

UDC 546.221'831 : 620.192.45 : 669.15'775-194 :
669.14.018.23 : 669.296 : 621.91.011

論 文

Zr 添加硫黄快削鋼に関する研究*

成 田 貴 一**・山 口 喜 弘***
八 木 直 臣****・下 畑 隆 司***

Resulphurized Steels Containing Zirconium

Kiichi NARITA, Yoshihiro YAMAGUCHI,
Naomi YAGI, and Takashi SHIMOHATA

Synopsis:

Effects of zirconium addition on sulphide morphology, mechanical properties and machinability of resulphurized steels have been studied. Zirconium forms zirconium oxide, nitride, carbon-nitrogen sulphide and different types of sulphides in resulphurized steels. Remarkable improvements of sulphide morphology are observed in hot rolled steels containing a certain minimum amount of zirconium or more, which depends on both nitrogen and oxygen contents in steels. X-ray diffraction and electron diffraction analyses show that this non-deformable sulphide during hot rolling is MnS-Zr₃S₄ eutectic.

The formation of oval sulphide by zirconium addition has beneficial effects on the tensile ductility for the transverse specimens and the cold forgability evaluated by the upset test, while little effect is observed for the properties of the longitudinal specimens.

Effects of zirconium addition on the machinability have also been investigated. In turning with high speed steel tool, the tool life, cutting force and cutting ratio are not apparently influenced by zirconium addition. Oval sulphides in zirconium contained steels, however, promote the void formation at the sulphide/matrix interface in the primary shear zone during chip formation.

1. 緒 言

近年、機械構造用鋼に対して本来の機能を満足させるための諸性質の要求と同時に、経済性を支配する材料の被加工性についての要求が厳しくなっている。とくに、最近では機械的性質の許す限り積極的に快削性元素を添加して被削性を改善する傾向にある。しかし、含S快削鋼の場合は、鋼中の硫化物が熱間圧延時に糸状に延伸することから、横方向の機械的性質および冷間加工性が著しく低下するため使用制限を受ける欠点がある。

この硫化物の延伸を抑制して、機械的性質の異方性を低減する有力な方法の一つとしてZrの微量添加がある。このZr添加による硫化物の形状抑制の効果について多くの報告^{1)~9)}があるが、細部についてはまだ不明な点も多い。とくに、機械的性質の異方性を低減するため

に必要なZr量は、鋼中のN、O、S量によって影響されるため研究者によつて必ずしも一致した結果が得られていない。また鋼中に生成する非金属介在物（以下、介在物と記す）、とくに硫化物中のZrの存在形態およびその結晶学的構造については、明確になつていない。

したがつて本報告では、以上の点を考慮して比較的単純な化学組成を有する試料で、まず初めにZr添加により生成する硫化物の形態について基礎的に調査を行なつた。そしてこの結果をもとにして実用鋼範囲の化学組成を有する含S快削鋼の機械的性質、冷間加工性、被削性におよぼすZr添加の影響を、鋼中のN、O含有量も考慮して検討を加えた。

* 昭和49年11月本会講演大会にて発表 昭和50年8月28日受付 (Received Aug. 28, 1975)

** (株)神戸製鋼所中央研究所 工博・理博 (Central Research Laboratory, Kobe Steel, Ltd.)

*** (株)神戸製鋼所中央研究所 (Central Research Laboratory, Kobe Steel, Ltd., 1-3-18 Wakinohama-cho Fukiai-ku Kobe 651)

**** (株)神戸製鋼所高砂工場 (Takasago Works, Kobe Steel, Ltd.)

Table 1. Chemical composition of steels tested (Group I)

Sub-Group	No.	Composition (wt %)							Remarks
		C	Si	Mn	S	Zr	N	O	
I-A	I-A-1	0.001	0.001	0.006	0.080	0.064	0.0032	0.0087	Vacuum melt, 10 kg chill mold
	I-A-2	0.001	0.001	0.005	0.085	0.140	0.0018	0.0108	
	I-A-3	0.002	0.001	0.005	0.074	0.240	0.0044	0.0108	
	I-A-4	0.002	0.001	0.005	0.075	0.270	0.0034	0.0096	
I-B	I-B-1	0.007	0.28	0.97	0.28	0.12	0.0068	0.0152	Air melt, 100 kg sand mold
	I-B-2	0.010	0.24	0.80	0.26	0.18	0.0064	0.0124	
	I-B-3	0.007	0.28	0.77	0.31	0.32	0.0089	0.0068	
	I-B-4	0.008	0.22	0.81	0.31	0.50	0.0073	0.0084	
	I-B-5	0.007	0.31	0.96	0.25	0.58	0.0060	0.0054	

Table 2. Chemical composition of steels tested (Group II)

Sub-Group	No.	Composition (wt %)									Melt
		C	Si	Mn	P	S	Al	Zr	N	O	
II-A	II-A-1	0.40	0.06	0.81	0.016	0.014	0.034	—	0.0019	0.0024	Vacuum
	II-A-2	0.36	0.06	0.73	0.013	0.075	0.028	—	0.0014	0.0023	〃
	II-A-3	0.40	0.06	0.83	0.011	0.067	0.030	0.025	0.0024	0.0022	〃
	II-A-4	0.40	0.06	0.86	0.012	0.060	0.032	0.050	0.0016	0.0025	〃
	II-A-5	0.36	0.05	0.75	0.012	0.063	0.033	0.076	0.0014	0.0021	〃
	II-A-6	0.38	0.06	0.75	0.013	0.070	0.032	0.166	0.0029	0.0016	〃
II-B	II-B-1	0.37	0.30	0.83	0.013	0.064	0.038	—	0.0024	0.0016	Vacuum
	II-B-2	0.37	0.32	0.81	0.017	0.068	0.030	—	0.0073	0.0065	Air
	II-B-3	0.33	0.34	0.82	0.010	0.065	0.033	0.058	0.0022	0.0022	Vacuum
	II-B-4	0.39	0.30	0.78	0.013	0.066	0.035	0.050	0.0032	0.0018	〃
	II-B-5	0.39	0.35	0.81	0.011	0.069	0.035	0.060	0.0059	0.0012	〃
	II-B-6	0.36	0.32	0.83	0.010	0.069	0.033	0.053	0.0022	0.0038	〃
	II-B-7	0.35	0.34	0.78	0.010	0.071	0.030	0.059	0.0051	0.0027	〃
	II-B-8	0.37	0.35	0.80	0.012	0.071	0.025	0.050	0.0069	0.0062	Air
	II-B-9	0.36	0.41	0.88	0.013	0.068	0.024	0.052	0.0065	0.0055	〃

