

技術資料

UDC 543.052 : 543.06 : 620.192.45 : 620.186.12 : 669.14-194

鋼中の非金属介在物および析出物の観察、
同定および抽出分離定量法*

成 田 貴 一**

On Observation, Identification and Determination of Nonmetallic
Inclusion and Precipitate in Steel

Kiichi NARITA

1. 緒 言

鋼の特長を左右する1つの因子は鋼を構成する成分とその組成であり、最近では融解ならびに精錬技術もひじょうに進歩し、転炉製鋼においても、また電弧炉製鋼においても多くの新技術がとり入れられ、いずれの場合も200~300 t、さらに400 t 炉も稼動されるようになってきた。また連続鑄造技術も普及し、真空脱ガス法も溶鋼のたんなる脱ガス技術ということだけでなく、清浄な鋼をつくる1つの精錬技術として普遍的にとり入れられ、さらに高級鋼の分野では真空誘導融解法、電子線衝撃融解法、消耗電極式真空アーク融解法、プラズマ融解法、エレクトロ・スラグ融解法などが積極的に適用されるようになってきた。

しかしながら現在の製鋼法をもつてしても、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おり、その形態、大きさ、分布ならびに存在状態のいかんによつては鋼材の諸性質、たとえばじん性、疲労的性質、熱間および冷間加工性、深絞り性、被削性あるいは電磁氣的性質などにいちじるしい影響をおよぼすといわれている。介在物には衆知のように(1)融解・精錬ならびに造塊過程において、溶鋼中または凝固過程でいろいろの化学反応、溶解度の変化などによつて生じた化合物、あるいは(2)鋼の加工および熱処理過程に同じような反応によつて生じた化合物、(3)種々の原料中の不純物が融解・精錬過程に除去されずに残つてきたもの、あるいは溶鋼による耐火物の機械的な侵食ならびにスラグや溶鋼による化学的な侵食などにより溶鋼中に混入分散してきた化合物、さらに(4)これらの化合物間の相互反応によつて生じた化合物、などがある。これら

の化合物の1例を示すと Photo. 1 のとおりである。

標準状態における鋼のおもな組織成分はフェライトと炭化物であるが、そのほかに結晶粒界物質や介在物があり、またときには合金鋼における金属間化合物や快削鋼における遊離状に分散した元素粒が問題になることがある。

このような鋼の構成成分中における諸元素の分布を概括的に示すと Table 1 のとおりである。すなわち介在物や析出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な段階のものを含んでいる。

いつぼう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つ重要な問題は鋼の諸性質におよぼす介在物や析出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、すなわち介在物や析出物の結晶学的形態とその生成機構を明確に把握する必要がある。それにはいろいろの手段があるが、本稿ではその1つとして、これらの化合物の観察、同定および抽出分離定量法についてその概要を述べる¹⁾²⁾。

