

論 文

鋼中炭化物の抽出および定量に関する研究*

成田貴一**・宮本 醇***・松本 洋***

Fundamental Study on Isolation and Determination of Carbide in Steel

Kiichi NARITA, Atusi MIYAMOTO, and Hiroshi MATUMOTO

Synopsis:

Fundamental study on isolation and determination of various carbides in steels was carried out by means of hydrochloric acid, sulphuric acid, phosphoric acid, and potentiostatic electrolytic methods.

The results are as follows:

1. TiC, VC and NbC are very stable chemically, and are isolated by the electrolytic method quantitatively, and even by any mineral acid method easily.
2. ZrC in steel is relatively unstable and is decomposed gradually with the mineral acids. It is, however, able to be isolated by the electrolytic methods using any electrolyte.
3. $Cr_7C_3/(Cr, Fe)_7C_3$ and $Cr_{23}C_6/(Cr, Fe)_{23}C_6$ are isolated by the phosphoric acid method at room temperature. In case of isolating the chromium carbides, the electrolytic method is often adopted, but those using dilute hydrochloric acid and hydrochloric acid-ethyl alcohol or-ethylene glycol show more or less lower yield of the chromium carbides than former.
4. Mo_2C is so unstable chemically that it decomposes not only in some mineral acids but also in water and alcohol. It is, however, isolated by means of the acid method using phosphoric acid (2+1), and by means of the electrolytic method using sodium citrate almost quantitatively.
5. $Fe_3C/(Fe, M)_3C$ is isolated nearly quantitatively by the electrolytic method using sodium citrate-citric acid. In the electrolytic method using sodium citrate, i.e. neutral medium, the isolation of iron carbide depends on the condition of electrolysis remarkably.

(Received May 8, 1970)

1. 緒 言

鋼中の非金属介在物や析出物の抽出および定量法に関しては、古くから数多くの研究がおこなわれているにもかかわらず、いまだにこれらに関する統一的な見解は得られておらず、個々の方法についても、まだ標準化されていない現状にある。また一般に用いられている方法は、いずれも種々の抽出および定量法のなかから適当と考えられる方法を暫定的に選択して組み合わせたものであり、ときとして定量値に対する分析化学的意義はもちろんのこと、冶金学的意義の明確さを欠く場合がある。これは鋼中における非金属介在物および析出物の結晶構造ならびに分析化学的性質の複雑さによるものである。ところが最近、無機化合物に関する結晶学ならびに微量分析化学が非常に進歩し、一方においては鋼中の非金属介在物や析出物の結晶構造ならびに分析化学的性質についてもかなり明確な知見が得られるようになってきた。そうしてこのようなすう勢の推移とともに鉄鋼精錬およ

び材料に関する物理化学的研究の一手段として、また技術および品質管理上における操業ならびに製品の評価法の一つとして鋼中の非金属介在物および析出物分析法の重要性が再認識されるようになってきた。そこで本報においては、鋼中の析出物分析法に関する研究の一環として、酸法および電解法による炭化物の抽出分離法の再検討を目的とし、鋼中の Ti, Zr, V, Nb, Cr, Mo および Fe の炭化物について 2, 3 の分析化学的検討をおこなった結果をかんとんに述べる。

2. 実験方法

2.1 実験試料

真空高周波誘導融解炉を用い、電解鉄を少量の C とともに融解し、O および N をできるだけ除いたのち、さら

* 昭和44年10月本会講演大会にて発表

昭和45年5月8日受付

** (株)神戸製鋼所中央研究所 工博 理博

*** (株)神戸製鋼所中央研究所

にCを加えて溶浴中のC量を調整しAlでよく脱酸したのち、Ti, Zr, V, Nb, Cr, Moなどの合金成分(M)を添加してFe-C-M系10kg鋼塊を溶製した。このようにしてつくった鋼塊を約20mmφに鍛伸し、アルゴン雰囲気中で所定の熱処理をおこない、比較的安定な炭化物を析出させ、実験試料を調整した。

2.2 実験方法

上記のようにして調整した試料について、まず析出物の電子顕微鏡による観察、制限視野電子線回折ならびに抽出残さのX線回折をおこない、炭化物の形態、分布、析出状態および結晶構造をあきらかにしたのち、つぎのような方法によつて酸法および電解法による炭化物の抽出分離法の検討をおこなつた。

(1) 酸法：ボール盤を用い、試料をできるだけ薄く削り、その一定量をピーカー(100ml容)にはかりとり、HCl(1+1)、H₂SO₄(1+5)またはH₃PO₄(2+1)50mlを加えてガラス皿でふたをし、室温分解の場合にはそのまま放置し、加熱分解の場合には所定の温度に保持した湯浴中につけて試料を分解する。磁石を用いて試料の分解を確認したのち、ミリポアフィルター(0.1μ)またはメンブランフィルター(0.1μ)を用いて吸引ろ過し、不溶性残さをHCl(1+9)および水で順によく洗浄し、ろ過器に付着している残さをろ紙でよくぬぐい、つてフィルター上の主残さにあわせ、分析その他の実験に供した。

(2) 定電位電解法：一般に鋼中の非金属介在物の抽出に際しては、Koch-Sundermann型の電解装置がよく使用されている。しかしこの装置は酸化物や硫化物などのように粒子が比較的に大きく、しかも化学的に安定な化合物を抽出する場合には都合はよいが、炭化物のように微細な析出物を取りあつかう場合には、電解液中に分散した析出物が沈降しがたく、したがつて析出物を定量的に抽出するためには多量の電解液をろ過し、分散している微細な粒子を回収する必要がある、かなり能率が悪い。また本研究においては、実験試料の化学成分組成ならびに抽出残さの定量分析精度から考えて、試料の溶解量は比較的に少なくとも十分その目的を達しうるので、電解槽にはピーカーを使用することにした。すなわちクエン酸ナトリウム系電解液を使用する場合には電解槽として1l容のピーカーを用い、これにKoch-Sundermann型電解装置の陰極をとりつけて使用し、酸性電解液を使用する場合には300mlまたは500ml容のピーカーに白金網(0.5mm×34mm×80mm)2枚を陰極として向かいあわせにとりつけたもの、あるいはステンレス鋼製の円筒に多数のまるい穴をあけ、これを陰極

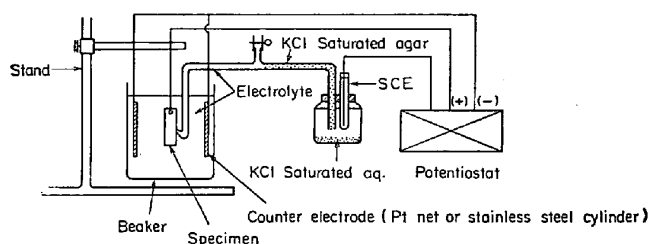


Fig. 1. Circuit diagram of apparatus.

としてとりつけたものを使用した。ステンレス鋼陰極の場合には、その水素過電圧が比較的に大きいので、あまりうすいHCl電解液やpHの高い電解液を使用すると、電解の進行にともない[H⁺]濃度が低下するため、陰極にFeが析出し、このFeが脱落して抽出残さ中に混入し、しばしばFeの定量値に正誤差を与えることがある。したがつてこのような電解液を使用する場合には、水素過電圧の小さな白金電極を使用したほうがよい。

電解抽出操作の概要を述べるとつぎのとおりである。すなわち試料の表面をエメリー紙(120/400番)で研磨し、メチルアルコールでよく洗浄して乾燥したのち秤量する。試料を白金線でつるし、Fig. 1に示したように電解槽内に設置し、定電位電解装置(柳本製作所製VE-3型)の設定電位を所定の値に調節したのち、試料を陽極として電解を開始する。この場合、100mA×1hrで約0.1gの試料が電解液にとける。電解をつづけ、所定量の試料の溶解が終つたころ、試料を電解槽からとりだしてピーカー(100ml容)内に移し、クエン酸ナトリウム系電解液の場合には試料を1%クエン酸ナトリウムに、塩酸-エチルアルコール系または塩酸-エチレングリコール系電解液の場合にはエチルアルコールに浸し、超音波振とうをおこなつて試料に付着している残さをふるい落とし、電解槽中の電解液にあわせ、セラフィルター(m)を用いて吸引ろ過する。つぎに残さをさきと同様に前者の場合には1%クエン酸ナトリウム*、後者の場合にはエチルアルコールでよく洗浄する。ろ過器に付着している残さはろ紙でよくぬぐいとり、フィルター上の主残さにあわせ、分析その他の実験に供した。電解後の試料はメチルアルコールでよく洗浄し、乾燥したのち秤量し、これより試料の溶解量を求める。

なおクエン酸ナトリウム系電解液の成分は5%クエン酸ナトリウム、1%KBr、0.6%KI、1%(NH₂)₂·H₂SO₄の水溶液であり、塩酸-エチルアルコール系および塩酸-エチレングリコール系電解液の成分はそれぞれ5%塩酸

* 残さが非常に微細な場合にはろ過漏れの生ずることがあるが、このようなときには5%NaClで洗浄するとよい。

Table 1. Methods of chemical analysis.

