

DTA-EGA 法による鉄鋼中炭化物
および窒化物の同定

鉄鋼材料はFe-C系を主成分とし、目的に応じて種々の元素を添加した合金であるが、熱処理によってその性質を広範囲に変えることができる。この熱処理は基本的にはオーステナイト相の変態を利用したもので、焼入れ、焼もどしなど、冷却と加熱の種々の組み合わせよりなっている。一方、鉄鋼中に含まれるCやNはオーステナイト相を安定化し、また地に侵入型に固溶するほか、炭化物、窒化物あるいは炭窒化物として析出する。これら炭化物、窒化物などは硬くて脆いので、鉄鋼の機械的性質は、析出化合物の種類、形状、分布状態などにより大きく影響される。そのため、とくに実用合金鋼では、しばしば故意にCやNを添加し、炭化物や窒化物などの微細粒子を分散させ、析出硬化によって高い硬さや強度を得たりしている。また、CやNは故意に加えなくても、製造工程上、必ず少量含まれる。このようなことから、CやNの存在状態、さらには析出化合物の性状や熱処理の際の挙動は、添加元素の化合物形成傾向の大小とも関連して、鉄鋼材料の諸性質、とくに機械的性質に極めて重要な意義をもつことになる。

鉄鋼中の炭化物、窒化物などの存在状態を知るためには、まずそれらを地より分離する必要があり、化学的分離法、電解分離法、抽出レプリカ法などが確立されている。地より分離された残渣は、光学および電子顕微鏡によって形態を調べられ、またX線回折、電子線回折、X線マイクロアナライザー分析などにより同定される。しかしながら、これらの顕微鏡観察および分析は微小面積に限定されるので、偏析があるものでは誤った結果に陥りやすい。さらに、鉄鋼中の炭化物や窒化物の種類は莫大な数に達するといわれているが、回折パターンが互いに類似していて、X線および電子線回折では区別が困難なものが多い。

そこでU.S.スチール社研究所のBandiら^{1~11)}は1964年頃より、鉄鋼材料から化学的、または電気化学的に抽出した残渣中の少量の炭化物、窒化物などを示差熱分析(DTA)および発生気体分析(EGA)により同定し、また定量することを試みている。すなわち、抽出残渣を流動O₂またはCO₂雰囲気中で加熱し、 $M_xC_y + O_2 \rightarrow MO + CO_2$, $M_xN_y + O_2 \rightarrow MO + N_2$, $M_x(CN)_y + O_2 \rightarrow MO + CO_2 + N_2$, $M_xC_y + CO_2 \rightarrow MO + CO$, $M_xN_y + CO_2$

$\rightarrow MO + N_2 + CO$ などの反応をDTAで検出するとともに、発生ガスをEGAでモニターする。各金属炭化物、窒化物および炭窒化物の上記燃焼または分解に対するDTA-EGAピーク温度は、化合物の粒径によりある程度は変化するが、特性温度とすることは妥当であるとされている。そして、EGAにX線回折とマイクロ化学分析を併用すれば、他の手法では困難であった炭化物、窒化物などの同定と定量が可能であるという。

DTA-EGA装置としては、R. L. Stone社製の12BC₂型を基本として、これに種々の改造を加えたり、一部を特別に作製して用いたりしている。被検試料量は1~3mg、ときにはそれ以下という少量であり、EGAで検出される発生ガス量は極めて僅かであるので、試料ホルダーや試料室の形と大きさ、それに材質には特別の注意を払っている。DTAの試料室を出たガスはEGA系に導かれ、発生ガスがCO₂の場合はGow-Macの熱伝導度検出器セルで直接に、またN₂の場合には同じ検出器セルを用い、Heをキャリアーガスとしたガスクロマトグラフで測定される。加熱速度は10°C/minであるが、酸化性ガスの流量が3ml/minと小さいので、EGAピークはDTAピークよりも6~8min、すなわち60~80°C位おかれて現われる。

数多く行なわれた研究のうち、NbおよびTaを含む5%Ni-0.5%Mo鋼についての結果⁶⁾を一例としてFig. 1に示す。図(a)は(1:1)HCl抽出残渣中のDTA-EGA曲線であるが、Fe₃CおよびMoC_xの燃焼ピークは明瞭に現われており、TaCによるピークも一応認められる。各炭化物個々の燃焼ピーク温度は再現性があるが、一つの炭化物の分解が完了する前に、他の炭化物の燃焼温度に達するので、EGAピークはかなり重なり合ってくる。そこでdu Pont 310型曲線分解器を用いてEGA曲線を解析すると、図(b)の実線のように分解される。これは残渣中に存在すると考えられる化合物のEGAピーク温度に関する情報を用い、各化合物単独のEGA曲線の和が作成されたものである。こうして650°Cの小さなピークは、六方晶Mo₂Cの燃焼によることがわかる。化学分析結果をも考慮して総括すると、この鋼種では図(b)に示すように5種の炭化物と遊離Cとが同定され、そのうち3種の炭化物は定量されたことになる。

文 献

- 1) W.R. Bandi, H.S. Karp, W.R. Straub, L.M. Melnick, *Talanta* 11, 1327 (1964).
- 2) H.S. Karp, W.R. Bandi, L.M. Melnick, *Talanta* 13, 1579 (1966).
- 3) W.R. Bandi, W.A. Straub, E.G. Buyok, L.M. Melnick, *Anal. Chem.* 38, 1336 (1966).
- 4) W.R. Bandi, W.A. Straub, H.S. Karp, L.M.

