

炭素鋼中の微量窒素の状態分析*

若 松 茂 雄**・下 野 旭***

State Analysis of Amount of Nitrogen in Carbon Steel

Shigeo WAKAMATSU and Akira SHIMANO

Synopsis:

This work, a part of the investigation on the state analysis of steel, was carried out to develop a systematic method for isolation and determination of nitrogen as solid solution, and various nitride precipitates in a low carbon steel. The procedure is as follows:

The steel sample is connected as an anode and dissolved into 150 ml of 1% NaCl-5% EDTA electrolyte (pH 6) with a current density of 50 mA/cm² for 3.5 hr. Remove the anode, and the residue is collected into a beaker by making use of methanol and is allowed to stand for 45 min. Filter and wash with methanol.

Transfer the paper and residue to a beaker, add 100 ml of 2% EDTA solution (pH 5) and shake for 60 min. Filter and wash with 0.01M EDTA solution and determine nitrogen in cementite from filtrate by Distillation-Nessler (photometric) Method.

Return the paper and residue to the beaker, add 30 ml of HCl(1 to 1) and 2 ml of 30% H₂O₂ and boil gently for 10 min. Filter and wash with water and determine nitrogen as nitride (AlN) from filtrate by Distillation-Nessler (photometric) Method.

Nitrogen as solid solution and as unstable nitride such as iron and manganese nitride is determined from the electrolyte by Distillation-Titration Method.

(Received June 1, 1974)

1. 緒 言

著者は現在鋼の状態分析法の研究を行なっている。これは市販の実用鋼（主として低、中炭素鋼，低合金鋼）を対象として，研究の成果がただちに実際の精錬，圧延，熱処理などの作業に利用しう。実用性の高い分析法の確立を目的としている。すでに，それら鋼中の Ti¹⁾，Nb²⁾，B³⁾，V⁴⁾，Al⁵⁾，Mo⁶⁾，Mn⁷⁾ および Cr⁸⁾ を，それぞれ，その存在状態別に 1 試料から順次系統的に抽出分離し，定量する方法を確立し報告した。

さらに，鋼中に析出あるいは介在する各種元素の炭化物，窒化物，硫化物，酸化物などを定量的に母相から抽出，分離する方法についても検討し，1%NaCl-5%EDTA 中性塩溶液を電解液として用いる，状態分析に適した電解抽出法を提案した⁹⁾。この電解抽出法は上記ボロン⁹⁾以

下の元素の状態分析に利用し，ほぼ満足しうる成果を得ている。

この研究の一環として，今回も上記の電解抽出法を利用し，市販の低，中炭素鋼中の微量の窒素の系統的な状態分析法を検討することとした。

なお，著者が行なっているような，2 次分離を伴う状態分析を，化学的手法をもつてすることは，不適當であり，不可能でもあるとする説が一部にある。事実，著者が以前，鋼の状態分析に関する論説¹⁰⁾で指摘したように，これには多くの困難な問題点がある。しかし，実用鋼を対象として，状態分析を試みることを課せられた場合，物理的手法がまだ研究段階で，実用化されていない現在の状況のもとでは，多くの問題点はあつても，一応従来から実用されている化学的手法を利用せざるを得ない。このさい，不可能であるという前提にたつては事は

* 昭和 48 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 49 年 6 月 1 日受付

** トピー工業(株)開発本部 工博 (Topy Industries, Ltd., Yonban-cho, Chiyoda-ku Tokyo 102)

*** トピー工業(株)豊橋製造所 (Topy Industries, Ltd.)

進展しないし、そのまま停滞が許されない緊要な課題でもある。可能性を信じ、それを検索することがまず必要である。現在のところ、化学的手法による2次分離において、一般的な原則はないように見える。なぜなら、特定の鋼について、特定の条件のもとにおいてのみ可能だという方法が大部分だからである。これをもつてして不可能だとするのは早計であると思う。法則性はこの種の実験の数多くの積みかさねのうちから、しばしば発見されるものだからである。

