

〔V〕 本法の正確度

本定量法により得られたる値を標準法による Na-BiO₃ 法と比較して本法の正確度を検した結果を第 8 表に示す。

第 8 表 本定量法による結果

試料	実験番号	滴定に要した N/10 Fe ^{II} 溶液 (c.c)	Mn%	誤差%	
フェロマンガ A	112	26.90	73.88	-0.04	
	C. 6.40	113	26.90		73.88
	Si. 1.28	114	26.90		73.88
		115	27.00		74.16
	Mn. 73.98	116	26.90		73.83
フェロマンガ B	117	27.70	76.08	+0.02	
	C. 2.20	118	27.50		75.54
	Si. 1.55	119	27.70		76.08
		120	27.60		75.80
	Mn. 75.84	121	27.60		75.80
フェロマンガ C	122	24.60	67.56	-0.02	
	C. 4.55	123	24.60		67.56
	Si. 5.84	124	25.50		67.29
		125	24.60		67.56
	Mn. 67.53	126	24.60		67.56
金属マンガ	127	35.30	96.95	-0.06	
	128	35.30	96.95		
	Mn 97.10	129	35.40		97.23

〔VI〕 結 論

フェロマンガンのマンガン定量法としては多数の

鐵鋼ガス分析法の改良に就いて

(昭和 22 年 10 月日本鐵鋼協會講演大會講演於東京)

不 破 祐

IMPROVED METHOD OF THE GAS ANALYSIS OF IRON AND STEEL

Tasuku Fuwa*

Synopsis :—

The vacuum fusion method for determination of gaseous elements in iron and steel consists in melting a sample in vacuum reaction tube, collecting gases evolved, analyzing them. It is described about collecting and analyzing of gases. Especially P₂O₅ is used for the absorbent of water vapour, instead of modified "Rydor" methods, i. e. selectively freezing out different gaseous constituents. The agreeable results ensued, the gas mixture of CO₂, CO and H₂ having been analysed.

§ I. 緒 言

鋼のガス成分がその性質に及ぼす影響、操業工程と鋼のガス成分の種類及量的關係は從來から問題になつ

方法があるが何れも迅速法として採用し難い點が多く、僅かに KClO₃ 酸化法のみが優れてゐる。然しながらこの方法も濾過洗滌等の操作を要し未だ完全とは云ひ得ない。本定量法は全く異なつた觀點より研究を行ひ、迅速法として適當なることを認めた。以上のことを要約すれば次の如くである。

(1) HClO₄ による試料溶解の迅速性及び強度の酸化性を利用した。

(2) H₃PO₄ の存在に於て Mn^{II} は HClO₄ によつて Mn^{III} に酸化され H₂SO₄ 酸性溶液中に於ては全く安定である。即ち温溶液に於る Mn^{III} の Mn^{II} への分解程度及び冷溶液に於る H₂SO₄ の必要性を確認した。

(3) 滴定には最も優れたる Fe^{II} - KMnO₄ 法を用ひ終點は明瞭に識別出来る。

(4) H₂SO₄ 酸性溶液になし少しく加熱することにより鹽素は驅除されるので滴定の妨害とはならない。

(5) 酸化操作及び Mn^{III} の安定度に留意して操作せば簡単にして然も迅速に正確な結果が得られる。

終りに本研究の發表を許可せられたる株式會社日本製鋼所に敬意を表すると共に種々御指導を賜つた室蘭製作所長兼研究部長小林佐三郎博士に感謝する。又日本學術振興會第 19 小委員會第 1 分科會委員各位の御助言に對し厚く御禮申上げる。(昭. 23. 12 月寄稿)

てゐるが、未だ一般的な定説はない。之は内外の多くの人々により研究されて來たにも拘らず、ガス分析法が確立されてゐない爲である。

*東北大學工學部金屬工學科

併しながら P. Oberhoffer¹⁾, L. Jordan²⁾ が各々獨立に行つた黒鉛坩堝を用いた真空熔融法は分析法に一つの方向を與へた。爾來この方法が各國で研究され改良されて來た。

