

チタン処理鋼中のチタンの態別定量*

若 松 茂 雄**

Metallographic Analysis of Titanium in Titanium Treated Steel

Shigeo WAKAMATSU

Synopsis:

A simple accurate method for the metallographic analysis of titanium in titanium treated steel is devised. The procedure is as follows:

1. Separation of titanium:

- (a) Dissolve 1 g of sample in 30 ml of HCl (1 : 2). Filter and wash with hot HCl (1 : 9).
- (b) Dilute the filtrate to 50 ml in a volumetric flask, and determine titanium as solid solution continue in accordance with section 2 (a) to (c).
- (c) Transfer the paper and residue (Paragraph (a)) to the beaker, add 30 ml of HNO_3 (1 : 1) and boil for 5 min. Filter and wash with hot water.
- (d) Add 2 ml of H_2SO_4 to the filtrate and evaporate to a sirup. Dissolve salt with 40 ml of HCl (1 : 1), cool, dilute to 100 ml or 200 ml in a volumetric flask, and determine titanium as carbide continue in accordance with section 2 (a) to (c).
- (e) Transfer the paper and residue (Paragraph (c)) to the beaker, add 20 ml of HNO_3 (1 : 1) and 5 ml of H_2O_2 , and boil for 10 min. Filter and wash with hot water.
- (f) Add 2 ml of H_2SO_4 to the filtrate and evaporate to a sirup. Dissolve salt with 10 ml of HCl (1 : 1), cool, dilute to 50 ml in a volumetric flask, and determine titanium as nitride continue in accordance with section 2 (a) to (c).
- (g) Transfer the paper and residue (Paragraph (e)) to the beaker, add 40 ml of HNO_3 , 3 ml of HClO_4 , and 2 ml of H_2SO_4 , and evaporate to a sirup. Dissolve salt with 10 ml of HCl (1 : 1), cool, dilute to 50 ml in a volumetric flask, and determine titanium as oxide continue in accordance with section 2 (a) to (c).

2. Photometric determination of titanium:

- (a) Sample solution—Transfer 10 ml aliquot of solution (Section (b), (d), (f) and (g)) to 50 ml volumetric flask, add 5 ml of H_2O and 8 ml of ascorbic acid solution (10%) to reduce iron, and then add 5 ml of HCl (1 : 1) and 20 ml of diantipyrylmethane solution (1.5%), dilute to the mark.
- (b) Reference solution—Carry through all the steps of the procedure as directed in paragraph (a). However, no add diantipyrylmethane solution.
- (c) After 20 min, measure the absorbance against reference solution at 385 m μ .

(Received Oct. 14, 1968)

1. 緒 言

鋳鉄中の Ti の態別分離ならびに定量法については沢村ら¹⁾の詳細な研究があるが、なにぶんにも 10 年以前のものだけに Ti の態別分離、定量に古典的な手法を用いていて、操作が繁雑で長時間と熟練を要し実用性にとぼしくなっている。そのほかにも鉄鋼を対象とした数種の報告^{2)~5)}があるが、これらはすべて単に酸に可溶、不溶の Ti を分離するにとどまっていた、本研究の目的である系統的態別定量のためにはあまり参考とはならない。

Ti 処理鋼の研究において、Ti の態別定量を必要とすることが多いにかかわらず、以上のように現在信頼する方法がない。よつて Ti 処理低合金鋼を対象として、鋼中の微量 Ti の態別分離ならびに定量に関し検討を行ない、新たに比較的簡易、迅速な操作法を確立した。こ

の経過を報告して参考に供する。

2. 鋼中に存在する Ti 化合物について

天明⁶⁾らは Table 1 中 No 1 の中炭素鋼に 0.001~0.099% 範囲の Ti を添加すると TiN が生成し、Al 添加量の少ない場合は TiO_2 も生成するとしている。渡辺⁷⁾らは Table 1 中 No 2 の含 Ti 鋼を各種温度から水冷した試料について、 H_2SO_4 (1+9) 法で析出物を抽出し X 線回折および X 線マイクロアナライザーで同定した結果、析出物の主成分は TiC であつたと報告している。盛ら⁸⁾は Table 1 中の No 3 試料では、溶鋼中あるいは鋼の凝固過程で大部分の TiN が析出し、その残余の固溶 Ti が固溶 C および N と結合して TiC ないしは TiC

* 昭和43年9月本会講演大会にて発表

昭和43年10月14日受付

** トピー工業(株) 工博

Table 1. Chemical composition of used specimens by other workers (%).

No	Workers	C	Si	Mn	S	Al	Ti	Cr	N	O
1	TENMEI et al. ⁶⁾	0.48	0.26	0.62	0.017	0.004 ~0.041	0.001 ~0.099			
2	WATANABE et al. ⁵⁾	0.19	0.85	1.27	0.015		0.11	1.57		
3	MORI et al. ⁴⁾	0.105			0.007		0.35		0.035	0.0038
4	SAWAMURA et al. ⁷⁾	0.15				0.03	0.10		0.005	
5	SAITO ³⁾	0.021 ~0.034	0.12 ~0.50	0.09 ~0.14	0.108 ~0.392	0.028 ~0.094	0.040 ~0.79		0.004 ~0.017	
6	TANIGUCHI et al. ⁸⁾	3	3	<0.08	0.15 ~0.34		0.20 ~0.72			

に近い Ti(CN) として析出するとしている。沢村ら⁶⁾は鋼中に生成する Ti の炭化物および窒化物の生成量と Ti 含有量との関係を熱力学的数値を用いて計算し Table 1 中 No 4 の組成の場合、最初に TiN が生成しつぎに残余の Ti が C と結合して TiC を生成するが、AlN は生成しないとしている。斎藤³⁾は Table 1 中 No 5 の成分範囲の鑄造のままの試料の電子顕微鏡観察の結果から、これらの鋼の凝固過程に現われる各析出物の生成順序は、まず TiC ついで TiS, TiN, TiO₂ の順であるとし、また HCl 処理残査の X 線回折結果から Ti の硫化物は TiS の形で存在しているとしている。谷口ら⁸⁾は Table 1 中 No 6 の鑄鉄中では Ti₂S が生成するが、Mn が 1.6% 以上存在すると Ti₂S は消失すると報告している。

