

る大河原社長，種々御指導下されし玉置研究部長，村上武次郎先生に深甚の謝意を表します。また試料の溶解，ガス分析で御協力下されし森脇，沢の両氏に御礼申し上げます。また熱心に実験を遂行した松本，中島，佐藤，倉林，井山の諸君の労を多とする。(昭 29—1 月寄稿)

## 文 献

- 1) Kupfer im technischen Eisen (1940), 5
- 2) 電気製鋼, 22 (1951), 186
- 3) 同上, 23 (1952), 165

## 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

(昭和 28 年 10 月本会講演大会にて講演)

井樋田 睦\*・川野 穰\*・土田正治\*・後藤静男\*

### DETERMINATION OF METALLIC ALUMINIUM, ALUMINA AND ALUMINIUM NITRIDE IN STEEL

*Mutsumi Ihida, Atsushi Kawano, Shoji Tsuchida and Shizuo Goto*

## Synopsis:

When 1g of steel (Al content < 0.2%) is dissolved with 20cc of dilute  $H_2SO_4$  (1+9) and 5cc of  $H_2O_2$  (30%) metallic Al and AlN in steel dissolve completely simultaneously with iron matrix, while  $Al_2O_3$  remains in residue. According to Beeghly's research, AlN in steel is not dissolved at all with Ester-Halogen reagents and is found quantitatively in the residue.

The authors, on the basis of these properties, have determined metallic Al, AlN and  $Al_2O_3$  in steel separately.

It requires about three hours in case of applying this method and the results obtained have shown good reproducibility. Then, some investigations applying this determination method, have been made on metallic Al,  $Al_2O_3$  and AlN in Thomas steel.

## 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，その確実な定量法が久しく要望されていた。鋼中のアルミニウム，或はアルミナ，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3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。

尙此の分析法を用い，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も二，三検討した。これ等の結果を報告する。

## II. 分析操作及び装置

分析操作の詳細及び装置の一部は既に報告してある(本会第 46 回講演大会講演大要<sup>1)</sup>)ので重複を避け本報告にはその要旨だけを述べる。

## (1) 窒化アルミニウム (AlN)

H. F. Beeghly<sup>2)</sup> の方法に進じたものである。

試料に臭素及び醋酸メチルを加えて約 70°C でこれ等の溶媒を還流し乍ら分解し，グーチ増焔で吸引濾過し，醋酸メチルで洗滌する。残渣を乾燥後塩酸中で数分加熱

日本鋼管 K.K., 川崎製鐵所. 技術研究所

処理して水蒸気蒸溜装置に移し、苛性ソーダ溶液を加えて蒸溜し、蒸溜液中にネスラー試薬を加えて窒素量を比色定量し  $AIN\%$  を算出する。

(2) 金属アルミニウム (Met. Al)

試料を稀硫酸で加熱溶解し、過酸化水素水を加えて鉄等を酸化して、濾紙バルブを加え緻密な濾紙で濾過洗滌する。残渣はアルミナ定量のため保存して置く。濾液は磁気水銀陰極電解装置で電解して鉄等を除去し、オキシソルホン酸水溶液及び緩衝液を加え、アルミニウム-オキシソルホン塩を生成させ、クロロホルムで抽出してその中の Al を比色定量する。これより別に求めた  $AIN$  の Al 換算値を差し引いて Met. Al とする\*。

(3) アルミナ ( $Al_2O_3$ )

上述の Met. Al 定量途中の残渣を白金坩堝中で炭酸ソーダを加えて熔融する。熔塊を温湯で溶かし、エチルアルコール 1 滴を加え弱く煮沸し、緻密な濾紙で濾過洗滌する。濾液を硫酸又は塩酸酸性となし、以下 Met. Al の場合と同様にしてオキシソルホン比色法によりその中の  $Al_2O_3$  を定量する。

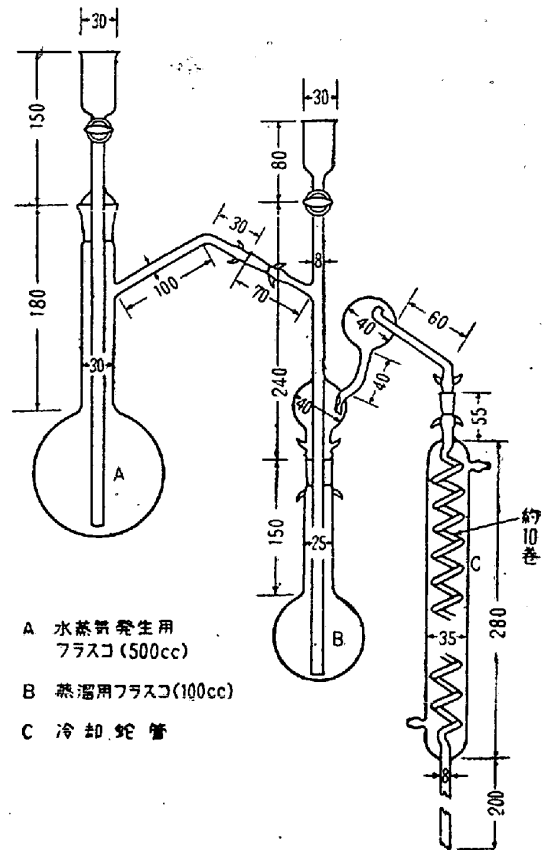
以上三者分離定量法の要旨を述べたが、窒化アルミニウム中の窒素定量の際に用いる水蒸気蒸溜装置<sup>3)</sup>は比色法による鋼中窒素迅速分析用のもので第 1 図に示す様なものである。又金属アルミニウムの定量の際に用いる磁気水銀陰極電解装置は第 2 図に示す。オキシソルホンによる微量アルミ分析の詳細は文献<sup>4)</sup>を参照されたい。

