

技 術 資 料

最近の鉄鋼組織(相)分離法の展望*

瀬 川 清**

Recent Development on the Isolation of Inclusions (Precipitates) in Steel.

Kiyoshi SEGAWA

1. 結 言

1.1 はしがき

鋼中の介在物や析出物等を分離しようとする努力は、古くから行なわれてきているが、以前には非金属介在物、特に酸化物に重点が置かれ、製鋼造塊時に発生する欠陥の解決に主力が注がれてきた。しかるに、最近に至つて、新しい高張力鋼を始めとする各種の鋼材の開発が要望されてきたために、炭化物や窒化物のような微小析出物の研究にかなりの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、酸化物、硫化物、炭化物、窒化物などの形で存在しているのかについて、定量的に知ることが要求されるようになってくる。そのほかに、これらの析出物の形、大きさ、分布、結晶構造を知る必要が生じてくる場合もある。最近になつて、この方面の研究が急激に進歩し、鋼材の研究に寄与する処大きいものがある。

この種の目的に利用できる手段として、もつとも一般的で、しかももつとも有力な方法は顕微鏡による観察であり、そのほかに、電子顕微鏡、X線マイクロアナライザー、抽出分離、分離残渣の分析や回折などの方法がある。抽出分離されたものの分析や解析の方法には、化学分析、機器分析、X線回折、電子線回折、熱分析、熱天秤などのいろいろの方法があるが、ここでは、これらの分析や解析の方法については詳細にふれないことにする。

抽出分離の手段としては、古くは、おもに酸溶解に依存することが多かつたが、最近になつて、特に進歩した方法としては電解法があり、もつとも精度よく分離できるとされている。しかし、対象によつては、他の方法のほうが適している場合もあり、どの方法にもそれぞれ一長一短あり、普遍的に最適な方法はない。したがつて、これからの研究は、抽出技術の開発も必要ではあるが、これらの手段を、鋼材の研究にいかにも有効に利用してゆくかにかかってくると思われる。そこで本稿では、抽出法を応用し、利用してゆく立場に立つて述べてみたいと思う。

すなわち、相分離の技術は、あくまでも鋼材研究の一手段として利用すべきものであつて、各方法の精度、努力、消費時間等を十分考えた上で、必要に応じて臨機応変に検討してゆくべきものである。したがつて、ここで

は、個々別々の場合について、できるだけ具体的な例を挙げながら説明してゆくことにする。極力、生のデータを採用するために、八幡製鉄の技術研究所、東京研究所で得られたものを多く用いた。一部、京大盛先生からいただいた写真を使つた。

1.2 相分離の目的

相を抽出分離して、分析解析をする場合、一体何を目的として行なわれることが多いかを考えてみる。

1.2.1 状態別定量

すでに、はしがきでも述べたように、鋼中のある元素に着目して、その元素が鋼中で、固溶、酸化物、硫化物、炭化物、窒化物等のいずれの状態が存在しているかを定量的に知り、その結果と鋼材の性質との関連を把握しようとする場合が多い。ときには、炭化物や窒化物の、鋼中への溶解度や、析出挙動、析出速度のような熱力学的データを求めるために、かなり正確な状態別の定量分析を必要とする場合もある。

ただし、相を抽出分離するに当つて、100% 近くを定量的に分離することは非常にむずかしいことが多く、また一相だけを純粋に分離することも一般的にはむずかしいことである。ゆえに、分離技術の研究とともに、不完全なデータでも、十分に活用してゆくように心がけるべきであろう。

また、抽出法の差違によつて、同じ析出物でも大きさや安定度の別によつて抽出されるようすが変つてくることがある。たとえば、AINを抽出する場合、造塊時にできるような巨大なものは強酸でも分解せず、微細なAINと、巨大なものを分離して分析して、鋼材に役立つAINと役立つAINとに分けて考えることもできる。

1.2.2 純粋相の抽出

相を純粋なものとして取り出してみようことを目的にして分離する場合もある。この場合、一般的にいつて、分離された相の形、大きさ、結晶構造、微細組織などを調べるために抽出されることが多い。しかるに、このようなことの大半は、分離抽出するまでもなく、顕微鏡や電子顕微鏡でわかる場合が多いが、必ずしもそれだけで解決がつくとは断定できない。

たとえば、 Al_2O_3 は樹枝状に析出している場合があり

* 昭和40年11月19日受付

** 八幡製鉄(株)東京研究所 工博

(写真7)抽出してみると明らかにわかるが、顕微鏡観察では写真5のように、樹枝状には見えず、角ばつた粒状に見える。この理由は、樹枝状の結晶でも、切断面で見ると、ほとんどの場合に粒状に見えるのであつて、樹枝状はおろか、棒状に見える機会もまれであることから理解できる。また、球状黒鉛のように、粒のそろつたものが多く存在している場合に、切断面で顕微鏡観察すると見掛上、粒がそろつていないように見える。しかるに、抽出分離して見ると、ほんとうに粒がそろつているかどうかの正確な判定を下すことができる。

そのほか、相の微細組織や鉱物組織などを調べるには抽出して透過顕微鏡で見ると便利なこともあり、X線回折などによつて結晶構造を知るためにも抽出分離したほうが便利ことが多い。そのかわり、抽出時の溶解によつて、化学的に侵されることもあり、また、抽出してしまつたと析出物の分布状態はわからなくなり、介在物の微細組織もバラバラに解体してしまう危険性もある。

また、これらの相を調べる場合に、最も有力で、しかも簡便な方法は、金属顕微鏡で調べてみることであつて、鋼材の中にあるがままの姿で、しかも分布まで知ることができる。また抽出の際に溶解する心配もない。したがつて、析出物を調べる場合に、顕微鏡のみで目的の大半が達成されるのが普通であつて、残つた一部の知見を得るために、抽出や解析が行なわれるのである。ゆえに、相分離をする場合も、先ず顕微鏡で調べてみる必要がある。

2. 分離の方法

相を分離しようとする場合、地鉄もしくは着目している相以外の相を選択的に溶かし、分離しようとする相を不溶性残渣として残して抽出する方法をとるのが普通である。地鉄等を溶かす方法にも色々あり、いずれも一長一短があり、すべての場合に最適だというような普遍的方法はないが、個々の場合について、抽出目的を十分考慮した上で、最も有利な方法を選ぶ必要がある。酸溶解のみに限定しても、酸の種類、濃度、処理温度、時間など、可変条件が多く、どのような鋼から何を分離しようとしているかによつて、個々の場合について考えて研究してゆかなければならない。

一応ここでは、普通よく使われる方法の中、特に最近進歩したものについて述べ、あまり特殊な方法や、ほとんど実用になつていないものは省略する。実用的には、これらの方法を適当に選択し、組み合わせ、変形して利用される。

2.1 酸溶解法

この方法は、特殊な装置を必要とせず、操作も簡単であるので、古くから用いられ、現在でも広く実用に供せられている方法である。一般に、酸溶解法は溶解力が強く、安定な析出物を分離するには有効な方法である。すなわち、酸化物系介在物、中でもアルミナやシリカを主体としたサンド分析にはもつとも適しており、そのほかの場合でも、結合力の強い安定な炭化物や窒化物の抽出にもしばしば便利に用いられている。たとえば Ti, Zr, Al, V, Nb などの炭化物などにはかなり便利に用いられているし、かなりの定量精度のある場合が多い。電解

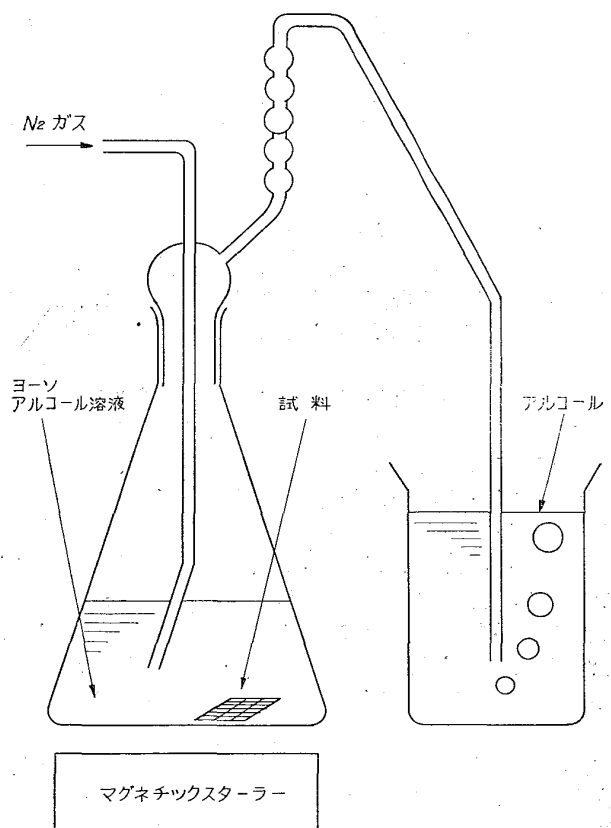
法などの新しい方法が研究され、開発されてきたので、酸溶解法は陰にかくれた感があるが、現在でもその存在意義は十分大きいものがある。また、この程度の精度で十分に役に立つことが多く、必ずしも面倒な方法でなければいけないということもないだろう。

普通使用される酸として、硫酸、硝酸、塩酸があり、酸化物系介在物の抽出に用いられる一般的なものは、温硫酸法、温硝酸法があるが²⁾、炭化物や窒化物の抽出分析には、硫酸や硝酸のほかに塩酸がかなりよく用いられる²⁾。これらの炭化物や窒化物の抽出分離は、炭化物や窒化物の溶解度測定や析出速度の測定のような、かなり定量的な研究手段としても広く利用されている²⁾。

2.2 ハロゲン化法

2.2.1 ハロゲンアルコール法

この方法は、地鉄をハロゲン化物として溶解除去しようとする方法で、酸では十分に分離できなかつた FeO や MnO もよく分離できることから用いられ始めたものである。始めは、I₂ の飽和水溶液が用いられたが、鉄が水分で酸化される危険性があるので、最近では、I₂, Br₂ のアルコール溶液が用いられている⁴⁾。この中で、I₂-アルコール法は学振でも採用されている方法である。この方法の原理は第1図に示す通りで、無水の I₂ アルコール溶液を 65°C 位に保ち、中性雰囲気中で抽出するものである。この抽出法は、酸化物系介在物に適しているだけでなく、炭化物や窒化物についても、酸法よりはよく抽出できる場合が多く、Cr, Mo, V, Ti, Al などの炭化物、窒化物も不溶性残渣として残る。ただし、Cr 含有鋼では、固溶 Cr が残渣に残る可能性もあり、このよ