真空熔融法は試料の溶解、ガス捕集、ガス分析の三段階よりなる。

試料の溶解には高周波爐、炭素螺旋抵抗爐等が用ひられ、坩堝や溶解装置に用ひられる黒鉛の組成が空實驗値を左右するもので、灰分の少いものを用ふる事が絶對條件である。

更に空實驗値を小さくする爲には、溶解装置内の黒鉛を出來得る限り少量にする事、及耐火物が黒鉛により還元されないやうに、その接觸を避ける工夫がされて來た。然し溶解法では鐵鋼中の酸化物の還元溫度と窒化物の分解溫度及發生ガスが黒鉛又は金屬蒸氣により一部吸收される問題が未解決である。

次にガス捕集には水銀擴散ポンプ、水銀滴下ポンプ、テブラーポンプ等が單獨に又は組合せて用ひられる。

分析法には常壓で Orsat 微量ガス分析装置を用ふる方法と減壓で定量する方法とがあり、何れも分析ガスの種類及量により長短がある。

著者は先づ各分析法を個々に操作検討の上、装置の改良及方法を研究した。

§ II. 従來の分析法の分類及批判

a) 捕集したガスを常壓で定量法に依り、Orsat ガス分析装置を用ひて測定する最も普通な方法である。P. Oberhoffer & Hessenbruch¹⁾ を始め、Thanheiser³⁾, Müller⁴⁾, Diergarten⁵⁾, Eilender⁵⁾, Bardenheuer⁴⁾, Castro⁶⁾, Meyer⁷⁾ 等はこの方法を採用した。之は Orsat 分析装置の精度以上は期待出來ない。然も CO, H, CH₄ の酸化装置に尙研究が残されて居り且水分の定量が出來ないのが缺陷である。

b) 捕集したガスを低壓で循環させ、P₂O₅ やアスカライト等の吸収剤に H₂O, CO₂ を各々充分に吸収させ、後吸収剤を入れた循環装置の一部を減壓にした装置の系外に取出して、之を常壓のもとに、重量増加を秤量する方法で、Jordan²⁾, Eckman²⁾, Vacher⁸⁾ 等が COH₂ を酸化銅で接觸酸化させて定量してゐる。又宗宮博士⁹⁾ は捕集ガス中の H₂O のみを豫め特殊の工夫をした P₂O₅ の吸接管で吸収させ、系外に取出して秤量し他のガスは夫々の吸収剤による容量減少を低壓のもとに捕集して McLeod Gauge 型のガスビュレットで定量してゐる。

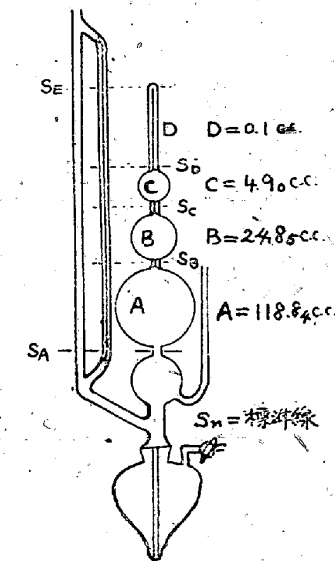
減壓装置から系外に取出す事に精度をおとす原因があるのみならず、吸収による重量増加の割に吸接管の

自重を小さくする事に技術的困難がある。

c) 柴田博士¹⁰⁾ は捕集ガス中の H₂O のみを豫め固形炭酸を用ひて容積一定のトラップに凝固させ、他のガスを除いた後に氣化させてピラゲージで定量する。他のガスは McLeod Gauge 型のガスビュレットに捕集して定量し、次にガスを循環させて CO₂ は液體空氣で捕へて残りのガスをビュレットに集めると容量減少が CO₂ の量になる。CO・H₂ は酸化銅で酸化させ H₂O・CO₂ として液體空氣で凝固させ、残つたガスをビュレットに集めて N₂ とする。次に液體空氣を固形炭酸に置きかへると、CO₂ のみが氣化して、この容量増加が CO で、H₂ は最初のガスの全量から算出される。(常溫に放置しても H₂ は測定出来る)。E. Ziegler¹¹⁾ もこの Ryder Process を改良して、固形炭酸と液體空氣で H₂O・CO₂ を分別凝縮させ、ガスの定量には定容部分に氣化させて、水銀マンオメーターで測壓してゐる。H₂・CO の酸化には電解酸素を用ひ、白金の接觸酸化による燃焼法を採用してゐる。

