

.....
論 文
.....

UDC 543.21 : 546.17 : 543.73 : 620.192.45

冷硝酸法による鋼中空化物の定量における炭素の影響*

川村 和郎**・大坪 孝至**・後藤 俊助**

Effect of Carbon on the Determination of Nitrides in Steel
by Cold Nitric Acid Method

Kazuo KAWAMURA, Takashi OTSUBO, and Syunsuke GOTO

Synopsis:

The effect of carbon on the quantitative determination of nitride-nitrogen in steel by dissolution in cold nitric acid has been investigated.

(1) Nitrides are quantitatively extracted from steel with nitric acid aquaoud solutions at a temperature of -5°C and in the concentration range of 1 : 6 to 1 : 8.

(2) The nitride-nitrogen in low carbon steel is accurately and rapidly determined by this method.

(3) For the steel sample with a higher carbon content, the residue extracted by the method yields an erroneously higher result.

(4) The reason for the erroneous result is that organic-nitrogen compounds are synthesized from the carbon in steel with nitric acid during the dissolution.

(5) By heating the residue in a He stream to expel the organic-nitrogen compounds, the nitrogen in nitrides of Ti, Zr, V in steels is quantitatively determined.

(Received July 11, 1973)

1. 緒 言

鋼中に析出した窒化物の分離定量法として、従来ヨウ素-メタノール法、ブロム-エステル法、電解法および一部に酸溶解法等が用いられている。これらの方法はそれぞれ特徴もあり今後は広く用いられると考えられるが、析出物の抽出分離性あるいは作業性に問題を有するものも多い。鋼中析出物の抽出分離法として冷硝酸による溶解定量法¹⁾²⁾が著者らの1人を含むグループによつて検討され炭化物、酸化物、硫化物、一部窒化物について、適当な硝酸濃度と温度を選択することにより、これらの析出物の抽出法として有効な手段であることが報告された³⁾⁴⁾。現在鋼中析出物の定量に主として利用されているヨウ素-メタノール法やブロム-エステル法は、取扱いの困難さに加え廃液処理等の問題もあるためこれに代る方法としての可能性を見いだす目的のもとに、既報³⁾⁴⁾では鋼中各種析出物をメタル側から調査したのに対し、ここでは鋼中空化物中の窒素の定量に重点をおいて調査した。

2. 装置および試薬

2.1 装 置

- (1) 冷却器：ヤマト科学製クールライン BL-11 型
- (2) 吸光度測定：平間理化製光電比色計 I B 型
- (3) 窒素蒸留装置：JIS に準じたものを用いたが、水蒸気発生フラスコの後に蒸留水中に溶解している微量のアンモニアを除くため、希硫酸を少量入れたトラップを取り付けたものを使用し、試料蒸留フラスコおよびコンデンサーの部分は石英製である。

2.2 試 薬

- (1) 硝酸：市販特級品で比重 1.38 のものを使用した。
- (2) 水酸化ナトリウム：市販特級品を 50% 水溶液として使用。
- (3) 硫酸および硫酸カリウム：市販特級品

* 昭和48年4月6日第85回本会講演大会にて発表
昭和48年7月11日受付

** 新日本製鉄(株)製品技術研究所

Table 1. Chemical composition of samples (%).

Sample	C	S	P	Si	Mn	Al	Cr	Ti	Zr	V	Nb	B	Ni	N
Fe-V-N(1-2)	0.013	—	—	0.026	0.45	0.006	—	—	—	0.099	—	—	—	0.0230
Fe-V-N(4-1)	0.003	0.004	0.002	0.006	0.001	—	—	—	—	0.205	—	—	—	0.0085
Fe-Ti-C-N	0.103	0.005	0.003	0.004	—	—	—	0.132	—	—	—	—	—	0.0043
Fe-Ti-N-C	0.104	0.004	0.003	0.004	—	—	—	0.138	—	—	—	—	—	0.0079
Fe-Ti-N	0.003	0.004	0.002	0.004	—	—	—	0.102	—	—	—	—	—	0.0110
Zr-114	0.007	—	0.009	0.010	0.31	0.044	—	—	0.077	—	—	—	—	0.0056
G - 9	0.189	—	—	0.32	0.73	0.003	1.01	0.001	<0.01	—	—	—	—	0.0066
G - 13	0.191	—	—	0.29	0.83	—	1.01	—	—	—	—	0.003	—	0.0058
Fe-Al-N(B)	0.006	—	—	0.19	0.58	0.044	—	—	—	—	—	—	—	0.0290
Fe-Al-N(N)	0.001	—	—	0.005	<0.001	0.015	—	—	—	—	—	—	—	0.0130
Fe-Al-N(Al)	0.001	—	—	0.004	0.001	0.062	—	—	—	—	—	—	—	0.0157
N - 9	0.084	0.007	0.007	0.23	0.47	0.048	—	—	—	—	—	—	9.0	0.0090
Fe - N	0.005	0.005	<0.001	<0.001	<0.001	—	—	—	—	—	—	—	—	0.0116
Cr-1-5	0.010	0.006	0.003	0.028	0.35	—	0.08	—	—	—	—	—	—	0.0039
Cr-5-5	0.049	0.006	0.003	0.028	0.35	—	0.08	—	—	—	—	—	—	0.0039
Cr-10-5	0.100	0.006	0.003	0.028	0.35	—	0.08	—	—	—	—	—	—	0.0039
Cr-20-5	0.199	0.006	0.003	0.028	0.35	—	0.08	—	—	—	—	—	—	0.0039
Nb-2C	0.003	0.007	0.002	0.006	0.001	0.002	—	—	—	—	0.106	—	—	0.0230
M	0.028	0.004	0.005	<0.001	0.24	<0.002	0.005	—	—	—	—	—	0.010	0.0023
H	0.149	0.027	0.016	0.001	0.43	<0.001	0.020	—	—	—	—	—	0.020	0.0051