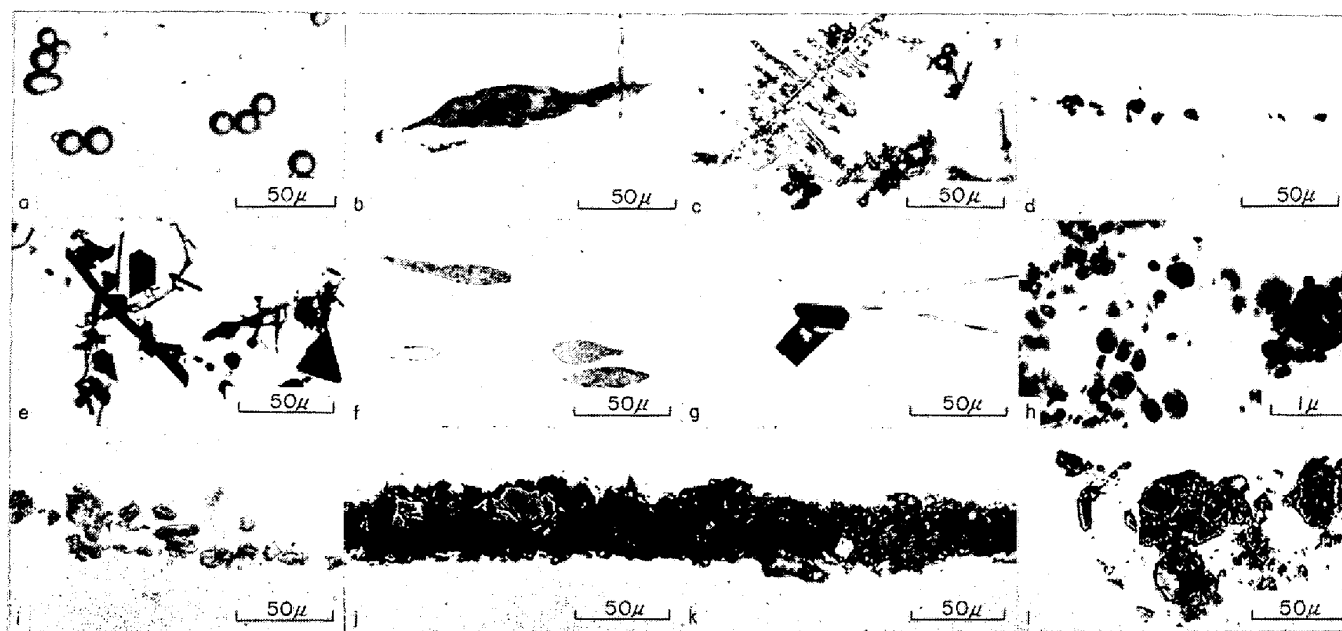
2. 介在物および析出物の観察ならびに同定

介在物や析出物の観察には一般に光学顕微鏡および電子顕微鏡が用いられており、また介在物の同定に際しては、(1)光学顕微鏡下で腐食試験をおこない、その化学特性より介在物を判定する方法あるいは色、硬さ、反射

* 昭和47年10月日本分析化学会、第9回X線分析討論会において本論文内容の一部を発表

昭和49年3月4日受付 (依頼技術資料)

** (株)神戸製鋼所中央研究所 工博・理博



a) SiO₂, b) Silicate, c) Al₂O₃, d) FeAl₂O₄, e) FeCr₂O₄, f) (Mn, Fe)S, g) ZrS and ZrN, h) VC, i) Al₂O₃ and Alumino-Silicate, j), k) Exogenous inclusion, l) Exogenous alumino-silicate

Photo. 1. Nonmetallic inclusion and precipitate in steel.

Table 1. Distribution of various elements in steel.

Element	Dissolved	Carbide	Nitride	Nonmetallic inclusion
(Fe)		Fe ₃ C		FeO, FeS
Si	<u>Si</u>		Si ₃ N ₄	SiO ₂ , Silicates: (Fe, Mn)O-SiO ₂ , Al ₂ O ₃ -SiO ₂ , (Fe, Mn)O-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ , CaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂
Mn	<u>Mn</u>			(Mn, Fe)O, MnO-SiO ₂ , (Mn, Fe)S
P	<u>P</u>			
S	<u>S</u>			Sulphides
Ni	<u>Ni</u>			
Cr	<u>Cr</u>	Cr ₇ C ₃ , Cr ₂₃ C ₆	Cr ₂ N	Cr _x O _y , (Fe, Mn)O·Cr ₂ O ₃
Mo	<u>Mo</u>	Mo ₂ C, M ₆ C, M ₂₃ C ₆	Mo ₂ N	
W	<u>W</u>	W ₂ C, M ₆ C, M ₂₃ C ₆	W ₂ N	
Ti	<u>Ti</u>	TiC	(TiN)	Ti _x O _y , (Fe, Mn)O·Ti _x O _y , TiO, TiS, Ti ₃ S ₄ , Ti ₄ (C, N) ₂ S ₂ , TiN
Zr	<u>Zr</u>	ZrC	(ZrN)	ZrO ₂ , ZrOS, ZrS, Zr ₄ (C, N) ₂ S ₂ , ZrN
Hf	<u>Hf</u>	HfC	(HfN)	HfO ₂ , HfOS, HfS, HfN
V	<u>V</u>	VC	VN	FeV ₂ O ₄ , V ₂ O ₃ , VO
Nb	<u>Nb</u>	NbC	NbN	FeNb ₂ O ₆ , NbO ₂
Ta	<u>Ta</u>	TaC	TaN	FeTa ₂ O ₆ , Ta ₂ O ₅
B	<u>B</u>	Fe ₃ (C, B)	BN	
Al	<u>Al</u>		AlN	Al ₂ O ₃ , (Fe, Mn)O·Al ₂ O ₃ , CaO-Al ₂ O ₃ , AlO _x N _y
Cu	<u>Cu</u>			
Pb	(Pb)			
Y				Oxide, Sulphide
La				La ₂ O ₃ , La(OS), LaS, La ₂ S ₃
Ce				Ce ₂ O ₃ , Ce(OS), CeS, Ce ₂ S ₃
U				UO ₂ , US

能, 屈折率, 偏光能などを測定して判定する方法, (2) EPMA による定性および定量分析法, (3) 電子顕微鏡による制限視野電子線回折法, (4) 電子線回折反射法, (5) 抽出残渣の X 線回折法, (6) 抽出残渣の赤外線吸収分析法などがある。

