

字管の a-a 迄水銀を上げ J 部を液體空氣で冷却する。電磁石で枝管 C より試料を移動させて坩堝の中に落とす瞬間的に熔融してガスが発生する。ガスは F の擴散ポンプで急速に引出され受槽 G に溜り更に L, M のポンプで酸化銅 2 重水銀 U 字管を通つて系外に引出される。此の間 CO は酸化銅で酸化されて CO₂ になり J に凝結捕集される。抽出が終れば水銀を b-b 迄上げて液體空氣を除き K のカットオフを下げて爐室受槽を排氣する。擴散ポンプ 2 台で排氣するため分析後 2 分間の排氣で次の分析を始めて差支へなかつた。

II. ブランクテスト

黒鉛坩堝よりたえずガスの発生がありこれが分析誤差の原因となるため 2000°C 約 2hr の排氣を行つて発生ガス中の CO が 12min で 4mmHg (17cc) 以下にすることが出来た。試料投入後のブランクの値はやゝ高く投入前の値の 0.2~0.5mmHg 高かつた。このブランク値を實驗値より差引いた試料抽出時間 2gr として 0% で 0.0032% に當る。

鋼中の酸化物が完全に還元され、生じた CO が酸化され凝結捕集が終了するに要する時間を明かにするため第 1 表の如く抽出時間を種々變へて分析して見た。この結果 12 分以上の抽出による値は殆ど同じで 12 分間で再

第 1 表

抽出時間	0%			
	10min	12min	15min	20min
鋼種				
リムド鋼 A	0.0092	0.0103	0.0112	0.0106
リムド鋼 B	0.0280	0.0296	0.0293	0.0306
セミキルド鋼		0.0030	0.0030	
珪素鋼		0.0117	0.0121	
線材		0.0045	0.0037	0.0036

充分であることがわかり抽出時間は 12 分間を採用した。

III. 分析値の再現性

同一試料を數回分析してどの程度の再現性を有するかを調べた所第 2 表の如く ±0.0006% の誤差で良好なる

第 2 表

試料	試料重量 gr	0%	試料	試料重量	0%
炭素鋼	1,0000	0.0066	珪素鋼	2.3930	0.0052
"	1,0058	0.0064	"	2.5206	0.0047
"	1,1070	0.0073	"	2.5291	0.0059
平均		0.0068	平均		0.0053
		±0.0005			±0.0006

現性を有することを認めた。

IV. 分析例

種々の試料につき分析を行つた結果を第 3 表に示す。

第 3 表

鋼種	0%
極低炭素鋼	0.0721
製鋼途上 Mn 前	0.0494
" Mn 後	0.0436
銑 鐵 A	0.0193
" B	0.0180
珪素鋼 ET A	0.0072
" ET B	0.0101

製鋼途上の試料は熔鋼を銅製楔形鑄型にて急冷して採取した。酸素分析に於ける標準試料がないため分析値が絶對的に正しい値であるか否更に研討の餘地があるが、大體に於て正しい範圍の値を與へていると考へられる。

V. 結 言

以上の如き本分析装置の特色をまとめて述べれば

1. 装置は簡單で製作修理に便利である。
2. 分析操作は凝結捕集、測定のみで熟練を要しない。
3. 分析時間は 1 試料につき 15~20min で 1 日 7~10 本分析出来て極めて迅速である。
4. 坩堝のブランクさへ注意すれば再現性良好で誤差は ±0.001% 以下である。

この様な利點を有するが更に分析値に就て研討すると共に本装置を改良して窒素、水素も同時に定量する装置を試作する豫定である。

(118) ヨード水溶液法による鑄鐵中の非金屬介在物定量法の検討

K. K. 日本製鋼所室蘭製作所研究所

理博 前川 靜 彌

○海老原 三代重

I. 緒 言

終戦後銑及び鑄鐵中の非金屬介在物定量法として各所に於て主に検討されたものは、温硝酸法、電解法、鹽素法等であつて、これ等の利害得失に就ては既に報告した。その結果を要約すると、組成中 SiO₂, Al₂O₃ は略一致した値が得られるが、FeO に関しては、温硝酸法では珪酸鹽としての FeO より定量出来ず、遊離 FeO は別途 Herty 法で求められるが、これが爲には豫め熔銑中に Al 棒を加えなければならない。又電解法では燐化

