

1 分間煮沸した後、直ちに水を加えて液量を約 150cc とし流水にて冷却する。これは尿素溶液 (10%) 10cc を加え 250cc メスフラスコに洗い移して水にて標線まで稀釋し混和してからその一部を光度計の液槽にとりフィルター S 53 (530m $\mu$ ) における吸光度をはかり、豫め作成してある檢量線を使つてマンガン量を決定する。

以上の操作はマンガン含有量が約 0.1~1% の試料に適する。マンガン含有量が約 1% 以上のときは試料秤取量を、1g とすればよい。マンガン含有量が約 0.1% 以下のときは試料秤取量を 1g とし上述の操作に従い過硫酸アンモン溶液 (20%) 10cc 添加約 1 分間煮沸後は直ちに流水にて冷却し尿素溶液 (10%) 10cc を加えて 100cc メスフラスコに洗い移すようにすればよい。なお、マンガン含有量 10% 前後の高マンガン鋼では試料 0.1g を上記混酸 30cc に溶解し、100cc に稀釋後、10cc を分液し、これに混酸 25cc を加えて煮沸し亞硝酸を驅除し、以下本文に従う。

それぞれクロム約 1%、バナヂウム約 3%、コバルト約 4%、ニッケル約 16% 以下の試料では上述の操作中尿素溶液の添加を省いてもよい。共存元素含有量が上記以上のときはその影響によつて高い結果を與えるから次の操作に従つてこの影響を除去しなければならない。

上述の操作中吸光度をはかつてから、その溶液に亞硝酸ソーダ溶液 (10%) 1~4 滴を加えて攪拌して過マンガン酸の赤紫色を消し、過剰の亞硝酸と尿素との反應による泡立ちが止んでから再びフィルター S 53 (530m $\mu$ ) における吸光度をはかり、前後の吸光度のよみの差から豫め作成してある檢量線を使つてマンガン量を決定する。

また、小容量の液槽を用いるため亞硝酸ソーダ溶液 (10%) 1~4 滴の添加による液量の増加が無視出来ないときには、250cc メスフラスコ中に残つてゐる液溶に亞硝酸ソーダ溶液 (10%) 1~4 滴を加えて過マンガン酸を分解し、この液溶を用いて空試験を行う。

本法に使用する檢量線は試料秤量 (0.1g, 0.25g または 1g) に應じて鐵イオンの着色による空試験値が異つてゐるから夫々別々の檢量線を使はねばならない。

亞硝酸ソーダ処理を行つたときは、この空試験値を差引いてから檢量線を使うので上述の試料秤取量に應じて空試験値が異ることがなくなるから同一檢量線を用いる。以上何れの場合もマンガン含有量既知の標準鋼を用い、それぞれの操作に準じて比色し、マンガン量と吸光度 (-log T) のよみとの關係曲線を作成して檢量線とすればよい。

本法により數種の鐵鋼中のマンガン定量した一例を

示すと次表の如くである。

試験名	試料秤取量 (g)	吸光度 (-log T)		Mn %	規格法分析値 %
		NaNO <sub>2</sub> 添加前 A	NaNO <sub>2</sub> 添加後 B		
炭素鋼 (熔落試料)	0.250	0.260		0.205	Mn = 0.21
	0.250	0.263		0.210	
	0.250	0.260		0.205	
電解鐵	1.00	0.260		0.0175	Mn = 0.018
	1.00	0.260		0.0175	
	1.00	0.265		0.0180	
銑鐵	0.100	0.760		1.61	Mn = 1.65
	0.100	0.770		1.64	
	0.100	0.770		1.64	
13% クロム鋼	0.250	0.640	0.085	0.555	Mn = 0.48
	0.250	0.645	0.083	0.562	
13% クロム鋼	0.250	0.645	0.088	0.557	Cr = 13.5
	0.250	0.645	0.088	0.557	
高速鋼	0.250	0.155	0.077	0.078	Mn = 0.078 Cr = 3.37 W = 19.4
	0.250	0.160	0.078	0.082	
	0.250	0.160	0.075	0.085	
コバルト鋼	0.250	0.215	0.020	1.195	Mn = 0.17 Co = 3.57
	0.250	0.218	0.020	0.198	
	0.250	0.220	0.020	0.200	

