

669.112.227.1:620.180.82:669.15-194:669.293:669.294
鋼の結晶粒度におよぼすニオブならびにタンタルの影響*

盛 利貞**・時実 正治**・岡本健太郎***

The Effect of Niobium and Tantalum on Grain Size of Steel

Toshisada MORI, Masaharu TOKIZANE and Kentaro OKAMOTO

Synopsis:

The effects of niobium and tantalum on austenitic grain size and ferritic grain size of pure iron, Fe-C ($C \approx 0.1\%$) and Fe-N ($N \approx 0.02\%$) alloys have been studied and compared with each other. The austenitic grain size were revealed by thermal etching method. The effects of small addition of each element on the grain coarsening temperature of these alloys were also studied. The main results obtained are as follows;

(1) Small addition of niobium or tantalum to Fe-C alloys is effective for austenitic grain size refining and this may be due to the precipitation of δ -niobium-carbide or δ -tantalum-carbide. Tantalum is required two times as much amounts (in wt%) as niobium is, to obtain the same fine grain size number such as No 7.5.

(2) The addition of niobium or tantalum to pure iron and Fe-N alloys is also effective for austenitic grain size but the finer grain size than No 6 cannot be obtained in these cases.

(3) An approximately linear relationship is observed between ferritic and austenitic grain size in the series of niobium-added steels as well as of tantalum added steels.

(4) Small addition of niobium or tantalum to Fe-C alloys is effective in retarding the austenitic grain coarsening.

(Received Oct. 30, 1968)

1. 緒 言

著者らはこれまでに Nb および Ta の鋼中における炭化物ならびに窒化物生成傾向について検討し、これらの元素が鋼中においてきわめて有効な炭化物、窒化物あるいは炭窒化物形成元素であることを明らかにした^{1)~3)}。これらの結果から鋼に Nb や Ta を添加した場合、これらの元素が鋼材の製造過程あるいは熱処理過程において、炭化物あるいは窒化物を形成することにより、鋼質に大きな影響をおよぼすことは明らかである。さて鋼のオーステナイト結晶粒度は鋼中におけるこのような炭化物あるいは窒化物の生成と最も密接な関係を有すると考えられ、しかも鋼のオーステナイト結晶粒度はまた鋼質を左右する重要な要素である。

本研究においてはまず鋼のオーステナイト結晶粒度におよぼす Nb の影響について検討し、さらに Ta の影響についても同様の検討を行ない、両者の影響を比較考察した。

2. 鋼のオーステナイト結晶粒度におよぼす Nb の影響

鋼の結晶粒度におよぼす Nb の影響については FLET-

CHER, ELSEA⁴⁾, SEAL, HONEYCOMBE⁵⁾, STARRATT⁶⁾, 成田, 宮本⁷⁾ の報告があり、これらを総合すると微量の Nb 添加によつて鋼のオーステナイト結晶粒度は微細化し、粗粒化温度は高くなるものと考えられる。また成田, 宮本⁷⁾ は $C=0.25\sim0.30\%$, $Mn=0.52\sim0.67\%$, $Si=0.15\sim0.25\%$ の低炭素鋼におけるオーステナイト結晶粒度におよぼす微量の Nb の影響について検討し、このような傾向が、化合物型 Nb (炭化物, 窒化物, 酸化物) 量と密接な関連を有することを示している。

以上の研究はすべて工業用鋼材に関する結果であり、Fe-Nb あるいは Fe-Nb-C 系などの基本系純合金に関する報告はない。そこで本研究においては Fe-Nb, Fe-Nb-C, Fe-Nb-N 系合金を使用して主として、オーステナイト結晶粒度と Nb 量の関係を調査し、鋼のオーステナイト結晶粒度におよぼす Nb の影響に関する基礎的事項について検討した。

2.1 試料ならびに実験方法

実験に使用した試料はいずれも、塩基性電気炉純鉄、

* 昭和43年10月 本会講演大会にて発表

昭和43年10月30日 受付

** 京都大学工学部 工博

*** 富士製鉄(株)中央研究所

金属 Nb, 黒鉛, 窒素ガスを用いて真空溶解鑄造法によって溶製したもの (2~5 kg, 40~60 mm ϕ 鋼塊) で, それらの化学組成は Table 1 に示した。

これらの試料の 20 mm ϕ 鑄造材を鍛造方向に 2 分し, その切断面についてつぎの条件で浸炭法⁹⁾あるいは真空腐食法¹⁰⁾によって現出したオーステナイト結晶粒度を JIS 標準図¹⁰⁾と比較した。

(1) 浸炭法: 1300°C $\times$ 2hr 水冷の溶体化処理を行な

Table 1. Chemical composition of samples.

Alloy system	Sample No	Nb(%)	C(%)	N(%)
Fe-Nb	B 0	—	0.007	0.0015
	B 1	0.013	0.006	0.0010
	B 2	0.036	0.006	0.0010
	B 3	0.052	0.008	0.0011
	B 4	0.083	0.007	0.0013
	B 5	0.14	0.005	0.0011
	B 6	0.18	0.006	0.0010
	B 7	0.27	0.006	0.0014
	B 8	0.50	0.008	0.0016
Fe-Nb-C	C 0	—	0.077	0.0019
	C 1	0.021	0.080	0.0016
	C 2	0.033	0.089	0.0021
	C 3	0.068	0.070	0.0017
	C 4	0.11	0.082	0.0017
	C 5	0.18	0.071	0.0016
	C 6	0.20	0.074	0.0019
	C 7	0.53	0.081	0.0024
	C 8	0.82	0.090	0.0024
Fe-Nb-N	N 0	—	0.004	0.018
	N 1	0.004	0.007	0.021
	N 2	0.036	0.008	0.022
	N 3	0.065	0.005	0.018
	N 4	0.11	0.006	0.022
	N 5	0.16	0.006	0.021
	N 6	0.12	0.006	0.021
	N 7	0.16	0.008	0.022
	N 8	0.20	0.008	0.020

Other impurities: Si $\approx$ 0.05%, P<0.01%, S $\approx$ 0.01%, Ni $\approx$ 0.02%, Cr $\approx$ 0.004%, V $\approx$ 0.002%, Σ Al $\approx$ 0.001%, Σ Ti $\approx$ 0.005%, Σ O $\approx$ 0.002%

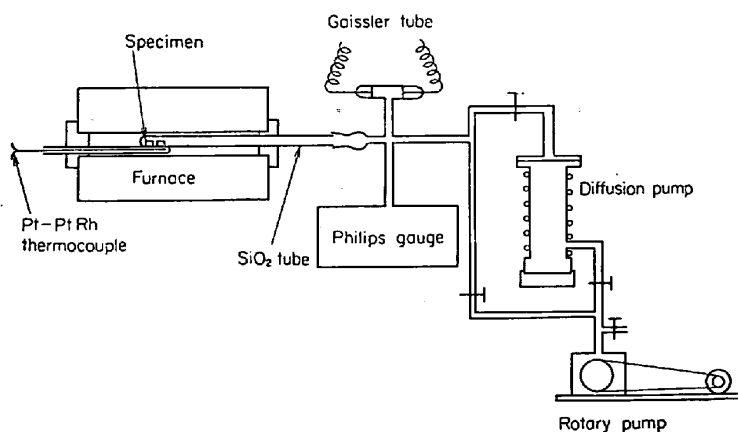


Fig. 1. Schema of apparatus for thermal etching.

