

技術資料

UDC 669.14.018.295 : 669.292 : 669.295 : 621.785.78

ニオブ, バナジウム添加による微粒処理鋼*

梶 晴男**・木下 修司**・林 登***

Fine-Grained Low Carbon Structural Steels with Small Additions of Niobium and/or Vanadium

Haruo KAJI, Shushi KINOSHITA, and Noboru HAYASHI

1. 緒 言

鋼の強度と靱性を同時に高めることが難題であることは、塑性流動応力と延性-脆性遷移温度とを関連づけた Petch の理論式を持ち出すまでもなく、明白な経験的事実である。ところが、結晶粒度は 1, 2 の合金元素とともに、この点においてユニークな冶金学的因子であり、強度・靱性の両者を改善する鍵を持つということが出来る。高い強度とともにすぐれた切欠靱性が要求される溶接構造用高張力鋼においては、鋼種のいかんを問わず、何らかの方法で、積極的に組織の微細化を計っているのは、当然のことである。

非調質高張力鋼の組織は、フェライトと少量のパーライトからなり、微細なフェライト結晶粒を得るためには、原則的に、フェライト核形成が多く、初析フェライトの成長が遅くなるような条件を利用しなければならない。Al キルド鋼・IN 鋼・Nb 処理鋼は、いずれも、微細なオーステナイト粒や析出物によつて、これらの条件をつくり出している。

本稿では、これらの微粒処理鋼のうち、近年急速な製造技術の進歩と生産量の増加が見られた Nb 処理鋼をとり上げ、実験室的研究および工場実験の結果を総括する。なお V は、必ずしも Nb と互換性のある元素ではないが、少量添加によつて著しい強化が得られる点 Nb と同様であり、単独あるいは Nb と複合添加した鋼種が製造されているので、これについても述べる。

2. 概 観

鋼への合金元素としての Nb 添加は、40年の歴史を有しており、すでに 1957 年に、普通鋼・合金鋼・ステンレス鋼における Nb 利用について、かなり広範なレビュー¹⁾が出されている。Si キルド炭素鋼への Nb 添加が、

顕著な結晶粒微細化とこれにともなう強度、靱性の向上をもたらすこと²⁾やオーステナイト(γ)粒粗大化温度を高めること²⁾は、すでに 1930 年代中頃に発見されていた。第 2 次大戦中は Nb 使用に制限が加えられていたが、1958 年に National Steel の子会社 Great Lakes Steel Corp. が「GLX-W」なる銘柄で、最初の Nb 処理高張力鋼の生産を開始した³⁾⁴⁾。この鋼は、セミキルド鋼に Nb 添加したもので、33~44 kg/mm² の降伏強度を有する溶接性厚鋼板であり、トラクターなどに使用された。同じ頃、米国において、建設機械用の型鋼として、45 kg/mm² の降伏強度をもつ Si-Al キルド Nb 処理鋼が実用化されている⁵⁾。その後引き続いて、欧州および日本で Nb 鋼の実用化が達成された。たとえば英国では BISRA における研究成果に基づき、1962 年に BS 962 として Nb 鋼の規格化がなされ、わが国においては、1962 年八幡製鉄の YES 36 を始めとして、鉄鋼各社がつぎつぎと Nb 鋼の商業生産を開始した。

この間、Nb による強化機構・Nb の固溶ならびに析出挙動・圧延条件と材質との関連などに関する研究が進み、溶接性・低温靱性を中心として材質の改良が加えられた。こうして、Nb 処理鋼は、1969 年には、Trans Araska Pipe-Line System における大量使用⁶⁾に見られるように、永久凍土地帯における溶接施工を含む苛酷な条件に耐える、経済的な鋼材として評価を得るに至っている。

ここで Nb 鋼の冶金学的側面を簡単に述べておきたい。いわゆる Nb 鋼に添加される Nb 量は 0.01~0.05% であつて、この程度の量の Nb は、熱間圧延前の鋼塊またはスラブ加熱温度 (1250°C 付近) では、 γ に固溶し

* 昭和 47 年 4 月 7 日受付 (依頼技術資料)

** (株) 神戸製鋼所 中央研究所

*** (株) 神戸製鋼所 鉄鋼事業部

ている。熱間圧延の後期においては、Nbの影響で γ の再結晶は遅滞し、低い温度で終了圧延すると、細長く伸ばされた γ から微細なフェライト(α)が生成する。圧延前に γ に固溶していたNbは、一部 γ 域でも析出するが、大部分は $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態時あるいは変態後、 α 中に微細に析出して α を硬化させる。Nbは鋼中において、酸化物・硫化物・炭化物・窒化物を形成するが、機械的性質の観点からとくに注目すべきは後2者である。NbCとNbNは同形であつて、実用鋼での化合物は少量のNを含むNb炭窒化物であると考えられているが、本稿では、とくに区別する必要のない限り、Nb炭化物(NbC)で強化に寄与するNb化合物を代表させる。 α 中で析出したNbCは、ある結晶面において α 結晶格子とcoherentであり、coherency応力場による強化(降伏点増加)は十数kg/mm²におよぶ。この析出硬化に伴う切欠靱性の低下は、さきに述べた低温圧延で生成した微細 α 粒による靱性向上効果によつて、補われなければならない。

as rolled Nb鋼を変態点以上に加熱すると、NbCとマトリックスのcoherencyが消滅するので、強度は低下し靱性は増加する。したがつて、Nb鋼の加熱に対しては調質高張力鋼に対すると同じ考え方をとる必要がある。Nb鋼を焼ならしすると、析出硬化の消失のみならず、組織もさらに微細となるので、低温靱性が著しく向上する。

以上述べてきたNb鋼は、たとえば0.15% C-0.3% Si-1.3% Mn-0.04% Nbといった組成系であり、軟鋼またはSi-Mn鋼に少量のNbを添加したものであつて、ミクロ組織は、ベース鋼と基本的には異なるところのない、等軸 α +パーライトである。いわゆるNb処理鋼の大幅な性能向上を、この範ちゅうを逸脱せずに求めることには限界がある。すなわち、均一にして非常に細かい等軸 α 粒を得ることは困難であり、低温靱性と溶接性に有害なCを低下させることは、強度、とくに引張強さの点で制約がある。最近従来のNb鋼の範囲をこえたところで、ベイナイト(または針状フェライト)鋼^{7)~10)}やpearlite-free(pearlite reduced)鋼¹¹⁾といった新鋼種が開発されている。ベイナイト鋼はas rolledまたは圧延後焼もどし処理を加えて製造されるので、非調質鋼に属するものであるが、組織は低Cベイナイトであり、強度と靱性をかね備えている。組成としては、相当量の合金元素を含有しており、Nbは、析出硬化作用のみならず、 γ の変態特性におよぼす効果(ベイナイト生成)の面でも利用しているようである。pearlite reduced鋼は、降伏点増加に対する寄与の少ないパーライトを減少させ、低温靱性と溶接性を改善したもので、降伏点が主要な強度

特性である場合には、有利な鋼種といえる。このようにやや特殊な非調質Nb鋼、とくにベイナイト組織のものは、本稿ではあまりふれないことを付言しておきたい。

鉄鋼におけるVの利用はNbよりさらに古く、高速度鋼・工具鋼・耐熱鋼・大型鍛造鋼などにおいて、主要な合金元素であつたが、溶接構造用鋼への利用は、Nbと同年代である。V系高張力鋼は、Vを単独またはNbと併用するが、とくに単独の場合にはNを添加することが多い。

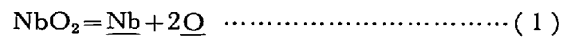
V鋼とNb鋼の違いは、それぞれの炭化物の挙動の差から生じる。VNは高温でない γ に固溶しない点、Nbと同様であるが、V₄C₃は950°C以下で γ に固溶する。したがつてある量(これは鋼のN含有量によつて決まる)以上のVを含有する鋼は、熱間圧延のような高温 γ 化の履歴を経なくとも、焼ならしによつて強化させることができる。またNb-V鋼は、焼ならし処理を施した後あるいは、熱間成形のためにAc₃変態点以上に加熱した後、Nb単独添加鋼ほどの強度低下をきたさない。V-N系の鋼に対しては、おおむねNb鋼と同じ考え方をとることができる。

3. 冶金学的基礎

3.1 熱力学的性質

3.1.1 酸素との反応

Nbの脱酸力は、Mnと同程度¹²⁾¹³⁾ないしVと同程度(MnとSiのほぼ中間)¹⁴⁾¹⁵⁾であつて、いわゆるNb処理鋼の添加量範囲(百分の数%)であれば、溶鋼の脱酸平衡は本質的に変化しないと考えられている。溶鉄中におけるNbの脱酸反応は(1)式で表わされ、その平衡定数 K_1 ならびにOに対するNbの相互作用係数 $f_0^{(Nb)}$ は、たとえば成田ら¹⁵⁾によれば、(2)および(3)式で与えられる。



$$\log K_1 = \log [\% \text{Nb}] [f_0^{(Nb)} \cdot \% \text{O}]^2 \\ = 14.067 - 33.010/T \dots\dots\dots (2)$$

$$\log f_0^{(Nb)} = -0.12 [\% \text{Nb}] (1600^\circ \text{C}) \dots\dots (3)$$

成田ら¹⁵⁾は(2)式から、通常のSi脱酸をおこなう製鋼においては、Nbが脱酸平衡に関与することはないが、リムド鋼に0.1%程度のNbを添加した場合、凝固時にNbによる脱酸が進むことを推定している。

Nbの添加は、製鋼炉中・取鍋・鋼塊鑄型のいずれにおいても行なうことができる。鑄型添加の際は、Nbの完全な混合を計るため、中間取鍋や粉体吹込などの方法がとられるが、こうした特別の措置を講じなくとも、細粒フェロニオブ(65%Nb)を用いて、じゅうぶん均一な

Nb 分布が得られたとの報告もある¹⁶⁾。MEYER ら¹⁶⁾によれば，キルド鋼およびセミキルド鋼において，取鍋添加法による場合，脱酸元素や脱酸程度にかかわらず，Nb の歩留は 90% である。リムド鋼においては，図 1 に示されるように，Nb の歩留は 50% 以下であり，鋼中 Nb 量を 0.02% 以上にすることは，かなり困難である。

V の脱酸平衡については，CHIPMAN ら¹⁷⁾・成田¹⁸⁾ほ

記号	%C	%Mn	Nb 添加法	
○	0.05	0.30	Fe-Nb	鋳型
◐	0.12	0.50	Fe-Nb	取鍋
●	0.19	0.75	Fe-Nb	鋳型
◑	0.19	0.75	Fe-Mn-Nb	取鍋
●	0.20	0.65	Fe-Nb	取鍋

