

鉄鋼標準試料委員会ニュース

No. 42

〔技術解説〕

鋼中炭化物抽出分離定量用標準試料について

1. ま え が き

鋼材の諸性質におよぼす析出物の影響はひじょうに大きく、その抽出分離定量法は鋼の材料力学的な検討に際して1つの重要な手段としてとりあげられつつある。

日本鉄鋼協会・共同研究会・鉄鋼分析部会・鋼中非金属介在物分析分科会(主査:成田貴一)においては、かねてより鋼中の炭化物や窒化物の抽出分離定量法に関する一連の広汎な基礎的な研究を重ね、それらの抽出分離定量法を確立し、炭化物についてはすでに分析部会推奨法を制定するに至った*。

いつばう鋼中炭化物の抽出分離定量の実用化と活用を図るには精度管理上、標準試料が必要であり、従来よりその重要性が指摘されてきたが、析出物の多様性、化学的性質の複雑さ、偏析の少ない試料調製のむずかしさ、などの点からこの種の標準試料をつくる試みは実現するに至っていない。そうしたなかで同分科会では、鋼中析出物の抽出分離定量法に関する研究の一環として、まず炭化物を対象とした標準試料の調製について、詳細な共同実験を重ねてきた。その結果、試料の種類に制約はあるが、試料の成分組成、溶製方法、試料採取位置、熱処理方法などを適確に規制すれば標準試料の調製が可能であることを確認し、今回初めての試みとして鋼中炭化物抽出分離定量用標準試料を作成**し、これを日本鉄鋼標準試料として広く頒布することにした。

2. 試料の種類

製造した標準試料は、比較的単純な組成の炭化物が析出した Fe-C および Fe-M-C 系**の合金ならびに比較的複雑な組成の炭化物が析出した Nb 含有高張力鋼、Cr-Mo 鋼 (SCM 420) およびステンレス鋼 (SUS 430) をとりあげ、さらに熱処理をして炭化物の大きさと析出量をいろいろ変えたものである。試料は 15 種であり、いずれも定電位電解抽出用で、その形状は丸棒 (約 18 mmφ × 約 60 mm) に統一した。試料の成分組成および熱処理条件を表 1 に示す。

3. 製 造 方 法

Fe-C および Fe-M-C 系合金は、高周波誘導真空融解炉で 90 kg 铸塊を溶製し、さらに不純物元素の除去、成分の均一化を図るため、消耗式電極真空アーク炉によつて再融解して溶製した。Nb 含有高張力鋼は、転炉溶製の連続铸造材圧延材の成分偏析がもつとも少ないと考えられる铸片の幅方向の柱状晶帯に相当する位置より、板状試片を採取した。Cr-Mo 鋼およびステンレス鋼は、エレクトロ・スラグ再融解法でつくつた 2 t および

10 t の铸塊の底部よりそれぞれ試片を採取した。

これらの試片はいずれも所定の形状に鍛伸し、所定の温度下で溶体化処理をしたのち、焼戻し温度および時間を変えて、化学的に比較的安定な粗大炭化物 (試料記号: a) および化学的に不安定と考えられる微細な炭化物 (試料記号: b) を析出させ、これを標準試料用の素材とした。熱処理の終了した素材はそれぞれ約 25 mm φ × 70 mm に切断し、さらに切削して 18 mm φ × 約 60 mm の丸棒に仕上げた。

4. 炭化物の析出形態

試料中に存在する析出物の種類、形状、大きさ、分布ならびに析出状態の 1 例を表 2 および写真 1 に示す。

5. 抽出分離法

抽出分離法は、定電位電解による鋼中炭化物抽出分離定量法 (鉄鋼分析部会推奨法)* を適用することにし、それぞれの試料について定量的な抽出率を示す電解電位範囲を調べた。適用した抽出分離法および電解電位範囲を表 3 に示す。この結果にもとづいて、後述のように炭化物の偏析調査ならびに炭化物構成元素含有率の標準値の決定を行つた。

6. 標準試料用素材の選定基準

熱処理の終了した素材は 25 mm φ × 約 75 mm に切断し、各位置における成分元素の偏析を調べ、さらに 18 mm φ × 約 60 mm に加工した丸棒試料について、試料間および試料内部における炭化物の偏析を調べた。

成分元素の偏析は、定量法の所内許容誤差範囲 ($\bar{x} \pm 2.77\sigma_w$) であれば偏析はないものとし、炭化物の偏析は抽出残さ中の炭化物構成元素を定量し、その結果を分散分析によつて調べ、試料間および試料内部における有意差の有無から偏析を判定した。