2. 実験方法

2.1 供試鋼

本研究でとりあげた供試鋼はすべて実験用高周波炉で溶解されたものであり、目的に応じて2グループに大別される。Table 1 および 2 に各グループの化学成分および溶製条件を示す。グループ I は Zr 添加による介在物の形態変化を基礎的に調査する目的で溶製されたものであり、さらに2つのサブグループに分けられる。グループ I-A は S を約 0.08% に調整して、Zr の添加量を変化させたものであり、真空高周波炉で溶解を行ない 10 kg 金型に鑄造した。またグループ I-B は S を約 0.3%, Mn を約 0.9% 目標とし、Mn 存在時における Zr 添加の影響を調査するのが目的であり、大気高周波炉で溶解を行ない介在物の粗大化をはかるため 100 kg 砂型に鑄造した。

グループ II は実用鋼範囲の組成で機械的性質、冷間加工性、被削性におよぼす Zr 添加の影響を調査する目的

で溶製されたものであり、さらに2つのサブグループに分けられる。グループ II-A は 0.4%C-0.06%Si-0.07%S の基本組成に、0.2% 以下の Zr を種々変化させて含有せしめたものであり、各特性から見た最適 Zr 量を決定するのが目的である。鋼中の N, O はできる限り低くしている。ただし II-A-1 鋼は低 S 鋼であり比較鋼とした。グループ II-B は 0.4%C-0.3%Si-0.07%S の基本組成に、Zr をグループ II-A の実験結果から得られた最適値である約 0.06% 目標で含有させ、鋼中の O, N 含有量を変化させている。Zr と O, N の相互作用を検討するのが目的である。溶製はガス成分に応じて大気および真空溶解を併用して 90 kg 金型に鑄造した。鋼塊は、温度 1200°C で、40 mmφ (鍛造比 20, グループ II-A) および 60 mmφ (鍛造比 9, グループ II-B) にそれぞれ鍛伸を行ない所定の熱処理をしたのちに、機械的性質および被削性の調査を行なった。また冷間加工性の調査は、さらに 26 mmφ (鍛造比 48, グループ

II-A および II-B とともに) に鍛伸後、所定の熱処理をして試験を行なった。熱処理は、グループ II-A については球状化焼鈍 (720°C, 3 hr 加熱後, 640°C まで 15°C/hr の速度で徐冷後炉冷) を行ない、グループ II-B については焼ならし (850°C, 2 hr 加熱後空冷) を行なっている。

2.2 介在物の観察および同定

鑄造状態および鍛伸後の介在物の調査は、いずれも鋼塊ミドル部に相当する部分の表面から直径の約 1/4 の位置で行なった。介在物の存在状態は、光学顕微鏡と走査型電子顕微鏡を用いて観察するとともに、必要に応じて EPMA、抽出レプリカの電子線回折、抽出残渣の X 線回折などにより介在物を同定した。残渣の抽出は、1% テトラメチル・アンモニウム・クロライド-10% アセチル・アセトン-メタノール溶液を用いた。

さらにグループ II について、JIS 法¹⁰⁾ に準じて各種介在物の面積率と、鍛伸による介在物の変形量を測定した。介在物の変形量は、介在物の長さ と幅を倍率 400 で無作為に 20 視野検鏡し、介在物の形状比 (長さ/幅) の平均値でもって判断した。

2.3 機械的性質および冷間加工性の測定

引張試験片は、鍛伸方向に対して平行 (縦方向) と直角 (横方向) に採取した。縦方向の試験片は、直径 7 mmφ、平行部長さ 30 mm、また横方向のそれは、直径 5 mmφ、平行部長さ 9 mm とし、主として引張試験時の絞り値を対象として機械的性質の異方性の検討を行なった。

冷間加工性は、高さ 30 mm、直径 20 mmφ の円柱状試験片を用い、同心円状の溝をもつ拘束型ダイスでの圧縮試験により評価した。試験片の初期高さを H_0 、圧縮

後の高さを H とし $(H_0 - H)/H_0 \times 100(\%)$ を圧縮率とした。圧縮率 2.5% 間隔で、各圧縮率について 5 個の試験片を圧縮し、試験片側面の割れの有無を目視で判定し、全試験片とも割れることなく圧縮しうる最大の圧縮率 (割れ発生限界圧縮率) の大小でもって冷間加工性を評価した。

2.4 被削性の評価

被削面の評価は、長手旋削時の工具寿命特性を中心に行なった。工具材質は SKH 9 で、工具形状は (0, 15, 6, 6, 6, 0, 0.5)、使用旋盤は昌運カズヌーブ高速旋盤 HB-500 である。切削条件は、切込み 1 mm、送り 0.16 mm/rev で行ない、切削油は使用していない。工具寿命判定は完全切削不能点とした。

3. 実験結果および考察

3.1 介在物

3.1.1 グループ I-A 鋼中の介在物

まず初めに、Fe-Zr-S 単純系に生成する介在物の調査を行なった。Table 3 に X 線回折および電子線回折による介在物の同定結果を示す。このなかで $Zr^*(\text{mol})/S(\text{mol})$ 比は、鋼中の O, N の大部分が優先的に Zr と ZrO_2 , ZrN を形成すると考えて、全 Zr 量から ZrO_2 および ZrN として結びつく Zr 量を差し引いた量を全 S 量で除したモル比である。以下、単純系に関する限りこのモル比を用いた。

モル比が 0.08 である I-A-1 鋼では、大部分の硫化物が FeS であり、微量ではあるが VOGEL ら¹¹⁾ が報告している ZrS_2 も認められる。モル比が高くなつて 0.41 である I-A-2 鋼では、 ZrS_2 が大部分を占めるようになる。さらにモル比の高い I-A-3 鋼 (モル比 0.86) では

Table 3. Identification of sulphide inclusions by means of X-ray diffraction and electron diffraction.

