

論 文

鋼中におけるニオブ炭化物および窒化物の 熱力学的諸性質について*

盛 利貞**・時実正治**・山口 紘***

角南英八郎****・中嶋由行*****

Thermodynamic Properties of Niobium Carbides and Nitrides in Steels

Toshisada MORI, Masaharu TOKIZANE, Kō YAMAGUCHI,

Eihachiro SUNAMI and Yoshiyuki NAKAZIMA

Synopsis:

The crystallographic structure and the chemical composition of precipitated δ -phase, δ' -phase and ϵ -phase were extensively investigated on those specimens which had been prepared from vacuum melted high-purity Fe-Nb-C, Fe-Nb-N and Fe-Nb-C-N alloys containing niobium up to 0.95%. The specimens were solution treated at 1300 or 1350°C for 2hr, and then these were again quenched into water after long time holding at respective temperatures of 1000 to 1300°C. The quantitative determination of soluble-niobium, -carbon and -nitrogen was also investigated in order to calculate the solubility products of niobium-carbide and -nitride in austenite. Results obtained are as follows;

1) The chemical composition of pure δ -niobium-carbide precipitates was determined to be $\text{NbC}_{0.87}$ though the precipitated δ -phase was not pure carbide but carbonitride even in the Fe-Nb-C alloys containing little nitrogen.

2) The precipitated δ' -nitride in Fe-Nb-N alloys containing little carbon was substantially carbonitride containing a little amount of carbon, while the precipitated ϵ -nitride was estimated to be a pure niobium-nitride NbN.

3) The solubility products of niobium-carbide and -nitride in austenite were given respectively by the following equations;

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

$$\log [\% \text{Nb}] [\% \text{N}] = -10,150/T + 3.79$$

4) It has been proved that oxygen has the stronger affinity to niobium than carbon and nitrogen in austenite. The preferential precipitation of a little amount of tapiolite $[(\text{Fe}, \text{Nb})\text{O}_2 \text{ or } \text{FeO} \cdot \text{Nb}_2\text{O}_5]$ was recognized in all specimens.

(Received 23 Feb. 1968)

1. 緒 言

微量の Nb 添加によつて鋼の性質がいちじるしく改善されることは多くの研究者^{1)~7)}のひとしく認めるところであり、またこのような鋼質の向上が Nb の炭化物や窒化物の生成傾向と密接な関係を持つことは周知のとおりである。

筆者らは Nb 添加鋼に関する基礎的研究として、先に鋼中に生成する Nb 炭化物、炭窒化物ないし窒化物の形態や挙動を明らかにし、同時にこれらの析出物を鋼中より定量的に抽出分離する方法を確立した⁸⁾。本報においてはこれらの知見にもとづき、析出 Nb 炭化物、窒化物相の化学組成を検討し、さらに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の値を決定することを

試らみた。

鋼中に生成する Nb 炭化物や窒化物の熱力学的性質を明確にすることは、Nb 添加鋼の製造面においてのみならずこの種の鋼の熱処理を適正にし、Nb 添加の効果を使用目的に応じて有効にするために、きわめて重要である。

2. 試 料

前報⁸⁾の検討に使用した一部の試料および同様の方法

* 昭和41年10月本会講演大会にて発表

昭和43年2月23日受付

** 京都大学工学部 工博

*** 八幡製鉄(株)技術研究所 Ph.D.

**** 日本鋼管(株)技術研究所

***** 川崎製鉄(株)千葉製鉄所

Table 1. Chemical composition of samples.

Alloy system	Sample No.	Chemical composition (%)			Mole ratio		
		Nb	C	N	C/Nb	N/Nb	N/C
Fe-Nb-C	C 3	0.068	0.070	0.0017	7.97	0.17	0.02
	C 4	0.105	0.082	0.0017	6.04	0.11	0.02
	C 5	0.178	0.071	0.0016	3.09	0.06	0.02
	C 6	0.204	0.074	0.0019	2.81	0.06	0.02
	C 7	0.531	0.081	0.0024	1.18	0.03	0.02
	C 8	0.817	0.090	0.0024	0.85	0.02	0.02
Fe-Nb-C-N	CN 21	0.089	0.014	0.020	1.22	0.15	1.22
	CN 23	0.262	0.010	0.027	0.30	0.68	2.31
	CN 1	0.197	0.029	0.0116	1.14	0.39	0.34
	CN 2	0.199	0.059	0.0149	2.29	0.50	0.22
	CN 3	0.207	0.101	0.0160	3.78	0.51	0.14
	CN 4	0.367	0.040	0.0136	0.84	0.25	0.30
	CN 5	0.641	0.081	0.0170	0.98	0.18	0.18
	CN 6	0.957	0.102	0.0183	0.82	0.13	0.16
	CN 7	0.203	0.103	0.0055	3.93	0.18	0.05
Fe-Nb-N	N 2	0.036	0.008	0.022	1.72	4.06	2.36
	N 3	0.065	0.005	0.018	0.60	1.84	3.09
	N 4	0.113	0.006	0.022	0.41	1.29	3.14
	N 5	0.163	0.006	0.021	0.29	0.86	3.00
	N 7	0.159	0.008	0.022	0.39	0.92	2.35
	N 8	0.202	0.008	0.020	0.31	0.66	2.14
	NA	0.094	0.004	0.017	0.33	1.20	3.64

Other impurities: Si $\approx$ 0.05%, P $<$ 0.01%, S $\approx$ 0.01%, Ni $\approx$ 0.02%, Cr $<$ 0.004%, Σ Ti $\approx$ 0.005%, Σ Al $\approx$ 0.001%, V $\approx$ 0.002%, O=0.001~0.003%

Table 2. Holding temperature and holding time.

Specimen No.	Holding temp. (°C)	Holding time(hr)
1	1000	36
2	1100	30
3	1200	24
4	1250	18
	1300	12

によつて溶製した Table 1 に示すとき組成の Fe-Nb-C, Fe-Nb-C-N ならびに Fe-Nb-N 系合金試料 (2.5~5 kg 鋼塊を 20 mm ϕ または 15 mm ϕ の鍛造材) を実験に供した。

3. 実験方法

上記の鍛造材について、あらかじめ 1350°C $\times$ 2hr 水冷の溶体化処理をほどこした後 Table 2 に示すとき種々の熱処理を行ない、前報³⁾で決定した残渣定量抽出法にもとづき、施削片 1 g 当たり約 40 ml の割合の 6N HCl 中に試料を室温で放置溶解し、地鉄溶解後ただち

に遠心分離、洗滌、乾燥して残渣を回収し、これらの残渣について、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ともなう格子定数の変化を調べた。

次に一部の試料については各試片の施削片一定量より上述と同じ方法で抽出した残渣中の Nb, C および N 量を定量 (これらをそれぞれ不溶性 Nb, C および N とする) し、それらの結果と X 線回折結果から求めた格子定数より、析出 Nb 炭化物、窒化物および炭窒化物の化学組成を求めた。

さらに上述の不溶性残渣の定量結果および可溶性 N 分析結果から Nb 炭化物および窒化物の推定化学組成にもとづいて、これらの化合物のオーステナイト中における溶解度を求めた。

4. 実験結果

4.1 析出相の結晶構造

4.1.1 δ -相

Fe-Nb-C 系合金においては前報³⁾で示したごとく、立方晶 NaCl 型の δ -相が認められた。しかしながら各試片よりの抽出残渣中の δ -相の格子定数は Fig. 1 に示すごとく、試料中の C/Nb モル比が 1 に近い試料 C7, C8 では熱処理温度によつてほとんど変化せず $a = 4.46$ Å 程度であるが、試料中の C/Nb モル比が大なる試料 C6, C5 では低温 (1000°C) においては試料 C7, C8 の場合とほとんど変わらないにもかかわらず、熱処理温度が高く (1200°C) になると格子定数はかなり小さくなり、しかもその変化の程度は試料中の C/Nb モル比が大なる場合ほどいちじるしくなる傾向を示す。試料中の C/Nb モル比がさらに大なる試料 C4, C3 では低温 (1000°C) においてもすでにいくぶん小なる格子定数を示している。これらの試料では Nb 含有量が少ない。した

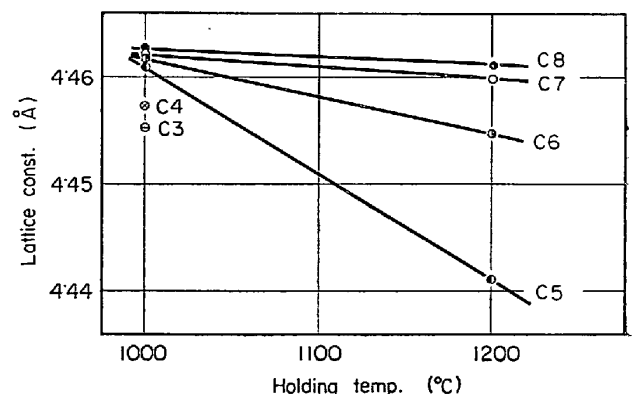


Fig. 1. Relation between holding temperature and lattice constant of precipitated δ -phase in the Fe-Nb-C alloys.

