

含ボロン鋼の酸分解法と状態別ボロンの定量

論文

蔵保 浩文*・猪熊 康夫*²・仲山 剛*²

Determination of Boron in Steels and in the Precipitates Using Sulfuric Acid Containing Ammonium Sulfate and Phase Analysis of Boron in Steels

Hirofumi KURAYASU, Yasuo INOKUMA and Tsuyoshi NAKAYAMA

Synopsis:

It was found that the mixture of ammonium sulfate, cupric sulfate and sulfuric acid was suitable for the decomposition of BN in steel. Using this mixture, boron in steels and in the precipitates was analyzed and the precipitation behavior of boron in steels was discussed.

1) BN isolated from steel was decomposed by fuming sulfuric acid in the above described mixture for 1 hour. The maximum quantity of coexisting water should be 0.2 ml to prevent the loss of boron.

2) After steel matrix was dissolved by nitric acid, BN in the residue was decomposed by fuming sulfuric acid in the above mixture with the addition of phosphoric acid for 25 minutes.

3) BN was precipitated in non-equilibrium state at various temperatures of heat treatment of steel. BN precipitated at 500°C changed into the dual phases comprising borocarbide and AlN with increasing the holding time or the holding temperature for heating of steel.

Key words: phase analysis; boron; BN; borocarbide; decomposition method of BN; $H_2SO_4-(NH_4)_2SO_4-CuSO_4$ mixture.

1. 緒 言

Bの焼入れ性向上の機構はオーステナイト粒界に偏析したBが界面エネルギーを減少させ、焼入れ時に変態の核生成を抑制すると考えられている¹⁾²⁾。したがって、粒界に偏析できる固溶Bを求めることは重要であり、一般にはTotal Bから析出物型Bを差し引いた量を固溶Bとしている。

析出物型Bは、適当な化学的分離法により鋼から抽出した残さを化学的に分解した後B定量を行うことにより求められる。残さの分解には溶融法があるが操作が煩雑なため、川村ら³⁾はりん酸系分解酸による分解法を適用した。また、Total B定量時の試料分解についても川村ら³⁾はりん酸系分解酸を適用している。著者らも各種熱処理をした各種含ボロン鋼中のB定量のための試料分解法として酸分解法を検討したところ、りん酸系分解酸による方法でほとんどの試料について良好な結果を得たが、本実験に用いた供試材の一部についてBNが

分解不十分となることがわかった。

本報では、BNの完全な分解のために硫酸系分解酸を用いる方法を検討し、精度の良好な抽出残さ中B定量法および鋼中Total B定量法を確立した。また、これらの定量法を供試材の状態別B定量に適用した。析出物型B抽出法としては1%テトラメチルアンモニウムクロライド-10%アセチルアセトン-メタノールを電解液とする電解法を、BN抽出法としては臭素メタノール法を使用し、供試材の熱処理によるBN、炭ほう化物、固溶Bの変化を定量的に明らかにしたので以下に報告する。

2. 実験方法

2.1 試薬

(1)硫酸-硫酸アンモニウム-硫酸銅混合液(以下硫酸系分解酸と略記):硫酸,硫酸アンモニウムおよび硫酸銅をそれぞれ60ml,30gおよび1gの割合で混合し加熱溶解した。

昭和61年10月本会講演大会にて発表 昭和62年10月28日受付 (Received Oct. 28, 1987)

* 住友金属工業(株)未来技術研究所 (Advanced Technology Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd., 1-3 Nishinagahondori Amagasaki 660)

*² 住金テクノリサーチ(株) (Sumikin Techno Research, Ltd.)

(2)りん酸-硫酸混合液(以下りん酸系分解酸と略記):りん酸, 硫酸および水をそれぞれ 800 ml, 100 ml および 100 ml の割合で混合した。

2・2 不溶性残さの抽出分離

(1)電解法:1% テトラメチルアンモニウムクロライド-10% アセチルアセトン-メタノール溶液を電解液とし, 20 mA/cm² で定電流電解を行った。電解後の不溶性残さはメンブランフィルター(孔径 0.2 μm, 47 mmφ)を用いてろ過した。

(2)臭素メタノール法:10% 臭素-メタノール溶液を用いて分解を行った。分解時間は試料が磁石に吸引されなくなつてから 30 min とした。分解後の不溶性残さはメンブランフィルター(孔径 0.2 μm, 47 mmφ)を用いてろ過した。

2・3 試料の分解

2・3・1 抽出残さの分解(抽出残さ中 B 定量)

(1)硫酸系分解酸による分解:残さをフィルターと共に B 蒸留用フラスコに入れ, 硫酸系分解酸 12 ml を加えて加熱分解する。硫酸白煙処理時間は 1 h とした。

