

## 鐵 と 鋼 第二十二年 第十一號

昭和十一年十一月二十五日發行

## 論 說

## 學振第 19 小委員會の鐵及び鋼窒素分析法に就て

(日本鐵鋼協會第十六回講演大會講演)

倭 國 一\*

ON THE ANALYTICAL METHOD OF NITROGEN IN IRON AND STEEL, PROPOSED BY THE FOUNDATION FOR THE PROMOTION OF THE SCIENCE AND INDUSTRIAL RESEARCH OF JAPAN  
Kuniichi Tawara.

*SYNOPSIS:*— Various methods to determine the nitrogen content of iron and steel are now adopted in the Japanese steel works. The special committee for analysis of gases in iron and steel has carefully studied those methods, and the results obtained have been compared and discussed. At last a new form of distillation apparatus is proposed, and sodium alizarine sulphionate is used for indicator in titration, as in the Bureau of Standards in America. Furthermore Johnson's method is adopted to treat the insoluble residue of the sample.

日本學術振興會第 19 小委員會は陸海軍の技術者、特殊鋼製造工場、大學及び研究所の關係者 21 名の委員より成り立つて居る。其の目的とする所は特殊鋼材に缺點の生ずる原因を探究して、之が防止の方法を講ずるものである。

特殊鋼材は今日の兵器には勿論、機械の重要部分の材料として用ゐらるゝのであるが、兎角各種の缺點を伴ふものである。之には特殊鋼材を製造する作業が困難である計りでなく、鋼材に對する需用者側の要求頗る大なるものがある爲めと考える。併し之が性質の良否殊に地金缺點の有無は各方面に由々しき結果を及ぼすものであるから、我々供給者としては飽迄慎重に研究し調査して、一日も早く優良なる材料を製造せねばならぬのである。本小委員會は昭和 9 年 11 月に出來て、先づ特殊鋼材の缺點に關する最近 15 ヶ年に亘る文獻を輯録して昨年 4 月に報告 I を出版し、次いで小委員會々議の経過、研究調査の報告を纏めたものを報告 II として本年 4 月に公にした。然るに鋼材缺點の生ずる原因は先づ製鋼作業の如何を充分に吟味し、又は鋼材の鍛鍊、熱處理法を検討して之が向上を計らねばならぬ。

そこで委員會成立後直に委員間の問題と成つたことは、一には鐵及び鋼材中のガス即ち酸素、水素及び窒素の分析

法と、2 には熔鋼及び赤熱鋼材の溫度を簡易且つ精確に測定する方法であつた。夫々の爲に分科會を設けて、専門の人々に集つて貰ふて之等を研究調査することになつた、茲には第 1 (分析方法) 研究會の仕事に就て報告するのである既に本鐵鋼協會に於ては昭和 9 年 4 月の研究部會の席上で、中村道方氏は鐵及び鋼の酸素量分析を 15 分間以内に完了する方法を知りたいと提案せられた。學術振興會の委員會に於ては、最も簡易なるものから着手する意味に於て、先づ窒素の分析方法を一定する方針に出でて、相當立派なる結果を上げ得たのである。引き続き酸素分析法に就ては目下各委員の盡力に依り進行中であるから、不日之等に關し報告出来ることと思ふ。今茲に報ずる窒素分析法は別に新規なる方法を案出したと云ふこと少なく、爾來各人色々の方法で遣つて居て其の装置等も種々違つて居たのを、相互に譲り合ふて一定の装置と分析操作にしたのに留まるものである。

元來鐵及び鋼の性質に對する其の含有する窒素の影響は古より種々に研究せられた、多量存在する場合、鋼は脆性を伴ふものである。今日熔接作業の利用盛なる時代、其の操業中に空氣中の窒素を固定して鐵及び鋼中に滲入する爲め問題となつて居る。殊に此窒素の悪効果を善用したフリ

