

Nb-Ti添加高張力鋼の析出物分析法と析出挙動

高山 透*・日野谷 重晴*²・石黒 三岐雄*³・黒澤 文夫*⁴・安原 久雄*⁵・源内 規夫*⁶・
千野 淳*⁷・九津見 啓之*⁸・儀賀 義勝*⁹・助信 豊*¹⁰・内山 雅夫*¹¹・石井 実*¹²

Analysis of Precipitates and Precipitation Behavior in Nb-Ti Bearing Steels

Toru TAKAYAMA, Shigeharu HINOTANI, Mikio ISHIKURO, Fumio KUROSAWA, Hisao YASUHARA, Norio GENNAI,
Atsushi CHINO, Hiroyuki KUTSUMI, Yoshikatsu GIGA, Yutaka SUKENOBU, Masao UCHIYAMA and Minoru ISHI

Synopsis : The method for isolation and determination of TiN and (Ti,Nb)(C,N) precipitated in Nb-Ti bearing steels has been investigated in the cooperative research of the Precipitate Analysis Subcommittee of Iron and Steel Analysis Committee of Iron and Steel Institute of Japan. Also, the precipitation behavior of TiN and (Ti,Nb)(C,N) in the steels has been studied. The results are summarized as follows; (1) TiN, (Ti,Nb)(C,N) and other precipitates were extracted by potentiostatic or galvanostatic electrolysis in 10% acetylacetone-1% tetramethylammonium chloride-methanol electrolyte. (2) Only the TiN in the above mentioned precipitates was insoluble and remained by 60°C-10% bromine-methanol solution treatment. Consequently, the amount and composition of TiN and (Ti,Nb)(C,N) could be determined quantitatively by analysis of the residues extracted by using the method of (1) and the residues after this treatment. (3) The size of TiN was several micrometers, the amount of TiN did not change with heating temperatures between 1000 and 1250°C, and the atomic ratio of Ti to N was stoichiometrically one to one. (4) Total amount of Ti and Nb in the precipitates decreased with an increase in heating temperature, because the small size of (Ti,Nb)(C,N) dissolved. (5) Both lattice constant and composition changes in (Ti,Nb)(C,N) showed that Nb and C dissolved preferably into the matrix and the composition of the precipitates approached to that of TiN with an increase in heating temperature. (6) Such behavior of precipitates agreed well with rough calculation from the solubility products.

Key words : Nb-Ti bearing steel; precipitation; heat treatment; element analysis of precipitates; phase analysis; separation; electrolysis; residue; electron microscopy; X-ray diffraction.

1. 緒言

Nb-Ti添加高張力鋼においては、NbとTiを含有した微細な(Ti,Nb)(C,N)の析出挙動と安定性[溶解度]¹⁾がオーステナイト域での結晶粒成長挙動や制御圧延材の強度特性に大きく影響を与える^{1,2)}。しかし、微量のNbを含有した粗大なTiNも生成されるため、(Ti,Nb)(C,N)とTiNの各々の析出量を求めることが困難であり、材料特性把握のためには形態別定量法の確立が必要となっている。溶解度を考慮した析出量、析出物組成を計算する方法³⁾も試みられているが³⁾、鋼の処理履歴によって非平衡状態の析出物が現れる場合も考え

られ、直接的に定量分析できる方が望ましい。

このような析出物の形態別定量の観点から、日本鉄鋼協会・鉄鋼分析部会・析出物分析小委員会(第II期)においてNb-Ti添加高張力鋼中の析出物分析の共同研究を1992年より開始した。各事業所での実験結果の相互チェックにより(Ti,Nb)(C,N)とTiNの分離方法および組成、析出量を求める方法を検討した結果、形態別定量が可能であることを明らかにし、熱処理温度にともなう析出物の形態変化に関して幾つかの知見を得ることができた。本報ではその結果について述べる。

平成7年9月6日受付 平成7年11月29日受理 (Received on Sep. 6, 1995; Accepted on Nov. 29, 1995)

