

2 圖 (V-N 線) の如き直線關係が得られ、熔鋼中に於ける平衡濃度積 $[V][N]$ は、 1545° 、 1610° 、 $1660^{\circ}C$ の各温度に於て夫々、 1.59×10^{-3} 、 2.46×10^{-3} 、 3.80×10^{-3} である。平衡濃度積 $[V][N]$ の温度函数を求めると $\log [V][N]$ を $1/T$ に對してプロットすると第 3 圖の如き直線となり、これより次の實驗式を得る。

$$\log [V][N] = -\frac{9950}{T} + 2.67 \quad (1545^{\circ} - 1660^{\circ}C)$$

この式からも判る様に V の添加は、熔鋼中の $[N]$ 、窒化バナヂウムとして固定し、可成りよく $[N]$ 濃度を低減せしめるものであるが、Ti, Zr の場合に比較すれば、その作用は著しいとは言えない。

(26) 鋼中の Ti と S との関係

K. K. 日本製鋼所室蘭製作所研究部

齋藤利生

I. 緒言

含 Ti 鋼の研究に於て Ti が O_2 、 N_2 及び C との親和力強く、脱酸、脱窒及び C の安定化等の作用を有することは廣く知られているが、Ti と S との関係については割合關心を持たれなかつた。最近 Ti 鋼の研究の盛んになるにつれて Ti の脱硫作用や Mn 代用としての可能性等について報告されているが、何れも現象的報告のみに止つて居り、Ti と S との相互關係について論述しているものとしては Fishel, Roe & Ellis¹⁾ 等の報告があるに過ぎない。

筆者は含 Ti 鋼の研究中偶々 Ti 含有鋼の Sulphur Print が極めて薄いか或は全然感じないことに疑問を持ち、調査の結果 Ti と S との間に密接な關係のあることを知つた。然し従來の文献を總括しても Ti と親和力の強い C、 N_2 等の元素と共存した場合に於ける Ti と S との關係について明快な結論が得られないので此の點を究明することにした次第である。

II. 試料の調製

Fe-C-S- N_2 合金に對する Ti の影響を調べる爲、熔解指定成分として次の成分を選び之に Ti を 0~1.0% の範圍に添加して 3.5kg 鋼塊 8 本を熔製した。Ti と S との關係を特に明瞭ならしめる爲 Mn は低下して S を高くした。Ti は低炭素 Ferro-Ti により添加し、 N_2 は特に添加はしなかつた。

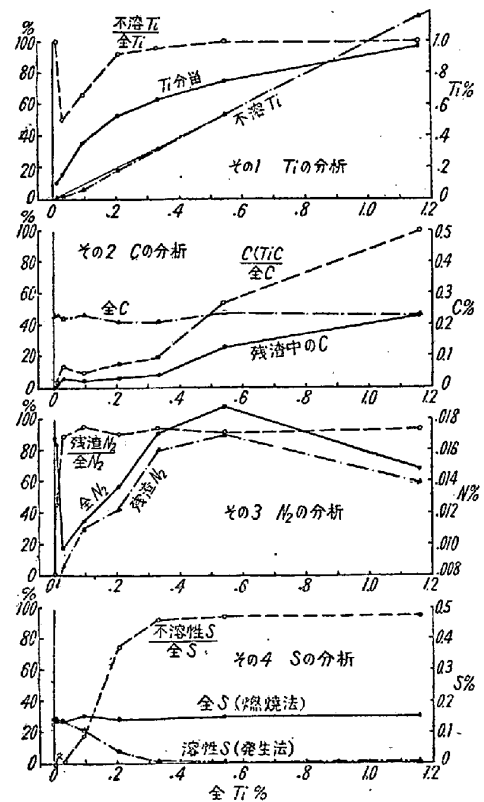
C	Si	Mn	P	S
·20	·30	<·10	<·020	·15

此外 TiS と TiC との諸性質を比較する爲に、C と Ti 量略々等しく S 量高低の 2 試料を熔製して加えた。

III. Ti 鋼中に於ける成分の分配

鋼に Ti を添加した場合の各元素との結合状態については二、三の意見はあるが統一した結論は得られていない。此の點は Ti 鋼の利用上頗る不便であつて、現在 Ti の多くの有用性を認め乍ら實用化は遅々として進まないと云うのも之等の未解決の點が有る爲確信を持つて使用し得るに至らないのではあるまいか。例えば澤村、津田兩氏は Kelley の生成熱を引用して TiC の生成反應は TiN の反應より優先的に進行するとされ²⁾、又 Fishel 等の論文¹⁾では Ti と S との反應は C との反應より優先して起ると結論している。

筆者は Ti 鋼中の Ti の結合状態を調べる爲 Fishel 等の論文を参考として考慮の結果、偶々現在の分析方法にて Ti と各元素の結合状態が極めて明瞭に解明されることを見出した。以下 Fe-C-S- N_2 -Ti 合金試料について實驗した結果を報告する。分析結果は第 1 圖その 1~4 に示した。



