研 究

フェライト・パーライト鋼の組織と衝撃特性に及ぼす硫化物微細分散の影響

常陰 典正^{☆1}, 椿野 晴繁^{☆2}^{☆1} 山陽特殊製鋼(株)技術研究所, 〒672-8677 姫路市飾磨区中島 3007.^{☆2} 姫路工業大学工学部材料工学科, 〒671-2201 姫路市書写 2167.

Effects of Finely Dispersed Sulfides on Microstructure and Impact Property of Ferrite-Pearlitic Steel

Norimasa Tsunekage^{☆1} and Harushige Tsubakino^{☆2}^{☆1} Technological Research Laboratory, Sanyo Special Steel Co., Ltd., 3007 Nakashima, Shikama-ku, Himeji 672-8677.^{☆2} Department of Material Science and Engineering, Faculty of Engineering, Himeji Institute of Technology, 2167 Shosha, Himeji 671-2201.

Received June 1, 2001

SYNOPSIS

For the purpose of improving the impact properties of ferrite-pearlitic microalloyed steels through the refinement of structure, the steels with finely dispersed sulfides were produced by P/M process. In these steels, average manganese sulfide size was one-tenth of that in conventional steels (I/M steels) and the number of inclusions was increased about two digits. The ferrite-pearlite grain size was decreased by these inclusions. Although the impact values of the steels were increased by refinement of ferrite-pearlitic structure, they were decreased by the increase of the number of inclusions. Consequently, the impact value of the steels were not improved in comparison with conventional steels.

Therefore, it is necessary to decrease the number of sulfides by controlling the sulfides slightly larger than those in the P/M steels. In this case, it is expected that the ferrite-pearlite grain size will become finer by the increase of intragranular ferrite in spite of increasing the prior austenite grain size.

KEY WORDS

finely dispersed sulfides, manganese sulfide, impact property, ferrite-pearlitic microalloyed steel

1 緒 言

中炭素フェライト・パーライト型非調質鋼はSの適量添加によって衝撃特性が上昇することが従来から知られている¹⁾。この理由は、熱間鍛造温度において硫化物(MnS)がオーステナイト結晶粒成長を抑制し、さらに冷却中にMnSあるいはMnS界面に析出したV炭窒化物が粒内フェライト核生成サイトとなってフェライト・パーライト組織を微細化させ、破面遷移温度(DBTT)低下による延性破面率増加²⁾やへき開の破面単位を微細化させる³⁾ためと考えられる。ところが、この場合でも非調質鋼の衝撃値は一般的な調質鋼レベルまで十分到達しているとは言えず、さらに組織を微細化させることが必要と考えられる。ただし、Sの過剰添加によってDBTTを低下させても、MnSは比較的大きな介在物であり亀裂伝播時にボイド発生源として作用し⁴⁾、シェルフ・エネルギーが低下する⁵⁾ため、S増量による衝撃値上昇にも限度がある。MnSを微細分散させるとこれらの問題が解決される可能性があるが、一般の溶製(I/M)法で鋼を製造する場合、凝固時の冷却速度はさ

ほど大きくないためMnSは十分成長する。したがって、これまでにMnS微細分散がフェライト・パーライト鋼の組織や衝撃値に及ぼす影響については明らかにされていない。

MnS微細分散の手段として、まず酸化物を代表とするMnS核生成サイトの均一微細分散が挙げられる。澤井ら⁶⁾はsulfide capacityの高いMnO・SiO₂と比重の大きいZrO₂とを複合させることで、MnS微細分散に成功しているが、大量溶解でこのような酸化物制御を実現させるには製鋼方法のさらなる検討が必要である。その他のMnSを微細分散させる手段として、粉末冶金(P/M)法の利用が考えられる。P/M法はI/M法よりもはるかに急冷凝固が可能であり(冷却速度は鑄片で10¹~10² K/s、粉末で10⁴~10⁵ K/s)、ステンレス鋼中のMnSをI/M材中のMnSよりも2~3桁小さくした報告もある⁷⁾。

