

669.15293-194:546.882'261:546.882'171
:546.882'221:536.7

上まわるためと思われる。sol. Al が R_L の低下に効果があるのは、これが混合組織の生成を抑制するからであろう。

5. 結 言

機械的性質、成型性試験値におよぼす金属組織の影響について調べた結果、成型性試験値の低下を極力防止し、強度をあげるには、パーライト面積率を低く保ち、合金元素のフェライトへの固溶強化を利用すべきであると考えられる。

合金元素と金属組織の関係を検討し、機械的性質、成型性試験値におよぼす合金元素の影響について考察を加えた。

文 献

- 1) H. A. UNCKEL: Metallurgia, 45 (1952), p. 115
- 2) 大沢: 日本金属学会誌, 25 (1961), p. 433
- 3) 高石: 富士製鉄技報, 13 (1964) 1, p. 1

(122) 鋼中におけるニオブ炭化物、窒化物および硫化物の熱力学的挙動

京都大学工学部

工博 盛 利 貞・○時 実 正 治

中 嶋 由 行

東 洋 工 業

佐 伯 俊 秀

Thermodynamic Behaviors of Niobium-Carbide-Nitride and Sulfide in Steel.

Toshisada MORI, Masaharu TOKIZANE
Yoshiyuki NAKAZIMA and Toshihide SAHEKI.

1. 結 言

Nb 添加鋼に関する基礎的研究として、すでに鋼中に生成する Nb 炭化物、窒化物の結晶構造、化学組成、オーステナイト中における熱力学的性質について検討¹⁾²⁾

してきたがこれまでの検討においては窒素を含まない Nb 炭化物および炭素を含まない Nb 窒化物のオーステナイト中における平衡濃度積を決定することができなかつた。また Nb 硫化物に関しても同様の検討³⁾を行なった結果オーステナイト中における Nb の硫化物生成傾向は Mn の硫化物生成傾向よりやや小であることを知つたが Nb 硫化物自体、かなり安定な化合物であるから鋼中における Nb の炭化物生成傾向との関係は明らかでない。

本研究はこれらの諸点について検討、考察を加え実用 Nb 添加鋼中における Nb の挙動を明らかにすることを目的とした。

2. 試 料

塩基性電気炉純鉄、金属 Nb (粒状=99.96% Nb)、黒鉛、Fe-S 母合金 (s=26.8%)、窒素ガスを用いて真空溶解鑄造法によつて Table 1 に示すごとき組成の Fe-Nb-C, Fe-Nb-N, Fe-Nb-C-N および Fe-Nb-C-S 系合金 2.5~5 kg 鋼塊を溶製し、20mm φ に鍛造 (Fe-Nb-C-N 系試料の場合は 15mm φ) して使用した。

3. 実 験 方 法

試料 C8 について 1350°C×2hr 水冷の溶体化処理を行なったのち 1000°C, 1200°C で種々の時間保持水冷した試片中の不溶性 Nb 量が一定値になる時間をもつて熱処理平衡に到達するに必要な時間とし、この予備実験の結果から試料の平衡熱処理温度ならびに時間を 1000°C×36hr, 1100°C×30hr, 1200°C×24hr, 1250°C×18 hr または 1300°C×12hr に選定した。あらかじめ 1350°C×2hr 水冷の溶体化処理を行なったのち、このような条件で加熱保持後水冷した各試片の旋削片を 6N-HCl 中常温放置処理して回収した不溶性残渣について組成分析を行なった。また別に旋削片を秤取し同様の処理によつて各試片中の不溶性 Nb および可溶性 N 量を個別定量した。なお Fe-Nb-C-S 系の各試料ならび Fe-Ni-N に系の試料 NA については不溶性残渣の X 線回折も行

Table 1. Chemical composition of samples.

System	Sample No.	Nb%	C%	N%	S%	O%	Mole ratio				
							C/Nb	N/Nb	S/Nb	C/N	S/C
Fe-Nb-C	C7	0.531	0.081	0.002	0.009	0.0010	1.2				
	C8	0.817	0.090	0.002	0.010	0.0013	0.9				
Fe-Nb-N	N8	0.202	0.008	0.020	0.010	0.0020		0.66		0.47	
	NA	0.094	0.004	0.017	0.007	0.0047		1.20		0.03	
Fe-Nb-C-N	CN1	0.197	0.029	0.012	≈0.01	0.0033	1.41	0.39			
	CN3	0.207	0.101	0.016		0.0021	3.78	0.51			
	CN5	0.641	0.081	0.017		0.0018	0.98	0.18			
	CN6	0.957	0.102	0.018		0.0024	0.83	0.13			
Fe-Nb-C-S	SC1	0.028	0.088	0.002	0.006	—	24.3		0.62		0.03
	SC2	0.025	0.078	0.002	0.020	—	24.1		2.32		0.10
	SC5	0.323	0.096	0.003	0.041	0.004	2.30		0.37		0.16

