

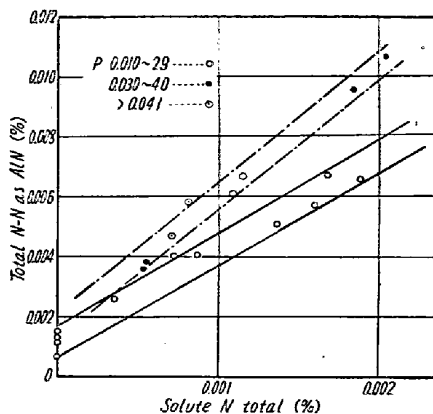


Fig. 5. Relation between [total N-N as AlN] and solute N (total).

の Fe-P site の peak としては認められていないところから、P と半結合状態で P のまわりに固着されているがその状態は鋼中を容易に移動し得て時効にも関与しうるものと考えられる。しかし、この P にもとづく半結合状態の N atmosphere が時効性に対する間接的な P の影響として現われているように解されるがこれらの点についてはさらに実験を重ねて検討する必要があり、断定的なことはいえない。

V. 結 言

結果を要約すれば、

1. 各種時効量と total N の関係をみると、Rimmed 系、Si-killed 系、Si+Al killed 系では傾向範囲が異なる。しかし total N-N as AlN, solute N (total) などでは同一曲線上にのり、時効性が固溶 N に起因することは明瞭である。
2. 時効性は total N-N as AlN $< 0.003\%$, solute N (total) $< 0.0002\%$, $S_1 > 2.0 \times 10^{-4}$, $S_2 > 6.0 \times 10^{-4}$ で極度に小さくなる。
3. 鋼中 P 量の影響は $P > 0.030\%$ で時効性は増大の傾向にあり、特に鋼中 solute N の低い場合にその影響はいちじるしい。
4. P の時効性におよぼす影響の mechanism については、N の鋼中における存在形態に対して影響を与えているようで、時効性に対しては間接的に作用するよう思われるが、なお不明な点もあり、さらに実験を重ねて検討する必要がある。

(113) 塩基性鋼滓中のフッ素の定量

(塩基性鋼滓の化学分析法の研究—Ⅳ)

東都製鋼

工博 若 松 茂 雄

Determination of Fluorine in Basic Slag.

(Study on the chemical analysis of basic slag—Ⅳ)

Shigeo Wakamatsu.

I. 緒 言

塩基性鋼滓中の F は従来 $PbFCl$ による重量法¹⁾、あるいは $PbFCl$ の沈殿を HNO_3 で溶解したのち、 $AgNO_3$ を加え $AgCl$ を生成させ過剰の $AgNO_3$ を $KCNS$ 標準液で滴定する容量法²⁾が多く用いられている。しかし、これらいずれの方法も操作が繁雑で分析に長時間を要するばかりでなく、熟練者でなければ良好な結果を得ることができない。著者は未熟練者でも容易に、しかも迅速にフッ素の定量のできる簡易な分析法を見いだすために、燃焼法を検討し、簡易な装置で比較的短時間に精度よく定量する方法を確立した。

また、迅速法として試料を酢酸で分解し、残分として残った CaF_2 中の Ca を定量し、 CaF_2 量を算出する方法³⁾がある。この方法についても検討を加え、分析操作の改良を行なった。

II. F の定量 (燃焼法)

1. 分析操作

試料 $0.05 \sim 0.2 g$ を予め SiO_2 $0.5 g$ および V_2O_5 $0.5 g$ をまぜ合せて入れてある磁器ボートにはかり採り、管内の中央部の温度約 $1300^\circ C$ の燃焼管 ($800 \sim 900^\circ C$ の部分に銀鋼を詰める) 内に挿入する。気密にセンをしたのち水蒸気を添加した酸素を $50 \sim 100 ml/mn$ の割合で送入し、生成した SiF_4 を吸収ビン (3 コを連結して使用する) 中の水に吸収させる。約 $10mn$ 後酸素の流速を $200 \sim 300 ml/mn$ とし、燃焼炉の温度を徐々にあげ約 $10mn$ 後 $1400^\circ C$ に達するようにする。試料を炉内に挿入してから $60mn$ 後酸素の送入をやめる。吸収液を $500 ml$ 三角フラスコへ移す。このさいガラスキャップ、導管などを水で洗い主液に合せる。フェノールフタレインを指示薬として $0.01N$ $NaOH$ 標準液で滴定する。つぎにマンニット $0.5 g$ を加え引きつづき $0.01N$ $NaOH$ 標準液で滴定し、つぎの式によつて F 量を算出する。

$$F(\%) =$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{第1滴定 } 0.01N \text{ } NaOH \text{ 使用量}(ml) + \\ 3[\text{第2滴定 } 0.01N \text{ } NaOH \text{ 使用量}(ml)] \end{array} \right\} \times 0.0190$$

