硫黄添加高速度鋼における介在物について*

近 藤 正 男** 大 沢 真 澄**
新 井 透*** 熊 谷 真一郎**

Masao Kondo, Masumi Osawa, Toru Arai and Shin'ichiro Kumagai: On Inclusions in the Sulphurized High-Speed Steel (On the Study of Sulphurized High-Speed Steel, 3rd Report). Non-metallic inclusions in the quenched samples with the chemical composition of 5% W, 4% Mo, 3% Cr, 1.5% V and 0.6% S were examined by means of microphotography, electrolytic isolation, chemical and X-ray analysis and electron-probe microanalysis. Most of the non-metallic inclusions were the sulphide of MnS type, including an adequate amount of Cr and a small amount of V.

The form of these inclusions is granular or starlike. The colour of these sulphide is almost gray but sometimes includes black spots or white spots. The black spots in the gray sulphide contain a large amount of Al and the white ones seem to be MC type carbide. FeS type inclusions were detected by X-ray analysis. The chemical composition of sulphide isolated by the electrolytic method is approximately Mn:Cr:Fe:S=3:1:2:3 in addition a small amount of V.

(Received November 19, 1965)

I. 結 言

硫黄を多量に添加した高速度鋼の熱処理挙動、機械的性質、切削性能については前報⁽²⁾と前々報⁽¹⁾とで報告した。この鋼に現われる介在物の形状は、少量の硫黄を添加したときは小球状であるが、添加量が0.5%よりも多量になると、粒状または星状(花模様)になる。

快削鋼における非金属介在物については、いくつかの研究があり^{(3)~(8)}、Sは主としてMnSの形で存在するが、Mn%が1.71S(%)よりも少ないときは、SはFeSとしての含有割合が増加して来る。またV, Zr, Tiが含有されておれば、VS, ZrS, TiSが形成される。しかし高速度鋼のように多量の特殊元素を含有している場合には、その介在物が単純快削鋼と同一と見なしてよいか疑問であり、また介在物の中には、その全体が灰白色ではあるが、その中に黒色または白色の部分が明瞭に識別出来るものがあるので、それらについても検討する必要がある。以下は焼入状態における高速度鋼について、これら介在物の構造、組成を研究した結果の概略である。

II. 研究試料と研究方法

1. 試 料

試料の製作方法は、いずれも前々報⁽¹⁾に用いたと同様

** 株式会社不二越・技術研究所 (Technical Research Laboratory, Fujikoshi Co., Ltd., Toyama)

*** 株式会社豊田中央研究所 (Toyota Central Research and Development Laboratories Inc., Nagoya)

* 1964年10月本会富山大会に発表

- (1) 近藤, 大沢, 新井, 熊谷: 本誌, **30**(1966), 129.
- (2) 近藤, 大沢, 新井, 熊谷: 本誌, **30**(1966), 124.
- (3) 創立50周年記念特集号: 鉄と鋼, **51**(1965), 546.
- (4) 加藤, 鈴木: 鉄と鋼, **47**(1961), 1522.
- (5) 荒木: 応用金属学大系, **5**(1963), 352.
- (6) 平井, 荒木, 谷地: 鉄と鋼, **49**(1963), 1461.
- (7) 金子, 西沢, 玉置: 本誌, **24**(1960), 837.
- (8) 金子, 西沢, 玉置: 本誌, **27**(1963), 312.

の、粉末成分を鋼製台材上に置き、フラックスを使つて鉄線アークで溶融し、そのまま凝固させたものである。脱酸がよく行なわれて気泡がほとんどないばかりでなく、偏析もほとんどない。電極の移動速度や電流は一定に調整している。溶融と凝固の状態は試片の各部にわたって均一である(ただし、前報⁽²⁾に示したように、台材と試料の境界付近だけは硫化物が少ないので、除外しなければならない)。

Table 1 に試料の化学組成を示した。B-1 と B-2 とは、

Table 1 Chemical composition of samples (wt%).

