

© 1984 ISIJ

鋼中 Fe-M (M=Ti, Nb, Mo) 系りん化物の
抽出分離定量方法

論 文

船橋 佳子*・神野 義一*・松村 泰治*

針間矢宣一*・安田 顕*

Extraction and Determination of Fe-M (M=Ti, Nb, or Mo)
Phosphides in SteelYoshiko FUNAHASHI, Yoshikazu KAMINO, Yasuharu MATSUMURA,
Sen-ichi HARIMAYA and Akira YASUDA

Synopsis:

Electrolysis method for extracting phosphides in Fe-P-M (M: Ti, Nb, or Mo) ternary alloys has been investigated. The experimental results obtained were as follows;

(1) Solute P in steel is anodically oxidized by electrolysis, and reacts with ferrous ion and ion of alloying element to form Fe-P-M-O type compound insoluble in non-aqueous electrolyte. This compound is produced in large quantities in 10% acetylacetone-1% tetramethylammoniumchloride-methanol, 4% methylsalicylate-0.5% salicylic acid-1% tetramethylammoniumchloride-methanol and 5% HCl-methanol, and gives positive error to the analytical results of P as phosphide.

(2) By use of 20% calciumsalicylate-0.5% salicylic acid-1% LiCl-methanol solution (termed 20% CaSA electrolyte), developed in this study, formation of Fe-P-M-O type compound can advantageously be prevented.

(3) FeMoP, FeNbP and FeTiP are found in Fe-Mo-P, Fe-Nb-P and Fe-Ti-P ternary alloys, respectively. These phosphides are found to be chemically stable in 20% CaSA electrolyte and to be quantitatively extracted, by controlled-current electrolysis.

(4) It is proved that cold-work embrittlement in extra-low carbon titanium-added steel can be improved by decreasing the amount of solute P in the steel.

1. 緒 言

鋼中のPは、鋼材の靱性を低下させる有害元素であり、一般の実用鋼では、母材のP含有量をできるだけ低減させるのが通例である。しかし、深絞り用高張力鋼板など、鋼材の固溶強化を目的として意図的にPを添加する鋼も実用化されている。この場合、Pによる粒界脆化が問題となり、脆化の抑制を図る目的で鋼中にりん化物形成元素を添加し、Pをりん化物として固定しようとする試み¹⁾も数多い。そのために鋼中におけるPの存在状態を正確に把握することは、Pに起因する鋼材の諸性質を解明する上で極めて重要であり、りん化物定量方法の確立が要求される。

鋼中りん化物相に関する研究としては、Fe-P系及びFe-M-P三元系合金よりりん化物相を抽出分離し、その組成、結晶構造について究明した金子らによる報告²⁾、SPEED法を用いた各種りん化物の観察例³⁾、非水溶媒系電解液による抽出分離例³⁾⁴⁾などがある。しかし、鋼中におけるPの存在状態については、いまだ不明な点が

多く、抽出分離法を主とした基礎的研究は、十分に行われていないのが実状である。

本研究では、鋼中Pの状態分析方法として電解法を用いてりん化物を抽出分離定量する方法を検討した。

実験には、Fe-M-P(M; Ti, Nb, Mo)三元系溶製鋼を用い、これら試料に析出したりん化物の形態、分析化学的性質ならびに電解による固溶Pの挙動について調べた。

その結果、本研究にて開発したサリチル酸カルシウム系電解液を用いることにより、鋼中りん化物を再現性よく抽出分離できることがわかった。

この分析法を用いてTi添加量の異なる極低炭素鋼を分析し、固溶P量と鋼材の二次加工脆性との対応関係を調べた。

2. 実験方法

2.1 試薬

(1) 20% サリチル酸カルシウム-0.5% サリチル酸-1% 塩化リチウム-メタノール (以下、20%Ca-SA系

昭和58年10月本会講演大会にて発表 昭和58年12月27日受付 (Received Dec. 27, 1983)

* 川崎製鉄(株)技術研究所 (Research Laboratories, Kawasaki Steel Corp., 1 Kawasaki-cho Chiba 260)

電解液と略記)

(2) 10% アセチルアセトン-1% テトラメチルアンモニウムクロライド-メタノール (以下, 10%AA 系電解液と略記)

(3) 4% サリチル酸メチル-1% サリチル酸-1% テトラメチルアンモニウムクロライド-メタノール (以下, 4%MS 系電解液と略記)

(4) 5% トリエタノールアミン-1% テトラメチルアンモニウムクロライド-メタノール (以下, 5%TEA 系電解液と略記)

(5) 0.5N 塩酸-メタノール

(6) Na_2O_2 - LiBO_2 混合融剤⁵⁾; Na_2O_2 (メルク社製) と LiBO_2 (添川理化学社製) を重量比 1:1 で混合したもの

(7) Cu; レアメタリック社製, 純度 99.99%, 粒度 -300 mesh.

(8) 黒鉛; 日本黒鉛商事社製, 塊状鱗状, 粒度 -60 ~ +200 mesh.