試 料 (g)

2. 検 討

CaF_2 を SiO_2 と混じて酸素気流中で加熱すると SiF_4

が生成するが、乾燥した酸素気流中では 1200~1400°C の範囲では 1 h 後も CaF_2 の分解は完全でなかった。水蒸気を添加した酸素気流中では 1300~1400°C の範囲で 1 h でほぼ完全に分解した。 V_2O_5 は SiO_2 と CaF_2 の反応を促進させる。

SiF_4 は水に吸収させる、このさい 1 コの吸収ビン(20°C の水 100ml 使用)では吸収が完全でなかったもので 3 コの吸収ビンをビニール管で連結して使用した。ただし、第 2 および第 3 の吸収ビンには水 50ml ずつを入れた。

SiF_4 を水に吸収させたあと、フェノールフタレインを指示薬として NaOH 標準液で滴定する。しかし、F の一部はガラスその他の中の B と作用して HBF_3OH となつていたので、滴定終了後マンニットを加え、ひきつき滴定を行う。

妨害成分は S のみであるが、これは銀鋼によつて除去できる。この場合 10×15cm の銀鋼をまるめ 800~900°C の部分に挿入する。温度が低いと完全に除去することができない。

3. 分析例

本法によつて塩基性電気炉の還元鋼滓中の F を定量した結果を Table 1 に示す。

III. CaF_2 の定量 (酢酸アンモニウム法)

1. 分析操作

試料 0.2g をビーカーにはかり採り、約 2ml の水でしめらしたのち酢酸 (1+3) 20ml を加え、試料がビーカーの底へ固着しないように注意してガラス棒でかきまぜながら、300~400°C の熱板上で約 1mn 加熱分解する。温水 50ml を加え口紙を用いて口過し温水で洗淨する。口紙上の残分を温 HCl (1+1) 20ml および温水でもとのビーカーに洗い落とし 2~3mn 加熱して残分を

溶解する。温水を加えて液量を約 150ml とし、酢酸アンモニウム溶液 (50%) 20ml およびシュウ酸アンモニウム溶液 (飽和) 30ml をつづけて加える。加熱して 2mn 煮沸したのちしばらく温所に放置して沈澱を沈降させる。口紙を用いて口過し水で 5 回洗淨する。沈澱を口紙とともにもとのビーカーに移し、温水 200ml および H_2SO_4 (1+1) 10ml を加える。かきまぜて沈澱を溶解したのち、遊離したシュウ酸を 0.1N KMnO_4 標準液で滴定し、つぎの式によつて CaF_2 量を算出する。

$$\text{CaF}_2(\%) = \frac{0.1\text{N } \text{KMnO}_4 \text{ 使用量 (ml)} \times 0.390}{\text{試料 (g)}}$$

2. 検討

従来の方法では試料 0.5g を酢酸 (1+3) 30ml で分解し、乾固近くまで加熱するようになっていたが、このような方法では高値を得る傾向がある。ながく加熱していると残分が膠状になるので Ca の一部が吸着されるためと考えられる。本法のごとく 1mn の加熱で CaF_2 以外の CaO , CaS などは完全に分解される。

また従来の方法では、口紙上の残分を HCl で溶解したのち、酒石酸および NH_4OH を加え、弱アルカリ性とした溶液からシュウ酸カルシウムの沈澱を生成させているが、酒石酸は沈澱の生成を妨害するから好ましくない。またアルカリ性溶液では CaF_2 も沈澱しやすい。本法のように酢酸酸性溶液からシュウ酸カルシウムを沈澱させる方法では上記のような欠点はない。

酢酸酸性溶液では CaF_2 は沈澱しにくい、それでも長時間放置しておくと CaF_2 が沈澱し低値を得る。酢酸アンモニウムを添加したあと、ただちにシュウ酸アンモニウムを加えなければならない。シュウ酸は F の影響を防止する。

なお、試料中 Fe および SiO_2 を多量 (20% 以上)

Table 1. Determination of F in basic slags.