光学顕微鏡を用いることによつて, 介在物の形, 大きさ, 分布および存在状態をかなり適確に観察することができ, また介在物の形態とその分布の測定にはしばしば JIS 法⁹⁾が採用されている。しかしながら光学顕微鏡的方法では同定の対象となる介在物の範囲がせまく, 典型的な色, 結晶形, 硬さ, 反射能, 屈折率, 腐食特性などを示す化合物以外は認定が非常にむずかしい。しかも光学系の分解能には限度があり, 微細な介在物については適用がかなり困難である。なお最近では化合物によつて反射能がことなることを利用したり^{4)~6)}, 照射電子線の反射率の差を利用したり⁷⁾, あるいは電子線を照射し, 介在物構成元素から放射される 1 次 X 線を利用して⁸⁾, 試料のかなり広い面積にわたつて迅速に走査し, 介在物を形態別に観察または計測する方法もとられている。

EPMA による方法は介在物の形および存在状態を観察すると同時に個々の介在物を構成する元素の種類とその分布ならびに量的関係をかなり正確に知ることができ, 介在物の研究には非常にすぐれた方法であるが, 介在物の分子種, すなわち結晶構造については個々の分析結果よりの推定によらなければならず, また鋼中におけるその種の介在物の全体的な量的関係についてはなにも知ることができないという欠点がある。

電子顕微鏡による方法にはあらかじめ鋼中より介在物や析出物を抽出し, これを観察する抽出残渣法, Extraction Replica 法, 薄膜法などがあり, 後者の 2 つの方法では組織中における介在物や析出物の存在状態と組織との関連性を知ることができ, 同時に制限視野電子線回折を適用することによつてこれらの化合物の結晶構造を知ることができる。とくに薄膜試料による直接観察法は炭化物や窒化物のような析出物の観察に広く用いられている。また最近では走査型電子顕微鏡を用い, 組織中における介在物像の立体的観察がおこなわれており, 介在物の形態学的研究に大きな成果をおさめつつある。

電子線回折反射法は介在物をマトリックス中より抽出することなく, 直接介在物を構成している化合物の結晶構造をかなり正確に同定することができるので, 他の方法, たとえば EPMA を使用する方法などと合わせて適用すれば, 非常にすぐれた成果をあげることができる⁹⁾。

またマトリックス中より介在物を機械的に抽出し, X 線あるいは電子線回折, 鉱物学的測定, 化学分析などを

おこなう方法があり, これには探針に超音波振動をあたえ, 光学顕微鏡下で能率よく介在物を抽出する装置 (ultrasonic Jack Hammer) が使用されている¹⁰⁾。

以上に述べた方法は, いずれも個々の介在物や析出物を対象とする場合にはかなりの知見が得られるが, 一般に介在物や析出物の関与する研究に際しては, これらの化合物についての質的ならびに量的検討が必要であり, それには抽出残渣の X 線回折法や赤外線吸収分析法との併用, あるいは次章に述べる介在物や析出物の抽出分離定量法との併用が必要であろう¹¹⁾。

3. 介在物および析出物の抽出分離および定量法

この方法は適当な試薬および手段を用いて鋼を分解し, 介在物や析出物を抽出し, 抽出残渣中の化合物またはそれを構成する元素を定量する方法であり, これには酸法, ハロゲンを使用する方法, 電解法などがある¹¹⁾。

3.1 酸 法

この方法は鋼試料を鉱酸で処理して分解し, マトリックスをとかして介在物や析出物を抽出する方法であり, 一般に酸法といわれており, 特殊な装置を必要とせず, 操作も非常にかんたんである。

DICKENSON¹²⁾は鋼の分解に 10% 硝酸を用い, 室温下で空気を吹き込んで攪拌しながら試料をとかし, 不溶性残渣を傾瀉法によつて分離し, 炭化物を過マンガン酸カリウムで酸化して分解したのちシリカおよびけい酸塩を分離して定量し, 再現性のよい結果を得た。Si 量の多い鋼では分解過程にゼラチン状のけい酸が沈でんし, SiO₂ 成分の定量値が高くなるので, 水酸化ナトリウム溶液に浸漬してこれを除去している。DICKENSON の方法は室温のもとで試料をとかすので, 残渣の抽出にかなり長時間を要する欠点がある。このような点を改良するため, 加熱分解法の検討がおこなわれた結果, 鋼中のシリカ, 強酸性けい酸塩, アルミナなどの抽出率は室温下で試料を分解した場合とほとんど変わらないことがあきらかにされた¹³⁾。したがって今日では, 鋼中のシリカ, アルミナなどの抽出には硝酸を使用する加熱分解法が迅速法として広く適用されており, また硝酸のかわりに硫酸や塩酸が同じ目的によく使用されている。

代表的な酸法とそれにより抽出可能な化合物をまとめて示すと Table 2 のとおりである。シリカ, 強酸性けい酸塩, アルミナ, 酸化クロム, 酸化チタンなどは鉱酸の濃度にはほとんど関係なく残渣中に定量的に抽出することができるが, そのほかのけい酸塩, 複合炭化物などの抽出に際しては, なるべくうすい鉱酸を使用したほう

Table 2. Acid method for extraction and isolation of nonmetallic inclusion and precipitate.

