

## 鋼中の硫化チタンの形態\*

齋藤利生\*\*

## On the Configuration of Titanium Sulphide in Steels.

Toshio SAITO.

## Synopsis:

Effect of Ti/S ratio on the distribution, shape and structure of titanium sulphide in steel were studied. In Ti/S ratio range less than 0.35, sulphide inclusions in cast steels were randomly distributed in globular shapes and had a wide range of sizes as type I. At about 0.5 Ti/S ratio, they appeared on primary grain boundaries as type II, and in Ti/S ratio range over 1.3, they were formed as Fe-TiS eutectic as type III. FeS films in cast steels were changed in to globular shapes by addition of titanium. These were explained by solution of titanium sulphides in FeS. Thus, the low melting point of FeS were raised and the hot workability of steels were improved by solution of titanium sulphides.

Titanium sulphides appeared pink-gray globular shapes in microscopic light field. Thier particles were about  $0.3\sim 0.5\mu$  size, but grown up to about  $3.5\mu$  size or changed into a rod shape in accordance with solubilities of other inclusions, such as nitrides or oxides. It was considered that titanium carbides were primarily formed and secondarily titanium sulphides, and then titanium nitrides and titanium oxides were formed in the process of solidification of titanium steels. This order was contrary for heat formation of each titanium compound, and, in particle size of each inclusions, titanium carbides were of the most fine particle and successively followed in size titanium sulphides, nitrides and oxides. It was confirmed that titanium sulphides in steels were TiS and the structure were of a hexagonal B8 modified type as determined by X-ray diffraction methods of residues.

## I. 緒言

鋼中に存在するチタンは酸化物、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することは、古くから JANSSEN<sup>1)</sup>、COMSTOCK<sup>2)~7)</sup>、その他の研究者<sup>8)~12)</sup>により認められている。その後 FISHEL<sup>13)</sup> および AUSTIN<sup>14)</sup> によりチタン鋼中の硫化物の特性などが明らかにされ、著者もまた鋼中のチタンと硫黄との関係についてさきに報告した<sup>15)</sup>。

チタン鋼中におけるこれらチタン化合物の結合の順序としては酸素、窒素、硫黄、炭素の順と見做され、硫化物を形成するには硫黄量の1.5倍のチタンが存在すれば鋼中の硫黄は大部分が硫化チタンとして存在するわけで、事実サルファープリントに不感となることから立証されている<sup>13)15)</sup>。したがってチタン添加量が微量の場合でも、鋼中の酸素および窒素を固定する以上のチタン量が存在する場合は必ず硫化チタンが形成されているものと考えてよい。最近チタン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は比較的少ないように見受けられる。本研究はさきの報告に引続いて主として硫化チタンの形状、分布、組織その他について観察した結果を報告する。

## 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 に示す成分の 2kg 鋼塊を溶製した。試料の T1~5 は硫黄量を 0.1% としてチタン量を変化せしめ、Ti/S 比 0.35~2.13 の試料を得、また T6 は硫黄量を 0.4% としてチタン量を Ti/S 比約 2 となるように添加した。すなわち同一 Ti/S 比で鋼中の硫化チタン量の多い試料を得んとしたものである。硫黄の添加は硫化鉄、チタンは金属チタンを使用した。

鋼塊は一部を切断して鑄造組織の検鏡試料をとり、他は 8mm φ に熱間圧延したのち検鏡その他の試料とした。これらの検鏡試料について光学および電子顕微鏡により鋼中の硫化チタンの形状、分布を調べた。また熱間圧延材は 700~1200°C の各温度で 1h 加熱、水冷して硬度および組織の変化を調べた。さらに T6 試料を旋削して採取した切粉を 1:4 塩酸水溶液で煮沸して不溶性残渣を採取した。しかしこの塩酸処理では残渣中に酸化物の混入がいちじるしかつたため引続き塩酸法により各

\* 昭和35年4月本会講演大会にて発表

\*\* 防衛庁所属、東北大学金属材料研究所派遣中、工博

Chemical composition of steels tested. (%)

| No. | C     | Si   | Mn   | P     | S     | Al    | Ti    | N     | Ti/S |
|-----|-------|------|------|-------|-------|-------|-------|-------|------|
| 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 | 0.15  | 0.012 | 1.30 |
| T 4 | 0.019 | 0.16 | 0.09 | 0.001 | 0.111 | 0.037 | 0.17  | 0.016 | 1.53 |
| T 5 | 0.022 | 0.50 | 0.11 | 0.001 | 0.108 | 0.041 | 0.23  | 0.012 | 2.13 |
| T 6 | 0.034 | 0.14 | 0.12 | 0.005 | 0.392 | 0.094 | 0.79  | 0.004 | 2.01 |

試料を電解して陽極残渣を採取した。これら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つて確めた。X線分析はデバイカメラにより  $\text{CuK}\alpha$  線を使用した。

