

UDC 543.05 : 669.14 : 546.261

委員会報告

鋼中炭化物の抽出分離定量法に関する共同研究*

——鉄鋼分析部会推奨法の制定と経過報告——

成 田 貴 一**

Fundamental Study on Isolation and Determination of Carbide in Steels

Kiichi NARITA

1. 緒 言

日本鉄鋼協会・共同研究会・鉄鋼分析部会・鋼中非金属介在物分析分科会（以下分科会と略記する）は、昭和39年11月発足以来、鋼質におよぼす非金属介在物および析出物の影響を把握する一つの手段として、これら化合物の抽出分離定量法に関する一連の広汎な分析化学的検討を重ねてきた。

この間共同実験によつて昭和44年には酸化物系介在物の抽出分離法として酸分解法およびヨウ素・メタノール法¹⁾、昭和48年には炭化物の抽出分離定量法として鉄鋼分析部会推奨法^{2)~5)}を決定した昭和51年には窒化物の抽出分離定量法⁶⁾を確立した。しかしながら炭化物の抽出分離では、鉄鋼分析部会推奨法^{2)~5)}を用いても析出初期段階の析出物は化学的にきわめて不安定であるため、精度良く抽出できない場合があり、その解決が今後の研究課題のひとつとして残されていた。

ところが最近、化学的に不安定な析出物は10%アセチル・アセトン-1%テトラ・メチル・アンモニウム・クロライド-メチル・アルコール（以下10%AA-Methanolと略記する）および4%スルホサリチル酸-1%塩化リチウム-メチル・アルコール（以下4%SSA-Methanolと略記する）溶液を用いる電解法⁷⁾⁸⁾によつてかなり高い精度で抽出分離できることがわかり、析出物およびMnSなどの抽出法としてよく適用されるようになってきた。これらの抽出法は鋼中窒化物の抽出分離定量法の共同実験において、従来の抽出法に比べて抽出分離精度、再現性、適用範囲などの点ですぐれていることを確認し、現在、推奨法として取りまとめ中である。ところが昭和44年から48年にかけておこなった上述の鋼中炭化物の抽出分離定量法に関する共同実験におい

ては、時期的な関係から10%AA-Methanolおよび4%SSA-Methanol溶液を用いる電解法はとりあげておらず、従来の方法を対象として共同実験をおこない、推奨法を決めたので、その後再検討をする必要が生じてきた。またこれら共同実験過程において鋼中析出物の抽出分離定量法の標準化、精度の向上および誤差管理などの見地から析出物を対象とした標準試料の必要性もとりあげられており、精度の高い抽出分離法の確立も望まれていた。

そこで昭和51年10月より炭化物抽出用標準試料調製の可能性を調べるとともに、昭和48年に決定した推奨法に加えて、10%AA-Methanolおよび4%SSA-Methanol溶液を用いる電解法の抽出精度、再現性、適用範囲などについて詳細な再検討をおこない、炭化物抽出分離定量法を確立し、昭和48年に決定した推奨法を改訂するに至った。

以下本稿ではその経過の概要と成果について報告する。

2. 実験内容

2.1 実験試料

実験に用いた試料はFe-C系合金、Fe-M-C系(M: Ti, V, Cr, Mo)合金、Nb含有高張力鋼、Cr-Mo鋼(SCM 420)およびステンレス鋼(SUS 430)である。Fe-C系合金は高周波誘導真空融解炉を用いて電解鉄を少量の炭素とともに融解し、脱ガスしてOとNをじゅうぶんに除き、炭素を加えてC量を調整したのちAlで脱酸し、またFe-M-C系合金は同様にしてAlで脱酸したのち、所定量の合金元素Mを加え、このようにして溶製した溶鋼を丸型鑄型に鑄込んで100kg鑄塊をつくつた。さらに不純物元素の除去、成分の均一化を図る

* 昭和54年9月19日受付 (Received Sept. 19, 1979)

** 本会共同研究会鉄鋼分析部会鋼中非金属介在物分析分科会主査
(株)神戸製鋼所中央研究所 工博 (Central Research Laboratory, Kobe Steel, Ltd. 1-3-18 Wakinohama-cho Fukiai-ku Kobe 651)

表 1 共同実験試料の化学成分組成および熱処理条件

試料	元素(%)	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Ti	V	Nb	Al	N	O	熱 処 理 条 件
Fe-C		0.118	0.005	0.005	0.004	0.005	—	—	—	—	—	—	0.020	0.0042	0.0008	1050°C・2h→W. Q., M) 700°C・20h→W. Q., N) 600°C・1h→A. C.
Fe-Ti-C		0.051	0.005	0.005	0.004	0.005	—	—	—	0.18	—	—	0.014	0.0024	0.0007	1050°C・2h→W. Q., J) 900°C・15h→W. Q., I) 650°C・2h→W. Q.
Fe-V-C		0.055	0.005	0.005	0.004	0.005	—	—	—	—	0.20	—	0.014	0.0019	0.0007	1050°C・2h→W. Q., K) 700°C・15h→W. Q., L) 700°C・2h→W. Q.
Fe-Cr-C		0.069	0.005	0.005	0.004	0.005	—	8.24	—	—	—	—	0.009	0.0023	0.0008	1050°C・2h→W. Q., S) 750°C・20h→W. Q., T) 750°C・2h→W. Q.
Fe-Mo-C		0.090	0.005	0.005	0.004	0.005	—	—	1.36	0.01	—	—	0.019	0.0015	0.0007	1050°C・2h→W. Q., O) 700°C・20h→W. Q., P) 650°C・2h→W. Q.
Nb 含有高張力鋼		0.12	0.37	1.38	0.015	0.01	0.01	0.03	—	—	—	0.032	0.021	0.0054	0.0022	1250°C・2h→W. Q., 800°C・20h→W. Q.
Cr-Mo 鋼 (SCM 420)		0.20	0.20	0.84	0.012	0.002	0.007	1.08	0.04	—	—	—	0.040	0.0119	0.0018	1100°C・2h→W. Q., EA) 700°C・20h→W. Q., EB) 700°C・2h→W. Q.
ステンレス鋼 (SUS 430)		0.060	0.52	0.41	0.021	0.0005	0.12	16.5	0.005	0.002	—	—	0.008	0.009	0.003	1100°C・2h→W. Q., ES-1) 700°C・20h→W. Q., ES-2) 650°C・2h→W. Q.

ため、鋳塊を鍛伸し、鍛伸材を消耗電極として真空アーク融解炉によつて再溶解し、140 mm ϕ $\times$ 420 mm 鋳塊試片をつくつた。Nb 含有高張力鋼は転炉溶製の連続鋳造鋳片の圧延材(幅 3 290 mm, 厚さ 40 mm) から成分偏析がもつとも少ないと考えられるもとの鋳片の幅方向柱状晶帯に相当する位置より幅約 60 mm, 長さ 1 400 mm, 厚さ約 40 mm の試片を採取した。Cr-Mo 鋼(SCM 420) およびステンレス鋼(SUS 430) はエレクトロ・スラグ融解でつくつた 2 t および 10 t 鋳塊の底部より試片を採取した。

これらの試片を鍛伸して所定寸法の板状に加工し、所定の温度下で溶体化したのち、焼もどし温度および時間を変えて比較的安定な粗大炭化物和化学的にかなり不安定であると考えられる微細炭化物を析出させ試料とした。試料の化学成分組成および熱処理条件を示すと表 1 のとおりである。

2.2 実験方法

上記のようにして調製した試料について、試料中の析出物の形、大きさ、分布ならびに析出状態を電子顕微鏡で観察するとともに、制限視野電子線回折およびX線回折により析出物の結晶学的形態を明確にし、さらに分析により成分元素および析出物の偏析状況を調べ、分析誤差の範囲内で偏析が認められない部分から酸分解用薄片状切粉および電解用丸棒(18 mm ϕ $\times$ 約 65 mm) を採取し、炭化物の抽出分離定量条件の検討および共同実験に供した。

電解法ではまず炭化物の抽出に使用する電解液について、あらかじめ試料の電解電位と電流との関係を調べ、(1) 目的とする炭化物抽出量がもつとも高く、しかも一定の値を示すような電解域を選び、さらに(2) 安定した

抽出量が得られる電解電位の広い電解液を適用した⁹⁾。また酸分解法の選択に際しては電解法による抽出量をもとにして酸の種類と分解条件を決めた。以上のようにして選定した試料分解法および抽出条件のもとで単独 2 回のくりかえし実験をおこない、抽出残さ中の化合物構成元素を定量し、その結果を統計的な手法によつて解析し、抽出分離定量精度ならびに誤差を調べ、適用範囲を明らかにし、推奨法を決定した。なおいずれの試料中にも O, N および S が存在するので、目的とする炭化物以外にこれらの元素の化合物の存在が考えられるが、抽出残さ中よりそれらの化合物を精度良く分離定量することはきわめて困難であるため、共同実験に際してはそのとり扱いをつぎのようにした。

本実験試料において問題となる化合物のうち、窒化物は炭化物形成元素が試料中の N と結合して析出した窒化物と AlN であるが、後者はひじように加水分解しやすく、希アルカリにも容易に分解するので、AlN(N_{as} AlN) の分別定量は比較的かんたんである。ところがその他の窒化物や酸化物、硫化物は現状では形態別分析がひじようにむずかしく、したがってこれらが比較的少ない場合には無視することにし、また量的に無視できない場合には炭化物構成元素と合わせて化合物型元素として表示することにした。

共同実験に採用した抽出法は表 2 に示したとおりであり、その抽出分離定量法⁵⁾ の基本操作を示すとつぎのとおりである。

(1) 酸分解法

薄片状の切削試料一定量をはかりとつてピーカー(100 ml)に移し入れ^{注1)}、分解方法に応じて塩酸(1+1)、硫酸(1+5)またはりん酸(2+1)50 ml を加えてガラスざ

表 2 共同実験をおこなった抽出分離法

抽 出 分 離 法				略 称
電 解 法	15W/V% くえん酸ナトリウム-1.2W/V% 臭化カリウム-30W/V% くえん酸* (pH=3.0) 0.5N-塩酸 10V/V% 塩酸-3.6W/V% 塩化亜鉛-メタノール 5V/V% 塩酸-エタノール* 7V/V% 塩酸-3W/V% 塩化第二鉄-エチレングリコール* 10V/V% アセチル・アセトン-1W/V% テトラ・メチル・アンモニウム・クロライド-メタノール 4W/V% スルホサリチル酸-1W/V% 塩化リチウム-メタノール 4W/V% スルホサリチル酸-1W/V% 塩化リチウム-10V/V% エチレングリコール-メタノール			15%Na-Citrate 0.5N-HCl 10% HCl-Methanol 5% HCl-Ethanol 7% HCl-Ethyleneglycol 10% AA-Methanol 4% SSA-Methanol 4% SSA-10% E. G-Methanol
	塩 酸 (1+1)* 硫 酸 (1+5) りん酸 (2+1)*	20°±2°C, 20°±2°C, 20°±2°C,	沸とう浴中 沸とう浴中 沸とう浴中	HCl (1+1) H ₂ SO ₄ (1+5) H ₃ PO ₄ (2+1)

* これまで推奨法とされていた抽出分離法

らでふたをし、室温分解の場合には 20°±2°C の水浴中で、加熱分解の場合には所定の温度に保持した湯浴中で分解する。試料の分解が終われば室温まで冷却し、マイクロ・フィルター (0.15~0.25 μm) を用いて吸引ろ過する。不溶解残さは使用した分解酸のうすい酸^{注2)}を用いてよく洗浄し、ろ過器に付着した残さはろ紙でよくぬぐいとり、それをフィルター上の残さに合わせて、分析およびそのほかの実験に供した。

(2) 定電位電解法

棒状試料の表面をエメリー紙 (#120~400) で研磨し、メチル・アルコールでよく洗浄して乾燥したのち、あらかじめ研磨による加工層^{備考1)}の影響を除くため、下記の方法に準じて予備電解し、試料の表面層 10 μm 程度をとかし去つたのち、試料をメチル・アルコールでよく洗浄し、乾燥して秤量し、電解に供する。

