

UDC 620.192.45 : 536.421.4 : 546.711'221 : 669.14-404

論 文

鋼中 MnS 型介在物の形成機構*

伊藤 洋一**・升光 法行***・松原 嘉市****

Formation of MnS-type Inclusion in Steel

Yoichi ITO, Noriyuki MASUMITSU, and Kaichi MATSUBARA

Synopsis:

The formation mechanism of MnS-type inclusion in steel was investigated on the basis of the experimental results with the effects of sulfur content and cooling rate on the morphology of sulfide, the relation between the solidification structure and the distribution of sulfides, and the observation of formation process of sulfide in steel quenched from various temperatures.

As the result, it became clear that the sulfide which formed an eutectic colony (type II according to Sims' classification) was increased with the sulfur content in steel and the cooling rate, observed mostly in the region solidified lastly and formed in contact with the melt at the final period of solidification, and also that the non-colony type sulfide (type I, type III and so on) was hardly affected with the sulfur content in steel, decreased as an increase of cooling rate, observed mainly around a dendrite and increased remarkably after the finish of solidification.

These results can be explained rationally by an idea that the colony type sulfide is formed by the eutectic reaction while the non-colony type sulfide is formed as the precipitate from the solid steel.

1. 緒 言

MnS 型介在物の形態および分布が鋼の機械的性質に重大な影響を与えることはよく知られているところであり、それゆえこれらに対する溶鋼組成および凝固条件の影響が広範に研究されてきた^{1)~13)}。さらに近年、走査型電子顕微鏡の普及に伴い、三次元的観察からより正確に形態を把握しようとする試み⁸⁾⁹⁾¹²⁾や、凝固組織との関係に注目する試み¹²⁾もなされ、これらに基づいていくつかの硫化物形成機構が報告されている⁴⁾⁸⁾¹¹⁾。著者はこれらの諸説の妥当性を検討するうえで、Fe-Mn-S 系状態図が不可欠であると考え実験を進めてきたが¹⁴⁾¹⁵⁾、その結果、従来の諸説のうち実用低、中炭素鋼に見られる硫化物の形成機構としては不適當と考えられるものがいくつか見出された¹⁵⁾。しかし状態図のみに基づいた考察には限界があるため、今回は実用規模の鋼塊における硫化物の形態および分布とマクロ組織の関係、また実験室的

規模の小鋼塊を用いて硫化物形態に与える S 濃度や冷却速度の影響、硫化物の分布と凝固組織との関係などを調査し、さらに小型鋼塊を種々の温度から急冷して硫化物の形成過程を観察した結果などを総合し、鋼中 MnS 型介在物の形成機構に考察を加えた。

2. 実験方法

2.1 試料の作製

2.1.1 硫化物の形態に与える S 濃度と冷却速度の影響

後述の盲押湯 (Table 2) から切り出した小片約 200 g に MnS を加えて S 濃度を調整し溶解材料とした。これを雰囲気制御のできる SiC 炉に装入して溶解し、1300°C まで所定速度で冷却した後、室温まで切電炉冷した。なお本実験に使用した鋼はすべて 1350°C 以上で凝固を完了した。溶解雰囲気はアルゴンとし、凝固中に対流が生じないように冷却開始とともにるつぽを均熱帯

* 昭和 53 年 11 月本会北海道支部講演会にて発表 昭和 54 年 8 月 3 日受付 (Received Aug. 3, 1979)

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

*** 北海道大学大学院 (現: 新日本製鉄(株) (Graduate School, Hokkaido University, Now Nippon Steel Corp.)

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

Table 1. The compositions (wt%) and cooling rates ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$) of steel ingots prepared for the experiment.

Series	C	Si	Mn	P	S	Al	O	Cooling rate
A	0.28	0.47	0.79	0.020	0.013~0.063	0.09	0.0023	0.5
B	0.19	0.46	0.73	0.017	0.029	0.10	0.0029	0.14~2.2
C	0.24	0.04	0.70	0.018	0.030	0.07	—	0.5
D	0.17	0.01	0.72	0.165	0.053	—	—	0.5

Table 2. The composition of blind feeder in a 60 t sand-casting. (wt%)

C	Si	Mn	P	S	Al
0.26	0.43	0.74	0.011	0.006	0.020

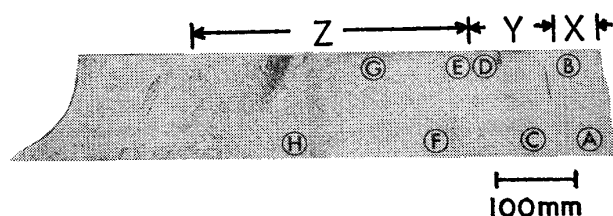


Photo. 1. Sulfur-print of the shadowed portion in Fig. 1.

The signs of A to H show the regions prepared for the observation of sulfide.
X: Columnar crystal zone, Y: Branched columnar crystal zone, Z: Equiaxed crystal zone.

から 20~30 mm 下げ, $2\sim 10^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ の温度勾配を与えた. 溶製試料の寸法は直径約 30 mm, 高さ約 40 mm であり, その組成および冷却速度を Table 1 の series A および B に示す.

2.1.2 硫化物形成過程の観察

C 0.22%, Mn 0.70% の鍛造鋼約 150 g に S 濃度 0.03% を目標に MnS を加えて溶解材料とした. 溶解方法, 炉内雰囲気, 温度分布などは前項と同様である. $0.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で所定温度まで徐冷された試料は炉下部に装着された試料引出装置により急速に炉外に引き出され, るつぽごと強攪拌水中に投入された. この間に要する時間は 1 s 以内であつた. 溶製試料の寸法は直径 25 mm, 高さ約 40 mm であり, その組成は Table 1 の series C に示すとおりである.

