鋼中ニオブの状態分析法の研究*

川村和郎** 渡辺四郎** 鈴木節雄**

Kazuo Kawamura, Shiro Watanabe and Tokio Suzuki: Study on the Phase Analysis of Niobium in Steel. In order to establish a method of phase analysis of niobium, the chemical behaviour of niobium compounds synthesized has been made. Extraction of niobium compounds from steel was well carried out in cold hydrochloric acid; the extract was found by X-ray diffraction to be almost carbonitride. Electron microscopic observation proved existence of very fine precipitates of niobium compounds (smaller than 0.5μ).

The recommended procedure for phase analysis of niobium in steel is as follows: The sample is decomposed in cold hydrochloric acid at room temperature. The residue (acid insoluble niobium fraction) is filtered and treated with $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$ and H_2O_2 under heating, thus niobium as carbonitride being determined from the solution and niobium as oxide from the insoluble residue.

It is shown from the experimental results that most of the niobium compounds in steel are the acid insoluble niobium fraction and consist mainly of carbonitride.

(Received September 18, 1967)

I. 緒 言

最近, 新しい高張力鋼をはじめとする各種の鋼材の開発が要望され, 炭化物や窒化物のような微小析出物の研究にかなり重点が置かれるようになってきた。そこで, 鋼中に存在する元素が固溶しているのか, 炭化物, 窒化物, 酸化物として存在しているのかについて定量的に知ることが必要になり, 鋼中特殊元素に関する研究の一環として, 鋼におよぼすニオブの影響について分析の立場から検討を行なった。その結果, 鋼中のニオブ化合物の分離および定量には冷塩酸抽出法と PAR 吸光度法⁽¹⁾を組合せた操作が簡単に微量ニオブ定量に対し精度のよい方法を得た。さらに

分離残渣の X 線回折結果から, ニオブに結合している炭素と窒素の割合を推定し満足すべき結果が得られたので報告する。

II. 基礎実験

1. 合成ニオブ化合物酸溶解処理

鋼中ニオブ化合物の化学的挙動を調査するため, 金属ニオブより合成した化合物を Table 1 の溶解条件で処理した。

以上の結果をまとめると, 金属ニオブより合成した化合物の各々を正確に分離する手段として, $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF} \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ 処理が適当であつた。とくにこの処理で金属ニオブおよび窒

Table 1 Chemical behavior of Nb compounds.

Condition	Compounds		Dissolved fraction (%)					
			Metal Nb	$\text{NbC}_{0.91}$	$\text{NbN}_{0.65}$	$\text{NbN}_{0.91}$	$\text{NbC}_{0.72}\text{N}_{0.21}$	Nb_2O_5
18 N H_2SO_4 40 mL 20 min boil			10	< 1	10	15	10	< 1
9 N H_2SO_4 60 mL 20 min boil			< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
13 N HNO_3 40 mL 20 min boil			< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
7 N HNO_3 40 mL 20 min boil			< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
Aqua regia 40 mL 20 min boil			< 1	25	10	15	15	< 1
12 N HCl 40 mL 20 min boil			10	< 1	10	< 1	< 1	< 1
6 N HCl 40 mL 20 min boil			< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
6 N HClO_4 40 mL 20 min boil			< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
15% HF 60 mL 30 min heat			40	< 1	30	5	< 1	100
15% HF 60 mL-15% H_2O_2 20 mL 30 min heat			100	< 1	100	10	< 1	< 1
10% $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$ 50 mL-15% H_2O_2 10 mL 30 min heat			100	< 1	100	5	< 1	< 1
$\text{I}_2\text{-CH}_3\text{OH}$ (10%) 150 mL 40°C 1hr stir			40	< 1	10	< 1	< 1	< 1

Sample taken: 5~10 mg

Sample: < 325 mesh

** 富士製鉄株式会社中央研究所 (Central Research Laboratories, Fuji Iron and Steel Co., Sagami-hara)

* 1967 年 4 月本会東京大会に発表; 鋼中ニオブの状態分析法の研究 (第 1 報, 第 2 報)

