

討 12 鋼中炭化物抽出の展望

金属材料技術研究所

エ博 〇内山部, 中島宏興
河部義邦

1. はしがき

金属組織中にみられる各種の構成相は、実用材料中の酸化物や硫化物あるいは工具材料中の炭化物などどのような比較的大きなものから、いわゆる鋼の析出硬化や時効などにあづかる炭化物、窒化物や金属間化合物のような微細なものまでさまざまであり、その上それら自体の諸特性も異なっている。金属や

合金の諸性質におけるそれらの役割は非常に大きく、先づそれらの相の諸特性を定量的に解析することが重要である。そしてそれらの結果を近年広汎に行われている転位論をはじめとした金属物理的考察とむすびつけることが、材料の諸性質の解明、新材料の開発につながる常套手段と考えられているといっても過言ではない。

さて、これらの構成相を調べる手段としては、試料を研磨しそのまゝの状態で

表1 金属材料の組織分析法の比較

組 織 分 析 法		要 旨
分 離 分 析 法	化学的分離法	適当な化学的処理によって基相を溶解し、目的の相のみを残渣とする
	電解分離法	試料を陽極として電解し、目的の相を陽極残渣とする
	抽出レプリカ法	目的の相をレプリカ膜にとりえて基質相からはぎ取る
	超音波抽出法	顕微鏡で観察しながら、超音波加工によって目的の相のみをえぐり取る
微 小 分 析 法	微小分光分析法	尖鋭な電極によって、目的の微小箇所との間にアークをとばし、分光分析を行なう
	電子探針分析法	電子線を目的の微小箇所にあてて、発生する特性X線を分析する

調べる方法と、構成相を何らかの方法で取出し、基相と別々に調べる方法とがある。表1にその概要を示す。ここでは、後者の方法の前段階として、構成相を基相から分離する方法について概観する。なお、この問題の詳細については、よくまとめられた解説があるのでそれらを参照されたい。

これら構成相を抽出する目的は、従来は構成相の結晶構造を解析することが主体であったが、近年はそれとともに構成相を形態別に定量分析し、合金元素の挙動を数視的に解明することをも重要な目的としている。特に、炭化物は鋼の特性と密接な関係にあり、形態別に分離定量したいとする要求はより切実である。したがって、抽出精度の向上と析出物相互の分離はもっとも重要な課題であり、そのため多くの試みがなされているのが現状である。

2. 化学的分離法

この方法は、化学的処理により基相を溶解し、目的とする構成相を残渣として抽出する方法である。従来主に非金属介在物や黒鉛の抽出に適用されてきたが、近年抽出操作が簡単でしかもかなりの精度で抽出が可能のため、特殊炭化物など比較的安定な構成相の抽出に広く用いられている。現在用いられている方法を分類すると、(1) 酸溶解法、(2) ハロゲンアルコール法、(3) ハロゲンエステル法に分けられ、とくに前2者がよく用いられている。

2.1 酸溶解法

この方法は溶解力の強い酸を用いるため不安定な炭化物は溶解しやすく、そのため安定なTi, Zr, Nb, Vなどの炭化物の抽出に適する。その場合、硝酸は炭化物を溶解する作用が強いので一般に用いられず、硫酸と塩酸、とくに塩酸がよく用いられている。その具体的な例として、6N室温塩酸法によるNbC⁽⁹⁾, V₄C₃⁽¹⁾の抽出、1:1の加熱塩酸を用いたステンレス鋼中のTiC⁽²⁾の抽出、1:5の硫酸によるZrC⁽³⁾の抽出などがある。また、Mo₂Cは非常に安定に存在し、酸に不安定な炭化物であるが、高濃度のリン酸を用いて精度よく抽出できることが報告されている。

2.2 ハロゲン・アルコール法

この方法は、基底鉄をハロゲン化合物として溶解する方法である。始めはハロゲン水溶液を用いていたが、ハロゲンと水との反応で酸を生成し不安定な構成相を溶解するため、溶媒としてアルコールが用いられるようになった。したがって、中性雰囲気中で溶解され、Cr, Mo, Wなどの若干不安定な炭化物をも抽出できる。ハロゲンとしては、炭素鋼、低合金鋼では主にヨウ素が、素地が溶解しにくい高合金鋼では臭素が用いられる。その例として、ヨウ素-アルコール法によるNbC⁽⁴⁾, Mo₂C⁽¹⁾, 臭素-アルコール法によるステンレス鋼中のCr₂₃C₆⁽¹⁰⁾の抽出などがある。

3. 電解分離法

この方法は適当な電解液中で試料を陽極、不溶性物を陰極として電解によって、電気化学的に卑な基相を溶解し、より貴な炭化物や介在物などを残渣として抽出するものである。他の方法に比べて装置や操作が複雑であり分離に長時間を要するが、比較的不安定な析出物なども精度よく分離できるきゆめてすぐれた方法である。他の方法でもそうであるが、この方法では特に抽出残渣中には各種の相が混在するのが普通であって、分別の必要な場合には比重分別、浮遊分別、磁気分別などの物理的分別法および酸溶解、ハロゲン化などの化学的分別法が用いられる。