Nitric acid (1+3), (5+1)	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , TiO ₂ , (Fe, Mn)O·Al ₂ O ₃ , (Fe, Mn)O·Cr ₂ O ₃ , FeO·TiO ₂ , FeO·Ti ₂ O ₃ , 3Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ , 3(Mn, Fe)O·Al ₂ O ₃ ·3SiO ₂ , CaO·6Al ₂ O ₃
Hydrochloric acid (1+1)~(1+4)	TiC, ZrC, VC, NbC, TaC, BN, Si ₃ N ₄ , TiN, ZrN, VN, NbN, TaN, AlO _x N _y , SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , TiO ₂ , (Fe, Mn)O·Al ₂ O ₃ , (Fe, Mn)O·Cr ₂ O ₃ , FeO·TiO ₂ , FeO·Ti ₂ O ₃ , 3Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ , 3(Mn, Fe)O·Al ₂ O ₃ ·3SiO ₂ , CaO·6Al ₂ O ₃
Sulphuric acid (1+1)~(1+4)	TiC, ZrC*, VC, NbC, TaC, BN, Si ₃ N ₄ , TiN, ZrN*, VN, NbN, TaN, SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , (Fe, Mn)O·Al ₂ O ₃ , (Fe, Mn)O·Cr ₂ O ₃ , FeO·TiO ₂ , FeO·Ti ₂ O ₃ , FeO·V ₂ O ₅ , 3Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ , 3(Mn, Fe)O·Al ₂ O ₃ ·3SiO ₂ , CaO·6Al ₂ O ₃
Phosphoric acid (2+1)	Cr ₃ C ₂ , Cr ₇ C ₃ , Cr ₂₃ C ₆ , TiC, ZrC*, VC, NbC, TaC, Mo ₂ C, W ₂ C, (Fe, W) ₆ C, (Fe, Mo) ₆ C, (Fe, W, Mo, Cr) ₆ C, BN, Si ₃ N ₄ , VN, NbN, TaN, Cr ₂ N, AlO _x N _y , SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , TiO ₂ , (Fe, Mn)O·Al ₂ O ₃ , (Fe, Mn)O·Cr ₂ O ₃ , FeO·TiO ₂ , FeO·Ti ₂ O ₃ , 3Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ , 3(Mn, Fe)O·Al ₂ O ₃ ·3SiO ₂ , CaO·6Al ₂ O ₃ , CaO·2Al ₂ O ₃

* Decompose gradually. (Decomposition velocity depends on the states of nonmetallic inclusion and precipitate in steel, and the condition of extraction and isolation of those compounds from steel matrix.)

Table 3. Halogen method for extraction and isolation of nonmetallic inclusion and precipitate.

Chlorination method	
Chlorination	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , (TiO ₂), (Cr ₂ O ₃)
Electrolysis extraction + Chlorination	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , TiO ₂ , (Fe, Mn)O·Al ₂ O ₃ , (Fe, Mn)O·Cr ₂ O ₃ , FeO·TiO ₂ , FeO·Ti ₂ O ₃ , 3Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ , 3(Mn, Fe)O·Al ₂ O ₃ ·3SiO ₂
Halogen-Organic solvent method	
Bromine methyl acetate	AlN, BN, Si ₃ N ₄ , TiN, ZrN, VN, NbN, TaN, Cr ₂ N, AlO _x N _y , (Fe, Mn)O*,
Bromine methyl alcohol	MnO*, SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , TiO ₂ , (Fe, Mn)O·Al ₂ O ₃ , (Fe, Mn)O·Cr ₂ O ₃ , FeO·TiO ₂ ,
Iodine methyl acetate	FeO·Ti ₂ O ₃ , FeO·V ₂ O ₅ , 3Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ , 3(Mn, Fe)O·Al ₂ O ₃ ·3SiO ₂ , CaO·7Al ₂ O ₃ ,
Iodine methyl alcohol	CaO·6Al ₂ O ₃ , CaO·2Al ₂ O ₃ , CaO·Al ₂ O ₃ , 3CaO·Al ₂ O ₃ , 12CaO·7Al ₂ O ₃ , CaO· Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ , 2CaO·Al ₂ O ₃ ·SiO ₂

* Decompose gradually. (Decomposition velocity depends on the states of nonmetallic inclusion and precipitate in steel, and the condition of extraction and isolation of those compounds from steel matrix.)