No.	Composition (wt %)			Molar ratio $Zr^*(\text{mol})/S(\text{mol})$	X-ray diffraction	Electron diffraction
	Mn	Zr	S			
I-A-1	0.006	0.064	0.080	0.08	FeS + (ZrS_2)	FeS + (ZrS_2)
I-A-2	0.005	0.140	0.085	0.41	ZrS_2 + (Zr_3S_4)	ZrS_2
I-A-3	0.005	0.240	0.074	0.86	Zr_3S_4	Zr_3S_4
I-A-4	0.005	0.270	0.075	1.04	ZrS	ZrS
I-B-1	0.97	0.12	0.28	0.04	MnS	Unidentified
I-B-2	0.80	0.18	0.26	0.14	MnS + Zr_3S_4	
I-B-3	0.77	0.32	0.31	0.28	MnS + Zr_3S_4	
I-B-4	0.81	0.50	0.31	0.49	Zr_3S_4 + (MnS)	
I-B-5	0.96	0.58	0.25	0.74	Zr_3S_4	

Note : 1) The molar ratio (Zr^*/S) is $\frac{(\sum Zr - Zr_{as}ZrO_2 + ZrN)/91}{S/32}$

2) Sulphides in parentheses are minor in amount.

HAHN ら¹²⁾ が報告している Zr_3S_4 と推定される硫化物のみとなり (補遺参照), 最後に I-A-4 鋼 (モル比 1.04) では同じく HAHN ら¹²⁾ が報告している ZrS のみが認められた. すなわち鋼中の硫化物は, モル比の増加に対応して $FeS \rightarrow ZrS_2 \rightarrow Zr_3S_4 \rightarrow ZrS$ 組成の順に変化する. また KOCH ら¹³⁾ は Zr_2S_3 を認めているが, 本実験では認められなかった.

これら ZrS_2 , Zr_3S_4 , ZrS の Zr 系硫化物は, 光学顕微鏡 (白色反射光下) ではすべて黄褐色を呈しており, 鍛伸してもほとんど変形されず, 通常の MnS に比して高温での変形抵抗が高いことが認められた.

3.1.2 グループ I-B 鋼中の介在物

Table 3 に X 線回折による同定結果を示す. $Fe-Zr-S$ 単純系と比較して特徴的なことは, $Fe-Mn-Zr-S$ 系では Zr 系硫化物として Zr_3S_4 のみが認められること, しかもこの Zr_3S_4 はある Zr 添加量までは単独で存在するのではなく, Photo. 1 に示すように $MnS-Zr_3S_4$ の共晶介在物として存在し, Zr_3S_4 は MnS 中で網目状の

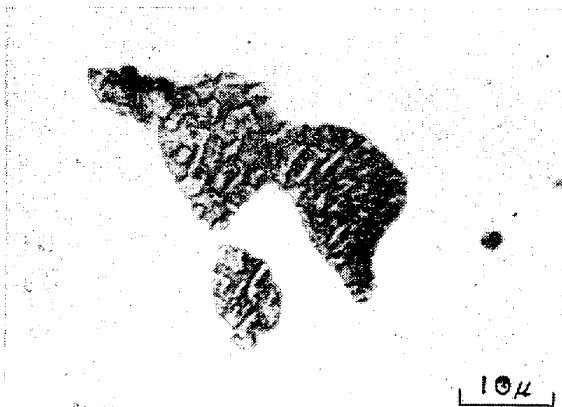


Photo. 1. $MnS-Zr_3S_4$ eutectic sulphide in as-cast condition (Steel No. I-B-3)

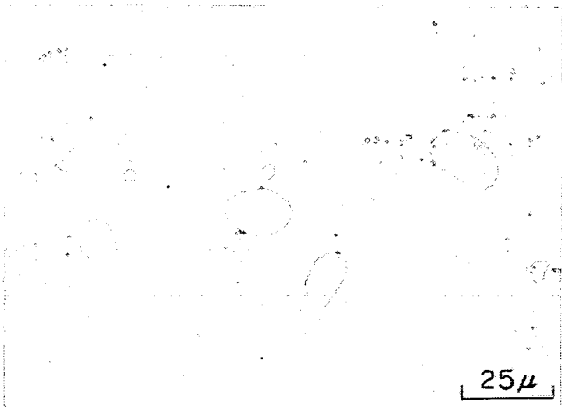


Photo. 2. Sulphide inclusions in No. I-B-3 steel quenched from $1300^\circ C$.
Note: Eutectic is not observed.

線を形成して存在することである. この網目状の線はモル比の増加とともに, その幅が広くなり, モル比の最も高い I-B-5 鋼中では黄褐色を呈した単独の Zr_3S_4 となる.

また鍛伸後の介在物の調査を行なった結果, I-B-1 鋼中の MnS (EPMA 点分析によると, $0 \sim 1.5\%$ 程度の Zr を含有している) は, 糸状に延伸しているが, これに対し $MnS-Zr_3S_4$ 共晶介在物を含有する I-B-2, I-B-3, I-B-4 鋼中の硫化物は, 鍛伸によつてほとんど変形していない.

さらにこの共晶介在物を含有する鋼を, $850, 1000, 1150, 1300^\circ C$ の各温度で 10 hr 保持した後, 氷水中に急冷することにより各温度での硫化物の形態を調べた結果, $MnS-Zr_3S_4$ の網目状の共晶は, $850^\circ C$ では粒状の共晶へと変化し, 高温になるにしたがいその粒は小さくなり, $1300^\circ C$ では Photo. 2 に示すように Zr_3S_4 を完全に固溶した一相の MnS となる. この MnS 中に固溶する Zr 量を EPMA により測定した結果, Fig. 1 に示すように同一試料内でもかなりの変動幅をもっているが, MnS 中への Zr の固溶量は $1300^\circ C$ で最大約 43% , ZrS として約 60% まで固溶するようである.

以上のことから高温において MnS 中に固溶する Zr 量は比較的大であるが, 温度の低下とともにその固溶量は著しく低下し, 冷却過程に網目状の線を有する Zr_3S_4 が晶出してくるものと推察される. しかも, このような硫化物は高温での変形抵抗が大で, 鍛伸時に変形されがたい. このことから硫化物の形状制御には, 少なくとも共晶硫化物を生成する程度まで鋼中に Zr を添加する必要があると思われる.