\* 東京帝大、日本學術振興會第 19 小委員會委員長



イ氏の窒化法が世に出で、又高クロム鋼に窒素を入れると著しく其の鋼粒を改善する事實などの発見から、窒素分析方法は可なり大切な問題と成つたのである。

學術振興會第 19 小委員會に於ては昭和 10 年 4 月頃から 2 回に分けて、鐵及び鋼の分析試料を 22 ケ所に送附してガス分析を依頼した。其の内炭素鋼 4 種類で含有炭素量 0.31% より 0.65% に亘り、ニッケル・クロム鋼 2 種類で炭素 0.2%、ニッケル 3.4%、クロム 0.7% を含むもの、別に鼠銑の炭素 3.3% 珪素 1.8% を有するもの 1 種で、而して此等材料の製造方法は凡ゆる種類の爐に依れるものであつた。其の内 18 ケ所より結果を報告せられた、得たものは酸素、水素及び窒素量であるが今は窒素に就てのみ論ずる。各所に於て施行せる方法は真空熔融法に依るもの 2 ケ所で、外では一般に蒸溜法を用ひて居る。即ち試料を鹽酸に溶解し之にアルカリを加えて蒸溜しアンモニアのみを収集するのである。既に之に關しては田澤<sup>1)</sup>、大川<sup>2)</sup> 及び佐藤<sup>3)</sup> の諸氏が研究され報告せられて居るので、各所にては多く之等を参照して分析方法を實施して居るやうである。而して蒸溜法の内にてウユスト・デユール法のヨードエオシンを用ゆる個所が 8、アレン法とてアルカリメリーにてメチルオレンジにて適定せるもの 5 個所、沃度法とてチオ硫酸ソーダにて適定するもの 2 個所、比色法にてネッスラー液を用ゆるもの 2 個所であつた。其の外に試料が鹽酸に充分溶解せぬ場合に、ジョンソン<sup>4)</sup> の方法とて過鹽素酸にて残渣を處理せるもの 3 個所であつた。同一所にて 2 つ以上の方法を行ふことがあるから、合計は 18 を超過して居る、尙外に燃焼法<sup>5)</sup> とて試料を酸化劑に混和して酸化せしめ、遊離窒素の容積を測定するものもある、殊に窒化物の分析には適する。斯くして得た窒素の定量値を觀るに、相互の差が甚だしく著しきものに至りては 3 倍以上の相違であつた。

そこで本小委員會の第 1 (分析方法) 研究會にては昭和 10 年 11 月に成立せらるゝや先づ、窒素分析装置と分析方法とを一定するに決した上に、種々案を審議して假りに一つの成案を得た。殊に蒸溜装置を同一職人に製作せしめ逐一之を檢查した上に 15 個所に送り、又八幡製鐵所に依

頼して日本鐵鋼標準試料の 2 號、5 號及 10 號の寄贈を仰ぎて之を併せ送つた。斯く同一試料を同一装置にて窒素量を分析して 14 個所より報告があつた、而して試料が粉状であるから真空熔融法は行はれない。分析結果を觀るに一二個所を除けば誠に互に能く一致し、試料 10 號を除きては平均値に對し多く 2、3 割の相違に留まつて居る。2 號及び 5 號試料は其の残渣處理を爲しても餘り結果は變らないが、10 號試料は其の際に著しき違を生ずるものである。以下第 1 表に掲げたるもの何れも残渣を何等處理しない場合の結果である。

第 1 表 窒素分析値(%)

分析個所	日本標準試料 2 號 (炭素 0.17%)	日本標準試料 5 號 (炭素 0.82%)	日本標準試料 10 號 (炭素 0.41% ニッケル 3.21% クロム 0.84%)
1	0.0027	0.0049	0.0012
2	0.0027	0.0046	0.0013
3	0.0035	0.0046	0.0021
4	0.0022	0.0046	0.0014
5	0.0020	0.0049	0.0011
6	0.0019	0.0038	0.0008
7	0.0023	0.0048	0.0011
8	0.0021	0.0042	0.0007
9	0.0024	0.0045	0.0010
10	0.0021	0.0038	0.0017
11	0.0022	0.0043	0.0012
12	0.0018	0.0037	0.0006
平均	0.0023	0.0044	0.0012

試料 10 號のニッケル・クロム鋼に就ては、其の溶解残渣に窒素の残るものが多いから之を處理する必要があり、又鼠銑の場合でも同様のことが云われる。第 1 研究會に於ては最初より 4 回の會合を重ねて慎重に審議し、又屢々分析方法を施行して研究した末、去る 6 月 27 日の會に於て成案を得たのが、附録に掲げたものである。

