

- J., 28 (1949), p. 178-s
- 5) 例えば J. Glen: JISI, 155 (1947), p. 501
- 6) L. S. Darken, R. P. Smith and E. W. Filer; Trans. AIME, 191 (1951), p. 1174
- 7) 長谷部: 住友金属, 10 (1958), p. 155
- 8) W. C. Leslie, R. L. Rickett, C. L. Dotson and. C. S. Walton: Trans. ASM, 46 (1954). p. 1470
- 9) W. Koch, C. I-Gensh und. H. Rohde: Arch. Eisenhüttenwes., 27 (1956), s. 701
- 10) R. M. Fisher: ASTM Special Tech. Pub. No. 155, p. 49
- 11) H. F. Béeghly: Anal. Chem., 21 (1949), p. 1513

(67) 鋼中の硫化チタンの形態

東北大学金属材料研究所

斎藤利生

On the Configuration of Titanium Sulphide in Steel.

Toshio Saito.

I. 緒言

鋼中に存在する Ti は酸化物, 窒化物, 炭化物などの化合物として存在すると同時に硫化物としても存在し, Ti 鋼中における結合の順序としては O_2 , N_2 , S, C の順に鋼中のこれら元素と化合物を形成すると見做される。硫化チタン TiS を形成するには S 量の 1.5 倍の Ti が存在すれば, 鋼中の S はその大部分が TiS の形となるわけで, Ti 添加量が微量の場合でも鋼中の N_2 を固定する以上の Ti 量が存在する場合はかならず TiS

が形成されていると考えてよい。

最近 Ti 含有鋼に関する研究も数多く報告されているが, 介在物として硫化チタンに言及している向きは比較的少ないように見受ける。著者は以前から Ti 鋼の各種性質について研究を進めてきたが, 本報は Ti 鋼中に形成される硫化チタンの形状, 分布, 組織などを観察した結果について報告する。

II. 実験試料および実験方法

供試材は電解鉄を母材として高周波炉で, Table 1 に示す各 charge を溶製した。すなわち T1~5 は S 量を 0.1% として Ti 量を変化して, Ti/S 比 0.35~2.13 の試料とし, また T6 は S 量を 0.4% にして Ti 量を Ti/S 比約 2 をうるごとく添加した。すなわち同一, Ti/S 比で鋼中の TiS 量の多い試料をえんとしたものである。C, Mn および N_2 はなるべく低く押えるようにした。S の添加は FeS を用い, Ti は metallic Ti を添加した。

金型に鑄込んだ 2kg 鋼塊は, 一部を切断して検鏡試料としたほかは 8mm ϕ 丸棒に熱間圧延した。TiS の形態は光学顕微鏡および電子顕微鏡を用いて確めた。また鍛造材は 700~1200°C の各温度で 1h 加熱水冷した後, 旋削して切粉を 1:4 塩酸水溶液で処理して不溶性残渣を採取し, この残渣について硫化チタンの構造を X 線および化学分析により調べた。

II-2 実験結果

1. as cast における硫化物の分布

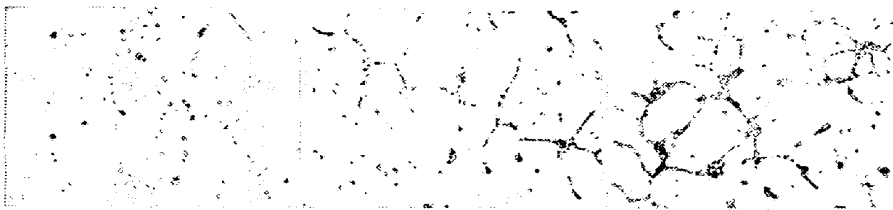
Ti/S 比が低い T1 試料は硫化物は Sims & Dahle の分類による Type I に属する不規則な分布をしており, 球状の FeS と微粒の TiS とが random に共存する。これらの FeS には添加した TiS が溶け込むため, 低い FeS の melting point が上昇して熱間加工性を改善するものと考えられる。

Ti/S 比が 0.48 になると硫化物は Type II すなわち粒状の硫化物が一次晶の粒界に連なつて現われる。この比ではまだ eutectic type を示さず, かなり大きな

Table 1. Chemical composition of steels tested.

