

論 文

UDC 534.422.4 : 543.062 : 546.273'171 : 669.14

電解抽出-赤外吸収スペクトル法による
鋼中の窒化ほう素の定量について*

吉田 良雄**・船橋 佳子**・神野 義一**

On the Determination of Boron Nitride in Steel by Means of
Electrolytic Extraction- Infrared Spectrometry

Yoshio YOSHIDA, Yoshiko FUNAHASHI, and Yoshikazu KAMINO

Synopsis:

A study was made to establish the reliable method for the determination of boron nitride (BN) in steel.

The recommendable procedure is as follows: The residue isolated from steel by electrolytic method is collected with a micropore filter (pore size, $0.2\ \mu$). The filter is incinerated by use of low temperature hydrogen plasma to decompose the organic substances that affect IR spectrum of BN. As cementite decreases the percentage of transmission of infrared rays, it is decomposed by the immersion in chemical agents solution or by controlled-potential electrolysis. The residue thus freed from cementite and filter is mixed with potassium bromide, prepared into a disk of 10 mm in diameter, and absorption intensity of the characteristic band at 1390 cm^{-1} is measured.

By the method established, it is possible to analyze quantitatively a very small amounts of BN, down to about 0.0003% in steel.

1. 緒 言

BはNとの親和力が強く、鋼中で窒化ほう素 (BN) を形成して析出する。この析出物として存在する BN を定量的に把握するための試みは、鋼の焼入性や品質管理などと関連して、これまでにも種々行われてきた。

神森ら¹⁾は BN が赤外領域で強い吸収スペクトル²⁾を有することから、鋼を硫酸 (1+6) を用いて加熱分解し、残さについて赤外吸収法を適用し、BN の定量を行った。杉本ら³⁾は残さの捕集に用いるろ紙を灼熱灰化して有機物を分解することにより、操作の迅速化を図った。しかし、杉本らの場合も試料の分解に硫酸を用いるため微細な BN の回収漏れ⁴⁾を生じ、正確な定量値を得るにはやや難点があつた。

電解法によれば微細な BN もほぼ完全に回収できる。しかし、この場合、BN と同時に鋼から抽出される Fe_3C および残さ捕集用の有機質ミクロフィルターは、いずれも BN のスペクトル測定 of 支障となるので、事前に分解除去する必要がある。

本報では、これらの点について種々検討し、 Fe_3C の

効果的な分離方法およびフィルターの灰化に際し、微細で不安定な BN においても化学変化をきたさない安全な処理方法を見出し、精度、再現性とも良好な BN 定量方法を確立した。また、電解法、よう素メタノール法、硫酸分解法などによる場合の BN 定量値を比較検討し、更に、鋼から抽出した二、三の B 化合物について溶媒に対する分析化学的挙動を明らかにした。

2. 試薬および装置・器具

2.1 試 薬

(1) 合成 BN : Cerac 社, 純度 96%, (2) 臭化カリウム : 赤外分光用結晶臭化カリウム (島津社) をめのう乳鉢で -200 mesh に粉碎したもの, (3) AA 系溶液 : テトラメチルアンモニウムクロライド 10 g をメタノールに溶解し, アセチルアセトン 100 ml を加え, メタノールで 1000 ml にする。 (4) SA 系溶液 : サリチル酸 40 g, 塩化リチウム 20 g をメタノールで溶解, 全量を 1000 ml にする。 (5) EDTA 溶液 : エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム (2 水塩) 20 g を水で溶解し, 全量を 1000 ml にした後, 水酸化アンモニウム溶液により

* 昭和 52 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 52 年 7 月 6 日受付 (Received July 6, 1977)

** 川崎製鉄 (株) 技術研究所 (Research Laboratories, Kawasaki Steel Corp., 1 Kawasaki-cho Chiba 280)

pH 5.5 に調節する。(6) よう素メタノール溶液: よう素 3.5 g を脱水メタノール 100 ml に溶解する。

2.2 装置・器具

(1) 定電位電解装置: 柳本社, VE 8 型 (30 V-5A),
(2) 超音波洗浄槽: ブランソン社, M12 型 (50 W),
(3) 低温灰化装置: 柳本社, LTA ミニ型 (0~30 W),
(4) 真空乾燥器: 島津社, SE70 型 (10^{-3} mmHg), (5) 錠剤成型器: 日本分光社 (10 mm ϕ), (6) 赤外分光光度計: 日本分光社, 回折格子 DS403G 型 (4000 cm^{-1} ~ 200 cm^{-1}), (7) 面積計: 内田洋行社, CAT No. 906-1 000

3. 鋼 試 料

高周波真空実験炉で溶製した 50 kg 鋼塊を丸棒に鍛伸し, 所定の熱処理を施した後, 棒状試料 (16 mm ϕ ×50 mm) と削粉試料を調製し, 実験に供した。試料の化学分析値を Table 1 に示す。

4. 共 通 操 作

4.1 抽出分離

鋼中の B 化合物をつぎのようにして抽出分離する。

(1) 電解法: 棒状試料を AA 系溶液で定電位電解法 (-200 mV , vs SCE) により電解する。

(2) よう素メタノール法: 削粉試料をよう素メタノール溶液を用いて室温で分解する。分解は超音波攪拌しながら Ar 雰囲気で行う。

(3) 硫酸分解法: 削粉試料を硫酸 (1+6) を用いて 90°C で加熱分解する。

上記各方法による試料分解残さを有機質マイクロフィルター (孔径 $0.2\text{ }\mu\text{m}$) でろ過捕集する。なお, 試料 A の場合は, 炭素 1 mg (試料 H-1 を 10% 臭素メタノール溶液で 60°C 加熱分解し, 採集したもの) を懸濁したメタノールをろ過してフィルター上に炭素層をつくり, その上に試料残さ液を注下してろ過する方法を採った。

