

2. 滴定法では CaO/SiO_2 1.32 附近で上下 2 群に分けて考えれば、推定の巾は $\pm 0.05 \text{CaO}/\text{SiO}_2$ となり有用である。

3. 推定の巾には採取時の鉄滓温度、冷却速度が大きく影響するのではないかと予想され、鉄物学的組成の研究が必要である。

以上の使用高炉滓の分析は分析研究掛で、pH 測定は化工研究掛でして頂き、滴定は著者と製鉄研究掛の大夫、加藤兩補助員が行った。

文 献

- 1) W. O. Philbrook, A. H. Jolly and T. R. Henry. Trans. AIME 162 (1945), 49—59.
M. Tenenbaum and C. C. Brown. Trans. AIME 162 (1945), 60—72.
- 2) W. A. Smith, J. Monaghan and W. Hay. Journ. Iron & Steel Inst. 160 (1948), 121—130.

(113) 鐵鋼中の微量硼素の定量に就いて

(On the Determination of Small Amounts of Boron in Steel)

住友金屬工業製鋼所 ○ 桐 山 靜 男
岸 俊 也

I. 緒 言

近時鋼の焼入性改善のため、之に微量の硼素を添加する事が研究されている。従つて硼素の鋼に対する働きを検討するためにはどうしても製品中の硼素の歩留を知る必要があり、且つこれがため鋼中微量硼素の定量が不可欠になつてくる。

其處で筆者等は之が微量硼素の比較的迅速にして且つ正確なる分析法を確立すべく種々実験を行つた。即ち本分析法実施上の最大の困難は

- (1) 多量の鉄及びその他共存妨害元素と微量硼素とを如何に完全且つ能率よく分離するか。
- (2) 硼素の安定且つ再現性ある最適比色条件の確立。

にあると考えられる。(1)に対しては従来より(A)硼酸メチルとして蒸溜分離する方法、(B)近時報告されたイオン交換樹脂により Fe^{+++} を吸着分離する方法等があるが、筆者等は之に対し先に報告せる磁気水銀陰極電解装置により迅速に鉄等を分離し、又(2)に対してはカーミンレッドによる比色条件を再検討し、その最適条件

を確立する事によつて普通硼素鋼(B. 0.002~0.004%)中の硼素を比較的迅速、正確に定量する事が出来る様になつた。依つて次にそれらの結果について報告する。

II. 實 験 經 過

1. 試料溶熱溶解時に於ける硼素の揮発に就いて
2. 試料溶解後の炭化物の分解
3. 発色妨害元素の分離
 - A. Fe の分離
 - B. TiV の分離
4. H_2SO_4 白煙発生条件に就いて
5. 析出せる SiO_2 への硼素吸着防止に就いて
6. 硼素発色条件の検討
 - A. 発色剤について
 - B. 水分の影響
 - C. 比色 filter の撰択
 - D. カーミン溶液添加後の放置時間
 - E. 添加濃 H_2SO_4 及び H_2SO_4 添加量に就いて
 - F. 発色時の加温温度及び時間
 - G. 加温発色後の放置時間

III. 分 析 操 作

IIの実験結果に基き次の分析操作を規定した。

試料 1g を 300cc 円錐フラスコに秤取し、還流冷却器を附し H_2SO_4 (1:9) 15cc, 水 10cc をを加え加熱溶解し、溶解後 H_2O_2 (30%) 約 3~4cc を加えて酸化し煮沸して H_2O_2 を追出し飽和 KMnO_4 溶液を MnO_4^- の着色を認める迄滴加し再び煮沸する。冷却後 H_2O_2 (30%) を滴加、 MnO_2 等を分解煮沸して過剰の H_2O_2 を分解する。冷却後、冷却器を洗つて取外し 50cc メスフラスコに溶液を移し標線迄稀釈する。次に磁気水銀陰極電解装置に移し、一定の電流 (13~17A) で 30 分間電解を続ける。磁化電流を切る事なく溶液 25cc を採取しそれに 1% オキシソル溶液 1cc を加えてピユレットより NH_4OH (1:2) を滴加ブロームクレゾールグリーン指示薬又は同 pH 試験紙が綠色となる迄中和する。60°C の温浴上に 10 分間浸して加温、Ti, V 等の沈澱を凝集させ、冷却後 50cc メスフラスコに移し標準迄稀釈し良く混合する。東洋濾紙 No. 5B, 7cm で濾過、最初の濾液約 5cc を棄て乾燥ペーカに残りの濾液を受ける。濾液の内 25cc を分取し 50cc ペーカに入れ H_2SO_4 (1:1) 3cc を加え熱板上 (厚さ約 6mm の鉄板を乗せ更にもその上に炭素板を敷く) に置き H_2O_2 (30%) 0.5cc を加えて SO_3 白煙の発生する迄蒸発を行い (沸騰させる事