そのほか、Ti を 0.2% 程度あるいはそれ以下の少量添加の場合、脱酸生成物として FeO·TiO₂⁹⁾¹⁰⁾, TiO₂¹⁰⁾, Ti₃O₅¹⁰⁾¹¹⁾, TiO₂(少量の FeO·Ti₂O₃, TiO を含む)¹²⁾, 2FeO·TiO₂ に近いもの¹³⁾ などの酸化物が生成するといわれ、結論が一致していない。

これらの諸文献から鉄鋼中には固溶 Ti のほか、TiC, TiN, TiS, 酸化物としては Ti 量が 0.2% 内外の場合 FeO·TiO₂, TiO₂, Ti₃O₅ などが存在する可能性があると考えられる。しかし本研究で対象とする試料は Table 2 および Table 11 に示す範囲の組成の低合金鋼である。このうち Mn の多いものについては硫化物 Ti は存在しないと推察されるが、Mn の少ないものでは硫化物 Ti の生成のおそれがあるので、予備試験としてこれらの試料について重量法および発生法で S の定量を行なった。この結果両者の分析値に差異は認められなかった。このことはこれらの試料中の S はすべて Mn そのほか HCl に可溶性の硫化物となっていて、HCl に不溶であ

る Ti の硫化物 (Table 4 参照) は存在しないことを示すものである。

Ti の酸化物としては、どのような形態のものが存在するか、本研究で使した試料の場合酸化物としての Ti が微量のため、X 線回折でもはつきりした同定結果が得られなかった。しかし、たとえ FeO·TiO₂, TiO₂, Ti₃O₅ などとして存在していても、Table 4 からこれらはいずれも HCl, HNO₃, H₂SO₄ など各種の酸に対して同一挙動をとると考えられるので、単に酸化物 Ti として総括して表示することとした。

以上既出の文献および予備試験結果から、本研究では、固溶 Ti, 炭化物 Ti, 窒化物 Ti および酸化物 Ti の系統的な分離ならびに定量法について検討を行なうこととした。

3. 供試料、試薬および装置

3.1 供試料

Table 2 の組成の鋼塊を鍛造し、1200°C で 90 min 間加熱、炉冷後、860°C で 20 min 間加熱し油焼入れを行ない、つぎに 250°C で 60 min 間加熱焼もどした。これをボール盤で切削し分析試料とした。

3.2 試薬

主たるもののみをつぎにあげる。

Table 2. Chemical composition of specimen (%).

C	Si	Mn	P	S
0.36	0.42	1.52	0.029	0.017
Cr	Ti	Sol. Al	T. Al	N
1.11	0.145	0.003	0.004	0.0042

Table 3. Chemical composition of Ti and its compounds (%).

	Ti	C	N	TiC	TiN	TiO ₂
Metallic Ti	99.67	19.90	22.58	99.79	99.86	99.88
TiC	79.89					
TiN	77.28					
TiO ₂	59.88					

(1) 金属 Ti: 市販スポンジチタン (キシダ化学)
 (2) TiC: 市販 TiC (山田化学) を 200 メッシュ以下に粉碎し, 温 HCl で処理後使用した。

(3) TiN: 上記スポンジチタンを 1000°C で NH₃ により窒化し, 200 メッシュ以下に粉碎する。これを温 HCl で処理後使用した。

(4) TiO₂: 市販 TiO₂ (守随化学) を 200 メッシュ以下に粉碎, 温 HCl および温 HNO₃ で処理後使用した。これらの分析結果を Table 3 に示す。

(5) Ti 標準液: 上記金属 Ti 0.1004g を HCl(1+1) 約 100 ml で加熱分解, 冷却後 HCl(1+1) を加えて正確に 1 l とする。これを HCl(1+1) で正確に 5 倍にうすめて使用する。

(6) ジアンチピリルメタン溶液: ジアンチピリルメタン (同仁薬化学) 15 g に水約 300 ml および H₂SO₄ (1+1) 30 ml を加え加熱して溶解する。冷却後水を加え 1 l とする。

3.3 装置

分光光光度計: 島津スペクトロニック 20, セルは試験管型 (11 mm φ) を使用。

4. 分離ならびに定量操作

4.1 分離操作

(1) 試料 1 g をビーカーにはかりとり HCl(1+2) 30 ml を加え静かに加熱しながら分解する。分解完了後ただちに少量の沝紙パルプを加えた沝紙 (5 種 A) を用いて 50 ml メスフラスコ中に沝過し, 温 HCl(1+9) で洗淨する。沝液および洗液が標線近くなつたならばメスフラスコをはずし, ビーカーと換える。つぎに水で Cl⁻ イオンの反応のなくなるまで洗淨する。ビーカー中の洗液は捨てる。

(2) 50 ml メスフラスコは冷却後標線まで水を加える。以下後述 4.2(1)~(3) にしたがって操作し固溶 Ti を定量する。

(3) 前記(1)の残渣は沝紙ごととのビーカーに入れ HNO₃(1+1) 30 ml を加え, 加熱し約 5 min 間静かに煮沸する。煮沸後温水 20 ml を加え, ただちに沝紙 (5 種 A) を用いて沝過し温水で 2~3 回洗淨する。

(4) 沝洗液に H₂SO₄ 2 ml を加え加熱濃縮して H₂SO₄ 白煙を発生させ完全に HNO₃ を駆除する。冷却後, HCl(1+1) 40 ml を加えて加熱し塩類を溶解する。冷却後メスフラスコ*へ入れ, 標線まで水を加える。以下後述 4.2(1)~(3) にしたがって操作し TiC を定量する。

(5) 前記(3)の残渣を沝紙ごととのビーカーに入れ, HNO₃(1+1) 20 ml および H₂O₂ 5 ml を加え, 加熱し約 10 min 間静かに煮沸する。煮沸後温水 20 ml を加え, ただちに沝紙 (5 種 A) を用いて沝過し温水で 2~3 回洗淨する。

(6) 沝洗液に H₂SO₄ 2 ml を加え加熱濃縮して H₂SO₄ 白煙を発生させ完全に HNO₃ および H₂O₂ を駆除する。冷却後, HCl(1+1) 10 ml を加えて加熱し塩類を溶解する。冷却後 50 ml メスフラスコへ入れ, 標線まで水を加える。以下後述 4.2(1)~(3) にしたがって操作し TiN を定量する。