3.1 電解液

電解液は中性電解液と酸性電解液とに大別され、鋼の種類、分離相の種類、必要な抽出精度などによって適当な電解液が選ばれる。表2に主な電解液を示す。

表2 鉄鋼材料の電解分離に使用される主要な電解液

電 解 液		適 用 例
中性電解液	5~15%フエニ酸ソーダ + 1% KBr + 0.1% KI	炭素鋼、低合金鋼(<5% Cr)中の炭化物、酸化物、窒化物、硫化物、リン化物、金属間化合物の分離
	3~10% KBr	高クロム鋼中の炭化物、酸化物、金属間化合物、含銅鋼中の析出銅相の分離
酸性電解液	0.2~1 N HCl	炭素鋼、構造用鋼、工具鋼中の炭化物の分離
	10% HCl - アルコール液	オーステナイト系ステンレス鋼中の炭化物、金属間化合物の分離
	10~20% H ₃ PO ₄	高ニッケル耐熱合金中の金属間化合物の分離

電解液は分離すべき相に対して化学的な作用の少ないことが必要であるから、微細な炭化物や酸に溶解し易い介在物などの分離には酸性液よりも中性液の方が

が安全である。一方、酸性電解法は中性電解法に比べて収率はやや劣るが装置および操作が簡単のため、炭化物の分離には広く用いられている。抽出すべき相の化学的分解を防ぐためには、塩酸法でセメ

ンタイトを分離する際にプロパギルアルコールを添加する例のように、インヒビター（抑制剤）の添加が有効である。

電解液が中性であるか酸性であるかによって電解装置の形式も異なる。両者の根本的な相異は中性液では水酸化物の沈殿を防ぐために陽極室と陰極室とが隔膜によって分離されている点であるが、実際にはいろいろな形式のものが考案されている。

3.2. 陽極電位と電流密度

分離すべき構成相の電極電位が溶解すべき基相のそれより高い限り、原理的には電解分離が可能である。そして分離相を溶解させないためには試料の陽極電位を分離相の電極電位より高くしてはならない。ところが、図1に0.5N塩酸中におけるセメントタイトと純鉄の例で示すように、電流密度を増加

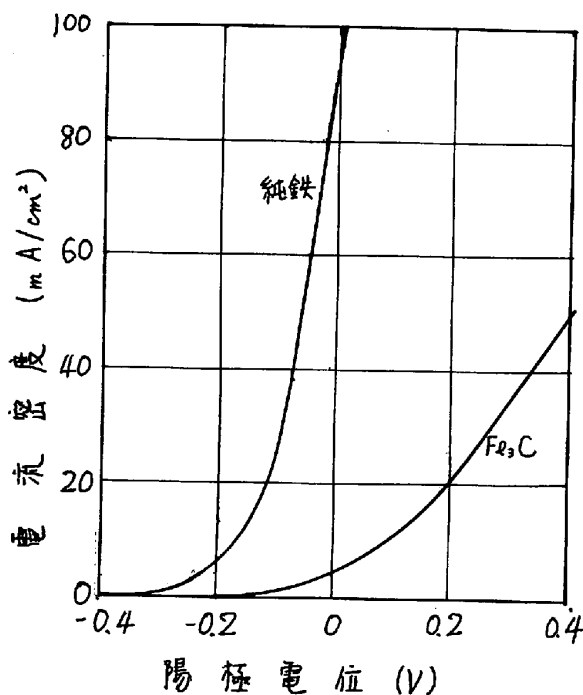


図1 0.5N塩酸中におけるセメントタイトと純鉄の陽極電位-電流密度曲線

させるためには陽極電位を上げなければならない。そこで目的の相をできるだけ完全にしかも短時間に分離するためには、あらかじめ各構成相の陽極電位-電流密度曲線を測定し、試料の陽極電位を適切に設定し厳密に規正する定電位電解が必要である。このためにはポテンショスタットが用いられる。しかし、電流密度を調節することによっても肉眼的に試料の陽極電位を規正することができるから、定電位電解に比べて装置および操作の簡単な定電流電解も広く用いられている。

3.3 不働態化

各相の電位-電流密度曲線は電解液の種類によって異なるので、基相鉄ができるだけ低電位で電解されるような電解液を選ぶべきである。電解液の種類、試料の種類と状態（たとえば焼入れまたは焼なまし状態）によっては不働態化現象が生じ電解がほとんど止ってしまう場合がある。さらに電圧を上げて試料の陽極電位を高くすれば再び電解が行なわれるようになるが、分離相の電解溶出の危険が大きくなるとともに基相の一部が剥離して残渣の中に入ってくることもある。不働態化の防止には

