HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	高炭素鋼におけるMnS系介在物の形成機構
Author(s)	松浦, 清隆; 伊藤, 洋一; 松原, 嘉市
Citation	北海道大學工學部研究報告, 110, 145-155
Issue Date	1982-09-20
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/41735
Type	departmental bulletin paper
File Information	110_145-156.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

北海道大学工学部研究報告
第110号（昭和57年）

Bulletin of the Faculty of Engineering,
Hokkaido University, No. 110 (1982)

高炭素鋼における MnS 系介在物の形成機構

松浦清隆　伊藤洋一　松原嘉市

（昭和57年6月15日受理）

Formation of Manganese Sulfide in High Carbon Steel

Kiyotaka MATSUURA, Yoichi ITO, Kaichi MATSUBARA

(Received June 15, 1982)

Abstract

The formation process of manganese sulfide in γ-solidified high carbon steel was investigated, and a comparison was run with that of δ-solidified low carbon steel.

Sulfides in high carbon steel were classified into the following two categories from the formatiom kinetics. One was a eutectic sulfide crystallized in the final period of the solidification. Another was sulfide precipitated from solid steel during and after the solidification. This classification was common with the case of low carbon steel and therefore it was concluded that whether the primary solid phase was δ-iron or γ-iron it did not have any effect on the formation kinetics of sulfide.

The amount of sulfides formed through each kinetic process, however, differed apparently between both steels: eutectic sulfides were favorable in high carbon steel and precipitated sulfides were remarkable in low carbon steel. This tendency was explained by the fact that the solubility of manganese sulfide to steel decreased steeply as a result of $\delta \rightarrow \gamma$ transformation.

1. 緒　　言

鋼中に含まれる様々な介在物が材料特性に与える影響は大きい。特に MnS 系介在物（以下 MnS と呼ぶ）は熱間加工時に大きく延伸し それと直角方向のじん性を著しく低下させることが知られている。

Sims ら[1)~3)]は，MnS の形態や分布の違いによって鋼の機械的性質に与える影響の程度に差が生じることに着目し，MnS を I，II，III型の3つに分類した。I型は〔O〕濃度の高い鋼に特徴的な不規則に分布する球形の MnS であり，しばしば酸化物を含んでいる。MnS 自体の〔O〕濃度が高いため熱間加工時における展延性が乏しく，鋼に対する悪影響は最も小さい。一方，II型やIII型は強脱酸鋼で観察され，前者は結晶粒界などに密集して分布するため最も大きな害を与える。後者はI型と同じく不規則な分布をするが，I型に比べて〔O〕濃度が低いため延伸し易く，加工材に与える害はI型より大きい。この分類法は多くの研究者に受け入れられ，各型の MnS の形成

金属工学科　金属工学第六講座

機構が精力的に研究されてきた。

この分野に関する最初の系統的な研究を行なったDahlら[4]は，I型およびII型のMnSはそれぞれ偏晶反応および共晶反応によって形成されるのに対し，III型は初晶として晶出すると考えた。I型が偏晶反応生物であるという説はその後Bakerら[5]の詳細な研究によって支持され現在に至っているが，II型およびIII型に関してはそれぞれ偏晶反応起源説および分離共晶説がFredrikssonら[6)~7)]により提案され，未だ定説を見ていない。

著者らは上述の混乱が状態図の不備に起因すると考え，Fe-Mn-S系[8]およびFe-Mn-S-C系[9]の状態図を作成し，これらに基づいて低炭素鋼におけるMnSの形成機構を検討した結果次のことを明らかにした。[10)~13)]

I型：固体鋼からの析出。ただし〔O〕濃度の高い鋼では偏晶反応生成物も観察される。

II型：共晶反応による晶出および固体鋼からの析出。

III型：固体鋼からの析出。

本研究は，δ鉄を初晶とする低炭素鋼について得られた上述のMnS形成機構が，γ凝固をする高炭素鋼についても適用し得るか否かを検討するために行なわれた。

2. 実 験 方 法

2. 1 試料の作製

0.6%C-0.4%Mn鋼を主材とし，これに成分調整用母合金(Fe-4.2%C合金，Ferro-Mn，Ferro-P，FeSなど）を加えて供試材とした。なお，母合金は歩留りを良くするため主材にあけた小孔中に入れ，共材でふたをし，真空中で加圧密封した。供試材は高純度アルミナるつぼ(Al_2O_3>99.5%，内径25 mm×深さ50 mm)とともに，縦型SiC炉下部に装着された予備排気室に装入され，次いで内部を排気しArで置換した後，1530℃に保持された均熱帯に押し上げられ溶解された。溶け落ち後酸化生成物を十分に浮上させるため2 hr静置された試料は，冷却開始と同時に，下方から