以上の各分析法を操作して二三の氣がついた事を舉げる。

i) McLeod Gauge 型ガスビュレットに就いて



測定には便利であるが、定容範圍に制限がある。然しその範圍を擴くする爲に閉管部分に第1圖 A. B. C の如く球をつけ、數個の標準線(例へば S_A S_B)を設ける。然し全測定範圍の正確度を揃へる補正が困難である。更にガスを循環すると水銀の汚濁が避けられないが、この爲高真空部分の測定に支障が生じ易い缺點がある。尙 H₂O の測定は凝縮するから不適である。

第1圖 McLeod Gauge 壓力計

ii) 可燃性ガス酸化法に就いて

酸化銅を用ふるとその分解壓が大きい爲に誤差の原因となる。又遊離の酸素が捕集ガス中に共存する場合は使用出來ない。但し CH₄ と H₂ を分別燃焼させるには最も好結果が得られた。

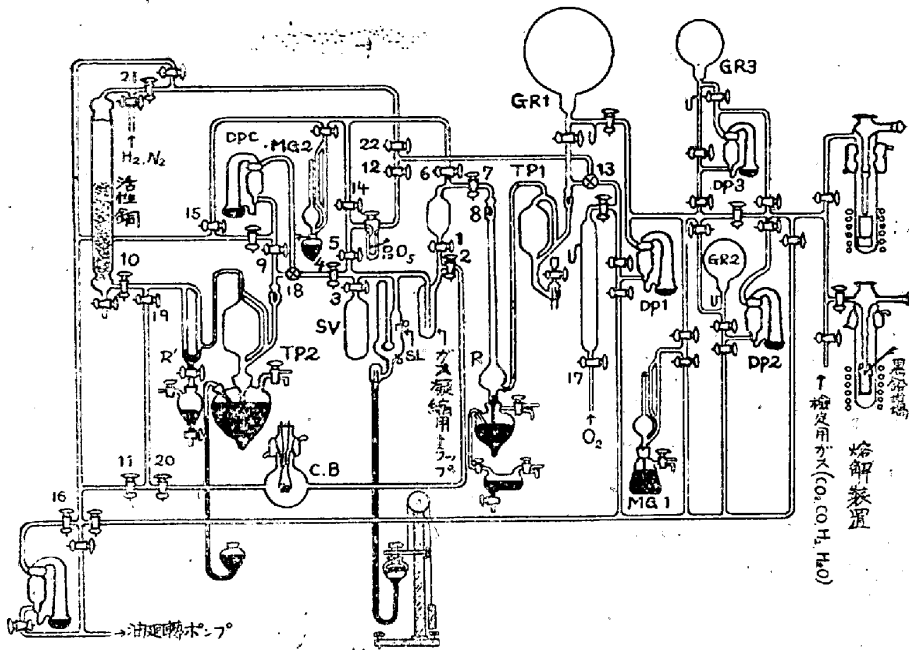
iii) 分別凝縮法に就いて

液體窒素で凝縮する CO₂ の蒸氣壓は 8×10⁻⁵ mm Hg で問題は少いが、固形炭酸の溫度では H₂O は 3×10⁻³ mmHg. P₂O₅ の吸収能は 10⁻⁵ mmHg 以下であ

る。尙この方法には固形炭酸とアルコール又はアセトンを混ぜた寒劑、或ひはアルコールを液體窒素で糊状にしたもの等を種々試みたが、分別凝縮法は柴田博士の方法も Ziegler の方法も H_2 の値が低く出る。

