

討19

鋼中炭化物の抽出分離定量法における問題点

神戸製鋼所、中央研究所 工博、成田貴一、原 寛
 ○宮本 醇、岩切治久

1. 緒 言

鋼中の炭化物は鋼を構成する重要な組織成分の1つであり、その結晶学的、形態、分布-析出状態ならびに析出量を知ることは、鋼の諸性質におよぼす合金元素の影響を解明する上できわめて重要なことである。これまでも析出物とくに炭化物の形態ならびに析出量を知る1つの手段として、いろいろな抽出分離定量法が検討されてきたが、まだこれについては統一的な見解はえられていない。そこで本報では、鋼中のIV,V,VI族元素の炭化物およびセメントタイトの抽出分離について基本的な検討をおこなうとともに鋼中の析出物の抽出分離定量法における現状の問題点について考察をおこなった。

2. 試料および実験方法

実験試料は、Fe-M-C系合金鋼および実用鋼であり 炭化物の抽出には、(1)塩酸(1+1)、硫酸(1+5)リン酸(2+1)

表1 試料の一般化学成分組成および熱処理条件 (%)

試料	C	M*	Si	Mn	P	S	Al	O	N	熱 処 理
Fe-C	0.084	—	0.022	0.001	0.003	0.007	0.025	0.0029	0.0014	1000°C・2h → WQ, 700°C・20h → AC
	0.41	—	0.026	0.002	0.004	0.007	0.027	0.0026	0.0015	1000°C・2h → 650°C・1h (ソルトバツ) → AC 1000°C・2h → WQ, 600°C・1h → AC
Fe-Ti-C	0.050	0.10	—	—	—	0.005	—	0.0029	0.0018	1300°C・5h → WQ, 900°C・20h → WQ 1300°C・5h → WQ, 550°C・2h → WQ
Fe-Zr-C	0.050	0.46	—	—	—	—	—	0.0040	0.0028	1300°C・5h → WQ, 900°C・20h → WQ 1300°C・5h → WQ, 550°C・2h → WQ
Fe-V-C	0.032	0.24	—	—	0.007	0.005	—	—	0.0022	1100°C・2h → WQ, 650°C・15h → WQ 1100°C・2h → WQ, 930°C・2h → 650°C・15h → WQ
Fe-Cr-C	0.20	5.05	—	—	0.002	0.007	0.027	0.0012	0.0022	1100°C・2h → WQ, 700°C・20h → WQ
	0.20	9.95	—	—	0.002	0.007	0.027	0.0032	0.0024	1100°C・2h → WQ, 650°C・2h → WQ
Fe-Mo-C	0.108	0.46	—	—	0.002	0.007	0.032	0.0018	0.0013	1200°C・2h → WQ, 700°C・20h → WQ
	0.11	1.43	—	—	0.002	0.006	0.032	0.0030	0.0019	1200°C・2h → WQ, 650°C・2h → WQ
Fe-W-C	0.16	0.28	<0.03	0.05	0.004	0.008	0.044	0.0008	0.0011	1200°C・2h → WQ, 700°C・5h → WQ 1200°C・2h → WQ, 700°C・25h → WQ
	0.20	5.63	<0.03	0.04	0.010	0.006	0.036	0.0029	0.0021	1200°C・2h → WQ, 700°C・2h → WQ 1200°C・2h → WQ, 700°C・10h → WQ
SiOC(Fe)	0.10	0.13	0.32	0.53	0.013	0.014	—	0.0085	0.0075	1300°C・5h → WQ, 900°C・20h → WQ

