

るとともにさらに浸炭および冷却方法などにも工夫を施す必要がある。

文 献

- 1) T. G. DIGGES, C. R. IRISH and N. L. CARUILE: J. Res. Nat. Bur., 41 (1948), p. 545
- 2) J. C. SHYNE and E. R. MORGAN: Metal Progress, 65 (1954), June, p. 88
- 3) R. A. GRANGE and T. M. GARVEY: Trans. Amer. Soc. Metals, 37 (1946), p. 136
- 4) R. M. GOLDBOFF and J. W. SPRETNAK: Trans. AIME, 209 (1957), p. 1278
- 5) R. M. GOLDBOFF, R. SPEISER and J. W. SPRETNAK: Trans. AIME, 206 (1956), p. 1091
- 6) F. R. BRYAN and C. H. NEVEN: Metal Progress, 64 (1953), Dec., p. 82
- 7) E. F. RUNGE, L. S. BROOKS and F. R. BRYAN: Analyt. Chem., 27 (1955), p. 1542
- 8) 稲垣, 金沢, 今野: 富士鉄技報, 10 (1961), p. 394
- 9) J. C. SYNE, E. R. MORGAN and D. N. FREY: Trans. Amer. Soc. Metals, 48 (1956), p. 265
- 10) P. E. BUSBY, M. E. WARGA and C. WELLS: Trans. AIME, 197 (1953), p. 1463
- 11) 阿部, 山田: 鉄と鋼, 53 (1967), p. 553
- 12) 円山: 分析機器, 4 (1966), 12, p. 41
- 13) W. SEITH (橋口隆吉訳): “金属に於ける拡散”, (1943), p. 120 (丸善)
- 14) M. E. NICKOLSON: J. Metals, 8 (1956), p. 551
- 15) M. F. ALEKSEENKO and G. N. OREKOV: Stal, (1960), p. 437
- 16) T. H. SPENCER: Metal Progress, 90 (1966), Nov., p. 77
- 17) J. WELCHNER and R. W. ROUSH: Metal Progress, 43 (1943), p. 889
- 18) A. HULTGREN and E. HÄGGLUND: Trans. Amer. Soc. Metals, 39 (1947), p. 820
- 19) 市原: 熱処理, 7 (1967), p. 289
- 20) J. J. KARY: Metal Progress, 53 (1948) Feb., p. 218
- 21) S. GUNNARSON: Metal Treat. Drop Forg., (1963) June, p. 219

鋼中におけるタンタル炭化物および窒化物の 挙動ならびに熱力学的諸性質について*

盛 利貞**・時実正治**・角南英八郎****・中嶋由行****

Behavior and Thermodynamic Properties of Tantalum Carbide and Nitride in Steels

Toshisada MORI, Masaharu TOKIZANE, Eihachiro SUNAMI and Yoshiyuki NAKAZIMA

Synopsis:

The structure, chemical composition and behaviors of tantalum-carbides and nitrides in steels were studied by means of metallographic observation and chemical analysis as well as X-ray diffraction analysis of the residues extracted from various specimens of vacuum melted high purity Fe-Ta-C, Fe-Ta-N and Fe-Ta-C-N alloys containing tantalum up to 3.16%. The specimens were prepared from forged materials by solution treatment and long time holding at various temperatures from 1000 to 1300°C. The quantitative analysis of soluble-tantalum, -carbon and -nitrogen was also conducted in order to calculate the solubility products of tantalum-carbide and -nitride in austenite. Results obtained are as follows;

- 1) The precipitates of tantalum-carbides or-carbonitrides were observed predominantly on austenite grain boundaries as finely dispersed particles, while the tantalum-nitrides were precipitated as comparatively large particles.
- 2) It was confirmed that these precipitates can be quantitatively isolated from the iron matrix by dissolving the chips in 6N-HCl solution at room temperature.
- 3) The precipitated tantalum-carbide or-carbonitride in these samples were identified to be f.c.c. δ -phase and their lattice constant decreased as the content of nitrogen in sample increased. On the other hand, the precipitated tantalum-nitrides in various specimens were identified to be h.c.p. γ -phase with almost same lattice constant. Intermetallic compound Fe_7Ta_3 was also found in the sample containing tantalum of more than 3%.
- 4) The precipitated δ -phase was not pure carbide but carbonitride even in the Fe-Ta-C alloys containing little nitrogen and its chemical composition was determined to be $\text{TaC}_{0.85}\text{N}_{0.06}$. The precipitated γ -phase was estimated to be pure tantalum-nitride $\text{TaN}_{0.85}$.
- 5) The solubility products of the tantalum-carbonitride and -nitride in austenite were given respectively by the following equations;

* 昭和42年10月本会講演大会にて発表 昭和43年5月13日受付

** 京都大学工学部 工博 *** 日本鋼管(株) **** 川崎製鉄(株)

$$\log [\% \text{Ta}] [\% \text{C}]^{0.85} [\% \text{N}]^{0.06} = -\frac{5,800}{T} + 2.02$$

$$\log [\% \text{Ta}] [\% \text{N}]^{0.85} = -\frac{7,400}{T} + 2.09$$

6) It has been proved that oxygen has the stronger affinity to tantalum than carbon and nitrogen in austenite. The preferential precipitation of a little amount of tapiolite $[\text{Fe}, \text{Ta}(\text{Nb})]\text{O}_2$ was recognized in all specimens.

(Received May 13, 1968)

1. 緒 言

微量Nbの添加によつて鋼の諸性質が顕著な影響を受けることが明らかにされ、Nb添加鋼についての関心が最近次第に強くなつてゐる。Nb添加鋼は工業的には製鋼過程においてフェロニオブを添加することによつて製造されているが、フェロニオブには通常5~6%程度のTaが含まれているので、実用Nb添加鋼中には当然微量ながらTaが同時に添加されることになる。

Ta自体の鋼質に及ぼす影響についての詳細な検討は見当たらないが、最近PHILLIPS, DUCKWORTH, COPLEYは上述の点に注目して0.06%までのTaをNbと同時に、あるいは単独で添加した低炭素鋼について、引張り強さならびに衝撃強度に及ぼすTaの影響について検討し、Taの影響はNbの場合と類似していることを報告している。

一方Ta化合物の熱力学的諸数値²⁾を見ると、炭化物(TaC および Ta_2C)、窒化物(TaN)はそれぞれNb炭化物(NbC)、Nb窒化物(NbN)とCまたはN1モル当たりで比較して、類似した自由エネルギー値を示している。鋼中におけるTa炭化物ならびに窒化物の挙動について検討した報告はほとんど見られないが、以上のことから推察すると、Taは鋼中においてNbと同様にかなり安定な炭化物ならびに窒化物を形成するものと予想される。

本研究においては鋼中に生成するTa炭化物、窒化物ならびに炭窒化物の形態や挙動を調査し、オーステナイト中におけるこれらの化合物の熱力学的諸性質を明らかにすることを目的とした。

2. 試 料

塩基性電気炉製純鉄、金属Ta($\text{Ta} > 99.9\%$)ならびに高純度黒鉛(灰分0.1%以下)、 N_2 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に示すごとき組成のFe-Ta-C、Fe-Ta-NおよびFe-Ta-C-N系純合金(2.5kg鋼塊、40mm ϕ)を溶製した。これらの鋼塊の一部を切断後約20mm ϕ の鍛造材として実験に供した。

3. 実験方法

鑄造のままの試片、鍛造のままの試片および鍛造材について1000°C $\times$ 10hr水冷の熱処理を行なつた試片について(鍛造材の場合はいずれも鍛造方向に平行な面について)顕微鏡観察を行ない、試料中の析出諸相の形態や挙動について検討した。次にこれらの析出相が変化を受けることなく地鉄より分離されるような処理方法について検討し、6N-HClによる残渣定量抽出法を確立した。さらに各試料の鍛造材について1350°C $\times$ 3hr水冷の溶体化処理を行なつた後1000°C~1300°Cの種々の温度で長時間加熱後水冷の平衡熱処理を行なつた試片より、この方法によつて抽出した残渣について、ノレルコX線回折自記装置(対陰極CoまたはCu)を用いてX線回折を行ない、析出相の結晶構造を確認し、試料の化学組成ならびに熱処理温度に伴う格子定数の変化を調べた。次に一部の試片については同様の方法で残渣を抽出して態別定量を行ない、それらの結果ならびにX線回折結果から析出Ta炭化物および窒化物の化学組成を推定し、オーステナイト中におけるそれらの析出反応の平衡濃度積を求めた。なおこれらの試片の平衡熱処理温度な

Table 1. Chemical composition of samples.