Other impurities: {Si≈0.05%, P<0.01%, Ni≈0.02%, Cr<0.004%,
ΣTi≈0.005%, V≈0.002%, ΣAl≈0.001%

なった。

4. 実験結果ならびに考察

試料 C7, C8 については既報²⁾のごとく不溶性 C および不溶性 Nb の態別定量結果から析出相はほぼ NbC_{0.8} の組成割合を有する δ-Nb 炭化物であるが、この炭化物は厳密には微量の N を固溶した炭窒化物として存在する可能性があるので抽出残渣の Nb ならびに N の組成分析を行なった結果、これらの析出相中の N/Nb モル比がほぼ 0.07 であることがわかった。これらの試料中の析出相を NbC_{0.8}N_{0.07} の組成を有する Nb 炭窒化物と考え、その格子定数と化学組成の関係は BRAUER⁴⁾ が合成試料について報告した値ときわめて良く一致する。そこで態別定量法によつて求めた Nb (ΣNb-Insol. Nb), C (ΣC-Insol. C) ならびに N から各温度における NbC_{0.8}N_{0.07} の析出反応の平衡濃度積を求め、Fe-Nb-C-N 系試料についてさきに求めた Nb 炭窒化物 (δ-Nb 炭窒化物) の平衡濃度積の値²⁾ とともに析出相中の N/N+C mol 比に対してプロットすると、Fig. 1 に示すごとき結果を得た。図中には温度別にこれらの点をつらねた曲線を記入してあるが、これらの曲線を N/C+N mol 比=0 に外挿して得られる縦軸上の点は N を含まない純 Nb 炭化物の生成反応の平衡濃度積を示すものと考えることができる。そこでこれらの値を log K'_c として 1/T に対してプロットすると Fig. 2 に示すごときになりこれより、

$$\log K'_c = \log [\% \text{Nb}] [\% \text{C}]^{0.87} = -7,700/T + 3.18 \dots \dots \dots (1)$$

を得た。このような N を含まない Nb 炭化物の化学組成は Fig. 1 に示した各点の N/N+C mol 比と、それらの各残渣中の N+C/Nb mol 比の関係からほぼ NbC_{0.87} となる。

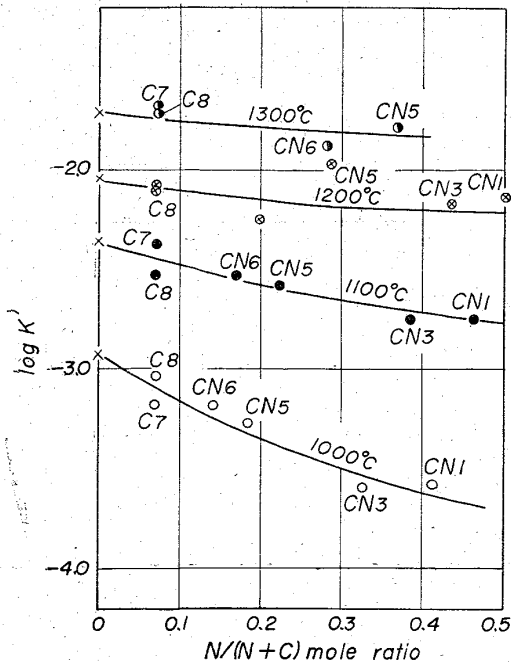


Fig. 1. Relation between log K' and N/(N+C) mole ratio in the residues.

