

.....
 論 文

UDC 543.2 : 620.192.45 : 546.76-3

低合金鋼中のクロムの状態分析*

若 松 茂 雄**

State Analysis of Chromium in Low Alloy Steel

Shigeo WAKAMATSU

Synopsis:

This work, a part of a general investigation on the state analysis of steel, was carried out to develop a systematic method for isolation and determination of chromium compounds in low alloy steel.

1. Isolation of chromium compounds from steel.

(a) The steel sample covered with close-texture filter paper as a diaphragm, connected as an anode, is dissolved into 120 ml of 1% NaCl-5% EDTA electrolyte (pH 6-7) with a current density of 50 mA/cm² for 1 hr. Remove the anode, and the residue is collected into a beaker by making use of methanol.

(b) To the residue and 50 ml of 2% EDTA solution (pH 5-6), and shake for 1 hr. Filter and wash with 0.01 M. EDTA solution. Determine the chromium in cementite from filterate in accordance with section 2.

(c) Transfer a part of the electrolyte to a beaker and determine chromium as solid solution in accordance with section 2.

(d) Transfer the paper and residue (paragraph b) to a beaker, add 50 ml of HNO₃ (1 to 2) and boil for 10 min. Filter and wash with water and determine the chromium as Cr₇C₃ from the filtrate in accordance with section 2.

(e) Transfer the paper and residue (paragraph d) to a beaker, add 50 ml of HCl (1 to 1) and boil for 10 min. Filter and wash with water and determine the chromium as CrN from the filterate in accordance with section 2.

(f) Determine the chromium as oxides from the residue (paragraph e) in accordance with section 2.

2. Determination of chromium.

Add 10 to 30 ml of HNO₃, 5 ml of iron solution (0.01 g Fe/ml) (expel electrolyte) and 10 ml of acid mixture (H₂SO₄ 4, H₃PO₄ 3 and H₂O₈) to each filterate and residue (section 1. b, c, d, e, and f).

Evaporate to white fumes and then determine chromium with usual colorimetric method by diphenyl carbazide.

(Received Nov. 22, 1972)

1. 緒 言

著者は現在鋼の状態分析法の研究を行なっており、すでに各種鋼中の Ti¹⁾, Nb²⁾, B³⁾, V⁴⁾, Al⁵⁾, Mo⁶⁾ および Mn⁷⁾ の系統的な状態分析法を確立し報告した。さらにその間、鋼の状態分析に適した析出物介在物の定量的な抽出方法についても検討を行ない、pH を 6~7 に調節した 1% NaCl-5% EDTA 溶液を電解液として用いる新しい電解抽出法を提案した⁸⁾。今回はこの研究の一環として鋼中の Cr の系統的な状態分析法を検討することとした。

なお、この一連の研究では一貫して市販の実用鋼を対象としており、この研究によつて得られた成果を、ただ

ちに現場の溶解、圧延、調質などの作業に利用することを目的としている。したがつて、今回も対象とするところは Cr 1% 内外の低含量域の強靱鋼、肌焼鋼、高張力鋼などの実用低合金鋼である。

鋼中の Cr 系析出物、とくに炭化物の抽出分離は古くから数多く試みられているが、これらはすべて析出物の構造解析のための手段として行なわれた定性的な抽出分離である。分析化学的立場から Cr 系析出物介在物の定量的な抽出分離を目的とした研究はほとんどない。わずかに最近成田ら⁹⁾ が、Cr 系炭化物の定量的抽出分離法

* 昭和47年10月本会講演大会にて発表
 昭和47年11月22日受付

** トビー工業(株)開発本部 工博

を検討しているが、これは特別に溶製した Fe-Cr-C 系の単純な組成の鋼中の 5~10% 程度の比較的高含量域の Cr を対象としており、本研究の対象とする鋼とはいちじるしい差がある。状態分析の場合、対象とする鋼に、このような組成上の差があると、析出する炭化物の性質にも決定的な差異があるのが普通で、成田ら⁹⁾の結果とは異なつた結果の得られる可能性がある。これが本研究に Cr を採りあげた理由の一つでもある。

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。

炭化物としては Fe-Cr-C の 3 元系の鋼において Fe_3C , Cr_7C_3 , $Cr_{23}C_6$ および Cr_3C_2 の形態のものの存在が知られている。しかし、本研究で対象とする 1% 内外の Cr を含む低合金鋼の場合、従来の状態図¹⁰⁾¹¹⁾および文献⁹⁾¹²⁾からは $Cr_{23}C_6$ および Cr_3C_2 の存在の可能性は少なく、 Fe_3C および Cr_7C_3 のみの存在が予想される。事実、Table 1 の各実験試料の電解抽出残渣の X 線回折結果でも、試料 1, 2 および 4 に Fe_3C および Cr_7C_3 の存在が認められた。Fig. 1 にその 1 例を示す。

窒化物としては Fe-Cr-N の 3 元系において 0.1%N の場合、Cr 含有量 0.5% 程度の低 Cr 域では $\alpha + Fe_4N + CrN$, 0.5~5.5% 範囲では $\alpha + CrN$, それ以上では $\alpha + Cr_2N$ がそれぞれ存在するといわれている¹³⁾。また、吉松ら¹²⁾は N : 100~150ppm, Cr : 0.9% 程度の実用鋼において CrN のみの析出を確認している。しかし、本実験に使用した各試料中からは X 線回折によつては窒化物 Cr の存在は確認できなかった。これは Fe_3C , Cr_7C_3 と回折線が重複すること、CrN が存在したとしても微量であること、などによるものと考えられる。したがつて、これによつて本実験試料中に窒化物 Cr は存在しないとすることはできない。上述の文献の示す事実から、 Cr_2N の存在はほぼ否定できるが、CrN の存在は