- * 住友金属工業(株)総合技術研究所 (Corporate Research and Development Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd., 1-8 Fuso-cho Amagasaki 660)
- * 2 住友金属工業(株)未来技術研究所 (Advanced Technology Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd.)
- * 3 東北大学 金属材料研究所 (Institute for Materials Research, Tohoku University)
- * 4 (株)日鐵テクノリサーチ (Nippon Steel Techno Research Corp.)
- * 5 川崎製鉄(株)技術研究所 (Technical Research Laboratories, Kawasaki Steel Corp.)
- * 6 (株)コベルコ科研 西神事業所 (Seishin Laboratories, KOBELCO Research Institute, Inc.)
- * 7 NKK 基盤技術研究所 (Applied Technology Research Center, NKK Corp.)
- * 8 名古屋大学 工学部 (Faculty of Engineering, Nagoya University)
- * 9 大同特殊鋼(株)技術開発研究所 (Research & Development Divisions, Daido Steel Co., Ltd.)
- * 10 日新製鋼(株)技術研究所 (Steel & Technology Development Laboratories, Nisshin Steel Co., Ltd.)
- * 11 愛知製鋼(株)研究開発部 (Research & Development Laboratories, Aichi Steel Works, Ltd.)
- * 12 日鋼検査サービス(株) (Nikko Inspection Service Corp., Ltd.)

2. 実験方法

2.1 供試材

Table 1のようにNb濃度の異なる2鋼種を高周波真空炉で溶製し、中心偏析部を除き9mm×19mm×60mmの大きさに切削加工した。この試験片をAr雰囲気炉中1000, 1100, 1200, 1250°Cの4水準でそれぞれ30分保持したのち、氷食塩水中に急冷する熱処理を行った。実験は鑄込みまま材[as cast材]とこれらの熱処理材について実施した。

2.2 抽出分離定量法

全析出物中の金属元素分析は、試料表面をエメリー紙で研磨したのち、硫化物、炭化物、窒化物、炭窒化物の全析出物の抽出が可能で10%アセチルアセトン-1%塩化テトラメチルアンモニウム-メタノール[10%AA系]溶液を用いた定電位電解法[-100mV vs S.C.E.]あるいは定電流電解法[20mA・cm⁻²]によって行った。電解後、孔径0.2μmのニュークリポフィルターによって吸引ろ過し、得られた残さを混酸分解あるいは混合融剤による融解⁴⁾によって溶液としたのち、全析出物中の金属元素成分をICP発光分析法あるいは原子吸光分析法によって定量した。

一方、全析出物中のN成分は以下の方法により検討した。すなわち、14%ヨウ素-メタノール溶液あるいは10%臭素-メタノール溶液による母材の溶解によって得られた残さを同様に分離して硫酸-硫酸銅-硫酸カリウム混合溶液で溶解して溶液としたのち、蒸留-中和滴定法を実施する。もしくは10%AA系電解抽出残さを直接蒸留-ビスピラゾン吸光度法⁵⁾を行う。

また、全析出物から窒化物のみを分離定量するため、10%AA系電解法によって得られた残さを10%臭素-メタノール溶液によってフィルターごと二次処理するための条件[溶液温度、浸漬時間]を検討した。この処理ののち再び吸引ろ過して得られた残さ中のNb, TiおよびN濃度を求めた。

2.3 抽出残さ中析出物の同定

10%AA系電解抽出残さについて、抽出された析出相をX線回折法によって同定した。抽出残さ量が微量であったため、石英板上に残さを付着させてX線入射角を極低角度一定として回折角だけを走査することにより感度の向上を図った⁶⁾[Co対陰極, 30kV-100mA, 残さを付着させた石英板表面へのX線入射角0.3°]。

2.4 析出形態観察およびマイクロ分析

粗大な析出物は、試料を鏡面研磨したのちに10%AA系溶液による選択的定電位電解エッチング[SPEED法, -100mV

vs S.C.E.]⁷⁾を施したのち、SEM/EDSによって形態観察および組成分析[≧6個/試料]を行った。一方、微細な析出物は、同様の定電位電解エッチング面から作製した抽出レプリカ試料について、TEM/EDSによって形態観察および組成分析[約20個/試料]を実施した。なお、組成分析は析出物中の金属成分比率のみを求めた。

3. 結果と考察

3.1 抽出残さの元素分析結果

3.1.1 全析出物の元素分析

10%AA系電解法により抽出した残さの元素定量分析結果を熱処理温度にともなう変化としてFig. 1に示す。定量結果は鋼中でのmass%として試料量に対する重量比率で表し、統計計算による検定⁸⁾後の平均値を求め、Fig. 1に白抜きの印[エラーバーは標準偏差の範囲]で示した。熱処理の急冷過程で部分的に析出したと思われるFe₃Cにより、Fig. 1中のFeの定量値のばらつきが大きくなっている。しかし、その他の元素については事業所間で良好な一致が見られる。熱処理温度にともなう析出物全体の元素濃度変化の傾向と

