

論 文

制御圧延材で析出する Nb 化合物とその組成に及ぼす鋼の化学成分の影響

大内 千秋*・山本 定弘*・高橋 隆昌*

The Effect of Chemical Compositions of Steel on Nb Compound and Its Chemistry Formed in Controlled Rolled HSLA Steel Plate

Chiaki OUCHI, Sadahiro YAMAMOTO and Takamasa TAKAHASHI

Synopsis:

The effects of C, N and Nb contents and processing variables on the chemical compositions of Nb compounds formed in controlled rolled HSLA steel plates were systematically investigated. Identification of Nb compounds and determination of X and Y values in NbC_xN_y were performed by chemical analysis and X-ray diffraction on the precipitates extracted by electro-chemical method. Nb compound formed in commercial HSLA steels was δ phase of NbC_x or NbC_xN_y . NbC_x with X value of 0.84 to 0.86 was formed in the steels with the very low N content or with the addition of small amount of Ti. X+Y value in NbC_xN_y was almost constant in around 0.83 to 0.86, while X or Y value was widely varied depending on N content in steel.

The δ' phase of NbN was formed exceptionally in the high N-Nb steel containing an extremely low carbon content less than 0.003%. The reduction of slab reheating temperature in controlled rolling or post heat treatment increased the amount of AlN precipitates, resulting in the decrease of N content in NbC_xN_y . The map describing formation of various Nb compounds and their chemical compositions was drawn based on C/Nb and N^*/Nb mole ratio in steel, where N^* was free nitrogen not combined with Al or Ti.

Key words: high strength low alloy steel; Nb compound; controlled rolling; precipitation; carbide; nitride.

1. 緒 言

近年, Nb などの微量元素を添加した低合金高張力鋼 (HSLA 鋼) は加工熱処理技術の進歩に伴って, 急速にその量的拡大を示してきた。制御圧延により製造される Nb 添加鋼の強度と靱性の向上は, 主として, Nb の炭窒化物の析出によるオーステナイト (γ) の静的再結晶抑制効果による変態組織の微細化と析出強化に基づいていることが明らかになっている。しかし, 極めて多数に及ぶ Nb 添加鋼の研究の中で, 析出 Nb 化合物とその詳細な組成に関する報告は非常に少ない。実用鋼で析出している Nb 化合物は, 多くの場合, 単に Nb の carbonitride (炭窒化物) と称され, Nb(CN) あるいは NbC(N) と記述されている。しかし, NbN, NbC, Nb(CN) などの各種 Nb 化合物の生成条件や Nb(CN) の詳細な組成については, いまだ明確にされていない状況にある。 γ での溶解度積や再結晶抑制効果, 析出挙動, あるいは As roll 材での析出 Nb 化合物による鋼中の C, N の固

定量, などは析出 Nb 化合物の種類と組成により異なるために, Nb 化合物の詳細を検討することは極めて重要である。

Nb 化合物に関する基礎的な研究は, BRAUER ら^{1)~3)}及び盛ら⁴⁾⁵⁾により行われてきた。これらの研究から鋼中での安定な Nb 化合物は, 立方晶 (NaCl 型) の δ 相と六方晶の δ' 相と ϵ 相であることが明らかになっている。さらに, これらの報告は, (イ) δ' 相, ϵ 相はほぼ NbN に近い組成である, (ロ) δ 相である Nb の炭化物 NbC_x での x の値は 0.90 以下であり, stoichiometric 組成の NbC は生成しない, (ハ) δ 相である Nb の炭窒化物 NbC_xN_y での x, y の値の変化は, 化合物の格子定数の顕著な変化を伴う, などの点で一致した結果を得ている。BRAUER らの報告は合成試料による Nb-NbC-NbN 三元系状態図に関する研究であり, また盛らの研究は他の炭化物や窒化物形成元素や合金元素を含まない単純な Fe-Nb-C 系や Fe-Nb-C-N 系で行われた。これに対して, Nb 添加 HSLA 鋼は通常 Al キルド

昭和 61 年 7 月 3 日受付 (Received July 3, 1986)

* 日本鋼管(株)中央研究所 (Technical Research Center, Nippon Kokan K.K., 1-1 Minamiwatarida-cho Kawasaki-ku Kawasaki 210)

をベースに Si, Mn などの合金元素を含んだ Fe-Nb-C-N-Al 系である。すなわち、実用鋼では Nb と同様に窒化物を形成する Al を含有し、場合により、より強い窒化物形成元素である Ti が複合添加される。さらに、制御圧延での制御因子のひとつであるスラブ加熱温度の変化は、 γ 中での Nb(CN) と AlN の競合的な固溶、再析出挙動を通して、析出 Nb 化合物の組成に影響を及ぼすことが考えられる。

以上の背景と着眼点のもとに、本研究では実用鋼と実験室溶解材を用いて、制御圧延材で析出する Nb 化合物の種類と組成に及ぼす C, N, Nb 量の影響を検討した。実験手法として、まず電解抽出法による析出 Nb 化合物の抽出条件を確立した上で、主として抽出残渣の X 線回折による Nb 化合物の同定及び格子定数測定による NbC_xN_y の組成の決定、の方法を採った。供試鋼には Nb の窒化物や炭化物の生成条件を明確にするために、脱炭処理により準備した極低 C-Nb-N 鋼や Ti, Nb の複合添加鋼を含めた。さらに、Nb 化合物の組成に及ぼす製造条件の影響として、制御圧延でのスラブ加熱温度の影響や焼ならし、焼なましなど後熱処理に伴う Nb 化合物の組成変化、などを検討した。