2. 鋼中の窒素の存在状態

鋼中に不純物として存在する窒素の量的な面に関しては、古くより多くの研究者によつて調査され、とくに酸素製鋼の発達とともに詳細に研究されている¹¹⁾¹²⁾。しかし、その窒素が鋼中にどのような形態で存在しているか、定量的には把握されていない。もちろん Al, B, Nb, Ti, V など窒素と親和力の強い元素が存在する場合、窒素はこれらと結合し、それぞれの窒化物を形成することは周知のとおりである。そして、これらの窒化物を分別定量することも不可能でなく、すでに、これらの分別定量に関して数多くの報告がある。とくに AlN におけるブロムエステル法¹³⁾¹⁴⁾は定量的抽出法として、すでに高い評価を得て各所で実用されている。このように、個々の窒化物の分別定量についての研究は盛んであるが、鋼中の窒素の存在状態を全体的に把握しようとする試みは少ない。したがって、本研究の対象とする実用低、中炭素鋼の常温、固体の状態において、不純物として含有されている程度の微量の窒素が、どのような形態で存在しているか、はつきりわかつていない¹²⁾。

一般的には、鋼中の窒素の一部は地鉄に固溶しているが、他の大部分は鉄その他と結合し、窒化物の形態で存在している¹¹⁾と考えられている。また、Mn, Cr などを含む鋼では窒素は炭化物に固溶する¹⁵⁾¹⁶⁾ともいわれている。事実、鋼中の窒素の分析に従事するものは、アルミニウム以外とくに強力な窒化物形成元素を含まない低、中炭素鋼の場合でも、蒸留中和滴定法その他によつて窒素を定量するさい、鋼試料を HCl あるいは H₂SO₄ に

より、空気と接触の少ない状態で分解し、炭化物の一部が残存するままで蒸留を行なうと、窒素が低値を得ることを、しばしば経験している¹⁷⁾¹⁸⁾。これは鋼中の窒素の一部が炭化物中にも含まれることを推察させるものである。

このような窒素の存在状態を定量的に把握しようとするのが、今回の実験の目的である。ただし、鉄およびマンガンの窒化物はいちじるしく不安定で、電解抽出法その他現在知られている方法では、これらを定量的に抽出分離することが困難であるから、固溶窒素およびこれら不安定な窒化物は一括して定量し、炭化物、すなわち本報の場合はセメントタイト中の窒素と AlN を主とする比較的安定な窒化物としての窒素の分離定量に重点をおいた。

3. 実験試料

実験試料として Table 1 に示す5種の炭素鋼を使用した。これらはいずれも当社で日常製造している電気炉鋼の一部で、圧延したままの鋼材から採取したものである。これらの試料は 5×5×70 mm の棒状に切断加工し、研磨、脱脂、洗浄、不活性ガス中で乾燥後実験に供した。

なお、Table 1 の窒素の定量は JIS¹⁹⁾の蒸留中和滴定法によつた。この場合の試料分解方法はつぎのごとくである。削り試料 5 g を三角フラスコにとり、HCl(1+1) 70 ml を加え、時計皿でふたをして加熱分解した。

この方法では Table 1 のいずれの試料でも分解後、炭化物の残存を認め、残分分離後残査処理を行なつた。この残査中から定量されたのが Table 1 の酸不溶解窒素である。

参考までに JIS¹⁹⁾備考 1 の HCl, H₂O₂ 分解法によつて定量したところ、全試料とも炭化物の残存を認めず、残査処理を省略しても Table 1 の全窒素とほぼ等しい窒素が定量された。

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。

Table 1. Chemical composition of samples. (%)

Sample No.	C	Si	Mn	P	S	Cu	T. Al	O	Sol. N	Insol. N	T. N
1	0.13	0.28	0.63	0.011	0.019	0.20	0.014	0.0052	0.0103	0.0022	0.0125
2	0.14	0.43	1.45	0.012	0.024	0.16	0.027	0.0037	0.0098	0.0016	0.0114
3	0.26	0.23	0.60	0.010	0.018	0.22	0.015	0.0049	0.0118	0.0020	0.0138
4	0.14	0.25	0.59	0.014	0.032	0.19	0.015	0.0074	0.0086	0.0014	0.0100
5	0.09	0.19	0.76	0.007	0.033	0.20	0.032	0.0038	0.0104	0.0026	0.0130

つぎに主要なもののみを記載する。

(1) 電解液：既報^{3)~8)}と同じ 1%NaCl-5%EDTA 溶液を使用。ただし、今回は pH の調節に NaOH 溶液 (4%) を使用し、pH は 6 とした。