Alloy system	Sample No	Ta%	C%	N%	O%	Mole ratio	
						(C+N)/Ta	N/C
Fe-Ta-C	420 B	3.16	0.080	0.001	0.002	0.38	<0.01
	419 B	1.13	0.059	0.005	0.002	0.85	0.07
	419 A	0.64	0.033	0.005	0.003	0.88	0.13
	420 A	0.25	0.095	0.001	0.002	5.77	0.01
	512	0.14	0.082	0.001	0.002	8.92	0.01
Fe-Ta-C-N	423 B	1.46	0.081	0.022	0.001	1.04	0.24
	422 B	0.45	0.019	0.018	0.002	1.16	0.85
	423 A	0.34	0.009	0.012	0.002	0.83	1.13
Fe-Ta-N	514	0.13	0.006	0.020	0.003	2.68	2.86
	421 A	0.14	0.008	0.014	0.003	2.13	1.60
	421 B	0.14	0.007	0.012	0.002	1.86	1.47
	422 A	0.60	0.007	0.014	0.002	0.47	1.76

Table 2. Holding temperature and holding time.

Holding temp.(°C)	Holding time(hr)
1000	36
1100	24
1200	12
1300	6

らびに加熱保持時間は 4・4 に後述した予備実験により Table 2 に示すごとく決定した。

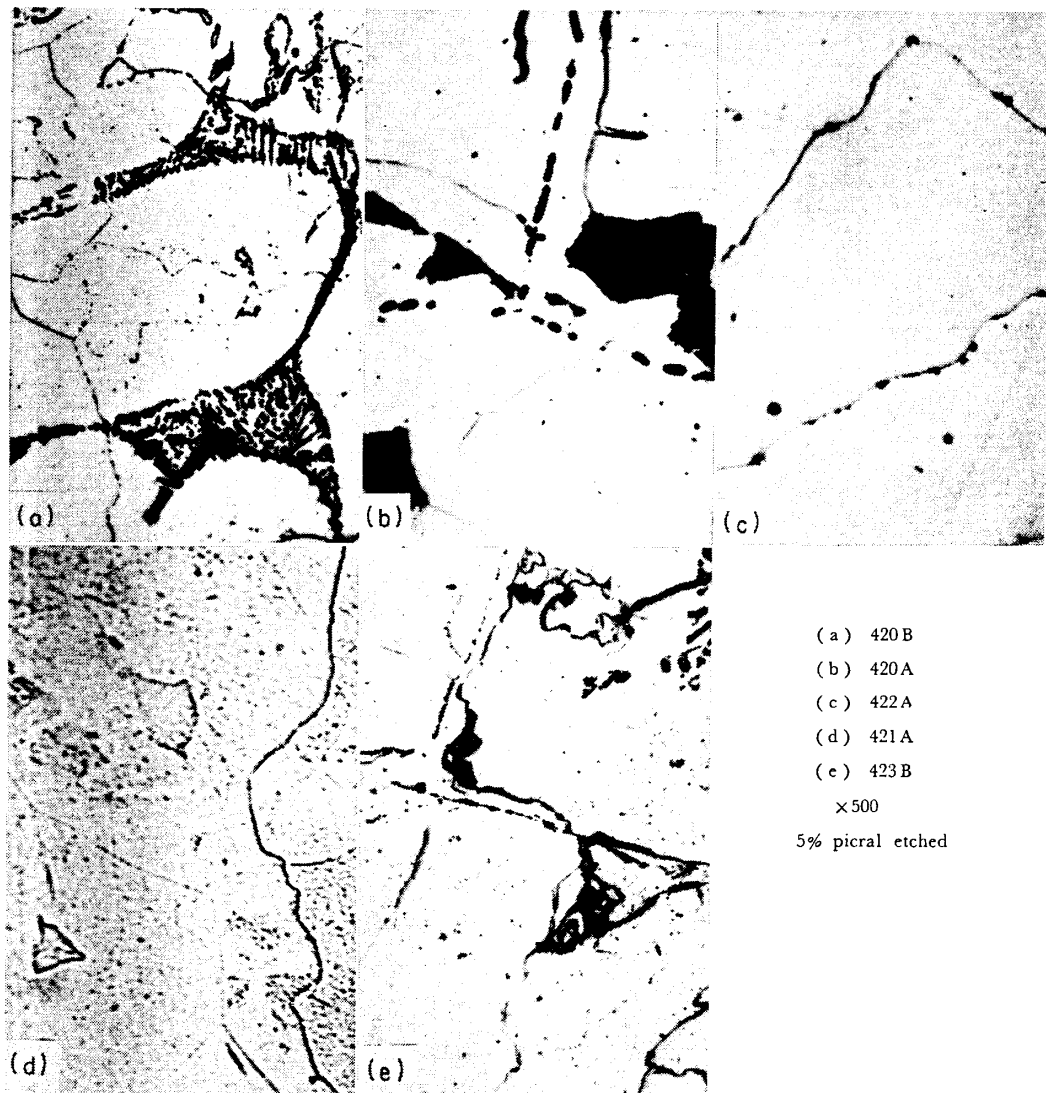
4. 実験結果

4.1 顕微鏡組織の観察

Ta 添加量の比較的多い試料 420 B の鋳造のままの試片においては Photo. 1 (a) に示すごとく一次晶粒界に Fe_2Ta と考えられる相が共晶状に析出している。またこれらの金属間化合物相のほかに Photo. 1 (a) では一次

晶粒内に微細な析出物が認められるが、これらは Ta 炭化物と考えられ、しばしばオーステナイト粒界に点列状に分布しているのが認められる。このような Ta 炭化物の析出は Ta 添加量の少ない ($\text{Ta}=0.25\%$) 試料 420 A においても Photo. 1 (b) に示すごとく明りように認められる。なおの試料においては Photo. 1 に示すごとく試料中の (C+N)/Ta モル比が 1 よりもはるかに大であるので、写真に見られるごとく各所にパーライトの存在が認められた。

Fe-Ta-N 系の試料 422 A においては、上述の試料の場合とは多少異なり Photo. 1 (c) に示すごとく比較的大型の析出物がしばしばフェライト粒界に生成しているのが認められた。これらの析出物は、次節に述べる抽出残査の X 線回折結果を考え合わせると、上述の Ta 炭化物と同様に立方晶の結晶構造を持つ Ta 炭窒化物と判断される。なおこのような析出物は Photo. 1 (d) に示



(a) 420 B
(b) 420 A
(c) 422 A
(d) 421 A
(e) 423 B
×500
5% picral etched

Photo. 1. Microstructure of as cast specimens of various samples.



(a) 420A, as forged (b) 420B, as forged (c) 422A, as forged (d) 423A as forged (e) 420A, 1000°C×10hr WQ
(f) 420B, 1000°C×10hr WQ (g) 422A, 1000°C×10hr WQ (h) 423B, 1000°C×10hr WQ (×500) 5% picral etched

Photo. 2. Microstructure of as forged and heat treated specimens of various samples.

すごとく Fe-Ta-N 系合金で Ta 添加量の少ない試料 421A ではほとんど認められなかった。

Fe-Ta-C-N 系の試料 423B では Photo. 1 (e) に示すごとく主として Fe-Ta-C 系合金で認められたのと同様に微細な Ta 炭化物が、オーステナイト粒界および粒内に分布しているのが認められるが、そのほかに上述の Ta 窒化物と考えらる析出相ならびに金属間化合物 Fe_2Ta と考えられる相も一部に認められた。

これらの試料の鍛造のままの試片についての顕微鏡組織の観察結果を Photo. 2 (a)～(d) に、またそれぞれの鍛造材について 1000°C×10hr 加熱後水冷の熱処理を行なった試片についての顕微鏡組織の観察結果を Photo. 2 (e)～(h) に示す。Ta 添加量の少ない Fe-Ta-C 系の試料 420A においては鍛造のままの試片においても、鍛造のままの試片に見られたのと同様に、Ta と結合して炭化物を形成した残余の C がパーライトを形成しているが、オーステナイト粒界に析出している Ta 炭化物は鍛造のままの試片の場合より微細に分散してい