Table 1 Chemical compositions. (wt%)

steel	C	Si	Mn	P	S	Sol. Al	Cr
A	0.58	0.02	0.31	0.021	0.033	0.07	—
B	0.57	0.04	0.56	0.019	0.028	0.03	—
C	0.59	0.05	1.22	0.020	0.027	0.08	—
D	1.01	0.03	0.66	0.018	0.032	0.12	—
E	0.56	0.08	0.38	0.020	0.025	0.04	4.88

ら一方向凝固させるため3～4℃/cmの温度勾配を有する位置まで引き下げられた。なお，冷却速度は0.5℃/minである。所定温度まで冷却された試料は，るつぼごと炉内から下方へすばやく引き出され強撹拌水中に投入された。この操作に要する時間は1 s以内であり，るつぼは投入と同時に撹拌子により粉砕された。得られた鋼塊は直径25 mm×高さ35 mm，重さ約130 gであり，組成はTable 1に示した通りである。なお分析用試料は鋼塊の高さ中央，すなわち次節の検鏡用試料と同じ位置から採取された。

2. 2 MnS形成過程の追跡

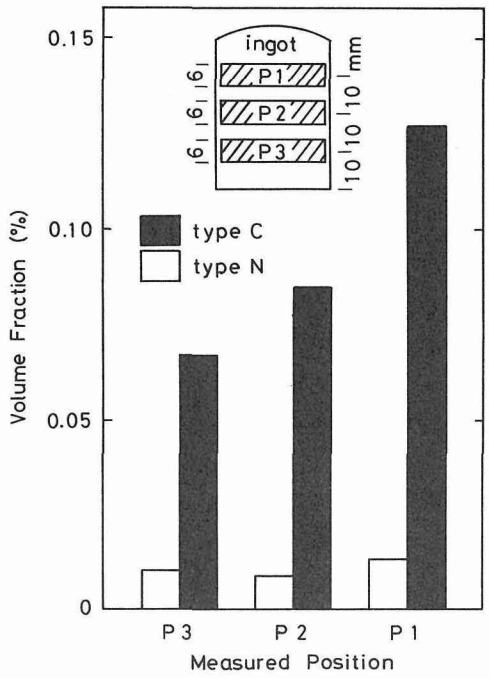

Fig. 1 Relation between the volume fraction of MnS and the measured position.

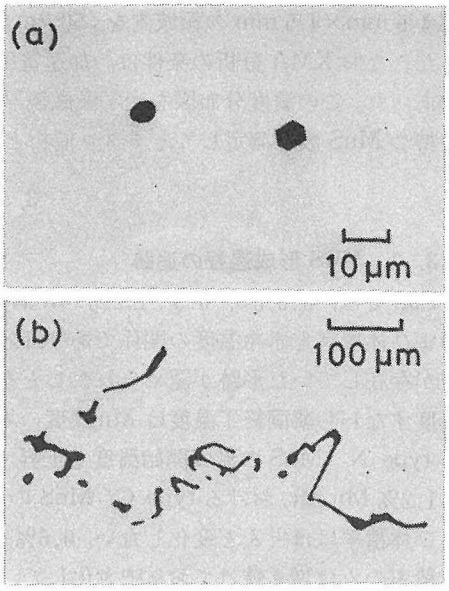

Photo. 1 Classification of MnS. (a) type N, (b) type C.

凝固中並びにその後の様々な温度から試料を水冷し，それらの中の MnS の数と体積率を測定することにより，MnS の形成過程の追跡を試みた。数の測定は直径約 2 μm 以上の MnS 粒子を対象とし，400 倍の光学顕微鏡を用いて視野数 600 から 2000 について行なわれた。これと同時に 400 格子点付き接眼レンズを用いて，点算法による体積率測定も行なわれた。本実験試料は下方から一方向凝固させているため上下方向に濃度勾配が生じ，その結果 Fig. 1 のように下から上へ MnS の形成量が変化する。それゆえ，検鏡用試料の採取位置はすべての鋼塊に対して統一的に，縦断面中心から高さ方向±5 mm の範囲に限定した。

緒言で述べたように MnS は一般に I，II，III型の 3 種類に分類されている。しかし，本実験に供した鋼のような強脱酸鋼では偏晶生成物としての I 型は期待できず，したがって I 型と III型は本質的に同じ形成機構（固体鋼からの析出）を持っていると思われる。さらに，強脱酸鋼中では I 型の〔O〕濃度も低いと考えられるので，I 型と III型は展延性においても大きな差を示さないであろう。それゆえ，本実験では MnS の形態よりも分布を重視して，II型のように集団を作るものを type C(Colony type)，I 型や III型のように孤立分散するものを type N(Non-colony type) と分類した。それぞれの代表例を Photo. 1 に示す。

