

との間の適正溶接条件にいちじるしい差は認められず、ほぼ同等の溶接性を有するものと判断される。種々の文献に発表せられている亜鉛メッキ鋼板条件とことなる原因としては、本実験に使用した亜鉛メッキ鋼板はノースパングルであり表面粗度は  $5\sim 6\mu$  を有し、メッキ層の厚みが小であり、普通の亜鉛メッキ鋼板と比べて性状が著しくことなるためと考えられる。

4. 結 言

亜鉛メッキ鋼板 (ペンタイト) について適正な溶接条件を選定するために実験を行なった結果、冷延鋼板とほぼ同等の溶接条件にて溶接が可能であり溶接性は良好であることがわかった。本試験結果より溶接性は亜鉛メッキ鋼板の性状に大きく影響することが予想され、この点について今後究明する必要がある。

文 献

- 1) 中村, 他: 溶接学会誌, 32 (1963) 11, p.1054

(178) 鋼の銅プリント法について

八幡製鉄所, 技術研究所

工博 武井格道・二村英治・〇山崎精一

On the Copper Print Process for Steel.

Dr. Tadamichi TAKEI, Eiji FUTAMURA and Seiichi YAMAZAKI.

1. 結 言

鋼中イオウの偏析を見るためにサルファープリント法が古くから利用されており、この手法を他元素にも拡張する試みとして M. NIESSNER のリンプリント<sup>1)</sup>がある。サルファープリントによつて代表される接触プリント法は、通常強酸溶液を印画紙や沓紙に浸み込ませたのを、試料研磨面に密着させて試料を溶出させるのであるが、試料の溶解が不均一となりやすく硫化物の検出以外には有効な手段とはいえず、とくに固溶している成分の偏析試験や定量には適していない。

接触プリント法の欠陥を補うにはエレクトログラフ法<sup>2)~4)</sup>を利用するのがよいと思われる。この方法は接触プリントに電解を組合せたもので、強酸溶液のかわりに中性電解液を印画紙や沓紙に浸み込ませて試料を電解により溶出させることができるので、溶解量を正確にコントロールできる長所がある。このエレクトログラフ法はこれまですでに鉄鋼諸成分の半定量的検出などに<sup>5)6)</sup>応用されているが、本報は偏析試験を前提としてまず特有の偏析挙動を示し、かつ選択的発色剤の得られやすい成分として銅をえらんで検討した。つぎに高銅鋼の場合に適用できる簡単な接触プリント法を見出したので、これについても検討を行なった。

2. エレクトログラフ法

2.1 装 置

エレクトログラフ法に用いた装置は文献<sup>7)</sup>を参考とし Fig. 1 に示すようなものを自製した。直流電源は 6V, 48AH の鉛蓄電池を用いた。試料面に沓紙を密着させるためには水圧機などを用いるとよいが、今回は簡単に重錘をのせて行なった。発色剤の吹きつけにはクロマトグラフ用噴霧器を用いた。装置の使用法について若干

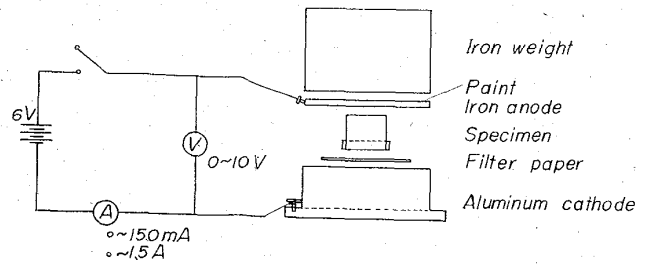


Fig. 1. Electric circuit employed in electrographic analysis

説明すると、まず電解液を含ませた沓紙をカソード板上に置き、つぎに試料研磨面をこれに密着させこの上にアノード板および鋼片をのせる。エレクトログラフ回路に電流を流すと、試料の表面層が電解され電解液を含ませた沓紙中に移る。一定時間電解後、静かに鋼片、アノード板および試料を取り去り、最後に沓紙をアノード板よりはがす。選択的に特定元素と発色する発色剤を吹きつけると、特定元素の呈色プリントが得られ、呈色度と通電量 (試料電解量) より半定量が可能となる。

