

研 究 速 報

UDC 546.82'171.1 : 546.82'221 : 546.82'261 : 548.7

鋼中の $Ti_4X_2S_2$ 形-炭窒硫化物について*

成 田 貴 一**・松 本 洋***

Carbo-Nitrogen Sulphide in Steel Containing Titanium

Kiichi NARITA and Hiroshi MATSUMOTO

Synopsis :

The structure and composition of a titanium carbo-nitrogen sulphide in steels have been determined by means of X-ray diffraction, electron diffraction and electron-probe microanalysis.

The carbo-nitrogen sulphide has a structure similar to that of TiP with a dimension of hexagonal unit cell of $a=3.210 \text{ \AA}$, $c=11.20 \text{ \AA}$, and $c/a=3.49$. Its chemical formula is shown by $Ti_4(C_m, N_n)_2S_2$, where $m+n=1$. The ratio of m to n depends on the chemical composition, solidification condition and thermal history of steels.

The carbo-nitrogen sulphide is chemically stable as to be extracted from various steels containing titanium by mineral acid-dissolution and electrolytic methods using these acids, but decomposes gradually in hot mineral acids and oxidizing reagents.

(Received 18, March 1972)

1. 緒 言

Ti は C, N, O, S などの非金属元素に対する親和力の非常に強い元素であり、鋼中では Fe 格子中に置換型で固溶しているが、Ti の一部は炭化物、窒化物、酸化物、硫化物などの化合物を形成し、析出物あるいは介在物として存在している。これらの化合物のうち、硫化物については $FeS-TiS^{(1)}$, $TiS^{(2) \sim (5)}$, $\tau-Ti_2S^{(6)}$, $Ti_4C_2S_2^{(7)}$ (Ti_2CS)^{(8) \sim (10)} などの存在が知られているが、いずれも構造がかなり複雑であり、かならずしも一致した見解は得られていない。そこで本報では著者らの実験結果にもとづいて、 $\tau-Ti_2S$ および $Ti_4C_2S_2$ 形の化合物に関する所見を述べ、斯界の参考に供したい。

2. 試料および実験方法

本実験に使用した試料の化学成分組成を示すと Table 1 のとおりである。試料 A および B はステンレス鋼 (圧延材)、試料 C および D はマルエイジング鋼 (鍛造材) であり、試料 E は電解鉄約 10 kg を真空誘導融解炉で融解し、C および Ti を添加してつくった単純系の試料 (鍛伸材) である。これらの試料を用い、鋼中に認められる硫化物について EPMA による微小部元素分析、抽出レプリカ法による電子顕微鏡観察ならびに電子線回折、抽出残渣の X 線回折などをおこなった。

3. 実験結果および考察

本実験試料中に認められる比較的大きい硫化物の光学顕微鏡写真ならびに EPMA による元素分析結果を示す

とそれぞれ Photo. 1 および Table 2 のとおりである。この種の硫化物はその大部分が N 量の多い Ti-C-N-S 系の化合物であるが、C 量がやや多く、C 量に比べて N 量の比較的少ない試料 B および E 中には、Table 2 に示したように C 量のやや多い Ti-C-N-S 系の化合物も認められる。これらの硫化物は鋼の化学成分組成、凝固条件、熱履歴などによっても異なるが、いずれも Ti_2XS であらわされる基本組成をもつた化合物であり、X は C または N で、両者はたがいに等価で置換しようと考えられる。なお EPMA による元素分析結果における Fe 量を考慮すれば、Ti 原子の格子点の一部に Fe 原子が位置していることも考えられ、この場合には $(Ti_{1-x}, Fe_x)_2XS$ であらわされ、 $x \leq 0.07$ である。

そこでこれらの硫化物の結晶構造を明らかにするため、10% 塩酸を用いて試料を電解し、抽出した残渣について X 線回折を試みた。その結果の一例を示すと Table 3 のとおりであり、BROWN ら⁽⁶⁾ による $\tau-Ti_2S$ 、GEMMILL ら⁽¹¹⁾ による Y-相および KUDIELKA ら⁽⁷⁾ による $Ti_4C_2S_2$ の X 線回折結果とよく一致している。また電子顕微鏡による観察結果によれば、細長い粒状の化合物あるいは粒界に棒状の化合物が認められ、これらの化合物の電子線回折結果も上記 X 線回折結果とよく一致している。

