため、粒界上に核生成した析出物は、一方の母相粒とは特定の方位関係を有するが、他の粒とは特定の方位関係を持たない<sup>12)</sup>。それゆえ、(c) の場合  $\theta/\alpha_2$  界面の整合性は良くない。従って、介在物が母相と非整合で、かつ析出核と介在物の間にも整合性がない場合(本研究のMnS上のセメンタイト析出に対応する)、 $\sigma_{\alpha\beta} = \sigma_{\alpha\alpha}$ ,  $\sigma_{\alpha\theta} = \sigma_{\theta\beta}$  と近似的におくことができる。この場合  $R = 1$  となるため、介在物界面と粒界では核生成サイトとしての有効性はほぼ同等であると言える。本研究では、Fig. 7 に示したように、細粒フェライト組織では粗粒の場合よりもMnS上でのセメンタイトの複合析出率が低下した。このことは、時効温度が同じならセメンタイトの平衡析出量は一定であり、フェライト粒界とMnSのサイトとしての効果はほぼ同等であることを考慮すると、細粒材では粒界面積が大きいために、粒界に析出するセメンタイトの数が増し、その結果として粗粒材に比べて相対的にMnS上に生成するセメンタイト数が減少した、として説明できる。ただし、前述したように、介在物界面の場合には、粒界の場合と異なり熱収縮差によって生じる歪場の効果が存在する。このことを考慮すると、不均一核生成サイトとしての優先性の序列が若干変化する可能性はある。

次に、転位 (Fig. 8 (d)) と介在物界面 (Fig. 8 (b)) の核生成サイトとしての効果を比較する。介在物上の臨界核は、簡単にするため  $\sigma_{\alpha\beta} = \sigma_{\theta\beta}$  において半球と考える。Kramerら<sup>13)</sup>によれば、パーライト中のフェライト/セメンタイト ( $\alpha/\theta$ ) 界面エネルギーは  $0.7 \text{ J/m}^2$  である。そこで、 $\sigma_{\alpha\theta} = 0.7 \text{ J/m}^2$  の場合の  $\Delta G_d^* / \Delta G_l^*$  の温度依存性の計算結果をFig. 9に示す。セメンタイト核生成の駆動力  $\Delta G_V$  は、Hillert-Staffanssonモデル<sup>14)</sup>とUhreniusの熱力学的データ<sup>15)</sup>を用い、Fe-0.1Mn-0.02C合金からのパラ平衡によるセメンタイト生成を仮定して計算した。また、フェライトの剛性率Gを  $8 \times 10^{10} \text{ J/m}^3$ 、セメンタイトのモル体積を  $2.39 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$  とした。Fig. 9より、ある時効温度(約800K)以下では  $\Delta G_d^*$  が  $\Delta G_l^*$  よりも小さくなり、転位上核生成が介在物上核生成よりも容

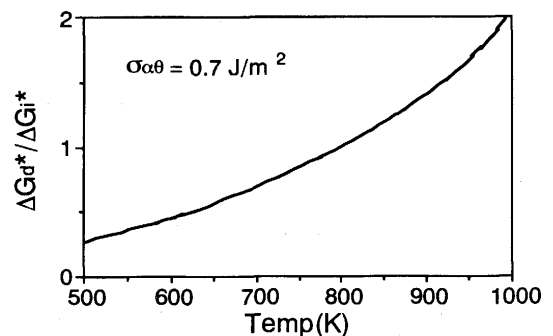


Fig. 9. Variation in the ratio of the activation energy for nucleation ( $\Delta G_d^* / \Delta G_l^*$ ) of  $\text{Fe}_3\text{C}$  with aging temperature.

