鉄鋼材料中に生成する硫化物の 状態図とミクロ組織制御

及川勝成* 光井 啓** 石田清仁***

1. はじめに

鉄鋼材料中に生成する FeS や MnS などの硫化物は、機械的性質や耐食性などの種々の特性に大きな影響を及ぼす事が知られている。特に有名なのが FeS によって生じる赤熱脆化で、除去されるべき介在物の代表である。一方、電磁鋼板やイオウ快削鋼などの一部の鋼種では、MnS の存在が材質制御のために不可欠で積極的に添加されている。このため FeS や MnS に関するミクロ組織形態と状態図に関する研究は古くから行われている。

近年、オキサイド・メタラジー研究の提案⁽¹⁾をきっかけに、鉄鋼材料中の非金属介在物を有効な組織因子として活用しようとする研究が活発となってきている。硫化物も材質制御に積極的に利用する試みが行われており、最近では高クロム耐熱鋼中の微細な硫化物が、耐水蒸気酸化特性の改善に有効なことが明らかにされている⁽²⁾。鉄鋼材料中における硫化物形成傾向は、 $Zr > Ti > Mn > Nb > V > Cr > Al > Mo > W > (Fe) > Ni > Co > Si$ の順⁽³⁾で多くの金属元素が硫化物を形成する。それら硫化物を組織制御へ利用するには、多元系状態図に関する情報が必要不可欠である。しかし、鉄鋼材料中における硫化物の相平衡や熱力学データに関する研究は、FeS と MnS を対象とするものが中心であり、他の硫化物に関しては極めて少ない。

我々は、多元系状態図計算に有用な CALPHAD 法を用いて、硫化物を含む多元系熱力学データベースの開発を行っており、MnS, CrS, TiS などの硫化物に関する多元系状態図⁽⁴⁾⁻⁽⁶⁾については、定量的に計算することが可能となって

いる。また、データベースを活用しながら硫化物の形態・分散状態の制御⁽⁷⁾⁻⁽¹²⁾、更に硫化物を分散させた新材料の開発も行っている⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾。本稿では、種々の Fe-MS 系状態図と硫化物形態の関連を概説するとともに、多元系計算状態図の新材料開発への応用例を紹介する。

2. 金属(M)-金属硫化物(MS)系状態図の分類

鉄鋼材料中に生成する硫化物のミクロ組織形態は、状態図と密接に関連する。鉄鋼材料中の炭化物や窒化物に関する多元系状態図に比べ、硫化物に関する多元系状態図の研究は極めて少ない。しかし、多元系状態図では2元系状態図が基本となるので、金属(M)-金属硫化物(MS)系状態図と金属(M)-金属炭化物(MC)系状態図の比較からまず述べる。図1は、M-MS系およびM-MC系状態図の型式を周期表に準じてまとめたものである。液相と固相の関与する不変系反応と融点の関係から、次の5つの型式の状態図に分類できる⁽¹⁵⁾。M₁型：2液相分離と偏晶反応($L_1 \rightarrow \text{固相} + L_2$)が存在し、金属の融点が化合物の融点より高い。M₂型：2液相分離と偏晶反応($L_2 \rightarrow \text{固相} + L_1$)が存在し、金属の融点が化合物の融点より低い。E₁型：液相が全率可溶で共晶反応が存在し、金属の融点が化合物の融点より高い。E₂型：液相が全率可溶で共晶反応が存在し、金属の融点が化合物の融点より低い。P₁型：液相が全率可溶で包晶反応が存在し、金属の融点が化合物の融点より低い。図1(a)のM-MS系の状態図の分類は、西沢による分類⁽¹⁵⁾を参考にしながら、最新のデータ⁽¹⁶⁾を付け加えたものである。図1(b)に示したM-MC系と比較すると、炭化物は融点が高くE₂型あるいはP₁

* 産業技術総合研究所基礎素材研究部門主任研究員(〒983-5211 仙台市宮城野区苦竹4-2-1)