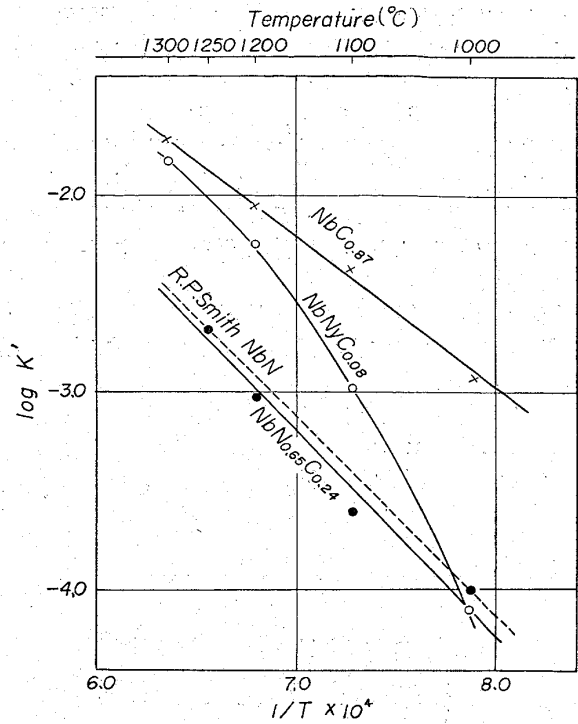


Fig. 2. Relation between log K' and 1/T.

Fig. 2 にはさらに Fe-Nb-N 系試料について求めた平衡濃度積と温度との関係を併記した。試料 N8 について各試片における態別定量の結果、不溶性 Nb ならびに不溶性 N の N/Nb mol 比がほぼ 0.64 であることを示し、抽出残渣の組成分析の結果は N/Nb mol 比=0.66, C/Nb mol 比=0.24 を示した。これらの結果から析出 Nb 窒化物は少量の C を固溶し NbN_{0.65}C_{0.24} の組成を有する (厳密には炭窒化物と考えられるが X 線回折結果ではいずれも六方晶の ε-相と δ'-相の 2 種の窒化物相¹⁾ のみが認められた) のと考え、態別定量によつて求めた Nb (ΣNb-Insol. Nb), C (ΣC-Insol. Nb×0.24M_C/M_{Nb}, ただし M_{Nb}, M_C は Nb および C の原子量) および N よりこの析出反応の平衡濃度積を求めた。この結果は温度関数として次式で表わされる。

$$\log [\% \text{Nb}] [\% \text{N}]^{0.65} [\% \text{C}]^{0.24} = -10,400/T + 4.09 \dots \dots \dots (2)$$

(2) 式は Fig. 2 に示すごとき Smith⁵⁾ が鋼中における Nb 窒化物 (NbN) の生成反応に対して、N₂ ガスによる窒化法によつて求めた (3) 式の結果と比較的近い値を示している。

$$\log [\% \text{Nb}] [\% \text{N}] = -10,230/T + 4.04 \dots \dots \dots (3)$$

析出相中に C が含有されない窒化物を得るために上述の試料 N8 よりはさらに不純物としての C 含有量が少なく同時に Nb 含有量の少ない (Nb 窒化物の Nb 方が炭化物より安定であるから N 量に比較して Nb 量を少なくすれば析出相中に C が固溶する可能性は少なくなる) 試料 NA についても同様の検討を行なった。この場合には残渣中の C/Nb の mol 比はかなり小になり温度に無関係にほぼ 0.08 程度であるが N/Nb mol 比は高温になるにしたがつて著しく小になる。今この N/Nb mol 比を y としその値と温度との関係を求めると y = 4,300/

Table 2. The results of X-ray diffraction and chemical analysis of the residues extracted from the Fe-Nb-C-S alloys.

Sample No.	Heat treatment	Precipitated phase	Chemical composition (%)				Mole ratio		
			Nb	C	S	N	C/Nb	S/Nb	N/Nb
SC1	1000°C×36 hr W. Q.	NbC+x	41.6	4.15	3.7	—	0.77	0.21	—
	1200°C×24 hr W. Q.	—	23.2	1.74	0.6	—	0.58	0.08	—
SC2	1000°C×36 hr W. Q.	NbS	36.2	1.22	15.8	—	0.26	1.28	—
	1200°C×24 hr W. Q.	NbS+ (?)	27.8	1.28	3.3	—	0.36	0.36	—
SC5	1000°C×36 hr W. Q.	Nb+x	75.4	5.21	6.0	0.60	0.54	0.23	0.043
	1100°C×30 hr W. Q.	Nb+x	74.1	5.05	7.4	1.40	0.53	0.29	0.125
	1200°C×24 hr W. Q.	Nb+x	73.8	4.14	6.9	0.65	0.43	0.27	0.058
	1300°C×12 hr W. Q.	x	72.2	3.88	10.3	0.40	0.42	0.42	0.037

