

4. 結 言

Nb と Al が鋼に同時に添加された場合、Nb は窒化物と同時に炭化物生成元素でもあるので Nb-Al-C-N の四成分系で論ずる必要がある。この観点から四成分系の計算方法を確立し、種々の Nb, Al, C, N 含有量における Nb-Al-C-N 系での炭、窒化物の溶け込み、析出挙動がどのようになるかを従来の熱力学データーを参考にして計算し、実用鋼の品質向上、新製品開発の際の基礎資料を作成した。

またこれらの計算結果が実際の実験値と一致するかどうかについて検討した結果、NbN, AlN についてはほぼ一致することがわかったが NbC については高温側 (1000°C 以上) で計算値が実験値より若干高めになることがわかった。以上のことを考慮して、これらの計算結果を考察した結果つぎのようなことがわかった。

(1) 実用鋼の組成に相当する $C \geq 0.10\%$, $N = 0.006\%$ の範囲では Nb は窒化物よりむしろ炭化物を生成しやすい。

(2) Nb と Al が鋼に同時添加された場合 $C \geq 0.10\%$, $N = 0.006\%$ ないし 0.01% の範囲では NbC と AlN のみが生成する。

文 献

- 1) W. KOCH: Beiträge zur Metallkundlichen Analyse, 1949 Verlag Stahl U. Eisen
- 2) K. BUNGARDT: Arch. Eisenhüttenw., 29 (1958) 6, S 359
- 3) E. ZIMMERMANN: Arch. Eisenhüttenw., 31 (1960), S 587
- 4) R. P. SMITH: Trans. AIME, 224 (1962), p. 190
- 5) L. S. DARKEN and R. B. SMITH: J. Metals, (1951), p. 1174/1179
- 6) R. P. SMITH: Trans. AIME, 236 (1966), p. 220

543.21:543.422.5:546.882:669.14+018.295

高張力鋼中のニオブの態別定量*

若 松 茂 雄**

Metallographic Analysis of Niobium in High Strength Steel

Shigeo WAKAMATSU

Synopsis:

A new, simple and reliable method has been developed for metallographic analysis of Nb in high strength steel.

The procedure is as follows:

1. Separation of Nb
 - a) Dissolve 1 g of sample in 40 ml of HCl (1 : 1) at room temperature. Filter and wash with water.
 - b) Dilute the filtrate to 250 ml with water, add 10 ml of phytin solution (1%), and boil for 10 min, and allow to stand for 5 min. Filter and wash 2 or 3 times with hot water.
 - c) Return the paper and precipitate to the beaker, add 20 ml of HNO₃, 3 ml of HClO₄, and 2 ml of H₂SO₄ (1 : 1), and evaporate to a sirup, and determine Nb as solid solution as described in Section 2 a) to c).
 - d) Transfer the paper and residue (Paragraph a) to the beaker, add 20 ml of HNO₃ (1 : 1) and 5 ml of H₂O₂, and boil for 5 min. Filter and wash 2 or 3 times with hot water.
 - e) Add 2 ml of H₂SO₄ (1 : 1) to the filtrate and evaporate to a sirup, and determine Nb as carbide as described in Section 2 a) to c).
 - f) Transfer the paper and residue (Paragraph d) to the beaker, add 20 ml of HNO₃, 3 ml of HClO₄, and 2 ml of H₂SO₄ (1 : 1), and evaporate to a sirup, and determine Nb as oxide as described in Section 2 a) to c).
2. Photometric determination of Nb
 - a) Dissolve each of the salt of section 1-c), e) and f) in 20 ml of tartaric acid solution (20%) and 10 ml of HCl (1 : 1) and dilute to 100 ml in a volumetric flask.
 - b) Transfer 5 ml portion of solution to 50 ml volumetric flask, add 15 ml of water, and 2 ml of thio-glycolic acid solution (10%), mix, allow to stand for 2 min, and then, add 10 ml of HCl (1 : 1), 5 ml of EDTA solution (1%), 5 ml of acetone and 2 ml of sulfochloro phenol S solution (0.05%).
 - c) Warm to 60 to 70°C for 5 min, cool, dilute to the mark, and mix. Measure the absorbance against water at 650 mμ.

(Received Oct. 14, 1968)

* 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

1. 結 言

低炭素鋼、中炭素鋼あるいは低合金鋼に微量の Nb を添加すると、降伏強さ、引張り強さなどがいちじるしく向上することは周知のとおりである。この原因として結晶粒の微細化¹⁾²⁾、析出硬化³⁾、固溶体硬化⁴⁾など種々な説があるが、最近では前 2 者の説が多く支持されている⁵⁾⁶⁾。特に最も一般的となつている熱間圧延のまま使用される Nb 処理鋼、すなわち 0.02~0.05% 程度の Nb を添加した 50~60 kg/mm² の高張力鋼の場合は、主として Nb 炭化物あるいは炭窒化物による析出硬化現象にもとづくとする説⁷⁾が支配的である。しかし、これらの Nb 化合物の析出過程は不明であり、析出位置、分布状態などを左右する因子もわかっておらず、析出硬化機構の詳細はまだ十分解明されていない。

それにもかかわらず現在この種の高張力鋼はかなり多量に生産され市販されているが、その製造にあたっては造塊、熱間圧延などの工程における諸条件の設定を多く経験に依存し、理論的な裏付けが十分でないため、工程管理にも不安定な要素を包蔵している。したがって Nb 化合物の析出硬化機構の解明は緊要な研究課題となつて