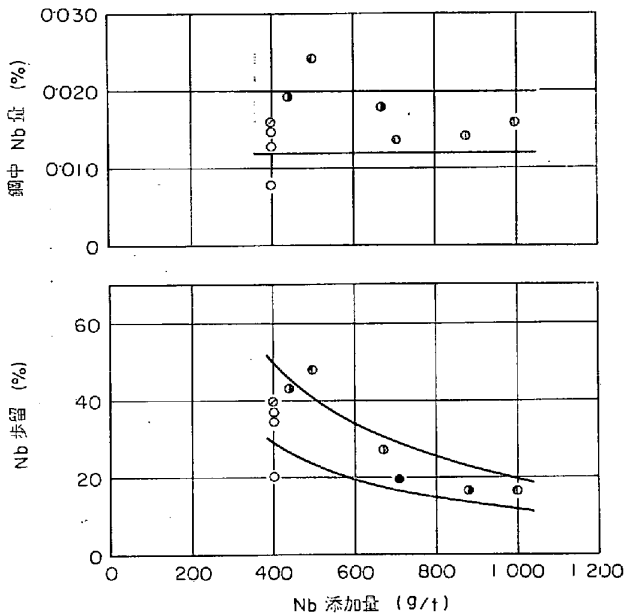


図 1 リムド鋼における Nb 添加量と歩留および鋼中 Nb 量の関係

か 2, 3 の報告¹⁹⁾²⁰⁾²¹⁾がある。脱酸反応の平衡定数として， $a_v^2 \cdot a_o^3$ (または $[\%V]^2 \cdot a_o^3$, $[\%V]^2 \cdot [\%O]^3$ ただし a_v, a_o はそれぞれ V, O の活量) をとると，これらいくつかの報告では， $0.56 \times 10^{-6} \sim 1.75 \times 10^{-6}$ (1600°C) の値を与えるので，V の脱酸力は Mn と Si の中間に位置する，比較的弱いものであることがわかる²²⁾。

3.1.2 炭素・窒素との反応

Nb および V はともに C および N との親和力が強く，NbC, NbN, V_4C_3 (VC), VN およびこれらの化合物の固溶体を形成する。これらの化合物の溶解度 (温度の関数として) に関しては，表 1 および 2 に示すように，それぞれいくつかの報告が見られる。これらの式を用いて，いくつかの組成系について，化合物の γ 地への溶け込み温度を計算すると，下記のようになり，V は Nb より溶解しやすく，とくに V 炭化物は，通常の熱処理温度で γ に固溶することがわかる。

0.05% Nb - 0.15% C	1150~1350°C
〃 - 0.0075% N	1075~1125°C
〃 - 0.0150% N	1150~1200°C
0.10% V - 0.15% C	900°C 以下
〃 - 0.0075% N	975~1050°C
〃 - 0.0150% N	1050~1125°C

3.2 析出挙動とその影響

3.2.1 析出挙動

低温 γ 域における Nb の溶解度は低く，実用鋼の Nb 含有量であれば，平衡状態ではほとんど全量が析出することになる。しかし平衡状態に近い析出量が達成されるのは，変態点以下の温度から γ 域へ加熱した場合である。高温 γ 化によつて Nb を固溶させた場合について

表 1 Nb 炭化物および窒化物の溶解度積 ($\log K = A - B/T(^{\circ}K)$)

区分	K	A	B	研究者	備考
炭化物	$[\%Nb][\%C]$	-0.63	2500	KAZINCZY ら ²³⁾ SMITH ²⁴⁾ 盛ら ²⁵⁾ 成田ら ²⁶⁾ 今井ら ²⁷⁾ MEYER ら ¹⁶⁾ 小山ら ²⁸⁾	1000~1300°C 純系 0.2%C-1.2%Mn
	〃	3.7	9100		
	$[\%Nb][\%C]^{0.87}$	3.18	7700		
	$[\%Nb][\%C]$	3.42	7900		
	〃	7.58	14000		
	〃	3.04	7290		
窒化物	$[\%Nb][\%N]$	4.04	10230	SMITH ²⁹⁾ 成田ら ²⁶⁾ 盛ら ³⁰⁾	1190~1340°C 純系
	〃	2.89	8500		
	〃	3.79	10150		
炭窒化物	$[\%Nb][\%N]^{0.65}[\%C]^{0.24}$	4.09	10400	盛ら ²⁵⁾ MEYER ら ¹⁶⁾ IRVINE ら ³¹⁾ 荻野ら ⁴¹⁾	
	$[\%Nb][\%(C+N)]$	1.54	5860		
	$[\%Nb][\%(C+\frac{12}{14}N)]$	2.26	6770		
	〃	2.32	6700		

表 2 V炭化物および窒化物の溶解度積 ($\log K = A - B/T(^{\circ}K)$)

区 別	K	A	B	研 究 者	備 考	
オーステナイト域	炭化物	$[\%V]^4[\%C]^3$	22.08	30 730	BUNGARDT ら ³²⁾	0.5% C 0.1% C (推定式) 0.3% C 0.5% C
		//	23.02	30 400	成田 ³³⁾	
		//	21.58	30 400	//	
		//	20.88	30 400	//	
		$[\%V][\%C]$	3.314	5 440	成田 ³⁴⁾	
		//	6.72	9 500	成田 ²⁶⁾	
オーステナイト域	窒化物	$[\%V][\%N]$	2.27	7 070	FROBERG ら ³⁵⁾	純 系
		//	2.98	7 710	FOUNTAIN ら ³⁷⁾	
		//	2.35	6 900	成田 ³⁶⁾	
		//	3.63	8 700	ERASMUS ³⁸⁾	
		//	3.40	8 330	成田 ²⁶⁾ IRVINE ら ³¹⁾	
フェライト域	炭化物	$[\%V]^4[\%C]^3$	16.96	28 200	SEKINE ら ³⁹⁾	
		$[\%V][\%C]$	2.72	6 080	成田 ⁴⁰⁾	
	窒化物	$[\%V][\%N]$	2.45	7 830	FOUNTAIN ら ³⁷⁾	
	//	0.12	5 250	成田 ⁴⁰⁾		

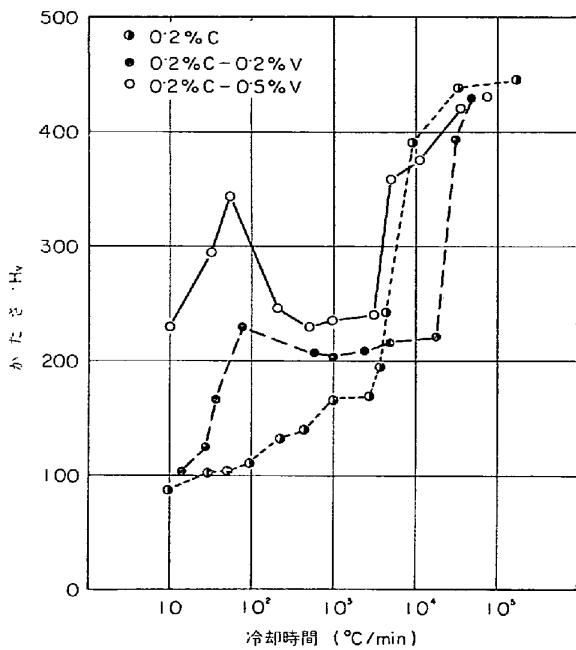


図 2 含V鋼における冷却速度とカタさの関係

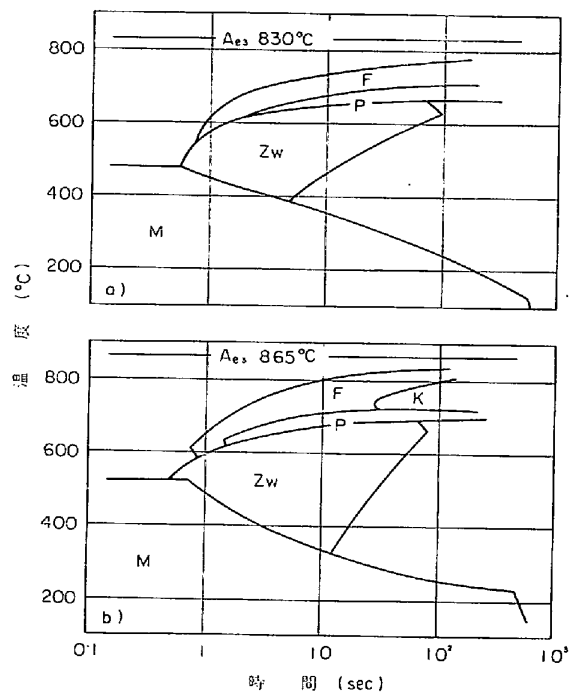


図 3 a) 0.2% C鋼および b) 0.2% C-0.2% V鋼の CCT ダイアグラム

は、実験室的炉冷程度の冷却速度では、低温 γ 域での NbC 析出は起こらない⁴²⁾⁴³⁾との見解もあるが、未溶解の NbC が残存するときは、この残留粒子への付加的な析出や、熱間圧延加工を加えると、これによつて導入された転位や双晶境界への析出が、比較的短時間に起こるとの考え方が一般的である^{44)~49)}。ただし、この場合でも、固溶 Nb の全量が析出するわけではなく、大部分は α 域で析出する。V の場合、VC の γ 中溶解度は大きく、 γ 中の析出を考える必要はほとんどないが、VN については、Nb と同様な挙動を示すと考えられる。

α 域における析出挙動については、まず谷野^{50)~52)}の V炭化物に関する詳細な報告がある。連続冷却した 0.2% V-0.17% C 鋼のカタさは、図 2 のごとく、ある一定の冷却速度範囲で極大を示すという特異な現象が見られた。これは、図 3 のように CCTダイアグラムにおいて、 V_4C_3 の析出領域 (記号 K) を考えるとうまく説明できる。析出物のサイズは、極大カタサで 50Å 以下、ややカタサの低いところで 100~200Å であり、 α 粒内に均一に分散した粒子と、列状をなす粒子が認められた。谷

野らによれば、前者は $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態によつて生じた過剰の空孔が分散型の転位ループ分布をもたらし、これを核形成場とする析出であり、後者は、 $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態に伴う応力によつて生じた転位 dipole または、これの pinching off で生じた転位ループの列を核形成場とする析出であると推定される。

Nb 鋼においてもランダムな析出物と等間隔の列に並んだ析出物があることは、つとに知られており、規則性をもつ析出は、 $\gamma - \alpha$ 変態によつて導入された転位を核形成場とするものであると想像されていた⁵³⁾。GRAY ら⁵⁴⁾ は、とくにこの列状析出に注目して NbC の析出挙動を調査し、従来線上に並んだ析出物の列として見られていたものは、より広い領域で立体的に見た場合、層状に分布した析出物の一部であることを示した。彼らは、このような層状析出の機構として、AARONSON⁵⁵⁾ のいう ledge mechanism による α 粒成長時の $\gamma \rightarrow \alpha$ 界面における、 α 中 Nb の体拡散に律速される析出を提案している。なおこのような析出は、Nb や V を含有する鋼のみに特徴的なものではなく、Fe-C 系においてさえ、同種の析出が認められることが報告されている⁵⁶⁾。