2. 実験方法

供試鋼の基本組成は Si-Mn 系 Al キルド鋼であり、50 kg 高周波炉溶解及び転炉溶製による実用鋼を含めた 23 鋼種である。供試鋼の化学成分範囲を Table 1 に示す。極低 C (0.0020%) 鋼は γ 域での脱炭処理により準備した⁶⁾。また、0.01~0.02% の Ti あるいは Mo を複合添加した鋼も加えた。Fig. 1 には各供試鋼の C, N, Nb 量を C/Nb, N/Nb の各モル比で表示した。本図には実用鋼で添加されている C, N, Nb 量の範囲をおのの、0.03~0.15%, 0.0020~0.0100%, 0.02~0.06% とした場合の C/Nb, N/Nb モル比の範囲を示すが、供試鋼はこの範囲よりもかなり低い各モル比を有する鋼を多数含んでいる。基本的な圧延条件は、1100°C 加熱、900°C 以下の累積圧下率 60%, 圧延仕上り温度 770°C ~ 790°C であり、板厚は 16mm である。一部の供試鋼では加熱温度を 900°C ~ 1250°C の範囲で変化させ、圧延仕上がり温度を 770°C の一定条件とした圧延材も準備した。さらに、一部の圧延材について、900°C で 1 h の

焼ならしあるいは 600°C で 1 h の焼なまし処理を行った。

Nb 化合物の抽出は定電流電解法により行った。圧延材の板厚中心部から 5 mmφ×5 mm の試験片を採取し、電流 20 mA/cm², 2 h の電解抽出条件で行った。電解液は C 量が 0.006% 以下の場合、10% のアセチルアセトン、1% のテトラメチルアンモニオクロライド及びメタノールの混合溶液を用いた。C 量が 0.006% 以上の場合には、セメントaitを溶解するために、2 規定の塩酸を用いた。ろ過に用いたフィルターの孔径は 0.05 μ m である。

抽出残渣の X 線回折には Cu ターゲットを用いた。残渣表面にはタングステン粉末を塗布し、W の回折線により回折角の補正を行った⁷⁾。さらに、一部の供試材について抽出残渣の C, N, Nb の組成を化学分析により定量し、X 線回折から求めた格子定数に基づく析出物組成との対比を行った。Nb の分析はセルロース系のフィルターを用いて抽出した残渣を加熱分解し、クロロスルホフェノール発色、吸光度法により定量した。N の分析は同様のフィルターでろ過後、アルカリ融解法により定量した。一方、C 分析はアスベストを用いてろ過を行い、燃焼法により定量した。

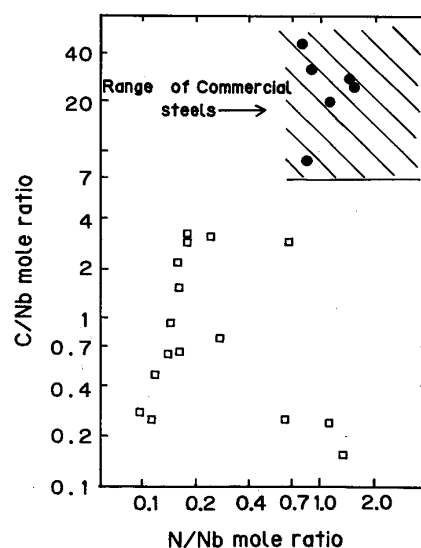


Fig. 1. N/Nb and C/Nb mole ratio in steels investigated.

Table 1. Range of chemical compositions of steels investigated.

C	Si	Mn	Nb	Mo	Ti	Sol. Al	Total N	C/Nb mole ratio	N/Nb mole ratio
0.0020 ~0.14	0.25	1.2 ~2.1	0.027 ~0.171	0 or 0.30	0 or 0.01~0.02	0.017 ~0.049	0.0020 ~0.0203	0.15 ~41.7	0.10 ~1.44

3. 実験結果

3.1 Nb 化合物の電解抽出とフィルターによる捕集

制御圧延材で析出している Nb 化合物には、50 Å 以下の微細なものが含まれていることは良く知られている^{8)~10)}。この点に関して、電解抽出-ろ過法の場合フィルターによりどこまで微細な析出物が抽出されているかが問題となる。Photo. 1 (a) には 0.05 μm 孔径のフィルター、同 (b) にはこのフィルターによる Nb 析出物の抽出状況、の SEM 観察を示す。フィルター中の孔の占める面積率は非常に低く、0.05 μm 径の場合 1.3% にすぎない。また Photo. 1 (b) で観察されるように、析出物サイズの大きいものから沈殿し、しだいに孔をふさぎ、実質的に孔径が減少する。同写真には各種の大きさの析出物が観察されているが、EDX 分光による分析ではフィルターの全面にわたり Nb が同定された。特に同写真中の A の領域では、一見 SEM の分解能では Nb 化合物は顕出されていないが、EDX 分析では強い Nb のピークが認められ、フィルターの孔以外の部分に、極く微細な Nb の析出物が集積、捕集されることを裏付けている。これらの事実から 0.05 μm の孔径のフィルターを用いても、より微細な析出物がかなりの確立で捕集し

