赤外吸収スペクトルによる鋼抽出分離残さ中 極微量窒化ほう素の同定*

神森大彦** 田口 勇** 佐藤公隆**

Ôhiko Kammori, Isamu Taguchi and Kimitaka Satô: Infrared Spectrophotometric Identification of Trace Amounts of Boron Nitride in the Residues Extracted from Steels. A infrared spectrophotometric method was developed for the rapid identification of trace amounts of boron nitride (BN, down to 0.0001% in steel of boron as BN) in the residues extracted with sulphuric acid from steel samples. From the studies on commercial boron nitride (BN) and the above-mentioned residues which were found to contain boron nitride by element analysis and electron diffraction, boron nitride was newly found to have highly sensitive and characteristic absorption bands at 819 and 1383 cm^{-1} and to be simply identified by these absorption bands with no interference from compounds usually contained in the residues. A recommendable procedure is as follows.

The residues by the acid extraction from 2~5 g of the chipped sample is collected through the Millipore filter (100 μ) and dried at room temperature. The residue is transferred into 300 mg of potassium bromide powder with Johnson's method and ground well in agate mortar with potassium bromide for about 20 min. Infrared absorption spectrum is measured over the frequency range between 600 and 1600 cm^{-1} , using disk-like pressed powder (diameter: 13 mm, thickness: 1 mm). Boron nitride is identified by the characteristic absorption bands at 819 and 1383 cm^{-1} .

This method may be developed for a quantitative analysis of trace amounts of boron nitride in the residues extracted from steels.

(Received February, 5, 1968)

** 八幡製鉄株式会社東京研究所 (Tokyo Research Institute, Yawata Iron and Steel Co., Ltd., Kawasaki)

* 1968年4月本会東京大会に発表; 鋼中析出物介在物分析法の研究(第3報)

I. 結 言

鋼中析出物介在物の研究が進むにつれて、より正確な分析法の確立が必要になってきたので著者らは一連の研究⁽¹⁾⁽²⁾を実施している。本報はその第3報として試験溶解鋼から抽出分離した残さ中の極微量窒化ほう素(BN, 窒化

2. 鋼 試 料

本報の検討に使用した5種の試験溶解鋼の化学分析結果はTable 1のとおりである。これらの鋼試料は昭和電工製電解鉄にフェロボロン、黒鉛などを添加して真空溶解炉で溶製した5 kg 鋼塊を1100°Cに4時間保持したのちに空

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

Sample	C	Si	Mn	Al	P	S	O	B	N
A	0.05	0.02	0.02	0.004	0.002	0.004	0.0035	0.0029	0.0045
B	0.17	0.02	0.01	0.005	0.002	0.004	0.0036	0.0034	0.0048
C	0.41	0.28	1.45	0.005	0.003	0.004	<0.001	0.0014	0.0054
D	0.40	0.25	1.46	0.007	0.003	0.004	<0.001	0.0004	0.0053
E	0.12	<0.02	0.40	0.006	0.002	0.004	0.0013	0.0004	0.0009

ほう素を形成しているほう素の鋼中換算値として0.0001~0.002%)の赤外吸収スペクトルによる新同定法について述べる。ほう素は極微量で鋼の焼入れ性を著しく向上させる特異的な元素として知られているが鋼中における極微量ほう素の存在形態についての分析的研究や鋼からほう素化合物を抽出分離定量する研究は少ない。最近では阿部ら⁽³⁾の鋼中ほう素の態別定量法の研究があるにすぎない。この原因として極微量ほう素定量、極微量ほう素化合物の同定や抽出分離定量が困難であつたことがあげられる。著者らはさきに鋼中0.00005%までのほう素定量法としてジクロルエタン抽出水洗メチレン青吸光光度法⁽⁴⁾を報告し、また赤外吸収スペクトルの鉄鋼分析への応用についても一連の研究^{(5)~(7)}を行ないつつある。以上から本報告では鋼中極微量ほう素化合物の抽出分離定量法の研究のはじめとしてまず、上記のジクロルエタン抽出水洗メチレン青吸光光度法の酸(硫酸(1+6))不溶性ほう素を含む残さを対象として、新たに赤外吸収スペクトルによる極微量窒化ほう素の同定を試みた結果について述べる。