いる。鋼中の Nb の態別定量はこの研究の一手段として欠くべからざるものではあるが、関根ら⁸⁾も“残査分析による NbC の定量結果は必ずしもその強度を consistent に説明するものではない”と述べているように、従来の態別定量は満足すべき成果をあげていないのが実状である。これは強度を支配する因子が Nb 化合物の析出量ではなく、析出状態であるためではないかと考えられる。一方関根ら⁸⁾の指摘する、微細 Nb 化合物の不十分な回収、あるいは Nb 化合物間相互の分離の不可能なことなど、態別定量法自体の不備にもとづく面もあるようにも

思われる。

著者は分析の立場からこの研究に寄与するために、まずより完全な信頼性の高い鋼中の Nb の態別定量法の確立を目的とし、微量分析に適する最新の Nb の吸光光度定量法⁹⁾を用い種々検討を行なつた。その結果 Nb 化合物の分離法について若干の新しい知見をえた。この事実を利用し操作の簡易な、しかも信頼性のある Nb 化合物の分離ならび定量法を規定しえ、ほぼ所期の目的を達することができた。この経過を報告し参考に供する。

2. 鋼中に存在する Nb 化合物について

鋼中の Nb がどのような形態で存在するかは、鋼の組成、製造方法、熱処理方法などによつて異なり一定でないことはいうまでもないが、今井ら¹⁰⁾は Table 1 に示す成分範囲の鋼中の Nb 化合物を電解法で抽出し X 線回折で同定した結果、格子定数 4.457 Å の面心立方晶で、N をわずかに固溶した NbC であるとしている。このほかわずかながら Nb₂O₅ に相当する回折線も認められたと報告している。川村ら¹⁰⁾は同じく Table 1 に示した成分範囲の鋼中の Nb 化合物を冷 HCl 法で抽出し X 線回折で同定した結果、格子定数 4.437~4.453 Å 範囲の δ-Nb(C, N) の一相のみ得られ、他は溶液から固溶 Nb がごくわずかに定量される程度で、酸化物 Nb はまったく認められなかつたとしている。盛ら¹¹⁾はその報告のなかにおいて、同じく Table 1 に示すような N あるいは C の含量のいちじるしく少ない 2 種類の鋼を冷 HCl 法で処理し、抽出した残査を X 線回折で同定した結果、前者では NbC_{0.8}N_{0.07}、後者では NbC_{0.66}N_{0.24} 程度と概算される炭窒化物が析出するとし、また、Nb-C 系、Nb-C-N 系、Nb-N 系などいずれの鋼においても微量の tapiolite [(Fe, Nb)O₂ あるいは FeO·Nb₂O₅ で表わされる Nb の酸化物系化合物] が存在すると述べている。

Table 1. Chemical composition of specimens used by various investigators (%).

Investigators	C	Si	Mn	P	S	Cu	Al	Nb	N	O
IMAI et al. ⁸⁾	0.17 ~0.20							0.023 ~0.091	0.004 ~0.007	0.0020 ~0.0057
KAWAMURA et al. ¹⁰⁾	0.11 ~0.18	0.04 ~0.28	1.09 ~1.30	0.010 ~0.015	0.010 ~0.014	0.10 ~0.12	(sol. Al) 0.004 ~0.033	0.025 ~0.060	0.0077 ~0.0135	
MORI et al. ¹¹⁾ (1)	0.081 ~0.090	≒0.05		<0.01	≒0.010		≒0.001	0.531 ~0.817	0.0024	0.001 ~0.003
(2)	0.008	≒0.05		<0.01	≒0.010		≒0.001	0.202	0.020	0.001 ~0.003
WAKAMATSU	0.11 ~0.20	0.25 ~0.45	0.80 ~1.30	<0.040	<0.040	<0.30	0.010 ~0.020	0.020 ~0.045	0.005 ~0.010	

Nbの硫化物については同じく盛ら¹²⁾¹³⁾が、鋼中のS/Nb mol比が大なる場合(=2)にはNbSが生成し、小なる場合(<1)には異なつた硫化物を生成するが、硫化物生成傾向はNbよりMnのほうが大であるから、MnSを生成するに十分なMnを添加すれば硫化物Nbの生成を防止することができる、という意味のことを述べている。

本研究で対象としている鋼種は同じくTable 1に示す範囲のMn系高張力鋼である。この種の鋼には上述の諸報告から単純なNbの炭化物あるいは窒化物は存在せず、炭窒化物の生成することが推察され、また、Mnの含有量が多いから硫化物Nbは生成しないと考えられる。酸化物Nbの存否については各研究者の結論が一致していないが、X線回折で存在が認められなかつたからといって存在しないと断定するのは危険である。一応存在するものとして検討を行なうのが無難である。よつて本研究では、固溶Nb、炭窒化物Nbおよび酸化物Nbの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

当社で製造している高張力鋼のうち、Table 2に示す2種を用いた。これらは圧延のままで熱処理は行なっていない。この圧延材をボール盤で切削し、その切片(厚さ0.3 mm以下)を実験に使用した。

3.2 試薬

主たるもののみをつぎにあげる。

(1) フィチン溶液: フィチン(同仁薬化学研) 5 gに水 300 ml および HClO_4 10 ml を加えて加熱溶解し、沝紙(5種A)を用いて沝過したのち、水を加えて 500 ml とする。