がつて高温処理材の場合には抽出残渣中の Nb 炭化物はきわめて少なくなり、後述のごとき他の化合物の割合が多くなるために、X線回折結果における Nb 炭化物の回折線の強度はいちじるしく低下した。そのために正確な格子定数を求めることができなかったが、Fig. 1 の傾向から判断すると、これらの試料の 1200°C 熱処理材においてはかなり小さな格子定数 ($a = 4.44 \text{ \AA}$ 以下) を有するものと考えられる。BRAUER, LESSER⁹⁾¹⁰⁾ は δ -Nb 炭化物の化学組成を NbC_x ($0.7 < x < 0.92$) で表わし、その格子定数は x の値が小になるにしたがつて小さくなるが、一方 δ -Nb 炭化物に N が固溶し δ -Nb 炭窒化物になると、その格子定数が小さくなることを示している。本研究に使用した Fe-Nb-C 系合金はいずれも不純物として微量の N を含んでいるので、析出 δ -相は多少の N を固溶しており厳密には Nb 炭窒化物であり、したがって上述のごとき格子定数の変化は Nb と結合する C の組成割合の減少によるだけではなく、 δ -相中の N 含有量の増加とも関連を有する。

Fe-Nb-C-N 系合金においても、試料中の N/C モル比のきわめて大なる試料 CN21, CN23 (これらの試料は Fe-Nb-N 系合金にきわめて近い) を除けば、熱処理温度に無関係にいずれも立方晶の δ -相のみが認められた。これらの δ -相は当然 Nb 炭窒化物であり、それらの格子定数は広範囲に変化する。Fig. 2 に示すごとく Nb 含有量が同程度 ($\approx 0.2\%$) の試料について比較すると、同じ熱処理温度の場合 (1000°C $\times$ 36hr 水冷または 1200°C $\times$ 24hr 水冷) には試料中の N/C モル比が大になるにしたがつて格子定数は小になっている。しかしながら試料中の Nb 含有量が大きく、したがって同程度の N/C モル比 (0.14~0.18) であっても (C+N)/Nb モル比が、たとえば CN3 に比較していちじるしく小なる試料 CN5 および CN6 における析出相は Fig. 3 に

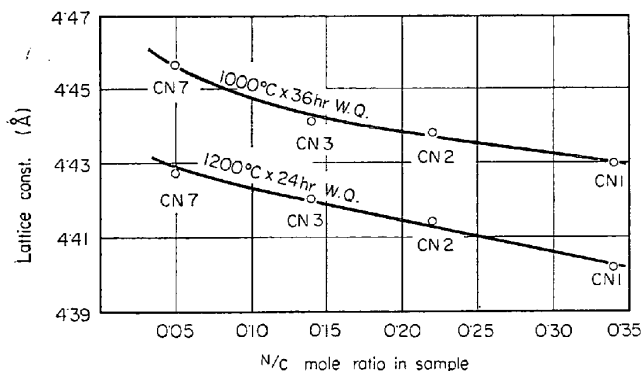


Fig. 2. Relation between N/C mole ratio in the Fe-Nb-C-N alloys containing about 0.2% Nb and lattice constant of the precipitates of δ -phase.

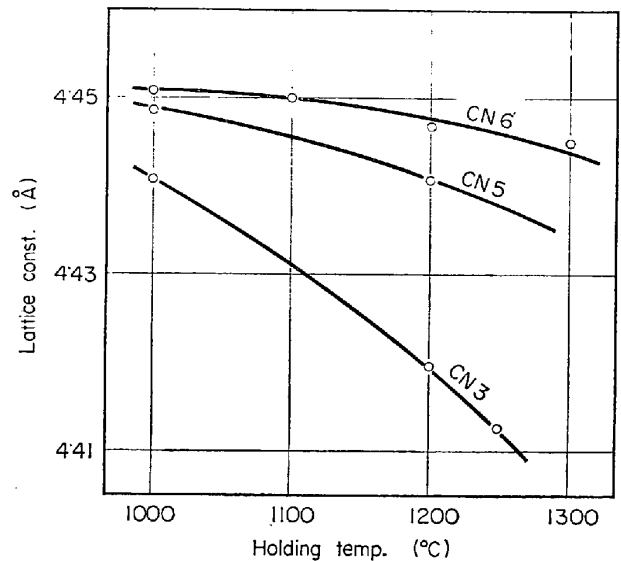


Fig. 3. Relation between holding temperature and lattice constant of precipitated δ -phase in the Fe-Nb-C-N alloys.

示すごとく、その格子定数はいずれも上述の試料の場合よりかなり大であるから、熱処理温度による格子定数の変化もきわめてわずかであるといえる。

4.1.2 δ' -相と ϵ -相

前報⁹⁾で述べたごとく Fe-Nb-C-N 系合金の中で N/C モル比の大なる試料 CN21, CN23 (これらは事実上 Fe-Nb-N 系合金に近い) では六方晶の δ' -相¹¹⁾¹²⁾ が認められ、また Fe-Nb-N 系合金においては六方晶の δ' -相とともに六方晶の ϵ -相¹¹⁾¹²⁾ が認められた。本報においては Fe-Nb-N 系合金についてさらに Table 1 に示した種々の組成の試料について試料中の N/Nb モル比と δ' -相/ ϵ -相の強度比^{註1)}との関係を求めた。それらの結果は Fig. 4 に示すごとくであり、N/Nb モル比が 1 程度以下になると急激に δ' -相の相対的な割合が多くなる。逆に Nb 含有量が少なくなり、したがって N/Nb モル比が 1 より大になるにしたがつて δ' -相の相対的な析出割合は漸次減少するが、本研究に使用した Fe-Nb-N 系合金においては、いずれの熱処理条件^{註2)}においても δ' -相と ϵ -相とが共存しており、 ϵ -相のみが単独で存在する試料は得られなかった。両相についての X-線回折結果を Fig. 5 に例示する。

ϵ -相および δ' -相について BRAUER¹²⁾ は両者はともに六方晶に属する結晶構造を有し、積層順位が異なり格子定数を異にするが、いずれもその化学組成は NbN に近

註1) δ' -相、 ϵ -相両相の(101)面の回折角は比較的近いので、この面の回折線の相対強度の比 $I_{\delta'}(101)/I_{\epsilon}(101)$ を求めて両相の強度比とした。

註2) 同一の試料においては熱処理温度が高いほど δ' -相/ ϵ -相の強度比が小になることは前報⁹⁾で述べたごとくである。

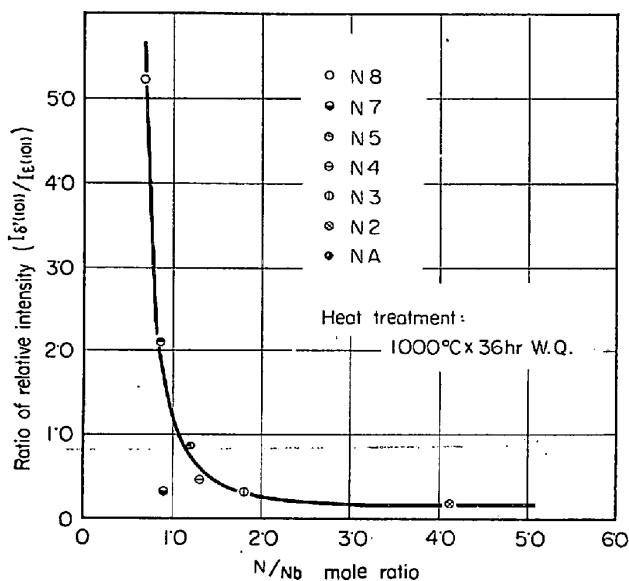


Fig. 4. Relation between N/Nb mole ratio of the Fe-Nb-N alloys and the ratio of relative intensity $I_{\delta'(101)}/I_{\epsilon(101)}$ in the residues of their specimens quenched from 1000°C:

く、また熱的な安定度ならびに生成速度もきわめて類似したものと考えている。しかしながら本研究における上述の結果から、鋼中における析出相としては、Cをある程度以上多く含む Fe-Nb-C-N 系合金では δ -相（六方晶）が最も安定であるが、C量が少ない合金では δ' -相

が安定となり、さらにC含有量が低下し、事実上Cを含まないようになれば δ' -相は相対的に不安定になり、 ϵ -相のほうが安定になつてくるといふ傾向が見られる。このことは後述のごとく鋼中において Nb 窒化物が Nb 炭化物よりも熱力学的に安定であること、ならびに試料中の不純物としての C 含有量がきわめて少なく ($\approx 0.004\%$)、 δ' -相の存在割合の少ない試料 NA の抽出残渣中に含まれる C 含有割合が、試料 N8 の場合より少ないことと傾向的に一致している。鋼中における析出相の組成について考えると、 δ -相は多量のCを固溶しうのに対して δ' -相のC固溶量は少なく、 ϵ -相はほとんど（あるいは全く）Cを固溶しない Nb 窒化物相として、これらが試料の化学組成と熱処理条件に対応して単独または共存して現われるものと結論される。

4.1.3 Nb 炭化物、窒化物以外の析出相

Fe-Nb-N 系合金について、Nb 添加量のきわめて少ない試料、たとえば試料 NA の抽出残渣のX線回折結果をみると Fig. 6 に示すごとく、試片の熱処理温度が高くなるにしたがつて、前述のごとき Nb 窒化物の回折線は相対的に弱くなり、これらとは無関係な他の化合物の回折線が明瞭になる。とくに 1300°C × 12hr 水冷の試片の場合には Nb 窒化物はほとんど認められなくなり、他の回折線のみになっている。このことは、このような回折線を示す他の化合物が鋼中において Nb 窒化物

よりはるかに安定な化合物であり、熱処理温度によつて変化せずに常に鋼中に存在し、目的とする Nb 窒化物の生成量が少なくなると、抽出残渣中におけるその存在割合が増加することを示している。この化合物について検討するために、Nb = 0.497% を含む Fe-Nb 2 元系合金の試料 B8 註) について 1200°C × 24hr 水冷の熱処理を行なつた後、Fe-Nb-N 系合金の場合と同様の方法で 6 N-HCl で処理し、その抽出残渣のX線回折を行なつた。その結果を Fig. 6 (e) に示したが、上述の各試片の場合に認められた Nb 窒化物以外の回折線と全く同じであり、このような化合物は同時に ASTM カード¹³⁾の Tapiolite (Fe, Nb)O₂ または FeO·Nb₂O₃ と同定された。なお Tapiolite は Nb 含有量の少ない Fe-Nb-N 系の他の試料 N2, N3 および N4 などの抽出残渣中にも同様に認められ、さらに Fe-Nb-C 系合金の場合にも Nb 添加量のきわめて少ない試料 C3, C4 およ

