

技術資料

鋼 の 状 態 分 析*

若 松 茂 雄**

State Analysis of Steel

Shigeo WAKAMATSU

1. 緒 言

鋼中に添加された合金元素は周知のように、一般には地鉄に固溶し固溶体として存在するほか、一部は金属間化合物、炭化物、りん化物、硫化物、窒化物、酸化物などを形成し、析出あるいは介在している。最近、鋼中のこれらの構成相を、その存在状態別に抽出分離し、定量するための分析手法が、さかんに研究され開発されつつある。しかし、このような分析手法の研究はまだ緒にいたばかりで、未開拓、未知の部分が多く、技術的な点で数々の困難な問題点を包蔵しているばかりでなく、組織分析、状態分析、形態分析、態別分析などと、研究者によりさまざまに呼ばれ、名称も統一されていない事実*が示すように、この分析に対する考えかたにも、それぞれ若干ずつの差があり、問題を一層複雑にしている。

今回技術資料執筆の機をあたえられたのにさいし、この最近とくに注目されている鋼の状態分析の現状を紹介するとともに、問題点を明らかにし、今後の研究の参考に供したいと思う。また、諸種の問題点に関し大方のご教示、ご誘掖が得られるならば幸いである。

2. 状態分析の必要性

最近の状態分析の必要性は、主として高張力鋼の発展にもなつて生じたといえると思う。周知のように高張力鋼は、一般構造用鋼のような低炭素鋼の特性である、良好な溶接性、靱性、加工性などを保持しながら、そのうえに価格のあまり高くない条件のもとに、抗張力降伏点を主とし、その他焼入性、耐候性など諸性質の向上をはかつた鋼種であつて、その実現の方法として、Mn, Siなどを主体とし、そのほか目的に応じ少量のB, Cr, Cu, Mo, Nb, Ni, Ti, V, Zrなどを添加することが行なわれている。すなわち、高張力鋼では強度の向上を主として、これら添加元素の固溶硬化現象、あるいは析出硬化現象に依存している。このため、これらの分析に関しても、分析結果から添加された元素が目的の特

性の向上に、どの程度寄与しているかを推定するためには、従来のようないわゆる全量分析では不十分で、なにがどのような状態で、どれだけずつ存在しているかを定量的に把握すること、すなわち、状態分析が要求される。さらに析出硬化の場合は、これら析出物の形状、粒度、分布などの問題も重要である。たとえば、鋼中に析出した同じ組成を持つNbCでも、粗大なものは析出硬化には関係なく、微細なもののみが有効である²⁾とされ、抽出した析出物をさらに粒度別に分離する試みも1~2報告されている³⁾。しかし、これらの測定あるいは観察は当面分析技術者の担当範囲外の部分を含んでいるので、詳細の記述は省略する。

高張力鋼の生産量は今後ますます増大することは明らかである。一方、より高い特性をもつ鋼種の開発もさかんで、品種の拡大、高級化の傾向もいちじるしく、調質鋼の比率も増大しつつある。このような趨勢にともなつて、状態分析に対する要求は今後一層強まり、重要性も高まつてゆくことはいうまでもない。以上のことから、高張力鋼を中心とする鋼の状態分析法の確立は、鉄鋼分析に従事する者にとつて、緊急な研究課題であるといつても過言ではないと思う。

3. 状態分析の範囲と現在までの経過

鋼中に析出する炭化物、窒化物などが、鋼の性質に大きな影響をおよぼすことは古くから知られていた。これらを鋼から抽出分離して直接観察したいという要求も、また同時に古くから存在していた。そして、この要求にこたえるための努力が多くの研究者によつて傾注され、数々のすぐれた成果をあげてきていることも周知のとおりである。しかし、従来の抽出分離は多くの場合、鉄鋼研究の一手段として行なわれてきたものであり、その目的が構成相の組成の同定、結晶構造の解析、形状、粒度の観察などが主であつたから、量的な点にはあまり考慮がはられていなかった。これに対して前述の、最近における高張力鋼を主たる対象として行なわれる抽出分離

* 名称については「日本分析化学会」では状態分析¹⁾を採用している。よつて、本稿でも便宜上以下この名称を使用する。

* 昭和45年9月2日受付 (依頼技術資料)

** トピー工業(株)開発本部 工博

では、純分析化学的な立場から、抽出分離自体を目的とするもので、量的な点が重視されている。

もつとも、後者の定量的な抽出分離も、分析が独走しているわけではなく、鉄鋼研究あるいは工程管理上析出物の影響を定量的に把握することが必要となつてきたため、その要求にこたえてなされているものであることはいうまでもない。したがつて、前者の立場における抽出分離でも、最近では量的な点を重視したものが多くなり、その境界がはつきりしなくなつてきた。それで、一般にはこれらを総括して状態分析と称しているが、本稿では分析化学的な立場から論ずるので、後者の抽出分離を主として取り扱い、これをとくに状態分析と称することとする。しかしながら、現在の状態分析は古くからの、鋼中の SiO₂, Al₂O₃, FeO, MnO などの、いわゆる非金属介在物の抽出分離の技術が、炭化物、窒化物、硫化物などの前者の立場における定性的な抽出分離にひきつがれ、さらにそれが発展したものであるから、状態分析の現状を認識するためには、この経過を一応かえりみる必要がある。よつて、以下少しくこれを一べつすることとする。

現在状態分析において、地鉄から炭化物その他の構成相の抽出分離、いわゆる1次分離に利用されている抽出法と、その適用範囲は表1のごとくである。

3.1 酸抽出法

希薄な HCl, H₂SO₄ などが鋼中のシリカ系、アルミナ系などの、ごく安定な介在物、いわゆるサンドにはほとんど作用しないことを利用した酸抽出法によるサンドの抽出分離は、古く 19 世紀末から試みられていたものの、サンドに付随して一部抽出される炭化物その他の分離が困難で、実用に供せられるまでにはいたらなかつた。1926年にいたり DICKENSON⁹⁾が鋼試料を冷希 HNO₃ で分解しサンドを抽出したのち、残渣を KMnO₄ 溶液で処理して付随した炭化物その他を分解除去する方法により、この問題を解決し実用化の段階にはいつた。

本邦では昭和初年から学振、製鋼第 19 委員会を中心

表1 状態分析に利用される抽出方法

抽出方法	操作法要旨	適用
酸抽出法	希薄な HCl, H ₂ SO ₄ , H ₃ PO ₄ などで、室温あるいは加熱して鋼試料を分解する。	TiC, NbC, MO ₂ C など安定な析出物の抽出
ハロゲン抽出法	I-メタノール, Br-エステル, Br-メタノール溶液などで、室温あるいは加熱して鋼試料を分解する。	AlN, BN など比較的安定な析出物の抽出
電解抽出法	クエン酸塩系, HCl 系, NaCl-EDTA 溶液などを電解液として、鋼試料を定電位電解あるいは定電流電解を行なう。	Fe ₃ C, FeS, MnS など不安定なものはじめ、すべての析出物の抽出

として鋼中の非金属介在物抽出分離に関する研究が組織的に行なわれ、その一環として酸抽出法が検討された。その結果、DICKENSON の用いた冷酸を温酸に変え操作の迅速化をはかつた温 HNO₃ 法および温 H₂SO₄ 法を昭和 16 年学振法として制定した⁹⁾⁷⁾。これらの方法はその後数回にわたり改訂され、今日なお広く一般に利用されている⁹⁾。

一方、これと並行して各種の酸の、鋼中の酸化物以外の炭化物、窒化物、硫化物など各種の化合物に対する作用も、多くの研究者によつて検討され^{9)~15)}、安定な化合物ならば、サンド同様酸類には分解しない事実が明らかになるとともに、表2に示すように鋼中の各構成相の、従来の定性的抽出分離に酸抽出法が多く利用されるようになった。さらに酸抽出法は鋼中の安定な構成相が対象となる場合、定量的な抽出も可能であるとされ、鉄鋼中の Ti 化合物^{30~32)}, Nb 化合物^{33)~34)}, V 化合物^{35)~37)}, Cr 化合物³⁸⁾, Mo₂C³⁹⁾⁴⁰⁾, BN⁴¹⁾⁴²⁾ などの状態分析にも応用されている。

ただ、従来の酸抽出法による鋼中の各構成相の抽出に関する検討は、多くの場合、実験室で合成した化合物を用いて行なつたもので、後章 6.5 にも述べるように、実際の鋼中に存在する化合物とは、組成、粒度その他種々な点で相違があるため、化学的性質の一致しないことが多く、従来の報告には再検討を要すべき点が多い。

3.2 ハロゲン抽出法

鋼中の非金属介在物の抽出法としてハロゲン抽出法も古い歴史を持ち、EGGERTZ の創始した KI-I の水溶液を用いて鋼試料を分解し、非金属介在物を残渣として残し抽出する方法から数えれば、すでに 100 年以上を経過している⁴³⁾。しかし、水溶液法では FeO, MnO など不安定な介在物が分解し、定量的な抽出分離が困難であるところから、1928 年 WILLEMS⁴⁴⁾が水溶液をエタノール溶液に改めて、介在物の抽出率をいちじるしく向上させた。その後、ROONEY ら⁴⁵⁾がエタノールをメタノール

表2 酸抽出法による定性的抽出分離

抽出対象化合物	抽出酸の種類、濃度
TiC, TiN など Ti 化合物	HCl (1+1) ^{16~19)} HCl (1+1) + Sn ²⁺ ¹⁹⁾ HCl (1+4) ²⁰⁾ H ₂ SO ₄ (1+9) ¹⁸⁾
NbC, NbN など Nb 化合物	HCl (1+1) ^{21)~24)} HCl (1+1) + 5% 酒石酸溶液 ²⁵⁾
VC, VN など V 化合物	HCl (1+1) ^{25)~27)}
Mo ₂ C	HCl (1+1) ²²⁾
ZrC, ZrN など Zr 化合物	HCl (1+1) ²⁸⁾²⁹⁾

に変え、今日の I-メタノール抽出法の基礎をつくつた。現在水溶液法は電解抽出残査のあと処理に使用されている程度で、介在物の抽出にはほとんど利用されていない。Br-メタノール抽出法は WERNER⁴⁶⁾が金属アルミニウムおよびその合金中の Al_2O_3 の抽出に使用したのが最初で、大倉⁴⁷⁾がこれを鉄鋼中の非金属介在物の抽出分離に応用した。これらの抽出法は、その後多くの研究者によつて検討、改良され^{48)~54)}、操作が簡易化し、分析時間も短縮された。この方法では地鉄とともに Fe_3C その他不安定な析出物も分解され、抽出後のあと処理が電解抽出法よりも容易なところから、現在鉄鋼中の非金属介在物の抽出には最も広く利用されている⁵⁵⁾。

このハロゲン抽出法を最初に鋼中の析出物の抽出に応用したのは BEEGLY である。彼は 1949 年 Br-酢酸メチル溶液を用いて鋼試料を分解すれば AIN は定量的に残査となつて抽出されることを明らかにした⁵⁶⁾。ついで成田⁵⁷⁾が Br-メタノール溶液、I-メタノール溶液などでも、 AIN の定量的な抽出が可能であることを報告した。また酸抽出法による Al_2O_3 の抽出と本法による AIN の抽出と組み合わせた。系統的な鋼中の Al の状態分析も試みられた⁵⁸⁾⁵⁹⁾。

現在鋼中の AIN の定量法として Br-酢酸メチル抽出法および I-メタノール抽出法が学振法⁶⁰⁾として採用され、広く一般に利用されており、さらに、 AIN 以外の窒化物の抽出にも応用されている^{61)~63)}。このようにハロゲン抽出法は最初から AIN の定量的な抽出法として発足し、発展してきたもので、窒化物の定量的抽出法として最も信頼しうるものの一つと考えられていたが、最近にいたり、ハロゲン抽出法では焼なまし鋼中の AIN は定量的に抽出ができないという報告⁶⁴⁾がみられ、また、I-メタノール抽出法と Br-エステル抽出法では AIN の抽出量が異なる場合があるともいわれ⁶⁵⁾この方法も検再討が必要になつてきている。