II. 装 置、試 薬 お よ び
鋼 試 料

1. 装 置、試 薬

- (1) Perkin-Elmer 521 型回折格子赤外分光光度計
- (2) Beckmann DB 型分光光度計
- (3) Allis Chalmers 社製合成窒化ほう素(BN), 合成炭化ほう素(B₄C), 合成窒化アルミニウム(AlN)
- (4) キンダ化学製無水ほう酸(B₂O₃)
- (5) 昭和化学製酸化アルミニウム(α -Al₂O₃)
- (6) 関東化学製石英砂(α -SiO₂)

- (1) 神森, 田口, 小野: 本誌, **32** (1968), 55.
- (2) 神森, 田口, 鈴木, 小野: 本誌, **32** (1968), 629.
- (3) 阿部, 山田: 鉄と鋼, **53** (1967), 553.
- (4) 神森, 田口, 石黒: 分析化学, **15** (1966), 1376.
- (5) 神森, 山口, 佐藤: 分析化学, **16** (1967), 1050.
- (6) 佐藤, 黒沢, 山口, 神森: 工業化学雑誌, **71** (1968), 208.
- (7) 神森, 山口, 佐藤, 黒沢: 日本分析化学会第16年会講演2A 03 (1967).

III. 同 定 法 の 検 討

1. 抽 出 分 離 操 作

I 緒言から本報では極微量ほう素化合物抽出分離操作として硫酸(1+6)加熱溶解操作を採用した。操作はつぎのとおりである。

操作 鋼試料2~5 gを石英ビーカー(容量200mL)にはかりとり、硫酸(1+6)50 mLを加えて熱板上で加熱溶解する。地鉄の溶解を磁石を用いて確認したのち流水中で室温まで冷却し、ミリポアフィルター(100 m μ)で吸引ろ過し、残さを少量の水で洗浄する。ただし、抽出分離残さ中のほう素を定量する目的で操作する場合にはほう素の定量感度が高い⁽⁴⁾ので鋼試料量を0.2 gとした。また抽出分離残さ中の窒素を定量する目的で操作する場合にはミリポアフィルターの使用は空試験値を著しく増大させるのでろ紙(5種C)でろ過した。

2. 抽 出 分 離 残 さ の 元 素 分 析

鋼試料A~Eから1の操作で抽出分離した残さ中のほう素、窒素を定量した結果をTable 2に示した。それぞれの値は鋼中換算値で、Table 1の鋼中含有値と直接比較しうるようにした。ほう素定量はジクロルエタン抽出水洗メチレン青吸光光度法⁽⁴⁾で行ない、窒素定量は水蒸気蒸留-スルファミン酸容量法⁽⁸⁾で行なつた。Table 2には抽出分離

Table 2 Analytical results and atomic ratio (N/B) of the residues extracted by heating in 5 N sulphuric acid.

Steel sample	B (% in steel)	N (% in steel)	Atomic ratio (N/B)
A	0.0017	0.0029	1.3
B	0.0019	0.0031	1.3
C	0.0014	0.0023	1.3
D	0.0003	0.0006	1.5
E	0.0002	0.0004	1.5

- (8) 日本工業規格 JIS G 1228-1963.

