



入門講座

分析試験法編-11

介在物・析出物を分析する

安原久雄

Hisao Yasuhara

川崎製鉄(株) 技術研究所
分析物性研究部門 主任研究員

Analysis of Inclusions and Precipitates in Iron and Steel

1 はじめに

今回は「介在物・析出物を分析する」という大きな題目である。前回までの入門講座「材料を評価する」¹⁾シリーズの中でも既にいくつかの事例が紹介されている。前回までは、回折法やX線マイクロアナリシス(EPMA)、電子顕微鏡等の機器分析・解析法を用いたマイクロ視野での材料評価法についての各論が主であった。今回は化学的手法を中心に、マクロ的な鉄および鋼中介在物・析出物の評価法について概略を述べたい。

鉄鋼中に存在する元素は、固溶するもの、酸化物、炭化物、あるいは複数の化合物の複合形態等、様々な形態をとりうる。鋼中での元素の存在形態は、鋼の化学組成だけでなく、製品に至るまでのプロセスにおける熱処理等に影響される。さらにこれらの化合物は、材料の加工性、外観、再結晶性等に直接あるいは間接的に影響を与えるため、その形態・量的把握が重要となる。

このような化合物は金属元素と炭素・酸素・窒素・硫黄・りん等との化合物であるが、金属間化合物の様に金属元素同士の化合物も含まれる。鉄鋼分野では、酸化物を介在物(硫化物を含める場合もある)、炭化物・窒化物・硫化物・りん化物等を析出物と称することが多い。

各元素の熱力学的平衡定数から、鋼中で生成する介在物・析出物の状態・量は計算で推測できるようになっているが、精度良く求めることができない。また、形状や粒径等の情報は得られない。このため、介在物・析出物を直接分析・解析することは、材料開発に大いに有用であり、さらに新たな熱力学的データ蓄積の意味からも、必要不可欠である。

なお、鋼中で生成する介在物・析出物の化学的安定性は素材の化学成分や熱処理等に大きく依存するため、以下の内容はあくまでも一般論である。個々の試料(特に特殊鋼や

合金鋼)については、紹介した手法が必ずしも適用できるとは限らないことを予めお断りしておく。

過去にも介在物・析出物分析に関する総説が報告されている^{2,3)}のでそちらも参照されたい。

2 概説

鋼中介在物・析出物の化学的評価法の基本は、目的とする介在物・析出物を溶解することなく、マトリックスである鉄を溶解し、ろ過により回収した抽出残さを分析・解析することである。

介在物・析出物の抽出には、以前は酸を用いた水系溶媒による溶解法あるいは電解法が用いられた。現在では介在物・析出物の回収率を向上させるため、非水溶媒系溶液を用いた溶解法あるいは電解法が目的に応じて使い分けられている。

抽出後のろ過には、後の処理を考慮し、メンブランフィルターを用い、吸引装置を用いて行う。ろ過によって回収された残さの分析・解析には、本入門講座で解説されてきたような各種分析・解析手法等を駆使することにより、後述するように介在物・析出物に関する様々な情報を得ることができる。

上記の抽出法を中心とした手法については、日本鉄鋼協会鉄鋼分析部会での共同実験等により、種々の介在物・析出物について、推奨分析法が確立された⁴⁻¹¹⁾。以下に鋼中の介在物・析出物の抽出・解析法について、各種化学的抽出法を中心に述べる。

