

氏名	小山伸二 こやましんじ
学位の種類	工学博士
学位記番号	論工博第1146号
学位授与の日付	昭和54年3月23日
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当
学位論文題目	鋼中におけるニオブおよびタンタルの酸化物、炭化物および窒化物の生成反応に関する研究

論文調査委員 (主査) 教授 盛利貞 教授 森山徐一郎 教授 田村今男

論文内容の要旨

本論文は鋼の合金元素として Nb を添加する場合に、その効果を理解する上で重要な基礎資料となる溶鉄およびオーステナイト中における Nb および Ta 酸化物の生成反応、ならびにオーステナイト中におけるこれらの炭化物と窒化物との析出反応について熱力学的研究を行った一連の結果をまとめたもので8章からなっている。

第1章は序言で Nb および Ta の酸化物、Nb の炭化物ならびに窒化物を研究の対象とした理由を述べている。

第2章では本研究を行う上で基礎反応となる溶鉄中の O と H_2-H_2O 混合ガスとの反応の平衡測定を行い、平衡定数と温度との関係式および標準自由エネルギーの変化を温度の関数として与え、従来の研究結果と比較検討している。さらに酸素の相互作用助係数と温度との関係式も求めている。

第3章では溶鉄中における Nb と O との反応の平衡を製鋼温度において測定し、この反応の平衡定数、O の活量に及ぼす Nb の影響および Nb の活量を $Nb < 3.6\%$ 、 $O < 0.04\%$ の範囲で求め、脱酸反応の生成物を急冷して X線回折により結晶構造を決定し、また EPMA による組成分析を行い、 $FeO-NbO_2$ および $FeO-Nb_2O_5$ 系の合成酸化物とも対比して脱酸生成物の組成変化を調べている。その結果 $Nb > 1\%$ では NbO_2 を生成するが、 $Nb < 1\%$ では NbO_2 中に FeO が含まれ、その量は Nb 濃度が低下するほど連続的に増加し、同時に Nb^{4+} に Nb^{5+} が混在するに至ること、Nb が 0.1~0.2% の付近では酸化物の組成はほぼ $FeNb_2O_6$ に一致すること、またオーステナイト中に NbO_2 あるいは Nb が存在すると、この温度範囲において雰囲気から酸素の供給があれば $FeNb_2O_6$ を生成することを確かめている。

第4章では溶鉄およびオーステナイト中における Ta と O との関係について前章と同様の実験を $Ta < 2.1\%$ 、 $O < 0.04\%$ の範囲で行い、熱力学的諸数値を求め、また急冷試料について脱酸生成物の結晶構造ならびに組成分析を行っている。 $Ta > 0.3\%$ では Ta_2O_5 を生成するが、 $Ta < 0.3\%$ では脱酸生成物は Ta_2O_5 から順次 $FeTa_2O_6$ 、さらに $Fe_4Ta_2O_9$ に変化し、 $FeTa_2O_6$ は 1600℃ 以上では溶融することを確かめ、

またオーステナイト中に存在する Ta_2O_5 はこの温度範囲で酸素の供給があれば $FeTa_2O_6$ を生成し、熱力学的数値もまた酸化物の挙動も Nb に類似しているが、脱酸力は Si とほぼ同程度で Nb より強力であることを明らかにしている。

第5章では $Nb < 0.6\%$ の範囲で Nb 含有量の異なる Fe-Nb 合金およびこれらに Mn, Si, Cr あるいは Ni をそれぞれ添加した多数の3元系合金を、炭素ポテンシャルを一定に保持した CH_4-H_2 混合ガスとオーステナイト温度範囲で接触平衡させ、オーステナイト中における NbC の溶解度ならびにこの溶解度に及ぼす上記添加元素の影響を検討している。その結果 [%Nb] [%C] の平衡濃度積は従来の結果と一致し、また Mn と Cr は溶解度積を増加させ、Si は逆に低下させること、Ni は1050℃では溶解度積を増加させるが1150℃になるとほとんど影響しなくなることなどを明らかにし、各添加元素によるCの1次の相互作用助係数と Nb の1次および2次の相互作用助係数を求めている。

第6章では前章と同じ Fe-Nb 合金および Mn, Si, Cr あるいは Ni を添加した3元系合金を一定圧力の窒素と接触平衡させ、オーステナイト温度範囲で NbN の溶解度ならびにこの溶解度に及ぼす上記の添加元素の影響を求めている。その結果は NbC の場合と同様な傾向を示すことを明らかにし、また純鉄のオーステナイト温度範囲における窒素の溶解度を別途に測定し、これを前記の実測値と組合わせて NbN に関して前章と同種の熱力学的諸数値を決定している。

さらに NbC および NbN に関する両実験から得られた Nb の1次および2次の助係数は理論上同じ数値になるはずであるから、両実験の数値をまとめてオーステナイト温度範囲におけるこれらの数値を決定している。

