ステンレス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 Sulfides in Stainless Steels

X-ray diffraction studies, chemical analyses and microscopic examinations were carried out on sulfides isolated electrolytically from ferritic and austenitic stainless steels, and the effect of additional elements on the crystal structure, chemical composition and shape of sulfides in these steels were studied. The results obtained are listed below (1) Chromium sulfide, CrS, is present in both 13%Cr and 18-8 stainless steels. (2) Ni, Co, Mo, W and Si in stainless steels have little effect on the properties of CrS. (3) V concentrates into CrS replacing the Cr atoms up to the composition VS. (4) Mn, Nb, Ti and Zr form their own sulfides, MnS, NbS, TiS and ZrS, respectively (5) CrS, MnS and ZrS have a globular form. While TiS is platelike, VS and NbS are dendritic.

(Received March 9, 1961)

1. 緒 言

前報⁽¹⁾において低合金鋼中に存在する各種の硫化物を対象として電解分離法⁽²⁾を主体とした実験を行った結果、鋼中の硫化物の諸性質に関する新しい知見を得たことを報告した。しかしこの種の研究をさらに進展させるためには、高合金鋼の範囲についても同様の実験を継続することが必要であると考えられる。本研究においては高合金鋼の代表例として、13Cr系ならびに18-8系の二種のステンレス鋼を選び、これらの鋼中の硫化物の実体を明らかにせんとした。すなわち前報⁽¹⁾におけるのと同様の実験方法によつ

て、ステンレス鋼中の硫化物の組成、結晶型、形態などの諸性質におよぼす特殊元素の影響を追求した。

一般にステンレス鋼の硫黄含有量は通常0.03%以下であつて微量に過ぎず、例外として被切削性を向上させるために硫黄を添加した快削ステンレス鋼においても0.2%程度の硫黄を含有しているに過ぎない。しかし本研究は硫化物のみに主眼を置いて基礎的な検討を行うことを目的としているので、実用鋼の場合よりも硫黄含有量が高く(0.3~0.5% S)、また炭素含有量の極めて低い(0.03%以下)試料を用いた。これによつて硫化物以外の介在相(炭化物、

Photo.1 Microstructures of 13%Cr and 18-8 stainless steels.

** 東北大学工学部金属工学科

* 1960年10月本会札幌大会に発表

(1) 金子, 西沢, 玉置 本誌, 25(1961), 228.

(2) 金子, 西沢, 玉置 本誌, 24(1960), 837.

酸化物など)の存在量を無視し得られる⁽²⁾。

II. 硫化物の電解分離法

ステンレス鋼においては基質が電気化学的に貴であるために、ステンレス鋼中の硫化物の電解による抽出は軟鋼の場合⁽¹⁾⁽²⁾と比較して相当困難であることが予想された。よつて第1報⁽²⁾における軟鋼中の硫化物の電解分離に関する基礎資料を参考とし、さらにステンレス鋼について予備実験を行つて検討を加えた。その結果0.5N塩酸を電解液として使用することにより、各種の硫化物を90%以上の収率⁽²⁾をもつて抽出し得ることを確認した。ただし硫化物の中でMnSは酸に侵されやすい性質をもつために⁽²⁾、0.5N酸塩を電解液とすると電解分離に際してMnSの一部が分解する。この場合には0.2N塩酸に5%クエン酸ソーダと

III. 13Cr 鋼 中 の 硫 化 物

1 13Cr 鋼 中 の 硫 化 物 の 形 態

13Cr鋼に硫黄および特殊元素を添加した試料の組織写真をPhoto.1(a), (b), (c), (f)およびPhoto.2(a)~(e)の左側に、またこれらの組織中から抽出した硫化物の実体写真をPhoto.2(a)~(e)の右側に示す

13Cr鋼に硫黄だけを添加した試料の組織は5%Cr鋼の場合(前報⁽²⁾)に類似しており、淡紫色の粒状硫化物が結晶粒界に沿つて不連続な網状組織を形成している(Photo.1(a)およびPhoto.2(a))。しかしこのような組織中から硫化物を抽出してこれを立体的に観察すると、5%Cr鋼では

(a) Microstructure

Isolated sulfide

(c) Microstructure

Isolated sulfide

(e) Microstructure

Isolated sulfide

(b) Microstructure

Isolated sulfide

(d) Microstructure

Isolated sulfide

(f) Microstructure

Isolated sulfide

Photo.2 Sulfides in stainless steels, ($\times 720$)

