

ボロン処理鋼中の微量ボロンの態別定量*

70572

若 松 茂 雄**

Metallographic Analysis of Microamount of Boron in Boron Treated Steel

Shigeo WAKAMATSU

Synopsis:

This paper is a part of the general investigation of new metallographic analyses for steel. A simple and reliable method is described for the metallographic analysis of microamount of boron in boron treated steel, by a new electrolytic extraction method using NaCl-EDTA solution as an electrolyte.

The procedure is as follows:

1. Separation of boron compound from steel.

(a) Cover the steel sample with close-texture filter paper as a diaphragm, connected as an anode, is dissolved into 100 to 150 ml of 1% NaCl-5% EDTA electrolyte (pH 6~7) at a current density of 50 mA/cm² for 2 to 4 hr. Remove the anode, and residue is collected into the filter paper. Transfer the paper and residue to a quartz beaker, and 20 ml of HNO₃ (1:2) and boil for 5 min.

(b) Filter and wash with hot water. Add 12 ml of H₂SO₄ (1:1) and 6 ml of H₃PO₄ (1:1) to the filtrate and evaporate to copious fumes. Dissolve the salt with 50 ml of water, cool, dilute to 250 ml, and determine boron as carbide continue in accordance with section 2.

(c) Add 12 ml of H₂SO₄ (1:1) and 10 ml of H₂O₂ to the electrolyte and boil for 30 min, cool, dilute to 250 ml, and determine boron as solid solution continue in accordance with section 2.

(d) Transfer the paper and residue (Paragraph (b)) to a quartz beaker, add 20 ml of HCl (1:1) and boil for 10 min.

(e) Filter and wash with hot water. Add 1 ml of HNO₃ (conc.), 6 ml of H₂SO₄ (1:1) and 4 ml of H₃FO₄ (1:1) to the filtrate and evaporate to copious fumes. Dissolve the salt with 10 ml of water, cool, dilute to 100 ml, and determine boron as oxide continue in accordance with section 2.

(f) Transfer the paper and residue (Paragraph (e)) to a platinum crucible, and ignite at 500 °C. Add 1 g of Na₂CO₃ and heat gradually until fusion is complete. Cool, take up the melt in 6 ml of H₂SO₄ (1:1), and dilute to 100 ml, and determine boron as nitride continue in accordance with section 2.

2. Determination of boron compound.

Transfer 25 ml of each of the solution of section 1. (b), (c), (e), and (f) to separatory funnel. Add 10 ml of water and 5 ml of HF (5%) and let stand for 1 hr. Add 20 ml of water, 2 ml of methylene blue solution (0.001M) and 25 ml of dichloroethane, and shake for 1 min. Let stand for 5 min to allow the layers to separate. Filter the dichloroethane solution through a dry filter paper into a dry absorption cell. Measure the absorbance against blank solution at 660 mμ.

(Received Oct. 18, 1969)

1. 緒 言

ボロン処理鋼中のBには焼入性の向上に寄与する形態のもの (effective B) と、寄与しない形態のもの (ineffective B) とが存在し、前者は地鉄に固溶した固溶体としてのBのみで、窒化物、酸化物など、他の形態のBはすべて後者に属するとされている²⁾。このためBの態別定量は古くから要望されていたものの、ボロン処理鋼のような微量のBの場合、これを形態別に分離することが技術的に困難であつたこと、ごく微量のBの定量に適する感度が高く、しかも、再現性のよい定量方法がなかつたこと、などの理由により従来ほとんど研究されてい

なかつた。最近にいたりBの態別定量に関する報告が2~3見うけられるようになった^{3)~5)}とはいえ、これらもまだ部分的であり、しかも、検討不十分な点もかなりあるように見うけられる。全組織の系統的な分離、ならびに定量方法はまだ確立されていない。

著者はかねてから鋼中の微量添加成分の系統的な態別定量に関する一連の研究を行なつていて、すでに高張力鋼中のNb⁶⁾およびチタン処理鋼中のTi⁷⁾について報告した。今回はその一環として、上述のような状況にあ

* 昭和44年10月本会講演大会にて発表
昭和44年10月18日受付

** トビー工業 (株) 技術部 工博

認められている⁴⁾⁵⁾酸化物は鋼中の B は B_2O_3 のような単純な形態でなく、酸化鉄との複酸化物を形成しているといわれている¹⁷⁾¹⁸⁾。

実際の鋼中にどのような形態の B が存在するか、今回実験に用いた Table 2 の試料 4 の電解抽出残渣について、Table 1 の条件で X 線回折を行なった。

この結果は Fig. 1 に示すごとくで、電解抽出したままの残渣からは Fe_3C および $Fe_{23}(C, B)_6$ に相当する回折線が得られた。このような組成の鋼の場合、主として $Fe_3(C, B)$ が生成するといわれている¹⁵⁾¹⁶⁾が、 $Fe_{23}(C, B)_6$ のみが検出されたのは Cr その他共存成分の影響によるのではないかと思われる。また、これを HNO_3 (1+2) で処理したあとの残渣からは、BN, $Fe^{3+}_3BO_6$, $Fe^{2+}_2Fe^{3+}BO_5$, $Fe^{2+}_2Fe^{3+}BO_5$ などのほか 2~3 不明の回折線が得られた。これは B を含む化合物でないことは確実であるが、それ以上の点については検討しなかつた。

以上の諸文献および X 線回折結果から、ボロン処理鋼中の B は固溶体としてのほか、 $Fe_3(C, B)^{15)}$, $Fe_{23}(C, B)_6$ のようなボロセメントタイトとして、BN の形態の窒化物として、 $Fe^{2+}(BO_2)_2^{18)}$, $Fe^{3+}_3BO_6$, $Fe^{2+}_2Fe^{3+}BO_5$, $Fe^{2+}_2Fe^{3+}BO_5$ のような酸化鉄との複酸化物として、それぞれ存在することが推定される。よつて、これら各形態の B を 1 試料から順次系統的に分離し、それぞれ定量する方法について検討を行なうこととした。

