

第 7 会 場 (性 質 ・ 加 工)

669.14.018:546.824.261:546.824.171.1

(160) 鋼中に生成するチタン炭化物, 窒化物ならびに炭窒化物について

京都大学工学部

工博 盛

利貞・○時実 正治

山陽特殊製鋼

鳥谷 徹

Titanium-Carbide, -Nitride and-Carbo Nitride in Steel.

Dr. Tosisada MORI, Masaharu TOKIZANE and Toru KARASUDANI.

I. 結 言

Ti は鋼中において安定な炭化物ならびに窒化物を形成する元素であり, それらの炭化物や窒化物の形態や挙動あるいは鋼の諸性質におよぼす影響について多くの研究が報告されている. 著者の一人はさきに平衡状態図を用いた計算¹⁾により鋼中における TiC ならびに TiN の平衡濃度積の算定を行なつたが, その後他の研究者^{2)~5)}によつて実験的にも検討され, 鋼中におけるこれらの化合物の熱力学的性質もほぼ明らかにされている. しかしながら鋼中において TiC と TiN は必ずしも単独では存在せず一般に相互に固溶して, いわゆる炭窒化物を形成し, それらの存在状態は鋼の組成や熱処理条件によつて異なるものと考えられるので, 本研究においては Fe-Ti-C, Fe-Ti-N 系合金において析出する TiC, TiN について, 2, 3 の検討を加えるとともにさらに Fe-Ti-C-N 系合金中に生成する Ti 炭窒化物の挙動について検討した.

II. 試 料

純鉄, 金属チタン, 黒鉛, 窒素ガスをを用い真空溶解铸造法によつて Table 1 に示すごとき組成の Fe-Ti-C, Fe-Ti-N ならびに Fe-Ti-C-N 系試料 5kg 鋼塊を溶製し, 約 14mm φ に鍛造して使用した. なお TiN 系の試料 A は Fe-Ti-N 系の試料 N の溶製にあたり溶解時に浴表面に浮上した生成物を採取し, 6N-HCl で処理した残渣であり, また TiN 系の試料 B はスポンジチタンをアンモニアで窒化し 1000°C で合成した窒化物である.

III. 実験方法ならびに実験結果

各鋼塊底部より採取した铸造状態の試片について光学顕微鏡による観察を行なうと Fe-Ti-C 系の試料 C では一次晶粒界に共晶状に灰白色の大型 TiC が多量に析出

しているのが認められた. Fe-Ti-C-N 系の試料 CN ではこのような共晶状の析出相は見られないが, 同じく TiC と考えられる灰白色の析出物 (主としてオーステナイト粒界に) と TiN ないしは TiN に近い Ti(CN) と考えられる黄色角型の析出物が各所に散在しているのが認められた. また, Fe-Ti-N 系の試料 N においては同様の黄色角型の TiN のみが認められた.

さらにカーボン抽出レプリカ法によつて電子顕微鏡観察を行なつた結果, 試料 C および CN ではこれらの析出相の他に TiC あるいは Ti(CN) と考えられる微細な雲状の析出物が認められた.

鍛造材ならびに鍛造後熱処理を行なつた試片について 10% HCl + 5% クエン酸ソーダ水溶液による電解抽出を行ない, 抽出残渣の X 線回折結果から析出各相の格子定数を計算した. 鍛造材の熱処理時間は, 試料が十分平衡に達するように設定するために, 試料 C の鍛造材について 1100°C で 1~25 時間の各時間加熱後水冷した試片中の 6N-HCl 不溶性 Ti 量を定量すると Fig. 1 に示すごとき結果を得たので, これより判断して各温度について Table 2 に示すごとき選定した. 試料番号に u を付したものは鍛造材について直接平衡熱処理を行なつたものであり, d を付したものはあらかじめ表中の条件による溶体化処理を行なつた後同様の平衡熱処理を行なつ

