

論 文

炭素鋼および低合金鋼中の微量アルミニウムの状態分析\*

若 松 茂 雄\*\*

State Analysis of Small Amount of Aluminium in  
Carbon Steel and Low Alloy Steel

Shigeo WAKAMATSU

Synopsis:

A simple and reliable method has been developed for the state analysis of small amount of aluminum in steel. The procedure is as follows:

1. Separation of aluminum compound from steel.

- (a) The steel sample covered with close-texture filter paper as a diaphragm, connected as an anode, is dissolved into 130 ml of 1% NaCl-5% EDTA electrolyte (pH 6-7) with current density of 50 mA/cm<sup>2</sup> for 2 hr. Remove the anode, and residue is collected into filter paper using methanol. Add 50 ml of 4% iodine methanol solution to the residue and warm at 60°C for 30 min.
- (b) Filter and wash with methanol. Add 10 ml of HNO<sub>3</sub> and 10 ml of HClO<sub>4</sub> to the filtrate and evaporate to dense white fumes. Cool, dilute to 100 ml, and determine aluminum in cementite in accordance with section 2.
- (c) Transfer a fifth parts of the electrolyte to a beaker. Add 15 ml of HNO<sub>3</sub> and 10 ml of HClO<sub>4</sub> and evaporate to dense white fumes. Cool, dilute to 100 ml, and determine aluminum as solid solution in accordance with section 2.
- (d) Transfer the paper and residue (paragraph (b)) to a beaker, add 30 ml of HNO<sub>3</sub> (1:1) and 5 ml of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and boil for 10 min.
- (e) Filter and wash with water. Add 10 ml of HClO<sub>4</sub> to the filtrate and evaporate to dense white fumes. Cool, dilute to 100 ml, and determine aluminum as AlN in accordance with section 2.
- (f) Transfer the paper and residue (paragraph (e)) to a platinum crucible, heat until the carbon is gone. Add 1 g of Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and ignite for 20 min at 900 to 1000°C. Cool, dissolve in 30 ml of water containing 5 ml of HCl. Add 10 ml of HClO<sub>4</sub> and evaporate to dense white fumes. Cool, dilute to 20 ml. Filter through into a 100 ml volumetric flask, and wash with water until to the mark, and determine aluminum as oxide in accordance with section 2.

2. Photometric determination of aluminum.

Transfer 5 ml of each of the solutions of section 1 (b), (c), (e) and (f) to 50 ml volumetric flasks. To each, add 10 ml of water and 5 ml of 0.1% Eriochrome Cyanine R solution and allow to stand for 2 to 3 min. Add 3 ml of 2% mercaptoacetic acid and 10 ml of buffer solution and dilute to 50 ml. Warm at 80°C for 1 min. Cool and measure the absorbance against blank solution at 590m $\mu$ .

(Received Oct. 29, 1970)

1. 緒 言

鋼中に脱酸あるいは結晶粒度調整の目的で添加される程度の微量の Al の状態分析は、比較的古くから行なわれている。とくに AlN の抽出分離ならびに定量につい

ては、1949年 BEECHLY<sup>1)</sup>によつて Br- エステル抽出

\* 昭和45年10月本会講演大会にて発表  
昭和45年10月29日 受付

\*\* トビー工業(株) 開発本部

法が提唱されて以来、分析関係者はもちろん、多くの鉄鋼研究者によつても追試、検討され、現在行なわれている鋼中の各種の析出物の状態分析法を通じて、これが最も信頼しうるものの一つとして認められ、広く一般に利用されている。本邦においても学振\*を中心として検討が行なわれ、この方法によつて AlN の定量的抽出分離が可能であると結論され<sup>2)</sup>、1956 年 BEEGLY の方法を改良した Br-エステル抽出法が、また、1957 年にはこれと等しい結果がえられると認められた I-メタノール抽出法が、それぞれ学振法<sup>3)</sup>として制定された。さらにそれ以前から行なわれていた鋼中の酸不溶性 Al( $Al_2O_3$ ) 定量方法と、この AlN の定量法とを組み合わせ、固溶 Al, AlN および  $Al_2O_3$  の分別定量、すなわち、系統的な状態分析も試みられている<sup>4)5)</sup>。

しかし、最近川村ら<sup>6)</sup>はある種の鋼試料では、Br-エステル抽出法と I-メタノール抽出法で、AlN の分析値が一致しない場合のあることを報告し、また、DULSKI ら<sup>7)</sup>も Br-エステル抽出法と水素雰囲気中で鋼を加熱して、地鉄中に固溶した窒素を抽出する、いわゆる熱拡散法による AlN の分析値を比較して、焼なまし鋼の場合、前者の分析値が低い結果を得ると報告している。これらの報告から、従来正確だとされてきたハロゲン-有機溶媒抽出法による AlN の定量法も、再検討を要すべき時期にいたっていることを思わせる。さらに、ハロゲン-有機溶媒抽出法では、抽出した残渣中の窒素を定量し、それより AlN 量を算出する方法をとっているため、他に窒化物を形成する元素、たとえば、B, Ti, Nb, Vなどが共存する鋼には適用できない欠点がある。

著者は現在行なっている鋼の状態分析法の研究<sup>8)~12)</sup>の一環として、今回はこれらの問題点を検討するとともに、Ti, Nb, Vなどを含有する低合金鋼、主として高張力鋼を対象として、炭素鋼はもちろん、これらの低合金鋼にも適用しうる、新しい Al の系統的な状態分析法を確立する目的で研究を行なつた。

## 2. 鋼中のアルミニウムの存在状態

鋼中の微量 Al の存在状態については、比較的よく研究されていて、地鉄に固溶したもののほか、窒化物としては AlN<sup>\*\*</sup>、酸化物としては  $FeAl_2O_4$ 、 $Al_2O_3$  アルミノけい酸塩などの存在することが知られている。炭化物は存在せず、平衡状態において  $Fe_3C$  中にもまったく固溶

せず<sup>13)</sup>、硫化物も存在しないが、他の硫化物の形態に影響を与えるといわれている<sup>14)</sup>、したがって、従来の鋼中の微量 Al の系統的状態分析においても、固溶 Al, AlN および  $Al_2O_3$  のみが定量されている。

今回の実験に用いた Table 1 の試料 1-b の電解抽出残渣<sup>\*\*\*</sup>について X 線回折を行なつた結果でも、Al 系の化合物では六方晶形の AlN,  $FeAl_2O_4$  および  $\alpha-Al_2O_3$  のみの存在が認められた。アルミノけい酸塩は検出しえなかつたことから、存在したとしても、ごく微量で無視しうる程度と思われる。よつて、本研究においても、固溶 Al, AlN および酸化物 Al<sup>\*\*\*\*</sup> の分別量定法を検討することとし、さらに、本研究では市販鋼を分析の対象とする立場から、市販鋼の場合、平衡状態にはないので  $Fe_3C$  中に Al の存在する可能性がないともいえない<sup>30)</sup> この存否ならびに分離、定量法についても、あわせて検討を行なつた。