つて JIS 法にしたがつて活性炭+BaCl₂ 中に埋め, 2hr で 920°C に昇温し, 6hr 保持後炉冷した。

(2) 真空腐食法:

a) 浸炭法の場合と同じ条件にするために 1300°C $\times$ 2hr 水冷の試片を 2hr で 925°C に昇温し, 6hr 保持後空冷した。

b) 同じく 1300°C $\times$ 2hr 水冷の試片を約 15 min で 925°C に昇温し, 6hr 保後空冷した。

c) 同じく 1300°C $\times$ 2hr 水冷の試片を 2hr で 980°C に昇温し, 4hr 保持後空冷した。

d) 980°C $\times$ 2hr 空冷の焼ならし処理を行なった試片につき 2hr で 980°C に昇温し, 4hr 保持後空冷した。

なお真空腐食法は研磨した試片を 10⁻⁴~10⁻⁵ mmHg の高真空中で加焼保持ならびに冷却する方法であり, 本研究で使用した装置は Fig. 1 に示したとおりで, 加熱炉を移動する構造とし, 試片をそう入した石英管は内径 45 mm, 長さ 500 mm である。

2.2 浸炭法によるオーステナイト結晶粒度

Fe-Nb-C, Fe-Nb-N ならびに Fe-Nb 系合金の各試料について, 前項の(1)に示した条件で浸炭法によって現出したオーステナイト結晶粒度と Nb 含有量の関係は Fig. 2 に示すごとくである。この結果が示すごとく, いずれの系の試料においても Nb 添加により結晶粒は細かくなっていることがわかるが, Fe-Nb-C 系においては Nb を含まない試料ですでに結晶粒はかなり微細である

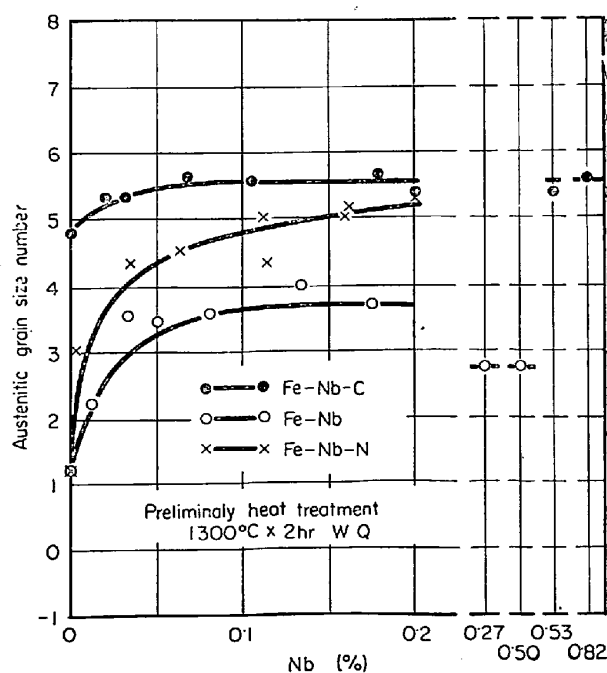


Fig. 2. Relation between Nb content and austenitic grain size number determined by carburizing method at 925°C.

ため、Nb 添加にともなう細粒化はきわめてわずかである。Fe-Nb-N 系で Nb による顕著な微細化が見られるが、このような現象はこれらの試片中に析出した Nb 窒化物が、結晶粒生長阻止に有効であることを意味するかもしれないが、この場合は浸炭によつて浸入した C が同時に結合して Nb 炭窒化物を形成することが当然考えられるので、実際に微細化の原因となっているのは δ -Nb 炭窒化物²⁾であろう。

同様のことが Fe-Nb 系の場合にも考えられ、この系における Nb による微細化は固溶 Nb の働きによるものではなく、むしろ浸炭によつて浸入した C と固溶 Nb とによつて浸炭過程で生成した Nb 炭化物（あるいは炭窒化物）による結晶粒成長阻止作用を考慮しなければならない。

オーステナイト結晶粒度現出法として、浸炭法は炭化物生成元素を含む試料の場合は、粒界切れなどの異状組織が現われるので不適当であるということが従来の研究でしばしば指摘されているが、本項における検討結果からも前述の観点から、この方法が Nb 添加鋼についてオーステナイト結晶粒におよぼす Nb の影響を検討するには不適当な方法であることがわかった。

2.3 真空腐食法によるオーステナイト結晶粒度

2.3.1 1300°C × 2hr 水冷の溶体化処理を行なった試片について 925°C × 6hr (2hr で昇温) 真空腐食を行なった場合

Fig. 3 に示すごとく Fe-Nb-C 系においては Nb 量に伴う微細化はきわめて明りようであり、Nb=0.05% 程度で粒度番号 7 近くの細粒となつている。Fe-Nb-N 系においても Nb=0.05% 程度までの微量範囲では Nb による微細化が明りようであるが、さらに Nb が増すと逆に粗大化する。

Fe-Nb 系の場合は Nb を含まない試料（純鉄）の結晶粒はきわめて粗大であるが、約 0.1% 程度までの Nb 添加によりやや細かくなつている。この傾向についてはいわゆる不純物溶質原子による結晶粒微細化作用¹⁴⁾として説明されているごとく、固溶 Nb 原子の粒界への偏析により粒界の自由エネルギーが低下し、そのために粒界の易動度が低下し、したがつて粒の成長速度が低下することによつて微細化傾向を示すものと考えられる。

これらのオーステナイト結晶粒度現出法は前項で述べた浸炭法と熱処理条件からみると全く同じ条件であるが結果はかなり相違しており、とくに Fe-Nb-N 系の場合には傾向的にも異なつた結果を与えている。このように鋼のオーステナイト結晶粒度は結晶粒の現出方法によつてかなり異なつた結果を与えるが、真空腐食法は実用的

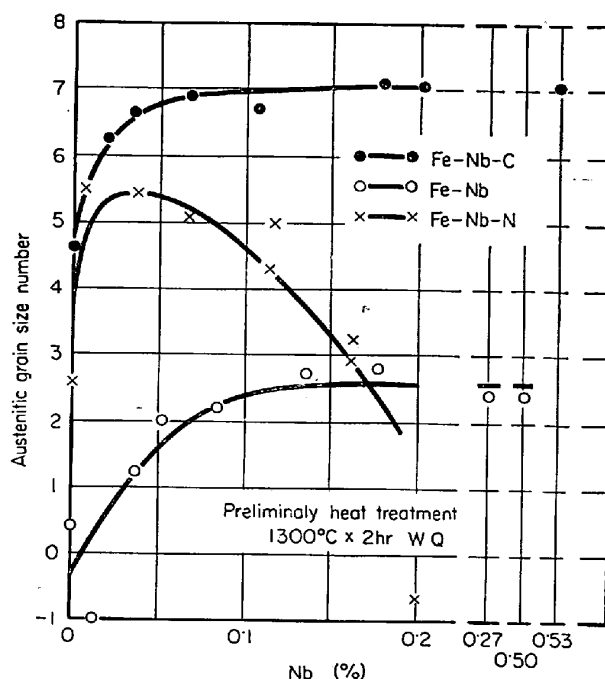


Fig. 3. Relation between Nb content and austenitic grain size number determined by thermal etching method at 925°C (Heating rate : 925 °C/2hr).

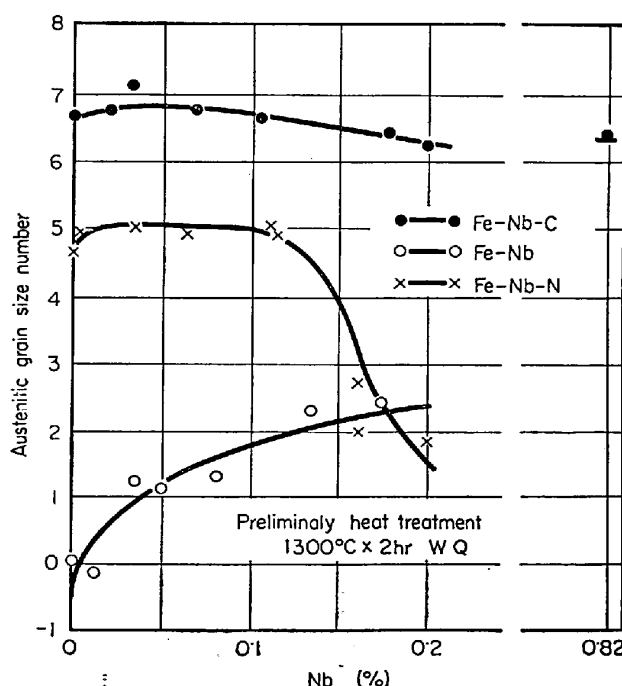


Fig. 4. Relation between Nb content and austenitic grain size number determined by thermal etching method at 925°C (Heating rate : 925 °C/15min).