(2)りん酸系分解酸による分解:残さをフィルターと共に B 蒸留用フラスコに入れ, 硝酸 20 ml とりん酸系分解酸 15 ml を加えて加熱分解する。硫酸白煙処理時間は 10 min とした。

2・3・2 鋼試料の分解(鋼中 Total B 定量)

(1)硫酸系分解酸による分解:鋼試料を B 蒸留用フラスコに入れ, りん酸 10 ml, 硫酸 0.5 ml および硝酸(溶けにくい場合は王水) 5 ml を加えて弱い加熱状態で試料を溶解する。試料マトリックス溶解後加熱を強めいつたん硫酸白煙を発生させてから放冷する。これに硫酸系分解酸 12 ml を添加し再度硫酸白煙処理を 25 min 行う。

(2)りん酸系分解酸による分解:鋼試料を B 蒸留用フラスコに入れ, 王水 15 ml を添加して加熱分解する。りん酸系分解酸 15 ml を加えて加熱を続け硫酸白煙処理を 10 min 行う。

2・4 B の定量(蒸留分離クルクミン吸光度法)

B 蒸留用フラスコを蒸留装置に連結し, 蒸留の受器に 0.8% 水酸化ナトリウム溶液 5 ml を入れる。フラスコにメタノール 40 ml を加えフラスコ内の溶液をよく混合する。加熱して受器への蒸留量が 25 ml になるまで蒸留を続ける。蒸留が終了したら受器の内容物をテフロンビーカーに移し, 加熱してゆるやかに蒸発乾固する。冷却後テフロンビーカーに混酸(塩酸:酢酸=1:1) 1 ml を入れ塩類を溶解する。0.15% クルクミン-酢酸溶液 5 ml を加え 10 min 放置する。さらに, 混酸(硫酸:酢

Table 1. Chemical compositions of steel samples (wt%).

Sample	C	Si	Mn	P	S	Al	N	B
B1	0.20	0.30	1.5	0.002	0.002	0.059	0.0049	0.0014
B2	0.22	0.29	1.5	0.002	0.004	0.073	0.0051	0.0019
B3	0.20	0.30	1.0	0.002	0.004	0.001	0.0046	0.0027
B4	0.20	0.30	1.5	0.003	0.002	0.054	0.0047	0.0094

Table 2. Heat treatments of samples.

Group	Mark	Heat treatment
a	A	1 300°C 30 minWQ
	B	1 300°C 30 minWQ + 800°C 30 minWQ
	C	1 300°C 30 minWQ + 800°C 1 hWQ
	D	1 300°C 30 minWQ + 800°C 10 hWQ
	E	1 300°C 30 minWQ + 900°C 30 minWQ
	F	1 300°C 30 minWQ + 900°C 1 hWQ
	G	1 300°C 30 minWQ + 900°C 10 hWQ
	H	1 300°C 30 minWQ + 1 000°C 30 minWQ
	I	1 300°C 30 minWQ + 1 000°C 1 hWQ
	J	1 300°C 30 minWQ + 1 000°C 10 hWQ
	K	1 300°C 30 minWQ + 1 100°C 30 minWQ
L	1 300°C 30 minWQ + 1 100°C 1 hWQ	
b	M	1 300°C 30 min → 900°C 1 hWQ
	N	1 300°C 30 min → 950°C 1 hWQ
	O	1 300°C 30 min → 1 000°C 1 hWQ
	P	1 300°C 30 min → 1 050°C 1 hWQ
c	Q	1 300°C 30 minWQ + 300°C 1 hAC
	R	1 300°C 30 minWQ + 500°C 1 hAC
	S	1 300°C 30 minWQ + 500°C 10 hAC
	T	1 300°C 30 minWQ + 500°C 100 hAC
	U	1 300°C 30 minWQ + 600°C 1 hAC
	V	1 300°C 30 minWQ + 600°C 10 hAC
	W	1 300°C 30 minWQ + 600°C 100 hAC
	X	1 300°C 30 minWQ + 700°C 1 hAC
	Y	1 300°C 30 minWQ + 700°C 10 hAC
	Z	1 300°C 30 minWQ + 700°C 100 hAC

WQ: Water quench AC: Air cooling

酸=1:1) 4 ml を添加して 20 min 放置する。テフロンビーカーの内容物を 100 ml メスフラスコに移し, メタノールで標線まで薄め 10 min 放置する。この溶液の吸光度を波長 550 nm で測定し, あらかじめ作成してある検量線により B を定量する。

なお, 蒸留時の最大 B 量が 20 μg, 吸光度測定時の最大 B 量が 4 μg/100 ml となるように試料採取量および吸光度測定時の希釈(希釈液:メタノール)を適宜行った。

2・5 供試材

用いた試料の化学組成を Table 1 に, 熱処理条件を Table 2 (以下, たとえば試料 B1 に A という熱処理を施した場合には B1A と表す) に示す。試料はすべて真空溶解し, 20 mmφ に鍛伸した後熱処理を行った。なお, B1, B2 については A1N と BN, B3 については BN, B4 についてはオーステナイト領域で炭ほう化物が析出するように A1, N, B の添加量を決めた。

3. 分析条件の検討

3・1 抽出残さ中 B の定量

3・1・1 分解酸

Table 3. Analytical results of B and N in the residue of B4N extracted by bromine-methanol method.