なお、この研究を実施するにさいしては、著者の既報の鋼の状態分析法の研究<sup>8)~12)</sup>の場合と同様、1 試料から各形態の析出物、介在物を順次系統的に分離したのち、それぞれ各形態中の Al を定量する方法をとつた。この方法はまだ他では行なわれていないが、少なくとも誤差の減少の点では既出の方法よりすぐれていると思う。

## 3. 実験試料

実験試料として Table 1 に示す各種の鋼を使用した。このうち試料 1 および 2 は電気炉で生産された圧延材(市販鋼)である、試料 3, 4 および 5 は他の試験目的のため電気炉で溶製された圧延材(試験用鋼)で、これを本実験に流用したものである。いずれもそれぞれの鋼種の市販鋼とほぼ同一の組成をもっている。これらの鋼材から試料を採取し、一部については同じく Table 1 に示した焼なまし処理を行なつたのち、 $5 \times 5 \times 70$  mm の大きさに切断加工し実験に供した。

## 4. 試薬および装置

### 4.1 試薬

試薬類は得られる範囲の最高純度のものを使用した。主要なもののみをつぎにあげる。

(1) 電解液：既報<sup>11)12)</sup>と同じ 1% NaCl-5% EDTA 溶液 (pH 6~7) を使用。

(2) I-メタノール溶液：I 2 g をメタノール 50 ml に

\* 日本学術振興会、製鋼第 19 委員会

\*\* この AlN は従来、鋼中に析出するもの、あるいは人工的に合成したものを問わず、化学量論的に結合した六方晶形の AlN のみが存在するとされてきたが、最近鋼中に立方晶形の NaCl 型の AlN の存在することが報告されている<sup>29)</sup>。

\*\*\* 試料約 20 g を電解し、その残渣をさらに I-メタノール溶液で処理し  $Fe_3C$  を除去した。

\*\*\*\*  $FeAl_2O_4$ 、 $Al_2O_3$ 、アルミノけい酸塩などは相互分離が困難であり、また、現在のところその必要もないので、その含量を定量し、一括して酸化物 Al として示すこととした。

Table 1. Chemical composition and heat treatment of specimens.

No	Chemical composition (%)											Heat treatment
	C	Si	Mn	Cr	Mo	Nb	Ti	V	N	Al	O	
1-a	0.06	0.02	0.32						0.0138	0.038	0.017	As rolled
1-b												920°C×1 hr→Annealed
2-a	0.13	0.20	0.47						0.0095	0.020	0.010	As rolled
2-b												920°C×1 hr→Annealed
3	0.13	0.28	0.91	1.02	0.47				0.0101	0.020	0.011	As rolled
4	0.12	0.30	1.03			0.031		0.035	0.0093	0.026	0.014	1 200°C×2 hr→Annealed
5	0.11	0.41	1.28			0.052	0.105	0.096	0.0088	0.019	0.012	As rolled

溶解する。使用のつど調製する。

- (3) チオグリコール酸 (2%)
- (4) エリオクロムシアニンR溶液 (0.1%)
- (5) 緩衝溶液

A: 酢酸アンモニウム 320 g と無水  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  25 g を水に溶解し 1 l とし、これに氷酢酸を加えて pH を 6.5 に調節する。

B: ポリオキシエチレンラウリルアミン-15 10 ml を水に溶解し 100 ml とする。

A 100 ml に B 2 ml を加え混合し緩衝溶液とする。使用のつど混合する。

(6) アルミニウム標準液: 金属 Al 片 0.100 g を王水 10 ml で分解したのち、 $\text{HClO}_4$  10 ml を加え、加熱して乾固近くなるまで濃縮する。これを水で溶解し 1 l にうすめ標準原液とする。この原液を 50 倍 ( $2 \mu\text{gAl/ml}$ ) にうすめて使用する。

(7) 酸化物 Al: 電解鉄を高周波炉で溶解し、金属 Al 0.1% 相当量を加え脱酸したのち、必要量の溶鉄を汲みとり、鑄塊を水中で急冷した。これを電解し得られた残渣をさらに I-メタノール溶液で処理した。この残渣をアルゴンガス中で乾燥したのち、325 メッシュ以下に粉碎した。この残渣について X 線回折を行なつたところ、さきの試料 1-b の場合と同じく  $\text{FeAl}_2\text{O}_4$  および  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  の存在が認められた。他の Al 系の化合物の存在は認められなかつた。実際の鋼中の酸化物 Al の状態に近いものと考えられる。

#### 4.2 装 置

(1) 電解装置: 既報<sup>10)~12)</sup>と同じもので、整流器、電解槽<sup>11)</sup>、磁気攪拌器、冷却水槽などから構成される。ろ紙を隔壁として用いることも同じである。

(2) 分光光電光度計: 日立 EPB-V 型、吸収セルは

10 mm 角型を使用

#### 5. アルミニウムの状態別分離および定量操作

##### 5.1 状態別分離操作

(1) 電解槽に電解液 130 ml を入れ、あらかじめ秤量した試料片をろ紙 (5 種 C) 隔壁中にそう入し電解液の中に入れる。試料を陽極、銅板を陰極として、アルゴンまたは窒素ガスを電解液中に約 300 ml/min で通し、かつ、磁気攪拌器で攪拌しながら、50 mA/cm<sup>2</sup> 以下の電流密度で約 2 hr 電解し、試料約 1 g を電解する。この間 20~30 min おきに BTB (ブロムチモールブルー) 試験紙を用い電解液の pH をしらべ、もし、試験紙が濃青色を呈したならば  $\text{HCl}(1+1)$  を滴加して、電解液の pH をつねに 6~7 の範囲に保つようにする。また、電解槽を水冷し液温を 25°C 以下に保持する。

(2) 電解終了後、試料残片はろ紙隔壁ごと別のビーカーに入れる。陰極銅板は pH を 6~7 に調節した EDTA 溶液 (0.01 M) で洗浄し除去する。洗液は電解液に加える。

ろ紙隔壁を上げ、ろ紙に付着している残渣の大部分をメタノールを入れた洗びんで吹き落とす。このろ紙の切片を用い試料残片に付着している残渣を十分ぬぐい落とす。試料残片はメタノールで洗浄したのち、乾燥、秤量する。

ビーカー中でろ紙を破碎したのち、ろ紙 (5 種 C) を用いる過し、メタノールで 4~5 回洗浄する。ろ洗液は電解液に加える。

(3) 電解液は 250 ml メスフラスコへ入れ標線まで水を加える。これより 50 ml を分取しビーカーに入れ、 $\text{HNO}_3$  15 ml を加え加熱してメタノールを駆除する。 $\text{HClO}_4$  10 ml を加えふたたび加熱して乾固近くまで濃縮

し、EDTA を分解するとともに  $\text{HNO}_3$  を駆除する\*。  
冷却後、温水 20 ml を加え塩類を溶解する。

(4) 冷却後、100 ml メスフラスコへ入れ\*\* 標線まで水を加える。以下後記に 5.2(1)~(5) にしたがって操作し、固溶体としての Al を定量する。

