

.....  
**技術資料**  
 .....

## 鋼中炭化物の抽出分離定量法\*

神 森 大 彦\*\*・田 口 勇\*\*\*

### Determination of Carbides in Steel by Isolation Method

Ohiko KAMMORI and Isamu TAGUCHI

鋼中の炭化物、窒化物、酸化物、硫化物、りん化合物、金属間化合物など（以下、鋼中析出物介在物と略称）に関する治金的基礎研究が進むにつれて、正確な分析法の開発が必要となつたり。鋼中析出物介在物分析法の目的は鋼中析出物介在物の量、化学組成、結晶構造、粒度、分布などを調べることにある。現行の分析法を手法的に二分すると、抽出分離（鉄マトリックスを選択的に溶解除去して対象とする析出物介在物を分離すること）する手法と抽出分離は行なわない手法にわけられる。近年、薄膜電顕観察やX線マイクロアナライザーなどの技術が進歩し、後者の手法も多く用いられるようになった。しかし、現状においては前者の手法によらないかぎり、鋼中析出物介在物の定量は困難である。

鋼中析出物介在物の現在の抽出分離法は薬品法と電解法に大別され、前法には酸法、ハロゲン法などが、後法には定電流電解法、定電位電解法などがある。薬品法は酸化物、炭化物、窒化物のうち、分析化学的に安定なものの抽出分離に用いられてきた。高価な装置を必要とせず、迅速で作業性に富むが、不安定な析出物介在物は抽出分離できず、また抽出分離に厳密な定量性は期待できない。電解法は酸化物、炭化物、窒化物、硫化物、りん化合物金属間化合物など、ほとんどすべての鋼中析出物介在物の抽出分離に用いられてきた。比較的高価な装置を必要とし、迅速性に欠け、作業性が悪いが、抽出分離条件を厳密に、再現性よく設定することができ、不安定な析出物介在物も抽出分離できるのが特徴である。なお、方法的にはほとんどが定電流電解法を適用しており、定電位電解法で鋼中析出物介在物の抽出分離定量法を確立した報告は見あたらない。

以上の抽出分離法についてはこれまで多くの研究が行なわれてきたが、それでもまだ、当初に述べた治金的基礎研究面からの要望を満たすにはほど遠いと言わざるをえない。この最大の原因としては、対象である鋼中析出物介在物の分析化学的把握がこれまで不十分であり、したがってその抽出分離定量法の研究手法が確立していないことがあげられよう。これまではほとんどの場合、同

一組成の鋼中析出物介在物は同一の分析化学的性質を示すと把握され、それに基づいた研究手法で鋼中析出物介在物の抽出分離定量法がつけられてきた。対象とする鋼中析出物介在物の抽出分離条件を、それと同一組成の市販合成試料の分析化学的性質の検討結果のみによつて設定するなどはその例である。この分析化学的性質の把握法および研究手法は、鋼中元素定量法における把握法および研究手法の単なる転用であり、鋼中析出物介在物のように複雑な対象の場合には当然再検討されるべきと考える。

本資料においては、鋼中炭化物の抽出分離定量法として、上記の問題を主としてとりあげ、著者ら<sup>1)~11)</sup>がこれまで検討した結果をまとめた。

#### 1. 定電位電解抽出分離法の定量性

定電位電解抽出分離定量法を前提とし、鋼中炭化物の分析化学的性質の把握法および鋼中炭化物抽出分離定量法の研究手法などについて述べる。

##### 1.1 従来の考え方

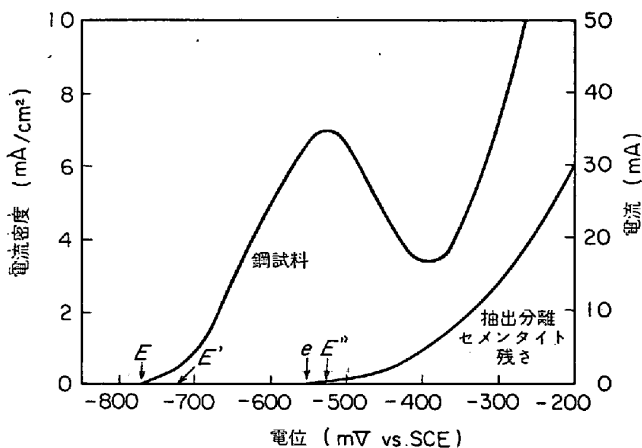
図1は一般的な中性電解液中の鋼試料およびその鋼試料から抽出分離したセメントイト残さの電位電流密度（または電位電流）曲線である。鋼試料の電解されはじめる電位（以下、静止電位と略称）を $E$ で示し、鋼試料が不動態化などをおこして抽出分離には実際上適しなくなりはじめる電位を $E''$ で示した。 $E$ 、 $E''$ 間の電位でも電解電位が $E$ に接近しすぎると、抽出分離所要時間がながくなりすぎて実用的でなくなる。そこで電流密度 $0.5 \text{ mA/cm}^2$ に相当する電位を $E'$ で示し、 $E'$ 、 $E''$ 間を実用電解電位域と称する。一方、鋼試料から抽出分離したセメントイト残さの静止電位を $e$ で示した。

これまで定電位電解法で鋼中炭化物の抽出分離定量法を確立した報告は見あたらず、わずかに Коси<sup>12)</sup>が鋼

\* 昭和45年5月8日受付（依頼技術資料）

\*\* 日本化学会 工博

\*\*\* 新日本製鉄(株)基礎研究所 工博



鋼試料: Fe-0.21%C (700°C×2 hr)  
 電解液: 15%くえん酸ナトリウム-1.2%臭化カリウム溶液 (pH 7, くえん酸調節)

図1 鋼試料とその鋼試料から抽出分離したセメンタイトの電位電流密度 (または電位電流) 曲線

中析出物介在物抽出分離についての総説のなかで、また瀬川ら<sup>13)</sup>が定電流電解法による鋼中セメンタイトの抽出分離の研究のなかで、定電流電解抽出分離法を定電位電解抽出分離法にかえることを提唱しているにすぎない。したがって、これまで直接的に定電位電解抽出分離法の定量性について述べた報告は見あたらないが、Kochら<sup>12)</sup>の定電流電解抽出分離法を前提とした抽出分離の定量性についての考え方はつぎのとおりである。すなわち、Kochら<sup>12)</sup>は図1とほぼ同じ傾向の鋼試料の電位電流密度曲線と抽出分離したセメンタイト残さの電位電流曲線(測定法:加圧成型法)を示し、*e*に相当する電流密度以上で鋼試料を定電流電解すればセメンタイトも電解されて損失するが*e*に相当する電流密度以下で定電流電解すればセメンタイトを損失することなく抽出分離できると述べている。

1.2 抽出分離残さの静止電位測定法

1.1のKochら<sup>12)</sup>の考え方はそのまま定電位電解抽出分離の場合にも転用できるが、実際的でないところがあった。その一つは抽出分離炭化物残さの静止電位の測定法で、Kochら<sup>12)</sup>の方法、すなわち、抽出分離した炭化物を単に加圧成型して電極として測定する方法によれば、少なくとも0.5g以上の抽出分離炭化物残さを必要とし、その抽出分離には著しく長時間を要し、実際的でなかった。そこで著者らは少量の抽出分離残さを用いる静止電位測定法について検討し、まず黒鉛粉末と混ぜて

加圧成型することによつて少量化をはかつたが、それでもなお200mg以上の抽出分離残さを必要としたのでさらにつぎの測定法を考案した。以下、この測定法を導電性塗料塗布法と略称する。

