

論 文

UDC 543.21.05 : 669.296 : 543.21-3

鋼中ジルコニウムの状態分析法の研究*

川村 和郎**・渡辺 四郎***・天野 実**

内田 虎男**・鈴木 節雄**

Phase Analysis of Zirconium in Steel

Kazuo KAWAMURA, Shiro WATANABE, Minoru AMANO

Torao UCHIDA, and Tokio SUZUKI

Synopsis:

In order to establish a method for phase analysis of zirconium in steel, an investigation was made on the chemical behavior of various zirconium compounds in steel.

The results obtained are as follows:

- 1) Fine ZrC and Zr sulfide particles are not quantitatively extracted by mineral acids treatment.
- 2) Zirconium compounds in steel are quantitatively extracted by the potentiostatic electrolysis methods.
- 3) The procedure for phase analysis of zirconium in steel is as follows:
 - a) For isolation of all zirconium compounds in steel, the potentiostatic electrolysis method (30% citric acid-15% sodium citrate-1.2% KBr or 10% acetyl acetone-1% tetramethyl ammonium chloride-methanol electrolyte) is applied and the extracted residue is filtered. (Separation of metallic Zr).
 - b) The extracted residue is treated by 100 ml of 10% I_2-CH_3OH at room temperature for 20 min and filtered (Separation of Zr sulfide and where existing Fe_2Zr).
 - c) The residue of b) is treated with 20 ml of HF (1+20) at 40°C for 20 min and filtered (Separation of ZrN and fine ZrC).
 - d) The residue of c) is finally treated with 15 ml of HF (1+20) and 15 ml of conc HNO_3 at room temperature for 30 min and filtered (Coarse precipitate of ZrC is determined from the filtrate, and zirconium oxide from the insoluble residue).
 - e) Metallic zirconium is calculated by subtraction of combined zirconium fraction from the total amount of zirconium which is determined with use of a separate sample.

1. 緒 言

鋼中において Zr は強い親和力を有し容易に酸化物、窒化物、硫化物および炭化物を形成する元素で近年に至り結晶粒の微細化、熱間加工時の異方性の改善など鋼の材質に著しく有効であることが判明し非調質熱延鋼板に Zr が添加され、また Zr 入削鋼の研究¹⁾も進められている。

鋼中に形成される Zr 化合物に関して形態、析出過程結晶構造などの研究はかなりみられるが Zr の状態分析法については 2, 3 の報告²⁾³⁾があるにすぎない。この

ほか窒化物の分離法⁴⁾⁵⁾、炭化物の定量法^{6)~9)}、鋼中析出物の定量法¹⁰⁾などの報告のなかで Zr 析出物の検討がおこなわれている。また現在日本鉄鋼協会鉄鋼分析部会鋼中非金属介在物分析分科会においても Zr 化合物に関する検討が進められている。

本実験においては系統的な状態分析法を確立するため合成試料は使用せず Fe-Zr-C 系, Fe-Zr-N 系, Fe-Zr-C-N 系, Fe-Zr-S 系, Fe-Zr-O 系の鋼を溶製し鋼中に存在する Zr 化合物の化学的溶解挙動について光学顕微鏡, 電子顕微鏡, EPMA などによる析出形態の解明, さらに X 線回折による組成の確認を行なったのち, Zr

* 昭和 49 年 11 月本会講演大会にて発表 昭和 49 年 12 月 27 日受付 (Received Dec. 27, 1974)

** 新日本製鉄(株)製品技術研究所 (Products R and D Laboratories, Nippon Steel Corp. 10-1, 5 chome Fuchinobe Sagamihara, 229)

*** 新日本製鉄(株)製品技術研究所 工博 (Products R and D Laboratories, Nippon Steel Corp.)

化合物の分離法の検討をかさね、目的とする Zr の状態分析法を確立した。なお Zr と同属である Ti の状態分析挙動¹¹⁾と比較調査を行なった結果興味ある相違点が認められたので以下にあわせて報告する。

2. 試薬、装置および供試料

2.1 試薬

- 1) I_2-CH_3OH 溶液 (10%)
- 2) Br_2-CH_3OH 溶液 (10%)
- 3) 30%クエン酸-15%クエン酸ナトリウム-1.2% KBr 電解液
- 4) 7% HCl-3% $FeCl_3$ -エチレングリコール電解液
- 5) 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-メチルアルコール電解液
- 6) ろ過材 セラフィルター (0.2μ) およびニュークルポアフィルター (0.2μ)

2.2 装置

- 1) X線回折装置 (理学電気製 D-3型およびローターフレックス)
- 2) 電子顕微鏡 (日立製 HU-175型)
- 3) マイクロアナライザー (日立製 XMA-5 型)
- 4) 分光光光度計 (日立製 139 型)
- 5) 低温冷却器 (ヤマト科学製 BL-11 型)
- 6) 定電位電解装置 (柳本製 VE-3 型および VE-8 型)

2.3 供試料

鋼中の Zr 化合物の化学的挙動を把握するため、つぎのような鋼を溶製した。Fe-Zr-C 系試料 (Fe-Zr-C-1) Fe-Zr-N 系試料, Fe-Zr-C-N 系試料, Fe-Zr-S 系試料, Fe-Zr-O 系試料で特に Fe-Zr-S 系試料については S の含有率を変えて 2 鋼種計 6 鋼種である。溶製はすべて真空溶解し、 $1200^\circ C \times 1hr$ で鍛造した。さらに Fe-

Zr-C-1 試料, Fe-Zr-N 系試料および Fe-Zr-C-N 系試料の試験片の 1 部については $1250^\circ C \times 1hr$ の加熱処理をおこない炉冷した。各試験片は切削し分析試料および電解試料 ($5 \sim 15 min \phi \times 70 mm$) を作製した。また実用鋼として Zr 添加鋼 (Zr 鋼-1, Zr 鋼-2) を使用した。熱処理条件は Zr 鋼-1 試料が $780^\circ C \times 5hr$ 焼鈍, Zr 鋼-2 試料は $710^\circ C \times 13hr$ の焼鈍をおこなっている。なお Fe-Zr-C-1 試料の Zr 含有率が予想含有率に対して低値を示したため分離法の検討試料としては不適當であると考え、日本鉄鋼協会鉄鋼分析部会鋼中非金属介在物分析分科会での研究試料をも使用し、共同実験との比較および ZrC の分離法の検討をおこなった。その熱処理条件は $1300^\circ C \times 5hr$ WQ, $900^\circ C \times 20hr$ WQ である。これらの鋼試料の化学組成を Table 1 に示した。