試料に応じた適当な電解液を選ぶことが望ましく、特にフエン酸ソーダ液は不働態化をおこし易い。また、フエン酸ソーダ液に対する1%のKCNSの添加のような不働態化抑制剤の添加も有効である。⁽¹²⁾

4. 抽出レプリカ法

この方法は、構成相の形、大きさ、結晶構造などと共に組織中における位置的な関係を調べられるのが特徴である。その反面、構成相の定量分析を行なうには適さない。また、抽出レプリカ膜によるフラクトグラフを検討し、破断様相との関係において構成相の役割を検討する試みもなされている。

周知のように、レプリカ膜の作成は (1) 第1段階腐食、(2) カーボン蒸着、(3) オ2段階腐食およびレプリカの剝離、の3操作よりなる。オ1段階腐食には普通のエッチング液が用いられるが、目的物が微細でしかも存在位置をずらさないよう正確に抽出するためには比較的軽く腐食し⁽¹²⁾、逆に大きい場合には過剰気味に腐食することが必要である。オ2段階腐食およびレプリカの剝離はもっとも重要な操作であり、また多くの問題があるところでもある。レプリカ膜を試料から剝離するには (1) 腐食液中に浸漬し自然に

剥離させる, (2) 電解腐食により剥離させる, (3) 機械的に剥離させる, の3つの方法が用いられている。(1)の化学的方法には, 5~10%臭素アルコール液が広く用いられている。また素地の耐食性の良いステンレス鋼では王水系の腐食液も用いられている。しかし, 微細な構成相は溶解してしまう場合があり, そのため -20°C の2%臭素アルコール溶液中で剥離する方法などが報告¹³⁾されている。また同様な目的で, 試料面に酢酸メチルを分散し, アセチルセルローズをはりつけ後機械的に剥離し, その膜から抽出レプリカを作成する方法 (*two-step plastic carbon method*) も用いられている。この機械的に剥離する方法は大きな析出物を抽出する場合にも用いられる。すなわち, 第一段腐食をかなり過剰に行ない構成相を取れやすい状態にした後, コロジオンなどでおおひスッコチテープで剥離する方法である。一般に, 目的物が大きい場合, 素地中に深く込んでいる場合, 量が多い場合にはレプリカ膜を剥離するのは困難である。このような場合, (2)の電解的方法を用いると容易にレプリカ膜が剥離される場合がある。しかし, その場合, カーボン膜がばらばらになってしまうのを防ぐため, 電解液および条件の選定に注意を要する。

5. 超音波を利用して分離する方法

この方法は鋭く先のとがった針状のものに超音波振動を与え, 光学顕微鏡で観察しながら構成相のみをほじくり出す方法である。この方法は, 化学的, 電解的方法とは異なり構成相が溶解する恐れはまずなくないが, その反面5~10 μ 以上大きなものでないと摘出できず, 細かい炭化物などには適用されない。また, 分離の際に, 基体相が混入され易い点注意が必要である。

6. まとめ

構成相特に炭化物を鉄鋼試料中から分離する方法について概観した。原理的には, いずれの方法も有かな手段であるが, その実際操作となると必ずしも意のままにならず, 厚々, 予備試験あるいはそれ相応の経験というかテクニックというか, そのようなものが大きな問題になることは実験された方々のよく知る所であろう。

なお, これらの各方法および分離条件は, 鋼種, 試料の状態(例えば, 熱処理状態など), 構成相の種類, 大きさ, 量などによって取捨選択されねばならぬことは当然である。同時に, 構成相の全体的様相を調べるのかあるいは個々のものを目的とするかによって手段が異なってくるし, このようにして分離された構成相を調べる手段についても予め考えておくことが必要であろう。

文 献

- 1) 西沢: 日本金属学会会報, 1 (1962), 7, P. 480
- 2) 瀬川: 鉄と鋼, 52 (1966), 6, P. 967
- 3) 盛他: 鉄と鋼, 50 (1964), 6, P. 911
- 4) 川村他: 日本金属学会誌, 32 (1968), 2, P. 180
- 5) 川村他: 日本金属学会誌, 32 (1968), 4, P. 375
- 6) 神森他: 日本金属学会誌, 32 (1968), 7, P. 629
- 7) 行俊: 鉄と鋼, 54 (1968), 5, P. 584
- 8) 成田他: 鉄と鋼, 48 (1962), 11, P. 1526
- 9) 神森他: 日本金属学会誌, 32 (1968), 1, P. 55
- 10) 三好: 日本金属学会誌, 28 (1964), 3, P. 168
- 11) W. Koch et al: JISI, 190 (1958), P. 373
- 12) J. M. Gray et al: JISI, 98 (1965), 8, P. 812
- 13) G. H. Karchner et al: Trans ASM, 60 (1967), P. 716
- 14) G. R. Booker et al: British J. Appl. Phys., 8 (1957), 3, P. 109