(5) 上記(2)の残渣はろ紙ごとピーカーに入れ、I-メタノール溶液 50 ml を加え 60°C で 30 min 加温する。ろ紙(5種C)を用いてろ過し、メタノールで I の色を認めなくなるまで洗浄する。

(6) ろ洗液に  $\text{HNO}_3$  10 ml を加え、加熱して I およびメタノールを駆除したのち、 $\text{HClO}_4$  10 ml を加えふたたび加熱して乾固近くまで濃縮し  $\text{HNO}_3$  を駆除する。冷却後、温水 20 ml を加え塩類を溶解する。

(7) 冷却後、100 ml メスフラスコへ入れ 標線まで水を加える。以下後記 5.2(1)~(5) にしたがって操作し、 $\text{Fe}_3\text{C}$  中の Al を定量する。

(8) 上記(5)の残渣はろ紙ごとピーカーに入れ、 $\text{HNO}_3(1+1)$  30 ml および  $\text{H}_2\text{O}_2$  5 ml を加え、加熱して 10 min 煮沸する。ろ紙(5種A)を用いてろ過し、温水で 3~4 回洗浄する。

(9) ろ洗液に  $\text{HClO}_4$  10 ml を加え、加熱して乾固近くまで濃縮し  $\text{HNO}_3$  を駆除する。冷却後、温水 20 ml を加え塩類を溶解する。

(10) 冷却後、100 ml メスフラスコへ入れ 標線まで水を加える。以下後記 5.2(1)~(5) にしたがって操作し、AIN としての Al を定量する。

(11) 上記(8)の残渣はろ紙ごと白金るつぼへ入れ、乾燥後強熱灰化する。無水  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  1 g を加え約 20 min 溶融する。冷却後、 $\text{HCl}$  5 ml を含む水 30 ml で融塊を溶解する。るつぼを取り去つたのち、 $\text{HClO}_4$  10 ml を加え加熱して乾固近くなるまで濃縮する。冷却後、温水 10 ml を加え塩類を溶解する。もし、沈殿が生じたならば、ろ紙(5種B)を用いてろ過し、水で洗浄する。

(12) 冷却後、100 ml メスフラスコへ入れ 標線まで水を加える。以下後記 5.2(1)~(5) にしたがって操作し、酸化物としての Al を定量する。

## 5.2 アルミニウムの吸光度定量操作

(1) 上記 5.1(4), (7), (10) および (12) の各メスフラスコから 5 ml ずつを分取\*\*\*し、50 ml メスフラスコへ入れる。

(2) これらに水 10 ml およびエリオクロムシアン R 溶液を 5 ml 加え 2~3 min 放置後、チオグリコール酸 3 ml を加え鉄を還元する。これに緩衝溶液 10 ml および水を標線まで加える。

(3) 約 80°C の水浴中で 1 min 加温したのち、流水で室温まで冷却する。

(4) その溶液の一部を吸収セルにとり、約 5 min 放置後空試験液を対照として、波長 590 m $\mu$  における吸光度を測定する。

(5) あらかじめ作製してある検量線より、それぞれの形態としての Al 量を求める。

(6) 空試験液：電解鉄 1 g を  $\text{HNO}_3(1+1)$  20 ml で分解し、ろ紙(5種C)を用いてろ過する。温水ついでメタノールで洗浄する。ろ洗液には未使用の電解液 130 ml を加え、250 ml メスフラスコへ入れ、以下上記 5.1(3), (4) および 5.2(1)~(3) にしたがって操作する。残渣およびろ紙はピーカーに入れ、以下上記 5.1(5)~(12) および 5.2(1)~(3) にしたがって操作する。得られたそれぞれの状態に対応する溶液を空試験液とする。

(7) 検量線：上記空試験液作製のさい得られた 5.1(4) の 100 ml メスフラスコから、5 ml ずつを 4 個の 50 ml メスフラスコに分取する。これにアルミニウム標準液を 0, 1, 3 および 5 ml を加え、以下 5.2(2)~(4) にしたがって操作し、アルミニウム標準液添加量 O のものを対照として吸光度を測定し、Al 量との関係線を作製する。

## 6. 鋼中のアルミニウムの状態別分離法の検討

### 6.1 固溶 Al と化合物 Al との分離

従来地鉄に固溶した Al を定量するには、別に定量された Al 全量から I-メタノール抽出法あるいは Br-エステル抽出法で得た残渣中の Al (窒化物および酸化物としての Al) の定量値を差引く<sup>4)</sup>か、酸可溶性 Al (固溶 Al および AIN) の定量値から、I-メタノール抽出法あるいは Br-エステル抽出法で得た AIN としての Al 相当量を差引く<sup>5)</sup>間接的な方法がもつばら行なわれていて、直接定量されたことはない。

これは鋼中の化合物 Al を地鉄および固溶 Al から分離するのに、主として上記のハロゲン-有機溶媒抽出法が利用されているため、抽出後の溶液から微量の Al を回収、定量するのが困難であつたのによるものと思われる。しかし、間接定量は操作が繁雑であるばかりでなく、誤差の大になるおそれがあり好ましいとはいえない。

\* もし、Cr を含有するときは、濃縮の途中で  $\text{HCl}$  を滴加して Cr を揮散させる。この場合は  $\text{HClO}_4$  を 15~20 ml 使用する。

\*\* もし、Ti, V, Nb など含有するときは、クッペロン溶液 (3%) 5 ml を加える。

\*\*\* クッペロン溶液を使用した場合は、乾燥ろ紙でろ過し液より分取する。

Table 2. Comparison of methods for extraction of aluminium compound.

Sample	Aluminium found (%)*	
	Br-Methyl acetate extraction	I-Methanol extraction
1-a	0.018	0.018
1-b	0.024	0.025
2-a	0.005	0.004
2-b	0.012	0.012

\* Average of three determinations

著者は今回の研究でも従来の方針にしたがい、NaCl-EDTA 電解液を用いる電解抽出法<sup>10)~12)</sup>により、直接固溶 Al を分離、定量する方法を試みることにした。ただ、従来のクエン酸塩系電解液を用いる電解抽出法で、AIN その他の化合物 Al を抽出した例は 2~3 ある<sup>15~17)</sup>が、この場合 AIN の定量値がハロゲン-有機溶媒抽出法のそれよりも低値を得るといわれている<sup>17)</sup>。この原因として AIN が酸類はもちろん水にも分解する傾向がある<sup>9)10)</sup>ことが考えられる。また、最近の報告<sup>9)</sup>によれば AIN はメタノールにも分解する場合があります、このため I-メタノール抽出法では Br-エステル抽出法よりも低値を得ることがあるともいわれている。よつて、これらの点について検討を行なった。

すなわち Table 1 の 1-a, 1-b, 2-a および 2-b の削り試料を学振法<sup>9)</sup>の Br-エスエル抽出法および I-メタノール抽出法で処理し、セラフィルター (M) でろ過、前者は酢酸メチル、後者はメタノールで洗浄する。以下それぞれの残査を前記 5.1 (11), (12) および 5.2 (1)~(5)にしたがって処理し、各残査中の Al を定量する。各 3 回の分析値の平均を Table 2 に示す。