此等の案を決定する迄、種々委員間に問題と成つた重要なものを上ぐれば下の通りである。

1、先づ蒸溜装置に就ては附すべき球を一つにするか、又二つにするかにあつた、結局一つの球を附するのみで差支へはないが、慎重に事をする爲めに出口の管の側邊に小孔を開けて置くことに成つた。附圖に示すものは各種の装置を参照して宗宮尙行氏が先づ立案せられ、各委員の意見を纏めて新に出來たものである。使用すべきガラスの材質は硬質ガラスなら良いとのことであるが、單に硬質ガラスでは其の質が一定せぬ嫌があるから、パイレックス、テレックス等又は之に類する硬質ガラスを使用するやうになつた。

2、蒸溜に際し如何にして突沸するを防ぐかに就て、種々意見が出た。バッキング管を入れて試みたが、多く不良

1) 田澤敏次郎、製鐵研究 102, 昭和 3 年 (1928), 57.

2) 大川二十二、水曜會誌 4, 大正 14 年 (1925), 1389

3) 佐藤俊一、鐵及鋼 18, 昭和 7 年 (1932), 943.

4) C. M. Johnson, Iron Age 134, July 26, 1934, 10.

5) 前田六郎、鐵と鋼 21, 昭和 10 年 (1935) 22.



なる結果に終つたから、普通用ゐる錫の細片を入れ或は他の適當なる方法を適宜用ゐることゝなつた。

3. 滴定示薬として最初はウユスト、デュール法のヨードエオシンを用ゐることに定めたが、エーテルの使用量多く夫に其の量の加減に依り値が相違する不便がある。種々研究検討し、溶解残渣を處理せぬ場合であるが第2表に示す如き結果を得たので、滴定上多少の不利を伴ふものがあるけれど、アリザリン・スルホン酸ソーダ<sup>1)</sup>を用ゐることに決した。

第 2 表 指示薬の相違に依る窒素分析値の比較 (%)

分析個所	日本標準試料	ヨードエオシン	アリザリン・スルホン酸ソーダ	兩者の差
1	2 號(炭素 0.17%)	0.0020	0.0017	0.0003
1	6 號(鼠銑炭素 2.8% 珪素 2.4%)	0.0019	0.0017	0.0002
2	2 號	0.0027	0.0026	0.0001
2	6 號	0.0020	0.0023	0.0003
2	10號(炭素 0.4% ニッケル 3.2% クロム 0.8%)	0.0013	0.0013	0.0000
3	2 號	0.0022	0.0020	0.0002
3	5 號(炭素 0.8%)	0.0046	0.0052	0.0006

4. クロム、チタン、タングステン、ワナヂウム、珪素等を含む試料は鹽酸 1:1 にて溶解する時に不溶解残渣があることがある、特殊鋼、鼠銑等は其の例である。之を如何に處理すべきかに關し種々研究された、或は鹽素酸カリを用ゐる、又は過酸化水素、過マンガン酸カリ等にて酸化溶解することに留意したが、試料残渣中の窒素を氣化して逸出せしめないで液中に留め置くには何れも不十分であつた。そこで差し當りジョンソン法に依つて過鹽素酸 60% 濃度のものを使用するに決した。併し普通に此濃度のものは内地にて求め難い爲め、20% 濃度のものでも之を 50cc 使用するか、又此試薬は約 70% 迄には容易に濃縮出来るものであるから、分析操作に際し稀薄なるものを用ゐ沸騰して自分で水分を驅逐した上、試料の残渣を處分しても相

當の結果を得らるゝことが明かつた。

而して残渣處理をした爲めに前には 0.0012% のものが 0.0041% に増した。其の他の鉄鐵に就ても同様に残渣處理を行ふた、夫々相當なる結果を得たのである。濃度の稀いものを用ひれば空實驗値が増すし、漸次内地にても 60% のものを求め得る次第であるから以上記するやうに決定した。

5. 空實驗の値に關し各所から提出せられたものは區々である、鹽酸其の他の試薬の純粹度殊に残渣處理に使用する試薬又は濾過用のアスベストの爲めに其の値が高まるものである。今日本邦に容易に得らるべきものゝ程度に於て吟味して決定せられた、此の數字は試薬の一層良いものが出来、分析操作技術の向上と共に段々低下すべきものと思考する。