* 添加元素。

を使用する酸法、(2)ヨウ素-メタノール法および臭素酢酸メチル法、(3)表2に示したような溶液を用いる電解法を適用した。

なお試料中の炭化物の認定ならびに構造解析は、薄膜法および

Extraction-Replica法によ

る電子顕微鏡の観察ならびに電子線回折、また抽出残渣のX線回折によつておこなった。

3. 実験結果および考察

表2 実験に使用した電解液の種類

5%	クエン酸ナトリウム・1%臭化カリウム・0.6%ヨウ化カリウム・1%硫酸ヒドラジン溶液 (pH=5.7)
15%	クエン酸ナトリウム・30%クエン酸・1.2%臭化カリウム溶液 (pH=3.0)
7%	塩酸・3%塩化第二鉄・エチレングリコール溶液
5%	塩酸・エチルアルコール溶液
5%	塩酸・水溶液
5%	EDTA・1%塩化ナトリウム溶液 (pH=6.3)
5%	EDTA・3%クエン酸ナトリウム・1%臭化カリウム溶液 (pH=6.3)

3.1 酸 法

表3に記載したように酸法による実験結果によれば、(1)この方法はFe₃Cの抽出には適用できないが、比較的安定な炭化物に対しては、試料の分解条件を選択することによつて、これら

炭化物をかなり定量的に抽出することができる。一般に電解法は最も高い抽出率を示すといわれているが、CrやMoの炭化物の場合にはむしろリン酸法のほうが高い抽出率を示す。たとえばMo₂Cはリン酸(2+1)にはほとんど作用されないが、そのほかの鉍酸、水、アルコール、アンモニア水、さらに塩類の水溶液は比較的容易

に分解される。また(2)鉍酸に対する炭化物の化学的安定度は、その析出状態によつて異なり、一般に連続冷却材などにみとめられるような微細な析出物では、比較的に大きい炭化物結晶に比べて不安定であり、鉍酸に徐々に分解され、低値を示す場合が多い。(3)これまで比較的安定な化合物であると考えられていたTi およびZrの炭化物でも鉍酸に容易に分解される場合があり、これは格子欠陥の存在あるいは共存元素の固溶によるものなどである。したがつてこの種の炭化物を酸法によつて定量的に抽出することはできない。

3.2 ハロゲン有機溶媒法

表3 各種抽出法による炭化物の定量結果(%)

ハロゲン-有機溶媒法は酸化物および窒化物の抽出などにかかなり広く適用されているが、炭化物の抽出にはあまり使用されていない。これは炭化物が、ヨウ素や臭素によつて酸化されやすく、定量的に抽出されないためである。すなわち鋼のマトリックスがハロゲン-有機溶媒に非常にとけやすく、析出物が化学的に安定な場合には、酸法、電解法などと同程度の抽出率がえられるという報告もあるが、炭化物の抽出分離法としては原理的に好ましくない。

3.3 電解法

表3の実験結果によれば、電解法ではFe, Ti, Zr, V, Nb, Wなどの炭化物はそれらの析出形態に関係なく他の方法よりも高い抽出率を示した。しかしながらこの方法にはつぎのような問題点がある。すなわち(1)鋼中に存在する種々の化合物を同時に抽出する場合には都合がよいが、特定の化合物のみを対象として抽出することは困難であり、(2)電解法は他の方法に比べて高い抽出率を示すが、それが