そこで本報では、P/M法を用いてS含有量の異なるフェライト・パーライト鋼を製造し、MnSの微細化分散が組織微細化や衝撃特性改善に及ぼす影響の見極めを行ったので報告する。

2 試料および実験方法

100 kg 真空溶解炉にて溶製した S 含有量の異なる中炭素フェライト・パーライト鋼を粉末母材とし、30 kg ガス噴霧装置にて粉末を製造した。その後、直径 168 mm、長さ 426 mm の円柱状金属製カプセルに約 70% の充填率で本粉末を充填した後、真空中に引きながら TIG (Tungsten Inert Gas) 溶接により封入した。なお、使用した粉末粒子の分級粒度は 53 μm 以上 297 μm 未満である。これらのピレットを 1273 K に高周波加熱後、熱間押出装置のコンテナ内に挿入して、 2.0×10^6 kg の最大荷重を負荷し、直径 74 mm の棒材に固化成形した。その後、直径 35 mm 棒材へ 1473 K で鍛伸後空冷し、硬さやミクロ組織を均質化するために 1373, 1473, および 1573 K に再加熱して 3.6 ks 保持後空冷した。このようにして得られた P/M 材を本報では MnS 微細分散鋼と呼ぶこととする。Table 1 に化学成分を示すように、FP 鋼は低 S 材、FP-S 鋼は高 S 材である。

上記 MnS 微細分散鋼から、L 方向衝撃試験片 (JIS 2 mm U ノッチ) を採取し、293 K および 223 K にて試験に供した。また、同棒材の L 面、D/4 (D: 直径) 位置を機械研磨後、ナイトール腐食し光学顕微鏡組織観察を行った。旧オーステナイト結晶粒径やフェライト・パーライト結晶粒径測定には線分法 (JIS G 0551) を用いた。粉末中および棒材中の介在物観察には走査型電子顕微鏡 (SEM) を、成分分析には EDX を使用し、長径 0.06 μm 以上の介在物の個数、面積率、円相当直径を画像解析装置で測定した。介在物による粒内フェライト核生成能を評価するために、光学顕微鏡にて介在物 500 個を無作為に選び、その内フェライトで囲まれている介在物の割合を求め、それと画像解析装置によって測定したフェライト・パーライト組織中のフェライト面積率とを比較した。

さらに、比較材として基本化学成分が MnS 微細分散鋼と同

様で S 含有量を 0.001 ~ 0.176 mass% に変化させた 5 鋼種を溶製し、直径 30 mm の棒材に鍛伸後、上述の熱処理を実施した。これらの I/M 材を本報では汎用鋼と呼ぶこととした。

3 実験結果および考察

3.1 粉末粒子および MnS 微細分散鋼中の介在物

ガス噴霧法によって得られた FP-S 鋼の粒子径の異なる粉末断面の代表 SEM 写真を Fig.1 に、粉末粒子径と MnS 平均円相当直径との関係を Fig.2 に示す。観察した介在物は全て MnS であり、粉末粒子径が小さくなるほど MnS 径は小さくなっている。MnS の晶出は、デンドライト樹芯から樹間への Mn 拡散によって、MnS の析出は MnS 近傍数 μm の範囲における Mn 拡散で律速される⁸⁾。そのために、粉末粒子径が小さくなるほど冷却速度が大きくなり、MnS の成長が抑制される。なお、本 MnS 微細分散鋼に用いた 53 ~ 297 μm の粉末粒子中 MnS 円相当直径は 0.2 ~ 0.5 μm 程度である。

これらの粉末を熱間押出後鍛伸し、1473 K で 3.6 ks 加熱後空冷した MnS 微細分散鋼中の介在物写真を Fig.3 に示す。FP 鋼中の介在物は直径 1 μm 以下の酸化物で、MnS よりも遙かに多い。これらの酸化物は EDX による定量値から $3\text{MnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot$

Fig.2 Relationship between powder particle size and mean diameter of manganese sulfide equivalent to circle.