4.2 錠剤の調製と赤外吸収スペクトルの測定

合成 BN, 鋼抽出残さなど粉末試料を石英容器に入れ, KBr 250 mg を加えてかきまぜた後めう乳鉢に移し, 少量のメタノールで石英容器の内壁を洗って主分に合せ, 20 min 間よく混合して前の容器に戻し, 真空乾燥器中で加熱 ($110^{\circ}\text{C}\times 2\text{ h}$) した後, 真空のまま室温まで冷却し, これから 200 mg を分取して錠剤成型器に入れ, 真空ポンプで排気し, 排気開始後 5 min して 8 t/ cm^2 の圧力で 5 min 間加圧して錠剤 (10 mm ϕ ×約 1 mm) をつくり, これを赤外分光光度計の試料側に, また, KBr のみの錠剤を補償側に取付け, スキャンニングスピード 40 min ($4000\text{ cm}^{-1}\rightarrow 200\text{ cm}^{-1}$) で吸収スペクトルをとる。

5. 実験と結果

5.1 検量線の作成

BN のスペクトル (Fig. 1, a) は波数 810 cm^{-1} と 1390 cm^{-1} に存在するが, 810 cm^{-1} 付近には Al_2O_3 , SiO_2 , VC など介在物関係の無機化合物のスペクトルもあつて実用に適しない。一方, 1390 cm^{-1} のスペクトルは BN 特有のもので, これと重複するスペクトルを有するものはほとんどない。Fig. 2 に合成 BN による検量線の一例を示す。この場合, 1390 cm^{-1} のスペクトル強度を頂点強度法と面積強度法によつて求めたが, 両法とも直線性のよい検量線が得られている。ただ, 鋼から抽出した BN では合成 BN のスペクトルと必ずしも同一形状を示さない関係上, 頂点強度法では定量性に問題があり, 以後の実験ではすべて面積強度法を採用した。

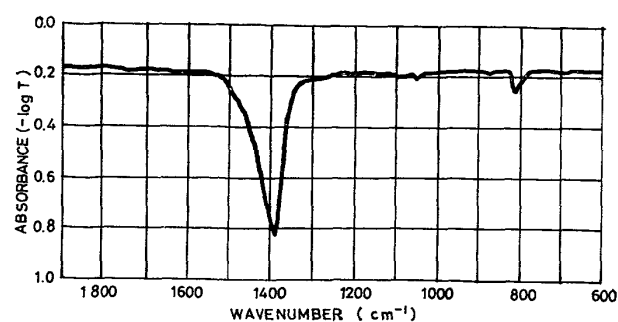
5.2 フィルターの灰化

有機質マイクロフィルターは赤外領域で多くの吸収スペクトルを有するので, 事前に灰化しておく必要があるが, 空気中で灼熱すると, 存在する BN が酸化するおそれがあり, 確認のため灼熱温度を変えて実験した結果, Table 2 に示すように, 750°C 以上の場合, 明らかに酸

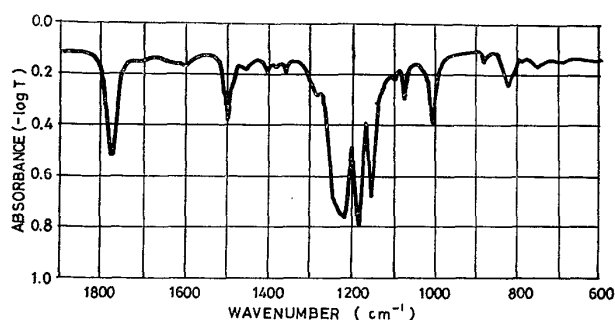
Table 1. Chemical composition of steel samples (%).

Steel	C	Si	Mn	P	S	Sol. Al	B	N	O
A	0.002	0.010	0.026	0.003	0.003	<0.001	0.0047	0.0056	0.0050
C	0.044	0.015	0.004	0.003	0.003	<0.001	0.0055	0.0039	0.0051
E	0.004	0.004	0.006	0.004	0.003	0.001	0.0110	0.0017	0.0117
H-1 H-2	0.41	0.026	0.002	0.004	0.007	0.028	—	0.0015	0.0029

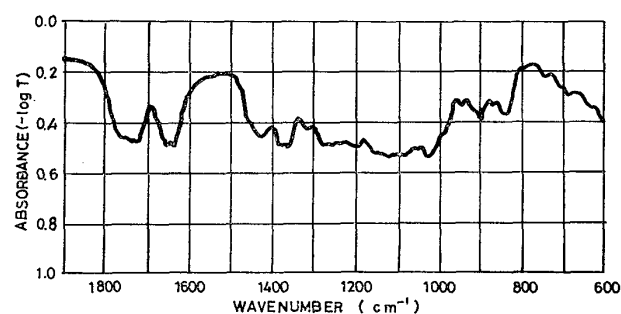
H-1: $1000^{\circ}\text{C}\times 2\text{ h}$, WQ $\rightarrow 600^{\circ}\text{C}\times 1\text{ h}$, AC
H-2: $1000^{\circ}\text{C}\times 2\text{ h}$, WQ $\rightarrow 700^{\circ}\text{C}\times 20\text{ h}$, AC



a. Synthetic BN (15 µg/KBr 200 mg)

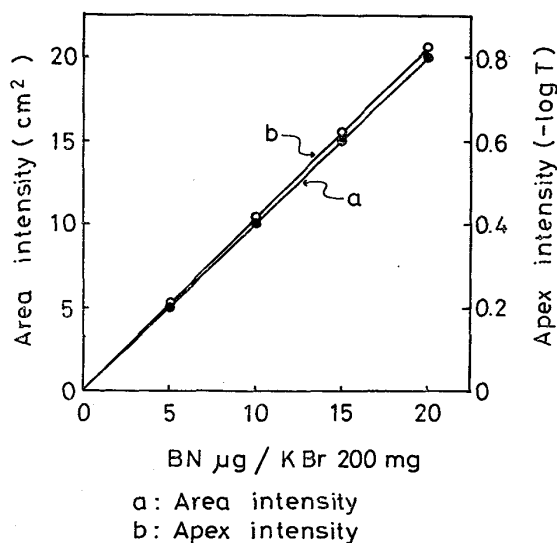


b. Nuclepore filter (200 µg/KBr 200 mg)



c. Gelman filter (600 µg/KBr 200 mg)

Fig. 1. Infrared absorption spectra of BN and filters.



a: Area intensity
b: Apex intensity

Fig. 2. Calibration curves for boron nitride (synthetic BN).

Table 2. Effect of ignition in the air on BN extracted from steel A (1 200°C×2 h, WQ→800°C×2 h, WQ).