** 東北大学大学院生；大学院工学研究科材料物性学専攻

*** 東北大学教授；大学院工学研究科材料物性学専攻

Phase Diagrams and Microstructure Control of Sulfide in Steel; Katsunari Oikawa*, Hajime Mitsui**, Kiyohito Ishida*** (*National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Institute of Structural and Engineering Materials, Sendai. **,***Department of Materials Science, Graduate School of Engineering, Tohoku University, Sendai)

Keywords: phase diagram, sulfide, steel, metastable reaction, monotectic, eutectic, machinability

2004年2月19日受理

型になる状態図が多いが、M-MS系では、金属と硫化物が2液相分離しM₁あるいはM₂型となる系が多いのが特徴である。また、E₁、E₂型に属する系でもFe-FeS系のように2液相分離が準安定系で存在する系も多い。これは、硫化物がイオン結合の傾向が強いのにに対して、炭化物は共有結合の傾向が強いという結合様式と関連していると考えられる⁽¹⁵⁾。

このような2液相分離が生じやすい傾向は、Fe-M-S3元系状態図にも引き継がれる。図2は、Fe中にみられる典型的な硫化物のFe-MS擬2元系状態図と液相が関与する共役

線の模式図を示している。図2(a)はFe-Cr-S系の模式図を示している⁽⁸⁾。Cr-CrS系に2液相分離があり、それが3元系においても大きく広がる。Fe-CrS擬2元系状態図はM₁型となる。Feより融点が高い硫化物を生成するFe-Al₂S₃系も同様な状態図となる⁽¹⁷⁾。図2(b)はFe-Mn-S系の模式図を示している⁽⁵⁾。Mn-MnS2元系に存在する2液相分離が3元系においても大きく広がる。また、MnSの融点がFeよりも高く、Fe-MnS擬2元系状態図はM₂型となる。図2(c)はFe-Ti-S系の模式図を示している⁽¹⁸⁾。この系の基本

図1 (a) 金属(M)-硫化物(MS)および(b) 金属(M)-炭化物(MC)の状態図の分類。

図3 Fe中における硫化物の溶解度積。

図2 Fe-M-S系の液相線の模式図とFe-MS擬2元系の形態分類。

となる Ti-TiS 2 元系には 2 液相分離が存在しないが、Fe の液相と TiS の液相の熱力学的な安定性に大きな差があるために、Fe と TiS への 2 液相分離が島状に現れる。また、TiS の融点が Fe よりも高く Fe-TiS 擬 2 元系状態図は M_2 型となる。図 3 (d) は Fe-V-S 系の模式図を示している⁽¹⁷⁾。この系では 2 液相分離は安定系状態図では現れず、Fe-VS 擬 2 元系状態図は E_2 型となる。しかし、このような系においても、破線で示されるような準安定系の 2 液相分離が隠れていることが多い。以上のように、Fe-MS 擬 2 元系状態図でも偏晶反応が存在する M_1 あるいは M_2 型となる系が多い。一方、図面は省略するが、Fe-MC 系の多くは、炭化物の融点が Fe よりも高く E_2 型となる傾向が強い。

3. Fe 中の硫化物の溶解度積

Fe 中の溶解度積が明らかになっている硫化物は極めて少ない。図 3 に熱力学計算から求めた CrS ⁽⁴⁾、 MnS ⁽⁵⁾ および TiS ⁽¹⁸⁾ の溶解度積の値を TiN ⁽¹⁹⁾、 TiC ⁽²⁰⁾ の値と合わせて示した。図面中では省略しているが、多くの炭化物、窒化物の溶解度積は、 TiN や TiC のようにオーステナイト相のほうでフェライト相よりも大きくなる。一方、硫化物はオーステナイト相のほうでフェライト相よりも小さくなるという逆の傾向を示すのが特徴である。

