

論 文

UDC 669.15'295-194 : 546.821-31 : 543.21-3

鋼中のチタン化合物の抽出分離定量法に関する研究\*

成田 貴一\*\*・宮本 醇\*\*・松本 洋\*\*

A Fundamental Study of Isolation and Determination of  
Titanium Compounds in Steels

*Kiichi NARITA, Atsusi MIYAMOTO, and Hiroshi MATSUMOTO*

Synopsis:

A fundamental study of isolation and determination of titanium compounds in steels was carried out by means of hydrochloric acid, sulphuric acid, phosphoric acid, bromine-ester, iodine-alcohol, and potentiostatic electrolysis methods.

The results are as follows:

1. According to the experimental results on chemical behaviors of various synthesized titanium compounds,
  - (1) Titanium carbide, TiC is very stable in mineral acids, but easily decomposed in oxidizing reagents.
  - (2) Titanium nitride, TiN is decomposed in nitric acid, while in other mineral acids it is slightly decomposed at elevated temperatures.
  - (3) Titanium oxides, the higher the valency of titanium, the more stable the oxide is. And ferrous titanium oxides are attacked in mineral acids.
  - (4) Above-mentioned titanium compounds, TiC, TiN and titanium oxides, are very stable in iodine-alcohol and bromine-ester.
  - (5) Titanium sulphides, TiS and  $Ti_3S_4$  are unstable in mineral acids and easily decomposed in iodine-alcohol, bromine-ester and other oxidizing reagents.
2. Carbide, TiC in steels can be extracted by any methods quantitatively.
3. Nitride, TiN in steels is also extracted by any methods but the isolated TiN is gradually decomposed in mineral acids.
4. For isolation of titanium compounds in steel, the electrolytic method is desirable, because in acid and halogen-organic solvent the unstable compounds such as TiO,  $2FeO \cdot TiO_2$ , TiS and the precipitates of very fine particles are attacked slowly.
5. Chemical separation of synthesized titanium carbide, nitride, oxide and sulphide is possible, but chemical behavior of inclusions and precipitates in steels are affected by their size, disorder of their lattice and coexisting elements so that accurate separation is very difficult.

(Received Apr. 14, 1971)

1. 緒 言

Ti は C, N, O, S などの非金属元素に対する親和力が非常に強く、溶鋼または固体の鋼中において容易にこれらの元素と反応し、炭化物、窒化物、酸化物、硫化物などを形成し、溶鋼の脱酸、鋼の強化、時効性の防止、硫化物の安定化などにすぐれた効果を示し、鋼の合金元素または添加元素として重要な元素である。鋼におよぼす Ti の影響を明確にするため、かなり古くから鋼中の Ti 化合物の抽出分離定量法に関する研究がおこなわれ

ているが、まだ合理的な手段は確立されるにいたっていない。これは鋼中における Ti 化合物の分子種および結晶構造の複雑さ、ならびに化学的性質に対する析出状態の依存性などによるものである。そこで本研究では、Ti 化合物の化学的性質について再検討を加えるとともに、鋼中の Ti 化合物の抽出分離定量法の適用性とその分析化学的ならびに冶金学的意義について検討をおこなつ

\* 昭和45年10月本会講演大会にて発表  
昭和46年4月14日受付

\*\* (株)神戸製鋼所中央研究所

Table 1. Chemical composition of samples (%).

Sample	C	Si	Mn	P	S	Ti	Al	O	N	Heat treatment
TC	0.12	<0.01	<0.01	0.002	0.005	0.20	0.032	0.0014	0.0013	1300°C×5hr→WQ 900°C×20hr→WQ
TN	0.012	<0.01	<0.01	—	—	0.13	—	0.0073	0.0158	1250°C×2hr→WQ
SCT	0.10	0.32	0.53	0.013	0.014	0.13	—	0.0085	0.0075	1300°C×5hr→WQ 900°C×20hr→WQ

た.

## 2. 実験方法

### 2.1 実験試料

本研究に使用した実験試料の化学成分組成と熱処理条件を示すと Table 1 のとおりであり、TC および TN-試料は真空高周波誘導融解炉を用いて電解鉄を融解し、できるだけガス成分を除去したのち、TC-試料では C, Al および Ti を添加、また TN-試料の場合には炉内に窒素を導入し、0.9 気圧の窒素雰囲気として約 30 min 保持したのち、Ti を添加し、約 1550°C に数分間保ち溶鋼を鑄型に鑄込んで 10 kg 鋼塊をつくった。また SCT-試料では高周波誘導融解炉を用いて大気中で電解鉄を融解して、C 量がほぼ S10C 組成になるように C を加えたのち、Fe-Si, Fe-Mn および Ti を添加し、同様にして 10 kg 鋼塊をつくった。以上のようにして溶製した鋼塊の表面を削りとり、約 20 mmφ に鍛伸したのち、その中央部より実験試料を採取した。なお試料はいずれも黒皮を削除したのち、アルゴン雰囲気中で Table 1 に示したような熱処理をおこない、さらに表面を約 1 mm 削りとつて実験に供した。

実験にさきだち、これらの試料中に存在する化合物の種類を明らかにしておくため、試料を 5% クエン酸ナトリウム-1%KBr-0.6%KI-1%(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液を用いて電解し、抽出した残さについて析出物および介在物の X線回折をおこなった。その結果によれば TC および TN-試料中にみとめられるおもな Ti 化合物はそれぞれ NaCl 型立方格子の TiC および TiN であり、抽出した TiC の (222) 面および TiN の (222) 面よりの回折線を用いて計算した格子定数はそれぞれ 4.329 Å および 4.245 Å であつた。また SCT 試料中にみとめられるおもな Ti 化合物は TiC および TiN であり、そのほかに菱面格子の酸化物 Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の存在が確認された。

Ti 化合物の分離定量法の検討をおこなうにあたり、別途につきのようにして窒化物、酸化物および硫化物を調製した。すなわち窒化物は石英ボートに薄片状に切削

した Ti を入れ、磁製管内に挿入し、アルゴンを導入して管内の空気を完全に除去したのち、あらかじめシリカ・ゲル→Pd 触媒→シリカ・ゲル→活性アルミナ→Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>→アスカライト→P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> からなる回路に通して精製した水素(5%) - 窒素(95%) 混合ガスを約 250 ml/min の流速で通し、1250°C で約 20hr 窒化し、冷却後、生成物を取りだしてメノウ乳鉢ですりつぶし、さらに同様にして 1250°C で約 20hr 窒化してつくった。X線回折によればこのようにして得られた窒化物は NaCl 型立方格子の TiN であり、その格子定数は 4.234 Å であつた。また酸化物は Ti, TiO<sub>2</sub> および Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末を用い、それぞれを計算量ずつはかりとつてよく混合したのち非消耗電極型真空アーク融解炉を用いて、300 mmHg のアルゴン雰囲気中でボタン融解を 2 回くり返し、TiO, Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub>, FeO·TiO<sub>2</sub> および 2FeO·TiO<sub>2</sub> 組成の化合物をつくった。また TiO<sub>2</sub> は市販アナターゼ粉末試料を磁製するつぼにとり、じゅうぶん灼熱して高温安定型のルチルに転移させたものを使用した。以上のようにしてつくった酸化物の X線回折結果を参考までに示すと Fig. 1 のとおりであり、それぞれ立方格子の TiO, 菱面格子の Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 単斜格子の Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub>, 菱面格子の FeO·TiO<sub>2</sub><sup>2</sup> (Ilmenite), 立方格子の 2FeO·TiO<sub>2</sub> (Ulvospinel) および正方格子の TiO<sub>2</sub> (Rutile) に一致する。硫化物は計算量の Ti および S 粉末をはかりとり、よく混合してパイコル管中に入れ、管内を排気して融封したのち、300°C に約 40hr 加熱して反応させ、さらに 800°C で 20hr, 1200°C で 40hr 加熱し、Ti<sub>3</sub>S<sub>4</sub> および TiS 組成の化合物をつくった。これらの硫化物はいずれも六方格子の化合物であり、回折線およびその強度は HAHN らりによる Ti<sub>3</sub>S<sub>4</sub> および TiS のそれにほぼ一致した。なお炭化物は関東化学(株)製の TiC (試薬特級, NaCl 型立方格子) を使用した。