測定操作 鋼から抽出分離した残さ約20mgを風乾し、凝集している場合にはめのう乳鉢で軽くつぶし、白金板(55×25×0.2各mm)上で炭素系導電性塗料ドータイトペイントD-761約100mgとよく混和し、ただちに白金板の両面に上端5mm幅を残して塗布する。約2min温風乾燥したのち、上端を電解槽の陽極支持棒に固定する。塗布部のみを所定の電解液中に浸したのち、塩橋先端を塗布部の片面中央に接して設定し、参照電極は飽和甘こう電極とする。XY記録計を付属した定電位電解装置を用いて電解を開始し、まず手で電位を移動させて大略の電位電流曲線を知り、抽出分離残さの大略の静止電位より200~300mV高電位側の一定電位とし、電流値がほぼ一定となるまで電解をつづける。その後、電解電位を10mV/minの送り速度で低電位側に移動させ、電位と電流の関係を自動記録して、電位電流曲線を作成する。電位電流曲線から抽出分離残さの静止電位を求める。

本法では約20mgの抽出分離残さ量で測定ができ、その操作は簡単迅速である。本法によつて、市販合成炭化物(Fe<sub>3</sub>C: Lab. of Metallic Science製, Fe<sub>3</sub>C以外: Allis Chalmers社製)の静止電位を測定した結果を表1に示した。

1.3 鋼中炭化物の分析化学的性質

著者らは鋼中炭化物の分析化学的性質を、その静止電位測定値で把握することを試みた。鋼から抽出分離した炭化ニオブ残さおよび炭化バナジウム残さの静止電位を、導電性塗料塗布法で測定した結果を図2に示した。図2には鋼試料の組成と熱処理条件および用いた抽出分離法を併記した。図2の結果によれば鋼中炭化物は組成が同一のものであつても、鋼試料が異なり、その鋼試料の組成、熱処理条件が異なれば、その静止電位は異なり決して一定でないことがわかつた。また図2には市販合成炭化物についての静止電位測定結果を併記したが、同結果は鋼抽出分離残さの測定結果と大きく異なる場合があることがわかつた。静止電位を測定した炭化ニオブ残さの電顕観察結果を写真1~3に示した。図2と写真1~3の対比から、炭化ニオブ残さの粒度が大になるほど

表1 導電性塗料塗布法による市販合成炭化物の静止電位測定結果 (mV vs SCE)

電 解 液	Fe <sub>3</sub> C	Mo <sub>2</sub> C	WC	Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	VC	ZrC	TiC
15%くえん酸ナトリウム-30%くえん酸-1.2%臭化カリウム溶液	-350	80	110	150	400	830以上	830以上
15%くえん酸ナトリウム-1.2%臭化カリウム溶液 (pH 7, くえん酸調節)	-470	-180	20	70	180	790以上	790以上

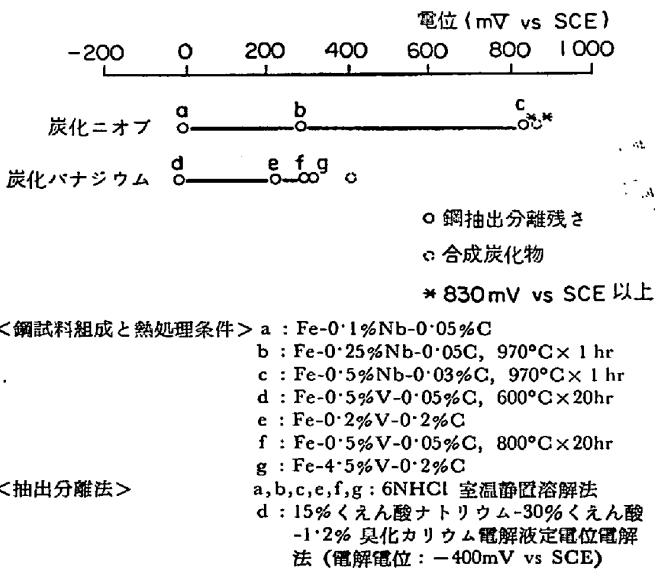


図 2 15%くえん酸ナトリウム-30%くえん酸-1.2%臭化カリウム電解液中における鋼抽出分離炭化物残さおよび市販合成炭化物の静止電位測定結果

静止電位測定値は高電位側になることがわかった。

つぎに同一鋼試料から抽出分離した同一組成の炭化物残さを粒度別にふるいにかけて、粒度別の残さの静止電位を導電性塗料塗布法で測定し、表 2 に示した。表 2 には鋼試料の組成と熱処理条件および残さの抽出分離法と粒度別の重量百分率を併記した。なお、ふるいわけは試作した金属細目ふるいを用い、超音波ふるいわけ法によって行なった。表 2 の結果によれば、同一鋼試料中の同一組成の炭化物でも、粒度が異なればその静止電位は異なり、決して一定ではないことがわかった。

以上から鋼中の炭化物の各粒子は基本的にはそれぞれ異なる静止電位、すなわち分析化学的性質を示すと考えるべきであることがわかった。

#### 1.4 抽出分離法の定量性の判定法

1.3 の分析化学的性質の把握に基づき、かつ実際的な定電位電解抽出分離法の定量性を判定する方法を検討した。Fe-0.12%C 鋼 (700°C×2hr) からセメントサイトを各電解電位で定電位電解抽出分離し、抽出分離したセメントサイト量を調べ、結果を図 3 にまとめた。図 3 には同鋼試料から定量的に抽出分離したセメントサイト残さを用い、導電性塗料塗布法によって測定した静止電位測定値および鋼試料中の炭素含有率から求めたセメントサイト計算値を併記した。著者らは図 3 の結果から一般的な鋼中炭化物の定電位電解抽出分離の定量性の実際的な判定法としてつぎの方法を提案した。すなわち、電解電位をかえて鋼試料の定電位電解抽出分離を行ない、電解電位と抽出分離炭化物量との関係曲線を作成し、抽出分離量が 200 mV 以上の電解電位範囲で一定である場合に、その抽出分離は定量的に行なわれたと判定する。なお、この判定に用いた上記の関係曲線を以下、電位分離量曲線と

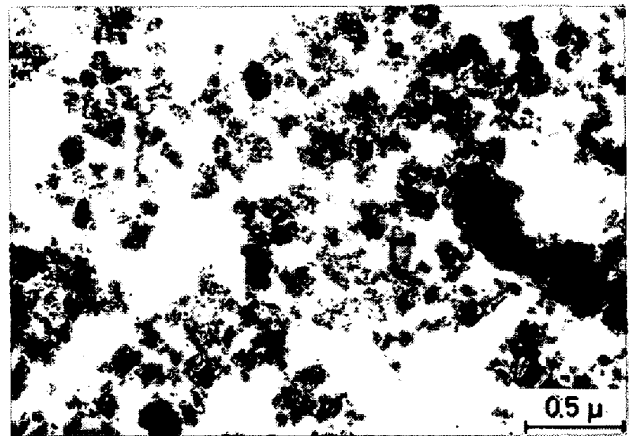


写真 1 Fe-0.1%Nb-0.05%C 鋼 (図 2 の a) から 6N 塩酸室温静置溶解法によって抽出分離した炭化ニオブ

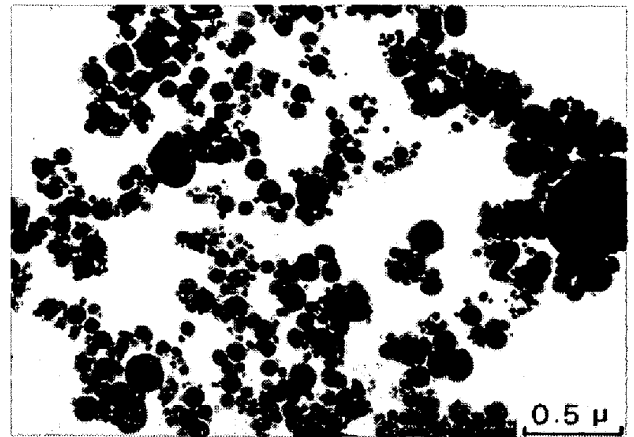


写真 2 Fe-0.25%Nb-0.05%C 鋼 (970°C×1hr, 図 2 の b) から 6N 塩酸室温静置溶解法によって抽出分離した炭化ニオブ



写真 3 Fe-0.5%Nb-0.03%C 鋼 (970°C×1hr, 図 2 の c) から 6N 塩酸室温静置溶解法によって抽出分離した炭化ニオブ

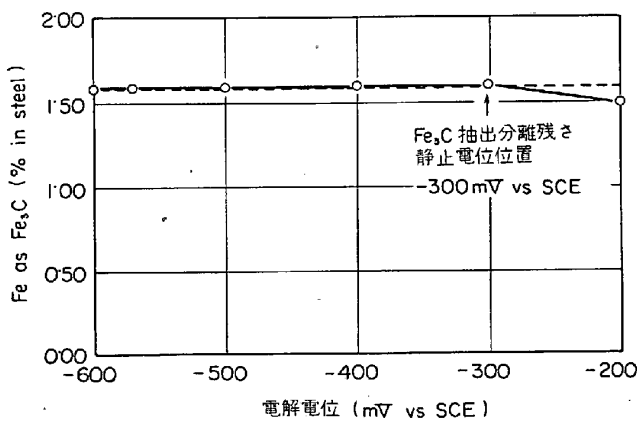
略称する。

1.1 に述べた Koch ら<sup>12)</sup>のように、抽出分離した炭化物残さの静止電位測定値に基づいて抽出分離の定量性を判定する方法も図 3 の結果から当然考えられたが、