Specimen No.	C	Si	Mn	P	S	Al	Ti	N	Ti/S ratio
T 1	0.021	0.14	0.10	0.001	0.114	0.028	0.040	0.007	0.35
T 2	0.025	0.12	0.12	0.001	0.112	0.028	0.054	0.017	0.48
T 3	0.023	0.26	0.14	0.002	0.115	0.033	0.150	0.012	1.30
T 4	0.019	0.16	0.10	0.001	0.111	0.037	0.170	0.016	1.53
T 5	0.022	0.50	0.11	0.001	0.108	0.041	0.230	0.012	2.13
T 6	0.034	0.14	0.12	0.005	0.392	0.094	0.790	0.004	2.01

TiS の溶け込んだ FeS と微粒の TiS とが連続している。 (Photo. 1 (A))



(A) Specimen No. T2 (B) Specimen No. T3 (C) Specimen No. T4

Photo. 1. Distribution of sulphide in steel. $\times 300$ (2/5)

Ti/S 比 1.30 以上ではいずれも一次晶の粒界に Fe-TiS eutectic として現われ, Ti/S 比の増加にしたがつて次第に eutectic の量を増し, eutectic colony を形成する。 (Photo. 1 (B) (C))

2. Hot work による硫化物の分布

Ti 鋼中における TiC, TiN はいずれも hot work により粒性変形しないが, TiS も加工による変形は認められない。 TiS の溶け込んだ FeS は勿論鍛伸方向に変形しているが, 微粒の TiS および Ti (N.S) はまったく変形せず as cast と同じ形で鍛伸方向に並んで fibrous structure を呈する。

3. 硫化チタンの形状

TiS は eutectic 内ではきわめて微粒であるが, 一次晶の粒界においては粗粒あるいは棒状を呈し分布も粗くなっている。 その色調も粒界における粗粒あるいは棒状のものは暖黄色を帯びており, これらの硫化物は窒素の溶け込んだ Ti (N.S) の形で存在するものとする。 (Photo. 2)

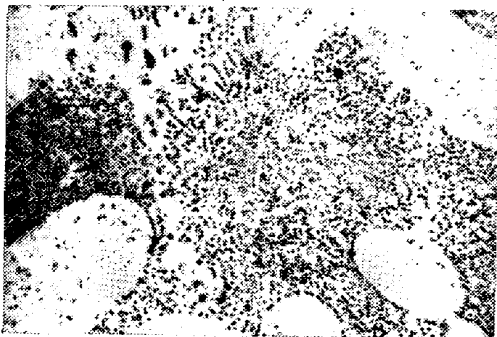


Photo. 2. Fe-TiS eutectic as-cast specimen No. 6 $\times 500$ (2/3)

電子顕微鏡により調べた結果は TiS は平均 $0.3 \sim 0.5 \mu$ 程度の微粒であるが, きわめて大粒のものは 3.5μ におよぶものもある。 TiS の固溶した FeS は平均 1.3μ

Photo. 3 に矢印で示した楕円形の介在物は Ti oxide

と思われるが, これから凝固に際して, TiS の形成温度は oxide より高いことが考えられる。 また Photo. 4 は偶々現われていた TiN の結晶であるが, 硫化物およびきわめて微粒の炭化物などが TiN 上に散在しているのが見られ, TiS および TiC が TiN より早期に形成されていることが知られる。 同様なほかの

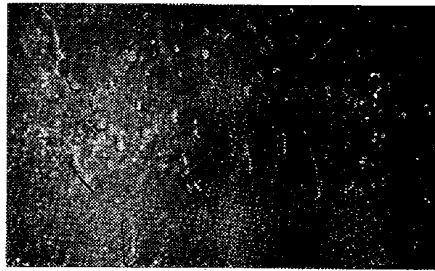


Photo. 3. Electron micrograph, as-cast specimen No. 6, arrow: Ti oxide.

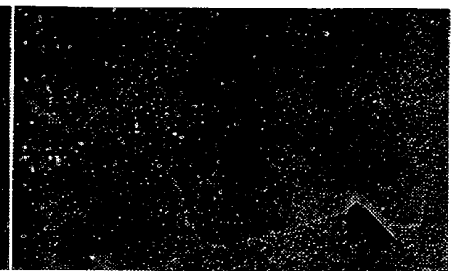


Photo. 4. Electron micrograph, as-cast specimen No. 6, Ti nitride.

写真から TiC の形成は TiS より早いものと考えられ, 以上の Ti 鋼中における各介在物の生成順序は, まず TiC, 次いで TiS, 次ぎに TiN または Ti oxide の順となるものと思われる, この順序は丁度おのおのの親和力の順序と逆になっており, また粒度の大きさを考えると TiC がもつとも微粒で次第に大きくなっており, これらの現象になんらかの関連性の存在が推察される。

4. 硫化チタンの構造

Ti の硫化物としては多くが報告されているが, 試料 T 6 の塩酸処理残渣について組成を調べた結果は Photo. 5 に示したごとく, hexagonal, B8 (NiAs) 型の明瞭

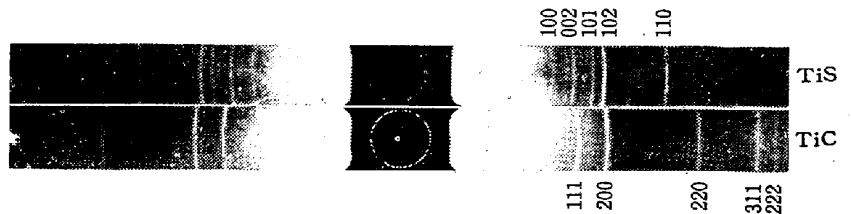


Photo. 5. X-ray diffraction pattern of residue (above) (below) TiC in reference.