このようにして予備電解した試料をあらかじめ電解液を入れた電解槽内^{備考2)}に白金線でつるすかあるいは磁石を用いて固定して陽極とし、定電位電解装置を用いて所定の電位下で電解をおこなう。この場合、100 mA・1 h で約 0.1 g の試料が電解される。電解により試料の所定量^{注1)}をとかしたのち、試料を電解槽からとりだしてビーカー (200 ml) 内に移し、電解液またはメチル・ア

ルコールに浸して超音波振とうをおこない、試料に付着している残さをふるい落とし、電解槽内の電解液と合わせて吸引ろ過する。残さは電解液またはメチル・アルコールでよく洗浄^{注2)}する。ろ過器に付着している残さはろ紙でよくぬぐいとり、それをフィルター上の残さと合わせて分析およびそのほかの実験に供する。なお電解後の試料はメチル・アルコールでよく洗浄し、乾燥したのち秤量し、電解前の重量との差から試料の電解量を求める。

(3) 抽出残さの分解および元素の定量

上記のようにして抽出した残さはフィルターとともにビーカー (100 ml) 内に移し、混酸で分解するかまたは白金のつば内に移してピロ硫酸カリウムで融解^{注3)}したのち、表 3 に示した方法によつて炭化物構成元素あるいは化合物型 N を定量した。

3. 実験結果

3.1 Fe-C 系試料

析出物はそのほとんどが不定形の粒状化合物であり、結晶粒界に析出しており、その大きさは焼もどし時間の長い M 試料では 0.01~4.1 μm、焼もどし時間の短い N 試料では 0.01~2.7 μm である。これらの析出物はいず

注1) 抽出される化合物量に応じて試料を 0.1~1.0 g 採取する。

注2) 洗浄液は酸分解法では使用した分解酸のうすい酸を、電解法では 7% HCl-Ethyleneglycol およびメタノールを溶媒とした電解液を用いる場合にはメチル・アルコールを、そのほかの場合には電解液と同じ溶液または塩化ナトリウム溶液 (5W/V%) を使用した洗浄回数はいずれも 7 回上とした。酸分解法の場合洗浄液として塩酸 (1+1) 分解法では塩酸 (1+9) を、硫酸 (1+5) 分解法では硫酸 (1+10) を、りん酸 (2+1) 分解法ではりん酸 (1+1) をそれぞれ用いた。

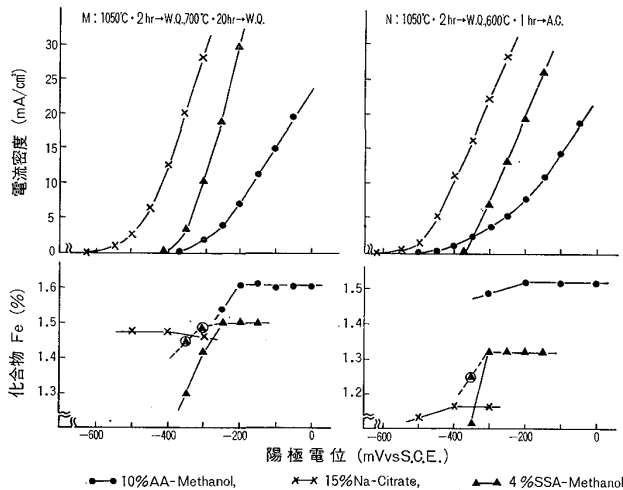
注3) Fe-C, Fe-V-C, Fe-Mo-C 系試料: 硝酸 20ml, 過塩素酸 5ml および硫酸 5ml を加えて過塩素酸白煙処理をおこなう。
Fe-Ti-C 系試料: 白金のつば内で灰化したのち、ピロ硫酸カリウム約 2 g を加えて融解し、硫酸 (1+5) 5ml および少量の温水で塩を溶解する。
Fe-Cr-C 系試料: 硝酸 20ml, 過塩素酸 5ml, 硫酸 5ml およびりん酸 2ml を加えて硫酸白煙処理をおこなう。
N_(comp): 硫酸 10ml, 硫酸カリウム 5g および硫酸銅 1g を加えて 350°C の熱板上で約 3 h 加熱して分解したのち、水蒸気蒸留をおこなう。
N_(AIN): 水酸化ナトリウム溶液 (30W/V%) により水蒸気蒸留をおこなう。

備考1) 加工層を除去しない場合は一般に低値が得られやすい。

備考2) 電解槽は一般に鋼中の非金属介在物の抽出に際しては Koch-Sundermann 型の電解槽がよく使用されているが、この装置は粒子が比較的大きく、しかも化学的に安定な化合物を多量に抽出する場合には都合がよいが炭化物のような微細な析出物を取り扱う場合には電解液中に分散した析出物が沈降しがたく、したがって析出物のろ過、回収、操作が複雑なため精度上にも問題がある。本共同実験においては試料の化学組成、抽出残さの定量分析精度から考え、試料の溶解量が少なくても実験目的をじゅうぶん果たすことができるので電解槽としてビーカー (300~500ml) を用い白金網 (0.5×30×80mm) を陰極として向かい合わせにとりつけるものあるいはこれに準じたものを使用した。

表 3 抽出残さ中の元素定量方法

元 素	定 量 方 法
Fe	0-フェナンスロリン吸光光度法
Mn	過硫酸アンモニウム酸化吸光光度法
Ti	ジアンチピリルメタン吸光光度法
V	NBPHA-クロホルム吸光光度法
Nb	スルホクロロフェノールS吸光光度法
Cr	ジフェニルカルバジッド吸光光度法
Mo	チオシアン酸ナトリウム吸光光度法
N	ビスピラゾロン吸光光度法



●電解時間を一定にし試料採取量を少なくした場合
図 1. Fe-C 系試料の電位-電流密度曲線および
Fe₃C の抽出量におよぼす陽極電位の影響

れも斜方格子の M₃C 型炭化物 Fe₃C であり、そのほか
にわずかながら AlN および α-Al₂O₃ などの存在が認
められた。

Fe₃C は鋼の基本的な構成成分の一つであるが、化学
的には比較的に不安定な化合物であり、したがってその
抽出分離には電解法が適切と考えられるが、抽出量は電
解液の種類によつてかなりことなる^{4)10)~12)}。そこで本実
験では、さきに推奨法として決めた 15%Na-Citrate 溶
液・電解法および一般に抽出分離精度がかなり高いとい
われている 10%AA-Methanol 溶液・電解法、4%SSA-
Methanol 溶液・電解法を採用し、Fe₃C の抽出分離精
度におよぼす抽出条件の影響を調べた。その結果の一例
を示すと図 1 のとおりであり、電解液の種類および陽極
電位によつて Fe₃C 抽出量はかなりことなる。10%AA-
Methanol 溶液・電解法では、いずれの試料についても
Fe₃C 抽出量はもつとも高く、しかも -200~0 mV (vs
S.C.E.) の範囲内ではほぼ一定であり、Fe₃C を精度よく
抽出することができる。しかし -200 mV (vs S.C.E.)
より卑側では低値を示しており、これは Fe₃C が化学的
に不安定であるため、電解液により徐々に分解される結
果であると考えられる。このような現象は Fe₃C の析出
形態にいちじるしく依存するので、電解に際しては試料
の表面積をできるだけ大きくし、鉄マトリックスを可及

的に速やかにとかし、電解液との接触時間をできるだけ
短くすることが必要である。4%SSA-Methanol および
15%Na-Citrate 溶液を用いる電解法は、10%AA-Me-
thanol 溶液・電解法に比べて Fe₃C 抽出量は低値を示
し、その傾向は比較的に微細な Fe₃C が析出している N
試料にいちじるしい。したがってこれらの電解法は Fe₃C
の正確な抽出には適用できない。そこで Fe₃C の抽出分
離に関する共同実験には 10%AA-Methanol 溶液・電
解法を用いることとし、比較の意味で旧推奨法である 15
%Na-Citrate 溶液・電解法も用いた。この結果の 1 例
を示すと表 4 のとおりである。M, N いずれの試料につ
いても 10%AA-Methanol 溶液・電解法のほうが 15%
Na-Citrate 溶液・電解法よりも Fe₃C 抽出量は高値を示
し、標準偏差 (σ_x), 変動係数 (C.V.) はともに小さく、
所内および所間精度はかなり高い。また参考までに
N(AIN) の定量もおこなったが、含有量が少なく、いず
れの抽出法においても変動係数が大きく、良好な結果を得
ることができなかった。

以上の結果より Fe₃C の抽出分離に際しては 10%
AA-Methanol 溶液を用いる定電位電解法がもつとも適
切であるといえる。

3.2 Fe-Ti-C 系試料

析出物はそのほとんどが球状の化合物であり、均一に
分散して析出しており、その大きさは焼もどし時間の長
い J 試料では 0.025~0.37 μm, 焼もどし時間の短い I
試料では 0.025~0.34 μm であり、熱処理の影響はほと
んど認められない。これらの析出物はいずれも立方格子
の MC 型炭化物 TiC であり、そのほかにわずかながら
TiN および AlN などの存在が認められた。

TiC は化学的にひじょうに安定な化合物であり、希
塩酸または希硫酸などにはほとんど分解しないといわれ
ているが、鋼中の TiC はその析出形態によつて試薬に
対する化学的安定度がかなりことなることが知られてい
る⁴⁾¹¹⁾¹³⁾。そこで本実験では、さきに決めた推奨法⁴⁾⁵⁾
である塩酸 (1+1) 分解法、7% HCl-Ethyleneglycol 溶
液・電解法をとりあげ、さらに簡便法として硫酸 (1+5)
およびりん酸 (2+1) 分解法、Fe₃C などの抽出精度が
高い 10%AA-Methanol 溶液・電解法を採用し、TiC の
抽出分離精度におよぼす抽出条件の影響を調べた。その
結果の 1 例を示すと図 2 および表 5 のとおりであり、焼
もどし時間の長い J 試料ではいずれの酸分解法を用いて
も TiC 抽出量にはほとんど差がなく、分解温度の影響
も認められない。また電解法の場合でも TiC 抽出量に
およぼす電解液の種類、陽極電位の影響はほとんど認め
られず、抽出した残さ中より定量される Ti 量は分析誤
差の範囲内で酸分解法の値とよく一致している。ところが
焼もどし時間の短い I 試料では酸分解法と電解法とに
よつて TiC 抽出量に差が認められる。10% AA-Me-
thanol 溶液・電解法の場合、TiC 抽出量におよぼす陽

表 4 Fe-C 系試料の共同実験結果の解析 (%)

熱処理 抽出方法 定量元素 解析	M : 1 050°C・2h→W. Q., 700°C・20h→W. Q. Fe ₃ C 0.01~4.1μm				N : 1 050°C・2h→W. Q., 600°C・1h→A. C. Fe ₃ C 0.01~2.7μm			
	10%AA-Methanol (-100mV vs S. C. E.)		15%Na-Citrate (-350mV vs S. C. E.)		10%AA-Methanol (-100mV vs S. C. E.)		15%Na-Citrate (-350mV vs S. C. E.)	
	Fe	N _(AlN)	Fe	N _(AlN)	Fe	N _(AlN)	Fe	N _(AlN)
R	1.472 ~1.721	0.0019 ~0.0036	0.917 ~1.465	0.0014 ~0.0034	1.229 ~1.512	0.0008 ~0.0019	0.447 ~1.163	0.0005 ~0.0021
$\bar{x}$	1.563	0.0027	1.208	0.0022	1.378	0.0014	0.879	0.0011
$\hat{\sigma}_b$	0.01828	0.00035	0.16749	0.00044	0.06372	0.00035	0.18508	0.00040
$\hat{\sigma}_w$	0.05262	0.00017	0.06052	0.00024	0.05452	0.00012	0.07836	0.00011
$\bar{x}$	1.564	0.0028	1.209	0.0023	1.378	0.0015	0.879	0.0012
$\sigma_{\bar{x}}$	0.03982	0.00035	0.16558	0.00045	0.07063	0.00035	0.18508	0.00038
$\bar{x} \pm 2\sigma_{\bar{x}}$	1.484 ~1.644	0.0021 ~0.0035	0.879 ~1.540	0.0014 ~0.0032	1.237 ~1.519	0.0008 ~0.0022	0.509 ~1.249	0.0004 ~0.0020
$\sigma_{\bar{x}}/\bar{x} \times 100$ (C. V.)	2.55	12.50	13.70	19.57	5.13	23.33	21.06	31.67

