

討20 低合金鋼中のクロムの状態分析

トピー工業(株)開発本部 若松茂雄

1. 緒言

著者は現在鋼の状態分析の研究を行なっている。今回はその一環として低合金鋼を対象として1%内外の低含量域のCrの系統的な状態分析法の検討を行なった。

2. 鋼中のクロムの存在状態

Crは鋼中において地鉄に固溶するほか炭化物、窒化物、硫化物および酸化物として存在することが考えられる。本研究の対象とする強靱鋼、肌焼鋼、高張力鋼などの構造用合金鋼、その他1%程度のCrを含む低合金鋼の場合、従来の文献ならびに実験試料の電解抽出残渣のX線回折から炭化物としては Fe_3C および Cr_7C_3 、窒化物としては CrN 、酸化物としては $FeCr_2O_4$ および Cr_2O_3 の存在が予想される。よって、これらの分離ならびに定量法について検討することとした。なお硫化物はその存在の可能性が少ないと思われるので無視し、酸化物は微量であり、相互の分離が困難なため、その必要性もないと思われるので含量を表示することとした。

3. 実験試料

実験試料としては表1に示す5種の市販鋼を使用した。これらのうち試料1, 2は調質処理したものの、試料3, 4, 5は圧延のままのものである。

表1 実験試料の化学組成 (%)

試料番号	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	N	O
1	0.36	0.24	0.81	0.019	0.025	1.10	0.21	0.0053	0.0081
2	0.14	0.27	0.95	0.030	0.016	0.50	0.45	0.0099	0.0070
3	0.14	0.41	1.15	0.018	0.023	0.52		0.0064	0.0120
4	0.68	0.31	1.12	0.018	0.019	0.80		0.0122	0.0098
5	0.31	0.30	1.40	0.025	0.022	0.11		0.0078	0.0103

4. クロムの状態別分離および定量操作

(1) 図1の方法により鋼中のCrを各状態別に分離したのち、固溶Crの分取液には HNO_3 20mlおよび混酸(H_2SO_4 4, H_3PO_4 3, H_2O 8) 10ml, Fe_3C の分取液にはFe溶液(0.01gFe/ml) 5ml, HNO_3 20mlおよび混酸 10ml, Cr_7C_3 の分取液にはFe溶液 5mlおよび混酸 10ml, CrN の分取液にはFe溶液 5ml, HNO_3 10mlおよび混酸 10ml, 酸化物の残渣にはFe溶液 5ml, HNO_3 40mlおよび混酸 10mlをそれぞれ加える。

(2) これらを加熱濃縮して H_2SO_4 白煙が発生するにいたらせる。このとき有機物が残存し溶液が黒かつ色を呈したならば HNO_3 を追加する。

(3) 冷却後水60mlを加え加熱し、溶液が煮沸しはじめたならば $KMnO_4$ 溶液(0.5%) 1mlを加えひきつづき5min煮沸する。この間 $KMnO_4$ の色が消失したならば、そのつど $KMnO_4$ 溶液1mlを追加する。

(4) 冷却後尿素溶液(20%) 10mlを加えたのち、水50mlを用い溶液を250mlメスフラスコへ移す。 NaN_2 溶液(10%) 1~2滴を滴加、振りまぜて MnO_4^- を還元し水を標線ま