(1) 学振 19 委 8164: 4-(2 Pridylazo) resorcinol 吸光度法による鋼中ニオブの定量法
以下本文にて 4-(2 Pridylazo) resorcinol を PAR と略記する。

化物 (六方晶, $\text{NbN}_{0.65}$) は完全に溶解するが, 立方晶の炭化物 ($\text{NbC}_{0.91}$), 窒化物 ($\text{NbN}_{0.91}$), 炭窒化物 ($\text{NbC}_{0.72}\text{N}_{0.21}$) および酸化物はまったく溶解しなかつた。また酸化物は HF のみで溶解し, $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF} \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ 処理では溶解しなかつた。また表中には示さなかつたがヨウ素・メタノール処理で, $\text{NbN}_{0.45}$ の大部分は溶解するが, $\text{NbN}_{0.65}$ は若干溶解し

NbN_{0.91} はまったく溶解しなかつた。

これより金属ニオブ-窒化物(六方晶), 立方晶の窒化物-炭化物-炭窒化物および酸化物の 3 グループに分離できたが, 第 2 の窒化物-炭化物-炭窒化物グループはすべて立方晶で格子定数(4.40~4.47Å)も接近しており, 化学的挙動もまったく似ているので, 化学的に分離することはできなかった。また, フェロニオブより合成した化合物も同様の化学的挙動を示した。

Table 2 Results of analysis of mixed Nb compounds of Fe-Nb synthesized.

Mixture of Nb compounds		Sample taken mg (μg)		NbN (hex) (a)		NbC, NbCN NbN (cub) (b)		Nb ₂ O ₅	
				Nb (μg)	Recovery (%)	Nb (μg)	Recovery (%)	Nb (μg)	Recovery (%)
1	NbN (hex) (a)	1.95	(1190)	1160	98	610	98	900	107
	NbCN	1.10	(630)						
	Nb ₂ O ₅	1.90	(840)						
2	NbN (hex) (a)	1.80	(1030)	1010	98	1210	109	520	106
	NbN (cub) (b)	1.90	(1160)						
	Nb ₂ O ₅	1.10	(490)						
3	NbC	1.00	(580)			560	98	965	95
	Nb ₂ O ₅	2.30	(1020)						

(a) hex.....hexagonal; (b) cub.....cubic

2. フェロニオブより合成した化合物の状態分析法

以上の実験を基礎として, フェロニオブより合成した化合物に応用し, 状態分析法を確立した。

操 作

試料[NbN(六方晶), NbN(立方晶), NbC, Nb(C, N)および Nb₂O₅]に NH₄F·HF (2%) 30 mL と H₂O₂ (1%) 1 mL を加え, 煮沸した水浴上で 30 分間加温し, 沓紙 No.4 を用いて沓過後 0.5% NH₄F·HF 洗浄液で洗浄する。沓液に H₂SO₄ (1+1) 10 mL を加え硫酸白煙処理後冷却し, 酒石酸溶液 (2%) 20 mL で希釈し 100 mL メスフラスコ (I) に移す。この溶液より, NbN(六方晶)中の Nb を定量する。

残渣の沓紙を数片に裂き, ポリエチレンビーカーに移し NH₄F·HF (2%) 30 mL と H₂O₂ (15%) 10 mL を加え, 煮沸した水浴上で 30 分間加温後, 沓紙 No.4 で沓過し, 0.5% NH₄F·HF 洗浄液で洗浄する。沓液に H₂SO₄ (1+1) 10 mL を加え硫酸白煙処理後冷却し, 酒石酸溶液 (2%) 20 mL で希釈し 100 mL メスフラスコ (II) に移す。この溶液より, NbN(立方晶), NbC, Nb(C, N)中の Nb を定量する。

残渣の沓紙を白金ルツボに移し灼熱灰化後, ピロ硫酸カリウム 4g で融解し, 融解物を酒石酸溶液 (2%) 20 mL で加熱溶解して 100 mL メスフラスコ (III) に移す。この溶液より, Nb₂O₅ 中の Nb を定量する。