3 酸溶解法

製鋼プロセスの進歩により、鋼の主流はリムド鋼からキルド鋼にとって代わった。溶鋼中の脱酸処理により、大部

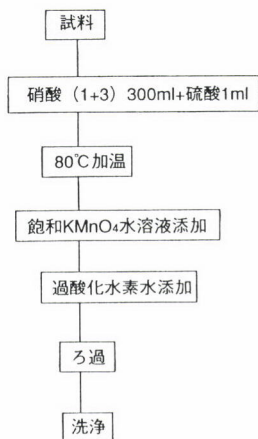


図1 酸溶解法の手順

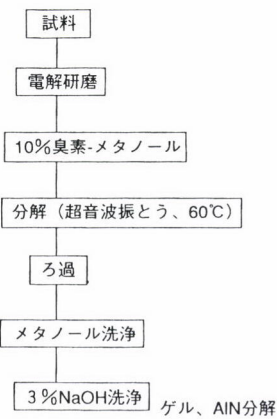


図2 臭素-メタノール溶解法の手順

分の酸素はスラグ層に酸化物として浮上し、分離・除去されるが、銅中にもその一部が残存する。

アルミ脱酸処理により生成するアルミナ(Al_2O_3)を主体とする酸化物は酸不溶性であるのに対し、鉄や他の析出物が酸に溶解することから、硝酸や硫酸等の酸を用いた酸溶解法が用いられてきた。

酸溶解法の一例を図1に示す。本法は簡便な抽出法で、主にアルミナ系酸化物抽出法として用いられている。硝酸法は低炭素銅、硫酸法は高炭素銅・クロム銅等、硝酸に溶解しにくい試料に対して適用される。

4 ハロゲン溶解法

複合脱酸処理やカルシウム脱酸処理等、製銅技術の進歩により、銅中にはシリコン系酸化物(SiO_2)、カルシウム系酸化物(CaO)、あるいはそれらの複合酸化物等を主体とする銅種が増加している。一方、前述の酸溶解法は、一部の複合酸化物($\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$)や、アルミナ系以外の酸化物(シリカ等)に対しては定量的に抽出することができない場合がある。

そこで検討されたのが臭素・よう素等のハロゲンを用いた非水溶媒系抽出法である。この方法はマトリックスである鉄や多くの析出物をハロゲン化して溶解する一方、酸による抽出法に比べて酸化物に対する溶解力が弱いため、各種酸化物を安定して抽出することが可能なことから、銅中酸化物の抽出法として広く用いられている。臭素-メタノール溶解法の手順の例を図2に示す。反応を迅速に進めるため、湯浴中で超音波振とう等を行いながら試料を溶解する。

鉄鋼協会の共同実験結果から得られた酸溶解法およびハロゲン溶解法による酸化物抽出推奨法を表1に示す⁸⁾。一部の介在物(特に鉄系およびカルシウム系酸化物)は化学的に不安定なため、抽出処理中に一部溶解し、定量的に回収

表1 酸化物抽出法

酸化物形態	抽出分離法	備考
MnO-SiO ₂ 系	14v/v%よう素-メタノール法 10v/v%臭素-メタノール法	
CaO-SiO ₂ 系	14v/v%よう素-メタノール法	CaO-SiO ₂ 系酸化物でCaO量が50wt %以上の場合は定量的抽出不可の場合あり。
CaO-Al ₂ O ₃ 系	14v/v%よう素-メタノール法 10v/v%臭素-メタノール法	CaO-Al ₂ O ₃ 系酸化物でCaO量が50wt %以上の場合は定量的抽出不可の場合あり。
Al ₂ O ₃ 系	14v/v%よう素-メタノール法 10v/v%臭素-メタノール法 温硫酸法 温硝酸法	

できない。このため、これらの介在物の定量的抽出は現状では困難である。

また、ハロゲン溶解法では、酸化物以外の析出物も抽出されることがある。例えばハロゲン溶解法では窒化チタン(TiN)、窒化クロム(CrN)等、化学的に安定な析出物も同時に抽出される。酸化物のみの抽出が必要な場合は抽出した残さにさらに二次処理(化学処理、磁気分離処理等)を施す必要があるが、必ずしも定量的に分離できるとは限らない。

5 電解法

電解法は主に析出物抽出に用いられる方法である。当初はくえん酸水溶液等の水系中性電解液による方法が用いられていたが、後に化学的に不安定な析出物を安定に抽出できる、アセチルアセトン系電解液を中心とする非水溶媒系

