

イブ類において亀裂減少の結果の出たことは、検定結果をさらに強化するともいえるし、またその後においても亀裂の減少傾向を明らかに認めることができる。亀裂の長さにおいて有意差がないというものの、第4図に示すように亀裂の長さとも員数は密接な関連をもっている。すなわち Al 減量後において減少はしているが、5% の危険率では有意差ありといえないことである。したがって員数の減少に有意差のあることは、長さよりも員数の減少の大きいことを意味し、小さい割疵の少なくなったことを意味する。

以上は湯面酸化の機会が多い乾燥型に依る大物作業についての話であつて、湯面上昇速度の比較的早い小物、特に鑄型内が注湯時に環元雰囲気に近い状態になり易い生型、および油中子による組立型においては、この傾向が著しく減殺されるものと推定される。

V. 結 論

昭和 27 年 2 月から 6 月までピンホール対策として脱酸用 Al 配合量を増加し、0.03% から 0.06% に引上げたが、これによつて熱間亀裂が増加する傾向がみえたのでこれを中止し、Al を再び 0.03% に戻して Si を増加した。この Al の影響を調査した結果次のことが判明した。

(1) Al の機械的性質に及ぼす結果はこの資料では明かでない。

(2) Al の減少によつて熱間亀裂は減少している。特に細い亀裂が減少した。

(3) これは Al の減少によつて湯面酸化の傾向が減少し、これによつて熱間亀裂が減少したものと考えられるが、酸化膜と亀裂との関係の実証は把握されていない。

(4) この種の傾向は乾燥型による大物鑄造作業に限られるものと推定される。

本件解決に有力な助言を賜つた水戸製鋼検査課の各位と、方針検討に参画された鑄造課の各位に深甚の謝意を表す。(昭和 28 年 12 月寄稿)

文 献

- 1) Sims and Zappe: Metallurgy of Steel Casting 1946, p.127.
- 2) Sims and Dahle: ib., 1946, p. 146.
- 3) W. Kock: St. u. Ei., Okt. 9, 1952.
- 4) Lorig and Elsea: A.F.S. 1947 (合本) p.160.
- 5) 沖 進, 八幡鍊: 金屬學會誌, 1952, 9 月 p. 517 及び 1953, 5 月, p. 243.
- 6) W. L. Pellini: Foundry, Nov. 1952, p. 125.

Herty 法による高窒素鋼中酸素の定量について

(AlN の分析値に及ぼす影響及びこれが除去に関する実験)

(昭和 28 年 10 月本会講演大会にて講演)

桐 山 静 男*・岸 俊 也*

DETERMINATION OF OXYGEN IN STEEL BY HERTY'S METHOD

Shizuo Kiriyama and Toshiya Kishi

Synopsis:

It was experimented to see whether the AlN affected the results and to find a method of eliminating its effect, when the oxygen in high-nitrogen steel was determined. By this research, the following facts were found:

(1) It was observed that when the oxygen was analysed in the sample of steel, whose N₂ content was high (N₂ content over 0.010%), by the ordinary Herty's method, a certain quantity of AlN remained together with Al₂O₃, due to its difficulty of being solved in acid; and that

* 住友金屬製鋼所技術部研究課

accordingly, it made the resultant figures higher and also induced a fluctuation of the results.

(2) The counter-measure for it was found better to eliminate the effect of AlN only by treating the $Al_2O_3 + AlN$ residue with the solution of NaOH(3%). By this method the authors obtained the true value. Consequently, it became clear that NaOH solution treatment was absolutely necessary for such sample, and thus the procedure of the Herty's method of high-N₂ steel was established too.