3.1.3 グループ II 鋼中の介在物

Zr 添加によつて鑄造状態の硫化物の形態は影響されない. しかし, Photo. 3 に示すように鍛伸後の硫化物の形状は, Zr 添加によつて著しい変化を受ける. すなわ

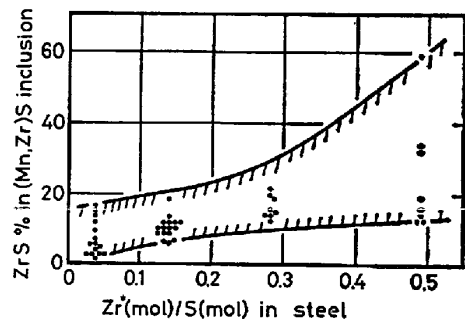


Fig. 1. Relation between $ZrS\%$ in $(Mn, Zr)S$ inclusions and $Zr^*(mol)/S(mol)$ in Group I-B steels quenched from $1300^\circ C$.

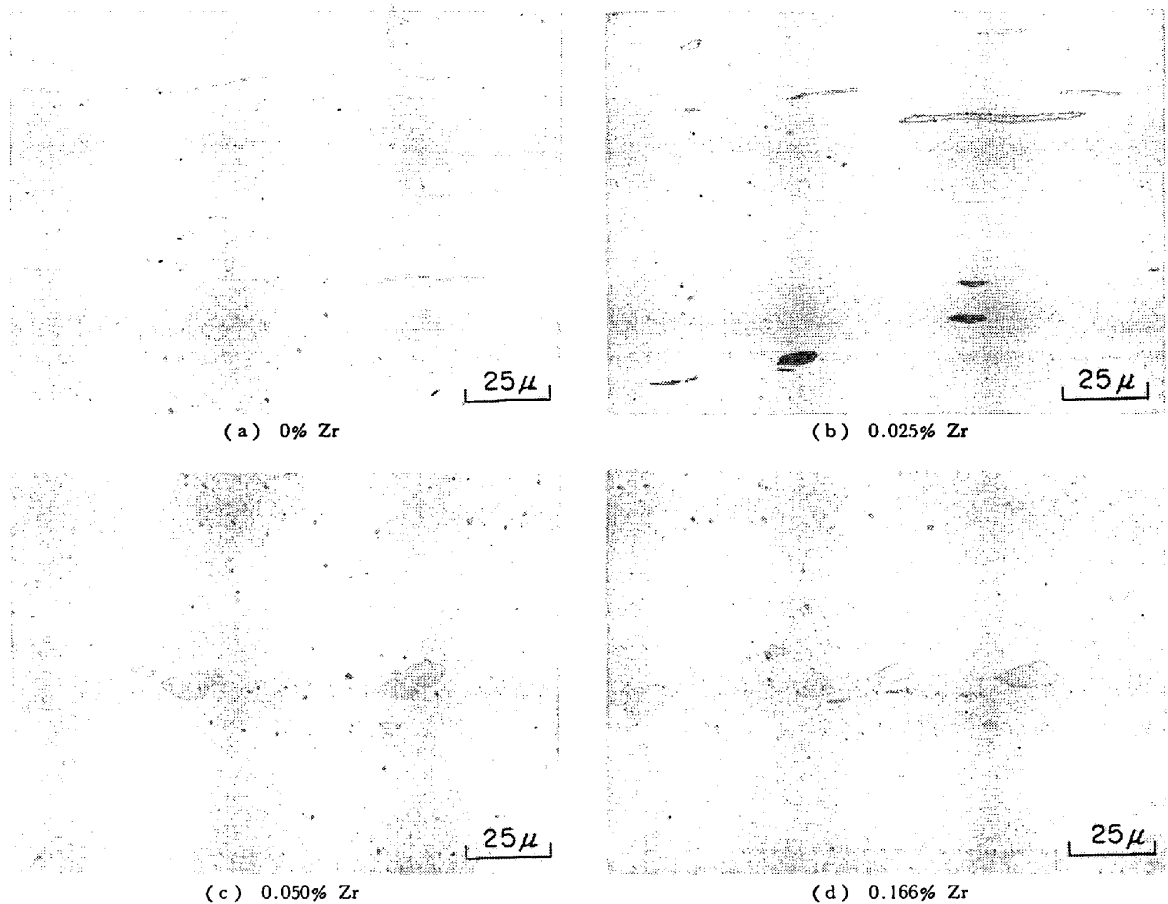


Photo. 3. Effects of zirconium addition on the sulphide shape. Forging ratio 20.

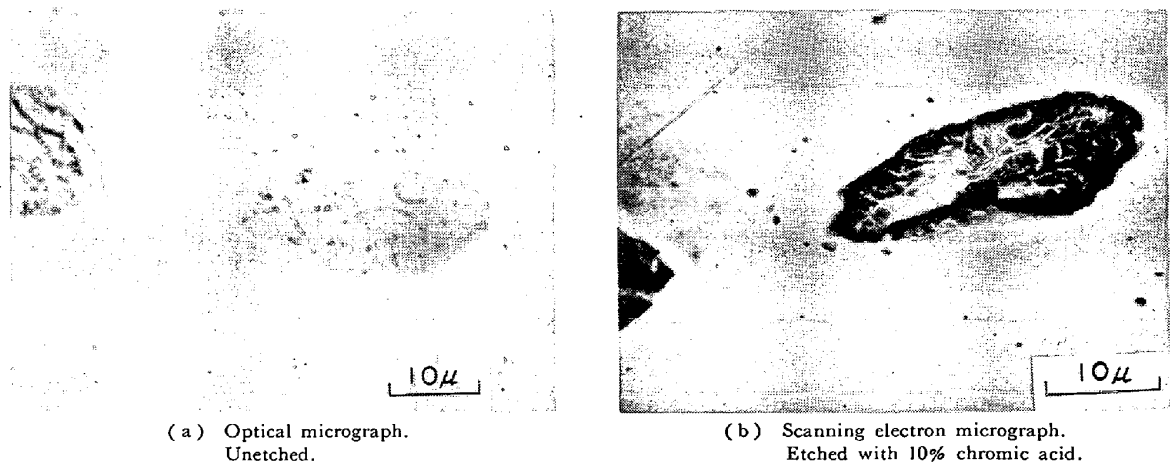


Photo. 4. MnS-Zr₃S₄ eutectic sulphide in as-forged condition (Steel No. II-A-5).