これら試薬のうち, サリチル酸カルシウムは一級品を, その他の試薬はすべて特級品を使用した。

2.2 実験装置及び器具

(1) 定電位・定電流電解装置; 柳本製作所, VE-8 型

(2) 微量天秤; メトラー, ME-30 型

(3) 超音波洗浄器; 海上電機, 4335 型

(4) 分光光度計; 島津製作所, UV-150 型

(5) 高周波誘導結合プラズマ発光分光分析装置; 島津製作所, ICPS-100 V.

(6) 錠剤成形器; 日本分光, 10 mmφ 及び 20 mmφ

(7) 油圧器; 理研精機, P18 型, 最高 20 t

2.3 実験試料

高周波真空溶解炉で溶製した 10 kg 鋼塊を縦方向に二等分し, 中心部の P 偏析帯を削除した後, 熱間圧延して 18 mm 厚のシートバーを作成した。このシートバーより 18 mm × 18 mm × 50 mm の角棒を切り出し, これを更に研削して 16 mmφ × 50 mm の丸棒試片を調製した。Table 1 に試料の化学組成を示した。また, 試料はいず

れも 1200°C, 24 h 加熱後急冷の溶体化処理を施し, 700°C ~ 1100°C の各温度で 100 h 加熱して, りん化合物を析出させたのち急冷した。

2.4 分析操作

りん化合物の分解法や抽出残さの処理法などについて, 合成りん化合物を用いた予備実験を行い分析操作を次のように決めた。

(1) 電解抽出方法; 鋼試料を所定の電解液によつて定電位電解または定電流電解し, 鋼中に析出した介在物を不溶性残さとし, ゲルマンフィルター (47 mmφ, 孔径 0.2 μm) を用いてこし分けて捕集する。

(2) 電解残さ中の P の定量; 2.4(1) で捕集した残さをフィルターと共に白金のつぼに入れ, 700°C で 1 h 灼熱灰化する。冷却後, Na_2O_2 - LiBO_2 混合融剤 2 g で加熱熔融する。融成物は, $\text{H}_2\text{SO}_4(1+9) 50 \text{ ml}$ で抽出し, 100 ml のメスフラスコに移し入れ, 水で標線まで薄める。この試料溶液より一定量を分取し, 呈色時の酸濃度を 1.75N に調節したのち, 硫酸ヒドラジン還元-モリブデン青吸光度法によつて P を定量する。

なお, 残さ中に Cu が共存する場合は, 硫酸ヒドラジン還元-モリブデン青吸光度法による P の定量を妨害するので, また, 同一試料溶液より Nb を定量する場合には, Nb の加水分解を防ぐため, 熔融後の融成物を酒石酸 (20%) 15 ml と HCl (1+1) 25 ml で溶解し, 水を加えて正確に 100 ml としたのち, 高周波誘導結合プラズマ発光分光分析装置を用いて P を定量した (分析線; 178.29 nm)。

3. 実験結果及び考察

3.1 電解における固溶 P の挙動

電解抽出法では, Fe マトリックス中の固溶成分は, マトリックスの溶解に伴い, 電解液中に溶解し, 目的とする析出相のみが, 不溶性残さとして捕集されることを原理としている。金子ら²⁾ は, 電解法によつて鋼中りん化合物の抽出分離を試み, 塩酸系電解液で鋼試料を溶解すると地鉄中に固溶した P が “ FePO_4 のような不溶性物質” を形成し, これが残さ中に混入してりん化合物定量値

Table 1. Chemical composition of steel samples.

(% in steel)

Sample	C	Si	Mn	P	S	Sol. Al	N	O	Mo	Nb	Ti
PB	0.021	0.22	0.035	1.7	< 0.001	0.015	0.0022	0.0039	—	—	—
PM	0.013	0.036	0.003	0.46	< 0.001	0.023	0.0009	0.0040	1.94	—	—
PN	0.008	0.038	0.11	0.15	< 0.001	0.007	0.0011	0.0076	—	0.21	—
PT	0.005	0.015	0.097	0.15	< 0.001	0.010	0.0014	0.0057	—	—	0.12
PS	0.17	0.18	0.18	0.025	0.006	0.001	0.0019	0.018	—	—	—

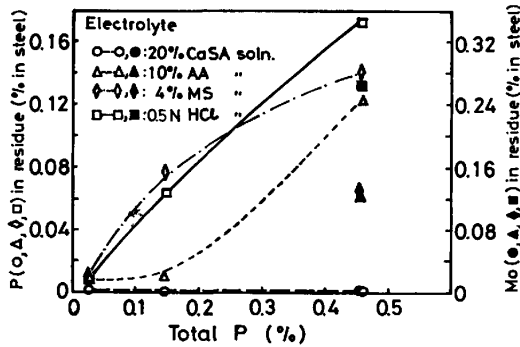


Fig. 1. Analytical results of P(Mo) in the electrolytic residues obtained by various electrolytes.

