

543.21 = 546.831 = 669.14
 (174) 鋼中ジルコニウムならびにその
 化合物の定量法 62354

(鋼中の特殊金属に関する研究—Ⅲ)

神戸製鋼所中央研究所 1526~1527
 工博 成田貴一・○富田昭津・那須 進

Determination of Zirconium and Its
 Compounds in Steel.

(Studies on special elements in steel—Ⅲ)

Dr. Kiichi NARITA, Akitsu TOMITA
 and Susumu NASU.

I. 緒 言

鋼中特殊元素に関する研究の一環として、著者たちは前報にひきつづき鋼におよぼすジルコニウムの影響について検討中であるが、元来ジルコニウムは酸素、窒素、炭素などの非金属元素に対する親和力が非常に強く、鋼中においてはマトリックス中に置換型の固溶原子として存在しているほかに、酸化物、窒化物、炭化物、などとして存在している。したがって鋼中におけるジルコニウムの化学冶金学的挙動ならびに鋼材の諸性質におよぼす影響を明らかにするためには、まづこれらのジルコニウムならびにその化合物を分離定量することが必要である。

そこで鋼中のジルコニウムならびにその化合物の分離定量法について2, 3の検討をおこなったので、本報ではその結果をかたんに報告する。

II. 基本的検討

鋼中ジルコニウムならびにその化合物の分離定量をおこなうため、まづ実験室的に合成した酸化物 (ZrO_2)、窒化物 (ZrN) ならびに炭化物 (ZrC) を用い、これらの化合物の分析化学的特性を調べた。その結果によれば ZrN , ZrC および ZrO_2 はいづれもうすい還元性の鉍酸にはほとんど溶解しない。また ZrN はうすいフッ酸に容易に溶けるが、 ZrC および ZrO_2 はほとんど作用されない。ところが酸化性の鉍酸たとえば濃硝酸で処理すると ZrC は容易に酸化されてとけるが、 ZrO_2 は分析誤差の範囲内でほとんどとけない。したがってこのような分析化学的特性を利用することによつて、これらの化合物を分離定量することができる。

一方X線回折結果ならびに電子線回折結果によれば、ジルコニウムを添加した鋼材中には窒化物 (ZrN) および炭化物 (ZrC) が析出することが知られている。鋼中における酸化ジルコニウムの存在形態については現在のところ明らかでないが、J. Chipman によれば恐らく ZrO_2 として存在しているといわれている。そこで前述のような分析方針にもとづいて、合成試料ならびに 100 kVA 塩基性高周波炉で溶製したジルコニウム鋼中の固溶ジルコニウム (Zr)、窒化物型ジルコニウム (Zr) ZrN 、炭化物型ジルコニウム (Zr) ZrC および酸化物型ジルコニウム (Zr) ZrO_2 を分離定量した結果の一例を示すと Fig. 1 のとおりであり、また (Zr) ZrN および (Zr) ZrC の分離段階に対応する残渣中より直接定量した窒素および炭素量はほぼ ZrN または ZrC の割合に一致することを認めた。なおジルコニウムの光度定量にはキシレノールオレンジ法を適用した。

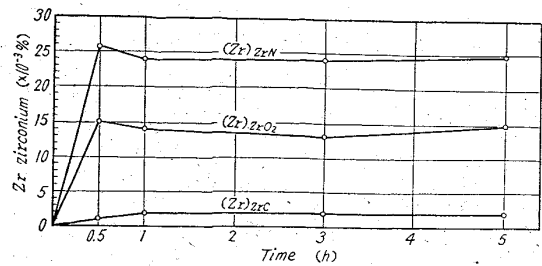


Fig. 1. Extraction and determination of zirconium nitride, carbide and oxide in steel.

III. 鋼中のジルコニウムならびに
 その化合物の分離定量法

1. 固溶ジルコニウムの定量

試料を硫酸 (1+5) で分解したのちろ過洗浄し、(残渣は保存して化合物型ジルコニウムの定量に供す)、ロ液および洗液を合わせて水で一定量にうすめ適当量を分取 ($Zr: 0.03 \sim 0.3 \text{ mg}$) し、過酸化水素水を加えて酸化したのち、いつたんアモニア水でほぼ中和し、硫酸 (1+9) 5 ml を加えて酸性度を調節する。つぎに水で液量をほぼ 50 ml にうすめ、これに 10% チオグリコール酸 4 ml および 0.05% キシレノールオレンジ 9 ml を加えて、さらに水を加えて 100 ml にうすめ、よくふりまぜて、室温下に約 5 mn 放置する。この溶液の一部を巾 10 mm の液槽に移し、波長 530 m μ の単色光に対する溶液の吸光度を測定し、別に作成した検量線より固溶ジルコニウム量を求める。

2. 窒化物型ジルコニウムの定量

試料を硫酸 (1+5) で分解したのちろ過洗浄し、不溶性残渣をロ紙とともに 100 ml 容ポリエチレン製ビーカーに移し、フッ酸 (1+20) 30 ml を加えて湯煎上で約 60°C に約 1 h 加熱する。つぎにポリエチレン製ロートを使用しろ過し、残渣をよく洗浄する (残渣は保存して炭化物および酸化物型ジルコニウムの定量に供す)。この際ロ液および洗液は 500 ml 容ポリエチレン製ビーカーに受け、つぎに湯煎上で加熱して蒸発させ、液量がほぼ 20 ml になるまで濃縮したのち、溶液を白金皿にうつし、硫酸 (1+9) 5 ml を加えて加熱し、ほぼ蒸発乾燥したのち白煙化処理をおこない、フッ酸を分解除去する。放冷後少量の水を加えて塩類をとかし、硫酸 (1+9) 5 ml を加え、さらに水で液量をほぼ 50 ml にうすめたのち、前記第 1 項に述べたと同様に操作して窒化物型ジルコニウムを定量する。