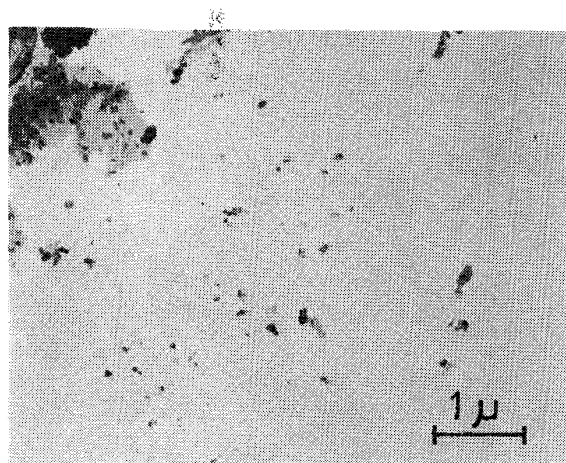
Extraction of BN	Ignition condition	Steel sample dissolved (g)	BN found (% in steel)
$H_2SO_4(1+6)$ 90°C method	500°C×20 min	0.301	0.0052
		0.300	0.0053
Electrolytic method	450°C×50 min	0.275	0.0053
	550°C×20 min	0.309	0.0052
	650°C×20 min	0.355	0.0053
	750°C×20 min	0.359	0.0038
	850°C×20 min	0.322	0.0015

Filter: Gelman membran filter (47 mmφ, 0.2 µ), carbon 1 mg added

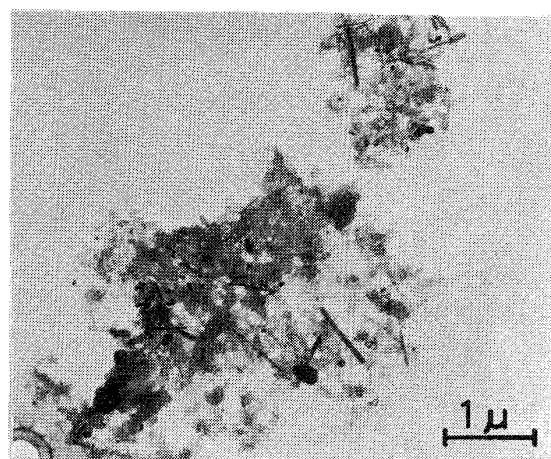
化による BN 定量値の低下が見られた。一方、450°C～650°C ではほぼ一定して比較的高い値が得られたが、電解法で抽出した場合の値が硫酸分解法のそれに等しいことから、このような低温でも若干酸化されるのではないかと思われた。すなわち、微細な BN (Photo. 1, a) が、硫酸分解法の場合は回収漏れとなり、電解法では回収されるが灼熱処理によつて酸化され、結果的に定量値の一致をもたらしたとも考えられる。

灰化処理において BN の酸化があつてはならないので、 O_2 , CO_2 , Ar, H_2 などを用いて種々検討した結果、水素プラズマ・低温灰化法 (低温灰化法と略記) によるのが最も良いことがわかつた。この場合、フィルターとしては急激な発熱反応もなく徐々に灰化されるものが好ましく、この観点からゲルマンフィルターとニュクリポアーフィルターが良好であつた。しかし、ゲルマンフィルター (Fig. 1, c) は赤外域で連続的な強い吸収スペクトルを有するので、未灰化分が残つた場合を考慮すると実用的でない。ニュクリポアーフィルター (Fig. 1, b) では 1390 cm^{-1} 付近のスペクトルは極めて弱く、したがつて、灰化処理後未灰化分があつても影響は小さい。事実、残存量が 200 µg 程度では BN を定量する上で全く問題なかつた。ニュクリポアーフィルターを低温灰化法で処理する場合、プラズマ濃度が高いと融解して粟粒状にかたまり、長時間かけても灰化しない。このため、プラズマ発生の高周波出力を、最初、20 W で約 3 h 処理してフィルターをある程度分解した後、出力を 30 W に上げて行くと、フィルターの融解がなく 4 h 前後 (最初の時点から) で完全に灰化される。

低温灰化法操作: 鋼分解残さをニュクリポアーフィルター (25 mmφ) で捕集し、石英容器に入れてプラズマ管内に挿入し、 H_2 を約 10 ml/min (常圧) 流し、真空ポンプ (能力 50 l/min) で排気し、プラズマを発生し



a : Steel A
(1 200°C×2 h, WQ→800°C×2 h, WQ)



b : Steel C
(1 200°C×2 h, WQ→800°C×2 h, WQ)

Photo. 1. Electron micrographs of the residues extracted from steels by the electrolytic method.

Table 3. Determination on BN after the incineration treatment by use of hydrogen plasma low temperature asher.

Extraction of BN	Incineration of filter	Steel sample dissolved (g)	BN found (% in steel)
Electrolytic method	20W 30W		
	3 h + 1 h	0.314	0.0066
	4 h + 1 h	0.254	0.0063
	5 h + 1 h	0.322	0.0061
	16 h —	0.307	0.0063

Sample : Steel A (1 200°C×2 h, WQ→800°C×2 h, WQ)
Low temperature incineration : H₂ about 10 ml/min

てフィルターを灰化する。

本法により灰化处理した場合、Table 3 に示すように、処理時間を 4~16h に変えてもほぼ一定した BN 定量値が得られており、また、この値は前述の灼熱灰化法 (Table 2) の場合に比べ明らかに高い。

5.3 炭素および Fe₃C の影響

炭素や Fe₃C など黒色物が多量にあれば、これに光が吸収されて目的の BN に十分なエネルギーが与えられず、分析精度の低下をきたす。減光率は黒色物の粒度によつて変るが、鋼試料 H-2 から抽出した炭素および Fe₃C を用い、4.2 項に従つて錠剤を調整し、1800 cm⁻¹ 付近について調査したところ、減光率は炭素 0.7mg のとき 37%、Fe₃C 0.3mg のとき 85% であつた。これらの共存のもとで BN を定量した場合、Table 4 に示すように、炭素は 0.8mg まではまず問題ないが、Fe₃C は影響が大きく、0.05mg 程度が許容限度で、それ以上では定量値がばらついた。原因として、Fe₃C が硬物質のため、乳鉢からのめのう成分の混入に基因する正誤差、粗粒 Fe₃C が BN 粒子に対して照射光の遮蔽物的な影響を及ぼしたときの負誤差などが考えられる。

Table 4. Effect of C and Fe₃C on the determination of BN.

