特殊元素を含む軟鋼中の硫化物について*

金子秀夫** 西沢泰二** 玉置維昭**

Hideo Kaneko, Taiji Nishizawa and Koreaki Tamaki: Effect of Alloying Elements on Sulfides in Steels. It is the purpose of this paper to discuss the effect

of alloying elements upon the composition, the crystal structure and the distribution of sulfides in steels. Examinations of these sulfides by electrolytic isolation, X-ray diffraction and chemical analysis, coupled with microscopic observations, led to the following conclusions: (1) Co, Ni, Mo, W and Si have little effect on sulfides in steels except that these elements slightly dissolve into FeS. These sulfides appear in continuous network at the grain boundaries of matrix. (2) Cr and V concentrate in great amount into FeS, replacing the iron atoms in FeS lattice to attain the composition CrS and VS. These sulfides form a broken network pattern. (3) Mn, Nb, Ti, Zr and Al concentrate into sulfide phase, forming MnS, NbS, TiS, ZrS and Al_2S_3 , respectively. NbS, TiS and Al_2S_3 form a peculiar network pattern, while MnS and ZrS are globular, and disperse in the matrix. (4) FeS, CrS, VS, NbS and TiS have a NiAs-type hexagonal structure, but MnS and ZrS have a NaCl-type cubic one.

(Received February 20, 1961)

I. 緒 言

鉄鋼中の硫化物に対する特殊元素の作用に関する従来の研究は、そのほとんどが顕微鏡観察を主体としたものであつた⁽¹⁾⁽²⁾。これに対して近年電解分離法を主法とした組織分析法が発達し、鋼中に存在する硫化物を分離抽出してその量的関係、組成、結晶型などについて研究が行われるようになった⁽³⁾⁽⁴⁾⁽⁵⁾。しかしながらこれらの研究は Mn, Ti, Zr など二三の特殊元素の影響を追求する域に止まつており、硫化物の本性に関する総合的な研究に欠けている。すなわち各種元素の硫化物形成状況および硫化物の種類、組成、結晶型、形態などの諸性質に関する基礎的な問題点が未解決のまま残されている。本研究はこれらの諸点について系統的に検討する目的で行われた。

すなわち極軟鋼に硫黄および 12 種類の特殊元素をそれぞれ単独に添加した試料につき、硫化物の分布状況を顕微

Table 1 Composition and type of isolated sulfides.

No.	Steel			Isolated sulfide		
	S %	Element %	Element/S	S %	Element %	Sulfide type
1	0.47	—	—	37	—	FeS
2	0.49	Co 2.43	4.9	37	Co 0.4	FeS
3	0.51	Co 4.80	9.4	36	Co 1.0	FeS
4	0.42	Co 8.78	20.9	35	Co 1.4	FeS
5	0.50	Ni 1.83	3.7	36	Ni 0.5	FeS
6	0.49	Ni 2.97	6.1	37	Ni 0.9	FeS
7	0.45	Ni 8.21	18.3	35	Ni 1.6	FeS
8	0.52	Mo 2.38	4.6	37	Mo 2.7	FeS
9	0.54	Mo 4.52	8.4	38	Mo 5.3	FeS
10	0.51	W 2.10	4.1	37	W 2.2	FeS
11	0.53	W 4.49	8.5	38	W 4.6	FeS
12	0.48	Si 1.67	3.5	35	Si 0.4	FeS
13	0.43	Si 3.08	7.2	37	Si 0.6	FeS

鏡観察するとともに、前報⁽⁶⁾で確立した電解分離法によって試料中の硫化物を抽出して、抽出物について詳細な実験を行った。なお本報は鑄造組織中の硫化物に限定した。

II. 試 料 お よ び 実 験 方 法

(5) W. Koch, E. Artner: Arch. Eisenhütt., 29 (1958), 737.

(6) 金子, 西沢, 玉置: 本誌, 24(1960), 837.

** 東北大学工学部金属工学科

* 1960 年 4 月本会東京大会に発表

(1) S.F. Urban, J. Chipman: Trans. ASM, 23 (1935), 645.

(2) C.E. Sims: Trans. AIME, 215(1959), 367.

(3) K. Born: Arch. Eisenhütt., 29(1958), 179.

(4) W. Koch, H. Sundermann: Arch. Eisenhütt., 29(1958), 219.