(4) 濾過材：メルク製グーテルツボ用アスベストを800°C～900°Cで約1hr電気炉中で焼き，その1gをグーテルツボに採取し水で解き，スタンプした後に乾燥したものを用いた。

(5) ネスラー試薬：ヨウ化カリウム 35.2g を水に溶解し，さらにヨウ化第二水銀 45.4g を添加し溶解する。あらかじめ水酸化ナトリウム 80g を溶解した水溶液と合わせ1Lとしたものを数日間放置しその上澄液を使用した。

3. 供試料および実験方法

3.1 供試料

この実験に用いた試料の化学組成および熱処理条件をTable 1およびTable 2に示した。

3.2 実験方法

一定濃度の硝酸溶液をビーカーに採取し，あらかじめ一定温度に冷却してある冷却槽に入れ硝酸溶液を冷却する。硝酸溶液が目的温度まで冷却した時点で試料を投入し攪拌しながら溶解する。溶解終了後不溶性残渣はアスベストを密に充填したグーテルツボを用いて吸引濾過する。残渣の洗浄にはメチルアルコールを用いた。

(残渣の洗浄には水を使用しても良いが，窒化アルミニウムなどの水による分解を防止するため，この実験ではすべてメチルアルコールを使った。) 残渣は乾燥後ビーカーに移し，硫酸および硫酸カリウムを添加し加熱白煙処理を行ない，それを水蒸気蒸留装置に移し入れ，水酸化ナトリウム溶液を加えて蒸留を行なった。蒸留留出液にネスラー試薬を添加し発色後，吸光光度計により窒素の定量を行なった。

4. 溶解条件の設定

溶解条件の設定については，鋼中窒化物で最も注目されている窒化アルミニウムについて検討を行なった。試料はTable 1のN-9を使用した。検討結果をTable 3に示す。

この検討結果から硝酸濃度が高くなれば定量値は低値を示し，硝酸濃度(1+6)～(1+8)で安定した値が得られる。硝酸濃度の濃い場合は溶解速度は速くなるが定量値は低値を示し，溶解温度を低温にしてもややバラツキの大きい値を示した。これは試料溶解時の局所的な反応熱が攪拌によつてうまく拡散しないためと推察される。高濃度における溶解温度と硝酸溶液の液量などについては，適当な条件の選択により良い定量値が得られる濃度・温度・液量の範囲があるものと思われるが，前に述べた濃度と温度が作業上取扱いやすいためそれ以上の検討

Table 2. Heat treatment of samples and identified precipitates.

Sample	Heat treatment	Precipitates
Fe-V-N(1-2)	1 350°C·2h-WQ-800°C·3h-WQ	VC ⁽¹⁾
Fe-V-N(4-1)	900°C 1 h	VN, VC ⁽¹⁾
Fe-Ti-C-N	1 300°C·1h-WQ	TiN ⁽¹⁾
Fe-Ti-N-C	1 300°C·1h-WQ	TiN ⁽¹⁾
Fe-Ti-N	1 300°C·1h-WQ	TiN ⁽¹⁾
Zr-114	780°C·5h	ZrN(f.c.c.), ZrO ₂ ⁽¹⁾
G-9	as forge	—
G-13	as forge	—
Fe-Al-N(B)	1 300°C·1h-WQ-750°C·1h-WQ	—
Fe-Al-N(N)	1 300°C·1h-WQ-750°C·1h-WQ	AlN ⁽²⁾
Fe-Al-N(Al)	1 300°C·1h-WQ-750°C·1h-WQ	AlN ⁽²⁾
N-9	as rolled	AlN ⁽²⁾
Fe-N	500°C·2h-WQ 300°C·10h-WQ	—
Cr1-5~20-5	as forge	—
Nb-2C	1 000°C·1h-WQ-625°C·1h-WQ	NbN(hex), NbC ⁽³⁾
M·H	950°C·1h-WQ	—