Table 2 にみるごとく、今回の実験に使用した試料では、鋼種、熱処理方法に関係なく、両者の分析値に差異は認められなかつた。川村らの報告<sup>9)</sup>で差異のみられたのは、ほぼ純粋な Fe-N-Al 系合金の特殊な試料の場合

であり、一般の市販鋼あるいはそれに近い組成の鋼では、従来の分析例<sup>9)</sup>でも、同じ川村らの実験<sup>9)</sup>においても差異は認められていない。これらの例と Table 2 の結果から、市販鋼を対象とする本研究では AIN のメタノールに対する溶解性については、考慮する必要はないと思われる。この事実からのちに述べる Fe<sub>3</sub>C の分解には作業性のよい I-メタノール溶液を用いた。

つぎに AIN の水に対する溶解性をしらべるため、Table 1 の試料 1-a および 1-b を用い、電解抽出法と I-メタノール抽出法による抽出残査中の Al の定量値の比較を行なった。ただし、電解抽出法は上記 5.1 の方法であるが、電解後の抽出残査のろ過洗浄にさいし、洗浄液として 5.1 (2) に規定したメタノールのほか、既報の B<sup>11)</sup>および V<sup>12)</sup>の状態分析の場合と同じ、pH を 6~7 に調節した 0.01 M, EDTA 溶液をも使用した。各 3 回の分析値の平均を Table 3 に示す。

Table 3 の結果から、つぎのことが考察される。

(a) 洗浄液としてメタノールを使用したときの電解抽出法が最も高値を得たことは、上記 5.1 で規定した方法が化合物 Al の抽出法として最もすぐれていることを示すものであると思う。

(b) 洗浄液として EDTA 溶液を使用した場合、低値を得たことは、明らかにこうした洗浄液によつて化合物 Al, 主として AIN の一部が分解することを物語るものである。

(c) この事実から電解中電解液にも AIN の一部が分解するのではないかと疑問が生じる。そこで、電解抽出後の残査をろ紙隔壁ごと、未使用の電解液 (ビーカーに入れ空気中に放置) および他の試料を電解中の電解液各 130 ml 中に、それぞれ 2 hr 浸漬したのち、残査中の Al を定量した。この結果は浸漬前の分析値に比し、前者は 10~30% の低値を示したが、後者はほとんど変化がなかつた。おそらく、水あるいは塩類の水溶液による AIN の分解には雰囲気の影響をおよぼし、電解

Table 3. Effect of wash solution.

Sample	Aluminium found (%)*		
	Electrolytic extraction		I-Methanol extraction
	Wash solution 1	Wash solution 2	Wash solution 2
1-a	0.016	0.020	0.018
1-b	0.025	0.031	0.025

\* Average of three determinations.

Wash solution 1: 0.01 M, EDTA solution (pH 6-7)

Wash solution 2: Methanol

Table 4. Separation of cementite from aluminium compounds.

Sample	Temperature (°C)	Standing time (min)	Al in filtrate (Fe <sub>3</sub> C) (%)*		Al in residue (AlN, FeAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) (%)*	
			Wash solution (1)	Wash solution (2)	Wash solution (1)	Wash solution (2)
1-b	Room temp.	30	0.004	0.004	0.022	0.027
		60	0.007	0.007	0.019	0.024
	60	30	0.006	0.007	0.017	0.025
		60	0.006	0.006	0.020	0.025
2-b	Room temp.	30	0.000	0.001	0.008	0.012
		60	0.001	0.001	0.009	0.012
	60	30	0.001	0.001	0.007	0.011
		60	0.001	0.001	0.009	0.012
4	Room temp.	30	0.000	0.001	0.012	0.011
		60	0.002	0.002	0.008	0.008
	60	30	0.002	0.002	0.009	0.008
		60	0.002	0.002	0.008	0.009

\* Average of three determinations.

Wash solution 1: 0.01 M, EDTA solution (pH 6-7)

Wash solution 2: methanol

における空気から断された状態では分解することはないのではないかとと思われる。

(d) EDTA 溶液を洗浄液として使用した電解抽出法と、I-メタノール抽出法との結果がほど一致したことは、I-メタノール抽出法でも DULSKI ら<sup>7)</sup>の指摘するように AlN の一部が分解するのではないかと疑いがもたれる。しかし、I-メタノール抽出法では残渣中に窒化物および酸化物としての Al を含むのに対し、電解抽出法ではそれらのほか Fe<sub>3</sub>C をも含んでいる。もし、この Fe<sub>3</sub>C 中に Al を固溶しているとすれば、Fe<sub>3</sub>C を分解する I-メタノール抽出法では、その分だけ低値を示すのは当然で、Table の 3 の結果からただちに AlN の一部が分解されたと断定することはできない。この点については次項 6.2 で検討する。

## 6.2 電解抽出残渣からセメントタイトの分離

本電解抽出法では Fe<sub>3</sub>C が定量的に抽出されることはすでに報告した<sup>10)</sup>とおりで、Table 3 の電解抽出残渣中にも Fe<sub>3</sub>C が含まれている。この Fe<sub>3</sub>C 中に Al が存在するか否かが問題となつたわけであるが、これにはいうまでもなく、電解抽出残渣中から Fe<sub>3</sub>C のみを定量的に分離し、そのなかの Al を定量する必要がある。

従来こうした電解抽出残渣から Fe<sub>3</sub>C を分離するには、一般に HCl が多く使用され、前報の V の状態分析<sup>12)</sup>でも空気流通のもとに HCl(1+4) で処理する方法によつて好結果を得た。しかし、今回の場合は HCl によつて AlN もほぼ完全に分解するから、この方法は利用

できない。そこで、I-メタノール溶液が Fe<sub>3</sub>C のみを分解し、AlN はじめ他の化合物 Al にも作用しないことを利用し、この方法を用いることとし、つぎの実験を行なつた。

Table 1 の 1-b, 2-b および 4 の 3 試料の電解抽出残渣を、上記 5.1(5)~(7), (11)(12) および 5.2(1)~(5) にしたがつて処理し、ろ液(Fe<sub>3</sub>C) および残渣 (AlN その他の化合物 Al) 中の Al を定量する。ただし、電解液から抽出残渣を分離するさいのろ過には、洗浄液としてメタノールのほか、Table 3 の場合と同様 0.01M, EDTA 液液をも使用した。また、I-メタノール溶液処理にさいしては、温度・時間を種々に変えた、各 3 回の実験値の平均を Table 4 に示す。

Table 4 の結果から、つぎのことが考察される。

(a) 試料 1-b の I-メタノール処理後の溶液中には明らかに Al の存在が認められた。すなわち、Fe<sub>3</sub>C 中に Al の存在することを示している。そして、この Fe<sub>3</sub>C 中の Al を除去したあとの残渣中の Al 量と、Table 3 の I-メタノール抽出法による Al 量と一致することから、Table 3 で I-メタノール抽出法で低値を得たのは、AlN を分解したためではなく、Fe<sub>3</sub>C 中の Al を除去したためであるといえる。したがつて、DULSKI ら<sup>7)</sup>の述べた、焼なまし鋼中の AlN が Br-エステル処理によつて一部分解するという事実は認められなかつた。

(b) これに対して試料 2-b および 4 のろ液中の Al はごく微量であつた。すなわち、これらの試料の場合は

Table 5. Separation of aluminium nitride from aluminium oxide.