試料としては電解鉄、合金鉄および硫化鉄を原料とし、500 g づつ熔製し、25mm ϕ の砂型に鑄造したものをを用いた。試料は0.3~0.6%の硫黄および適量の特種元素を1種類づつ含有しており、その分析値を示せばTable 1~4の左端のごとくである。同表中での試料の配列は（特種元素含有量/硫黄含有量）の比の順序によつた。これらの試料全体を通じ炭素は0.01~0.03%におさえて炭化物の影響を除いている。

実験としてはまづ通常の顕微鏡で観察を行つた。ついで電解分離法によつて硫化物を陽極残渣として抽出した。この際の電解液としては一般には15% クエン酸ソーダに1% 臭化カリを添加した水溶液を使用した。高クロム鋼(5% Cr 以上)の場合に限り0.5 N の塩酸を用いた。電解分離装置および電解条件は前報⁽⁶⁾に述べたものと同じである。ただしSiを含有する試料においては、基質中に固溶していたSiが電解分離の際に硫酸塩として残渣中に混入するおそれがある。したがつてSiを含有する試料の残渣は10% 苛

III. 実験結果および考察

1. 硫化物の形態におよぼす特種元素の影響

Photo.1に代表的な試料の組織写真を示した。硫化物の形態におよぼす各種元素の影響を分類して説明すると次のごとくである。

(1) Co, Ni, Mo, W および Si の影響

これらの元素を添加した試料中の硫化物はFe-S, 2元素の場合(Photo.1(a))と同様に、結晶粒界に沿つて連続した網状組織を形成する(Photo.1(b))。

(2) Cr, Al, Ti, Nb および V の影響

これらの元素を添加した試料中の硫化物は結晶粒界に沿つて不連続な網状組織を形成する。Cr, Al および少量のTi(Ti/S<1)を添加した試料では粒状の硫化物が粒界に不連続に配列している(Photo.1(c)および1(f))。Ti含有量が高い試料(Ti/S>1.5)ではPhoto.1(g)に示すとき微

Photo.1 Typical shapes of sulfides.

性ソーダ溶液に浸漬して硫酸塩を溶解除去した。

次に硫化物の結晶型を決定するために粉末法によるX線解析を行つた。この場合、一般にはFeK α 線を使用したのであるが、Ti, Zr, Cr および V の濃度の高い硫化物に対してはCu-K α 線を用いた。

細な共晶組織を呈する。Nb および V を添加した試料においては、それぞれPhoto.1(h)および1(i)に示すごとく結晶粒界に沿つて板状および粒状(立体的には樹枝状⁽⁶⁾)の硫化物が形成される。

(3) Mn および Zr の影響

Mn および Zr を添加した場合には球状の硫化物が結晶粒内に不規則に分散する (Photo.1(d) および 1(e)).

2. 硫化物の組成および種類におよぼす特殊元素の影響

(1) Co, Ni, Mo, W および Si の影響

これらの元素を含有する鋼から電解分離した硫化物について、化学分析および X 線解析を行って、硫化物の組成および種類を決定した結果を示せば Table 1 右端のごとくである。すなわちいづれも FeS 型の回折像が得られるのみであり、特殊元素の濃度は低い。したがってこれらの元素は鋼中では FeS 以外の硫化物を形成せず、FeS 中に固溶した状態で存在することが知られる。なおこれらの元素と硫黄との 2 元素系においては Co_9S_8 , Ni_3S_2 , MoS_2 , WS_2 などの硫化物が存在することが報告されているが、通常これらの硫化物は鋼中には存在しないものであることが以上の実験で明らかとなった。

(2) Cr および V の影響

Table 2 に示すごとく、鋼中の (Cr/S) および (V/S) の比が増加すると、硫化物中の Cr および V 濃度は著しく増加しており、鋼中の Cr および V は硫化物中に濃縮していることが知られる。ただし Cr および V の濃度の高い硫化物においても X 線回折像は FeS 型の回折像と同一であった。この事実は FeS-CrS 系⁽⁸⁾ および FeS-VS 系⁽⁹⁾ が全率固溶の硫化物であることによつて説明し得る。なお Table 2 においては硫化物の種類の表示方法として、硫化物中の (Cr/Fe) および (V/Fe) の原子数の比が 1 よりも高い場合を CrS および VS とし、この比が 1 よりも低い場合を FeS として表示した。

(3) Mn, Nb, Ti, Zr および Al の影響

Table 3 に示すごとく Mn, Nb, Ti および Zr も前述の Cr および V と同様に硫化物中に濃縮する元素であるが、硫化物中に濃縮する割合は Cr および V の場合に比較して大である。これは (特殊元素含有量/硫黄含有量) の比がある値以上に達すると、FeS に置き代つてそれぞれの元素を主成分とする硫化物 (特殊硫化物)、すなわち MnS, NbS,

TiS および ZrS が形成されるためである。この場合に特殊硫化物として単相となるのは次のとき (特殊元素含有量/硫黄含有量) の範囲である。

$$\text{Mn/S} > 2.0, \text{Nb/S} > 3.0, \text{Ti/S} > 1.5, \text{Zr/S} > 2.0.$$

Al を添加した鋼では Al を主成分とする硫化物, Al_2S_3 が形成されることが知られているが⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾, この硫化物は

Table 2 Composition and type of isolated sulfides.

