

Table 3. Analysis of extracted inclusions. (%)·10⁻⁴

		SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	Cr ₂ O ₃	CaO	MgO	[O] Cal.	[O] V. F.
C-Steel	1	25	62	16	tr.	tr.	9	9	—	—
	2	51	76	7	2	tr.	9	19	—	—
L-A-Steel	1	12	63	5	tr.	tr.	7	31	47	43
	2	12	46	6	tr.	tr.	8	25	36	33

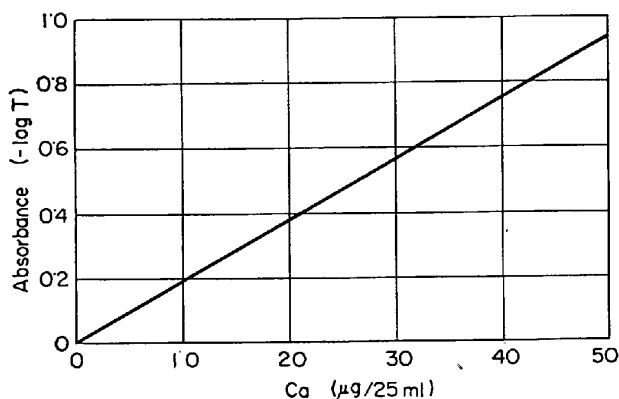


Fig. 2. Working curve for Ca.

め、この一部を吸収セルにとり Blank を対照として波長 530 m μ における吸光度を測定し検量線を作成した。Fig. 2 に検量線を示す。Ca 50 μ g まで直線関係がみられる。分析母液から 20 ml を分取した場合は、この検量線により CaO 50~1500 μ g が定量可能である。

3.1.6 分析操作

鋼試験片から抽出した介在物残渣を白金るつぼ中で、Na₂CO₃ 1 g と 900~1000°C で融解する。冷却後るつぼをポリエチレンビーカーに入れ温湯約 20 ml を加えて融解物を溶解する。さらに H₂SO₄ (1+5) 5 ml を少量づつ加えて酸性溶液とする。このときマンガン酸化物の褐色沈殿をみとめたときは硫酸ヒドロキシルアミン (10%) 2~3 滴を加えて分解する。るつぼをとりだし水洗後こしわけ温湯で洗浄する。濾紙上の残渣は濾紙とともに灰化後ピロ硫酸カリウム 0.5 g を加えて融解する。冷却後温湯抽出しさきの濾液にあわせ 100 ml メスフラスコに移し入れ水で標線までうすめる (これを分析母液とする)。これから 20 ml を分取し磁気水銀電解槽に入れ、電流 5 A で 30 min 間電解したのち 25 ml メスフラスコに移し水にて標線までうすめる。25 ml メスフラスコにその 5 ml をとり、トリエタールアミン (1+9) 1 ml、グリオキザールビス 5 ml および NaOH (10%) 1 ml を加えたのち、メチルアルコール (2+1) にて標線までうすめる。Blank を対照として波長 530 m μ における吸光度を測定し CaO を定量する。

3.2 MgO の定量法

学振において制定されているキシリジルブルー吸光度法²⁾による鉄鋼中 Mg の定量法について使用波長の選定、共存元素の影響などの定量条件を検討し、検量線を作成した。検量線は Mg 20 μ g/25 ml まで直線関係を示し、分析母液 20 ml を分取した場合に 80~1500 μ g の MgO の定量ができる。分析操作を以下に示す。

分析母液から 20 ml を 300 ml ビーカーにとり、HCl

(1+1) 5 ml, NH₄OH (1+1) 10 ml および過硫酸アンモン 0.5 g を加えて煮沸し過硫酸アンモンを分解後、NH₄OH (1+1) 2~3 ml を加えてこしわけろ。濾紙上の沈殿を NH₄OH (1+50) で洗浄後、濾液を再び煮沸し過硫酸アンモン (飽和) 溶液 5 ml を加えて 2~3 分間煮沸したのち冷却し、100 ml メスフラスコに移し水にて標線までうすめる。これを乾燥濾紙でこしわけその 10 ml をとり、25 ml メスフラスコに入れキシリジルブルー 10 ml および NH₄OH (1+1) 3 ml を加えて、Blank を対照として 510 m μ における吸光度を測定する。

