

論 文

鋼中チタンの状態分析法の研究*

川村 和郎**・渡辺 四郎***・内田 虎男**

Study on Phase Analysis of Titanium in Steel

Kazuo KAWAMURA, Shiro WATANABE, and Torao UCHIDA

Synopsis:

In order to establish a method for phase analysis of titanium in steel, the chemical behaviors of various titanium compounds synthesized and those yielded in steel were investigated. Furthermore an investigation was made of the change in amount or form of the titanium compounds in steel by heat treatment.

The experimental results were as follows:

(1) Extraction of titanium compounds from steel was most favorably carried out by I_2-CH_3OH (10%) method. Extraction by HCl (1+1) showed a lower yield.

(2) No change was seen in nitride, oxide and sulfide of titanium in steel by usual heat treatment.

Titanium carbide, however, became soluble by heat treatment at about 1300°C, and reprecipitated by tempering.

(3) As for the oxide form, only sesquioxide was formed in the steel specimens.

(4) Titanium carbonitride could not be identified in the steels examined.

(5) The procedure for phase analysis of titanium in steel is as follows:

a) 1 g of sample is decomposed by 100 ml of I_2-CH_3OH (10%), under stirring, at room temperature and filtered.

(Separation of metallic Ti)

b) The extracted residue is treated in the 30 ml of H_2SO_4 (1+9) at 70°C for 20 min and filtered again.

(Separation of fine precipitates of carbide and nitride)

c) The residue of b) is treated with 30 ml of HCl (1+1) containing HF at 70°C for 20 min and filtered.

(Coarse precipitate of nitride is determined with the filtrate, and that of carbide with the insoluble residue)

d) Metallic titanium is calculated by subtraction of combined titanium fraction from the total amount which is determined with use of a separate sample.

(Received May 23, 1970)

1. 緒 言

鋼中において Ti が安定な炭化物あるいは窒化物を形成する元素であることは古くから知られ、結晶粒の微細化、析出硬化、粒界腐食防止、歪時効防止などの目的に広くもちいられてきた。鋼中に生成する Ti 化合物の析出過程、組成、構造などについての報告^{1)~7)}はかなりみられるが Ti の状態分析法に関しては沢村ら⁸⁾、若松⁹⁾の一連の研究やそのほか一定の鋼種に限られた若干の報告があるにすぎない。

鋼中 Ti の状態分析に関しては沢村ら⁸⁾、若松⁹⁾の報告を除いては大部分、金属 Ti と Ti 化合物の分離につ

いて検討されているにすぎず、必ずしも系統的な分析法が確立されているとは言いがたい。

本実験ではまず金属 Ti から合成した種々の Ti 化合物や Fe-Ti-C 系、Fe-Ti-N 系、Fe-Ti-N-C 系などに析出した Ti 化合物の化学的挙動を明らかにした。すなわち、全 Ti 化合物の抽出分離法としてハロゲンアルコール溶解法、酸溶解法、電解法などについて検討した結果、ハロゲンアルコール溶解法が作業性の面から最も適当であることがわかった。酸溶解法では一部の試料にお

* 昭和44年10月本会講演大会にて発表

昭和45年5月23日受付

** 新日本製鉄(株)中央研究所

*** 新日本製鉄(株)中央研究所 工博

いて TiN の分析値が著しく低値を示すことが見い出され、従来酸に対して安定であると言われている TiN も不安定なものがあることがわかった。

若松⁹⁾は抽出残渣の系統分析法として TiC と TiN の分離に HNO₃(1+1) をもちい、TiC のみを溶解しているが本実験では TiN も同時に相当量溶解することがわかったので両者の分離に HF 溶解法をもちいることにした。

本実験に使用した鋼中の Ti 化合物の粒子サイズは 5~10 μ 程度の TiN と数 10 \AA ~0.5 μ 程度の TiN, TiC に大別できたのでこの点に注目し TiN と TiC を分離定量するまえにこれらの微細析出物のみをあらかじめ分別する方法を検討し、H₂SO₄ 溶解法が適当であることを見い出した。

さらに鋼中の Ti 化合物が種々の熱処理をうけた場合に析出量や析出形態がいかなる変化を示すか検討した。

2. 試薬、装置および供試料

2.1 試薬

(1) 金属 Ti: スポンジ Ti(99.8%以上) を 325 メッシュ以下に粉碎し使用した。

(2) TiO₂: TiO₂ (和光純薬特級) を 325 メッシュ以下に粉碎し、温塩酸で処理したのち乾燥、灼熱し使用した。

(3) ジアンチピリルメタン溶液 (1.5%): ジアンチピリルメタン (和光純薬特級) 15 g に水約 300 ml と硫酸 (1+1) 30 ml を加え溶解し、水で 1 l に希釈する。

(4) アスコルビン酸溶液 (10%)

2.2 装置

(1) 合成装置: 合成炉は横型シリコニット管状炉をもちい、不透明石英管 (内径 60 mm) およびアルミナボートを使用した。

(2) X線回折装置: 理学電気製をもちい、試料はすべて 325 メッシュ以下に粉碎し回折した。解析は ASTM データおよび成田¹⁵⁾のデータを利用した。

(3) 分光光度計: 日立製, EPU-2 型, 10 mm セルを使用した。

(4) EPMA: 日立製 XMA-5 型を使用した。

2.3 供試料

(1) 合成 Ti 化合物: Ti 化合物は TiO, Ti₂O₃, TiC, TiN, TiCN をそれぞれ合成した。これらのうち酸化物は TiO₂ と金属 Ti を目的の酸化物の組成になるように秤りとりタングステンカーバイトの振動ミルで十分粉碎混合し、加圧成形後アルゴン気流中 1300°C で 20~28hr 加熱し合成した。TiC は金属 Ti に精製した

炭素を混合しアルゴン気流中 1100°C ~ 1200°C で数時間反応させ TiC_{0.74~1.00} の数種類を、TiN は金属 Ti と N₂+NH₃ ガスを 1000°C ~ 1100°C で数時間反応させ TiN_{0.72~0.94} の数種類を合成した。

これらの合成試料中の炭素量あるいは窒素量を化学分析により求め、その構成原子比を決定し、同時に同一試料の X線回折結果から格子定数を計算して組成と対応させた。その結果 TiC_{0.74}: 4.316 \AA , TiN_{0.95}: 4.234 \AA であったが原子比の変化による格子定数の変化は認められなかった。

TiCN は合成 TiN に精製した炭素を混合しアルゴン気流中 1400°C で 2~4hr 反応させ合成した。逆に合成 TiC に N₂+NH₃ ガスを反応させても TiCN は生成しないことを確認した。この方法で得た TiCN は各粒子の中心に窒素が濃縮し、外周に炭素が濃縮しており明らかに一相のものではなく、また炭素や窒素の濃度配分が界なっているものも EPMA による分析結果からわかった。結果を Fig. 1 に示す。

