

験したような試料では炭素原子の規則配列を認めるとしても焼もどしが不完全な場合には炭素原子はまだ規則位置に至らない場合があるかもしれない。とくに不純物その他の合金元素が含まれている場合にはそうであろう。そのような場合には、従来の見解のように ϵ 炭化鉄として差支えないことになる。そうすると、 ϵ 炭化鉄と η 炭化鉄は連続してくる。そのような理由から、個人的意見であるがとことわつて座長はつぎのように述べた。第 1 段階では六方晶の ϵ 炭化鉄を析出するのであるが、焼もどしが十分進むと、中に含まれた炭素原子が規則配列をとるようになり、格子を斜方晶にひずませるようになるという表現に止めて、新しく η 炭化鉄と名づける必要はないのではあるまいか。

iii) 焼もどしの第 3 段階で生ずる χ 炭化鉄

討 13 井上氏(増本氏, 小倉氏) 0.017~1.34% C の 6 種の炭素鋼を用いて 150~450°C に 1, 3, 4hr 焼もどしたときの ϵ , χ (Fe_5C_2), θ (セメンタイト) の炭化物の出現領域について電子顕微鏡的に調べた。その中で χ に関することでは、1.34% C 鋼を 275°C 5hr 焼もどしたときは χ で説明できる電子回折図形が得られ、析出物の分布と形態から $\epsilon \rightarrow \chi$ の移り変わりは separate nucleation によると考えられ、 χ の晶癖面は $\{112\}_\alpha$ であった。1.11% C 鋼を 375°C 1hr 焼もどしたものは χ から in-situ で生じたと思われるような θ を観察した。0.86% C 鋼を 275°C 5hr 焼もどしたものでも χ による回折斑点をみた。0.48% C 鋼を 275°C 5hr, 0.017% C 鋼を 375°C 3hr 焼もどしたものでもまた同様であった。すなわち、 χ は焼もどしの温度および時間のかなり広い範囲にわたつて現われ、その析出領域は ϵ および θ のそれをかなり重複していた。さらに χ とその析出地のフェライトとの結晶方位関係について調べ、 $(100)_\chi = (121)_\alpha$, $(010)_\chi = (101)_\alpha$, $[001]_\chi = [111]_\alpha$ を得、磁気測定結果からも焼もどしの過程に χ が現われることを確認した。

討 14 大森氏(杉沢氏) 1.2% C 鋼を焼入れ後 5°C/min の等速焼もどしするときの熱膨張変化や電気抵抗変化を測定するとともに、各到達焼もどし温度における組織変化を電子顕微鏡によつて調べた。その結果の中で χ 炭化鉄に関するものとしては、340°C 焼もどしの変態双晶上に現われる炭化物が単斜晶の χ 炭化鉄と同定できる電子回折図形を示した。この炭化物は 400°C 以上で次第にセメンタイトに遷移し 550°C では完全にセメンタイトになる。その変化は in-situ に変わる。一方マルテンサイトに内部双晶のない場所では、 ϵ 炭化鉄は 375°C 近傍まで安定であるが、400°C になると完全にセメンタイトになる。しかし両者の晶癖は全く異なるので、この場合のセメンタイトは separate nucleation によると考えられる。

以上 2 つの講演に対して長倉氏(東工大)はつぎのような注意を与える意見を述べた。その一つは、上記両氏が χ 炭化鉄として解析している電子回折図形には多数の禁制反射が現われているのにその説明が与えられていない。また両研究とも析出物の格子定数が明示されていないし、回折強度の計算値と実測値との比較もなされていない。これらの検討は結晶構造を定める際には常になさ

るべき手段であるにもかかわらず、十分な精度をもつて行なわれているとは思えない。単に回折図形が χ Fe_5C_2 の逆格子図形と類似であつたことだけで同定することは軽率ではないか。

また是枝氏(阪大産研)は別の立場から χ 炭化鉄によると断定できないことを述べた。その理由は、セメンタイトには (θ) よく $(001)_\theta$ の面欠陥が生じ逆格子点はその面に垂直な方向にのびるのであるが、討 14 で χ によると解釈していた写真 4, 5, 6 はいずれもそのような面欠陥のある θ によるものとしても解釈できるからである。もちろん $(001)_\chi$ に面欠陥のある χ としても、またそれらが共存しているものとしても解釈できる。

