

鉄鋼材料中に生成する硫化物に関する相平衡と 熱力学データベースの構築

研究代表者 東北大学大学院工学研究科 准教授 及川勝成

1. 緒言

鉄鋼材料中に生成する酸化物、窒化物、硫化物などの非金属介在物は、材質へ悪影響を及ぼすことが多く、可能な限り排除する傾向にある。しかし、非金属介在物の種類や析出形態を精緻に制御すれば、フェライト析出の際の核生成サイトとして機能するなど有効に利用できることが明らかとなっている。これらの非金属介在物を積極的に利用するには、組成・加工・熱処理条件等の最適化により析出を制御する必要があり、そのメタラジーの確立には、精度の高い多元系状態図や溶解度積などの相平衡情報が不可欠である。従来、多元系状態図の構築には膨大な量の実験が必要され、多くの場合は対象とする合金の近傍のみ実験が行われてきた。近年、CALPHAD(Calculation of Phase Diagrams)法と呼ばれる熱力学的な状態図計算手法が確立し、実用合金に含まれる2元系および3元系の熱力学データを組合せることにより、任意の組成と温度で合金の相平衡を予測することが可能となっている。¹⁾鉄鋼材料の分野では、炭化物、窒化物を含むFe-M-C, Fe-M-N系(M:金属)に関する計算状態図の研究は多く行われ、それらをデータベース化したソフトも開発され、鉄鋼企業でも使用されている。多くのイオウ添加鋼ではMnを添加して非金属介在物としてMnSを生成させることが一般的であり、その他の硫化物はあまり注目されてこなかった。しかし、複合硫化物とすれば、高度な硫化物の析出制御が可能となり、高性能な鋼種の開発に有用と考えられる。Sを含むFe基の計算状態図に関する研究は、相境界などの実験データが乏しく殆ど行われていない。特に複合硫化物を計算する際に重要となる硫化物同士の擬2元系については、申請者らが報告したFeS-MnS-CrS系がある程度である。本研究では、硫化物が比較的安定なTi, V, Nbに注目し、熱力学データベースを構築するために必要となるFeS-MnS-(TiS, NbS, VS)系の相平衡を実験により明らかにすることを目的とする。

2. 実験方法

目的とする組成の試料(約2g)を粉末合成法で作製した。原料として高純度の鉄、マンガン、チタン、ニオブ、バナジウム、硫黄の粉末を用い、秤量後、十分に混合し、250MPaで一軸圧縮することにより直径約15mmの円柱状圧粉体を作製した。その圧粉体は石英管にArガスとともに封入し、まず、673 Kで72時間熱処理をすることにより、硫黄粉末と金属粉末を十分に反応させ、更に、1173 Kで24時間熱処理を行うことにより、硫黄粉末と金属粉

末の反応を促進させた．作製した焼結体を石英管から取り出して4等分し，それぞれを石英管に再封入し，1173~1573 Kで平衡化熱処理を施した後，石英管ごと氷水中に焼き入れた．

平衡化熱処理を行った試料を樹脂に埋め込み，表面を鏡面研磨し，反射電子像によるマイクロ組織観察とEPMAによる局所組成の測定を行った．また，試料の一部を粉砕し，X線回折による結晶構造の同定を行った．

3. 結果と考察

3.1 FeS-TiS系

(Fe_{0.2}Ti_{0.8})Sを1273Kで10時間熱処理した試料の典型的な反射電子像をFig.1²⁾に示している．黒い箇所は空隙で，白い箇所は金属相であり，灰色の箇所が硫化物相である．EPMAにより硫化物中の局所組成分析を数点行った結果，各所でほぼ同じ値を示し，均一な硫化物相であることが明らかとなった．これらの結果は，他の試料においてもほぼ同じ結果であった．

Fig.2²⁾に(Fe_{0.6}Ti_{0.4})Sと(Fe_{0.2}Ti_{0.8})SのX線回折パターンとそれらの結果をPowderCell³⁾を使ってリートベルト解析して得られたNiAs構造の格子定数を示している．この系で得られた硫化物の構造は，JCPDS-ICDDカード⁴⁾から，Fig.2(a)がNiAs型構造，Fig.2(b)はTi₈S₉構造であることが明らかとなった．

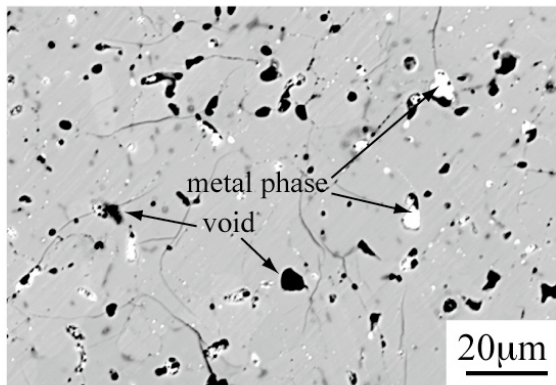


Fig. 1 Backscattering electron images of (Fe_{0.2}Ti_{0.8})S annealed at 1273 K.

