

生成を認めた。

(2) 各硫化物の結晶構造と光学的異方性に対応を示し、TiS, NbS, “CrS” は強異方性を示した。

(3) 各硫化物の腐食液に対する化学的性質には著しい差異があり、TiS, VS, NbS, “CrS” は 20% 弗酸 × 10min の処理でも腐食されなかつた。

(4) 高温加工時において α -MnS, “CrS” および Al 添加鋼の硫化物は変形し、TiS, Zr_3S_4 , ZrS_2 , VS は変形しなかつた。Fe-S 系および Nb 添加鋼は鍛造が不可能であつた。

実用鋼は硫化物生成傾向の強い Mn を含有しているの
で、Mn と同時に他の硫化物生成元素を含む系について
研究を進める必要がある。また硫化介在物が鋼の諸性質
におよぼす影響を調べ、鋼中 S の無害化対策を進めたい
と考えている。

終りに臨み、本研究遂行中たえず御指導を頂いた、東
京支社技術部次長下川義雄工学博士に謝意を表します。
またいろいろの御援助を頂いた中央技術研究所分析研究

室および物理研究室の各位に感謝致します。

文 献

- 1) 金子, 西沢, 玉置: 日本金属学会誌, 25(1961), p. 328
- 2) C. R. WOHRMAN, M. SEHEIL, M. BAERYERTZ: Metal Progress, Reference Issue, (1940), p. 376
- 3) S. F. URBAN, J. CHIPMAN: Trans, Amer, Soc. Metals, 23 (1935), p. 645
- 4) R. VOGEL, W. HOTOP: Arch. Eisenhüttenw., 11 (1937), p. 41
- 5) R. VOGEL, F. HILLEN: Arch. Eisenhüttenw., 15 (1942), p. 551
- 6) R. VOGEL, G-W. KASTEN: Arch. Eisenhüttenw., 19 (1948), p. 65
- 7) R. VOGEL, A. HARTUNG: Arch. Eisenhüttenw., 15 (1942), p. 413
- 8) R. VOGEL, R. REINBACH: Arch. Eisenhüttenw., 11 (1938), p. 457
- 9) 加納, 時実, 盛: 鉄と鋼, 49 (1963), p. 540
および学振19委鋼中非金属介在物協議会 (1963, 10. 15) にて発表

ガラス・ライニング用ニオブ鋼*

(鋼中の特殊元素に関する研究—III)

成 田 貴 一**・宮 本 醇**・宮 崎 公 志***

Niobium Steel for Glass Lining Use.

(Studies on special elements in steel—III)

Kiichi NARITA, Atsusi MIYAMOTO and Kōshi MIYAZAKI

Synopsis:

We prepared a niobium steel for glass lining use by utilizing outstanding chemical and metallurgical properties of niobium on the basis of the results of its investigation as reported in our previous paper which was published as a part of our studies of special elements having effects on steel. As the result of our examination, we have found that as compared with titanium steel heretofore in use, niobium steel is free from difficulties in melting and accordingly it is possible to develop niobium steel having eminent properties as a material for glass lining use.

The following are the results of our study on niobium steel.

1. The surface of niobium steel ingot is much better than that of titanium steel and fatal surface defects such as sand marks, sand bites, slag bites, etc. are extremely few in it as compared with titanium steel. In the case of titanium steel, there is the tendency that surface defects will be remarkably increased with an increase of titanium content, but such a phenomenon can not be observed in the case of niobium steel. Accordingly, it is possible to produce rolled or forged materials with less surface defects for glass lining by using niobium steel instead of titanium steel.

* 昭和37年4月本会講演大会にて発表 昭和39年1月6日受付

** 株式会社神戸製鋼所中央研究所 *** 神鋼ファウドラ株式会社

2. Titanium is easily oxidizable and in consequence, its recovery in molten steel is extremely low. It is, therefore, rather difficult to add an exactly constant quantity of titanium to molten steel. On the other hand, niobium is not so easily oxidizable as titanium and yet its recovery in molten steel is high; for example, it is more than 90% in killed steel and in most cases niobium can be added to molten steel in an almost perfectly constant quantity.

3. Most of oxide inclusions found in titanium steel are crystalline titanium oxides and such oxide inclusions have a tendency to increase with an increase of the quantity of titanium contained in steel. On the contrary, oxides found in niobium steel are glassy compounds composed of SiO_2 and Al_2O_3 , and niobium oxides are comparatively scarce.

4. With an increase of titanium addition the cleanliness of steel generally tends to be lost, but such a phenomenon can not happen in the case of niobium steel.

5. By adding titanium or niobium to steel, austenitic grain of steel is refined very much, but in either case of titanium or niobium, this grain tends to become coarsened when the quantity of titanium or niobium contained in steel is increased over a certain extent.

6. By adding titanium or niobium to steel, the point of transformation of steel has a tendency to rise and the coefficient of thermal expansion of steel has a tendency to fall. The coefficient of thermal expansion at 100 to 300°C is a little greater in niobium steel than in titanium steel.

7. As to the blister phenomenon in the surface of the glass coating of titanium or niobium steel material in its firing process, it has a tendency to decrease as the ratio of Ti/C or Nb/C in steel increases, and this tendency is very remarkable in niobium steel.

8. Regarding the adherence of the fire-coated glass to the surface of the test piece material of steel at normal temperature, it is the best when steel contains 0.25% titanium or 0.44% niobium there in. It has, however, a tendency to become worse if the quantity of titanium or niobium contained in steel is increased over the aforesaid percentage.

9. Niobium steel is much better than titanium steel in respect of the thermal shock resistance at 200° and 220°C of the glass coating on the surface of the test piece material of steel.

10. Fishscale defects (partial exfoliation) in the glass surface covering the test piece material after glass lining by firing are much less in niobium steel than in titanium steel. In the case of 0.44% niobium steel, fishscale defects of the glass can not be found at all.

As mentioned above, niobium steel has many excellent properties as compared with titanium steel and we confirmed that as a material for glass lining use, niobium steel is superior in every respect to titanium steel heretofore in use when the quantity of niobium contained in steel is about 0.40% and the ratio of Nb/C is approximately 4.0.

