

鋼におよぼすニオブの影響*

(鋼中の特殊元素に関する研究—II)

成 田 貴 一**・宮 本 醇***

Effects of Niobium on Steel.

(Study of special chemical elements in steel—II)

Kiichi NARITA and Atsusi MIYAMOTO

Synopsis:

As a part of the study of special chemical elements in steel, we have investigated the effects of niobium upon the properties of steel. The following are the results of test;

1. Niobium added to steel refines remarkably the cast structure and austenite structure of steel. An adequate and yet minimum quantity of niobium necessary for the refining control of austenite-grains in steel is 0.03 to 0.04%.

2. With an addition of niobium, the coarsening temperature of austenite-grains will rise. For example, in the case of 0.03 to 0.04% niobium addition, the coarsening temperature rises by approximately 160°C and reaches 1050°C.

3. The deoxidation power of niobium is comparatively small and it does not show any substantial deoxidation effect upon the molten steel used for this test and other molten steels containing silicon. It is, however, considerably greater than manganese and accordingly, it is supposed that niobium may combine with oxygen which becomes super-saturated with a lowering of the temperature during the process of solidification of steel to precipitate non-metallic inclusions consisting of various niobium oxides. But, being extremely minute and very small in quantity, such oxides do not exert a great influence on the cleanliness value of steel material as determined by JIS method. The affinity of niobium for carbon and nitrogen is so great that niobium may easily combine with these chemical elements to form carbides and nitrides.

4. The refining phenomenon of austenite-grains is due to the existence of niobium carbides and nitrides in steel material, and the elevation of the coarsening temperature of austenite-grains is the outcome of their growth being restrained by these compounds.

It is due to the existence of various oxides containing niobium precipitated in the molten steel or during the process of solidification that the cast structure of steel becomes refined.

5. By an addition of niobium, the yield point and Charpy impact value of steel material are remarkably improved and the ratio of yield point to tensile strength increases.

(Received 16 July 1963)

I. 緒 言

オーステナイト結晶粒度が鋼材の諸性質たとえば焼入硬化能、焼割感受性、切削性、耐衝撃性などに大きな影響をおよぼすことは周知の事実であり、オーステナイト結晶粒の微細化調整には現在一般に Al が使用されているが、Al は O に対する親和力が非常に大きく、溶鋼中に適正量の Al を正確に添加することは技術的にかなりむずかしく、また硬質の脱酸生成物を主体とする非金属介在物を生成しやすく、しかも砂疵と呼ばれている欠陥を誘発しやすい欠点がある。このような欠点をなくし、

安全にしかも容易にオーステナイト結晶粒度を調整することは、近年における製鋼技術研究上のもつとも重要な課題の一つである。

V および Nb は Al に較べて脱酸力が比較的弱く溶解ならびに造塊過程において酸化による消耗が少ないので、オーステナイト結晶粒度調整の立場からすれば使用しやすい元素の一つである。鋼中における V の化学冶金学的挙動、V による結晶粒の微細化機構ならびにオー

* 昭和36年10月本会講演大会にて発表
昭和38年7月16日受付

** 株式会社神戸製鋼所中央研究所, 工博
*** 株式会社神戸製鋼所中央研究所

ステナイト結晶粒微細化調整法についてはすでに報告したりとてあり、その一部は実際操業にも適用されて好成績を修めているが、Alに較べればやや高価につきらいがある。

一方 Nb 原子の電子構造は $1S^2 \cdot 2S^2 P^6 \cdot 3S^2 P^6 d^{10} \cdot 4S^2 P^6 d^4 \cdot 5S^1$ であり、その物理化学的性質は V にきわめてよく似ており、しかも V に較べて N および C に対する親和力がかかなり大きいので、鋼のオーステナイト結晶粒微細化調整の立場からすれば、V よりもむしろ経済的であると²⁾³⁾ さえ考えられる。ところが鋼中における Nb の化学冶金学的挙動ならびに結晶粒度におよぼすその影響については、現在のところほとんど明らかにされていない現状である。そこで鋼中の特殊元素に関する研究の一環として、オーステナイト結晶粒微細化調整の立場より鋼中の Nb の挙動について 2, 3 の検討をおこなった。以下本報においてはその実験結果を報告する。

II. 実験方法

1. 供試材の溶製

100 kVA 塩基性高周波誘導加熱炉 (マグネシア・ライニング) を用い、中炭素鋼を対象として電気炉精製鋼およびスエーデン銑を融解し、これに Ferro-Mn および Ferro-Si を加えて予備脱酸したのち、Nb を Ferro-Nb の形であらかじめ入れておいた取鍋中に溶鋼を注入し、約 1min 間鎮静したのち、これを 20kg 丸型銑型内に銑込んだ。

供試材の溶製に用いた原料ならびに供試材(鍛伸材)の一般化学成分組成を示すと Table 1 および Table 2 のとおりである。

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

Raw materials	C	Mn	Si	P	S	Nb	Ta
Refined steel melted by electric arc furnace	0.34	0.33	0.19	0.006	0.04	—	—
Swedish pig iron	4.03	0.40	0.51	0.025	0.016	—	—
Ferro-manganese	0.80	97.05	0.99	—	—	—	—
Ferro-silicon	—	—	77.41	—	—	—	—
Ferro-niobium	0.02	—	0.77	0.086	0.054	66.89	2.10

Table 2. Chemical composition of specimens (%).