上記の各 100 mL メスフラスコ (I~III) より, ニオブ量 150 μg 以下になるように分取し, 酒石酸溶液 (2%) 10 mL 存在するように調節後, 0.02 M CyDTA[†]溶液 8.0 mL お

[†] CyDTA とはドータイト試薬の 1, 2-Cyclohexanediaminetetra acetic acid の略語である。

よび酢酸ナトリウム溶液 (15%) 5 mL を加える。つぎに NH₄OH (1+1) を用い pH 5.5~6.0 に合せた後, 0.03% PAR 溶液 10 mL を加えて発色させ, 水で 100 mL メスフラスコに移し, 20 分間放置後波長 550 mμ における吸光度を測定しニオブを定量する。

この操作でフェロニオブより合成した化合物の状態分析を行ない, ±8% の誤差で定量できたので Table 2 に示す。

3. 鋼中ニオブ化合物の分離

鋼よりニオブ化合物を分離する方法としてヨウ素・メタノール法, 冷塩酸抽出法および定電位電解法を検討した。この結果, 冷塩酸抽出法の酸不溶性 Nb % が Total Nb % に最も近く, 作業性の点でも良好であつた。この方法による残渣の X 線回折の結果は δ-NbC type の一相のみで金属ニオブの線はまったく確認されなかつた。

この結果より, 冷塩酸抽出法を用いることとした。その条件はつぎのようである。

試料 1g を 6 N HCl 40 mL を用いて, 室温静置溶解し磁石で地鉄溶解を確認したなら, 沓紙 No.4 で沓過し, 0.5% 酒石酸洗浄液で洗浄する。この残渣より, ニオブ量を PAR 吸光度法で定量する。

この方法で Table 4 に示す種々の鋼を処理し, ニオブ化合物中のニオブを定量した。結果を Table 3 に示す。

Table 3 では 900°C 程度の低いオーステナイト化温度からの通常の焼準ないし焼入した鋼はニオブ化合物量が多く, 鍛造のままの鋼は低値を示した。さらに試料 E は, とくに低値を与えることから 1200°C 以上ではニオブ化合物がほとんど溶体化しているものと考えられる。

なお, 鋼中に析出する炭化物は非常に微細⁽²⁾⁽³⁾であることから, 電子顕微鏡で観察した。冷塩酸抽出法で得られたニオブ化合物を 50 mμ ミリポアフィルターで沓過し

(2) 金沢, 中島, 岡本, 田辺, 中沢: 本誌, **31** (1967), 171.

(3) Jeanne M. Silcock: J. Iron Steel Inst., **201** (1963), 409.

検討した。この結果、 0.5μ 以下のものが多数確認された。さらに、ニオブ化合物が凝集しているのが認められ

Table 3 Determination of Nb in residue extracted with cold HCl.

Steel sample	Total Nb (%)	Absorbance ($-\log T$)	Nb found (%)	Time for dissolution (hr)
A	0.033	0.240 0.229	0.030 0.028	48
B	0.034	0.255 0.248	0.032 0.031	46
C	0.038	0.248 0.240	0.031 0.030	48
D	0.038	0.275 0.283	0.034 0.035	48
E	0.025	0.112 0.120	0.014 0.015	48
F	0.060	0.455 0.471	0.056 0.058	52

Sample taken; 1 g

Table 4 Chemical composition of steel examined.

Steel sample	Heat treatment	C	Si	Mn	P	S	Cu	N _{sol}	N _{insol}	Nb	Al _{sol}
A	As forged	0.18	0.04	1.28	0.011	0.014	0.12	0.0122	0.0011	0.033	0.004
B	900°C 1 hr N ^(a)	0.18	0.04	1.30	0.010	0.013	0.12	0.0115	0.0018	0.034	0.004
C	As forged	0.16	0.04	1.09	0.010	0.014	0.12	0.0026	0.0103	0.038	0.006
D	900°C 1 hr N ^(a)	0.16	0.04	1.10	0.010	0.013	0.12	0.0025	0.0110	0.038	0.006
E	1250°C 1 hr Q ^(b)	0.11	0.21	1.18	0.010	0.010	0.10	0.0079	<0.001	0.025	0.016
F	650°C 1 hr T ^(c)	0.12	0.28	1.22	0.015	0.012	0.11	0.0077	<0.001	0.060	0.033