以上の實驗の結果、本法により 0.001~2% のマンガン量を約 10 分間で正確に定量出来ることを認めた。

本法は操作が容易であるばかりでなく高クロム、高ニッケル、高バナヂウム、高コバルトの試料の場合にもこれらの元素を分離除去する必要がなく迅速にマンガン定量することが出来るので特殊鋼製造時マンガンの爐前分析に應用すれば有効である。また本法は日本工業規格法として新に採用されたので炭素鋼、特殊鋼のマンガンの檢定分析に利用すれば従來の規格法に較べ著しく時間が短縮され作業能率向上に有効である。

本法は目下當所製鋼部、工作部、技術研究所、檢定課において實用中で良好な成績を収めている。

### (116) 炭素管狀抵抗爐による眞空熔融酸素分析装置の改良

住友金屬工業 K K 鋼管製造所

工博○下川 義雄・工 田上 豊助

#### I. 緒言

眞空熔融酸素分析装置に於て最も重要な點の一つは試料を熔融する溶解爐の構造である。試料から酸素を完全に抽出するには試料中に存在する酸素の形態如何に拘らず完全に還元抽出出来る温度が自由に得られる爐である

。ことが必要であるが實際に使用する場合には操作が簡単で安定であり日常作業に適したものであることが望ましいことはいうまでもない。

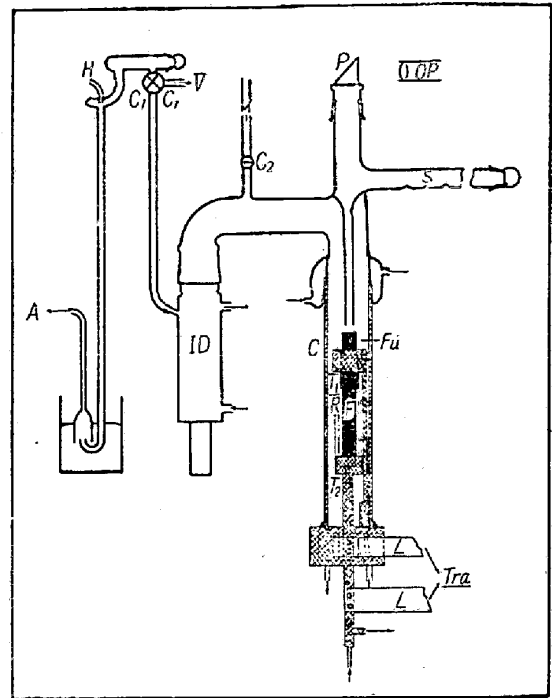
従来試料の熔融に使用されている熔融爐は高周波誘導爐か炭素螺旋爐かである。前者は真空中に装置された黒鉛坩堝の誘導加熱によつて高温を得るため熔融爐附近の構造が簡単で誤差の入り込む餘地が少く、従つて空實驗値が低くなり易い特徴があるが一般に 2000°C 以上の高温が得られ難く又通常の高周波誘導爐では温度の調節が困難で希望する一定温度に長時間保つには運轉操作が難かしく人手を要する缺點がある。又後者は今述べた高周波温の缺點は無いが脆い炭素で螺旋を作ることに相當の困難がある上に電源として 100V 以上の電壓を必要とする關係と構造上から一寸した振動刺戟によつて螺旋相互間に短絡が起りこれが原因となつて破損が起る以外に取扱其の他の一寸した機械的な無理によつて破損が起り易いと云う點とターミナルの附近が構造が複雑で誤差の入り込む餘地が多く空實驗値の高い傾向が多いという缺點がある。