(2) 種々の Ti 化合物を含有する試料をつくるため Table 1 に示すような化学組成の鋼を溶製した。A 試料: Fe-Ti-C 系, B 試料: Fe-Ti-N 系, C 試料: Fe-

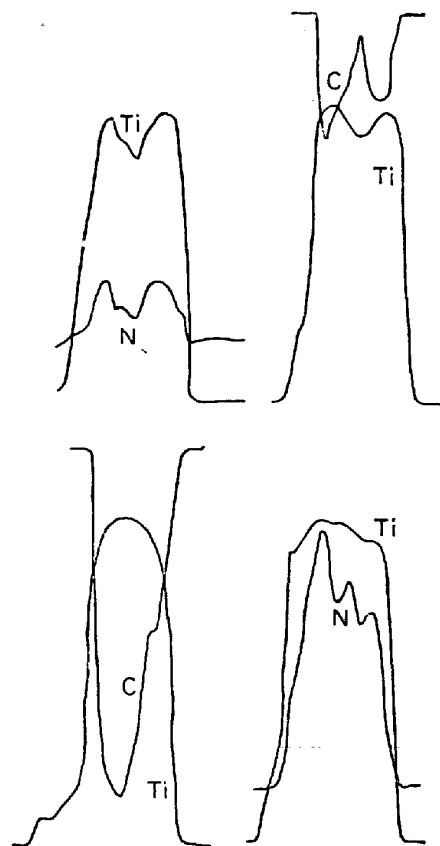


Fig. 1. Results of line analysis (EPMA) of TiCN synthesized.

Table 1. Chemical composition of steel sample examined.

Element (%)	C	Ti	N	Si	P	S	Mn
Sample							
A	0.108	0.132	0.001	0.004	0.003	0.005	—
B	0.003	0.102	0.013	0.004	0.003	0.004	—
C	0.104	0.138	0.007	0.004	0.003	0.004	—
D	0.003	0.098	0.001	0.004	0.001	0.102	0.001
E	0.002	0.078	0.001	0.001	(O) 0.012	0.006	0.001

Ti-N-C 系, D試料: Fe-Ti-S 系, E試料: Fe-Ti-O 系である. これらの試料片 (30×100×10 mm) を種々の熱処理条件で処理したのちフライス盤で切削し分析試料とした.

試料 100 g を I₂-CH₃OH (10%) 溶液で溶解し残査を X線回折したところ A 試料では TiC, B 試料では TiN, C 試料では TiN および TiC, D 試料では Fe_{1.2}Ti_{0.8}S₂, E 試料では Ti₂O₃ の Ti 化合物のみを確認できた.

3. Ti 化合物の化学的挙動

鋼中 Ti の状態分析法を確立するため予備実験として合成 Ti 化合物および Table 1 の溶製試料をもちいその化学的挙動を調査した.

3.1 実験方法

合成試料約 7mg あるいは溶製鋼試料 1g に各種の酸またはその他の試薬を加え, Table 2, Table 3 の条件で溶解したのち残査をろ紙パルプを加えたる紙 No5C でろ過する. ろ液および残査よりそれぞれ Ti を定量す

る. 定量法はジアンチピリルメタン吸光光度法 (学振 19 委 8305) をもちいた.

3.2 合成試料および溶製試料による実験結果

3.1 の実験方法による実験結果を Table 2, Table 3 に示す. 2 回の平均値であるが繰返し誤差は数%以内であつた. これより知られるように金属 Ti は HClO₄, HNO₃ に溶解せず HCl, H₂SO₄, HF, ハロゲンなどに溶解する.

Ti 酸化物は HF または H₂SO₄ に溶解するが H₂SO₄ の場合高級酸化物になるにしたがつて溶解量が減少する.

Cl₂ は金属 Ti および TiN を分解するが I₂, Br₂ は金属 Ti のみを溶解し他の Ti 化合物を溶解しない. 以上のことから状態分析法としては鋼中の Ti 化合物を HCl, H₂SO₄, I₂ あるいは Br₂ により地鉄から抽出したのち残査を HF 処理し Ti 酸化物のみを溶解させ, さらに残査を塩素化して TiC と TiN を分離するような方法が容易に推定される.

Table 2. Chemical behavior of titanium compound synthesized (% dissolved fraction).

Reagents	Titanium compounds							Remarks
	Ti	TiC _{0.82}	TiN _{0.95}	TiCN	TiO	Ti ₂ O ₃	TiO ₂	
HCl(1+1) 20 ml	91	15	13	7	17	36	0	*heat 20min
HNO ₃ (1+1) 20 ml	0	96	95	90	0	0	0	
H ₂ SO ₄ (1+1) 20 ml	93	13	29	10	100	98	47	
H ₂ SO ₄ (1+9) 20 ml	90	5	10	5			0	
HClO ₄ 20 ml	0	12	12	4	0	0	0	
HClO ₄ (1+3) 20 ml	0	12	12	5	0	0	0	
H ₂ SO ₄ (1+5) 20 ml	98	35	39					**70°C warm 20min
H ₂ O ₂ (1+2) 5 ml								
HF(1+1) 20 ml	100	10	17	10	100	100	100	
HF(1+3) 20 ml	95	14	19	5	100	100	100	
Br ₂ -CH ₃ CO ₂ CH ₃ (10%) 50 ml	95	0	0	0	0	0	0	
I ₂ -CH ₃ OH (10%) 50 ml	95	0	0	0	0	0	0	
Cl ₂ -CH ₃ CO ₂ CH ₃ (Saturate) 50 ml	90	0	0	0	0	0	0	
250°C×2hr(Cl ₂) 500°C×2hr(Subl)	100	95	7					

* heated on hot plate (70°C<, before boil)

** warmed in water bath

Table 3. Chemical behavior of titanium compound in steels(% dissolved fraction).

Reagent	Sample				Remarks
	A	B	C	D	
HCl(1+1) 30 ml	21	50			heat*
HNO ₃ (1+1) 30 ml	96	85			
HClO ₄ (1+3) 30 ml	12	38			
HNO ₃ (1+1) 30 ml	96	40	90		70°C ** warn
H ₂ SO ₄ (1+3) 30 ml	17	34	15	70	
H ₂ SO ₄ (1+5) 20 ml	95	85	95		
H ₂ O ₂ (1+1) 20 ml					
H ₂ SO ₄ (1+5) 20 ml					
(NH ₄) ₂ S ₂ O ₇ (10%) 10 ml	96	85			
HF(10%)	12	89	70	97	
HF(5%)	12	90	80	90	
Br ₂ -CH ₃ CO ₂ CH ₃ (10%) 100 ml	0	0	0	0	
HNO ₃ (1+1) 140 ml	87	7	45	35	
I ₂ -CH ₃ OH (10%) 100 ml	0	0	0	0	30°C
250°C × 2hr (Cl ₂)					
500°C × 2hr (Subl)	100	100			

* heated on hot plate (70°C<, before boil)

** warmed in water bath

Table 4. Analytical results of titanium in the extracted residues by various methods(Ti%).