に比較的有效な方法として、オーステナイト結晶粒界の現出にしばしば使用され⁷⁾、この方法による粒度測定結果で瞬間酸化法による結果とよく一致することが各種の鋼について報告されている¹²⁾¹³⁾。

2.3.2 1300°C × 2hr 水冷の溶体化処理を行なった試片について 925°C × 6hr (15 min で昇温) 真空腐食を行なった場合

上述の場合と同じ条件で前処理を行なった試片について、同じく 925°C × 6hr 真空腐食を行なった場合でも、粒度現出温度まで加熱する加熱速度を速くしたことにより結果はいくぶん異なったものになる。すなわち Fig. 4 に示すごとく Fe-Nb-C, Fe-Nb-N 系ではいずれも Nb を含まない試片においてすでに細粒であり、したがって微量 Nb 添加範囲における前述の場合のような微細化傾向はほとんど認められない。昇温速度がいちじるしく速い場合に起こるこのような異常は結果がなぜ生ずるか明らかでないが、これらの結果から考えるとオーステナイト結晶粒度の検討には粒度現出時の昇温速度についても一定条件を必要とするものと考えられる。

2.3.3 1300°C × 2hr 水冷の溶体化処理を行なった試片について 980°C × 4hr (2hr で昇温) 真空腐食を行なった場合

Nb は鉄の A_3 変態温度を上昇させる元素であり、本研究における Fe-Nb-N 系あるいは Fe-Nb 系試料の Nb 含有量の多い試片では 925°C ではフェライト、オーステナイト共存域にある可能性も考えられるので、現出温度を 980°C にし、腐食時間を 4hr にした場合について調査した。これらの結果は Fig. 5 に示すごとくであり、上述の 925°C で現出を行なった場合とはほぼ同様の傾向を示すが、Fe-Nb-C 系では結晶粒は 925°C の場合よりいくぶん大になっている。またこの場合も Fe-Nb-N 系では Nb が増すと逆に粗大化する傾向が認められる。

2.3.4 980°C × 2hr 空冷の前処理を行なった試片について 980°C × 4hr (2hr で昇温) 真空腐食を行なった場合

前処理として 980°C × 2hr 空冷を行なった試片について、上述の場合と同じ条件 (980°C × 4hr, 2hr で昇温) で現出したオーステナイト結晶粒度は Fig. 6 に示すごとくであり、1300°C × 2hr 水冷の溶体化処理を行なった試片の場合よりいずれの系においても細かい結晶粒を示しているが、傾向としてはほぼ同様である。

これらの結果から鋼のオーステナイト結晶粒度に対して試片の前処理 (熱履歴) が影響をおよぼすものと結論することはできないが、本研究に使用した Fe-Nb-C ならびに Fe-Nb-N 系試料のごとく、析出物の形態、分布あるいはその量が結晶粒度と密接な関係を有する場合には、同一条件の粒度現出法を採用しても、試片の前処理によつて多少異なった結果が得られることに注意する必

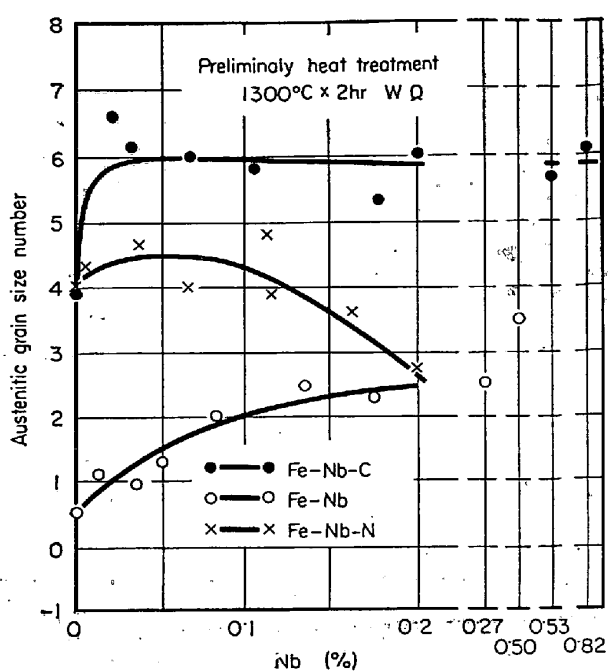


Fig. 5. Relation between Nb content and austenitic grain size number determined by thermal etching method at 980°C. (Heating rate: 980°C/2hr).

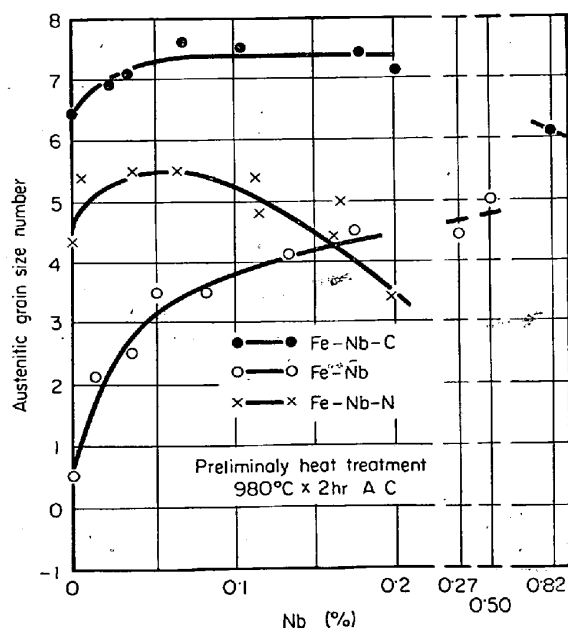


Fig. 6. Relation between Nb content and austenitic grain size number determined by thermal etching method at 980°C (Heating rate: 980°C/2hr).

要がある。

2.4 化合物型 Nb 量とオーステナイト結晶粒度との関係

上述のごとく Fe-Nb-C, Fe-Nb-N 系試料においては、そのオーステナイト結晶粒度は析出 Nb 炭化物あるいは

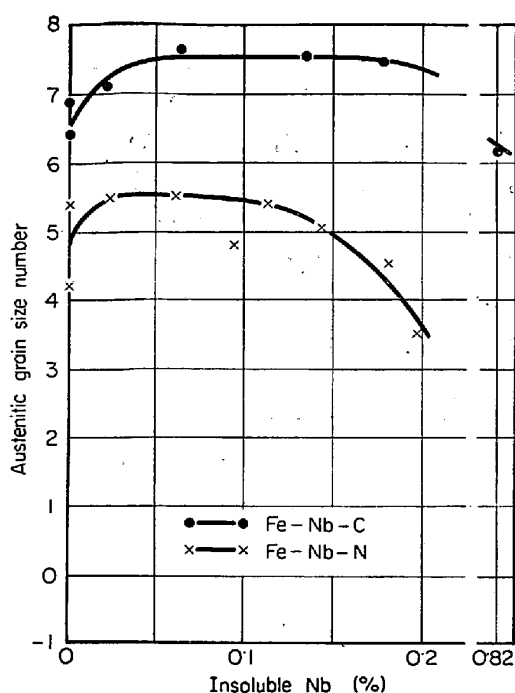
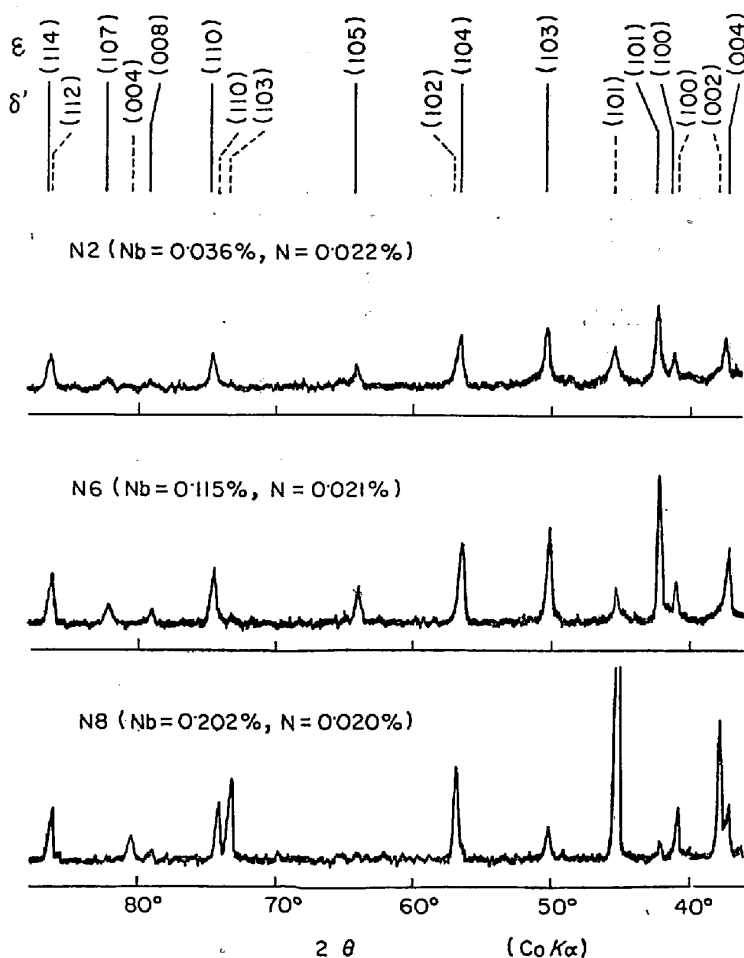


Fig. 7. Relation between insoluble Nb % and austenitic grain size number at 980°C.

