

論 文

UDC 543.21 : 543.251 : 546.261 : 669.14

鋼中炭化物の抽出ならびに定量法に関する研究*

成 田 貴 一** · 原 寛***
 宮 本 醇*** · 岩 切 治 久***

Fundamental Study on Isolation and Determination of Carbides in Steel

Kiichi NARITA, Hiroshi HARA

Atushi MIYAMOTO, and Haruhisa IWAKIRI

Synopsis:

Some mineral acid separation and potentiostatic electrolysis method for isolation and determination of various carbides in steels have been fundamentally investigated.

The results obtained are summarized as given below.

1. Globular and coarse Fe_3C and other various carbides such as TiC , ZrC , VC , NbC , $(Cr, Fe)_7C_3$, $(Cr, Fe)_{23}C_6$, Mo_2C and $(Fe, W)_6C$ were extracted quantitatively by means of potentiostatic electrolysis method with 15% sodium citrate-1.2% KBr -30% citric acid or acethyl acetone-1% tetramethyl ammonium chloride-methanol electrolyte.
2. The reproducible separation of TiC , VC and NbC with $HCl(1+1)$ and $(Cr, Fe)_7C_3$, $(Cr, Fe)_{23}C_6$ and Mo_2C with $H_3PO_4(2+1)$ could be successfully accomplished if these carbides were relatively coarse.
3. TiC , ZrC and VC being considered insoluble in mineral acids were found to be attacked gradually by diluted HCl , H_2SO_4 and H_3PO_4 and were more easily dissolved as the particles of the carbide were fine.

(Received March 9, 1974)

1. 緒 言

鋼中の非金属介在物や析出物の抽出および定量法に関しては、古くから数多くの研究が行なわれているにもかかわらず個々の方法についてもまだ標準化されていない現状にある。また一般に用いられている方法は、いずれも種々の抽出および定量法のなかから適当と考えられる方法を暫定的に選択して組み合わせたものであり、ときとして定量値に対する分析化学的意義はもちろんのこと、冶金学的意義の明確さを欠く場合がある。これは鋼中における非金属介在物および析出物の結晶構造ならびに分析化学的性質の複雑さによるものである。ところが最近、無機化合物に関する結晶学ならびに微量分析化学が進歩し、一方においては鋼中の非金属介在物や析出物の結晶構造ならびに化学的性質についてもかなり明確な知見が得られるようになってきた。このようなすう勢の推移とともに鉄鋼精錬および材料に関する物理化学的研究の一段として、また技術および品質管理上における操業、ならびに製品の評価法の一つとして鋼中の非金属

介在物および析出物分析法の重要性が再認識されるようになってきた。そこで鋼中の析出物分析法に関する研究の一環として、酸法および電解法による炭化物の抽出分離法の再検討を目的とし、比較的安定な析出形態の鋼中 Ti , Zr , V , Nb , Cr , Mo の炭化物および Fe_3C について、2, 3 の基本的実験をおこない、これら炭化物の抽出分離定量法について検討を加え、その結果を前報¹⁾に報告した。しかしながら、これら炭化物の析出形態ならびに大きさは熱処理条件によりいちじるしく左右されるので、その分析化学的性質もそれに依りてかなり異なり、抽出分離精度にもかなり大きな影響を与えると考えられる。そこで前報にひきつづき、鋼中の炭化物の析出形態および大きさを考慮して、抽出分離定量法の適用性ならびにその問題点について検討をおこなった。

* 昭和49年3月9日受付

** (株)神戸製鋼所中央研究所 工博・理博

*** (株)神戸製鋼所中央研究所

2. 実験方法

2.1 実験試料

実験に用いた試料は Fe-C 系および Fe-C-M (Ti, Zr, V, Nb, Cr, Mo, W) 系の比較的単純な 2 元系および 3 元系合金であり, これらの試料はいずれも高周波真空誘導炉で電解鉄を少量の C とともに融解し, O および N をできるだけ除去したのち, さらに C を加えて Fe-C 系溶鋼とし, Al 脱酸後所定量の合金元素 (M) を加えて, Fe-C-M 系溶鋼をつくり, 鑄型内に鑄込んで, 10 kg または 100 kg 鑄塊をつくつた. これらの鑄塊を丸棒 (20 mm ϕ) に鍛造し, 成分偏析の少ない部分より実験試料を採取し, アルゴン雰囲気中あるいは石英管内に挿入し, 排気して封じたのち, 溶体化処理をおこない, さらに所定の条件下で焼きもどしをおこなつて, 比較的大きい粒子の炭化物, および微細な粒子の炭化物を析出させ実験試料を調製した.

2.2 実験方法

前記のようにして調製した試料について, まず析出物の電子顕微鏡による観察, 制限視野電子線回折ならびに抽出残渣の X 線回折をおこない, 炭化物の形状, 大きさ, 分布, 析出状態および結晶構造をあきらかにしたのち, 酸法および電解法による炭化物の抽出分離定量法について検討をおこなつた.

(1) 酸法

旋盤を用いて, できるだけ薄くけずりつた試料一定量をビーカー (容量 100 ml) にはかりとり, HCl (1+1), H₂SO₄ (1+5) あるいは H₃PO₄ (2+1) 50 ml を加えて, グラス皿でおおい, 室温で分解する場合はそのまま放置し, 加熱して分解する場合は 95°C ($\pm 2^\circ\text{C}$) の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, 加熱して分解した場合はただちに流水中で冷

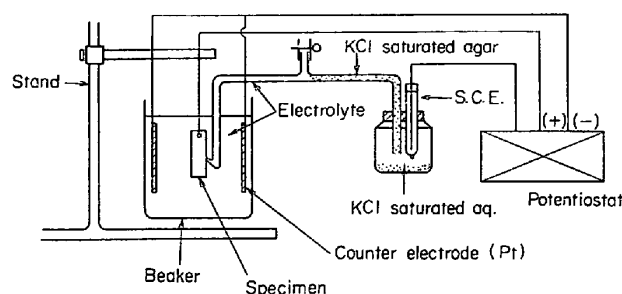


Fig. 1. Circuit diagram of apparatus.

却し, ミクロ・フィルター (ザートリウス社製, メンブランフィルター: 0.15 μ) を用いて吸引ろ過し, 不溶性残渣は分解に用いたこれらのうすい酸 (HCl 1+9, H₂SO₄ 1+10, H₃PO₄ 1+7) および水で順によく洗浄し, ろ過器に付着した残渣はろ紙でよくぬぐいとつて, フィルター上の主残渣と合わせ, 分析その他の実験に供した.

(2) 定電位電解法 (電解法)

棒状試料 (18 mm ϕ \times 50 mm) の表面をエメリー紙 (#400) で研磨し, エチルアルコールでよく洗浄したのち乾燥し秤量する. 試料を白金線でつるし, Fig. 1 に示すように電解液を入れた電解槽¹⁾ (容量 500 ml のビーカー) 内に設置し, 定電位電解装置 (島津製 PS-2 型) を所定の電位に設定したのち, 試料を陽極にして電解を開始する. (この場合 100mA \cdot hr で約 0.1g の試料が電解する.) 電解をつづけ所定量の試料の溶解が終了したころ, 試料を電解槽より取り出し, ビーカー (容量 100 ml) 内に移し, 水溶液系の電解液の場合には抽出に用いたものと同じ種類の新しい電解液に, 非水溶媒系の電解液の場合にはメタノールに浸し, 超音波洗浄器 (出力: 100W) によつて, 試料に付着した残渣をふるい落とし, 電解槽中の電解液とともに, ミクロ・フィルター (ザートリウス社製, メンブランフィルター: 0.15 μ) を用いて

Table 1. Composition of electrolyte

Electrolyte	Abbreviated name
5% Na-citrate-1.2% KBr (pH 5.0, adjusted with citric acid)	5% Na-citrate
15% Na-citrate-30% citric acid-1.2%KBr (pH 3.0)	15% Na-citrate
5% Na-citrate-1% KBr-0.6% KI-1%(NH ₂) ₂ ·H ₂ SO ₄ (pH 5.7)	5% Na-citrate-1%(NH ₂) ₂ ·H ₂ SO ₄
5% Na-citrate-7% citric acid-1.5%KBr-2% (NH ₂) ₂ ·H ₂ SO ₄ (pH3.0)	5% Na-citrate-2%(NH ₂) ₂ ·H ₂ SO ₄
5% Na-citrate-7% citric acid-1% NaCl-0.05% surfactant*	5% Na-citrate-surfactant
5% EDTA-3% Na-citrate-1% KBr (pH 6.3, adjusted with NaOH)	5% EDTA
5% HCl-ethanol	
7% HCl-3% FeCl ₃ -ethylenglycol	7% HCl-Ethylenglycol
10% acethyl aceton-1% tetramethylammonium chloride-methanol	10% AA-Methanol

* NS-215 (Nippon Oils & Fats Co., LTD)

吸引ろ過する。つぎに残渣を、水溶液系の電解液の場合には抽出分離に用いたものと同種の電解液を非水溶媒系電解液の場合にはメタノールを用いてよく洗浄する。ろ過器に付着している残渣はろ紙でよくぬぐいとり、フィルター上の主残渣に合せて分析その他の実験に供した。電解後の試料はメチルアルコールでよく洗浄し、乾燥したのち秤量し、電解前後の重量差より試料の溶解量を求める。陽極電位の設定は神森、田口ら²⁾の方法に準じて求めた最適抽出電位の範囲とした。本実験に用いた電解液の組成は Table 1 に示すとおりであり、以下かんたんに電解液は右欄の略称で記載する。

抽出分離法の良否の判定には、電解法では、神森、田口らが提唱している方法²⁾に準じ、陽極電位と炭化物の抽出分離量との関係を調べ、抽出分離量が 200mV 以上の範囲で一定の定量値を示すことを条件とし、酸法では抽出分離過程における加水分解がなく再現性が良好でしかも高い抽出率を示すこと、ならびに電解法による抽出分離量との比較などをおこなった。なお参考のために一部の試料については試料中の C 量より炭化物を形成する金属元素量を推定して定量値を比較した。

(3) 定量方法

前記のようにしてえられた残渣中の各成分元素は、Ti および Zr を含む試料より抽出分離した残渣はピロ硫酸カリウム溶融で、Fe-C 系および V, Nb, Cr, Mo, W を含む系の試料より抽出分離した残渣は、 HNO_3 , H_2SO_4 , HClO_4 および H_3PO_4 (Cr および W を含む試料のみ添加) などの混酸により分解したのち、Table 2 に示した方法によつて定量した。

3. 実験結果および考察

3.1 セメントタイト

セメントタイトは鋼のもつとも基本的な組織成分の一つであり、化学的には比較的に不安定なため、その抽出分離法としては、一般に中性に近いくえん酸塩をキレート形成剤とした電解液を使用する電解法がひろく採用されており、電解液の組成もいろいろなものが提案されている。しかしながらこれらの方法では、その適用性にかんがりの問題があり、最近では、くえん酸で酸性に調整したくえん酸ナトリウム、E.D.T.A. (エチレンジアミン

Table 2. Method of chemical analysis.