ハロゲン抽出法による鋼の系統的状態分析では、前記の Al 化合物の定量的のほか、 B 化合物⁶⁶⁾、 V 化合物⁶⁵⁾⁶⁷⁾、 Nb 化合物⁶⁸⁾、 Ti 化合物⁶⁷⁾の定量などが報告されている。

ハロゲン抽出法には、これらのほか Cl ガスにより酸化物以外の地鉄、その他を塩化物として昇華除去する、塩素法と呼ばれる方法が、鋼中の非金属介在物の抽出法として利用されている⁶⁷⁾⁶⁸⁾⁶⁹⁾が、これは現在状態分析に利用されておらず、将来も用いられる可能性は少ないと考えられるので記述を省略する。

3.3 電解抽出法

弱酸性あるいは中性溶液中で鉄鋼試料を陽極として電解を行なうと、電気化学的に卑な地鉄は溶液中にイオンとなつて溶けこみ、貴な炭化物、酸化物などの化合物は陽極残査となつて捕集されることは古くから知られていて、すでに 19 世紀末にはこれら鋼中の化合物の抽出

分離を目的とした電解が試みられている⁷⁰⁾。しかし、鋼中の非金属介在物の抽出分離定量を目的として、組織的に研究されはじめたのは 1920 年代になつてからのことである^{71)~74)}。

電解抽出法による非金属介在物の抽出分離では、電解のさい酸化物系介在物とともに Fe_3C その他の析出物も抽出されるから、電解抽出後さらに付随する析出物を除出する 2 次分離が必要である。したがつて、電解抽出法の場合、電解条件と電解後の 2 次分離が主たる問題点となるわけで、これらの点に関し多くの研究者の努力が傾注された。このうち、電解条件については介在物の場合地鉄と介在物の自然電位の差が比較的大きいため、多少の電解電流、電圧の変動は影響が少ないことから、初期の頃はあまり問題とならず、主として電解液の問題に重点がおかれ、 $NaCl-FeSO_4$ 溶液⁷²⁾、 MgI_2-I 溶液⁷³⁾、など種々な溶液が電解液として試みられたが、次第に水酸化鉄の沈殿の生成を防止する意味で、クエン酸塩を加えた溶液が多く用いられるようになり^{74)~76)}、現在では 5~15% のクエン酸塩溶液に、電導性を増し、陽極酸素の発生を抑制する目的で 1~1.2% の KBr および 0.6% 程度の KI を加え、 pH を 5~9 に調節した中性付近の溶液⁷⁷⁾が標準のようになつている。本邦では前記の学振における非金属介在物の抽出分離に関する研究において、電解抽出法については、電解液として電解鉄製造のさいの鉄浴の組成にヒントを得て、これを改良したといわれる 0.3% クエン酸アンモニウム-4% $FeSO_4$ -0.3% $(NH_4)_2SO_4$ -2% $FeCl_2$ 溶液 (pH 5)⁷⁸⁾⁷⁹⁾ を推奨している。

しかし、こうしたクエン酸塩系などの中性電解液を用いた場合は、焼入鋼や合金鋼などでは試料が不動態化し、電解が不可能になることが多い。このようなときは介在物の一部が分解するのを覚悟のうえ、 HCl -アルコール溶液⁷⁹⁾、 HCl -グリコール溶液⁸⁰⁾などの酸性溶液を使用することもある。

2 次分離法としては、 $CuBr$ 溶液⁸¹⁾、 $KI-I$ 溶液⁷⁸⁾⁷⁹⁾などの試薬で残査を処理する化学的手法が古くから用いられている。その後、電解抽出残査をさらに前記の塩素法で処理する方法が提案され体系化された⁸²⁾⁸³⁾。その他、磁力による分離法⁷⁵⁾、比重による分離法⁷⁶⁾⁸⁴⁾など物理的な手法も利用されている。しかし、いずれの方法も分離は完全ではなく、操作も繁雑なのが多い。とくに鑄鉄、高炭素鋼、合金鋼などでは炭化物その他が多量に析出し、かつ、安定な析出物が多いから一層分離は困難になり、これらには適用できない不利がある。

前述のように電解抽出法で鋼中の非金属介在物を抽出すれば、必然的に炭化物その他の析出物も随伴して抽出されるから、析出物の抽出も介在物の抽出と同時に始まつたといえる。けれど、最初は妨害成分視されていたことは前述のとおりである。析出物、主として炭化物を抽出の対象として電解抽出の行なわれたのは 1940 年代に

表3 電解抽出法による析出物の抽出

電解液	対象析出物
クエン酸塩系中性溶液	炭素鋼, 低合金鋼中の炭化物 ⁸²⁾⁸⁵⁾⁸⁷⁾⁸⁸⁾ , 窒化物 ^{89)~91)} , 硫化物 ^{81)92)~98)} , りん化物 ⁹⁹⁾¹⁰⁰⁾ , 金属間化合物 ¹⁰¹⁾ , など
KBr 中性溶液	高クロム鋼中の炭化物 ¹⁰²⁾ , 金属間化合物 ¹⁰³⁾ 含銅鋼中の析出銅相 ¹⁰⁰⁾ など
HCl 酸性溶液	炭素鋼, 構造用鋼, 工具鋼中の炭化物 ^{104)~106)} , 硫化物 ⁹⁵⁾ , ステンレス鋼中の 炭化物 ¹⁰⁷⁾ , 鋼中の TiC ¹⁰⁸⁾ など, アルミニウム合金中の金属間化合物 ¹¹⁶⁾
HCl-アルコール酸性溶液	ステンレス鋼中の炭化物 ^{79)109)~111)} , 硫化物 ⁹⁵⁾ , 金属間化合物 ^{112)~114)} など
HCl-グリコール酸性溶液	ステンレス鋼中の炭化物 ¹¹⁵⁾ , クロムモリブデン鋼中の炭化物 ⁸⁰⁾ など
HCl-クエン酸塩酸性溶液	鋼中の TiC ¹¹⁷⁾
H ₃ PO ₄ 酸性溶液	耐熱合金中の金属間化合物 ¹¹⁷⁾¹¹⁸⁾

なつてからである⁸⁵⁾。その頃から析出物に対する関心が高まりつつあつたわけであるが、その後、介在物、析出物を相互に分離する技術が進展し、いわゆる Metallographic Analysis と呼ばれる分野が開拓されるにおよび⁸³⁾ 鋼中の析出物の電解分離による研究が急速にさかんになつた。ただ、初期の頃は非金属介在物抽出のための方法を、そのまま利用したにすぎないので、介在物抽出の場合と電解装置、電解条件、その他の操作上ほとんど差はなかつたから、定量的な抽出は不可能であつた。また、その抽出の目的も、当時は前述のように、抽出した析出物の組成の同定、結晶構造の解析、形態の観察などが主であつたから、その点はあまり問題にならなかつた。

これらの定性的な抽出分離に用いられた電解液の種類と、抽出の対象となつた析出物の一部を、まとめて示すと表3*のごとくである。

しかし、最近の状態分析においてはもちろん、鋼の組織研究のための抽出においても、量的な点が問題になるにつれ、各構成相の定量的な抽出を目的として、電解条件その他の検討が改めて行なわれるようになつた。まず、電解条件については、従来はほとんどすべての場合、電解回路に摺動抵抗を入れて、経験的に陽極電流を加減することにより、間接的に陽極電位を調節する方法、すなわち、定電流電解法によつていた。けれどもこの方法では電解中試料陽極の表面状態、形状の変化、あるいは電解液の組成、濃度、pH の変動などの、外的因子による電位変動がおりやすく、一方、析出物とくに不安定な析出物では、地鉄と析出物との自然電位の差が少なく、図1に示す抽出可能な電位の範囲がせまいために、電位変動がこの範囲をこえ、析出物をも分解する危険性のあることが指摘され、定量的抽出を目的とした場合は、電解にさいし試料陽極を標準電極に照合して、試料陽極の

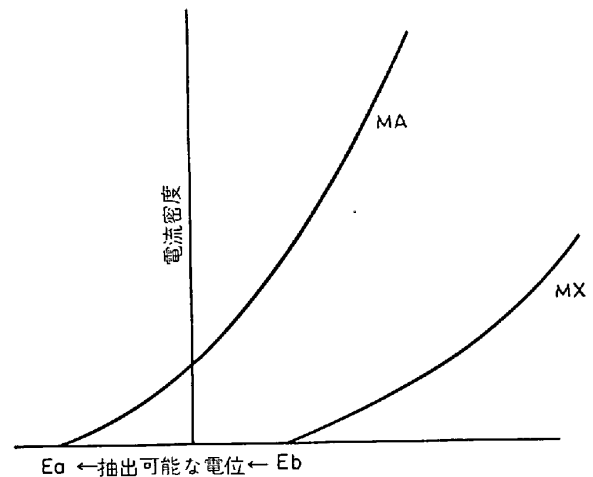


図1 電位電流曲線

電位をポテンシオスタットにより制御し、陽極電位を抽出可能な範囲に設定して電解する。定電位電解法が推奨されている^{119)~121)}。これに関連し各種合金の電位電流曲線におよぼす電解液の組成、濃度、合金元素などの影響に関する検討¹⁰²⁾¹²²⁾¹²³⁾、各種炭化物、窒化物、金属間化合物などの種々な電解液における電位電流曲線の測定^{124)~126)}、電位電流曲線測定方法の簡易化¹²⁷⁾など、定電位電解における電位電流曲線測定についての研究が多く見られるようになった。

つぎの電解液に関してはその後あまり検討されていない。定量的抽出を目的とする場合も、表3に示したような従来の非金属介在物あるいは、析出物の定性的抽出に使用されている各種の溶液が、多くの場合そのまま踏襲されている。しかし、たとえ定電位電解法による場合でも、従来の電解液をそのまま定量的抽出に使用するには問題がある。酸性系の場合はもちろん、現在比較的反応性が弱く不安定な析出物の抽出に適するとされ、最も広く利用されているクエン酸塩系の中性溶液にしても

* 表3は西沢⁸⁶⁾の総説から引用した。ただし、若干の項目よび文献を追加した。

表 4 電解抽出法を利用した鋼の状態分析

電 解	電 解 液	対象化合物	研 究 者
定電位電解	15%クエン酸ナトリウム-1.2% KBr 溶液 (pH 3)	Fe ₃ C	神森, ほか ¹³⁰⁾
定電流電解	1% NaCl-5% EDTA 溶液 (pH 6~7)	Fe ₃ C	若松 ¹²⁹⁾
定電流電解	1% NaCl-5% EDTA 溶液 (pH 6~7)	FeS, MnS	若松 ¹²⁹⁾
定電流電解	10%クエン酸ナトリウム-1% KBr 溶液 (pH 3.5~4.5)	FeS, MnS	前川, ほか ¹³¹⁾
定電位電解	5%クエン酸ナトリウム-1% KI 溶液 (pH 7)	FeS, MnS	井樋田, ほか ¹³²⁾
定電位電解	15%クエン酸ナトリウム-1.2% KBr 溶液 (pH 3)	NbC	神森, ほか ¹³³⁾
定電位電解	7% HCl-3% FeCl ₃ -エチレングリコール溶液	V ₄ C ₃	神森, ほか ³⁶⁾
定電位電解	5%クエン酸ナトリウム-1% KBr-0.6% KI-1% 硫酸ヒドラジン溶液	V化合物	新見, ほか ³⁵⁾
定電流電解	1% NaCl-5% EDTA 溶液 (pH 6~7)	V化合物	若松 ¹³⁴⁾
定電位電解	7% HCl-3% FeCl ₃ -エチレングリコール溶液	TiC	神森, ほか ¹²⁸⁾
定電流電解	1% NaCl-5% EDTA 溶液 (pH 6~7)	B化合物	若松 ¹³⁵⁾
定電位電解	クエン酸塩系中性溶液	B化合物	井樋田, ほか ¹³⁶⁾
定電流電解	1% NaCl-5% EDTA 溶液 (pH 6~7)	Al化合物	若松 ¹³⁷⁾
定電位電解	5%クエン酸ナトリウム-1% KBr-0.6% KI-1% 硫酸ヒドラジン溶液	TiC, ZrC, VC, NbC, Mo ₂ C, Fe ₃ C	成田, ほか ¹³⁸⁾