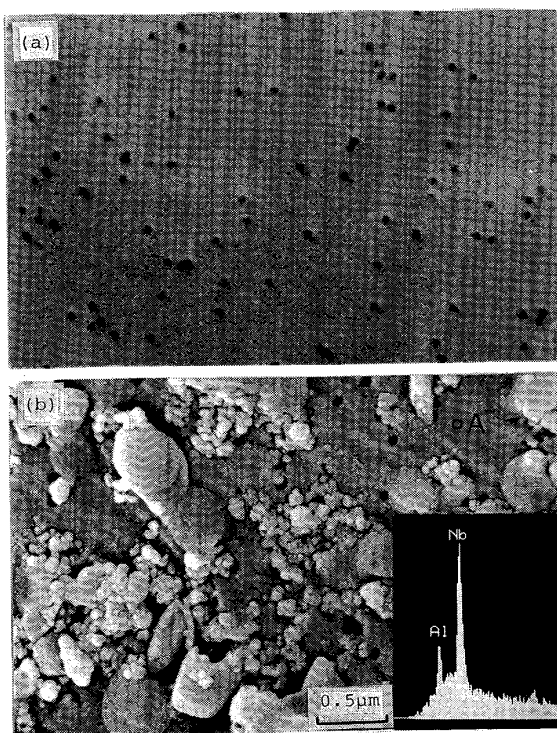


Photo. 1. SEM observation of filter (top) and extracted precipitates (bottom). EDX profile shown in bottom photograph was taken from area A.

うと考えられる。そこで、Nb 量が異なる数鋼種について、化学分析により抽出残渣の Nb 分析を行い、鋼中 Nb 量と Insol. Nb 量の関係を調査した。Fig. 2 にその結果を示すが、本研究で用いた抽出条件では、添加 Nb 量の 95% 以上が残渣として抽出しうることが明らかである。

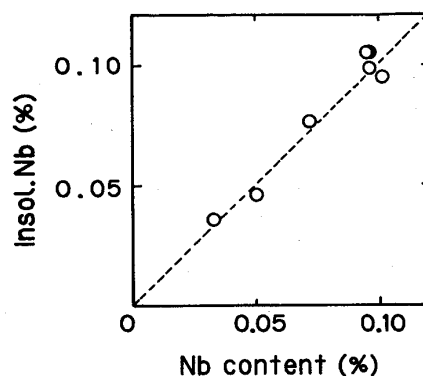
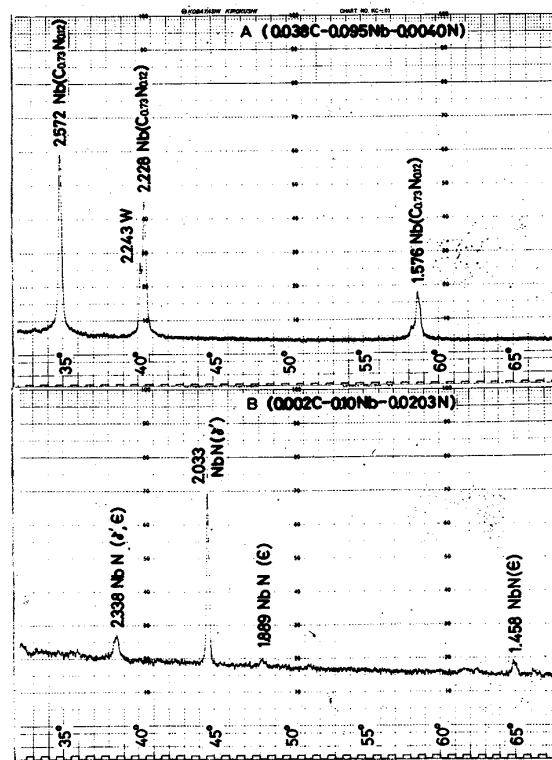


Fig. 2. Relationship between Nb content in steel and the amount of precipitated Nb compounds.



Top : 0.038%C-0.095Nb-0.004N steel
Bottom : 0.002%C-0.10Nb-0.0203N steel

Fig. 3. X-ray diffraction profiles in extracted Nb compounds.