残さ中の窒素とほう素の定量値から原子比 (N/B) を算出して併記したが 同比は 1.3~1.5 で、化学量論的に BN 組成をとるには窒素過剰の結果であつた。これらの抽出分離残さの発光分光分析結果によれば、けい素、アルミニウム、鉄なども極微量検出されているが硫酸 (1+6) 加熱溶解後の残さに窒化物として残存している可能性は少ないと考えられる。むしろ、極微量定量法、とくに窒素定量法や鋼中窒化ほう素の組成などに問題があると考えられる。しかし、以上の抽出分離残さの元素分析結果からこれら 5 種の抽出分離残さ中に窒化ほう素が存在していることはわかつた。

3. 抽出分離残さの電顕観察と電子線回折

2 と同様に鋼試料 A~E から 1 の操作で抽出分離した残さについて電顕観察を行ない、結果の例を **Photo.1~3** に示した。なお、比較の目的で市販合成試料の窒化ほう素 (BN) の電顕観察結果を **Photo.4** に示した。電顕観察結果によれば Table 2 で抽出分離残さ中に窒化ほう素量が大きいと考えられる鋼試料 A~C の抽出分離残さ中には粒状および薄片状の結晶が観察され、窒化ほう素量が小と考えられる鋼試料 D, E の抽出分離残さ中には薄片状の結晶のみが

Photo.1 Electron micrograph of the residues extracted from steel sample A by heating in 5N sulphuric acid.

Photo.2 Electron micrograph of the residues extracted from steel sample D by heating in 5N sulphuric acid.

観察された。この薄片状結晶は形状の点では **Photo.4** の市販合成試料の窒化ほう素 (BN) の結晶と類似していた。な

Photo.3 Electron micrograph of the residues extracted from steel sample E by heating in 5N sulphuric acid.

Photo.4 Electron micrograph of commercial boron nitride (BN).

お、鋼試料 A, B から抽出分離した残さについては高分解能電子線回折を行ない、結果を **Table 3** に示した。Table 3 に

Table 3 Interplanar distances obtained from electron diffraction. (Å)

The residue from steel sample A	The residue from steel sample B	Commercial boron nitride (BN)	ASTM card index (9-12)
3.38			3.33
2.82	2.83		
2.47			
2.18	2.16	2.18	2.17
			2.06
1.84			1.817
1.68			1.667
1.51	1.51		1.552
1.40	1.42		
			1.322
1.26	1.26	1.26	1.253
1.18	1.18	1.18	1.173
			1.138
			1.111
1.09		1.09	1.086

は比較のために市販合成試料の窒化ほう素 (BN) についての結果を併記した。Table 3 の結果によれば鋼試料 A, B か

ら抽出分離した残さについての結果と市販合成試料の窒化ほう素(BN)についての結果はほぼ一致した。なお、Table 3には窒化ほう素(BN)のX線回折結果の文献値(ASTM カード, 9-12)を併記した。

4. 赤外吸収スペクトルによる同定

以上までの検討から鋼試料5種から1の操作で抽出分離した残さ中には極微量(Table 2によれば、窒化ほう素を形成しているほう素の鋼中換算値として0.0002~0.0019%)ではあるが窒化ほう素が存在すると考えられる。この窒化ほう素(BN)を新たに赤外吸収スペクトルによつて同定する方法を検討した。

(1) 合成試料による検討

まず、市販合成試料を用いた検討を行なった。すなわち、市販合成試料窒化ほう素(BN)の20 μg 、市販合成試料炭化ほう素(B_4C)の1.1 mgを微量天秤を用いてはかりとり、めう乳鉢中で臭化カリウム粉末300 mgを加えて約20分間よく粉砕混合したのち、錠剤成型器を用いて径13mm、厚さ1 mmの円盤試料を作製した。この円盤試料を用いて600~1600 cm^{-1} の範囲で赤外吸収スペクトルを測定した結果をFig.1に示した。Fig.1の結果によれば市販合成試

Fig.1 Infrared absorption spectra of 20 μg of commercial boron nitride (BN) (curve 1) and 1.1 mg of commercial boron carbide (B_4C) (curve 2) (Amount of KBr powder: 300 mg, Mixing time: 20 min).