以上のような検討結果にもとづいて、成分元素ならびに炭化物の偏析が認められるものを除外するとともに、電解後の試料表面に熱処理に起因した“組織むら”が存在しないものを標準試料用として選定した。

7. 標準値の決定

各試料中における炭化物構成元素含有率の標準値は、鋼中非金属介在物分析分科会参加各社の共同実験結果にもとづき、下記の方法にしたがつて決定した。表 3 に示した抽出分離定量法によつて、いずれも単独 2 回のくりかえし実験をおこない、この方法で得られた各社定量値の異常値を JIS Z8402 (分析試験の許容共通則) によつて棄却し、変動係数 (C.V.) が 10% 以下の炭化物構成元素について、各社における定量値の平均値 (\bar{X})、平均値の標準偏差 ($\sigma\bar{x}$) および全平均値 ($\bar{\bar{X}}$) を求め、各社の平均値が $\bar{X} = 2\sigma\bar{x}$ の範囲にあることを確認したのち**、

* この場合外れる値は棄却し、 \bar{X} を再度計算して求めた。

* 成田貴一; 鉄と鋼, 66 (1980), p. 2119

** この試料は、日本鉄鋼協会・共同研究会・鉄鋼分析部会・鋼中非金属介在物分析分科会 (主査 成田貴一) の昭和51年3月より約2年半にわたる共同研究の成果として製造されたものである。

** M: Ti, V, Cr または Mo を示す。

表 I 標準試料の成分組成と熱処理条件 (%)

鋼種	対象析出物	JSS No.	熱処理条件	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Ti	V	Nb	Al	N	O	
Fe-C	Fe ₃ C	210-1a	1050°C・2hr→W.Q., 700°C・20hr→W.Q.	0.118	0.005	0.005	0.004	0.005	—	—	—	—	—	—	0.020	0.0042	0.0008	
		210-1b	1050°C・2hr→W.Q., 600°C・1hr→A.C.															
Fe-Cr-C	(Cr, Fe) ₇ C ₃ (Cr, Fe) ₂₃ C ₆	211-1a	1050°C・2hr→W.Q., 750°C・20hr→W.Q.	0.069	0.005	0.005	0.004	0.005	—	8.24	—	—	—	—	0.009	0.0023	0.0008	
		211-1b	1050°C・2hr→W.Q., 750°C・2hr→W.Q.															
Fe-Mo-C	Mo ₂ C	212-1	1050°C・2hr→W.Q., 700°C・20hr→W.Q.	0.090	0.005	0.005	0.004	0.005	—	—	1.36	0.01	—	—	0.019	0.0015	0.0007	
Fe-V-C	VC	213-1a	1050°C・2hr→W.Q., 700°C・15hr→W.Q.	0.055	0.005	0.005	0.004	0.005	—	—	—	—	—	0.20	—	0.014	0.0019	0.0007
		213-1b	1050°C・2hr→W.Q., 700°C・2hr→W.Q.															
Fe-Ti-C	TiC	214-1a	1050°C・2hr→W.Q., 900°C・15hr→W.Q.	0.051	0.005	0.005	0.004	0.005	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		214-1b	1050°C・2hr→W.Q., 650°C・2hr→W.Q.										0.18	—	—	0.014	0.0024	0.0007
Nb含有 高張力鋼	Nb compounds	220-1a	1250°C・2hr→W.Q., 800°C・20hr→W.Q.	0.12	0.37	0.38	0.015	0.01	0.01	0.03	—	—	—	—	0.032	0.021	0.0054	0.0022
		220-2a																
Cr-Mo鋼 (SCM420)	M ₃ C	221-1a	1100°C・2hr→W.Q., 700°C・20hr→W.Q.	0.20	0.20	0.84	0.012	0.002	0.007	1.08	0.04	—	—	—	—	0.040	0.0119	0.0018
		221-1b	1100°C・2hr→W.Q., 700°C・2hr→W.Q.															
ステンレス鋼 (SUS430)	M ₂₃ C ₆	222-1a	1100°C・2hr→W.Q., 700°C・20hr→W.Q.	0.060	0.52	0.41	0.022	<0.0005	0.12	16.5	0.005	0.002	—	—	—	—	—	—
		222-1b	1100°C・2hr→W.Q., 650°C・2hr→W.Q.															

