

.....
 論 文

UDC 543.422.4.062 : 546.27-171.1 : 669.14

赤外吸収スペクトルによる鋼中空化ほう素の定量*

杉本公雄**・山口 勝**・岩切治久**・原 寛**

The Determination of Boron Nitride in Steel by Means of Infrared Spectrometry

Kimio SUGIMOTO, Masaru YAMAGUCHI,
Haruhisa IWAKIRI, and Hiroshi HARA

Synopsis:

A rapid and sensitive infrared spectrometric method is described for the determination of microgram quantities of boron nitride in steel. An infrared absorption spectrum of boron nitride (BN) is characteristic and sensitive as reported by Ohiko Kammori and others, by whom a very successful method for the determination of BN in steel has been proposed.

In this study further improvements were made by employing the procedure of the incineration of the residues, that is, the recovery of BN on filter became complete and very little effects of other chemical compounds (carbides, filter, etc.) were observed.

0.5 to 1.0 g of sample is dissolved with 50 ml of H_2SO_4 (1+6) in a 200 ml beaker, then the solution is filtered with fine pore size filter as used for $BaSO_4$ filtration. The residues on filter paper in a crucible is heated very gently with small flame of burner until all the paper is reduced to carbon without taking fire, then incinerated in electric furnace at $500^\circ C$ for 20 minutes. The resulting residues mixed with 300 mg of KBr for about 15 minutes in agate mortar is prepared into a pellet of 13 mm in diameter. Absorbance measurements of the characteristic BN band at $1380^{-1} cm$ are made by the base line method.

The minimum detectable content of BN in steel was 0.0001% and the calculated values as B agreed to the acid insoluble B content.

(Received Mar. 13, 1971)

1. 緒 言

ほう素は鋼の合金元素として他のいかなる元素より微量で焼入性を高める効果をもっている。しかし、ほう素は活性な元素であるため、焼入性に対する影響はほかの元素とはかなり異なっている。つまり加熱による脱ボロン現象のほか、共存する他の元素と化学的に結合する傾向が強く、窒化ほう素をはじめとして、ほう素化合物は焼入性には効果をもたらさないことが知られている¹⁾。

このため窒素との親和力の強いチタンなどにより、窒化ほう素の生成を妨げるように、フェロチタンボロンなどの形で鋼に添加される。しかし、いくらかは窒化ほう素が残存する。

窒化ほう素は、赤外吸収スペクトルにおいて特異な吸収を示すので、これを利用して鋼中空化ほう素の分離および同定法を検討し、ほう素系析出物の状態別分析法の

一環としてその確立を試みた報告が神森ら^{2,3)}によつてなされている。

神森らの方法³⁾では、ミリポアフィルター上の残さを完全に KBr 中に捕集することは困難で、フィルターに残つたほう素を定量しなければならないが、本研究においては BN の回収率の検討を詳細に行ない、通常定量ろ紙を用い、灰化処理を行なつて、残さ中の BN を完全に KBr 中に捕集する方法を確立し、また本法によれば赤外吸収スペクトルの測定の際、妨害となる炭化物、フィルターなどの化合物の影響を少なくすることができることを明らかにした。さらに、分離や赤外吸収スペクトルの測定面で検討を加え、鋼中空化ほう素の分析法を確立し実用化できたのでここに報告する。

* 昭和45年10月本会講演大会にて発表
昭和46年3月13日受付

** (株)神戸製鋼所中央研究所

Table 1. Chemical composition of samples (%).

Sample No.	C	Si	Mn	P	S	Al		B		N		O
						sol.	insol.	sol.	insol.	sol.	insol.	
B-1	0.27	0.30	0.55	0.007	0.010	0.003	<0.001	0.0004	0.0004	0.0050	0.0018	0.007
B-2	0.25	0.30	0.55	0.006	0.010	0.002	<0.001	0.0018	0.0014	0.0035	0.0032	0.010
B-3	0.26	0.30	0.56	0.006	0.010	0.001	0.002	0.0035	0.0029	0.0013	0.0057	0.010
B-4	0.24	0.30	0.57	0.006	0.010	0.002	<0.001	0.0102	0.0027	0.0018	0.0056	0.007

2. 試薬および装置

2.1 試薬

- (1) 窒化ほう素 (99% up) : K & K Laboratories 製 (Plainview, N. Y. · Hollywood, Calif.)
- (2) 炭化ほう素 (99% up) : K&K Laboratories 製
- (3) 酸化ほう素 (99.98%) : 三津和化学製
- (4) 錠剤作成用臭化カリウム (KBr) 粉末 : 光学用結晶 (島津製) をめのう乳鉢で粉碎し, 200 メッシュのふるいを通したものを 150°C で 5 hr 加熱乾燥して使用した. その他の試薬は, いずれも特級品を用いた.

2.2 装置

- (1) 赤外分光光度計 : 島津製回折格子 IR-27G 型 測定波長範囲 4000 cm⁻¹(2.5 μ) ~ 400 cm⁻¹(25 μ)
- (2) X線回折装置 : 理学電機製, ガイガーフレックス D2
- (3) 微量天秤 : 島津製 PMB-50 型

2.3 供試料

Table 1 に実験に供した試料の化学組成を示す.

3. 定量操作

定量操作はつぎの手順にしたがっておこなう.