Elements	Method of analysis
Ti	Dianthipylmethane-spectrophotometry
Zr	Xylenol orange-spectrophotometry
V	CHCl_3 -extraction-NBPHA-spectrophotometry
Nb	MIBK-extraction-thiocyanate-spectrophotometry
Cr	Diphenylcarbazide-spectrophotometry
Mo	MIBK-extraction-thiocyanate-spectrophotometry
W	Thiocyanate-spectrophotometry
Fe	O-phenanthroline-spectrophotometry

4 酢酸・2 ナトリウム塩)などをキレート形成剤とした水溶液系の電解液³⁾⁴⁾あるいは、アセチルアセトンキレート形成剤としたメタノール溶液の電解液⁵⁾によつて精度よく抽出されることが報告され、それらについて種々の検討がおこなわれている。

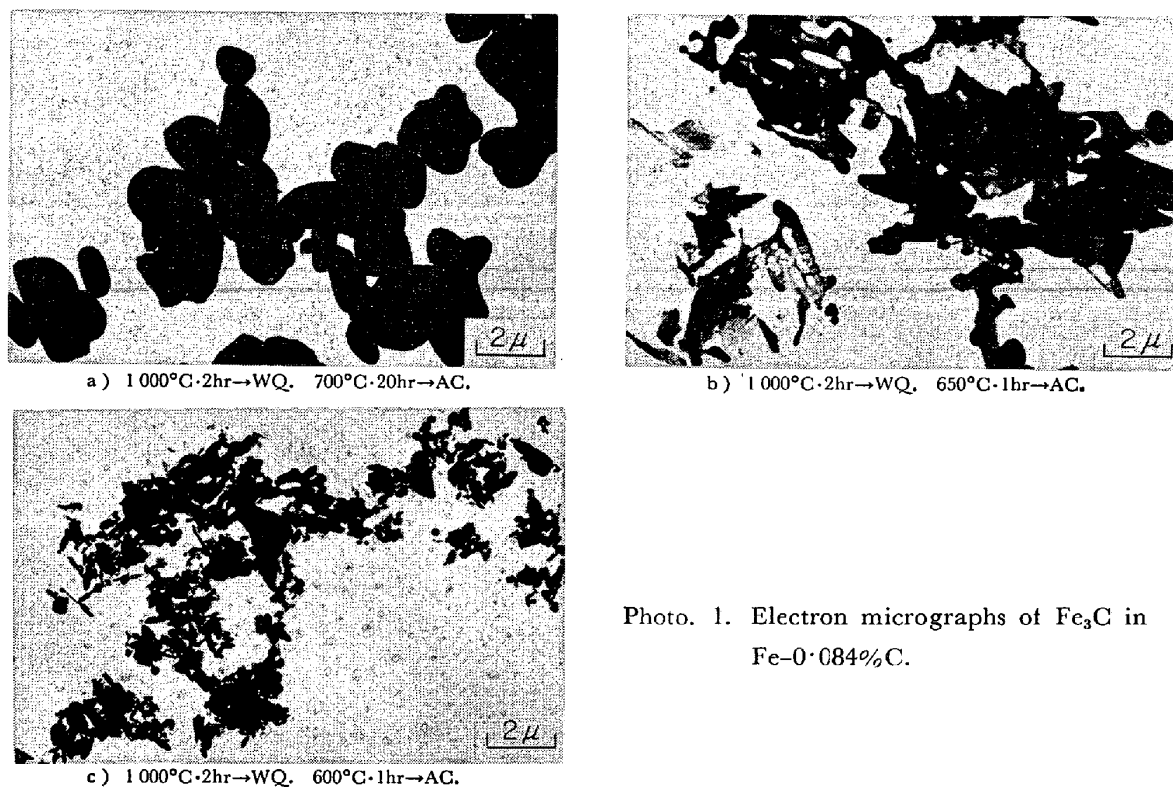
そこで本実験では Table 3 に示したような試料を用い、鋼中の Fe_3C の抽出分離法について、下記のような基本的検討を試みた。

なお、試料中にみとめられる析出物の電子顕微鏡による観察結果の一例を示すと Photo. 1 のとおりであり、 $700^\circ\text{C} \cdot 20\text{hr}$ で焼もどした試料 a では $1\mu \sim 3\mu$ の塊状の粒子が、 $1000^\circ\text{C} \rightarrow 650^\circ\text{C} \cdot 1\text{hr}$ の熱処理をおこなった試料 b ではラメラ状の粒子が、 $600^\circ\text{C} \cdot 1\text{hr}$ で焼もどした試料 c では $0.2\mu \sim 1\mu$ の微細な粒子が分散して析出しており、制限視野電子線回折ならびに抽出残渣の X 線回折の結果によれば、これらの析出物は、いずれの試料においてもそのほとんどが斜方格子の炭化物 Fe_3C であつた。これらの試料を用いて、セメントタイトの抽出分離量におよぼす電解液の種類および陽極電位の影響を調べた結果を示すと Table 4 および Fig. 2 のとおりである。

これらの結果によれば、神森ら³⁾ および田口ら⁵⁾ が指摘しているように、15% Na-citrate および 10% AA-Methanol を電解液として用いた電解法で抽出残渣中の定量値はもつとも高く、抽出分離量におよぼす陽極電位の影響は、前者で $-500\text{mV} \sim -300\text{mV vs S.C.E.}$ の

Table 3. Chemical composition and heat-treatment of Fe-C alloy (%)

Specimen	C	Si	Mn	P	S	Al	O	N	Heat-treatment
0.1%C	0.084	0.022	0.001	0.003	0.007	0.025	0.0029	0.0014	a) $1000^\circ\text{C} \cdot 2\text{hr} \rightarrow \text{WQ.}$, $700^\circ\text{C} \cdot 20\text{hr} \rightarrow \text{AC}$ b) $1000^\circ\text{C} \cdot 2\text{hr} \rightarrow 650^\circ\text{C} \cdot 1\text{hr} \rightarrow \text{AC}$ c) $1000^\circ\text{C} \cdot 2\text{hr} \rightarrow \text{WQ.}$, $600^\circ\text{C} \cdot 1\text{hr} \rightarrow \text{AC}$
0.41%C	0.41	0.026	0.002	0.004	0.007	0.027	0.0026	0.0015	

Photo. 1. Electron micrographs of Fe_3C in Fe-0.084%C.Table 4. Analytical results of Fe as Fe_3C in Fe-C by means of various electrolytic methods. (% Fe)

Specimens	Electrolyte	a	b	c
Fe-C 0.084%C	5% Na · citrate -400mV vs S.C.E	1.116, 1.142	1.000, 1.071	1.060, 1.019
	15% Na · citrate -400mV vs S.C.E	1.150, 1.188	1.068, 1.025	1.030, 1.015
	5% Na · citrate-1%(NH ₂) ₂ · H ₂ SO ₄ *	1.059, 1.061	0.957, 0.944	1.058, 1.025
	5% Na · citrate-2%(NH ₂) ₂ · H ₂ SO ₄ **	1.160, 1.180	1.031, 1.026	1.042, 1.033
	10% AA-Methanol -50mV vs S.C.E	1.145, 1.165	1.010, 1.165	1.031, 1.072
Fe-C 0.41%C	5%-Na · citrate -400mV vs S.C.E	5.380, 5.194	5.000, 5.013	5.037, 4.991
	15% Na · citrate -400mV vs S.C.E	5.610, 5.356	5.250, 5.022	5.134, 5.293
	5% Na · citrate-1%(NH ₂) ₂ · H ₂ SO ₄ *	5.295, 5.150	4.873, 5.047	5.100, 5.435
	5% Na · cisrate-2%(NH ₂) ₂ · H ₂ SO ₄ **	5.290, 5.416	5.083, 5.037	5.154, 4.950
	10% AA-Methanol -50mV vs S.C.E	5.320, 5.469	5.227, 5.285	5.261, 5.161

a) 1000°C·2hr→WQ., 700°C·20hr→AC. b) 1000°C·2hr→650°C·1hr→AC. c) 1000°C·2hr→WQ., 600°C·1hr→AC.

* -450mVvsS.C.E, ** -400mVvsS.C.E.

範囲で、後者では-100mV~+100mV vs S.C.E. の範囲でほとんど認められず、精度よく抽出分離することができる。またフェライト中への Fe_3C の溶解度はWERT⁶⁾によれば $\log [\%C]_{a(cem.)} = -9700/4.575T + 0.41$ なる関係が成立つことが報告され、試料中のC量より Fe_3C を形成するFe量を推定するとTable 5のとおりとなり、塊状の Fe_3C が析出している試料aより抽出分離し

た残渣中のFe定量値はこれにほぼ一致するが、 Fe_3C がラメラ状ならびに微細に析出した試料(試料bおよびc)より抽出分離した残渣中のFe定量値はこれと若干差が認められた。これにくらべ、ほかのくえん酸ナトリウム系電解液を用いた場合には、Fe定量値はかなり低下し、抽出分離量におよぼす陽極電位の影響も比較的大きくなっている。

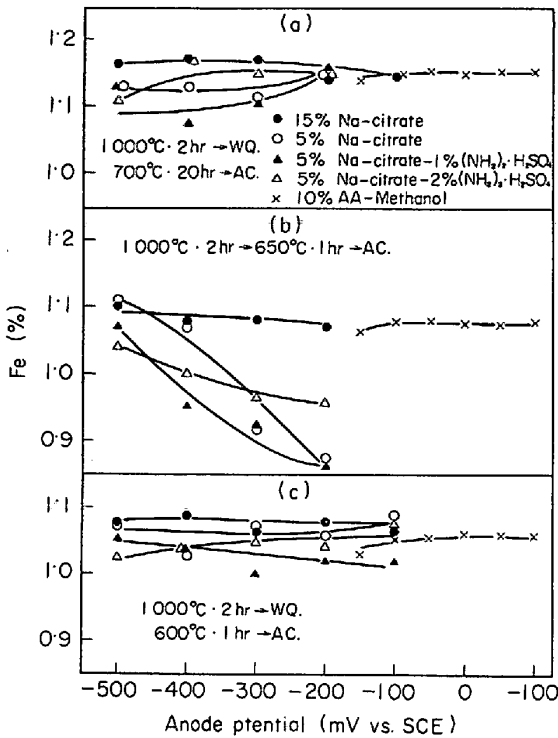


Fig. 2. Effect of anode potential on Fe₃C extraction (Fe-0.084%C).

Table 5. Calculated value of Fe as Fe₃C by C in Fe-C (%C)

Specimen	a	b	c
0.084%C	0.9243~ 1.173	0.9913~ 1.173	1.033~ 1.173
0.41%C	5.476~ 5.725	5.543~ 5.725	5.589~ 5.725

a) 1000°C·2hr→WQ., 700°C·20hr→AC. b) 1000°C·2hr→650°C·1hr→AC.
c) 1000°C·2hr→WQ., 600°C·1hr→AC.