Fig.1 SEM micrographs of inclusions in powder particles of steel FP-S. a) Powder particle diameter: 15 μm . b) Powder particle diameter: 200 μm .

Fig.3 SEM micrographs of inclusions in steels with finely dispersed sulfides. a) Steel FP. b) Steel FP-S.

3SiO₂と推定される。なお、熱間押出前の粉末粒子中にこの酸化物は認められなかったため、粉末表面の酸化膜中の酸素が固化成形時に鋼中の脱酸元素と反応して生成したものと予想

Table 2 Inclusions parameters in powder particles and powder-extruded bars of steel FP-S quenched from 1473 K.

Specimen	S content (mass%)	Number, <i>N</i> (μm ⁻²)	Area fraction, <i>f</i>	Diameter ^{a)} , <i>d</i> (μm)
PP ^{b)}	0.100	0.1689	0.0068	0.21
PP ^{c)}	0.100	0.0796	0.0078	0.31
P/M bar	0.100	0.0512	0.0091	0.26
I/M bar	0.114	0.0008	0.0071	3.10

a) Equivalent mean diameter calculated from inclusion area
b) Powder particle of 55 μm in diameter
c) Powder particle of 100 μm in diameter

Fig.4 Optical micrographs of microstructure in steels with finely dispersed sulfides after air-cooled from 1573 K. a) Steel FP. b) Steel FP-S.

できる。一方、Fig.3b)に示すFP-S鋼のMnS微細分散鋼中にも3MnO・Al₂O₃・3SiO₂は認められるが、存在割合はMnSの方が圧倒的に多い。Table 2はFP-S鋼中介在物の画像解析結果を示しており、粉末中MnSの円相当直径*d*は熱間押出後でも大きく変化しないが、介在物数*N*は減少して体積分率(ここでは面積率で代用する)*f*が増加する。なお、汎用鋼中のMnSと比較すると*d*は1/10程度で*N*が2桁大きい。

3.2 顕微鏡組織観察

1573 Kで3.6ks保持後空冷したMnS微細分散鋼のミクロ組織写真をFig.4に示す。また、Fig.5に熱間鍛造温度を想定した再加熱温度と旧オーステナイト結晶粒径*d_γ*との関係を示す。これらの結果から、本MnS微細分散鋼は低S材のFP鋼を1573 Kまで加熱してもオーステナイト結晶粒は粗大化せず、またS増量添加によってさらに*d_γ*を小さくできることがわかる。第二相粒子が結晶粒径に及ぼす影響として、Nishizawaら⁹⁾は式(1)の関係を報告している。

$$R = \frac{4}{3} \cdot \frac{r}{f^{2/3}}$$

(1)

ここで、*R*は結晶粒径、*r*は第二相粒子半径、*f*はその体積分率である。ただし、*f*<0.01における式(1)の有効性は未確認である。FP鋼およびFP-S鋼の1473 Kにおける*d_γ*の式(1)による計算値と実測値をTable 3に示す。また、両鋼種とS含有量が

Fig.5 Relationship between reheating temperature and prior austenite grain diameter *d_γ* of steels with finely dispersed sulfides.

Table 3 Comparison of prior austenite grain diameter *d_γ* at 1473 K between measured value and calculated value.

Steels	Steels with finely dispersed sulfides (P/M)			Conventional steels (I/M)		
	S content (mass%)	Calculated <i>d_γ</i> (μm)	Measured <i>d_γ</i> (μm)	S content (mass%)	Calculated <i>d_γ</i> (μm)	Measured <i>d_γ</i> (μm)
FP	0.001	13.5 (<i>f</i> :0.0039)	87.3	0.001	375.4 (<i>f</i> :0.0011)	293.7
FP-S	0.100	8.0 (<i>f</i> :0.0091)	66.9	0.114	108.3 (<i>f</i> :0.0071)	96.6