- (1) 試料 0.5 g (注1) をビーカー (容量 200 ml) にはかりとり, 硫酸 (1+6) 50 ml を加えて加熱分解する.
- (2) 冷却後, ろ紙 (5種C) (注2) を用いてろ過し, ビーカー壁に残った残さはこすり落とし, 少量の水でろ紙上に移すとともに, 残さを水で数回洗浄する.
- (3) 残さをろ紙とともに磁製のつぼの中に入れ, 乾燥したのち炭を出さぬように, ゆるやかにろ紙を炭化した後, 電気炉中で 500°C, 20 min 保持して灰化する (注3).
- (4) 冷却後, 錠剤成型用 KBr 粉末 300mg をるつぼの中に入れ, 残さを KBr 粉末とよく混合する.
- (5) るつぼの内容物をめのう乳鉢に移し 15 min 間

注1) B含有率 0.001% 以下の場合には試料 1g をはかりとる.

注2) セラフィルターを用いてもよい.

注3) ろ紙が完全に灰化されていないと, セルローズのピークが妨害をする灰化温度が高すぎると BN が分解して低値を与えるので注意する.

混合したのち, 錠剤成型器にできるだけ均一にならして入れ, 15 min 間排気後, 400 kg/cm² に加圧し 10 min 間保持する (注4).

(6) 赤外分光光度計の試料側に成型した錠剤を, 補償側に KBr のみの錠剤を取付け (注4), 赤外吸収スペクトルをとり, 1380 cm⁻¹ 付近の吸光度を測定する.

(7) 試薬の窒化ほう素 (BN : 0~30 μg) をビーカー (容量 200 ml) にはかりとり, 以下 3. (1) 以降にしたがって処理し, 1380 cm⁻¹ 付近の吸光度を測定して吸光度と窒化ほう素量との関係を求め, 検量線を作成する (注5). これを用いて試料中の窒化ほう素の含有量を求める.

4. 実験および考察

4.1 各試薬の赤外吸収スペクトル

鋼試料の抽出分離した残さ中に含まれると思われるおもなほう素化合物, およびその他の化合物について, 市販の試薬による検討を行なった.

窒化ほう素 (BN) 30 μg をめのう乳鉢中の臭化カリウム (KBr) 粉末 300mg 中に添加し, 約 15 min 間よく粉碎混合した後, 錠剤成型器を用いて直径 13 mm, 厚さ 1 mm の円板試料を作成した. この試料を用いて, 400~4000 cm⁻¹ の範囲で赤外吸収スペクトルを測定した結果を Fig. 1 に示す. BN は 1380 cm⁻¹, 815 cm⁻¹ に特性吸収がある. この BN の 1380 cm⁻¹ 付近の吸収は特異で後述するように他の無機化合物で 1400 cm⁻¹ 前後に吸収のあるものはほとんど見あたらず, また感度も他の酸化物, 窒化物にくらべて, 非常に高感度である. この 1380 cm⁻¹ の吸収は B-N の伸縮振動によるものであり, B-N 結合はかなりの二重結合性を有し, 六方晶 BN 結晶中, B-N 結合は 55% が一重結合, 45% が二重結合性を有することが報告されている⁶⁾. この赤外吸収は, 実験によると 1 μg の窒化ほう素でも検出可能であるから, 試料量を 1g とすれば, 定量下限は

注4) KBr の錠剤は吸湿しやすいので, 測定する当日に作成したものを使用する.

注5) 吸光度にして 0.2~0.4 の間が精度がよいので, BN 量が 30 μg 以下となるように錠剤を調整する.

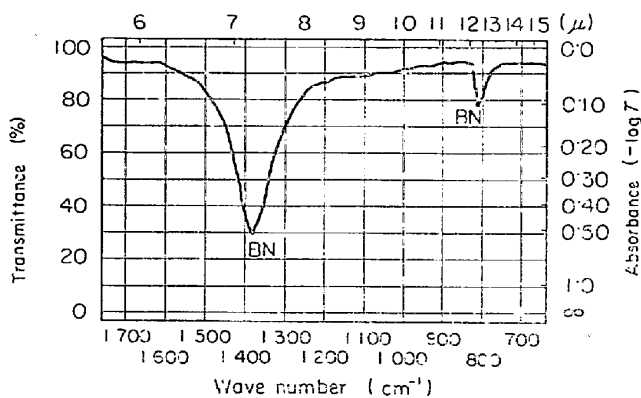


Fig. 1. Infrared absorption spectrum of BN (the reagent).

0.0001%と考えられる。

酸化ほう素 (B_2O_3) は 1360 cm^{-1} , 1440 cm^{-1} 付近にわずかな吸収があるが、水に可溶でほう酸溶液となつて液中に分離されるためBNの吸収に重なることはない。

炭化ほう素 (B_4C) は 1030 cm^{-1} に吸収がある。 B_4C は神森ら⁹⁾が指摘しているように、 10μ 程度の大きい結晶は吸収を示さないが、その粗大な結晶を粉碎し、メタノールにけん濁させ、沈降のおそい粒子、すなわち 1μ 以下の粒子は 1030 cm^{-1} 付近に吸収が現われる。