ち Zr 含有量が 0.05% 以上になると、硫化物の延伸は抑制されるが、Zr 含有量が 0.025% の場合は、大部分の硫化物が延伸している。また Photo. 4 (a) に示すように延伸の抑制された硫化物中には、先に示した網目状の線が認められる。この網目状の線は、400 倍の光学顕微鏡下では観察が困難であるが 1000 倍で観察すると、細い網目状の黒い線として認められることが多い。さら

に硫化物の表面を 10% クロム酸により腐蝕すると、Photo. 4 (b) に示すようにこの網目状の線は他の部分より明らかに腐蝕されがたい。しかも EPMA の特性 X 線像においてこの網目状の部分は Zr rich であり、また抽出残渣の X 線回折において先に示した Zr₃S₄ が認められることから、この硫化物は MnS-Zr₃S₄ の共晶介在物と考えられる。

鋼中に Zr を添加すると、Zr は鋼中の O、N と優先的に結びつき ZrO_2 、 ZrN を生成する。したがって硫化物の形状制御に必要な Zr 添加量は、鋼中の O、N 含有量に影響されると予想される。このことを検討するため Zr 量を変化させたグループ II-A 鋼と、Zr 量をほぼ一定にして O、N 量を種々変化させたグループ II-B 鋼の鍛伸後の硫化物の形状比(長さ/幅)を測定した。得られた結果を Fig. 2 に示す。Zr 添加量が 0.05% 前後で、硫化物の形状比に著しい変化が認められる。これは鋼中の O、N 含有量の相違に起因すると考えられる。このことをより明確にするため Fig. 2 の横軸の全 Zr 量の代わりに、 ZrO_2 および ZrN として結びつく Zr 量を全 Zr 量から差し引いた有効 Zr 量 ($\sum Zr - Zr_{asZrO_2 + ZrN}$) をとつて整理すると、Fig. 3 に示す結果が得られる。この結果から、硫化物の延伸を抑制するために必要な有効 Zr 量は約 0.02% 程度と考えられる。またこの量はモル比にして約 0.11 であり、Table 3 の No. I-B-2 鋼の Fe-Mn-Zr-S 系で得られたモル比 0.14 と似かよつた値を示しており、S 含有量が異なるにもかかわらず

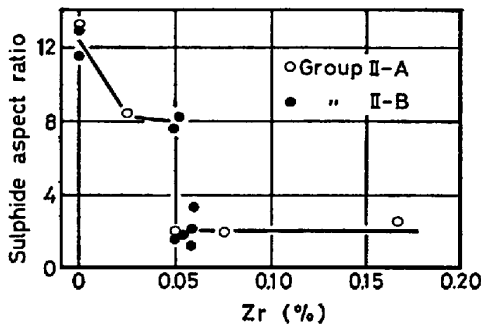


Fig. 2. Effect of zirconium content on the sulphide aspect ratio. The sulphide aspect ratio is obtained as length vs. width ratio of sulphide.

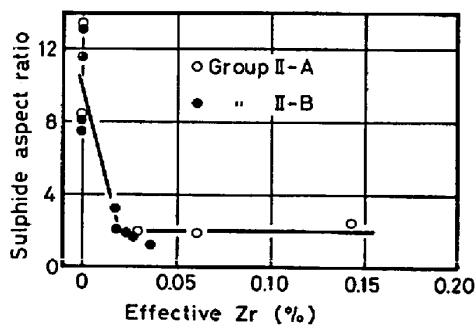


Fig. 3. Effect of effective zirconium content on the sulphide aspect ratio. The effective zirconium content is shown as $(\sum Zr - Zr_{asZrO_2 + ZrN})\%$.

ずよい一致を示していることは興味深い。

さらに、C を含有する実用鋼中には光学顕微鏡下では赤味を帯びた淡黄色を呈した介在物が認められる。この介在物は鍛伸によつてほとんど変形されない。抽出レプリカの電子線回折の結果、この介在物は $Zr_4C_2S_2$ であり EPMA による点分析の結果、Zr、S、C、N が明らかに認められることから、 $Zr_4C_2S_2$ と同一分子種の化合物で C が N によつて等価置換した $Zr_4(C, N)_2S_2$ の化合物と推察される。また ZrC の存在が考えられるが、抽出残渣の X 線回折の結果、 ZrC は認められなかつた。

以上述べてきた介在物の同定結果にもとづいて、Zr、O、N 含有量によつて、実用鋼中の主要な介在物である $(Mn, Zr)S$ 、 $Zr_4(C, N)_2S_2$ 、 ZrN の面積率がいかなる変化を示すか、を調査した。Fig. 4 に得られた結果を示す。 $(Mn, Zr)S$ は Zr 量の増加とともに、若干低下する傾向が認められるが、大きい変化はない。また、 $Zr_4(C, N)_2S_2$ は Zr 量が 0.05% を越えると著しく増加する。さらに ZrN は Zr 量の増加とともに徐々に増加しており、当然のことながら N 含有量が増加するとその面積率は著しく増加する。

3.2 機械的性質および冷間加工性

Fig. 5 にグループ II の各供試鋼の縦方向および横方向の絞りと割れ発生限界圧縮率におよぼす Zr 量の関係を示す。Zr 添加は縦方向の絞りにはほとんど影響をお

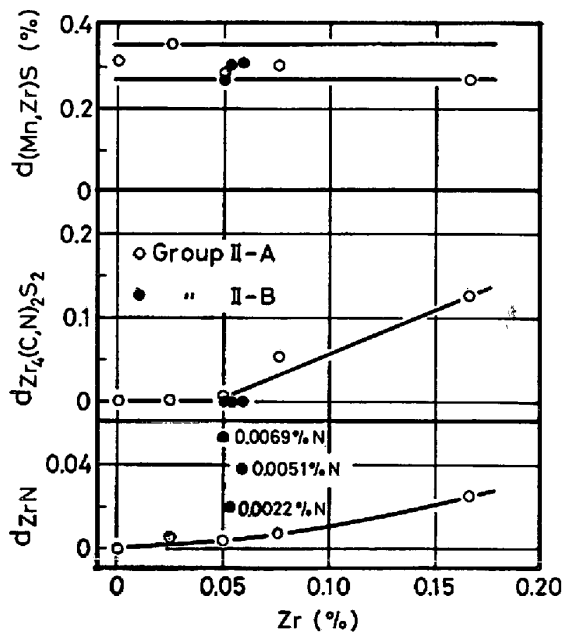


Fig. 4. Relation between area fraction of inclusions and zirconium content in steels. The area fractions were determined by point counting according to JIS G-0555.

