

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った。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った。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

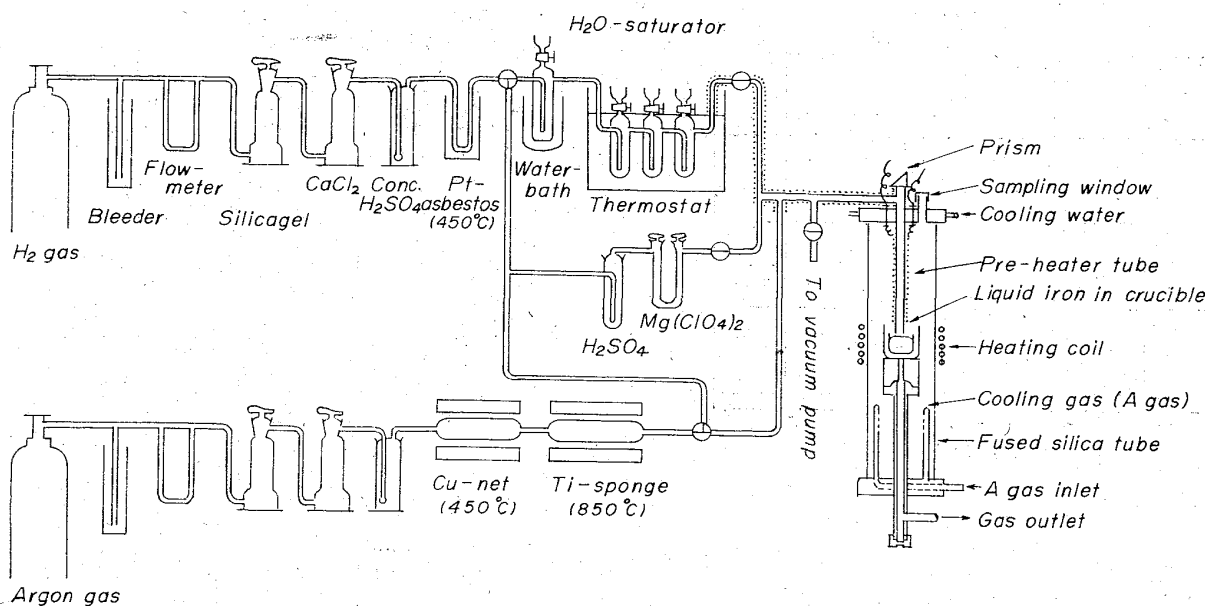


Fig. 1. Experimental apparatus.

試料を採取した。またるつぼを反応管下部の低温部にさげて周囲より冷たいアルゴンを吹つけて急冷し、これより分析試料をあわせて採取した。温度はあらかじめ熱電対で対照補正した光高温計を用いて測定し、同時に二色温度計を用いて連続測温をおこない、実験温度の調整をおこなった¹⁾²⁾。

2.2 実験結果

上記の方法によつて Fe(l)-H₂O/H₂ 系反応の平衡を測定した結果によれば、本実験誤差の範囲内において $p_{H_2O}/p_{H_2} \cdot [\%O]$ の値は $[\%O]$ 量には関係なくほぼ一定であり、したがつて $f'_O=1$ とおけば、(1) 式の反応の平衡恒数は 1600°C のもとにおいて (2) 式で示される。



$$\log K_1 = \log p_{H_2O}/p_{H_2} \cdot a_O = 0.594 \dots\dots\dots (2)$$

V, Nb および Ta が共存する場合の Fe(l)-M-H₂O/H₂ 系反応の実験結果によれば、 p_{H_2O}/p_{H_2} の値と $[\%M]$

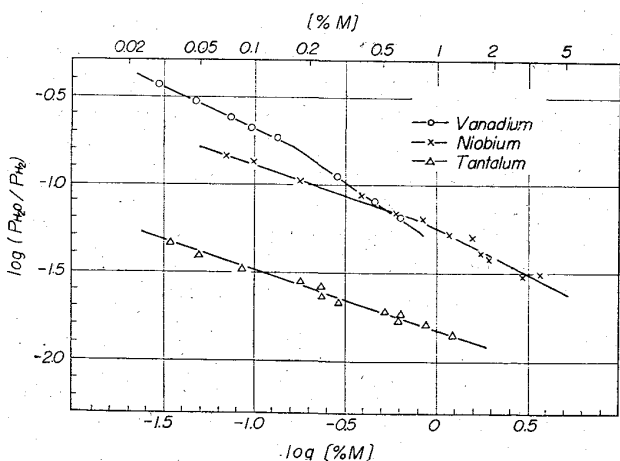
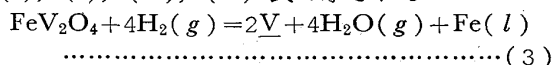
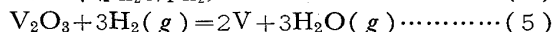


Fig. 2. Relation between the ratio: P_{H₂O}/P_{H₂} and Vanadium, Niobium, Tantalum contents in liquid iron at 1600°C.