Element	Method of analysis
Ti	Diantipyrylmethane-spectrophotometry
Zr	Xylenol orange-spectrophotometry
V	CHCl ₃ -extraction-NBPHA-spectrophotometry
Nb	MIBK-extraction-thiocyanate-spectrophotometry
Cr	Diphenylcarbazide-spectrophotometry
Mo	MIBK-extraction-thiocyanate-spectrophotometry
Mn	Ammonium persulfate-spectrophotometry
Fe	O-phenanthroline-spectrophotometry

のエチルアルコール溶液および、7% 塩酸、3% FeCl₃ のエチレングリコール溶液²⁾であり、以下かんたんに前者を中性電解液、後者を酸性電解液とし、これらの電解液を使用する電解法をそれぞれ中性電解法および酸性電解法と記載する。

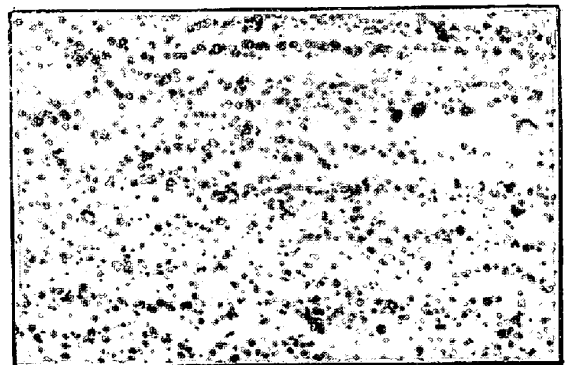
また上記のようにして得られた残さ中の各成分は Table 1 に示した方法によつて定量した。

3. 実験結果および考察

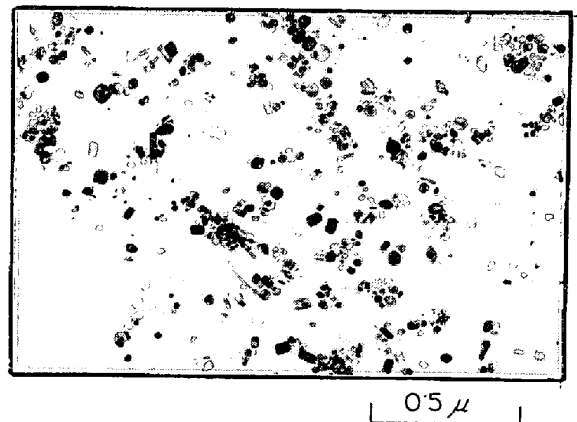
3.1 炭化チタン

本実験に用いた試料の化学成分組成は C : 0.12%, Si < 0.01%, Mn < 0.01%, P : 0.002%, S : 0.005%, Ti : 0.20%, Al : 0.032%, O : 0.0014%, N : 0.0013% であり、1300°C × 5hr → WQ, 900°C × 20hr → WQ の熱処理をおこなつた。この試料中にみとめられる炭化物の析出状態を電子顕微鏡によつて観察した結果の一例を示すと Photo. 1 のとおりであり、0.01~0.1 μ の微細な析出物が比較的均一に分散して析出しており、制限視野電子線回折ならびに抽出残さの X 線回折結果によれば、これらの析出物はいずれも NaCl 型立方格子の炭化物 TiC である。抽出した TiC の (222) 面よりの回折線を用い、格子定数 a_0 を計算して求めた結果 4.329 Å であつた。

この試料を用い、酸法および電解法による TiC の抽出分離法について検討をおこなつた結果を示すと Table 2 (a) および (b) のとおりである。この実験結果に



Carbon extraction replica



Residue extracted with HCl (1+1)

Photo. 1. Electron micrographs of precipitates in Ti steel.
(0.12% C, 0.20% Ti, 1300°C × 5hr → WQ, 900°C × 20hr → WQ)

Table 2. Determination of TiC in the steel by acid and electrolytic methods.

(a) Acid methods

Acid	HCl (1+1)			H ₂ SO ₄ (1+5)			H ₃ PO ₄ (2+1)		
	Room temp.	60	95	Room temp.	60	95	Room temp.	60	95
Decomp. temp. (°C)	24°	2°00'	35'	30°	4° 25'	1°30'	51°	5°40'	2°40'
Decomp. time	24°	2°00'	35'	30°	4° 25'	1°30'	51°	5°40'	2°40'
Ti (%)	0.200 0.204	0.205 0.204	0.203 0.201	0.201 0.203	0.204 0.204	0.200 0.205	0.206 0.201	0.202 0.200	0.205 0.204

Samples are taken 1.0g.

(b) Electrolytic methods

5% Na-citrate, 1% KBr 0.6% KI, 1% (NH ₂) ₂ ·H ₂ SO ₄	Anode potential (mV vs. SCE)	-550	-450	-400	-300	-200
	Ti(%)	0.204	0.200	0.206	0.203	0.214
7% HCl, 3% FeCl ₃ in ethylene glycol	Anode potential (mV vs. SCE)	-280	-200	-100	0	+100
	Ti(%)	0.200	0.200	0.203	0.206	0.205

よれば、酸法では試料の分解にいずれの鉍酸を使用しても抽出残さ中の Ti の定量値には差は認められず、また定量値におよぼす試料の分解温度の影響もみとめられない。電解法の場合も電解液の種類および陽極電位による差はみとめられず、抽出残さ中の Ti の定量値は分析誤差の範囲内で酸法による定量値と非常によく一致している。したがって鋼中より TiC を抽出分離し定量する場合には、酸法あるいは電解法のいずれを適用してもよいわけであるが、TiC のように化学的に安定な炭化物の抽出分離に際しては電解法に比べて操作のかんたんな酸法のほうが得策であるといえよう。

しかしながらこのようにして抽出した残さ中には TiC のほかに TiN が共存しており、Ti 鋼の成分組成ならびに熱履歴のいかんによつては窒化物の存在を無視できない場合がある。そのような場合には抽出残さ中より TiC と他種の Ti 化合物とをできるだけ容易に、しかも正確に分離することが必要であり、そのためには TiC の分析化学的な性質を十分にはあくしておく必要がある。なおこの点に関して、著者の一人は⁹⁾鉄鋼中において析出した TiC は HF (1+2) には比較的安定であるが、HF (1+2) および HNO₃(1+2) の混酸には容易に分解することを示し、Ti 鋼中の固溶 Ti, TiN, TiC, FeTiC₃ および TiO₂ の形態別分析法について報告している^{3), 4), 5)}。

これによれば TiC は酸化性の鉍酸には比較的不安定であり、HNO₃ によつて容易に分解することがわかるが、この点を確認するとともに他の分析用試薬に対する性質をもあわせて再検討することとした。すなわち試料 1 g を秤取し、HCl(1+1) 50 ml を加えて約 60°C で加温分解して得た残さをろ紙ごとピーカー (100 ml 容) 内に移し、(1) HNO₃(1+1) 30 ml を加えて 10 min 間煮沸した場合、(2) HNO₃(1+3) 30 ml を加えて 80°C に加温し、MnO₂ の沈殿が生成するまで飽和 KMnO₄

溶液を滴加したのち、同温度に約 15 min 間保持し、さらに H₂O₂(1+1) を滴下して MnO₂ の沈殿を分解した場合、(3) HNO₃(1+1) 30 ml および H₂O₂ 5 ml を加えて 5 min 煮沸した場合、(4) 試料を HCl(1+1) で分解したのち 5% KClO₃ 10 ml を加え、85°C に数 min 処理した場合について、不溶性残さ中の Ti の定量をおこなつた。その結果の一例を示すと Table 3 のとおりであり、(1), (2) および (4) の処理によつて得られた残さ中の Ti の定量値は分析誤差の範囲内においてきわめてよく一致している。一方いずれの残さ中にも 0.0006~7% の N が定量されること、また電子顕微鏡による観察結果によれば、これらの残さ中に認められる化合物はその大部分が NaCl 型立方格子の TiN と粒状の α-Al₂O₃ であることなどの点より、HCl(1+1) によつて抽出された残さ中の TiC は上記 (1), (2) および (4) の処理によつてほとんど完全に分解され、処理後の残さ中には TiN がほぼ完全に残つているものと考えられる。なお (3) の処理をおこなつた場合は TiC および TiN がともにほぼ完全に分解され⁹⁾、処理後の残さ中には α-Al₂O₃ 粒子が観察されたにすぎない。

3.2 炭化ジルコニウム

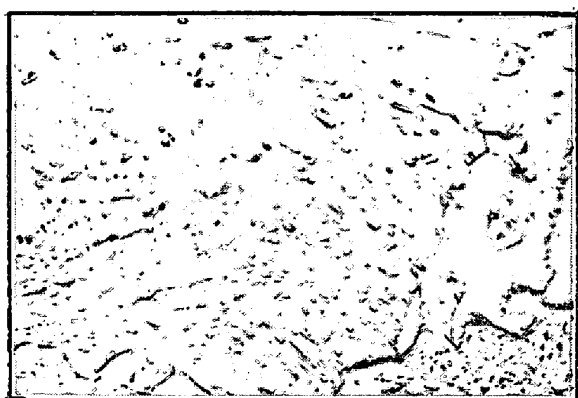
ZrC は一般にうすい HCl, H₂SO₄, HF などの鉍酸には比較的安定である⁷⁾といわれているが、鋼中に析出する ZrC の分析化学的な性質についてはかならずしもあきらかでない。鋼中の Zr およびその化合物の態別定量法については成田ら⁸⁾の報告があり、ZrN は HF(1+10) には容易に分解するが ZrC はほとんど作用されず、種々の濃度の H₂SO₄ には徐々に、HNO₃-HF(1+20) には容易に分解するといわれており、また KOZYREVA ら¹⁰⁾によれば ZrC は HF(1+20) にほとんどとけないが H₂SO₄(1+2) には比較的容易に分解するといわれている。種々の炭化物の化学的な安定性については KOPYLOVA

Table 3. Decomposition of extracted TiC.

Decomp.	⁽¹⁾ HNO ₃ (1+1) 10 min boil	⁽²⁾ HNO ₃ (1+3), KMnO ₄ 80°C, 15 min	⁽³⁾ HNO ₃ (1+1), H ₂ O ₂ 5 min boil	⁽⁴⁾ HCl(1+1), KClO ₃ 85°C 2~3 min
Ti(%)	0.0030	0.0025	<0.0001	0.0025

Table 4. Heat treatment and chemical composition of Zr steels (%).

No	Heat treatment	C	Si	Mn	Zr	Al	O	N
2	1 300°C × 5hr → WQ 900°C × 20 hr → WQ	0.07	<0.01	<0.01	0.18	0.047	0.0031	0.0020
3	//	0.12	//	//	0.18	0.036	0.0010	0.0010
4	//	0.28	//	//	0.18	0.051	0.0049	0.0020



2μ

Carbon extraction replica



2μ

Residue extracted with HCl (1+1)

Photo. 2. Electron micrographs of precipitates in Zr steel.

Table 5. Determination of ZrC in the steel No 3 by acid and electrolytic methods.

(a) Acid methods

Acid	HCl(1+1)			H ₂ SO ₄ (1+5)			H ₃ PO ₄ (2+1)		
	Room temp.	60	95	Room temp.	60	95	Room temp.	60	95
Decomp. temp. (°C)									
Decomp. time	16°40'	2°10'	20'	19°	4°15'	1°20'	20°	4°30'	2°10'
Zr(%)	0.058 0.096	0.079 0.080	0.099 0.107	0.073 0.063	0.026 0.027	0.067 0.067	0.119 0.096	0.104 0.110	0.101 0.105

Samples are taken 1.0g.