Sample No.	Chemical composition (wt%)								
	C	Si	Al	Mn	S	Cr	W	Mo	V
A-1	0.67	0.93	0.27	0.62	0.008	3.26	5.07	3.51	1.22
A-2	0.66	0.73	0.25	0.75	0.67	3.04	4.80	3.98	1.11
B-1	0.97	0.88	0.28	0.70	0.15	3.23	5.40	4.84	1.70
B-2	0.95	0.88	0.27	0.76	0.57	3.11	5.09	5.00	1.62

C 0.95%, W 5%, Mo 5%, V 1.7% の W-Mo 系高速度鋼で、B-1 は S を 0.15%, B-2 は S を 0.57% 添加したものである。P はとくに添加しないので、いずれも P=0.016~0.022% であつた。A-1, A-2 は B-1, B-2 相当の高速度鋼で、炭化物を少なくするためにとくに C 含有量を低くしたものである。いずれの試料も焼鈍した後、20 mm 角長さ 50 mm の電解分離用試片と、10 mm 直径、厚み 5 mm のエレクトロン・プローブ・マイクロアナライザー試片とを切り出し、A-1, A-2 は 1220°C 油焼入、B-1, B-2 は 1230°C 油焼入を行なつた後、表面をバフ仕上げした。試料の顕微鏡組織を Photo. 1~5 に示した。A-1, A-2 は炭化物が少なく、A-2, B-2 には粗大な非金属介在物が存在している。

2. エレクトロン・プローブ・マイクロアナライザー試験方法

A-2, B-2 試片について試験した。試験条件はつぎのと

おりである。

陽極電圧	35 kV
走査スポット直径	6 μ
試片の走査速度	44 μ /min
走査距離	308 μ
チャートの速さ	20 mm/min
検出 X 線	WLa, MoKa _{III} , VKa _{III} , CrKa _{III} , MnKa _{IV} , SKa _I , AlKa _I , SiKa _I

非金属介在物のうちには、前記のように黒色の部分、白色の部分で識別せられるので、とくにその点に注意して試験した。

3. 電解分離試験方法

電解分離には、金子・西沢・玉置式の方法⁽⁷⁾を用いた。用いた電解液は 0.5

Photo.1 (A-1) Quenched. nital ($\times 400$)

Photo.2 (A-2) Quenched. Nital, ($\times 400$)
(a) starlike (b) granular inclusion

Photo.3 (B-1) Quenched. nital, ($\times 400$).

NHCl+5% クエン酸であるが、これは酸性であつて、FeS, MnS 系硫化物の収率が低いおそれがある⁽⁷⁾ので、0.5 NHCl+10% クエン酸ソーダ (中性液) を用いて電解分離中の Mn, S 量などを再検討したが、酸性液のときと大差はなかつた。中性液では matrix 中の W などの合金元素が残渣中に

入つて不都合なことがある。そのため本論文では酸性液のみの data を採用した。電解電流密度は 10 mA/cm² であつた。

4. X 線回折試験方法

上記中性液で電解分離した残渣を用いて、X 線回折試験を行なつた。ターゲットは Cr (CrKa), フィルターは V, 陽極電圧 35 kV 陽極電流は 8 mA である。

Photo.5 (B-2) Quenched. nital, ($\times 400$) starlike inclusion included the white spot.

III. 試験結果

1. エレクトロン・プローベ・マイクロアナライザー試験

Fig.1 (Photo.6) は試片 B-2 に関する結果で、S, Cr, V, Mn, W, Mo, Fe についての濃度分布を示す。この場合、Photo.6 の中央にある粒状介在物に走査線をあてた結果についてみると、含有 S の濃度分布に対応した濃度分布を示す元素は Cr, Mn であつて、さらによく注意してみると、V も S, Cr, Mn の濃度の高いところで濃度が高くなつてゐる。W と Mo とは S, Mn の高いところで低くなつており、また Fe は Mn, Cr, S の高いところで、V, Mo, W の高いところで低くなつており、中央の粒状介在物の部分では、W, Mo, Fe の濃度がバック・グラウンドの濃度とほとんど同じ程度に低くなつてゐるから、この粒状介在物は少量の V を含む (Mn, Cr) S と見なされる。その右側と左側とにある、それよりも小さい介在物では Fe の濃度が 0 に近いところまでは下つてゐないが、これは電子ビームのスポットが前記のように径約 6 μ であるから、介在物よりスポットが大きくて、周囲の matrix の影響があるものと思われる。後記の電解分離の場合、硫化物中の Fe が相当量認められることから、この硫化物中に Fe が含有されている場合もあり得ると考えられる。

