

出はほとんど完了することが明らかになった。

#### IV. 結 言

(1) 鋼中に生成する Nb 炭化物ならびに炭窒化物は大部分は立方晶の  $\delta$  相である。また Nb 窒化物としては六方晶の  $\epsilon$  相と  $\delta'$  相とが存在することが認められた。

(2) これらの析出物はいずれも極めて微細であるが、室温の 6 塩酸でほとんど完全に分離抽出できると思われる。

(3) 抽出残渣の化学分析の結果により、これらの微細な Nb 炭化物、窒化物ならびに炭窒化物にいずれもオーステナイト温度範囲において顕著な量的変化を示すが、900°C 内外でその析出はほとんど完了することが明らかになった。

#### II. 試 料

純鉄、金属ニオブまたはフェロニオブおよび硫化鉄を用い高周波誘導加熱式 5kg 真空溶解鑄造装置により Table 1 に示すごとく Fe-Ti-S, Fe-Nb-S, Fe-Ti-Mn-S ならびに Fe-Nb-Mn-S 合金を約 2.5kg 鋼塊に溶製した。試料 SS および SM は比較材として同様の方法で溶製した Fe-S ならびに Fe-Mn-S 合金である。なおフェロニオブは金属ニオブ粉末と純鉄とを用いてアーク溶解し、硫化鉄は結晶硫黄と純鉄とを用いてタンマン炉で溶解して、あらかじめ調製した。

#### III. 実験方法ならびに実験結果

鑄造のまま、および鑄造材にそれぞれ 800°C×100h, 900°C×50h, 1000°C×30h, 1100°C×25h, 1200°C×20h 水冷の熱処理を行なった試片について光学顕微鏡により析出硫化物相を観察した。つぎにクエン酸ソーダ法および一部の試料については塩酸法により電解抽出し、残渣の X 線回折を行ない、析出硫化物相の結晶構造を検討し、さらに抽出残渣の化学分析を行ない Nb 硫化物の化学組成を調べた。

##### (1) Ti 硫化物

Ti 硫化物は比較的明るい茶褐色を呈している。鑄造状態において Photo. 1, 試料 ST 94 に示すごとく棒状または粒状として共晶反応によつて析出するようであるが、棒状の相は Ti ならびに S 含有量の少ない試料 ST 91 にも認められる。さらにこれらの他にも比較的低温で析出したと考えられる微細な析出物が認められ、とくに S/Ti のモル比の比較的大なる試料 ST91 および ST 905 においては規則的に配列した極めて微細な析出物が認められた。これらの微細な析出物は研磨状態では明らかではないが nital 腐食によつて明瞭に現出される。前述の棒状または粒状の Ti 硫化物は極めて安定であり、1200°C×20h, 水冷を行なつても全く変化しない。

0.6N 塩酸または 10% クエン酸ソーダを用いて電解抽出を行ない、抽出残渣について X 線回折を行なった結果、これらの硫化物は六方晶 NiAs 型 TiS と一致した。さらに熱処理を行なった試片について 0.6N 塩酸溶液によつて電解抽出した残渣中の Ti 分析を行なった結果から、本研究に使用した試料のごとく S/Ti のモル比

669.14.018:546.821'221:546.882'221

### (135) 鋼中におけるチタンおよびニオブ硫化物の研究

京都大学工学部

○加納 勝 雄

時実正治・工博 盛 利貞

#### Study on Titanium Sulphides and Niobium Sulphides in Steel.

Katsuo KANO, Masaharu TOKIZANE

Dr. Toshisada MORI.