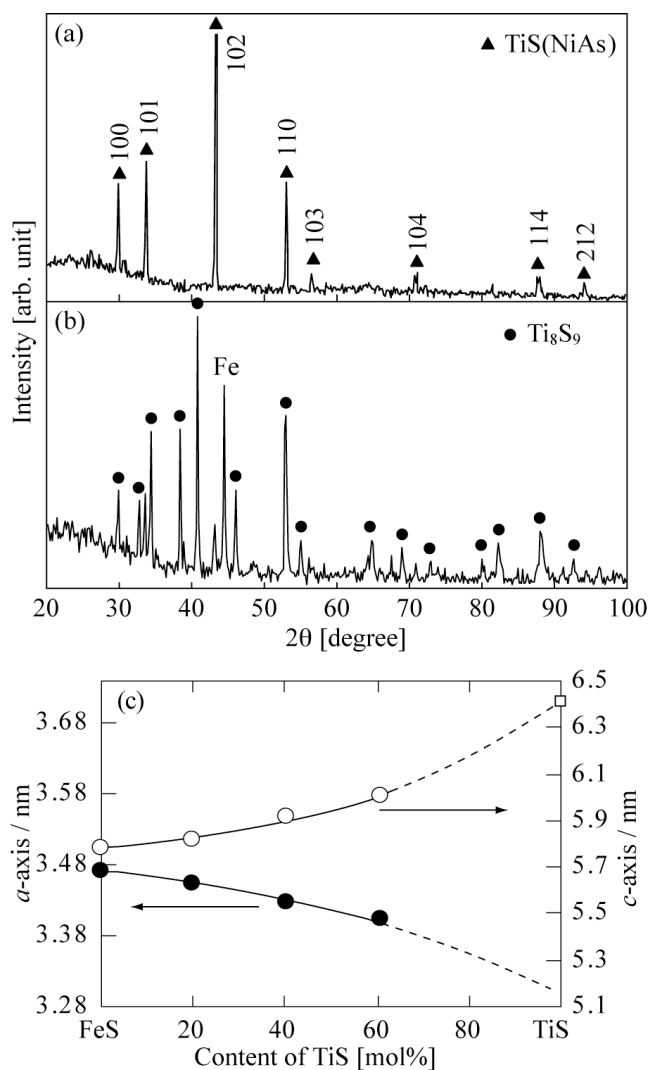


Fig. 2 XRD patterns obtained from (a) (Fe_{0.6}Ti_{0.4})S and (b) (Fe_{0.2}Ti_{0.8})S annealed at 1473 K for 24 hours and (c) composition dependence of *a*- and *c*-axis of (Fe-Ti)S with the NiAs structure.

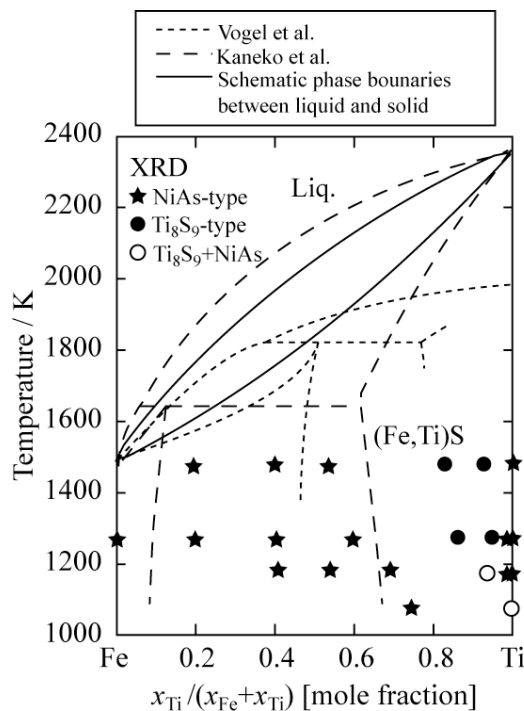


Fig. 3 Phase diagram of the FeS-TiS pseudo-binary system.

Ti₈S₉ 構造は、NiAs 重合構造ともいわれ、冷却中に NiAs 構造から相変態することにより得られたと考えられる。また、Fig.2(c)に示すように、NiAs 型構造硫化物の結晶構造は、FeS から TiS にかけて緩やかに変化し、Ti 濃度が増加するにつれて、a 軸は縮み、c 軸が伸びる傾向にある。

ミクロ組織観察、X 線回折の結果を Fig.3²⁾にまとめて示している。本研究で作製した各試料で、硫化物は(Fe,Ti)S の均一固溶体を形成し、Vogel ら⁵⁾および Kaneko ら⁶⁾が報告したような、NiAs 構造硫化物の 2 相分離は確認できず、FeS-TiS は完全可溶型状態図であると考えられる。

3.2 FeS-VS 系

(Fe_{0.4}V_{0.6})S 焼結体を 1473K で 24 時間平衡化熱処理した試料の反射電子像を Fig.4²⁾に示す。黒い部分は空隙あるいは割れであり、灰色の部分が硫化物である。EPMA で硫化物の部分の局所組成をいくつか測定したが、その箇所もほぼ同じであり、均一な硫化物相であると考えられる。他の焼結体でも同様のミクロ組織が観察された。