3. 鋼中の Zr 化合物について

一般に鋼中に存在する Zr 化合物は酸化物、窒化物、硫化物および炭化物でありその形成傾向はきわめて高く Ti よりも大きいといわれている¹²⁾¹³⁾¹⁴⁾。炭化物はオーステナイト中における溶解度が小さく、Ti と同じように通常の溶体化処理の条件下では大部分の炭化物は固溶せず残留する傾向があると述べている¹⁵⁾。また生成エネルギーから析出しやすいと考えられている Zr(C, N) について W. KOCH¹⁶⁾ や河野ら¹⁷⁾はその存在を確認している。硫化物について古くは R. VOGEL ら¹⁸⁾が Fe-Zr-硫化物生成元素の 3 元系において ZrS_2 を、加藤ら¹⁹⁾は $ZrOS$ を確かめている。また阿部ら¹¹⁾は $(Zr, Mn)S_x$ が鋼の異方性の改善に効果があるなど Zr 化合物についての報告はかなり多い²⁰⁾²¹⁾。今井ら²²⁾は Zr-O 系において生ずる化合物は ZrO_2 で結晶形の異なる単斜, 正方, 面心の 3 種の酸化物の存在を明らかにしており、また J. H. LITTLE ら²³⁾は C, S 含有率の高い鋼から $Zr_4C_2S_2$

Table 1. Chemical composition of steel sample examined.

Element (%) Sample	C	Si	Mn	S	Zr	N	O	Heat treatment
Fe-Zr-C-1	0.106	0.029	<0.01	0.006	0.048	0.0069	0.0038	$1250^\circ C \times 1hr$ AC
Fe-Zr-N	0.002	<0.01	<0.02	0.004	0.070	0.0103	0.0085	$1250^\circ C \times 1hr$ AC
Fe-Zr-C-N	0.064	<0.01	<0.02	0.004	0.068	0.0088	0.0034	$1250^\circ C \times 1hr$ AC
Fe-Zr-S-1	0.004	0.24	0.26	0.018	0.027	0.0023	0.0029	
Fe-Zr-S-2	0.071	0.17	0.15	0.040	0.178	0.0024	0.0037	
Fe-Zr-O	0.005	0.010	0.30	0.005	0.210	0.0066	0.0051	
Fe-Zr-C-2*	0.050	0.005	0.31	0.008	0.46	0.0028	0.0040	$1300^\circ C \times 5hr$ WQ $900^\circ C \times 20hr$ WQ
Zr-Steel-1	0.010	0.030	0.23	0.010	0.226	0.0161	0.0020	$780^\circ C \times 5hr$
Zr-Steel-2	0.040	0.033	0.27	0.007	0.017	0.0094	0.0073	$710^\circ C \times 13hr$

* The co-experimental Sample by the Non-metallic Inclusion Analysis Committee.⁹⁾

を確認している。以上のように Zr は鋼中において種々の化合物を形成するきわめて親和力の強い元素であるといえる。したがって Table 1 に示した溶製鋼や実用鋼を用いて鋼中の Zr 化合物の形態および存在状態を把握するため調査をおこなった。

実験方法は光学顕微鏡や抽出レプリカによる電子顕微鏡観察および EPMA による線分析撮影並びに抽出残渣の X 線回折などをおこない析出粒子のサイズの調査や析出物の同定をおこなった。

1) Fe-Zr-C-1 試料：きわめて微細な (0.1μ 以下) 黒色粒状の析出物が結晶粒内、粒界に関係なく均一に分散しており、ほかに黒灰色の $1\sim3\mu$ 程度の ZrO_2 と思われる析出物が適当に分散しているのが観察された。HCl (1+1) 室温溶解分離残渣の X 線回折の結果 ZrC と ZrO_2 (単斜晶) を同定した。

2) Fe-Zr-N 試料：黄色や灰色の 0.4μ から数 μ の立方晶や長方形の ZrN が多数観察され、ほかに ZrO_2 や ZrN の一部に ZrO_2 が付着している析出物も認められた。 I_2-CH_3OH (10%) 室温溶解残渣の X 線回折結果から ZrN と ZrO_2 を同定した。Photo. 1 に EPMA による ZrN の 2 次電子線像を示した。

3) Fe-Zr-C-N 試料： $3\sim10\mu$ 程度の ZrN と 0.3μ から数 μ の黒色粒状および無定形の析出物が認められたほか 0.1μ 以下の微細な ZrC と思われる析出物が均一に分散していることが観察された。クエン酸系電解残渣の X 線回折の結果 ZrN と ZrO_2 が同定された。さらに EPMA による観察結果においては Zr 酸化物や ZrN だけで目的とする $Zr(C, N)$ 化合物を確認することができなかった。

4) Fe-Zr-S-1 試料, Fe-Zr-S-2 試料：ともに黒灰色の数 μ 以下の粒状の析出物が大部分であつた。S 含有

率の少ない Fe-Zr-S-1 試料は Fe-Zr-S-2 試料に比較して析出物の数も少なく結晶粒度は粗大であることを確認した。EPMA による同定の結果、Fe-Zr-S-1 試料においては Zr 酸化物や MnS が認められたのに対し、Fe-Zr-S-2 試料では $Zr-O-S$, $Zr-O-N-S$, $Zr-S$, Zr 酸化物などの析出物のほかに Photo. 2 に示したように $Zr-C-S$ が確認された。さらに I_2-CH_3OH (10%) 室温溶解残渣とクエン酸系電解残渣の X 線回折による比較において I_2-CH_3OH 処理残渣から Fe-Zr-S-1 試料では ZrO_2 だけ確認されたのに対し、クエン酸系電解法からの残渣からは Zr_3S_4 (立方晶) と ZrN , ZrO_2 などが同定された。Fe-Zr-S-2 試料の場合は I_2-CH_3OH 溶解法では ZrO_2 と ZrN が同定されたのに対し、クエン酸系電解法では $Zr_4C_2S_2$ (六方晶), Zr_3S_2 (六方晶), ZrO_2 , ZrN などを同定した。

5) Fe-Zr-O 試料：大部分が黒色や黒灰色の数 μ 以下の粒状析出物でまれに黄色立方晶の $1\sim2\mu$ 程度の ZrN も認められた。 I_2-CH_3OH (10%) 室温溶解法およびクエン酸系電解法の処理残渣の X 線回折結果からはともに ZrO_2 と ZrN を同定した。

6) Fe-Zr-C-2 試料 (日本鉄鋼協会鉄鋼分析部会鋼中非金属介在物分析分科会共同実験試料)：黒灰色無定形の比較的大型の析出物が観察され、まれに黄色立方晶の