3.2 炭化チタン

本実験に用いた試料の化学成分組成は C : 0.050%, Ti : 0.78%, S : 0.005%, O : 0.0029%, N : 0.0018% であり, (a) 1300°C·5hr→WQ, 900°C·20hr→WQ および (b) 1300°C·5hr→WQ, 650°C·2hr→WQ の熱処理をおこなった. これらの試料中に認められる析出物の電子顕微鏡による観察結果の一例を示すと Photo. 2 のとおりであり, 900°C·20hr で焼きもどした試料 a では, 0.03 μ ~ 0.1 μ の粒子が, 650°C·2hr で焼きもどした試料 b では, 0.01 μ 以下のきわめて微細な粒子が比較的均一に分散して析出しており, 制限視野電子線回折ならびに抽出残渣の X線回折の結果によれば, これらの析出物は, いずれの試料においても, そのほとんどが NaCl 型立方格子の炭化物 TiC であり, このほかごくわずかで

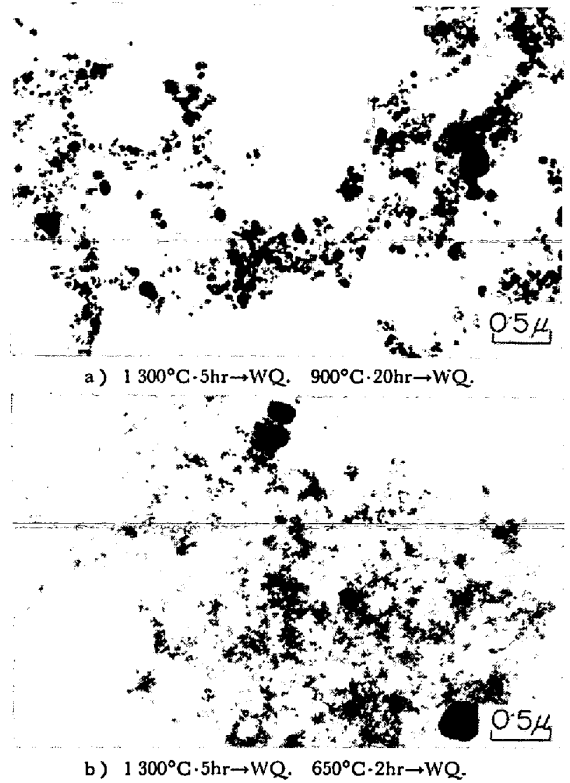


Photo. 2. Electron micrographs of precipitate in Fe-C-Ti.

はあるが, TiP 型の六方格子の炭硫化物 Ti₄(C, N)₂S₂^{7a)} および NaCl 型立方格子の窒化物 TiN が存在した.

これらの試料を用いて, 酸法および電解法による TiC の抽出分離法について検討をおこなった結果を示すと, Table 6 のとおりである. この結果によれば比較的大きい粒子の TiC が析出している試料 (試料 a) では, 酸法ではいずれの鉱酸を使用しても, 抽出残渣中の Ti の定量値には差がほとんど認められず, また, 抽出分離量におよぼす試料の分解温度の影響もほとんど認められなかつた. 電解法の場合も, 電解液の種類および陽極電位による抽出分離量にはほとんど差は認められず, 抽出分離残渣中の Ti 定量値は, 分析誤差の範囲内で酸法による定量値とよく一致していた. したがって, このような TiC が析出しているような試料の場合には, 酸法あるいは電解法のいずれを適用してもよいが, 抽出分離操作の簡単な酸法を用いるほうが得策である. しかしながら, TiC が微細に析出した試料 (試料 b) では, 酸法および電解法のいずれによつても, 抽出分離残渣中より定量される Ti 量は, 抽出分離法によつて差異があり, とくに, 電解法の場合, Fe₃C が精度よく抽出分離されると考えられる 7% HCl-Ethylene glycol を電解液として用いた場合には, 抽出分離量におよぼす陽極電位の影

Table 6. Analytical results of Ti and Fe as carbide in Fe-C-Ti by means of various methods.

Method	a		b	
	Ti	Fe	Ti	Fe
HCl (1+1) room temp.	0.169 0.168	0.004 0.004	0.069 0.068	0.005 0.005
HCl (1+1) 90°C	0.170 0.168	0.004 0.005	0.064 0.067	0.005 0.004
H ₂ SO ₄ (1+5) room temp.	0.166 0.168	0.004 0.005	0.056 0.054	0.005 0.005
H ₂ SO ₄ (1+5) 90°C	0.166 0.167	0.004 0.004	0.053 0.050	0.005 0.005
H ₃ PO ₄ (2+1) room temp.	0.165 0.169	0.004 0.006	0.049 0.047	0.005 0.005
H ₃ PO ₄ (2+1) 90°C	0.170 0.167	0.004 0.005	0.047 0.050	0.005 0.005
5% Na·citrate*	0.175 0.173	0.082 0.087	0.060 0.054	0.016 0.018
5% Na·citrate- 1%(NH ₂) ₂ ·H ₂ SO ₄ *	0.172 0.174	0.086 0.086	0.045 0.042	0.011 0.015
15% Na·citrate*	0.170 0.178	0.021 0.020	0.087 0.090	0.034 0.026
7% HCl-Ethylenglycol**	0.172 0.170	0.036 0.026	0.115 0.110	0.031 0.021
10% AA-Methanol***	0.180 0.176	0.088 0.097	0.163 0.174	0.089 0.079

a) 1300°C·5hr→WQ., 900°C·20hr→WQ., b) 1300°C·5hr→WQ., 650°C·2hr→WQ.
* -400mV vs. S.C.E. ** -275mV vs. S.C.E.
*** -50mV vs. S.C.E.

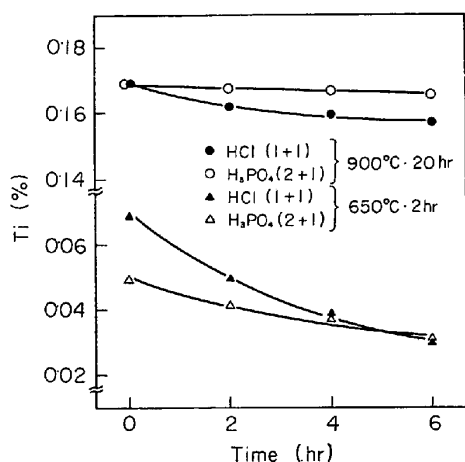


Fig. 3. Effect of standing time on the extraction of TiC in Fe-C-Ti with HCl(1+1) and H₃PO₄(2+1) at 90°C.

響が大きく、良好な抽出精度はえられなかつたが、10% AA-Methanol を電解液として用いる電解法では、抽出分離量におよぼす陽極電位の影響は -150mV~+100 mV vs S.C.E. の範囲でほとんど認められず精度よく抽出できる。ところが TiC は Fig. 3 に示したように HCl(1+1) などの鉱酸中では放置時間の経過とともに抽出分離量は低下し、析出物の粒子が微細になるほど、その分解速度は大きくなることわかる。したがって、従来化学的に安定と考えられていた TiC でも、その析出形状、大きさなどによつては定量的に精度よく抽出できない場合があり、鋼中に析出する炭化物 TiC は、鋼の成分組成、凝固あるいは熱処理条件によつて、その析出状態が非常に異なるので、これらを精度よく抽出分離定量するためには、その大きさ、析出状態いいかえれば鋼の成分組成ならびに熱履歴をよく調べ最も適切な抽出分離法を選ぶ必要がある。しかしながら、このようにして抽出分離した残渣中には、TiC のほかに TiN, Ti₄(C, N)₂S₂ ならびに Ti 酸化物などの存在を無視できない場合があるので、これら化合物の化学的性質を、十分に把握しておく必要がある。

3.3 炭化ジルコニウム

ZrC は一般にうすい HCl, H₂SO₄, H₃PO₄, HF などの鉱酸に比較的安定であるといわれている⁹⁾が、鋼中に析出する ZrC の化学的性質については必ずしも明らかではない。

本実験に用いた試料の化学成分組成は C : 0.050%, Zr : 0.46%, O : 0.0040%, N : 0.0028% であり、(a) 1300°C·5hr→WQ, 900°C·20hr→WQ および (b) 1300°C·5hr→WQ, 550°C·2hr→WQ の熱処理をほどこした。これらの試料中に認められる析出物の電子顕微鏡による観察結果の一例を示すと、Photo. 3 のとおりであり、900°C·20hr で焼きもどした試料 a では 0.5μ~5μ の大きい粒子およびわずかながら 0.1μ 程度の細い粒子が 550°C·2hr で焼きもどした試料 b では 0.3μ~3μ の粒子が比較的均一に分散して析出しており、制限視野電子線回折ならびに抽出残渣の X線回折結果によれば、これら析出物はいずれも NaCl 型立方格子の炭化物 ZrC であり、このほかごくわずかながら NaCl 型立方格子の窒化物 ZrN が存在した。

これらの試料を用い、酸法および電解法による ZrC の抽出分離法について検討をおこなつた結果を示すと Table 7 および Fig. 4 のとおりである。電解法では抽出分離におよぼす電解液の種類および陽極電位の影響はほとんど認められず (5%Na·citrate-1%(NH₂)₂·H₂SO₄

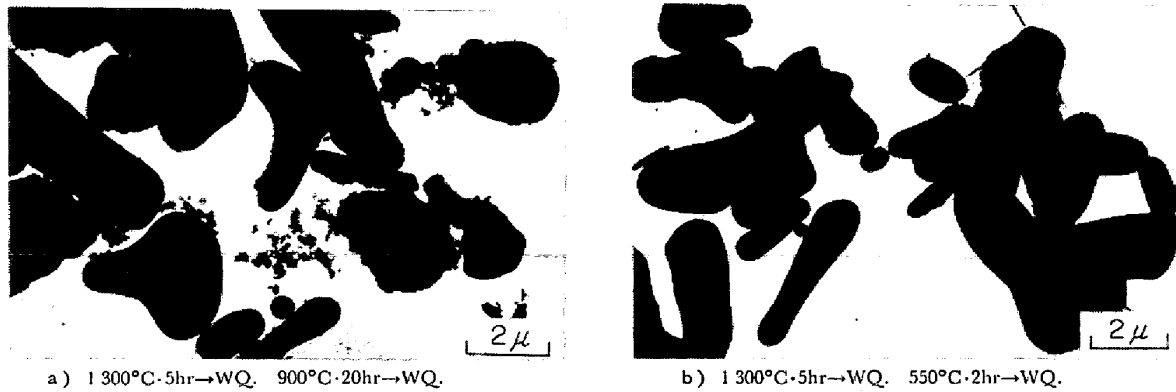


Photo. 3. Electron micrographs of precipitate in Fe-C-Zr.

Table 7. Analytical results of Zr and Fe as carbide in Fe-C-Zr by means of various methods (%)

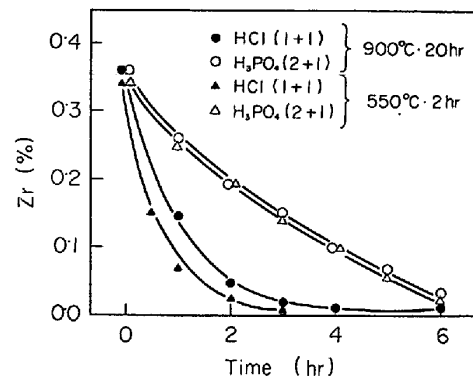
Method	a		b	
	Zr	Fe	Zr	Fe
HCl (1+1) 90°C	0.334	0.004	0.363	0.008
	0.329	0.004	0.336	0.004
H ₂ SO ₄ (1+5) 90°C	0.263	0.006	0.319	0.004
	0.267	0.007	0.317	0.004
H ₃ PO ₄ (2+1) 90°C	0.319	0.020	0.363	0.022
	0.344	0.012	0.385	0.018
5% Na·citrate- 1% (NH ₂) ₂ ·H ₂ SO ₄ *	0.419	0.026	0.388	0.024
	0.433	0.023	0.396	0.018
15% Na·citrate -400mV vs S.C.E.	0.435	0.036	0.394	0.022
	0.423	0.024	0.393	0.018
7% HCl-Ethylenglycol -250mV vs S.C.E.	0.431	0.016	0.393	0.018
	0.427	0.022	0.400	0.021
10%AA-Methanol -50mV vs S.C.E.	0.435	0.026	0.386	0.038
	0.425	0.036	0.399	0.034

a) 1300°C·5hr→WQ., 900°C·20hr→WQ.

b) 1300°C·5hr→WQ., 550°C·2hr→WQ.