Sample	Reagents added (ml)	Boiling time (min)	Al in filtrate (AlN) (%)*	Al in residue (Aluminium oxide) (%)*
1-b	HNO <sub>3</sub> (1 : 5) 30	5	0.016	0.010
		10	0.019	0.005
		15	0.020	0.005
	HNO <sub>3</sub> (1 : 1) 30 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 5	5	0.020	0.005
		10	0.020	0.005
		15	0.021	0.005
4	HNO <sub>3</sub> (1 : 5) 30	5	0.002	0.008
		10	0.002	0.009
		15	0.003	0.008
	HNO <sub>3</sub> (1 : 1) 30 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 5	5	0.006	0.004
		10	0.006	0.004
		15	0.006	0.004

\* Average of three determinations

Fe<sub>3</sub>C 中に Al をほとんど含まないことを示している。しかし、試料 2-b はともかく、試料 4 は合金鋼で試料 1 および 2 のような炭素鋼よりも Fe<sub>3</sub>C が安定であり、分解しがたいことも考えられ、完全に分解したかどうか疑問もあるので、前記 2 の脚注の方法と同様多量の試料 4 を電解し、I-メタノール処理前後の抽出残査について X線回折を行なったところ、処理前には多量の Fe<sub>3</sub>C が検出されたのに対し、処理後にはまったく検出されなかった。I-メタノール処理により今回の実験に使用した範囲の試料では Fe<sub>3</sub>C の分解は完全であるといえる。

どのような場合に Fe<sub>3</sub>C に Al が含まれるかは不明であるが、試料 1 では他よりも Al 含有量が多いので、Al 含有量と、また、同じ試料 1 でも圧延のままの試料には、後出 Table 9 にみるように Fe<sub>3</sub>C 中の Al が少ないことから、熱処理条件とも関係があるのではないかと考えられる。

(c) ろ液 (Fe<sub>3</sub>C) 中の Al 量は洗浄液の種類によつて差異は生じなかつたのに対し、残査 (AlN, 酸化物 Al) 中の Al 量は試料 4 を除き、EDTA 溶液の場合はメタノールに比して低値を得た。このことから Fe<sub>3</sub>C は水あるいは塩類の水溶液には安定であり、酸化物 Al も分解することは考えられない以上、分解するのは AlN であることが確認される。試料 4 の残査中の Al 量が洗浄液の種類によつて差異を生じないのは、こうした合金鋼では析出する AlN が炭素鋼の場合よりも、安定になるためではないかと推察される。

(d) I-メタノール溶液による処理条件については、室温、30 min では測定値にややバラツキがあり、室温、60 min および 60°C、30 min 以上で一定値を得た。よつて、以下 Fe<sub>3</sub>C の分離には 60°C、30 min の条件を採

用することとした。

### 6-3 AlN と酸化物 Al の分離

一般の市販鋼中に存在する程度の微量の AlN は、HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> などの鉱酸に容易に分解する<sup>3)</sup>といわれている。しかし、著者が以前報告したように、たとえ低炭素鋼でも、それで定量的に分解しない場合があり<sup>10)</sup>、必ずしもすべての場合定量的に分解するとはいえない。とくに合金鋼では AlN を含め各種の窒化物がいちじるしく難溶性となることは、鋼中の窒素定量の例からみても明らかであり、Table 4 の結果からもその一端がうかがわれる。よつて、酸化物 Al には作用せずに、不安定な AlN はもちろん、安定化された難溶性の AlN をも定量的に分解する。しかも、簡易な方法を見いだすため、つぎの実験を行なった。

Table 1 の 1-b および 4 の割り試料 1g を I-メタノール抽出法<sup>3)</sup>で分解し、固溶 Al および Fe<sub>3</sub>C 中の Al を除去したのち、残査をろ紙ごとビーカーに入れ、Table 5 に示す各種の条件で処理する。処理後、ろ紙を用いてろ過、洗浄し、以下上記 5.1(9)~(12) および 5.2(1)~(5) にしたがつて操作し、ろ液および残査中の Al を定量する各 3 回の分析値の平均を同じく Table 5 に示す。

川村ら<sup>10)</sup>は AlN を含む鋼中の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を定量する場合、試料を HNO<sub>3</sub> (1+5) で処理すれば、地鉄とともに AlN も分解し、残査中に Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のみを残すことができる。すなわち、両者の定量的分離が可能であると報告している。本実験でもこの HNO<sub>3</sub> (1+5) 処理法を試みたところ、Table 5 に示したように、試料 1-b (炭素鋼) では 10 min 以上煮沸処理すれば、HNO<sub>3</sub> (1+1), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 処理法と一致する結果が得られるが、試料 4 (低合金鋼) では 15 min 煮沸処理しても一致した値は得られなかつ

Table 6. Determination of nitrogen in residue.

Sample	Reagents added (ml)	Boiling time (min)	Nitrogen found (%)
1-b	HNO <sub>3</sub> (1 : 5) 30	15	Nil Nil
	HNO <sub>3</sub> (1 : 1) 30 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 5	10	Nil Nil
4	HNO <sub>3</sub> (1 : 5) 30	15	0.005 0.006
	HNO <sub>3</sub> (1 : 1) 30 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 5	10	Nil Nil

Table 7. Determination of aluminium in aluminium oxide.

Aluminium oxide added (mg)	Reagents added (ml)	Boiling time (min)	Aluminium found (μg)
0.1	HNO <sub>3</sub> (1 : 5) 30	15	Nil
	HNO <sub>3</sub> (1 : 1) 30 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 5	20	Nil
0.5	HNO <sub>3</sub> (1 : 5) 30	15	Nil
	HNO <sub>3</sub> (1 : 1) 30 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 5	10	Nil

た。

HNO<sub>3</sub> (1+1), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 処理法は著者が従来各種の窒化物<sup>20)21)</sup>の分解に使用してきた方法で, TiN のようなごく安定な窒化物をも容易に分解しうることが認められている<sup>20)</sup>. 比較的不安定な部類に属する AlN などは当然容易に分解しうることが推察され, 事実, 試料 1-b で HNO<sub>3</sub> (1+5) 処理法と結果の一致したことは, これを裏付けるものである. このことから試料 4 の場合一致しなかつたのは, むしろ, HNO<sub>3</sub> (1+5) 処理法のほうに問題がありそうに思われる. そこで, 1-b および 4 の削り試料 5g を Table 5 と同じ方法で処理し, HN<sub>3</sub>O<sub>3</sub> (1+5) 30 ml で 15 min および HNO<sub>3</sub> (1+1) 30 ml, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 5 ml で 10 min 煮沸後の残査を, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 10g, CuSO<sub>4</sub> 1g および H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 20 ml とともに 1 hr 加熱し分解したのち, 水蒸気蒸留-ネスラ-吸光光度法<sup>21)</sup>で窒素を定量した.