BROWN ら⁽⁶⁾ は 18%Cr-8%Ni-Ti 鋼より電解抽出した残渣について X 線回折および化学分析をおこない、残渣

* 昭和45年10月本会講演大会にて発表
昭和47年3月18日受付

** (株)神戸製鋼所 中央研究所 理博・工博

*** (株)神戸製鋼所 中央研究所

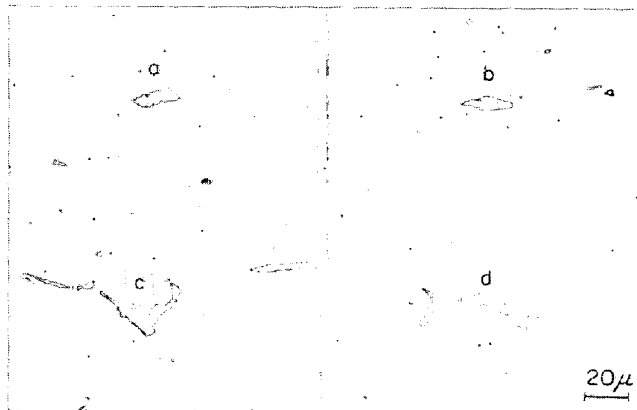
Table 1. Chemical composition of specimens (%).

Specimen	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	Co	Ti	Al	O	N
A	0.058	0.049	1.75	0.028	0.013	—	10.62	17.40	—	—	0.25	0.030	0.0022	0.0186
B	0.060	0.59	1.61	0.031	0.007	0.14	12.00	18.28	—	—	0.36	0.018	0.0018	0.0105
C	0.018	<0.005	0.015	0.014	0.007	0.005	17.69	0.004	4.63	11.81	1.83	0.106	0.0036	0.0056
D	0.006	0.029	0.012	0.003	0.005	0.004	18.08	0.021	4.63	12.05	1.82	0.172	0.0008	0.0030
E	0.050	—	—	—	0.005	—	—	—	—	—	0.18	—	0.0029	0.0018

Table 2. Electron-probe microanalysis of titanium carbo-nitrogen sulphide inclusions*.

Inclusion	Ti (%)	Fe (%)	C (%)	N (%)	S (%)
(a) in Photo. 1, A**	63.6	3.3	0.2	8.5	22.2
(b) in Photo. 1, A**	67.0	0.5	0.2	8.8	22.9
(c) in Photo. 1, C**	62.9	5.3	0.3	9.5	22.3
(d) in Photo. 1, D**	61.7	5.0	0.2	9.8	22.5
Photo. 2, B**	63.7	5.4	0.8	9.0	21.9
Angular, B**	64.5	4.0	1.8	8.3	22.5
Plate-like, E**	66.5	2.2	3.5	7.2	23.0
TiS†	59.9	—	—	—	40.1
Ti ₂ CS†	68.5	—	8.6	—	22.9
Ti ₂ NS†	67.5	—	—	9.9	22.6
Ti ₂ S†	74.9	—	—	—	25.1

* Silicon, manganese and chromium were not detected. ** A, B, C, D and E are specimen in Table 1.
 † Theoretical calculation on the referred compound.



(a), (b) : specimen A, (c) : specimen C, (d) specimen D

Photo. 1. Microstructures of titanium carbo-nitrogen sulphide inclusions.