第1図 ヨースアルコール法原理図。

うな場合には、後述する塩素化法と組み合わせて使うことも考えられる。

I_2 の代りに Br_2 を用いると、溶解速度が速くなつて便利であるが、セメントイトやそのほかの炭化物、窒化物が分解され易くなり、安定度の低い抽出物まで得ようとすれば問題があるが、酸化物のように安定なもの抽出には便利である。

2.2.2 塩素化法

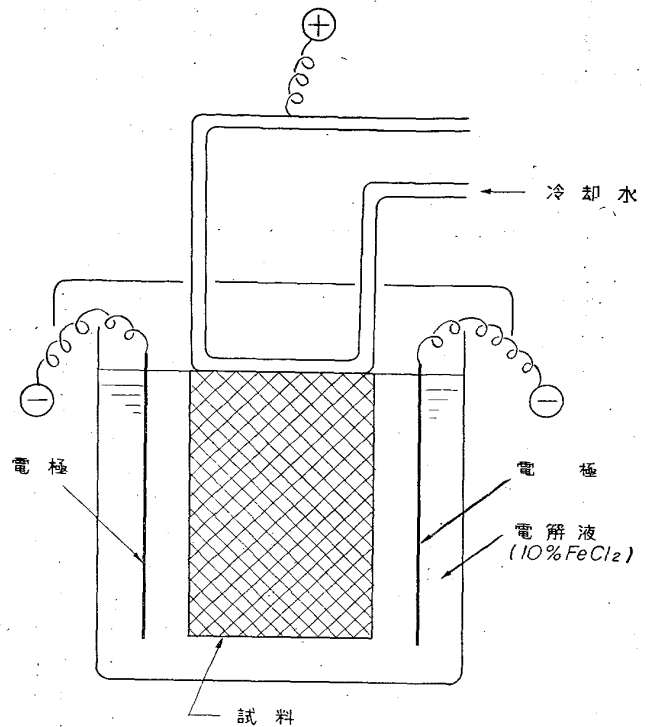
Cl_2 ガスを用いて、酸化物以外のものを塩化物にし、温度を上げて、生成された塩化物を昇華させて除去する方法である。この方法は、鋼をそのまま試料として用いることもあるが、電解抽出などの抽出残渣について酸化物のみを抽出分離するのに用いられることもある。炭化物、窒化物、金属間化合物、金属などは、ほとんど除去されるので、酸化物だけを抽出分離するのに利用される。アルミナやシリカは、ほとんど完全に分離できるが FeO や MnO はかなりの量が逃げてしまう。しかし、一般的には、酸よりはずつとよく、 MnO や FeO を回収できるが、ヨーソアルコール法に比較すると、抽出効率は劣っている。

鋼をそのまま試料として抽出する方法には学振法があり⁷⁾、電解残渣（場合によつてはほかの方法で抽出した残渣でもよい）を処理して酸化物だけを取り出すのに、クリンガーコッホの方法（低温塩素化処理、高温減圧昇華）⁸⁾がある。普通 $100^\circ C$ で 3hr 位 Cl_2 ガスで塩素化し、 $800^\circ C$ で 2hr 位で昇華させる。この方法は残渣中の金属や、不安定な炭化物、窒化物を塩化物に変えて昇華させるのであつて、酸化物だけを残す方法である。最近では、さらに、Koch らによつて、昇華させた金属を回収し、密封された系の中で極微量の試料を塩素化させるとともに、塩素化されたものとされなかつたものとを別々に分別定量する方法も開発されているようであるが、まだ広くは実用化されていない。

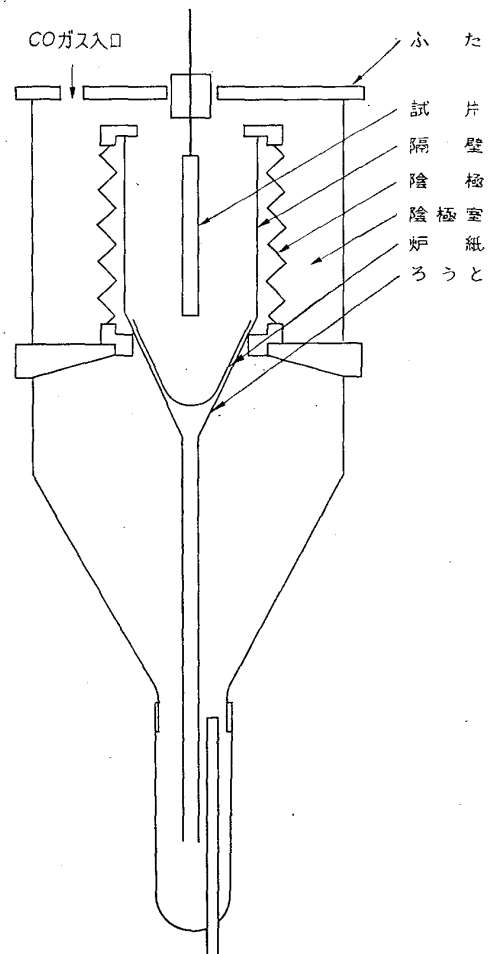
2.3 電解法

これは電気分解によつて地鉄などを溶解し、残渣を抽出しようとするものである。酸溶解法などでは分解もしくは溶解してしまうような比較的不安定な析出物などでも、この方法では容易に抽出することができる。たとえば、 FeO 、 MnO を始めとする酸化物はもちろんのことセメントイトなどのように、比較的不安定な相でも、電解条件を適当に選ぶことによつて、十分に精度よく抽出できる。抽出しようとするものの分解電位を知つておけば、その電位以下で電解すれば、その相を分解せずに電解することができ、精度の高い利用法が可能であり、最近では、研究所など、実験室的な研究には広く応用されている。この方法で抽出した残渣中には、酸化物、炭化物、窒化物など、各種の介在物、析出物が混在しているのが普通であつて、必要によつては、これらの混合相を何らかの方法で分離しなければならない。分離の方法としては、化学分析的手法、酸溶解、塩素化、各種物理的手段が臨機応変に用いられる。

比較的古くから実用的、に使われている電解法の一つにスライム法があり⁷⁾、大型の試料をそのまま電解し、大量の残渣を短時間に抽出できるので便利である。しかしスライム法は、酸化物などの安定な相の分離にはよい



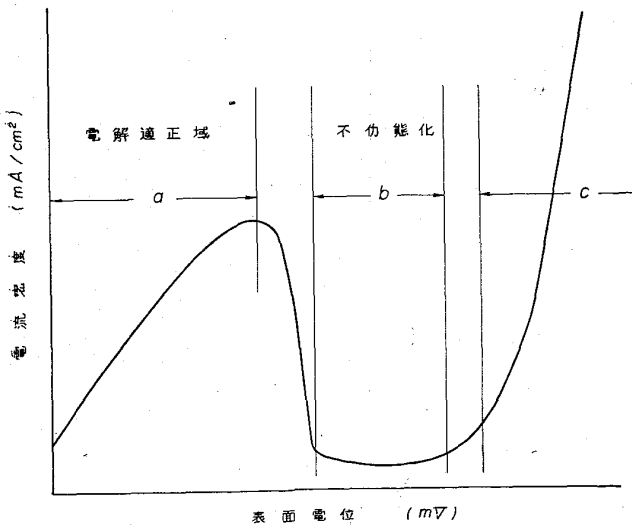
第2図 スライム法原理図。



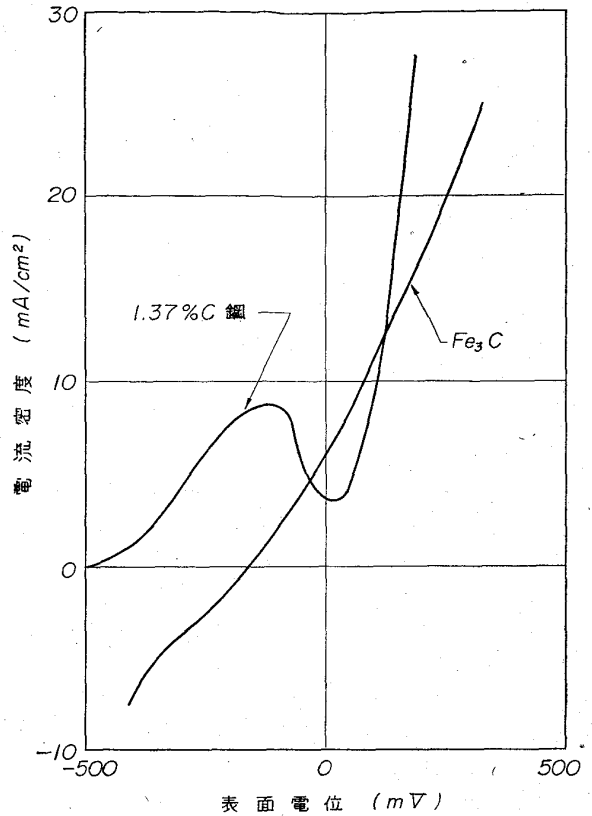
第3図 Koch Sundermann電解装置⁸⁾原理図。

が、その他の相を分離するには不適當で、精度はよくないので、製鋼造塊時の介在物の研究に主として用いられてきた。現在それほど広くは用いられていない。(第2図)

電解法の中で、最近一番よく使われ、また信頼されているものに、Koch-Sundermann の電解法がある⁸⁾。この方法にも、横型と縦型とがあるが、縦型のほうが新しく、より便利なように改善されていて、もつとも広く使われている。(第3図参照)。もちろん、いろいろな研究所で、まちまちの装置を作つて電解抽出が行なわれているが、大ざつばな原理は大同小異である。電解液としては特殊な場合をのぞき、中性電解液が用いられ、クエン酸ソーダ溶液を用い、鉄イオンをクエン酸塩として溶かす。電解条件を検討するために、電解時の電位と電流との関係をモデル的に示したのが第4図である。図のaに示した範囲では、電位(表面電位)が増加すると電流も増加してゆく。電流が増加するという事は、それだけ電解が進行することを意味している。図のbに示す範囲では、試料の表面が不働態化して、電解がほとんど止つてしまう。さらに電位が増して、図のcに示す範囲になると、急激に電解が激しくなる。電流が小さすぎると、電解に時間がかかりすぎて困るが、図のcの範囲では、電解が激しすぎて、抽出しようとする相も分解して溶けてしまう危険性が濃厚であるばかりでなく、試料の表面が粗雑になりすぎて、地鉄が残渣中に混入してくる心配が起つたり、残渣が試料表面からうまく剝離してくれなくなつたりして困る。そのために、図のaの範囲で、しかもできるだけ高電流で電解するのが望ましいとされている。したがつて、ある安定でない相を抽出分離しようとするには、試料の表面電位を十分にコントロールして電解する必要が生じる。最近、定電位電解が抽出に使われることが多いのは、このためである。第5図に、一例として、セメントタイトの分解電位と、試料の溶解電流のカーブを示してある。セメントタイトを抽出したいときには、この分解電位以下で電解すればよいことになる。そこで、各種の介在物や析出物などについて、分解電位をあらかじめ測定しておいて、その電位以下で電解して、抽出を十分したいという試みが多くなされてい