窒化物の量と密接な関係を有するものと考えられるので、2.3.4 で述べた 930°C×2hr 空冷の焼ならし処理材について 980°C×4hr 真空腐食を行なった場合のオーステナイト結晶粒度と、それらの粒度現出時における条件と全く同じ条件の熱処理、すなわち 980°C×2hr 空冷後 980°C×4hr 加熱保持後水冷の熱処理を行なった試片中の不溶性 Nb 量との関係を調査した。これらの結果は Fig. 7 に示すごとくである。この場合不溶性 Nb 分析は 6N-HCl 中に常温で浸漬放置処理する態別定量法にもとづいて行なった。これらの結果は前述の全 Nb 量との関係とほぼ同様の傾向を示すが、微量の Nb 炭化物または窒化物の析出によつて、オーステナイト結晶粒が微細化することを明らかに示している。また Fe-Nb-N 系では窒化物型 Nb 量が 0.01% 程度以上では結晶粒度は変化しなくなり、さらに増加して 0.1% 程度になると逆に粗大化の傾向が認められる。この傾向はすでに述べたごとく全 Nb 量とオーステナイト結晶粒度との関係においても、真空腐食法による場合には常に認められた。



Heat treatment of the specimens 980°C×2hr A.C→980°C×4hr W.Q
Fig. 8. The results of X-ray diffraction of the residues extracted from the Fe-Nb-N specimen by 6N-HCl solution.

このような Fe-Nb-N 系における現象は次節に述べるごとく、これらの試片中に析出する Nb 窒化物の形状の相違によるのではないかと考えるが 2.6 で後述する固溶窒素自体の微細化作用を考慮すれば、Nb 含有量が多くなるにしたがつて窒化物形 Nb 量が多くなり、それにともなつて固溶 N による微細化作用が消滅していき、固溶 N がほとんどなくなった場合、すなわち不溶性 Nb=0.14% 程度になると粗大化するにいたるのではないかとと思われる。同様に考えると Fe-Nb-C 系において炭化物型 Nb=0.43% 程度以上で多少粗大化の傾向を示していることも説明される。

2.5 Nb 窒化物相の結晶構造とオーステナイト結晶粒度

Fe-Nb-C 系試料で析出する Nb 化合物は立方晶の Nb 炭化物（あるいは炭窒化物）¹⁴⁾¹⁵⁾ のみであるが、Fe-Nb-N 系試料においては 2 種類の 6 方晶 Nb 窒化物^{15)~17)} ε-相と δ'-相が析出しており、試料中の N/Nb モル比が小になるにしたがつて δ'-相の量的割合が増すことが判明している¹⁾。前節で Fe-Nb-N 系試料における不溶性 Nb 量とオーステナイト結晶粒度の関係について、Nb 窒化物による微細化から粗大化に変わる現象と析出窒化物相の形態との関連性にふれたが、このような 2 種類の窒化物相の量的割合がこの現象の原因になっているのではないかと考えられるので、

微細化領域にある試料 N 2, 粗大化傾向の現われる直前の試料 N 6 および粗大化傾向のかなり進んだ試料 N 8 より抽出した残査について X 線回折を行なつて析出相を比較した。それらの結果は Fig. 8 に示すごとくであり, N 2 と N 6 の残査はほとんど変わらないが, N 8 の残査においては他の場合にくらべて ϵ -相の回折線がいちじるしく弱くなり, 逆に δ' -相の回折線はきわめて強くなっている。 ϵ -相, δ' -相の形状についてはすでに前報¹⁾で述べたごとくであるが, これらの結果からみると ϵ -窒化物は結晶粒成長阻止作用を持つが, δ' -窒化物はその作用がなく, したがつて析出窒化物中のこの相の割合が大きくなるとオーステナイト結晶粒は粗大化するのではないかと考えられる。しかしながら固溶 N の減少による微細化作用の低下も考慮しなければならないと思われるので, Fe-Nb-N 系における異常な現象は, おそらくこれら両方の作用によるものと判断される。

2.6. オーステナイト結晶粒度におよぼす固溶 C と固溶 N の影響

2.4 において固溶 N ならびに固溶 C によるオーステナイト結晶粒微細化作用に言及したが, 本研究に使用した Fe-Nb 系の Nb を含まない試片は高純度純鉄 (>99.96%) であり Fe-Nb-C, Fe-Nb-N 系の Nb を含まない試

片はそれぞれ $C=0.077\%$, $N=0.018\%$ の Fe-C, Fe-N 2 元系純合金である。これらのオーステナイト結晶粒度を比較すると Fig. 9 に示すごとく Fe-C 合金は粒度現出方法のいかんを問わず, 純鉄よりいちじるしく微細であり, Fe-N 合金もまたかなり細かくなっている。これらの結果から固溶 C, 固溶 N もオーステナイト結晶粒微細化作用を有し, とくに固溶 C の場合 0.1% 程度以下においてすでにかかなり顕著な微細化作用を有することが明らかになった。

2.7 考 察

以上の結果から Fe-C 合金 ($C=0.1\%$) に微量の Nb を添加すると立方晶の δ -Nb 炭化物を生成し, 有効に細粒鋼を得ることがわかつた。実際の Nb 添加鋼において析出する Nb 化合物はいずれもこの δ -Nb 炭化物または炭窒化物相と考えられるので, その場合は本研究における Fe-Nb-C 系試料の場合とほぼ同様の傾向を示し, Nb $\approx 0.05\%$ 程度 ($C=0.1\%$ 鋼の場合) までの Nb 添加で, オーステナイト結晶粒の微細化が期待できるが, それ以上の添加はあまり効果がなく, 過剰に加えると固溶 C の不必要な低下をきたし, そのために Nb の効果がかえつて阻害されるから注意すべきである。

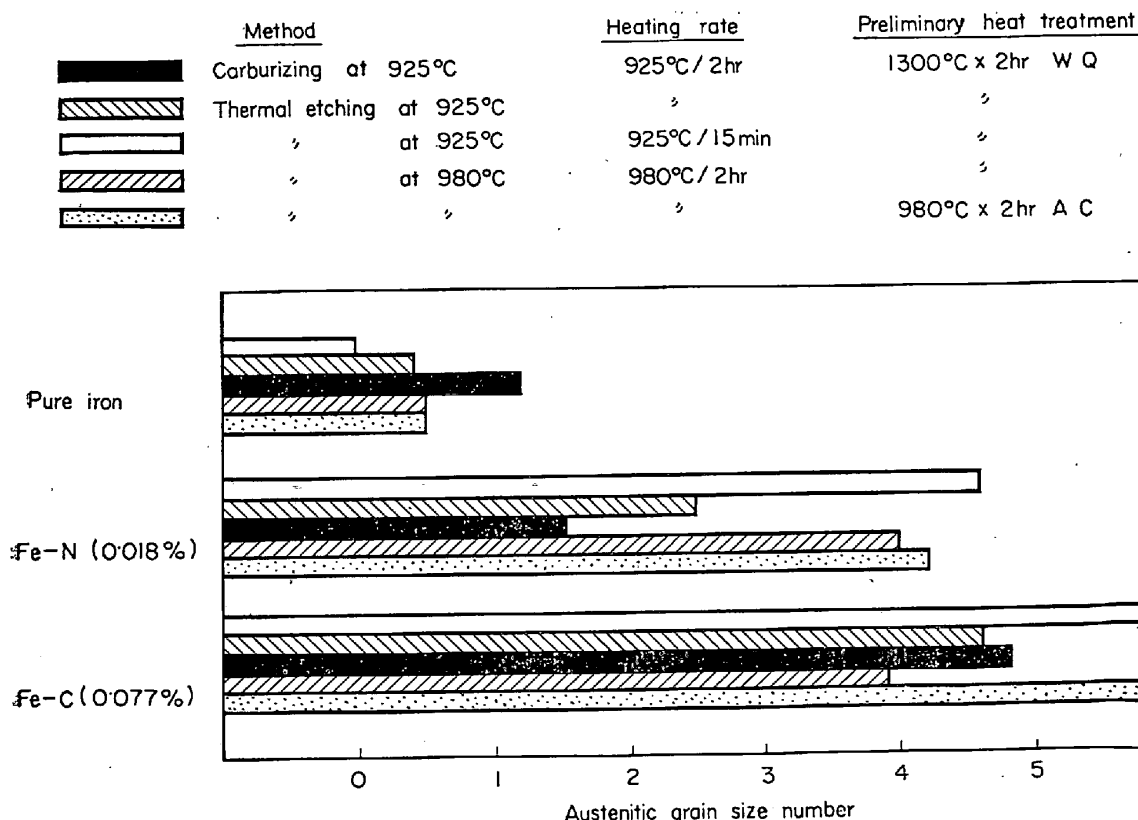


Fig. 9. The effect of carbon and nitrogen on austenitic grain size.