(Received 6 Jan. 1964)

I. 結 言

従来よりガラス・ライニング用鋼としては、もっぱら低炭素鋼あるいはC量の4.2~17.5倍量に相当するTiを添加した鋼が使用されているが、一般には後者の鋼が賞用されている。これはガラス・ライニング過程における焼成時に、鋼中のCとOあるいは釉剤との反応によつて生ずるガラス表面上のピンホール、ブローホールなどの発生を防止するためである。しかしながらTiはOに対する親和力がきわめて強いので、Ti鋼の溶製に際し、大気酸化にもとづく溶鋼中のTiの酸化消耗が大きく、適正量のTiを溶鋼中に正確に添加することはきわめて困難であり、一般に鋼中におけるTiの歩留りは非常に低く、しかも安定性を欠き、また溶鋼中のOあるいは耐火材と反応しやすく、脱酸生成物を主体とする非金属介在物を形成し、鋼の清浄度をいちじるしく悪くするなど

の欠点がある。

一方NbはTiに較べてOとの親和力はかなり弱く、Nb鋼の溶製に際してはNbの酸化消耗はほとんど認められず、したがつて溶鋼中に適正量のNbを正確に添加することができ、しかもTiの場合のように鋼の清浄度を低下することなくCを安定化しうるので、ガラス・ライニング用鋼としては、Nb鋼の方がTi鋼よりもはるかに適当であると考えられる。

そこで本研究では鋼中のNbに関する研究の一環として、前報²⁾の検討結果にもとづき、Nb鋼のすぐれた化学冶金学的性質を応用してガラス・ライニング用Nb鋼を溶製し、これについて2, 3の検討をおこなつた。その結果、Nb鋼は従来のTi鋼に比較して溶製上の難点がなく、しかもNbを用いることによつてガラス・ライニング性のすぐれた清浄な鋼の開発が可能であることを認めた。以下その検討結果をかたんに述べる。

II. 供 試 材

100 kVA 塩基性高周波溶解炉 (マグネシヤ・ライニング) を用いて機械構造用炭素鋼 1 種を対象として、電気炉精製鋼および電解鉄を融解し、これに Fe-Mn および Ca-Si を加えて予備脱酸したのち、Ti または Nb を Fe-Ti または Fe-Nb の形で添加し、数分間鎮静したのち、これを丸型鑄型 (100 kg) 内に鑄込んだ。

溶製に用いた原料ならびに以上のようにして溶製した供試材の一般化学成分組成を示すと Table 1 および 2 のとおりである。

III. 試験結果および考察

1. 鑄塊肌

前記 I 項に述べたようにして溶製した鑄塊の表面状況の一例を示すと Photo. 1 のとおりであり、Nb 鋼の鑄塊肌は Ti 鋼に比較してはるかに良好であり、地疵および巻込みなどの致命的な表面欠陥はほとんど認められない。また Ti 鋼の場合には Ti 量の増加とともに溶鋼の流動性はいちじるしく低下し、鑄塊の表面欠陥は顕著に増加する傾向があるが、Nb 鋼においてはこのような現象は認められない。したがって Ti 鋼のかわりに Nb 鋼

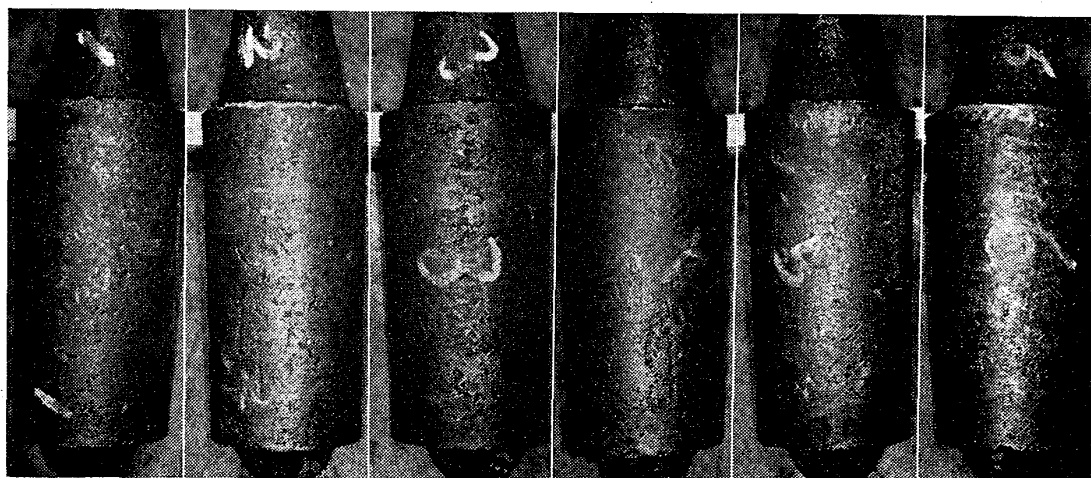
Table 1. Chemical compositions of raw materials (%).

Material	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ti	Nb
Electrolytic iron	0.004	0.004	0.004	0.005	—	0.001	—	—
Low carbon refined steel	0.042	0.59	0.63	0.006	0.008	0.030	—	—
Medium carbon refined steel	0.420	0.42	0.42	0.007	0.009	0.017	—	—
Ferro-Manganese	0.059	0.84	81.00	0.069	0.010	—	—	—
Calcium silicide	0.80	56.00	—	—	—	—	—	—
Ferro-Titanium	<0.08	<0.20	<0.30	<0.02	<0.02	—	27.00	—
Ferro-Niobium	0.003	0.88	0.18	0.012	0.09	—	—	74.64*

* Tantalum content : 4.10%

Table 2. Chemical compositions of specimens.

Specimen	Chemical composition (%)							Added amount of Ti or Nb (%)	Recovery of added element (%)	Ti/C	Nb/C
	C	Si	Mn	P	S	Ti	Nb				
T-1	0.09	0.29	0.46	0.009	0.007	0.14	—	0.20	70.0	1.55	—
T-2	0.09	0.31	0.51	0.006	0.007	0.25	—	0.30	83.3	2.78	—
T-3	0.08	0.28	0.48	0.008	0.007	0.39	—	0.50	78.0	4.88	—
N-1	0.09	0.27	0.50	0.010	0.007	—	0.22	0.25	88.0	—	2.44
N-2	0.09	0.33	0.51	0.011	0.007	—	0.44	0.45	98.0	—	4.89
N-3	0.08	0.21	0.48	0.017	0.007	—	0.59	0.60	98.3	—	7.38



T-1, Ti: 0.14%, T-2, Ti: 0.25%, T-3, Ti: 0.39%, N-1, Nb: 0.22%, N-2, Nb: 0.44%, N-3, Nb: 0.59%

100mm

Photo. 1. Effects of titanium and niobium on surface of steel ingot.