たとえば、連続冷却した鋼中の V₄C₃³⁶⁾、鋼中のTiC¹²⁸⁾などの抽出は定量的に行なわれないといわれている。またこのクエン酸塩系の中性溶液を電解液として使用した場合、前述のように焼入鋼、合金鋼などでは試料が不動態化しやすく、電解不可能になることが多く、適用できる試料の範囲が制限される欠点もある。

これに対して、著者は最近鋼の状態分析に使用することを目的として、各構成相の定量的抽出の可能な電解抽出法の研究を行ない、電解液として知られていなかったまったく新しい種類の溶液、すなわち、pH 6-7 に調節した 1%NaCl-5% EDTA 溶液を提案した¹²⁹⁾。この電解液によれば、従来の電解液では定量的な抽出が困難であった、Fe₃C、FeS、MnSなどごく不安定な析出物をも定量的に抽出しうるほか、ステンレス鋼、耐熱鋼のような高合金鋼でも不動態化することなく、低炭素鋼と同一電解液と電解条件で電解抽出が可能である。

いずれにしても、電解液については今後さらに検討が必要である。この電解液を含め電解抽出法の問題点に関しては、後章 5.1 以下で詳述する。

つぎに、最近報告された電解抽出法を利用した鋼の状態分析のうち、著者の眼にふれた限りを参考までに一括して表 4 に示す。

4. 鋼中の添加元素の存在状態の検討

4.1 予備実験の必要性

従来の全量分析では組成未知の試料については、あらかじめ定量しようとする元素のおおよその含有量と妨害元素の共存の有無を定性分析によつて確かめてからでないと分析に着手できないことは、分析技術者にとつてごく初歩の常識である。鋼の状態分析を行なうにあつても同様で、分析の対象となる元素が鋼中でどのような形態の析出物、介在物を形成しているか、その種類とおおよその量をあらかじめ明らかにしておくことが必要である。とくに状態分析の場合は、ある元素が鋼中でどのよ

うな析出物、介在物を形成し、そのうちのある析出物の抽出にさいし、それらがどのような影響をおよぼすかわかつていない場合が多いから、このことが一層重要な条件となるのである。

しかるに、実際にはこれが比較的閑却されている傾向があるよう思われる。たとえば、ボロン処理鋼中の微量の B の状態分析において、鋼中に存在する B の炭化物として B₄C を、酸化物として B₂O₃ を、それぞれ想定する例⁴¹⁾⁴²⁾¹³⁶⁾、また、鋼中の V の状態分析において鋼中に存在する V の酸化物として V₂O₅ を想定する例³⁷⁾、あるいは、鋼中の V₄C₃ の状態分析において、電解鉄に C と V のみを加え真空溶解炉で試料を溶製し、これにより V₄C₃ のみが析出すると想定し、抽出法の検討を行なつた例³⁶⁾などがそれである。

前 2 者についていえば、実験に使用したような鋼中には B₄C、B₂O₃ あるいは V₂O₅ の存在することが、従来の文献^{139)~141)}では確認されていないので、どのような根拠でそれらの存在を想定したものか不審に思われる。もつとも、従来その存在が確認されないからといつて、必ずしもそれが正しいとはいえない。あとにも相当数の例がでてくるように、むしろ、従来の常識の間違つていることのほうが多い。しかし、その場合には存在するという確たる反証を示すことが必要である。いずれの論文にもそれに関する記述がなにもないので、上記のような不審の念をいだかせる。後者については、現在の技術ではどんなに注意して V₄C₃ のみが析出する条件を設定して試料を溶製し、熱処理を行なつたとしても、V₄C₃ の析出する条件では (Fe, V)₃C もまた同時に析出する可能性がある。この (Fe, V)₃C の存在を従来の文献の記載をそのまま採用し、ごく微量で無視しうる量であるとして実験を行なつている。しかし、実際には相当量の (Fe, V)₃C が析出する場合があります¹³⁴⁾これは従来の文献を信用することの危険を示した例であると思う。

このように全構成相を系統的に分別定量する場合はも

もちろん、単に V_4C_3 といった析出物を単独に抽出し定量を行なう場合でも、共存する可能性のある析出物、介在物のうち、実際にはなにが共存するかを、あらかじめ予備実験によつて確認しておかないと、存在しないはずのものを存在すると想定したり、存在するものを見落とし、それに原因する誤まりをおかす危険がある。

4.2 析出物に関する従来の研究の不備

しかしながら、そうはいつてもこの予備実験にはかなり困難な要素がある。その第1は鋼中に添加された各種の合金元素が、それぞれどのような化合物を形成し、どのような状態で存在するか、従来の研究では十分解明されておらず不明な部分が多いため、これを全面的に信頼できないことである。今2~3の例をあげれば、前述のようにVが Fe_3C に固溶することは以前から認められていたものの、その固溶限は700°C焼なまし状態で0.6%¹⁴²⁾のごく微量であるとされている。このため従来鋼中のVの状態分析においても、その数字が踏襲され、その存在は無視され定量の対象とされたことがなかつた³⁶⁾³⁷⁾。

しかし、最近の著者の研究結果¹³⁴⁾では、 Fe_3C へのVの固溶量は1.6%あるいはそれ以上のこともあり、無視しえない量に達する場合のあることを見いだした。また、ボロン含有鋼中に $Fe_3(C, B)$ の存在することは古くから認められていたものの、一般にはボロン処理鋼のような低炭素、低ボロンの鋼中には通常の状態の場合、 $Fe_3(C, B)$ は存在しないものと考えられ、鋼中のBの状態分析の研究においても、その考えのもとに $Fe_3(C, B)$ の存否が検討されたことはなく、もちろん定量の対象とされたこともなかつた⁴¹⁾⁴²⁾⁶⁰⁾¹³⁶⁾。けれども、著者の研究結果¹³⁵⁾では、ボロン処理鋼中にはつねに少量ながら $Fe_3(C, B)$ が存在し、その量は試料中のC量の増加とともに多くなる傾向のあるのが認められた。さらに、従来鋼中のAlは Fe_3C 中にまったく固溶しないとされているため、鋼中のAlの状態分析においても、その存否は問題とされたことはなかつた⁵⁸⁾⁵⁹⁾が著者の検討の結果¹³⁷⁾では焼なまし鋼中に析出した Fe_3C 中には少量ながらAlの存在する場合のあるのを認めた。

このように従来の文献の記載には誤まりがあり、誤まりといえないまでも、一面の事実を示したにすぎない場合が多く、実際には鋼中の共存元素の種類と量、熱履歴の差異などにより複雑な変化を生じ、文献記載の事実とは一致しないことのほうが多い。従来の文献をあまり信頼するのは危険である。

4.3 析出物の組成同定における問題点

したがって、予備実験にあたっては従来の文献や常識にとらわれず白紙の立場で、対象となる鋼中にどのような化合物が析出、あるいは介在しているか、いちいち存否を確かめてゆかなければならない。これには通常、光学あるいは電子顕微鏡などで組織の観察を行なう一方、試料を電解その他適当な方法で分解し、全構成相を残渣

として捕集したのち、化学処理、電子線回折、X線回折EPMA その他の方法で、構成相の種類判別、組成の同定などを行なうのが普通であるが、それも、既知の化合物の、しかも、そのみが多量に析出するように調整された特別の試料から抽出した残渣について、組成の同定その他の調査を行なう従来の定性的抽出分難の場合は比較的容易である。しかし、状態分析、とくに市販鋼またはそれに近い組成の鋼を対象とする場合は、前述のようにどのような化合物が存在するか不明であり、しかも微量の存在も捕捉する必要があるため、種々困難な問題が生じてくる。これが困難の第2である。

一例をあげれば、抽出残渣の組成の同定にさいし、現在X線回折が広く一般に用いられているが、これにもつぎのような問題点がある。

(1) 抽出残渣中の化合物には非晶質あるいは、それに近いものがあるが、これらは検出不可能である。また抽出操作の過程で結晶型の崩れるものもあり、抽出方法も問題になる。

(2) 残渣中に類似の結晶型の化合物が共存すると相互の判別が困難になる。

(2) 特殊な化合物ではASTMカードその他にデータの記載がなく、標準物質を合成することも困難なものがあつて、同定不可能なことがある。なお、ASTMカードにはまま誤まりがあるとのことである。

(4) 目的の化合物の含有量が微量なときはもちろん、状態分析では得られる抽出残渣が少量であることが多いが、そうしたさいは主成分でも感度不足のため同定困難である。少量試料のための対策として種々工夫されている¹⁴³⁾¹⁴⁴⁾が、まだ必ずしも十分とはいえない。

このような状況のもとで同定を行なうには、これらの機器と化学手法を併用するのが比較的有効である。すなわち、抽出したままの残渣からは、 Fe_3C のみしか検出されないが、それを希酸で処理したあとの残渣からは、他の化合物が検出されるということもある。しかし、この場合にも(1)にあげたように、下手をすると化学処理によつて結晶型を崩すおそれがある。いれずにしても同定にさいしては物理、化学など関係分野における相当の知識と経験と、そして、細心の注意が必要である。

5. 地鉄から各構成相の抽出分離

状態分析における分離方法としては、まず1次分離として電解抽出法その他で、地鉄から目的の全構成相をまとめて抽出分離したのち、2次分離として抽出残渣から化学的手法その他で各構成相を個別的に分離してゆくのが一般的な手順であり、これを1試料から順次系統的に行なうのが正統的であり、正しい手法であると著者は考えている。しかし、状態分析に対する考えかたはまだ統一されておらず、研究者それぞれの考えかたのもとに、おのおの独自の方法をもつてなされている。したがって、

1 試料から順次系統的に分離する手順はほかではほとんどとられておらず、たとえば、鋼中の固溶 B⁶⁰⁾¹³⁶⁾, 固溶 Nb⁸⁹⁾あるいは固溶 Ti⁶⁷⁾の定量には、従来の全量分析で定量したそれぞれの元素の分析値から、電解抽出法その他適当な方法で抽出した、1 次分離の抽出残査中のそれぞれの元素の定量値を差引く方法、また、鋼中の V 酸化物の定量では、試料をハロゲン抽出法および酸抽出法で処理し、得られたそれぞれの抽出残査中の V を定量し、その分析値の差から算出する方法⁸⁵⁾⁸⁷⁾など、複数の試料を用い間接的に定量する手法が多くとられている。けれども、こうした間接的な方法は誤差の大になる危険があり、好ましいとはいえないのはいうまでもないと思う。

さらに、分析の対象としたある特定の炭化物なり窒化物なり、そのみが析出する条件で溶製した特別の溶製試料を用い、そのみを直接かつ単独に抽出分離する方法を検討した例もきわめて多い。このような例はある特定の析出物単独の、鋼の諸性質に対する影響といったような基礎的な研究に対しては意義があると思うが、著者の主として市販の高張力鋼を対象とした状態分析の立場からみると、つぎのような問題点がある。

(1) 組成の単純化された溶製試料に析出した化合物と、組成の複雑な市販鋼に析出した化合物では、組成は同じでも化学的その他の性質に相当差異があるのが普通だから、溶製試料による結果を市販鋼に適用できない。

(2) もしかりに適用できたとしても単独抽出の方法では共存する他の化合物の存在を見落とす危険がある。

(1) については後章 6.5 で述べるので、ここでは省略する。(2) については、たとえば溶製試料中の V_4C_3 を電解抽出法で定量的に抽出することを目的とした場合、電解液として HCl-FeCl₃-エチレングリコール酸性溶液が推奨されている⁸⁶⁾。もし、この抽出方法を市販の高張力鋼の系統的状態分析に適用すると、(Fe, V)₂C の共存する鋼では地鉄とともにこれも同時に分解し、この存在を見落とすこととなる。

市販の鋼については、ある種の固溶体、あるいは析出物の単独効果ということは考えられない。共存するすべての合金元素および不純物の複合効果によつて、その鋼の性質が規定される。したがつて、状態分析では究極的にはすべての構成相を状態別に抽出分離し、定量するのを理想とする。ただ、他の条件がほぼ同じならば特定の添加元素の影響を判定することができる。少なくとも現場的にはそれで間にあうから、特定の元素のみの状態分析も、一定の条件のもとでは有効である。現在の状態分析はこの段階にあると思われる。しかし、この場合でも、その元素の炭化物なり窒化物なりを単独に抽出するのでは、上と同じ理由により不十分である。その元素の形成するすべての構成相を抽出分離し定量する必要がある。そして、それを行なうには 1 試料から順次系統的に抽出する方式をとるのが妥当であると思う。