3. 実験試料

実験ならびに 態別定量用試料として Table 2 に示す 4 種のボロン処理鋼、および空試験液用、合成試料用その他のために B 不含の炭素鋼 1 種を使用した。

試料はいずれも高周波炉で溶製、鍛造したままのもので、これらを $5 \times 5 \times 70$ mm の棒状に切断加工し実験に供した。ただし、これらの試料はこの実験のためにとくに溶解作製されたものではない。たまたま手もとにあつた試料のうちから、B 量がほぼ等しく、C 量の異なるものを選び使用した。

4. 試薬、器具および装置

4.1 試薬

試薬類は得られる範囲の最高純度のものを使用した。水はイオン交換純水をさらに蒸留して使用した。主要なもののみをつぎにあげる。

(1) 電解液: NaCl 10 g および EDTA 2 ナトリウム (2 水塩) 50 g を水約 900 ml に溶解し、 NH_4OH (1+1) を加えて pH を 6~7 に調節したのち、水を加

えて 1 l とする。

(2) 洗浄液: EDTA 溶液 (0.01M) に NH_4OH (1+1) を加えて pH を 6~7 とする。

(3) メチレン青溶液 (0.001M): メチレン青 0.187 g を水 500 ml に溶解する。

(4) 1,2-ジクロロエタン

(5) ボロン標準液 (0.5 $\mu gB/ml$): H_3BO_3 0.1429 g を水に溶解し 500 ml にしたものの、一部をとり 100 倍にうすめて使用する。

(6) 合成 BN: 市販品を 200 メッシュ以下に粉碎して使用した。この物の B 含有量は 43.10% であつた。

(7) 合成酸化物 B: 中山ら¹⁵⁾の方法に準じて作製した。すなわち、あらかじめ鉄るつぽに B_2O_3 を入れて溶融しておき、これにミルスケール粉末を加え $900^\circ C$ で 1 hr 溶融する。冷却後、融塊を粉碎しメタノールで処理して過剰の B_2O_3 を溶解除去する。これを濾過、洗浄、乾燥後、さらに 200 メッシュ以下に粉碎する。

この酸化物 B の組成を X 線回折で同定したところ、Fig. 1(b) および文献¹⁵⁾中に示されたと同様な回折線図が得られ、ほぼ実際の抽出残渣中に存在するのと等しい各種の酸化物 B が形成されているのが認められた。この物の B 含有量は 8.59% であつた。

なお、合成 BN および合成酸化物 B 中の B は、ほう素酒石酸バリウム重量法¹⁹⁾²⁰⁾によつて定量した。

(8) 合成 B_4C : 市販品を使用。

4.2 器具

ビーカーは石英製、電解槽、洗瓶、分液ろうと、ろうと、メスシリンダー、試験瓶などの器具、容器類はポリエチレンなどのプラスチック製を使用し、ガラス製器具は一時的に使用するメスフラスコ、ピペット、およびビュレット以外はいつさい使用しなかつた。

4.3 装置

(1) 電解装置: 既報⁸⁾と同じで、整流器、電解槽、冷却水槽、不活性ガス送入管などから構成される。

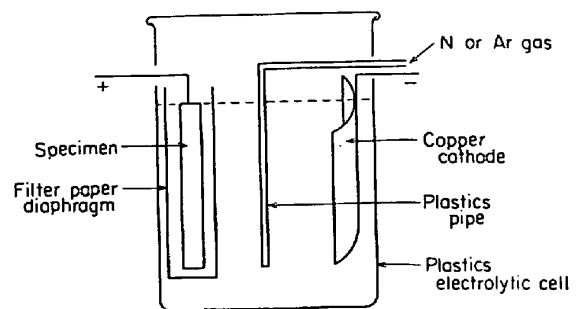


Fig. 2. Apparatus for electrolytic separation of boron compounds.

電解槽はポリエチレン製ビーカーに時計皿のふたをした程度のものでよいが、電解中なるべく電解液が直接空気に触れる機会を少なくすることが必要であるから、Fig. 2 のようなきつちりとふたのできる構造の容器を用いるのが望ましい。また、不活性ガスの流通だけでは電解液の攪拌の不十分な場合は、マグネチックスターラーを用いるとよい。

電解にあたっては濾紙を隔壁として用いる。すなわち、11 cm の濾紙 (5 種 C) を径約 8~9 mm の円筒状に巻き、一端から 30~40 mm の部分で折りまげ、その部分にプラスチックのリングまたはゴム輪をはめ固定する。これに試料片を挿入し電解槽中に入れ、直立させた状態で保持する。

(2) 分光光度計: 島津スペクトロニック 20. 吸収セルは 11 mmφ 試験管型を使用。

5. 態別分離ならびに定量操作

5.1 態別分離操作

(1) 電解槽に電解液を、試料を 1 g 分解するときには 100~120 ml, 2 g 分解するときには 130~150 ml 入れ、あらかじめ秤量した試料を陽極、銅板を陰極として N または Ar ガスを電解液中に通しながら、50 mA/cm² 以内の電流密度で、試料中の全 B 量が 0.002% 以上のときは 1 g (電解時間約 2 hr), 0.002% 未満のときは 2 g (約 4 hr) 分解するまで電解を行なう。

この間 20~30 min おきに BTB (ブロムチモールブルー) 試験紙を用い電解液の pH をしらべ、もし試験紙が濃青色を呈したならば H₂SO₄(1+1) を滴加して、電解液の pH をつねに 6~7 の範囲に保つようにする。また、電解槽を水冷し液温を 25°C 以下に保つようにする。

(2) 電解終了後、試料の残片および濾紙を、その状態のまま引きあげ別のビーカーに移す。濾紙を拡げ、濾紙に付着している残渣の大部分を、洗浄液の入った洗瓶で吹き落とす。この濾紙の切片を用い試料残片に付着している残渣を数回拭き落とし、さらに洗浄液で洗浄したのち、取りだし、洗浄、乾燥後秤量する。