表 5 Fe-Ti-C 系試料の各種抽出法による化合物型 Ti の定量結果 (%)

熱処理 抽出方法 定量元素 (%)		J : 1 050°C・2h→W. Q., 900°C・15h→W. Q. TiC 0.025~0.37μm	I : 1 050°C・2h→W. Q., 650°C・2h→W. Q. TiC 0.025~0.34μm
		Ti	Ti
10%AA-Methanol (-200mV vs S. C. E.)		0.167/0.167 0.166/0.167	0.168/0.166 0.164/0.166
7%HCl-Ethylene glycol (-200mV vs S. C. E.)		0.164/0.165 0.166/0.165	0.162/0.163 0.164/0.163
HCl(1+1)	20°±2°C	0.165/0.165 0.165/0.165	0.148/0.149 0.150/0.149
	沸とう浴中	0.165/0.165 0.164/0.165	0.140/0.142 0.144/0.142
H ₂ SO ₄ (1+5)	20°±2°C	0.163/0.164 0.165/0.164	0.146/0.143 0.140/0.143
	沸とう浴中	0.162/0.162 0.162/0.162	0.132/0.131 0.129/0.131
H ₃ PO ₄ (2+1)	20°±2°C	0.166/0.166 0.166/0.166	0.149/0.147 0.144/0.147
	沸とう浴中	0.164/0.165 0.166/0.165	0.145/0.143 0.141/0.143

極電位の影響は -250~-100 mV (vs S.C.E.) の範囲内ではほとんど認められず, J 試料の場合と同様に TiC を精度良く抽出することができるが, 7%HCl-Ethylene glycol 溶液・電解法ではやや低値を示し, 酸分解法では

さらに低値を示す。したがってこれらの方法では析出初期段階の TiC を精度よく抽出することはむずかしいと考えられる。

さらにこの点を確認するため, 10%AA-Methanol 溶

表 6 Fe-Ti-C 系試料の共同実験結果の解析 (%)

熱処理 抽出 定 量 方 法 解 析 元 素	J : 1050°C・2h→W. Q., 900°C・15h→W. Q. TiC : 0.025~0.37 μ m					
	10%AA-Methanol (-200mV vs S. C. E.)		7%HCl-Ethyleneglycol (-150mV vs S. C. E.)		H ₃ PO ₄ (2+1)20 $\pm$ 2°C	
	Ti	N	Ti	N	Ti	N
R	0.156 ~0.174	0.0016 ~0.0028	0.150 ~0.175	0.0014 ~0.0031	0.146 ~0.174	0.0007 ~0.0023
$\bar{x}$	0.166	0.0021	0.163	0.0021	0.163	0.0015
$\hat{\sigma}_b$	0.00328	0.0024	0.00530	0.00014	0.00732	0.00041
$\hat{\sigma}_w$	0.00282	0.00022	0.00299	0.00041	0.00227	0.00020
$\bar{x}$	0.167	0.0021	0.164	0.0021	0.163	0.0016
$\sigma_{\bar{x}}$	0.00363	0.00028	0.00469	0.00031	0.00711	0.00042
$\bar{x} \pm 2\sigma_{\bar{x}}$	0.160 ~0.174	0.0015 ~0.0027	0.155 ~0.173	0.0015 ~0.0027	0.149 ~0.177	0.0008 ~0.0024
$\sigma_{\bar{x}}/\bar{x} \times 100$ (C. V.)	2.17	13.30	2.86	14.56	4.36	26.25

熱処理 抽出 定 量 方 法 解 析 元 素	I : 1050°C・2h→W. Q., 650°C・2h→W. Q. TiC : 0.025~0.34 μ m					
	10%AA-Methanol (-200mV vs S. C. E.)		7%HCl-Ethyleneglycol (-150mV vs S. C. E.)		H ₃ PO ₄ (2+1)20 $\pm$ 2°C	
	Ti	N	Ti	N	Ti	N
R	0.142 ~0.185	0.0017 ~0.0027	0.142 ~0.172	0.0018 ~0.0029	0.093 ~0.166	0.0003 ~0.0025
$\bar{x}$	0.165	0.0021	0.155	0.0021	0.138	0.0015
$\hat{\sigma}_b$	0.01188	0.00022	0.00783	0.00072	0.01883	0.00053
$\hat{\sigma}_w$	0.00480	0.00021	0.00230	0.00030	0.00467	0.00027
$\bar{x}$	0.165	0.0021	0.155	0.0022	0.138	0.0016
$\sigma_{\bar{x}}$	0.01182	0.00025	0.00777	0.00029	0.01821	0.00055
$\bar{x} \pm 2\sigma_{\bar{x}}$	0.141 ~0.189	0.0016 ~0.0026	0.139 ~0.171	0.0016 ~0.0029	0.102 ~0.174	0.0005 ~0.0027
$\sigma_{\bar{x}}/\bar{x} \times 100$ (C. V.)	7.16	12.14	5.01	13.32	13.19	34.38

液・電解法, 7% HCl-Ethyleneglycol 溶液・電解法およびりん酸 (2+1) 分解法を選び共同実験をおこなった。この結果の 1 例を示すと表 6 のとおりであり, J 試料ではいずれの抽出法においても TiC 抽出量にはほとんど差は認められず, 上記の実験結果とよく一致した傾向を示し, 標準偏差は小さく, 変動係数は 5% 以下である。ところが I 試料では抽出法によつて TiC 抽出量がことなり, 10%AA-Methanol 溶液・電解法ではもつとも高い値が得られるが, そのほかの抽出法では低値を示し, なかでもりん酸 (2+1) 分解法はもつとも低い値を

示す。また参考までに化合物型 N の定量もおこなったが, 試料中の N 含有量そのものが少なく, いずれの抽出法でも変動係数が大きく, 良好な結果は得ることができなかった。

以上の結果より TiC の抽出分離に際しては 10%AA-Methanol 溶液を用いる定電位電解法の適用がもつとも適切であるといえる。

3.3 Fe-V-C 系試料

析出物はそのほとんどが粒状で均一に分散しており, その大きさは焼もどし時間の長い K 試料では 0.005~

表 7 Fe-V-C 系試料の各種抽出法による化合物型Vの定量結果 (%)

熱処理		K : 1050°C・2h→W. Q., 700°C・15h→W. Q. VC 0.005~1.4 μ m	L : 1050°C・2h→W. Q., 700°C・2h→W. Q. VC 0.005~0.25 μ m
抽出方法	定量元素 (%)	V	V
10%AA-Methanol (-200mV vs S. C. E.)		0.159/0.157/0.158	0.142/0.144/0.143
7%HCl-Ethylene glycol (-250mV vs S. C. E.)		0.154/0.152/0.153	0.133/0.134/0.134
15%Na-Citrate (-400mV vs S. C. E.)		0.153/0.152/0.153	0.137/0.138/0.138
HCl(1+1)	20 $\pm$ 2°C	0.117/0.126/0.122	0.134/0.127/0.131
	沸とう浴中	0.122/0.123/0.123	0.123/0.126/0.125
H ₃ PO ₄ (2+1)	20 $\pm$ 2°C	0.120/0.126/0.123	0.127/0.123/0.125
	沸とう浴中	0.119/0.122/0.121	0.130/0.129/0.130

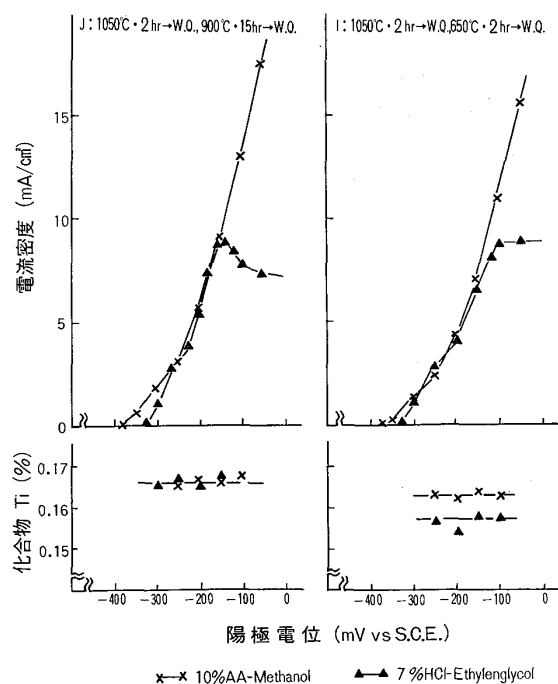


図 2. Fe-Ti-C 系試料の電位-電流密度曲線および TiC の抽出量におよぼす陽極電位の影響

1.4 μ m, 焼もどし時間の短い L 試料では 0.005~0.25 μ m である。これらの析出物はいずれも立方格子の MC 型炭化物 VC であり、そのほかにわずかながら AlN および α -Al₂O₃ の存在も認められた。

V は Ti, Nb などとともに鋼の固溶体強化あるいは析出強化元素として重要な添加元素であるが、これらの

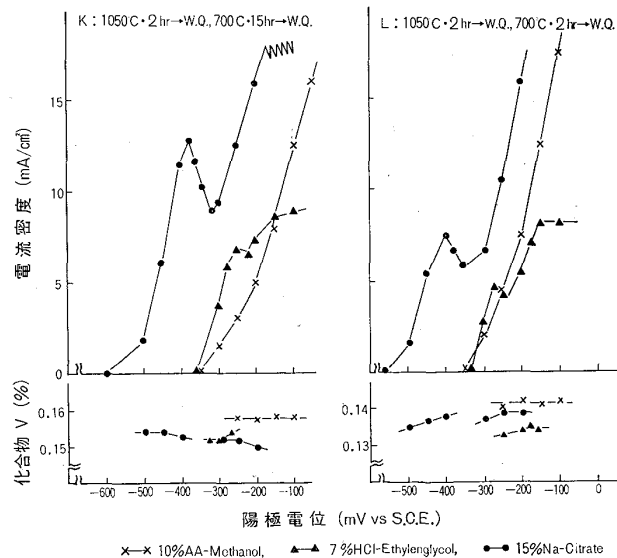


図 3. Fe-V-C 系試料の電位-電流密度曲線および VC の抽出量におよぼす陽極電位の影響

化合物の抽出分離定量法に関する研究は比較的に少ない (2)~(5) (12) (14) (15)。そこで本実験では、さきに推奨法として決めた塩酸 (1+1) 分解法, 7% HCl-Ethylene glycol および 15% Na-Citrate 溶液を用いる電解法と、さらにりん酸 (2+1) 分解法, 10% AA-Methanol 溶液・電解法をとりあげ、VC の抽出分離精度におよぼす抽出条件の影響を調べた。その結果の一例を示すと図 3 および表 7 のとおりであり、いずれの試料についても VC 抽出量は電解法に比べて酸分解法は低値を示す。10% AA-

表 8 Fe-V-C 系試料の共同実験結果の解析 (%)

熱処理 抽出 方法 元素 解析	K : 1050°C・2h → W. Q., 700°C・15h → W. Q., VC 0.005~0.14 μm				L : 1050°C・2h → W. Q., 700°C・2h → W. Q., VC 0.005~0.25 μm			
	10%AA-Methanol (-200mV vs S. C. E.)		HCl(1+1) 20°±2°C		10%AA-Methanol (-200mV vs S. C. E.)		HCl(1+1) 20°±2°C	
	V	N	V	N	V	N	V	N
R	0.137 ~0.171	0.0015 ~0.0028	0.108 ~0.138	0.0003 ~0.0021	0.105 ~0.152	0.0014 ~0.0024	0.055 ~0.086	0.0003 ~0.0017
$\bar{x}$	0.157	0.0020	0.129	0.0012	0.135	0.0018	0.069	0.0010
$\hat{\sigma}_b$	0.00729	0.00025	0.00862	0.00046	0.01073	0.00003	0.00677	0.00048
$\hat{\sigma}_w$	0.00385	0.00020	0.00299	0.00012	0.00988	0.00024	0.00188	0.00010
$\bar{x}$	0.157	0.0021	0.130	0.0013	0.135	0.0019	0.070	0.0011
$\sigma_{\bar{x}}$	0.00742	0.00027	0.00807	0.00045	0.01029	0.00017	0.00645	0.00046
$\bar{x} \pm 2\sigma_{\bar{x}}$	0.142 ~0.172	0.0016 ~0.0026	0.114 ~0.146	0.0004 ~0.0022	0.114 ~0.156	0.0016 ~0.0022	0.057 ~0.083	0.0002 ~0.0020
$\sigma_{\bar{x}}/\bar{x} \times 100$ (C. V.)	4.72	12.97	6.12	34.28	7.62	9.05	9.21	42.06