Method Sample	6NHCl	6NHCl-CH ₃ OH	6NH ₂ SO ₄	Br ₂ -CH ₃ COCH ₃	I ₂ -CH ₃ OH	Electrolysis*
A	0.103	0.101	0.104	0.125	0.127	0.120
B	0.022	0.033	0.030	0.049	0.049	0.040
C	0.104	0.114	0.107	0.124	0.125	0.123
D	0.040	0.035	0.045	0.070	0.068	
E	0.020	0.017	0.019	0.028	0.029	

* Electrolyte 5% sodium citrate, 1%KBr potential difference -0.45V vs SCE

しかし、これらの結果を Table 3 の溶製試料中の Ti 化合物の挙動と比較すると相当な違いがあることがわかる。たとえば TiN が HF, HCl, H₂SO₄ に溶解すること、Cl₂ により TiC と TiN の分離ができないことである。従来 HCl および H₂SO₄ のような無機酸には金属 Ti のみが可溶ですべての Ti 化合物は不溶であることから、これらの酸が固溶 Ti と化合物 Ti の分離に利用されてきた。

本実験では B 試料に見られるように酸に不安定な TiN もあるのでその妥当性を疑わざるを得ない。

塩素化法での相違は鋼中に存在している TiN あるいは TiC の粒子の大きさと合成試料の粒子の大きさ(約 40 μ) の違いが原因と考えられる。このことを確認するために合成試料を約 5 μ 以下に微粉砕し同様な条件で塩素化したところ両者は完全に分解することがわかった。

鋼中の TiC と TiN は HNO₃(1+1)* 150 ml, 10°C

で 140 min 処理するか HF(5%) 20 ml, 70°C で 20 min 処理すれば分離できる。そのさい前者では Ti 酸化物や Ti 硫化物の溶解量は少ないが後者ではきわめて大きい。

TiN は HNO₃(1+1) 20 ml, 70°C で 20 min 処理すると約 40% 程度溶解する。沢村ら⁸⁾、若松⁹⁾ は同じ濃度の HNO₃ で TiC のみを溶解させ TiN を残渣として取り出しており本実験結果と非常に異なっている。したがって HNO₃ による炭化物と窒化物の分離は困難である。これは酸化力が強いと考えられるので H₂SO₄(1+9) に種々の濃度の H₂O₂ を添加し、TiC および TiN の溶解量を調べたが満足しうる結果は得られなかった。

4. 鋼中 Ti 化合物の分離

4.1 抽出分離法

鋼中の Ti 化合物の抽出分離法として HCl 溶解法、

ハロゲン溶解法および電解法をとりあげ比較検討した。実験方法は Table 1 の試料 1g (電解法の場合のみ 5~6g) を上記の方法で室温溶解し、ただちに残渣をセラフィルター (mittel) をもちいて吸引ろ過する。残渣は灼熱灰化後、ピロ硫酸カリウムで溶融し以下 3.1 の実験方法にしたがつて Ti を定量する。

なお電解法は中性電解液 (6%クエン酸ナトリウム, 1%臭化カリウム) をもちい電位 $-0.45V$ vs SCE の条件でおこない残渣を回収した。これらの抽出分離法で得た実験結果を Table 4 に示す。

Table 4 から知られるようにハロゲン溶解法, 定電位電解法が最も高い値を示し, ついで 6N H_2SO_4 , 6N HCl 溶解法の順であるが作業性, 再現性を考慮すると I_2-CH_3OH 溶解法が抽出分離法として最適であると思われる。

表中 B 試料で 6N H_2SO_4 , 6N HCl 溶解法の分析値を I_2-CH_3OH 溶解法と比較すると 6N H_2SO_4 溶解法では 40%, 6N HCl 溶解法では 60% 近くも低値を示しており大部分の TiN が溶解しているものと思われる。

このことは TiN が酸に安定であるとされてきた事実⁹⁾ に反しているが不安定なものも存在することを証明するものであろう。焼戻した B 試料 (1300°C × 1 hr Q, 800°C × 2 hr Q) 1g に 6N HCl 40 ml を加え 70°C で溶解したのち放置時間を種々変化させ TiN の溶解速度を調べると同時に可溶性窒素と不溶性窒素の変化についても調べた。結果を Fig. 2 に示す。

これより知られるように鋼中の TiN は 6N HCl 溶液中での放置時間が長くなるに従い多量溶解する。

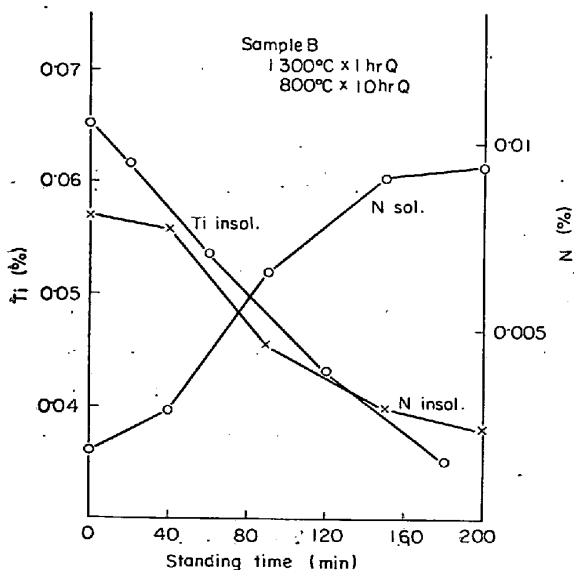


Fig. 2. Chemical behavior of Ti-nitride by 6NHCl.

Table 5. Analytical results of titanium in the I_2-CH_3OH residues by use of various filters (Ti %).