III. 分析法確立迄の経過

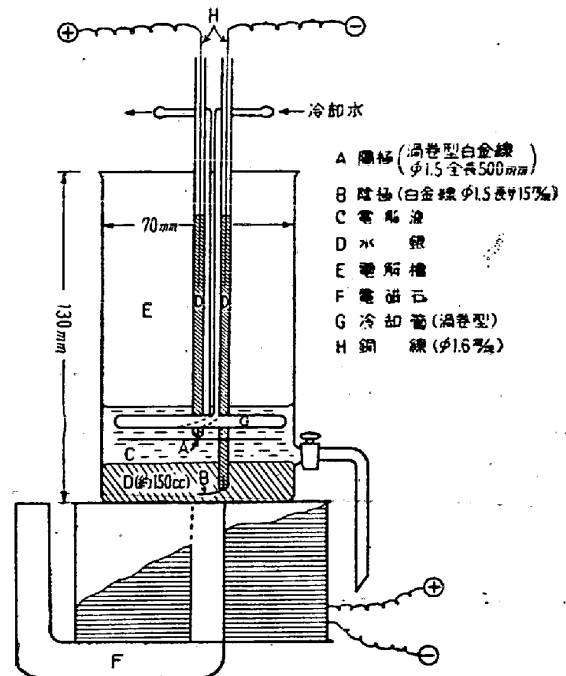
(1) 窒化アルミニウムの分子式に就いて

窒化アルミニウム中の窒素を定量して窒化アルミニウムの量を決定するためには、その分子式を知らなければならない。一般には  $AIN$  として知られているが、此の点に些か疑問を持ったので、代表的な無機化学の本<sup>5)</sup>を調べて見た処、他の金属、例えば Fe, Cr, Ti, Si 等の窒化物は何れも 2 又はそれ以上の化合物が認められているにも拘らず、アルミニウムと窒素との化合物は  $AIN$  しか認められていない。特に文献<sup>6)</sup>には  $AIN$  に関する熱力学のデータや分子容の測定値に就いても記載されており、更に X 線による構造分析の結果  $AIN$  は六方晶形で Al と N の原子が交互に分配していること等が述べられている。又 H. F. Beeghly<sup>2)</sup>によればエステルハロゲン試薬で鋼試料から抽出された窒化アルミニウムは合成による窒化アルミニウムと X 線回折上の記録が全く同じで

\* 講演大要には  $AIN$  の補正を書き落していたが、此の補正は必ず必要であるので附記して頂き度い。



第 1 図 水蒸気蒸溜装置



第 2 図 磁気水銀陰極電解装置

あることが述べられている。

従つて窒化アルミニウムの分子式を  $AIN$  としても差支へはないと思われる。

(2)  $AIN$  分析法に就いて

a. 文献の展望

鋼中 AlN の分析法には今迄に二つの報告があるようである。

H. F. Beeghly<sup>2)</sup>の方法の原理は、地鉄を溶解し、AlN を溶解しない試薬(エステル・ハロゲン)で試料を分解し、残渣中に AlN を残すことにある。AlN<sub>2</sub>はアルカリに易溶で、その中の窒素はアンモニウム塩に変るから、此の残渣を塩酸で分解した後アルカリを加えて蒸溜すれば、アンモニアとして抽出可能であり、之にネスラー試薬を加えて比色定量を行う。之に対し K. Born u. W. Koch<sup>3)</sup>の方法による原理は、試料を電解液中で電解すれば AlN は非金属介在物と一緒に残渣中に残り、此の残渣中に残り、残渣を稀硫酸で分解し、アルカリを加えて蒸溜し、前と同様に窒素をアンモニアとして抽出し比色又は滴定することによつて定量するのである。彼等は此の方法による AlN の分析結果が H. F. Beeghly のエステル・ハロゲン法の結果とよく一致することを例を挙げて証明している。

著者等が先に行つた実験<sup>4)</sup>によつても AlN は稀酸で煮沸しても難溶であり、それが電解液に不溶で残渣中に定量的に存在することは当然考えられることである。