第 1 表

試料成分		C=3.14%,				Si=2.05%,			P=0.808%,			
實驗方法	ヨード水溶液溶解處理 (16~20°C) (6hr, 攪拌) 濾液	残渣處理法及びその濾液中の										
		① 沃素液 (1hr, 振盪) 濾液			② Na ₂ CO ₃ +クエン酸液 (80°C, 30min 攪拌) 濾液			③ H ₂ O ₂ +クエン酸液 (80°C, 2hr, 攪拌) 濾液			④ 10% クエン酸液 (80°C, 2hr, 攪拌) 濾液	
	Si(%)	P(%)	P(%)	Si(%)	P(%)	Fe(%)	Si(%)	P(%)	Fe(%)	Si(%)	P(%)	Fe(%)
		(除去率)	(除去率)		(除去率)			(除去率)			(除去率)	
(A)	2.03	0.248 (30.8)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
(B)	2.03	0.248 (30.8)	—	0.08 ₉	0.289 (51.61)	0.51 ₃	0.01 ₄	0.187 (69.00)	1.14	0.00 ₉	0.013 (15.50)	0.05 ₄
(C)	1.92	0.258 (31.93)	0.283 (51.1)	0.08 ₉	0.133 (49.81)	0.38	0.01 ₆	0.071 (53.00)	0.49	0.00 ₉	0.004 ₃ (6.83)	0.02 ₇

試料成分		S=0.122%,				Mn=0.42%				
實驗方法	ヨード水溶液溶解處理 (16~20°C) (6hr, 攪拌) 濾液	各成分量			定量方法	残渣成分 (%)				
		Si(%)	P(%)	Fe(%)		SiO ₂	FeO	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	MnO
		(除去率)	(除去率)		溫硝酸 電解法	0.040 0.032 0.046	0.005 0.033 Fe ₃ Pとして差引く	0.009 0.010 0.009	— 0.632 —	— — 0.005
(A)	2.03	0.248 (30.8)	—	—						
(B)	2.03	0.248 (30.8)	tr	tr	0.054	0.040	0.011	none	none	
(C)	1.92	0.258 (31.93)	tr	tr	0.050	0.040	0.012	none	none	

鐵の附隨により FeO の分離が困難となり、鹽素法でも意外の高値を示し、多くの疑點を残している。(MnOに就ては全く良法がない。)その點 Taylor-Austin のヨード水溶液法は、磷化鐵の分離に興味ある残渣處理法を施しているの、筆者等は先づこの方法の再検討と操作の簡易化に重點をおいて實驗した結果従来の FeO 値よりも信頼性のある結果を得た、一方筆者等は先に熔銑中の FeO 定量法(重量法)として Hertzy 法の適用を發表したが、その後種々検討の結果重量法では誤差の導入が多く、これをオキシ容量法に改良し、今回のヨード水溶液法と比較對照して良好な結果を得たので、これ等の經過を取纏めて報告する。

II. 實驗經過

(1) ヨード水溶液法の検討

i) 磷化鐵及び珪素の分離舉動

鑄鐵中の介在物定量に於てその分離を最も妨害する成分としては磷及び多量の珪素並びに黑鉛、鐵等である。従つて Austin のヨード水溶液を検索する場合にヨード水溶液による試料の溶解と、その後の残渣處理間に於て、これ等の成分元素が如何に分離されるかを見究めることが必要であると考え、實驗試料としては磷量の高い鼠鑄鐵を選び、各處理に於ける濾液からこれ等の元素を定量した。次に Austin の原残渣處理回数は實際的には非常