(2) スルホクロロフェノールS溶液: スルホクロロフェノールS(同仁薬化学研) 0.1 gを水 200 ml に溶解する。

(3) Nb_2O_5 : 99.5% 以上(守随), $\text{HNO}_3(1+1)$ および H_2O_2 で処理、沝過、洗浄、乾燥、強熱後、200メッシュ以下に粉碎して使用。

(4) Nb標準液: Nb_2O_5 0.1432 gを白金皿にとり、

$\text{H}_2\text{SO}_4(1+1)$ 5 ml, HF 10 ml および HNO_3 数滴を加えて加熱分解する。ひきつづき加熱して H_2SO_4 白煙を発生させる。冷却後、酒石酸溶液(10%) 20 ml を加え塩類を溶解し 500 ml メスフラスコへ入れる。酒石酸溶液(0.8%)を標線まで加える。

3.3 装置

分光光電光度計: 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

4.1.1 冷 HCl 法

(1) 試料 1 g をビーカーにはかりとり、 $\text{HCl}(1+1)$ 40 ml を加え室温で静置して分解する。磁石を用い地鉄の分解完了を認めたならば沝紙(5種A)に少量の沝紙パルプを加えたもので沝過し、塩素イオンの反応を認めなくなるまで水で洗浄する。

(2) 沝液および洗液に水を加えて液量を約 250 ml とする。これにフィチン溶液 7 ml を加え加熱し約 10 min 間煮沸する。室温で約 5 min 間放置したのち沝紙(5種A)に少量の沝紙パルプを加えたもので沝過し温水で2~3回洗浄する。沝洗液は捨てる。

(3) 沈殿は沝紙ごと元のビーカーに入れ、 HNO_3 20 ml, HClO_4 3 ml および $\text{H}_2\text{SO}_4(1+1)$ 2 ml を加え加熱して沈殿および沝紙を分解する。ひきつづき加熱しほとんど乾固近くまで濃縮し HNO_3 および HClO_4 を駆除する。以下後述 4.2 (1)~(3)にしたがつて操作し固溶Nbを定量する。

(4) 前記(1)の残査を沝紙ごと別のビーカーに入れ $\text{HNO}_3(1+1)$ 20 ml および H_2O_2 5 ml を加え静かに加熱分解する。煮沸するにいたり気泡が盛んに発生し黒色の残査が完全に分解し、沝紙片が純白色になつたならば加熱をやめ、温水 20 ml を加え沝紙(5種A)を用いて沝過し温水で2~3回洗浄する。

(5) 沝液および洗液に $\text{H}_2\text{SO}_4(1+1)$ 2 ml を加え加熱濃縮し、濃厚な H_2SO_4 白煙を発生するにいたらせ HNO_3 および H_2O_2 を駆除する。以下後述 4.2 (1)~(3)にしたがつて操作し炭窒化物Nbを定量する。

(6) 前記(4)の残査を沝紙ごと元のビーカーに

Table 2. Chemical composition of samples (%).

Sample No	C	Si	Mn	P	S	Cu	Cr	sol. Al	insol. Al	Nb	N
1	0.17	0.20	0.90	0.020	0.018	0.22	0.17	0.0071	0.0054	0.040	0.0074
2	0.13	0.35	1.27	0.014	0.012	0.22	0.09	0.0133	0.0041	0.045	0.0082

入れ HNO_3 20 ml, HClO_4 3 ml および $\text{H}_2\text{SO}_4(1+1)$ ml, 炭窒化物 Nb 定量のさいは 100 ml メスフラスコを 2 ml を加え加熱して, 残渣および汚紙を分解する. ひきつづき加熱しほとんど乾固近くまで濃縮し HNO_3 および HClO_4 を駆除する. 以下後述 4.2 (1)~(3) にしたがって操作し酸化物 Nb を定量する.

4.1.2 I-メタノール法^{注1)}

(1) 試料 1 g をビーカーにはかりとり, I 8 g およびメタノール 120 ml を加え磁気攪拌器またはプロペラ攪拌器で攪拌しながら室温で分解する. 磁石を用い地鉄の分解完了を認めたならば汚紙 (5 種 A) に少量の汚紙パルプを加えたもので汚過し, 最初はメタノールで, ついで水で I の反応を認めなくなるまで洗浄する. 汚洗液は捨てる.

(2) 残渣を汚紙ごととのビーカーに入れ, 以下前記 4.1.1 (4)~(6) にしたがって操作し, 炭窒化物 Nb および酸化物 Nb を分離する.

4.2 定量操作

(1) 前記 4.1.1 (3), (5) および (6) で H_2SO_4 白煙処理したあとの溶液を冷却したのち, 酒石酸溶液 (10%) 20 ml および $\text{HCl}(1+1)$ 10 ml を加え加熱して塩類を溶解する. 冷却後メスフラスコ^{注2)} に入れ標線まで水を加える.

(2) これより一定量^{注3)} を正確に分取し 50 ml メスフラスコへ入れる. これに水 15 ml およびチオグリコール酸 (10%) 2 ml を加え振りまぜ約 2 min 間放置する. つぎに $\text{HCl}(1+1)$ 10 ml, EDTA 溶液 (1%) 5 ml, アセトン 5 ml およびスルホクロロフェノール S 溶液 2 ml を加える.

(3) 60~70°C の水浴中で約 5 min 間加温したのち冷却し標線まで水を加える. 溶液の一部を吸収セルにとり, 水を対照として波長 650 m μ における吸光度を測定する. あらかじめ作製してある検量線より Nb 量を求める.