2. 3 デンドライト組織から見た MnS 分布の検討

MnS の分布は鋼の凝固過程で生じる溶質元素のミクロ偏析と密接な関係があり，MnS の成因を理解するうえで，この関係を定量的に把握することが重要である。それゆえ本実験ではミクロ偏析の様子を示す元素として，偏析比が大きく，その濃度分布がデンドライト形態と良く対応すること，MnS の形態や分布に与える影響が比較的小さいことなどの条件を満たすことから Cr が選ばれた。1.0℃／min で冷却され 1000℃から冷された 5% Cr 鋼（Table 1 の E鋼）の縦断面中央

部 4.5 mm×4.5 mm の領域内を，50 μm 間隔で Cr 濃度の XMA 分析を行ない，濃度分布図を描いた。なお XMA 分析の条件は，加速電圧 25 kV，平均吸収電流約 0.04 μA，単位測定時間 10 s であった。この濃度分布図を光学顕微鏡写真と比較し，各 Cr 濃度域に分布する約 4 μm 以上の径を持つ MnS 数を測定して，ミクロ偏析と MnS 分布の関係を定量的に求めた。

3. 実 験 結 果

3. 1 MnS 形成過程の追跡

Fig. 2 は，0.6%C，0.3～1.2% Mn 鋼（Table 1 中 A，B，C 鋼）について得られた MnS の数および体積率と水冷温度の関係であり，図中の白抜き記号は Photo. 2 のように水冷時に未凝固残液が存在していた形跡が認められたことを示している。図から明らかなように，残液が消失する温度すなわち凝固終了温度は Mn 濃度の増加とともに高温側に移行し，それにつれて type C および type N　MnS の形成開始温度も上昇する。

1.2% Mn 鋼における type C　MnS の形成は鋼の凝固終了とともにほぼ完了し，その後の数および体積率はほとんど変化しない。0.6% Mn 鋼もこれとほぼ同様の挙動を示すが，凝固終了後も体積率のみは増え続けており肥大化していることがわかる。これに対し，0.3% Mn 鋼における type C　MnS の挙動は前 2 者とは若干異なり，凝固終了後も引き続き数の増加が見られた。この時期

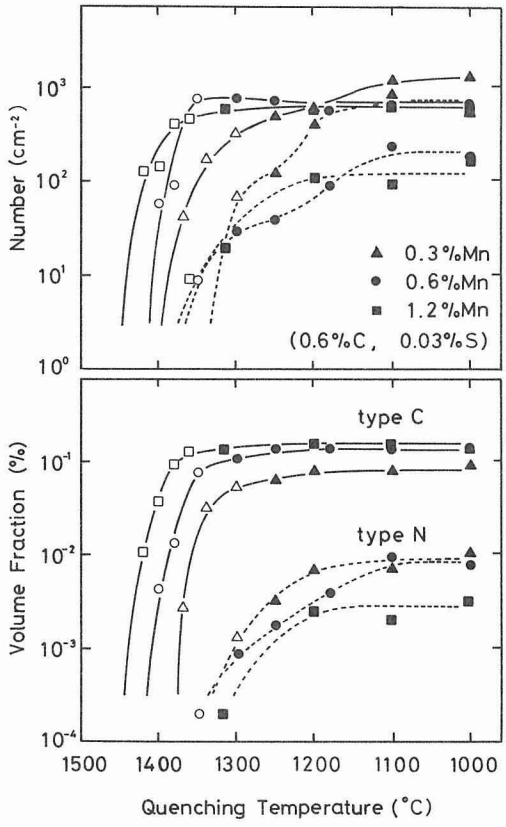

Fig. 2 The number and volume fraction of MnS vs. the quenching temperature.

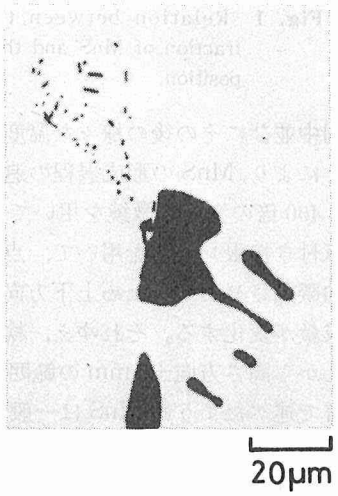

Photo. 2 Type C_E MnS coexisting with fine MnS colony crystallized from residual melt during quenching.

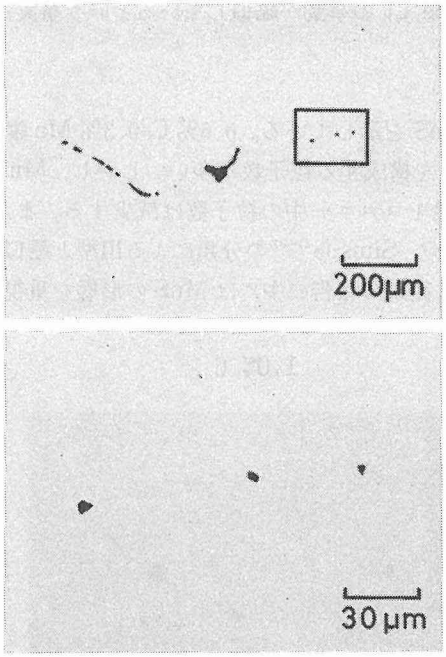

Photo. 3 Coexistence of type C_P and type C_E MnS.

