

鋼中の Ti と S との関係

(日本鐵鋼協會第 44 回講演大會講演)

齋藤利生*

RELATION BETWEEN TITANIUM AND SULPHUR IN STEEL

Toshio Saito

It has been recognized so far that titanium easily combines with nitrogen and carbon to form titanium-compounds, but there is another important relation between titanium and sulphur. Therefore, the author studied the general relationship between these elements, carbon, nitrogen, sulphur and titanium, when such elements co-exist in steel, as well as some experiments were performed on various properties of titanium-sulphide. Results of these tests were summarized as follows:—

1. When these elements, carbon, nitrogen and sulphur, which has strong chemical affinity for titanium were contained in steel with titanium, it was found that nitrogen in steel preferentially combined with titanium to form titanium-nitride, and secondly sulphur and carbon combined with titanium to form TiS and TiC in this order. It was considered that the chemical affinity between titanium and such elements was in the following order, i.e. nitrogen, sulphur and carbon.

2. The effect to reduce the sensibility in sulphur print was based on the stable character of TiS against acid. When TiS in steel was increased and FeS and MnS in steel was decreased, gradually the denseness of sulphur print decreased. When all sulphur in steel combined to form TiS and there was left no FeS and MnS in steel, the author could not obtain the sulphur print of this steel. From the analytical results it was found that, when titanium content in steel was about as much as of sulphur, all sulphur in steel combined to form TiS and there was little sensibility for the sulphur print in this steel.

3. TiS was present in steel in the state of microscopically small particles which had light violet-gray colour, and it was discriminated clearly from fine particle TiO. TiS was not fluidically deformed by hot working, but separated to fine particles and produced the lamination structure in steel.

4. TiC could be soluble in γ at temperature above 1000°C and its solubility increased accordingly as temperature rose. But if there were large quantity of TiS with TiC in steel, the solubility and the precipitation of TiC decreased. It was considered that TiS in steel had such character as to obstruct the solution and the precipitation of TiC.

5. TiS had remarkable effect to prevent the hot shortness by sulphur in steel. Hence titanium may be used as substitutional element for manganese.

I. 緒言

Ti が O_2 , N_2 及び C との親和力強く脱酸, 脱窒及び C の安定化の作用を有することは廣く知られている處であるが, Ti と S との相關々係については從來さほど關心が持たれていなかった様に思われる. Ti と S との關係について論述しているものとしては, 1935 年 Urban 及 Chipman¹⁾ が Ti は S 安定劑として作用するであろうと推論して居り, 又 1937 年 Comstock²⁾ は鑄鋼の

脱酸劑としての Ti の添加は硫化物を微細化して龜裂の防止に役立つことを報告している. 1941 年 Morrogh³⁾ は Ti が Fe-Ti-S 合金中で顯微鏡的に識別されるが成分は判らない硫化物を生ずること及び, Ti-S 化合物は Sulphur Print に反應しないことを見出し, その後 Fishel 及 Gordon⁴⁾ 等も同様の報告を行つている.

最近 Ti 鋼の研究の盛になるにつれて漸次之等の點に

* 日本製鋼所室蘭製作所研究部

も注目せられ、Vogel 及 Kasten⁵⁾ は脱酸、脱窒に消費される以上の Ti 含有量がある場合は Mn と同様 Ti は鋼中の S を除去する作用のあることを報告し、又 Comstock⁶⁾ は Ti に鍛造鋼の S による赤熱脆性を軽減する効果のあることを見出した。又極めて最近の文献では 1952 年に Austin⁷⁾ が鋼中の Mn 代用として Zr と共に Ti の可能性について報告している。

斯の如く Ti と S との間に密接な関連性の有ることは之等の報告から認められるが、大部分が現象的報告のみに止つて居り、Ti と S との相互関係について論及しているものとしては Fishel, Roe & Ellis⁸⁾ 等が Fe-Ti-S 系及び Fe-Ti-C-S 系に於ける Fe と Ti 間の S の分布について報告し、鋼中の Ti は C より優先的に S と反応するとしている。

筆者は含 Ti の應用研究に於て隔々 Ti 含有鋼が S. P に全然感じないか或は極めて薄いことを見出し⁹⁾、調査の結果前述の如く Ti と S との間に密接な関連性の存在することを知つた。然るに従來の研究を總括しても Ti と S との相關々係、特に Ti と親和力の強い C, N₂ 等の元素と共存した場合に於ける S と Ti との関係について明快な結論が得られない爲、二、三の實驗を行つた結果から鋼中の Ti の存在状態並に TiS の性質について考察を行つた次第である。

II. 試料の調製及び實驗方法

熔解基本成分として次の成分を選び、之に Ti を 0~0.0% の範圍に添加して實驗爐で 3.5kg 鋼塊 8 本を熔製した。

| | | | | |
|------|------|-------|--------|------|
| C | Si | Mn | P | S |
| 0.20 | 0.30 | <0.10 | <0.020 | 0.15 |