電解法による方法も今後検討の予定であるが、この両方法による分析結果が一致するならば、エステル・ハロゲン法が簡便に出来るので先ず此の方法によつて検討を行つた。

b. Beeghly によるエステル・ハロゲン法の検討

Beeghly の報告には若干の疑問もあつたので此の方法を確認するために次の諸点の検討を行つた。

(i) 合成 AlN による検討

窒素気流中 1200°C で粉末アルミニウムから合成した AlN (29.0% N) の一定量を秤取してエステル・ハロゲン(醋酸メチル 45cc 臭素 9cc) で3時間加熱溶解し残渣をアルカリ蒸溜して AlN が残渣中に定量的に残るか否かを試験した。その結果は第1表に示す。

第1表 合成 AlN のエステル・ハロゲンによる溶解試験

秤取 AlN (mg)	AlN 中の N (mg)	エステルハロゲン残渣中の N (mg)	回収率 (%)	回収率平均 (%)
3.91	1.134	1.17	103.2	99.8
5.47	1.587	1.53	96.4	

第1表から、AlN はエステル・ハロゲンには不溶で、残渣中に残り之より完全に定量されることが分る。

(ii) 窒化鉄残存の懸念に就いて

エステル・ハロゲン残渣中に窒化鉄が残ると AlN の結果を高くするから之が残るかどうかを試験した。即ち Al を含まないトーマス溶鋼に Al を多量に溶解し、大部分の窒素を AlN として固定した試料と Al を加えない試料とを採取し、その中の全窒素及びエステル・ハロゲン残渣中の窒素を比較した。その結果は第2表に示す通りである。

第2表 Al を溶解した試料と、しない試料中の全窒素とエステル・ハロゲン残渣中の窒素の比較

試料番號	全 Al%	エステルハロゲン残渣中の N%	全 N%	(エステルハロゲン残渣中の N/全 N) × 100
1*	0.007	0.0000	0.0104	0
2	0.237	0.0082	0.0103	79.6
3	0.456	0.0081	0.0090	90.0
4	0.863	0.0087	0.0100	87.0
5	1.076	0.0077	0.0091	84.6

\* Al は加えない。試料は全部同一溶鋼である。

全窒素は Al を加えても加えなくても殆んど増減はないが、エステル・ハロゲン残渣中の窒素は Al を加えない試料1に於ては全然定量されず、2以下の試料では全窒素の 80~90% が定量されている。試料1の窒素は全部窒化鉄として存在していると考えられるので窒化鉄がエステル・ハロゲン残渣中に残る懸念はないことが分る。

(iii) 本法の再現性

此の方法の再現性は極めて優れており、又 AlN の窒素として 0.0002~0.0003% 程度の微量でもかなり精確に捕捉出来る。その一例を第3表に示す。

第3表 鋼中 AlN の分析例  
試料：平爐鋼

試料番號	エステルハロゲン残渣中の N%
1	0.0025
	0.0025
2	0.0018
	0.0017
3	0.0028
	0.0029
4	0.0027
	0.0027
5	0.0022
	0.0024
6	0.0026
	0.0026
7	0.0001
	0.0002

(3) Met. Al, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 分析法に就いて

a. 溶解酸(稀硫酸+過酸化水素水)に対する AlN の

## 溶解度

従来行われていた酸溶解法による鋼中の Al, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の分離定量には, AlN の影響は全然考慮されていなかった。

一般に AlN は, 先に述べた様にアルカリには易溶であるが, 酸には難溶である。従つて之等の分析に使用する溶解酸に, AlN がどのような溶解性を示すかを十分検討する必要がある。之を知る為に著者等は合成した AlN と実際試料の両者に就いて検討を加えた。

## (i) 合成 AlN の場合

一定量の AlN を秤取して, 実際の場合と出素のだけ条件(溶解時間, 洗滌回数等)を一定にする為に, AlN を含まない鋼 1g と混ぜて稀硫酸で溶解し, 次いで過酸化水素水で鉄等を酸化して濾過洗滌後その残渣についてアルカリ蒸溜を行い, その中の窒素を定量した。溶解酸に不溶の AlN があれば, これはアルカリに易溶であるから分解され, その中の窒素はアンモニアとして蒸溜される筈である。その結果は第4表の様に可成りの AlN が残留している事が分る。然し鋼中には此の様に多量の AlN が存在するとは考えられないので, AlN の量が少ければ完全に溶解する事も考えられる。

第4表 合成 AlN の溶解酸不溶部分の定量

秤取 AlN, g	不溶 AlN, g	不溶部分, %
0.0050	0.0027	54.00
0.0098	0.0052	53.06

## (ii) 鋼試料の場合

供試料のうち, 二試料はアルミニウムでキルドした塩基性平炉鋼であり, 他の二試料は一般に平炉鋼より窒素含有量の高いトーマス溶鋼に特に通常のキルド鋼よりも多量の Al を溶解した試料である。合成 AlN の場合と全く同じ様に操作して不溶の AlN を定量した。その結果は第5表に示す様に不溶 AlN は全然見られなかった。

