



Title	恒温処理における炭素鋼中のマンガン硫化物の成長
Author(s)	田海, 啓司; Taumi, Hiroshi; 松原, 嘉市 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 110, 135-143
Issue Date	1982-09-20
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/41741
Type	departmental bulletin paper
File Information	110_135-144.pdf



恒温処理における炭素鋼中のマンガン硫化物の成長

田 海 啓 司 松 原 嘉 市
(昭和 57 年 6 月 15 日受理)

Growth of Manganese Sulfides in Carbon Steels during Isothermal Treatments

Hiroshi TAUMI Kaichi MATSUBARA
(Received June 15, 1982)

Abstract

The isothermal growth of nearly pure manganese sulfides in forged and chill-cast carbon steels, was investigated by means of quantitative metallography, under a scanning electron microscope.

The number and size of sulfides in both steels were correlated with the period and temperature of treatment.

As a result, it became clear that the size of sulfides in both steels varied in proportion to the homogenization time, namely the growth of manganese sulfides in steel obeyed the law of Ostwald ripening.

1. 緒 言

鋼の機械的性質を向上させる手段として matrix 組織の均一化と第 2 相粒子の分散化を促すため、適切な温度で恒温熱処理が行なわれている。従来から、これら第 2 相粒子の恒温保持中の挙動については広範な研究が行なわれており、また硫化物が第 2 相である場合のオーステナイト中の挙動についても多数の報告が提出されている。¹⁻⁴⁾しかしながら硫化物は铸造状態で広い組成を構成し、しかも複雑、微細な形態で生成するため恒温保持中の挙動を調べるには組成を単純化し光学顕微鏡の解像力以上での観察による研究が必要であろう。本研究は硫化物組成を純 MnS あるいはほぼ MnS に近い (Mn・Fe) S とした鍛造鋼、金型铸造鋼中の硫化物の成長を全自動微小部分分析装置で測定した結果、オーステナイト中の恒温熱処理でオストワルド成長⁵⁾することがわかったので報告する。

2. 実 験 方 法

本研究で用いた試料は表 1 の化学組成をもち鍛造鋼 (No. 1) と、金型铸造鋼 (No. 2-5) の 2 種類である。No. 1 と No. 2 試料はほぼ同じ組成であり、No. 2~No. 5 試料は炭素含有量のみを変化させてある。鍛造鋼は直径約 20 mm の丸棒であり、铸造鋼塊は直径 30 mm, 高さ約 200 mm の円

Table 1 Chemical composition of used steels. (wt%)

sample No.	C	Si	Mn	S	P	Al
1	0.22	0.22	1.15	0.24	0.004	0.03
2	0.21	0.20	0.96	0.23	0.005	0.07
3	0.51	0.30	1.10	0.24	0.005	0.06
4	0.75	0.26	1.11	0.23	0.005	0.06
5	1.19	0.25	1.15	0.21	0.005	0.07

柱である。

恒温処理に際し、鍛造鋼の No. 1 試料は黒皮を機削され、直径 10 mm、高さ 5 mm のテストピースが作製された。鑄造鋼の No. 2~No. 5 試料は、鑄塊中心偏析部を除去後、鑄塊下部から 40 mm の位置付近で 10 mm 角で高さ 5 mm のテストピースを切り出した。これらテストピースはいずれも石英管内で約 10^{-3} Pa 程度に真空引後アルゴンガスを置換してカプセル封入した。恒温処理はサイリスタ温度制御によるシリコニット炉でおこない、保持温度は No. 1 試料が 1100~1300℃、No. 2~5 試料が 1300℃であり、1~144 時間の熱処理後カプセルのまま空冷した。

恒温処理した試料中の硫化物に関する諸測定は主として全自動微小部分分析装置のイメージ・アナライザーによりおこなった。測定倍率は 2000 倍、測定視野数は 100 個以上、1 画面の絵素数は 500×500 である。以上の測定条件で得られる測定項目と測定精度および再現性は次のようである。