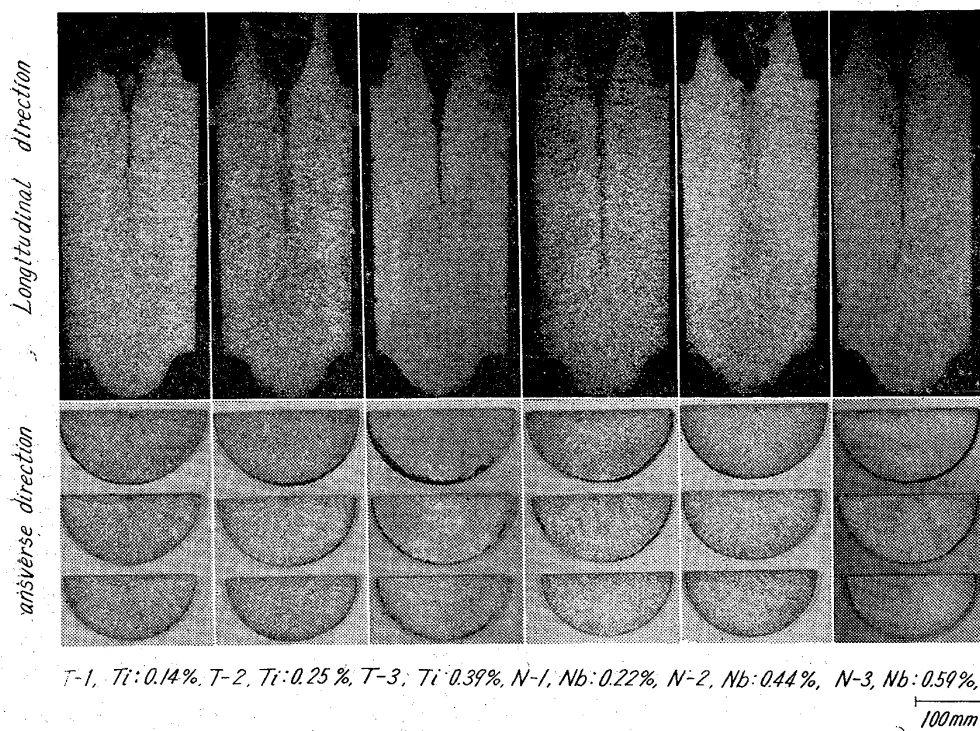


Photo. 2. Effects of titanium and niobium on macro-etched structure of steel ingot.

を使用することにより鑄塊はいうまでもなく、表面欠陥の少ないグラス・ライニング用圧延材または鍛造材の製造が可能である。

2. 鑄塊組織

鑄塊の凝固組織を示すと Photo. 2 のとおりであり、Ti 鋼、Nb 鋼のいずれにおいても Ti または Nb 量の増加とともに柱状晶は細化して減少し、また自由晶も微細化する傾向のあることがわかる。

3. Ti および Nb の歩留り率

鋼材中における Ti ならびに Nb の歩留り率を示すと、前記 Table 2 に示したとおりであり、本実験におけるがごと小規模の溶解においても両元素の脱酸力の相異が如実にあらわれており、Nb の場合の方が Ti の場合に比較して溶鋼中ならびに鋼材中における歩留り率

は大きい。

なお参考までに実際操業 (10~15 t 塩基性電気炉操業) における Ti と Nb の歩留り率の実績値を示すと前者の場合 40~50%、後者の場合 90~100% である。

4. 非金属介在物

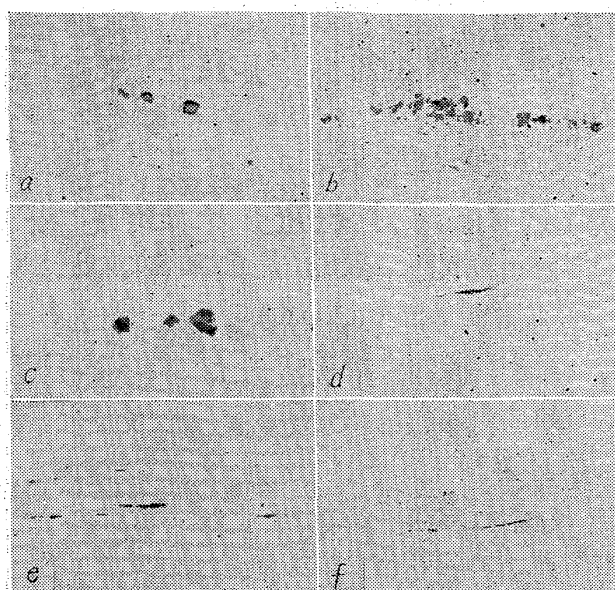
前記 I 項に述べたようにして溶製した供試材を鍛伸比 10 に鍛伸した試料について、温硝酸法により酸化物系介在物すなわち SiO_2 、 Al_2O_3 、 MnO 、 FeO および TiO_2 成分の定量をおこなった結果を示すと Table 3 のとおりであり、酸化物系介在物を構成する成分は Ti 鋼ではそのほとんど大部分が酸化チタン系の化合物

であるが、一方 Nb 鋼では SiO_2 ならびに Al_2O_3 成分が酸化物介在物の大部分を占め、Nb の酸化物はきわめて少ない。

参考までに酸化物系介在物の光学顕微鏡的形態を示すと Photo. 3 のとおりであり、Ti 鋼と Nb 鋼とにおいて形態上に明瞭な差異のあることがわかる。すなわち、Ti 鋼中に認められる非金属介在物は、熱間加工の温度下においてほとんど塑性変形しない結晶状の化合物であり、Nb 鋼中の非金属介在物はそのほとんど大部分が、熱間加工の温度下において塑性変形するガラスまたはスラグ状の化合物であり、そのほかにわずかではあるが Nb 量の多い供試材中には Al_2O_3 * の結晶と酸化ニオブと推定される微細な結晶状の化合物が認められる。また Nb 鋼中の非金属介在物は、Ti 鋼中の非金属介在物に

Table 3. The results of chemical analysis of non-metallic inclusion and gas, and measurement of cleanliness and austenitic grain size.