十分予想できる。これを無視することは妥当ではないと思われる。

硫化物は CrS 形態のものが鋼中に存在するといわれている¹⁴⁾。しかし、Cr, S とも含有量が少なく、かつ、Cr よりも硫化物形成傾向の強い Mn を相当量含む本実験試料の場合、CrS の存在には疑問がある。事実、実験各試料の電解抽出残渣の X 線回折では、その存在は確認できなかった。そこで、さらにこれを確認するために Fe-1% Mn-1% Cr-0.05% S の単純な鋼を溶製し、これの電解抽出残渣について X 線回折および電顕観察を行なつたが、同じく硫化物 Cr の存在は認められなかつた。よつて、本研究では硫化物については無視することとした。

鋼中の Cr 系酸化物としては $FeCrO_4$ および Cr_2O_3 の形態のものが存在し¹⁵⁾、Fe-Cr-O の 3 元系においても Cr 含有量に関係なく $FeCr_2O_4$ および Cr_2O_3 が生成するといわれている¹⁶⁾。本研究の対象とする実用鋼においては、さらに複雑な形態の酸化物の存在も予想されるが、酸化物 Cr は微量でもあり、さしあたり重要な成分でもなく、酸化物間相互の分離も必要ないと思われるので、一括して酸化物 Cr として取扱うこととした。なお、本実験に使用した試料中には、X 線回折によつては酸化物 Cr の存在は確認できなかった。これは微量のためと思われる。

以上の考察から、本研究においては地鉄に固溶した金属状の Cr のほか、炭化物 (Fe_3C および Cr_7C_3)、窒化物 (CrN) および酸化物 (各形態の酸化物の含量) としての Cr を、1 試料から系統的に抽出分離し定量する方法を検討することとした。

3. 実験試料

実験試料として Table 1 に示す 5 種の実用鋼を使用した。これらはいずれも市販鋼であるため熱履歴ははつきりしないが、光学顕微鏡による観察では試料 1 および

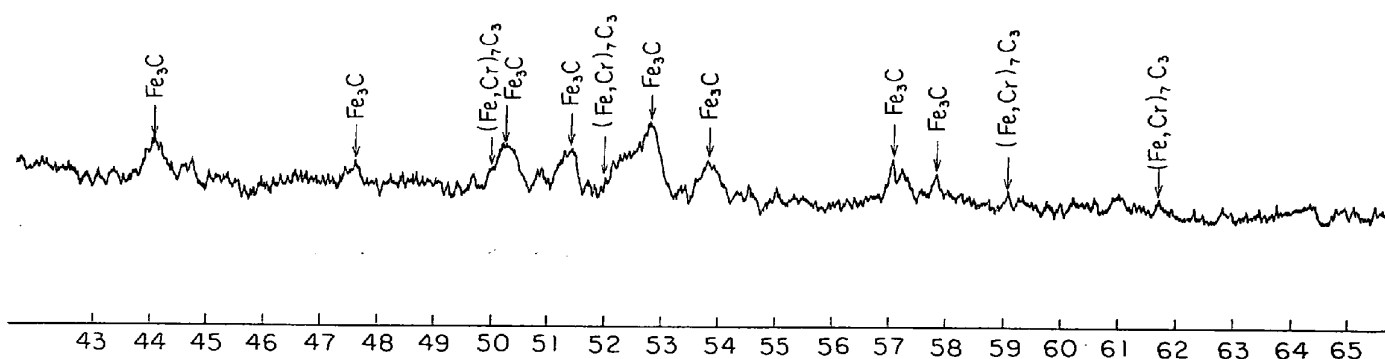


Fig. 1. X-ray diffraction pattern of residue extracted from sample 4 by electrolytic method.

Table 1. Chemical composition of samples (%).

Sample No.	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Al	N	O
1	0.36	0.24	0.81	0.019	0.025	1.10	0.21	0.023	0.0053	0.0081
2	0.14	0.27	0.95	0.030	0.016	0.50	0.45	0.011	0.0099	0.0070
3	0.14	0.41	1.15	0.018	0.023	0.52		0.028	0.0064	0.0120
4	0.68	0.31	1.12	0.018	0.019	0.80		0.015	0.0122	0.0098
5	0.31	0.30	1.40	0.025	0.022	0.11		0.022	0.0078	0.0103

2は焼入焼もどしを行なった調質鋼、試料 3, 4 および 5は圧延のままの鋼であると判定された。これらの試料を 5×5×70 mm の棒状に切断加工し、研磨、脱脂、洗浄、乾燥後実験に供した。

4. 試薬および装置

4.1 試薬

試薬類は得られる範囲の最高純度のものを使用した。つぎに主要なもののみをあげる。

(1) 電解液：既報^{3)~8)}と同じ 1% NaCl-5% EDTA 溶液 (pH 6~7) を使用。

(2) EDTA 溶液 (2%)：前報⁷⁾と同じく EDTA 溶液 (2%) を調製し、NH₄OH(1+1) を用い pH を 5~6 に調節した。

(3) 混酸：H₂SO₄, H₃PO₄, 水 8 の割合で混合。

(4) 鉄溶液 (0.01g Fe/ml)：電解鉄 10g を HCl (1+1) 100 ml で分解し、HNO₃ で酸化、水で 1 l にうすめる。

(5) KMnO₄ 溶液 (0.5%)

(6) 尿素溶液 (20%)

(7) NaNO₂ 溶液 (10%)