Fig.2 (Photo.7) は試片 A-2 の星状介在物について、Cr, V, S, Mn, W を求めたものである。このものは Fig.1 に示したものと同様に少量の V を含む (Mn, Cr) S と見なされる。

上記 2 種の介在物は、試料 A-2 にあるものも、B-2 にあるものも同様の結果であつた。

2. 硫化物中の黒色部分について

Fig.3 は Photo.8 の中央に見える、中心に黒色部分の認められる介在物について、マイクロアナライザー試験を行なつた結果である。この灰色の粒状介在物の黒色部分以外の部分は、前記同様 (Mn, Cr) S であつた。中央黒色部分によつて、S, Mn, Cr の濃度が明瞭に二つのピークに分離している。またこの黒色部分には Mo, W, Fe を含んでゐない。V については不明瞭であるが、ピークは二つに分れてゐると見られる。さらに Al を検出した。Fig.4 (Photo.9) はその結果であつて、中央の黒色部分では明瞭に Al 量が多くなつてゐる。Si についても試験したが、Si は認められなかつた。Photo.8, Photo.9 は試料 A-2 に認められたもので

Photo.4 (B-2) Quenched. nital ($\times 400$)
(a) granular (b) starlike inclusion included the black spot.

あるが、B-2 に認められたものについても同様であつた。

3. 硫化物中の白色部分について

Fig.1: Photo.6 Electron probe microanalysis of granular inclusion. (Sample B-2) Fe, Mo, W, Mn, V, Cr, S.

Fig.2: Photo.7 Microanalysis of starlike inclusion. (Sample A-2) W, Mn, S, V, Cr.

Fig.5 (Photo.10) は試料 A-2 中にあつた、白色部分を含む粒状介在物について、マイクロ・アナライザー試験をした結果である。この白色部分には Si, Al, Cr, Mn, S のビ

ークは認められないで、V のみが認められる。したがつて MC 型炭化物と考えられる。

Fig.3: Photo.8 Microanalysis of granular inclusion included the black spot. (A-2) Fe, Mo, W, V, Cr, Mn, S.

Fig.4: Photo.9 Microanalysis of granular inclusion included the black spot. (A-2) S, Al.

4. 電解分離試験の結果

Table 2 は焼入試片を電解分離し、残渣を化学分析した結果であり、**Table 3** はその残渣と、鋼の化学組成とから算出した matrix の化学組成とである。

Table 3 では A-2 は A-1 に比し、B-2 は B-1 に比べて、

Mn量が低く、Cr量もやや少ないが、S量はほとんど同じと見てよい (A-1はS含有量がきわめて低いので差があ

Fig.5: Photo.10 Microanalysis of granular inclusion included the white spot. (A-2) W, Cr, S, Si, V, Mn, Al.

る)。Si, Al, C, W, Mo, VもS量の影響を受けないと見てよい。

Fig.6は電解分離した残渣中へ濃縮する元素のSによる影響を求めたものであつて、Table 2の数値を使って次式で計算した。

Table 2 Chemical composition of residuum isolated from the quenched samples.

No.	Residuum (wt%)	Chemical composition of residuum (wt%)									
		C	Si	Al	Mn	S	Cr	W	Mo	V	Fe
A-1	2.1	4.7	1.1	—	0.2	0.2	4.1	30.1	25.2	6.9	27.5
A-2	3.7	2.7	0.6	—	13.0	15.3	9.3	13.0	16.1	6.1	24.1
B-1	8.2	4.7	1.0	0.03	0.2	1.0	3.2	31.2	25.5	9.5	23.6
B-2	9.3	3.6	1.2	0.03	5.6	5.4	3.8	24.4	25.9	7.0	23.0

Table 3 Chemical composition of matrix isolated from the quenched samples.