BN taken (μg)	C added (mg)	BN found (μg)	Fe ₃ C added (mg)	BN found (μg)
15.1	0.15	15.1	0.02	15.3
	0.30	14.6	0.05	15.7
	0.45	14.9	0.07	16.2
	0.60	14.9	0.10	14.4
	0.80	15.5	0.15	15.1

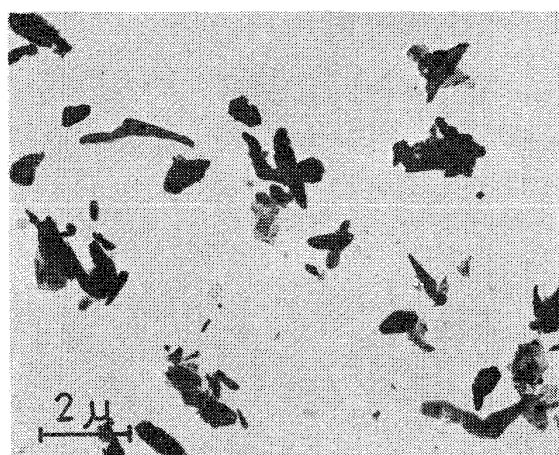
BN : Extracted from steel A (1 200°C×2 h, WQ→950°C×2 h, WQ) by I₂-methanol method

C, Fe₃C: Extracted from steel H-2 by 14% Br₂-methanol (60°C) and electrolysis, respectively

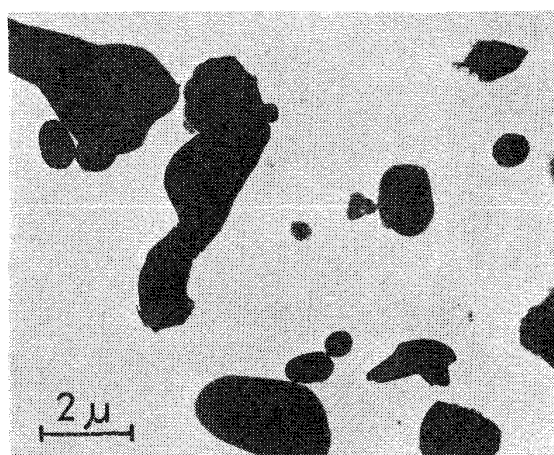
Disk : KBr, 200 mg

5.4 Fe₃C の分解

若松⁵⁾は Fe₃C の分解に EDTA 溶液が有効なことを述べている。試料 H-1, H-2 から抽出した粒度の異なる二種の Fe₃C (Photo. 2 参照) を、上記 EDTA 溶液および析出物の電解抽出に用いられる SA 系溶液⁶⁾、AA 系溶液⁷⁾ など非水系溶液にそれぞれ浸漬し、その前後における Fe 定量値 (O-フェナントロリン吸光光度法) から分解率を求め、結果を Table 5 に示したが、EDTA 溶液および AA 系溶液での分解率は低い。SA 系溶液の場合、粗粒 Fe₃C の分解率は 78% で十分とはいえないが、微細な Fe₃C では 98% と高率であつた。一方、BN はこれらの溶液に溶解しないことが確認されたので、この種の微細な Fe₃C の分解に SA 系溶液を用いることができる。なお、Fe₃C は鋼から抽出分離後長く放置すると空気酸化して分解し難くなる傾向があつた。つぎに、Fig. 3 の装置を用い、電気化学的に分解する方法について検討した。Fe₃C を白金板を介し、棒磁石に付けて電解液に入れ、これを陽極側にして定電位電解法によ



a : Steel H-1



b : Steel H-2

Photo. 2. Electron micrographs of cementites extracted from steels by the electrolytic method.

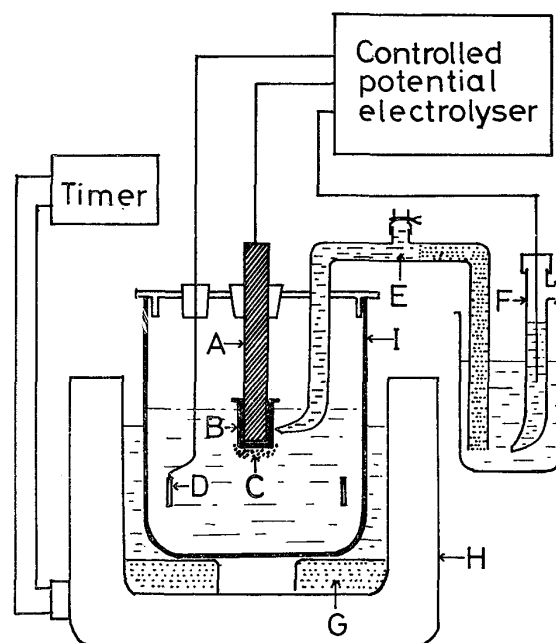
Table 5. Dissolution of Fe_3C by immersing in the chemical agents solutions.

Sample	Immersion		Dissolution percentage of Fe_3C (%)
Fine particle Fe_3C 10 mg (Extracted from steel H-1)	EDTA-soln.	*30 min 17 h	38 43
	AA-soln.	17 h	58
	SA-soln.	17 h	98
Coarse particle Fe_3C 10 mg (Extracted from steel H-2)	EDTA-soln.	*30 min 17 h	10 26
	AA-soln.	17 h	38
	SA-soln.	17 h	78

* : Immersed under the ultrasonic vibration

り通電し、 Fe_3C の分解で生ずる炭素を振り落して新鮮な Fe_3C 粒子面を極に接触させるため、30 min 間隔で 20 s づつ超音波振動を加える。この場合、振動が強過ぎると磁着 Fe_3C も落下するので、適量のスポンジを超音波洗浄槽内に置き、強さを加減する。このようにして、磁着 Fe_3C は陽極に接触したものから優先的に分解するが、前述の浸漬法で用いたと同種の Fe_3C について実験した結果、Fig. 4 に示すように、電解液が AA 系溶液の場合、微細な Fe_3C は設定電位 +700 mV (vs SCE) 以上で、粗粒の Fe_3C も電位を +1 000 mV ~ +1 200 mV にして行なうとほぼ完全に分解される。一方、SA 系溶液では分解率は相対的に低かった。