### III. 実験結果ならびに考察

#### 1. 鑄造状態における硫化物の分布

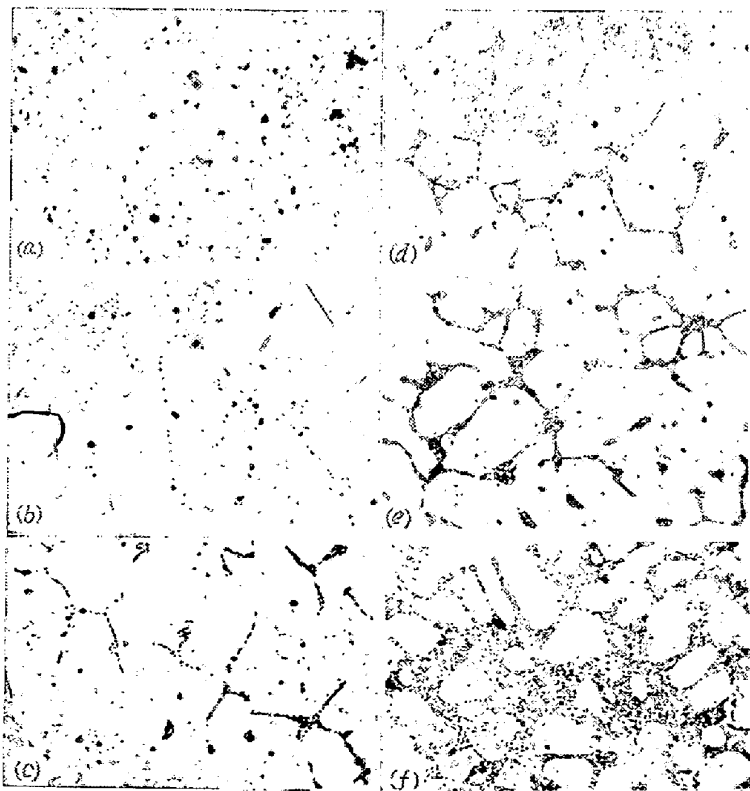
鑄鋼中の介在物に関する Sims ら<sup>10)~12)</sup>の研究によれば、鑄鋼に適量のチタンが存在する場合は Sims & DAHLE の分類<sup>10)</sup>による I 型の硫化物を生ずるが、過剰のチタンは II 型すなわち共晶型の硫化物を造るとしている。試料の顕微鏡観察の結果も概ねこの分類に則した分布をとつており、Ti/S 比が低い T 1 試料では硫化物はいわゆる I 型に属する分布で球状の硫化鉄と硫化チタンの溶込んだ硫化鉄とが不規則に共存している (Photo.

1-a)。Ti/S 比が 0.48 になると硫化物は II 型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 Ti/S 比ではまだ共晶型を示すにはいたらず、かなり大きい球状の硫化物と小さい硫化物とが連続している (Photo. 1-b)。この大きい球状硫化物は硫化チタンの溶込んである硫化鉄で、小さい粒は硫化チタンと見做される。

Ti/S 比 1.30 以上ではいずれも II 型に属する硫化物の形態をとり、一次晶の粒界に Fe-TiS 共晶が現われる。Ti/S 比の増加にしたがつて共晶の量は増してくる (Photo. 1-c, d)。しかし T 4, T 5 を比較すると粒界の共晶の量はほぼ同量であり、この付近のチタン量で硫化物の生成量はほぼ飽和値に近いものと思われる (Photo. 1-e)。したがつてこれ以上 Ti/S 比を増加しても硫化物の量は増加せず、フェライトに固溶するチタン量が増し、また  $\text{Fe}_2\text{Ti}$  などの化合物を生成するにいたる。硫化チタン量の多い試料では共晶の面積比はさらに増加して eutectic colony が現われてくる (Photo. 1-f)。

#### 2. 熱間圧延状態における硫化物の分布

鋼中に存在する硫化鉄は結晶粒界に膜を形成し、溶融点が低いために鋼の高温加工性を害することはよく知られている。本試料の T 1 はマンガン含有量も低くチタン添加量もわずかに過ぎないが、熱間加工は支障なく行なわれており微量のチタン添加でもきわめて有効であることが判る。同様のチタンの効果は、AUSTIN<sup>14)</sup>あるいは著者の前の報告<sup>15)</sup>にも示されている。これらのチタン添加による鋼の熱間加工性改善のいちじるしい効果は、チタン添加により硫化鉄より優先して形成される硫化チタンが余剰の硫化鉄に溶込むため、硫化鉄の低い溶融点が上昇する結果によるものと見做される。Fig. 1 は VOGEL KASTEN<sup>16)</sup>による FeS-TiS 状態図を示した。すなわち硫化鉄に硫化チタンが固溶することにより硫化鉄の溶融点は急激に上昇することが明らかであり、チタン添加量が微量の場合でも生成される硫化チタ



(a) T1, (b) T2, (c) T3, (d) T4, (e) T5, (f) T6  
Photo. 1. Distribution of sulphide in steel, (as-cast specimens). 3% Nital etch  $\times 200$  (1/2)

