



Title	板状非金属介在物の定性と炭素の影響 : 鋼中の板状非金属介在物. 第2報
Author(s)	松原, 嘉市; Matsubara, Kaichi
Citation	北海道大學工學部研究報告, 27, 53-59
Issue Date	1961-11-30
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/40687
Type	departmental bulletin paper
File Information	27_53-60.pdf



板状非金属介在物の定性と炭素の影響

(鋼中の板状非金属介在物 第2報)

松原嘉市

Effect of carbon content in steel on plate-like inclusion and its identification

(Plate-like inclusion in steel—Report 2)

Kaichi MATSUBARA

Abstract

Identification of plate-like inclusion in steel was conducted by chemical reagents and by an electron probe microanalyser. In order to check the results of the two methods mentioned above, the relationship between the amount of the inclusion and the content of manganese and sulphur in ingots was investigated.

As a second step, the temperatures at which the inclusion in both high and low carbon steels, commence to precipitate during cooling and to dissolve during heating, were carefully measured.

The results obtained from the investigations were as follows:

(1) The plate-like inclusion precipitated at 1000°C or over consisted of both FeS and MnS, but when under 1000°C, the inclusion tends to be enriched by manganese.

(2) The occurrence of precipitation of the inclusion in steel should be satisfied by the following conditions:

(a) The existence of manganese and sulphur is essential.

(b) The content of manganese is less than 0.9%.

(c) The ratio of Mn/S is less than 15.

(3) The temperature of precipitation of the inclusion is nearly constant (1180–1200°C), regardless of the carbon content in steel.

(4) The temperature of dissolving of the inclusion in steel with poor content of manganese (under 0.09%) is 1290°C, independently of the carbon content. When the manganese content is approximately 0.3%, however, this temperature increases from 1320 to 1400°C with a decrease in the carbon content from 0.9 to 0.14%.

1. 緒 言

第1報⁸⁾において鋼中の板状非金属介在物の分布、形態、析出条件などを報告した。

本報告では板状非金属介在物の定性を化学試薬、Electron Probe Microanalyser によって行ない、さらにその結果を追認するためマンガンと硫黄の含有量を変化させた一連の小鋼塊を

熔製して板状介在物との関連性を調べた。また炭素がこの介在物の析出温度に及ぼす影響を検討した。

2. 実験結果

2-1. 板状介在物の定性

鋼中の板状介在物は白色落射照明の下で検鏡すると透明な黄色から黄褐色、あるいは半透明な黒褐色を呈し、見かけの幅は $0.8\sim 1.0\ \mu$ 、長さは $5\sim 20\ \mu$ が普通である。研磨のままの腐蝕しない状態でも観察することが出来るが、鋼の被膜（研磨による変質加工層のダレによると思われる）をかぶったように見えて明瞭でない。このような微細な介在物の同定を行なう方法として、(1) 鋼中に存在した状態のまま化学試薬によって腐蝕し、前後の変化を顕微鏡によって観察するか、Electron Probe Microanalyser によって特性 X 線強度から判定する方法、(2) 鋼中から電解分離後板状介在物のみを選鉱学的方法によって分離するか、あるいは Jack-Hammer を用いて機械的に取出すか、抽出レプリカ法でそのみを剥取ったものを、X 線または電子線解析あるいは化学分析を行なう方法などが考えられる。しかしまったく成分の不明な介在物について電解分離を行なうことは無謀であり、幅が $1\ \mu$ 程度の微小な介在物を機械的に取出すことはまづ不可能である。抽出レプリカ法も介在物の成分が不明の場合には抽出溶液の選定が困難である。このような理由から化学試薬と Electron Probe Microanalyser による方法を採用した。試料は前報⁸⁾で熔製した小鋼塊(前報, Table 3, p. 5)と鋼材からの切出し試料(前報, Table 4, p. 6)を用いた。