3. 鋼のオーステナイト結晶粒度に およぼす Ta の影響

Nb 添加鋼の工業的製造過程においては Nb 添加は溶鋼中にフェロニオブを添加することによって行なわれるが、フェロニオブ中には一般に 5~6% の Ta が含まれている。ところが Ta は Nb と同様に鋼中において炭化物や窒化物を形成するので、これらの生成が鋼の結晶粒度に影響をおよぼすことが考えられるから、実用 Nb 添加鋼について考察するには Ta の影響も考慮しなければならない。そこでつぎに Fe-Ta-C, Fe-Ta-N ならびに Fe-Ta 系合金について、含 Nb 合金について行なったのと同様の調査を行ない、鋼のオーステナイト結晶粒度におよぼす Ta の影響を検討した。

3.1 試料ならびに実験方法

塩基性電気炉純鉄、金属 Ta、黒鉛および N₂ ガスを使用し、真空溶解鋳造法によつて Table 2 に示すごとく Fe-Ta-C, Fe-Ta-N ならびに Fe-Ta 系合金 (約 2 kg 約 40 mm φ 鋼塊) を溶製し、それらの鋼塊を約 20 mm φ の鍛造材として実験に供した。実験方法は真空腐食法により、1300°C × 2hr 水冷または 980°C × 2hr 空冷の前処理を行なった試片につき、980°C × 4hr (2hr で昇温) 保持によつてオーステナイト粒界を現出する方法を用いた。なおオーステナイト結晶粒度の判定法は Nb 添加鋼の場合と全く同じ方法で行なった。

3.2 実験結果ならびに考察

3.2.1 1300°C × 2hr 水冷の前処理を行なった試片について 980°C × 4hr (2hr で昇温) 真空腐食を行なった場合

Fig. 10 に示すごとく Fe-Ta-C 系では 0.05% 程度の Ta 添加によつて細粒鋼となり、それ以上 Ta 含有量が増してもあまり変化はなく、0.5% Ta 以上においては逆にややオーステナイト結晶粒度が粗大化する傾向を示す。Fe-Ta-N 系では Ta 添加に伴う微細化はほとんど認められず、また Fe-Ta 系では約 0.04% 程度までの微量 Ta 添加で Ta を含まない試料 (純鉄) にくらべかなり結晶粒が小になっているが、最も微細化したものでも粒度番号 5 程度であり、細粒とはいえない。

3.2.2 980°C × 2hr 空冷の前処理を行なった試片について 980°C × 4hr (2hr で昇温) 真空腐食を行なった場合

オーステナイト結晶粒度と Ta 量の関係は Fig. 11 に示すごとくである。Fe-Ta-C 系においては Ta を含まない試料においてすでに細粒であり、したがって Ta 添加に伴う微細化はあまり顕著ではないが、約 0.3% 程度

Table 2. Chemical composition of samples.

Alloy system	Sample No	Nb(%)	C(%)	N(%)
Fe-Ta	TB 1	0.010	0.011	0.0014
	TB 2	0.040	0.009	0.0012
	TB 3	0.090	0.008	0.0012
	TB 4	0.26	0.007	0.0013
	TB 5	0.59	0.008	0.0013
	TB 6	0.91	0.007	0.0011
Fe-Ta-C	TC 1	0.039	0.100	0.0013
	TC 2	0.063	0.104	0.0013
	TC 3	0.089	0.104	0.0013
	TC 4	0.27	0.097	0.0013
	TC 5	0.61	0.096	0.0013
	TC 6	1.70	0.094	0.0013
Fe-Ta-N	TN 0	—	0.007	0.0154
	TN 1	0.027	0.006	0.0154
	TN 2	0.052	0.008	0.0142
	TN 3	0.098	0.007	0.0130
	TN 4	0.60	0.008	0.0127
	TN 5	1.00	0.008	0.0120
Pure iron Fe-C	B 0	—	0.007	0.0015
	C 0	—	0.077	0.0019

Other impurities: Si≒0.07%, P≒0.01%, S≒0.007%, Ni≒0.04%, Cr≒0.017%, V≒0.005%, ΣAl≒0.001%, ΣTi≒0.005%, ΣO≒0.003%

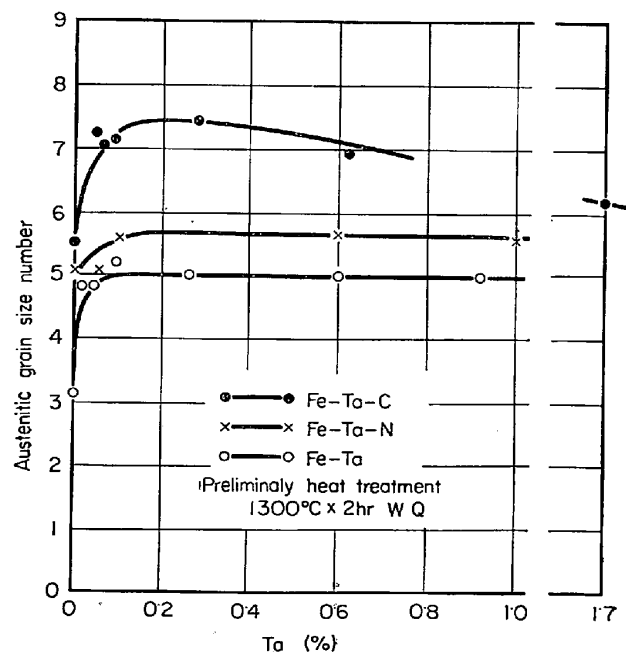


Fig. 10. Relation between Ta content and austenitic grain size number determined by thermal etching method at 980°C (Heating rate: 980°C/2hr).

の Ta 添加で粒度番号 7.5 の細粒を示す。しかしながら Ta 量がさらに増加すると (約 0.7% 程度以上) この場合もオーステナイト結晶粒が逆に粗大化する傾向を示す。Fe-Ta-N 系においては 0.1% 程度までの Ta 添加

によつてかなり微細化を示すが、それ以上ではほとんど変化がなく粒度番号 5 程度である。また Fe-Ta 系においても約 0.04% 程度の微量 Ta の添加で、Ta を含まない試料 (純鉄) より粒度番号で 3~4 程度の差に相当するいちじるしい微細化傾向が見られ、固溶 Ta による

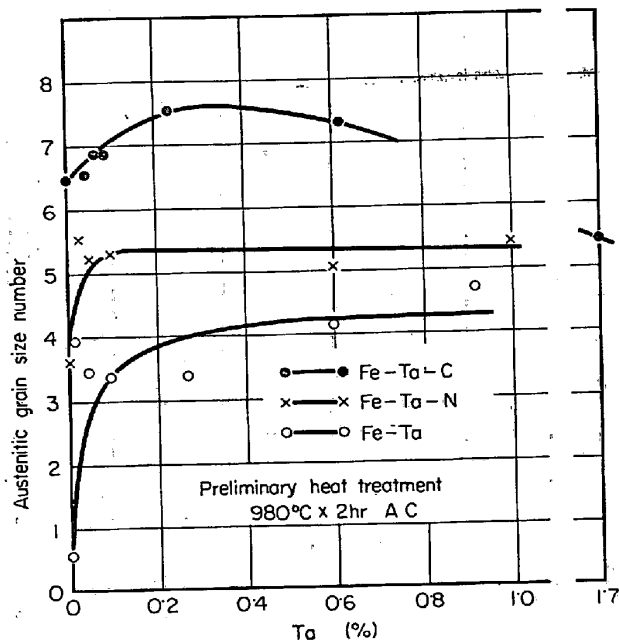


Fig. 11. Relation between Ta content and austenitic grain size number determined by thermal etching method at 980°C. (Heating rate: 980°C/2hr).

