

【246】

氏名	時 實 正 治 とき ざね まさ はる
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	論 工 博 第 159 号
学位授与の日付	昭 和 42 年 7 月 24 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	ニオブ、タンタルおよびチタン添加鋼に関する基礎的研究

論文調査委員 (主 査)
教授 盛 利 貞 教授 村上 陽太郎 教授 森田 志郎

論 文 内 容 の 要 旨

この論文は Nb, Ta および Ti 添加鋼に関する基礎的研究として純鉄にこれらの元素を単独または C, N あるいは S などと同時に添加してオーステナイト中における炭化物, 窒化物あるいは硫化物の形態や熱力学的挙動を調査し, それらの生成傾向を明らかにし工業用鋼材に対するこれらの元素の役割りを論じたもので序言, 6章および結言からなっている。

序言ではこの研究の目的を述べている。

第1章は高純度の Fe-Nb-C, Fe-Nb-C-N および Fe-Nb-N 系合金について鋼中に生成する Nb 炭化物, 炭窒化物および窒化物の形態と挙動とを検討したものである。まず組織観察と X線ならびに電子線回折結果から析出相を決定し, ついで析出相の定量的抽出方法を検討して常温 6N-HCl 中に試料の旋削片を浸漬放置し, 地鉄の溶解直後に不溶性残渣を濾別すると定量的に回収できることを見出した。Fe-Nb-C 系合金および Fe-Nb-C-N 系合金中に析出する炭化物あるいは炭窒化物は立方晶の δ 相であり N を含まない場合は $NbC_{0.87}$ となることを示し, また Fe-Nb-N 系合金中に析出する窒化物は六方晶の δ' 相と ϵ 相とであるが, δ' 相と ϵ 相との量的割合は N/Nb モル比によって異なりこの値が大なるほど ϵ 相が多く, また同一試料では高温になるほど ϵ 相が多くなること, またこれらの試料中に存在する微量の O はタピオライトを形成し, この酸化物は炭化物あるいは窒化物より熱力学的に安定であることを示している。炭窒化物については高温になるほど N の割合が多くなりまた Nb に対する (C+N) 量の少ない組成になることを明らかにした。さらにこれら諸相のオーステナイト中における析出反応の平衡濃度積を決定し, 従来の研究者が求めた数値と比較検討を行なっている。

第2章は高純度の Fe-Ta-C, Fe-Ta-C-N および Fe-Ta-N 系合金について, 鋼中に生成する Ta 炭化物, 炭窒化物および窒化物の形態と挙動とを第1章の手法と同様にして検討したものである。まず鑄造材および熱処理材について組織観察を行ない, 炭化物と炭窒化物とは主としてオーステナイト結晶粒界にきわめて微細に点列状に析出するが, 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、Ta 添加量の多い場合は金属間化合物相 Fe_7Ta_3 が生成する。常温 6N-HCl によって炭化物、炭窒化物および窒化物は定量的に抽出分離されるが、金属間化合物は次第に溶解することを明らかにした。炭化物は Brauer らの示した立方晶の δ 相、窒化物は Schönberg の示した六方晶の δ 相で Fe-Ta-C-N 系合金では両者を認めている。微量の O は Nb の場合と全く同一の結晶構造を有するタピオライトを生成することも明らかにしている。さらに熱処理と組成の変化によって Ta に対する (C+N) の結合割合が変化することを示し、N 含有量が増すほど格子定数が小なることを明らかにしている。鋼中に生成する炭化物はほぼ $TaC_{0.9}$ で Nb の場合と同様に C の結合割合は 1 よりやや小であることを認め、一方窒化物はほぼ $TaN_{0.85}$ の組成を有すると述べている。さらにこれら諸相のオーステナイト中における析出反応の平衡濃度積を決定し、 $TaN_{0.85}$ はその生成傾向が AlN にきわめて類似していることを見出した。