3.2 δ 相 (NbC_xN_y) の組成と格子定数の関係

抽出残渣の X 線回折の例を Fig. 3 に示す。0.038% C-0.095% Nb-0.0040% N 鋼では δ 相が、また 0.002% C-0.10% Nb-0.0203% N 鋼では δ' 相が同定されている。Photo. 1 (b) に示したように、抽出残渣中には 200~500 Å サイズの加熱時に未固溶な化合物から、 $\gamma \rightarrow \alpha$ の変態過程⁸⁾や変態後に析出した 50 Å 以下の微細な析出物まで、種々のサイズの析出物が含まれている⁹⁾¹⁰⁾。しかし、各回折ピークは鋭敏であり、ピークの広がりには生じていないことから、析出 Nb 化合物の組成は析出物サイズにより大きな変化を生じていないと思われる。

X 線回折による相の同定から、C 量が 0.003% 以下の極低 C-高 N 鋼以外のすべての供試鋼での Nb 化合物が、 δ 相 (NbC_x または NbC_xN_y) であることが確認された。この場合、 δ 相の格子定数は 4.440 から 4.470 Å の範囲で変化しており、供試鋼の化学成分により δ 相の組成が広範囲に変化していることが推察される。そこで X 線回折により δ 相の析出物が同定された数鋼種につき抽出残渣の化学分析を行い、格子定数との対比を行った。Fig. 4 に盛ら⁵⁾の Fe-Nb-C-N 系での結果と併せて示すが、両方の結果はほぼ一致した傾向を示している。すなわち、格子定数が増加する程 NbC_xN_y の x の値が増大し、 y の値が減少している。 $x+y$ の値は格子定数の増大に伴って増加しているが、その値は 0.86 前後で飽和する傾向を示している。本研究で得られた δ 相の格子定数の変化の範囲では、 $x+y$ の値は 0.83~0.86 の範囲の比較的わずかな変化である一方、 x または y の値は大きな変化を示している。Fig. 4 の結果は、 δ 相の格子

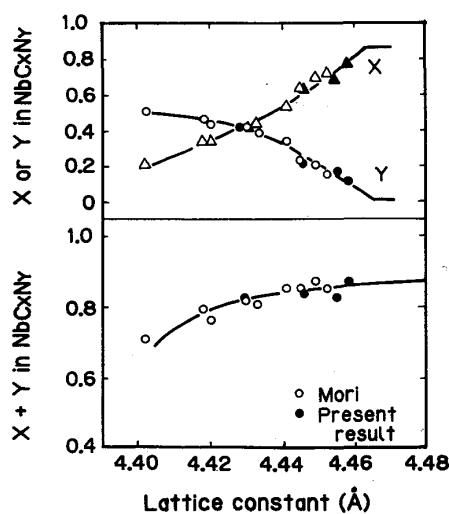


Fig. 4. Relationship between the composition of δ phase (NbC_xN_y) and lattice constant.

定数の変化と組成変化が一義的に対応していることを示しており、以下では本図に基づいて格子定数から x , y の値を推定した。

3.3 δ 相の組成に及ぼす C, N, Nb 量の影響

Fig. 5 は低 N (0.0020~0.0025%) 鋼での C/Nb モル比に伴う NbC_xN_y の x の値の変化を示す。C/Nb モル比の増加に伴い、 x の値は増大し、 NbC_xN_y での N 量は低下している。また C/Nb モル比が 2.0 以上では純粋な Nb 炭化物である $\text{NbC}_{0.86}$ が生成している。この傾向は基本組成、すなわち Mn 量や Mo の有無の影響を受けない。また C/Nb モル比が 2.0 以下の場合でも、微量 Ti の添加により N が TiN として固定されると、 $\text{NbC}_{0.86}$ が生成している。一方、Fig. 6 は 0.10% Nb 鋼で N 量を広範囲に変化させた場合の δ 相の組成変化と NbN の析出条件を示す。C 量が 0.04% の場合にはすべ

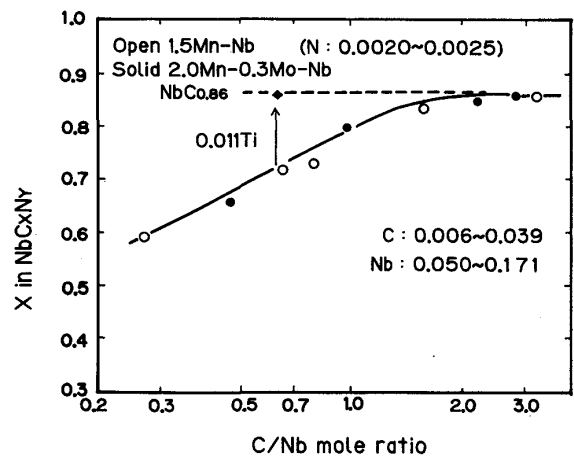


Fig. 5. The effect of C/Nb mole ratio on the composition of δ phase formed in low N steel.

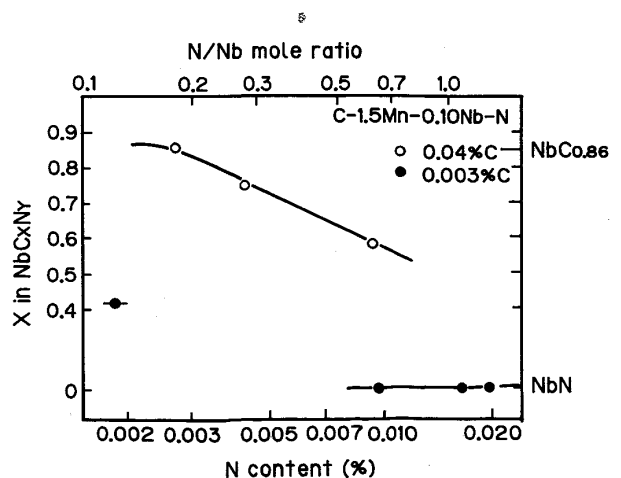


Fig. 6. The Effect of N content on the composition of δ phase and formation of NbN.