Specimen	Nb, added	C	Mn	Si	P	S	Cu	Nb	Recovery of Nb
K 301	—	0.25	0.52	0.25	0.011	0.015	0.10	0.000	—
K 302	0.03	0.25	0.54	0.24	0.010	0.015	0.10	0.035	117.0
K 303	0.06	0.25	0.53	0.22	0.011	0.015	0.10	0.055	91.7
K 304	0.08	0.30	0.69	0.16	0.012	0.016	0.10	0.075	93.8
K 305	0.10	0.29	0.69	0.15	0.012	0.015	0.10	0.095	95.0
K 306	0.15	0.29	0.67	0.15	0.013	0.015	0.10	0.145	96.7
K 307	0.20	0.29	0.67	0.15	0.015	0.015	0.10	0.200	100.0

2. Nb の定量法

供試材中の Nb の定量はつぎの方法によつておこなつた。試料を塩酸および硝酸で分解し、過塩素酸を加えて白煙化処理をおこなつたのち、水を加えて希釈し、亜硫酸ナトリウム溶液を加えて煮沸して加水分解させ、ろ紙パルプを用いてろ過する。残渣をろ紙とともに白金ろつぽ内にうつし、ピロ硫酸カリウムを加えて融解したのち、融塊をシュウ酸アンモニウム溶液にとかし、溶液を分取してこれに亜硫酸ナトリウムおよびピロガロール溶液を加えて、pH 4.6~6.8 のもとで発色させ、波長 430 mμ の単色光に対する溶液の吸光度を測定し、別に作成した検量線より Nb 量を求める。

III. 実験結果

1. 鑄造組織

前記 I. 1 に述べたようにして溶製した鑄塊を中心より縦方向に切断し、切断面を研磨したのち、塩化第二銅アンモニウム溶液で腐食*して鑄造組織を現出させた。その結果によれば、Photo. 1 に示したように Nb 量の増加とともに鑄塊の柱状晶は細かくしかも小さくなる傾向があり、また自由晶も顕著に微細化することがわかる。

Photo. 2 は鑄塊のサルファー・プリント組織を示

* 切断面をヘール仕上げし、さらにバフ研磨仕上げしたのち、ベンゾールでよく洗滌して脱脂し、1液に中約 30min 間、つぎに2液中に約 60min 間浸漬して鑄造組織を現出させた。

1液: 塩化第二銅アンモニウム 120g, 水 1,000ml

2液: 塩化第二銅アンモニウム 120g, 塩酸 50ml, 水 1,000ml

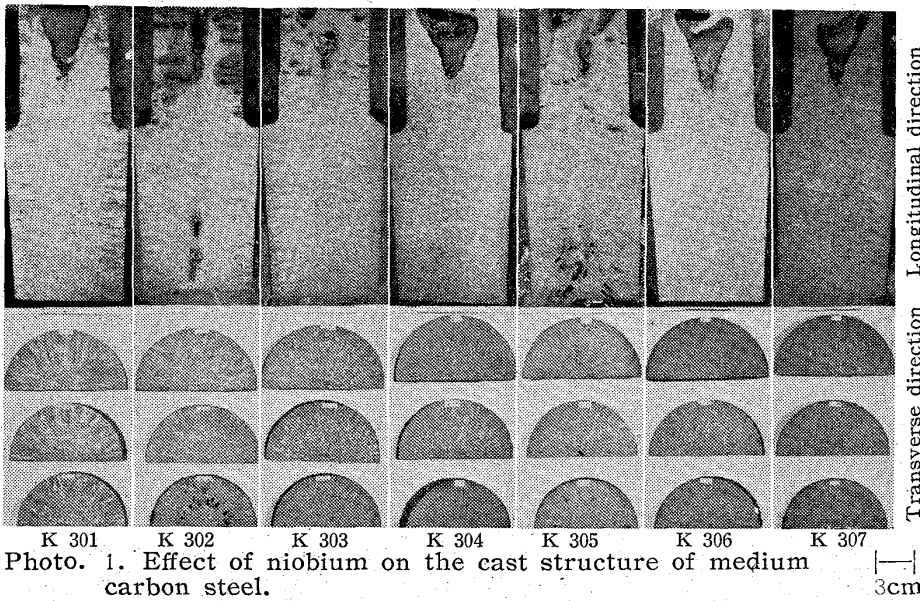


Photo. 1. Effect of niobium on the cast structure of medium carbon steel.

したものであり、この実験結果より Nb は鑄塊内における硫化物 (うすい鉍酸に可溶性の硫化物) の分布にはあまり大きな影響をおよぼさないことがわかる。

2. オーステナイト組織

前記Ⅱ・1 に述べたようにして溶製した鑄塊ならびにこれを鍛伸比 10 に鍛伸した試料について、オーステナイト結晶粒度を測定した結果を示すと Fig. 1 のとおりである。、鑄造材は熱処理をおこなわずそのまま、鍛伸材は焼準処理 (870°C, 1hr) をおこなったのち、それぞれ真空腐食法* (925°C 6hr, $10^{-4} \sim 10^{-5}$ mmHg) によつて組織を現出させ、オーステナイト結晶粒度を測定した。この実験結果によれば、Nb 量が増すにつれてオーステナイト結晶粒は細かくなり、たとえば鍛伸材では Nb 量が 0.03% 程度でオーステナイト結晶粒は粒度番号で約 8 付近に達し、0.06~0.08% では粒度番号 9 に達している。しかしなが

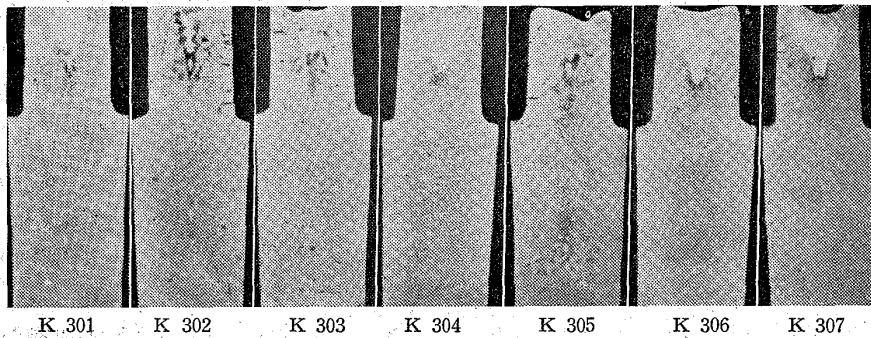


Photo. 2. Effect of niobium on the sulphur print structure of medium carbon steel.