(8) シフェニルカルバジド溶液：シフェニルカルバジド 0.2g をエタノール 100 ml に溶解。使用のつど調製する。

(9) HF 溶液 (1+1)

(10) クロム標準液 (20μgCr/ml)：金属クロム 0.020g を HCl(1+1) 20 ml で分解し、水で 1 l にうすめる。

(11) CrN：市販品を不活性ガス雰囲気中で 325 メッシュ以下に粉碎。

(12) Cr₂O₃：市販品を 325 メッシュ以下に粉碎。

なお、CrN および Cr₂O₃ について X 線回折を行なった結果では、CrN 中に少量の Fe 系の窒化物の存在を認められたほかは、両者ともに確認できるほどの不純物は認められなかった。

4.2 装置

(1) 電解装置：柳本定電位電解装置 (VE-3 型) を使用。ただし、電解槽は前報⁷⁾と同じで冷却水の流通し

うる外筒を有するガラス製容器を使用した。また、陰極は白金網を使用した。

(2) 隔壁：既報^{9)~8)}と同じく径 10 mm 程度の円筒形に丸め、一端を折りまげゴム輪でとめた汙紙 (5 種 C) を使用。

(3) 光度計：島津スペクトロニック 20。吸収セルは 11 mmφ 試験管型を使用。

5. クロムの状態別分離および定量操作

5.1 状態別分離操作

(1) 電解槽に電解液約 120 ml を入れ、あらかじめ秤量した試料片を汙紙隔壁中に挿入し* 電解液中に入れる。試料を陽極、白金網を陰極として、アルゴンガスを電解液中に約 300 ml/min で通し、かつ、磁気攪拌器で攪拌しながら、50mA/cm² 以下の電流密度で約 1 hr 定電流電解し、試料約 0.5g を電解する。この間 20~30 min おきにブロムチモールブルー 試験紙を用い電解液の pH をしらべ、もし、試験紙が濃青色を呈したならば HCl(1+1) を滴加して、電解液の pH をつねに 6~7 の範囲に保たせる。また、電解槽を水冷し液温を 25°C 以下に保持する。

(2) 電解終了後、試料残片を引きあげ、メタノール 50 ml 以上適量を入れたビーカー中に投入する。つぎに汙紙隔壁を引きあげ、隔壁内の残液をできるだけ滴下させ除去したのち、汙紙隔壁を掲げる。もし、隔壁に残査が付着していたならば、その部分だけピンセットを用いつまみとり**さきの試料残片を入れたビーカーに加える。

試料残片に付着している残査は超音波振盪により分離する。試料残片を取りさつたのち、残査をさらに 30 min メタノール中に放置し、残査に吸着されている塩類を完全に除去する。試料残片はメタノールで洗浄し、不活性ガス中で乾燥後秤量する。

* このさい試料片が汙紙隔壁に触れないようにする。

** 汙紙隔壁から試料残片を取りだすさい、注意して汙紙に触れないようにすれば、汙紙に付着する残査はごく少量である。それも 2~3 カ所に点在する程度であるから、ピンセットで容易につまみとることができる。ただし、このさい汙紙繊維の随伴するのを極力少なくする。しかし、少量ならば汙紙繊維に吸着された塩類はメタノール中に溶解拡散し、吸着した塩類による影響はほとんどない。

(3) 白金陰極は HNO_3 (1+10) で洗浄し除去する。洗液は電解液に加える。また、濾紙隔壁は少量の HNO_3 (1+3) とともに加熱したのち、濾過し水で洗浄する。この濾洗液も電解液に加える。濾紙は捨てる。

(4) さきの残査を含むメタノール溶液を濾紙パルプを加えた濾紙 (5種C) を用いて濾過し、メタノールで4~5回洗浄する。

(5) このメタノール濾洗液を電解液に加える。これらの加わった電解液は 500 ml メスフラスコへ入れ標線まで水を加える。これより 50 ml を分取し、以下 5・2(1)~(7) にしたがって操作し、固溶体としての Cr を定量する。

(6) (4) の残査は濾紙ごとビーカーに入れ、EDTA 溶液 50 ml を加え、濾紙を破碎したのち、25°C 付近に保ちながら 1hr 攪拌する***。濾紙 (5種B) を用いて濾過し、EDTA 洗浄液 (0.01M) で4~5回洗浄する。濾洗液は 5・2(1)~(7) にしたがって操作し、(Fe, Cr)₃C としての Cr を定量する。

(7) (6) の残査は濾紙ごとビーカーに入れ、 HNO_3 (1+2) 50 ml を加え、加熱して約 10 min 静かに煮沸する。濾紙 (5種A) を用いて濾過し、水で4~5回洗浄する。濾洗液は 5・2(1)~(7) にしたがって操作し、Cr₇C₃ としての Cr を定量する。

(8) (7) の残査は濾紙ごとビーカーに入れ、HCl (1+1) 50 ml を加え、加熱して約 10 min 静かに煮沸する。濾紙 (5種A) を用いて濾過し、水で4~5回洗浄する。濾洗液および濾紙残査は 5・2(1)~(7) にしたがって操作し、濾洗液からは CrN、残査からは酸化物としての Cr をそれぞれ定量する。

5.2 クロム定量操作

(1) 5・1(5) の分取液には HNO_3 20 ml および混酸 10 ml、同じく (6) の濾洗液には鉄溶液 5 ml、 HNO_3 20 ml および混酸 10 ml、同じく (7) の濾洗液には鉄溶液 5 ml および混酸 10 ml、同じく (8) の濾洗液には鉄溶液 5 ml、 HNO_3 10 ml および混酸 10 ml、同じく (8) の残査には鉄溶液 5 ml、 HNO_3 30 ml および混酸 10 ml をそれぞれ加える。