Ti と S との關係を特に明瞭ならしめる爲 Mn を低下

して S を高くした。N₂ は特に添加はしなかつた。Ti の添加は次の成分の低炭素 Ferro-Ti を用いた。熔製試料の分析結果は第 1 表 (A) に示した。

| | | | | |
|------|------|------|------|------|
| C | Si | Mn | Ti | Al |
| 0.10 | 1.30 | 0.50 | 40.8 | 8.24 |

更に TiO と TiS の影響を比較する爲、第 1 表 (B) の如く C 及び Ti % 略同量で S の低い試料と高い試料とを熔製して實驗試料に加えた。鋼塊は熔製後先づ縦割して S. P. を採取した後鍛造し、各種試驗用に宛てた。T0 試料のみは全然鍛造不能の爲鋼塊の儘切斷して加えた。

III. Ti 鋼中に於ける成分の分配

Ti が O₂, N₂ 及び C と親和力の強いことは廣く知られているが、鋼に Ti を添加した場合の之等諸元素との結合状態については統一した結論は得られていない。一例として Kelley¹⁰⁾ の資料によると、Ti と C, N₂ との生成熱は次の如くである。Ti と S との生成熱は測定された data は未だ見ない。

| |
|-------------------|
| TiO: 114 Kcal/mol |
| TiN: 82 Kcal/mol. |

此の生成熱から比べれば Ti と C との親和力は N₂ との親和力よりも大きいこととなり、澤村、津田兩氏¹¹⁾ は Ti 含有鑄鐵の研究中での生成熱から TiO の生成反應は TiN の反應より優先的に進行すると推論されている。

Joly¹²⁾ によれば TiC を N₂ 中で加熱すると TiN を生ずるが、TiN と C とを混じて加熱しても TiC を生じないとし、又 Picon¹³⁾ は硫化チタン (Ti₃S₅) を N₂ 中で加熱すれば約 2000°C で窒化物を造ることを報告している。

之等の結果を綜合しても Ti と之等三元素との關係は

第 1 表 供 試 試 料 化 學 成 分

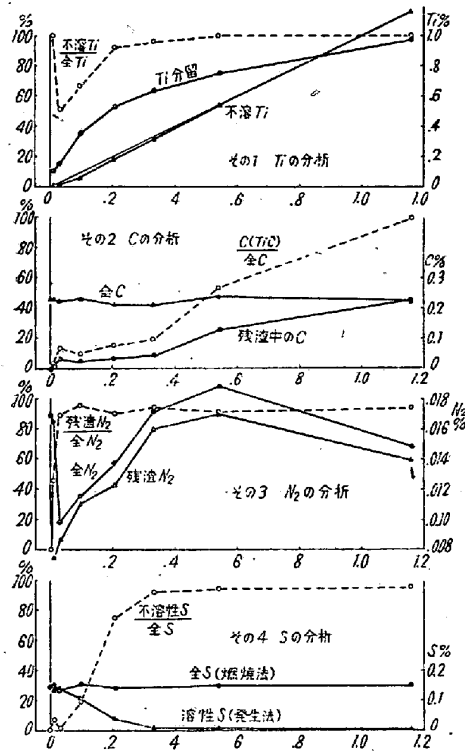
(A) 高 S 鋼に及ぼす Ti の影響

| 番 號 | C | Si | Mn | P | S | Ni | Cr | Al | Ti |
|-----|-----|-----|-----|------|------|----|----|-----|-------|
| T0 | .23 | .25 | .06 | .015 | .143 | tr | tr | tr | — |
| T05 | .23 | .23 | .06 | .016 | .145 | // | // | // | .008 |
| T1 | .22 | .25 | .06 | .013 | .135 | // | // | // | .032 |
| T2 | .23 | .27 | .07 | .012 | .135 | // | // | .03 | .095 |
| T3 | .21 | .30 | .07 | .017 | .155 | // | // | .06 | .206 |
| T4 | .21 | .34 | .07 | .016 | .143 | // | // | .08 | .332 |
| T6 | .24 | .27 | .09 | .014 | .151 | // | // | .12 | .540 |
| T10 | .23 | .33 | .09 | .013 | .151 | // | // | .27 | 1.162 |

(B) TiO と TiS との比較

| | | | | | | | | | |
|----------|-----|-----|-----|------|------|-----|----|-----|------|
| 低 S-Ti 鋼 | .09 | .26 | .06 | .011 | .051 | .06 | tr | .08 | .442 |
| 高 S-Ti 鋼 | .09 | .23 | .07 | .012 | .219 | .05 | // | .09 | .379 |

區々で明瞭な結論は得られない。筆者は Ti 鋼中の Ti の結合状態を調べる爲に Fishel 等の論文を参考として考慮の結果、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出来ることを見出した。以下 Fe-C-S-N₂-Ti 系試料について試験した結果を述べる。分析結果は第 I 圖その 1~4 に圖示した。



第 I 圖 分析試験結果

1) Ti の分析 鋼中 Ti の定量に於ける鹽酸處理に際して、酸に溶解する Ti と不溶解の残渣中に入る Ti とがあることはよく知られている。(A) 試料について全 Ti % に対する溶性及び不溶性兩 Ti % の関係を示すとその 1 の如くである。即ち全 Ti % の殆ど大部分が不溶性 Ti であるが、不溶性 Ti/全 Ti の比は Ti % 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。