3.2.2 強度ならびに靱性におよぼす影響

Nb 添加によつて鋼の結晶粒は微細化するので、Nb による強化機構を、この細粒化と結びつける見解も初期には見られたが、MORRISON は Petch の式を利用して Nb の強化が析出硬化によるものであることを、かなり明確に結論づけた⁴²⁾⁵³⁾。鉄および低炭素鋼の降伏応力は、Hall-Petch の関係としてよく知られている (4) 式によつて、結晶粒度に関係づけられる。(4) 式において、

$$\sigma_y = \sigma_i + K_y d^{-1/2} \dots \dots \dots (4)$$

σ_y は降伏応力、 d は結晶粒径、 $\sigma_i \cdot K_y$ は材料定数である。 σ_i は自由転位に作用するまさつ応力を表わしており、析出硬化や固溶硬化は、この項に寄与するが、MORRISON は、Nb 添加によつて K_y にはほとんど変化がなく、 σ_i が大幅に増加することを示した。

谷野ら⁵²⁾によれば、 α 地に V_4C_3 が析出するときの格子関係は、図 4 に示すとおりで、 V_4C_3 の格子定数 $a_0 = 4.14 \text{ \AA}$ をとると、 $\langle 100 \rangle_\alpha$ 方向ならびにこれに垂直方向の格子不整合の程度は、それぞれ 2.1% と 44% となる。NbC も fcc 構造でその格子定数は約 4.45 \AA であり⁵³⁾⁵⁴⁾ V_4C_3 と同様の格子関係を想定すると、 $\langle 100 \rangle_\alpha$ 方向の不整合は 10% 程度である。いずれの析出相も (100) $_\alpha$ 面で整合を保持し、整合歪によつて σ_i を増加すると考えられている。

鋼の延性-脆性遷移温度 T_C は、PETCH⁵⁷⁾ によつて理論式が与えられているが、これを簡単に表わすと (5) 式

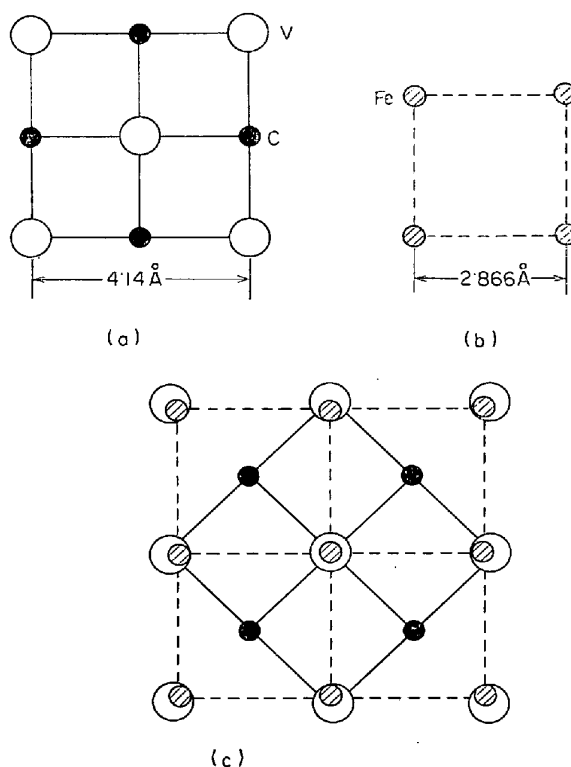


図 4 V_4C_3 と α -Fe 結晶格子に共通な (100) 面における V, C および Fe 原子の配列
(a) V_4C_3 の (100) 面 (b) α -Fe の (100) 面

の形となる。(4) 式の σ_i は、定数 A の中に含まれてい

$$T_C = A - Bd^{-1/2} \dots \dots \dots (5)$$

て、析出硬化、固溶硬化などによる σ_i の増加は、 T_C を上昇させる。固溶 C や Fe_3C の析出による σ_i の増加は、

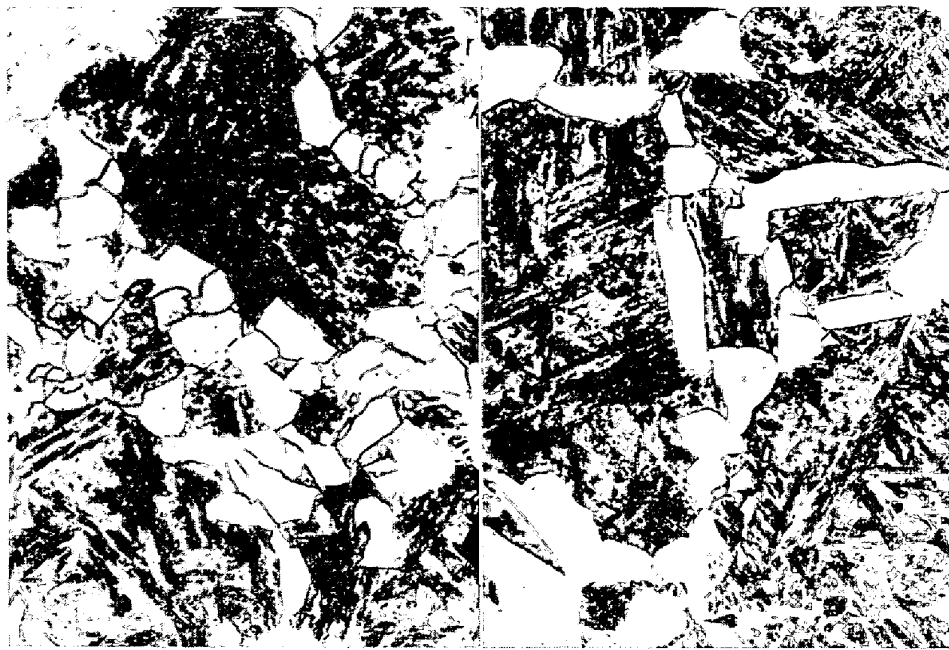
$$\Delta T_C / \Delta \sigma_i = 2.6 \sim 3.2 \text{ } ^\circ\text{C} / (\text{kg} / \text{mm}^2)$$

の割合で、遷移温度を高めることが知られているが⁵⁸⁾、Nb の析出硬化 (10 数 kg / mm^2) そのものによる遷移温度上昇は、 30°C 以上におよぶことが予想できる。

3.2.3 結晶粒度におよぼす影響

Nb 添加によつて、 γ 粒の粗大化温度は上昇する^{23)41)53)59)~64)}。粗大化前の粒度は、Nb によつて微細化するというデータ⁵³⁾⁶³⁾と影響なしとするもの⁶²⁾がある。微細な γ からは当然微細な α が生成するが、母相の粒度差の影響はさして大きくはない。

WEBSTER ら⁵⁹⁾は γ 化条件ならびに等温変態処理温度を変えて、初析 α の成長におよぼす Nb の影響を調査した。NbC 粒子が γ 地に残留しているような γ 化条件においては、 γ 粒度にかかわりなく、Nb 処理材の α 粒のほうが微細であつた (図 5)。これに対する彼らの説明はつぎのとおりである。 $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態の駆動力は 2 相の自由エネルギー差であるが、これは NbC 粒子との界面エネルギーに比較して、非常に大きい。したがつて NbC 粒子が $\gamma - \alpha$ 界面の mobility におよぼす影響は小さい



(a) 0.03% Nb 鋼 710°C×30sec 等温変態 (b) 0% Nb 鋼 710°C×30sec 等温変態

写真 1 γ 粒界に析出した α 粒サイズにおよぼす Nb の影響

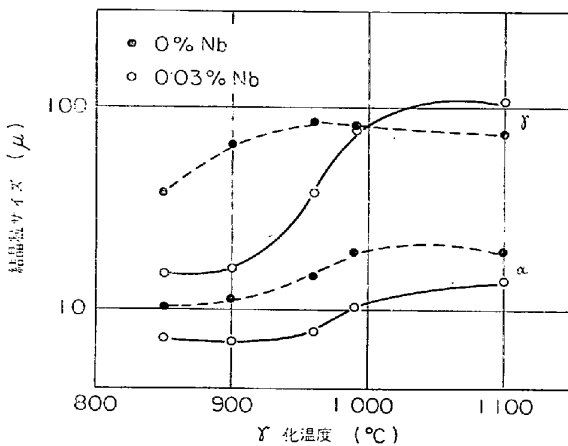


図 5 γ 化温度と γ および α 粒度の関係

ので、 $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態の時点で、NbC が粒の成長を抑えることはない。しかし γ 粒界に生成した α 粒子同志の合体は、界面エネルギーが駆動力であり、粒子の寄与は相対的に大きく、 α 粒成長は NbC 粒子によつて抑制される。写真 1 は、ほぼ同一粒度の γ から α が生成した場合、普通鋼では細長い α 粒に成長しているが、Nb 鋼では微細な α 粒が保持されている様子を示している。

V の結晶粒微細化効果も古くから知られている^{(65)~(69)}。低炭素鋼において γ の粗大化温度を 950°C 以上にするためには、0.1% 以上の添加が必要である⁽³⁶⁾。また実用鋼組成の V 含有鋼の γ 粒粗大化温度は、VN の溶解温度と密接に関係している⁽³⁸⁾。V 鋼における α 粒度については報告が少ないが、ERASMUS⁽³⁶⁾ のデータをプロットする