第5表 アルミキルド鋼中 AlN の溶解酸に對する不溶解部分の定量

鋼種	全 Al%	全 N%	AlN%	酸不溶解 AlN
鹽基性平爐鋼	0.029	0.0051	0.0073	0
"	0.027	0.0052	0.0053	0
トーマス鋼	0.177	0.0098	0.0229	0
"	0.147	0.0128	0.0293	0

著者等の前の報告<sup>9)</sup>では Al 溶解量が 0.2% 以下の鋼(0.5g)ならば, 稀硫酸(10cc)で溶解すると地鉄溶解と同時に全窒化物は完全に溶解するが, 0.5%~2.0%と

増加するにつれ不溶の形で残る AlN が増加すると述べた。然し第2表及び後述の第8表の結果から全 Al が 0.2% 位でもその中の窒素は大部分 AlN に變つておりそれ以上 Al を加えても AlN は殆んど増大していない。従つて 0.5% 以上でも, Al 溶解量の多い程稀硫酸に不溶の AlN が多ければ, AlN が難溶であるためばかりでは説明がつかなくなつた。結局 Al 含量が高くなると, AlN が Al 又は Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に包まれて稀酸に溶解し難い状態に置れることも原因していると考えられる。

尚第5表の試料溶解に稀硫酸と過酸化水素水を同時に用いたところ, 溶解は早かつたが AlN の多いトーマス鋼試料の残渣中に少量の AlN が残存していた。之は溶解時間が短いため, 肉眼では観察出来ない未溶解の AlN が尙残るためと考えられる。従つて溶解時間は多少長くても前述の方が安全である。

## b. Met. Al 定量時に於ける共存元素の分離に就いて

Met. Al は試料を酸又はエステル・ハロゲンによつて溶解した濾液からオキシソル比色法に準じて定量するのであるが, Al は予め鉄その他の共存する妨害元素から分離しておかねばならない。この分離のため著者等は以前に於ては, 試料を塩酸で溶解し硝酸で酸化した後濾別してその濾液に就いて常法によりエーテル分離を経て苛性ソーダ分離を行い, アルミン酸ソーダとして濾液中に溶存する Al をオキシソル比色法によつて定量していた。然し此の分離操作は煩雜である上に苛性ソーダの使用によつて, 此の試薬自体に存在する Al と, 硝子器具が次第に侵蝕されて溶出する Al とによつて空実験値が比較的高く鋼中の微量の Al を定量する時は条件と器具とを厳密に選定しないと往々にしてばらつきを生じ, 困惑していた。此の様な不都合を解決する目的で磁気水銀陰極電解法<sup>9)10)11)</sup>を分離のために応用した所, 迅速で而も再現性に富んだ良結果を得る事が出来た。此の電解法の特色は強力な磁石の使用によつて, 直流モーターの原理に従い水銀と電解液とが互に反対の方向に自動的に廻転するため機械的攪拌装置の不必要なこと, 電解過程に生じたアマルガムが底部に吸引され電解液と接触する水銀は常に新しい面を露呈して電解時間を早めることである。著者等の実験結果からも, 講演大要記載の電解条件<sup>1)</sup>で行えば 1g の鉄は約 30 分で完全に電解分離出来る事が確認された。

c. 酸溶解法とエステル・ハロゲン溶解法による Met. Al, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の分離定量結果の比較

前述した通り酸溶解法では Met. Al と AlN が濾液に入り Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は残渣として残ると考えられる。一方エス

第6表 酸溶解法及びエステル・ハロゲン溶解法による Met. Al, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 分析結果の比較

試料 No.	鋼 種	酸 溶 解 法				エステルハロゲン溶解法			
		濾液中の Al% (AIN+ Met. Al)	AINのAl 換算値 %	Met. Al%	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> % (残渣より)	Met. Al% (濾液より)	残渣中の Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> % (AIN+ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	AINの Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 換算値 %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %
1	鹽 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

表中の%は何れも鋼試料に対するものである。

テル・ハロゲンで溶解すると Met. Al のみが濾液中に入り、AIN と Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は残渣中に残る。そうすると、別に AIN を定量し、此の部分を補正すれば、両方法による定量値は一致する筈である。此の様な考察の下にエステルハロゲンで溶解し、その残渣及び溶液の两部分に就いてその中の Al を定量した。此の場合、試料溶解後濾別するに当り、アスベストを使用する事は出来ないので、緻密な濾紙で吸引濾過した。又濾液中の多量の鉄から Al を分離する為に磁気水銀陰極電解法を採用したが、電解条件を一定にするため次の様な操作を行った。

即ち濾液及び洗液を 400cc 長形ビーカーに受け、砂浴上で加熱して大部分の臭素及び醋酸メチルを揮散させ 1+9 稀硫酸 20cc を加えて加熱し乍ら 30% 過酸化水素水 10~15cc を徐々に加えて残余の臭素を揮散させる。引続き硫酸白煙の出迄加熱を続けた後、熱源からおろして冷却し水を加えて溶解してから濾過する。以下前述の通り電解した後比色定量した。