No.	Chemical composition of matrix (wt%)									
	C	Si	Al	Mn	S	Cr	W	Mo	V	Fe
A-1	0.57	0.91	—	0.62	0.004	3.2	4.4	3.0	1.1	86.2
A-2	0.56	0.71	—	0.27	0.11	2.7	4.3	3.4	0.9	87.1
B-1	0.58	0.80	0.28	0.68	0.07	3.0	2.8	2.7	0.9	88.2
B-2	0.62	0.77	0.27	0.24	0.07	2.8	2.8	2.6	1.0	88.8

$$\text{濃縮率}(\%) = \left[\frac{\text{残渣中の元素の量 (wt\%)}}{\text{鋼中の元素の量 (wt\%)}} \right] \times 100$$

鋼中の元素が全部残渣に移行すると、この濃縮率は100%

になる。Fig.6において、S含有量の多いA-2またはB-2において、A-1またはB-1よりも濃縮率の大きいのはMn、

Fig.6 Condensing ratio of S, Mn, W, V, C, Cr, Mo in the residuum isolated from quenched samples.

Crであり、とくにMnの増加が著しいW, Mo, V, Si, Al, Cについては明瞭でない。

Fig.7は硫化物量(vol%)とS量との関係である。電解分離残渣はほとんど硫化物であるが、それにMC型とM₆C型の炭化物が混入している。炭素含有量が等しければ、炭化物量が等しいとして、Table 2におけるA-1とA-2との差、B-1とB-2との差をとり、それを硫化物の比重4.3として、vol%に換算したものである†。この結果は別に求めた硫化物の顕微鏡組織から求めた結果とよく一致した。

† MnSの比重3.99, CrSの比重4.8, FeSの比重4.75, 後記のように硫化物の元素の重量比 Mn:Cr:Fe=3:1:2となることから、硫化物の比重を4.3とした。

つぎに硫化物の化学組成について考察する。Table 4 の値は Table 2 における A-1 と A-2 との焼入残留炭化物の

Fig.7 Sulphide content in the samples.

Table 4 Chemical composition of inclusion except carbides.

No.	Chemical composition of inclusion except carbides (wt% of steel)									
	C	Si	Al	Mn	S	Cr	W	Mo	V	Fe
A-2	-0.001	0.001	—	0.48	0.56	0.26	-0.15	0.069	0.08	0.32
							W + Mo = -0.09			
B-2	-0.05 (0)	0.029	0.003	0.50	0.42	0.10	-0.28	0.32	-0.13 (0.07)	0.21
							W + Mo = 0.04			

量と組成が等しく、B-1 と B-2 とのそれが等しいとして硫化物の組成を、鋼全体に対する硫化物成分元素の wt% であらわしたものである。計算の一例を A-2 の Mn 量について示せば、

$$\begin{aligned}\text{Mn 量} &= (\text{A-2 残渣中の Mn 量}) - (\text{A-1 残渣中の Mn 量}) \\ &= 3.7 \times 0.13 - 2.1 \times 0.002 \\ &= 0.48\end{aligned}$$

(1) Fe について

Fe は Table 4 では Mn, S について多い。この Fe は後記の X 線回折で検出された FeS (Cr, V を固溶しやすい)⁽⁹⁾ に主として含まれていると考えるのが妥当のようであるが、matrix の Fe 濃度が 87.1%, 88.8% (Table 3 による) であることから見て (Mn, Cr)S 中にも多少入っていると考えられる。ここではこれらを区別しないで、硫化物全体としての元素比を求める。

(2) W, Mo について

W, Mo は主として M_6C 炭化物を形成する元素であり、鋼の W + Mo 量が等しければ M_6C 中の W + Mo 量も等しくなると考えてよい⁽⁹⁾。W, Mo の硫化物形成能はほとんど同程度⁽¹⁰⁾であるから、硫化物中の W, Mo 量も W + Mo 量

として算出しても大きな誤りはないと思われる。

Table 4 では A-2, B-2 とともに W はマイナスである。これは Table 1 で見られるように A-2 と A-1, B-2 と B-1 とを比べると、S 量の多い A-2 は A-1 より W が少なく、B-2 は B-1 よりも W が少ないからである。Mo 量はその逆になっている。

Table 4 に示すように W + Mo 量をとると A-2 で -0.09%, B-2 で 0.04% であつて、この値は分析誤差範囲にあり、したがって W, Mo とともに硫化物中にはほとんど含まれないと見てよい。