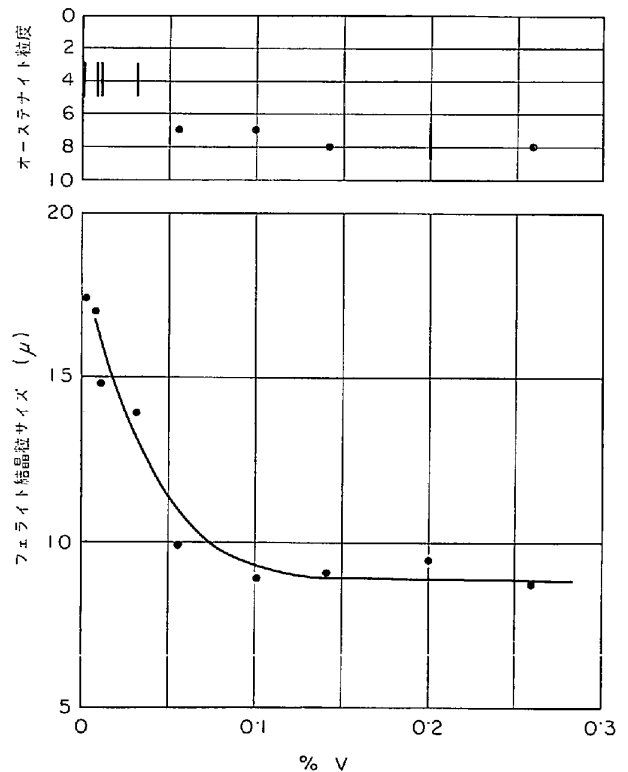


図 6 軟鋼の α ならびに γ (McQuaid-Ehn) 粒度におよぼす V の影響

と図 6 が得られ、V 添加量の増加にともなつて、 α 粒が微細化し、0.1% までの V の効果が著しいことがわかる。

3.2.4 再結晶におよぼす影響

Nb 鋼・V 鋼では、 α ・ γ いずれの領域においても普

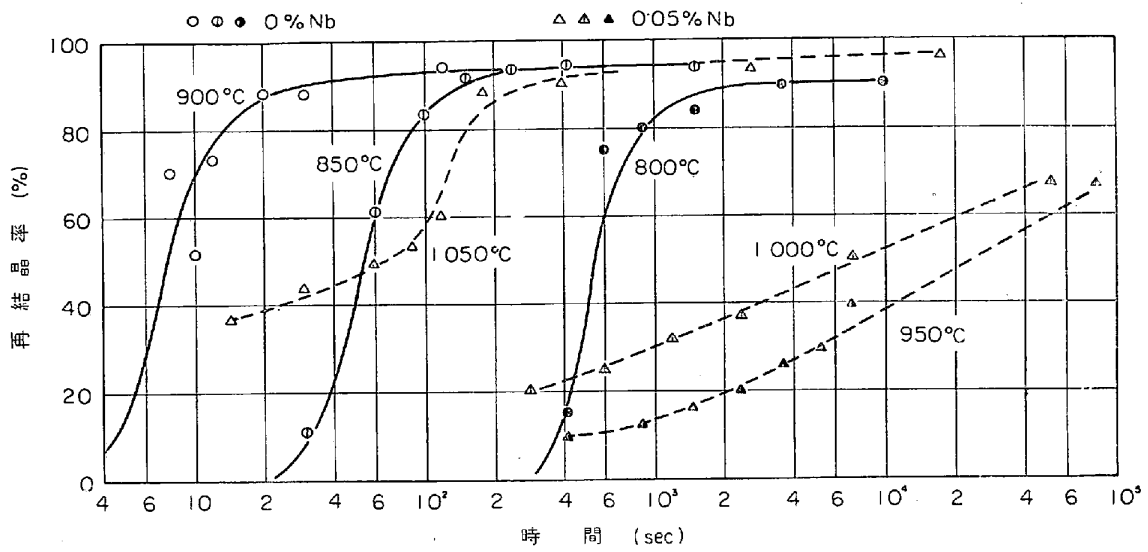


図7 0.2% C鋼の γ 再結晶におよぼす Nb ならびに温度の影響 (30% 熱間圧延)

通鋼より再結晶が遅れる。 α 域における再結晶遅滞は、冷間加工→軟化焼鈍といった工程を含む製品では問題となるが、高張力鋼一般の問題とはいいがたい。これに対して γ 域における再結晶は、低温圧延と関連し Nb, V 鋼の組織ひいては機械的性質の調整にとって、非常に重要な意味を持つ。

図7は大森¹⁰⁾によるもので、1250°C 加熱後、所定圧延温度まで空冷し、1パスで30%の圧下を加え、圧延温度と同一温度に保持したときの再結晶曲線である。0.05% Nb 鋼においては、再結晶の進行が、とくに1000°C 以下で著しく遅れることが示されている。大森は、Nb 鋼の γ 再結晶過程のアレニウスプロットが直線とならないことをも考え合せ、この再結晶遅滞の原因として、転位の Nb 原子雰囲気による固着よりも、微細な NbC

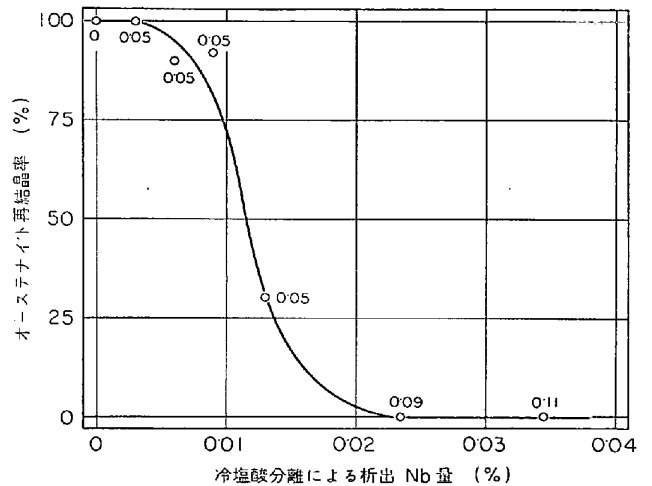


図8 1000°C 圧延材における析出 Nb 量と γ 再結晶率との関係 (図中の数字は試料の全 Nb 量, %)

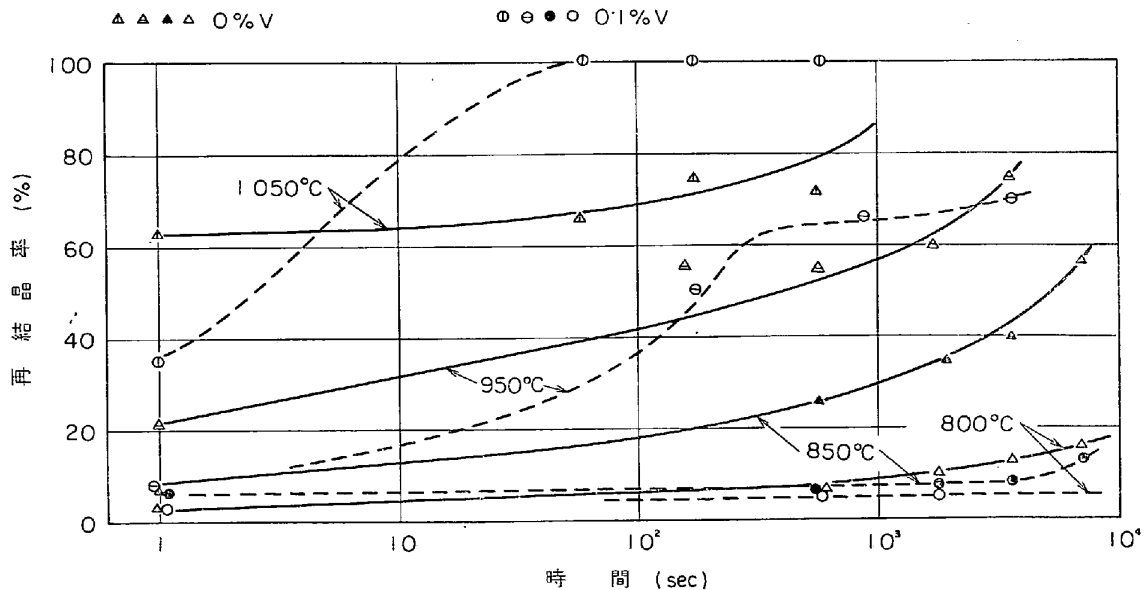


図9 0.2% C鋼の γ 再結晶におよぼす V ならびに温度の影響 (33% 熱間圧延)

の析出による粒界や転位の固着を提案している。関根⁴⁸⁾らは、1250°C 加熱 1000°C 圧延終了材において、析出 Nb 量と γ 再結晶率の間に図 8 の関係を得ているが、析出量が 0.01% 以上になると急激に再結晶遅滞効果が現われる。V 鋼については大野ら⁷¹⁾の報告 (図 9) があるが、Nb とは異なり、950°C より低い温度域で遅滞効果が認められる。この原因も、 γ 域で析出した VN による転位や粒界の固着であると推定されている⁷¹⁾。

α 域においても、明りょうな再結晶遅滞現象が、低炭素 Nb 鋼⁷²⁾および V 鋼⁷³⁾のいずれにおいても認められており、Nb 鋼においては、回復の段階も遅れることが確かめられている⁷²⁾。また Nb 鋼熱延材に焼ならし処理をほどこすと、冷間加工後の焼鈍による軟化が、普通鋼なみに起こる。 α 域における再結晶の抑制も、Nb または V の微細析出物の効果であると考えられている。

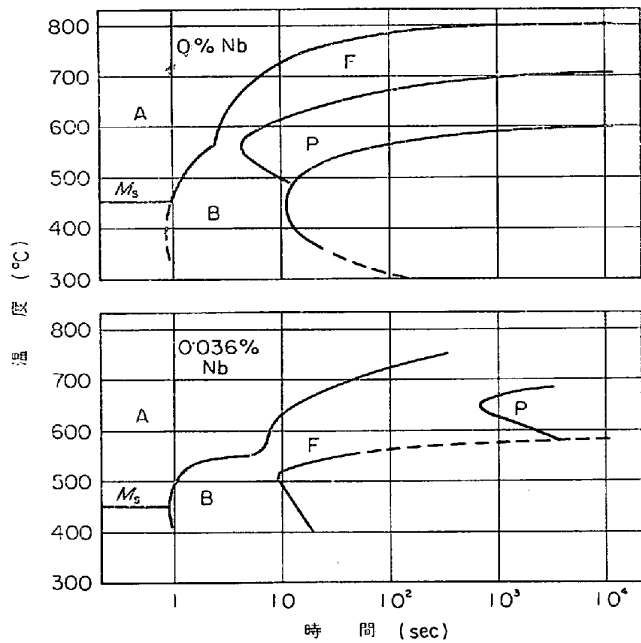


図 10 0.1% C-1% Mn セミキルド鋼の TTT ダイアグラムにおよぼす Nb の影響 (1300°C オーステナイト化)

3.3 変態特性

γ に固溶した Nb は、変態を著しく遅らせる作用をもっている⁷⁴⁾²³⁾⁵³⁾⁷⁵⁾¹⁶⁾。

図 10²³⁾⁷⁴⁾ は、1300°C で γ 化した普通鋼と 0.036% Nb 鋼の TTT 図である。固溶 Nb は、ベイナイト段階の変態には大きい影響がないが、フェライトおよびパーライトへの変態を著しく長時間側へ移行させている。このため固溶 Nb を含有する鋼は、連続冷却においては、初析 α の生成がより低温となり、針状フェライト組織 (Widmanstätten) となる傾向が強い。表 3⁵³⁾ は Nb 鋼および普通鋼の冷却変態点であるが、Nb を固溶させた 1200°C 加熱の場合、Mn の高い試料ほど変態点の低下が著しい。920°C 加熱における Nb 鋼のやや高い変態点は、Nb による細粒化ならびに析出粒子の変態核形成場付与効果によるものであろう。このように、Nb はその存在形態によって γ の変態を遅らせたり、促進したりするが、MEYER¹⁶⁾ はこの関係を Nb 量と γ 化温度によつて、図 11 のように表わしている。またこの関係をパーライト変態に関する臨界冷却時間を使つて定量的に表わせば、図 12

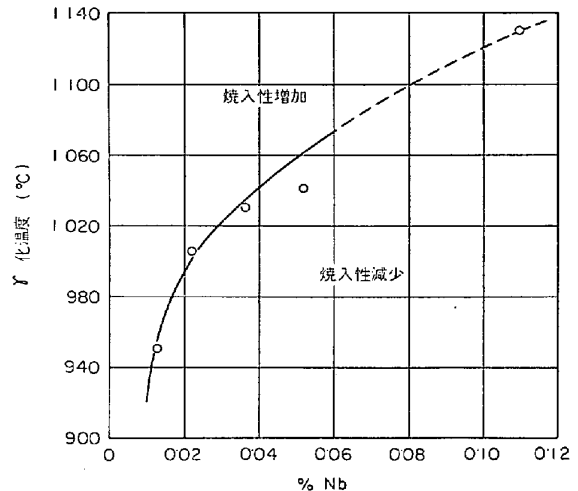


図 11 Nb 量と γ 化温度が Nb 鋼の焼入性におよぼす影響 (0.2% C-1.2% Mn 鋼, γ 化時間: 2 hr, 800~500°C 冷却速度: 20°C/sec)