らさらに Nb 量が増しても見掛上、結晶粒の大きさには左程いちじるしい変化は認められない。Fig. 1 に併記したように鑄造材についてもほぼ同様の現象が認められるが、鑄造材は鍛伸材に比較してオーステナイト結晶粒は全般的にやや大きい傾向がある。

つぎにオーステナイト結晶粒の粗大化温度におよぼす Nb の影響を調べるため、鍛伸材を用いて 850~1,200 °C の温度範囲にわたり種々の温度のもとで一定時間真空加熱し、真空腐食法によつて粒界を現出させてオーステナイト結晶粒度を測定し、粗大化温度を求めた結果を示すと前掲 Fig. 1 に併記したとおりである。粗大化温

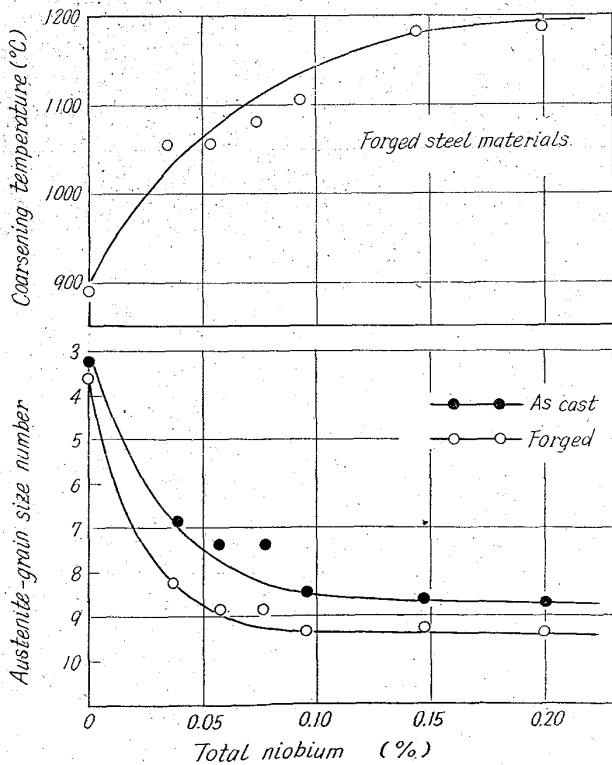


Fig. 1. Effect of niobium on the austenite-grain size and the coarsening temperature.

* Ti, Zr, Nb, V などのような造炭化物元素を含有する場合、これら元素は鉄マトリックス中における炭素の拡散をいちじるしく抑制し、オーステナイト結晶粒の成長速度に異常性を惹起せしめ、しかもいわゆる粒界切れと称する現象をおこすので、JIS 滲炭法によつてオーステナイト結晶粒界を現出し、それをもつて粒度を比較検討する場合には時として思わぬ誤謬を犯す恐れがある。したがつて本実験においては真空腐食法によるオーステナイト結晶粒現出法を採用した。なお本法は JIS 一端焼入法による粒度測定結果と良好なる一致を示す。