この結果は Table 6 に示すごとくで, 試料 1-b では両処理法の残査中に窒素の存在は認められず, いずれも窒化物は完全に分解されたことを示している. これに対し試料 4 では HNO<sub>3</sub> (1+5) 処理法の残査中に明らかに窒素の存在が認められ, 分解不十分なことを物語っている. もちろん, この窒素が AlN としての窒素だということ保証はなく, 他の窒化物の窒素であるともいえないことはないが Table 5 で低値を得ている事実と考えあわせ

れば, このなかに AlN としての窒素も含まれていることは疑いない. HNO<sub>3</sub> (1+1), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 処理法の残査中には窒素の存在は認められず, この場合にも, この処理法は AlN の分解の完全であることを示している.

酸化物 Al は HNO<sub>3</sub> (1+5) あるいは HNO<sub>3</sub> (1+1), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> による煮沸処理によつて分解しないものと思われるが, 念のため 4.1(7) の方法によつて作製した Fe Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub> および α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を含み, 実際の鋼中に存在する酸化物 Al と最も形態の近いと考えられる酸化物 Al を, 上記の 2 種の酸で煮沸処理し, ろ別したのち, ろ液について Al の定量を行なつた. この結果は Table 7 に示すごとく, いずれの場合もろ液中に Al は検出されず, 酸化物 Al はこれらの酸によつて分解されないことが確認された.

以上の検討結果から, AlN には水にも一部分解する不安定なものから, HNO<sub>3</sub> (1+5) にも完全には分解しない比較的安定なものまで, 化学的性質にかなりの差異のあるものが存在することがわかつた. 一般に単純な炭素鋼に析出した AlN は不安定であり, 合金鋼など複雑な組成の鋼に析出した AlN は安定であるといえると思う. したがつて, 低炭素鋼から低合金鋼まで, 各種の市販鋼を対象とした本状態分析の場合は, 鋼中の AlN を定量的に捕集するには水の使用をも避けるほどの慎重さを要するが, 分解のさいは, それと同じような考えかたで処



理すると、分解不完全になるおそれがある。Table 5~7の結果から、 $\text{HNO}_3$  (1+1) と  $\text{H}_2\text{O}_2$  によつて処理する方法が、合金鋼に析出した安定な  $\text{AlN}$  の分解も完全であり、かつ、酸化物  $\text{Al}(\text{FeAl}_2\text{O}_4$  および  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) には作用しないことがわかった。従来経験からみても、このような酸化剤を加えた強酸でないと、安定化された  $\text{AlN}$  の定量的分解は不可能ではないかと思われる。よつて、この方法を採用することとし、煮沸時間は Table 5 から 10 min とした。

なお、 $\text{AlN}$  が上記のような化学的性質に差異を生ずる原因について、川村ら<sup>6)</sup>は鋼中の  $\text{AlN}$  はいずれの場合も組成的には差は認められず、その析出形態(主として粒度)によつて試薬に対する溶解度に差を生じるものと考察している。DULSKI ら<sup>7)</sup>も前記の Br-エステル抽出法で  $\text{AlN}$  の定量値が低値を得るのは、焼なまし鋼中に析出する  $\text{AlN}$  が微粒であるため不安定となり、1部分解するのによつてと推察している。しかし、焼なまし鋼中に析出する  $\text{AlN}$  が特に微粒になるということには疑問があり、今回の実験の結果から、焼なまし鋼中の  $\text{Fe}_3\text{C}$  に  $\text{Al}$  の固溶しやすい傾向があるのがうかがわれるところから、あるいは  $\text{Fe}_3\text{C}$  中の  $\text{Al}$  を  $\text{AlN}$  と誤認したのではないかとも思われる。一方、鋼中の  $\text{AlN}$  には前記のように立方晶形のもが発見されている<sup>20)</sup>。こうしたものも原因として考えられる。さらに、複雑な組成の鋼中の  $\text{AlN}$  ほど安定になる事実から、共存する他の析出物の影響も考えられる。いずれにしても現在のところ原因は不明である。

## 7. アルミニウムの吸光光度定量

鋼中の微量  $\text{Al}$  の吸光光度定量には、オキシ塩-有機溶媒抽出法<sup>22)</sup>、クロムアズロール S 法<sup>21)23)</sup>、アルミノン法<sup>21)24)</sup>などが多く用いられている。しかし、これらの方法はいずれも鉄その他共存成分の妨害がはなはだしく、この分離に複雑な手数と時間を要し、再現性もあまり良好とはいえない。これに対し最近 HILL<sup>25)</sup>の報告した、鉄その他をチオグリコール酸で還元し、これら共存のまま高分子アミン類存在のもとに、 $\text{Al}$  をエリオクロムシアニン R で呈色させる方法は、鉄その他共存成分を除去する必要がないため、操作が簡易、迅速であり、しかも、感度、再現性ともすぐれている。よつて、この方法を利用することとし、その適用方法について検討を行なった。

### 7.1 前処理

(1) 固溶  $\text{Al}$  は電解後抽出残渣を除去したあとの電解液中から定量するが、電解液中には多量の EDTA を

含み、これは  $\text{Al}$  の吸光光度定量の妨害となるから、あらかじめ分解駆除しておく必要がある。これには既報<sup>12)</sup> Vの状態分析のときと同様  $\text{HNO}_3$  と  $\text{HClO}_4$  を用いることとし、その必要量について検討した結果、使用した電解液の 1/5 を分取した場合、 $\text{HNO}_3$  15 ml および  $\text{HClO}_4$  10 ml を使用し、加熱蒸発白煙処理を行なえば、EDTA の分解ならびに過剰の  $\text{HNO}_3$  の駆除は完全であつた。

(2)  $\text{Fe}_3\text{C}$  中の  $\text{Al}$  は I-メタノール処理後の I-メタノール溶液から定量する。この場合もあらかじめ I およびメタノールを駆除しておお必要がある。しかし、これは  $\text{Fe}_3\text{C}$  を抽出し残渣を分離したあとの I-メタノール溶液に  $\text{HNO}_3$  10 ml を加え、加熱濃縮することによつて容易に駆除することができた。そのあと  $\text{HClO}_4$  10 ml を加え白煙処理を行ない、 $\text{HNO}_3$  を駆除するとともに固溶  $\text{Al}$  の場合と条件を同じくするようにした。

(3)  $\text{AlN}$  は  $\text{HNO}_3$  (1+1)、 $\text{H}_2\text{O}_2$  処理後の溶液に  $\text{HClO}_4$  10 ml を加え加熱白煙処理を行ない、 $\text{HNO}_3$  および  $\text{H}_2\text{O}_2$  を駆除した。