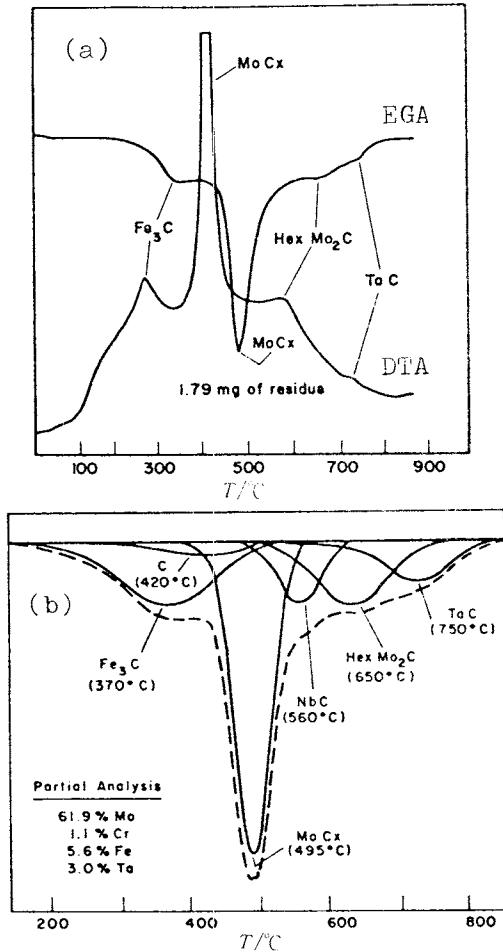


Fig. 1 DTA-EGA curves (a) and the resolution of EGA curve (b) for the combustion of the residue extracted from 5%Ni-0.5%Mo steel containing Nb and Ta⁽⁶⁾

Melnick, *ASTM Spec. Tech. Publ.* No. 393, p. 22 (1966).

- 5) W.R. Bandi, J.L. Lutz, L.M. Melnick, *J. Iron Steel Inst.* 207, 348 (1969).
- 6) W.R. Bandi, E.G. Buyok, G. Krapf, L.M. Melnick, "Thermal Analysis", Vol. 2, ed. by R.W. Schwenker and P.D. Garn, Academic Press, New York, p. 1363 (1969).
- 7) G. Krapf, J.L. Lutz, L.M. Melnick, W.R. Bandi, *Thermochim. Acta* 4, 252 (1972).
- 8) G. Krapf, E.G. Buyok, W.R. Bandi, L.M. Melnick, *J. Iron Steel Inst.* 211, 353 (1973).
- 9) G. Krapf, W.R. Bandi, L.M. Melnick, *J. Iron Steel Inst.* 211, 890 (1973).
- 10) G. Krapf, E.G. Buyok, W.R. Bandi, *Thermochim. Acta* 13, 47 (1975).
- 11) W.R. Bandi, G. Krapf, *Anal. Chem.*, 49, 649 (1977). (斎藤安俊)

分子力学-分子軌道法による共役分子の $\Delta H_f^\circ(g)$ の計算¹⁾

自由分子のエネルギー的安定性を規定する気相での標準生成エンタルピー $\Delta H_f^\circ(g)$ は実験的または化学的方法で決定されるが、これを理論的に算出する試みもいくつかあり、正確な実験値を決定する難易な場合などに有用である。このような理論的方法は、(1) 共役分子の生成熱を規定する分子の構成要素の寄与に分けて、生成熱を仮定して算出する方法²⁾、(2) 炭素環に水素を中心として、Allinger、Schleyerらが精力的に発展させた分子力学法(経験的力場法)³⁾、(3) 共役 π 電子系を含む化合物を中心として、Dewarらが発展させた SCF-MO 法⁴⁾ がある。

$\Delta H_f^\circ(g)$ を分子の構成要素の寄与に分けて、生成熱を仮定して算出する方法²⁾、(2) 炭素環に水素を中心として、Allinger、Schleyerらが精力的に発展させた分子力学法(経験的力場法)³⁾、(3) 共役 π 電子系を含む化合物を中心として、Dewarらが発展させた SCF-MO 法⁴⁾ がある。

本報¹⁾は、非平面性の非局在 π 電子系に対しては $\Delta H_f^\circ(g)$ の再現性がよくないという従来の(3)の方法の欠点を解消するため、(2)と(3)の二つの方法の結合をはかったものである。すなわち、 $\Delta H_f^\circ(g)$ は次式で算出される。

$$\begin{cases} \Delta H_f^\circ(g) = 170.90 N_C + 52.10 N_H + \Delta H_a^\circ \\ \Delta H_a^\circ = E_S + E_{\text{bond}} + E_{\text{str}} + \text{PFC} \end{cases}$$