Methanol 溶液・電解法の場合、VC 抽出量におよぼす陽極電位の影響は -250~-100 mV(vs S.C.E.) の範囲内ではほとんど認められず、VC を精度よく抽出することができる。ところが 7% HCl-Ethyleneglycol および 15% Na-Citrate 溶液・電解法では、VC 抽出量は陽極電位によつてことなり、また電位の増加とともに不動態化現象が認められるので、VC 抽出法としてはあまり良好な方法であるとはいえない。以上の実験結果にもとづいて 10% AA-Methanol 溶液・電解法および塩酸(1+1) 分解法をとりあげ、試料中の VC を定量した共同実験結果の一例を示すと表 8 のとおりであり、いずれの試料についても VC 抽出量は電解法が酸分解法よりも高値を示し、10% AA-Methanol 溶液・電解法は、標準偏差、変動係数がともに小さい。また参考までに化合物型 N の定量もおこなったが、含有量が少なくいずれの抽出法を用いても変動係数が大きく、良好な結果は得ることができなかった。

以上の結果より VC の抽出分離法としては 10% AA-Methanol 溶液を用いる定電位電解法を適用することが望ましい。この方法では M_3C 型炭化物 (Fe, V) $_3C$ が同時に抽出されるので、この影響は考慮する必要がある。

3.4 Fe-Cr-C 系試料

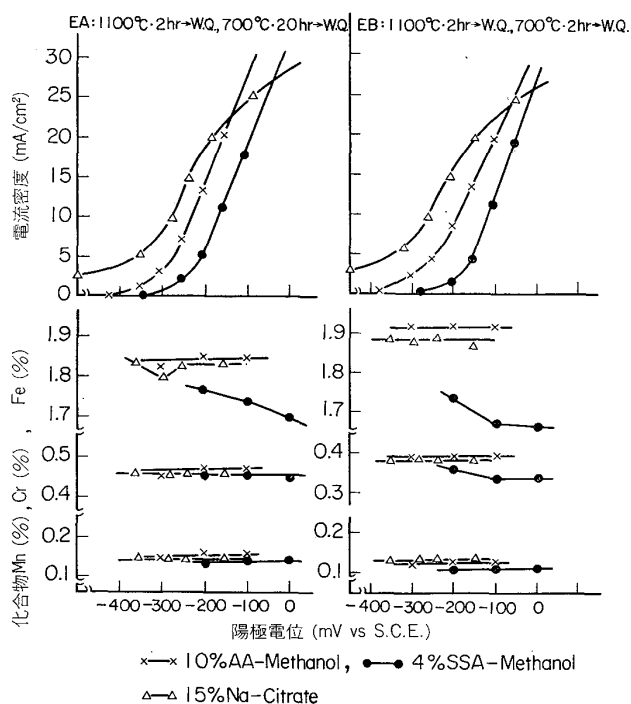
析出物はそのほとんど大部分が塊状または比較的の微細な粒状の化合物であり、均一に分散しており、その大きさは焼もどし時間の長い S 試料では 0.04~1.0 μ, 焼もどし時間の短い T 試料では 0.02~0.43 μ である。こ

れらの析出物は S 試料では立方格子の $M_{23}C_6$ 型炭化物 (Cr, Fe) $_{23}C_6$ であり、T 試料では六方格子の M_7C_3 型炭化物 (Cr, Fe) $_7C_3$ および立方格子の $M_{23}C_6$ 型炭化物 (Cr, Fe) $_{23}C_6$ であり、そのほかにわずかながら AlN および α -Al $_2$ O $_3$ などの存在も認められた。

鋼中の Cr 炭化物の同定ならびに抽出分離についてはかなり古くから多くの研究がおこなわれているが、Cr 鋼は電解中に不動態化しやすく、また水溶液を使用する電解法たとえばくえん酸ナトリウム系溶液を用いる場合には電解中に Cr 塩が加水分解して水酸化物を生成するという難点があるため、一般に 5% 以上の Cr を含有する鋼に対しては、希塩酸または塩酸-アルコール溶液を用いる電解法が使用されてきた。ところが現在ではりん酸分解法あるいは 10% AA-Methanol 溶液・電解法などによつて Cr の炭化物をかなり精度よく抽出できるようになってきた^{4) 11) 12)}。そこで共同実験では、さきに推奨法として決めたりん酸 (2+1) 分解法および 5% HCl-Ethanol 溶液・電解法と、従来炭化物の抽出によく用いられている 0.5N-HCl 溶液・電解法、さらに抽出分離精度がかなり高いといわれている 10% AA-Methanol, 4% SSA-Methanol および 4% SSA-10% E.G.-Methanol 溶液を用いる電解法をとりあげ、(Cr, Fe) $_{23}C_6$ および (Cr, Fe) $_7C_3$ の抽出分離精度におよぼす抽出条件の影響を調べた。その結果の 1 例を示すと図 4 のとおりであり、いずれの電解法においても陽極電位が 200mV 以上にわたり、S および T 試料中の Cr 炭化物の抽出量に影響をおよぼさない電位範囲が存在する。しかしなが

表 9 Fe-Cr-C 系試料の共同実験結果の解析 (%)

熱処理 抽出 定量 方法 解析 元素	S : 1050°C・2h → W. Q., 750°C・20h → W. Q. (Cr, Fe) ₂₃ C ₆ : 0.04~1.0μm						T : 1050°C・2h → W. Q., 750°C・20h → W. Q. (Cr, Fe) ₂₃ C ₆ , (Cr, Fe) ₇ C ₃ : 0.02~0.43μm					
	10%AA-Methanol (-200mV vs S. C. E.)			H ₃ PO ₄ (2+1) 20°±2°C			10%AA-Methanol (-100mV vs S. C. E.)			H ₃ PO ₄ (2+1) 20°±2°C		
	Cr	Fe	N	Cr	Fe	N	Cr	Fe	N	Cr	Fe	N
R	0.683 ~0.814	0.313 ~0.375	0.0019 ~0.0025	0.682 ~0.770	0.325 ~0.362	0.0004 ~0.0025	0.580 ~0.706	0.204 ~0.245	0.0012 ~0.0025	0.609 ~0.685	0.215 ~0.233	0.0004 ~0.0023
$\bar{x}$	0.748	0.344	0.0021	0.741	0.339	0.0014	0.645	0.222	0.0019	0.648	0.223	0.0013
$\hat{\sigma}_b$	0.036183	0.018773	0.000171	0.025336	0.012281	0.000693	0.031510	0.010363	0.000382	0.022818	0.006589	0.000630
$\hat{\sigma}_w$	0.008301	0.007567	0.000160	0.005054	0.004343	0.000160	0.006822	0.004954	0.000260	0.005869	0.005094	0.000172
$\bar{\bar{x}}$	0.748	0.344	0.0022	0.741	0.340	0.0014	0.645	0.223	0.0020	0.648	0.223	0.0013
$\sigma_{\bar{x}}$	0.035018	0.018768	0.000187	0.024310	0.012183	0.000669	0.030233	0.010555	0.000389	0.020938	0.007099	0.000624
$\bar{x} \pm 2\sigma_{\bar{x}}$	0.678 ~0.818	0.306 ~0.382	0.0018 ~0.0026	0.692 ~0.790	0.316 ~0.364	0.00006 ~0.0027	0.585 ~0.705	0.202 ~0.244	0.0012 ~0.0028	0.606 ~0.690	0.209 ~0.237	0.00005 ~0.0025
$\sigma_{\bar{x}}/\bar{x} \times 100$ (C. V.)	4.68	5.46	8.51	3.28	3.58	47.75	4.69	4.73	19.46	3.23	3.18	48.01

図 4. Fe-Cr-C 系試料の電位-電流密度曲線および (Cr, Fe)₇C₃, (Cr, Fe)₂₃C₆ の抽出量におよぼす陽極電位の影響

ら 0.5N-HCl 溶液・電解法では陽極電位の卑側で低値を示す傾向がある。またりん酸(2+1)分解法ではいずれの試料についても炭化物中の Cr および Fe 量は電解法の場合とほぼ一致した値を示す。そこで 10%AA-Methanol 溶液・電解法およびりん酸(2+1)分解法をとりあげ、再現性、所間精度などを明確にするため共同実験をおこない、試料中の (Cr, Fe)₂₃C₆ および (Cr, Fe)₇C₃ を定量した。この結果を示すと表 9 のとおりであり、いずれの試料についても炭化物中の Cr および Fe 量は 10%AA-Methanol 溶液・電解法とりん酸(2+1)分解

法においてよく一致し、これらの方法によつて試料中の (Cr, Fe)₂₃C₆ および (Cr, Fe)₇C₃ を精度良く抽出することができるものと考えられる。なお標準偏差、変動係数は 10%AA-Methanol 溶液・電解法がりん酸分解法よりやや大きい。抽出残さ中の Cr および Fe 量との比 (Cr/Fe) はいずれの抽出法でもほぼ同じ値を示し、S 試料では約 2.18、T 試料では 2.9~2.95 である。また参考までに化合物型 N の定量もおこなったが、含有量が少なく、変動係数も大きくなり良好な結果は得ることができなかった。

以上の結果より (Cr, Fe)₂₃C₆ および (Cr, Fe)₇C₃ の抽出分離法としては 10%AA-Methanol 溶液を用いる定電位電解法およびりん酸(2+1)分解法が最も適切である。

3.5 Fe-Mo-C 系試料

析出物は焼もどし時間の長い O 試料ではそのほとんどが針状であり、長さは 0.01~0.3 μm、焼もどし時間の短い P 試料では大きさ 0.2~1.0 μm の塊状および長さ 0.005~0.01 μm の針状の化合物である。針状析出物はいずれも六方格子の M₂C 型炭化物 (Mo₂C) 塊状の析出物は斜方格子の M₃C 型炭化物 (Fe, Mo)₃C であり、そのほかにわずかながら TiN および AlN などの存在が認められた。

鋼中に析出する Mo₂C は化学的にかなり不安定な化合物であり、水、アルコールなどによつて容易に分解するため、これを精度よく抽出する方法は少なく、抽出分離精度の高い方法としては、さきに決めた推奨法であるりん酸(2+1)分解法および 5% HCl-Ethanol 溶液・電解法、そのほかに 10%AA-Methanol 溶液を用いる電解法が知られているにすぎない。そこで本実験ではこれらの方法および最近比較的に不安定な析出物の抽出によく用いられる 4%SSA-Methanol 溶液・電解法をとりあげ、Mo₂C の抽出分離精度におよぼす抽出条件の影

