

669.112.227 : 669.111.3 : 546.171.1 :
 γ 領域における鋼中炭窒化物析出量の算定方法について*

武井 格道**・島田 春夫***・横大路照男***

The Calculation of the Amounts of the Carbide and Nitride
Precipitates in the Steel at Temperature of the γ State

Tadamichi TAKEI, Haruo SHIMADA and Teruo YOKOOHJI

Synopsis:

A method of calculation was studied to determine the amounts of nitrides and carbides in the steel to which various carbide or nitride forming elements were simultaneously added. According to the results obtained, the behaviours of these precipitates determined by the calculation were in accordance with those experimentally determined in the specimen held at the temperature of austenite range, such as heating temperature of the slab, normalizing, or quenching temperatures.

As an example, the behaviours of carbides and nitrides in γ state of the steel containing niobium and aluminium are determined as follows by calculation.

(1) In the range of carbon content of more than 0.10% and of nitrogen content of 0.006%, which corresponds to the chemical composition of commercial steel, niobium tends to form carbides than nitrides.

(2) Only the precipitates of NbC and AlN are formed when carbon content is more than 0.10% and nitrogen content lies between 0.006 and 0.01%.

(Received Aug. 15, 1968)

1. 結 言

これまでの種々の報文^{1)~3)}にみられるように、抽出分離法の開発によつて鋼中の炭、窒化物の挙動をはじめて定量的に把握することが可能になり、その結果から新製品の開発や鋼の品質向上に当たつて、いかなる種類の元素をどの程度添加すべきか、またどのような熱処理が妥当かを明確にすることができるようになった。ここではさらに一步進めて、この抽出分離法によつて得られた結果の一部が従来の熱力学データから計算できるかどうかを検討した。その結果、鋼中に炭窒化物生成元素が2種類以上存在する場合には計算方法が複雑になる難点はあるが、 γ 領域 (800°C 以上の高温) で比較的長時間保たした場合、たとえばスラブを加熱したり、熱延板を焼準したりする場合には分析値と計算値が比較的良好に一致することを見出した。その計算方法、計算結果、ならびに分析値との比較について以下に記す。

2. 計算方法ならびに結果

2.1 計算方法

代表例として Nb-Al-C-N 系のように鋼に添加した金属元素の一方が窒化物だけしか生成しない4成分で最大3種の析出物が生成する事例について γ 領域での炭化物、窒化物の析出挙動を求める計算方法を検討した。す

なわち鋼中の Nb, Al, C, N 量を種々変化させた場合、800°C 以上の高温でいかなる炭、窒化物が優先的に析出してくるかを従来の熱力学データを使用して計算する手順について報告する。

なお以下に述べる計算手順は γ 鉄中の2成分系で観測されている溶解度積を用いており、 α 鉄中の析出には適用できない。また析出物はすべて化学量論を満足するものとし、固溶成分の活量係数は1としている、したがつて固溶成分の濃度は比較的小さい0.1%以下を対象としている。後述の実例に示すとおり、少なくとも実用炭素鋼の範囲ではこれらの仮定による計算値が実測値とほぼ一致していることがわかる。

計算手順

いま鋼に添加する Nb, Al, C, N 量を種々変えた場合に 800°C 以上の高温で地鉄に固溶している Nb, Al, C, N 量をそれぞれ [Nb], [Al], [C], [N] で表示し、また $\langle \text{NbN} \rangle$, $\langle \text{AlN} \rangle$, $\langle \text{NbC} \rangle$ はそれぞれ鋼中に析出している NbN, AlN, NbC 量を表示するものとする。さらに K_1 , K_2 , K_3 を $K_1 = [\text{Nb}] \cdot [\text{N}]$, $K_2 = [\text{Al}] \cdot [\text{N}]$, $K_3 = [\text{Nb}] \cdot [\text{C}]$ の平衡恒数を表わすものとする。これら

* 昭和43年4月本会講演大会にて発表

昭和43年8月15日受付

** 八幡製鉄(株)技術研究所 工博

*** 八幡製鉄(株)技術研究所

Table 1. The relation between the added, dissolved and precipitated amounts of elements and the solubility products of precipitates.