表 3 1200°C および 920°C から冷却した Nb 鋼および普通鋼の変態点 (°C)

番号	化学組成 (%)				1200°C 加熱材		920°C 加熱材	
	C	Si	Mn	Nb	10°C/min	80°C/min	10°C/min	80°C/min
3	0.16	0.15	1.17	—	782~623	721~597	769~635	735~603
4	0.15	0.16	1.11	0.02	766~601	708~562	774~633	759~610
5	0.18	0.05	1.46	—	725~597	633~570	720~616	703~580
6	0.19	0.05	1.40	0.03	708~498	662~483	738~618	720~591

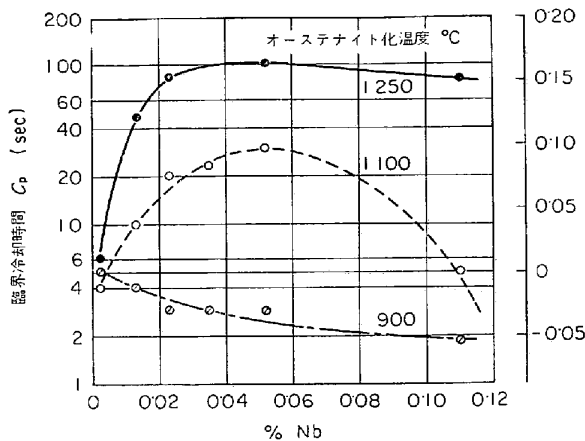


図 12 フェライト+パーライト変態に対する臨界冷却時間 (800~500°C) におよぼす Nb 量および γ 化温度の影響

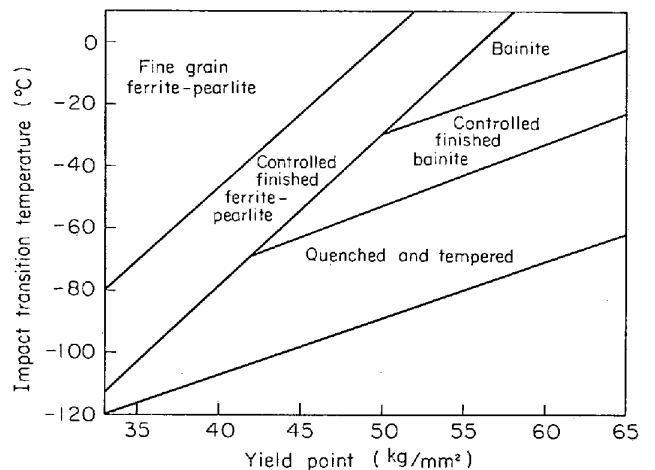


図 13 低炭素構造用鋼の機械的性質

のようになり，Nb 鋼の炭素当量（パーライト変態臨界冷却時間に関する）は，加熱温度によつて，約 0.20% の幅で変化することがわかる。

Nb 鋼を高温 γ 化後熱間加工を加えても，Nb の焼入性向上作用は失われるものではなく，Nb 鋼熱延材において，しばしば低温変態生成物の組織が認められている (23) (53) (76) (77)。

V では少量の Nb のような顕著な効果は認められていない。固溶 V は弱い焼入性向上元素であるが⁷⁸⁾，0.1% 以下程度の少量添加では，普通鋼と変わらない変態挙動を示すことが報告されている^{76) 77)}。

4. 微粒処理鋼の特性

4.1 一般的性質

表 4 に熱間圧延のまま製造される Nb-V 系高張力鋼のメーカー規格の一例を示す。この表は，BISRA と ISI 共催の高張力鋼に関する会議 (1967) の proceedings⁷⁹⁾ に，集録されている多数の各国高張力鋼から，降伏点 38 kg/mm² 以上の微粒処理鋼を抜すいたものである。この系統の鋼材の降伏点下限値は，30~50 kg/mm² の範囲であるが，40 kg/mm² 以下のものが，40 kg/mm² 以上のものより，銘柄の数の上ではやや多い。図 13⁸⁰⁾ は，各種のタイプの高張力鋼において得られる，強度と靱性の組合わせ範囲を示している。本技術資料でいうところの Nb-V 系微粒処理鋼は，この図*において「controlled finished ferrite-pearlite」鋼に相当するものであつて，細粒軟鋼と調質鋼・ベイナイト鋼の中間に位置している。これらの図表からわかるように，ひとくちに微

粒処理鋼といつても，その性能は広範囲にわたつていたので，一概に論ずることはできないが，以下 60 キロ級の微粒処理鋼と主として調質鋼との，ごく一般的な比較を行なつてみる。

降伏比は，細粒化の結果として SM 50 鋼などよりは高いが，調質型より低い。引張試験における伸びは，調質型よりも大きく，とくに一樣伸びの差が大きい。衝撃特性は調質型より劣り，破面遷移温度は調質型より 20°C 以上高い。シェルフエナジーも調質鋼のほうがやや高く，とくに C 方向での差が大きい。さらに板厚が増したときの切欠靱性の低下が，調質鋼より大きい。

冷間加工性は差がないが，熱間加工による強度・靱性延性の低下は，調質鋼より少なく，加熱に対して比較的安定している。

溶接性は，まず化学組成が問題となるが，微粒処理鋼は調質鋼にくらべて，C・Si・Mn が高く，炭素当量がやや高目となる。この結果溶接熱影響部における最高かたさや，J 型拘束割れ試験によるルート割れ防止予熱温度は，調質鋼より高くなる。継手の機械的性質は溶接入熱量によるが，いずれの鋼種も，切欠靱性から見て 80 000 Joule/cm 程度までの溶接は可能である。

微粒処理鋼の疲労強度は，母材平滑試験片では Nb 強化にともなつて上昇し，疲労限比は炭素鋼と同程度である⁸¹⁾。溶接部の疲労強度は，母材の高張力化から期待されるほどには改善されないのが普通であるが，Nb 処理鋼においても，切欠疲労強度⁸¹⁾または余盛付継手疲労強度⁸²⁾には，とくに有利性は認められず SM 50 に劣らない程度である。

4.2 合金元素の効果

Nb 鋼の材質が熱間圧延工程における諸因子の影響を受ける度合は，一般の鋼材にくらべて大きいので，組

* この図は 1967 年当時のものであり，それ以後の制御圧延 pearlite reduced 鋼や制御圧延低炭素ベイナイト鋼の開発による性能向上は，表わされていない。

表 4 熱間圧延ままで製造される微粒処理鋼の (社内) 規格例

番 号	銘 柄	メ ー カ ー	化 学 組 成 注 1) (%)								適用板厚 (in)	機 械 的 性 質				衝 撃 特 性 (kg×m)							
			C	Mn	Si	S	P	Ti	Nb	N		Cu	V	最高製 造条件 (kg/mm ²)	引張強 さ点 (kg/mm ²)	伸 び 伏 GL 2in (%)	試 験 片 方 向	RT	10	温 度 (°C)			
1	HICON 40	日 本 鋼 管	.20	1.50	.60	.040	.035				.10			HR	57.0- 70.1	40.0							
2	YES 40	八	.16- .28	1.10- 1.50	.15	.040	.035	.03- .15				add	1 1/4	HR	55.1	40.0							
3	Ex-Ten 55	U.S.Steel Corp	.24	1.35	.30	.05	.04			A	.01+	opt	1/2	HR	54.3	39.7	17*						
4	Ex-Ten 60	"	.25	1.35	.30	.05	.04			A	.01+	opt	3/4 max	HR	56.2	42.2	16*						
5	Ex-Ten 65	"	.26	1.35	.30	.05	.04			A	.01+	opt	1/2	N	59.7	45.7	15*						
6	Ex-Ten 70	"	.26	1.35	.30	.05	.04			.01	opt	opt	3/8	HR	63.3	49.3	14*						
7	Hi-Yield 55	Granite City Steel	.25	1.35	.05	.04	.04	.005- .05		.005- .50	.01+			HR	49.3	38.7	18						
8	Hi-Yield 60	"	.25	1.35	.05	.04	.04	.005- .50		.01+			HR	52.8	42.2	18							
9	IH 65	IH Wisconsin Steel	.22	1.65	.70	.05	.04			A	.01+	.20+	(3/4)	HR	63.3	45.7	18						
10	IHX 55	"	.24	1.40	.30	.05	.04			A	.01+	opt	(3/4)	HR	49.3	38.7	18						
11	IHX 60	"	.26	1.55	.30	.05	.04			A	.01+	opt	(3/8)	HR	52.8	42.2	18						
12	IHX 65	"	.26	1.60	.30	.05	.04			A	.01+	opt	(3/8)	HR	56.2	45.7	17						
13	IHX 70	"	.26	1.65	.30	.05	.04			A	.01+	opt	(3/8)	HR	59.7	49.3	16						
14	JLX-W-55	Johnes and Laughlin	.20	.50- 1.00	.10	.05	.04			.01+			3/8 ~ 4/2	HR	49.3	38.7	20			2.6	2.3	2.1	1.4
15	JLX-W-60	"	.20	.50- 1.00	.10	.05	.04			.01+			3/8 ~ 4/2	HR	52.8	42.2	18			2.6	2.3	2.1	1.4
16	V 55	Bethlehem	.22	1.25	.050	.040					.015		3/4 max	HR	49.3	38.7	17						
17	V 60	"	.22	1.25	.050	.040					.015		3/8 max	HR	52.8	42.2	16						
18	V 65	"	.22	1.25	.050	.040					.015		3/8 max	HR	56.2	45.7	15						

注) とくに指定のないときは上限を示す, +は下限を示す, Aは相互に代替可能な元素を示す.