No.	Steel			Isolated sulfide		
	S %	Element %	Element/S	S %	Element %	Sulfide type
14	0.40	Cr 0.26	0.65	37	Cr 3.5	FeS
15	0.43	Cr 0.85	2.0	36	Cr 9.5	FeS
16	0.38	Cr 1.79	4.7	39	Cr 26.6	FeS
17	0.48	Cr 4.68	9.8	40	Cr 51.5	CrS
18	0.45	Cr 7.02	15.6	38	Cr 57.7	CrS
19	0.34	Cr 13.10	38.5	38	Cr 59.1	CrS
20	0.41	V 0.37	0.90	37	V 9.0	FeS
21	0.55	V 0.83	1.5	36	V 12.9	FeS
22	0.44	V 1.66	3.8	37	V 32.2	VS
23	0.46	V 1.98	4.3	39	V 38.5	VS
24	0.45	V 3.29	8.7	38	V 54.0	VS

Table 3 Composition and type of isolated sulfides.

No.	Steel			Isolated sulfide		
	S %	Element %	Element/S	S %	Element %	Sulfide type
25	0.54	Mn 0.03	0.06	37	Mn 0.7	FeS
26	0.43	Mn 0.08	0.19	34	Mn 2.0	FeS+MnS
27	0.45	Mn 0.23	0.51	32	Mn 11.8	FeS+MnS
28	0.45	Mn 0.50	1.1	37	Mn 23.4	MnS+FeS
29	0.37	Mn 0.70	1.9	36	Mn 36.1	MnS
30	0.37	Mn 0.88	2.4	35	Mn 45.6	MnS
31	0.50	Mn 1.57	3.1	38	Mn 54.9	MnS
32	0.41	Nb 0.06	0.15	36	Nb 2.5	FeS
33	0.54	Nb 0.48	0.89	36	Nb 24.5	FeS+NbS
34	0.44	Nb 0.55	1.3	35	Nb 31.7	NbS+FeS
35	0.46	Nb 1.65	3.6	32	Nb 55.0	NbS
36	0.45	Nb 2.20	4.9	24	Nb 62.3	NbS
37	0.55	Ti 0.10	0.18	37	Ti 5.2	FeS
38	0.47	Ti 0.25	0.53	36	Ti 16.0	FeS+TiS
39	0.45	Ti 0.67	1.5	36	Ti 39.5	TiS
40	0.42	Ti 0.92	2.2	38	Ti 47.1	TiS
41	0.44	Ti 2.14	4.9	38	Ti 55.7	TiS
42	0.54	Zr 0.07	0.13	37	Zr 3.6	FeS
43	0.38	Zr 0.23	0.61	33	Zr 18.1	FeS+ZrS
44	0.34	Zr 0.45	1.3	29	Zr 31.4	ZrS+FeS
45	0.31	Zr 0.66	2.1	31	Zr 44.5	ZrS
46	0.30	Zr 0.99	3.3	25	Zr 59.3	ZrS

水に可溶性であるために、電解分離することは不可能である⁽⁶⁾。したがって Table 4 には顕微鏡観察によつて判定

Table 4 Sulfides in Aluminium steels.

No.	S %	Al %	Al/S	Sulfide type
47	0.54	0.03	0.06	FeS
48	0.43	0.38	0.88	Al_2S_3 +FeS
49	0.38	0.72	2.1	Al_2S_3
50	0.33	1.37	4.2	Al_2S_3

した結果を示した。この場合に Al_2S_3 単相となるのは (Al/S) の比が約 2 以上の範囲である。

(10) R.Vogel, F.Hillen: Arch. Eisenhütt., **15**(1941/42), 551.

(7) M.Hansen: *Constitution of Binary Alloys*, 1958.

(8) R.Vogel, R.Reinbach: Arch. Eisenhütt., **11**(1937/38), 457.

