

論 文

UDC 543.063 : 543.24-3

冷硝酸法による鋼中析出物の分離定量*

川村 和郎**・渡辺 四郎***・鈴木 節雄**

Extraction and Determination of Various Precipitates
in Steel by Cold Nitric Acid Method

Kazuo KAWAMURA, Shiro WATANABE, and Tokio SUZUKI

Synopsis:

An investigation has been made on extraction and determination of various precipitates in steel by cold nitric acid method, comparing with other available methods.

The results obtained are as follows:

- (1) TiC, TiN, Ti₂O₃ and sulfide of titanium in steel are quantitatively extracted by nitric acid (1+8) at -5°C. TiN is especially stable to cold nitric acid.
- (2) ZrC, ZrN and ZrO₂ in steel are quantitatively extracted in a wide range of conditions of cold nitric acid method.
- (3) VC and VN in steel are quantitatively extracted by nitric acid (1+8) at -5°C. The vanadium compounds are, however, rather less stable to cold nitric acid, and completely decomposed by nitric acid (1+1) at -5°C.
- (4) NbC, NbN, (Fe, Nb)₂O₇, FeO·Nb₂O₅ and Fe₂Nb in steel are quantitatively extracted by nitric acid (1+1) at -20°C. The niobium compounds are in general stable to cold nitric acid.
- (5) Molybdenum carbides in steel—(Fe, Mo)₃C, Mo₂C, (Fe, Mo)₂₃C₆ and (Fe, Mo)₆C—are unstable to cold nitric acid.
- (6) The cold nitric acid method is thus found to be applicable with good reproducibility to extraction and determination of various precipitates in steel. The time required for extraction is 1~2 hrs under stirring for 1g of drillings of the sample.

(Received Jan. 13, 1972)

1. 緒 言

鋼中析出物の抽出分離法として、ハロゲン有機溶媒法、電解法および試料を室温で溶解する HCl(1+1) 法や H₃PO₄(2+1) 法などが用いられている。しかし、各々の方法にはそれぞれ特徴があり、種々の方法を組み合わせることによってより完全な新しい調査が可能となる。今後粒度別状態分析の必要性を考慮すれば、鋼中の NbC¹⁾²⁾ あるいは TiN³⁾ の分析例のように析出粒の大きさによる溶解速度の差を利用することも一つの方法であり、さらに多くの新しい分離法を開発し、その適用効果を明らかにしておくことはこの意味でも重要である。今回新たに抽出分離法として低温での HNO₃ の特異な反応を利用した方法を検討確立したので報告する。以下この方法を冷硝酸法と呼ぶ。この方法は KELLER ら⁴⁾⁵⁾ が初めて鋼中炭化物の抽出分離に応用し電解法の抽出分離結果と比較しているのみで、その後検討されたものはな

い。

本報告では冷 HNO₃ の温度を -20°C から 10°C まで変化し、さらに濃度を (2+1) から (1+9) まで変えて、鋼中析出物の抽出分離をおこなった。また同時にこれまでの抽出分離法の結果と比較してその適用範囲を詳細に調査した。

検討した鋼は周期律表Ⅳ族の Ti-Zr、Ⅴ族の V-Nb、Ⅵ族の Cr-Mo を含む試料で適当な温度で熱処理して各種の析出物を析出させたものである。

2. 装置および試薬

2.1 装 置

- (1) 低温冷却器：ヤマト科学器械製のクールライン

* 昭45年10月日本金属学会講演会にて発表
昭和47年1月13日受付

** 新日本製鉄(株)製品技術研究所

*** 新日本製鉄(株)製品技術研究所 工博

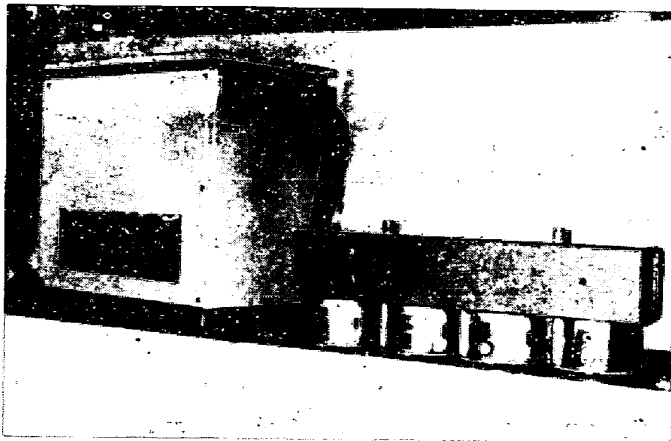


Photo. 1. Apparatus for cold nitric acid method.

BL-11 を用いた。装置を Photo. 1 に示す。右側の塩化ビニール製の槽には C_2H_5OH とエチレングリコールの混合(3:2:5)水溶液を入れ温度を $-20^{\circ}C$ まで冷却した。

(2) X線回折装置：理学電機製 D-3F 型

(3) 電子顕微鏡：日立製 HU-175 型

(4) 分光光電光度計：日立製 EPU-2 型

(5) 光電比色計：平間製 II B 型

(6) ろ過材：ミリポアフィルター 0.22μ ，セラフ
フィルター 0.1μ

2.2 試薬

(1) 硝酸：比重 1.38 (HNO_3 , 60~62%)

3. 鋼中析出物の抽出分離法と定量法

鋼中析出物を冷硝酸法で抽出分離するさい、比較のためこれまで用いられてきた抽出分離法と対比をおこなった。これらの抽出分離法を Table 1 に示す。また各種の元素の定量法を Table 2 に示す。

抽出分離した析出物およびミリポアフィルターなどのろ過材の分解には HNO_3 、 H_2SO_4 、 $HClO_4$ などを用いる方法と白金ルツボで灰化後熔融する方法で処理した。しかし、ミリポアフィルターをルツボで灰化するさい爆発的に燃焼するため、あらかじめろ紙 No 5A で包んだのちふたをして灰化する必要があった。また、実験はすべて 2~3 回おこないその平均値を用いることとした。

4. 冷硝酸法の基礎実験

鋼中より析出物を冷硝酸法で抽出分離するときの抽出条件を検討するため、つぎの実験をおこなった。

4.1 冷硝酸溶液の挙動

冷 HNO_3 溶液は温度と濃度が大きな関係をもち凍つて使用できないことがあった。そのため、 HNO_3 の濃度

Table 1. Extraction methods compared with cold nitric acid method.

