要約版

川崎製鉄技報
KAWASAKI STEEL GIHO
Vol.12 (1980) No.4

当社における鋼中の非金属介在物分析
Determination of Non-metallic Inclusions in Steel at Kawasaki Steel Corp.

吉田　良雄(Yoshio Yoshida)　船橋　佳子(Yoshiko Funahashi)　井　　莞爾(Kanji I)　神野　義一(Yoshikazu Kamino)

要旨：
鋼中から非金属介在物は化学的な方法で分析される。本法では，通常業務において，鋼からの介在物抽出および抽出された介在物の元素の定量のために用いられている方法を説明した。また検討実験を，ハロゲン・メタノール溶液または非水系電解液中における種々の化合物：炭化物，窒素物，酸化物，硫化物，セレン化物など，の化学的あるいは電気化学的な挙動について行った。次の分析技術が新たに案出された。(1) 有機質メンブランフィルターで捕集された電解残さの中の炭化物，窒化物に化学的な変化をきたすことなく，低温水素プラズマによってフィルターを灰化する方法，(2) 炭化物，窒化学の電気化学的な安定度の差に基づいて，定電位的手法によってセメンタイトを他の炭化物，窒化学から分離する方法，(3) 加熱した O2 ガスの使用による Ca-硫化物型 S の分別定量。

Synopsis：
Non-metallic inclusions in steel are chemically analyzed. This paper describes the method employed for extraction of the inclusions from steel and for determination of elements of the extracted inclusions in a routine work. Fundamental study has been made on chemical or electrochemical behavior of various compounds: carbides, nitrides, oxides, sulfides, selenides, etc., in halogen methanol solutions or non-aqueous electrolytes. The following analytical techniques have newly been devised: (1) decomposition method of organic membrane-filter by use of low temperature H2-plasma, without chemical exchange of carbides and nitrides in electrolytic residue colleted with the filter; (2) separation method of cementite from the other carbides and nitrides, oxides, sulfides, selenides, etc., in halogen methanol solutions or non-aqueous electrolytes. compounds; (3) separative determination of sulfur as Ca-sulfide by the use of heated O2 gas.

(c)JFE Steel Corporation, 2003

本文は次のページから閲覧できます。

当社における鋼中の非金属介在物分析

Determination of Non-metallic Inclusions in Steel at Kawasaki Steel Corp.

吉田良雄* Yoshio Yoshida
船橋佳子** Yoshiko Funahashi
井 莞爾** Kanji I
神野義一*** Yoshikazu Kamino

Synopsis:

Non-metallic inclusions in steel are chemically analyzed. This paper describes the method employed for extraction of the inclusions from steel and for determination of elements of the extracted inclusions in a routine work.

Fundamental study has been made on chemical or electrochemical behavior of various compounds: carbides, nitrides, oxides, sulfides, selenides, etc., in halogen methanol solutions or non-aqueous electrolytes.

The following analytical techniques have newly been devised: (1) decomposition method of organic membrane-filter by use of low temperature H_2-plasma, without chemical exchange of carbides and nitrides in electrolytic residue collected with the filter; (2) separation method of cementite from the other carbides and nitrides, oxides, sulfides, selenides, etc., in halogen methanol solutions or non-aqueous electrolytes. compounds; (3) separative determination of sulfur as Ca-sulfide by the use of heated O_2 gas.

1. 緒 言

鋼中にはC, N, O, Sなど非金属元素が存在する。これらの各元素は製鋼段階で意図的に添加され，あるいは原料その他から不可避的に溶鋼中に入るなどしたものであり，鋼中において金属元素とそれぞれ化合物をつくり，マトリックスと異なる相を形成する。これらは非金属介在物（以下，介在物と略記）と呼ばれ，鋼の諸性質にさまざまな影響を及ぼすので，どのような種類の介在物が量的にいくら存在するかを正確に知ることは冶金上極めて重要とされており，この目的で介在物分析が実施される。

化学的な介在物分析においては，一次分離法と二次分離法の二つの手法が用いられる。一次分離法は薬品溶液にマトリックスを選択的に溶解し，目的とする介在物を残さとして鋼から抽出分離するためのもので，これには酸分解法，ハロゲン・メタノール分解法，電解法などがあり，得られた残さについて元素分析を行い，介在物の量が元素別に求められる。介在物はそれを構成する非金属元素に応じて炭化物，窒化物，酸化物，硫化物などと呼ばれるが，一次分離法ではこれらの化合物がいっしょに残さとして抽出される。二次分離法は介在物を種類別に分別するための分析化学的な分離手法で，これには薬品溶解法，電解分離法，熱分解法その他種々の方法がある。一次分離法で鋼から抽出された介在物を二次分離法で分別した後，元素分析を行い，介在物の量が種類別に把握される。

一次分離法については古くから多くの研究がな

* 技術研究所分析研究室主任研究員
** 技術研究所分析研究室
*** 技術研究所試験課
〔昭和55年6月3日原稿受付〕

され，最近では，日本鉄鋼協会・分析部会・鋼中非金属介在物分析分科会において共同研究[1~3]が実施され，著しい成果が得られている。一方，二次分離法については，介在物が単純な成分組成の化合物のみでなく，複合したものも存在し，また，粒子の大きさ，結晶状態などによって化学的あるいは物理的性質が左右されるということがあって，良好な方法ははとんど見出されていない。

本報では，当社で実施している一次分離法と介在物構成元素の分析方法の概要を紹介し，併せて，一次分離法および二次分離法に関する二，三の研究結果について述べる。

2. 元素分析

後述の一次分離あるいは二次分離して得られる介在物について，各元素の定量方法の概要を述べる。なお，分析の対象となる主な元素は B, Al, Si, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Se, Zr, Nb, Mo, 希土類（RE）などの金属元素および C, N, S などの非金属元素である。

2・1 金属元素

一次分離法，二次分離法における残さの捕集はろ過法によっており，酸化物系介在物の抽出分離を目的としたハロゲン・メタノール分解法の場合，ろ過材として東洋ろ紙 No.5C を，それ以外の場合は有機質ミクロフィルター（ニュクリポアーフィルターまたはゲルマンフィルター，孔径 0.2μm）を用いる。

