



Title	鋼中(MnO+MnS)系二相介在物の形成過程
Author(s)	伊藤, 洋一; Itoh, Yoichi; 木下, 章 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 135, 23-32
Issue Date	1987-05-30
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/42033">https://hdl.handle.net/2115/42033</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	135_23-32.pdf



## 鋼中(MnO+MnS)系二相介在物の形成過程

伊藤 洋一 木下 章 松原 嘉市

(昭和61年12月27日受理)

### Formation of (MnO+MnS) Two-Phase Inclusion in Steel

Yoichi ITOH, Akira KINOSHITA and Kaichi MATSUBARA

(Received December 27, 1986)

#### Abstract

The formation process of (MnO+MnS) two-phase inclusions was investigated in very low carbon and silicon steels, quenched at various temperatures during and after the solidification. Through a monotectic reaction ( $L_1 \rightarrow L_2 + Fe$ ), manganese and oxygen were concentrated in a second liquid phase ( $L_2$ ), while sulfur remained in the first one ( $L_1$ ). As the temperature decreased, the liquid droplets  $L_2$ , trapped in the growing steel dendrites, increased in manganese and sulfur by reacting with MnS over the solubility of the steel. Following the further cooling, MnO began to crystallize in the liquid droplets  $L_2$  and the remaining melt became steeply rich in sulfur. Finally, the (MnO+MnS) two-phase inclusion was produced by the solidification of sulfur-rich melt around the primary crystal MnO.

#### 1 緒 言

MnO<sub>2</sub>やSiO<sub>2</sub>などを含む球形のMnS系介在物はセミキルド鋼に良く見られ、Sims<sup>1)</sup>はこれをtype I 硫化物と名付けた。この種の介在物は共存する酸化物の種類によって異なる形成機構を持つと思われるが、その詳細はほとんど明らかにされていない。その中で(MnO+MnS)系二相介在物はその形成機構が検討されている数少ない例である。これが偏晶反応生成物であるという指摘はすでにSims<sup>2)</sup>によってなされているが、その後Dahl<sup>3)</sup>やBaker<sup>4)</sup>はFe-Mn-O-S系状態図に基づく解析を試み、この考えを支持した。すなわち、彼らは凝固末期に溶質元素が濃化した未凝固残液から偏晶反応によって酸素と硫黄に富む液滴が生じ、これが鉄デンドライトに捕捉された後凝固して球形の二相介在物になると述べている。この説は多くの研究者によって受け入れられ<sup>5,6)</sup>現在に至っているが、その妥当性を実験的に検証した研究は見られない。それゆえ著者らは酸素を富化した溶鋼を所定速度で冷却し、凝固

末期を含む種々の温度から急冷して介在物を観察することにより、その形成過程の追跡を試みた。その結果、上述の形式機構からは理解できない現象がいくつか見出されたので以下に報告する。

## 2 実験方法

### 2.1 試料

Fe-0.64wt%Mn および Fe-1.58wt%Mn 合金を主材とし、これに FeS や Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> などを添加して供試材とした。これらの添加材は歩留りを良くするため、主材にあけた小孔に充てんし、共材でふたをした後真空容器内で加圧密封した。供試材を入れたアルミナるつぼは、SiC 炉下部に装着した予備排気室を介して1550℃に保持した炉均熱帯に装入された。この予備排気室は高温の炉内に試料を酸化させることなく装入できるように設計されたもので、炉内と同じ雰囲気（本実験ではアルゴン雰囲気）に保つことができ、試料装入後は炉本体から取り外される。試料は溶け落ち後、酸化物を十分に浮上させるため、1550℃で約2時間静置した。溶鋼の対流を防ぎ、下方から一方向凝固させるため、冷却開始とともにるつぼを均熱帯から15~20mm下げ3~5℃/cmの温度勾配を与えた。なお冷却速度は0.5℃/minである。所定速度まで冷却後るつぼは炉下方に急速に引き出され、ただちに強攪拌水中に投入された。投入と同時にるつぼは攪拌子によって破碎され、試料は強制冷却された。

Table 1. Compositions of samples(wt%).