その他の化合物について、錠剤中 $0.25\sim 1\text{ mg}$ の Al_2O_3 , Cr_2O_3 , FeO , $\alpha\text{-Fe}_2O_3$, Fe_3O_4 , MoO_3 , Nb_2O_5 , PbO_2 , SiO_2 , Ta_2O_5 , TiO_2 , V_2O_5 , $CaSO_4$, CoO , CuO , MnO_2 , NiO , TiC , TiN , Y_2O_3 の赤外吸収スペクトルには、BNの吸収 (1380 cm^{-1}) と重なる吸収が見あたらないのでBNの定量に影響を与えることはない。また、無機化合物で 1400 cm^{-1} 付近に吸収を与えるものは N_3^- , NO_3^- , NO_2^- , NO_3^{2-} であるが硫酸溶液に不溶なものはBNしか考えられないので 1380 cm^{-1} の吸収はBNだけといつてよい。なお SiO_2 は 1110 cm^{-1} 付近にかなり大きな吸収を有する。ほかに CaO , CeO_2 , Co_3O_4 , CrO_3 , MnO , MgO , PbO , Sc_2O_3 , V_2O_3 , ZnO , ZrO_2 も 1400 cm^{-1} 付近には赤外吸収がないと報告されている⁹⁾。 CdO , BeO , $CaS\cdot SiO_2$ は 1400 cm^{-1} 付近に弱い吸収を与えるがいずれも酸に溶解するため、残さをろ過すれば問題ないものと思われる。

4.2 赤外吸収スペクトルの測定法

BNの赤外吸収のうち 815 cm^{-1} 付近の吸収は用いず 1330 cm^{-1} 付近の吸収を用いることにした。BNが $30\mu\text{g}$ 以上になると検量線が直線よりずれてくるため、 $0\sim 30\mu\text{g}$ で検量線を作成するのがよい。赤外吸収測定用

の錠剤は、 3450 cm^{-1} , 1630 cm^{-1} 付近の水分の吸収をなるべく少なくするため、試料、空試験とも測定する直前に作成するのが望ましい。成型した錠剤が均一でなく、部分によつて透過率が異なる場合は再び錠剤を作成しなければならない。

1380 cm^{-1} の赤外吸収の吸光度測定法としては、 SiO_2 の 1100 cm^{-1} の妨害をさけるため、 $2400\text{ cm}^{-1}\sim 1800\text{ cm}^{-1}$ 付近をベースラインとして 1380 cm^{-1} の吸光度との差より求めるのがよい。抽出残さとKBr粉末との粉碎混合時間によつて吸光度に大きな差異を与えるといわれており²⁷⁾、検討した結果10 min末満の混合では再現性が悪かつたので、混合時間を15 minとし、この程度で再現性も良好であつた。

4.3 抽出残さの同定

$H_2SO_4(1+6)$ 分解残さ中のほう素化合物 (insol B) はおもに窒化物であるといわれており^{9)~10)}、B処理鋼のような低炭素鋼では、ほう素の炭化物は存在しないと考えられていた。しかし、ボロセメンタイトが存在するという報告¹¹⁾もある。

試料 (B-1~B-4) を各種の酸を用いて残さを抽出した。抽出残さの発光分光分析法による定性分析では、Fe, Si, Bが認められた。また、この抽出残さをFe-K α 線を用いてX線回折を行なつたところ Fe_3C , BNは認められたが、 B_4C ボロセメンタイト、Fe-B系複合酸化物は認められなかつた。この残さのKBr錠剤法による赤外吸収スペクトルからはBN, SiO_2 が認められ、 B_4C は SiO_2 の吸収と重なるため存在の確認は困難であつた。後述するように、赤外吸収法で定量した insol B, すなわちBNと化学分析による insol BとBの定量値がよく一致するところから、残さ中の B_4C は存在したとしてもごくわずかであると思われる。鋼中には B_4C としては存在しないという説^{9)~10)}と一致するようである。

4.4 窒化ほう素の捕集

鋼中の析出物については、神森⁹⁾が H_2SO_4 で抽出し、長谷部⁹⁾が抽出レプリカによる電顕観察を行なつていますが、BNはほぼ 0.5μ 程度の大きさである。したがつてフィルターの見孔径も 1μ 以上では吸着によるBNの捕集はあるにせよ損失も考えられる。ろ過材の見孔径の細かさは、ろ紙5種Cが $0.5\sim 0.6\mu$ 、メンブランフィルター (SM11303) が 0.15μ 、セラフィルター (SM11510) が 0.15μ となつているのでこれらを用いて検討を行なうことにした。

BNの定量の可能性を探索する目的のために、ミリポアフィルター直接透過法²⁾とJOHNSON法¹²⁾の二つの方

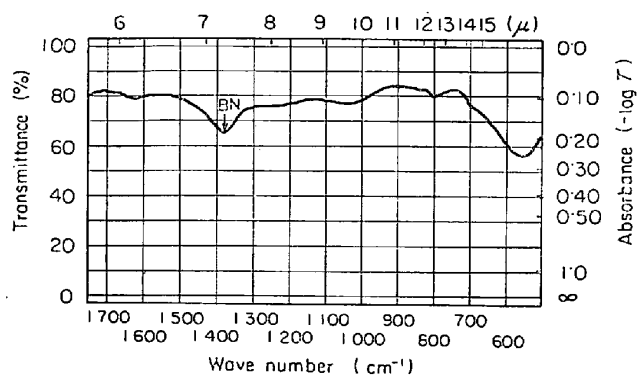


Fig. 2. Infrared absorption spectrum of the residue extracted from 0.3g of sample B-4 (incinerated, filter: No 5c).