以上のようにして、酸溶解法とエステル・ハロゲン溶解法を用い、別に求めた AIN の換算値を補正して Met. Al, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の定量結果を比較した。その結果を第6表に示す。

この第6表の結果は本法の妥当性を裏づけるものとして非常に興味深く、重要なデータである。即ち酸溶解法エステル・ハロゲン溶解法の何れによつても分析結果は良く一致している。よつて実際の操作では酸溶解法が容易であるので此の新法を採用した訳である。然し尙 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 分析法には多少の問題はあろうかと思われる。即ち Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 又は Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を含むシリケートはその微粒の程度によつては酸に一部溶解し、従つて真の値より Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は低く Met. A. は高くなる可能性もあるからである。然し上

述の実験結果から、酸溶解法とエステル・ハロゲン溶解法の間には差は認められず、少くとも Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に関する限りは両溶解法は全く同じ性質を持つものと考えられる。同時に又従来の諸方法による Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 分析値の差異が、その溶解試薬に対する AIN の溶解不溶解の差異に基くものであるという可能性も十分考えられる。之等の点は未解決であるが後日検討するつもりである。

#### d. 本法の再現性に就いて

分析結果の正当性は第6表の結果からも一応分るが、尙念のため此の方法による再現性に就いて検討した。結果を第7表に示す。表中同一試料の上段下段は夫々異なつた日に実験した値である。

第7表 酸溶解法による Met. Al, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 定量値の再現性

試料 No.	鋼 種	濾液中の Al% (Met. Al +AIN)	AINのAl 換算値 %	Met. Al%	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> % (残渣より)
1	鹽 基 性 平 爐 鋼	0.015	0.003	0.012	0.018
		0.014		0.011	0.017
2	〃	0.036	0.005	0.031	0.015
		0.035		0.030	0.015
3	〃	0.028	0.004	0.024	0.009
		0.028		0.024	0.009
4	トーマス鋼	0.057	0.003	0.054	0.007
		0.058		0.055	0.008
5	〃	0.032	0.001	0.031	0.007
		0.033		0.032	0.007
6	〃	0.030	0.001	0.029	0.007
		0.031		0.030	0.008

表中の%は何れも鋼試料に対するものである。

上表の結果から再現性は良好であり充分信頼出来る方法である。

尙本分析法は炭素鋼に就いて行つたものであつて、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。

#### IV. トーマス鋼中の AlN

熔鋼を Al で脱酸する時、Al 量の増加と共に AlN の量がどう変化するか、フェロシリコンで脱酸する時、窒化シリコンを生じその影響がどうであるか、更に又 AlN が熱処理によつてどの様な変化をするかという様な事は製鋼上にも重要な問題であり又試料の採取法にも密接な関係があると思われるので、二三のトーマス熔鋼試料に就いて之等の問題を検討した。以下順を追つて夫等の結果を述べる。

##### (1) Al 量と AlN の関係

普通トーマス鋼を脱酸するために溶鋼に加える Al の量は、出鋼の量に対して約 0.2% 以下であるので之に準じて試料を調製した。即ち造塊時、スプーンに Al 線を種々の量入れておき、別のスプーンで上から熔鋼を注ぎ、少し振盪してから約 3kg の鑄型に移し空冷した。此の試料に用いたトーマス鋼の化学組成は第 8 表に示すようなものである。

第 8 表 供試料の化学組成  
鋼種：トーマス鋼（リムド鋼）

化学成分	%	化学成分	%
C	0.06~0.08	S	0.024~0.025
Si	<0.03	Cu	0.10~0.12
Mn	0.30~0.45	Cr	約 0.03
P	0.045~0.065		

このようにして調製した試料の数ヶ所にドリルで穴を

第 9 表 溶解 Al 量の變化に基く各成分の變化

試料番號	全 Al%	Met. Al%	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	全 Si%	SiO <sub>2</sub> ** %	AlN として *** の N%	全 N%	AlN としての N / 全 N × 100
A-1*	0.011	0.002	0.016	0.01	0.003	0	0.009	0
A-2	0.027	0.005	0.041	0.01	tr	0	0.009	0
A-3	0.044	0.012	0.061	0.01	0.001	0.0001	0.009	1.1
A-4	0.090	0.036	0.090	tr	tr	0.0021	0.010	21.9
A-5	0.177	0.080	0.139	0.02	0.001	0.0078	0.010	79.6

\*.....Al を加えない。

\*\*.....酸法による非金属介在物定量法による。

\*\*\*.....2 回の平均値であるが 2 回共極めて良く一致していた。

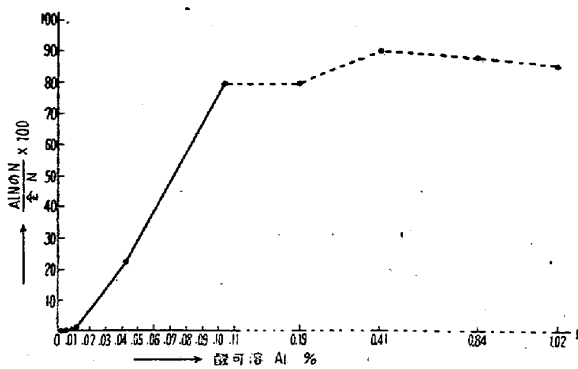
あけ、削り試料を作り、第 9 表で示す諸成分を分析した。尙 Al 含量 0.2% 以上の Al と AlN の関係は第 2 表に既に示した。