第4図 電位電流模型図。



第5図 セメントタイト分解電位電流⁸⁾。

る。いずれにしても、新しい試料を抽出しようとする場合には、できるだけあらかじめその試料の電位電流カーブを測定しておいて、電解条件を決定することが望ましい。以前は定電流電解がよく行なわれていたが、物理的意味が少なく、最近では、ここで述べたように、より合理的な定電位電解が使用されるように変わりつつある。ただ、装置的には、定電流よりも定電位のほうが、かなり面倒である。

また、この方法は、高クロム鋼の電解には利用できず高クロム鋼のためには、塩酸アルコール⁹⁾、または塩酸グリコール溶液¹⁰⁾を用いた電解法が用いられる。18-8ステンレスのように高クロムの場合に、無水アルコールを用い、電導をよくするために、FeCl₂ (もしくは ZnCl₂) を入れ、Cl₂ ガスを液中にぶくぶくやりながら電解すれば水酸化物を作らずに抽出できるというのものもある。

2.4 物理的分離法

物理的方法としては、抽出分離せずに調べる方法、たとえば、顕微鏡、電子顕微鏡、X線回折、X線マイクロアナライザーなどによる観察があり、かなりよく利用されている。もちろん抽出物に対して、これらの方法を利用することもできる。また、物理的な抽出分離の方法としてジャックハンマーなどがあるが、非常に特殊な場合に使われるだけで、あまり一般的なものではない。化学的に抽出した残渣を、さらに各相ごとに分別分離するのに使われる物理的手段としては、遠心分離、磁気分離、比重の差を利用した分離法などがある。

ジャックハンマーは、超音波を利用して、大きな介在物(少なくとも数10ミクロン以上)を、機械的に掘り出すもので、きづなどの原因の調査のように、製造工程上

で起る欠陥の調査には有効に利用されるが、非常に熟練を要し、また面倒な方法であつて、ほとんど実用に供されていない。超音波を利用せず、歯医者用の研磨機のような道具で、機械的に掘り出している例もあるが、(Max Planck 研究所) これも、広く実用にできるものとは思われない。

磁気分離は、抽出残渣の磁氣的性質を利用して、抽出残渣を相別に分別分離しようとするもので、これも、Max Planck 研究所で研究開発されたものである。Fe, Fe_3C のような強磁性体と、 Fe_3O_4 や FeO などのような中磁性体もしくは弱磁性体と、無磁性体とを分離するもので、定量にも利用できるが、むしろ各相を純粋な形で取り出そうとする場合に便利に利用される。定量にはあまり便利でないので、かなり学問的な研究に用いられることが多く、鋼材の研究に直接利用されることは少ない。

以上のほかに、抽出残渣をさらに分離しようとする手段として、いろいろの方法がある。まず、細かい粒子のものを抽出するために、普通の分析と同様に、遠心分離機が用いられるが、最近のように、 1μ 以下のようなきわめて細かいものを抽出することが多くなると、遠心分離機の回転数を上げる必要が生じてきており、大半径のしかも、20,000 r.p.m. のものが用いられている。また、フィルターも、いろいろ工夫され、効率よく細かいものの分離ができるようになってきている。残渣の分別分離に、各相の比重の差を利用しようとする方法もあり、主として比重の重い有機物の液体が用いられている例もあるが広く実用になっているものは見当たらない。

抽出物の組成、結晶構造などを調べる方法として、微小試料の分析法、X線マイクロアナライザー、X線回折、電子線回折、顕微鏡、電子顕微鏡、熱分析、熱天秤などが用いられるが、ここでは、これらの詳細にはふれない。ただこの中で、X線マイクロアナライザーは、比較的最近開発されたものであるが、かなり有効に、広く利用されている。ただ、あまり小さいものには不適當であるので、介在物の研究に適している場合が多い。細かいものに関しては、最近の電子顕微鏡その他の進歩がいちぢるしく、鋼材の研究に広く利用されている。

3. 分離例

緒言でも述べたように、相分離法については、すべてに適用できる一般的方法はなく、何のために相分離を必要としているのかという研究目的と、分離しようとする相の特性に応じて、いろいろの方法の中から最も適当なものを選び出して使う必要がある。したがって、相分離を、製鋼や鋼材の研究に、どのように有効に利用してゆかかが大切なことである。そこで、ここでは相分離のいろいろな具体例を挙げ、これをできるだけ分類して、相分離の効用について述べてみたいと思う。ここに挙げた例は、一部を除いて、八幡製鉄の技研と東研で得た結果を引用した。

3.1 酸化物

酸化物は、いわゆる介在物と称せられるもので、硫化物とともに、おもに溶解凝固中に発生するもので、比較的大きいものが多い。また、表面欠陥などの有害作用を

することが多く、この害を除去することに古くから努力が払われてきた。大型介在物ほど害が大きいので、顕微鏡でも明らかに観察され、抽出しなければならぬだけの必然性に乏しいことが多いが、介在物の組成を知りたいときや、介在物の生成機構を調べるために、微細組織を見たいような場合に、抽出分離、分析の手法がとられる。

3.1.1 シリカ、およびシリケート

シリカやシリケートは、Siで脱酸した鋼や、リムド鋼に見られ、巨大なシリカガラスになることがしばしばある。 100μ にも達する球状シリカが出来ることもあり、表面欠陥の原因の一つである。シリカガラスは圧延でも変形せず、大きいままで最後まで残るので、造塊上の大きな問題の一つである。この大型介在物の生成原因について、多くの研究が過去になされて来た。写真1は、Siで脱酸した鋼中に存在するシリカガラスで、その顕微鏡写真である。これを、ヨースアルコール法で抽出したものの透過顕微鏡写真を、写真2に示した。このようにシリカガラスは無色透明の球状をしている。Mnが入つてくると、Mn-シリケートになり、写真3に示したのは、Siで脱酸した18-8ステンレス中に存在するMn-シリケートの顕微鏡写真の一例であり、これは熱延でよく変形し易い。ヨースアルコール法で抽出した残渣の透過顕微鏡写真は、写真4のようなものである。これらの例でもわかるように、これらのものを抽出分離することは、特殊な場合を除き、それほど大きな効用を期待することはできないだろう。また、抽出方法も普通の場合、酸溶解を始め、どんな方法でもよい。ただし、シリケートの場合、どんな成分かによつて、多少趣が異なることもある。

3.1.2 アルミナ系介在物

Alで脱酸した場合、微細なアルミナが雲状に集まつて、クラスターを形成し、これが肉眼で見えるキズの原因になることが多い。このようなクラスターの顕微鏡写真を、写真5に示した。このアルミナを、ヨースアルコール法で抽出した結果は、写真6のように粒状のものと写真7のように樹枝状の場合とがある。これらは、いずれも α -アルミナであることが、X線回折で確認できる。すでに緒言でも述べたように、写真7のような樹枝状結晶の場合には、顕微鏡で切断面のみを観察してはわからず、抽出して始めて明らかになることである。

このようなアルミナ系介在物は、いろいろな原因で生成されるので、その生成機構や原因を知る上に、抽出分離定量の手段がとられることが多い。しかし、一般的にいつてどうしても抽出分離してみなければわからないことはまれであると思われる。

3.1.3 その他の酸化物

高Cr鋼において、脱酸を誤ると、クロマイト系の介在物が発生し、これは角ばつた形をし、固いので、圧延時に表面欠陥の原因になる。Si脱酸が弱い場合に、18-8ステンレスに発生するクロマイトの一例を、写真8と写真9に示した。写真8は、ヴスタイト中にクロマイトが析出したもので、写真9は Cr_2O_3 の結晶である。写真8のようなものでも、化学的に抽出すると、ヴスタイトの部分が、一部溶けて、中の析出物がばらばらにな

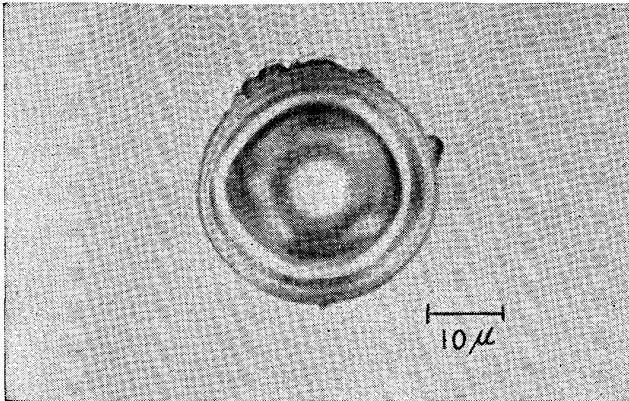


写真1 SiO_2 ガラス：顕微鏡写真。
×1000(4/5)

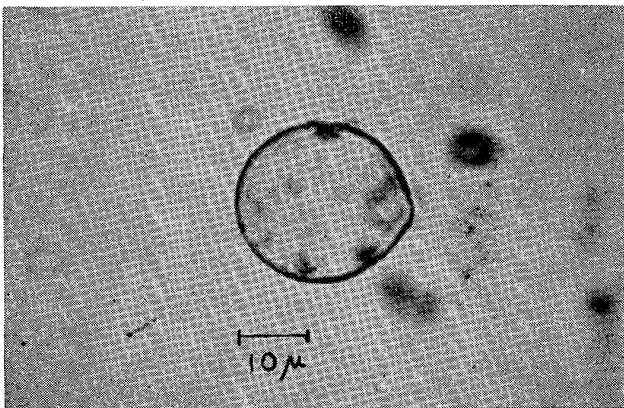


写真2 SiO_2 ガラス，ヨ-ソアルコール抽出残渣。
×1000(5/7)

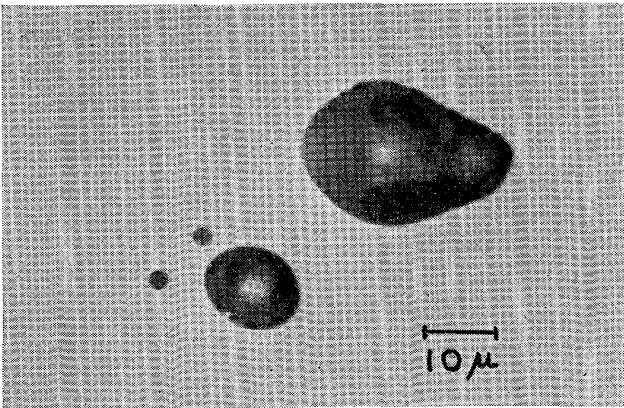


写真3 Mn-シリケート(18-8ステンレス)顕微鏡写真。
×1000(5/7)