に正誤差をもたらすと報告している。

近年、介在物析出物の抽出分離には、非水溶媒系電解液⁶⁾⁷⁾が多用され、精度のよい抽出結果が得られているが、りん化合物の抽出においては、固溶Pが電解液中に溶解することが要件であり、電解液の選定に先立ち、電解における固溶Pの挙動について調査した。

試料 PM, PT 及び PS(いずれも溶体化処理した試料)を各種電解液中で陽極電解し、得られた不溶性残さ中のP定量値を比較した。実験結果を Fig. 1 に示すが、10%AA系、4%MS系及び0.5NHCl系電解液による電解残さにはすべてPが含まれている。とりわけ、0.5NHCl系及び4%MS系電解液ではP定量値が高く、P含有率の高い試料ほど、残さ中のP量が多くなっている。一方、Fe-P系状態図⁸⁾及びFe-M-P系合金のP固溶度⁹⁾より判断すると、これら試料中のPはすべて固溶状態にあり、りん化合物は存在しないものと考えられる。

残さ中にPが定量されたのは、電解の際、固溶Pが反応してPを基質とした難溶性化合物を形成し、これが残さ中に混入したものと推定でき、固溶Pは非水溶媒系電解液でも、金子ら²⁾の実験結果と同様の挙動を示すことがわかった。

この不溶性物質は、若干の光沢を有し、X線回折によれば非晶質であつた。EPMAで分析した結果、Fe-P系溶製鋼では、Fe, P, Oを構成成分とし、Fe-M-P系溶製鋼では、Fe, P, Oの他、Mを含有することがわかった。

Fig. 1には、試料PM(Fe-Mo-P系)より抽出した残さのMo分析値も併記した。10%AA系、4%MS系及び0.5N HCl系電解液による残さには、いずれも多量のMoが混在しており、P含有率の高い試料では、残さ中の金属元素も高値を示すことが判明した。

Table 2. Effect of electrolyte on the produced amount of Fe-P-M-O type compound.

Electrolyte		Fe-P-M-O product	Garlic odor
Composition	pH		
20% CaSA-1% LiCl-MeOH	7	not produced	no smell
20% TEA-1% TMAC-MeOH	9	small quantity	smell
5% TEA-1% TMAC-MeOH	9	small quantity	smell
90% AA-1% TMAC-MeOH	6	medium quantity	smell
10% AA-1% TMAC-MeOH	6	medium quantity	smell
4% MS-1% SA-1% TMAC-MeOH	5	large quantity	smell
4% SA-2% LiCl-MeOH	2	large quantity	smell
0.5N HCl-MeOH	<1	large quantity	smell

Sample PB (1 200°C×24h, WQ)
 Etching: 50 coulomb/cm²

この不溶性物質は、固溶Pが電解によつて陽極酸化を受けてPオキソ酸となり、そのPオキソ酸がFeイオン及び金属イオンと反応して生成した化合物と推定できる(以下、この不溶性物質をFe-P-M-O系化合物と略記)。

その組成及び生成量は、電解液ならびに電解条件によつて変化するので、明確にするには至らなかつた。

3.2 Fe-P-M-O系化合物を生成しない電解液の開発

3.1の実験結果によれば、Fe-P-M-O系化合物の生成量は、電解液の組成によつて異なる。この傾向を明確に把握するため、以下の実験を行つた。

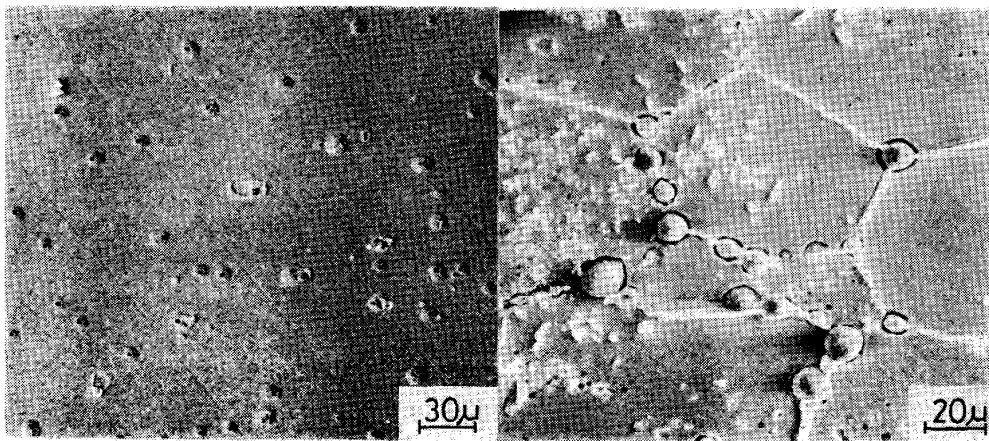
試料PB(溶体化処理)の表面層を約20μm電解エッチングし、電解面に生成するFe-P-M-O系化合物の生成量を観察した。結果をTable 2に示すが、Fe-P-M-O系化合物の生成量は、HCl系電解液で最も多く、次いでSA系、MS系、AA系及びTEA系の順に減少しており、その生成量は電解液の錯形成剤の種類に依存する。この傾向をFeイオンとの錯形成能から判断すると、Feと錯形成剤との安定度定数が比較的小さなものが、Fe-P-M-O系化合物の生成量が多いと推定される。