(3) ビーカー中で濾紙を十分破碎したのち、濾紙 (5 種 B) を用いて濾過し、洗浄液で 5~6 回洗浄し Fe その他の金属イオンを除去する。

(4) 電解液に濾洗液を合わせ H₂SO₄(1+1) 12 ml および H₂O₂ 10 ml を加え、加熱して約 30 min 煮沸して過剰の H₂O₂ を完全に分解する。冷却後、250 ml メスフラスコへ入れ標線まで水を加える。以下後記 5.2 (1)~(5) にしたがって操作し、固溶体としての B を

定量する。

(5) 上記 (3) の残渣は濾紙ごとビーカーに入れ HNO₃(1+2) 20 ml を加え、加熱し約 5 min 煮沸しセメントタイトを分解するとともに濾紙を破碎する。濾紙 (5 種 A) を用い別のビーカー中に濾過し、温水で 4~5 回洗浄する。

(6) 濾洗液に H₂SO₄(1+1) 12 ml および H₃PO₄(1+1) 6 ml を加え加熱蒸発し、約 10 min 濃厚な H₂SO₄ 白煙を発生させて HNO₃ を完全に駆除する。冷却後、少量の水を加えて塩類を溶解し、250 ml メスフラスコへ入れ標線まで水を加える。以下後記 5.2(1)~(5) にしたがって操作し、ボロセメントタイトとしての B を定量する。

(7) 上記 (5) の残渣は濾紙ごとビーカーに入れ HCl(1+1) 20 ml を加え、加熱し約 10 min 煮沸し酸化物を分解するとともに濾紙を破碎する。濾紙 (5 種 A) を用い別のビーカー中に濾過し、温水で 4~5 回洗浄する。

(8) 濾洗液に HNO₃ 1 ml, H₂SO₄(1+1) 6 ml および H₃PO₄(1+1) 4 ml を加え加熱蒸発し、約 10 min 濃厚な H₂SO₄ 白煙を発生させ HNO₃ および HCl を完全に駆除する。もし、白煙発生近くなつて有機物による褐色沈殿が生じたならば、HNO₃ 1 ml を追加して分解する。冷却後、少量の水を加えて塩類を溶解し、100 ml メスフラスコへ入れ標線まで水を加える。以下後記 5.2(1)~(5) にしたがって操作し、酸化物としての B

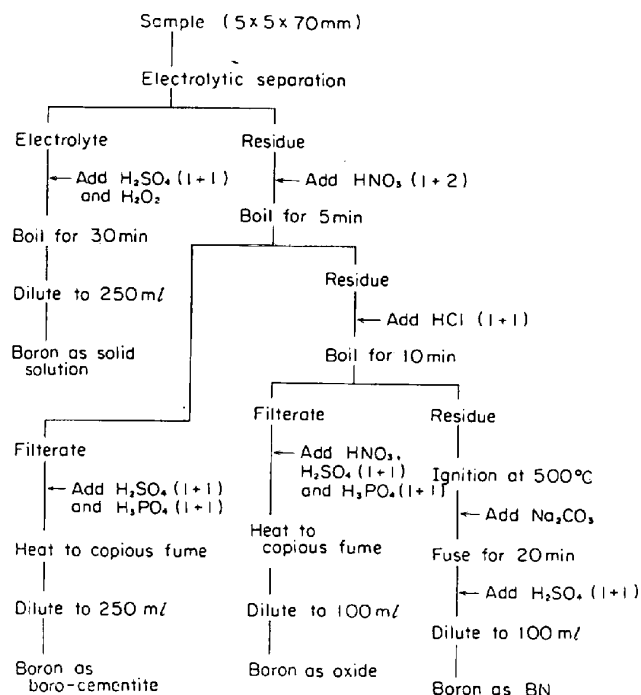


Fig. 3. Flow sheet for metallographic separation.

を定量する。

(9) 上記(7)の残渣は濾紙ごと白金るつぼに移し約 500°C で強熱灰化後、無水 Na_2CO_3 1 g を加え約 20 min 溶解する。冷却後、ビーカー中で $\text{H}_2\text{SO}_4(1+1)$ 6 ml および少量の水により融塊を溶解し、白金るつぼを取りだしたのち、100 ml メスフラスコへ入れ標線まで水を加える。以下後記 5.2(1)~(5)にしたがって操作し、BN としての B を定量する。

以上の操作の概要を Fig. 3 に示す。

5.2 定量操作

(1) 上記 5.1(4), (6), (8) および (9) の各メスフラスコから 25 ml ずつを分取し分液ろうとに入れる。これに水 10 ml および HF (5%) 5 ml を加え、振りまぜたのち 1 hr 放置する。

(2) 水 20 ml およびメチレン青溶液 2 ml を加え振りまぜたのち、たたちにジクロロエタン 25 ml を加え 1 min はげしく振りまぜる。

(3) 5 min 放置して 2 層に分離後、下層のジクロロエタン相を乾燥濾紙 (5 種 A, 9cm) を用いて濾過し、最初の流出液約 5 ml を捨てたのち、吸収セルに入れる。

(4) それぞれの場合に対応する空試験液を対照として波長 660 m μ における吸光度を測定する。

(5) あらかじめ作製してある検量線より固溶体、ボロセメント、酸化物および BN としての B 量を求める。

(6) 空試験液: 分析試料となるべく組成の近似した B 不含の鋼を、分析試料と同時に並行して上記 5.1(1)~(9) および 5.2(1)~(3) にしたがって処理し調製する。

(7) 検量線: $\text{H}_2\text{SO}_4(1+1)$ 12 ml に水を加えて 250 ml とする。これから 25 ml ずつを分液ろうとに分取し、ボロン標準液を 0, 1, 3, 5 および 8 ml を、それぞれに加え、つぎに液量の合計がいずれも 35 ml となるように不足分の水を加える。これに HF (5%) 5 ml を加え、以下 5.2(1)~(4) にしたがって処理し吸光度を測定し、B 量との関係線を作製する。ただし、この場合は対照液に B 添加量 0 のものを用いる。

