

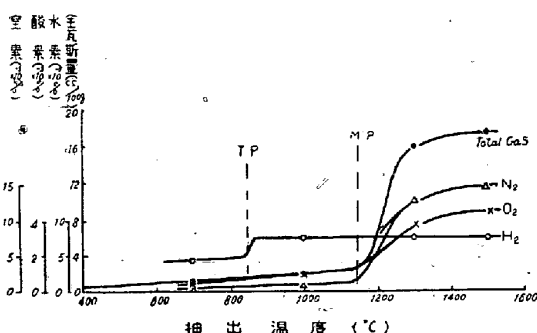
第 1 表 瓦斯含有量に及ぼす熱處理の影響 (高速度鋼 1500°C 抽出値)

抽出瓦斯	熱處理		850~900°C		850~900°C		850~900°C		850~900°C	
	燒	鈍	燒	鈍	燒	鈍	燒	鈍	燒	鈍
Total Gas (cc/100g)	17.11		18.89		20.19		15.39		12.60	
H ₂ (%)	0.00037		0.00005		0.00005		0.00004		0.00004	
O ₂ (%)	0.0038		0.0077		0.0088		0.0068		0.0059	
N ₂ (%)	0.0139		0.0118		0.0139		0.0092		0.0094	

ノブにより速やかに抽出ガス溜に捕集する。この容量はマックレオード真空計により算出する。(4) 分析装置部分、吸収剤として五酸化磷、アスカライト、酸化剤として CuO を用いている。

III. 抽出温度の影響

試料を前述分析装置によつて加熱しガスを抽出する際の温度を低温度より階段的に種々変えて、その抽出温度とその温度に於ける所の各ガス抽出量との関係を求めたもので、その一例を示すと第 1 図の如くである。



第 1 図 瓦斯抽出温度と抽出瓦斯量の関係 (高速度鋼焼鈍材)

即ち全ガス量について見ると試料の熔融点以下では極く僅かづきの抽出量であり、加熱温度が上昇するに従い漸増するが熔融点以上で急激に抽出量が増加してくる。又抽出温度が高い程その温度に於ける抽出量は短時間で saturate する。これを各ガスについてみると、水素は何れも変態点以上に加熱すれば完全に抽出されるが、酸素窒素は熔融することによつて抽出量が急増し、酸素は 1500°C でも尚不充分であり尚残存しているものと思われる、又窒素について炭素鋼の場合は 1500°C で殆んど抽出されるが特殊鋼では尚不完全である。これ等は特殊鋼に於いて各種合金元素の影響による氧化物、或いは窒化物の分解が尚不充分の故ではないかと考えられる。尚 Cr の高いもの程窒素含有量が高い傾向にある。

IV. 熱處理の影響

各鋼種の試料をそれぞれ實際使用目的に応じた各種の

熱處理を施し、それ等各種熱處理を行つたものについて上述の分析装置により 1500°C でガスを抽出し含有量を求め、ガス含有量に及ぼす熱處理の影響について検討した。その一例を示すと第 1 表の如くである。

即ち第 1 表の結果から、水素窒素は油焼入或いはこれを焼戻した場合いづれも減少するが、酸素の場合は油焼入によつて増加し焼戻によつても同様減少している。

V. 結 言

以上実験結果を要約すると

(1) 真空熔融法ガス分析装置を用いて各種鉄鋼のガス含有量に及ぼす熱處理並びに抽出温度の影響について検討した。

(2) ガス抽出温度と抽出ガス量の関係については、水素は変態点以上の加熱で完全に抽出されるが、酸素、窒素は熔融点以上の加熱で抽出量急増し 1500°C でも尚充分ではなく若干ガスが残存しているものと思われる。

(3) 熱處理の影響については、素材を焼入することにより酸素が増加の傾向を示し特に水焼入の際は水素も共に増加するが窒素は減少の傾向にあり、これ等を更に焼戻その他の再熱處理すれば何れのガスも減少の傾向にあることが判明した。

(87) 鋼中金属アルミニウム, アルミナ, 窒化アルミニウムの分離定量法に就いて

(Determination of Metallic Aluminum, Alumina and Aluminum Nitride in Steel.)