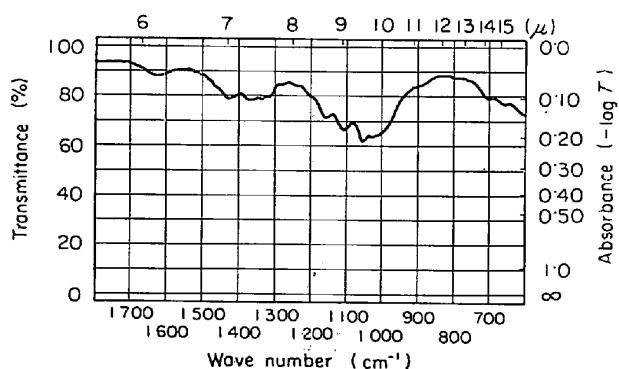


Fig. 3. Infrared absorption spectrum of residue extracted from 0.3g of sample B-4 (by Johnsons method).

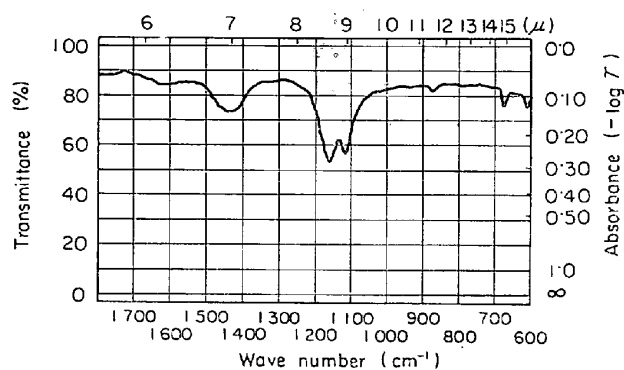


Fig. 4. Infrared absorption spectrum of membrane filter (SM 11308) incinerated at 500°C for 20 min.

法が提案されている。前者の直接透過法はミリポアフィルター自身が有機物（硝酸セルローズ）のため多くの吸収があり、定量までもつていくのはかなり困難である。JOHNSON法はろ紙の目に入りこんだ不溶性ほう素については化学分析するためかなりの時間を要するし、不溶性ほう素の半分以下しかKBr粉末中に回収できないため、感度の点で難点もある。

そこでこれらの方法ではなく、分離に用いたろ紙を灰化することによりセルローズの影響を除くことを試みた。灰化したろ紙（5種C）中の残さの赤外吸収スペクトルを Fig. 2 に示す。Fig. 3 のろ紙灰化前に比較して多くの吸収ピークが消失しセルローズの影響を大幅に除去できることがわかった。BNは 800°C 以下では分解しないといわれているので、鋼試料（B-4）を H_2SO_4 (1+6) で溶解、ろ紙（5種C）でろ過したのち、低温で灰化したところ良好な結果がえられた。このBNの残さを分離するのに、ろ紙以外に孔径のさらに細かいメンブランフィルターを用いてもよいが高価であり、フィルターそのものは硝酸セルローズを骨材として特殊材料を添加してあるため、その焼成残さはかなり複雑な赤外吸収スペクトルをもち、1400 cm^{-1} に妨害があつて望ましくない。したがって通常用いられるろ紙（5種C）で目的を達することができる。Fig. 4 にメンブランフィルターの灰化残さの赤外吸収スペクトルを示す。セラフィルターは 1400 cm^{-1} 付近に吸収がないがろ紙（5種C）と比較したところBNの定量値に差がなく、ろ過に時間がかかることと、経済性の面からろ紙（5種C）を用いて定量を行なうことにした。

赤外吸収スペクトルによるBNの定量は、鋼中に存在する無機物質の共存による妨害がない利点がある。このため試料を分解後ろ過洗浄の際に十分な洗浄をする必要がない。過度の洗浄はかえつて残さ粒子の“はいあがり”などによつて損失をまねく危険もあり、定量値が低くなる可能性が考えられるこのためろ紙の洗浄は数回程度でよく、洗浄後はろ斗壁にはいあがつた沈殿をよくぬぐいとつて磁製するつぼに入れる。また時間短縮のため吸引ろ過をおこなつたところ、ろ過時間が短いほど低値を示した。これはBN粒子が細かいため、強く吸引するろ紙の目からもれるためではないかと思われるので、自然落下によるろ過をすることにした。なお、ろ紙（5種C）を2枚重ねてろ過し、上下のろ紙を別々に灰化し上下のろ紙にBNが存在するか実験したところ、下のろ紙にはBNの赤外吸収スペクトルが認められなかつたのでろ紙（5種C）は1枚でよいと思われる。

4.5 残さの灰化

窒化ほう素は空気中で 700°C までは安定で酸化されず、800~900°C で酸化され始めて、酸化ほう素になるといわれている⁹⁾。BNの分離に用いたろ紙を灰化して除去しなければならないが、この際に高温になるとBNが B_2O_3 に酸化されるおそれがあるので。この酸化挙動を調べるため、熱天秤で大気中で昇温速度 250°C/hr の条件でBNの熱分析をおこなつたところ、BNは 750°C

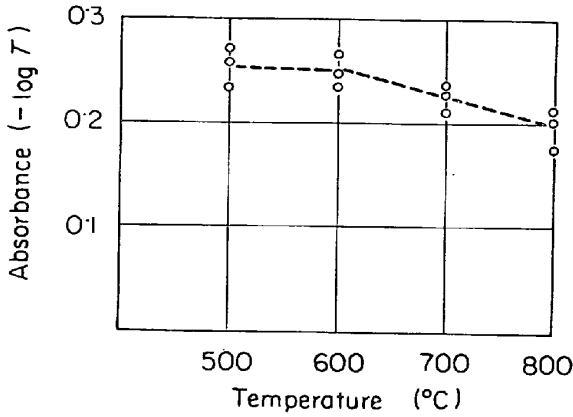


Fig. 5. Effect of incinerating temperature on the recovery of BN.
sample : B-2 (0.4g)
incinerating time : 30 min