通常のキルド鋼よりも Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が非常に高いのは通常のキルド鋼では出鋼時に Al を加えるので熔鋼の温度が高く又攪拌も十分行われる為 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の大部分が浮上するのに比べ、本試料では急冷されて速かに凝固し Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が浮上しないためである。従つて加えた Al は殆んど全部試料中に留まると考えられる。

A-1~A-3 迄の試料では試料内部に気泡巣が見られるが A-4 では少く A-5 では殆んどなかつた。全 Si 及び SiO<sub>2</sub> を分析したのほ次に述べる Si の影響を調べる参考に供するためである。全 N% は Al 量が増しても殆んど差はなく、又第 2 表では Al 量が 0.2% 以上増加しても差がなかつたので、Al を加えても加えなくても全窒素量には殆んど差がないと考えて良いと思う。AlN は A-3 から出現し、A-5 では全窒素の約 80% が此の形で存在する。

前にも述べた通り、このような試料採取法では試料が急速に凝固するので実際の脱酸鋼とは少し異なる懸念はあるが、第 2 表と第 9 表の結果から Al と AlN の関係を第 3 図で比較することにした。但し Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を考慮外におくために Al としては酸に可溶の Al (Met. Al と AlN としての Al の含量) を取り、又第 2 表と第 9 表の試料は同種であるが別個のものなので、同一図で比較するために AlN の代わりに (AlN の N / 全 N) × 100 (即ち窒素の固定率と考えられる) を取つてある。

第 3 図から分るように AlN は酸可溶 Al 0.01% 以上から出現し、0.10% で全窒素の約 80% が AlN として存在し、夫以上 Al が増加しても AlN の増加は殆んど見られない。尙その後同様な試料採取法で取つたアルミキルド鋼 (但し Al は出鋼の時に加え試料採取時に加



第 3 圖

酸可溶 Al と(AIN の N/全N)×100との関係

えない)に就いて検討した結果第3図と殆んど同じ傾向を示すことが分つた。

(2) 窒化シリコンの影響

脱酸剤として Al と同時にフェロシリコンが加えられることが多いが、フェロシリコンを加えると AIN の外に窒化シリコンの生成が考えられる。窒化シリコンは SiN, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Si<sub>2</sub>N<sub>3</sub><sup>6)</sup> 等が知られている。然し Si は脱窒力が非常に小さいという報告もある<sup>12)</sup>。

何れにしてもシリコンが AIN 分析に影響があか否かを確める必要がある。

著者等はトーマス熔鋼にフェロシリコンのみ及び (フェロシリコン+Al) を溶解した試料を作り、その両者の各成分を比較して Si の影響を調べた。試料の製作は Al 添加の場合と同様であるが両者同一試料を取り得なかつたので成分の似た同種の熔鋼を利用した。

実験の結果は第 10 表に示す。

C 試料は Al を加えずフェロシリコンのみ量を変えて

溶解した試料であり、B 試料はフェロシリコンをほぼ一定に、Al を量を変えて加えたものである。B 試料の全 Si の変動は熔鋼をスプーンに一定量取ることが難しいため生じたものと思われる。通常フェロシリコンと Al で脱酸した社製鋼の全 Si は 0.09~0.15% である。(フェロシリコン+Al) で脱酸した B 試料では SiO<sub>2</sub> が殆んどない。エステル・ハロゲン残渣中の窒素は、C 試料では明らかにフェロシリコンの量と共に漸増している。之は当然 AIN と同様な性質、即ちエステル・ハロゲンには不溶でアルカリには可溶な窒化物の存在を予想させる。

然し C 試料ではフェロシリコンの増加と共に Al も増加しているから、フェロシリコン中に Al が不純物として含まれていることが分る。この Al が鋼中の窒素と反応し、AIN を生ずるのか、又微量ながら本当に窒化シリコンを生じその或る形のものエステル・ハロゲンに対し同様な性質を示すのかは量が少いので今の所明瞭ではない。

何れにしろその量は社製のアルミ・シリコン脱酸鋼の程度では非常に微量で Met. Al, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 分析法の精度より一桁下であり、殆んど問題にはならない様である。

然し Si 含量の高い鋼の場合には一考の余地があると思ふ。又 B 試料で Al 丈脱酸した場合(第 9 表)と全く同様な傾向を示し、この程度の Si 量ではその影響は全然見られない。