日本鋼管 K.K. 川崎製鐵所技術研究所

工〇井樋田睦・川野 稔

土田正治・後藤静男

I. 緒 言

アルミ脱酸鋼の諸性質を調べるには、その中の金属アルミニウム、窒化アルミニウム、及びアルミナの三者を

分離定量するのが重要な問題であり、その確実な又迅速な定量法を久しく要望されていた。

鋼中の全アルミニウム、或いはアルミナ、又最近には窒化アルミニウムを個々に定量する試みは文献にも見られるが、この三者を同時に系統的に分離定量した結果は殆んど見られないようである。又従来の諸方法を個々に用い、上述の三成分を別個に定量しようとするれば出来ないことはないが多くの試料を必要とし、又操作も非常に煩雑になり長時間を要し甚だ実用性に乏しい。

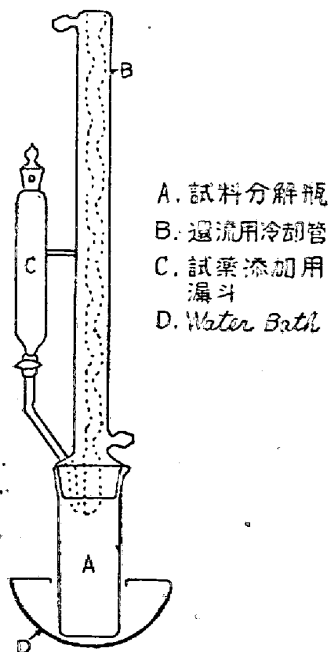
著者等はこれ等の点を考慮して種々の考察と検討を加えた結果、少い試料で比較的簡単に又短時間にこの三者を分離定量することが出来、又その精度も良好な方法を確立することが出来た。

尙この分析法を用い、社製トーマス鋼中の金属アルミニウム、アルミナ、窒化アルミニウムに就いて検討したのでこれ等の結果を報告する。

II. 分 析 法

(1) 窒化アルミニウム (AIN) 分析法

H. F. Beeghly の方法に準じたものである。即ち、削り試料 1~3g を分解瓶 (第1圖A) に秤取し冷却管 (B) に連結し、冷却水を通す。臭素を試料 1g 毎に約 3cc 加え次で醋酸メチルを試料 1g 毎に約 2cc 宛徐々に添加すると試料は激しい反応を起し沸騰する。反応が静まつたら再び醋酸メチルを試料 1g 毎に約 13cc 加え湯浴で約 60~70°C に加温して試料が完全に溶解する迄溶媒を還流する。分解が終れば、精製した純良なアスベストを



第1圖 試料分解装置

用いたグーチ坩堝で吸引濾過し、残渣を醋酸メチルで洗滌する。空気浴で約 105°C に乾燥後、残渣をアスベストと共に塩酸 (1:1) 約 10cc 中に移し数分間加熱処理した後鋼中窒素分析用の小型水蒸気蒸溜フラスコに移し、苛性ソーダ溶液 (約 15 N) 約 10cc を加え、50cc のメスフラスコを受器として液量約 20~25cc になる迄数分間蒸溜し、水で約 40cc としネスラー試薬 1cc を加えて発色させ、その中の窒素量を比色定量し次式により AIN% を算出する。