る。このような試片を 1000°C×10hr 加熱後水冷した場合には Photo. 2 (e) に示すごとくマルテンサイト組織が認められるが、Ta 炭化物の析出も見られるようであり、このことから判断すると鍛造材で認められた微細な析出 Ta 炭化物は 1000°C×10hr 程度の加熱によつて完全には溶解しないものと考えられる。

Ta 添加量の多い Fe-Ta-C 系の試料 420B では鍛造のままの試片の場合に認められた共晶状の金属間化合物相 Fe_2Ta および Ta 炭化物に対応する析出相は共に鍛造によつて圧延方向に引き延されているが、1000°C×10hr 加熱後水冷した試片では金属間化合物相と考えられる大型の析出相は量的にはいくぶん減少し、Ta 炭化物と考えられる微細な析出相は増加している。なおこの試料の場合 (C+N)/Ta モル比はいちじるしく小であり、C および N は 1000°C においてもほとんど Ta と結合しており、したがつて焼入れ後の組織はフェライトであるが、Photo. 2 (f) に見られるごとく微細な析出 Ta 炭化物はフェライト粒界とほとんど無関係に分布している。

Fe-Ta-N 系の試料 422 A においては Photo. 2 (c) に示すごとく鍛造のままの試片においても、鍛造のままの試片の場合に見られたものと同様の比較的大型の析出物が多く認められるが、特にこれらの析出物が角型の形状を示す場合が多いようである。この試料の場合にも (C+N)/Ta モル比がきわめて小であるので $1000^{\circ}\text{C} \times 10\text{hr}$ 加熱後水冷した試片においても Photo. 2 (g) に示すごとくフェライト組織を示し、析出 Ta 窒化物ないしは炭窒化物はほとんど溶解しないものと考えられる。同様の結果は (C+N)/Ta モル比 = 1 の組成を有する Fe-Ta-C-N 系の試料 423 B の場合にも認められ、Photo. 2 (h) に示すごとく $1000^{\circ}\text{C} \times 10\text{hr}$ 加熱後水冷した試片はフェライト組織である。

4.2 析出物の分離抽出方法ならびに態別定量法の検討

前節におけ検討結果から各試料中には Ta 炭化物、窒化物ないしは炭窒化物と考えられる析出相が認められ、Ta 含有量の多い試料においてはさらに Fe-Ta 金属間化合物相も認められたが、これらの析出各相の結晶構造、化学組成を検討し、鋼中におけるそれらの挙動を明らかにするためにまず、これらの析出相が変化を受けることなく地鉄から分離されるような処理方法ならびに態別定量法を確立することが必要である。

析出物を地鉄から分離するにはいろいろの方法³⁾があるが、本研究では電解抽出法、塩酸処理法および Br-アルコール処理法について検討した。電解抽出法は KOCH-SUNDERMAN 型電解槽⁴⁾により (5% クエン酸ソーダ + 1.2% KBr + 0.6% KI) 水溶液を使用した。塩酸処理法は 6N-HCl 中に試料の旋削片を浸漬放置する方法で行なった。また Br-アルコール法⁵⁾は試料の旋削片を 5% Br-メタノール溶液 (試料 1 g 当たり 100cc の割合) 中で攪拌処理し、磁石で地鉄が認められなくなつて後約 30 min で不溶性残渣を分別する方法で行なった。Fig. 1 は試料 420 B を $1000^{\circ}\text{C} \times 48\text{hr}$ 保持後水冷した試片についてそれぞれ上述の 3 種の方法によつて抽出した残渣についての X 線回折結果である。試料 420 B は Ta 添加量のきわめて多い試料であり、前節で述べたごとく顕微鏡組織の観察結果において Fe-Ta 金属間化合物と考えられる相と、Ta 炭化物相が認められた試料であり、Fig. 1 に見られるごとく電解抽出ならびに塩酸処理による残渣の場合には、明りように両相^{註)}が認められるが

註) これらの各相の結晶構造については次節で詳述する。

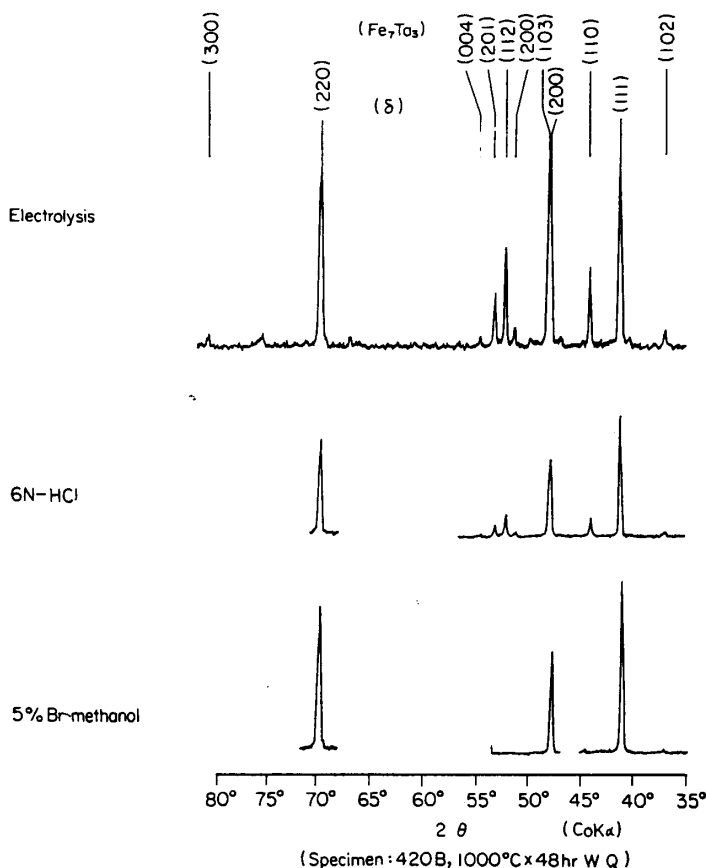


Fig. 1. The results of X-ray diffraction of the residues extracted by various method.

Br-メタノール処理による残渣の場合には Ta 炭化物だけが認められ、Fe-Ta 金属間化合物に相当する回折線は認められない。このことは鋼中に生成した金属間化合物相が Br-メタノール処理によつて溶解することを示すものである。また Table 1 に示した試料 420 B, 422 B の鍛造材の旋削片 1 g (± 0.02 g) を用いて常温の 6N-HCl, 40 ml たまは 5% および 3% Br-メタノール溶液 100 ml によつて処理した不溶性 Ta の定量結果を比較すると Table 3 に示すごとくであり、Br-メタノール処理の場合にはいずれの試料についても、塩酸処理の場合よりも著しく低い値を示している。この結果は明らかに Br-メタノール溶液による処理では上述の金属間

Table 3. The results of analysis of insoluble-tantalum in each 1g sample treated by HCl and Br-methanol solution.

Sample No	Insoluble Ta (mg)		
	6N-HCl (20°C)	5wt% Br-methanol	3wt% Br-methanol
420 B	22.60	12.6	14.4
422 A	3.55	1.8	2.4
423 B	12.78	10.2	11.4

化合物相のみではなく、Ta 炭化物あるいは窒化物もかなり溶解することを示すものである。

以上の結果から析出相の分離抽出にはBr-アルコール処理法は不適當であり、電解法または塩酸処理法によって行なうのが適當と考えられるが、電解法で析出相を定量的に回収するには試料の溶解量の測定が不正確で、塩酸処理法のほうが実際的には有利である。そこで塩酸による析出相の溶解度を検討するために、各種の試片の旋削片 1g を精秤し、60°C および 20°C の 6N-HCl 中に浸漬し、地鉄の溶解完了後さらにいろいろの時間保持した後 No 5C の濾紙を用いて残査を濾別し、不溶性 Ta 量の保持時間にもともなう変化を調べた。これらの結果を不溶性 Ta の吸光度と保持時間の関係で示すと Fig. 2 および Fig. 3 のごとくであり、多量の Fe-Ta 金属間化合物相を含む試料 420B の場合以外は、不溶性 Ta 量は保持時間によってほとんど変化しないことがわかった。それゆえ Ta 炭化物ないしは窒化物は 20~60°C の

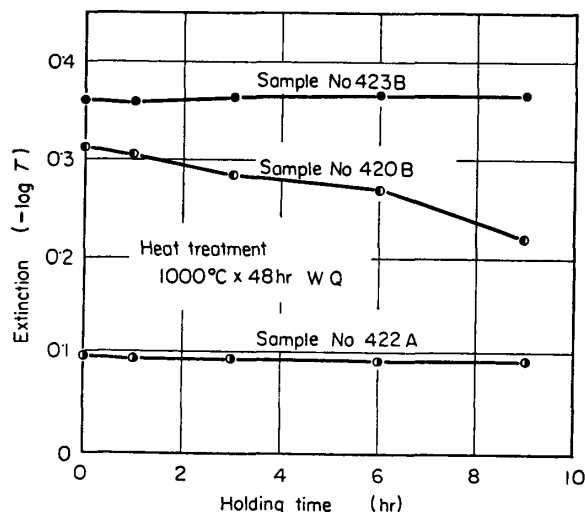


Fig. 2. Relation between insoluble-tantalum and holding time in 6N-HCl at 60°C.