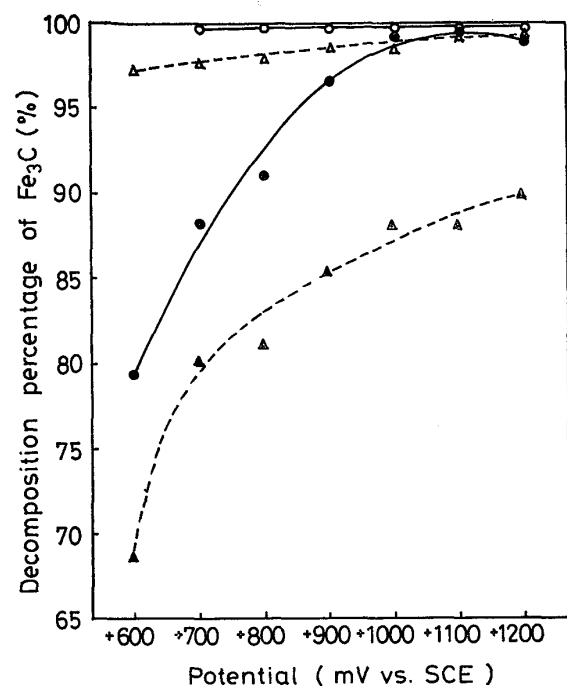
BN は非磁性であるが実際には Fe_3C と共に磁着するので、つぎの実験を行つた。試料 C の電解残さ (Photo. 1, b 参照) をろ別、低温灰化処理後、磁着し、AA 系溶液を用い、所定電位 (+400 mV ~ +1 200 mV) でそ



A : Magnet
B : Pt cap (anode)
C : Residue extracted from steel
D : Pt plate (cathode)
E : Agar-salt bridge
F : Calomel electrode
G : Sponge
H : Ultrasonic washer
I : Electrolytic cell (300 ml-beaker)

Fig. 3 Apparatus for decomposition of cementite.

れぞれ 16 h 通電した場合の不溶残分について BN, Fe および B (メチレン青吸光度法) を分析し、また、電解処理しないものについても分析し、その結果を Table 6 に示す。Table 6 の値とこの残さの X 線解析結果 (Table 9 参照) を併せ見ると、上記電位範囲ではいずれの場合も、 Fe_3C および $\text{Fe}_{23}(\text{C})_6$ がほぼ完全に分解されるのに対して、BN は分解せず、安定なことがわかる。なお、このような磁着物は、接触抵抗のため、設



Electrolyte, AA-soln. (○—○ Fe_3C extracted from steel H-1
 ●—● Fe_3C extracted from steel H-2
 Electrolyte, SA-soln. (△--△ Fe_3C extracted from steel H-1
 ▲--▲ Fe_3C extracted from steel H-2
 10 mg of cementite was used for the experiments

Fig. 4. Decomposition of cementite by the controlled-potential electrolysis.

Table 6. Electrolytic dissolution of the residue extracted from steel C ($1200^\circ\text{C} \times 2\text{ h}$, WQ $\rightarrow 800^\circ\text{C} \times 2\text{ h}$, WQ).

Potential mV (vs. SCE)	Insoluble fraction		
	B (%)	Fe (%)	BN (%)
+ 400	0.0028	0.002	—
+ 600	0.0027	0.000	0.0054
+ 800	0.0031	0.002	0.0054
+1 000	0.0028	0.004	0.0054
+1 200	0.0031	0.000	0.0052
—*	0.0036	0.243	0.0056

Electrolysis: AA-solution, 16 h

*: Immersed in AA-solution without applied potential, 16 h

%: In steel

Table 7. Analytical results of BN, N and B of the residues extracted by H_2SO_4 (1+6) at 90°C .

Steel	Heat treatment	BN		N		B (%)
		BN (%)	B* (%)	N (%)	B** (%)	
A	$1200^\circ\text{C} \times 10\text{ h}$, WQ $\rightarrow 750^\circ\text{C} \times 15\text{ h}$, WQ	0.0032	0.0014	0.0019	0.0014	0.0014
	$1200^\circ\text{C} \times 10\text{ h}$, WQ $\rightarrow 850^\circ\text{C} \times 15\text{ h}$, WQ	0.0052	0.0023	0.0035	0.0027	0.0024
	$1200^\circ\text{C} \times 10\text{ h}$, WQ $\rightarrow 950^\circ\text{C} \times 15\text{ h}$, WQ	0.0038	0.0017	0.0022	0.0017	0.0017
	$1200^\circ\text{C} \times 10\text{ h}$, WQ $\rightarrow 1050^\circ\text{C} \times 15\text{ h}$, WQ	0.0028	0.0012	0.0022	0.0017	0.0013
	$1200^\circ\text{C} \times 10\text{ h}$, WQ $\rightarrow 1150^\circ\text{C} \times 15\text{ h}$, WQ	0.0006	0.0003	0.0005	0.0004	0.0000

B*: Calculated from analytical value of BN by IR method

B**: Calculated from analytical value of N by chemical method, as BN

%: In steel

定された陽極電位より卑の電位にあり、したがって、Table 6の結果は、BNの分解電位がここに記入した電位より更に高いということを意味するものではない。

5.5 化学分析値との比較

Fe-B-N系単純成分鋼である試料Aの硫酸分解法残さには、BN以外の形態のB化合物、N化合物は存在しないと考えられるので、BN、B、Nをそれぞれ分析すれば、それら3者の分析値には化学量論的な一致が見られるはずである。これを確認するため実験した結果(N:ビスピラゾン吸光光度法) Table 7に示すように、上述の3者間の一致は極めてよかった。このことは、これまでに述べた赤外吸収法によるBN定量方法が十分信頼できる方法であることを示すといえる。更に実用鋼程度の成分組成の鋼についての分析例をTable 8に示したが、BNの定量値は再現性もよく、また、この値のB換算値は、母材のtotal Bおよび抽出残さ中のBの値に比べ、同程度ないしはそれ以下であり、矛盾なく首肯できる結果が得られている。なお、試料No. 4ではBN型B定量値(B**%)が全析出B定量値(B%)に比べかなり低いが、これは試料中のNの大部分がAINとして消費されているためであろう。Fig. 5に実際のスペクトル例を示した。図の斜線部分はスペクトル強度を表わす。