I. 緒 言

Herty 法による鋼中酸素定量法は周知の如く熔鋼試料に一定量(約1%)のAlを添加して鋼中の酸素(主として酸化物の形)を Al_2O_3 となし、この削り試料を酸に溶解し、酸に不溶の安定なる Al_2O_3 のみを残渣として分離定量するものである。

従つてこの方法は安定なる Al_2O_3 と他の元素とを酸に対する溶解度の差を利用して撰択的に簡単且つ完全に分離し得る事及び真空熔融法等に比し比較的操簡易にして迅速なる点に於て一応工場分析の要求を満たし得、古くより各所に於て酸に可溶性の試料に対して広く一般に実用されている。

然し乍らこの方法による時は、唯高窒素鋼(N約0.02%程度)に於てのみ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が指摘されている註。もし斯る事が事実であるとするならば Al_2O_3 以外にAlNの影響が考えられる。

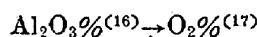
即ちAlNは酸に難溶であり¹⁾、且つ一見 Al_2O_3 に似た白色の結晶なる故肉眼ではこれが混在は識別し難い。従つて Al_2O_3 以外にAlNが残渣として共存してくればこれも Al_2O_3 と見做して加算定量するため当然高値を示す事が想像される。

依つて筆者は果してこれらの高窒素鋼試料についてAlNが分析値に影響を及ぼすものかどうか、又影響ありとすればこれが影響除去の対策を如何にすべきかについて二、三の実験を行つた。以下これらの結果について報告する。

II. 分析操作の概要

試料 10g⁽¹⁾ $\xrightarrow[\text{加熱溶解}]{H_2SO_4(1:9)cc^{(2)}} HNO$ 添加⁽³⁾ $\xrightarrow[NO_2\text{追出し}]{煮沸^{(4)}}$
 $KMnO_4$ 添加煮沸(炭化物分解⁽⁵⁾)—濾過)濾紙パルプ⁽⁶⁾)
 —残渣を HCl(1:1) 温水洗滌⁽⁷⁾—灼熱灰化⁽⁸⁾—HCl(1:1) 添加, 加熱⁽⁹⁾—濾過(濾紙パルプ⁽¹⁰⁾)—温水洗滌⁽¹¹⁾—灼熱灰化⁽¹²⁾— H_2SO_4 , HF 処理⁽¹³⁾—灼熱⁽¹⁴⁾—秤量⁽¹⁵⁾—

註 当社製鋼委員会瓦斯分析分科會に於いて



III. 實 験

1. Al_2O_3 残渣中の AlN 存在の確認

緒言に述べた如く Herty 法による高窒素鋼中の酸素分析結果が高値を示す原因が AlN の影響であるとするならば、残渣中には必ず Al_2O_3 と共に AlN が残存している筈である。

従つて之が影響を検討するためには先づ高窒素試料について従来法にて処理せる残渣中に Al_2O_3 の他に AlN が存在するや否やを確かめればよい。即ち之等残渣中の窒素を定量し、窒素が検出されれば AlN が Al_2O_3 と共に残存しておつたと見て差支えないと考えられる註。

依つて斯る見地より次に二、三の試料につき II, の分析操作により分離せる残渣⁽¹⁴⁾中の窒素を蒸溜法(この際は後述の如く AlN の影響はない)にて定量した。その結果は第1表に示す。

第1表 残渣中の N 定量結果

試料	N %	残 渣 中		
		N% *	AlN%**	O% ***
A	0.029	0.0028	0.0081	0.004
B	0.024	0.0024	0.0069	0.003
C	0.029	0.0067	0.0194	0.009

* ** *** %は何れも試料に対するもの

** N→AlN に換算

*** AlN を Al_2O_3 と見做し O に換算

第1表に示す如く残渣中に何れも窒素が見出され AlN の一部が Al_2O_3 と共に残渣中に残存してくる事が分つた。従つて之を Al_2O_3 と見做して定量する際は真の Al_2O_3 よりそれだけ加算定量するため高値を示す事が当