4. 鉄鋼材料中に生成する硫化物の形態分類

ここでは Fe の凝固中に生成する硫化物の典型的な形態について述べる。凝固時に生成する硫化物としては、図 2 (a) の Fe-MS 擬 2 元系状態図に示したように、偏晶点(または共晶点)より硫化物側の組成では初相として硫化物が生成する。一方、Fe 側の組成では、初相として Fe の固相が析出し、その後、偏晶(または共晶)反応により 2 次相として硫化物が生成する。図 4 は、初相として生成する硫化物の SEM 像を示している。図 4 (a) に示した球状硫化物は、その形態から生成した時は液相であったと考えられる。つまり、2 液相分離により生成すると考えられ、通常は M_1 型の状態図の場合に観察されることが多い。図 4 (b), (c) に示したデンドライト状および角状硫化物は、その形態から固相の硫化物が晶出したのは明らかであり、液相の過飽和度の違いで形態が変化する。この硫化物は M_2 型の状態図の場合に観察される。図 5 は、2 次相として生成する硫化物の SEM 像を示している。図 5 (a) に示したセルウォール状硫化物は、最終凝固部にネットワーク状に析出している。Fe-FeS 系などのような E_1 型の状態図の場合に観察される。図 5 (b) に示した偏晶硫化物は、Sims と Dahle の古典的分類では Type I に相当する⁽²¹⁾。この硫化物は生成時は液相だったと考えられ、Fe-rich の液相(L_1)から固相の Fe と液相の硫化物(L_2)への偏晶反応($L_1 \rightarrow Fe(s) + L_2$)により生成する。つまり、 M_1 型の状態図の場合に観察される。図 5 (c), (d) は、 M_2 および E_2 型の状態図で観察される形態で、液相(L_1)から固相の Fe

図 4 初相として生成する硫化物の典型的な SEM 像。

と固相の硫化物への共晶反応($L_1 \rightarrow Fe(s) + MS(s)$)により生成する。図 5 (c) の棒状共晶硫化物は Sims と Dahle の分類の Type II に相当し⁽²¹⁾、Fe 相と硫化物相が協調的に成長する典型的な共晶組織である。図 5 (d) の変則共晶硫化物は Fredriksson と Hillert が fish-born 型と分類したものに相当し⁽²²⁾、共晶点が著しく Fe 側に偏った場合に観察され、いわゆる分離共晶により生成したと考えられる。

完全に凝固した後、初相 Fe 相内のイオウの固溶限が冷却に伴って小さくなると、Fe 相内に硫化物が析出してくる。図 6 は典型的な析出硫化物のミクロ組織を例示している⁽¹²⁾。図 6 (a) に示した微細球状硫化物は、図 4 (a), 5 (a) に示した球状、偏晶硫化物と比較すると、大きさが 500 nm 以下と非常に小さく、且つ均一に分散している。この形態は低融点の硫化物が生成する時に観察され、析出した時点では液相だったと考えられる。一方、図 6 (b) に示した針状硫化物は、高融点の固相硫化物が析出する時に観察され、その際マ

図5 2次相として生成する硫化物の典型的なSEM像。

図6 固相Fe中に析出する硫化物の典型的なSEM像。

トリックスと特定の方位関係を保ちながら生成したと推察される。

(a) 初相として生成する MnS の形態

(b) 2次相として生成する MnS の形態

図7 Fe中に(a) 初相および(b) 2次相として生成する MnS の添加元素による形態変化。

5. 鉄鋼材料中に生成する MnS の形態制御

鉄鋼材料中に生成する最も一般的な硫化物は MnS である。その形態は、凝固条件や添加元素の種類により変化することが知られている。図7は初相および2次相として生成する MnS 形態と添加元素の関連をまとめたものである⁽⁷⁾⁽⁸⁾。Fe-Mn-S 3元系では、それぞれ球状、偏晶硫化物が生成する。注目すべき点は、Ti 添加の場合である。Ar ガス雰囲気下で溶解した場合、球状あるいは偏晶硫化物のままであるが、窒素ガス雰囲気下では角状および棒状共晶硫化物へと変化する。これは溶鉄中に MnS に先立って生成する酸化物や窒化物が MnS 形態に大きな影響を及ぼすことを示唆している。

Fe-MnS 擬2元系状態図は、図2(a)のように M₂ 型に属するのにも拘わらず、Fe-Mn-S 3元系合金では、球状、偏晶硫化物が生成する。Fe-MnS 擬2元系状態図中で、固体 MnS が生成しないという条件で準安定状態図を考えると、図8(a)に破線で模式的に示されるような状態図を描くことができる⁽⁸⁾。この状態図に従えば球状および偏晶硫化物が生成することが期待できる。図8(b)は、この仮定に従い熱力学的手法で計算した Fe-rich 側の安定系、準安定系状態図を示している。固相 MnS が生成する安定系と液相 MnS が生成する準安定系の温度差は小さく、僅かな過冷により準安定系の反応が進行する可能性を示唆している。