そこで、Feイオンと錯形成剤との結合力がPのオキソ酸より強い条件下で電解すれば、このFe-P-M-O系化合物の生成を抑制できると推論し[†]、種々検討の結果20%Ca-SA系電解液を開発した。

この電解液を用いて鋼試料を電解した結果、Fe-P-M-O系化合物は全く生成されなかつた(Fig. 1及びTable 2参照)。

Photo. 1に、電解エッチング後の表面層の走査電子顕微鏡写真を例示する。20%Ca-SA系電解液による場合は、地金の表面や介在物が明瞭に観察されたが、10%

[†] 非水溶媒中の錯形成反応における安定度定数は、現状ではほとんど明らかにされていないので、水溶液中での錯形成反応にもつづいて推論した。



a) 10%AA electrolyte b) 20%CaSA electrolyte
 Photo. 1. Surface of sample PB etched by potentiostatic electrolysis
 by use of 10%AA electrolyte and 20%CaSA electrolyte.

Heat treatment of sample : 1200°C×24h, WQ→700°C×100h, WQ
 Etching : 1μm

AA 系電解液による場合は、全面が Fe-P-M-O 系化合物に覆われている。

さらに、Table 2 に示すように 20%Ca-SA 系電解液による残さは無臭であるが、その他の非水溶媒系電解液による残さはにんにく臭を発生し、時として自然発火した。

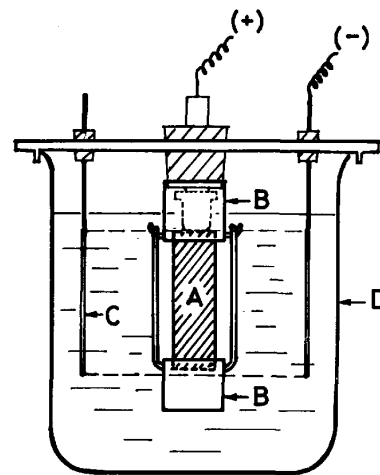
これは、Fe-P-M-O 系化合物を形成する低酸化数の P のオキソ酸が、空気に触れて自動的に酸化還元反応を起こし、PH₃ を発生するためと考えられる¹²。

3.3 電解条件と Fe-P-M-O 系化合物の生成挙動

予備実験によれば、20%Ca-SA 系電解液を用いても Fe-P-M-O 系化合物が生成することがあり、その形成量は電解電流密度や電解液の拡散速度に依存する。この生成挙動を電流密度と電解液の粘性面から調査した。この場合、鋼試料の電解は均一な電流密度で行うのが望ましく、Fig. 2 に示す電解装置を使用した。この装置は、陽極試料の端部に遮蔽筒を設けたこと、陽極試料と陰極を同心円状に対応させることを特徴としている。この装置を用いることによつて試料両端の電解は阻止され、試料側面部の電流密度を均一に制御できた。

電解液の粘性制御は、エチレングリコールを添加して調査した。実験結果を Fig. 3 に示す。この図からわかるように、電流密度が高くなるほど、また、エチレングリコール添加量が多いほど、Fe-P-M-O 系化合物の生成量は多くなる。

20%Ca-SA 系電解液の場合、試料の電解面が孔食状になりやすい難点がある。Fig. 3 には、この実験で観



A : Sample (anode) C : Cu net (cathode)
 B : Shielding tube D : Electrolytic cell

Fig. 2. Apparatus for controlled-current electrolysis.

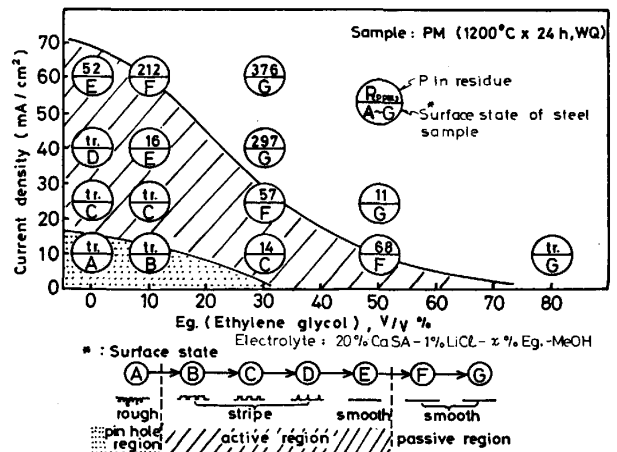
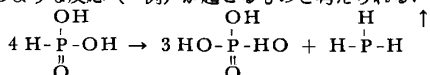


Fig. 3. Effect of electrolytic conditions on the surface state of steel sample after electrolysis and on the produced amount of Fe-P-M-O compound.