2.2 硫化物の調査

2.2.1 試料の準備

総重量約 60 t の砂型鋳物の盲押湯 (重量約 2 t) を実用規模鋼塊の試料とした. 組成は Table 2 に示すとおりである. Photo. 1 は Fig. 1 の斜線部のサルファープリントであり, A~H の記号の位置から約 30 mm 角の

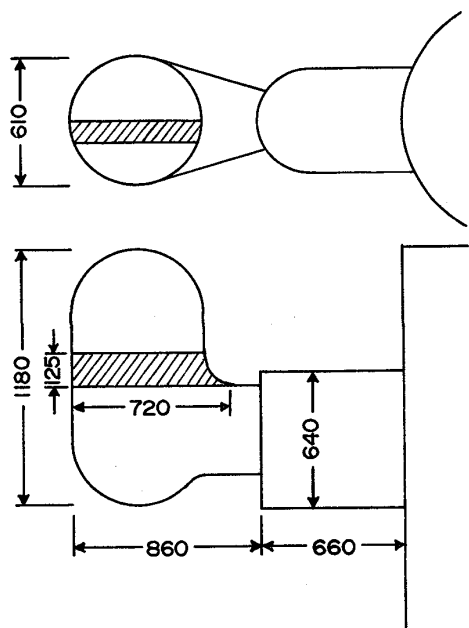


Fig. 1. Dimensions of the blind feeder in a 60 ton sand-casting.

The position of block cut out for the experiment is indicated as a shadowed portion. (Dimension: mm)

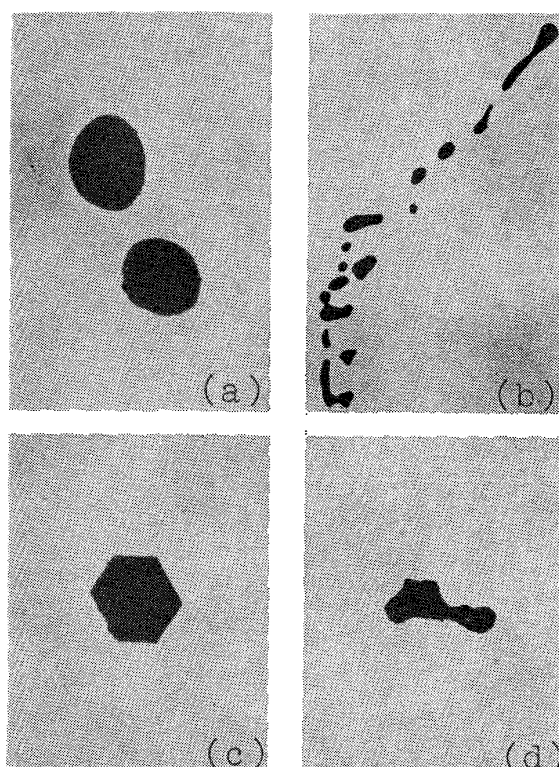
検鏡用試料を切り出した. Photo. 1 から明らかなように本試料には分岐柱状晶帯における数本の偏析線と等軸晶帯における中心偏析部の 2 つの S 濃化領域が存在するが, 上述の A~H の測定領域にはこれらの濃化領域は含まれていない.

一方, 2.1 節に述べた溶製試料はその中心軸に沿って切断され, 切断面の中心部 $13 \times 13 \text{ mm}^2$ を検鏡対象とした.

2.2.2 硫化物の数および体積率の測定

硫化物は SIMS の形態分類にならって Photo. 2 に示したように球状 (type I), 共晶状 (type II), 角状 (type III) に分類し, これらのいずれにも属さないものを不定形 (type X) とした. なお本実験では酸硫化物は測定から除外した.

径が約 $2 \mu\text{m}$ 以上の硫化物を対象として, その数を倍率 400 の光学顕微鏡下で 1000~1200 視野について測定し, さらに type II については, 倍率 100 の下で



(a) type I ($\times 500$), (b) type II ($\times 110$)
(c) type III ($\times 500$), (d) type X ($\times 500$)

Photo. 2. The classification of sulfide shapes.

$13 \times 13 \text{ mm}^2$ 内にあるすべての硫化物群（コロニー）の数も測定した。一方体積率は倍率 400 の光学顕微鏡下で 1000~1200 視野を対象に点算法（400 格子点）によって求めた。

2.3 硫化物の分布と凝固組織の関係

硫化物の分布がデンドライトと密接な関係を持っていることは以前から報告されているが、いずれも定性的知見にとどまっている。本実験では、偏析比が大きく、その濃度分布が凝固組織とよく対応する P に着目し、その濃度分布と硫化物の分布を比較対照することにより、両者の関係の定量化を試みた。

測定を容易にするために P を富化し、また凝固後の冷却過程における拡散の影響を小さくするため凝固終了温度（約 1300°C ）から急冷した試料（組成は Table 1 に series D として示す）を中心軸に沿って切断し、その中央部 $5 \times 5.5 \text{ mm}^2$ の領域について XMA 分析を行った。加速電圧 25 kV, 吸収電流 $0.04 \mu\text{A}$, 単位測定時間 10 s の条件で、 $50 \mu\text{m}$ 間隔の格子点をステップスキャン測定し、検量線から濃度を求めて等濃度線図を描いた。これを組織写真と照合し、それぞれの P 濃度に対応する硫化物数を調査した。