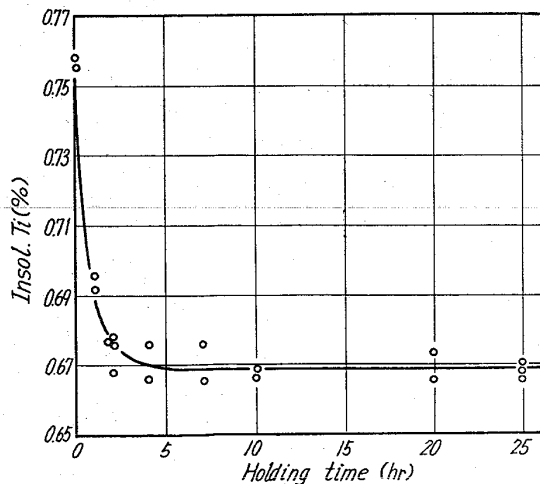


Fig. 1. Relation between holding time and insoluble titanium at 1100°C in sample C. (As forged specimens)

Table 1. Chemical composition of samples. (%)

System	Symbol	Ti	C	N	O*	H*	S
Fe-Ti-C	C	0.76	0.201	0.0015	0.0035	0.00017	0.006
Fe-Ti-C-N	CN	0.35	0.105	0.035	0.0038	0.00011	0.007
Fe-Ti-N	N	0.04	0.020	0.027	0.0029	0.00010	0.012
TiN	A	77.2	—	24.00	—	—	—
	B	81.4	—	18.61	—	—	—

* Vacuum fusion method.

Table 2. Heat treatment of forged specimens.

Specimen No.	Heat treatment	
	Solution treatment	Holding temp. and time
35 u	—	1350°C×10hr, W.Q.
35 d	1420°C×2hr, W.Q.	1350°C×10hr, W.Q.
20 u	—	1200°C×15hr, W.Q.
20 d	1300°C×3hr, W.Q.	1200°C×15hr, W.Q.
10 u	—	1100°C×20hr, W.Q.
10 d	1200°C×4hr, W.Q.	1100°C×20hr, W.Q.
00 u	—	1000°C×25hr, W.Q.
00 d	1200°C×4hr, W.Q.	1000°C×25hr, W.Q.

たものである。

電解抽出残渣の X 線回折結果から算出した析出相の格子定数は Fig. 2 に示すごとくであり、Fe-Ti-C 系試料ではほとんど純粋な TiC のみが存在し 1350°C の高温においても未溶解の TiC が多量に存在することがわかった。また Fe-Ti-N 系試料では鍛造状態で試料 B の回折結果と全く一致しており、これはほとんど純粋な Ti 窒化物と考えられるがいずれも回折線ピークは多峰型で巾広く、格子定数範囲は TiN よりも小さい側に拡がっている。Fe-Ti-C-N 系試料の場合 1350°C では TiN に少量の TiC が固溶し、純粋な TiC よりかなり小さな格子定数を持つた第 2 の Ti(CN) 相が認められる。さらに 1100°C ではこの第 2 の相はほとんど純粋な TiC になっている。一方前述の第 1 の相は熱処理温度が低くなるにしたがつてわずかに格子定数は小になり、より純粋な TiN に近くなっているが、オーステナイト温度範囲の熱処理ではあまり変化が認められない。これらの結果から Fe-Ti-C-N 系試料において溶鋼中あるいは鋼の凝固過程で大部分の TiN が析出し、その後残余の固溶 Ti が固溶 C および N と結合して TiC ないしは TiC に近い Ti(CN) が析出するものと考えられ、上記の熱処理温度ならびに時間では完全な平衡状態に到達せず、準安定相として前述の 2 相が共存するのではないかと推論される。

DUWEZ⁶⁾ は TiC-TiN 2 元系において両者は全率固溶体を形成し、C, N の組成割合によつて格子定数が連続的に変化することを報告している。

Fe-Ti-C 系については各熱処理試片について 6 N-

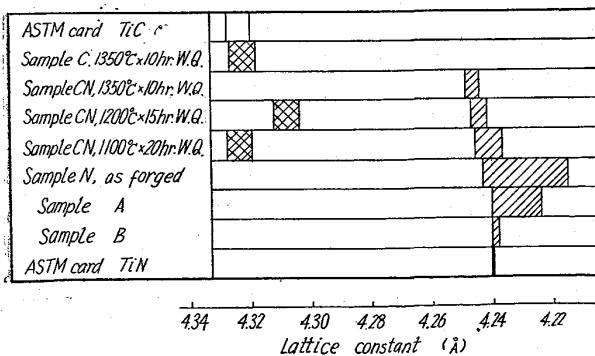


Fig. 2. Calculated lattice constant of cubic phase in the residues of various specimens.