各元素の分析は湿式化学分析法によっているので，まず，残さを分解して溶液化する必要がある。この場合，目的とする介在物の溶解の難易度，分析操作の迅速性を考慮し，**Table 1** に示すいくつかの分解方法を用いる。

これらの方法のうち，混酸分解法は比較的溶解しやすい化合物に適用し，この場合，残さをフィルターとともにビーカーに入れ，所定の混酸を加

Table 1 Methods for decomposition of residues and determination of elements

Inclusion	Decomposition of residue*	Dissolution of melt	Determination of element
V compound Mo-compound RE-compound Se-compound	With mixed acid (A) With mixed acid (A) With mixed acid (B) With mixed acid (C)		V : N BPHA extraction-spectrophotometry (JIS : G 1221$_{1980}$) Mo : Sodium thiocyanate spectrophotometry (JIS : G-1218$_{1980}$) RE : Capriquat extraction-neo-thorin spectrophotometry[5] Se : 2, 2-diaminonaphthalene-spectrophotometry (JIS : G 1233$_{1980}$)
Ti compound Fe-compound	Fusion with $KHSO_4$ (2g)	Dil. H_2SO_4	Ti : Diantipylmethane spectrophotometry (JIS : G 1223$_{1980}$) Fe : O-phenanthoroline spectrophotometry[6]
B compound	Fusion with Na_2CO_3 (2g)	Dil. H_2SO_4	B : Methyleneblue-extraction spectrophotometry (JIS : G 1227$_{1980}$)
Cr, Zr-, Nb-compounds and oxide inclusions	Fusion with $LiBO_2$-Na_2O_2 mixture (ratio 1 : 1, 2g)	Dil. H_2SO_4	Al : Aluminon spectrophotometry (JIS : G-1224$_{1980}$) Si : Molybdenumblue-spectrophotometry (JIS : G 1212$_{1980}$) Ti : Diantipylmethane spectrophotometry (JIS : G 1223$_{1980}$) Zr : Xylenol orange-spectrophotometry (JIS : G 1232$_{1980}$) Nb : Sulphochlorophenol-S-spectrophotpmetry (JIS : G-1231$_{1980}$)
		Dil. HCl	Al : Atomic absorption spectrophotometry (309.3nm, N_2O-C_2H_2) Ca : Atomic absorption spectrophotometry (422.7nm, N_2O-C_2H_2) La 100 mg added Cr : Atomic absorption spectrophotometry (357.9nm, air-C_2H_2) Sr 200 mg added Mn : Atomic absorption spectrophotometry (279.5 nm, air-C_2H_2) Sr 200 mg added Fe : Atomic absorption spectrophotometry (372.0 nm, air-C_2H_2) Sr 200 mg added

* Mixed acid (A): HNO_3 20ml, $HClO_4$ 5ml, H_2SO_4 5ml
Mixed acid (B): HNO_3 10ml, $HClO_4$ 5ml, H_2SO_4 (1+1) 0.8ml
Mixed acid (C): H_2SO_4 5ml, H_3PO_4 5ml, H_2O 5ml

えて加熱し，硫酸白煙処理を行う。

一方，酸化物その他の難溶性のものは溶融法によっており，残さをフィルターとともに白金るつぼに入れ，強熱してフィルターを灰化した後，融剤を加えてよく混合し，ガスバーナーで加熱して融解し，融成物を希HClまたは希H_2SO_4溶液に溶解する。なお，Nb化合物の場合は，加水分解を避けるため酒石酸溶液を添加して行う。ここで，**Table 1**にのした$LiBO_2$-Na_2O_2混合融剤[4]は，各種の難溶性無機化合物を簡単，迅速に融解でき，酸化物系介在物分析におけるように，わずかな試料を用いて多種元素を同時分析する場合，特に有用である。

試料の溶液化が終れば，酸度を調節し，これから所定量を分取し，吸光光度法または原子吸光法によって各元素を定量する。なお，分析操作は鉄および鋼を対象として規格化あるいは標準化された方法に準拠して行う（**Table 1**参照）。

2・2　非金属元素

(1)　C

精製アスベスト5gにより，ワットマン・ガラス繊維ろ紙（37mmϕ，孔径0.7μm）の上面に均一なアスベスト層をつくり，これを用いて残さをろ過捕集して磁製ボートに入れ，100℃で1時間乾燥した後，助燃剤として粒状Cu 1gを加え，O_2気流中，1 300℃で加熱し，発生するCO_2ガスをNaOH溶液中に吸収させ，電気電導度測定法によってCを定量する[7]。本法の場合，乾燥の終った残さを長時間空気中に放置すると，CO_2ガスを吸収して高値を与える。なお，空試験値を低くするため，ガラス繊維ろ紙は400℃で，アスベストは800℃でそれぞれ1時間予備加熱したものを用いる。検量線は$CaCO_3$，Li_2CO_3などの純物質あるいは炭素定量用標準鋼を用いて作成する。

(2)　N

N分析は主として湿式法によっている。残さをニュクリポアーフィルター（47mmϕ，孔径0.2μm）を用いてろ過捕集し，乾燥した後フィルターとともにビーカーに入れ，K_2SO_4 10g，H_2SO_4 20mlを加えて加熱し，330℃で90分間硫酸白煙処理する。あるいは残さをフィルターとともに耐圧容器（内容積約25mlのテフロン製るつぼ，ステンレス製ジャケット付）に入れ，HF 20ml，HCl 2mlを加え，密閉したまま150℃で9時間加熱する。このようにして残さを分解した後，アルカリ蒸留ビスピラゾロン吸光光度法によってNを定量する。検量線はNH_4Cl標準溶液を用い，試料と同様に蒸留操作を行って作成する。上述の耐圧容器を用いるボンブ法[8,9]はK_2SO_4+H_2SO_4分解法に比べ，窒化物の分解が一層確実であり，また，空試験値が低く，変動も小さいので，最近ではもっぱら本法を用い，好結果を得ている。