5.1 電解抽出法の問題点

1 次分離の方法として表 1 に示した各種の方法がある。各方法とも前述のようにそれぞれ再検討を必要とする問題点をもっている。このうち酸抽出法に関連した問題は後章 6.5 でふれるが、ハロゲン抽出法については別に報告¹³⁷⁾するので省略する。ここではすべての化合物の抽出に適し、現在鋼の状態分析に最も広く利用され、かつ、問題点も多い電解抽出法を主として述べることにする。

5.1.1 定電位電解法

電解抽出法では不安定な化合物を含む場合、定電位電解法が推奨されていることは前述のとおりである。しかし、これは地鉄と抽出の対象となる化合物の自然電位の差を利用して、その間の適当な電位、図 1 でいえば Ea-Eb 間に陽極電位を設定して電解を行なうので、地鉄および対象となる析出物の電位電流曲線が、あらかじめ測定されていないと、適切な陽極電位の設定が困難になる。このため前述のように各種の炭化物、窒化物などについての電位電流曲線の測定が試みられ、電位電流曲線に影響をおよぼす各種の因子についての研究も行なわれているが、まだ、測定例が少ないうえ、測定値の再現性が悪く測定者によつてまちまちな値が得られる¹⁴⁵⁾¹⁴⁶⁾ ことがあり、実際の電解にあつて他者の測定値をそのまま利用できない難点がある。といつて、各自が一々そのつど測定することも至難なわざである。電位電流曲線を測定する方法は数多くあり⁸⁶⁾¹⁰²⁾¹²¹⁾¹⁴⁷⁾、簡便な方法も工夫されている¹²⁷⁾¹³²⁾が、市販鋼のような複雑な組成のものの一々について測定を行なうのは容易ではない。また、たとえ測定を行なつたとしても、合成化合物と実際に鋼中に析出した化合物では、組成は同じでも自然電位の異なるのが普通である。また、化合物の粒度によつても自然電位は異なり、図 2 に示す測定例¹⁴⁸⁾もあるように微細になるほど電位は負側に移動する¹²⁶⁾。粒度の影響も無視しえない。ただ、ごく微細な V_4C_3 を含む鋼中から V_4C_3 を抽出するさい、同じ定電位電解法によつても、クエン酸塩系の中性電解液を用いると、HCl-FeCl₃-エチレングリコール電解液のときよりも、 V_4C_3 の抽出率は低下すると報告⁸⁶⁾されているように、粒度が微細になると化学的活性も同時に大となり、電解電位よりも電解液の反応性に、より大きな影響を受けるようになる。さらに、あらかじめ、各化合物の電位電流曲線の測定ができ、適切な陽極電位を設定し定電位電解が行ないえたと

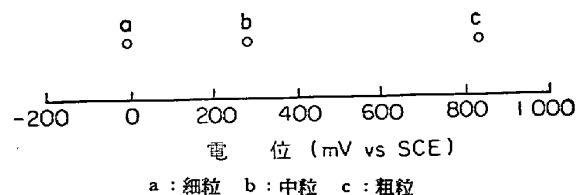


図 2 NbC の粒度による自然電位の変化

しても、電解中 pH の変動その他の理由により、化合物自体の自然電位の変動することがあり、不安定な化合物では一部が分解する場合がある¹³⁸⁾ともいわれている。このようなことから市販鋼を対象とする場合、あらかじめ事前に適切な電解条件を設定したのち、電解を行なうということはほとんど不可能であると思われる。それで一般には分析に供する試料を事前に種々な電位で電解を行ない、それらのうちの最も残渣の抽出量の多かつた条件を採用し、実際の電解を行なうという定電流電解法の場合とあまり変わらない方法がとられている。したがって、定電位電解法によつても注意しないと、必ずしも適切な条件で電解が行なわれたとはいえず、満足すべき結果の得られないことがある。

5.1.2 電解液その他電解条件

定電位電解法によれば原理的には Fe₃C 以下主要な炭化物、窒化物、硫化物などのほとんどすべてが、定量的に抽出可能なはずであるが、実際にはなかなかそう簡単にはゆかない。鋼中の各構成相の電解抽出にさいし、その抽出率を左右する因子は電解電位ばかりでなく、その他の種々な条件が影響をおよぼし、陽極電位を規正しただけでは十分でないからである。この抽出率を左右する因子として、およそつぎのものが考えられる。

- (1) 電解液の組成、液量、温度
- (2) 電解槽の雰囲気
- (3) 析出化合物の化学的安定性、形状、粒度
- (4) 電解後の抽出残渣の処理方法

このうち電解液は電解の進行ならびに抽出率に大きな影響をおよぼすので重要である。状態分析に用いる電解抽出法における電解液としては、

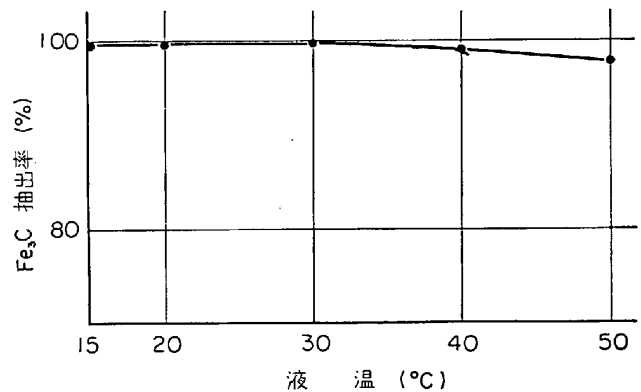
- (1) 反応性が少なく電解中抽出された化合物に作用しないこと。
- (2) 試料から溶出した Fe その他各種の元素の隠蔽能力が大で、少量の使用で、しかも沈殿を生じないこと。
- (3) 試料を不動態化しないこと。

などが必要な条件であると考えられる。これらの条件を完全に満足させる電解液は現在なく、いずれも一長一短がある。HCl 系の酸性電解液は試料を不動態化することは少ないが、反応性が大で不安定な化合物の抽出には適用できない。クエン酸塩系の中性電解液は上記 3・3

で述べたような欠点のあるほか Mo₂C¹³⁹⁾、NbC¹³³⁾なども定量的な抽出が困難だといわれている。しかし、一方では Fe₃C、TiC、VC、NbC、Mo₂C、ZrC などの炭化物は定量的な抽出が可能であるとして最近も報告されており¹³⁸⁾、この電解液に対する評価はいまだに一致していない。

著者がクエン酸塩系中性電解液と NaCl-EDTA 電解液との比較を鋼中の V 化合物の抽出にさいして行なつた結果¹⁴⁰⁾では、表 5 に示すごとく前者の場合定電位電解法によつても後者よりも低値を得た。この結果からみるとクエン酸塩系中性電解液は、従来考えられてきた以上に反応性が大であるように思われる。これに対して NaCl-EDTA 電解液は少なくとも、クエン酸塩系電解液よりはすぐれているといえると思う。

電解液の問題は単に上述のような種類、組成の点ばかりでなく、従来比較的軽視され、あまり検討されていないが、液温、液量などの影響も無視しえない。液温についていえば、鋼中の FeS および MnS を抽出分離する場合、電解中液温を 0~5°C の範囲に保持しないと低値を得る¹³²⁾といわれ、著者の実験でも図 3 に示すように液温が 30°C 以上になると、Fe₃C の抽出率が低下する傾向のあるのが認められた¹²⁹⁾。また、液量については、著者の検討結果によれば図 4 に示すように、電解液の使用量が 300 ml 以上になると Fe₃C の抽出率は低下するの



試料: 低炭素鋼
電解液使用量: 150 ml
電流密度: 50 mA/cm²
電解時間: 4 hr

図 3 電解液の液温の影響

表 5 電解液の比較

記号	試料					熱処理	抽出残渣中の V 定量結果 (%)	
	化学成分 (%)						クエン酸塩系中性電解液* による定電位電解法	1% NaCl-5% EDTA 電解液 (pH 6~7) による定電流電解法
	C	Si	Mn	Ti	V			
1-b	0.15	0.17	1.00		0.033	焼なまし	0.022	0.024
3	0.10	0.49	1.92	0.11	0.052	焼もどし	0.018	0.026

* 5%クエン酸ナトリウム-1% KBr-0.6%KI-1% 硫酸ヒドラン

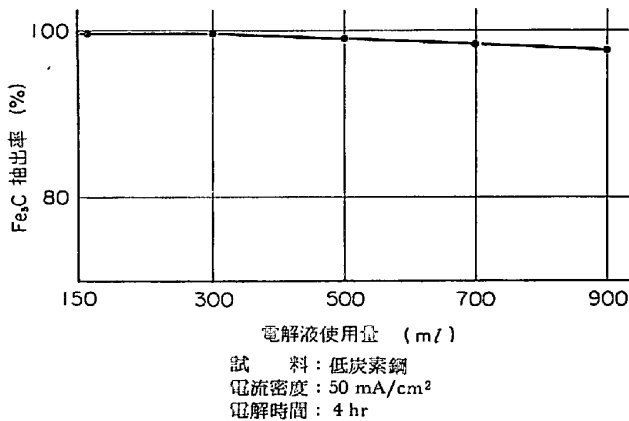


図 4 電解液使用量の影響

が認められた¹²⁰⁾. 従来の電解による抽出分離では多くの場合, Koch-Sundermann型¹⁰²⁾あるいはこれに類似の電解槽を用い, リットル単位の多量の電解液を使用しているが, この点からだけでも従来の方法では定量的な抽出が困難であると思われる. 最近の状態分析においては, 電解抽出残渣全量を捕集する必要があるため, 電解液の使用量が多くなると電解後のろ過その他の分離操作が困難になると, 微量分析の進歩の結果試料の分解量も 1~2 g でよいことが多く, 電解槽もビーカーなど簡易な容器を用い, 電解液の使用量も従来よりは少なくなっている. しかし, それでもなお 500 ml 程度の電解液を使用している場合が多いので, 図 4 からみると液量の影響はないとはいえないように思う.

その他, 電解中電解液が直接空気に触れている状態にあると, Fe₃C その他不安定な化合物が空気酸化されて分解するおそれのあることは, 古くから知られている. また, 電解中電解液の攪拌が不十分であると局部的に pH が変動し, 沈殿の生成, 抽出物の分解などの危険もある. したがって, 電解にあたってはこれらの諸点にも注意が必要であるが, 現在の状態分析では多くの場合, 前記のようにビーカーなどを使用しているので, これらの条件の調整, 管理が容易に行なえない不便がある. このため電解槽について 2~3 工夫されている¹³¹⁾¹³²⁾¹³³⁾ものの, まだ不十分である. 状態分析に適した電解装置についての検討は今後さらに必要である.

電解時間の影響, すなわち抽出残渣の電解液中における滞留時間の影響については, 状態分析の場合は従来の定性的な抽出分離よりも, おおむね電解時間は短いので, あまり問題にされていない. しかし, 従来のように母相から分離された抽出物が電解液中を自由に浮遊し, かつ, 攪拌されている状態では, 不安定な化合物などでは数時間の電解時間中にも, 一部分解のおそれなしとしない. この対策として著者は別報¹²⁹⁾で述べたような, ろ紙を隔壁として用い母相から分離された抽出物をただちにろ紙上に沈着させ, 電解液中を浮遊させない方法をとった. この方法と従来の隔壁を使用しない方法とを比較

表 6 ろ紙隔壁使用の効果

ろ紙隔壁使用の有無	Fe ₃ C 抽出率 (%)
有	99.78
無	98.59

試料: 低炭素鋼
 電解液: 1%NaCl-5%EDTA 溶液 (pH 6~7)
 150 ml
 電流密度: 50mA/cm²
 電解時間: 4 hr

した結果, 表 6 に示すように後者では Fe₃C の抽出率が明らかに低下するのが認められた¹²⁰⁾.