Series	C	Si	Mn	P	S	Total O (ppm)
6 M	<0.01	<0.01	0.57	0.02	0.033	80±18
12M	<0.01	<0.01	1.17	0.02	0.031	50±11

得られたインゴットの寸法は直径25mm、高さ約30mmであり、組成は Table 1 に示すとおりである。分析は各シリーズからそれぞれ8個のインゴットを抜き出して行なったが、全酸素量については分析値のバラツキが大きかったので平均値とともにその範囲を示した。なお本実験試料には一方向凝固に伴う溶質元素の濃度勾配が上下方向に存在するため、分析試料の採取位置はインゴットの中心から高さ方向に出5mmの範囲に統一した。

### 2.2 介在物の観察

インゴットを中心軸に沿って縦切断し、切断面の中心から高さ方向に出9mm、直径方向に出10mmの範囲を組織観察および介在物の定量測定に供した。一方向凝固に伴う濃度勾配および凝固中に生成した介在物の浮上などにより、インゴットの上下で介在物の分布密度が異なる恐れがあるため、数および体積率は上記の検鏡範囲全面にわたって均等に測定されるように十分の注意を払った。測定条件は次のとおりである。光学顕微鏡倍率400倍、試料1個当りの測定視野数600~1200、対象とした介在物の直径約3μm以上。なお、介在物の体積率測定には400格子点付き接眼レンズによる点算法を用いた。

## 3 結 果

Sims<sup>2)</sup> は酸化物を含む球形の MnS、すなわち type I 硫化物が鋼中に形成される最低酸素濃度は約100ppmであり、この型の介在物の有無によって鋼の酸素濃度の簡易判定ができると述べ

ている。本実験ではこの点を考慮して酸素濃度250ppmに相当する  $Fe_2O_3$  を添加したが、結果は Table 1 に示したようにシリーズ 6 M 鋼で80(±)18ppm、12M 鋼にいたっては50(±)11ppmと非常に歩留りが悪く、いずれも Sims の限界酸素濃度100ppmを大きく下回っていた。しかし、これらの鋼が多数の介在物を含むことは後に示すとおりである。一方、シリーズ12M 鋼をアルミニウム脱酸 (Sol. Al 0.06%) し、溶け落ち後の静置時間を0.5時間に短縮した試料では全酸素濃度が約90ppmであったにも関わらず、ほとんどすべての介在物は MnS 単相であり、酸化物と共存するものは  $1\text{ cm}^3$  当たりわずか数個、すなわち全介在物数の1%にもみだなかった。これらの結果は、Sims の述べた限界酸素濃度が鋼の組成および MnS と共存する酸化物種によって異なることを示唆している。

次に、シリーズ 6 M および12M 鋼において、他の成分の配合値は Table 1 の分析値と良く一致するにも関わらず、酸素のみが大きく配合値を下回った理由について若干の検討を加えてみたい。Fig.1 に示した Fe-MnO 擬二元系状態図の偏晶点M (約1535°C) の酸素濃度は、西川らの状態図<sup>7)</sup>から 6 M 鋼に対して約210ppm、12 M 鋼に対して約130ppmと見積られるが、これらの値はいずれも本実験の配合酸素量250ppmより小さい。図中の X に相当する初期組成の溶鋼を偏晶点直上の1550°Cに静置すると、その間に二液分離反応で生成したマンガンと酸素に富む融液  $L_2$  は溶鋼表面に浮上してしまい、溶鋼はほぼ点Mに近い組成となるであろう。その後の冷却中に、 $L_1 \rightarrow L_2 +$  鉄晶の偏晶反応によって生じた  $L_2$  はデンドライト成長する鉄晶に捕捉されていくが、一部は浮上するため残溶鋼中の酸素濃度は点線MNで示したように、さらに低下する。本実験のように下方から一方向凝固させるという条件下では、酸素濃縮融液  $L_2$  の浮上分離が著しく促進され、インゴットの全酸素含有量を大きく低下させたものと推論される。以上の検討の妥当性は、この浮上分離を妨げるように上から一方向凝固させた試料では2倍以上の介在物量が検出され、全酸素濃度が 6 M 鋼で170~220ppm、12M 鋼で100~115ppmとそれぞれ Fig. 1 の点Mに近い値となっていたことから裏付けられる。