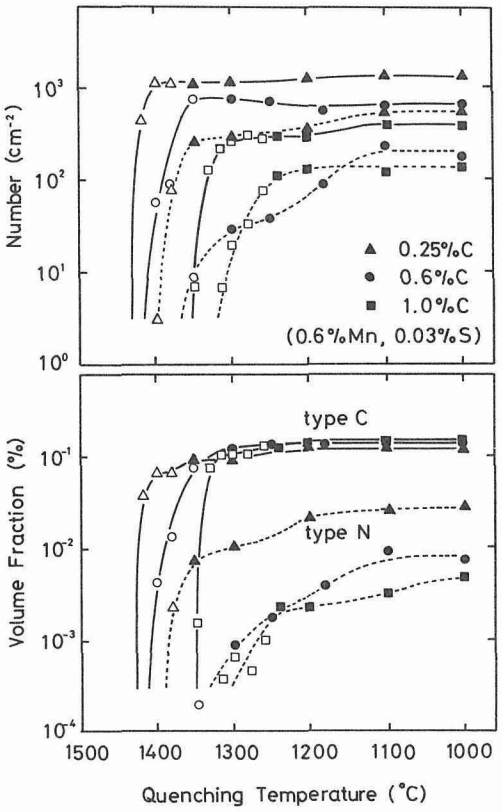

Fig. 3 The number and volume fraction of MnS vs. the quenching temperature.

に形成された type C（以後 type C_P と呼ぶ）は凝固末期におけるもの（以後 type C_E と呼ぶ）に比べてはるかに微細であり，比較的角ばった形をしている。なお，両者は Photo. 3 に示したように互いに隣接して分布する傾向が強い。

一方，type N MnS の形成開始温度はいずれの鋼においても type C のそれより低く，また凝固終了後も引き続き数，体積率ともに増加している。しかし，その形成量（体積率）は type C に比べてはるかに少ない。

凝固終了直後における type C MnS（type C_E MnS）の体積率は Mn 濃度とともに増加しているが，その後における増加分（type C_P MnS の量に相当）は 1.2% Mn 鋼が最も少ない。type N MnS の体積率も type C_P と非常によく似た挙動を示し，形成がほぼ完了した 1100℃以下で比較すると，高 Mn 鋼ほど少なくなっている。

Fig. 3 は，0.6%Mn を含む 0.6～1.0%C 鋼（Table 1 中 B，D 鋼）における MnS の数および体積率と水冷温度の関係であり，参考のため以前本研究室で得られた 0.25%C 鋼に関する結果[12]も合わせて記入した。図から明らかなように，凝固終了温度ならびに type C，N 両 MnS の形成開始温度は C 濃度の増加につれて下降する。凝固終了直後における type C すなわち type C_E の体積率は C 濃度とともに大きくなっているが，その後の冷却過程における type C の増加量すなわち type C_P の形成量は逆に高 C 鋼ほど小さく，特に 0.25%C と 0.6%C の間で著しい。N 型もこれと同様に，C 濃度が増加するにつれて減少する傾向を示す。

このようにtype N　MnSと凝固終了後におけるtype C_Pの挙動が酷似しているという事実は，これらの形成機構を考えるうえで非常に興味深い。

3. 2　鋼の組成とMnSの形態との関係

Photo. 4は，それぞれの鋼に代表的なtype C_E　MnSを示している。0.6% C-0.3% Mn鋼では個々のMnS粒子は比較的小さいが，1つのコロニーを構成する粒子数は多い。しかし，Mn濃度が増すにつれてMnSは非常に長大になり，その結果1コロニー中の粒子数は減少する。また，C濃度の増加によりMnSは粗大な塊状になる傾向があり，Simsら[1)~3)]の分類によるIII型と酷似した角ばった形のものもしばしば観察されるようになる。従来の報告の中にはMnSの形態を重視す