6. 鋼中の B の系統的態別分離

6.1 固溶 B と化合物 B との分離

前記のように焼入性の向上に寄与するのは固溶体としての B のみだとされているところから、固溶 B のみを分別定量する試みは古くからなされている。RUNGE ら²¹⁾ は試料を水蒸気を含む H 気流中でオーステナイト化温度以上に加熱し脱 B を行なわせる、いわゆる熱拡散法を応

用して固溶 B の分離を行なった。最近阿部ら²²⁾ も同様な方法で固溶 B の分離を行なったが、この方法によつて得られた固溶 B の値が、Br-エステル抽出法によつて得られた値と一致するところから、Br-エステル抽出法を effective B の定量方法として推奨している。

しかし、この熱拡散法は一方では試料中の全 B の定量にも利用されていて^{22)~24)}、鉄鋼中の全 B の定量に適用した例²⁴⁾もある。したがつて、こうした方法で果たして固溶 B のみが分離されるか否か疑問がある。そこで、本研究では固溶 B のみを分離するのに最も適していると思われる、著者の考案した NaCl-EDTA 溶液を電解液として使用する電解抽出法²⁵⁾を利用することとし、この方法と Br-エステル抽出法との比較を行なった。

すなわち、Table 2 の試料 1 および 4 を電解抽出法の場合は、前記 5.1(1)~(4) および 5.2(1)~(5) にしたがって処理し、電解液中に溶解した B の定量を行なった。また、5.1(3) で得た濾紙上の残渣を、たたちに 5.1(9) および 5.2(1)~(5) にしたがって処理し、電解抽出残渣中の B を定量した。

Br-エステル抽出法の場合は、原報²⁵⁾に操作方法の記載がないため、学振の AIN 抽出のための Br-エステル抽出法²⁵⁾を用い、この方法により試料 1 g を分解したのち、抽出残渣を 5.1(9) および 5.2(1)~(5) にしたがって処理し、残渣中の B を定量した。固溶 B に相当する溶液中の B は、Table 2 の全 B 量と残渣中の B 量との差をもつて表わした。

これらの結果は Table 3 に示すごとくで、試料 1 については両者ほぼ近い値が得られたのに対し、試料 4 ではいちじるしく異なつた値が得られた。

本電解抽出法ではセメント以外の炭化物、硫化物、窒化物、酸化物などの析出物、介在物のほとんどすべてが定量的に抽出分離される²⁵⁾のに対し、Br-エステル抽出法ではセメントのほとんど全部が分解され、硫化物、窒化物、酸化物なども一部の比較的不安定なものは分解される²⁶⁾といわれている。この差が Table 3 の結果に示されたものと推察される、すなわち、後記のように試料 1 ではボロセメントがごく微量であるのに反し、試料 4 では B の大部分がボロセメントとして存在している。Br-エステル抽出法はこのボロセメントに作用し分解するために、ボロセメントの微量な試料 1 では電解抽出法とほぼ等しい結果が得られたが、ボロセメントの多い試料 4 では固溶 B に相当する分解溶液中の B 量がいちじるしく過大になつたものと思われる。

以上の実験および考察から、本電解抽出法は固溶 B の

Table 3. Comparison of method for extraction of boron as solid solution.

Sample	B in electrolyte or ester-halogen solution (%)		B in residue (%)	
	Electrolytic extraction (direct)	Ester-halogen (diff.)	Electrolytic extraction (direct)	Ester-halogen (direct)
1	0.0025	0.0027	0.0005	0.0002
4	0.0002	0.0019	0.0029	0.0010

抽出分離のための方法として、Br-エステル抽出法よりも信頼性が大き、すぐれているといえると思う。熱散法も、Br-エステル抽出法と等しい結果が得られるとすれば、この方法もボロセメンタイトに作用し分解するものと考えられ、固溶Bの抽出分離法としては、とくにC量の多い試料の場合適当ではないと思われる。

6.2 ボロセメンタイトとその他の化合物 B との分離

前記のようにBを含有する鋼中にはBを固溶したセメンタイト、すなわち、ボロセメンタイトが存在するといわれており、本実験に用いた試料のX線回折結果からも、その存在が認められた。しかし、一般にはボロン処理鋼のような低C、低Bの鋼ではBの炭化物は存在しないと考えられている。このため従来通常の鉄鋼中の全Bの定量においてはもちろん、態別定量においてもボロセメンタイトは問題にされたことがなく、なんらの考慮もはらわれたことがなかつた。よつて、そのボロセメンタイトの存在の確認と分離法に関し、つぎの実験を行なつた。

Table 2 の試料 1 および 4 を前記 5.1(1)~(3) にしたがつて処理(ただし、隔壁として濾紙の代わりに半透性の素焼の円筒を用い、また、残渣の濾別にはアスベストを使用した)したのち、濾別した抽出残渣を HNO₃ (1+1) 20 ml あるいは HNO₃ (1+2) 20 ml で 5 min 煮沸し分解する。これをアスベストを用い濾過、洗浄、不活性ガス中で乾燥後、電量滴定法により残渣中のCを定量した。

この結果は Table 4 に示すごとく、いずれの試料の場合も HNO₃ 処理後の残渣中にCの存在は認められなかつた。このことは本実験で使用したボロン処理鋼の電解抽出残渣中には HNO₃ に分解する炭化物のみが存在

Table 4. Decomposition of carbides with HNO₃.