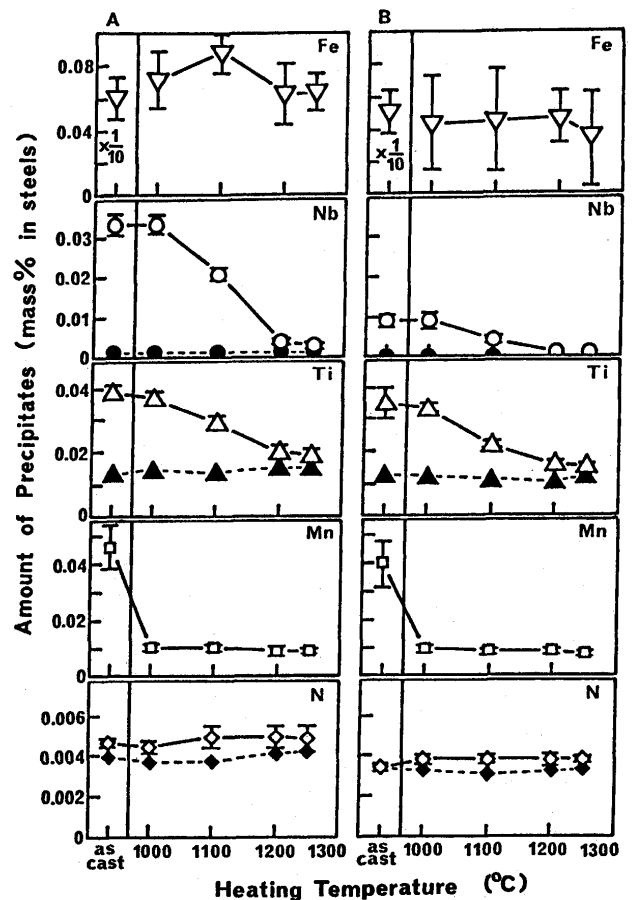


Fig. 1. Relationship between the amount of precipitates and heating temperature of steels. open symbols: mainly 10%AA electrolysis, closed symbols: 10%AA electrolysis + 10% bromine-methanol treatment, (A): steel No.1, (B): steel No.2

Table 1. Chemical compositions of Nb-Ti bearing steels (mass%).

Steel	C	Si	Mn	P	S	Nb	Ti	sol.Al	N
No.1	0.082	0.30	1.49	0.001	0.006	0.043	0.046	0.019	0.0046
No.2	0.084	0.30	1.50	0.001	0.005	0.012	0.045	0.020	0.0036

して、①as cast材に比べて熱処理材ではFe濃度が約1/10、Mn濃度が約1/4に減少しており、熱処理によってMnを含む Fe_3C が固溶したことを示している。また、②as cast材から熱処理温度が上昇するに従ってNbおよびTi濃度が減少しており、NbおよびTiを含有した析出物が熱処理温度の上昇によってマトリックス中へ固溶するものと考えられる。1200°C以上でもTiが約0.02mass%検出されているのは高温でも安定なTiNの存在によるものと思われる。さらに、③鋼種No.1とNo.2のNbの定量値を比較すると、鋼の組成の差を反映し、鋼種No.1の方が低温の熱処理材中でのNb量が高くなっている。

一方、Fig. 1のN分析結果では、14%ヨウ素-メタノール溶液あるいは10%臭素-メタノール溶液による溶解抽出、10%AA系電解抽出、いずれの方法においてもNを含有した析出物が抽出可能で、良好な定量結果の一致が見られる。

3・1・2 二次処理残さの元素分析

10%AA系電解抽出残さを10%臭素-メタノール溶液に浸漬処理することにより、残さから(Ti,Nb)(C,N)を溶解除去することを試みた。鋼種No.1の1000°C熱処理材を用いて、電解抽出残さの浸漬時間を30分とし、浸漬温度を室温から60°Cまで変化させた。この二次処理後の残さ中のNbおよびTiの定量分析を行った結果、処理溶液の温度上昇にともなって残さ中のNbおよびTi量が減少し、50から60°Cではほぼ一定になった。処理温度60°Cでの浸漬時間を60分にしても定量値の差は認められなかった。60°C、30分浸漬の二次処理条件によって分離した析出物について、Nb、TiおよびNの定量分析を行った結果をFig. 1中に黒塗りの印で示した。この図から、Nbはほとんど検出されず、TiおよびN量は熱処理温度に影響されないでほぼ一定値を示していることが解る。この結果は、60°C、30分の二次処理によって(Ti,Nb)(C,N)も溶解し、TiNのみが残さとして抽出されていることを推測させる。