表2 粒度別にふるいわけた炭化物抽出分離残さの静止電位測定結果

炭化物	鋼試料	抽出分離法	粒度 (μ)	重量百分率 (%)	静止電位 (mV vs SCE)
セメントイト	Fe-0.79%C	15%くえん酸ナトリウム-30%くえん酸-1.2%臭化カリウム電解液定電位電解法(電解電位: -400mV vs SCE)	5以上	16	-320*
			5~2	63	-360*
			2以下	21	-370*
炭化バナジウム	Fe-4.51%V-0.17%C	6N塩酸室温静置溶解法	2以上 2以下	31 69	80** 40**

\* 15%くえん酸ナトリウム-30%くえん酸-1.2%臭化カリウム電解液  
 \*\* 15%くえん酸ナトリウム-1.2%臭化カリウム電解液 (pH 7, くえん酸調節)



対象炭化物: Fe-0.12%C 鋼 (700°C×2 hr) 中セメントイト (セメントイト計算値: Fe as Fe<sub>3</sub>C で1.67% (図中の点線))  
 電解液: 15%くえん酸ナトリウム-30%くえん酸-1.2%臭化カリウム電解液

図3 電位分離量曲線例

一般的な鋼中炭化物を対象とした場合にこの方法には、静止電位測定用抽出分離残さをどのようにして、どの鋼試料から抽出分離するかという問題および1.3からその静止電位測定値と鋼中炭化物の各粒子の静止電位とをどのように結びつけるかという問題などがあつたので採用しなかつた。

1.5 その他

電解終了後の抽出分離残さの捕集法について述べる。

これまで、鋼試料片に付着した残さのみを金属製ブラシなどでおとし、遠心分離法などで捕集していた。著者らは定量的な捕集を目的とし、鋼試料片に付着した抽出分離残さを超音波をかけて溶液中におとし、さらに電解液中に浮遊している抽出分離残さもあわせて、いわゆるマイクロフィルターで吸引ろ過して捕集するように改めた。マイクロフィルターとは、ミリポアフィルター、セラフィルター、ゲルマンフィルター、ニュークルポアフィルター、東洋メンブランフィルターに代表されるフィルターで、種々の材質、目孔径のものが市販されている。マイクロフィルターによる抽出分離残さの捕集は単純な操作で迅速であるばかりでなく、捕集後の抽出分離残さはフィルターからはずすことなく、そのまま化学分析または

機器分析できる利点がある。

抽出分離残さの捕集法に関連して電解槽について述べる。電解液中に浮遊している抽出分離残さを、電解液を全液ろ過して捕集するにはこれまでの大容量の電解槽、たとえば KOCH-SUNDERMANN 式縦型電解槽 (容量: 約 4 l) の使用は不適當である。上記の電解液の全液ろ過による捕集を行なうには電解槽は小容量 (約 500 ml 以下) のものを使用するのが望ましい。

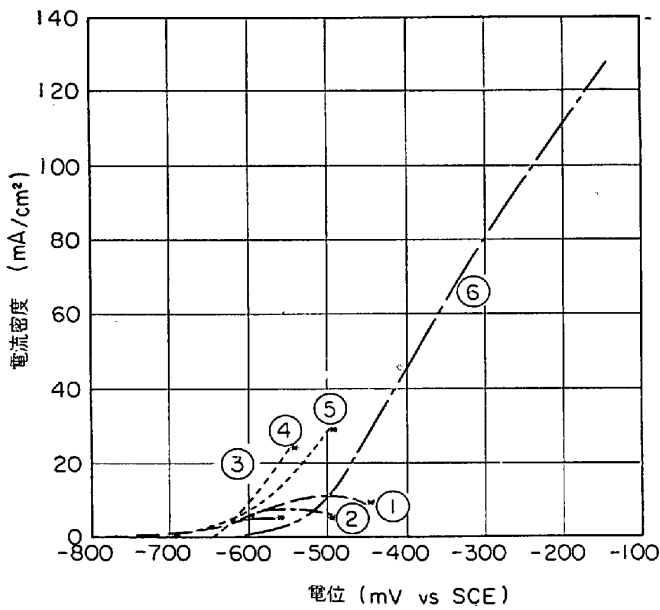
2. 定電位電解抽出分離定量法

1に基づいて開発した鋼中炭化物の定電位電解抽出分離定量法の実際について述べる。

2.1 電解液

電解液としては、鋼中炭化物を直接的に溶解しないこと、電解抽出分離所要時間を短くするために高い電流密度が得られること、1.4 に述べた定量性の判定を容易にするために広い実用電解電位域が得られること、1.5 に述べた抽出分離残さの捕集に関連し、少量の液量ですむように緩衝力が大で、時間変動がないことなどがまず要求される。鋼中炭化物の電解抽出分離に用いる電解液として、現在もつとも一般的である 5~15% くえん酸ナトリウム-1~1.2% 臭化カリウム-0.6% よう化カリウム電解液 (pH 5~9)<sup>12)</sup>は、上記の観点から考えると、高い電流密度および広い実用電解電位域が得られず、かつ緩衝力が小で使用液量を大とする必要があり、問題があつた。

各種の電解液を用い、鋼試料の電位電流密度曲線を測定した結果を図4および図5に示した。図4、5の結果から 15%くえん酸ナトリウム、-1.2%臭化カリウム電解液 (pH 3, くえん酸調節, 後述の 15%くえん酸ナトリウム-30%くえん酸-1.2%臭化カリウム電解液と同組成) と 7%(V/V)塩酸-3%(W/V)塩化第二鉄-エチレングリコール電解液を選定した。前者の電解液では高い電流密度が得られ、実用電解電位域も広くかつ緩衝力も大であり、また検討結果によれば鋼中の一般的な炭化物を直接的に溶解することはない。後者の電解液では広い実用電解電位域が得られ、かつ緩衝力が大であり、



(※印は不働態化を示す)

- ① 5%くえん酸ナトリウム-1.2%臭化カリウム電解液 (pH 7, くえん酸調節)
- ② 15%くえん酸ナトリウム-1.2%臭化カリウム電解液 (pH 7, くえん酸調節)
- ③ 50%くえん酸ナトリウム-1.2%臭化カリウム電解液 (pH 7, くえん酸調節)
- ④ 5%くえん酸ナトリウム-1.2%臭化カリウム電解液 (pH 5, くえん酸調節)
- ⑤ 15%くえん酸ナトリウム-1.2%臭化カリウム電解液 (pH 5, くえん酸調節)
- ⑥ 15%くえん酸ナトリウム-1.2%臭化カリウム電解液 (pH 3, くえん酸調節)