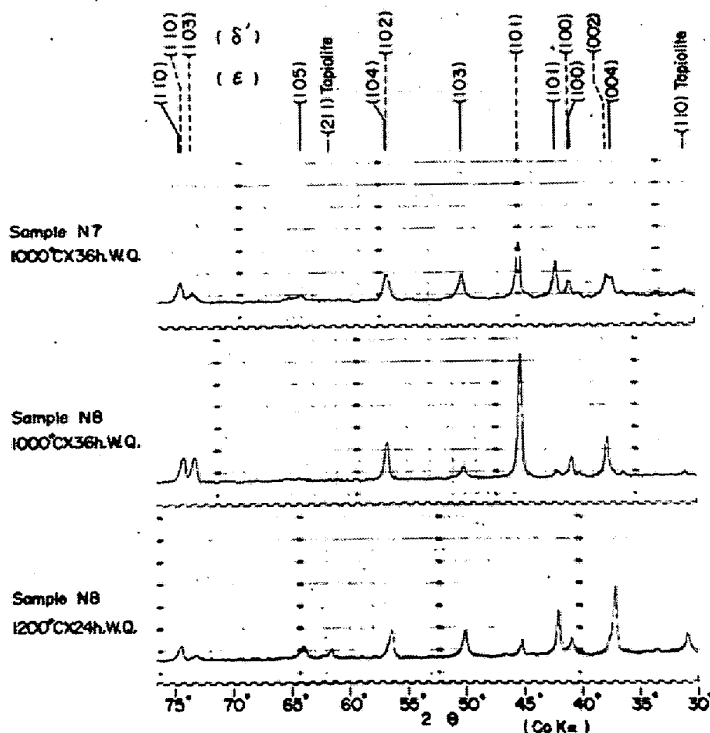


Fig. 5. Typical X-ray diffraction of residues extracted from the Fe-Nb-N alloys.

註) 試料 B8 は Table 1 に示していないが、同様の溶解方法によつて溶製したもので、Nb = 0.497%, C = 0.008%, N = 0.0016%, O = 0.002% の化学組成を有する。

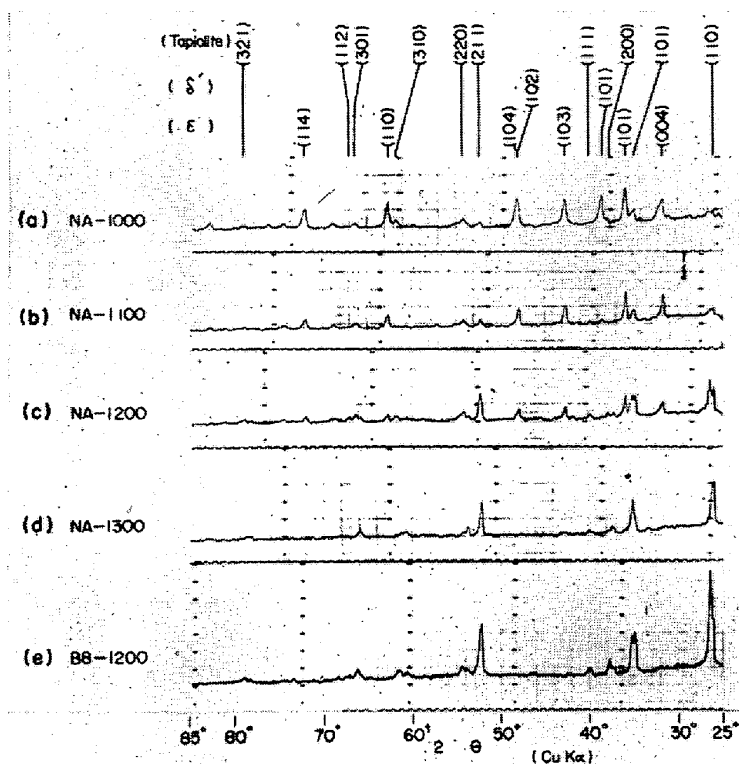


Fig. 6. X-ray diffraction of residues extracted from various heat treated specimens of NA and B8.

び C 5 などの抽出残渣中にも認められた^{註1)}。

以上の結果から固体鉄中における Nb の酸化物生成傾向は窒化物ないし炭化物生成傾向に比較してきわめて大で、いずれの試料においても試料中に含有される酸素はほとんどすべてが上述の Tapiolite の形で酸化物を形成しているものと考えられる。しかしながら本研究に使用した試料はいずれも真空溶解鋳造法によつて溶製したもので、試料中に不純物として含まれる酸素量は 0.001~0.003% 程度である。したがつてこれらの試料中における Nb の酸化物系化合物の生成量は本来きわめて微量であり、Nb 添加量が多く、Nb 炭化物ないしは窒化物の生成量が多い場合には抽出残渣中のその存在割合もきわめて小であるが、Nb 炭化物ないしは窒化物の生成量の少ない試片になるほど、Tapiolite が Nb 炭化物ないしは窒化物と同時に多量の試料鋼中より集められるために、その抽出残渣中の存在割合が大になるので、次項に述べるごとく抽出残渣の組成分析あるいは態別定量によつて析出相の化学組成を検討する場合には、このような化合物の混入を十分考慮しなければならないことがわかった。

4.2 析出相の化学組成

註1)これらの試料中には Tapiolite のほかにさらに Nb の硫化物系化合物相と考えられる不明の回折線が認められたが、これらの詳細については別に報告する予定である。

4.2.1 Nb 炭化物

Fe-Nb-C 系合金の試料 C7 および C8 では前項で述べたごとく析出 Nb 炭化物の格子定数は熱処理温度によつてほとんど変化せず (Fig. 1 参照) また両者における析出相の格子定数の差もきわめてわずかであるから、いずれの試片においてもほぼ等しい化学組成を有するものと推察される。これらの試片を 1350°C × 2hr 水冷の溶体化処理をしたのち Table 2 の熱処理条件で熱処理した試片について態別定量を行なつた結果は Table 3 に示すごとくである。表中には不溶性 Nb 量より計算した炭化物型不溶性 Nb 量^{註2)}を併記したが、これらの値と不溶性 C 量の関係を求めると Fig. 7 に示すごとくであり、これよりこれらの各試片中に析出する Nb 炭化物(δ -相)はほぼ NbC_{0.8} に相当する組成割合を有することがわかった。しかしながら、BRAUER⁹⁾が合成 Nb 炭化物について検討した結果と比較すると、このような組成に相当する δ -Nb 炭化物は $a_0 = 4.455 \text{ \AA}$ 程度の格子定数を持つており、本研究において試料 C8,

C7 について得た格子定数 $a_0 = 4.46 \text{ \AA}$ よりいくぶん小さい。このような結果は、本研究に使用した Fe-Nb-C 系合金においてはごく少量ではあるが N (=0.0024%) を含んでおり、また鋼中において Nb 窒化物は次節に述べるごとく Nb 炭化物よりその生成傾向が大であるため、析出相中に多少 N が固溶し、前節で述べたごとく純粋な Nb 炭化物というよりはむしろ炭窒化物となつてることによるのではないかと考えられる。この点を明らかにするために、抽出残渣中の Nb と N の組成分析を行なつた。抽出残渣中には前節で述べたごとく Nb 炭窒化物とともに少量の Nb 酸化物 (Tapiolite) が含まれているが、抽出残渣中の炭窒化物型 Nb (%) は次式

$$\begin{aligned} & \text{抽出残渣中の炭窒化物型 Nb}^*(\%) \\ &= \text{抽出残渣中の Nb 量}(\%)^{**} \\ & \times \frac{\text{試料中の炭窒化物型不溶性 Nb}^{**}(\%)}{\text{試料中の不溶性 Nb 量}^{**}(\%)} \end{aligned}$$

によつて求められるので、抽出残渣の Nb 分析結果と Table 3 の態別定量結果からこの値を計算した。それら

註2)試料中に含まれている酸素はいずれも Tapiolite (Fe,Nb)O₂ または FeO·Nb₂O₅ を形成しているものと考え、この形の化合物組成に相応して全酸素量と結合する Nb 量を、分析値として得た不溶性 Nb 量より差し引いて炭化物型 Nb 量としたが、試料中の酸素量から計算した炭化物型 Nb 量は 0.002~0.004% であり、Nb 分析の誤差範囲で、炭化物型 Nb 量は事実上不溶性 Nb 量に等しいものと考えてよい。

* 抽出残渣中 (100%とした時) の% ** 試料片つまり採取した旋削片に対する%

Table 3. The results of analysis of insoluble-niobium and-carbon in sample C7 and C8.

Sample No.	Heat treatment	Insoluble-Nb%			Insoluble-carbon %
		Total	Oxide tipe	Carbide tipe	
C7	1000°C × 36hr W.Q.	0.512	0.002	0.510	0.053
	1100°C × 30hr W.Q.	0.444		0.442	0.042
	1200°C × 24hr W.Q.	0.381		0.379	0.036
	1300°C × 12hr W.Q.	0.230		0.228	0.023
C8	1000°C × 36hr W.Q.	0.770	0.002	0.775	0.071
	1100°C × 30hr W.Q.	0.729		0.727	0.068
	1200°C × 24hr W.Q.	0.629		0.627	0.061
	1300°C × 12hr W.Q.	0.438		0.436	0.051

Oxygen content of sample C7 and C8 are respectively 0.0010 and 0.0013%.