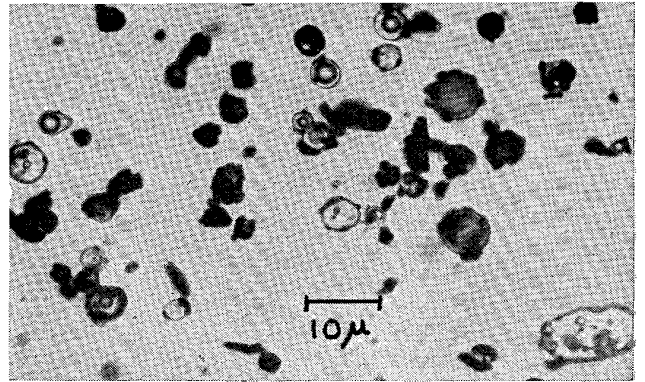


写真4 Mn-シリケート，ヨ-ソアルコール抽出残渣。
×1000(5/7)

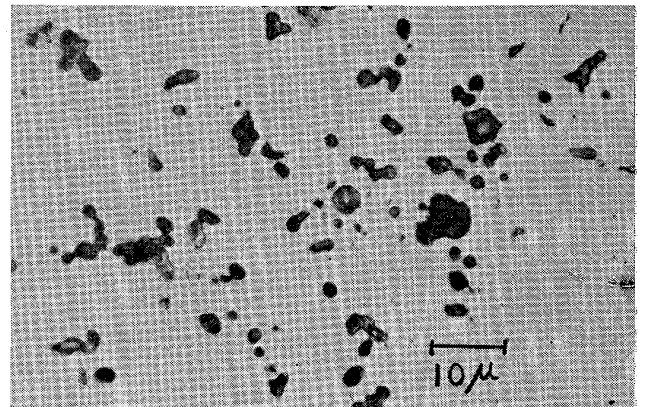


写真5 アルミナクラスター，顕微鏡写真。
×1000(5/7)

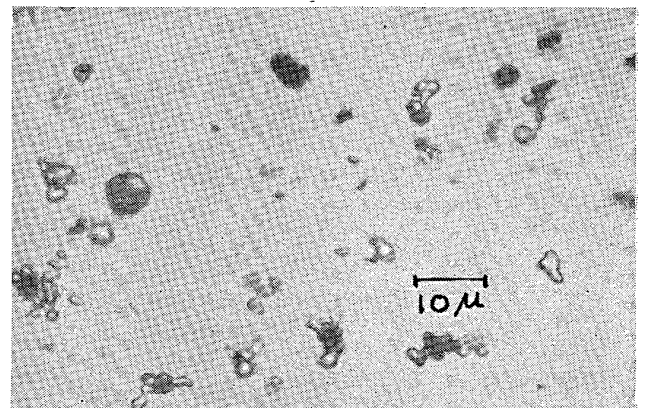


写真6 アルミナクラスター，ヨ-ソアルコール抽出残渣。
×1000(5/7)

つてしまうことが多く、鋼中で存在するがままの形で抽出することはむずかしい。写真10に、この抽出物の透過顕微鏡写真を示したが、この結果は、写真8と大分ようすが異なっていることが認められるだろう。このような高Cr鋼の抽出には、他の方法があまり信頼できず、当社では、HCl-アルコール溶液による電解抽出を用いている。

FeO や MnO の抽出分離は、分離方法の項で述べたように、酸溶解や塩素化処理法では、定量的抽出ができない。電解抽出やヨ-ソアルコール法ではかなり精度よ

く抽出できるが、しかしかなり定量的抽出には問題が残されている。しかるに、FeO や MnO は、普通の場合リド鋼においてのみ見られるもので、他の場合でも、シリケートなどの中に一部存在していることもある。このようなものを定量的に抽出分離しなければならない場合は、どんなときに起るかを考えてみるに、分析技術上の学問的興味を除いては、実的にはほとんど必要としないようにも思われる。ヨ-ソアルコール法で抽出したFeO の一例を、写真11に示した。これは球状をしていることが多く、熱延によつて、わずかに変形する。

3.2 炭化物

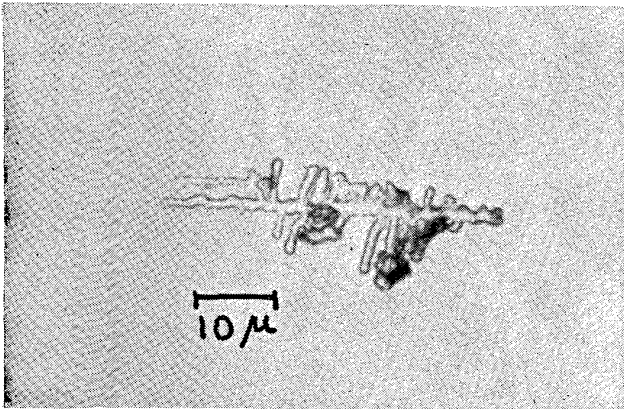


写真7 アルミナクラスター, ヨーソアルコール抽出残渣. (樹枝状結晶) ×1000 (4/5)

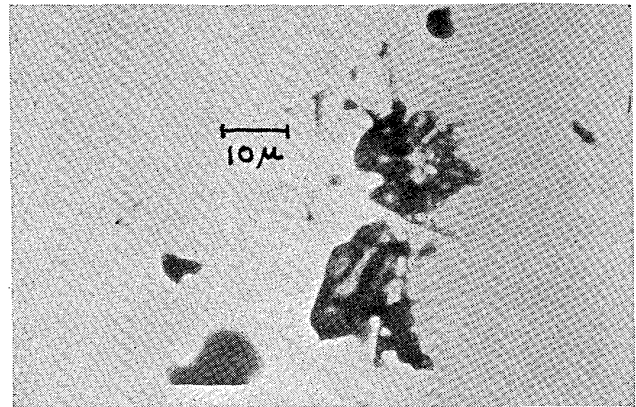


写真10 クロマイト系介在物, 電解抽出残渣. (HCl-アルコール溶液による電解) ×1000 (2/3)

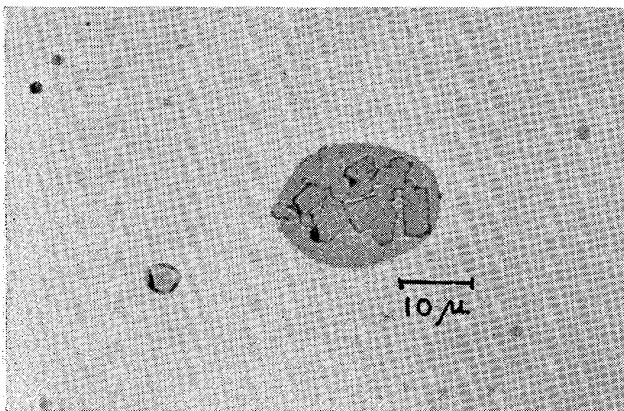


写真8 クロマイト系介在物 (Cr=9.023%) 顕微鏡写真. 結晶質部分; $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$
ガラス状部分; FeO ×1000 (5/7)

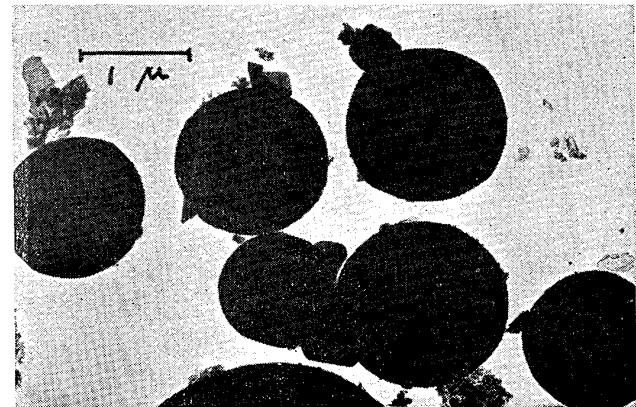


写真11 FeO , ヨーソアルコール抽出残渣. ×15000 (5/7)

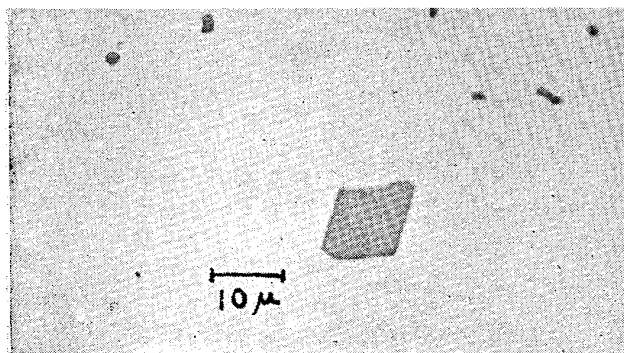


写真9 Cr_2O_3 顕微鏡写真. (Cr=16%) ×1000 (5/7)

炭化物や窒化物は、酸化物などの介在物と違って、鋼材の特性に大きく影響することが多く、有効に利用されることが多い。また、酸化物よりも不安定なものも多く、一部の安定なもの以外は、主として電解抽出法が用いられる。炭化物や窒化物を抽出分離する目的について考えてみるに、一つには、鋼中への溶解度を求めたり、各温度での析出速度を求めたりする目的で抽出されることがある。このような場合には、目的から考えて、定量

分析を必要とし、しかも定量精度をある程度以上に上げる必要がある。他の目的の一つとして、鋼材の特性におよぼす炭化物や窒化物の影響を調べようとする場合がある。このような場合には、析出物の形、大きさ、分布、組成などを知る必要が生じることがある。しかし、目的によつては、物理的意義の明確な定量的データを必要としないこともあり、目的に応じて抽出方法を選択すべきである。いずれにしても、酸化物や硫化物のような介在物に比して、定量的に抽出したいという要望が切実な場合が多く、相分離の研究も、最近ではむしろ炭化物や窒化物に重点が移ってきているとも考えられる。

3.2.1 セメントタイト

セメントタイトは、それほど安定なものではないが、中性溶液(一例として、5%クエン酸ソーダ+1% KCNS)で電解抽出すれば分離できる。もちろん、電解条件を十分コントロールする必要がある。ただし、定量的に抽出することは、かなりむずかしいことであり、また、セメントタイトの量を定量的に求めなければならないことも、めつたにないと考えられる。きわめて微細なものや、不安定なものは、電解中に分解して、残渣中にCとして入って来ることがある。