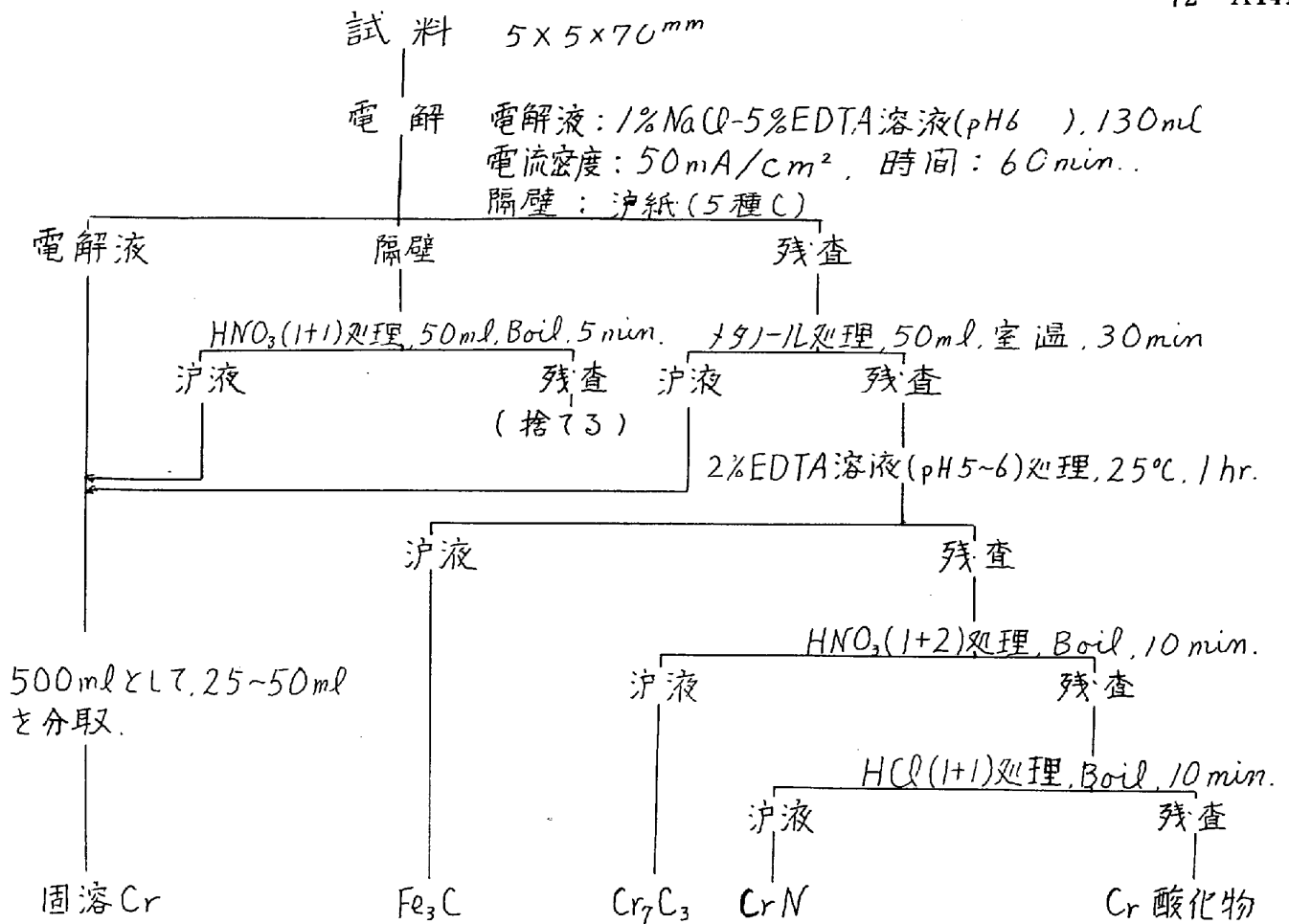


図1 クロム状態別分離操作法

で加える。

(5) これより25~50mlを100mlメスフラスコへ分取しジフェニルカルバジドアルコール溶液(0.2%)5mlを加えCrを呈色させる。1min後HF溶液(1+1)5mlおよび水を標線まで加える。

(6) この1部を吸収セルにとり水を対照として波長540mμにおける吸光度を測定しあらかじめ作製してある検量線よりそれぞれ水の形態としてのCr量を求める。

5. 鋼中のクロムの状態別分離法の検討

5.1 セメントイトその他クロム化合物の定量的抽出分離

試料5を用い図1の操作法のうち、2%EDTA溶液処理までを行ない、この濾液中から、Fe、MnおよびCrを定量した。なお、Feはキレート滴定法、MnはNaIO₄吸光光度法により定量した。この結果を表2に示す。

この試料中のCがすべてFe₃Cとして存在するとすれば(1)式によりCと結合する

$$C(\%) \times 3Fe/c = Fe(\%) \dots \dots (1)$$

Feは4.32%となる。表2の実測値はこれよりやや低値を得ているが、このFe₃C

表2. EDTA処理後の濾液の分析結果(%)