近い汎用鋼の d_f も同表中に示す。計算に用いたMnS微細分散鋼の r は $0.13\mu\text{m}$ 、汎用鋼の r は $1.5\mu\text{m}$ であり、 f はMnSや酸化物を含む全ての介在物の面積率測定値である。この表から、汎用鋼は低S材、高S材共に d_f 測定値が計算値よりも僅かに小さいが比較的近く、本供試材のような低 f 値においても式(1)が妥当であることがわかる。ところが、MnS微細分散鋼の d_f 測定値は計算値よりも大きく、介在物量から予想されるほどのピンニング効果が得られていない。この理由としては、介在物が微細で個数が多いために r や f を測定する際の誤差が大きくなったこと、およびP/M法によって生成した介在物の中でも特に微細な粒子が1473K加熱中に固溶したことが考えられる。なお、MnS微細分散鋼の d_f 測定値が、汎用鋼の d_f よりも小さいのは、同S含有量でもMnS微細分散鋼の方が汎用鋼よりもMnSの平均 r が小さく、且つFig.3a)で示した酸化物が大量に存在し第二相粒子全体の f が増加したためである。

フェライト・パーライト組織は、旧オーステナイト結晶粒微細化以外に粒内フェライト増量によっても微細化する。そこで、各介在物の粒内フェライト核生成能調査結果をTable 4に示す。MnS微細分散鋼ではフェライト中に存在する介在物の割合がフェライト面積率に近く、酸化物のみならずMnSについても汎用鋼中のMnSと比較すると粒内フェライト核生成能が小さいことがわかる。森影らは¹⁰⁾、 r が $0.2\mu\text{m}$ に達しないほど非常に小さい場合、介在物の種類によらずフェライト核生成に必要な自由エネルギーが均一核生成の場合と同等まで上昇し、フェライト変態促進効果が消滅すると報告している。したがって、 r の平均値が $0.13\mu\text{m}$ である本MnS微細分散鋼中介在物の粒内フェライト核生成能が低い理由はこのためと説明できる。さらに、MnS数が増加してもV含有量は一定であるため、MnS上で実際にフェライト核生成サイトとなるV炭窒化物量が相対的に減少したことも、本MnS微細分散鋼中MnSの粒内フェライト核生成能が低い理由と予想される。なお、同S量レベルでもMnS微細分散鋼の方が汎用鋼よりもフェライト面積率が高いのは、旧オーステナイト粒径が微細で粒界フェライトが多いためである。

3.3 シャルピー衝撃特性

Fig.6にMnS微細分散鋼の293Kおよび223Kにおける衝撃値に及ぼすS添加の影響を示す。試験温度が293Kの場合、全ての再加熱温度においてFP-S鋼の衝撃値はFP鋼よりも低いが、223KではFP-S鋼の方が衝撃値は上回っている。このように、試験温度によって衝撃特性の傾向が異なった理由を調

べるために、シャルピー衝撃試験片の破面を観察した。代表例として、再加熱温度1573KのMnS微細分散鋼の破面写真をFig.7に示す。試験温度293KではFP鋼の破面はほぼ全面が擬へき開破壊による脆性破面であるが、FP-S鋼の破面は脆性破面中にMnSを起点としたディンプルが多く認められる。試験温度223Kでは、両鋼種共に全面が脆性破面であり、高S材の方が破面単位はやや小さい。従来から、結晶粒径が小さくなるほどDBTTが低下することが知られており²⁾、本MnS微細分散鋼においてもS増量添加によってフェライト・パーライト組織が微細化し、試験温度293Kでは延性破面域が増加する。ところが、延性破壊領域では介在物はボイド発生起点となって亀裂伝播を促進するため⁴⁾、FP-S鋼のようにMnS個数

Fig.6 Influence of sulfur addition and reheating temperature on Charpy impact value of steels with finely dispersed sulfides.

Fig.7 SEM micrographs of fracture surface of Charpy impact specimens of steels with finely dispersed sulfides after air-cooled from 1573 K. a) Steel FP tested at 293 K. b) Steel FP-S tested at 293 K. c) Steel FP tested at 223 K. d) Steel FP-S tested at 223 K.