Table 4. Chemical analysis of the residues extracted from sample C7 and C8.

Sample No.	Holding temp. (°C)	Nb%	N%	Nb[Nb(CN)]%	N Nb[Nb(CN)] mole ratio
C7	1000	82.5	0.67	82.0	0.054
	1100	80.0	1.04	79.6	0.087
	1200	73.5	0.81	73.1	0.074
	1300	59.0	0.47	58.5	0.053
C8	1000	86.7	0.53	86.4	0.041
	1100	79.0	0.84	78.8	0.071
	1200	70.5	0.49	70.3	0.046
	1300	63.5	0.88	63.2	0.092

Nb[Nb(CN)] : Carbo-nitride type combined niobium.

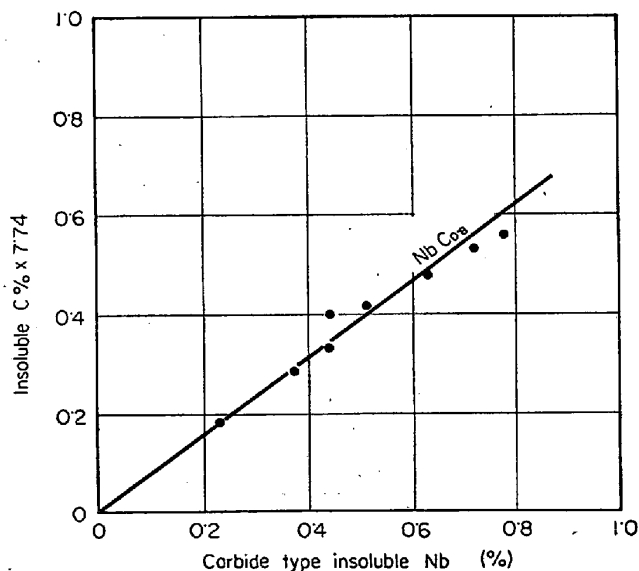


Fig. 7. Relation between carbide-type-insoluble Nb and insluble C. in sample C7 and C8.

の結果は Table 4 に示すごとくであり、これより、これらの析出相中には明らかに微量の N が含まれており N/Nb モル比の平均値約 0.07 に相当する組成割合を有することがわかった。

以上の結果を総合すると試料 C7, C8 中に析出する

δ -相はほぼ $\text{NbC}_{0.8}\text{N}_{0.07}$ の組成を有する Nb 炭窒化物であることが明らかになった。

さて BRAUER, LESSER⁹⁾¹⁰⁾は Nb-NbC-NbN 3 元系合成試料における δ -相の化学組成と格子定数の関係を詳細に検討し、 δ -相の組成領域に Fig. 8 に示すとき等格子定数線を与えている。そこで上述の $\text{NbC}_{0.8}\text{N}_{0.07}$ の組成点をこの図上に取ると $\otimes$ 印で示すとき位置になり、図中の等格子定数線から読み取れるこの点の格子定数 $4.46 \text{ \AA}$ は、これらの試料中の析出相の X 線回折結果から計算した格子定数の値 ($=4.46 \text{ \AA}$) と良好な一致を示した。

これらの試料の N 含有量は前述のごとく微量 (0.0024 %) であり、不純物として含有される N 量のさらに少ない試料を溶製することは困難であるため、鋼中に生成する N を含まない純粋な δ -Nb 炭化物の化学組成を実験的に決定することはほとんど不可能と考えられる。したがって上述の試料 C7, C8 中に生成する析出相の組成 $\text{NbC}_{0.8}\text{N}_{0.07}$ および次に述べる Fe-Nb-C-N 系試料中に生成する δ -Nb 炭窒化物の化学組成から外挿によって、このような δ -Nb 炭化物の組成を $\text{NbC}_{0.87}$ と推定した。この方法の詳細については後述する。

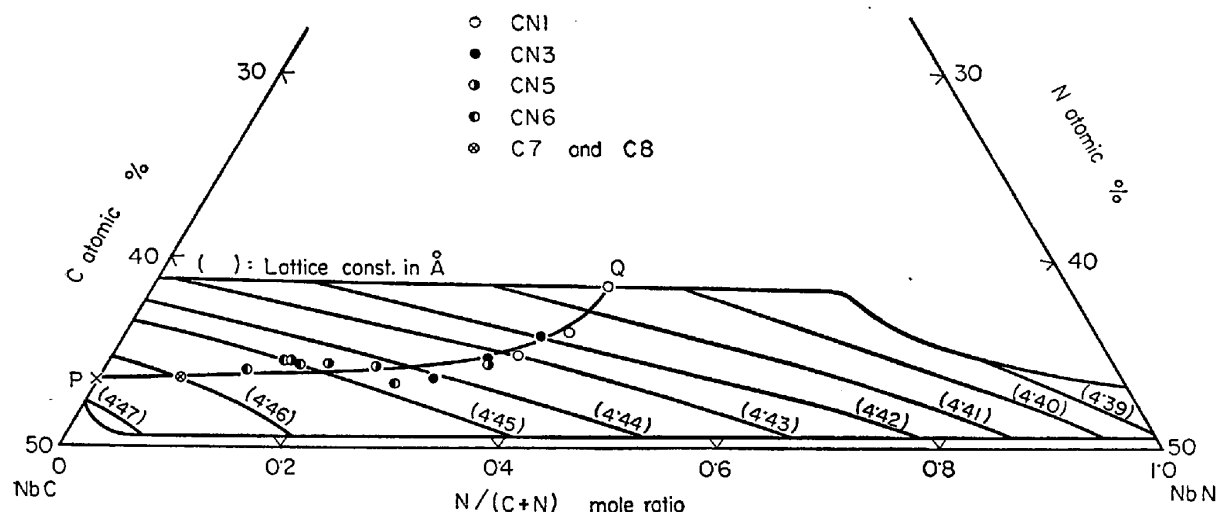


Fig. 8. Relation between lattice constant and chemical composition of precipitated δ -phase in the Fe-Nb-C and the Fe-Nb-C-N alloys.
(Lines at equal lattice constant are based on Brauer's data)

Table 5. The results of spectroscopic analysis of residues extracted from the Fe-Nb-C-N alloys.

Sample No.	Holding temp. (°C)	Fe	Si	Mn	Mg	Pb	Ni	Al	Nb	Mo	V	Cu	Ti	Co	Cr	As	Ca
CN1	1000	+	++	++	+	±	+	+	++ ++ ++	+	++	++	++ ++ ++	+	++	±	+
	1250	+	++ ++	++	++	±	+	++	++ ++	+	++	++	++ ++	+	++	±	+
CN5	1000	++	++	++	+	±	++	++	++ ++ ++	±	+	++	++ ++ ++	+	+	±	+
	1300	+	++	+	++	±	+	++	++ ++	±	±	++	++ ++	+	+	±	+

4.2.2 Nb 炭窒化物

前節で述べたごとく Fe-Nb-C-N 系合金において析出する δ -Nb 炭窒化物の化学組成は試料の組成ならびに熱処理温度によつて変化するものと考えられる。これらの化学組成の変化を明らかにするために、各試料より多量の抽出残渣を回収し、それより一定量 (1~10mg) をマイクロ天秤で秤取して成分元素の分析を行なつた。このような方法は前述の態別定量法と異なり、残渣分析に際してブランク値などに問題のある溶過材を考慮する必要がないので残渣中の Nb, C, N の組成割合の変化を検討するのに有効であるが、試料中に Nb 以外の他の元素が安定な化合物を作つておれば、それが濃縮されて残渣中に混入し、Nb 分析を妨害するおそれがある。この点をチェックするために一部の試料より抽出した残渣について JACO 発光分光分析装置を用いて分光分析法による定性分析を行なつた。その結果は Table 5 に示すごとくであり、残渣中には Ti 化合物が混入していることが明

らかになつた。Ti は原料純鉄中に不純物元素として約 0.005% 程度含まれており、これは酸化精錬の際に生成した TiO_2 の 1 部が介在物として残留したものと考えられる。抽出残渣中の Ti は、このようにして原料中に残留した TiO_2 がきわめて安定な化合物であるために、量的には本来きわめてわずかであるはずのものが、残渣中に常に濃縮されて混入したものと考えられる。Ti は Nb 分析を妨害するので別途に Ti を分析し、Nb 分析を補正した。

次に原料中の Si 含有量は約 0.05% で不純物元素としてはかなり多量であるため、試片の溶解処理に際して酸化物の形で残渣中に混入することが予測されるが、Si は Nb 分析の妨害元素ではない。その他 Al, Cr, V などが認められたが Al, Cr は Nb 分析の妨害元素ではなく、V は一応妨害元素であるが混入量は少ないと考えられるので、その影響はあまりないものと推定した。

試料 CN1, CN3, CN5 および CN6 の熱処理試片よ

Table 6. The results of analysis of residues extracted from the Fe-Nb-C-N alloys and the estimated composition of δ -phase.

