

黑色残渣について得たる實驗結果であり、表中溶解量は採取量 100mg より残渣量を差引いた値である。

第 1 表

試料記號	試料採取量	残渣量	沃化鐵沃素溶液に溶けた量
G	100mg	13.8mg	86.2mg
Q	"	26.9"	73.1"
W	"	27.3"	72.7"
Y	"	30.0"	70.0"

沃化鐵沃素溶液處理後の残渣は黑色を呈しており、この残渣を分析したところ、同處理によつて鐵及びマンガンの大部分、銅、ニッケル、硫黄化合物及び Fe_3P の全部が除去されることが判つた。鐵の大部分が溶けたことから、溫硫酸法處理に於て得られる残渣中の鐵は Fe_3C が主で他は少量の Fe_3P 及び FeS であらうと考えられた。また溫硫酸法に於ける残渣の Fe, Mn, Ni, Cu, P 及び S の分析値 (第 1 報に報告) の合計量より沃化鐵沃素溶液に溶けた量の方がかなり多いが、この差は硫酸溶解後黑色残渣中の Fe_3C , Fe_3P 或は FeS 等の鐵化合物の一部が空氣の酸素と化合して Fe_3O_4 , $Fe(OH)_3$ 等に變化し、銅の一部は CuO 或は Cu_2O に變化し、これが沃化鐵沃素溶液中の沃素クエン酸アンモンに溶解その酸素量及び水素量によるものと考えた。

次に沃化鐵沃素液溶處理の残渣を濾紙共空氣中にて灼熱灰化秤量し、第 2 表に示す如き結果を得た。灼熱減量は残渣採取量から灼熱残渣量を差引いた値であるがこれは飛散した水分及び炭化水素によるものと考えられた。灼熱残渣は淡黄色又は淡褐色で、黑色残渣の黑色は高級炭化水素の存在によると考えられた。

第 2 表

試料記號	沃化鐵沃素溶液處理後の残渣量	灼熱残渣量	灼熱減量
G	13.8mg	6.5mg	7.3mg
Q	26.9"	19.3"	7.6"
W	27.3"	20.8"	6.5"
G	30.0"	20.4"	9.6"

灼熱残渣を白金坩堝にて一度加熱後重量を測定し、HF, H_2SO_4 を用い、HF 處理後の残渣量を測定し、 SiO_2 の量を求めた。これを第 3 表に示す。

HF 酸處理の残渣は電解法による非金屬介在物の定量法の操作により鐵及びアルミニウムを測定した。測定結果は第 4 表に示した。これは非金屬介在物より由來す

第 3 表

試料記號	灼熱残渣量	HF 處理後の残渣量	HF にて飛斯した SiO_2
G	6.5mg	0.9mg	5.6mg
Q	19.3"	1.9"	17.4"
W	20.8"	1.1"	19.2"
Y	20.4"	0.6"	19.8"

るものと考えられ、先に發表された神戸製鋼所高橋及び大西兩氏の電子顯微鏡による結果と一致した。

第 4 表

試料記號	HF 處理後の残渣量	Al_2O_3	FeO	MnO
G	0.9mg	0.5mg	0.4mg	0.02mg
Q	1.9"	0.5"	1.4"	0.09"
W	1.1"	0.5"	0.6"	—
Y	0.6"	0.2"	0.4"	0.14"

以上の結果を綜合し、各々百分率の和を求めて見ると第 5 表のようになつた。

第 5 表

試料	沃素溶液に溶けた量%	SiO_2 %	水分及び炭化水素%
G	86.2	5.6	7.3
Q	73.1	17.4	7.6
W	72.7	19.7	6.5
Y	70.0	16.8	9.6

試料	Al_2O_3 %	FeO%	MnO%	Total
G	0.5	0.4	0.02	100.02
Q	0.5	1.4	0.09	100.09
W	0.5	0.6	—	100.00
Y	0.5	0.4	0.14	100.14

この結果總和は大體 100% になるので以上の測定が確かであることが確められた。

(110) 二重水銀 U 字管に依る鋼の精密炭素分析に就て

川崎製鐵 K.K. 研究課 理 中山 龍 夫

鋼中の炭素の精密分析は試料を燃焼させる方法に酸素の流動性の靜止法があり、生成した CO_2 の定量法に容量法と吸収法がある。 CO_2 の定量に前回報告した鋼中がガス分析に用いた二重水銀 U 字管を應用し微量の CO_2