(7) 前記(5)の残渣を沝紙ごととのビーカーに入れ HNO₃ 40 ml, HClO₄ 3 ml および H₂SO₄ 2 ml を加え加熱して沝紙を分解する。このさい沝紙の炭化による黒色残渣の生成を認めたならば少量の HNO₃ を追加する。ひきつづき加熱濃縮して H₂SO₄ 白煙を発生させ HNO₃ および HClO₄ を完全に駆除する。冷却後 HCl(1+1) 10 ml を加えて加熱し塩類を溶解する。冷却後 50 ml メスフラスコへ入れ標線まで水を加える。以下後述 4.2(1)~(3) にしたがって操作し酸化物 Ti を定量する。

4.2 定量操作

(1) 上記 4.1 (2), (4), (6) および (7) の各メスフラスコから 10 ml ずつを正確に分取し, それぞれ別個の 50 ml メスフラスコへ入れる。各メスフラスコに水 5 ml およびアスコルビン酸溶液 (10%) 8 ml ずつを加え Fe³⁺ を還元する。ついで HCl(1+1) 5 ml, ジアンチピリルメタン溶液 20 ml および水を標線まで加え Ti を呈色させる。

(2) 別に 4.1 (2) および (6) の各メスフラスコから 10 ml ずつを分取し, それぞれ別個の 50 ml メスフラスコへ入れる。

* 鋼中の全 Ti 量が 0.05% 未満のときは 100 ml メスフラスコ, 0.05% 以上のときは 200 ml メスフラスコを使用する。

スコへ入れる。各メスフラスコに水 5 ml およびアスコルビン酸溶液 (10%) 8 ml ずつを加え Fe^{3+} を還元する。ついで $\text{HCl}(1+1)$ 5 ml および水を標線まで加える。これは空試験液として使用する。

(3) 20 min 後, (2) の空試験液を対照として (1) の呈色液の波長 $38\text{m}\mu$ における吸光度を測定し, あらかじめ作製してある検量線より各形態の Ti 量を求める。ただし 4.1 (2) 固溶 Ti のときは同じ 4.1 (2) の空試験液を 4.1 (4) TiC , 4.1 (6) TiN および 4.1 (7) 酸化物 Ti のときは 4.1 (6) の空試験液を, それぞれ対照液として使用する。

(4) 検量線の作製: Ti 標準液を $0.5\sim 5\text{ml}$ (Ti として $10\sim 100\mu\text{g}$) の範囲で 50 ml メスフラスコに数個とり, これに $\text{HCl}(1+1)$ をその合計が約 10 ml になるように加える。つぎに水 8 ml, アスコルビン酸溶液 (10%) 8 ml, ジアンチピリルメタン溶液 20 ml および水を標線まで加え, Ti を呈色させる。

別に Ti 標準液 3 ml を 50 ml メスフラスコにとり, 上記と同様に処理する。ただしジアンチピリルメタン溶液の添加のみを省略する。

20 min 後, この溶液を対照として, さきの呈色液の波長 $385\text{m}\mu$ における吸光度を測定し, 吸光度と Ti 量との関係線を作製する。

5. 鋼中 Ti の態別分離

5.1 固溶 Ti と化合物 Ti の分離

徒来の文献^{14)~20)} から金属 Ti および各 Ti 化合物の各種の酸その他に対する挙動をまとめると Table 4 のごとくである。Table 4 にみるように HCl および希 H_2SO_4 には金属 Ti のみ可溶でほかのすべての Ti 化合物は不溶であるから, 徒来から固溶 Ti と化合物 Ti の分離にはこれらの酸が多く利用され, 試料の分解に $\text{HCl}(1+1)$ ¹⁴⁾²⁵⁾, Sn^{2+} を加えた $\text{HCl}(1+1)$ ²⁾, $\text{HCl}(1+4)$ ³⁾, $\text{H}_2\text{SO}_4(1+9)$ ²⁾ などを用いた報告がある。本研究でも固溶 Ti と化合物 Ti の分離には酸分解法を利用すること

とし, 酸の種類, 濃度, その他の条件について検討を行なった。

Table 2 の実験試料 1 g および Ti 不含の炭素鋼 (平炉 SS 材) 1 g に TiC , TiN および TiO_2 を加えた合成試料の各試料に Table 5 に示す各種の酸を加え, 加熱または室温のまま放置して分解し, 以下前述 4.1 (1) および (2) にしたがって操作し固溶 Ti としての Ti を定量する。

この結果は同じく Table 5 に示すごとくである。実験試料についてみるに, $\text{HCl}(1+1)$ および $\text{H}_2\text{SO}_4(1+5)$ で加熱した場合は, $\text{HCl}(1+1)$ で室温放置および $\text{HCl}(1+2)$ で加熱したものに比し, 高値を得ている。そうして後 2 者はほぼ一致した結果を示した。合成試料の場合もこれと全く同様な傾向が認められた。合成試料では使用した炭素鋼中に Ti が含有していないことは, 同じく Table 5 の結果から明らかであるから, $\text{HCl}(1+1)$ あるいは $\text{H}_2\text{SO}_4(1+5)$ で加熱した場合, 0.004% 程度の Ti が定量されたことは, TiC , TiN あるいは TiO_2 が加熱中に一部分解されたことを示すものである。これに対して $\text{HCl}(1+1)$ で室温放置あるいは $\text{HCl}(1+2)$ で加熱した場合は, 0.001% 程度の Ti が定量されるのみで, これらの方法では Ti 化合物はほとんど分解しないことがわかる。したがって実験試料で $\text{HCl}(1+1)$ および $\text{H}_2\text{SO}_4(1+5)$ で加熱した場合高値を得たことは Ti 化合物の 1 部が分解したことを意味するものであり, $\text{HCl}(1+1)$ で室温放置および $\text{HCl}(1+2)$ で加熱した結果のほうが真の値に近いことが推察される。

沢村ら¹⁾はこの場合 HCl の濃度の影響はほとんどなく, 1.5N , 3N および 6N の HCl で試料を加熱分解しても, いずれの濃度においても酸可溶性 Ti 量はほぼ同一であつたとしている。これは本実験では試料の分解にピーカーを使用し, 空気中で分解を行なったのに対し沢村ら¹⁾は旧 JIS²¹⁾ の N 定量用の分解フラスコを使用し, 空気の流入を遮断する状態で分解を行なったためと考えられる。もしこの推察が正しいとすれば, 沢村らの用い

Table 4. Solubility of Ti and its compounds.