(4) 検量線の作製: 汚紙 (5 種 A) 1 枚および Nb 標準液を 0.5~4 ml の範囲で数個ビーカーにとり, HNO_3 20 ml, HClO_4 3 ml および $\text{H}_2\text{SO}_4(1+1)$ 2 ml を加え加熱して汚紙を分解する. ひきつづき加熱し濃厚な H_2SO_4 白煙を発生するにいたらせ HNO_3 および HClO_4 を駆除する. 以下上記 4.2 (1)~(3) にしたがって操作し吸光度を測定し, Nb 量との関係線をえがく.

ただし, この場合 (注 2) では 100 ml メスフラスコを使用し, (注 3) では 5 ml を分取する.

(注 1) I-メタノール法は固溶 Nb の定量を必要とせず, かつ迅速を要するときに適用する.

(注 2) 固溶 Nb および酸化物 Nb 定量のさいは 50

使用する.

(注 3) 炭窒化物 Nb のさいは 5 ml, 固溶 Nb および酸化物 Nb のさいは 10 ml を分取する.

5. 実験および考察

5.1 固溶 Nb と化合物 Nb の分離

地鉄から炭化物, 窒化物などの化合物 Nb を分離するのに従来 Br-エステル法¹⁴⁾, Br-メタノール法¹⁵⁾ などのハロゲン法, 0.5N, HCl ¹⁶⁾, 10% HCl -アルコール¹⁵⁾, 3% NH_4F 溶液¹⁵⁾ などを用いる電解法も一部で利用されているが, 現在では酸分解法が最も多く用いられている.

盛ら¹⁶⁾は低合金鋼中の化合物 Nb の抽出分離に関する研究において, 酸分解法を検討しつぎの方法を提案した. 旋削試料 1 g につき 10~20°C の HCl (6N) を 40 ml の割合で加え室温で静置して分解する. 地鉄分解後ただちに石綿を用いて汚過, 洗浄する. 汚液中より可溶性 Nb を, 残渣中より不溶性 Nb を, それぞれ JIS¹⁷⁾ のピロガロール吸光光度法に準じて定量する.

この方法はその後多くの研究者によつて利用されている^{18)~20)}. 最近川村ら¹⁰⁾ も, 化合物 Nb の抽出分離法として I-メタノール法, 定電位電解法および冷 HCl 法を検討し, 冷 HCl 法が他の方法に比し酸不溶性 Nb が全 Nb 量に最も近い値を得, かつ, この酸不溶性 Nb 中に X 線回折の結果, 金属 Nb を全く認めなかつたことから, 盛ら¹⁶⁾と同じ冷 HCl 法を推奨している. ただ, 川村ら¹⁰⁾は Nb の定量には PAR [4-(2 ピリジルアゾ) レゾルシノール] 吸光光度法²¹⁾を用いている.

I-メタノール法では冷 HCl 法に比し不溶解残渣中の Nb が減少する. すなわち炭窒化物 Nb の一部が分解する傾向があるといわれている¹⁰⁾が, I-メタノール法操作の詳細が不明であり, I-メタノール溶液の濃度, 温度, 攪拌の有無など操作条件に疑問の点が多いので, Table 2 の試料 1 および 2 を用いて冷 HCl 法と I-メタノール法の比較を行なつた.

冷 HCl 法は盛ら¹⁶⁾ および川村ら¹⁰⁾の方法に準じて, 前述 4.1.1 (1) の操作を規定し, I-メタノール法は筆者が以前 AIN の分離に用いた方法²²⁾ に準じて, 前述 4.1.2 (1) の操作を規定し, Nb の定量方法は筆者が別に報告したフィチン分離-スルホクロロフェノール S 法⁹⁾ に準じて, 前述 4.2 (1)~(3) の操作を規定し, これらの方法により, それぞれ抽出分離ならびに定量を行なつた.

ただし, この実験においては 4.1.1 の操作中 (4) およ

Table 3. Comparison of extraction methods.

Method	Sample No	Aliquot of sample solution	Nb in filtrate		Aliquot of sample solution	Nb in residue		Time for extraction (hr)
			Absorbance	Nb (%)		Absorbance	Nb (%)	
Cold HCl method	1	1/5	0.070 0.070	0.000 0.000	1/20	0.235 0.235	0.040 0.040	150~170
	2	1/5	0.170 0.170	0.006 0.006	1/20	0.230 0.230	0.038 0.038	150~170
I-methanol method	1				1/20	0.235 0.230	0.040 0.038	5~10
	2				1/20	0.225 0.230	0.037 0.038	5~10

び(5)の操作を省略し、(1)残査をただちに(6)によって処理した。すなわち炭窒化物 Nb と酸化物 Nb の含量を定量した。

なお、鋼中に析出する炭化物は非常に微細である²⁰⁾とのことであるが、冷 HCl あるいは I-メタノール溶液で処理して得られる残査は凝集し数個の大粒の沈殿を形成し、微細な状態で浮遊するのは認められなかった。そこで、5種A、5種A+汚紙パルプ、5種C、および5種C+汚紙パルプの4種の汚紙を用いて抽出残査を汚過した結果を比較したところ、5種Aのみの場合は明らかに異常値を得たが、他はすべて同一値が得られた。よつて抽出残査の汚過には5種Aに汚紙パルプを加えたものを使用することとした。酸化物 Nb 分離の場合も5種Aで十分であった。