¹² 次のような反応 (一例) が起こるものと考えられる。



察された電解液の試料の表面状態の変化を図示したが、エチレングリコールを添加せず電解すると、 10 mA/cm^2 以下の電流密度で孔食現象がみられ、 20 mA/cm^2 以上に保持すると、表面のなめらかな活性溶解が進行する。エチレングリコールを添加すると孔食溶解は抑制されたが、電流密度が小さいと容易に不働態化するので、実用的でなかつた。

エチレングリコール無添加の場合、電流密度 60 mA/cm^2 以上で Fe-P-M-O 系化合物が生成されるので、電解は 40 mA/cm^2 以下で行うこととした。

なお、炭素含有率の高い試料では、Fe-P-M-O 系化合物がしやすい傾向にあつた。これは電解の進行に伴い、電解試料の表面にセメントタイトなどの不溶性残さが沈積し、その内層に電解液が停滞して、溶出した Fe イオンと反応する錯形成剤が不足するためと思われる。残さ量の多い試料では、電解電流密度を低めに保持することが要件であり、陽極試料に付着した残さは、適時剝離することが望ましい。

3.4 鋼中りん化合物抽出率の電位依存性

鋼中析出物を電解法を用いて抽出分離する場合、目的とする析出物の抽出量が最も高く、しかも広範囲の電位域で一定の抽出率を示す電解条件を選定しなければならない。そこで、りん化合物の抽出電位依存性を調査した。

20%Ca-SA 系電解液を用い、試料 PM, PN 及び PT (いずれも 700°C , 焼もどし処理) を陽極電位 -100

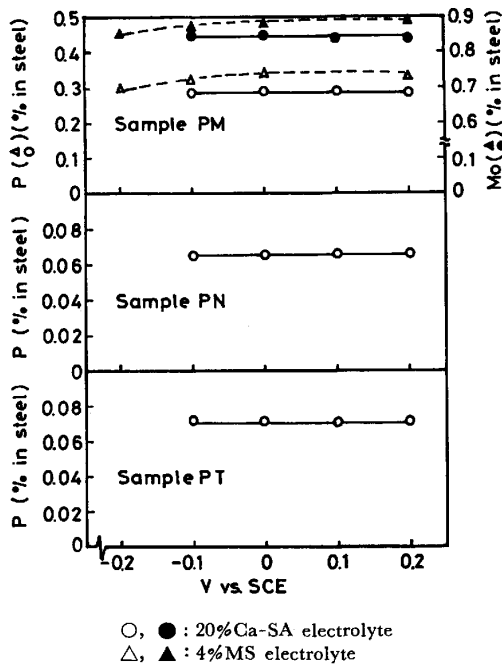


Fig. 4. Effect of anode potential on the extraction amount of phosphides.

Heat treatment of sample : $1200^\circ\text{C} \times 24\text{h}$, WQ
 $\rightarrow 700^\circ\text{C} \times 100\text{h}$, WQ

$\sim +200 \text{ mV}$ (vs. SCE 以下と同じ) で定電位電解し、不溶性残さの P を定量した。その結果を Fig. 4 に示す。残さ中の P 定量値は、いずれの試料とも抽出電位にかかわらず一定である。

後述するが、試料 PM, PN 及び PT には、それぞれ FeMoP, FeNbP 及び FeTiP が析出しており、これらりん化合物は、この電位域で精度よく抽出できるものと考えられる。ちなみに、本電解液による電解電流密度は、陽極電位 $+200 \text{ mV}$ のとき 40 mA/cm^2 付近であつた。

なお、試料 PM については、4%MS 系電解液による結果も例示したが、この電解液によれば、残さ中の P 及び Mo 分析値は、20%Ca-SA 系による値より高く、かつ高電位側で電解した場合ほど、高値が得られている。この原因は、Fe-P-M-O 系化合物が生成したためであり、高電位側では、電流密度が高まるため生成量が増したものと考えられる。

3.5 鋼中りん化合物の電気化学的安定性

鋼中りん化合物の電気化学的な安定性を把握するため、20%Ca-SA 系電解液を用いて抽出した一次電解残さを多孔性黒鉛電極¹⁰⁾に内包させて二次電解を行い、電解電位とりん化合物の回収率を調べた。実験に用いた多孔性黒鉛電極は、電解残さと Cu 粉末-黒鉛粉末混合物の成型体を定電位電解に供し、黒鉛粒子間の Cu を溶解し去ることにより得られるが、黒鉛細孔部に内包された残さは、電極母体から脱落することなく、電解反応を最後まで完遂させることが可能である。このため、目的とするりん化合物の分解電位は、二次電解による分解開始電位より推定できる。Fig. 5 に結果を示すが、試料 PM より抽出したりん化合物は 700 mV まで、試料 PN 及び PT より抽出したりん化合物は 900 mV まで安定であつた。これらりん化合物の分解電位は、通常の電解電位域 ($-100 \sim +200 \text{ mV}$) より高く、電解抽出過程では多少の電位変化があつても、りん化合物の抽出率に支障はないと考え