Extraction method	Condition
HCl(1+1)	HCl (1+1) 40 ml, sample 1g, room temp.
H_2SO_4 (1+3)	H_2SO_4 (1+3) 40 ml, sample 1g, room temp.
H_3PO_4 (1+1)	H_3PO_4 (1+1) 50 ml, sample 1g, room temp.
H_3PO_4 (2+1)	H_3PO_4 (2+1) 30 ml, sample 0.5g, room temp.
I_2-CH_3OH	I_2 (10%) CH_3OH 100 ml, sample 1g, room temp.
HCl- $FeCl_3$ -ethylene glycol -electrolysis	7% HCl, 3% $FeCl_3$ in ethylene glycol 500 ml, -300 mV vs. SCE

Table 2. Methods for chemical analysis.

Element	Method for chemical analysis
Ti	Diantipyrylmethane—spectrophotometry
Zr	Xylenol orange—spectrophotometry
V	n-Benzoyl phenyl hydroxylamine — extraction($CHCl_3$)—spectrophotometry
Nb	4-(2-Pyridylazo)-resorcinol — spectrophotometry
Cr	Diphenylcarbazide—spectrophotometry
Mo	Thiocyanate—extraction($CH_3COOC_4H_9$)—spectrophotometry
Fe	O-Phenanthroline—spectrophotometry

を(2+1)から(1+9)まで変化させ、温度を $-20^{\circ}C$ から $10^{\circ}C$ まで変えて使用できる範囲を調査した。結果を Table 3 に示す。表中の○印のみ使用できる範囲である。

この実験結果より、 HNO_3 の濃度が高いほど温度の変化に関係なく使用できるが、低濃度の場合は温度を高くしなければ使用できなかった。

4.2 ろ過器

試料を溶解した冷 HNO_3 溶液を吸引ろ過するとき、室温による溶液の温度上昇を防ぐため外套を付けた二重構造のガラス製ろ過器を用い、外套中に C_2H_5OH を満たし小片のドライアイスを投入しながら冷却しろ過した。

Table 3. Applicable range of cold nitric acid solution.

Temp. (°C) \ Concn	2+1	1+1	1+2	1+3	1+4	1+5	1+6	1+7	1+8	1+9
-20	○	○	○	×	×	×	×	×	×	×
-16	○	○	○	○	×	×	×	×	×	×
-12	○	○	○	○	○	×	×	×	×	×
-10	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×
-5	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
0	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
10	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

○ : Applicable × : Not applicable due to freezing

ろ過材には直径 47 mm の大きさのミリポアフィルター (0.22 μ) とろ紙 No 4 の 2 枚を重ねミリポアフィルターを上にして用いた。

4.3 試料溶解時の状態

試料を冷 HNO₃ で溶解するのに磁気攪拌操作をおこなった。使用した回転子は塩化ビニール製で長さ 35 mm 幅 5 mm であつた。使用した HNO₃ の量が 80 ml 以下の場合には 100 ml トールビーカーを、160 ml までの場合は 200 ml トールビーカーを用い時計皿でふたをした。

分析試料の大きさは細く、長さ 5 mm ほどのものを用い、粉末状のものは急激に反応することがあるため用いなかった。

試料を冷 HNO₃ で溶解するとき、つぎのような状況が認められた。

-20°C · HNO₃(1+1) : 冷却された HNO₃ に試料を投入し攪拌すると、薄い褐色溶液が生じ液面に向かって上昇するが途中で消失する。溶解後の溶液の色は炭素含有量によつて違ふが一般に薄い青色を呈した。

-13°C · HNO₃(1+3) : 冷却された HNO₃ に試料を投入し攪拌すると、濃い褐色溶液が生じた。溶解後の溶液の色は薄い褐色の場合と濃い黒褐色の場合があつた。

-5°C · HNO₃(1+8) : 試料溶解後の溶液の色は黒褐色であつた。

また、HNO₃(2+1) で温度が -20°C, -16°C, -12°C, -10°C のとき試料が溶解しない現象がたびたび

認められ、低温になるほど多く認められた。

一般に試料の溶解は HNO₃ の濃度が濃いほど、また温度が高いほど早くなつた。炭素含有量が低いほど試料の溶解は早く、高い試料ほど遅くなる。また焼入れ、焼戻しおよび焼鈍などの熱処理を受けない試料の溶解は早く、熱処理を受けた試料は遅くなる傾向にあつた。

5. 冷硝酸法の検討

以上の実験結果を基礎とし種々の析出物を含む鋼を冷 HNO₃ に溶解して析出物の抽出条件を検討した。実験には Ti, Zr, V, Nb, Cr および Mo などの析出物生成元素を含む鋼を適当な温度で熱処理し各種の析出物を析出させたのち用いた。

5.1 Ti 鋼の抽出分離結果

Ti は鋼中で炭化物、窒化物、硫化物および酸化物を形成し一般に化学的に安定な析出物になるといわれている。これまで鋼中 Ti 析出物の抽出分離法として I₂-CH₃OH 法³⁾と HCl-FeCl₃-エチレングリコール電解液定電位電解法⁶⁾が報告されている。

実験には Table 4 に示すような化学組成をもつ鋼を用いた。

これらの鋼についてまず析出物の電子顕微鏡による観察、ならびに I₂-CH₃OH 法で得た残渣の X 線回折をおこない析出粒子の大きさの調査や析出物の同定をした。結果はつぎのとおりである。

Table 4. Chemical composition of Ti steel.

Element (%)	C	Ti	N	S	Si	P	Mn	Heat treatment
Ti-S	0.003	0.098	0.001	0.102	0.004	0.001	0.001	As forged
Ti-O	0.002	0.078	0.001	0.006	0.001	⁽⁰⁾ 0.012	0.001	As forged
Ti-C	0.108	0.132	0.001	0.005	0.004	0.003	—	950°C × 1 hr ^Q 625°C × 1 hr ^T
Ti-N	0.003	0.102	0.013	0.004	0.004	0.003	—	950°C × 1 hr ^Q 625°C × 1 hr ^T

Table 5. Determination of Ti compounds in steel by cold nitric acid method (Ti% in the residue).