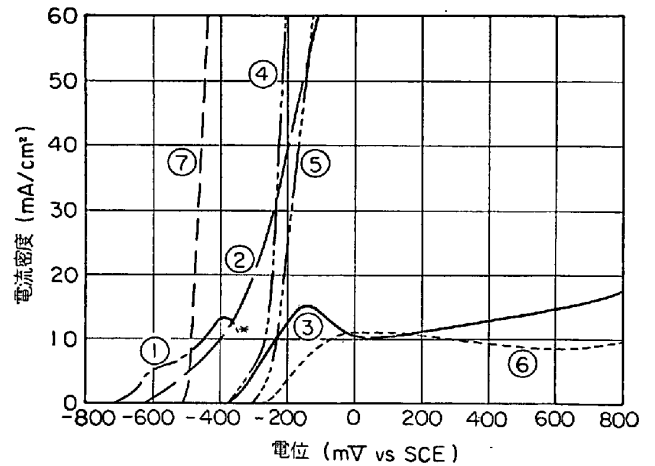
図 4 各種の電解液における鋼試料 (Fe-0.21%C, 700°C×2hr) の電位電流密度曲線

また検討結果によれば、セメンタイト以外の一般的な炭化物を直接的に溶解することはない。後者の電解液をとくに選定した理由はつぎのとおりである。すなわち、抽出分離残さ中の炭化物量を求めるには抽出分離残さ中の炭化物形成金属元素を定量して、炭化物に換算することのみが現状では実際的である。セメンタイト以外の炭化物量を求める場合に抽出分離残さ中にセメンタイトが共存すると、その中に固溶する同種の金属元素量が正誤差となる可能性がある。この場合、セメンタイトはほとんど抽出分離しない後者の電解液の使用が有効となるからである。なお、これまでエチレングリコール系の電解液を鋼中析出物介在物の電解抽出分離に用いた報告はほとんどなく、わずかに BAUMELら<sup>14)</sup>が定電流電解法でクロム・モリブデン鋼中の炭化物を定性的に抽出分離しているにすぎない。

以上、電解液について鋼試料の電位電流曲線測定結果を中心にして述べたが電解液はさらに電位分離量曲線測定結果によつて再選定される。

### 2.2 電位分離量曲線

代表的な鋼中炭化物であるセメンタイト、炭化バナジウムおよび炭化ニオブを対象とし、電位分離量曲線を測定し、電解液の再選定を行なうとともに定量性を判定



(※印は不働態化を示す)

- ① 5%くえん酸ナトリウム-1.2%臭化カリウム電解液 (pH 5, くえん酸調節)
- ② 15%くえん酸ナトリウム-1.2%臭化カリウム電解液 (pH 3, くえん酸調節)
- ③ 7%(V/V)塩酸-3%(W/V)塩化第二鉄-エチレングリコール電解液
- ④ 7%(V/V)塩酸-3%(W/V)塩化第二鉄-メチルアルコール電解液
- ⑤ 7%(V/V)塩酸-3%(W/V)塩化第二鉄-エチルアルコール電解液
- ⑥ 7%(V/V)塩酸-3%(W/V)塩化第二鉄-n-ブチルアルコール電解液
- ⑦ 10%りん酸電解液

図 5 各種の電解液における鋼試料 (Fe-0.50%V-0.041%C, 800°C×20hr) の電位電流密度曲線

し、鋼中炭化物の抽出分離定量法の確立をはかつた。電解液としては 2.1 で選定した 2 種の電解液および比較の電解液として一般的なくえん酸塩系電解液を用いた。セメンタイトを対象とした電位分離量曲線を図 6 に、炭化ニオブを対象とした電位分離量曲線を図 7, 8 に、炭化バナジウムを対象とした電位分離量曲線を図 9, 10 に示した。

セメンタイトを対象とした電位分離量曲線を示す図 6 によれば、2.1 で選定した 15%くえん酸ナトリウム-30%くえん酸-1.2%臭化カリウム電解液 (図 6 の⑥, 15%くえん酸ナトリウム-1.2%臭化カリウム電解液, pH 3, くえん酸調節として示した) を用いた場合には、セメンタイト抽出分離量は実用電解電位域のほとんど全域 (-600~-300 mV vs SCE) において一定で、-600~-300 mV vs SCE) の電解電位域の抽出分離は、1.4 の定量性の判定法から定量的に行なわれたと判定された。しかし、図 6 に併記した他のくえん酸塩系電解液を用いた場合の抽出分離は定量的でなかつた。なお、この鋼試料中の炭素含有率から求めたセメンタイト計算値はセメンタイトを形成している鉄の鋼中換算値で、5.44%であり、上記の-600~-300 mV vs SCE の電解電位域での抽出分離セメンタイト量とよく一致した。また、図 6 に併記した他のくえん酸塩系電解液を用いた場合の電位分離量曲線は低電位側になるにしたがつて抽出分離量が少なくなることを示す。このことは、1.1 に述べた Ko-chi ら<sup>12)</sup>の抽出分離の定量性についての考え方では説明できない。

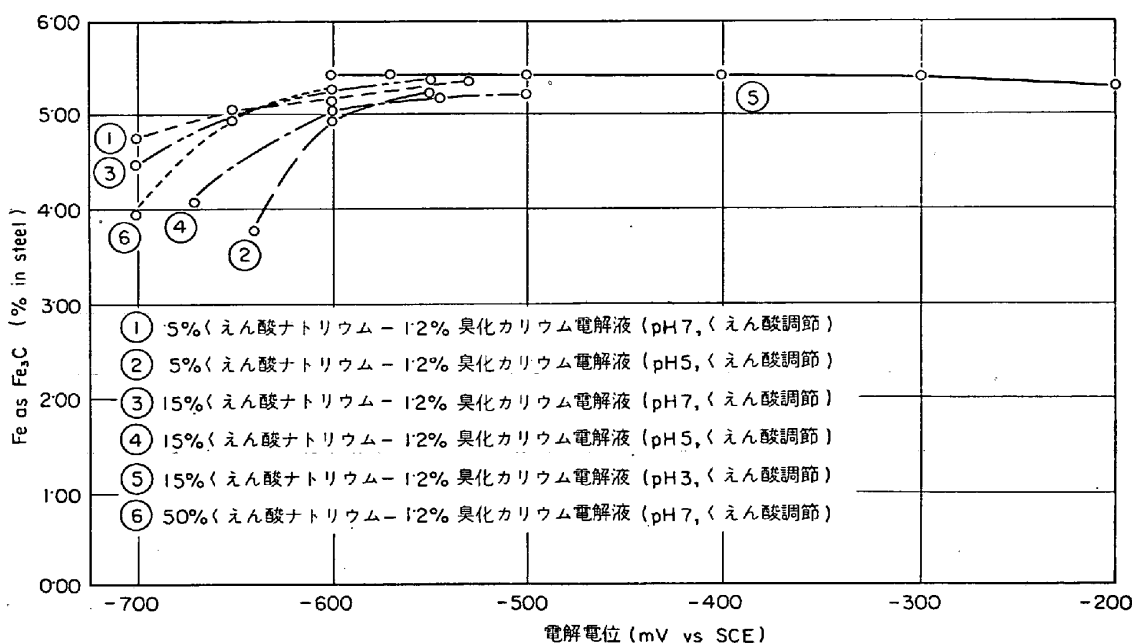


図6 セメンタイト抽出分離定量における電位分離量曲線  
 (鋼試料: Fe-0.39%C, 700°C×2 hr)

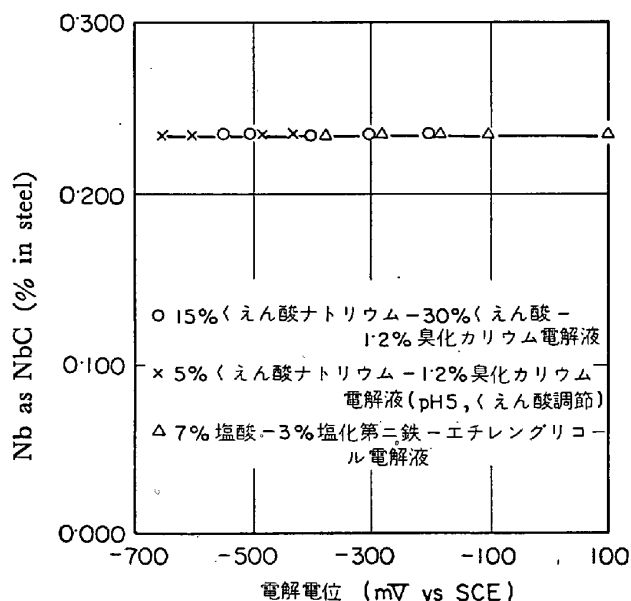


図7 炭化ニオブ抽出分離定量における電位分離量曲線  
 (その1, 鋼試料: Fe-0.48%Nb-0.030%C, 970°C×1 hr)