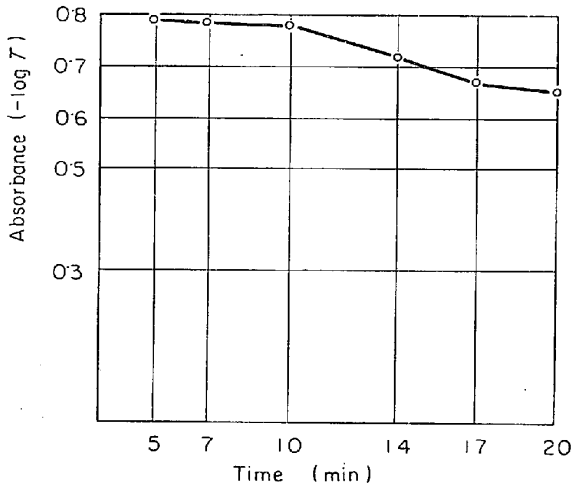


Fig. 6. Effect of incinerating time at 600°C on the recovery of BN sample : B-4 (0.6g)

までは熱分解しないと考えられた。残さの入つたる紙を焼成するのに、750°C 以下でも加熱する時間が長くなると BN の吸収ピークが低下し、バーナーで焼くと温度の調節がうまくいかず、再現性が良くない。BN の定量に灰化温度が影響するようであるので、まずバーナーでろ紙を炭の出ないようにゆるやかに炭化したのち、ろつぽを電気炉中に入れて、加熱時間を 30 min とし、加熱温度の影響を検討した結果を Fig. 5 に示す。Fig. 5 のように鋼試料の場合は 600°C をこえると BN の分解がおこることがわかる。これは鋼中に存在する BN の粒径が小さいことや、ろ紙の炭素や酸化鉄などが多量に共存するため試薬の BN のときよりも低温でも酸化されやすいためと考えられる。

加熱温度 600°C における時間と BN の赤外吸収との関係を Fig. 6 に示す。Fig. 6 のように 600°C においても 10 min 以上経過するとやや低値を示すようになる

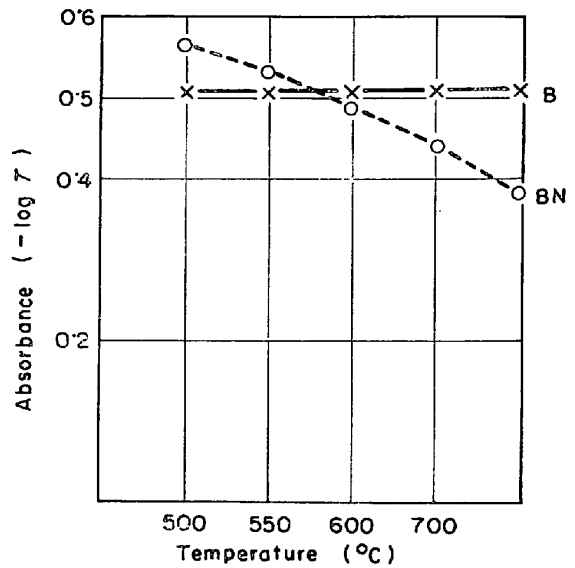


Fig. 7. Effect of incinerating temperature on the recovery of BN and B.
sample : B-4 0.5g
incinerating time : 45 min

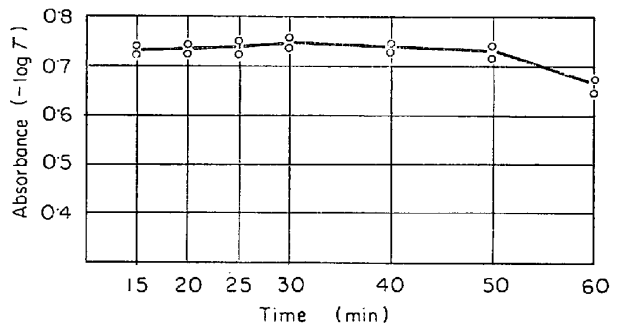


Fig. 8. Effect of incinerating time at 500°C on the recovery of BN.
sample : B-4 0.6g

ため、600°C でも加熱温度としては少し高いと思われ、安全をみて加熱温度は、500°C とすることにした。このように加熱温度が高くなると、BN の赤外吸収が低下することはわかったが、それがどのような機構によるものか調べるために赤外吸収測定用の錠剤中の BN 量と、同じ錠剤中の B 量との加熱温度に対する関係について実験した結果を Fig. 7 に示す。Fig. 7 より加熱温度によって BN 量は変化するが B 量は同じであることがわかる。したがって高温で加熱されると $BN \rightarrow B_2O_3$ なる変化がおこって BN の赤外吸収ピークの高さが減少するわけであろう。低温のほうが分解するおそれはないが、加熱温度が 450°C 以下になるとろ紙の灰化がうまくいかず、ろつぽ壁にタールが残存するため、500°C 以上で加熱しなければならない。加熱温度を 500°C とし、この温度での加熱時間について検討した結果を Fig. 8 に示す。