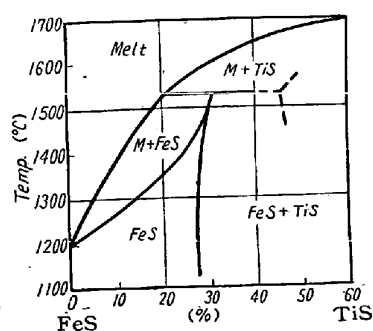
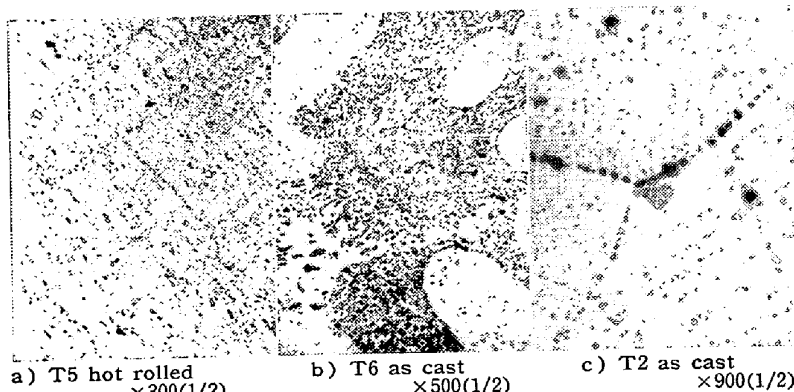
Fig. 1. Partial diagram for FeS-TiS<sup>16)</sup>

Photo. 2. Distribution of sulphide in steel.

ンが鋼の熱間加工能の改善に役立つものと考えられる。

チタン鋼中に存在する炭化チタンおよび窒化チタンはいずれも熱間加工により粘性変形しないが、硫化チタンも加工による変形はほとんど認められない。Ti/S 比の小さい試料に存在する硫化チタンの溶込んだ硫化鉄の大きい粒子は加工方向に変形しているが、硫化マンガンのように紐状に長く粘性変形はしていない。微粒の硫化チタンはほとんど変形せず鑄造状態と同じ形のまま鍛伸方向に並んで帯状組織を呈する (Photo. 2-a)。

硫化チタン自身の常温における強さは後述する微小硬度計の測定結果から比較的硬いことが推察されるが、強度の冷間加工によつてはある程度の変形あるいは破壊も起り得ることが予想される。しかし熱間加工においてはきわめて大きい加工比 (約 45mm 角→8mm φ) にもかかわらず変形はほとんど認められなかつた。このことは硫化チタンが高温において安定で、強度も地のフェライトに比べて相当大きいことを示すものと考えられる。

### 3. 硫化チタンの形状

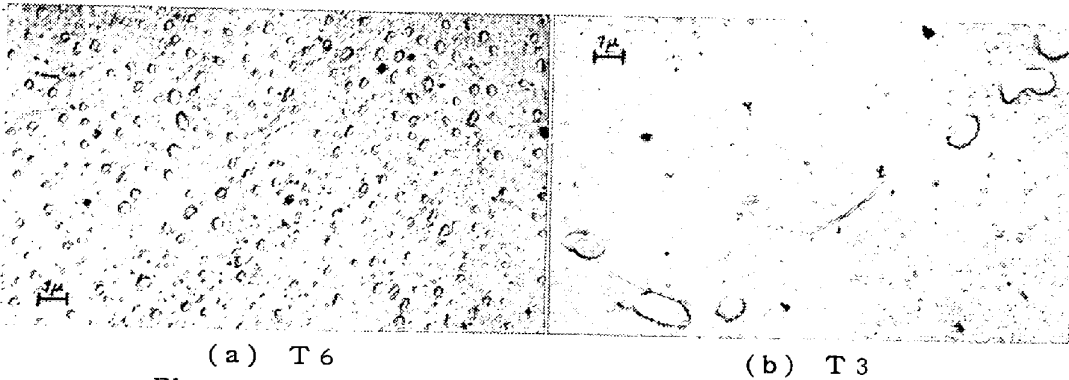
鋼中の硫化チタンは光学顕微鏡観察では灰色がかつたピンクの色調で、研磨状態では相当絞りをしぼらないと見え憎いが nital 腐食によりきわめて容易に識別できるようになる。これは他の介在物の場合は地のフェライトが腐食されて介在物が浮上るためといわれているが、硫化チタンの場合は介在物自体も nital には腐食されて色調が少々濃くなる。また硫化チタンの大きさは、Ti/S 比の低い間においては比較的粒度は大きく、この場合は硫化鉄もまだ残留しているから FeS-TiS 固溶体および酸素、窒素などの溶込んだ硫化物として存在する。Ti/S 比が増加するにしたがつて介在物の粒度は微粒となつてくる。