(a) N.....Normalizing; (b) Q.....Quenching; (c) T.....Tempering

た。このために汙紙 No.4 でも漏らずに汙過できるのであろう。

4. 鋼中ニオブ化合物の確認

冷塩酸抽出法で得た残渣に、どのようなニオブ化合物が析出しているかを確認するためX線回折を行なった。その結果、すべての試料が δ -NbC type の面心立方構造をもつ化合物で格子定数も $4.437\text{ \AA}$ から $4.453\text{ \AA}$ の範囲に変動した。Table 5 の格子定数から判断すると炭化物 (δ -NbC)

Table 5 Chemical composition and structure of residue extracted with 6 N HCl.

Steel sampel	Lattice constant ($\text{\AA}$)	Chemical composition (%)		
		Nb	C	N
A	4.452 ₄	20.0	10.7	1.7
B	4.452 ₆	25.0	17.7	1.3
C	4.436 ₇	32.1	13.6	2.7
D	4.438 ₇	26.4	9.7	5.3
E	4.44 ₀	12.5	1.8	0.1
F	4.449 ₁	36.8	10.2	0.7

あるいは炭窒化物 [δ -Nb(C, N)] のどちらかで、窒化物と酸化物は多量に存在しないものと推定された。しかし、鋼

中には純粋な炭化物も析出するであろうが窒素との親和力も強いことから、むしろ炭窒化物として析出する方が多いであろう。鋼中の窒素が熱処理条件によつて、ニオブに作用し炭窒化物を生成して格子定数を変化させることは、Table 5 から知ることができるし、さらに熱処理によつては酸可溶性窒素が減少し、それにともない酸不溶性窒素が増していくことから、窒素が大きな役割をもち、純粋な炭化物は生成し難いものと推定した。

鋼中ニオブ化合物について、さらに明確にするために残渣の格子定数を Table 6 ならびに Brauer⁽⁴⁾らの表に合せ、ニオブと結合している炭素と窒素の比を求めた。その結果、Nb(C_xN_y) の炭素と窒素の結合比の和が $(x+y)=1.0$ に近いもので、炭素が多く窒素が少ない炭窒化物であろう。格子定数は炭素と窒素の比に大きく左右され、Bäumel⁽⁵⁾, Odell und Duwez⁽⁶⁾と同様に炭素比が大きくなれば格子定数は高くなり、窒素比が大きくなれば格子定数は低くなつていつたが、格子定数の値は若干異なつていた。

Table 5 の結果では、残渣中の窒素量が、残渣中のニオブを立方晶の窒化物に換算してもなお数倍以上、炭素量に

Table 6 Relation of chemical composition and lattice constant of Nb carbonitride synthesized.

No.	Composition		Lattice constant ($\text{\AA}$)
	NbC	N	
1	0.92	0.06	4.468 ₂
2	8.84	0.11	4.464 ₂
3	0.72	0.21	4.455 ₄
4	0.63	0.31	4.451 ₅
5	0.60	0.37	4.450 ₄
6	0.42	0.52	4.435 ₂
7	0.23	0.72	4.424 ₅
8	0.13	0.82	4.413 ₀

についても同様に約10倍以上も含まれているが、これについてはつぎのように考えられる。すなわち、炭素はニオブ化合物の冷塩酸抽出法での分離の際、遊離炭素やセメントイトなどもともに残渣として得られるからであり、また窒素は蛍光X線の定性分析で常にアルミニウムの存在が知ら

(4) G. Brauer and R. Lesser: Z. Metallk., **50** (1959), 487.

(5) Anton Bäumel: Stahl u. Eisen, **85** (1965), 1464.

(6) F. Odell und P. Duwez: J. Electrochem. Soc., **97** (1950), S 299/304.

