

を13φ×6 mm の試片で調べた結果、5% 塩酸に対しては腐食減量が1/2~1/3 となったが、3% 硝酸に対しては変化がなく、5% 硫酸に対しては U 添加によつて耐食性が低下した。

(7) その他の試験

以上の試験の他、950°C 以上の高温焼入、焼戻による二次硬化能、恒温変態におよぼす U の影響、塩水に対する耐食性などについて報告する。

669.15'293-194.2'546.882'

261'546.882'171.1

(134) 鋼中におけるニオブ炭化物および窒化物の挙動について 63/34

(ニオブ添加鋼に関する基礎的研究— I)

京都大学工学部 ○山 口 紘
時実正治・藤田清比古・工博 盛 利貞

Behavior of Niobium Carbides and Niobium Nitrides in Steel. 538~540
(Fundamental study on niobium-added steel— I)

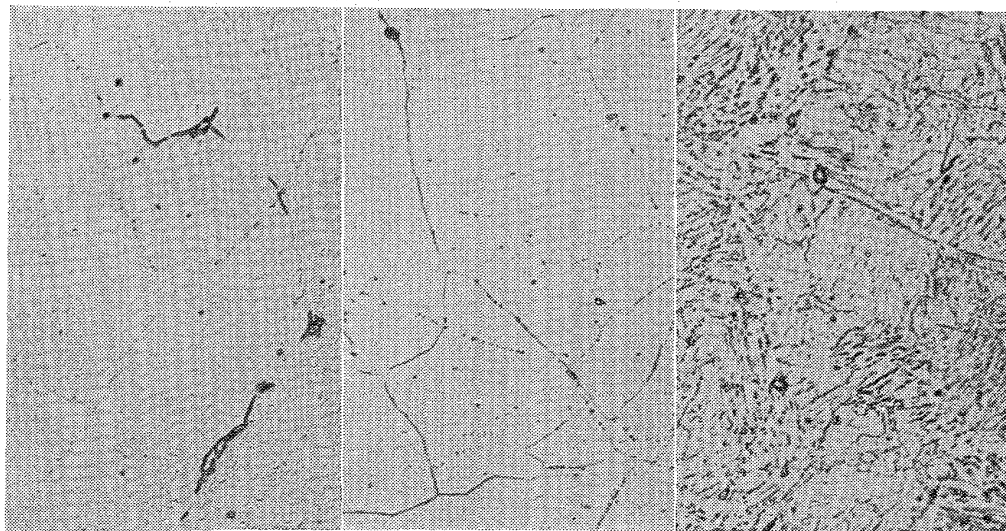
Ko YAMAGUCHI, Masaharu TOKIZANE,
Kiyohiko FUJITA and Dr. Toshisada MORI.

I. 緒 言

Nb は C ならびに N との親和力が大であり、したがつて鋼中においても炭化物、窒化物を生成しやすく、これらの化合物の生成傾向が鋼の諸性質と密接な関係を有するであろう。

本研究においては Nb 添加鋼に関する基礎的研究として、Fe-Nb-C, Fe-Nb-N, Fe-Nb-C-N 系高純度合金を溶製し、これらの合金中における Nb 炭化物、窒化物および炭化物および炭窒化物の形態はならびに挙動について検討した。

II. 試 料



Sample C13, as cast
×600 (2/3)

Sample CN23, as cast
×600 (2/3)

Sample C13, 1200°C×20h W.Q.
×600 (2/3)

(Etched by 5% Picral)

Photo. 1. Microstructures of specimens.

Table 1. Chemical composition (%) of ingots.