て δ 相のみが同定され、N量の増大に伴い X の値が低下している。また0.003% C系の場合には、N量が0.0020%の時のみ δ 相が生成し、N量の増大に伴い δ' 相(NbN)が生成している。六方晶である δ' 相が同定されたのは、このような極低C-高N鋼のみであった。

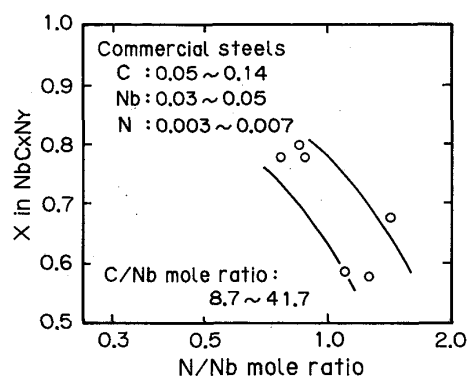


Fig. 7. The effect of N/Nb mole ratio on composition of δ phase in commercial Nb steel.

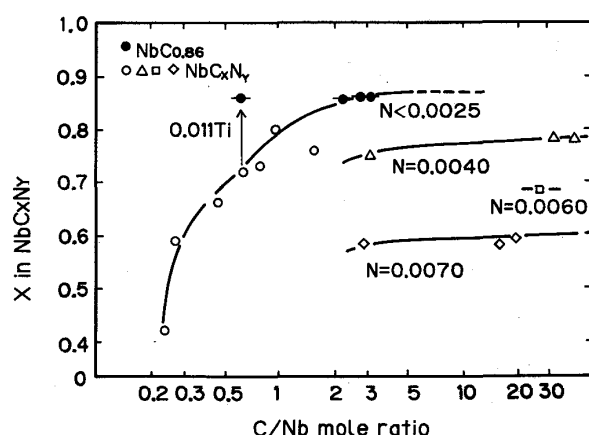


Fig. 8. Effects of C/Nb mole ratio and N content on the composition of δ phase.

Fig. 7 は実用鋼での Nb 化合物の組成変化を N/Nb モル比で整理した。低N鋼、すなわち N/Nb モル比が低い場合には $\text{NbC}_{0.80}\text{N}_{0.06}$ の組成であり、N量の増大に伴い NbC_xN_y での C の割合 x が減少し、N の割合が増大する傾向を示している。すなわち、実用鋼で生成する Nb 化合物は δ 相のみであり、その組成は N/Nb モル比により著しく変化する。以上の結果を含めて、実用鋼及び極低C鋼での δ 相の組成に及ぼす C, N, Nb 量の影響を C/Nb モル比と N 量で整理した結果を Fig. 8 に示す。 δ 相の組成は C/Nb モル比が 2.0 以下では C, N, Nb 量により変化するが、この値が 2 以上の場合には、ほぼ N 量により x の値が支配されている。

3.4 圧延加熱温度及び熱処理に伴う δ 相の組成変化

Fig. 9 は制御圧延時の圧延加熱温度に伴う AlN の析出量と δ 相の組成変化を、Nb 量と N 量の異なる 2 鋼種

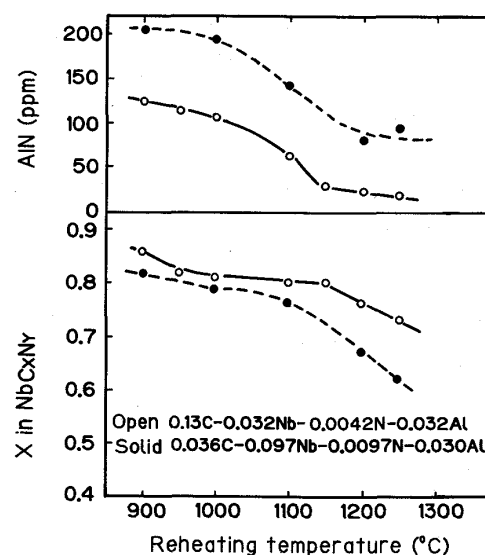


Fig. 9. The effect of reheating temperature in controlled rolling on the amount of AlN precipitates (top) and the composition of δ phase (bottom).

Table 2. Effects of Ti addition and post heat treatment on the composition of NbC_xN_y .

C (wt%)	N (wt%)	Nb (wt%)	Al (wt%)	Ti (wt%)	Treatment	Lattice constant (Å)	Nb C _x N _y	AlN (ppm)	N-N _{as} AlN or TiN (wt%)
0.008	0.0021	0.101	0.028	0.011	Controlled rolled	4.470	NbC _{0.86}	0	0
0.053	0.0060	0.047	0.035	0.013	Controlled rolled	4.459	NbC _{0.79} N _{0.07}	0	0.0022
0.13	0.0042	0.032	0.032	—	Controlled rolled	4.459	NbC _{0.79} N _{0.07}	62	0.0021
					Normalized	4.470	NbC _{0.86}	122	0
0.097	0.0074	0.112	0.030	—	Controlled rolled	4.444	NbC _{0.54} N _{0.26}	36	0.0062
					Tempered	4.466	NbC _{0.86}	146	0.0023
0.006	0.0018	0.101	0.031	—	Controlled rolled	4.449	NbC _{0.66} N _{0.19}	0	0.0018
					Tempered	4.455	NbC _{0.73} N _{0.13}	25	0.0009