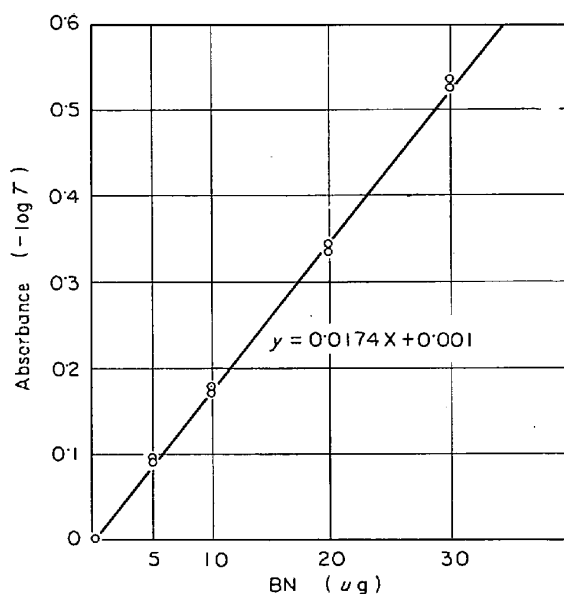
Table 2. Effect of acids in determination of insoluble B (%).

Acid	Sample			
	B-1	B-2	B-3	B-4
HCl (1+1)	0.0004	0.0013	0.0028	0.0027
HNO ₃ (1+2)	0.0004	0.0014	0.0029	0.0027
H ₂ SO ₄ (1+6)	0.0004	0.0014	0.0029	0.0027

Fig. 8 より 50 min までは加熱時間の影響はみられない。10 min 以下では灰化が不十分で赤外による定量が不能であった。これらの点から、500°C、20 min 加熱して灰化するのが最適条件であるといえる。

4.6 溶解酸の不溶性ほう素定量値におよぼす影響

B 含有鋼を酸で分解すると、鋼中のほう素の一部は溶解せず未分解物となつて残る。この未分解残留物（不溶性ほう素）は、ほう素化合物のうち BN が大部分であると考えられる。この不溶性ほう素 (in sol. B) が BN であるとすれば、HCl, HNO₃, H₂SO₄ に対して同じ挙動を示すはずである⁹⁾。試料を酸の種類を変えて in sol. B を定量した結果を Table 2 に示す。Table 2 より HCl, HNO₃, H₂SO₄ による in sol. B の値に差がないことがわかった。これは in sol. B の大部分が BN であることを示している。なお BN 試薬の酸に対する溶解性を実験したところ、硫酸自煙処理をしても溶解するのは 1% 以下であり、HCl, HNO₃ ではさらに少い。また王水にもほとんど不溶であった。

Fig. 9. Calibration curve for BN at 1380 cm⁻¹.

4.7 検量線の作成

KBr 剤錠法による BN の 1380 cm⁻¹ の吸収における検量線を作成するため、微量天秤を用いて 10~30 μg をそれぞれ直接はかりとり、3 の方法により錠剤を作成し、KBr 300mg のみより作成した錠剤を補償側に入れ赤外吸収スペクトルを測定した。また別法として BN を 10mg はかりとり、KBr 粉末で希釈して 10~30 μg 相当量をはかりとり、検量線を作成したところ、直接秤量法と一致し、バラツキも小さく再現性も良好であった。

Table 3. Analytical results of BN in steel samples.

Sample	Sample taken (g)	Acid	Absorbance (-log T)	BN found (%)	B as BN (%)
B-1 in sol. B 0.0004%	0.500	HCl (1+1)	0.086	0.0009	0.0004
			0.129	0.0015	0.0006
			0.122	0.0014	0.0006
		HNO ₃ (1+2)	0.098	0.0011	0.0005
			0.111	0.0013	0.0005
			0.080	0.0009	0.0004
H ₂ SO ₄ (1+6)	0.086	0.0009	0.0004		
	0.113	0.0013	0.0005		
	0.120	0.0014	0.0006		
B-2 in sol. B 0.0014%	0.400	HCl (1+1)	0.235	0.0034	0.0015
			0.269	0.0039	0.0017
			0.279	0.0040	0.0017
		HNO ₃ (1+2)	0.296	0.0042	0.0018
			0.289	0.0041	0.0018
			0.234	0.0034	0.0015
		H ₂ SO ₄ (1+6)	0.213	0.0031	0.0013
			0.230	0.0033	0.0014
			0.236	0.0034	0.0015

B-3 in sol. B 0.0029%	0.200	HCl (1+1)	0.225 0.230 0.237	0.0064 0.0066 0.0068	0.0028 0.0029 0.0029
		HNO ₃ (1+2)	0.334 0.300 0.301	0.0096 0.0086 0.0086	0.0042 0.0037 0.0037
		H ₂ SO ₄ (1+6)	0.222 0.226 0.230	0.0064 0.0065 0.0066	0.0028 0.0028 0.0029
B-4 in sol. B 0.0027%	0.200	HCl (1+1)	0.232 0.218 0.197	0.0066 0.0062 0.0056	0.0029 0.0027 0.0024
		HNO ₃ (1+2)	0.311 0.321 0.235	0.0089 0.0092 0.0068	0.0039 0.0040 0.0029
		H ₂ SO ₄ (1+6)	0.223 0.249 0.208	0.0064 0.0071 0.0060	0.0028 0.0031 0.0026