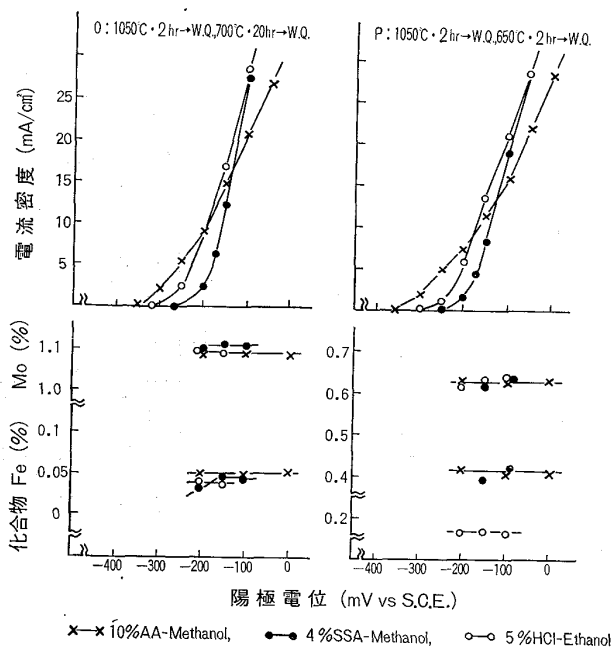


図 5. Fe-Mo-C 系試料の電位-電流密度曲線および Mo_2C , Fe_3C の抽出量によらず陽極電位の影響

響を調べた。その結果の 1 例を示すと図 5 のとおりであり、10%AA-Methanol 溶液・電解法の場合、 Mo_2C および $(\text{Fe}, \text{Mo})_3\text{C}$ 抽出量は $-200 \sim 0 \text{ mV}$ (vs S.C.E.) の範囲内で陽極電位の影響はほとんど認められず、 Mo_2C および $(\text{Fe}, \text{Mo})_3\text{C}$ を精度良く抽出することができる。5%HCl-Ethanol および 4%SSA-Methanol 溶液・電解法においても、 Mo_2C および $(\text{Fe}, \text{Mo})_3\text{C}$ の抽出量は高く、Mo 量にはほとんど差はないが、10%AA-Methanol 溶液・電解法に比べて陽極電位の適用範囲が約 100 mV せまい。いつぼうりん酸 (2+1) 分解法では比較的粗大な Mo_2C が析出している O 試料の場合には、抽出される Mo_2C 量は電解法に比べてやや低値を示し比較的微細な Mo_2C および $(\text{Fe}, \text{Mo})_3\text{C}$ が析出している P 試料ではさらに低く、その約 60% が抽出されるにすぎない。このような低値を示す原因は、 Mo_2C と $(\text{Fe}, \text{Mo})_3\text{C}$ のいずれかの分解によるものと考えられるが、いまかりに $(\text{Fe}, \text{Mo})_3\text{C}$ が分解すると仮定すれば、 M_3C 型炭化物中の Mo 固溶量は約 26% に相当することになるが、このように多量の Mo が Fe_3C 中に固溶することは考えられにくい。したがって Mo_2C および $(\text{Fe}, \text{Mo})_3\text{C}$ がともにりん酸に徐々に分解する結果であると考えたほうが妥当である。

また参考までにりん酸中における Mo_2C の分解速度を示すと図 6¹²⁾ のとおりであり、試料分解後、時間の経過とともに Mo_2C 量は低下し、その傾向は Mo_2C の粒子が細かいほど大きい。したがって析出形態、大きさなどによつては、りん酸法を用いてこれを定量的に抽出分離することはできないことがわかる。

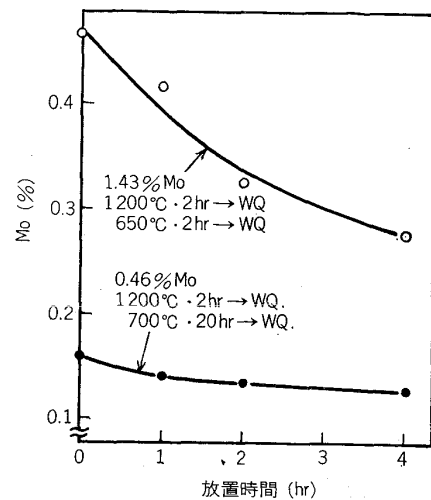


図 6. Mo_2C の分解におよぼす放置時間の影響 ($\text{H}_3\text{PO}_4(2+1)$)⁶⁾

さらにこの点を確認するため 10%AA-Methanol 溶液、5%HCl-Ethanol 溶液・電解法およびりん酸 (2+1) 分解法を用い共同実験をおこなった。その結果の 1 例を示すと表 10 のとおりであり、いずれの電解法においても Mo_2C 抽出量はほぼ一定した値を示しているが、標準偏差、変動係数には明らかに差が認められ、10%AA-Methanol 溶液・電解法においてもつとも小さい。いつぼうりん酸 (2+1) 分解法は電解法に比べて Mo_2C 抽出量は低値を示し、抽出分離精度はじゅうぶんとはいえない。またこのほか化合物型 Fe および N の定量もおこなったが、O 試料では含有量が少ないこと、また P 試料では熱処理に起因した M_3C の偏析が認められることなどから変動係数は大きく、良好な結果は得ることができなかつた。なお試料中には 0.01% 程度の Ti が含まれており、電解法によつて抽出された化合物型 N 量はその大部分が TiN 型の N である。

以上の結果より Mo_2C および $(\text{Fe}, \text{Mo})_3\text{C}$ の抽出分離に際しては、10%AA-Methanol 溶液を用いる定電位電解法の適用がもつとも適切である。

3.6 Nb 含有高張力鋼

析出物はそのほとんどが $0.08 \sim 2.0 \mu\text{m}$ の比較的大きなラメラ状を呈しており、そのほかに $0.003 \sim 0.5 \mu\text{m}$ の微細な粒状のものも認められる。このラメラ状の析出物は斜方格子の M_3C 型炭化物 $(\text{Fe}, \text{Mn})_3\text{C}$ であり、微細な析出物は立方格子の NbC、六方格子の NbN であり、そのほかにわずかながら AlN, MnS, Al, Si, Ca などの酸化物の存在が認められた。

Nb は Ti および V などとともに鋼材の諸性質の改善にしばしば用いられる重要な添加元素の 1 つであり、鋼質におよぼすその影響を調べる 1 つの手段として種々の抽出分離法がかなり検討されている^{4) 5) 11) 12) 16) ~ 18)}。そこで本実験では、それらの抽出分離法のなかから NbC 抽

表 10 Fe-Mo-C 系試料の共同実験結果の解析 (%)

解 析	抽出方法 定量元素	O : 1050°C・2h→W. Q., 700°C・20h→W. Q. Mo ₂ C(針状) : 長さ 0.01~0.3μm										
		10%AA-Methanol (-100mV vs S. C. E.)				5%HCl-Ethanol (-150mV vs S. C. E.)				H ₃ PO ₄ (2+1) 20°±2°C		
		Fe	Mo	N	N _(AIN)	Fe	Mo	N	N _(AIN)	Fe	Mo	N
R		0.038 ~0.057	1.031 ~1.143	0.0008 ~0.0025	trace ~0.0008	0.039 ~0.070	0.967 ~1.143	0.0006 ~0.0022	trace ~0.0003	0.018 ~0.040	0.892 ~1.120	0.0007 ~0.0025
$\bar{x}$		0.048	1.078	0.0016	0.0002	0.050	1.057	0.0013	0.0002	0.026	1.003	0.0013
$\hat{\sigma}_b$		0.00273	0.02810	0.00039	—	0.00646	0.03788	0.00041	—	—	0.05388	—
$\hat{\sigma}_w$		0.00715	0.02665	0.00034	—	0.00561	0.01771	0.00024	—	—	0.01811	—
$\bar{x}$		0.048	1.078	0.0016	—	0.051	1.057	0.0013	—	—	1.004	—
$\sigma_{\bar{x}}$		0.00533	0.02675	0.00038	—	0.00276	0.03623	0.00042	—	—	0.05158	—
$\bar{x} \pm 2\sigma_{\bar{x}}$		0.037 ~0.057	1.025 ~1.132	0.0008 ~0.0024	—	0.045 ~0.057	0.985 ~1.129	0.0005 ~0.0021	—	—	0.901 ~1.107	—
$\sigma_{\bar{x}}/\bar{x} \times 100$ (C. V.)		11.10	2.48	23.75	—	5.41	3.43	32.31	—	—	5.14	—

解 析	抽出方法 定量元素	P : 1050°C・2h→W. Q., 650°C・2h→W. Q. Mo ₂ C(針状) : 長さ 0.005~0.01μm, M ₃ C : 0.2~1.0μm										
		10%AA-Methanol (-100mV vs S. C. E.)				5%HCl-Ethanol (-150mV vs S. C. E.)				H ₃ PO ₄ (2+1) 20°±2°C		
		Fe	Mo	N	N _(AIN)	Fe	Mo	N	N _(AIN)	Fe	Mo	N
R		0.205 ~0.657	0.577 ~0.678	0.0009 ~0.0028	trace ~0.0006	0.029 ~0.307	0.497 ~0.784	0.0006 ~0.0029	trace ~0.0005	0.011 ~0.031	0.358 ~0.468	0.0005 ~0.0021
$\bar{x}$		0.426	0.631	0.0016	0.0002	0.123	0.627	0.0015	0.0002	0.022	0.386	0.0011
$\hat{\sigma}_b$		0.06404	0.02399	0.00051	—	0.09406	0.06315	0.00062	—	—	0.01681	—
$\hat{\sigma}_w$		0.04636	0.01253	0.00025	—	0.01492	0.02360	0.00020	—	—	0.00893	—
$\bar{x}$		0.427	0.632	0.0017	—	0.123	0.628	0.0015	—	—	0.387	—
$\sigma_{\bar{x}}$		0.06766	0.02271	0.00049	—	0.08968	0.06042	0.00060	—	—	0.01566	—
$\bar{x} \pm 2\sigma_{\bar{x}}$		0.292 ~0.562	0.587 ~0.677	0.0007 ~0.0027	—	0.056 ~0.302	0.507 ~0.749	0.0003 ~0.0027	—	—	0.356 ~0.418	—
$\sigma_{\bar{x}}/\bar{x} \times 100$ (C. V.)		15.85	3.59	28.82	—	72.91	9.62	40.00	—	—	4.05	—

出法としては、さきに制定した推奨法であるりん酸(2+1)電解法および7% HCl-Ethylene glycol 溶液・電解法と、そのほかに従来より抽出分離精度がかなり高いといわれている15% Na-Citrate 溶液および0.5N-HCl 溶液・電解法さらに最近よく用いられている10% AA-Methanol 溶液・電解法を採用し、前述3.1のFe-C系試料およびFe-Nb-C系、Fe-Nb-C-N系試料における検討結果⁶⁾を参考にして、化合物型Nb(Nb(NbC), Nb(NbN))およびM₃Cの抽出分離精度におよぼす抽出条件の影響を調べた。その結果の1例を示すと図7のとおりであり、化合物型Nb抽出量は10% AA-Methanol 溶液・電解法では-200~0mV(vs S.C.E.), 7% HCl-Ethylene glycol 溶液・電解法では-300~-150mV(vs S.C.E.), 15% Na-Citrate 溶液・電解法では-400~-200mV(vs S.C.E.)の範囲内ではほぼ一定の値を示し、陽極電位の影響はほとんど認められない。またりん酸(2+1)分解法においても電解法とよく一致した値を示す。したがってこれらの抽出法によつて化合物型Nbを精度よく抽出することができる。

また参考までにFe-C系、Fe-Nb-C-N系およびFe-Nb-N系試料について抽出分離条件を検討した結果を前掲図1および図8⁶⁾に示したが、この結果によればFe₃C, NbC および NbN の抽出法としては10% AA-Methanol 溶液・電解法がもつとも適切な方法であることがわかる。これらの抽出法によつて試料中の化合物型Nb および M₃Cなどを定量した共同実験結果を示すと表11のとおりであり、いずれの抽出法においても化合物型Nb量はよく一致した値を示し、標準偏差は小さく、変動係数は5%以下である。

M₃C型炭化物中のFeおよびMn量は、15% Na-Citrate 溶液・電解法では、10% AA-Methanol 溶液・電解法に比べ約20%低値を示しており、M₃C型炭化物の抽出分離法としては、前述のFe-C系試料での検討結果と同様に10% AA-Methanol 溶液・電解法を適用することが望ましく、また化合物型N(N(NbN), N(AIN))についても良好な結果が得られている。