Sample	A	B	C
No 5 b 2.2 μ	0.119	0.044	0.116
No 5 c 1.2 μ	0.119	0.044	0.110
Grob 300~600 μ	0.124	0.048	0.122
Mittel 200~300 μ	0.128	0.048	0.125
Fein 100~200 μ	0.127	0.048	0.125

この事実は同一試料から I_2-CH_3OH 溶解法で抽出した分離残渣と 6N HCl 溶解法で抽出した分離残渣をそれぞれ電子顕微鏡で観察したところ前者の残渣中に見られた TiN が後者では相当数減少していることや形状が小さくなっていることから明らかである。

このように一部の試料に析出している TiN は HCl に溶解するが C 試料 (Fe-Ti-N-C 系) に析出している TiN は安定で同様な挙動を示さない。析出粒の大きさ, 形状などが B 試料とほとんど異なるのにこのような差が出るのは炭素が TiN に拡散し安定な TiCN を形成するのではないかと推測されたが後述のように EPMA でも確認できなかった。

4.2 ろ過材

鋼中の Ti 化合物, とくに TiC は Kuo¹⁶⁾, 成田¹⁷⁾ の報告によれば数 10 Å 程度のきわめて微細なものもあつたと述べている。A 試料 (Fe-Ti-C 系) の TiC も抽出レプリカによる電子顕微鏡観察の結果, 500 Å 以下のものが多数認められた。4.1 の実験では一応ろ過材はセラフィルター (mittel) をもちいたが完全に Ti 化合物を回収しているかどうか若干疑問があつたのでさらにろ過材としてろ紙 No 5b および No 5c とセラフィルター (grob, fein) をもちい比較検討した。結果を Table 5 に示す。

ろ紙 No 5b, 5c は各試料とも他のろ過材にくらべ若干低値を示すことがわかつたので以下完全をみてセラフィルター (mittel) をもちいることにした。

4.3 熱処理による析出量の変化

鋼中における Ti 化合物はきわめて安定であり通常の熱処理をうけてもその分布状態, 析出量, 析出粒子サイズはあまり変化しないといわれているが, なかでも TiC だけはオーステナイト中への溶解度積 (1300°C, 1.8×10^{-2}) が大きいので固溶-析出現象がみられる。

Table 1 の供試料を Table 6 に示す熱処理条件で種々処理した場合 Ti 化合物の析出量がどの程度変化するのか検討した。実験方法は I_2-CH_3OH 溶解残渣中の Ti 化合物を定量し比較した。結果を Table 6 に示す。

Table 6. Precipitation of titanium compounds at various heat treatments (Ti % in the extracted residues by I₂-CH₃OH).

Sample	A	B	C	D	E
Heat treatment					
1 300°C×1hrQ	0.027	0.045	0.052	0.077	0.032
1 300°C×1hrQ 800°C×2hrQ	0.119	0.045	0.122	0.075	0.031
1 300°C×1hrQ 900°C×2hrQ	0.123	0.044	0.121	0.070	0.029
1 300°C×1hrQ 1 000°C×2hrQ	0.119	0.045	0.120	0.071	0.029
1 300°C×1hrQ 800°C×350hrQ	0.125	0.045	0.125	—	—
As forged	0.125	0.047	0.125	0.068	0.030

TiC は 1 300°C×1 hrQ のとき、鍛造材中の析出量の約 80% が地鉄に溶解しているが 1 000°C×2 hrQ の焼戻しではほとんど大部分が再び析出する。これより 1 300°C における TiC の固溶限界を計算すると 2.9×10⁻³% である。

TiN, Ti₂O₃ および Fe_{1.2}Ti_{0.8}S₂ は 1 300°C×1 hrQ でも地鉄中に溶解せず析出量は一定である。しかし C 試料は TiC が溶解し低値を示している。

析出粒子の大きさは電子顕微鏡観察結果では TiC を除きほとんど変化していなかったが TiC のみは 1 300°C×1 hrQ, 1 000°C×2 hrQ の場合、微細な析出物(数 10 Å) が多数認められた。

5. 鋼中の Ti 化合物について

一般に鋼中に存在する Ti 化合物は炭化物、窒化物、

硫化物および酸化物であり、これらはペルトライド化合物を形成するといわれている。

これらの Ti 化合物の組成はこれまでの報告をみると必ずしも一致したものではなく種々のものが報告されている。われわれは TiCN が第 5 属の Nb, V の炭窒化物と同様に実際、鋼中に存在するかどうか、また Ti 酸化物が従来 TiO₂ とされてきたがその組成は STRAUBE らりが指摘するように Ti₂O₃ ではないかという疑問があつたので Table 1 に示す溶製試料やその他の Ti 鋼に現われる Ti 化合物について調査した。

実験方法は光学顕微鏡観察や抽出レプリカおよび I₂-CH₃OH 抽出分離残渣の電子顕微鏡観察、同時に I₂-CH₃OH 抽出分離残渣の X 線回折をおこない析出粒子のサイズの調査や析出物の同定をした。結果を Fig. 3, Photo. 1 に示す。

A 試料 (Fe-Ti-C 系) ではきわめて微細な (数 10Å~500Å) 粒状の析出物が粒内に均一に分散していることを確認した。この析出物のサイズは Table 6 の熱処理によつてそれほど顕著な変化は示さないが、分布状態は若干変化し熱処理時間が長くなると凝集するように思われる。また C 試料 (Fe-Ti-N-C 系) では 3~10μ の立方形の TiN と数 100Å~1 000Å の粒状および種々の形をした微細な析出物が多数見られたが TiC なのか TiN であるのか両者の結晶形、格子定数が近似している関係から区別することはできなかった。この微細な析出物は B 試料 (Fe-Ti-N 系) においても 3~10μ の立形の TiN とともに多数見られた。しかし TiC が粒状であつたことから考えると角状の微細な析出物は TiN ではないか