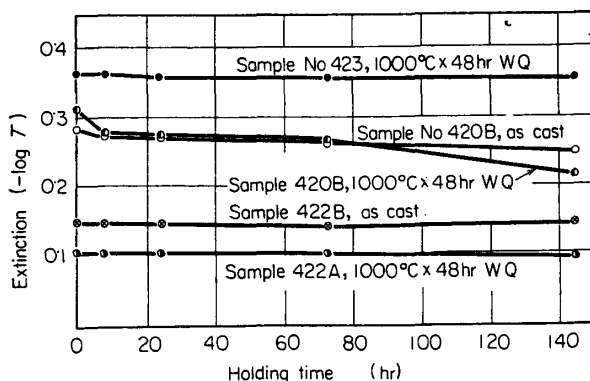


Fig. 3. Relation between insoluble-tantalum and holding time in 6N-HCl at 20°C.

6N-HCl に溶解せず、したがってこの方法によつてこれらの炭化物、窒化物を定量的に分離抽出しうることが明らかになった。そこで本研究においては浸漬試料 1g 当たり 40cc の割合の 6N-HCl 中に旋削片を常温で放置し、地鉄が完全に溶解した後残査を濾別して不溶性 Ta、不溶性 C および不溶性 N をそれぞれ分析する方法を態別定量法として採用することに決定した。

4.3 析出相の結晶構造ならびに化学組成

4.3.1 析出相の同定

鋼中に生成する Ta 炭化物ならびに窒化物の結晶構造や化学組成についての詳細な報告は見当たらないが、合成 Ta 炭化物ならびに窒化物については BRAUER⁷⁾ および SCHÖNBERG⁸⁾ によるきわめて詳細な検討結果が報告

Table 4. Crystal structure and chemical composition of various phases in Ta-C-N system (BRAUER, LESSER⁷⁾).

Phase	a (Å)	c (Å)	c/a	Chemical composition
α Cubic	3.305	—	—	Ta
β_1 Hexagonal	3.101	4.917	1.59	Ta ₂ C
β_2 Hexagonal	3.054	4.917	1.62	Ta ₂ N
ζ ?	—	—	—	TaN _{0.64}
δ Cubic	4.45	—	—	TaC
η Hexagonal	5.191	2.911	0.56	TaN

Table 5. Crystal structure and chemical composition of various phases in Ta-N system (SCHÖNBERG⁸⁾).

Phase	a (Å)	c (Å)	c/a	Chemical composition
α Cubic	3.369	—	—	Ta
β Hexagonal	3.041	4.907	1.61	Ta ₂ N
γ "	2.925	2.876	0.98	TaN _{0.8~0.9}
η "	5.185	2.908	0.56	TaN

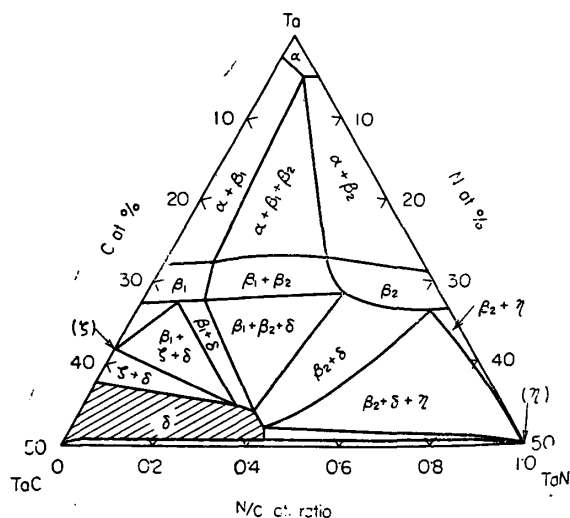


Fig. 4. Equilibrium diagram of Ta-TaC-TaN system at 1250~1450°C (BRAUER⁷⁾).

Table 6. The results of X-ray diffraction analysis of the residues extracted from various specimens.

Alloy system	Sample No	Mole ratio		Specimen					
		(C+N)/Ta	N/C	As cast	As forged	1000°C WQ	1100°C WQ	1200°C WQ	1300°C WQ
Fe-Ta-C	420 B	0.38	<0.01	$\delta + M$	$\delta + M$	$\delta + M$	—	—	—
	419 B	0.85	0.09	—	—	δ	δ	δ	δ
	419 A	0.88	0.13	δ	δ	δ	δ	δ	$\delta + X$
	420 A	5.77	0.01	δ	δ	δ	—	—	—
	512	8.92	0.01	—	—	δ	δ	$\delta + X$	$\delta + X$
Fe-Ta-C-N	423 B	1.04	0.24	δ	$\gamma + \delta$	δ	—	—	—
	422 B	1.16	0.85	—	—	$\delta + \gamma$	$\gamma + \delta$	$\gamma + X$	X
	423 A	0.83	1.13	δ	—	$\gamma + \delta$	γ	$\gamma + X$	X
Fe-Ta-N	514	2.68	2.86	—	—	γ	$X + \gamma$	X	X
	421 A	2.13	1.60	δ	—	γ	γ	X	X
	421 B	1.86	1.47	δ	—	γ	γ	X	X
	422 A	0.47	1.76	δ	—	$\gamma + \delta$	—	—	—

δ : TaC, γ : TaN_{0.8~0.9}, M: Intermetallic compound (Fe₇Ta₃), X: Tapiolite[Fe,Ta(Nb)]O₂ or FeO[Ta(Nb)]₂O₃

されている。BRAUER⁷⁾は Ta-C-N 3 元系合成試料において生成する Ta 炭化物ならびに窒化物として Table 4 に示すとき相をあげており、SCHÖNBERG⁸⁾は Table 5 に示すとき相をあげている。また BRAUER⁷⁾はこの系の各相の化学組成を詳細に検討して Fig. 4 に示すごとく Ta-TaC-TaN 3 元系の温度断面状態図を与えている。

本研究に使用した試料の各試片の抽出残査の X 線回折結果で判明した析出相を総括すると Table 6 に示すごとくである。表中 δ と示してあるのは上述の Table 4 および Fig. 4 に示した BRAUER⁷⁾による立方晶の δ -相ならびに ASTM カード⁹⁾の TaC と同定されたものであり、 γ と示してあるのは Table 5 に示した SCHÖNBERG⁸⁾による六方晶の γ -Ta 窒化物 (TaN_{0.8~0.9}) と同定されたものである。 γ -相については回折線に関する詳細が報告されていないので SCHÖNBERG⁸⁾の与えた格子定数を使用し、各回折線に HULL の図表¹⁰⁾を適用して面指数を配当して計算した面間隔と測定値を比較することによって同定した。Table 7 はその結果であり計算値と実測値はきわめてよく一致している。

これらの析出相のほかに Ta 添加量のきわめて多い試料 420 B では、すでに Fig. 1 に示したごとく δ -相と同時に金属間化合物相 (Table 6 では M で表わしている) が認められ、この相は ASTM カード¹¹⁾の Fe₇Ta₃ (註) と良好な一致を示す。また一部の試片では Table 4 ならびに Table 5 のいずれの相とも同定されない不明の相が認められた。このような析出相を Table 5 では X で

Table 7. The results of indexing patterns of precipitated γ -tantalum-nitride.

2 θ	Miller's indices	Inter planner spacing (Å)	
	<i>h k l</i>	<i>d</i> calculated	<i>d</i> observed
36.24	001	2.88	2.876
41.27	100	2.53	2.537
56.04	101	1.904	1.904
75.26	110	1.465	1.465
76.78	002	1.440	1.440
86.52	111	1.306	1.305
89.62	200	1.268	1.269
91.10	102	1.252	1.253
100.78	201	1.161	1.161
121.00	112	1.027	1.027
137.40	120	0.959	0.960
139.62	202	0.952	0.953
158.12	121	0.910	0.911

These results were obtained from the X-ray diffraction (Co K α) of residues extracted from the specimen (1000°C×48hr WQ) of sample 421A.