尙 H_2O が真空装置内に残存する事は操作が煩はしい許りでなく分析誤差の原因となる。従つて完全に除かねばならぬ。この點でも P_2O_5 が最も希ましい。

§ III. 分析装置及方法



第2圖 分析装置

各分析法を検討の結果、低壓定容法のみを採用し酸化鋼の代りに白金の接觸酸化を行ひ、ガスビュレットを用ひず、固形炭酸による凝縮法の代りに P_2O_5 の吸収管を用ひた。更に遊離の酸素を定量する爲に活性銅²⁾の吸収管を設けた。この活性銅は酸素を 10^{-4} mm Hg 以下迄吸収する。

装置に使用したガラス管は豫め氣泡を全部溶かして除き、グリースは真空處理を行つて用ひた爲、全装置は排氣して數ヶ月放置した事があるが、水銀の室温に於ける蒸氣壓以上になつた事はない。

捕集用の水銀擴散ポンプは熔解装置と連結した後、3mn 後に 10^{-5} mmHg 以上に排氣し得る Back Pressure を各々につき測定し、ガス溜に連結した。従つて發生條件の異なるガスを3段階に捕集出来る様に、水銀擴散ポンプとガス溜を3組設けたが、

$$(ガス溜の容量)c.c. \times (ポンプの Back Pressure Pmm) / 760mm$$

が夫々に捕集され得る。

ガス溜の容量	ポンプのBack Pressure
G. R. 1. 5000c.c.	D. P. 1. 1.2mm

G. R. 2. 1000c.c. D. P. 2. 0.8mm.

G. R. 3. 2000c.c, D. P. 3. 0.9mm.

ガス捕集並びに循環用に水銀擴散ポンプとテプラーポンプを併用した。

白金の接觸酸化で生じた H_2O は直ちに凝縮する様に燃焼球 (CB) とトラップを出来る丈近接させた。定容部分は豫め檢定した標準球 (SV) 内容積 = 565.77c.c から補正する。

$$V_A(1-2-SL-3-4-5)$$

$$= 80.18c.c.$$

$$V_B(6-8-2-SL-3-4-5)$$

$$= 200.20c.c$$

$$V_C(6-8-2-SL-SV-4-5)$$

$$= 765.97c.c.$$

壓力測定用のマンメーターは内徑 17mm, 水銀面の標準位置 (SL) は白金線を封込み、その尖端とする。マンメーターの後方に長い電球を點じ、メニスカスを SL に接觸させ、1/100mm の副尺を有する遊尺顯微鏡で壓力を測り、水銀溜の上下装置には 1/100mm 以下の微動調節器を備へた。尙水銀のガス吸藏が無視出来ないので、水銀溜の上下

装置には必ず途中に水銀トラップを設け、テプラーポンプのガス受器 R 及 R' には特別の設計と操作を行つた。(ガスは水銀をくぐらぬよう注意)

分析ガスはポンプ DP1 と TP1 で捕集され、受器 R に集つたら受器の水銀を逆流止 8 の位置迄上げると V_B (必要なら V_C で全量が測定出来る。次にトラップを液體窒素で冷して、 $H_2O \cdot CO_2$ を凝縮させる。他のガスをポンプ DPC と TP2 に依り (4-9-10-11-2) の部分に排氣して、後液體窒素を熱湯に置代へ、 $H_2O \cdot CO_2$ を氣化させて熱湯を取はづし壓力一定になるのを待つて測壓する。この讀みを P_1 とする。

次にガスを (5-12-13-TP1-R-7-1-5) と循環させて、 H_2O をハルトマン管中の P_2O_5 に充分吸収させ、循環系路内の壓力が一定になれば、之を TP1 で R に集め、 V_B に移してその壓力 P_2 を測定する。 P_2 が CO_2 ($P_1 - P_2$) が H_2O の分壓である。次にトラップを液體窒素で冷し、このガスを一旦凝縮させ、前と同様にしして氣化させ、一定になつた壓力を測定し、先に得た P_2 の値と比較して H_2O との分離を檢定する。(殆んど一致したが若し一致しない時は更に H_2O を吸収させ