共晶内部に存在する硫化チタンはきわめて微粒であるが、一次晶の粒界部位に存在する介在物は粗粒あるいは棒状を呈するものが増え、その分布も粗くなつている

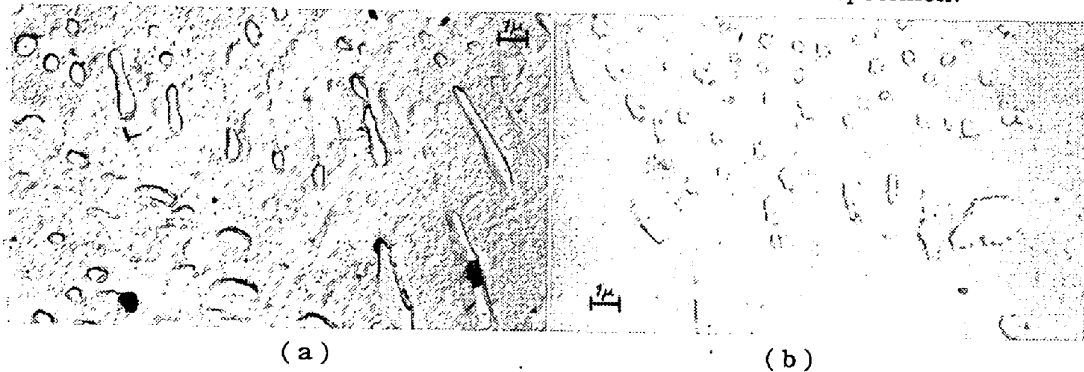
(Photo. 2-b)。また介在物の色調も粒界部における粗粒は暖黄色を帯びているものが多い。鋼中に存在する窒化チタンは明るい黄色を呈するが、粒界における粗粒介在物は主として硫化物と窒化物との固溶体を形成しているものと見做される。その色調も窒化物に近いものは明るい黄色に近く形状も角ばつた窒化物に近いが、反対に硫化物に近いものは暖黄色で形も丸味を帯びてくる。これら介在物の色相および形状の変化から相互の固溶量がある程度判断することが可能と思われる。また窒化物のほか酸化物との固溶体と見做される介在物も一次粒界付近の粗粒に混在する。後述するごとく窒化物、酸化物の生成温度は硫化物の生成温度より低いと見做されるから、凝固にさいして粒界に残留する窒化物、酸化物に硫化チタンが固溶して nitro-sulphide あるいは oxy-sulphide などの形態をとるものであろう。その他炭化物に対する硫化物の固溶もかなりの量が可能とされている<sup>18)</sup>から、当然本試料にも存在し得るはずである。Ti/S 比の小さい、粒界に比較的大粒の粒子が連なっている試料では、粒内にもきわめて微粒の粒子が結晶の特定方向に平行な配列で連なっているのが認められる (Photo. 2-c)。Ti/S 比が大きくなると微粒の平行配列はもはや認められず共晶以外のフェライト部は清浄となり、わずかに sub-boundary あるいは veining かと思われる位置に連つて現われるに過ぎない。これらの微粒は硫化チタンより小さく、形状および存在量などから考えると炭化チタンあるいは前述の硫化チタンの溶込んだ炭化チタンと考えるのがもつとも妥当である。後述の電解残渣の X 線分析の結果からもこれらの平行な微粒が現われる試料では残渣は大部分炭化チタンの組成であることから立証される。

### 4. 介在物の電子顕微鏡的形態

電子顕微鏡により試料中に存在する硫化チタンの形態を観察した。試料はいずれも nital 腐食を行なつたのちメチルメタクリル 2 段法でレプリカを採取し炭素シャ



(a) T6 (b) T3  
Photo. 3. Electron micrograph with an as-cast specimen.



(a) (b)  
Photo. 4. Electron micrograph with an as-cast T6 specimen.

ドウを施した。以下特記しないものは鑄造状態の試料に関するものである。

硫化チタンの大きさは前述のごとく他の介在物との固溶度などによつてかなりの差があるが、平均 $0.3 \sim 0.5 \mu$ 程度の微粒である (Photo. 3-a)。写真にみられるさらに細い  $0.1 \mu$  以下の微粒は炭化物および硫化チタンの溶込んだ炭化物と見做される。きわめて大粒のもので  $3 \sim 3.5 \mu$  におよぶものがあるが、これらは前述のように一次晶の粒界に多く窒化物あるいは酸化物と硫化物との固溶体と思われる。Ti/S 比の小さい試料に現われている硫化チタンの溶込んだ硫化鉄と見做される介在物は、平均  $1.5 \mu$  程度の球状、楕円状あるいは棒状をなしてい

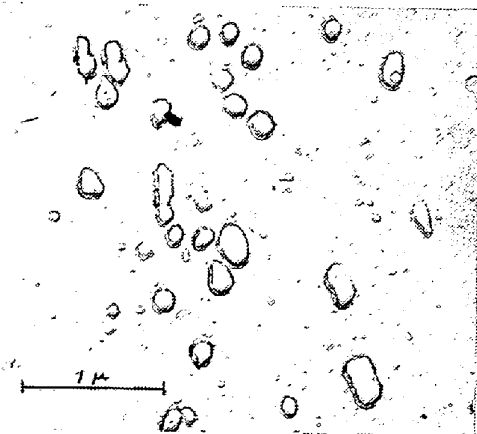


Photo. 5. Electron micrograph with a hot-rolled T6 specimen.