WQ: Water quenched

Extraction method of precipitates (1): I-CH₃OH method, (2): Br-ester method, (3): cold HCL method

Table 3. Effect of nitric acid concentration on AlN determination.

HNO ₃ +H ₂ O	1+1	1+2	1+4	1+5	1+6	1+8
N%	0.0069	0.0070	0.0076	0.0076	0.0079	0.0078

Nitric acid temperature: -5°C Sample: N-9

Table 4. Determination of Nitride in steel by cold nitric acid method.

Sample	Method	
	Br-ester	Cold HNO ₃ (1+8, -5°C)
Fe-V-N(1-2)	0.0165	0.0166
Fe-V-N(4-1)	0.0077	0.0071
Fe-Ti-N	0.0101	0.0103
Fe-Ti-C-N	0.0037	0.0096
Fe-Ti-N-C	0.0076	0.0138
Zr-114	0.0048	0.0048
G-9	0.0034	0.0167
G-13	0.0035	0.0173
Fe-Al-N(B)	0.0220	0.0198
Fe-Al-N(N)	0.0051	0.0048
Fe-Al-N(Al)	0.0129	0.0138
N-9	0.0080	0.0076
Fe-N	*0.0006	0.0007
Nb-2C	0.0086	0.0088

* I₂-MeOH

は行なわなかつた。硝酸濃度が(1+8)よりも薄い場合、硝酸溶液の凍結により低温が保持できず、液温を高くすれば定量値が低値となり、さらに試料溶解のための溶液量を多く必要とすることから、その後の経過に、より多くの時間を必要とすることなどから定量値および作業性からも不適当と思われる。Ti·Zr·V·Nbなどの析出物について検討した報告²⁾で一部窒化物・炭窒化物についての溶解条件の検討が行なわれており、これらの実験でも溶解温度-5°Cで硝酸濃度(1+6)~(1+8)で良好な結果が得られているので、この実験における鋼中空化物

の抽出分離にはすべてこの範囲のものを使用した。

5. 実験結果とその考察

冷硝酸法による鋼中空化物の窒素の定量結果およびブロム-エステル法による定量結果を Table 4 に示す。

供試料中 V·Zr·Al·Fe·Nb 系の鋼での定量値はブロム-エステル法と比較して良好な一致を示している。しかし一部の試料すなわち Fe-Ti-C-N, Fe-Ti-N-C, G-9, G-13 はブロム-エステル法に比べ著しく高値を示す結果が得られた。

冷硝酸法によつて著しく高い窒素定量値を示す試料は Table 1 の供試料の化学組成から、その他の試料と比較し鋼中炭素含有量が高いということが認められる。このことから冷硝酸法による鋼中空化物の窒素定量に対する鋼中炭素量の影響を調査するため、Table 1 の試料中の Cr 1-5 から Cr 20-5 を使用した。この試料は炭素以外の成分を一定にして炭素含有量のみを変化させた試料で、ブロム-エステル法による窒化物の定量結果では、窒化物が無視し得ることが確認されている。この試料の冷硝酸溶解法による定量結果を Fig. 1 に示す。なお Fig. 1 には鋼中炭素の存在状態による影響をも調査する目的で固溶炭素とセメントの含有割合を変化させるように熱処理を行なつたリムド鋼についての定量結果も併記してある。

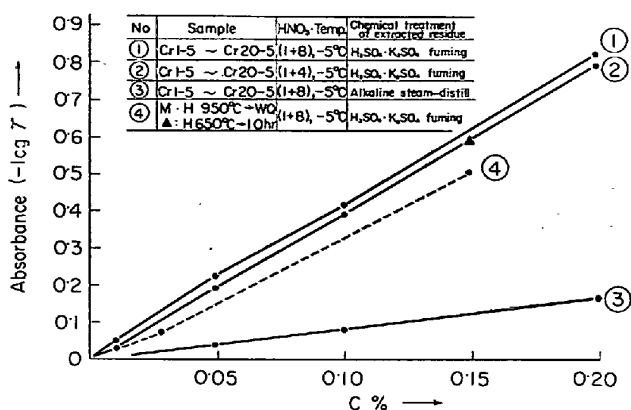


Fig. 1. Effect of carbon content in steel on nitride determination by cold nitric acid method.