(4) 酸化物  $\text{Al}$  は  $\text{AlN}$  分離後の残渣を強熱灰化し、アルカリ溶融によつて分解することとした。この場合一般には  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$  による溶融が行なわれているが、 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$  は  $\text{Al}$  の呈色に負の影響をおよぼす傾向があるので、無水  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  を使用した。 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  1 g 程度の使用ならばのちに述べるように、なんら影響がなかつた。溶融後、融塊を  $\text{HCl}$  で溶解したのち、他と条件をそろえるために  $\text{HClO}_4$  10 ml を加え白煙処理を行なった。この場合、沈殿を生じることがあるが、ろ別すれば影響がなかつた。

### 7.2 過塩素酸の影響

HILL<sup>25)</sup>は呈色溶液中  $\text{HClO}_4$ 、 $\text{HCl}$ 、 $\text{HNO}_3$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  などの共存の許される量は 0.5~0.6N としている。事実、酸の種類によつて程度の差はあるが、いずれの酸もその酸の塩類の共存量が多くなるにしたがつて、同じ pH でも  $\text{Al}$ -エリオクロムシアニン R 錯塩の吸光度は低下する傾向のあるのが認められた。とくに  $\text{HClO}_4$  は他の酸に比して影響は大きい。しかし、乾固近くまで白煙処理を行ない、大部分の  $\text{HClO}_4$  を駆除すれば、他の酸に比しそん色のない吸光度が得られる。したがつて、 $\text{HClO}_4$  による白煙処理にさいしては、のちの操作に支障を生じない限度まで、すなわち、乾固寸前まで濃縮を行ない、かつ、各形態の場合が同一条件になるよう、濃縮の度合いを一定とすることが必要である。

$\text{HClO}_4$  の使用は上述のような不利があるが、反面、濃縮により酸の量を調節しやすく、各形態の  $\text{Al}$  の定量において、酸の量を同一としやすい利点のあるほか、Cr

Table 8. Determination of Al as solid solution in presence of diverse ions.

Sample	Diverse ion added* (mg)	Al as solid solution (%)
1-a	Ti 0.1	0.019
	Nb 0.1	0.019
	V 0.1	0.018
	Zr 0.1	0.018
	Ti, Nb, V, Zr each 0.1	0.020
	0	0.019

\* Each metals were dissolved in mineral acids and evaporated with  $\text{HClO}_4$  or  $\text{H}_2\text{SO}_4$

を多量に含む試料の場合、白煙処理の過程で  $\text{HCl}$  を滴加することにより、容易に駆除できる便利もある。これらの利点のため  $\text{HClO}_4$  を使用した。

### 7.3 pH の調節と緩衝溶液

呈色のさいの溶液の pH は 5.3~5.6 が最適で<sup>25)</sup>、これより pH が低いと試薬自体の吸光度が大となり、高いと錯塩の吸光度が低下し、かつ、不安定になる。前記 5.1 の操作にしたがって処理した場合、前記 4.1(5)で規定した緩衝溶液 10 ml を加えれば、各形態の Al とも呈色溶液の pH は約 5.5 となるように調節した。

$\text{Na}_2\text{SO}_3$  は呈色の安定性を大とするため、また、高分子アミンは呈色感度を増大させるため、それぞれ緩衝溶液に加えてある。高分子アミンを使用した場合の分子吸光係数は  $10^5$  である<sup>25)</sup>。なお、HILL<sup>25)</sup> は高分子アミンとしてポリシクリックケトアミンを使用しているが、これが入手できなかったので、荒川ら<sup>26)</sup>の使用したポリオキシエチレンラウリルアミンを使用した。

高分子アミンは他の試薬と混合しておく、長期の保存に耐えないが、本法で規定したように使用のつど混合すれば、数ヶ月は使用できる。

### 7.4 妨害成分の除去

前記 5.2 の操作で Al の呈色を行なった場合、鉄は 0.05 g まで、その他の成分も通常他合金鋼に含まれている程度 (3% まで検討) の共存は影響がなかった。多量の Cr を含む場合は 5.1(3)の注で規定したように、 $\text{HClO}_4$  による白煙処理のさい  $\text{HCl}$  を滴加すれば、容易に駆除することができる。ただ、Ti, V, Nb, Zr などは少量の共存も影響が大であった。そこで、これらの影響を除くために、HILL<sup>25)</sup> の行なつたと同様クッペロンを用いることとし、5.1(4)の注の操作を規定した。

Table 1 の試料 1-a を、Ti, V, Nb および Zr の溶液を加えた電解液を 130 ml 用いて、5.1(1)~(4)(クッペロン溶液添加) および 5.2(1)~(5)にしたがって操作し、固溶 Al を定量した結果は Table 8 に示すこ

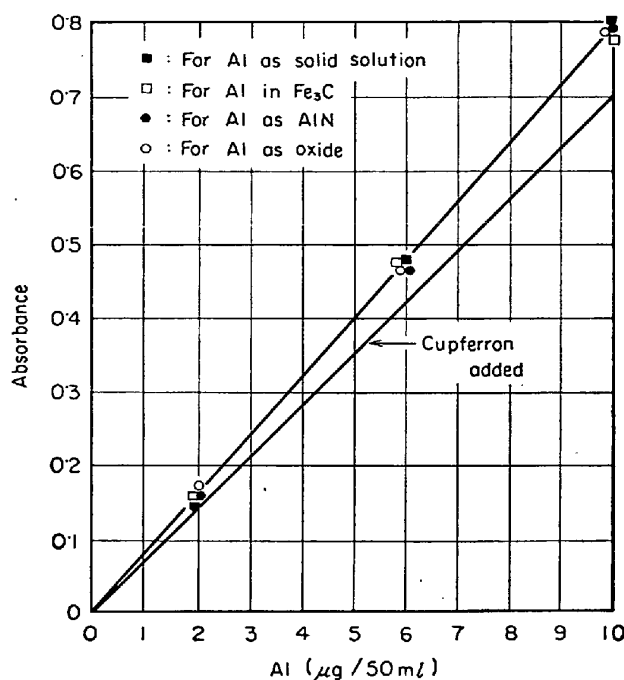


Fig. 1. Calibration curve.

とくで、各元素とも添加量 0 のものに比し、試料 1 g を電解した場合 1% 相当量までは定量値に差異はなく、影響は認められなかった。ただし、クッペロンを使用すると、使用しないときよりも Al-エリオクロムシアニン R 錯塩の吸光度は低下するから、検量線は別に作製する必要があつた。

### 7.5 検量線と空試験液

上記 5.2(6)で規定した空試験液調製の方法にしたがって操作し、得られた 5.1(4), (7), (10)および(12)の各メスフラスコ中の溶液から 5 ml ずつを分取し 50 ml メスフラスコへ入れ、以下 5.2(7)検量線作製の方法にしたがって操作し、固溶 Al,  $\text{Fe}_3\text{C}$  中の Al, AlN および酸化物 Al のそれぞれの場合の検量線を作製したところ、Fig. 1 にみるごとく、いずれも同一結果が得られ、1本の検量線にまとめることができたので、5.2(7)に規定したごとく検量線は 5.1(4)のメスフラスコ(固溶 Al)から作製したものですべてを代表させることにした。

ただし、クッペロン溶液を添加した場合は、同じく Fig. 1 にみるごとく吸光度は低下するから、別に同じ条件で検量線を作製する必要がある。

また、上記の実験においてアルミニウム標準液添加量 0 のものを、水を対照として測定した吸光度、すなわち、空試験値は各形態の場合について若干ずつの差異が認められた。よつて、空試験液は 5.2(6)で規定したように各形態に対応するものを、それぞれ別個に作製する

Table 9. Results of state analysis of aluminium in steels (%).

