

## Fe-S 系に対する Mn, Al, Ti, Zr, V, Nb, Cr の影響\*

(鋼中硫化介在物に関する研究—I)

田 上 豊 助\*\*・池 田 隆 果\*\*\*

## Effects of Mn, Al, Ti, Zr, V, Nb and Cr on Fe-S System.

(Study on sulphide inclusions in steel—I)

Toyosuke TANOUÉ and Takami IKEDA

## Synopsis:

Most part of sulfur in steel precipitates as sulfide inclusions and it has remarkable effects on the various properties of steel.

In order to reveal the effects of Mn, Al, Ti, Zr, V, Nb and Cr addition upon steel which contains up to 0.30% S, authors studied the crystal structures, the optical properties, the distribution, the etching behavior and the hot deformation characteristics of sulfide inclusions in steels containing one of those alloying elements.

The results are as follows:

(1) The formation of FeS,  $\alpha$ -MnS, TiS,  $Zr_3S_4$  or  $ZrS_2$ , VS, CbS and "CrS" was respectively observed, and aluminum sulfide considered to be  $Al_2S_3$ , was observed.

(2) The crystal structure of sulfide inclusions was closely connected with their optical anisotropy. TiS, CbS and "CrS" were strongly anisotropic.

(3) The etching behaviors of sulfide inclusions were different from one another. TiS, VS, NbS and "CrS" were not chemically attacked by 20% HF $\times$ 10min etching.

(4)  $\alpha$ -MnS, "CrS" and sulfide in Al-added steel were deformed during hot-working. TiS,  $Zr_3S_4$ ,  $ZrS_2$  and VS, however, showed no deformation. Fe-S steel and Nb-added steel were not forgeable.

(Received 27 Feb. 1964)

## I. 緒 言

鋼中のSは、鋼の凝固中にその大部分が硫化物として析出し、鋼の清浄度を悪化して、常温および高温における鋼の諸性質に大きな影響をおよぼす。鋼中の硫化介在物は鋼に含まれる合金元素の種類や量によつてその組成や析出状況などを異にするので、鋼の性質におよぼすSの影響を解明するためには、鋼中に生成する硫化介在物の性状に対する合金元素の影響を知ることが必要である。

本報告は多成分系の各種の鋼に生成する硫化介在物の究明の第一歩として、Fe-S系(S 0.30%以下)とそれに Mn, Al, Ti, Zr, V, Nb, Cr の各元素を単独に加えた系について、生成硫化物の組成、結晶形、光学的異方性、色、形状、析出状況、化学的性質および高温度形性を調べたものである。

## II. 実 験 方 法

## 1. 試料の作成

溶解は MgO ランニングの高周波炉により大気中で行つた。電解鉄を溶解後、硫化鉄を添加してSを0.030, 0.10, 0.25%の目標とし、硫化物を生成しないといわれるり Si で脱酸した後、各種の硫化生成元素を添加した。その添加量はS濃度に比例して高くしている。これを金型に鑄込み 30 kg の鋼塊とした。各種試験片の採取位置を Fig. 1 に示す。

## 2. 試験項目および試験方法

## (1) 化学分析

化学成分 (C, Si, Mn, P, S, 添加元素) およびガス成分 (O, N) の分析を行ない、また酸溶解法による酸化介在物 ( $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ) の分析を行なつた。

## (2) 顕微鏡による観察

生成硫化物の色調、析出状況および偏光反射顕微鏡に

\* 昭和38年10月本会講演大会にて発表

昭和39年2月27日受付

\*\* 住友金属工業株式会社中央技術研究所 工博

\*\*\* 住友金属工業株式会社中央技術研究所

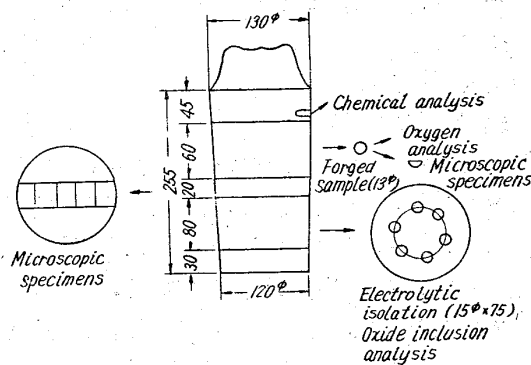


Fig. 1. Position of specimens.

よる硫化物の光学的異方性の観察を行なった。

## (3) 腐食試験

WOHRMAN 腐食判定法<sup>2)</sup>その他の腐食判定<sup>3)</sup>に用いられている各種腐食液により硫化物の化学的性質を調べた。腐食条件は (a) 10% クロム酸溶液×5min, (b) 過マンガン酸アルカリ溶液×2min, (c) 5%塩酸アルコール×5min, (d) 沸騰ピクリン酸ソーダ×5min, (e) 20%弗酸×10minの5種類である。

## (4) 電解抽出残渣の同定

Sundermann 型電解抽出槽を用い、CO<sub>2</sub> 雰囲気中で抽出した。抽出液には5%クエン酸ソーダ、1.2% 臭化

Table 1. Chemical composition of metals.