この KBr 希釈法で作成した検量線を Fig. 9 に示す。Fig. 9 のように赤外吸収スペクトルによる BN の検量線は $y = 0.0174x + 0.001$ という直線にのり、再現性も良好であった。

4.8 定量結果

上記 3. の操作によつて、試料中の窒化ほう素を定量した結果を Table 3 に示す。極微量の BN に対しても良好な定量結果を示している。H₂SO₄ のほかに、HCl や HNO₃ で溶解した結果についても併記したが HNO₃ 分解のものは、残さの量が多く、成形した錠剤の透過率も低く、ベースラインの安定性も悪くあまり好ましくない。HCl もほぼ良好な結果が得られたが、化学分析で硫酸を用いているため H₂SO₄ が最も適当である。この

赤外吸収法で得た B 量と化学分析で得た insol. B 量とがほぼ一致しているので赤外による BN 定量法が妥当なものであると考えてよい。なお実例として定量に使用した赤外吸収スペクトルのチャートを Fig. 10~Fig. 13 に示す。

5. 結 言

鋼中微量窒化ほう素の赤外吸収による定量法を検討しつぎのことが得られた。

- (1) 窒化ほう素の 1380 cm⁻¹ 付近における特性吸収は高感度であり、かつ鋼中に共存する可能性のある析出物の吸収とは重ならない特異なものである。
- (2) 鋼中における窒化ほう素の赤外吸収による定量

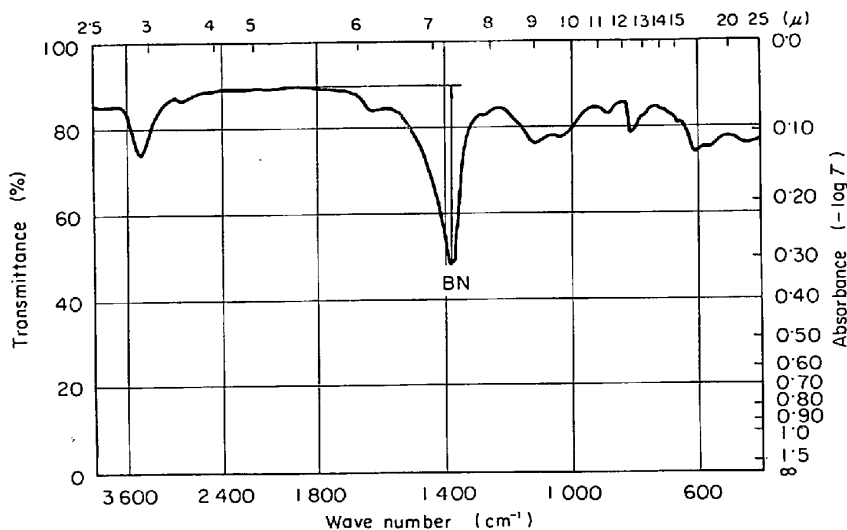


Fig. 10. Infrared absorption spectrum of the residue extracted by H₂SO₄(1+6).

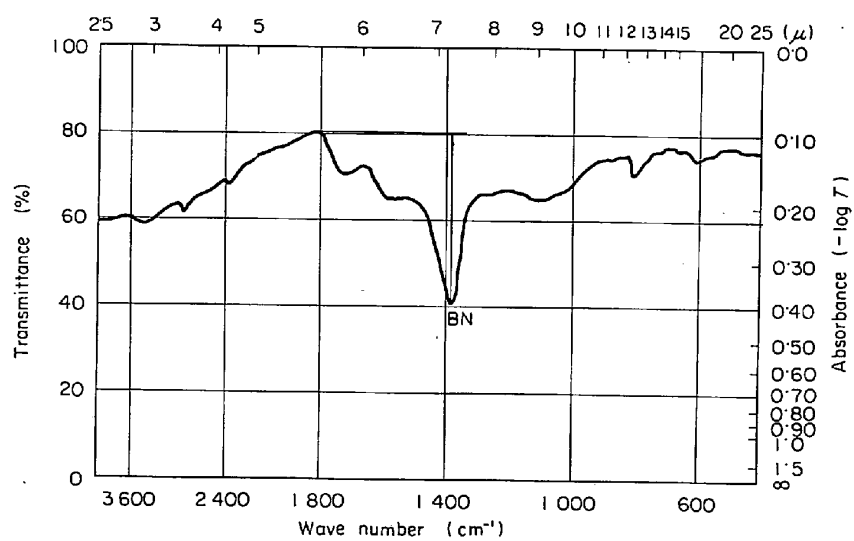
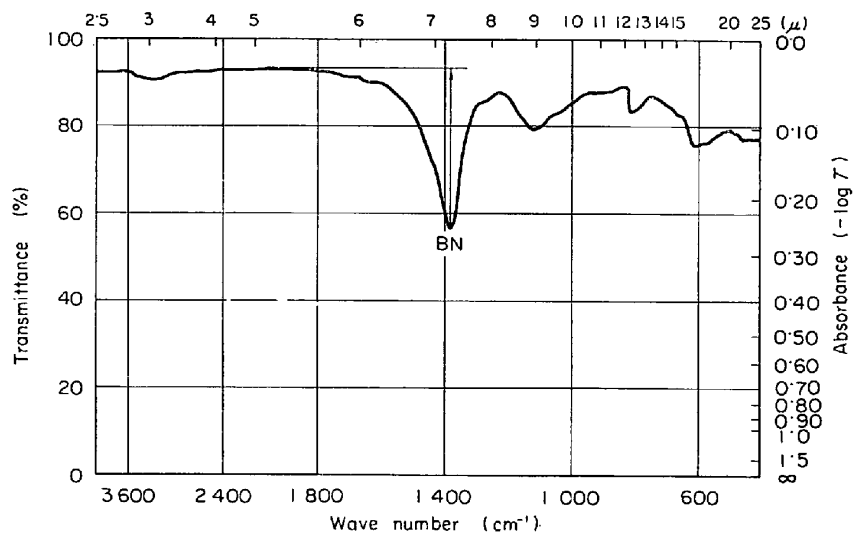
Fig. 11. Infrared absorption spectrum of the residue extracted by HNO₂(1+2).