Region No	1	2	3	4	5	6	7	8
The phase of precipitates	Not precipitate	<NbN>	<AlN>	<NbC>	<NbN> <AlN>	<AlN> <NbC>	<NbC> <NbN>	<NbN> <AlN> <NbC>
The dissolved amounts of elements and solubility products	$[Nb] \cdot [N] < K_1$ $[Al] \cdot [N] < K_2$ $[Nb] \cdot [C] < K_3$	$[Nb] \cdot [N] = K_1$ $[Al] \cdot [N] < K_2$ $[Nb] \cdot [C] < K_3$	$[Nb] \cdot [N] < K_1$ $[Al] \cdot [N] = K_2$ $[Nb] \cdot [C] < K_3$	$[Nb] \cdot [N] < K_1$ $[Al] \cdot [N] < K_2$ $[Nb] \cdot [C] = K_3$	$[Nb] \cdot [N] = K_1$ $[Al] \cdot [N] = K_2$ $[Nb] \cdot [C] < K_3$	$[Nb] \cdot [N] < K_1$ $[Al] \cdot [N] = K_2$ $[Nb] \cdot [C] = K_3$	$[Nb] \cdot [N] = K_1$ $[Al] \cdot [N] < K_2$ $[Nb] \cdot [C] = K_3$	$[Nb] \cdot [N] = K_1$ $[Al] \cdot [N] = K_2$ $[Nb] \cdot [C] = K_3$
The dissolved and added amounts of elements	$[Nb] = Nb$ $[Al] = Al$ $[N] = N$ $[C] = C$	$[Nb] < Nb$ $[Al] = Al$ $[N] < N$ $[C] = C$	$[Nb] = Nb$ $[Al] < Al$ $[N] < N$ $[C] = C$	$[Nb] < Nb$ $[Al] = Al$ $[N] = N$ $[C] < C$	$[Nb] < Nb$ $[Al] < Al$ $[N] < N$ $[C] = C$	$[Nb] < Nb$ $[Al] < Al$ $[N] < N$ $[C] < C$	$[Nb] < Nb$ $[Al] = Al$ $[N] < N$ $[C] < C$	$[Nb] < Nb$ $[Al] < Al$ $[N] < N$ $[C] < C$
Conditions (The added amounts of elements and solubility products)	$Nb \cdot N < K_1$ $Al \cdot N < K_2$ $Nb \cdot C < K_3$	$Nb \cdot N > K_1$ $Al \cdot C < \frac{K_2 \cdot K_3}{K_1}$	$Al \cdot N > K_2$ $Nb \cdot C < K_3$	$Al \cdot N < K_2$ $Nb \cdot C > K_3$	$Nb \cdot N > K_1$ $Al \cdot N > K_2$	$Al \cdot N > K_2$ $Nb \cdot C > K_3$ $Al \cdot C > \frac{K_2 \cdot K_3}{K_1}$	$Nb \cdot N > K_1$ $Nb \cdot C > K_3$	$Nb \cdot N > K_1$ $Al \cdot N > K_2$ $Nb \cdot C > K_3$ $Al \cdot C > \frac{K_2 \cdot K_3}{K_1}$

$[Al]$, $[Nb]$, $[C]$, and $[N]$ mean the dissolved amounts of elements.
 Al , Nb , C , and N mean the added amounts of elements.

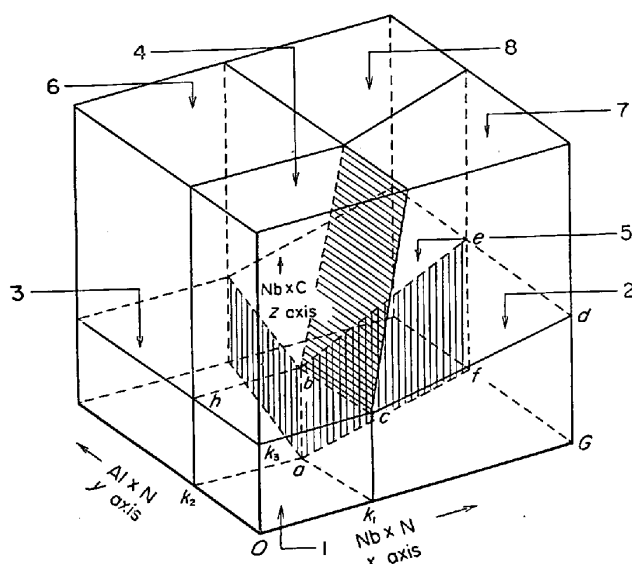


Fig. 1. The outline of precipitation. For example, in the region No 2 surrounded by the surfaces, $\square k_1cba$, $\square k_1Gdc$, $\square afeb$, $\square cdeb$ and etc. only NbN is precipitated.

4成分系では析出する相の種類によつてそれぞれ1~8の8領域に分類され、さらにそれぞれの場合における溶解度積と固溶量、固溶量と添加量との関係が設定され、これに基づき必要条件が定まる。これらの関係を一覧表にしたのが Table 1 である。

また、これらの関係を立体的なモデルで表わすと Fig. 1 のようになる。すなわち Fig. 1 の立体モデルの略図からわかるように x 軸、 y 軸、 z 軸をそれぞれ $Nb \times N$ 、 $Al \times N$ 、 $Nb \times C$ とし、さらに析出の有無の境界点をそれぞれ K_1 、 K_2 、 K_3 とする。まず OK_1aK_2 面、 OK_1CK_3 面、