その他質疑応答が活発に行なわれた後、座長はつぎのようにまとめた。第 3 段階で現われる炭化鉄は、その回折写真から欠陥の多いものと考えられることは以前から知られていたとおりである。以前には、これを二次元的なセメンタイトと考えたものであるが、電子顕微鏡組織からはそのように考えられないことは明らかである。ただ以前二次元的と言つたのは X 線回折斑点がのびていたためであるから、今日の言葉を使えば欠陥面があるものと言いかえるべきである。つぎに元来 θ は斜方晶で χ は単斜晶であるが、原子配列は似ている点が多く、 χ は θ の (001) 面に 1 原子層おきに Sequence fault を入れたもので、その結果として c 軸が傾いているのである。そのことを考えると θ の (001) 面に欠陥の多いものと、 χ の (001) 面に欠陥の多いものとは非常に似ていて精密な解析をしない限りその何れであるかの判定は困難である。それゆえ、今後は、その点をとくに考慮した特別の実験をする必要がある。

以上でこの討論会は終つたが、焼もどしの重要な問題は合金鋼にこそ多数あるので、本日の討論の結果を基礎として次の機会には合金鋼の焼もどしの問題に発展させたいものであるとの座長の言葉で本討論会は終了した。

VI. 鋼中の析出物および非鉄金属介在物の態別定量

(株)神戸製鋼所中央研究所 工博理博

座長 成田 貴一

1. 講演題目

討 18—電解抽出法による鋼中非金属介在物分離上の問題点

○石井照明, 西田岱輔, 井樋田陸 (日本鋼管, 技術研究所)

討 19—鋼中炭化物の抽出分離定量法における問題点
成田貴一, ○宮本醇, 岩切治久 (神戸製鋼, 中央研究所)

討 20—低合金鋼中のクロムの状態分析

○若松茂雄 (トピー工業, 開発本部)

討 21—鋼中析出物・介在物粒度別分離分析法

○田口 勇 (新日本製鉄, 基礎研究所)

討 22—水素雰囲気中加熱による鋼中窒素の状態別定量について

川村和郎, ○大坪孝至, 森隆 (新日本製鉄, 製品技術研究所)

2. 主 旨

近年におけるめざましい科学技術の進歩とともに、鉄鋼工業においても幾多の新技术がとり入れられ、製鋼技術もここ 10 数年間にひじょうにすばらしい進歩を遂げた。しかしながらこのような現在の製鋼精錬法をもつてしても、非金属介在物（以下かんたんに介在物と記載する）の存在しない鋼をつくることは不可能であり、鋼中には鋼の成分組成ならびに脱酸条件に応じて多かれ少なかれ介在物が存在している。さて製鋼におけるもつとも重要な研究課題の 1 つは鋼材にとって有害な介在物の存在しない鋼をつくることであり、また材料の分野におけるいま 1 つの重要な問題は鋼の諸性質におよぼす析出物や介在物の本質的な影響を把握することである。このような問題を解明するためには、まずどのような化合物がいつ、どこで、どのようにして生成するかということ、いかえると析出物や介在物の結晶学的形態とその生成機構を明確に把握することが必要である。それにはいろいろの手段があるが、そのなかでも本討論会の主題である化学的手段による鋼中の化合物の抽出分離定量法は古くからひろく用いられているもつとも基本的な方法であり、またそれだけに問題点も多い。そこで本討論会においては、鋼中の析出物および介在物の態別定量法について問題点の抽出とその整理をおこない、斯界の参考に供するとともに今後の研究の方向づけをおこないたい。