* -450mV vs S.C.E.

および 15% Na·citrate : -550mV~-300mV vs S.C.E., 7% HCl-Ethylene glycol : -350mV~-100mV vs S.C.E., 10%AA-Methanol : -100mV~+100mV vs S.C.E.), 抽出分離残渣中より定量される Zr 量は分析誤差の範囲内で一致しているが, 酸法の場合は, 電解法にくらべてかなり低値を示し, その程度は使用する鉍酸によつて異つている. とくに H₂SO₄(1+5)を用いた場合には, 電解法の場合の 60~70% の値であり, 試料分解温度ならびに時間に対する依存性がかなり大きい. 同様な傾向は試料を HCl(1+1)あるいは H₃PO₄(2+1)を用いて分解した場合にも認められるが, その抽出分離量は試料分解後の放置時間の経過とともに低下し, 抽出分離残渣中

Fig. 4. Effect of standing time on the extraction of ZrC in Fe-C-Zr with HCl(1+1) and H₃PO₄(2+1) at 90°C.

の Zr 量は, 電解法に比べて 70~80% の値となつている. Table 7 に示した Zr 定量値は C 量より計算した値より高値を示している場合があるが, これは窒化物, 酸化物, 硫化物の存在によるものと考えられる. 本実験に用いた試料の化学成分組成ならびにこの熱処理条件下では Zr の金属間化合物の存在は考えられず, 酸法および電解法によつて抽出分離した残渣中の N 量はいずれも 0.002% 以下であり, その X 線回折結果は前述のように ZrC の回折線によく一致しており, 本実験試料中に析出している ZrC は鉍酸に対して比較的に不安定である.

3.4 炭化バナジウム

V 鋼の析出物に関する冶金学的研究はかなり広汎におこなわれており, VC の抽出分離定量法についての報告も^{10)~13)}比較的によく, 最近では日本鉄鋼協会共同研究会分析部会鋼中非金属介在物分析分科会¹⁴⁾において分析化学的立場から詳細な検討がおこなわれている.

本実験に用いた試料の化学成分組成は C : 0.032%, V : 0.24%, P : 0.007%, S : 0.005%, N : 0.0022% であり, (a) 1100°C·2hr→WQ, 930°C·2hr→650°C·15hr→WQ および (b) 1100°C·2hr→WQ, 650°C·15hr→WQ の熱処理をおこなつた. これらの試料中に認

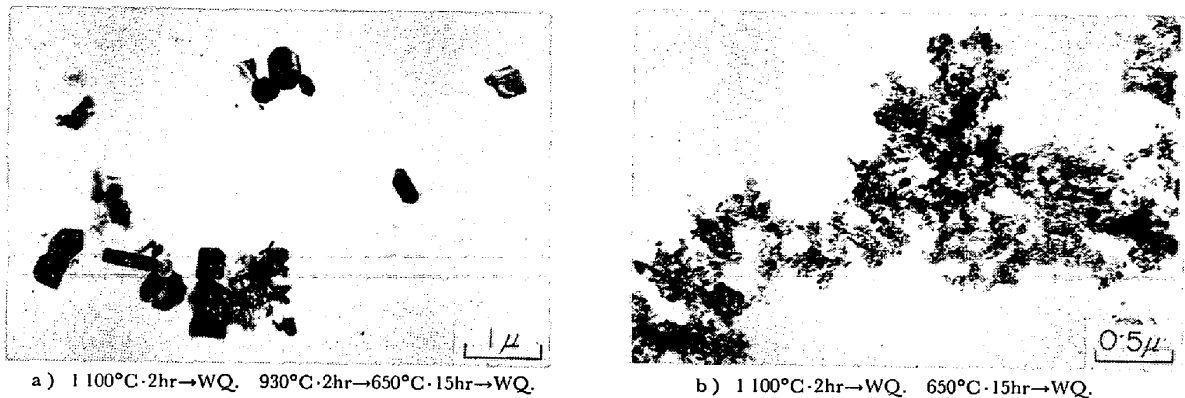


Photo. 4. Electron micrographs of precipitate in Fe-C-V.

められる析出物の電子顕微鏡による観察結果の一例を示すと Photo. 4 のとおりであり、 $930^{\circ}\text{C} \cdot 2\text{hr} \rightarrow 650^{\circ}\text{C} \cdot 15\text{hr}$ の熱処理をほどこした試料 a では $0.01 \mu \sim 0.5 \mu$ の粒子が、 $650^{\circ}\text{C} \cdot 15\text{hr}$ で焼きもどした試料 b では、 $0.001 \mu \sim 0.1 \mu$ の微細な粒子が析出しており、制限視野電子線回折ならびに抽出分離残渣の X 線回折の結果によれば、これらの析出物はそのほとんどが NaCl 型立方格子の炭化物 VC であり、そのほかごくわずかではあるが六方格子の窒化物 VN が存在した。

これらの試料を用い、HCl (1+1) を用いた酸法および 2, 3 の電解液を用いた電解法による析出物の抽出分離法の検討を行なった結果を示すと Table 8 のとおりであり、この結果によれば、比較的に大きい粒子の VC が析出している試料 a では、抽出分離残渣中より定量される V 量は HCl (1+1) を用いた酸法と電解法では、いずれも分析誤差の範囲内で非常によく一致した。したがって、このような VC が析出しているような試料の場合には、酸法あるいは電解法のいずれを適用してもよいが抽出分離操作の簡単な酸法を用いるほうが得策である。しかしながら、VC が微細に析出した試料 b では、HCl (1+1) を用いた酸法では電解法に比べて低値であり、良好な結果はえられなかつた。一方、電解法では、電解液の種類および陽極電位の影響はほとんど認められず (5% Na·citrate-1% $(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ および 15% Na·citrate: $-550\text{mV} \sim -300\text{mV}$ vs S.C.E., 7% HCl-Ethylenglycol: $-300\text{mV} \sim -100\text{mV}$ vs S.C.E.), 抽出分離残渣中より定量される V 量は分析誤差の範囲内でよく一致した。したがって、このような微細な VC が析出した試料では前述の電解液を用いた電解法を適用する必要があるが、前報⁷⁾でも述べたように、抽出分離法によつては、 M_3C 型炭化物 ($(\text{Fe}, \text{V})_3\text{C}$) が同時に抽出分離される場合があるので、この影響を考慮する必要がある。

Table 8. Analytical results of V as VC in Fe-C-V by means of various methods (%)

Method	a		b	
	V	Fe	V	Fe
HCl (1+1)	0.120	0.002	0.086	0.003
5% Na·citrate-1% $(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ *	0.119	0.009	0.123	0.008
15% Na·citrate-450mV vs S.C.E.	0.123	0.005	0.124	0.006
7% HCl-Ethylenglycol-250mV vs S.C.E.	0.122	0.004	0.122	0.004

a) $1100^{\circ}\text{C} \cdot 2\text{hr} \rightarrow \text{WQ}$., $930^{\circ}\text{C} \cdot 2\text{hr} \rightarrow 650^{\circ}\text{C} \cdot 15\text{hr} \rightarrow \text{WQ}$.

b) $1100^{\circ}\text{C} \cdot 2\text{hr} \rightarrow \text{WQ}$., $650^{\circ}\text{C} \cdot 15\text{hr} \rightarrow \text{WQ}$.

* -500mV vs S.C.E.

3.5 炭化ニオブ

最近、鋼におよぼす Nb の影響が非常に注目され、それにとまつて、鋼中における Nb 炭化物の析出挙動に関する研究が広範囲におこなわれており、その分析化学的性質も各所で検討されつつある^{11)15)~19)}。

本実験に用いた試料の化学成分組成は C: 0.11%, Nb: 0.20%, Si < 0.01%, Mn < 0.01%, P: 0.003%, S: 0.005%, Al: 0.030%; O: 0.0017%, N: 0.0006% であり、(a) $1250^{\circ}\text{C} \cdot 2\text{hr} \rightarrow \text{WQ}$, $800^{\circ}\text{C} \cdot 20\text{hr} \rightarrow \text{WQ}$ および (b) $1250^{\circ}\text{C} \cdot 2\text{hr} \rightarrow \text{WQ}$, $800^{\circ}\text{C} \cdot 2\text{hr} \rightarrow \text{WQ}$ の熱処理をおこなつた。これらの試料中に認められる析出物の電子顕微鏡による観察結果の一例を示すと Photo. 5 のとおりであり、 $800^{\circ}\text{C} \cdot 20\text{hr}$ で焼きもどした試料 a では、そのほとんどは 0.01μ 程度の微細な粒子が、そのほかわずかながら 0.3μ 程度の塊状の粒子が、 $800^{\circ}\text{C} \cdot 2\text{hr}$ で焼きもどした試料 b では、そのほとんどは 0.01μ 以下のきわめて微細な粒子が、そのほかわずかながら 0.3μ 程度の塊状の粒子およびラメラ状の粒子が分散

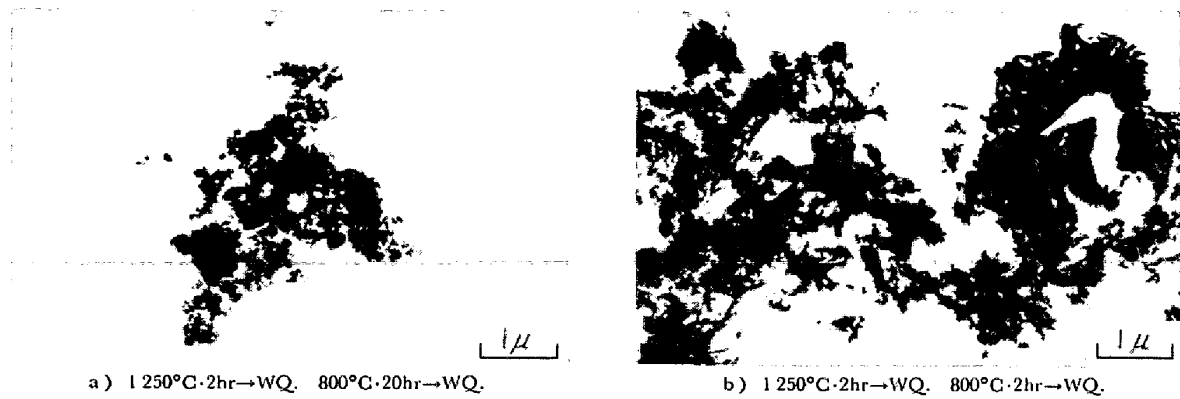


Photo. 5. Electron micrographs of precipitate in Fe-C-Nb.

Table 9. Analytical results of Nb and Fe as carbide in Fe-C-Nb by means of various methods.

Method	a		b	
	Nb	Fe	Nb	Fe
HCl (1+1) room temp.	0.196 0.181	0.034 0.046	0.179 0.183	0.033 0.030
H ₂ SO ₄ (1+5) room temp.	0.184 0.187	0.031 0.039	0.187 0.176	0.044 0.034
H ₃ PO ₄ (2+1) room temp.	0.192 0.182	0.044 0.036	0.178 0.184	0.036 0.040
15% Na-citrate -350mV vs S.C.E.	0.192 0.186	0.031 0.037	0.187 0.186	0.353 0.322
7% HCl-Ethylenglycol -200mV vs S.C.E.	0.185 0.183	0.016 0.020	0.176 0.182	0.020 0.028
10% AA-Methanol -100mV vs S.C.E.	0.191 0.189	0.042 0.040	0.183 0.181	0.375 0.355

a) 1250°C·2hr→WQ., 800°C·20hr→WQ.
b) 1250°C·2hr→WQ., 800°C·2hr→WQ.