Condition	Sample	Ti-S		Ti-O		Ti-C		Ti-N	
		Time*	Ti	Time*	Ti	Time*	Ti	Time	Ti
	HNO ₃ (1+1) 50 ml · -20°C	40'	0.048	45'	0.020	55'	0.086	45'	0.042
	HNO ₃ (1+1) 50 ml · -10°C	1°05'	0.051	45'	0.019	45'	0.060	50'	0.043
	HNO ₃ (1+1) 70 ml · -10°C	1°00'	0.058	45'	0.023	45'	0.116	55'	0.044
	HNO ₃ (1+1) 50 ml · -5°C	1°40'	0.046	1°40'	0.019	45'	0.050	50'	0.043
	HNO ₃ (1+1) 80 ml · -5°C	1°10'	0.055	1°00'	0.024	55'	0.110	50'	0.041
	HNO ₃ (1+1) 150 ml · 2°C	1°40'	0.045	1°40'	0.020	1°40'	0.021	1°40'	0.041
	HNO ₃ (1+1) 150 ml · 10°C	1°40'	0.039	1°40'	0.019	1°40'	0.010	1°40'	0.041
	HCl(1+1)	16°00'	0.040	16°00'	0.020	16°00'	0.103	16°00'	0.018
	I ₂ -CH ₃ OH	1°00'	0.057	1°00'	0.026	2°00'	0.116	2°00'	0.044

Sample taken : 1g

* Time for extraction (° hour, ' minute)

Ti-S 試料において観察した Ti 硫化物は 0.5~1.0 μ の球状であり, X線回折の結果 Fe_{1.2}Ti_{0.3}S₂ の組成であることを確認した.

Ti-O 試料において観察した Ti 酸化物は 2~10 μ の大きさの球状であり, X線回折の結果では Ti₂O₃ のみが認められた.

Ti-C 試料ではきわめて微細な (数 10~500Å) 粒状の析出物が認められ, この析出物の X線回折の結果では面心立方晶の TiC であった.

Ti-N 試料においては 3~10 μ の立方晶の Ti 窒化物が認められ, X線回折の結果では面心立方晶の TiN であった.

抽出条件と分析結果を Table 5 に示す. また比較のため HCl(1+1) 法および I₂-CH₃OH 法の分析結果をも同時に示した. 試料は 1g を用い, 残渣の洗浄は水でおこなった.

この実験結果から, 冷 HNO₃ に対し TiC は不安定であり, TiN は安定であった. -5°C の HNO₃(1+8) の抽出条件と -10°C の HNO₃(1+5) の抽出条件で得た各種析出物の定量値が I₂-CH₃OH 法で得た定量値とよく一致した. これより, 鋼中 Ti 析出物の抽出分離には冷 HNO₃ が凍つて使用できなくなる直前の抽出条件が適当であり, この結果は Ti 析出物にかぎらず Zr, V の析出物においても同様であった.

また, 10°C の HNO₃(1+1) の抽出条件では TiC はほとんど溶解し, TiN はほぼ完全に残渣として残り, 炭化物と窒化物では冷 HNO₃ に対し大きな化学的挙動の違いがあることを知った.

以上のことから, 冷 HNO₃ の濃度と温度が析出物の回収に大きな影響をもち, 適当な抽出条件を選ぶことに

より抽出分離法として使用できることがうかがわれた.

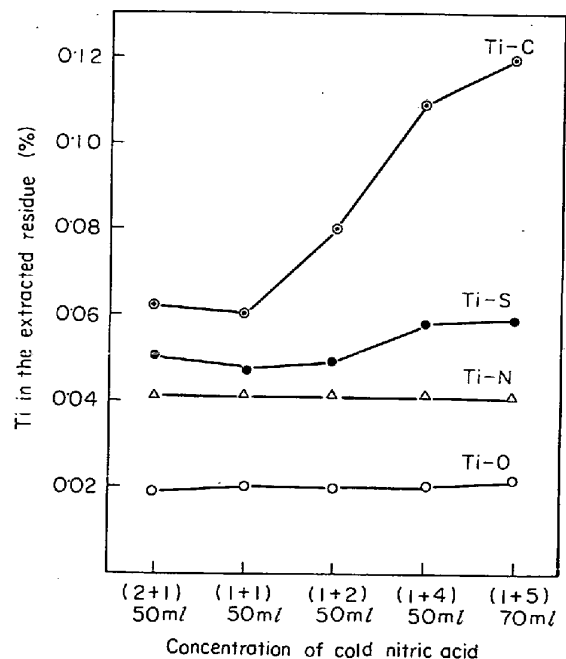
5.1.1 抽出条件の検討

Ti析出物の定量値が抽出条件の変化により影響をうけるので, つぎのことを検討した.

(1) 硝酸濃度の変化による定量値の変動

Ti 析出物の抽出分離に HNO₃ の濃度がどのように影響するか検討するため, 試料 1g · 温度 -10°C の条件で実験した. 結果を Fig. 1 に示す. 試料の溶解には 40~60 min を要した.

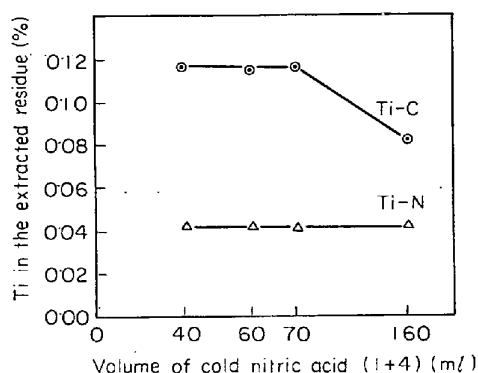
この実験結果から, TiC の抽出分離には HNO₃ の濃



Sample taken : 1g

Temperature : -10°C

Fig. 1. Effect of cold nitric acid concentration on extraction of Ti compounds.



Sample taken : 1 g
Temperature : -10°C
Extraction time : 60 min

Fig. 2. Effect of volume of cold nitric acid on extraction of Ti compounds.

