

3.4 粉体試料の分析

本分科会設立当初から主として製鉄一貫メーカーより鉄鉱石、スラグなどの粉体試料への利用が強く要望され各事業所からも多数の報告が寄せられていた。とくに鉄鉱石類の購買分析に適用できる正確度をもった分析方法の確立の希望が多かった。鉄鉱石を単に粉碎してブリケット試料を作製して鉄のけい光X線強度を測定すると試料の結晶状態によりX線強度が変化し、どの銘柄についても同じ検量線を適用できるという状態ではなかつた。これは銘柄ごとにX線の吸収量が異なることに起因している。この解決策としては試料を溶液化するか、融解操作によつてマトリックスを均一化する破壊的方法と、鉄の特性X線と同様の吸収を受ける特性X線を出す元素を定量的に添加してその強度比をとつて試料ごとの吸収効果の差を打ち消す非破壊的方法（内標準法）が報告された。委員はできるだけ非破壊で分析できる方法を希望し、これらの検討をとり上げることを第16回分科会で決定し、共同実験を行なつた。すなわち試料粒度とX線強度の関係、内標準法の効果などの検討を行なつた結果、鉄定量の正確さは σ_d で0.4%程度を得ることが確認できた。これに引き続き現在は融解法を検討している。

4. ま と め

以上概括的に当分科会の活動について述べたが、その意義をつぎのように考えている。基本的にはけい光X線分析装置が発光分光分析装置とともに鉄鋼メーカーの有力な分析機器であるため、この活用について各委員が利

用価値を高めようと鋭意努力を続けたことが今日まで分科会活動を続けることができた原動力であつたことを確信している。そのような強力なバックグラウンドに支えられてこそ初めて委員間の積極的な意見交換や、分科会としての共同実験への参加をなしえたものと考えられる。このことは別な表現をすれば分科会があるから出席するのではなく、必要によつて分科会を運営してきたということになる。

しかしなお問題がないわけではない。第1に共同実験の限界ということである。すなわち共同実験を行なう場合、その実験と同様の作業を行なつている事業所は問題はないが、臨時に参加する場合装置条件の変更もままならず技術も不十分なまま参加し結果として成功しないことがある。この場合委員同志の勉強という意味ももちろんあるが権威あるデータとはなりにくい面もある。第2に当分科会の運営での限界があることである。委員とりわけ小委員は本務のほかに年間10回程度の会議に出席し、計画、立案、実験、とりまとめ、報告などを余儀なくされることも多々ある。とくに社務と関係のうすい場合にそのようなことが問題となる。第3に新規研究の限界である。現在の検討は委員間の既存の設備、装置を用いているので、この範囲外の実験、知見は得にくい。予算的裏付けなどがあればある程度解決しうるものと考えられる。

いずれにしても今日まで一応の成果を得たことは喜ばしい限りである。しかし当分科会がこのように軌道に乗つた今日、今後の行き方は従来どおりでよいのか一考を要する時機にあるように思う。

UDC 543:620.192.45:543.088

鋼中非金属介在物分析分科会

(Report of the Nonmetallic Inclusion Analysis Subcommittee)

主 査 成 田 貴 一*

1. 緒 言

当分科会*は昭和39年11月に鋼中非金属介在物分析小委員会として発足して以来、委員長(故)前川静弥博士指導のもとに鋼中の酸化物系介在物の抽出分離定量法について、一連の広汎な分析化学的検討を重ね、酸法およ

びよう素-メタノール法における問題点の抽出とその説明をおこない、適用範囲を明確にし、実用鋼を対象として分析部会推奨法を確立した。その経過ならびに成果の詳細についてはすでに本誌に報告されている。