して析出しており、制限視野電子線回折ならびに抽出分離残渣のX線回折結果によれば微細な粒子はいずれも NaCl 型立方格子の NbC であり、塊状およびラメラ状粒子はいずれも M₃C 型炭化物であつた。

これらの試料を用い、酸法および電解法による NbC の抽出分離法について検討をおこなつた結果を示すと、Table 9 のとおりであり、酸法においては、抽出分離残渣中の Nb 定量値におよぼす鉍酸の種類および試料分解温度の影響はほとんど認められず、いずれの場合にも分析誤差の範囲内でよく一致した結果がえられる。電解法においても、電解液の種類および陽極電位の影響はほとんど認められず (15% Na-citrate: -500mV~-300mV vs S.C.E., 7% HCl-Ethylene glycol: -300mV~100mV vs S.C.E., 10% AA-Methanol: -200mV~+100mV

vs S.C.E.), 抽出分離残渣中の Nb 量はよく一致しており、酸法における値と大差は認められなく、分析誤差の範囲内で非常によく一致している。したがつて、鋼中より NbC を抽出分離定量する場合には、酸法あるいは電解法のいずれを適用してもよいわけであるが、NbC のように化学的に安定な炭化物の抽出分離に際しては、電解法に比べて、抽出分離操作のかんたんな酸法のほうが得策であるといえよう。

3.6 炭化クロム

Cr 鋼中の炭化物の認定ならびに抽出分離については古くから非常に多くの研究がおこなわれているが、Cr 鋼は不動態化しやすく、また種々の電解液とくにえん酸ナトリウム系電解液中では容易に Cr の水酸化物が生成するため、一般に 5% 以上の Cr を含有する鋼に対しては、希 HCl または HCl-アルコール溶液を使用する電解法が適用されているが、これらの方法はもつぱら炭化物の構造解析をおこなうに際しての抽出分離手段として使用されているにすぎなかつた。ところが最近では、鉄鋼協会共同研究会分析部会鋼中非金属介在物分析分科会ならびに各所で、Cr 炭化物の定量的な抽出分離法についての検討がされつつある。

そこで本実験では Table 10 に示したような試料を用い、鋼中の Cr 炭化物の抽出分離法について 2, 3 の定量的な検討を試みた。

なお、試料中に認められる析出物の電子顕微鏡による観察結果の一例を示すと、Photo. 6 のとおりであり、5.05% Cr の試料の場合、700°C·20hr で焼きもどした試料 a では、0.05 μ~0.3 μ の比較的に大きい粒子が、650°C·2hr で焼きもどした試料 b では、0.01~0.1 μ の比較的に細い粒子が、また、9.95% Cr の試料の場合 700°C·20hr で焼きもどした試料 a では、0.2~0.8 μ の大きい粒子が、650°C·2hr で焼きもどした試料 b では、0.01~0.02 μ の細い粒子が、いずれも分散して析出して

Table 10. Chemical composition and heat-treatment of Fe-C-Cr alloy (%)

Specimen	C	Cr	Si	Mn	P	S	Al	O	N	Heat-treatment
5%Cr	0.20	5.09	0.01	0.01	0.002	0.007	0.027	0.0012	0.0022	1 100°C · 2hr → WQ. a) 700°C · 20hr → WQ. b) 650°C · 2hr → WQ.
10%Cr	0.20	9.95	0.01	0.01	0.002	0.007	0.027	0.0032	0.0027	

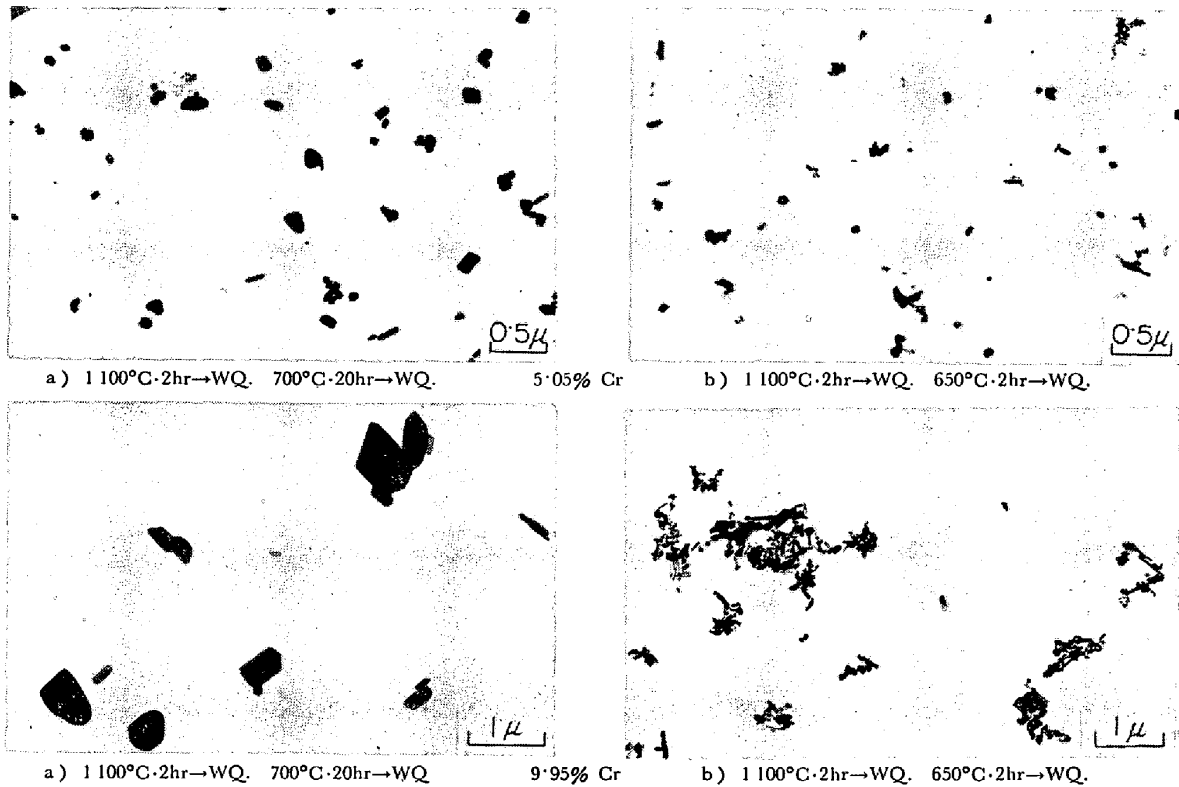


Photo. 6. Electron micrographs of precipitate in Fe-C-Cr.

おり、制限視野電子線回折ならびに抽出分離残渣のX線回折結果によれば、5.05% Cr 試料では、いずれもそのほとんどが六方格子の炭化物 ($(Cr, Fe)_7C_3$ (M_7C_3)) であり、9.95% Cr 試料では、いずれもそのほとんどが立方格子の炭化物 ($(Cr, Fe)_{23}C_6$ ($M_{23}C_6$)) であった。

これらの試料を用いて、酸法および電解法により抽出分離した残渣中より Cr および Fe を定量した結果を示すと Table 17 のとおりである。この結果によれば、いずれの試料についても、酸法では $H_3PO_4(2+1)$ を用いて室温で分解した場合が Cr および Fe の定量値が高く HCl(1+1) および $H_2SO_4(1+5)$ を用いた場合には、かなり低値を示している。また、いずれの場合も、試料の分解温度が高くなるほど、抽出分離残渣中より定量される Cr および Fe 量は少なくなり、Cr 炭化物がこれらの鉬酸により徐々に分解されることがわかる。したがって、 $H_3PO_4(2+1)$ を用いる酸法では、試料の分解温度は(室温 25°C とし)できるだけ一定にする必要があ

る。一方、電解法では、7% HCl-ethylen glycol および 5% HCl-ethanol を電解液として用いた場合では、抽出分離量におよぼす陽極電位の影響が若干認められ、しかも $H_3PO_4(2+1)$ を用いて室温で分解する酸法に比べて抽出分離残渣中より定量される Cr および Fe 量は若干低値を示した。しかしながら、10% AA-methanol を電解液として用いる電解法では、抽出分離量におよぼす陽極電位の影響は $-150mV \sim +100mV$ vs S.C.E. の範囲内でほとんど認められず、しかも $H_3PO_4(2+1)$ を用いて室温で分解する酸法における値と分析誤差の範囲内で、非常によく一致した。また、いずれの方法においても抽出分離した残渣中より定量される Cr および Fe 量の比はほぼ一定しており、前述のように抽出分離残渣のほとんどは Cr の炭化物であることから、 $H_3PO_4(2+1)$ を用いて室温で分解する酸法および 10% AA-methanol を電解液として用いる電解法により精度よく抽出分離できると考えられる。

Table 11. Analytical results of Cr and Fe as carbide in Fe-C-Cr by means of various methods (%)

Specimen	Method	a		b	
		Cr	Fe	Cr	Fe
Fe-C-Cr 5.05%Cr	HCl (1+1) room temp.	0.845 0.825	0.351 0.353	0.548 0.527	0.270 0.264
	H ₂ SO ₄ (1+5) room temp.	0.818 0.815	0.320 0.310	0.300 0.300	0.160 0.160
	H ₃ PO ₄ (2+1) 95°C	0.912 0.918	0.380 0.379	0.742 0.761	0.329 0.338
	H ₃ PO ₄ (2+1) room temp.	1.442 1.476	0.572 0.602	1.243 1.252	0.591 0.619
	7%HCl-Ethylen glycol*	1.223 1.271	0.520 0.541	1.066 1.041	0.508 0.504
	5%HCl-Ethanol**	1.399 1.343	0.591 0.540	1.216 1.163	0.534 0.567
	10%AA-Methanol***	1.477 1.489	0.682 0.595	1.280 1.246	0.868 0.718
Fe-C-Cr 9.95%Cr	HCl (1+1) room temp.	0.968 —	0.382 —	0.499 0.461	0.155 0.144
	H ₂ SO ₄ (1+5) room temp.	1.101 1.037	0.544 0.532	0.541 0.598	0.164 0.179
	H ₃ PO ₄ (2+1) 95°C	1.550 1.524	0.739 0.698	0.814 0.796	0.242 0.213
	H ₃ PO ₄ (2+1) room temp.	2.224 2.210	0.951 0.928	1.653 1.683	0.429 0.438
	7%HCl-Ethylen glycol*	2.102 2.160	0.865 0.883	1.512 1.473	0.389 0.373
	5%HCl-Ethanol**	2.102 2.049	0.856 0.839	1.542 1.570	0.384 0.419
	10%AA-Methanol***	2.319 2.254	0.842 0.883	1.832 1.793	0.436 0.460

a) 1100°C·2hr→WQ., 700°C·20hr→WQ. b) 1100°C·2hr→WQ., 650°C·2hr→WQ.
* -300mV vs S.C.E. ** -250mV vs S.C.E. *** -50mV vs S.C.E.