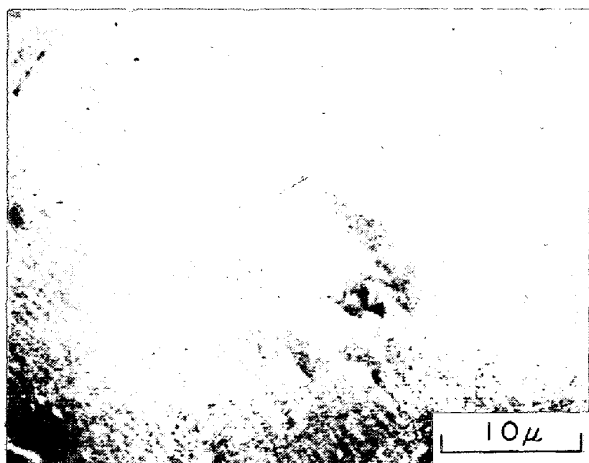


Photo. 1. Microstructure of ZrN precipitate (secondary electron image).

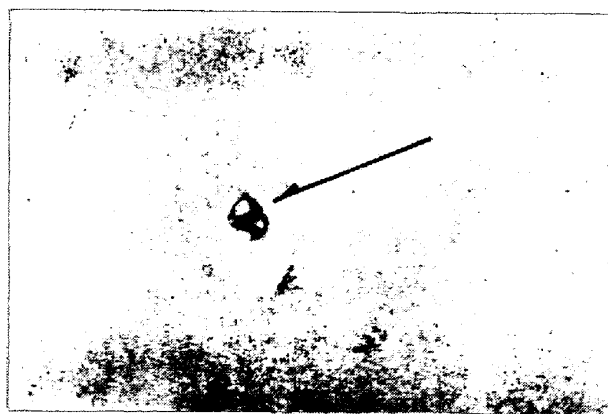
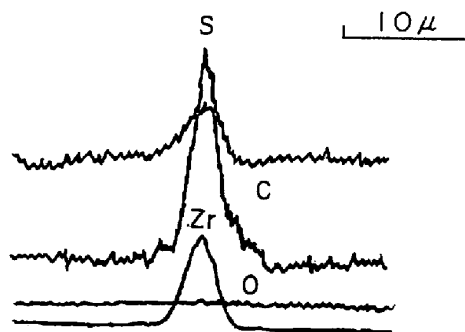


Photo. 2. Line scanning image of zirconium carbosulfide. (sample Fe-Zr-S-2)

数 μ 程度のZrNなど結晶粒度に関係なく析出していた。冷HNO₃(1+8, -5°C)溶解法による残査のX線回折の結果ZrCと微量のZrN, ZrO₂を同定した。

7) Zr鋼-1試料: 数 μ 以下の黄色のZrNや黒色または黒灰色の粒状、無定形のZrO₂あるいはZr硫化物と思われる析出物, ZrNに付着している黒褐色の析出物など多様でEPMAの結果でもZr-O, Zr-N-S, Zr-O-S, Zr-N-Pなどの化合物を同定した。さらにHCl(1+1)室温溶解残査のX線回折結果においてはZrN, ZrC, ZrO₂をクエン酸系電解法の残査からZrN, ZrC, ZrO₂, Zr₄C₂S₂, Zr₃S₂およびFe₂Zr(立方晶)などを同定した。

8) Zr鋼-2試料: 析出物は少なく1 μ 以下の微細粒子が存在し, まれに数 μ 以下の黒色粒状のZrO₂や黄色のZrNなどが観察された。EPMAによる結果からZr-O, MnSをクエン酸系電解法の残査のX線回折結果よりZrO₂を同定した。

以上の調査結果からFe-Zr-C-1試料においては電子顕微鏡やEPMAで確認できなかったZrCの存在をX線回折で確認できた。またFe-Zr-C-1試料とFe-Zr-C-2試料を比較した場合, Fe-Zr-C-1試料がきわめて微細な析出物であるのに対し, Fe-Zr-C-2試料においては1~5 μ の大型の析出物であることが判明した。Fe-Zr-C-N試料では目的とするZr(C, N)化合物をいずれの方法を用いても確認することはできなかった。EPMAの結果においてFe-Zr-S-1試料とZr鋼-2試料にだけMnSが検出され他の試験片では検出されない。これは両試験片の場合Zr含有率が少ないことに起因していると思われる。Fe-Zr-S-2試料のようにZrや

S含有率が比較的高い場合はZr酸化物を形成後残ったZrはMnより優先してSと結合してZr硫化物を生成するため, Mnは固溶し観察されないものと考えられる。Zr硫化物については多くの報告があり^{24)~26)}種類も多い。したがって本実験においても添加元素の量を変えて溶製した結果, 上記のように異なつた析出物が検出された。また硫化物はきわめて不安定な析出物で分離法の相違により抽出残査が異なることがわかつた。すなわちZr硫化物は電解残査から同定することは可能であつたがHCl溶解法やI₂-CH₃OH溶解法の処理残査からZr硫化物を認めることはできなかった。Zr鋼-1試料においてX線回折結果から金属間化合物(Fe₂Zr)が同定された。これはR. P. ELLIOTT²⁷⁾のFe-Zr系状態図に示されているZrの固溶限0.033%をはるかに越し金属間化合物の析出をみたものである。またL. E. TANNER²⁸⁾の報告におけるZrの固溶限は0.02%でありきわめて低い。もちろん添加元素や熱処理条件などによってその析出量は異なるものと思われるが, 鋼中におけるZrの金属間化合物は生成しやすいものと考えられる。

4. Zr化合物の抽出分離

4.1 酸およびハロゲン-アルコールによる抽出分離

Zr化合物の状態分析法において使用される溶解酸は今までの報告では²³⁾HClやH₂SO₄がもちいられている。うすい鉍酸に対してZrCは比較的安定であるといわれていたが, 最近に至り微細なZrCは大型のZrCに比べ分解速度が大きいことが判明してきた^{7)~9)}。本実験においても鋼中の状態分析法を確立するため溶製鋼をもちい, その抽出挙動の調査をおこなつた。

Table 2. Analytical results of zirconium (%) in the extracted residues by the acid and the halogen alcohol methods.