(2) EDTA 溶液 (2%)：上記と同じく pH 調節に NaOH 溶液 (4%) を使用し、今回は pH を 5 とした。

(3) ネスラー試薬：JIS¹⁹⁾ に規定された方法にしたがつて調製。調製後 2 日以上経過したものを使用。

4.2 装 置

(1) 電解装置：柳本定電位電解装置 (VE-3 型) を使用。ただし、電解槽は既報⁷⁾と同じ、冷却水の流通しうる外筒を有する、ガラス製容器を使用した。

(2) 隔壁：既報^{3)~9)}と同じ汚紙隔壁を使用。ただし、汚紙 (5 種 C) は後出 7.2 に述べる方法によつて HCl 処理を行なつた。

(3) 光度計：島津スペクトロニック 20。吸収セルは 11 mm 試験管型を使用。

5. 窒素の状態別分離および定量操作

5.1 状態別分離操作

(1) 電解操作：電解条件ならびに方法は前報⁹⁾と同じである。ただし、今回は電解液を 150 ml 使用し、50 mA/cm² の電流密度で約 3.5 hr 電解し、試料約 2 g を分解する。

(2) 電解終了後、試料残片を引きあげ、メタノール 50 ml を入れたビーカー中に移し、残片に付着している残渣を、金属製のへらを用いて掻き落とす。つぎに汚紙隔壁を引きあげ、隔壁内の残液をできるだけ滴下させ除去したのち、汚紙隔壁を上げる。もし、隔壁に残渣が付着していたならば、その部分だけピンセットを用いてつまみとり* さきのメタノール中に加える。残渣を含むメタノールはそのまま 45 min 放置し、残渣に吸着されている塩類を除去する。試料残片はメタノールで洗浄後、不活性ガス中で乾燥し秤量する。

(3) 白金陰極は HCl (1+5) で洗浄し除去する。洗液は電解液に加える。また、汚紙隔壁は少量の HCl (1+1) とともに加熱したのち、汚過し水で洗浄する。この汚洗液も電解液に加える。

(4) さきの (2) で得た残渣を含むメタノール溶液を、汚紙パルプを加えた汚紙 (5 種 C) を用いて汚過し、メタノールで 4~5 回洗浄する。この汚洗液も電解液に加える。

(5) これらの汚洗液の加わつた電解液の全量を用い、5.2 (1) により電解液中の窒素を定量する。

(6) (4) の残渣は汚紙ごとビーカーに入れ、EDTA 溶液 100 ml を加え、汚紙を破碎したのち、25°C 付近に保ちながら 60 min 攪拌する。このさい、溶液が室内の空気と十分接触する状態を保つことが必要である。汚紙 (5 種 B) を用いて汚過し、EDTA 洗浄液 (0.01M) で 4~5 回洗浄する。汚洗液の全量を用いて、5.2 (2) により EDTA 溶液中の窒素を定量する。

(7) (6) の残渣は汚紙ごとビーカーに入れ、HCl (1+1) 30 ml および H₂O₂ (30%) 2 ml を加え、加熱して約 10 min 静かに煮沸する。汚紙 (5 種 B) を用いて汚過し、水で 4~5 回洗浄する。汚洗液の全量を用いて、5.2 (2) により HCl 溶液中の窒素を定量する。

5.2 窒素定量操作

(1) 5.1 (5) の電解液全量を、あらかじめ NaOH 溶液 (50%) 50 ml を入れてある蒸留フラスコへ加え、以下 JIS¹⁹⁾ の蒸留中和滴定法にしたがつて操作し、窒素を定量する。

(2) 5.1 (6) あるいは (7) の汚洗液の全量を、あらかじめ NaOH 溶液 (50%) 50 ml を入れてある蒸留フラスコへ加え、以下 JIS¹⁹⁾ の蒸留ネスラー吸光光度法にしたがつて操作し、窒素を定量する。

6. 鋼中の窒素の状態別分離法の検討

6.1 電解抽出残渣のメタノール処理

電解直後の抽出残渣中には Fe, Mn その他の金属イオンおよび諸種の塩類が吸着されている。この大部分は試料残片から抽出残渣を分離するためのメタノール中における分離操作の過程で除去されるので、従来あまり問題にされていない。しかし、これだけでは、特に、鉄およびマンガンの除去が完全でないから、セメントタイトの定量的抽出分離を目的とする場合不十分である。このため前々報⁷⁾では超音波分離後、さらに 10 min の振盪を行なつた。けれど、振盪を長時間つづけることは残渣と空気の接触の機会を増し、セメントタイトの分解の危険が生じるので、前報⁸⁾では 30 min の静置を行なつた。今回は前報⁸⁾が試料電解量 0.5 g であるのに対し、2 g で抽出残渣の量もかなり多くなつている。また、諸種の事情で超音波分離が利用できなかったため、メタノール中での静置時間が前報⁸⁾と同様 30 min で十分かどうか、改めて検討を行なつた。