その後、当分科会の活動方針について種々討議した結果、鋼中の炭化物の抽出分離定量法に関する研究の必要性が指摘されたこと、またこれと機を一にして鉄鋼基礎

* 昭和45年11月、鋼中非金属介在物分析小委員会は分科会として研究活動を継続することになった。

* (株)神戸製鋼所中央研究所 工博 理博

共同研究会・微量元素部会・バナジウム分科会(部会長:今井勇之進教授)からの要望もあり,昭和43年5月より“鋼中のバナジウム炭化物定量法に関する研究”に着手した。それ以来,昭和44年12月までの間に5回の共同実験と6回の会議を重ね,鋼中の炭化バナジウムの形態,析出状態,分析化学的性質などについて基礎的検討をおこない,抽出分離法における問題点を究明するとともにその標準化をおこない,分析部会推奨法を確立した²⁾。

さらにひきつづき,鋼中の炭化物の抽出分離定量法の体系化を目指し,Fe, Nb, Ti, Zr, Cr, Mo およびWの炭化物の抽出分離法について昭和48年10月までの間に5回の共同実験と12回の会議を重ね,析出物の分析分野における問題点を明白にするとともに上記炭化物についてその抽出分離条件を明確にし,適用性をあきらかにした。

本稿ではそれらの共同実験と成果についてその概要をかたんに述べる。

2. 鋼中のバナジウム炭化物の抽出分離定量法に関する共同実験

2.1 実験方法

Fe-V-C系, Fe-Cr-V-C系およびFe-Mo-V-C系鉄合金, Mn-V鋼ならびにCr-Mo-V鋼(実用鋼)鍛造材を用い,溶体化処理後の熱処理温度および時間をかえて,比較的に大きく,安定な炭化物を析出させた試料と微細な炭化物を析出させた試料とを調製し,炭化物の結晶学的形態,大きさ,析出ならびに分布状態を調べ,酸法および電解法を対象として炭化物の抽出および分離条件,炭化物構成元素の定量法,精度などについて共同実験をおこなった。

2.2 実験結果

上記共同実験の結果を要約するとつぎのとおりである。

(1) 本実験試料中に認められる析出物は,いずれもMC形(NaCl型立方格子)炭化物VCとM₃C形(斜方格子)炭化物すなわちFe₃Cおよび少量のVが固溶した(Fe, V)₃Cである。

(2) 塩酸(1+1)またはりん酸(2+1)を使用する酸法,塩酸-塩化第二鉄-エチレン・グリコール溶液を使用する定電位電解法などを適用することにより鋼中のMC形炭化物を容易に抽出することができ,また15%くえん酸ナトリウム系溶液(pH=3)を使用する電解法ではMC形炭化物とともにM₃C形炭化物もあわせて抽出することができる。しかしながらMC形炭化物が

微細な場合,酸法では炭化物が徐々に分解され,低値を示す傾向があるが,塩酸-塩化第二鉄-エチレン・グリコール溶液による電解法では炭化物をほぼ定量的に抽出分離することができる。

(3) 定電位電解法の場合,本実験試料の範囲内においては電解電位の影響はひじょうに小さく,したがってかなり広い範囲の電解電圧でMC形炭化物を定量的に抽出することが可能である。なお電解法の場合,その所内および所間精度はもちろん炭化物の形,大きさ,析出および分布状態によつてかなり左右されるが,そのほかに電解抽出および分離条件によつて変動しやすいのでこれらの分析操作はできるだけ厳密に規制する必要がある。

2.3 分析部会推奨法

上記共同実験結果にもとづいて,V鋼中の炭化物の抽出分離定量法として下記の方法をとりあげ,これを分析部会推奨法とした。

- (1) 適用鋼種:炭素鋼および低合金鋼
- (2) 対象炭化物:MC形炭化物VCおよびM₃C形炭化物Fe₃C, (Fe, V)₃C
- (3) 抽出法
 - A法:塩酸(1+1)を使用する酸法
ただし比較的に大きく,かつ安定なMC形炭化物を対象とする*。
 - B法:7%塩酸-3%塩化第二鉄-エチレン・グリコール溶液を使用する定電位電解法**
ただしMC形炭化物を対象とする。
 - C法:15%くえん酸ナトリウム-1.2%臭化カリウム-30%くえん酸溶液(pH=3)を使用する定電位電解法**
MC形およびM₃C形炭化物を対象とする。
- (4) 炭化物構成元素の定量法
 - V:n-ベンゾイル・フェニール・ヒドロキシルアミン-クロロホルム吸光光度法
 - Fe:o-フェナンスロリンまたはニトロソR塩吸光光度法
 - C:必要に応じ,燃焼法により抽出残渣中のCを定量する