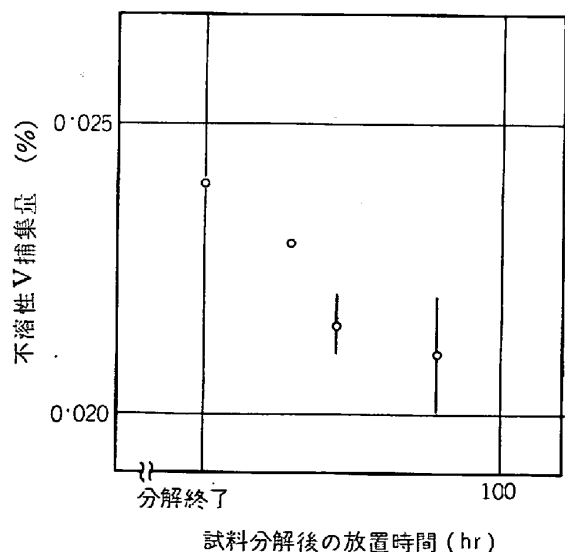
5.2 抽出残渣の分離

電解終了後, 電解液中から抽出残渣を捕集するには, 従来の定性的な抽出の場合, 試料残片に付着した残渣を金属製ブラシなどで, 電解液中にかき落したのち, 遠心分離器などで分離するのが普通である. しかし, 最近の状態分析では定量的に残渣を捕集する必要のあるところから, 試料残片から残渣の除去には超音波振とう法, 電解液から残渣の分離にはセラフィルター, ミリポアフィルターなどの特殊なる過材によるろ過が多く用いられている.

いずれの方法によるにしても, 定量的な分離を目的とした場合, 問題になるのはつぎの 2 点である.

- (1) ろ過時間の影響
- (2) 微細な残渣のろ過材からの漏洩

電解抽出法あるいは他の抽出法の場合でも同じであるが, 試料の分解中は, 条件が悪ければ表 6 にみるように若干の分解はあるものの, 一般には抽出された残渣は比較的安定で, ほとんど分解することはない. しかし, 分



試料: C 0.16%, Mn 1.28%, V 0.08%
 熱処理: 900°C Q, 650°C T
 分解方法: HCl(1+1) で分解

図 5 試料分解後の放置時間の影響

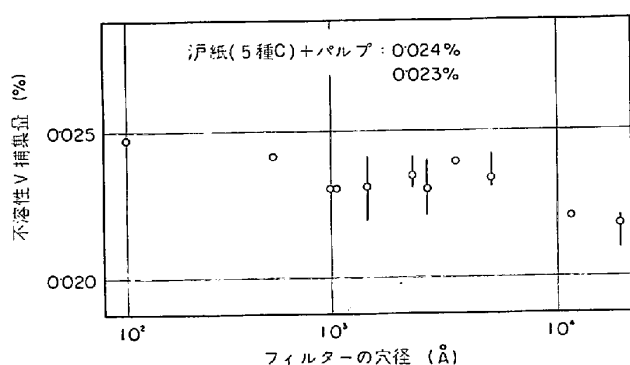


図6 HCl(1+1)不溶Vのろ過におけるフィルターの穴径の影響

解終了後は雰囲気に変化し、空気と直接接触する機会が多くなるため、溶液中に放置したり、ろ過に時間を要したりすると急速に残渣の分解が進行する。鋼中のVC抽出における例¹⁴⁹⁾を図5に示す。この例は酸抽出法の場合であるが、電解抽出法でも同じである。試料分解終了後は手早くろ過その他の処理を行わなければならない。

抽出残渣には $10 \sim 10^3 \text{ \AA}$ 程度のごく微粒のものがある。ろ過によつてこれらを母液から定量的に分離し、捕捉するためには、常識的には抽出残渣よりも穴径のこまかいろ過材を使用しなければならないと考えられる。しかし、 10 \AA のようなこまかい穴径のろ過材は現在市販されておらず、かりにもしあつたとしてもろ過に時間を要し、前述のろ過時間の影響が大になる危険がある。それで、一般には特殊なろ過材を用いる場合でも、 $10^3 \sim 10^4 \text{ \AA}$ 程度の穴径のものが多く用いられている。この程度のろ過材ではそれ以下の粒度の残渣の存在するときは漏洩が懸念されるが、残渣は一般に溶液中で凝集し、ろ過にさいしてはろ過材に吸着される傾向があるから、ろ過材の穴径よりも小さい粒度の残渣も十分捕捉されるといわれている^{37), 149)}。たとえば、図6にみるように5種Cのろ紙(穴径 1.2μ)にろ紙パルプを加えたものと、ミリポアフィルターとの比較でも、両者に捕集量の差はあまり認められない¹⁴⁹⁾。

このように抽出残渣には凝集あるいは吸着する性質があるため、ろ過にさいしては残渣よりも穴径の大きい従来のろ紙を用いても、ほぼ完全にこれを捕集できるのが普通である。ただし、残渣には凝集、吸着しやすいものと、しにくいものがあり、著者の経験した範囲では、Nb, Ti, V系の残渣は前者であり、B系の残渣は後者であつた。その対象に応じて適当なろ過材を使用する必要がある。

5.3 抽出率の検討

電解抽出法その他の方法で抽出、捕集した残渣中に目的の析出物なり介在物なりが、定量的に捕集されているか否か、これを検討するのがまた困難である。もつとも Fe_3C および硫化物の場合には比較的純粋な Fe-C系、および Fe-S系合金をつくることができ、かつ、鋼中のC

は焼なまし状態ですべて Fe_3C として存在し、また、Sも硫化物を形成し、 $\alpha\text{-Fe}$ 中に固溶しないと仮定することができるから、理論値を求めることができ、これと残渣中のFeおよびSの定量値から、ほぼ正確な抽出率を得ることができる¹²⁹⁾。

しかし、その他の析出物、介在物の場合は、鋼中にその対象がどれだけ存在するか、現在のところ理論的に正確な推定をくだすことが不可能である。また、合成試料などを用いて類推することも困難である。このため、通常こうしたものの抽出率を検討するさいは、種々な抽出方法、あるいは抽出条件で抽出を行ない、最も高い抽出率を得た方法なり条件なりを最良としている。また、定電位電解法の場合は、 200mV より低電位側において一定の範囲内で電位を変え数回の電解抽出を行ない、つねに目的の析出物の抽出量が一定ならば、定量的に抽出されていると判定できる¹⁴⁸⁾ともいわれている。けれども、前者の方法は単に比較上の問題で、最高の方法、条件といつても、それが定量的に抽出されていることの保証とはならない。後者の方法は電解抽出法における定量的抽出の条件が、前述のように電解電位だけに依存しているのではないので、この点に疑問がある。

そこで、著者は電解抽出法の場合、鋼中の各構成相の電位電流曲線の比較から、 Fe_3C が定量的に抽出しうる電解条件では他の構成相も、ほとんどすべて定量的に抽出的に抽出しうる¹²⁰⁾という考え方にもとづき、まず、 Fe_3C を定量的に抽出しうる条件をもとめ、その条件で他の構成相の抽出をも行なつている。これが現在のところもつとも妥当な方法であると思う。著者が電解抽出法の場合、まず1次分離において、目的の構成相以外 Fe_3C を含めすべての構成相を抽出分離する方針をとつているのは、この意味からでもある。

6. 抽出後の残渣から各構成相の系統的分離

地鉄から各構成相を抽出分離したあとは、溶液中からは固溶体としての目的の元素を回収し、残渣中からは目的の各構成相を個別的に系統的分離、すなわち、2次分離を行なう。この2次分離には硫化物などの場合、磁気分離^{92), 93), 96)}、水素還元法¹³²⁾など特殊な方法も用いられている。また、BNの分別定量に遠赤外吸収スペクトル法の利用も試みられている^{41), 42)}が、大多数は化学的な手法によつている。

6.1 固溶体

地鉄中に固溶体として存在している目的の元素を、試料処理後の電解液、酸溶液その他の溶液から、直接回収し定量した例はごく少ない。多くは前述のように複数の試料を用い間接的に定量している。間接定量は正確度、手数など、どの点からみても好ましくないにかかわらずこうした方法が多くとられているのは、従来の電解抽出法では電解液を多量に使用するため、この中から微量の

表 7 ボロン処理鋼中の B の状態分析結果¹³⁵⁾

試料 番号	試 料 (%)		定 量 結 果 (%)	
	C	B	固溶 B として の B	Fe ₃ (C, B) として B
1	0.07	0.0029	0.0025	0.0004
2	0.14	0.0033	0.0023	0.0009
3	0.28	0.0033	0.0013	0.0020
4	0.38	0.0029	0.0002	0.0020

6.2 セメントタイト

従来電解抽出法により鋼中の Fe₃C を抽出分離した例は数多くある⁸⁶⁾¹⁰²⁾¹⁰⁶⁾¹¹¹⁾¹²¹⁾¹²⁹⁾¹³⁰⁾¹³³⁾¹⁵⁰⁾. しかし、状態分析として、合金元素を固溶した Fe₃C を定量的に抽出分離し定量した例は、著者の行なつた数例¹³⁴⁾¹³⁵⁾¹³⁷⁾以外ほとんど見あたらない。これは鋼の状態分析において多くの場合、とくに Al, B, V などのように、Fe₃C への固溶量はごくわずかであるとされていた元素では Fe₃C

表 8 高張力鋼中の V の状態分析結果¹³⁴⁾

試料番号	試 料 (%)				定 量 結 果 (%)		
	C	Ti	Nb	V	固溶 V としての V	(Fe, V) ₃ C としての V	V ₄ C ₃ としての V
1	0.15			0.033	0.019	0.002	0.015
2	0.10		0.035	0.039	0.021	0.016	0.002
3	0.10	0.11		0.052	0.026	0.022	0.001
4	0.11	0.05	0.072	0.085	0.036	0.026	0.001

表 9 各種炭化物の溶解性¹³⁵⁾

炭化物	HNO ₃ (1+1)	HCl (1+1)	H ₂ SO ₄ (1+5)	H ₃ PO ₄ (1+2)
Fe ₃ C	可 溶	可 溶	可 溶	可 溶
TiC	可 溶	不 溶	不 溶	不 溶
ZrC	可 溶	不 溶	不 溶	不 溶
VC	可 溶	不 溶	不 溶	不 溶
NbC	可 溶	不 溶	不 溶	不 溶
Mo ₂ C	可 溶	可 溶	可 溶	不 溶

目的元素を回収するのが困難であつたのによるものと思われる。しかし、状態分析の場合最近では従来のクエン酸塩系の電解液を用いる電解抽出法においても、電解液の使用量は比較的少なくなつていたので不可能ではない。酸抽出法、ハロゲン抽出法などではさらに容易であるから、いずれの場合も直接定量を行なうべきであると思う。とくにボロン処理鋼中の B のように固溶 B が問題になるさいは一層それが必要である。

著者がさきに提案した 1%NaCl-5%EDTA (pH 6~7) 電解液は、この直接定量を可能とすることを目的の一つとして考案された¹²⁹⁾もので、この電解液を使用すれば、

(1) 100~150 ml の少量で必要量 (1~2 g) の試料の分解が可能である。

(2) EDTA の存在が妨害となる場合、簡単にこれを分解駆除できる。

などにより、容易に直接定量を行なえる利点がある。これによつて鋼中の固溶 B¹³⁵⁾、固溶 V¹³⁴⁾ および固溶 Al¹³⁷⁾ を、電解後の電解液中から直接定量し、また、酸抽出法の場合は試料分解後の HCl 酸性溶液中から、鋼中の固溶 Ti³²⁾ および固溶 Nb³⁴⁾ を直接定量し、それぞれ良好な結果が得られた。

への固溶は問題とされていなかつたためと思われる。けれども、表 7 に示したように鋼中の C、固溶 B、Fe₃(C, B) 間に、また、表 8 に示したように鋼中の共存元素 Ti, Nb と (Fe, V)₃C、V₄C₃ 間に、それぞれ相関関係があり、当然鋼の性質にも影響をおぼやすことが考えられる以上、無視しえないと思われる。

Fe₃C 自体を他から取り出す必要のあるときは、磁力分離なども利用されるが、一般の状態分析では地鉄から抽出分離された各構成相のうち、Fe₃C が最も化学的に不安定なものうちに属するから、まず第 1 にこれが化学処理によつて分解され、他の構成相から分離される。