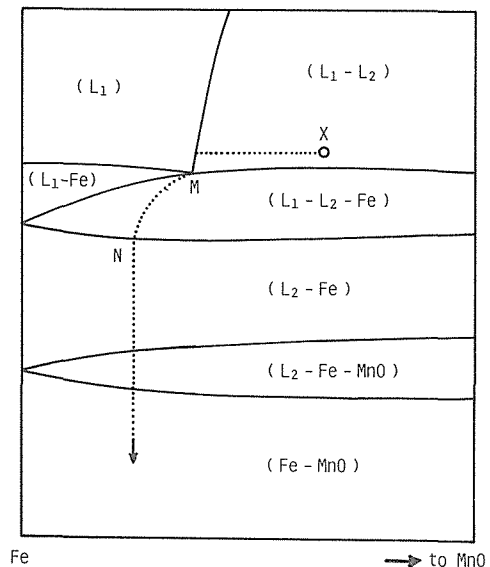
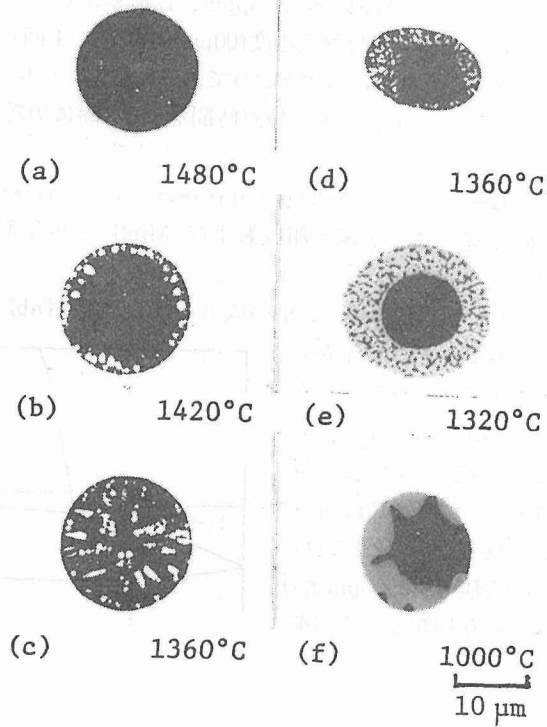


Fig. 1

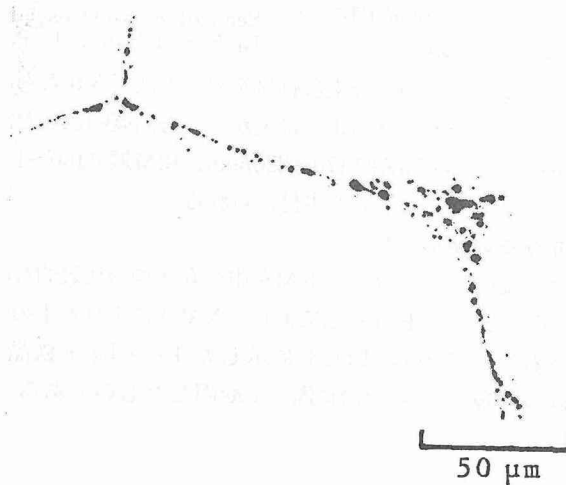
Scha of Fe-MnO pseudo-binary diagram.  
 $L_1$ : Fe rich liquid,  $L_2$ : Mn and O rich liquid

### 3.1 冷却過程における介在物の組織変化

Photo.1 に種々の温度から急冷したシリーズ 6 M 鋼中の介在物の代表的な組織を示す。(a) は1400°C以上の温度域で観察される単相介在物であり、XMAにより若干の鉄やシリコンを含む MnO 系酸化物と同定された。これは Fig. 1 に示した  $L_1 \rightarrow L_2 +$  鉄晶の偏晶反応によって生じたマンガンと酸素の濃縮融液  $L_2$  が急冷に際して凝固したものであろう。また1500°Cおよび1480°Cから急冷した 6 M 鋼には、上述の  $L_2$  の他に Photo. 2 のような微細 MnS が観察された。MnO 系単相酸化物すなわち  $L_2$  の分布と地鉄のデンドライト組織の間には特別の関連性が認められないのに対し、微細 MnS はほとんどすべてがデンドライト樹間に分布しており、後者が樹間の残溶鋼  $L_1$  から急冷時に晶出したことを示している。このように硫黄と酸



**Photo. 1** Microstructures of inclusions in series 6M steels quenched at various temperatures from 1480°C to 1000°C. Dark phases are MnO and light phases are MnS. (a) step 1-H inclusion, (b) and (c) step 1-L inclusions, (d) and (e) step 2 inclusions, and (f) step 3 inclusion.