(b) Electrolytic methods

5% Na-citrate, 1%KBr 0.6%KI, 1%(NH ₂) ₂ ·H ₂ SO ₄	Anode potential (mV vs. SCE)	-550	-450	-400	-300	-200
	Zr(%)	0.179	0.177	0.179	0.179	Oscillated
7% HCl, 3% FeCl ₃ in ethylene glycol	Anode potential (mV vs. SCE)	-280	-200	-100	0	+100
	Zr(%)	0.177	0.177	0.182	0.182	0.179

ら¹¹⁾の報告があり、それによれば鉍酸に対する安定性は $\text{Mo}_2\text{C} < \text{HfC} < \text{ZrC} < \text{TiC} < \text{WC} < \text{W}_2\text{C} < \text{NbC} < \text{TaC}$ の順に大きくなるが、BrやH₂O₂やあるいはK₃Fe(CN)₆のような酸化剤が共存する場合には、それらの安定性はかなり低下すると述べられている。そこで本研究においては Table 4 に示したような試料を用い、鋼中の ZrC の抽出分離法について下記のような基本的な検討を試みた。なお Table 4 に示したような熱処理をほどこした試

料中にみとめられる析出物は Photo. 2 に示したようにいずれの試料においてもその大部分のものが 0.1 μ 程度の球状炭化物であり、そのほかに 1~2 μ 程度の比較的大きい析出物も若干みとめられた。抽出レプリカによる制限視野電子線回折および抽出残さの X 線回折によれば、これらの析出物はいずれも NaCl 型立方格子の ZrC に一致する。このような試料を用い、酸法および電解法による ZrC の抽出分離について検討を加えた結果を示

すと Table 5 (a) および (b) のとおりである。すなわち電解法では電解液の種類および陽極電位に関係なく、抽出残さ中より定量した Zr 量はほぼ同じ値を示すが、酸法の場合は電解法の場合に比べてかなり低値を示し、その程度は使用する鉱酸によつてことなつてゐる。とくに $\text{H}_2\text{SO}_4(1+5)$ を用いた場合は電解法の場合の 15~40% 値であり、試料の分解温度および時間に対する依存性もかなり大きい。同様な傾向は試料を $\text{HCl}(1+1)$ あるいは $\text{H}_3\text{PO}_4(2+1)$ で分解した場合にもみとめられるが、ZrC の分解速度は $\text{H}_2\text{SO}_4(1+5)$ を用いた場合よりも小さく、Zr の定量値は電解法の場合のそれぞれ 44~60%, 53~66% の値を示している。この実験に供した試料の化学成分組成ならびに熱処理条件下では Zr の金属間化合物の析出は考えられず、また酸法および電解法によつて抽出した残さ中の N 量は 0.0005~0.0010% であり、その X 線回折結果は、上述のように ZrC の回折線によく一致していることから本実験試料中に析出している ZrC は鉱酸に対して比較的に不安定であり、その分解速度は $\text{H}_3\text{PO}_4(2+1)$, $\text{HCl}(1+1)$, $\text{H}_2\text{SO}_4(1+5)$ の順に大きくなることわかる。

さらにこの点を明確にするため、実験室的に調整した ZrC および本実験試料中より抽出した ZrC について、各鉱酸に対する分解速度を調べた。その結果の一例を示すと Fig. 2 および 3 のとおりであり、合成した ZrC は鋼中で析出した ZrC よりも分解速度は遅く、 $\text{H}_3\text{PO}_4(2+1)$ にはほとんど作用されず、 $\text{HCl}(1+1)$ および、 $\text{H}_2\text{SO}_4(1+5)$ には徐々に分解するが、その速度は前者よりも後者のほうがかなり速い。なお Fig. 3 は試料を酸法によつて分解したのち、そのまま 60°C に放置して、放置時間の影響を調べた結果である。合成した ZrC および鋼中より抽出した ZrC の (420) 面よりの回折線を用い、格子定数 a_0 を計算して求めた結果、前者は

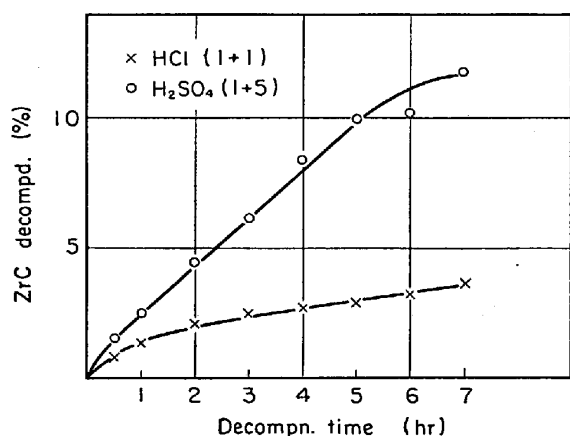


Fig. 2. Decomposition of synthetic ZrC with $\text{HCl}(1+1)$ and $\text{H}_2\text{SO}_4(1+5)$ at 90°C.

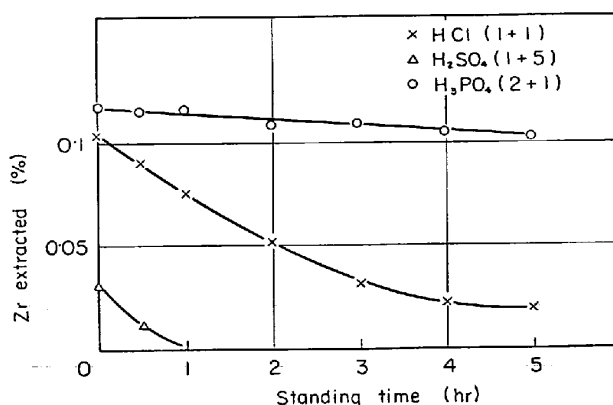


Fig. 3. Effect of standing time on the extraction of ZrC in steel (No 4) at 60°C.

4.686Å であり、後者の場合 No 3 試料より抽出した ZrC では 4.709Å, No 2 および No 4 のそれは 4.696Å であつた。測定誤差を考慮しても、これらの値はあきらかに差がみとめられ、鋼中において析出する NaCl 型立方格子の ZrC は格子がやや大きく、これはおそらく他種の元素の存在などにもとづく結晶格子の不斉によるものであり、これが ZrC の化学的安定性を低下させる原因とも考えられる。

3.3 炭化バナジウム

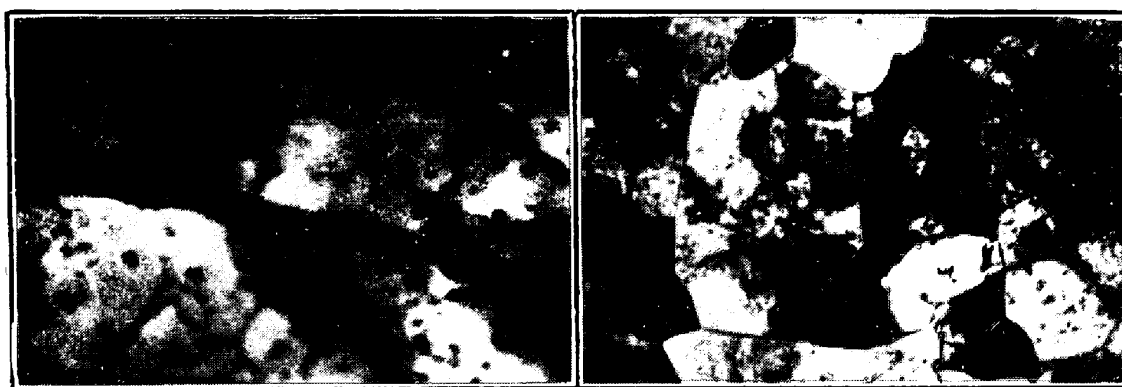
V 鋼の析出物に関する冶金学的研究はかなり広範におこなわれているが、VC の抽出分離法について定量的にとりあつたものは比較的になく、成田⁸⁾¹⁰⁾, 神森²⁾, 川村¹²⁾らの研究があるにすぎず、最近では日本鉄鋼協会共同研究会分析部会鋼中非金属介在物小委員会¹³⁾において、分析化学および冶金学的な立場から非常に詳細な検討がおこなわれつつある。

本実験に用いた試料の化学成分組成ならびに熱処理条件は Table 6 に示したとおりであり、これらの試料中にみとめられるおもな析出物は Photo. 3 に示したように V の炭化物とセメントイトであり、前者は非常に微細であり、0.01~0.1μ 程度の粒子として結晶粒内あるいは粒界に析出しており、後者は比較的になく、おもに粒界に析出している。制限視野電子線回折および抽出残さの X 線回折結果によれば、上記の V 炭化物は NaCl 型立方格子の VC であり、その格子定数 a_0 は 4.159Å である。そのほか電子線回折では AlN および $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ もみとめられた。

このような試料を用い、酸法および電解法による析出物の抽出分離法の検討をおこなつた結果を示すと Table 7 のとおりであり、この結果によれば抽出残さ中より定量される V 量は $\text{HCl}(1+1)$ を用いた酸法と酸性電解法との場合は非常によく一致しており、中性電解法では

Table 6. Heat treatment and chemical composition of V steels(%).

No	Heat treatment	C	Si	Mn	V	Al	N
5	1 200°C×1hr→WQ 700°C×10hr→WQ	0.10	0.01	0.03	0.094	0.028	0.0015
6	〃	0.32	0.01	0.03	0.096	0.038	0.0014



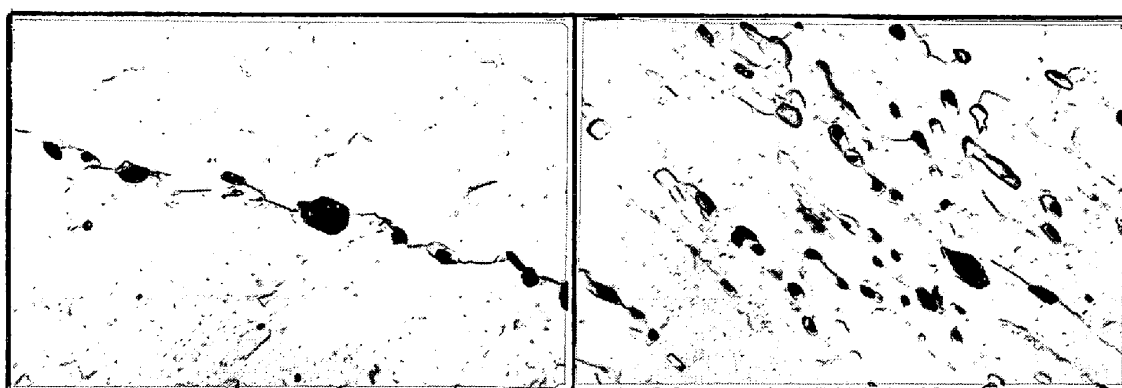
(a)

0.5 μ

(b)

0.5 μ

Thin foil



(a)

2 μ

(b)

2 μ

Carbon extraction replica



(a)

2 μ

(b)

2 μ

Residue extracted by electrolysis in Na-citrate electrolyte

Photo. 3. Electron micrographs of precipitates in V-C steels.