3・2 (Ti,Nb)(C,N)とTiNの形態別定量

二次処理によって分解したものは(Ti,Nb)(C,N)と考え、二次処理によって得られた残さはTiNのみとした。熱処理温度にともなう各析出物の挙動をNb、TiおよびN成分の量で表した結果をFig. 2に示す。ここで、抽出残さ分析結果は鋼中の原子比率[mol%]で示した。この図に見られるように、(Ti,Nb)(C,N)中のN含有量は熱処理温度の上昇にともなって増加する傾向があり、TiNについてはNの分析精度の誤差が含まれるが、NとTi量がほぼ一致した。

(Ti,Nb)(C,N)とTiNについて金属成分とN成分の原子比 $[N/(Ti+Nb)]$ を熱処理温度に対してプロットしてFig. 3に示す。TiNでは金属成分とN成分の比がほぼ1:1になっていることが解る。これは、TiNが化学量論的化合物として析出していることを示している。一方、(Ti,Nb)(C,N)では熱処理温度の上昇にともなってN成分比率が増加している。これは、(Ti,Nb)(C,N)のC成分が熱処理温度の上昇にとも

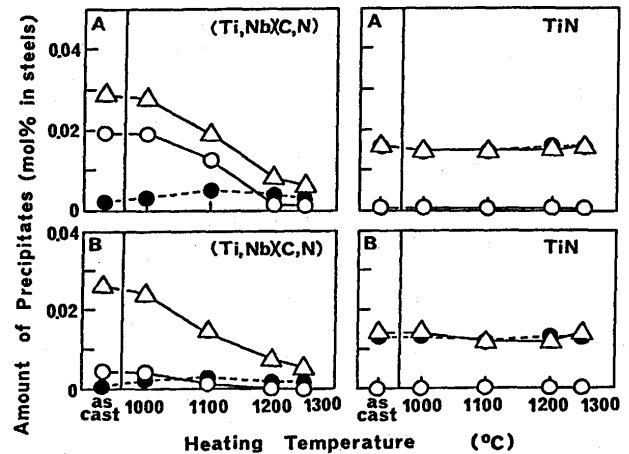


Fig. 2. Relationship between the amount of (Ti,Nb)(C,N) and TiN, and heating temperature. (A): steel No.1, (B): steel No.2, ○: Nb, △: Ti, ●: N

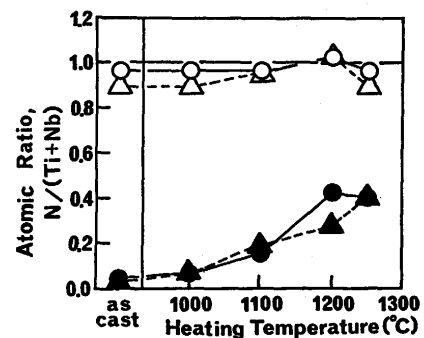


Fig. 3. Relationship between atomic ratio, $N/(Ti+Nb)$, and heating temperature. ○: TiN in steel No.1, ●: (Ti,Nb)(C,N) in steel No.1, △: TiN in steel No.2, ▲: (Ti,Nb)(C,N) in steel No.2

なって減少することを示しており、正則溶体化モデルによる(Ti,Nb)(C,N)の組成の熱処理温度依存性³⁾の傾向と一致した。

3・3 抽出残さのX線回折による同定結果

10%AA系電解抽出残さのX線回折測定の結果、両鋼種ともas cast材では Fe_3C が多量に析出していたが、(Ti,Nb)(C,N)、TiNの回折X線ピークも確認され、熱処理材では(Ti,Nb)(C,N)、TiNおよび微量の Fe_3C 、MnSが存在していることが解った。さらに、(Ti,Nb)(C,N)については熱処理温度の上昇にともなって回折X線ピークが回折角の高角度側にシフトし、TiNのピークに近づいた。このことは、熱処理温度の上昇に従って(Ti,Nb)(C,N)から徐々に(Nb,Ti)CとしてTi、Nb、C成分がマトリックスに固溶し、TiNに近づくことを示唆している。(Ti,Nb)(C,N)およびTiNの格子定数を回折X線ピーク位置から概算し、熱処理温度に対してプロットするとFig. 4が得られた。なお、鋼種No.2のas cast材のX線回折図形では Fe_3C の回折X線ピークが強く、(Ti,Nb)(C,N)のピーク位置が明確ではなかったため、図ではプ