Sample No.	Holding temp. °C	Nb %	C %	N %	Ti %	S %	Σ %	Mole ratio			Lattice const. Å	Estimated composition of δ -phase
								N/(C+N)	(C+N)/Nb	N/C		
CN1	1000	77.3	4.93	3.98	0.60	0.87	88.08	0.41	0.83	0.49	4.430	NbC _{0.49} N _{0.34}
	1100	71.0	3.69	3.67	0.55	0.82	80.10	0.46	0.74	0.62	4.418	NbC _{0.42} N _{0.36}
	1200	57.8	2.21	2.57	1.62	0.62	65.89	0.50	0.60	0.83	4.402	NbC _{0.36} N _{0.36}
CN3	1000	76.7	5.52	3.07	0.57	0.88	87.12	0.33	0.83	0.40	4.441	NbC _{0.57} N _{0.28}
	1100	75.4	4.85	3.53	0.61	0.88	85.68	0.38	0.81	0.47	4.433	NbC _{0.51} N _{0.32}
	1200	70.8	3.91	3.50	0.81	0.76	80.32	0.43	0.76	0.57	4.420	NbC _{0.45} N _{0.34}
CN5	1000	85.0	7.78	2.00	0.29	0.88	93.44	0.18	0.87	0.21	4.449	NbC _{0.69} N _{0.15}
	1100	81.5	7.00	2.34	0.25	—	91.26	0.22	0.85	0.26	4.445	NbC _{0.65} N _{0.18}
	1200	81.5	5.93	2.63	0.29	—	90.26	0.27	0.77	0.35	4.441	NbC _{0.60} N _{0.23}
	1300	80.3	4.83	3.51	0.78	—	89.87	0.38	0.76	0.50	4.434	NbC _{0.52} N _{0.32}
CN6	1000	86.3	8.11	1.57	—	0.85	96.83	0.14	0.85	0.16	4.452	NbC _{0.73} N _{0.12}
	1100	85.7	7.80	1.76	—	—	95.07	0.17	0.84	0.20	4.450	NbC _{0.70} N _{0.14}
	1200	86.4	7.15	2.00	0.25	0.82	96.79	0.19	0.79	0.24	4.449	NbC _{0.68} N _{0.16}
	1300	84.6	6.13	2.87	0.56	0.78	95.31	0.29	0.79	0.37	4.445	NbC _{0.61} N _{0.25}

り抽出した残渣の化学組成は Table 6 に示すごとくである。これらの結果において各元素の分析値の総和は Ti をいずれも TiO_2 として加算した場合の数値 (S はきわめて微量であり、これが Nb 化合物として含まれているものであるかどうか明かでないが、一応そのままの値を加算した) であるが、この値はいずれも 100% 以下であり、同じ温度では Nb 添加量の少ない、したがって析出 Nb 炭窒化物量の少ない試料 CN1 および CN3 において、Nb 添加量の多い、したがって析出 Nb 炭窒化物量の多い試料 CN5 ならびに CN6 の場合より小である。また同じ試料においては析出 Nb 炭窒化物量が少なくなる高温熱処理材の場合ほど小である。この傾向は明らかに分析した元素以外の他の元素が安定な化合物となつて試料中にはほぼ一定量存在し、それが相対的に種々の割合で残渣中に混入していることを示すものである。このような化合物として確認されたのが前節で述べた Tapiolite であり、さらに上述の観点から SiO_2 またはシリケートが考えられ、分析を行なつた Nb, C, N, S および Ti 以外に、それらの化合物を構成する Fe, Si および O が残渣の一部を占めているものと考えられる。

残渣中の $N/(N+C)$ モル比は同じ温度では試料中の (全 N)/(全 C) モル比が大で Nb 添加量の少ない試料 CN1 の場合が最も大であるが、この値は同じ試料についていずれも高温の場合ほど大きくなり、C 量に比較して N 量の多い炭窒化物になつていくことがわかる。

一方残渣中の $(C+N)/Nb$ モル比を見ると 1000°C 熱処理材の場合はほぼ 0.85 前後の一定した値を示しているが、高温熱処理材になるほどこの値は小になり、しかもその変化の程度は Nb 添加量が少なく、したがって析

出 Nb 炭窒化物量の少ない試料の場合ほどいじめるしい。このような傾向が見られるのは明らかに前述のごとく試料中に微量の Tapiolite が生成しており、それが残渣中に混入回収されるために、その混入割合が増加するにしたがつて C および N と結合する以外の Nb、つまり酸化物系化合物を形成している Nb 量が増加していることを示している。したがって Table 6 に示した残渣中の Nb, C および N 量から直接析出 δ -Nb 炭窒化合物の化学組成を決定することは困難である。

しかしながら今 Fig. 6 に示した Nb-NbC-NbN 3 元系組成図の上に Table 6 に示した各試片の残渣分析結果による $N/(C+N)$ モル比を示す直線^註を記入し、これらの直線上にあつて各試片よりの抽出残渣についての X 線回折結果から求めた格子定数 (それらの値は Table 6 に併記した) に対応する点を BRAUER¹⁰⁾による等格子数線によつて求めると、図中に示すときプロットが得られる。これらの各点の位置からそれぞれの試片中における析出 δ -Nb 炭窒化物の化学組成を推定すると Table 6 の右欄のごとき結果を得た。

以上の結果から鋼中に生成する δ -Nb 炭窒化物は、その $N/(C+N)$ モル比が大 (つまり Nb 窒化物の固溶割合が増加する) になるにしたがつて $(N+C)/Nb$ モル比が小になる (つまり Nb と結合する $(C+N)$ 合計量の割合が少なくなる) 傾向を示し、 $N/(C+N)$ モル比が 0.3 程度以上になるとこの傾向はいじめるしくなり、それとともに析出 δ -相の格子定数は急激に小になることがわかつた。

註) このような直線は Fig. 8 の NbC-NbN 辺上の 1 点と頂点を結ぶ直線になる。

さらに Fig. 8 からわかるごとく上述の各点および前項において Fe-Nb-C 系試料 C7, C8 について決定した析出 δ -相の組成点を結ぶ曲線は $N/(C+N)$ モル比 = 0 (つまり N を含まない場合) においては C/Nb モル比 = 0.87 の点 (図中 P 点で示す) を通る. したがって鋼中に析出する N を含まない純粋な Nb 炭化物の化学組成は, 前項で示したごとく $NbC_{0.87}$ と決定した.

4.2.3 Nb 窒化物

4.1.2 で述べたごとく Fe-Nb-N 系合金中に生成する Nb 窒化物は, 抽出残渣の X 線回折結果から六方晶の ϵ -相および δ' -相の 2 相が共存し, それらの量的な割合は試料中の N/Nb モル比によつて変化する. これらの両相は BRAUER¹¹⁾, SCHÖNBERG¹⁴⁾ の合成 Nb 窒化物についての報告, および SMITH¹⁵⁾ の報告を総合すると, いずれも NbN にきわめて近い ($NbN \sim NbN_{0.9}$) 化学組成を有するものと考えられている. しかしながら Fe-Nb-N 系試料 N8 の各熱処理試片よりの抽出残渣の分析結果は Table 7 に示すごとくであり, これより残渣中の N/Nb モル比はほぼ 0.66 である. さらに残渣中には平均 2% 程度の C が含まれており, C/Nb モル比はほぼ 0.24 になる. この試料の抽出残渣中にはごく少量の ϵ -相も存在するが, 前節で述べたごとく大部分が δ' -相と考えられるので上述の分析結果からこれらの δ' -相の化学組成は $NbC_{0.66}N_{0.24}$ 程度と概算され, 鋼中に生成する δ' -相は少なくともこの程度までの C の固溶範囲を有する.

次に試料 NA についても同様の検討を行なつた. この試料における N/Nb モル比は 1.2 であり, しかも試料中の不純物として含まれている C 量が上述の試料 N8 の場合よりさらに少ない ($=0.004\%$). このような試料においては Table 7 に示すごとく残渣中の C 含有量はきわめて少なく (平均約 0.5% 程度) なつており, X 線回折結果から予想される傾向とよく一致している. すなわち残渣中における ϵ -相の割合が増し δ' -相の割合が減少し, したがって残渣中の C 含有量が少なくなつていく.

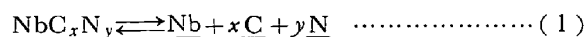
一方残渣中の N/Nb モル比は試片の熱処理温度が高くなるにともない急激に減少し, 1200°C および 1300°C での熱処理試片の場合にはいちじるく小さな値になつていくが, これは前節で述べたごとく残渣中に Tapiolite が混入濃縮されたことを示している. しかしながら 1000°C 熱処理材においては残渣中の N/Nb モル比 = 0.9 を示しており, 以上の結果を総合すると Fe-Nb-N 系合金中に生成する ϵ -Nb 窒化物相は BRAUER¹¹⁾ が合成 Nb 窒化物について示した結果と同様に, ほぼ NbN の組成を有するものと判断される.

4.3 オーステナイト中における平衡濃度積

前節までの検討結果から鋼中に析出する Nb 炭化物, 炭窒化物および窒化物の結晶構造ならびに化学組成の全貌が明らかになつた. これらの析出相の挙動については熱処理温度に伴う不溶性 Nb 量の変化によつてすでに前報⁹⁾ で述べたが本報においては前節において決定した析出 δ -相および ϵ -相の推定化学組成にもとづきオーステナイト中におけるこれらの析出反応の平衡濃度積を求めた.

4.3.1 δ -相

Nb 炭窒化物 (δ -相) の化学組成は一般に NbC_xN_y で表わされ, 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次式



で与えられる. 但し Nb , C および N はオーステナイト中に固溶した Nb, 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

$$K'_{CN} = [\%Nb][\%C]^x[\%N]^y \quad \dots\dots\dots (2)$$

となる.

析出 Nb 炭窒化物相の組成 NbC_xN_y は, 試料 CN1, CN3, CN5 および CN6 については Table 6 に示すごとくであり, 試料 C7 および C8 については 4.2.1 で述べたごとく, 熱処理温度に無関係にいずれも $NbC_{0.8}$ $N_{0.07}$ と決定されたので, これらの試料の $1000, 1100, 1200$ および 1300°C (CN1, CN3 は $1000, 1100$ お

Table 7. The results of analysis of residues extracted from the Fe-Nb-N alloys.