る必要がある)。従つて H_2O と CO_2 が定量される。次に V_B を 5-14-15-16 及 6-15-16 から 10^{-5} mm Hg 以下に排氣して後、17 より適量の電解酸素を TP1 に入れ、 V_B に移して定量し、(若し量が多過ぎる時は 6 より排氣し、不足の時は 17 から更に加へる。凡そ残りのガスと 1 對 1 より少し多量を適量とする) 残りのガスに加へ、燃焼球の白金螺旋を赤熱し (18-19-20-2) を循環させて徐々に酸化させ、 H_2 を H_2O に CO を CO_2 にして前回と同様にして H_2 , CO を測定する。更に残つたガスを V_B で定量して後、(18-10-21-22-13-TP1-R.) と TP1 及 TP2 で循環させ、酸素を活性銅に吸収させると、残つたものが窒素で、之を V_B に集めて定量する。最初のガス全量と以上の分析結果から酸素が算出される。

§ IV. 測定結果及その考察

第 1 表は 0.9 %C 鋼 30gr をマグネシア坩堝で真空熔融し、熔落後 30mn 排氣して後、次の 30mn 間に捕集したガス。

第 1 表

1560°C		1620°C		
Total	8.44c.c.	%	9.01c.c.	%
CO_2	0	—	0	—
H_2O	0	—	0	—
CO	8.40	99.5	8.92	99.0
H_2	0	—	0	—

第 2 表は大理石に鹽酸を加へて得た CO_2 を洗滌し、又蟻酸に濃硫酸を加へて發生する CO を洗滌したものの混合ガスを、他のビュレットにとり、之を捕集せるガス。

第 2 表

	5 c.c.		8 c.c.		10 c.c.	
	c.c.	%	c.c.	%	c.c.	%
Total	5.26c.c.		7.81c.c.		10.08c.c.	
CO_2	0.07	1.4	0.13	1.7	0.16	1.6
H_2O	0	—	0	—	0	—
CO	5.19	98.5	7.68	98.4	9.91	98.2
H_2	0	—	0	—	0	—

第 3 表は 0.3 %C 鋼 30g を捕集しながら熔解し 10mn 後に 1545°C になり、この温度で更に 15 mn 間捕集せるガス。

第 3 表

Total	1.866c.c.	
CO_2	0.017c.c.	0.91%
H_2O	0	—
CO	0.90	48.2
H_2	0.95	50.8

第 4 表は CO_2 , CO , H_2 の混合ガス。

第 4 表

Total	2.63c.c.		4.82c.c.	
CO_2	0.05c.c.	1.9%	0.10c.c.	2.0%
H_2O	0	—	0	—
CO	2.37	91.0	4.35	90.5
H_2	0.10	3.8	0.19	3.9

第 5 表は酸化に使用する電解酸素。(苛性カリ・ P_2O_5 ・Pd アスベスト・ $CaCl_2$ ・ P_2O_5 により洗滌す)

第 5 表

Total	4.78c.c.		5.40c.c.	
CO_2	0c.c.	%	0c.c.	%
H_2O	0.02	0.4	0	—
CO	0	—	0	—
H_2	0	—	0	—
O_2	4.70	98.4	5.4	100
N_2	0.06	1.2	0	—

第 6 表は水蒸氣の影響を見る爲に捕集したガスで左右は同一ガスではない。

第 6 表

Total	12.63c.c.		9.28c.c.	
CO_2	0.73c.c.	—%	0.20c.c.	—%
H_2O	1.07	8.4	0.05	0.5
CO	6.81	—	7.19	—
H_2	3.53	—	1.79	—
回収率	12.14	96.5	9.23	99.5

以上により明かであるが、第 1 表は CO のみ、第 2 表は CO_2 と CO 、第 3 表、第 4 表は CO_2 , CO , H_2 の混合ガス、第 5 表は酸素。何れも H_2O を含まぬ場合の回収率は満足すべきもので、再現性がある。然し乍ら第 6 表の結果から H_2O の分圧が大きくなると捕集率が悪くなる。之はテブラーポンプ内で H_2O が壓縮されて凝縮する爲と思はれる。器壁に吸着した H_2O は分析操作を煩雜にする許りでなく、他のガスを溶解する怖れもあり、誤差の原因と思はれる。以上の結果から捕集ガス中に H_2O を含む場合は、分析装置に通ずる前に、豫め別に定量する必要がある。(著者はスプリング・バランスによる方法を検討中)