(1) 化学試薬による定性 腐蝕前後の介在物の変化を検鏡するには、金属顕微鏡で白光の下に油浸漬対物鏡を用いて 1100 倍で観察し、比較的大型の板状介在物のみを対象とした。初め Urban と Chipman⁹⁾の方法を採用し、FeS 系硫化物らしいことが知られたので、さらに Whiteley¹⁰⁾の 5% 硝酸銀溶液による硫化物と酸化物とを区別する方法を用いた。その結果板状介在物はほとんど硫化物から構成されており、時に粒状の酸化物の含まれていることもあった。ついで常温の 10% クロム酸溶液で MnS を、沸騰している 10% クロム酸溶液で FeS を区別する Whiteley¹¹⁾の方法を行なったところ、 $1200\sim 1000^{\circ}\text{C}$ で析出した板状介在物は FeS と MnS の両者から成立っており、一方 1000°C 以下で析出したものは MnS 富化の傾向にあることが判明した。

(2) Electron Probe Microanalyser による定性 試料は 0.20% C, 0.22% Si, 0.45% Mn, 0.025% P, 0.028% S, 0.20% Ni, 0.06% Cr, 0.19% Cu, tr. Mo の 4.9 t 砂型炭素鋼々塊の本体上部の中心部からコアドリルで採取したもので、0.35% C, 0.48% Mn, 0.048% S の組成を有するものである。Electron Probe Microanalyser は K.K. 日立製作所、中央研究所の日立微小部 X 線分析装置、XMA-3 型を用いた。

最初に試料を静止させて電子線束を鋼中の板状介在物に集中し定性を行なった。その結果検出された元素は Fe, Mn, Cr, Ni, S であって、この中 Fe, Ni, Cr は発生した時性 X 線束(約

15 μ 径) が板状介在物の見かけの幅 1 μ に比して過大なため、地の鋼の部分から検出されたものである。次に板状介在物を横切るように電子線源 (約 0.5 μ 径) を走査させて (実際には電子線源が固定していて、試料を 0.3 μ /sec の速度で移動させる) Mn K α II 次, S K α I 次, Fe K α II

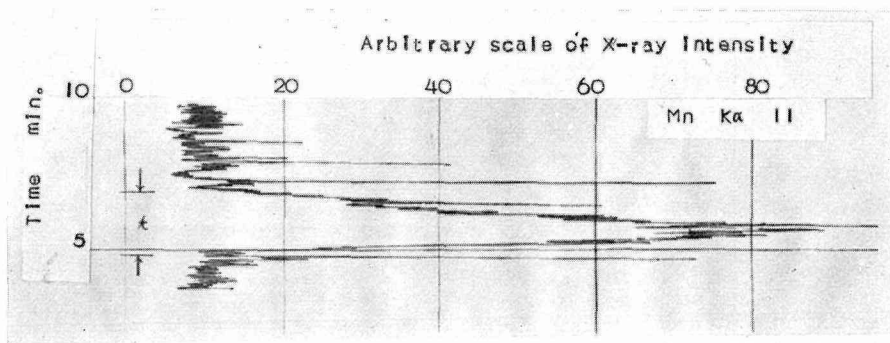


Fig. 1. Variation of manganese content between an inclusion and matrix of a specimen.

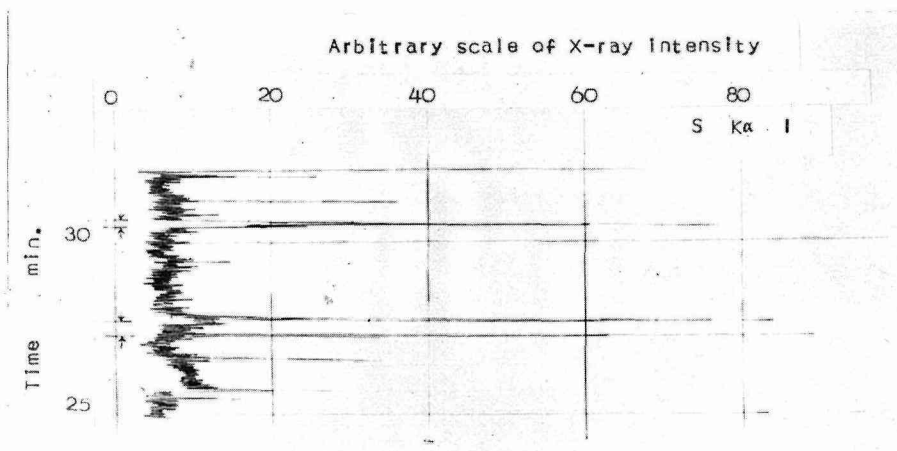


Fig. 2. Variation of sulphur content between an inclusion and matrix of a specimen.