	HCl		H ₂ SO ₄		HNO ₃		Aqua regia	H F	Halogen-ester
	Conc.	Dil.	Conc.	Dil.	Conc.	Dil.			
Metallic Ti									
TiC	Insol.	Sol.	Sol.	Sol.	Sol.	Sol.	Sol.	Insol.	Insol.
TiN	"	"	"	"	Insol.	Insol.	"	(+HNO ₃) Sol.	Insol.
TiS	"	"	Sol.	"	"	"	"	Insol.	Insol.
FeO·TiO ₂	"	"	"	"	"	"	"	"	"
Ti ₂ O ₃	"	"	"	"	Insol.	"	"	"	"
TiO ₂	"	"	"	"	"	"	"	"	"

Table 5. Separation of metallic Ti from Ti compounds.

Sample	Decomposition of sample			Ti as solid solution in filtrate		
	Reagents(ml)		Procedure	Aliquot of sample solution	Absorbance	Ti(%)
Ti treated steel (Table 2) Sample taken : 1g	HCl(1+1)	30	Heat gently until action ceases	1/5	0.115	0.010
	H ₂ SO ₄ (1+5)	30	"	"	0.105	0.009
	HCl(1+1)	30	Stand at room temperature until action ceases	"	0.070	0.006
	HCl(1+2)	30	Heat gently until action ceases	"	0.060	0.005
Mixed sample-1 Carbon steel : 1g TiC : 1.0mg TiN : 1.0mg TiO ₂ : 1.0mg	HCl(1+1)	30	"	"	0.050	0.004
	H ₂ SO ₄ (1+5)	30	"	"	0.050	0.004
	HCl(1+1)	30	Stand at room temperature until action ceases	"	0.010	0.001
	HCl(1+2)	30	Heat gently until action ceases	"	0.010	0.001
Carbon steel alone Sample taken : 1g	HCl(1+1)	30	"	"	0.005	0.000
	HCl(1+2)	30	"	"	0.005	0.000

たような装置で分解するのがより安全であるが、日常作業で多数の試料を処理する場合、特殊な装置を使用するのは不便であり、Table 5の結果から空气中でピーカーを用いて加熱分解しても HCl(1+2) を用いれば、Ti化合物の分解はほとんどないことがわかったので、本法では HCl(1+2) 30 ml を用いることとした。

なお HCl(1+4) および H₂SO₄(1+9) については、このように酸の濃度が小であると使用する酸の量が多くなり、本法ではあとの操作の支障となるので実験を行なわなかった。

5.2 TiN および Ti 酸化物から TiC の分離

Table 4 によれば TiC は HNO₃ に可溶であるが、ほかには TiN, TiS, Ti 酸化物などすべて不溶である。このため沢村¹⁾は TiC と TiN その他との分離に HNO₃ を使用し、酸の濃度については 4~8N の範囲では変化がないとし、1+1 の HNO₃ を使用している。

本研究においても HNO₃ について検討を行なった。すなわち Table 5 の実験試料、合成試料-1 および炭素鋼単独の各試料とも、HCl(1+2) 30 ml で加熱分解したものの残査を使用し、これを濾紙ごとピーカーに入れ HNO₃(1+1) 20 ml あるいは HNO₃(1+2) 30 ml を加え、加熱し所定時間静かに煮沸する。以下前述 4.1(3) および(4)にしたがって操作し TiC としての Ti を定量する。ただし(4)におけるメスフラスコは 200 ml を使用した。また別に炭素鋼 1g に TiN 1.0mg および TiO₂ 1.0mg を加えた合成試料-2 についても、HCl 処理後の残査について同様な実験を行なった。この場合は(4)において 50 ml のメスフラスコを使用した。

この結果を Table 6 に示す。合成試料-1 について

みるに、HNO₃(1+1) では 10 min 以上、HNO₃(1+2) では 20 min 以上煮沸すれば計算値と等しい Ti が定量され、100% TiC が回収しうることが認められた。一方炭素鋼単独の結果から、炭素鋼中には TiC を含まないこと、および合成試料-2 の結果から、この条件では TiN, TiO₂ とも HNO₃(1+1) あるいは HNO₃(1+2) によつて分解されないことがわかり、この方法によつて TiN および TiO₂ から TiC が完全に分離できるといえると思う。

ただ実験試料の場合は合成試料の場合よりも TiC の分解が迅速で、容易のように考えられる。このことから実際試料中の TiN, Ti 酸化物、とくに後者は TiO₂ のような単一な状態では存在しないと考えられるので、これらも TiC 同様合成物よりも不安定で分解しやすいのではないかと懸念される。しかし実験試料の HNO₃(1+1) で加熱煮沸した場合、5~15 min 間では Ti 定量値に変化のないことは、ほぼその心配のないことを示すものであると思うが、本法では可及的その危険をさける意味で HNO₃(1+1) を使用し、煮沸時間を 5 min 間とすることとした。

5.3 TiN と Ti 酸化物の分離

Table 4 によれば Ti₂O₃ および TiO₂ は濃 H₂SO₄ に可溶であるが、TiN は不溶となつている。沢村¹⁾はこの事実を利用し、18N-H₂SO₄ 50 ml を用い白煙処理を行なつて TiN と Ti 酸化物との分離を行なつている。これに要する時間は約 3 hr で、長時間を要する不利があるばかりでなく、白煙処理によつて TiN の一部が分解する傾向のあるのが、追試の結果認められた。そこで既報²²⁾ Nb の炭窒化物と酸化物の分離に用いた HNO₃

Table 6. Separation of TiC from TiN and Ti oxides.

Sample	Decomposition of residue		Ti as TiC in residue			
	Reagents (ml)	Procedure (min)	Aliquot of sample solution	Absorbance	Ti found	Recovered (%)
Ti treated steel (Table 2) Sample taken : 1g	HNO ₃ (1+1) 20	Boil gently for 5	1/20	0.390	0.133%	
		" 10	"	0.385	0.132%	
		" 15	"	0.390	0.133%	
	HNO ₃ (1+2) 30	" 5	"	0.355	0.122 "	
		" 10	"	0.380	0.130 "	
		" 15	"	0.390	0.133 "	
		" 20	"	0.390	0.133 "	
Mixed sample-1 { Carbon steel : 1g TiC : 1.0mg TiN : 1.0mg TiO ₂ : 1.0mg	HNO ₃ (1+1) 20	" 5	(Ti in final sol.)	0.220	37.5 μg	94
		" 10	40 μg	0.235	40.0 "	100
		" 15	"	0.235	40.0 "	100
	HNO ₃ (1+2) 30	" 5	"	0.190	32.5 "	81
		" 10	"	0.210	36.0 "	90
		" 15	"	0.225	38.5 "	96
		" 20	"	0.235	40.0 "	100
		" 20	"	0.235	40.0 "	100
Carbon steel alone Sample taken : 1g	HNO ₃ (1+1) 20	" 15	1/5	0.005	0.000%	
	HNO ₃ (1+2) 30	" 20	"	0.005	0.000 "	
Mixed sample-2 { Carbon steel : 1g Tin : 1.0mg TiO ₂ : 1.0mg	HNO ₃ (1+1) 20	" 15	"	0.008	0.000 "	
	HNO ₃ (1+2) 30	" 20	"	0.007	0.000 "	

Table 7. Separation of TiN from Ti oxides.