以上の結果より化合物型Nbの抽出分離法として、10% AA-Methanol, 7% HCl-Ethylene glycol あるいは

15%Na-Citrate 溶液を用いる定電位電解法およびりん酸 (2+1) 分解法の適用がもつとも適切である。

3.7 Cr-Mo 鋼 (SCM 420)

析出物はそのほとんどが角状、塊状および長方形状で比較的均一に分散して析出しており、その大きさは熱処理によつてことなり、焼もどし時間の長い EA 試料では

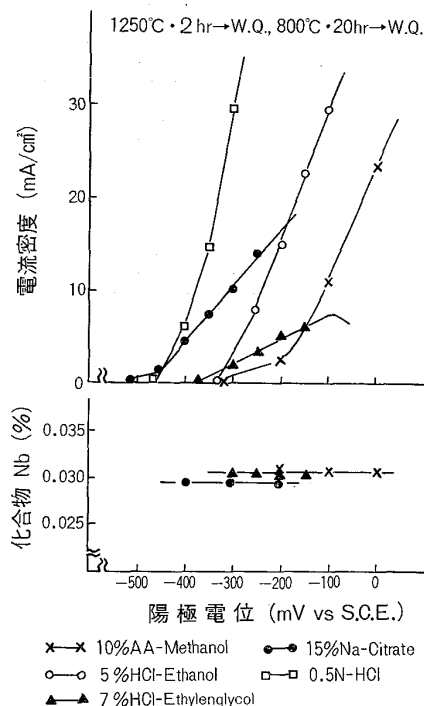


図 7. Nb 含有高張力鋼試料の電位-電流密度曲線および NbC, NbN の抽出量におよぼす陽極電位の影響

0.08~0.85 μm , 焼もどし時間の短い EB 試料では 0.04~0.38 μm である。これらの析出物はいずれも斜方格子の M_3C 型炭化物 (Fe , Cr , Mn , Mo) $_3\text{C}$ であり、そのほかにわずかながら AlN などの存在が認められた。

実用鋼組成の鋼中に析出する M_3C は、多かれ少なかれ Cr , Mn , Mo , W および V などの合金元素を固溶しており、その化学的安定性は Fe-C 系試料中に析出する Fe_3C に比べて一般に高いことが知られている。そこで本実験では、前述 3.1 の Fe-C 系試料についての検討結果を参考にして M_3C 炭化物の抽出分離精度におよ

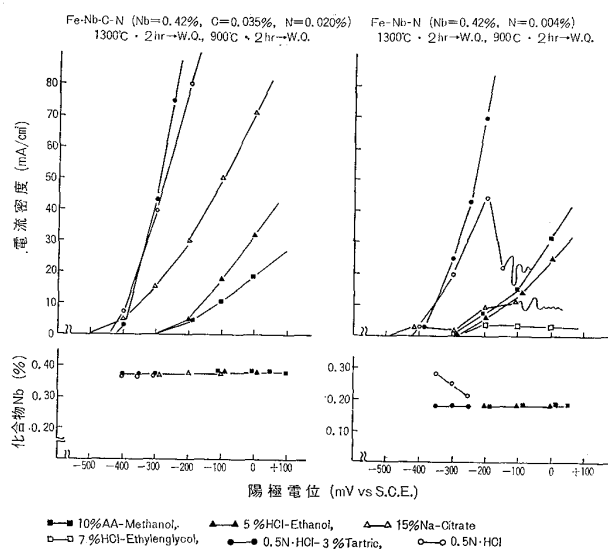


図 8. Fe-Nb-C-N および Fe-Nb-N 系試料の電位-電流密度曲線および NbC, NbN の抽出量におよぼす陽極電位の影響

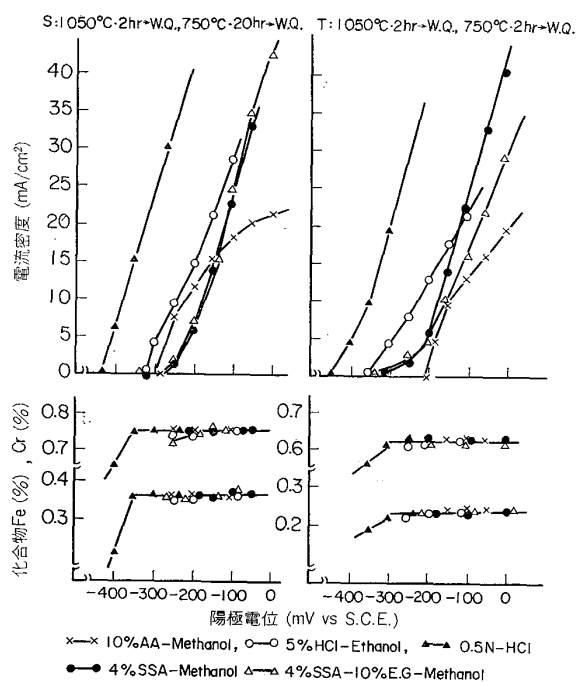
表 11 Nb 含有高張力鋼の共同実験結果の解析 (%)

解析	抽出方法	1250°C・2h→W.Q., 800°C・20h→W.Q. M_3C : 0.08~2.0 μm , NbC, NbN: 0.003~0.5 μm											
		10%AA-Methanol (-100mV vs S. C. E.)					15%Na-Citrate (-300mV vs S. C. E.)					7%HCl-Ethylenglycol (-200mV vs S. C. E.)	
		Fe	Nb	Mn	N	N _(AlN)	Fe	Nb	Mn	N	N _(AlN)	Nb	N
R		0.985 ~1.518	0.027 ~0.035	0.038 ~0.055	0.0037 ~0.0058	0.0027 ~0.0041	0.850 ~1.360	0.028 ~0.032	0.020 ~0.047	0.0033 ~0.0054	0.0015 ~0.0034	0.027 ~0.032	0.0032 ~0.0052
$\bar{x}$		1.285	0.030	0.049	0.0049	0.0036	1.050	0.030	0.037	0.0042	0.0027	0.029	0.0044
$\hat{\sigma}_b$		0.14129	0.00192	0.00420	0.00058	0.00041	0.09138	0.00102	0.00689	0.00045	0.00056	0.00138	0.00049
$\hat{\sigma}_w$		0.05054	0.0011	0.00168	0.00052	0.00019	0.06071	0.00109	0.00278	0.00031	0.00015	0.00098	0.00025
$\bar{x}$		1.285	0.031	0.049	0.0048	0.0036	1.050	0.031	0.037	0.0042	0.0027	0.030	0.0044
σ_x		0.1350	0.00180	0.00406	0.00044	0.00037	0.0967	0.00111	0.00680	0.00044	0.00053	0.00148	0.00047
$\bar{x} \pm 2\sigma_x$		1.015 ~1.555	0.0274 ~0.0346	0.0409 ~0.0571	0.00392 ~0.00568	0.00286 ~0.00434	0.8566 ~1.2434	0.0288 ~0.0332	0.0234 ~0.0506	0.00332 ~0.00508	0.00164 ~0.00376	0.0270 ~0.0330	0.00346 ~0.00534
$\sigma_x/\bar{x} \times 100$ (C. V.)		10.51	5.81	8.29	9.17	10.28	9.21	3.57	18.38	10.48	19.63	4.93	10.68

抽出方法		解析	R	$\bar{x}$	$\hat{\sigma}_b$	$\hat{\sigma}_w$	$\bar{x}$	σ_x	$\bar{x} \pm 2\sigma_x$	$\sigma_x/\bar{x} \times 100$ (C. V.)
H_3PO_4 (2+1) (20°±2°C)		Nb	0.023 ~0.032	0.029	0.00203	0.00101	0.029	0.00198	0.0250 ~0.0330	6.83
		N	0.0005 ~0.0030	0.0017	0.00064	0.00030	0.0017	0.00062	0.00046 ~0.00294	36.47

表 12 Cr-Mo 鋼 (SCM420) の共同実験結果の解析 (%)

熱処理 抽出 方法 定電 元素 解析	EA: 1100°C・2h→W. Q., 700°C・20h→W. Q. M ₃ C: 0.08~0.85μm					EB: 1100°C・2h→W. Q., 700°C・2h→W. Q. M ₃ C: 0.04~0.38μm				
	10%AA-Methanol (-200mV vs. S. C. E.)					10%AA-Methanol (-200mV vs. S. C. E.)				
	Fe	Cr	Mn	Mo	N(AIN)	Fe	Cr	Mn	Mo	N(AIN)
R	1.714 ~1.913	0.438 ~0.498	0.132 ~0.166	0.020 ~0.026	0.0105 ~0.0120	1.786 ~2.020	0.362 ~0.401	0.121 ~0.147	0.018 ~0.025	0.0102 ~0.0118
$\bar{x}$	1.832	0.466	0.149	0.024	0.0113	1.898	0.384	0.137	0.022	0.0112
$\hat{\sigma}_b$	0.04598	0.01459	0.00858	0.00102	0.00027	0.04515	0.00687	0.00684	0.00171	0.00035
$\hat{\sigma}_w$	0.03427	0.00492	0.00334	0.00083	0.00037	0.01926	0.00843	0.00294	0.00050	0.00026
$\bar{x}$	1.832	0.466	0.149	0.024	0.0113	1.898	0.384	0.137	0.022	0.0112
$\sigma_{\bar{x}}$	0.04988	0.01436	0.00859	0.00083	0.00036	0.04510	0.00858	0.00673	0.00183	0.00037
$\bar{x} \pm 2\sigma_{\bar{x}}$	1.732 ~1.932	0.437 ~0.495	0.140 ~0.158	0.022 ~0.027	0.0106 ~0.0120	1.808 ~1.988	0.367 ~0.401	0.124 ~0.150	0.018 ~0.026	0.0104 ~0.0119
$\sigma_{\bar{x}}/\bar{x} \times 100$ (C. V.)	2.72	3.08	5.77	3.46	3.19	2.38	2.23	4.91	8.32	3.30

図 9. Cr-Mo 鋼試料の電位-電流密度曲線および M₃C の抽出量におよぼす陽極電位の影響

ばす抽出条件の影響を調べた。その結果の一例を示すと図 9 のとおりであり、10%AA-Methanol 溶液・電解法で抽出される M₃C 型炭化物中の Fe, Cr, Mn および Mo 量はいずれの試料でもほぼ同程度であり、陽極電位の影響も -300~-100 mV (vs. S.C.E.) の範囲内でほとんど認められず、前述 3.1 と同様に M₃C 型炭化物を精度良く抽出することができる。いつばう 4%SSA-Methanol および 15%Na-Citrate 溶液を用いる電解法では抽出される化合物型元素はいずれも低値を示すとともに、陽極電位の影響が大きく、これらの方法で M₃C 型炭化物を精度よく抽出することはむずかしい。

10%AA-Methanol 溶液・電解法を用いて試料中の

M₃C および AIN を定量した共同実験結果を示すと表 12 のとおりである。この結果によれば比較的微細な M₃C 型炭化物が析出している EB 試料では、Mo の変動係数がやや高い値を示しているが、そのほかの元素についてはいずれの試料も抽出分離精度はひじょうに良好であり、前述の Fe-C 系試料での検討結果と同様に M₃C 型炭化物の抽出分離法としては 10%AA-Methanol 溶液を用いる定電位電解法の適用がもつとも適切である。

3.8 ステンレス鋼 (SUS 430)

析出物はそのほとんどが粒状および針状の化合物であり、その大きさはいずれの試料も粒状のものは 0.1~0.3 μm, 針状のものは熱処理によつてことなり焼もどし時間の長い ES1 試料では長さが 1.5~3.5 μm, 焼もどし時間の短い ES2 試料では 0.5 μm 程度である。粒状

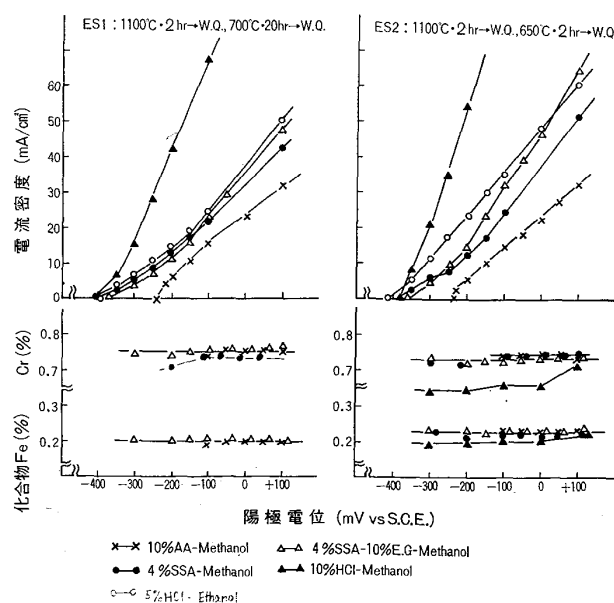
図 10. ステンレス鋼試料の電位-電流密度曲線および M₂₃C₆, Cr₂N の抽出量におよぼす陽極電位の影響