### 2.2 実験方法

(1) 上記のようにして実験室的に調製した Ti 化合物および市販の炭化物約 10mg をはかりとり、酸分解法の場合によく使用される鉍酸すなわち希塩酸、希硫酸、

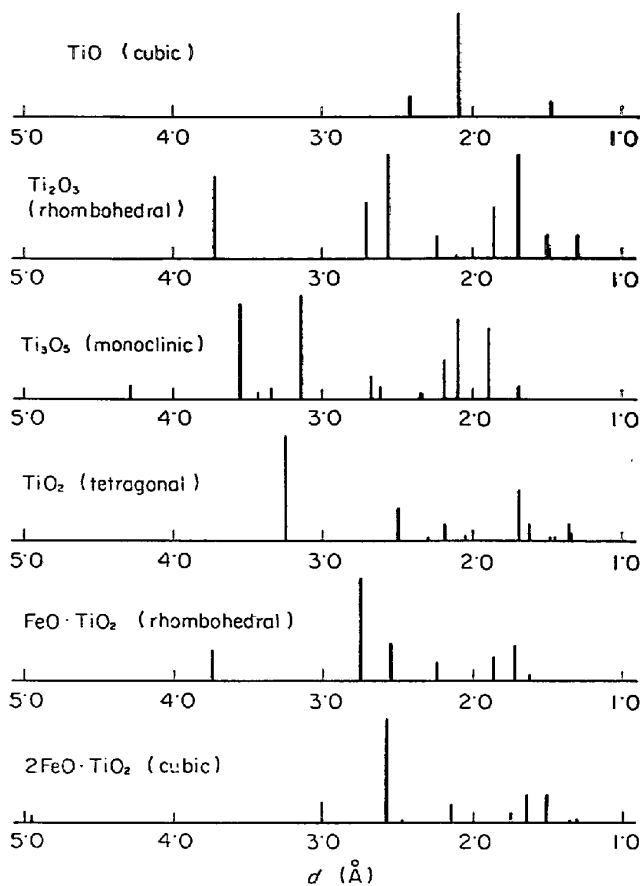


Fig. 1. X-ray diffraction pattern of synthesized Ti oxides.

希硝酸、希フツ酸、リン酸、ハロゲン-有機溶媒法の場合によく用いられるヨウ素-アルコール、臭素-酢酸メチルならびに電解法の場合における5%塩酸-アルコール、7%塩酸-3%塩化第2鉄-エチレングリコールを加え、所定の温度に保持して一定時間反応させたのち、ろ紙パルプを加えてろ紙(5種C)でろ過し、溶液部または残さ中のTiを定量し、各化合物の安定度または分解度を調べた。なおハロゲン-有機溶媒法の場合にはセラフィルター(m)を用いて吸引口過した。

また鋼中のTi化合物については、前掲Table 1に示したTC、TNおよびSCT-試料を用いて酸分解法、ハロゲン-有機溶媒法および定電位電解法を対象とし、Ti化合物の各試薬に対する化学的安定性を比較検討するとともに抽出分離定量の可能性について基本的な検討をおこなった。

酸分解法：ボール盤を用い、試料をできるだけ薄く削り、その一定量をビーカー(100 ml容)にはかりとり、HCl(1+1)、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(1+5)またはH<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>(2+1) 50 mlを加えて時計皿でふたをし、室温分解の場合にはそのまま放置し、加熱分解の場合には所定の温度に保持した湯

浴中につけて試料を分解する。磁石を用いて試料の分解を確認したのちミリポアフィルター(0.1 $\mu$ )またはメンブランフィルター(0.1 $\mu$ )を用いて吸引口過し、不溶性残さをHCl(1+9)および水で順によく洗浄し、ろ過器に付着している残さをろ紙でよくぬぐいとりフィルター上の主残さにあわせて、分析その他の実験に供した。

ヨウ素-アルコール法：切粉または板状試料の一定量をはかりとり、試料1gについてヨウ素-アルコール溶液50 mlをフラスコにとり、アルゴンを吹込んで溶液中にとけている空気を駆除したのち、試料を入れ、アルゴン雰囲気中で試料を磁気攪拌しながら一定の温度下で分解する。磁石を用いて試料の分解を確認したのち、流水中で冷却し、セラフィルター(m)を用いてろ過し、残さをアルコールでよく洗浄する。

ヨウ素-アルコール溶液はヨウ素35gを脱水したメチルアルコール250 mlにとかし、ろ過して不溶性残さを除いたものを使用する。

臭素-エステル法：切粉または板状試料の一定量をフラスコにはかりとり、試料1gについて臭素3 ml、酢酸メチル25 mlを加え、ヨウ素-アルコール法の場合と同様にしてアルゴン雰囲気中で試料を分解する。ただし試料が切粉の場合には、急激な反応によつて温度が急上昇するので、分解温度は徐々にあげる必要がある。試料の分解が終わつたなら、流水中で冷却し、セラフィルター(m)を用いてろ過し、残さをアルコールでよく洗浄する。

定電位電解法：試料の表面をエメリー紙(120/400番)で研まし、アルコールでよく洗浄して乾燥したのち秤量する。試料を白金線でつるしFig. 2に示したように電解槽内に設置し、定電位電解装置(柳本製作所製VE-3型)の設定電位を所定の値に調節したのち、試料を陽極として電解を開始する。この場合、100mA $\times$ 1hrで約0.1gの試料が溶解する。電解をつづけ、所定量の試料の溶解が終わつたころ、試料を電解槽からとりだしてビーカー(100 ml容)内に移し、クエン酸ナトリウム系電解液の場合には試料を1%クエン酸ナトリウムに、塩酸-塩化第2鉄-エチレングリコール電解液の場合にはエチルアルコールに浸し、超音波振とうをおこなつて試料に付着している残さをふるい落とし、電解槽中の電解液にあわせてセラフィルター(m)を用いて吸引口過する。つぎに残さをさきと同様に前者の場合には1%クエン酸ナトリウムと水、後者の場合にはエチルアルコールでよく洗浄する。ろ過器に付着している残さはろ紙でよくぬぐいとり、フィルター上の主残さにあわせ、分析その他の実験に供した。電解後の試料はアルコールでよく洗浄し、

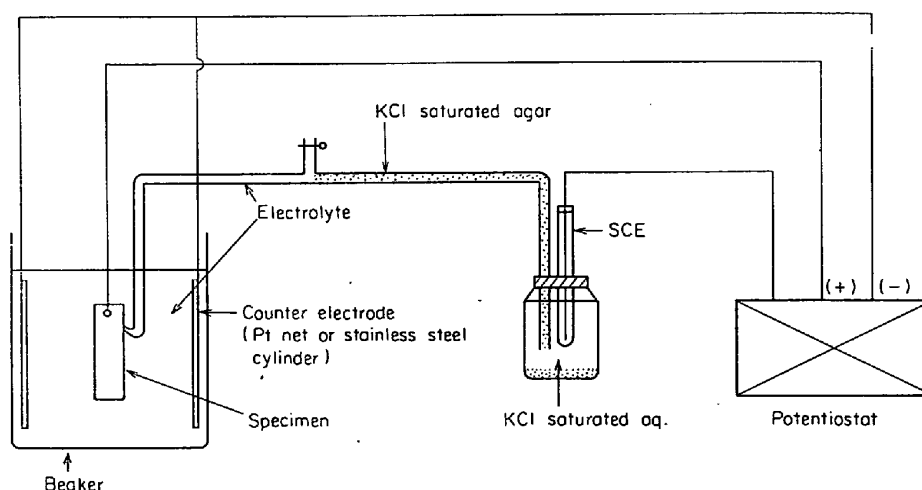


Fig. 2. Circuit diagram of apparatus.