Fig.5²⁾に(Fe_{0.6}V_{0.4})S を 1473K で 24 時間平衡化熱処理した試料の X 線回折パターンとそのリートベルト解析結果より得られた NiAs 構造硫化物の格子定数を示している。X 線回折パターンからは、NiAs 型硫化物単相であることが確認でき、他の焼結体でも同様な結果が得られている。また、格子定数は FeS 側から VS 側まで緩やかに変化しており、a 軸は単調に減少するが、c 軸は 20%VS 付近で極小値をとるがその後増加傾向を示す。

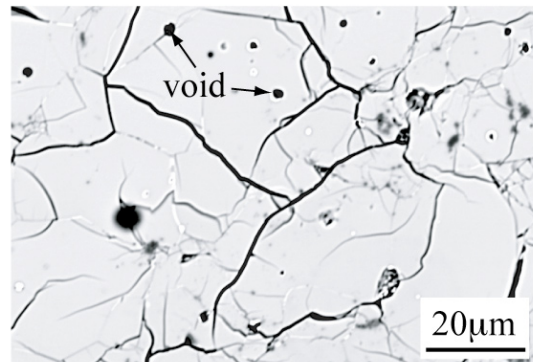


Fig. 4 Backscattering electron images of (Fe_{0.4}V_{0.6})S annealed at 1473 K for 24 hours.

Fig.6²⁾は、観察結果を組成-温度状態図上にプロットしたものである. 硫化物相は固体でも FeS から VS まで固溶体を形成し、状態図は完全可溶型状態図になると考えられる. この結果は、Kaneko ら⁶⁾の結果と一致している.

3.3 FeS-NbS 系

(Fe_{0.7}Nb_{0.3})S 焼結体を 1473K で 3 時間平衡化熱処理した試料の反射電子像を Fig.7²⁾に示す. EPMA による局所組成分析の結果、白い部分は Nb が多い硫化物相で灰色の部分は Fe が多い硫化物相であり、硫化物が 2 相に分離していることが明らかとなった. 黒い部分は空隙である. 一方、ここで

は示さないが、NbS の濃度が 80%以上の試料では、硫化物は単相であった. このように硫化物が 2 相となる焼結体の X 線回折パターンとそのリートベルト解析により得られる NiAs

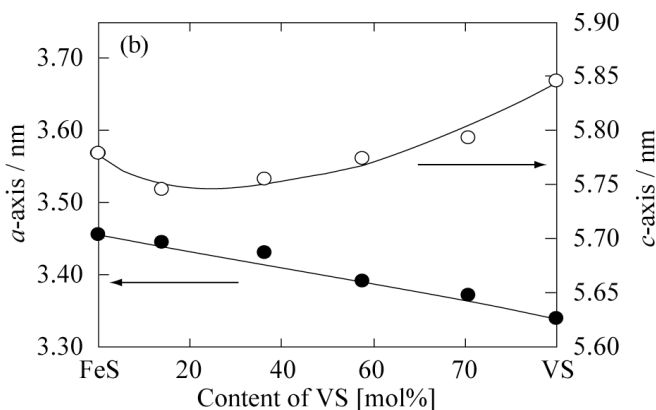
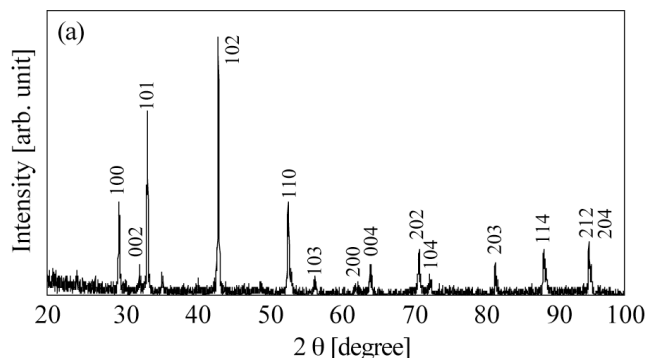


Fig. 5 (a) XRD pattern obtained from (Fe_{0.6}V_{0.4})S annealed at 1473 K for 24 hours and (b) composition dependence of the *a*- and *c*-axis of (Fe,V)S of the NiAs structure.

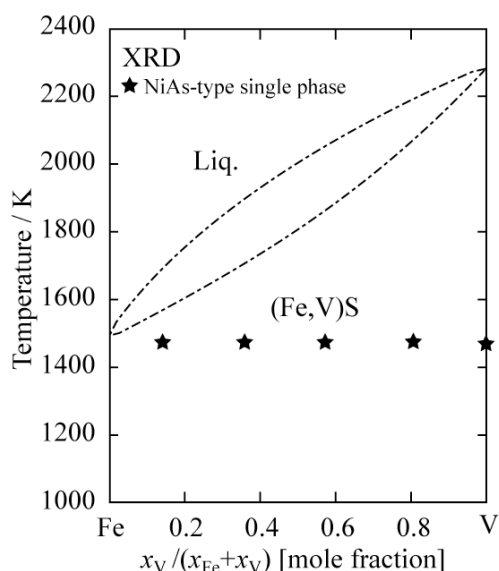


Fig. 6 Schematic phase diagram of the FeS-VS pseudo-binary system. Phase boundaries between solid and liquid are schematically illustrated.