この結果は Table 3 に示すごとくで、冷 HCl 法と I-メタノール法の比較では、試料 1, 2 とも両者ほぼ一致した値が得られ、I-メタノール法が特に化合物 Nb を分解する傾向のあるということは認められなかった。

試料 1 についてみると、冷 HCl 法の場合、HCl 抽出液中に Nb の存在が認められなかった。このことは、この試料中には固溶 Nb は存在しないことを物語るものであると同時に、冷 HCl 法では炭窒化物 Nb、酸化物 Nb など化合物 Nb に作用せず、これらが完全に残査として残り抽出分離されることを示すものであると思う。しかし、この結果から冷 HCl 法では固溶 Nb の分解が不完全になるのではないかとの疑問も一方で生じる。この点を検討するために、Nb を添加していない同じ Mn 系の高張力鋼 1g と純度 99.5% 以上の金属 Nb 1.0 mg を前記 4.1.1 (1) によつて処理し、残査中から Nb を定量した。この結果残査中からは全く Nb は検出できなかった。

つぎに試料 2 についてみると、この場合は HCl 抽出

液中から 0.006% の Nb が定量された。これは試料 1 および検討実験の結果からみて、この条件で固溶 Nb の分解が不完全で残査中に固溶 Nb の一部が残存しているとは考えられず、また反対に化合物 Nb の一部が分解し固溶 Nb の結果に加算されているとも思われないので、試料中の固溶 Nb の量を完全に示しているといえる。

I-メタノール法の化合物 Nb の結果が、この冷 HCl 法の値とほぼ一致するということは、I-メタノール法もまた固溶 Nb と化合物 Nb の分離は完全であることを物語るものであると思う。

冷 HCl 法は固溶 Nb の定量が一試料から化合物 Nb と連絡して容易にでき、操作も簡易である利点もあるが、分解に長時間を要する欠点がある。川村ら¹⁰⁾は 50hr 内外、盛ら¹⁰⁾は 70~80hr を要すると報告しているが、筆者の場合は試料の形状が適当でなかったためか Table 3 にみるように 150~170hr を要した。これに対し I-メタノール法では 5~10hr で分解が完了した。全 Nb 量が既知であるか、固溶 Nb の定量を必要としないときで迅速を要する場合は I-メタノール法が便利である。

5.2 炭窒化物 Nb と酸化物 Nb の分離

Nb の酸化物のうち安定なのは NbO、NbO₂ および Nb₂O₅ の 3 種である。これらのうち、鋼中に存在するのは主として Nb₂O₅ であると推測されている⁶⁾²⁹⁾。しかし、前述のように、Fe との複合酸化物として存在する¹¹⁾可能性もあり、結論は一致していない。著者が今回使用した Table 2 に示す 2 種の実験試料より得られた残査について、X線回折で調べた結果でも、はつきりした回折線は得られなかった。したがって、鋼中の Nb の酸化物がどのような形態で存在するか不明であるが、Table 4 から NbO₂ あるいは Nb₂O₅ いずれの形態で存在するとしても、化学的性質はほぼ同様と考えられるので、Nb₂O₅ として存在するものとして以下の検討を行なつ

た.

従来炭化物 Nb, 窒化物 Nb あるいは炭窒化物 Nb と酸化 Nb の分離に関する報告はほとんどない. 多くは両者の含量を定量し, 酸不溶性 Nb とするか, あるいは酸化 Nb を無視し, すべてを炭窒化物 Nb としている. Nb の各化合物の酸, アルカリに対する挙動を成田の総説²³⁾より摘記すると Table 4 のごとくで, 両者を分離可能な試薬は知られておらず, 化学的には分離不可能と考えられていたためかもしれない.

この分離方法に関し最近川村ら¹⁰⁾ は, 各種の濃度の HCl, HNO₃, H₂SO₄, HClO₄, HF およびこれらの混酸を用いて検討した結果, NH₄F-HF (2%) 30 ml と H₂O₂ (15%) 10 ml で処理する方法を提案している. 筆者は予備実験において純 Nb₂O₅ を用いて, この方法を検討したところ, Nb₂O₅ の場合若干分解する傾向のあるのを認めた. そこで新たに完全な分離用の試薬を見いだす目的で, つぎの 3 種の混酸を調製し, これらについて検討を行なった.

A: HCl (1+1) 20 ml と H₂O₂ (30%) 5 ml を混合

B: HNO₃ (1+1) 20 ml と H₂O₂ (30%) 5 ml を混合

Table 4. Solubility of Nb compounds.

Nb compounds	Insoluble	Soluble
Nb C	H ₂ O, Acids	HNO ₃ +HF
Nb N	H ₂ O, HNO ₃ Dil. HCl, Dil. H ₂ SO ₄	HNO ₃ +HF, Hot NaOH sol.
Nb O ₂	H ₂ O, Acids	Alkali
Nb ₂ O ₅	H ₂ O, Acids	HF, H ₂ SO ₄ +HF, H ₂ SO ₄

C: HCl (1+1) 20 ml と HNO₃ 2 ml を混合

試料 1 および 2 を前記 4.1.2 の I-メタノール法によって処理し固溶 Nb を分離したあとの残渣を濾紙ごとビーカーに入れ, 一部にはこれに Nb₂O₅ 1.0 mg を加え, ついで上記 A, B, C の混酸をそれぞれ別個に加え, 以下前述 4.1.1 (4)~(6) にしたがって操作し炭窒化物 Nb および酸化 Nb を定量する.