るが稀に約  $3 \mu$  におよぶ大粒も見られる (Photo. 2-b)。

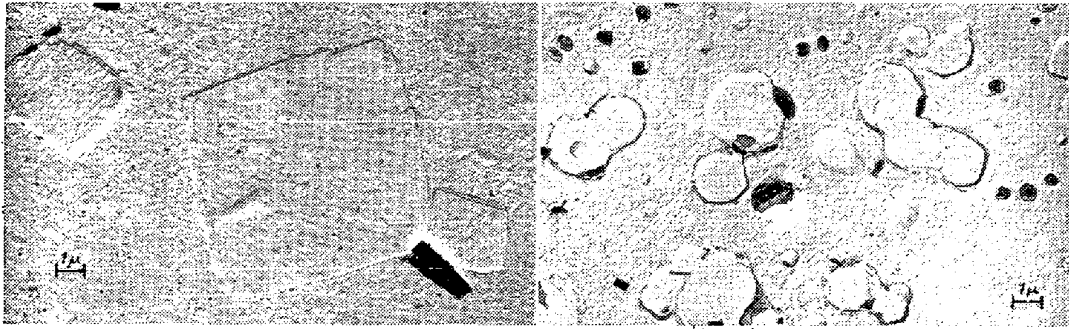
従来鋼中に存在する硫化チタンは棒状の形態を示しており<sup>12)13)</sup> C 0.15% 鋼についての著者の前報告<sup>15)</sup>でも棒状の硫化チタンと鉄との共晶が現われたのであるが、今回の試料では硫化チタンは大部分球状の微粒として現われている。この硫化チタンの形態の相違は溶解条件とくに脱酸条件によつて生じ、鋼中に酸素その他の不純物が比較的多い場合に

棒状に現われ、比較的純度がよい場合に粒状の形態をとるものと推察される。なぜなら、本試料において比較的齊一な球状の形態の硫化チタンは共晶の内部に観察され (Photo. 2-b)、一次粒界に近い部位にのみ棒状あるいは不斉粒が存在するからである (Photo. 4-a, b)。

Photo. 5 は高温加工による硫化チタンの変形をとくに調べる目的で高倍率の観察を行なったものであるが、圧延方向に楕円形に変形している介在物は比較的粒子の大きいものであり、硫化鉄あるいは硫化マンガンに硫化チタンが溶込んだものと推察される。これらの介在物も加工比は大きいにもかかわらず、変形はわずかに過ぎないことが認められる。すなわち硫化チタンは高温加工によつて変形せず、また硫化鉄、硫化マンガンに固溶して高温変形能を少なくする効果を有するものと考えられる。

#### 5. 鋼中におけるチタン化合物の形成について

供試試料中には硫化チタン以外に各種のチタン化合物が介在物として存在している。Photo. 6-a はたまたま存在した窒化チタンの大きい結晶であるが、硫化物およびきわめて微粒の炭化物が窒化物の上に散在しているのが見られる。従つてこれらの介在物の生成について硫化チタンおよび炭化チタンは窒化チタンより早期に形成されていることが知られる。また Photo. 6-b は酸化物と見做される大粒介在物の表面あるいは側面などに硫化物炭化物などの存在が認められる。同様に Photo. 4-b に



(a) T3

(b) T6

Photo. 6. Electron micrograph with an as-cast specimen.

Table 2. Comparison of heat formation and melting point for various titanium compounds<sup>19)</sup>

| Substance                      | $-\Delta H_{298}$<br>kcal/mol | Melting<br>point °C | Structure                                    |
|--------------------------------|-------------------------------|---------------------|--|
| Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 362.9 ± 0.8                   | 2130                | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>Tetragonal |
| TiO <sub>2</sub>               | 225.5 ± 1.0                   | 1920                |  |
| TiN                            | 80.4 ± 0.8                    | 2950                | NaCl   |
| TiS <sub>2</sub>               | (80.0)                        | —                   | CdI <sub>2</sub>                             |
| TiS                            | (52.0)                        | —                   | NiAs?  |
| TiC                            | 43.9 ± 1.5                    | 3150                | NaCl   |

も大粒の酸化物の上に硫化物の存在が見られ、Photo. 5には硫化物の上に微粒の炭化物が存在することが判る。

以上の観察からチタン鋼中における各チタン化合物の形成順序は、まず微粒の炭化チタン、ついで硫化チタン、窒化チタン、酸化チタンの順序をとるものと思われる。これらチタン化合物の生成熱と溶融点とを比較すると<sup>19)</sup> Table 2のごとく、生成熱は酸化物がいちじるしく大きく、続いて窒化物、硫化物、炭化物の順であり、また溶融点は炭化物がもつとも高く、窒化物、酸化物の順となっている。硫化チタンの溶融点に関するデータはないが、これらのデータから推察すると窒化物と炭化物との中間にあるべきである。前述したチタン化合物の形成順序は Table 2 の溶融点の順序と大体一致しており、生成熱の大きさすなわち親和力の大きさは逆の順序になっていることが判る。

また観察した各介在物の粒度を考えると、炭化物がもつとも微粒で硫化物、窒化物、酸化物の順に大きくなっている。生成熱と形成温度との関係については、生成熱の大きいすなわち親和力の大きいものほど低温度でも形成されるが、逆に生成熱の小さい生成されずものは形成に高い温度を必要とすることから一般的に理解される。然しこれらの関係と介在物の大きさとの間に規則性が存在することは興味ある現象と考える。以上を要約すると鋼中のチタン化合物についてつぎの法則の