3.3 本法による分析値の正確度

Table 2 にスカム試料中の CaO および MgO を学振法 (試料はかりとり量 0.5 g) および本法により定量した結果を示す。

3.4 鋼試験片より抽出した酸化物系介在物の組成

Table 3 に酸化物系介在物の分析結果を示す。

4. 結 言

酸化物系介在物中のスラグ系鉱物成分の量的割合を解明するために、介在物中の CaO および MgO の定量法を検討し、つぎの結果をえた。

(1) CaO は介在物残渣をアルカリ融解後酸性溶液となし、電解により妨害成分を除去し、メチルアルコール溶液中グリオキザールビス吸光度法により定量できる。

(2) MgO は学振制定の鉄鋼中 Mg の定量法に準じて定量できる。

(3) 本法を使用することにより炭素鋼および低合金鋼の酸化物系介在物中の CaO, MgO の含有量を明らかにした。

文 献

- 1) Kenneth T. WILLIAMS and John R. WILSON: Anal. Chem., 33 (1961) 1-3, p. 244
- 2) 後藤: 学振 19 委 5330 (34-4)

(257) 鋼中Bの態別定量法

三菱製鋼, 東京製鋼所

理博 阿部 吉彦・山田 雄康

Analytical Method on the Constitution of Boron Contained in Steel

Dr. Yoshihiko ABE and Yūkō YAMADA

1. 緒 言

鋼の焼入性増加元素として B は他のいかなる元素よりも微量でその目的を果す効果をもっているが、鋼中介在時には焼入性に対して effective なものと ineffective な

Table 1. Chemical composition of experimental samples.

Sample mark	Chemical composition (%)										
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Cu	Al	B	Σ [N]
A	0.30	0.05	0.20	0.010	0.008	0.08	0.07	0.10	<0.001	0.0021	0.0073
B	0.31	0.05	0.18	0.011	0.010	0.09	0.08	0.12	<0.001	0.0028	0.0078
C	0.36	0.30	0.79	0.020	0.012	0.14	0.10	0.10	0.024	0.0022	0.0070
D	0.33	0.07	0.15	0.015	0.008	0.10	0.09	0.12	0.050	0.0038	0.0086

ものがあつて前者のみがこの特性に関与すること¹⁾、そしてこの両形態の量比は製鋼条件により後処理工程に到るまで影響を受けること²⁾などが論議されている。しかしこの種の鋼の品質を適確に管理できる生産技術を確立するにはこのB形態変化の状況を定量的につかむことが必要と考えられる。そこでB処理鋼の焼入特性に関する一連の研究を実施するに先立つまずBの態別分析法について検討したが一応初期の目的を達することができたので以下その結果を報告する。

2. 実験要領

2.1 分析の原理

鋼中の effective B と ineffective B とを定量するにはまずBを両者に分離することが必要である。ところでBが焼入性に関与するためにはオーステナイトへ溶解することが前提となりこのようなBは容易に鋼中を拡散し得るはずである。そこで熱拡散の原理³⁾を使用すると effective B と ineffective B との分離が可能になるはずなので本方法の適用を試みた。すなわち供試材を水分を含んだ水素ガス中でオーステナイト化温度に加熱すると固溶するBは逐次表面へ拡散してきて除去されることになるのでこの最終段階で中心部の残留B量を定量するとこの値がオーステナイトに不溶な ineffective B 量となる。

2.2 装置

本方法は水分を含んだ水素気流中で供試材を加熱するため Fig. 1 に示す装置を使用した。すなわち水素ガスは直接ポンペより圧力計つきフロート流量計を使用してその流量を調整するとともに加熱炉との間にセットした洗気瓶中を通過する際に水分を含ませた後石英製の反応管内にみちびくようにした。また加熱炉にはシリコン用横形管状炉を使用し水銀リレー式の温度制御装置をもちいて温度制御を行なった。

2.3 供試材

実験に使用した供試材の組成を Table 1 に示す。

2.4 実験要領

供試材を 8 mm ϕ \times 30 mm の試験片に作成し水分約 2.2 vol% を含ませた 500 ml/min の H₂ ガス気流中で 840°C に加熱し、一定の加熱を行なったのち試験片の表面を切削除去して中心部の残留B量を定量した。なおB