Sample No.	Holding temp. $^{\circ}\text{C}$	Nb%	N%	C%	S%	Total%	Mole ratio			
							N/Nb	C/Nb	S/Nb	(C+N)/Nb
N8	1000	67.70	6.50	2.30	—	76.50	0.64	0.26	—	0.90
	1100	68.00	6.91	1.80	—	76.71	0.68	0.21	—	0.89
NA	1000	58.85	7.86	0.43	0.55	67.69	0.89	0.06	0.03	0.95
	1100	57.95	6.51	0.59	0.15	65.20	0.74	0.08	0.01	0.82
	1200	55.15	2.96	0.41	—	58.52	0.36	0.06	—	0.42
	1300	52.05	1.88	0.74	—	54.67	0.20	0.11	—	0.35

Table 8. The results of analysis of soluble-and insoluble-components of sample C7 and C8.

Sample No.	Holding temp. °C	Composition of δ -phase	Insoluble %		Solu %		
			Nb	C	Nb	C	N
C 7	1000	$\text{NbC}_{0.8}\text{N}_{0.07}$	0.512	0.053	0.019	0.028	0.0007
	1100		0.444	0.042	0.087	0.039	0.0017
	1200		0.381	0.036	0.150	0.045	0.0023
	1300		0.230	0.030	0.301	0.051	0.0038
C 8	1000	$\text{NbC}_{0.8}\text{N}_{0.07}$	0.777	0.071	0.036	0.020	0.0007
	1100		0.729	0.068	0.092	0.023	0.0015
	1200		0.619	0.061	0.197	0.030	0.0020
	1300		0.438	0.051	0.381	0.040	0.0025

Soluble Nb% = Total Nb% - Insoluble Nb%

Soluble C% = Total C% - Insoluble C%

Insoluble C% = Insoluble Nb% $\times$ 0.8 (M_C/M_{Nb}) M_C , M_{Nb} : Atomic weight of C and Nb respectively

Table 9. The results of analysis of soluble-and insoluble-component of the Fe-Nb-C-N alloys.

Sample No.	Holding temp. °C	Composition of δ -phase	Insoluble %			Soluble %		
			Nb	C	N	Nb	C	N
CN1	1000	$\text{NbC}_{0.49}\text{N}_{0.84}$	0.177	0.011	0.0091	0.015	0.018	0.0025
	1100	$\text{NbC}_{0.42}\text{N}_{0.36}$	0.151	0.008	0.0082	0.052	0.021	0.0034
	1200	$\text{NbC}_{0.34}\text{N}_{0.36}$	0.102	0.005	0.0055	0.096	0.024	0.0061
CN3	1000	$\text{NbC}_{0.57}\text{N}_{0.28}$	0.203	0.015	0.0086	0.005	0.086	0.0074
	1100	$\text{NbC}_{0.51}\text{N}_{0.32}$	0.183	0.012	0.0088	0.028	0.089	0.0072
	1200	$\text{NbC}_{0.45}\text{N}_{0.34}$	0.117	0.007	0.0062	0.078	0.094	0.0100
CN5	1000	$\text{NbC}_{0.69}\text{N}_{0.15}$	0.625	0.056	0.0141	0.020	0.025	0.0029
	1100	$\text{NbC}_{0.65}\text{N}_{0.18}$	0.546	0.046	0.0156	0.087	0.035	0.0022
	1200	$\text{NbC}_{0.60}\text{N}_{0.23}$	0.442	0.034	0.0160	0.190	0.047	0.0016
	1300	$\text{NbC}_{0.52}\text{N}_{0.32}$	0.320	0.021	0.0154	0.370	0.060	0.0016
CN6	1000	$\text{NbC}_{0.73}\text{N}_{0.12}$	0.925	0.087	0.0167	0.036	0.015	0.0016
	1100	$\text{NbC}_{0.70}\text{N}_{0.14}$	0.851	0.077	0.0179	0.119	0.025	0.0004
	1200	$\text{NbC}_{0.68}\text{N}_{0.16}$	0.757	0.067	0.0182	0.210	0.035	0.0001
	1300	$\text{NbC}_{0.61}\text{N}_{0.25}$	0.544	0.044	0.0180	0.413	0.059	—

Insoluble C% = Insoluble Nb% $\times x$ (M_C/M_{Nb})Insoluble N% = Insoluble Nb% $\times y$ (M_N/M_{Nb})

Soluble C% = Total C% - Insoluble C%

 x, y : Determined by respective composition NbC_xN_y M_{Nb}, M_C, M_N : Atomic weight of Nb, C and N

よび 1200°C のみ) で熱処理した試片の旋削片を用いて
態別定量を行なった結果から Nb, C, N を求め、それ
より各試料の各温度における K'_{CN} の値を計算した。そ
れらの結果は Table 8 および Table 9 に示すごとく
である。また Fig. 9 は K'_{CN} の対数を析出相中の N/
(C+N) モル比(つまり $y/(x+y)$) に対してプロットし
たものであり図中には温度別にこれらの点をつらねた直
線を記入してあるが、これらの直線を N/(C+N) モル
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 炭化物のオーステナイト中におけるそれぞれの温
度での平衡濃度積を示すものと考えることができる。

この値を $\log K'_C$ としてさらに $1/T$ に対してプロッ
トすると Fig. 10 に示す (×印) ごとくであり、これ
より平衡濃度積の温度関数

$$\log K'_C = -7700/T + 3.18 \quad (3)$$

を得た。このような純炭化物の化学組成は前述のごとく
 $\text{NbC}_{0.87}$ と決定されたので、そのオーステナイト中にお
ける平衡関係は



として表わされ、この反応の平衡濃度積は (3) 式より

$$\log [\% \text{Nb}] [\% \text{C}]^{0.87} = -7700/T + 3.18 \quad (5)$$

で与えられる。

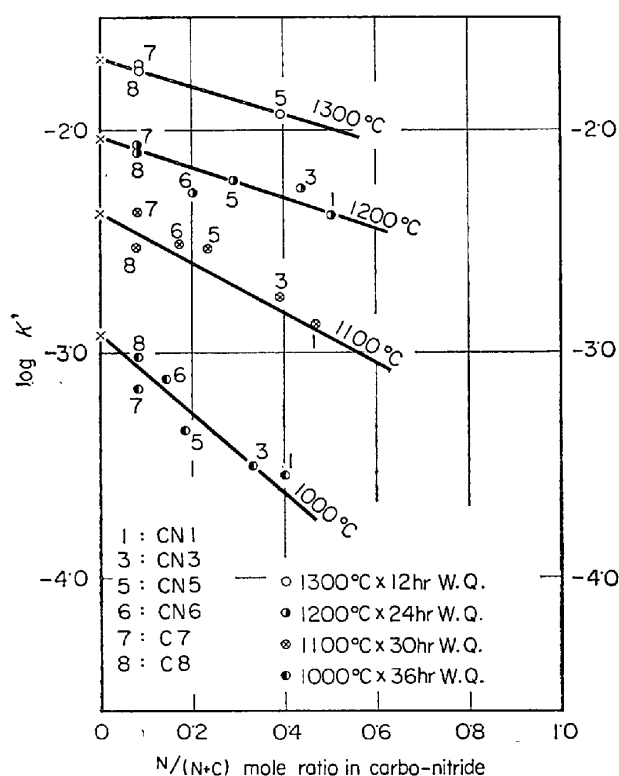


Fig. 9. Relation between $\log K'_{CN}$ and $N/(N+C)$ mole ratio in precipitated δ -phase.

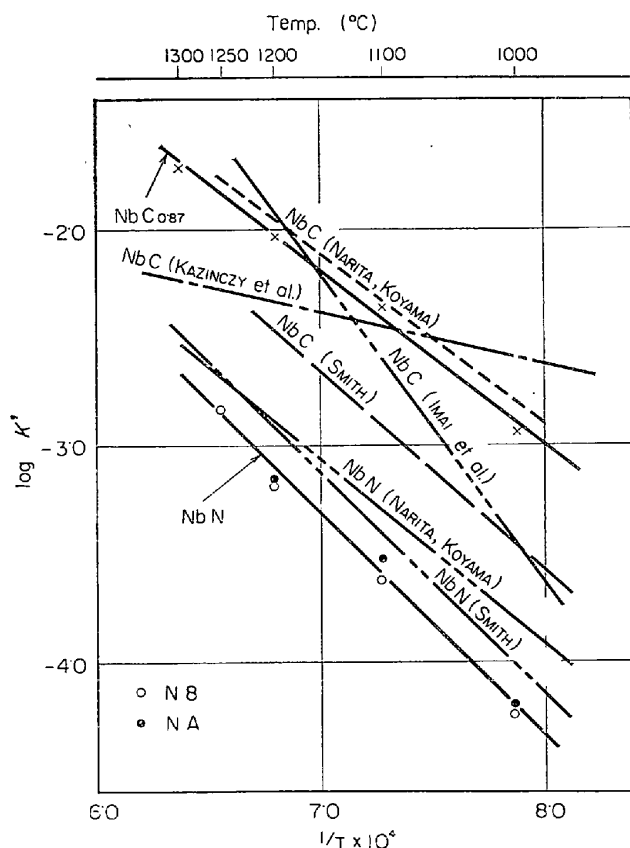


Fig. 10. Relation between $\log K'$ and temperature.