2.2 基礎実験用試料

銅含有量と呈色度の関係調べのため、電解鉄に銅を 0.00~0.56% 添加して溶製したものを  $37\text{mm } \phi$  および  $7\text{mm } \phi$  の棒状試片とし、樹脂に埋めこんで用いた。

2.3 飽和フッ化アンモニウム溶液- $\alpha$ ベンゾインオキシム呈色法の検討

まずエレクトログラフ法による鋼中成分の検出を研究した E. FITZER<sup>5)</sup>の方法を検討することとし、つぎの条件で銅プリントを実験した。

試料: 基礎実験試料  $37\text{mm } \phi$  80# 研磨

電解液: フッ化アンモニウム飽和水溶液

プリント紙: 東洋沓紙 No. 4 を 3 枚重ねた。

加圧:  $1\text{kg}/\text{cm}^2$

発色剤:  $\alpha$ -ベンゾインオキシム飽和エチルアルコール溶液

電解時間: 5min

その結果、Cu 0.39% の場合に微黄色を呈したが、0.33%Cu 以下ではほとんど無色で、感度が不足していることが明らかで他の発色剤を用いる必要がみとめられた。なお鉄イオンの色も認められない点で  $\text{NH}_4\text{F}$  のマスキング効果は十分であり、 $\text{NH}_4\text{F}$  電解液については問題がなかった。

2.4 飽和フッ化アンモニウム溶液-キュープリゾン呈色法の検討

つぎに発色剤として水溶液中で銅と反応して青色を呈し、他元素の影響がほとんどないキュープリゾンを探り上げることにした。電解液としては前述の実験でマスキング効果の明らかな  $\text{NH}_4\text{F}$  電解液を用いることにし、発色剤をキュープリゾン 0.2% 溶液にしたほかは 2.3 に述べたとおりの条件で実験した。その結果得られた銅プリントは 0.04%Cu でも青色を呈し、Cu を含まないものとはつきり区別でき、0.39% Cu まで Cu の増加に応じて呈色が濃くなり半定量が可能であつた。なおキュープリゾンは  $\text{Fe}^{2+}$  が共存すると発色しないが、本実験条件では試料の受動態化により陽極電位が高められ、試料は

$Fe^{3+}$  として溶出するので発色に影響しなかつた。

つぎに本法では汙紙にプリントするため、Cu イオンが拡散してプリント像がぼやけ、サルファープリントのようなものが得られない。そこで Cu イオンの拡散を減少させるために、 $Na_2S_2O_3$  溶液で脱銀、水洗乾燥した印画紙を  $NH_4F$  飽和溶液に浸し、これを用いて実験した。その結果は印画紙の電解液吸収量が少ないこと、発色剤を吹きつけたときこれをはじいて均一に濡れないことのため、著しくむらのあるプリントが得られこの目的を果さなかつた。

また電解液中にあらかじめ発色剤を加えておけば、電解終了と同時に銅プリントが得られるはずであるので、キュブリゾンを含む電解液を使用して直接プリントが得られるかを調べた。その結果、高 Cu 試料では拡散の少ない比較的良好なプリントが得られたのに対し、低 Cu 試料では水酸化鉄と思われる褐色を呈し、かつむらのある不満なプリントしか得られなかつた。

以上の検討結果を参考とし、エレクトログラフ法によるプリント製作条件をつぎのように決定した。

装置: Fig. 1

試料面: 600# 研摩 (研摩面の反対側は銹をとる程度に研摩)