Specimen	Oxide inclusion (%)					Gas component (%)		Cleanliness $d_{60 \times 400}$	Austenitic grain size number. (960°C, 6hr)
	SiO_2	Al_2O_3	MnO	FeO	TiO_2	O	N		
T-1	0.0000	0.0002	0.0000	0.0000	0.0132	0.0098	0.0073	0.11	7.8
T-2	0.0000	0.0002	0.0000	0.0000	0.0096	0.0070	0.0076	0.14	9.8
T-3	0.0000	0.0002	0.0000	0.0000	0.0076	0.0058	0.0093	0.17	6.1
N-1	0.0011	0.0011	0.0000	0.0000	—	0.0065	0.0065	0.07	9.8
N-2	0.0010	0.0022	0.0000	0.0000	—	0.0070	0.0070	0.08	9.7
N-3	0.0008	0.0028	0.0000	0.0000	—	0.0076	0.0076	0.10	7.2



×400(1/2)

a: Titanium nitride (0.14% Ti-steel), b: Titanium oxide (0.25% Ti-steel), c: Titanium oxide (0.39% Ti-steel), d: Silicate (0.22% Nb-steel), e: Silicate, alumina fine niobium oxide (0.44% Nb-steel), f: fine sulfide and silicate accompanied with niobium oxide (0.59% Nb-steel).

Photo. 3. Effects of titanium and niobium on nonmetallic inclusion in steel (forged).

較べて全般的に微細でありまた量的にも少ない。

5. ガス成分

前記Ⅱ項に述べたようにして溶製した供試材中の、Oを真空溶融法により、またNを Kjeldahl 法により定量した。結果を示すと Table 3 のとおりであり、Tiを添加した供試材中のO量は0.14%のTiを含有するT-1試料ではかなり多く、さらにTi量の多い試料ではTi量の増加とともに減少しているが、Nbを添加した供試材においてはこのような現象は認められず、O量にはほとんど変化は認められない。これはいわゆるTiとNbの脱酸力の相異にもとづく結果であり、Tiを添加した場合には溶鋼の被酸化能はいちじるしく増大し、酸化チタンを主体とする脱酸生成物を生成し、全O量の増加をきたすとともに、一方においてはTiによる溶鋼の脱酸

反応が進行し、全O量の減少をきたすという相反する現象が同時に進行するため、前記のようなO量の変化を生ずのものと考えられる。一方Nbは前報²⁾に述べたようにSiの存在下においてはほとんど脱酸作用を示さず、また溶鋼の被酸化能にもほとんど影響をおよぼさないと考えられる。

N量はいずれの場合にもほとんど大差はなく、TiまたはNbによる溶鋼の脱酸作用は認められない。したがって本実験条件下ではTiまたはNbによる溶鋼の脱酸反応はおこらないものと考えられる。

6. 清浄度

JIS法に準じて測定した清浄度の値($d_{60 \times 400}$)を示すと前掲Table 3のとおりであり、鋼にTiを添加すると非金属介在物はTi量の増加とともに多くなり清浄度はいちじるしく悪くなるが、Nbの場合は鋼の清浄度にほとんど大きな変化をもたらさず、Nb鋼は一般にTi鋼に比較してはるかに清浄である。もちろんNb量の増加とともにB型介在物がやや増加する傾向がうかがわれるが、これはFe-Nb中に不純物として含まれていたAlの存在によつて生成した Al_2O_3 ならびに凝固過程に析出した微細な酸化ニオブであり、本実験条件下ではB型介在物の大部分は前者である。

7. オーステナイト結晶粒度

前記Ⅱ項に述べたようにして溶製した鋼塊を鍛伸比10に鍛伸した供試材について、真空加熱法($10^{-4} \sim 10^{-5}$ mmHg・ $960^\circ C$, 6 hr)により、オーステナイト組織を現出させ結晶粒度の測定をおこなつた結果を示すと前掲Table 3のとおりである。すなわちTiあるいはNbを添加することによつて鋼のオーステナイト結晶粒はいずれもいちじるしく微細化し、Ti鋼の場合にはTi量が0.25%、Nb鋼の場合にはNb量が0.22%で結晶粒は粒度番号で9~10に達し、ともに完全な整粒組織を示している。前報²⁾に述べたようにNb量の増加とともにオーステナイト結晶粒は細くなるが、ある範囲以上にNb量が増加するとかえつて粗大化する傾向があり、この傾向はTable 3に示したようにTi鋼についても認められ、TiおよびNb量の多い試料T-3(Ti:0.39%)およびN-3(Nb:0.59%)ではオーステナイト結晶粒はやや粗粒化している。真空加熱法によつて現出させたオーステナイト組織の光学顕微鏡写真を参考までにPhoto. 4に示す。

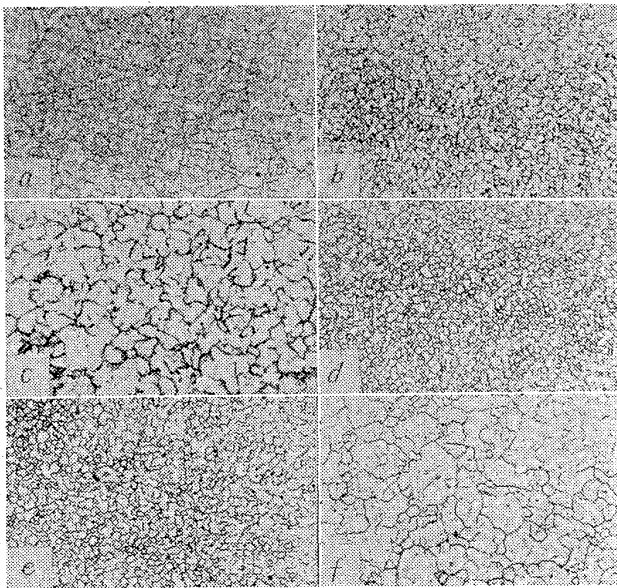
8. 変態点および熱膨張係数

鍛伸比10に鍛伸した供試材を $5\text{mm}\phi \times 80 \pm 0.5\text{mm}$ の寸法に機械加工して調製した試験片を用い、変態点ならびに熱膨張係数の測定をおこなつた。その結果を示す