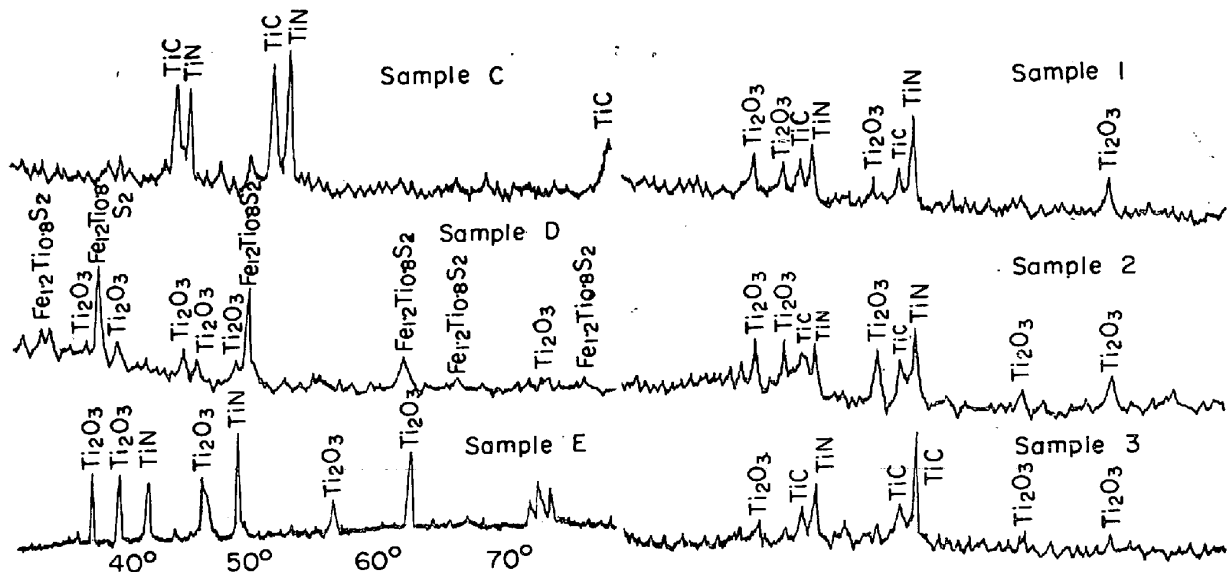
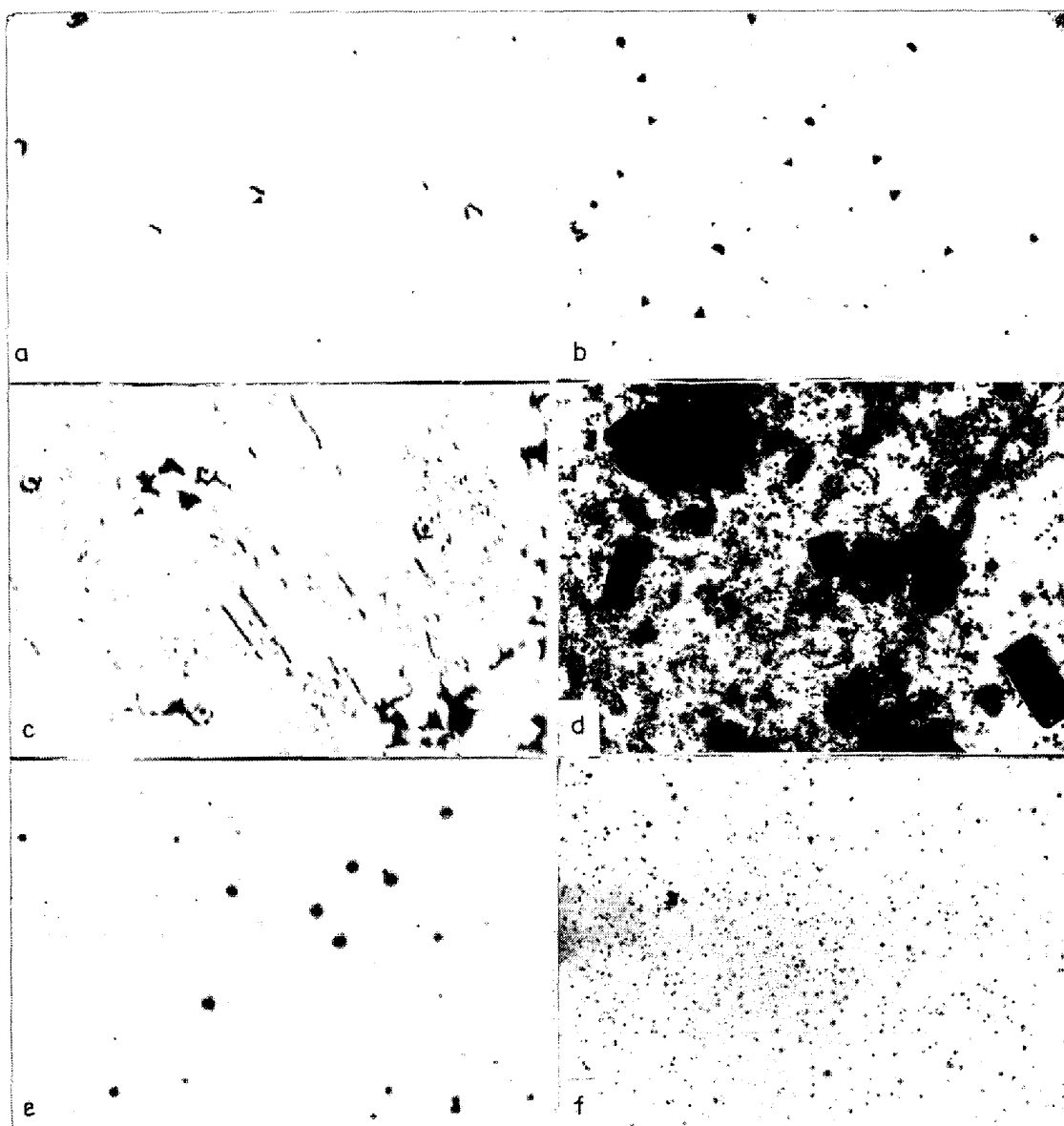


Fig. 3. Results of X-ray diffraction of the residues extracted by I₂-CH₃OH from titanium steels.



a : Sample B, 1300°C×1hrQ, 800°C×10hrQ, ×1000, b : Sample B, 1300°C×1hrQ, 800°C×10hrQ, ×5000,
 c : Sample C, 1300°C×1hrQ, 800°C×2hrQ×1000, d : Sample C, 1300°C×1hrQ, 800°C×2hrQ×5000,
 e : Sample D, 1300°C×1hrQ, ×1000, f : Sample A, 1300°C×1hrQ, 800°C×2hrQ, ×5000 (6/7)

Photo. 1. Microstructure of titanium compounds extracted by I_2-CH_3OH .

と思われる。

これは長谷部ら¹⁸⁾が指摘している微細な TiN に、GEOGE ら¹⁹⁾がオーステナイト結晶粒のコントロールに有効であるという微細な TiN に相当するものと思われる。

4.1 の項で C 試料 (Fe-Ti-N-C 系) の析出物について述べたような TiCN については X 線回折の結果、認められなかった。また C 試料の I_2-CH_3OH 溶解残渣を HF 処理し不溶解の TiC 中の窒素を化学分析したが見出しえなかった。盛ら²⁰⁾は TiC に近い TiCN か TiN に近い TiCN が鋼中に析出するとしており、さらに ROTHERY²⁰⁾, BEATTIE²¹⁾らも Ti 鋼中に TiCN を見つけ

X 線回折で確認したり分離定量している。DUWEZ²²⁾は TiC-TiN 2 元系において両者は全率固溶体を形成し連続的に格子定数が変化すると報告している。

このような点からさらに炭素、窒素を適量含有する数種の Ti 鋼の I_2-CH_3OH 溶解残渣について X 線回折をおこない TiCN の検出を試みたが TiC と TiN のピークのみが現われ、格子定数も変化せずそれぞれ一定値を示した。同時に析出粒子のうち 10μ 程度の TiN を選んで表面層における炭素の濃縮があるかどうか EPMA で分析したが Ti と N の分布が均一であることを掴んだだけで新しい事実は認められなかったが、立方晶の TiN は中心に Al_2O_3 を含有するものや、緑に MnS が付着

