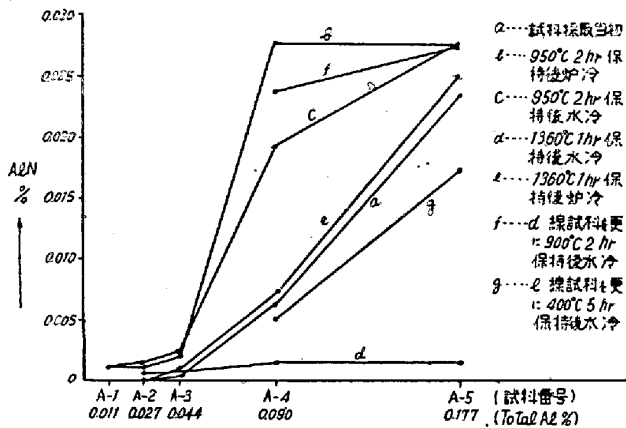


而も熱処理を繰り返した場合前回の熱処理には殆んど無関係であつた。従つて AlN は熱処理によつてその量を或る程度 Control 出来ると思われる。



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。

が残存する事が認められた。但し N 0.010% 以下の試料(炭素鋼)に於いては窒素の存在は認められず AlN は残存しないものと思われた。

2. Al₂O₃ 残渣中の AlN の影響除去に対する対策

実験 1. により高窒素試料(N 0.010% 以上)に対しては AlN が Al₂O₃ 残渣中に一部残存する事が解つたので、次にこれが AlN の影響除去に対する方法について検討を行つた。即ち前述の如く AlN は酸に難溶であるが、文献によれば「アルカリ水溶液には NH₃ を生成して容易に完全に分解する」と述べられているので、この際 AlN の影響を除くため、Al₂O₃+AlN 残渣をアルカリ溶液にて処理し、Al₂O₃ には作用せず AlN のみを溶解除去する方向に実験を進めるべく考えた。

(A) Al₂O₃ の NaOH 溶液に対する溶解度

上述の如くアルカリ溶液で AlN を溶解する際は AlN のみを完全に溶解し、Al₂O₃ には何等作用しない事が望ましいので、予め 1700°C にて 2 時間灼熱せる純 Al₂O₃ の一定量を採り、これを 1~5% の NaOH 溶液にて 10 分間加温浸漬し、その際の Al₂O₃ の NaOH 溶液に対する溶解度を実験した。

その結果、かかる条件では何れの場合も Al₂O₃ には何等影響を受けない事が解つた。

(B) 高窒素含有試料に対して NaOH 溶液処理を行つた場合。

(A) により NaOH 溶液による Al₂O₃ 溶解の懸念のない事が解つたので次に高窒素含有試料について、その Al₂O₃+AlN 残渣に NaOH 溶液処理を行つた場合と処理せざる場合の結果を比較した。その結果は第 1 表に示す。

第 1 表 Al₂O₃+AlN 残渣は對する NaOH 處理の結果

試料	N%	NaOH 處理せず O ₂ %	NaOH 處理* O ₂ %		
			1%	3%	5%
A3417	0.027	0.040, 0.035, 0.038	0.019	0.017	0.018

* 灰化した残渣を NaOH 溶液 10cc で 10 分間白金坩堝中で加温し、HCl(1:1) 10cc にを加えて酸性となし更に 10 分加温、濾過、温湯洗條、灼熱、HF 處理、秤量。

第 1 表に示す如く NaOH 処理を行わないものは処理せるものより明らかに高値を示し且つその結果のバラツキは大きい。又この試料について処理前と処理後の残渣中の窒素を定量した結果、前者は窒素が認められ後者に

は窒素の存在は認められなかつた。

従つて NaOH 溶液処理によつて残渣中の AlN は溶解除去された事が認められ、同時にかかる AlN が存在する高窒素試料に対しては残渣秤量前 NaOH 処理が絶対必要なる事が解つた。

(C) NaOH 溶液による残渣処理法の決定

以上の実験により次の最適処理操作を規定した。

常法操作により灰化した残渣(Al₂O₃+AlN)に 3% NaOH 溶液 10cc を加え 10 分間加温(煮沸しない程度)し、更に HCl(1:1) 10cc を加えて酸性となし 10 分間加温する。次いで濾過、温湯にて充分に洗滌し(NaCl の残らない様)灼熱、HF 處理、秤量して O₂% を求める。

III. 定 量 結 果

2. (C) による処理操作により定量した結果を第 2 表に示す。

第 2 表 定 量 結 果

試料	N%	NaOH 處理せず O ₂ %	NaOH 處理 O ₂ %	備 考
3461	0.020	0.054, 0.059	0.021, 0.022	Al 1%
3463	0.029	0.048, 0.056, 0.051	0.031, 0.031	添加
3466	0.024	0.042, 0.036, 0.033	0.013, 0.015	"
3467	0.030	0.015	0.012, 0.010	"
3471	0.029	0.033	0.010	"
1	0.017	0.019	0.016	Al 添加
2	0.025	0.007	0.005	せず
3	0.025	0.002	0.001	"
4	0.026	0.024	0.018	Al 1%
5	0.012	0.038	0.019	添加
6	0.018	0.031	0.020	"
炭素鋼	A 0.004	0.018	0.017	"
	B 0.006	0.020	0.020	"
	C 0.005	0.011	0.012	"
	D 0.005	0.008	0.008	"

第 2 表に示す如く高窒素試料に於いては NaOH 処理をしない場合は何れも高値を示し、且つその結果はバラツク。但し Al を添加しない試料及び普通炭素鋼の如く窒素含有量の少い試料では NaOH 溶液処理しても、しなくても結果には大差ない事が解る。