冷硝酸溶解法で試料と同様に処理した空実験で、その空実験値はきわめて少ないこと、ならびに炭素含有量の少ない鋼では窒化物の定量値に異常値が認められないことなどから、冷硝酸法による窒化物定量時に鋼中炭素が影響する原因として、試料を冷硝酸で溶解中に硝酸と試料中の炭素との間でなんらかの反応生成物が形成されるためと考えられる。

Fig. 1 から冷硝酸法による抽出残渣の窒素量は、鋼中炭素量に比例して高くなっていることが明らかである。Fig. 1 のうち①・②は溶解時の硝酸濃度による影響を比較したものであるがほぼ等しい値を示している。窒化アルミニウム以外の窒化物はすべて抽出残渣を硫酸・硫酸カリウムで白煙処理後にアルカリ蒸留を行なっているが、Fig. 1 の①・②も同様の処理を行なつた後に吸光度を測定したものである。Fig. 1 の③はこの処理を除き窒化アルミニウム定量時と同様に残渣を直接アルカリ蒸留したもので、①・②で硫酸・硫酸カリウムで白煙処理を行なつたものよりも著しく低値を示しているが炭素量に比例し高値を示す傾向に変化はない。このことは冷硝酸法で試料溶解後の残渣中にアルカリ溶液によつても一部分が分解するが、硫酸白煙処理によりはじめて分解するような物質が含まれているものと考えられる。鋼中炭素が冷硝酸溶解法による窒化物の窒素定量時に妨害となることはこの実験で明らかであるが、たとえば試料 N-9 のように炭素量が 0.08% 含まれているにもかかわらず窒化物定量値に影響を与えていないことから、鋼中の炭素の存在状態となんらかの関連があるものと推察されたので若干の検討を加えた。(N-9 は残渣を硫酸白煙処理を行なっていない。) この検討には固溶炭素の影響を調べる目的で 950°C で熱処理後水冷した炭素量の異なるリムド鋼の試料 M と H、セメンタイトの影響を調べるために試料 H を 650°C で 10hr 熱処理後徐冷したものを

使用した。Fig. 1 の④および▲印でその定量結果を示した。鋼中炭素量によつて吸光度の上昇が認められ、とくに徐冷した試料が急冷した試料に比較し高値を示している。この実験から固溶炭素およびセメンタイトの炭素のいずれも窒素定量値に影響を与えるが、セメンタイトを多く析出した試料が一層影響が大きいように思われた。グラファイトについては市販のグラファイト微粉末を使つて鋼試料の操作と同様に、グラファイト単味または冷硝酸法での窒素定量値のわかっている鋼試料と混合して溶解し残渣を分別後、硫酸白煙処理を行ない窒素定量を行なつたが粒度が大きいためかあるいは活性度が異なるためか不明であるがまったく影響が認められなかった。

以上の実験はネスラー法による呈色の測定結果であるが、スルファミン酸滴定法およびビスピラゾン法によつても同様に高値を示すことから、硝酸との反応によつて生成する物質中にアンモニアまたはアミン系の有機化合物が形成しているものと考えられる。この有機化合物を X 線回折・質量分析などにより調査したが同定は困難であつた。この窒素を含有する有機化合物は水および冷硝酸には溶解せずアルコール類・エーテルなどの洗浄によつても溶解しない。

この含窒素有機化合物を除去する方法として加熱により揮散させる方法を検討した。窒化物を含まない試料 Cr20-5 を使用し、試料を冷硝酸で溶解後アスベストを充填したゲーチルツボを用いて濾過し残渣を電気炉中で加熱した。

加熱後の残渣を硫酸白煙処理し蒸留後吸光度の測定によつて窒素含有有機化合物の揮散消失する温度を調査した。加熱温度 400°C では 2 hr 加熱しても当初の吸光度の約 10% 残留するが 450°C で 1~1.5hr, 500°C で 30 min 程度加熱すれば含窒素有機化合物が除去できることが判明した。

この方法を各試料に適用し定量した結果を Table 5 に示した。この結果冷硝酸溶解で著しく高値を示した試料の中で Ti 系試料ではブロム-エステル法の定量値と一致する結果が得られた。しかし窒素と親和力の強い Ti, Zr 系の試料を除いてはすべて低値を示した。これは窒化物の空気中での加熱による分解によるためと考えられる。同様の加熱法を不活性ガス中で試みた結果を Table 5 に合わせて示してある。不活性ガスとしてヘリウムガスを用いた。またこの方法では加熱炉の関係からアスベストによる濾過ができないため、有機質フィルターの Nuclepore フィルター (0.2 μ) 上に微粉碎した無水ケイ酸を 800°C で加熱したものを水に懸濁させ一試料につ

Table 5. Determination of nitrides after heat treatment of residue extracted with cold nitric acid.