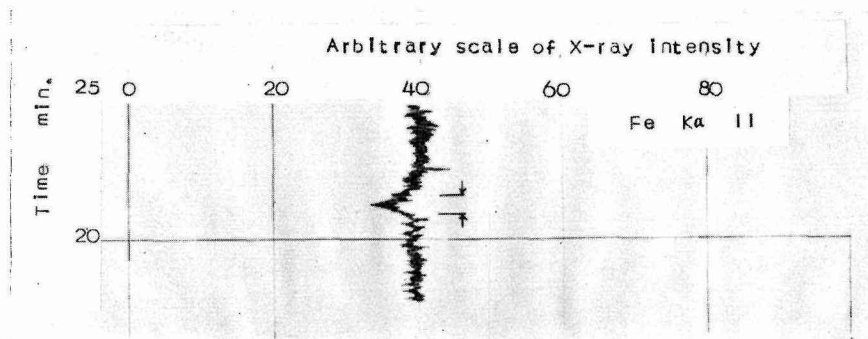


Fig. 3. Variation of iron content between an inclusion and matrix of a specimen.

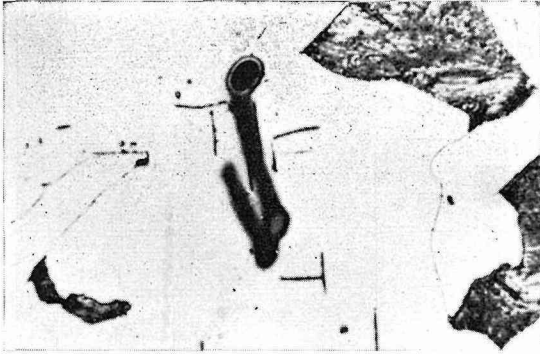


Photo. 1. Microstructure of the specimen of Fig. 1. A trace indicates area in which Mn analyses were made.

× 250

Photo. 2. Microstructure of the specimen of Fig. 2. A trace indicates area in which S analyses were made.

× 250



Photo. 3. Microstructure of the specimen of Fig. 3. A trace indicates area in which Fe analyses were made.

× 250

次の各特性 X 線の強度を測定した。結果を Figs. 1~3, それに対応する顕微鏡写真を Photo. 1~3 に示す。各チャート上に現れた介在物に相当する大きな強度の部分の幅と、板状介在物の見かけの幅には大差があるが、これは電子線の侵入深度が約 1μ , 発生した特性 X 線束が約 8μ 径, 電子線源の走査線が板状介在物と斜交していることなどのためである。Fe に関しては板状介在物の所で地の部分より強度が低下しているが、介在物の Fe の存否は現在の条件では結論を下し得ない。しかし Mn と S が板状介在物を構成している主要な元素であることは疑いのないところである。

板状介在物が鋼中に存在したままで Mn, S, Fe の定量を行なうことは、この介在物の見かけの幅が発生する X 線束の径に比較して過少のため、鋼の地の部分からの影響が大となって不

正確となり実施することが出来なかった。

2-2. Mn/S 比と生成量

化学試薬と Electron Probe Microanalyser による定性の結果板状介在物は MnS と FeS から構成されていることが明らかとなったので、Mn, S 量及び Mn/S 比を変化させた一連の 500 g 小鋼塊 (Ni-Cr 鋼, C 鋼) をタンマン炉で熔製し、凝固後 5°C/mn の速度で冷却して板状介在物生成との関係を調べた。Ni-Cr 鋼の場合には Mn 量を一定 (約 0.2%) にして S 量を変え、C 鋼では S 量を一定 (約 0.06%) に保って Mn 量を変化させた。その化学分析値と板状介在物との関係を Table 1, 2 に示す。