(2) 加熱濃縮して H_2SO_4 白煙が発生するにいたらせる。このさい残存する有機物による黒かつ色を呈したならば、 HNO_3 を追加して完全に有機物を分解する。

(3) 冷却後、水 60 ml を加え加熱し、溶液が煮沸しはじめたならば KMnO_4 溶液を 1 ml 加え、ひきつづき 5 min 煮沸する。この間 MnO_4^- の赤紫色が消失した

ならば、そのつど KMnO_4 溶液 1 ml を追加する。

(4) 冷却後、溶液を 250 ml メスフラスコへ入れ、水 50 ml を用いビーカーを洗いメスフラスコに加える。尿素溶液 10 ml を加えたのち、 NaNO_2 溶液 2~3 滴を加え MnO_4^- を還元し、つぎに水を標線まで加える。

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

(6) この一部を吸収セルにとり、水を対照として波長 540 m μ における吸光度を測定する。

(7) あらかじめ作製してある検量線より、それぞれの形態としての Cr 量を求める。

(8) 検量線：ビーカーにクロム標準液 0, 15 および 30 ml をそれぞれとり、これらに鉄溶液 5 ml、 HNO_3 10 ml および混酸 10 ml ずつを加え、以下 5・2(2)~(6) にしたがって操作し、吸光度を測定し Cr 量との関係線を作製する。

6. 鋼中のクロムの状態別分離法の検討

6.1 地鉄からセメントタイトの定量的抽出分離

電解抽出法その他適宜な方法で鋼中に析出あるいは介在する抽出分離の対象となる化合物を抽出した場合、これらの化合物が定量的に抽出されたか否か、理論値と比較して直接確認することは少数の例外、たとえば、ほかに炭化物形成元素を含まず、かつ、適当な熱処理を施されたときの鋼中のセメントタイト、その他、特定の条件におけるある種の硫化物など特殊な場合を除き現状では不可能である。そこで著者は以前から¹⁷⁾セメントタイトは Mn の窒化物、Al の硫化物などごく一部の例外を除き、鋼中に存在するほとんどすべての析出物介在物に比し、電気化学的にいちじるしく不安定で分解しやすい事実に着目し、電解抽出法の場合、セメントタイトが定量的に抽出しうる条件のもとでは、他の化合物も定量的に抽出しうるとの前提のもとに、セメントタイトの抽出率をもつて目的とする析出物介在物の抽出率の判定の基準としている。しかし、セメントタイトの抽出操作も困難な要素が多くごく最近もこれに関し 1~2 報告¹⁸⁾¹⁹⁾があつたようにまだ公認された方法はない。

さらに実用鋼の場合は、たとえセメントタイトが定量的に抽出されたとしても、他の炭化物、窒化物、酸化物などを含み、これらを見れば誤差の原因となるから、これらを見れば補正を行わなければならない。また、これらを見れば分離したとしても、セメントタイト中には各種の炭化物形成元素を含んでいるから、セメントタイト

*** このさいビーカーにふたなどはならない。つねに室内の空気と直接接触する状態で攪拌することが必要である。

Table 2. Separation of cementite from chromium compounds by 2% EDTA solution (pH 5.5).

Sample No.	Shaking time (min)	Elements in cementite separated from chromium compounds (%) [*]		
		Fe	Cr	Mn
3	30	1.78	0.025	0.035
	60	1.90	0.027	0.035
	90	1.90	0.027	0.035
5	30	4.25	0.017	0.074
	60	4.25	0.017	0.073
	90	4.25	0.018	0.073

* Average of three determination

中の Fe 量から単純に抽出率を算出することはできない。などの種々な困難が加わる。

著者が以前行なった方法⁸⁾も実用鋼に対しては、これらの点の補正が不十分で適用できない。そこで前報⁷⁾において改めて検討を行なった。この結果 Mn を含むセメンタイトの場合、電解抽出後残査をメタノールで洗浄すれば、セメンタイトに作用することなく残査に吸着されている Fe²⁺, Mn²⁺ その他を分離することができ、さらにこれらを分離したあとの残査を pH 5~6 に調節した EDTA 溶液 (2%) で処理すれば、残査中のセメンタイトのみを定量的に分解し分離しうることを見いだした。今回もこれを利用することとし、Cr を含むセメンタイトがこの方法によつて定量的に分離しうるか否か、検討を行なった。

予備試験の結果、特殊炭化物を含まないと認められた試料 3 および 5 を焼なましし、これより切りだした試料片を、5.1(1)(2)(4) および (6) の操作にしたがつて処理し、(6) で得られた汚液中から Fe, Cr および Mn を定量した。ただし、(6) では EDTA 溶液による処理時間を 30~90 min の範囲で変えた。なお、Fe はキレート滴定法、Mn は NaIO₄ 酸化による吸光光度を用いて定量した。この結果を Table 2 に示す。

Table 2 にみるように EDTA 溶液による処理時間は Mn の場合、試料 3, 5 とともに 30 min 以上で一定値となるが、Cr では Cr 含有量の多い試料 3 の場合、30 min ではやや低値を示す傾向が認められ、Fe も同時に同様の傾向がみられるので、セメンタイトの分解が不完全であるように思われる。よつて今回は安全性を考慮して処理時間を 1hr とすることとした。