電解液による定電位電解抽出法が用いられるようになった。大型介在物の抽出に用いられるスライム抽出法¹²⁾も電解法の一つである。

電気化学的には、図3に示すように⁷⁾、ブロック状の鉄試料を陽極とし、白金等を陰極として試料を定電位電気分解する。このとき、マトリックスである鉄を溶解し、かつ目的析出物を溶解させない条件で電解することがポイントで、具体的には電解時の陽極電位と電流密度の制御が重要である。図4に水溶液系電解液と非水溶媒系電解液について、電位-電流密度曲線の概念図を示す¹³⁾。水溶液系(A)では試料表面の不動態化による酸化膜生成反応と溶解反応が同時に起こる。また、電流を多く流すと試料表面で酸素が発生し、多くの析出相が溶解する。一方、非水溶媒系(B)で

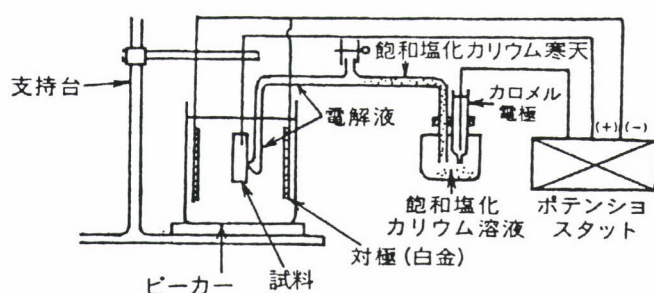


図3 電解法の概要⁷⁾

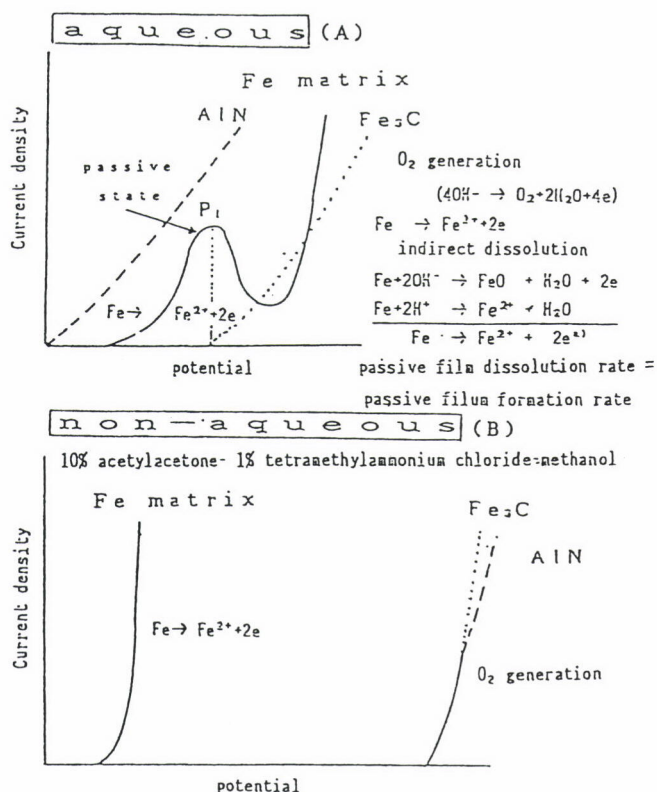


図4 電位-電流曲線¹³⁾

は単純な鉄の溶解反応のみで、析出物を溶解することなく抽出することができる。溶解した鉄イオンの加水分解を防止するため、アセチルアセトン等のキレート剤を電解液に添加しておく。

析出物の形態により、適用される電解液が異なるが、種々の析出物について適用電解液が日本鉄鋼協会共同研究会等で検討されている。炭化物、窒化物、硫化物等の析出物や、ステンレス鋼中のσ相・χ相、ニッケル基合金鋼中のγ'相等の金属間化合物について、推奨抽出法の例を表2に示す⁶⁾。

6 抽出残さの評価法

適切な抽出法と解析法を組み合わせることにより、鋼中の介在物・析出物に関する様々な情報を得ることができる。抽出残さ評価としては、定量分析、形態分析、粒度分布評価に分類される。