* Nb鋼中に存在する Al_2O_3 は供試材の溶製に使用した素材、とくにFe-Nb中に不純物として含まれていたAlに由来するものである。本実験に用いたFe-Nb(74.67%Nb)中には0.54%程度のAlが含まれており、したがって供試材N-1, N-2およびN-3の溶製に際しては0.25, 0.45および0.60%のNbの添加と同時にそれぞれ0.0018, 0.0033, および0.0043%のAlが溶鋼中に加えられたことになる。

Table 4. Effects of titanium and niobium on temperature of transformation and coefficient of thermal expansion of low carbon steel.

Specimen	Temperature of transformation (°C)				Coefficient of thermal expansion ($\times 10^{-5}$)	
	Ac1	Ac3	Ar1	Ar3	100~200°C	200~300°C
T-1	870	905	825	880	1.3	1.5
T-2	840	920	840	883	1.2	1.4
T-3	910	930	867	890	1.0	1.5
N-1	805	853	767	823	1.4	1.6
N-2	883	920	840	888	1.3	1.6
N-3	898	920	850	880	1.2	1.4



$\times 100(1/2)$

a: T-1(Ti:0.14%)G.S:7.8, b: T-2(Ti:0.25%)G.S:9.8,
c: T-3(Ti:0.39%)G.S:6.1, d: N-1(Nb:0.22%)G.S:9.8,
e: N-2(Nb:0.44%)G.S:9.4, f: N-3(Nb:0.59%)G.S:7.2

Photo. 4. Effects of titanium and niobium on austenitic grain size.

(The austenite-structures were developed by vacuum heating method.)

と Table 4 のとおりであり、いずれの供試材においても Ti ならびに Nb 量の増加とともに変態点は上昇し、熱膨脹係数は小さくなるのがわかる。したがって Nb 鋼においても、従来の Ti 鋼と同様にガラス・ライニング時の焼成過程において、焼付け面の燃成温度を変態点以下に保持することが可能であり、冷却時における異常膨脹による内部応力の発生を軽減し⁹⁾、ガラスの剝離現象を防止することができるので、Nb 鋼はガラス・ライニング用鋼としては非常に適当な鋼種の一つであるということができる。

9. ガラス・ライニング性試験

供試材のガラス・ライニング性を比較検討するため、前記Ⅱ項に述べたようにして溶製した鑄塊を鍛伸比10に

鍛伸後さらに圧延比30に圧延し、ガラス・ライニングをほどとして調整した試験片について、発泡試験、密着性試験、耐熱衝撃性試験および爪飛び試験をおこなった。それらの試験結果をつぎに示す。

i 発泡試験

實際上ガラス・ライニング過程の焼成時においては、しばしば前述のように鋼材の表面に焼付けたガラス面はかなりいちじるしい発泡を生ずるため、下引釉をほどこしたのち、さらにその上に上引釉をほどこすのが現状である。このような発泡現象は(1)鋼中のCとガラスすなわち釉剤との反応⁹⁾、(2)鋼中のCとOとの反応、(3)釉剤中の結晶水の分解による水分の蒸発⁹⁾、あるいは(4)鋼中のNの存在などによつておこると考えられるが、焼成時において発泡現象を支配するもつとも重要な反応は(1)の反応すなわち $[C] + (O) \text{ lining material} = CO$ 反応であるといわれている。

そこで著者らは $100 \times 100 \times 9 \text{ mm}$ の試験片を 900°C で 1 hr 焼ナマシたのち、上引釉を塗布し、 830°C で約 10min 加熱焼成し、放冷後表面における発泡の程度を調べた。その結果の1例を示すと Photo. 5 のとおりであり、造炭化物あるいは造窒化物元素を含まない鋼材にライニングをほどこした場合には非常に多くの発泡が認められるが、Ti や Nb を添加した鋼材では発泡はいちじるしく減少し、Nb 鋼では事実上ほとんど発泡は認められない。ガラス・ライニング過程における発泡の原因が、ガラスを焼付ける鋼材にあるとすれば、発泡を防止するためには鋼中の C を安定な炭化物たとえば TiC 、 NbC (また N を安定な窒化物 TiN 、 NbN) として析出せしめるに必要な十分量の Ti または Nb を加えればよいわけであるが、本実験結果によれば Ti 量が TiC に対する理論比 $Ti/C = 3.99$ 、Nb 量が NbC に対する理論比 $Nb/C = 7.74$ (また $TiN : Ti/N = 3.42$ 、 $NbN : Nb/N = 6.63$) 以下の場合でもガラス面上の発泡は十分防止しうることは興味ある事実であり、本実験条

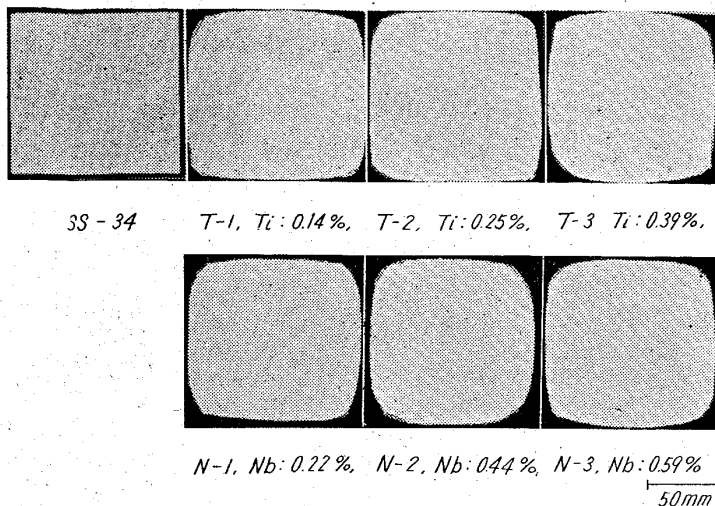


Photo. 5. Effects of titanium and niobium on blistering of lined glass on steels containing their elements.

