

Table 1

Name	Methods	Nos. of Analyst	Nos. of Sample	Nos. of Analysis	Content (%)	Allowable errors.
C	JIS Combustion method	5	23	217	0.14 ~ 0.80	$\pm [0.002 + (0.042 \times C \%)]$
Si	JIS Galvometric method	6	26	216	0.01 ~ 4.73	$\pm [0.008 + (0.010 \times Si \%)]$
	JIS Photometric method	4	12	102	0.005 ~ 0.23	$\pm [0.002 + (0.044 \times Si \%)]$
Mn	JIS Bi Volumetric method	2	17	138	0.28 ~ 1.34	$\pm [0.006 + (0.020 \times Mn \%)]$
	JIS Photometric method	5	20	327	0.05 ~ 0.96	$\pm [0.002 + (0.032 \times Mn \%)]$
P	JIS Volumetric method	5	46	393	0.009 ~ 0.150	$\pm [0.001 + (0.080 \times P \%)]$
S	JIS Combustion method	4	24	253	0.012 ~ 0.031	$\pm [0.003 + (0.010 \times S \%)]$
Cu	JIS Volumetric method	2	25	207	0.065 ~ 0.389	$\pm [0.002 + (0.035 \times Cu \%)]$
	JIS Photometric method	4	8	59	0.045 ~ 0.336	$\pm [0.001 + (0.032 \times Cu \%)]$
Ni	JIS Photometric method	4	18	114	0.022 ~ 0.091	$\pm [0.001 + (0.090 \times Ni \%)]$
Cr	JIS Photometric method	3	16	133	0.010 ~ 0.053	$\pm [0.001 + (0.10 \times Cr \%)]$
Al	JIS Photometric method	3	29	250	0.002 ~ 0.053	$\pm [0.001 + (0.10 \times Al \%)]$
Sn	JIS Volumetric method	3	9	84	0.014 ~ 0.096	$\pm [0.001 + (0.054 \times Sn \%)]$
As	JIS Volumetric method	3	10	95	0.023 ~ 0.117	$\pm [0.001 + (0.040 \times As \%)]$

ム (容量法), チタン (リン酸チタン分離過酸化水素吸光光度法), バナジウム (容量法, ジフェニルアミン吸光光度法), モリブデン (硫シアン化モリブデン吸光光度法), コバルト (ニトロソ R 塩吸光光度法), タングステン (容量法, 硫シアン化タングステン吸光光度法) ならびにスラッグの各成分定量法についても目下未知試料分析を続行中であるので分析回数が 100 回を超えたら許容差を計算する予定である。

るいは酸分解を行わずに直接水蒸気蒸溜してもとめるかの方法が一般に行われている。しかし窒化ケイ素が生成している場合、これが酸またはアルカリに完全に溶けないため、これによつて定量することは困難とされている。筆者等は、鋼中における N と Si の平衡を研究中であるがこの目的のためには窒化ケイ素の分析を必要とする。そこでいろいろ試みたが、Beeghly 残渣を直接 NaOH で溶融する方法が良好な再現性を得たので報告する。

II. 分 析 法

これは成田貴一²⁾の原案にもとづいたものである。

試料に臭素および錯酸メチルを加え、約 70°C で溶媒を還流しながら分解し、グーテルツボで石綿を用い吸引口過し、錯酸メチルで十分洗い、残渣を約 105°C の空気浴で乾燥する。ここまでは Beeghly¹⁾の AlN 分析法と同じである。これを Fig. 1. に示した装置の鉄製ルツボに約 4g の粒状 NaOH とともに入れる。この時あらかじめ 3g 位の NaOH をルツボの底に敷き、その上に残渣を石綿とともに移し、上から残りの NaOH で覆うとよい。2 回目からは、ルツボの底に NaOH が残っているので、その上に残渣を入れこれを新しい NaOH で覆う。このルツボを図の鉄製円筒に入れて、ガラスキャップをかぶせ A ガスを流して器内の空気をほぼ

(60) 窒化ケイ素型窒素の分析方法

(鋼中の窒化ケイ素に関する研究— I)

Determination of Nitrogen in the Form of Silicon Nitride

(Study on silicon nitride in steel— I)