6.1 定量分析

各種抽出法により得られた残さを溶融・溶解し、溶液化後、吸光度法等の湿式定量法や原子吸光法、あるいは高周波誘導結合プラズマ(Inductively Coupled Plasma, ICP)発光分光分析法等により、元素ごとに定量分析する。溶解重量あるいは電解重量から鋼中の介在物・析出物濃度に換算することができる。他にも、ガス分析法、赤外線吸収法や蛍光X線分析法等を用いて定量分析することが可能である。ただし、各元素ごとの分析値は残さに含まれるすべて

表2 各種析出物・金属間化合物の電解抽出法⁶⁾

析出物形態		抽出法
鉄鋼一般	炭化物	10v/v%アセチルアセトン-1w/v%塩化テトラメチルアンモニウム-メタノール (AA系)
	窒化物	4w/v%スルホサリチル酸-1w/v%塩化リチウム-メタノール (SSA系)
	硫化物 酸化物	4v/v%サリチル酸メチル-1w/v%サリチル酸-1w/v%塩化テトラメチルアンモニウム-メタノール (MS系)
ステンレス鋼	δ-フェライト	4v/v%塩酸-塩化亜鉛-エタノール
	σ相 χ相	10v/v%塩酸-メタノール
ニッケル基合金	γ'相	0.5w/v%硫酸アンモニウム-3.5w/v%くえん酸-1.5v/v%硝酸
		1w/v%硫酸アンモニウム-1w/v%酒石酸
		1-10v/v%硝酸-0.5-5v/v%過塩素酸-メタノール

の形態を含んでおり、複数の形態をとりうる元素を分析する際は注意が必要である。例えば電解抽出残さ中のチタン(Ti)分析であれば、炭化物、硫化物、窒化物、酸化物、あるいはそれらの複合形態等、考えうるすべての析出形態を包括している。形態に関する情報も得たい場合は、後述するように、予め、析出物の顕微鏡観察、あるいは残さのX線回折測定等により、介在物・析出物の存在形態を確認しておく必要がある。

一部の介在物・析出物については抽出残さの二次処理(化学処理、磁気分離処理等)で分別できる場合がある。例えば、酸処理によるTi系析出物の形態分離が報告されている¹⁴⁾。また、Ti添加極低炭素鋼においては、鋼中Ti系硫化物はチタン硫化物(TiS)、チタン炭硫化物($Ti_4C_2S_2$)の形態をとるが、これらを分別するために、よう素に対する溶解挙動の差^{15,16)}、あるいは水素雰囲気における還元処理時の分解温度の差¹⁷⁾を利用した抽出残さ処理が報告されている。

6.2 形態分析

上記定量分析では、介在物・析出物としてどの元素がどのくらいの量で鋼中に存在しているかを知ることができる。しかし、それがどのような形態をしているかという情報は、直接得ることはできない。この場合は、回収した抽出残さをX線回折法等で測定することにより、介在物・析出物の形態に関する情報を得ることができる。

一例として、図5に上記Ti添加極低炭素鋼の電解抽出残さのX線回折測定結果を示す¹⁵⁾。熱処理温度が異なると、950°C近傍では $Ti_4C_2S_2$ が、1150°C近傍ではTiSが優位に存在し、熱処理温度によって生成するTi系硫化物の形態が変化していることがわかる。また、抽出残さのよう素処理により、残さ中のTiSのピークが消失しており、分別定量の可能性を示している。

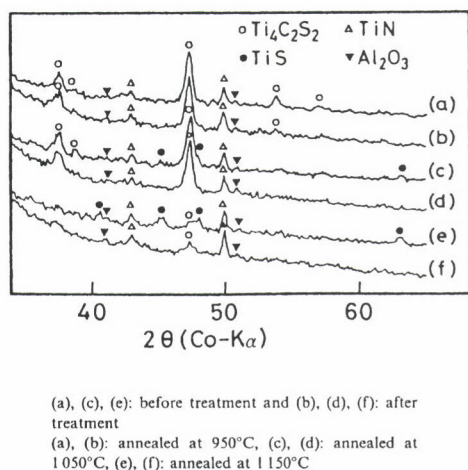


図5 Ti添加極低炭素鋼の電解抽出残さのX線回折測定結果¹⁵⁾
(よう素処理前後の比較)