以上述べた通りに日本學術振興會第 19 小委員會に於ては附録に示す如き、鐵及び鋼窒素分析方法と其の装置とを決定した。將來は各方面に於て此の方法に準據して窒素の分析を行はれたなら、相互に鐵及び鋼中の窒素の多少を比較し或は其の影響の如何を論ずる場合、各自のデータが揃ひ得るものと思ふ。本研究會の協議に預かれた方々は現在集め得る鐵及び鋼の化學分析に携る權威者であり、最も慎重に分析を實施し、實際上の見地から決定されたものである。従て各方面に於て鐵及び鋼中の窒素分析法を云々せらるゝ場合、先づ本報告に掲げし分析方法を考慮せられんことを希望する。尙本方法を決定するに至れる経過及び其の他のガス即ち酸素、水素等の分析法に關し現在の進行程度に就ては、其の詳細なるものを日本學術振興會第 19 小委員會報告 III として不日公にする積りである。

私は委員長として協議に預かつたに留まるもので、本方法を調査決定出来たのは長期に互れる委員各位の熱心なる参加協力の賜に外ならぬ、殊に宗宮尙行氏の努力に負ふものが多い。又分析試料を提供せられた各工場、特に日本製鐵株式會社の方々に感謝する。

<sup>1)</sup> L. Jordan and F. E. Swindell. U. S. Bur. of Stand. Sci. Paper 457, 1922.

第 3 表 窒 素 分 析 値 %

(過鹽素酸 20% 又は 30% の濃度のものを 20 乃至 50cc 或は 60% 以上のものを 10cc 使用した)

試 料	日本標準試料10號 (炭素 0.4、ニッケル 3.2、クロム 0.8)							平均 0.0041
	1	2	2	3	4	5	6	
分析個所	1	2	2	3	4	5	6	
試薬濃度	20%又は60%	60%	20%	60%	60%	60%	30%	
N <sub>2</sub> %	0.0034	0.0039	0.0040	0.0042	0.0045	0.0045	0.0040	

## 『附 録』

## 鐵及ビ鋼窒素分方法 (學振 19 小委第 1 號)

昭和 11 年 6 月 27 日決定 日本學術振興會第 19 小(特殊鋼材)委員會

## 第 1 章 總 則

第 1 條 本法ハ鐵及ビ鋼ノ窒素分析方法(蒸溜法)ニ之ヲ適用スル。

## 第 2 章 鐵及ビ鋼窒素分析方法

第 2 條 本章ノ窒素分析方法ハ次ノ通りデアル。

1. 要 旨 試料ヲ鹽酸デ處理シタ後之ニ苛性ソーダヲ加ヘテ蒸溜シ、溜出アンモニアヲ一定量ノ規定硫酸ニ吸收サセ、過剩ノ硫酸ヲ規定苛性ソーダ溶液デ滴定シテ窒素ヲ定量スル。

## 2. 装 置 (附圖参照)

(1) 分解装置 分解装置ハ容量 500cc ノ硬質ガラス製丸底フラスコ(a)ニコック附漏斗(b)及ビ蛇管冷縮器(c)ヲ連結シ、之ニ鹽酸(1:1)ヲ約 10cc 入レタ吸收管(d)及ビ適當ナ吸收瓶ヲ附シタモノデアル。

(2) 蒸溜装置 蒸溜装置ハ容量 1ℓ ノパイレックス、テレックス又ハ之ニ類スル硬質ガラス製丸底フラスコ(e)、パイレックス、テレックス又ハ之ニ類スル硬質ガラス製漏斗(h)、球室(f<sub>1</sub>、f<sub>2</sub>)及ビ石英、パイレックス、テレックス又ハ之ニ類スル硬質ガラス製リービヒ冷縮器(g)ヲ磨合セ連結シタモノデ、容量 300cc ノ硬質ガラス製細口圓錐フラスコノ受器(k)ヲ使用スル。