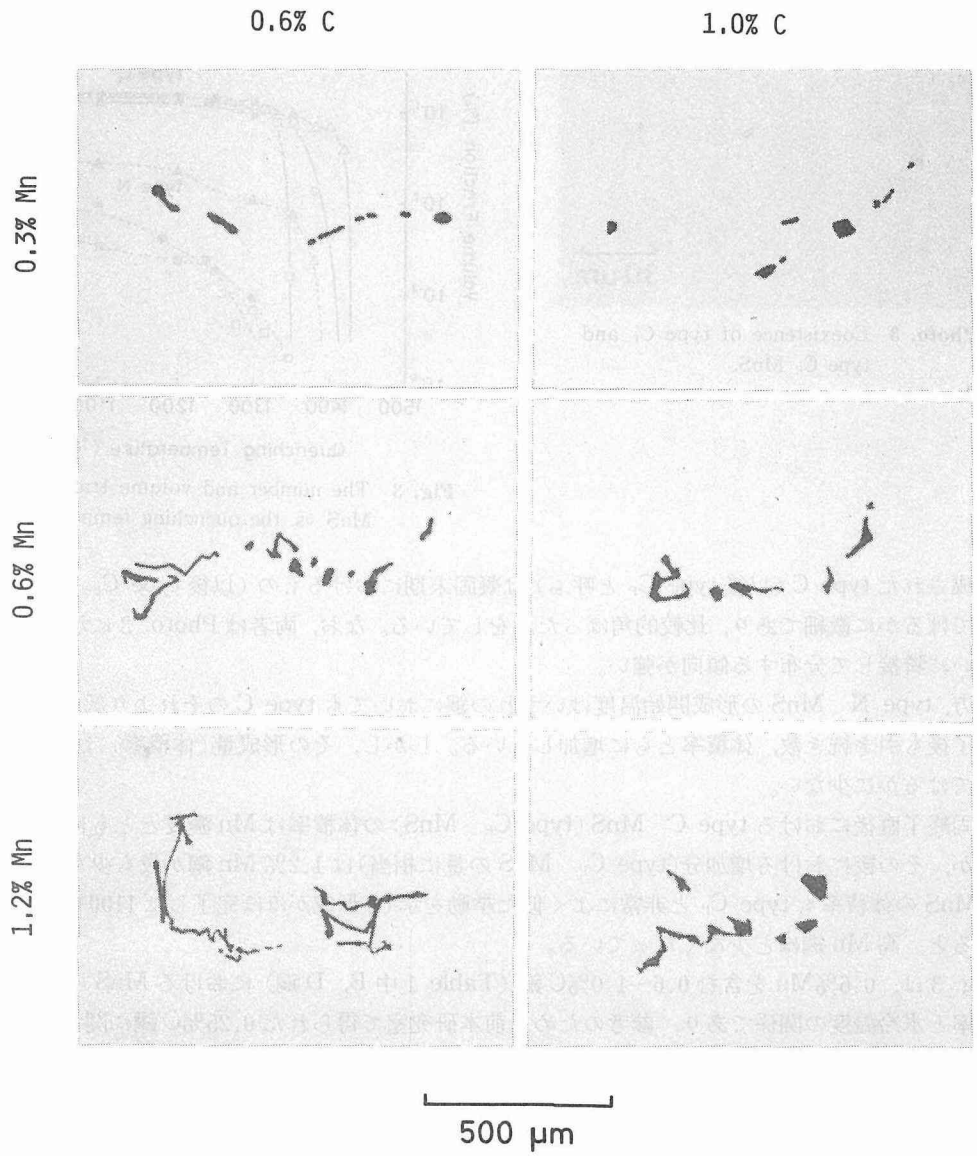

Photo. 4　Effects of C and Mn on type C_E MnS morphology.　These steel were quenched from 1000℃.

る余り，掲載されている組織写真から判断するとコロニーを構成していると思われる MnS でも角ばった形のものはIII型に分類し，C 濃度の増加はIII型 MnS の形成を促進すると結論している例も見られる。しかし，Sims らも述べているようにII型とIII型とは本来分布に注目して分類される性格のものであり，これらはやはりII型として扱うべきであろう。しかしながら，本実験においても比較的稀ではあるが，大きさから見て凝固中に形成されたと思われる角状 MnS がコロニーから孤立して観察される場合があり，C 濃度の増加がII型からIII型への遷移をもたらすという従来の説を全面的に否定することはできない。

一方，type N　MnS の形態は Photo. 1 に代表例を示したように基本的には球形と角形に大別されるが，いずれの鋼においても球形は稀な存在であり，C および Mn 濃度によって両者の割合が変化するという傾向は認められなかった。

3. 3　MnS の分布と鋼のデンドライト組織との関係

Fig. 4 に 5% Cr 鋼の Cr 濃度分布図を示す。Photo. 5 との比較から明らかなように，平均濃度（Cr≒4.9%）で描いた太い等濃度線とオーバーホッファー氏液により腐食されたデンドライトの輪郭がよく対応している。

Fig. 5 は Cr 濃度の分布と MnS 分布の関係であり，type C　MnS がデンドライト樹間に相当する高 Cr 濃度域すなわち最終凝固部に密集していることを示している。type N　MnS は数が少ないため明確な傾向を論ずることは困難であるが，デンドライト中心部にも樹間にもほぼ均一に存在しており，type C とはその分布において著しい対照を見せている。

なお，Cr は type N ならびに凝固終了後における type C すなわち type C_P の形成を若干抑制する作用があること，および直径約 4 μm 以上の MnS 粒子を測定対象としていることなどのため，