Sample No.	Nb	C	N	O	S
C11	0.081	0.108	0.001	0.0005	0.007
C13	0.317	0.108	0.001	0.0019	0.010
CN32	0.185	0.093	0.024	0.0004	0.017
CN34	0.329	0.074	0.036	0.0006	0.013
CN21	0.089	0.014	0.020	0.0025	0.013
CN23	0.262	0.010	0.027	0.0019	0.018
N7	0.150	<0.01	0.022	0.0021	0.012
N8	0.183	<0.01	0.022	0.0020	0.012

純鉄、メタリック Nb またはフェロニオブ並びに高純度黒鉛、窒素ガスを用い、高周波誘導加熱式 5kg 真空溶解鑄造装置により Table 1 に示すとき 3 元および 4 元系合金試料 5kg または 2.5kg 鋼塊を溶製した。フェロニオブはメタリック Nb 粉末並びに純鉄を用いてアーク溶解によりあらかじめ溶製した。

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つた試片について光学顕微鏡ならびに電子顕微鏡により析出物を観察しさらにこれらの析出物の化学的分離方法を検討した。つぎに分離残渣について X 線回折を行ない析出諸相を同定し、さらに化学分析によりそれらの挙動を調査した。

試料 C11, C13, CN32 ならびに CN34 のごとく C/Nb 比の大なるものにおいては Photo. 1 に見られるごとく、鑄造状態においていずれもフェライト粒界にセメントライトが認められるが、同時に主としてオーステナイト粒界に極めて微細な析出物が認められる。これらの微細な析出物は分離残渣の X 線回折結果から立方晶の Nb 炭化物ないしは炭窒化物 (δ 相) であることが確認された。

試料 CN21 ならびに CN23 にはフェライト粒界に比較的大型の異なつた析出物が見られるものもあるが、オーステナイト粒界ならびに上述の試料の場合とほとんど同様の微細な析出物が認められた。なお試料 CN23 の場合には X 線回折により立方晶の Nb 窒化物ないしは炭窒化物 (δ 相) と六方晶の Nb 窒化物 (δ' 相) との 2 種類の回折線が認められたが 1200°C×20h 水冷の熱処理を行なつた試片においては前者は消失し後者のみが認められた。

試料 N7 ならびに N8 においても前述の δ 相と全く同様の微細な析出物がオーステナイト粒界および粒内に認められるが、分離残渣の X 線回折結果からこれらの試料には六方晶の Nb

Table 2. Comparison of lattice constant of various phases.

Phases	Sample No.	Lattice constant*			Lattice constant			Chemical compositions of synthesized sample	Authors
		a (Å)	c (Å)	c/a	a (Å)	c (Å)	c/a		
δ cubic	C13	4.453~ 4.460	—	—	4.4300~ 4.4716	—	—	NbC _{0.70} ~NbC _{0.92}	G. Brauer, R. Lesser
	CN34	4.415~ 4.428	—	—	4.3880~ 4.4692	—	—	NbC _{0.06} N _{0.79} ~ NbC _{0.91} N _{0.02}	"
	CN23	4.390	—	—	4.382~ 4.392	—	—	NbN _{0.88} ~NbN _{0.98}	G. Brauer
δ' hexagonal	CN23	2.974	5.561	1.87	2.93	5.45	1.87	very close to NbN	G. Brauer G. Brauer, J. Jander
	N7	2.957	5.605	1.89					
	N8	2.973	5.530	1.86					
ε hexagonal	N7	2.955	11.272	3.82	2.950	11.252	3.82	NbN _{1.000} ~NbN _{1.018}	B. Grauer B. Grauer, J. Jander
	N8	2.951	11.499	3.90					

* This study.