- (a) 硫化物の面積クラスとその個数。……………測定精度：0.045 μm^2 以上。
- (b) 硫化物の最大水平長さクラスとその個数。……………測定精度：0.1 μm 以上。
- (c) 硫化物の面積率。……………測定精度：0.001% 以上。

イメージ・アナライザーによる測定で得られた(b)の測定値から、恒温処理試料の硫化物の平均サイズ \bar{R} が次の式から求められた。

$$\bar{R} = \sum N_j \cdot R_j / \sum N_j \quad (1)$$

ここで、 N_j は j 番目のサイズクラス（水平長さ）における硫化物数、 R_j は j 番目のサイズクラスにおける水平長さの平均である。

イメージ・アナライザーによる測定で得られた(a)の測定値から \bar{D} を求め恒温保持中の硫化物の単位体積当りの数 N_v （球形換算された値）が次の式⁶⁾から求められた。

$$N_v = N_A / \bar{D} \quad (2)$$

ここで、 N_A は単位面積当りの硫化物数、 \bar{D} は硫化物の平均直径（球形換算された値）である。

3. 実験結果

3. 1 鍛造鋼と鑄造鋼における硫化物の分布と形態

鍛造鋼中の硫化物の形態は鍛造方向とそれに直角な方向では異なり、鍛造方向では延伸された状態で、鍛造方向に直角な方向では細かい粒状として存在している。また鍛造方向に直角な面では硫化物の分布はかなり均一であるのに対し、鍛造方向の面では偏在の傾向が著しい。このような試料切り出し面の相違によって硫化物の存在状態が大きく変化するため、切り出し面の相違による測定値の影響を調べた。この結果、硫化物の面積率は 2 方向とも同じであったが、平均サイズ、単位面積当りの数等において鍛造方向に直角な面が鍛造方向の面よりバラツキが少ない測定値が得られた。従って、鍛造鋼試料 (No. 1) の恒温処理実験は鍛造方向に直角に切り出した面に

ついて行なうことにした。

鑄造鋼中の硫化物の形態は溶質濃度, 凝固速度等によって種々に変化することが知られている。マクロ腐食液で現出した鑄造鋼中のデンドライト組織から金型鑄造鋼の凝固中の冷却速度⁷⁾は約 $100^{\circ}\text{C}/\text{min}$ と推定された。これら鑄放し材中の硫化物の形態は, Sims の分類⁸⁾に従うと, No. 2, 3 試料は I 型と II 型, No. 4 試料には II 型と III 型, No. 5 試料には III 型がそれぞれ観察された。鍛造鋼も含めこれら硫化物の XMA 組成分析の結果, ほとんど純 MnS またはそれに近い $(\text{Mn}\cdot\text{Fe})\text{S}$ の組成であった。

3. 2 鍛造鋼中硫化物の恒温処理における変化

1200°C で 1 時間および 144 時間保持した No. 1 試料の検鏡写真を Photo. 1 に示す。この写真から, 保持時間の経過にともない硫化物のサイズは増大し, 数は減少していることが観察される。単位体積当りの硫化物数と保持時間の関係を Fig. 1 に示したが, この図から両者の間には各温度

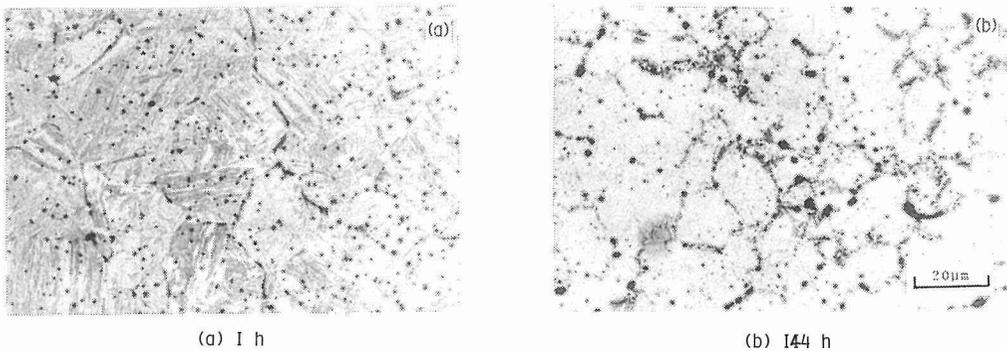


Photo. 1 Photomicrographs of sulfide inclusions in No. 1 samples after homogenization at 1200°C .