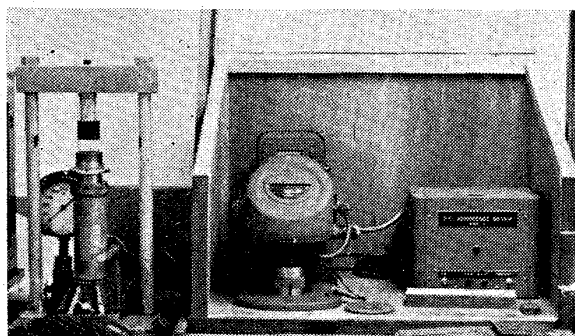


Photo. 6. P.E.I. Adhesion meter.

件下では Nb 鋼の方が Ti 鋼よりもその効果のすぐれていることがわかる。これは Ti と Nb の化合物とくに炭化物の物理化学的安定性、その析出状態ならびに C の拡散速度におよぼす両元素の影響などの差にもとづくものであると推察される。

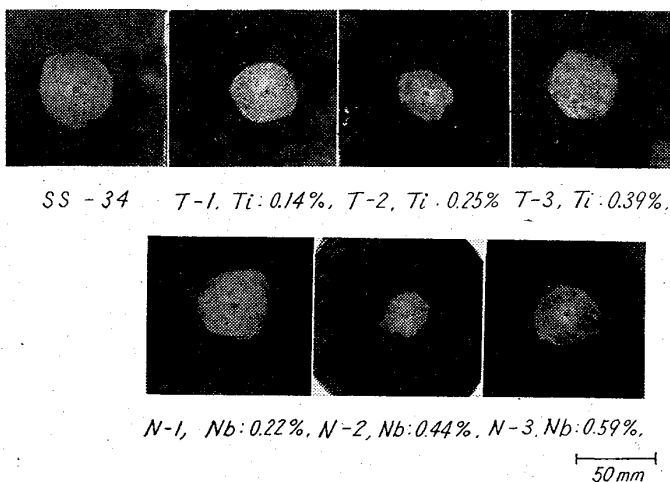


Photo. 7. Effects of titanium and niobium on adhesiveness of lined glass on steels containing their elements.

ii 密着性試験

鋼材の表面に被覆したガラスの密着性試験はつぎのような方法によつておこなつた。すなわち 100×100×3.2mm の試験片を 900°C で 1 hr 焼ナマシたのち、下引釉を 1 回ほどこして 830°C で約 10min 加熱焼成し、グラス・ライニングをほどこした試験片を Photo. 6 に示したように一定寸度の金型の上におき、直径 1 吋の鋼球でグラス・ライニング面を押し、変形した凹面に密着計の針 (169 本) を接触させ、ガラスの剝離した部分 (地金部) に直接ふれている針の数 (\bar{X}) を電氣的に読みとり、つぎの式より変形した凹面の面積 (169) と凹面に付着しているガラスの面積 (169 - \bar{X}) との比、すなわち密着度を算出した。

$$\text{密着度 (\%)} = (1 - \bar{X}/169) \times 100$$

その結果の 1 例を示すと Photo. 7 および Table 5 のとおりであり、Ti 鋼、Nb 鋼ともにグラス・ライニング面の密着性は良好であり、両者間にほとんど差異は認められない。

iii 耐熱衝撃性試験

Ti 鋼および Nb 鋼の表面に被覆したグラス・ライニング面の耐熱衝撃性を比較検討するため、100×100×9 mm の試験片を 900°C で 1 hr で焼ナマシたのち、下引釉 1 回および上引釉 2 の施釉と焼成をおこない、200°C および 220°C に 30min 加熱保持したのち、一定量の水をガラス面に噴射させ、ガラス面に発生した割れの発生状況を調べてその程度を比較した。その試験結果の 1 例を示すと Photo. 8 のとおりであり、これより明らかのように Nb 鋼の表面に被覆したグラス・ライニング面の耐熱衝撃性は Ti 鋼の場合に較べてはるかにすぐれていることがわかる。これは鋼に対するガラスの濡れ性が Ti 鋼よりも Nb 鋼に対する方が良好であること、また鋼の表面酸化層とガラスとの間で形成される融着層の化学構造が Ti 鋼と Nb 鋼とにおいてことな

Table 5. The results of adhesion of lined-glass to steels.

Specimen	Average percent of adhesive glass
T-1	60.9
T-2	82.2
T-3	57.3
SS-34	63.9
N-1	78.6
N-2	83.4
N-3	59.7

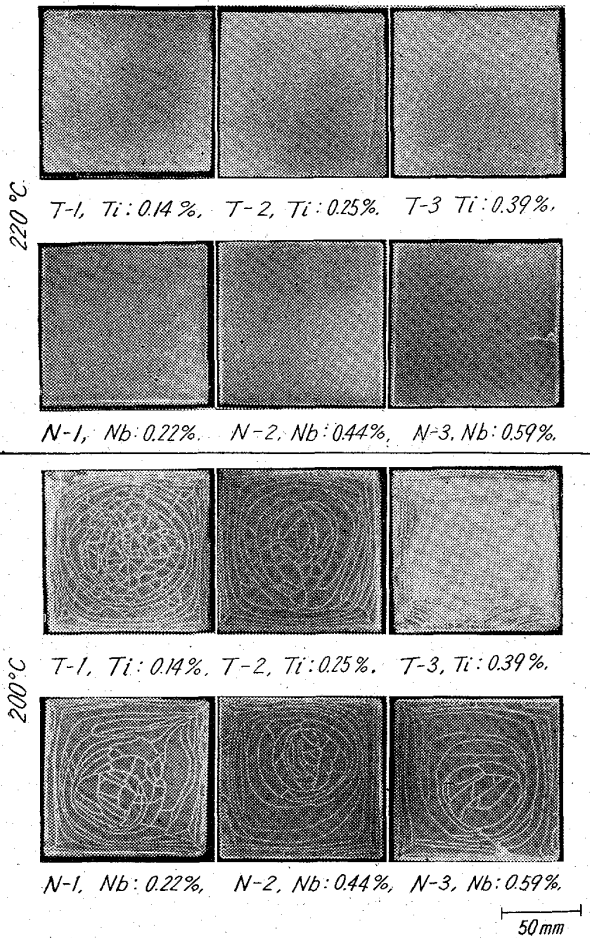


Photo. 8. Effects of titanium and niobium on thermal-shock of lined glass on steels containing their elements.