次に分析値の精度は $V_B = 200c.c.$ の定容部分を用ふれば、マンメーター 1mmHg のガスは (室温 15°C とすれば) 0.25c.c. となる。依つて

$$0.25c.c. H_2O = 0.000021g H_2$$

$$0.25c.c. CO_2 = 0.00035g O_2$$

分析試料を 10g とれば、分析法に依る誤差は 1mm の測定誤差で 0.003 % となるから 1/100 mm の副尺を用ふれば更に小さくなる。

本實驗は終始恩師的場教授の懇篤なる指導と鞭達のもとに行はれ、尙學振 19 小委員會の長期にわたる援助に依るもので、こゝに恩師及委員長俵先生に深甚の謝意を表します。(昭. 24. 3 月寄稿)

§ 参 考 文 献

- 1) P.Oberhoffer & W.Hessenbruch : Archiv. f. d. Eisenhütt. 583 1927/28
- 2) L.Jordan & J.R.Eckman. Sci. Pap. Bur. Stand. No.514, 1925 No.563, 1927
- 3) G. Thanheiser : Stahl u. Eisen, 56, 1936
- 4) Müller & Bardenheuer : Archiv. f.d. Eisenhütt. 4, 411, 1931
- 5) W.Eilender & H.Diergarten : Archiv. f.d.Eisenhütt. 3, 587, 1930/31
- 6) R.Castro & A.Portevin : Archiv. f.d.Fisenhütt. 555, 1935/36
- 7) O.Meyer : Archiv. f.d.Eisenhütt. 4,193, 1930/31
- 8) Vacher & Jordan : Bureau of Stand. Journ. of Research, 7.1931
- 9) 宗宮. 白石 ; 鐵と鋼, 29, 863, 1943
- 10) 柴田 : 學術振興會 19 小委員會報告 VIII 1939
- 11) N.Ziegler : Trans. of Electrochem. Soc.62,109, 1932
- 12) F.R.Meyer & G.Ronge : Z.angewand. Chem. 52, 637, 1939

小形並びに中形壓延機に於けるレピーター に関する考案

(昭和 23 年 10 月 日本鐵鋼協會講演大會講演於大阪)

吉 竹 信 利*

NEW DESIGN OF REPEATERS USED FOR SMALL AND MIDDLE SECTION BAR MILL.

Nobutoshi Yoshitake.

Synopsis: The author studied the new designed oval and A. K. type repeaters (this terms named by this plant to the new type repeaters), the former used for the mill producing $\phi 12\text{m}/\text{m} - \phi 22\text{m}/\text{m}$ steel bars, the latter for the mill producing $50 \times 50\text{m}/\text{m}$ equal angle steel.

In the case of the oval repeater for small section bar mill, the author studied on the shape of repeater, on the special devices of guard and box guide.

In the case of the A. K. type repeater for middle section bar mill, the author studied on square repeater, revolution repeater, 3 Kal. repeater.

Especially in the case of revolution repeater, the author applied the principle of "Schoepf's repeater", and obtained very good results.

I. 緒 言

小形丸鋼, 中形形鋼製造に於ける壓延作業に對し, 壓延鋼材を誘導するレピーターに就いて, 昭和 22 年 6 月より試作研究し, 昭和 23 年 9 月, 一應完成の域に達したのでその結果を簡単に説明する。

II. 小形丸鋼壓延機に於けるレピーターに就いて

當工場は主として $\phi 12\text{m}/\text{m} \sim \phi 32\text{m}/\text{m}$ の丸棒鋼を取扱ひ, そのロール機配列, レピーター配置並びに壓延徑路は第 1 圖に示す通りで, ロール周速度は次表の通りである。

* 株式會社尼崎製鋼所