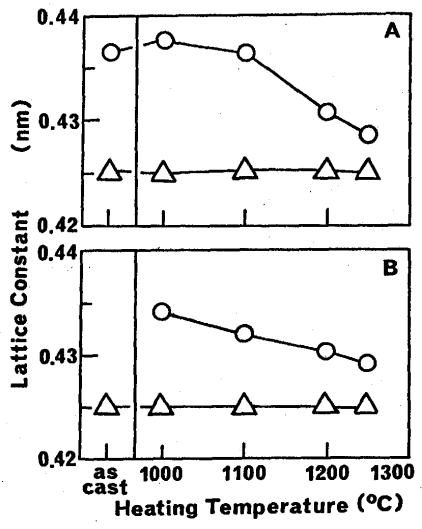


Fig. 4. Influence of heating temperature on the lattice constants of (Ti,Nb)(C,N) (○) and TiN (△). (A): steel No.1, (B): steel No.2

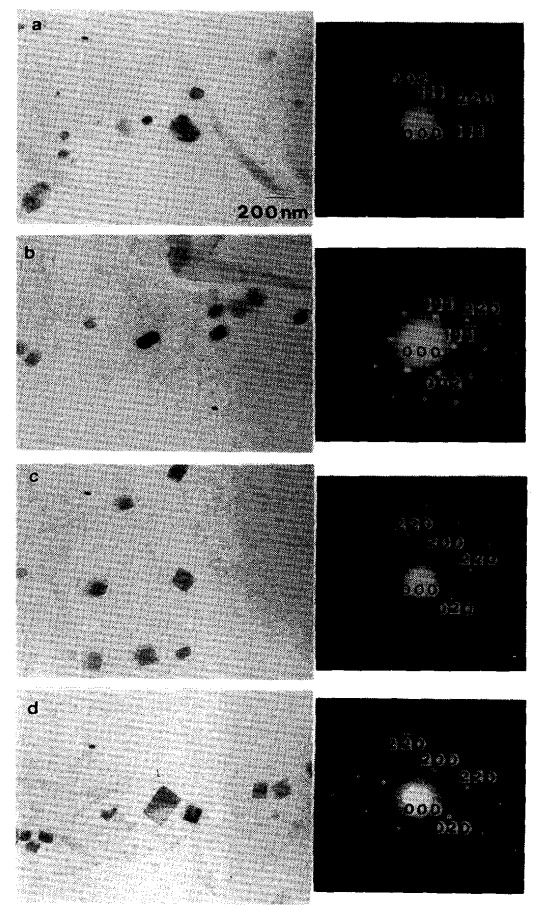


Fig. 6. Morphology change of the small precipitates in the steel No.1 as a function of heating temperature. (a) to (d): the samples heated at 1000, 1100, 1200, and 1250°C respectively

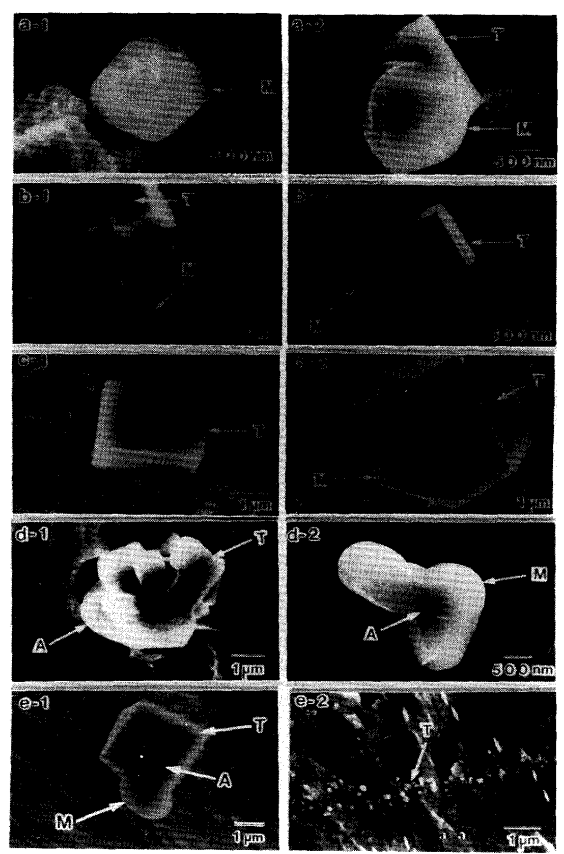


Fig. 5. Scanning electron micrographs of the precipitates in the steel No.1. (a) to (e): as cast, 1000, 1100, 1200, and 1250°C heat treated samples respectively. T: TiN or (Ti,Nb)(C,N), M: MnS, A: oxide included Al and/or Mg