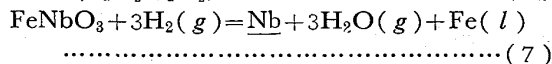
量との間には Fig. 2 に示したような関係があり、いまこれらの溶液が希薄溶液であり、Henryの法則が適用でき、また $f'_O=1$ および $f_M^{(M)}=1$ と仮定すれば、(3), (5), (7), (9), (11) 式の反応の平衡恒数はそれぞれ (4), (6), (8), (10), (12) 式で示される。



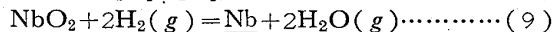
$$K_2 = a_V^2 (p_{H_2O}/p_{H_2})^4 = 1.19 \times 10^{-5} \dots\dots\dots (4)$$



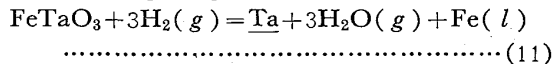
$$K_3 = a_V^2 (p_{H_2O}/p_{H_2})^3 = 8.78 \times 10^{-5} \dots\dots\dots (6)$$



$$K_4 = a_{Nb} (p_{H_2O}/p_{H_2})^3 = 2.04 \times 10^{-4} \dots\dots\dots (8)$$

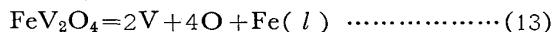


$$K_5 = a_{Nb} (p_{H_2O}/p_{H_2})^2 = 2.85 \times 10^{-3} \dots\dots\dots (10)$$



$$K_6 = a_{Ta} (p_{H_2O}/p_{H_2})^3 = 3.19 \times 10^{-6} \dots\dots\dots (12)$$

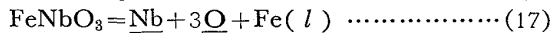
以上の実験結果より、 $f'_O=1$ および $f_M^{(M)}=1$ と仮定して溶鉄中における V, Nb, Ta と O との反応の平衡恒数を求めるおつぎのようになる。



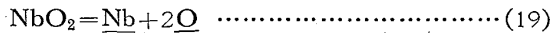
$$K_7 = a_V^2 \cdot a_O^4 = 4.97 \times 10^{-8} \dots\dots\dots (14)$$



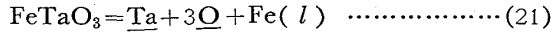
$$K_8 = a_V^2 \cdot a_O^3 = 1.48 \times 10^{-6} \dots\dots\dots (16)$$



$$K_9 = a_{Nb} \cdot a_O^3 = 3.13 \times 10^{-6} \dots\dots\dots (18)$$



$$K_{10} = a_{Nb} \cdot a_O^2 = 1.81 \times 10^{-4} \dots\dots\dots (20)$$



$$K_{11} = a_{Ta} \cdot a_O^3 = 5.24 \times 10^{-8} \dots\dots\dots (22)$$

これらの関係より溶鉄中における V, Nb および Ta の脱酸力を比較すると Fig. 3 のとおりであり、V-a 属元素の脱酸力は V, Nb, Ta の順に原子番号の大きい元素ほど強くなる傾向があり、いずれも Mn よりも強く、

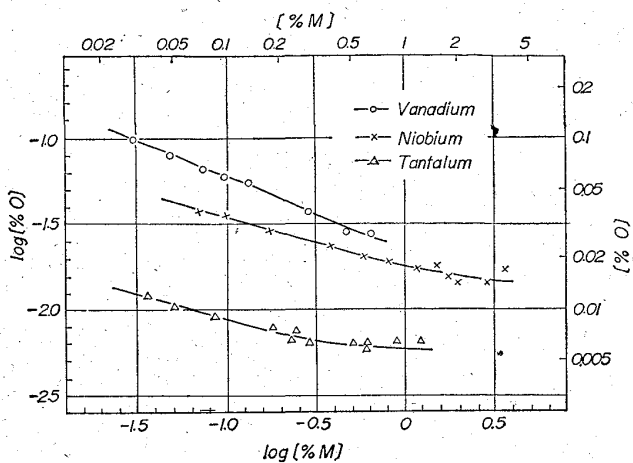


Fig. 3. Deoxidizing powers of V, Nb and Ta in liquid iron at 1600°C.