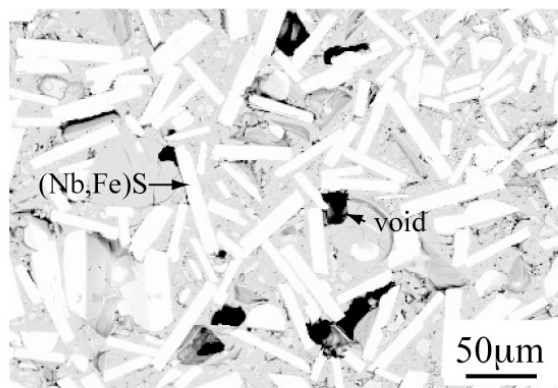


Fig.7 Backscattering electron images of (Fe_{0.7}Nb_{0.3})S annealed at 1473 K for 3 hours.

Table 1 Composition of two-phase structure in the FeS-NbS and MnS-XS pseudo-binary systems

Specimen [mol %]	Temp./ K	Time/ h	(Fe,Nb)S		(Nb,Fe)S	
			Fe / at. %	Nb / at. %	Fe / at. %	Nb / at. %
FeS-50%NbS	1073	576	48.8	0.67	14.5	28.1
	1173	288	48.5	1.01	15.2	27.5
	1273	120	47.5	1.23	14.0	27.5
	Temp. (K)	Time (h)	(Ti,Mn)S		(Mn,Ti)S	
			Mn / at. %	Ti / at. %	Mn / at. %	Ti / at. %
MnS-50%TiS	1173	24	1.05	45.3	48.7	1.23
	1273	24	1.26	45.2	47.9	1.75
	1473	12	2.34	43.5	47.0	2.59
	1573	5	2.91	43.8	45.5	3.44
	Temp. (K)	Time (h)	(Nb,Mn)S		(Mn,Nb)S	
			Mn / at. %	Nb / at. %	Mn / at. %	Nb / at. %
MnS-50%NbS	1073	576	13.7	30.0	49.5	0.06
	1173	288	13.4	29.9	49.4	0.08
	1273	120	12.8	30.4	49.1	0.09
	1373	60	11.6	31.6	49.0	0.19
	1473	25	11.4	31.6	48.7	0.11
	1573	18	12.6	29.9	48.9	0.14
	Temp. (K)	Time (h)	(V,Mn)S		(Mn,V)S	
			Mn / at. %	V / at. %	Mn / at. %	V / at. %
MnS-50%VS	1173	288	1.53	40.3	47.6	1.92
	1273	120	1.93	39.9	47.1	2.35
	1373	60	2.27	39.5	46.2	3.32
	1473	25	3.03	39.0	44.2	4.84
	1573	18	3.60	38.8	42.1	6.81

構造硫化物の格子定数を Fig.8²⁾に示している. JCPDS-ICDD カード⁴⁾から非常に組成の近

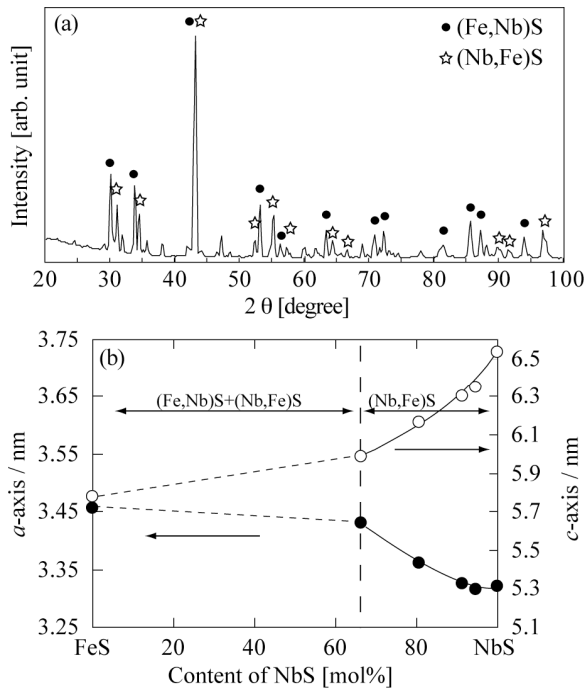


Fig. 8 (a) XRD pattern obtained from $(\text{Fe}_{0.8}\text{Nb}_{0.2})\text{S}$ annealed at 1173 K for 3 hours and (b) composition dependence of the a - and c -axis of $(\text{Fe,Nb})\text{S}$ with the NiAs structure.