表 13 ステンレス鋼 (430) の共同実験結果の解析 (%)

解 析	熱処理 抽出方法 定量元素	ES-1 : 1 100°C · 2 h → W. Q., 700°C · 20 h → W. Q. (Cr, Fe) ₂₃ C ₆ : 0.1~0.3 μm β-Cr ₂ N (針状) : 長さ 1.5~3.5 μm								
		10%AA-Methanol (0mV vs S. C. E.)			4%SSA-10%E. G.- Methanol (-50mV vs S. C. E.)			HCl(1+1) (20° ± 2° C)		
		Cr	Fe	N	Cr	Fe	N	Cr	Fe	N
<i>R</i>		0.705 ~0.785	0.183 ~0.228	0.0074 ~0.0096	0.691 ~0.781	0.179 ~0.238	0.0077 ~0.0096	0.034 ~0.117	0.004 ~0.039	0.0002 ~0.0010
$\bar{x}$		0.742	0.205	0.0087	0.739	0.207	0.0086	0.071	0.026	0.0006
$\hat{\sigma}_b$		0.02116	0.00746	0.00047	0.02434	0.01089	0.00015	—	—	—
$\hat{\sigma}_w$		0.01058	0.00807	0.00030	0.01197	0.00680	0.00046	—	—	—
$\bar{\bar{x}}$		0.743	0.206	0.0087	0.739	0.208	0.0086	0.071	0.026	0.0006
σ_n		0.02138	0.00867	0.00048	0.02462	0.01084	0.00034	0.01801	0.00719	0.00018
$\bar{\bar{x}} \pm 2\sigma_n$		0.700 ~0.786	0.189 ~0.233	0.0077 ~0.0097	0.690 ~0.788	0.186 ~0.230	0.0079 ~0.0093	0.035 ~0.107	0.012 ~0.040	0.0002 ~0.0010
$\sigma_n/\bar{\bar{x}} \times 100$ (C. V. %)		2.88	4.21	5.52	3.33	5.21	3.95	25.37	27.65	30.00

解 析	熱処理 抽出方法 定量元素	ES-2 : 1 100°C · 2 h → W. Q., 650°C · 2 h → W. Q. (Cr, Fe) ₂₃ C ₆ : 0.1~0.3 μm β-Cr ₂ N (針状) : 長さ 0.5 μm 程度								
		10%AA-Methanol (0mV vs S. C. E.)			4%SSA-10%E. G.- Methanol (-50mV vs S. C. E.)			HCl(1+1) (20° ± 2° C)		
		Cr	Fe	N	Cr	Fe	N	Cr	Fe	N
<i>R</i>		0.696 ~0.781	0.200 ~0.230	0.0076 ~0.0096	0.694 ~0.763	0.185 ~0.214	0.0079 ~0.0113	0.006 ~0.015	0.002 ~0.022	0.0001 ~0.0010
$\bar{x}$		0.743	0.210	0.0087	0.729	0.205	0.0088	0.010	0.011	0.0005
$\hat{\sigma}_b$		0.01594	0.00712	0.00095	0.02332	0.00550	0.00026	—	—	—
$\hat{\sigma}_w$		0.01124	0.00478	0.00034	0.00813	0.00604	0.00070	—	—	—
$\bar{\bar{x}}$		0.743	0.210	0.0087	0.730	0.205	0.0088	0.010	0.011	0.0006
σ_n		0.01700	0.00739	0.00095	0.02314	0.00660	0.00053	0.00213	0.00711	0.00023
$\bar{\bar{x}} \pm 2\sigma_n$		0.710 ~0.777	0.195 ~0.225	0.0068 ~0.0106	0.684 ~0.776	0.192 ~0.218	0.0077 ~0.0099	0.0057 ~0.0143	0.003 ~0.025	0.0001 ~0.0011
$\sigma_n/\bar{\bar{x}} \times 100$ (C. V. %)		2.29	3.52	10.92	3.17	3.22	6.02	21.3	64.6	38.33

析出物は立方格子の $M_{23}C_6$ 型炭化物であり、針状析出物は六方格子の $\beta\text{-Cr}_2\text{N}$ である。さらに走査型電子顕微鏡での観察結果によれば、マトリックス中にはほぼ均一に分散した 15~30 μm の卵殻状の炭化物析出相が認められ、卵殻部は樹枝状の $M_{23}C_6$ であり、内部に $\beta\text{-Cr}_2\text{N}$ が析出している。

鋼中に析出する Cr 炭化物 ((Cr, Fe)₂₃C₆ および (Cr, Fe)₇C₃)、Cr 窒化物 ($\beta\text{-Cr}_2\text{N}$ および CrN) の抽

出法は Fe-Cr-C 系、Fe-Cr-C-N 系および Fe-Cr-N 系試料での検討結果を参考にして選定し、 $M_{23}C_6$ および $\beta\text{-Cr}_2\text{N}$ の抽出分離精度におよぼす抽出条件の影響を調べた。その結果の一例を示すと図 10 のとおりであり、10%AA-Methanol、4%SSA-Methanol および 4%SSA-10%E.G.-Methanol 溶液を用いる電解法で抽出される $M_{23}C_6$ 、 $\beta\text{-Cr}_2\text{N}$ 中の Cr, Fe および N 量はいずれの試料でもほぼ同程度であり、これら化合物の抽出量

表 14 鋼中炭化物の抽出分離法 (改訂推奨法)

炭化物	抽出法	定量元素	適用鋼種および備考
M_3C 型 Fe_3C	10% アセチル・アセトン-1% テトラ・メチル・アンモニウム・クロライド-メタノール溶液, 定電位電解法	Fe	炭素鋼, 低合金鋼, 微細なセメンタイトも精度よく抽出できる.
MC 型 TiC	塩酸 (1+1), りん酸 (2+1) 分解法	Ti	炭素鋼, 低合金鋼, 比較的に大きい TiC を対象とする.
	10% アセチル・アセトン-1% テトラ・メチル・アンモニウム・クロライド-メタノール溶液, 定電位電解法	Ti	炭素鋼, 低合金鋼, 微細な TiC が精度よく抽出できる. M_3C 炭化物も同時に抽出される.
MC 型 VC	10% アセチル・アセトン-1% テトラ・メチル・アンモニウム・クロライド-メタノール溶液, 定電位電解法	V	炭素鋼, 低合金鋼, 微細な VC が精度よく抽出できる. M_3C 炭化物も同時に抽出される.
M_7C_3 , $M_{23}C_6$ 型 (Cr, Fe) $_7C_3$ (Cr, Fe) $_{23}C_6$	りん酸 (2+1) 分解法	Cr, Fe	炭素鋼, 低合金鋼, ステンレス鋼, M_2C 炭化物も同時に抽出される
	10% アセチル・アセトン-1% テトラ・メチル・アンモニウム・クロライド-メタノール溶液, 定電位電解法	Cr, Fe	炭素鋼, 低合金鋼, ステンレス鋼** M_3C , M_2C , M_6C 炭化物も同時に抽出される.
M_2C 型 Mo_2C	10% アセチル・アセトン-1% テトラ・メチル・アンモニウム・クロライド-メタノール溶液, 定電位電解法	Mo	炭素鋼, 低合金鋼, M_3C , M_7C_3 , $M_{23}C_6$, M_6C 炭化物も同時に抽出される.
MC 型 NbC	りん酸 (2+1) 分解法	Nb	炭素鋼, 低合金鋼, M_2C 炭化物も同時に抽出される.
	15% くえん酸ナトリウム-1.2% 臭化カリウム-30% くえん酸溶液 (pH=3.0), 定電位電解法 7% 塩酸-3% 塩化第二鉄-エチレンジグリコール溶液, 定電位電解法 10% アセチル・アセトン-1% テトラ・メチル・アンモニウム・クロライド-メタノール溶液, 定電位電解法	Nb	炭素鋼, 低合金鋼, M_3C , M_2C 炭化物も同時に抽出される.
MC 型 ZrC*	7% 塩酸-3% 塩化第二鉄-エチレンジグリコール溶液, 定電位電解法	Zr	炭素鋼, 低合金鋼
M_6C 型 (Fe, W) $_6C^*$	15% くえん酸ナトリウム-1.2% 臭化カリウム-30% くえん酸溶液 (pH=3.0), 定電位電解法	W, Fe	炭素鋼, 低合金鋼, M_3C および比較的に安定な炭化物が同時に抽出される.

* 10% アセチル・アセトン-1% テトラ・メチル・アンモニウム・クロライド-メタノール溶液, 定電位電解法を適用することができる.

** 鋼種によつては 10% アセチル・アセトン-1% テトラ・メチル・アンモニウム・クロライド-メタノール溶液, 定電位電解法が適用できないことがあるので, この場合は 4% スルホサリチル酸-1% 塩化リチウム-10% エチレンジグリコール-メタノール溶液, 定電位電解法を適用する.

表 15 推奨法による各種炭化物の抽出分離定量における標準偏差および変動係数

試 料	抽 出 方 法	熱 処 理	定 量 元 素	定 量 値 (%)	標準偏差 (σ_x)	変動係数 (C. V.)
Fe-C	10%AA-Methanol (-100mV vs S. C. E.)	M : 1 050°C · 2h → W. Q., 700°C · 20h → W. Q.	Fe(Fe ₃ C)	1.564	0.0398 ₂	2.55
		N : 1 050°C · 2h → W. Q., 600°C · 1h → A. C.		1.378	0.0706 ₃	5.13
Fe-Ti-C	10%AA-Methanol (-200mV vs S. C. E.)	J : 1 050°C · 2h → W. Q., 900°C · 15h → W. Q.	Ti(TiC)	0.167	0.0036 ₃	2.17
		I : 1 050°C · 2h → W. Q., 650°C · 2h → W. Q.		0.165	0.0118 ₂	7.16
	H ₃ PO ₄ (2+1) (20° ± 2°C)	J : 1 050°C · 2h → W. Q., 900°C · 15h → W. Q.		0.163	0.0071 ₁	4.36
		K : 1 050°C · 2h → W. Q., 700°C · 15h → W. Q.		0.157	0.0074 ₂	4.72
Fe-V-C	10%AA-Methanol (-200mV vs S. C. E.)	L : 1 050°C · 2h → W. Q., 700°C · 2h → W. Q.	V(VC)	0.135	0.0102 ₉	7.62
Fe-Cr-C	10%AA-Methanol (S : -200mV vs S. C. E.) (T : -100mV vs S. C. E.)	S : 1 050°C · 2h → W. Q., 750°C · 20h → W. Q.	Cr((Cr, Fe) ₂₃ C ₆)	0.748	0.0350 ₂	4.68
			Fe((Cr, Fe) ₂₃ C ₆)	0.344	0.0187 ₇	5.46
		T : 1 050°C · 2h → W. Q., 750°C · 2h → W. Q.	Cr((Cr, Fe) ₇ C ₃) (Cr, Fe) ₂₃ C ₆)	0.645	0.0302 ₃	4.69
			Fe((Cr, Fe) ₇ C ₃) (Cr, Fe) ₂₃ C ₆)	0.223	0.0105 ₆	4.73
		S : 1 050°C · 2h → W. Q., 750°C · 20h → W. Q.	Cr((Cr, Fe) ₂₃ C ₆)	0.741	0.0243 ₁	3.28
			Fe((Cr, Fe) ₂₃ C ₆)	0.340	0.0121 ₈	3.58
		T : 1 050°C · 2h → W. Q., 750°C · 2h → W. Q.	Cr((Cr, Fe) ₇ C ₃) (Cr, Fe) ₂₃ C ₆)	0.648	0.0209 ₄	3.23
			Fe((Cr, Fe) ₇ C ₃) (Cr, Fe) ₂₃ C ₆)	0.223	0.0071 ₀	3.18