3. 経 過

討論—18の講演では、水銀陰極電解法を用い、鋼中の比較的に不安定な酸化物および硫化物の抽出分離について検討をおこなった結果が報告された。その結果を要約すると、(1)ほぼ中性の電解液を用い、 $0^{\circ}\sim 5^{\circ}\text{C}$ で電解することにより、硫化物の抽出率はいちじるしく向上する。しかし鋼種によつては試料が不動態化現象をおこしやすく、そのような場合には一定時間ごとに試料に負電流を流すことによつて電解を円滑におこなうことができる。(2)介在物または合成化合物粉末の自然電位は水銀を用いる起電力測定法によつて容易に測定することができる。また(3)硫化物の溶解損失は電解電位よりも化学的溶解反応に依存するほうが大きく、したがつて大電流方式の電解法を採用することにより、硫化物の抽出率を高めることができ、(4)塊状試料において問題となる試料内の介在物の偏析は、マグネットを入れた円筒状陽極に切削試料を吸着させて電解することによりある程度解消できる。さらに(5)抽出残査の口過に際しては微細な介在物のろう洩が問題であり、フィルターの選択が重要であることなどが指摘された。

介在物の電気化学的溶解損失に対する対策として、化合物の自然電位を測定し、一義的に電解条件を決めるという方法がよくとられているが、これに対し田口は合成化合物の自然電位は鋼中の介在物のそれよりも高電位側に位置すること、また同一組成の介在物でも鋼の成分組成や熱処理条件、介在物粒子の大きさなどによつてひじょうにことなり、したがつて多少繁雑ではあるが、電解電位をいろいろ変えて実際に鋼を電解し、介在物抽出量を測定し、その結果より“鋼の自然電位より低電位側でしかも介在物の抽出量が一定で電位の依存性が認められない実用電解電位域を求め、その範囲内で電解すべきで

ある”ことを提案した。また吉田(川崎製鉄、技術研究所)は鋼中の硫化物の抽出におよぼす電解液の組成および水素イオン濃度の影響は大きい、通常よく用いられる 5%Na-Citrate-1.2% KBr-FeSO₄系電解液を用い、定電流電解法 ($20\sim 30\text{mA}/\text{cm}^2$) によつて高い抽出率が得られることを示した。しかし低炭素鋼では試料表面が孔食状を呈し、硫化物の抽出率も低下するようである。

討論—19の講演では鋼中炭化物の抽出分離定量法における現状の問題点としてつぎのような諸点が指摘された。(1)鋼中の比較的に安定な炭化物は、還元性の条件下で酸法によりかなり正確に抽出定量することができるが、連続冷却材などに析出する微細な炭化物は鉍酸に対する分解速度がかなり大きい。(2)一般に電解法は他の抽出法に比べて高い抽出率を示すといわれているが、Mo₂C や Cr₇C₃ の抽出にはむしろリン酸法のほうが適切である。(3)ハロゲン・有機溶媒溶液を使用する方法は、ハロゲンの酸化力が強く、炭化物の抽出には原理的に好ましくない。(4)鋼中に析出する炭化物は鋼の成分組成、凝固、加工および熱処理条件によつてその形態がことなるので、一概に炭化物の抽出法を規定することはできず、あらかじめ対象とする炭化物の結晶学的形態、析出状態、大きさなどをよく調べ、もつとも適した抽出法を適宜に選択使用する必要がある。

この講演に対して若松より、一般に電解法ではセメントおよび種々の合金元素の炭化物の抽出が可能であり、いつばう酸法では化学的に安定な後者の炭化物の抽出のみが可能であること、またもつとも安定な化合物の 1 種である Ti 炭化物がセメントでも十分に抽出されるような方法 (3% Na-Citrate-5%-EDTA, 5%-EDTA 電解法など) で低値を示す理由などについて質疑がされた。これを契機として、現在の化学的手段による析出物や介在物の抽出分離定量法はこれらの化合物の試薬や電解液に対する化学的および電気化学的分解速度の小さいことを利用するものであり、この場合、析出物や介在物の挙動はそれらの析出状態や大きさ、表面特性にいちじるしく依存すること、したがつて Ti 炭化物のような安定な化合物でも、その析出初期段階のものが化学的にかなり不安定な場合もありうるなど、微細物質の表面ならびに溶液による分解現象の核心にふれた討論がおこなわれた。