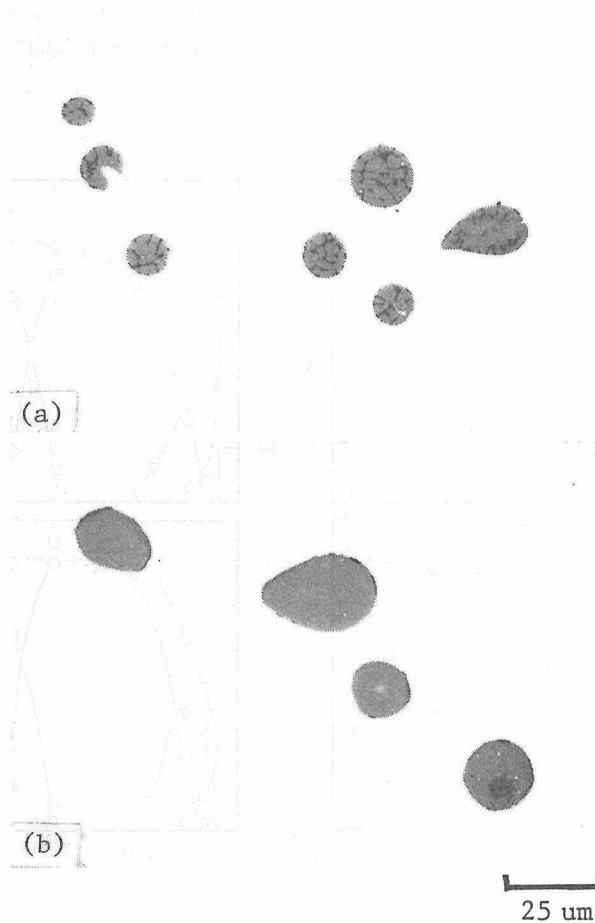
**Photo. 2** Fine sulfide colony observed in series 6M steel quenched at 1500°C. These sulfides were crystallized during quenching.

素がそれぞれ  $L_1$  と  $L_2$  に別れて濃縮するという現象は (MnO+MnS) 系二相介在物の生成過程を考える上で非常に興味深い。なお1460°Cで急冷した6M鋼にはこの微細 MnS が全く認められず、残溶鋼  $L_1$  の凝固とともに硫黄は地鉄に固溶したと考えられる。したがって、 $L_1$  が消失する温度はおおよそ1470°Cであろう。

Photo. 1 (b) および (c) に示したのは、暗色相 (MnO) の中に微細な明色相 (MnS) が分布した介在物であり、1440°Cから1300°Cの間で観察された。これらの介在物は高温において融液であったと考えられ、急冷時に MnSを晶出することからも明らかのように Photo. 1 (a) の段階に比べて硫黄濃度が高くなっている。

Photo. 1 (d), (e) の介在物は若干の鉄やシリコンを含む MnO 相を中心として、その周囲を MnS と MnO の混合相がとり囲む構造を持ち、1360°C~1250°Cで急冷した試料中に観察される。周囲の混合相領域はその組織から見て急冷前には融液であったと思われるが、中心部の MnO 相は周囲の混合相に対し、明瞭な境界を持つこと、および高温においてしばしば (d) のような角形として観察されることなどから、急冷前においてすでに固体として存在していたと考えられる。

最後に Photo. 1 (f) は MnO 相をとりまくように MnS 相が晶出した典型的な



**Photo. 3** Colony-type inclusions in series 12M steels quenched at (a)1480°C and (b)1000°C.  
Light phase:MnS, Dark phase:MnO

二相介在物であり、1250℃以下で観察される。以上の結果から、この二相介在物の形成過程は次のように要約される。

- 1) 偏晶反応 ( $L_1 \rightarrow L_2 + \text{鉄晶}$ ) によって生じた熔融酸化物  $L_2$  が鉄デンドライトに捕捉される。
- 2) その後、温度が下がるにつれて、 $L_2$  の硫黄含有量が増加する。
- 3)  $L_2$  から MnO 相が晶出し、その結果残存する  $L_2$  はますます硫黄に富んでくる。
- 4) MnO 相の周囲で高硫黄融液  $L_2$  が凝固し、(MnO + MnS) 系二相介在物が形成される。

ところで、シリーズ12M鋼で観察される介在物も Photo. 1 と同じ組織変化をすることから、上述の形成過程がこの鋼にも適用できる。しかし、12M鋼には少数ではあるが Photo. 3 に示したような群落型の介在物も存在し、個々に分散する傾向の強い Photo. 1 の介在物とはその分布において著しい対照を見せていた。この種の介在物は1480℃から観察され始め、Photo. 3 (a) に示すように生成初期には溶融していたと思われる。これらの液滴は1420℃から1350℃にかけて凝固し、Photo. 3 (b) に見られるように多くは球形の単相 MnS になるが、一部は小さな MnO 相を晶出して (MnO + MnS) 系二相介在物を形成する。12M鋼で残溶鋼  $L_1$  が存在していた痕跡、すなわち Photo. 2 のような微細 MnS が認められる下限温度は6M鋼の場合と同じく1480℃であった。 $L_1$  がまさに消失しようとする温度で群落型介在物が出現すること、および両者がともにデンドライト樹間に分布することなどは、この介在物が残溶鋼  $L_1$  と密接な関係を持って形成されたことを示唆している。