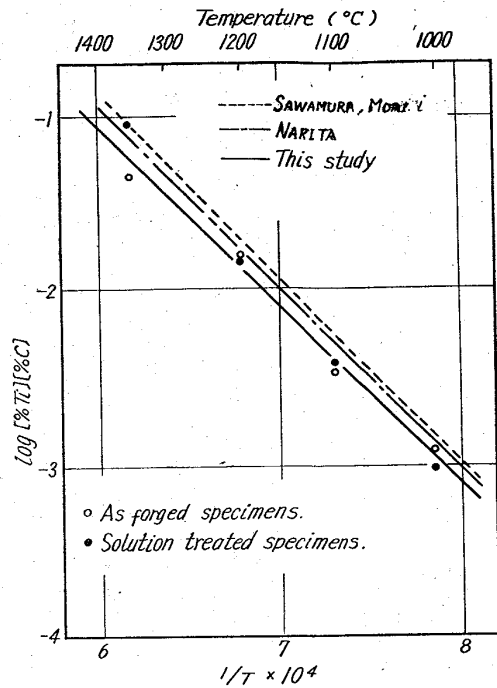


Fig. 3. Relation between solubility product of [%Ti][%C] and temperature in austenite.

HCl 不溶性 Ti 量を分析し、[Ti], [C] を算出してオーステナイト温度範囲における $TiC = Ti + C$ 反応の平衡濃度積を求めると Fig. 3 に示すごとくになり、これより

$$\log [%Ti][%C] = -\frac{10,300}{T} + 5.12$$

を得た。この結果は試料中に含まれる S (=0.006%) がほとんど TiS になっていることを考慮すると多少補正を要するが、従来の計算値¹⁾ならびに実験値²⁾とほぼ良好な一致を示している。

IV. 結 言

(1) 鋼中に生成する TiC は灰白色、TiN は黄色角型の析出物であり、いずれも立方晶 NaCl 型の結晶構造を有するが両者の格子定数はかなり異なる。

(2) TiN は TiC にくらべて熱力学的にかなり安定であり、Fe-Ti-C-N 合金では TiN はほとんど溶鋼中または鋼の凝固過程で析出しオーステナイト中では残余の少量の固溶 N が C とともに Ti と結合して TiC に近い Ti(CN) を形成する。

(3) オーステナイト中における TiC 生成反応の平衡濃度積を求め、従来の計算値ならびに実験値と比較した結果はほぼ良好な一致を示した。オーステナイト中における Ti と C との平衡濃度積の温度関数は次式で与えられる。

$$\log [%Ti][%C] = -\frac{10,300}{T} + 5.12$$

文 献

- 1) 沢村 宏, 盛 利貞: 鉄と鋼, 43 (1957), p. 31~38
- 2) 成田貴一: 日本化学雑誌, 80 (1959),

- p. 266~269
- 3) 成田貴一: 日本化学雑誌, 77 (1956),
p. 1536~1539
- 4) 成田貴一, 森 憲二: 鉄と鋼, 46 (1960),
p. 1442~1446
- 5) 足立 彰, 水川 清: 大阪大学工学報告, 11
(1961), p. 351~354
- 6) D. DUWEZ, F. ODELL: J. Electrochem.
Soc., 97 (1950), p. 299~304

1350°C で 20 min 間保定後水冷し, その後 500°C,
600°C, 700°C, 800°C, 900°C, 1000°C, 1100°C およ
び1200°C で 1 hr および 5 hr 再加熱し水冷.

② 窒化アルミの析出速度調査用

1350°C で 20min 間保定後水冷し, その後 800°C で
10min, 30min, 1 hr, 5 hr 加熱し水冷.