又 Ti の分留は Ti 量の増加と共に漸次増加し、Ti 1% 以上で漸く 90% 以上に達する。Ti の分留は主として O₂ との反應によるものであるが、鋼中の Ti と O₂ との問題については装置の都合で測定出来なかつた。

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。Ti は古くから C の安定剤として知られ、Ti の添加により鋼中の C は TiC を形成する。TiC は頗る安定で酸に溶解しないから、鹽酸處理による残渣中に存在する C は TiC を形成している C 考えてよい。従つて酸に溶解する C は Fe₃C と

して存在する C である。

その 2 の C 分析結果によると、全 C % は略々一定であるが TiC としての C は Ti の増加と共に多くなり、Ti 1.16% では鋼中の全 C が TiC の形で存在することが判る。

3) N₂ の分析 N₂ の分析は蒸溜法によつた。その 3 に示した測定結果の如く、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してくる。Ti は N₂ との親和力が大きいから多量の Ti を添加すると却つて空氣中の N₂ を鋼中に吸収するのではないかと考える。N₂ に対する斯うな傾向は何れの場合にも認められ、脱窒の目的には微量の Ti でなければ効果はない様である。

鋼中に Ti を添加すると可溶性の N₂ は減少して不溶解性の N₂ が増加することは知られて居り¹⁴⁾、その 3 の如く全 N₂ % に対する残渣中の N₂ の比は Ti 極めて微量にして急激に増加し、Ti 量 0.03% 以上から略々 90% で一定値をとる。鋼中 N₂ の存在状態から考えると残渣中の N₂ は大部分が安定なチタン窒化物であると見做してよい。AlN も安定で此の場合 Ferro-Ti から混入した Al が存在しているから残渣中の N₂ には AlN の形に結合した N₂ も含まれているが、兩者の量から比較して TiN が大部分であり、残渣 N₂ を TiN と見做して考察を進めても大きな誤りはないと考える。

4) S の分析 最後に S の分析は燃焼法と發生法の兩者を行つた。燃焼法では全 S 量が定量されるが、發生法では酸處理を行つて酸に溶性の S のみが定量される。Fishel 等の論文⁵⁾ に報告されている如く TiS は酸に安定で溶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 は全く溶解されず残渣となることが判つた。従つて同一試料を燃焼法、發生法の二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 % が得られることとなる。即ち燃焼法と發生法との兩 S % の差が TiS の形で存在する 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 の如くで、全 S % は略々一定であるのに對し溶性 S は Ti 量の増加と共に漸次減少してくる。従つて逆に TiS は漸次増加して Ti 0.3% 以上では殆ど全 S が TiS の形となつてることが判る。

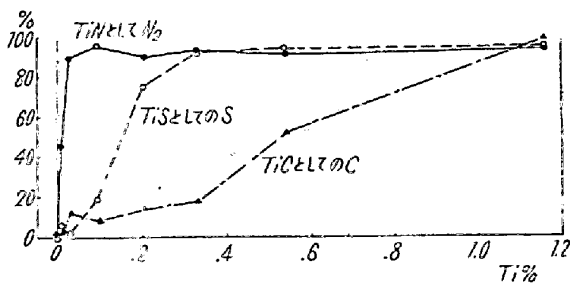
5) C, N₂, S と Ti との親和力の比較 以上行つた C, N₂, S 各三元素の分析結果から得られた全元素量に對する Ti 化合物としての元素量の比を、三者一括して比較してみると第 2 圖の如くなる。前述した各分析に於

第2表 Ti 鋼中の Ti の分配

| 材 番 符 號 | Ti% | | C% | | N% | S% | | Ti 化合物の Ti% 計算値 | | | 不溶性 | |
|------------------|-----------|-----------|---------------------------------|-------------------|---------------------------|------------------------|-------------------|--------------------|--------------------|--------------------|-------------|-------|
| | 溶 性 Ti | 不溶性 Ti | Fe ₃ C として の C | TiC として の C | 溶性 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 | Ti の 計算値 | |
| T0 | — | — | ·23 | — | ·01680 | — | ·138 | — | — | — | — | — |
| T05 | tr | ·008 | ·22 | ·007 | ·00896 | ·00740 | ·135 | ·010 | ·028 | ·025 | ·015 | ·060 |
| T1 | ·016 | ·016 | ·19 | ·03 | ·00112 | ·00865 | ·138 | ·002 | ·12 | ·030 | ·003 | ·153 |
| T2 | ·032 | ·063 | ·21 | ·02 | ·00056 | ·01092 | ·109 | ·026 | ·08 | ·037 | ·039 | ·156 |
| T3 | ·016 | ·190 | ·18 | ·03 | ·00140 | ·01232 | ·039 | ·117 | ·12 | ·042 | ·174 | ·336 |
| T4 | ·016 | ·316 | ·17 | ·04 | ·00112 | ·01596 | ·011 | ·131 | ·16 | ·055 | ·195 | ·410 |
| T6 | tr | ·540 | ·11 | ·13 | ·00168 | ·01708 | ·008 | ·143 | ·52 | ·058 | ·213 | ·791 |
| T10 | ∕ | 1·762 | tr | ·23 | ·00084 | ·01400 | ·007 | ·144 | ·92 | ·049 | ·215 | 1·184 |