K_1Cba 面、 $abhK_2$ 面、 K_2OK_3h 面、 K_3Cbh 面によつて囲まれた部分が領域 1 に相当する。また K_1Cba 面、 K_1Gdc 面、 $feba$ 面、 $Cdeb$ 面、 K_1Gfa 面によつて囲まれた部分は領域 2 に相当する。たとえば領域 2 は Table 1 の必要条件からわかるように $Nb \times N$ が K_1 より大きい範囲にある。同様に領域 3 は $Al \times N$ が K_2 より大きい範囲に、領域 4 は $Nb \times C$ が K_3 より大きい範囲にある。

しかし Table 1 だけでは既知数である添加量と溶解度積との関係から、いかなる種類の析出物相が析出するかは不明である。したがって添加量の積と溶解度積との大小関係の組み合わせを考え、Table 2 のように I~VIII に分類し、それぞれいかなる種類の析出物相が析出するか、すなわちどの領域に相当するか、さらにその場合、いかなる計算手順でおこなえばよいかを表示した。

Table 2 にしめた計算手順で初期条件(添加量と溶解度積)が I の場合は析出物は生成しないので計算する必要がない。II~VII の場合であれば二成分系、三成分系の計算手順(四成分系の計算手順に準ずる)でおこなえばよい。初期条件が VIII の場合は四成分系の場合である。この VIII の場合、まず 2, 5, 6, 7, 8 いずれの領域の析出物相が析出するかを判別しなければ、いかなる算定式をもちいて解くかが不明である。したがって初期条件から VIII になった場合、どの領域に相当するかを判別する式を作ることが、この計算手順を決定する最大要素である。

まず Table 1 の最下段にしめた $Al \times C$ と $\frac{K_2 \cdot K_3}{K_1}$ との大小関係よりつぎの 1), 2) に分類することができる。

$$1) \quad Al \times C < \frac{K_2 \cdot K_3}{K_1} \dots\dots\dots \text{領域 } 2, 5, 7$$

Table 2. The conditions of precipitation and the process for calculation of the amounts of carbides and nitrides.

Region No			1	2	3	4	5	6	7	8	The process for calculation
*											
I	$Nb \cdot N < K_1$	$Al \cdot N < K_2$	$Nb \cdot C < K_3$	○							No needs for calculation
II	$Nb \cdot N < K_1$	$Al \cdot N > K_2$	$Nb \cdot C > K_3$			○					Two elements system Nb-C System
III	$Nb \cdot N < K_1$	$Al \cdot N > K_2$	$Nb \cdot C < K_3$			○					" Al-N System
IV	$Nb \cdot N < K_1$	$Al \cdot N > K_2$	$Nb \cdot C > K_3$					○			" Nb-C System Al-N System
V	$Nb \cdot N > K_1$	$Al \cdot N < K_2$	$Nb \cdot C < K_3$		○						" Nb-N System
VI	$Nb \cdot N > K_1$	$Al \cdot N < K_2$	$Nb \cdot C > K_3$		○		○		○		Three elements system Nb-C-N System
VII	$Nb \cdot N > K_1$	$Al \cdot N > K_2$	$Nb \cdot C < K_3$		○	○		○			" Nb-Al-N System
VIII	$Nb \cdot N > K_1$	$Al \cdot N > K_2$	$Nb \cdot C > K_3$		○			○	○	○	Four elements system Nb-Al-C-N System
The phase number of precipitates			0	1	2	3					

* Conditions of precipitation (The amounts of added element and solubility product)

$$2) Al \times C > \frac{K_2 \cdot K_3}{K_1} \dots\dots\dots \text{領域 } 5, 6, 7, 8$$

まず 1) の場合について考える。

1) の場合は領域 2, 5, 7 のいずれかに相当するのであるから, Fig. 1 の立体モデルから, これらの領域の境界がどのようなになっているか, すなわち面に対応しているか, 稜であるか, それとも点に対応しているかを調べてみると, 領域 2 と領域 5 および領域 2 と領域 7 は面に対応し, 領域 2, 領域 5, 領域 7 はそれぞれ稜で接している。これらを平面的なモデル図で表わすと Fig. 2 のようになる。図中にしめした 2, 5, 7 領域間の境界の判別式はそれぞれつぎの式で表わすことができる。

2 と 5 の境界で 2 側, すなわち条件 π は $\langle NbN \rangle$, $\langle AlN \rangle$ 二相析出領域から $\langle NbN \rangle$ のみの一相析出領域へ移る条件である。つまり $\langle AlN \rangle$ が消失する条件であつて, つぎの 5 つの式を同時に満足しなければならない。

$$[Nb] \cdot [N] = K_1$$

$$Nb - [Nb] = \alpha \langle NbN \rangle \quad \alpha = \frac{Nb}{NbN}$$

$$Al - [Al] = 0$$

$$N - [N] = (1 - \alpha) \langle NbN \rangle$$

$$[Al] \cdot [N] < K_2$$

これらの式より未知数である固溶量の $[Nb]$, $[Al]$, $[N]$ および析出量の $\langle NbN \rangle$ を消去し, 添加量と溶解度積だけで表わすとつぎの式になる。

$$Al \left(Nb - \frac{K_1}{K_2} Al \right) > \frac{\alpha}{1 - \alpha} (Al \times N - K_2)$$