Table 4 Comparison of intragranular ferrite nucleation ability among the inclusions in bars after air-cooled from 1473 K.

Inclusion	S content (mass%)	Ratio of inclusions surrounded by ferrite (%)	Ferrite area ratio (%)
MnS (P/M)	0.100	33.9	24.7
Oxide (P/M)	0.001	21.7	22.1
MnS (I/M)	0.114	94.4	10.1

が非常に多い場合、衝撃値は逆に低下する。一方、試験温度が223 Kの場合には脆性的に破壊するため、MnS増加によってフェライト・パーライト組織が微細化すると破面単位が小さくなり亀裂伝播抵抗が大きくなる。その結果、破面単位微細化の影響がMnS増加によるへき開破壊促進の悪影響を上回るため、Fig.6ではFP-S鋼の方がFP鋼よりも衝撃値が上昇したと説明できる。

次に、MnS微細分散鋼と汎用鋼の衝撃値を比較するために、1473 Kに再加熱後空冷した両鋼種の衝撃値をフェライト・パーライト結晶粒平均直径 $d_{fp}^{-1/2}$ で整理した。その結果をFig.8に示すように、MnS微細分散鋼の d_{fp} は汎用鋼の約2/5に微細化しているが、衝撃特性に明らかな改善は認められず、組織以外に介在物が大きく関与しているものと予想される。衝撃値に影響を及ぼす介在物因子としては、個数や体積率に関連した介在物投影長さ⁵⁾、介在物間距離¹¹⁾、介在物分布均一度¹²⁾、そして単位マトリックス長さ上の介在物長さと介在物形状を含めたパラメーター¹³⁾、等が従来から検討されている。そこで、種々の因子を $d_{fp}^{-1/2}$ と組み合わせて衝撃値の重回帰分析を行い、最も相関係数の高かった因子である介在物個数 N を用いて、衝撃値計算式を導出した。293 Kおよび223 Kにおける衝撃値をそれぞれ U_{293} および U_{223} とし、相関係数 R も併せて次式に示す。

$$U_{293} = 144.9d_{fp}^{-1/2} - 327.3N + 17.1 \quad (R: 0.696) \quad (2)$$

$$U_{223} = 159.2d_{fp}^{-1/2} - 373.9N - 6.9 \quad (R: 0.940) \quad (3)$$

Fig.8 Influence of ferrite-pearlite grain size $d_{fp}^{-1/2}$ and number of inclusions N on Charpy impact value of specimens after air-cooled from 1473 K.

式(2),(3)を用いて求めた衝撃値と $d_{fp}^{-1/2}$ との関係をFig.8中の実線で示すように、衝撃値はフェライト・パーライト組織微細化と介在物個数減少によって上昇することがわかる。なお、式(2)の相関係数 R がやや低いのは、延性と脆性破面の混在によって d_{fp} と N 以外の因子が絡んでいるためである。

以上の結果から、MnSの微細分散はフェライト・パーライト鋼の衝撃特性改善に必ずしも結び付く訳ではないことがわかった。したがって、さらなる衝撃値改善のためには、P/M材特有の不要な酸化物を低減させたり、V含有量を増加させること以外に、MnSを粒内フェライト変態促進に有効に作用する大きさに制御して、個数を増加させすぎないことが重要である。