(9) R.Vogel, A.Wüstefeld: Arch. Eisenhütt., **12**(1938/39), 261.

3. 特殊元素の硫化物形成傾向について

Table 1~3の結果に基づいて、(特殊元素含有量/硫黄含有量)の比と硫化物中の特殊元素濃度との関係を図示すると Fig.1 のとき曲線が得られる。図中で縦軸に近い

Fig.1 Concentration of alloying elements in sulfides.

(Element): Percentage of each element in steel.

(S): Percentage of sulfur in steel.

曲線を与える元素ほど、硫化物中に濃縮して特殊硫化物を形成する傾向の大きい元素であることを示している。すなわち硫化物形成傾向は Zr, Ti, Mn および Nb が大きく、Cr および V が中位であり、Co, Ni, Mo, W および Si は小さいことが知られる。

4. 硫化物の結晶型

Photo.2 に抽出硫化物の代表的 X 線回折写真を示した。FeS および MnS は Fe-K α 線、ZrS および TiS は Cu-K α 線によるものである。

FeS の結晶型は六方晶 (NiAs 型規則格子, $a=5.97\text{\AA}$, $c=11.8\text{\AA}$, $c/a=1179$) であつて, Haraldsen⁽¹¹⁾ が合成法によつて得た FeS について解析した結果に一致している。CrS および VS も FeS と同一の回折像を示している。NbS に関しては Schönberg⁽¹²⁾ は NiAs 型を報告しているが本実験で得られた NbS は FeS に類似の回折像を示しており ($a=5.74\text{\AA}$, $c=12.6\text{\AA}$, $c/a=2.20$), FeS と同様の NiAs 型規則格子を構成している。MnS は立方晶 (NaCl 型, $a=5.22\text{\AA}$) であつて, Mehemed⁽¹³⁾ が合成法によつて得た MnS について解析した結果

に一致している。ZrS は立方晶 (NaCl 型, $a=5.10\text{\AA}$) である。Vogel⁽¹⁴⁾ は Fe-Zr-S 系の状態図中で ZrS₂ (六方晶⁽¹⁵⁾) を報告しており, また Koch⁽⁵⁾ は Zr₂S₃ (立方晶, NaCl 型規則格子⁽¹⁵⁾) を認めているが, 本実験では Hahn⁽¹⁵⁾ の報告している ZrS に一致した回折像を得た。TiS は六方晶 (NiAs 型規則格子, $a=3.42\text{\AA}$, $c=26.5$, $c/a=7.75$) であつて, 合成硫化物についての Hahn⁽¹⁶⁾ の報告ならびに抽出硫化物についての Koch⁽⁵⁾ の報告と一致している。

IV. 総 括

軟鋼中の硫化物の種類, 組成, 結晶型, 形態などの諸性質におよぼす特殊元素の影響に関して, 電解分離法を主体とした実験を行つて次のとき結果を得た。

- (1) Co, Ni, Mo, W および Si は FeS には少量固溶するが, FeS 以外の硫化物を形成しない。
- (2) Cr および V は FeS 中に多量に固溶して濃縮する。
- (3) Mn, Nb, Ti, Zr および Al は硫化物を形成する傾向が強く, それぞれ MnS, NbS, TiS, ZrS および Al₂S₃ を生成する。
- (4) FeS は結晶粒界に連続した網状組織を形成するが, Cr, V, Nb, Ti および Al の添加によつて網状組織は不連続となる。また Mn および Zr の添加によつて硫化物は粒内

Photo.2 X-ray diffraction patterns of isolated sulfides.

に不規則に分散するようになる。

- (5) FeS, CrS, VS, NbS および TiS の結晶構造は六方晶 (NiAs 型規則格子) であり, MnS および ZrS は立方晶 (NaCl 型) である。

終りに臨み, 本研究の遂行に際して終始懇切な御教導を賜つた名古屋工業大学学長佐藤知雄博士に感謝の意を表す。また実験に協力された日立製作所水戸工場赤堀公彦工学士の労を多とする。

(11) H. Haraldsen: Z. anorg. Chem., **246** (1941), 169.

(12) N. Schönberg: Acta Met., **2** (1954), 427.

(13) F. Mehemed, H. Haraldsen: Z. anorg. Chem., **235** (1938), 193.

(14) R. Vogel, A. Hartung: Arch. Eisenhütt., **15** (1941/42), 413.

(15) H. Hahn, B. Harder, et al: Z. anorg. Chem., **292** (1957), 82.

(16) H. Hahn, B. Harder: Z. anorg. Chem., **288** (1956), 241.