について示す。AIN の定量はよう素アルコール法により行った。両鋼とも加熱温度の低下に伴い、AIN 量の増大と δ 相中の C 量が増大する傾向が認められる。また C 量が 0.13% の鋼の 900°C 加熱材では Nb 炭化物 NbC_{0.86} が生成している。

Table 2 には微量 Ti 添加による制御圧延材で生成する δ 相の組成変化を示す。0.02% 前後の Ti 添加により NbC_xN_y での N 量の低下、あるいは NbC_xN_y から NbC_{0.86} への変化が生じている。Nb-Ti 鋼での X 線回折では、Nb 化合物 (δ 相) 以外に TiN が同定されたが、抽出レプリカでの EDX 分析から、これらの TiN 中には Nb が含有していることが確認された。Nb, Ti を複合添加した HSLA 鋼での (Ti, Nb)N の生成は、小林ら¹¹⁾ 及び HOUGHTON ら¹²⁾ によっても報告されている。また小林らは NbC 中に Ti が固溶した (Nb, Ti)C の析出を観察しているが、本研究ではこの化合物の生成は確認されなかった。

制御圧延材を焼ならしあるいは焼なまし処理を行った時の δ 相の組成変化を C, N, Nb 量の異なる 3 鋼種について調査した。Table 2 中にその結果を示すが、各鋼の圧延ままで析出した δ 相の組成は、C/Nb, N/Nb モル比に対応して変化している。これらの δ 相の組成はいずれも熱処理により NbC_{0.86} やより N 含有量の少ない δ 相に変化している。同時に析出 AIN 量も増大しており、Fig. 9 の結果と一致した傾向を示している。

4. 考 察

Nb 添加 HSLA 鋼で生成する Nb 化合物に関する過去の研究の多くは、 γ 域における各種 Nb 化合物の溶解度積を求めることを主目的に行われてきた。日本では今井¹³⁾、盛⁴⁾⁵⁾、成田ら¹⁴⁾¹⁵⁾ により、また欧米では KAZINSKY¹⁶⁾、SMITH¹⁷⁾、PICKERING¹⁸⁾、ARONSSON¹⁹⁾、KIRKALDY ら²⁰⁾、などにより、NbC, NbN あるいは Nb(C, N) の溶解度積が報告されてきた。そこで採られた手法は電解抽出-化学分析法やガス平衡実験など種々あるが、一部の研究報告¹⁸⁾ 以外は平衡状態での溶解度積であり、実際の加熱、加工履歴のもとで析出する Nb 化合物の組成との関連は十分に検討されていない。

実用鋼で析出する Nb 化合物の組成に関しては、1973 年に GRAY²¹⁾ によりそれ以前の研究結果の集約が行われた。そこで明らかにされていることは、Nb の炭化物の組成が NbC_{0.72} から NbC_{1.0} の範囲で変化すること、また実用鋼で析出する Nb 化合物は carbonitride であり、NbC_x における C の一部が N や空孔に置き換わった組成になる、などである。1973 年以後の研究では、Nb 化合

物の組成が鋼の組成や熱処理条件の影響を受けることが報告されており²²⁾、Nb 鋼での N/C 比が高くなると carbonitride 中の N 量が増大することも知られている²²⁾。しかしいずれの研究も、系統的に鋼の組成 (Nb/C, Nb/N, N/C モル比) や加熱、圧延条件を変化させて調査したものではなく、いまだ各種 Nb 化合物の生成条件やその組成を支配する因子は明確にされていない。

本研究でその生成が確認された Nb 化合物は NbN, NbC_{0.86} 及び NbC_xN_y の 3 種類であつた。六方晶である δ' 相の NbN は極低 C-高 N-Nb 鋼のみで生成し、実用鋼では生成しえないことが明らかになった。盛らは⁴⁾⁵⁾ Fe-Nb-C-N 系で N/C モル比が大きい場合にのみ δ' 相が生成すること、また Fe-Nb-N 系では δ' 相と同時に、同じ六方晶の ϵ 相が生成することを報告している。本研究でも Fig. 3 の下図に示したように、極低 C-高 N-Nb 鋼で δ' 相と同時に、微量量の ϵ 相の析出が認められた。一方、純粋の Nb 炭化物は極低 N ($\leq 0.0025\%$) -C-Nb 鋼で C/Nb モル比が 2.0 以上の場合、及び微量 Ti を複合添加した鋼においてその生成が認められた。従来の研究と同様に、stoichiometric 組成の NbC は生成せず、NbC_{0.86} が本研究で観察された最も C 量の高い Nb 炭化物であつた。