Fe	Cr	Mn
4.25	0.017	0.072
4.25	0.017	0.073
4.25	0.018	0.073

中には同じく表2に示すごく微量のCrおよびMnを含有している。これらの値を加算すると、ほぼ一致する。この試料中には他に炭化物形成元素を含まず、特別の熱処理も行なっていない。ゆえにCはほとんどすべて Fe_3C の形態で存在すると考えられる。また、この分離操作の条件では前報¹⁾で確認したように FeS 、 FeO など、他のFe化合物は分別できるので、表2で定量されたFeはすべて Fe_3C としてのものであるといえると思う。したがって、表2の結果から、この方法により Fe_3C が定量的に抽出分離されることが確かめられる。このことは Fe_3C よりも安定な他のCr系の化合物をも同時に定量的に抽出分離しうることを意味するものであるといえると思う。著者はこの考えかたのもとに、Cr系化合物の定量的抽出分離に本電解抽出法を利用することとした。

5.2 Fe_3C と Cr_7C_3 の分離

前報¹⁾において電解抽出残渣をメタノールで洗淨すれば残渣に吸着されている Fe^{2+} 、 Mn^{2+} などを分離することができ、さらにメタノール洗淨後の残渣をpHを5~6に調節した2%EDTA溶液で処理すれば残渣中の Fe_3C のみを定量的に分解し抽出しうることを報告した。今回この方法を用い Fe_3C の抽出分離を行なうこととしたが、Mnの場合と異なりつきのおかしさがある。

(1) Crを含む Fe_3C が2%EDTA溶液に定量的に分解するか否か。

(2) 1部の試料に存在の認められた Cr_7C_3 が2%EDTA溶液に対してどのような挙動を示すか。よって、これらの真を確かめるため新たに実験を行なった。

Cr以外特殊な成分を含まない試料3、4を図1の操作法のうち、 $HNO_3(1+2)$ による煮沸処理までを行ない、2%EDTA溶液処理後および $HNO_3(1+2)$ 処理後の濾液中よりCrおよびFeを定量した。この結果を表3に示す。なお、2%EDTA溶液による処理はMnを含む場合 Fe_3C の分解は30minで十分であったが、Crを含む場合は、多量のCrあるいはCを含むときは30minでは不十分で1hrを要した。また、 $HNO_3(1+2)$ による処理は10~20minの煮沸の範囲では結果に差異は認められなかった。

表3 Fe_3C と Cr_7C_3 の分離 (%)

試料	EDTA溶液処理後の濾液		$HNO_3(1+2)$ 処理後の濾液	
	Cr	Fe	Cr	Fe
3	0.027	1.90	0.001	0.15
4	0.138	5.36	0.289	3.76

表3に関する実験の結果からつぎのことを考察される。

(1) 試料3の場合、EDTA溶液処理後の濾液中のFe量は Fe_3C としてのFeの計算値(1.95%)とほぼ一致すること、 $HNO_3(1+2)$ 処理後の濾液中にCrをほとんど認めず、Feも微量なこと、EDTA溶液処理後の残渣中にX線回折によっても Fe_3C の存在を認めないことなどから、 Fe_3C およびそれに含まれているCrは完全に分解したといえると思う。(2) 試料4の場合、EDTA溶液および $HNO_3(1+2)$ 処理後の濾液中のFeの合計(9.12%)が Fe_3C としてのFe計算値(9.49%)とほぼ一致することにより、この試料では Fe_3C がEDTA溶液によって完全に分解しないのではないかと考えられる。しかし、 $Cr/(Cr+Fe) \times 100$ がEDTA溶液処理後は2.51%、 $HNO_3(1+2)$ 処理後は7.14%と著しく異なることから考えて両者は組成の異なるものとするのが妥当であると思う。この試料のEDTA溶液処理前後の残渣のX線回折結果では、ほとんど変化は認められなかった。これは Fe_3C と Cr_7C_3 の主要な回折線が重畳し、EDTA溶液処理によって Fe_3C が分解しても、 Cr_7C_3 が残し、ややピークの高さに変化がある程度にとどまるためであると考えられる。すなわちこの試料中には多量の Cr_7C_3 が存在し、それがEDTA溶液により変化のないことを示すものである。