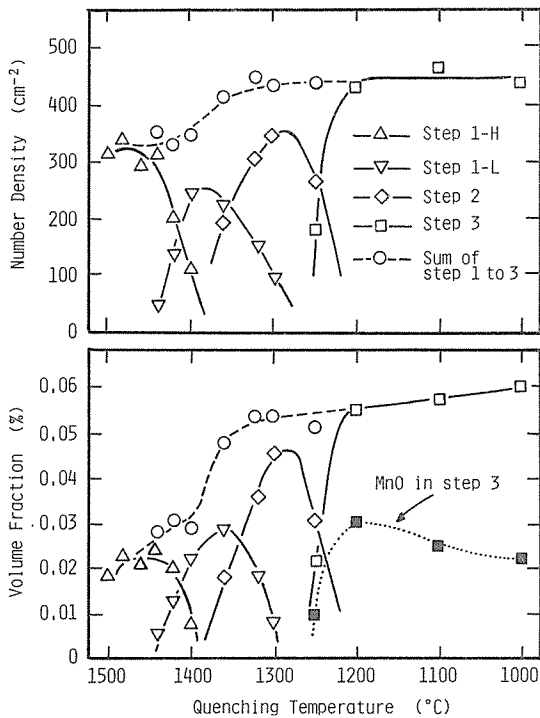


Fig. 2

Number density and volume fraction of inclusions in series 6M steels quenched at various temperatures.

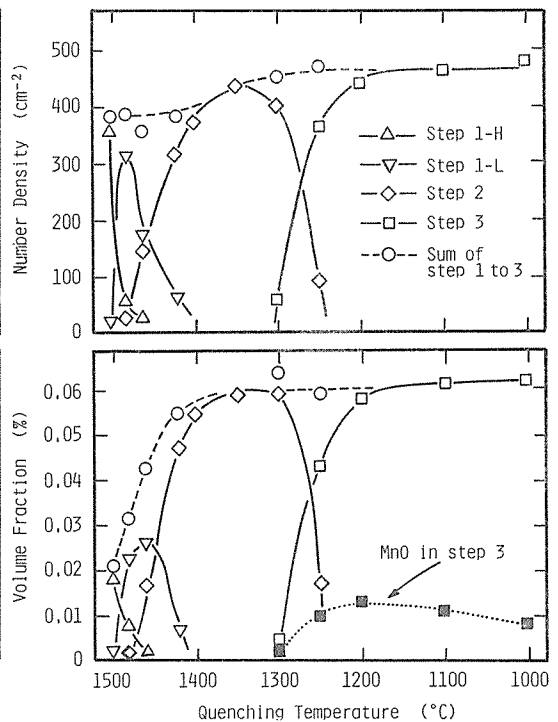


Fig. 3

Number density and volume fraction of inclusions in series 12M steels quenched at various temperatures.

### 3.2 冷却過程における介在物の量的変化

前節では組織観察に基づいて介在物形成過程の定性的理解を試みたが、本節の実験は鋼の冷却過程における介在物の量的変化を調べ、その形成過程をより定量的に把握することを目的として行なわれた。測定に際し、介在物は前節で要約した形成過程を考慮して次のように分類した。

Step 1 介在物：急冷前には融液 ( $L_2$ ) であったと思われる介在物で、急冷組織から次の二つに細分した。すなわち、Photo. 1 (a) のような単相酸化物を step 1-H、Photo. 1 (b) や (c) のように二相組織を持つものを step 1-L と呼ぶ。

Step 2 介在物：融液  $L_2$  の内部に MnO 相が晶出しつつある段階で、Photo. 1 (d) や (e) がこれに相当する。

Step 3 介在物：(MnO+MnS) 系二相介在物で Photo. 1 (f) が該当する。

なお、本実験は step 3 介在物の形成過程を明らかにすることを主な目的としており、したがって単相 MnS はもちろん、例えば酸化物を含んでいても step 3 介在物と明らかに形成機構が異なると思われる 12M 鋼の群落型介在物などは測定対象から除外した。

Fig. 2 と 3 はそれぞれシリーズ 6 M および 12M 鋼について得られた介在物の数や体積率と急冷温度の関係である。6 M 鋼と 12M 鋼を比べた時、step 1-H から step 2 に至る介在物組織の遷移温度は 12M 鋼の方が高いこと、1500°C から 1400°C まで冷却する間の介在物の体積率増加も 12 M 鋼で著しいことなど細部における違いはあるものの、介在物の形成機構に関わるような本質的な相異点は認められない。Photo. 2 に示した微細 MnS の消失温度から推定した偏晶反応の終了温度、すなわち Fig. 1 の点 N の温度は両シリーズの鋼ともほぼ 1470°C である。しかし Fig. 2 および 3 は 1500°C から 1400°C にかけて介在物の総数がほとんど変化しないという結果を与えており、上述の偏晶反応による介在物の形成が 1500°C 以上で事実上完了していることを示している。