(3)　S

S分析はSn(II)-強リン酸還元蒸留-メチレン青吸光光度法[10]によっている。残さをフロロポアーフィルター（25mmϕ，孔径0.22μm）でろ過捕集し，乾燥した後分解フラスコに入れ，Sn(II)-強リン酸溶液（リン酸900mlを加熱脱水後，$SnCl_2$ 300gを加え，CO_2ガスを通じつつ加熱し，300℃に1時間保った後冷却したもの）10mlを加え，CO_2ガス（60ml/min）を通しながら300℃で加熱し，発生するH_2Sガスを$Zn(CH_3COO)_2$溶液中に吸収させ，Sを定量する。検量線はK_2SO_4標準溶液を用い，分解フラスコ中で$BaCl_2$溶液（1％）0.5mlを添加し，110℃で水分を蒸発した後，試料と同様に還元蒸留を行って作成する。なお，フロロポアフィルターはSn(II)-強リン酸溶液中で加熱しても分解しないが，ニュクリポアーフィルター，ゲルマンフィルターなどは分解して繊維屑あるいは微細な炭素が生じ，これらが吸収液中に入り，発色液の吸光度測定を妨害する。

3.　一次分離法

3・1　試　　薬

ハロゲン・メタノール溶液および電解液は次のようにして調製する。

(1)　臭素・メタノール溶液：脱水メタノール100mlにBr 10mlを添加する。

(2)　よう素・メタノール溶液：脱水メタノール250mlにI 35gを溶解する。Arガスを吹込み，脱酸素して使用する。

(3)　AA系電解液[11]：テトラメチルアンモニウムクロライド（以下TMACと略記）10gをメタノー

ルに溶解し，アセチルアセトン 100m*l* を加え，メタノールで 1*l* にする。

(4) SA 系電解液[12]：サリチル酸 40g，LiCl 20g をメタノールに溶解し，メタノールで 1*l* にする。

(5) MSA 系電解液[13]：サリチル酸 10g，TMAC 10g をメタノールに溶解し，サリチル酸メチル 30m*l* およびメタノールを加えて全量を 1*l* にする。

(6) TEA 系電解液[11]：TMAC 10g をメタノールに溶解し，トリエタノールアミン 20m*l* およびメタノールを加えて 1*l* にする。

(7) TEA 系電解液（Ba 添加）：TEA 系電解液 1*l* に BaO 1g を加え，30 分間攪拌した後ろ過する。この溶液 100m*l* 中 Ba 約 60mg を含む。

3・2　ハロゲン・メタノール分解法

鋼中の酸化介在物の抽出分離を目的として，臭素・メタノール法およびよう素・メタノール法が日常的に用いられる。厚さ約 1mm の試片を電解研磨して表面を清浄にした後，コンデンサー付分解フラスコに入れ，臭素・メタノール溶液またはよう素・メタノール溶液を所定量加え，60℃に加熱し，超音波攪拌して試料を分解する。なお，よう素・メタノール溶液の場合，試料分解中，液中に Ar ガスを吹込む。得られた残さについて Al，Si，Ca，Mn，Fe の各元素を分析し，分析値はそれぞれの酸化物の量に直して表示する。

臭素・メタノール法は操作が比較的簡単で，かつ，ほとんどの鋼種に適用できるが，Si 鋼ではケイ酸ゲルが生じ，実用できない。よう素・メタノール法は低 C 鋼，Si 鋼などに適し，高 C 鋼，Cr 添加鋼では試料の分解に長時間を要するので，ほとんど用いない。

これらのハロゲン・メタノール分解法に関する報文は多く，問題点として，

(1) FeO，MnO は必ずしも全量を残さとして回収し得ないこと，

(2) Al，Si の窒化物はそのほとんど全量が残さとして残り，特によう素・メタノール法の場合，Fe，Mn の炭化物，硫化物もその一部が回収され，それぞれの酸化物分析値を過大にすること，などが明らかにされている[1]。

最近，鋼に Ca が添加されるようになり，Ca 介在物分析への関心が高い。**Table 2** に種々の Ca 化合物（合成品）を臭素・メタノール溶液またはよう素・メタノール溶液に浸漬した際の回収率を示したが，その結果によれば，単体の CaO はこれらの溶液によく溶け，全く回収されない。$CaO\text{-}Al_2O_3$ 系複合酸化物は難溶性で，特によう素・メタノール溶液には事実上溶解しないと考えてよい。一方，$CaO\text{-}SiO_2$ 系複合酸化物はやや不安定で，よう素・メタノール溶液にも若干溶け，臭素・メタノール溶液にはかなりよく溶ける。これまで臭素・メタノール法，よう素・メタノール法によって鋼中のアルミナ，シリカはほぼ完全に回収されると考え

Table 2　Chemical dissolution of Ca-compounds by immersing in halogen-methanol solutions for 3h with stirring

Immersing conditions	Recovery after immersing (%)							
	CaO	$CaO\text{-}Al_2O_3$ compound		$CaO\text{-}SiO_2$ compound		CaS	CaS MnS compound	
14% I_2-CH_3OH solution*	Ca	Ca	Al	Ca	Si	Ca	Ca	Mn
20°C	0	99	98	90	91	0	30	36
60°C	0	99	99	79	81	0	19	19
10% Br_2-CH_3OH solution	Ca	Ca	Al	Ca	Si	–	–	
20°C	0	100	99	38	45			
60°C	0	86	88	13	22			

$CaO\ Al_2O_3$ compound : Ratio ; CaO 55, Al_2O_3 45 (composition ; $12CaO\cdot7Al_2O_3$, $3CaO\cdot Al_2O_3$)

$CaO\text{-}SiO_2$ compound : Ratio ; CaO 55, SiO_2 45 (composition ; $3CaO\cdot2SiO_2$, α $CaO\cdot SiO_2$)

CaS MnS compound : Ratio, CaS 25, MnS 75 (composition ; (Ca, Mn) S)

* Ar gas bubbled

られていたが，Table 2 の結果は必ずしもそうでないことを示している。硫化物の場合，単体の CaS はよく溶けるが，MnS と複合したものはよう素・メタノール溶液にはやや溶け難いので注意を要する。

臭素・メタノール法，よう素・メタノール法は製鋼分野の要請から，鋼中の酸化介在物分析のため開発され，確立された方法であるが，上述のように種々の問題点を含んでいることも事実である。したがって，得られた分析値についてはこれらの点を十分考慮したうえで利用する必要がある。