がよい。また塩酸, 稀硫酸, りん酸などを用いて還元性雰囲気中で試料をとかし, Bの窒化物, Cr, Ti, Zr, V, Nbなどの炭化物, 窒化物あるいは酸化物を抽出分離定量することができる。なお Moの炭化物(Mo₂C)の抽出分離にはりん酸(約30N)が適当である。一般に硝酸法は低炭素鋼, 低合金鋼の大部分に適用できるが, 高炭素鋼, Cr鋼, Ni-Cr鋼, Ni-Cr-Mo鋼などのように硝酸にとけがたい試料には硫酸法が適当とされている。

3.2 ハロゲンを使用する方法

ハロゲンは金属元素に対する親和力が比較的によく, したがって鋼試料をハロゲンで処理すると, マトリックスならびに若干の化合物(炭化物や硫化物など)は容易に反応してハロゲン化物になる。ところがSiやAlなどの酸化物系介在物はほとんど作用されずにそのまま残る。ハロゲン化物は比較的昇華しやすく, またいろいろの溶媒にも溶解しやすいので, このような性質を利用して作用されずに残った介在物とハロゲン化物とを分離し, 介在物を比較的純粋な形でとりだすことができる。ハロゲンによる介在物抽出法の1例を示すと Table

3のとおりである。そのほかに臭素化法やハロゲンおよびその化合物の水溶液を使用する方法もあるが, 現在ではほとんど適用されていない。

塩素化法は鋼試料を石英ボートにはかりとり, あらかじめ酸素および水分を除去して精製した塩素気流中で試料を約500°Cに加熱し, マトリックスおよびそのなかに含まれている炭化物, 窒化物, 硫化物などを分解して塩化物にし, これらの塩化物を昇華させて除き, 石英ボート内に残った酸化物系介在物を抽出する方法である。Cr鋼, Ni-Cr鋼などの合金鋼の場合, 塩素化によつて生成したCrやNiの塩化物の蒸気圧が低く, 昇華させて分離することがむずかしいので, 塩素化後の残渣を塩化第1クロム溶液で処理し, Crの塩化物をとかしたり, 塩酸を加えて加温し, さらに塩化第1クロム溶液で処理してNiおよびCrの塩化物を溶解分離する方法がとられている。また塩素化後, 残渣を10⁻⁴ mmHg圧下で約900°Cで20 min間加熱し, CrやNiの塩化物を昇華させて除き, 酸化物系介在物を抽出することができる。塩素化法は鋼中のSiO₂, Al₂O₃, Cr₂O₃, FeO·Al₂O₃,

MnO·Al₂O₃, FeO·SiO₂, MnO·SiO₂, FeO·Cr₂O₃, FeO·V₂O₅, FeO·TiO₂ などの酸化物の抽出によく用いられる。FeO, MnO は塩素によつて酸化され、また比較的安定な遷移元素の酸化物でも、それを構成する金属元素が低原子価状態にある場合には、塩素化によつて disproportionation するという報告もある¹¹⁾。

ハロゲンを使用する方法のうち、一般にもつとも広く用いられる方法はハロゲンの脂肪族エステル溶液あるいはアルコール溶液を使用する方法である。鋼試料をこれらの溶液で処理すると、固溶炭素および炭化物型炭素はハロゲンによつて酸化され、無定形炭素として残渣中に残る。Fe, Mn の硫化物は分解されるが、Si, Al, Ti, Zr, V, Nb などの安定な窒化物および酸化物はほとんど作用されずに残渣中に抽出される。また Fe および Mn の酸化物(FeO, MnO)はハロゲンによつて酸化され、その一部は高級酸化物となつて残る。この種の方法は、ほかの方法では抽出できないような加水分解しやすい窒化物を鋼中より定量的に抽出する方法として発達してきた点に意義がある。

3.3 電 解 法

電解法には現在いろいろな形式のものがあるが、いずれも電解槽中にブロック状の鋼試料を陽極とし、銅または白金を陰極として設置し、多孔性の隔膜をへだてて、介在物や析出物をなるべく分解させずに、しかも加水分解がおこらないような条件下で試料を電解してとかし、化合物を電解残渣として抽出する方法である。電解法による介在物(おもに酸化物や硫化物)の抽出に際しては、マトリックスと介在物との自然電位の差が比較的にか

いので、電解電流や電圧が多少変動してもその影響は少なく、したがつて当初はどのような電解液を使用するかという点についてもつばら検討がおこなわれ、その結果、電解中における水酸化鉄の沈殿の生成を防止するため、くえん酸塩溶液が使用されるようになり、今日では一般に5~15%くえん酸塩溶液に電導性を高め、陽極酸素の発生を抑制する目的で臭化カリウム(1.0~1.6%)およびよう化カリウム(0.1~0.6%)を加えたほぼ中性の溶液がよく使用される。しかしながら、焼入れした鋼や合金鋼などでは試料が不動態化し、電解が進まなくなる場合があるので、塩酸-アルコールや塩酸-塩化第2鉄-エチレングリコール溶液などの酸性溶液が用いられる。電解法によつて抽出できる化合物を示すと Table 4 のとおりである。