3. 実験結果

3.1 実用規模鋼塊における硫化物の形態と分布

緒言で述べたように、近年硫化物の形態および分布に凝固条件が大きな影響を与えることが明らかにされてきている。実験室の規模の小鋼塊において実用規模鋼塊と同じ凝固条件を再現することはかなり困難であり、それゆえ小鋼塊で得られた結果のみから実用鋼塊における硫化物の挙動を推測するならば、大きな誤りを犯す恐れがある。しかし実用鋼塊における硫化物の形態および分布を定量的に調査した報告が乏しいため、一連の実験に先立ち、砂型鋳物の盲押湯を試料として硫化物の数および体積率を形態別に調査した。その結果を Fig. 2 に示す。type II のコロニー数を記載していないが、1 コロニーに属する硫化物数は平均 2.5 個であつた。type I, type III および type X（以下これらを非コロニー型硫化物（type N）と総称する）は数、体積率ともに柱状晶域から等軸晶域にかけてほぼ一定であるのに対し、type II は柱状晶域では低水準にとどまっているが、分岐柱状晶域から鋼塊中心部に向かって顕著な増加を示している。このように type II と type N は鋼塊内のマクロ的な分布の傾向が対照的であるばかりでなく、前者がデンドライトの樹間にのみ観察されるのに対し、後者はデンドライト周縁部に多く、時には主軸または側枝上にも観察されるなど、ミクロ的な分布においても著しい対照をなしている。

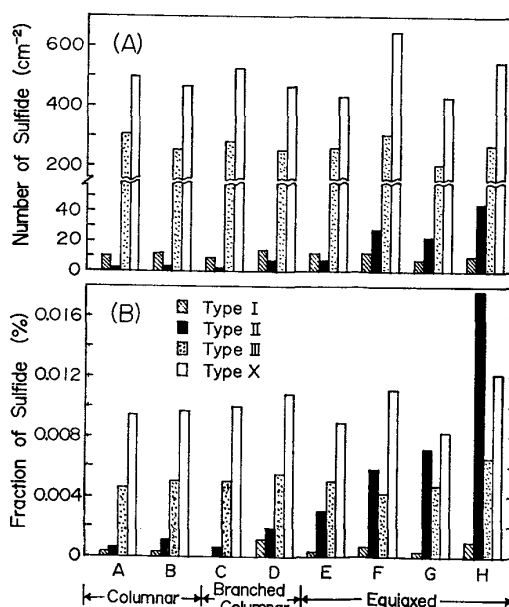


Fig. 2. Number (A) and volume fraction (B) of sulfides in the blind feeder. The signs of A to H correspond to those in Photo. 1.

3.2 硫化物の形態に与える S 濃度と冷却速度の影響

3.2.1 S 濃度の影響

近年、高田ら¹²⁾は S 濃度を 0.004~0.63% にわたって変化させ低合金鋼中の硫化物の形態および分布に与える影響を詳細に検討し、S 濃度が 0.01% と 0.05% の間で type I から type II への変化が起こることを報告した。本実験はこの濃度域を中心に硫化物形態の遷移過程を追跡し、その理由を明らかにすることを目的として行われた。

硫化物数および体積率と S 濃度の関係をそれぞれ Fig. 3 および Fig. 4 に示した。これから明らかなように、type II の硫化物数、コロニー数および体積率はいずれも S 濃度とともに顕著に増加しており、これらの結果は前述の盲押湯において S 濃度がより高いであろう中心部ほど type II が増加するという Fig. 2 の傾向とよく一致する。高田らは 0.05~0.10% S の範囲でコロニー数が S 濃度に依存しないと述べており、Fig. 3(A) においても 0.05% S 以上でコロニー数が一定かあるいは多少減少する傾向が現れているが、これは S 濃度の増加とともに個々のコロニーが大きく発達してくるため S の少ない試料ではいくつかに分断されていたコロニーが合体してくる結果であると考えられる。

type I は数も少なく、その傾向を論じることはできないが、type III および type X の数はともに S 濃度の増加

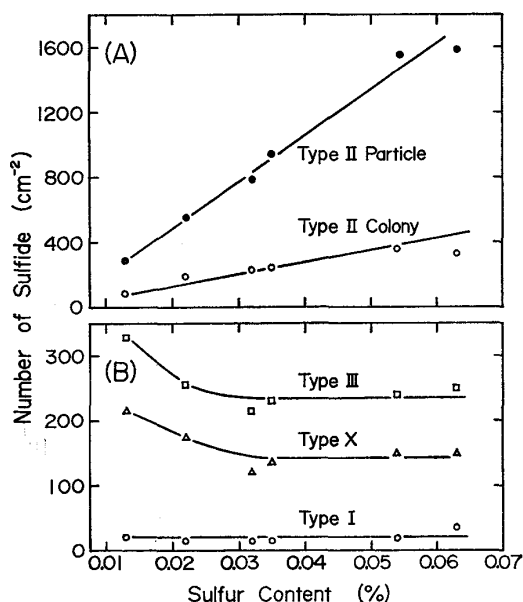


Fig. 3. Relation between number of sulfide and sulfur content in steel.

- (A) Numbers of type II colony and the sulfide particle.
(B) Numbers of type I, type III and type X sulfides.

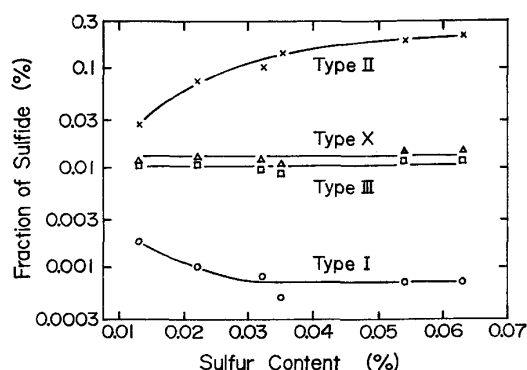


Fig. 4. Relation between volume fraction of sulfide and sulfur content in steel.