3・3　電解法

本法は各種介在物の抽出分離に用いる。対象鋼種は炭素鋼，高張力鋼，ステンレス鋼，ケイ素鋼などであるが，通常，次のように操作する。400m*l* ビーカーに電解液約 400m*l* を入れ，棒状の鋼試料（長さ約 5cm，表面積 20～30cm^2）を陽極とし，白金板を陰極，飽和カロメル電極を参照電極に用い，定電位電解を行い，電解中は水冷して液温の上昇を防ぐ。得られた残さについて各元素を分析し，分析値は特定の化合物量に換算せず，元素ごとに表示する。なお，AA 系電解液は硫化物以外の介在物の抽出に使用でき，硫化物の場合は MSA 系電解液がよい。

以下，電解法についての二，三の検討結果について述べる。

3・3・1　電解液による化学的な溶解作用

緒言において，介在物は粒子の大きさ，結晶状態の違いによって，化学的な性質が異なることを述べた。実験によれば，試薬として市販の TiC は H_2SO_4，HCl などの強酸を用いて 90℃ で 1 時間加熱しても，ほとんど溶解しない。しかし，鋼中に存在する TiC は必ずしもそうではない。Table 3 は，AA 系電解液を用いて鋼から抽出した TiC を，さらに AA 系電解液または SA 系電解液に浸漬した場合の回収率を求めたもので，この結果から，比較的粗粒の TiC（Photo. 1 (a) 参照）はこれらの電解液にほとんど溶解しないが，微細なもの（Photo. 1 (b) 参照）はかなり溶けることがわかる。Fig. 1 は Fe-Ti-C 系実験鋼を用い，1 200℃ で加熱して溶体化処理した後，500℃～1 000℃ の各温度で加熱後水冷した試料について，炭化物を電解抽出した場合の実験結果である。Fig. 1 のように，TiC の抽出率は AA 系電解液，SA 系電解液のいずれを用いても差は見られない。しかし，Fe_3C の抽出率は SA 系電解液では AA 系電解液の場合に比べ明らかに低い。これは，Table 3 の浸漬実験から明らかなように，Fe_3C が SA 系電解液に比較的よく溶けることが一因と考えられる。なお，焼戻し温度が 800℃～1 000℃ の試料においても Fe_3C が抽出されており，この Fe_3C は加熱した試料が冷却される途中で析出したもので，微細なものと思われるが，上記の両電解液における抽出率の差は特に大きく，また，SA 系電解液の場合，これらの試料において Fe_3C の抽出率がほぼ等しいなど，興味ある結果が得られている。

次に，比較的微細に析出した炭化物または窒化物を含む種々の鋼試料（Table 4 参照）についての電解残さを浸漬した結果（Table 5 参照）によれば，AA 系電解液に NbC，NbN は若干溶けるが，AlN，Si_3N_4，TiN，ZrC，ZrN はほとんど溶けな

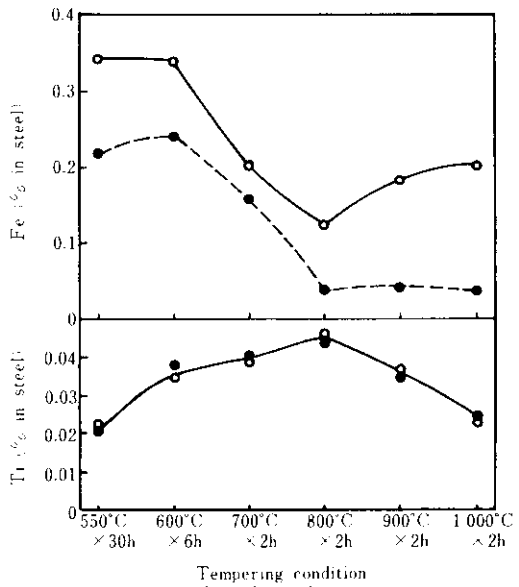
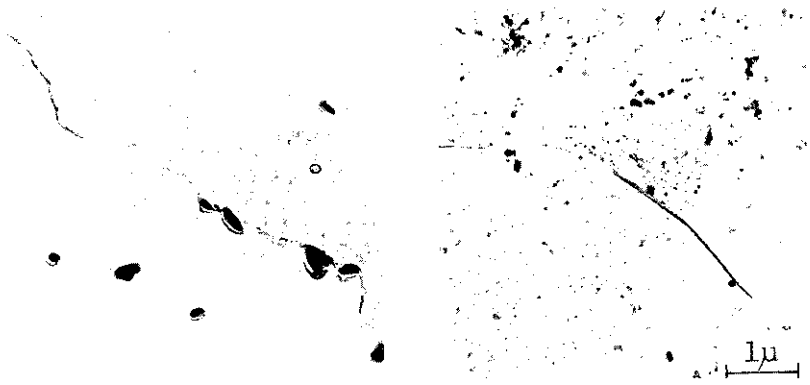


Fig. 1　Analytical results of Ti and Fe in the electrolyic residues extracted from steels heated at different temperatures (Chemical composition of steel samples (%): C 0.038, Si 0.009, Mn 0.004, Al 0.002, Ti 0.045, N 0.0012, O 0.0073)



(a) 1 400°C×3.5h, WQ →900°C×2h, WQ

(b) 1 400°C×3.5h, WQ →600°C×2h, WQ

Photo. 1 Carbon extraction replica of steel No. 1

Table 3 Chemical dissolution of TiC and Fe_3C extracted from steels by immersing in AA electrolyte or SA electrolyte

Steel	Heat treatment	Carbide	Analytical results of extracted residues (% in steel)					
			before immersing		AA electrolyte immersing (16h)		SA-electrolyte immersing (16h)	
			Ti	Fe	Ti	Fe	Ti	Fe
No.1	1 400°C × 3.5h, WQ →600°C × 2h, WQ	TiC, <0.1μm Fe_3C	0.030	0.92	0.008	0.87	0.009	0.25
	1 400°C × 3.5h, WQ →900°C × 2h, WQ	TiC, ca.0.1μm Fe_3C	0.104	0.76	0.102	0.49	0.100	0.062

Chemical composition of steel sample (%) : C 0.11, Si 0.009, Mn 0.002, P 0.005, S 0.005, Al 0.002, Ti 0.108, N 0.0008, O 0.0018

Carbides were extracted by electrolytic method by use of AA electrolyte (− 200mV vs. SCE)

