HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	鋼中における液膜状硫化物の組成と形態
Author(s)	田海, 啓司; 松原, 嘉市
Citation	北海道大學工學部研究報告, 84, 21-26
Issue Date	1977-07-11
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/41420
Type	departmental bulletin paper
File Information	84_21-26.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

北海道大学工学部研究報告
第84号（昭和52年）

Bulletin of the Faculty of Engineering,
Hokkaido University, No. 84 (1977)

鋼中における液膜状硫化物の組成と形態

田海啓司　松原嘉市

（昭和51年12月28日受理）

The Constituent and Morphology of Liquid Sulfide Film in Steel

Hiroshi TAUMI and Kaichi MATSUBARA

(Received December 28, 1976)

Abstract

It has been suggested that hot-shortness of steel is due to the presence of enveloping liquid sulfide film at grain boundaries of steel.

Electrolytically isolated liquid sulfide film from 0.2%C steel was investigated by means of electron diffraction method, electron probe micro-analysis and scanning electron micrograph.

The results obtained are as follows:

(1) Liquid sulfide film was composed of Q-sulfide with α-MnS crystal structure, containing 19.2% Mn, 44.3% Fe and 36.5% S, and FeS sulfide, containing 0.6% Mn, 62.9% Fe and 36.5% S.

(2) The flake-like Q-phase in liquid sulfide film was dendritic sulfide.

1. 緒　　言

結晶粒界に生成する液膜状硫化物が鋼材の熱間脆性の原因になることは良く知られている。このような液膜状硫化物の挙動については従来から種々の方面より研究されてきたが，その存在位置が結晶粒界であり場所により1 μm 以下の薄膜状で存在しているため観察や測定上の制約があり，いまだ詳細には明らかにされていない。

本研究は鋳鋼のチル部などの急冷を受けた場所に生成する液膜状硫化物について，これを実験室的に実際に鋼中で生成させ電解抽出法で回収し，抽出した液膜状硫化物の組成・形態などの詳細について定量的金属組織学的手法で検討を行なったので，それらの結果について報告する。

2. 実 験 方 法

2.1 供　試　鋼

供試鋼は0.19% C，0.18% Si，0.19% Mn，0.18% S の化学組成をもつ約 20 mm 直径の鍛造丸棒である。この鍛造丸棒から約 20 g 切り出した小片を内径 10 mm のタンマン管に装入し約 10^{-3} Torr の真空状態の石英管に封入した。加熱溶解はタンマン炉で行ない 1500°C に約30分間保持後，水中で石英管とタンマン管を粉砕し急冷した。

2.2 電 解 抽 出 法

液膜状硫化物の電解抽出は12.5%クエン酸ソーダー・1.5%クエン酸・1%臭化カリー水溶液で行なった。電解条件は電流密度が 0.15 A/cm^2，電解時間が約5時間である。電解終了後に電解

液を排出し抽出物を蒸留水で繰返し洗浄し最終的に蒸留水をアルコールで置換しその中に液膜状硫化物を保存した。

3. 実 験 結 果

3.1 鋼中液膜状硫化物

供試鋼の光学顕微鏡写真を Photo. 1 に示す。写真に示されているように液膜状硫化物は結晶粒界に主として薄膜状で存在しており，この硫化物は光学顕微鏡下で黄色く観察される色相から低融点生成物である FeS 系硫化物であることがわかる。