- (a) 0.34 % S, 13.1 % Cr
 (c) 0.38 % S, 12.8 % Cr, 1.57 % Mn
 (e) 0.39 % S, 13.1 % Cr, 0.60 % Zr

- (b) 0.39 % S, 1.25 % Cr, 1.98 % V
 (d) 0.30 % S, 12.0 % Cr, 0.66 % Ti
 (f) 0.31 % S, 18.6 % Cr, 8.43 % Ni

1%臭化カリを添加した水溶液を電解液として使用すれば満足すべき結果が得られる。なお試料の溶製方法および抽出した硫化物に関する実験方法は前報⁽¹⁾の場合と全く同様である。

相互に連結したひも状をなしているのであるが⁽²⁾、13%Cr鋼では硫化物が粒状化していることが知られる(Photo.2(a))。

次にNi, Co, Mo, W および Si を添加した試料において

も、組織および硫化物の形態は上述の硫黄だけを添加した場合と同様であつて、これらの第3元素の添加による影響は殆んど認められない。VあるいはNbを添加した試料の硫化物は一群の樹枝状の立体形態を有している。したがつて通常の顕微鏡組織として見られる独特の共晶組織は樹枝状硫化物の1断面を現わしていることが知られる (Photo 1(c) および Photo. 2(b))。MnあるいはZrを添加した試料の硫化物は細かい球状をなしている (Photo 1(b) および Photo. 2(c), (e))。Tiを添加した試料の顕微鏡組織には粒状あるいは針状の硫化物が観察されるが、これは立体的にはひも状あるいは板状の形態を有することが知られる (Photo 1(f) および Photo. 2(d))。

2. 13Cr鋼中の硫化物の組成および結晶型

Table 1 は各種組成の試料から抽出した硫化物について、

Table 1 Composition and types of sulfides (13% Cr steel)

No	Steel				Isolated sulfide		
	S %	Cr %	Element %	Element/S	Cr %	Element %	Sulfide type
1	0.34	13.1	—	—	59.1	—	CrS
2	0.41	12.5	Ni 5.17	12.6	58.8	Ni 0.3	CrS
3	0.48	12.8	Co 4.78	10.0	59.0	Co 0.2	CrS
4	0.31	12.7	Mo 5.25	16.9	57.8	Mo 2.4	CrS
5	0.43	13.0	W 4.80	11.2	58.7	W 1.9	CrS
6	0.39	12.7	Si 1.97	5.1	58.3	Si 0.4	CrS
7	0.41	12.3	V 0.99	2.4	47.5	V 9.7	CrS
8	0.29	12.5	V 1.98	5.1	36.5	V 21.3	CrS
9	0.34	12.9	V 2.81	8.3	25.4	V 33.2	VS
10	0.45	12.1	Mn 0.52	1.2	39.3	Mn 19.2	CrS+ MnS
11	0.34	12.3	Mn 0.88	2.6	18.9	Mn 38.9	MnS
12	0.38	12.8	Mn 1.57	4.1	7.4	Mn 52.2	MnS
13	0.36	12.2	Nb 0.53	1.5	38.4	Nb 24.0	CrS+ NbS
14	0.42	12.4	Nb 1.36	3.2	21.5	Nb 43.0	NbS+ CrS
15	0.33	13.4	Nb 2.20	6.7	8.7	Nb 58.5	NbS
16	0.46	12.5	Ti 0.23	0.50	44.5	Ti 14.7	CrS+ TiS
17	0.30	12.0	Ti 0.66	2.2	16.2	Ti 42.2	TiS
18	0.39	12.2	Ti 1.40	3.6	3.9	Ti 53.5	TiS
19	0.35	12.5	Zr 0.20	0.57	46.4	Zr 13.5	CrS+ ZrS
20	0.39	13.1	Zr 0.60	1.5	27.2	Zr 34.7	ZrS+ CrS
21	0.33	13.0	Zr 1.49	4.5	3.1	Zr 59.5	ZrS