れることから、ニオブ化合物以外の AlN などの窒化物が存在するためと思われる。しかし、X線回折の感度不足のため、これらの化合物を同定することはできなかった。

5. 鋼中ニオブ化合物の状態分析法

以上の検討結果より、塩酸抽出した残渣には金属ニオブ、窒化物および酸化物が存在しないことを確認したので、2. のフェロニオブより合成した化合物の状態分析法のうち窒化物(六方晶)の定量操作を除いて、ただちに酸不溶性ニオブ(大部分炭窒化物)の定量操作を行なうようにして、状態分析法を下記のように定めた。

炭窒化物および酸化物を定量する各 100 mL メスフラスコより、ニオブ量 150 μg 以下になるように分取し、以下 PAR 吸光光度法でニオブを定量する。

(酸可溶性ニオブの定量)

酸可溶性ニオブの定量値は Total Nb % より酸不溶性ニオブ {炭窒化物中のニオブ量(%) + 酸化物中のニオブ量(%) } 量(%) を差し引いた値とする。

以上の定量操作で Table 4 の鋼を分析した。結果を Table 7 に示す、これより鋼中のニオブのほとんどが酸不溶性ニオブで、大部分が炭窒化物として定量された。酸可溶性ニオブはすべての試料に若干認められた。

Table 7 Results of phase analysis of Nb in steel.

Steel sample	Time for dissolution (hr)	Total Nb (%)	Acid soluble Nb (%)	Acid in soluble Nb			
				Nb in Nb(C,N)		Nb in Nb ₂ O ₅	
				Absorbance (-log T)	Nb found (%)	Absorbance (-log T)	Nb found (%)
A	52	0.033	0.003 0.004	0.239 0.230	0.030 0.029	0.005 0.005	< 0.001 < 0.001
B	50	0.034	0.003 0.003	0.248 0.249	0.031 0.031	0.005 0.004	< 0.001 < 0.001
C	46	0.038	0.007 0.008	0.248 0.240	0.031 0.030	0.003 0.005	< 0.001 < 0.001
D	48	0.038	0.004 0.003	0.275 0.283	0.034 0.035	0.010 0.005	< 0.001 < 0.001
E	48	0.025	0.011 0.010	0.112 0.120	0.014 0.015	0.010 0.007	< 0.001 < 0.001
F	52	0.060	0.004 0.002	0.455 0.471	0.056 0.058	0.004 0.002	< 0.001 < 0.001

鋼中ニオブ化合物の状態分析法

試料 1 g を 6 N HCl 40 mL で室温溶解した残渣を以下の方法で分析する。

(酸不溶性ニオブの定量)

残渣の汙紙を数片に裂き、石英ビーカーに移して、NH₄F・HF(2%) 30 mL と H₂O₂ (15%) 10 mL を加え、煮沸した水浴上で 30 分間加温する。つぎに汉紙 No.5C で石英ビーカーに汉過し、0.5% NH₄F・HF 洗浄液で洗浄する。汉液に H₂SO₄ (1+1) 10 mL を加えて硫酸白煙処理後冷却し、酒石酸溶液(2%) 20 mL で希釈して 100 mL メスフラスコに移す。この溶液より、炭窒化物中のニオブを定量する。

残渣の汉紙を白金ルツボに移し灼熱灰化後、ピロ硫酸カリウム 4 g で融解し、酒石酸溶液(2%) 20 mL を加え加熱溶解して 100 mL メスフラスコに移す。この溶液より、酸化物中のニオブを定量する。

III. ま と め

(1) 合成したニオブ化合物の状態分析法を確立するため、各種の酸で処理した結果、NH₄F・HF-H₂O₂ 処理が良好であつた。

(2) 鋼中ニオブ化合物の分離には冷塩酸抽出法がよく、分離した(ミリポアフィルター 50 m μ) 化合物の電子顕微鏡の観察で微細なる化合物(0.5 μ 以下)も多数認められた。

(3) 鋼中より分離した残渣の X 線回折では格子定数が、4.437 Å から 4.453 Å の範囲にあるような δ -Nb(C, N) の一相のみが得られ、適当な温度による熱処理で若干格子定数が変化した。

(4) 鋼中ニオブのほとんどが酸不溶性ニオブで大部分が炭窒化物であり、酸化物はまったく認められなかつた。また酸可溶性ニオブはすべての試料に若干定量された。