料窒化ほう素(BN)の場合には819, 1383 cm^{-1} に特性吸収が認められ、市販合成試料炭化ほう素(B_4C)の場合には1085 cm^{-1} に特性吸収が認められた。このうち、窒化ほう素(BN)の特性吸収は特異的で、著者ら^{(5)~(7)}がこれまでに測定した酸化物、炭化物、窒化物、硫化物などの赤外吸収スペクトルにおける特性吸収中もつとも高感度であつた。すなわち、上記のように臭化カリウム粉末量300 mg、粉砕混合時間約20分間の条件で、窒化ほう素を形成しているほう素として1 μg の窒化ほう素(BN)でも吸光度で約0.06を示し、十分に検出することがわかつた。一方、炭化ほう素(B_4C)の1085 cm^{-1} における吸収は低感度で、炭化ほう素を形成しているほう素として100 μg の炭化ほう素

(B_4C)でも吸光度で約0.08を示すにすぎなかつた。また市販合成試料窒化ほう素(BN)と市販合成試料炭化ほう素(B_4C)を混合した試料について検討実験を行なった結果、それぞれの吸収は独立で互いに影響しあうことがないことを確かめた。なお、市販合成試料の酸化ほう素(B_2O_3)の赤外吸収スペクトルの測定を上記の操作にしたがうて行ない、1198, 1460 cm^{-1} に特性吸収を認めたがこの吸収はほう酸(H_3BO_3)の特性吸収に一致した。そこで灼熱などの前処理を試みたが測定結果はかわらないので、たとえば臭化カリウム粉末との粉砕混合中に吸湿してほう酸にかかわることがあるのではないかと考えられる。

2の検討結果から対象とした鋼試料5種の抽出分離残さ中には発光分光分析によつてけい素、アルミニウム、鉄が検出されているので600~1600 cm^{-1} の範囲で酸化けい素(αSiO_2)、酸化アルミニウム($\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$)、窒化アルミニウム(AIN)の赤外吸収スペクトルを市販合成試料を用いて測定し、それぞれの特性吸収とその検出感度を検討した。結果によれば酸化けい素(αSiO_2)については697, 780, 799, 1083, 1170 cm^{-1} に、酸化アルミニウム($\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$)については636, 760 cm^{-1} に特性吸収を認めることができたが、窒化アルミニウム(AIN)については特性吸収は認められなかつた。これらの特性吸収はいずれも窒化ほう素(BN)の特性吸収、819, 1383 cm^{-1} とは重なることはなく、検出感度も低く、上記の炭化ほう素(B_4C)の1085 cm^{-1} の吸収と同程度かそれ以下であることがわかつた。なお、測定用の円盤試料を調製時にめう乳鉢中で臭化カリウム粉末300 mgと約20分間粉砕混合することにしたがこの粉砕混合時間が不十分であると検出感度は低下し、かつ結果の再現性が悪くなつた。

(2) 実際試料による検討

1~3までの鋼抽出分離残さについての検討結果および(1)の市販合成試料についての検討結果から鋼抽出分離残さ中の窒化ほう素(BN)を新たに赤外吸収スペクトルによつて同定しうる見通しを得たので鋼試料A~Eの抽出分離残さについて検討を行なった。抽出分離法および抽出分離残さの捕集法は1にしたがつた。鋼試料A, Bの場合には試料採取量を2g、鋼試料C~Eの場合には5gとした。抽出分離残さ量はいずれの場合もきわめて少なく、ミリポアフィルター上が薄茶色を呈する程度であつた。著者らはこのミリポアフィルターから抽出分離残さを取りだすのにJohnsonの方法⁽⁹⁾(以下、この方法を著者らの通称にしたがい、アプレイジョン法と略称する)を適用することにした。この方法は鋼板上に付着した油などの赤外吸収スペクトルを測定する場合の試料調製法として有効に用いられており、臭化カリウム粉末をふりかけ、その上からアルカリハライド窓板の破片でこすりつけて対象試料を臭化カリウム粉末中に混ぜとる方法である。鋼試料5種からの抽出分離残さをこの方法でめう乳鉢中の臭化カリウム粉末300

(9) W.T.M. Johnson: Official Digest, **32** (1960), 1067.

mg 中にとり、乳鉢中で約 20 分間よく粉碎混合したのち、(1)の場合と同様の円盤試料を作成した。これらの試料について赤外吸収スペクトルを測定した結果を Fig.2~6 に示した。Fig.2~6 の結果によればいずれの試料から抽出

分離した残さの場合でも 819, 1383 cm^{-1} に特性吸収が認められ、Fig.1 の市販合成試料の窒化ほう素 (BN) の特性吸

Fig.2 Infrared absorption spectrum of the residues extracted from 2 g of steel sample A.