これらの試料中の C がすべて Fe₃C の形態で存在するとすれば (1) 式より C と結合する Fe は試料 3 では 1.95%,

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

試料 5 では 4.32% となる。Table 2 の Fe 実測値は EDTA 溶液処理 1hr 以上の場合でも、試料 3 および 5 とともに計算値より低値を得ている。しかし、これらに同じく Table 2 に示した Cr および Mn の値を加算すると、ほぼ計算値と一致する。また、Fig. 2 に 1 例を示したように EDTA 処理後の残査について X 線回折を行なったところ、残査中からセメンタイトの回折線がほぼ消失していることが確認された。これらの事実から Cr を含むセメンタイトのさいも、EDTA 溶液処理時間を 1hr とすることにより、この方法でセメンタイトを定量的に抽出分離しうるといえると思う。

なお、EDTA 溶液に対するその他の Cr 系析出物介在物の挙動については Table 5 に示す。

6.2 窒化物、酸化物から Cr₇C₃ の分離

成田ら⁹⁾は鋼中から Cr₇C₃ を定量的に抽出する方法として、室温において H₃PO₄(2+1) で処理する酸抽出法を推奨している。しかし、この方法はつぎの理由から、本研究に適用できない。

(1) 電解抽出法よりも酸抽出法が Cr の高い回収率を示しているが、その理由が不明であること。

(2) 成田らの用いた試料では得られた抽出残査中の Cr をすべて Cr₇C₃ あるいは Cr₂₃C₆ としての Cr とみなしうるが、本研究の場合はセメンタイトをも含み、この方法では分離困難である。

そこで本研究ではセメンタイトを分離したあとの残査から、CrN および酸化物 Cr に作用せず、Cr₇C₃ のみを分解し抽出する方法を検討することとした。

一般的な傾向として炭化物は HNO₃ に分解しやすいが、窒化物および酸化物は分解しがたい¹⁰⁾事実がある。そこで本実験でも HNO₃ を使用することとした。

予備実験により Cr₇C₃ の存在の認められた試料のうち、試料 1 および 4 を 5.1(1), (2), (4), (6) および (7) の操作にしたがつて処理し、(6) の EDTA 溶液処理後の汚洗液および (7) の HNO₃(1+2) 処理後の汚洗液からは Fe および Cr を、また、HNO₃(1+2) 処理後の残査からは Cr を、それぞれ定量した。なお、HNO₃(1+2) による煮沸時間は 5~15 min の範囲で一定値が得られたので 10 min を採用した。この結果を Table 3 に示す。

Table 1 に示した試料 1 および 4 の C 量から (1) 式を用いて計算した Fe₃C としての Fe 量は、試料 1 では 5.02% 試料 4 では 9.49% である。これを Table 3 の EDTA 溶液処理後の汚洗液中の Fe、すなわち、Fe₃C としての Fe 量と比較すると、試料 1 および 4 とともに同じ

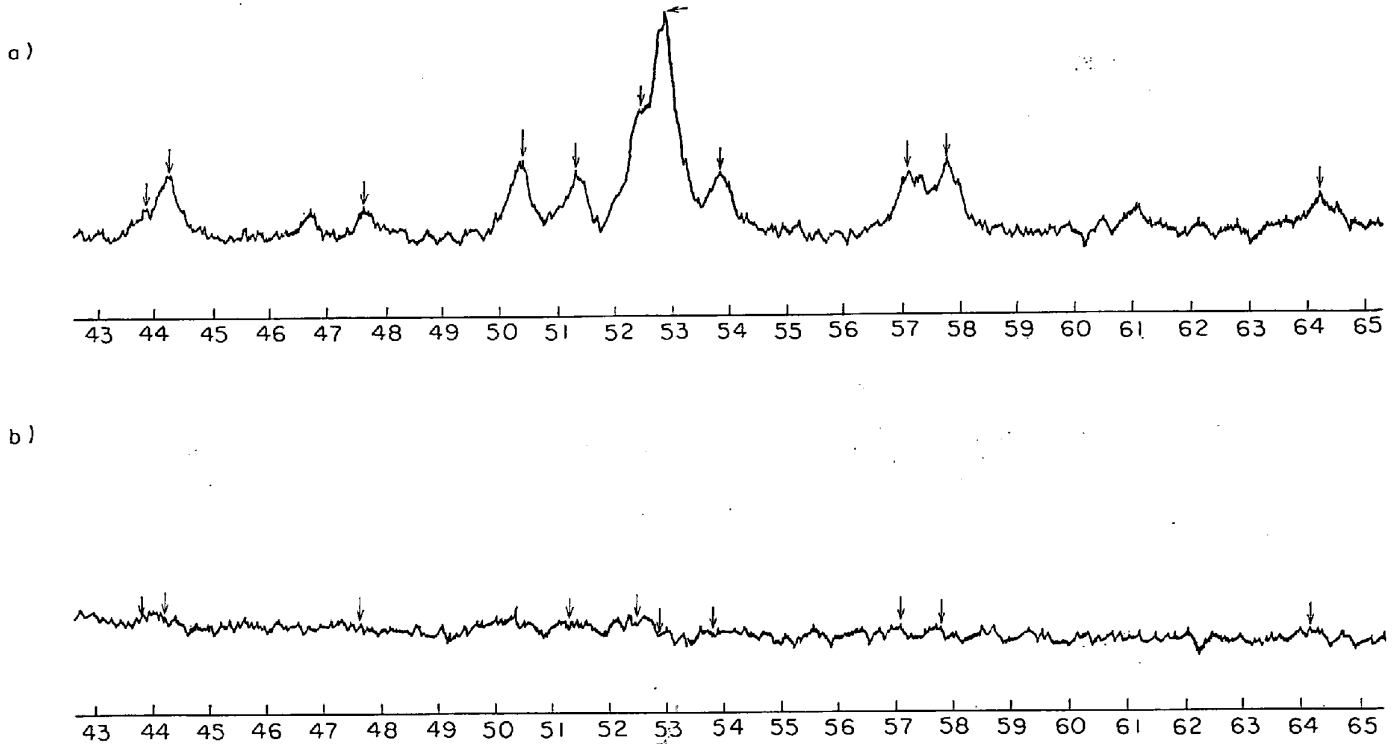


Fig. 2. X-ray diffraction pattern of residue extracted from sample 3 by electrolytic method (∠ : Fe₃C).