4 ま と め

P/M材を用いてフェライト・パーライト鋼の組織と衝撃値に及ぼすMnS微細分散の影響を検討した。得られた知見を以下に示す。

- (1) P/M法によって鋼中のMnS円相当直径は汎用鋼(I/M材)の約1/10となり、介在物全体の個数は2桁増加した。この際、MnS以外に $3\text{MnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ 系酸化物が生成し、同S含有量の汎用鋼と比較すると介在物体積率は僅かに増加した。
- (2) これらの介在物によって、MnS微細分散鋼(P/M材)の1473 Kにおけるオーステナイト結晶粒径 d_γ は汎用鋼の約2/3に減少したが、粒内フェライト変態はほとんど促進されず、結果としてフェライト・パーライト結晶粒径 d_{fp} は汎用鋼の2/5程度であった。粒内フェライト変態促進効果が小さい理由は、MnS微細化によってフェライト核生成に必要な自由エネルギーが上昇したこと、およびMnS上で実際にフェライト核生成サイトとなるV炭窒化物がMnS個数増加によって相対的に減少したことが挙げられる。
- (3) シャルピー衝撃値はフェライト・パーライト結晶粒径 d_{fp} の微細化によって上昇するが、介在物個数 N が増加すると劣化する傾向が認められ、結果的にMnS微細分散鋼の衝撃値は、汎用鋼と較べると明らかな改善が認められなかった。したがって、介在物体積率 f 一定で衝撃値を改善するには、介在物半径 r を僅かに増加させて N を減少させる必要があると考えられ、この場合、 r 増加は d_γ 上昇に結び付く可能性があるが、粒内フェライト変態を促進する方向であるため d_{fp} 減少が期待できる。

文 献

- 1) 例えば, I.Nomura, Y.Kawase, Y.Wakikado, C.Maeda, S.Yasuda and H.Ishikawa: "High toughness microalloyed steels for vital automotive parts", SAE Technical Paper Series, (1989), No.890511.
- 2) F.B.Pickering: "The effect of composition and microstructure on ductility and toughness", Toward Improved Ductility and Toughness, Japan, Climax Molybdenum Development

- Company, (1971)9-31.
- 3) 松田昭一, 井上泰, 三村宏, 岡村義弘: "低合金調質高張力鋼の靱性と有効結晶粒径", Toward Improved Ductility and Toughness, Japan, Climax Molybdenum Development Company, (1971)45-66.
 - 4) 常陰典正, 椿野晴繁: "ベイナイト鋼およびマルテンサイト鋼の衝撃特性に及ぼすS添加の影響", CAMP-ISIJ, 14 (2001)709.
 - 5) D.K.Biswas, M.Venkatraman, C.S.Narendranath and U.K.Chatterjee: "Influence of sulfide inclusion on ductility and fracture behavior of resulfurized HY-80 steel", Metallurgical Transactions A, 23A(1992)1479-1492.
 - 6) 澤井隆, 若生昌光, 溝口庄三: "低硫鋼でのMnS析出におよぼす鋼中Zr酸化物の影響", 鉄と鋼, 82(1996)587-592.
 - 7) T.F.Kelly and J.B.Vander Sande: "A STEM analysis of two rapidly solidified stainless steels", Rapid Solidification Processing, (1980)100-111.
 - 8) 上島良之, 磯部浩一, 溝口庄三, 前出弘文, 梶岡博幸: "硫黄快削鋼のMnSの晶出速度と析出速度の解析", 鉄と鋼, 74(1988)465-472.
 - 9) T.Nishizawa, I.Ohnuma and K.Ishida: Materials Transactions, JIM, 38(1997)950-956.
 - 10) 日本鉄鋼協会学会部門, 材料の組織と特性部会: "鋼中介在物による変態と組織の制御", フォーラム研究報告書, (1998)45-52.
 - 11) W.M.Garrison, Jr., A.L.Wojcieszynski and L.E.Iorio: "Effects of inclusion distributions on the fracture toughness of structural steels", Recent Advances in Fracture, The Minerals, Metals & Materials Society, (1997)361-372.
 - 12) 新堂陽介, 家口浩, 土田武広, 染川雅実, 鹿磯正人: "横目靱性値および切屑処理性に及ぼすMnS形態の影響", CAMP-ISIJ, 14(2001)706.
 - 13) N.Tsunekage and H.Tsubakino: "Effects of sulfur content and sulfide-forming elements addition on impact properties of ferrite-pearlitic microalloyed steels", ISIJ-International, 41(2001)498-505.