(a) 0.10%C, 0.094%V, 1 200°C×1hr→WQ, 700°C×10hr→WQ

(b) 0.32%C, 0.096%V, 1 200°C×1hr→WQ, 700°C×10hr→WQ

Table 7. Determination of precipitates in V steels by acid and electrolytic methods.

Extraction method	Decompd. with HCl(1+1)		5%Na-citrate, 1%KBr, 0.6%KI 1%(NH ₂) ₂ ·H ₂ SO ₄ electrolysis		7%HCl, 3%FeCl ₃ in ethylene glycol electrolysis	
	5	6	5	6	5	6
V (%)	0.066 0.066	0.038 0.039	0.080 0.082	0.080 0.078	0.067 0.068	0.038 0.040
Fe (%)	0.008 0.006	0.006 0.003	0.954 0.972	3.838 3.772	0.024 0.023	0.016 0.038

Samples are taken 1.0g.

Table 8. Soluble(M₃C) and insoluble(VC) cardides in HCl(1+1).

Steel No	Soluble in HCl(1+1)		Insoluble in HCl(1+1)		Total	
	V (%)	Fe (%)	V (%)	Fe (%)	V (%)	Fe (%)
5	0.015 0.014	0.980 0.985	0.066 0.067	0.006 0.009	0.081 0.081	0.986 0.994
6	0.042 0.047	3.840 3.890	0.038 0.037	0.007 0.025	0.080 0.084	3.847 3.915

かなり高い値を示している。X線回折結果によれば、酸性電解法によつて抽出された残さ中にみとめられる化合物は主として VC であるが、中性電解法によつて抽出された残さ中には VC のほかにかなりのセメンタイトの存在がみとめられる。この事実と Table 7 に示した V と Fe の定量値から考えると、本実験に使用した試料中に析出しているセメンタイトはかなりの V を固溶した (Fe, V)₃C であり、鉍酸または酸性電解液には化学的に不安定で、とくに HCl(1+1) には容易に分解されると考えられる。この点をさらに確かめるために、中性電解法によつて抽出した残さを HCl(1+1) で処理し、その溶液部および不溶性残さ中より V と Fe を定量した結果を示すと Table 8 のとおりであり、不溶性残さ中の V 量はさきに示した Table 7 の酸法および酸性電解法による値とよく一致している。中性電解法によつて抽出した残さ中の V のうち、HCl(1+1) に可溶性の V は (Fe, V)₃C としてセメンタイト中に固溶している V であると考えられる。以上の実験結果より、C 鋼中の VC は酸法または酸性電解法のいずれによつても抽出分離することができるといえるが、HCl(1+1) を用いる酸法のほうが Fe₃C/(Fe, V)₃C の分解がじん速であり、しかも操作がかんたんであり、VC の抽出分離法としてはすぐれているといえよう。

つぎにセメンタイト中に固溶しやすい元素として Cr をとりあげ、その影響を調べるため、Cr·Mo·V 鋼を

試料として VC の抽出分離法について検討を加えた。その結果を示すと Table 9 のとおりであり、酸法では HCl(1+1) を用いた場合は、抽出残さ中の V 定量値におよぼす試料の分解温度の影響はほとんどみとめられず、ほぼ一致した値を示す。しかしながらセメンタイトの分解は試料の分解時間よりも温度による依存性のほうが大きく、この傾向は H₂SO₄(1+5) を用いた場合かなり明確にみとめられ、H₃PO₄(2+1) ではセメンタイトの分解速度がさらにおそく、V の定量値に大きな影響をあたえることがわかる。また電解法による実験結果を示すと Table 10 のとおりであり、その結果によれば酸性電解法でも抽出残さ中の V をはじめ各成分とも、さきの酸法に比べてかなり高い定量値を示している。中性電解法の場合には本実験試料の化学成分組成から考えて、試料中に析出しているセメンタイトのほとんど全部がそのまま抽出されていると考えられる。

すなわち以上の実験結果から本実験に使用した Cr·Mo·V 鋼中にみとめられるセメンタイトは Cr, Mo, Mn および V の固溶したセメンタイトであり、V, Cr, Mo のように C に対する親和力の強い元素がセメンタイト中に固溶すると、その化学的な安定度はそれらの固溶元素の種類と量に応じて大きくなることがわかる。酸法、酸性電解法および中性電解法における抽出残さ中の V の定量値および Fe, Cr, Mo の定量値にみられる差異はこのようなセメンタイトの分解速度の差によるものといえ

Table 9. Determination of carbides in low-alloy steels by acid methods(%).

Steel	Acid	Decomp. temp. (°C)	Decomp. time	V	Fe	Cr	Mo
No 7 0.11% C 0.34% Si 0.61% Mn 1.04% Cr 0.25% Mo 0.13% V 0.034% Al 0.0011% O 0.0017% N 1 200°C × 2 hr →WQ 670°C × 10hr →WQ	HCl(1+1)	Room temp.	138°35'	0.042	0.026	0.019	0.027
		60	90°35'	0.042	0.043	0.024	0.026
		95	7°05'	0.041	0.015	0.016	0.030
			7°15'	0.041	0.018	0.014	0.031
			2°20'	0.040	0.007	0.008	0.031
			3°45'	0.041	0.005	0.008	0.028
	H ₃ PO ₄ (2+1)	Room temp.	18°30'	0.051	0.224	0.075	0.033
		60	18°30'	0.050	0.234	0.070	0.033
		95	5°47'	0.044	0.066	0.013	0.029
			4°50'	0.044	0.080	0.026	0.030
			1°36'	0.045	0.038	0.041	0.029
			2°10'	0.045	0.020	0.040	0.029
H ₂ SO ₃ (1+5)	Room temp.	20°53'	0.045	0.070	0.037	0.027	
	60	18°38'	0.044	0.065	0.034	0.028	
	95	2°14'	0.043	0.018	0.008	0.028	
		3°15'	0.044	0.031	0.009	0.029	
		45'	0.043	0.025	0.006	0.031	
		45'	0.043	0.004	0.007	0.032	
No 8 0.28% C 0.33% Si 0.59% Mn 1.05% Cr 0.25% Mo 0.13% V 0.033% Al 0.0010% O 0.0024% N 1 200°C × 2 hr →WQ 670°C × 10hr →WQ	HCl(1+1)	Room temp.	27°15'	0.017	0.023	0.005	0.021
		60	27°15'	0.017	0.023	0.005	0.018
		95	4°15'	0.016	0.003	0.002	0.018
			5°00'	0.016	0.006	0.002	0.020
			2°05'	0.016	0.005	0.002	0.018
			2°03'	0.016	0.007	0.002	0.020
	H ₃ PO ₄ (2+1)	Room temp.	18°40'	0.038	1.230	0.137	0.042
		60	18°40'	0.040	1.240	0.141	0.040
		95	1°37'	0.020	0.224	0.026	0.020
			1°07'	0.024	0.240	0.029	0.023
			40'	0.018	0.016	0.005	0.017
			40'	0.017	0.017	0.009	0.017
H ₂ SO ₄ (1+5)	Room temp.	18°38'	0.019	0.108	0.031	0.020	
	60	18°38'	0.019	0.090	0.025	0.019	
	95	1°15'	0.016	0.015	0.004	0.018	
		1°15'	0.017	0.012	0.003	0.019	
		40'	0.016	0.012	0.003	0.018	
		40'	0.016	0.016	0.005	0.017	

Samples are taken 1.0g.

Table 10. Determination of precipitates in Cr-V-Mo steels by electrolytic methods(%).

Steel No	Electrolyte	V	Fe	Mo	Cr	Mn
7	5%Na-citrate, 1%KBr, 0.6%KI 1%(NH ₂) ₂ ·H ₂ SO ₄	0.064	0.727	0.031	0.166	0.032
		0.067	0.702	0.038	0.158	0.035
8	7%HCl, 3%FeCl ₃ in ethylene glycol	0.055	0.353	0.030	0.091	0.015
		0.058	0.394	0.033	0.099	0.014
8	5%Na-citrate, 1%KBr, 0.6%KI 1%(NH ₂) ₂ ·H ₂ SO ₄	0.075	2.688	0.045	0.237	0.131
		0.076	2.448	0.051	0.212	0.140
8	7%HCl, 3%FeCl ₃ in ethylene glycol	0.044	1.392	0.040	0.171	0.080
		0.040	1.153	0.041	0.150	0.085

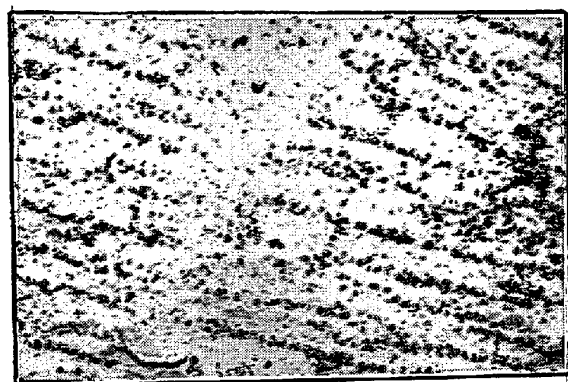
る。また本実験の範囲内では、Cr, Mo, Mn および V の固溶したセメントの分解速度は $H_3PO_4(2+1)$, $H_2SO_4(1+5)$, $HCl(1+1)$ の順に速くなり、しかもその温度依存性もかなり大きいので、酸法を適用する場合には $HCl(1+1)$ または $H_2SO_4(1+5)$ を用い、加温分解したほうがよいことがわかる。なお酸性電解法においては電解条件と抽出残さの処理法をさらに考慮しない限り、鉄鋼中より VC を定量的に抽出することはむずかしい。

3.4 炭化ニオブ

最近鋼におよぼす Nb の影響が非常に注目され、それにとりあつて鋼中における Nb 炭化物の析出挙動に関する研究が広範囲におこなわれており、その分析化学的な

性質も各所で検討されつつある¹³⁾¹⁴⁾¹⁶⁾¹⁷⁾¹⁸⁾¹⁹⁾。

本実験に用いた試料の化学成分組成は C:0.11%, Si<0.01%, Mn<0.01%, P:0.003%, S:0.005%, Al:0.030%, Nb:0.20%, O:0.0017%, N:0.0006% であり、実験にさきだち $1300^{\circ}C \times 5hr \rightarrow WQ$, $900^{\circ}C \times 20hr \rightarrow WQ$ の熱処理をほどこした。この試料中にみとめられる析出物の電子顕微鏡による観察結果の一例を示すと Photo. 4 のとおりであり、析出物は大部分が $0.01 \sim 0.1 \mu$ の非常に微細な化合物であり、なかには 0.5μ 程度の粒状化合物の存在もみとめられた。制限視野電子線回折ならびに抽出残さの X 線回折結果によれば、微細な析出物は $NaCl_2$ 型立方格子の NbC であり、(331)



1 μ

Carbon extraction replica



1 μ

Residue extracted with HCl (1+1)

Photo. 4. Electron micrographs of precipitates in Nb steel.