Decomposition of residue	B		N
	H ₃ PO ₄ + H ₂ SO ₄	H ₂ SO ₄ + (NH ₄) ₂ SO ₄ + CuSO ₄	H ₂ SO ₄ + K ₂ SO ₄ + CuSO ₄
Analytical results	20	37	47

Table 3 に試料 B4N の臭素メタノール抽出残さの B および N 定量値を示す。N 定量は残さを硫酸、硫酸カリウムおよび硫酸銅を含む分解酸で分解した後、水蒸気蒸留ビスピラゾン吸光度法により行った。N 定量値は Total N に等しい 47 ppm であった。この試料の窒素はすべて BN になっていると考えられるため、臭素メタノール抽出残さ中の B 定量値は 36 ppm でなければならない。しかし、りん酸系分解酸による B 定量値は 14~30 ppm とばらつき、平均で 20 ppm ($n=5$) と低値を示すため、BN の分解が不十分であると推定された。そこで、N 定量の際に用いた硫酸、硫酸カリウムおよび硫酸銅を含む分解酸で残さを分解した後 B を定量することを試みたが、B 蒸留時にメタノールを添加することで硫酸カリウムの沈殿が生成し蒸留操作がしにくくなるという欠点が認められた。蒸留時に沈殿が生じないように硫酸カリウムの代わりに硫酸アンモニウムを含んだ硫酸系分解酸を用いて残さ分解を行い B を定量した結果 36~37 ppm の値、平均 37 ppm ($n=5$) が、得られた。このことから硫酸系分解酸によれば BN を完全に分解できることがわかった。

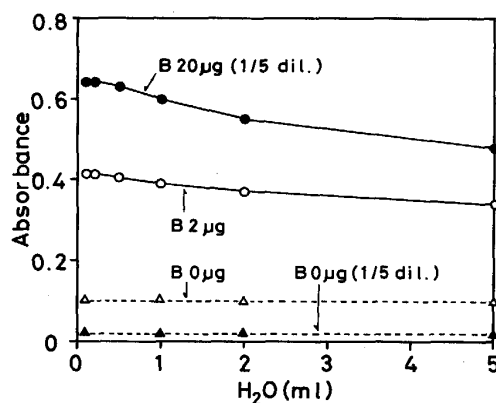
なお、りん酸系分解酸で BN が分解不十分となるのは Table 2 のグループ b に属する熱処理の試料であった。

3.1.2 硫酸白煙処理時間

BN を分解するためにりん酸系分解酸でも硫酸系分解酸でも硫酸白煙処理が必要であるが、りん酸系分解酸の場合は容器の石英フラスコが侵されるため長時間の白煙処理は困難である。一方、硫酸系分解酸の場合は長時間の硫酸白煙処理も可能であり、試料 B4N の臭素メタノール抽出残さを用いた検討では硫酸白煙処理時間が 30 min から 2 h の間で一定の B 定量値が得られた。したがって、硫酸白煙処理時間は 1h とすることとした。

3.1.3 硫酸白煙処理時の水の影響 (検量線作成時)

ジルコニウムおよびジルコニウム合金の B 定量の JIS 法⁴⁾では、本報の硫酸系分解酸とは組成は異なるが



1/5 dil.: The sample solution was diluted with methanol prior to measurement of absorbance

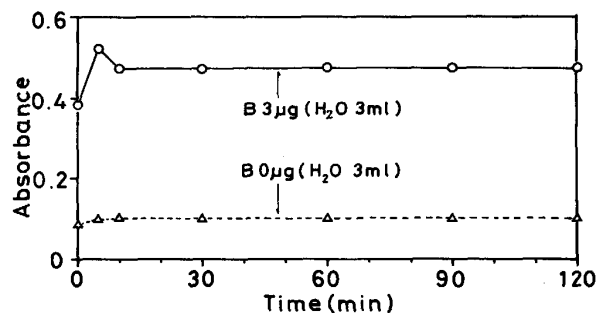
Fig. 1. Effect of H₂O on the loss of B in white sulfuric fume treatment.

