

討論会講演論文*

構造用鋼の特性におよぼす微量Nb添加の影響(特に強化機構)

(討-11) 金属ニオブの脱酸挙動の研究

大阪大学, 工学部

工博 足立 彰・○岩本信也・飯田 豊

Studies of the Deoxidation Behaviors of Metallic Niobium.

Dr. Akira ADACHI, Nobuya IWAMOTO and Yutaka IIDA.

1. 緒 言

Nb を添加することで、低炭素鋼の場合、強度を増し結晶粒度を微細化する。また、耐熱鋼・不銹鋼では、炭化物形成元素として炭化物を安定化する一方、不銹鋼の粒界腐食の原因となる $Cr_{23}C_6$ 形成を防ぐことも広く知られている事実である。

Nb 入り特殊鋼が開発されている今日、介在物の立場からの基礎的研究が必要となる。窒化物の研究に関しては、盛・時実らの報告があるが¹⁾、酸化物に関しては標準物としての BRAUER らの研究があるのみで²⁾ 溶鋼中で形成せられるものについては明確でない。

本研究では、まず炭化物、窒化物、酸化物の標準態を作成するとともに、Fe-Nb-O 系鋼に生成される酸化物介在物を追求してみた。

2. 実験方法

供試金属ニオブ粉末の Ta 含有を調査するため、蛍光 X 線解析を最初に実施した。供試材の化学分析値を Table 1 にあたえる。

ついで、供試材を HCl-HF 溶媒で溶解後、イオン交換法にて Nb と Ta を分離せしめ、酸化物の標準試料を作製しようと試みた。

窒化物作製のために、まず窒素を通じエレマ炉を昇温せしめ、炉温が 1250°C になった後、窒素をアンモニアにかえ、1450°C にて 8 hr 保持後炉冷せしめた。

酸化物作製は、上述の装置でもつて 400°C 1 hr 大気中で加熱し炉冷せしめた。

炭化物作製は、MgO ルツボに黒鉛末を加熱体として充填し、その中に ZrO_2 ルツボを入れ、ニオブ金属粉と黒鉛末を 1:1 の割合としてよく混合したものを飛散を防ぐため被覆し、Ar 雰囲気でもつて高周波炉にて、1750~1800°C にて 3 hr 放置炉冷せしめた。

以上の試料をいずれも Cu K α で Debye-Scherrer 法

Table 1. Chemical analysis of the used metallic Niobium (%).

Nb	Ta	Fe	Si	Ti	Sn	C
99+	0.05	0.03	0.04	0.01	0.01	0.1

* 討論会講演論文原稿受付日: 昭和40年11月15日

での X 線解析に供した。

Fe-Nb-O 系鋼に生成される介在物を調査するため、600~700 g の純鉄を 1600°C に溶解後、ニオブ粉を 0.45% ならびに 1% となるように投入せしめ、水冷銅製金型にて急冷するものと、ルツボ冷却するものにあてた。

これら試片から、臭素メタノール法、10% 塩酸アルコール電解法、3% NH_4F 電解法で介在物を抽出分離、洗浄乾燥後、X 線解析・光学顕微鏡観察に供した。

また extraction replica による介在物の電子線回折ならびに金属顕微鏡観察にもあてた。

3. 実験結果ならびに考察

供試ニオブ粉末の蛍光 X 線解析結果では、Ta が顕著に認められた。

Nb と Ta のイオン交換分離は、Ta 溶液を沈澱化後 1100°C に灼熱したものの X 線解析値は、BRAUER, MÜLLER and KÜHNER のあたえた²⁾ TaO_2 の d 値と傾向は一致しており、供試剤に可成りの Ta が含まれていることがしめされた。X 線結果は Table 2 にあたえられる。

合成窒化物は BRAUER and JANDER のあたえる NbN (六方晶)³⁾ とほとんど一致していた。

合成酸化物は FREVEL and RINN のあたえる Nb_2O_5 (偽六方晶)⁴⁾ とよく一致した。

合成炭化物は BECKER and EBERT のあたえる NbC⁵⁾ によく一致した。

Fe-Nb-O 系鋼介在物については、塩酸アルコール法・臭素メタノール法抽出物の X 線解析値はまったく一致

Table 2. X-ray diffraction pattern of the ignited product from the tantalum part by ion exchange with metallic niobium.