ける意味から、第2圖は Ti と親和力が強いと従来云はれている C, N₂ 及び S 間の親和力の順序を示しているものと見做され得る。即ち各元素の曲線で Ti % に対して早く膨和値に達したものが最も親和力が大きいと云える。従つて第2圖からその順序は N₂, S, C の順となることが極めて明瞭に示された。例えば Ti 0.1% 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。又 Ti 0.4% では鋼中の N₂ と S は全部 TiN, TiS になつて居るが、C は全 C 量の約 30% が TiC となつて居るだけであることが判る。

以上の實驗結果は各元素の濃度に大きな差のある場合でも適用出来ると考える。何故なら本實驗試料に於ける N₂ と C, S の量には相當の開きがあるに拘らず結果は濃度には無關係に現われているからである。



第2圖 Ti 鋼中に於ける元素の結合状態

6) Ti 化合物の存在状態に対する考察 前述の分析結果に基づいて Ti 鋼中で Ti 化合物が如何なる状態で存在するか若干の考察を行うこととする。

C, N₂ 及 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2表の如くなる。TiC, TiN, TiS の各々と結合している Ti % を加えた合計が不溶性 Ti の計算値となる譯であるが、計算値と不溶性 Ti の分析結果とを比較すると各試料に於て計算

値の方が分析値より相當高い値を示して居り、此の差は Ti 量の多い T10 では小く、少い範囲では相當大きい。

TiN としての N% には前述の如く AlN の分も含んで居り之から計算した TiN としての Ti % の値も實際より大きく現われていることになるが量的に許容し得る値である。更に計算値には鋼中で酸化物として存在する Ti は含んで居らず此の値を加えれば分析値との差は愈々大きくなる譯であるが、鋼中に存在する酸化物の量も極めて微量であるから省略しても大きな影響はない。

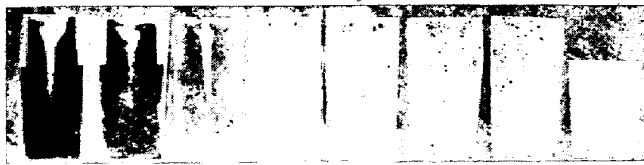
従つて第2表に示した不溶性 Ti の計算値と分析値との相異は主として鋼中に於ける C, N₂ 及 S と Ti との結合状態を單純な TiC, TiN 及 TiS の形だけと假定して計算した爲と思われる。Ti の窒化物としては TiN の他數種見出されて居り、同様に炭化物、硫化物も TiC, TiS の他に數種存在するであろう。又 TiC と TiN とは固溶體を作り¹⁵⁾、或はシアン化合物として數種のもものが報告されている¹⁶⁾から、各元素單獨の化合物として存在せず相互に固溶體を造り、或は特殊化合物等の複雑な形状で存在することが推察される。

IV. TiS の諸性質

以上の論述から Ti は鋼中の S と密接な關係を有し、C より優先的に TiS を造ることが判つた。茲で斯の如く Ti 鋼に生成され易い TiS は如何なる性質を有するかについて調べてみた。

1) Sulphur Print に及す影響。Ti の硫化物が S. P. に感じないことは緒言に述べた如く Morrogh³⁾, Fishel 及 Gordon⁴⁾ 等によつて報告され、筆者も又他の研究で隔々 Ti 鋼の S. P. が極めて薄いか又は全然感じないことを報告したが⁵⁾、前章に説明した如く TiS は頗る安定で酸により分解され難いことから考えれば容易に首肯し得る處である。

試料 (A) の鋼塊縦断面の S. P. を寫眞第 1 に示し



T0 T05 T1 T2 T3 T4 T6 T10

寫眞第1 試料(A)鋼塊断面 Sulphur Print

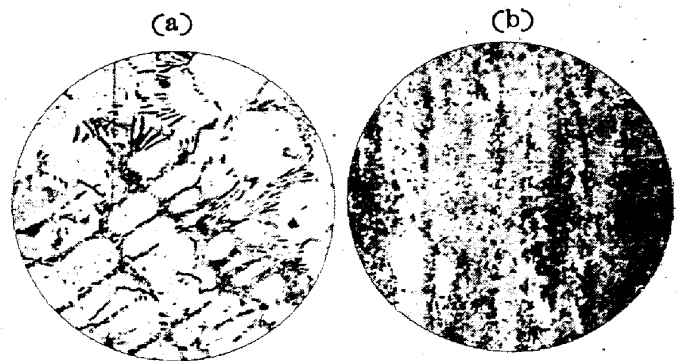
た。Ti 量の増加に従つて S.P. は漸次薄くなつて居り T4 から事實上全く感じなくなつて居る。之は第2圖で Ti の増加と共に溶性 S は減少し、T4 から鋼中の S は殆ど全部不溶性 S 即ち TiS となつて居ると一致する。S.P. に感ずる S は酸に分解される FeS 又は MnS の形で存在する S であつて、鋼中の TiS が増加するに従つて S.P. は漸次薄くなり、更に Ti が増加して鋼中の S が全部 TiS となつて FeS, MnS がなくなれば S.P. は眞白になつて了るのである。