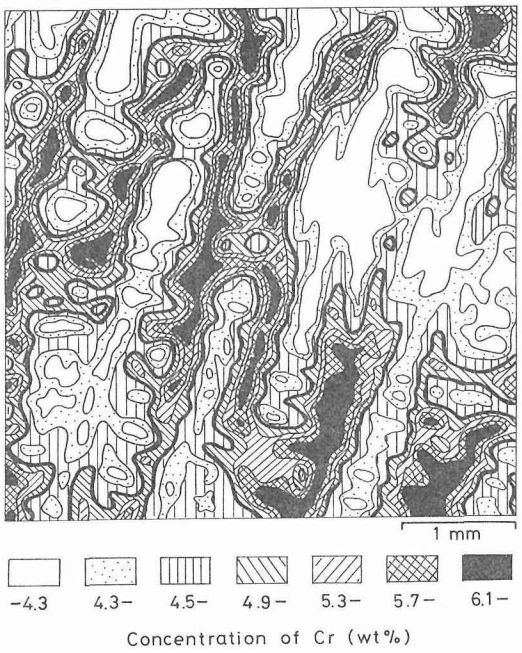

Fig. 4　Cr iso-concentration contours. The bold contour shows the mean Cr concentration.

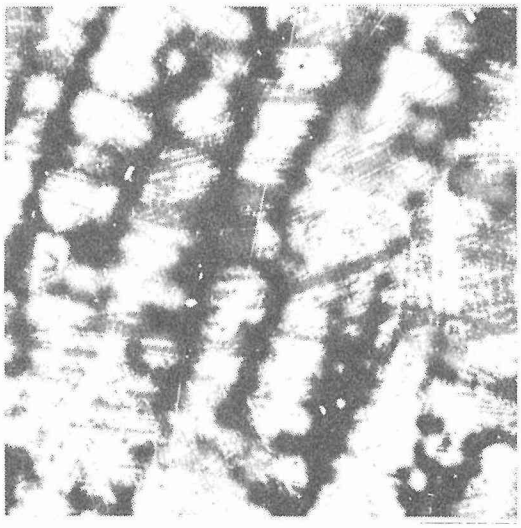

Photo. 5　Microstructure corresponding to Fig. 4. Dark portion is interdendritic space.

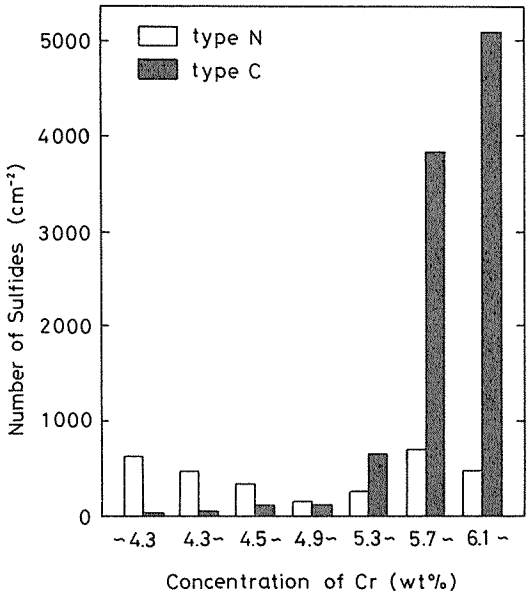

Fig. 5 Relation between Cr concentration and number of MnS.

Fig. 5 に示されている type C はほとんど type C_E であり，また type N も Cr を添加していない鋼に比べるとかなり少なくなっている。

4. 考　　察

Fig. 6 に示したように，Fe-Mn-S 3 元系状態図における共晶線は C 濃度の増加に伴い Fe コー

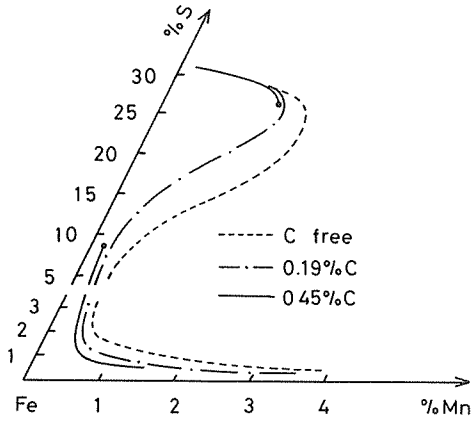

Fig. 6 Schema of eutectic lines (liquid → iron+sulfide) at the Fe-Mn-S system and Fe-Mn-S-C system. C contents in Figure indicate those of iron phase conjugated with eutectic liquid. (After Ito et al.[9])