d (Å)	I/I ₀	TaO ₂ ²⁾	(hkl)	I/I ₀
2.748	50	2.725	201	10
2.575	100	2.523	211	1
2.358	50	2.359	220 002	6
2.298	10	2.225	300, 102	3
2.068	10	2.110	310, 221, 112	3
1.950	10	2.013	301	2
1.743	100	1.927	311, 202	5
1.675	40	1.669	400, 222	7
1.593	30	1.575	333, 401, 312, 003	4
1.528	5	1.493	420, 331, 113	1
1.498	10	1.457	322	3
1.400	50	1.423	421, 203	4
1.257	5	1.392	213	2
1.226	2	1.309	510, 332, 223	3
1.208	10	1.285	501, 431, 303	2
1.132	5	1.261	511, 422, 313	2
1.100	40	1.145	530, 441, 512, 403, 114	3
		1.112	600, 531, 333, 204	5
		1.083	601, 423	3

Table 3. X-ray diffraction pattern of the isolated residue from crucible-solidified 1% niobium containing steel (CuK α).

d (Å)	I/I_0	(hkl)	NbO ₂ ⁶⁾	I	**	NbN ³⁾	I
3.449	90	110					
2.765	5						
2.546	100	101	2.557	s	(111)	2.57	100
2.432	20	200	2.439	w			
2.258	5	111	2.266	w			
2.195	50	210	2.081	vw	(200)	2.20	100
2.119	5						
1.759	80	211	1.762	s			
1.713	30	220	1.717	s			
1.553	40	310	1.701	vw	(220)	1.56	75
1.529	20		1.597	vw			
1.500	10	002	1.536	m			
1.429	30	301	1.501	m			
1.375	10	112	1.424	m			
1.324	40		1.374	m	(311)	1.33	75

** see Photo. 1b).

Table 4. Variation of the X-ray diffraction patterns of NbO₂ isolated from 0.45% niobium containing steel, solidified in crucible or quenched.

Specimen	solidified in crucible		quenched	
	d (Å)	I/I_0	d (Å)	I/I_0
	2.543	100	2.543	95
	2.386	20	2.389	30
	2.239	20	2.240	20
	1.743	100	1.742	100
	1.689	30	1.691	40
	1.511	20	1.514	20
	1.408	40	1.410	40
	1.378	30	1.371	20
	1.274	5	1.271	5
	1.214	15	1.215	15
	1.198	5	1.122	2
	1.125	10		
	1.084	10	1.082	5
	1.069	10	1.067	5

した。

0.5% Nb 添加鋼での介在物の X 線解析値は Table 3 にあたえられるが Elliot のあたえた NbO₂⁶⁾ とほとんど一致していることが判明した。しかし反射値は小さいことがわかる。しかも Table 4 からわかるように徐冷の試料の介在物の反射値は急冷試片のそれとほとんど変わらないようである。ただし Nb 添加量により、 d 値に幾分のちがいが生じているようである。

1% Nb 添加鋼の介在物も NbO₂ であるが、0.5% Nb 添加鋼のそれよりもさらに大きくなるが、Elliot のあたえた値よりもやはり小さい。

添加剤の金属ニオブの不純物には Al が記載されていないが、すべての試料の介在物に α -Al₂O₃ (corundum) が生成されているようである。ニオブの脱酸能が弱いことから、この事実は不純物としての Al が存在するかがり容認される。もちろん脱酸能の強い元素を有する場合、介在物の混在はさげられない。

つぎに興味深い事象として、私達の Fe-Cr-O 系鋼に生成される FeO·Cr₂O₃ が臭素メタノール溶媒にて溶解されることと対比して、本系の介在物の NbO₂ がやはり弗化アンモン溶液電解法で溶解をこうむるようであり、Photo. 1 に示されるごとく正方晶 NbO₂ の (101), (210), (310) 反射線に相当する line と、他の 2 本が完全に残留せられることがわかる。Table 3 から認められるように面心立方晶と判定しえたが、BRAUER らのあたえている NbN の反射値よりやや小の値をあたえているようであり、Nb/N 比が化学量論値より背離した場合の X 線反射値の変動について明らかでないので一応 NbN と考えると、Nb の窒素との親和力が大きいことよりみて、本系にても鋼中に生成されたとみなしえる。しかも徐冷鋼であるほうが、また添加 Nb 量が大なる試料である場合に確認が容易であることからみて、地から析出した二次生成物とみなしえる。