H. Miura, et alii.

京都大学工学部

工博 沢村 宏・工博 盛 利 貞

工 藤田清比古・工修〇三浦 春松

I. 緒 言

鋼中の化合物型窒素の定量は、H. F. Beeghly¹⁾の方法によるエステル-ハロゲン残渣を酸に溶解するか、あ

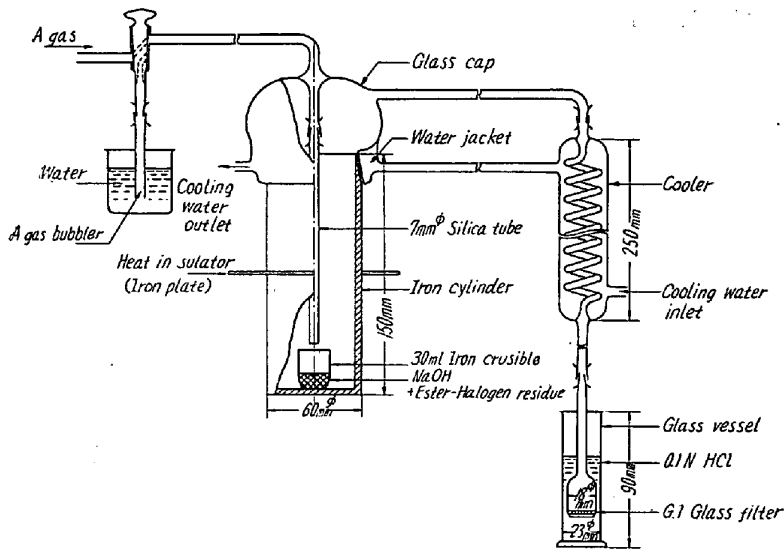


Fig. 1. Apparatus for determining nitrogen in ester-halogen residue.

置換する。この場合Aの流量が多いと石綿が飛び散るので注意する。置換がすめば冷却器およびキャップに水を流しながら円筒を底部からガスバーナーで徐々に加熱する。このときもAは100~200cc/mn程度流し続ける。流出したガスは冷却管の先につけたガラスフィルターを通して受器の0.1N HCl溶液20ml中に吸収させる。火力を次第に強くし約40分間加熱熔融後、火を引き受

器をさげ、冷却器およびガラスフィルターの部分を少量の水で洗い、これも受器の液に加える。受器の吸収液中のNH₃量を定量し、これより窒化ケイ素型Nを算出する。

筆者等は、NH₃の定量法としては他のいわゆる可溶性Nと同様に、NaOHでアルカリ性にして水蒸気蒸溜し、ネスラー試薬を用いて比色している。

なお以上の分析法は、AlNなど他のエステルハロゲン不溶性窒化物があれば同時に定量される。

III. 分析法決定の経過

窒化ケイ素が酸やアルカリに溶けるか溶けないかについてはTable 1²⁾³⁾⁶⁾に示したとおり研究者によつて結論がまちまちである。

その他 J. Vanstiphout 等³⁾や H. F. Beeghly⁴⁾⁵⁾は、これは鋼中の Si 含有量によつて異なり、0.2% 以下のときは酸、アルカリによく溶けるが、これ以上になると次第に溶けにくくなり、ついにはほとんど溶けないまゝになると述べている。また W. C. Leslie 等⁶⁾は窒化ケイ素が溶けるか、否かは析出状態によるといつている。そこで筆者等は試料中の窒化物の析出の状態をも考慮

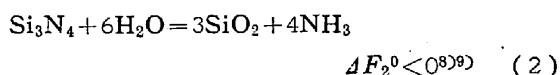
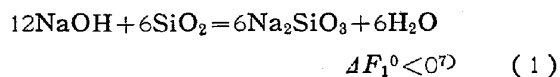
Table 1. Chemical behavior of silicon nitride.

	Acid	Alkali	Halogen	At elevated temperature
Pascal	Insol. in dil H ₂ SO ₄ . Slightly sol. in hot conc. H ₂ SO ₄	Decomposed to NH ₃ and N ₂ .		
Pigott	Insol. in HCl. Slightly Sol. in fuming H ₂ SO ₄ .	Insol.		
Jean	Slightly sol. in conc. H ₂ SO ₄ and HF.			Decomposed
Klinger-Koch	Sol. in mineral acids.		Decomposed by Cl ₂ gas over 200°C	
Kempf-Abresch	Sol. in H ₂ SO ₄ (1+4) or HCl (1+4)			
Recquet-Olette	Insol.	Insol. in hot alkaline solution.		Decomposed by Na ₂ O ₂ .
Beeghly	Slightly sol. in the case of low Si steel.	Slightly sol. in the case of low Si steel.	Insol. in Br ₂ -ester.	
Leslie-Carroll-Fisher	Slightly sol. in HCl. Sol in HCl+HF.			
Narita	Insol. in HF or H ₂ SO ₄ .	Slightly sol. in 50% NaOH solution.		Decomposed by NaOH.