これが条件 π の式である。この式を満足する事例はす

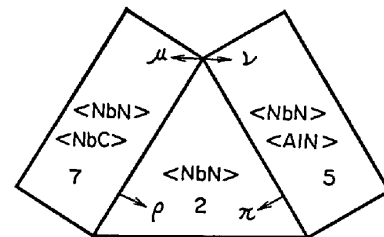


Fig. 2. The relation between the precipitated phase and boundary conditions in the case of $Al \cdot C < \frac{K_2 \cdot K_3}{K_1}$.

くなくとも領域 5 ではないことがわかる。以下同様にして 2 と 7 の境界で 2 側の条件 ρ はつぎの式のようなになる。

$$C \left(N - \frac{K_1}{K_3} C \right) > \frac{1 - \alpha}{\alpha} (Nb \times C - K_3)$$

また 7 と 5 の境界で 7 側の条件 μ の式および 5 側の条件 ν の式は以下のとおり。

μ の条件式

$$Al \left(Nb - \frac{K_1}{K_2} Al \right) > \frac{\alpha}{1 - \alpha} (Al \times N - K_2) + \frac{\gamma}{1 - \gamma} \left(Al \times C - \frac{K_2 \cdot K_3}{K_1} \right)$$

ν の条件式

$$C \left(N - \frac{K_1}{K_3} C \right) > \frac{1 - \alpha}{\alpha} (Nb \times C - K_3) + \frac{1 - \beta}{\beta} \left(Al \times C - \frac{K_2 \cdot K_3}{K_1} \right)$$

$$\text{ただし } \beta = \frac{Al}{AlN}, \quad \gamma = \frac{Nb}{NbC}$$

以上からつぎのことがわかる。

① NbC が析出しない条件 ν ないし ρ の条件で NbN と AlN が共存する条件が ν で領域 5 に相当し, NbN のみが存在する条件が ρ で領域 2 に相当する。

② AlN が析出しない条件は μ ないし π の条件で NbC と NbN が共存する条件が μ で領域 7 に相当し, NbN のみが存在する条件が π で領域 2 に相当する。

③ $Al \times C < K_2 \cdot K_3 / K_1$ であるから条件 ρ が成立すると条件 ν も成立する。同様に条件 π が成立すると条件 μ も成立する。

④ 条件 π が成立すると少なくとも領域 5 ではなく, 領域 2 もしくは 7 である。同様に条件 ρ が成立すると少なくとも領域 7 ではなく, 領域 2 もしくは 5 である。

以上を総括すると以下ようになる。

条件 π, ρ が同時に成立する場合; NbN のみ析出

条件 π が成立し条件 ρ が不成立の場合; NbC, NbN が析出

条件 π が不成立で条件 ρ が成立する場合; NbN, AlN が析出

条件 π, ρ が同時に不成立の場合; 今回の事例に相当しない。

つぎに 2) の場合について考える。

2) の場合は $Al \times C > K_2 \cdot K_3 / K_1$ の場合であるが, この場合も 1) の場合と同様に Fig. 3 のようなモデル図で表わすことができる。図中の 5, 6, 7, 8 各領域間の境界の判別式は μ, ν, τ となる。 μ, ν は 1) の場合と全く同じであり, τ の条件式も π の条件式と同じような方法で解くとつぎのような判別式で表示することができる。

条件 τ はつぎのようなものである。

$$\left\{ \begin{array}{l} 8 \text{ と } 6 \text{ の境界で } 6 \text{ 側} \\ 7 \text{ と } 6 \text{ の境界で } 6 \text{ 側} \\ 5 \text{ と } 6 \text{ の境界で } 6 \text{ 側} \end{array} \right.$$

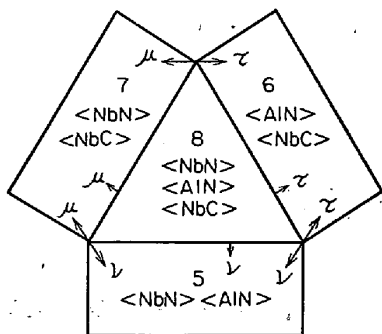


Fig. 3. The relation between the precipitated phase and boundary conditions in the case of $Al \cdot C > \frac{K_2 \cdot K_3}{K_1}$.