(3) 熱処理の影響

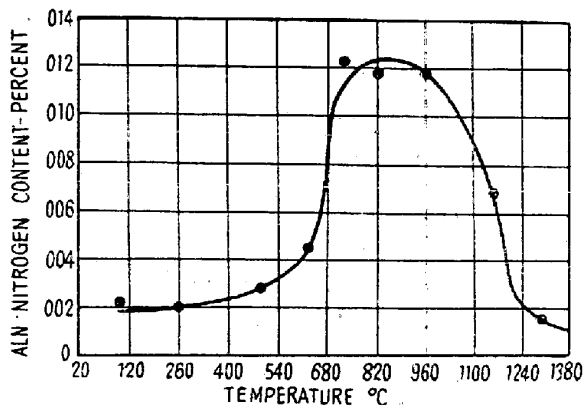
鋼中の AIN は熱処理によつて非常に影響されること( H. F. Beeghly<sup>2)13)</sup> やその他の人<sup>7)</sup> によつても知ら

第 10 表 フェロシリコン溶解に基く各成分の變化

試料	全 Al%	酸可溶 Al %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	全 Si%	SiO <sub>2</sub> %	エステルハロゲン 残渣中の N%	全 N%
フェロシリコン入	C-1*	0.008	0.005	0.006	0.01	0.0001	0.014
	C-2	0.012	0.009	0.006	0.03	0.0002	0.013
	C-3	0.009	0.008	0.002	0.02	0.0002	0.012
	C-4	0.017	0.011	0.011	0.10	0.0003	0.014
	C-5	0.024	0.016	0.014	0.40	0.0004	0.013
リアルコン入りフェロシリ	B-1**	0.009	0.005	0.007	0.03	0.0001	0.012
	B-2	0.025	0.019	0.011	0.03	0	0.013
	B-3	0.034	0.012	0.041	0.07	0.0001	0.013
	B-4	0.055	0.007	0.090	0.05	0	0.012
	B-5	0.147	0.100	0.089	0.08	0	0.0100

\* \*\*.....脱酸剤を加えない。

\*\*\*.....2 回の平均値であるが 2 面共極めてよく一致していた。

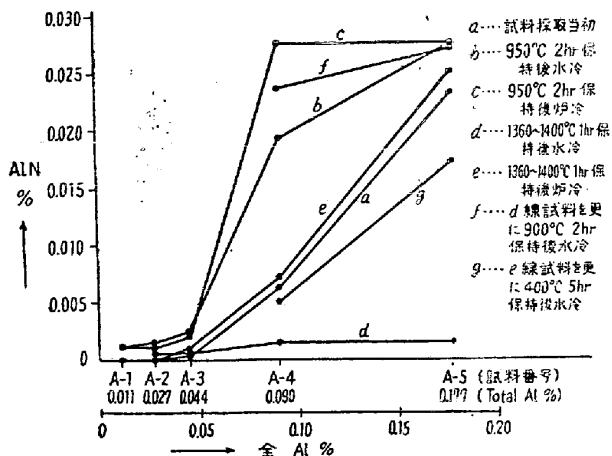


第4圖 種々の温度で1時間加熱後水中急冷した試料中のAlNのN% (H. F. Beeghly)

れている。H. F. Beeghly の実験結果は最近良く引用されるのでその一つを参考迄に第4図に示しておく。

この様に大きな影響があるとすれば試料の熱的な歴史を十分知つて置かねばならない。特に熔鋼の試料採取の場合にはその冷却法が問題であり、それに関連して鑄型の材質や大きさによつても AlN の変化が予想される。

著者等は前述のA試料(第9表参照)に就いてAlNが熱処理によつて何う変るかを実験してみた。その結果を一括して第5図に示す。



第5圖 熱処理による鋼中 AlN の變化 (試料: トーマス鋼)

試料は何れも電気マッフル炉で加熱したが、Alの少ないA-2, A-3では全窒素量が多少増量していた。Alの多いA-4, A-5では熱処理前後とも殆んど変化がなかつた。之はA-2, A-3では試料の内部に気泡の巣がかなりあり、A-4, A-5にはない点から、A-2, A-3は空气中で加熱されることにより内部が窒化されたためと考えられる。

第5図から分る様に約950°Cで2時間加熱後水中急冷した試料(b線)と炉冷した試料(c線)中のAlNは

何れも増加し、特にA-4試料(T.Al約0.09%)ではその変化が顕著である。そして熱処理による増量は両方法良く似ている。唯A-4試料では両者に若干の差異が見られるので再度分析を行つたが両回とも全く同一結果を与え分析上の間違いではない。

1360~1400°Cに1時間保持後水中急冷した試料(d線)と炉冷した試料(e線)の間には大きな差異が認められる。水中急冷した試料(d線)ではAlNは殆んど消失し、炉冷の試料(e線)では熱処理前と殆んど変わらない。文献<sup>2)</sup>によれば純粋なAlNは1400°C以上で分解するとされているから、鋼中のAlNも同様な性質を示すのであろう。水中急冷した試料(d線)は結局この状態のものである。一方炉冷すると(e線)温度の下降と共に再びAlNが出現し、又比較的低温では反応速度が遅くなり、この冷却速度に応じて常温迄残存するものと考えられる。そして此の炉冷試料(e線)は約1450°Cの熔鋼を鑄型(約2kg)に採取し空冷した熱処理前の試料(a線)と、AlNの生成に関しては殆んど同じ条件であつたことが考えられる。