Sample No.	Added element	Metal analysis (wt. %)										Added element/s (mole ratio)
		C	Si	Mn	P	S	Added element	O	N	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
235		0.03	0.30	0.01	0.004	0.037	—	0.0165	0.0055	0.0246	Tr	—
237		0.03	0.32	0.01	0.004	0.080	—	0.0172	0.0057	0.0132	Tr	—
238		0.03	0.30	0.01	0.004	0.209	—	0.0186*	0.0058	0.0175	0.0001	—
202	Mn	0.03	0.28	0.56	0.002	0.030	—	0.0250*	0.0058	0.0254	—	10.9
203		0.03	0.33	1.54	0.002	0.091	—	0.0155	0.0056	0.0047	0.0002	9.9
205		0.03	0.34	4.66	0.003	0.254	—	0.0094	0.0034	0.0004	0.0001	10.7
206	Al	0.03	0.31	0.03	0.003	0.033	Al 0.049	0.0090	0.0034	0.0005	0.0111	1.8
208		0.04	0.27	0.02	0.003	0.105	Al 0.081	0.0097	0.0042	0.0007	0.0113	0.9
209		0.03	0.28	0.01	0.002	0.250	Al 0.280	0.0089*	0.0034	0.0007	0.0048	1.3
447	Al	0.01	0.21	0.02	0.004	0.027	Al 0.35	0.0068	0.0059	0.0002	0.0075	15.4
453		0.02	0.21	0.03	0.004	0.074	Al 1.09	0.0083	0.0061	0.0019	0.0113	17.5
456		0.03	0.28	0.03	0.004	0.182	Al 3.51	0.0065*	0.0056	0.0006	0.0041	22.8
210	Ti	0.03	0.30	0.02	0.004	0.028	Ti 0.20	0.0069*	0.0050	0.0012	—	4.8
211		0.03	0.29	0.01	0.004	0.102	Ti 0.78	0.0068	0.0056	0.0022	—	5.1
212		0.03	0.36	0.03	0.003	0.264	Ti 2.40	0.0059	0.0066	0.0018	0.0001	6.1
213	Zr	0.03	0.39	0.01	0.003	0.040	Zr 0.24	0.0087*	0.0082	—	—	2.1
233		0.04	0.28	0.01	0.004	0.081	Zr 0.96	0.0141	0.0074	—	—	4.2
234		0.02	0.30	0.02	0.004	0.228	Zr 2.48	0.0025	0.0046	—	—	3.8
403	Zr	0.01	0.21	0.01	0.003	0.027	Zr 0.09	0.0187	0.0048	—	—	1.3
469		0.02	0.39	0.01	0.003	0.079	Zr 0.19	0.0079	0.0045	—	—	0.85
407		0.05	0.20	Tr	0.002	0.242	Zr 0.69	0.0205	0.0046	—	—	1.0
214	V	0.03	0.25	0.01	0.003	0.028	V 0.32	0.0070	0.0048	0.0396	0.0084	7.2
217		0.03	0.31	0.01	0.003	0.101	V 1.00	0.0162	0.0050	0.0116	0.0043	6.2
218		0.03	0.34	0.02	0.006	0.265	V 3.21	0.0049	0.0058	0.0007	0.0032	7.6
229	Nb	0.03	0.29	0.03	0.004	0.040	Nb 0.49	0.0254	0.0045	—	—	4.3
230		0.03	0.25	0.04	0.004	0.090	Nb 1.57	0.0240	0.0080	—	—	6.1
232		0.03	0.19	0.06	0.004	0.216	Nb 4.71	0.0121*	0.0093	—	—	7.6
404	Nb	0.01	0.27	0.01	0.003	0.026	Nb 0.10	0.0384	0.0041	—	—	1.3
406		0.04	0.27	0.01	0.004	0.084	Nb 0.29	0.0091*	0.0050	—	—	1.2
408		0.08	0.28	0.02	0.005	0.299	Nb 0.85	0.0189*	0.0057	—	—	1.0
264	Cr	0.02	0.16	Tr	0.002	0.032	Cr 3.21	0.0235	0.0072	0.0355	0.0001	61.8
240		0.03	0.24	0.01	Tr	0.096	Cr 9.95	0.0420	0.0094	0.0640	—	63.9
241		0.03	0.31	0.01	Tr	0.200	Cr 30.15	0.0920	0.0173	0.0550	—	92.5

\* Oxygen analyzed from as cast specimens.

カリ, 0.6% 沃化カリ, 1% 硫酸ヒドラジン溶液を用いた. Cr 10% および 30% の試料の時のみ 15% クエン酸ソーダ, 1% チオシアン酸カリ, 3% 塩化カリ, 1% 硫酸ヒドラジン溶液を用いた. 電流密度は  $3.5 \text{ mA/cm}^2$  である. 電解抽出残渣についてつぎの試験を行なった.

(a) 残渣の色調の観察

(b) 化学分析

Fe, S, 添加元素および C の分析を行なった.

(c) X線回折による同定

Debye-Scherrer 法により X線回折を行なった. Fe-S 系および Al 添加材のみ Co target, Fe filter を用い, 他は Cr target, V filter を用いた.

(d) 電子顕微鏡による観察と電子線回折による同定  
電子線回折には Al を標準物質として用いた.

