

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

“TiN” とするとその純度は 84.0% であった。前述の分析法によつて試験した結果を Table 1 に示す。

(Table 1 省略)

すなわち、稀塩酸溶解液中に見出された窒素は、全定量窒素の 1.3% に過ぎず残りの 98.7% は残渣から定量されている。したがつて窒化チタンは實際上稀塩酸には溶解しない。

一方窒化チタン製造の際の重量増加から求めた窒素と全定量窒素とは良く一致し、窒化チタン中の窒素は残渣分解法によつて完全に定量されることがわかつた。

(2) 鋼試料による検討

原料および製造条件が同一で Ti を加えた鋼と加えない鋼について、その稀塩酸可溶窒素と不溶解窒素を求めた。その結果は Table 2 に示してある。

両試料を比較すると、全窒素に差が認められないから Ti を含む鋼中の窒素は残渣分解を行なうことによつて完全に分解定量されると考えて差支えない。

IV. V を含む鋼

V と窒素との親和力は Ti ほどではないが、かなり強く鋼中の窒素と反応して窒化物を作る。また窒化バナジン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。それで直接 Table 2 と同様に V を含む鋼と含まない鋼についてその稀塩酸可溶窒素と不溶解窒素を求めた。その結果は Table 3 に示す。(Table 3 省略)

V を含む鋼と含まない鋼の間に、全窒素には差は認められないが、V を含む場合にはその一部が酸不溶解に変わっており、窒素の一部が V によつて固定され窒化バナジンとなつていことがわかる。全窒素に差がないから V を含む鋼中の窒素もこの残渣分解法によつて完全に分解定量されると考えられる。

V. 種々の合金元素が共存している鋼

Ti, V, Cr などの窒素と親和力の強い元素が共存している高周波炉鋼 (60kg 塩基性炉) が得られたのでそれについて稀塩酸可溶性窒素と不溶解窒素を求めた。その結果は一括して Table 4 に示す。

これらの高周波炉鋼は溶解鑄込条件が全部同じで、全窒素はいずれも 0.0070~0.0090% の間に入っている。この表からわかるように、Ti はごくわずかに存在しても鋼中の窒素が稀酸不溶に変わる。この作用は V, Cr にもあるが、Cr ではかなり弱い。そしてこの順序は窒素との親和力の強弱の順序と大体一致している。

何れにしても、全窒素に大きな差が認められないから、これら種々の合金元素を含む鋼中の窒素も残渣分解法によつて、完全に定量されると見なすことができよう。

VI. ステンレス鋼

Cr, Ni を多量に含むステンレス鋼中の窒素を定量する必要があつたので、先ず鋼の場合と同様に処理して定

Table 2. Determination of nitrogen in steel containing titanium or not.

Sample		Composition %					Nitrogen %		
		C	Si	Mn	Cu	Ti	Soluble	Insoluble	Total
Basic open hearth steel	1	0.11	0.13	0.45	0.19	—	0.0042	0.0003	0.0045
	2	0.13	0.12	0.40	0.20	0.040	0.0006	0.0040	0.0046
High-frequency furnace steel	1	0.16	0.40	1.25	0.25	—	0.0060	0.0009	0.0069
	2	0.13	0.13	0.58	0.22	0.122	0.0008	0.0052	0.0060
	3	0.15	0.35	0.81	0.26	0.041	0.0027	0.0042	0.0069

Table 4. Determination of nitrogen in steel containing various kinds of elements.

Sample	Composition								Nitrogen		
	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	Ti	V	Soluble	Insoluble	Total
1	0.16	0.40	1.00	—	—	—	—	0.10	0.0019	0.0051	0.0070
2	0.18	0.40	1.20	0.50	—	0.10	—	—	0.0063	0.0007	0.0070
3	0.18	0.40	1.20	0.50	—	—	—	0.10	0.0025	0.0065	0.0090
4	0.18	0.40	1.20	—	—	0.20	—	—	0.0075	0.0009	0.0084
5	0.16	0.40	1.25	—	—	0.30	—	—	0.0060	0.0010	0.0070
6	0.15	0.60	1.20	0.50	—	—	0.05	0.05	0.0009	0.0070	0.0079
7	0.15	0.30	0.80	0.20	0.35	0.25	—	0.05	0.0042	0.0038	0.0080
8	0.18	0.40	0.30	0.20	—	—	0.03	—	0.0019	0.0069	0.0088
9	0.15	0.30	0.75	0.85	0.50	0.45	—	0.05	0.0062	0.0008	0.0070
10	0.17	0.60	1.25	—	0.50	—	—	—	0.0026	0.0048	0.0074