Fe₃C は表 9 にみるように、ほとんどすべての鉱酸およびハロゲンアルコール溶液によつて容易に分解する。普通 HCl (1+1) が多く用いられている³⁶⁾³⁷⁾が、HCl (1+1) は炭化物、とくに鋼中の Fe₃BO₆、FeV₂O₄ などのような比較的不安定な低級炭化物をも分解する傾向があるので、これらが共存する場合には使用できない。著者は Fe₃BO₆ を含む場合は HNO₃ (1+2) 処理¹³⁵⁾により、FeV₂O₄ が共存するさいは、HCl (1+4) による室温処理¹³⁴⁾で、それぞれ Fe₃C のみの分離に成功した。また、AlN のようないずれの酸にも分解しやすい析出物が共存するときは、I-メタノール溶液を用い Fe₃C の分離を行ない良好な結果を得た¹³⁷⁾。この場合 Fe₃C を分解したのち、溶液に HNO₃ を加えて加熱濃縮すれば、I およびメタノールは容易に駆除され、のちの操作の障害となることはない。

なお、合金元素を固溶した Fe₃C は単純な Fe₃C よりも、化学的安定性が大になり、分解しがたくなることが考えられる。事実、多量の Cr を固溶した Fe₃C などはそうした傾向が認められる、しかし、V, B, Al などの場合はほとんど差異は認められなかつた。

表10 各種窒化物の溶解性¹⁴⁾

窒化物	HNO ₃	HCl	H ₂ SO ₄	HF
BN	—	不 溶	不 溶	不 溶
TiN	+ F 微 溶	不 溶	不 溶	—
ZrN	+ H 微 溶	不 溶	不 溶	徐 溶
VN	不 溶	不 溶	不 溶	—
NbN	不 溶	不 溶	不 溶	+ HNO ₃ 可 溶

6.3 炭化物、窒化物、酸化物の系統的分離

かなりの例外はあるが一般的な傾向として、炭化物、窒化物、酸化物の順に化学的安定性が大になつてゆくといえる。したがつて、Fe₃Cを分離したあとはこの順に分離してゆくのが普通である。

表9に見るようにFe₃C、Mo₂C以外の比較的安定な炭化物は、非酸化性の酸には分解されないが、HNO₃には比較的容易に分解する傾向がある。これに対して窒化物は表10にみるように、HNO₃その他各種の酸単独では分解せず、HFあるいはH₂O₂などの酸化剤の共存において分解するものが多い。TiNあるいはNbNがHNO₃とH₂O₂の混酸に分解するのがその例である³²⁾³⁴⁾¹³⁸⁾。さらに酸化物、とくにAl₂O₃、TiO₂などの高級酸化物は一層安定で、アルカリなどによる溶融によらなければ完全には分解しない。ただし、さきにあげたような低級酸化物ではHCl、H₂SO₄などに分解し、HNO₃には比較的分解しにくい傾向がある。こうした事実を利用して、Fe₃Cを分離したあとは、残渣をHNO₃(1+1)で処理し炭化物を分解し別し、つぎにHNO₃とH₂O₂で処理し窒化物を分解し別し、最後に酸化物をアルカリ溶融により分解するのが、ごく常識的な系統的分離方式である。この代表的な例として鋼中のTiの状態分析の場合³²⁾を図7に示す。TiはFe₃C中に固溶せず、硫化物も市販鋼では普通存在せず、かつ、その他のTi化合物は安定であるから、試料の分解も酸抽出法で十分であり、分解後はただちにTiC以下の分離操作に移ることが可能である。また、Ti酸化物はアルカリ溶融のほかH₂SO₄、HClO₄による白煙処理によつても分解できる。

もし、炭、窒化物よりも不安定な低級酸化物を含む鋼の場合は、これらの酸化物がHClに分解しやすく、炭、窒化物はHClに安定な事実を利用して、図8(ボロン処理鋼中のBの状態分析)¹³⁵⁾および図9(高張力鋼中のVの状態分析)¹³⁴⁾のように、炭、窒化物よりさきに酸化物の分離を行なう。図8のBの場合はFe₃(C, B)以外の炭化物を含まないから、電解抽出残渣をHNO₃(1+2)で処理すればFe₃(C, B)のみが分解し、酸化物と窒化物が残渣として残る。これをHCl(1+1)で処理すれば両者の分離が可能となる。また、図9のVの場合は(Fe, V)₃C以外V₄C₃が存在するので、(Fe, V)₃Cの分解にB

のときのように、HNO₃は使用できない。それで電解抽出残渣を空気流通のもとに、室温でHCl(1+4)処理を行なつた。これによつてFeV₂O₄に作用せず(Fe, V)₃Cのみが分解できる。その後、残渣をHCl(1+1)で加熱処理すれば、Vの炭、窒化物からFeV₂O₄を分離することが可能である。

このような数例についてみた範囲では、各種鋼中の炭、窒化物および酸化物の相互分離は比較的容易のような印象をうけると思うが、実際はそう簡単ではない。ごく最近の報告によれば、TiNはTiCよりもむしろ不安定であり、TiC同様HNO₃にも分解するから、HNO₃ではTiCとTiNの分離はできない¹⁵¹⁾といわれ、また、鋼

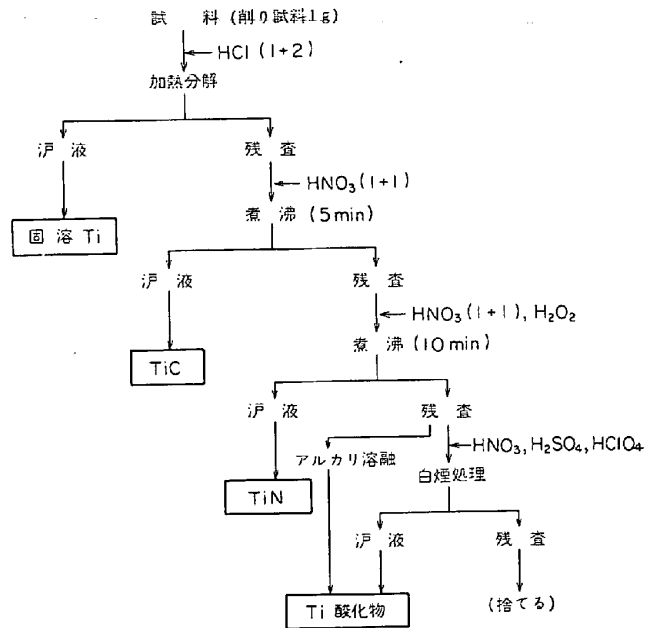


図7 チタン処理鋼中のTi状態分析系統的分離図

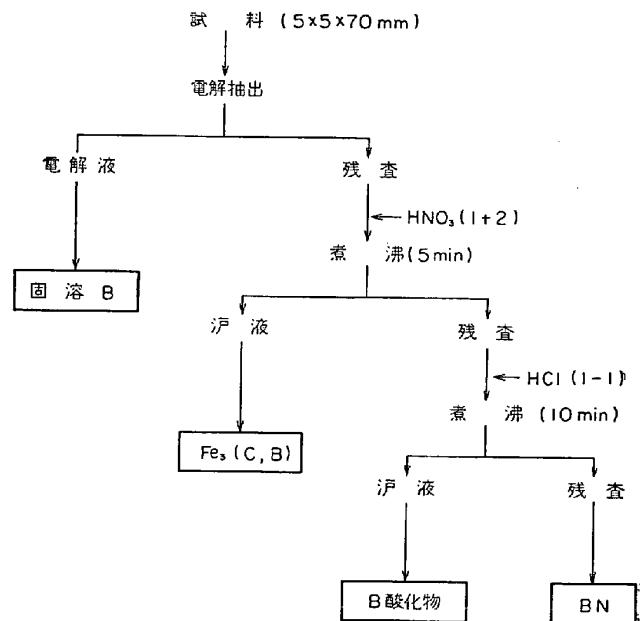


図8 ボロン処理鋼中のBの状態分析系統的分離図

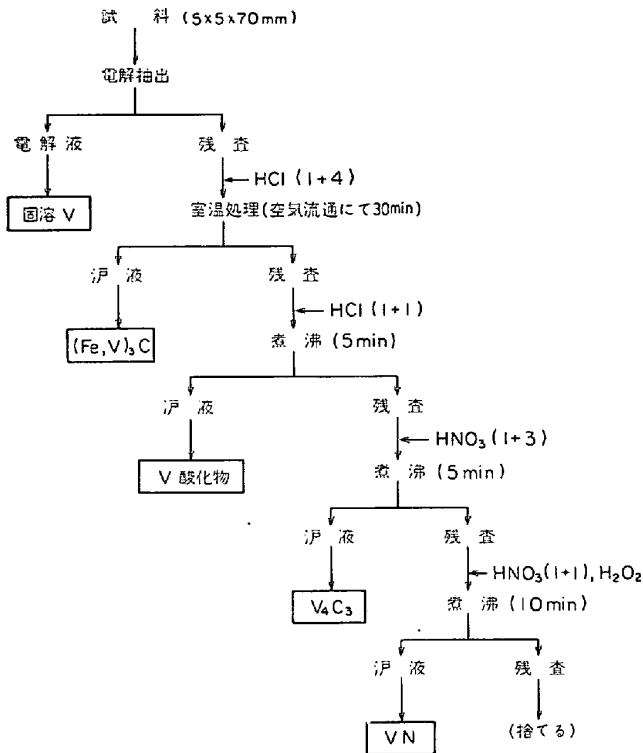


図 9 高張力鋼中の V 状態分析系統的分離図

中にはごく微細な Ti の炭，窒化物が存在し，これらは希 H_2SO_4 に分解する⁶⁷⁾ともいわれている。さらに従来比較的安定とされていた V_4C_3 にしても，ごく微細なものは不安定で分解しやすい³⁰⁾という報告もある。図 7～9 図に示したような分離方法では，完全な分離は行なえないという意見も多いものと思われる。こうした問題点については後章で考察することとする。

6.4 硫化物

鋼中の硫化物の抽出分離は表 3 にみられるように，古くから主として電解抽出法によつて行なわれ， Al_2S_3 ， FeS ， MnS ， VS ， ZrS ， TiS ， NbS ， CrS などの抽出分離が試みられている⁹⁵⁾。しかし，最近の状態分析では FeS および MnS のみが問題にされ，もつぱらこれらの抽出ならびに分離法が検討されている。これは，これまで状態分析の対象となつた Nb ， Ti ， V ， B などの合金元素が高張力鋼のような Mn を多量に含む鋼中では硫化物を形成せず，分析の対象とならなかつたためと思われる。

鋼中の FeS および MnS は， $NaCl$ - $EDTA$ 電解液を用いれば，定電流電解法によつても定量的に抽出しうることを報告した¹²⁹⁾。また，クエン酸塩系電解液の場合も pH 3.5～4.5 において定電流電解法により¹³¹⁾， pH を 7，液温を 0～5°C に保ち定電位電解法により¹³²⁾，それぞれ定量的に抽出されるといわれており，硫化物全量の定量的抽出という点ではあまり問題がない。問題は電解抽出後の FeS と MnS の分離，すなわち 2 次分離である。

この分離には化学的および物理的な方法があり，前者では，最近前川ら¹³¹⁾が電解抽出残渣を H_2O_2 で処理して， FeS および MnS のみを分解し， Fe_3C その他を残渣として残し，ろ別後，ろ液中から Mn を定量し MnS 量を算出し， FeS は試料中の全 S 量と MnS としての S 量の差から，間接的に定量する方法を報告している。その他，クエン酸アンモニウム-グリコール溶液で処理する方法もある。後者では，電解抽出残渣を磁気分離し，まず， Fe_3C ， FeO などを分離除去したのち，残渣中の硫化物を I -メタノール溶液で処理分解し，その溶液中より Fe および Mn を定量する方法⁹²⁾⁹⁶⁾が多く用いられているが，最近は水素還元法⁹⁸⁾が推奨されている¹³²⁾。水素還元法では電解抽出残渣を 850～900°C で 2 hr 水素還元に行なうと， FeS のみが還元され MnS にはなんら変化がないので，これによつて分離が可能であるといわれている。