(0.11% C, 0.20% Nb, $1300^{\circ}C \times 5hr \rightarrow WQ$, $900^{\circ}C \times 20hr \rightarrow WQ$)

Table 11. Determination of NbC by acid and electrolytic methods.

(a) Acid methods

Acid	$HCl(1+1)$			$H_2SO_4(1+5)$			$H_3PO_4(2+1)$		
	Room temp.	60	95	Room temp.	60	95	Room temp.	60	95
Decomp. temp. ($^{\circ}C$)									
Decomp. time	8°50'	1°20'	45'	11°30'	2°00'	50'	8°50'	1°50'	1°00'
Nb(%)	0.195	0.194	0.196	0.191	0.195	0.192	0.201	0.202	0.195
	0.197	0.196	0.191	0.198	0.189	0.197	0.200	0.198	0.199

Samples are taken 0.20g.

(b) Electrolytic methods

5% Na-citrate, 1% KBr 0.6% KI, 1% $(NH_2)_2 \cdot H_2SO_4$	Anode potential (mV vs. SCE)	-550	-450	-400	-300	-200
	Nb(%)	0.204	0.200	0.202	0.201	ascillated
7% HCl, 3% $FeCl_3$ in ethylene glycol	Anode potential (mV vs. SCE)	-280	-200	-100	0	+100
	Nb(%)	0.204	0.202	0.202	0.206	0.203

面よりの回折線からその格子定数 a_0 を求めた結果 4.464 \AA であつた. また大きい粒子は $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ である.

これらの試料を用い, 酸法および電解法によつて抽出した残さ中より Nb を定量した結果を示すと Table 11 (a) および (b) のとおりであり, 酸法においては Nb の定量値におよぼす 鉍酸の種類および試料分解温度の影響はみとめられず, いずれの場合にもよく一致した結果が得られる. 電解法においても電解液の種類および陽極電位の影響はほとんどみられず, 抽出残さ中の Nb の定量値はよく一致しており, 酸法における値と大差はみとめられなく, 分析精度を考慮すればほぼ一致しているとみなすことができる. 盛ら¹⁰⁾によれば鋼中の NbC は 鉍酸によつて徐々に分解するといわれているが, 本実験試料について NbC 抽出残さの化学的安定度を調べた結果によれば, HCl(1+1), H₂SO₄(1+5), H₃PO₄(2+1) のいずれの 鉍酸を用いても室温下では 24 hr, 約 60°C 下では 7 hr 後においても NbC の分解はほとんどみとめられなかつた.

また抽出残さについて 2, 3 の酸化剤に対する性質を調べた結果を示すと Table 12 のとおりであり, 化学的には NbC は TiC や ZrC よりも安定であるが, H₂O₂ の存在下で HNO₃(1+1) で煮沸処理すると容易に分解することがわかる.

3.5 炭化クロム

Cr 鋼中の炭化物の認定ならびにその抽出分離については古くから非常に多くの研究がおこなわれているが, Cr 鋼は不動態化しやすく, また種々の電解液とくにクエン酸ナトリウム系電解液中では容易に Cr の水酸化物が生成するため, 一般に約 5% 以上の Cr を含有する鋼に対しては希 HCl または塩酸-アルコール溶液を使用する電解法が適用されている. しかしながら Cr の炭化物の抽出分離に関しての定量的な検討はほとんどおこな

われておらず, これらの方法はもつぱら炭化物の構造解析をおこなうに際しての抽出手段として使用されているにすぎない.

そこで本実験では Cr の炭化物の抽出分離法について 2, 3 の定量的な検討を試みた. 試料の化学成分組成ならびに熱処理条件を示すと Table 13 のとおりであり, これらの試料中にみとめられる析出物の電子顕微鏡による観察結果の一例を示すと Photo. 5 のとおりである. いずれの試料においても析出物は微細な針状または棒状の化合物であり, その大きさは幅が $0.01\sim 0.3 \mu$, 長さが $0.1\sim 10 \mu$ であり, 電子線回折および X 線回折結果によれば試料 No 10 中にみとめられる析出物はその大部分が三方格子の $(\text{Cr}, \text{Fe})_7\text{C}_3$ であり, 試料 No 11 の析出物は立方格子の $(\text{Cr}, \text{Fe})_{23}\text{C}_6$ である. そのほか AlN および Al₂O₃ がわずかにみとめられた.

これらの試料を用い, 酸法および電解法によつて得られた抽出残さ中より Cr および Fe を定量した結果を示すと Table 14 および 15 のとおりである. これらの結果によれば, 酸法においては H₃PO₄(2+1) を用いて室温で分解した場合がもつとも Cr の定量値が高く, HCl(1+1) および H₂SO₄(1+5) を用いた場合はかなり低値を示している. またいずれの場合も試料の分解温度が高くなるほど抽出残さ中の Cr 量は少なくなり, Cr の炭化物が徐々にこれらの 鉍酸によつて分解されることがわかる. 一方電解法においてはいずれの電解液を使用しても Cr の抽出率は H₃PO₄(2+1) を用いて室温で分解する酸法に比べれば若干低いが, 塩酸-エチレングリコール, またはアルコールあるいは希 HCl を使用し, 適当な条件下で電解をおこなえば, ある程度定量的に Cr の炭化物を抽出分離することが可能である. 以上の実験結果によれば鋼中より Cr₇C₃/(Cr, Fe)₇C₃ または Cr₂₃C₆/(Cr, Fe)₂₃C₆ を定量的に抽出分離するには H₃PO₄(2+1)

Table 12. Decomposition of extracted NbC.

Decomp.	⁽¹⁾ HNO ₃ (1+1) 10 min boil	⁽²⁾ HNO ₃ (1+3), KMnO ₄ 80°C, 15 min	⁽³⁾ HNO ₃ (1+1), H ₂ O ₂ 5 min boil	⁽⁴⁾ HCl(1+1), KClO ₃ 85°C, 2~3 min
Nb(%)	0.155	0.097	<0.001	0.087

Table 13. Heat treatment and chemical composition of Cr steels(%).

No	Heat treatment	C	Si	Mn	Al	Cr	O	N
10	1 300°C × 5 hr → WQ 700°C × 10hr → WQ	0.20	<0.01	<0.01	0.027	5.05	0.0012	0.0022
11	〃	0.20	<0.01	<0.01	0.027	9.95	0.0032	0.0044

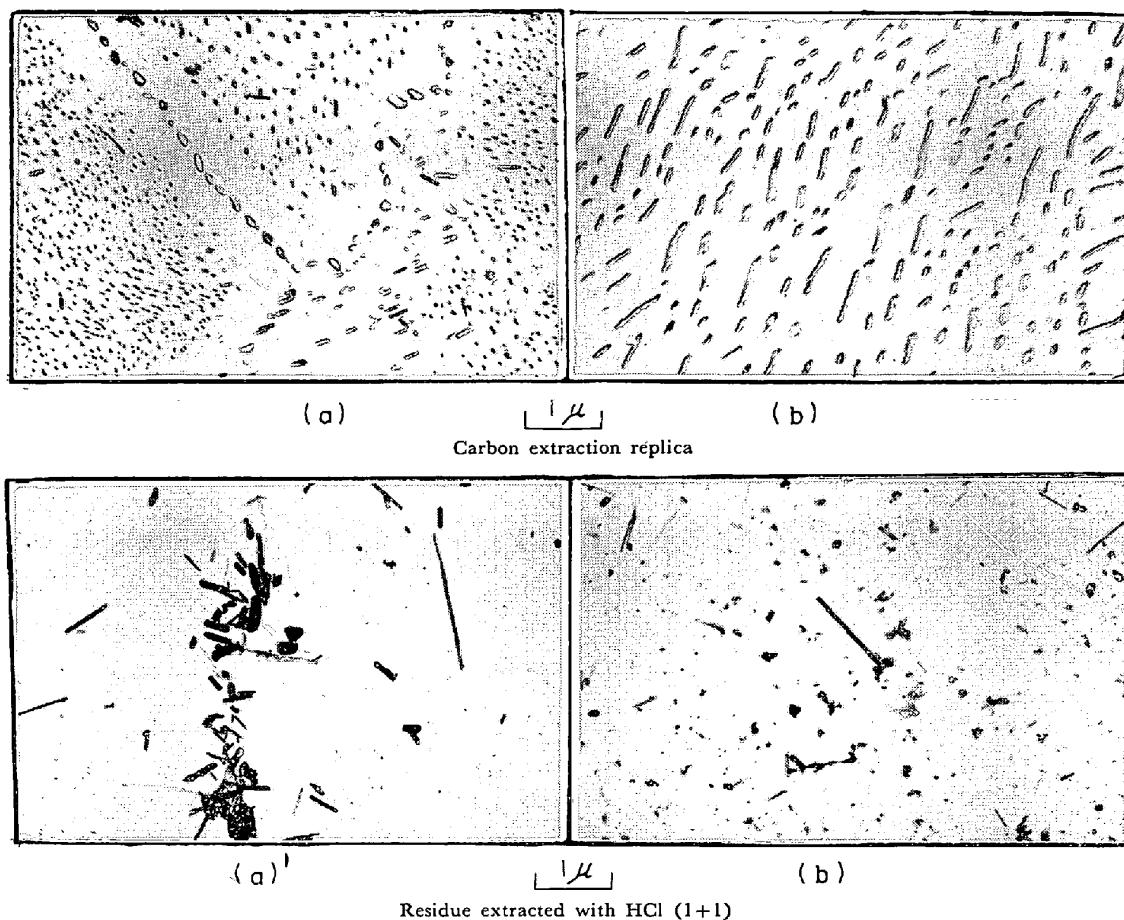


Photo. 5. Electron micrographs of precipitates in Cr steels.

