

氏名	川村和郎
	<small>かわむらかずお</small>
学位の種類	工学博士
学位記番号	論工博第985号
学位授与の日付	昭和52年5月23日
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当
学位論文題目	鋼中析出物の状態分析法に関する研究

論文調査委員 (主査) 教授 小島次雄 教授 盛利貞 教授 功刀雅長

論文内容の要旨

鋼中に添加された合金元素は、地鉄に固溶して固溶体として存在するほか、炭化物、窒化物、酸化物、硫化物あるいは金属間化合物などを形成して析出する。この固溶・析出の状況は鋼材の性質と密接な関係があるため、鋼中添加元素を存在形態別に分離分析できる状態分析法の確立が強く望まれている。この論文は、このような要望にこたえるために、鋼中析出物を化学種別に、さらに粒度別に系統的に定量する方法について研究した結果をまとめたもので、2編、14章からなっている。

第1編第1章および第2章は、カルシウム析出物、ホウ素析出物の抽出分離法、2, 2'-ビベンゾキサゾリン-n-ブタノール抽出吸光光度法によるカルシウムの微量定量法に関するものである。ヨウ素-メタノール溶解法により $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ などのカルシウム析出物は簡便に分離することができる。BN, Fe_3BO_6 , Fe_2B などの形で存在するホウ素析出物の抽出分離も同様な方法で行なうことができる。強リン酸分解法によって試料鋼を分解して全ホウ素量を予め求めておき、この値と抽出分離残渣中のホウ素量との差を有効ホウ素量とする方法を提案し、本法による有効ホウ素量と焼入性倍数との間には高度の相関関係が存在することを明らかにした。

第3章では、鋼試料を水素気流中で約 1000°C まで徐々に加熱し、各温度において発生するアンモニア量をクーロン滴定することによって鋼中の AlN の状態分析を行なう方法を提案した。固溶窒素からは約 265°C でアンモニアが生成し始めるが、 AlN からは主に 800°C で生成する。しかし AlN の析出粒度によっては $425\sim 950^\circ\text{C}$ の範囲にわたってアンモニアが生成し、生成温度と析出物の粒度との間には密接な関係が存在するので、温度対アンモニア生成量の関係曲線の解析によって、微細 AlN と粗大 AlN の分別定量が可能であることを示した。

第4章では、全ランタン系希土類元素 (RE) 析出物を、トリエタノールアミン-塩化テトラメチルアンモニウム-メタノール系電解液中で定電位電解して抽出分離し、さらにヨウ素-メタノール溶液で処理して RE 硫化物のみを分解することによって、RE の硫化物と酸硫化物および酸化物を分別定量す

る方法を提案した。

第5章では、ヨウ素—メタノール溶解法によってチタン析出物を抽出分離し、抽出物を希硫酸で処理して微細な TiC, TiN のみを溶解させ、一方残渣をフッ化水素酸—塩酸で処理して濾過し、濾液および残渣中のチタン量を定量し、それぞれ粗大な TiN に相当するチタン量および粗大な TiC に相当するチタン量とする状態分析法を提案した。チタン析出物が TiN のみである場合には、上記の方法に冷硝酸溶解法を組合せると、 $<0.05\mu\text{m}$, $0.05\sim 0.1\mu\text{m}$, $>0.1\mu\text{m}$ の3段階に分別できる TiN の粒度別分析が可能なることを示した。

第6章では、試料鋼をアセチルアセトン—塩化テトラメチルアンモニウム—メタノール電解液中で定電位電解して全ジルコニウム析出物を抽出分離し、これをさらに化学種別に分別定量する方法を提案した。抽出物をヨウ素—メタノール溶液で処理して Zr_3S_2 のみを分解させ、つぎに残渣をフッ化水素酸で処理して ZrN のみを分解させる。さらに残渣をフッ化水素酸—硝酸で処理すると ZrC のみが分解され、 ZrO_2 を未分解のまま残すことができる。それぞれの操作段階での濾液、残渣中のジルコニウムを定量すれば、 Zr_3S_2 , ZrN, ZrC, ZrO_2 に相当する量が求められることを示した。

第7章では、冷硝酸溶解法によってバナジウム析出物 V (C, N) を抽出分離し、これを過塩素酸—過酸化水素溶液で処理して CV に近い V (C, N) を分解させ、VN に近い V (C, N) を未分解のまま残すという V (C, N) 分別定量法を提案した。V (C, N) は VC に近いものから VN に近いものまで格子定数が $4.160\text{\AA}\sim 4.135\text{\AA}$ の範囲で連続的に変化するので、格子定数の測定によってバナジウムに対する炭素、窒素の結合比が決定できることを示した。

第8章では、塩酸室温溶解法によってニオブ析出物を抽出分離し、これをフッ化水素アンモニウム溶液で処理して微細な Nb (C, N) と粗大な Nb (C, N) に分別定量する方法を提案した。Nb (C, N) は面心立方構造を有し、格子定数はニオブに対する炭素、窒素の結合割合によって連続的に変化するので、格子定数の測定によって結合比の決定ができることを示した。

第9章および第10章では、冷硝酸溶解法によって鋼中クロム析出物 $(\text{Fe, Cr})_3\text{C}$ (I), $(\text{Fe, Cr})_7\text{C}_3$ (II) および $(\text{Fe, Cr})_{23}\text{C}_6$ (III) を抽出分離できることを明らかにし、さらにリン酸溶解法を適用すると、I と II, III の分別定量が可能なることを示した。またモリブデン析出物としては $(\text{Fe, Mo})_3\text{C}$ (IV), Mo_2C (V), $(\text{Fe, Mo})_{23}\text{C}_6$ (VI), $(\text{Fe, Mo})_6\text{C}$ (VII) などの一連の炭化物の存在を認め、これらの析出物の抽出分離には、硫酸溶解法が最も優れていること、モリブデン添加鋼の研究で一番重要な V の分別定量は、塩酸—メタノールで処理して IV あるいは VI, VII を分解することにより可能なることを示した。