電解法の場合、抽出精度を決定するおもな因子は陽極電位と電流密度であり、従来の電解法では電気回路に摺動抵抗を入れ、経験的に陽極電流を加減し、間接的に陽極電位を調整する方法、すなわち定電流電解法がとられていた。この種の方法は鋼中の酸化物や硫化物のような非電導性の化合物を抽出分離する場合には、ほとんど問題とならないが、電導性の炭化物や窒化物を抽出する場合には、かならずしも抽出精度の高い電位条件下の電解とはいいがたく、また試料の表面状態、形状の変化、溶液の濃度変化などによる電位の変動をさけることは不可能である¹⁴⁾。これに対し、定電位電解ではそのような外部因子の影響が少なく、しかもあらかじめ鋼のマトリックスと化合物相の分極特性がわかつていれば、その化合物を定量的に抽出分離することができ、また電解液の制限も比較的少ないという利点もあり、炭化物や窒化物

Table 4. Electrolytic method for extraction and isolation of nonmetallic inclusion and precipitate.

Neutral Electrolyte	
5~15%Na·citrate- 1.0~1.6%KBr-0.1~0.6%KI	Fe ₃ C, (Fe, Mn) ₃ C, TiC, ZrC, VC, NbC, TaC, WC, Cr ₃ C ₂ , Cr ₇ C ₃ , Cr ₂₃ C ₆ , (Fe, W) ₆ C, (Fe, Mo) ₆ C, (Fe, W, Mo, Cr) ₆ C, BN, Si ₃ N ₄ , TiN, ZrN, VN, NbN, TaN, Cr ₂ N, AlOxNy, FeO, MnO, SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , TiO ₂ , (Fe, Mn)O·Al ₂ O ₃ , (Fe, Mn)O·Cr ₂ O ₃ , FeO·TiO ₂ , FeO·Ti ₂ O ₃ , FeO·V ₂ O ₅ , 3Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ , 3(Mn, Fe)O·Al ₂ O ₃ ·3SiO ₂ , CaO·7Al ₂ O ₃ , CaO·6Al ₂ O ₃ , CaO·2Al ₂ O ₃ , CaO·Al ₂ O ₃ , 12CaO·7Al ₂ O ₃ , CaO·Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ , 2CaO·Al ₂ O ₃ ·SiO ₂ , (Fe, Mn)S, MnS, TiS, Ti ₃ S ₄ , ZrS, TiOS, Ti ₄ (C, N) ₂ S ₂ , Zr ₄ (C, N) ₂ S ₂
5%Na·citrate-1%KBr- 0.6%KI-1%(NH ₂) ₂ ·H ₂ SO ₄ (Anode) 15%Na·citrate- 1.2%KBr-0.1%KI (Cathode) 10%CuBr ₂	
Acid Electrolyte	
7%HCl-3%FeCl ₃ -ethylene glycol	TiC, ZrC, VC, NbC, TaC, WC, Cr ₃ C ₂ , Cr ₇ C ₃ , Cr ₂₃ C ₆ , W ₂ C, (Fe, W) ₆ C, (Fe, Mo) ₆ C, (Fe, W, Mo, Cr) ₆ C, BN, Si ₃ N ₄ , TiN, ZrN, VN, NbN, TaN, Cr ₂ N, AlOxNy, SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , TiO ₂ , (Fe, Mn)O·Al ₂ O ₃ , (Fe, Mn)O·Cr ₂ O ₃ , FeO·TiO ₂ , FeO·Ti ₂ O ₃ , FeO·V ₂ O ₅ , 3Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ , 3(Mn, Fe)O·Al ₂ O ₃ ·3SiO ₂ , CaO·7Al ₂ O ₃ , CaO·6Al ₂ O ₃ , CaO·2Al ₂ O ₃ , CaO·Al ₂ O ₃ , Ti ₄ (C, N) ₂ S ₂ , Zr ₄ (C, N) ₂ S ₂
15%Na·citrate- 30% citric acid-1.2%KBr (pH=3.0)	