セメントタイトの一例として、写真12に焼入れ焼戻しをした、Wel-Ten-80を電解抽出したセメントタイトを示した。これは非常に微細なものである。また、約3%の

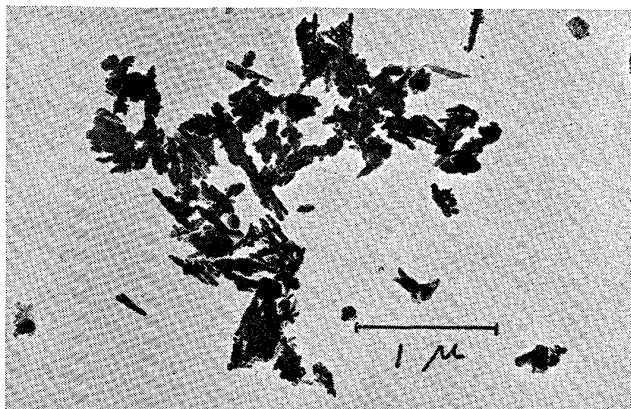


写真12 セメンタイト, 電解抽出残渣.
(WEL-TEN80)

×20000 (5/7)

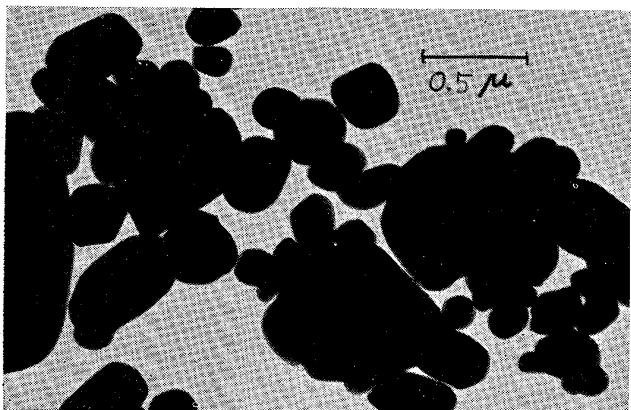


写真13 $(\text{Cr, Fe})_7\text{C}_3$, 電解抽出残渣. ($\text{Cr}=2.9\%$)

×30000 (5/7)

Cr を含む鋼について 1200°C で溶体化したのち 700°C で長時間かけて析出させたセメンタイトの電子顕微鏡写真を, 写真 13 に示した. これは, 中性溶液を用いて電解抽出したもので, 析出物の分析結果と X 線回折の結果から $(\text{Cr, Fe})_7\text{C}_3$ であることを認めた.

このように, セメンタイト中には他の金属元素の炭化物が一緒に入っていることが多く, しかも, その組成によつて挙動が変わってくる. したがつて, セメンタイト中に Fe 以外の他の金属元素が, どんな形で, どのくらい入っているかを知りたいこともあり, 抽出して調べられることがある. どちらかといえば, 比較的大きいセメンタイトについて調べられることが多いが, ミクロ的な, 理論金属物理的な学問的研究が盛んになつてきたので, 微細なものを抽出することも, ときには行なわれる.

3.2.2 V, Nb 系炭化物

V, Nb, Ta は, 周期律表で縦にならんだ元素であつて, 似た性質を持つているが, 鋼中でも類似の挙動を示し, Ta を除けば, 鋼材に有効に利用されている元素である. V や Nb は, 炭化物が微細なことが多く, 微細であるがゆえに強度を上げたり, その他各種の効果があらわれると考えられている. また, V や Nb は, 純粋な炭化物として析出することもあるが, これらの元素は窒素との親和力も強く, むしろ炭窒化物として析出して

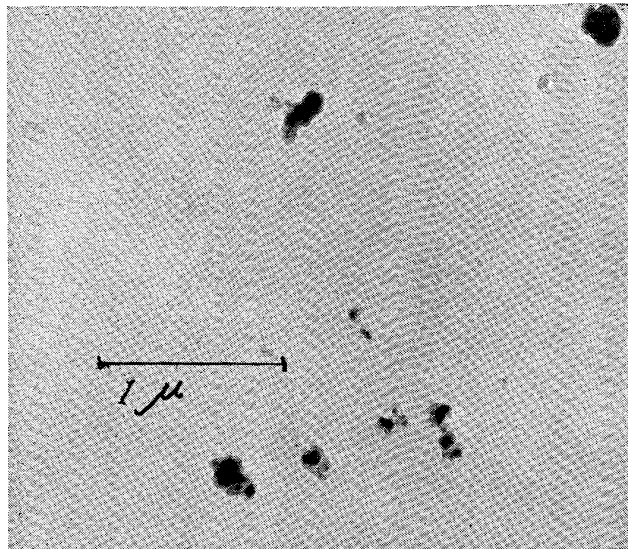


写真14 $\text{V}(\text{C, N})$, 電解抽出残渣. ($\text{V}=1.1\%$)

×25000 (4/5)

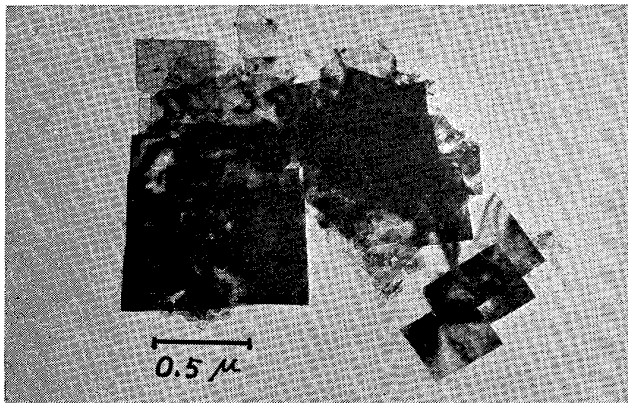


写真15 特殊な V_4C_3 , 電解抽出残渣. ($\text{V}=5\%$)

×26000 (5/7)

いるほうが普通である. 写真 14 に V を 1% 位入れた低合金鋼を焼入れ焼戻ししたときの V-炭窒化物を, 中性溶液で電解抽出したものを示している. きわめて微細な析出物であることが認められる. 写真 15 には, α 相中で長時間かけて析出させたきわめて特殊な V-炭化物を示す. これも中性溶液で電解抽出したものである. 普通の場合には, このようなものは析出しない. X 線, 電子線回折および化学分析の結果から, V_4C_3 であることが確かめられた.

Nb も, V と同様に微細な炭窒化物, もしくは炭化物を析出し易く, 写真 16 および写真 17 に Nb を約 1% 入れた低合金鋼を焼入れ焼戻しをしたときの Nb-炭窒化物を示した. これも中性溶液で電解抽出したものであつて, きわめて微細な析出物である. 写真 18 は京大盛先生からいただいたものであるが, Nb=0.09, C=0.014, N=0.020 の鋼の as cast の顕微鏡写真で HCl で抽出して, 残渣の X 線回折の結果, オーステナイト粒界の析出物は, $\delta\text{-Nb}(\text{C, N})$ らしく, フェライト粒界の析出物は $\delta'\text{-NbN}$ である.

V, Nb の炭化物は, かなり安定であつて, 酸溶解で

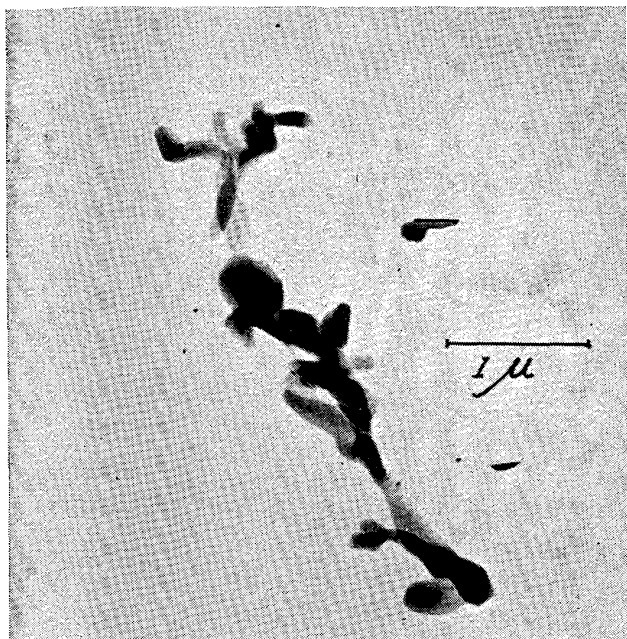


写真16 Nb(C,N)電解抽出残渣.
×20000 (5/7)

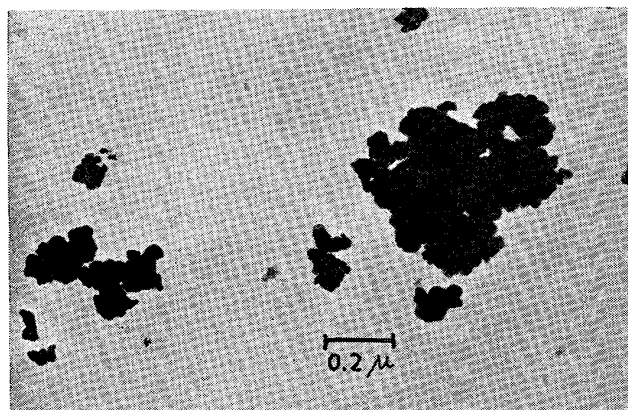


写真17 NbC, 電解抽出残渣. (Nb=0.04%)
×50000 (5/7)

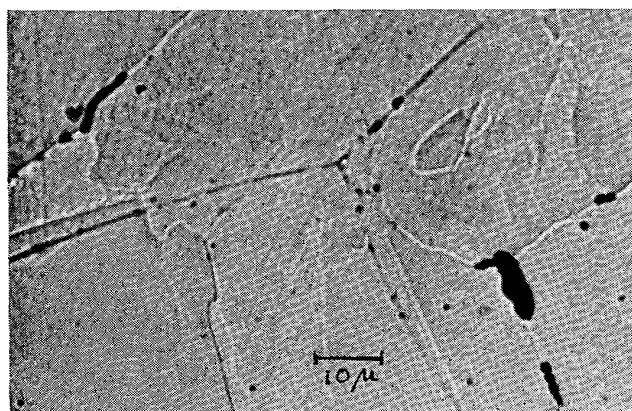


写真18 Nb(C,N), 顕微鏡写真. (Nb=0.09%)
×1000 (2/3)

もかなりの定量的な抽出ができ、溶解度測定に利用している例もある³⁾。しかし、一般には非常に微細なもので

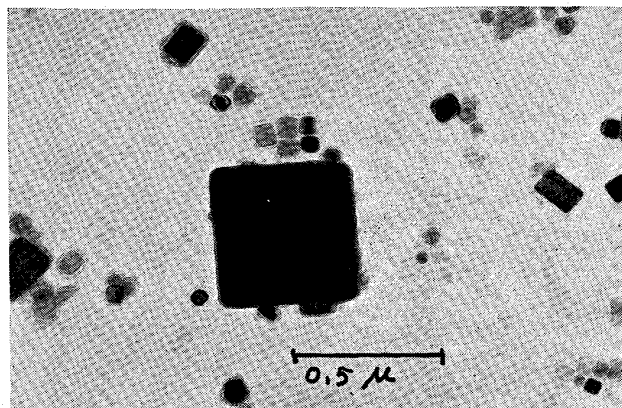


写真19 TiC, HCl 抽出残渣. (Ti=0.05%)
×40000 (5/7)