中の硫化物相を $\tau-Ti_2S$ と名づけた*. GEMMILL ら¹¹⁾ は 8%Cr-Mo-Ti 鋼の電解抽出残渣について X 線回折をおこない、この鋼中には六方構造 ($a=3.206 \text{ \AA}$, $c=11.19 \text{ \AA}$, $c/a=3.49$) の Y-相が析出し、この相は Ti の窒化物の変態かあるいは他の化合物であると報告している。KNOP¹²⁾ は BROWN および GEMMILL らの実験結果を解析し、両相は同じ化合物であり、六方構造の $\tau-Ti_2S$ であろうと述べている**. いっぽう KUDIELKA ら⁷⁾ は 0.25%S, 1%Ti を含む鉄を塩酸で分解し、その抽出残渣

* BROWN らは電解抽出残渣中より Ti, C, N および S を定量し、N 量より TiN 形の Ti 量, C 量より TiC 形の Ti 量を求め、過剰の Ti 量と S 量よりこの残渣中の硫化物の組成を計算して Ti_2S とし、これを τ -相とした。

** KNOP は BROWN らおよび GEMMILL らの X 線回折結果の解析において、 $\tau-Ti_2S$ および Y-相を正方構造 ($a=3.92 \text{ \AA}$, $c=7.43 \text{ \AA}$, $c/a=1.901$) と考えてもよく一致すると述べている。

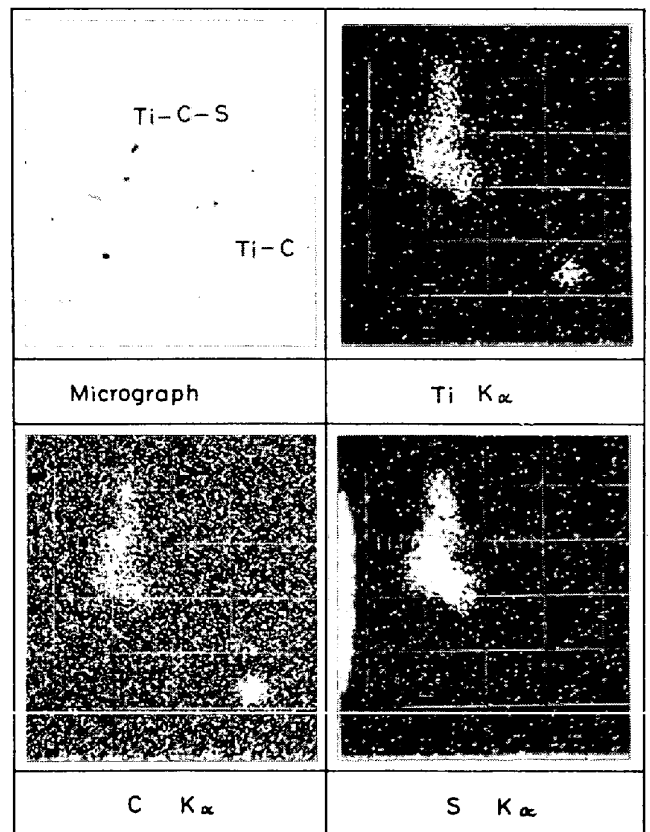
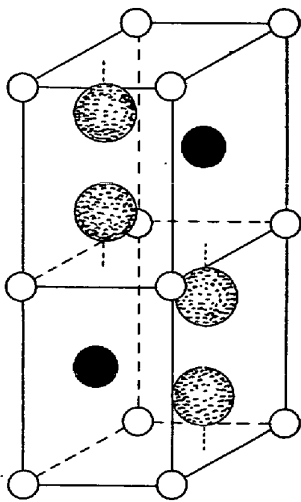


Photo. 2. Scanning images of characteristic X-ray from titanium carbo-nitrogen sulphide in the specimen B.

Table 3. X-ray diffraction data. Recommended unit cell; $a=3\cdot210\text{\AA}$, $c=11\cdot20\text{\AA}$, $c/a=3\cdot49$, TiP Type, $D_{6h}^{4-}P6_3/mmc$.

$Ti_4C_2S_2$ ⁷⁾			$\tau-Ti_2S$ ⁶⁾			Residue in A		Residue in E	
d (\AA)	I/I_1	hkl	d (\AA)	I/I_1	hkl	d (\AA)	I/I_1	d (\AA)	I/I_1
2.783	50	(004) (100)	2.77	50	100	2.78	30	2.783	20
			2.69	20	101			2.713	5
2.485	10	102				2.49*	20	2.496*	40
2.225	100	103	2.22	100	103	2.227	100	2.230	100
1.977	2	104	1.963	20	104	1.974	10	1.970	5
1.869	50	006	1.859	30	006	1.870	10	1.869	10
			1.736	10	105			1.714	5
1.606	60	110				1.604	30	1.604	20
			1.596	70	007				
			1.542	50	112	1.551	10	1.552	10
1.536	20	106							
1.392	20	(114) (200)						1.388	10
			1.381	60	201				
1.299	50	203	1.298	50	203	1.301	15	1.283	5
1.217	50	116	1.212	50	116	1.227	10	1.217	10