第 3 章は高純度の Fe-Ti-C, Fe-Ti-C-N および Fe-Ti-N 系合金について、鋼中に生成するチタン炭化物、炭窒化物および窒化物の形態と挙動とを検討したもので、鑄造材、鍛造材および熱処理材について組織観察を行ない TiC および TiN の析出分布状態を調査し TiC は高温度になるとほとんど地鉄に溶解するが、TiN はきわめて安定であることを確認している。また抽出残渣の X 線回折結果から Ti 炭化物および窒化物はいずれも立方晶で格子定数はそれぞれ 4.322\AA および 4.235\AA でかなり異なるが両者は互いに固溶し Fe-Ti-C-N 系合金中に析出した TiC と TiN とは高温長時間の平衡熱処理によってついに TiCN の一相になることをつきとめている。さらにオーステナイト中における TiC の析出反応の平衡濃度積を決定し、従来の数値と比較検討している。

第 4 章は高純度 Fe-Nb-S, Fe-Ta-S, Fe-Ti-S 系合金およびこれらに Mn を同時に添加した 4 元系合金について、鋼中に生成する硫化物の形態と挙動とを検討し、オーステナイト中における硫化物生成傾向を Mn 硫化物の生成傾向と比較し、Nb 硫化物についてはさらに Fe-Nb-C-S 系合金について Nb 炭化物の生成傾向とも比較検討している。すなわち、鑄造材および熱処理材の組織観察を行ないこれらの硫化物の色、形状および熱処理による変化を、カラー写真によって示している。また抽出残渣の X 線回折を行ない、 NbS , TaS_2 , TiS はいずれも六方晶でそれぞれの格子定数を決定し、Mn を同時に含有する試料においては α -MnS が共存する場合もあるが、高温度では概して硫化物が互いに固溶して結晶構造の異なる複雑な硫化物固溶体を形成する傾向があると述べている。 TaS_2 については Hull の図表を用いて回折角と面指数との関係を決定し、さらに Fe-Nb-C-S 系合金では NbS は NbC より安定であり S/Nb モル比が小なる場合には $NbC_xS_{0.5}$ なる C を含んだ硫化物が生成すると推定している。ついで高温度においてもこれらの硫化物は固溶しないものと仮定して TiS, NbS の析出反応の平衡濃度積を概算し、鋼中における硫化物の安定度は TiS, MnS, TaS_2 の順で小になるが TaS_2 は他の硫化物に比較するとかなり不安定であると述べている。

第 5 章では Nb 添加鋼、Ta 添加鋼および Ti 添加鋼の特徴を製造面から考察したもので、Nb は酸化損失がもっとも少なく、しかも Mn を少量含有させれば Nb は硫化物を形成することもなく炭窒化物を生成させるためにはもっとも好都合で材質の改善に有効利用ができると結論している。なお経済的にもフェロニオブの添加が有利であると説明している。

第6章では高純度の Fe-C, Fe-N, Fe-Nb-C, Fe-Nb-N および Fe-Nb 系合金について鋼の結晶粒度に及ぼす Nb の影響を調査し, Ta についても同様の研究を行なっている。980°C×2 時間空冷の焼ならし状態の試片について 980°C×6 時間の真空腐食でオーステナイト結晶粒度を現出した結果 Fe-Nb-C および Fe-Ta-C 系の試料では Nb または Ta の微量添加によって細粒鋼が得られるが経済的には前述のとおり Nb 添加が有利であり, 抽出残渣の X線回折結果から δ 炭化物, ϵ -Nb 窒化物, γ -Ta 窒化物は結晶粒の微細化に有効であるが δ' -Nb 窒化物は効果がないことを明らかにした。さらにまた C 約 0.1% の鋼では Nb 添加量が 0.05% 以上になっても Nb の効果が低下することを示し工業用鋼材の Nb 含有量の有効範囲を明確化している。また Nb 炭化物は Ta 炭化物よりも粗粒化阻止作用が顕著であることを示した。つぎに Nb による鋼の強化機構を調べ, 種々の熱処理を施した試料の硬さと引張り強さとの関係から Coherent な Nb 炭化物または Nb 炭窒化物の析出硬化によって降伏応力, 引張り強さの向上がもたらされ, フェライト結晶粒の微細化による寄与はあまり認められず, Nb の固溶体硬化は全く認められないことを明らかにしている。さらに C 約 0.15%, Nb 約 0.04%, Al 約 0.03%, N 約 0.02% を添加した鋼は焼入れ・焼もどし状態において降伏応力約 66 kg/mm², 引張り強さ約 76 kg/mm² の高張力鋼が得られることを示している。