表 2 試料中に存在するおもな炭化物

鋼 種	対象とした炭化物	試料中の析出物の種類, 大きさ, 分布, 形状など
Fe-C	Fe ₃ C	210-1a: 斜方晶 Fe ₃ C 0.01~4.1 μm } いずれも結晶粒界に析出 210-1b: 斜方晶 Fe ₃ C 0.01~2.7 μm } α-Al ₂ O ₃ , AlNなどがわずかに存在
Fe-Cr-C	(Cr,Fe) ₇ C ₃ (Cr,Fe) ₂₃ C ₆	211-1a: 立方晶 (Cr,Fe) ₂₃ C ₆ 0.04~1.0 μm } 塊状または微細な粒状 六方晶 (Cr,Fe) ₂₃ C ₆ 0.02~0.43 μm } 211-1b: 立方晶 (Cr,Fe) ₇ C ₃ } AlN, Cr ₂ Nなどがわずかに存在
Fe-Mo-C	Mo ₂ C	212-1a: 立方晶 Mo ₂ C 0.01~0.3 μm } ほとんどが針状わずかにTiN, AlNなどが存在
Fe-V-C	VC	213-1a: 立方晶 VC 0.005~1.4 μm } 粒状でほぼ均一に析出 213-1b: 立方晶 VC 0.005~0.25 μm } このほかに α-Al ₂ O ₃ , AlNがわずかに存在
Fe-Ti-C	TiC	214-1a: 立方晶 TiC 0.025~0.37 μm } 球状でほぼ均一に析出 214-1b: 立方晶 TiC 0.025~0.34 μm } このほかに α-Al ₂ O ₃ , TiNがわずかに存在
Nb含有高張力鋼	NbC	220-1a: } 斜方晶 M ₃ C 0.08~2.0 μm ラメラ状がそのほとんどである。 220-2a: } そのほかに立方晶および六方晶のNbC, NbN 0.003~0.5 μm が存在 さらにわずかであるがAlN, MnS, およびAl, Si, Caなどの酸化物も存在
Cr-Mo鋼 (SCM420)	M ₃ C	221-1a: 斜方晶 M ₃ C 0.08~0.85 μm } いずれも粒状でほぼ均一に分布 221-1b: 斜方晶 M ₃ C 0.04~0.38 μm } このほかにAlNがわずかに存在
ステンレス鋼 (SUS430)	M ₂₃ C ₆	222-1a: 立方晶 M ₂₃ C ₆ 0.1~0.3 μm 六方晶 Cr ₂ N 長さ 1.5~3.5 μm 針状 222-1b: 立方晶 M ₂₃ C ₆ 0.1~0.3 μm 六方晶 Cr ₂ N 長さ 約 0.5 μm 針状