Photo. 2 は抽出介在物の顕微鏡写真をあたえているが、3種の介在物が生成されていることがわかる。すなわち α -Al₂O₃ 様の粒状の少しく赤桃色に内部反射するものと、やや大きい薄茶色のものと白色の薄手の大きいものである。偏光下で消光することから大部分は等軸晶と考えられるが、薄茶色のものに一部異方性のものが存

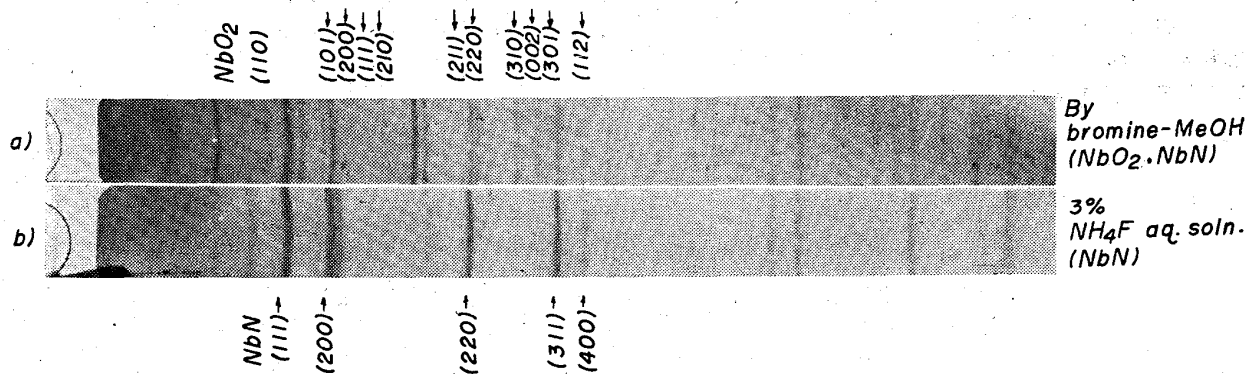


Photo 1. X-ray diffraction patterns of inclusion isolated from the steel containing 1% niobium, with bromine-methanol solution and electrolytic mean by 3% NH₄F aq. solution. (Cu K α).

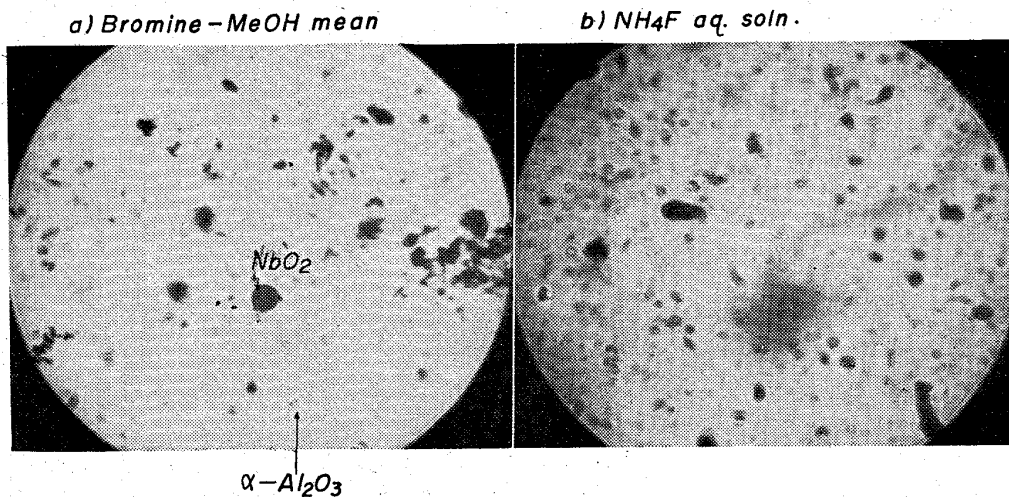


Photo. 2. Optical micrographs of the inclusion isolated from the steel containing 1% niobium, with bromine-methanol solution or 3% NH_4F aq. solution.