度が大きく影響し、薄くなるほど高値を与えるが、TiNはほとんど影響をうけなかつた。また、 Ti_2O_3 と $\text{Fe}_{1.2}\text{Ti}_{0.8}\text{S}_2$ は若干の変動が認められるが、その影響は少ない。

このことは、各種の析出物がもつ冷 HNO_3 に対する独自の化学的性質のみならず、粒子の大きさも大きな影響をもっているものと考えられる。もつとも大きく変動するTiCは非常に微細な粒子であり、またほとんど定量値に影響をうけない他のTiの析出物は大きな粒子のため安定なのであろう。

(2) 硝酸添加量の影響

$\text{HNO}_3(1+4)$ の添加量を変化させたとき析出物の定量値にどのような影響を与えるか検討した。試料はTi-CとTi-Nを用い、試料1g・温度 -10°C ・抽出時間60minとした。結果をFig. 2に示す。

この実験結果から、TiNの定量値は変化なく安定であるが、TiCは $\text{HNO}_3(1+4)$ 70mlの添加まで一定の定量値を示し、160mlの添加では低値を与えた。これより、 HNO_3 の必要量以上の添加はTiCなどのような微細な析出物あるいは冷 HNO_3 に対し不安定な化学的挙

動を示す析出物には低値を与える原因となることを知つた。

(3) 抽出分離残渣の再処理

冷 HNO_3 で抽出分離した残渣をさらに冷 HNO_3 で処理した場合にTiCおよびTiNはどのような挙動を示すか検討した。

まず試料から -5°C の $\text{HNO}_3(1+8)$ で抽出分離した残渣をさらに -5°C の $\text{HNO}_3(1+1)$ で処理して得た定量値と、 -5°C の $\text{HNO}_3(1+1)$ で直接定量した値を比較した。結果をTable 6に示す。

この実験結果から、TiCに関しては直接 -5°C の $\text{HNO}_3(1+1)$ で抽出分離した定量値は再処理した定量値よりも大幅な低値を示し、再処理操作はあまり影響がないことを知つた。

これより、析出物を地鉄から抽出分離するさいの抽出条件が定量値に大きな影響をもっていることがわかつた。

5.2 Zr鋼の抽出分離結果

Zrは鋼中で炭化物、窒化物、硫化物および酸化物を形成して薄い鉍酸には比較的安定であるといわれている。

これまで鋼中Zr析出物の抽出分離手段としてHCl溶解法⁷⁾と H_2SO_4 溶解法⁸⁾が報告されている。

実験にはTable 7に示すような化学組成をもつ鋼を用いた。

これらの鋼を光学顕微鏡およびEPMAで観察し、同時に $\text{I}_2\text{-CH}_3\text{OH}$ 法で得た残渣のX線回折をおこない析出物の同定をした。結果はつぎのとおりである。

Zr-C試料では面心立方晶のZrCと ZrO_2 が認められた。

Zr-N試料では面心立方晶のZrNと ZrO_2 が認められた。

Zr-N-O試料ではZrNと ZrO_2 がX線回折で認められたが、光学顕微鏡で黒灰色の粒状に見える析出物を

Table 6. Re-treatment of the extracted residue with cold nitric acid solution.

Sample	Re-treatment		Non re-treatment		
	Extracted with $\text{HNO}_3(1+8)$ 80 ml (time A), then re-treated with $\text{HNO}_3(1+1)$ 50 ml (time B)		Ti % in the residue	Just as extracted with $\text{HNO}_3(1+1)$ 50 ml (time C)	Ti % in the residue
Ti-C	A 50 min	B 30 min	0.090	C 45 min	0.050
Ti-N	A 40 min	B 60 min	0.045	C 50 min	0.043

Sample taken : 1 g Temperature : -5°C

Table 7. Chemical composition of Zr steel.

Element(%)	C	Zr	N	S	Si	P	Mn	Heat treatment
Zr-C	0.106	0.054	0.0024	0.006	0.039	0.001	0.005	1 250°C × 1 hr Q 600°C × 2 hr Q
Zr-N	0.002	0.070	0.0103	0.001	0.004	0.001	0.002	1 250°C × 1 hr Q 600°C × 2 hr Q
Zr-N-O	0.007	0.077	0.0055	0.010	0.010	0.009	0.31	780°C × 5 hr Ann.

Table 8. Determination of Zr compounds in steel by cold nitric acid method (Zr % in the residue).

Sample	Condition	Zr-C		Zr-N		Zr-N-O	
		Time*	Zr	Time*	Zr	Time*	Zr
HNO ₃ (1+1)	50 ml · -21°C	53'	0.024	1°30'	0.064	40'	0.042
HNO ₃ (1+1)	50 ml · -10°C	50'	0.023	40'	0.062	30'	0.044
HNO ₃ (1+3)	60 ml · -10°C	1°00'	0.023	1°00'	0.063	45'	0.055
HNO ₃ (1+1)	50 ml · -5°C	53'	0.025	1°30'	0.066	30'	0.042
HNO ₃ (1+4)	50 ml · -5°C	1°49'	0.026	1°47'	0.064	40'	0.054
HNO ₃ (1+8)	80 ml · -5°C					1°00'	0.055
HCl(1+1)		16°00'	0.005	15°00'	0.030	52°00'	0.014
I ₂ -CH ₃ OH		2°00'	0.027	2°00'	0.064	3°00'	0.046

Sample taken : 1g

* Time for extraction (° hour, ' minute)

EPMA で分析した結果, Zr の硫化物であった。

抽出条件と分析結果を Table 8 に示す。試料は 1g を用い、冷 HNO₃ 溶液には Zr の加水分解防止のため酒石酸 4g を加え、残渣の洗浄には酒石酸 (2%) 溶液を用いた。また比較のため HCl(1+1) 法と I₂-CH₃OH 法の分析結果も示した。

この実験結果より、Zr-C および Zr-N 試料の冷硝酸法による分析結果はどの抽出条件でも一致し、I₂-CH₃OH 法の定量値とほぼ同じであった。しかし、Zr-N-O 試料では抽出条件により結果は異なり、-5°C の HNO₃(1+4)~(1+8) においては I₂-CH₃OH 法よりも高値を示し、HNO₃ 濃度の影響が認められた。これは硫化物の存在が原因と考えられる。すなわち試料 (Zr-N-O) 中には S が 0.010% も含まれるため、この硫化物が HCl(1+1) や I₂-CH₃OH に溶けて低値を示すのに対し、冷 HNO₃ の低濃度では抽出分離されるため高値を示すのであろう。