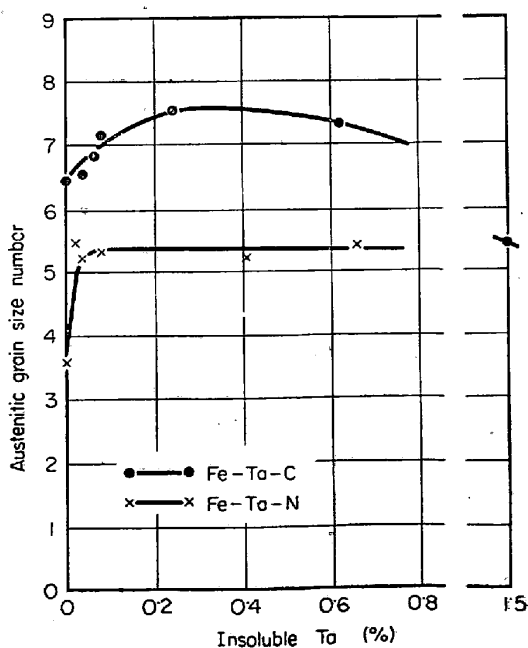


Fig. 12. Relation between insoluble Ta % and austenitic grain size number at 980°C.

微細化作用が認められるが、いずれも粒度番号 5 以下であり、Fe-Ta-C 系におけるような細粒鋼は得られない。

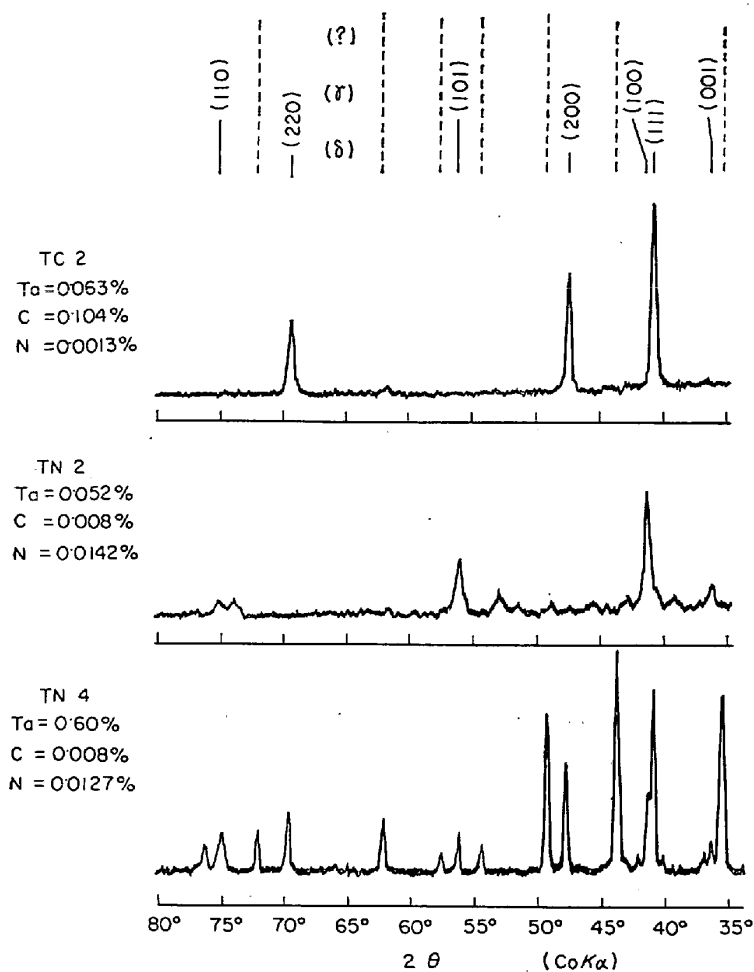
Fe-Ta-C 系ならびに Fe-Ta-N 系試料については、別に作成した、オーステナイト結晶粒度現出時と同じ条件の熱処理を行なつた試片から 6N-HCl による不溶性 Ta 量を態別定量³⁾し、それらの量的変化と上述のオーステナイト結晶粒度との関係も検討した。これらの結果は Fig. 12 に示すごとくであり、これより不溶性 Ta 量すなわち Ta 炭化物あるいは窒化物の析出量とオーステナイト結晶粒度とが密接な関連を有することがわかる。またこれらの各試片より 6N-HCl 不溶性残渣を回収し、X 線回折を行なつた結果は Fig. 13 に示すごとく、Fe-Ta-C 系試料においては立方晶の δ -Ta 炭化物¹⁸⁾、Fe-Ta-N 系試料においては γ -Ta 窒化物¹⁹⁾ (δ -Ta 炭窒化物も共存する) の析出が認められ、これらの結果から δ -Ta 炭化物 (あるいは炭窒化物) ならびに γ -Ta 窒化物の析出は δ -Nb 炭化物あるいは ϵ -Nb 窒化物と同様に、鋼のオーステナイト結晶粒微細化の役割を果たすことがわかつた。なお Fe-Ta-N 系の Ta 含有量の多い試料では Fig. 13 に示した試料 TN 4 の結果が示すごとく、これらの相と異なつた不明の相が認められるが、このような相の認められる試料においても Fe-Nb-N 系試料において認められたような、オーステナイト結晶粒の粗大化の傾向は現われていない。

4. 鋼の結晶粒度におよぼす Nb と Ta の影響の比較考察

4.1 オーステナイト結晶粒度におよぼす影響

Nb または Ta を、C 約 0.1% の Fe-C 合金に添加すると、いずれも微量範囲で細粒鋼を得ることができ、そのような鋼のオーステナイト結晶粒微細化傾向が、いずれも立方晶の δ -Nb 炭化物または δ -Ta 炭化物の析出と密接な関連を有することは以上の結果から明らかである。いまこれらの両元素の、鋼のオーステナイト結晶粒微細化の機能を比較するために、980°C $\times$ 2hr 空冷の焼ならし処理を行なつた試片について 980°C $\times$ 4hr (2hr で昇温) 真空腐食を行なつた場合について Fe-Nb-C 系および Fe-Ta-C 系試料で決定したオーステナイト結晶粒度を、それぞれ Nb および Ta 含有量の原子百分率に対してプロットすると Fig. 14 に示すとおりである。

この結果から判断すると、低炭素鋼のオーステナイト結晶粒微細化機能について Nb と Ta は原子百分率について比較すると同等であると考えられる。しかしながら重量 % で考えると、同じ程度の微細化の効果を得るためには、Ta の場合には Nb の場合より多量 (約 2 倍) の



Heat treatment of specimens 980°C×2hr A.C.→980°C×4hr W.C.

Fig. 13. The results of X-ray diffraction of the residues extracted from the Fe-Ta-C and the Fe-Ta-N specimens by 6N-HCl solution.

添加を必要とすることになり、また価格の点からも実際面においては Nb 添加のほうが有利であることがわかる。1300°C で溶体化処理を行なったのち、980°C×4hr 真空腐食した場合には Fig. 14 よりばらつきが大きくなったが傾向的には同様と考えてよい。

Fe-N(N=0.02%) 合金においても Nb または Ta の微量添加でオーステナイト結晶粒は小になるが、これらは 1 章および 2 章で示したごとく、いずれも粒度番号 6 以下であり、細粒鋼は得られなかった。また純鉄にこれらの元素を添加した 2 元系においても Nb または Ta の比較的微量添加範囲において、粒度番号 1 以下の粗粒を示す純鉄にくらべるとかなりオーステナイト結晶粒は小になっており、いずれの元素についても固溶原子による微細化効果が認められた。

4.2 オーステナイト結晶粒度とフェライト結晶粒度との関係

鋼のオーステナイト結晶粒度とフェライト結晶粒度との関係を検討するために、1 章および 2 章で使用した各試料について、980°C×2hr 空冷の焼ならし状態におけるフェライト結晶粒度と、それらの試料について 980°C×4hr(2hr で昇温) 真空腐食を行なった場合のオーステナイト結晶粒度との関係を調査した。Fig. 15 および Fig. 16 はそれぞれ Nb 添加鋼および Ta 添加鋼についての結果であるが、これよりこの