成と機械的性質を単純に結びつけることは適當ではないが、大まかに言つて、0.02~0.05%のNb添加によつて、熱間圧延ままの降伏点は8~10 kg/mm²だけ増加する。Nb添加量と強度上昇の関係については、多くの報告^{53) (5) 81) 83) ~ 85)}が、(図14および図15のような)上昇飽和型であるとし、0.03~0.05%以上の領域では、単位Nb量あたりの効果が小さくなってくる。関根ら⁸⁵⁾によれば、この飽和現象の起こる理由は、C量が高いときは均熱時にγ地に固溶するNb量が飽和するためであり、0.05% C鋼のような低C材では、熱間圧延中にγ地に析出し、その結果強化に寄与しなくなるNbCが増すためである。Vでは約0.2%以下のC量であれば、少なくとも0.2%Vまでは飽和現象が見られない^{75) 85)}。以上の傾向から、Nb・V複合添加は、Nbの強化作用の有効利用という点では合理的であると考えられる。熱延ままのNb鋼の切欠靱性は、Nb量の増加とともに劣化するが、これも図16のように、飽和型の傾向を示す。

C量の影響については、系統的な調査は少ないが、Nb鋼は、普通鋼と異なり、C量が低下しても、熱間圧延条件によつて細粒化することが容易であり、降伏点の減少は比較的少ない。低C化にともなつて引張強さは低下するが、降伏強度・切欠靱性のすぐれたPearlite reduced鋼が報告されている⁸⁶⁾。

Nb鋼においては、Mnはとくに重要な合金元素である。Mn自身固溶硬化・細粒化・パーライト体積率の増

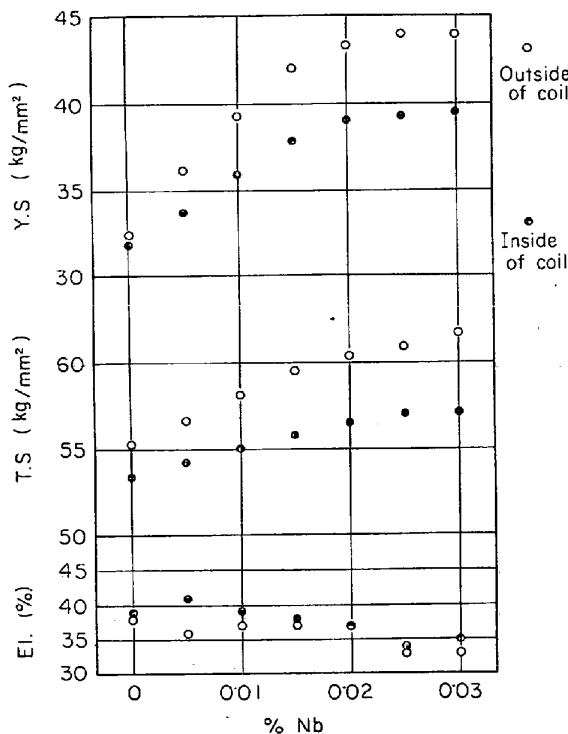


図14 セミキルド軟鋼(5/16 in.厚)ホットコイル材の引張性質におよぼすNbの影響

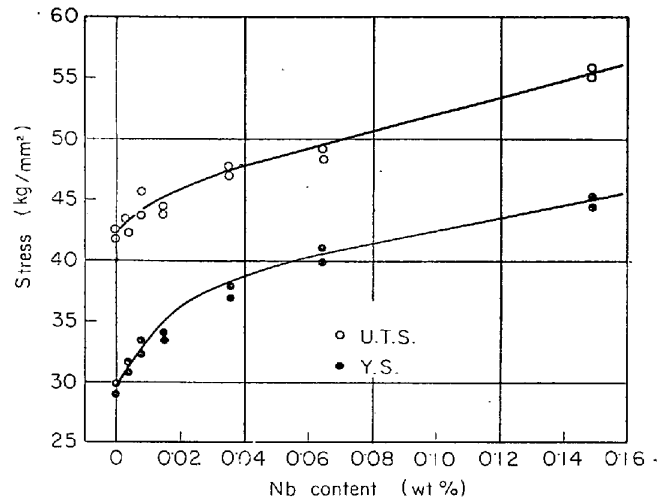


図15 as roll材の強度におよぼすNbの影響

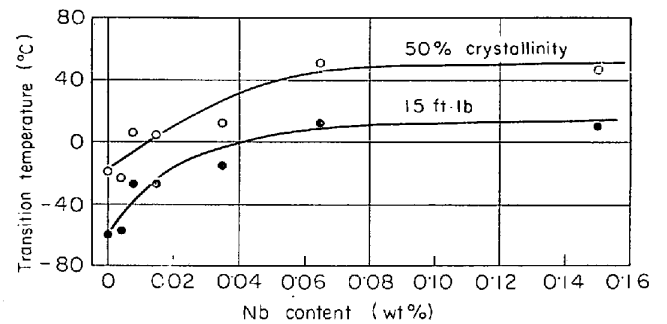


図16 as roll材のVノッチシャルピー遷移温度におよぼすNbの影響

加によつて、鋼の強度を上昇させるが、この単独の効果以外に、相互作用によつてNbの強化作用を助長するという報告が見られる^{77) 82) 87)}。Mnの有利な作用の原因として、Mnがγ中のNbC析出を遅らせること、および変態点を低下させα中NbC析出温度を低下せしめることがあげられる⁴⁶⁾。Mnはフェライト+パーライト組織の鋼の靱性を改善するが、Nb鋼においてもこの傾向が認められる^{77) 82) 83)}。MnのほかMo・Crも強度ならびに靱性に有利な元素である⁷⁷⁾。これに対してSiはNbの強化作用を減少させる傾向がある^{77) 87)}。

4.3 圧延条件の影響

熱間圧延条件とくに圧延終了温度が、降伏点や切欠靱性などの機械的性質に影響することは、Nb鋼の製造が始められる以前から知られていた。しかしながら熱間圧延における諸因子を積極的に制御し、鋼材材質の改善を計る思想は、Nb鋼の開発と密接に結びついて発展し、定着してきたものである。現在このような圧延方法は、'controlled rolling' (制御圧延) とか低温圧延と称され、Nb鋼製造技術において最も重要な1角を占めている。以下主としてNb鋼の熱間圧延過程における特性を簡単に述べる。

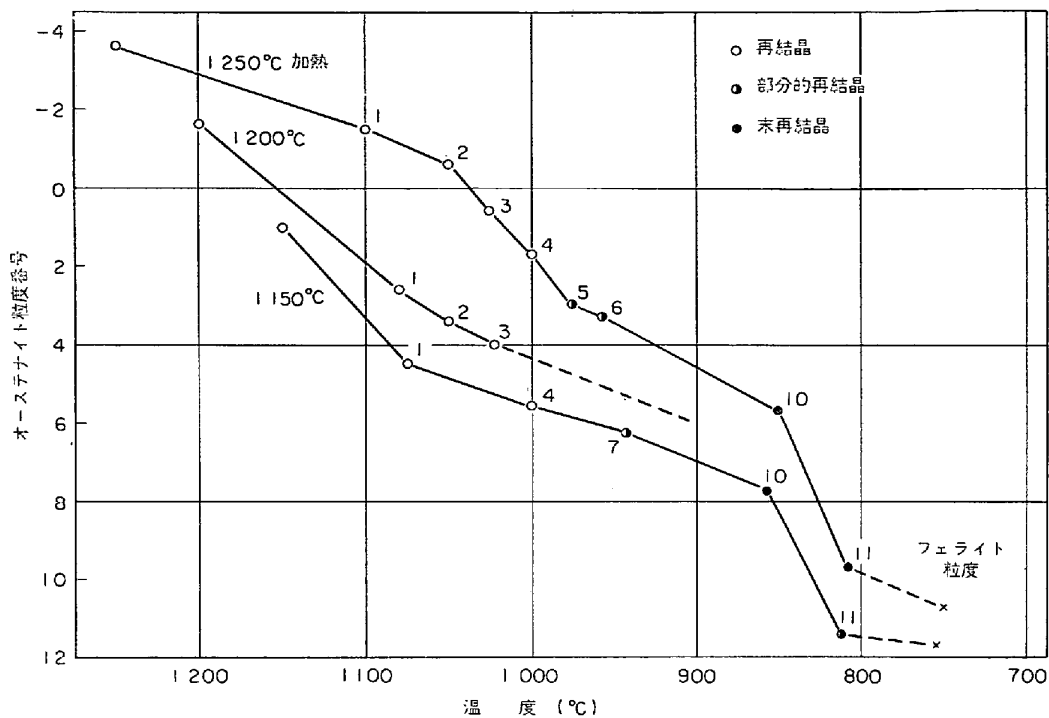


図 17 0.04% Nb の圧延過程における γ 粒度の変化 (添字はパス数を示す)

まずスラブ加熱温度であるが、この因子は γ 地に固溶する Nb 量と圧延開始前の γ 粒度に影響するので、かなり重要である。加熱温度を高くすることによつて、強度は増加し、切欠靱性・延性は低下する^{82)84)86)~90)}。この原因として、スラブ加熱時の析出 Nb と固溶 Nb のバランスが機械的性質に影響するという説⁸²⁾や、結晶粒度説⁹¹⁾がある。図 17⁹⁰⁾は、熱延過程の進行にともなう γ 結晶粒の状態の変化を示している。加熱温度を変えることによつて、 γ 粒度に差が生じ、この差は圧下の進行とともに小さくなるが、圧延終了後も粒度番号 1 程度の差は保たれ、これが α 粒度に引継がれることを示している。福田⁸⁹⁾は加熱温度変化にともなう組織・靱性の変化を、 $d^{-1/2}$ (d : フェライト粒径) 対 $vTr.s$ プロットによつて調べたところ、V 鋼では直線関係が得られたが、Nb 鋼ではバラツキが生じた。以上のごとく、加熱温度の影響については、少なくとも Nb 鋼では、炭窒化物の固溶と粒度の両面から考える必要があるようである。また通常の操業よりもかなり低い、1050°C 以下の加熱温度を採用すると、Nb 強化はあまり利用できないが、非常に靱性の良好な鋼材が得られることが報告されている⁹¹⁾⁹²⁾。なお加熱時間の影響は比較的少ないようである⁸²⁾⁸⁴⁾。圧延終了温度の影響には、とくに多大の関心が寄せられているが、細かく見ると多くの報告の中に相矛盾するものもある。しかし大勢としては、ある温度までは圧延終了温度の低下にともなつて、結晶粒の微細化と

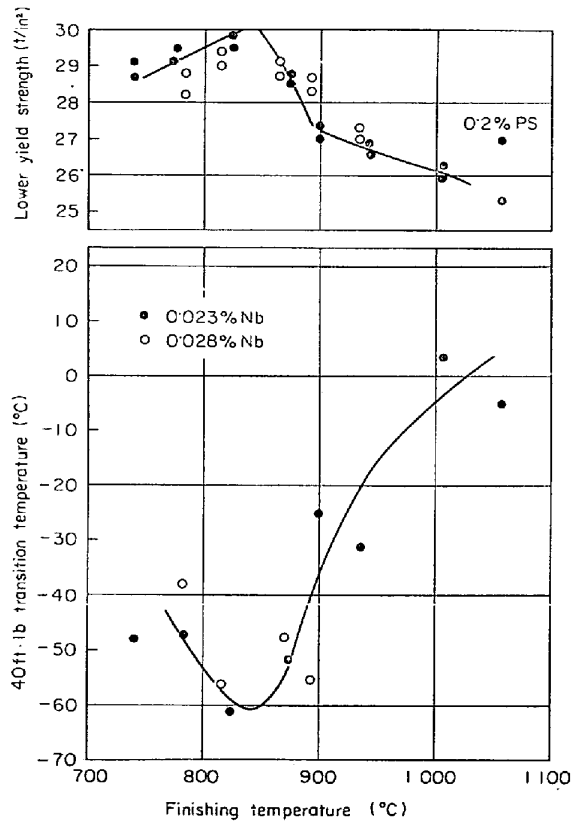


図 18 Nb 処理 BS 968 鋼の機械的性質におよぼす圧延終了温度の影響

機械的性質の改善がもたらされると考えられる。まず圧延終了温度が高いとき (約 950°C 以上) に靱性が劣化するという点は異論がない。950°C 以下の範囲では、あ