易に起こるようになることがわかる。本研究のセメンタイト析出処理温度は603Kおよび703Kであり、この温度範囲内にある。この計算では、フェライト/セメンタイト界面エネルギー  $\sigma_{ao}$  を  $0.7\text{J/m}^2$  と大きく見積もったが、Fig. 4のようにセメンタイトはフェライトから板状に析出することから、フェライトに対する整合性は良く  $\sigma_{ao}$  の値はもっと小さい可能性がある。そこで、 $\sigma_{ao}=0.2\text{J/m}^2$  としてFig. 9と同様に  $\Delta G_a^*/\Delta G_i^*$  を計算すると、(5)式でのパラメーター  $\alpha$  がセメンタイトが析出可能なほぼ全温度域で1以上になる。これは核生成の自由エネルギー変化が極大を持たず、エンブリヨのサイズの増加に伴って単調減少することを意味する。すなわち転位上のエンブリヨはすべて臨界核に連続的に成長できるため、転位上核生成は介在物上核生成よりも常に容易に起こる。以上の結果は、転位が介在物界面よりも優先的なセメンタイトの生成サイトであることを示している。従って、転位密度が大きいと、セメンタイトの転位上核生成の頻度が増し、MnS上での複合析出率が低下すると考えられる。以上より、転位が多い水冷材での低い複合析出率、さらに粗粒フェライト組織を持つ徐冷材に転位を導入した場合の複合析出率の大きな低下が良く説明できる。

以上の検討より、セメンタイト核生成サイトとしての有効性は転位が最も大きく、次いで粒界と非整合な介在物界面がほぼ同程度の有効性を持つと思われる。従って、粗粒フェライト組織で粒内に転位をほとんど含まない場合には、MnSなどの非整合介在物はセメンタイトの有効な核生成サイトとして重要な働きをするが、フェライト組織が細粒であったり、粒内に多くの転位を含む場合には、そのMnSの有効性は相対的に小さくなると考えられる。

## 5. 結論

本研究では、MnSを含んだフェライトの下部組織を種々変化させた極低炭素鋼よりセメンタイトを析出させ、セメンタイトのMnS上析出におよぼす下部組織(転位、粒界)の影響を調べた。主な結果は次の通りである。

全試料でセメンタイトのMnS上での複合析出が観察された。しかし、セメンタイト複合析出率(全析出セメンタイトに対するMnS上に核生成したセメンタイトの比率)は、転位をほとんど含まない粗粒フェライト組織では42%と高いのに対して、細粒フェライト組織では29%と低下し、粒内に転位を多く含む場合には7%と非常に低い値を示した。組織観察の結果、セメンタイトは転位や粒界にも優先核生成しているため、これらの欠陥が多い場合にはMnS界面の優先サイトとしての作用が相対的に低下してMnS上での複合析出率が低くなることが明らかとなった。古典的核生成理論を用いて検討した結果、フェライト中の非整合MnSのセメンタイト析出サイトとしての有効性は、転位よりも低く粒界とほぼ同等であると推測された。

最後に供試材を提供していただいた新日本製鉄株式会社に感謝の意を表します。また、本研究に際して有益な御討論・御助言をいただいた新日本製鉄株式会社広畑技術研究部の織田昌彦、林田輝樹の両氏に感謝致します。

## 文 献

- 1) 川崎宏一, 加藤 弘: 日本金属学会誌, **49** (1985), p.928
- 2) 林田輝樹, 佐柳志郎: 材料とプロセス, **1** (1988), p.1721
- 3) T. Ochi, T. Takahashi and H. Takeda: Iron and Steelmaker, **16** (1989), p.21
- 4) J. Takamura and S. Mizoguchi: Proc. of the Sixth International Iron and Steel Congress, Nagoya, (1990), p.591 [ISIJ]
- 5) 武智 弘: 日本金属学会会報, **30** (1991), p.677
- 6) E.T. Turkdogan, S. Ignatowicz and J. Pearson: I. Iron Steel Inst., **180**(1955), p.349
- 7) 林田輝樹, 佐柳志郎: 材料とプロセス, **2** (1989), p.1928
- 8) 林田輝樹, 佐柳志郎: 材料とプロセス, **3** (1990), p.1822
- 9) W.C. Leslie, R.M. Fisher and N. Sen: Acta Metall., **7**(1959), p.632
- 10) 大橋徹郎, 広本 健, 藤井博務, 塗 嘉夫, 浅野鋼一: 鉄と鋼, **62**(1976), p.10
- 11) J.W. Cahn: Acta Metall., **5** (1957), p.169
- 12) C.S. Smith: Trans. ASM, **45** (1953), p.533
- 13) J.J. Kramer, G.M. Pound and R.F. Mehl: Acta Metall., **6** (1958), p.763
- 14) M. Hillert and L.I. Staffansson: Acta Chem. Scand., **24** (1970), p.3618
- 15) B. Uhrenius: Hardenability Concepts with Applications to Steel, ed. by D.V. Doane and J.S. Kirkaldy, (1978), p.28 [TMS-AIME]