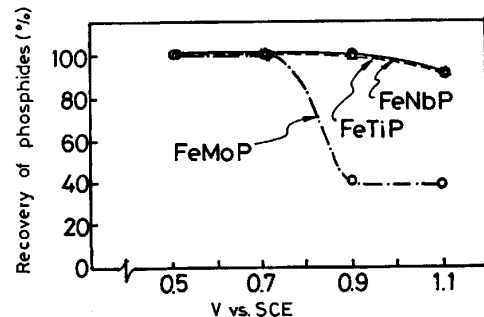


Fig. 5. Effect of anode potential on the recovery of phosphides by the secondary electrolysis.

electrolysis : 20%Ca-SA soln.
 by use of porous graphite electrode.

られる。

電解分離を目的とした電解は、定電位法で行うのが通例である。しかし、定電位法では、液温などの変化によつて電流値が変動しやすく、P含有量の多い試料では、Fe-P-M-O系化合物の生成が予想される。前述したように、Fe-P-M-O系化合物の生成を抑制するには、電流規制を行う必要があり、以後、りん化物の抽出には定電流電解法を採用することとした。

なお、20%Ca-SA系電解液は、りん化物に対する化学的溶解作用も弱く、浸漬による溶損は全くなかつた。

4. 鋼中りん化物の形態

試料 PM, PN 及び PT 中に析出したりん化物を透過型電子顕微鏡で観察し、エネルギー分散型分析計で定性分析を行った。これら試料に析出したりん化物の形状は、試料の熱処理温度によつて異なり、いずれの試料とも 1000°C では、針状 (幅 0.02~0.1 μm , 長さ 0.2~1.5 μm) が多く、900°C では角状、塊状 (粒径 0.15~0.5 μm) が多く、700°C では角状、塊状の他くさび形を含む (粒径約 0.05 μm)。また、形状による組成の違いはなく、試料 PM では Fe-Mo-P, 試料 PN では Fe-Nb-P, 試料 PT では Fe-Ti-P の三元系であつた。

次に、これらりん化物の結晶構造を解明するため、前記試料を 20%Ca-SA系電解液を用いて電解し、得られた残さについて X線回折測定を行い、解析した結果を Fig. 6 に示した。金子ら²⁾は、Fe-M-P系合金 (M; Ti, Nb, Mo) に析出した Fe-M-P系りん化物は、Fe₂P型六方晶であると報告している。また、黒沢ら³⁾は、極低炭 Ti 添加鋼中に Ti_{1.7}P (斜方晶) を見出し、

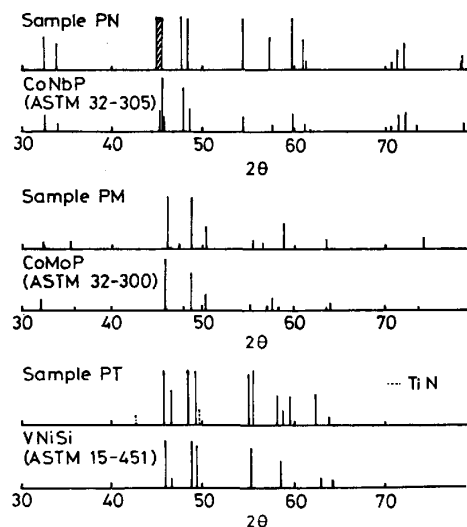


Fig. 6. X-ray diffraction results of the residues extracted from steels.

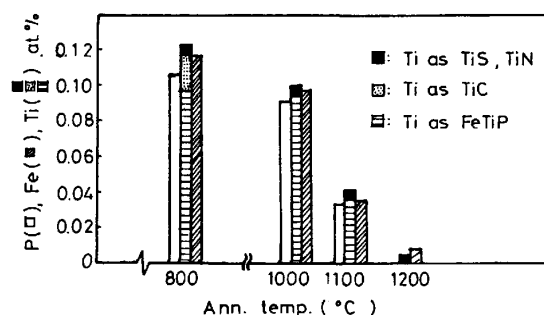


Fig. 7. Analytical results of P, Ti, and Fe in the residues extracted from steel (sample PT).