註 この他本実験供試料に於て強いて残存すると考えられるものは Si の窒化物、特に稀酸類に不溶の Si_3N_4 ²⁾が考えられるが、之は分析操作の H_2SO_4 , HF 処理にて容易に分解³⁾されてしまつてゐる故、この際は考慮する必要はない。

然考えられる。尙これらの結果より考えてこの際のAIN残渣量はその時の試料溶解条件等によつても異なり(AINの溶解量に差異を生ずる)これに伴つて結果の再現性も悪くなる事が想像される。

2. AIN 影響除去について

1. によつて従来法による残渣中にはAINが一部 Al_2O_3 と共に残存し高値をあたえる事が解つた。其処で次に之が影響除去の対策を如何にすべきかが問題となる。その方法としては種々なる事が考えられるが、最も適切、簡単なる方法としては之等 Al_2O_3 +AIN残渣中のAINのみを溶解し去り而も Al_2O_3 には全然作用しない試薬で残渣処理を行い、 Al_2O_3 のみを採り出すのが良策ではないかと考えられる。

この意味で先ず窒化物、特にAINの種々なる酸、アルカリ溶液に対する溶解度を調べた。その結果AINはアルカリ溶液(NaOH)に容易に分解される事を見出したり、従つて以下に之等残渣をNaOH溶液で処理し果して予期の如く、AINの影響が完全に除去されるかどうかを実験した。

A. NaOH 溶液処理

上述の如く Al_2O_3 と共存せるAINのみを溶解する目的で高窒素試料に対する従来法の残渣(Al_2O_3 +AIN)を濾過、洗滌灼熱後之に種々なる濃度のNaOH溶液10ccを添加して10分間加熱(煮沸せざる程度)し、次にHCl(1:1)10ccを添加し以下II,の分析操作⑩~⑫に従つて酸素を定量した。而してNaOH溶液処理した場合とせざる場合の酸素分析値を比較し又更にこの際残渣中の窒素を定量しNaOH処理によるAINの溶解除去の完全さを試験した。その結果は第2表に示す。

第2表 残渣(Al_2O_3 +AIN)にNaOH溶液処理せる場合

試料	処理法	Al_2O_3 %	O%	残渣中のN%
A3417	従来法	0.058	0.027	0.0065
N (0.010%)	NaOH 溶液処理 1% Sol.	0.040	0.019	Trace
	" 3% Sol.	0.035	0.017	"
	" 5% Sol.	0.038	0.018	"

第2表に示す如く、NaOH溶液処理の場合には処理せざる従来法の分析値に比し著しく低値を示し、又この場合の残渣中の窒素は痕跡となつている。従つてこの事か

らNaOH溶液処理によりAINは完全に溶解除去出来る事が解つた。

尙処理するアルカリ溶液の濃度として1~5%の範囲では大差なく実用上3%溶液を使用するのが適当と思われた。

B. Al_2O_3 のNaOH溶液に対する溶解度

2. AによりAINはNaOH溶液処理にて溶解される事が解つたが、然しこれだけの実験ではAINは完全に分解されるが、 Al_2O_3 も一部NaOH溶液に溶解されるかも知れない懸念がある。従つて一応この点を確める必要があるので次の実験を行つた。即ち1800°Cにて2時間灼熱を行つた純 Al_2O_3 をAと同一条件にてNaOH溶液処理を行い、 Al_2O_3 の減量より、その間の Al_2O_3 溶解の有無を調べた。その結果を第3表に示す。

第3表 NaOH溶液処理による Al_2O_3 の溶解度

Al_2O_3 秤取量 (g)	3% NaOH 溶液処理後の Al_2O_3 量 (g)	減量 (g)
0.0210	0.0209	0.0001
0.0125	0.0125	0

第3表に示す如く Al_2O_3 を3%NaOH溶液にて約10分加熱する位では Al_2O_3 の溶解は殆んどない事が確められた。従つてNaOH溶液による残渣処理に於ても Al_2O_3 溶解の懸念は全然ない事が解つた。