この結果は Fig. 1 に示したように、残渣量の多い今回の場合も、静置時間は 30 min でよいことがわかつた。ただし、今回は安全をみて 45 min とした。なお、Fig. 1 の結果はメタノール 50 ml 中に抽出された鉄および

* この部分の詳細は前報⁸⁾を参照されし

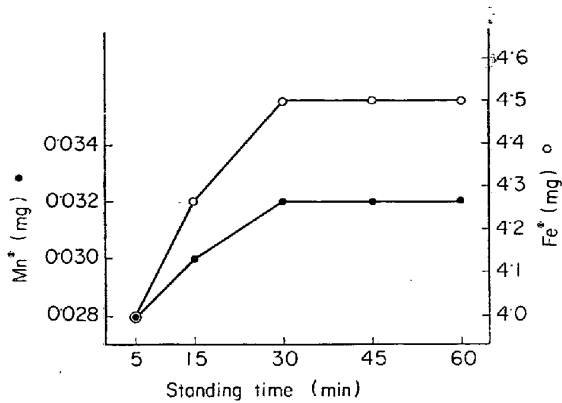


Fig. 1. Extraction of Fe and Mn from residue by methanol.

* Extracted into 50 ml of methanol

マンガンの量を示す。これらの定量はキレート滴定法によつた。

6.2 抽出残渣からセメンタイトの分離

炭素鋼および低合金鋼中のアルミニウムの状態分析⁵⁾の場合は、電解抽出残渣からセメンタイトを分離するのに、沃素-メタノール溶液を使用した。今回はセメンタイトを分離した溶液中から窒素を定量する必要があるが、このさいよう素-メタノール溶液では、取扱いが不便であるうえ、疑問の点もあるので、前報⁶⁾同様 2% EDTA 溶液を使用することとした。

2% EDTA 溶液ではセメンタイトが完全に分解しないとの説があり、また、残渣中の AIN の一部が分解するおそれがあるといわれている。しかし、前者については、前々報⁷⁾以来ひきつづき分析室、分析者を変えるなどして検討をつづけてきたが、少なくとも低、中炭素鋼、低合金鋼に析出する、比較的不安定なセメンタイトでは、分解はほぼ完全であることを再度確認している。後者については、鋼の種類により析出する AIN の性質が異なり、既報⁶⁾でも EDTA 溶液 (0.01M) による洗浄で、AIN の一部が分解する現象のみられたのは、リムド鋼の場合であり、キルド鋼ではそのような事実は認められ

Table 3. Recovery of cementite by EDTA solution

Sample No.	Shaking time (min)	
	60	90
	Cementite (%)*	Cementite (%)
1	97.08	97.08
2	96.77	97.29
3	96.50	97.88
4	96.77	96.77
5	97.21	97.21

* Calculated as follows:

$$\frac{\text{Fe}(\%) \text{ (From Table 2)}}{\text{Fe}(\%) \text{ (3 Fe/C} \times \text{C}(\%) \text{ in Table 1)}} \times 100$$

なかつた。今回の試料はすべてキルド鋼であるから、AIN の分解はないものと推察されるが、確認のためつぎの実験を行なつた。

すなわち、メタノール処理後の残渣を 5.1 (6) にしたがつて操作 (ただし、攪拌時間を種々に変えた) し、汙過、洗浄後、汙洗液中よりアルミニウムを既報⁶⁾のエリオクロムシアニン R 吸光光度法、鉄をキレート滴定法によつて定量した。この結果を Table 2 に示す。

Table 2 にみるように、アルミニウムは EDTA 溶液による処理では 60 min までは検出されない。すなわち、AIN は分解しない、といえると思う。90 min になると 1~2 の試料でごくわずかのアルミニウムが定量されるようになる。しかし、このアルミニウムが AIN に由来するものであるとするには疑問がある。既報⁶⁾でも報告したように、セメンタイト中に AIN 以外のアルミニウムの含まれる場合があるからである。とはいえ、今回の場合、どのような形態のものであるとしても、アルミニウムの存在することは、それが確認できない以上、疑惑を消すことができず、好ましくないことと、Table 3 に示したセメンタイトの回収率の計算において、60 min と 90 min の回収率がほぼ一致し、60 min でもセメンタイトの分解はほぼ完了していると判断されるので、EDTA

Table 2. Decomposition of AIN and Fe₃C by EDTA solution.