また、これらの方法により抽出された残渣中の Cr および Fe 量は、9.95%Cr 試料の 650°C·2hr で焼きもどした試料を除いて、いずれも、理論量にほぼ一致した。したがって、鋼中より M₇C₃ 型および M₂₃C₆ 型の Cr 炭化物を定量的に精度よく抽出分離するには、H₃PO₄ (2+1) を用いて室温下で分解する酸法が、抽出分離操作も簡単であり、適切な方法であるといえよう。

3.7 炭化モリブデン

鋼中の Mo 炭化物の抽出分離法については、これまでかなりの検討が加えられているが、定量的な検討はほとんどなく、またその大半は中性のくえん酸ナトリウム系

電解液^{20)~23)}あるいは希 HCl 電解液²⁴⁾²⁵⁾を用いた電解法によつて抽出分離した残渣中の炭化物の構造解析をしたにすぎない。しかし神森²⁶⁾らによる最近の研究においては、鋼中に析出する Mo₂C は化学的に非常に不安定であり、水やアルコールによつて容易に分解するので、従来の酸法または電解法ではその溶損を避けることができず、Mo₂C を定量的に抽出分離するには H₃PO₄ (2+1) を用いて室温で分解する酸法が適当であることを示している。

本実験においては Table 12 に示したような試料を用い、酸法および電解法による鋼中の Mo 炭化物の抽出分

Table 12. Chemical composition and heat-treatment of Fe-C-Mo alloy (%)

Specimen	C	Mo	P	S	Al	O	N	Heat-treatment
0.5%Mo	0.11	0.46	0.002	0.007	0.032	0.0018	0.0013	1 200°C·2hr→WQ., a) 700°C·20hr→WQ. b) 650°C·2hr→WQ.
1.5%Mo	0.11	1.43	0.002	0.006	0.030	0.0030	0.0019	

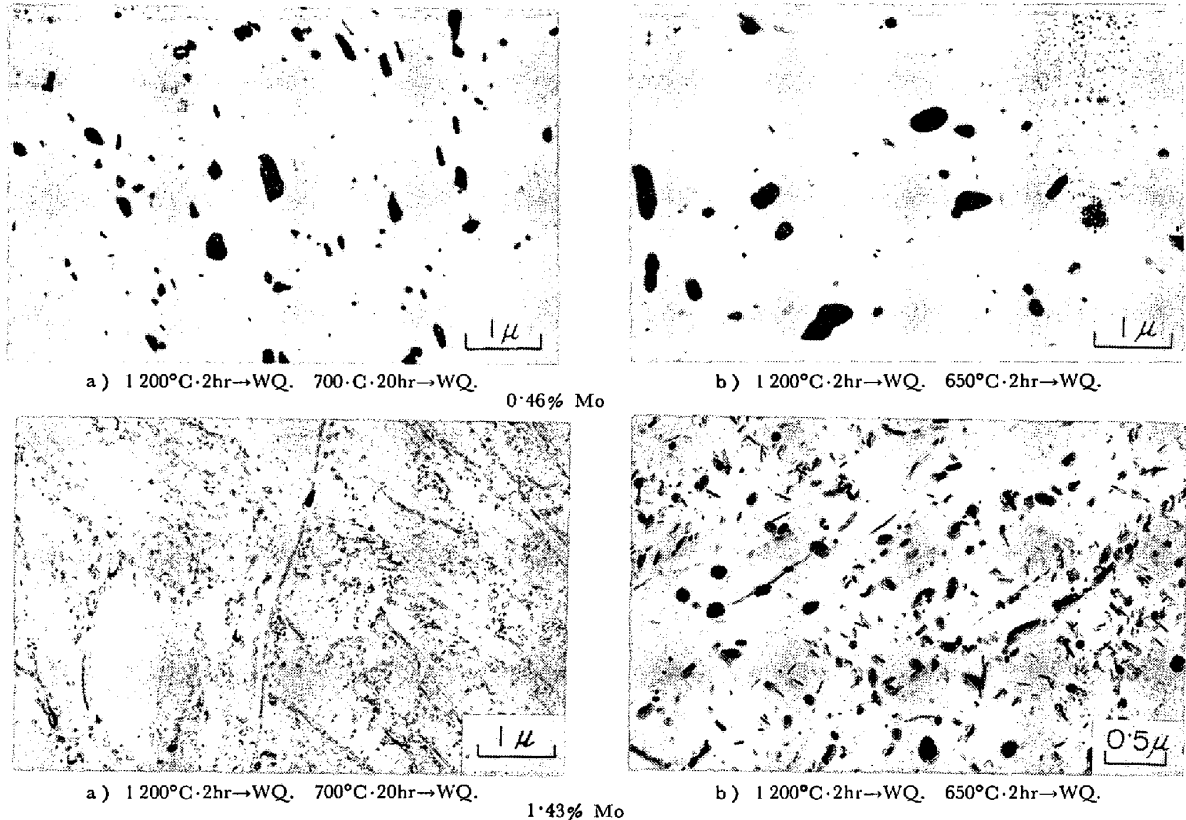


Photo. 7. Electron micrographs of precipitate in Fe-C-Mo.

離法について検討をおこなった。本実験試料中に認められる析出物の電子顕微鏡による観察結果の一例を示すと Photo. 7 のとおりであり、0.46%Mo の試料の場合、いずれもそのほとんどは $0.1\mu \sim 1.5\mu$ の塊状の粒子が分散して析出しており、そのほか、 $700^\circ\text{C} \cdot 20\text{hr}$ で焼きもどした試料 a では 0.01μ 程度の微細な粒子が存在し、1.43%Mo の試料の場合、 $700^\circ\text{C} \cdot 20\text{hr}$ で焼きもどした試料 a では 0.01μ 程度の粒子が、 $650^\circ\text{C} \cdot 2\text{hr}$ で焼きもどした試料 b では 0.01μ 以下のきわめて微細な粒子が分散して析出しており、そのほかごくわずかではあるが、 0.2μ 程度の塊状の粒子が存在した。制限視野電子線回折ならびに抽出分離残渣の X 線回折結果によれば、微細な粒子はいずれも Mo_2C であり、塊状の粒子は M_3C 型炭化物であった。

これらの試料を用い、酸法および電解法により抽出分離した残渣中より Mo および Fe を定量した結果を示

すと Table 13 のとおりである。この結果によれば、酸法では H_3PO_4 (2+1) および H_2SO_4 (1+5) を用いた加熱分解法が、抽出分離残渣中より定量される Mo 量もつとも高値を示し、 HCl (1+1) を用いて加熱分解した場合はいちじるしく低値を示した。 H_3PO_4 (2+1) 中における Mo_2C は、Fig. 5 に示したように、放置時間の経過とともに抽出分離量は低下し、この傾向は Mo_2C の粒子が細くなるほど、その分解速度が大きくなることからわかる。したがって、 Mo_2C の析出形状、粒子の大きさなどによつては、これを定量的に精度よく抽出分離できない場合がある。一方、電解法では、析出物のほとんどが Mo_2C である 1.43% Mo の試料の場合には、抽出分離した残渣中より定量される Mo 量におよぼす電解液の種類および陽極電位の影響はほとんど認められず (15% Na·citrate : $-550\text{mV} \sim -300\text{mV}$ vs S.C.E., 5% Na·citrate-surfactant : $-500\text{mV} \sim -300\text{mV}$ vs S.C.E.,

Table 13. Analytical results of Mo and Fe as carbide in Fe-C-Mo by means of various methods. (%)

Specimen	Method	a		b	
		Mo	Fe	Mo	Fe
Fe-C-Mo 0.46%Mo	HCl (1+1) 95°C	0.116 0.092	0.040 0.043	0.019 0.018	0.036 0.017
	H ₂ SO ₄ (1+5) 95°C	0.146 0.155	0.057 0.095	0.028 0.029	0.021 0.019
	H ₃ PO ₄ (2+1) room temp.	0.140 0.144	0.081 0.050	0.017 0.018	0.060 0.054
	H ₃ PO ₄ (2+1) 95°C	0.155 0.150	0.038 0.039	0.018 0.018	0.035 0.025
	15% Na-citrate -450mV vs S.C.E.	0.184 0.187	1.327 1.223	0.043 0.045	1.279 1.173
	5% Na-citrate-surfactant -350mV vs S.C.E.	0.171 0.205	1.036 1.175	0.035 0.030	1.045 1.100
	5% EDTA -450mV vs S.C.E.	0.154 0.159	1.167 1.146	0.040 0.039	1.216 1.270
	5% HCl-Ethanol -250mV vs S.C.E.	0.200 0.192	0.596 0.586	0.033 0.038	0.019 0.018
	10% AA-Methanol -50mV vs S.C.E.	0.198 0.194	1.240 1.265	0.050 0.057	1.344 1.293
Fe-C-Mo 1.43% Mo	HCl (1+1) 95°C	1.037 1.018	0.013 0.047	0.412 0.418	0.028 0.049
	H ₂ SO ₄ (1+5) 95°C	1.075 1.072	0.044 0.048	0.507 0.498	0.058 0.055
	H ₃ PO ₄ (2+1) room temp.	1.038 1.070	0.061 0.079	0.368 0.398	0.068 0.053
	H ₃ PO ₄ (2+1) 95°C	1.112 1.113	0.069 0.089	0.467 0.468	0.081 0.058
	15% Na-citrate -450mV vs S.C.E.	1.185 1.142	0.127 0.118	0.568 0.580	0.310 0.278
	5% Na-citrate-surfactant -350mV vs S.C.E.	1.192 1.205	0.100 0.095	0.552 0.547	0.268 0.273
	5% EDTA -450mV vs S.C.E.	1.161 1.252	0.123 0.133	0.559 0.550	0.507 0.524
	5% HCl-Ethanol -250mV vs S.C.E.	1.207 1.199	0.066 0.075	0.556 0.539	0.069 0.062
	10% AA-Methanol -50mV vs S.C.E.	1.176 1.199	0.194 0.225	0.570 0.585	0.600 0.555

a) 1200°C·2hr→WQ.,700°C·20hr→WQ. b) 1200°C·2hr→WQ.,650°C·2hr→WQ.

5% EDTA : -550mV~-300mV vs S.C.E., 5% HCl-ethanol : -350mV~-100mV vs S.C.E., 10% AA-Methanol : -150mV~+100mV vs S.C.E.), いずれも分析誤差の範囲内でよく一致し, H₃PO₄ (2+1) を用いて加

熱分解する酸法による Mo 定量値と比較して, 700°C·20 hr で焼もどした試料 a では, 分析誤差の範囲内でよく一致し, 650°C·2hr で焼もどした試料 b では, 高い定量値を示した. 0.46% Mo の試料では, 前述のように

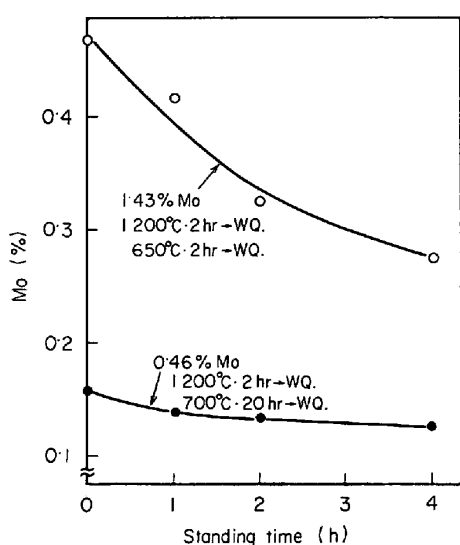


Fig. 5. Effect of standing time on extraction of Mo_2C with H_3PO_4 (2+1) at 95°C .