存在が認められる。

i) 介在物の粒度の小さいものほど生成熱は小さく、その形成に高温を必要とする。

ii) 逆に介在物の粒度の大きいものほど生成熱は大きく、また低い温度で形成される。

以上の鋼中の介在物

に関する法則がチタン化合物だけに限られるものか、あるいは一般の介在物にも適用できるものかについては将来さらに検討を必要とする。

### 6. 鋼中のチタン硫化物の構造

チタンの硫化物については TiS, Ti<sub>2</sub>S<sub>3</sub>(Ti<sub>3</sub>S<sub>4</sub>), TiS<sub>2</sub> および TiS<sub>3</sub> などが報告されており<sup>20)21)</sup>、その他未知の組成で TiS<sub>0.2~1</sub>, TiS<sub>1.1~1.5</sub>, TiS<sub>1.7~2.0</sub> あるいは Ti<sub>4</sub>S<sub>5</sub>, Ti<sub>3</sub>S<sub>5</sub> なども報告されている<sup>22)</sup>が明らかでない。鋼中に存在するチタン硫化物は TiS だけと考えられているが確証はなく、わずかに FISHEL ら<sup>19)</sup>が酸処理の残渣の分析結果から推察しているに過ぎない。この点を確認するために試料 T6 の塩酸処理残渣について X 線的にその組成を調べた。X 線回折写真は Photo. 7 に示した。

TiS の構造は六方晶 B8 (NiAs) 型あるいはその modify 型とされているが<sup>23)24)</sup>、Photo. 7 の回折像にも TiS の線が認められる。同時に TiC, TiO<sub>2</sub> の線も現われているが、TiC は試料中に微量存在する C が固定されたものであり、また TiO<sub>2</sub> は主として残渣採取時に混入したものとみられる。これらを除いて主要な TiS と思われる回折線について格子常数を測定した結果、TiS の構造として  $a = 3.42 \text{ \AA}$ ,  $c = 6.65 \text{ \AA}$ ,  $C/A = 1.94$  が得られた。この値は SCHÖNBERG<sup>24)</sup> の測定値にほぼ一致している。Photo. 7 の回折像はすべてが完全に六方晶、B8 型に一致はしていないが、主要な回折線は一致

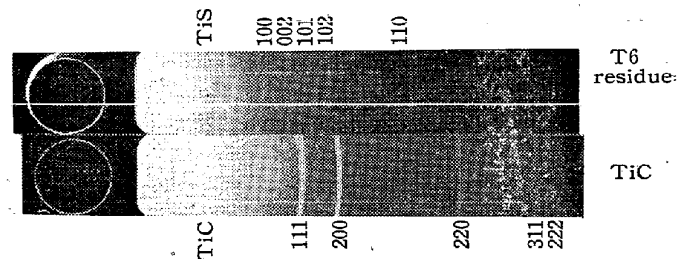


Photo. 7. X-ray diffraction pattern of residues and TiC.

しているから B8 型の modify 型と見做される。一方 TiS は dimorph で、700°C では B8 型であるが 1000°C で焼鈍すると B8 型の superstructure に変化することが報告されている<sup>25)</sup>。そこで試料 T6 を 700~1200°C の各温度に 1h 加熱水冷したのち採取した残渣について X 線分析を行なったが、いずれも同じ回折像しか得られなかつた。このことは鋼中の TiS は高温で生成されるためすでに B8 型の superstructure となつて了つていることを示すものと考えられる。前述の TiS の dimorph 性は合成試料で観察されたものであり、TiS の構造は B8 型の modify 型が安定な形であつて、鋼中に存在する TiS はすでに安定な構造となつていることが判る。

Photo. 8 は T1~T5 の各試料を塩酸法により電解して採取した残渣について同じく X 線回折を行つたもので、酸処理試料に現われた酸化物の線はほとんど消えている。Photo. 8 の T1 では明瞭な回折像が得られておらず、また T2 では TiC の回折線が強く現われている。これらの Ti/S 比の小さい試料の硫化物は前述のように FeS または FeS に TiS の溶込んだもので、FeS は塩酸に可溶性であるから得られた残渣は微量生成される TiC だけが回折像として現われたものである。Ti/S 比の増加にしたがつて TiS の線が明瞭に現われてきて既述の顕微鏡観察の結果とよく一致している。

試料 T3 の電解残渣を化学分析した結果は、C 3.36%、S 22.0%、Ti 46.9% を得た。全量は 72.26% でお異物の混入がある。TiS 中の Ti 量と S 量との比は理論的に 60:40 となるべきで、残渣の分析結果から TiC として存在する Ti 量を差引いた残りの Ti 量 33.5% と S 量 22.0% との比はこれに近く、概ね妥当な値が得られているものと見做される。然し TiS の S

Table 3. Microhardness in cast specimens.

| Hv (L=25 g) |                             |                    |                        |
|-------------|-----------------------------|--------------------|------------------------|
| No.         | Ferrite                     | Eutectic           | Crude particle portion |
| T 3         | 273 }<br>272 }<br>281 } 275 | 340 }<br>342 } 341 | —                      |
| T 5         | 287 }<br>273 }<br>308 } 275 | 330 }<br>331 } 331 | 348 }<br>352 } 350     |
| T 6         | 316 }<br>308 } 312          | 335 }<br>323 } 329 | 362 }<br>348 } 357     |