第11章および第12章は、タングステンとテルルの析出物の抽出分離と状態分析に関するものである。これらの析出物を鉄マトリクスから分離するには、クエン酸ナトリウム—臭化カリウム系電解液、あるいはアセチルアセトン—塩化テトラメチルアンモニウム—メタノール系電解液を用いる定電位電解法によるのが最もよく、タングステン析出物としては W_2C , $(\text{Fe, W})_6\text{C}$ などの炭化物が、テルル析出物としては MnTe (I), $\beta\text{-FeTe}_{0.9}$ (II), 遊離のテルル (III) などが確認された。テルル析出物を塩酸で処理すると、I のみが分解されるので、II と III を含む不溶性残渣中のテルルと鉄の分析値より II と III の量を算出することができ、別に求めた全テルル量との差から I の量を求めることが可能なることを示し

た。

第2編第1章では、著者の考案した鋼中析出物状態分析法が鉄鋼技術の進歩に貢献した事例が記されている。可溶性ホウ素の正確な分析によって焼入性倍数との対応関係がはじめて明確になったこと、(RE)S と MnS の分別定量の結果から、(RE)S としてのイオウ量と (MnS+(RE)S) としてのイオウ量の比を求めると、この値から衝撃値異方性をほぼ推定することが可能なこと、高張力鋼板に大入熱溶接を適用すると溶接ボンド部の靱性が劣化するが、これはボンド部のオーステナイト粒が粗大化することによるとされている。TiN を鋼板中に微細に析出させておくと、この現象が阻止されるということが最近になって見出されたが、著者の提案した TiN 粒度別分析法によって、オーステナイト粒径と微細 TiN 量との関係がはじめて明らかになったことなどが示されている。

第2章は鋼中析出物状態分析法の今後の問題を論じたもので、析出物の鋼材材質におよぼす影響は、それぞれの析出物が示す固溶-析出反応温度と析出物の大きさおよび分布によって代表されると考えられ、特に微細な析出物の影響が大きいと思われるので、今後の研究では、100Å 前後あるいはそれ以下の非常に微細なかつ活性な析出物の分析法の開発が必要になるであろうと述べている。

論文審査の結果の要旨

鋼中に添加される合金元素の全量を求める普通の化学分析では、鋼中の元素の存在状態や鋼の熱処理、加工時におこるこれらの元素の関与する反応についてはほとんど知ることはできない。鋼材の性質を掘り下げて調査し、さらにすぐれた性質の鋼材を開発するためには、元素の存在形態に応じて分別定量できる状態分析法の確立が必要になってくる。本論文は鋼材製造上多用される添加元素を周期律表の各族より選び、炭素鋼に少量ずつ添加した時に現れる析出物を調べ、これら析出物の状態分析法を確立する目的で行なわれた研究の結果をまとめたもので、得られた主な成果は次の通りである。

(1) カルシウム、ホウ素、アルミニウム、ランタン系希土類元素、チタン、ジルコニウム、バナジウム、ニオブ、クロム、モリブデン、タングステン、テルルを代表的添加合金元素として選び、合金元素の添加量を変えて実験室的に溶製した試験鋼、および同じ合金元素を含有する実用鋼について、それぞれの添加元素より生成した鋼中析出物を光学顕微鏡、電子顕微鏡、X線マイクロアナライザー、電子線回折法などの手段によって詳細に調査し、析出物として存在する化合物の種類、組成、析出粒子の大きさ、形状、分布の状態を明らかにした。

(2) 鋼中析出物を地鉄から分離するには、酸溶解法、ハロゲン溶解法、定電位電解法などが用いられるが、全ての添加元素の析出物に普遍的に適用できる方法はないので、個々の析出物ごとに詳細な検討を加え、対象鋼、対象析出物ごとに最も有効と考えられる方法を明らかにした。

(3) 鋼中での存在が予想される、あるいは確認された析出化合物を実験室的に合成し、各々の合成化合物の種々の試薬溶液に対する挙動を調べ、ある化合物のみを溶解し、他の化合物を不溶性残分として残して、分別定量を行なうことが可能な条件を追求し、こうして明らかにされた分別定量操作を参考にして、鋼中より分離された析出物を逐次系統的に化学種別に分別定量する体系を確立した。

(4) 鋼試料を水素気流中で約1,000°C まで徐々に加熱すると、固溶窒素からは約265°C でアンモニア

が生成し始めるが、窒化アルミニウムの場合は、その粒度、安定性によって 425°C~950°C の範囲にわたってアンモニアが生成することを連続クーロン滴定法によって明らかにし、温度とアンモニア生成量との間の関係曲線を解析することによって、窒化アルミニウムの微細なものと粗大なものの分別定量が可能であることを示した。

(5) 析出物は、生長過程初期の微細なものほど同一反応条件でも反応性が大きいことに注目し、試薬溶液に対する溶解速度の差を利用して、窒化チタン、ニオブの炭窒化物などの粒度別分析を行なうことを可能にした。

以上述べたように、この論文の内容は鋼中析出物を分析化学的に詳細に検討して系統的に状態分析を行なう方法を確立し、製鋼技術の進歩に貴重な貢献をしたもので、学術上、工業上寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。