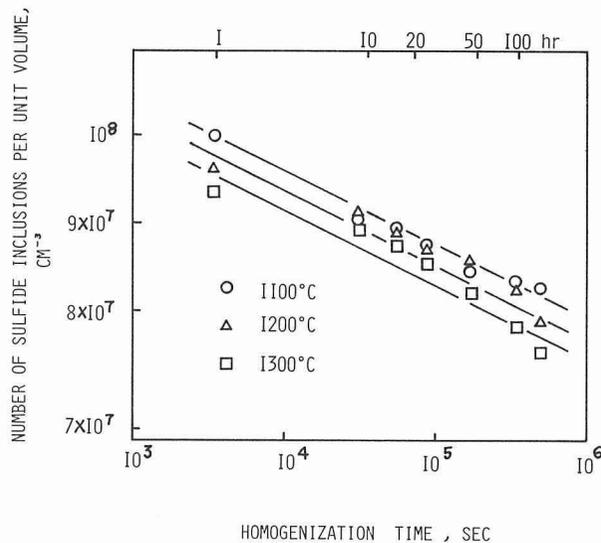


Fig. 1 Variation of the number of sulfide inclusions per unit volume in a forged steel (No. 1) with homogenization time at various temperatures.

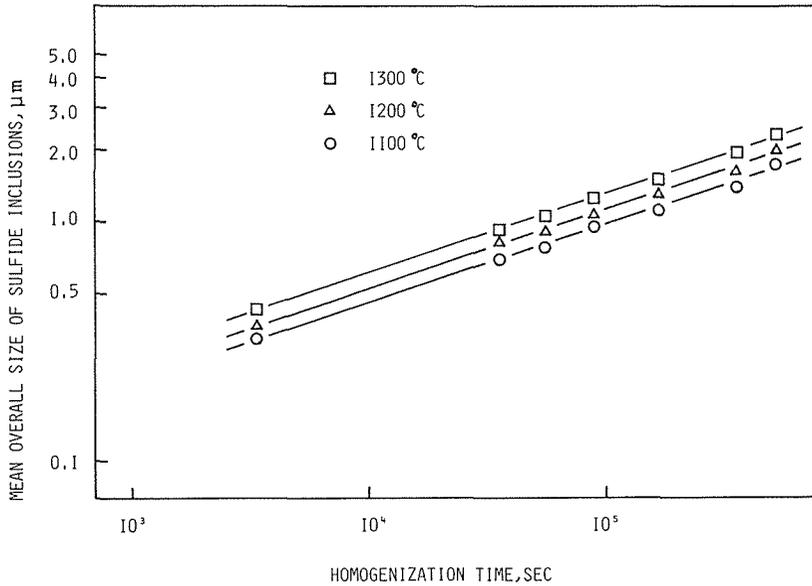


Fig. 2 Variation of mean overall size of sulfide inclusions in a forged steel (No. 1) with homogenization time at various temperatures.