(5) 高温加工時の硫化物の変形性

$1050^\circ\text{C} \sim 1200^\circ\text{C}$  で鍛造した径 13mm の試料より, 硫化物の変形性を観察した. 加工比は 100 である.

### III. 実験結果

#### 1. 化学分析結果

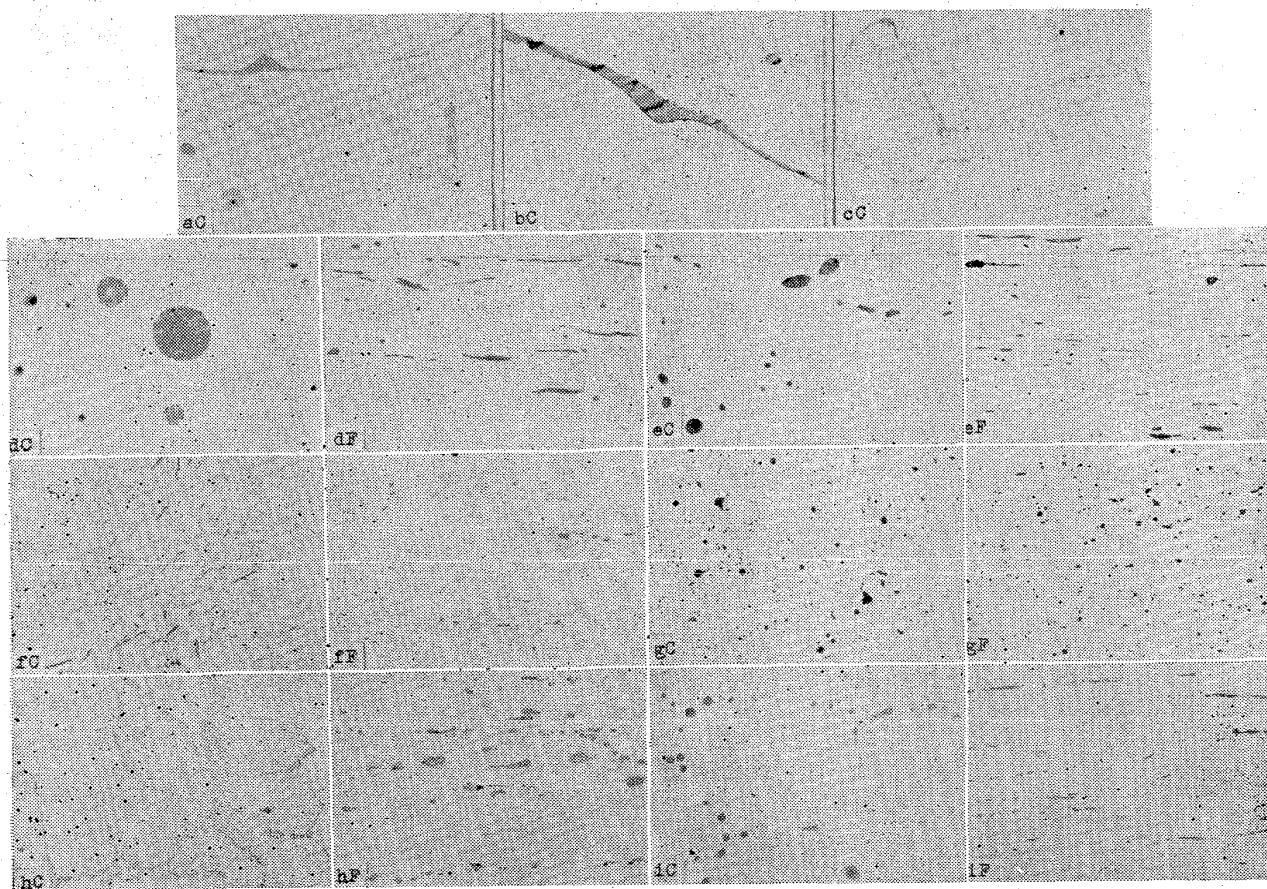
分析結果を総括して Table 1 に示した. 各添加元素

のグループにおいて, S と添加元素の含有量の比は必ずしも一定にならなかつた. また一部の試料では C や O がかなり高くなつた.

#### 2. 顕微鏡観察結果

As cast の試料の代表的な介在物を Photo. 1 に示した. S の最も高い各試料では硫化物の判定は比較的容易であつた. Fe-S 系では灰色の球状および膜状の硫化物が生成し, 後者は粒界に析出している. Mn 添加材では半透明緑灰色の球状の硫化物が析出し, 大小 2 種類のものが認められる. Al を少量添加した場合は Fe-S 系のものと大差ないが, 多量添加の場合には半透明灰色で主として球状に析出する. Ti 添加材では明黄色針状で粒界に eutectic に析出する. Zr 添加材(試料 407)では褐色塊状の硫化物が析出する. ただし試料 233, 234 には明黄色塊状の大型析出物が認められたが, 後述するように硫化物とは考えられない. V 添加材では灰色で主として塊状の硫化物が粒界に連続的に析出する. Nb 添加材では灰色で膜状の硫化物が粒界に析出する. Cr 添加材では緑灰色球状の硫化物が粒界に析出する.