3. 最適NaOH溶液処理操作

1, 2の実験結果より高窒素鋼試料に対する次の最適NaOH溶液処理操作を決定した。

II, の分析操作によつて得た灼熱した残渣(Al_2O_3 +AIN)⑬に3%NaOH溶液10cc添加—10分間加熱(煮沸せざる程度)—HCl(1:1)添加(酸性となす)—濾過(濾紙パイプ)—温水洗滌*(充分に行う)—灼熱灰化—HF, H_2SO_4 処理—灼熱—秤量(Al_2O_3)—O₂%

IV. 従来法とNaOH処理法による比較結果

III, 3による最適NaOH溶液処理法にて高窒素鋼及び普通炭素鋼を分析した結果と、従来法との結果を第4~6表に比較した。

* 温水洗滌を充分に行わないとNaClが濾紙に残る事があるので注意を要する。洗液を $AgNO_3$ 溶液で試験し $AgCl$ の沈澱を生じなくなる迄洗滌するのが安全である。

第4表 NaOH 溶液処理法の比較結果

試料	N %	従来法 (A) 0%	NaOH 処理法 (B) 0%	残渣中 (C)	合計 (B+C)
				(N→AlN) → Al ₂ O ₃) 0%	
3461	0.029	0.054	0.021	—	—
3463	0.030	0.053	0.031	0.015	0.046
3466	0.022	0.036	0.013	0.017	0.030
3467	0.031	0.015	0.010	—	—
3471	0.027	0.033	0.010	—	—

(C) は残渣中の N を定量した値より N→AlN に換算之を Al₂O₃ と見做して O に換算した。

果を示している。これは従来法の場合は前述の如く各所の溶解条件によつて AlN の溶解量が異なるため (残存 AlN 量の差異) と思われる。

尚、第6表に示す如く窒素含有量の少ない普通炭素鋼 (N 0.010 % 以下) に於ては両者の差は大なるものが見出されず、この際は NaOH 溶液処理を省略し従来法によつてもよい事が解つた。

V. 總括

以上の実験結果より凡そ次の事が解つた。

(1) 高窒素含有試料 (N 約 0.010% 以上) 中の酸

第5表 NaOH 溶液処理法の比較結果

試料 分析操作 分析室	1 (N% 0.016)		2 (N% 0.024)		3 (N% 0.015)		4 (N% 0.011)		5 (N% 0.014)	
	従来法 0%	NaOH 処理法 0%	従来法 0%	NaOH 処理法 0%	従来法 0%	NaOH 処理法 0%	従来法 0%	NaOH 処理法 0%	従来法 0%	NaOH 処理法 0%
	A	0.015	0.015	0.004	0.004	0.074	0.016	0.043	0.020	0.065
B	0.016	0.013	0.006	0.005	0.031	0.020	0.024	0.018	0.038	0.019
C	0.019	0.015	0.008	0.005	0.039	0.021	0.035	0.020	0.042	0.019
差	0.004	0.002	0.004	0.001	0.043	0.005	0.019	0.002	0.027	0

本法を当社製鋼委員会ガス分析分科會に提案し、各所にて検討された所の分析結果をまとめたもの

第6表 NaOH 溶液処理法の比較結果 (普通炭素鋼)

試料	N%	従来法 0%	NaOH 処理法 0%
H21	0.0081	0.016	0.014
H22	0.0044	0.014	0.014
H29	0.0040	0.016	0.016

第4, 5表に示す如く之等高窒素試料** (N約0.01% 以上) に対しては従来法の分析値は NaOH 処理法値に比し常に高値を示し之等試料に対しては NaOH 処理が絶対必要な事が実証された。又第5表に見られる如く同一試料に対する各所の分析結果を比較すると従来法はバラツキが大であり、NaOH 処理法は凡そ一致した結