Sample	Decomposition of residue		Ti as TiN in residue			
	Reagents (ml)	Procedure (min)	Aliquot of sample solution	Absorbance	Ti found	Recovered (%)
Ti treated steel (Table 2) Sample taken : 1g	HNO ₃ (1+1) 20	Boil gently for 5	1/5	0.085	0.007%	
	H ₂ O ₂ 5	" 10	"	0.088	0.008 "	
		" 15	"	0.090	0.008 "	
Mixed sample-1 { Carbon steel : 1g TiN : 1.0mg TiO ₂ : 1.0mg	"	" 5	(Ti in final sol.)	0.220	37.5 μg	97
		" 10	38.5 μg	0.225	38.5 "	100
		" 15	"	0.225	38.5 "	100
	"	"	"	0.225	38.5 "	100
Carbon steel alone Sample taken : 1g	"	" 10	1/5	0.005	0.000%	
Mixed sample-3 { Carbon steel : 1g TiO ₂ : 1.0mg	"	" 15	1/5	0.005	0.000%	

(1+1) と H₂O₂ の混酸による方法を、この場合にも試みた。

すなわち Table 6 の実験試料の HNO₃(1+1) 20 ml で 5 min 間煮沸、合成試料-1 の HNO₃(1+1) 20 ml で 10 min 間煮沸および炭素鋼単独の HNO₃(1+1) 20 ml で 15 min 間煮沸と同じ条件の操作で得た残査を使用し、これを前述 4.1(5) および (6) にしたがって操作し TiN としての Ti を定量する。ただし (5) において HNO₃

(1+1) および H₂O₂ による煮沸時間を種々に変え、合成試料-1 では (6) において 200 ml メスフラスコを使用した。また別に炭素鋼 1g に TiO₂ 1.0mg を加えた合成試料-3 についても、HCl 処理および HNO₃ 処理後の残査について同様の実験を行なった。

この結果を Table 7 に示す。このうち合成試料-3 の結果から、HNO₃(1+1) 20 ml と H₂O₂ 5 ml で 15 min 間煮沸した程度では TiO₂ は分解せず、また合成試料-

1の結果から、10 min間の煮沸で TiN は完全に分解し 100% 回収しうることがわかった。

この場合も TiC のさいと同様実際試料中の Ti 酸化物と実験用の TiO₂ とでは試薬に対する挙動の異なる懸念があるが、これも実験試料の結果から、そのおそれは少ないと考えられるので、本法では HNO₃(1+1)20 ml と H₂O₂ 5 ml で 10 min 間煮沸する方法を用いることとした。

5.4 Ti 酸化物の分解方法

Ti 酸化物の分解は一般に K₂S₂O₇ 溶融法によつて行なわれているが、この方法では残渣の強熱灰化、溶融、抽出などの操作を含み、手数と時間を要し、かつ空試験値の増大するおそれもある。よつて本法では Ti 酸化物の分解と同時に汚紙の分解も可能な HNO₃, HClO₄ および H₂SO₄ で分解する方法を利用することとし、つぎの実験を行なった。

Table 7 の実験試料、合成試料-1 および炭素鋼単独の 10 min間煮沸と同じ条件の操作で得た残渣を前述 4.1 (7) にしたがつて操作し、Ti 酸化物としての Ti を定量する。ただし合成試料-1 の場合は 100 ml メスフラスコを使用した。また上記の各残渣を乾燥後強熱灰化し、H₂SO₄ と HF で Si を揮散させたのち、K₂S₂O₇ 2g で溶融し H₂SO₄(1+9)30 ml で融塊を溶解する。冷却後、実験試料および炭素鋼単独の場合は 50 ml メスフラスコ、合成試料-1 の場合は 100 ml メスフラスコへ入れ、それぞれ標線まで水を加え、以下前述 4.2(1), (2)および(3) にしたがつて操作し酸化物としての Ti を定量する。

なお酸分解法では HNO₃ 20 ml, HClO₄ 5 ml およ

び H₂SO₄ 5 ml を使用²³⁾するのが普通であるが、本法では汚紙の使用量が多く HNO₃ 20 ml では汚紙の分解が完全に行なわれないので、40 ml とし必要に応じて追加するようにした。HClO₄ は微量でも残存すると呈色溶液に濁りを生じ、吸光度測定 of 支障となる²³⁾から完全に駆除する必要がある。また H₂SO₄ もなるべく少ないほうが白煙処理の時間が短縮できて便利である。そこで HClO₄ および H₂SO₄ の使用量について、あらかじめ検討した結果、HClO₄ 3 ml および H₂SO₄ 2 ml で十分であることを認めた。

これらの結果を Table 8 に示す。実験試料、合成試料-1 とともに、酸分解法、溶融法の両者は一致した結果が得られた。また合成試料-1 では両者とも計算値と等しい結果が得られ、100% の回収率を示している。したがつて酸分解法、溶融法とも Ti 酸化物の分解は完全であり Ti 酸化物の分解という点に関する限り優劣はないといえる。しかし本法では前述のような操作の簡便、迅速性の観点から酸分解法を採用することとした。炭素鋼中には Ti 酸化物の存在も認められなかった。

6. Ti の吸光光度定量方法

鉄鋼中の Ti の吸光光度定量方法には H₂O₂ 法²⁴⁾²⁵⁾, アリザリン S 法²⁴⁾, スルホサリチル酸法²⁵⁾, TOPO (tri-n-octyl-phosphine oxide) 抽出-チオシアン酸法²⁵⁾²⁶⁾, ハイドロキノン法²⁷⁾, クロモトロップ酸法²⁸⁾, DHPF (dihydroxy phenyl fluorone)法²⁹⁾, ジアンチピリルメタン法²³⁾³⁰⁾, など数多くの方法がある。これらのうち、H₂O₂ 法は古くから最も広く用いられているが、感度の

Table 8. Comparison of the decomposing method of Ti oxides.