S 目標 0.1% 材では上述の試料と同様の色調の硫化物を認めたが, Fe-S 系, Al 少量添加材, Nb 添加材で



(a) 238 (b) 209(Al) (c) 408(Nb) (d) 205(Mn) (e) 456(Al)  $\times 500$  (1/2)  
(f) 212(Ti) (g) 407(Zr) (h) 218(V) (i) 241(Cr) C: As cast F: As forged

Photo. 1. Sulfide inclusions in as cast and as forged specimens.

Table 2. Etching behaviors of sulfide inclusions.

Sample No.	Added element	Color before etching	Etching conditions				
			10% Chromic acid ×5min	Alkaline permanganate ×2min	5% Alcoholic hydrochloric acid ×5min	Boiling alkaline picrate ×5min	20% Hydrofluoric acid ×10min
238		Grey	No effect	Darkened	Greater contrast darkened	All removed	All removed
205	Mn	Greenish-grey	All removed	No effect	All removed	All removed	All removed
456	Al	Grey	All removed	All removed	All removed	All removed	All removed
212	Ti	Reddish-yellow	Partly darkened	Darkened	Greater-contrast partly removed	Greater contrast	No effect
407	Zr	Brown	No effect	Darkened	Greater contrast	All removed	All removed
218	V	Grey	Darkened	Darkened	Greater contrast	Greater contrast	No effect
232	Nb	Grey	Darkened	Darkened	No effect	No effect	No effect
241	Cr	Greenish-grey	No effect	No effect	No effect	Slightly pitted	No effect

膜状硫化物は生成せず、V添加材で細長い形の硫化物が生成し、また析出硫化物は全体に小形になっている。

S目標 0.030% 材においては、Zr および Cr 添加材で同様の色調、形状の硫化物を認めたが、その他の試料については硫化物を識別することは困難であった。

Sの最も高い試料についてのみ偏光反射顕微鏡によって硫化物の光学的異方性を調べた。Fe-S系、Al少量添加材、V添加材の硫化物は非常に弱い異方性を示し、Ti, Nb, Cr添加材の硫化物は強異方性を示した。Zr添加材(試料 407)では異方性が認められた。Mn, Al多量添加材の硫化物は半透明であるため判定できなかった。

### 3. 腐食試験結果

Sの最も高い試料について、その硫化物相を腐食試験した結果を Table 2 に示した。各硫化物相の腐食性にはいちじるしい差異が認められた。Fe-S系、Al少量添加材、Zr添加材の硫化物は沸騰ピクリン酸ソーダによつて、Mn添加材の硫化物は塩酸アルコールによつて、各々腐食され、Al多量添加材の硫化物はすべての条件で腐食された。Ti, V, Nb および Cr 添加材の硫化物は弗酸によつても腐食されず、化学的に非常に安定であった。

### 4. 電解抽出残渣の同定

As cast の試料を前述の条件で電解抽出した後の電極の表面状況はかなり悪いため、残渣中の地鉄を磁力分離したが、地鉄の混入は微量であった。Zr 添加材(試料 233, 234)と Nb 添加材(試料 230, 232)の抽出の際

には硫化物以外に多量の残渣を生じたが、これは金属間化合物の生成などに起因すると考えられる。

電解抽出残渣の化学分析結果ならびに X線および電子線回折によつて同定された硫化物を総括して Table 3 にまた X線回折像、電子顕微鏡写真および電子線回折像をおのおの Photo. 2, Photo. 3 に示した。

#### (1) 残渣の色調

色調は顕微鏡観察による硫化物の色調と対応しており Mn, Cr 添加材では暗緑色、Ti 添加材では黄褐色、Zr 添加材では暗褐色、他は暗灰色ないし黒色で、母材の S が低くなるにつれて黒色を帯びてくる。

#### (2) 残渣の化学成分

残渣、母材の S%と抽出量から求めた Sの抽出率は大部分のものが 70% から 90% であつた。しかし Al 多量添加材の S抽出率は著しく低い。

残渣の主成分は Fe-S系では Fe と Sであり、Mn, Ti, Zr, V および Cr 各添加材ではおのおの添加元素と Sであり、各添加元素の硫化物の含有を示している。Al 多量添加材では残渣中の Al は低く、Fe と S が大きな割合をしめしている。

母材の S含有量が低くなるにつれて、残渣の S%は減少しているが、これは酸化介在物などの混入が相対的に増加しているためであろう。

#### (3) 残渣の X線回折結果

Fe-S系および Al 少量添加材では FeS (六方晶)、Mn 添加材では  $\alpha$ -MnS (立方晶)、Ti 添加材では TiS (六方晶)、Zr 添加材では  $Zr_3S_4$  (六方晶) または  $ZrS_2$ 、

Table 3. Experimental results of electrolytically isolated sulfides.