まり大きい影響はなしとするもの⁸²⁾⁸⁴⁾もあるが、かなり明りょうな影響を認めたとするもの^{77)88)93)~96)}が多い。実際の工場圧延条件に近い連続的な圧延において、圧延終了温度と機械的性質の関係を調べた例として、図 18 に PHILLIPS ら⁹³⁾の結果を示す。ここで注目すべきは、降伏点ならびに衝撃遷移温度の変化傾向が、低温域で反転することであり、この報告以外にも、圧延終了温度または終了に近い段階の圧延温度が低くなりすぎると、靱性がかえって劣化するという現象が認められている⁷⁷⁾⁸⁸⁾⁹⁷⁾。しかし他方、圧延終了温度を 700~800°C まで低下していても、なお靱性向上効果が認められるとの報告もある⁹⁵⁾⁹⁶⁾。

圧延終了温度の影響の原因の主たる部分は、 α 結晶粒の微細化であるが、パーライトの分布と形態も靱性に有利となる⁹⁸⁾。1000~1100°C 以上での圧下では、 γ は比較的すみやかに再結晶し⁹⁰⁾⁹⁸⁾、細粒化作用はないが、組織の正常化・均一化の作用を有している⁹⁴⁾。温度の低下とともに γ の再結晶は遅れ、約 900°C 以下での圧延後は、図 7 に示したように、ほとんど再結晶が起これないと考えられる⁴⁹⁾⁷⁰⁾⁹⁰⁾⁹⁴⁾⁹⁸⁾。再結晶の進行は温度と時間に依存するので、圧延スケジュールによつて、種々なる γ 粒度ならびに再結晶状態が得られるであろう。900~1000°C の範囲の圧延でも、 γ が微細粒に再結晶することもある⁹⁴⁾。連続圧下でも、また実験室的な恒温圧延においても、圧延温度の低下にともなつて α 粒サイズは減少していく⁷⁷⁾⁹³⁾。

Nb 鋼低温圧延材には、ごく微細な等軸 α 粒に混つて、粗大な、ときには帯状の α 粒が現われることがあると指摘されている⁴⁸⁾⁷⁷⁾⁸⁸⁾⁹⁷⁾⁹⁸⁾⁹⁹⁾。このような混合組織の生成は γ の再結晶状態と関連があるようであり^{48)97)~99)}、切欠靱性には悪影響をおよぼす⁹⁸⁾。また極端な低温圧延では A 系介在物の形状変化にともなつて、板厚方向の強度が低下することがある⁹⁴⁾。

終了温度範囲の下限側における靱性の反転現象については、 α 粒度- $vTr.s$ 解析において、直線関係からのバラツキが生じることから、粒度以外の下部構造的な要因の影響を考えるべきであるといわれている⁷⁷⁾⁹⁴⁾、詳細はわかつていない。なお、Nb または V の析出状態には、強度上昇に対する寄与が同一であつても、切欠靱性の低下に対する影響が異なるものがあるようである⁹⁵⁾¹⁰⁰⁾。

圧延が終了したのち、材質に影響する因子は冷却速度のみであるが、Nb 鋼において加速冷却が有利であることがわかっている⁸²⁾⁸⁴⁾⁸⁸⁾。加速冷却の効果は、強度の増加にもあるが、むしろ靱性の改善が重要である。ただし厚鋼板においては、ミストまたはスプレー冷却程度の強

冷でないとも効果がうすいようである。

4.4 再加熱による材質変化

Nb 鋼を $\alpha \rightarrow \gamma$ 変態が起こる温度域に加熱することによつて、as rolled 状態で生じている Nb の強化作用が失なわれる。鋼板は各種の構造物に加工成形される間に、この温度域に加熱されることがあるので、微粒処理鋼においては、調質型の高張力鋼と同様に、この問題が 1 つの欠点とされている。加熱にも、歪矯正のための局部的なもの、鏡板加工時のような全体的なものがあるが、加熱部分のサイズが小さいときは、大入熱溶接によつて生じた軟化域に対すると同じ考え方をとることができるであろう。

局部加熱と熱間加工(加熱部分のサイズ: 150×50 mm² 加工率: 25%) を与えたのち、焼き境を含むように採取した試験片において、加熱による引張特性の変化が調査されている¹⁰¹⁾、900~1000°C ではほぼ素材なみの材質が維持されている。全体加熱の場合の例として、hot spinning 加工した鏡板における機械的性質調査結果を図

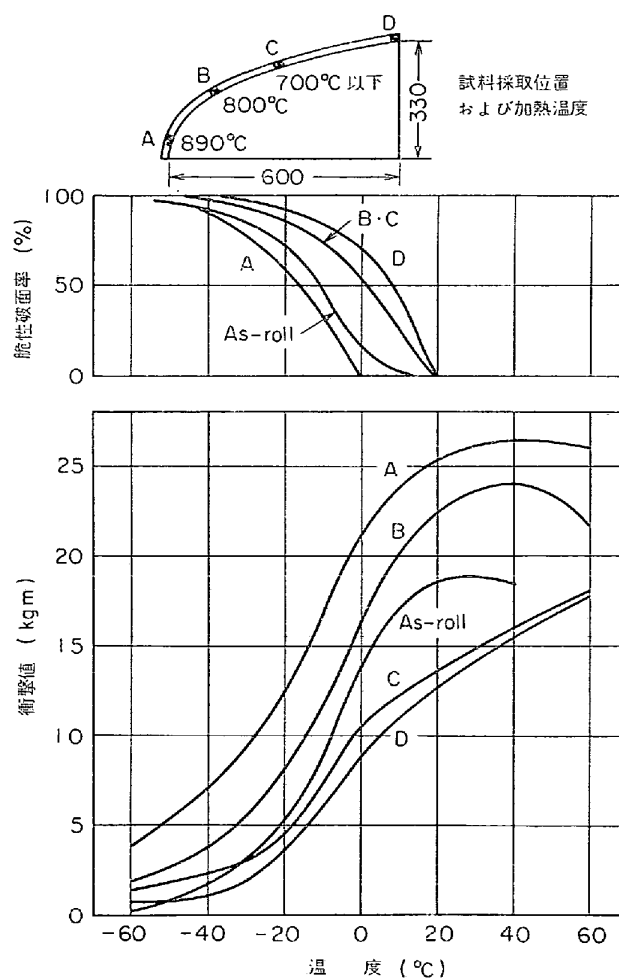


図 19 hot spinning 加工による Nb 鋼の衝撃特性の変化

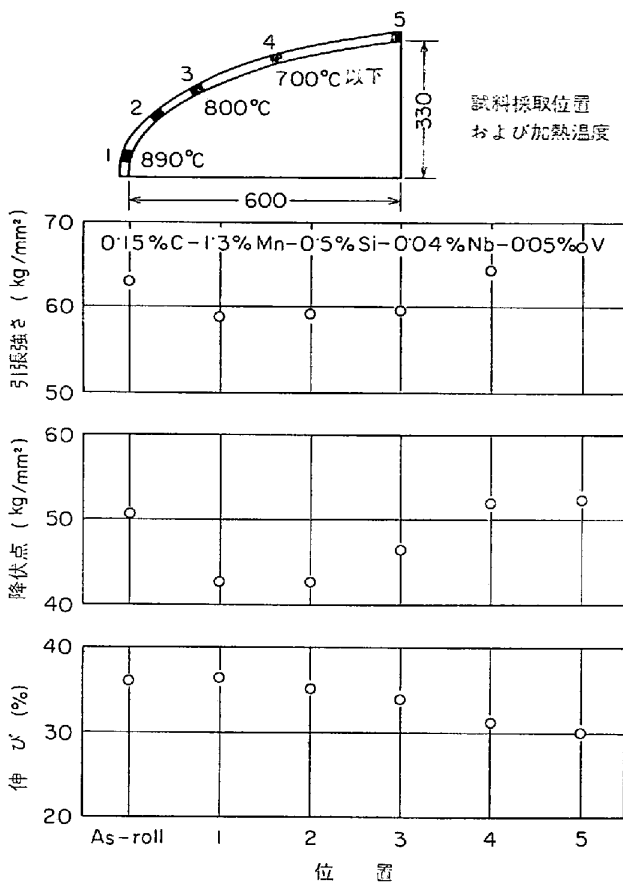


図 20 hot spinning 加工による Nb 鋼の引張性質の変化

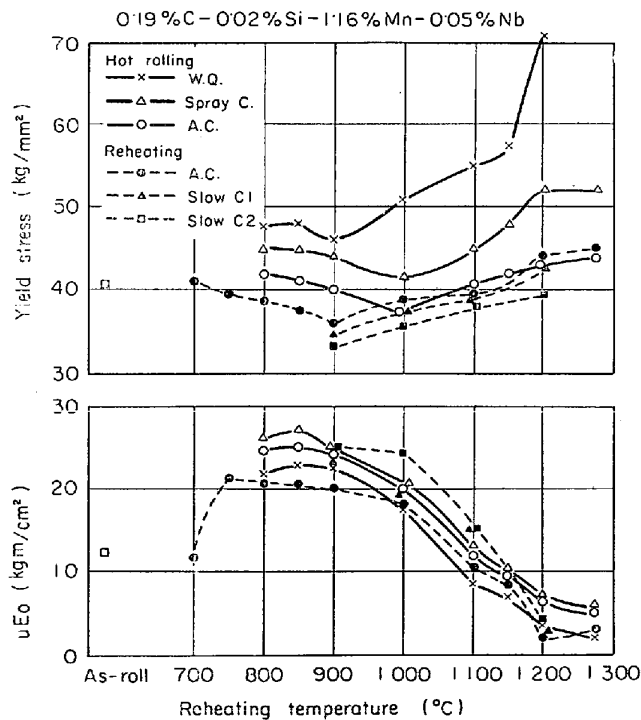


図 21 Nb 鋼の機械的性質におよぼす再加熱温度および冷却速度の影響

19 および 20 に示す。800°C 以上に加熱された部分では、強度とくに降伏点が低下するが、靱性はかえって改善されている。また 700°C 以下に加熱された部分では、強度の低下は認められず、靱性は若干劣化することがわかる。合田ら¹⁰⁾は、全体加熱が避けられない場合の対策として、再加熱後の加速冷却 (2~4°C/sec 以上) を推奨している。各温度に全体加熱したのち、あるいはさらに 25% の熱間加工を与えたのち、種々なる速度で冷却した試料の機械的性質は図 21 に示すとおりであった。750~1050°C の加熱であれば、加工の有無、冷却速度にかかわらず、素材よりすぐれた衝撃特性が得られ、とくにスプレー冷却以上の急冷によって、素材より高い強度が得られることがわかる。このような材質の挙動は、NbC の incoherent 化と、急冷による微細パーライトの生成とによって説明できるものである¹⁰⁾。なお特定の合金添加によつて、再加熱による強度低下を阻止または軽減することは、ほとんど期待できないようである¹¹⁾。

熱間成形後の急冷という操作は、もちろん余分な工程ではあるが、スプレー冷却程度の簡単な処理だけで、加熱前の素材と同等の材質が得られるということは、調質型の鋼材では考えられないことであり、このような特性は、むしろ Nb 鋼の長所であるとも考える。

5. 結 言

冶金学的に非常に興味のある合金元素である Nb の挙動ならびに作用に主眼をおいて、熱間圧延のままに細粒鋼として製造される、低炭素構造用鋼の特性を述べた。この種の鋼板の製造に関連して注目され始めたいわゆる制御圧延は、高張力鋼厚板技術において、まだ新しい魅力ある分野であり、今後さらに詳細を解明し、発展させるべきものとも考える。