おおよその組成を $\text{Ti}_{1.2}\text{Fe}_{0.4}\text{P}$ と表示した。しかるに、試料 PM 及び PN から抽出したりん化物の回折パターンは、それぞれ $\text{CoMoP}^{11)}$ (斜方晶) 型及び $\text{CoNbP}^{12)}$ (斜方晶) 型に最も近く、前者のりん化物は Co と Fe が置換した FeMoP 型、後者においては FeNbP 型で、いずれも斜方晶と考えられる。試料 PT より抽出したりん化物は、 $\text{VNiSi}^{13)}$ (斜方晶) 型に近い回折パターンを示す。V, Ni, Si は、それぞれ Ti, Fe, P の隣接原子であり、原子半径が近似していることを考慮すると、ここで得られた Ti りん化物も FeTiP (斜方晶) 型と推定できる。なお、いずれの回折パターンも熱処理温度による違いはなかつた。

次に、試料 PT について、電解抽出残さの P, Ti 及び Fe を定量し、熱処理温度とりん化物の組成変化を調査した。分析結果を Fig. 7 に示す。試料 PT では、鋼中の N 及び S はすべて Ti と結合状態にあり、窒化物及び硫化物としての Ti 量 (=溶体化処理後の化合物型 Ti 量と仮定) は、熱処理温度によらず一定と考えられる。また、C は含有率が低いため 1000°C 以上では固溶しているが、800°C ではすべて TiC と仮定でき、これら化合物の析出量を Ti 定量値より補正して表示した。Fig. 7 の結果によれば、いずれの試料も補正後の P, Ti, Fe の化学量論比は、ほぼ 1:1:1 となり、熱処理温度による組成変化は、ほとんどなかつた。なお、りん化物の化学組成は、試料 PM 及び PN についてもほぼ同様な結果が得られ、Fe:P:M の化学量論比は、おおよそ 1:1:1 の組成比を示すことが確認された。

5. 極低炭 Ti 添加鋼における P の存在状態と二次加工脆性について

Ti を添加した極低炭素鋼に固溶強化元素として P を含有させることにより、深絞り性の優れた高張力冷延鋼板が製造できるが、二次加工脆性をひき起こす問題¹⁴⁾があり、Ti 添加量と鋼中 P の存在状態について検討し

Table 3. Chemical composition of extra-low carbon titanium-added cold rolled steels.

Sample	C	Si	Mn	P	S	Ti	N	Al	Ti eff*
A	0.003	0.002	0.07	0.009	0.009	0.025	0.0039	0.010	-0.014
B	0.004	—	0.07	0.008	0.001	0.043	0.0042	0.009	0.011
C	0.006	0.002	0.07	0.008	0.009	0.094	0.0039	0.016	0.043

* Ti eff. = Total Ti - Tias TiN, TiS, TiC

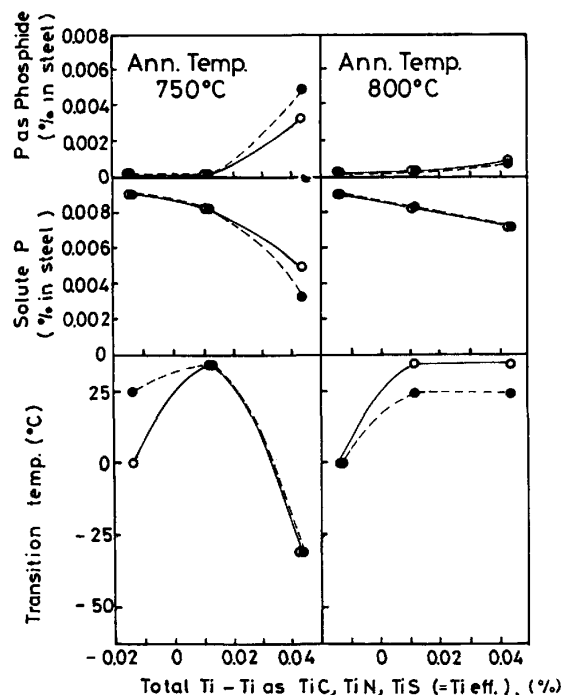
た.

用いた試料の化学組成を Table 3 に示す。スラブ加熱温度 1200°C で熱延し、熱処理を行わない場合と、700°C・5 h の再加熱処理を施したあとの熱延板をそれぞれ 0.8 mm に冷間圧延した。次に各々について 750°C 及び 800°C で 5 h 焼鈍後、20°C/h で冷却し実験に供した。

これら試料を 20%Ca-SA 系電解液中で定電流電解し(電流密度 25 mA/cm²)、不溶性残さの P を分析した。また、この値を母材の P 量より差し引き、固溶 P 量を求めた。さらに、鋼中の C, N 及び S がすべて Ti と結合状態にあると仮定して、この Ti 量を母材の Ti 量から除いた残余の Ti 量(以下、Ti eff. と略記)を算出した。その結果を Fig. 8 に示す。

この結果によれば、Ti eff. が 0.011% 以下の試料では、りん化物の析出はないが、Ti eff. が 0.043% の試料にはりん化物の析出が認められ、その量は 750°C の焼鈍材に多く、700°C で再加熱することにより、50 ppm の P が析出物となった。また、800°C の焼鈍材では P の固溶度が大きくなるため¹⁵⁾、りん化物の析出はほとんどなかった。