毎に直線関係があり、同一の保持時間では温度が高いほど単位体積当りの硫化物数は減少していることがわかる。硫化物の平均サイズと保持時間（両対数）の関係を Fig. 2 に示した。直線関係が両者の間に成立し、同一の保持時間では温度が高いほど平均サイズが増大している。Fig. 2 の結果を各保持温度について整理すると、硫化物の平均サイズ \bar{R} は(3)式で示されるように、保持時間 t の $1/3$ 乗に比例することが明らかとなった。

$$\bar{R} = k \cdot t^{1/3} |_{T} \quad (3)$$

ここで、 T は保持温度、 k は時間に依存しない定数で、拡散係数、恒温保持温度、溶質のモル濃度等の影響を受ける。(3)式が成立する事実から、鍛造鋼中の硫化物はオストワルド成長則に従うことが結論される。

3. 3 金型鑄造鋼中硫化物の恒温処理における変化

金型鑄造鋼を代表して No. 3, 5 試料の鑄放し、ならびに 1300°C で 1~100 時間処理した際の検鏡写真をそれぞれ Photo. 2, 3 に示す。No. 3 試料 (Photo. 2) の鑄放し(a)から 1 時間(b), 16 時間(c)へと保持時間の経過ともなう硫化物数の変化はほとんど観察できないがサイズが増大傾向は認められる。100 時間保持した(d)では(a), (b), (c)に比べ硫化物数は減少しサイズはさらに増大していることが明らかに観察される。一方、No. 5 試料 (Photo. 3) では鑄放し(a)の段階から No. 3 試料よりも硫化物数は少なくかつサイズも大きい。1 時間(b), 16 時間(c), 100 時間(a)へと保持時間の経過ともなって No. 3 試料の時と同様に硫化物数は減少しサイズが増大している。

1300°C における鑄造鋼試料 (No. 2-5) の単位体積当りの硫化物数と保持時間の関係を Fig. 3 に示した。No. 2-4 試料は保持時間とともに単位体積当りの硫化物数は増加し約 20 時間付近で極大値を示した後減少に転じているのに対し、No. 5 試料は保持時間とともに硫化物数は単調に減少し、鍛造鋼試料 (No. 1) と同様な傾向 (Fig. 1 参照) を示した。このような過共析鋼 (No. 5) と他の金型鑄造鋼 (No. 2-4)、さらにほぼ同一組成である No. 1 試料 (鍛造鋼) と No. 2 試料 (鑄造鋼) との間に存在した硫化物数と保持時間の関係が異なる現象については、考察の所で述べることに

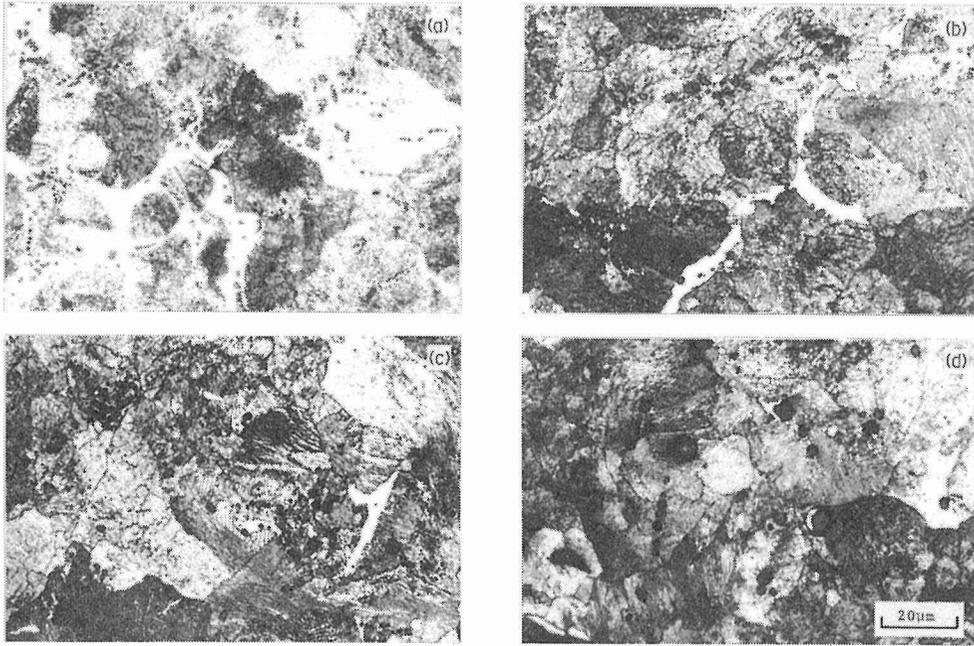


Photo. 2 Photomicrographs of sulfide inclusions in No. 3 samples after homogenization at 1300 °C. (a) as-cast, (b) 1h, (c) 16h, and (d) 100h, respectively.