炭化ニオブを対象とした電位分離量曲線を示す図7によれば、2.1で選定した2種の電解液、比較としての5%くえん酸ナトリウム-1.2% 臭化カリウム電解液(pH 5, くえん酸調節)のいずれの電解液の場合にも、炭化ニオブ抽出分離量はそれぞれの実用電解電位域のほとんど全域において一定で、その抽出分離は、1.4の定量性の判定法から定量的に行なわれたと判定された。なお、この鋼試料中の炭素含有率から求めた炭化ニオブ計算値は、炭化ニオブを形成しているニオブの鋼中換算値で

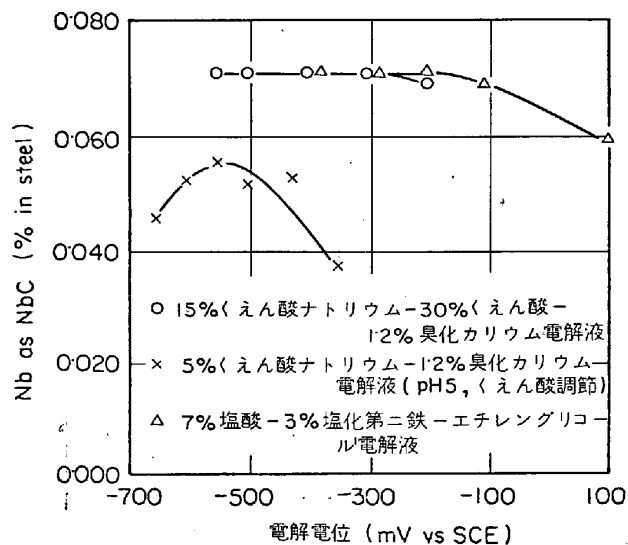


図8 炭化ニオブ抽出分離定量における電位分離量曲線  
 (その2, 鋼試料: Fe-0.090%Nb-0.047%C)

0.232%であり、上記の炭化ニオブ抽出分離量とよく一致した。同じく炭化ニオブを対象とした電位分離量曲線を示す図8によれば、15%くえん酸ナトリウム-30%くえん酸-1.2%臭化カリウム電解液を用いた場合の-550~-300 mV vs SCEの電解電位域の抽出分離および7%塩酸-3%塩化第二鉄-エチレングリコール電解液を用いた場合の-400~-200 mV vs SCEの電解電位域の抽出分離は、1.4の定量性の判定法から定量的に行なわれたと判定された。しかし、図8に併記した5%くえん酸ナトリウム-1.2%臭化カリウム電解液(pH 5, くえん酸調節)を用いた場合にはその抽出分離は定量的でなかった。なお、この場合の電位分離量曲線も1.1に述べ

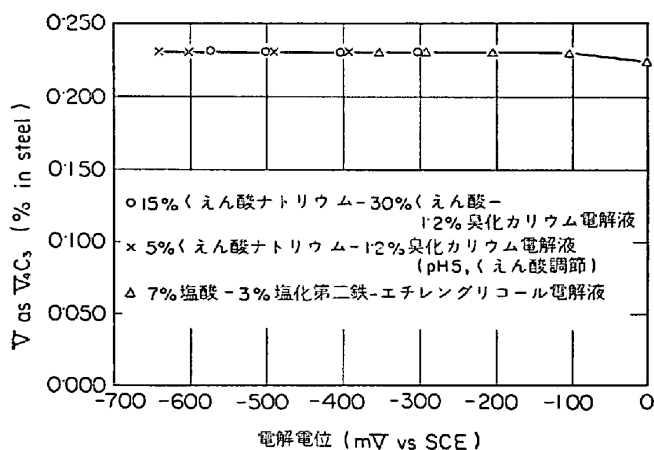


図9 炭化バナジウム抽出分離定量における電位分離量曲線 (その1, 鋼試料: Fe-0.50%V-0.041% C, 800°C × 2hr)

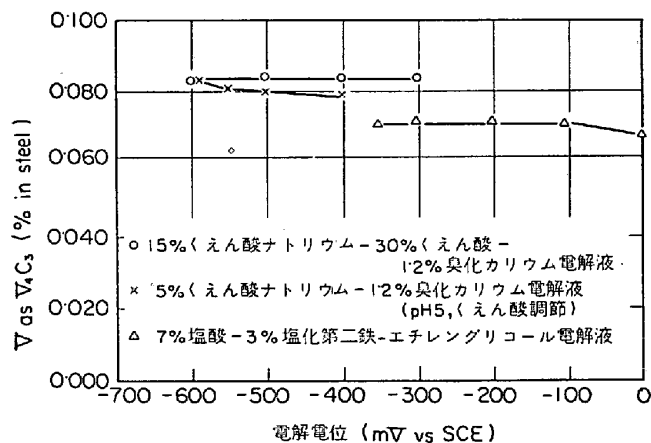


図10 炭化バナジウム抽出分離定量における電位分離量曲線 (その2, 鋼試料: Fe-0.094%V-0.10% C, 700°C × 10hr)

た Kocn ら<sup>12)</sup>の考え方では説明できなかった。

炭化バナジウムを対象とした電位分離量曲線を示す図9によれば、2.1で選定した2種の電解液、比較としての5%くえん酸ナトリウム-1.2%臭化カリウム電解液(pH 5, くえん酸調節)のいずれの電解液の場合にも、炭化バナジウム抽出分離量はそれぞれの実用電解電位域のほとんど全域において一定で、その抽出分離は1.4の定量性の判定法から定量的に行なわれたと判定された。なお、この鋼試料中の炭素含有率から求めた炭化バナジウム計算値は、炭化バナジウムを形成しているバナジウムの鋼中換算値で0.232%であり、上記の炭化バナジウム抽出分離量とよく一致した。同じく炭化バナジウムを対象とした電位分離量曲線を示す図10によれば、比較としての5%くえん酸ナトリウム-1.2%臭化カリウム電解液(pH 5, くえん酸調節)を用いた場合には、1.4の定量性の判定法からはその抽出分離が定量的に行なわれたとは判定できなかった。15%くえん酸ナトリウム-30%くえん酸-1.2%臭化カリウム電解液を用いた

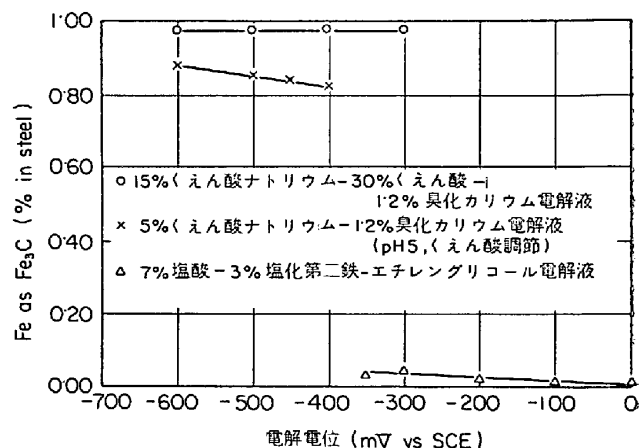


図11 炭化バナジウム抽出分離定量に関連した、共存セメンタイトの電位分離量曲線 (図10参照, 鋼試料: Fe-0.094%V-0.10% C, 700°C × 10hr)