Fig. 8 には、これら試料を脆性試験に供した結果も併記した。脆性試験は、薄板を 50 mmφ に打ち抜き、20.6 mmφ のポンチでコニカルカップに成形し、4.8 kg 重の錘りを 2 m の高さから落下し、割れ発生の有無を調べ、割れ発生の限界温度を二次加工脆性の指標とした。その結果、Ti eff. 0.043% の試料では、750°C で焼鈍すれば割れ発生限界温度は -30°C まで低下し、十分な耐二次加工脆性が得られている。この結果を固溶 P 量より考察すると、Ti eff. 量が少ない試料、あるいは高温焼鈍した試料では、70~90 ppm の P が固溶状態として存在するが、耐二次加工脆性の優れた試料では、りん化物が析出したため固溶 P 量が 50 ppm 以下と低い³⁾。以



○ : As hot rolled ● : Reheated (at 700°C)

Fig. 8. Effects of annealing temperature and Ti contents on the amount of P in solution and on coldwork embrittlement.

上の実験結果から、Ti eff. 量と焼鈍温度を制御して固溶 P 量を低減すれば、二次加工脆性を改善できることが明らかとなった。

6. ま と め

Fe-M-P (M; Ti, Nb, Mo) 三元系溶製鋼中のりん化物を電解法により抽出分離する方法について検討を行い、以下に示す結果を得た。

(1) 鋼中で固溶状態にある P は、電解によつて陽極酸化を受け、Fe-P-M-O 系の難溶性化合物を形成する。これは、10%AA 系及び 4%MS 系電解液において多量に生成し、りん化物定量値に正誤差をもたらす。

(2) 本研究において、新たに 20%Ca-SA 系電解液を開発した。この電解液を用い、電流密度 25~40 mA/cm² で定電流電解を行えば、Fe-M-P-O 系残さの生成を阻止でき、鋼中りん化物を精度よく抽出できる。

¹³⁾ 二次加工脆性は固溶 C の存在によつても抑制できる。固溶 P 量が一定の場合、固溶 C が存在する試料 (Ti eff. = -0.014%) では、粒界に濃化した C が P の偏析を抑制し、二次加工脆化感受性が小さくなり (Transition temp. = 0°C)、C がほとんど Carbide となった試料 (Ti eff. = 0.011%) では、粒界に濃化する固溶 C がなくなるため、粒界に P が濃化して二次加工脆化感受性が大きくなると考えられる (Transition temp. = 30°C)。

(3) Fe-Mo-P 系, Fe-Nb-P 系及び Fe-Ti-P 系溶製鋼より, それぞれ FeMoP, FeNbP および FeTiP を抽出した. X線回折結果から FeMoP は CoMoP (斜方晶) に, FeNbP は CoNbP (斜方晶) に一致した. FeTiP は VN₂Si (斜方晶) に近似した回折パターンが得られ, いずれのりん化合物も斜方晶と推定できる.

(4) 焼鈍温度, Ti 添加量の異なる極低碳素鋼を分析し, 固溶 P 量の低減化により鋼材の二次加工脆性が改善されることを明らかにした.

文 献

- 1) 佐藤 馨, 中岡一秀, 寺坂正二, 山田 真, 土谷康夫: 日本金属学会講演概要 (1982・9月), p. 190
- 2) 金子秀夫, 西沢泰二, 玉置維昭: 日本金属学会誌, 29 (1965), p. 159
- 3) 黒沢文夫, 田口 勇, 松本龍太郎: 日本金属学会誌, 44 (1980), p. 539
- 4) 千野 淳, 高橋隆昌, 井樋田睦: 鉄と鋼, 69 (1983), S 300
- 5) 吉田良雄, 井 莞爾: 分析化学, 28 (1979), p. 733
- 6) 滝本憲一, 田口 勇, 松本龍太郎: 日本金属学会誌, 40 (1976), p. 834
- 7) 鈴木節雄, 渡辺四郎, 安田 浩, 佐藤秀之: 鉄と鋼, 64 (1978), S 362
- 8) M. HANSEN: Constitution of Binary Alloys (1958), p. 692
- 9) 金子秀夫, 西沢泰二, 玉置維昭, 谷藤暁男: 日本金属学会誌, 29 (1965), p. 166
- 10) 船橋佳子, 神野義一, 針間矢宣一: 鉄と鋼, 69 (1983), 299
- 11) R. GUENIN and M. SERGENT: Acta Crystallogr., Sect. B, 34 (1978), p. 3312
- 12) N. CHAICHIT, P. CHALUGUNE, S. RUKVICHAI, P. CHOOSANG, V. KAEWCHANSILP, C-O. PONTCHOUR, P. PHAVANANTHA and S. PRAMATUS: Acta. Chem. Scand., A32 (1978), p. 309
- 13) F. X. SPIEGEL, D. BARDOS and Paul A. BECK: Trans. Metall. Soc. AIME, 227 (1963), p. 575
- 14) 高橋延幸, 柴田政明, 古野嘉邦: 鉄と鋼, 66 (1980), S 1127
- 15) 船橋佳子, 安田 顕, 松村泰治, 針間矢宣一: 日本金属学会講演概要 (1984・4月), p. 52