この全平均値(\bar{X})を標準値として決定した。標準値および抽出分離定量法を表4に示す。

8. 使用上の注意事項

これらの試料は、いずれも定電位電解抽出法による炭化物の抽出分離用として使用するものであり、つぎの点に注意を必要とする。

(1) 試料の組織が変化するような加工(研磨, 切削など)および処理(熱処理など)をしてはならない。

(2) 抽出分離をおこなう際の試料の表面はできるだけ電解終了後の状態と同じにしておくこと(やむをえず

試料表面をペーパーなどで加工した場合には、電解法で加工層を除去したのち使用すること)。

(3) 抽出条件(電解電位, 電解液量, 電解温度, 試料採取量など)によつては、定量値が異なることがあるので、抽出条件はできるだけ厳密に規制すること。

(4) この標準値は、表4に示した抽出分離定量法を適用する場合に限られ、このほかの抽出分離定量法を適用した場合には、同じ値がえられないことがある。

(5) この試料は、試料の直径が10mm以下に消耗した場合には抽出条件を規制することが困難になるので使用しないのがよい。

表3 抽出分離法および電解電位範囲

鋼種	JSS No.	対象炭化物	抽出分離法および電解電位範囲		備考
			抽出分離法※	電位範囲(mV vs S.C.E.)	
Fe-C	210-1a	Fe ₃ C	10% AA-Methanol	-200~0	-200mVより 卑側では低値がえられる
	210-1b	Fe ₃ C	10% AA-Methanol	-200~0	
Fe-Cr-C	211-1a	(Cr,Fe) ₂₃ C ₆	10% AA-Methanol	-250~-100	
	211-1b	(Cr,Fe) ₂₃ C ₆ (Cr,Fe) ₇ C ₃	10% AA-Methanol	-150~0	
Fe-Mo-C	212-1	Mo ₂ C	10% AA-Methanol	-200~0	
Fe-V-C	213-1a	VC	10% AA-Methanol	-250~-50	
	213-1b	VC	10% AA-Methanol	-250~-50	
Fe-Ti-C	214-1a	TiC	10% AA-Methanol	-250~-100	
	214-1b	TiC	10% AA-Methanol	-250~-100	
Nb含有高張力鋼	220-1a	NbC	10% AA-Methanol	-200~0	
			15% Na-Citrate (pH=3.0)	-400~-200	
			7% HCl-3% FeCl ₃ -E.G.	-300~-150	
	220-2a	NbC	10% AA-Methanol	-200~0	
			15% Na-Citrate (pH=3.0)	-400~-200	
			7% HCl-3% FeCl ₃ -E.G.	-300~-150	
Cr-Mo鋼 (SCM420)	221-1a	M ₃ C	10% AA-Methanol	-300~-100	
	221-1b	M ₃ C	10% AA-Methanol	-300~-100	
ステンレス鋼 (SUS430)	222-1a	M ₂₃ C ₆	10% AA-Methanol	-100~+100	
			4% SSA-10% E.G.-Methanol	-300~+100	
	222-1b	M ₂₃ C ₆	10% AA-Methanol	-100~+100	
			4% SSA-10% E.G.-Methanol	-300~+100	

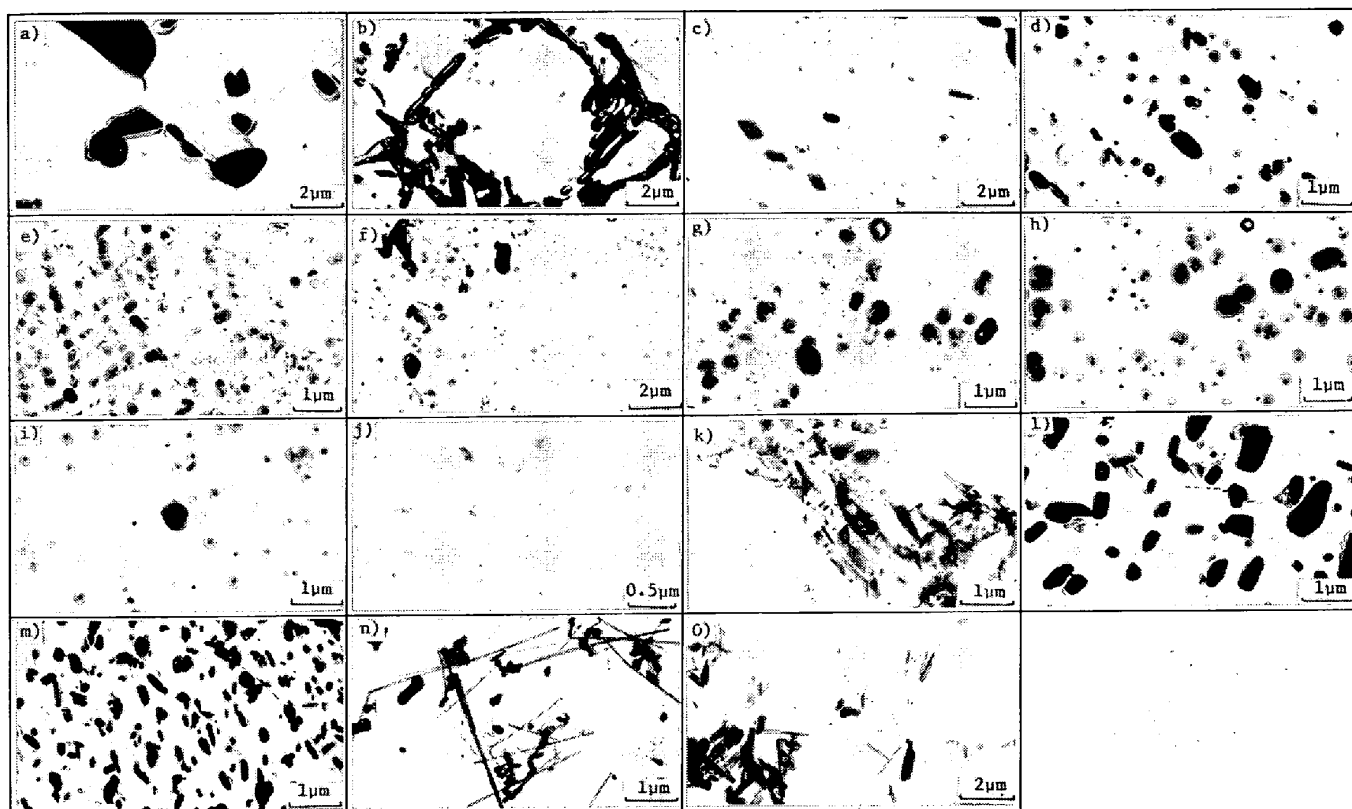
※ 10% AA-Methanol; 10V/V%アセチル・アセトン-1W/V%テトラ・メチル・アンモニウム・クロライド-メタノール
 4% SSA-10% E.G.-Methanol; 4W/V%スルホサリチル酸-1W/V%塩化リチウム-10V/V%エチレングリコール-
 メタノール
 15% Na-Citrate (pH=3.0); 15W/V%くえん酸ナトリウム-1.2W/V 臭化カリウム-30W/V%くえん酸 (pH=3.0)
 7% HCl-3% FeCl₃-E.G.; 7V/V%塩酸-3W/V%塩化第二鉄-エチレングリコール