Sample No.	Shaking time (min)*					
	30		60		90	
	Al (%)	Fe (%)	Al (%)	Fe (%)	Al (%)	Fe (%)
1	0.000	1.35	0.000	1.76	0.000	1.76
2	0.000	1.40	0.000	1.89	0.001	1.90
3	0.000	2.94	0.000	3.50	0.000	3.55
4	0.000	1.43	0.000	1.89	0.000	1.89
5	0.000	1.08	0.000	1.22	0.001	1.22

* 100 ml of 2% EDTA solution added to residue, shaken for each time, add filtered. Al and Fe determined from filtrate.

溶液による処理時間は従来どおり 60 min とした*。EDTA 溶液の使用量は今回は前報⁸⁾に比し、セメント量の多いことから 100 ml としたが、50 ml の場合よりも、再現性がやや良好となつた。なお、今回の実験に使用したような実用鋼では、析出するセメントは純粋なものではなく、鉄のほかマンガンその他各種の元素を含んでいる。さらに、その熱履歴からみて、鋼中の炭素がすべてセメントとして、析出しているとはいきれない。したがって、セメントの回収が完全な場合でも、理論鉄量から計算すると、回収率は 100% とならないのが普通である。Table 3 の 60 min 程度の回収率を得れば、実質的に EDTA 溶液によるセメントの分解は完全であるとして、大きな誤まりはないと思う。

6.3 窒化物の分解

EDTA 溶液によつて処理したあとの残渣中から、もし、窒素が定量されたとすれば、それは比較的安定な窒化物としての窒素であり、今回の実験に使用した鋼の場合、その窒化物の大部分が AlN であると推察される。したがって、残渣は HCl および H_2O_2 で容易に分解されとの見込みのもとに、5.1 (7) の方法によつて残渣を分解し、汚洗液および汚紙残渣中から、5.2 (2) にしたがって窒素を定量した。この汚紙残渣中の窒素は JIS¹⁹⁾ にしたがって H_2SO_4 および K_2SO_4 で残渣処理を行なつたのち、上記の窒素定量を行なつた。これらの結果を Table 4 に示す。

Table 4 の汚紙残渣中に窒素の存在が認められなかつたことは、この方法によつて、今回の実験に用いた試料の場合、完全に窒化物が分解することを示すものである。この HCl と H_2O_2 に分解した窒化物がどのような形態のものであるか、微量のため X 線回折その他の手段によつても確認できなかつた。しかし、最初の推察どおり大部分が、 AlN であるとして差支えないと思う。

7. 窒素の定量

前記 5.1 の操作によつて分離した、電解液その他各汚洗液中から窒素を定量するにあたり、本法では従来の鉄鋼中の窒素の定量では使用されていない。EDTA、メタノールなどを含む部分があり、また、空試験値の多い汚紙を多量に使用する必要がある。まず、これらの影響をしらべ、かつ、対策を講じなければならない。したがって、窒素の定量法の検討にさいしては、これらの点に

Table 4. Determination of nitrogen in residue* after treatment with EDTA solution.

Sample No	N found (%)	
	In filtrate	In filter paper (residue)
1	0.0008	0.0000
2	0.0007	0.0000
3	0.0009	0.0000
4	0.0006	0.0000
5	0.0022	0.0000

* nitrogen in residue dissolved using HCl (1+1) and H_2O_2 .

重点をおいた。

7.1 EDTA その他の影響

盛ら²⁾の方法によつて、あらかじめ水素雰囲気中で加熱、脱窒しほとんど窒素の存在の認められなくなつたリムド鋼を用い、5.1 (1)~(4)にしたがって電解し、メタノール処理を行なつたのち、メタノールを含む電解液を蒸留し、中和滴定法¹⁹⁾によつて窒素量を測定した。この結果は 0.03~0.04 mg の範囲で、このリムド鋼 2 g を HCl (1+1) で分解し、JIS¹⁹⁾ の蒸留中和滴定法によつたときの定量値 0.02~0.03 mg とほとんど差がなかつた。また、このメタノールを含む電解液に NH_4Cl 標準液を加え、窒素を定量したところ、標準値と等しい結果が得られた。