1400°C から 1300°C にかけて生じる介在物数の増加は、この種の介在物の中に偏晶反応とは異なる機構で生成するものがあることを示す結果として注目される。Fe-Mn 系状態図<sup>9)</sup>によると、本実験で用いた鋼はいずれも約 1400°C で  $\delta$  フェライト ( $\delta$ ) から オーステナイト ( $\gamma$ ) に変態する。この変態によって硫黄の固溶限が大幅に減少することは、著者らも以前の研究<sup>9)</sup>においてすでに認めているところであるが、酸素の場合も同様に  $\delta$  から  $\gamma$  への変態に伴い固溶限が減少すると言われている<sup>10)</sup>。それゆえ、変態後に見られる介在物数の増加は、固溶限を超えた硫黄と酸素が地鉄中のマンガンと反応し、step 1-L または step 2 の介在物として析出したことによるものであろう。1400°C 以上の  $\delta$  域で観察される介在物は直径 10~20  $\mu\text{m}$  のものが多いのに対し、変態後には 3~6  $\mu\text{m}$  のものが増えることから、この時点で形成される析出型介在物には微細なものが多いことがわかる。しかし、偏晶起源介在物とこれらの析出型介在物の間には大きさの点を除けば、組織においても分布においても際だった違いは認められず、両者を確実に識別することは不可能であった。

1300°C 以下で介在物の総数は再び変化しなくなる。このように  $\delta \rightarrow \gamma$  変態に伴う析出型介在物の形成期を除くと介在物の数はほとんど一定しているのに対し、体積率は 1500°C から 1000°C に至る全温度域で連続的に増加しており、温度が下がるにつれて介在物が肥大することを示している。

## 4 介在物形成過程の検討

Baker ら<sup>4)</sup> は Fig. 4 に示した Fe-MnS-MnO 擬三元系状態図に基づいた (MnO +

MnS)系二相介在物の形成過程を次のように説明した。

1) 組成Xの溶鋼は初晶として鉄を晶出し、残液 $L_1$ 中に酸素や硫黄が濃縮する。

2)  $L_1$ の組成が点Mに達すると偏晶反応( $L_1 \rightarrow L_2 + \text{鉄晶}$ )により、点Nで示される酸素と硫黄に富む融液 $L_2$ を生じる。

3) 冷却が進むにつれて $L_1$ と $L_2$ はそれぞれ偏晶線 $M \rightarrow E$ および $N \rightarrow F$ に沿って組成を変え、 $L_1$ には鉄が、 $L_2$ には硫黄が富化する。

4) 点EおよびFは偏晶線と共晶線の交点であり、 $L_1$ の組成が点Eに達すると共晶反応( $L_1 \rightarrow \text{MnS晶} + \text{鉄晶}$ )によってMnSと鉄を晶出し、 $L_1$ は消失する。

5)  $L_2$ は鉄デンドライトに捕捉された時期に応じて偏晶線 $N \rightarrow F$ 上の様々な組成を持っているが、これらは温度が下がるにつれて鉄を晶出し、共晶線 $F \rightarrow G$ に向かって組成を変えてゆく。

6)  $L_2$ の組成が共晶線 $F \rightarrow G$ に達すると共晶反応( $L_2 \rightarrow \text{MnS晶} + \text{鉄晶}$ )によってMnSと鉄を晶出し、残液は酸素に富んでくる。この残液は点Gにおいて $L_2 \rightarrow \text{鉄晶} + \text{MnS晶} + \text{MnO晶}$ の多元共晶反応を生じ、約1200°Cで凝固を完了する。

この説は、一見介在物の形成過程に明かな説明を与えるように見えるが、前節の実験結果と照合した時、いくつかの重大な矛盾点が見出される。まず第一に、上述の説によると介在物の母体となる融液 $L_2$ は、偏晶反応によって生成した時点ですでに高い濃度の硫黄を含んでいるはずであるが、step 1-H介在物をXMA分析したところ、ほとんど硫黄は検出されなかった。