$$\text{AIN}\% = \frac{\text{窒素量 (g)} \times 292.5}{\text{試料重量 (g)}}$$

(2) 金属アルミニウム (Met. Al) 分析法

試料 1g を 300cc の長形ビーカーに秤取して稀硫酸 (1:9) 20cc を加え砂浴上で加熱溶解する。次いで過酸化水素水 (30%) 5cc を加えて鉄等を酸化し引続き加熱して過剰の過酸化水素水を分解除去する。熱源より下ろして少量の濾紙バルブを加え緻密濾紙で濾過し良く洗滌する。残渣は Al_2O_3 定量のため保存しておく。濾液及び洗液は 50cc に調整し磁気水銀陰極電解装置で約 30 分電解 (磁化電流 3A, 電解電流 10A) し鉄等を除く。電解後全液量を取り出し 2% オキシソ醋酸水溶液 2cc 及び緩衝液 (醋酸アンモン 100g + アンモニア水 35cc を水 500cc に溶す) 2cc を加え、アンモニア及び醋酸で pH 6 ± 0.1 に調節しアルミニウムオキシソ塩を生成させ、これをクロロホルムで 3 回抽出しクロロホルムで全容 100cc とした後フィルター 365m μ で比色定量する。

(3) アルミナ (Al_2O_3) 分析法

上述の残渣は濾紙と共に白金ルツボに移し低温で灰化した後炭酸ソーダ 3g を加えて熔融する。融塊は白金ルツボ中で温湯で抽出し、エチルアルコール 1 滴を加えて弱く煮沸し緻密な濾紙で濾過し水で良く洗滌する。濾液は硫酸又は塩酸々性とし以下 Met. Al の場合と同様にしてその中の Al_2O_3 を定量する。

III. 分析法確立迄の経過

(1) 窒化アルミニウム (AIN) 分析法に就いて

窒化アルミニウムを定量するためにはその分子式を知らなければならない。文献を調べた処 Al の窒化物 (窒化アルミニウム) は AIN として差し支えないことが分つた。又この事は後述の著者等の実験からも妥当である。AIN 分析法には今迄二つの方法がある。K. Born u. W. Koch の電解法と H. F. Beeghly のエステルハロゲン法である。前者の報告によればこの両方法は同じ結果を与えるという。とすれば後者 (エステルハロゲン法) の

方が迅速で簡単であるのでこの方法を採用した。採用するに当つて、エステルハロゲンで合成 AlN を長く煮沸しても AlN は少しも溶解しない事、そして窒化鉄は速かに完全に溶解する事、又 AlN はアルカリで易溶である事等を検討しこの方法が妥当である事を確認した。この方法は非常に優れており 0.001% 以下の AlN でも可成りな精度で定量出来る。

(2) 金属アルミ (Met. Al), アルミナ (Al₂O₃) 分析法
従来から全 Al 或い Al₂O₃ は分析には種々の方法が報告されている。然し全 Al 分析の場合はそれ程でもないが、アルミナ分析にはその全量が少いため通常数十瓦もの試料を用いる温硝(硫)酸法が行われている。この方法では操作も煩雑であり、分析に長時間(少くとも 3 日)を要し、而もその精度もそれ程良くない。但し著者等の方法によつた場合はその溶解法について十分な検討が必要であつた。即ち周知の通り AlN は稀酸には可溶ではあるが難溶であるので溶解酸(稀硫酸+過酸化水素水)で試料を溶解した場合、AlN が果して定量的に溶解するかどうかという点である。

著者等の実験では合成 AlN 約 10mg を電解鉄と同時に前述の方法で溶解した処、残渣中に AlN がかなり不溶のまま残つていた。然し実際試料の場合にはこれ程多量の AlN は存在せず試料と共に定量的に溶解し残渣中には Al₂O₃ 丈残る。即ち特に窒素の高いトーマス鋼に特別に Al を多量に溶解して、その中の窒素を AlN として固定した試料でも前述の溶解法で処理した残渣中には全然 AlN は残存していなかつた。(但し全 Al 含量が 0.2% を超える時は注意を要する)。従つて溶液中には (Met. Al+AlN) が、又残渣中には Al₂O₃ 丈が残るから、これ等を個々に定量し (Met. Al+AlN) から別に求めた AlN 換算値を差し引けば Met. Al が得られ三成分を定量出来る。又一方エステルハロゲンで試料を