Fig. 2. Effect of white sulfuric fume treatment time on the loss of B.

同様に硫酸および硫酸アンモニウムを含む分解酸を使用している。この方法では多量の水が共存すると B の回収率が低くなるという理由で、水の共存量を 5 ml と規定している。Fig. 1 に本法の硫酸系分解酸における水の影響を示す。Fig. 1 から水の共存量が 0.2 ml を超えると B の吸光度が顕著に減少し、その影響は B 量が多いほど大きいことがわかる。したがって検量線は、水の量が 0.2 ml 以下となるように B 標準液をマイクロシリンジで B 蒸留用フラスコに添加した後試料と同様の操作を行って作成することとした。なお、抽出残さの分解の場合には水は共存しないのでこの影響は受けない。

宮本⁵⁾によれば、硫酸溶液での硫酸白煙処理により B が揮散することが報告されている。また、水蒸気が存在すればほう酸の揮発性が高くなることも知られている⁶⁾。したがって硫酸系分解酸における水の影響の原因は、硫酸白煙処理時に水蒸気の存在により揮発性の高くなった B が揮散するためと考えられる。Fig. 2 に硫酸系分解酸に水を 3 ml 共存させて硫酸白煙処理を行った場合の白煙処理時間の影響を示す。白煙処理を行わない

場合、系内に残存する水の影響で B の蒸留効率が低下するため B の吸光度は低い。白煙処理時間 5 min では、系内の水が蒸発して B の蒸留効率が上がるため B の吸光度も高くなる。白煙処理時間 10 min では、B 揮散の影響が現れて B の吸光度は低くなる。白煙処理時間 10 min 以上で B の吸光度に変化がなくなるのは、系内にほとんど水が存在しなくなるので B が揮散しなくなるためと推定される。

3.1.4 分析精度

Table 4 に試料 B1N と B4N の臭素メタノール残さおよび電解残さ (1% テトラメチルアンモニウムクロライド - 10% アセチルアセトン - メタノール電解液) 中の B 定量結果を示す。良好な精度で分析された。なお、電解残さの場合に少し精度が悪いのは炭ほう化物の抽出精度が若干劣るためと考えられる。

3.2 鋼中 Total B 定量

3.2.1 分解酸

Table 5 にりん酸系分解酸による Total B 定量値と、蒸留後の溶液をろ過 (孔径 0.2 μm , メンブランフィルター) した残さの硫酸系分解酸による B 定量値を示す。試料 B1N の Total B 定量値は Table 4 の抽出残さ中 B 定量値より低く、かつ、試料 B1N, B4N 両方の蒸留後の残さに B が検出された。したがって、りん酸系分解酸による鋼の分解においても BN が分解不十分であると考えられた。

そこで、硫酸系分解酸による方法を検討し 2.3.2 (1) に示す分解法を採用することとした。Table 5 に硫酸系分解酸による Total B 定量値も同時に示した。この値

Table 4. Analytical results of B in the residues by bromine-methanol and electrolytic methods (ppm).

Residue by bromine-methanol method		Residue by electrolytic method	
B1N	B4N	B1N	B4N
14.1	36.7	14.3	52.6
13.9	37.0	13.9	49.5
13.9	36.3	14.4	49.7
14.3	37.4	14.8	55.8

Table 5. Analytical results of total B in steel decomposed by phosphoric acid and ammonium sulfate methods (ppm).

Sample	Phosphoric acid method	Ammonium sulfate method	
		B in residue	
B1N	11	3	14
B4N	86	7	95

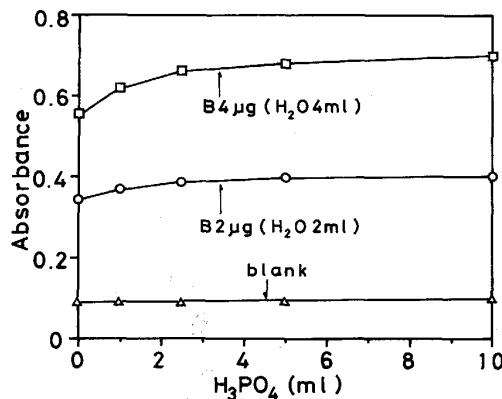
は、りん酸系分解酸による Total B 定量値と蒸留後の残さ中 B 定量値の和にはほぼ等しく、硫酸系分解酸による分解法に従えば BN を完全に分解でき良好な Total B 定量値を得ることができる。