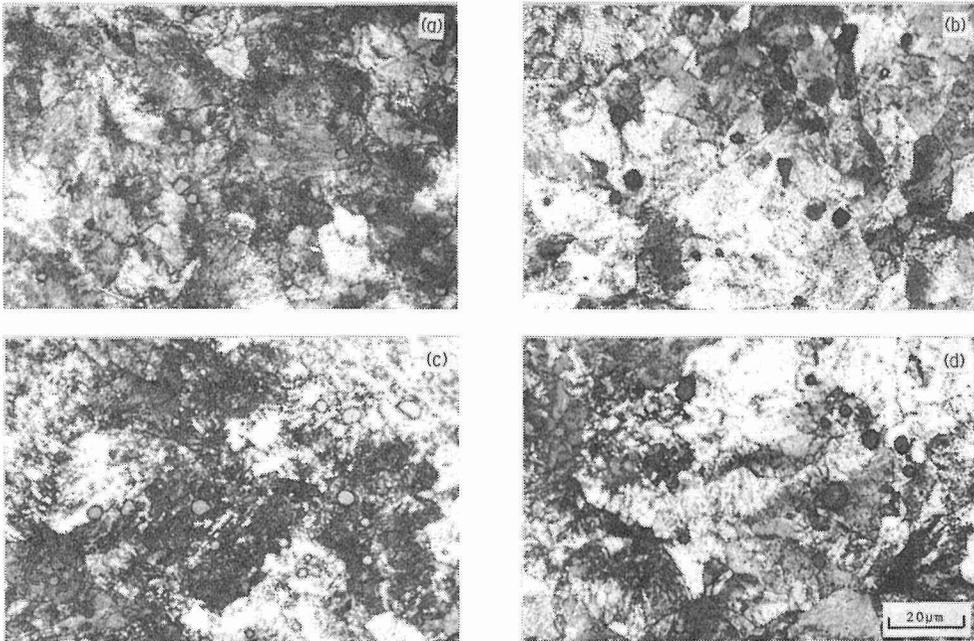


Photo. 3 Photomicrographs of sulfide inclusions in No. 5 samples after homogenization at 1300 °C. (a) as-cast, (b) 1h, (c) 16h, and (d) 100h, respectively.

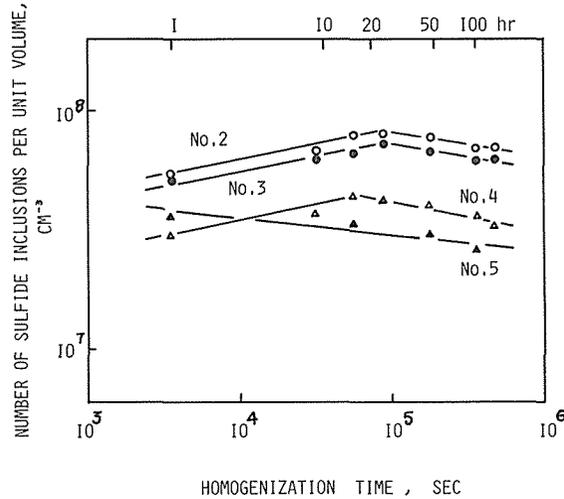


Fig. 3 Variation of the number of sulfide inclusions per unit volume in cast steels (No. 2-5) with homogenization time at 1300°C.