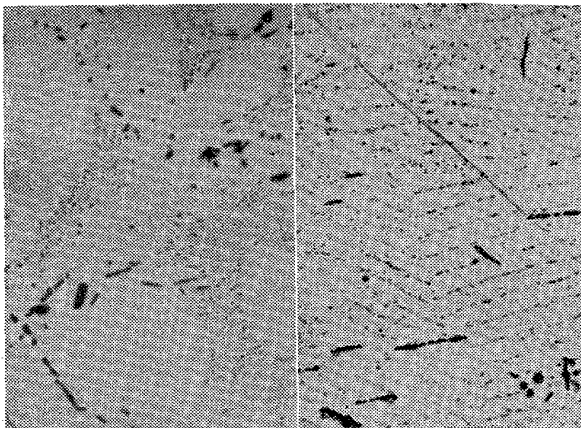
#### I. 緒 言

鋼中に生成する Ti 硫化物に関しては従来多くの報告があり、Ti が鋼中において極めて安全な硫化物を形成することは明らかにされているが、これらの硫化物の形態や挙動に関しては必ずしも一致した結果を示していない。また Nb 硫化物に関しては 1, 2 の報告があるのみで、鋼中における Nb 硫化物の生成傾向は明らかでない。

本研究においては高純度の Fe-Ti-S, Fe-Nb-S 3 元系合金を溶製し、これらの合金中に析出する Ti 硫化物、Nb 硫化物の形態ならびに挙動を検討した。さらに Fe-Ti-Mn-S, Fe-Nb-Mn-S 4 元系合金を溶製し、これらの合金中における析出硫化物相について調査し、鋼中における Ti 硫化物と Nb 硫化物との生成傾向について検討を加えた。

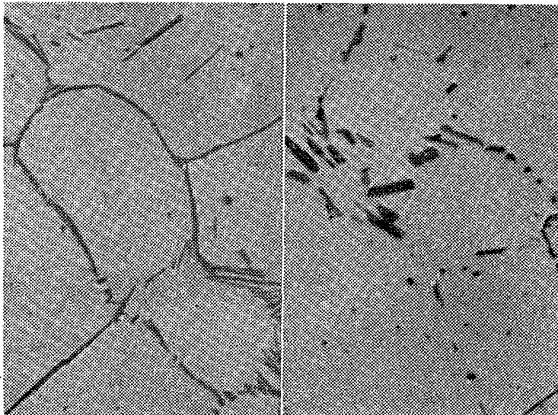
Table 1. Chemical composition of ingots.

Sample No.	Chemical composition (%)						Mole ratio		
	Ti	Nb	Mn	S	O	C	S/Ti	S/Nb	S/Mn
ST94	0.62	—	—	0.495	—	0.015	1.19	—	—
ST91	0.07	—	—	0.064	0.0053	0.010	1.33	—	—
ST905	0.04	—	—	0.060	0.0036	0.010	2.13	—	—
SN54	—	1.32	—	0.470	—	0.013	—	1.03	—
SN51	—	0.34	—	0.120	0.0026	0.005	—	1.03	—
SN505	—	0.12	—	0.057	0.0016	0.001	—	1.38	—
STM1	0.39	—	0.49	0.264	—	—	1.01	—	0.92
STM2	0.19	—	0.49	0.162	—	—	1.27	—	0.57
SNM1	—	0.86	0.49	0.293	—	—	—	0.99	1.02
SNM3	—	1.66	0.48	0.302	—	—	—	0.53	1.08
SNM2	—	—	0.49	0.302	—	—	—	—	1.06
SS	—	—	—	0.125	—	—	—	—	—



Sample ST94, as cast. Unetched  $\times 600$  (3/5)  
 Sample ST91, as cast. Etched by 3% nital  $\times 600$  (3/5)

Photo. 1. Microstructures of titanium sulphides.



As cast  $\times 600$  (2/3)  $1200^{\circ}\text{C} \times 20\text{h. W. Q.} \times 600$  (2/3)  
 (Unetched)

Photo. 2. Microstructures of niobium sulphides in sample SN54.