場合の-600~-300mV vs SCEの電解電位域の抽出分離および7%塩酸-3%塩化第二鉄-エチレングリコール電解液を用いた場合の-350~-100mV vs SCEの電解電位の抽出分離は、いずれも1.4の定量性の判定法から定量的に行なわれたと判定された。しかし、図10から明らかなように、それぞれ定量的と判定された抽出分離量が異なる。この原因は、検討結果によれば、この鋼試料中に共存するセメンタイトに固溶するバナジウムによると思われる。すなわち、この鋼試料中に共存するセメンタイトの電位分離量曲線を示す図11から明らかなように、15%くえん酸ナトリウム-30%くえん酸-1.2%臭化カリウム電解液を用いた場合には実用電解電位域の全域においてセメンタイトが定量的に抽出分離され、抽出分離残さ中に共存するが、7%塩酸-3%塩化第二鉄-エチレングリコール電解液を用いた場合にはセメンタイトはほとんど抽出分離されず、抽出分離残さ中には共存しない。抽出分離残さ中から目的とする炭化物量を求める現行法は抽出分離残さ中の炭化物形成金属元素を定量して求める方法なので、バナジウムがセメンタイト中に固溶している場合には、セメンタイトを定量的に抽出分離できる15%くえん酸ナトリウム-30%くえん酸-1.2%臭化カリウム電解液を用いて抽出分離定量すると固溶しているバナジウム量が加算される。なお、7%塩酸-3%塩化第二鉄-エチレングリコール電解液を用いた場合にわずかに抽出分離されるセメンタイトに固溶するバナジウム量は無視できる程度であることを確かめた。

### 2.3 抽出分離定量操作

これまでの検討結果から鋼中炭化物の定電位電解抽出分離定量操作として、15%くえん酸ナトリウム-30%くえん酸-1.2%臭化カリウム電解液を用いる操作および7%塩酸-3%塩化第二鉄-エチレングリコール電解液を用いる操作を定めた。前操作はセメンタイトおよびセメンタイトがほとんど共存しない鋼試料中の炭化物の抽出分

離に、後操作はセメントイットが多量に共存する鋼試料中の炭化物の抽出分離に用いる。

### 2.3.1 15%くえん酸ナトリウム-30%くえん酸-1.2%臭化カリウム電解液定電位電解抽出分離操作

板状鋼試料 (50×25×5 各 mm) の表面をエメリー研磨紙 (120~400番) で研磨し、超音波 (40 KC) をかけながらメチルアルコール中で洗浄したのち、圧搾空気を吹きつけてよく乾燥する。鋼試料を支持棒につけ、あらかじめ 15%くえん酸ナトリウム-30%くえん酸-1.2%臭化カリウム電解液約 400 ml を入れた電解槽中に吊す。塩橋尖端を鋼試料片面中央に接して設定し、電解液中に窒素を通じながら、電解電位 -400 mV vs SCE で電解を開始する。鋼試料の電解目標量は鋼中の炭化物の含有率に応じて 0.1~1 g の範囲で変え、電解前後の鋼試料の重量差から求める。電解終了後、鋼試料をとり出し、あらかじめ少量の 15%くえん酸ナトリウム-30%くえん酸-1.2%臭化カリウム溶液を入れたビーカー (200 ml) 中に入れ、超音波 (40 KC) をかけながら付着している抽出分離残さをおとし、ミリポアフィルター (100 $\mu$ m) を用いて吸引ろ別して捕集する。電解液全量を、上記のフィルターで吸引ろ過し、抽出分離残さを捕集して上記の抽出分離残さに合わせる。フィルター上の抽出分離残さを上記の溶液でよく洗浄する。

### 2.3.2 7%塩酸-3%塩化第二鉄-エチレングリコール電解液定電位電解抽出分離操作

板状鋼試料 (50×25×5 各 mm) の表面をエメリー研磨紙 (120~400番) で研磨し、超音波 (40 KC) をかけながらメチルアルコール中で洗浄したのち、圧搾空気を吹きつけてよく乾燥する。鋼試料を支持棒につけ、あらかじめ 7% (V/V) 塩酸-3% (W/V) 塩化第二鉄-エチレングリコール電解液約 400 ml を入れた電解槽中に吊す。塩橋尖端を鋼試料片面中央に接して設定し、電解電位 -300 mV vs SCE で電解を開始する。鋼試料の電解目標量は鋼中の炭化物の含有率に応じて 0.1~1 g の範囲で変え、電解前後の鋼試料の重量差から求める。電解終了後、鋼試料をとり出し、あらかじめ少量のメチルアルコールを入れたビーカー (200 ml) 中に入れ、超音波 (40 KC) をかけながら付着している抽出分離残さをおとし、セラフィルター *m* を用いて吸引ろ別して捕集する。電解液全量を上記のフィルターで吸引ろ過し、抽出分離残さを捕集して上記の抽出分離残さに合わせる。フィルター上の抽出分離残さをメチルアルコールでよく洗浄する。

### 2.3.3 抽出分離残さ元素定量操作

抽出分離残さ中から目的とする炭化物量を求める方法中、実際的なのは抽出分離残さ中の炭化物形成金属元素全量を定量して炭化物量に換算する方法である。抽出分離残さ中の金属元素定量法としては、吸光光度法、原子吸光分析法などの湿式化学分析法がもつとも実際のであ

るが発光分光分析法、蛍光X線分析法などの適用も考えられる。ここでは吸光光度法による抽出分離残さ分析法の一例としてニオブを対象とした操作をあげるにとどめる。

抽出分離残さ中ニオブ定量操作 抽出分離残さをミクロフィルターごと、白金るつぼに移し、ろ過器に付着した残さをろ紙5種Aの小片でぬぐい一つて加える。灰化灼熱後、ピロ硫酸カリウム 2g を加えて融解する。放冷後、硫酸 (1+2) 45 ml およびふつ化水素酸 (1+150) 5 ml で加熱抽出して室温まで冷却し、水で 250 ml のメスフラスコに洗い移し、水で標線までうすめてよくふりまぜる。これから正しく 25 ml を分液ろうと (250 ml) にとり、水 30 ml, リン酸二アンモニウム溶液 (0.07%) 5 ml およびモリブデン酸アンモニウム溶液 (2.5%) 10 ml を加えてふりまぜ、約 15 min 放置する。酒石酸溶液 (10%) 10 ml を加えてただちにふりまぜる。ふりまぜを開始してから正しく 1 min 後に塩化第一すず溶液 (0.5%) 5 ml を加えてふりまぜたのち、イソアミルアルコール 10 ml を加えて約 1 min はげしく振とうする。静置後、有機層の一部を乾燥ろ紙5種Aでろ過しながら光度計の吸収セルにとり、波長 720 $\mu$ m 付近における吸光度を、イソアミルアルコールを対照液として測定する。あらかじめ作成してある検量線を用いてニオブを定量する。

### 2.4 その他

2.3 の定電位電解抽出分離操作によつて抽出分離した炭化物の電子顕微鏡観察結果を写真4~6に示した。

## 3. 酸溶解抽出分離定量法

著者らは酸溶解抽出分離定量法は、一部の特異的な炭化物 (たとえば、後述の炭化モリブデン ( $\text{Mo}_2\text{C}$ )) を対象とする以外には採用していない。酸溶解抽出分離定量法を採用する場合には2の定電位電解抽出分離定量法と定量結果をよく照合し、簡便法として採用すべきであ

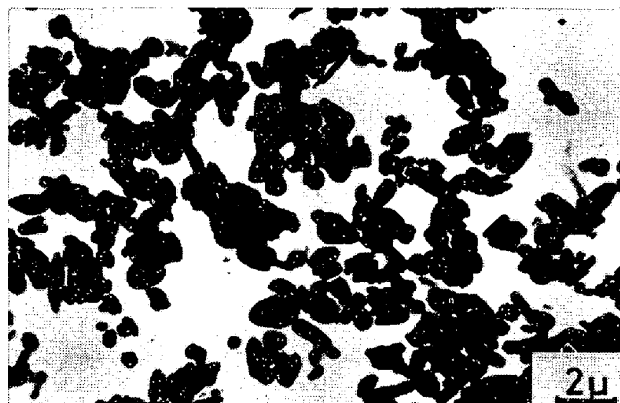


写真4 15%くえん酸ナトリウム-30%くえん酸-1.2%臭化カリウム電解液定電位電解法によつて抽出分離したセメントイット (鋼試料: Fe-0.39% C, 700°C × 2 hr)