5.6 抽出方法とB化合物の挙動

鋼中析出物の抽出分離による素メタノール、硫酸などが用いられるが、これらの溶液におけるB化合物の溶解挙動を知るため、定性的な調査(Table 9)を行い、 $\text{Fe}_{23}(\text{C}, \text{B})_6$ および Fe_2B はよう素メタノール溶液(室温)に難溶、硫酸(1+6) (90°C)に可溶、BNはこれらの溶液に難溶、 Fe_3C は硫酸(1+6)に可溶、よう素メタノール溶液にやや難溶、との知見が得られた。なお、後述の実験結果から、上記 Fe_3C は $\text{Fe}_3(\text{C}, \text{B})$ type⁸⁾ のものと考えられた。

試料Cを 1200°C 、10 h加熱、水冷した後、 $600^\circ\text{C} \sim 1150^\circ\text{C}$ の各温度で15 h加熱、水冷したものについて、

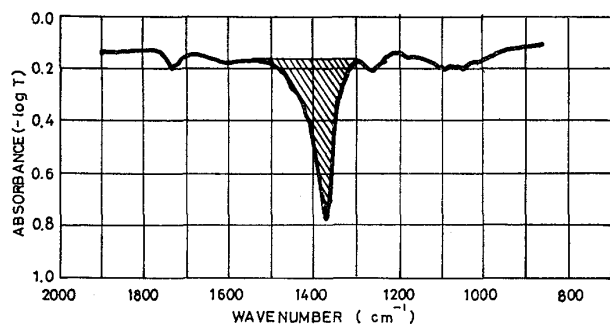
Table 8. Analytical results of some commercial steels.

Steel No.	Electrolytic residue			Chemical composition (%)					
	IR method*		Chemical method	C	Si	Mn	Sol. Al	B	N
	BN (%)	B** (%)							
1	0.0060 0.0061	0.0026 0.0027	0.0026	0.097	0.26	1.44	0.013	0.0026	0.0052
2	0.0071 0.0069	0.0031 0.0030	0.0031	0.12	0.26	1.46	0.019	0.0029	0.0150
3	0.0040 0.0037	0.0017 0.0016	0.0016	0.11	0.27	1.43	0.020	0.0015	0.0058
4	0.0012 0.0007	0.0005 0.0003	0.0015	0.13	0.23	1.45	0.021	0.0027	0.0014
5	0.0141 0.0135	0.0061 0.0059	0.0068	0.12	0.25	1.43	0.022	0.0100	0.0069

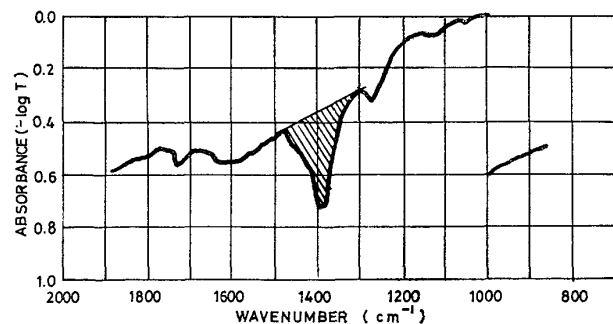
* : The residue was immersed in SA-soln. for 17 h to decompose cementite

B** : Calculated from analytical value of BN

% : In steel



a) Residue extracted from steel 2 by electrolytic method.



b) Residue extracted from steel C (1 200°C×2 h, WQ→800°C×2 h, WQ) by I₂-methanol method

Fig. 5. Infrared absorption spectra of residues extracted from steels.

電解法, よう素メタノール法または硫酸分解法による試料分解残さ中の B および BN をそれぞれ定量し, BN 定量値は BN としての B 量に換算し, その結果を Fig. 6 に示す. なお, 赤外吸収法による BN 定量の際の Fe_3C 分解操作は電解処理法を適用して行ない, この操作は電解抽出残さについてのみ実施し, その他の方法による抽

Table 9. X-ray diffraction results of the residues extracted from steels.

Steel	Sample for dif-fraction	Fe_3C	$\text{Fe}_{23}(\text{C}, \text{B})_6$	BN	Fe_2B
A (1 200°C×2 h, WQ) (→800°C×2 h, WQ)	(a)	—	—	+	—
	(b)	—	—	+	—
	(c)	—	—	+	—
C (1 200°C×2 h, WQ) (→800°C×2 h, WQ)	(a)	+	+	—	—
	(b)	+	+	—	—
	(c)	—	—	—	—
E (950°C×2 h, WQ)	(a)	—	—	+	+
	(b)	—	—	+	+
	(c)	—	—	+	—

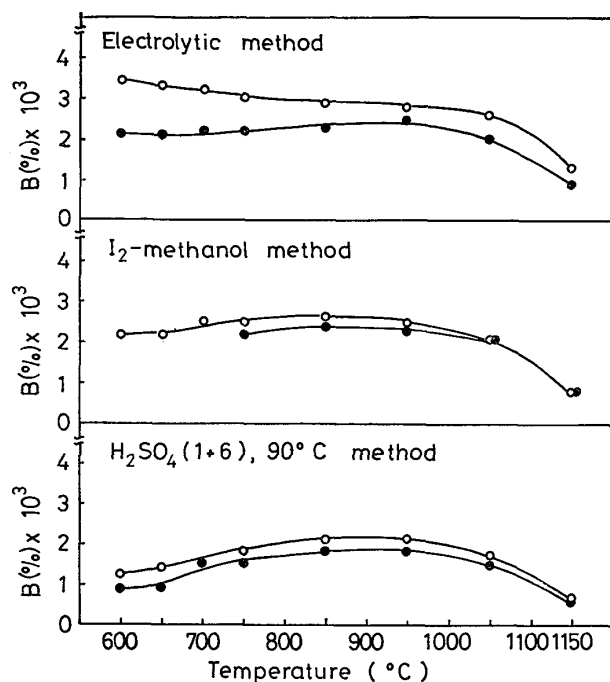
Sample (a) : Electrolytic residue

Sample (b) : Insoluble residue obtained after immersing sample (a) in 3.5% I_2 -methanol solution at room temperature for 4 hSample (c) : Insoluble residue obtained after immersing sample (a) in H_2SO_4 (1+6) at 90°C for 2 h