さらに確認のため真空溶解にて溶製した試料を用いて実験した。試料の化学組成は C : 0.008%, Zr : 0.18%, S : 0.040%, Si : 0.18%, Mn : 0.15% であり、直径 18 mm の棒に鍛造したのち分析に用いた。分析の結果、

I₂-CH₃OH 法では Zr : 0.020%, HCl(1+1) 法では、Zr : 0.01% 以下、-20°C の HNO₃(1+1) では Zr : 0.044%, -5°C の HNO₃(1+1) では Zr : 0.045%, -5°C の HNO₃(1+4) では Zr : 0.066%, -5°C の HNO₃(1+8) では Zr : 0.088% であり、Zr-N-O 試料と同じ結果が得られ硫化物の影響であることを確認した。

5.3 V鋼の抽出分離結果

V は鋼中で主に炭化物と窒化物を形成し一般に化学的に安定な析出物となるといわれている。これまで V 析出物の抽出分離手段として HCl(1+1) 法⁹⁾¹³⁾¹⁴⁾ や電解法^{10)~12)} が報告されている。

実験には Table 9 に示すような化学組成をもつ鋼を用いた。

これらの鋼についてまず析出物の電子顕微鏡による観察ならびに HCl(1+1) 法で得た残渣の X 線回折をおこない、析出粒子の大きさの調査や析出物の同定をした。結果はつぎのとおりである。

V-C 試料では 0.01~0.1μ 程度の粒子が認められ、X 線回折の結果では面心立方晶の VC で、その格子定数 *a* は 4.16₃Å であった。

Table 9. Chemical composition of V steel.

Element (%)	C	V	N	Si	Mn	P	S	Heat treatment
V-C	0.095	0.183	0.0014	0.01	0.001	0.001	0.005	1 000°C × 1 hr Q 625°C × 1 hr T
V-N	0.155	0.080	0.0142	0.26	1.35	0.010	0.006	900°C × 1 hr Q 650°C × 1 hr T

Table 10. Determination of V compounds in steel by cold nitric acid method (V % in the residue).

Sample	V-C		V-N	
	Time*	V	Time*	V
HNO ₃ (1+1) 50 ml · -20°C			50'	0.004
HNO ₃ (1+1) 50 ml · -12°C	1°00'	0.002	1°00'	0.002
HNO ₃ (1+3) 50 ml · -12°C	45'	0.006	30'	0.005
HNO ₃ (2+1) 50 ml · -10°C	30'	0.005	38'	0.002
HNO ₃ (1+5) 70 ml · -10°C	55'	0.020	35'	0.026
HNO ₃ (1+1) 150 ml · -5°C	1°40'	<0.001	1°40'	0.001
HNO ₃ (1+5) 70 ml · -5°C	1°05'	0.021	1°00'	0.026
HNO ₃ (1+8) 80 ml · -5°C	58'	0.021	1°00'	0.028
HNO ₃ (1+1) 50 ml · 0°C	20'	<0.001	10'	0.001
HNO ₃ (1+3) 50 ml · 0°C	20'	0.006	15'	0.003
HCl (1+1)	16°00'	0.020	49°00'	0.024
I ₂ -CH ₃ OH	2°00'	0.021	2°00'	0.027
H ₂ SO ₄ (1+3)	16°00'	0.022	16°00'	0.027
H ₃ PO ₄ (2+1)	16°00'	0.020	16°00'	0.025
HCl-FeCl ₃ -ethylenglycol -electrolysis			16°00'	0.029

Sample taken : 1 g

* Time for extraction (° hour, ' minute)

V-N 試料では 0.01~0.3 μ 程度の粒子が認められ、X線回折の結果では面心立方晶の VN で、その格子定数 a は 4.13 \AA であった。

以上の試料を用いて冷硝酸法で実験した。抽出条件と分析結果を Table 10 に示す。試料 1 g を用い、残渣の洗浄は水でおこなった。また比較のため HCl(1+1)法、H₂SO₄(1+3)法、H₃PO₄(2+1)法および HCl-FeCl₃-エチレングリコール電解液定電位電解法¹¹⁾の分析結果も示した。

この実験結果から、析出物の定量値は抽出条件に大きく左右され、Ti 析出物と同様に V 析出物の抽出分離も冷 HNO₃ が凍つて使用できなくなる直前の抽出条件が最も高い値を示し、高濃度では極端な低値を示した。すなわち、温度 -5°C では HNO₃(1+5)~(1+8) の濃度が、また温度 -10°C では HNO₃(1+5) の濃度が最適

であり、この条件での定量値が表に示した各種の抽出分離法の結果とよく一致した。-5°C の HNO₃(1+1) 150 ml の抽出条件では VC および VN とほとんど完全に分解した。

また V を含む (Fe, V)₃C が一般に鋼中に存在するといわれ、この (Fe, V)₃C が VC および VN の抽出分離のさいともに抽出され VC および VN の定量値を高く出すことも考えられる。そのため、VC および VN の最適な抽出条件の -5°C の HNO₃(1+8) を用いて、V-N 試料 1 g を抽出分離して残渣中の Fe を定量した結果 0.013% を検出したが、この残渣を X 線回折すると VN のみが認められ、M₃C はまったく認められなかった。このように Fe の量が少ないことから上記の抽出条件では (Fe, V)₃C は抽出分離されず、VN 中の V 定量値を高く出していないことがわかった。

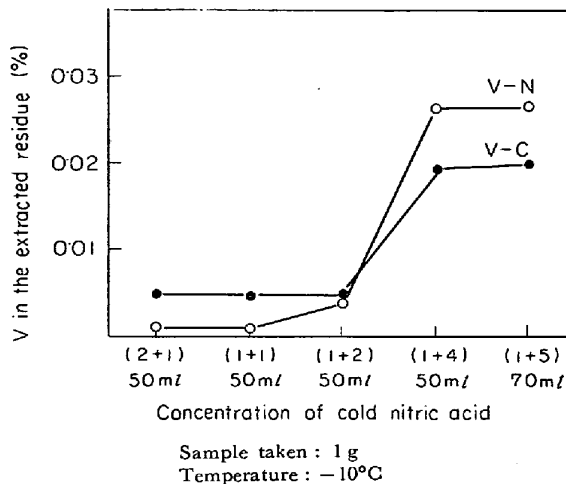


Fig. 3. Effect of cold nitric acid concentration on extraction of V compounds.