Sample	Al as solid solution*	Al in Fe <sub>3</sub> C*	Al as AlN*	Al as oxide*	Total
1-a	0.019	0.002	0.013	0.005	0.039
1-b	0.008	0.007	0.020	0.005	0.040
2-a	0.013	0.001	0.003	0.002	0.019
2-b	0.006	0.001	0.010	0.002	0.019
2	0.011	0.001	0.008	0.002	0.022
3	0.014	0.002	0.006	0.004	0.026
5	0.015	0.001	0.000	0.002	0.018

\* Average of three determinations

こととした。

### 8. 鋼中のアルミニウムの状態分析結果

以上の検討結果にもとづき前記 5.1 および 5.2 の操作を規定し、これによつて Table 1 の試料の Al の状態分析を行なつた結果を Table 9 に示す。これは各 3 回の分析値の平均であるが、いずれもバラツキは少なく、再現性は良好であつた。また、Table 9 の各鋼種とも分析値の合計は Table 1 の全 Al 分析値と一致し、操作の過程で Al の損失は認められなかつた。

Table 9 の結果から、つぎのことがいえると思う。

(1) 従来 Ti, Nb, V など窒化物を形成する元素の共存する鋼の Al の状態分析は不可能であつたが、本法によつてそれが可能となつた。

(2) 従来 Fe<sub>3</sub>C 中に Al は固溶しないとされていたが、一部の試料では明らかに Fe<sub>3</sub>C 中に Al の存在するのを認めた。この原因は不明であるが、鋼中の Al 含有量の多い場合には、熱処理などの条件によつては、こうした現象も生じることがあるのではないかと思われる。

(3) Ti が共存する場合 AlN は生成しないと以前からいらわれていた<sup>27)28)</sup>が、今回の状態分析の結果、それが確認できた。

### 9. 結 言

炭素鋼および低合金鋼主として高張力鋼を対象として、脱酸あるいは結晶粒度調整のため加えられる。微量の Al の状態分析法について検討を行なつた結果を総括すれば、つぎのごとくである。

(1) 地鉄に固溶した金属状 Al と AlN その他化合物 Al の分離には、従来ハロゲン-有機溶媒抽出法がもつぱら用いられ、電解抽出法では AlN の分離が完全でないといわれていたが、NaCl-EDTA 電解液を用いる電解抽出法で試料を電解し、抽出残渣のろ過洗浄にさいし、洗浄液としてメタノールを使用すれば、AlN の分離は可能であることを見いだした。また、電解液から固溶 Al

を直接定量することに成功した。

(2) 電解抽出残渣を I-メタノール溶液で処理すれば、Fe<sub>3</sub>C のみを分解し AlN その他の化合物 Al を残渣中に残す。すなわち、Fe<sub>3</sub>C と他の化合物 Al の定量的分離が可能であることを確認した。このようにして分離した Fe<sub>3</sub>C 中の Al を定量した結果、Fe<sub>3</sub>C 中に Al 含む場合のあることを見いだした。

(3) AlN と酸化物 Al は HNO<sub>3</sub>(1+1) と H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> で処理することにより定量的分離が可能であることを認めた。分離した AlN 中から従来は窒素を定量し、AlN 量を算出していたため、Ti, V, Nb など窒化物を形成する元素を含む鋼には適用できなかつたが、本法では Al を定量する方法をとつたことにより、これらを含む鋼にも適用可能となつた。これらを含む高張力鋼中の Al の状態分析を行なつた結果、Ti を含む場合 AlN を生成しない事実を確認した。

(4) 以上の方法によつて分離された各形態中の Al は、呈色の増感剤として高分子アミンを使用したエリオクロムシアニン R 法によつて吸光光度定量を行なつた。この方法は鉄その他共存のもとに Al の定量が行なえるので、操作は簡易迅速であり、感度、再現性とも従来の諸法よりもすぐれているといえると思う。

### 文 献

- 1) H.F. BEEGLY: Anal. Chem., 21 (1949), p. 1513
- 2) 成田: 日本化学雑誌, 75 (1954), p. 1037
- 3) 学振編: 鉄鋼迅速分析法, 続, 付解説, (1966), p. 504 [丸善]
- 4) 下瀬, 成田: 鉄と鋼, 40 (1954), p. 242
- 5) 井樋田, 川野, 土田, 後藤: 鉄と鋼, 40 (1954), p. 521
- 6) 川村, 渡辺, 山田: 金属学会誌, 33 (1969), p. 949
- 7) T. R. DULSKI and R. M. RAYBECK: Anal. Chem., 41 (1969), p. 1025
- 8) 若松: 鉄と鋼, 55 (1969), p. 287
- 9) 若松: 鉄と鋼, 55 (1969), p. 503

- 10) 若松：鉄と鋼, 55 (1969), p. 1359
- 11) 若松：鉄と鋼, 56 (1970), p. 796
- 12) 若松：鉄と鋼, 56 (1970), p. 1352
- 13) A. HULTGREN, et al. : Jernkont. Ann., 135 (1951), p. 403
- 14) K. BORN : Arch. Eisenhüttenw., 29 (1958), p. 179
- 15) K. BORN and W. KOCH : Stahl u. Eisen, 72 (1952), p. 1268
- 16) 前川, 中川, 岩田, 藤森 : 鉄と鋼, 49 (1963), p. 634
- 17) 武井, 長島, 藤島, 島田, 横大路 : 鉄と鋼, 50 (1964), p. 2006
- 18) 学振編 : 鉄鋼と合金元素 (上), (1966), p. 628  
〔誠文堂新光社〕
- 19) 若松 : 金属学会誌, 20 (1956), p. 262
- 20) 成田, 宮本, 松本 : 鉄と鋼, 55 (1969), S 690
- 21) JIS, G 1228 (1969)
- 22) 柿田, 横山 : 分析化学, 2 (1953), p. 106
- 23) 後藤, 柿田, 細谷 : 金属学会誌, 24 (1960), p. 32
- 24) N. STRAFFORD and P. F. WYATT : Analyst, 72 (1947), p. 54
- 25) U. T. HILL : Anal. Chem., 38 (1966), p. 654
- 26) 荒川, 岸, 岡本 : 学振報告, 8873 (1969)
- 27) 有川, 成田 : 鉄と鋼, 38 (1952), p. 739
- 28) 益子 : 鉄と鋼, 38 (1957), p. 340
- 29) 花井, 竹本, 水山 : 鉄と鋼, 56 (1970), S 179
- 30) 佐藤, 西沢 : 金属学会誌, 20 (1956), p. 340