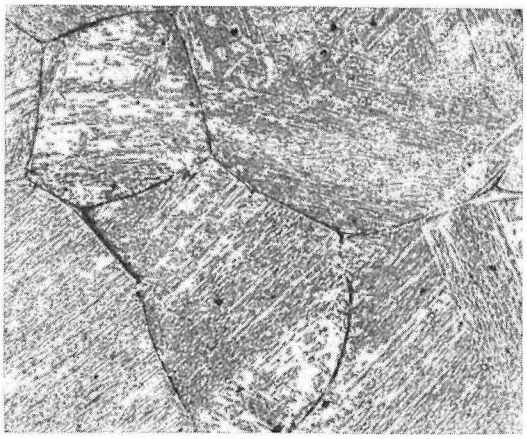
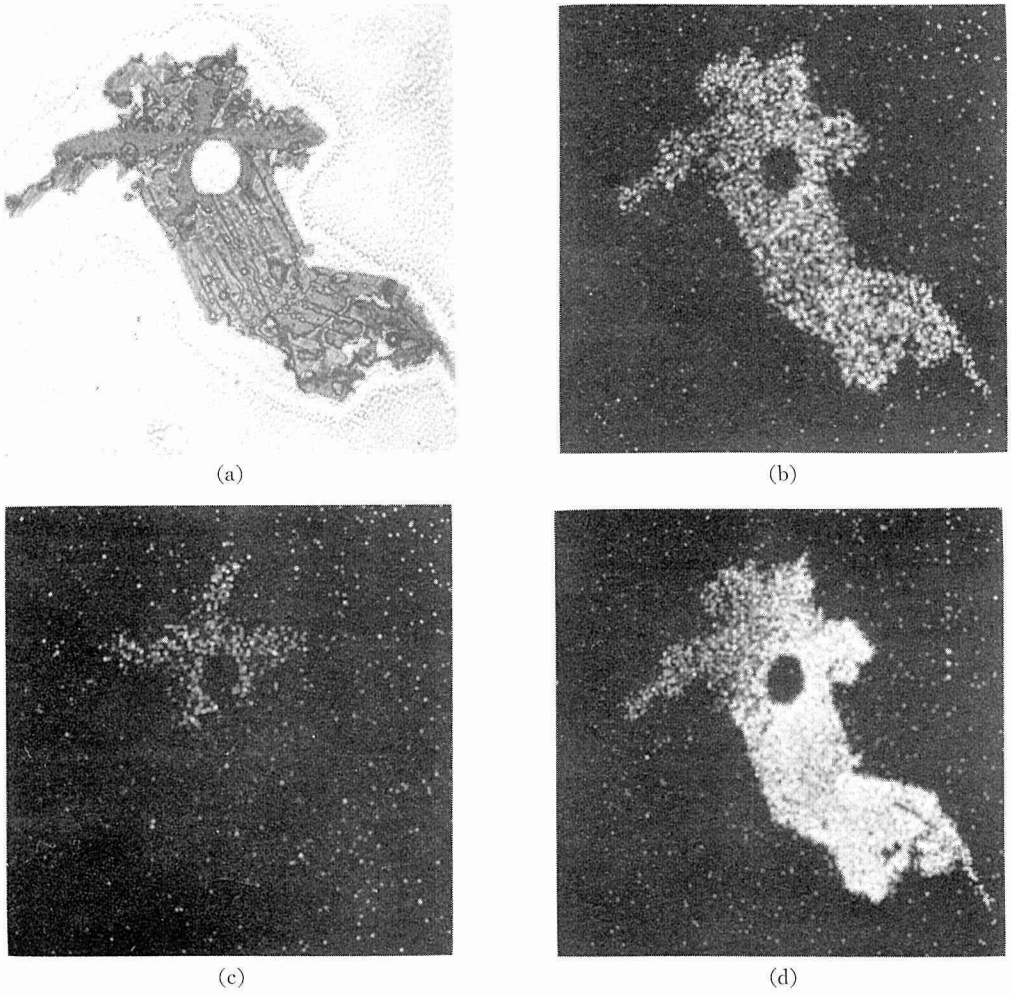


Photo. 1 Network of liquid sulfide film at grain boundary of the 0.2% C steel. Etchant: Picral ×100