以上のように、VC と VN は冷 HNO₃ に対し同じ化学的挙動を示し、TiC と TiN とは異なつた性質であつた。

5.3.1 抽出条件の検討

V 析出物の定量値が抽出条件の変化により影響をうけるので、つぎのことを検討した。

(1) 硝酸濃度の変化による定量値の変動

VC と VN の抽出分離に HNO₃ の濃度がどのように影響するか調査するため、試料 1g・温度 -10°C の条件で実験した。結果を Fig. 3 に示す。試料の溶解には 30~55 min を要した。

この実験結果から、VC と VN の回収される量は HNO₃ の濃度に大きく左右され、薄いほど高値を示した。

(2) 硝酸添加量の影響

試料の溶解に HNO₃(1+4) の添加量を変化させたとき、VN の定量値にどのような影響を与えるか検討した。V-N 試料を用い、試料 1g・温度 -10°C・抽出時間 60 min とした。

この結果、HNO₃(1+4) 40, 60, 70 ml の添加のとき定量値 (V : 0.026~0.028%) は一定であるが、160 ml の添加は低値 (V : 0.020~0.021%) を示した。これより、V 析出物の抽出分離にはとくに HNO₃ の添加量を多くしないことにした。

以上のように冷硝酸法で VC と VN の化学的挙動を調査した結果、Ti や Zr の析出物に比較して不安定であつた。

5.4 Nb 鋼の抽出分離結果

Nb は鋼中で炭化物、窒化物、酸化物および金属間化合物などを形成し化学的に安定な析出物となるといわれている。これらの析出物の抽出分離法としては HCl(1+1) 法¹⁵⁾¹⁶⁾、I₂-CH₃OH 法¹⁷⁾¹⁸⁾ および電解法¹⁹⁾ などが報告されている。

実験には Table 11 に示すような化学組成をもつ鋼を用いた。

これらの鋼についてまず析出物の電子顕微鏡による観察、ならびに HCl(1+1) 法で得た残渣の X 線回折をおこない析出粒子の大きさの調査や析出物の同定をした。結果はつぎのとおりである。

Nb-O 試料では 0.1~0.5μ 程度のものと、5~40μ の大きなものが認められ、前者は Nb(C, N) であり、後者は斜方晶の FeO·Nb₂O₅ であつた。

Nb-N 試料では 0.01~0.2μ 程度の大きさでほとんど六角形をなす析出物であり、X 線回折の結果では六方晶の NbN であつた。

Nb-C 試料では 0.01~0.3μ の析出物が認められ、この析出物の X 線回折の結果では面心立方晶の NbC で格子定数 *a* は 4.46₃ Å であつた。

Nb-Fe (As rolled) において観察した酸化物は 1~8μ の大きさで球状であり、X 線回折の結果では正方晶のタピオライト (Fe, Nb)O₂ であつた。

Table 11. Chemical composition of Nb steel.

Element (%)	C	Nb	N	Si	Mn	P	S	Heat treatment
Sample						(0)		
Nb-O	0.010	0.144	0.0040	0.004	0.16	0.0205	0.006	780°C × 5 hr Ann.
Nb-N	0.003	0.106	0.0229	0.006	0.001	0.002	0.007	1 000°C × 1 hr Q 625°C × 1 hr T
Nb-C	0.155	0.036	0.0092	0.38	1.40	0.015	0.014	900°C × 5 hr Q 625°C × 1 hr T
Nb-Fe	0.001	0.404	0.0026	0.005	0.05	(0) 0.0122	0.005	As rolled 780°C × 5 hr Ann.

Table 12. Determination of Nb compounds in steel by cold nitric acid method (Nb % in the residue).

Sample Condition	Nb—O		Nb—N		Nb—C		Nb—Fe (As rolled)		Nb—Fe (As annealed)	
	Time*	Nb	Time*	Nb	Time*	Nb	Time*	Nb	Time*	Nb
HNO ₃ (1+1) 50 ml · -20°C	1°00'	0.136	1°05'	0.087	1°10'	0.034	1°30'	0.086	55'	0.391
HNO ₃ (1+1) 50 ml · -12°C	1°00'	0.135			50'	0.033			1°00'	0.381
HNO ₃ (1+3) 50 ml · -12°C	1°00'	0.133			55'	0.029				
HNO ₃ (1+1) 50 ml · -6°C	49'	0.133	30'	0.089	25'	0.031	1°20'	0.053	1°20'	0.383
HNO ₃ (1+3) 60 ml · -6°C	1°00'	0.130	30'	0.090	50'	0.033	2°20'	0.055	2°00'	0.379
HNO ₃ (1+8) 80 ml · -5°C	1°10'	0.123			55'	0.030				
HCl(1+1)	30°00'	0.137	5°00'	0.083	50°00'	0.035	16°00'	0.077	40°00'	0.342
I ₂ -CH ₃ OH	3°00'	0.137			2°00'	0.033	2°00'	0.042	3°00'	0.041

Sample taken : 1 g

* Time for extraction (° hour, ' minute)

Nb-Fe (As annealed) では $0.1 \sim 0.3 \mu$ の大きさの析出物が認められ、X線回折の結果では六方晶の Fe₂Nb で格子定数は $a = 4.83 \text{ \AA}$, $c = 7.88 \text{ \AA}$ であった。また若干の (Fe, Nb)O₂ も認められた。

以上の試料を用いて冷硝酸法で実験した。抽出条件と分析結果を Table 12 に示す。試料は 1 g を用い、Nb の加水分解を防ぐため冷 HNO₃ 溶液に酒石酸 3 g を加え、残渣の洗浄には酒石酸 (5%) 溶液を用いた。また比較のため酒石酸 5% を含む HCl(1+1) 法と I₂-CH₃OH 法の分析結果も示した。

この実験結果から、Nb 析出物の抽出分離には温度が低温になるほど高値を示し、高温になるほど低値を示す傾向が認められた。Nb 析出物の最適の抽出条件は -20°C の HNO₃(1+1) を用いることであり、この条件で NbC, Nb(C, N), FeO·Nb₂O₅ および NbN を含む試料を分析すると HCl(1+1) 法の定量値とよく一致したが、(Fe, Nb)O₂ および Fe₂Nb を含む試料では HCl(1+1) 法および I₂-CH₃OH 法の定量値よりも高値を示し良好な結果が得られた。

Table 13. Determination of Cr compounds in steel by cold nitric acid method (Cr % in the residue).