T=2.50 を得るので、このような化合物の組成を Nb_yC_{0.08} としてその析出反応の平衡濃度積を計算すると Fig. 2 に示すごとく 1/T に対しては曲線となり、一次函数として表わすことができなかつた。しかしながら低温 (1000°C) においてはその組成は NbN_{0.88}C_{0.08} 程度で NbN にきわめて近いものと考えられ、その平衡濃度積は SMITH⁶⁾ の求めた結果に比較的良く一致している。

これらの結果から ε-あるいは γ'-Nb 窒化物は δ-炭化物よりは鋼中においてかなり安定な化合物であることがわかる。

Fe-Nb-C-S 系試料について抽出残渣の X線回折と化学分析を行なった結果を Table 2 に示した。X線回折結果では試料 SC2 のように試料中の S/Nb モル比が大である (=2.32) 場合には NbS が析出している。この場合 C/Nb モル比は十分大きい (=24) のに NbC の析出が認められないことから NbS の生成傾向は NbC にくらべてかなり大であるものと考えられる。しかしながら試料 SC1, SC5 (いずれも S/Nb mol 比 < 1) においては NbS 相は全く認められず、いずれも NbC 相と不明の相 x が現われている。一方化学分析の結果を見るとこのような不明相の認められている場合の残渣中の C/Nb mol 比はほぼ 0.5 付近の値であり、したがってこれらの残渣中の Nb が全部 Nb の炭化物として存在すると考えるにはこの値は小さすぎる。またこれらの試料中においては NbS は認められなかつたのにもかかわらず、かなりの S が存在している。これらの結果からこの不明相が Nb, C, S の化合物であることは十分推定されることであり、このような化合物の存在についての報告は見当たらないが、不明相のみが認められた試料 SC5 の 1300°C×12hr, W. Q. 材の抽出残渣分析結果から、x 相の化学組成は一応 NbC_xS_{0.5} の形を有するものではないかと推定される。

なお低炭素鋼に微量の Nb (0.03~0.05%) を添加した実用鋼における Nb, C, S の組成割合は前述の試料 SC2 と同等であると考えられるから Mn を含まない場合には NbS が析出する。それゆえ実用鋼において Nb が炭化物形成元素として有効に働くためには、MnS を生成する十分な Mn を添加することがぜひとも必要である。

5. 結 言

(1) C≅0.1%, Nb≅0.5~0.8% で N を含まない鋼中においてはほぼ NbC_{0.87} なる組成を有する Nb 炭化物を生成し、オーステナイト中におけるその生成反応の平衡濃度積は次式で与えられる。

$$\log[\% \text{Nb}][\% \text{C}]^{0.87} = -\frac{7,700}{T} + 3.18$$

(2) N≅0.02%, Nb≅0.2%, C=0.008% を含む鋼中においてはほぼ NbN_{0.65}C_{0.24} なる組成の Nb 炭窒化物を生成し、オーステナイト中におけるその生成反応の平衡濃度積は次式で与えられる。

$$\log[\% \text{Nb}][\% \text{N}]^{0.65}[\% \text{C}]^{0.24} = -\frac{10,400}{T} + 4.09$$

(3) N≅0.02%, Nb≅0.1%, C=0.004% を含む鋼中に析出する Nb 窒化物は微量の C を含み NbN_yC_{0.08} なる組成を有し、高温になるにしたがって N/Nb mol 比が次第に小さくなるが、1000°C 付近では NbN にかなり近い組成を有し、その析出反応の平衡濃度積は 1000~1300°C の温度範囲で曲線を与える。

(4) 鋼中の S/Nb mol 比が大なる場合 (=2) には NbS が生成し、小なる場合 (<1) には異なつた形の硫化物を生成するが、Nb のオーステナイト中における硫化物生成傾向は炭化物生成傾向より大であるので、Nb 添加低炭素実用鋼において Nb が有効に炭化物を形成するためには、Mn を添加することがぜひとも必要である。

文 献

- 1) 盛利貞, 藤田清比古, 時実正治, 山口紘: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 911
- 2) 盛利貞, 時実正治, 山口紘, 角南英八郎: 日本金属学会講演大会 (1964. 4) にて発表.
- 3) 盛利貞, 時実正治, 加納勝雄: 水曜会誌, 15 (1964) p. 194
- 4) G. BRAUER & R. LESSER: Z. Metallkunde, 50 (1959) 8, p. 467
- 5) R. P. SMITH: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 224 (1962), p. 190