表わしているが、X-相についてはさらに検討した結果、ASTM カード¹²⁾の TAPIOLITE と一致することが明らかになった。 δ 、 γ および X の各相の X 線回折結果の例を Fig. 5 に示す。

なお tapiolite は一般に [Fe,Nb(Ta)]O₂ として表わされている Nb または Ta の酸化物であり、X 線回折結果において Fe-Nb 合金中に生成する tapiolite¹³⁾と Fe-Ta 合金中に生成する tapiolite の回折線はよく一致しており、両者はほとんど同じ結晶構造を持つているものと考えられる。Ta=0.91% を含む Fe-Ta 2 元系試料 TB6 (註) の鍛造材について 1200°C×24hr 水冷の熱処理

註) Fe-Ta 金属間化合物相として ASTM カードには 2 種類の化合物 Fe₅Ta₃ と Fe₇Ta₃ があげられているが、本研究においては後者に一致し、前者は認められなかった。

註) 試料 TB6 は Table 1 に示していないが、同様の溶解方法によって溶製したもので Ta=0.91%, C=0.007%, N=0.0011%, O=0.002% の化学組成を有する。

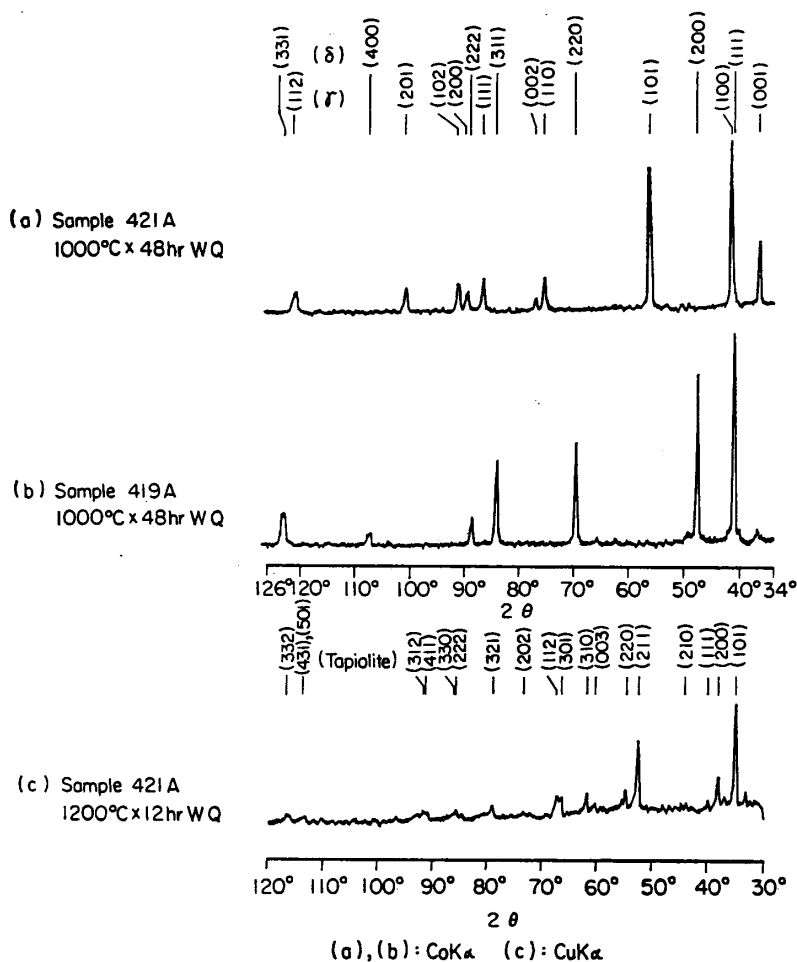


Fig. 5. The results of X-ray diffraction of the residues extracted from various specimens.

を行なった試片を、同様の方法で 6N-HCl 処理した抽出残渣の X 線回折結果は上述の X-相と全く一致し、析出相は主として tapiolite であるが、この残渣の化学分析結果は Ta=89.0%, Fe=2.4%, O=27.2% を示した。この分析値は $\text{Fe}(\text{Ta})\text{O}_2$ あるいは $\text{FeO} \cdot \text{Ta}_2\text{O}_5$ のいずれにも一致せず、O 含有量が大きであるが、その原因については目下のところ不明で、今後の研究に待たねばならない。

このような tapiolite は、試料中の不純物として含まれている酸素が Ta と結合して生じたものであるが、これらの試料中の酸素量はいずれも約 0.002% 程度にすぎないので、その量はきわめてわずかである。しかしながら Table 6 に見られるごとく、このような相は同じ試料においては高温になるほど明りように認められる。また Ta 含有量あるいは (C+N) 含有量が少なく、したがって Ta 炭化物あるいは窒化物の析出量が少ないと考えられる試料の場合ほど低温から認められている。このような傾向は Nb 添加合金中に生成する tapiolite の場合¹³⁾ と全く一致しており、これらの試料において生成する

tapiolite が、Ta 炭化物や窒化物に比較してかなり安定な化合物であることを示すもので、試料の酸素含有量に相当して試料中に常に一定量存在し、Ta 炭化物や窒化物の析出量が少ない試片の場合には、その全析出物量中に占める割合が増加し、抽出残渣の X 線回折結果で認められるようになるのである。

4.3.2 δ-相の格子定数と化学組成

BRAUER⁷⁾はすでに Fig. 4 に示したごとく合成 Ta-TaC-TaN 3 元系試料中に生成する立方晶の δ-相が、きわめて広範囲にわたる組成領域を持つており、その格子定数は化学組成によつて変化する。本研究における抽出残渣中に認められた δ-相も、合金試料の Ta, C, N の組成によつて、また試片の熱処理温度によつて、かなり異なつた格子定数を示すことがわかつた。Fig. 6 は前述の X 線回折結果において δ-相の認められた Fe-Ta-C 系試料の格子定数を示すが、同じ温度で熱処理を行なつた場合には試料組成の N/C モル比が小なる試料 512 および 420A の場合よりも、N/C モル比が

比較的大なる試料 419A および 419B において、析出 δ-相の格子定数はかなり小になつてゐる。これは明らかに前者の場合に比較して後者の場合には析出 δ-相中

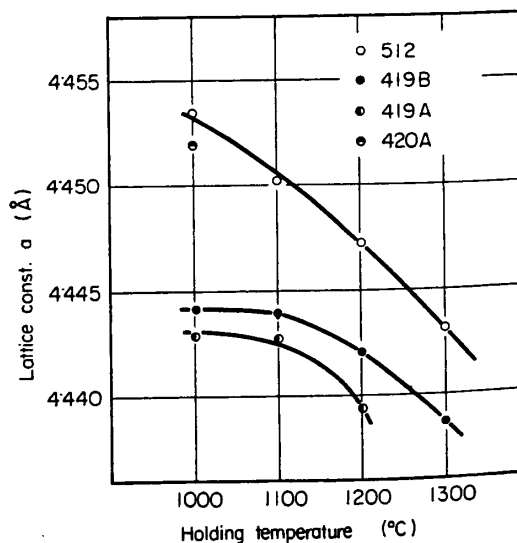


Fig. 6. Relation between lattice constant of δ-phase and holding temperature in various samples.

Table 8. The results of analysis of insoluble-components in the Fe-Ta-C alloys.