また、フィルター上に回収された介在物・析出物を光学顕微鏡あるいは電子顕微鏡を用いて直接観察することができる。さらに、試料最表面を電解により数 μm 程度エッチングする(Selective Potentiostatic Etching by Electrolytic Dissolution, SPEED法)ことにより、マトリックス中に埋もれている目的介在物・析出物を抽出することなく、顕微鏡で観察することができる。SPEED法によるエッチング処理後、レプリカを作製し、透過型電子顕微鏡(TEM)により、個々の介在物・析出物の観察(形状、定量)をすることも可能である。エネルギー分散型X線分光法(Energy Dispersive X-ray spectroscopy, EDX)や電子エネルギー損失分光法(Electron Energy Loss Spectroscopy, EELS)を用いれば個々の介在物・析出物の元素分析もできる¹⁶⁾。電子線回折法を用いれば回折パターンから介在物・析出物の結晶構造に関する情報を得ることもできる。

6.3 粒度分布評価

鋼中の酸化物は量・形態のみならず、大きさ(粒径)が材料の加工性、外観に影響を与えることがある。例えば、軸受鋼では酸化物の粒径が転動疲労特性に影響し、薄鋼板では粗大粒径の介在物が存在すると、圧延時に割れたり表面欠陥(すり傷)になることがある。このような鋼種においては、酸化物は鋼中においてできるだけ微細に分散させることが重要である。

鋼中酸化物の粒度分布評価には、適切な方法で酸化物を選択的に抽出し、残さを溶媒中に分散させ、沈降法、遠心分離法、光回折法等を利用して粒子径の分布測定することで可能になる¹⁸⁻²⁰⁾。図6に軸受鋼中アルミナ系酸化物の粒度分布測定結果を示す。酸溶解法により抽出された酸化物

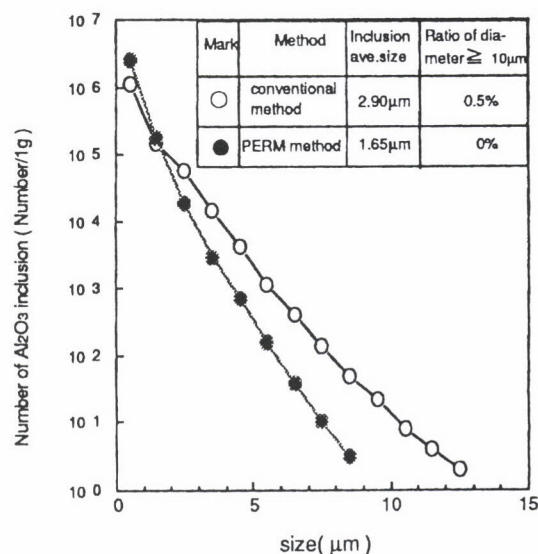


図6 軸受鋼中酸化物の粒度分布測定結果¹⁹⁾

を溶媒中に分散し、レーザー回折・散乱法により粒度分布測定したものである。製鋼プロセスの違いによる酸化物の粒度分布の差が明確となった。

7 その他の評価法

ここまで化学抽出法を中心に介在物・析出物評価法を述べてきたが、以下に化学的抽出法とは違った介在物の分析・評価法をいくつか紹介したい。

7.1 電子ビーム照射溶解(EB溶解)²¹⁾

真空中で試料に電子ビーム(EB)を照射すると、溶解した試料の頂上部(ラフト部)に介在物が凝集することを利用して介在物評価法で、ラフト部の顕微鏡観察や面積測定等により、量や形態を評価することができる。照射電子ビームのエネルギーが高いと一部の酸化物は揮散する恐れがある⁹⁾ことや、介在物の浮上効率を上げるために溶解条件を検討する必要がある等の課題があるが、化学的抽出法に比べて簡便迅速な介在物評価法として有効な手法である。