の定量を正確且つ容易に操作出来たので、精密炭素分析の一基準法として此處に報告する。

I. 装置及操作法

(1) CO₂ の定量法

測定部分は第一圖に示す如く、捕集トラップと二重水銀 U 字管とより成り、O₂ 及び試料の焼鈍で生じた CO₂ を液體空氣で冷却せる捕集トラップに導き CO₂ を凝結捕集し他のガスは真空ポンプにて排除する。二重水銀 U 字管の水銀を C-C より B-B 位置に上昇させ、液體空氣を捕集トラップより外し、二重水銀 U 字管の (I) 部に置き換へ、先に凝結捕集した CO₂ を蒸發させて (I) 部に移動させる。B-B の位置に水銀が在る爲め CO₂ を失う事は無い。充分に (I) 部に CO₂ を凝結させてから一度水銀を C-C 位置に下げ捕集トラップ内のガスを全部 (I) 部を通して真空中に排除し且つ CO₂ を完全に (I) 部に移行させる。直ちに水銀を A-A 位置に上昇し、CO₂ を (I) 部の一定容積に封じ込め液體空氣を外して CO₂ を蒸發させ、一定容積で其の呈する壓力を目盛 (S) で読み、CO₂ の定量をする。本装置の (I) 部の體積は 8C, C より 16C, C 迄 1C, C 毎に目盛り測定壓力は、300mm Hg 迄可能である故、C=0.400~0.001% の範圍が測定出来る。

(2) 燃焼装置

燃焼には酸素の流動法と静止法の兩者を行つた。第二圖及び第三圖に其の構成を示す。流動法は酸素の供給が充分であり、分析が簡便で一日の分析数が多いが、ブランク値が高く精度が稍劣る。静止法は酸素の量も一定で精製も充分行い得且つ試料及燃焼ボートを真空中で豫備處理し得るのでブランク値が低く、微量炭素分析に適するが分析操作の面倒な爲多數の試料を分析するには不向である。(静止法に關しては色々御教示を賜つた新扶桑金屬 K.K. の三井研炭課長、藤井技師に感謝致します。) 故に工場的一般作業用には流動法の方が適して居る。

試料の燃焼爐と捕集トラップとの間の酸化銅爐は SO₂, SO₃ の除去と共に CO→CO₂ の酸化の用を爲し、ドライアイストラップは H₂O の除去の爲である。流動法ではブランク値を一定にする爲に酸素流量を 100C.G 1分、燃焼時間は 20 分に正確に一定した。静止法は試料を真空中で豫熱し且つ、燃焼に装入し得る様にした。燃焼管は何れも透明石英管を用い 1000~1100°C で行つた。

II. 分析値

(1) ブランク値 (試料を 1g として換算し)

流動法では酸素よりのブランク値は、0.0016~0.0019% で燃焼ボートよりのブランク値は 0.0010~0.0016% で綜合して 0.0030±0.0005% であつた。故に低炭素鋼には試料を 2~3g 採つて行つた。

静止法では酸素ガスのブランク値は 0.0010±0.0001% で燃焼ボートと綜合してブランク値は 0.0010±0.0002% であつた此處で真空中の豫備加熱が有効である事が判る。

(2) 流動性と静止法との分析値の比較

第 1 表に示す如く充分よく一致した値を得て居る

第 1 表

試料	流動法 (C%)	静止法 (C%)
冷間壓延珪素鋼帶	0.0095	0.0090
熱間壓延珪素鋼板 A	0.0053	0.0058
B	0.0037	0.0033
C	0.0074	0.0074

(3) 分析値

(1) 流動法による分析値

第 2 表に珪素鋼々塊より壓延中の脱炭經過の一例を示す。

第 2 表

鋼塊	シートバー	シートバー 荒伸後	熱間壓延仕上り (厚さ 0.35mm)
0.0542	0.0525	0.0389	0.0166

熱間壓延の時の折疊みパックの鋼の位置と焼鈍後の脱炭の一例を第 3 表に示す。珪素鋼板を水素焼鈍し脱炭させる場合、熱間壓延のパックの外鋼は酸化膜の形成が多い故焼鈍中に酸化脱炭の著しい事が判る。

第 3 表

試番	第 1 回	第 2 回	第 3 回
パック中鋼	0.0090	0.0030	0.0063
パック外鋼	0.0047	0.0018	0.0041

(2) 静止法に依る分析値

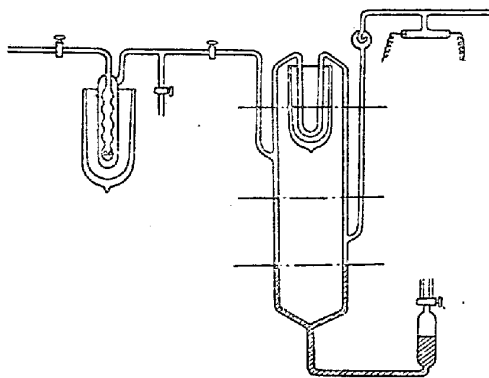
表面を研磨せる珪素鋼板を水素-水蒸氣中で加熱し脱炭現象を測定した一例を第 4 表に示す。100°C, 800°C では水蒸氣に依る酸化脱炭が極めて著しい事は第 3 表の現象とよく似て居る。又 900°C で脱炭の起らぬのは珪素鋼に特有の興味ある現象である。