Fig. 12. Infrared absorption spectrum of the residue extracted by HCl(1+1).

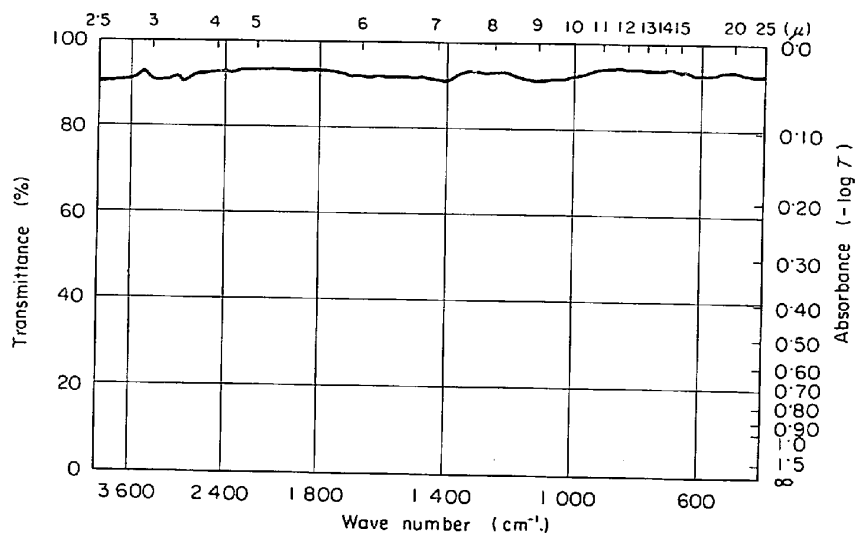


Fig. 13. Infrared absorption spectrum of filter paper (No 5C) incinerated at 500°C for 20 min.

法として、硫酸 (1+6) で抽出した残さをろ別し、ろ紙を灰化することによつて残さ中の BN を完全に回収することができ、0.0001% までの窒化ほう素を容易にかつ精度よく定量することが可能である。灰化によりろ紙の影響をほぼ完全に除くことができる。

(3) 残さの灰化方法は、残さをろ紙とともに磁製るつぼ中でバーナーにより低温で炭化させ、電気炉中で 500°C, 20 min 灰化するのがよい。また、KBr 粉末と灰化残さのめのう乳鉢中での混合時間は 15 min が適当で、再現性もよい。

(4) KBr 300mg の錠剤中の BN は 30 μ g まで Lambert-Beer の法則に従い、1380 cm⁻¹ の赤外吸収の吸光度は 2400 cm⁻¹~1800 cm⁻¹ あたりをベースライン (片底) として、1380 cm⁻¹ の吸光度との差より求めるのがよい。

(5) 試料分解酸は H₂SO₄(1+6) が良好であり、HCl(1+1) は適用できる鋼種の面から問題があり、HNO₃(1+2) は赤外吸収スペクトルの測定がうまくいかないので不適当である。

(6) 赤外吸収スペクトルにおける粒度の影響については、神森らりが指摘しているように赤外吸収スペクトルの強度の面において、大きな効果を示し、B₄C は粒子が 10 μ 程度ではほとんど吸収が認められないが、1 μ

以下では吸収が認められる。このような事実から、今後粒度による強度の変化についてさらに検討を進めていきたい。

赤外吸収法により鋼中に析出する化合物を、複雑な化学的分離によらずに直接定量することができ、今後、鉄鋼材料と材出物の相関を求める上で、より正確なデータを得られることが期待できる。

文 献

- 1) 学振19委編: 鉄鋼と合金元素(上)(1966), p. 113
- 2) 神森, 田口, 佐藤: 金属学会誌, 32(1968), p. 634
- 3) 神森, 山口, 佐藤, 黒沢: 金属学会誌, 32(1968), p. 779
- 4) 神森, 佐藤, 黒沢: 工業化学雑誌, 72(1969),
- 5) 長谷部: 鉄と鋼, 47(1961), p. 512
- 6) 齋藤, 潮: 窯業協会誌, 77(1969), p. 151
- 7) 中山, 里吉: 金属学会誌, 29(1965), p. 573
- 8) J. C. SHYNE, E. R. MORGAN, and D. N. FREY: Trans. ASM, 48(1856), p. 765
- 9) 無機化学全書, X-2, 炭素, ほう素 (1965) 丸善
- 10) 若松: 学振19委, 6994
- 11) 中本, 藤田, 森本: 赤外吸収スペクトル第14集, (化学の領域増刊54号) (1963), p. 55[南江堂]
- 12) W. T. W. JOHNSON: Official Digest, 32(1960), p. 1067