第7章では $Nb < 0.5\%$ の濃度範囲で $Ni \approx 3\%$, $Cr \approx 1.5\%$ を含む4元系合金およびこれらにさらに $Si \approx 0.4\%$, $Mn \approx 1\%$ を添加した6元系合金における NbC あるいは NbN の溶解度をオーステナイト温度範囲で実測し、これらの実測値がいずれの場合も第5章、第6章で求めた熱力学的数値を用い、テイラー展開式を2次の項まで用いて計算した計算値によく一致することを示し、他の研究者の実測値についても計算値が一致することを示し、3元系合金について決定した熱力学的諸数値が実用合金鋼に適用できることを確かめている。

第8章は総括で、以上に述べた研究結果をまとめて要約している。

論文審査の結果の要旨

鋼材の諸性質を改善する元素として、近年 Nb が種々の鋼種に添加されるようになったが、Nb の効果を理解するためには鋼中における Nb および Nb にしばしば随伴する Ta の酸化物、炭化物ないし窒化物の生成に関する熱力学的諸数値をまず明らかにしなければならない。この論文はこれらの諸数値を決定するために行った系統的な一連の研究結果をまとめたもので、得られた主な成果を要約すると次のとおりである。

1) 酸素ポテンシャルを一定に保持した H_2-H_2O 混合ガスと溶鉄とを接触平衡させ、この混合ガスとの反応の平衡定数と標準自由エネルギーの変化ならびに相互作用助係数 $e_0^{(O)}$ を温度の関数として示した。ついで Fe-Nb 合金溶体について $Nb < 3.6\%$ の範囲で同様の実験を行い、生成する酸化物の組成と

Nb との関係を検討し、 $Nb > 1\%$ では $NbO_2(s)$ を生成し、 $Nb < 1\%$ になると NbO_2 中に FeO が含まれ、その量は Nb 濃度が低下するにつれて連続的に増加し、 Nb が $0.1 \sim 0.2\%$ 付近ではほぼ $FeNb_2O_6(l)$ の組成になることを確かめ、 Nb による脱酸反応の平衡定数、標準自由エネルギーの変化、 $e_0^{(Nb)}$ 、 $r_{Nb}^{(O)}$ の値を温度の関数として決定し、さらにオーステナイト中に NbO_2 あるいは Nb が存在すると、この温度範囲において雰囲気から酸素の供給があれば $FeNb_2O_6$ を生成することを確かめている。

2) Ta についても Nb の場合と同様の実験を行い、 $Ta > 0.3\%$ では $Ta_2O_5(s)$ が生成し、これより濃度が低下すると $FeTa_2O_6(s)$ になることを確かめ、これらの酸化物の生成反応に関する平衡定数、標準自由エネルギーの変化、 $e_0^{(Ta)}$ 、 $e_{Ta}^{(Ta)}$ などの諸数値を決定している。

3) オーステナイトの温度範囲において Nb あるいは Mn , Cr , Ni , Si 濃度の異なる $Fe-Nb$ 合金、 $Fe-Nb-Mn$ 合金、 $Fe-Nb-Cr$ 合金、 $Fe-Nb-Ni$ 合金ならびに $Fe-Nb-Si$ 合金を、炭素ポテンシャルを一定に保持した CH_4-H_2 混合ガスと接触平衡させ、オーステナイト中における NbC の溶解度の温度依存性を求めるとともに、上記添加元素による溶解度の変化を Mn , Cr , Ni はそれぞれの濃度の2次式で、また Si は1次式で表わし、 C の活量係数に及ぼすこれら添加元素の影響を相互作用助係数の形で求めている。

4) オーステナイト中における NbN の生成反応について、その平衡定数の温度による変化、この反応に及ぼす Mn , Cr , Ni および Si の影響を前記と同じ多数の試料について求め、これらの添加元素の影響をそれぞれの濃度の2次または1次式として表わし、各添加元素による N の相互作用助係数を求めている。

5) 前記3と4の実験結果をまとめて添加元素による Nb の1次および2次の相互作用助係数を計算し、この場合2次の助係数は無視できることを示しているが、これらの数値は著者の系統的な実験によってはじめて決定されたものである。

6) これらの熱力学的諸数値を用いて実用鋼中における NbC , NbN の生成量を計算し、 $Si-Mn$ 系高張力鋼その他の多成分系低合金鋼について、実測値と計算値とがよく一致することを示している。

以上要するに本論文は、鋼の諸性質に及ぼす Nb あるいは Ta の影響を考察する上で必要な熱力学的諸数値を基礎的、系統的に精度の高い実験によって、広い温度範囲において決定したもので、こうして得られた諸数値の中には著者がはじめて求めたものも多く、学術上はもとより工業上にも寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。