て、化学分析およびX線解析を行つて、その組成および種類を決定した結果を示す。

13Cr鋼に硫黄だけを添加した試料 (No. 1) に存在する硫化物は前報⁽¹⁾で報告したごとく、FeSとCrSの全率固溶体⁽⁴⁾である。しかし組成的にはCrを主成分としたものである。Table 1にはこの硫化物の種類をCrSとして表示した。なおCrSの結晶型はNiAs型の六方晶である⁽⁵⁾⁽⁶⁾。

次に第3元素としてNiを添加した試料 (No. 2) の硫化物は上記の場合と同様にCrS型だけであつて、別種の硫化物

を形成しない。したがつてNiはCrS型の硫化物中のCrあるいはFe原子と置換して少量固溶しているに過ぎないのであつて、軟鋼の場合と同様にNiの大部分は基質中に存在していることが知られる。Co, Mo, WおよびSiを添加した試料 (No. 3~6) においても、Niの場合と同様に硫化物相中のこれらの元素濃度は低い。

Vを添加した試料 (No. 7~9) では、試料のV含有量の増加と共に硫化物中のV濃度は増大する。またVは基質よりも硫化物相の方に濃縮することが認められる。しかしこの場合の硫化物の回折像はFeS⁽⁶⁾およびCrS⁽⁶⁾のものと同一であることから、FeS-CrS系⁽¹⁾⁽⁴⁾およびFeS-VS系⁽¹⁾の場合と同様にFeS-CrS-VS系は全率固溶の硫化物を形成しているものと考えられる。ただしTable 1では(V/Cr)の原子数の比が1よりも大きい硫化物をVSとし、ま

たこの比が1よりも小さい場合をCrSとして表示した。

次にMnを添加した試料 (No. 10~12) の場合には鋼の(Mn含有量/硫黄含有量)の比が約2以上に達すると、CrSに置き代つてMnSが形成される。なおMnSは快削鋼における重要な組織成分であるが、この硫化物は前報⁽²⁾で報告したごとく酸に侵され易い欠点を有している。したがつて耐食性が重視せられる快削ステンレス鋼の組織成分としては後述のZrSが適当であろうと考えられる。これはZrSは耐食性が優れている上にMnSと同様の形態および分布状態をなしているためである⁽²⁾。

Nb (No. 13~15), Ti (No. 16~18) および Zr (No. 19~21) を添加した試料においても、Mn添加の場合と同様に

(4) R. Vogel, R. Reinbach Arch. Eisenhütt., 11 (1937/38), 457

(5) H. Haraldsen Z. anorg. Chem., 246 (1941), 169

(6) H. Haraldsen Z. anorg. Chem., 234 (1937), 372.

(7) R. Vogel, A. Wüstefeld. Arch. Eisenhütt., 12 (1938/39), 261.

これらの元素は硫化物相の方に濃縮して CrS 以外の硫化物を形成する。この場合の特殊硫化物⁽¹⁾の種類はそれぞれ NbS, TiS および ZrS であつて、軟鋼に Nb, Ti および Zr を単独に添加した場合に形成される硫化物の種類と全く同様である。このように Cr が多量に共存している場合でも CrS とならず MnS, NbS, TiS および ZrS が形成されることが知られたのであるが、この事実は Nb, Mn, Ti, Zr などの元素は Cr よりも硫化物を形成する傾向が大きいことを意味するものである⁽¹⁾⁽⁸⁾。なお NbS および TiS は

NiAs 型の六方晶, MnS および ZrS は NaCl 型の立方晶の結晶型に属する⁽¹⁾。

次に Table 1 の結果をもとにして、鋼の(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示すと Fig. 1 の下図のごとくになる。図中で縦軸に近い

Fig. 1 Concentration of Cr and additional elements in sulfides. (13%Cr steel)

化物の Cr 濃度を取ったものであるが、上図および下図より鋼の(特殊元素含有量/硫黄含有量)の比が増加すると共に硫化物の平均の特殊元素濃度は増加し、それに対応して平均の Cr 濃度が減少することが知られる。

IV 18-8 ステンレス鋼中の硫化物

18-8 ステンレス鋼中の硫化物の形態について観察を行った結果、この鋼中の硫化物は前述の 13Cr 鋼の場合とほぼ

Fig. 2 Concentration of Ni, Cr and additional elements in sulfides. (18-8 stainless steel)