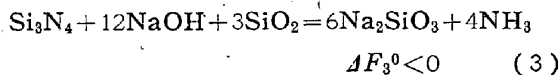
し、窒化ケイ素をエステル-ハロゲン法によつて分離できるという H. F. Beeghly¹⁴⁾¹⁵⁾の説を採用し、この残渣を成田²⁾の意見にしたがつて NaOH で溶融することにした。この場合の NH₃ 発生反応は次式のごときものと想像される。

(i) エステル-ハロゲン残渣中の SiO₂ が反応にあずかると考えた場合:

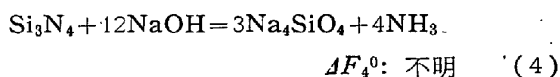
NaOH の溶融温度においては



(1) + (2);



(ii) SiO₂ を考えない場合



(i) および (ii) の反応の ΔF^0 の絶対値がわからないので、いずれの反応が NaOH の溶融時に起りやすいかは判断しがたいが NH₃ が発生することは想像できる。

なお、窒化ケイ素が Si₃N₄ であることは後でのべる。

つぎに Fig. 1 の装置でこの反応が定量的に完結する時間を知るために、十分窒化ケイ素が生成していることが予想される Fe-Si-N 純三元合金をブロム-エステルで溶解し、その残渣を NaOH で溶融し N 量を定量した。ただしこの三元合金は Table 2 の純鉄を原料として真空溶解を行い、金属 Si (99.7% Si) と電解鉄を窒化した窒化鉄 (9.4% N) および脱酸のために黒鉛電極を添加して真空鑄造したものである。Fig. 2 は NaOH 溶融後の保持時間と N 量との関係を示したものである。これによると 30 分ですでに一定値に達することが認められ

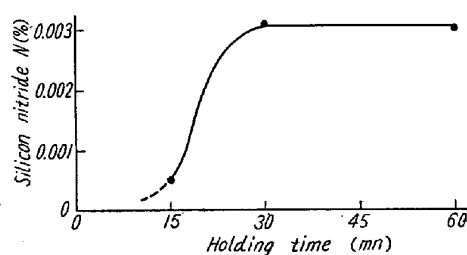


Fig. 2. Relation between the content of silicon nitride nitrogen extracted and the holding time.

Table 2. Analysis of pure iron (%)

C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Ti+V	Sol. Al	insol. Al	N	O	H
·030	·09	·013	·015	·007	·013	Tr	·004	·0058	·002	·002	·0045	·0185	·0002

Table 3. Result of determination of silicon nitride nitrogen in steel

Sample	%				Heat treatment	Silicon nitride N %
	C	Si	Al	ΣN		
No. 36	·018	3·09	·008	·0020	657°C × 20 h W. Q.	{ ·0013 } ·0013
					657°C × 30 h W. Q.	{ ·0019 } ·0018
					728°C × 5 h W. Q.	{ ·0016 } ·0016
					728°C × 10 h W. Q.	{ ·0017 } ·0015
					779°C 5 × h W. Q.	{ ·0013 } ·0013
					779°C × 10 h W. Q.	{ ·0011 } ·0011

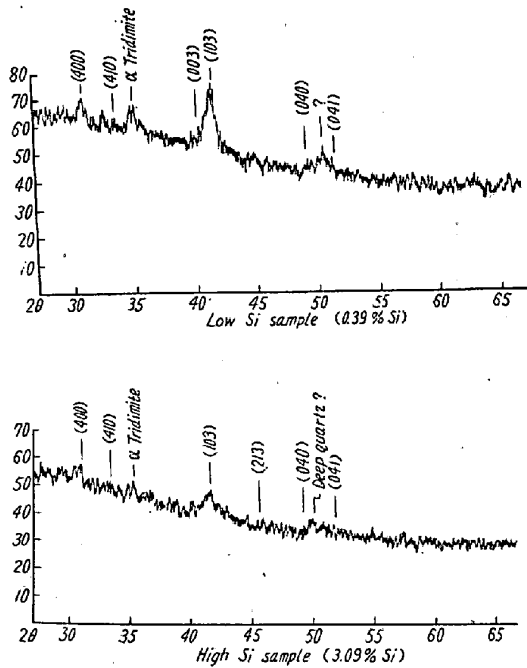


Photo. 1. Automatic recording X-ray powder pattern of Si₃N₄ extracted.