ナーに近づく。共晶線より高 Mn, 高 S 側は MnS を初晶とする領域であることから，高炭素鋼では S 含有量が比較的少なくても初晶として MnS が形成されることが予想された。しかし，本実験で用いた鋼はいずれも共晶線よりも Fe コーナー寄りの組成すなわち Fe を初晶とする領域にあり（このことは，例えば 1.0%C, 0.6%Mn を含む D 鋼において，熱分析で得られた凝固開始温度が 1458℃であるのに対し，MnS が観察され始める温度はそれよりはるかに低い 1350℃であることからも裏付けられる。），従って MnS が初晶として形成された可能性は全く考えられない。それゆえ，以下の考察において MnS の初晶説は対象外とする。

従来，鋼中 MnS の形成機構について多くの研究が行なわれてきたが，それらの結果はすべて MnS が融液から晶出するという点で一致している。例えば，Dahl ら[4] は I 型および II 型がそれぞれ偏晶反応および共晶反応により，また III 型が初晶として形成されると述べたのに対し，Fredriksson ら[6)~7)] は II 型が偏晶反応，III 型が分離共晶反応によるものと説明した。さらに Flemings ら[14] は，I 型と II 型に関しては Dahl らの説を支持し，III 型に関しては高 C，高 Si，高 S 鋼では初晶説が，それらが低い鋼に対しては分離共晶説が妥当であると述べている。

しかし，3. 3 節で示した Fig. 5 から明らかなように，type N（Sims の I 型，III 型に相当）はデンドライト中心部にも比較的多量に分布している。それゆえ，従来の晶出説に従うならば，これらの type N は凝固の初期において形成されていなければならないはずであるが，Fig. 2 および 3 は type N の形成開始温度が樹間に密集する傾向の強い type C のそれよりも低いという矛盾した結果を与えている。さらに，type N は凝固終了後にも形成され続けるという事実，および未凝固残液から遠く離れたデンドライト中心から形成が始まるという観察結果も，晶出説によって説明することが困難である。これらの矛盾点は，type N MnS が低炭素鋼の場合と同じく固相内析出物であると考えることによってのみ合理的に説明されるであろう。

ところで，type N MnS が固相内析出物ならば，その形成量は冷却に伴う鋼の S 固溶限の減少量に対応しなければならない。γ 鉄に対する S の固溶限が Mn 濃度の増加につれて減少し，温度による変化も乏しくなることはよく知られている[15]。それゆえ，高 Mn 鋼ほど析出する MnS 量が少ないことが予想され，Fig. 2 における type N はこの予想通りの挙動を示している。前述したように，C も Mn と同じく type N の体積率を減少させる効果を持つ。δ 鉄は γ 鉄に比べて S 固溶限が大きいため，凝固中に δ から γ への変態を生じる 0.25%C 鋼では δ として凝固した領域から多数の MnS が析出すると考えられ，事実この鋼では，末期に凝固したデンドライト樹間よりも主軸又は側枝内に type N が多いという結果が得られている[10),12)]。熱分析によると，本実験で用いた 0.6%C 鋼も凝固開始直後に包晶反応を起こすが，それ以前に晶出する δ 晶の量は 0.25%C 鋼に比べてはるかに少なく，従って析出 MnS 量も減少するはずである。これに対して type N MnS が最も少ない 1.0% C 鋼は γ 凝固をし，δ 晶は全く現れない。このように，C 濃度による type N の析出量の変化は δ 晶の生成量と対応させて理解されるが，他に，C は Mn の拡散速度を大きくする[16]ことから推測されるように，Mn の活量を増大させ，それが S の固溶限を減少させる効果も無視し得ないであろう。以上述べてきた通り，本実験で得られた type N MnS の挙動は，すべてこれが固体鋼からの析出物であると考えることによって矛盾なく説明することができる。

次に，type C MnS の形成機構について検討する。type C が形成時期の違いから type C_E と type C_P に細分されることはすでに述べたが，type C_P は鋼の凝固終了後に現れることおよび鋼組成の変化に対する挙動が type N と酷似していることなどから，固体鋼からの析出物であることは明らかである。一方，type C_E MnS の形成時期は凝固末期であり，このことは Fig. 5 に示した

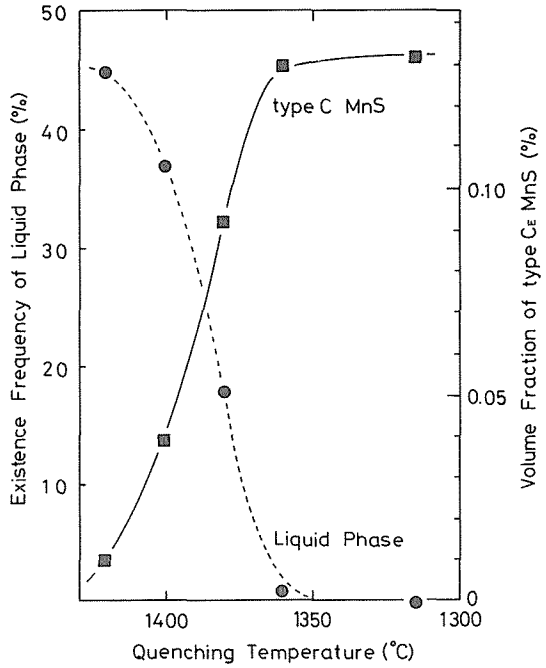

Fig. 7 Relation between the amount of residual melt and volume fraction of type C_E MnS in the 0.6%C-1.2%Mn steel. Existence frequency of liquid phase=(number of fields with liquid phase) × 100/(total number of field).