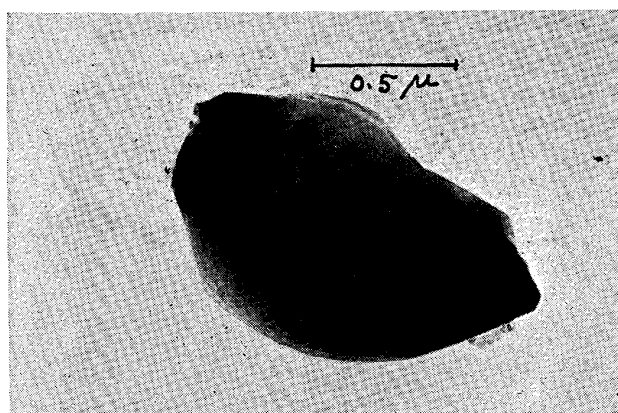


写真20 ZrC, HCl 抽出残渣. (Zr=0.36%)
×40000 (5/7)

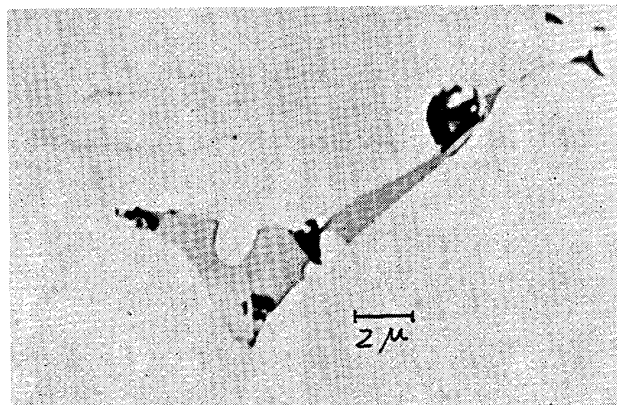


写真21 ZrC, 顕微鏡写真.
×4000 (5/7)

あり、最近では電解抽出されている例が多い。これらの元素の炭化物の抽出分離は、V, Nb と C との溶解度積や析出速度を求める場合に定量的に行なわれる。そのほか、析出物中の成分を正確に知りたいとか、析出物の量を正確に知りたいときに役立つが、形、大きさ、分布に関しては、顕微鏡や電子顕微鏡で観察すれば十分であつて、抽出分離しなければならない理由はない。

3.2.3 Ti, Zr 系炭化物

Ti, Zr, Hf は、周期律表で縦に並んだ元素で、類似

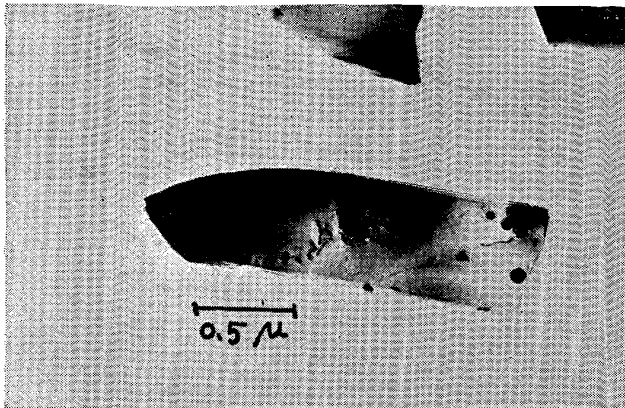


写真22 HfC, HCl 抽出残渣. ($\text{Hf}=0.30\%$)
×26000 (5/7)

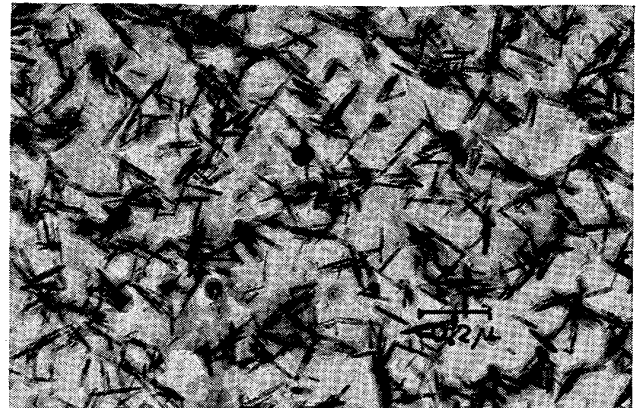


写真24 Mo_2C , 抽出レプリカ.
×50000 (5/7)

の性質を持つており、鋼中での挙動も似ている。C、O やNとの親和力は非常に強い元素である。したがって、C、Nなどを固定するのによく利用される。これらの炭化物は非常に安定なもので、酸溶解で十分抽出ができる。

写真 19 は TiC を (1:1) HCl で抽出したものである。写真 20 および写真 21 は、 ZrC を (1:1) HCl で抽出したものを示した。写真 22 は HfC を、同じく HCl で抽出したものである。

これらの元素の炭化物も、VやNbと同様な目的で抽出されることもあるが、むしろ、Cと結合している%と固溶している%とを区別して定量して、鋼材への影響を調べるような目的で分離されることが多く、示性分析もしくは状態分析を必要とする場合が多い。

3.2.4 Cr, Mo, W系炭化物

Cr, Mo, W も類似の元素であるが、鋼材への利用目的はこの三者でかなり相違している。

Mo-炭化物は微細に析出することが多く、写真 23 に Mo_2C を中性溶液で電解抽出した例を示した。これは、 $2\frac{1}{2}\%$ Mo の鋼を 1200°C で溶体化して、 700°C で析出させたものである。写真 24 には同じものを抽出レプリカ (アセチルセルロース使用) で見た結果である。

写真 25 は WC をヨースアルコール法で抽出したもので、これはかなり細かいものであるが、一般に工具鋼などでは、かなり大きいものも見られる。



写真23 Mo_2C , 電解抽出残渣. ($\text{Mo}=2.6\%$)
×50000 (2/3)

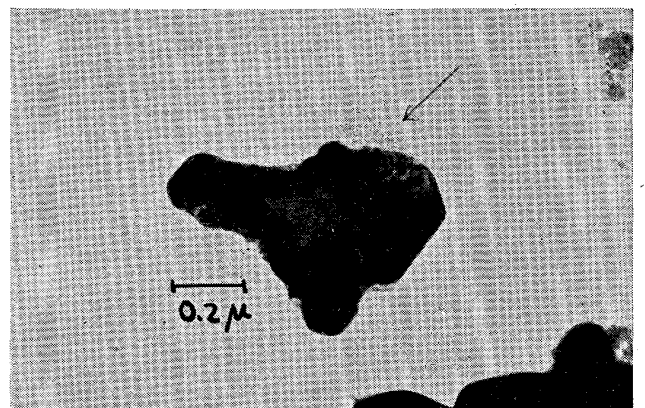


写真25 WC , ヨースアルコール抽出残渣.
($\text{W}=8.6\%$) ×50000 (5/7)

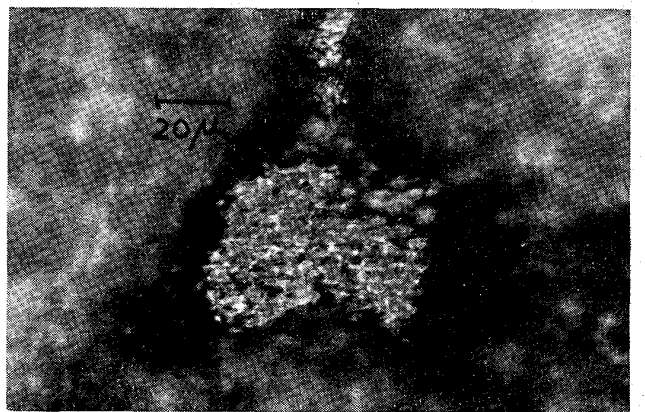


写真26 Cr_7O_3 , 30 min ピクラルでエッチして溶けずに残った Cr-炭化物.
エッチされた部分はセメンタイト. ×500 (5/7)

Cr の炭化物も、C が多い鋼では巨大炭化物になり易く、軸受鋼などでは巨大介在物となることがある。写真 26 は、マトリックス部分をエッチして、巨大な Cr-炭化物を浮き掘りにした写真である。

Cr-炭化物の巨大介在物のような場合には、個々の介在物の組成は、X線マイクロアナライザーで半定量的に調べることができるが、介在物の平均組成を知るためには、やはり分離した上で化学分析しなければならない。微細な炭化物に関しては、V、Nb のときと同じような

目的で、抽出分離定量が行なわれることがある。

3.3 窒化物, その他

窒化物も、炭化物と同様に、鋼に有効に利用されることが多い。しかし、炭化物に比して、高温で析出することが多いため、鋼の組成によつては、Al, Ti, Zr の窒化物のように巨大になることもあり、酸化物系介在物と同様の害をすることもある。窒化物の抽出には、おもに電解抽出が用いられるが、安定なもの（たとえば Al, Ti, Zr など）には酸溶解やハロゲンアルコール法などがよく用いられる。

炭化物の場合と同様に、窒化物の場合も、窒化物の大きさ、形、分布、組成の、鋼材におよぼす影響を調べる目的で、抽出もしくは分離定量されることがある。窒化物の影響としては、オーステナイト結晶粒度、鋼の強度、靱性、深絞り性などがある。このほかに、AIN の析出量を熱処理温度別に調べた Beeghly の報告¹¹⁾を始めとして、この種の析出平衡、析出速度、溶解度などの研究にも利用されることが多い³⁾。

3.3.1 AIN

これは、化学的に安定なものであるから、普通の場合には酸溶解でも十分分離できる。しかし、きわめて微細な析出物である場合もあり、酸に溶ける場合もあるのでヨースアルコール法、ときには電解分離も使われる。AIN は、深絞り用の低炭素アルミキルド鋼では、時効性や深絞り性に効果があり、一般的には、オーステナイト結晶粒度に影響を与える。このように、鋼材の性質に特に関係の深い AIN は、非常に微細であるが、鋼中の Al 量が多いと、巨大な AIN が析出することもある。これは、おそらく溶鋼中で析出したか、もしくは凝固中に析出したものであると思われる。微細な AIN の場合には、電子顕微鏡で見るとも困難なくらい小さいことがあり、その一例を写真 27 に示した。これは 1050°C で析出させた AIN のカーボン抽出レプリカによる写真であつて、鋼成分は Al=0.072, N=0.0096 である。巨大な AIN の一例として、写真 28 に示した。¹²⁾これはトーマス鋼 (C=0.08, Si=0.15, Mn=0.5, N=0.015, Al=0.1~0.4) に発生したもので、電解抽出後、残渣を塩素化し、さらに NaOH 5% 溶液中で 60°C 10 min 処理したものである。普通は、塩素化処理すると AIN は塩化物になつて昇華して除かれると考えられているが