電解液: フッ化アンモニウム飽和水溶液

プリント紙: 東洋汙紙 No. 4 を 3 枚重ねる。

加圧:  $2\text{ kg/cm}^2$

発色剤: 0.2% キュブリゾン溶液 (溶媒として  $CH_3OH$  1 容と水 1 容を用い、加温溶解後水冷しこれをカッ色瓶中に保存する。使用の都度クロマトグラフ用噴霧器に約 15ml 入れ、これに  $NH_4OH(1+1)$  5 滴加えたものを用いる)

電解時間: 10min

この方法で得た Cu プrintの着色は 2~3hr 程度まではほぼ安定であるが、それ以上放置すると退色し始めるので保存できない。

### 3. 接触プリント法

Fe に対する Cu の溶解度<sup>9)</sup>は比較的小さく  $\gamma$ Fe 中の Cu の溶解度はまだ正確に測定されていない。 $\alpha$ Fe 中では  $850^\circ\text{C}$  で約 1.4% の溶解度に対し、 $700^\circ\text{C}$  ではわずかに約 0.3% しか溶けない、このため高 Cu 鋼では固溶限を超えた Cu の析出が見られる場合があると予想され、また含銅鋼を空气中で加熱するとスケール直下に Cu が富化され、金属 Cu の析出を起す場合も考えられる。前述のエレクトログラフ法では電解により試料の全面を溶かし、Cu の分布を調べたが、試料溶解液としてアンモニア水を用いると金属 Cu は溶けるが地鉄は溶けないと考えられるので、つぎに接触法により試料面のうち析出銅の部分のみと反応、発色した析出銅プリントを得る方法を検討した。

#### 3.1 接触法による銅プリント製作法

装置: 不要

試料面: 600# 研摩以上

発色液:  $NH_4F$  2g,  $NH_4OH(1+4)$  10ml および 0.2% キュブリゾン溶液 10ml の混合溶液

プリント紙: 写真用印画紙 (月光 R-3, 半光沢中厚手) の Ag Br を  $Na_2S_2O_3$  溶液に浸し除いた

後、水洗乾燥したもの。

加圧および時間: 適宜行なう。

(操作) あらかじめ発色液中に 20min 以上浸したプリント紙を乾燥汙紙中に狭み、過剰の発色液を完全に拭きとる。これを試料研摩面に合わせ研摩面と印画紙との間に空気が残らぬようローラーなどを用いて完全に除く。析出銅の多い場合はただちにプリント紙を試料面からはぎとる。析出銅の少ない場合は試料の上に銅片をのせ一定時間加圧し、接触を十分行なわせた後プリント紙を試料面からはぎとる。

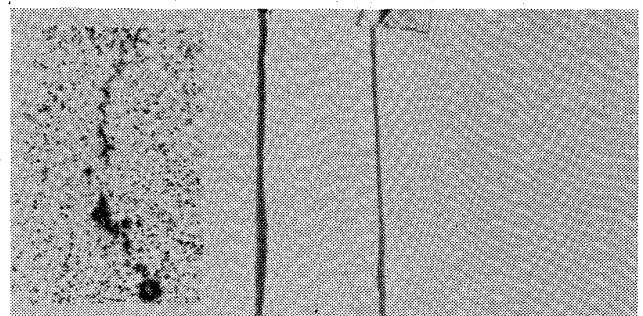
(注意) Cu の着色が強すぎると青色から黄色に変わるので、黄色を呈した場合は研摩面とプリント紙との接触時間を減じて再度行なう必要がある。なおこの方法で得た Cu プrintの着色はほとんど退色しないので保存できる。

#### 3.2 応用例と考察

実際試料に先立つて、10円銅貨について Cu プrintを行なつたが、拡散のない鮮明なプリントが得られた。つぎに Cu を 1.1, 2.2, 4.1, 5.9, 10.6, 14.6, 19.8 および 29.9% 含む鋼 (ほかに C, Si, Mn, Cr を含む) を溶製して実験した。