以上精密炭素分析には重量法や適定法よりも CO₂ の容積壓力測定による方が正確であり、此の爲 CO₂ の捕集に二重水銀 U 字管が極めて簡便に且つ正確に使用し

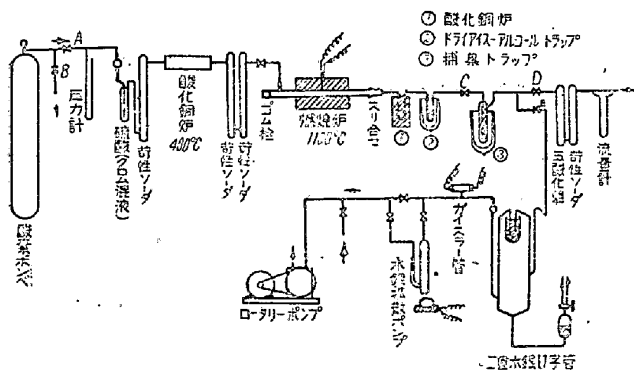
第 4 表

焼鈍温度	ガス組成		時間	C %
	水素	水蒸気		
700 °C	100%	0%	30分	0.0138
	90%	10%		0.0015
800 °C	100%	0%	//	0.0106
	90%	10%		0.0023
900 °C	100%	0%	15分	0.0192
	90%	10%		0.0118

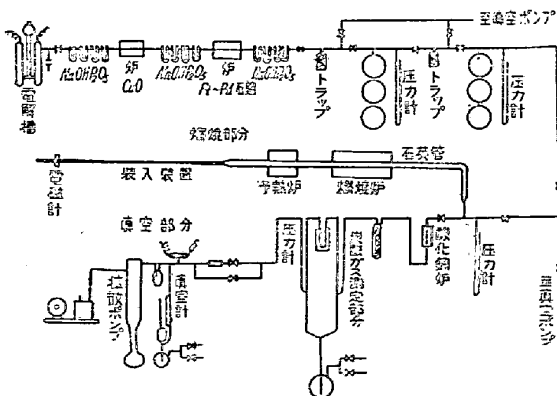
得る事を示した。酸素製鋼等の関係で液體空氣の入手可能な場合は流動法と二重水銀 U 字管を組合せれば C = 0.400 ~ 0.001% の範囲に渡り、±0.0005% の精度で分析が出来操作簡便且つ正確である事を認めた。



第 1 圖



第 2 圖



第 3 圖

(111) 砂鐵の T.Fe, TiO₂ 及び燒結鐵の T.Fe, As の迅速分析法

(燐酸法)

富士製鐵KK 室蘭製鐵所

○森本 武生・瀧澤英郎・大竹三義

I. 緒言

製鐵原料として砂鐵の利用及び其の研究が盛んになって来て、特に當所は製鐵資源として他所に比較して、地理的にも、多量に利用されている。随つて砂鐵、並に砂鐵配合燒結鐵の分析も、迅速且つ正確が期せられて来たが、從來より砂鐵混合試料は溶解が困難であり、溶解に付いては殆んどアルカリ（過酸化物を含む）を用いてのニッケル、磁製器具に依る溶解、酸性鹽に依る溶解、又は弗化水素酸を用いる白金器具に依る分解等を行つて来たが、何れの方法にも夫々使用器具の制約を受け、爲に分解に時間を要し、且つ多數の試料處理に不適當であり、又或る程度の熟練を要した。特に燒結鐵の砒素定量の場合、強酸で溶解を行うも、分解終了時に於て完全な溶、不溶が判然とせず、茲に $H_3PO_4 \rightleftharpoons H^+ + H_2PO_4^-$ としての強力な反應を應用して、燒結鐵等の難溶性試料に利用すべく検討した。先に椿勇氏は燐酸溶解法に依る砂鐵の分析に付て發表されていたが、同氏法に依れば還元器を用い、亞鉛アマルガム還元を行い定量されているが、同法は一時に多數の試料を處理し、簡單迅速を旨とする現場分析には幾分不向ではないかと考へたので種々新分析法を検討し、平爐滓、褐鐵礦（特に貧鐵）、赤鐵礦、磁鐵礦にも應用し現場化したので報告する。

II. T.Fe の定量法

1. 現在迄の定量法を簡単に述べれば
 - a) 試料秤量 → HCl + HNO₃ 溶解 → 不溶解殘渣濾過 → 灼熱灰化 → アルカリ熔融 → 主液と合し定量。
 - b) 試料秤量 → HCl, HF 溶解乾固 → HCl 溶解定量。
 - c) ニッケル坩堝使用、過酸化アルカリ熔融定量。
 - d) 白金坩堝、磁製坩堝を使用酸性合劑にて處理定量。
2. 本法に依る砂鐵、燒結鐵等の T. Fe 定量法。

操作條件を種々検討した結果、次の如き定量法を決定した。分析操作 試料 0.1~0.2g (200 メッシュ以下) (燒結鐵の場合は試料 0.1~0.2g を磁製坩堝に秤り 20~60 分、700~800°C に灼熱し之をピーカーに入れ附着した試料は少量の HCl (1:1) にて溶解洗入れ、H₃PO₄