Sample Reagent	Fe-Zr-C-1	Fe-Zr-N	Fe-Zr-C-N	Fe-Zr-S-2	Fe-Zr-O
HCl(1+1) heat	0.007	0.035	0.021	0.007	0.151
HCl(1+1) room temp.	0.007	0.034	0.049	0.013	0.163
H ₂ SO ₄ (1+5) heat	0.004	0.030	0.014	0.012	0.151
H ₂ SO ₄ (1+5) room temp.	0.020	0.040	0.044	0.012	0.165
Br ₂ -CH ₃ OH(10%) room temp.	0.010	0.070	0.068	0.016	0.176
I ₂ -CH ₃ OH(10%) room temp.	0.032	0.070	0.068	0.020	0.173
HNO ₃ (2+1) -10°C	0.021	0.068	0.066	0.049	0.180
HNO ₃ (1+4) -10°C	0.023	0.067	0.068	0.101	0.181
HNO ₃ (2+1) -5°C	0.022	0.067	0.067	0.049	0.177
HNO ₃ (1+1) -5°C	0.022	0.070	0.068	0.051	0.178
HNO ₃ (1+3) -5°C	0.024	0.064	0.068	0.080	0.175
HNO ₃ (1+8) -5°C	0.025	0.066	0.067	0.113	0.181
HNO ₃ (1+1) +10°C	0.023	0.068	0.067	0.045	

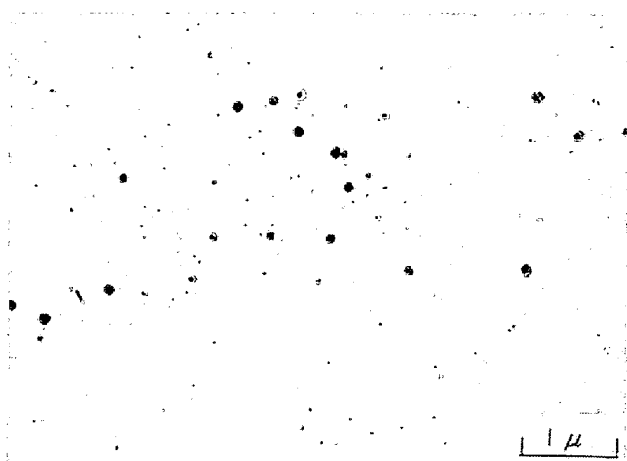
4.1.1 実験方法

銅試料 1g に各種の鉍酸およびハロゲン-アルコールを加え Table 2 の条件で溶解したのち、残渣をろ紙パルプを加えたろ紙 No5C でろ過し、抽出残渣を白金ルツボに移し、灼熱灰化溶解後キシレノールオレンジ吸光度法 (JISG 1232) にしたがって Zr 量を定量した。酸類の使用量は HCl, H_2SO_4 溶解法は 40 ml, ハロゲン-アルコールおよび冷 HNO_3 溶解法は 100 ml である。なお Fe-Zr-S 系試料については S 含有率の高い Fe-Zr-S-2 試料を使用した。

4.1.2 実験結果

4.1.1 の実験方法によつてえられた結果を Table 2 に示した。おのおのの溶解条件の定量値は 2 回の平均値でその変動系数は数%以内であつた。なお試料は切削試料をもちいた。

Fe-Zr-C-1 試料：使用したすべての酸法およびハロゲン-アルコール法でかなり分解し、最高値をあたえた I_2-CH_3OH 法でも Total Zr 量に対して約 30% の低値を示した。これは析出物の形態からもわかるように生成



(Sample Fe-Zr-C-1)



(Sample Fe-Zr-C-2)

Photo. 3. Electron micrographs of extracted ZrC.

した ZrC がきわめて微細なためその一部が溶解したものと考える。後述の Fe-Zr-C-2 試料が I_2-CH_3OH 処理においてほとんど溶解しないことから析出粒子の大きさによつて溶解挙動が非常に異なることを示しているといえる。また Fe-Zr-C-1 試料は電解法において Total Zr 量とほぼ同量の回収をえた。したがって Fe-Zr-C-1 試料と Fe-Zr-C-2 試料の電解抽出残渣を電子顕微鏡で比較した結果、Photo. 3 から知れるように Fe-Zr-C-1 試料が 0.1μ 以下の微細析出物が多数観察されるのに対し、Fe-Zr-C-2 試料の分離残渣では $1\sim 5\mu$ 程度の ZrC であることがわかつた。したがって ZrC は試料の溶製方法、Zr 含有率、熱処理条件などによつて析出粒子の大きさが異なり微細な場合には酸に不安定でその一部が溶解することが明白となり成田ら⁷⁾の研究結果と一致した。

Fe-Zr-N 試料：ハロゲン-アルコール溶解法および冷 HNO_3 法では ZrN 化合物はほぼ完全に回収された。しかし従来から Zr 化合物の分離に使用されてきた HCl や H_2SO_4 溶解法では 40~50% の低値を示した。すなわち酸に安定であるといわれてきた ZrN にも不安定な析出物が存在し、その一部が溶解したものと考えられ、酸類による分離法は適当でないことが判明した。

Fe-Zr-C-N 試料：Fe-Zr-N 試料同様ハロゲン-アルコールや冷 HNO_3 溶解法では ZrC, ZrN は溶解しないが酸溶解法で一部が分解した。

Fe-Zr-S-2 試料：酸溶解法、ハロゲン-アルコール溶解法で大部分の Zr 硫化物は分解した。冷 HNO_3 法で HNO_3 濃度の低下にともなつて回収率が増加する傾向を示したが、最高値の $HNO_3(1+8, -5^\circ C)$ 処理においても Total Zr 量に比べ 70% 程度の回収率であり、冷 HNO_3 法でも Zr 硫化物を完全に回収することは困難であることがわかつた。

Fe-Zr-O 試料：ハロゲン-アルコールおよび冷 HNO_3 溶解法で Total Zr 量に対して 90% 以上、酸溶解法でも 80~90% の回収率で比較的安定であつた。

上述の結果から窒化物、炭窒化物、酸化物などの Zr 化合物はハロゲン-アルコールおよび冷 HNO_3 溶解法でほぼ完全に回収可能であり分離に適用できると考えられる。しかし硫化物は後述の電解法以外は回収率が低く Ti の場合⁸⁾と異なる点の一つとなつている。また炭化物は微細析出物の多い溶製銅であるためすべての溶解法で回収率がわるいものといえる。

4.2 電解法による抽出分離

電解法はクエン酸系電解液 (30% クエン酸-15% クエン酸ナトリウム-1.2% KBr 水溶液) と 7% HCl-3%

Table 3. Analytical results of zirconium in the extracted residues by various electrolytic methods (%Zr).