Fe-Mo-C	10%AA-Methanol (-100mV vs S. C. E.)	O : 1 050°C · 2h → W. Q., 700°C · 20h → W. Q.	Mo(Mo ₂ C)	1.078	0.0267 ₅	2.48
		P : 1 050°C · 2h → W. Q., 650°C · 2h → W. Q.	Mo(MO ₂ C (Fe, Mo) ₃ C)	0.632	0.0227 ₁	3.59
Nb 含有高張力鋼	10%AA-Methanol (-100mV vs S. C. E.)	F : 1 250°C · 2h → W. Q., 800°C · 20h → W. Q.	Nb(comp.)	0.030	0.0017 ₁	5.70
	15%Na-Citrate (-300mV vs S. C. E.)			0.030	0.0010 ₈	3.60
	7%HCl-Ethylene glycol (-200mV vs S. C. E.)			0.029	0.0017 ₅	6.03
	H ₃ PO ₄ (2+1) (20° ± 2°C)			0.029	0.0019 ₈	6.83
Cr-Mo 鋼 (SCM 420)	10%AA-Methanol (-200mV [vs S. C. E.])	EA : 1 100°C · 2h → W. Q., 700°C · 20h → W. Q.	Fe(M ₃ C)	1.832	0.0498 ₈	2.72
			Cr(M ₃ C)	0.466	0.0143 ₆	3.08
			Mn(M ₃ C)	0.149	0.0085 ₉	5.77
			Mo(M ₃ C)	0.024	0.0008 ₃	3.46
			N (AlN)	0.011 ₃	0.0003 ₆	3.19
		EB : 1 100°C · 2h → W. Q., 700°C · 2h → W. Q.	Fe(M ₃ C)	1.898	0.0451 ₀	2.38
			Cr(M ₃ C)	0.384	0.0085 ₈	2.23
			Mn(M ₃ C)	0.137	0.0067 ₃	4.91
			Mo(M ₃ C)	0.022	0.0018 ₃	8.32
			N (AlN)	0.011 ₂	0.0003 ₇	3.30

試 料	抽 出 方 法	熱 処 理	定 量 元 素	定 量 値 (%)	標 準 偏 差 (σ_x)	変 動 係 数 (C. V.)
ステンレス鋼 (SUS 430)	10%AA-Methanol (0mV vs S. C. E.)	ES1 : 1 100°C · 2 h → W. Q., 700°C · 20 h → W. Q.	Cr($(\text{Cr}, \text{Fe})_{23}\text{C}_6$)	0.743	0.0213 ₈	2.88
			Fe($(\text{Cr}, \text{Fe})_{23}\text{C}_6$)	0.206	0.0086 ₇	4.21
			N (β -Cr ₂ N)	0.008 ₇	0.0004 ₈	5.52
		ES2 : 1 100°C · 2 h → W. Q., 650°C · 2 h → W. Q.	Cr($(\text{Cr}, \text{Fe})_{23}\text{C}_6$)	0.743	0.0170 ₆	2.29
			Fe($(\text{Cr}, \text{Fe})_{23}\text{C}_6$)	0.210	0.0073 ₉	3.52
			N (β -Cr ₂ N)	0.008 ₇	0.0009 ₅	10.92
	4%SSA-10%E. G.-Methanol (-50mV vs S. C. E.)	ES1 : 1 100°C · 2 h → W. Q., 700°C · 20 h → W. Q.	Cr($(\text{Cr}, \text{Fe})_{23}\text{C}_6$)	0.739	0.0246 ₂	3.33
			Fe($(\text{Cr}, \text{Fe})_{23}\text{C}_6$)	0.208	0.0108 ₄	5.21
			N (β -Cr ₂ N)	0.008 ₈	0.0003 ₄	3.95
		ES2 : 1 100°C · 2 h → W. Q., 650°C · 2 h → W. Q.	Cr($(\text{Cr}, \text{Fe})_{23}\text{C}_6$)	0.730	0.0231 ₄	3.17
			Fe($(\text{Cr}, \text{Fe})_{23}\text{C}_6$)	0.205	0.0066 ₆	3.22
			N (β -Cr ₂ N)	0.008 ₈	0.0005 ₃	6.02

におよぼす陽極電位の影響はそれぞれ $-100 \sim +100 \text{ mV}$ (vs S.C.E.), $-100 \sim +50 \text{ mV}$ (vs S.C.E.) および $-300 \sim +100 \text{ mV}$ (vs S.C.E.) の範囲内で認められず, M_{23}C_6 および $\beta\text{-Cr}_2\text{N}$ を精度よく抽出することができる. いっぽう $5\% \text{ HCl-Ethanol}$ 溶液および $10\% \text{ HCl-Methanol}$ 溶液・電解法ではいずれの元素の抽出量も低値を示すとともに陽極電位の影響が認められ, これらの方法では M_{23}C_6 および $\beta\text{-Cr}_2\text{N}$ を精度よく抽出することはかなりむずかしい. また酸分解法ではこれまでの検討結果によれば, M_{23}C_6 の抽出法としてりん酸 (2+1) 分解法の適用が良好であるが⁽⁴⁾⁽⁵⁾, この試料はりん酸には分解しないので, 塩酸 (1+1) および硫酸 (1+5) を用いて M_{23}C_6 型炭化物の抽出量を調べた. その結果によればいずれの試料においても, M_{23}C_6 抽出量は電解法に比べてきわめて低く, 塩酸 (1+1) および硫酸 (1+5) 分解法を適用することはできない.

試料中の M_{23}C_6 および $\beta\text{-Cr}_2\text{N}$ を定量した共同実験結果を示すと表 13 のとおりであり, いずれの電解法でも抽出される M_{23}C_6 , $\beta\text{-Cr}_2\text{N}$ 中の Cr, Fe および N 量はいずれもよく一致した値を示し, 標準偏差は小さく, 変動係数は 5% 以下である.

この結果は前述 3.4 の Fe-Cr-C 系試料での検討結果ならびにさきにおこなった Fe-Cr-N 系試料での共同実験結果ともよく一致しており, したがってステンレス鋼中の M_{23}C_6 および $\beta\text{-Cr}_2\text{N}$ の抽出に際しても $10\% \text{ AA-Methanol}$ および $4\% \text{ SSA-10\% E.G.-Methanol}$ 溶液を用いる定電位電解法の適用がもつとも適切である.

4. 総 括

鋼中炭化物の抽出分離定量法を新たに分析部会推奨法として確立するため, Fe-C 系, Fe-M-C 系合金および実用鋼 (Nb 含有高張力鋼, Cr-Mo 鋼, ステンレス鋼) を用い, 比較的安定な粗大炭化物と化学的にかなり不安定であると考えられる微細炭化物を対象として, さきに決めた推奨法の見直しをおこなうとともに最近抽出分離精度が高いといわれている $10\% \text{ AA-Methanol}$ 溶液および $4\% \text{ SSA-Methanol}$ 溶液・電解法などを追加し, それらの方法について抽出分離精度, 再現性, 適用範囲などを調べ, 推奨法の改訂をおこなった. その結果を要約するとつぎのとおりである.

(1) 改訂した推奨法は表 14 のとおりであり, (i) M_3C 型炭化物 Fe_3C , $(\text{Fe}, \text{Mo})_3\text{C}$, $(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Cr}, \text{Mo})_3\text{C}$ は $10\% \text{ AA-Methanol}$ 溶液・定電位電解法を適用することによつて, (ii) TiC は析出粒子が大きく化学的に安定な場合は塩酸 (1+1) およびりん酸 (2+1) 分解法によつて, また微細で化学的に不安定と考えられる場合には $10\% \text{ AA-Methanol}$ 溶液・定電位電解法によつて, (iii) VC は $10\% \text{ AA-Methanol}$ 溶液・定電位電解法によつて, (iv) M_7C_3 および M_{23}C_6 型炭化物 (Cr,

$\text{Fe})_7\text{C}_3$, $(\text{Cr}, \text{Fe})_{23}\text{C}_6$ は $10\% \text{ AA-Methanol}$ 溶液・定電位電解法およびりん酸 (2+1) 分解法によつて, (v) Mo_2C は $10\% \text{ AA-Methanol}$ 溶液・定電位電解法によつて, (vi) NbC は $10\% \text{ AA-Methanol}$ 溶液, $7\% \text{ HCl-Ethylene glycol}$ 溶液, $15\% \text{ Na-Citrate}$ 溶液・定電位電解法およびりん酸 (2+1) 分解法によつて精度良く抽出できる.

(2) これらの推奨法による各種炭化物の抽出分離定量における標準偏差および変動係数は表 15 に示したとおりであり, 変動係数は約 5% と低く, いずれもすぐれた抽出分離法である.

5. 結 言

鋼中非金属介在物分析分科会では, 鋼中の介在物ならびに析出物の抽出分離定量法の体系化を目的として広汎な一連の基礎的研究を実施中であり, 本稿ではさきに当分科会において確立した鋼中炭化物の抽出分離定量法に加えて, $10\% \text{ AA-Methanol}$ 溶液および $4\% \text{ SSA-Methanol}$ 溶液・電解法などをとりあげ, 炭化物の抽出分離精度, 再現性, 適用範囲などについて検討をおこなった. 分科会推奨法の改訂をおこなった.

鋼中析出物の抽出分離定量法についてはなお検討すべき多くの問題をかかえており, 今後の研究にまつべき点も多いが, 本共同実験の成果が鋼中炭化物の抽出分離定量技術の向上と標準化, 鉄鋼材料の冶金学的研究などに活用され, 斯界の学術的ならびに技術的進歩に寄与できれば幸いである.

なお本実験の一環として炭化物抽出分離定量用標準試料の調製とその偏析調査をおこない, 成分元素および析出物偏析のひじょうに小さい標準試料の調製とその標準値設定の可能なことも確認したが, 詳細については紙面の都合で別の機会にゆずる.

終わりに, 当分科会の運営と本共同実験にご懇切なご指導と絶大なるご支援を賜った東北大学名誉教授後藤秀弘博士, 前鉄鋼分析部会長池野輝夫博士を初めとして, 各委員, 協会事務局および終始熱心に実験に従事された方々に深く感謝の意を表します.

文 献

- 1) 前川静弥: 鉄と鋼, 55 (1969) 5, p. 381
- 2) 成田貴一: 鉄と鋼, 60 (1974) 13, p. 1763
- 3) 鋼中非金属介在物分析分科会: 鉄鋼分析部会提出資料 “鋼中バナジウム炭化物定量法” (1970)
- 4) 鋼中非金属介在物分析分科会提出資料 介在分科 No. 452 “鋼中炭化物の抽出分離定量法について” (1975)
- 5) 鋼中非金属介在物分析分科会: 鉄鋼分析部会提出資料部会 No. 548 “鋼中炭化物の抽出分離定量法” (1977)
- 5) 鋼中非金属介在物分析分科会: 共同実験結果 “鋼中窒化物の抽出分離定量法について” (取りまと

- め中)
- 7) 田口 勇, 滝本憲一: 日本金属学会第 70 回大会講演概要 (昭和 47 年) 4, p. 113
 - 8) 田中徳幸, 大羽信夫: 日本金属学会第 75 回大会講演概要 (昭和 49 年) 10, p. 320
 - 9) 神森大彦, 田口 勇: 鉄と鋼, 57 (1971) 1, p. 158
 - 10) 神森大彦, 田口 勇, 小野昭紘: 日本金属学会誌, 33 (1969) 6, p. 664
 - 11) 成田貴一, 宮本 醇, 松本 洋: 鉄と鋼, 57 (1971) 1, p. 68
 - 12) 成田貴一, 原 寛, 宮本 醇, 岩切治久: 鉄と鋼, 60 (1974) 13, p. 1962
 - 13) 神森大彦, 田口 勇, 鈴木堅市, 小野昭紘: 日本金属学会誌, 32 (1968) 12, p. 1185
 - 14) 神森大彦, 田口 勇, 鈴木堅市, 小野昭紘: 日本金属学会誌, 32 (1968) 7, p. 629
 - 15) 川村和郎, 渡辺四郎, 鈴木節雄: 日本金属学会誌, 32 (1968) 4, p. 375
 - 16) 鉄鋼基礎共同研究会・微量元素部会・Nb 分科会報告書 (1967)
 - 17) 神森大彦, 田口 勇, 小野昭紘: 日本金属学会誌, 33 (1969) 8, p. 899
 - 18) 川村和郎, 渡辺四郎, 鈴木節雄: 日本金属学会誌, 32 (1968) 2, p. 180