3.2 電解抽出した液膜状礦化物

電解抽出した液膜状硫化物は観察・測定の際にはあらかじめ XMA 測定用の真鍮ブロック台上におかれた。Photo. 2 (a) に電解抽出した液膜状硫化物片の光学顕微鏡写真を示す。写真からわかるように，液膜状硫化物はほとんどの部分が光学顕微鏡下で黄金色に反射するヒビ割れした部分からなっているが樹枝状に発達した部分の存在も上部に識別できる。この樹枝状成長した部分と他の部分の硫化物相を分別するため，XMA により加速電圧 10 Kv の測定条件で Fe Kα, MnKα, SKα の走査 X 線像を観察し，その結果を Photos. 2 (b), 2 (c), 2 (d) にそれぞれ示す。この結果，Fe, S 元素は硫化物全面に分布しているのに対し Mn 元素は樹枝状部にのみ分布していることが観察され，樹枝状部と他の部分は組成的にことなっており液膜状硫化物は二相で構成されていることがわかった。さらに樹枝状部と他の部分の XMA 定量分析を加速電圧 10 Kv の下で点分析法によって行ない得られた相対強度は定量補正を行なった。このようにして求められた液膜状硫化物の濃度は樹枝状部が 19.2% Mn, 44.3% Fe, 36.5% S であり，他の部分が 0.6% Mn, 62.9% Fe, 36.5% S であることが確認された。

以上の結果から樹枝状部と他の部分は全く組成的に異った硫化物であり，これらの結晶構造を同定するためつぎに電子線回折を行なった。電解抽出した液膜状硫化物をコロジオン膜をはった 15 μm 孔径の銅メッシュ上におきこの上から金蒸着をほどこし 750 Kv 超高圧電子顕微鏡によって制限視野回折をおこなった。結晶構造を調べた樹枝状部と他の部分の位置は透過電子顕微鏡組織写真の Photo. 3 (a) に示した。写真上 D の部分が樹枝状部分であり ND の部分が他の部分である。この透過電子顕微鏡写真からも液膜状硫化物は樹枝状部と他の部分に明瞭に区別して観



(a) (b)

(c) (d)

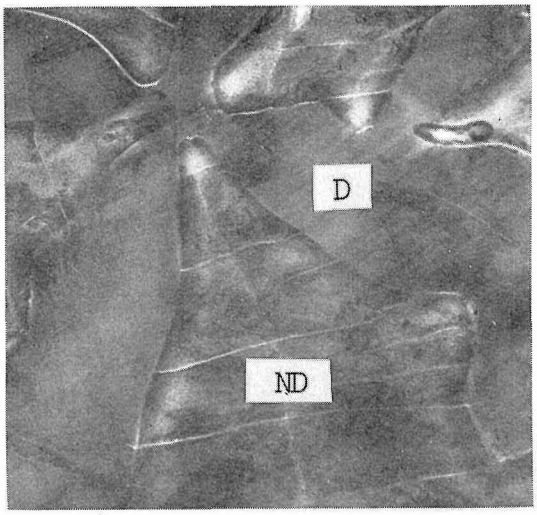
Photo. 2 Isolated liquid sulfide film. ×500

(a) Optical image (b) Scanning image by Fe Kα-Xray
(c) Scanning image by Mn Kα-Xray (d) Scanning image by S Kα-Xray

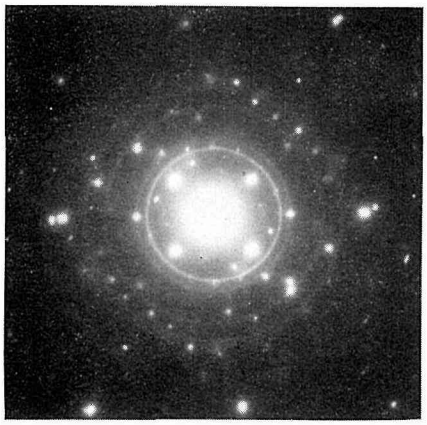
察される。これら両部分の回折像は金の回折像と共に Photos. 3 (b), 3 (c) に示す。これら回折像中の円環は蒸着した金の回折像であり例えば一番明るい円環は金の (111) 面に相当する格子面間隔 2.35 Å である。樹枝状部の回折像 Photo. 3 (b) から α-MnS 構造の (220), (111) 面にそれぞれ相当する格子面間隔 2.612, 3.015 Å の斑点が強くあらわれ，他の部分の回折像 Photo. 3 (c) から FeS 構造の (210), (114), (110) 面にそれぞれ相当する 1.95, 2.09, 2.98 Å を強くあらわすことがわかった。これらの結果から電解抽出した液膜状硫化物の樹枝状部は NaCl 型の α-MnS 構造，他の部分は NiAs 型の FeS 構造をもつことが同定された。