安定系および準安定系反応のいずれが優先的に進行するか

図8 Fe-MnS 擬二元系状態図。(a) 全体の模式図。(b) Fe-rich 側の計算状態図。実線は安定系、破線は準安定系状態図。

を判断する因子は、Fe-rich の液相 L_1 から液相 $MnS(L_2)$ および固相 $MnS(s)$ の核生成の容易さである。核生成頻度は一般に $\exp(-\Delta g_{\max}/kT)$ に比例する。ここで $\Delta g_{\max}$ は、過飽和液相 L_1 から MnS が核生成する際の活性化エネルギーであり、古典的核生成理論によれば次式で与えられる。

$$\Delta g_{\max} = \frac{16}{3} \pi V^2 \frac{\sigma^3}{\Delta G^2} \quad (1)$$

ここで、 V は MnS のモル容積、 ΔG は核生成の駆動力、 σ は $MnS(L_2)$ または MnS と液相 L_1 の界面エネルギーである。詳細な熱力学データの導出方法は原著⁽⁵⁾⁽⁸⁾を参照していただきたいが、 $\Delta G(L_1 \rightarrow L_2)$ と $\Delta G(L_1 \rightarrow MnS)$ は、それぞれ 43.8 kJ/mol と 43.1 kJ/mol であまり相違ない。従って、界面エネルギーが $\Delta g_{\max}$ を支配する主因子であると考えられる。Fe(L_1)/ $MnS(L_2)$ 、Fe(L_1)/ $MnS(s)$ の界面エネルギーを、それぞれ 0.114 N/m⁽²³⁾ と 0.6 N/m⁽⁷⁾ として共晶組成における $\Delta g_{\max}$ を計算した結果を図9に示す。共晶温度よりも僅か 5°C 過冷されただけで、準安定系 $MnS(L_2)$ が安定系 $MnS(s)$ よりも核生成しやすくなることを示唆している。このため、Fe-Mn-S 3 元系では準安定系反応が安定系反応よりも優先したと考えられる。同様な現象は Cu-Cu₂S 系でも観察され

図9 Fe-rich 液相(L_1)から安定系 $MnS(s)$ および準安定系 $MnS(L_2)$ が核生成するための活性化エネルギー。

図10 Fe-0.1 mass% C-1 mass% Mn-0.02 mass% S 合金中に生成する偏晶 MnS の粒径および数密度に及ぼす Ti の影響。

るので⁽²⁴⁾、 M_2 型状態図で安定系と準安定系反応の温度差が小さい場合に共通する現象と考えられる。添加元素による形態変化の原因は、溶湯中に生成する酸化物、窒化物の核生成サイトとしての効果、あるいは添加元素により安定系反応と準安定系反応の温度差が変化することが原因である。詳しい説明に関しては原著論文を参考にいただきたい⁽⁷⁾⁽⁸⁾。

Ti の添加は、形態変化だけでなく分散状態へも大きな影響を及ぼす。図10は、Ti を微量添加した時の MnS の粒径と数密度の変化を示している⁽²⁵⁾。Ti を微量加えると偏晶 MnS の大きさが著しく小さくなり約 1/3 になることが明らかとなった。これは偏晶 MnS の核生成サイトとなりやすい

図11 Fe-0.21 mass% Si-0.7 mass% Mn-16.5 mass% Cr-0.55 mass% Ti-C-S 合金の800°Cにおける計算状態図。