Sample No	Holding temp. °C	Insoluble Ta%	Insoluble C%	Insoluble N%	N/(C+N) mole ratio
419A	1000	0.46	0.023	0.002	0.07
	1100	0.38	0.011	0.001	0.07
	1200	0.28	0.009	0.001	0.09
	1300	0.16	0.003	—	—
419B	1000	0.99	0.041	0.003	0.06
	1100	0.89	0.037	0.002	0.04
	1200	0.77	0.032	—	—
	1300	0.64	0.014	—	—

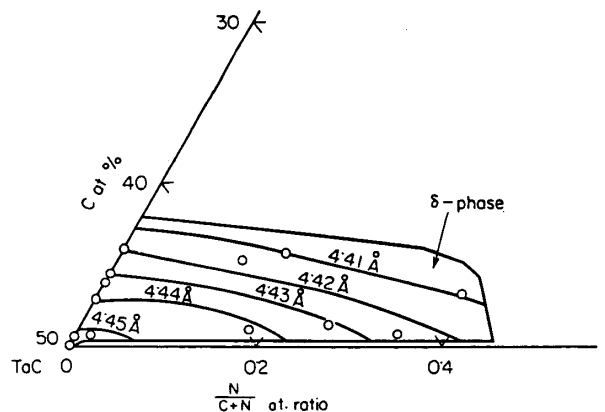
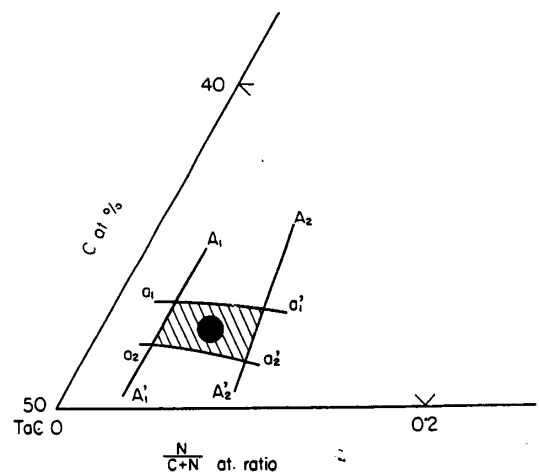
のNの含有割合が増加していることによるものである。また同じ試料については、いずれも熱処理温度が高くなるにしたがつて析出 δ -相の格子定数は小さくなっており、高温になるにしたがつて析出 δ -相中のN含有割合が増加することを示しているが、Nb添加鋼における析出 δ -Nb炭窒化物の場合について示した結果¹³⁾と同様に析出 δ -Ta炭窒化物においても、N含有割合（つまりN/(C+N)モル比）の増加にともない、次第に(C+N)/Taモル比の小さい（つまりTaと結合する(C+N)合計量の割合が少ない） δ -相となり、このような組成変化にともなつてその格子定数は小になるものと考えられる。

なおこれらの δ -相の格子定数はX線回折結果からNELSON-RELLAY¹⁴⁾の外挿法によつて決定した。

Fe-Ta-C系の試料419Aおよび419Bについては、さらに前節で決定した態別定量法すなわち試料の旋削片を常温の6N-HCl中に浸漬放置する方法によつて、各温度で熱処理した試片中の不溶性Ta量、不溶性C量ならびに不溶性N量^{註)}を定量し、Table 8に示すとき結果を得た。このような態別定量法における不溶性残渣中には4.3:1で述べたごとく主として δ -相であるが、一部tapioliteが含まれており、そのためにこれらの態別定量結果から直接析出 δ -相の化学組成を決定することはできないが、不溶性C量と不溶性N量との割合は析出 δ -相中のCとNの組成割合を示すものと考えられ、このような割合をN/(C+N)モル比で示すとTable 8の右欄のごとくなる。試料中のN含有量自体がきわめてわずかであるため、表中の不溶性N含有量は分析誤差範囲に近く、したがつてこれらの値には十分な精度を期しがたいが、これらの結果は前述の δ -相の格子定数の変化からの推定と傾向的には一致しているようである。すなわち試料組成のN/Cモル比の比較的大なる試料419Aの場合のほうが419Bの場合より析出 δ -相

中のN含有割合が多い傾向を示している。

BRAUER⁷⁾は δ -相の格子定数と化学組成の関係について詳細な検討を行なつていたので、それらのデータを整理して δ -相領域に等格子定数線を引くとFig. 7のごとき結果を得る。そこでこの結果にもとづいて、前述のX線回折結果から得た試料419Aおよび419B中に析出する格子定数の上限ならびに下限に相当する等格子定数線 a_1 - a_1' 、 a_2 - a_2' を引き、さらにこれらの各試片に

Fig. 7. Relation between chemical composition and lattice constant of δ -phase. (BRAUER⁷⁾)Fig. 8. Chemical composition of δ -phase precipitated in sample 419A and 419B.

註) 可溶性N量を定量し(全N量-可溶性N量)をもつて不溶性N量とした。

ついでに、Table 8 から得た析出 δ -相中の $N/(C+N)$ モル比の上限ならびに下限に相当する直線 A_1-A_1' , A_2-A_2' を引くと Fig. 8 に示すごとくであり、これらの曲線および直線によりかこまれた部分 (図中斜線をほどこした部分) は上記の試料中に析出する δ -相の組成範囲を示す。すでに述べたごとく析出 δ -相の組成は、厳密には試料の組成ならびに熱処理温度によって変化するが、これらの試料の場合にはその変化量はきわめてわずかである。そこで今 Fig. 8 の斜線の範囲の中心点 (図中●で示す) を取ると、この点はほぼ $TaC_{0.85}N_{0.06}$ を示す組成点となるので、これより、これらの Fe-Ta-C 系合金中に析出する δ -相は、平均ほぼ $TaC_{0.85}N_{0.06}$ 程度の組成を有するものと判断することができる。

4.3.3 γ -相の格子定数と化学組成

Fe-Ta-N 系合金においては、すでに Table 6 に示したごとく γ -Ta 窒化物相が析出しており、この相は Fe-Ta-C-N 系合金の一部の試料においても前項で述べた δ -Ta 炭窒化物相と共存して析出しているのが認められた。Fe-Ta-N 系合金中に生成する γ -Ta 窒化物相については、それぞれ抽出残査の X 線回折結果において、最も高角度側にある (120) および (202) 面の回折線から格子定数を計算した。それらの結果は Table 9 に示すごとくであり、これより析出 γ -Ta 窒化物相の格子定数は試料の化学組成や熱処理温度が異なってもほとんど変化しないことがわかる。またこれらの格子定数は Table 4 に示した SCHÖNBERG が γ -Ta 窒化物 ($TaN_{0.80} \sim TaN_{0.90}$) に対して与えた格子定数に近く、このことから上述の各試料中の析出 γ -Ta 窒化物の組成は $TaN_{0.85 \pm 0.05}$ 程度であると推定される。

4.4 オーステナイト中における析出相の挙動ならびに生成反応の平衡濃度積

前節までの検討結果から鋼中に析出する Ta 炭化物および窒化物の形態、結晶構造が明らかになり、またそれらの化学組成を推定することができた。本節においてはこれらの化合物がオーステナイト中においてどのような挙動を示すかについて考察し、さらにそれらの析出反応

Table 9. Lattice constant of precipitated γ -tantalum-nitride in various specimens.

Sample No	Heat treatment					
	1000°C × 36hr WQ			1100°C × 24hr WQ		
	a (Å)	c (Å)	c/a	a (Å)	c (Å)	c/a
421 A	2.932	2.883	0.983	2.930	2.881	0.983
421 B	2.931	2.882	0.983	2.930	2.881	0.983
514	2.930	2.881	0.983	2.931	2.879	0.983

の平衡定数を求めた。

このような目的で検討を行なうためには平衡熱処理によって試料中で析出反応が十分平衡に達していることが必要である。そのような熱処理条件を決定するための予備実験として Fe-Ta-C 系の試料 419 A および Fe-Ta-N 系の試料 421 A について 1350°C × 3hr 加熱後水冷の溶体化処理を行なった後、1000°C および 1200°C でそれぞれ 5, 12, 24 ならびに 48hr に加熱保持後水冷の熱処理を行なった試片について、4.2 で決定した態別定量法により各試片中の不溶性 Ta 量を定量した。これらの結果は Fig. 9 に示すごとくであり、不溶性 Ta 量はいずれの場合にも 12hr 程度の加熱保持でほぼ一定値に達している。したがってこの程度の加熱保持で、試料中における Ta 炭化物あるいは窒化物の析出反応がほぼ平衡に達しているものと判断される。それゆえこの結果から割出して、1350°C × 3hr 水冷の溶体化処理の試料の平衡熱処理温度ならびに加熱保持時間を Table 2 のごとく決定した。

4.4.1 オーステナイト中における挙動

Fe-Ta-C 系の試料 419 A, 419 B および Fe-Ta-N 系の試料 421 A, 421 B の鍛造材について 1350°C × 3hr 水冷の溶体化処理を行なった後 Table 2 に示した種々の温度で熱処理した試片中の不溶性 Ta 量を、熱処理温度に対してプロットすると Fig. 10 に示すごとくである。これらの不溶性 Ta 中には Ta 炭化物あるいは窒化物を形成している Ta 以外に、いずれも tapiolite を形成している Ta が含まれているが、その量は前節で述べたごとく、tapiolite がきわめて安定な化合物であることから、熱処理温度に無関係にほぼ一定とみなすことがで