ロットを省略した。

3・4 析出物の形態変化

3・4・1 粗大なTiN

Fig. 5は鋼種No.1について、電解エッチング面上の析出

物をSEM観察した例である。角状のTiNが単独で析出している場合やMnSが角状のTiNと複合した形態で析出している場合、あるいはMnSが単独で析出している場合など、種々の形態が観察された。特に1μm以上の粗大な析出物では複合形態を示している場合が多く、Fig. 5 (d-1), (d-2), (e-1)のようにAlおよびMgを含有した酸化物にMnSやTiNが複合している場合も多数観察された。Fig. 5 (e-2)を除くこのような粗大な析出物は、酸化物との複合形態で観察されることが多いことから、溶鋼中で生成した析出物や介在物を核として鋼塊の凝固過程で生じたものと考えられる。また、この粗大な析出物は熱処理温度により、その形態に大きな変化が見られなかった。

3・4・2 微細な(Ti,Nb)(C,N)

約0.5μm以下の微細析出物のTEM観察の結果、as cast材ではデンドライト状に広がった多量のFe₃Cが観察され、そのFe₃Cの存在していない部分に着目するとデンドライト状の微細析出物が多数見られた。この微細析出物は鋼塊の凝固過程で成長した(Ti,Nb)(C,N)であると考えられる。一方、熱処理材では鋼種No.1を例にとってFig. 6に示すように、熱処理温度の上昇ともなって微細な析出物が塊状から角

状に変化している様子が観察された。この(Ti,Nb)(C,N)の熱処理温度による形態変化は鋼種No.2においても同様であり、(Ti,Nb)(C,N)の組成と密接に関連している。すなわち、微細な(Ti,Nb)(C,N)がオーステナイト・マトリックスと(001)_r//(001)_{MC}, [100]_r//[100]_{MC}なる整合析出をする^{9,10)}と考えると、(Ti,Nb)(C,N)の組成変化によって格子定数がマトリックスの γ -Feの格子定数(0.360nm)に近づき、マトリックスとのミスマッチが減少する。このことが塊状から角状への形態変化を導いていると考えられる。なお、熱処理時に粗大なTiN上に析出する(Ti,Nb)(C,N)の存在を無視し、(Ti,Nb)(C,N)がすべて鋼中に分散したとすると、大きさを100nmとした場合、Fig.2の形態別定量分析の結果から1250°C熱処理材では鋼種No.1で約 10^{11} 個 \cdot cm⁻³、鋼種No.2で約 6×10^{10} 個 \cdot cm⁻³となる。すなわち、100nmの厚さの100 μ m \times 100 μ mの鋼中に分散粒子は数10個存在することになり、これはTEM観察結果とよく一致した。

3.5 ミクロ分析法による(Ti,Nb)(C,N)とTiNの組成分析

TEM/EDSおよびSEM/EDSによる析出物のミクロ分析値を統計計算による検定⁹⁾後平均値を求め、熱処理温度にともなうNbの金属成分比率 $[100[\text{Nb}] \cdot ([\text{Nb}] + [\text{Ti}])^{-1} / \text{mol} \%$ 、以下(Nb)mol%]変化を明らかにした。その結果をFig.7[エラーバーは標準偏差の範囲]に示す。TEM/EDSによって求めた微細な(Ti,Nb)(C,N)中のNb比率について見ると、①鋼種No.1では熱処理温度1100°CでNb比率が増大する傾向が見られ、それ以上の熱処理温度では上昇にともなうNb比率が単調に減少し、②鋼種No.2ではas cast材を除き、Nb比率は熱処理温度の上昇にともなう単調に減少する傾向が見られる。一方、SEM/EDSによって求めた粗大なTiN中のNb比率については、熱処理温度にともなう変化

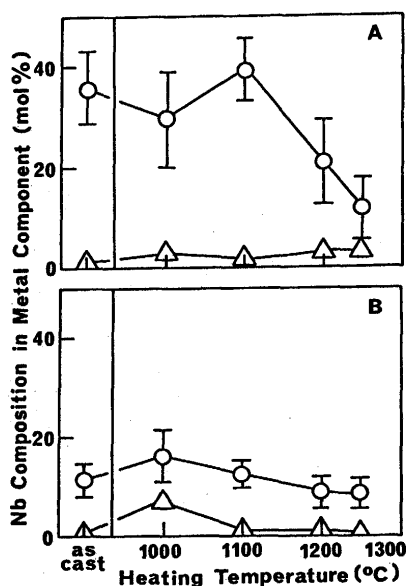


Fig. 7. Influence of heating temperature on the Nb composition, Nb/(Ti+Nb). (A): steel No.1, (B): steel No.2, ○: (Ti,Nb)(C,N), △: TiN