筆者は以上の兩者の缺點を出来るだけ減じもつと作製が容易で操作が簡単であり容易に 2000°C 以上の高温の得られる真空熔融爐として炭素管狀式熔融爐を考案した。

構造の詳細については後に述べるが概括的に云えばタンマン爐を真空中に封入した様な構造であり従つて使用電壓 6V、使用電力 3KVA 程度で 2000°C の高温が短時間に得られ、試料の投入其の他に於ても破損短絡等の恐れはなく作製も容易であり、タツプの切換、炭素抵抗の調節で極めて容易に長時間所要の温度に保持出来る上に運轉操作に殆んど人手を要しない關係から一人の作業で分析迄含めて全操作が極めて容易に行い得る特徴を持つている。

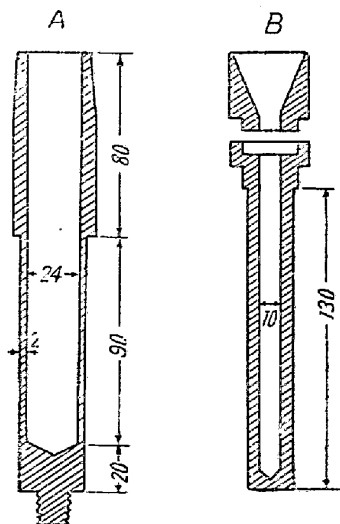
## II. 装置の構造

装置は第 1 圖に模式的に示した通りであつて熔融抽出装置と分析装置よりなり、分析装置は水銀滴下ポンプとマイクロオルザット分析装置よりなり學振法の水素分析装置と大體同じである。第 1 圖に圖示した抽出装置は透明石英管内に封入された熔融装置と水銀擴散ポンプよりなり、兩者の間は 40mm の硝子管で直結しこの間の距離を出来るだけ短かくし抽出を容易ならしめた。又その間に枝管を出しこれにマクレオードを連結しその真空度を測定する。發熱體の構造及び寸法は第 2 圖 A に示した通りであつて炭分の低い黒鉛製で發熱部は長さ 90mm、



第 1 圖 装置の概要 (模式圖)

- |                        |                                             |
|------------------------|---------------------------------------------|
| A: オルザット微量分析装置         | Fu: 黒鉛漏斗                                    |
| H: 水銀滴下ポンプ             | R: モリブデン板製輻射防止                              |
| C <sub>1</sub> : 三方コック | T <sub>1</sub> , T <sub>2</sub> : 發熱體用ターミナル |
| C <sub>2</sub> : 二方コック | S: 試料保存管                                    |
| V: 真空ポンプ               | P: プリズム                                     |
| M: マクレオードゲージ           | OP: 光高温計                                    |
| ID: 鐵抗散ポンプ             | L: アルミニウム製リード                               |
| C: 透明石英管               | Tra: 電源トランス                                 |
| F: 黒鉛發熱體               |                                             |



第 2 圖 發熱體びに坩堝

A 發熱體 B 坩堝並びに漏斗

肉厚 2mm、外径 28mm であるが上下の冷却により實際等温に達するのは中央部 50mm 位である、之の發熱體は第 1 圖に示した如き銅製の水冷ターミナルによつて

固定され之の兩ターミナル間はベークライト及び真空ワックスによつて絶縁し真空に保つ。上方のターミナルは冷却水の通路を兼ねた支柱によつて支持されこの支柱は銅製の水冷圓筒に直結されこの圓筒は真空部全體の保持台を兼ねている。之の保持台と下方ターミナルの一端はアルミニウム製板でトランスと連結し電流を通ずる。石英管と保持台との間は真空用コンパウンドでとめて真空に保つ。又發熱體と石英管の間にモリブデン板を2枚入れ熱輻射を保護する。これによつて石英管の表面温度は發熱體内部が 2000°C に達しても僅か 200°C 程度であつた。坩堝は第2圖Bに示した如く發熱體と同質の黒鉛で内徑 10mm 肉厚 5mm 長さ約 150mm で頭部に黒鉛製漏斗を取付け、ターミナル上に固定する様にしてある。これで1個の坩堝は約 10 ケの試料を分析し得る。併しこの坩堝について 尙改良の餘地があると考えている。試料の穴は直徑 4mm 長さ 20mm の砲弾型で1個の試料の重量は約 4g である。試料は硝子キャップの横に取付けた試料保持器から磁石操作により容易に漏斗を通して坩堝内に投入出来る。