Sample \ Electrolyte	30% citrate-15% Na· citrate-1.2% KBr -300 mV vs. SCE	10% Acetyl acetone- 1% (CH ₃) ₄ NCl-CH ₃ OH +100 mV vs. SCE	7% HCl-3% FeCl ₃ - Ethylenglycol -280 mV vs. SCE
Fe-Zr-C-1	0.047	0.050	0.047
Fe-Zr-N	0.070	0.068	0.046
Fe-Zr-C-N	0.063	0.064	0.068
Fe-Zr-S-1	0.025	0.026	0.065
Fe-Zr-S-2	0.169	0.171	0.064
Fe-Zr-O	0.198	0.188	0.026
			0.028
			0.176
			0.171
			0.182
			0.150
			0.149
			0.182
			0.190

FeCl₃-エチレングリコール電解液および非水溶媒電解液 (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-CH₃OH 溶液) を使用した。

4.2.1 実験方法

電解電位はクエン酸系が-300mVvsSCE, エチレングリコール系が-280mVvs SCE, 非水溶媒系が+100mVvs SCE の条件で窒素ガスまたはアルゴンガスを通しながら定電位電解をおこなった。試料は Zr 含有量に応じて 0.2~2.0 g 電解し, 残査はセラフィルターまたはニュークルポアフィルター (0.2 μ) をもちいて吸引ろ過後, 灼熱灰化し 4-1 の実験方法にしたがつて Zr を定量した。

4.2.2 実験結果

電解法でえられた結果を Table 3 に示した。Table 3 で知れるように電解法は酸溶解法で完全な回収が困難であった Zr 硫化物および炭化物を完全に回収できることがわかった。電解法の比較ではクエン酸系電解法とアセチルアセトン系電解法が使用したすべての溶製鋼においてほぼ一致した定量値を示したのに対し, エチレングリコール電解法では Fe-Zr-C-1 試料と Fe-Zr-S-2 試料で低値を示した。これは前述の溶解挙動から考えて, おそらくエチレングリコール系電解液に加えられている HCl によつて一部が溶解したものと思われる。Total Zr 量と電解法によつてえられた値を比較した場合 Fe-Zr-O 試料がすべての電解法でやや低値を示し, 他の試料では電解法によつてえられた値と Total Zr と同程度の定量値をあたえた。以上のように電解法は微細な炭化物や酸に不安定な硫化物など Zr 化合物を完全に回収できることがわかったので固溶 Zr と Zr 化合物の分離に用いることにした。

電解法の中でもアセチルアセトン系電解法は電解量が少なくすむ Zr 含有率の高い試料のような場合は問題ないが Zr 含有率の低い鋼のように電解量を多量必要とする場合は長時間の電解で時間の経過とともに陰極にかなりの量の Fe が付着しあまり良好とはいえなかつた。したがつて分離法の検討にはクエン酸系電解法をおもに

使用した。

5. 鋼中析出物の分離

つぎにおのおのの Zr 化合物を相互分離するため検討を行なつた。

5.1 硫化物の分離

4.1 の結果から Zr 硫化物だけを溶解し他の Zr 化合物を残存させる分離法として I₂-CH₃OH (10%) 溶解法がよいと考えられる。しかし Fe-Zr-C-1 試料を I₂-CH₃OH で処理した場合, 前述のように Total Zr 量に対してかなりの低値を示しその原因はきわめて微細な ZrC の溶解によることが明白となつたので, この点を確認するため, つぎのような検討をおこなつた。すなわち Fe-Zr-C-1 試料 (10 mm φ × 70 mm) をクエン酸電解し, その電解残査を I₂-CH₃OH (10%) 100 ml で常温 30 min の処理をおこない, 残査中の Zr 量を定量した結果 0.043% であつた。さらに溶解反応を促進させる目的から同じ電解残査を I₂-CH₃OH (10%) 60°C, 30 min の処理をおこなつた結果, 常温処理の場合と一致した値を示した。これらの定量値はいずれも Total Zr 量に対して約 10% 程度の溶解損失にとどまり微細な ZrC もほとんど溶解しないことが判明した。切削試料を直接 I₂-CH₃OH で分解したときの Zr の差はおそらく切削試料の場合, マトリックスの溶解時に生ずる反応に刺戟されて微細な ZrC が溶解したものと考えられる。

Zr 硫化物についてもその確認をおこなつた。すなわち Fe-Zr-S-2 試料の電解残査を I₂-CH₃OH (10%) 60°C, 30 min の処理を行ない Zr 量を定量した結果, 切削試料を直接 I₂-CH₃OH 処理した定量値と一致し, 大部分の Zr 硫化物は溶解することを確認した。したがつて Zr 硫化物の分離法として I₂-CH₃OH 法を使用することにした。

5.2 ZrC と ZrN の分離

溶製した Fe-Zr-C-1 試料は Zr 含有量が少なく分離法の検討試料として適当でないと考え Fe-Zr-C-2 試料

を使用した. Fe-Zr-C-2 試料はクエン酸系電解法で Zr 0.428%, 切削試料による I_2 -CH₃OH 溶解法では Zr 0.416% とほとんど差はなく, この試料の ZrC は Photo. 3 に示したように大型できわめて安定であることがわかった. したがって分離法の検討には Fe-Zr-C-2 試料と Fe-Zr-N 試料を使用した.

試料を I_2 -CH₃OH (10%) 100 ml で攪伴溶解し残査をセラフィルター (0.2 μ) でろ過後, 種々の酸を使用し 70°C で処理したのち残査の Zr 量を調査した. 試料重量は Fe-Zr-C-2 試料が 0.5 g, Fe-Zr-N 試料が 1.0 g で I_2 -CH₃OH 処理残査の溶解酸はすべて 20 ml を使用した. 結果を Fig. 1 および Fig. 2 に示した. 図から

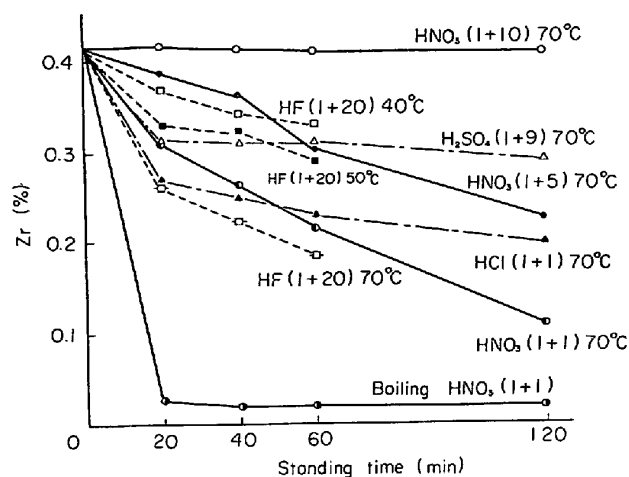


Fig. 1. Effect of acid treatment for separative dissolution of ZrC in the extracted by I_2 -CH₃OH (sample Fe-Zr-C-2).