討論—20の講演では、低合金鋼中のクロムの状態分析法が紹介された。これは 1%NaCl-5%EDTA 溶液を用い、口紙を隔膜としたかんたんな電解槽を使用して試料を定電流電解 ($50\text{mA}/\text{cm}^2$) し、電解液中より固溶体型の Cr を定量し、つぎに抽出残査を順次 2%EDTA、希硝酸および希塩酸で処理し、それぞれの段階で M₃C 型 Cr, M₇C₃ 型 Cr および CrN 型 Cr を定量し、さらに残つた残査中より酸化物型 Cr を定量する方法である。

この講演に対し、さきの討論—19に関連して宮本、川村らより介在物分析の本質論にふれた討議がふたたびおこなわれ、析出物や介在物の試薬による分解速度の差を利用した分子種別分離定量法はその適用範囲がひじょうにせまく、また分析結果に対する冶金学的意義がきわめて不明確で、ときとして判断に大きな誤りをおかすことまた川村らの実験によれば、普通鋼 (C: 0.03%, Cr:

0.059%, S : 0.011%, Ni : 0.0036%, O : 0.028%) 中にも $\text{FeS} \cdot \text{Cr}_2\text{S}_3$, $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{O} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ などが存在しており, 低合金鋼ではさらに Cr_2N , $(\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{C}$ などの存在も考慮する必要があることが指摘された. 析出物および介在物分析に関する両者間の見解の相異は物質の概念に対する見解の相異にもとづくものであり, 若松の見解とその方法論は“鋼中の析出物や介在物の形態を概念的にわり切り, 単純化した分子論的概念に立つて態別分析を展開し, 実用化しようとする”ものである. また高瀬(山陽特殊鋼, 技術研究所)より電解抽出残渣を電解液と同種の EDTA 溶液で処理すると, 電解中に分解されずに残ったセメントが定量的かつ迅速に分解される理由について質問があった. これは電解中および残渣処理時の雰囲気の影響によるものであり, セメントの分解に際しては, 溶液をよく攪拌して空気で酸化する必要のあることが強調された.

討論-21の講演は態別定量法の1つとして析出物および介在物の粒度別分離分析法の可能性を示唆したものであり, 網目の大きさが 25, 20, 15, 10 および 5μ の金属製ふるいを試作し, また 2μ 以下のふるいには有機質フィルターを用い, これらのふるいと超音波発振器とを組合せて粒度別分離装置をつくり, 種々の化合物粉末を用いてその分離精度を明確にした. さらにハロゲン-アルコール法および電解法によつて実用鋼中の酸化物系介在物を抽出し, 残渣をアルコール中に懸濁させて粒度別分離をおこない, 粒度別に介在物を定量し, 形態学的に興味ある結果を示した.

これに対して若松より, 電解後, 試料表面に付着している介在物を分離するのに, クエン酸塩溶液中で超音波振とうをすると介在物の一部が分解する可能性があり, メタノールを使用したほうがよいこと, また同じ析出物でも鋼の材出強化などに寄与するのは微細な析出物であり, 粗大なものはあまり寄与しないと考えられるが, この場合, 前者の大きさは 0.1μ 程度であり, したがってふるい分け法の適用は困難であり, またその意義も認められない. むしろ重液分離とか化学的分離法を用いて態別定量をしたほうが有意義であるとの意見が提出された. 田口の実験結果によれば, 電解抽出したセメントをクエン酸溶液中では 24~48hr 処理してもほとんど分解は認められない. メタノールの使用に際しては抽出残渣をいつたん水で十分に洗浄しておかないと, 吸着電解質が沈でんしやすいので操作上, 実用的でないようである. また析出物を対象とし, 粒度別分離法の下限をさげる必要がある, これについてはさらに検討がつけられつつある. 重液分離法や化学的分離法は操作がひじょうにむずかしく, 適用範囲がせまく, また析出物や介在物の大きさについて定量的な知識がなにも得られないという欠点がある. さらに加藤(大同製鋼, 中央研究所)より, 微細な抽出残渣の表面に吸着した気体の影響粒度別分離に際し, 分散媒としてアルコールを用いた理由, 球状の化合物や不規則な形状の化合物を粒度別に分離した場合, その粒度分布と顕微鏡によつて観察した粒度分布との差異, 実用鋼では酸化物や硫化物のほかに炭化物や窒化物などの析出物が存在しており, それらの大きさや形状が似ている場合におけるこの粒度別分離定量