3.2.2 硫酸白煙処理時間

BN を分解するために硫酸白煙処理を行うが、3.1.2 でも述べたようにりん酸系分解酸の場合は石英フラスコが侵されるため長時間の白煙処理は困難である。一方、鋼の硫酸系分解酸による分解でも白煙処理時にはりん酸が共存するため石英フラスコは侵される。白煙処理時の石英フラスコの減量は、硫酸系分解酸による 25 min の白煙処理の場合とりん酸系分解酸による 10 min の白煙処理の場合ではほぼ同程度 (50 mg) であつた。したがって、硫酸系分解酸による白煙処理時間は 25 min とすることとした。なお、3.2.6 でも述べるように、B1 系試料の B 定量結果は熱処理 (BN 析出の有無) にかかわらずほぼ同じ値を示しているため、この白煙処理時間で BN は完全に分解していると考えられる。また、白煙処理時の温度は約 350°C であつた。

3.2.3 りん酸による B の揮散防止

鋼マトリックスは硫酸系分解酸だけでは溶解しないので、他の溶解酸を添加して溶解する必要がある。この場合、水が存在することになるので、試料マトリックス溶解後硫酸系分解酸を添加して硫酸白煙処理を行うと 3.1.3 で述べた B の揮散が問題となる。宮本⁵⁾ は、硫酸溶液における硫酸白煙処理時の B 揮散はりん酸を添加することにより防止できると報告している。そこで、硫酸系分解酸におけるりん酸添加の効果調べた。Fig. 3 に示すように、りん酸の添加量が増加するほど B の揮散は防止された。りん酸 10 ml を添加すると水が共存する場合としない場合とで B の吸光度が等しくなつ



Decomposition acid containing ammonium sulfate : 12 ml
White sulfuric fume treatment : 10 min
Fig. 3. Effect of H₃PO₄ on the loss of B.

たので、りん酸の添加量は 10 ml とすることとした。

実際の試料分解は、試料マトリックス溶解時の水の共存による B 揮散の可能性を抑えるため、りん酸の共存下で溶解酸を添加して行く。続いて、大部分の水を除去するためにいったん硫酸の白煙が発生するまで加熱する。放冷後、硫酸系分解酸を添加して硫酸白煙処理を行い BN を完全に分解することとした。

3・2・4 試料マトリックス溶解酸の影響

Table 6 に試料マトリックス溶解酸の Total B 定量値に及ぼす影響を示す。塩酸による溶解は著しく低値を示した。また、強加熱溶解（沸騰状態）でも低値傾向が認められた。この低値の原因は、塩酸では影響が著しく硝酸では少ないことから、試料マトリックス溶解時に発生する水素により B が水素化物となつて揮散しているものと考えられる。したがって、試料マトリックス溶解酸には硝酸（試料が溶解しにくくやむをえない場合には王水）を用いて、弱い加熱状態（手で触れる程度）で溶解することとした。なお、溶解酸量はできるだけ少量の 5 ml とすることとした。

3・2・5 検量線

検量線は 3・1 の抽出残さの場合と同様に B 標準液をマイクロシリンジで B 蒸留フラスコに添加した後、試

Table 6. Effect of the dissolution acid on determination of total B.

Acid	Heating	Total B (ppm)
HCl 20 ml	Weak	16
	Strong	15
HNO ₃ 20 ml	Weak	27
	Strong	23
Aqua regia 20 ml	Weak	24
	Strong	21

Sample : B3A

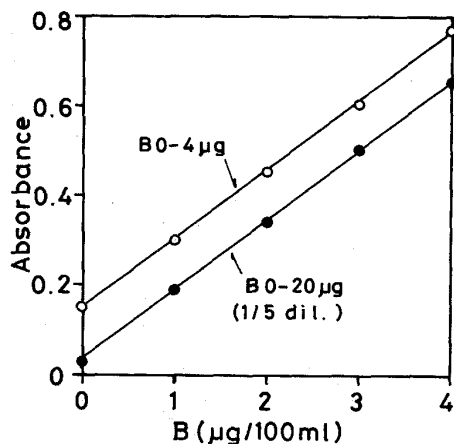


Fig. 4. Calibration curve.

Table 7. Analytical results of total B in B1N and B3N (ppm).