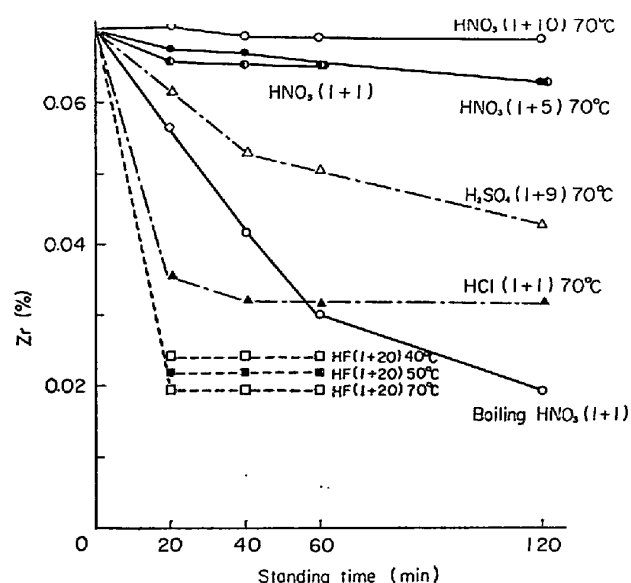


Fig. 2. Effect of acid treatment for separative dissolution of ZrN in the extracted by I_2 -CH₃OH (sample Fe-Zr-N).

知れるように ZrC, ZrN 試料とも時間の経過にしたがつて HNO₃ (1+10), H₂SO₄ (1+9), HCl (1+1) の順に Zr の溶解量が増加する傾向を示した. Ti の場合の溶解挙動¹¹⁾で HCl や H₂SO₄ 処理において比較的安定であるのに対し, HNO₃ に不安定であることから, Zr は Ti と異なる溶解挙動を示すことが判明した. また成田ら¹⁵⁾によれば ZrC の溶解挙動は HCl より H₂SO₄ のほうが溶解しやすいと報告している. これは試料や処理温度の相違にもよるが H₂SO₄ 濃度による違いが溶解挙動の相違となつてあらわれたと考えている.

つぎに HNO₃ 濃度を変えて ZrC の溶解量を調査した結果は Fig. 1 の実線で示すように HNO₃ 濃度の増加および時間の経過とともに残査中の Zr 量は低下するが 70°C, 120 min でも完全に Zr を分解することは困難であつた. そのため HNO₃ (1+1) を用い煮沸溶解したところ 20 min で ZrC は分解した. ZrN についても同様な実験をおこなつた結果 70°C 120 min の処理でも ZrN の溶解量は 10% 程度であつた. しかし煮沸溶解においては 20 min で約 20% の ZrN が分解した. したがって HNO₃ (1+1) 加熱による ZrC と ZrN の分離は適当でないと判断した. Ti の状態分析法¹¹⁾において HF + HCl で TiN を溶解し TiC と TiN の分離が行なわれているので Fe-Zr-N 試料をもちい HF (1+20) 70°C における ZrN の溶解量を調査した結果 20 min で ZrN は溶解した. Fe-Zr-C-2 試料についても同様な処理を行なつた結果 Fig. 1 の点線から知れるように 20 min の処理で Zr は約 40% 低下し, 時間の経過とともに定量値は減少する傾向を示した. ZrC と ZrN の分離に成田ら²⁾は 60°C の HF で, 足立ら³⁾は 50°C の HF で分離している. 本実験においては 50°C と 40°C でさらに検討をおこなつたところ Fig. 1 で知られるように ZrC は処理時間 20 min の場合 50°C で 15%, 40°C で 10% 程度の溶解量となり, 処理温度の低下とともに溶解量の減少傾向が著しく, 温度に対する依存性がきわめて大きいことが判明した. 40°C 処理でおそらく一部の微細な ZrC が溶解したのと考え. ZrN についても 50°C と 40°C の処理温度で HF による ZrN の溶解量を調査した結果 20 min で ZrN は完全に分解した. 70°C と 40°C でわずかに Zr 量の差が生じているが, これは残査の ZrO₂ が一部溶解したと考えられる. 以上の検討結果から HF による分離方法で ZrN の完全な溶解と同時に微細な ZrC の一部も分解されるが一応可能であると考え HF (1+20) 40°C, 20 min の処理条件を採用することとした.

Ti の場合と比較するとすい HF 処理で窒化物はと

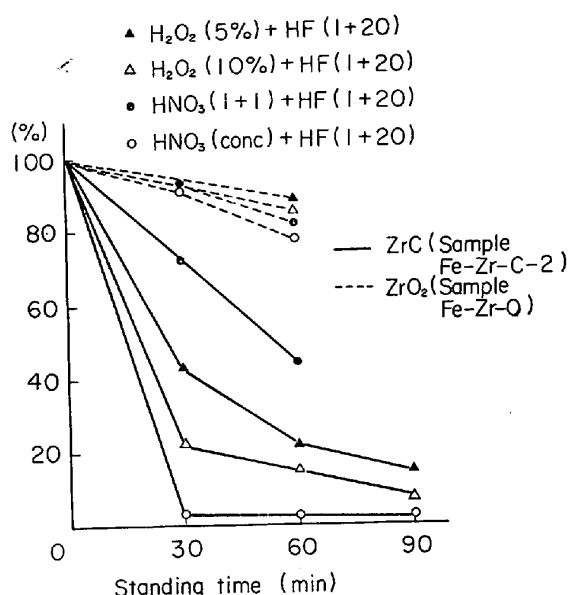


Fig. 3. Effect of acid treatment for separative dissolution of ZrC and ZrO_2 in the extract of other the HF (1+20) treatment (sample Fe-Zr-C-2 and Fe-Zr-O).