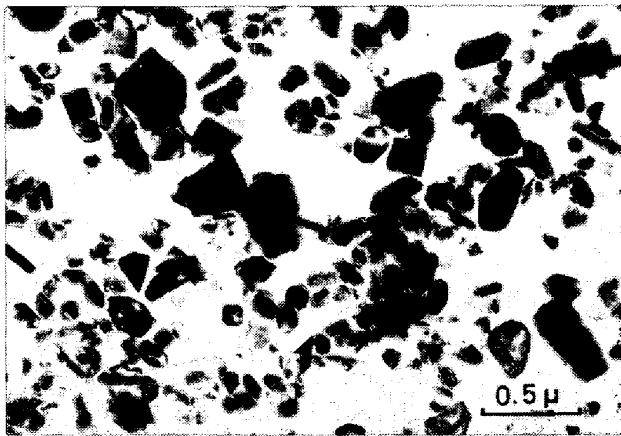


写真5 7%塩酸-3%塩化第二鉄-エチレングリコール電解液定電位電解法によって抽出分離した炭化バナジウム (鋼試料: Fe-0.50%V-0.041%C, 800°C × 2 hr)

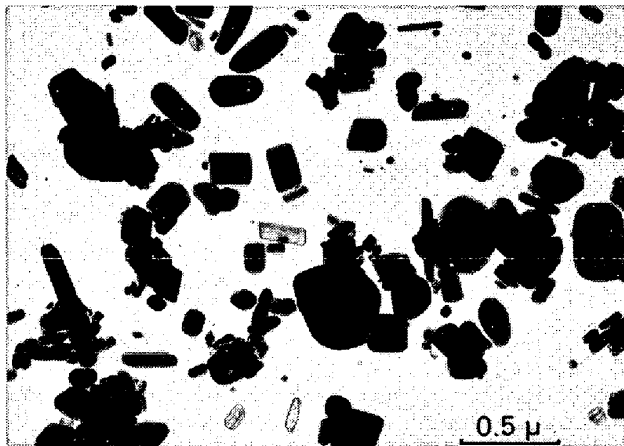


写真6 7%塩酸-3%塩化第二鉄-エチレングリコール電解液定電位電解法によって抽出分離した炭化クロム (鋼試料: Fe-2.9%Cr-0.19%C, 700°C × 96hr)

る。しかし、酸溶解抽出分離定量法は本資料のはじめに述べたように日常作業分析的な利点は多く、かつ最近、その抽出分離の定量性をひきあげる努力も行なわれているので、以下、著者らが酸溶解抽出分離定量法について検討した結果の要点のみを参考としてまとめた。なお、同じ薬品溶解抽出分離定量法としてハロゲン溶液溶解抽出分離定量法があるがとくに利点は認められない。

### 3-1 溶解酸

溶解酸としてはこれまで 6N 塩酸がもつとも一般的であった。しかし、鋼中炭化モリブデン ( $\text{Mo}_2\text{C}$ ) の抽出分離定量にあたって 6N 塩酸では著しく低値となる場合があることがわかったので新たに各種の酸を再検討し、表 3 に示す結果を得た。表 3 の結果から新たに 30N りん酸を溶解酸に導入した。溶解酸を 30N りん酸、6N 塩酸、6N 硫酸とし、抽出分離法を室温静置溶解法として、鋼試料 (Fe-0.48%Nb-0.030%C, 970°C × 1 hr, Fe-0.090%

表3 各種の溶解酸による炭化モリブデン ( $\text{Mo}_2\text{C}$ ) の抽出分離定量結果 (鋼試料: Fe-1.51%Mo-0.16% C, 750°C × 1 hr)

溶解酸	加熱(90°C)溶解法, Mo as $\text{Mo}_2\text{C}$ (% in steel)	室温静置溶解法, Mo as $\text{Mo}_2\text{C}$ (% in steel)	室温静置溶解法による抽出分離所要時間 (hr)
6N 塩酸	0.74	0.06	80
12N 硫酸	—	0.84	45
6N 硫酸	0.85	0.63	15
30N りん酸	—	0.95	15
6N りん酸	0.90	0.86	15
3N りん酸	0.86	—	—
6N 過塩素酸	0.00	—	—
3N 過塩素酸	0.05	—	—
6N 酢酸	0.52	0.39	80
3N 酢酸	0.38	—	—

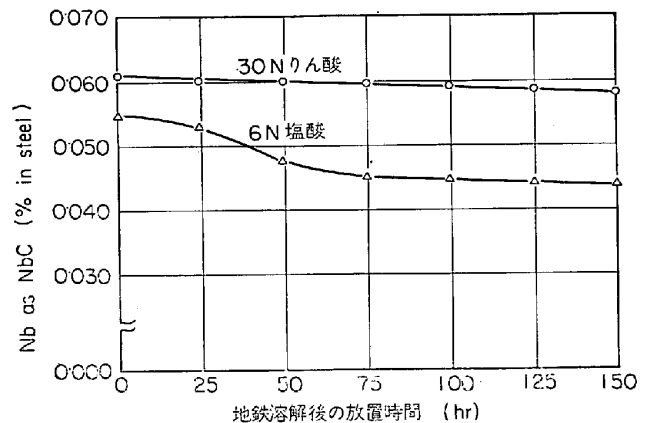


図12 30N りん酸または 6N 塩酸室温静置溶解抽出分離法による炭化ニオブの定量における地鉄溶解後の放置時間の影響 (鋼試料: Fe-0.090%Nb-0.047%C)

%Nb-0.047%C) 中の炭化ニオブを抽出分離定量し、それぞれの結果を比較したところ、30N りん酸を用いた場合がもつとも抽出分離量が多く、ついで 6N 塩酸であった。6N 硫酸の場合は抽出分離量はかなり少なく、かつ地鉄溶解所要時間がながい欠点があることがわかった。つぎに 30N りん酸と 6N 塩酸中における鋼試料中の炭化ニオブの分析化学的安定性を調べるために、地鉄を上記の溶解酸によつて溶解したのち、そのまま放置して、抽出分離残さ中のニオブ量の放置時間による変動を調べた。結果を示す図 12 によれば、この鋼試料中の炭化ニオブは 6N 塩酸中においては、30N りん酸中におけるよりも不安定であることがわかった。30N りん酸、6N 塩酸、6N 硫酸を溶解酸とした上記の検討結果は、他の一般的な鋼中炭化物を対象とした場合にもほぼあてはまることわかった。

### 3-2 抽出分離法

抽出分離法としてはこれまで加熱溶解法、室温静置溶解法が一般的であった。著者らはよう素-メチルアルコール溶液による鋼中炭化物系介在物抽出分離定量法の

表4 各種の酸溶解抽出分離法による炭化ニオブの定量結果 (Nb as NbC, % in steel)

抽出分離法	Fe-0.48%Nb-0.030% C, 970°C×1 hr (0.1 g)	Fe-0.09C%Nb-0.047 %C (1 g)	Fe-0.05C%Nb-0.040 %C (2 g)
30Nりん酸室温静置溶解法	0.235 (20)	0.061 (16)	0.004 (20)
30Nりん酸室温超音波溶解法	0.232 (6)	0.060 (5)	0.004 (5)
30Nりん酸加熱(95°C)溶解法	0.230 (1)	0.060 (1)	0.004 (1)
6N塩酸室温静置溶解法	0.235 (15)	0.055 (12)	0.003 (15)
6N塩酸室温超音波溶解法	0.228 (4)	0.056 (4)	0.003 (5)
6N塩酸加熱(95°C)溶解法	0.220 (0.4)	0.052 (0.2)	0.002 (0.3)

( )内は地鉄溶解所要時間 (hr)