窒化物 (ε相) と前述の δ' 相が共存することが明らかになった。

X線回折結果から計算した析出物各相の格子定数を Table 2 に示し従来の報告と比較した。なお Nb-NbC-NbN 系にはこれらの他にも六方晶 β 相 (a=3.042~3.101 Å, c=4.944~4.987 Å, c/a=1.595~1.639), 正方晶 γ 相 (a=4.376~4.378 Å, c=4.303~4.321 Å, c/a=0.983~0.988) の存在が報告されているが, 本研究においてはこのような化合物の回折線は認められなかった。

これらの Nb 炭化物, 窒化物ならびに炭窒化物はいずれも熱処理温度が高くなるにしたがって溶解し Nb 含有量の少ない試料では 1200°C × 20 h 水冷で電子顕微鏡観察によつてもほとんど認められなくなるが, Nb 含有量の多い試料では赤溶解のものが幾分大きな析出物となつて存在するのが認められた。

析出物の分離定量方法を決定するために, 6 N 塩酸を用い鑄造材の施削試料を使用して種々の条件における残渣の溶解度を検討し, Fig. 1 に示すとき結果を得た。不溶性 Nb の減少率は地鉄の完全溶解時における残渣中

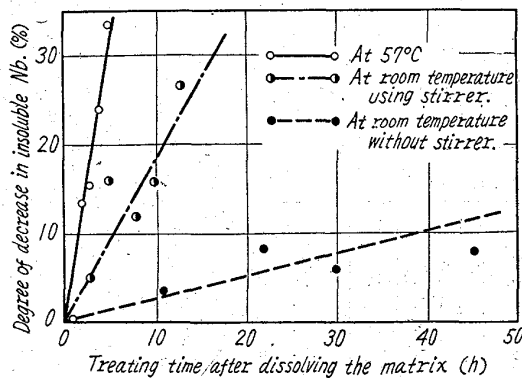


Fig. 1. Relation between the treating time in 6N hydrochloric acid at various conditions and the degree of decrease in insoluble Nb in the alloy Fe-Nb-C-N (sample No. CN 32).

の Nb 含有量を基準としているが, 室温放置の場合がこの基準値は最も高くしかも減少率は最も低い。この結果から旋削試料を室温 (10~20°C) の 6 N 塩酸中に放置し, 地鉄溶解後ただちに残渣を分離すればほとんど完全に析出物を回収できると思われるので本研究では析出物の分離抽出にこの方法を採用することにした。

つぎに各種の熱処理を行なつた試片より抽出した残渣について化学分析を行ない化合物型 Nb 量を求め Fig. 2 に示すとき結果を得た。これらの結果は顕微鏡観察の結果と一致しており, Nb 炭化物, 窒化物ならびに炭窒化物はオーステナイトの温度範囲において変化し, 高温度になるとこれらは溶解するが 900°C 内外でその析

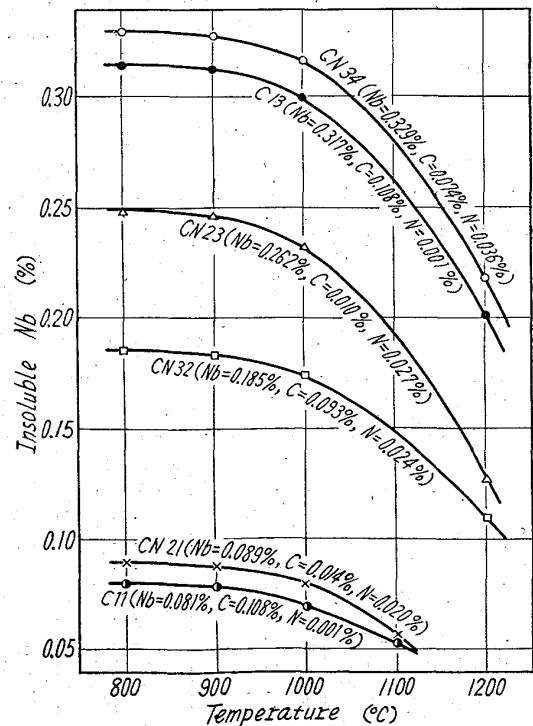


Fig. 2. Relation between quenching temperature and insoluble niobium in each sample.

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 δ 相である。また Nb 窒化物としては六方晶の ϵ 相と δ' 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	—	—	—	—	—