乾燥したのち秤量し、これより試料の溶解量を求める。

なおクエン酸ナトリウム系電解液の成分は5%クエン酸ナトリウム, 1% KBr, 0.6% KI, 1%  $(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$  の水溶液であり, 電解槽には 1 l 容のビーカーを用い, これに Koch-Sundermann 型電解槽の陰極をとりつけて使用し, 電解中は炭酸ガスを約 100 ml/min の流速で吹込んで空気による酸化を防いだ。また塩酸-塩化第2鉄-エチレングリコール電解液の組成は 7% 塩酸, 3%  $\text{FeCl}_3$  のエチレングリコール溶液であり, 電解槽には 300 ml または 500 ml 容のビーカーに白金網(34 mm×80 mm) 2枚を陰極として向かいあわせにとりつけたものを使用した。

### (2) 残さ中の Ti 定量法

上記(1)のようにして得られた残さは口過材とともにビーカー (100 ml 容) に移し, 硫酸 5 ml, 硝酸 5 ml, 過塩素酸 5 ml を加えて加熱分解したのち, さらに加熱をつづけて白煙処理をおこない, 硝酸および過塩素酸を完全に駆除する。この間に液が黒ずんできた場合には, それが透明になるまで硝酸を滴下して有機物を分解する。

また過塩素酸が残っている場合には発色時に沈殿を生ずるので, 白煙処理を完全におこなう必要がある。つぎに室温まで放冷したのち,  $\text{HCl}(1+1)$  5 ml および少量の水を加えて加温し, 塩類を溶解する。冷却後, 水でメスフラスコ (100 ml) 内に洗い移し, 標線までうすめてよく振り混ぜる。この溶液の 1 部をメスフラスコ (50 ml) に分取し, 10% アスコルビン酸溶液 8 ml を加えて  $\text{Fe}^{3+}$  を還元したのち,  $\text{HCl}(1+1)$  5 ml および 1.5% ジアンチピリルメタン溶液 20 ml を加え水で標線までうすめ, よく振り混ぜたのち約 20 min 放置し, 対照液としてジアンチピリルメタン溶液だけを加えずに同様に操作して得た溶液を用い, 波長 385 m $\mu$  における吸光度

を測定し, 別に作成した検量線より Ti 量を求める。なお Ti 以外の合金元素が非常に少ない場合には対照液として水を使用してもさしつかえない。

ジアンチピリルメタン溶液はジアンチピリルメタン 15 g を水 300 ml と  $\text{H}_2\text{SO}_4(1+1)$  30 ml にとかし, 水で 1 l に希釈してつくる。

## 3. 実験結果および考察

### 3.1 Ti 化合物の分析化学的性質

#### (1) 酸化物

前記 2.1 のようにして実験室的に調製した各種化合物をメノウ乳鉢で 200 メッシュ以下に粉碎したのち, 10 mg をビーカー (100 ml 容) にとり  $\text{HCl}(1+1)$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4(1+5)$ ,  $\text{HNO}_3(1+3)$ ,  $\text{HF}(1+20)$  および  $\text{H}_3\text{PO}_4(2+1)$  それぞれ 50 ml を加えて約 90°C の湯浴中で静置した場合の分解速度を調べた結果を示すと Fig. 3 のとおりである。この結果によれば, Ti-O 2 元系の酸化物はいずれの鉱酸に対しても, Ti の原子価が高いほどその酸化物の化学的安定度は大きいことがわかる。とくに  $\text{TiO}_2$  は 90°C で処理してもほとんど分解せず, また酸化性の鉱酸である硝酸にはいずれの原子価状態にある酸化物もひじょうに安定であり, 事実上作用されないと考えてもさしつかえない。しかし Fe-Ti-O 3 元系の酸化物は比較的分解されやすく, 鉱酸に対しては  $2\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$  は  $\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$  よりもかなり安定度は低い。またいずれの酸化物についても, それらの鉱酸に対する化学的安定度は  $\text{HNO}_3(1+3) > \text{H}_2\text{SO}_4(1+5) \geq \text{H}_3\text{PO}_4(2+1) > \text{HCl}(1+1) > \text{HF}(1+20)$  順に低くなることがわかる。

ENRICH<sup>2)</sup> によれば Ti 酸化物は一般に鉱酸およびアルカリには非常に安定であり, O 量の多いほどその安定性はまし, 臭素水中で加熱してもほとんど分解しないと

いわれている。DAWIHL ら<sup>3)</sup>は TiO を塩酸、硫酸および硝酸で分解した。PATSCHEKE ら<sup>4)</sup>も TiO を CO<sub>2</sub> 雰囲気中で塩酸、硫酸、硝酸などで処理し、容易に分解することを報告しており、EBELMEN<sup>5)</sup>は Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は硫酸に容易にとけるが、塩酸および硝酸にはほとんど作用されないことを認めている。また FRIEDEL ら<sup>6)</sup>によれば Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> はフッ酸、硫酸および王水によつて容易に分解し、RUFF ら<sup>7)</sup>によれば Ti<sub>7</sub>O<sub>12</sub> は非常に安定な化合物であるがフッ酸またはフッ酸-硝酸、硝酸-過マンガン酸カリウムなどによつて分解することを認めており、WEDEKIND ら<sup>8)</sup>は Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub> は Ti<sub>7</sub>O<sub>12</sub> とほぼ同様な化学的性質をもつていと述べている。一般に TiO<sub>2</sub> は濃硫酸およびフッ酸以外の鉱酸には安定であるが、硫酸やフッ酸に対する性質

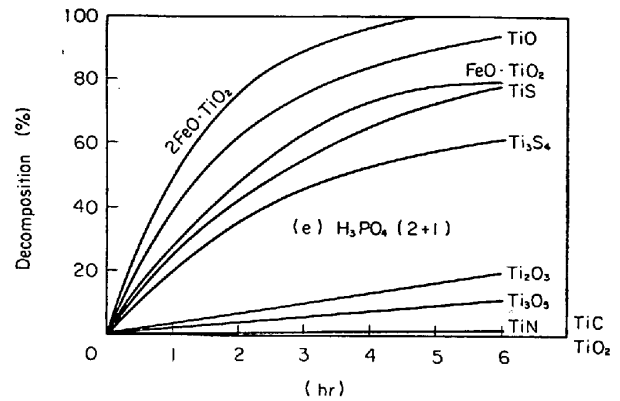
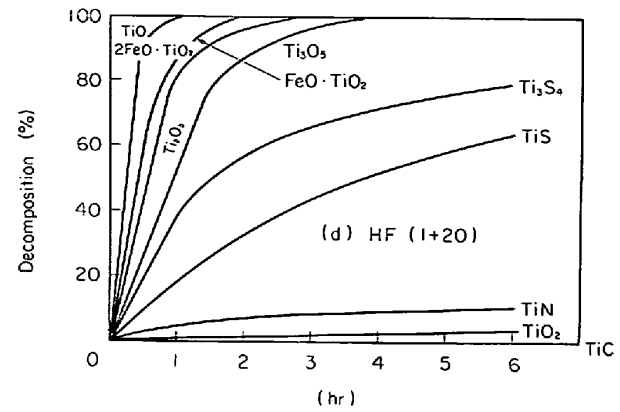


Fig. 3. Decomposition of Ti compounds by mineral acids at 90°C.