第 1 圖 分析試驗結果

1) Ti の分析: Ti の定量に於て酸に溶性の Ti と不熔解の残渣中に入る Ti とが有ることはよく知られており、供試試料に於ける兩 Ti の關係はその 1 の如くである。即ち全 Ti の大部分が不溶性 Ti であるが、不溶性

Ti/全 Ti の比は微量で一旦減少した後増加し、Ti 0.5% 附近から全部が不溶性 Ti となる。

2) C の分析: C の分析では鹽酸處理による残渣中の C を全 C と同様に燃焼法で定量した。TiC は安定で酸に熔解しないから、残渣中に存在する C は TiC となっている C と考えてよい。従つて酸に熔解する C は Fe₃C の形の C である。その 2 の結果から TiC としての C は Ti の増加と共に多くなり、1.16% で鋼中の全 C が TiC の形で存在していることが判る。

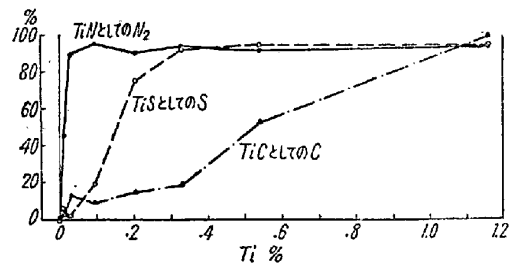
3) N₂ の分析: N₂ の分析は蒸溜法によつた。全 N₂ 量は微量の Ti 添加により著しく減少するが Ti 量が多くなると再び増加する。その 3 の如く全 N₂ に対する残渣中の N₂ の比は Ti 極めて微量にし急激に増加し、0.03Ti 以上で略々 90% の一定値をとる。鋼中 N₂ の存在状態から考えて残渣中の N₂ は殆んど安定は TiN の形となつている N₂ と見做される。混入した、AlN は量的に無視出来る。

4) S の分析: S 分析は燃焼法と發生法の兩者を行つた。燃焼法は試料を燃焼するから全 S 量が定量されるが、發生法では酸處理を行い酸に溶性の S のみが定量される。Fishel 等の論文に報告されている如く、TiS は安定で酸に対する熔解に極めて多くの時間を要し、普通の發生法に於ける酸處理の操作では TiS は全く熔解されず残渣となることが判つた。

従つて同一試料を兩方法で定量することにより燃焼法では全 S% が得られ、發生法では MnS, FeS の形に化合している S が得られる。即ち兩法の差が TiS の形に存在する S と見做され得る譯である。

以上の方法で定量した結果はその 4 の如く、熔性 S は Ti の増加により漸次減少する。即ち逆に TiS は漸次増加して Ti 0.3% 以上では殆ど全 S が TiS として存在することが判る。

5) C, B₂, S と Ti との親和力の比較: 以上の各分析結果から全元素量に対する Ti 化合物としての元素量の比を三者一括して比較すると第 2 圖の如くである。前述した處から第 2 圖は Ti と親和力が強いと從來云われている C, N₂, S 間の親和力の順序を示しているものと見做してよいであろう。即ち各元素の曲線で Ti% に対し早く膨和値に達したものが最も親和力が大きいと考えられ、第 2 圖から N₂, S, C の順となることが極めて明瞭に示される。例えば Ti 1% では鋼中の N₂ が先づ優先的に Ti と結合して殆ど總て TiN となり、次で S は全 S 量の約 20%, C は約 10% が夫々 TiS, TiC となるに過ぎないことが判る。



第 2 圖 Ti 鋼中に於ける元素の結合状態

6) C, N₂, S と Ti との結合状態に対する考察 C, N₂, S 各々について夫々 TiC, TiN, TiS の形に Ti と結合している C, N₂, S の分析結果から、之と結合している Ti% を計算すると第 1 表に示した値となる。Ti CTiN, TiS, の各々と結合している Ti% の合計が不熔性 Ti の計算値となるが、分析値に比べて相當高い値を示している。此の事は鋼中に於ける C, N₂, S と Ti との結合状態が單純な TiC, TiN, TiS の形で存在するものではなく C, N₂, S が相互に關連した複雑な化合物の状態で存在していることを推察させる。