もに分解しやすいが炭化物は Ti の場合、微細なもの以外は安定であるのに対して、Zr は処理温度によつて大型の ZrC でもかなり不安定であるといえる。

5.3 ZrC と ZrO_2 の分離

ZrC と ZrO_2 の分離に ZrC を分解する目的から H_2O_2 + HF および HNO_3 + HF による分離法を検討した。試料は Fe-Zr-C-2 試料と Fe-Zr-O 試料を用い、便宜上 I_2-CH_3OH (10%) 溶解残渣を HF (1+20) 40°C, 20 min で処理し、ろ紙 No. 5 でろ過した残渣を使用した。検討した条件は (1) H_2O_2 (5%) + HF (1+20), (2) H_2O_2 (10%) + HF (1+20), (3) HNO_3 (1+1) + HF (1+20), (4) HNO_3 (conc) + HF (1+20) ですべて 30 ml を使用した。結果を Fig. 3 に示した。HF 処理残渣の Zr 量を 100% とし、ZrC は実線で ZrO_2 は点線で抽出残渣の Zr 量をプロットし比較したものである。

Fig. 3 から知れるように ZrC の分解量は HNO_3 (1+1), H_2O_2 (5%), H_2O_2 (10%), HNO_3 (conc) の順で増加し、 HNO_3 (conc) + HF (1+20) 30 min 放置で ZrC は完全に溶解した。また ZrO_2 も時間とともに分解する傾向を示し、 HNO_3 (conc) + HF (1+20) 分解法では放置時間 30 min で約 10% 程度溶解することがわかった。ZrC と ZrO_2 の分離には ZrO_2 の溶解が少くしかも短時間で分離できる HNO_3 (conc) + HF (1+20) による方法を採用することにした。以上のように ZrO_2 がうすい HF に対して比較的安定であるのに対して Ti 酸化物は溶解しやすい¹¹⁾ことも両者の溶解挙動の相違点の一つである

といえよう。

5.4 金属間化合物

Zr 鋼-1 試料のクエン酸系電解残渣の X 線回折結果から金属間化合物 (Fe_2Zr) の存在を確認した。 I_2-CH_3OH (10%) 処理残渣の X 線回折で金属間化合物は同定されなかつたので硫化物とともに溶解することが判明した。ただ通常取りあつかう鋼には金属間化合物の含有される鋼は少ないのでその状態分析は今回見送つた。

6. 状態分析法

6.1 分析方法

以上の検討結果から確立した鋼中 Zr の状態分析法は次のとおりである。

1) 電解試料 (表面をエメリーペーパー 150 番~400 番で研磨しメチルアルコールで超音波洗浄をおこない乾燥したもの) を準備し電解槽に 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- CH_3OH 溶液または 30% クエン酸-15% クエン酸ナトリウム-1.2% KBr 水溶液約 500 ml を入れ、アルゴンまたは窒素ガスで溶液を脱酸素後、ガスを流しながら陽極に電解試料をセットし定電位電解 (アセチルアセトン系 + 100mV vs SCE, 水冷。クエン酸系-300mV vs SCE) を行ない Zr 予想含有量に応じて電解する。

2) 電解終了後試料を取り出しあらかじめ少量の電解液を入れたトールビーカー (100 ml) 中にいれ、超音波洗浄を行ない付着している抽出分離残渣をふるいおとし、さらにメタノール溶液中で再度超音波洗浄を行なう。電解前後の重量差から電解重量を求める。

3) 電解液全量をニュークルポアフィルター (0.2 μ) をもちいて吸引ろ過し 2) の抽出残渣をろ過する。残渣はメチルアルコールで十分に洗浄する (全化合物 Zr の分離)。

4) 3) の抽出残渣を I_2-CH_3OH (10%) 100 ml を入れた三角フラスコに加え、アルゴンまたは窒素ガスを流しながら室温で 20 min 攪拌溶解する。溶解後ニュークルポアフィルター (0.2 μ) をもちいて吸引ろ過し、メチルアルコールで十分に洗浄する。

5) ろ液に H_2SO_4 (1+9) 10 ml および HNO_3 (conc) 10 ml を加え静かに加温してメチルアルコールおよびヨウ素を気散させ 5 ml 以下に濃縮する。もしも液が着色してヨウ素が残っている場合にはさらに HNO_3 (conc) 5 ml を加えて完全にヨウ素を気散させる。濃縮後ろ液を白金ルツボに移して乾固させ、ピロ硫酸カリ 2 g を加えて熔融し、 H_2SO_4 濃度を調整後 “鋼中ジルコニウム定量方法” (JISG 1232) にしたがつて Zr 量を定量する。

(Zr 硫化物に相当する Zr 量、もしも金属間化合物が存在すればここに含まれる。)

6) 4) の残渣をフィルターとともに 200 ml のポリエチレンビーカーに移し、HF (1+20) 20 ml を加え超音波洗浄をおこない抽出分離残渣をフィルターからふるいおとす。その後すみやかに 40°C の湯浴中で 20 min 加温し、少量のろ紙パルプを入れたろ紙 No. 5C でろ過する。洗浄は HF (2%) 溶液をもちいて数回洗浄する。

7) ろ液を白金皿 (100 ml) に移し、H₂SO₄ (1+9) 5 ml を加え、5 ml 以下に濃縮後白金ルツボに移して乾固し、HF を完全に気散させ以下 5) と同様な操作をおこない Zr 量を定量する (ZrN および微細な ZrC に相当する Zr 量)。

8) 6) の残渣をろ紙ごと細かくちぎつてもとのポリエチレンビーカーに移し HF (1+20) 15 ml (および HNO₃ (conc) 15 ml を加え常温で 30 min 放置後ろ紙 No. 5C でろ過する。

9) ろ液を白金皿 (100 ml) に移し H₂SO₄ (1+5) 5 ml を加え 7) と同様な操作を行ない Zr 量を定量する (粗大な ZrC に相当する Zr 量)。

10) 8) の残渣を白金ルツボに移し 5) と同様な操作を行ない Zr 量を定量する (ZrO₂ に相当する Zr 量)。

11) 金属 Zr 値は別の試料から全 Zr 量 (JISG 1232 の分析方法) を求め全化合物 Zr 量 (状態分析法でえられた Zr 量) を差引いて求められる。

6.2 分析結果

6.1 の方法にしたがって Zr 鋼-1 試料および Zr 鋼-2 試料の状態分析をおこなった。Table 4 に示すように再現性のよい結果を示した。Zr 鋼-1 試料をもちいて 6.1 のおのおのの段階で分離残渣が目的とした Zr 化合物を完全に分離しているかどうか X 線回折による同定を行なった結果を Fig. 4 に示した。電解残渣中に ZrN, ZrC, ZrO₂ のほかに Zr 硫化物や Fe₂Zr が存在し、I₂-CH₃-OH 処理で硫化物と共に Fe₂Zr は分解することが判明

Table 4. Phase analytical results of steel containing zirconium (%).

Sample	Zr-Steel-1		Zr-Steel-2	
Element				
Metallic Zr	0.059	0.058	—	—
Zr as Zr sulfide*	0.044*	0.042*	—	—
Zr as ZrN and fine ZrC	0.077	0.081	0.006	0.007
Zr as ZrC	0.037	0.036	0.002	0.002
Zr as ZrO ₂	0.009	0.009	0.008	0.008
Total Zr	0.226	0.226	0.016	0.017

* Inter metallic compound Fe₂Zr include.