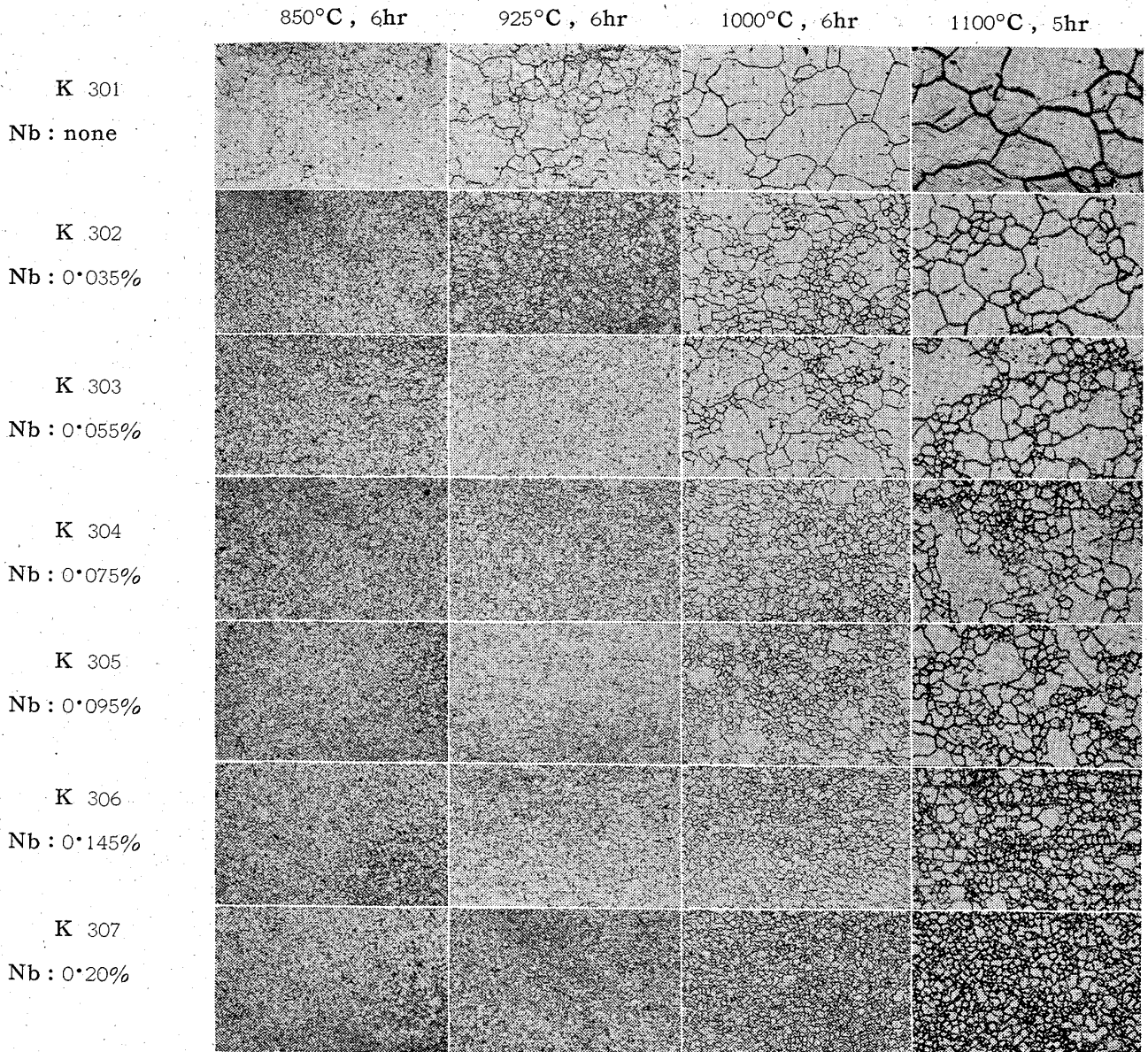


Photo. 3. Effect of niobium on the austenite-grain and its growth (forged material). |-----|
500 μ

度は供試材の平均オーステナイト結晶粒度が粒度番号で5に達した時の温度をもつて表わした。Fig. 1 に示した実験結果より明らかなように、オーステナイト結晶粒の粗大化温度は Nb 量が増加するにつれて上昇し、たとえば Nb 量が約 0.03% の場合、粗大化温度は 1,000~1,050°C であり、約 0.08% の場合、粗大化温度は約 1,100°C であり、さらに Nb 量が増加して約 0.14% になれば粗大化温度は 1,170~1,180°C に達するが、さらにそれ以上に Nb 量を増しても粗大化温度には大きな変化は認められない。Photo. 3 は参考までに鍛伸材についてオーステナイト結晶粒の成長のようすを示した一例である。

3. 清浄度

鍛伸材について JIS 法に準拠して測定した清浄度

($d_{60 \times 400}$) の値を示すと Table 3 のとおりであり、Nb は鋼の清浄度にはほとんど影響をおよぼさないが、Nb 添加量が多くなるにしたがつて A 型非金属介在物が減少し、B 型および C 型非金属介在物がやや多くなる傾向がある。これは後述のごとく、Ferro-Nb 中に不純物として含まれていた Al の混入により、アルミナ系の非金属介在物が析出した結果、または Ferro-Nb の添加によって酸化ニオブまたはその他の Nb 化合物が非金属介在物として析出する結果であると考えられる。

4. 非金属介在物

i) 酸化物系介在物

学振温硝酸法によつて鍛伸材中の酸化物系介在物すなわち SiO_2 , Al_2O_3 , $(\text{MnO})_{\text{comp}}$ および $(\text{FeO})_{\text{comp}}$ を定量した結果を示すと Table 3 のとおりである。す

Table 3. Nonmetallic inclusion, oxygen and nitrogen in steel material containing niobium.

Specimen	Nb (%)	Oxide inclusion (%)				Cleanliness $d_{66 \times 400}$	O% calculated from amount of oxide inclusion	O (%)	N (%)
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	(MnO) comp.	(FeO) comp.				
K 301	0.000	0.0096	0.0013	0.0028	0.0007	0.15	0.0065	0.0102	0.0070
K 302	0.035	0.0092	0.0017	0.0024	0.0006	0.15	0.0063	0.0098	0.0078
K 303	0.055	0.0087	0.0016	0.0020	0.0007	0.14	0.0060	0.0096	0.0072
K 304	0.075	0.0082	0.0016	0.0019	0.0006	0.14	0.0056	0.0104	0.0078
K 305	0.095	0.0057	0.0020	0.0014	0.0005	0.13	0.0044	0.0101	0.0074
K 306	0.145	0.0055	0.0025	0.0011	0.0006	0.14	0.0044	0.0097	0.0075
K 307	0.200	0.0049	0.0035	0.0013	0.0006	0.14	0.0046	0.0095	0.0075

なわち Nb を含まない供試材 K 301 中に存在する酸化物系介在物は SiO₂ および (MnO)_{comp.} が主成分であるが、そのほかに Al₂O₃ が約 0.0013% 程度存在する。ところが Nb を添加した供試材では Nb 量の増加と

ともに順次 SiO₂ および (MnO)_{comp.} 量が減少し、一方 Al₂O₃ 量は増加する傾向が認められ、K 307 では Al₂O₃ 量は約 0.0035% に増加している。Nb を含まない供試材 K 301 中に存在する Al₂O₃ は、供試材の溶製に使用した原料素材中に不純物として含まれていた Al に由来するものであり、Nb を添加した供試材 K 302 ~ K 307 中の Al₂O₃ はさらに Ferro-Nb 中に不純物として含まれていた約 0.5% 程度の Al の混入によるものであると推察される。しかしながら、

(1) Table 3 に示したように真空溶融法によつて定量した供試材 K 301 ~ K 307 中の O 量にはほとんど差異は認められず、したがつて

(2) SiO₂ ならびに (MnO)_{comp.} 量におけるかなりの減量をわずかな Al₂O₃ 量の増加のみをもつて説明することができない。ところが

(3) Fig. 2 に示したように溶鋼中における Nb の脱酸力は Si に較べればやや小さいが、Mn に較べればかなり大きい。したがつて、Si で鎮静した溶鋼または Si の存在下においては、Nb による脱酸現象はほとんど生起しないと考えられるが、凝固点付近あるいは凝固過程中においては温度の低下とともに過飽和に達する溶鋼中の O と化合して Nb 酸化物を生成し、凝固鋼塊内に析出することも考えられる。現在のところ酸化物型 Nb を分別定量することはできず、本実験供試材中に実際に Nb 酸化物が存在するかどうかは疑問であるが、光学顕微鏡