この結果は Table 5 に示すごとくである. Table 5 の結果のうち試料 2 についてみると, Nb₂O₅ を加えない場合, 混酸 A, B とも炭窒化物 Nb 定量値は Table 3 中の I-メタノール法の全化合物 Nb 定量値と一致した値が得られ, かつ, 酸化 Nb は定量されなかった. このことはこの試料中に酸化 Nb は存在しないか, または, 存在したとすれば完全に分解し炭窒化物として合算されたか, のいずれかであることを物語るものである. 混酸 C では混酸 A, B に比し若干低値を得て, その残りが酸化 Nb として定量されている. もし, この混酸 C が炭窒化物 Nb を完全に分解しうるとすれば, この混酸 C が最も適当であることになるが, これだけの結果から早急に結論を出すことはできない. 一方, Nb₂O₅ を加えた場合, 混酸 A では加えない場合に比し高値を得て, 明らかに Nb₂O₅ の一部が分解し結果に加算されたことを示している. 混酸 B では炭窒化物 Nb 定量値は Nb₂O₅ を加えない場合と変化なく, しかも, 酸化 Nb 定量値は Nb₂O₅ 添加量 (Nb₂O₅ 1.0 mg は試料 1 g 中 Nb として 0.07% に相当する) と一致した結果が得られている. このことは混酸 B は炭窒化物 Nb を完全に分解し, しかも, 酸化 Nb には作用しないことを示すものである. 混酸 C では Nb₂O₅ を加えない場合と変化なく低値を示して

Table 5. Separation of Nb-carbonitride from Nb-oxide.

Sample No	Nb ₂ O ₅ added (mg)	Mixture	Aliquot of sample solution	Nb in carbonitride		Aliquot of sample solution	Nb in oxide	
				Absorbance	Nb (%)		Absorbance	Nb (%)
1		A	1/20	0.235	0.040	1/5	0.085	0.001
		B	〃	0.225	0.037	〃	0.120	0.003
		C	〃	0.195	0.030	〃	0.235	0.010
	1.0	A	〃	0.315	0.058			
		B	〃	0.225	0.037			
		C	〃	0.200	0.032			
2		A	〃	0.230	0.038	1/5	0.070	0.000
		B	〃	0.230	0.038	〃	0.070	0.000
		C	〃	0.200	0.032	〃	0.190	0.007
	1.0 (Nb : 0.07%)	A	〃	0.300	0.055	1/20	0.390	0.070
		B	〃	0.230	0.038			
		C	〃	0.205	0.033			

A: HCl (1+1) 20ml+H₂O₂ (30%) 5ml, B: HNO₃ (1+1) 20ml+H₂O₂ (30%) 5ml, C: HCl (1+1) 20ml+conc. HNO₃ 2ml.

いる。このことは混酸 B の結果と対比して、この結果のほうが正しいとはいえず、混酸 C では炭窒化物 Nb の分解が不完全のため低値を得ていると考えるのが妥当であることを示しているものと思う。

試料 1 についても試料 2 と同様な結果を得て、混酸 B の場合が最も良好な値を示している。

したがって、混酸 B が炭窒化物 Nb の分解が完全であり、かつ、酸化物 Nb に作用せず、両者の分離には最も適当であるといえる。よつてこの混酸を使用することとした。この混酸を加え前述 4・1・1 (4) にしたがって操作し、溶液が煮沸してから約 5 min の加熱で十分であつた。しかし、それ以上約 10 min 間煮沸をつづけても結果に影響なかつた。酸化物 Nb はこの試薬に対しかなり安定であるといえる。

5.3 酸化物 Nb の分解

Nb_2O_5 の分解は通常 HF, H_2SO_4 , HF と H_2SO_4 などの酸による処理、あるいは $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ などによる溶融によつて行なわれている。本法では酸化物 Nb と同時に濾紙をとともに分解する必要があるため、これらの酸処理法は適用できず、 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ 溶融法も長時間を要するので好ましくない。そこで、 HNO_3 20 ml, HClO_4 5 ml および H_2SO_4 5 ml の混酸²⁴⁾の適用を試み、この方法により濾紙および酸化物 Nb を完全に分解しうるのを認めた。ただし、本法で用いるスルホクロロフェノール S 吸光光度法では、多量の H_2SO_4 の使用は障害になると、分解濃縮に時間を要するので、 H_2SO_4 および HClO_4 の使用量をへらし、 HNO_3 20 ml, HClO_4 3 ml および H_2SO_4 (1+1) 2 ml とした。これはフィチンによる Nb の沈殿の分解にも適用したが、いずれの場合も分解は完全であつた。

5.4 Nb の吸光光度定量

Nb の吸光光度定量法は周知のように数多くの方法があるが、いずれも妨害成分が多く分離に手数を要し、かつ呈色の不安定なものが多い。これらに対し最近報告されたスルホクロロフェノール S 法²⁵⁾²⁶⁾はチオシアン酸法、PAR 法などに匹敵する高い感度 (K: 33000) を持ち、しかも妨害成分が少なく、呈色も安定であるので注目されている。筆者はさきに鉄鋼中の Nb の吸光光度定量法として、フィチン分離法²⁴⁾²⁷⁾により Fe その他から Nb を分離したのち、このスルホクロロフェノール S によつて Nb を呈色させる方法を考案し報告⁹⁾した。