B1N	B3N
14.7	26.4
14.0	25.5
14.6	26.3
14.2	26.1

料と同様の操作を行つて作成することとした。Fig. 4 に検量線の一例を示す。良好な直線性が認められた。なお、Fig. 4 に示した鋼試料の場合の検量線も 3・1 の抽出残さの場合の検量線も B 標準液の呈色だけで作成した検量線に一致することから、硫酸系分解酸での蒸留効率は 100% と推定される。

3・2・6 分析精度

Table 7 に試料 B1N および B3N の Total B の定量結果を示す。良好な精度で分析された。また、B1 系試料において熱処理 A~P を同一試料とみなすと、Total B 定量精度は $\bar{x} = 14.1$ ppm で $\sigma = 0.22$ ppm ($n = 16$) であつた。

4. 含ボロン鋼中 BN, 炭ほう化物 (AlN) の析出挙動

4・1 状態別 B 定量

今回使用した化学組成の供試材中に析出する B 析出物は、渡辺ら^{7)~10)}、山中ら¹¹⁾¹²⁾ および金子ら¹³⁾ の文献を参考にすると、BN と炭ほう化物 [$M_{23}(BC)_6$, $M_3(BC)$] である。Fe₂B が存在している可能性もあるが、確認されていないので¹³⁾¹⁴⁾、今回は抽出分離の対象にしなかつた。

臭素メタノール法によれば、抽出残さ中に Fe はほとんど検出されなかつたので炭ほう化物は分解され、3・1 で述べたように BN が抽出分離される。また、1% テトラメチルアンモニウムクロライド-10% アセチルアセトン-メタノールを電解液とする電解法は炭化物を抽出する方法として使用されている¹⁵⁾。したがって、この方法を供試材に適用すれば BN と炭ほう化物が抽出分離されることになる。以上のことより、下記の状態別 B 量算出式が適用できるものと考えられる。

固溶 B = Total B - 電解抽出残さ中 B

B as 炭ほう化物 = 電解抽出残さ中 B

— 臭素メタノール抽出残さ中 B

B as BN = 臭素メタノール抽出残さ中 B

4・2 γ 域における析出

Fig. 5 に試料 B1A~L の状態別 B 定量結果を示す。B as 炭ほう化物は分析誤差内となり B as BN と固溶 B

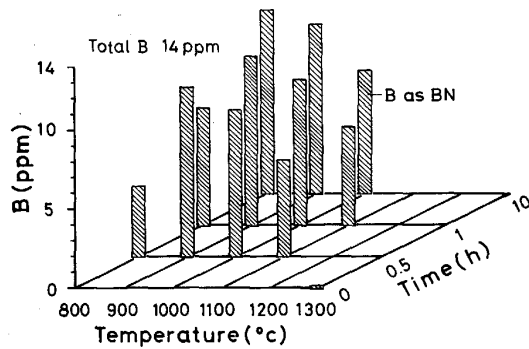


Fig. 5. Phase analysis of B in sample B1 (B1A~L).

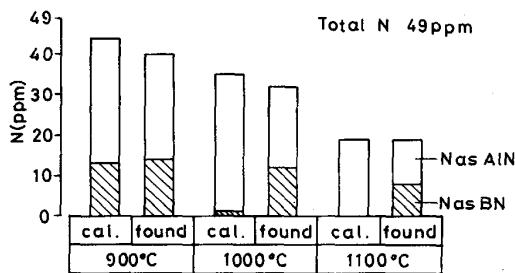


Fig. 6. Precipitation of BN and AlN in sample B1 (B1F, I, L).

だけが定量された。なお、Fig. 5には固溶Bを示していないがTotal BとB as BNの差が固溶Bである。保持温度800°Cにおいては実験の保持時間内では平衡に達しておらず保持時間の増加によるBN量の増大が認められたが、保持温度900, 1000, 1100°Cにおいては保持時間が増加してもBN量の変化はほとんどなかった。

Alが共存すると窒化物としてはBNとAlNが析出する。Fe-Al-N系、Fe-B-N系で独立に求められた溶解度積がFe-Al-B-N系でも適用できるものとして、土生ら¹⁶⁾が行ったのと同様の平衡計算を行った。Fig. 6にB1系試料の保持温度900, 1000, 1100°CにおけるBNとAlNの平衡析出量計算結果と定量結果との比較を示す。なお、平衡計算には(1), (2)式の溶解度積を使用した。

$$\log [B] \cdot [N] = -13970 / T + 5.24^{18)} \quad \dots \quad (1)$$

$$\log [Al] \cdot [N] = -6180 / T + 0.725^{17)} \quad \dots \quad (2)$$

また、定量結果におけるN as BNは臭素メタノール抽出残さ中のB定量値(B as BN)から算出した。N as AlNは臭素メタノール抽出残さをNaOH溶液で処理しNaOH溶液中のAlを原子吸光分析法により定量して求めたAl as AlNから算出した。なお、分析試料に

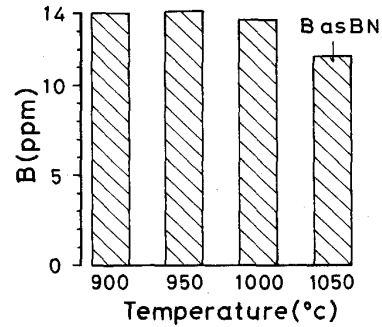


Fig. 7. Phase analysis of B in sample B1 (B1M~P).