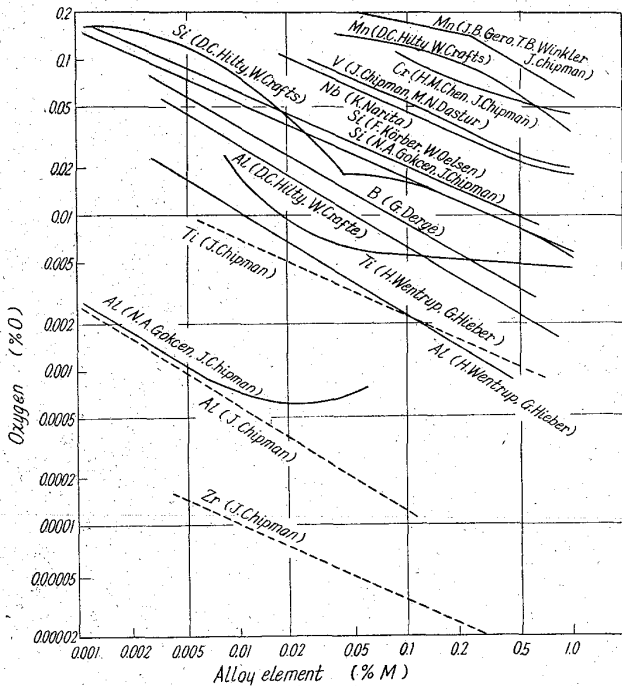


Fig. 2. Deoxidation equilibrium of various elements*. (solid lines, observed oxygen concentration; broken lines oxygen activities).

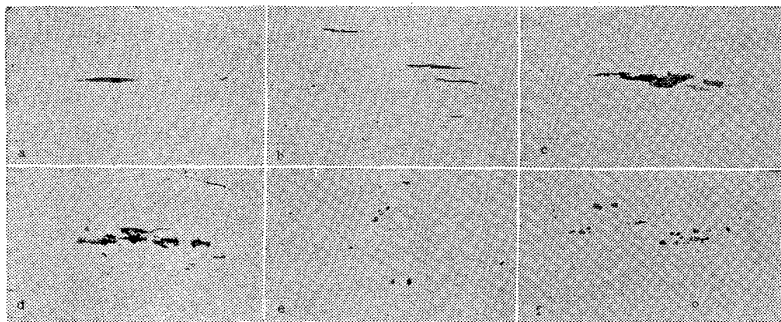
* Mn-O 平衡 J. B. GERO, T. B. WINKLER, J. CHIPMAN: Trans. AIME, 188 (1950) p. 341, D. C. HILTY, W. CRAFTS: Trans. AIME, 188 (1950) p. 425, Cr-O 平衡 H. M. CHEN, J. CHIPMAN: Trans. ASM, 38 (1947) p. 70, V-O 平衡 J. CHIPMAN, M. N. DASTUR: Trans. AIME, 191 (1951) p. 111, Nb-O 平衡 成田貴一: 関西支部, 関西鉄鋼技術研究会にて発表 (昭和37年5月), Si-O 平衡 F. KÖRBER, W. OELSEN: Mitt. K. W. Inst. Eisenforsch., 15 (1933) p. 271, D. C. HILTY, W. CRAFTS: Trans. AIME, 188 (1950) p. 425, N. A. GOKCEN, J. CHIPMAN: Trans. AIME, 192 (1952) p. 171, J. of Metals, (1953) p. 1017 B-O 平衡 G. DERGE: Metal Technology, (1946) T. P., No. 2004, Al-O 平衡 D. C. HILTY, W. CRAFTS: Trans. AIME, 188 (1950) p. 414, H. WENTRUP, G. HIEBER: Arch. Eisenhüttenw., 13 (1939/1940) p. 15, N. A. GOKCEN, J. CHIPMAN: J. of Metals, (1953) p. 173, Ti-O 平衡 H. WENTRUP, G. HIEBER: Arch. Eisenhüttenw., 13 (1939/1940) p. 69, Al-O, Ti-O, Zr-O 平衡 J. CHIPMAN: "Basic Open Hearth Steelmaking" The American Institute of Mining and Metallurgical Engineers, (1951) New York.

的観察結果によれば酸化ニオブ系化合物の存在することが推定される。

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. 4 のとおりであり、酸化物系介在物は主として (1) 熱間加工の温度下において若干の可塑性を有するガラス状の化合物たとえばシリカ、マンガノ珪酸塩などと (2) 熱間加工の温度下においてほとんど可塑性を示さない結晶状化合物たとえばコランダム、アルミノ珪酸塩ならびに非常に微細な結晶状の非金属介在物 (酸化ニオブ、炭窒化ニオブなど) とからなっている。

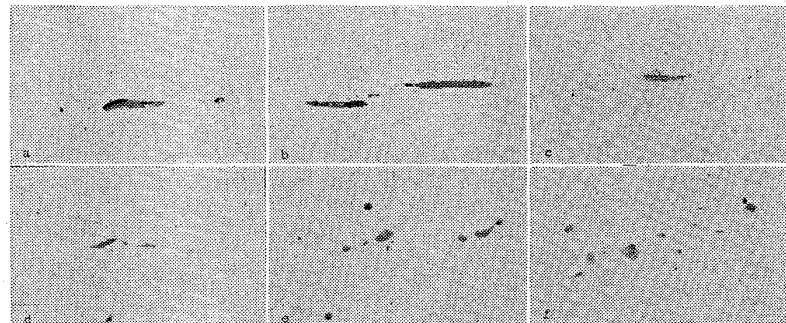
ii) 硫化物系介在物

Nb を含まない鍛伸材 (K301) および Nb 0.035% を



(a) Amorphous silica and ferro-mangano-silicates. $\times 300$ (b) Amorphous silica and ferro-mangano-silicates. $\times 300$ (c) Ferr-mangano-silicates. $\times 400$ (d) Aluminosilicates. $\times 400$ (e) Fine oxides containing niobium. $\times 700$ (f) Corundum. $\times 300$ (2/5)

Photo. 4. Oxide inclusions in steel material containing niobium (forged).