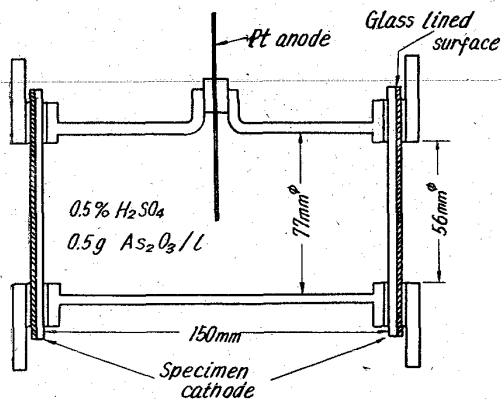


Fig. 1. Apparatus for fish-scaling test.

るためであると推察される。

iv 爪飛試験

爪飛現象はガラス・ライニング製品の製造過程に発生する大きな欠陥の一つであり、一般にこの原因は鋼中のHが冷却過程 中あるいは使用中に表面に拡散し、ガラスと地鉄の界面に集まり、その圧力によつてガラスを剝離する現象であるといわれている⁶⁾。この現象はガラス・ライニングをおこなつたのち、ただちにおこること

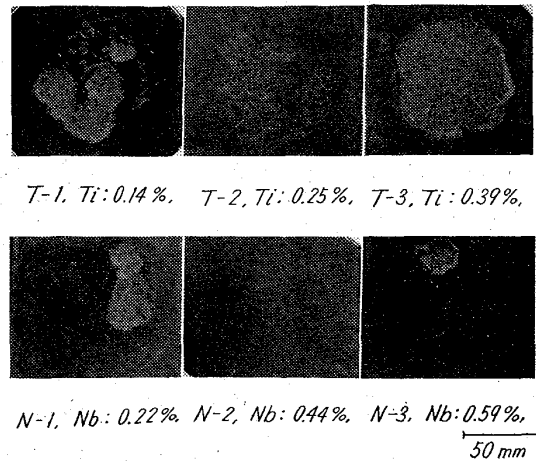


Photo. 9. Effects of titanium and niobium on fish-scaling phenomena of lined glass steels containing their elements.

もあるが、たいいていの場合には1~2週間後におこることが多い。

この爪飛現象を人工的に惹起せしめる目的でHの拡散を利用してFig. 1に示したような試験装置をつくり、上述の試験の場合と同様にしてガラス・ライニングをほどこした試験片を用い、ガラス面の爪飛現象をおこさせてその剝離の程度を比較した。その結果の1例を示すとPhoto. 9のとおりであり、TiやNbを添加した鋼はこれらの元素を含まない鋼に比較してガラスの剝離は非常に少なく、またTi鋼とNb鋼においては後者の方が剝離は少ない。

爪飛現象におよぼすTi, Nbの作用については明白ではないが、これはおそらくこれらの元素が鋼中におけるHの拡散を抑制する結果であり、その程度は鋼中における共存元素の種類とその量的関係、ガラスと地鉄との界面における融着層の組成、構造などによつて異なるものと考えられる。

すなわち以上の実験結果によればNb鋼はガラス・ライニング用鋼としてはTi鋼よりもはるかにすぐれた鋼種であり、ガラス・ライニング過程における焼成時の発泡を防止するという立場のみからすれば鋼中のCをNbC(またはNをNbN)として析出せしめるに十分量のNbを加えればよいわけであるが、実際的にはそれよりも少ないNb量でほぼ完全に発泡を防止できること、ならびにその他のガラス・ライニング用鋼としての諸性質を考慮した場合、Nb量が約0.2%以上、またNb/C比が約4以上であれば清浄にして従来のTi鋼よりもすぐれたガラス・ライニング用鋼の生産が可能であると考えられる。

IV. 総 括

グラス・ライニング用鋼としての Ti 鋼と Nb 鋼について鑄塊の表面状況、凝固組織、Ti または Nb の歩留り率、非金属介在物、ガス成分、オーステナイト結晶粒度、変態点および熱膨脹係数などを検討し、さらにグラス・ライニング面の発泡現象、耐熱衝撃性、密着性ならびに爪飛現象などについて比較検討をおこなった。その結果を総括するとつぎのとおりである。すなわち

1. 鑄塊肌: Nb 鋼の鑄塊肌は Ti 鋼に比較してはるかに良好であり、地疵および巻込みなどの致命的な表面欠陥は非常に少ない。また Ti 鋼の場合には Ti 量の増加とともに鑄塊の表面欠陥は顕著に増加する傾向があるが、Nb 鋼においてはこのような現象は認められない。

2. マクロ腐食組織: Ti または Nb 量の増加とともに鑄塊の柱状晶は減少し、自由晶は微細化する傾向がある。

3. Ti または Nb の歩留り: Fe-Ti および Fe-Nb の形態で添加した場合、鋼材中における Ti の歩留り率は約 70~84%、Nb の歩留り率は約 90~100% であり、Nb の方が Ti よりも溶鋼または鋼材中における歩留りは良好である。

4. 酸化物系介在物: Ti 鋼中に認められる酸化物系介在物はその大部分が酸化チタンであり、Ti 量の増加とともに多くなる傾向がある。一方 Nb 鋼中に認められる酸化物系介在物は主として SiO₂ および Al₂O₃ 成分からなるガラス状の化合物であり、そのほかに Nb 量の多い鋼材中には微細な Nb の酸化物の析出が認められるが、量的には非常にわずかである。

5. 清浄度: Ti 鋼の清浄度は Ti 量の増加とともに著しく悪くなる傾向があるが、Nb 鋼は Ti 鋼に比較してはるかに清浄であり、Nb 量が増加しても清浄度はほとんど変わらない。