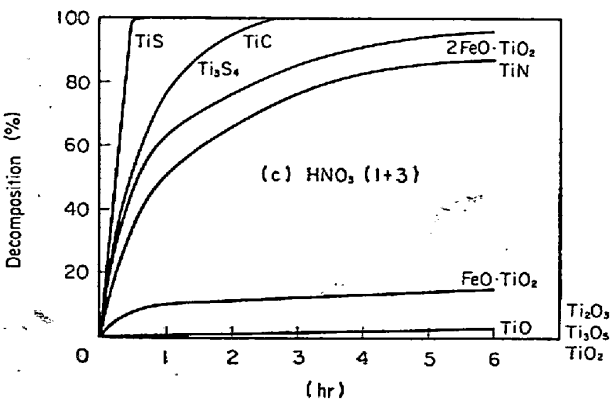
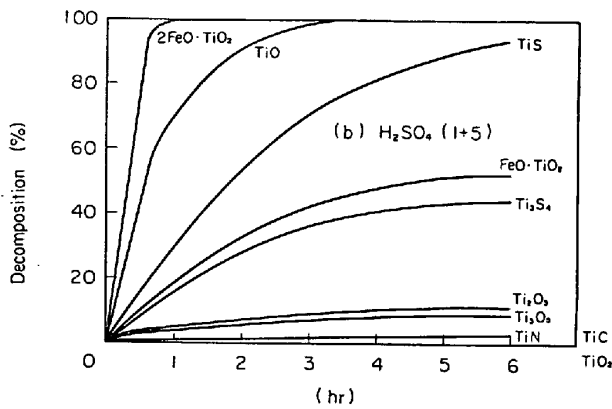
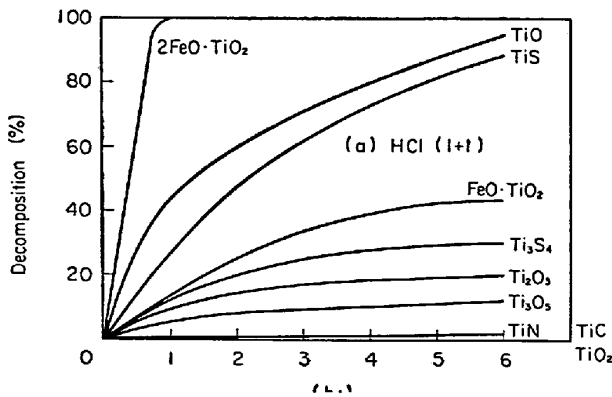


Table 2. Chemical behavior of Ti oxides by GMELIN.

Reagent	TiO <sub>0.69</sub>	TiO <sub>1.00</sub>	TiO <sub>1.50</sub>	TiO <sub>1.75</sub>
40% HF	***	*** (hot) **	*** (hot)	**
heat. conc. HCl	**	**	†	†
heat. conc. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	***	**	*	*
heat. conc. HNO <sub>3</sub>	*	*	†	†
heat. conc. NaOH	*	*	†	†
hot 30% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	*	*	†	†

は TiO<sub>2</sub> の製造方法にいちじるしく依存し、WEISS ら<sup>9)</sup>によれば TiO<sub>2</sub> の硫酸に対する反応は H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の存在によつて促進されるといわれる。

GMELIN<sup>10)</sup> による各種 Ti 酸化物の試薬に対する化学的安定性を示すと Table 2 のとおりである。

これらの報告と本実験結果とは化合物の調製方法や実験条件に若干の相違があり、またかなり古い報文では化

化合物の同定法や分析法に問題があつて、必ずしもその結果は一致しないが、Ti 酸化物はその原子価が高くなるにしたがつて化学的安定性は大きくなり、もつとも高い酸化状態にある  $TiO_2$  はフッ酸、濃硫酸以外の鉍酸にはまったく安定であると考えられる。また従来うすい鉍酸には安定であると考えられていた  $FeO \cdot TiO_2$  は本実験では徐々に鉍酸に作用され、 $2FeO \cdot TiO_2$  はさらに不安定であつた。

### (2) 炭化物

Fig. 3 に示したように  $TiC$  は非常に安定な化合物であり、 $HNO_3(1+3)$  には容易に酸化されて分解するが、中性または還元性の条件下では  $HCl(1+1)$ 、 $H_2SO_4(1+5)$ 、 $HF(1+20)$  および  $H_3PO_4(2+1)$  にはほとんど作用されない。

古くは MOISSAN<sup>11)</sup>によつて  $TiC$  は鉍酸には安定であるが、王水には容易に分解することが知られており、EHRlich<sup>12)</sup>によれば希フッ酸に比較的容易に分解し、SHIEMEN<sup>13)</sup>は硝酸によつて容易に分解することを、また成田ら<sup>14)15)16)</sup>はうすい塩酸、硫酸、フッ酸、リン酸などにはとけず硝酸または酸化剤の存在下では上記のような鉍酸には徐々に分解することを報告している。OAWIHLら<sup>17)</sup>によれば  $TiC-TiO$  固溶体は希硫酸に分解する。これらの結果と本実験結果との間には一部相違する点もあるが、一般に  $TiC$  は還元性またはそれに近い条件下では鉍酸によつてほとんど作用されないと考えてさしつかえない。

### (3) 窒化物

Fig. 3 に示したように実験室的に調製した  $TiN$  は炭化物と同様に化学的にかかなり安定な化合物であり、 $HNO_3(1+3)$  には容易に分解し、フッ酸 (1+20) には徐々に分解するが、 $HCl(1+1)$ 、 $H_2SO_4(1+5)$  および  $H_3PO_4(2+1)$  に対する分解速度はきわめて小さく、室温下では事実上分解しない。

$TiN$  の化学的性質に関するこれまでの研究報告によれば FRIEDRICH ら<sup>18)</sup>は塩酸、硫酸および硝酸に対しては作用されず、王水とともに加熱すると容易に分解し、RUFF ら<sup>19)</sup>は濃硫酸または硝酸にフッ酸を加えて処理すると簡単に分解するが、希硫酸、希硝酸には作用されないこと、HENDERSON ら<sup>20)</sup>は濃硫酸に徐々に分解すること、また成田<sup>15)</sup>は希塩酸、希硫酸、アルカリには安定であり、認め得る速度では分解されないがフッ酸には比較的容易に分解することを報告している。前川ら<sup>21)</sup>によれば希塩酸による加熱、6N NaOH による煮沸およびヨウ素-アルコール溶液には安定であるが硫酸白煙処理で簡単に分解するといわれている。これらの報告と本実験結

果との間にはかなり食い違いがあるが、これは難溶性化合物の分解速度が、結晶粒の大きさ、表面状態、熱履歴などに大きく依存し、またその組成すなわち Ti と N との原子数の比率にもいちじるしく左右される結果であると考えられる。いずれにしても  $TiN$  組成の窒化物は炭化物について安定な化合物であり、酸化性の鉍酸およびフッ酸以外の鉍酸にはきわめて安定であるといえる。

### (4) 硫化物

実験室的に調製した硫化物  $TiS$  および  $Ti_3S_4$  は Fig. 3 に併示したように鉍酸に対して比較的に不安定な化合物であり、 $HNO_3(1+3)$  には容易に分解し、そのほかの鉍酸にも徐々に分解する。

Ti 硫化物に対する化学的な検討はあまりおこなわれていないが、PFORDTEN<sup>22)</sup>によれば  $Ti_2S_3$  は希酸やアルカリに対しては安定な化合物であるが温フッ酸、濃硝酸および濃硫酸には容易に分解し、 $TiS_2$  は温フッ酸、濃塩酸、希硫酸、アンモニア水によつて分解され、また成田ら<sup>15)</sup>は  $TiS$  は室温下においてうすい還元性の鉍酸で処理した場合、分解速度は非常に小さく、少なくとも 1 hr 以内では無視しうる程度しか作用されないことを認めている。BILTZ ら<sup>23)</sup>の検討結果を Table 3 に示したが、前記酸化物の場合とは異なり、Ti の原子価が高いほどその硫化物の鉍酸に対する安定度は低下することがわかる。

### 3.2 抽出分離法からみた化学的特性

上記(1)~(4)に述べた実験結果から酸分解法における各種 Ti 化合物の挙動をだいたいつかむことができる。そこで本項では電解法、ハロゲン-有機溶媒法に使用す

Table 3. Chemical behavior of Ti sulfides by BILTZ et al.

Reagent	$Ti_2S$	$TiS$	$Ti_2S_3$	$TiS_2$	$TiS_3$
heat. conc. HCl	***	***	***	***	—
heat. conc. $H_2SO_4$	***	***	***	***	***
heat. conc. $HNO_3$	**	**	***	***	***
hot Br- $H_2O$	**	**	***	***	***
boil NaOH soln.	†	†	†	***	***
hot $H_2O_2$	**	***	***	***	***

Note: † stable  
\* decompose slightly  
\*\* decompose gradually  
\*\*\* decompose easily

Table 4. Chemical behavior of Ti compounds (decomposed %).