以上のことからCrを含む Fe_3C は2%EDTA溶液によって定量的に分解するが、 Cr_7C_3 は分解せず、これによって Fe_3C と Cr_7C_3 の分離が可能であるといえると思う。なお、市販のCrNおよび Cr_2O_3 を用いて試験した結果、両者とも2%EDTA溶液および $HNO_3(1+2)$ には不溶であるが、 $HCl(1+1)$ にはCrNは可溶で Cr_2O_3 は不溶であることを認められた。しかし、 Cr_7C_3 は各種の酸に不溶で

であるとの報告²⁾がある。そこで Cr_7C_3 を含むことを確認した試料1について検討した結果、 $HNO_3(1+2)$ 処理によって Cr_7C_3 としてのCr 0.021%を得た。その残渣を $HCl(1+1)$ で処理し、滷液および残渣についてCrを定量したところ、いずれからCrは検出しなかった。したがって、実際の鋼中の Cr_7C_3 は $HNO_3(1+2)$ に可溶であるといえると思う。鋼中の Cr_7C_3 はFeを含むため、合成された Cr_7C_3 よりも分解しやすいのではないかと考えられる。

5.3 CrNと酸化物Crの分離

前記の試薬のCrNおよび Cr_2O_3 による実験結果から、 $HCl(1+1)$ によって両者の分離が可能であるとの見とおしを得たので、実際の試料について、この見を検討した。この結果を表4に示す。

$HNO_3(1+2)$ 処理後の残渣をさらに図1の方法にしたがって $HCl(1+1)$ で煮沸処理し、その滷液および残渣中のCrを定量すると表4に示したように、試料2では残渣中のCrが完全に $HCl(1+1)$ で分解するのに対し、試料3では $HCl(1+1)$ に分解せず完全に残渣中に残った。このことは鋼中のCrNも HCl に分解し、酸化物Crは分解しないことを物語るものであると思う。

表4 CrNと Cr_2O_3 の分離(%)

試料	滷液中のCr	残渣中のCr
2	0.004	0.000
3	0.000	0.003

6. 実際試料の状態分析結果

以上の検討結果にもとづき前記4の鋼中のCrの状態分析操作法を規定し、これによって表1の実際試料の状態分析を行なった。再現性は良好であった。この結果を表5に示す。

表5 鋼中のCrの状態分析結果(%)

試料	固溶Cr	Fe_3C 中のCr	Cr_7C_3 としてのCr	CrNとしてのCr	酸化物としてのCr	合計
1	0.981	0.063	0.021	0.000	0.000	1.065
2	0.337	0.140	0.033	0.004	0.000	0.514
3	0.500	0.027	0.001	0.000	0.003	0.531
4	0.366	0.138	0.289	0.009	0.005	0.807
5	0.088	0.017	0.001	0.000	0.003	0.109

7 結 言

低合金鋼中の1%程度の低含量のCrの状態分析法の検討を行ない下記の結果を得た。

- (1) 著者の用いた1%NaCl-5%EDTA電解液による電解抽出法によりCr系の析出物、介在物の定量的抽出分離が可能であることを認めめた。
- (2) 電解抽出残渣を2%EDTA溶液(pH5~6)で処理することにより、 Fe_3C のみを定量的に分解し、その他のCr系化合物には作用せず、残渣中に残し、両者を分離することができた。
- (3) EDTA溶液処理後の残渣を $HNO_3(1+2)$ で煮沸処理することにより、 Cr_7C_3 のみを定量的に分解し、他のCr系化合物から分離しうることを認めめた。
- (4) CrNと酸化物Crは $HCl(1+1)$ による煮沸処理で分離しうることを見いだした。
- (5) Cr状態分析の結果、低炭素鋼でも Cr_7C_3 の存在する場合のあることを認めめた。

文 献

- 1) 若松：鉄と鋼，投稿中
- 2) 成田：鉄と鋼，52(1966)，p.1098