3. 炭化物型ジルコニウムの定量

前記第 2 項に述べた分析操作によつてえられた残渣をロ紙とともに 100 ml 容ポリエチレン製ビーカーにうつし、これにフッ酸 (1+20) 10 ml および濃硝酸 10 ml を加え、室温下に約 90 mn 間放置して炭化物を分解したのち、ポリエチレン製ロートを用いてろ過し、残渣を水でよく洗浄する (残渣は保存して酸化物型ジルコニウムの定量に供す)。ロ液および洗液を 500 ml 容ポリエチレン製ビーカーに受け、以下前記第 2 項に述べたと同様に操作して炭化物型ジルコニウムを定量する。

4. 酸化物型ジルコニウムの定量

Table 1. Chemical analysis of zirconium and its compound in steel. (%)

Specimen	Total Zr Σ Zr	Solute Zr [Zr]	Compound type Zr			
			(Zr) _Σ	(Zr) _{ZrN}	(Zr) _{ZrC}	(Zr) _{ZrO₂}
Carbon steel containing zirconium 0.11%	0.106	0.065	0.043	0.029	0.001	0.015
		0.060		0.026	0.002	0.014
		0.063		0.029	0.001	0.014

Note: Chemical composition of C-steel containing zirconium.

C%	Si%	Mn%	P%	S%	Zr%
0.31	0.59	0.79	0.014	0.015	0.11

前記第 3 項に述べた分析操作によつてえられた残渣を口紙とともに白金ルツボに移し、灼熱灰化したのち、これにピロ硫酸カリウム約 2g を加えて溶融し、白煙を生ずる程度まで加熱する。放冷後少量の水を加えて塩類をとかし、硫酸 (1+9) 5ml を加え、水で液量をほぼ 50 ml にうすめたのち前記第 1 項に述べた分析操作に準じて酸化物型ジルコニウムを定量する。

以上の分析操作に準じて鋼中のジルコニウムおよびその化合物を定量した結果の一例を参考までに Table 1 に示す。

IV. 結 言

鋼中におけるジルコニウムならびにその化合物の分析化学的特性を利用してジルコニウムの分離定量の可能なることを示した。なお本分析法の化学冶金学的意義ならびに本法によるジルコニウム鋼の検討については後報にゆづる

621, 317, 723, 539, 211, 669, 14
(175) 表面電位計の鉄鋼板表面研究へ
の応用 62355

東洋鋼板下松工場

有賀慶司・藤井昭明・○高橋 肅

Applications of a Surface Potentiometer to the Study of Steel Sheet Surface.

Keiji ARIGA, Teruaki FUJII and Tadashi TAKAHASHI.

I. 結 言 1527~1528

物体の表面電位が表面の状態変化や電子回折でも解らないくらいの薄膜の存在によつても大きく変化を示すことは古くから知られており、近年わが国でも金属表面の酸化や清浄度と表面電位あるいは金属と有機化合物の付着性と表面電位などについて好結果が得られている。そこでわれわれは薄板およびブリキ板の表面現象の研究にこれを利用する目的でリード型振動電極の表面電位計を試作した。その装置の概要および応用例について報告する。

II. 装置の性能

①. 装置の構成

Fig. 1 に測定装置のブロックダイアグラムを示す。リードは安定な金属 (燐青銅板に金メッキした) とし、この表面を標準として試料面をできるだけ接近させ平行

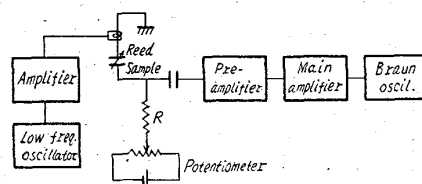


Fig. 1. Blockdiagram of apparatus for measuring the surface potential of metal.

平面コンデンサーをつくる。このコンデンサーと電位差計とを高抵抗Rを通して直列に接続する。今リードに垂直方向の機械的振動を与えると容量の変化に応じ微弱な交流を発生する。これを増巾してブラウン管オシログラフに導き波形を観測しながら電位差計でその波形の消える電位を読みとる。

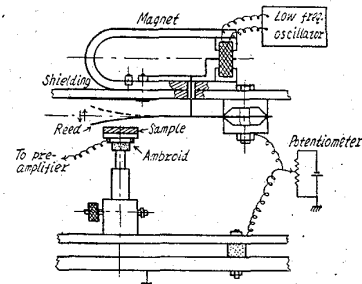


Fig. 2. Structure of vibrat-ing reed condenser.

②. 振動容量系

Fig. 2 に振動容量部分の構造を示す。これは古賀氏の文献¹⁾によつた。

リードの大きさと材質: 0.5×10×100mm³ 金メッキ燐青銅

駆動コイル: マグネチックスピーカーのコイルを利用。100 c/s 正弦波に対するインピーダンス 2.7 kΩ

駆動信号として正弦波を加えた場合、出力波形、感度、零点検出に最適な駆動周波数、リードの振巾およびリードと試料面との間隙は次の通りである。

- 駆動周波数 : 100 c/s
- リードの振巾 : 1.0mm
- リードと試料面の間隙: 1.5mm

③. 増巾部

表面電位検出部は微小容量高内部抵抗の特殊電池と考えられるので、Fig. 1 の前置増巾器 (回路図を Fig. 3 に示す) の入力抵抗は極めて高いことが必要である。ヒーターはバッテリーで点火し、初段管は規定値の 1/2 に落し、プレート電圧も非常に低くした。さらに、フィードバックをかけて安定性直線性をよくした。