この τ の条件に相当する条件式の解はつぎのとおり。

$$K_1 > \frac{\beta \cdot N - (1 - \beta) Al}{2\beta} + \sqrt{\frac{\beta \cdot N - (1 - \beta) Al}{2\beta}^2 + 4\beta(1 - \beta) K_2} \\ \times \frac{\gamma \cdot C - (1 - \gamma) Nb}{2(\gamma - 1)} - \sqrt{\frac{\gamma \cdot C - (1 - \gamma) Nb}{2(\gamma - 1)}^2 + 4\gamma(1 - \gamma) K_3}$$

ただし前記のごとく α, β, γ はそれぞれ炭, 窒化物中の金属元素の重量比であり, Nb-Al-C-N 系ではつぎのような数値である。

$$\alpha = \frac{Nb}{NbN} = 0.869, \quad \beta = \frac{Al}{AlN} = 0.658,$$

$$\gamma = \frac{Nb}{NbC} = 0.886$$

以上の結果を総括するとつぎのようになる。

条件 μ が成立する場合; NbC, NbN が析出

条件 ν が成立する場合; NbN, AlN が析出

条件 τ が成立する場合; NbC, AlN が析出

条件 μ, ν, τ のいずれも不成立の場合; NbC, NbN, AlN が析出

以上で与えられた初期条件(添加量と溶解度積)からいかなる種類の析出物相が析出するかを数式によつて判別することができた。したがつて計算手順としては

(1) 与えられた初期条件(添加量と溶解度積)からいかなる種類の析出物相が析出するかを判別式から判別する。

(2) 析出物相の種類によつて連立方程式を組み立て, 添加量と温度を与えて解を見つける。

たとえば NbN と NbC が析出する場合はつぎの連立方程式を解いたものである。

$$[Nb] \cdot [N] = K_1$$

$$[Nb] \cdot [C] = K_3$$

$$Nb - [Nb] = 0.869 \langle NbN \rangle + 0.886 \langle NbC \rangle$$

$$N - [N] = 0.131 \langle NbN \rangle$$

$$C - [C] = 0.114 \langle NbC \rangle$$

また NbN, AlN, NbC が同時に析出する場合はつぎの 7 元連立方程式を解いたものである。

$$[Nb] \cdot [N] = K_1$$

$$[Al] \cdot [N] = K_2$$

$$[Nb] \cdot [C] = K_3$$

$$Nb - [Nb] = 0.869 \langle NbN \rangle + 0.886 \langle NbC \rangle$$

$$Al - [Al] = 0.658 \langle AlN \rangle$$

$$N - [N] = 0.131 \langle NbN \rangle + 0.342 \langle AlN \rangle$$

$$C - [C] = 0.114 \langle NbC \rangle$$

なお, これらの計算にもちいた溶解度積 K_1, K_2, K_3 はそれぞれつぎの熱力学データを用いて迅速に結果を算

定するために電子計算機を使用して計算をおこなった。

$$\log K_1 = -\frac{10230}{T} + 4.04 \quad (R. P. SMITH)^{4)}$$

$$\log K_2 = -\frac{7400}{T} + 1.95 \quad (DARKEN)^{5)}$$

$$\log K_3 = -\frac{9100}{T} + 3.7 \quad (R. P. SMITH)^{6)}$$

このようにして計算した結果を、それぞれグラフ化し Fig. 4, 5 にしめす。

結果の解析

これらの Fig. 4, 5 はすべて 800°C 以上 1300°C までの温度範囲における析出挙動で平衡状態のものをしめている。したがってスラブを加熱する場合とか、熱延板を焼準したり、焼き入れ温度に加熱する場合にはこれらの結果を適用できる可能性があるが、熱延ままのように連続冷却させた場合は直接適用できない。つぎにこれらの計算結果から得られたことをまとめると、一般に実用鋼として問題になる鋼の化学組成は C 量 0.10~0.20

%, Nb 量 0.02~0.05%, Al 量 0.1%, N 量 0.006~0.010% であるので Fig. 4 の 0.05% Nb-0.1% Al-0.2% C-0.006% N 系および 0.05% Nb-0.1% Al-0.2% C-0.006% N 系に相当する。これらの γ 領域における炭、窒化物の挙動をみると、いずれも NbN の析出は認められず NbC と AlN の二相の析出が認められている。上記成分の鋼を 900°C に加熱した場合、固溶 Nb 量はそれぞれ 0.0009%, 0.0005% であり、添加したほとんどすべての Nb は NbC として析出していることがわかる。これらのうち C 量が 0.2% である 0.05% Nb-0.1% Al-0.2% C-0.006% N 系ではスラブを 1300°C に加熱しても析出している NbC は完全に地鉄に固溶しないことがわかる。さらに N 含有量が 0.01% の鋼では Fig. 5 の 0.05% Nb-0.1% Al-0.1% C-0.01% N 系および 0.05% Nb-0.1% Al-0.2% C-0.01% N 系より炭、窒化物の挙動を推定すると、同じように NbN の析出は認められず AlN の析出量が 0.006% N の場合と比較して増大しており NbC の挙動は 0.006% N の場合と全く同様であることがわかる。