2. 実験方法ならびに結果

(1) 窒化アルミの抽出分離法の検討

① 電解抽出法とヨウ素アルコール溶解法との比較

Table 1 の試料で, 熱処理の異なつた若干数の試料か
ら, 電解抽出用試料およびヨウ素アルコール溶解用削り
試料を採取し, おのおの方法で抽出残渣を採取し, そ
の残渣より Al, N の分析をおこない窒化アルミの抽出
分離法の検討をおこなつた. なお, その抽出方法はつぎ
のとおりである. 検討結果は Table 2 にしめす通りで
ある.

電解条件

電 解 槽: Koch-Sundermann 式縦型電解槽

電 解 液: 5%Na-citrate+1.2%KBr で pH 7 のも
の

電流密度: 5 mA/cm²

電解時間: 20 hr

ヨウ素アルコール溶解条件

溶 解 液: 12% ヨウ素アルコール溶液

溶解温度: 60±2°C

溶解時間: 4 hr

雰 囲 気: 気高純度アルゴンガス

Table 2 から明らかなように T1 を除いて一般に電
解抽出残渣中のN量の方がヨウ素アルコール溶解残渣中
のN量と比較して若干低目になつている. 参考までに
T2 について -250 mV vs. 水素電極で定電位で電解
した残渣中のN量を調べたところ 0.012 (%) でやはり
ヨウ素アルコール溶解法に比較して低値になつていた.

② 窒化アルミ抽出分離時のヨウ素アルコール中の微
量水分の影響

つぎに本検討のヨウ素アルコール溶解法ではメタノ
ール中に若干水分が含まれている. この微量水分の有無に
よる窒化アルミの抽出分離のされ方の違いを参考までに
検討した. その結果を Table 3 にしめす.

Table 3 から明らかなように両者の間でほとんど差が

669/15/26-194:62/1785:546, 623/17/1
(161) 鋼中窒化アルミニウムの挙動に
関する研究 No. 64220

八幡製鉄所, 技術研究所

工博 武井格道・工博 長島晋一

藤島敏行・島田春夫・横大路照男

Study on the Behavior of Aluminium
Nitride in the Steel. pp2006~2008

Dr. Tadamichi TAKEI, Dr. Shinichi NAGASHIMA

Toshiyuki FUJISHIMA, Haruo SHIMADA
and Teruo YOKOJI.

I. 緒 言

鋼中における窒化アルミの挙動についてはすでに数多
く検討されているが, 焼き入れ焼き戻しにともなう析出
速度やその化学組成に触れたものは比較的少ない¹⁾. ま
た窒化アルミを抽出分離する方法として電解抽出法²⁾ や
ヨウ素アルコール法³⁾ などが報告されているが, その比
較検討はおこなわれていない. したがつてこれら抽出分
離法の比較検討をおこなうと同時に窒化アルミの析出挙
動も検討することにした.

II. 実験経過ならびに結果

1. 試 料

a. 試料の化学組成

実験に供した試料の化学組成を Table 1 にしめす.

b. 試料の熱処理

Table 1 の化学組成をしめす熱延板について焼き入
れ, 焼き戻し時の窒化アルミニウムの析出状態を調査す
るためにつぎのような熱処理をおこなつた.

① 焼き戻しにともなう窒化アルミの挙動調査用

Table 1. Chemical composition of samples.

C (%)	Si (%)	Mn (%)	P (%)	S (%)	Ni (%)	Cr (%)	Mo (%)	V (%)	Al (%)	N (%)	Cu (%)
0.18	0.23	0.93	0.011	0.011	—	1.08	0.40	—	0.076	0.016	0.27

Table 2. Comparison between the method of electrolytic isolation and Alcoholic-J₂ method.

Mark	Heat treatment	N as AlN expressed as % of steel (Electrolytic isolation)	N as AlN expressed as % of steel (Alcoholic-J ₂ method)
T 1	700°C×5 hr→W.Q. after 1350°C×20 min→W.Q.	0.013	0.014
T 2	800°C×5 hr→W.Q.	0.014	0.017
T 3	900°C×5 hr→W.Q.	0.009	0.017
T 4	1000°C×1 hr→W.Q.	0.014	0.017
T 5	1000°C×5 hr→W.Q.	0.011	0.017