第二に、デンドライトに捕捉された後における $L_2$ の組成変化に関して見出された矛盾点について検討したい。 $L_2$ の組織変化、すなわち硫黄濃度の増加を反映した step 1-H から step 1-Lへの組織変化は Fig. 2 と 3 の比較から明らかのように、12M鋼のほうがより急速に進行している。Baker らは、この段階における $L_2$ の組成変化は、 $L_2$ から鉄が晶出する結果であると述べている。この説に従うならば、温度が下がるにつれて $L_2$ は鉄を晶出した分だけ小さくなって行くはずであり、この傾向は組成変化が急速に進行する12M鋼で特に顕著に見られるであろう。しかし、Fig. 2 および 3 の結果は、この予測とは全く相反するものであった。すなわち、1500°Cから $\delta \rightarrow \gamma$ 変態温度(約1400°C)まで冷却する間に $L_2$ の体積が増加するという事実は、周囲の地鉄の溶解度を越えた MnS が $L_2$ に流入したためと考えるならば容易に理解することができる。著者らは以前、アルミニウムで強脱酸した点を除くと、シリーズ6M鋼および12M鋼とほぼ同一の組成および冷却条件の鋼について、単相の MnS 系硫化物の析出過程について調査し、凝固完了温度(約1475°C)から $\delta \rightarrow \gamma$ 変態温度まで冷却する間に $\delta$ 鉄から析出する MnS は体積率で6M相当鋼は約0.001%に過ぎないが、12M相当鋼では約0.08%にも達するという結果を得ている。<sup>9)</sup>一方、本実験では1400°C以上の温度から急冷した試料中に固溶限を越えて析出したと思われる単相 MnS が観察された例は12M鋼においてすら稀であり、過飽和になった MnS が $L_2$ に流入したことを裏付けている。

第三の矛盾点は $L_2$ の凝固過程に関して見出された。先に述べたように、Bakerらは step 3

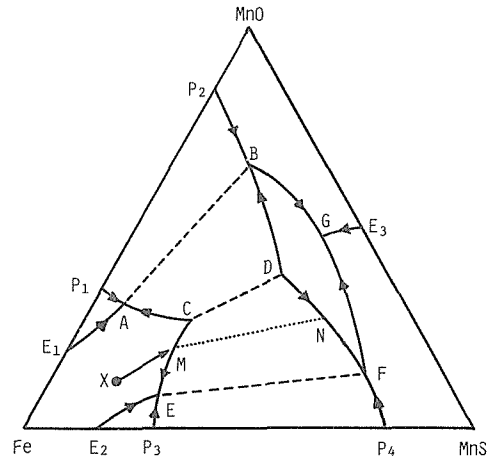


Fig. 4 Fe-MnS-MnO pseudo-ternary diagram (after Baker and Charles<sup>4)</sup>).

介在物を構成する MnS と MnO の二相中、 $L_2$  から最初に晶出するのは MnS であり、MnO は最後に凝固すると述べている。しかし、この説では Photo. 1 (d) や (e) に示した組織、すなわち MnS と MnO が共晶状混合組織を呈していることや、それにとり囲まれた MnO 相がしばしば角張った形で観察されることなどを説明することは難しい。

以上、Baker らが提案し、その後多くの研究者によって支持されてきた (MnO + MnS) 系二相介在物の形成機構と実験事実の間の矛盾点を指摘してきたが、ここで本実験の結果に基づく新たな形成機構を提案したい。

1) 偏晶反応 ( $L_1 \rightarrow L_2 + \text{鉄晶}$ ) により、マンガンと酸素に富む液滴  $L_2$  が生成し、鉄晶に捕捉される。

2) 温度が下がるにつれ地鉄の MnS 固溶限は減少するが、それによって過飽和となった MnS が  $L_2$  に流入し、その硫黄濃度を増加させる。

3) さらに温度が下がると、 $L_2$  の内部に MnO 系酸化物が晶出し、周囲に排除された融液にはますます硫黄が濃縮する。

4) 残る融液も 1300~1250°C にかけて MnO と MnS を晶出し、凝固を完了する。

本実験試料中に存在する (MnO + MnS) 系介在物の多くは、この機構によって形成されるが、前節でも示唆したように、一部の介在物はこれと異なる形成機構を持つ。その一つは Photo. 3 に示した群落型介在物に関する機構であり、その分布から見て偏晶反応における母融液  $L_1$  を起源とする。すなわち、溶鋼  $L_1$  は偏晶反応の進行に伴い、鉄晶や溶融酸化物  $L_2$  を排出しつつ硫黄を濃化してゆき、遂には少量の酸素を含む溶融硫化物となる。これが凝固してできた介在物は共存酸化物相が小さくまた少量のため、検鏡面上ではしばしば球形の単相 MnS として観察される。