が1以上の場合  $1200^{\circ}\text{C}$  以下では Ti は事実上すべて安定な硫化物となつているものと考えられる。

Mn を含む4元系試料においても Ti 硫化物が優先して生成しており、このことから鋼中における Ti 硫化物の生成傾向は、Mn 硫化物よりかなり大であると推察される。

(2) Nb 硫化物

Nb 硫化物は鑄造状態において Photo. 2 に示すごとく一次晶粒界に網目状に析出し、一部は共晶状を呈している。粒内にもこれらと同様の淡紫色の析出物が散在しているが、Nb 硫化物は  $1200^{\circ}\text{C} \times 20\text{h}$  水冷の熱処理を行なった試片においては網目状析出物は切断されて球状化の傾向が見られる。

Ti 硫化物の場合と同様にして電解抽出残渣の X 線回折を行なったが、Nb 硫化物については回折線の詳細な報告がないので、Hull の図表を用いて主要回折線の面指数を Fig. 1 に示すごとく配当し、格子定数を計算した結果これらの Nb 硫化物は六方晶 ( $a = 3.85$ ,  $c = 8.41$ ,  $c/a = 2.19$ ) の化合物と考えられる。0.6N塩酸

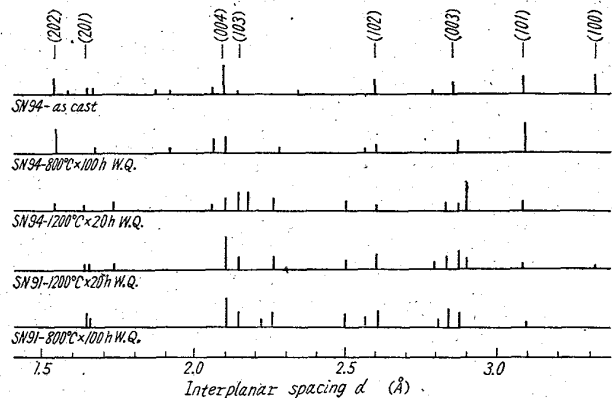


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of isolated residues.

溶液による電解抽出残渣の化学分析を行ない、化合物型 Nb 量と化合物型 S 量の関係を検討した結果、これらの化合物はほぼ NbS なる組成を有するが厳密な化学量論比からは多少ずれている。このことは残渣中に定性的に認められたことと合せ考え、これらの硫化物が幾分鉄を固溶していることによるものと考えられる。

硫化物型 Nb 量は熱処理温度に無関係にいずれの試片においてもほとんど一定であり、Nb 硫化物はオーステナイト温度範囲では極めて安定な化合物であると考えられる。また Mn を含む4元系合金について検討した結果から、鋼中における Nb 硫化物の生成傾向は Mn 硫化物の場合とほぼ同程度であると推定される。

Ti 硫化物、Nb 硫化物は観察条件を一定にすれば、顕微鏡下で形態ならびに色彩によつて識別することができるが観察結果はカラーフィルムによつて会場で掲示する。

IV. 結 言

(1) 鋼中に生成する Ti 硫化物、Nb 硫化物はオーステナイト温度範囲において、いずれも極めて安定な化合物であることが明らかになった。

(2) Nb 硫化物は六方晶  $a = 3.85$ ,  $c = 8.41$ ,  $c/a = 2.19$  なる結晶構造を有し、その化学組成は NbS に多少 Fe を固溶しているものと推定される。

(3) 鋼中における Ti 硫化物の生成傾向は Mn 硫化物よりかなり大であるが、Nb 硫化物は Mn 硫化物とほぼ同程度の生成傾向を有するものと考えられる。

621.785, 6.063, 621.647, 3  
 (136) 噴霧焼入法の研究

神戸製鋼所中央研究所

中野 平・高田 寿・後藤督高

管理部 工博 岡 54/2 勇

Study of Fog-Quenching Method 543

Taira NAKANO, Hisashi TAKATA,

Tadataka GOTŌ and Dr. Isamu OKA.

I. 結 言

一般に鑄鍛鋼品の焼入には油タンク、または水タンク中での浸漬焼入が行なわれているが、液体中での焼入では冷却過程における各温度域の冷却能は液体の特性によ