Sample	Combustion method			Volumetric method ²⁾ (Standard method)
	Sample taken (g)	Volume of 0.01N NaOH (ml)*	F (%)	F (%)
Basic E.A.F. slag. 1 S: 0.230%	0.2	9.35	0.91	0.93
		9.28	0.90	
		9.32	0.90	
Basic E.A.F. slag. 2 S: 0.333%	0.1	12.73	2.47	2.50
		12.68	2.46	
		12.77	2.48	
Basic E.A.F. slag. 3 S: 0.515%	0.05	16.45	6.36	6.43
		16.48	6.39	
		16.40	6.38	

* 0.01N NaOH × 1.020

に含有する場合、CaO が酢酸によつて完全に分解しなくなるから、こうした試料に対しては本法は利用できない。

3. 分析例

本法によつて塩基性電気炉の還元鋼滓中の CaF_2 を定量した結果を、前記の燃焼法による結果と比較して Table 2 に示す。

Table 2. Comparisons of results by two methods on basic slag.

Sample	CaF_2 (%)	
	Ammonium acetate method	Combustion method
Basic E.A.F. slag 1	1.90	1.87
	1.87	1.85
	1.85	1.85
Basic E.A.F. slag 2	5.03	5.08
	5.05	5.06
	5.05	5.10
Basic E.A.F. slag 3	13.18	13.07
	13.15	13.13
	13.20	13.11

塩基性鋼滓中の F は大部分 CaF_2 として存在し、一部ケイ酸その他と結合しているといわれている。燃焼法では全 F が定量されるから、もし CaF_2 以外フッ化物があるとすれば酢酸アンモニウム法よりも高い値が得られるはずである。しかし、実際は Table 2 にみるように両分析値はほとんど差異がない。これについてはさらに検討を行なう予定である。

IV. 結 言

塩基性鋼滓の化学分析法の研究の一部として、塩基性鋼滓中の F の定量法を検討した。

この結果、燃焼法を応用することにより従来の方法よりも簡易迅速に全 F を定量することができた。また、従来の CaF_2 の迅速定量法についても検討し、これに改良を加え従来の方法のもつ多くの欠点を除去することができた。

文 献

- 1) W. W. Scott, et al.: Standard methods of chemical analysis, Vol. 1, (1927) p. 217
- 2) 学振編: 鉄鋼化学分析全書, 下巻 (1952) p. 505
- 3) 学振編: 鉄鋼迅速分析法, (1956) p. 303

(114) 稀酸不溶解の窒化物を含む低合金鋼, ステンレス鋼, フェロクロムおよび銑鉄中の窒素定量法について

日本鋼管, 川崎製鉄所試験課 井 樋 田 睦
Determination of Nitrogen in Low-Alloy Steel Containing Acid-Insoluble Nitrogen, Stainless Steel, Ferro-Chrome and Pig Iron.

Mutsumi Ihida.

I. 結 言

JIS法および学振法においては、銑鉄ならびに Ni, Cr, Mo, Ti, V などを含む試料は稀酸に不溶解の残渣中に窒素が残るので、残渣を分離し残渣分解法によつてその窒素を定量するようになっている。しかし果してこの方法によつてこれらの元素を含む低合金鋼, Ni, Cr の高いステンレス鋼, Cr の高いフェロクロムおよび銑鉄中の窒素が完全に定量できるか否か疑問が持たれたので、確認のために種々の試料について試験した。

なお、この実験は著者が JIS 法の原案を作成した当時 (昭和 29 年頃) 確認のため行なつたものである。

II. 分 析 方 法

用いた装置、試薬および操作は JIS 法と全く同じである。すなわち試料の一定量を稀塩酸 (1+1) で約 1 時間加熱分解後アスベストを用いて濾過し、濾液は直ちにアルカリを加えて蒸留して窒素量を求め、一方残渣は残渣分解液 (濃硫酸 20cc + 硫酸カリウム 10g) で約 330~350°C で 1 時間加熱分解後冷却し、アルカリを加えて蒸留し窒素量を求める。

この方法によつて稀塩酸可溶の窒素 (soluble N) と稀塩酸不溶解残渣から残渣分解後求めた窒素 (insoluble N) を個別定量した。

III. Ti を 含 む 鋼

Ti は窒素との親和力のきわめて強い元素で鋼中に微量存在しても、鋼中の窒素と反応して窒化物を作り、これは化学的にも安定で稀酸には不溶解であるとされている。そこで合成窒化チタンと Ti を含む鋼について試験した。

(1) 合成窒化チタンによる検討

Ti 粉末 (純度 99.3%) を精製した N_2 気流中で約 1300°C 5 時間加熱し窒化チタンを合成した。製造前後の重量増加をマイクロ秤で精確に秤量し、その増加が窒素だけによると考えると、窒素量は 19.0% また窒化チタンを