につれて 0.03% S までは減少傾向を示すが、それ以上の S 濃度ではほぼ一定となり、また体算率もほぼ一定値を示している。

以上を総合すると、type II 硫化物は S 濃度が 0.01% 以下では非常に少数になると推定されるのに対し、S が 0.05% 以上になると type II が全硫化物数に占める割合は 20% 以下となり、この比率は S 濃度が高くなるほど低下して type II が優勢となることが予想される。したがって S 濃度が 0.01% と 0.05% の間で type I から type II への変化が起こるという高田らの報告は、両者の数および体積率の S 濃度依存が異なる結果として理解される。

3.2.2 冷却速度の影響

硫化物数および体積率と冷却速度の関係をそれぞれ Fig. 5 および Fig. 6 に示した。これから明らかなように type II は硫化物数、コロニー数および体積率のいずれもが冷却速度とともに増加している。この点に関して高田らは 0.22~9°C/min の範囲で冷却速度を変えて同様の実験を行っており、それによると体積率と平均径から推定した硫化物数、およびコロニー数の傾向はともに著者らの結果と一致する。一方、彼らは体積率が冷却速度に依存せず一定であるという、一見著者らの結果とは異なる報告をしている。しかし 0.05% S に関する彼らの結果を検討したところ、2°C/min 以上の冷却速度では type II の体積率は一定であるが、著者らの実験範囲であるこれ以下の冷却速度ではその増加とともに増加する傾向が明らかに認められる。著者らも 4°C および 7°C/min で冷却した試料について測定を行い、type II の体積率が 2°C/min 以上では一定、あるいは冷却速度の増加につれてわずかに減少するという傾向を見出しているが、これは 4°C/min 以上の冷却速度では硫化物の径が小さくなり、本実験の測定対象外とした約 2 μm 以下のものが多数を占めるようになることが原因と考えら

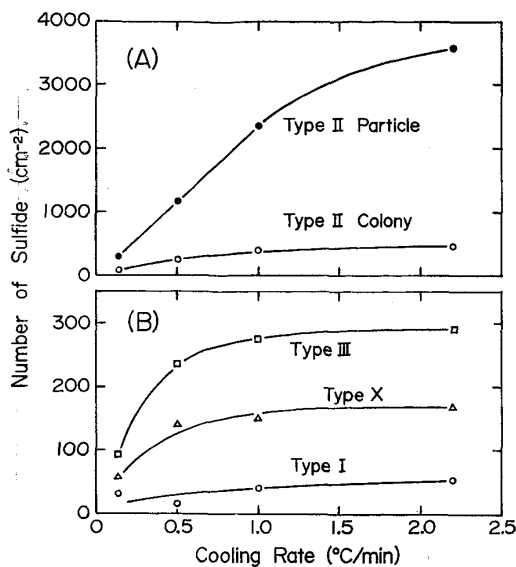


Fig. 5. Relation between number of sulfide and cooling rate.

- (A) Numbers of type II colony and the sulfide particle.
 (B) Numbers of type I, type III and type X sulfides.

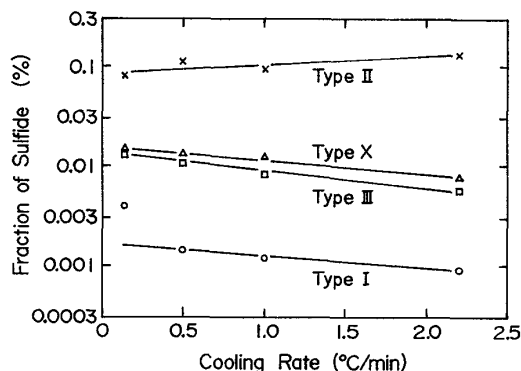


Fig. 6. Relation between volume fraction of sulfide and cooling rate of steel.

れたので、Fig. 5 および Fig. 6 への記載は省略した。

一方、type I, type III および type X は、いずれも冷却速度の増加に伴いその数の増加、体積率の減少を示し、この傾向は高田らの結果と一致している。

前述の S 濃度の影響の場合と同じく、冷却速度に対しても type II と type N が対称的な挙動を示すことは、両者の形成機構が全く異なることを反映したものと考えられる。また type N に属する各形態の硫化物がいずれも同じ挙動を示すことは、これらが類似の形成機構を持つことを示唆するものであろう。さらに本節において観察された硫化物を前述の実用規模鋼塊のそれと比較した時、大きさ、数および体積率などの値は異なるものの、個々の硫化物の形態は基本的に同一であり、また type

II がデンドライト樹間に存在し、type N はデンドライト周縁部に多く、時には主軸または側枝上にも見られるというミクロ的な分布傾向においても両者は一致している。このことは本実験の S 濃度および冷却速度が実用規模鋼塊と大きく異なるにもかかわらず、硫化物の形成機構に基本的な変化がなかったことを示すものであろう。

3.3 硫化物の分布と凝固組織の関係

type II と type N ではミクロ的な分布が異なることはすでに述べたとおりであるが、顕微鏡観察のみからこれを定量的に把握することは困難である。そこで P の濃度分布が凝固組織とよく対応することを利用し、これと硫化物の分布を照合することにより表記の関係の定量化を試みた。

Fig. 7 に P 濃度分布図を、Photo. 3 に対応する領域のデンドライト組織を示した。本試料の平均 P 濃度 (約 0.17%) で描いた等濃度線と Photo. 3 のデンドライトの輪郭がかなりよく対応している。Fig. 7 のそれぞれの P 濃度範囲に存在する硫化物数を測定した結果が Fig. 8 である。写真上において硫化物の形態を詳細に識別することが困難であったため、分類は type II と type N の二種類とした。

P を富化したことにより本試料では type II が肥大化する一方、その数は減少し、また type N がデンドライト上に観察されるひん度が少し増加した。しかし、これらの影響を考慮しても、type II が樹間に非常に多く、一方、type N はほぼ均一に分布しているものの、