表 4 標準値および抽出分離定量法

鋼種	JSS No.	化合物元素	標準値 (%)	$\sigma_{\bar{x}}$	C.V. (%)	抽出分離法*
Fe-C	210-1a	Fe (Fe ₃ C)	1.56	0.0332	2.13	10%AA-Methanol
	210-1b	Fe (Fe ₃ C)	1.38	0.0746	5.41	(-100mV vs S.C.E.)
Fe-Cr-C	211-1a	Cr (Cr,Fe) ₂₃ C ₆	0.747	0.03616	4.84	10%AA-Methanol
		Fe (Cr,Fe) ₂₃ C ₆	0.344	0.01954	5.68	(-200mV vs S.C.E.)
	211-1b	Cr (M ₇ C ₃ ,M ₂₃ C ₆)	0.651	0.02462	3.78	10%AA-Methanol
		Fe (M ₇ C ₃ ,M ₂₃ C ₆)	0.220	0.00882	4.01	(-100mV vs S.C.E.)
Fe-Mo-C	212-1	Mo (Mo ₂ C)	1.071	0.01882	1.76	10%AA-Methanol
						(-100mV vs S.C.E.)
Fe-V-C	213-1a	V (vc)	0.158	0.00597	3.78	10%AA-Methanol
	213-1b	V (vc)	0.137	0.00829	6.05	(-200mV vs S.C.E.)
Fe-Ti-C	214-1a	Ti (TiC)	0.166	0.00362	2.18	10%AA-Methanol
	214-1b	Ti (TiC)	0.165	0.01236	7.49	(-200mV vs S.C.E.)
Nb含有 高張力鋼	220-1a		0.031	0.00196	6.32	10%AA Methanol
			0.029	-0.00150	5.17	(-100mV vs S.C.E.)
			0.030	0.00127	4.23	15%Na-Citrate (pH=3.0)
					(-300mV vs S.C.E.)	
					7% HCl-3% FeCl ₃ -E.G.	
					(-200mV vs S.C.E.)	
220-2a			0.030	0.00185	6.17	10%AA-Methanol
			0.030	0.00113	3.77	(-100mV vs S.C.E.)
			0.029	0.00167	5.76	15%Na-Citrate (pH=3.0)
					(-300mV vs S.C.E.)	
					7% HCl-3% FeCl ₃ -E.G.	
					(-300mV vs S.C.E.)	
Cr-Mo鋼 (SCM420)	221-1a	Fe (M ₃ C)	1.83	0.0526	2.85	10%AA-Methanol
		Mn (M ₃ C)	0.149	0.00890	5.97	
		Cr (M ₃ C)	0.463	0.01189	2.57	
		Mo (M ₃ C)	0.024	0.00117	4.88	
		N (AlN)	0.0113	0.000380	3.36	
	221-1b	Fe (M ₃ C)	1.91	0.0363	1.90	
		Mn (M ₃ C)	0.138	0.00552	4.00	
		Cr (M ₃ C)	0.384	0.00910	2.37	
		Mo (M ₃ C)	0.022	0.00125	5.68	
		N (AlN)	0.0113	0.000338	2.99	
ステンレス鋼 (SUS430)	222-1a	Cr (M ₂₃ C ₆ ,Cr ₂ N)	0.743	0.02142	2.88	10%AA-Methanol
		Fe (M ₂₃ C ₆)	0.205	0.00897	4.38	
		N (Cr ₂ N,AlN)	0.0087	0.000513	5.90	
		Cr (M ₂₃ C ₆ ,Cr ₂ N)	0.739	0.02572	3.48	
		Fe (M ₂₃ C ₆)	0.207	0.01092	5.28	
	222-1b	N (Cr ₂ N,AlN)	0.0086	0.000363	4.22	4%SSA-10%E.G.-Methanol
		Cr (M ₂₃ C ₆ ,Cr ₂ N)	0.744	0.01752	2.35	
		Fe (M ₂₃ C ₆)	0.209	0.00875	4.19	
		N (Cr ₂ N,AlN)	0.0084	0.000634	7.55	
		Cr (M ₂₃ C ₆ ,Cr ₂ N)	0.729	0.02437	3.34	
222-1c	Fe (M ₂₃ C ₆)	0.206	0.00533	2.59	4%SSA-10%E.G.-Methanol	
	N (Cr ₂ N,AlN)	0.0088	0.000578	6.57		
						(-50mV vs S.C.E.)