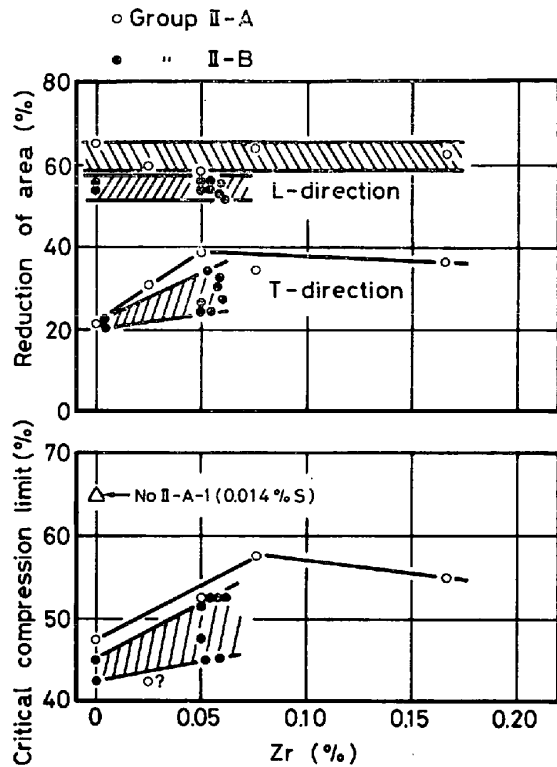


Fig. 5. Effects of zirconium content on the reduction of area for the longitudinal and transverse directions and on the critical compression limit.

よぼさない。これに対して横方向の絞りは添加により著しく改善される。また割れ発生限界圧縮率も Zr 添加によつて著しく改善される傾向にあり、この割れ発生限界圧縮率と横方向の絞りとの間により相関がある。このことは、しばしば議論されているように介在物の長軸方向と最大主応力方向が直角の場合、延伸した介在物端では応力集中が大きいため割れを生じやすいことを意味している。

また Fig. 5 でグループ II-B の供試鋼群の Zr 含有量が、約 0.05% 付近で横方向の絞りと割れ発生限界圧縮率の値が大きく変動している。これは、先に述べたように有効 Zr 量と関係がある硫化物形状の相違によるものである。このことをより明確にするために、Fig. 6 に示すように、縦軸に機械的性質の異方性をあらわすパラメータ（横方向の絞り/縦方向の絞りの比）をとり、横軸に硫化物の形状比をとつて整理した。その結果、機械的性質の異方性と硫化物形状とは密接に関係があり、延伸した硫化物を含有する鋼ほど、その異方性が顕著となることは明らかである。

いつぼう、Fig. 5 におけるグループ II-B の供試鋼群中の N, O 含有量はそれぞれ 20~70 ppm 範囲で変化

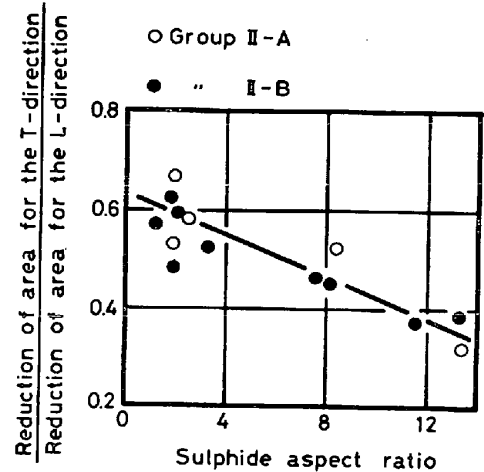
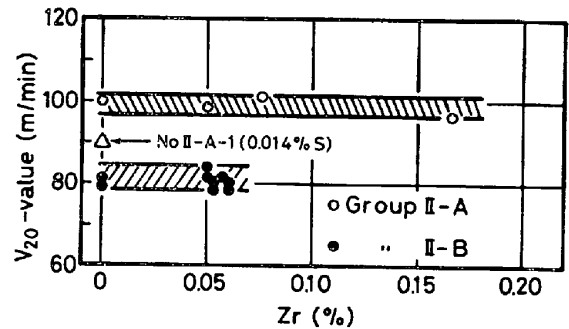


Fig. 6. Relation between the anisotropy of ductility and the sulphide aspect ratio.



(Tool: SKH 9 (0, 15, 6, 6, 6, 0, 0.5), Feed: 0.16 mm/rev, Depth of cut: 1.0mm, Dry cut)

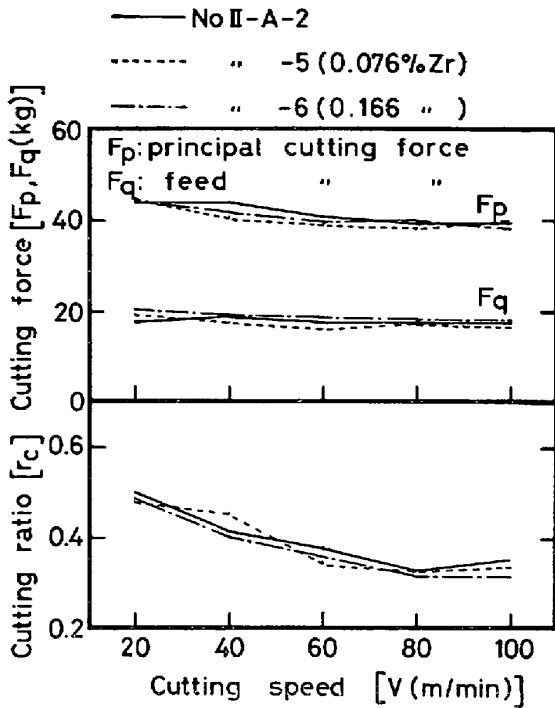
Fig. 7. Effect of zirconium content on the tool life (V_{20} -value; m/min).