Table 4 Chemical composition (%) and heat treatment of steel samples

Steel	C	Si	Mn	S	Al	N	O	M	Heat treatment	Precipitate
No.2	0.066	0.015	0.008	0.004	0.030	0.0120	0.0052	—	1 200°C×10h, WQ→700°C×1h, WQ	AlN
No.3	0.069	2.83	0.002	0.002	0.002	0.0100	0.0022		1 100°C×15min, WQ→700°C×1h, WQ	Si_3N_4
No.4	0.094	0.008	0.002	0.003	0.001	0.0011	0.0020	Ti 0.098	1 200°C×15h, WQ→600°C×6h, WQ	TiC
No.5	0.002	0.031	0.001	0.006	0.001	0.0220	0.0061	Ti 0.072	1 400°C×3.5h, WQ→600°C×2h, WQ	TiN
No.6	0.068	0.013	0.008	0.003	0.002	0.0011	0.0052	Zr 0.24	1 200°C×10h, WQ→600°C×2h, WQ	ZrC
No.7	0.001	0.007	0.003	0.001	<0.001	0.0072	0.0053	Zr 0.050	1 200°C×15h, WQ→600°C×5h, WQ	ZrN
No.8	0.069	0.34	0.013	0.002	0.017	0.0024	0.0025	Nb 0.044	1 200°C×15h, WQ→600°C×5h, WQ	NbC
No.9	0.001	0.003	0.006	0.001	<0.001	0.0069	0.0129	Nb 0.13	1 200°C×15h, WQ →600°C×5h, WQ	NbN

いと考えられる。**Table 5** では，AlN の場合，浸漬によって Al 分析値の低下が見られるが，これはおそらく Fe_3C への固溶 Al の溶解によるものであろう。なお，BN は AA 系電解液に溶けないことが確認されている[14]。

Table 5 Chemical behavior of carbides and nitrides extracted from steels (Analytical results of extracted residues (% in steel))

Steel	Element	Chemical treatment of extracted residues: Without treatment	C (Cal.)*	Immersed (AA-electrolyte, 17h)	Low temperature H_2 plasma treatment (3~4h)		Low temperature H_2 plasma treatment→secondary electrolysis (17h)
No.2	Al	0.018		0.012	0.017		0.017
	Fe	0.63		0.018	0.64		0.004
	N	0.0055		0.0061	0.0056		—
No.3	Si	0.0140		0.0139	0.0140		0.0142
	Fe	0.72		0.24	0.71		0.010
	N	0.0093		0.0099	0.0092		
No.4	Ti	0.060	(0.015)	0.041	0.061		0.059
	Fe	0.78	(0.056)	0.71	0.77		0.010
	C	0.095		0.080	0.081	(0.078)**	
No.5	Ti	0.066		0.066	0.061		
	Fe	0.006		0.003	0.005		
	N	0.0169		0.0176	0.0148		
No.6	Zr	0.235	(0.031)	0.240	0.233		0.225
	Fe	0.32	(0.023)	0.006	0.32		0.002
	C	0.071		0.067	0.057	(0.078)**	
No.7	Zr	0.051		0.051	0.050		—
	Fe	tr.		tr.	tr.		
	N	0.0068		0.0071	0.0058		
No.8	Nb	0.352	(0.045)	0.249	0.321		0.317
	C	0.054		0.041	0.047	(0.055)**	—
No.9	Nb	0.067		0.040	0.063		0.058
	N	0.0034		0.0030	0.0018		—

* : Calculated from the analytical value of Fe, Ti, Zr, and Nb, by assuming Fe_3C, TiN, ZrC, and NbC respectively

** : Collected with nuclepore filter (pore size, 0.2μm)

3・3・2 セレン化物，硫化物の電解抽出

Table 6, 7 はセレン化物および硫化物の抽出例である。Table 6 で用いた試料は FeSe, MnSe を含む実験鋼であり，Table 7 の場合，CaS，MnS，(Ca・Mn) S を含む低 C 鋼であるが，これらのセレン化物は AA 系，MSA 系，TEA 系（Ba 添加）の各電解液によって，硫化物は MSA 系，TEA 系（Ba 添加）の両電解液によって精度よく抽出されることがわかる。なお，これとは別の実験において，Ca-硫化介在物は AA 系および SA 系電解液では抽出率がかなり低いことが確認されている。

次に，合成のセレン化物および硫化物を上記各電解液に浸漬した場合の回収率を Table 8 に示すが，FeS，MnS，FeSe はこれらの電解液に難溶と見てよい。一方，CaS，MnSe は AA 系，SA 系，MSA 系の各電解液に可溶であるのに対して，TEA 系電解液には難溶で，特に少量の Ba を添加したものにはほとんど溶解しない。このように，TEA 系電解液はセレン化物および硫化物に対する溶解性が小さい利点がある。しかし，これを用いて鋼試料を電解した場合，孔食を呈することがしばしばあって実用上問題がある。Table 6, 7 と Table 8 を比較すると，MSA 系電解液における CaS，

Table 6 Electrolytic extraction of selenides

Extraction method (Anode potential mV vs. SCE)	Analytical results of Se of electrolytic residues (% in steel)		
	Steel No.10	Steel No.11	Steel No.12
TEA-electrolyte (Ba-added) (−50)	0.031	0.034	0.034
AA-electrolyte (−120)	0.031	0.032	0.032
MSA-electrolyte (−120)	0.031	0.034	0.032

Chemical composition of steel samples (%):

	C	Mn	S	Se	Identified
Steel No.10	0.031,	0.006,	0.001,	0.033,	FeSe
Steel No.11	0.031,	0.029,	0.001,	0.035,	MnSe
Steel No.12	0.033,	0.085,	0.001,	0.033,	MnSe

Steel sample: As forged

MnSeのように，浸漬実験では溶け，実際の電解抽出では溶けないとの一見矛盾した結果が得られているが，その原因は明らかでない。

3・3・3 電位依存性

電解法における介在物の抽出率を左右するものとして，電解液による化学的な溶解作用のほかに，陽極電位による介在物の電気化学的な分解，すなわち電位依存性を考えねばならない。AA系電解液を用いる場合，ステンレス鋼以外は，陽極電位を−150mV (vs. SCE，以下同じ) 付近に設定して行われるが，この程度の電位では，0.1μm ないしそれ以上の比較的粗大な炭化物，窒化物の場合，電位の影響による抽出率の低下はないと考えてよい[2,3]。しかし，分解電位が比較的卑なもの，例え