法の意義, さらに超音波振動による析出物や介在物の破壊, などについて質疑がだされ, 活発な討議がかわされた. その結果によれば, 吸着気体は超音波によつて容易に脱着され, 溶液系外に移行するのでふるい分け効率には影響がなく, また分散媒としてアルコールを使用するおもな理由は(1)析出物や介在物がアルコールにはほとんど作用されないこと, (2)口過速度がはやいこと, (3)界面張力が小さいこと, などである. ほぼ同じ大きさの分子種のことなる化合物相互間の分離は原理上不可能である. なお超音波発振器の実効出力の範囲内では抽出粒子の破壊現象はほとんど認められないようである.

討論-22の講演は鋼中の窒素の態別分析法の1つとして, 試料を水素雰囲気中で加熱し, 固溶窒素を NH_3 として抽出定量する方法の検討結果であり, 一般に鋼中の窒化物の分解および析出反応の速度が $\text{N}_{\alpha, \gamma} + \text{H}_2 \rightarrow \text{NH}_3$ 反応の速度に比べてきわめて小さい場合に適用できる. この研究では窒化物の析出温度よりもかなり低い温度で鋼を水素雰囲気中で加熱し, 抽出された NH_3 を連続的にターモメトリーし, 固溶窒素の定量が可能であることを示すとともに Ti や Zr の窒化物と他の窒化物(AlN など)との分別定量の可能性を示した. しかし窒化物の析出温度と固溶窒素の抽出温度とが比較的に近い Al, Nb, B などの窒化物の相互分離は困難である.

この研究に対して石井より, 測定時における NH_3 の抽出挙動(パターン), 鋼中における窒素の拡散および窒化物の析出におよぼす共存元素, 試料の加工および熱履歴の影響について, また一瀬(京大, 工学部)より水素雰囲気中加熱法によつて測定したあとの試料中の窒素の意義, 水素に水分を混合した場合の影響などについて質疑があり, 実用鋼では諸因子の影響が大きく, 加熱抽出曲線の解析に際しては共存元素, 加工条件, 熱履歴の影響を十分に考慮する必要があること, 測定後の試料中の残留する窒素は, たとえば Fe-Ti-N, Fe-Zr-N 系試料では粗大化した Ti および Zr の窒化物であること, また水素-窒素雰囲気中の露点が高いほど窒化がはやく起こることから考えると, 脱窒が促進される可能性のあることが示された.

4. 結論

本討論会を通して主題の研究に対する問題点を要約するとつぎのとおりである.

(1) 鋼中の析出物や介在物を構成する分子種は多種多様であり, その形態も微視的なものから巨視的なものに至るいろいろの段階のものを含んでいる. また鋼中の析出物や介在物の関与する研究においては, これらの化合物に関する質的とりあつかいと量的とりあつかいとが必要である. したがって1の手段にとらわれることなく, 種々の方法の長所を活用することが必要である.

(2) 鋼中の化合物の多様性から考えて, 特殊な場合たとえば実験室的に調製した成分組成の比較的にかんたんな鋼をとりあつかう場合は別として, 実用鋼中の析出物や介在物を分子種別に系統的に分離定量することはひじょうに困難であり, またそのような方法を一概に規定することも困難である. したがって研究目的を十分よく吟味し, 目的に適した方法を適宜に選択・使用することが望ましい.

(3) 鋼中の析出物や介在物に関する結晶化学的研究が比較的等閑にされており、これらの化合物の分子種をひじょうに単純に考えてきたが、鋼の成分組成はもちろんのこと、脱酸、凝固、加工および熱処理条件によって生成する化合物の分子種は多岐にわたり、またその析出状態も複雑に変化する。したがって今後はさらにこれらの化合物に関する結晶学的あるいは形態学的なものの

考え方を体系化するとともに、鋼の製造過程中における析出物や介在物の質的变化を明確につかむ必要がある。

(4) 現在の抽出分離定量法はいわば経験の積み重ねによるところが大きく、合理的かつ妥当性に欠ける方法も多い。したがって今後は抽出分離法の物理化学的意義ならびに冶金学的意義の解明に重点をおき、理論と技術の体系化を図る必要がある。