Sample No.	Added element	Residue analysis (wt. %)				Added element/sec (mole ratio)	Sulfur recovery (%)	X-ray diffraction patterns		Electron diffraction patterns	
		Fe	Added element	S	C			Sulfide	Others	Sulfide	Others
235		39.60	—	20.88	3.44	1.08	86.1	FeS	—	—	—
237		53.00	—	28.38	1.98	1.07	89.7	FeS	—	—	—
238		65.00	—	32.06	1.08	1.16	88.9	FeS	—	—	—
202	Mn	3.76	Mn 39.11	20.43	0.32	1.11	73.5	$\alpha$ -MnS	—	—	—
203		1.44	Mn 55.06	30.78	1.48	1.04	91.0	$\alpha$ -MnS	—	—	—
205		0.72	Mn 64.57	34.14	0.95	1.10	78.8	$\alpha$ -MnS	—	—	—
206	Al	26.00	Al 9.29	26.23	2.71	—	66.1	FeS	—	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—
208		49.76	Al 10.10	32.07	2.63	—	91.4	FeS	—	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—
209		47.52	Al 6.58	28.70	1.27	—	73.4	FeS	—	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—
448		44.00	Al 14.15	7.94	10.18	—	35.3	—	—	—	—
453		8.67	Al 24.73	12.04	9.10	—	23.3	—	—	—	—
456		17.84	Al 19.20	18.22	3.64	—	49.0	—	—	—	—
210	Ti	2.65	Ti 71.24	22.00	3.45	2.17	79.5	TiS	TiC (N)	TiS	—
211		1.05	Ti 66.24	30.43	2.84	1.46	52.2	TiS	—	TiS	—
212		0.93	Ti 64.36	37.36	1.20	1.15	87.7	TiS	—	TiS	—
213	Zr	0.51	Zr 57.78	14.10	3.80	1.44	75.4	Zr <sub>3</sub> S <sub>4</sub>	ZrN	—	—
233		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
234		36.28	Zr 44.62	3.71	0.36	—	70.3	—	—	—	—
403		14.62	Zr 42.67	14.35	4.14	1.04	82.4	—	ZrO <sub>2</sub>	ZrS <sub>2</sub>	ZrN
469		10.10	Zr 45.95	25.98	1.83	0.62	88.1	ZrS <sub>2</sub>	—	ZrS <sub>2</sub>	—
407		2.54	Zr 58.10	27.71	0.93	0.74	83.5	Zr <sub>3</sub> S <sub>4</sub>	—	—	—
214	V	5.09	V 33.24	16.66	3.16	1.26	79.1	VS	—	VS	—
217		6.32	V 43.84	29.80	2.35	0.93	86.6	VS	—	VS	—
218		1.35	V 55.77	33.17	1.75	1.06	89.0	VS	—	—	—
229	Nb	3.37	Nb 47.19	15.46	2.48	—	52.9	—	NbC(N)	—	—
230		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
232		51.00	Nb 39.99	3.04	0.64	—	126.4	—	—	—	—
404		4.61	Nb 33.70	10.29	2.87	—	81.1	FeS	NbC(N)	—	NbC(N)
406		7.81	Nb 45.39	21.54	1.42	—	87.4	FeS	NbC(N)	FeS	NbC(N)
408		12.81	Nb 48.42	30.67	5.68	0.54	87.9	NbS	—	—	—
264	Cr	5.80	Cr 25.66	18.54	3.42	0.86	47.7	"CrS"	CrN	"CrS"	—
240		2.22	Cr 38.15	25.72	3.59	0.92	57.5	"CrS"	—	—	—
241		1.91	Cr 48.86	25.63	2.10	1.18	61.5	"CrS"	—	—	—

(立方晶), V添加材では VS (六方晶) がおのおの検出された。Nb 添加材では, 試料 408 でのみ NbS と考えられる六方晶 ( $a$  5.76Å,  $c$  12.5Å,  $c/a$  2.17) の硫化物が検出された。Cr 添加材では non-stoichiometric な "CrS" が検出され, このうち Cr<sub>7</sub>S<sub>8</sub> (六方晶) に最も近い。Al 多量添加材では硫化物を検出できなかった。

#### (4) 残渣の電子顕微鏡観察結果と電子線回折結果

残渣の電子顕微鏡観察によつて, その profile を知ることができ, 特に S の高い試料の残渣の形状は, 顕微鏡によつて観察した析出硫化物の形状とよく対応していた。

電子線回折は制限視野回折によつたが, 大型の介在物では電子線の透過が不十分で回折しなかつた。Al 少量添加材では Al<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (六方晶) と考えられる物質が検出された。Ti 添加材では X 線回折同様 TiS が検出されたが, S 含有量が低い試料では針状のものも認められた。Zr 添加材では塊状の ZrS<sub>2</sub>, V 添加材では S 含有量の低い試料で針状の VS が, Cr 添加材では球状の "CrS" がおのおの認められた。

#### 5. 高温加工時の硫化物の変形性

鍛造試料の硫化物の代表的な顕微鏡写真を Photo. 1 に併示した。

鍛造が不可能であつた試料は, Fe-S系, Al 少量添加

材 (試料 208, 209) および Nb 添加材 (試料 232, 406, 408) であった。

鍛造によつて変形する硫化物は, Mn, Al 多量および Cr 各添加材の硫化物であり, このうち Cr 添加材のものが最もよく伸びている。Mn 添加材では小型の硫化物でほとんど球状のままのものも認められた。