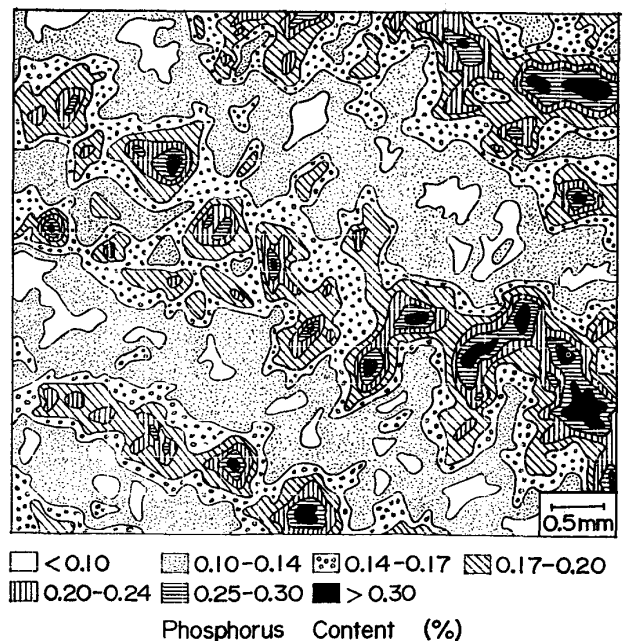


Fig. 7. Isoconcentration contour map of phosphorus in the longitudinal section parallel to the primary dendrite arm.

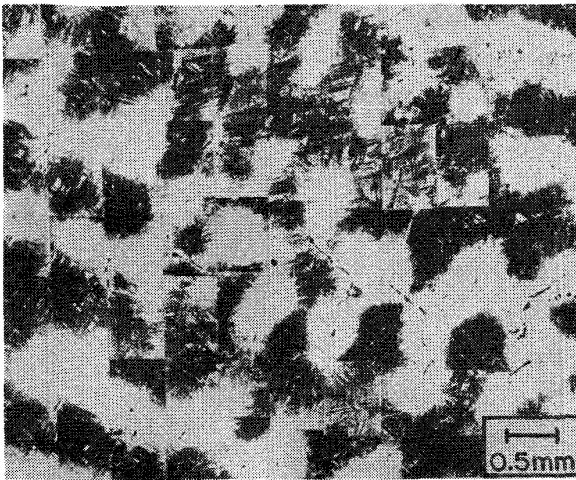


Photo. 3. The microstructure corresponding to Fig. 7.
Dark portion is dendrite.

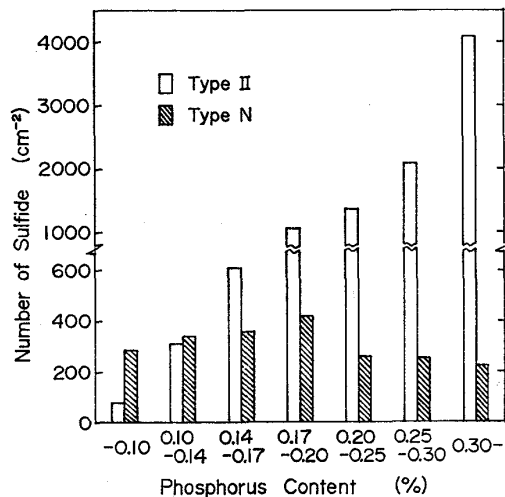


Fig. 8. Relation between number of sulfide and distribution of phosphorus content.

デンドライト周縁部に最も多いという傾向が Fig. 8 から明らかに認められる。このように両者の分布が著しく異なっているばかりでなく、type N がデンドライト内にも広く分布しているという事実は、これが融液から晶出したものであると考えることを困難にする。

3.4 硫化物形成過程の観察

以上述べてきたように type II と type N の間にはいずれの実験においてもその挙動に明らかな違いがあり、これは両者が全く異なる形成機構を持っていることを示唆するものであろう。本実験は凝固の進行中およびそれに続く冷却中における硫化物の形成過程を追跡することにより、両者の形成機構の相違をさらに明確にしようと試みたものである。

急冷温度と硫化物数および体積率との関係をそれぞれ Fig. 9 および Fig. 10 に、観察された組織の数例を

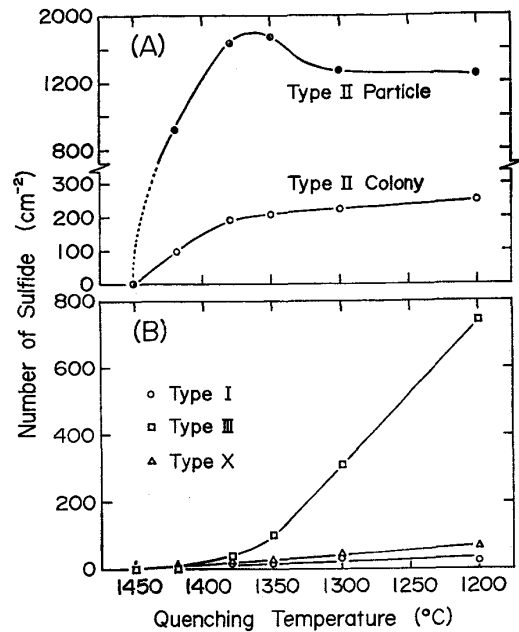


Fig. 9. Relation between number of sulfide and quenching temperature.

(A) Numbers of type II colony and the sulfide particle.

(B) Numbers of type I, type III and type X sulfides.