溶解すれば溶液中には Met. Al 丈、残渣中には (AlN+Al₂O₃) が残る。従つて (AlN+Al₂O₃) から AlN 換算値を差し引けば Al₂O₃ が求まり、この方法でも三成分の定量は出来る。この二方法で定量した結果は第 1 表に示す通り両者良好な一致を示し、今迄の考察が全部妥当である事を確認出来た。しかしエステルハロゲンで処理する方法は煩雑であつて酸溶解法の方が簡単である。

尚、Met. Al 分析の場合、鉄等の分離には磁気水銀陰極電解法を用い、Al, Al₂O₃ の定量にはオキシソ比色法を採用した。この方法では試料は 1~4g で十分足りる。又本法の精度は非常に満足すべきものであつた。以上の方法で分析すると約 3 時間で三成分とも分離定量が可能である。

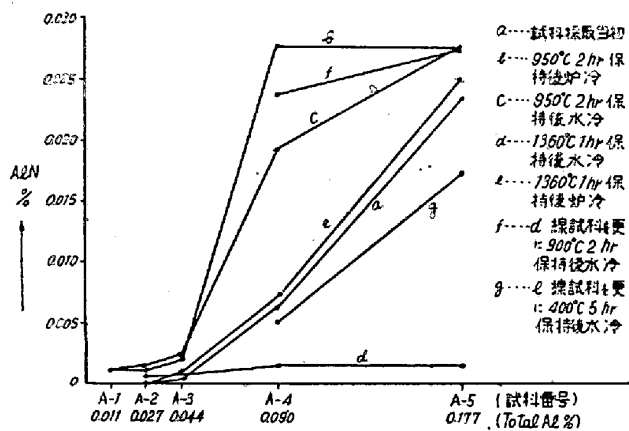
IV. トーマス鋼中の Met. Al, Al₂O₃, AlN に関する二、三の考察

以上の分析法を応用して社製トーマス鋼に就いて二、三の検討を行つた。即ち熔鋼をスプーンに採り Al を量を変えて溶解し約 2kg の鑄型で鑄込み、空冷した試料中の上記三成分を定量した。この様な試料採取法では、実際の脱酸鋼の場合と異なり、Al₂O₃ が全然浮上しないため非常な高値を示す。又 Al₂O₃ を考慮外におき酸可溶性 Al (Met. Al+AlN としての Al) と AlN の量を比較すれば AlN は酸可溶性 Al 約 0.01% から出現し約 0.1% になると全窒素の約 80~90% が AlN に変わりそれ以上可溶性 Al が増しても AlN は増加しない。又 Al と同時に脱酸剤として加えられる Si の窒化物の影響を調べたが、その量が少いため明瞭でないが、Met. Al 及び Al₂O₃ の分析可能の限界より 1 桁下であり、社製炭素鋼に関する限り問題にシなくてもよいと考えられた。又これ等の試料を種々熱処理すると、その中の Al₂O₃ には変動はないが Met. Al, AlN は非常な変動を示し、

第 1 表 酸溶解法及びエステルハロゲン法による鋼中 Met. Al, Al₂O₃ 定量結果 (%) の比較

試料番	鋼種	酸 溶 解 法				エ ス テ ル ハ ロ ゲ ン 法			
		濾液中の Al (Met. Al + AlN)	AlN の Al 換算値	Met. Al	Al ₂ O ₃	Met. Al	残渣中の Al (Al ₂ O ₃ + AlN)	AlN の Al 換算値	Al ₂ O ₃
1	照基性平爐鋼	0.020	0.005	0.015	0.010	0.015	0.020	0.010	0.010
2	〃	0.015	0.003	0.012	0.018	0.012	0.025	0.006	0.019
3	〃	0.036	0.005	0.031	0.015	0.033	0.025	0.010	0.015
4	〃	0.028	0.004	0.024	0.009	0.026	0.017	0.008	0.009
5	〃	0.006	tr	0.006	0.016	0.004	0.015	tr	0.015
6	トーマス鋼	0.057	0.003	0.054	0.007	0.053	0.013	0.006	0.007
7	〃	0.032	0.001	0.031	0.007	0.030	0.008	0.002	0.006
8	〃	0.019	0.001	0.018	0.007	0.016	0.007	0.001	0.006
9	〃	0.030	0.001	0.029	0.007	0.027	0.010	0.001	0.009
10	〃	0.005	tr	0.005	0.006	0.004	0.007	0.001	0.006