6. ガス成分: Ti 鋼中の O 量は Ti 添加量の増加とともに減少し、Ti の脱酸効果の大きいことがわかる。一方 Nb 鋼の場合には O 量の変化は認められず、見掛上 Nb による脱酸はおこらないものと考えられる。Ti 鋼、Nb 鋼中の N 量はほぼ同程度であり、いずれの場合も脱窒現象は認められない。

7. オーステナイト結晶粒度: 鋼のオーステナイト結晶粒は Ti または Nb を添加することによつて微細化し、Ti 鋼では Ti=0.25%、Nb 鋼では Nb=0.22% でいずれも粒度番号で 9~10 の完全整粒組織を示している。しかしながらさらに Ti または Nb 量が増加するとオーステナイト結晶粒度は粗大化する傾向がある。

8. 変態点および熱膨脹係数: 変態点は Ti または Nb 量の増加とともに上昇し、熱膨脹係数は Ti または Nb 量の増加とともに減少する傾向が認められる。100~300°C における熱膨脹係数は Nb 鋼の方が Ti 鋼よりやや大きい。

9. グラス・ライニング性

i) 発泡試験: 焼付けたガラス面に生ずる発泡現象は Ti/C または Nb/C 比の増加とともに減少する傾向があり、とくにこの傾向は Nb 鋼の方がはるかに顕著である。

ii) 密着性試験: グラス-素地間の常温における密着性は Ti 鋼と Nb 鋼とにおいて大差は認められず、いずれも密着性は良好である。

iii) 耐熱衝撃性試験: 200~220°C の温度範囲またはそれ以下の温度で加熱した場合、焼付けたガラスの耐熱衝撃性は Nb 鋼の方が Ti 鋼よりもはるかにすぐれている。

iv) 爪飛試験: 焼付けたガラス面の爪飛現象は Nb 鋼の方が Ti 鋼よりもはるかに少なく、Nb 量 0.44% の場合にはただ 1 回掛けのガラス面においても爪飛現象はまったく認められない。

すなわち以上の実験結果より、少量の Nb を添加することによつて従来の Ti 鋼よりもはるかにすぐれたグラス・ライニング用清浄鋼の製造が可能であると結論することができる。

V. 結 言

グラス・ライニング用鋼としては現在 Ti 鋼が一般に使用されているが、Ti 鋼の溶製ならびにグラス・ライニング過程においては、操業ならびに品質管理上に 2, 3 の技術的な難点がある。ところが Nb 鋼においては Ti 鋼におけるがごとき溶解、造塊上の不安定性がなく、しかもグラス・ライニング性の良好な点においてはるかにすぐれた特長を有している。したがって Ti のかわりに少量の Nb を鋼に加えることにより、地疵発生傾向が少なく、加工性のすぐれたグラス・ライニング用清浄鋼の溶製が可能であるとともに、グラス・ライニング過程は Ti 鋼の場合よりもいちじるしく短縮することができるので、Ti よりも若干高価な Nb を用いても生産価格を高めることなく、生産性の向上をはかることが可能である。このようなグラス・ライニング用鋼としての Nb 鋼の特性は、(1) O に対する Nb の親和力が比較的弱く、溶解、造塊過程において溶鋼中の Nb が酸化されにくいこと、(2) C および N に対する親和力が比較的強く、鋼中において安定な炭化物 NbC、Nb(C, N) (ある

いは窒化物)を析出すること, (3) Nb の存在によつて鋼中のCやNの拡散がいちじるしく抑制させること, (4) グラスに対して焼付性, 融合性のすぐれた表面酸化被膜を形成し易いこと, などによるものであると考えられる。

文 献

1) G. F. COMSTOCK: Titanium in Steel, 163 (1955),

- 2) 成田, 宮本, 川口, 那須: 鉄と鋼, 47 (1961) 9, p. 1512
 3) G. J. DORMER, G. R. NORTON, B. S. PAYNE: J. Am. Ceram. Soc., 44 (1960), p. 1
 4) G.P.K. CHN: J. Am. Ceram. Soc. 37 (1954), p. 391
 5) C. A. ZAPPE, J. Am. Ceram. Soc., 25 (1942) p. 171
 6) C. A. ZAPPE: J. Am. Ceram. Soc. 23 (1940) p. 187

Mn による N-155 系合金の鍛造性改善について*

依 田 連 平**・吉 田 平太郎***・小 池 喜三郎***

Improvement in Forgeability of N-155 Type Alloys by Addition of Manganese.

Renpei YODA, Heitaro YOSHIDA and Kisaburo KOIKE

Synopsis:

N-155 alloy and the same alloy with 10% Ni replaced with equal amount of Mn were selected as the base composition and about twenty alloys containing various amounts of carbon and nitrogen were melted.

The reasons why not only the forgeability is improved by the addition of manganese, but also an excellent high temperature property is obtained by the addition of proper amounts of carbon and nitrogen were explored.

Results obtained were as follows.

(1) If the carbon and nitrogen contents are nearly equal, the solidifying temperature and the solution temperature of the precipitates drop, the deformation resistance becomes lower and the cast structure more easily disappears in the high manganese alloys than in N-155 type alloys.

The reasons why the high manganese alloys are more easily forged than the N-155 type alloys, lie in these facts.

(2) The fact that the softening resistance property of the high manganese alloys is more excellent than that of the N-155 type alloys, is due to the fact that the age hardening property of the former is superior to that of the latter.

The reason why the high manganese alloys have an excellent high temperature property, though they are easily forged, is given by the above-mentioned fact.

(Received 20 Feb. 1964)

I. 緒 言

最近すぐれた耐熱合金が数多く開発されつつあるが、クリープ強度を高めようとすれば鍛造性が悪くなり、これがネックとなつている。N-155 合金中の Ni の一部を 10% Mn で置換えたものは適量の C, N を添加することにより 700°~800°C におけるクリープ破断時間が N-155 合金よりも遙かに向上し、しかもこの合金は鍛造がきわめて容易であることを著者らはすでに報告した¹⁾。

そこで Mn による N-155 系合金の鍛造性改善の原因を検討し、また 10% Mn 合金のすぐれた高温特性についても考察を加えた。

II. 試料と実験方法

- * 昭和37年4月本会講演大会にて発表
 昭和39年2月20日受付
 ** 金属材料技術研究所 工博
 *** 金属材料技術研究所