V, Nb は Si よりも弱い, Ta はむしろ Si よりもや強いことがわかる. この場合平衡する酸化物相は, V_2O_5 はコランダム型六方晶, FeV_2O_4 はクロム鉄鈮型立方晶, $FeNbO_3$ および $FeTaO_3$ はチタン鉄鈮型の六方菱面体, NbO_2 はルチル型正方晶である.

3. 溶鉄および固体鉄中における V, Nb, Ta と N および C との反応

3.1 溶鉄中における V, Nb, Ta と N および C との反応

$Fe(l)-V$, $Fe(l)-Nb$ および $Fe(l)-Ta$ 溶液が正則溶液であると仮定し, 溶鉄中における V, Nb, Ta と N および C との反応について検討をおこなった結果によれば, $\underline{M} + \underline{N} = \underline{MN}$ および $\underline{M} + \underline{C} = \underline{MC}$ 反応の平衡定数 $[\%M][\%N]$ および $[\%M][\%C]$ は Table 1 に示したような値になる. すなわちこれらの反応の平衡定数は比較的に大きく, したがって通常の実用鋼の成分組成の範囲内では, V-a 属元素の窒化物や炭化物は溶鋼中において析出しなないと考えられる.

3.2 固体鉄中における V, Nb, Ta と N および C との反応

3.2.1 V, Nb, Ta と N との反応

高周波誘導炉を用いて電解鉄を融解し, これに V, Nb

Table 1. Equilibrium constants of $\underline{M} + \underline{N} = \underline{MN}$ and $\underline{M} + \underline{C} = \underline{MC}$ reactions.

Temp. (°C)	$\underline{M} + \underline{N} = \underline{MN}$		
	$[\%V][\%N]$	$[\%Nb][\%N]$	$[\%Ta][\%N]$
1550	10.2	0.140	0.313
1600	12.9	0.193	0.456
1650	16.3	0.262	0.646
Temp. (°C)	$\underline{M} + \underline{C} = \underline{MC}$		
	$[\%V][\%C]$	$[\%Nb][\%C]$	$[\%Ta][\%C]$
1550	(2190)	14.3	5.12
1600	—	18.3	6.82
1650	—	23.0	8.51

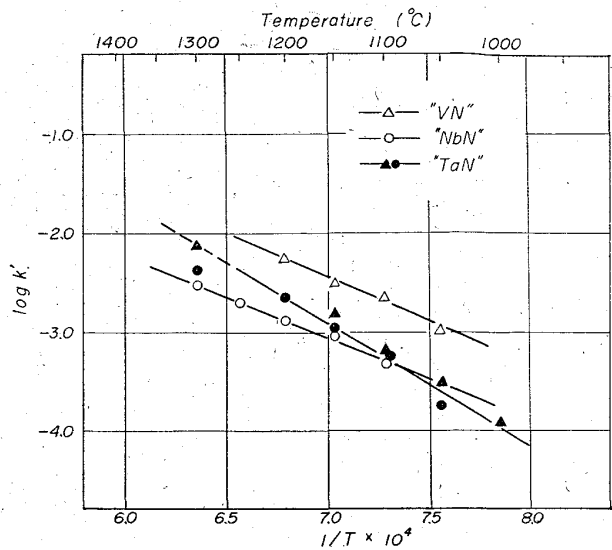


Fig. 4. Relation between the equilibrium constant and $1/T$.

を添加して Fe-V および Fe-Nb 系の鋳塊を溶製したのち, 鍛造, 熱間圧延および冷間圧延して厚さ 0.2~0.3 mm の薄板をつくり, これを 1 atm の窒素-3% 水素気流中で所定の温度に加熱して平衡させた. また Ta の場合には Fe-Ta-N 系の鋳塊を鍛造し, 鍛伸材より試料を切出してアルゴン雰囲気中で所定の温度下に一定時間加熱したのち急冷し, 分析ならびに結晶学的実験に供した.