3. 考 察

つぎにこれらの計算結果が実

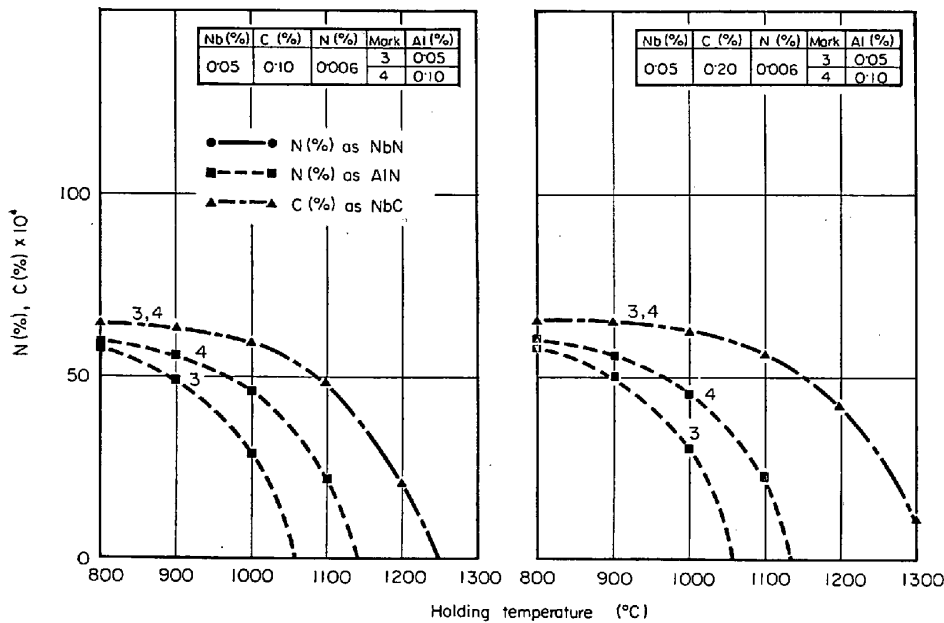


Fig. 4. The behaviour of NbN, NbC and AlN determined by the calculation process.

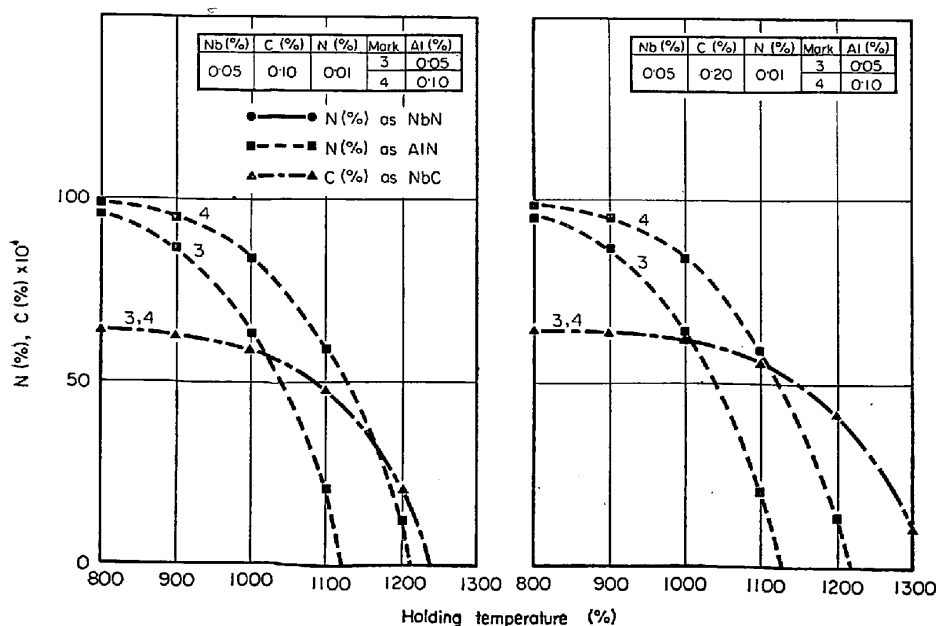


Fig. 5. The behaviour of NbN, NbC and AlN determined by the calculation process.