文 献

- 1) R. A. GRANGER, F. J. SHORTSLEEVE, D. C. HILTY, W. O. BINDER, G. T. MOTOK, and C. M. OFFENHAUER: Boron, Calcium, Columbium, and Zirconium in Iron and Steel, (1957), [John Wiley Sons, Inc.]
- 2) F. M. BECKET and R. FRANKS: U. S. Patent 2,264,355 (1941)
- 3) Amer. Met. Market Oct. 9, 1958, p. 2, Oct. 10, 1958, p. 3, Oct. 30, 1958, p. 1
- 4) Mech. Engineering, 81 (1959), p. 53
- 5) G. H. WALTER: Metal Prog., 83 (1963), p. 82
- 6) 青木: 配管と装置, 11 (1971) 9, p. 23
- 7) 寺沢, 東山, 関野, 合田: 鉄と鋼, 56 (1970) 4, p. 166

- 8) 東, 森山, 寺沢, 関野: 鉄と鋼, 57 (1971) 4, p. 108
- 9) 寺沢, 関野: 鋼の強靱性 Preprint, (1971.10 京都), p. 113
- 10) Y. E. SMITH, A. P. COLDREN, R. L. CRYDERMAN: 鋼の強靱性 Preprint, (1971.10 京都), p. 131
- 11) W. E. DUCKWORTH, R. PHILLIPS, and J. A. CHAPMAN: JISI, 203 (1965) 11, p. 1108
- 12) F. LEITNER and E. PLÖCKINGER: Die Edeltahlerzeugung, Schmelzen, Gießen, Prüfen, (1950 Wien), p. 59
- 13) J. T. MARETA and R. W. JOSEPH: AIME, 44 (1961), p. 421
- 14) M. ELLE and J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc. AIME, 221 (1961), p. 701
- 15) 成田, 小山, 川口: 鉄鋼基礎共同研究会 微量元素部会 Nb 分科会 共同研究報告書 (今井編), (1967)
- 16) L. MEYER and D. SCHAUWINHOLD: Stahl u. Eisen, 87 (1967), p. 8
- 17) J. CHIPMAN and M. N. DASTUR: Trans. AIME, 191 (1951), p. 111
- 18) 成田: 日本化学雑誌, 79 (1958), p. 866
- 19) 沢村: 日本学術振興会第 19 委員会, 第 3 分科会, 製鋼反応協議会資料, 19 委-4902, (1958)
- 20) A. M. SAMARIN and A. U. POLIAKOV: Bull. Acad. Sci. USSR, Sec. Tech. Sci. No 1, (1949), p. 100
- 21) A. M. SAMARIN: 鋼の脱酸の物理化学的原理, Izv. Akad. Nauk USSR, (1956)
- 22) 成田: 鉄鋼と合金元素 (下) (日本学術振興会製鋼第 19 委員会編), (1966), p. 597, [誠文堂新光社]
- 23) F. DE. KAZINCZY, A. AXNäs, and P. PACHLEITNER: Jernkont. Ann., 147 (1963), p. 408
- 24) R. P. SMITH: Trans. Met. Soc. AIME, 236 (1966), p. 220
- 25) 盛, 時実, 中嶋, 佐伯: 鉄と鋼, 51 (1965) 11, p. 2031
- 26) 成田, 小山: 鉄と鋼, 52 (1966) 4, p. 788
- 27) 今井, 庄野: 鉄と鋼, 52 (1966), S 110
- 28) 小山, 石井, 成田: 第 67 回日本金属学会講演大会, (1970. 10), 講演概要, p. 162
- 29) R. P. SMITH: Trans. Met. Soc. AIME, 224 (1962), p. 190
- 30) 盛, 時実, 山口, 角南, 中嶋: 鉄と鋼, 54 (1968) 7, p. 763
- 31) K. J. IVRINE, F. B. PICKERING, and T. GLADMAN: JISI, 205 (1967), p. 161
- 32) K. BUNGARDT, K. KIND, and W. OELSEN: Arch. Eisenhüttenw., 27 (1956), p. 61
- 33) 成田: 日本化学雑誌, 79 (1958), p. 108
- 34) 成田, 小山, 石井: 鉄鋼基礎共同研究会報告書 “鋼中微量元素としての V の影響に関する研究”, (1970. 7)
- 35) M. G. FROBERG and H. GRAF: Stahl u. Eisen, 80 (1960), p. 539
- 36) 成田: 日本化学雑誌, 78 (1957), p. 704
- 37) R. W. FOUNTAIN and J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc. AIME, 212 (1958), p. 733
- 38) L. A. ERASMUS: JISI, 202 (1964), p. 128
- 39) H. SEKINE, T. INOUE and M. OGASAWARA: ISIJ, 8 (1968), p. 101
- 40) 成田, 小山, 石井: 第 69 回日本金属学会講演大会, (1971. 10), 講演概要, p. 205
- 41) 荻野, 谷田, 北浦, 足立: 鉄と鋼, 57 (1971) 3, p. 71
- 42) W. B. MORRISON and J. H. WOODHEAD: JISI, 201 (1963), p. 43
- 43) ‘Metallurgical developments in carbon steels’ ISI Spec. Rep. 81, 1963, Discussion I, p. 21
- 44) J. M. GRAY, D. WEBSTER, and J. H. WOODHEAD: JISI, 203 (1965), p. 812
- 45) 関根, 沢谷, 島田, 青木: 鉄と鋼, 53 (1967) 10, p. 295
- 46) 長谷川, 橋詰, 渡辺: 鉄と鋼, 53 (1967) 10, p. 308
- 47) 五弓, 木原, 岸, 細井: 鉄と鋼, 53 (1967) 10, p. 309
- 48) 関根, 丸山, 青木: 鉄と鋼, 55 (1969) 3, p. 259
- 49) 丸山, 影山, 関根: 鉄と鋼, 57 (1971) 11, p. 282
- 50) 西田, 谷野: 日本金属学会誌, 29 (1965), p. 728
- 51) 谷野, 西田, 大岡, 吉川: 同上, p. 734
- 52) 谷野, 西田: 同上, p. 794
- 53) W. B. MORRISON: JISI, 251 (1963), p. 317
- 54) J. M. GRAY and R. B. G. YEO: Trans. ASM, 61 (1968), p. 255
- 55) H. I. AARONSON: Decomposition of austenite by diffusional processes (Ed. V. F. ZACKAY and H. I. AARONSON), (1962), p. 387 [Interscience Pub.]
- 56) A. T. DAVENPORT and P. C. BECKER: Met. Trans., 2 (1971), p. 2962
- 57) N. J. PETCH: Phil. Mag., 3 (1958), p. 1089
- 58) J. HESLOP and N. J. PETCH: Phil. Mag., 3 (1958), p. 1128
- 59) D. WEBSTER and J. H. WOODHEAD: JISI, 204 (1964), p. 987
- 60) E. E. FLETCHER, A. R. ELSEA, and E. C. BAIN: Trans. ASM, 54 (1961), p. 1
- 61) 鈴木, 金田, 新名, 梶: 鉄と鋼, 51 (1965) 5, p. 1078
- 62) 足立, 荻野: 鉄と鋼, 53 (1967) 10, p. 293
- 63) 今井, 庄野: 鉄と鋼, 54 (1968) 13, p. 1343
- 64) 盛, 時実, 岡本: 鉄と鋼, 55 (1969) 6, p. 485
- 65) J. G. ZIMMERMAN, et al.: Trans. ASM, 25 (1937), p. 755
- 66) E. HOUDREMONT, et al.: Trans. AIME, 116 (1935), p. 260
- 67) D. K. BULLENS: Steel and its heat treatment, vol. II, (1939) [John Wiley]
- 68) 出口: 鉄と鋼, 29 (1943), p. 313

- 69) 成田: 神戸製鋼, 7 (1957), p. 56, p. 116
- 70) 大森: 日本金属学会誌, 30 (1966), p. 1164
- 71) 大野, 相原: 鉄と鋼, 57 (1971) 4, p. 203
- 72) 久保田, 小指, 城戸, 清水: 鉄と鋼, 54 (1968) 8, p. 954
- 73) 久保田, 小指, 清水: 鉄と鋼, 55 (1969) 11, p. S 148
- 74) L. RÖNN: Thesis, The Roy. Inst. Tech. Stockholm, (1963)
- 75) L. MEYER, C. STRAßBURGER, and D. SCHAUWINHOLD: Arch. Eisenhüttenw., 35 (1964), p. 541
- 76) 松岡, 大森: 第60回日本金属学会講演概要(1967. 4), p. 149
- 77) 木下, 梶: R & D 神戸製鋼技報, 22 (1972) 2, p. 86
- 78) F. SCHMIDT: Thesis, Claustahl Tech. Hochschule, (1968)
- 79) 'Strong Tough Structural Steels' Proceedings of BISRA & ISI joint conf., (1967)
- 80) K. J. IRVINE: Strong Tough Structural Steels' Proceedings of BISRA & ISI joint conf., (1967); p. 1
- 81) D. R. BELL and G. P. CONTRACTOR: Iron Steel, 33 (1966), p. 572
- 82) 合田, 権藤, 木村: 鉄と鋼, 53 (1967) 6, p. 629
- 83) C. A. BEISER: ASM Preprint, No. 138 (1959)
- 84) F. E. Van VORIS: Metal Prog., 81 (1962), p. 84
- 85) 関根, 丸山, 関口, 大野: 鉄と鋼, 56 (1970) 5, p. 569
- 86) W. E. DUCKWORTH, R. PHILLIPS, and J. A. CHAPMAN: JISI, 203 (1965), p. 1108
- 87) 神崎, 猪又, 滝谷: 鉄と鋼, 53 (1967) 10, p. 301
- 88) 阿部, 駒塚: 鉄と鋼, 53 (1967) 10, p. 307
- 89) 福田: 鉄と鋼, 56 (1970) 11, p. 126
- 90) 五味, 石川, 神田, 石崎: 鉄と鋼, 57 (1971) 11, p. 283
- 91) 前川, 宮野, 島崎: 鉄と鋼, 56 (1970) 11, p. 234
- 92) 前川, 宮野, 島崎, 新田: 鉄と鋼, 57 (1971) 11, p. 274
- 93) R. PHILLIPS and J. A. CHAPMAN: JISI, 204 (1966), p. 615
- 94) 小指, 清水: 鉄と鋼, 54 (1968) 10, p. 245
- 95) 福田, 東: 鉄と鋼, 57 (1971) 11, p. 281
- 96) 小指, 東田: 鉄と鋼, 58 (1972) 4, p. 223
- 97) 福田, 橋本: 鉄と鋼, 56 (1970) 11, p. 127
- 98) J. J. IRANI, D. BURTON, J. D. JONES, and A. B. ROTHWELL: 'Strong Tough Structural Steels' Proceedings of BISRA & ISI joint conf., (1967), p. 110
- 99) 福田, 橋本: 鉄と鋼, 57 (1971) 4, p. 202
- 100) J. H. BUCHER and J. D. GROZIER: JISI, 204 (1966), p. 1253
- 101) 合田, 権藤, 木村, 米井: 鉄と鋼, 52 (1966) 4, p. 797