Sample	C found (%)	
	HNO ₃ (1+1)	HNO ₃ (1+2)
1	nil	nil
4	nil	nil

することを物語るものであり、この炭化物は Fig. 1(a) のX線回折結果から主としてセメンタイトであることが推定される。

B₄C はもし存在するとすれば Table 6 から B₄C は HNO₃ に不溶であるから、Table 4 に若干のCが定量されるはずである。したがつて B₄C は存在しないといえると思う。その他の炭化物では試料 4 に (Fe, Cr)₃C の存在が考えられるが、これはたとえ存在したとしても本態別定量には影響がないので無視できる。

このセメンタイト中にBが固溶している。すなわち、ボロセメンタイトが存在するとすれば、HNO₃ 処理溶液中にBが検出されるはずである。そこで、前記の実験で得られた HNO₃ 処理後の溶液を、前記 5.1(6) および 5.2(1)~(5) にしたがつて操作しBを定量した。この結果を Table 5 に示す。

Table 5 から、試料によつて多少の差はあるものの、いずれの試料においても、セメンタイト中にBを含んでいるのが認められた。しかし、電解抽出残渣の HNO₃ 処理によつて炭化物以外の酸化物、窒化物などの形態で存在するBが、どのような挙動を示すか不明であつて、Table 5 で得られたBのすべてがボロセメンタイトとしてBであるとは、ただちに断定はできない。

Bの窒化物、酸化物などが HNO₃ その他の酸に対してどのような挙動を示すか、従来の文献では明らかにされていないので、今回新たに合成化合物を用いて定性的な試験を行なつた。

Table 6 に示す各化合物 1 mg に、同じく Table 6 に示す各種の酸 20 ml ずつを加え 10 min 煮沸したのち、その溶液の一部についてアルカリ滴定を行ない、空試験値以上の標準液を消費しなかつたものを不溶、未分解残渣分がありながら若干の標準液を消費したものを微

Table 5. Determination of boron in filtrate.

Sample	B found (%)	
	HNO ₃ (1+1)	HNO ₃ (1+2)
1	0.0004	0.0004
4	0.0021	0.0020

Table 6. Solubility of boron compounds.

Compounds	HNO ₃		H ₂ SO ₄		HCl		Aquaregia
	(1+1)	(1+2)	(1+3)	(1+6)	(1+1)	(1+2)	
B ₄ C	C	C	C	C	C	C	C
BN	C	C	C	C	C	C	B
B oxides	B	C	B	B	A	A	A

A: Soluble B: Soluble a little C: Insoluble

溶, 肉眼的に大部分が分解したと認められたものを可溶とした。

この結果は Table 6 に示すごとくである。Table 6 から, HNO₃(1+1) には酸化物 B の一部が分解するおそれがあるが, HNO₃(1+2) の場合は BN, 酸化物 B ともしも不溶で, そのおそれのないことがわかった。したがって, Table 5 の HNO₃(1+2) で処理した溶液中から得られた B はすべてボロセメントイトとしての B だといえると思う。

また, Table 4, 5 および 6 の結果から, 電解抽出残渣を HNO₃(1+2) 20 ml で処理し 5 min 煮沸すれば, ボロセメントイトとしての B のみが分解し酸化物および窒化物としての B は残渣中に残り, 相互の分離が可能であることがわかる。よって, 酸化物 B および窒化物 B からボロセメントイトの分離にはこの方法を用いることとした。

なお, Table 5 においてボロセメントイトとしての B が, 試料 1 ではごく微量であるのに対し, 試料 4 ではいちじるしく多く, 試料中の B の大部分がボロセメントイトとして存在していることを示している。これは従来の常識からは考えられないことなので再検討を行なったが, 分離ならびに定量操作上に誤まりはなかつた。試料によつてはボロセメントイトがいちじるしく多い場合があり, これは後にも述べるように C 量と関係があるようである。

6.3 酸化物 B と窒化物 B の分離

阿部ら²⁷⁾は酸化物 B と窒化物 B との分離に王水を使用しているが, Table 6 にみるように王水には BN も若干分解する傾向が認められる。本実験ではより安全な HCl を使用することとした。HCl(1+1) と較(1+2) との比では, HCl(1+1) のほうが酸化物 B の分解がより迅速, 容易であり, かつ, BN に作用する傾向も認められなかつた。よって, これを使用しつぎの実験を行なった。

B 不含の炭素鋼および試料 4 を前記 5.1(1)~(3), (5), (7), (8) および 5.2(1)~(5) にしたがって処理し, 酸化物としての B を定量した。ただし, B 不含炭素鋼の場合は, 5.1(1) の電解にさいし, 隔壁として

Table 7. Separation of boron oxides from BN.

Sample	B compounds added (mg)	Sample dissolved (g)	Aliquot of sample solution	B found
Carbon steel	B oxides: 0.35 BN: 0.50	2.1030	(B in final solution) 3.0 μg	3.0 μg 3.0 μg
4	—	2.0713	1/4	0.0002% 0.0002%

用いる沓紙円筒内に合成酸化物 B 0.35 mg および合成 BN 0.50 mg を加え, 4 時間電解を行ない約 2 g の試料を分解した。また, 5.1(8) では H₂SO₄(1+1) 12 ml および H₃PO₄(1+1) 6 ml を加え白煙処理を行ない, 250 ml メスフラスコを使用した。この結果を Table 7 に示す。

Table 7 から酸化物 B は 5.1 の操作によつた場合, 電解液中における 4 時間の浸漬, HNO₃(1+2) 20 ml による煮沸煮処理にも作用されないが, HCl(1+1) 20 ml には完全に分解されることが認められる。また, BN はこれらの処理によつてなら作用されないことが, Table 7 の酸化物 B 定量結果から推察される。

このような態別分離法の研究においては, 現在のところほかに適当な方法がないため, 合成化合物を用いて検討を行なうのが普通である。このさい問題となるのは実際に鋼中に存在する化合物と, 合成化合物とが, 必ずしも化学的, 電気化学的性質が一致するとは限らないことである。これは一般に実際の化合物が合成化合物のような単純な組成でないこと, また, たとえ組成的には等しくても, 粒度その他形態的な差のある場合があること, などによるものと考えられる。

しかし, 本研究の化合物 B の場合, 実際の化合物と合成化合物では, 酸化物, 窒化物とも従来の文献および今回の X 線回折結果から, 組成的にはほぼ等しいと考えられるので, 基本的な性質にはそれほどの差はないように思われる。ただ, 粒度, 形態などの面では実際の化合物と合成化合物では当然差のあることが考えられる。一般に鋼中に析出する各種の炭化物, 窒化物などは, ごく微細な場合が多く, 化学的に不安定となつているため, 抽