2) TiS の顯微鏡的形態 試料(A)の焼準状態に於ける顯微鏡組織は Ti の増加に従つて Pearlite が減少すると共に逆に微粒の TiC が増加して來るのが認められる。第2圖に示された結果は顯微鏡的にもよく一致して認められる。

寫眞第2に顯微鏡組織を示した。a は as cast 状態の TiS で MnS と類似した形態を示している。TiS は腐蝕しない研磨状態で紫色を帯びた灰色を呈し明瞭に認め得るがピクリン酸で腐蝕すると更に明瞭になる。b は熱間鍛鍊後の T10 試料で TiS が鍛伸方向に層状組織を呈している。之を高倍率で見ると c の如く、TiC, TiN, TiS を明瞭に識別出来る。即ち TiN は規則的な角形をした光澤のある黄褐色を呈し、粒子は大きい。次いで中位の粒子が TiS で熱間鍛鍊により粒子は小さく分散しているが個々の粒子は粘性變形はしていない。TiC は極めて微細な粒子状を呈し TiS とは明瞭に區別出来る。その2は (B) 試料の組織で低 S 鋼は微粒の TiC が多いが、高 S 鋼には TiS が多く若干の TiC, Fe₃C が共存しているのが認められる。

V. 鋼の諸性質に及ぼす TiS の影響

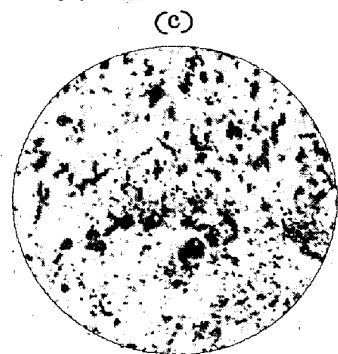
1. 熱処理後の硬度に及ぼす影響。試料(A)を 700~1300°C の各温度から水冷して硬度を測定した結果は第3圖その1に示した。T0~T6 は殆ど変化はなく、T10 試料のみが著しく他と異つた様相を示している。即ち、1000°C 以下では全く硬化しないが 1100°C 以上では温度の上昇に従つて硬化する。之は TiC の溶解による作用で第2圖によると鋼中の C が全部 TiC となつて居るのは T10 試料だけで他は總て Fe₃O を保有してい



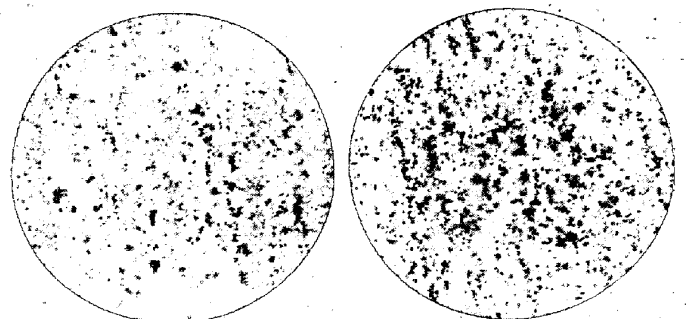
Fe-Ti-S 合金 as cast ×150

T10 試料 ×200 熱間鍛造後 900°C 焼準

(2/3 縮寫以下同じ)



T10 試料 ×1000
角形の大粒: TiN
少々大きな粒: TiS
微粒: TiC



低 S-Ti 鋼 ×250 900°C 焼準

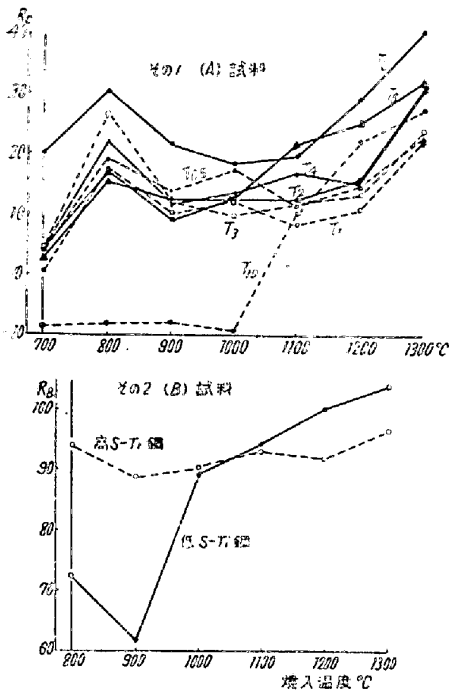
高 S-Ti 鋼 ×250 900°C 焼準

寫眞第2 TiS の顯微鏡的形態

るから之の影響が現われている爲と思われ。

試料(B)について同様に調べた結果はその2の如くである。即ち低 S 鋼は 900°C で著しく軟化し 1000°C から硬化を始めて温度の上昇に伴つて硬度を増すが、高 S 鋼では硬度の變化はない。低 S 鋼では TiS は少く大部分が TiC であるから、此の硬度の變化は TiC の作用と考えてよい。即ち TiC の溶解は 1000°C から始まり温度の上昇に伴つて溶解量が増加する爲硬度は高くなる。高 S 鋼は TiS, TiC, Fe₃C が共存しているから兩試料の差は TiC の量的差及び TiS, Fe₃C の存在によるものと考えられる。