鍛造によつて壊れる硫化物は, Ti 添加材のものであり, Zr および V 添加材の硫化物は変形しなかつた。

#### IV. 考 察

以上各種の方法により生成硫化物相の試験および同定を行なつたが, 各試験結果の関連性, 従来の研究結果との比較, 問題点などについて, 2, 3 の考察を試みた。

##### 1. 鋼中で生成可能な硫化物について

金子らにより高 S 含有鋼で明らかにされた硫化物生成元素について試験を行なつた結果, Al および Nb に関しては試験は不充分であるが, Mn, Ti, Zr, V および Cr の各硫化物は S 0.30% 程度の鋼中のみでなく, 普通の鋼の不純分程度の 0.030% 附近においても生成が可能なが明らかとなつた。

古く VOGEL らは Fe-S-硫化物生成元素の三元系において,  $MnS^{(4)}$ ,  $Al_2S_3^{(5)}$ ,  $TiS^{(6)}$ ,  $(FeS)_2ZrS_2$ ,  $ZrS_2^{(7)}$ ,  $CrS^{(8)}$  の各硫化物相の存在を認めており, 金子らも三元系において  $MnS$ ,  $Al_2S_3$ ,  $TiS$ ,  $ZrS$ ,  $VS$ ,  $NbS$ ,  $CrS$  の各硫化物相の生成を認めている。

本実験においては Zr の硫化物以外はこれらの研究結果と一致している。Zr の硫化物として,  $Zr_3S_4$ ,  $ZrS_2$  の 2 種類の生成を認めたが, これらの生成条件に関してはさらに解明しなければならない。

Nb 添加材で認められた硫化物は金子らおよび盛ら<sup>9)</sup> が明らかにした  $NbS$  の格子常数とよく近似しており, 残渣分析の結果からは  $FeS$  または  $NbC$  が固溶している可能性はあるが,  $NbS$  として表示した。S 含有量の低い試料では不純元素の C が高く,  $NbS$  の生成を確認できなかったが, 純粋試料による解明が必要であろう。

##### 2. 光学的異方性と結晶構造

$FeS$ ,  $TiS$ ,  $VS$ ,  $NbS$ , “ $CrS$ ” の各硫化物の結晶構造は六方晶であり, 偏光顕微鏡観察によつて強弱の差はあるが光学的異方性を示したと合致した。 $Zr_3S_4$  は立方晶であるが異方性を示し, 矛盾した結果を得た。

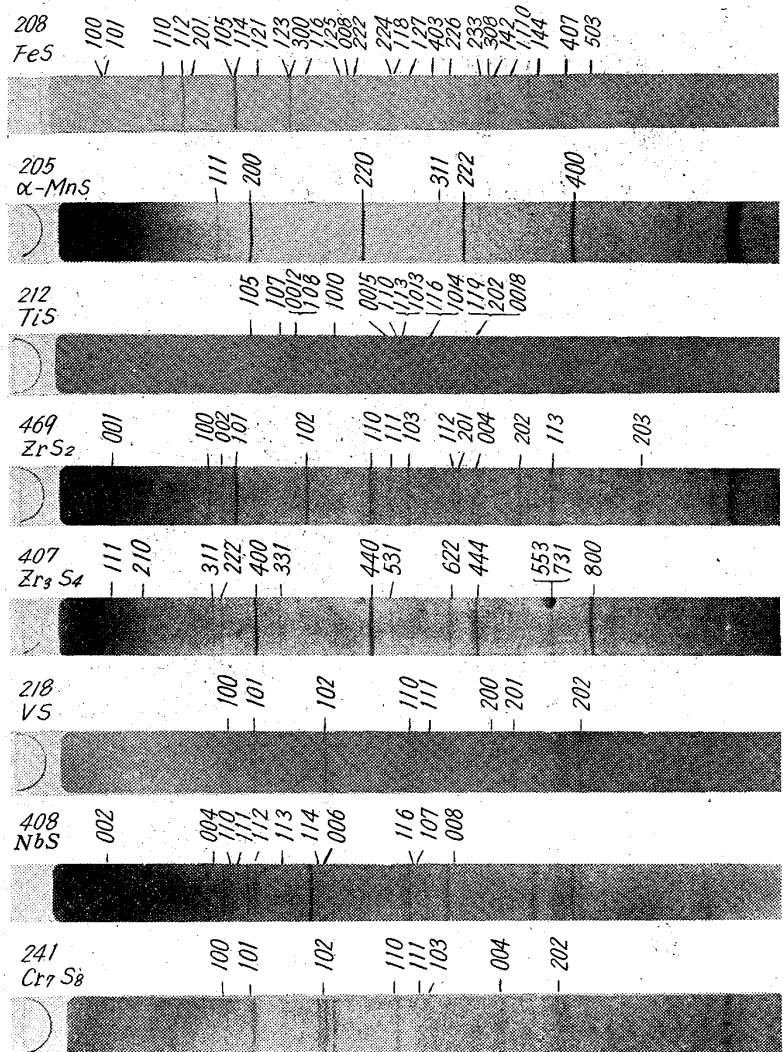


Photo. 2. X-ray diffraction patterns of isolated sulfides.