(a) 0.20% C, 5.05% Cr, 1300°C×5hr→WQ, 700°C×10hr→WQ
 (b) 0.20% C, 9.95% Cr, 1300°C×5hr→WQ, 700°C×10hr→WQ

Table 14. Determination of $(Cr, Fe)_7C_3$ in the 5% Cr steel by acid and electrolytic methods.

(a) Acid methods

Acid	HCl (1+1)	H ₂ SO ₄ (1+5)	H ₃ PO ₄ (2+1)		
	Room temp.	Room temp.	Room temp.	60	95
Decomp. temp. (°C)			Room temp.	60	95
Decomp. time	5°00'	9°30'	20°	1°45'	55'
Cr (%)	0.611	0.440	1.273	0.942	0.524
Fe (%)	0.305	0.223	0.546	0.408	0.215
Cr (%)	0.613	0.399	1.277	0.978	0.592
Fe (%)	0.295	0.208	0.549	0.439	0.229

Samples are taken 0.30g.

(b) Electrolytic methods

7% HCl, 3% FeCl ₃ in ethylene glycol			5% HCl in C ₂ H ₅ OH			5% Na-citrate, 1% CH ₃ COOH, 1% KBr, 0.6% KI, 1% (NH ₂) ₂ ·H ₂ SO ₄			0.3 N HCl		
Potential (mV vs. SCE)	Cr (%)	Fe (%)	Potential (mV vs. SCE)	Cr (%)	Fe (%)	Potential (mV vs. SCE)	Cr (%)	Fe (%)	Potential (mV vs. SCE)	Cr (%)	Fe (%)
-250	0.995	0.475	-250	1.043	0.443	0	1.007	0.649	-400	0.693	0.398
-200	1.061	0.566	-200	1.109	0.547	+100	0.737	0.502	-300	1.049	0.489
-100	1.141	0.608	-100	1.102	0.575	+150	0.709	0.611	-200	1.200	0.507
0	1.160	0.644	0	1.202	0.619				-100	0.586	0.292
+100	1.036	0.504	+100	1.214	0.602						

Table 15. Determination of $(Cr, Fe)_{23}C_6$ in the 10% Cr steel by acid and electrolytic methods.

(a) Acid methods

Acid	HCl(1+1)	H ₂ SO ₄ (1+5)	H ₃ PO ₄ (2+1)		
	Room temp.	Room temp.	Room temp.	60	95
Decomp. temp. (°C)			Room temp.	60	95
Decomp. time	5°30'	6°30'	24°	1°45'	40'
Cr(%)	0.304	0.420	1.820	1.694	0.750
Fe(%)	0.150	0.238	0.742	0.621	0.269
Cr(%)	0.337	0.495	1.804	1.733	0.753
Fe(%)	0.148	0.225	0.766	0.689	0.273

Samples are taken 0.30g.

(b) Electrolytic methods

7% HCl, 3% FeCl ₃ in ethylene glycol			5% HCl in C ₂ H ₅ OH			5% Na-citrate, 1% CH ₃ COOH, 1% KBr 0.6% KI, 1% (NH ₂) ₂ ·H ₂ SO ₄			0.3NHCl		
Potential (mV vs. SCE)	Cr (%)	Fe (%)	Potential (mV vs. SCE)	Cr (%)	Fe (%)	Potential (mV vs. SCE)	Cr (%)	Fe (%)	Potential (mV vs. SCE)	Cr (%)	Fe (%)
-250	0.968	0.471	-250	1.020	0.523	0	1.241	0.698	-450	0.490	0.149
-200	1.428	0.655	-150	1.349	0.667	+100	1.004	0.551	-350	1.425	0.700
-100	1.264	0.712	-50	1.177	0.552	+200	0.991	0.570	-250	1.542	0.751
0	1.331	0.726	+50	1.189	0.704				-150	1.040	0.711
+100	1.570	0.735									

Table 16. Heat treatment and chemical composition of Mo steels(%).

No	Heat treatment	C	Si	Mn	P	S	Al	Mo	O	N
12	1 200°C×2hr→WQ, 700°C×20hr→WQ	0.11	<0.01	<0.01	0.002	0.006	0.030	1.43	0.0030	0.0019
13	1 200°C×2hr→WQ, 700°C×10hr→WQ	0.10	<0.01	<0.01	—	—	0.026	0.50	—	0.0010

を用いて室温で試料を分解する酸法がもつとも適切な方法であるといえよう。

3.6 炭化モリブデン

鋼中の Mo 炭化物の抽出分離法については、ここ 10 年来かなり検討が加えられているが、定量的な検討はほとんどなく、またその大半は中性のクエン酸ナトリウム系電解液ある^{20), 21), 22), 23)}いは希 HCl 電解液^{24), 25)}を用い電解法によつて抽出した残さ中の炭化物を同定したにすぎない。しかし神森²⁴⁾らによる最近の研究においては鋼中に析出する Mo₂C は化学的に非常に不安定であり、水やアルコールによつて容易に分解するので、従来の酸法または電解法ではその溶損を避けることができず、Mo₂C を定量的に抽出分離するには H₃PO₄(2+1) による室温分解法が適当であることを示している。

本実験においては Table 16 に示したような試料を用い、酸法および電解法による Mo 炭化物の抽出分離に

ついて再検討をおこなつた。本実験試料中にみとめられる析出物の電子顕微鏡による観察結果の一例を示すと Photo. 6 のとおりであり、なかには 0.5 μ 程度の比較的に大きい炭化物もみとめられる。電子線回折ならびに X 線回折結果によれば、これらの析出物はいずれも六方格子の Mo₂C である。酸法によつて抽出した残さ中の Mo の定量値を示すと Table 17(a) のとおりであり、HCl(1+1) による方法がもつとも低い値を示し、H₃PO₄(2+1) を用いる方法がもつとも高い値を示している。HCl(1+1) および H₂SO₄(1+5) を使用した場合、Mo の定量値は試料の分解温度が高いほど高い値を示すが、これは低温とくに室温下における試料の分解速度がおそく、分解に長時間を要した結果、Mo₂C の分解におよぼす時間の影響の方が温度の影響よりも大きくあらわれたためと考えられる。神森らの指摘するように Mo₂C は HCl(1+1) や H₂SO₄(1+5) に比べて H₃PO₄(2+1) に対して

はかなり安定であるが、 $H_3PO_4(2+1)$ を用いた場合には試料 No 12 にみられるように温度による依存性がある。さらに酸法の場合について放置時間の影響を調べるため、試料 No 12 を約 $95^\circ C$ に加温してじんに分解し、室温にまで冷却したのち、そのまま放置して

Mo_2C の分解速度を調べた。その結果の一例を示すと Table 18 のとおりであり、 $HCl(1+1)$ による分解速度がもつとも大きく、 $H_2SO_4(1+5)$ による場合がこれにつき、 $H_3PO_4(2+1)$ では室温下における Mo_2C の分解はほとんどみとめられない。また上記のように神森らに

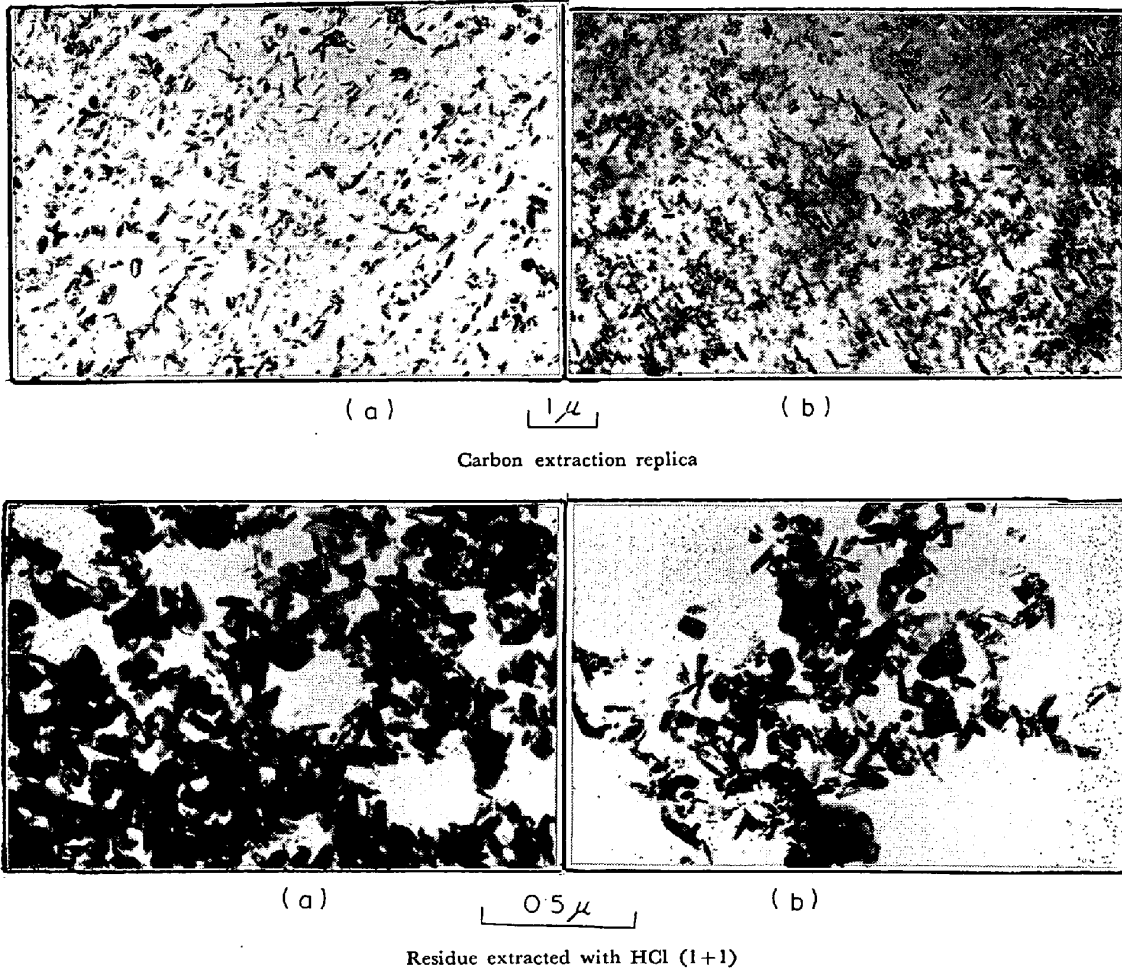


Photo. 6. Electron micrographs of precipitates in Mo steels.