Table 1. Chemical analyses of Ni-Cr steel and relation with the inclusion

Mn/S	Mn	S	C	Si	P	Ni	Cr	Inclusion
0.4	0.20	0.441	0.26	0.46	0.018	1.72	0.38	very few
1.7	0.18	0.104	0.14	0.42	0.017	1.70	0.38	few
3.1	0.24	0.077	0.16	0.61	0.025	1.74	0.41	many
6.9	0.22	0.032	0.16	0.46	0.020	1.76	0.40	few
15.0	0.24	0.016	0.16	0.65	0.021	1.76	0.40	nil

Table 2. Chemical analyses of C steel and relation with the inclusion

Mn/S	Mn	S	C	Si	P	Inclusion
0	tr	0.056	0.06	0.36	0.007	nil
0.5	0.03	0.062	0.11	0.34	0.009	nil
2.6	0.15	0.058	0.11	0.34	0.009	few
3.6	0.20	0.055	0.08	0.21	0.011	many
6.4	0.40	0.062	0.10	0.38	0.007	few
23.7	0.90	0.038	0.10	0.25	0.011	nil
0.5	0.22	0.410	0.20	0.35	0.008	very few

実験の結果は Ni-Cr 鋼, C 鋼いずれも同一の傾向を示し、Mn/S 比 3 前後に板状介在物が最も大量に認められ、比の値がそれより大きくともまた小さくとも Mn, S 量が充分あるにもかかわらずしだいに減少していった。Mn が非常に少いか痕跡程度の時には、S 量が充分であっても板状介在物は存在しなかった。同様に S が非常に少ない場合も板状介在物は検出されなかった。さらに S 量が 0.04% あっても Mn/S 比 24, すなわち Mn 0.9% 程度の高 Mn 含有量になると板状介在物は生成されなかった。

これらのことから板状介在物の生成には、Mn, S 両者の存在が必要であり、Mn は 0.9% より少なく、かつ Mn/S 比が 15 より小さいことが条件となる。また板状介在物の生成量が Mn/S 比 3 附近に極大値を有する理由は今のところ説明出来ないが、この介在物が MnS と FeS から構成されているという判定結果を裏付けるものと思われる。

2-3. C, Mn, S が析出温度ならびに溶解温度に及ぼす影響

今までは 0.1~0.2% C 程度の低炭素鋼，低炭素合金鋼中の板状介在物について研究を進めてきたのであるが，オーステナイトに対する S の溶解度が C, Mn によって影響されることが Rosenqvist と Dunicz¹²⁾ や Turkdogan, Ignatowicz と Pearson¹³⁾ によって報告されており，中炭素鋼，高炭素鋼における板状介在物の挙動を知るために 0.3~0.5% C の中炭素鋼，0.7~0.9% C の高炭素鋼に Mn, S 量を変化させて板状介在物の析出ならびに溶解温度を調べた。

用いた試料は予め所定の組成に高周波電気炉で熔製し，その 5 kg 鋼塊を 12 mm 丸棒に鍛伸したものから切出した。実験方法は試料を一度 1430°C まで加熱して 30 分間保持し，S を鋼中に溶体化後，所定の温度に炉冷し，その温度に 1 時間保持後水冷して析出温度を求めた。また溶解温度を決定するには，試料を 1430°C に 30 分保持後 1000°C まで炉冷し，1000°C に 30 分間保持して板状介在物を充分析出させ，その後再び所定の温度まで昇温して 1 時間保持後水冷して溶解温度を求めた。実験結果と試料の組成を Table 3 に示す。

Table 3. Chemical composition of specimens and temperatures of precipitation and solution

Specimen	C (%)	Si (%)	Mn (%)	P (%)	S (%)	Mn/S	Temperature of precipitation	Temperature of solution
H 1	0.77	0.39	0.09	0.005	0.022	4.1	1190	1290
H 2	0.73	0.38	0.28	0.005	0.037	7.6	1180	1320
H 3	0.78	0.41	0.41	0.005	0.085	4.8	1180	1330
H 4	0.89	0.39	1.36	0.005	0.446	3.0	—	—
M 1	0.29	0.37	0.09	0.005	0.020	4.5	1200	1285
M 2	0.36	0.38	0.32	0.005	0.048	6.9	1180	1370
M 3	0.31	0.42	0.35	0.005	0.098	3.6	1190	1370
M 4	0.49	0.39	1.36	0.005	0.466	2.9	—	—
L 2	0.14	0.33	0.29	0.009	0.030	9.7	1200	1370
L 3	0.20	0.32	0.25	0.009	0.071	3.6	1180	1400