第 2 表

FeO 合成 試料秤取量 (g)	ヨード水溶液 處理 濾液	①Na ₂ CO ₃ + クエン酸ソー ダ液處理 濾液	②H ₂ O ₂ +ク エン酸安 母液(NH ₄ OH 中和) 濾液	③クエン酸安母 液(pH 4.2) 濾液	④ ③と同じ	クエン酸安母液+ NH ₄ OH 中和 (pH 7.8) 濾液	FeO 残渣量 (g)
0.1	N/50 K ₂ Cr ₂ O ₇ cc 1.0 FeO =0.0014 g	N/50 K ₂ Cr ₂ O ₇ cc 0.8 FeO =0.0011 g	N/50 K ₂ Cr ₂ O ₇ cc 0.8 FeO =0.0011 g	N/10 K ₂ Cr ₂ O ₇ cc 5.2 FeO =0.0373 g	N/10 K ₂ Cr ₂ O ₇ cc 0.8 FeO =0.0057 g	FeO =0.0048 g Na ₂ CO ₃ にて中 和 0.0020 g	0.0524 0.0930 0.0966 0.0940 0.0977 0.0995
	10% クエン酸安母液+NH ₄ OH 中和 +Na ₂ CO ₃ 中和	10% クエン酸ソーダ液のみ		80°C, 2hr, 攪拌處理のみ // //	// //		

に多く、残渣と共に蓄積する濾紙は5枚以上にも及ぶので、大體妥當と思はれる處理に改め、更に残渣處理を簡略化する目的で電解法に用いられる沃素液處理を加えて行つた。その操作要領及び結果は第1表に示す如くである。

ii) FeO の溶解度

最純蓆酸第一鐵を窒素氣流中で 800°C に 2hr 處理し、更に 1100°C に 1hr 保持し、冷却後直ちにヨード水溶液溶解及び残渣處理を行い、その各濾液から FeO の溶解量を検討した結果第2表に示す如くクエン酸安母液に著しく溶解し、それ以外の各處理ではその溶解量は極めて少ないことを認めた。依つてクエン酸安母液の P_H を測定した結果約 4.2 で明らかに酸性を呈したのでこれをメチルレッドを指示薬として黄色となる迄(P_H 約 7.8 程度) NH₄OH 水を加えて行つた處、FeO の溶解度を軽減することが出来た。尙 Na₂CO₃ にて中和したもの、又はクエン酸ソーダには更に溶解せぬことを認めたが本操作のクエン酸安母液處理を變更することになるので別途に追究することにした。實際鑄鐵中の FeO はこれ等合成試料よりも更に安定であると考えられるので、本處理に依る FeO の溶解度は極めて僅少なものである。

(2) Herty 法の検討並にヨード水溶液法による FeO 量との比較。

先に報告した熔銑中の FeO 分析法に就てその後更に検討を加えた結果、重量法では誤差が大となるので、試料秤取量を 5~10 g とし、H₂SO₄ に溶解の際は HF 液を用いず、酸化處理後、濾過、灰化し、HF 液にて SiO₂ を揮散後、重硫酸加里にて熔融し、以下オキシ容量法で定量する様に改良した結果、ヨード水溶液法による FeO 量と略一致した値を得た。而して兩者の方法を比較すると、操作、及び所要時間の點では Herty 法が能

率的であるが、固體試料に對しては Herty 法を適用し得ないのでヨード水溶液法が適當であると考えられる。

III. 結 言

鑄鐵中の非金属介在物定量は鋼の場合に比して著しく困難であることは各實驗者の認めるところであるが、この種の研究に最も重要なことは、各方法の特質を充分認識の上、その精度の比較對照を行うべきで、徒らに絕對量の一致のみに重點をおくことは誤謬導入の原因となる。Taylor-Austin によるヨード水溶液法に再検討を加えると共に、最も重要な FeO 定量に就て、先に筆者等が發表した Herty 法に改良を加え、兩者の方法による値を比較し略満足せる結果を得た。以上の結果を括約すると次の如くである。

(1) ヨード水溶液法に於る残渣處理は完全な方法と迄は云い難いが、燐化鐵を完全に分離し得て、電解法や鹽素法による FeO 定量法よりも再現性のある値を求め得ると共に適用範圍の廣い處理法である。

(2) Herty 法の應用による FeO の定量結果も、從來の重量法をオキシ容量法に修正することにより更に再現性を増し、ヨード水溶液法の結果とも大體近似の値を得た。

(119) 鋼分析試料輸送用氣送管に就いて

富士製鐵 K. K. 釜石製鐵所

工 湊 清
工〇岩 橋 俊 勝
工 池 田 成 次 郎

鋼の分析を迅速に行い、その結果を出来るだけ早く報告することは、製鋼作業及分塊壓延作業の能率向上のため