しており、この量に応じて ZrN および ZrO_2 量が増加している。しかし、ZrN および ZrO_2 量が増加しても縦方向の絞りが変化していないことから、この程度の量であれば ZrN や ZrO_2 は機械的性質に大きな影響をおよぼさないと思われる。また下降伏点や引張強さのごとき強度には、Zr 添加の影響も認められなかった。

3.3 被削性

3.3.1 工具寿命特性におよぼす添加の影響

グループ II の各供試鋼について工具寿命試験を行ない、得られた V-T 線図より V_{20} 値（寿命 20 min のときの切削速度, m/min）を最小二乗法を用いて求めた結果を Fig. 7 に示す。Zr 添加によつて工具寿命は見かけ上影響を受けていない。しかし、Zr 添加によつて鋼中の硫化物形状が変化していること、それに加えて一般に被削性には有害な介在物として考えられている硬質な ZrN や ZrO_2 が生成していることから考えて、工具寿命特性に Zr 添加の影響が認められないという結果は、一見意外である。



(Cutting condition : same as Fig. 7.)

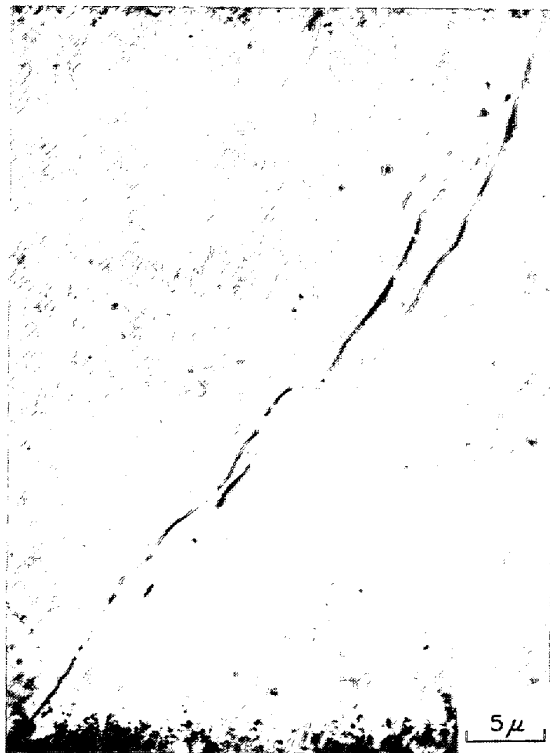
Fig. 8. Effects of zirconium content on the cutting force and cutting ratio.

一般に、鋼の被削性という観点からは、硫化物の形状が球状に近い方が好ましいとされている^{14)~16)}。本実験の供試鋼は、実験用小型溶製炉により溶製された鋼のため、これら文献と比較すると硫化物が小さいこと、およびS含有量が少ないことから、Zr添加による硫化物形状の変化が被削性に大きな影響をおよぼさなかつたものと推定される。またZrNとZrO₂もこの程度の量では、被削性に大きな影響をおよぼさないとされる。

3.3.2 切くず生成機構におよぼすZr添加の影響

Fig. 8に切削抵抗、切削比におよぼすZr添加の影響を示す。切削抵抗、切くず厚さは、Zr添加量によつて影響されない。したがつて単位体積の切くずを生成するに要する仕事量が、Zr添加の有無にかかわらず不変であることから、先に示したように工具寿命特性がZr添加の影響を受けなかつたことが理解される。

以上、述べてきたように硫化物が小さい場合、マクロな切くず生成挙動には、硫化物形状の効果が明確でない。しかし、よりミクロ的な観点からは、この硫化物形状の影響は存在する。二次元切削急停止を行ない、せん断領域における硫化物の変形挙動を調査した結果の1例



(a) Stringer sulphide inclusions in No. II-A-2 steel. Etched with 5% nital.



(b) Globular sulphide inclusions in No. II-A-5 steel. Etched with 5% nital.

Photo. 5. Scanning electron micrograph showing void formation by sulphide inclusions in the middle region of the primary shear zone. Tool edge is below and to left of photograph. Orthogonal cutting conditions used in a quick-stop test are as follows. Tool material : SKH 9, Tool geometry : Rake angle +15 degrees, Depth of cut : 0.16mm, Width of cut : 1.0 mm, Cutting speed : 40 m/min, Dry cut.

を Photo. 5 に示す。延伸した硫化物は、マトリックスとの界面で大きな void を生成しがたい。これに対して Zr を添加した丸い硫化物は、TIPNIS ら¹⁷⁾ の提案したモデルにしたがい剛体的に回転変形を行ない、マトリックスとの界面に大きな void を生成する傾向がある。この傾向は、丸い硫化物ほどせん断領域でのひずみ集中が大きく、比較的大きな void を生成しやすいことを明らかにした最近の岩田ら¹⁸⁾ の報告とも矛盾しない。この void の生成は、せん断領域での破壊を促進することから被削性は改善されるはずであると考えられるが、先に述べたように硫化物が小さいために、その効果が顕著にあらわれなかつたものと推測される。

4. 結 言

含 S 鋼中の硫化物形態におよぼす Zr 添加の影響を、単純系に近い組成で基礎的調査を行ない、この結果をもとに中炭素鋼範囲の含 S 快削鋼について、機械的性質、冷間加工性、被削性におよぼす Zr 添加の影響を検討した結果、以下のことが明らかとなった。

(1) 通常の MnS は、鍛伸時に極めてよく延伸するが、Zr 添加により大部分の硫化物が MnS-Zr₃S₄ の共晶介在物を呈すると、その延伸が抑制される。

(2) この MnS-Zr₃S₄ の共晶介在物は、光学顕微鏡下では Zr₃S₄ の網目状の線を有している。この Zr₃S₄ は、冷却過程に MnS から晶出したもので、1300°C 以上の高温では MnS に固溶する。

(3) S を 0.07% 含有する中炭素含 S 快削鋼において、硫化物の延伸を抑制するのに必要な Zr 添加量は、鋼中の O, N 含有量によつて影響され、有効 Zr 量 ($\Sigma Zr - Zr_{asZrO_2 + ZrN}$) が約 0.02% 以上になると硫化物の延伸は抑制される。

(4) Zr 添加により硫化物の形状が改善された鋼は、その機械的性質の異方性が抑制され、これに関連して冷間加工性が改善される。

(5) 被削性は Zr 添加によつて影響されない。しかし、切削せん断領域における硫化物の変形挙動を観察した結果、Zr 添加により丸く改善された硫化物は、延伸した硫化物に比して、マトリックスと硫化物の界面で void が大きく成長しやすい傾向のあることを確認した。