なく)白煙発生を1分間持続する。熱源よりピーカを降し、直ちにゴム栓で密栓する。室温に冷却後カーミシレッド溶液(0.05%) 1cc をビベットにて添加し、ゴム栓をしてよく混合した後、約5分間放置する。次に一度煮沸させ冷却せる濃 H_2SO_4 12.5cc を加え、再びゴム栓をして之を 60~80°C の温浴中にて約 9 分間加温した後、之を取出し冷水中で室温迄冷却後約 40 分間室温に放置する。2cm の測定容器に入れプルフリッヒ光度計 filter S_{61} (6100Å) にて測定し予め作製せる検量線より硼素%を求める。

備考

(1) 煮沸 H_2SO_4 の調製

500cc 三角フラスコに市販濃 H_2SO_4 200cc を入れアスベスト付金鋼上に乗せメッカバーナーで加熱し、気泡がフラスコ底部より発生してからその状態を約 10 分間持続し熱源より下し 500cc ピーカで蓋をし、フラスコ内の SO_3 白煙の流れが停止してから口にゴム栓をして室温迄放置する。之を共栓の磨合せ蓋付き試薬瓶に入れて保存する。

(2) 硼素検量線の作製

硼素不含鋼(電解鉄等)を本文操作に従い溶解せる溶液に硼素標準溶液 0.5~2.5cc を正確に添加し、以下本文に従って操作し検量線を作製する。

(3) 硼素標準溶液の調製

最純 $Na_2B_4O_7$ 結晶を粉末とし 0.0811g を水約 50cc に溶解し濃 H_2SO_4 2cc を加え 1l メスフラスコに入れ検量線迄稀釈しよく混合する。この溶液 1cc は硼素 0.00001g に相当する。

(4) 定量と平行して同操作による(電解鉄或は硼素不含鋼使用)空実験を慎重に行う必要がある。

IV. 定量結果

III の分析操作による定量結果の一例を第 1, 2 表に示す。

第1表 定量結果(電解鉄+B標準液)

B 添加量		定量値	B%
Microgram	%		
10	0.001	0.0011	0.0010
20	0.002	0.0021	0.0021
30	0.003	0.0031	0.0032
40	0.004	0.0042	0.0040
50	0.005	0.0052	

第2表 定量結果(炭素鋼+B標準液)

B 添加量		定量値	B%
Microgram	%		
10	0.001	0.0012	0.0011
20	0.002	0.0021	0.0021
30	0.003	0.0030	0.0032
40	0.004	0.0041	0.0041
50	0.005	0.0051	

V. 總括

以上鋼中微量硼素の定量法について種々検討の結果、鉄等の共存妨害元素を磁気水銀陰極電解装置を使用する事により迅速、完全に硼素と分離し、且つカーミシレッドによる硼素の比色条件を詳細に検討する事によつて、その最適定量条件を確立する事が出来た。而して硼素 0.002~0.004% 程度の硼素鋼中の硼素の定量に実用し再現性ある良結果を得る事が出来た。

(114) 銑鉄中の窒素分析に就いて

(On the Determination of Nitrogen in Pig Iron)

日本鋼管 K. K. 川崎製鉄所技術研究所

○ 工 井 樋 田 睦
堤 善 作

I. 緒言

従来銑鉄中の窒素分析に関する報告は鋼の場合に比べて遙かに少く、検討が十分行われていないため尙多くの疑問が残されている。特に比色迅速法に就いては、二三の報告はあるが確実とは云えない現状である。著者等は銑鉄中の窒素を主として比色法で迅速に定量することを試みたのであるが、それには先づ滴定法にも共通なアンモニウム塩の酸化、分解温度の影響、試薬中の不純物の影響等の諸点を明らかにする必要があつた。本報告では先づ之等の諸点を明らかにし、次いでその結果に基いて比色法を検討した。

II. 残渣分解時のアンモニウム
鹽酸化に関する検討

銑鉄の酸不溶解性残渣を完全に分解するために強力な酸化剤を用いると、生じたアンモニウム塩が酸化され低値を与えることがある。アンモニウム塩の酸化は唯その分解酸の種類や白煙発生後の加熱時間だけでなく分解温度にも関係のあることは既に報告した通りである。それ