

極電解法を採用するので鉄、銅、ニッケル、クロムなどの元素はほとんど問題とならず、また電解によつてこれらの元素が完全に分離し得ない場合を考慮し、錯化剤としてシアン化カリウム溶液を加え、イットリウム-PAN 錯塩をエーテル中に抽出するので、鋼中に含まれているほとんどの元素の影響は問題とならない。

#### (6) 検量線

あらかじめ鉄溶液 5 ml を分取したビーカーに種々一定量のイットリウム標準溶液を加え、Ⅳ項に述べた方法にしたがって操作し、波長 570 m $\mu$  において吸光度を測定し、イットリウム量と吸光度との関係を求めた。方法によれば少なくともイットリウム量が 1.5  $\mu$ /ml 以下の範囲では Beer の法則にしたがう。

#### Ⅳ 分析操作

Ⅲ項で述べた検討結果にもとづいてつぎのように分析操作を決めた。

鋼試料の一定量\*をはかりとり、硫酸 (1+4) 20 ml を加え熱板状で加熱分解したのち、硝酸 (sp. gr. 1.42) 1~2 滴を添加し、注意しながらほとんど乾固するまで加熱をつづける。室温まで冷却したのち、塩類を温 1% 硫酸 50 ml に溶解して 10mn 間煮沸する。つぎに室温まで冷却して汙過し、汙液を 100 ml に稀釈する。その一定量\*を分取し、硫酸 (1+4) 2~3 滴添加したのち、水銀陰極電解槽に移し、電流 4~5A、電圧 6~8V のもとで電解をおこない鉄、ニッケル、クロムなどの元素を電解分離する。電解終了後溶液を 100 ml 分液ロートに移し、稀水酸化アンモニウム溶液で中和する。つぎに pH 9.5 の緩衝溶液 10 ml、0.2N シアン化カリウム 5 ml、0.1% PAN 2 ml 加えて振盪したのち、約 3 mn 間放置する。放置後正確にエーテル 20 ml 加えて密栓し、約 2 mn 間激しく振盪する。分液ロート内の圧力を減じ、しばらく静置して分液し、要すればエーテルを加えて正確に 20 ml にうすめたのち、この溶液の一部を巾 10 mm の液槽にとり、波長 570 m $\mu$  のもとにおける吸光度を測定し、あらかじめ作成した検量線よりイットリウム量を求める。

#### V 結 言

PAN 法による鋼中イットリウムの定量法について検討をおこなった結果、本法によれば、鋼中のイットリウムを正確に定量できることを認めた。また本法は特殊鋼

\* 試料の秤取量は下記の表に従う。

試料中の Y 含有量 (%)	秤取量 (g)	分取量 (ml)
0.001 ~ 0.1	1	20
0.01 ~ 0.05	0.5	10
0.05 ~ 0.2	0.1	10

Table 1. Amount of nitrides digested by using some reagents. (%)

Kind of nitrides	6N. HCl (at 90°C)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (Fuming)	6N. NaOH (Boiling)	I <sub>2</sub> -Alc. (at 25°C)	1N. NaOH (at 60°C)
AlN N; 29.80%	8.3	100.0	99.9	0.17	99.85
TiN N; 20.26%	0.0	100.0	0.0	0.0	0.4
ZrN N; 12.85%	15.1	99.6	26.2	0.3	0.3

中のイットリウムの定量にも適用できる。

#### 文 献

- 1) 柴田正三: 名古屋工業技術試験所報告, 10 (1961) 10, p. 609~611
- 2) 柴田正三: 名古屋工業技術試験所報告, 19 (1961) 11, p. 712~715
- 3) S. SHIBATA: Anal. Chem. Acta, 25 (1961), p. 348~359

#### (184) 低炭素鋼中の AlN, TiN および ZrN の態別定量法

日本製鋼所室蘭製作所研究所

理博 前川 静弥・理博 中川 義隆  
岩田 健宏・○藤森 英一

Metallographic Analysis of AlN, TiN and ZrN in Low-Carbon Steel. 634~636  
Dr. Shizuya MAEKAWA, Dr. Yoshitaka NAKAGAWA, Takehiro IWATA and Eiichi FUJIMORI.