Sample	Method	A	B	C
Fe-C 0.1% C	5%Na-Citrate-1%(NH ₂) ₂ H ₂ SO ₄ pH5.7	1.064	1.052	1.042
	15%Na-Citrate-30%Citric Acid pH3.0	1.064	1.047	1.038
	3%Na-Citrate-5%EDTA pH6.3	1.150	1.122	1.091
	5%EDTA pH6.3	1.096	1.085	0.922
Fe-Ti-C 0.18% Ti	HCl (1+1)	0.169	—	0.068
	H ₃ PO ₄ (2+1)	0.168	—	0.049
	I ₂ -Methanol	0.151	—	0.030
	Br ₂ -Ester	0.087	—	0.012
	15%Na-Citrate-30%Citric Acid pH3.0	0.171	—	0.089
	HCl-Ethylenglycohol	0.171	—	0.113
	3%Na-Citrate-5%EDTA pH6.3	0.167	—	0.031
5%EDTA pH6.3	0.170	—	0.032	
Fe-Zr-C 0.46% Zr	HCl (1+1)	0.332	—	0.350
	H ₃ PO ₄ (2+1)	0.332	—	0.374
	I ₂ -Methanol	0.421	—	0.393
	Br ₂ -Ester	0.092	—	0.074
	15%Na-Citrate-30%Citric Acid pH3.0	0.429	—	0.394
	HCl-Ethylenglycohol	0.429	—	0.397
	3%Na-Citrate-5%EDTA pH6.3	0.377	—	0.353
5%EDTA pH6.3	0.386	—	0.352	
Fe-V-C 0.24% V	HCl (1+1)	0.086	—	0.102
	HCl-Ethylenglycohol	0.126	—	0.101
	15%Na-Citrate-30%Citric Acid pH3.0	0.124	—	0.099
Fe-Cr-C 5% Cr	5%Na-Citrate-1%(NH ₂) ₂ H ₂ SO ₄ pH5.7	0.123	—	0.099
	HCl (1+1)	0.835	—	0.537
	H ₃ PO ₄ (2+1)	1.459	—	1.248
	HCl-Ethylenglycohol	1.247	—	1.054
Fe-Mo-C 0.5% Mo	HCl-Ethanol	1.367	—	1.190
	HCl (1+1)	0.104	—	0.019
	H ₃ PO ₄ (2+1)	0.153	—	0.017
	Na-Citrate-Citric Acid-NonionNS215	0.188	—	0.033
Fe-W-C 6% W	3%Na-Citrate-5%EDTA pH6.3	0.157	—	0.039
	5%EDTA	0.165	—	0.026
	HCl (1+1)	5.240	—	5.130
Fe-W-C 6% W	H ₃ PO ₄ (2+1)	4.603	—	3.680
	H ₂ SO ₄ (1+5)	5.580	—	5.265
	HCl-Ethanol	4.750	—	4.295
	Na-Citrate-Citric Acid-NonionNS215	4.270	—	4.030

A) 安定な大きい析出物 B) ラメラ状析出物 C) 不安定な微細析出物

かならずしも定量的な妥当性を意味するものではないこと、などの問題点があり、また(3)本法の適用に際してはあらかじめ析出物の電気化学的な挙動を把握しておくことが必要である。

3.4 炭化物の性質

表3に示したように、炭化物の抽出率は抽出分離法によつてことなり、また同一の抽出分離法においても炭化物の析出状態においてかなりことなっている。たとえば Fe_3C は化学的にかなり不安定な化合物であり、鉍酸、ハロゲン-有機溶媒溶液には容易に分解されるのでその抽出には一般に電解法が適用されている。 Fe_3C はクエン酸ナトリウム系電解液(PH=3.0)やEDTA系電解液(PH=6.3)によつてかなり定量的に抽出され、抽出残渣中のFe量は試料中のC量より計算して求めたFe量に比較的良好に一致する。しかしながら連続冷却材にみとめられる炭化物のように、ひじょうに微細な Fe_3C や、ラメラ状の Fe_3C を含む場合には、抽出残渣中のFe量は低値を示し定量値に再現性がみとめられない。また従来TiやZrの炭化物はひじょうに安定な化合物であり、希塩酸あるいは希硫酸を用いた酸法によつて定量的に抽出することができるといわれていたが、たとえば図

1に示したように試料の分解過程あるいは分解後の放置時間の経過とともに抽出率は低下し、析出物の粒子が微細なほどその分解速度がはやくなることがわかる。これらの炭化物は試薬に対して一般に難溶性の化合物であり、化学的手段によつて炭化物を抽出する場合には、その分解速度がきわめて小さいということが前提となつてくる。したがつて対象とする炭化物の化学的性質をよくつかみ、もつとも分解速度の小さい試薬を使用する抽出分離法を選択する必要がある。しかしながら炭化物の試薬に対する分解速度は、その物理的な性状とくに表面性状にいちじるしく左右される。