Sample	Decomposing method	Ti as Ti oxide in residue			
		Aliquot of sample solution	Absorbance	Ti found	Recovered (%)
Ti treated steel (Table 2) Sample taken : 1g	Dissolved in HNO ₃ HClO ₄ and H ₂ SO ₄	1/5	0.024	0.002%	
	Fused with K ₂ S ₂ O ₇	1/5	0.023	0.002%	
Mixed sample-1 Carbon steel : 1g TiO ₂ : 1.0mg	Dissolved in HNO ₃ HClO ₄ and H ₂ SO ₄	(Ti in final solution) 60 μg	0.350	60.0 μg	100
	Fused with K ₂ S ₂ O ₇	60 μg	0.350	60.0 μg	100
Carbon steel alone Sample taken : 1g	Dissolved in HNO ₃ , HClO ₄ and H ₂ SO ₄	1/5	0.006	0.000%	
	Fused with K ₂ S ₂ O ₇	1/5	0.007	0.000%	

点で問題があり、微量の Ti の定量には不適当である。そのほかの方法も感度はよくても操作が繁雑であつたり、妨害成分が多かつたりして一長一短がある。これらに対してジアンチピリルメタン法は妨害成分が少なく操作が簡易であり、しかも感度がよく(分子吸光係数: 13000~18000)呈色も安定であつて、最近最もすぐれた方法として注目され、鉄鋼中の微量 Ti の定量に適用し良好な結果が得られている³¹⁾ので、本法でもこれを利用することとした。

ジアンチピリルメタン法を本法に適用するにあたり、鉄鋼の場合とは条件が異なるので、本法に最も適した操作法を確立するために、つぎの検討を行なつた。

6.1 HCl の共存量の影響

ジアンチピリルメタンは HCl 溶液において Ti^{4+} と作用して $[(DAM^*)H]_2[TiCl_4] \cdot 2H_2O$ の組成の波長 380~390m μ に吸収極大を有する黄色の錯塩を形成するといわれている。したがつて呈色にさいしては HCl の共存が必要であるが、このさいの HCl の濃度については 1~4N³²⁾、0.2~2N³³⁾の範囲が適当といわれ、鉄鋼の場合は 1N の HCl 溶液で呈色させている²³⁾。本法では常に HCl の濃度を一定とすることが困難であるから、どの範囲ならば一定の呈色が得られるかについて実験を行なつた。

Ti 標準液 2.0 ml (Tiとして40 μ g)を 50 ml メスフラスコにとり、HCl(1+1) 量の合計が 2~18 ml の範囲となるように各種の量の HCl(1+1) を加える。これに水を液量が 20 ml となるまで加え、つぎにアスコルビン酸溶液 (10%) 8 ml、ジアンチピリルメタン溶液 20 ml および水を標線まで加え Ti^{4+} を呈色させる。以下前述 4.2 (4) と同様に操作し吸光度を測定する。

この結果は Fig. 1 に示すごとくで、HCl(1+1)添加量 2~15 ml (約 0.2~1.5N) の範囲では同一吸光度が得られ、濃度の影響は認められなかつた。よつて本法では HCl(1+1) 量がこの範囲に入るように操作を規定した。

このため本法では固溶 Ti 定量の場合、試料を HCl (1+2) で分解し残渣を濾別したあと、濾液からただちに Ti^{4+} を呈色させることができ、ほかの方法に比し操作がいちじるしく簡易になつた。

6.2 H₂SO₄ の影響

鉄鋼の場合²³⁾は試料の分解に H₂SO₄(1+9) 5 ml を、ついで残渣の分解に H₂SO₄ 5 ml を使用し、これを 200 ml にうすめたのち、その 5~10 ml を分取しているから、呈色溶液 50 ml 中 0.25~0.5 ml の H₂SO₄ が常に共存することになる。これに対して本法では固溶 Ti

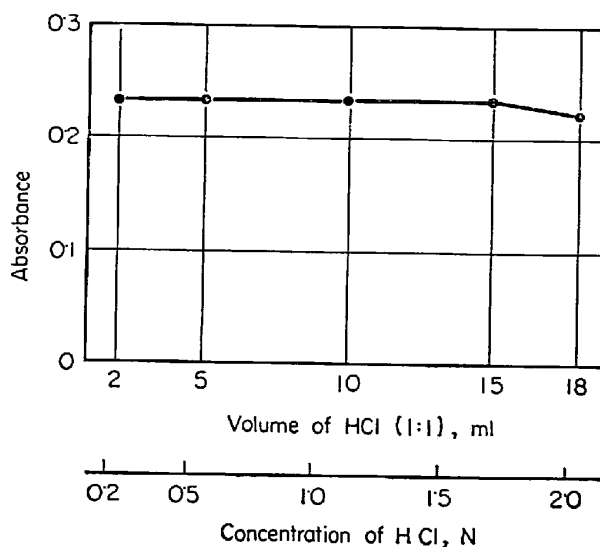


Fig. 1. Effect of HCl.

の場合は H₂SO₄ を使用せず、TiC そのほかの場合では呈色溶液 50 ml 中 0.1~0.4 ml の H₂SO₄ が共存し、H₂SO₄ の共存量がいちじるしく変化する。よつて H₂SO₄ の影響について検討を行なつた。

Table 5 の実験に使用した炭素鋼 1 g を前述 4.1 (1) および (2) にしたがつて操作したのち 10 ml ずつを分取し数個の 50 ml メスフラスコに入れる。つぎに別の数個の 50 ml メスフラスコに HCl(1+4) 10 ml ずつを入れる。これらの各メスフラスコに Ti 標準液 1.0 ml (Tiとして 20 μ g) およびアスコルビン酸溶液 (10%) 8 ml を加え Fe³⁺ を還元する。これに H₂SO₄(1+9) を 0~10 ml の範囲で加え、ついで HCl(1+1) 5 ml、ジアンチピリルメタン溶液 20 ml および水を標線まで加え Ti^{4+} を呈色させる。20 min 後空試験液を対照として波長 385 m μ における吸光度を測定する。

空試験液はそれぞれの条件においてジアンチピリルメタン溶液の添加のみを省略したものを使用する。

これらの結果を Table 9 に示す。Table 9 にみるとく、Fe の共存の有無にかかわらず、濃 H₂SO₄ に換算

Table 9. Effect of H₂SO₄.