(a) Nb:none, forged $\times 200$ (b) Nb:0.035%, forged $\times 200$ (c) Nb:0.075%, forged $\times 400$ (d) Nb:0.20%, forged $\times 400$ (e) Nb:0.095%, as cast. $\times 400$ (f) Nb:0.145%, as cast. $\times 400$ (2/5)

Photo. 5. Sulphide inclusions in steel material containing niobium.

Table 4. Mechanical properties of steel material containing niobium.

Specimen	Yield point (kg/mm ²)	Tensile strength (kg/mm ²)	Yield ratio (%)	Elongation (%)	Reduction of area (%)	Charpy impact value (kg·m/cm ²)	Hardness (Hb)
K 301	33.8	56.7	59.6	34.0	59.8	7.55	137
K 302	40.9	55.9	73.2	34.2	60.5	11.90	137
K 303	42.7	56.5	75.7	34.0	61.4	14.4	141
K 304	42.4	56.4	75.1	35.0	61.4	15.8	139
K 305	42.3	55.9	75.7	35.5	61.5	17.1	139
K 306	41.4	56.6	73.1	34.2	61.3	15.4	139
K 307	40.4	53.4	75.6	36.0	63.0	14.9	138

含有する鍛伸材 (K302) 中には Photo. 5 (a) および (b) に示したような典型的な硫化物系介在物が認められるが、さらに Nb 量の多い鍛伸材 (K303~K307) 中に認められる硫化物系介在物は Photo. 5 (c) および (d) に示したように一般に非常に微細であり、微細な珪酸塩または酸化物系介在物と区別することが困難である場合が多い。

一方 Nb 含有量の多い鍛伸材について認めた硫化物系介在物の光学顕微鏡写真の一例を示すと Photo. 5 (e) および (f) のとおりであり、Nb は見掛上硫化物系介在物の形態ならびに現出状態には影響をおよぼさないが、硫化物をいちじるしく微細化することがわかる。このような微細な硫化物系介在物は光学顕微鏡的観察によつて鍛伸材中より見出すことはかなり困難である。

5. ガス成分

鍛伸材について真空溶融法ならびに kjeldahl法によつて定量したOならびにNの値を示すと前掲 Table 3 に併記したとおりである。すなわち Nb 添加量が少なくとも 0.2% 以下の本実験供試材においては、Nb の脱酸ならびに脱窒作用は認められない。

6. 材力試験

焼準処理おこなつた鍛伸材について材力試験をおこなつた結果を示すと Table 4 のとおりである。この試験結果より明らかなように 0.03~0.20% 範囲の Nb を添加することによつて炭素鋼の降伏点、降伏比および衝撃値はかなり顕著に向上することがわかる。しかしながら Nb は炭素鋼の引張り強さ、伸び、絞りならびに硬度にはほとんど影響をおよぼさない。

IV. 考 察

1. Nb の歩留り

前掲 Table 2 に示した分析結果より明ら

かなように出鋼材中の Nb 量は Ferro-Nb の形で添加した Nb 量にほぼひとしい。また鍛伸材についておこなった化学分析結果によれば、鍛伸材中における Nb の濃度偏析は分析誤差の範囲内で認められなかつた。したがって少なくとも中炭素鋼溶鋼中には、Nb を定量的にしかも均一に添加しうることが結論される。すなわち溶鋼中における Nb の歩留りはほぼ 100% であり、Nb の酸化損耗はほとんど認められない。

2. オーステナイト結晶粒微細化因子

(1) Nb を含む鋼試料を臭素-エステル溶液で処理すると、マトリックス中に置換型で固溶している Nb はマトリックスの溶解とともにとけるが、窒化物、炭化物、酸化物などの Nb 化合物はほとんどとけずにそのまま残留物中に残る。したがってこの残留物中より定量される Nb はこのような化合物を構成している Nb、すなわち

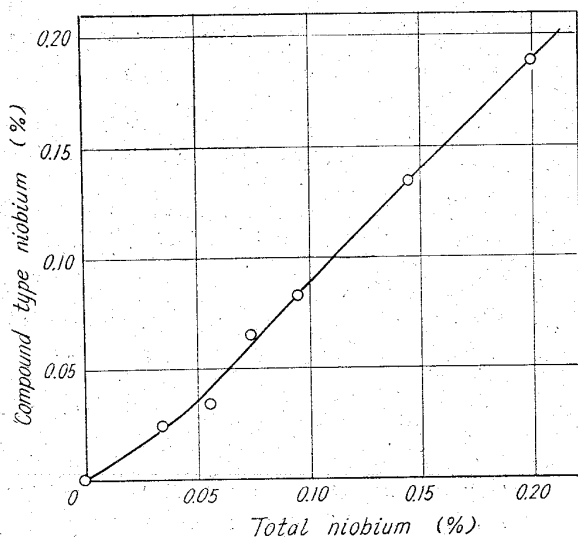


Fig. 3. Relation between total niobium and compound type niobium, i. e. combined niobium.

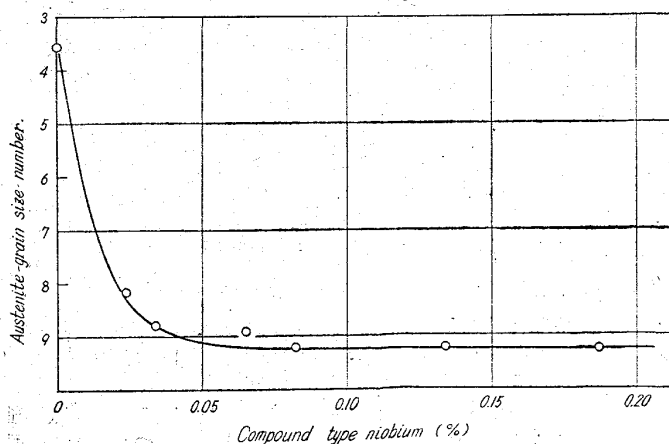


Fig. 4. Relation between austenite-grain size and compound type niobium.