Fig.3 Infrared absorption spectrum of the residues extracted from 2 g of steel sample B.

Fig.4 Infrared absorption spectrum of the residues extracted from 5 g of steel sample C.

Fig.5 Infrared absorption spectrum of the residues extracted from 5 g of steel sample D.

Fig.6 Infrared absorption spectrum of the residues extracted from 5 g of steel sample E.

収とまったく一致した。以上から鋼試料 A~E の抽出分離残さ中に窒化ほう素 (BN) を同定することができ、さらにこの同定結果は 2 の抽出分離残さの元素分析結果、3 の電顕観察および電子線回折結果と一致し、赤外吸収スペクトルによる新同定法が妥当で、かつ実用化しうることがわかった。この同定法によれば、Fig.5, 6 および Table 2 からわかるように窒化ほう素を形成しているほう素として鋼中 0.0002% 程度の極微量窒化ほう素 (BN) でも明瞭かつ迅速に同定しうるのは注目に値する。

この同定法はさらに鋼抽出分離残さ中の窒化ほう素 (BN) の定量法として発展しうる可能性を有する。すなわち、窒化ほう素 (BN) の 819 または 1383 cm^{-1} における特性吸収は Lambert-Beer の法則にしたがっており、また Fig.2~6 の 1383 cm^{-1} における吸光度を鋼試料量を一定に換算し、換算値と Table 2 のそれぞれの抽出分離残さ中のほう素量をプロットするとほぼ直線性が得られた。しかし、定量法を確立するにはさらに詳細な検討を必要とするので鋼

からの極微量窒化ほう素 (BN) の抽出分離法の検討とともに別報としてまとめることにした。

IV. 同 定 法 お よ び 結 論

(1) 鋼中析出物介在物分析法の研究の一つとして試験溶解鋼から抽出分離した残さ中の極微量窒化ほう素 (BN) の赤外吸収スペクトルによる新同定法を確立した。同定法の操作はつぎのとおりである。抽出分離残さをミリポアフィルターで捕集し、風乾したのち、アプレイション法によつて臭化カリウム粉末 300 mg 中に混ぜとり、めのう乳鉢を用いて約 20 分間よく粉砕混合したのち、錠剤成型器を用いて径 13 mm, 厚さ 1 mm の円盤試料とする。この試料を用いて 600~1600 cm^{-1} の範囲で赤外吸収スペクトルを測定し、819 および 1383 cm^{-1} の特性吸収から窒化ほう素 (BN) を同定する。

(2) 本法によれば窒化ほう素を形成しているほう素の鋼中換算値として 0.0001% までの窒化ほう素 (BN) を迅速かつ明瞭に同定しうる。窒化ほう素 (BN) の 819, 1383 cm^{-1} における特性吸収は鋼中に共存する可能性がある一般的な析出物介在物の特性吸収とは重ならず、かつ著しく高感度である。

(3) 試験溶解鋼から硫酸 (1+6) 加熱溶解法によつて抽出分離した残さについて本法で同定した結果は抽出分離残さの元素分析結果 および 電子線回折結果などとよく一致した。

(4) 本報はさらに鋼抽出分離残さ中の極微量窒化ほう素 (BN) の定量法として発展する可能性をもつ。

終りに、本研究において終始ご指導とご激励を賜つた八幡製鉄株式会社 東京研究所所長 水島三一郎博士に深く感謝いたします。