な線が認められ, 鋼中に存在する硫化チタンは TiS の形であることを確認した。 写真には鋼中に微量存在する TiC および残渣採取時に混入したと思われる TiO_2 Rutile の線もわずかに現われている。 この回折写真から TiS の構造は $a=3.42 \text{ \AA}$, $c=6.65 \text{ \AA}$, $c/a=1.94$ がえられたが, この値は Schönberg の測定値とよく一

致している。

TiS は dimorph で、1000°C で焼鈍すると NiAs type の superstructure に変態することが報告されているが、試料 T 6 を各温度で加熱した後採取した残渣について回折像を調べた結果は、いずれも同じ hexagonal. B 8 型で、鋼中に存在する TiS は安定で変化はないものと考えられる。

5. 機械的性質におよぼす TiS の影響

as cast における T 6 および T 3 試料の各部と、micro 硬度計で測定した結果は、ferrite 部で平均 275, eutectic 部で 330 程度の硬度を示し、TiS が比較的硬いことが判る。また一次晶粒界の比較的粗い粒または棒状の硫化物が存在する位置は約 350 の高い値を示し、既述のごとく窒素の固溶により Ti (N. S) の形となつて硬度を増すものと考えられる。

各試料の線引材について引張試験を行なった結果は、鋼中の TiS 量の増加にしたがつて強度を増加する結果がえられた。

IV. 要 約

鋼中に存在するチタン硫化物の分布、形状、構造そのほかについて実験した結果、as cast 状態における硫化物の分布は Ti/S 比 0.35 以下では Type I, 約 0.5 以上では Type II となり、次第に eutectic の量を増すことを明らかにした。また粒度は平均 0.3~0.5 μ で hot work によつて変形しないこと、および鋼中に存在するチタン硫化物の形は TiS であることなどの結果がえられた。

(68) クリナーコッホ法によるリムド鋼鋼塊の非金属介在物抽出試験結果

(鋼中非金属介在物の研究—II)

住友金属工業、和歌山製造所

工博下川義雄・藤井毅彦・○山本鷹義

Extract of Non-Metallic Inclusions in Rimmed Steel Ingots by Klinger-Koch Method.

(Study of non-metallic inclusions in steels — I)

Yoshio Shimokawa, Takehiko Fujii
and Takayoshi Yamamoto.

I. 緒 言

リムド鋼の非金属介在物は FeO, MnO が主成分であ

るので、その検出ならびに分析に従来のように酸法を使用すると、実際に存在する介在物と異つたものを抽出することになる。しかるにリムド鋼を使用する鋼材においてはこれらの介在物が欠陥の大きな原因となるので、その実体を明確にする必要がある。したがつて当所においていろいろ試験を行なった結果、リムド鋼の非金属介在物は鋼塊そのままを Klinger-Koch 法で電解して抽出試験するのが最良の方法であることが判明した。以下その結果を報告する。

II. 試 験 方 法

1. 供 試 材

供試材は ladle の Al 投入量で変化せしめた 2.25 t のリムド鋼鋼塊で化学分析の結果は Table 1 に示す通りである。

Table 1. Chemical compositions of ingots (Ladle)

Mark	Chemical composition %					Ladle A) g/t
	C	Si	Mn	P	S	
M	0.08	0.01	0.33	0.010	0.030	100
N	0.08	0.01	0.37	0.013	0.029	200
O	0.08	0.01	0.35	0.011	0.025	300
P	0.08	0.01	0.34	0.010	0.025	400

2. 試験片採取位置

鋼塊の top, middle, bottom のリム部、二次気泡部、コア部（中央、中間の二カ所）から 20 mm×70 mm の試験片を切出した。

3. 非金属介在物の抽出

a. 電解ならびに水簸による分離……水簸法
電解はつぎのごとき条件の下で行つた。

電 流 密 度 20 mA/cm²

電 解 時 間 20 h

電解液流量 400 cc/h

電 解 液 クエン酸ソーダ 5%

臭化カリ 1.2%

沃化カリ 0.6%

えられた電解残渣から、水簸により球状介在物を分離し、その介在物について顕微鏡観察、化学分析ならびに X 線回折を行なった。

b. 電解ならびに塩素化処理による分離……塩素化法

a と同様の方法で電解抽出し、その残渣をつぎの条件の下で塩素化処理を行なった。

塩化温度と時間 150°C×40 mn

昇華温度と時間 800°C×40 mn