同様の形態を有することが知られたので、ここでは Photo. 1(d) (e) および Photo. 2(f) にその例を示すのに止めた。

次に 18-8 鋼中に存在する硫化物の組成および種類については Table 2 に示すごとくである。18-8 鋼に硫黄だけを添加した試料 (No. 22) に存

Table 2 Composition and types of sulfides (18-8 stainless steel)

No	Steel						Isolated sulfide				
	S %	Cr %	Ni %	Element %		Element/S	Cr %	Ni %	Element %		Sulfide type
22	0.31	18.6	8.43	—		—	61.1	0.4	—		CrS
23	0.30	18.5	8.09	Co	4.60	15.3	60.9	0.4	Co	0.2	CrS
24	0.36	18.0	8.08	Mo	4.87	13.5	58.9	0.3	Mo	2.1	CrS
25	0.34	17.8	8.16	W	4.78	14.1	58.2	0.2	W	1.8	CrS
26	0.32	19.1	7.98	V	2.71	8.5	28.1	0.3	V	30.1	VS
27	0.34	17.9	8.41	Mn	0.48	1.4	40.2	0.2	Mn	18.9	CrS+ MnS
28	0.35	18.4	8.07	Mn	0.89	2.5	20.1	0.1	Mn	37.5	MnS
29	0.40	19.4	8.31	Nb	1.22	3.1	23.8	0.1	Nb	41.5	NbS+CrS
30	0.35	18.2	8.11	Nb	2.31	6.6	9.1	0.08	Nb	56.7	NbS
31	0.37	17.9	8.35	Ti	0.23	0.62	46.0	0.3	Ti	15.3	CrS+ TiS
32	0.29	18.3	7.95	Ti	0.98	3.4	7.1	0.04	Ti	51.2	TiS
33	0.30	18.0	8.05	Zr	0.19	0.63	47.9	0.2	Zr	12.0	CrS+ ZrS
34	0.29	18.1	8.13	Zr	1.08	3.7	10.3	0.01	Zr	52.3	ZrS

曲線を与える元素ほど、硫化物相の方に濃縮し易い元素であること、換言すれば硫化物を形成する傾向の大きい元素であることを表わしている。また Fig. 1 の上図は縦軸に硫

在する硫化物は CrS であつて、13Cr 鋼に硫黄だけを添加した場合の硫化物と同一である。また特殊元素として Co, Mo, および W を添加した試料 (No. 23~25) においても No. 22 の試料と同様に CrS だけが存在している。これに対して V, Mn, Nb, Ti および Zr を添加した試料 (No. 26

(8) 金子, 西沢, 玉置 1961年4月本会東京大会に発表。

～34) では 13Cr 鋼の場合と同様に VS, MnS, NbS, TiS および ZrS が形成される。

Fig.2 は 18-8 鋼の (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, Cr 濃度および Ni 濃度との関係を表わすものであつて, 特殊元素が硫化物中に濃縮する傾向は, Fig.1 に示した 13Cr 鋼の場合とほぼ同様であることを示している。

以上のように Ni を含む 18-8 ステンレス鋼中の硫化物が Ni を含まない 13Cr 鋼中の硫化物とほぼ同様であるという事実は, Ni が鉄鋼中における硫化物の形成に対して殆んど関与しないことを意味するものと考えられる。

V. 結 言

13Cr 鋼ならびに 18-8 ステンレス鋼中に存在する硫化物を電解分離して, その組成, 種類および形態につき研究し, 次の結果を得た。

(1) 13Cr 鋼および 18-8 ステンレス鋼に硫黄だけを添加した場合にはクロムの硫化物, CrS が形成される。

(2) Ni, Co, Mo, W および Si は Cr よりも硫化物を形成する傾向が小さい元素であるために, これらの元素は CrS の諸性質に対して殆んど影響を与えない。

(3) Cr よりも硫化物を形成する傾向が大きい元素, V, Nb, Mn, Ti および Zr を添加した場合には各元素独自の硫化物, VS, NbS, MnS, TiS および ZrS が形成される。ただし VS と CrS は全率固溶体をなしていると考えられる。

(4) CrS, MnS および ZrS は球状, VS および NbS は樹枝状, TiS は板状の形態を有する。

終りに臨み本研究を遂行するに当り種々なる御教導をいただいた名古屋工業大学学長佐藤知雄博士に深く感謝の意を表する。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ならびに特殊製鋼株式会社村井卓雄工学士の労を多とする。