の抽出分離には定電位電解法がひろく採用されている。

3.4 抽出残渣の分析法

上記のような化学的手段によつて抽出される介在物や析出物の分子種は前掲 Table 2~4 に示したように多種多様であり, 同じ鋼試料でも適用する抽出法によつてかなりことなり, たとえばハロゲン-有機溶媒溶液を使用する方法では炭化物の分解によつて生じた炭素, 安定な窒化物, 酸化物などが残渣として抽出される。この場合, 使用するハロゲンの種類や処理条件によつては, 分解速度のおそい比較的安定な炭化物が未分解のまま残渣中に抽出されることもある。また電解法によつて抽出した残渣中には炭化物, 窒化物, 硫化物, 酸化物などが存在している。このような抽出残渣中より酸化物系介在物だけを分離する場合には, 残渣をさらに塩素気流中で加熱して炭化物, 窒化物, 硫化物を分解し, 塩化物として除く方法, 抽出残渣をよう素や臭素のアルコール溶液で処理する方法などがある。また各種の化合物の試薬による化学的安定度の差を利用して, それぞれの化合物を分離定量する方法もある。さらに炭化物の分析に際しては, 抽出残渣中よりセメントイトを分離するのに磁気分離法, 無定形炭素と炭化物との分離には重液法¹⁵⁾, 析出物と介在物との分離あるいは粒度別分析には篩わけ法¹⁶⁾¹⁷⁾などが適宜に採用されている。

抽出残渣, すなわち介在物や析出物の元素分析には化学分析法がもつともひろく採用されているが, 最近では原子吸光光度法, けい光 X 線分析法, 発光分光分析法などがとられつつあり, また抽出残渣中の介在物や析出物の形態分析には, 前述のように X 線回折法や赤外線吸収分析法などが適用されている。

以上に述べた化学的手段による介在物および析出物の抽出分離法は鋼中における介在物や析出物の種類あるいはそれを構成する元素の種類とその量的関係とをかなり正確に知ることができ, しかも鋼の履歴変化にともなうそれらの質的ならびに量的変化を知ることができるので, 分析化学的にもまた冶金学的にもかなり重要な意義をもっている。

3.5 介在物および析出物の抽出分離定量法における問題点

化学的手段による介在物や析出物の抽出分離定量法においては, 定量にさきだち, 抽出残渣中より目的とする化合物を分離することがしばしば必要である。それには前述のように抽出した化合物の比重や粒度の差を利用する物理的方法と, 試薬に対する化合物の安定度の差を利用して分子種別に分離しようとする化学的方法とがある。前者の方法は原理的にはかんたんであるが, 微

細な抽出残渣中からある特定の化合物を定量的に分離することは技術的にもまた精度の点からも非常にむずかしく, また後者の方法では試薬ならびに操作の選択範囲がひろく分離手順をかなり適確に設定することができるが, その反面, 操作が多岐にわたり, 目的とする化合物の損失を招く場合が多い。したがっていずれにしても化学的手段による介在物や析出物の抽出分離定量法の適用にはおのずから限界がある。もともと化学的手段による介在物の抽出分離は難溶性の化合物を対象としたものであり, 抽出分離過程におけるその分解速度がきわめて小さいということが前提になつている。したがって目的とする介在物や析出物の化学的性質をよくつかみ, それらの化合物のもつとも分解しがたいような試薬や抽出分離条件を選択することが必要である。

いつぼう構造的には, 鋼中の介在物や析出物の分子種について, これまで比較的にかんたんに考えられてきたが, 鋼の成分組成, 脱酸条件, 凝固条件などによつて生成する化合物の分子種は多岐にわたり, その析出状態もかなり複雑であり, また鋼の加工および熱処理によつて質的にも量的にも変化する化合物がかなりある。たとえば Photo. 2 に示したように, Al 処理鋼中にはしばしばオキシ窒化物 $Al_{(8+x)/3} \square_{(1-x)/3} O_{4-x} N_x$ (正方格子, $0.06 < x < 0.22$)¹⁸⁾, Ti 鋼および Zr 鋼中には $M_4 (C_x N_y)_2 S_2$ 型の硫化物 (六方格子, M: Ti, Zr, $x+y=1$)¹⁹⁾ が存在しており, またⅣ族および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。したがって特殊な場合, たとえば実験室的に調製したような比較的単純な成分組成の鋼をとりあつかう場合は別として, 一般には抽出残渣の系統的な分子種別形態分析は非常にむずかしく, またそうした形態分析結果にはおうおうにして冶金学的意義があいまいな場合が多い。したがって研究目的なり, 実験目的をよく吟味し, 目的に応じた手段を適宜に選択使用することが必要である。

4. 結 言

以上, 鋼中の介在物および析出物の観察, 同定および抽出分離定量法についてその概要を述べたが, その結論ならびに問題点を要約すると次のとおりである。

(1) 介在物や析出物の関与する研究に際しては, これらの化合物に関する質的ならびに量的検討が必要であり, したがってそれには 1 つの手段にとらわれることなく, 上述の方法を適宜に選択, 併用し, 個々の方法の長所を十分活用することが望ましい。