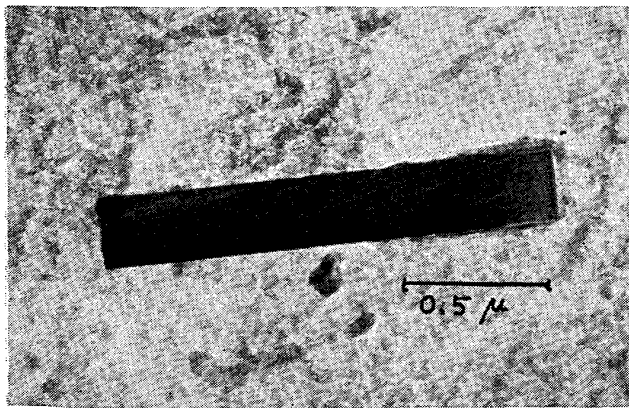


写真27 AIN, カーボン抽出レプリカ. (Al=0.072%)
×40000 (5/7)

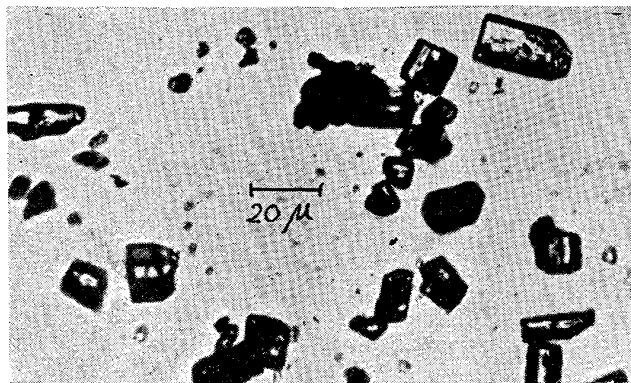


写真28 巨大 AIN (トーマス鋼) 電解抽出, 塩素化, NaOH 5%, 60°C, 10 min 処理.
(E. PIPER et al.¹²⁾) ×500 (5/7)

巨大なものは全く侵されずに残つてしまい、さらに、NaOH で処理しても残つている。このように、大型の AIN が存在していれば、塩素化法で酸化物を定量する場合の誤差の原因になる。あるいはまた、このような性質を利用することによつて、AIN を状態別 (大きさ別) に分離定量することもできる。このように、溶解法によつて、AIN の大きさ別の分類定量をしようとする試みもあり、厳密な物理的意味は乏しいが、鋼材の研究に十分役立たせ得る場合もある。

3.3.2 Ti, Zr 系窒化物

これらの元素は、N との親和力強く、窒化物は安定なもので、酸溶解で抽出分離できる。また、これらの元素が或る程度入つていると、AIN の場合と同様に、巨大な窒化物として析出することがあり、マクロ的な害をおよぼすことがある。

写真 29 に TiN の顕微鏡写真を示す。これは 18-8 ステンレスに Ti を添加したものに析出したもので、このように、大変きれいな析出物である。HCl で十分抽出分離することができる。Ti の入つた溶接金属中に見られた TiN は、急冷のために非常に小さく析出して、写真 30 に示した。このように小さい TiN でも HCl で抽出分離することができる。これは、電子線回折して TiN であることを認めたものである。

写真 31 に ZrN の顕微鏡写真を示した。これも安定

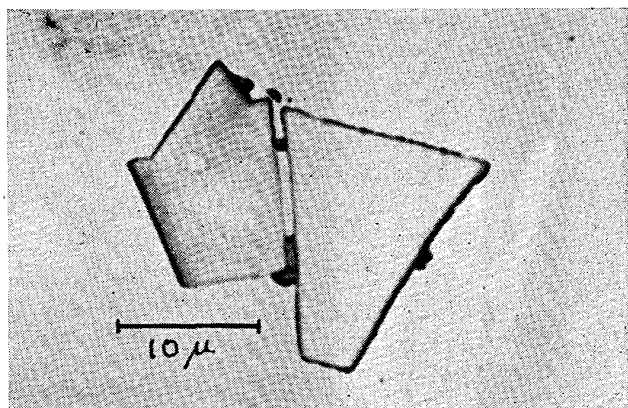


写真29 TiN, 顕微鏡写真. (18-8 ステンレス)
×2000 (5/7)

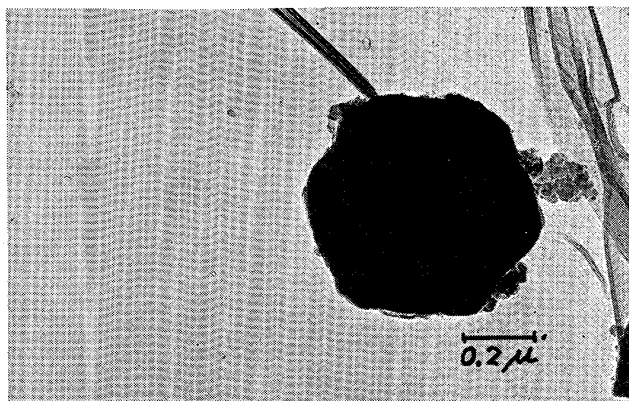


写真30 溶接金属中の TiN, HCl 抽出残渣.
×50000 (5/7)

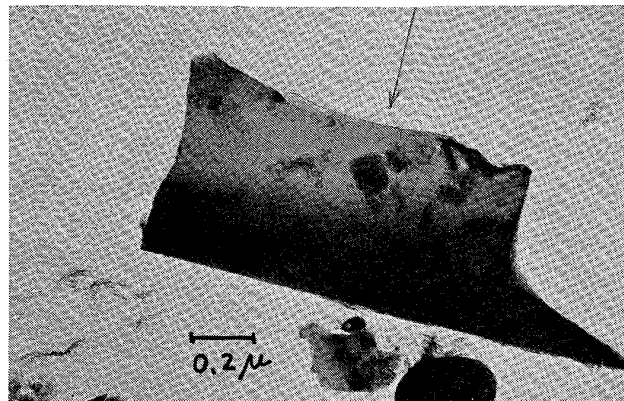


写真33 HfN, ヨーソアルコール抽出残渣.
(Hf=4.7%) ×42000 (4/5)

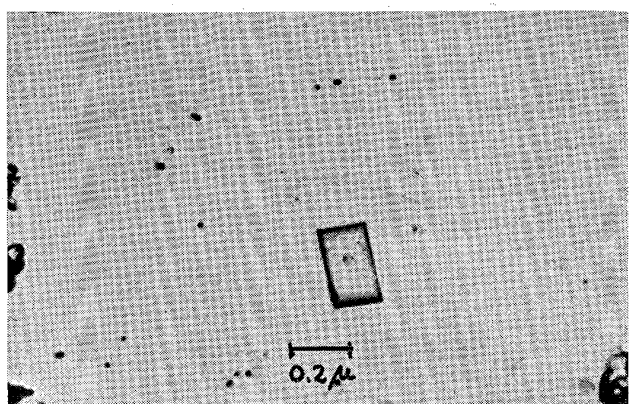


写真31 ZrN, 顕微鏡写真. (Zr=0.36%)
×4000 (5/7)

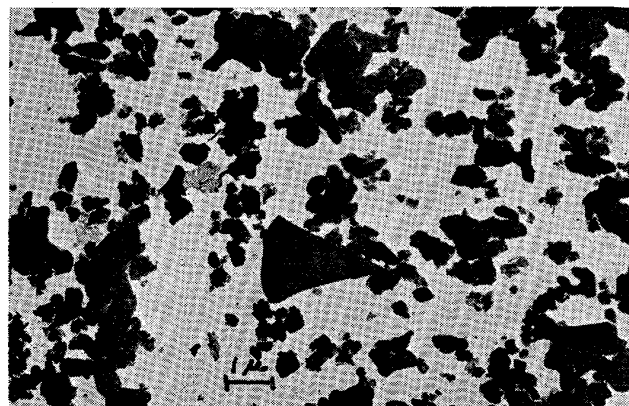


写真32 HfN, ヨーソアルコール抽出残渣.
(Hf=4.7%) ×6300 (5/7)

な窒化物であつて、HCl で十分抽出分離できる。また、写真 32 および写真 33 は、HfN をヨーソアルコール法で抽出分離したものである。これは Fe-Hf (約 5%) の純粋合金に、窒素雰囲気中の 1100°C で N₂ を吸収させて作った HfN である。

このように、Ti, Zr, Hf などは、N との親和力の強い元素であつて、かなり大きい析出物になることがある。この場合には、造塊上の問題として研究対象になることがあるが、そのような目的にはたいていの場合顕微鏡で

見ればこと足りることが多い。小さく析出している場合などに示性分析を必要とすることがあり、抽出分離分析の手段がとられることがある。

3.3.3 V, Nb 系窒化物

V, Nb は、高張力鋼などによく用いられる元素であつて、微細な炭化物が析出することは、すでに述べた通りであるが、微細な窒化物や炭窒化物も析出し、鋼の諸性質にいろいろの影響を及ぼす。

これらの元素は、実用的には純粋の窒化物として析出することが少なく、ほとんどの場合に炭窒化物として析出する。写真 14 に V-(CN) として析出した例を示してある。VN については析出平衡を調べた例³⁾があり、酸溶解法で分離分析している。

写真 34 に NbN の顕微鏡写真を示した。これは京大の盛先生から提供していただいた写真であるが Nb=0.09, C=0.014, N=0.02 の鋼中に析出した NbN で析出温度は 800°C で 100 hr である。これを 6N-HCl で溶かし、残渣を X 線回折して、δ' NbN であることを確認しておられる。

3.3.4 硫化物

硫化物は、炭化物や窒化物と並べて論じるのは少々おかしく、むしろ酸化物と並べて論じるべきもので、有害な介在物として存在することが多いものである。硫化物を抽出分離している研究は比較的少なく、抽出分離の技

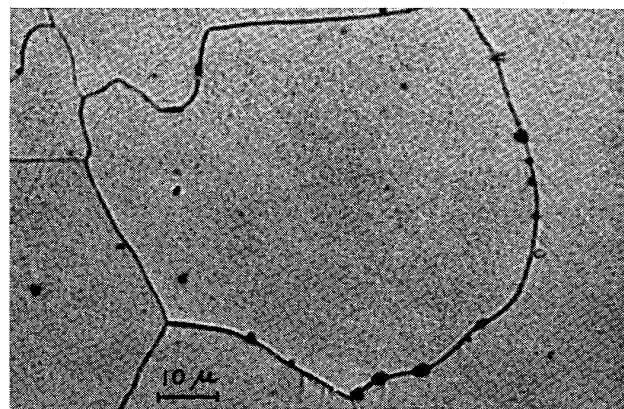


写真34 δ'NbN, 顕微鏡写真. (Nb=0.09%)
×1000 (2/3)