* 塩酸のかわりにりん酸(2+1)を使用する酸法を適用することもできる。

** 電解にさきだち,電解液に対する試料の電解電位-電流特性を調べ,対象とする析出物の静止電圧および抽出率から最適電解電圧を決める必要がある。

3. 鋼中の炭化物の抽出分離定量法に関する共同実験

3.1 実験方法

Fe-C系およびFe-M-C系鉄合金(M: Nb, Ti, Zr, Cr, Mo, W), Cr-Mo鋼, Mo-Nb鋼および $2\frac{1}{4}$ Cr-1Mo鋼を用い、鍛伸後、溶体化処理および焼もどし処理をおこない、比較的大きく、安定な炭化物を析出させた試料と微細な炭化物を析出させた試料をつくり、前記2.1項に述べた実験方法に準じて酸法および電解法による炭化物の抽出分離定量法の検討をおこなった。

3.2 実験結果

(1) Fe-C系 (Fe_3C)

セメントイト Fe_3C (斜方格子) は鋼中の炭化物のなかでは、化学的には比較的不安定な化合物であり、酸法では容易に分解する。粒状の Fe_3C は15%くえん酸ナトリウム系溶液(pH=3)を使用する電解法によつてほぼ定量的に抽出することができるが、ラメラ状の Fe_3C の場合には抽出条件のわずかな変動の影響が大きく、また電解電位の依存性が大きく、精度の再現性にかなり問題がある。

(2) Fe-Ti-C系 (TiC)

この系の試料中に認められる析出物はMC形(NaCl型立方格子)炭化物 TiC と M_3C 形(斜方格子)炭化物であり、比較的大きいMC形炭化物は酸法および電解法のいずれによつてもほぼ定量的に抽出することができる。ところが微細なMC形炭化物の場合には塩酸、りん酸に対する分解速度が比較的大きく、酸法では低値を示す傾向がある。したがつて微細な TiC の抽出分離定量に際しては、最適電位範囲は多少せまくなるが塩酸-塩化第二鉄-エチレン・グリコール溶液を使用する定電位電解法が適切である。

(3) Fe-Zr-C系 (ZrC)

本実験試料中に認められる析出物はMC形(NaCl型立方格子)炭化物 ZrC と M_3C 形(斜方格子)炭化物であり、この ZrC は従来いわれているほど化学的に安定な化合物ではなく、塩酸、硫酸、りん酸などに徐々に分解し、酸法ではあきらかに低値を示し、また酸性くえん酸ナトリウム系溶液(pH=3~5.7)を使用する電解法によつてもやや低い抽出率を示すが、塩酸-塩化第二鉄-エチレン・グリコール溶液による電解法では抽出率が高く、安定した結果が得られる。

(4) Fe-Cr-C系 (M_7C_3 , $M_{23}C_6$)

この系の試料に析出する化合物はおもに M_7C_3 形(立方格子)炭化物 (Cr, Fe) $_7C_3$ および $M_{23}C_6$ 形(立方

格子)炭化物 (Cr, Fe) $_{23}C_6$ であり、いずれの方法によつても所間精度はかなり良好であるが、酸法はやや低値を示し、電解法は電解電位の依存性が大きく、したがつて分析操作ならびに再現精度を考慮すると、りん酸(2+1)を用いて室温下で試料を分解する酸法がもつとも適当である。

(5) Fe-Mo-C系 (Mo_2C)

