

(231)

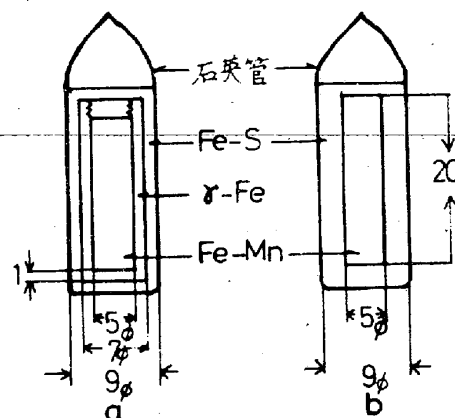
鉄(1330°C)におけるマンガン-鉄硫化物の生成反応

東京大学工学部

○佐野信雄
岩田瑞子
松下幸雄

I. 緒言 鋼塊の均熱処理では凝固時に生成したFeS系硫化物が高融点のMnS系硫化物に安定化すると考えられる。本実験では固相-液相拡散対を用い1330°Cにおける固体鉄中のMnS生成機構を検討した。

II. 実験 酸素含有量の影響を調べる目的で電解鉄を水素溶解または大気溶解した2種の鉄片、電解鉄と電解マンガンとイルゴン雰囲気溶解した各種マンガン濃度の鉄-マンガン合金棒、結晶硫黄と電解鉄を真空溶製した鉄飽和の鉄-硫黄により固体鉄の両端からマンガンおよび硫黄を拡散させるFe-S:γ-Fe:Fe-Mn拡散対(1図a)と、内部硫化実験のためのFe-S:Fe-Mn拡散対(1図b)を得て石英管に真空封入し1330±2°Cに所定時間保持し急冷後顕微鏡およびXMAによりMnS系介在物の生成状況を調べた。



III. 結果 ①Fe-S:γ-Fe:Fe-Mn拡散対による実験 MnS 図1 拡散対プロフィール

系硫化物は鉄と鉄-マンガン境界の鉄側に3~20数μmの球状介在物として析出し、合金中マンガン濃度が約9%より低下すれば合金側に内部硫化層を形成する。介在物が鉄側に析出する時鉄-マンガン相より最遠の介在物周囲のマトリックス中マンガン濃度は大気溶解鉄中では約30%、水素溶解鉄中では約7%と時間に依らずほぼ一定でその層は大気溶解鉄中では水素溶解鉄中より密で厚く酸素存在の影響は大きい(2図)。球状介在物は極微量酸素を含有する(Mn-Fe)Sで紫灰色部([%Mn]÷42 [%Fe]÷21 [%S]÷37)と白灰色部([%Mn]÷27 [%Fe]÷36 [%S]÷37)の2相を成し冷却中に二相に分離したものと考えられる。大気溶解した鉄では球状介在物は数%の酸素を含有し、他に微量鉄を含有する緑灰色短冊状介在物MnOが析出している。層が時間と共に鉄相内部へ発達する時最先端位置(ξ)と時間(t)の関係は次式で表わされる。

$$Kt = \frac{1}{2} \xi^2 - (L - \xi_0) \xi - (L - \xi_0) \ln(1 - \frac{\xi}{L - \xi_0}), \quad K = \frac{D_{Mn} \Delta C_{Mn} L}{C_{Mn}^0 \xi_0}$$

近似的には

$$\xi^2 = \frac{2 D_{Mn} \Delta C_{Mn}}{C_{Mn}^0} t$$

ξ; 最終時の介在物層距離

ξ; 時間tでの介在物層距離

C_{Mn}⁰; 鉄-マンガンのマンガン初期濃度

C_{Mn}; 介在物析出開始場所でのマンガン濃度

D_{Mn}; 鉄中マンガン拡散係数 L; γ-鉄相の厚み ΔC_{Mn} = C_{Mn}⁰ - C_{Mn}

②Fe-S:Fe-Mn拡散対による実験 境界の鉄-マンガン側にMnS系介在物の内部硫化層が析出しその生長速度は内部酸化層生長に関するC. Wagner式に合致する。鉄-マンガンの内部硫化と外部硫化(界面での硫化物層生成)の臨界マンガン濃度は約7%であることが実験的に判明した。C. Wagnerの理論に従えば全硫化物のマトリックスに対する臨界体積比(g*)は0.13である。

IV. 結言 固体鉄中の硫化物の析出挙動は簡単な拡散現象として取り扱えること、含有酸素量の影響が大きいこと等が判明したが熱力学的な情報を得た上での解析がなお必要と思われる。

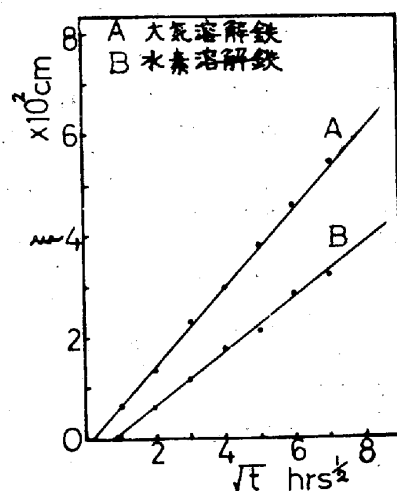


図2 介在物層先端位置と時間