- a) Before treatment with 2% EDTA solution (pH 5)
- b) After treatment with 2% EDTA solution (pH 5)

Table 3. Treatment with HNO₃(1+2) for extraction of Cr₇C₃ from residue separated by 2% EDTA solution (%)*.

Sample No.	After 2% EDTA separation of cementite		After HNO ₃ (1+2) extraction of Cr ₇ C ₃		
	Fe in filtrate	Cr in filtrate	Fe in filtrate	Cr in filtrate	Cr in residue
1	4.36	0.063	0.30	0.021	0.000
4	5.36	0.138	3.76	0.289	0.014

* Average of three determination

るしい差がある*. 単にこの結果だけを見れば, EDTA 溶液によつてはセメンタイトの分解が不完全のようにも考えられるが, つぎの点を考慮する必要がある.

(1) 試料4の EDTA 溶液処理後の残渣の X 線回折チャート Fig. 3 と, 同じ試料の EDTA 溶液処理前の Fig. 1**とを比較すると, Fig. 1 に存在の認められる Fe₃C の回折線が Fig. 3 ではほぼ完全に消失しているのに対し, Cr₇C₃***については Fig. 1, Fig. 3 とともにほとんど変化がない.

* 試料1の場合, ほかに炭化物として Mo₂C が少量存在する.
 ** ただし, Fig. 1 の場合電解抽出したままの残渣ではセメンタイトが多量にすぎ, Cr₇C₃ の主要な回折線の判別が困難になるので, 2% EDTA 溶液で 10min 攪拌処理したのちの残渣について X 線回折を行なった.
 *** X 線回折からは Cr₇C₃ は (Cr, Fe)₇C₃ に近い組成で存在すると推察される.

Table 4. Chromium percentage in cementite and Cr₇C₃*.

Sample No	{Cr(%) / Fe(%) + Cr(%) } × 100	
	Cementite	Cr ₇ C ₃
1	1.42	6.54
4	2.51	7.14

* Calculated from Table 3

(2) 文献²⁰⁾²¹⁾によれば, セメンタイトは Cr を約 18%, Cr₇C₃ は Fe を約 50% 最高固溶するといわれている. 実用鋼においては複雑な条件のもとにあるから, それらの固溶量は予測しえないが, ただ, セメンタイト中よりも Cr₇C₃ 中に Cr が多いただろうことは予想される. いま試みに Table 3 の EDTA 溶液処理後の沝洗液および HNO₃(1+2) 処理後の沝洗液中の Cr の含有率を比較すると, Table 4 に示すごとく Cr の含有率には相当の差のあることが認められる. 同じセメンタイトが両者に分割されたものならば, 両者の Cr 含有率は同じであるべきはずであるから, 両者は異種の物質であり, Cr の少ないほうをセメンタイト, 多いほうを Cr₇C₃ とするのが妥当であると思う.

(3) HNO₃(1+2) 処理後の残渣について X 線回折を行なったところ, Cr₇C₃ の回折線はすべて消失してい

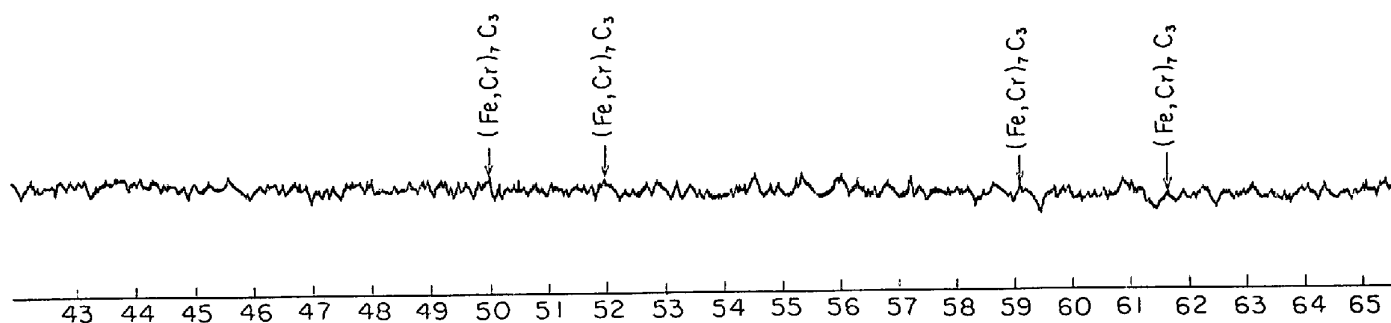


Fig. 3. X-ray diffraction pattern of residue after treatment with 2% EDTA solution (pH 5) (Sample 4).

Table 5. Solubility of chromium compounds.

Reagents (ml)	Condition	CrN	Cr ₂ O ₃
2% EDTA solution (pH 5.5) 50	Shaking for 1 hr (Room temp.)	In sol.	In sol.
HNO ₃ (1+2) 50	Boiling for 10 min	In sol.	In sol.
HCl(1+1) 50	Boiling for 10 min	Sol.	In sol.