写真35 δ フェライト(18-8ステンレス)電解抽出残渣.
×500 (4/5)

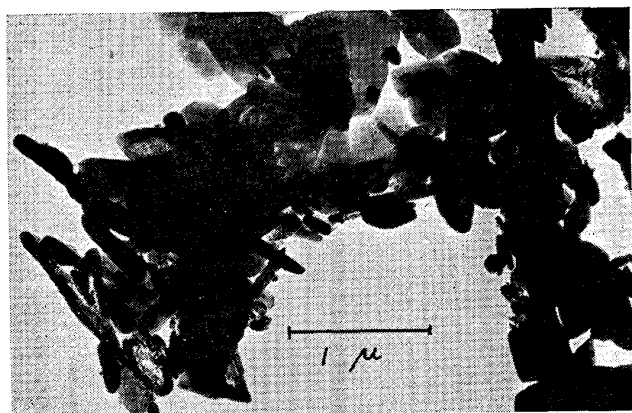


写真36 残留オーステナイト (9%Ni 鋼)
電解抽出残渣. ×20000 (5/7)

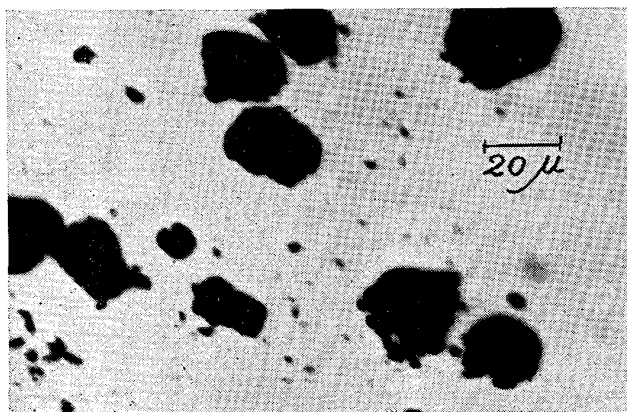


写真37 黒鉛(可鍛鋳鉄)電解抽出残渣.
メチルアルコール中で磁気分離
シクロヘキサン中で重液分離
×500 (5/7)

術にも、いろいろの問題がある。電解抽出やヨーソアル
コール法などで、硫化物を抽出分離している例もある。
しかるに、硫化物を抽出分離することは実用的な
意義が少なく、学問的な意義を有するだけの場合が多い。
すなわち、脱硫が実用的な問題であり、この場合には全Sの分析で事足りるし、Sをどの元素で固定してい
るかも顕微鏡かせいぜいX線マイクロアナライザーで用
を足すことができる。抽出技術がむずかしい割に、実用

価値が若干少ないともいえる。

3.3.5 その他

炭化物や窒化物の中で、例えば La, Ce のような金属
では、化学的な普通の方法では抽出不可能である。すな
わち、これらの炭化物や窒化物は、水と接すると分解溶
解してしまう。ゆえに、普通の方法では顕微鏡で見ること
もできない。これらの元素の炭化物や窒化物の存在は
間接的な手段でしか調べることができない。

次に、金属間化合物の抽出分離の例を示す。写真 35
に 18-8 ステンレス中の δ フェライトを示した。これは
塩酸アルコール溶液で電解抽出したものである。また、
写真 36 は、9% Ni 鋼中の残留オーステナイトを、ク
エン酸ソーダ中性溶液で電解抽出したものである。写真
37 は、可鍛鋳鉄を中性溶液で電解抽出したもので、球状
黒鉛である。

これらのものは、鋼材の特性と定量的な相関関係の強
いもので、分離定量することが、有効な研究手段を提供
することもあるが、一般的に、定量的なデータは得にく
い場合が多く、その割に抽出が面倒であり、それほど広
く日常の研究の補助手段としては用いられていない。

3.4 示性分析例

今までに、いろいろの例について述べてきたように、
鋼中の元素の存在状態と鋼材特性との間には、かなり関
係のある場合が多く、これを研究してゆくためには、元
素の存在状態別に定量分析してみることが必要になるこ
とが多い。析出物の分布、形、大きさなどは、顕微鏡も
しくは、抽出分離した後顕微鏡で観察することがよいが
どれだけが固溶しており、どれだけが、酸化物、炭化物
窒化物などになっているかを知るためには、必ずしも純
粋に抽出しなくても、分別定量できればよい。また、電
解抽出した残渣中には、いろいろの相が混在していて、
これを詳細に調べるためにも、分離、もしくは分別定量
してみる必要がある。このような目的に示性分析、もし
くはこれを応用した方法が用いられる。以下このような
方法の数例を述べてみる。

3.4.1 酸可溶、酸不溶の分離

Al, Ti, B, V, Nb, Zr, Nなどの鋼中元素を、酸に
溶けるものと、酸に溶けないものとに分離することが鋼
材の特性を把握する上に、しばしば用いられる。もちろ
ん、物理的意義はあいまいなものであるが、一般に鋼材
の性質との関連の強い場合が多く、鋼材の研究に非常に
便利に用いることができる。

酸化性の酸と、非酸化性の酸によつてどんなものが溶
解し、どんなものが不溶性に残るかを、ごく大ざつぱに
大別してみると第1表のようになる。

第1表よりも具体的に示すために、1:1の HCl に溶
けるものと溶けないものとに分類したのが、第2表であ

第1表 酸可溶不溶の大別。

酸の種類	酸化物	硫化物	炭化物	窒化物
酸化性の酸	大半不溶	溶 解	す早く溶解	大半不溶
非酸化性の酸	ほとんど不溶	物により溶解	除々に溶解	物により不溶

第 2 表 HCl に可溶, 不溶のもの.

	窒化物	Al系	Ti系	B系	V系
HCl(1:1)可溶	固溶-N, FeN, MnN, AlN, ZrN Cr ₂ N, Si ₃ N ₄	固溶-Al, AlN, AlS	固溶-Ti	固溶-B	固溶-V
HCl 不溶	VN, BN, TiN, NbN, TaN, CrN Si ₃ N ₄ (<u>Si</u> >0.5) AlN(<u>Al</u> >0.1) (ZrN)	Al ₂ O ₃ AlN(<u>Al</u> >0.1)	TiN, TiC TiO ₂ , TiS	B N B C	V-酸化物 VN

る。もちろんこれは一応の目安であつて、例えば前記の写真 28 に示したような巨大な Al では、塩素化しても残渣中に残るほど安定であつて、もちろん酸にも溶けないが、非常に微細な AlN の場合に、加温して HCl で溶解すると、60 min で 90% くらい溶解してしまうという例もある。したがつて、処理条件や鋼中での存在状態(おもに大きさ)によつて、溶けたり溶けなかつたりするので十分注意する必要がある。

このような酸可溶と酸不溶の相分離は非常に意味のあまいものでありながら、実用的には非常に便利な方法であつて、よく利用されている。

3.4.2 鋼中の Ti の示性分析, その他の例

Ti の示性分析によつて、固溶 Ti, TiC, TiS, TiO₂ に定量分離できる。その一例を示すと、固溶 Ti 以外のものは、HCl(1:1)+Sn⁺⁺ に不溶であり、TiN, TiC, TiS が HNO₃+HClO₄ に溶けることを利用して示性分析することができる。

また Ti, V, B, Al などの窒化物が鋼中に混在している場合に、TiN は HCl(1:1)+SnCl₂ に不溶、VN は HCl+HF に不溶、BN は HCl+H₂O₂ に不溶、AlN は酒石酸アルコール溶液に不溶というような性質を利用して分離定量することができるが、これらは一般には特殊な場合に限られる。そのほか AlN の大きさ別に分別定量しているものもある。

4. 結 び

一応以上で相分離技術について概観してみたが、古くは、鋼材の欠陥もしくは表面きずという観点から、酸化物、硫化物、もしくは一部の炭化物や窒化物が研究の対象となつて来た。最近では、鋼材に利用される微細な析出物(炭化物や窒化物など)が研究の対象として脚光を浴びるようになり、そのために電解抽出のようなより精度の高い方法が用いられるようになって来た。しかし、抽出分離法そのものは鋼材などの研究をする上での手段であつて研究目的によつては、精度などはそれほどでもないが、他に有利な点があれば、もつと簡便な方法を利用するほうがよい場合もあり、目的に応じて抽出方法を選び、改変してゆく必要がある。したがつて、ここではできるだけ具体的な例を多く挙げて、おもに抽出分離を手

段として利用する立場に立つて、概要を述べてきたつもりである。

また、写真などの資料については、手許にあるものを主体に利用したので、必然的に、八幡製鉄の両研究所で得た資料を多く用いた。そのために若干不備な点が多いと思われるが、できるだけもれなく応用例を挙げるように努力した。

文 献

- 1) 前川: 鉄鋼化学分析全書(新版), 8(1963), p. 136, 日刊工業
- 2) (イ)成田, 宮田, 那須: 鉄と鋼, 48(1962), p. 1526
(ロ)H. F. BEEGLY: Anal. Chem., 24 (1952), p. 1713
(ハ)E. ZIMMERMANN: Arch. Eisenhüttenw., 31 (1960), p. 587
- 3) 成田: 日本化学会誌, 75(1954), p. 1041; 77(1956), p. 1536; 78(1957), p. 704; 81 (1960), p. 247
- 4) T. E. ROONEY and A. G. STAPLETON: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 131 (1935), p. 249
- 5) 日本学振編: 鉄鋼迅速分析法, (丸善)(1957), p. 464
- 6) P. KLINGER and W. KOCH: Stahl u. Eisen, 68 (1948), p. 321
- 7) H. HOFF and H. LESSING: Stahl u. Eisen, 76 (1956), p. 1442
森永, 池野, 大庭, 伊藤: 鉄と鋼, 47 (1961), p. 1520, 49 (1963), p. 1663
- 8) W. KOCH and H. SUNDERMANN: Arch. Eisenhüttenw., 28 (1957), p. 1557; J. Iron & Steel Inst, (U.K.), 190 (1958), p. 373
- 9) 瀬川, 島田: 鉄と鋼, 48 (1962), p. 1679
- 10) A. BAUMEL and W. THOMICH: Arch. Eisenhüttenw., 33 (1962), p. 91
- 11) Beeghly: Anal. Chem., 21 (1949), p. 1513
- 12) E. PIPER et al.: Arch. Eisenhüttenw., 31 (1960), p. 577