Com- pounds	Reagent	5% HCl	7% HCl, 3%	Br-CH <sub>3</sub>	I-CH <sub>3</sub> OH	HCl (1+1)	HNO <sub>3</sub> (1+1)	HNO <sub>3</sub> (1+3)
		in C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	FeCl <sub>3</sub> in (CH <sub>2</sub> OH) <sub>2</sub>	COOCH <sub>3</sub>		KClO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	KMnO <sub>4</sub>
Time	Temp. (°C)	Room temp.	Room temp.	60	60	90	Boil	90
		24 hr	24 hr	4 hr	4 hr	2~3 min	10 min	15 min
TiO		< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	20	1
Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	7	< 1
Ti <sub>3</sub> O <sub>5</sub>		< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	4	< 1
TiO <sub>2</sub>		< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
FeO·TiO <sub>2</sub>		< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
2 FeO·TiO <sub>2</sub>		< 1	< 1	< 1	< 1	7	38	3
TiS		< 1	< 1	95	98	63	49	6
Ti <sub>3</sub> S <sub>4</sub>		< 1	< 1	67	70	86	99	98
TiC		< 1	< 1	< 1	< 1	54	94	85
TiN		< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	97	90
							52	26

る代表的な試薬と後述の化合物の分離段階に使用するおもな試薬に対する挙動について検討をおこなった結果を述べる。

実験結果を一括して示すと Table 4 のとおりであり、この結果によれば、いずれの化合物も電解抽出法においてよく使用される酸性電解液すなわち 5% 塩酸-アルコールおよび 7% 塩酸-3% 塩化第 2 鉄-エチレングリコール溶液自体にはきわめて安定であり、ほとんど作用されない。またハロゲン-有機溶媒法において使用される代表的な溶液すなわち臭素-酢酸メチルおよびヨウ素-アルコール溶液に対しては硫化物以外の化合物もほとんど作用されない。したがって鋼中に析出する Ti 化合物の分析化学的性質が実験室的に調製したこれらの化合物のそれと同じであるとすれば、電解法あるいはハロゲン-有機溶媒法は Ti 鋼中の非金属介在物の抽出にかなり有力な手段となることがわかる。

また Ti 化合物の相互分離を検討するために行なった酸化剤に対する挙動をみると、各化合物を HCl(1+1) 50 ml-5% KClO<sub>3</sub> 10 ml で加熱処理した場合、Ti-O 2 元系酸化物および TiN は作用されず、ほぼ定量的に残るが、硫化物および炭化物は短時間の処理で比較的容易

に分解し Fe-Ti-O 系酸化物は徐々に分解する。HNO<sub>3</sub>(1+1) 50 ml-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(46%) 5 ml で煮沸処理した場合には TiO<sub>2</sub> 以外の Ti-O 2 元系酸化物は徐々に分解し、その分解速度は前述のように Ti の酸化状態が低いほど大きく、Fe-Ti-O 3 元系酸化物では FeO·TiO<sub>2</sub> に比べて 2FeO·TiO<sub>2</sub> の分解速度はかなり大きい。この酸化剤に対しては硫化物および炭化物は簡単に分解し、窒化物も容易に分解する。また HNO<sub>3</sub>(1+3) 50 ml に飽和 KMnO<sub>4</sub> 溶液 5 ml を加えて 15 min 加温したのち H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(1+1) を滴下して MnO<sub>2</sub> の沈殿を分解した場合には酸化物はほとんど作用されないが、TiN は徐々に分解され、硫化物および炭化物は容易に分解される。これらの実験結果を参考にして、後述の炭化物と窒化物および酸化物との分離には HCl(1+1) 50 ml-5% KClO<sub>3</sub> 10 ml を使用することとした。

### 3.3 鋼中の Ti 化合物の抽出分離定量法の検討

#### (1) 鋼中の炭化チタン

Table 1 に示した成分組成の TC-試料を用い、酸分解法、ハロゲン-有機溶媒法および定電位電解法による TiC の抽出分離について検討をおこなった結果を示すと Table 5-a および b のとおりである。この実験結果によ

Table 5-a. Determination of TiC in the steel (TC) by acid and halogen organic solvent.

Method	Acid dissolution						Halogen organic solvent			
	HCl(1+1)		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (1+5)		H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (2+1)		Br-CH <sub>3</sub> COOCH <sub>3</sub>		I-CH <sub>3</sub> OH	
Reagent										
Temp (°C)	30	95	30	95	30	95	30	60	30	60
Time	24°	35'	30°	1°30'	51°	2°40'	6°20'	40'	7°30'	1°10'
Ti extracted (%)	0.200 0.204	0.203 0.201	0.201 0.203	0.200 0.205	0.206 0.201	0.205 0.204	0.201 0.205	0.204 0.201	0.202 0.204	0.200 0.202

Samples are taken 1.0g

Table 5-b. Determination of TiC in the steel (TC) by electrolysis.

5% Na-citrate, 1% KBr 0.6% KI, 1% (NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Anode potential (mV vs. S. C. E.)	-550	-450	-400	-300	-200
	Ti (%)	0.204	0.200	0.206	0.203	0.214
7% HCl, 3% FeCl <sub>3</sub> in (CH <sub>2</sub> OH) <sub>2</sub>	Anode potential (mV vs. S. C. E.)	-280	-200	-100	0	+100
	Ti (%)	0.200	0.200	0.203	0.206	0.205

Table 6-a Determination of TiN in the steel (TN) by acid dissolution and halogen organic solvent.

Method	Acid dissolution						Halogen organic solvent			
	HCl(1+1)		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (1+5)		H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (2+1)		Br-CH <sub>3</sub> COOCH <sub>3</sub>		I-CH <sub>3</sub> OH	
Temp (°C)	30	90	30	90	30	90	30	60	30	60
Time	5°40'	15'	4°10'	30'	5°20'	1°10'	1°40'	17'	1°45'	25'
Ti extracted (%)	0.064 0.062	0.064 0.064	0.064 0.064	0.066 0.066	0.062 0.066	0.064 0.066	0.063 0.062	0.064 0.062	0.063 0.064	0.064 0.063

Samples are taken 1.0g

Table 6-b. Determination of TiN in the steel (TN) by electrolytic methods.

5% Na-citrate, 1% KBr 0.6% KI, 1% (NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		15% Na-citrate 30% Citric acid		7% HCl, 3% FeCl <sub>3</sub> in ethylene glycol	
Anode potential (mV vs. S.C.E.)	Ti extracted (%)	Anode potential (mV vs. S.C.E.)	Ti extracted (%)	Anode potential (mV vs. S.C.E.)	Ti extracted (%)
-550	0.066	-550	0.064	-300	0.063
-500	0.064	-500	0.065	-250	0.065
-400	0.064	-400	0.065	-200	0.066
-300	0.063	-300	0.064	-150	0.064
-200	0.065	-200	0.063	-100	0.065

れば酸分解法およびハロゲン-有機溶媒法では試料の分解にいずれの試薬を用いても抽出残さ中の Ti の定量値には差は認められず、また試料の分解温度の影響も認められない。電解法の場合も電解液の種類および陽極電位による差は認められず、抽出残さ中の Ti の定量値は分析誤差の範囲内で酸法およびハロゲン有機溶媒法による定量値とよく一致している。このことは前記 3.1 および 3.2 に述べた TiC の化学的性質から予想される結果と一致しており、鋼中に析出する TiC は実験室的に調製した炭化物または市販の炭化物と非常によく似た化学的性質を持つていることがわかる。したがって鋼中より TiC を抽出分離する場合にはいずれの抽出法を適用してもよいわけであるが、本実験試料中の TiC のように化学的に安定な炭化物の抽出分離に際しては電解法やハロゲン-有機溶媒法に比べて操作の簡単な酸分解法のほうが得策であるといえよう。

しかしながら鋼中に存在する TiC の化学的安定度はその析出条件にいちじるしく左右され、連続冷却過程

中に析出するような非常に微細な炭化物は希鉍酸により分解されるおそれがあり<sup>24)</sup>、ハロゲン溶液によつて容易に酸化されることも考えられる。また一般に希鉍酸に対しては安定であると考えられている VC も鋼中にきわめて微細 (100Å 以下) に析出したものは酸分解法の際に一部分解することが認められている<sup>25)26)27)</sup>ので、このような場合には電解法を適用することが必要であろう。

### (2) 鋼中の窒化チタン

Table 1 に示した成分組成 TN-試料を用いて前記炭化チタンの場合と同様にして、酸分解法、ハロゲン有機溶媒法および定電位電解法による TiN の抽出分離について検討を行なつた結果を示すと Table 6-a および b のとおりである。この実験結果によれば炭化チタンの場合と同様に、酸分解法およびハロゲン-有機溶媒法では試料の分解にいずれの試薬を用いても、また試料の分解温度を変えても抽出残さ中の Ti の定量値には差は認められない。電解法の場合も電解液の種類および陽極電位による差は認められず、抽出残さ中の Ti の定量値は酸法



Table 7. Effect of standing time on extraction of TiN at 90°C (%).