化合物型 Nb であるとみなすことができる。Fig. 3 はこのような分析化学的意義にもとづいて定量した化合物型 Nb 量と全 Nb 量との関係を示した結果である。すなわち Nb 添加量が多くなるにしたがって化合物型 Nb 量も多くなることわかる。

(2) つぎにオーステナイト結晶粒度と化合物型 Nb 量との関係を示すと Fig. 4 のとおりであり、化合物型 Nb 量が多くなるにしたがってオーステナイト結晶粒はいちじるしく微細化し、たとえば化合物型 Nb 量が約 0.020% の場合、オーステナイト結晶粒は粒度番号で約 8、また化合物型 Nb 量が約 0.040% 以上では粒度番号 9 に微細化している。すなわちオーステナイト結晶粒度と化合物型 Nb 量との間には密接なる関係があり、オーステナイト結晶粒の微細化機構は Nb 化合物の存在によるものであると考えられる。

(3) 上記オーステナイト結晶粒の微細化がいかなる分子種の Nb 化合物によるものであるかということは本研究では明らかでない。しかしながら前記 III. 4 に述べたように、Si の存在する溶鋼中においては Nb による脱酸反応は望めず、供試材中に酸化ニオブが存在するとすれば、それは凝固過程において過剰の酸素と化合して析出した酸化物であり、したがって量的にも少なく、これに当量な酸化物型 Nb 量をもつて Fig. 3 に示した

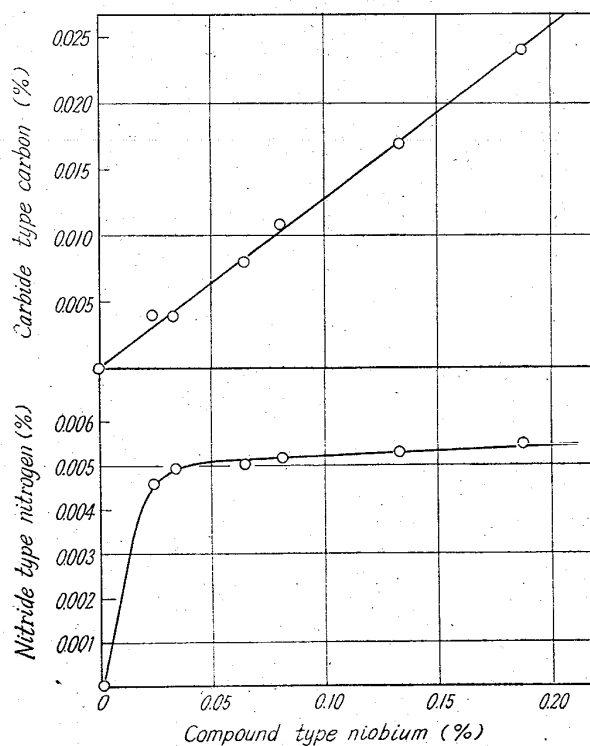
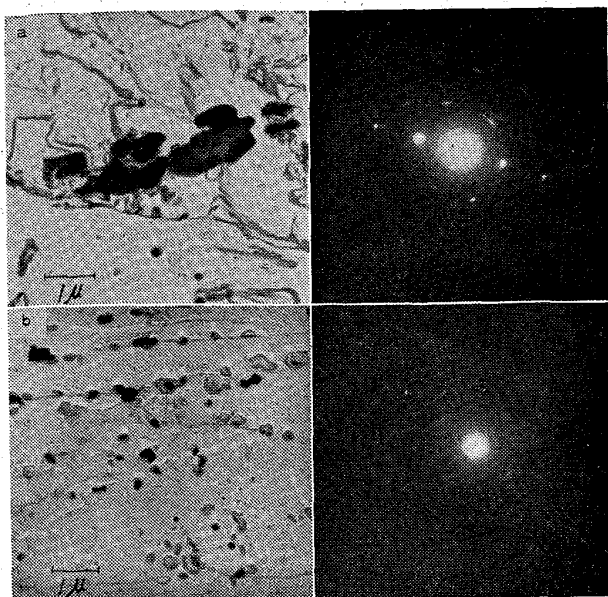


Fig. 5. Relation between carbide type carbon, nitride type nitrogen and compound type niobium.



(a) : Berthellide type niobium carbides, NbC
(b) : Berthellide type niobium nitrides, NbN

Photo. 6. Carbide and nitride inclusions extracted from carbon steel containing niobium by carbon extraction replica.

化合物型 Nb 量を説明することはできない。

一方、塩酸にとけない安定な炭化物および窒化物型の炭素ならびに窒素量は Fig. 5 に示したように Nb 添加量、いかえると化合物型 Nb 量の多い供試材ほど多くなっている。

またカーボン・エキストラクション・レプリカ法による電子顕微鏡的観察結果によれば、925°C で 6hr 加熱処理をしたのち水中に急冷した供試材 (K302~307) 中には Photo. 6 に示したような立方状の析出物が多く認められる。この種の析出物の分布は Nb 量の多い供試材ほど多く、制限視野電子線回析結果によれば、これらはいずれも NaCl 型の回析像を示し、計算によつて求めた格子面間隔は MC 型の炭化ニオブまたは窒化ニオブ* のそれにほぼ一致する。

以上の実験結果より化合物型 Nb は主として炭化ニオブおよび窒化ニオブ型の Nb であり、そのほかに若干の

* 著者らの実験結果によれば、鋼中に析出する炭化ニオブは格子常数が $a=4.440\sim 4.459\text{Å}$ の範囲に相当する NaCl 型立方構造の化合物であり、恐らく格子欠陥をもつた固溶体 ($\text{Nb}_4\text{C}_3\text{-NbC}$) が存在し、その両限の炭化物がそれぞれ Nb_4C_3 ($a=4.432\text{Å}$) NbC ($a=4.465\text{Å}$) であると考えられる。また窒化ニオブは格子常数が $a=4.380\sim 4.412\text{Å}$ の範囲に相当する NaCl 型立方構造の化合物であり、炭化ニオブと同様に Nb と結合する N 量が一定の化学量論的な割合をとらず、その量に応じて結晶格子の大きさも変化すると考えられる。なおそのほかに格子常数が $a=2.96\sim 2.94\text{Å}$ $C=11.25\sim 11.30\text{Å}$ の範囲に相当する六方構造の窒化ニオブが析出するがこれらの点については後報において詳述する。