Ti added (μ g)	Fe added (g)	H ₂ SO ₄ added (ml)	Ti found	
			Absorbance	Ti (μ g)
20	0	0	0.118	20
		0.1	0.120	20
		0.5	0.119	20
		1	0.120	20
	0.2	0	0.120	20
		0.1	0.118	20
		0.5	0.120	20
		1	0.120	20

* Diantipryl methane

して約0~1 ml の範囲ではなんら影響のないことがわかった。

6.3 共存元素の影響

ジアンチピリルメタン法は妨害成分の少ないことが特長の1つで、 Ni^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Zr^{4+} , Ce^{3+} , 希土類元素などは妨害しない。ただ Ni^{2+} , Cr^{3+} などの有色イオンが多量に共存する場合は空試験液によつて補正すればよい³⁰⁾。 Fe^{3+} および V^{5+} はアスコルビン酸で、 Mo^{6+} はヒドロキシルアミンで、それぞれ還元することにより妨害をさけることができる³⁰⁾。 Nb^{5+} はしゅう酸アンモニウムで隠蔽でき³²⁾, W^{6+} は2mg までは生じた白色沈殿を汙別すれば妨害とならない³²⁾といわれている。

これらのうち、鉄鋼中に通常含まれている Mn, Cu, Al, Ni, Cr, Co, V, Mo, Nb, W, Fe, さらに従来検討されていない Ta, Sn, Sb, Pb, As, および B について検討を行なった。

すなわち 50 ml メスフラスコにこれらの元素の一定量を含む溶液および Ti 標準液 1.0 ml (Ti として 20 μg) を加え、還元あるいは隠蔽を要する場合は、それぞれ必要な試薬を加えたのち、アスコルビン酸溶液(10%) 8 ml および HCl(1+1) の合計が約 10 ml となるように HCl(1+1)を加える。ついで、ジアンチピリルメタン溶液 20 ml および水を標線まで加え Ti^{4+} を呈色させる。20 min 後空試験液を対照として波長 385 m μ における吸光度を測定する。

空試験液はそれぞれの条件においてジアンチピリルメタン溶液の添加のみを省略したものを使用する。なお W の場合は呈色液中の沈殿を汉別したあと吸光度の測定を行なった。

この結果は Table 10 に示すごとくで、 Fe^{3+} は 200mg を還元するのにアスコルビン酸溶液 (10%) 15 ml を必要とするとの報告³²⁾もあるが、本法の条件では 8 ml で十分であつた。ただしアスコルビン酸は不安定であるから、溶液調製直後のものを使用する必要があつた。 Mo^{6+} は本法のように空試験液で補正する方法では、ヒドロキシルアミンを使用してもしなくても結果に差異は認められなかつた。 Ta^{5+} は Nb^{5+} 同様しゅう酸アンモニウムによつて隠蔽することができた。そのほかの成分はすべて本法の条件において実験した範囲の共存量では影響がなかつた。

6.4 検量線、その他

本法では固溶 Ti の場合のみ多量の Fe を含む HCl 溶液から、TiC そのほかの場合は Fe その他をほとんど含まぬ H_2SO_4 溶液から、それぞれ Ti^{4+} を呈色させて

Table 10. Effect of diverse ions.

Diverse ions added (mg)	Reagents added	Ti found (Ti : 20 μg)	
		Absorbance	Ti (μg)
Fe^{3+} 200		0.119	20
Mn^{2+} 0.4		0.119	20
Cu^{2+} 0.2		0.117	20
Al^{3+} 0.2		0.118	20
Ni^{2+} 4		0.118	20
Cr^{3+} 4		0.118	20
Co^{2+} 1		0.119	20
V^{5+} 0.4		0.119	20
Mo^{6+} {	1 NH_2OH solution (5%) 5 ml	0.118	20
	1 none	0.119	20
Nb^{5+} 0.2	Ammonium oxalate solution (3%) 2 ml	0.117	20
Ta^{5+} 0.1	"	0.118	20
W^{6+} 2		0.118*	20
Sn^{4+} 0.1		0.118	20
Sb^{3+} 0.1		0.118	20
Pb^{2+} 0.1		0.120	20
As^{3+} 0.1		0.118	20
B^{3+} 0.1		0.118	20

* Filter off the precipitate

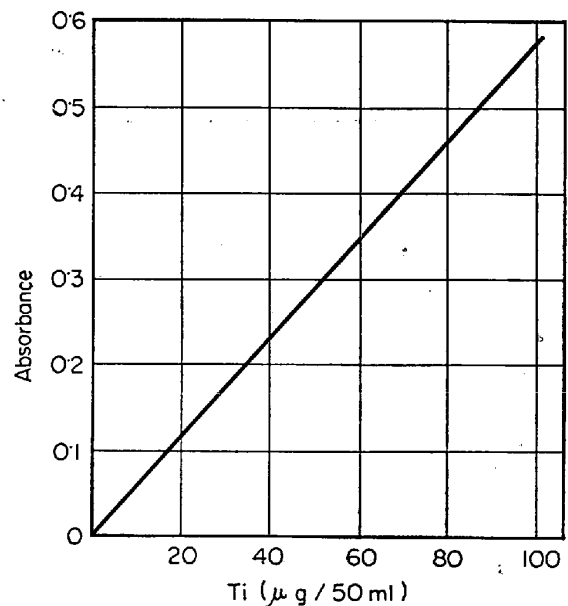


Fig. 2. Calibration curve at 385 m μ .

いる。これらの条件の差異も呈色に影響をおよぼさないのは前述のごとくであるが、空試験値は TiC, TiN および酸化物 Ti の場合差異は認められなかつたのに反し、固溶 Ti の場合のみほかと異なつた吸光度が得られた。よつて空試験液は前述 4.2(3) に規定したように 2 種類とした。

ジアンチピリルメタン溶液の濃度、使用量および吸光度測定波長についても検討を行なつたが、これは鉄鋼の場合と同一結果が得られ、鉄鋼の場合と同一条件で行なうこととしたので、検討経過については記述を省略す

Table 11. Chemical composition of samples (%).

Sample	C	Si	Mn	P	S	Cu	Cr	B	Ti
A	0.32	0.22	1.21	0.025	0.018		0.94		0.142
B	0.10	0.19	0.25	0.012	0.033	0.31		0.0010	0.038
C	0.17	0.26	0.62	0.019	0.032	0.33	0.57	0.0009	0.043

Table 12. Results of metallographic analysis of Ti in steel.