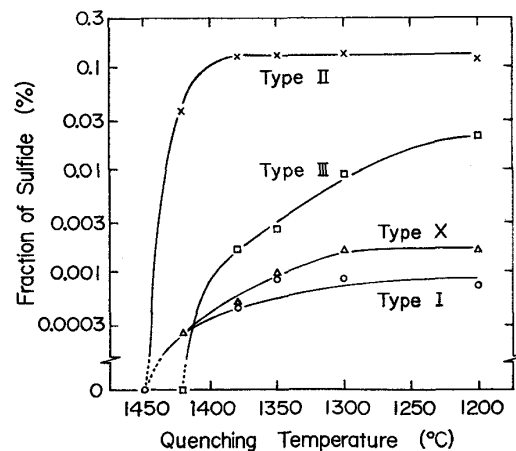
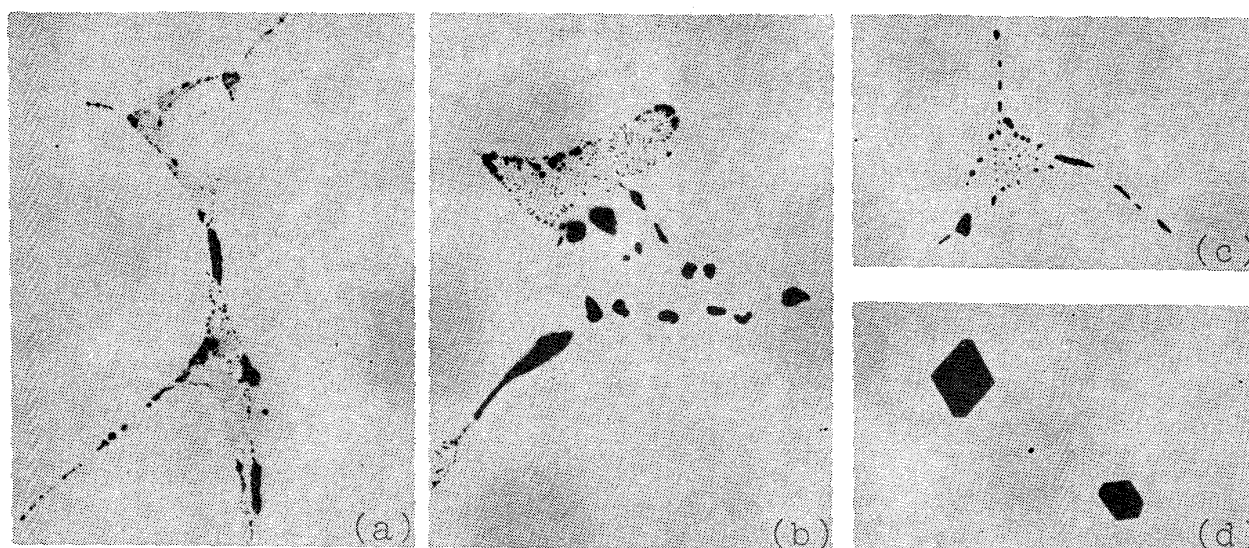


Fig. 10. Relation between volume fraction of sulfide and quenching temperature.

Photo. 4 に示した、1450°C から急冷された試料には Photo. 4(a) のように粒界にまだかなりの融液が残存しているが、1420°C になると粒界三重点などに限定される一方、Photo. 4(b) のように融液と接して type II コロニーが発達してくる。融液は 1380°C でも一部に観察されることから、本実験に用いた試料の最終凝固温度は 1380°C と 1350°C の間とみなされ、type II 硫化物数が最大となる温度と一致している。この温度はまた type II の体積率が増加から一定に転じる点でもあるが、これ以下の温度では体積率はほぼ一定であるにもか



(a) Fine sulfide colony crystallized from the melt during quenching from 1450°C. ($\times 175$)
 (b) Coexistence of type I colony (coarse colony) crystallized already at the quenching temperature (1420°C) and fine sulfide colony crystallized during quenching. ($\times 175$)
 (c) Type I colony observed in the sample quenched 1200°C. ($\times 100$)
 (d) Type III sulfide observed in the sample quenched from 1200°C. ($\times 500$)

Photo. 4. The microstructures quenched from various temperatures.

かわらず硫化物数の減少，コロニー数の増加が起こっていることは，凝固終了後硫化物の凝集およびそれに伴うコロニーの分断が進行していることを示すものである。

これに対し，type N 硫化物は type II と同様，凝固終了直前から観察され始めるが，凝固終了後の 1350°C 以下において数，体積率ともに急激に増加する増向を持ち，ここにおいても type II とは対照的な挙動を示している。Fig. 9 および Fig. 10 から明らかなように急冷試料の type N 硫化物はほとんど Photo. 4(d) に示したような type III によつて占められている。これらの試料はすべてオーステナイト域から急冷されたものであるが， α フェライト域まで徐冷後急冷した試料では type III が減少し type X が増加する傾向を顕著に示すことから，オーステナイト域では type III が最も安定な形態であり， α フェライトへの変態に伴つて形態の規則性が失われ，type X へ移行するものと推定される。さらにこの推定は前述の実用規模鋼塊 (Fig. 2) および室温まで炉冷した小鋼塊 (Fig. 3~6) において type X が type III に匹敵する数および体積率を持つていることをよく説明する。

4. 硫化物形成機構の検討

4.1 type II 硫化物

これまでに提案された type II の形成機構は，偏晶反応によるとする説と共晶反応によるとする説の二つに大別される。前者は FREDRIKSSON ら⁸⁾ が提案した機構で

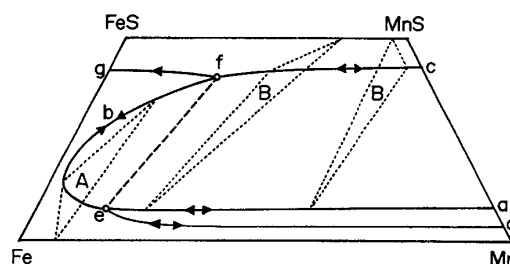


Fig. 11. Schematic Fe-Mn-S-C diagram represented as a pseudo-ternary system at a constant of the carbon content (above 0.25%) of iron phase.

Line a-e-b-f-c and lines d-e and f-g show the miscibility gap and eutectic lines, respectively, and triangles A and B are the three-phase conjugations $[L_1-L_2-Fe]$ and $[L_1-L_2-MnS]$.

Arrows denote the direction of temperature drop.