3. 分析操作 試料ヲ分解瓶(a)ニ入レ装置ヲ氣密ニ連結シタ後鹽酸(1:1)約 80cc ヲ漏斗(b)ヨリ靜カニ分解瓶(a)ニ注入シ、徐々ニ加熱シテ試料ヲ分解スル。分解終了後冷却スルヲ俟ツテ吸收管(d)ノ吸收液ヲ主液ニ合セ、吸收管(d)及ビ冷縮管(c)ヲ少量ノ水ニテ洗滌シ其ノ洗液ヲ主液ニ合セル。蒸溜瓶(e)ニ 6N 苛性ソーダ溶液約 150cc ヲ入レテ装置ヲ氣密ニ連結シ、受器(k)ニハ規定硫酸 20cc ヲ入レテ冷縮管ノ先端ガ液中ニ入ル様ニ裝置スル。次ニ漏斗(h)ヨリ靜カニ分解溶液ヲ注入シタ後、漏斗ハ水ニテ洗滌シ更ニ水ヲ加ヘテ約 500cc ニ稀釋シ蒸溜ヲ始メル。蒸溜中ハ蒸溜瓶(e)ヲ徐々ニ加熱シ、注意シテ逆流ヲ防グ。又突沸防止ノ爲メニ豫メ細片狀ノ錫 5g 乃至 10g ヲ入レテ置クカ或ハ他ノ適當ナ方法ヲ講ズルコトガ必要デアル。約 1½ 時間蒸溜シ、溜出液ガ約 150cc ニ達シ蒸溜ガ完了シタナラバ、受器フラスコ(k)ヲ取りハズシ、冷縮管(g)ヲ少量ノ水ニテ洗滌シ洗液ヲ主液ニ合セ、之ニアリザリンホルン酸ソーダ溶液 3 滴乃至 5 滴ヲ加ヘ、規定苛性ソーダ溶

液ニテ滴定シ、次式ニ依テ窒素量ヲ算出シ之カラ空實驗値ヲ控除シテ試料ノ窒素量トスル。

$$\frac{\{20 - \text{規定苛性ソーダ溶液使用量(cc)}\} \times \text{規定硫酸 1 ccノ窒素相當量(g)} \times 100}{\text{試料重量(g)}} = \text{窒素\%}$$

4. 試 料 試料ハ窒素含有量ニ應ジテ次表ノ標準ニ從ヒ採取スル。

窒素含有量%	採 取 量 g
0.02 以上	5
0.02 未満	10

5. 規定硫酸及ビ規定苛性ソーダ溶液 規定液ハ試料ノ窒素含有量ニ應ジテ次表ノ標準ニ從ヒ使用スル。

窒素含有量%	規 定 液 濃 度
0.02 以上	N/20
0.02 未満	N/100

6. 空 實 驗 空實驗ハ試料ノ窒素定量ヲナス前ニ次ニ示ス操作ニ從ヒ空實驗値ノ一致スル迄少クトモ 2 回以上行ヒ平均値ヲ採用スル。

空實驗値ハ窒素トシテ 0.00004 g 未満デアルコトガ必要デアル。

空實驗ハ蒸溜瓶(e)ニ鹽酸(1:1)約 90cc、6N 苛性ソーダ溶液約 150cc 及ビ水ヲ加ヘテ約 500cc トシ装置ヲ氣密ニ連結シ、受器(k)ニ規定硫酸 20cc ヲ入レ以下第 2 條 3ニ準ジテ窒素ヲ定量シテ空實驗値トスルノデアル。

## 備 考

1. 試料ノ採取方法ハ表面ノ附着不純物ヲ除去シタ供試體ヨリ厚サ 1mm 未満ノ削屑ヲ採取シ、之ニ附着スル油其ノ他ノ有機物ヲ純良ナルアルコール及ビエーテルデ洗滌シテ之ヲデシケーター中デ乾燥スルノデアル。

2. クロム、チタン、タングステン、ワナヂウム、珪素等ヲ含ム試料デ鹽酸ニ依ル分解ガ不十分ナル場合ハ、残渣ヲグーテルツボヲ用ヒテ純良ナ石綿濾別シ水ニテ十分洗滌スル濾液及ビ洗液ハ合シテ第 2 條 3ニ準ジ窒素ヲ定量シ、残渣ハ別ニ分解瓶(a)ニ移シ、過鹽素酸(60%)約 10cc、硫酸(比重 1.84)5cc 乃至 10cc ヲ加ヘテ徐々ニ加熱分解シ、分解終了後蒸溜瓶(e)ニ移シ以下第 2 條 3ニ準ジテ