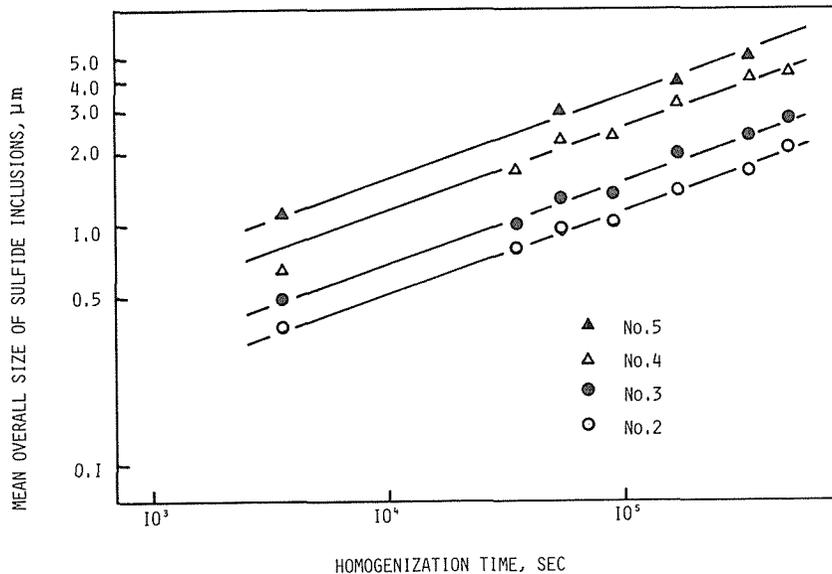


Fig. 4 Variation of the overall size of sulfide inclusions in cast steels (No. 2-5) with homogenization time at 1300°C.

する。鑄造鋼における硫化物の平均サイズと保持時間（両対数）の関係を Fig. 4 に示したが、鑄造鋼における両者の間には直線関係があり同一の保持時間では炭素含有量が少ないほど硫化物の平均サイズが小さくなっている。平均サイズと保持時間の関係では、前述の数と保持時間の関係とは異なり過共析鋼試料 (No. 5) もその他の鑄造鋼試料 (No. 2-4) も時間経過とともに一様に平均サイズの増大を示し鑄造鋼試料間の不規則性は認められなかった。

Fig. 4 の結果から、金型鑄造鋼中の硫化物の平均サイズ \bar{R} は(3)式で示される保持時間 t の $1/3$ 乗に比例することが明らかとなり鍛造鋼中の硫化物と同様オストワルド成長則に従うことが結論さ

れる。

4. 考 察

硫化物の擬集肥大の様相を検討するため、鍛造鋼試料(No. 1)の1300℃における硫化物のサイズ別数分布を保持時間の経過に従って Fig. 5 に示した。この図は、小さなサイズクラスの硫化物数が保持時間とともに減少し、より大きなサイズクラスの数の増加をもたらし、結果として硫化物の成長を物語っている。また保持時間と温度に対する硫化物の平均サイズの関係は3. 2項で述べたように $\bar{R}=kt^{1/3}$ が成立している。これらのことは matrix と硫化物の界面エネルギーを最小化するために、臨界大きさ以下の硫化物は matrix に溶解後臨界大きさ以上の既存硫化物に再析出する、いわゆるオストワルド成長が進行していると考えられる。

高温から急冷された金型铸造鋼を恒温処理した場合には、Fig. 3 に示したように、亜共析鋼と共析鋼試料(No. 2-4)中の硫化物数は保持時間(両対数)対し、初期は正のこう配、後期は負のこう配をもつ2本の直線として表示されている。一方、過共析鋼試料(No. 5)では、Fig. 1の鍛造亜共析鋼試料(No. 1)と同様な負のこう配をもつ1本の直線で表示されている。以上のような铸造鋼における不規則性を検討するため、No. 3とNo. 5試料を1300℃保持した場合のサイズ別硫化物数の分布を1h、16h、49h、100h経過の各段階で調査した(Fig. 6参照)。この図から、亜共析鋼試料(No. 3)では16hの段階までは最小クラスの硫化物数が増加するのに対し、過共析鋼試