析出物のほとんどは M_3C 型炭化物 ($(\text{Fe}, \text{Mo})_3\text{C}$) であり、このような場合には、5% Na-citrate, 5% EDTA および 5% HCl-ethanol を電解液として用いる電解法では、抽出分離量におよぼす陽極電位の影響が認められ良好な抽出分離精度はえられなかつたが、15% Na-citrate および 10% AA-Methanol を電解液として用いる電解法では、抽出分離量におよぼす陽極電位の影響は、前者で $-550\text{mV} \sim -300\text{mV}$ vs S.C.E. の範囲で、後者で $-150\text{mV} \sim +100\text{mV}$ vs S.C.E. の範囲でほとんど認められず、定量的に精度よく抽出することができる。

以上の結果より、鋼中の Mo_2C を定量的に抽出分離する場合には、 H_3PO_4 (2+1) を用いる酸法(加熱分解)が、また、 M_3C 型炭化物を同時に抽出する場合には、15% Na-citrate および 10% AA-Methanol を電解液として用いる電解法がもつとも適切である。

3.8 炭化タングステン

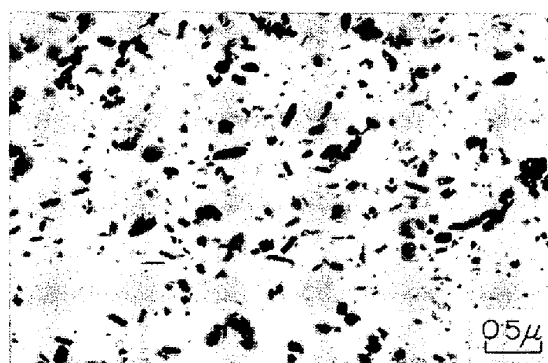
鋼中のW炭化物の認定ならびに抽出分離については、比較的早くから検討がおこなわれており、これまでに、

希 HCl または 5% HCl-ethanol などを用いる電解法が適用されている²⁷⁾²⁸⁾。しかしながら、W炭化物の抽出分離に関しての定量的な検討はほとんどおこなわれておらず、これらの方法はもつぱら炭化物の構造解析をおこなうに際しての抽出分離手段として用いられているにすぎない。

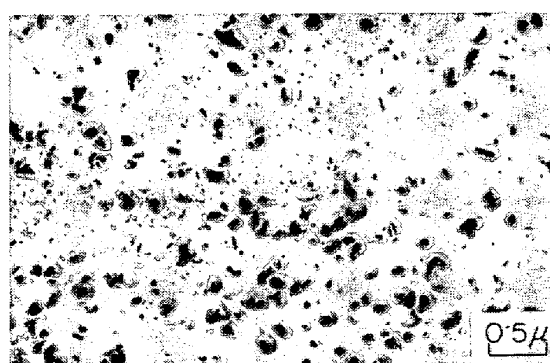
そこで本実験ではW炭化物の定量的な抽出分離法について、2, 3 検討を試みた。試料の化学成分組成は C: 0.20%, W: 5.63%, Si < 0.03%, Mn < 0.04, P: 0.010%, S: 0.006%, Al: 0.036%, O: 0.0027%, N: 0.0021% であり、(a) $1200^\circ\text{C} \cdot 2\text{hr} \rightarrow \text{WQ}$, $700^\circ\text{C} \cdot 10\text{hr} \rightarrow \text{WQ}$, (b) $1200^\circ\text{C} \cdot 2\text{hr} \rightarrow \text{WQ}$, $700^\circ\text{C} \cdot 2\text{hr} \rightarrow \text{WQ}$, および(c) $1200^\circ\text{C} \cdot 2\text{hr} \rightarrow \text{WQ}$ の熱処理をほどこした。

試料中に認められる析出物の電子顕微鏡観察結果の一例を示すと Photo. 8 のとおりであり、 $700^\circ\text{C} \cdot 10\text{hr}$ で焼きもどした試料 a では $0.03 \mu \sim 0.3 \mu$ の塊状または棒状の粒子が、 $700^\circ\text{C} \cdot 2\text{hr}$ で焼きもどした試料 b では $0.01 \mu \sim 0.2 \mu$ の粒子が分散して析出しており、制限視野電子線回折ならびに抽出分離残渣のX線回折結果によればこれらの析出物はいずれも立方格子の炭化物 $(\text{Fe}, \text{W})_6\text{C}$ (M_6C) であり、 $700^\circ\text{C} \cdot 2\text{hr}$ で焼きもどした試料 b にはごくわずかではあるが六方格子の炭化物 W_2C が存在した。また、炭化物の溶体化処理をほどこした試料 c では析出物は認められず、W炭化物はほぼ固溶していた。

これらの試料を用いて、酸法および電解法により抽出分離した残渣中よりWおよびFeを定量した結果を示すと Table 14 のとおりであり、この結果によれば、溶体化処理をほどこした試料 c は、前述のように、W化合物が析出していないにもかかわらず、HCl (1+1) および H_2SO_4 (1+5) を用いた酸法ならびに 5% HCl-ethanol を電解液として用いた電解法では、ろ過残渣中より多量のWが定量されること、このろ過残渣は、抽出直後は暗青色であつたが、放置時間の経過とともに黄色に変化すること、Fig. 6 に示すようにX線回折の結果では、 $2\theta =$



a) $1200^\circ\text{C} \cdot 2\text{hr} \rightarrow \text{WQ}$, $700^\circ\text{C} \cdot 10\text{hr} \rightarrow \text{WQ}$.



b) $1200^\circ\text{C} \cdot 2\text{hr} \rightarrow \text{WQ}$, $700^\circ\text{C} \cdot 2\text{hr} \rightarrow \text{WQ}$.

Photo. 8. Electron micrographs of precipitate in Fe-C-W.

Table 14. Analytical results of W and Fe as carbide in Fe-C-W by means of various methods (%)

Method		a		b		c	
		W	Fe	W	Fe	W	Fe
HCl (1+1)	room temp.	5.240	1.128	5.040	0.755	1.670	0.018
		5.000	1.138	5.220	0.326	—	—
H ₂ SO ₄ (1+5)	95°C	5.220	1.643	4.500	0.925	—	—
		5.200	1.585	4.450	0.926	—	—
H ₂ SO ₄ (1+5)	room temp.	5.570	1.789	5.270	1.098	2.030	0.016
		5.590	1.841	5.260	1.018	—	—
H ₃ PO ₄ (2+1)	95°C	4.320	1.550	3.350	0.805	—	—
		4.267	1.510	3.345	0.780	—	—
H ₃ PO ₄ (2+1)	room temp.	4.456	1.670	3.810	0.948	0.0048	0.0098
		4.750	1.605	3.820	0.957	0.0063	0.0078
5% Na·Citrate-surfactant*		4.350	1.830	4.030	1.449	—	—
		4.190	1.805	3.760	1.430	—	—
15% Na·Citrate	-350mV vs S.C.E.	4.420	1.780	3.960	1.258	0.0160	0.0137
		4.670	1.815	3.912	1.198	—	—
5% HCl-Ethanol	-200mV vs S.C.E.	4.720	1.884	4.250	1.236	1.720	0.062
		4.780	1.875	4.340	1.217	1.850	0.063
7% HCl-Ethylenglycol**		—	—	0.061	0.046	0.010	0.022
		—	—	0.051	0.116	—	—
10% AA-Methanol	-50mV vs S.C.E.	5.120	2.181	4.325	1.522	0.016	0.018
		5.120	2.270	4.400	1.594	0.024	0.033

a) 1200°C·2hr→WQ, 700°C·10hr→WQ. b) 1200°C·2hr→WQ, 700°C·2hr→WQ. c) 1200°C·2hr→WQ.

* -350mV vs S.C.E. ** -250mV vs S.C.E.

30°~35° 付近にブロードな回折線が存在すること、またこの傾向はマトリックス中へ固溶しているW量が多い試料ほどその量が多いことなどより、このろ過残渣は抽出分離過程におけるW加水分解生成物と推定される。したがって、これらの方法では、W炭化物を精度よく抽出することは困難である。しかしながら、H₃PO₄ (2+1) を用いた酸法ならびに 15% Na·citrate, 7% HCl-Ethylene glycol および 10% AA-Methanol を電解液として用いた電解法ではこのような現象は認められなかつた。H₃PO₄ (2+1) を用いる酸法では、Fig. 7 に示すように、抽出分離量は試料分解後の放置時間の経過とともに低下し、析出物の粒子が細くなるほど、また、温度が高くなるほどその分解速度が大きくなる。電解法では、5% Na·citrate-surfactant および 7% HCl-Ethylene glycol を電解液として用いた場合には、抽出分離量におよぼす陽極電位の影響が比較的に大きく、とくに 7% HCl-Ethylene glycol 電解液中におけるW炭化物の分解速度はきわめて大きい。しかしながら、15% Na·citrate および 10% AA-Methanol を電解液

として用いる電解法では、抽出分離量におよぼす陽極電位の影響は前者で -500mV~-200mV vs S.C.E. の範囲で、後者では -200mV~+100mV vs S.C.E. の範囲で、ほとんど認められず、H₃PO₄ (2+1) を用いる酸法による定量値に比べて高値が得られた。

以上の結果より、鋼中の M₆C 型W炭化物 ((Fe, W)₆C) を定量的に精度よく抽出分離する場合には、15% Na·citrate および 10% AA-Methanol を電解液として用いる電解法がもつとも適切であるといえよう。

4. 総 括

Fe-C および Fe-C-M (Ti, Zr, V, Nb, Cr, Mo, W) 系の比較的単純な成分ならびに組成の試料を用い、化学的に比較的安定と考えられる炭化物と比較的に不安定と考えられる炭化物を対象とし、これら炭化物の酸法および定電位電解法における最適抽出分離法について検討をおこなつた。その結果を要約するとつぎのとおりである。