(a) 0.11% C, 1.43% Mo, $1200^\circ C \times 2hr \rightarrow WQ, 700^\circ C \times 20hr \rightarrow WQ$
 (b) 0.10% C, 0.50% Mo, $1200^\circ C \times 2hr \rightarrow WQ, 700^\circ C \times 10hr \rightarrow WQ$

Table 17. Determination of Mo_2C in steels by acid and electrolytic methods.

(a) Acid methods

Steel No	Acid Decomp. temp. ($^\circ C$)	HCl(1+1)			H ₂ SO ₄ (1+5)			H ₃ PO ₄ (2+1)		
		Room temp.	60	95	Room temp.	60	95	Room temp.	60	95
12	Decomp. time	70°30'	4°30'	1°30'	22°30'	1°20'	42'	22°30'	1°10'	30'
	Mo(%)	0.461 0.460	0.577 0.590	0.750 0.770	0.866 0.862	0.950 0.916	1.012 0.990	1.135 1.140	1.105 1.073	1.050 1.070
13	Decomp. time	140°	12°50'	4°20'	60°	4°27'	1°15'	49°	4°30'	1°30'
	Mo(%)	0.016 0.015	0.019 0.021	0.028 0.031	0.010 0.006	0.015 0.013	0.051 0.047	0.052 0.049	0.053 0.051	0.051 0.050

Samples are taken 0.2g of No 12 and 0.5g of No 13.

(b) Electrolytic methods (steel No 12)

5%Na·citrate, 1%KBr 0·6%KI, 1%(NH ₂) ₂ ·H ₂ SO ₄	Anode potential (mV vs. SCE)	-550	-450	-400	-300	-200
	Mo(%)	1·051	1·069	1·073	1·080	ascillated
7%HCl, 3%FeCl ₃ in ethylene glycol	Anode potential (mV vs. SCE)	-280	-200	-100	0	+100
	Electrolyt. time	16°40'	4°50'	5°30'	4°00'	3°00'
	Amt. of dissolution (g)	0·6290	0·4972	0·6684	0·6291	0·8087
	Mo(%)	0·944	1·026	0·917	0·903	0·917

Table 18. Effect of standing time of the determination of Mo₂C in the steel No 12.

Acid	HCl(1+1)			H ₂ SO ₄ (1+5)			H ₃ PO ₄ (2+1)		
	0	24	90	0	24	90	0	24	90
Standg. time(hr)									
Mo extracted (%)	0·770 0·750	0·548 0·712	0·080 0·035	1·010 0·990	0·855 0·750	0·240 0·160	1·050 1·070	1·060 1·070	1·070 1·040

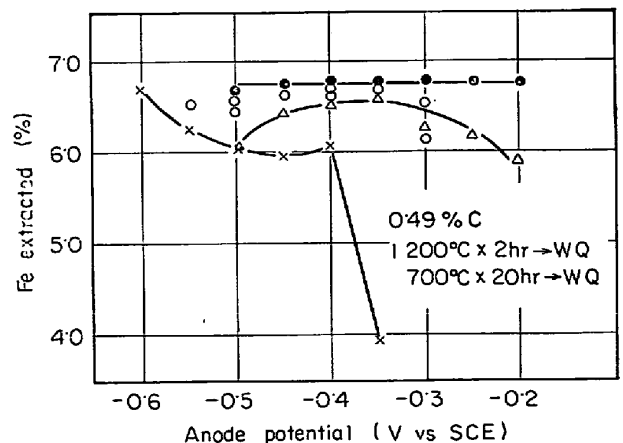
Decomposed at 95°C and stood at room temperature.

Table 19. Natural electrode potential of cementite in various electrolyte (mV vs. SCE).

Electrolyte	Natural electrode potential
5% Na-citrate, 30% citric acid, 3%KBr(PH=3)	-250
5% Na-citrate, 1%KBr, 0·6%KI, 1%(NH ₂) ₂ ·H ₂ SO ₄ (PH=5·7)	-425
5% Na-citrate, 1·2%KBr(PH=6·5)	-450
0·1 NHCl	-275
0·5 NHCl in C ₂ H ₅ OH	+40
7% HCl, 3%FeCl ₃ in HOCH ₂ ·CH ₂ OH	+300
15% Na-citrate, 3%KBr (PH=7·9)	-580
10% Na-citrate, 3·6% citric acid, 3%KBr(PH=4·8)	-275
5% Na-citrate, 7·2% citric acid, 3%KBr(PH=3·5)	-230
10·7% citric acid, 2%KBr(PH=1·6)	-170

よれば Mo₂C は水やアルコールにも不安定であり、容易に分解されるわけであるが、本試料についてこの点を明確にするため、試料 No 12 を H₃PO₄ を用いて約 60°C で分解し、抽出分離した残さを水、C₂H₅OH および電解液中に 70hr にわたって浸漬放置し、その溶液部より Mo を定量した。その結果によれば水では約 70%、C₂H₅OH では約 30%、中性電解液では 23%、酸性電解液ではほとんど大部分の Mo₂C が分解することをみとめた。つぎに電解法による実験結果を示すと Table 17 (b) のとおりであり、中性電解液を使用して抽出した場合はさきの H₃PO₄(2+1) を用いる酸法の場合とほぼ同じ定量値を示し、酸性電解法ではやや低い値を示した。

以上の実験結果より鋼中の Mo₂C を定量的に抽出分離する場合には H₃PO₄(2+1) を使用する酸法がもつとも適切であり、中性電解法も同様な目的に十分使用でき



- 15%Na-Citrate, 30%citric acid, 3%KBr, (PH=3)
- 5%Na-Citrate, 1%KBr, 0·9%KI, 1%(NH₂)₂·H₂SO₄, (PH=5·7)
- × 5%Na-citrate, 1·2%KBr, 0·1%citric acid, (PH=6·5)
- △ 0·1 NHCl

Fig. 4. Dependence of cementite extraction on anode potential.

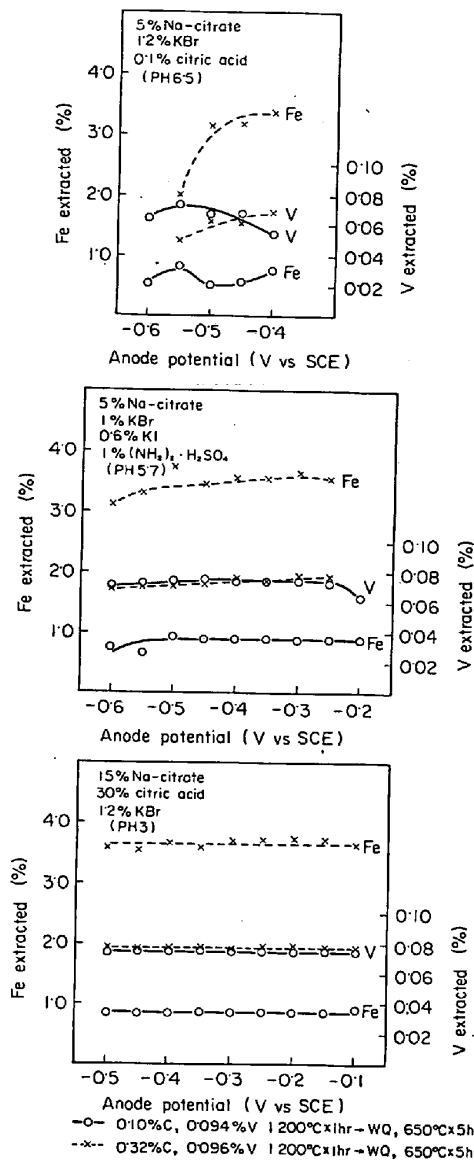


Fig. 5. Dependence of carbide extraction on anode potential.

るといえる。

3.7 セメントait

セメントaitは鋼のもつとも基本的な組織成分の1つであり、化学的には比較的不安定なため、その抽出分離に際しては中性に近いクエン酸ナトリウム系電解液を使用する電解法がひろく採用されており、電解液の組成もいろいろなもの提案²⁷⁾されている。また酸法としては冷HNO₃²⁸⁾を使用する方法もあるが、その適用性にはかなり問題があるようである。

0.49% C 鋼, 0.1% C-0.094% V および 0.32% C-0.096% V 鋼を用い、代表的な電解液を使用して、セメントaitの抽出量におよぼす陽極電位の影響を調べた結果を示すと Fig. 4 および 5 のとおりである。これらの結果によれば、電解液としては神森ら²⁹⁾によつて指摘されているように、クエン酸で酸性にしたクエン酸ナトリウム系電解液を使用した場合に、抽出残さ中の Fe 定量値がもつとも高く、陽極電位に対する依存性もほとんど見られず、また Fe₃C としての Fe 成分の抽出率は理論値とほぼ一致する。これに比べ、ほかの中性に近いクエン酸ナトリウム系電解液を使用した場合には Fe の定量値はかなり低下し、陽極電位に対する依存性も比較的に大きくなつている。

導電性塗料塗布法³⁰⁾によつて種々の電解液中における Fe₃C の自然電極電位を測定した結果を示すと Table 19 のとおりである。クエン酸ナトリウム系電解液の場合、クエン酸基の量を一定にし、クエン酸ナトリウム/クエン酸比をいろいろ変え、[H⁺]濃度を調節して測定した結果では、[H⁺]濃度が高いほど自然電極電位は貴に移ることがわかる。この場合、電極電位は Fe₃C → Fe²⁺ + C + 6e⁻ 反応における Fe²⁺ の活量によつて決まるわけ

Table 20. Extraction of carbides in steels.