Table 7 Electrolytic extraction of sulfides (analytical values of electrolytic residues (% in steel))

Steel	TEA electrolyte, const. current (Ba added) (40mA/cm²)			MSA electrolyte, const. potential (−100mV vs. SCE)		
	Ca (%)	Mn (%)	S (%)	Ca (%)	Mn (%)	S (%)
No. 13	0.0047	tr.	0.0080	0.0045	tr.	0.0078
No. 14	tr.	0.0234	0.0141	tr.	0.0230	0.0129
No. 15	0.0057	0.0186	−	0.0059	0.0155	0.0112

Chemical composition of steel samples (%):

	C	Si	Mn	S	Al	Ca	Identified
Steel No. 13	0.061,	0.28,	0.002,	0.012,	0.020,	0.0048,	CaS
Steel No. 14	0.016,	0.02,	0.13,	0.016,	0.008,	tr.,	α-MnS
Steel No. 15	0.024,	0.31,	1.02,	0.012,	0.020,	0.0057,	(Ca, Mn)S

Steel sample: As forged

Table 8 Chemical dissolution of synthetic compounds by immersing for 3h in various electrolytes

Immersing	Recovery after immersing (%)					
	FeS	MnS	CaS	CaO	FeSe	MnSe
AA electrolyte	95	94	0	48	96	52
SA − electrolyte	97	82	0	10	100	52
MSA-electrolyte	94	88	0	0	99	55
TEA electrolyte	98	99	91	92	97	77
TEA electrolyte (Ba-added)	—		100	99	100	99

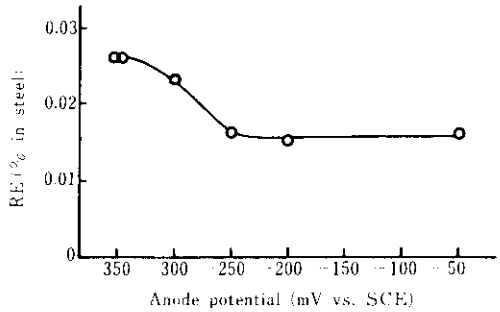


Fig. 2 Effect of anode potential on the extraction of rare earth compound
Steel sample: As forged, chemical composition (%);
C 0.12, Si 0.26, Mn 1.48, P 0.014,
S 0.004, Al 0.021, RE 0.028, N 0.0069

ば Fe_3C，硫化物（**Fig. 4, 5** 参照）などにおいて，特に微細粒子のものでは十分注意する必要がある。**Fig. 2** は電位依存性が見られた RE 化合物の抽出例であるが，SA 系電解液を用いた場合，陽極電位が－350mV ではほぼ完全に抽出されるのに対して，これより貴側になると抽出率は低下する。一方，－250mV～－50mV ではほぼ一定した抽出率であり，興味ある現象といえる。

4. 二次分離法

4・1 低温灰化法

電解残さのろ過捕集には通常有機質ミクロフィルターが使用されるが，介在物を粒度別に分別し，あるいは態別定量を行う場合，分析操作の手順として，まずフィルター上に付着した残さをフィルター上から分離せねばならないことが多い。この場合，残さはフィルター上の開孔部にも入り込んでいるので，機械的にはく離するのは不可能に近く，むしろフィルター上を灰化して分解除去するのが実際的である。灰化処理による介在物自体の状態変化は避けるためには，水素プラズマを用いる低温灰化法[14]（以下低温灰化法と略記）が優れている。

残さの捕集に実用される有機質ミクロフィルターとして，ゲルマンフィルター（トリアセチルセルローズエステル），ニュクリポアーフィルター（ポリカーボネート），セラフィルター（再生セルローズ），フロロポアーフィルター（四弗化エチレン樹脂）などがある。これらのうち，ニュクリポア上フィルターは低温灰化に際し，急激な発熱反応がなく，数時間かけて徐々に灰化されるので，介在物を変質させる誘発効果がほとんどなく，好都合である。

次に，低温灰化処理における炭化物，窒化物の安定性について述べる。前述の鋼試料（**Table 4** 参照）を用い，AA 系電解液による電解残さをニュクリポア上フィルター（25mmϕ，孔径 0.2μm）またはアスベストを加えたガラス繊維ろ紙（C 分析の場合にのみ使用）を用いてろ過捕集し，低出力の低温灰化装置（出力 0～30W）により灰化処理した後の分析値と処理前の値との比較を行った。その結果（**Table 5** 参照）によれば，AlN，Si_3N_4，TiC，Fe_3C，NbC はこの処理によって影響を受けないと考えてよい。BN については別の実験から変化しないことが確認されている[14]。一方，TiN，ZrN，NbN の場合，処理後の N 定量値は若干低下しており，これらの析出物が灰化処理によって変化しないとの確証は得られなかった。なお，処理後の C 分析値が低いものも見られたが，これは炭化物ではなく，残さに存在したフリー C の分解によるものであろう。本実験において，ニュクリポア上フィルターでろ別し，低温灰化処理した場合の C 分析値はガラス繊維ろ紙による場合とかなりよく一致しており，このことはフィルター上の灰化がほぼ完全に行われることを示している。

4・2 電解分離法

一次分離法で得られる電解残さは電子顕微鏡観察，X 線回折，EPMA，赤外吸収スペクトルその他の物理測定に供し，介在物の形状，大きさ，化学種の解明，構造解析あるいは状態別定量分析などが実施される。このような場合，残さの中における目的とする介在物の占める割合が小さく，ほとんどが Fe_3C であることが目的達成を阻む原因になることが多い。したがって，Fe_3C と他の介在物との分離技術を確立することが必要であるが，Fe_3C の分解電位が比較的卑側であることに着目し，電気化学的な分離法を考えた。