際に実験で求めた値と一致するかどうかを確認するために、まず実際に実験で γ 領域における炭、窒化物の挙動を調査し、しかるのち実験にもちいた試料と Nb, Al, C, N 量が同量のものについて計算で求めて比較した。すなわち Nb 量 0%, 0.053%, Al 量 0.09%, C 量 0.18%, N 量 0.009% の化学組成を有する熱延板を

Mark	C (%)	Si (%)	Mn (%)	Cr (%)	Nb (%)	Al (%)	N (%)
1	0.18	0.39	0.98	0.29	—	0.091	0.0089
2	0.18	0.40	0.98	0.30	0.053	0.090	0.0086

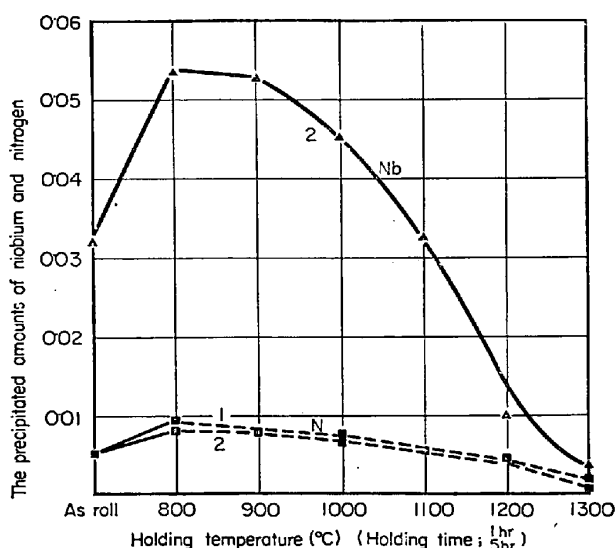


Fig. 6. The behaviour of niobium and nitrogen in steels determined by the isolation method (Experimental Data).

Mark	C (%)	Nb (%)	Al (%)	N (%)
1	0.18	—	0.091	0.0089
2	0.18	0.053	0.090	0.0086

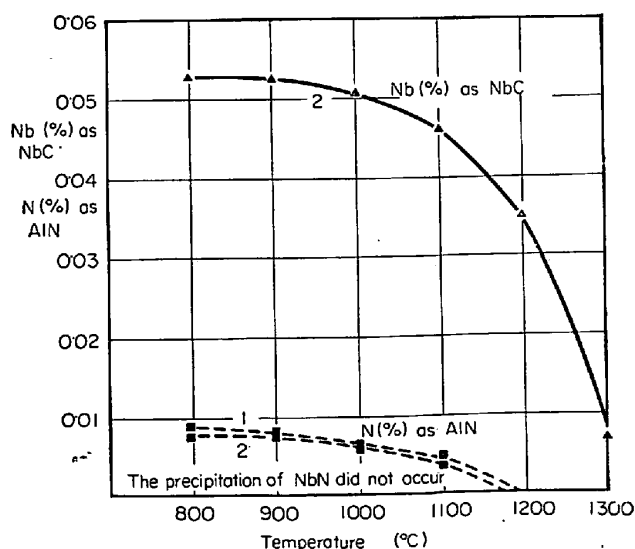


Fig. 7. The behaviour of niobium and nitrogen in steels determined by the new developed calculation process.

800~1300°C の各温度に 1, 5hr 保定し、水冷した試料についてヨウ素アルコール溶解で不溶の Nb, Al, N 量を定量した。現在のところ、まだ NbN, NbC, AlN を分離定量する分析法は完全には確立されていない。したがってこの試料においてはヨウ素アルコール溶解に不溶の Nb, Al, N をそれぞれ Nb=Nb as (NbC+NbN), Al=Al as (AlN+Al₂O₃), N=N as (AlN+NbN) として存在するものと考えて結果を整理した。その結果を Fig. 6 にしめす。Fig. 6 にしめした析出している Nb ならびに N はいかなる析出物として存在しているものかについて、さらに検討した結果は以下のとおり。

まず析出している N についてであるが、これは NbN および AlN として存在しているものである。しかし試料 1 では Nb は添加されていないので、この N はほとんど AlN として存在するものと考えられる。またこれら 1, 2 の試料のヨウ素アルコール溶解に不溶の Al 量を比較してみた結果、両者にほとんど差は認められなかった。したがって試料 2 の N もその大部分が AlN として存在するものと考えられる。つぎに析出している Nb についてであるが上記のように試料 1, 2 とも NbN は析出していないものと考えられるのでヨウ素アルコール溶解に不溶の Nb は大部分 NbC として存在しているものと考えてほぼ間違いないものと思われる。

以上を総括すると、析出している Nb はほとんど NbC としての Nb 量であり、析出している N はほとんど AlN としての N 量であると考えられる。つぎに、これらの試料と同一成分量の Nb-Al-C-N 系について計算で NbC, NbN, AlN の挙動を求めた。その結果を Fig. 7 にしめす。Fig. 6 と Fig. 7 を比較することによりつぎのことがわかる。すなわち AlN, NbN については計算値と実験値は傾向的によく一致しており、計算結果をそのまま適用してもさしつかえない。NbC については計算値より実験値のほうが高温側において若干低値をしめす傾向がある。したがって計算結果から NbC の挙動を推定する場合、1000°C 以上の高温値が実験値より若干高めになることを考慮する必要がある。現在の分析技術では Nb-Al-C-N 系において NbN, AlN, NbC の分離定量はきわめて困難であるので正確な計算結果のチェックはできなかつたが以上のようにたいていの傾向的比較検討ができて、この計算方法が有効であることを確認した。なお Nb は鋼中で Nb(C, N) として NbC と NbN が全率固溶した形で析出する場合が多いので厳密には NbC と NbN の異相として扱うことは正しくない。が NbC の多い Nb(C, N) というような表現で解釈すればこれらの計算結果を有効に利用できる。