在するようである。写真から明らかであるが、塩酸アルコール抽出法では、白色の薄手の大きい介在物が認められるのが、弗化アンモン水溶液抽出では消失することからみて、これが NbO_2 に相当するのではないかと考える。粒状のものは恐らく corundam が大部分であろうが非常に小さくて屈折率測定が困難であつた。NbN また NbO_2 の屈折率値が 1.64 より低い値をしめすようであるが、データがあたえられてないのであきらかでない。

本系介在物の研究から、国産金属ニオブは可成り不純元素を含有していることがわかる。このため脱酸能の弱いニオブより、酸素と結合して $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ のごとき化合物を形成していることがみつげられたし、またニオブの窒素との結合の強力さから窒化物として出現することも判明した。

4. 結 言

Fe-Nb-O 系鋼に生成される 氧化物介在物を調査したところ、次の事項が判明した。

- (1) 添加ニオブ%が 0.45 ならびに 1% の場合、 NbO_2 と考えられる正方晶の介在物が生成せられる。しかし文献値とは完全に一致しない。
- (2) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ がいつも伴われる。これは原料の金属ニオブから誘導されたと考えられる。
- (3) 抽出法として、3% 弗化アンモン水溶液で電解した場合、 NbO_2 は溶解するようであり NbN と考えられる立方晶の文献値とは完全に一致しない。

文 献

- 1) 盛, 時実: 日本鉄鋼協会・日本金属学会関西支部製鋼研究会 (1964.6.20) 講演
- 2) G. BRANER, H. MÜLLER und G. KÜHNER. Jour. Less-Common Metals, 4 (1962), p. 533
- 3) G. BRAUER and JANDER: Z. Anorg. Allg. Chem., 270 (1952), p.
- 4) FREVEI and RINN: Anal. Chem., 27 (1955), p. 1329
- 5) K. BECKER and F. EBERT: Z. Physik., 31 (1925), p. 268

- 6) R. P. ELLIOTT: Trans. Amer. Soc. Metals., 52 (1960), p. 990

(討-12) バナジウム, ニオブおよびタンタル鋼の物理化学

神戸製鋼所, 中央研究所. 工博○成 田 貴 一
小 山 伸 二
Physical Chemistry on Steels Containing Vanadium, Niobium and Tantalum.

Dr. Kiichi NARITA and Sinji KOYAMA.

1. 緒 言

週期律表の V-a 属に属する V, Nb および Ta は Al および IV-a 属元素に較べると溶鋼中において比較的酸化されにくく、しかも鋼中においては N や C に対する親和力が比較的強いので、製鋼上非常に興味ある元素の一種であると考えられる。これらの元素の関与する製鋼反応、鋼中における窒化物、炭化物の析出-固溶反応ならびに鋼の諸性質におよぼす影響などについてはすでに個々の機会に報告してきたが^{1)~12)}、本稿では鋼中の特殊元素に関する研究の一環としてそれらを取りまとめ、Nb を中心にして製鋼における V-a 属元素の地位についてその概要を述べる。

2. 溶鉄中における V, Nb, Ta と O との反応

2.1 実験方法

本実験に用いた装置の概略を示すと Fig. 1 のとおりであり、任意の温度に調節できる恒温槽内におさめた水蒸気飽和器に精製水素を通し、所定の温度下で水蒸気を飽和させる。実験は熱拡散効果をさけるため、水蒸気を飽和させた水素に A/H₂ 比が 5:1 の割合になるようにアルゴンを混合し、さらに白金ヒータを用いて約 1000 °C に加熱した予熱管に通した混合気流中でおこなつた。予熱管の先端と溶鉄表面との距離は 3~5 mm であり、混合気体の流速は 600 ml/min に保持し、純鉄 150~180 g をアルミナ・るつぼ中で融解し、1600 °C のもとで Fe(l)-H₂O/H₂ 系反応の平衡を調べ、また V, Nb, Ta をそれぞれ単体金属の形で添加して Fe(l)-M-H₂O/H₂ 系反応の平衡を測定した¹⁾²⁾。

実験終了後、石英管を溶鉄中に挿入して吸あげ、分析