T10 試料は TiC と TiS の二者が共存しているから

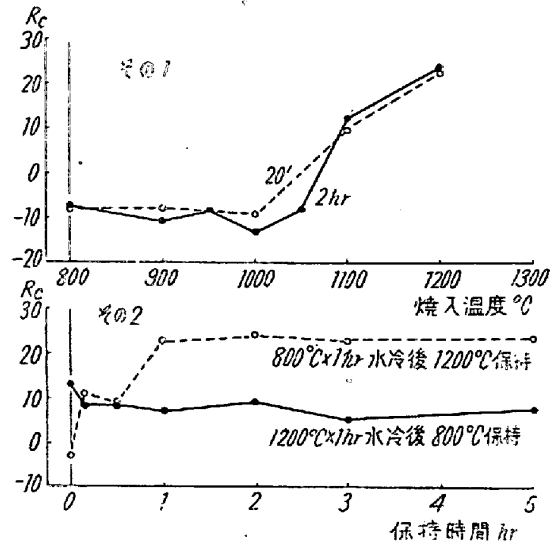


第3圖 焼入温度と硬度との關係

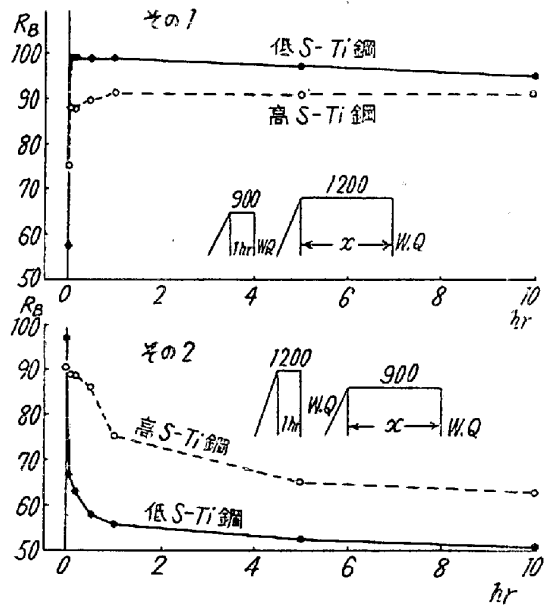
次に高温保持時間を 2hr とした場合の硬度を比べると第4圖その1の如くである。TiC は 1050°C でも γ に溶解せず 1100°C から溶解し始め、低S鋼の場合と異っている。即ち TiC と TiS とが共存した場合は TiS が TiC の溶解を阻害する作用があるものと考えられる*。その2は同試料の TiC の溶解、析出を調べたもので、多量の TiS の存在下に於ては TiC の溶解、析出には稍時間を要することが認められる。此の關係を (B) 試料について行つた結果は第5圖の如くで TiC のみの低S鋼は短時間で TiC を溶解、析出するのに對し、高S鋼は或る時間を要することが判る。

次で焼戻硬度に及ぼす影響を調べる爲各温度から焼入れた (B) 試料を 750°C迄の各温度に焼戻して硬度變化を測定した。第6圖にその結果を示した。即ち低S鋼は 1000°C 以上の焼入に於て 600°C 焼戻で析出硬化が著しいが、高S鋼は 1100°C 焼入以上だけに現われている。

* Fishel 等は焼入硬度の測定結果から TiS は 1100°C 以上の温度から溶解するとしている。筆者も同じ結果を得たので Fishel 等の推論に従つて考察を進めたが、その後の實驗結果から TiS の溶解に疑問が持たれ、溶解、析出は TiC の作用だけで TiS は TiC と共存した場合に TiC の溶解、析出を阻害すると思つた方が妥當と思われる。依つて本文と講演概要との論述の相異については御諒承頂き度い。



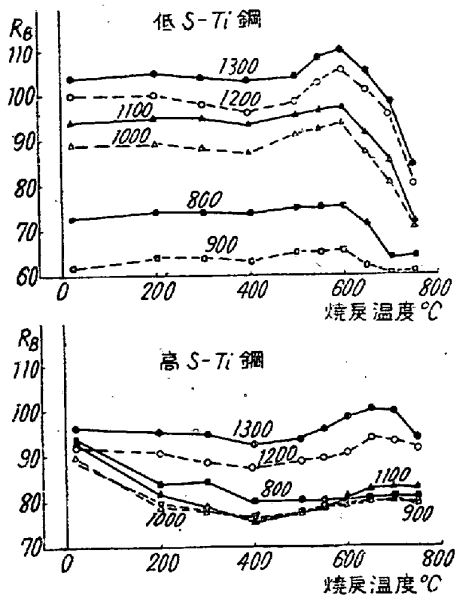
第4圖 保持時間の影響
T10 試料



第5圖 保持時間の影響
試料(B)