Acid	Time (hr)		
	0	1	5
HCl (1+1)	0.064	0.054	0.022
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (1+5)	0.066	0.050	0.019
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (2+1)	0.065	0.066	0.059

およびハロゲン-有機溶媒法の場合とよく一致した。この結果より、本試料中の TiN はいずれの抽出法を適用しても完全に抽出分離されるものと思われるが、Table 7 に示したように酸分解法を適用した場合には試料分解後の放置によつて残さ中の Ti 定量値の低下することが認められた。この傾向は分解酸に H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(1+5) を使用したときにもつとも顕著であり、H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>(2+1) では抽出した TiN の分解速度は比較的に小さい。このような結果から鋼中の TiN を酸分解法によつて抽出分離する場合には、できるだけ薄く削りとつた切粉試料を使用して分解所要時間の短縮をはかるとともに、試料の分解を確認したのち、ただちに口過することが必要であり、さらに分解酸には H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>(2+1) を使用したほうが望ましいと考えられる。このことは前記 3.1 および 3.2 に述べた TiN の化学的性質に比べて、鋼中に析出する TiN が希硫酸に対して不安定であることを示している。川村ら<sup>28)</sup>によれば Fe-Ti-N 系試料中に析出した TiN は 6N HCl に作用されるが、Fe-Ti-N-C 系試料中に析出した TiN は析出粒の大きさ、形状などが前者の場合とほとんど同じであるにもかかわらず 6N HCl には安定であつた。このように、鋼中に存在する TiN の化学的性質はその析出条件や共存元素などによつていちじるしく左右されるので、鋼中の TiN を抽出分離するには、電解法を適用するのがもつとも適当であると考えられる。

### (3) 鋼中の Ti 化合物の抽出

Table 1 に示した成分組成の SCT-試料を用い、酸法および電解法による Ti 化合物の抽出分離について検討

を行なつた結果を示すと Table 8 のとおりである。この結果によれば、試料を HCl(1+1)、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(1+5) および H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>(2+1) で分解した場合、抽出残さ中の化合物型 Ti 量はリン酸法はやや高い値を示すが塩酸および硫酸法ではほぼ一致し、またいずれの場合も試料分解温度の影響はほとんど認められない。しかしながらうすい鉍酸たとえば HCl(1+2) を使用した場合には、Table 8 に併記したように試料分解に長時間を要し、かえつて定量値の低下を招くことを認めた。すなわち Ti 化合物の抽出には分解時間の短縮をはかることが重要であり、したがつて酸分解法を適用する場合には攪拌または超音波発振器を使用して振盪するとか、なるべく薄い切粉試料を使用するとかの手段を構じて、できるだけすみやかに試料を分解することが必要である。

また Table 8 に示した結果によれば酸分解法では電解法による化合物型 Ti の定量値に比べて低い値を示している。一方 SCT 試料中に認められる Ti 化合物は、抽出残さの X 線回折ならびに制限視野電子線回折によれば、おもに TiC、TiN および Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> であり、そのほかにわずかに Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub> が存在していた。本試料中には約 0.014% の S が存在するが、試料中には硫化チタンの存在は認めることができず、S の大部分は MnS および (Mn, Fe)S である。このような事実ならびに前記 3.1、3.2 に述べた実験結果から考えると酸分解法による化合物型 Ti の定量値がやや低い値を示すのは、おもに酸化チタンの存在に起因するものであると考えられる。したがつて鋼中の化合物型 Ti を抽出分離するには電解法を適用する必要がある。

### 3.4 鋼中 Ti 化合物の態別分離定量法に関する検討

Ti 鋼中に存在する酸化チタンの形態については後述のようにまだ検討の余地があるが、本実験に用いた SCT-試料中において確認された酸化物は Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> および Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub> であること、また前掲 Table 4 の 6 および 7 欄に示した HCl(1+1)-KClO<sub>3</sub> および HNO<sub>3</sub>(1+1)-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> に対

Table 8. Determination of Ti compounds in the steel (SCT).

Method	Acid dissolution						Electrolysis
	HCl (1+1)		HCl (1+2)		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (1+5)	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (2+1)	
Condition	Room temp.	90°C	Room temp.	90°C	90°C	90°C	5% Na-citrate 1% KBr, 0.6% KI 1% (NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 475mV vs. S.C.E.
	Time	50°	35'	100°	1°30'	25'	
Ti extracted (%)	0.116 0.114	0.116 0.115	0.111 0.107	0.102 0.110	0.115 0.115	0.121 0.119	0.128 0.124

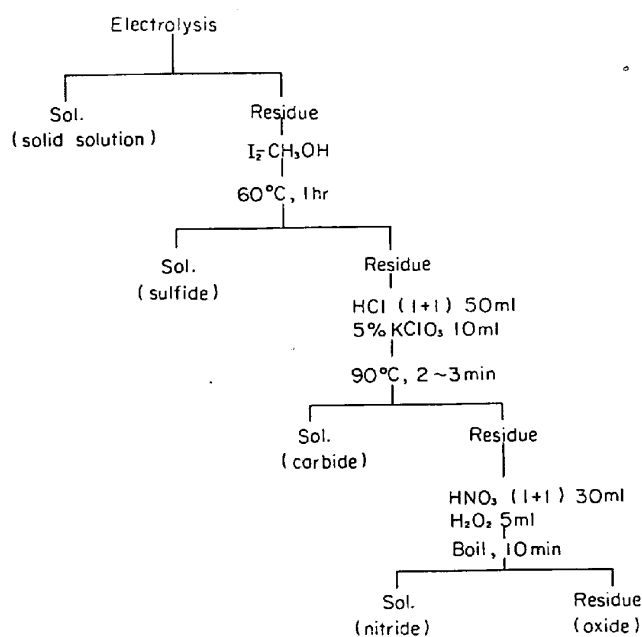


Fig. 4. Flow chart of phase analysis of Ti in steel.

する酸化物の化学的性質を考慮し、酸化物が比較的安定な  $TiO_2$ ,  $Ti_3O_5$ ,  $Ti_2O_3$  または  $FeO \cdot TiO_2$  であるとすれば、鋼中の Ti 化合物の態別分離定量の可能性が生まれてくる。すなわち Fig. 4 に示したように、まず電解抽出によって固溶 Ti と化合物型 Ti とを分離したのち、残さをヨウ素-アルコールあるいは臭素-酢酸メチルで処理して硫化チタンを分解し、つぎに  $HCl(1+1)-KClO_3$  で処理して  $TiC$  を分解し、さらに  $HNO_3(1+1)-H_2O_2$  煮沸によって  $TiN$  を分解したのち最後に残った残さ中の Ti を酸化物型 Ti とする方法が考えられる。そこでこの方法による SCT-試料中の Ti 化合物の態別定量を試みた。その結果を示すと Table 9 のとおりであり、硫化物型 Ti はほとんど定量されず、無視しうる程度であり、固溶 Ti ならびに炭化物、窒化物および

Table 9. Results of phase analysis of Ti in the steel (SCT) (%).

Sol. Ti	Ti as carbide	Ti as nitride	Ti as oxide	Total
0.009	0.101	0.018	0.008	0.136
0.008	0.099	0.017	0.009	0.133

Table 10. Effect of HCl concentration on decomposition of  $TiC$  and  $TiN$  in steel by  $HCl-KClO_3$  treatment (extracted Ti %).