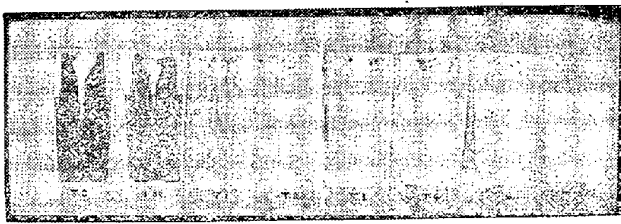
第 1 表 Ti 鋼中の成分の分配

材 番 符 號	Ti%		C%		N%		S%		Ti 化合物の Ti% 計算値			不熔性 Ti の 計算値
	熔性 Ti	不熔性 Ti	Fe ₃ C としての C	TiC としての C	熔性 N	TiN としての N	FeS, MnS としての S	TiS としての S	TiC としての Ti	TiN としての Ti	TiS としての Ti	
T 0	—	—	·23	—	·01680	—	·138	—	—	—	—	—
T 05	tr	·008	·22	·007	·00896	·00740	·135	·010	·028	·025	·015	·068
T 1	·016	·016	·19	·03	·00112	·00865	·138	·002	·12	·030	·003	·153
T 2	·032	·063	·21	·02	·00056	·01092	·109	·026	·08	·037	·039	·156
T 3	·016	·190	·18	·03	·00140	·01232	·039	·117	·12	·042	·174	·336
T 4	·016	·316	·17	·04	·00112	·01596	·011	·131	·16	·055	·195	·410
T 6	tr	·540	·11	·13	·00168	·01708	·008	·143	·52	·058	·213	·791
T 10	tr	1·162	tr	·23	·00084	·01400	·007	·144	·92	·049	·215	1·184

IV. TiS の諸性質

供試試料の Sulphur Print は寫眞第 1 の如く、Ti の増加と共に次第に薄くなっているが、鋼中の FeS, MnS が少くなり TiS が多くなるに従つて薄くなるもので S, P; は眞白になる。此の關係は第 2 圖の結果とよく一致している。

顯微鏡的には TiS は紫色を帯びた灰色で、TiC に比べると粒子が大きく明瞭に區別出来る。



寫眞第 1 Sulphur Print に及ぼす Ti の形勢

V. 鋼の諸性質に及ぶ TiS の影響

各種の熱処理の實驗から TiS は 1100°C 以上で r に熔解し、TiC と同様に鋼を硬化せしめると共に靱性を低下せしめることが判つた。然し TiC と TiS との様相には若干の差異が認められた。

VI. 總括

Ti が N₂ 及 C と結合し易いことは従來から認められていたが、Ti と S との間にも重要な關係がある。従つて鋼中に C, N₂, S 及 Ti が共存した場合各元素間の關連性が如何なる法則に従うかに疑問を持ち、併せて TiS の性質を確める爲に、三の實驗を行つた。以上の結果を要約すると次の如くなる。

1) 鋼中に於ける Ti 化合物の存在状態を分析により確めた結果、鋼中の N₂ が先づ優先的に Ti を結合して TiN となり、次で S, C の順に結合することが判つた。即ち Ti と之等元素との親和力は N₂, S, C の順と考えられる。

2) 不熔性 Ti の計算値が分析値より大きい値を示す事實から、鋼中の Ti 化合物の存在状態が C, N₂, S の相互に關連した複雑な状態で存在するものと推定される。

3) Ti の添加により Sulphur Print が薄くなる効果は TiS が頗る安定な性質を有する爲當然考えられる現象で、鋼中の TiS が増加し FeS, MnS が減少するに従つて薄くなり、鋼中の S が全部 TiS となれば眞白になる。

4) TiS は顯微鏡的には紫灰色の少々大きい粒子として存在し極めて微粒の TiC と明瞭に區別出来る。

4) TiS は顯微鏡的には紫灰色の少々大きい粒子として存在し極めて微粒の TiC と明瞭に區別出来る。

5) TiC は 1000°C 以上の温度で r に熔解し温度の上昇に伴つて熔解量も増加するが、TiS は 1050°C では全く熔解せず 1100°C 以上で熔解し温度の上昇に伴う熔解量の増加は認められない。更に TiC の熔解、析出は時間的に甚だ早いのが TiS の熔解、析出には時間を要し兩者共存する場合は先づ TiC の變化が起つた後に TiS の變化が続くのではないかと考える。

6) TiS の熔解した状態では鋼は脆化するがその程度は、TiC に比べて軽い。析出状態に於ても TiS は非金属介在物と同じ状態にあるから多量に存在すると靱性は低下する。

7) TiS が S による高温脆性を防止する効果は著しい。従つて Mn の代用として使用することも可能である。

1) W. P. Fishel, W. P. Roe & J. F. Ellis; J. of Metals, Aug. 1951. 674.

2) 澤村, 津田: 鐵と鋼, 38 年 3 號 40.

(27) 復炭に関する研究 (III) 黃血塩を含む固態滲炭剤による復炭について

東京工業大學

教授工博○岡本 正三・工 白井 直人

I. 緒言

固態滲炭に際して BaCO₃ は強力な滲炭促進劑として廣く使用されているが、BaCO₃ 以外の強力な滲炭促進劑の一つとして黃血塩がある。この鹽に關しては種々の研究があるが、何れもこれが低温迅速滲炭劑として適していることを報告している。BaCO₃ を含む固態滲炭剤による復炭については既に第 1 報に述べた如く、鐵、炭素及び酸素間の反應を主として考えたが、黃血塩を促進劑とする場合には以上の他に窒素の影響を無視することはできない。

本研究に於いては、脱水した黃血塩 20% を含む木炭粉末中で、第 1 報に報じた各種滲炭試料を復炭せしめ、復炭層の性質を考察し、さらに第 1 報、第 2 報に報告した固態及び滲炭剤の場合と比較検討した。