この系の試料中に析出する化合物はおもに M_2C 形(立方格子)炭化物 Mo_2C および M_3C 形(斜方格子)炭化物であり、この Mo_2C の抽出法についてはかなりよく検討されており、一般にりん酸による酸法がもつとも適当であるといわれている³⁾⁴⁾。 Mo_2C は水、稀酸などによつて分解されやすく、したがつて抽出法としてはりん酸を使用する酸法および塩酸-アルコール溶液による定電位電解法をとりあげた。その結果によれば、酸法では Mo_2C をほぼ定量的に抽出することができ、所間精度もかなり良好である。析出物が微細な場合は低値を示す傾向があるので、試料の分解に際しては加熱をおこない、分解時間を短縮するとともに分解後の処理もなるべく迅速におこなうことが望ましい。いつぼう塩酸-アルコール溶液による電解法では Mo_2C とともに M_3C 形炭化物も抽出されるが、定量性に欠ける。したがつて M_3C 形炭化物をあわせて抽出する場合には10%アセチル・アセトン-1%テトラメチル・アンモニウム・クロライド-メタノール溶液による定電位電解法を適用することが望ましい。

(6) Fe-W-C系 (M_6C)

この系の試料中に析出する化合物は M_6C 形(立方格子)炭化物 (Fe, W) $_6C$ と M_3C 形(斜方格子)炭化物である。一般にWの塩類は加水分解しやすく、したがつて試料中のW量が多い場合には、塩酸(1+1)や硫酸(1+5)による試料の分解過程あるいは5%塩酸-アルコール溶液による電解抽出過程において、溶液中のW塩が加水分解し、しばしば水和物の沈殿を生ずることがある。そこで加水分解をおこさないようりん酸(2+1)を使用する酸法、15%くえん酸ナトリウム系溶液(pH=3)または10%アセチル・アセトン-1%テトラメチル・アンモニウム・クロライド-メタノール溶液を使用する定電位電解法を適用することが望ましい。しかしながら試料をりん酸(2+1)で分解する場合、 M_6C の大きさおよび析出状態にもよるが、炭化物が徐々に分解し、低値を示す傾向がある。いつぼう15%くえん酸ナトリウム系溶液を用いる電解法では電解電位の影響が比較的小さく、またW炭化物の抽出率が安定しており、所間精度も良好であり、したがつて鋼中の M_6C 形炭化物の

抽出にはもつとも適切な方法である。なお、この場合、 M_3C 形炭化物もともに抽出される。

(7) Fe-Nb-C 系 (NbC)

この系の試料中に析出する化合物は MC 形 (NaCl 型立方格子) 炭化物と M_3C 形 (斜方格子) 炭化物であり、前者の炭化物はいずれの抽出法においてもほぼ定量的に抽出することができ、分析精度も高い。Fe-V-C 系試料の場合と同様に MC 形炭化物の抽出にはりん酸を使用する酸法および塩酸-塩化第二鉄-エチレン・グリコール溶液による定電位電解法がもつとも適切であり、とくに析出粒子が微細な場合には後者の定電位電解法を、また M_3C 形炭化物をあわせて抽出する場合には 15% くえん酸ナトリウム系溶液 (pH=3) を使用する定電位電

解法を適用すればよい。

(8) 実用鋼

低合金鋼 (Cr-Mo 鋼) および高張力鋼 (Mo-Nb 鋼) 中に認められた析出物はいずれもその大部分が M_3C 形 (斜方格子) 炭化物であり、そのほかに M_2C 形 (六方格子) 炭化物が析出しており、また高压容器用 $2\frac{1}{4}Cr-1Mo$ 鋼中には M_7C_3 形 (六方格子)、 $M_{23}C_6$ 形 (立方格子) および M_2C 形 (六方格子) 炭化物の析出が認められた。そこでこれらの炭化物の抽出分離定量を目的としてりん酸を使用する酸法、15% くえん酸ナトリウム系溶液 (pH=3) および塩酸-塩化第二鉄-エチレン・グリコール溶液による定電位電解法をとりあげて検討をおこなった。その結果によれば、低合金鋼および高張力鋼