處理シ窒素ヲ定量シ、空實驗値ヲ控除シテ窒素量ヲ算出スル。但シ残渣處理ニ對スル空實驗値ハ窒素トシテ 0.00008g 未滿ナルコトガ必要デアル。

3. 蒸溜裝置ノ新シイモノ又ハ引續キ使用セザリシモノ、場合ハ、之ヲ豫メ 5 時間乃至 6 時間蒸氣洗滌スルコトガ必要デアル。

4. N/20 苛性ソーダ溶液ノ調製

苛性ソーダ 2g ヲ水約 500 cc ニ溶解シ、之ヲ容量 1 l ノメスフラスコニ移シテ水酸化バリウム飽和溶液約 1 cc ヲ添加シ水ニテ標線迄稀釋スル。本規定液ノ力價ハ濃度約 90% ノアルコールニ溶解シテ最純安息香酸ヲ用ヒ、フェノールフタレインヲ指示薬トシテ檢定スル。若シ正確ニ N/20 デナイ時ハ N/20 ニ對スル力價ヲ求め、窒素量ヲ算出スルニ當リ規定苛性ソーダ溶液ノ使用量ヲ補正スル。尙此ノ際使用スルアルコールニ對シテハ豫メ空實驗ヲ行フコトガ必要デアル。

5. N/20 硫酸ノ調製 硫酸(比重 1.84) 1.4 cc ヲ容量 1 l ノメスフラスコニ採リ水ニテ標線迄稀釋スル。本規定液ノ力價ハ N/20 苛性ソーダ溶液ヲ用ヒ、アリザリンスルホン酸ソーダヲ指示薬トシテ檢定スル。若シ正確ニ N/20 デナ

イ時ハ N/20 ニ對スル力價ヲ求め、窒素量ヲ算出スルニ當リ規定苛性ソーダ溶液ノ使用量ヲ補正スル。

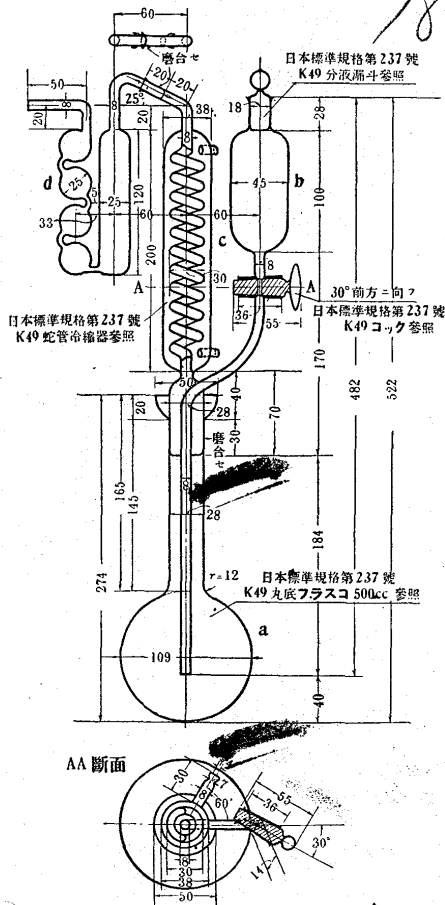
6. N/100 苛性ソーダ溶液ノ調製 苛性ソーダ 0.4 g ヲ水約 500 cc ニ溶解シ、之ヲ容量 1 l ノメスフラスコニ移シテ水酸化バリウム飽和溶液約 1 cc ヲ添加シ水ニテ標線迄稀釋スル。本規定液ノ力價ハ濃度約 90% ノアルコールニ溶解シテ最純安息香酸ヲ用ヒ、フェノールフタレインヲ指示薬トシテ檢定スル。若シ正確ニ N/100 デナイ時ハ N/100 ニ對スル力價ヲ求め、窒素量ヲ算出スルニ當リ規定苛性ソーダ溶液ノ使用量ヲ補正スル。

7. N/100 硫酸ノ調製 硫酸(比重 1.84) 0.3 cc ヲ容量 1 l ノメスフラスコニ採リ水ニテ標線迄稀釋スル。本規定液ノ力價ハ N/100 苛性ソーダ溶液ヲ用ヒ、アリザリンスルホン酸ソーダヲ指示薬トシテ檢定スル。若シ正確ニ N/100 デナイ時ハ N/100 ニ對スル力價ヲ求め、窒素量ヲ算出スルニ當リ規定苛性ソーダ溶液ノ使用量ヲ補正スル。

8. 6N 苛性ソーダ溶液ノ調製 苛性ソーダ約 240 g ヲ水約 1 l ニ溶解スル。

9. アリザリンスルホン酸ソーダ溶液ノ調製 アリザリンスルホン酸ソーダ約 0.2 g ヲ水約 100 cc ニ溶解スル。

附圖 I 分解裝置



附圖 II 蒸溜裝置