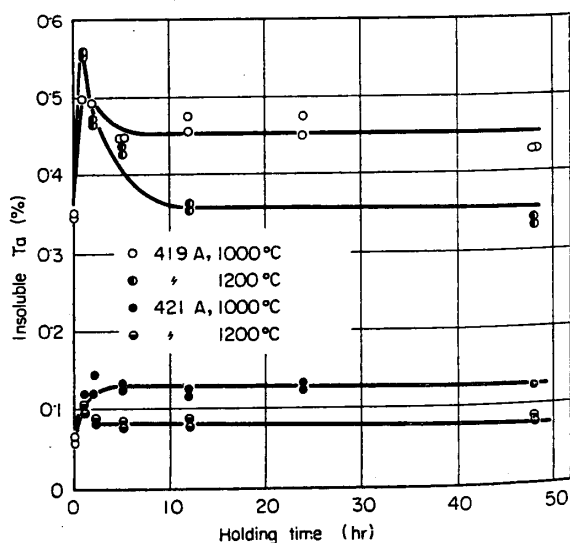


Fig. 9. Relation between insoluble tantalum and holding time.

Table 10. Soluble-tantalum, -carbon and -nitrogen in sample 419A and 419B and the solubility product ($\log K_1'$).

Sample No	Holding temp. (°C)	Soluble component (%)			Composition of precipitate	$\log K_1'$
		Ta	C	N		
419A	1000	0.18	0.010	0.002	$\text{TaC}_{0.85}\text{N}_{0.06}$	-2.60
	1100	0.26	0.022	0.004		-2.14
	1200	0.36	0.024	0.005		-1.96
	1300	0.49	0.030	0.005		-1.74
419B	1000	0.14	0.018	0.002	$\text{TaC}_{0.85}\text{N}_{0.06}$	-2.50
	1100	0.24	0.022	0.004		-2.18
	1200	0.36	0.027	0.004		-1.92
	1300	0.49	0.045	0.005		-1.59

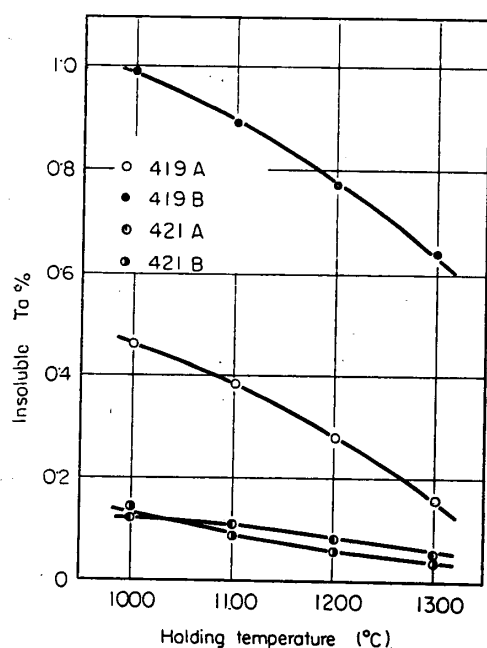


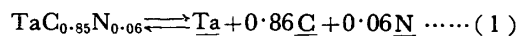
Fig. 10. Relation between insoluble-tantalum and holding temperature.

きるので、Fig. 10 における不溶性 Ta 量の変化は主として Ta 炭化物ないしは窒化物を形成している Ta 量の変化を示すものと考えられ、したがってこれらの試料中における Ta 炭化物や窒化物の析出量はオーステナイト温度範囲における熱処理温度にともない変化することがわかる。

4.4.2 析出物の生成反応の平衡濃度積

Fe-Ta-C 系の試料 419A, 419B の各試片における不溶性 Ta, 不溶性 C 量より計算した可溶性 Ta 量 (全 Ta 量-不溶性 Ta 量) および可溶性 C 量 (全 C 量-不溶性 C 量) ならびに態別定量法によって求めた可溶性 N 量は Table 10 に示すごとくである。今これらの試料中に生成する δ -Ta 炭化物 (厳密には Ta 炭窒化物である) の組成を前節で推定したごとく $\text{TaC}_{0.85}\text{N}_{0.06}$ とし、こ

のような化合物とオーステナイト中に固溶した各成分元素との間の平衡関係は次式



で与えられる。ただし Ta , C および N はオーステナイトに固溶した Ta, C および N の濃度 [重量 %] をあらわす。したがってこの反応の平衡濃度積は次式

$$K_1' = [\% \text{Ta}] [\% \text{C}]^{0.85} [\% \text{N}]^{0.06} \quad \dots (2)$$

となる。今 Table 10 に示す Ta, C および N から (2) 式によつて計算した K_1' の値を対数で示すと同表の右欄のごとくである。さらにこれらの結果を $1/T$ に対し

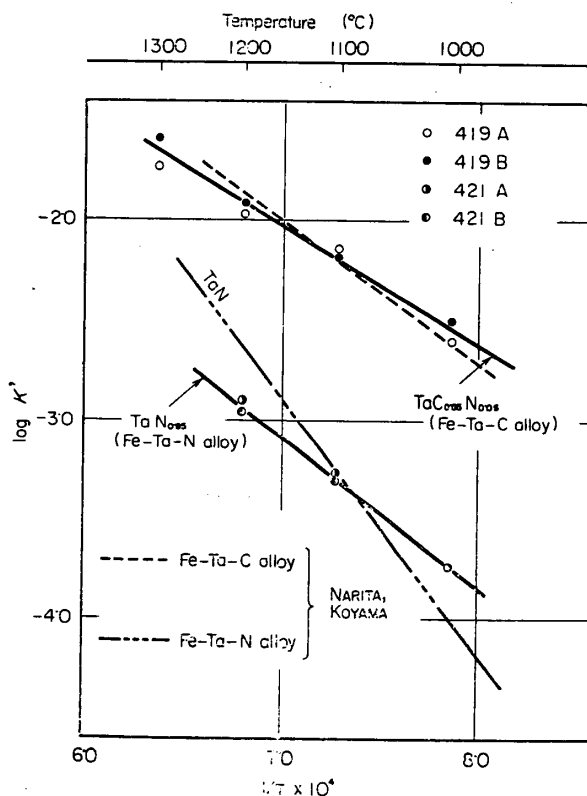
Fig. 11. Relation between solubility products ($\log K'$) and temperature.

Table 11. Soluble-tantalum and-nitrogen in sample 421A and 421B, and the solubility product ($\log K_2'$).

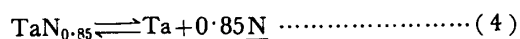
Sample No	Holding temp. (°C)	Soluble component (%)		Composition of precipitate	$\log K_2'$
		Ta	N		
421 A	1000	0.02	0.004	Ta _{N_{0.85}}	-3.74
	1100	0.03	0.009		-3.26
	1200	0.06	0.011		-2.89
	1300	0.09	—		—
421 B	1000	—	0.004	Ta _{N_{0.85}}	—
	1100	0.03	0.008		-3.31
	1200	0.06	0.009		-2.96
	1300	0.08	—		—

てプロットすると Fig. 11 に示すごとくであり、これより(2)式の平衡濃度積を温度関数として次式

$$\log [\% \text{Ta}] [\% \text{C}]^{0.85} [\% \text{N}]^{0.06} = -5,800/T + 2.02 \dots (3)$$

が得られた。

Fe-Ta-N 系の試料 421A, 421B の各試片における不溶性 Ta 量から計算した可溶性 Ta 量 (全 Ta 量-不溶性 Ta 量) および態別定量法によつて求めた可溶性 N 量は Table 11 に示すごとくである。これらの試料中に生成する γ -Ta 窒化物は 4.3.3 に述べたごとく TaN_{0.85} と推定されるので、このような化合物とオーステナイト中に固溶した各成分元素との平衡関係は