表 1 鋼中の炭化物の抽出分離定量法

炭化物	抽出法	定量元素	適用鋼種および備考
M_3C 形 Fe_3C^*	15% くえん酸ナトリウム-1.2% 臭化カリウム-30% くえん酸溶液 (pH=3), 定電位電解法	Fe (C)	炭素鋼. 比較的大きく、球状化したセメンタイトを対象とする。
MC 形 TiC	塩酸 (1+1), 酸法	Ti (C)	炭素鋼, 低合金鋼. 比較的大きい TiC を対象とする。
	7% 塩酸-3% 塩化第二鉄-エチレン・グリコール溶液, 定電位電解法	Ti (C)	炭素鋼, 低合金鋼. M_3C 形炭化物の析出量が少ない場合に適用できる。
MC 形 ZrC	7% 塩酸-3% 塩化第二鉄-エチレン・グリコール溶液, 定電位電解法	Zr (C)	炭素鋼, 低合金鋼. M_3C 形炭化物の析出量が少ない場合に適用できる。
M_7C_3 形 (Cr, Fe) $_7C_3^*$ $M_{23}C_6$ 形 (Cr, Fe) $_{23}C_6^*$	りん酸 (2+1), 酸法 (室温分解)	Fe Cr (C)	炭素鋼, 低合金鋼. 比較的大きい炭化物を対象とする。 M_2C 形, MC 形炭化物も同時に抽出される。
M_2C 形 Mo_2C	りん酸 (2+1), 酸法 (加熱分解)	Mo (C)	炭素鋼, 低合金鋼. 比較的大きい炭化物を対象とする。 Cr 炭化物, MC 形炭化物も同時に抽出される。
	5% 塩酸-アルコール溶液, 定電位電解法	Mo (C)	炭素鋼, 低合金鋼. M_3C 形炭化物の析出量が少ない場合に適用できる。 Cr 炭化物, MC 形炭化物も同時に抽出される。
M_6C 形 (Fe, W) $_6C^*$	15% くえん酸ナトリウム-1.2% 臭化カリウム-30% くえん酸溶液 (pH=3), 定電位電解法	Fe W (C)	炭素鋼, 低合金鋼. M_3C 形および比較的安定な炭化物が同時に抽出される。
MC 形 NbC	りん酸 (2+1), 酸法	Nb (C)	炭素鋼, 低合金鋼. Cr 炭化物, M_2C 形, MC 形炭化物も同時に抽出される。
	7% 塩酸-3% 塩化第二鉄-エチレン・グリコール溶液, 定電位電解法	Nb (C)	炭素鋼, 低合金鋼. M_3C 形炭化物の析出量が少ない場合に適用できる。 Cr 炭化物, MC 形炭化物また 1 部 M_2C 形炭化物も同時に抽出される。

* 10% アセチル・アセトン-1% テトラメチル・アンモニウム・クロライド溶液を使用する定電位電解法を適用することができる。

** 抽出残渣中の炭化物構成元素の定量法, Fe: オルソフェナンスロリンまたはニトロソ R 塩吸光光度法, Ti: ジアンチピリル・メタン吸光光度法, Zr: キシレンール・オレンジ吸光光度法, Cr: シフェニル・カルバジド吸光光度法, Mo: チオシアネート-メチル・イソブチル・ケトン抽出吸光光度法, W: チオシアネート吸光光度法, Nb: チオシアネート-メチル・イソブチル・ケトン抽出吸光光度法, C: 必要に応じ, 燃焼法により抽出残渣中の C を定量する。

の場合、りん酸を使用する酸法では M_2C 形炭化物が、また 15% くえん酸ナトリウム系溶液による電解法では M_3C 形炭化物がかなり精度よく抽出できる。しかしながら Fe-C 系試料の場合と同様に微細な M_3C 形炭化物が析出している場合には所間差が大きく、分析精度にも若干の問題がある。高压容器用鋼の場合、本実験試料中の炭化物はいずれも比較的大きく、化学的にも安定であり、酸法および電解法のいずれにおいても高い抽出率を示し、所内および所間精度も良好であった。なお、この場合、10% アセチル・アセトン-1% テトラメチル・アンモニウム・クロライド-メタノール溶液による定電位電解法も適用でき、その抽出精度も高いことがわかった。