Cu を 19.8 および 29.9% 含む試料は肉眼によつても銅の析出が認められた。接触時間は約 5sec, 15sec, および 60sec とし、軽くローラーを廻して行なつた。Cu を 4.1~29.9% 含む試料は全面に Cu の着色が見られ、着色度は Cu 含有量および接触時間に応じて濃い結果を与えた。これに対し、Cu 1.1% および 2.2% 含む試料は全く発色せず、圧力  $9\text{ kg/cm}^2$  で 5min および 30min 接触させた場合でも、全く Cu の発色は認められなかつた。したがって Cu 1.1% および 2.2% を含む試料には析出銅がなく、4.1% 以上含む試料には析出銅があるように思われる。そこで Cu 2.2% 試料と 4.1% 試料の顕微鏡組織を調べたところ (etching 王水)、前者には Cu の析出はないが、後者には粒界に Cu が析出している状態が認められた。この結果から析出銅は発色するが、地鉄に溶けている Cu は発色しないとする仮説を一応支持していると考えられる。

つぎに 18-8-Cu 鋼 (Cu 5% 添加) に応用した結果の一部を、Photo. 1 に示す。写真の右側は鍛造試料中心部のプリントで、微細な Cu が析出しているように見受けられる。左側は鍛造試料を  $1100^\circ\text{C} \times 5\text{hr}$  加熱後 W.Q. した場合の Cu プrintである。鍛造試料中に析出銅が実際に存在するとすれば、この処理で地鉄に溶け



( $1100^\circ\text{C} \times 5\text{hr} \rightarrow \text{W.Q.}$ )

(forged)

Photo. 1. Copper print of 18-8-Cu steel. (x1)

込むことが予想され、予想通り Cu の着色は認められない。なおこの試料のエレクトログラフ法による Cu プリントは均一な Cu の分布を示した。

この 18-8-Cu 鋼 (Cu 5% 添加) のプリント結果から鍛造試料に析出銅の存在が推定されるが、実際には Cu が富化しているだけなのか、または  $\text{NH}_4\text{OH}$  によつて容易に浸される金属組織がある場合、その組織に溶け込んでいる Cu がたまたまプリントされたに過ぎないとも考えられる。

この接触プリント法は  $\text{NH}_4\text{OH}(1+4)$  により、析出 Cu (またはこれに近い) のみ溶かすことを前提にしているので、念のため試料を  $\text{NH}_4\text{OH}(1+4)$  に浸し抽出した液の化学分析を行なった。また最終的にはエレクトロンプローブマイクロアナライザーにより析出銅の有無を確かめた。まず抽出液の分析結果は約 80% 以上が Cu で、残りは Ni であり、Fe, Cr は tr. であつた。エレクトロンプローブマイクロアナライザー (日立, XMA-M1) では、Cu がかなり富化されているところが確認されたが、析出銅の存在は認定できなかつた。つぎにスケール直下に Cu の富化する場合がある含 Cu 鋼について応用したが、結果については省略する。

#### 4. 結 言

4.1 エレクトログラフによる銅プリント法を検討し、つぎの方法を確立した。

まず試料研磨面に飽和  $\text{NH}_4\text{F}$  溶液を含ませた汙紙を密着させ、試料表面層を電気的に汙紙へ溶出させこの汙紙にキュプリゾン溶液を吹きつけて銅を発色させる。この方法では鋼中の 0.04% 以上の銅が検出され色の濃淡により半定量的な判定ができる。しかし拡散などのためプリント像はシャープでなくまた退色しやすい欠点がある。

4.2 接触法による銅プリント法を検討し、つぎの方法を確立した。

脱銀した写真用印画紙を発色溶液 ( $\text{NH}_4\text{F}$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$  およびキュプリゾンを含む) 中に浸し、これを一定時間試料研磨面に密着させることにより容易に得られる。この方法では銅の多い場合のみ発色するので銅の偏析状態を知ることができ、プリント像はシャープでしかもほとんど退色しない。Cu 1~30% 添加鋼 (ほかに C, Si, Mn, Cr を含む)、18-8-Cu 鋼 (Cu 5% 添加) およびスケール直下に銅が富化する場合のある含銅鋼に應用した。