いつばう鋼中に析出する炭化物は、鋼の成分組成、凝固あるいは熱処理条件によつてその析出形態がひじょうにことなる。したがつて炭化物の抽出分離における分解速度は鋼中におけるその析出状態によつてことなることとなり、いちがいに炭化物の抽出分離法を規定することができない。すなわち析出物の抽出分離定量に際しては、対象とする炭化物についてあらかじめその大きさ、析出状態、換言すれば鋼の成分組成と熱履歴をよく調べ、もつとも適切な抽出分離法を選ぶ必要がある。

3.5 定電位電解における問題点

定電位電解法では、まず鋼のマトリックスの電解電位-電流曲線を作成し、さらに目的とする炭化物の静止電位(電解の開始する電位)を測定し、マトリックスと炭化物の静止電位の差を利用して電解電位範囲を選び、この電位範囲内でその鋼を電解し、炭化物の抽出率が最高でしかも再現性の良好な一定値を示したとき、炭化物の抽出がほとんど完全におこなわれたとして(抽出率100%と想定)最適諸条件を設定している。この場合電解条件として、(1)試料と析出物との静止電位差が大きいこと、(2)電流密度がある程度大きいこと、(3)電解液としては試料がなるべく不動態化をおこさないような溶液でしかもマトリックス構成成分の溶解度が大きく、それらのイオンのいんべい能力が大きいこと、などが必要であり、これらの諸点が満足されている場合には、電解法が炭化物の抽出分離にもつとも適切である。

ところがこの方法においてもつぎのような問題がある。すなわち(1)静止電位測定における炭化物の選択、(2)炭化物の静止電位の測定、(3)試料表面の正確な電位測定、(4)有機溶媒を電解液として使用する場合の電位測定、などがひじょうにむづかしく、測定電位の再現性ならびに精度に相当問題がある。さらに電解中における試料の表

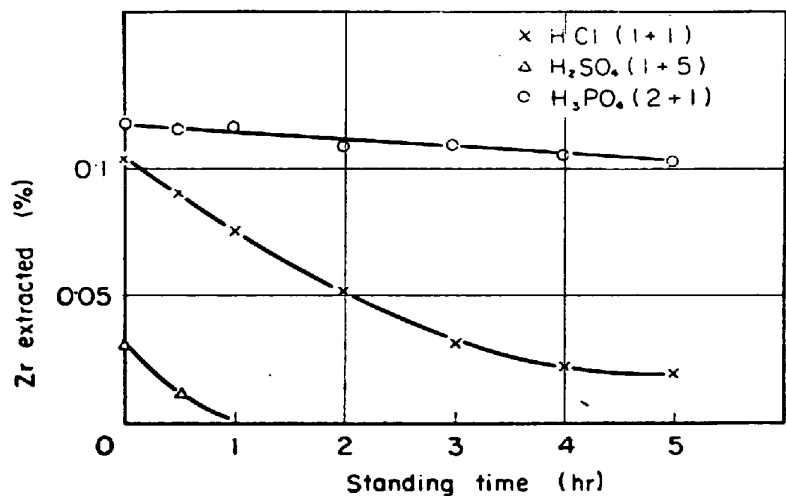


図1. 抽出率におよぼす分解後の放置時間の影響

面状態の変化、電解液組成の変化、水素イオン濃度の変化、電解液温度の変化、電解液中の溶存酸素の影響、などの問題点がある。そのほか実際問題としては鋼の成分組成および熱履歴によつて炭化物の形態ならびに析出状態がいちじるしくことなるので、電解条件は試料ごとに決定する必要がありこの抽出条件の決定に長時間を要する。