はB1F, I, Lを用いた。

保持温度900°Cでは平衡計算結果と定量結果がほぼ一致したが、1000, 1100°CにおいてはBN析出量は平衡計算値より多くAlN析出量は平衡計算値より少なかった。これは、山中ら¹²⁾も指摘しているように、B原子は拡散が容易でオーステナイト粒界に偏析しやすくBNが非平衡的に析出しているためと考えられる。AlNの析出に先立つてBNが(1)式に従って析出するものと仮定すると、分析で得られたBN析出量を可能にするTotal B量は1000°Cで14 ppm, 1100°Cで35 ppmとなる。この値は試料のTotal B量を超えている。したがって、単に速度論的にBNが優先析出するのではなく、偏析によりB濃度の増大した粒界でBNが優先析出しているものと推定される。なお、BNが析出した後(2)式に従ってAlNが析出するものとして算出したAlN析出量(N as AlNは1000°Cで24 ppm, 1100°Cで11 ppm)は、定量結果(N as AlNは1000°Cで20 ppm, 1100°Cで11 ppm)にかなり近いものとなった。

Fig. 7に試料B1M~Pの状態別B定量結果を示す。やはり炭ほう化物は定量されずBNの析出だけが認められた。この場合のBN析出量は、1300°C 30 min WQ後保持温度に保持した場合(Fig. 5)よりも多い。これは、1300°C 30 min加熱後水冷なしで保持温度に保持すると、変態を経由しないのでオーステナイト粒界へのBの偏析が多くなり非平衡的なBNの析出が起こりやすいためと考えられる。

Fig. 8に試料B4A~L, Fig. 9に試料B4M~Pの状態別B定量結果を示す。保持温度900~1100°CでB as BN量はほぼ一定となり、この値よりN as BN量を算出するとTotal N量に一致し、NはすべてBNとして析出していることがわかる。また、この試料はB含有率が高いので炭ほう化物の析出が認められ、保持温度800~1000°CでB as 炭ほう化物が定量された。

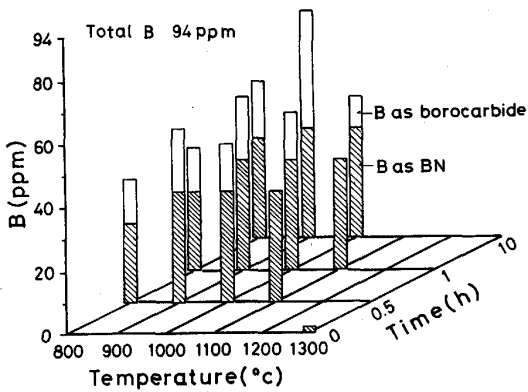


Fig. 8. Phase analysis of B in sample B4 (B4A~L).

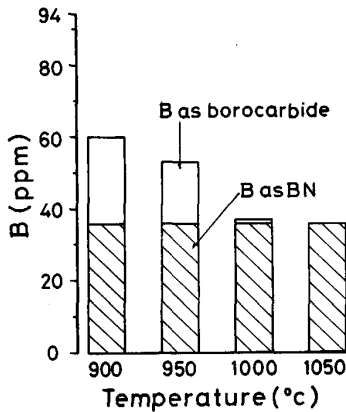


Fig. 9. Phase analysis of B in sample B4 (B4M~P).

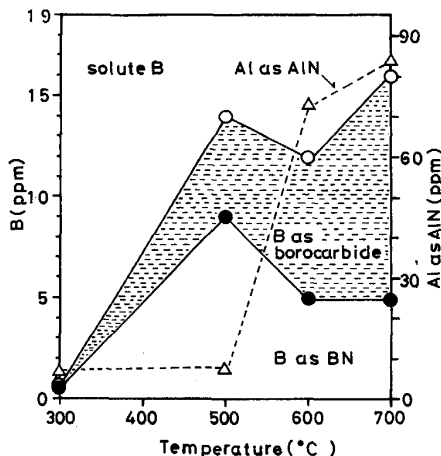


Fig. 10. Phase analysis of B in sample B2 (B2Q, R, U, X); total B 19 ppm, total N 730 ppm.