Sample	Conc.	10%	20%	30%	40%	50%	not treated
	TN		0.054	0.048	0.047	0.045	0.045
TC		0.135	tr.	tr.	tr.	tr.	0.202

Treated at 90°C for several minutes

酸化物型 Ti の定量値に対する再現性はすこぶる良好である。しかしながら窒化物型 Ti の定量値は別に試料を希塩酸にとかし、その残さ中より定量した N の定量値 (0.0063%) から計算される値 (0.022%) よりも若干低い。

LEVE ら<sup>29)</sup>によれば鋼中に析出する  $TiN$  は  $HNO_3(1+1)$  や王水に容易に分解し、10% $HNO_3-4\%KMnO_4$ , 20% $(NH_4)_2S_2O_8-4\%KMnO_4$  に徐々に分解するといわれており、また KOCH ら<sup>30)</sup>によれば Ti 鋼を窒化して得た  $TiN$  は 20% $HCl$ , 50% $H_2SO_4$  および 50% $NaOH$  で 1 hr 煮沸するとそれぞれ 5~30%, 5~30% および 5% 以下の  $TiN$  が分解するといわれている。若松<sup>31)</sup>は  $HCl(1+2)$  によって試料を分解して得た残さを  $HNO_3(1+1)$  煮沸および  $HNO_3(1+1)-H_2O_2$  煮沸によってそれぞれ選択的に  $TiC$  ならびに  $TiN$  を分解し、最後に残った残さ中から Ti 酸化物を定量している。また沢村ら<sup>32)</sup>は Ti 酸化物は濃硫酸に可溶であるが、 $TiN$  は不溶であるとして酸化物と窒化物とを分離している。これらの研究結果から考えると鋼中の  $TiN$  はその析出状態のいかんによつては、酸化剤を含む  $HCl$  や  $HNO_3$  にかなり分解されることも了解できる。

そこで TC および TN-試料より電解法によつて抽出した残さを  $HCl-KClO_3$  によつて処理し、 $TiC$  および  $TiN$  の分解におよぼす  $HCl$  濃度の影響について検討をおこなつた。その結果を示すと Table 10 のとおりであり、 $HCl$  濃度 20% 以上で  $TiC$  の分解は完全であつたが、 $TiN$  は  $HCl$  濃度 10% でも若干分解し、20% 以上では 25~30% ほどが分解するがほぼ一定値を示すことを示した。この傾向は  $KClO_3$  のかわりに  $KBrO_3$  を用いても同様である。すなわち抽出残さ中より  $TiC$  を  $HCl-KClO_3$  処理によつて選択的に分解する場合、 $TiN$  も 1 部分解することがわかる。この不安定な窒化物は非常に微細な  $TiN$ , あるいは C を固溶した  $Ti(NC)$  であると考えられる。

著者の 1 人<sup>15)</sup>は鋼中の  $TiN$  がフッ酸に比較的に作用されやすいことを利用して Fig. 5 に示したような方法を用い、鋼中の Ti 化合物の分離定量をおこなつた。しかしこの場合比較的結晶粒の大きい安定な  $TiN$  の分解

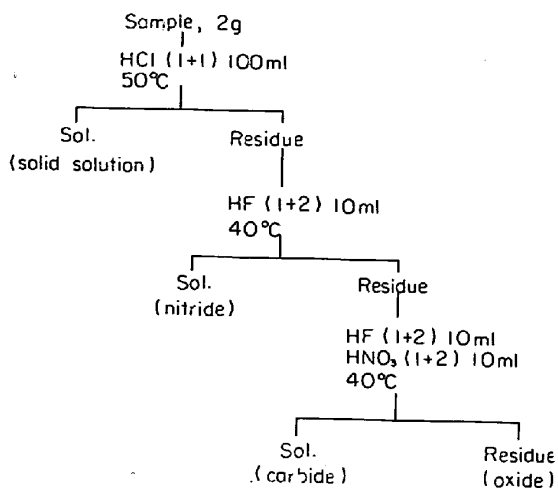


Fig. 5. Flow chart of phase analysis of Ti in steel by NARITA et al.<sup>15)</sup>

また成田ら<sup>15)</sup>によつてエレクトロスラグ再融解したステンレス鋼中に、六方格子の  $Ti_2CS$  が存在することが確認されている。

以上のようなことを考えると、上述の抽出分離定量法は鋼中の Ti 化合物のおおざっぱな存在形態を知る手段として便宜的に用いることができるが、鋼中に存在する Ti 化合物を抽出し、試薬に対する化学的安定度の差を利用してそれぞれの分子種の化合物を分離定量しようとする自体に相当問題があり、このような試みは非常にむずかしく、また得られた定量値に対する信頼性と冶金学的意義にも問題ある。したがつて現段階ではむしろ固溶 Ti と化合物型 Ti の分離定量法にとどめ、X線回折、電子線回折あるいは EPMA などによる Ti 化合物の組成ならびに構造解析を積極的に起こない、分子種および結晶構造を把握し、目的に応じて抽出残さの分離定量法を適用することが望ましい。

速度が小さく、処理時間の調整が非常にむずかしく、TiN の分解を確認しにくいらいがある。

従来の Ti 化合物の抽出分離定量法では生成する化合物を単に酸化物、硫化物、炭化物、窒化物というように分類し、しかも酸化物については非常に安定な  $TiO_2$  や比較的安定な  $FeO \cdot TiO_2$  などについてしか検討していないものが多い。しかしながら Fig. 6 に示したように Ti 添加量や脱酸条件の違いによつて種々の組成の酸化物が生成する。しかもそれぞれの化合物、たとえば TiC と TiN は相互に溶解度を持つており、MnS あるいは FeS 中に  $TiS^*$  が固溶するともいわれる<sup>42)~44)</sup>。

4. 総 括

実験室的に調製した各種の Ti 化合物の試薬に対する化学的安定度を調べ、Fe-Ti-C 系、Fe-Ti-N 系および実際鋼組成の Ti 鋼を用いて酸分解法、ハロゲン有機溶媒法および定電位電解法による鋼中 Ti 化合物の抽出分離定量法について基本的な検討をおこなつた。その結果を総括するとつぎのとおりである。

1. 実験室的に調製した各種の Ti 化合物の試薬に対する化学的安定度を示すと Fig. 3 および Table 4 のとおりであり、

(1)  $TiO_2$  はいずれの試薬に対しても非常に安定で

\* 鋼中において生成する  $TiS$  はクエン酸ナトリウム系溶液あるいは高い塩酸電解液を用い、電解法によつて定量的に抽出できるといわれている。

Investigator	Oxide												
	0.001	0.002	0.005	0.01	0.02	0.05	0.1	0.2	0.5	1.0	2.0	5.0	10
B. K. LIAUDIS and A. M. SAMARIN <sup>33)</sup>													
K. SAMBONGI et al. <sup>34)</sup>													
H. WENTRUP and G. HIEBER <sup>35)</sup>													
E. L. EVANS and H. A. SLOMAN <sup>36)</sup>													
R. L. HADLEY and G. DERGE <sup>37)</sup>													
J. CHIPMAN <sup>38)</sup>													
F. D. RICHARDSON <sup>39)</sup>													
K. SEGAWA et al. <sup>40)</sup>													
Y. KOJIMA et al. <sup>41)</sup>													

Fig. 6. Deoxidation products of titanium by various investigators.