4. 結 言

Nb と Al が鋼に同時に添加された場合、Nb は窒化物と同時に炭化物生成元素でもあるので Nb-Al-C-N の四成分系で論ずる必要がある。この観点から四成分系の計算方法を確立し、種々の Nb, Al, C, N 含有量における Nb-Al-C-N 系での炭、窒化物の溶け込み、析出挙動がどのようになるかを従来の熱力学データーを参考にして計算し、実用鋼の品算向上、新製品開発の際の基礎資料を作成した。

またこれらの計算結果が実際の実験値と一致するかどうかについて検討した結果、NbN, AlN についてはほぼ一致することがわかったが NbC については高温側 (1000°C 以上) で計算値が実験値より若干高めになることがわかった。以上のことを考慮して、これらの計算結果を考察した結果つぎのようなことがわかった。

(1) 実用鋼の組成に相当する $C \geq 0.10\%$, $N = 0.006\%$ の範囲では Nb は窒化物よりむしろ炭化物を生成しやすい。

(2) Nb と Al が鋼に同時添加された場合 $C \geq 0.10\%$, $N = 0.006\%$ ないし 0.01% の範囲では NbC と AlN のみが生成する。

文 献

- 1) W. KOCH: Beiträge zur Metallkundlichen Analyse, 1949 Verlag Stahl U. Eisen
- 2) K. BUNGARDT: Arch. Eisenhüttenw., 29 (1958) 6, S 359
- 3) E. ZIMMERMANN: Arch. Eisenhüttenw., 31 (1960), S 587
- 4) R. P. SMITH: Trans. AIME, 224 (1962), p. 190
- 5) L. S. DARKEN and R. B. SMITH: J. Metals, (1951), p. 1174/1179
- 6) R. P. SMITH: Trans. AIME, 236 (1966), p. 220

543.21:543.422.5:546.882:669.14+018.295

高張力鋼中のニオブの態別定量*

若 松 茂 雄**

Metallographic Analysis of Niobium in High Strength Steel

Shigeo WAKAMATSU

Synopsis:

A new, simple and reliable method has been developed for metallographic analysis of Nb in high strength steel.

The procedure is as follows:

1. Separation of Nb
 - a) Dissolve 1 g of sample in 40 ml of HCl (1 : 1) at room temperature. Filter and wash with water.
 - b) Dilute the filtrate to 250 ml with water, add 10 ml of phytin solution (1%), and boil for 10 min, and allow to stand for 5 min. Filter and wash 2 or 3 times with hot water.
 - c) Return the paper and precipitate to the beaker, add 20 ml of HNO₃, 3 ml of HClO₄, and 2 ml of H₂SO₄ (1 : 1), and evaporate to a sirup, and determine Nb as solid solution as described in Section 2 a) to c).
 - d) Transfer the paper and residue (Paragraph a) to the beaker, add 20 ml of HNO₃ (1 : 1) and 5 ml of H₂O₂, and boil for 5 min. Filter and wash 2 or 3 times with hot water.
 - e) Add 2 ml of H₂SO₄ (1 : 1) to the filtrate and evaporate to a sirup, and determine Nb as carbide as described in Section 2 a) to c).
 - f) Transfer the paper and residue (Paragraph d) to the beaker, add 20 ml of HNO₃, 3 ml of HClO₄, and 2 ml of H₂SO₄ (1 : 1), and evaporate to a sirup, and determine Nb as oxide as described in Section 2 a) to c).
2. Photometric determination of Nb
 - a) Dissolve each of the salt of section 1-c), e) and f) in 20 ml of tartaric acid solution (20%) and 10 ml of HCl (1 : 1) and dilute to 100 ml in a volumetric flask.
 - b) Transfer 5 ml portion of solution to 50 ml volumetric flask, add 15 ml of water, and 2 ml of thio-glycolic acid solution (10%), mix, allow to stand for 2 min, and then, add 10 ml of HCl (1 : 1), 5 ml of EDTA solution (1%), 5 ml of acetone and 2 ml of sulfochloro phenol S solution (0.05%).
 - c) Warm to 60 to 70°C for 5 min, cool, dilute to the mark, and mix. Measure the absorbance against water at 650 mμ.

(Received Oct. 14, 1968)

* 昭和43年9月本会講演大会にて発表 昭和43年10月14日受付

** トピー工業(株) 工博