* 抽出残き定量法

Fe : O-フェナンスロリン吸光光度法, Mn : 過よ素酸ナトリウム吸光光度法, Ti : ジアンチピリルメタン吸光光度法
V : N-BPHA-クロロホルム吸光光度法, Nb : スルホクロロフェノールS吸光光度法, Cr : ジフェニルカルバジッド吸光光度法
Mo : チオシアン酸ナトリウム吸光光度法, N : ビスピラゾン吸光光度法,



a) : 210-1a	1050°C 2h→W.Q.,	700°C 20h→W.Q. (Replica)	i) : 214-1b	1050°C 2h→W.Q.,	650°C 2h→W.Q. (Replica)
b) : 210-1b	1050°C 2h→W.Q.,	600°C 1h→A.C. (Replica)	j) : 220-1}	1250°C 2h→W.Q.,	800°C 20h→W.Q. (Replica)
c) : 211-1a	1050°C 2h→W.Q.,	750°C 20h→W.Q. (Replica)	k) : 220-2}		
d) : 211-1b	1050°C 2h→W.Q.,	750°C 2h→W.Q. (Replica)	l) : 221-1a	1100°C 2h→W.Q.,	700°C 20h→W.Q. (Replica)
e) : 212-1	1050°C 2h→W.Q.,	700°C 20h→W.Q. (Replica)	m) : 221-1b	1100°C 2h→W.Q.,	700°C 2h→W.Q. (Replica)
f) : 213-1a	1050°C 2h→W.Q.,	700°C 15h→W.Q. (Replica)	n) : 222-1a	1100°C 2h→W.Q.,	700°C 20h→W.Q. (Residue)
g) : 213-1b	1050°C 2h→W.Q.,	700°C 2h→W.Q. (Replica)	o) : 222-1b	1100°C 2h→W.Q.,	650°C 2h→W.Q. (Residue)
h) : 214-1a	1050°C 2h→W.Q.,	900°C 15h→W.Q. (Replica)			

写真1 試料中析出物の電子顕微鏡による観察結果の例

編集後記

▶ 新しがり屋と口数の多いことが禍となつて、学術論文にかたよりがちな“鉄と鋼”に新味と変化を持たせ、紙面に活力を与えるにはとの宿題を編集委員長からいただきました。雑誌の編集に関しては全くの素人。多くの他学会誌を調べ、商業紙を書店で立ち読みしてから、大変なことになつたと後悔してみても始まりません。長年にわたつて先達が築き上げた“鉄と鋼”の格調高い紙面を損なうことなく新風を入れることができたかどうか不安です。

昨年来編集委員会で種々討議を重ねて来た結果をこ

こにおとどけいたします。会員諸賢の御批判をおまちいたします。体裁が変わつても仏作つて魂入れずでは何なりません。問題は層の厚い会員各人にアピールする充実した記事内容にあります。従来の展望・技術資料・解説・随想などの記事を拡充するとともに談話室・コラムなどの新しいカテゴリーを設けました。どしどし御寄稿下さい。よりよい“鉄と鋼”に盛り上げていただけるよう御意見・御要望を積極的にお寄せ下さい。(T. S.)