Fig. 3[14] はこの目的に使用されるもので，残さを磁石によって白金板に付け，これを陽極とし，AA 系電解液を用い，通電して Fe_3C を分解する。検討実験は陽極電位を＋1 000mV に設定して行った場合の Fe_3C の分解率と，共存する他の炭化物，窒化物の分解挙動を知るために行った。その結果（**Table 5** 参照）によれば，この方法によって残さ中の Fe_3C は 99% が分解除去され，ここで共存した AlN，Si_3N_4，TiC，ZrC，NbC などはほぼ完全に回収される。BN については別の実験で十分回収されることが確認されている[14]。なお，TiN，ZrN，NbN については，用いた鋼試料に Fe_3C がほとんど存在しないため残さが磁石に付かず，実験できなかった。

Fig. 4, 5 は各種の炭化物，窒化物，酸化物，硫化物について，AA 系電解液における電位－電流曲線を求めたものである。実験には合成品を用い，

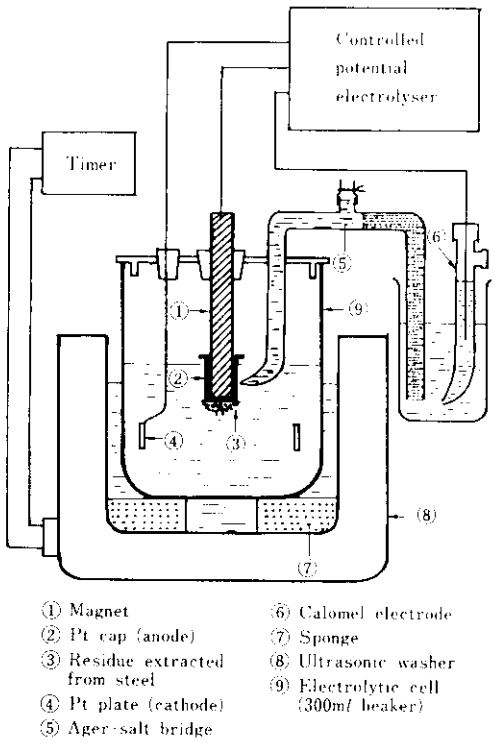


Fig. 3　Apparatus for decomposition of cementite

炭素粉末と1：1の割合で混合し，加圧成型して10mmφの円板を調製し，白金線でAA系電解液中に吊し，参照電極の先端と試料との距離を約1.5mmに保持し，定電位電解装置（柳本社，VE-8型）を用い，手動により測定した。この場合，機種の性能上5mA以下の電流値は正確には読み取れなかった。Fig. 4, 5には金属Cu（200メッシュ）についても記入したが，分解電位の序列はCuより卑側にFe_3C，MnS，CaSがあり，その他の多くの炭化物，窒化物，酸化物はCuより貴側に属する。したがって，一次分離法で得られる電解残さをCu粉末と混合して円板に成型し，これを陽極とし，陽極電位を＋500mV近付に保持して電解を行えば，Cuより分解電位が卑なものを選択的に溶解できると思われる。実験によって，鋼から抽出したFe_3Cがこのような方法によって完全に分解できることが確認された。本法は前述の磁着法と異なり，非磁性物相互の分離にも応用できる。

4・3　熱分解法

熱分解法ではO_2ガス，H_2ガスがよく用いられ

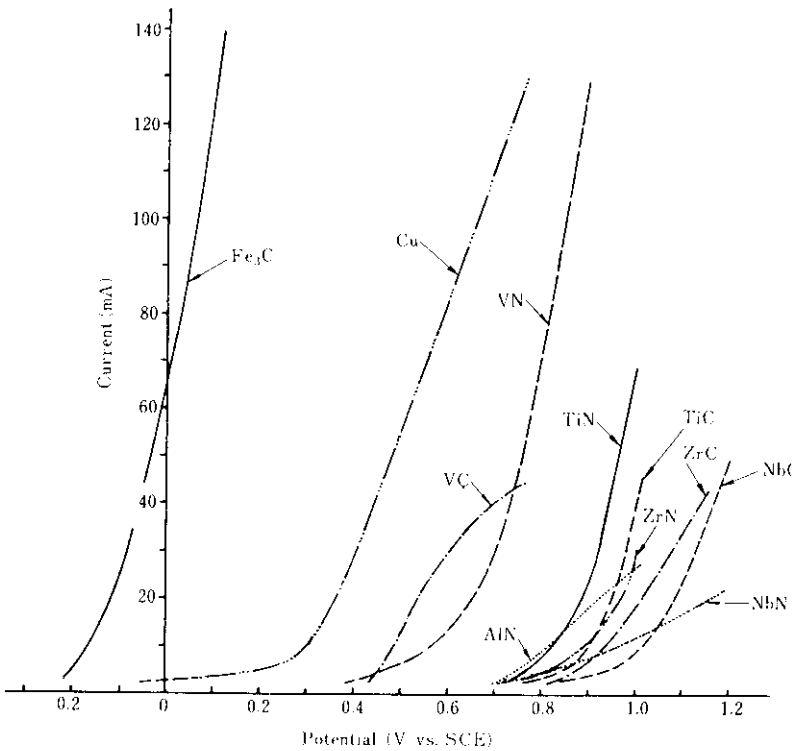


Fig. 4　Potential current curves of nitrides and carbides : AA electrolyte

る。試料をこれらの雰囲気中で加熱し，試料中の特定の化合物を選択的に分解し，この処理によって影響を受けない安定なものとの分離が行われる。

以前に，H_2 還元法による鋼中の FeS と MnS の分別定量について報告した[15]。これは H_2 気流中 700℃ の加熱により，FeS は分解して H_2S が生成されるが，MnS はこの処理で分解しないことに着目したものである。一方，O_2 ガスを用いる熱分解法によって，CaS の分別定量が可能である[16]。700℃ で加熱した場合，FeS および MnS は酸化分解し，S はすべて揮散するのに対して，CaS は一部 $CaSO_4$ に変化するが，S は残留する。したがって，鋼試料の電解残さを O_2 気流中で加熱した後，残留する S を定量することにより，CaS としての S 量が求められる。**Table 9** に分析例を示す。ここでは鋼中および電解残さ中の Mn，Ca，S についての分析値も併記したが，これらの値には良好な相関性が見られる。