あり，それによると type II は $L + \text{鉄} \rightarrow L_1 + L_2 + \text{鉄}$ の偏晶反応によつて生成し，鉄と競合して棒状に成長した S に富む融液 L_2 から形成される。なお L_1 は Fe に富む融液を表わす。著者らは Fe-Mn-S-C 系において Fig. 11 の擬三元定性図に示したように共晶線と miscibility gap が交差し，図中の e-b-f-e で囲まれた領域で上記の偏晶反応が起こることをすでに報告した¹⁵⁾。この図において L_2 の組成は曲線 b-f で表されるが，前報の結果および SCHÜRMANN¹⁶⁾ によつて報告された飽和 C 濃度下での Fe-Mn-S 擬三元系状態図などを総合すると， L_2

の組成は Mn が 0~4%, S が 20~30% の範囲にあると推定される. このような組成の融液が凝固すると, FeS 単相または FeS+MnS の二相硫化物が形成されるはずであり, 単相の MnS は形成され得ないであろう. もちろんこれらの硫化物は引き続き冷却過程において地鉄から Mn の供給を受け, MnS へと変化してゆくであろうが, 鉄中の Mn の拡散速度と FREDRIKSSON らの実験における冷却速度を考えた時, MnS 単相の type II が上記の偏晶反応によつて形成されたと考えることは困難である.

Fig. 8 の P 濃度と硫化物数の関係および Fig. 9(A) の急冷温度と type II コロニー数の関係は type II が凝固末期に形成されることを示している. また Photo. 4 (b) のように type II コロニーは常に未凝固残液と接して存在し, かつ残液の減少と type II の増加がよく対応することは, これらが融液から直接形成されることを示唆している. Fe-Mn-S 系状態図において, 融液から鉄と MnS の二固相を同時晶出させる反応は $L \rightarrow \text{鉄} + \text{MnS}$ の共晶反応のみであり, したがつて DAHL ら⁴⁾ および BIGELOW ら¹¹⁾によつて提案された後者の説, すなわち type II が共晶反応によつて形成されるという機構は妥当なものと考えられる. そこで硫化物の形態に与える S 濃度および冷却速度の影響をこの説によつて合理的に理解しうるか否かを以下に検討したい. 鋼の S 濃度を増すことは凝固末期に共晶線の組成に達する融液量を増すことであり, したがつて type II の体積率は増加するはずである. Fig. 4 はこれを裏付けている. 一方, 固体中の溶質原子の拡散が遅いため, 冷却速度の増加が共晶生成相の増加をもたらしことは広く知られており, Fig. 6 はこの傾向をよく示している. このように本実験の結果はいずれも, type II が共晶反応によつて形成されるという考えを積極的に支持している.

4.2 type N 硫化物

type N 硫化物, すなわちコロニーを形成しない硫化物は, その形態から type I, type III および type X に分類される. しかし, これらの中で type I は Fig. 2 (A), Fig. 3 (B), Fig. 5 (B) および Fig. 9 (B) などから明らかなように, 他の二者に比べて極端に少数であり, 本実験においては例外的存在といつてもよいであろう. また type X は 3.4 節で述べたように type III が冷却過程においてその形の規則性を失つたものと考えられ, それゆえ type N の基本的形態は type III であるとみなすことができる.

type III に関してこれまでに提案されている代表的な形成機構としては, DAHL ら⁴⁾による初晶説と FREDRIKS-

SON ら⁸⁾による分離共晶説がある. 近年 BIGELOW ら¹¹⁾は type III が C あるいは Si 濃度が高く, かつ S 濃度も高い鋼では初晶として, またこれらの濃度の低い鋼では分離共晶反応によつて形成されるという考えを提案した. 本実験で使した鋼, すなわち鉄を初晶とする組成を持つ鋼において, MnS を晶出する反応は $L \rightarrow \text{鉄} + \text{MnS}$ の共晶反応のみであり, 融液からの形成を前提とする限り, type III も type II と同様に共晶生成物と考えなければならない. したがつて type II が普通の共晶反応によつて, また type III が分離共晶反応によつて形成されるという BIGELOW らの説は, それ自体状態図と矛盾するものではない. 3.3 節で述べたように, type N はデンドライトの中心部から周縁部にかけて多く観察され, type II は樹間の最終凝固部に多い. それゆえ type II に比べて type N のほうがより高温で晶出したと考えなければならないが, 3.4 節の形成過程の観察は逆の結果を与えており, この矛盾を分離共晶説から合理的に説明することはできない.

Fig. 9 および Fig. 10 は type III をはじめとする非コロニー型硫化物, すなわち type N が凝固終了時に形成され始め, その後温度が下がるにつれて急激に増加することを示している. この現象は, これらの硫化物が融液から晶出したとする考えを否定するのに十分な根拠を与えるものである. そこで著者らは温度が下がるにつれて鋼の S 固溶限が減少し, その結果 type N が析出する考えた. この考えで, 硫化物の形態に与える S 濃度および冷却速度の影響, ならびに硫化物の分布と凝固組織の関係などに関する実験結果が矛盾なく説明できるか否かを以下に検討したい. 前者の実験では S 固溶限に与える影響の大きい C や Mn の濃度を一定にしていること, Mn/S 比が 13~60 と比較的大きいため硫化物として固定される Mn が相対的に少ないことなどから, S の固溶度曲線は S 濃度によつてあまり変化しないと考えられる. したがつて温度の低下とともに固溶限を越えて析出する硫化物量は鋼の S 濃度が変化しても, ほぼ一定となるであろう. この推測は Fig. 4 によつて裏付けられる. 一方, 冷却速度が大きくなるほど析出物の数は増えるが, 固体中の溶質原子の拡散速度が小さいため個々の析出物は十分に成長できなくなる. その結果顕微鏡的に微細化した析出物が増え, 見掛け上体積率は減少する. これは析出物一般に広く認められる現象であり, Fig. 5 (B) および Fig. 6 はこの傾向をよく示している.