Method Sample	Cold HNO ₃ (residue heated in air)	Cold HNO ₃ (residue heated in He)	Br-ester
Fe-V-N(1-2)	*0.0006	0.0166	0.0165
Fe-V-N(4-1)	*0.0007	0.0069	0.0077
Fe-Ti-N	*0.0095	—	0.0101
Fe-Ti-C-N	0.0033	—	0.0037
Fe-Ti-N-C	0.0073	—	0.0076
Zr-114	*0.0042	—	0.0048
G-9	0.0014	0.0090	0.0034
G-13	0.0024	0.0129	0.0035
Fe-Al-N(B)	0.0061	0.0061	0.0220
Fe-Al-N(N)	*0.0032	0.0011	0.0051
Fe-Al-N(Al)	*0.0102	0.0070	0.0129
N-9	0.0061	0.0058	0.0080
Fe-N	0	0	*0.0006
Nb-2C	0	0	0.0086
	Heating temperature 450°C -1.5hr *500°C -0.5hr		*I-MeOH

き 0.1 g 程度汚過し薄層を形成させた後、試料溶液を静かに加え吸引汚過した。汚過終了後にフィルターからケイ酸と共に試料の不溶性残渣をかき落し、石英ボートに移しヘリウムガス中で加熱した。(無水ケイ酸はあらかじめ焼成することにより空実験値は無視できるが、焼成しない場合はときどき高値を示すことがある。)この不活性ガス中での加熱によりV系の試料について、空気中加熱では低値を示したが不活性ガス中加熱ではブロム-エステル法にほぼ一致する。しかしTi, Zr, V系試料を除く他の試料については空気中での加熱同様に低値を示している。なお試料G-9, G-13では高値を示しているが、不活性ガス中加熱で冷硝酸溶解時に生成した有機化合物は450°Cの加熱温度で完全に揮散しないものもあるためと考えられこれを除くためにはさらに高い加熱温度を必要とするものと思われる。

冷硝酸法による鋼中空化物の窒素の定量は以上のように一部の試料で鋼中炭素含有量によつて妨害されるが、低炭素含有量の試料については良い定量結果を示す。Fe-Al-N(B)の試料において若干低値を示しているが、この試料はブロム-エステル法においても0.0160~0.0230%程度の範囲でバラツキのきわめて大きい例外的試料であり冷硝酸法のみが低値を示しているとは言いがたい。冷硝酸溶解法による窒化物の抽出法は作業性および抽出率からも高炭素鋼を除けば良好な方法である。

6. 結 言

冷硝酸溶解法による鋼中空化物の抽出定量について以

上の結果から

- (1) 硝酸濃度(1+6)~(1+8)で温度-5°Cの範囲でほとんどの窒化物が良好に抽出される。
- (2) 鋼中低炭素含有量において作業性も良く窒化物の定量に適用しうる。
- (3) 高炭素含有鋼においては炭素の存在形態にもよるが、一般に窒素の定量を妨害し著しく高い値を示す。
- (4) 高炭素鋼で高値を示す原因として、冷硝酸による試料の溶解に際し鋼中炭素の一部と冷硝酸の反応により窒素を含む有機化合物が生成するためと推察された。
- (5) この妨害を除去するために抽出残渣を空気中または不活性ガス中での加熱法を試み、空気中加熱(450~500°C)ではTi, Zrの窒化物、さらに不活性ガス中加熱ではその他にV窒化物が安定であり定量は可能であるが他の試料では窒化物の一部または全部の分解が起こることが認められた。
- (6) 冷硝酸法は窒化物の分離に一般に使われているブロム-エステル法、ヨウ素-メタノール法に比べ鋼中炭素による窒素定量の妨害を生ずるため低炭素鋼のみに適用可能である。

文 献

- 1) W. OELSEN, K. H. SAUER and H. KELLER: Arch. Eisenhüttenw., 36(1965), p. 529
- 2) H. KELLER and K. H. SAUER: Arch. Eisenhüttenw., 38(1967), p. 429
- 3) 川村, 渡辺, 山田: 鉄と鋼, 58(1972), p. 2060
- 4) 川村, 渡辺, 鈴木: 鉄と鋼, 58(1972), p. 2067