Ti-Mn 酸化物が微細に分散しやすいためと考えられる。このような MnS の微細分散は、フェライト組織の微細化へ有効に作用するものと期待される。

6. 多元系計算状態図の材料開発への応用

最近、環境問題等への配慮から Pb フリー快削鋼の開発が活発になっている。特に Pb に代わる被削性改善物質として硫化物の利用が注目されている。その中で $Ti_4C_2S_2$ が被削性改善に有効であることが最近明らかとなっている⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾⁽²⁶⁾。ここでは、 $Ti_4C_2S_2$ を分散した Pb フリーステンレス快削鋼の開発への多元系計算状態図の適用例を述べる。ステンレス鋼へ $Ti_4C_2S_2$ を分散させる場合、特に重要となるのは合金中の Cr, Ti, Mn, C, S などの組成バランスである。これらの元素は Fe 中で硫化物、炭化物を生成しやすいため、組成バランスにより、CrS, MnS, TiS, TiC, $M_{23}C_6$ などの化合物を生成する可能性がある。この中で TiC, $M_{23}C_6$ は非常に硬い化合物であるため被削性へ悪影響を及ぼし、また、MnS, $M_{23}C_6$ は耐食性の著しい劣化をもたらすことが知られている。つまり、快削ステンレス鋼へは、TiC, MnS, $M_{23}C_6$ の析出は避けなければならない。図11は SUS430 をベースとした合金で C および S 濃度を変化させた時の800°Cにおける等温断面状態図を示している。 $Ti_4C_2S_2$ だけが析出する $\alpha+Ti_4C_2S_2$ の2相領域は非常に狭く、この領域内で組成コントロールするのは実用的には困難である。従って、TiC, MnS, $M_{23}C_6$ の析出をさけながら $Ti_4C_2S_2$ を析出させるためには、 $\alpha+Ti_4C_2S_2+TiS$ の3相領域が現実的であり、特に $Ti_4C_2S_2$ の分量が多く析出するグレーの組成領域内から開発鋼の組成を絞り込めばよいことが計算から示唆される。ちなみに $Ti_4C_2S_2$ は凝固時には棒状共晶硫化物の形態で生成するが、熱間加工時に分断され微細に分散する⁽¹³⁾。このよう

図12 $Ti_4C_2S_2$ を分散させたフェライト系快削ステンレス鋼の(a)分極曲線と(b)旋削試験における工具の逃げ面磨耗量。

な合金設計指針で開発された合金の特性を図12に示した⁽¹³⁾。図12(a)は開発鋼の分極曲線を示している。SUS430FはMnSを分散させたイオウ快削ステンレス鋼であるが、臨界不動態化電流密度も大きくSUS430と比較すると非常に耐食性に劣ることがわかる。これは、MnSを分散させた快削ステンレス鋼の欠点であるが、開発鋼は硫化物を分散させたのにも拘わらず、分極曲線はイオウを含まないベース鋼SUS430と同様であり、耐食性がよいことがわかる。また、図12(b)は切削試験時の工具の逃げ面磨耗量を測定した結果であるが、開発鋼はSUS430やSUS430Fと比較して工具磨耗量も少なく、被削性に優れていることがわかる。これと同様に多元系計算状態図を利用して電磁ステンレス鋼⁽²⁷⁾、インバー合金、耐食鋼、Ti合金、Cu合金⁽²⁸⁾の快削化も行われている。

7. ま と め

鉄鋼材料中に生成する硫化物の相平衡と組織制御に関して

鉄鋼材料中への硫化物分散の効用は、硫化物自体の物性も明らかでない部分が多いため、まだ未探索の領域が多く、 $\text{Ti}_4\text{C}_2\text{S}_2$ を分散したPbフリー快削ステンレス鋼のような新しい合金開発の宝庫になることが期待できる。オキサイド・メタラジ-とともにサルファイド・メタラジ-の研究が重要であると考えられ、そのためにも、各種硫化物の基礎データの蓄積が求められる。

本稿は、著者らのグループが行ってきた金属材料中の硫化物に関する研究成果の一部である。その研究を遂行するにあたり、御指導を頂いた東北大学名誉教授 西沢泰二先生に感謝申し上げますとともに、研究に御協力頂いた九州工業大学助教授 大谷博司先生、卒論、修論として協力頂いた学生諸氏に深謝致します。また、快削鋼の開発の共同研究にご尽力いただいた、大同特殊鋼株式会社 岡部道生氏、野田俊治氏、清水哲也氏、石川浩一氏、東北特殊鋼株式会社 滝口常美氏、江幡貴司氏へ感謝いたします。