3.3 電解腐食した鋼中液膜状硫化物

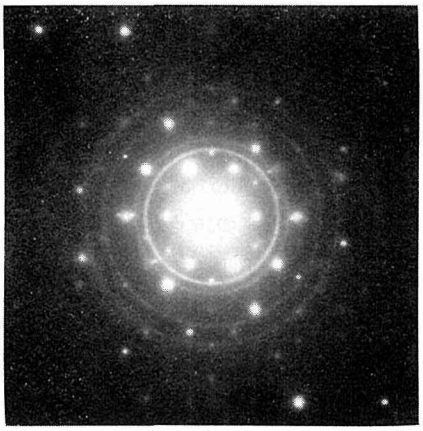
結晶粒界に生成した液膜状硫化物を電解抽出して観察と同定を行なったが薄片のためアルコール保存液から採取中あるいは XMA 測定用試料ブロック台にのせる際に折損するなどのために，これらを結晶粒界の連続した構成片として立体的形態観察をすることは困難である。そのため電解腐食によって得られたものについて更に液膜状硫化物の形態観察を行なった。電解腐食のため



(a)

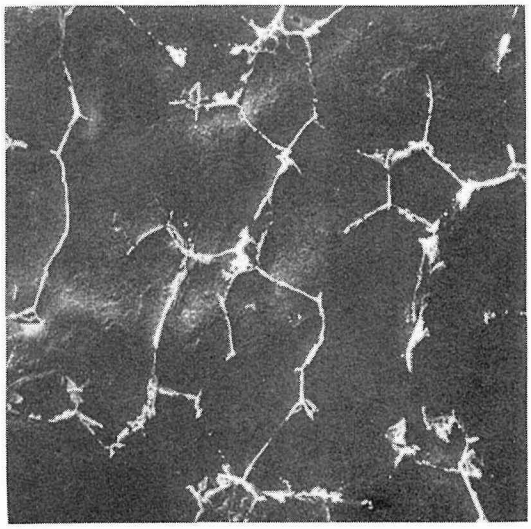


(b)

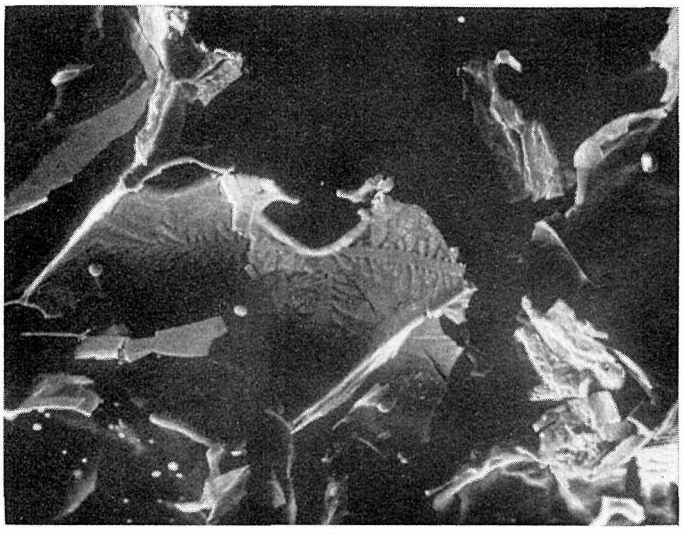


(c)

Photo. 3 (a) Transmission electron micrograph of isolated liquid sulfide film. ×6,500 (b) Electron diffraction Pattern of Q phase (c) Electron diffraction pattern of Fes phase



(a)



(b)

Photo. 4 Scanning electron micrograph of deep etched 0.2% C steel
(a) ×100 (b) 1,000

の電解液は10%アセチルアセトン・2%テトラメチルアンモニウムクロライド—メチルアルコール溶液で，電解条件は電流密度が 0.7 A/cm², 電解時間が約3時間である。電解腐食終了後に試料表面をアルコールで充分洗浄しデシケーター中で乾燥したのち走査電子顕微鏡の観察にもちいた。

