低合金鋼のオーステナイトにおけるニオブ炭化物 およびニオブ窒化物の溶解度

小山 伸二* 石井 輝雄* 成田 貴一*

Shinji Koyama, Teruo Ishii and Kiichi Narita : Solubility of Niobium Carbide and Nitride in Austenite of Low Alloy Steel. The solubilities of niobium carbide and nitride in iron austenite containing about 3% Ni and 1.5% Cr or 3% Ni, 1.5% Cr, 1% Mn and 0.4% Si have been measured by the method of equilibration with methane-hydrogen mixture gas or nitrogen.

The measured values of the solubility products of niobium carbide and nitride in the low-alloyed iron austenite agree approximately well with the calculated values obtained by adding arithmetically the part dependent on the content of alloying element in the logarithms of the solubility products of them in iron austenite containing each one of the elements. The results support the thermodynamic consideration on the solubility products of compounds in the multi-component solution.

(Received March 31, 1972)

I. 緒 言

鉄鋼の合金元素としての Nb の作用を考える上で、鋼中に生成される Nb の炭化物ならびに窒化物の析出挙動を知ることが重要である。そのために著者らは従来、その固溶-析出反応について熱力学的検討をおこなってきた。

すなわち、前報⁽¹⁾⁽²⁾において Mn, Si, Cr あるいは Ni がそれぞれ単独で共存する場合の γ 鉄中における Nb 炭化物および窒化物の溶解度を測定し、平衡濃度積を温度およびこれらの合金元素量の関数として表わした実験式を求めた。

本報ではこれらの元素が2種類以上同時に共存する場合に、前報で求めた実験式がその平衡濃度積の計算に適用できるかどうかを検討することを目的として比較的到低合金濃度組成の γ 鉄中での Nb 炭化物および窒化物の溶解度を測定した結果を報告する。

II. 実験 方 法

γ 合金鉄中での Nb 炭化物ならびに窒化物の平衡濃度積の測定方法の概略はつぎのとおりである。すなわち、Cr, Ni, Mn あるいは Si を一定量含む Fe 合金に Nb を 0~0.5% の範囲で添加した試料を同時に所定分圧比の CH_4/H_2 混合ガスあるいは 1 atm の N_2 ガスと平衡させる。平衡後の試料の全 C 量あるいは全 N 量を定量し、Nb 量との関係を調べることににより Nb 炭化物あるいは窒化物が生成する C 量あるいは N 量と Nb 量とを求めて、その値からそれぞれの平衡濃度積を求める方法である。

もちいた実験装置ならびに実験方法の詳細は前報⁽¹⁾⁽²⁾の場合と同じである。ただし本実験では Nb 窒化物の溶解度測定の場合にも反応炉はタテ型として試料を吊り下げて

N_2 ガスと反応させる方式をもちいた。

試料の作製方法も前報の場合と同じであり、厚さ 0.25~0.30 mm, 幅 10 mm, 長さ 50~70 mm の試料を CH_4/H_2 混合ガスあるいは N_2 ガスと反応させた。試料の化学成分組成は Table 1 に示したとおりである。

Table 1 Chemical composition of specimen

Spec.No.	% Ni	% Cr	% Si	% Mn	% Nb
NC-A-1	3.00	1.51	—	—	—
-2	3.00	1.51	—	—	0.01
-3	3.02	1.50	—	—	0.04
-4	2.97	1.53	—	—	0.08
-5	2.93	1.51	—	—	0.11
-6	2.94	1.51	—	—	0.16
-7	2.97	1.49	—	—	0.26
-8	2.99	1.49	—	—	0.46
NC-B-1	2.96	1.50	0.36	0.99	—
-2	2.94	1.53	0.35	0.99	0.01
-3	2.95	1.48	0.38	1.00	0.03
-4	2.93	1.50	0.37	1.01	0.07
-5	2.98	1.52	0.40	1.01	0.11
-6	2.94	1.52	0.38	1.00	0.17
-7	2.95	1.52	0.36	1.00	0.26
-8	2.98	1.53	0.40	1.00	0.46