次に1360~1400°Cより急水冷し、AlNの殆んど消失した試料(d線)の中、A-4(T.Al約0.09%)、A-5(T.Al約0.18%)に就いて更に約900°Cに2時間保持後水冷し、その中のAlNを定量すると(f線)、再びAlNは出現し而もその量は最初の試料を約950°C2時間保持後水冷及び炉冷した試料(b及びc線)と殆んど同じである。又1360~1400°Cより炉冷したもの(e線)は試料採取当初のもの(a線)とAlNが殆んど同じであると前述したが、この試料を更に約400°Cで5時間保持後水冷してみたところAlNは減少していた(g線)。即ち比較的低温に長く保持するとAlNは減少することが分る。

以上の結果を総合すると、温度とAlNの量との関係はH. F. Beeghly<sup>2)</sup>の結果と全く一致している。そして更に熱処理によつて一度消失又は増加したAlNも再び熱処理を施すことによつて前回の熱処理とは殆んど無関係に再現又は消失させることが出来るようである。即ちAlNは熱処理によつてその量を調節することが可能である様に思われる。

又AlNは同じ熔鋼から造られた鋼でも製品になる迄の各段階によつて異なることが当然予想される。

## V. 總 括

鋼(Al含量0.2%以下)1gを稀硫酸(1+9)20ccで溶解し過酸化水素水(30%)5ccで酸化する時は鋼中



の Met. Al, AlN は定量的に溶解し，又一方  $Al_2O_3$  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，鋼中の Met. Al,  $Al_2O_3$ , AlN 三者の分離定量法を確立した。検討した諸点を要約すると次の通りである。

(1) エステル・ハロゲン法による鋼中 AlN の定量法は操作も比較的簡単であり正確度，再現性共に良好である。

(2) AlN は稀酸には難溶でありその量が多い時は地鉄と同時に全部を溶解することは困難である。然し Al 含量 0.2% 以下の場合には AlN の溶解は完全であり，通常のアルミキルド鋼ならその中の AlN は完全に溶解すると考えて差支えない。

(3) 鋼を上述の溶解酸に溶解する時は，その中の Met. Al, AlN は溶液中に  $Al_2O_3$  は残渣中に残る。一方エステル・ハロゲンに溶解する時は，Met. Al だけが溶液の中に入り，AlN,  $Al_2O_3$  は残渣中に残る管である。AlN の換算値を補正して，両溶解法によつて求めた Met. Al  $Al_2O_3$  分析値は極めて良好な一致を示し，上述の見解の正当なことを確認出来た。

(4) 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。

(5) 本分析法を応用し社製トーマス鋼にて二三の検討を行つた。即ち著者等の試料採取法では鋼中の AlN は酸可溶 Al (Met. Al + AlN の Al) 0.01% から出現し 0.10% で最大に達する。アルミニウムと同時に脱酸剤として加えられるシリコンの窒化物の影響は量が少いため明瞭でないが，あつても分析値が一桁下であり当社の製品では問題にならなかつた。又 AlN は熱処理によつてその量の変る事が知られているので之等の試料を種々熱処理した処，その中の AlN は非常な変化を示し而も前回の熱処理には殆んど無関係であつた。此の事実から

AlN の試料採取には，熱的条件を十分考慮しなければならない。

本研究を遂行するに当り，当研究所長菊池博士，化学研究課原田課長，高野係長に終始御指導御検討を願いました。又試料採取に終始御協力下された製鋼二課水井技師，実験を援助された技研堤技師に厚く御礼申し上げます。

#### 文 献

- 1) 井樋田，川野，土田，後藤：鐵と鋼，39 (昭23)，No.8，921
  - 2) H. F. Beeghly: Anal. Chem., 21 (1949)，1513
  - 3) 高野，井樋田，堤：金屬學會昭和 26 年秋季神戸大會にて講演
  - 4) 高野，川野：日本鐵鋼協會第 43 回講演大會講演大要録 p. 145
  - 5) Ullmann; Enzyklopadie der technischen Chemie 277
  - 6) J. W. Mellor; Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry Vol. III 111
  - 7) K. Born u. W. Koch: Stahl u. Eisen 72 (1952) 1268
  - 8) 高野，井樋田，後藤：金屬學會昭和 26 年秋季神戸大會分科會にて講演，金屬學會誌投稿中
  - 9) E. J. Center, R. C. Overbeck and D. L. Chace: Anal. Chem. 23 (1951) 1134
  - 10) 桐山，岸：學振 19 委—2469
  - 11) 神森：學振 19 委—2790
  - 12) S. Feigenbaum and J. H. Engian: Iron Age, June. 30 (1949) 52
  - 13) H. F. Beeghly: Anal. Chem. 24 (1952) 1095
- (昭. 29—1 月寄稿)