type C_E がデンドライト樹間の最終凝固部に密集するという分布傾向とよく対応する。Photo. 2 に示したように，凝固終了前に水冷した鋼には type C_E MnS が微細 MnS 集団と近接して観察され，このことは type C_E が凝固進行中に未凝固残液と接していたことを推測させる。Fig. 7 は，固液共存期における type C_E MnS の体積率と未凝固残液が観察される頻度との関係であり，type C_E の増加と残液の減少がよく対応することを示している。

これらの結果から，type C_E MnS は鋼の凝固末期に未凝固残液から晶出したと考えられるが，Fe-Mn-S 系[8] および Fe-Mn-S-C 系[9] の状態図において，鉄を初晶とする組成の鋼が凝固末期に MnS を晶出する反応は共晶反応のみである。

以上述べてきたように，高炭素鋼における MnS の形成機構は低炭素鋼の場合と本質的に同じであり，type C_E は共晶反応によって，また type C_P と type N は固体鋼からの析出物として形成されることが明らかになった。

従来，C は MnS を II 型から III 型に遷移させる[4),14),17)] と言われてきたが，本実験はこれと相反する結果，すなわち C は type C_E（II 型に相当）の形成を促進し，type N（III 型に相当）を減少させるという結果を与えている。なお，3. 2 節で述べたように，C 濃度が高くなると個々の type C_E が角形になり易く，またコロニーを作らず孤立したものすなわち type N に分類されるものが散見されるようになるが，この傾向は決して強いものではなく，C 濃度を 2.0% まで増しても type C_E と type N の量的割合は 1.0%C 鋼の場合と大差がなかった。

5. 結　　論

0.6～1.0%C, 0.3～1.2%Mn, 0.03%Sの組成を有する高炭素鋼を用いてMnSの形成機構を検討し，本研究室ですでに提案された低炭素鋼におけるMnSの形成機構が，高炭素鋼についても適用しうるか否かを検討した。その結果，次の結論を得た。

(1) 高炭素鋼においても，低炭素鋼と同様に，MnSは共晶反応と固体内析出により形成される。

(2) 共晶反応により形成されるMnSは，不定形の粗大粒子の集団をなし，デンドライトの樹間に分布する。一方，固体内析出するMnSは主に角ばった形をした微細粒子で，粒界に並んで集団をなすものと粒内に不規則分布するものがある。

(3) CおよびMn濃度が増加すると共晶MnSは増加し，析出MnSは減少する。

終りに，本実験に用いた鋼材の提供並びに試料の分析をしていただいた㈱日本製鋼所室蘭製作所に対し，深く感謝致します。

参 考 文 献

1) C. E. Sims and F. B. Dahle: Trans. Amer. Found. Soc., **46**, 65 (1938)
2) C. E. Sims, H. A. Saller and F. W. Boulger: Trans. Amer. Found. Soc., **57**, 233 (1949)
3) C. E. Sims: Trans. Met. Soc. AIME, **215**, 367 (1959)
4) W. Dahl, H. Hengstenberg and G. Düren: Stahl u. Eisen, **86**, 782 (1966)
5) T. J. Baker and J. A. Charles: JISI, **210** 702 (1972)
6) H. Fredriksson and M. Hillert: JISI, **209**, 109 (1971)
7) H. Fredriksson and M. Hillert: Scand. J. Met.. **2**, 125 (1973)
8) 伊藤洋一，米沢裏，松原嘉市：鉄と鋼，**65**，391 (1979)
9) 伊藤洋一，米沢裏，松原嘉市：鉄と鋼，**65**，1149 (1979)
10) 伊藤洋一，升光法行，松原嘉市：鉄と鋼，**66**，647 (1980)
11) 伊藤洋一，成田信弘，松原嘉市：鉄と鋼，**67**，755 (1981)
12) 伊藤洋一，米沢裏，松原嘉市：鉄と鋼，**68**，1569 (1982)
13) 伊藤洋一，木下章，松原嘉市：鉄と鋼，投稿中.
14) L. K. Bigelow and M. C. Flemings: Met. Trans., **6B**, 275 (1975)
15) E. T. Turkdogan, S. Ignatowicz and J. Pearson: JISI, **180**, 349 (1955)
16) C. Wells and R. F. Mehl: Trans. AIME, **145**, 315 (1941)
17) P. P. Mohla and J. Beech: JISI, **207**, 177 (1969)