3.6 抽出率に対する問題点

現在のところ炭化物の抽出分離における抽出精度の判定がひじょうにむづかしく、ある特定の場合を除き評価することはできない。なお定電位電解法においては、マトリックスと析出物の電気化学的な性質を明確に把握し、電解法における抽出率をより合理的に判定しようとする試みも進められている。^{1) 2)}

そのほか操作上の問題点としては、抽出残渣の回収方法、すなわち口過材の選択、口過方法、残渣の洗浄などにも検討すべき問題点が残されている。

3.7 形態別定量法について

抽出した残渣中には種々の化合物が含まれており、したがつてつぎにそのなかから目的とする化合物をとりだすことが必要である。それには粒度や比重の差を利用する物理的な方法と試薬に対する化学的な安定度の差を利用して態別に分離しようとする化学的な方法とがある。物理的な方法では分離を完全におこなうことは技術的に困難である。化学的な方法では試薬ならびに操作の選択範囲がひろく分離はかなり適確におこなうことができるが、操作過程において目的とする化合物の損失を招く場合が多い。

いつばう構造化学的には鋼中に存在する介在物や析出物の分子種について、従来比較のかんたんに考えられていたが、鋼の成分組成、凝固条件、加工および熱処理条件によつて生成する化合物の分子種はかなり多岐にわたりその析出状態もかなり複雑である。たとえば写真1に示したようにA β キルド鋼ではオキシ窒化アルミニウム、

Ti および Zr 鋼中には $M_3 X_2 S_2$ 型の炭窒硫化物が存在し、また IV および V 族元素の炭化物と窒化物は相互に固溶体を形成しやすい。したがつて抽出残渣の態別分析結果に対する冶金学的意味がひじょうにあいまいになる場合が多い。

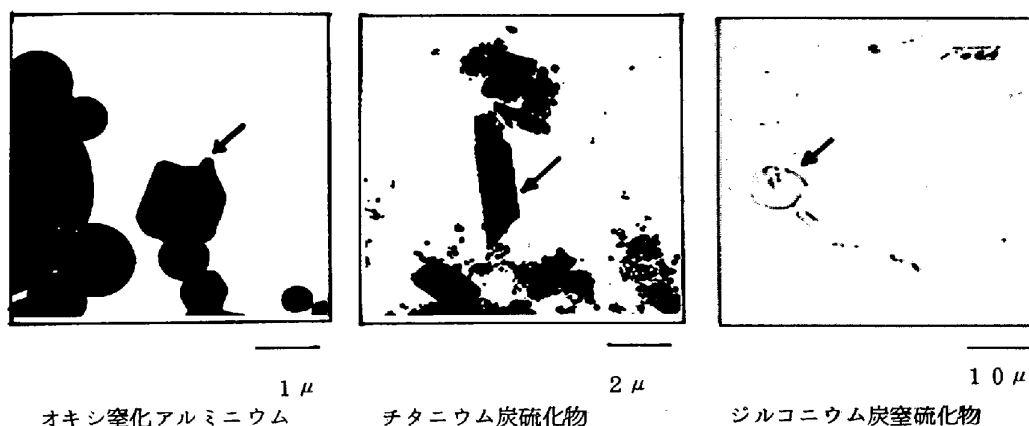


写真 1, 鋼中に認められた炭硫化物および酸窒化物の顕微鏡像

4. 結 言

鋼中炭化物の抽出分離定量法について基本的な検討をおこない、その問題点を指摘した。鋼中に析出する炭化物の形態、析出状態ならびに化学的な安定性は鋼の構成成分ならびに製造履歴に対する依存性が大きく、たんに分析化学的な研究だけではなく、冶金学的ならびに構造化学的な研究が必要であろう。

参考文献

- 1) 増本 健：鉄と鋼、55(1969)、P1349
- 2) 神森大彦、田口 勇：鉄と鋼、57(1971)、P158