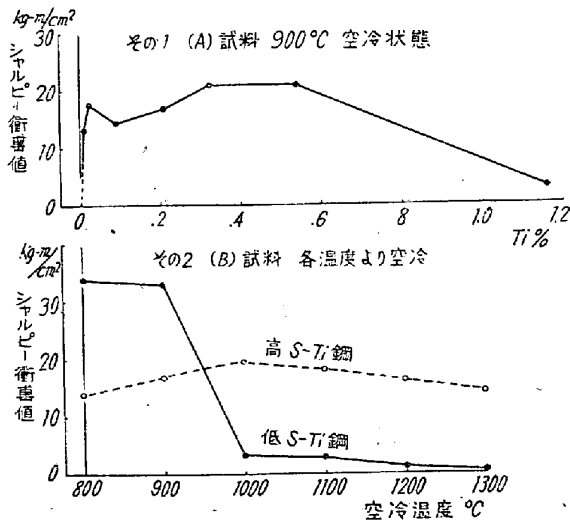
之等の熱處理の實驗から多量の TiS は TiC の γ に對する溶解、析出に影響を及ぼし、之を妨げる如き作用を爲すことが考えられる。即ち TiC 單獨では 1000°C 以上から γ に溶解する爲急冷すると 600°C 附近の焼戻で析出硬化を生ずるが、TiS が多量に存在すると 1050°C でも溶解せず 1100°C 以上で溶解し始め焼戻により析出硬化する。更に TiC 單獨では溶解、析出は極めて短時間でも認められるが、TiS と共存すると TiC の溶解、析出に或る時間を要することが判る。

2. 靱性に及ぼす影響 試料 (A) の 900°C 空冷状態に於ける衝撃値と Ti %との關係は第7圖その1の如くである。Ti/S 比の増加と共に衝撃値も著しく高くな



第6圖 焼戻による硬度の變化
試料(B)

り、Ti/S 比2以上で最高靱性を示すが T10 試料は却つて脆化している。前述の TiS の性質から、Ti の低い範囲では FeS による脆性があり、第2圖の鋼中の S が全部 TiS となつた處で最も靱性が高くなつてゐる。T10 試料は鋼中の C が全部 TiC になつてゐるから脆化は之によるものか、或は介在物としての TiS が多量になつた爲の結果か何れかであろう。



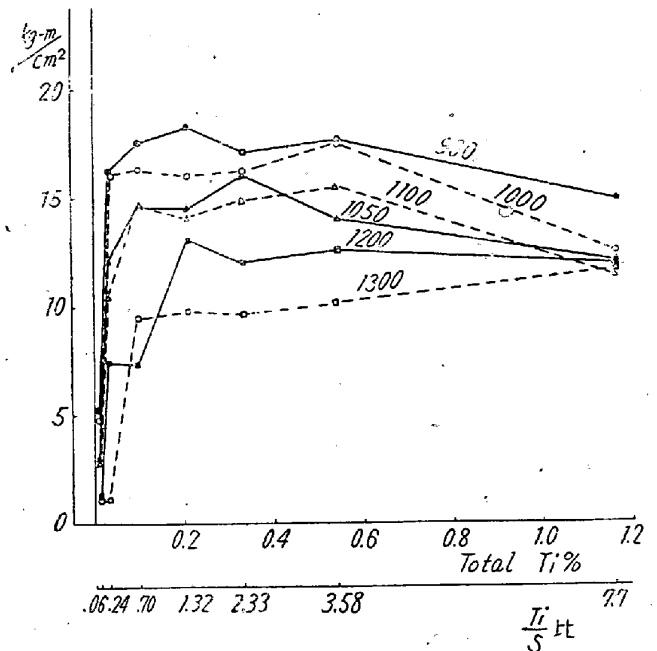
第7圖 常溫衝擊試験

試料 (B) を 800~1300°C から空冷して衝撃値を調べた結果はその2の如くで、低S鋼は TiC の溶解により硬化する反面脆化し 1000°C 以上では衝撃値は低い。高S鋼は 1000°C で最高値を示し、1100°C 以上では低下してくるがその割合は軽く低S鋼の如き著しい高低は

ない。

以上の結果から TiS の存在は TiC の溶解、析出の障害となり靱性の上では著しい脆化を防いでいることが推察される。

3. 高温の靱性に及ぼす影響。緒言に述べた如く Ti が鋼の赤熱靱性を軽減し Mn の代用として使用し得る可能性のあることは Comstock⁶⁾ や Austin⁷⁾ によつて報告されているが、前述した Ti と S との関係で TiS が高温靱性に如何なる影響を及ぼすかについて試験した。試験は高温衝撃により、シャルピー試験片を試験温度に 20min 保持後手早く取出して叩いた。測定結果は第8圖の如くである。



第8圖 高温衝擊試験
試料(A)