おわりに本実験にご協力をいただいた(株)神戸製鋼所中央研究所、藤田達、喜多壯大、岩切治久、淵野好秀の諸氏に謝意を表します。また、硫化物の結晶構造解析に際し、(株)神戸製鋼所浅田基礎研究所、中上明光氏に有益なご助言をいただいた。記して謝意を表する。

文 献

- 1) 加藤: 鉄と鋼, 48 (1962) 6, p. 753
- 2) V. S. KOVALENKO, V. N. MURAV'EV, and L. F. FILINA: *Stal in Eng.*, (1964) 2, p. 136
- 3) E. J. LICHY, G. C. DUDERSTADT, and N. L. SAMWAYS: *J. Metals*, 17 (1965) 7, p. 769
- 4) J. H. BUCHER, G. C. DUDERSTADT, and K. PIENE: *JISI*, 207 (1969) 2, p. 225
- 5) L. LUYCKX, J. R. BELL, A. MCLEAN, and M. KORCHYNSKY: *Met. Trans.*, 1 (1970) 12, p. 3341
- 6) F. HEISTERKAMP, D. LAUTERBORN, L. MEYER, and C. STRÄUBERGER: *Stahl u. Eisen*, 90 (1970) 22, p. 1255
- 7) 目下, 岩丸: 鉄と鋼, 57 (1971) 13, p. 2057
- 8) 荒川, 山本, 相沢: 鉄と鋼, 57 (1971) 13, p. 2067
- 9) B. POLLARD: *Metals Technology*, 1 (1974) 7, p. 343
- 10) JIS G 0555 (1956)
- 11) R. VOGEL and A. HARTUNG: *Arch. Eisenhüttenw.*, 15 (1941/42) 9, p. 413
- 12) H. HAHN and B. HARDER: *Z. anorg. allg. Chem.*, 292 (1957), p. 82
- 13) W. KOCH and E. ARTNER: *Arch. Eisenhüttenw.*, 29 (1958) 12, p. 737
- 14) L. H. VAN VLACK: *Trans. ASM*, 45 (1953), p. 741
- 15) E. J. PALIWODA: *Trans. ASM*, 47 (1955), p. 680
- 16) 藤田, 山口, 萩原, 金田, 柳: 鉄と鋼, 57 (1971) 13, p. 2100
- 17) V. A. TIPNIS and N. H. COOK: *Met. Soc. Conf.*, 44 (1968), p. 285 [Gordon and Breach Science Pub.]
- 18) K. IWATA and K. UEDA: *Proc. Int. Conf. Prod. Engng.*, Part I, in Tokyo (1974), p. 516

[補 遺]

Table 4 に I-A-3, I-A-4 鋼から抽出した硫化物の X線回折結果を示す。ここで、計算値である $d(\text{Å})$ および I/I_1 の値は、硫化物の結晶構造を以下に示す仮定を行ない計算から求めたものである。すなわち I-A-3 鋼中の硫化物の結晶構造は、Zr₃S₄ で立方晶 Fd3m の空間群をもつ¹⁾²⁾ものとし、また I-A-4 鋼中のそれは、NaCl 型の ZrS で立方晶 Fm3m の空間群をもつと仮定している。

その結果、I-A-4 鋼中の硫化物の X線回折結果 (実測値) は、計算値とよく一致しており、この硫化物は ZrS と考えられる。これに対して、I-A-3 鋼中の硫化物に関しては、 $d(\text{Å})$ の実測値と計算値とは比較的良好一致を示しているが、 I/I_1 の実測値と計算値は一致していない。HAHN ら¹⁾ によると、Zr₃S₄ の結晶構造は、ZrS の単位格子が 8 個集まることにより形成され、その格子中に任意の空孔をもつ ZrS の超格子構造 (homogeneity

Table 4. X-ray diffraction analyses for zirconium sulphide inclusions.

Zr ₃ S ₄ in No. I-A-3 steel					ZrS in No. I-A-4 steel				
h k l as Fd 3 m	dÅ cal.	dÅ obs.	I/I ₁ cal.	I/I ₁ obs.	h k l as Fd 3 m	dÅ cal.	dÅ obs.	I/I ₁ cal.	I/I ₁ obs.
111	5.918	5.958	42.4	19					
220	3.624	—	35.6	—					
311	3.091	3.089	22.2	12					
222	2.959	2.959	100.0	15	111	3.031	2.970	43.9	33
400	2.563	2.568	20.7	100	200	2.625	2.573	100.0	100
331	2.352	2.358	8.9	6					
422	2.092	—	11.7	—					
333}									
511}	1.973	1.981	6.2	3					
440	1.812	1.820	55.5	28	220	1.856	1.820	62.9	64
531	1.733	1.733	5.7	3					
620	1.621	—	4.4	—					
533	1.563	—	1.9	—					
622	1.545	1.548	34.7	5	311	1.583	1.552	17.4	9
444	1.479	1.480	4.5	11	222	1.516	1.486	19.6	17
551}									
711}	1.435	—	2.7	—					
642	1.370	—	4.6	—					
553}									
731}	1.334	1.338	3.1	2					
800	1.281	1.284	7.3	5	400	1.313	1.287	8.4	7
733	1.252	—	0.8	—					
660}									
822}	1.208	—	2.2	—					
555}									
751}	1.184	—	1.6	—					
662	1.176	—	12.1	—	331	1.204	1.181	5.9	4
840	1.146	1.146	4.9	8	420	1.174	1.151	22.0	15
753}									
911}	1.125	—	1.7	—					
664	1.093	—	1.1	—					
931	1.074	—	1.0	—					
844	1.046	1.048	14.8	5	422	1.072	1.051	16.4	9

(Note) Target : Cu

range: ZrS_{1.5~0.9}) をとると述べている。このことを考慮すると、Table 4 に示した ZrS の回折線は、Zr₃S₄ の回折線の一部と比較的よく一致しており HAHN らの説明と矛盾しない。以上のことから、I-A-3 鋼中の Zr 系硫化物は、ZrS に近い結晶構造を有した Zr₃S₄ と推定される。

文 献

- 1) H. HAHN and B. HARDER: Z. anorg. allg. Chem., 292 (1957), p. 82
- 2) W. B. PEARSON: Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys, 2 (1967), p. 382 [Pergamon Press]