量し、一方確認の目安として真空溶融法によつても定量した。結果は一括して Table 5 に示す。(Table 5 省略)

その結果ステンレス鋼中の窒素はほとんど全部が稀塩酸に可溶であり、残渣分解の必要は認められなかつた。Cr の窒化物は CrN と Cr₂N があり、前者は稀酸に難溶で後者は易溶といわれているので、前述の鋼中の場合は CrN として存在し、Cr の多いステンレス鋼の場合は Cr₂N として存在することが考えられる。真空溶融法の窒素は酸溶解法よりも 1~2 割低値を示しているが、酸溶解法の値と大体比例しており一応の目安になる。

VII. 低炭素高窒素フェロクロム

低炭素高窒素フェロクロムは C 約 0.05%, Cr 約 60%, 窒素 1~2% の合金鉄であるが、本試料は稀塩酸に易溶で、その中の窒素は完全に溶解する。したがつて炭素鋼と同様に容易に分析できる。またこのように窒素の高い試料においては、真空溶融法の結果とも割合によく一致する。

VIII. 鉄 鉄

トーマス鉄、平炉鉄、鋳物鉄について検討した。供試料の組成を Table 7 に、分析結果を Table 8 に示す。(Table 7 省略)

これらの試料はいずれも高炉から出鉄中のもので、Al を加えた試料は Al と窒素との親和力の強い性質を利用して、試料採取時に約 2% および 3% の Al を加えることによつて窒素がどれ位 AlN に変わるかを試験したものである。この実験からおおよそつぎのことがわかつた。

(1) 分析の再現性は良好で窒素含有量はトーマス鉄 > 平炉鉄 > 鋳物鉄の順序である。溶鉄中における窒素溶解度におよぼす他元素の影響から推定すると、トーマス

鉄の窒素の高いのは C, Si とくに Si が低く、また鋳物鉄の窒素の低いのは Si が高く、Mn が低い、という成分的な条件が原因であると考えられる。

(2) Al を溶解しても、いずれの試料も全窒素には変りがなく、平炉鉄、鋳物鉄の場合には、酸可溶、不溶の窒素の割合にも全く変化がなかつた。しかしトーマス鉄においては酸不溶の窒素が大部分酸可溶に変化し、また残渣分離を行なわないで直接蒸留して求めた窒素は約 90% にもなつた。すなわちこれはトーマス鉄の場合のみ窒素が Al によつて AlN に変つたことを示している。

(3) 鉄鉄の全窒素が酸溶解法で完全に定量されるか否かについては、鋼のように明瞭に確認はできないが、トーマス鉄の例のように、その中の窒素の存在形態が変わつても全窒素の分析値には変化がないという事実はこの方法の信頼性を裏付けるものと思われる。

IX. 結 言

一般に稀酸に不溶解の窒化物を作る Ti, V, Ni, Cr, Mo を単独あるいは共存で含む鋼についても、JIS 法および学振法の残渣分解法を行なうことによつて、窒素はほぼ完全に定量されることを確認した。またこの方法は鉄鉄中の窒素定量には実用上充分に活用できると思われる。

Table 8. Analytical value of nitrogen (%) in pig iron.

Sample	Pig iron for Thomas converter			Pig iron for basic open hearth			Pig iron for casting		
	Soluble	Insoluble	Total	Soluble	Insoluble	Total	Soluble	Insoluble	Total
No Al	0.0035 0.0032 —	0.0074 0.0075 —	0.0108 0.0107 0.0035*	0.0038 0.0038 —	0.0042 0.0044 —	0.0080 0.0082 0.0038*	0.0025 0.0027 —	0.0027 0.0029 —	0.0052 0.0056 0.0030*
2% Al was added in molten pig iron on sampling	0.0080 —	0.0028 —	0.0107 0.0095*	0.0038 —	0.0045 —	0.0083 0.0038*	0.0025 —	0.0025 —	0.0050 0.0030*
3% Al was added in molten pig iron on sampling	0.0073 —	0.0035 —	0.0108 0.0089	0.0038 —	0.0045 —	0.0083 0.0035*	— —	— —	— —

* Acid-insoluble residues were not separated and were not decomposed.