試料の Mn 量は低い爲 Ti の全くない T0 は全然熱間加工出来なかつたが、微量でも Ti が入ると可能となつた。第8圖の結果でも Ti/S 比の増加に従つて高温度に於ける靱性は増加する。Ti/S 比1程度で既に高温脆性は除去されているが、之は少量の Mn が存在する爲と考えられる。然し Ti/S 比2あれば Mn は全然なくても高温靱性は實用上除去したと同じ効果が得られるであろう。

此の結果から TiS が S による高温脆性を防止する効果のあることは明瞭で、Mn 代用としても充分利用可能と思われる。

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 との間にも重要な関係がある。従つて鋼中に C, N₂, S 及 Ti が共存した場合に各元素間の関連性が如何なる法則に従うかに疑問を持ち分析試験の結果から之を解明した。更に TiS の諸性質について二三の實驗を行つた。之等の結果を要約すると次の如くである

1. Ti と親和力の強い C, N₂, S が鋼中に Ti と共存した場合の Ti と各元素の結合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 と結合して窒化物を造り、次いで S, C の順序に Ti と結合していることが判つた。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. TiN, TiS 及び TiC の分析結果から不溶性残渣として存在する Ti % を計算すると、不溶性 Ti の分析値よりも大きい値となる。この事は鋼中に於ける各元素と Ti との結合状態が單純な TiN, TiS, TiC の形で存在するものでなく、化合物相互に固溶體を作り或は C, N₂, S が相互に関連した複雑な化合物として存在していることが推察される。

3. Ti の添加により Sulphur Print が薄くなる効果は TiS が酸に對して安定な性質を有することから當然考えられる現象で、鋼中の TiS が増加し FeS, MnS が減少するに従い S. P. は漸次薄くなり、鋼中の S が全部 TiS となり FeS, MnS がなくなれば S. P. は眞白となる。分析結果から鋼中 S 量の約 2 倍の Ti が存在すれば S は殆ど全部 TiS となり S. P. に感じなくなることが判つた。

4. TiS は顯微鏡的に紫灰色の稍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。TiS は熱間加工により粘性變形はしないが粒子が細く分離され、且鍛伸方向に Lamination を呈する。

5. TiC は 1000°C 以上の温度で γ に溶解し、温度の上昇に伴つて溶解量も増加するが、多量の TiS と共存すると溶解、析出量は少くなる。即ち TiS は TiC の溶解、析出の障害となる如き作用を有するものと考えられる。

6. 燒準状態に於ける靱性は鋼中の S が全部 TiS の形となつている場合に最も高い。然し更に Ti が増すと逆に脆化する。Ti/S 比約 2 で最高値に達する。

7. TiS が S による高温脆化を防止する効果は著しい。添加 Ti 量は微量でも効果は明瞭であるが Ti/S 比 2 以上あれば實用上高温脆性は除去される。従つて Mn 代用として使用することも可能と思われる。

終りに本研究の發表を許可され且つ御指導を賜つた株式会社日本製鋼所室蘭製作所常務取締役小林佐三郎博士に厚く感謝の意を捧げると共に、御懇篤な御指導を頂いた北海道工業試験場萩原巖博士、室蘭製作所泉谷技師長並に阿部研究部長に厚く御禮申上げる。又實驗全般に亘り御協力を頂いた研究部松尾治男君その他分析の各位に厚く謝意を表す。(昭和 27 年 11 月寄稿)

文 献

- 1) Urban & Chipman: Trans. A. S. M. 23. 1935, 645.
- 2) G. F. Comstock: Metals & Alloys. 8. 1937, May, 148.
- 3) H. Morrogh: J. Iron & Steel Inst. 143. 1941, 207.
- 4) W. P. Fishel M. N. Gordon: Vandesbilt Theris (1947.)
- 5) R. Vogel & G. W. Kasten: Archiv. Eisenhüttenw. 19. 1948, 65.
- 6) G. F. Comstock: Metal Progress 56, 1949, 67.
- 7) W. W. Austin: Blast Furnace & Steel Plant, March, 1952, 330.
- 8) W. P. Fishel, W. P. Roe & J. F. Ellis: J. of Metals, Aug. 1951, 674.
- 9) 齋藤: 二三の含 Ti 高温用鋼の諸性質について、未掲載: 低炭素 3% Ni 鋼に及ぼす Ti の影響、未掲載
- 10) Kelley: Contributions to the Data on Theoretical Metallurgy VIII. U.S. Bureau of Mines Bulletin, 407 (1937.)
- 11) 澤村, 津田: 鐵と鋼, 38 年 3 號, 40
- 12) Joly: Compt. rend. 82. 1876, 1195
- 13) Picon: Compt. rend. 197, 1933, 1412
- 14) G. F. Comstock: Metal Progress, 55, 1948, 319.
- 15) C. Agte & K. Moers: Z. anorg. allg. Chem. 198, 1931, 235.
Goldschmidt: Z. Chem. 1. 1928, 2692.
- 16) L. Wöhler: J. Chem. Soc. 2. 1849, 352.
Reinhardt: Z. anorg. Chem. 1. 1888, 124.
Huppertz: Metallurgie, 1. 1908, 362, 404, 458, 491.