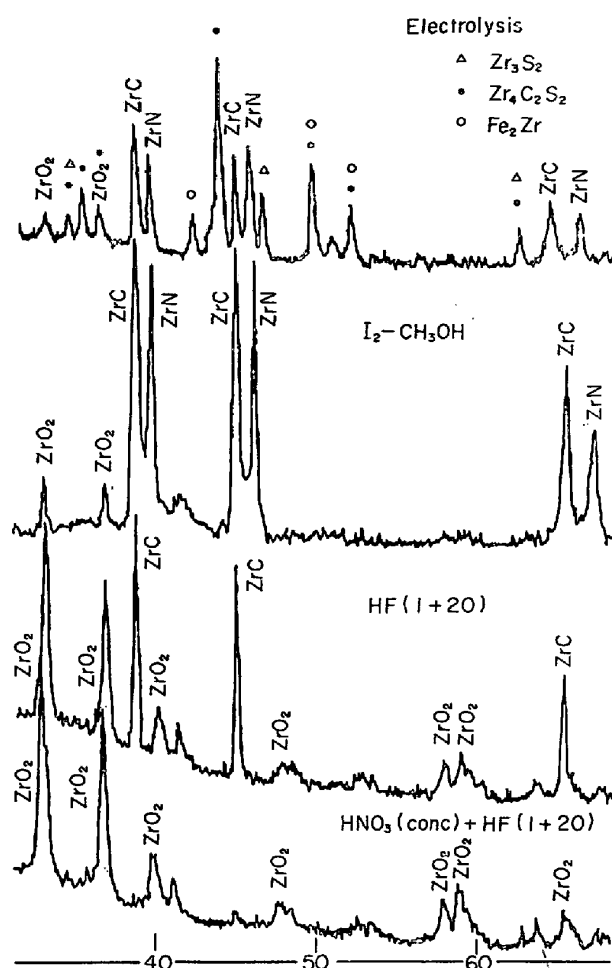


Fig. 4. Results of X-ray diffraction of the residues extracted by various methods (sample Zr steel-1).

した。ZrN, ZrC, ZrO₂ などは完全に分離されていることを確認した。

7. 結 言

鋼中の Zr の状態分析法について検討した結果つぎのようなことがえられた。

1) 鋼中の Zr 化合物の溶解挙動について調査した結果これまで分離法に使用されてきた HCl や H₂SO₄ 処理法では微細な ZrC や Zr 硫化物の一部が溶解し、固溶 Zr と Zr 化合物を分離することは困難であることがわかった。

2) 鋼中から Zr 化合物を完全に分離できる方法としてクエン酸系およびアセチルアセトン系電解法が良好であつた。

3) おのおのの析出物の分離法として硫化物は電解残渣を I₂-CH₃-OH (10%) 処理することにより、ZrC と ZrN の分離には HF (1+20) 40°C, 20 min の処理で、また ZrC と ZrO₂ の分離に対しては HNO₃ (conc) +

HF(1+20) 処理によつて可能であつた。その結果鋼中の Zr 化合物について一連の状態分析法を確立することができた。

4) 微細な ZrC は HF 処理により一部分解し ZrN 中に、また Fe_2Zr が存在した場合は硫化物中に含まれる。金属間化合物 (Fe_2Zr) の状態分析については今回行なわなかつた。

5) この結果を同属の Ti の溶解挙動と比較した結果つぎのような相違点が認められた。

a) Ti 硫化物は室温でハロゲン-アルコール処理法に安定であるのに対して Zr 硫化物は不安定であつた。

b) $\text{I}_2\text{-CH}_3\text{OH}$ 処理残査の炭化物、窒化物の化学的挙動は Ti の場合 HCl や H_2SO_4 に比較的安定で HNO_3 に不安定であるのに対し、Zr の場合は HNO_3 に安定で HCl や H_2SO_4 に不安定であつた。

c) 炭化物はうすい HF に対し Ti の場合微細な析出物を除いて安定であるのに対し、Zr は溶解温度によつてかなり溶解することが判明した。

d) Ti 酸化物はうすい HF に不安定であるが Zr 酸化物は安定であつた。

文 献

- 1) 阿部: 三菱製鋼技報, 4(1970), p. 36
- 2) 成田, 富田: 鉄と鋼, 48(1962), p. 1526
- 3) 足立, 水川: 鉄と鋼, 48(1962), p. 683
- 4) 前川, 中川: 鉄と鋼, 49(1963), p. 634
- 5) 新見, 室谷: 金属学会春期大会講演概要集, (1970), p. 94

- 6) 神森, 田口: 鉄と鋼, 57(1971), p. 158
- 7) 成田, 宮本: 鉄と鋼, 57(1971), p. 68
- 8) 成田, 原: 鉄と鋼, 60(1974), p. 1962
- 9) 日本鉄鋼協会鉄鋼分析部会鋼中非金属介在物分析分科会: 405(1974)
- 10) 川村, 渡辺, 鈴木: 鉄と鋼, 58(1972), p. 2067
- 11) 川村, 渡辺, 内田: 鉄と鋼, 57(1971), p. 94
- 12) 今井, 石崎: 日本金属学会誌, A15(1951), p. 346
- 13) J. CHIPMAN: AIME, (1951), p. 621
- 14) 金子, 西沢: 日本金属学会誌, 27(1963), p. 299
- 15) 成田: 日本学術振興会第 19 委員会介在物小委員会, 133(1968)
- 16) W. KOCH: Arch. Eisenhüttenw., 29(1958) p. 737
- 17) 河野: 北海道工研, 48(1968), p. 289
- 18) R. VOGEL and A. HARTUNG: Arch Eisenhüttenw., 15(1942), p. 413
- 19) 加藤: 鉄と鋼, 48(1962), p. 753
- 20) 足立, 水川: 鉄と鋼, 44(1958), p. 1192
- 21) 長谷川: 鉄と鋼, 37(1951), p. 579
- 22) 学振製鋼 19 委員会“鉄鋼と合金元素”下巻 p. 869
- 23) J. H. LITTLE: Prop of Steel, (1971), p. 182
- 24) G. HÄGG: Arch. f. Keim, 40(1954), p. 371
- 25) 金子, 西沢: 日本金属学会誌, 25(1961), p. 560
- 26) 田上, 池田: 鉄と鋼, 50(1964), p. 2182
- 27) R. P. ELLIOTT: Constitution of Binary Alloys, First Supplement, (1965), p. 445
- 28) L. E. TANNER and D. W. LEVINSON: Trans. AIME, 215(1959), p. 1066