+ : Identified, — : Not identified

出残さの場合は省略した. 600°C~700°C 処理の試料では, よう素メタノール法の残さには Fe_3C が多量に存在していて, BN の定量ができなかった. Fig. 6 のように, 抽出残さの B 定量値すなわち BN も含めた全析出 B 定量値は, 電解法の場合に比べよう素メタノール法ではやや低く, 硫酸分解法ではさらに低い傾向が見られ, 特に, 比較的低温で処理した試料では差は大きい. 前述の B 化合物の溶解挙動ならびに各試料中の $\text{Fe}_3(\text{C}, \text{B})$, $\text{Fe}_{23}(\text{C}, \text{B})_6$ の量 (Fig. 7 参照) を併せ考えると, Fig. 6 の結果は, よう素メタノール法では $\text{Fe}_3(\text{C}, \text{B})$ の大部分が溶解し, 硫酸分解法では $\text{Fe}_3(\text{C}, \text{B})$, $\text{Fe}_{23}(\text{C}, \text{B})_6$ の

両析出物が完全に溶解したため、と見ることができる。つぎに、BN 定量値から計算した B 値すなわち BN 型 B 定量値は電解法、よう素メタノール法間に差はほとんどないが、硫酸分解法では明らかに低い。これと同様の結果が試料 A (Table 7, 10 参照) についても得られている。原因として硫酸分解法における BN の溶解とろ過漏れが考えられるが、試料 A は炭素をほとんど含まな



(Heat treatment : 1 200°C×10 h, WQ→600~1 150°C×15 h, WQ)

○—○ : Analytical value of B
●—● : B value calculated from analytical value of BN
% : In steel

Fig. 6. Analytical results of B and BN in the residues extracted by various methods.

Table 10. Determination of BN in the residues extracted by electrolytic and I₂-methanol method.

Sample		BN (% in steel)	
Steel	Heat treatment	Electrolytic method	I ₂ -methanol method
A	1 200°C×10 h, WQ→750°C×15 h, WQ	0.0047	0.0046
	1 200°C×10 h, WQ→850°C×15 h, WQ	0.0060	0.0057
	1 200°C×10 h, WQ→950°C×15 h, WQ	0.0056	0.0048
	1 200°C×10 h, WQ→1 050°C×15 h, WQ	0.0037	0.0039
	1 200°C×10 h, WQ→1 150°C×15 h, WQ	0.0004	0.0009

いので、Fe₃C 量は無視できる程のものであり、また、残さのろ過はフィルターに炭素微粉末 1mg を加えて行なっており、ろ過漏れがあつたとしても量的には抽出方法間に差はないと考えられる。したがって、硫酸分解法における低値は微細な BN の溶損によると思われる。

5.7 確立した方法

これまでの実験結果に基づき確立した BN 定量方法の要点を述べるとつぎのようである。

1) 微細な Fe₃C を含む試料：試料を電解し、試片への付着残さを SA 系溶液中で振り落して一夜浸漬した後、試料電解液と共に上記浸漬液をろ過して残さを捕集し、低温灰化処理し、以下、4.2 項に従って操作する。

2) 粗粒の Fe₃C を含む試料：電解残さをろ別し、低温灰化処理した後磁石に着け、電解処理 (AA 系溶液, +1 000 mV, 17 h) し、残さをろ別し、低温灰化処理し、以下、4.2 項に従って操作する。

6. 考 察

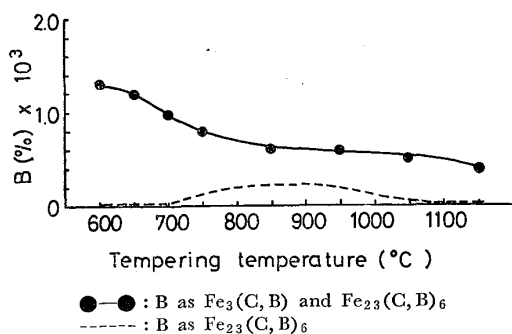
BN には層状構造の六方晶のものとダイヤモンド様のものの二形が知られている。試料 A, C および E に存在した BN は、X 線または電子線の回折パターンから、いずれも六方晶の小結晶子が集合した多結晶体と考えられた。六方晶 BN において、層間原子の重なり規則性のない乱層構造のあることが知られているが、結晶性の悪い BN ではスペクトル吸収帯は幅広いものとなる⁹⁾。また、Fe₃C その他の共存物がある場合も同様の傾向がある。すなわち、吸収帯の形は鋼の成分、履歴と密接な関連を有する。スペクトル強度は、通常、頂点強度または面積強度で表示される。前者は、吸収帯の形が一定で半値幅が等しいもの (例えば、合成 BN, Fig. 1b 参照) では、簡便法として問題なく適用できるが、形が異なるものを取扱う場合は必ずしも定量的といえない。試料 C から抽出した BN のスペクトル吸収帯の実測面積 (面積強度) を、頂点からベースラインまでの距離 (頂点強度) で割ってスペクトル幅を求めた結果、Table 11 に示すように、熱処理温度が低いもの程、また、硫酸分解抽出した BN に比べ電解抽出したものでは、上記スペクトル幅は大きい傾向が見られた。一方、合成 BN では、BN 量に関係なくほぼ一定して 1.15 cm 程度の大きさであつた。つまり、検量線に用いる合成 BN の吸収帯は比較的シャープであり、このような場合、頂点強度法を適用すると、抽出 BN 定量値は明らかに低いものとなつた。

試料 C に 1 200°C×10 h, WQ 処理後、650°C~1 050°C×15 h, WQ の熱処理を施した各試験材から、電解抽出した抽出物について X 線解析を行なつた結果、

Table 11. Measurement results of spectrum width of BN extracted from steel C tempered at various temperature.