本法でも Nb の定量にこの方法を応用したが、詳細は別に報告⁹⁾しているので、ここでは本法に应用するため新たに検討した部分のみ記述する。

5.4.1 フィチンによる Nb の分離

二村²⁴⁾は H_2SO_4 酸性溶液から Fe^{2+} 共存において、筆者⁹⁾は HCl 酸性溶液から Fe^{3+} 共存において、それぞれフィチンにより Nb を沈殿させ Fe その他から Nb を分離しているが、本法では前述 4・1・1 (1) の操作のあとの HCl 酸性溶液から Fe^{2+} 共存においてフィチンにより Nb を沈殿させる必要がある。この条件では鎌倉²⁸⁾によれば、 Fe^{2+} 1 g 共存の場合、0.6~1N の HCl 溶液から完全に Nb が沈殿するとのことである。

よつて、純鉄 1 g に Nb 標準液を 0.001~0.010% (10~100 μg) 範囲の Nb となるように加え、前述 4・1・1 (1) ~ (3) ついで 4・2 (1) ~ (3) にしたがって操作し Nb を定量し、Nb の回収率を求めた。ただし、Nb の沈殿生成時の液量を種々に変えた。この結果を Table 6 に示す。

Table 6 の結果から試料 1 g に対し 0.001~0.010% 範囲の微量の Nb も 0.7~1.1N 程度の HCl 溶液からフィチンにより定量的に沈殿し、かつ、スルホクロロフェノール S 法は定量可能な感度を持つことがわかつた。Nb 沈殿生成時の液量は約 250 ml とすることとした。

フィチン溶液は二村²⁴⁾は 5 ml を使用しているが、本法では Fe の共沈は妨害とならないので、安全性に重点をおき、筆者の別の報告⁹⁾に準じて 7 ml とした。

5.4.2 共存成分の影響

HCl 酸性溶液においてフィチンによつて Nb とともに全部あるいは一部沈殿するのは、Fe, Sn, Ta, Th, Ti および Zr である²⁷⁾。また、冷 HCl 法あるいは I-メタノール法で抽出した残査中には、もし試料中に共存するとすれば Nb 化合物のほか、Fe, Ti, Cr, Mo, V, W, Zr, Al, Ta などの炭、窒化物、酸化物の全部あるいは一部を含んでいる。

これらのうち、Mo, Sn, Ta, Th, Ti および V は別

Table 6. Effect of concentration of HCl on the precipitation of Nb with phytin.

Nb added (μg)	Volume of sample solution (ml)	Concentration of HCl (N)	Nb in final solution (μg)	Absorbance ($-\log T$)	Nb found (μg)	Recovery (%)
10	200	1.1	2	0.085	2	100
	250	0.9	2	0.085	2	100
	300	0.7	2	0.090	2	100
50	200	1.1	10	0.155	10	100
	250	0.9	10	0.150	10	100
	300	0.7	10	0.150	10	100
100	200	1.1	20	0.240	20	100
	250	0.9	20	0.235	20	100
	300	0.7	20	0.240	20	100

報⁹⁾で報告したように呈色液中 0.02~0.4mg 程度共存していても影響がなかった。Al, Cr, Ni, Mn, W などはスルホクロロフェノール S と反応せず障害とはならなかった。

Fe はチオグリコール酸によつて還元することにより影響を除去することができる。本法の条件によつて Fe 2mg までは影響がなかった。Zr は本法の条件でスルホクロロフェノール S と反応し呈色する、ほとんど唯一のものであるが、EDTA 溶液 (1%) 5ml を使用することによつて呈色液中 0.2mg まで隠蔽できた。

このようにスルホクロロフェノール S 法ではピロガロール法その他の方法と異なり妨害成分がほとんどないので、めんどろな分離操作の繰返しを必要とせず、分離した沈殿あるいは残渣を分解後、ただちに呈色させることが可能で、前述 4.2 のような簡易な吸光度定量操作が規定できた。ただ、 H_2SO_4 の多量の共存は呈色の妨害となるから、 H_2SO_4 (1+1) の添加量は規定を守り十分蒸発濃縮を行なう必要がある。

その他の呈色条件については別報で詳細を報告⁹⁾しているので省略する。

5.4.3 検量線の作製

Nb を含まない Mn 系の高張力鋼 1g を前述 4.1.1 (1), (2) の操作にしたがつて処理し、得られたフィチンによる沈殿 (Nb は存在しなくとも Fe その他の沈殿を生じる) および濾紙に Nb 標準液を加え、ひきつづき 4.1.1 (3) および 4.2 (1)~(3) にしたがって操作し吸光度を測定した結果と、上記の操作中 4.1.1 (1) で得られた残渣および濾紙に Nb 標準液を加え、ひきつづき 4.1.1 (6) および 4.2 (1)~(3) にしたがって操作し吸光度を測定した結果、さらに、前述 4.2 (4) の検量線作製方法にしたがつて操作し吸光度を測定した結果の 3 者を比較したところ、Fig. 1 に見るように同一線上にのる結果が得られた。

これによつて、固溶 Nb、炭窒化物 Nb および酸化物 Nb、いずれの場合も、定量値の決定にあたっては前述 4.2 (4) によつて作製した検量線を用いることが可能であることが確かめられた。