7.2 スパーク放電発光分光分析²²⁾

本法は金属試料の多元素同時迅速定量分析法として、生産現場での管理分析に欠かせない分析法のひとつである。試料と対電極間でスパーク放電を起こし、そこから発する光をとらえて分析する手法であるが、アルミナ等の氧化物系介在物が放電すると強い発光(異常発光)が生じることを利用した氧化物と固溶成分の分別分析法(Pulse Height Distribution Analysis Method, PDA)が開発された²³⁾。さらに、異常発光強度と酸化物の粒度との間に相関を見出し、粒径分布評価に適用した例が報告されている²⁴⁾。

8 まとめ

以上、鋼中介在物・析出物分析の化学的抽出法を中心に、分析・解析法について現状を述べた。多くの介在物・析出物については、推奨抽出法が確立されているが、全ての介在物・析出物に適用できるわけではなく、鋼種による適用の制限もあり、形態別定量分析等、課題も多く残されている。

新たな材料開発にともない、介在物・析出物の形態も複雑あるいは微量・微細になってきており、分析・評価する者の立場からすれば、従来法では分析・解析が困難となることも考えられる。分析にあたっては、試料に関して、できるだけ多くの情報を多角的に収集し、誤った判断を回避することが重要である。

参考文献

- 1) 日野谷重晴：ふえらむ，3 (1998) 867，他
- 2) 黒沢文夫：第19回白石記念講座，日本鉄鋼協会編，(1990)，87.
- 3) 千野 淳：ふんせき，(1995)，20.
- 4) 前川静弥：鉄と鋼，55 (1969)，381.
- 5) 鋼中炭化物の抽出分離定量法，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提出資料，(1977)
- 6) 日本鉄鋼業における分析技術，日本鉄鋼協会編，(1982)
- 7) 成田貴一：鉄と鋼，73 (1987)，67.
- 8) 鋼中氧化物系介在物の抽出分離定量法，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提出資料，(1987)
- 9) 鋼中非金属介在物研究の最近の展開：日本学術振興会製鋼第19委員会鋼中非金属介在物小委員会編，(1994)，206.
- 10) 日本鉄鋼協会共同研究会鉄鋼分析部会析出物分析小委員会活動報告書，(1995)
- 11) 高山 透，日野谷重晴，石黒三岐雄，黒沢文夫，安原久雄，源内規夫，千野 淳，九津見啓之，儀賀義勝，助信 豊，内山雅夫，石井 実：鉄と鋼，82 (1996)，147.
- 12) 吉田良雄，船橋佳子：鉄と鋼，61 (1975)，2490.
- 13) 黒沢文夫：材料とプロセス，5 (1992)，434.
- 14) 川村和郎，渡辺四郎，内田虎男：鉄と鋼，57 (1971)，94.
- 15) S. Hinotani, J. Endo, T. Takayama, N. Mizui and Y. Inokuma：ISIJ International，34 (1994)，17.
- 16) 石黒康英，村山尚志，千野 淳，佐藤 馨，島 芳延，木戸章雅，森田正哉：鉄と鋼，83 (1997)，479.
- 17) 安原久雄，志村 眞：材料とプロセス，11 (1998)，655.
- 18) 千野 淳，石橋耀一，郡司直樹，岩田英夫：材料とプロセス，4 (1991)，387.
- 19) 千野 淳，杉本和巨，永田昌嗣，吉川裕泰，久保 孝，伊吹一省：材料とプロセス，5 (1992)，1428.
- 20) 安原久雄，志村 眞，鍋島誠司：材料とプロセス，9 (1996)，785.
- 21) 塗 嘉夫，梅沢一誠：鉄と鋼，75 (1989)，1897.
- 22) 小野昭紘，成田正尚：ふえらむ，3 (1998)，414.
- 23) 小野寺政昭，佐伯正夫，西坂幸一，坂田忠義：鉄と鋼，60 (1974)，2002.
- 24) 松村 孝，山本 公：材料とプロセス，9 (1996)，784.

(1999年1月20日受付)