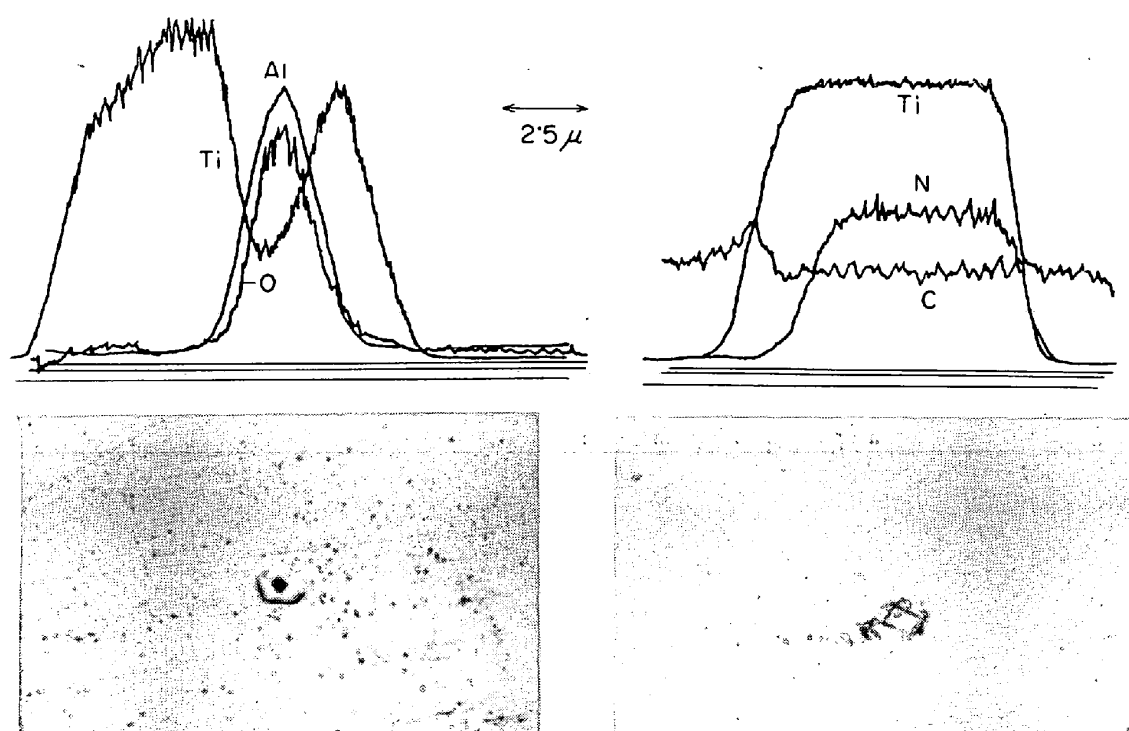


Fig. 4. Results of line analysis (EPMA) of TiN precipitate.

したものの存在することを、線分析の結果明らかにした。結果を Fig. 4 に示す。

E 試料 (Fe-Ti-O系) やその他の多くの試料において観察された Ti 酸化物は $2\sim 10\mu$ の大きさの球状であり、地鉄中に集団をなして分布している傾向があり、 $I_2\text{-CH}_3\text{OH}$ 溶解残渣の X線回折結果では Ti_2O_3 のみが認められた。

この結果は Ti 酸化物が $\text{FeO}\cdot\text{TiO}$ 、 Ti_2O_3 、 TiO_2 と低級酸化物から高級酸化物へ変化するが大体 TiO_2 の生成が一番大きいといわれてきた²³⁾ ことに対し本実験にもちいた試料ではそれを否定するものであった。

この結果は SLOMAN²³⁾、STRAUBE¹⁾ らの一連の脱酸生成物の研究結果と一致する。最近、野村ら⁹⁾ は自由エネルギーの大きさから Ti_2O_3 の生成の可能性が一番大きいとしている。

D 試料 (Fe-Ti-S) 系において観察した硫化チタンは $0.5\sim 1.0\mu$ の球状であり、Table 6 の熱処理でもなら地鉄中に溶解せず変形もしなかつた。

この析出物は X線回折の結果 $\text{Fe}_{1.3}\text{Ti}_{0.8}\text{S}_2$ の組成であることを確認した。硫化チタンは FeS-TiS の共晶体を生成するといわれているが今まで報告されているものは TiS が最も多い。斎藤²⁴⁾、金子ら²⁵⁾ の詳細な報告があるが斎藤²⁴⁾ は TiS が 1100°C 以上で γ 鉄に溶解すると述べている。一方、盛ら⁹⁾ は 1200°C に加熱してもほとんど地鉄中に固溶しないと報告しており、本実験でも 1300

$^\circ\text{C}$ に加熱しても溶解しなかつた。

6. 鋼中 Ti の状態分析法

一般に鋼中の Ti 化合物は前述したように種々のものが析出するといわれているが製鋼上予備脱酸が十分おこなわれること、さらに硫黄量が低く押えられていることなどから析出物は TiC と TiN が主体になると考えられるので以後の実験においてはこれらを中心に状態分析法の検討をおこなった。

6.1 微細な析出物の分離

5. の項において鋼中に存在する Ti 化合物の析出物の大きさ、形態を明らかにしたように TiN は電子顕微鏡でも同定できない微細な析出物と大形の析出物とに大別することができる。

このことから Ti 化合物を化学種に分離するだけでなく微細な析出物を最初に分別するほうが析出物と鋼の材質改善を結びつけた場合、最も有効であると考え検討した。すなわち鋼中の析出物の表面積に比例して溶解速度が異なることに着目し微細なものと大形のものとの間に溶解量の差が現われるものと考えた。

実験方法は試料 1g を $I_2\text{-CH}_3\text{OH}$ (10%) 100ml で溶解し、残渣をセラフィilter (mittel) でろ過したのち、種々の酸で処理しその溶解 Ti 量を調べさらに酸処理前後の Ti 化合物の粒子サイズの変化を電子顕微鏡で観察した。試料は TiC と TiN を含む C 試料 (Fe-Ti-

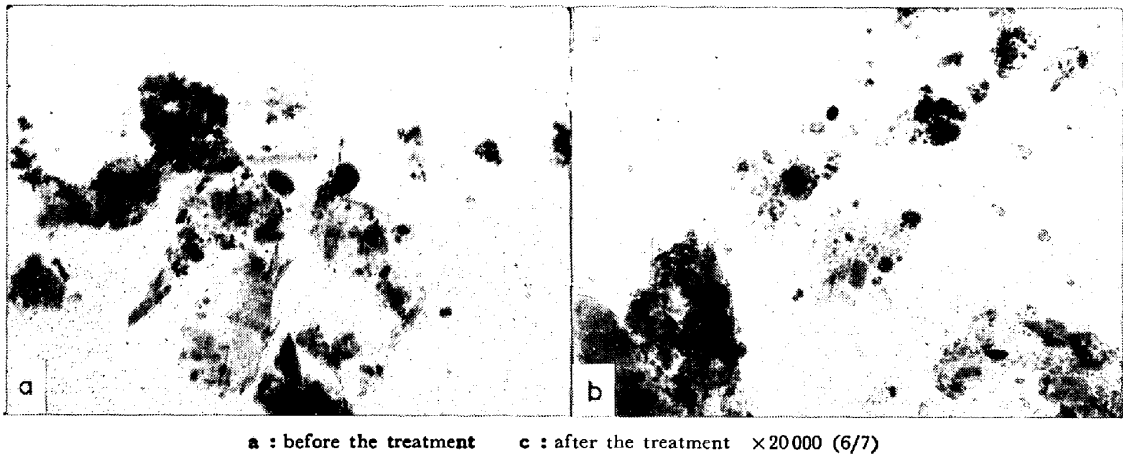


Photo. 2. Effect of H₂SO₄ (1+9) treatment of the I₂-CH₃OH extracted.