(Note) Target: Co * Overlapped with diffraction of TiC

Intensities of $Ti_4C_2S_2$ and $\tau-Ti_2S$ are by visual estimation, and of the residues are by scintillation-counter diffractometer.

The titanium atoms are largest dotted circles.
The carbon and nitrogen atoms are smallest white circles.
The sulphur atoms are black circles.
 $a=3\cdot210\text{\AA}$ $c=11\cdot20\text{\AA}$ $c/a=3\cdot49$

Fig. 1. Hexagonal lattice of titanium carbo-nitrogen sulphide $Ti_4(C_m, N_n)_2S_2$, where $m+n=1$.

についてX線回折および化学分析をおこない、残査中にTiP型六方構造の $Ti_4C_2S_2$ が存在することを示している。

著者らのX線および電子線回折結果によれば、本実験試料中より電解抽出した残査中の硫化物相の回折線はBROWN, GEMMILL, KUDIELKAらのいずれの結果とも非常によく一致しているが、EPMAによる元素分析結果を考慮すれば、この相はKUDIELKAらが同定した $Ti_4C_2S_2$ と同一分子種の化合物で、CがNによつて等価置換した $Ti_4X_2S_2$ (X; C, N)形の化合物であると考えたほうが妥当であり、Fig. 1のようなTiP型六方格子であると考えられる。このように考えれば、C量の多い銑鉄中に析

出するこの種の硫化物が $Ti_4C_2S_2$ 組成をとり、BROWN, GEMMILLらの実験における誤びゅうが説明でき、また本実験試料中に認められた硫化物が $Ti_4(C_m, N_n)_2S_2$ 組成($m+n=1$)をとることが理解される。

いずれにしてもTiを含む鉄鋼中には黄色味を帯びた灰色、黄色、橙黄色の $Ti_4X_2S_2$ 形の化合物が存在し、鉄鋼の化学成分組成、凝固条件に応じて $Ti_4C_2S_2 \rightarrow Ti_4(C_m, N_n)_2S_2 \rightarrow Ti_4N_2S_2$ 組成の硫化物が析出する。この種の硫化物は鋼の通常の熱間加工条件下ではほとんど塑性変形せず、くだけて加工方向に分散する。また化学的にもかなり安定な化合物であり、室温下ではうすい塩酸、硫酸、りん酸などには分解され難く、したがつて還元雰囲気下でうすい鉱酸を用い、鋼中より $Ti_4X_2S_2$ を抽出することができる。しかしながら加熱するか、あるいは酸化性の条件下では徐々に分解する。

文 献

- 1) 斎藤: 鉄と鋼, 47 (1961), p. 707
- 2) 有川, 成田: 鉄と鋼, 39 (1953), p. 352
- 3) 金子, 西沢, 玉置: 日本金属学会誌, 24 (1960), p. 837
- 4) 加納, 時実, 盛: 鉄と鋼, 49 (1963), p. 540
- 5) 田上, 池田: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 182
- 6) J. F. BROWN, W. D. CLARK, and A. PARKER: Metallurgia, 56 (1957), p. 215
- 7) H. KUDIELKA and H. ROHDE: Z. Krist., 114 (1960), p. 447
- 8) 成田, 尾上, 岩本: 日本鉄鋼協会第75回春季講演大会にて発表 (1968)
- 9) 成田: 日本金属学会会報, 7 (1968), p. 742
- 10) 成田, 宮本, 松本: 鉄と鋼, 58 (1972), p. 482
- 11) M. G. GEMMILL, H. HUGHES, J. D. MURRAY, F. B. PICKERING, and K. W. ANDREWS: JISI, 184 (1956), p. 122
- 12) O. KNOP: Metallurgia, 57 (1958), p. 137