#### 文 献

- 1) M. NIESSNER: Mikrochemie, 12 (1932) 1, p. 24; C. A. 26 (1932), p. 5871
- 2) H. W. MERMANCE & H. V. WADLOW: Electrography and Electro-Spot Testing [Physical Method in Chemical Analysis], Academic Press Inc. Publishers 2 (1951), p. 156
- 3) M. S. HUNTER, J. R. CHURCHIL & R. B. MEARS: Metal Progress, 42 (1942), p. 1070
- 4) P. R. MONK: Analyst, 78 (1953)
- 5) E. FITZER: Arch. Eisenhüttenw., 25 (1954), p. 321

- 6) 塩原: 分析化学, 11 (1962), p. 664; 分析化学, 12 (1963), p. 283; 金属学会誌, 27 (1963), p. 333; 日本化学雑誌, 84 (1963), p. 913; 金属学会誌, 28 (1964), p. 36
- 7) M. E. LEVY: Iron Age, 164 (1949), p. 98
- 8) M. HANSEN: Constitution of Binary Alloys, (1958), p. 581

### (179) クロラニール酸バリウムによる鋼中のホウ素の吸光光度定量法

トピー工業 工博○若松茂雄

#### Spectrophotometric Determination of Boron in Steel with Barium Chloranilate.

Dr. Shigeo WAKAMATSU.

#### 1. 緒 言

Ba, Hg, Sr, La, Th, などのクロラニール酸塩は、すでに  $\text{SO}_4$ , Cl, F,  $\text{PO}_4$  などの間接吸光光度定量用の試薬として使用されている。たとえば、 $\text{SO}_4^{2-}$  を含む溶液にクロラニール酸バリウムを加えると、 $\text{BaSO}_4$  が沈殿し、これと対応するクロラニール酸が遊離し赤紫色を呈する。これは  $\text{SO}_4^{2-}$  の量に比例して呈色度が異なるから、この吸光度を測定することにより間接的に  $\text{SO}_4$  の定量が可能となる。

SRIVASTAVA らは新しく  $\text{H}_3\text{BO}_3$  を含む溶液に酒石酸とクロラニール酸バリウムを加え、B をホウ素酒石酸バリウムとして沈殿させ、遊離したクロラニール酸の吸光度を測定し、間接的に B を定量する方法を発表した。

著者は以前、高ホウ素鋼中の B をホウ素酒石酸バリウム重量法によつて定量し<sup>2)</sup>、この方法に経験を持つのでこの方法を鋼中の微量の B の定量に應用することを試みた。以下、この実験の経過について報告する。

#### 2. ホウ素酒石酸バリウムの沈殿生成条件

著者の以前の研究<sup>2)</sup>では液量約 50 ml の pH 8.6~9.2 の溶液に  $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液 (20%) 10 ml, 酒石酸溶液 (10%) 5 ml, および  $\text{BaCl}_2$  溶液 (10%) 5 ml を加え、液量を 100 ml 以内とし、液温を  $20^\circ\text{C}$  以下に保ち、10~20 min 反応させた場合、0.1~6 mg の範囲の B が定量的に沈殿するのを認めた。

これに対して SRIVASTAVA らは 0.1 mg 以下の B を対象として、被検溶液 4 ml に緩衝溶液 (酒石酸 1.4 g,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  24 g, および 15N,  $\text{NH}_4\text{OH}$  10 ml を水に溶解し 100 ml としたもの) 1 ml およびアセトン 5 ml を加え、pH を 8, 液量を 10 ml とし、これにクロラニール酸バリウム結晶約 0.04 g を加え、30 min 振りまぜ反応させている。

この条件で 0.1 mg 以下の微量の B が試薬と反応し、定量的に沈殿するかについては、原報において検討がなされていず、著者の実験結果からみても疑問がある。特に沈殿生成時の液温についてなら規定がないのは、ホウ素酒石酸バリウムの沈殿生成が液温に大きく影響される事実からみて不審である。よつて、これらの点について検討を行なった。