鋼中における Nb 炭化物の溶解度積として KAZINEZY, AXNÄS, PACHLEITNER¹⁶⁾は

$$\log [\%Nb][\%C] = -2500/T - 0.63 \dots \dots (6)$$

を与えており、この値は本研究結果といちじく異なつた傾向を示している。この結果は硬度測定から推定したもので、化学分析結果にもとづいて決定したものではなく、熱力学的数値として信頼性が少なく、とくにエンタルピーの項が小さすぎるように思われる。

また成田、小山¹⁷⁾は本研究とほぼ同様の方法で Fe-Nb-C 系合金について検討し、析出炭化物の組成を NbC とし、その生成反応の平衡濃度積を次式

$$\log [\%Nb][\%C] = -7900/T + 3.43 \dots \dots (7)$$

で与えており、本研究結果はこの値と比較的よく一致している。さらに SMITH¹⁸⁾は最近 H-CH₄ 混合ガス、すなわち炭素の活量を一定にしたガスと平衡する Fe-Nb 合金の C 含有量を求める方法で検討した結果を報告し、オーステナイト中における Nb 炭化物の析出平衡の濃度積を

$$\log [\%Nb][\%C] = -9100/T + 3.7 \dots \dots (8)$$

で与えており、この値は本研究結果よりやや小である。また今井、庄野¹⁹⁾はオーステナイト中における NbC の平衡濃度積を次式

$$\log [\%Nb][\%C] = -14000/T + 7.58 \dots \dots (9)$$

のごとく与えているが、この式は以上の諸式に比較するとエンタルピー値がやや大であり、1000°C 付近では (8) 式に、1150~1200°C 付近では (5) あるいは (7) 式に近い値を示す。

このような相違は実験方法が異なるために生じたものと考えられるが、本研究で得た結果は NbC_{0.87} の組成の Nb 炭化物に対応して求めたものであり (8) 式が NbC の組成の Nb 炭化物に対応して与えられたものであることを考慮すると、(8) 式とは傾向的には一致しているものと判断しうる。しかしながら本研究結果によると、すでに詳述したとおりオーステナイト中に生成する Nb 炭化物は C/Nb モル比は決して 1 にならず、この値の 1 より小なる炭化物が生成するのであるから、この点では本研究結果から与えた (5) 式が実用的であると考えられる。

4.3.2 ε-相

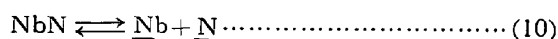
Fe-Nb-N 系の試料 N8 においては前節で述べたごとく析出相中の ε-相の割合はきわめて少ないと考えられるが、その ε-相の化学組成を NbN と仮定すると、このような化合物とオーステナイト中に固溶した成分元素との平衡関係は次式

註) ごく最近 MANDRY²⁰⁾ は電解抽出法による残渣の X 線回折結果から、析出 δ-Nb 炭化物の化学組成を NbC_{0.87} と推定し、そのオーステナイト中における溶解度積を $\log K' = -9600/T + 4.54$ と与えているが、この結果は本研究結果と良好な一致を示している。

Table 10. The results of analysis of soluble- and insoluble components of sample N8 and NA.

Sample No	Holding temp. °C	Composition of ϵ -phase	Insoluble %		Soluble %	
			Nb	N	Nb	N
N 8	1000	NbN	0.183	0.017	0.019	0.003
	1100		0.154	0.015	0.042	0.005
	1200		0.122	0.012	0.080	0.008
	1300		0.079	0.008	0.123	0.012
N A	1000	NbN	0.083	0.011	0.011	0.006
	1100		0.066	0.005	0.028	0.011
	1200		0.043	0.003	0.051	0.014
	1300		0.036	—	0.058	0.017

$$\text{Soluble Nb\%} = \text{Total Nb\%} - \text{Insoluble Nb\%}$$



与えられ、したがって Table 10 に示す各温度における熱処理試片についての態別定量結果から得た可溶性 Nb および可溶性 N によつて、それぞれの温度における (10) 式反応の平衡濃度積を求めることができる。Table 10 にはさらに同様に試料 N A についての態別定量結果と、それらの結果から計算した ϵ -Nb 窒化物 (NbN) の析出反応の平衡濃度積をも示したが、これらの対数値を $1/T$ に対してプロットすると Fig. 8 に示すごとくであり、両試料における結果はきわめてよく一致しており、これより (10) 式反応の平衡濃度積を温度関数として次式

$$\log [\% \text{Nb}] [\% \text{N}] = -10150/T + 3.79 \dots \dots (11)$$

と決定することができた。

オーステナイト中における Nb 窒化物生成反応の平衡濃度積については SMITH¹⁵⁾ならびに成田、小山¹⁷⁾の研究結果が報告されており、それぞれ次式

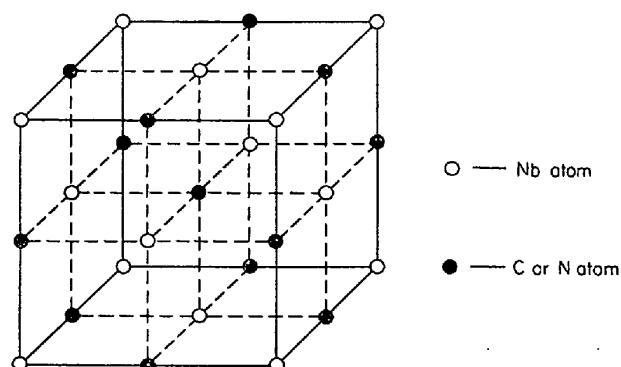
$$\log [\% \text{Nb}] [\% \text{N}] = -10230/T + 4.04 \dots (12)^{15)}$$

$$\log [\% \text{Nb}] [\% \text{N}] = -8500/T + 2.89 \dots (13)^{17)}$$

を与えている。これらの結果はいずれも本研究の場合と異なり N_2 ガスによる窒化法によつて求めたものであるが、実験の正確度を考慮すれば、これらの結果はほぼ一致していると見るべきであろう。ただし数値からいえば本研究で求めた平衡濃度積が最も低いことになる。

5. 考 察

以上の結果を総合すると、 ϵ -Nb 窒化物は δ -Nb 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った。なお 4.1 で述べたごとく本研究における検討範囲では δ -Nb 窒化物は鋼中に生成せず、この相は ϵ -あるいは δ' -窒化物相より鋼中において熱力学的に多少不安定な相であると考えられる。

Fig. 11. Crystallographic structure of δ -phase. (G. BRAUER¹¹⁾)

BRAUER¹¹⁾は Nb-C-N 3 元系において生成する δ -相は Fig. 11 のごとく f.c.c. 格子点にある Nb 原子と格子間位置にある C または N 原子とからなる NaCl 型結晶構造を持ち、その格子定数は $N/(C+N)$ モル比に対してほぼ直線的に変化することを示している。このことは δ -Nb 炭窒化物が δ -Nb 炭化物と δ -Nb 窒化物の理想固溶体に近いことを意味する。そこで今鋼中において生成した δ -Nb 炭化物と δ -Nb 窒化物が相互に固溶し合つて理想固溶体 δ -Nb 炭窒化物がオーステナイトに固溶した Nb, C および N から生成すると仮定すると、この場合の反応の平衡濃度積は、一定温度においては次式によつて示される。

$$\begin{aligned} \log K'_{\text{CN}(\text{calcu.})} &= (N_1 \log K'_C + N_2 \log K'_N) \\ &+ (N_1 \log N_1 + N_2 \log N_2) \dots \dots \dots (14) \end{aligned}$$

ただし $K'_{\text{CN}(\text{calcu.})}$, K'_C および K'_N はそれぞれ鋼中における δ -Nb 炭窒化物, δ -Nb 炭化物および δ -Nb 窒化物生成反応の平衡濃度積。 N_1 , N_2 は δ -Nb 炭窒化物中の δ -Nb 炭化物および δ -Nb 窒化物のモル分率。

この場合 $\log K'_C$ は (5) 式によつて与えられるが $\log K'_N$ は不明である。本研究における検討結果では前述のごとく鋼中において δ -Nb 窒化物は ϵ -あるいは δ' -Nb 窒化物より不安定であると判断されるが、今かりに両者の生成傾向の差がわずかであると仮定し、 $\log K'_N$ の値として (11) 式による ϵ -Nb 窒化物の値を用い、(14) 式によつて $\log K'_{\text{CN}(\text{calcu.})}$ の値を種々の組成の δ -Nb 炭窒化物について計算し、それらの値を各温度別に $N/(C+N)$ モル比に対してプロットすると Fig. 12 に点線で示す曲線を得る。図中の実線は Fig. 7 で示した本研究における実験値による δ -Nb 炭窒化物の平衡濃度積 $\log K_{\text{CN}}'$ の変化を示したものである。これらの結果を比較すると、1000°C における $\log K_{\text{CN}}'$ の値は計算で求めた $\log K_{\text{CN}}'(\text{calcu.})$ と比較的近い値を示しているが、高温になるにしたがつて前者は後者よりかなり大きな値を

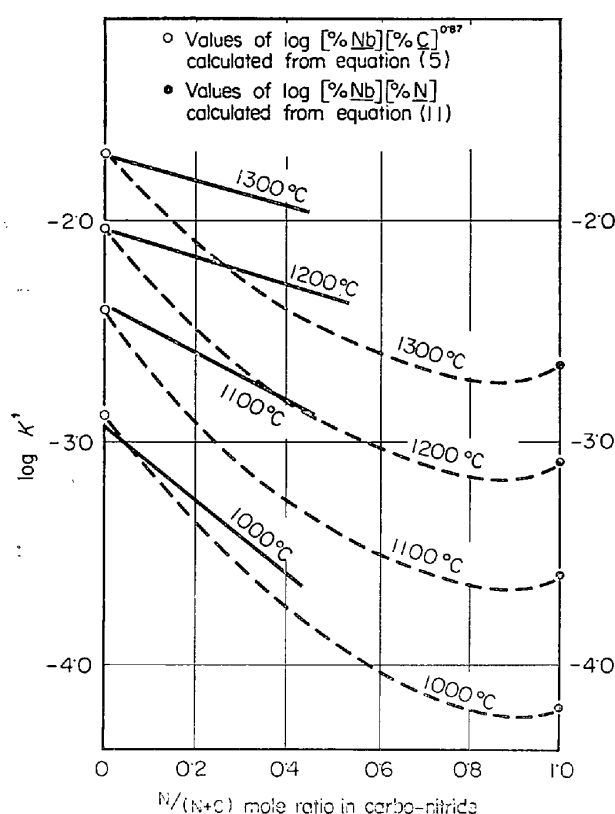


Fig. 12. The results of calculation of solubility product of niobium carbo-nitride assuming as an ideal solid-solution of $\text{NbC}_{0.87}$ (δ -phase) and NbN (ϵ -phase).