液膜状硫化物の走査電子顕微鏡組織を Photo. 4 (a) に示す。写真から液膜に硫化物が結晶粒界をほぼ連続して取り囲んでおり，Photo. 4 (b) の高倍率の写真に示すように複雑な立体的形態を構成していることがわかる。樹枝部も明確に観察でき電解抽出した液膜に硫化物片で観察されたよりも幾分結晶粒界に対し突起を有して成長しており，このことから樹枝状部は凝固の際に液相から生成したと考えられる。しかしながら樹枝状部は殆んどが扁平な主軸と側枝から構成されており極めて狭い結晶粒界で生成したことがわかる。

4. 考　　察

一般に溶鋼中における硫化物の生成反応はつぎのような反応式で示される。

$$\underline{S}+\underline{Mn} \rightleftarrows (MnS)$$

ただし，この式における $\underline{S}$ と $\underline{Mn}$ は δ あるいは γ 鉄と平衡している融液中の濃度である。高温において生成した (MnS) は凝固の進行とともに (MnS) 中の Mn と Fe が置換して (Mn・Fe) S の組成からなる Q 相[1]となり，このようにして凝固温度の低下とともに Q 相中の Mn 濃度が減少してくる。Q 相中の Mn の最小含有量は著者の一人らの研究[2]によると 17% であり，この Mn 含有量まで Q 相は MnS 結晶構造をとりながら組成変化をすることを示している。

本研究における液膜と硫化物は融体から急冷する非平衡凝固によって生成したので，前記の反応式で示されたような高温で MnS を生成する反応を生ずることなく凝固は進行したと考えられる。すなわち急速凝固の結果として Mn と S を濃縮した融液が硫化物相を結晶粒界におしこまれるように形成されたものと考えられる。この結果，Mn を含む (Fe–S) 融液の中から Q 相と FeS 相の生成温度域の相違により狭い結晶粒界の位置で Q 相が FeS 相より生成温度域が高いため樹枝状凝固による成長をしたものと考えられる。

電解抽出した液膜状硫化物中の Q 相組成は測定位置による不均一は殆んどなく，しかも Q 相の組成が Q 相に対する Mn の最小固溶限に殆んど近い値をとったことは，Q 相生成温度における Mn と S の溶解度積を越したところで，Q 相が核生成し，樹枝状成長を行なった過程があったことを示していると考えられる。

電解抽出と電解腐食した場合の液膜状硫化物の FeS 相部分にヒビ割れが発行していたことが観察された。これは結晶粒界に液膜状硫化物相が押込められるようにして凝固したことにより，鋼固相の凝固歪を強く受けることになり，結晶粒界周囲の鋼固相を電解によって取り除いたことが凝固歪を解除したことになり，これによって特に塑性変形能に劣る FeS 相部分でヒビ割れとなってあらわれたものと考えられる。このように液膜状硫化物は鋼固相による凝固歪を有しているため，或いは液膜状硫化物が低融点が成物であるため常温でも高温でも亀裂発生位置となりやすく結晶粒界から割れが進行する原因となると考えられる。

5. 総　　括

(1) 結晶粒界に生成する液膜状硫化物は NaCl 型の α–Mn 構造をもつ 19.2% Mn, 44.3% Fe, 36.5% S の組成の Q 相と NiAs 型の FeS 構造をもつ 0.6% Mn, 62.9% Fe, 36.5% S の組成の FeS 相とから構成されている。

(2) 液膜状硫化物の Q 相は樹枝状成長をしており，扁平な主軸と側枝から構成されている。

謝　　辞

超高圧電子顕微鏡の使用に際し，御協力と御助言いただいた金属化学研究施設金属物理部門竹山太郎先生はじめ研究室の皆様に深く感謝します。

参 考 文 献

1) Vogel, P und Hotop, W: Arch Eisenhütt 11 (1937/38).
2) 松原，伊藤，米沢：鉄と鋼 61 (1975), S 503.