III. 実験結果および考察

1. γ 合金鉄中における Nb 炭化物および窒化物の溶解度

所定分圧比の CH_4/H_2 混合ガスと平衡させた場合の Fe-Cr-Ni-Nb 合金ならびに Fe-Cr-Ni-Si-Mn-Nb 合金中での C 量と Nb 量との関係を測定した結果をそれぞれ Fig.1 および Fig.2 に示す。

Fig.1 および Fig.2 において、特定の Nb 量以上の範囲において C 量が急激に増加していることが認められる。こ

* 株式会社神戸製鋼所中央研究所 (Central Research Laboratory, Kobe Steel Ltd., Kobe)

(1) 小山, 石井, 成田: 金属学会誌, **35** (1971), 698.
(2) 小山, 石井, 成田: 金属学会誌, **35** (1971), 1089.

Fig.1 Relation between carbon and niobium content in Fe-Ni-Cr alloy equilibrated with $\text{CH}_4\text{-H}_2$ mixed gas

Fig.2 Relation between carbon and niobium content in Fe-Ni-Cr-Si-Mn alloy equilibrated with $\text{CH}_4\text{-H}_2$ mixed gas

のことは、この Nb 量以上の範囲においては試料中に Nb 炭化物が生成していることを示している。Nb 炭化物の生成範囲での直線の勾配から求めた C/Nb の原子比はいずれの場合にもほぼ 1 になり、生成した炭化物の組成が基本的には NbC とよく一致することを示している。これらの結果から炭化物が生成しはじめる C 量と Nb 量とを図から読みとり平衡濃度積を求めた結果は Table 2 に実験値 (Exp. Value) として示したとおりである。

つぎに 1 atm の N_2 ガスと平衡させた場合の Fe-Cr-Ni-Nb 合金ならびに Fe-Cr-Ni-Si-Mn-Nb 合金中の N 量と Nb 量との関係を測定した結果をそれぞれ Fig. 3 および Fig. 4 に示す。

Table 2 Solubility products of NbC in Fe-Ni-Cr and Fe-Ni-Cr-Si-Mn alloy

Specimen	Temp. (°C)	[% Nb] · [% C] × 10 ³		
		Exp. value	Calc. value (1)	Calc. value (2)
Fe-Ni-Cr alloy	1050	3.52	3.66	3.69
	1150	7.04	7.40	7.46
Fe-Ni-Cr-Si-Mn alloy	1050	3.60	3.99	4.00
	1150	6.96	7.26	7.30

Fig.3 Relation between nitrogen and niobium content in Fe-Ni-Cr alloy equilibrated with N_2 gas at 1 atm

Fig.4 Relation between nitrogen and niobium content in Fe-Ni-Cr-Si-Mn alloy equilibrated with N_2 gas at 1 atm

この場合にも、ある特定の Nb 量以上の範囲において N 量が急激に増加することが認められ、その範囲では試料中に窒化物が生成していることが示唆される。この範囲での直線の勾配から求めた N/Nb の原子比はほぼ 1 であり、生成窒化物の組成が NbN とよく一致することを示している。これらの結果から Nb 窒化物の平衡濃度積を求めた結果は Table 3 に実験値 (Exp. Value) として示す。

Table 3 Solubility products of NbN in Fe-Ni-Cr and Fe-Ni-Cr-Si-Mn alloy

Specimen	Temp. (°C)	[% Nb] · [% N] × 10 ³		
		Exp. value	Calc. value (1)	Calc. value (2)
Fe-Ni-Cr alloy	1100	1.32	1.33	1.41
	1200	2.10	2.24	2.02
Fe-Ni-Cr-Si-Mn alloy	1100	1.37	1.33	1.45
	1200	1.97	2.14	1.83