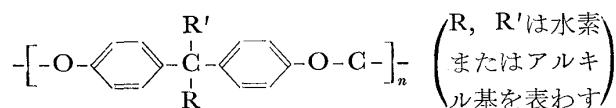
Heat treatment	Spectrum width of BN (cm)	
	Electrolytic method	H ₂ SO ₄ (1+6), 90°C method
1 200°C×10 h, WQ→ 750°C×15 h, WQ	2.12	1.77
1 200°C×10 h, WQ→ 850°C×15 h, WQ	1.90	1.65
1 200°C×10 h, WQ→ 950°C×15 h, WQ	1.92	1.66
1 200°C×10 h, WQ→ 1 150°C×15 h, WQ	1.58	1.42

Fe₃C は処理温度に関係なく、いずれにおいても存在し、Fe₂₃(C, B)₆ は 750°C~950°C の温度範囲のもので存在したが、700°C 下および 1050°C では認められなかった。また、Fe₂B および酸化物型 B 化合物は全く検知されなかった。長谷部ら¹⁰⁾は Fe₂₃(C, B)₆ は 600°C 以下および 970°C 以上では不安定と述べている。Fig. 6 の 600°C~700°C 処理した試料の全析出 B 定量値と BN 型 B 定量値との差は、本試料の析出物についての上記調査結果から、Fe₃C に固溶した B 量と見ることができる。Fig. 7 に、この全析出 B 定量値と BN 型 B 定量値の差 (Fig. 6, 電解抽出法) を、Fe₃(C, B) および Fe₂₃(C, B)₆ としての B 量の和と考えて、実線でプロットし、あわせて、X線回折強度による Fe₂₃(C, B)₆ 型 B の推定量を点線で表示した。Fig. 7 からわかるように、Fe₃(C, B) は低温で多量に析出し、750°C 付近から Fe₃(C, B) に代って Fe₂₃(C, B)₆ が析出する。この場合、Fe₃(C, B) 量は 950°C 以上で逆に増加する傾向が見られるが、これは加熱、水冷処理における冷却途上での Fe₃(C, B) の析出に由来するものであろう。γ-鉄中の BN の溶解積に

Fig. 7. Precipitation behavior of Fe₃(C, B) and Fe₂₃(C, B)₆ under the heat treatment, steel C.

関し、CHIPMAN ら¹¹⁾は $\log[\%B][\%N] = -13970/T + 5.24$ を報告している。試料 C の場合、1050°C 以上では BN 以外の析出物は全くないと仮定し、BN 定量値 (Fig. 6, 電解法) を用いて、 $K = [\%B][\%N]$ を計算すると、1050°C および 1150°C 処理のもので、K の値はそれぞれ 6.1×10^{-6} 、 1.2×10^{-5} となる。一方、CHIPMAN らの式の場合、BN の溶解度積は 1050°C のとき 4.8×10^{-6} 、1150°C のとき 2.6×10^{-5} であり、上記の BN 値からの計算値はこれらの値とよく一致している。

ニュクリポアーフィルターは次の構造式で表わされるポリカーボネート系のフィルターである。



本実験の低温灰化装置では、プラズマ管内温度は最高 100°C 前後とされているが、プラズマ濃度が高いと、反応熱によりフィルター自身は融点 (約 200°C) 以上に昇温する。しかし、前述のように、入力を調節して行なえば、フィルターは融解やガラス化 (約 150°C) することなく、順調に灰化が進む。H₂ の代りに CO₂ を用いてプラズマ処理すると、BN は明らかに酸化されるので、フィルターの分解で生ずる CO₂ の BN に対する酸化作用が懸念される。ただ、これまでの結果 (Table 3, 7, 8) を見る限り、そのようなことはまずないと思われる。これは、本法の場合、5mg 程度の少量のフィルターを長時間かけて灰化する関係上、分解生成物としての CO₂ は、濃度的に十分小さいということによるものである。

7. 結 言

種々検討の結果、電解抽出-赤外吸収法により、鋼中の BN を 0.0003% 程度の微量域まで精度よく定量する方法を確立した。実験結果はつぎのようである。

1) BN は 1390 cm⁻¹ 付近のスペクトル強度を面積強度法により測定して定量する。

2) 炭素は 0.8mg まで共存しても差支えない。Fe₃C は 0.05mg 程度が上限である。

3) 微細な Fe₃C は 4% サリチル酸系溶液に浸漬することにより分解できる。粗粒の Fe₃C は浸漬法では完全には分解できないので、10% アセチルアセトン系溶液を用い、電気化学的に分解する。

4) 電解残さはニュクリポアーフィルターで捕集する。フィルターは水素プラズマ・低温灰化法によつて灰化する。空気中で灼熱灰化すると、BN が酸化される。

5) BN は電解法、よう素メタノール法によつてほぼ

完全に抽出できる。硫酸分解法では一部溶損する。

終りに当り、本報告の発表を許可された当技術研究所長三本木貢治博士に厚く御礼申し上げます。また、実験に御協力戴いた分析研究室井莞爾氏に感謝します。

文 献

- 1) 神森大彦, 山口直治, 佐藤公隆, 黒沢文夫: 日本金属学会誌, 32 (1968) 8, p. 779
- 2) F. A. MILLER and C. H. WILKINS: Anal. Chem., 24 (1952) 8, p. 1253
- 3) 杉本公雄, 山口 勝, 岩切治久, 原 寛: 鉄と鋼, 58 (1972) 1, p. 142
- 4) 川村和郎, 大坪孝至, 古川 洸: 鉄と鋼, 60

- (1974) 13, p. 1944
- 5) 若松茂雄: 鉄と鋼, 58 (1972) 10, p. 1485
- 6) 大羽信夫, 田中徳幸, 山崎精一: 鉄と鋼, 60 (1974) 11, p. 320
- 7) 滝本憲一, 田口 勇, 松本龍太郎: 日本金属学会誌, 40 (1976) 8, p. 834
- 8) 金子秀夫, 西沢泰二, 千葉 昂: 日本金属学会誌, 30 (1966) 3, p. 263
- 9) 斎藤 肇, 潮 真澄: 窯業協会誌, 77 (1969) 5, p. 11
- 10) 長谷部光弘, 西沢泰二: 日本金属学会誌, 33 (1974) 1, p. 46
- 11) R. W. FOUNTAIN and J. CHIPMAN: Trans. AIME, 224 (1962), p. 599