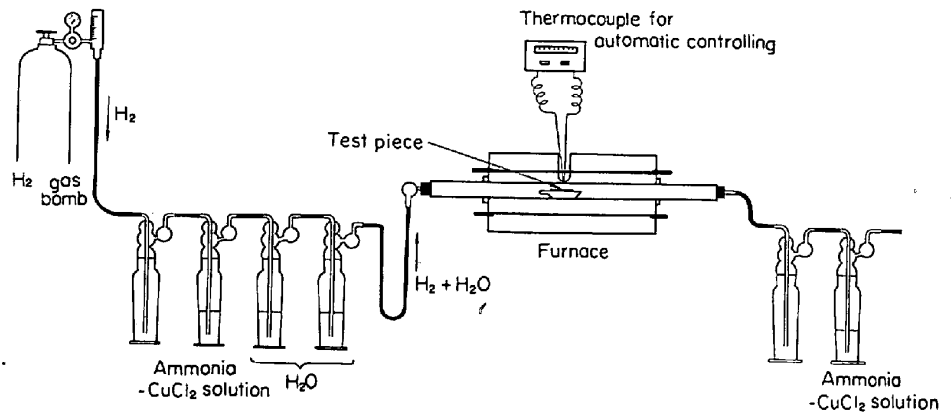


Fig. 1. Experimental apparatus for deboronization.

の分析にはBをホウ酸メチルとして蒸溜分離したのちクルミンを使用して発色定量する吸光々度法(JIS G 1227)を採用した。

3. 実験結果

3.1 Ineffective B 量

上記の実験要領にしたがい中心部の残留B量の時間的推移を求めた結果は Fig. 2 となる。すなわちこの場合残留B量はいずれも時間の経過とともに漸減し14~15hr で一定となりその後 20 hr まで加熱を続けてもその値には変化が認められなかつた。そこでこの段階で定量したB量を ineffective B 量として上記供試材中のB量を求めると Table 2 となつた。

3.2 Ineffective B の化学的形態

鋼中Bを湿式分析法によつて定量する場合、試料を酸で分解すると多くの場合Bの一部は溶解せずに未分解残留物となり残る。これを一般に分析上では酸不溶生B⁴⁾と称しているが、この定義は酸の種類または濃度などの条件によつて異なるもので非常に漠然としたものとなつている。そこでBを従来の湿式分析法により定量するに先立つて試料を色々な条件で処理した場合の不溶解残渣中のB量を定量するとともにこの結果を熱拡散法により

Table 2. Effective and ineffective B contents of experimental samples.

Sample mark	Σ [B] (%)	Ineffective[B] (%)	Effective[B] (%)
A	0.0021	0.0008	0.0013
B	0.0028	0.0015	0.0013
C	0.0022	0.0003	0.0019
D	0.0038	0.0021	0.0017

Table 3. Residual boron content in the samples which were treated with various chemical reagents.

Sample		Chemical composition (%)				Ineffective [B] (%)	B in residue				N in residue Br- CH ₃ COOCH ₃
Mark	Kind	Σ [B]	Σ [Al]	Σ [N]	[N]AlN		Br- CH ₃ COOCH ₃	Aqua. reag.	Conc. HCl	(1+1) H ₃ PO ₄	
A	Fe-B	0.0021	<0.001	0.0073	—	0.0008	0.0008	0.0007	0.0007	0.0007	0.0009
B	〃	0.0028	<0.001	0.0078	—	0.0015	0.0016	0.0013	0.0013	0.0012	0.0017
C	Fe-Al-B	0.0022	0.0024	0.0070	0.0014	0.0003	0.0003	0.0001	0.0001	0.0001	0.0016
D	〃	0.0038	0.0050	0.0086	0.0021	0.0021	0.0021	0.0017	0.0018	0.0017	0.0044

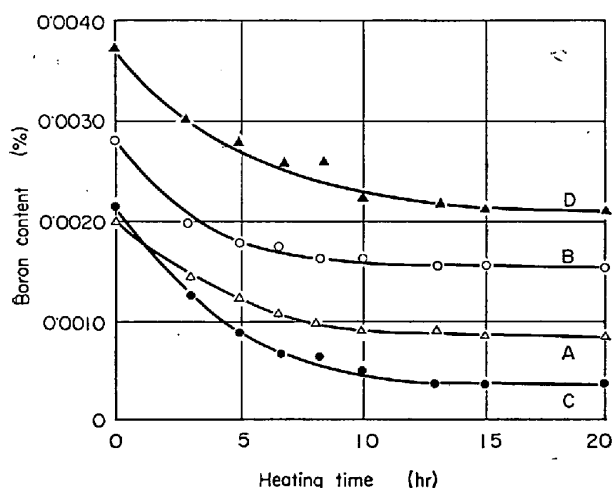


Fig. 2. Trends of deboronization of the samples in wet hydrogen stream of 840°C.