以上のような方法により, 固体鉄中における V, Nb, Ta と N との反応について検討をおこなった結果, オーステナイト域においては MN で示される基本組成をもつた Berthollide 型の窒化物が平衡し, その反応は $\underline{M}_r + \underline{N}_r = \underline{MN}$ であらわされることを認めた. また V, Nb, Ta の場合, これらの反応の平衡定数 $[\%M]_r[\%N]_r$ と温度との間には Fig. 4 に示したような関係があり, (23), (24) および (25) 式で示した実験式が成立する²⁴⁾.

$$\log [\%V]_r[\%N]_r = -8700/T + 3.63 \quad \dots (23)$$

$$\log [\%Nb]_r[\%N]_r = -8500/T + 2.89 \quad \dots (24)$$

$$\log [\%Ta]_r[\%N]_r = -12800/T + 6.08 \quad \dots (25)$$

3.2.2 V, Nb, Ta と C との反応

高周波誘導炉を用いて電解鉄を融解し, これに V, Nb, Ta および C を加えてつくった Fe-M-C 系の鋳塊を鍛造し, 鍛伸材より試料を切出してアルゴン雰囲気中で所定の温度下に一定時間加熱したのち急冷し, 分析ならびに結晶学的実験に供した.

以上の実験結果によれば, オーステナイト域においては MC で示される基本組成をもつた Berthollide 型の炭化物が析出し, MC は加熱によつて量的に変化し, その反応は $\underline{M}_r + \underline{C}_r = \underline{MC}$ であらわされる. V, Nb, Ta の場合におけるこれらの反応の平衡定数 $[\%M]_r[\%C]_r$ と温度との間には Fig. 5 に示したような関係があり, それぞれ (26), (27) および (28) 式で示した実験式であらわされる²⁴⁾.

$$\log [\%V]_r[\%C]_r = -9500/T + 6.72 \quad \dots (26)$$

$$\log [\%Nb]_r[\%C]_r = -7900/T + 3.42 \quad \dots (27)$$

$$\log [\%Ta]_r[\%C]_r = -7000/T + 2.90 \quad \dots (28)$$

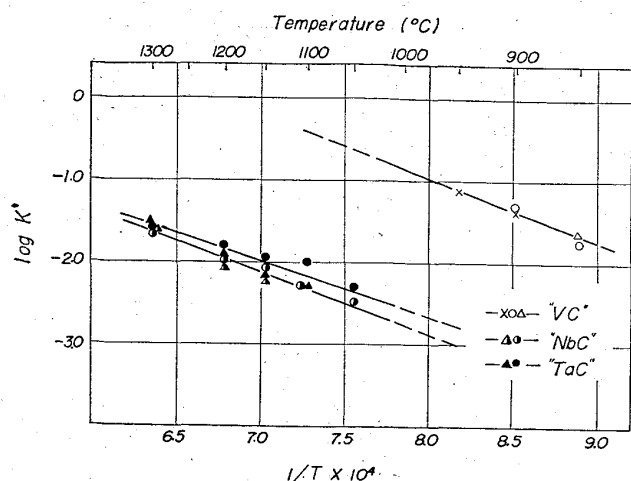


Fig. 5. Relation between the equilibrium constant and $1/T$.

3.2.3 V-a 属元素の窒化物および炭化物

前記 2.1 および 2.2 項に述べた実験結果より明らかのように, V, Nb, Ta の N および C に対する親和力は比較的強く, とくに炭化物生成能からみれば, これらの元素は製鋼上もつとも強力な炭化物生成元素に属していることがわかる. これらの窒化物および炭化物の化学分析, X線回折および電子線回折結果によれば, いずれも基本組成が MN および MC であらわされる化合物であり, V の窒化物は格子定数が $a_0 = 4.106 \sim 4.130 \text{ \AA}$ の NaCl 型立方構造をもつた化合物, Nb の窒化物は $a_0 = 2.960 \sim 2.968 \text{ \AA}$, $c_0 = 11.25 \sim 11.28 \text{ \AA}$ の六方構造および $a_0 = 4.380 \sim 4.390 \text{ \AA}$ の立方構造をもつた化合物, Ta の窒化物は $a_0 = 5.170 \sim 5.188 \text{ \AA}$, $c_0 = 2.90 \sim 2.91 \text{ \AA}$ の六方構造をもつた化合物である. また V, Nb, Ta の炭化物はそれぞれ格子定数が $a_0 = 4.149 \sim 4.158 \text{ \AA}$, $a_0 = 4.455 \sim 4.468 \text{ \AA}$, $a_0 = 4.439 \sim 4.457 \text{ \AA}$ の NaCl 型立方構造の化合物である. すなわち V-a 属元素の窒化物, 炭化物あるいは炭窒化物はいずれも格子欠陥を含んだ Berthollide 型の化合物であり, M 原子と結合する N または C 原子数が相当広い範囲でかわり, その N または C 量に応じて上記のように格子定数の大きさが変化するものと考えられる⁹⁾¹³⁾. いずれにしてもこれらの窒化物および炭化物の関与する反応は典型的な恒温析出反応の一つであり, 鉄鋼中で容易に析出し, 直接的にも間接的にも鉄鋼の諸性質にかなり大きな影響をおよぼす.