而も熱処理を繰り返した場合前回の熱処理には殆んど無関係であつた。従つて AlN は熱処理によつてその量を或る程度 Control 出来ると思われる。



第2圖 熱処理による鋼中 AlN の變化 (試料: トーマス鋼)

この事実から AlN の試料採取にはその熱的歴史に十分な注意を払わなければならないと同時に、同一溶鋼から作った鋼でもその加工の途中、又はその製品では異なつた AlN の含量を示す事が考えられる。

V. 結 言

鋼試料を稀硫酸と過酸化水素で溶解するとその中の Met. Al, AlN は定量的に溶解し、又一方 Al₂O₃ は残渣中に定量的に残るといふ性質を利用し、これにエステルハロゲン法による鋼中 AlN 分析法を併用して鋼中 Met. Al, Al₂O₃, AlN 三者の分離定量を確立した。本法によると操作も簡単で大体3時間で定量可能であり精度も良好であつた。又この分析法を応用しトーマス鋼に就いてその中の Met. Al, Al₂O₃, AlN の関係及び熱処理の影響等二、三の点を検討した結果を述べた。

尙本分析法は炭素鋼に就いて行つたものであつて、他の特殊元素を含む鋼の場合には更に検討の余地があると考えられる。

(88) Herty 法による鐵鋼中の酸素の定量に就て

(特に高窒素鋼中の AlN の影響)

Oxygen Determination in Iron and Steel by Herty's Method. (Especially, Effect of AlN in High-Nitrogen Steel)

住友金屬工業製鋼所技術部研究課

○桐山靜男・岸 俊也

I. 緒 言

著者等は Herty 法による鋼中酸素の定量法を検討中、製鋼研究の立場より特に高窒素含有試料に於いてはその酸素分析値が常に製鋼理論値より著しく高値を示す傾向のある事及びその原因が存在する AlN の影響によるのではないかと云う事が指摘された。もしこの際 AlN が存在するならば当然現行の分析操作条件では大きな誤差の原因となり得る事が考えられる。即ち AlN は酸に難溶であるためその一部或いは大部分が Al₂O₃ と共に残渣として残り、又 AlN 残渣は外観上 Al₂O₃ と同様白色の結晶であるため Al₂O₃ との判別が難かしく、それをそのまま現行操作の如く灼熱、秤量する際は当然高値をあたえる事が考えられる。

依つて次にこれら AlN の影響並びにこれが対策について実験を行つた。次にそれらの結果の概要を報告する。

II. 實 験

1. Al₂O₃ 残渣中への AlN 共存の有無について
鋼中の AlN が従来の Herty 法操作に於いて Al₂O₃ と共に残渣として残り、又如何程不溶性残渣として残存するかは主として試料溶解時に於ける AlN の酸に対する溶解度によるが、文献によれば「AlN は HCl 及び H₂SO₄ に不溶であり、水と一緒に加温すると一部溶解する」と述べられている。

そこで現行分析操作条件(試料溶解, H₂SO₄ 1:9)による際果して AlN が残渣として Al₂O₃ と共に残るや否やを確認するため、實際試料を用いて次の実験を行つた。即ち N% 0.029~0.004% (Al 1% 添加) の試料により現行の同一操作を行い最後に得た Al₂O₃ 残渣中の窒素を定量し AlN* 共存の有無を調べた。

その結果凡そ N% 0.010 以上の試料に対しては残渣中に窒素の存在を認め、明らかに Al₂O₃ と共に一部 AlN

* 鋼中に Ti, U の存在しない場合は AlN と見て差支へない。本実験試料中には Ti, U は含まれてない。