の固溶度はかなり広い範囲にあることが知られており<sup>26)</sup> また前述のごとく各介在物間の固溶も可能であるから実際には理論値に近い値を得ることは難しいと予想される。

7. 機械的性質におよぼす硫化チタンの影響

鑄造状態における試料の各部を微小硬度計で測定した結果は Table 3 に示した。フェライト部で平均 Hv 275、共晶部で約 330 の値が得られている。硫化チタン自体は微粒のため測定できないが共晶部とフェライト部との硬度差から、硫化チタン自体も比較的硬いことが推察される。T6 試料のフェライト部の硬度が高いのは、チタン添加量の増加によりフェライトへの固溶量が増えたためと見做される。また一次晶粒界付近の比較的粗いあるいは棒状などの介在物が存在する位置は約 350 の少々高い硬度を示しており、既述のごとく窒化物、酸化物などとの固溶が原因と見做される。Ti/S 比の低い T3 試料では共晶部も硫化チタンに他の介在物が固溶したものが多く、硬度も少々高い値となつている。

各試料を 900~1300°C の温度に 1h 保持水冷後硬度

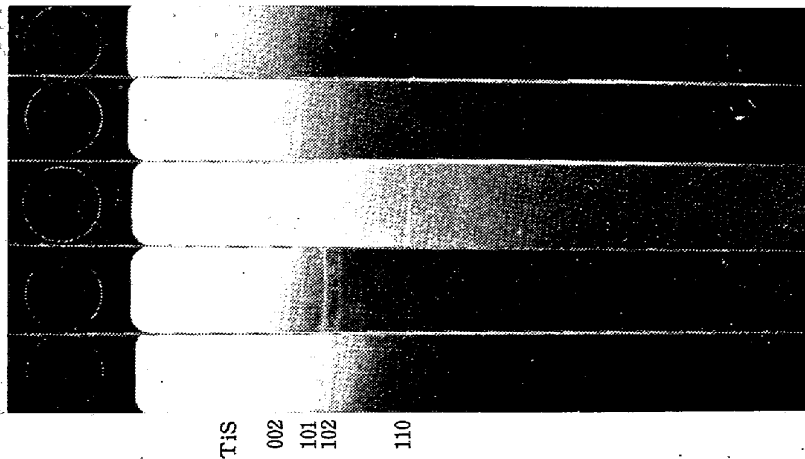


Photo. 8. X-ray diffraction pattern of residues for steels tested.

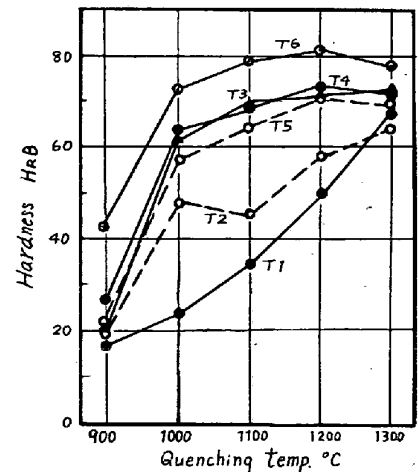


Fig. 2. Relations between hardness and quenching temperature.

Table 4. Tensile strength of wire specimens.

| No. | Tensile strength kg/mm <sup>2</sup> |              |
|-----|-------------------------------------|--------------|
| T 1 | 76.7                                | Mean<br>75.3 |
|     | 74.0                                |              |
| T 2 | 72.8                                | 73.2         |
|     | 74.7                                |              |
| T 3 | 77.3                                | 76.3         |
|     | 75.3                                |              |
| T 4 | 88.9                                | 88.9         |
|     | 88.9                                |              |
| T 5 | 89.6                                | 90.0         |
|     | 90.3                                |              |
| T 6 | 98.8                                | 96.8         |
|     | 94.8                                |              |

を測定した結果は Fig. 2 に示した。T 1 試料では焼入温度の上昇にしたがって硬度を増加するが、T 3～T 6 試料では 1000°C 以上から急激に硬度を増加してほぼ同一値となる。T 2 は T 1 と他との中間の様相を示している。この硬度の変化は主として鋼中に存在する炭化チタンの作用であつて、1000°C 以上の温度で炭化チタンがオーステナイトに固溶することによる。T 1, T 2 などは生成炭化チタン量がほとんどないかまたは少ないためかかる硬度曲線を呈するもので炭化チタンの影響以外の硫化チタンの影響はこの場合無視される程度に過ぎない。

Table 4 は各試料の 8mm 丸棒を 900°C 焼準後 1mm φ に線引した線材について引張破断強度を測定した結果である。すなわち Ti/S 比の増加にしたがってしだいに強度は増加してくる。試料 T 6 は T 5 と同一 Ti/S 比で鋼中の硫化チタンの量を多くしたものであるが、強度は T 5 より高くフェライトに固溶するチタン量の増加と同時に硫化チタン量の増加により破断強度が高くなることが判る。すなわち鋼中の硫化チタンは比較的硬度は大きくとくに他の窒化物などを固溶した場合硬度を増し、また鋼中における介在量の増加により鋼の硬さおよび強度を増加せしめる効果が認められる。