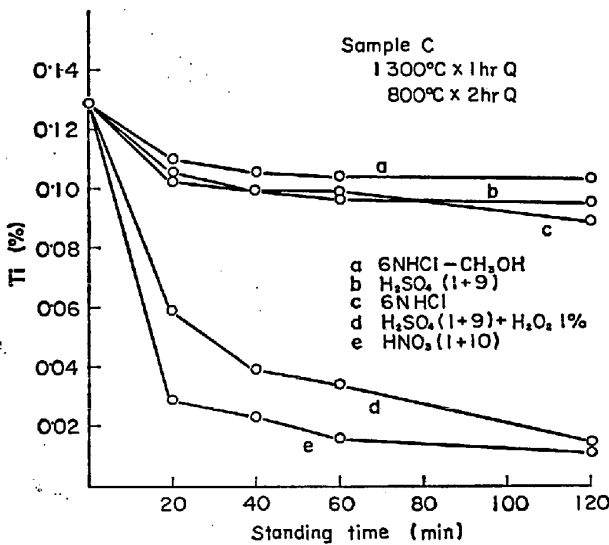


Fig. 5. Acids treatment for separation of fine particle fraction of TiN and TiC in the extracted by I₂-CH₃OH.

N-C系)をもちいた。結果を Fig. 5, Photo. 2 に示す。

これより知られるように微細な析出物の分離は HCl¹ や H₂SO₄ のような無機酸で 70°C 20 min 処理すれば一応可能であることがわかる。この場合 20~30% 程度溶解した Ti 量が微細な析出物に相当するものかどうかは Photo. 2 では明確にはつかめない。これは大形の TiN が一部溶解していること、TiC の残留が認められるためである。

6.2 TiC と TiN の分離

鋼中 Ti 化合物の化学的挙動から TiC と TiN の分離は HF (5%) 溶解法か HNO₃ (1+1) 溶解法がよいと考えられる。前者の方法は TiN を溶解し、後者の方法は TiC を溶解しそれぞれ TiC と TiN を分離する方法である。

ここでは HF 溶解法による分離について述べ HNO₃

溶解法による検討結果は別の機会に報告することにする。実験方法は I₂-CH₃OH 溶解残渣に HF(5%) を含む 6N HCl 30 ml 加え、70°C で 20 min 放置し TiN を溶解させる紙パルプを加えたる紙 No 5c でろ過後ろ液より TiN、残渣より TiC をそれぞれ定量した。結果を Table 7 に示す。これより知られるように TiC と TiN の分離精度は CV 5% 程度であり良好な結果が得られた。

しかしながら Table 3 からわかるように HF 溶解法により大部分の TiS, Ti₂O₃ が TiN と同様な挙動を示すのでこれらの Ti 化合物を含有する鋼では別試料を I₂-CH₃OH (10%) で溶解し残渣より硫黄、窒素を定量し間接的に補正する必要があると考えられるが、実際に種々の Ti 鋼に含有される Ti 化合物は TiN あるいは TiC が大部分であるのでそれほど問題にする必要はないであろう。

Table 7. Separation of TiN and TiC with HF (%).

Element	C		F*	
	Ti as TiC	Ti as TiN	Ti as TiC	Ti as TiN
No				
1	0.090	0.035	0.031	0.041
2	0.085	0.042	0.028	0.043
3	0.088	0.038	0.030	0.041
4	0.090	0.036	0.030	0.040
5	0.088	0.037	0.030	0.039
6	0.085	0.041	0.027	0.043
7	0.087	0.038	0.028	0.038
8	0.090	0.035	0.032	0.040
9	0.088	0.039	0.031	0.039
10	0.088	0.038	0.031	0.042
\bar{X}	0.088	0.038	0.030	0.041
R	0.085 ~0.090	0.037 ~0.042	0.028 ~0.032	0.038 ~0.043
C. V	2.3	5.8	5.0	3.7

* Sample F C, 0.013%, N, 0.012%, Ti 0.104%

Table 8. Phase Analytical results of Ti-containing steels.

Element(%) Sample	Ti insol	Ti as TiC, TiN of fine	Ti as TiC	Ti as TiN	Remarks
Ti-Steel 1	0.051	0.011	0.013	0.027	C 0.006 S 0.014 Mn 0.081
	0.052	0.012	0.014	0.026	Ti 0.106 N 0.007 O 0.005
	0.051	0.011	0.012	0.028	
Ti-Steel 2	0.032	0.007	0.006	0.019	C 0.15 S 0.015
	0.034	0.008	0.009	0.017	Ti 0.074 N 0.007
	0.034	0.008	0.008	0.018	
Ti-Steel 3	0.125	0.023	0.057	0.045	C 0.014 S 0.005
	0.123	0.026	0.056	0.041	Ti 0.140 N 0.012
	0.126	0.024	0.059	0.043	

6.3 状態分析法

以上の検討結果から確立した鋼中 Ti の状態分析法はつぎのとおりである。

1) 試料 1g を 300 ml の三角フラスコにとり I_2 - CH_3OH (10%) 100 ml を加え窒素ガスを流しながら室温攪拌溶解し地鉄の溶解を磁石で確認後ただちにセラフィルター (mittel) をもちいて吸引ろ過する。残渣は沃化鉄が消失するまでメタノールで洗浄する。

2) 残渣はセラフィルターごと 200 ml のビーカーに移し H_2SO_4 (1+9) 30 ml を加え湯浴中 (76°C) で 20 min 加温後ろ紙パルプを加えろ紙でろ過する。ろ液を加熱し 1 ml くらいまで濃縮する。冷却後 HCl (1+1) 10 ml を加え塩類を溶解し 50 ml のメスフラスコに移し水で定容とする。これより一定量を分取しジアンチピリルメタン吸光光度法により Ti を定量する。(微細な TiC, TiN に相当する Ti 量)