出分離にさいし分解しやすく、その点で合成化合物と差を生じることが多い。化合物 B の場合も実際の化合物と合成化合物との間に、このような差のあるおそれがある。しかし、通常鋼中に存在する酸化物 B および窒化物 B は比較的安定で、希薄な酸などでは分解しがたいといわれている。とくに窒化物 B は酸化剤共存における H_2SO_4 , H_3PO_4 による白煙処理、あるいはアルカリ溶融によるかしなければ完全に分解しないとされており、経験的にかなり難溶性であることが知られている。

試みに、試料 4 を電解して得た抽出物を $HNO_3(1+2)$ で処理した残査中の B と、さらにこの残査をふたたび $HNO_3(1+2)$ で処理したあとの残査中の B とを、定量し比較した結果、Table 8 に示すごとく両者に差は認められなかつた。この事実からも前記のことが裏付けられ、少なくとも実際の化合物 B が合成化合物よりも不安定であるとはいえないと思う。

以上の実験ならびに考察から、Table 7 の合成試料の結果をもつて実際の場合を類推しても大なる誤まりはなく、Table 7 の試料 4 の酸化物としての B 定量結果も信頼しうるものと考えられる。

6.4 窒化物 B の分解

前項の方法によつて酸化物 B を分離したあとの残査は、窒化物 B のほか多量の沓紙繊維が共存している。これらを同時に分解するため、操作の容易である点から従来鉄鋼中の B 定量における酸不溶性 B の分解に広く用いられている、強熱灰化後 Na_2CO_3 で溶融する方法を利用した。

すなわち、前項 6.3 の実験の 5.1(7) の操作で得た、B 不含炭素鋼 および 試料 4 の残査を、ひきつづき 5.1(9) および 5.2(1)~(5) にしたがつて処理し窒化物

Table 8. Solubility of boron oxides and BN in steel.

B as B oxides and BN (%)	
1 st treated with HNO_3	2 nd treated with HNO_3
0.0009 0.0010	0.0009 0.0009

Table 9. Determination of boron as nitride.

Sample	B compounds added (mg)	Sample dissolved (g)	Aliquot of sample solution	B found
Carbon steel	B oxides: 0.35 BN: 0.50	2.1030	(B in final solution) 2.2 μg	2.1 μg 2.2 μg
4	—	2.0713	1/4	0.0007% 0.0007%

としての B を定量した。ただし、B 不含炭素鋼の場合は 5.1(9) では $H_2SO_4(1+1)$ 150 ml を加え、1 l メスフラスコを使用した。また、5.2(1) では 10 ml を分取し、水 25 ml を加えた。この結果を Table 9 に示す。

Table 9 にみるごとく、B 不含炭素鋼では窒化物としての B は添加量と一致した結果が得られ、前項で推察したように 5.1 の一連の分離操作において、分解その他による損失がなく、かつ、沓紙とともに強熱灰化する過程でも揮散による損失のないことが認められた。また、試料 4 においても、これまでの Table 3 の固溶体としての B、Table 5 の炭化物としての B、Table 7 の酸化物としての B および Table 9 の窒化物としての B の合計が 0.0031% で、Table 2 の全 B 定量結果 0.0029% とほぼ一致し、操作の過程で損失のなかつたことを示している。

以上の検討結果から前記 5.1 の分離操作を規定した。5.1 の分離操作で態別分離を行なつた場合、実験試料、合成試料とも操作の過程で B の損失がなく、さらに合成試料では態別分離はほぼ完全であり、実際試料でも前項で考察したように、合成試料と同様であることが推察され、実際試料に適用可能であると思われる。

7. B の吸光光度定量

前記 5.1 の操作によつて鋼中の B を組織別に分離したあと、各組織ごとにその中に含まれている B を定量するのであるが、その定量法としては著者が別に報告したメチレン青-ジクロルエタン抽出吸光光度法の改良法⁹⁾が、ごく微量の B の定量に適し、かつ、操作が簡易であり、精度的にもすぐれているので、これを利用することとした。これについての検討は別に報告⁹⁾しているので、記述を省略し、今回態別定量に適用するため新たに行なつた実験についてのみ述べることにする。

7.1 固溶体としての B の定量

固溶体としての B は電解終了後の電解液から定量するわけであるが、電解液中には多量の EDTA および NaCl を含んでいる。これらがもし B 定量の妨害となるようであれば、あらかじめ除去しておく必要がある。妨害となるか否か、従来検討されたことがなく不明である。よつて、この点について実験を行なつた。

まずつぎの 3 種の溶液を調製した。

(1) $H_2SO_4(1+1)$ 12 ml に水を加えて 250 ml としたもの。

(2) 未使用の電解液 150 ml に $H_2SO_4(1+1)$ 12 ml と水を加えて 250 ml としたもの。

(3) B 不含炭素鋼を前記 5.1(1)~(4) にしたが

Table 10. Effect of EDTA, NaCl and Fe on color development.

Test solution	B added (μg)	Absorbance ($-\text{Log } T$)
H_2SO_4 solution	0.5	0.120 0.120
	3.0	0.68 0.69
Before used electrolyte, contain EDTA, NaCl, and H_2SO_4	0.5	0.115 0.120
	3.0	0.69 0.69
After used electrolyte, contain EDTA, NaCl, Fe and H_2SO_4	0.5	0.118 0.120
	3.0	0.69 0.68

つて処理して得られた 250 ml の溶液。ただし、この場合、電解液 150 ml を使用し、4 hr 電解試料約 2 g を分解した、陰極には白金網を使用し、電解終了後逆電流を流し陰極に析出した金属鉄を溶解した。また、5.1(4)において H_2O_2 の添加および煮沸の操作を省略すると、のちの 5.2(2)においてメチレン青溶液を加えても、メチレン青が還元され定量は不可能になるのが認められた。5.1(4)に規定したように H_2O_2 10 ml を加え煮沸してあらかじめ酸化しておくことが必要であった。

これらの溶液から 25 ml ずつを分液ろうとに分取し、ボロン標準液を加え、つぎに液量の合計がいずれも 35 ml となるように不足分の水を加える。これに HF(5%) 5 ml を加え、以下前記 5.2(1)~(4)にしたがって処理し、それぞれの場合のボロン標準液を加えないものを対照液として吸光度を測定する。