後者の実験において, S や Mn の分配係数はともに 1 より小さいことから, 凝固が進行するにつれ, これ

らの濃度の高い固相が晶出することが期待される。それゆえ凝固後に析出する硫化物もデンドライト中心部から樹間に向けて増加するという分布を持つであろう。しかし Fig. 8 の type N に関する結果はこの予測と異なり、デンドライト中心部から増加してきた硫化物は周縁部で最も多くなり、樹間の最終凝固部に向かつて逆に減少するという傾向を示している。このように最終凝固部、すなわち type II が多数晶出している領域で type N の少ない一つの理由として、固溶限を越えた S の一部が type II を肥大させるのに消費された可能性が挙げられる。しかし Fig. 10 に示すように、凝固完了後における type II の体積率変化が乏しいことを考慮すると、肥大化だけで上述の分布を十分に説明することはできない。ところで著者らは 0.3%Mn, 0.03%S を含む極低炭素鋼において、1400°C 以上のフェライト (δ) 域では凝固完了後も硫化物は全く見られないが、オーステナイト (γ) 域まで冷却すると多数の硫化物が析出することを見出している。このことから δ が γ に比べて大きな S 固溶限を持つことは明らかである。P 濃度分布の測定に用いた鋼 (0.17%C) は凝固初期には δ を、末期には γ を晶出すると予想され、したがって δ 凝固した領域は析出硫化物が多く、 γ 凝固した領域では少ないことが期待される。Fig. 8 で type N が最も多くなるのは P 濃度が 0.17~0.20% の範囲であることから、0.20%P 以下の領域が δ 凝固したと仮定して、その面積率を Fig. 7 から求めると 85% となる。一方、C 濃度 0.17% を Fe-C 二元状態図¹⁷⁾ と照合すると、 δ 凝固する固相率は 83% と求められ、両者はよく一致する。この結果は type N の分布が、 δ 凝固から γ 凝固への遷移を反映していると考え一つの根拠を与えるものである。

以上の検討は、type N 硫化物が固体鋼から析出したと考えることによつて、本報の一連の実験結果を矛盾なく説明できることを示している。

5. 結 言

鋼中硫化物の形態に与える S 濃度ならびに冷却速度の影響、および P 濃度分布図から凝固組織と硫化物分布の定量的関係を調査し、さらに種々の温度から急冷した試料の組織観察から硫化物の形成過程を追跡して、次の結果を得た。なお硫化物はその形態に応じて type I (球状)、type II (共晶状)、type III (角状) および type X (不定型) の 4 種類に分類したが、type I、type III および type X はいずれの実験においても同様の挙動を示したので、以下 type N と総称する。

(1) 鋼の S 濃度が 0.013~0.063% の範囲において

type II : S 濃度の増加に伴い、硫化物数、コロニー数および体積率はいずれも増加する。

type N : 0.03%S までは S 濃度の増加につれて硫化物数は減少するが、それ以上では一定になる。一方体積率は S 濃度に依存しない。

(2) 冷却速度が 0.14~2.2°C/min の範囲において。

type II : 冷却速度の増加に伴い、硫化物数、コロニー数および体積率はいずれも増加する。

type N : 硫化物数は増加するが、体積率は減少する。

(3) P の濃度分布と硫化物の分布を照合した結果。

type II : デンドライト樹間の P が最も濃縮している領域、すなわち最終凝固部に多く観察される。

type N : P 濃度が最も低いデンドライト中心部から、P 濃度の増加につれて硫化物数は増加し、デンドライト周縁部で最大となるが、その後最終凝固部に向かつて減少する。

(4) 熔融状態から 0.5°C/min で所定温度まで冷却後、急冷した試料の硫化物を観察した結果。

type II : 凝固末期に形成され始め、凝固終了まで硫化物数、コロニー数、体積率はともに顕著に増加するが、凝固終了後はいずれもほぼ一定になる。

type N : type II とほぼ同時期に現れるが、凝固進行中はその数は少なく、凝固終了後温度の低下に伴つて数および体積率は顕著に増加する。

以上の結果は、type II が融液から共晶反応によつて晶出し、また type N が固体鋼から析出したと考えることによつて合理的に説明することができる。

終わりに、本実験に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、深く感謝致します。

文 献

- 1) C. E. SIMS and F. B. DAHLE: Trans. Amer. Found. Soc., 46 (1938), p. 65
- 2) C. E. SIMS, H. A. SALLER, and F. W. BOULGER: Trans. Amer. Found. Soc., 57 (1949), p. 233
- 3) C. E. SIMS: Trans. Met. Soc. AIME, 215 (1959), p. 367
- 4) W. DAHL, H. HENGSTENBERG, and C. DÜREN: Stahl u. Eisen, 86 (1966), p. 782
- 5) P. P. MOHLA and J. BEECH: JISI, 207 (1969), p. 177
- 6) K. SCHWERDTFEGGER: Arch. Eisenhüttenw., 41 (1970), p. 923
- 7) H. FREDRIKSSON and M. HILLERT: JISI, 209 (1971), p. 109
- 8) H. FREDRIKSSON and M. HILLERT: Scand. J.

- Met., 2 (1973), p. 125
- 9) T. J. BAKER and J. A. CHARLES: JISI, 210 (1972), p. 702
- 10) 梅田高照: 鉄鋼基礎共同研究会, 凝固部会提出資料, 凝 9-II-1 (1974)
- 11) L. K. BIGELOW and M. C. FLEMINGS: Met. Trans., 6B (1975), p. 275
- 12) 高田 寿, 別所 勇, 伊藤孝道: 鉄と鋼, 62 (1976), p. 1319
- 13) E. STEINMETZ and H.-U. LINDENBERG: Arch. Eisenhüttenw., 47 (1976), p. 713
- 14) 伊藤洋一, 米沢 襄, 松原嘉市: 鉄と鋼, 65 (1979), p. 391
- 15) 伊藤洋一, 米沢 襄, 松原嘉市: 鉄と鋼, 65 (1979), p. 1149
- 16) E. SCHÜRMANN: Giesserei, 48 (1961), p. 481
- 17) H. HANSEN: Constitution of Binary Alloys, (1958), p. 704, [McGraw-Hill]
-