もう一つの機構は、地鉄の  $\delta \rightarrow \gamma$  変態後に生成する析出型介在物に対するものである。 $\delta$  鉄に比べ  $\gamma$  鉄は硫黄および酸素の固溶限が小さいため、過飽和となった硫黄や酸素が地鉄中のマンガンと反応して、step 1 - L または step 2 の段階の介在物として析出する。これらは析出後、 $L_2$  を起源とする大多数の介在物と同じ過程を経て step 3 介在物へと変化する。

最後に step 3 介在物の形成後における挙動について若干の検討を加えたい。Fig. 2 および 3 は温度が下がるにつれて step 3 介在物の体積率がゆるやかに増加するのに反し、共存する MnO 相の体積率は減少することを示している。この減少傾向は酸素濃度の低い鋼ではさらに顕著であり、例えばシリーズ 6 M 鋼の酸素を 45 (±) 11 ppm まで下げた時、MnO 相の体積率は 1200°C の 0.009% から 1000°C の 0.001% まで減少した。それとともに二相介在物の数も、1200°C の 1 cm<sup>2</sup> 当り約 150 個から 1000°C の約 30 個まで減少するが、それを相殺するように step 3 介在物と形および大きさが酷似した単相の球形 MnS が増加した。このような、冷却に伴う MnO の減少は MnS 相の増加とともに、それに固溶する MnO の量も増加した結果であろう。ちなみに Chao ら<sup>13)</sup> は MnS が 1232°C において最大 1.7 (±) 0.2% の MnO を固溶すると述べている。以上の検討は (MnO + MnS) 系二相介在物と球型の単相 MnS という一見全く異質の介在物が同一の機構で形成され得ることを示した。

## 5 結 論

強い脱酸能を持つ炭素とシリコンをとともに 0.01% 以下に抑え、酸素源として Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を添加した溶鋼を所定速度で冷却し、凝固末期を含む種々の温度から急冷した。これらの鋼について

(MnO+MnS)系二相介在物の組織観察並びに数や体積率の測定結果を検討し、本実験試料中で観察される介在物は形成過程の違いにより、次の三つに大別できることを見出した。第一は偏晶反応 ( $L_1 \rightarrow L_2 + \text{鉄晶}$ ) で生成した溶融酸化物  $L_2$  を母体とする孤立分散型の介在物、第二はこの偏晶反応の母融液  $L_1$  に起源を持つ群落型の介在物、そして第三は鋼の  $\delta \rightarrow \gamma$  変態による酸素と硫黄の固溶限減少に起因する微細な析出型介在物である。以上の中で最も主要な介在物である  $L_2$  を母体とする第一の介在物について詳細な検討を進め、その形成過程の全容を明らかにした。すなわち、

1) 偏晶反応 ( $L_1 \rightarrow L_2 + \text{鉄晶}$ ) によってマンガンと酸素に富む液滴  $L_2$  が生じ、鉄晶の成長につれて捕捉されてゆく。

2) この  $L_2$  は地鉄の固溶限を越えた MnS と反応し、硫黄を含むようになる。

3) 温度がさらに下がると、 $L_2$  から MnO 系酸化物を晶出し、残液はますます硫黄が濃化する。

4) 最後に残液は MnS と MnO の二相を晶出して凝固を完了する。

#### 参考文献

- 1) C.E. Sims and F.B. Dahle: Trans. Amer. Found. Soc., 46 (1938), p.65
- 2) C.E. Sims: Trans. Met. Soc. AIME, 215 (1959), p.367
- 3) W.Dahl, H.Hengstenberg, and C. Düren: Stahl u. Eisen, 86 (1966), p.782
- 4) T.J. Baker and J.A. Charles: JISI, 210 (1972), p.702
- 5) H. Fredriksson and M. Hillert: JISI, 209 (1971), p.109
- 6) L.K. Bigelow and M.C. Flemings: Met. Trans., 6B (1975), p.275
- 7) 西川潔, 草野昭彦, 伊藤公允, 佐野幸吉: 鉄と鋼, 55 (1969), p.1193
- 8) A. Hellawell and W. Hume-Rothery: Phil. Trans. Roy. Soc., 249 (1957), p.417
- 9) 伊藤洋一, 成田信弘, 松原嘉市: 鉄と鋼, 67 (1981), p.755
- 10) W. Jänicke and H. Beck: Arch. Eisenhüttenw., 29 (1958), p.643
- 11) H.C. Chao, Y.E. Smith, and L.h. Van Vlack: Trans. Met. Soc. AIME, 227 (1963), p.769