以上に述べた共同実験結果より推奨しうる鋼中の炭化物の抽出分離定量法をまとめて示すと表 1 のとおりである。なお炭化物の抽出分離定量法には、こんご解決すべきつぎのような問題点が残されている。

- (i) M_3C 形炭化物などのように化学的に不安定な炭化物ならびに微細な炭化物を対象とした抽出分離法の検討
- (ii) 炭化物の抽出率の合理的な判定基準の確立
- (iii) 炭化物の結晶学的形態、大きさおよび析出状態とその分析化学的性質との関連性の解明
- (iv) 所間差の原因の究明とその対策

4. 結 言

以上、当分科会における最近の研究活動の成果についてその概要を述べた。こんご炭化物にひきつづき、本年度より鋼中の窒化物の抽出分離定量法について総合的な検討をおこない、分析化学的ならびに冶金学的な立場よりその適用性を明確にしたい。

なお介在物や析出物の分子種の多様性から考えて、特殊な場合は別として、実用鋼中の介在物や析出物を一つの試料から系統的に分子種別に形態分析をおこなうことはきわめて困難であり、したがって抽出分離法も目的に応じて適宜につかかわけることが必要である。そのためには鋼中の化合物に関する結晶化学的研究ならびに冶金学的研究を強力に推進するとともに、抽出分離法に関する理論体系の確立すなわち物理化学的裏づけをおこなうことが必要であり、これが当分科会に課せられた重要な使命の一つでもあると考えられる。

文 献

- 1) 前川：鉄と鋼，55 (1969)，p. 381
- 2) 鋼中非金属介在物分析小委員会：鉄鋼分析部会提出資料“鋼中のバナジウム炭化物定量法”(1970)
- 3) 神森，田口，小野：日本金属学会誌，32 (1968)，p. 55
- 4) 成田，宮本，松本：鉄と鋼，57 (1971)，p. 68

UDC 531.751 : 543.064 : 669.12

鉄鋼基礎共同研究会個体質量分析部会

(Report of the Solid Massspectrometric Analysis Committee)

部会長 須藤 恵美子*

鉄鋼に関する基礎研究を行うためには全ての分野において高純度鉄の使用が多くなり、その製造法、不純物の分析法、また性質の検討などきわめて難しい問題があることから、先に鉄鋼基礎共同研究会に純鉄部会が設立された。その委員会で昭和 44 年 10 月 28 日、個体質量分析の必要性について検討がなされ、同年 12 月 19 日第 1 回個体質量分析懇談会がもたれ、草川純鉄部会長より純鉄部会の活動状況について説明があつた。すなわち電解鉄をゾーンメルトにより精製した高純度鉄の性質の研究を行つているが、そのさい高純度の絶対的純度を知りたいと云う希望が強く出た。当時個体質量分析装置のある、八幡東研、神鋼浅田基礎研、日本電子、日立中研、金村技研のメンバーで 2 回懇談会がもたれた、しかし短

期間でこれらの問題を解決することは困難なことであり、しかもこの方法による定量の確立の必要性、および重要性より、個体質量分析部会とすることに運営委員会で決定し、46年度より必要な研究費が与えられ、実施された。

スパークイオン源質量分析装置は固体試料中に含まれる全元素をほぼ均一にイオン化し、極く微量の試料消費より全元素を高感度に、同時に分析できる特長を持ち、しかも標準試料を必要としないこと、またマトリックスの影響をうけないことから、金属中の微量元素の定性、定量分析に最もよい方法といわれている。しかし定量に関しては精度、正確度の点で問題がある。すなわち定量

* 金属材料技術研究所 理博