実用鋼で生成する Nb 化合物は、 δ 相である炭窒化物 NbC_xN_y である。この化合物での $x+y$ の値は 0.83~0.86 の範囲であるが、 x または y の値は Fig. 7, Fig. 8 に示したように、N 量により大きく変化した。さらに δ 相の組成は、圧延加熱温度の低下に伴う析出 AIN 量の増大に対応して著しく変化した。通常、厚板圧延での圧延中あるいは圧延後の冷却過程での AIN の析出は、板厚が 20 mm 以下の場合非常に少ないことから、Fig. 9 に示される析出 AIN 量の大部分は、圧延加熱温度で γ 中に未固溶で存在していたものと考えられる。すなわち、含有 N 量の一部が圧延加熱温度で未固溶な AIN や TiN として優先的に固定されると、 δ 相の組成を支配する N 量は次式の N* で示される。

$$N^* = N - N_{\text{as AIN or TiN}} \cdots \cdots (1)$$

上式により算出される N* 量により、Fig. 9 に示した加熱温度に伴う δ 相の組成変化の結果を再整理したのが Fig. 10 である。本図から δ 相の組成が N* 量に支配されて変化することが明らかである。

本研究で調査した全供試鋼及び圧延加熱温度や後熱処理の影響を検討した供試材を含めて、各 Nb 化合物の生成条件及び δ 相の組成を C/Nb と N*/Nb の各モル比の関係で整理した結果を Fig. 11 に示す。本図の左上コーナーと右下の領域は、おのこの NbN 及び NbC_x ($x: 0.84$

~0.86) の生成範囲である。δ 相の組成は両モル比の値で決定されるが、実用鋼での N/Nb, C/Nb の各モル比が、おのおの 0.7 及び 7.0 以上であることを考慮すると、δ 相の組成は $\text{NbC}_{0.60}\text{Nb}_{0.25}$ から $\text{NbC}_{0.80}\text{Nb}_{0.06}$ の範囲で変化することがわかる。この結果は Nb 添加 HSLA 鋼の制御圧延材で析出する δ 相の組成を化学分析により同定した WATANABE ら⁷⁾ の結果とほぼ一致する。

本研究で新たに確認された重要な点は、析出 Nb 化合物の種類や組成が鋼の組成のみにより一義的に決まるのではなく、他の窒化物形成元素、すなわち Al や Ti による N の固定の影響を受けることである。このことは Table 2 に示したように、圧延後の熱処理によつても Nb 化合物の組成が変化することからも明らかである。さらに、平衡状態で析出する Nb 化合物の組成は析出温

度の影響も受ける¹²⁾。本研究の場合、圧延材で析出している Nb 化合物には、圧延加熱温度で未固溶な析出物から、圧延中及び圧延後の変態過程や変態後に析出する化合物まで広範囲の温度で析出した Nb 化合物が含まれている。しかし Photo. 1 (b) に示したように、X 線回折での各ピークは鋭く、同一抽出残渣中に格子定数が大きく異なつた Nb 化合物が含まれているとは考え難い。むしろ、鋼の C, N, Nb 量や他の窒化物の析出状況により生成する Nb 化合物の種類や組成が大きく変化しており、析出温度の析出物組成に及ぼす影響は相対的に小さいことが推察される。

5. 結 論

Nb 添加 HSLA 鋼の制御圧延材で析出する Nb 化合物の種類とその組成に及ぼす C, N, Nb 量及び圧延加熱温度や後熱処理の影響を検討したが、得られた主要な結果は以下のとおりである。

(1) 本研究で認められた Nb 化合物は、δ 相である Nb 炭化物 (NbC_x) と Nb の炭窒化物 (NbC_xN_y) 及び δ' 相である Nb 窒化物 (NbN) の三種類である。

(2) NbN は C/Nb モル比が非常に低く (0.5 以下)、かつ N/Nb モル比が高い (0.5 以上) 鋼のみに生じ、実用鋼の C, N, Nb 量の範囲では生成しない。観察された NbN は δ' 相が大部分であり、同じ六方晶の ε 相は非常にわずかであった。

(3) 実用鋼で生成する Nb 化合物は Nb 炭窒化物 (NbC_xN_y) または Nb 炭化物 (NbC_x) である。NbC_x は極低 N (≤0.0025%) で C/Nb モル比が 2.0 以上の鋼、あるいは微量 Ti を複合添加した鋼で生成し、x の値は

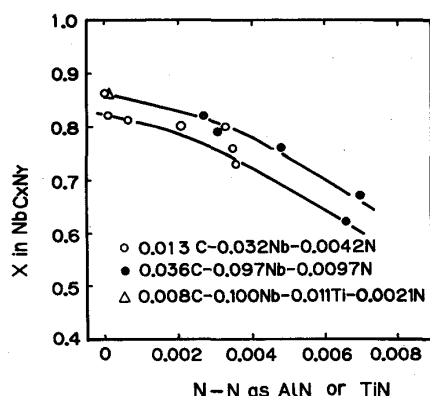


Fig. 10. The effect of N content not combined with Al or Ti at reheating temperature on the composition of δ phase.