Condition	Extraction* time	Cr
HNO ₃ (1+1) 50 ml · -5°C	36'	0.153
HNO ₃ (1+3) 70 ml · -5°C	30'	0.065
HNO ₃ (1+8) 80 ml · -5°C	1°00'	0.024
I ₂ -CH ₃ OH	48°00'	0.166
HCl(1+1)	5°00'	0.002

Sample taken : 1 g

* (° hour, ' minute)

5.5 Cr 鋼の抽出分離結果

Cr は鋼中で (Fe, Cr)₃C, (Fe, Cr)₇C₃ および (Fe, Cr)₂₃C₆ の炭化物を形成する。これまで Cr 析出物の抽出分離手段として I₂-CH₃OH 法²⁰⁾、電解法²¹⁾ および H₃PO₄ (2+1) 法²⁴⁾ などが報告されている。

実験に用いた試料の化学組成は C : 0.15%, Cr : 1.12%, N : 0.0129%, Si : 0.31%, Mn : 1.46%, P : 0.017

Table 14. Chemical composition of Mo steel.

Sample	C	Mo	N	Si	Mn	P	S	Heat treatment	Precipitates of Mo carbide
Mo-1	0.156	0.570	0.0077	0.31	1.40	0.016	0.015	950°C × 1 hr Q 625°C × 1 hr T	M ₃ C
Mo-2	0.135	0.590	0.0159	0.33	1.35	0.012	0.010	650°C × 5 hr A. C	M ₃ C, Mo ₂ C
Mo-3	0.093	0.592	0.0174	0.32	1.35	0.011	0.011	700°C × 50 hr A. C	M ₃ C, Mo ₂ C
Mo-4	0.067	0.592	0.0167	0.33	1.37	0.014	0.010	700°C × 300 hr A. C	M ₂₃ C ₆ , M ₆ C
Mo-5	0.132	0.585	0.0171	0.32	1.36	0.012	0.010	650°C × 833 hr A. C	M ₆ C

Table 15. Determination of Mo carbides in steel by cold nitric acid method (Mo % in the residue).

Sample Condition	Mo-1		Mo-2		Mo-3		Mo-4		Mo-5	
	Time*	Mo	Time*	Mo	Time*	Mo	Time*	Mo	Time*	Mo
HNO ₃ (1+1) 50 ml · -20°C	33'	0.005	40'	0.004	45'	0.006	45'	0.005	40'	0.004
HNO ₃ (1+1) 50 ml · -12°C	40'	0.005	40'	0.004	45'	0.007	1°00'	0.009	1°30'	0.005
HNO ₃ (1+3) 80 ml · -12°C	45'	0.002	45'	0.003	50'	0.005				
HNO ₃ (1+1) 50 ml · -5°C	30'	0.006	1°00'	0.003	1°00'	0.003				
HNO ₃ (1+4) 50 ml · -5°C	45'	0.005	1°00'	0.006	1°00'	0.003				
HNO ₃ (1+8) 80 ml · -5°C	1°20'	0.010	1°00'	0.012	1°00'	0.021				
H ₂ SO ₄ (1+3)	12°00'	0.126	17°00'	0.104	24°00'	0.354	40°00'	0.326	26°00'	0.446
H ₃ PO ₄ (2+1)	14°00'	0.043	16°00'	0.055	17°00'	0.317	43°00'	0.244	18°00'	0.402

Sample taken: 1 g

* Time for extraction (° hour, ' minute)

Table 16. Extraction of precipitates in steel by cold nitric acid.

HNO ₃ conc.	Precipitates in steel Temp. (°C)	TiN	TiC	Fe _{1.3} Ti _{0.8} S ₂ Ti ₂ O ₃	ZrC ZrN ZrO ₂	VC VN	NbC NbCN FeO· Nb ₂ O ₅	(Fe, Nb)O ₅	Fe ₂ Nb	NbN	Mo ₂ C	(Fe, Mo) ₂₃ C ₆ (Fe, Mo) ₆ C
		2 + 1	-20 -12 -10 -5	○ ○ ○ △	× × × ×	× × △ ×	△ △ △ △	× × × ×	○ / / /	/ / / ×	○ / / /	○ / / /
1 + 1	-20 -12 -10 -5	○ ○ ○ ○	× × × ×	△ △ △ ×	△ △ △ △	× × × ×	○ ○ △ △	○ △ △ ×	○ ○ ○ ○	○ ○ ○ ○	× × × ×	× × × ×
1 + 2	-20 -12 -10 -5	○ ○ ○ ○	△ △ △ ×	△ △ △ △	△ △ △ △	× × × ×	○ ○ △ △	/ △ × ×	○ ○ ○ ○	○ ○ ○ ○	× × × ×	× × × ×
1 + 3	-12 -10 -5	○ ○ ○	△ △ △	△ △ △	○ ○ △	× × ×	△ △ △	△ × ×	○ ○ ○	○ ○ ○	× × ×	× × ×
1 + 4	-12 -10 -5	○ ○ ○	○ ○ △	○ ○ △	○ ○ ○	△ ○ △	△ △ △	× × /	△ △ △	○ ○ ○	× × ×	× × ×
1 + 5	-10 -5	○ ○	○ △	○ △	○ ○	○ ○	△ △	/ /	/ /	/ △	× ×	× ×
1 + 6	-5	○	○	○	○	○	△	/	/	/	×	×
1 + 7	-5	○	○	○	○	○	△	/	/	/	×	×
1 + 8	-5	○	○	○	○	○	△	/	/	/	×	×

○ : Extractable quantitatively △ : Extractable not quantitatively × : Not extractable / : Not determined

%, S: 0.015% であり, 950°C × 1hr Q, 650°C × 1hr Tの熱処理をおこなった. この試料中の析出物を同定するため I₂-CH₃OH 法で得た残渣をX線回折した結果, M₃C のみが認められた.