4. 考 察

以上に述べた溶鉄および固体鉄中における V-a 属元素の化学反応をもとにして, V, Nb および Ta 鋼に関する 2, 3 の問題点について検討をおこなった結果^{6)~12)}を要約するとつぎのとおりである.

1. V-a 属元素の O に対する親和力は V, Nb, Ta の順に原子番号の大きい元素ほど強く, 他の元素と比較するといずれも Mn よりも強く, Si よりも弱いかあるいは同程度である. また普通, 鋼に添加される V, Nb, Ta の量はそれぞれ約 0.1%, 0.03~0.06%, 0.05~0.1% 程度であり, 少量の合金元素という立場からみれば, Al および Ti 属元素に較べて製鋼上はるかに使用しやすい元素である.

2. V, Nb, Ta 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ちじるしく微細化し, その粗大化温度はかなり上昇する. このような結晶粒の微細化は微細な炭化物あるいは窒化物が鋼の変態に際して新らしく析出するオーステナイト相の結晶核となるためであり, 粗大化温度の上昇はこれらの析出物が結晶の成長を抑制する結果である.

3. V-a 属元素そのものは焼入効果の大きい元素であるが, 結晶粒の微細化と相まって添加量が多くなればなるほど鋼の焼入性をわるくする. これはオーステナイト中における V, Nb, Ta の炭化物あるいは炭窒化物の溶解度自体が非常に小さく, しかも固溶速度がきわめて遅いこと, ならびに V, Nb, Ta が C の拡散をいちじるしく抑制する結果であると考えられる.

4. V-a 属元素は炭素鋼の引張り強さ, 伸び, 絞りにはあまり大きな影響をおよぼさないが, 降伏強さ, 降伏比および衝撃値をいちじるしく向上する. このような強度の向上は熱処理温度が比較的到低い場合には結晶粒の微細化によるものであり, 熱処理温度が比較的に高い場合には主として析出硬化によるものであると考えられる. また結晶粒の微細化と相まって衝撃遷移温度が低下し, 低温における靱性が非常に向上する. このような V-a 属元素とくに Nb, Ta のすぐれた特性を利用することにより, 複雑な熱処理を必要としない靱性の高い鋼をつくるのが可能であり, また調質処理材においても熱処理条件を適当に選択することにより, さらに靱性のすぐれた鋼をつくるのが可能である⁸⁾⁹⁾¹⁰⁾.

5. また V-a 属元素は N, C に対する親和力が非常に強く, これらの溶質原子を安定化する作用が大きいので, リムド鋼における N あるいは C による焼入時効, ひずみ時効, ストレッチャー・ストレインの防止, 炭素鋼における C, N の転位への析出による青熱脆性 (ひずみ時効硬化) の防止あるいはグラスライニング用鋼における C に起因する諸欠陥 (とくに発泡現象) の防止に効果的であり¹¹⁾¹²⁾, またステンレス鋼における粒界腐食の防止にも効果があると考えられる¹⁰⁾.

文 献

- 1) 成田: 日本化学雑誌, 79 (1958), p. 866
- 2) 成田, 小山: 日本金属学会秋期講演会発表, 1965年10月
- 3) 成田, 小山: 日本金属学会秋期講演会発表, 1964年10月
- 4) 成田, 小山: 日本金属学会秋期講演会発表, 1965年10月
- 5) 成田: 神戸製鋼, 12 (1962), p. 148
- 6) 成田: 神戸製鋼, 7 (1957), p. 56, p. 116
- 7) 成田: 鉄と鋼, 47 (1961), p. 1512
- 8) 成田: 鉄と鋼, 50 (1994), p. 174
- 9) 成田: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 684
- 10) 高尾, 成田: 新金属協会, 研究発表討論会発表, 1965年10月
- 11) 成田, 宮本: 鉄と鋼, 48 (1962), p. 650
- 12) 成田, 宮本: 鉄と鋼, 49 (1963), p. 1686
- 13) 盛, 藤田, 時実, 山口: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 911