このことから顕微鏡で観察された硫化物が電解によつて抽出されたことが確認された。

##### 3. 電解抽出における S の抽出率について

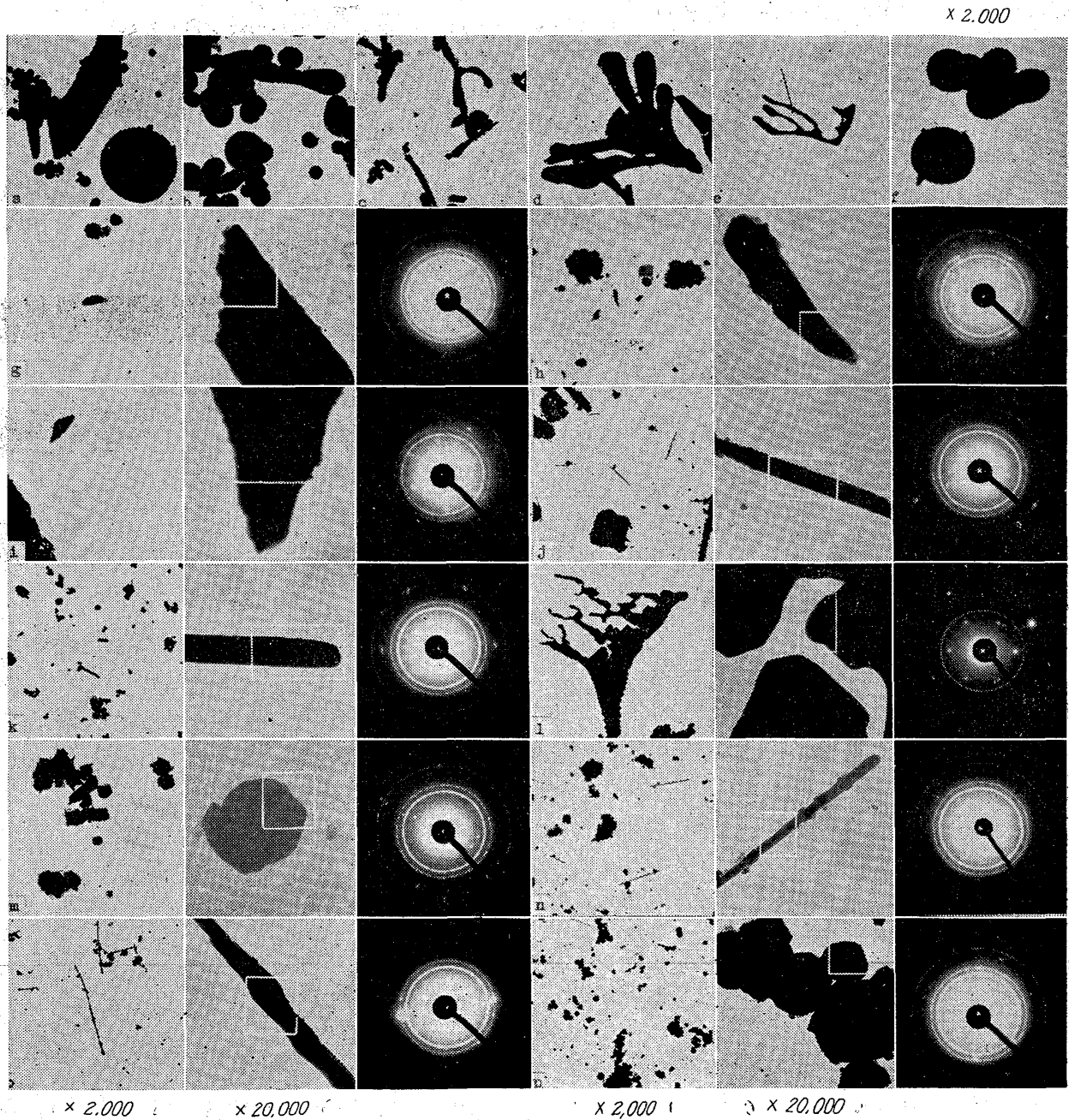
常温における鋼の S 固溶度はきわめて小さいと考えられるが, S の抽出率は全体にかなり低い。これは析出硫化物の一部が電解抽出時に分解または溶解するためかも知れない。

Al 多量添加材では S の抽出率は著しく低いが,  $Al_2S_3$  が水溶性であるといわれていることに起因すると思われる。一方 Al 少量添加材の抽出残渣中に  $Al_2S_3$  と考えられる物質が認められたが, Al 多量添加材では硫化物は検出されず, 残渣中に少量しか残らなかつたものと考えられる。

##### 4. 電解抽出残渣の化学成分について

残渣の X 線回折で検出された硫化物組成と残渣の化学分析結果の対応性を検討するために, 添加元素と S の含有量のモル比を Table 3 に併記した。これからわかるように残渣の化学成分は検出された硫化物の化学組成に





(a) 238 (b) 205(Mn) (c) 407(Zr) (d) 218(V) (e) 408(Nb) (f) 241(Cr) × (1/2)  
 (g) 206(Al), Al<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (h) 208(Al), Al<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (i) 209(Al), Al<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (j) 210(Ti), TiS (k) 211(Ti), TiS  
 (l) 212(Ti), TiS (m) 469(Zr), ZrS<sub>2</sub> (n) 214(V), VS (o) 217(V), VS (p) 264(Cr), Cr<sub>7</sub>S<sub>8</sub>

Photo. 3. Electron diffraction patterns of isolated sulfides.