得た値と対比して見たところ Table 3 の結果を得た。

これによると熱拡散せずに鋼中に残留する B 量はプロム-酢酸メチル処理に不溶な量と一致した。ところでこの ineffective なものは主として酸化物および窒化物であろうといわれている³⁾⁵⁾ がこの形態のものを王水、塩酸または (1+1) リン酸処理⁶⁾ するとさらに少なくとも 2 形態に分離できた。ここで本供試材中の含有 B の形態は Table 1 の組成より見て Fe-B 型以外に B-O, B-N, および B-C 型の形態のみが考えられるので、これらの化学的安定性を比較するとプロム-酢酸メチルに不溶な B は酸化物、窒化物 および 炭化物形態なものと考えられ、さらに各処理後の残査中の B および N 含有量を定量しその重量を対比してみると王水、塩酸またはリン酸処理を加えるとこのうちの窒化物のみがさらに分離定量できることがわかった。

4. 結 言

B 処理鋼の B の特性に関する一連の研究を実施するに先立つて B の形態分析法について検討したところ次の結果を得た。

① 熱拡散法の使用により焼入性に effective な B と ineffective な B とに分離することができる。

② ineffective B の形態を化学分析法により検討した結果プロム-酢酸メチルに不溶な残査中の B は熱拡散法により分離定量した ineffective B 量と一値する。

③ ineffective B の形態は窒化物および酸化物などより成っているがこのうちの窒化物のみをさらに王水その他の処理を加えることにより分離定量できる。

この結果 B 処理鋼に関する研究に当たっては時間を要

する熱拡散法を使用しなくともプロム-酢酸メチルおよびその他の酸処理による湿式分析法の適用によりその詳細な態別定量が可能となった。

文 献

- 1) R. A. GRANGE and T. M. GARVEY: Trans. Amer. Soc. Metals, 37 (1946), p. 136
- 2) G. E. SPEIGHT: J. Iron & Steel Inst. (U. K.), 166 (1950), p. 196
- 3) J. C. SHYNE, E. R. MORGAN and D. N. FREY: Trans. Amer. Soc. Metals, 48 (1956), p. 265
- 4) 若松: 鉄鋼化学分析全書, 7 (1963), p. 34, [日刊工業新聞]
- 5) J. C. SHYNE and E. R. MORGAN: Metal Progress, 65 (1954), p. 90
- 6) T. G. DIGGES and F. M. REINHART: Trans. Amer. Soc. Metals, 40 (1948), p. 1126

(258) ビスピラゾン吸光光度法による鉄鋼中の極微量窒素の定量

(鉄鋼中極微量窒素定量法の研究—I)

富士製鉄, 中央研究所

川村和郎・工博 渡辺四郎・○大坪孝至

Spectrophotometric Determination of Microamounts of Nitrogen in Steel with Bispyrazolone Reagent

(Determination of microamounts of nitrogen in steel—I)

Waro KAWAMURA, Dr. Shiro WATANABE and Takashi ŌTSUBO

1. 緒 言

最近、非時効性鋼板の研究が進むにつれて、鋼中に極微量含まれる窒素量を、正確にしかも精度よく定量することが要求されており、また一方、IN 鋼のように合金元素と共に窒素をとくに添加した鋼のなかの窒化物を、それぞれの合金元素の窒化物別に分離して、いわゆる形態別分析を行なうように要求されることも多い。

しかしながら、窒素分析法として現在ひろく用いられている水蒸気蒸溜ネスラー吸光光度法¹⁾²⁾ は、これらの要求に対して、定量下限、精度ともに、十分なものではない。

これにかわるべき定量法として、フェノール・次亜塩素酸法^{3)~5)}、トリクロロアミン法⁶⁾、ピリジン・ピラゾ