(3) Cr について

硫化物中の Cr 量は A-2, B-2 とともに Mn, S について多い元素である。Cr は MC , M_6C 炭化物に多少は固溶するが、主として $M_{23}C_6$ を形成し、焼入でほとんど全部 matrix に固溶する。Table 3 で S 量の多い A-2, B-2 の matrix の Cr 濃度が A-1, B-1 のそれより低いこととマイクロ・アナライザー試験の結果とを考え合わせると、硫化物中には相当量の Cr が含まれているとしてよい。

(4) V, C について

Table 4 において A-2 の C 量はほとんど 0 であるが、B-2 の C 量はやや大きい。これは B-2 よりも B-1 の方が MC 量が多かつたものと考えられる。いま MC 中の C, V 量をそれぞれ 13%, 53% (ともに wt%) として⁽⁹⁾、Table 4 の B-2 の値を補正し、C = 0 のときの V 量を計算すると 0.07% となる。Cr, W, Mo の補正量はわずかであるから省略する。

以上の結果から硫化物を形成している元素の重量比は、

$$\begin{aligned}\text{A-2 において Mn:S:Cr:Fe:V} \\ &= 0.48:0.56:0.26:0.32:0.08 \\ &= 28:33:15:19:5\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{B-2 において Mn:S:Cr:Fe:V} \\ &= 0.50:0.42:0.10:0.21:0.07 \\ &= 38:32:8:16:6\end{aligned}$$

となる。

結局、硫化物は各粒、各試料によつて化学組成に差があるが、全体的に見て大略の比が

$$\text{Mn:Cr:Fe:S} = 3:1:2:3$$

に少量の V を含んでいると見てよい。

5. X 線回折試験結果

電解分離した残渣を X 線回折試験したとき、回折線と、

(9) 佐藤, 西沢: 金属学会会報, 2 (1963), 564.

(10) 佐藤, 西沢, 玉置: 本誌, 27 (1963), 299.

Table 5 X-ray diffractions from residuum isolated from quenched samples.

A-1		A-2		B-1		B-2		M ₆ C** <i>a</i> ₀ =11.05		MC** <i>a</i> ₀ =4.16		M ₂₃ C ₆ ** <i>a</i> ₀ =10.55	
<i>d</i> _{<i>kx</i>}	<i>I</i> / <i>I</i> ₀	<i>d</i> _{<i>kx</i>}	<i>I</i> / <i>I</i> ₀	<i>d</i> _{<i>kx</i>}	<i>I</i> / <i>I</i> ₀	<i>d</i> _{<i>kx</i>}	<i>I</i> / <i>I</i> ₀	<i>d</i> _{<i>kx</i>}	<i>I</i> / <i>I</i> ₀	<i>d</i> _{<i>kx</i>}	<i>I</i> / <i>I</i> ₀	<i>d</i> _{<i>kx</i>}	<i>I</i> / <i>I</i> ₀
2.76	—	2.76	—	2.76	—	2.76	—	2.76	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	2.69	—	—	—	—	—	2.64	—
—	—	2.58	—	—	—	2.58	—	—	—	—	—	—	—
2.53	—	2.53	—	2.53	—	2.53	—	2.53	—	—	—	—	—
—	—	—	—	2.41	—	2.41	—	—	—	2.40	1.0	2.42	—
—	—	2.34	—	2.34	—	—	—	—	—	—	—	2.36	—
2.25	—	2.25	—	2.25	—	2.25	—	2.25	0.5	—	—	—	—
—	—	—	—	2.17	—	—	—	—	—	—	—	2.15	—
2.12	1.0	2.12	1.0	2.12	1.0	2.12	1.0	2.12	1.0	—	—	—	—
2.08	—	—	—	2.09	—	2.09	—	—	—	—	—	—	—
1.95	—	1.95	—	1.95	—	1.95	—	1.95	0.4	2.08	1.0	—	—
1.84	—	1.84	—	1.84	—	1.84	—	1.84	—	—	—	—	—
—	—	1.81	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	1.73	—	—	—	1.73	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	1.68	—	—	—	—	—