これらの実験によつて、EDTA、メタノールその他の存在は空試験値を増大させることなく、かつ、窒素の定量の妨害とならないことがわかつた。

7.2 汚紙の空試験値

本法では汚紙を多量に使用するため、一般の分析と同様に、そのまま汚紙を使用すると空試験値が過大になり、微量の窒素の定量が困難になる。そこで、あらかじめ HCl で汚紙中の窒素を除去することを考えた。

すなわち、汚紙 (5 種 B および C) を隔壁の形態の円筒形に、あるいは、漏斗に合せて円錐形に折りまげ、それぞれの形が崩れないように、プラスチックリングまたは小片**をはめ、ビーカーへ入れる。 HCl (1+12) 100 ml を加え、加熱して 10 min 静かに煮沸する。つぎに、水で Cl^- の反応のなくなるまで洗浄する。なお、セメントの分離のさい使用する汚紙パルプも同様の処理を行なつた。また、メタノール溶液の汚過に使用する場合は、さらにメタノールで置換した。この HCl 処理を行なつたのち、それぞれの使用目的にしたがって汚紙をセットしたが、このさい直接指を用いずピンセットを使用した。

* 最初の頃、処理後の EDTA 溶液中に検出されたアルミニウムを AlN に由来するものではないとの観点のもとに、より完全な分解を目的とし、90 min 処理を行なつていた²⁰⁾が、上述の理由により 60 min と改めた。

** 5×15 mm の小片の一部に鉄を入れ、その間に汚紙の重なっている部分をはさむ。 HCl 処理後汚紙を漏斗に合せ、不用になつたならばピンセットで引きぬく。

Table 5. Results of state analysis of nitrogen in steels (%).

Sample No	N in electrolyte*	N in cementite	N as nitride**	Total
1	0.0107	0.0013	0.0008	0.0128
2	0.0103	0.0003	0.0007	0.0113
3	0.0119	0.0010	0.0009	0.0138
4	0.0090	0.0003	0.0006	0.0099
5	0.0104	0.0005	0.0022	0.0131

* Containing nitrogen as solid solution and unstable nitride such as iron nitride

** Stable nitride such as AlN

Table 6. Reproducibility of state analysis of nitrogen.

No*	N in electrolyte	N in cementite	N as nitride
1	0.0121 ₃	0.0008 ₄	0.0007 ₅
2	0.0119 ₀	0.0009 ₆	0.0007 ₈
3	0.0120 ₀	0.0008 ₂	0.0007 ₂
4	0.0118 ₇	0.0008 ₉	0.0007 ₂
5	0.0123 ₄	0.0009 ₇	0.0007 ₈
6	0.0119 ₃	0.0010 ₄	0.0007 ₅
7	0.0121 ₄	0.0009 ₇	0.0011 ₂
8	0.0117 ₃	0.0009 ₅	0.0009 ₀
9	0.0115 ₇	0.0010 ₂	0.0011 ₃
10	0.0117 ₉	0.0012 ₃	0.0009 ₃
$\bar{x}$	0.0119 ₄	0.0009 ₇	0.0008 ₈
R	0.0007 ₇	0.0004 ₁	0.0004 ₁
σ	0.0002 ₁	0.0001 ₂	0.0001 ₅
CV (%)	1.8	12.4	17.4

* Sample: No 3

この処理を行なつても、5種BあるいはCの沝紙ならば、崩壊することなく原形を保持し、沝紙の機能がそこなわれることもなかった。この処理済の沝紙（5種B）3枚を、5.1（7）にしたがつてHCl（1+1）およびH₂O₂とともに煮沸したのち、沝液から蒸留ネスラー吸光度法で空試験値を測定した。HCl処理を行なわない沝紙を同様に操作すると、空試験値は吸光度（-Log T）で0.4程度を示すのに対し、この場合は0.09であり、いちじるしい脱窒効果が認められた。しかし、それでも空試験値はやや高いが、パラツキがほとんどなくなつたため、微量窒素の定量は可能となつた。

8. 状態分析の結果と考察

8.1 状態分析結果

5.1および5.2の操作にしたがつて、Table 1の5試料について、窒素の状態分析を行なつた結果をTable 5に示す。Table 5の電解液中の窒素は全窒素量の80～90%を占めている*。これが全部固溶体としての窒素だとは考えられない。おそらく、鉄あるいはマンガンなどの不安定な窒化物も含まれていると推察されるが、今回の実験では分離できなかった。抽出分離したセメントイト中から窒素が定量されたことにより、セメントイト中