#### I. 緒 言

最近低温用鋼として窒化物を含有する低炭素強靱鋼が製造されている。これらは製造の際に窒化物生成元素として Al と Ti または Zr などの 2 成分組合せによつて溶鋼中に添加される場合が多く、両者の分別定量が必要となつた。そこでまず合成窒化物についてその分析化学的性質を調べ、引き続き低炭素鋼を対象として AlN, TiN および ZrN の分別定量を行ない、その挙動を調査した。その結果の一部を簡単に報告する。

#### II. 合成窒化物の分析化学的性質について

鋼中に含まれる窒化物は微量であり直接実験に供することは困難であつた。そこで合成窒化物について実験し鋼中に含まれる窒化物との比較を行なつた。

金属 Al, Ti および Zr の粉末を精製した窒素気流中で加熱して窒化物を合成し、この合成物について種々の化学処理を行ない分解する窒素を定量した。その結果を Table 1 に示す。

ZrN は 6N. HCl では分解しないといわれているが本実験ではその約 15% が分解した。また NaOH 溶液によつては 6N の煮沸で 30% が分解し、1N の温溶液に対しては安定であつた。

このように TiN および ZrN は 1N NaOH 温溶液には安定であるのに対し、AlN は完全に分解することから、これを応用して両者の分別定量が可能となることが考えられた。

つぎに鋼中に含まれる窒化物と合成物との比較を行な

うため、鋼中に含まれる窒化物をヨウ素、アルコール溶液 ( $I_2$ ; 6g + メチルアルコール 60ml) によつて地鉄を溶解し窒化物を分離してX線回折を行ない合成物と比較した。回折線図に現われたピークから格子面間隔および格子定数を求めた結果は、いずれも ASTM カードの AlN;  $a_0=3.113$ , Co=4.98, TiN;  $a_0=4.240$ , ZrN;  $a_0=4.56$  とよく一致した結果を得た。

### III. 検討実験

鋼試料からの窒化物の分離はけずり試料を乾燥した三角フラスコにとり、ヨウ素、アルコール溶液 60ml を加えて攪拌して地鉄を溶解し、不溶性の残サは、細密濾紙2枚をシンターガラスフィルター上に密着させた吸引ロートを用いて濾別分離する方法によつた。

こうして得られた残サ中の窒素をつぎに示す ABCD の4方法によつて定量した。

A法; 残サを直ちに Kjeldhal 蒸留フラスコに移し、12N NaOH 溶液 60ml を加えて蒸留し、留出液からネスラー試薬発色、吸光度法で窒素を定量する。

B法; 残サを Conc.  $H_2SO_4$  10ml を加えて約 40mn 間白煙処理し、少量の水で Kjeldhal 蒸留フラスコに移す (以下A法に準ずる)

C法; 残サを 1N NaOH 温溶液 (50~60°C) で 3~4 回、温水 3~4 で回洗浄したのち、Conc.  $H_2SO_4$  10ml を加えて約 40mn 間白煙処理する。(以下B法に準ずる)

D法; 残サを 1N NaOH 温溶液 (50~60°C) で 3~4 回、温水で3~4回洗浄したのち、直ちに Kjeldhal 蒸留フラスコに移す。(以下A法に準ずる)

鋼中に存在する窒化物が、前述の合成した窒化物と化学処理に対して同一挙動を示すものと仮定するならば、この4方法によつて得られた窒素の分析値についてつぎのような仮説を立てることができる。

A法; 12N NaOH 溶液の煮沸によつて分解する窒素がここで得られる。したがつて、

AlN のみを含む鋼では A法値=B法値

TiN " A法値=0

ZrN " A法値=不定

B法; 3窒化物が完全に分解するのでここでは残サ中の全窒素が定量される。

C法; 1N NaOH 温溶液で分解しない窒素がここで得られる。したがつて、

AlN のみを含む鋼では C法値=0

Table 2. Nitrogen contents in insoluble residues which was treated by  $I_2$ -alcoholic solution.