近いが、Sが理論量より少ない試料が多い。これは各添加元素が硫化物以外の非金属介在物にも同時に含まれているためであろう。

以上のように Fe-S-硫化物生成元素三元系において生成する硫化介在物を調べたが、実際の鉄鋼中における硫化介在物の実態を知るためには、S含有量が低く、かつ2種類以上の硫化物生成元素が共存する分野に研究範囲を拡張して行かねばならない。

## V. 結 言

S含有量が0.30%以下のFe-S系およびこれにMn, Al, Ti, Zr, V, Nb, Crを各単独に添加した系について、鋼中に生成する硫化介在物の諸性質を調べ、その同定を行ない、次のとき結果を得た。

(1) 各系においてFeS,  $\alpha$ -MnS, TiS, Zr<sub>3</sub>S<sub>4</sub> またはZrS<sub>2</sub>, VS, NbS, “CrS”の各硫化物の生成を認めた。またAl添加鋼でAl<sub>2</sub>S<sub>3</sub>と考えられる硫化物の

生成を認めた。

(2) 各硫化物の結晶構造と光学的異方性に対応を示し、TiS, NbS, “CrS” は強異方性を示した。

(3) 各硫化物の腐食液に対する化学的性質には著しい差異があり、TiS, VS, NbS, “CrS” は 20% 弗酸×10minの処理でも腐食されなかつた。

(4) 高温加工時において  $\alpha$ -MnS, “CrS” および Al 添加鋼の硫化物は変形し、TiS,  $Zr_3S_4$ ,  $ZrS_2$ , VS は変形しなかつた。Fe-S 系および Nb 添加鋼は鍛造が不可能であつた。

実用鋼は硫化物生成傾向の強い Mn を含有しているの  
で、Mn と同時に他の硫化物生成元素を含む系について  
研究を進める必要がある。また硫化介在物が鋼の諸性質  
におよぼす影響を調べ、鋼中 S の無害化対策を進めたい  
と考えている。

終りに臨み、本研究遂行中たえず御指導を頂いた、東  
京支社技術部次長下川義雄工学博士に謝意を表します。  
またいろいろの御援助を頂いた中央技術研究所分析研究

室および物理研究室の各位に感謝致します。

文 献

- 1) 金子, 西沢, 玉置: 日本金属学会誌, 25(1961), p. 328
- 2) C. R. WOHRMAN, M. SEHEIL, M. BAERYERTZ: Metal Progress, Reference Issue, (1940), p. 376
- 3) S. F. URBAN, J. CHIPMAN: Trans, Amer, Soc. Metals, 23 (1935), p. 645
- 4) R. VOGEL, W. HOTOP: Arch. Eisenhüttenw., 11 (1937), p. 41
- 5) R. VOGEL, F. HILLEN: Arch. Eisenhüttenw., 15 (1942), p. 551
- 6) R. VOGEL, G-W. KASTEN: Arch. Eisenhüttenw., 19 (1948), p. 65
- 7) R. VOGEL, A. HARTUNG: Arch. Eisenhüttenw., 15 (1942), p. 413
- 8) R. VOGEL, R. REINBACH: Arch. Eisenhüttenw., 11 (1938), p. 457
- 9) 加納, 時実, 盛: 鉄と鋼, 49 (1963), p. 540  
および学振19委鋼中非金属介在物協議会 (1963, 10. 15) にて発表

ガラス・ライニング用ニオブ鋼\*

(鋼中の特殊元素に関する研究—III)

成 田 貴 一\*\*・宮 本 醇\*\*・宮 崎 公 志\*\*\*

Niobium Steel for Glass Lining Use.

(Studies on special elements in steel—III)

Kiichi NARITA, Atsusi MIYAMOTO and Kōshi MIYAZAKI

Synopsis:

We prepared a niobium steel for glass lining use by utilizing outstanding chemical and metallurgical properties of niobium on the basis of the results of its investigation as reported in our previous paper which was published as a part of our studies of special elements having effects on steel. As the result of our examination, we have found that as compared with titanium steel heretofore in use, niobium steel is free from difficulties in melting and accordingly it is possible to develop niobium steel having eminent properties as a material for glass lining use.

The following are the results of our study on niobium steel.

1. The surface of niobium steel ingot is much better than that of titanium steel and fatal surface defects such as sand marks, sand bites, slag bites, etc. are extremely few in it as compared with titanium steel. In the case of titanium steel, there is the tendency that surface defects will be remarkably increased with an increase of titanium content, but such a phenomenon can not be observed in the case of niobium steel. Accordingly, it is possible to produce rolled or forged materials with less surface defects for glass lining by using niobium steel instead of titanium steel.

\* 昭和37年4月本会講演大会にて発表 昭和39年1月6日受付

\*\* 株式会社神戸製鋼所中央研究所 \*\*\* 神鋼ファウドラ株式会社