に窒素が固溶すると、従来いわれてきた¹⁵⁾¹⁶⁾ことが裏付けられたと思う。また、窒化物としての窒素は、この場合大部分がAlNの形態のものであると考えられるが、前述のように確認はできなかった。

本法の再現性はTable 6に示したように、電解液中の窒素を除き、あまり良好とはいえないが、一般に状態分析の現状はこの程度ではないかと思う。

8.2 本法と従来の化学分析法との比較

Table 1の酸可溶窒素とTable 5の電解液中の窒素の分析値を比較すると、ほぼ一致している。したがつて、Table 1の酸不溶解窒素とTable 5の化合窒素の含量の値もまた一致する。これを見やすいように整理して示すとTable 7のようになる。このことから、従来の化学分析法における残渣中の酸不溶解窒素は、炭化物に含まれる窒素とAlNのような比較的安定な窒化物としての窒素の含量を示すものであるといえると思う。

ただし、本実験に用いた低、中炭素鋼の場合、HClによる試料の分解にさいし、H₂O₂のような酸化剤を加えるとTable 1の項で述べたように炭化物、窒化物とも

* 電解液を蒸留するとNH₄⁺が回収されることはTable 5にみるごとく明らかな事実であり、これが試料中の窒素に由来することも疑う余地がない。しかし、鋼中の窒素が電解により、いかなる機構によつてNH₄⁺に変化するかは不明である。

Table 7. Comparison of analytical results (%).

Sample No	N in electrolyte in Table 5	Soluble N in Table 1	N in cementite+Nas nitride in Table 5	Insoluble N in Table 1
1	0.0107	0.0103	0.0021	0.0022
2	0.0103	0.0098	0.0010	0.0016
3	0.0119	0.0118	0.0019	0.0020
4	0.0090	0.0086	0.0009	0.0014
5	0.0104	0.0104	0.0027	0.0026

に容易に分解し、試料中の全窒素が酸可溶窒素として定量される。また、酸化剤を添加しなくとも、ピーカーのような空気の流通の良い容器を用い、炭化物の浮遊を認めなくなるまで、時間をかけて煮沸分解すれば、同じく全窒素量にほぼ近い窒素が、酸可溶窒素として定量される。このように、これらの試料では析出した炭化物、窒化物とも比較的不安定であるから Table 7 のような対応の可能な結果を得るには、試料の分解に特別の注意が必要である。すなわち、Table 1 の項で述べたように、雰囲気還元性に保ちながら、静かに試料を分解し、地鉄の分解が完了したならば、ただちに加熱をやめ、つぎの操作に移らなければならない。

しかし、このように注意して試料を HCl で分解して得た残渣を、5.1 (6) の操作にしたがつて 2%EDTA 溶液で処理し、セメントタイトを分離し、その洗浄液中から鉄を定量すると、Table 2 に示した量よりも低値を得て、セメントタイトの一部が HCl によつて分解している事実が認められた。したがつて、酸不溶解窒素は状態分析の化合窒素の含量よりも低値を得るはずであるが、Table 7 にみるように実際は逆の傾向が認められる。この理由は不明であるが、酸不溶解窒素の場合、雰囲気還元性を重視し、かつ、過剰の加熱を警戒するあまり、地鉄の分解が不完全になりがちなのも、一因ではないかと考えられる。このことから考察すると、Table 7 の一致は偶然性がかなり強いようにも思われる。

8.3 窒化物窒素の分析値の検討

本法によるセメントタイト中の窒素の分析値が妥当なものであるか否か、他に標準となる方法がなく、比較による検討は困難であるが、電解抽出法によるセメントタイトおよび、それ以上の安定性をもつ析出物、介在物の定量的抽出分離が可能である、との観点にたてば、本法の場合、窒化物窒素の分析値が信頼しうることが証明されれば、これに伴つてセメントタイト中の窒素の分析値も妥当なりとして差しつかえないと思う。よつて、窒化物窒素の分析値を他法と比較して、本法の信頼性を検討することとした。

窒化物窒素の分析法として一般に認められているもの

Table 8. Comparison of analytical results of nitrogen as nitride.