この結果は Table 10 に示すごとくで、いずれの場合も B 添加量が等しいものでは吸光度に差異がなく、EDTA, NaCl, Fe などの共存は、なんら妨害とならないことがわかった。したがって、上記のように電解後電解液に H_2O_2 を加えて Fe その他を酸化しておけば、EDTA その他共存成分を除去する必要がなく、ただちに定量操作を行なうことが可能で、操作がいちじるしく簡易化された。

7.2 炭化物、酸化物および窒化物としての B の定量

ボロセメントの場合には $\text{HNO}_3(1+2)$ により、酸化物 B の場合は $\text{HCl}(1+1)$ により、窒化物 B の場合は Na_2CO_3 溶解により、それぞれの化合物を分解したのち、ボロセメントでは H_2SO_4 と H_3PO_4 、酸化物 B では H_2SO_4 と H_3PO_4 に有機物を分解するために少量の HNO_3 を加え、白煙処理を行ない、 HNO_3 あるいは HCl を駆除し、窒化物 B では、 H_2SO_4 を加え融塊を溶解し、 H_2SO_4 , H_3PO_4 あるいは H_2SO_4 溶液とすれば、

それ以後は、それぞれの化合物としての B の定量が、前記固溶体としての B とともに、前記 5.2 の操作により同一操作で可能になる。このさいの H_2SO_4 の濃度、 H_3PO_4 の共存などの影響については別報⁹⁾で検討しており、5.2 の操作も別報の操作に準じているので、ここでは記述を省略する。

7.3 検量線

前記 5.2(7)の方法にしたがって作製した検量線を Fig. 4 に示す。

従来のメチレン青-ジクロロエタン抽出吸光度法で検量線は直線とならず、しかも、操作条件が異なると同じ B 量でも吸光度が異なり、それぞれの条件に応じた検量線が必要となるのが普通である。しかし、別報⁹⁾の改良法では従来のような希釈、水洗など、検量線に影響をおよぼす操作を含まないためか、Fig. 4 にみるように検

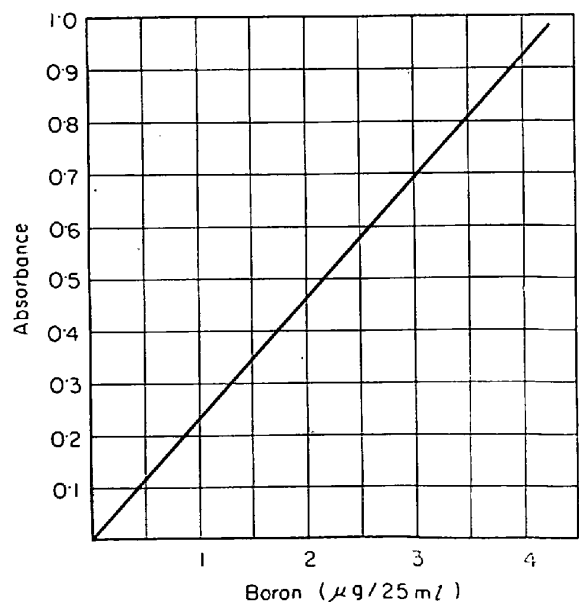


Fig. 4. Calibration curve.

量線は原点を通る直線となる。また、本態別定量では各化合物の分離の過程で、それぞれ操作条件が異なり、とくに固溶B定量においては他の化合物Bの場合とかなり条件が異なっている。当然検量線は1本とならないことが予想されるが、Table 10 にみるように、実際は操作条件が異なっても吸光度に変化は認められなかつた。試みに炭化物B、酸化物Bおよび窒化物Bの場合について、それぞれ別個に検量線を作製したところ、いずれも Fig. 4 と等しい検量線が得られ、1本の検量線を共用することの可能なことが確かめられた。これは従来の方法では吸光度の測定にさいし、対照液にジクロロエタンを使用しているのに対し、本改良法では空試験液を使用していることに主としてよるのではないかと思われる。操作条件の差異により空試験値は変動しやすいが、錯塩自体の吸光度はあまり変動しないようである。

この検量線から、本法におけるBの定量下限を0.1 μgとすれば、固溶Bおよび炭化物Bでは0.00005%、酸化物Bおよび窒化物Bでは0.00002%以上のBが定量可能である。

8. 態別定量結果

Table 1 の4試料を前記5.1(1)~(9)および5.2(1)~(5)にしたがって処理し態別定量を行なった結果をTable 11に示す。

Fe₃BO₆、Fe²⁺+Fe³⁺+BO₃のような形態の酸化物、およびBNとしての窒化物の存在は、Table 2に示したようにいずれの試料もTiおよびAlが添加されているので、少ないだろうことはあらかじめ予想されていた。Table 11の結果はこの予想どおりで特にいうことはない。

ボロセメンタイトとしての炭化物の存在もX線回折の

Table 11. Results of metallographic analysis of boron in boron treated steels (%).

Sample	B as solid solution	B as borocementite	B as oxides	B as BN	Total
1	0.0025	0.0004	0.0000	0.0001	0.0030
	0.0025	0.0004	0.0000	0.0001	0.0030
	0.0026	0.0004	0.0000	0.0001	0.0031
2	0.0024	0.0008	0.0001	0.0002	0.0035
	0.0022	0.0009	0.0001	0.0002	0.0034
	0.0023	0.0008	0.0001	0.0003	0.0035
3	0.0012	0.0020	0.0000	0.0002	0.0034
	0.0012	0.0020	0.0000	0.0002	0.0034
	0.0012	0.0021	0.0000	0.0001	0.0035
4	0.0002	0.0020	0.0002	0.0007	0.0031
	0.0002	0.0020	0.0003	0.0007	0.0032
	0.0001	0.0021	0.0002	0.0007	0.0031