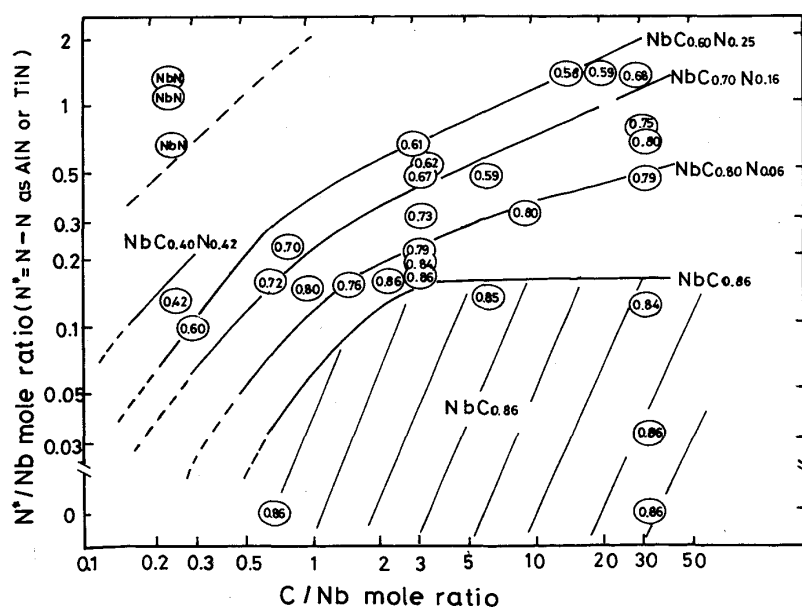


Fig. 11. The effect of C/Nb and N*/Nb mole ratio on Nb compounds and the composition of δ phase.

0.84~0.86 である。

(4) 転炉鋼での N 含有量範囲 (0.0030~0.0070%) で生成する NbC_xN_y の組成は、主として N 量に支配されて変化し、N/Nb モル比が高くなるほど y の値が増加する。 $x+y$ の値は 0.83~0.86 の範囲であり、実用鋼での炭窒化物の組成は $\text{NbC}_{0.60}\text{N}_{0.25}$ から $\text{NbC}_{0.80}\text{N}_{0.06}$ の範囲である。

(5) 圧延加熱温度の低下に伴い、析出 Nb 炭窒化物の組成が変化するが、これは加熱温度で未固溶な AlN による N の固定のために、Nb と結合しうる N 量が低下することによる。従って析出 δ 相の組成は加熱温度で Al や Ti と結合していない N 量、すなわち $N^* = N - N_{\text{as AlN or TiN}}$ による N^*/Nb モル比と C/Nb モル比により決まる。

(6) 圧延後の焼ならしや、焼なまし処理により析出 δ 相の組成が変化する。これは熱処理に伴う析出 AlN 量の増大に基づいており、 NbC_xN_y における N 量が減少し、Nb 炭化物の組成に近づく傾向を示す。

文 献

- 1) G. BRAUR and R. LESSER: Z. Metallkd., **50** (1959), p. 8
- 2) G. BRAUR and R. LESSER: Z. Metallkd., **50** (1959), p. 487
- 3) G. BRAUR: J. Less-Common Metals, **2** (1960), p. 131
- 4) 盛 利貞, 藤田清比古, 時実正治, 山口 紘: 鉄と鋼, **50** (1964), p. 911
- 5) 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
- 6) S. YAMAMOTO, C. OUCHI and T. OSUKA: Proc. Thermo-mechanical Processing of Microalloyed Austenite, ed. by A. J. DEARDO, TMS-AIME (1982), p. 613
- 7) H. WATANABE, Y. E. SMITH and R. D. PELKE: Proc. Hot Poformation of Austenite, ed. by J. BALLANCE, AIME (1976), p. 140
- 8) J. M. GRAY and R. B. YEO: Trans. ASM Guart., **61** (1968), p. 255
- 9) A. LEBON, J. ROFES-VERNIS and C. ROSSARD: Met. Sci., **9** (1975), p. 36
- 10) S. S. HANSEN, J. B. VANDERSANDE and M. COHEN: Metall. Trans., **11A** (1980), p. 387
- 11) 小林 洋, 笠松 裕: 鉄と鋼, **67** (1981), p. 1990
- 12) D. C. HOUGHTON, G. C. WEATHERLY and J. D. EMBURY: 文献 6), p. 267
- 13) 今井勇之進, 庄野凱夫: 鉄と鋼, **52** (1966), S 110
- 14) 成田貴一, 小山伸二: 鉄と鋼, **52** (1966), p. 788
- 15) 小山伸二, 石井輝雄, 成田貴一: 日本金属学会誌, **35** (1971), p. 1089
- 16) F. KAZINCZY, A. AXNAS and P. PACHLEITNER: Jernkont. Ann., **147** (1963), p. 408
- 17) R. P. SMITH: Trans. Metall. Soc. AIME, **224** (1962), p. 190
- 18) K. J. IRVINE, F. B. PICKERING and T. GLADMAN: JISI, **207** (1967), p. 161
- 19) H. NORDBERG and B. ARONSSON: JISI, **208** (1968), p. 1263
- 20) V. L. LAKSHMANAN and J. S. KIRKALDY: Metall. Trans., **15A** (1984), p. 541
- 21) J. M. GRAY: Proc. Heat Treatment 73, Metal Society, London (1974), p. 19
- 22) A. J. DEARDO, J. M. GRAY and L. MEYER: Proc. Niobium, ed. by H. STUART, AIME, Warrendale, Pa (1984), p. 186