酸化物または硫化物型の Nb を含んでいると考えられる。

(4) すなわち Fig. 4 に示したオーステナイト結晶粒の微細化現象**は炭化物、窒化物ならびに酸化物などの Nb 化合物が鋼の変態に際して析出するオーステナイト相の結晶核となるためであり、また Fig. 1 に併記したオーステナイト結晶粒の粗大化温度の上昇は、これらの Nb 化合物が結晶粒の成長を抑制する結果であると考えられる。なお鋼塊の鑄造組織の微細化は凝固過程に析出する化合物、たとえば酸化ニオブ系の化合物によるものと考えられるが、この点については後報において詳述する。

3. 経済性

本実験結果によれば、オーステナイト結晶粒を微細化し、粗大化温度の上昇を計るには溶鋼中に Nb を少なくとも 0.03~0.04% 添加すれば十分であり、その結果は V (0.1% 添加) によるオーステナイト結晶粒微細化調整の効果に匹敵する。一般にオーステナイト結晶粒微細化調整には Al が使用されているが、Al は鋼材の砂疵発生を誘発しやすい元素であり、砂疵防止上の立場からすれば、とくに高級鋼の溶製に際しては Al のように砂疵発生傾向の顕著な活性元素の使用はなるべく差控えるべきであり、かかる目的にはオーステナイト結晶粒微細化調整剤として V が適当であるが、これは比較的高価につき操業費がかさむきらいがある。現在のところ Nb は V と大体同価格であるが、オーステナイト結晶粒微細化調整に必要な Nb 量は V の約 1/3 程度で十分であり、したがって Table 5 に示したようにオーステナイト結晶粒微細化調整費用はかなり安くなる利点がある。

すなわち現在 Ferro-V (V=50%) の市場価格は約 1,300,000円/t であり、Ferro-Nb (Nb+Ta=75%) の市場価格は約 1,950,000円/t である。したがってオーステナイト結晶粒微細化調整剤として Nb を使用した場合には、V を使用する場合よりも粒度調整費用を 60~70% 節減することが可能である。

V. 結 言

中炭素鋼を対象として鑄造組織ならびにオーステナイト組織におよぼす Nb の影響について検討をおこなった結果を要約するとつぎのとおりである。

** タシマン炉による基礎的な予備実験結果によれば、Fe-Nb 二元合金系においては Nb 量が 0.01~0.20% の範囲ではオーステナイト結晶粒におよぼす固溶 Nb の影響は認められない。したがって鋼中の固溶 Nb はオーステナイト結晶粒の微細化には関与しないと考えられる。

Table 5. Economic comparison in austenite-grain refining.

Austenite-grain refiner	Price (yen/t)	Element added (%)	Cost for austenite-grain refining. yen/t steel product	Economy*
Ferro-vanadium (50% V, 50% Fe)	1,300,000	V: 0.10	2,600	—
Ferroniobium (75% Nb, 25% Fe)	1,950,000	Nb: 0.03	780	-70.0%
		Nb: 0.04	1,040	-60.0%

* Economy was evaluated on the basis of vanadium of 0.10% using ferro-vanadium.

1. Nb を添加することにより鋼の鑄造組織ならびにオーステナイト組織はいちじるしく微細化する。オーステナイト結晶粒の微細化調整に必要なして十分な Nb の最少量は 0.03~0.04% である。

2. Nb を添加することにより、オーステナイト結晶粒の粗大化温度は上昇し、たとえば Nb 量が 0.03~0.04% の場合、粗大化温度は約 160°C 上昇して約 1,050°C になる。

3. Nb の脱酸力は比較的に小さく、本実験鋼種ならびに Si を含有する溶鋼中においては事実上脱酸効果は認められない。しかしながら Mn よりは脱酸力がかかなり大きいので、凝固過程中に温度の低下とともに過飽和に達する O と結合し、酸化ニオブ系の非金属介在物を析出すると考えられるが、このような酸化物は非常に微細であり、量的にも少なく JIS 法による鋼材の清浄度 ($d_{60 \times 400}$) の値には大きな影響をおよぼさない。また Nb は C ならびに N に対する親和力が大きく、容易にこれら

元素と化合して炭化物、窒化物を生成する。これらの非金属介在物は比較的に微細であり、酸化物同様に鋼材の清浄度にはほとんど影響をおよぼさない。

4. オーステナイト結晶粒の微細化現象は Nb の炭化物、窒化物などの存在によるものであり、また粗大化温度の上昇はこれらの化合物が結晶粒の成長を抑制する結果である。鑄造組織の微細化現象は溶鋼または凝固過程中に析出した酸化物の存在によるものであると考えられる。

5. Nb を添加することにより鋼材の降伏点ならびに衝撃値が向上し、降伏比が大きくなる特長がある。

文 献

- 1) 成田貴一: 鉄と鋼, 41 (1955), p. 965
- 2) E. E. FLETCHER, A. R. ELSEA: Iron Age, (1960) 2, p. 72
- 3) F. WESTON STARATT: J. of Metals, (1958) 12, p. 799

低クローム・モリブデン鑄鋼の焼き入れ焼き戻しについて*

(低合金鋼の熱処理による室温内部摩擦の変化—I)

美馬源次郎**・山根 寿巳***

On the Quenching and Tempering of a Low Cr-Mo Cast Steel.

(Changes in internal friction at room temperature of a low Cr-Mo alloy steel by heat treatments—I)

Genjiro MIMA and Toshimi YAMANE

Synopsis:

Changes in internal friction at room temperature of a low Cr-Mo alloy steel which has

* 昭和38年4月本会講演大会にて発表 昭和38年5月27日受付

** 大阪学大工学部, 工博 *** 日立造船株式会社技術研究所, 工博, 大阪大学工学部講師.