- (1) J. Takamura and S. Mizoguchi: Proc. 6th Int. Iron and Steel Cong., **1**(1990), 591.
- (2) M. Morinaga, Y. Murata, R. Hashizume and Y. Sawaragi: ISIJ Int., **41**(2001), 314.
- (3) 金子秀夫, 西沢泰二, 玉置維昭: 日本金属学会誌, **27**(1963), 299.
- (4) K. Oikawa, H. Mitsui, H. Ohtani and K. Ishida: ISIJ Int., **40**(2000), 182.
- (5) H. Ohtani, K. Oikawa and K. Ishida: High Temp. Mater. Processing, **19**(2000), 197.
- (6) K. Oikawa, H. Mitsui, T. Ebata, T. Shimizu and K. Ishida: Proc. 4th Stainless Steel Science and Market Cong., **2**(2002), 40.
- (7) 及川勝成, 大谷博司, 石田清仁, 西沢泰二: 鉄と鋼, **80**(1994), 623.
- (8) K. Oikawa, H. Ohtani, K. Ishida and T. Nishizawa: ISIJ Int., **35**(1995), 402.
- (9) Y. Ohuchi, K. Oikawa, I. Ohnuma and K. Ishida: Mater. Sci. Forum, **284-286**(1998), 509.
- (10) K. Oikawa, Sh. Sumi and K. Ishida: Z. Metallkd., **90**(1999), 13.

- (11) K. Oikawa, S.-I. Sumi and K. Ishida: J. Phase Equilibria, **20**(1999), 215.
- (12) H. Mitsui, K. Oikawa, I. Ohnuma, R. Kainuma and K. Ishida: ISIJ Int., **42**(2002), 1297.
- (13) K. Oikawa, H. Mitsui, T. Ebata, T. Takiguchi, T. Shimizu, K. Ishikawa, T. Noda, M. Okabe and K. Ishida: ISIJ Int., **42**(2002), 806.
- (14) 清水哲也, 石川浩一, 野田俊治, 及川勝成, 石田清仁: 電気製鋼, **73**(2002), 121.
- (15) 西沢泰二: 日本金属学会セミナー「材料開発・設計における状態図の基礎と応用」, 日本金属学会, (1995), 27.
- (16) T. B. Massalski: *Binary Alloy Phase Diagrams*, Materials Park, OH, ASM International, (1990).
- (17) 金子秀夫, 西沢泰二, 玉置維昭: 日本金属学会誌, **27**(1963), 312.
- (18) 光井 啓: 東北大学博士学位論文, (2004).
- (19) H. Ohtani and M. Hillert: CALPHAD, **15**(1991), 41.
- (20) H. Ohtani, T. Tanaka, M. Hasebe and T. Nishizawa: CALPHAD, **12**(1988), 41.
- (21) C. E. Sims and F. B. Dahle: Trans. Amer. Foundrymen's ASS., **46**(1938), 65.
- (22) H. Fredriksson and M. Hillert: J. Iron and Steel Inst., **209**(1971), 109.
- (23) 孫 海平, 伊藤礼輔, 中島邦彦, 森 克彦: 鉄と鋼, **81**(1995), 888.
- (24) 及川勝成, 川下宜郎, 大谷博司, 石田清仁, 西沢泰二: 日本金属学会誌, **59**(1995), 1207.
- (25) K. Oikawa, K. Ishida and T. Nishizawa: ISIJ Int., **37**(1997), 332.
- (26) 渡里宏二, 垣見治則, 松本 齊: まてりあ, **41**(2002), 57.
- (27) T. Ebata, T. Shimizu, K. Oikawa, H. Mitsui and K. Ishida: Proc. 4th Stainless Steel Science and Market Congress, **2**(2002), 81.
- (28) K. Oikawa, H. Ido, H. Mitsui and K. Ishida: Mater. Trans., **44**(2003), 2088.

1996年 東北大学大学院工学研究科博士課程修了
同年 通商産業省工業技術東北工業技術研究所入所
2001年 独立行政法人産業技術総合研究所へ改組，現在に至る
専門分野：材料組織学
鉄鋼材料，磁性材料の状態図および組織制御に関する研究を中

石田清仁