Sample No	N found (%)	
	Recommended method	I ₂ -Methanol method
1	0.0008	0.0008
2	0.0007	0.0006
3	0.0009	0.0009
4	0.0006	0.0008
5	0.0022	0.0022

では、周知のようにブロム-エステル法およびよう素-メタノール法¹⁴⁾がある。このうち当社ではよう素-メタノール法を常用しているの、これと比較し Table 8 に示す結果が得られた。すなわち、本法とよう素-メタノール法による窒化物窒素の分析値はよく一致している。

ハロゲン-有機溶媒法による窒化物窒素の定量については、最近その信頼性に対し、やや疑問がもたれている傾向がある²²⁾²³⁾。しかし、これと対比されている水素雰囲気中の加熱法にしても、種々問題点があり、まだ公認されるにいたっていない。現在のところ、窒化物窒素の定量に関してはハロゲン-有機溶媒法を基準とするのが適当であると思われる。したがつて、本法の結果がこれと一致したことは、本法がこれと同程度の信頼性があるとして差しつかえないと思う。

電解抽出法による析出物、介在物の定量的抽出が確認され、かつ、そのうちの一つである窒化物窒素の分析値が信頼しうるとすれば、本法の場合、セメントタイト中の窒素の分析値も信頼しうるといえると思う。

9. 結 言

低、中炭素鋼中の窒素の 1%NaCl-5%EDTA 電解液を用いる状態分析法を検討し、つぎの結果を得た。

(1) これらの鋼中に存在の予想される鉄およびマンガンの窒化物については、抽出分離することができなかった。

(2) 既報⁷⁾⁸⁾と同様、セメントタイトは電解抽出残渣を 2%EDTA 溶液で処理して分離した。このセメントタイト中に少量ながら窒素の存在を認め、セメントタイト中

に窒素を固溶すると、従来いわれていることを事実として確認した。

(3) セメントタイトを分離したあとの残査中の窒素を窒化物型の窒素とした。この形態は確認できなかったが、試料の組成その他の状況から、大部分が AlN であると推察した。

(4) 本報による状態分析法と従来の化学分析法による窒素定量結果を比較したところ、本報の化合窒素の含量と化学分析法の酸不溶解窒素の値がほぼ一致した。若干疑問の点もあるが、化学分析法による分別定量も、注意して行なえば、意味のある結果が得られると思う。

(5) 本法とよう素-メタノール法による窒化物窒素の分析値を比較した結果では、両者はほぼ一致した。これにより本法の信頼性が判断できると思う。

文 献

- 1) 若松：鉄と鋼，55 (1969)，p. 287
- 2) 若松：鉄と鋼，55 (1969)，p. 503
- 3) 若松：鉄と鋼，56 (1970)，p. 796
- 4) 若松：鉄と鋼，56 (1970)，p. 1352
- 5) 若松：鉄と鋼，57 (1971)，p. 1360

- 6) 若松：鉄と鋼，58 (1972)，p. 472
- 7) 若松：鉄と鋼，59 (1972)，p. 1485
- 8) 若松：鉄と鋼，59 (1973)，p. 1150
- 9) 若松：鉄と鋼，55 (1969)，p. 1359
- 10) 若松：鉄と鋼，57 (1971)，p. 656
- 11) 沢村：鉄鋼化学分析全書 (学振編)，8 (1963)，p. 105 [日刊工業新聞社]
- 12) 石崎：鉄鋼と合金元素 (上) (学振編) (1966) p. 606，p. 626 [誠文堂新光社]
- 13) H. F. BEEGLY: Anal. Chem., 21 (1949)，p. 1513
- 14) 学振編：鉄鋼迅速分析法，続，付解説，(1966) p. 504 [丸善]
- 15) 早矢仕，胡田：鉄と鋼，25 (1940)，p. 1035
- 16) 今井，石崎：金属学会誌，18 (1954)，p. 529
- 17) 池上，永岡：学振報告，19 委 2415 (1951)
- 18) 若松：金属学会誌，29 (1956)，p. 449
- 19) JIS, G1228 (1969)
- 20) 若松：鉄と鋼，59 (1973) 11, S. 627
- 21) 盛，一瀬，丹羽：鉄と鋼，58 (1972)，p. 1264
- 22) 川村，大坪，森：鉄と鋼，60 (1974)，p. 108
- 23) T. R. DULSKI and R. M. RAYBECK: Anal. Chem., 41 (1969)，p. 1025