ここで、 N_C 、 N_H はおのおの分子内の C、H 原子数、 ΔH_a° は原子化エンタルピー、 E_S は分子力学的に算出される立体エネルギー、 E_{bond} は結合エネルギーの寄与、 E_{str} は理論的取り扱いの対象となる最安定配位分子集合体と現実の内部回転異性体混合物の差の寄与、そして PFC は分配関数が関係する零点エネルギーおよび熱エネルギーの寄与である。このうち E_S は 1973 年の論文⁵⁾の方法に基づいて分子内の原子配置を仮定して、VESCF 法で π 電子系の MO 計算を行なって結合次数を決め、結合次数から力の定数を求めて、分子力学的計算を行ない、繰り返しによってエネルギーを最小にした時の値をとる(このとき、分子構造も決まる)。 E_{bond} は分子内の共役結合からの寄与 E_{conj} とそれ以外の寄与 E_{nonconj} の和として表わす。 E_{conj} は各結合について Lo-Whitehead の方法で半経験的に共鳴積分 β_{ij} を求めて PPP-SCF-MO 法で計算し、 E_{nonconj} は下ツキ文字で表現される各種結合の一定の寄与、 $E_{C_{sp^2}-H}$ 、 $E_{C_{sp^3}-H}$ 、 $E_{C_{sp^2}-C_{sp^2}}$ 、 $E_{C_{sp^2}-C_{sp^3}}$ の和として加算的に算出する。

実測値が存在するほとんどすべて(65個)の共役炭化水素、すなわち、C₂H₂(エチレン)から C₂₄H₁₈(1,3,5-トリフェルベンゼン)に至る炭化水素について $\Delta H_f^\circ(g)$ の実測値と計算値の比較を行なったところ、偏差の平均値

は $1.34 \text{ kcal mol}^{-1}$ であった。表1には従来の方法による結果との比較を示す。

a, b, c は本来平面分子のみに適用される方法である。a, b は高歪化合物を対象に含んでいるために c より報告された平均偏差が大きい。再現性は同程度である。d は全価電子を含む SCF-MO 法である。本報の結果は明らかに正確さの点で勝り、また本報の対象がすべての種類の共役分子を含んでいる点でより大きな一般性を持つといえよう。個々の化合物について実測値と計算値を比較すると、 2 kcal mol^{-1} 以上の偏差を示すもののうち、クリセン、3,4-ベンゾフェナンスチレン、テトラセンは実測値が25年以上も前のもので、しかもこれらの化合物が光酸化され易い点で実測値の確度に問題があるとしている。4,5-ジメチルフェナンスレンについても同様である。ピレン、アセナフテン、[2.2]パラシクロフェン、1,2,3,4-テトラヒドロナフタレンおよびフルオランテンについては、適当な原因を見出せないとしながら、著者らは実測値の確度についての疑義を表明している(しかし、このうち[2.2]パラシクロフェンについては、本稿の筆者らは実験値の確度に問題はないことを最近実験的に示した¹⁰⁾)。なお、原子間距離、原子価角についても30種の化合物について比較が行なわれているが、前者について実測値と計算値の平均偏差は $\pm 0.0007 \text{ nm}$ である。

表1 種々の方法の比較

	化合物数	報告された* 平均偏差	本報の方法に** よる平均偏差
a) Dewar-de Llano ⁶⁾	20	7.80	1.69
b) Dewar-Harget ⁷⁾	19	6.80	1.40
c) Lo-Whitehead ⁸⁾	17	2.32	1.16
d) MINDO/3 ⁹⁾	16	8.65	0.54
e) 本報	65	1.34	

* $\Delta H_f(g)$ の実験値と計算値の平均偏差 (kcal mol^{-1})

** 同一範囲の化合物に対する結果 (kcal mol^{-1})

2) 例えば、J. D. Cox and G. Pilcher, "Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds", Academic Press, New York (1970).

3) 例えば、N. L. Allinger, *Adv. Phys. Org. Chem.* 13, 1 (1976).

4) 例えば、M.J.S. Dewar 著、千原秀昭訳、「有機化学のための分子軌道法」、東京化学同人(1971)

5) N. L. Allinger and J. T. Sprague, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 3893 (1973).

6) M. J. S. Dewar and C. de Llano, *J. Am. Chem. Soc.* 91, 789 (1969).

7) M. J. S. Dewar and A. J. Harget, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* 315, 443 (1970).

8) D. H. Lo and M. A. Whitehead, *Can. J. Chem.*, 46, 2027 (1968); D. H. Lo and M. A. Whitehead, *ibid.* 46, 2041 (1968).

9) R. C. Bingham, M. J. S. Dewar, and D. H. Lo, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 1294 (1975).

10) K. Nishiyama, M. Sakiyama, S. Seki, H. Horita, T. Otsubo, and S. Misumi, *Tetrahedron Lett.* 3739 (1977).

- 1) J. Kao and N. L. Allinger, *J. Am. Chem. Soc.* 99, 975 (1977).

(西山啓一)

文 献