(2) 介在物および析出物の分子種の多様性から考えて, 特殊な場合は別として, 実用鋼中の介在物や析出物

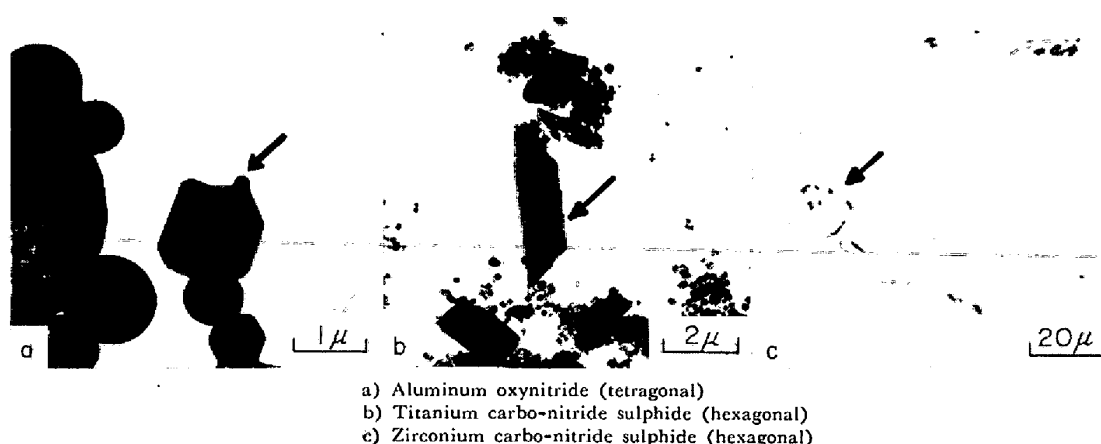


Photo. 2. Aluminum oxynitride, titanium and zirconium carbo-nitride sulphides in steels.

を1つの試料から系統的に分子種別に形態分析することはきわめて困難であり、したがって抽出分離法も目的に応じて適宜に選択使用することが必要である。

(3) 鋼中の化合物に関する結晶化学的研究の展開、すなわち鋼中における種々の介在物や析出物の結晶学的形態を体系的に整理し、さらに溶鋼の脱酸および凝固過程にあるいは鋼の加工および熱処理過程におけるこれらの化合物の変化を明確に把握することが必要である。

(4) また現在の抽出分離定量法は経験の積み重ねに負うところが多く、したがって抽出分離法の理論体系の確立、すなわち抽出分離法の物理化学的裏づけならびに冶金学的意義を明確にする必要がある。

文 献

- 1) 成田: 神戸製鋼技報, 12 (1962), p. 148
- 2) 成田: 鉄と鋼, 58 (1972) 10, p. A132
- 3) JIS G-0555, (1956), “鋼の非金属介在物の顕微鏡試験方法”
- 4) T. R. ALLMAND and J. R. BLANK: Iron Steel Inst., Spec. Rep., 112 (1968), p. 47
- 5) D. M. COTTINGHAM, D. M. MARSH and K. R. WHITTINGTON: Iron Steel Inst., Spec. Rep., 112 (1968), p. 31
- 6) J. L. BAYER, G. H. Denton and R. E. Hassel:

- ASTM, Spec. Tech. Publ., 430 (1968), p. 118
- 7) K. A. RIDAL: Iron Steel Inst., Spec. Rep., 112 (1968), p. 40
- 8) R. CASTING: “Optique des Rayons X et Micro-analyse” (1966), p. 497, [Hermann]
- 9) 成田: 鉄と鋼, 46 (1960), p. 19; 47 (1961), p. 1704
- 10) G. L. KEHL, H. STEINMETZ and W. J. MCGONNAGLE: Metallurgia, 55 (1957), p. 151; p. 329
- 11) 成田: 第9回X線分析討論会講演予稿集, (1972), p. 35, [日本化学会・日本分析化学会]
- 12) J. H. S. DICKENSON: JISI, 113 (1926), p. 177
- 13) 日本学術振興会編: “鉄鋼迅速分析法” (1956), [丸善]
- 14) 今井, 増本: 金属学会会報, 5 (1966), p. 121
- 15) W. KOCH and J. BRUCH: Arch. Eisenhüttenw., 24 (1953), p. 457
- 16) 佐々木, 田口: 鉄と鋼, 57 (1971), p. 1883
- 17) 田口: 鉄と鋼, 58 (1972) 10, p. A144
- 18) 成田, 牧野: 鉄と鋼, 57 (1971), p. 1006
- 19) 成田, 松本: 鉄と鋼, 58 (1972), p. 1332

そのほか鋼中の介在物および析出物の観察, 同定および抽出分離法の詳細については文献1を, また介在物や析出物の結晶構造については鉄と鋼, 52 (1966), p. 1098; 53 (1967), p. 1024 を参照されたい。