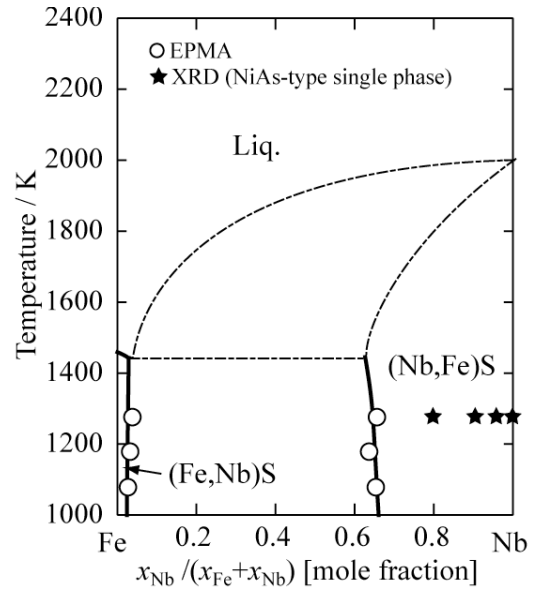


Fig. 9 Phase diagrams of the FeS-NbS pseudo-binary system. Phase boundaries between liquid and solid phases are schematically illustrated. x_{Fe} and x_{Nb} are the mole fraction in sulfide.

い2種類のNiAs構造硫化物が生成していることがわかる。また、その格子定数は、およそ65%以上NbSでは単調に変化し、 a 軸は縮み、 c 軸は伸びる傾向にある。この結果を状態図上にまとめたものがFig.9²⁾である。Feが多い $(\text{Fe,Nb})\text{S}$ とNbが多い $(\text{Nb,Fe})\text{S}$ に2相分離するが、両者とも結晶構造はNiAs型構造である。FeS側には固溶域が殆ど存在しないが、 $(\text{Nb,Fe})\text{S}$ 側では、約65%NbS以上の組成領域で固溶体を形成する。Table 1²⁾に、EPMAの分析結果を示しているが、 $(\text{Fe,Nb})\text{S}$ は、硫黄の量がほぼ50at%と化学量論組成に近い硫化物となっており、 $(\text{Nb,Fe})\text{S}$ では、硫黄の量が化学量論比から比べると少なく、硫黄サイトに多くの空孔が存在するか、格子間位置に金属元素が入り込んでいる可能性がある。このことが、2相分離が生ずることと関係していると考えられる。この結果は、Kanekoら⁶⁾の結果と矛盾しない。

3.4 MnS-XS(X:Ti,Nb,V)系

ここで、MnSはNaCl構造であり、XSはNiAs型構造である。従って、この系では、焼結中の硫化物は2相に分離することが期待される。Fig.10²⁾はMnSとXSが等比となるように混合した焼結体を1473Kで熱処理した試料の反射電子像である。黒い部分は空隙である。反射電子像から、3つの焼結体ともに灰色の濃さが異なる2つの相が存在することがわかる。これらのEPMA分析の結果、それぞれMnが多い硫化物とXが多い硫化物であることが明らかとなった。Mnが多い硫化物はNaCl構造であると考えられ、ここではQ相と記

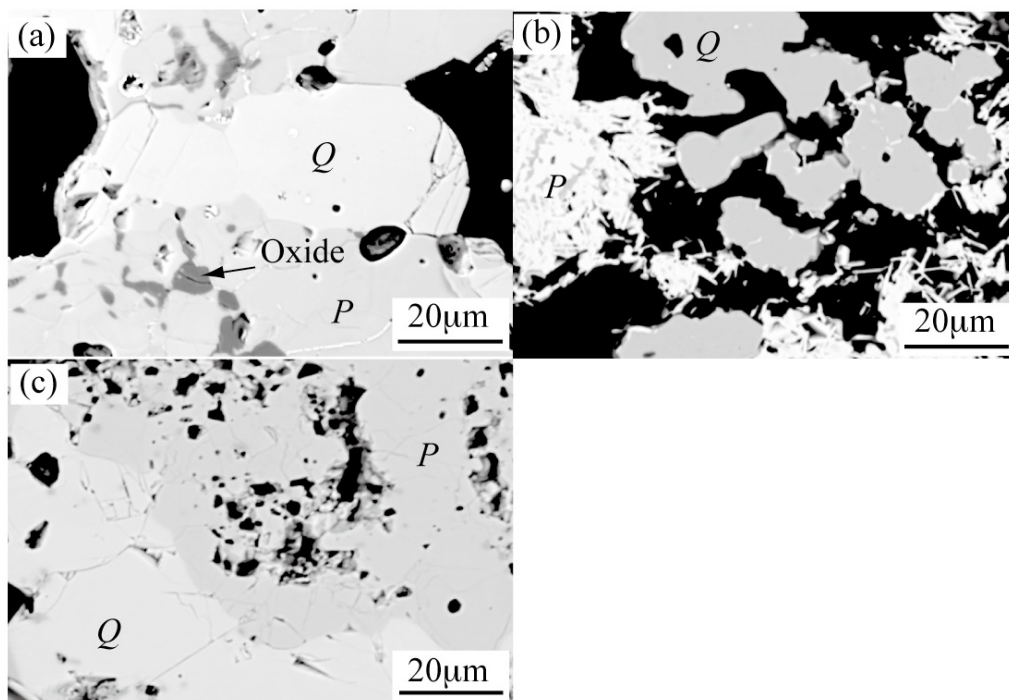


Fig. 10 Backscattering electron images of (a) $(\text{Mn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{S}$, (b) $(\text{Mn}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{S}$ and (c) $(\text{Mn}_{0.5}\text{V}_{0.5})\text{S}$ annealed at 1473 K.