析出温度については，Mn と S の特に多い (H 4), (M 4) 鋼を除き，0.02~0.10% S, 0.10~0.40% Mn 程度の鋼では，炭素含有量に関せず板状介在物の析出温度は 1180~1200°C の間に存し，ほぼ一定であった。

Mn と S の多い (H 4), (M 4) 鋼では板状介在物の存在を認めるのが困難な程析出量が少く，恐らく結晶偏析の結果比較的 Mn と S の少ない個所に偶然板状介在物が析出したものと考えられ，Mn が 1% 以上も存在すると Mn/S 比が 3 前後であっても板状介在物は生成されぬものと思われる。

次に，溶解温度は析出温度と同一傾向であるべきものであるが，実際には両者の間に差が認められる。Mn と S の特に多い (H 4), (M 4) 鋼は上述のような理由で除外すれば，S 0.02%，Mn 0.09% と特に少ない (H 1), (M 1) 鋼の溶解温度は他の鋼にくらべて最低の 1290°C 附近に存

し、Mn, S 量の間のもものでは C 含有量が少なくなる程溶解温度が高くなっていく傾向 (1320→1400°C) にある。

これらに関する考察は次の機会に譲り、今回は実験結果のみを報告するにとどめる。

3. 結 言

鋼中の板状介在物について、化学試薬、Electron Probe Microanalyser による定性を行ない、その結果を確認するため Mn と S を熔製小鋼塊に添加して介在物の生成量に及ぼす影響を実験し、さらに高炭素鋼中の板状介在物の挙動を明らかにするため C, Mn, S 量を変化させた一連の鋼について、析出温度、溶解温度を調べた。その結果

(1) 化学試薬、Electron Probe Microanalyser の解析の結果、1000°C 以上で析出した板状介在物は FeS と MeS から構成され、1000°C 以下のものは MnS の富化することが認められた。

(2) 板状介在物の鋼組成に対する析出条件としては、Mn と S の共存が必要であり、しかも Mn 量が 0.9% 以上になると析出しなくなり、さらに Mn/S 比が 15 以下であること。Mn/S 比 3 附近が最大量の板状介在物を析出させ得ること。

(3) 板状介在物は低炭素鋼のみならず 0.9% C の高炭素鋼に至るまで析出し、その析出温度は C, Mn, S の量に関係なくほぼ 1180~1200°C の間にあること。

(4) 再加熱による板状介在物の溶解温度は、Mn の特に少ない鋼では C 量に依存せず、最低の 1290°C であるが、Mn, S 量の普通の鋼では高炭素鋼より低炭素鋼へ、1320→1400°C と溶解温度が高くなっている。

終わりにのぞみ Electron Probe Microanalyser による測定を引受けられた K.K. 日立製作所、中央研究所の奥本武臣、飯島史郎の両氏、鋼材の提供、化学分析をして戴いた K.K. 日本製鋼所、室蘭製作所に深く御礼を申し上げますと共に、本研究について御指導、御鞭達を戴いた北海道大学、萩原巖教授に感謝致します。

文 献

- 8) 萩原 巖・松原嘉市：北海道大学工学部研究報告. 26, (昭 36-8).
- 9) S. F. Urban, J. Chipman: *Trans. A. S. M.*, **23**, 645-671 (1935).
- 10) J. H. Whiteley: *J. Iron & Steel Inst.*, **160**, 365-366 (1948).
- 11) J. H. Whiteley: *J. Iron & Steel Inst.*, **154**, 409 (1946).
- 12) T. Rosequist, B. L. Dunicz: *J. Metals*, **4-6**, 604-608 (1952).
- 13) E. T. Turkdogan, S. Ignatowicz, J. Pearson: *J. Iron & Steel Inst.*, **180**, 349-354 (1955).