た。

これらの点から考察すると、EDTA 溶液によつて分解した部分はセメントイトであり、Cr₇C₃ には作用せず、Cr₇C₃ は HNO₃(1+2) によつて分解すると判定して誤りはないというと思う。

つぎに CrN および酸化物 Cr が HNO₃ その他の試薬に対し、どのような挙動を示すか、市販の CrN および Cr₂O₃ を用いて定性的な実験を行なつた。この結果を Table 5 に示す。Table 5 から市販の合成物の場合、CrN, Cr₂O₃ とともに HNO₃(1+2) には作用されないことがわかつた。この結果をただちに鋼中の Cr 系炭化物と窒化物、酸化物の分離、あるいは窒化物と酸化物の分離に適用することは危険である。また、酸化物を Cr₂O₃ で代表させることも適当でない。しかし、本実験に用いた各試料中には Cr 系窒化物、酸化物ともごく微量で、これらの存在を確認し、その組成を同定することは、前述のように不可能であつた。よつて一応この結果を利用することとした。

6.3 窒化クロムと酸化物クロムの分離

Table 5 にみるように CrN は HCl(1+1) 中で煮沸することにより比較的容易に分解するのに対し、Cr₂O₃ はほとんど分解しない。したがつて、もし、鋼中のこれらの化合物が合成化合物と等しい挙動を示すならば、炭化物を分離したあと、残渣を HCl(1+1) で処理すれば窒化物 Cr と酸化物 Cr の分離が可能である。そこで、試料 2, 3 および 4 の 5.1(7) の HNO₃(1+2) 処理後

Table 6. Separation of CrN from chromium oxides by HCl(1+1) (%).*

Sample No	Cr in filtrate (As CrN)	Cr in residue (As chromium oxides)
2	0.004	0.000
3	0.000	0.003
4	0.009	0.005

* Average of three determinations

の残渣を (8) の操作にしたがつて HCl(1+1) で 10 min 煮沸処理し、濾過、洗浄後、濾液および残渣中から Cr を定量した。この結果を Table 6 に示す。Table 6 からつぎのことが考察される。

試料 2 では残渣中の Cr は HCl(1+1) によつて完全に分解し、すべて濾液の中に入っている。これに対し試料 3 では残渣中の Cr は HCl(1+1) に分解せず、ことごとく残渣中に残っている。このことは実際に鋼から抽出した残渣中にも、HCl に分解する部分と分解しない部分のあることを示すものである。そして、それがはつきりと区別されることから考えて、両者は同一物質が試料の組成、熱処理方法などの差異により異なつた性質を示したとするよりも、組成の異なつた異種の物質であるとするほうが妥当のように思われる。したがつて、この場合は鋼中の CrN も酸化物 Cr も合成化合物と同一挙動を示し、HCl(1+1) によつて分離可能であるといえると思う。この立場からいえば、試料 4 で定量された HCl(1+1) で分解した部分の Cr は CrN としてのそれであり、分解しなかつた部分の Cr は酸化物 Cr としてのそれである。

以上はあくまで推定であつて確認はされていない。鋼中の酸化物 Cr が Cr₂O₃ のような単純な形態でのみ存在するとも考えられず、疑問な点も多々ある。しかし、現在広く一般に行なわれている鋼中の酸化物系存在物定量法²²⁾²³⁾ (I₂-メタノール抽出法) による酸化物 Cr としての Cr 定量結果と、本法のそれを比較したところ、

Table 7. Comparison of methods for determination of chromium as chromium oxides.

Method	Cr found (%)		
	Sample 1	Sample 3	Sample 5
Recommended method	0.000	0.003	0.003
I ₂ -methanol extraction method ²²⁾²³⁾	0.000	0.004	0.004

Table 7 に示すように両者ともほぼ等しい値が得られた。この事実から判断し、本操作による酸化物 Cr 分離法は従来の方法と同程度の精度は保持しているといえると思う。

7. クロムの吸光光度定量

以上検討してきた方法により鋼中の Cr をそれぞれの形態別に分離したのち、古くから用いられているが感度その他の点で定評のあるジフェニルカルバジドによる吸光光度法で Cr を定量することとし、ほぼ JIS 法²⁴⁾にしたがって 5.2(3)~(6) の操作を規定した。

ただ、ジフェニルカルバジド吸光光度法では酸性溶液、特に H₃PO₄ 酸性溶液から Cr を呈色させる場合、Fe³⁺ は影響しないともいわれているが、一般には Fe³⁺ はジフェニルカルバジドを酸化し正の誤差を与えるとされ、JIS 法²⁴⁾では HF を加え Fe³⁺ の影響を防止している。前記 5.2 に規定した条件で操作した場合、呈色時固溶 Cr の溶液中に Fe5mg 内外をつねに含有するのに対し、CrN、酸化物 Cr などのさいはほとんど痕跡程度で、Cr の形態によつて Fe の含有量にいちじるしい差がある。よつて、Fe の影響を調べたところ Table 8 に示す結果が得られた。この結果から Fe の存否によつて Cr 自体の吸光度には変化がないが、空試験値に差異があるために全体の吸光度に多少の相違を生じることがわかつた。そこで、固溶 Cr 以外の Fe の共存量の少ないもの場合は、固溶 Cr 中の Fe とほぼ同量の Fe をあらかじめ添加することとした。

Table 8. Effect of iron on color reaction of chromium by diphenyl carbazide.