6. 結 言

従来、鋼中の Nb の態別定量は多く行なわれているが、多くは酸可溶性 Nb と酸不溶性 Nb とを分離、定量する程度であり、特に 1 試料から固溶 Nb、炭窒化物 Nb および酸化物 Nb を系統的に分離し、定量を行なつた報告はない。

筆者は固溶 Nb と化合物 Nb の分離については、冷

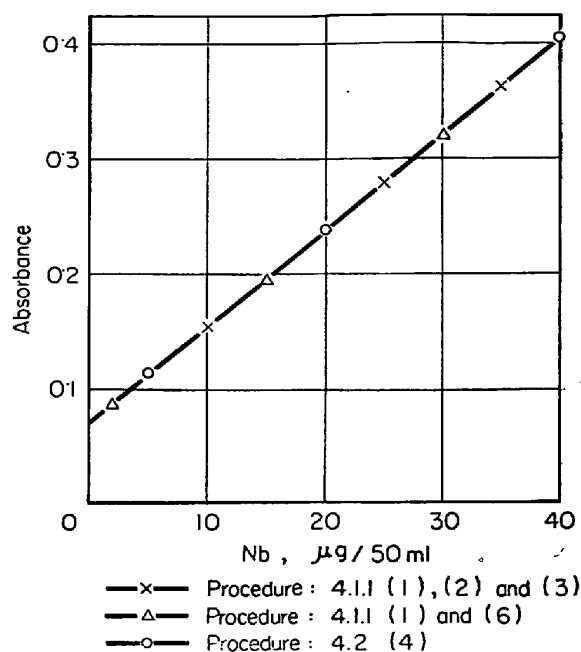


Fig. 1. Comparison of calibration curves.

Table 7. Results of metallographic analysis of Nb in Nb treated steels.

Sample No	Acid soluble Nb (%)	Nb in carbonyl (%)	Nb in oxide (%)	Total Nb*
1	0.000	0.037	0.003	0.040
2	0.006	0.038	0.000	0.045

* Thiocyanate method²⁴⁾

HCl 法と I-メタノール法を検討し、両者とも分離は定量的に行なえることを認めた。炭窒化物 Nb と酸化物 Nb の分離については、新しく HNO_3 (1+1) と H_2O_2 の混酸で処理する方法を試み、これによつて両者が定量的に分離しうることを見いだした。

これらの方法によつて分離した、それぞれの組織中の Nb を感度がよくかつ妨害成分の少ないスルホクロロフェノール S によつて呈色させ、吸光度法によつて定量した。

これらの結果から、比較的少量の 1 試料から系統的に 0.001% 程度の微量の固溶 Nb、炭窒化物 Nb および酸化物 Nb を精度よく分別定量する方法を確立した。

最後に、実験試料について行なつた態別定量結果を、Table 7 にまとめて記した。ただし、全 Nb は別の試料につきフィチン分離-チオシアネート吸光度法²⁴⁾で定量した結果である。

文 献

- 1) F. W. STARRATT: J. Metals, 10 (1958), p. 799

- 2) D. WEBSTER and J. H. WOODHEAD: J. Iron Steel Inst., 202 (1964), p. 987
- 3) W. B. MORRISON: *ibid.*, 201 (1963), p. 317
- 4) P. F. W. DEKKER: *ibid.*, 201 (1963), p. 766
- 5) 谷野: 鉄と鋼, 52 (1966), p. 794
- 6) 今井, 庄野: 鉄と鋼, 53 (1967), p. 882, p. 885
- 7) 盛, 時実, 岡本: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 2034
- 8) 関根, 沢谷, 島田, 青木: 鉄と鋼, 53 (1967) 10, S 457
- 9) 若松: 分析化学, 18 (1969), p. 376
- 10) 川村, 渡辺, 鈴木: 金属学会誌, 32 (1968), p. 180
- 11) 盛, 時実, 山口, 角南, 中嶋: 鉄と鋼, 54 (1968), p. 763
- 12) 盛, 時実, 中嶋, 佐伯: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 2031
- 13) 盛, 時実, 加納: 鉄と鋼, 53 (1967) 10, S 475
- 14) 成田, 宮本: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 174
- 15) 足立, 岩本, 飯田: 鉄と鋼, 52 (1966), p. 786
- 16) 盛, 藤田, 時実, 山口: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 911
- 17) JIS, G 1231 (1963)
- 18) 神崎, 猪又, 滝谷: 鉄と鋼, 53 (1967) 10, S 463
- 19) 三好, 岡田, 邦武, 西田: 鉄と鋼, 53 (1967) 10, S 464
- 20) 金沢, 中島, 岡本, 田辺, 中沢: 金属学会誌, 31 (1967), p. 171
- 21) 川村, 渡辺, 鈴木: 学振報告, 19 委 8164 (1966)
- 22) 若松, 林, 藤本: 学振報告, 19 委 8463 (1967)
- 23) 成田: 鉄と鋼, 52 (1966), p. 1098
- 24) 二村: 学振報告, 19 委 8646 (1967)
- 25) S. B. SAVVIN, I. D. PISARENKO, E. I. YURCHENKO and Yu. M. DEDKOV: Zh. Analit. Khim., 21 (1966), p. 669, p. 1423
- 26) 榊: 学振報告, 19 委 8621 (1967)
- 27) 二村, 黒木: 分析化学, 17 (1968), p. 569
- 28) 鎌倉, 沢田: 学振報告, 19 委 9432 (1967)
- 29) J. T. MARETA and R. W. JOSEPH: O. H. Proc. AIME., 44 (1961), p. 421