Specimens	Normalizing temp. N°C*	Obtained Nitrogen (ppm)				Difference in methods (ppm)			
		Method A	Method B	Method C	Method D	A-D	B-A	B-C	
1 ~ ΣAl 0.159% ΣN 315 ppm	1	750	66	69	< 5	< 5	66	3	69
	2	800	70	68	< 5	< 5	70	-2	68
	3	850	72	73	< 5	< 5	72	1	73
	4	900	80	82	< 5	< 5	80	2	82
	5	950	70	70	< 5	< 5	70	0	70
	6	1050	70	75	< 5	< 5	70	5	75
	7	1150	60	71	< 5	< 5	66	5	71
	8	1250	44	48	< 5	< 5	44	4	48
2 ~ ΣTi 0.07% ΣN 273 ppm	1	750	< 5	172	—	—	—	172	—
	2	800	< 5	198	—	—	—	198	—
	3	850	< 5	214	—	—	—	214	—
	4	900	< 5	226	—	—	—	226	—
	5	950	< 5	202	—	—	—	202	—
	6	1050	< 5	198	—	—	—	198	—
	7	1150	< 5	192	—	—	—	192	—
	8	1250	< 5	176	—	—	—	176	—
3 ~ ΣZr 0.09% ΣN 168 ppm	1	750	114	176	172	—	—	62	4
	2	800	122	176	178	—	—	54	-2
	3	850	114	176	178	—	—	62	-2
	4	900	104	176	176	—	—	72	0
	5	950	92	176	178	—	—	84	-2
	6	1050	76	176	178	—	—	100	-2
	7	1150	70	176	180	—	—	106	-4
	8	1250	104	166	178	—	—	62	-12

\* 1200°/h. W. Q. → N°/h. W. Q.

Notes: Specimen were decomposed by  $I_2$ -alcoholic solution after heat treatment.

Then, the nitrogen in insoluble matter were determined by recommended method as follows:

Method A. Directly distilled with Kjeldhal method and determined by colorimetry.

// B. Decomposed by fuming  $H_2SO_4$  and method A was continued.

// C. Washed by 1N. NaOH solution (60°C) and method B was continued.

// D. Washed by 1N. NaOH solution (60°C) and method A was continued.

Table 3. Chemical component of samples. (%)

Marks	C	Si	Mn	P	S	Al	Ti	Zr	N (ppm)
AT 1	0.03	0.03	<0.01	<0.001	<0.01	0.057	0.10	—	47
AT 2	0.03	//	//	//	//	0.049	0.16	—	40
AZ 3	0.04	//	//	//	//	0.045	—	0.014	217
AZ 4	0.03	//	//	//	//	0.065	—	0.024	223
AT 5	0.10	0.23	0.81	0.015	0.029	0.125	0.04	—	159
AZ 6	0.10	0.22	0.74	0.016	0.030	0.140	—	0.072	155
ATZ 7	0.10	0.19	0.72	0.015	0.030	0.140	0.04	0.072	142

Table 4. Results on actual samples. (ppm)

Marks	meth- od A	meth- od B	meth- od C	N as AlN	N as TiN	N as ZrN
AT 1	8	52	44	8	44	—
AT 2	6	52	44	12	46	—
AZ 3	120	210	40	170	—	40
AZ 4	160	194	46	148	—	46
AT 5	60	194	136	52	134	—
AZ 6	—	152	36	116	—	36
ATZ 7	—	192	134	58	—	—

TiN のみを含む鋼では C 法値 = B 法値  
ZrN // C 法値 = B 法値

D 法; 1N NaOH 温溶液で分解せず, 12N NaOH の煮沸によつて分解する窒素が得られる。したがつて,

AlN のみを含む鋼では D 法値 = O  
TiN // D 法値 = O  
ZrN // D 法値 = 不定

またつぎに示す定量値間の差に対しては,

B—A; 12N NaOH 溶液の煮沸によつて分解しない窒素が得られるので, AlN および TiN を同時に含む試料中の TiN 型の窒素がこれに相当することになる。