す. 一方, Xが多い硫化物は, NiAs 構造であると考えられ, ここでは P 相と記す.

EPMA で得られた結果を Fig.11²⁾に示した. MnS-TiS 系および MnS-VS 系では, ほぼ中央に P+Q の 2 相領域があり, 相互の溶解度は非常に小さい. 一方, MnS-NbS 系では, P+Q の 2 相領域は, MnS 側にかたより, MnS への NbS の固溶域は殆どないにもかかわらず, NbS への MnS の固溶域は広くなることが明らかとなった.

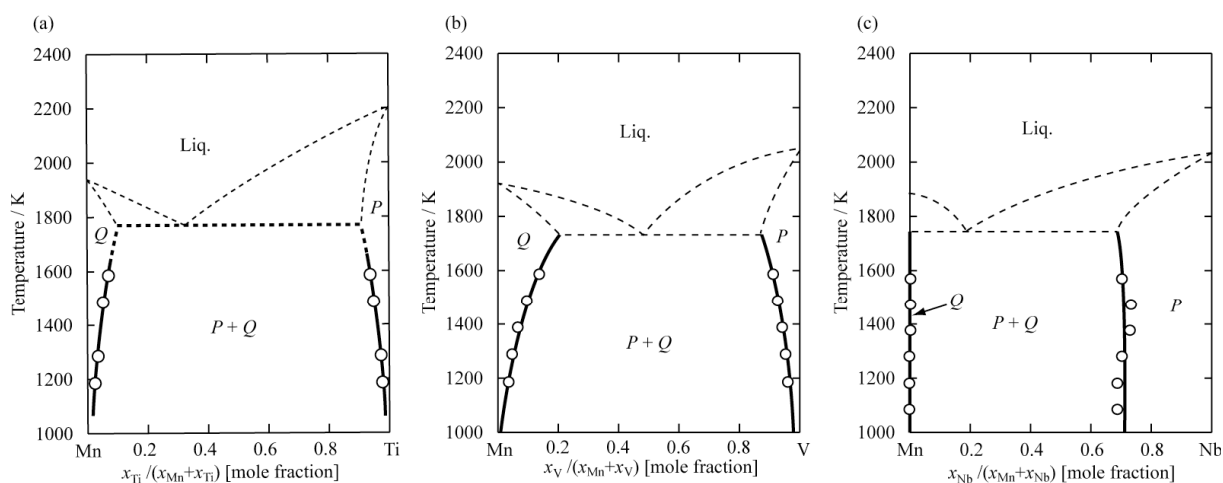


Fig. 11 Phase diagrams of (a) MnS-TiS, (b) MnS-VS and (c) MnS-NbS pseudo-binary systems. Phase boundaries between solid and liquid are schematically illustrated. x_X (X: Mn, Ti, Nb and V) is the mole fraction in sulfide.

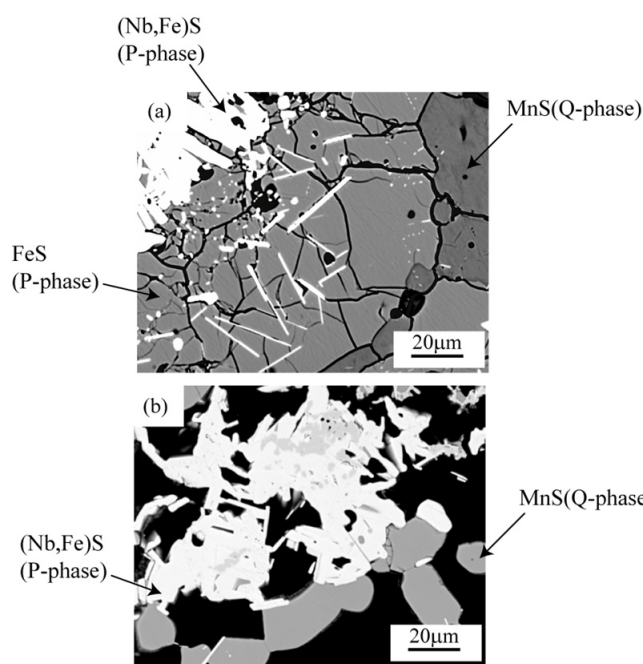


Fig.12 Microstructure on (a) $(\text{Fe}_{0.8}\text{Nb}_{0.1}\text{Mn}_{0.1})\text{S}$ and (b) $(\text{Fe}_{0.35}\text{Nb}_{0.4}\text{Mn}_{0.25})\text{S}$ at $1000^\circ\text{C} \times 5\text{days}$.