結言では以上の結果を要約し, 微量 Nb 添加鋼を微量 Ti あるいは Ta 添加鋼と比較してその有利な点を述べまた今後の問題点を指摘している。

論文審査の結果の要旨

工業用鋼材に Nb, Ta あるいは Ti などを微量添加してすぐれた材質の鋼を経済的に製造しようとする傾向は戦後とくに顕著であり, 一部はすでに工業的に実用されているが, これらの添加元素の鋼中における C, N, S などの共存元素に対する影響については基礎的知見に乏しく組織的な研究報告はほとんど見当たらない現状である。

この論文はこれらの諸元素を鋼に微量添加した場合に生成する炭化物, 炭窒化物, 窒化物および硫化物の形態や挙動について高純度合金を用いて基礎的研究を行ないオーステナイト中における生成傾向を定量的に明らかにするとともに, 材質の強化機構について検討を行なった結果をまとめたものである。

まず高純度合金試料について鋼中に生成する Nb, Ta, Ti 炭化物の結晶構造を決定しその化学組成は NbC_{0.87}, TaC_{0.9}のごとく化学量論的組成から偏位していることを示し, またこれらの炭化物はいずれも広範囲に N を固溶し, 一般の鋼材中では N を幾分固溶した炭窒化物の形で生成することを明らかにした。さらにオーステナイト中におけるこれらの炭化物の生成反応の平衡濃度積を求め, Nb, Ta, Ti の炭化物生成傾向はほぼ同程度であると結論している。

つぎに Nb と Ta についてはオーステナイト中における窒化物の析出反応の平衡濃度積を求め, また Ti についても検討した結果窒化物生成傾向は Ti がもっとも大で, Nb や Ta の窒化物は Ti の場合よりやや小であるがいずれも炭化物より安定であることを示した。窒化物についても結晶構造を決定し, さらに硫化物について形態, 結晶構造, 化学組成, 熱処理による挙動などを明らかにし, オーステナイト中における硫化物の析出反応の平衡濃度積を MnS の平衡濃度積を用いて概算し, TiS は MnS より

さらに安定であるが NbS は MnS より不安定で TaS₂ はさらに不安定であることを示している。なお鋼中に微量の O が残留する場合には強力な脱酸元素が共存しなければ Nb, Ta はいずれもタピオライトを生成することを見出した。なおタピオライトはいずれの炭化物、窒化物よりも安定である。

以上の結果から Nb, Ta あるいは Ti を微量添加した鋼の実用的価値を製造技術面から論じ微量 Nb 添加鋼がもっとも有効で経済的にも有利であると結論している。

つぎに Nb あるいは Ta を微量添加した低炭素鋼のオーステナイト結晶粒が微細化され結晶粒粗大化阻止にはとくに Nb が有効であることを明らかにし、さらに Nb による強化機構を調査して、熱間加工状態における低炭素鋼の微量 Nb (約0.04%) 添加による降伏応力、引張り強さの向上は Coherent な Nb 炭化物あるいは炭窒化物の析出硬化にもとづくもので、フェライト結晶粒度の微細化による寄与はあまりなく、Nb の固溶体硬化は全く認められないことを明らかにしている。

これを要するにこの論文は Nb, Ta, Ti を微量添加した場合に鋼中に析出生成する諸相の組成、形態、熱処理時の挙動などについて高純度の合金試料を用いて組織的に基礎的研究を実施し、種々の新しい知見を得て高張力鋼材の製造開発に対し多くの有益な指針を与えたもので学術上にもまた工業上にも貢献するところがすくなくない。

よってこの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。