** 但し Ti, V を含まない試料, Ti, V の窒化物は (TiN, Ti₃N₄, VN) 酸に不溶にして残渣として残り、且つアルカリ溶液による分離は甚だ不完全なものとされているので之等試料に対しては別に検討を要する。Cr の窒化物の CrN, Cr₂N 中、Cr₂N は酸に易溶であり CrN は難溶である⁵⁾。然し之等 Cr の窒化物は何れも Al 添加により AlN に移行する⁶⁾ので之等試料は上記アルカリ処理にてその影響は除去出来ると思われる。

素を従来法にて定量する時は AlN が酸に難溶なるため一部 Al₂O₃ と共に残り、これが分析値を高くし、且つ結果のバラツキを生ずる原因となる事が確められた。

(2) その対策としては Al₂O₃+AlN 残渣を 3% NaOH 溶液にて処理し AlN のみを溶解し去る事によつて正しい値を得た。而してこれら試料に対しては NaOH 溶液処理が絶対必要である事を見出し、且つその処理操作を確立した。

(3) 窒素含有量の少い試料 (N 約 0.010% 以下) に於ては NaOH 溶液処理を省略し、従来法によつても差支えない。

尚、以上の他、窒素, Al 含有量を相対的に変化せしめた場合の AlN の生成量及び之等試料の熱処理履歴による AlN の酸に対する溶解度の変化等の酸素分析値に及ぼす影響については今後鋼中非金属介在物の定量と関連して更に検討を続ける予定である。

終りに、本実験を遂行するに当り種々御指導を賜りたる近畿大学小林松助博士、当社技師長三井三郎博士、当所技術部次長住友元夫博士に厚く御礼申し上げます。

(昭和 28 年 12 月寄稿)

文 献

- 1) Gmelins: Handbuch der anorganische Chemie (8 Auf.) Fe Teil, F. Sy. Abteilung I. S 138
- 2) N. Tschischewiski: J. Iron Inst. 92 (1915) 47
- 3) T. R. Cunningham: H.L. Hamner, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 11 (1939) 303
- 4) P. Klinger: Arch. Eisenhüttenwesen, 5 (1931/32) 29 Gr. E. N₂ 173.
- 5) O. Meyer: Arch. Eisenhüttenwesen, 5 (1931/32) 33
- 6) 細田: 昭和 28 年 10 月; 日本金屬學會講演

昭 和 29 年 5 月 號 論 說 予 告

1. リミングアリジョンについて (I) その 2 石原 重利
2. スターフェル・マンネスマン式穿孔機による製管法の研究 井上 勝郎
3. 炭素鋼圧延材の高温酸化に関する研究 (I) 佐々木茂式
4. ガスタービン用耐熱鋼の研究 (III) {小柴 定雄
九重 常雄
5. 軸受鋼のリング圧延値等に及ぼす不純物の影響 (III) 出口喜勇爾
6. 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ついて井樋田 陸
7. 鉄鋼中空素の簡易蒸溜法 大倉与三郎

技 術 資 料

超音波探傷法について 河井 泰治

同 6 月 號 論 說 予 告

1. 酸性平炉酸化期における酸素の挙動について 中川 義隆
2. 炭素鋼圧延材の高温酸化に関する研究 (II) 佐々木茂式
3. 鋳鋼の高温割れ傾向の新試験法 沖 進
4. 高周波中断焼入に関する研究 西村秀雄外
5. パネ材料に関する研究 (V) 堀田秀次外
6. ガスタービン用耐熱鋼の研究 (IV) {小柴 定雄
九重 常雄
7. TiO₂ を含有する鋳滓による微細化黒鉛鋳鉄に関する研究 (III) {沢村 宏
津田 昌利
8. 鉄鋼の分光分析試料採取並びに調製法の研究 {前川 静彌
鈴木 孝範

技 術 資 料

鉄鋼のサブゼロ処理 近藤 正男