#### IV. 結 言

各種の Ti/S 比を与えた試料について鋼中に存在する硫化チタンの分布、形状、構造その他を調べた結果以下のことが明らかとなつた。

1. 鑄造組織における硫化チタンの分布は、Ti/S 比 0.35 以下では I 型の分布をとり球状の FeS あるいは

TiS の固溶した FeS が不規則に分布する。Ti/S 比約 0.5 では I 型の分布となり、大粒の FeS-TiS 固溶体と微粒の TiS が一次粒界に連なつて現われる。Ti/S 比 1.3 以上では同じく II 型の共晶型形態となり、Fe-TiS 共晶が現われ Ti/S 比の増すにしたがってしだいに共晶の量を増加する。

2. 鋼中に添加されたチタンは粒界に現われる FeS の膜を粒状の形態に変化せしめる。これは硫化チタンが FeS に固溶するためで、同時に FeS の低い溶融点を上昇せしめて熱間加工性を改善する。この効果はチタン添加量が微量でもきわめて顕著である。

3. 硫化チタンは灰色がかつたピンクの色調で平均 0.3～0.5 μ の球状であるが、窒化物その他の介在物と固溶するものは 3.5 μ に達する大粒または棒状の形態をなし、色調も介在物の種類と固溶度によつて変化する。これら不純物を固溶した硫化チタンは一次晶の粒界に多く現われ、硬度も微粒球状の硫化チタンに比べて少々高い。

4. 熱間加工により硫化チタンはほとんど変化せず、加工方向に並んで帯状組織を呈する。また硫化チタンを固溶した FeS, MnS などは加工方向に変形しているがその変形程度は小さく硫化チタンはこれら介在物の高温変形能を低下せしめるようである。

5. チタン鋼の凝固過程に現われる各介在物の生成順序は、まず炭化チタン、ついで硫化チタン、窒化チタン、酸化チタンの順と見做される。この順序はおのおのの化合物の親和力の順序と逆であり、また介在物粒度の大きさは炭化チタンがもつとも微粒でしだいに大きい順となつている。

6. 鋼中に存在する硫化チタンは TiS の形で存在しその組織は六方晶、B 8 (NiAs) の modify 型と見做される。

7. 硫化チタンはフェライトに比べて比較的高い硬度を有するものと見做され、鋼中への介在量の増加にしたがって鋼の強度をしだいに増加せしめる。

(昭和 35 年 11 月寄稿)

#### 文 献

- 1) W. A. JANSSEN: Iron Age, 98 (1916), 31
- 2) W. A. JANSSEN: Iron Trade Rev., 59 (1916) 507
- 3) W. A. JANSSEN: Foundry, 45 (1917), 15
- 4) W. A. JANSSEN: J. Am. Foundrymen's Assoc. 25 (1917), 374
- 5) G. F. COMSTOCK: Iron Age, 105 (1920) 1784
- 6) G. F. COMSTOCK: Metals & Alloys, 8 (1937) 148

- 7) G. F. COMSTOCK: *Metal Progress*, 56 (1949) 67
- 8) S. F. URBAN & J. CHIPMAN: *Trans. Amer. Soc. Metals*, 23 (1935) 645
- 9) H. MORROGH: *J. Iron & Steel Inst. (U. K.)*, 143 (1941), 207
- 10) C. E. SIMS & F. B. DAHLE: *Trans. Am. Foundrymen's Assoc.* 46 (1938), 65
- 11) C. E. SIMS & F. W. BOULGER: *Trans. Am. Foundrymen's Assoc.* 54 (1946), 357
- 12) C. E. SIMS, H. A. SALLER & F. W. BOULGER: *Trans. Am. Foundrymen's Soc.* 57 (1949) 233
- 13) W. P. FISHEL, W. P. ROE & J. F. ELLIS: *J. Metals*, Aug. (1951), 674
- 14) W. W. AUSTIN: *Blast Furn. & Steel Plant.* March. (1952), 330
- 15) 斎藤: 鉄と鋼, 39 (1953), 29
- 16) R. VOGEL u. G. W. KASTEN: *Arch. Eisenhüttenw.* 19 (1948), 65
- 17) F. B. PICKERING: *Iron & Steel.* 28 (1955), Nov. 591
- 18) J. BARDIN & JU. L. DUBANOWA: *Izvestiya Akad. Nauk. USSR. Hutnik.*, 17 (1950), 267
- 19) O. KUBASCHEWSKI & E. LL. EVANS: *Metalurgical Thermochemistry*, Pergamon Press. Ltd. (1955)
- 20) W. BILTZ, P. EHRLICH u. K. MEISEL: *Z. anorg. Chem.*, 234 (1937), 47
- 21) G. HÄGG u. N. SCHÖNBERG: *Arch. Kemi.*, 7 (1954) 371
- 22) M. PICON: *Bull. Soc. Chem.* 1 (1934) 919
- 23) A. FAESSLER u. M. GOEHRING: *Naturwissenschaften*, 31 (1943) 568
- 24) N. SCHÖNBERG: *Acta. Met.*, 2 (1954), 427
- 25) H. HAHN u. B. HARDER: *Z. anorg. Chem.*, 288 (1956), 241
- 26) R. P. ABENDROTH & A. W. SCHLICHTEN: *Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Iet. Eng.*, 215 (1959), Feb. 145