研究において、溶解時に超音波をかけると地鉄溶解所要時間が短縮され、かつ抽出分離の定量性が向上することを見出したので、鋼中炭化物抽出分離定量法への応用をはかった。3.1 から溶解酸として30Nりん酸と6N塩酸を選び、鋼中炭化ニオブを対象として、加熱溶解法、室温静置溶解法、室温超音波溶解法の3種の抽出分離法を比較検討した。結果を示す表4によれば、室温静置溶解法と室温超音波溶解法では炭化ニオブ抽出分離量はほとんどかわらないが後法のほうが地鉄溶解所要時間は短いことがわかった。なお、溶解酸を6N塩酸とし、加熱溶解すると抽出分離量は室温溶解の場合より低くなった。

### 3.3 抽出分離操作

鋼中炭化物の酸溶解抽出分離操作としてつぎの2操作を示す。

#### 3.3.1 30Nりん酸室温超音波溶解抽出分離操作

鋼切削試料 0.1~1g を三角フラスコ(100 ml)にはかりとり、30Nりん酸 50 ml を加え、6連式超音波溶解装置の溶解槽中に入れ、溶解温度を 20°C に制御して超音波をかけながら溶解する。地鉄の溶解終了を磁石を用いて確認したのち、三角フラスコをとり出し、抽出分離残さをミリポアフィルター(100m $\mu$ )を用いて吸引ろ別する。炭化モリブデン(Mo<sub>2</sub>C)抽出分離残さの場合には30Nりん酸約 50 ml で、他の炭化物抽出分離残さの場合には水約 50 ml で十分洗浄する。

#### 3.3.2 6N塩酸室温静置溶解抽出分離操作

鋼切削試料 0.1~1g を三角フラスコ(100 ml)にはかりとり、6N塩酸 50 ml を加え、室温でそのまま静置して溶解する。地鉄の溶解終了を磁石を用いて確認したのち、抽出分離残さをミリポアフィルター(100m $\mu$ )を用いて吸引ろ別する。水約 50 ml で十分洗浄する。

### 3.4 その他

3.3 の酸溶解抽出分離操作によつて抽出分離した炭化物の電子顕微鏡観察結果を写真7, 8に示した。

## 4. 結 言

鋼中炭化物抽出分離定量法に関する著者らのこれまでの検討結果をまとめた。すなわち、鋼中炭化物の分析化学的性質をその静止電位で把握することを試み、鋼中炭

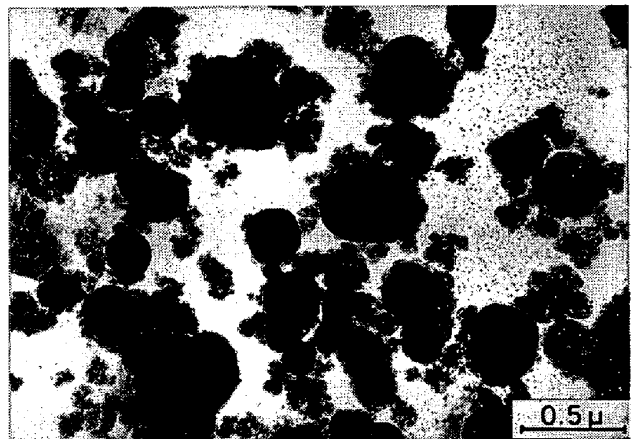


写真7 6N塩酸室温静置溶解法によつて抽出分離した炭化チタン (鋼試料: Fe-0.24%Ti-0.18%C)

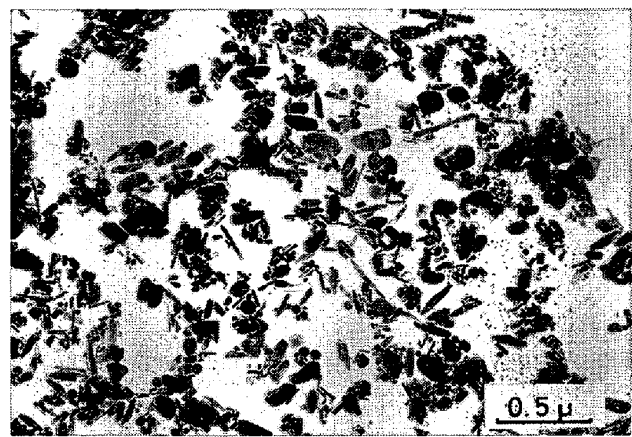


写真8 30Nりん酸室温静置溶解法によつて抽出分離した炭化モリブデン (鋼試料: Fe-1.51%Mo-0.16%C, 750°C×1 hr)

化物の各粒子は基本的にはそれぞれ異なる静止電位を示すことを見出し、さらにこの把握法にしたがって鋼中炭化物の定電位電解抽出分離定量法の研究手法を確立した。この研究手法によつて、15%くえん酸ナトリウム-30%くえん酸-1.2%臭化カリウム電解液と7%塩酸-3%塩化第二鉄-エチレングリコール電解液を用い、鋼中炭化物の定電位電解抽出分離定量法を確立した。なお、参考として酸溶解抽出分離定量法についての検討結果もまとめた。

鋼中炭化物抽出分離定量法の今後の大きな課題としてつぎの2つが考えられる。1として、現行の抽出分離残さ中の炭化物定量法は抽出分離残さの元素定量による間接法であるが、目的とする炭化物以外の析出物介在物が抽出分離残さ中に混在する場合の定量を容易にするために、直接的に炭化物そのものを定量する方法を開発する必要がある。このためには赤外吸収スペクトル法などの適用が考えられる。なお、抽出分離残さのいわゆる二次分離法の開発は、鋼中炭化物の分析化学的性質から困難と考えられる。2として、現行の抽出分離定量法は鋼中炭化物の総量を求めることを目的としているが鋼中元素定量法の場合と異なり、鋼の諸性質の解明に本法の結果を一層直接的に役立てるには、たとえば炭化物の粒径に応じて分離して定量する方法などを開発する必要がある。このためには極微粒域の超音波ふるいわけ法などの適用が考えられる。

鋼中炭化物抽出分離定量法については紙数の関係で紹介できなかつたが、増本<sup>15)</sup>、成田ら<sup>16)</sup>、若松<sup>17)</sup>、川村ら<sup>19)</sup>の研究結果が最近報告されているので参照されたい。また、日本鉄鋼協会共同研究会鉄鋼分析部会鋼中非金属介在物分析分科会において、現在共同研究が進められているのでその成果が注目される。

## 文 献

- 1) 高尾: 分析化学, 16 (1967), p. 1104
- 2) 神森, 田口, 小野: 日金誌, 32 (1968), p. 55
- 3) 神森, 田口, 鈴木, 小野: 日金誌, 32 (1968), p. 629
- 4) 神森, 田口, 佐藤: 日金誌, 32 (1968), p. 634
- 5) 神森, 田口, 鈴木, 小野: 日金誌, 32 (1968), p. 1185
- 6) 神森, 田口, 小野: 日金誌, 33 (1969), p. 403
- 7) 神森, 田口, 滝本, 小野: 日金誌, 33 (1969), p. 493
- 8) 神森, 田口, 小野: 日金誌, 33 (1969), p. 664
- 9) 神森, 田口, 滝本: 日金誌, 33 (1969), p. 669
- 10) 神森, 田口, 小野: 日金誌, 33 (1969), p. 899
- 11) 神森, 田口, 小野: 日金誌, (投稿中)
- 12) W. KOCH and H. SUNDERMANN: JISI, 190 (1958), p. 373
- 13) 瀬川, 島田: 鉄と鋼, 48 (1962), p. 1562
- 14) A. BÄUMEL, and W. THOMICH: Arch. Eisenhüttenw., 33 (1962), p. 91
- 15) 増本: 鉄と鋼, 55 (1969), p. 1347
- 16) 成田, 宮本, 松本: 本会第78回講演大会講演概要集, S 690
- 17) 若松: 鉄と鋼, 55 (1969), p. 503
- 18) 若松: 鉄と鋼, 55 (1969), p. 1359
- 19) 川村, 渡辺, 鈴木: 日金誌, 33 (1969), p. 954