Sample	Ti as solid solution (%)	Ti as TiC (%)	Ti as TiN (%)	Ti as oxide (%)	Total (%)
Ti treated steel (Table 2)	0.005	0.133	0.008	0.002	0.148
A	0.017 0.017 0.017 Av. 0.017	0.099 0.099 0.098 0.099	0.018 0.018 0.018 0.018	0.007 0.007 0.007 0.007	0.141
B	0.014 0.014 0.014 Av. 0.014	0.018 0.019 0.019 0.019	0.003 0.003 0.003 0.003	0.001 0.001 0.001 0.001	0.037
C	0.019 0.019 0.019 Av. 0.019	0.020 0.020 0.020 0.020	0.007 0.007 0.007 0.007	0.000 0.000 0.000 0.000	0.046

る。つぎに前述 4.2(4) の操作によつて作製した検量線を Fig. 2 に示す。

7. 実際試料への適用

Table 11 に示す 3 種の鋼につき、本法によつて態別定量を行なつた。その結果を Table 12 に示す。なお、Table 12 には Table 2 の実験試料の結果をもまとめて併記した。

Table 11 中の A 試料は高周波炉で試験溶解した 10 kg の鋼塊を鍛造後切削試料を採取したもので、Table 2 の実験試料もこれと同じ方法で作製されたものである。ただ試料 A では鍛造後の熱処理は行なっていない。試料 B および C は平炉で製造した Ti および処理鋼で、レードル試料より直接切削試料を採取した。

Table 2 および Table 11 の Ti はジアンチピリルメタンによる鉄鋼中の全 Ti 定量法²³⁾による結果で、これらと Table 12 の態別定量の Ti の合計を比較すると、平均値においてほぼ等しい結果が得られている。このことは本法では態別分離が完全であることとともに、操作の過程においても Ti の損失のないことを物語るものであると思う。全操作に要する時間は 3 試料並行して行なつて約 4 hr であつた。

8. 結 言

Ti 処理鋼中の少量の Ti の態別定量法について検討し、つぎの結論が得られた。

(1) 固溶 Ti と TiC その他化合物 Ti の分離では、 H_2SO_4 分解法および HCl 分解法について検討し、HCl(1+2) で加熱分解するのが最も分離が完全であり、時間的にも有利であることを認めた。

(2) TiC と TiN および酸化物 Ti の分離では、従来の HNO_3 で分解する方法を検討し、 $\text{HNO}_3(1+1) 20 \text{ ml}$ で 5 min 間煮沸するのが最も適当であることがわかつた。

(3) TiN と酸化物 Ti の分離では、新たに $\text{HNO}_3(1+1)$ および H_2O_2 で分解する方法を試み、この方法で TiN は完全に分解し、しかも酸化物 Ti には作用せず、ほぼ完全に分離しうることを認めた。

(4) 酸化物 Ti の分解には HNO_3 , HClO_4 および H_2SO_4 によつて分解する方法を検討し、適当な酸の使用量を決定した。また従来の $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ 溶融法と比較して差異のないことがわかつた。

(5) これらの方法で分離した各形態の Ti の定量には、ジアンチピリルメタン吸光光度法の適用を試み、種

々操作条件について検討を行なった結果、簡易迅速に微量の Ti の定量を可能とする操作法を確立した。

文 献

- 1) 沢村, 津田: 鉄と鋼, 43 (1957), p. 471
- 2) 瀬川: 鉄と鋼, 52 (1966), p. 967
- 3) 斎藤: 鉄と鋼, 47 (1961), p. 707
- 4) 盛, 時実, 烏谷: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 2004
- 5) 渡辺, 福井, 加藤, 浅田: 鉄と鋼, 53(1967), p. 522
- 6) 天明, 水野: 鉄と鋼, 47 (1961), p. 455
- 7) 沢村, 盛, 鉄と鋼, 43 (1957), p. 31
- 8) 谷口, 山崎, 小栗, 菊地: 鉄と鋼, 51(1965), p. 2136
- 9) H. WENTRUP and G. HIEBER: Arch. Eisenhüttenw., 13 (1939), p. 69
- 10) E. L. EVANS and H. A. SLOMAN: J. Iron Steel Inst., 174(1953), p. 318
- 11) 千野, 中村, 常富, 瀬川: 鉄と鋼, 52(1966), p. 959
- 12) R. L. HADLEY and G. DERGE: Trans. AIME, 203 (1955), p. 55
- 13) 足立, 岩田, 吉田: 鉄と鋼: 53(1967) 5, p. 539
- 14) H. B. BEEGLY: Anal. Chem., 24(1952), p. 11
- 15) W. KOCH and J. BRUCH: Arch. Eisenhüttenw., 12(1938), p. 33
- 16) 成田: 神戸製鋼中研報告, No 1055 (1953)
- 17) C. D. HADGMAN: Handbook of Chemistry and Physics, 34ed. (1952, 1953)
- 18) 日本化学会: 化学便覧, (1958), (丸善)
- 19) P.C.L. THORNE and E. R. ROBERTS: Inorganic Chemistry, 6th ed., (1954)
- 20) 成田: 最新の分析化学, 第10集, (1958) (日刊工業新聞社)
- 21) JIS G 1228 (1954)
- 22) 若松: 鉄と鋼, 54 (1968) 10, s 647
- 23) 武井, 二村: 学振報告, 19委8645 (1967)
- 24) JIS G 1223 (1963)
- 25) 学振編: 鉄鋼迅速分析法, 続, 付解説, (1966), p. 165, p. 561, (丸善)
- 26) 神森, 小野: 分析化学, 14 (1965), p. 1158
- 27) 森田, 水野: 技術会誌(富士室蘭)8(1955), p. 19
- 28) 後藤, 渡辺: 金属学会誌, 19 (1955), p. 12
- 29) E. ASMNS, W. RICHLI and H. WUNDERLICH: Z. Anal. Chem., 199 (1964), p. 249
- 30) L. Yu. POLYAK: Zhur. Anal. Khim., 17(1962), p. 206
- 31) 二村: 学振報告, 19委 8744 (1968)
- 32) 荒川, 小西, 山本: 学振報告19委7758(1965)
- 33) 梶山, 山口: 学振報告, 19 委 8079 (1966)