4・3 α域における析出

Fig. 10 に B2 系試料の 1300°C 30 min WQ 後 300~700°C で 1h 保持した場合の状態別 B 定量結果と Al as

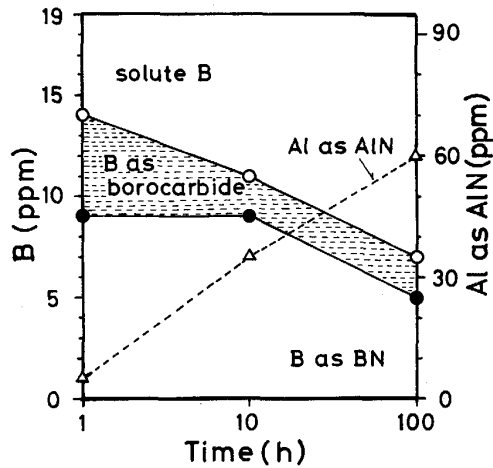


Fig. 11. Phase analysis of B in sample B2 (B2R, S, T).

AlN 定量結果を示す。保持温度 300°C での析出量は少ないが、500°C では BN と炭ほう化物の増加が認められ、600°C においては AlN と炭ほう化物が増加し BN が減少した。さらに、700°C においては炭ほう化物と AlN の増加が認められた。Fig. 11 に保持温度 500°C において保持時間を変化させた場合の状態別 B 定量結果と Al as AlN 定量結果を示す。保持時間 1h において析出した BN は保持時間が増加すると減少し AlN が増加した。これらの定量結果は、非平衡的に析出した BN が、保持温度の上昇あるいは保持時間の増加によって分解し、AlN 及び炭ほう化物に変化していく過程を表しているものと考えられる。

5. 結 言

B 定量のための鋼および抽出残さ分解法として、硫安系分解酸を用いた酸分解法を検討し、ある種の熱処理をした含ボロン鋼にみられる難溶性の BN を良好に分解できることを確認した。さらに、確立した B 定量法を用いて供試材の状態別 B 定量を行った。以下に、結果の概要を示す。

(1)りん酸系分解酸では供試材の大部分が良好に分解されたが、Table 2 のグループ b に属する熱処理をした試料については BN が分解不十分となった。

(2)抽出残さ中の BN は硫安系分解酸で 1h の硫酸白煙処理を行うことにより良好に分解できた。なお、検量線作成の際に硫安系分解酸の場合硫酸白煙処理時に水による B 揮散の影響が大きい。したがって、水の共存量を 0.2ml 以下とし、検量線は B 標準液をマイクロシリンジで添加して作成することとした。

(3)鋼試料中の BN は、りん酸を共存させた硫安系

分解酸で 25 min 硫酸白煙処理することにより良好に分解できた。また、試料マトリックスの溶解には硝酸による弱加熱が適していた。

(4) 供試材の状態別 B 定量を行つたところ、BN の非平衡的な析出が認められた。γ 域においては平衡計算値を超える BN の析出が定量され、変態を経由しない熱処理をした試料ではこの傾向が著しかった。α 域においては、500°C でいったん析出した BN が、保持時間の増加または保持温度の上昇により分解して、炭ほう化物と AlN に変化していく様子が定量的に把握できた。

文 献

- 1) C. R. SIMCOE, A. R. ELSEA and G. K. MANNING: Trans. AIME, 203 (1955), p. 193
- 2) 今井勇之進: 日本金属学会誌, 19 (1955), p. 106
- 3) 川村和郎, 大坪孝至, 古川 洗: 鉄と鋼, 60 (1974), p. 1944
- 4) JIS H 1670 (1982)
- 5) 宮本正俊: 分析化学, 12 (1963), p. 120
- 6) 千谷利三: 無機化学 (1959), p. 367 [産業図書]
- 7) 渡辺征一, 大谷泰夫, 邦武立郎: 鉄と鋼, 62 (1976), p. 1842
- 8) 渡辺征一, 大谷泰夫: 鉄と鋼, 62 (1976), p. 1851
- 9) 渡辺征一, 大谷泰夫, 邦武立郎: 鉄と鋼, 64 (1978), p. 113
- 10) 渡辺征一, 大谷泰夫: 鉄と鋼, 66 (1980), p. 506
- 11) 山中和夫, 大森靖也: 鉄と鋼, 62 (1976), p. 895
- 12) 山中和夫, 大森靖也: 鉄と鋼, 64 (1978), p. 1153
- 13) 金子秀夫, 西沢泰二, 千葉 昂: 日本金属学会誌, 30 (1966), p. 263
- 14) Y. OHMORI: Trans. Iron Steel Inst. Jpn., 11 (1971), p. 339
- 15) 成田貴一: 鉄と鋼, 66 (1980), p. 2119
- 16) 土生隆一, 宮田政祐, 関野昌蔵, 合田 進: 鉄と鋼, 60 (1974), p. 1470
- 17) L. A. ERASMUS: J. Iron Steel Inst., 202 (1964), p. 32
- 18) R. W. FOUNTAIN and J. CHIPMAN: Trans. Metall. Soc. AIME, 224 (1962), p. 599