しかし，化学的，物理的分離法の両者とも，いずれも問題点があり，まだ完全といえる方法はないようである。

6.5 2 次分離の問題点

電解その他の方法によつて抽出した残渣中から，炭化物，窒化物，酸化物などを，化学的手法によつて状態別に分離する方法を検討する場合，従来多くは合成化合物を用いて実験を行なつてきた。これは実際の鋼中の化合物と合成化合物が，組成が同じならば同一化学的性質を持つ，との前提にもとづくものであることはいまでもない。しかし，合成化合物を用いて検討し確立した分離法を実際の試料の状態分析に適用し良好な結果の得られた例はきわめて少ない。このため化学的手法による 2 次分離は困難である，と断定されているむきもあるほどである。

この原因として第 1 に考えられることは，実際の鋼中の化合物と合成化合物が組成が異なる場合である。こうした例は案外多いことは前にも述べたとおりである。こうしたさいは前記の前提が成立しないわけであるから，当然失敗する。さきに著者が予備実験の必要性を強調したのはこのためでもある。また，たとえ実際の鋼中の化合物の組成を正確に把握したとしても，その化合物の組成は大体において単純ではなく，他の化合物と固溶体を形成したりしていて複雑なのが普通であるから，同一組成のものを人工的に合成しにくいという困難もある。たとえば，鋼中の B の酸化物をさきに Fe_3BO_5 をもつて代表させたが，実際にはそのほかにも $Fe^{2+}(BO_2)_2$ ， $Fe^{2+}Fe^{3+}BO_5$ ， $Fe_2^{2+}Fe^{3+}BO_5$ のような種々な形態のものが存在する¹³⁵⁾。このような多様性，複雑性はどの化合物でも程度の差はあつても，もつているのが普通である。これと同一種類，組成のものを人工的に合成することは，ほとんど不可能である。実際にはその一部をもつて代表させているにすぎない。差異を生ずるのは当然といえる。

かもしれない。

原因の第2としてあげられるのは、もしかりに実際の化合物と同一組成の合成化合物が得られたとしても、両者の形状粒度が異なることである。実際の鋼中に析出する化合物には前にも述べたように、100 Å 以下のごく微粒のものがあるが、合成化合物では400メッシュ(37 μ)程度が最も微粒に属する。常識的にも物質は微粒になればなるほど活性化し、化学的、電気化学的に不安定になることが考えられる。事実さきに5.1.1で述べたように、粒度が微細になるにしたがって自然電位は負側に移動し(図2)、電気化学的に不安定になる。同時に、それ以上に化学的にも不安定になり、酸その他の試薬に分解しやすくなる。したがって、粗粒の合成化合物を用いて検討した結果、希酸程度には分解しないという結論が得られたとしても、実際の鋼中の微粒の化合物に適合するかどうか疑問である。

このように合成化合物と鋼中に析出した化合物とでは性質が一致しないことが多いため、実験用に特別溶解して作製した溶製試料から抽出した化合物を用い、分離法の検討を行なうことも多く試みられている。この方法ならば実際の鋼中に析出した化合物と同じ条件で析出した同一化合物が得られるから、合成化合物におけるような難点は解消し、これを用いて検討した結果をただちに市販鋼に適用しうるように考えられるが、必ずしもそれが可能であるとはいえない。この方法では、また新たな問題が生じている。すなわち、川村ら⁸⁷⁾は同じTiNでも、Fe-Ti-N系の溶製試料に析出したものはHClに分解するが、Fe-Ti-N-C系の溶製試料に析出したものは、安定でHClに分解しないと報告している。この場合、両者のTiNには組成、析出状態、粒度などには差異は認められなかつたとのことである。また、同じ溶製試料を用いた場合でも、焼なまし試料に析出したV₄C₃は不安定で、酸に分解しやすいが、焼もどし試料に析出したV₄C₃は安定で、酸に分解しないともいわれている⁸⁸⁾。この原因として粒度の差異があげられているが、そればかりではないように思われる。

これらの例が示すように、組成を単純化し純粋な化合物の析出する条件を整えた溶製試料を用いても、試料の組成、熱処理などが異なると、析出した化合物の性質に差異を生ずる場合がある。まして、溶製鋼と組成の複雑な市販鋼では、それぞれ析出する化合物は組成的には同一でも、化学的性質の異なるであろうことは当然考えられることで、事実そうした例はきわめて多い。一般に鋼中に共存する他の元素の種類と量が多くなればなるほど、析出する化合物の安定性は大となる傾向がある。

この原因として、複合化合物の生成、粒度の差異、など種々のものが考えられるが、それ以外にもなにか現在の機器類の精度では認知しえない。組織の微小な部分で差異が生じているのによるものではないかとも考えられ

る。この点は今後の研究課題である。

さきに6.3であげたTiN, V₄C₃などの酸に対する挙動の差異も、これに原因があると思われる。すなわちこれらの化合物の化学的性質の検討にさいし、実験試料として、著者は市販鋼あるいはこれと類似の組成の溶製鋼を使用したのに対し、他の研究者は組成を単純化した溶製鋼を用いているので、この試料の差が前記のような異なつた結論をもたらしたものと考えられる。

以上の考察の結果から、厳密に言えば2次分離法の検討を行なうにあつては、状態分析の対象とする鋼種に近い組成の鋼から抽出した化合物を試料として使用しなくてはならず、そして、これによつて確立した分離法は元来の対象鋼種以外には適用できない。としなければならぬと思う。従来このへんの認識が十分でなかつたため、種々な混乱が生じたものと思われる。

以上のごとく2次分離法の検討を行なうにさいしては合成化合物、溶製試料いずれを用いても、種々な問題点があり、多くの困難を経験する。しかし、市販鋼の状態分析を目的とする場合、ある種の析出物、たとえば、B、Nなどは市販鋼に析出したものと、合成化合物とでは酸に対する挙動にほとんど差が認められなかつた¹⁸⁵⁾例があるように、化合物の種類によつては溶製試料よりも、合成化合物のほうが実際に近い場合がある。また、溶製試料を用いる場合も、なるべく対象とする市販鋼に近い組成のものを用いれば、比較的満足しうる結果の得られることはいうまでもない。したがって、多くの問題はあつても細心の注意をもつて使用すれば、溶製試料はもちろぬ、合成化合物も十分有用であるといえる。

7. 各構成相の定量方法

電解その方法で抽出した残渣中から、各構成相を個別に定量するには現在二つの方向がある。一つは2次分離を排し残渣からEPMA¹⁵²⁾、赤外吸収スペクトル法⁴¹⁾、⁴²⁾などで、直接目的の構成相そのものを定量する直接法と、他の一つは2次分離で各構成相ごとに、個別に分離したのち、各構成相中に含まれる目的の元素を定量しそれより各構成相の量を算出する間接法である。

2次分離には前述のような多くの困難があるため、2次分離を省略しうる直接法が次第に多く利用されつつある傾向がある。しかし、現在のところ大多数は間接法によつて行なわれている。この場合の定量方法としては溶液法による発光分光分析などの機器的な方法も適用可能であるが、吸光度法が最近では感度、精度ともすぐれた方法が、各元素にわたり数多く開発され、これが多く利用されている。最近用いられている方法をあげると表11のごとくである。これらの方法を適用するには前処理として、抽出および2次分離のさいに使用した抽出溶液、電解液、酸、試薬あるいは共存元素で、定量の妨害となるものをあらかじめ駆除、または隠蔽する必要があるが、これら

表11 元素定量に用いられる吸光光度法

元素	吸光光度定量法
Al	エリオクロムシアニンR法 ¹³⁷⁾
B	メチレン青-ジクロルエタン抽出法 ¹³⁵⁾ クルクミン法 ⁶⁶⁾
Mo	チオシアン酸塩法 ³⁹⁾⁴⁰⁾
Nb	スルホクロロフェノールS法 ³⁴⁾ チオシアン酸塩-MIBK抽出法 ¹³⁸⁾ モリブデン酸塩-イソアミルアルコール抽出法 ¹³³⁾
Ti	ジアンチピリルメタン法 ³²⁾⁶⁷⁾¹³⁸⁾ クロモトローブ酸法 ¹²⁸⁾
V	N-ベンゾイルフェニルヒドロキシルアミン (N-BPHA)法 ³⁵⁾³⁶⁾¹³⁴⁾¹³⁸⁾
Zr	キシレノールオレンジ法 ¹³⁸⁾

の操作は従来の全量分析の場合に準じて行なうことができるから、定量に関してはあまり問題はない。

ただ、吸光光度法に関し、表 11 にあげた元素でいえば Ti におけるジアンチピリルメタン法、V における N-BPHA 法のごとく、ほぼ満足しうる方法もあるが、他の元素についてはいずれの方法も一長一短があり、完全といえるものはない。より状態分析に適した方法の開発は必要である。

8. 結 言

鋼の状態分析の研究を行なつていて感ずることは、鋼中に析出あるいは介在する各種の構成相に関する、従来の知識がはなはだ不十分かつ不完全なことである。鋼の組織についての研究は電子顕微鏡、X線、電子線などの回折装置、EPMA、その他の機器類の進歩により、急速に進展しているとはいうものの、これらの機器でも捕捉しえない部分がまだ多いようである。鋼の状態分析の開発に対する最近の強い要請は、この機器の足らない部分を補う意味もあると解される。

従来の鋼中の各構成相の定性的抽出分離の研究は、多くの組織研究者によつて行なわれてきた。それが、最近の状態分析の研究は主として分析技術者に委ねられている。これは意味のないことではない。定性的抽出に比し定量的な抽出がいかに困難であり、これを行なうには専門的な知識と技術を必要とするかを物語るものであると思う。

しかし、分析技術者の立場からいえば、定量的抽出分離は自己の専門的知識と技術の範囲で解決の見通しのつけられる部分で、困難ではあるが不可能とは感じられない。問題は2次分離である。これはわれわれの持っている知識だけでは解決することが困難である。鋼の組織

に関する知識がなくては、2次分離の検討は満足にできないことは前述した数々の例から理解しうると思う。初歩的な知識の不足から失敗した例も多く、また従来の研究の不十分から必要な情報の得られない困難もある。このため多くの試行錯誤がくりかえされている。さらに、今後のさしせまつた課題として、構成相の粒度別分離定量があるが、これは新しい分野で分析技術者だけで担当できる問題ではない。鋼の状態分析が組織研究の有力な一手段である以上、組織研究者と分析技術者がより緊密な連携をとり、互いに協力することが要請される。これによつて両者の研究のより一層の進展が期待されると思う。

文 献

- 1) 分析化学会編: “分析化学用語事典”, (1965), p. 90 [広川書店]
- 2) 関根, 丸山, 関口, 大野: 鉄と鋼, 56(1970), p. 569
- 3) Y. MIYASITA and K. NISHIKAWA: Trans. ISI, 8(1968), p. 181
- 4) 神森, 田口, 滝本: 金属学会誌, 33(1969), p. 669
- 5) J.H.S. DICKENSON: JISI, 113(1926), p. 177
- 6) 小林, 金森, 越谷: 鉄と鋼, 25(1935), p. 1074
- 7) 学振編: “鉄鋼迅速分析法, 付解説”, (1956), p. 447 [丸善]
- 8) 学振編: “鉄鋼化学分析全書(新版), 第8巻”, (1963), p. 138 [日刊工業新聞社]
- 9) W. KOCH and J. BRUCH: Arch. Eisenhüttenw., 11(1938), p. 33
- 10) H. F. BEECHLY: Anal. Chem., 24(1952), p. 11
- 11) C. D. HODGMAN: “Handbook of Chemistry and Physics”, 24 ed., (1952), [Chemical Rubber Publishing Co, Ohio]
- 12) P.C.L. THORNE and E. R. ROBERTS: “Inorganic Chemistry”, 6th ed., (1954), [Oliver & Boyd, Edinburgh]
- 13) 日本化学会編: “化学便覧”, (1958) [丸善]
- 14) 成田: 鉄と鋼, 52(1966), p. 1098
- 15) V. P. KOPYLOVA: Zhur. Priklad. Kim., 34(1961), p. 1396
- 16) K. Kuo: JISI, 184(1956), p. 258
- 17) 盛, 時実, 烏谷: 鉄と鋼, 50(1960), p. 2004
- 18) 渡辺, 福井, 加藤, 浅田: 鉄と鋼, 53(1967), p. 522
- 19) 瀬川: 鉄と鋼, 52(1966), p. 967
- 20) 斎藤: 鉄と鋼, 47(1961), p. 707
- 21) 盛, 藤田, 時実, 山口: 鉄と鋼, 50(1964), p. 911
- 22) 金沢, 中島, 岡本, 田辺, 中沢: 金属学会誌, 31(1967), p. 171
- 23) 神崎, 猪又, 滝谷: 鉄と鋼, 53(1967), 10, S463
- 24) 三好, 岡田, 邦武, 西田: 鉄と鋼, 53(1967) 10, S464
- 25) 関根, 谷野, 田口: 鉄と鋼, 55(1969) 3, S369