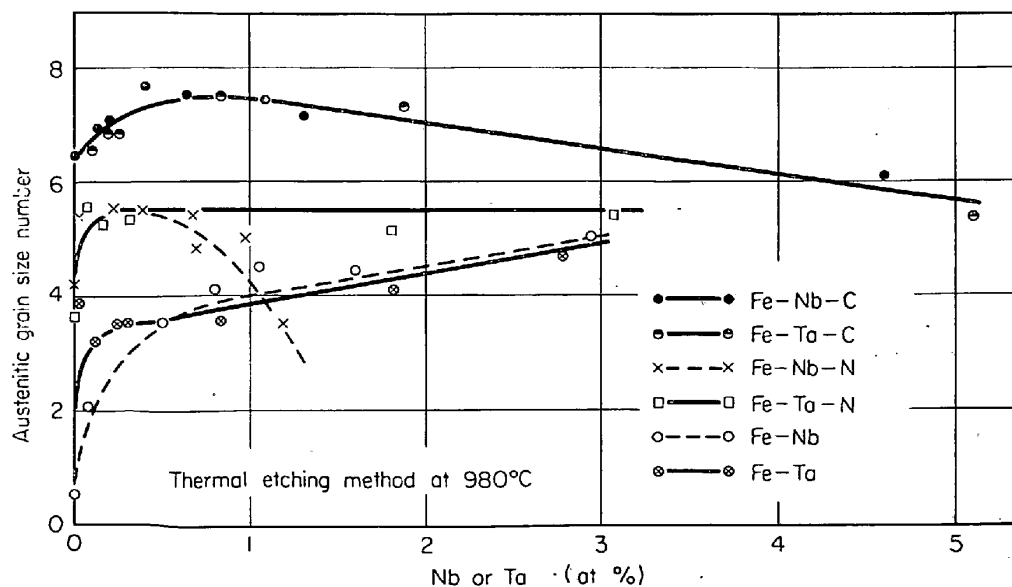


Fig. 14. Comparison of the effect of Nb- and Ta- content on austenitic grain size of pure iron, Fe-C and Fe-N alloys.

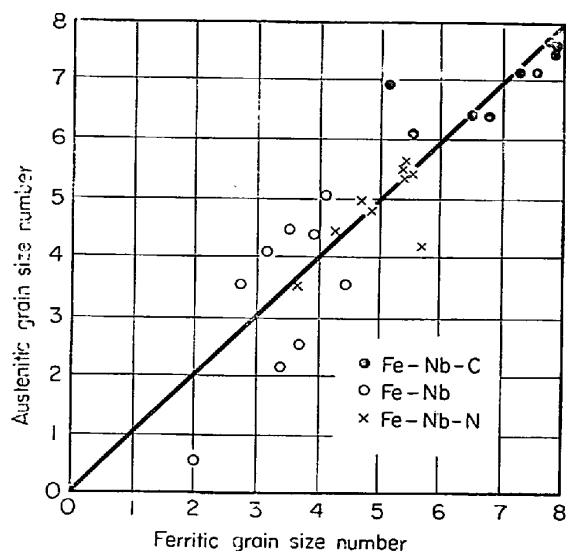


Fig. 15. Relation between ferritic grain size and austenitic grain size in the Nb-added steels.

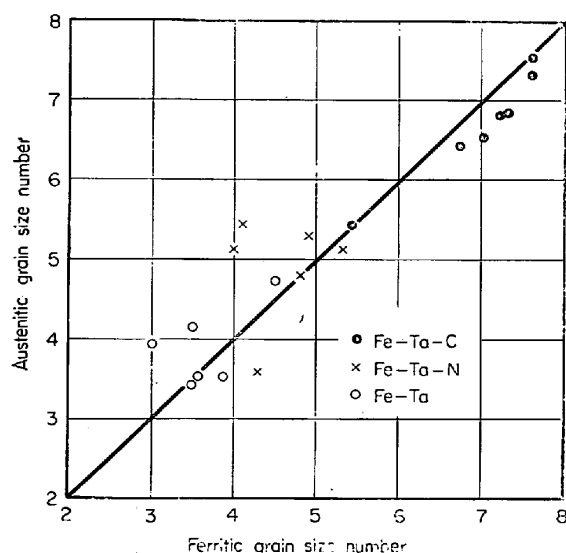


Fig. 16. Relation between ferritic grain size and austenitic grain size in the Ta-added steels.

ような熱処理状態においては、いずれの鋼の場合もフェライト結晶粒度とオーステナイト結晶粒度の間に、ほぼ45°の直線関係があり、フェライト結晶粒が微細な場合にはオーステナイト結晶粒度も細粒になっていることがわかる。α-γ変態時においてフェライト粒界はオーステナイトの核発生の位置になるといわれており、このことからフェライト粒が微細である場合、変態によつて生じたオーステナイトの結晶粒も微細であることが一応考えられるが、比較的高い温度でオーステナイト化した場合、もし結晶粒の粗大化阻止因子がなければ、変態後にオーステナイト結晶粒は成長して粗大になり、かならずしも

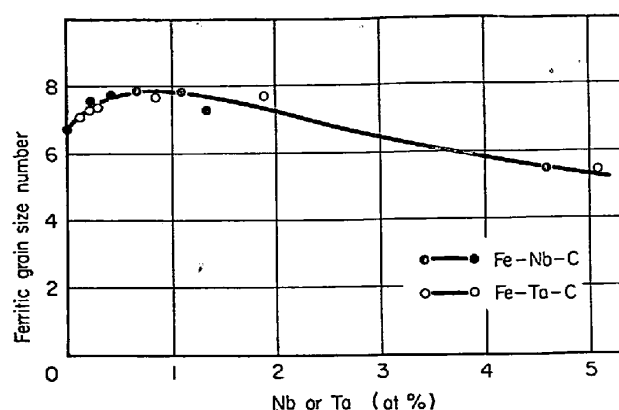


Fig. 17. Comparison of the effect Nb- and Ta-content on ferritic grain size of Fe-C alloys.

フェライト結晶粒との間に直線関係が保持されるとはいえない。これらの点から考えて、Fe-Nb-CあるいはFe-Ta-C系試料において細粒鋼を得るのは、これらの試料中に析出したδ-炭化物がオーステナイト結晶粒成長阻止作用を持つことによるのではないかと推論される。

上述の検討において細粒（フェライト結晶粒）を示したFe-Nb-CおよびFe-Ta-C系におけるフェライト結晶粒度を、それぞれNbまたはTaの原子百分率に対してプロットすると、Fig. 17に示すごとくであり、フェライト結晶粒の微細化に関しても、オーステナイト結晶粒の場合と同様に百分率ではNbとTaは同等の効果を示すが、重量%で考えると同程度の細粒を得るためにはNbのほうが約半量で済み、その点で有利である。

4.3 鋼のオーステナイト結晶粒粗粒化阻止作用

前節で述べたごとく、Fe-Nb-CおよびFe-Ta-C系試料において細粒鋼を得たのは、これらの試料中におけるδ-炭化物が、上述のオーステナイト結晶粒現出温度(980°C)において粗粒化阻止作用を持っていることによるのではないかと考えられる。このような析出炭化物あるいは窒化物の作用はそれらの析出物のオーステナイト中における挙動と密接な関連を有し、一般にある程度の温度まで粗粒化阻止作用を持っていたとしても、オーステナイト化温度がそれらの析出物の溶解する温度範囲に達すると、この作用を失ない、突然あるいは漸次粗粒化すると考えられている。Nb添加鋼およびTa添加鋼についてこのようなオーステナイト化温度と粗粒化阻止作用の関係を検討するために、実用Nb添加鋼と同程度の微量Nbを含むFe-Nb-C系の試料C2およびFe-Nb-N系の試料N2ならびにこれらとほぼ同程度の原子百分率に相当するTaを含んだFe-Ta-C系の試料TC2および

Fe-Ta-N 系の試料 TN 2 について調査し、Nb または Ta を含まない Fe-C 合金 (試料 C0) あるいは Fe-N 合金 (試料 N0 および TN0) と比較した。試片はいずれもあらかじめ、 $980^{\circ}\text{C} \times 2\text{hr}$ 空冷の焼ならし処理を施したものを、各温度で 4hr (2hr で昇温) 真空腐食してオーステナイト結晶粒を現出した。これらの結果は Fig. 18 に示すごとくであり、Fe-C 合金 (C0: C=0.077%) では 1000°C 付近において急激に粗粒化しているのに対し、Ta 添加鋼 TC 2 においてはこのような急激な変化を示す点是不明りようであるが、その温度がいくぶん高温側に移行しているようであり、 1050°C 程度までは Fe-C 合金の試料 C0 に比較してやや細かい結晶粒を保持している。さらに Nb 添加鋼 C 2 においては、このような急激な粗粒化は全く認められず、オーステナイト化温度が高くなるにしたがって次第に結晶粒は大きくなり、どちらかといえば漸進型で 1100°C 程度の温度までは Fe-C 合金の試料 C0 よりやや細かい結晶粒を保持している。上述のごとく Fe-Ta-C 系合金の TC 2 と Fe-Nb-C 系合金の C 2 との粗粒化傾向には多少の相違が見られるが、その差はきわめてわずかであり、これらの結果から微量の Nb および Ta の添加が Fe-C 合金 (C=0.1%) のオーステナイト結晶粒の粗粒化阻止にかなり有効であることがわかった。