あり、Ti の原子価が小さくなるにしたがつて Ti 酸化物の化学的安定性も低下し、FeO と結合した Ti 酸化物の安定度はいちじるしく低い。

(2) TiC は酸化性の試薬以外には非常に安定である。

(3) TiN は酸化性の鉍酸およびフッ酸以外の試薬に対しては TiC について安定である。

(4) Ti 硫化物は酸化性の鉍酸およびハロゲン-有機溶媒には容易に分解され、その他の鉍酸には徐々に作用される。

2. 鋼中に析出する TiC は化学的に安定であり、酸分解法、ハロゲン-有機溶媒法または電解法によつて完全に抽出分離することができる。

3. 本実験に使用した Fe-Ti-N 系試料中の TiN は酸分解法、ハロゲン-有機溶媒法または電解法のいずれの方法によつても定量的に抽出分離できるが、試料の溶解に鉍酸を使用した場合には、試料分解後の時間の経過とともに抽出された TiN が徐々に分解する。TiN の化学的安定度はその析出形態によつていちじるしく左右されるので、鋼中の TiN 抽出には電解法を適用したほうがよい。

4. 鋼中の Ti 化合物を抽出する場合には、化学的に不安定な状態で析出した化合物や鉍酸に比較的分解されやすい低原子価の Ti 酸化物、Fe-Ti-O 系酸化物、さらに化学的に不安定な Ti 硫化物などの存在を考慮すると電解法を適用する必要がある。

5. 鋼中に析出する Ti 化合物を抽出したのち、試薬に対する安定性の差を利用して、残さの 2 次分離をおこない、形態別に定量することはもちろん意義のあることであり、より適切な 2 次分離方法の検討をおこなうことは必要であるが、鋼種や析出形態によつて Ti 化合物の分析化学的挙動は異なってくるので、正確な定量値を得ることは期待しがたく、現段階ではむしろ鋼中の析出物ならびに介在物を完全に抽出したのち、X線回折、電子線回折あるいは EPMA などの物理的手段を駆使して、Ti 化合物の組成ならびに結晶構造を正確に把握し、目的に応じて抽出残さの 2 次分離をおこなつたほうが冶金学的にも意義のある知見が得られると思う。

#### 文 献

- 1) HAHN and HARDER: Z. Anorg. Allgem. Chem., 288(1956), p. 241
- 2) P. EHRLICH: Z. Electrochem., 45(1939), p. 362
- 3) W. DAWIHL and K. SCHRÖTER: Z. Anorg. Chem., 233(1937), p. 178
- 4) G. PATSCHEKE and W. SCHALLER: Z. Anorg. Chem., 235(1938), p. 257
- 5) EBELMEN: Ann. Chim. Phys., 20(1847), p. 385
- 6) C. FRIEDEL and J. GUERIN: Ann. Chim. Phys., 8(1876), p. 24.
- 7) O. RUFF, H. SEIFERHELD and J. SUDA: Z. Anorg. Chem., 82(1913), p. 373
- 8) E. WEDEKIND and P. HAUSKNECHT: Ber., 46(1913), p. 3763
- 9) L. WEISS and M. LANDECKER: Z. Anorg. Chem., 64(1909), p. 65
- 10) Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, 8 Auflage (1951)
- 11) H. MOISSAN: Ann. Chim., 9(1896), p. 229
- 12) P. EHRLICH: Z. Anorg. Chem., 259(1949), p. 1
- 13) P. W. SIEMEN: Chem. N., 55(1887), p. 156
- 14) 有川, 成田: 鉄と鋼, 38(1952), p. 739
- 15) 有川, 成田: 日本金属学会秋期講演 (1951)
- 16) 成田, 宮本, 松本: 鉄と鋼, 57(1971), p. 68
- 17) W. DAWIHL and W. RIX: Z. Anorg. Chem., 244(1940), p. 191
- 18) E. FRIEDRICH and L. SITIG: Z. Anorg. Chem., 143(1925), p. 299
- 19) O. RUFF and F. EINER: Ber., 41(1908), p. 2252
- 20) G. G. HENDERSON and J. C. GALLETLY: J. Soc. Chem. Ind., 27(1908), p. 387
- 21) 前川, 中川, 岩田, 藤森: 鉄と鋼, 49(1963), p. 634
- 22) V. D. PFORDTEN: Lieb. Ann., 234(1886), p. 290
- 23) W. BILTZ, P. EHRLICH, and K. MEISEL: Z. Anorg. Chem., 234(1937), p. 114
- 24) 神森, 田口, 鈴木, 小野: 日本金属学会誌, 32(1968), p. 1185
- 25) 神森, 田口, 鈴木, 小野: 日本金属学会誌, 32(1968), p. 629
- 26) (株)八幡製鉄東京研究所: 日本鉄鋼協会共同研究会鉄鋼分析部会非金属介在物分析小委員会資料, No 183
- 27) (株)神戸製鋼所中央研究所: 同上資料 No 188
- 28) 川村, 渡辺, 内田: 鉄と鋼, 57(1971), p. 94
- 29) N. F. LEVE and A. B. GUREVIC: Zavodskaja Labor., 9(1940), p. 957
- 30) W. KOCH and K. H. SAUER: Arch. Eisenhüttenw., 36(1965), p. 591
- 31) 若松: 鉄と鋼, 55(1969), p. 287
- 32) 沢村, 津田: 鉄と鋼, 43(1957), p. 471
- 33) B. K. LIAUDIS and A. M. SAMARIN: Doklady Akademii Nauk SSSR, 101(1955), p. 325
- 34) 鈴木, 大森, 三本木: 東北大学選鉍精錬研究所彙報, 23(1967), p. 137
- 35) H. WENTRUP and G. HIEBER: Arch. Eisenhüttenw., 13(1939), p. 69
- 36) E. L. EVANS and H. A. SLOMAN: JISI, 174(1953), p. 318
- 37) R. L. HADLEY and G. DERGE: J. Metals, 7(1955), p. 55

- 38) J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc. AIME, 218 (1960), p. 767  
 39) F. D. RICHARDSON: JISI, 166(1950), p. 137  
 40) 瀬川, 常富, 中村, 千野: 鉄と鋼, 52(1966), p. 959  
 41) Y. KOJIMA, M. INOUE, and J. OHI: Arch. Eisenhüttenw., 40(1969), p. 667  
 42) K. KIESSLINZ and C. WESTMAN: JISI, 204(1966), p. 377  
 43) 斎藤: 鉄と鋼, 47(1961), p. 707  
 44) R. VOGEL and G. W. KASTEN: Arch. Eisenhüttenw., 19(1948), p. 65  
 45) 成田, 尾上, 岩本: 神戸製鋼所研究報告, 中研第 2001 号  
 46) 金子, 西沢, 玉置: 日本金属学会誌, 24(1960), p. 837

### 討 論

【質問】 新日鉄東研 小野昭紘

1. Ti の Sulfides の抽出分離法および態別定量法について

○抽出 Ti 化合物中の Ti Sulfides の分離法として  $I_2-CH_3O$   $H60^\circ C$  1hr 処理を行なっているが, FeS or MnS 程度ならば soln となると考えられるが, 実際鋼中析出 Ti sulfides ( $\tau-Ti_2S$ ) はやや安定で上記処理では分別できないと思われるがどうですか。

○合成物として  $TiS$ ,  $Ti_3S_4$  を用いられているが, 実

際鋼中の Ti sulfides を抽出して検討した例がありますか。

私は S 含有率 0.03~0.04% で Ti 0.02~0.2% まで段階的に変化させた試料を対象として 15% Na-citrate 30% citric acid-1.2% KBr electrolyte, 300mV vs SCE の条件で定電位電解抽出分り定量を行ない,  $\tau-Ti_2S$  を確認して定量を行なったことがありますかどうですか。

### 【回答】

本研究において使用した Ti の硫化物は最高 1250°C に加熱して調製したものであり, 実際の鋼中に生成する硫化物と比べますと, その化学的性質はかならずしも同じであるとはいえません。難溶性化合物の抽出挙動はその生成履歴, 生成(析出)条件, 結晶不斉, 粒度などに著しく左右されると考えております。著者らの 1 人の実験結果によりますと, Fe-Ti-S 系試料中において生成する TiS は酸化性の鉍酸ならびに臭素-エステル溶液に分解し, ハロゲンの酸化ポテンシャルから考えるとその結果はそう矛盾しないといえます。

本研究においては  $Ti_2S$  については検討しておりませんが, 著者らの 1 人はステンレス鋼中に六方格子の  $Ti_2$  (CS) の存在することを確認しており, O ポテンシャルが小さい場合には, 実用鋼の C 量領域では  $Ti_2$  (CS) が生成すると考えております。なおこの化合物の格子定数は  $\tau-Ti_2S^*$  とほとんど同じであります。

\* Knop: Metallurgia, 57(1958), p. 137