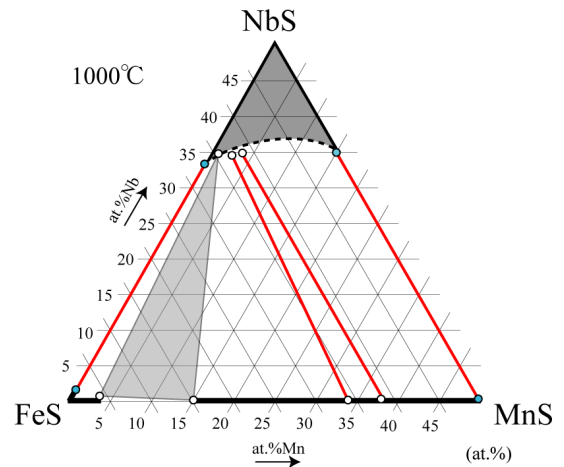


Fig. 13 Experimental isothermal section phase diagram in the FeS-MnS-NbS

3.5 FeS-MnS-XS 系

$(\text{Fe}_{0.8}\text{Nb}_{0.1}\text{Mn}_{0.1})\text{S}$ および $(\text{Fe}_{0.35}\text{Nb}_{0.4}\text{Mn}_{0.25})\text{S}$ 焼結体を 1000°C で 5 日間平衡化熱処理した試料の反射電子像を Fig.12 に示す. EPMA による局所組成分析の結果, $(\text{Fe}_{0.8}\text{Nb}_{0.1}\text{Mn}_{0.1})\text{S}$ 焼結体では, 暗い灰色の相は Mn が多い硫化物, 明るい灰色の相は Fe が多い硫化物, 白い

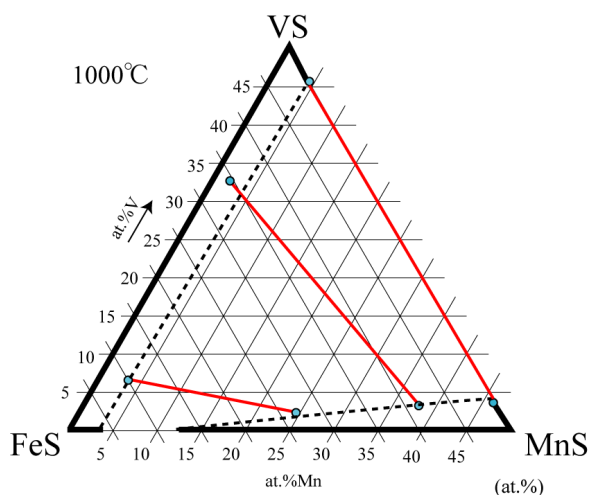


Fig. 14 Experimental isothermal section phase diagram in the FeS-MnS-VS pseudo-ternary at 1000°C

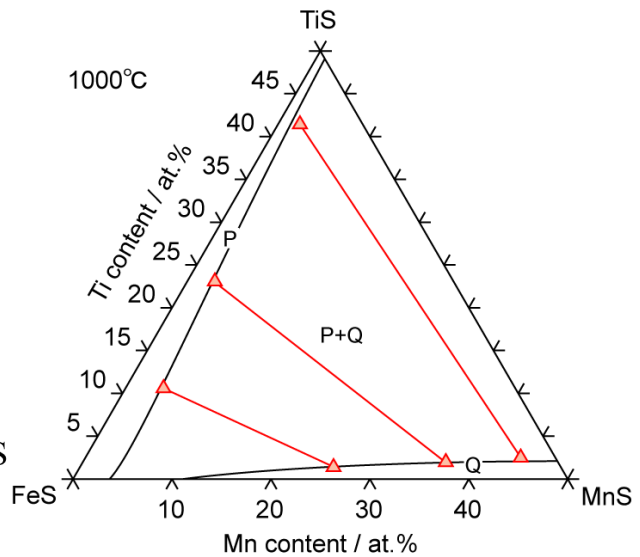


Fig. 15 Experimental isothermal section phase diagrams in the FeS-MnS-TiS pseudo-ternary system at 1000°C .

相は Nb が多い硫化物であった. ここでは, それぞれ, MnS, FeS, NbS と呼ぶことにする.

一方, $(\text{Fe}_{0.35}\text{Nb}_{0.4}\text{Mn}_{0.25})\text{S}$ 焼結体では, MnS と NbS の 2 相のみが観察された. Fig.13 は, EPMA により得られた結果を擬 3 元系状態図上にプロットしたものである. NbS と MnS の 2 相領域が広がり, MnS には Fe のみが固溶できるが, NbS には Mn, Fe ともに固溶でき, NbS 単相領域が広がっている. FeS には, Mn も Nb も殆ど固溶しない. 900°C でもほぼ同様の傾向を示した.

同様に作製した FeS-MnS-VS 系状態図を Fig.14 に示す. ここで, FeS-VS 系は, 全率可溶型であるため, NiAs 型の $(\text{Fe, V})\text{S}$ と NaCl 型の $(\text{Mn, Fe})\text{S}$ の 2 相領域が擬 3 元系状態図全体に広がっている. NiAs 型相へは, Mn は殆ど固溶せず, NaCl 相へは V は殆ど固溶しない.