次に Fe-N 合金* (N0: N=0.018% および TN0: N=0.015%) では 1000°C においてすでに粒度番号 3~4 程度の粗粒であり、しかもオーステナイト化温度が高くなってもほとんど変化を示さず、 1100°C 以上においては試料 C0, C 2 および TC 2 などよりかなり結晶粒が小になっている。このような結果から考えると固溶 N 自体が高温において粗粒化阻止作用を持つと考えざるを得ない**。試料 N 2 (Nb=0.036%, N=0.022%) は 1000°C 付近で比較材にくらべて小なる結晶粒を示すが、これは Nb 窒化物の微細化効果を表わすもので、窒化物が溶解すると固溶窒素の影響が現われ、 1100°C 以上では N0, TN0 とほぼ同等の結晶粒を示している。Fig. 18 には比較のために純鉄の試料 B0 について同様の方法で得たオーステナイト化温度と結晶粒度との関係を例記したが、純鉄では最初から粗粒であることはいうまでもない。

* 試料 N0 および TN0 はそれぞれ Fe-Nb-N, Fe-Ta-N 系試料の比較材として溶製した Fe-N 2 元系合金であるが、溶解原料として使用した純鉄材が異なるため、Table 1 および Table 2 の脚注に示すごとく、両者の間に微量不純物元素の含有量に多少の差がある。

** 固溶窒素のオーステナイト結晶粒微細化作用については別途に報告する予定である。

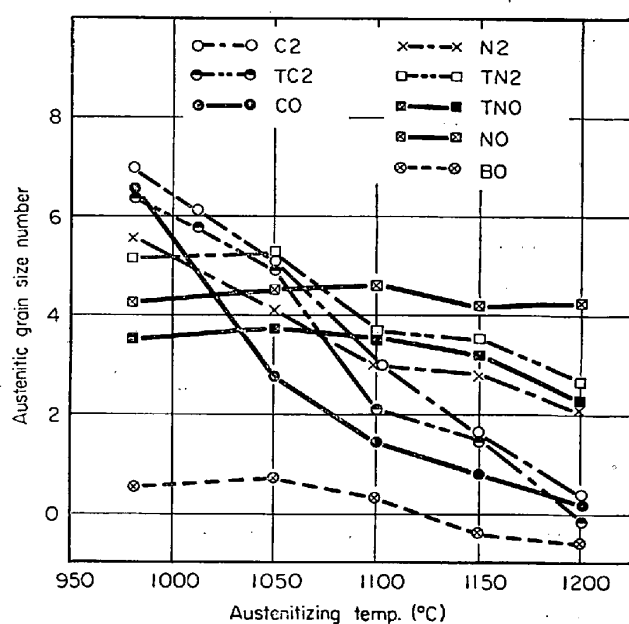


Fig. 18. Relation between austenitizing temperature and austenitic grain size number determined by thermal etching method. (Holding time: 4hr at each temperature).

5. 結 言

真空溶解鋳造法によつて溶製した Fe-C, Fe-N, Fe-Nb-C, Fe-Nb-N ならびに Fe-Nb 合金について鋼の結晶粒度におよぼす Nb の影響を検討し、同様に Fe-Ta-C, Fe-Ta-N および Fe-Ta 合金について Ta の影響も調査し相互に比較検討した。それらの結果を要約して次のごとき結論を得た。

(1) 925°C におけるオーステナイト結晶粒度を浸炭法ならびに真空腐食法によつて現出した結果、両法による粒度測定結果はかなり異なり、Nb のごとく炭化物あるいは窒化物生成元素を含む鋼については浸炭法の適用は不適當である。

(2) Nb のごとく炭化物あるいは窒化物生成元素を含む試料について真空腐食法によつてオーステナイト結晶粒度を現出する場合、試料の前処理 ($1300^{\circ}\text{C} \times 2\text{hr}$ 水冷または $980^{\circ}\text{C} \times 2\text{hr}$ 空冷) によつて、また同じ前処理 ($1300^{\circ}\text{C} \times 2\text{hr}$ 水冷) の場合でも粒度現出温度までの加熱速度 ($980^{\circ}\text{C}/2\text{hr}$ または $980^{\circ}\text{C}/15\text{min}$) によつて判定粒度が多少異なる。

(3) $980^{\circ}\text{C} \times 2\text{hr}$ 空冷の焼ならし状態の試片について、 $980^{\circ}\text{C} \times 6\text{hr}$ 真空腐食を行なつた場合、Fe-Nb-C 系および Fe-Ta-C 系試料においては Nb または Ta の微量添加で細粒鋼を得るが、同程度の細粒 (粒度番号約 7.5) を得るためには Ta は Nb の約 2 倍の添加量 (wt%)

を必要とするので、Nb 添加のほうが有利である。

(4) Fe-Nb-N, Fe-Nb 系合金 および Fe-Ta-N, Fe-Ta 系合金において Nb あるいは Ta 添加にともなうオーステナイト結晶粒の微細化は認められるが、これらの合金系の場合には絶対値としてはあまり細粒とならず粒度番号約 6 以上の細粒鋼は得られない。

(5) 抽出残査の X 線回折結果から Nb 添加鋼中における δ -Nb 炭化物および Ta 添加鋼中における δ -Ta 炭化物の析出は、鋼のオーステナイト結晶粒微細化に有効であり、また ϵ -Nb 窒化物、 γ -Ta 窒化物の析出も有効であると考えられるが、 δ -Nb 窒化物の析出は効果がない。

(6) Nb または Ta を含む各試料について $980^{\circ}\text{C} \times 2\text{hr}$ の焼ならし状態におけるフェライト結晶粒度と、その後 $980^{\circ}\text{C} \times 6\text{hr}$ 真空腐食を行なつて現出したオーステナイト結晶粒度との間にほぼ 45° の直線的な比例関係があり、フェライト結晶粒の微細なものは、オーステナイト化した場合にもやはり細粒を保持する。

(7) 微量の Nb または Ta の添加は鋼のオーステナイト結晶粒の粗粒化温度を上昇させるのに有効であり、これらの鋼中に生成した析出 δ -Nb 炭化物、 δ -Ta 炭化物は $1000 \sim 1050^{\circ}\text{C}$ の高温でのオーステナイト化を行なう場合に、粗粒化阻止作用を示すが、固溶 N もまた高温での粗粒化阻止作用を有する。

文 献

- 1) 盛 利貞, 藤田清比古, 時実正治, 山口 紘: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 911
- 2) 盛 利貞, 時実正治, 山口 紘, 角南英八郎, 中

嶋由行: 鉄と鋼, 54 (1968), p. 763

- 3) 盛 利貞, 時実正治, 角南英八郎, 中嶋由行: 鉄と鋼, 54 (1968), p. 1277
- 4) E. E. FLETCHER, A. R. ELSEA and E. C. BAIN: Trans. Amer. Soc. Metals, 54 (1961), p. 1
- 5) A. K. SEAL and R. W. K. HONEYCOMBE: J. Iron Steel Inst., 180 (1958), p. 343
- 6) F. W. STARRATT: J. Metals, 10 (1958), p. 799
- 7) 成田貴一, 宮本 醇: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 174
- 8) JIS G-0551 (1956) 鋼のオーステナイト結晶粒度試験方法
- 9) B. CHALMERS: "Physical Metallurgy" John Wiley & Sons, Inc. New York Chapman & Hall, Limited, (1959), p. 134
- 10) JIS G-0552 付図 1
- 11) B. CHALMERS: "Physical Metallurgy" John Wiley & Sons, Inc. New York Chapman & Hall, Limited, (1959), p. 120
- 12) 今井勇之進, 広谷 宏: 学振 19 委 4212, (昭和31年 7 月)
- 13) 今井勇之進, 広谷 宏: 学振 19 委 4387, (昭和31年12月)
- 14) G. BRAUER and R. LESSER: Z. Metallkunde, 50 (1959), p. 8
- 15) G. BRAUER and R. LESSER: Z. Metallkunde, 50 (1959), p. 487
- 16) G. BRAUER and J. JANDER: Z. Anorg. Chem., 270 (1952), p. 160
- 17) G. BRAUER: J. Less-Common Metals, 2 (1960), p. 131
- 18) G. BRAUER and R. LESSER: Z. Metallk., 50 (1959), p. 512
- 19) N. SCHÖNBERG: Acta Chem. Scan., 8 (1954), p. 199