この試料を用い冷硝酸法で検討した結果を Table 13 に示す. 試料 1g を用い, 温度は -5°C とし, 残渣の洗浄は水でおこなった. また比較のため I₂-CH₃OH 法と HCl(1+1) 法の分析結果も示した.

この実験結果から、温度 -5°C において M_3C は HNO_3 濃度が高いほど高値を示し、 $\text{I}_2\text{-CH}_3\text{OH}$ 法の値とほぼ一致したが、低い濃度では低値を示した。

5.6 Mo鋼の抽出分離結果

Moは鋼中で $(\text{Fe, Mo})_3\text{C}$ 、 Mo_2C 、 $(\text{Fe, Mo})_{23}\text{C}_6$ および $(\text{Fe, Mo})_6\text{C}$ の炭化物を形成し一般に化学的に不安定²²⁾²³⁾であるといわれている。

実験には Table 14 に示すような化学組成をもつ鋼を用いた。これらの鋼を $\text{H}_2\text{SO}_4(1+3)$ で溶解して得た残渣をX線回折し炭化物の同定をおこなった。その結果、斜方晶の M_3C 、六方晶の Mo_2C 、立方晶の M_{23}C_6 および立方晶の M_6C が認められ、他の析出物はまったく認められなかった。

この試料を用い冷硝酸法で検討した結果をTable 15に示す。試料1gを用い、残渣の洗浄は $\text{H}_2\text{SO}_4(1+3)$ 60mlでおこなった。また比較のため $\text{H}_2\text{SO}_4(1+3)$ 法と $\text{H}_3\text{PO}_4(2+1)$ 法の分析結果も示した。

この実験結果から、 M_3C 、 Mo_2C 、 M_{23}C_6 および M_6C のMo炭化物は冷 HNO_3 溶液の温度と濃度に関係なくほとんど抽出分離されず、抽出分離残渣中にMoは約0.02%以下しか定量されなかった。このように冷硝酸法は $\text{H}_2\text{SO}_4(1+3)$ 法および $\text{H}_3\text{PO}_4(2+1)$ 法に比較して極端に低値を示すため、Mo炭化物の抽出分離法として適用できない。

また同じV族のCrおよびMoを含む M_3C について比較すると、Crを含む M_3C は -5°C の $\text{HNO}_3(1+1)$ の抽出条件で安定であるが、Moを含む M_3C は大変に不安定である。このように同じ M_3C でありながら含有する元素によって冷 HNO_3 に対する挙動が異なることから、セメントタイトの抽出分離に冷硝酸法の適用は問題があると思われる。

6. ま と め

鋼中析出物の抽出分離法として新たに冷硝酸法を検討した。その結果を総括するとつぎのとおりである。

(1) 冷硝酸法は HNO_3 濃度と温度を適当に選ぶことにより析出物を抽出分離することができた。

(2) 検討した鋼はTi, Zr, V, Nb, CrおよびMoを含み、これらの元素の炭化物、窒化物、硫化物、酸化物および金属間化合物などの抽出分離定量値と他の抽出分離法の定量値とを比較し、利用範囲をTable 16のように定めた。○印が抽出分離法として使用できるところを示している。

(3) この方法でTiおよびVの析出物は冷 HNO_3 溶液が凍結して使用できなくなる直前の抽出条件が最適であった。

(4) Nbの析出物は -20°C の $\text{HNO}_3(1+1)$ の抽出条件がよく、とくにNbの金属間化合物については $\text{HCl}(1+1)$ 法よりも高値を示した。

(5) Moの炭化物はほとんど抽出分離することができなかつた。

(6) M_3C において、Crを含む $(\text{Fe, Cr})_3\text{C}$ は -5°C の $\text{HNO}_3(1+1)$ の抽出条件で安定であり、Moを含む $(\text{Fe, Mo})_3\text{C}$ は不安定であつた。

文 献

- 1) 神森, 田口, 小野: 日本金属学会, 1967年4月(東京)講演
- 2) 川村, 渡辺, 鈴木: 日本金属学会, 1970年4月(東京)講演
- 3) 川村, 渡辺, 内田: 鉄と鋼, 57(1971), p. 94
- 4) H. KELLER and K. H. SAUEX: *Micro chimica Acta, Suppl. II* (1967), p. 25
- 5) H. KELLER and K. H. SAUER: *Arch. Eisenhüttenw.*, 38(1967), p. 429
- 6) 神森, 田口, 鈴木, 小野: 日本金属学会誌, 32(1968), p. 1185
- 7) 足立, 水川: 鉄と鋼, 48(1962), p. 684
- 8) 成田, 富田, 那須: 鉄と鋼, 48(1962), p. 1526
- 9) 川村, 渡辺, 鈴木: 日本金属学会誌, 32(1968), p. 375
- 10) 新見, 仲山, 三輪: 鉄と鋼, 55(1969)3, S 291
- 11) 神森, 田口, 鈴木, 小野: 日本金属学会誌, 32(1968), p. 629
- 12) 若松: 鉄と鋼, 56(1970), p. 1352
- 13) 成田: 日本化学雑誌, 78(1957), p. 704
- 14) 成田: 日本化学雑誌, 79(1958), p. 108
- 15) 盛, 藤田, 時実, 山口: 鉄と鋼, 50(1964), p. 911
- 16) 川村, 渡辺, 鈴木: 日本金属学会誌, 32(1968), p. 180
- 17) 若松: 鉄と鋼, 55(1969), p. 503
- 18) S. MANESCHI and A. M. BECCARIA: *Metallurgia (Italy)*, 58(1966), p. 19
- 19) 神森, 田口, 小野: 日本金属学会誌, 33(1969), p. 899
- 20) V. P. GUPTA and P. R. Dhar: *Trans. Indian Institute of Metals*, 21(1968)3, p. 29
- 21) 武井, 島田: 日本金属学会誌, 30(1966), p. 258
- 22) 神森, 田口, 小野: 日本金属学会誌, 32(1968), p. 55
- 23) 川村, 渡辺, 鈴木: 日本金属学会誌, 33(1969), p. 954
- 24) 成田, 宮本, 松本: 鉄と鋼, 57(1971), p. 68