FeS-MnS-TiS 系の 1000°C における状態図を Fig.15 に示す. FeS-MnS-VS と同様に NiAs 型の $(\text{Fe, Ti})\text{S}$ と NaCl 型の $(\text{Mn, Fe})\text{S}$ の 2 相領域が擬 3 元系状態図全体に広がっている. この系においても, NiAs 型相には, Mn は殆ど固溶せず, また, NaCl 相へは, Ti は殆ど固溶しない. これらの実験データの熱力学的解析を行い CALPHAD 法で計算した結果を Fig.16 に示す. 計算結果は, 実験データを良く再現することができた.

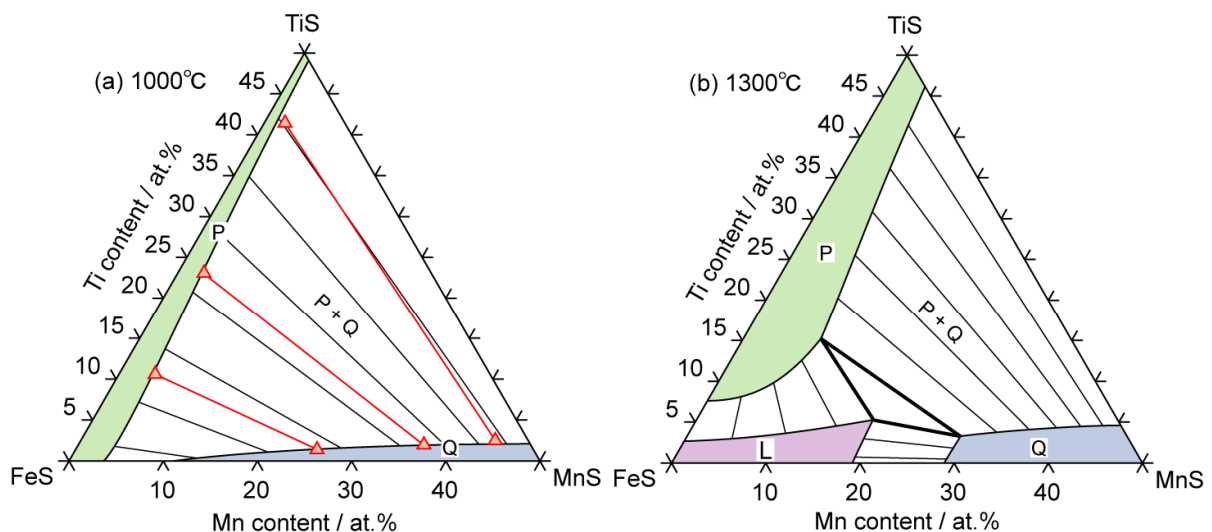


Fig. 16 Calculated isothermal section phase diagrams in the FeS-MnS-TiS pseudo-ternary system at (a) 1000°C and (b) 1300°C .

4. 結論

FeS-XS , MnS-XS , $\text{FeS-MnS-XS}(\text{X:Ti, V, Nb})$ 系の相平衡を EPMA, X 線回折などにより決定した. FeS-TiS , FeS-VS 系は NiAs 型の硫化物が全率可溶であり, 一方, FeS-NbS については, NiAs 型の硫化物が FeS 側で 2 相に分離する状態図となっていた. MnS-TiS , MnS-VS 系は, NaCl 構造と NiAs 型構造の 2 相領域が中央に大きく広がる. 一方, MnS-NbS

系については、MnS へ Nb は殆ど固溶しないにも関わらず、NbS へは Mn がかなり固溶できることが明らかとなった。FeS-MnS-TiS および FeS-MnS-VS 系では、NaCl と NiAs の 2 相領域が大きく広がり、MnS 相へは、Ti,V は固溶せず、NiAs 相へは Mn が固溶できないことが明らかとなった。また、FeS-MnS-NbS 系では、2 つの NiAs 相と NaCl 型の 3 相が共存領域を見いだした。Fe が多い NiAs 相へは、Mn,Nb とともに固溶できないが、Nb が多い NiAs 相へは、Mn,Fe とともにかなり固溶することができ、単相領域が広がる。また、Mn が多い NaCl 相へは、Fe は固溶するが Nb は固溶しないことが明らかとなった。これら硫化物の状態図は、鋼の組織制御に有効に利用されることが期待される。

本研究は、(財)JFE 21 世紀財団 2008 年度技術研究助成の支援により行われた。ここに、感謝の意を表する。

参考文献

- 1) K. Oikawa, I. Ohnuma, R. Kainuma and K. Ishida: *J. Jpn. Inst. Met.*, **72** (2008), 545.
- 2) H. Mitsui, T. Sasaki, K. Oikawa and K. Ishida: *ISIJ Int.*, **49** (2009), 936.
- 3) W. Kraus and G. Nolze: *J. Appl. Crystallogr.*, **29** (1996), 301.
- 4) JCPDS-ICDD, International Center for Diffraction Data, Newtown Square, (2005).
- 5) R. Vogel and W. Hotop: *Arch. Eisenhüttenwes.*, **11** (1937), 125.
- 6) H. Kaneko, T. Nishizawa and K. Tamaki: *J. Jpn. Inst. Met.*, **27** (1963), 312.