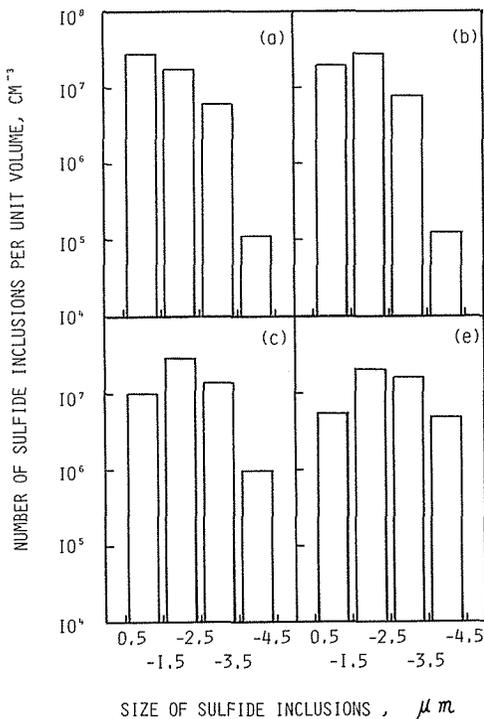


Fig. 5 Size distribution of sulfide inclusions in No. 1 samples after homogenization at 1300°C. (a) 1h, (b) 16h, (c) 49h, and (d) 100h, respectively.

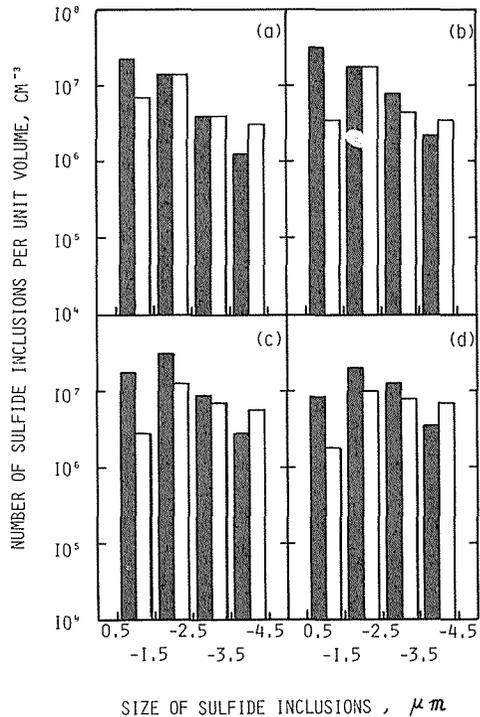


Fig. 6 Size distribution of sulfide inclusions in No. 3(■) and No. 5(□) samples after homogenization at 1300°C. (a) 1h, (b) 16h, (c) 49h, and (d) 100h, respectively.

料(No.5)では最小クラスの硫化物数は減少の方向にある。しかしながら、49 h、100 hの段階に至ると両鋼ともより大きなサイズクラスの硫化物数の増加が明らかであり、Fig. 3の結果を立証している。しかしながら、過共析鋼以外の铸造鋼では保持時間とともに硫化物数が減少しているにもかかわらず、全铸造鋼中の硫化物は成長を続けている(Fig. 4参照)。このような過共析鋼とそれ以外の铸造鋼における硫化物サイズ別数分布の相異は次のように考えられる。鋼中炭素含有量の増加による δ 晶凝固から γ 晶凝固への転移とそれともなう固体鉄中の硫黄固溶量の大幅な減少^{9,11)}さらに γ 鉄中における硫黄固溶度の温度変化の微小化等によって、過共析鋼では温度低下にともなう新たな硫化物の生成は皆無に近い。一方、亜共析鋼の場合には、過共析鋼と反対に、新たな硫化物を生成する可能性が存在する。したがって、このような状態の過共析鋼を恒温処理しても新たな硫化物は発生しがたく、既存硫化物の擬集肥大化が進行するのみである。亜共析鋼の場合は、恒温処理によって既存の硫化物以外に新たに微細な硫化物が生成し、時間の経過とともに擬集化が進行する。以上のように、過共析鋼とそれ以外の铸造鋼では鉄中の硫黄固溶度変化に基づく硫化物生成傾向が異なるため、Fig. 3ならびにFig. 6に示すような硫化物数の時間推移に差異を生じたものであろう。