傾向は考え難く、Fig.7(B)の鋼種No.2の熱処理温度1000°Cに現れた特異なNb比率の増加は測定した析出物のばらつきが大きいことによって生じたものと考えられる。粗大なTiNの定量値を鋼種ごとに統計計算により検定⁹⁾したのちに平均値を求めた結果、Nb比率は鋼種No.1, 2でそれぞれ2.6mol%, 1.3mol%であった。また、約0.5 μ m以下の微細な(Ti,Nb)(C,N)について大きさや形状に対するNb比率を比較したが、ともに特異な変化傾向は認められなかった。

3.6 (Ti,Nb)(C,N)の熱処理温度依存性

3.6.1 Nb-Ti成分の変化

Fig.7に見られた微細な(Ti,Nb)(C,N)中でのNb比率の熱処理温度依存性について、Table1の鋼の化学成分を用いた簡単な溶解度計算を行い、化合物の安定性について調べた。すなわち、次の溶解度積の式に基づきNbC, NbN, TiC, TiNについて析出量を個別に計算した。

$$\log[M_r][X_r] = A - B/T \quad \dots\dots\dots (1)$$

ただし、 $[M_r]$ および $[X_r]$ はマトリックス中に固溶したそれぞれ金属元素成分および非金属元素成分の重量比率[mass%], A および B はTable2に示したように化合物によって決まる定数¹¹⁻¹³⁾, T は温度(K)である。式(1)に基づき、平衡状態での析出物MXの量を計算した結果をFig.8に示す。この図から明らかなように、鋼種No.1では1000から1100°Cの領域でNbCよりもTiCの方が溶解しやすい傾向にある。したがって、定性的ではあるが、鋼種No.1では1000から1100°Cにかけて(Ti,Nb)(C,N)中のTiC成分が選択的に、1100°Cを越すとNbC成分が優先的に、それぞれマトリックス中へ固溶していく傾向を示し、結果的にFig.7(A)のような熱処理温度依存性を示したものと考えられる。一方、鋼種No.2では1000°Cよりも低温でNbCおよびNbNが固溶する計算結果

Table 2. Constant terms for solubility calculation.

Compound	NbC	NbN	TiC	TiN
Constant A	2.96	4.04	2.75	0.322
Constant B	7510	10230	7000	8000
Ref.	11)	11)	12)	13)

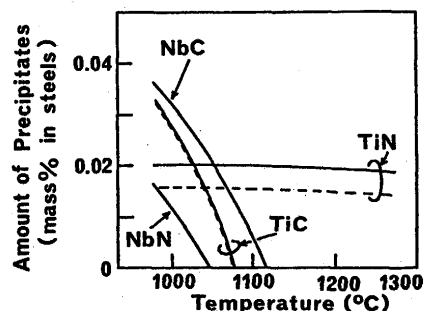


Fig. 8. The amount of precipitates calculated from solubility products. solid curves: steel No.1, dashed curves: steel No.2

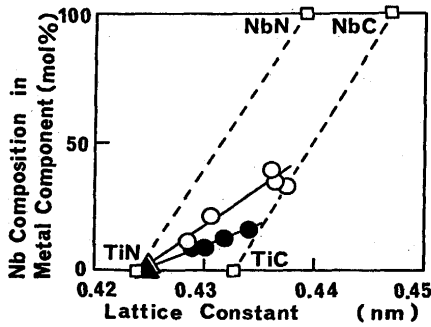


Fig. 9. Average Nb composition in metal component in the precipitates versus the lattice constants.
 ○: (Ti,Nb)(C,N) in steel No.1, ●: (Ti,Nb)(C,N) in steel No.2, △: TiN in steel No.1, ▲: TiN in steel No.2, □: values of JCPDS data

(Fig. 8 には表示せず)が得られ、NbCやNbNが単独であれば1000°C以上では既にNb成分はマトリックス中に固溶していることになる。しかし、TiとNbが複合した(Ti,Nb)(C,N)として析出³⁾するためにNbは析出物中に存在し、熱処理温度上昇にともなってTiNよりも溶解しやすいNbCが優先的にマトリックスに固溶する傾向を示した結果、Fig. 7 (B)のように析出物中のNb比率が単調に減少したものと考えられる。