2. γ 合金鉄中における Nb 炭化物および窒化物の平衡濃度積

前報⁽¹⁾⁽²⁾において、Mn, Si, Cr あるいは Ni の各元素がそれぞれ単独で含まれる場合にも γ 鉄中に析出する Nb 炭

化物ならびに窒化物は基本的にはそれぞれ NbC および NbN の組成で表わされ、それらの平衡濃度積は温度および各元素の含有量の 1 次または 2 次の関数として与えられることを示した。そして、これらの各元素の平衡濃度積におよぼす影響を固溶 C, N ならびに Nb の活量に対する影響を同時に含むものと考えて説明できることを示した。

上述の各元素が 2 種類以上同時に含まれる r 合金鉄中においても、III・1 節に示したように析出する Nb 炭化物ならびに窒化物の基本組成はそれぞれ NbC および NbN と考えてよい。すなわち、その固溶・析出反応はそれぞれ (1) および (3) 式で表わされ、その平衡定数は (2) および (4) 式で示される。

$$K = a_{\text{Nb}} \cdot a_{\text{C}} \quad (2)$$

$$K = a_{\text{Nb}} \cdot a_{\text{C}} \quad (4)$$

ここで、 a は重量 % で表わした活量であり、Henry 基準での活量係数を f とすれば一般的に (5) 式で与えられる。

$$a_i = f_i \cdot [\% i] \quad (5)$$

1-2-3-...- i ...なる多元系溶体 (ただし、1 は溶媒、すなわち本研究の場合には Fe を表わす) において溶質成分 i の活量係数 f_i は一般に共存する溶質成分の濃度の関数で与えられる。

$$f_i = f_i(\% 2, \% 3, \dots, \% i, \dots) \quad (6)$$

Wagner⁽³⁾ は溶質成分が比較的稀薄な溶体について活量係数の Taylor 級数展開式をもちいて (7) 式の関係式を導いている。

$$\begin{aligned} \log f_i = & \frac{\partial \log f_i}{\partial [\% 2]} \cdot [\% 2] + \frac{\partial \log f_i}{\partial [\% 3]} \cdot [\% 3] + \dots \\ & + \frac{\partial \log f_i}{\partial [\% i]} \cdot [\% i] + \dots + \frac{1}{2} \cdot \frac{\partial^2 \log f_i}{\partial [\% 2]^2} \cdot [\% 2]^2 \\ & + \frac{\partial^2 \log f_i}{\partial [\% 2] \partial [\% 3]} [\% 2] [\% 3] + \dots + \dots \end{aligned} \quad (7)$$

(7) 式において、稀薄溶体については 2 次以上の偏微係数の項を無視できるものとすれば、活量係数 f_i はいわゆる相互作用助係数 $e_i^{(j)}$ をもちいて溶質成分濃度の 1 次の関数で与えられる。

$$\log f_i = \sum_{j=2}^m e_i^{(j)} \cdot [\% j] \quad (8)$$

ここで、 $e_i^{(j)} = \left(\frac{\partial \log f_i}{\partial [\% j]} \right)_{[\% 1] \rightarrow 100}$ である。

(8) 式の関係から多元系の無限稀薄溶体においては成分 i の活量係数の対数については単純な加算性が成立することが期待される。ただし、一般的には溶質成分のある有限濃度において多元系溶体の活量係数を計算する場合に、3 元系溶体において求めた相互作用助係数の値をそのまま

ちいて加算性が成立するという保証はない。しかしながら、たとえば数%までの Cr, Ni および W を含む多元系の r 合金鉄中での N の活量係数は、それぞれの元素を単独で含む 3 元系合金鉄において求めた相互作用助係数をもちいて (8) 式の関係からほぼ推定しうることが報告⁽⁴⁾ されており、また本報告でも後述するように 4 元以上の多元系溶体での C あるいは N の活量係数の計算に近似的には (8) 式が適用できる。このように溶質成分が比較的に低濃度範囲では (8) 式は有効な近似式であると考えられる。