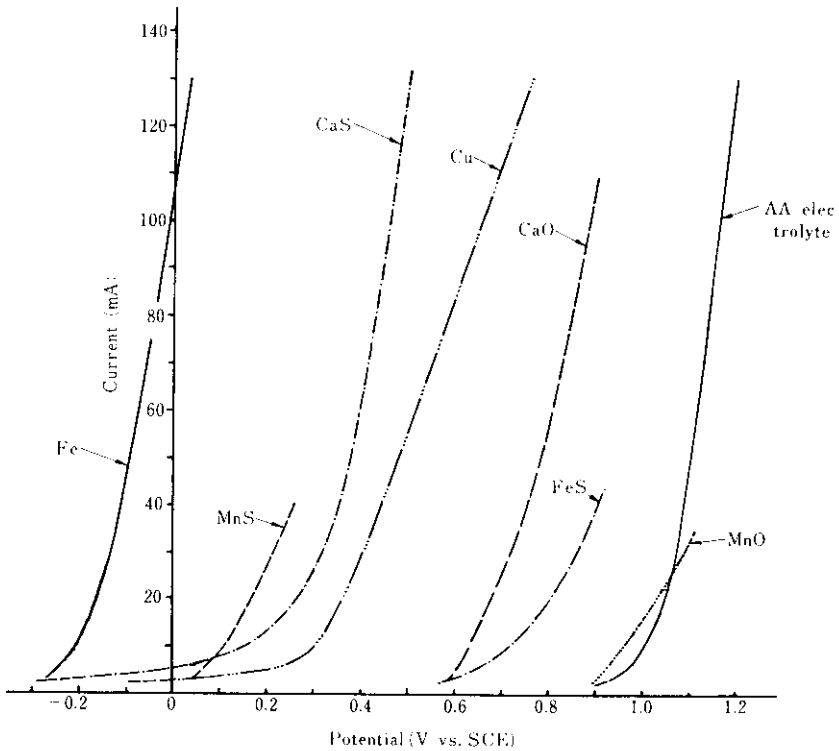


Fig. 5 Potential-current curves of sulfides and oxides: AA electrolyte

Table 9 Analytical results of steel samples (% in steel)

Steel	In steel			In residue			S as CaS*	Ca as CaS**
	Mn	Ca	S	Mn	Ca	S		
No. 13	0.002	0.0048	0.0116	tr.	0.0045	0.0078	0.0038	0.0048
No. 14	0.13	<0.0002	0.016	0.0230	tr.	0.0129	tr.	–
No. 15	1.02	0.0057	0.012	0.0155	0.0059	0.0112	0.0048	0.0060

* : Heated at 680℃ for 6h in O_2 stream
** : Calculated from the analytical value of S as CaS
Steel sample : As forged

5. 総　括

日常業務において，鋼中の各種非金属介在物の分析が行われる。よう素・メタノール法および臭素・メタノール法は酸化物分析に，電解法は炭化物，窒化物，硫化物，セレン化物の抽出分離に適用される。電解液としては，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・メタノール溶液が一般的であるが，硫化物の電解抽出には3%サリチル酸メチル・1%サリチル酸・1%テトラメチルアンモニウムクロライド・メタノール溶液がよい。

ここでは，介在物を構成する各元素の分析について，簡単で精度のよい方法を紹介し，さらに，鋼から介在物を抽出分離するための一次分離法についての検討実験結果，および態別定量方法を確立する目的で開発した新しい分析技術について述べた。その主なものは次のようである。

(1) 臭素・メタノール溶液，よう素・メタノール溶液に，CaO Al_2O_3 複合酸化物は難溶であるが，CaO SiO_2 複合酸化物は若干溶ける。

(2) 上述のAA系電解液にBN，AlN，Si_3N_4，TiN，ZrC，ZrNはほとんど溶けないが，TiC（$<0.1\mu m$），NbC，NbNは若干溶ける。Fe_3Cはかなりよく溶ける。

(3) Fe_3Cは4%サリチル酸・2% LiCl・メタノール溶液によく溶けるので，これを用いて電解抽出した場合，Fe_3Cの抽出率は低い。これは微細なFe_3Cの溶損による。

(4) 浸漬実験では可溶と思われるものも，実際の電解抽出ではほとんど溶解しないことがある。

(5) 残さのろ過捕集に用いる有機質ミクロフィルターは水素プラズマを用いる低温灰化法によって灰化するとよい。この場合，共存する炭化物，窒化物のうち，BN，AlN，Si_3N_4，TiC，Fe_3C，NbCはほとんど影響を受けない。しかし，TiN，ZrN，NbNではN量が若干低下した。

(6) 電解電位の差を利用して，Fe_3Cとその他の炭化物，窒化物の分離が可能である。これには，電解残さを磁着して電解する方法と，残さをCu粉末と混合し，加圧成型して電解する方法がある。

参考文献

1) 前川：鉄と鋼，55（1969）5，381
2) 日本鉄鋼協会・共同研究会・分析部会・鋼中非金属介在物分析分科会資料，No.452，"鋼中炭化物の抽出分離定量法について"，（1975）
3) 日本鉄鋼協会・共同研究会・分析部会・鋼中非金属介在物分析分科会資料，No.586，"鋼中炭化物の抽出分離定量方法"，（1977）
4) 吉田，井：分析化学，28（1979）12，732
5) 針間矢，大野，小田島：「抽出分離法を用いる鉄鋼中希土類元素の定量」，未発表
6) 日本学術振興会・製鋼第19委員会編：「鉄鋼化学分析全書」，8（1963），173〔日刊工業新聞社〕
7) 吉田，船橋，神野：鉄と鋼，64（1978）4，S 361
8) A. Parker and C. Healy：Analyst，95（1970），204
9) 黒河内，針間矢，鷲見：「ボンブ法による難溶性窒化物の定量」，未発表
10) 針間矢，内山：「鉄鋼中極微量Sの定量，Sn(II)-強リン酸還元法の適用」，未発表
11) 滝本，田口，松本：日本金属学会誌，40（1976）8，834
12) 大羽，田中，山崎：鉄と鋼，60（1974）11，S 320
13) 鈴木，渡辺，安田，佐藤：鉄と鋼，64（1978）4，S 362
14) 吉田，船橋，神野：鉄と鋼，64（1978）5，640
15) 吉田，中野：川崎製鉄技報，2（1970）3，278
16) 吉田，船橋，神野：鉄と鋼，66（1980）4，S 401