B—C; 1N NaOH 温溶液で分解する窒素が得られるので, ここでは TiN, AlN および ZrN を同時に含む試料中の AlN 型の窒素がこれに相当することになる。

以上に述べた仮説の妥当性を検討するためつぎのような実験を行なつた。

各窒化物を含む鋼を実験室的に溶製し径 30mm の金型に丸棒として鑄込んだ。丸棒試料は厚さ 15mm のスライス 8 コに切断し, 750~1250°C の温度範囲において一定温度で 1h 加熱後水冷した。得た試片からすずり試料を採取し, ヨウ素・アルコール法によつて窒化物を分離したのち上記 4 方法によつて窒素を定量した。

その結果の一部を Table 2 に示したが, 前記の仮説がすべて満足し得る結果を得た。

#### IV 実試料の分析結果

低炭素鋼中の AlN, TiN および ZrN を本法によつてそれぞれ分別定量した。分析に供した地鉄成分および各窒化物の定量結果を Table 3 および 4 に示す。

#### V 結 言

鋼中の窒化物の個別定量を行なうため, まずその分析化学的性質を調べ, その結果を基礎として低炭素鋼中に含まれる AlN, TiN および ZrN の定量を行なつた。

543, 273 = 621.039, 85 = 596.22 = 662.66  
(185) 燃料中の硫黄定量法について 63185  
(R.I. トレーサーによる硫黄定量法の検討—II)\*

日本鋼管技術研究所

○遠藤 正・工博 宮津 隆・笠原春雄

#### Determination of Sulphur in the Fuel.

(Study of the determination of sulphur by means of R.I. tracer—II)

Tadashi ENDO, Dr. Takashi MIYATSU  
and Haruo KASAHARA.

#### I. 緒 言

硫黄は鉄に重大な影響をおよぼす元素であり, 製鉄原料中の硫黄の定量は重要な問題である。著者らは鉄鋼中の硫黄定量法について, RI トレーサーを使用し検討した結果を先に報告したが, 燃焼法による石炭および重油中の硫黄定量法についても検討を行つた。その結果について報告する

トレーサーとして石炭には <sup>35</sup>S でラベルした CaSO<sub>4</sub> を, また重油には <sup>35</sup>S でラベルした単体硫黄を加えた。石炭中の硫黄の挙動追跡に CaSO<sub>4</sub> 型のみのトレーサーとすることは問題はあるが, 現状ではやむをえないことである。

#### II. 実験方法

##### 1. 実験条件

燃焼容量法の装置, 試薬, 操作などの問題点を検討するために 11 の因子を選んだ。この因子と水準を網羅する実験は膨大な数となるので, 直交配列表を用いて 32 回の実験として計画を組んだ。えらんだ因子と水準を Table 1 に示す。

Table 1 に示す条件以外の処理は JIS M 8813 によつた。なお燃焼管 および キャップは 1 回ごとに更新した。

##### 2. 測定特性値

この実験では生成する SO<sub>2</sub> と SO<sub>3</sub> を分別定量することを計画し, そのため吸収には第 1 ピンにイソプロピルアルコールを, 第 2 ピンに常法の H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 溶液, 最後に 5% NaOH 溶液を置いた。イソプロピルアルコールは SO<sub>3</sub> のみを吸収し, この SO<sub>3</sub> はトリン (Thorin) を指示薬として BaCl<sub>2</sub> で滴定できるので SO<sub>3</sub> と SO<sub>2</sub> がそれぞれ定量できる。放射能値は, イソプロピルアルコー

\* “燃焼法による鉄鋼中の硫黄定量法について” 高野, 白井, 遠藤, 松島, 鉄鋼協会第 60 回大会講演, を RI トレーサーによる硫黄定量法の検討の第 I 報とする。