つぎに (7) 式において、比較的溶質成分の高濃度溶体については 2 次の偏微係数の項までを考慮すれば、活量係数は (9) 式で表わされる⁽⁵⁾。

$$\begin{aligned} \log f_i = & \sum_{j=2}^m e_i^{(j)} \cdot [\% j] + \sum_{j=2}^m r_i^{(j)} \cdot [\% j]^2 \\ & + \sum_{j=2}^m \sum_{k=2}^m r_i^{(j,k)} \cdot [\% j] \cdot [\% k] \end{aligned} \quad (9)$$

この場合には、一般的に式の上でも単純な加算性が成立することは期待できない。しかし (9) 式において右辺第 3 項、すなわち成分 j と k の濃度の積の関与する項が近似的に無視できるものとすれば、多元系溶体において成分 i の活量係数に対する成分 j の影響をその濃度の 2 次の関数で与えて、それぞれを加算して近似的に推定できる場合が考えられる。ここで、本研究の場合には成分 i は Nb, C あるいは N に相当し、成分 j は Mn, Si, Cr あるいは Ni に相当する。

(2) および (4) 式と (5) 式の関係から Mn, Si, Cr および Ni などの元素が 2 種類以上同時に含まれる r 合金鉄中での Nb 炭化物あるいは窒化物の平衡濃度積も Nb と C あるいは N の活量に対するそれらの共存元素の影響を考慮して求められると考えられる。

前報⁽¹⁾⁽²⁾ で報告したように Mn, Si, Cr あるいは Ni がそれぞれ単独で含まれる場合の r 合金鉄中での Nb 炭化物あるいは窒化物の平衡濃度積 (K) はある一定温度では共存元素濃度の 1 次または 2 次の関数として $\log K' = A + B_j [\% j]$ または $\log K' = A + B_j [\% j] + C_j [\% j]^2$ の形の式で与えられ、またこの式をさらに温度の関数としてまとめれば

$$\log K' = (A/T + B) + (A_j/T + B_j) \cdot [\% j]$$

または

$$\begin{aligned} \log K' = & (A/T + B) + (A_j/T + B_j) \cdot [\% j] \\ & + (A_j'/T + B_j') \cdot [\% j]^2 \end{aligned}$$

の形の式で表わされる。ここで A, B は定数であり、添字 j をつけたものは共存元素 j の種類によって異なる定数である。 T は絶対温度を示す。これらの式において共存元素濃度に依存する項は Nb と C ないしは N の活量に対する j 元素の影響をまとめたものに相当すると考えると、2 種類

(4) 一瀬：京都大学工学部学位論文，(1969)，72。

(5) C.H.P.Lupis and J.F.Elliott：Acta Met., 14 (1966)，529。

(3) C.Wagner：Thermodynamics of Alloys, Addison Wesley Press, (1952)，51。

以上の共存元素が同時に含まれる多元系 γ 合金鉄での Nb 炭化物あるいは窒化物の平衡濃度積は前報で求めた平衡濃度積の各共存元素濃度に依存する項を加算することによって近似的に推定できると考えられる。たとえば Fe-Cr-Ni 合金の場合には

$$\log K' = (A/T + B) + (A_{Cr}/T + B_{Cr}) \cdot [\% Cr] \\ + (A_{Cr}/T + B_{Cr}) \cdot [\% Cr]^2 + (A_{Ni}/T + B_{Ni}) \cdot [\% Ni] \\ + (A_{Ni}/T + B_{Ni}) \cdot [\% Ni]^2$$