MnS*** <i>a</i> =5.22		FeS*** <i>a</i> =5.79 <i>c</i> =5.71 <i>c</i> / <i>a</i> =1.17		CrS* <i>a</i> =3.45 <i>c</i> =5.71 <i>c</i> / <i>a</i> =1.16		MoS ₂ * <i>a</i> =3.16 <i>c</i> =12.29 <i>c</i> / <i>a</i> =3.88		Sorts of compound
<i>d</i> _{<i>kx</i>}	<i>I</i> / <i>I</i> ₀	<i>d</i> _{<i>kx</i>}	<i>I</i> / <i>I</i> ₀	<i>d</i> _{<i>kx</i>}	<i>I</i> / <i>I</i> ₀	<i>d</i> _{<i>kx</i>}	<i>I</i> / <i>I</i> ₀	
—	—	—	—	—	—	2.74	0.16	M ₆ C
2.61	1.0	2.65	—	2.66	—	2.67	0.1	M ₂₃ C ₆ , (Fe,Cr)S, MoS ₂ ? «MnS»
—	—	—	—	—	—	—	—	M ₆ C
—	—	—	—	—	—	—	—	MC, M ₂₃ C ₆ ?
—	—	—	—	—	—	—	—	M ₂₃ C ₆
—	—	—	—	—	—	2.28	0.5	M ₆ C
—	—	—	—	—	—	—	—	M ₂₃ C ₆ ?
—	—	—	—	—	—	—	—	M ₆ C
1.85	—	2.06	1.0	2.08	1.0	—	—	MC, (Fe,Cr)S ?
—	—	—	—	—	—	—	—	M ₆ C
—	—	—	—	—	—	1.83	—	M ₆ C, MnS, MoS ₂ ?
—	—	—	—	—	—	—	—	MoS ₂ ?
—	—	1.71	—	1.73	—	—	—	«(Fe,Cr)S»
—	—	—	—	—	—	—	—	

* Kubo, Kato: *Chemical Analysis by X-ray Diffraction*, (1955), ASTM, (1962)** Koshihara, Kimura, Harada: *J. Japan Inst. Metals*, **24** (1960), 437.*** Kaneko, Nishizawa, Tamaki: *J. Japan Inst. Metals*, **25** (1961), 328.

それに対応する化合物の種類とを Table 5 に示した。介在物については表中の 4 種類の外に、約 26 種類の Cr, V, Mn, Fe, Mo およびそれらの複合硫化物についても検討したが対応線はなかった。

各種の炭化物は別として、硫化物では MnS, $d=2.61$ KX に近い回折線が A-2 と B-2 にだけ認められる。 $d=1.85$ KX は M₆C, $d=1.84$ KX と重なり合うので、この線で MnS を決定することは出来ないが、MnS 型の硫化物が存在することは確かである。FeS 型の硫化物は $d=2.65\sim 2.66$ KX で、M₂₃C₆, MoS₂ の線と合致するが、今の場合、M₂₃C₆ はほとんど存在しないから FeS 型の存在する可能性は大きい。 $d=2.06\sim 2.08$ KX の FeS 型の線は MC の $d=2.08$ KX に重なるが、 $d=1.71\sim 1.73$ KX の FeS の線は S の多い A-2 ($d=1.73$ KX) と B-2 ($d=1.73$ KX) のみに対応するので、ピークの高さは低いが、FeS 型の硫化物の存在は確実である。

すなわち、X線回折の結果では MnS 型、FeS 型 (CrS 型、VS 型も同一結晶系に属する) の存在は認められる。

V. 結 論

W 5%, Mo 4%, Cr 3%, V 1.5% の高速度鋼に 0.6% 程度の硫黄を添加したときに形成される非金属介在物を、焼入した状態で、顕微鏡組織、エレクトロン・プローベ・マイクロ・アナライザー試験、電解分離および X 線回折試験によつて検討した。介在物の大部分は MnS 型の硫化物であり、その中には相当量の Cr と少量の V が含まれている。この硫化物は粗大な球状または星形をなしているものであるが、その色はほとんど灰色であつて、中にしばしば黒色または白色の介在物が認められる。この黒色介在物には多量の Al を含んでおり、白色介在物は MC 炭化物と考えられる。その他に FeS 型介在物の存在していることが、X 線回折試験で認められた。

硫化物を形成する元素を電解分離で求めた結果、相当量の Fe, Cr と少量の V を含んだ MnS で、大約の比は

Mn:Cr:Fe:S=3:1:2:3 と見なされる。