として表わされ、したがつてこの反応の平衡濃度積は

$$K_2' = [\% \text{Ta}] [\% \text{N}]^{0.85}$$

で与えられる。

今 Table 11 の可溶性 Ta および可溶性 N 量を使用し、(5)式によつて計算した K_2' の値を対数値で示すと同表中の右欄のごとくである。これらの値をさらに $1/T$ に対してプロットし、(Fig. 11) これらの点を結ぶ直線の方程式を求めると(4)式反応の平衡濃度積の温度関数として

$$\log [\% \text{Ta}] [\% \text{N}]^{0.85} = -7400/T + 2.09 \dots (6)$$

を得た。

5. 考 察

Fe-Ta-C 系の試料 419A および 419B 中に析出する δ -Ta 炭化物中には前述のごとく微量の N が固溶されており、その化学組成は TaC_{0.85}N_{0.06} と推定した。これらの析出相中の N は、炭化物結晶格子中の C 原子位置の一部を N が置換して占めているものと考えられるので鋼中で N を含まない純粋な Ta 炭化物、すなわち N 原子による C 原子の置換が起こっていない Ta 炭化物が生成するとすれば、その組成は概略値として TaC_{0.9} 程度と

想像される。前項において(3)式で示した平衡濃度積は TaC_{0.85}N_{0.06} の組成の炭窒化物を生成する反応について求めたものであるが、その N 含有量はわずかであるから、この値は上述のごとき純粋な炭化物 TaC_{0.9} のオーステナイト中における生成反応の平衡濃度積にきわめて近いものと考えて差しつかえないであろう。

Fe-Ta-C 合金について成田、小山¹⁵⁾は、オーステナイト中に生成する Ta 炭化物の化学組成 (基本組成) を TaC とし、その生成反応の平衡濃度積を次式

$$\log [\% \text{Ta}] [\% \text{C}] = -7000/T + 2.90 \dots (7)$$

で与えている。この結果は本研究において TaC_{0.85}N_{0.06} に対して得た前述の結果 ((3)式参照) とかなりよく一致している。

成田、小山¹⁵⁾はまた Fe-Ta-N 合金についても同様の検討を行ない、オーステナイト中に生成する Ta 窒化物の化学組成 (基本組成) を TaN とし、その生成反応の平衡濃度積を次式

$$\log [\% \text{Ta}] [\% \text{N}] = -12800/T + 6.08 \dots (8)$$

で与えている。この結果は本研究で TaN_{0.85} に対して得た前述の結果と比較して温度勾配すなわちエンタルピー項がかなり大になっているが、Fig. 11 に見られるごとく、1100°C 前後においては、きわめてよく一致した値を示している。

今(3)式と(6)式の右辺を比較すると、オーステナイト温度範囲では同じ温度においては後者のほうが、その値はかなり小であり、Ta 窒化物はオーステナイト中で明らかに Ta 炭化物より安定な化合物であることがわかる。それゆえ Ta 添加鋼においては、鋼中の N 含有量が C 含有量に比較して少なくとも、N は常に析出 Ta 炭化物中にある程度固溶し、本研究における Fe-Ta-C 系試料の結果で見られたごとく、 δ -Ta 炭窒化物が生成されるものと考えられる。また一方、4.3.1 で述べたごとく Ta の酸化物系化合物 tapiolite は、これらの炭化物や窒化物よりさらに安定な化合物であり、鋼に微量 Ta を

添加した場合、Ta は先ず優先的に酸素と結合するので、鋼の酸素含有量を極力少なくしなければ、炭化物ないし窒化物を生成する有効な Ta が減少することになる。

6. 結 言

1) 種々の組成の Fe-Ta-C, Fe-Ta-C-N および Fe-Ta-N 系合金の鑄造材、鍛造材ならびに熱処理材について組織観察を行なった結果 Ta 炭化物あるいは炭窒化物は主としてオーステナイト粒界に、きわめて微細に点列状に析出するが、Ta 窒化物はしばしばフェライト粒界に比較的大型の析出物として認められること、また Ta 含有量のきわめて多い場合には、これらのほかに一次晶粒界に共晶状の Fe-Ta 金属間化合物相が析出することがわかった。

2) これらの析出相の定量的な抽出方法として電解法、Br-アルコール処理法および塩酸処理法を比較し、また塩酸処理法による不溶性残渣の回収率を検討した結果、試料の旋削片を常温 6N-HCl 中に浸漬放置して地鉄を溶解した後、不溶性残渣を分離する方法により Ta 炭化物、窒化物は定量的に回収されること (Fe-Ta 金属間化合物相は処理時間にともなっていくぶん溶解する) が明らかになり、この方法を Ta 炭化物ないし窒化物の定量的な抽出方法として決定した。

3) 上述の抽出方法により抽出分離した各試料の不溶性残渣について、X線回折を行なった結果、鋼中に生成する Ta 炭化物ないし炭窒化物は BRAUER らの示した立方晶の δ -相であり、Ta 窒化物は SCHÖNBERG の示した六方晶の α -相であること、Fe-Ta 金属間化合物は ASTM カードの Fe₇Ta₃ に相当することが明らかになった。

4) これらの諸相のほかに Ta の酸化物系化合物 tapiolite [Fe(Ta,Nb)O₂] が認められ、この相は Ta 添加量の少ない試料において特に高温で熱処理を行なった試片の場合に明りようになることがわかった。したがって tapiolite は Ta 炭化物や窒化物に比較すると、さらに安定な化合物であり、鋼中の酸素含有量がきわめて少ない場合でも、Ta は優先的に酸素と結合するものと考えられる。

5) 析出 δ -相の格子定数は試料中の Ta, C および N の化学組成によつて異なり、また同じ試料においても熱処理温度によつて異なる。これは析出 δ -相の N の含有割合の相違によるものであり、N 含有割合が増加するにしたがつて、Ta と結合する (C+N) の割合は減少し、

それとともに δ -相の格子定数は小になる。X-線回折結果から得た δ -相の格子定数と、不溶性残渣分析結果から、Fe-Ta-C 系合金中の析出 δ -相の組成を TaC_{0.85}N_{0.06} と決定した。

6) 析出 γ -相の格子定数は試料の化学組成、熱処理温度によつてほとんど変化せず、いずれの試片においても SCHÖNBERG が TaN_{0.8}~Ta_{0.9} に対して与えた格子定数範囲の値を取っていることが明らかになり、これよりその化学組成を TaN_{0.85} と決定した。

7) Fe-Ta-C 系合金についての態別定量結果からオーステナイト中における δ -Ta 炭化物 (微量の N を含む TaC_{0.85}N_{0.06} の組成を有する) 生成反応の平衡濃度積を

$$\log [\% \text{Ta}] [\% \text{C}]^{0.85} [\% \text{N}]^{0.06} = -5800/T + 2.02$$

で与え、また Fe-Ta-N 系合金についての態別定量結果からオーステナイト中における γ -Ta 窒化物 (TaN_{0.85} の組成を有する) 生成反応の平衡濃度積を

$$\log [\% \text{Ta}] [\% \text{N}]^{0.85} = -7400/T + 2.09$$

で与えた。これらの結果からオーステナイト中において Ta 窒化物は Ta 炭化物より安定な化合物であることを明らかにした。

文 献

- 1) R. PHILLIPS, W. E. DUCKWORTH and F. E. L. COPLEY: J. Iron Steel Inst., 202 (1964), p. 593
- 2) J. F. ELLIOTT: "Thermochemistry for steel-making" Vol. 1, Pergamon Press Ltd., (1960), p. 144, 157
- 3) 上野学, 内山郁, 川瀬晃: 日本金属学会誌, 23 (1959), p. A-296
- 4) 瀬川清, 島田春夫: 鉄と鋼, 48 (1962), p. 1565
- 5) 大倉与三郎: 日本金属学会誌, 24(1960), p. 237
- 6) 大倉与三郎: 日本金属学会誌, 24(1960), p. 241
- 7) G. BRAUER and R. LESSER: Z. Metallk., 50 (1959), p. 512
- 8) N. SCHÖNBERG: Acta Chem. Scan., 8 (1954), p. 199
- 9) ASTM X-ray powder diffraction file, (1960), 6-0524
- 10) "実験化学講座 4" 丸善株式会社, (1959), p. 200
- 11) ASTM X-ray powder diffraction file, (1960), 12-604
- 12) ASTM X-ray powder diffraction file, (1960), 12-189
- 13) 盛 利貞, 時実正治, 山口 紘, 角南英八郎, 中嶋由行: 鉄と鋼, 54 (1968), p. 763
- 14) L. V. AZÁROFF and M. J. BUEGER: "The powder method in X-ray Crystallography" McGraw-Hill, (1958), p. 238
- 15) 成田貴一, 小山伸二: 鉄と鋼, 52 (1966), p. 788