3.6.2 C-N成分の変化

(Ti,Nb)(C,N)とTiNの格子定数[Fig. 4]とNb比率[Fig. 7]の関係をプロットしてFig. 9に示す。TiNはほぼ標準データと一致している。しかし、(Ti,Nb)(C,N)はNb比率変化だけで格子定数が変化しているとすると、TiN-NbNやTiC-NbCの直線とほぼ傾きが同一になるはずであるが、異なる傾きを示している。そこで、微細な(Ti,Nb)(C,N)中でCの非金属成分比率 $100[C] \cdot ([C] + [N])^{-1} / \text{mol}\%$ 、以下(C)mol%が変化していることを析出物の格子定数変化から確かめることを試みた。標準データによればTiN-NbN, TiC-NbCおよびTiN-TiC, NbN-NbCの格子定数差から、NbとC比率増加にともなってそれぞれ約 $1.47 \times 10^{-4} \text{nm}/(\text{Nb}) \text{mol}\%$ 、 $8.14 \times 10^{-5} \text{nm}/(\text{C}) \text{mol}\%$ の格子定数増加が生じることになる。この関係を用い、非常に粗い近似ではあるが炭窒化物が化学量論的である、すなわち(Ti_{100-x}, Nb_x)(C_y, N_{100-y})としてC比率を次式から概算した。

$$a_{x,y} = a_{\text{TiN}} + 1.47 \times 10^{-4}x + 8.14 \times 10^{-5}y \dots\dots\dots (2)$$

ただし、 $a_{x,y}$ は炭窒化物の格子定数[Fig. 4]、 a_{TiN} はTiNの格子定数(0.424173nm)、 x はNb比率[Fig.7]、 y はC比率である。

この概算の結果、(Ti,Nb)(C,N)はas cast材および1000°C熱処理材では両鋼種ともC比率が100mol%近い値を示す

が、熱処理温度の上昇にともなって50mol%程度になる様子が確認された。この様子はFig. 3の(Ti,Nb)(C,N)中のN量の熱処理温度依存性とよく一致する。

4. 結言

Nb-Ti添加高張力鋼に関して析出物の抽出分離定量法と熱処理による析出物の存在形態、組成変化に着目した実験を行った。その結果、次のことが明らかとなった。

(1) 10%AA系電解法によって全析出物が抽出され、得られた残さの分析およびこの残さの60°Cの10%臭素-メタノール溶液による二次処理によってTiNのみを抽出することが可能であった。

(2) 14%ヨウ素-メタノール溶液あるいは10%臭素-メタノール溶液による溶解抽出、10%AA系電解抽出、いずれの方法においてもNを含有した析出物が抽出され、二次処理法との組み合わせでTiNと(Ti,Nb)(C,N)の分離が可能であった。

(3) 数μmの粗大な析出物は溶鋼中もしくは凝固中に生成されたと考えられ、角状のTiNや酸化物[AlやMgを含有する]、あるいはそれらを核として析出したMnSと複合した形態を呈していた。このTiNの量は熱処理温度によって変化していなかった。

(4) 約0.5μm以下の微細粒子として析出する(Ti,Nb)(C,N)は、熱処理温度の上昇にともなって(Nb,Ti)CとしてNb, Ti, C成分がマトリックスへ固溶し、その組成がTiNに近づくとともに形態が塊状から角状に変化した。

(5) 形態別定量分析によって求められた(Ti,Nb)(C,N)中のNbの金属成分比率およびCの非金属成分比率の熱処理温度依存性は、溶解度積を用いた簡単な計算および格子定数変化の結果ともよい一致を示した。

文 献

- 1) 笠松 裕, 高嶋修嗣, 細谷隆司: 鉄と鋼, **65** (1979), 1232.
- 2) 鈴木健一郎, 宮川昌治, 齊藤良行: 鉄と鋼, **79** (1993), 1266.
- 3) S.Okaguchi and T.Hashimoto: ISIJ Inter., **32** (1992), 283.
- 4) 日本鉄鋼協会共同研究会鉄鋼分析部会析出物分析小委員会: 鉄と鋼, **79** (1993), 628.
- 5) JIS G 1228-1980(鉄及び鋼中の窒素定量方法)
- 6) 高山 透, 日野谷重晴: 日本金属学会会報, **31** (1992), 687.
- 7) 黒澤文夫: 第19回白石記念講座, 最近の分析・解析技術の進歩, 日本鉄鋼協会編, (1990), 87.
- 8) 藤森利美: 分析技術者のための統計的方法, 日本環境測定分析協会編, (1986), 88, 113.
- 9) J.M.Silcock: JISI, **201** (1963), 409.
- 10) D.M.Haddrill, R.N.Younger and R.G.Baker: Acta Met., **9** (1961), 982.
- 11) H.Nordberg and B.Aronsson: JISI, **206** (1968), 1263.
- 12) K.J.Irvine, F.B.Piclcering and T.Gladman: JISI, **205** (1967), 161.
- 13) S.Matsuda and N.Okumura: Trans. ISIJ, **18** (1978), 198.