結果から予想されていたが、試料4の場合のようにほとんどのBがボロセメンタイトとして存在しているのは意外であつた。しかし、Table 11から、試料中のC含有量が少ない場合は固溶体としてのBが多く、C含有量が多くなるにしたがって固溶体としてのBが減少し、逆にボロセメンタイトとしてのBが増加してゆく傾向が認められる。これはa-Feに対するBの固溶限がきわめて少ないこと²⁹⁾。一方Fe₃C中へは比較的多く固溶しうること²⁸⁾などから理解できる。この事実は従来Bの焼入性に対する効果はC量の増加とともに直線的に減少するといわれていることと関連があるように思われ、注目すべき現象であると思う。

9. 結 言

鋼の組織分析に関する研究の一環として、本報告ではボロン処理鋼中の微量のBの態別定量についての研究を行ない、ボロン処理鋼中に固溶体、炭化物、酸化物および窒化物として存在するBを、1試料から順次系統的に抽出分離したのち、それぞれのBを形態別に定量する方法を検討し、つぎの結果を得た。

(1) まず、ボロン処理鋼の素材となる炭素鋼、低合金鋼中にBがどのような形態で存在するか、従来の文献ならびに電解抽出残査のX線回折で調べた結果、固溶体としてのほか、炭化物としてはFe₃(C, B)、Fe₂₃(C, B)₆など、酸化物としてはFe²⁺(BO₂)₂、Fe³⁺+₃BO₆、Fe²⁺+Fe³⁺+BO₃、Fe²⁺+₂Fe³⁺+BO₃など、窒化物としてはBNの形態で存在することが推定された。よつて、これらの形態のBを分離する方法を合成化合物、その他の手段により検討した。

(2) 化合物Bから固溶体としてのBの分離では、著者がさきに報告したNaCl-EDTA中性溶液を電解液として用いる電解抽出法が、従来固溶Bの分離法として利用されている熱拡散法、Br-エステル法などよりすぐれていることを認めた。この電解抽出法を利用することにより、各種の形態で存在する化合物Bから固溶体としてのBを定量的に抽出分離しうることを見いだした。

(3) 酸化物Bおよび窒化物BからボロセメンタイトとしてのBを分離するには、電解抽出残査をHNO₃(1+2)で処理すればよいことを見いだした。この方法によりボロセメンタイトとしてのBを簡易迅速に、しかも定量的に抽出分離することができた。

(4) 酸化物としてのBとBNとしてのBの分離では、ボロセメンタイトを分離したあとの残査をHCl(1+1)で処理すれば、両者を定量的に分離しうることを見いだした。

(5) このようにして分離した各形態中のBは、これも著者が別に報告したメチレン青-ジクロロエタン抽出吸光度法の改良法⁹⁾を適用すれば、簡易に、しかも0.00002%以上の微量のBが精度よく定量しうるのを見いだした。

(6) 以上の検討結果にもとづいて規定した分離ならびに定量操作にしたがい、数種のボロン処理鋼について態別定量を行なった結果、従来、通常の場合ボロン処理鋼中にはほとんど存在しないと考えられていたボロセメントが多量に存在する場合のあるのを見いだした。そして、これは試料中のC含有量と関係のあるらしいことが認められた。したがって、本態別定量結果によれば、従来いわゆる effective B として考えられていた固溶体としてのBの含有量は、他の方法で得られたものよりも少ない場合があるが、本法および他の方法による分析結果のいずれが実際の焼入効果と関連性が大であるか、今後の重要な研究課題となると思われる。

文 献

- 1) R. A. GRANGE and T. M. GARVEY: Trans. Amer. Soc. Metals, 37 (1946), p. 136
- 2) J. C. SHYNE, E. R. MORGAN, and D. N. FREY: *ibid.*, 48 (1956), p. 265
- 3) 阿部, 山田: 鉄と鋼, 53 (1967), p. 553
- 4) 神森, 田口, 佐藤: 金属学会誌, 32 (1968), p. 634
- 5) 神森, 山口, 佐藤, 黒沢: 同上, 32 (1968), p. 779
- 6) 若松: 鉄と鋼, 55 (1969), p. 503
- 7) 若松: 同上, 55 (1969), p. 287
- 8) 若松: 同上, 55 (1969) p. 1359
- 9) 若松: 同上, 56 (1970) p. 813
- 10) R. M. GOLDHOFF and J. W. SPRETNAK: Trans. Met. Soc. AIME, 209 (1957), p. 1278.
- 11) 橋口, 鴨下: J. Phys. Soc. Japan, 9 (1954), p. 646
- 12) M. E. NICKOLSON: Trans. Met. Soc. AIME, 209 (1957), p. 1
- 13) 金子, 西沢, 千葉: 金属学会誌, 30 (1966), p. 263
- 14) 岡本, 宮川: 金属学会報, 1 (1962), p. 254
- 15) T. C. DIGGES and F. M. REINHART, Trans. Amer. Soc. Metals, 40 (1948), p. 1124
- 16) G. E. SPEIGHT: J. Iron steel Inst., 166 (1950), p. 196
- 17) 柳橋, 佐藤: 鉄と鋼, 39 (1953), p. 575
- 18) 中山, 里吉: 金属学会誌, 29 (1965), p. 573
- 19) JIS, G 1227 (1963)
- 20) 若松: 分析化学, 9 (1960), p. 22.
- 21) E. F. RUNGE, L. S. BROOKS, and F. R. BRYAN: *Analyt. Chem.*, 27 (1955), p. 1542
- 22) J. P. WILLIAMS, D. E. CAMPBELL, and T. S. MAGLIOCCA: *ibid.*, 31 (1959), p. 1560
- 23) V. R. WIEDERKEHR and G. W. GOWARD: *ibid.*, 31 (1959), p. 2102
- 24) 吉森, 三輪, 武内: 金属学会誌, 27 (1963), p. 226
- 25) 学振編: 鉄鋼迅速分析法, 続, 付解説, (1966), p. 504 (丸善)
- 26) 学振編: 鉄鋼化学分析全書, 第8巻, (1963), p. 153 (日刊工業新聞)
- 27) 阿部, 岡部: 鉄と鋼, 54 (1968), p. 1272
- 28) M. E. NICHOLSON: Trans. Met. Soc. AIME, 200 (1954), p. 185