IV. 總 括

以上の実験により次の事が解つた。

(A) 高窒素含有試料(N 約 0.010% 以上)中の酸素を Herty 法にて定量する際には AlN が酸に不溶性の残渣として Al₂O₃ と共に残り高値となり且つ結果はばらつく。

(B) かかる試料に於いては AlN+Al₂O₃ 残渣を 3%

NaOH 溶液で処理し、AlN のみを溶解する事によつて正值を得、且つこれらの試料に対しては必ず NaOH 溶液処理が必要である。

(89) V 鋼中の Cu の定量法に就て

(Copper Determination in Vanadium Steel)

住友金屬工業製鋼所技術部研究課

○川村弘一・菅野昭一

I. 緒言

現在の J. E. S. 法に於ける鉄鋼中の Cu の定量法では試料の溶解に塩酸溶解を行つているが、塩酸溶解は稀硫酸溶解に較べて溶解速度が遅く製鋼法及び鋼種によつて著しく溶解速度が異なる欠点があるので当所に於いては早くから稀硫酸溶解を採用している。又現在行われている J. I. S. 法の制定に當つても硫酸溶解の採用が可能性大となりつゝある。この時 V 含有鋼に就いては問題がある。即ち、V 含有鋼を硫酸溶解すると V の炭化物は Cu と共に不溶残渣として相当量残つて来る。これが最後の比色、及び滴定に大きな影響を来たし僅か 1mg の残量によつても比色の場合はアンモニア発色時白濁し (No. 3 濾紙にては除去不可能) 又滴定の場合は滴定値が不安定で終点も見難く Cu の定量は不能となるので従来は V 含有鋼は総て塩酸溶解による様にして来た。併し常に未知試料を対象とする工場分析に於いては分析前に V 含有鋼を撲別する事は不可能で僅かに分析操作中 Cu、その他の酸化物を硝酸及び硫酸により溶解処理する場合に現われる V 混在特有の黄色の着色を坩堝内に認めて初めて V 含有鋼なる事を知り再び改めて分析を行う非能率的な手段のみ繰返されてきてこの事は早急に解決されねばならない問題の一つであつた。そこで種々検討を重ね本実験に於いて V の影響の実体を知ると同時にこの影響を未然に防止し得る方法を確立したので以下これに就いて述べる。

II. 実験方法

定量操作は J. E. S. 法に準拠し行つたが試料の溶解は硫酸 (1:3) 20cc 及び温水約 50cc を使用し比色の場合はウケナ比色法を行つた。

III. 実験並びに考察

(1) 硫酸溶解の場合の残渣上に混入する V 量の検出を行つた。その結果を第 1 表に示した。

第 1 表

實驗	試料	V 含有量 (%)	濾液中の V 含有量 (%)	残渣中の V 含有量 (%)
1	V 鋼	0.02	0.14	0.06
2	"	"	0.15	0.05

上表に見る如く硫酸溶解の場合は明らかに相当量の V の不溶残渣のある事を知つた。これが Cu の定量に際し比色の場合アンモニア発色時白濁し滴定 (ヨードメトリ) の場合は終点見難く滴定値は不定となるこの原因の検討とその弊害の未然防止手段の確立を図る為次の実験を行つた。

(2) V の影響機構の検討及びその弊害の除去に就いて、先づ基礎実験として標準液のみに就き實際定量操作の各条件の一つ一つに就いての影響の動きに就いて検討した。その結果を第 2 表に纏めた。表中実験 1, 2 の結果は V 標準液及び Cu 標準液の一定量に就いてそのまま過剰のアンモニア (1:1) 10cc を添加し比色及び滴定 (ヨードメトリ) を行つて V の影響を見た結果である。実験 3, 4 の結果は実験 1, 2 と同様に V と Cu の標準液の一定量を採取しこれに實際定量操作の如く硝酸 (1:1) 3cc 及び硫酸 (conc) 1~2 滴を添加し同様にアンモニアを添加し比色及び滴定を行つて V の影響を見た。実験 5, 6 の結果は実験 3, 4 と同様に硝酸及び硫酸添加後白煙発生迄加熱濃縮したものに就いてアンモニアを添加し比色及び滴定を行つた結果である。実験 7, 8 の結果は實際試料の炭素鋼を實際定量操作に従つて処理したもので唯 V 標準液の一定量を沈澱灰化の後に加えたものでその結果を示した。実験 9, 10 は実験 7, 8 と同様に処理し酸化物の溶解に硝酸のみを使用 [硝酸 (1:3) 3cc を加え約 2 分加熱] し硫酸を用いなかつた場合の結果である。

上表に見る如く実験 1~6 迄は全然問題なく炭素鋼を処理せるものに就いて V 標準液を加えた場合始めてその影響を認めた。これを考察するに先づ種々の形の V の炭化物の中で過剰アンモニア存在のもとで白濁するものは文献²⁾にもある如く $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{V}_2\text{O}_6$ 或 $(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 2\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ の形に就いて始めて現われるもので即ち、 V^{+5} は V^{+4} に還元された場合に起り得る事が考えられる。この事より実験 7, 8 の場合の条件は V^{+5} を V^{+4} になす何等かつ原因があると思われる。この操作中 V_2O_5 を還元出来る因子は恐らく SO_2 で即ち、 $\text{V}_2\text{O}_5 + \text{SO}_2 = \text{SO}_3 + \text{V}_2\text{O}_4$ となりこれを強いて考えるならば炭素鋼より分離したる Cu, Fe, etc. の炭化物を硝酸、硫酸に加熱溶解