1. 酸法および定電位電解法における各種炭化物の最

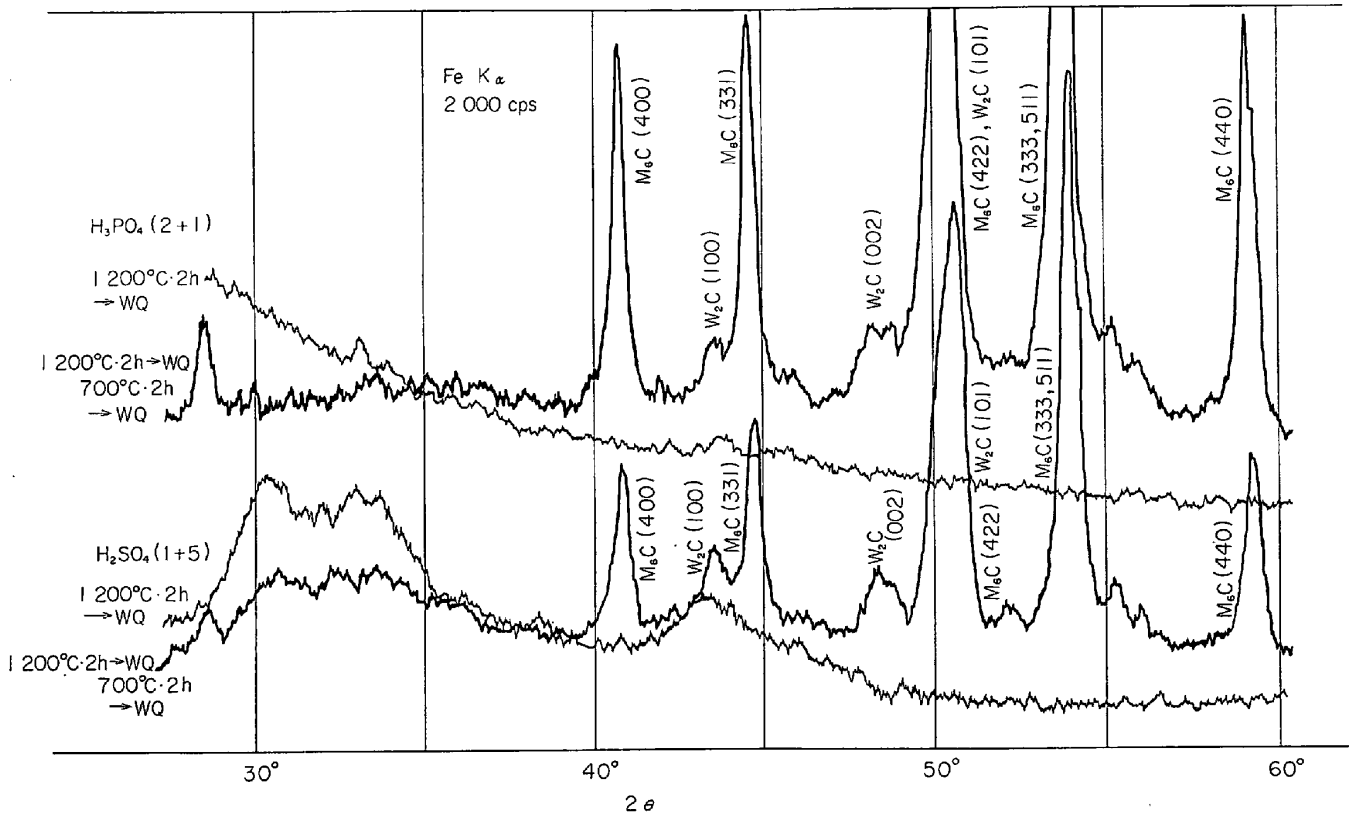


Fig. 6. X-Ray diffraction pattern of residues for solution-treated and tempered specimens with H_3PO_4 (2+1) and H_2SO_4 (1+5).

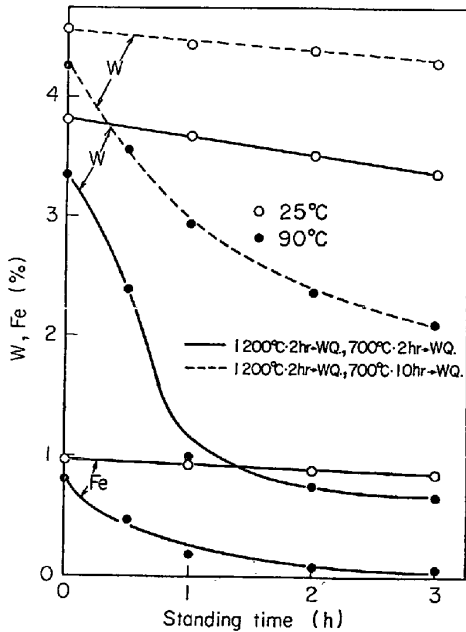


Fig. 7. Effect of standing time on extraction of M_6C in H_3PO_4 (2+1).

適抽出分離法を示すと Table 15 のとおりである。

(1) M_3C 型炭化物 (Fe_3C , $(Fe, M)_3C$) は、15%

Na-citrate および 10% AA-Methanol を用いる電解法によつて、(2) TiC および VC は、析出粒子が大きく、化学的に安定と考えられる場合には前述の酸法および電解法によつて、微細で化学的に不安定と考えられる場合には、TiC は 10% AA-Methanol を用いる電解法により、VC は前述の電解法によつて、(3) ZrC は鉍酸中では不安定であり、7% HCl-Ethylene glycol, 15% Na-citrate および 10% AA-Methanol を電解液として用いる電解法によつて、(4) NbC は前述の酸法および電解法によつて、(5) M_7C_3 型および $M_{23}C_6$ 型 Cr 炭化物は H_3PO_4 (2+1) を用いて室温下で分解する酸法ならびに 10% AA-Methanol を電解液として用いる電解法によつて、(6) Mo_2C は析出粒子が比較的大きく、化学的に安定と考えられる場合には H_3PO_4 (2+1) を用いて加熱分解する酸法ならびに前述の電解法で、微細で、化学的に不安定と考えられる場合には 15% Na-citrate および 10% AA-Methanol を電解液として用いる電解法によつて、(7) M_6C 型 W 炭化物 ($(Fe, W)_6C$) は化学的に比較的に不安定であり 15% Na-citrate および 10% AA-Methanol を電解液として用いる電解法によつて定量的に精度よく抽出できる。

Table 15. Isolation method of carbides in steel.

Carbide	Isolation method	Remarks
Fe_3C (M_3C)	Potentiostatic electrolysis; 15% sodium citrate-1.2% KBr-30% citric acid, 10% acethyl acetone-1% tetra methyl ammonium chloride-methanol	for low carbon steel, and relatively coarse and globular cementite chemically stable carbides are all isolated
TiC	HCl (1+1), H_3PO_4 (2+1)	for relatively coarse particle of TiC
	Potentiostatic electrolysis; 10% acethyl acetone-1% tetra methyl ammonium chloride-methanol	M_3C and other carbides are isolated simultaneously.
ZrC	Potentiostatic electrolysis; 7% HCl-3% $FeCl_3$ -ethylen glycol, 15% sodium citrate-1.2% KBr-30% citric acid, 10% acethyl acetone-1% tetra methyl ammonium chloride-methanol	M_3C and other carbides are isolated simultaneously.
VC	HCl (1+1)	for relatively coarse particle of VC
	Potentiostatic electrolysis; 7% HCl-3% $FeCl_3$ -ethylen glycol	for a small amount of M_3C precipitating steel
	Potentiostatic electrolysis; 15% sodium citrate-1.2% KBr-30% citric acid	M_3C and other carbides are isolated simultaneously
NbC	Potentiostatic electrolysis; 7% HCl-3% $FeCl_3$ -ethylen glycol, 15% sodium citrate-1.2% KBr-30% citric acid, 10% acethyl acetone-1% tetramethyl ammonium chloride-methanol	M_3C and other carbides are isolated simultaneously
$(Cr, Fe)_7C_3$ $(Cr, Fe)_{23}C_6$	H_3PO_4 (2+1), room temperature	
	Potentiostatic electrolysis; 10% acethyl acetone-1% tetramethyl ammonium chloride-methanol	M_3C and other carbides are isolated simultaneously
Mo_2C	H_3PO_4 (2+1), 95°C	for relatively coarse particle of Mo_2C
	Potentiostatic electrolysis; 15% acethyl acetone-1% tetramethyl ammonium chloride-methanol	M_3C and other carbides are isolated simultaneously
$(Fe, W)_6C$	Potentiostatic electrolysis; 15% sodium citrate-1.2% KBr-30% citric acid, 10% acethyl acetone-1% tetramethyl ammonium chloride-methanol	M_3C and other carbides are isolated simultaneously

2. 鋼中に析出する炭化物の抽出分離量は熱処理条件(析出粒子の大きさ, 析出形状など), すなわち, 炭化物の化学的安定性によつて, いちじるしく左右され, 従来化学的に安定であると考えられていた TiC, ZrC, VC などでも, その析出形態によつては(とくに微細な初期析出粒子) 鉍酸などにより徐々に分解され, 定量的に抽出分離することが困難な場合がある. したがつて, 鋼中に析出する炭化物を定量的に抽出するためには, その大きさ, 析出形態, いいかえれば鋼の成分組成ならびに熱履歴をよく調べたのち, もつとも適切な抽出分離法を選ぶ必要がある.

文 献

- 1) 成田, 宮本, 松本: 鉄と鋼, 57(1971), p. 68
- 2) 神森, 田口: 鉄と鋼, 57(1971), p. 158
- 3) 神森, 田口, 小野: 日本金属学会誌, 33(1969), p. 664
- 4) 若松: 鉄と鋼, 55(1969), p. 1359
- 5) 田口, 滝本, 松本: 金属学会講演概要(1972. 4), p. 113
- 6) C. A. WERT: Phys. Rev., 79(1950), p. 601
- 7) H. KUDIELKA and H. ROHDE: Z. Krist., 114 (1960), p. 447
- 8) 成田, 松本: 鉄と鋼, 58(1972), p. 1330
- 9) 成田: 鉄と鋼, 52(1966), p. 1098

- 10) 有川, 成田: 鉄と鋼, 38(1952), p. 740
- 11) 成田, 小山: 鉄と鋼, 52(1966), p. 788
- 12) 神森, 田口, 鈴木, 小野: 日本金属学会誌, 32(1968), p. 629
- 13) 川村, 渡辺, 鈴木: 日本金属学会誌, 32(1968), p. 375
- 14) 日本鉄鋼協会共同研究会鉄鋼分析部会鋼中非金属介在物分析分科会: 日本鉄鋼協会共同研究会鉄鋼分析部会提出資料 No 222 (1970)
- 15) 成田, 小山: 鉄鋼基礎共同研究会: 微量元素 Nb 部会分科会研究報告書 (1967)
- 16) 盛, 藤田, 時実, 山口: 鉄と鋼, 50(1964), p. 911
- 17) 若松: 鉄と鋼, 55(1969), p. 503
- 18) 神森, 田口, 小野: 日本金属学会誌, 33(1969), p. 899
- 19) 川村, 渡辺, 鈴木: 日本金属学会誌, 32(1968), p. 180
- 20) K. A. RIDAL and A. G. QUARRELL: JISI, 195(1960), p. 307
- 21) K. A. RIDAL and A. G. QUARRELL: JISI, 200(1962), p. 366
- 22) E. GREULIGH: Arch. Eisenhüttenw., 35(1964), p. 1181
- 23) W. KOCH, A. KRISCH and A. SCHRADER: Arch. Eisenhüttenw., 28(1957), p. 445
- 24) K. Kuo: JISI, 184(1956), p. 258
- 25) D. J. DYSON and K. W. ANDREWS: JISI, 202(1964), p. 325
- 26) 神森, 田口, 小野: 日本金属学会誌, 32(1968), p. 55
- 27) 佐藤, 金子, 西沢: 日本金属学会誌, 19(1955), p. 336
- 28) 佐藤, 西沢, 大橋: 鉄と鋼, 44(1958), p. 54

「過程分析の必要性」

化学分析の最近の進歩はその感度ならびに状態の決定を含めまことに目ざましい。しかしながら製鋼反応を取扱つて来た立場から云えば今なお隔靴搔痒の感なしとしない。

例を溶鉄の脱酸にとり、脱酸剤を添加した後試料を採取して化学分析しその効果を論ずるとしよう。途中の過程を考えると、脱酸剤の溶解、酸化物の生成反応、相分離、その凝集、および溶鉄の凝固がある。この凝固が一方向から進行するとき、相分離や凝集にどの程度寄与するかや、酸化物が凝固の進行と共に移動することを考えると、最終試料に見出された非金属介在物だけから脱酸反応を議論できないうらみがある。

またガスの溶解を扱う場合にも同様の問題がある。溶解度の測定でも上記と同様な折出の過程を含む場合に困難であるが、溶解速度が表面反応律速か抗散律速かという議論になると一層困難である。

これを要するに我々は測定温度で且つ測定中に、いわゆる *in situ* の分析値がほしいわけである。放射性同位元素を用いる方法や、上の例では $ZrO_2(CaO)$ 電解質を用いた酸素活量の直接測定などに見られるように我々自身が物理化学的手段を工夫したり、サンプリングの工夫をして問題を打開しなければならないであろう。分析専門の人方ないものねだりになるかも知れないが、現状を知つて戴いて積極的介入を望むものである。

—北海道大学学長 丹羽貴知蔵—