鍛造鋼試料(No.1)の硫化物数と保持時間の関係(Fig.1)と铸造鋼(No.2)のそれ(Fig.3)では、前者は負のこう負のこう配の1本の直線、後者は正から負のこう配に変化する2本の直線として表示されていた。この場合の両鋼ならびにそれらの中に介在する硫化物の組成はほとんど同一であるにもかかわらず、硫化物数の時間推移に差異を生じた点について考察してみる。鍛造鋼では熱間加工温度と平衡した硫化物の析出ならびに擬集化が促進された状態にあり、これを恒温処理しても亜顕微鏡的サイズの硫化物は既存のものを新たな生成によるものも含めて、ほとんど存在しないと考えられ、時間経過にともなう硫化物数の増加は生じない。一方、铸造鋼では冷却にともなう硫黄固溶度の過飽和を生じ、その状態のものを恒温処理した場合には、その温度で平衡する新たな亜顕微鏡的サイズの硫化物の析出を生じ、時間の経過とともに可視的サイズに到達する。これが铸造鋼試料(No.2-4)で観察された恒温試料初期の硫化物数の増加に対応する。その後の継続保持により、亜顕微鏡的サイズの硫化物は消費され可視的サイズの硫化物の擬集化が進行して硫化物数の減少化に転ずる。

このような亜顕微鏡的サイズの硫化物の可視化にもかかわらず、铸造鋼中の硫化物(可視的サイズの)の成長は、3.3項で述べたように鍛造鋼の場合と同じくオストワルド則に従っている。

5. 結 言

鍛造鋼と金型铸造鋼中の硫化物の恒温処理の結果、次のことが明らかにされた。

- (1) 铸造鋼では単位体積当りの硫化物数と保持時間(両対数)の間に直線関係が存在した。
- (2) 過共析鋼を除く金型铸造鋼では単位体積当りの硫化物数は保持時間の最初で増加しその後減少した。
- (3) しかし、鍛造鋼、金型铸造鋼中の硫化物の平均サイズは $t^{1/3}$ との間に比例関係が成立し、純MnSもしくはそれに近い組成をもつ硫化物の成長はオストワルド則に基づくことが確認された。

終わりに、本実験で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、室蘭製作所に深く感謝の意を表します。

参 考 文 献

- 1) Gnanamuthu. D., Kattamis. T. Z., Flemings. M. C., and Mehrabian. R: Met. Trans., 5, 2557 (1974)
- 2) Murty. Y. V., Morral. J. E., Kattamis. T. Z., and Mehrabian. R: ibid., 6A, 2031 (1975)
- 3) Murty. Y. V., Kattamis. T. Z., Mehrabian. R., and Flemings. M. C: ibid., 8A, 1275 (1977)
- 4) 高田 寿：北海道大学学位論文 (1978)
- 5) 幸田成康：合金の析出 (丸善) (1972)
- 6) DeHoff. R. Y., and Rhines. F. N: Quantitative Microscopy, McGraw-Hill Book Co. (1968)
- 7) 鈴木 章, 長岡 豊：日本金属学会誌, **35**, 177 (1969)
- 8) Sims. C. E., and Dahle. F. B: Trans. Amer. Found. Soc., **46**, 65 (1938)
- 9) 伊藤洋一, 米沢 衷, 松原嘉市：鉄と鋼, **65**, 391 (1979)
- 10) 伊藤洋一, 米沢 衷, 松原嘉市：鉄と鋼, **65**, 1149 (1979)
- 11) 松浦清隆, 伊藤洋一, 松原嘉市：北大工学部研究報告投稿準備中