3) 残渣をろ紙ごとポリエチレンビーカーに移し HF (5%) を含む HCl (1+1) 30 ml を加え湯浴中 (70°C) で 20 ml 加温し、ただちにろ紙 No 5c でろ過する。ろ液に H_2SO_4 (1+1) 5 ml を加え加熱し溶液を 1 ml くらいまで濃縮する。以下 6.3 2) の操作に従って Ti を定量する。(TiN に相当する Ti 量)

4) 残渣を 200 ml のビーカーに移し HNO_3 20 ml, $HClO_4$ 5 ml および H_2SO_4 (1+1) 10 ml を加え加熱分解後溶液を 1 ml くらいまで濃縮する。以下 6.3 2) の操作に従って Ti を定量する。(TiC に相当する Ti 量)

5) 別試料から求めた全 Ti 量から 6.3 2), 6.3 3), 6.3 4) の操作で得た Ti 量を差し引き金属 Ti 量を求める。

6) 試料 1g を 6.3 1) の操作にしたがつて溶解し、残渣を精製アスベストを詰めたグーチ坩堝で吸引ろ過しメタノールで十分洗浄する。乾燥後燃焼ボートに残渣を移しパラローズアニリン吸光光度法²⁰⁾により硫黄を定量し、Ti 硫化物に換算する。このようにして得た Ti 量を 6.3 3) の操作で得た TiN 中の Ti 量から差し引き補正する。

7. 分析結果

この方法で 2, 3 の Ti 鋼に含有される Ti 化合物の状態分析をおこなった。結果を Table 8 に示す。

表より知られるように微細な TiC, TiN と TiC および TiN の分析結果は満足しうる精度であつた。分析試料 10 個の分析所要時間は約 8 hr 程度であるが試料によつては I_2 - CH_3OH (10%) 溶解に 3~4 hr を要することもあつた。

8. 結 言

鋼中 Ti の状態分析法について検討した結果、つぎのことが得られた。

1) 金属 Ti と化合物 Ti との分離にハロゲン溶解法 HCl 溶解法および電解法などについて検討したところ作業性のよい I_2 - CH_3OH 溶解法が最も適していることを認めた。

2) 鋼中の Ti 化合物のうち微細な析出物 (0.1 μ 程度) の分離には H_2SO_4 (1+9) 溶解法が適当であつた。しかし粒子サイズがどのくらいのものまでが溶解しているかは明らかにしえなかつた。

3) TiC と TiN の分離には HF (5%) 溶解法あるいは HNO_3 (1+1) 溶解法が有効であることを認めた。

4) 従来 TiN は酸に安定であるといわれてきたが本実験にもちいた試料ではきわめて不安定なものもあるという事実を見出した。

5) Ti 酸化物は $\text{FeO} \cdot \text{TiO}$ から TiO_2 まで広い範囲にわたって組成が変化するとされているが多くの試料で観察されたものは Ti_2O_3 のみであつた。

6) TiCN は多くの研究者により確認されているが通常の Ti 鋼に現われる TiN について電子線回折, X線回折および EPMA などあらゆる手段をもつて調査したが見出しえなかつた。

鋼中に一度析出した Ti 化合物は通常の熱処理では TiC を除きほとんど変化を示さない。1300°C 近辺で TiC のみ溶解しその溶解度は $2.9 \times 10^{-3}\%$ であつた。

文 献

- 1) H. STRAUBE: Arch. Eisenhüttenw, 38 (1967), p. 607
- 2) 瀬川, 常富, 中村, 千野: 鉄と鋼, 51(1965), p. 242
- 3) 野村, 小沢, 酒井: 東京都立工業奨励館報告, 18 (1967), p. 67
- 4) 盛, 時実, 加納: 水曜会誌, 15(1964), p. 195
- 5) 齊藤: 鉄と鋼, 47(1961), p. 707
- 6) 成田, 森: 鉄と鋼, 46(1960), p. 1442
- 7) 盛, 実時, 烏谷: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 2004
- 8) 沢村, 津田: 鉄と鋼, 43(1957), p. 471
- 8) 若松: 鉄と鋼, 55(1969), p. 287
- 10) 齊藤: 日本鉄鋼協会第44回講演大会大要, p. 41
- 11) 成田: 日本化学雑誌, 80 (1959), p. 46
- 12) 成田: 日本化学雑誌, 77 (1956), p. 98
- 13) 前川, 中川, 岩田, 藤森: 鉄と鋼, 49(1963), p. 384
- 14) 神森, 田口, 鈴木, 小野: 日本金属学会誌, 32 (1968), p. 1185
- 15) 成田: 鉄と鋼, 52 (1966), p. 1098
- 16) K. Kuo: JISI, 11 (1956), p. 258
- 17) 成田: 鉄と鋼, 46 (1960), p. 1442
- 18) 長谷部: 鉄と鋼, 47 (1961), p. 512

- 19) T. GEORGE: J. Aus. Inst. Metals, 13 (1968), p. 94
- 20) H. Rothery: JISI, 145(1942), p. 129
- 21) H. BEATTIE: J. Aus. Inst. Metals, 45 (1953), p. 397
- 22) P. DUWEZ: J. Electrochem. Soc., 97 (1950), p. 299
- 23) H. SLOMAN: JISI, 174 (1953) p. 318
- 24) 齊藤: 鉄と鋼, 39 (1953), p. 29
- 25) 金子, 西沢, 玉置: 日本金属学会誌, 27(1963), p. 299
- 26) JIS G 1215 (1969)

討 議

【質問】 新日鉄東研 田口 勇

$\text{I}_2\text{-CH}_3\text{OH}$ で抽出分離され, 酸で溶解する微小相の大きさについてどのようにお考えか。

【回答】

$\text{I}_2\text{-CH}_3\text{OH}$ 溶解残渣を H_2SO_4 (1+9) で処理した場合に溶解する微細な TiC, TiN の大きさは処理前後のこれらの析出物の粒子サイズを電子顕微鏡で観察した結果からみると 0.1μ 以下のきわめて微細なものが大部分であると思う。今後これらの微細な析出物の挙動を明らかにする必要があると考えている。

【質問】 日鋼室蘭研 志賀靖彦

C, N, O, S を同一量含有した場合, Ti はどの元素と優先的に化合物を作ると考えられるか。

【回答】

鋼中に C, N, O, S を同一量含有した場合での Ti 化合物の形成傾向についての報告はないが, これらの化合物の純粋系における生成エネルギーからみると齊藤⁵⁾も述べているように TiO_2 , TiN, TiS, TiC の順序である。

しかし実際に鋼中の Ti 化合物について考えると Ti 含有量の違いによる影響もあるが凝固速度, 溶解度などの問題もあり一概には表わせない。

しかしわれわれの実験結果から推察すると TiO_2 , TiS は溶鋼中への溶解度がきわめて小さいために大体 TiN, 同じ時期に晶出し, さらに凝固過程において TiC が析出するものと考えている。