たが、安全側を取つて溶融時間を 40 分とした。

X 線解析を行う 目的でエステル-ハロゲン残渣を 1N NaOH 溶液で 10 分間煮沸させ、SiO₂ をとかし、窒化ケイ素を濃縮した。これを自記 X 線装置にかけたが、Si の低い試料、高い試料、いずれからも W. C. Leclie 等⁶⁾ のいう Si₃N₄ の存在を確認した。(Photo. 1 参照)

Table 3 に分析の例をあげる。同表からもわかるとおり、良好な再現性を示した。なお、空値は 0.000mgN であつた。しかし、本分析法は操作が比較的煩雑で、かつ長時間を要する欠点がある。

IV. 結 言

試料をエステル-ハロゲンで処理し、この残渣を NaOH で溶融し、生じた NH₃ を A ガスで追出してこれを 0.1 N HCl 液に吸収、定量する窒化ケイ素分析法を決定した。この方法は比較的長時間を要するが、再現性も良好で、空値も低値を示した。

本分析法は、正確には化合物型窒素の分析法であるから、他の窒化物の分析に応用できるはずである。

文 献

- 1) H. F. Beeghly: Anal. Chem., 21 (1949) 1513/1519
- 2) 成田貴一: 私信
- 3) P. Tyou, J. Vanstiphout et M. Lacomble: Rev. Universelle des Mines 9^e Série, 12 (1956) 1/12
- 4) H. F. Beeghly: Anal. Chem., 24(1952)1096/1100

- 5) H. F. Beeghly: *ibid.*, 24 (1952) 1713/1721
- 6) W. C. Leslie, K. G. Carroll and R. M. Fisher: Trans. A.I.M.E., 194 (1952) 204/206
- 7) J. W. Meller: A Comprehensive Treatise Inorganic and Theoretical Chemistry (1922), Vol. II, 508/509
- 8) N. S. Corney and E. T. Turkdogan: J. Iron and Steel Inst., 180 (1955) 344/348.
- 9) A.I.M.E.: Basic Open Hearth Steelmaking (1951) 571/573

(61) 含弗鋼滓中の硫黄定量法について

(燃焼法—キレート滴定法)

Determination of Sulphur in a Slag that Contains Fluorine

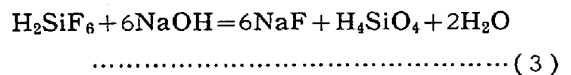
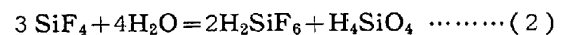
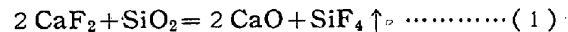
(Combustion method—Chelatometry)

T. Miyate.

岩手大学工学部 宮手敏男

I. 緒 言

鋼滓中の硫黄迅速定量法の燃焼法に関して最近多くの報文がみられる。それらはアルカリ滴定法が主であつて鋼滓中に螢石を含有する場合には、次式のごとき反応が起り定量が不可能になる。



これをふせぐため、試料に多量の石灰を混じて珪酸との接触を少くし、SiF₄ の発生を押える方法その他種々検討したが、いずれも定量には不適であつた。さきに EDTA による方法で好結果を収めた報告があり、これについて 2, 3 実験を行つたので報告する。

II. 分析要旨

試料中の硫黄分を燃焼して過酸化水素吸収液に硫酸として吸収させ、これに一定量の塩化バリウム溶液を添加して硫酸バリウムを生成させる。つぎに EDTA を滴下して過剰の Ba を PC 指示薬を用いて滴定し、間接的に硫酸根すなわち硫黄分を定量する。

III. 予備実験

実験条件をきめるため、2, 3 予備実験を行つた。

1) 鋼滓中硫黄含有量と試料採取量
各種鋼滓を燃焼法アルカリ滴定を行いつぎのごとく試料採取量をもとめた。