- 26) 成田: 日本化学雑誌, 78(1957), p. 704
- 27) 成田: 日本化学雑誌, 79(1958), p. 108
- 28) 有川, 成田: 鉄と鋼, 38(1952), p. 740
- 29) 成田, 富田, 那須: 鉄と鋼, 48(1962), p. 1526
- 30) 有川, 成田: 鉄と鋼, 39(1953), p. 352
- 31) 沢村, 津田: 鉄と鋼, 43(1957), p. 471
- 32) 若松: 鉄と鋼, 55(1969), p. 287
- 33) 川村, 渡辺, 鈴木: 金属学会誌, 32(1968), p. 180
- 34) 若松: 鉄と鋼, 55(1969), p. 503
- 35) 新見, 仲山, 三輪: 鉄と鋼, 55(1969) 3, S 291
- 36) 神森, 田口, 鈴木, 小野: 金属学会誌, 32(1968) p. 629
- 37) 川村, 渡辺, 鈴木: 金属学会誌, 32(1968), p. 375
- 38) 柳原, 俣野, 福田: 金属学会誌, 27(1963), p. 153
- 39) 神森, 田口, 小野: 金属学会誌, 32(1968), p. 55
- 40) 川村, 渡辺, 鈴木: 金属学会誌, 33(1969), p. 954
- 41) 神森, 田口, 佐藤: 金属学会誌, 32(1968), p. 634
- 42) 神森, 山口, 佐藤, 黒沢: 金属学会誌, 32(1968) p. 779
- 43) 大倉: 富士製鉄技報, 7(1958), p. 412
- 44) F. WILLEMS: Arch. Eisenhüttenw., 1(1928), p. 655
- 45) T. E. ROONEY and A. G. STAPLETON: JISI, 131(1935), p. 249
- 46) O. WERNER: Z. Anal. Chem., 122(1941), p. 385
- 47) 大倉: 金属学会誌, 24(1960), p. 237
- 48) T. E. ROONEY, W. W. STEVENSON and T. RAINE: JISI, Spec. Rept., (1937), p. 109
- 49) T. E. ROONEY: JISI, Spec. Rept., (1939), p. 141
- 50) W. W. STEVENSON and G. E. SPEIGHT: JISI, 143(1941), p. 344
- 51) 前川, 海老原: 分析化学, 6(1957), p. 715
- 52) 荒川, 小田, 掘: 学振報告, 19 委 5093(1958)
- 53) 大倉: 分析化学, 9 (1960), p. 639
- 54) 大倉: 分析化学, 9 (1960), p. 845
- 55) R. G. SMERCO and D. A. FLNICHBAUGH: J. Metals, 20(1968), p. 43
- 56) H. F. BEEGLY: Anal. Chem., 21 (1949), p. 1513
- 57) 成田: 日本化学雑誌, 75 (1954), p. 1037
- 58) 下瀬, 成田: 鉄と鋼, 40 (1954), p. 279
- 59) 井樋田, 川野, 土田, 後藤: 鉄と鋼, 40(1954), p. 521
- 60) 学振編: “鉄鋼迅速分析法, 続, 付解説”, (1966), p. 504 [丸善]
- 61) G. A. BAUER: Anal. Chem., 37(1965), p. 300
- 62) W. R. BANDI, W. A. STRAUB, E. G. BUYOK, and L. M. MELNICK: Anal. Chem., 38 (1966), p. 1337
- 63) H. S. KARP, E. G. BUYOK, W. R. BANDI, and L. M. MELNICK: Mater. Res. Bull., 2 (1967), p. 311
- 64) T. R. DULSKI and R. M. RAYBECK: Anal. Chem., 41(1969), p. 1025
- 65) 川村, 渡辺, 山田: 金属学会誌, 33(1969), p. 949
- 66) 阿部, 山田: 鉄と鋼, 53(1967), p. 553
- 67) 川村, 渡辺, 内田: 鉄と鋼, 57(1971), p. 94
- 68) R. W. WASMUHT and P. OVRHOFFER: Arch. Eisenhüttenw., 2(1929), p. 829
- 69) 森脇: 鉄と鋼, 27(1941), p. 965
- 70) I. O. ARNOLD and A. A. READ: J. Chem. Soc., 65(1894), p. 788
- 71) O. MEYER: Z. Angew. Chem., 41(1928), p. 1273
- 72) G. R. FITTERER: American Bureau of Mine, Iron Steel Div., 44(1931), p. 196
- 73) F. W. SCOTT: Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 4 (1932), p. 121
- 74) R. TREJE and C. BENEDICKS: JISI, 133(1933), p. 205
- 75) O. L. BIHET and F. WILLEMS: Arch. Eisenhüttenw., 11(1937), p. 125
- 76) W. KOCH: Microchim. Acta, 6(1954), p. 760
- 77) W. KOCH and H. SUNDERMANN: JISI, 190 (1958), p. 373
- 78) 和田, 石井: 理研彙報, 24(1948), p. 322
- 79) K. BUNGARDT and G. LENNARTZ: Arch. Eisenhüttenw., 27(1956), p. 127
- 80) A. BAUMEL and N. THOMICH: Arch. Eisenhüttenw., 33(1962), p. 91
- 81) P. KLINGER and W. KOCH: Arch. Eisenhüttenw., 11(1937), p. 569
- 82) P. KLINGER and W. KOCH: Stahl u. Eisen, 68 (1948), p. 321
- 83) P. KLINGER and W. KOCH: “Beiträge zur Metallkundlichen Analyse”, (1949)
- 84) W. KOCH and J. BRUCH: Arch. Eisenhüttenw., 24(1953), p. 457
- 85) E. HOUNDREMONT, P. KLINGER and G. BLASCHCZYK: Arch. Eisenhüttenw., 15(1941), p. 257
- 86) 西沢: 金属学会報, 1 (1962), p. 480
- 87) W. KOCH: Stahl u. Eisen, 69(1969), p. 1
- 88) W. KOCH, I. RAMSAUER and M. SACKELBERG: Arch. Eisenhüttenw., 25(1954); p. 93
- 89) K. BORN and W. KOCH: Stahl u. Eisen, 72 (1952), p. 1268
- 90) W. KOCH, C. I. GENSCHE and H. ROHDE: Arch. Eisenhüttenw., 27(1956), p. 701
- 91) F. PAWLEK and O. SEEGER: Arch. Eisenhüttenw., 31(1960), p. 485
- 92) K. BORN: Arch. Eisenhüttenw., 29(1958), p. 219
- 93) W. KOCH and F. ARTNER: Arch. Eisenhüttenw., 29(1958), p. 737
- 94) 北川, 柴田: 金属学会誌, 24(1960), p. 253
- 95) 金子, 西沢, 玉置: 金属学会誌, 24(1960), p. 837
- 96) 川村, 岩本: 富士製鉄技報, 12(1963), p. 185
- 97) 中村: 鉄と鋼, 38(1952), p. 1036
- 98) 吉田, 島田, 中野: 学振報告, 19委 7198 (1963)

- 99) 金子, 西沢, 玉置: 金属学会講演, 1961年10月
 [100] W. KOCH: Arch. Eisenhüttenw., 33(1962), p. 85
 101) D. HORSTMANN and H. MALISSA: Arch. Eisenhüttenw., 27(1956), p. 423
 102) W. KOCH and H. SUNDERMANN: Arch. Eisenhüttenw., 28(1957), p. 557
 103) W. KOCH and C. I. GENSCHE: Arch. Eisenhüttenw., 27(1956), p. 453
 104) 佐藤: 鋼中の炭化物とその挙動, (1956), 金属学会
 105) J. D. BLICKWEDE and M. COHEN: Trans. Met. Soc. AIME, 185(1949), p. 578
 106) 佐藤, 西沢, 金子: 金属学会誌, 19(1955), p. 336
 107) W. C. HAGEL and H. J. BEATTIE: Trans. ASM, 49(1957), p. 978
 108) K. KUO: JISI, 184(1956), p. 258
 109) 武井, 島田: 金属学会誌, 30(1966), p. 258
 110) 中川, 乙黒: 金材技研報告, 3(1960), p. 260
 111) 瀬川, 島田: 鉄と鋼, 48(1962), p. 1679
 112) H. J. BEATTIE and W. C. HAGEL: Trans. Met. Soc. AIME, 222(1961), p. 28
 113) H. WIEGAND and M. DORUK: Arch. Eisenhüttenw., 33(1962), p. 560
 114) 武井, 島田: 鉄と鋼, 50(1964), p. 1509
 115) A. BAUMEL: Arch. Eisenhüttenw., 34(1963), p. 135
 116) 大日方, 小松: 金属学会誌, 19(1955), p. 197
 117) C. ILSCHNER and C. I. GENSCHE: Arch. Eisenhüttenw., 31(1960), p. 97
 118) R. F. WIDE and N. J. GRANT: Trans. ASM, 49(1957), p. 865
 119) 武井, 島田, 武田: 鉄と鋼, 50(1964), p. 2114
 120) W. KOCH: Z. Anal. Chem., 209(1965), p. 105
 121) 今井, 増本: 金属学会報, 5(1966), p. 121
 122) W. KOCH and H. LUDERING: Arch. Eisenhüttenw., 28(1957), p. 201
 123) W. KOCH: Z. Anal. Chem., 192(1963), p. 202
 124) 今井, 増本: 金属学会誌, 27(1963), p. 593
 125) 今井, 増本: 渡辺: 金属学会誌, 311(1967), p. 776
 126) 増本: 鉄と鋼, 55(1969), p. 1347
 127) 神森, 田口, 小野: 金属学会誌, 33(1969), p. 403
 128) 神森, 田口, 鈴木, 小野: 金属学会誌, 22(1968), p. 1185
 129) 若松: 鉄と鋼, 55(1969), p. 1359
 130) 神森, 田口, 小野: 金属学会誌, 33(1969), p. 664
 131) 前川, 志賀: 鉄と鋼, 55(1969), p. 1263
 132) 井植田, 石井: 鉄と鋼, 57(1971), p. 86
 133) 神森, 田口, 小野: 金属学会誌, 33(1969), p. 899
 134) 若松: 鉄と鋼, 56(1970), p. 1352
 135) 若松: 鉄と鋼, 56(1970), p. 796
 136) 井植田, 石井, 永井: 鉄と鋼, 56(1970) 4, S 146
 137) 若松: 鉄と鋼, 56(1970) 11, S 542
 138) 成田, 宮本, 松本: 鉄と鋼, 57 (1971) p. 68
 139) 金子, 西沢, 千葉: 金属学会誌, 30(1966), p. 263
 140) 学振編: “鉄鋼と合金元素”, 下巻 (1966), p. 584 [誠文堂新光社]
 141) 中山, 里吉: 金属学会誌, 29(1965), p. 573
 142) 佐藤, 西沢: 金属学会誌, 20(1956), p. 340
 143) 佐々木, 鈴木, 卯月, 松本: 鉄と鋼, 56(1970), S 151
 144) 鹿内, 鈴木: 分析化学会第18年会講演, (1969)
 145) 下平, 蛭子: 金属学会報, 4(1965), p. 739
 146) 佐藤, 岡本: 金属学会報, 5(1966), p. 590
 147) U. A. KLJACHKO and O. D. LARINA: Zavods. Lab., 22(1956), p. 1409
 148) 神森, 田口: 鉄と鋼, 57 (1971), p. 158
 149) 金沢, 中島, 岡本, 鈴木: 鉄と鋼, 56(1970), p. 266
 150) 宮内, 田坂, 荒川, 邦武: 住友金属, 12(1960), p. 312
 151) 松本, 宮本, 成田: 鉄と鋼, 56(1970) 11, S 540
 152) 松原, 田海: 鉄と鋼, 56 (1970) 4, S 153