發熱體の加熱には 10KVA の二段の可變トランスを用い、一次トランスで 220V から 120V迄 10V 飛びに 11 段、更に二次トランスで 6V から 11V迄 6段に切り換えられるためこのトランスだけで相當細かく温度調節が可能であるが更に必要な場合には二次トランスの前に炭素抵抗器を入れて微細な温度調節を行うこととした。これ等の装置により希望する温度に加熱部を正確に保つことが出来る。

### III. 操作並びに結果

装置は全部連結し  $10^{-5}$ Hg 迄排氣しターミナル其の他必要個所に冷却水を十分流し電流を通ずる。現在では 2000°C 迄上昇させるのに約 30 分かけているが之の時間は必要ならばまだ短縮出来ると思われる。所要電力量は 4.5V, 1.6KVA で 1500°C, 5.2V, 2.2KVA で 1750°C 6V, 2.7KVA で 2000°C に達する。發熱體、坩堝が新らしければそのまま 2000°C に保ちながら排氣を續ける。0.2% 程度の灰分の黒鉛では 2000°C に達した直後は可成り真空度は悪くなり  $10^{-4}$ Hg の order まで落ちるが空気、水等の漏れがなければ數時間で次第に眞はよくなり 10~15 時間空焼き後には  $4 \times 10^{-5}$ Hg 程度に達し 1200~1800°C の分析温度では空實驗値として 15 分間のガス捕集量 0.2~0.3cc, 内 CO 量は 0.05~0.10cc となり分析可能な空實驗値となる。更に數時間空焼き後一旦スイッチを切つて完全に冷却し空気を入れ

て試料を装入再び同様の操作を行う。坩堝に始め不要の試料を1個落下させて 2000°C に上昇後一時間保ち空實驗値をとる。その空實驗値が上述の程度の満足すべき値であつたらば測定しようとする試料を落下し分析を行う。次いで 15 分間空實驗値をとり次の分析を行うという操作を繰り返す。實驗の一例は第1表に示した通りで

第1表 酸素分析の一例

	分析温度 (°C)	抽出ガス 量 (cc)	CO 量 (cc)	分析値 (%)
空實驗値 (1)	1710	0.27	0.07	
試料 A 1	"	1.85	—	0.020
空實驗値 (2)	"	0.34	0.11	
試料 A 2	"	1.59	—	0.016
空實驗値 (3)	1800	0.19	0.06	
試料 B 1	"	2.12	—	0.023
空實驗値 (4)	1830	0.18	0.05	
試料 B 2	"	1.92	—	0.024
空實驗値 (5)	1820	0.19	0.05	
試料 B 3	"	2.19	—	0.024
空實驗値 (6)	"	0.16	0.05	

ある。第1表の分析を使用した試料は鹽基性平爐の精錬末期の Al でキルした試料であつて Al, A2 及び B1~B3 は同一試料より得たものである。之れより 1800°C に於る分析値は可成りよい再現性を示している事が判る。

普通平爐等で精錬中の試料を探る場合には Al でキルする必要があり、鋼中の非金属酸化物中では  $Al_2O_3$  の還元については尙問題があり脱酸と抽出温度の影響に關しては尙研究の餘地があると考えられるので目下それに關し實驗中である。

### IV. 結 言

本報告は既に述べた如く真空熔融酸素分析装置の加熱部分の改良について述べたものである。従來の高周波誘導爐、炭素螺旋爐に比べて能率よく作製も容易でより多くの工場、研究所にある小型のクマン爐を利用することによつて本装置を自家製することが出来る故大いに利用されん事を希望する次第である。

### (117) 真空熔融法による鐵鋼中酸素分析について

川崎製鐵 K K 綜合工場研究課

工 今井 光雄・理中山 龍夫

工〇大井 浩

銑鐵中の全酸素を定量するのに最も迅速にして、正確な方法は真空熔融法であることは今日異議のない所である。