Cr added (μg)	Fe added (mg)	Absorbance (-Log T)*		
		Cr+Blank (A)	Blank (B)	(A)-(B)
30	0	0.220	0.005	0.215
	5	0.230	0.015	0.215
50	0	0.365	0.005	0.360
	5	0.380	0.020	0.360

* Average of three determinations

8. 状態分析結果ならびに考察

5.1 および 5.2 の操作にしたがって Table 1 の 5 試料について、Cr の状態分析を行なつた結果を Table 9 に示す。Table 9 からつぎのことが考察される。

(1) セメントタイト中の Cr 量は試料中の C および Cr 量はもちろん、他の炭化物形成元素の種類と共存量、熱処理条件など種々な条件によつて、複雑な変化を示すものと考えられるが、一定の傾向は認められなかつた。

(2) Cr₇C₃ は試料 1 および 2 の調質鋼において、その存在が認められたのに対し、試料 3 以下の非調質鋼では、試料 4 の C 量のとくに多い鋼を除きほとんど検出されなかつた。これはほぼ予想どおりで、本法の妥当性を裏付ける事実の一つであると思う。

(3) CrN は N 含有量が比較的多く、Al 含有量の比較的少ない鋼に存在が認められる。これらの含有量と関連があるように思われる。

(4) CrN と酸化物 Cr の存在は確認できず、推測の域をでない。また、分離法にも問題があると思われる。しかし、前記の CrN の形成と共存する Al および N の含有率との関連、また、酸化物 Cr は前述の他の分析方法との比較から、CrN、酸化物 Cr とともに本実験に使用した低合金鋼に関するかぎり、ほぼ、分離は満足に行なわれたものと考えられる。

Table 9. Results of state analysis of chromium in low alloy steels (%).*

Sample No	Cr as solid solution	Cr as (Fe, Cr) ₃ C	Cr as Cr ₇ C ₃	Cr as CrN	Cr as chromium oxides	Total
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

* Average of three determinations

9. 結 言

Cr 1% 内外の低含量域の実用低合金鋼中の Cr の状態分析法を検討し、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 を含むセメンタイトの定量的な抽出分離の可能であることを認めた。この結果からセメンタイトより電気化学的に安定な他の Cr 系析出物介在物も、本電解抽出法により定量的抽出分離が可能であると類推した。

(2) 電解抽出残渣を pH 5~6 に調節した EDTA 溶液 (2%) 中で、空気と接触した状態で 1hr 攪拌することにより、他の Cr 系化合物には作用せずセメンタイトのみを定量的に分解し、両者を分離しうることを確認した。

(3) セメンタイトを分離したあとの残渣を HNO_3 (1+2) 中で 10 min 煮沸することにより、CrN および酸化物 Cr には作用せず、 Cr_7C_3 のみを分解し、これを定量的に分離しうることを認めた。

(4) 市販の合成 CrN および Cr_2O_3 を用い検討した結果、HCl(1+1) 中で 10 min 煮沸すれば、CrN は分解するのに対し Cr_2O_3 は分解せず、両者を分離しうることを認めた。この結果をただちに実用鋼に適用することには疑問もあるが、実験に用いた試料の範囲では実用鋼の場合も同様の挙動を示し、一応両者の分離が可能なが推察された。

(5) これらの事実にもとづいて、固溶体、セメンタイト、 Cr_7C_3 、CrN および酸化物としての Cr を、1 試料から系統的にそれぞれ状態別に抽出分離し定量する新しい状態分析法を確立した。

文 献

- 1) 若松: 鉄と鋼, 55 (1969), p. 289
- 2) 若松: 鉄と鋼, 55 (1969), p. 505
- 3) 若松: 鉄と鋼, 56 (1970), p. 796
- 4) 若松: 鉄と鋼, 56 (1970), p. 1352
- 5) 若松: 鉄と鋼, 57 (1971), p. 1360
- 6) 若松: 鉄と鋼, 58 (1972), p. 472
- 7) 若松: 鉄と鋼, 58 (1972), p. 1845
- 8) 若松: 鉄と鋼, 55 (1969), p. 1359
- 9) 成田, 宮本, 松本: 鉄と鋼, 57 (1971), p. 68
- 10) W. DANNÖHL, W. KOCH, and H. J. WIESTER: Stahl u. Eisen, (69) (1949), p. 85
- 11) W. TOFAUTE, C. KÜTTER, and A. BÜTTINGHANS: Arch. Eisenhüttenw., 8 (1934), p. 449
- 12) 吉松, 荒木, 中川: 鉄と鋼, 54 (1968), p. 936
- 13) 今井, 増本, 前田: 金属学会誌, 29 (1965), p. 854; p. 861
- 14) 金子, 西沢, 玉置: 金属学会誌, 25 (1961), p. 328
- 15) 成田: 神戸製鋼技報, 12 (1962), No. 3
- 16) 岩本, 足立: 鉄と鋼, 56 (1970), p. 1661
- 17) 若松: 鉄と鋼, 57 (1971), p. 656
- 18) 成田, 原, 宮本, 岩切: 金属学会講演大会講演 (昭和47年4月)
- 19) 田口, 滝本, 松本: 金属学会講演大会講演 (昭和47年4月)
- 20) 学振編: 鉄鋼と合金元素 (上), (1966), p. 293 [誠文堂新光社]
- 21) 菊池, 長倉, 桶谷: 鉄と鋼, 57 (1971), p. 1009
- 22) 学振編: 鉄鋼化学分析全書(新版)第8巻, (1963), p. 170 [日刊工業新聞社]
- 23) 前川: 鉄と鋼, 55 (1969), p. 381
- 24) JIS. G 1217 (1969)