Extraction methods	HCl (1+1)			H ₂ SO ₄ (1+5)			H ₃ PO ₄ (2+1)			Electrolytic methods	
	Room temp.	60°C	95°C	Room temp.	60°C	95°C	Room temp.	60°C	95°C	5% Na-citrate, 1% KBr 0.6% KI, 1% (NH ₂) ₂ ·H ₂ SO ₄	7% HCl, 3% FeCl ₃ in ethylene glycol
TiC	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
ZrC	**	**	**	**	**	**	**	**	**	*	*
VC	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
NbC	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Cr ₇ C ₃ / (Cr, Fe) ₇ C ₃	**	—	—	**	—	—	*	**	**	—	*
Cr ₂₃ C ₆ / (Cr, Fe) ₂₃ C	**	—	—	**	—	—	*	*	**	—	*
Mo ₂ C	**	**	**	*	*	*	*	*	*	*	*
Fe ₃ C	†	†	†	†	†	†	†	†	†	*	†

Note: Abbreviation

* Be extracted almost perfectly.

** Decompose gradually.

*** Decompose easily.

† Decompose perfectly, but Cr, Mo, V were in solution, Fe₃C is stable to acids.

Table 21. Precipitations and chemical behaviour.

Steel	Precipitation	Chemical behaviour
Fe-C-Ti	TiC(fcc)	insol. : H ₂ O, ROH, HF(1+2), HCl(1+1), H ₂ SO ₄ (1+5), H ₃ PO ₄ (2+1) sol. : HNO ₃ (1+1), HNO ₃ -HF, dil HCl-KClO ₃ , aqua regia
	Fe ₃ C/(Fe, Ti) ₃ C (rhomb.)	insol. : H ₂ O, ROH sol. : acid
Fe-C-Zr	ZrC(fcc)	insol. : H ₂ O, ROH, HF(1+2), HCl(1+1), H ₂ SO ₄ (1+5), H ₃ PO ₄ (2+1) sol. : HNO ₃ (1+1), HNO ₃ -HF, dil HCl-KClO ₃ , aqua regia
	Fe ₃ C/(Fe, Zr) ₃ C (rhomb.)	insol. : H ₂ O, ROH sol. : acid
Fe-C-V	VC(fcc)	insol. : H ₂ O, ROH, HF(1+2), HCl(1+1), H ₂ SO ₄ (1+5), H ₃ PO ₄ (2+1) sol. : HNO ₃ (1+1), HNO ₃ -HF, dil HCl-KClO ₃ , aqua regia
	Fe ₃ C/(Fe, V) ₃ C (rhomb.)	insol. : H ₂ O, ROH Sol. : acid.
Fe-C-Nb	NbC(fcc)	insol. : H ₂ O, ROH, HF(1+2), HCl(1+1), H ₂ SO ₄ (1+5), H ₃ PO ₄ (2+1) sol. : HNO ₃ (1+1), HNO ₃ -HF, dil HCl-KClO ₃ , aqua regia
	Fe ₃ C/(Fe, Nb) ₃ C (rhomb.)	insol. : H ₂ O, ROH sol. : acid
Fe-C-Cr (low Cr)	Cr ₇ C ₂ /(Cr, Fe) ₇ C ₃ (trig.)	insol. : H ₂ O, ROH, H ₃ PO ₄ (2+1) at room temp. sol. : HNO ₃ (1+1), HNO ₃ -HF, dil HCl-KClO ₃ , aqua regia, HCl(1+1) H ₂ SO ₄ (1+5) H ₃ PO ₄ (2+1) at elevated temp.
Fe-C-Cr (high Cr)	Cr ₂₃ C ₆ /(Cr, Fe) ₂₃ C ₆ (fcc)	insol. : H ₂ O, ROH, H ₃ PO ₄ (2+1) at room temp. sol. : HNO ₃ (1+1), HNO ₃ -HF, dil HCl-KClO ₃ , aqua regia, HCl (1+1), H ₂ SO ₄ (1+5) H ₃ PO ₄ (2+1) at elevated temp.
Fe-C-Mo	Mo ₃ C(hexag.)	insol. : H ₃ PO ₄ (2+1) sol. : ROH, acid
	Fe ₃ C/(Fe, Mo) ₃ C (rhomb.)	insol. : H ₂ O, ROH sol. : acid
Fe-C	Fe ₃ C(rhomb.)	insol. : H ₂ O, ROH sol. : acid

であるが, Fe²⁺ の活量*は $Fe^{2+} + 2OH^- \rightleftharpoons Fe(OH)_2$ および $C_6H_5O_7^{3-} + Fe^{2+} \rightleftharpoons \text{Complex salt}$ 反応の進行にともない, [H⁺] 濃度に大きく依存し, [H⁺] 濃度の減少とともに Fe²⁺ の活量も減少し, その結果 $E = E^0 + RT/nF \ln a_{Fe^{2+}}$ で示される電極電位は単に移行するものと考えられる. またクエン酸-クエン酸ナトリウム系電解液は pH 緩衝作用が強いが, これに対してクエン酸ナトリウム系のいわゆる ZB 電解液のようなものは pH 緩衝作用が弱く, 電解の進行とともに溶液中の [H⁺] 濃度が低下し, Fe₃C の自然電極電位が単に移るため, Fe₃C の抽出率が低下する. したがってこのような電解液を使用する場合には新しい電解液を連続的に供給し, [H⁺] 濃度の低下を防止する必要がある.

* 水溶液中の Fe²⁺ の活量 $a_{Fe^{2+}}$ は $\log a_{Fe^{2+}} = 13.37 - 2pH$ であり, Fe²⁺ と C₆H₅O₇³⁻ の条件反応定数³¹⁾ は pH4 で 0.5, pH7 で 5.5, pH10 で 8.5 である.

4. 括 総

真空高周波誘導融解炉を用いて Fe-C 系および代表的な炭化物形成元素 (M) を含む Fe-C-M 系試料を溶製し, 酸法および定電位電解法による鋼中炭化物の抽出分離について基本的な検討をおこなった. その結果を総括するとつぎのとおりである.

1. 本実験の範囲内において鋼中に析出する炭化物の結晶構造ならびに分析化学的な性質を要約すると Table 20 のとおりである.

2. また酸法および電解法における各種炭化物の抽出率を表示すると Table 21 のとおりであり,

(1) TiC, NbC および VC は酸法または電解法によつて定量的に抽出分離することができる.

(2) ZrC は鉍酸によつて徐々に分解するが, 電解法

によつてほぼ完全に抽出分離することができる。

(3) $\text{Cr}_7\text{C}_3/(\text{Cr}, \text{Fe})_7\text{C}_3$ および $\text{Cr}_{23}\text{C}_6/(\text{Cr}, \text{Fe})_{23}\text{C}_6$ の抽出には $\text{H}_3\text{PO}_4(2+1)$ を使用し室温下で試料を分解する方法がもつとも適切であり、希 HCl または塩酸-有機溶媒を使用する電解法では抽出率は若干低下する。

(4) Mo_2C は $\text{H}_3\text{PO}_4(2+1)$ を使用する酸法によつてほぼ定量的に抽出分離することができる。

(5) Fe_3C はクエン酸-クエン酸ナトリウム系溶液を用い、電解法を適用することによつてほぼ完全に抽出分離することが可能である。従来一般に採用されている中性に近いクエン酸ナトリウム系溶液による電解法では抽出率に対する電解条件の依存性がかなり大きく、さらに検討の余地がある。

文 献

- 1) W. KOCH and H. SUNDERMANN: Arch. Eisenhüttenw., 28 (1957) 9, p. 557
- 2) 神森, 田口, 鈴木, 小野: 日本金属学会誌, 32 (1968) 7, p. 629
- 3) 有川, 成田: 日本金属学会秋期講演 (1951)
- 4) 有川, 成田: 鉄と鋼, 38 (1952) p. 739
- 5) 有川, 成田: 鉄と鋼, 39 (1953) p. 352
- 6) 若松: 鉄と鋼, 55 (1969) p. 287
- 7) 成田: 鉄と鋼, 52 (1966) 7, p. 1098
- 8) 有川, 成田: 鉄と鋼, 38 (1952) p. 740
- 9) 成田, 富田, 那須: 鉄と鋼, 48 (1962) p. 1526
- 10) L. S. KOZYREVA, A. F. KUTEINIKOV, and N. P. ZHARAVA; Zavodsk. Lab., 30 (1964) 11, p. 1328
- 11) V. P. KOPYLOVA: Zhur. Priklad Kim., 34 (1961), p. 1936
- 12) 川村, 渡辺, 鈴木: 日本金属学会誌, 32 (1968) 4, p. 375
- 13) 成田, 小山: 鉄と鋼, 52 (1966) p. 788
- 14) 成田, 小山: 鉄鋼基礎共同研究会, 微量元素部会 Nb 分科会研究報告書 (1967)
- 15) 日本鉄鋼協会・共同研究会・分析部会・鋼中非金属介在物分析小委員会資料 (1968~1970)
- 16) 盛, 藤田, 時実, 山口: 鉄と鋼, 50 (1964) 6, p. 911
- 17) 若松: 鉄と鋼, 55 (1969) 6, p. 503
- 18) 神森, 田口, 小野: 日本金属学会誌, 33 (1969) 8, p. 899
- 19) 川村, 渡辺, 鈴木: 日本金属学会誌, 32 (1968) 2, p. 180
- 20) K. A. RIDAL and A. G. QUARRELL: JISI, 195 (1960), p. 307
- 21) K. A. RIDAL and A. G. QUARRELL: JISI, 200 (1962), p. 366
- 22) E. GREULICH; Arch. Eisenhüttenw., 35 (1964) 12, p. 1181
- 23) W. KOCH, A. KRISCH, and A. SCHRADER; Arch. Eisenhüttenw., 28 (1957) 8, p. 445
- 24) K. KUO: JISI, 184(1956), p. 258
- 25) D. J. DYSON and K. W. ANDREWS: JISI, 202 (1964), p. 325
- 26) 神森, 田口, 小野: 日本金属学会誌 32 (1968) 1, p. 55
- 27) 成田: 神戸製鋼技報, 12 (1962)
- 28) H. KELLER and K. H. SAUER; Arch. Eisenhüttenw., 38 (1967) 6, p. 429
- 29) 神森, 田口, 小野: 日本金属学会誌, 33 (1969) 6, p. 664
- 30) 神森, 田口, 小野: 日本金属学会誌, 33 (1969) 3, p. 42
- 31) A. RINGBOM; "Complexation in Analytical Chemistry" John Wiley and Sons Inc., (1963)