示し、この傾向は $\text{N}/(\text{C}+\text{N})$ モル比が大になるにしたがつていちじるしくなっている。このことは高温になるにしたがつて $\log K'_{\text{CN}(\text{calcu.})}$ の計算に本来使用すべき δ -Nb 窒化物(立方晶)の平衡濃度積が、実際の計算に使用した Nb 窒化物(六方晶)の平衡濃度積よりもかなり大であることを意味するものと考えられる。一方 Fig. 6 に示したごとく本研究における Fe-Nb-C および Fe-Nb-C-N 系合金中に生成する δ -Nb 炭窒化物は、その $\text{N}/(\text{C}+\text{N})$ モル比が大になるにしたがつて、曲線 PQ に沿ってその $(\text{C}+\text{N})/\text{Nb}$ モル比の小さい組成に変化して、化学量論比 ($\equiv 1$) よりの偏移の程度のいちじるしい化合物になることを示している。それゆえ、このような非化学量論性のいちじるしい炭窒化物は上述の計算に用いた δ -Nb 炭窒化物 $\text{NbC}_{0.87}$ および Nb 窒化物 NbN より Nb と結合する C または N の割合の少ない、したがって $\text{NbC}_{0.87}$ あるいは NbN より不安定な炭化物と窒化物が固溶体を作った場合を考えれば、上述の結果と傾向的には一致している。このような非化学量論的な広範囲の組成の δ -Nb 炭化物、炭窒化物の存在は BRAUER¹⁰⁾ も Fig. 6 に示したごとく認めており、このような化合物では Fig. 9 の C または N 原子の格子間位置の空孔が

増加するのである。

オーステナイト中における δ -Nb 窒化物生成反応の平衡濃度積を求めることはできなかったが、 δ -Nb 窒化物の生成傾向は本研究における検討結果から明らかに ϵ -Nb 窒化物の生成傾向より小であり、また上述の考察にもとづけば、両者は 1000°C 程度の温度では比較的近いが、その差は高温になるにしたがつて大になり、 δ -Nb 窒化物は ϵ -Nb 窒化物に比較して不安定となる。

6. 結 言

1. 種々の組成の Fe-Nb-C および Fe-Nb-C-N 系合金について $1000\sim 1300^\circ\text{C}$ の種々の温度で熱処理した試片中に析出する δ -Nb 炭窒化物の格子定数と、抽出残渣中の $\text{N}/(\text{C}+\text{N})$ モル比の関係から鋼中に生成する δ -相の格子定数と化学組成の関係を求め、これらの結果を外挿して、鋼中に生成する N を含まない純 Nb 炭化物の化学組成を $\text{NbC}_{0.87}$ と決定した。

2. 種々の組成の Fe-Nb-N 系合金について、析出相中の δ' -相と ϵ -相の割合と合金組成との関係を詳細に検討し、また抽出残渣中の C 含有割合が、 δ' -相の析出割合の多い試料 N8 の場合には、 δ' -相の析出割合の少ない試料 NA の場合に比較していちじるしく多いことが明らかになり、このことから鋼中に生成する δ' -相はかなりの C 固溶範囲を有するが、 ϵ -相はほとんど（あるいは全く）C を固溶しないと判断して、その化学組成を NbN と推定した。

3. いずれの合金系においてもこれらの化合物の他にきわめて微量の Tapiolite ($(\text{Fe}, \text{Nb})\text{O}_2$ あるいは $\text{FeO} \cdot \text{Nb}_2\text{O}_5$ で表わされる Nb の酸化物系化合物) が存在することを明らかにし、これらの化合物は鋼中において Nb 炭化物あるいは炭窒化物に比較してはるかに安定であることを示した。

4. Fe-Nb-C, Fe-Nb-C-N 合金についての態別定量結果から得た Nb, C および N により、種々の組成の δ -相に対応する平衡濃度積を求め、それらを外挿して鋼中に生成する N を含まない純 Nb 炭化物のオーステナイト中における平衡濃度積を次式のごとく与えた。

$$\log [\% \text{Nb}] [\% \text{C}]^{0.87} = -7700/T + 3.18$$

5. Fe-Nb-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 Nb 窒化物生成反応の平衡濃度積を次式のごとく与えた。

$$\log [\% \text{Nb}] [\% \text{N}] = -10150/T + 3.79$$

この結果からオーステナイト中における Nb 窒化物の生成傾向は Nb 炭化物の生成傾向よりかなり大であることが明らかになった。

6. オーステナイト中における δ -Nb 炭窒化物生成反応の平衡濃度積を、 δ -Nb 炭化物 $\text{NbC}_{0.87}$ と ϵ -Nb 窒化物 NbN とが相互に理想固溶体を形成するものと仮定した場合の計算値と比較検討した結果、 δ -Nb 窒化物は低温 (1000°C 付近) においては ϵ -Nb 窒化物と同程度に安定な化合物であるが、高温になるにしたがって ϵ -相より不安定になると推察した。

本研究の一部は文部省科学研究費の援助を受けて実施した。ここに深甚の謝意を表する。

文 献

- 1) F. W. STARATT: J. Metals, 10 (1958), p. 799
- 2) C. A. BEISER: ASM, Preprint 138 (1959)
- 3) W. B. MORRISON, J. H. WOODHEAD: J. Iron Steel Inst., 201 (1963), p. 43~46
- 4) E. E. FLETCHER, A. R. ELDER and E. C. BAIN: Trans. Amer. Soc. Metals, 54 (1961), p. 1~11
- 5) R. PHILLIPS, W. E. DUCKWORTH and F. E. L. COPLEY: J. Iron Steel Inst., 202 (1964), p. 593~600
- 6) W. B. MORRISON: J. Iron Steel Inst., 201 (1963), p. 317~325
- 7) C. A. EDWARDS, D. L. PHILLIPS and H. N. JOHNS: J. Iron Steel Inst., 142 (1940), p. 199~236
- 8) 盛 利貞, 藤田清比古, 時実正治, 山口 紘: 鉄と鋼, (1964), p. 911~917
- 9) G. BRAUER and R. LESSER: Z. Metallk., 50 (1959) 1, p. 8~10
- 10) G. BRAUER and R. LESSER: Z. Metallk., 50 (1959) 8, p. 487~492
- 11) G. BRAUER: J. Less-Common Metals, 2 (1960), p. 131~137
- 12) G. BRAUER and J. JANDER: Z. Anorg. Chem., 270 (1952), p. 160~178
- 13) "X-ray Powder Diffraction File", ASTM 8-181
- 14) N. SCHÖNBERG: Acta Chem. Scand., 8 (1954), p. 208~212
- 15) R. P. SMITH: Trans. Met. Soc. AIME, 224 (1962), p. 190
- 16) F. KAZINCZY, A. AXNÄS and P. PACHLEITNER: Jernkont Ann. 147 (1963), p. 408~433
- 17) 成田貴一, 小山伸二: 鉄と鋼, 52 (1966), p. 788~791
- 18) R. P. SMITH: Trans. Met. Soc. AIME, 236 (1966), p. 220~221
- 19) 今井勇之進, 庄野凱夫: 鉄と鋼, 52 (1966), p. S-110
- 20) P. MANDRY, W. DORNELAS: C. R. Acad. Sc. Paris, 263 (1966), p. 1118~1121

Fe-Ni-Mn マルテンサイト合金の恒温時効硬化について*

田中 実**・鈴木朝夫***・淀川正進****

On the Isothermal Age-hardening of Fe-Ni-Mn Martensitic Alloys

Minoru TANAKA, Tommo SUZUKI and Masayoshi YODOGAWA

Synopsis:

The age-hardening behaviours of the Fe-Ni-Mn martensitic alloys have been studied in relation to hardness, microstructure, lattice constant, electrical resistivity and magnetic properties comparing with those of the non-age-hardenable Fe-Ni and Fe-Mn martensitic alloys. The results obtained in this study are summarized as follows.

(1) In the age-hardenable Fe-Ni-Mn alloys, the matrix becomes etchable accompanying the reveal of fine particles during age-hardening. In this hardening stage, the electrical resistivity decreases and the lattice constant of matrix is maintained in almost constant while the half width of X-ray diffraction line increases. The reversion can be observed in the age-hardened Fe-Ni-Mn alloys.

(2) In the non-age-hardenable Fe-Ni alloy, austenite appears during aging and grows in lamellar and the half width decreases abruptly on a short time aging.

(3) Although the age-hardening of Fe-Ni-Mn martensitic alloys cannot be ascribed to one factor, it seems likely that the strain hardening due to the formation of the coherent precipitate or zone in the matrix is a major factor. It is difficult to consider that such coherent precipitate or zone will be formed in the non age-hardenable Fe-Ni or Fe-Mn martensitic alloys.

(4) The formation of such precipitate or zone will be possible when the miscibility gap island can be assumed in the martensitic matrix of Fe-Ni-Mn alloys.

(Received 22 Jan. 1968)

* 昭和43年1月22日受付

** 東京工業大学精密工学研究所 工博

*** 東京工業大学精密工学研究所

**** 東京工業大学大学院