によって平衡濃度積を計算できる。このような考え方にしたがって、本実験の多元系 γ 合金鉄での Nb 炭化物あるいは窒化物の平衡濃度積を計算した値を、それぞれ前掲の Table 2 あるいは Table 3 に Calc. Value として実験値と比較して示した。なお、同表において Calc. Value (1) として示した値は、前報で温度および共存元素濃度の関数式としてまとめた実験式をもちいた場合の計算値であり、Calc. Value (2) は各実験温度において共存元素濃度の関数式として求めた実験式をもちいた場合の計算値である。実験値と計算値とは比較的によく一致しており、本実験のように比較的に低合金濃度組成では、多元系 γ 合金鉄中での Nb 炭化物あるいは窒化物の平衡濃度積を前述の考え方にもとづいてそれぞれの共存元素が単独で含まれる場合の平衡濃度積から近似的に推定することができる。

3. γ 合金鉄中における炭素および窒素の溶解度

III・2 節において Mn, Si, Cr あるいは Ni が 2 種類以上含まれる比較的に低濃度組成の γ 合金鉄中における Nb 炭化物あるいは窒化物の平衡濃度積はこれらの共存元素の Nb と C あるいは N の活量に対する影響を考えることによって、各共存元素が単独で含まれる場合の平衡濃度積から近似的に推定できることを示した。その場合に多元系溶体での溶質元素の活量係数が 3 元系溶体での相互作用係数の積で表わされることを仮定している。この仮定の妥当性を検討するために、C あるいは N 活量一定の気相と平衡させた場合の Fe-Ni-Cr および Fe-Ni-Cr-Si-Mn 合金の γ 相における C あるいは N の溶解度を調べた。すなわち、前報⁽¹⁾⁽²⁾で求めた Mn, Si, Cr あるいは Ni が単独で共存する場合の C あるいは N の相互作用助係数の値をもちいて (8) 式の関係式から活量係数を求めて、等活量の気相と平衡させた純鉄の C あるいは N の溶解度から計算した Fe-Ni-Cr 合金 (Table 1 に示した試料 NC-A-1) および Fe-Ni-Cr-

Si-Mn 合金 (同じく試料 NC-B-1) の C あるいは N の溶解度を実測値と比較した。その結果はそれぞれ Table 4 あるいは Table 5 に示したとおりである。

Table 4 Carbon content in Fe-Ni-Cr and Fe-Ni-Cr-Si-Mn alloy equilibrated with CH_4 - H_2 mixed gas at fixed P_{CH_4}/P_{H_2}

Specimen	Temp. (°C)	[% C]	
		Exp. value	Calc. value
Fe-Ni-Cr alloy	1050	0.065	0.068
	1150	0.085	0.085
Fe-Ni-Cr-Si-Mn alloy	1050	0.060	0.061
	1150	0.085	0.085

Table 5 Nitrogen content in Fe-Ni-Cr and Fe-Ni-Cr-Si-Mn alloy equilibrated with N_2 gas at 1 atm

Specimen	Temp. (°C)	[% N]	
		Exp. value	Calc. value
Fe-Ni-Cr alloy	1100	0.0334	0.0323
	1200	0.0298	0.0280
Fe-Ni-Cr-Si-Mn alloy	1100	0.0340	0.0325
	1200	0.0280	0.0286

計算値と実測値とはよく一致しており、このような比較的に低濃度組成の多元系溶体の C あるいは N の活量係数に關しては (8) 式の関係がほぼ成立することが推定される。

IV. 結 言

1% Mn, 0.4% Si, 1.5% Cr および 3% Ni を含む Fe-Cr-Ni および Fe-Cr-Ni-Si-Mn 合金の γ 相領域における Nb 炭化物および窒化物の溶解度を測定した結果、このような比較的に低合金濃度範囲の多元系溶体における平衡濃度積は、Nb と C あるいは N の活量に対するこれらの各合金元素の影響を考慮することによって各元素が単独で含まれる場合の平衡濃度積から各合金元素濃度に依存する項を加算することによって近似的に推定できることをあきらかにした。

また、活量一定の気相と平衡させた場合の C あるいは N の溶解度に関しても Wagner が導いた多元系溶体中の溶質元素の活量係数に関する理論式をもちいてほぼ推定できることを示した。