

る。加熱時間が短い程表面硬度高く、硬化深さ浅く、硬度変化は急となるが、加熱時間を長くするにつれて硬度変化は緩やかとなる。特にこの傾向は高炭素鋼に於いて著しい。

従来から広く行われている都市ガスの変成方法は一般にその操作が煩雑乃至高価となる上、酸化鋼に対してはその滲炭力が著しく減殺される等の欠点があつた。しかるに本方法によれば従来の滲炭法の如何なるものよりも迅速にして且つ強力であるばかりでなく、従来困難とされていた酸化鋼の硬化も容易に行うことができるのであつて、鋼材の酸化度に応じて添加黄血塩の量を調節し、 C_2N_2O の濃度を最高にもつてゆくようにすればよいのである。

本研究は文部省科学試験研究費の御援助を受けて行われたものであつて当局の御好意に対し厚く御礼申し上げます。(昭和 28 年 9 月寄稿)

文 献

- 1) W. Hülsbruch: Arch. Eisenhüttenw., 17 (1943/44), 17

- 2) A. H. Dobus: Gas u. Elektrowärme. (1943) 8
- 3) H. Trutnowsky: Gas, 8 (1936), 99
- 4) G. Lempert & Pfeil: Gas u. Elektrowärme, (1943), 37
- 5) J. Eberwein: Stahl u. Eisen, 57 (1943), 945
- 6) D. S. Laidler & J. Taylor: I. Iron & Steel Inst. 165 (1900) Part I, 23
- 7) 岡本, 白井: 鐵と鋼, 38 (1952) No.8, 541
- 8) 岡本, 白井: 鐵と鋼, 38 (1952) No.9, 648
- 9) 岡本, 白井: 鐵と鋼, 39 (1953), No.4, 402
- 10) 岡本, 白井: 鐵と鋼, 39 (1953). No.4 404 第1圖 (1)
- 11) Gmelins Handbuch der anorganische Chemie: (1932), 59, Fe, 956
- 12) B. Wred: Z. Phys., 54 (1929), 70.
- 13) 岩瀬, 佐野: 金屬の研究, 7 (1930), 112
- 14) Marrison & Gill: Trans. Am. Soc. Metals, 27 (1939), 935

炭素管状抵抗爐による真空熔融酸素分析法熔融爐の改良

(昭和 27 年 10 月本會講演大會にて講演)

下 川 義 雄*

IMPROVEMENT OF MELTING APPARATUS FOR THE VACUUM FUSION OXYGEN ANALYSIS BY THE CARBON CYLINDRICAL FURNACE.

Yoshio Shimokawa, Dr. Eng.

Synopsis.

Instead of the usual induction or carbon spiral furnace, the carbon cylindrical furnace was used as the melting furnace in a vacuum-fusion oxygen analysis. This furnace had some strong points as compared with the other furnace; that is, easy manufacture of heating units, easy operation, high and easily controllable operating temperature and some other points. By this furnace the blank test, analysis of standard sample, the research of operating temperature and the comparison between the Herty method and the vacuum-fusion method. The mean CO value of blank test of this furnace were 0.066 cc/15 min. at 1900°C and 0.029 cc/15 min. at 1700°C and this value were seemed to be superior than the blank value of usual carbon spiral furnace. The extrusion of Al-killed samples at 1700°C was imperfect and the extrusion at about 1900°C was required.

The results of six standard samples were coincident within the value $0.0071 \pm 0.0003\%$.

* 住友金屬工業 K.K. 和歌山製造所, 工博

Almost all the oxygen values in the Herty method were coincident with that of vacuum-fusion extruded at 1900°C within the error of $\pm 10\%$.

I. 緒 言

真空熔融法により鉄鋼中の全酸素量を定量しようとする研究は数多くあり、その歴史的発展経過その他に関しては不破氏の著書¹⁾によく取纏められているが其の後も引続き McGearry, Stanley 及び Yensen²⁾, M. W. Mallett³⁾, Alexander, Murray 及び Ashley⁴⁾, 沢氏⁵⁾, 米崎氏⁶⁾等によつて装置に関する報告があり、分析誤差の検討に関しては Hamner 及び Fowler⁷⁾の報告がある。併し未だ酸素定量法に関する正確な基準分析がないため、標準試料による比較分析と装置の改良との繰り返しによつてのみ今後の発展が期待される状況である。

従つて真空熔融法において改良すべき点は多くあるがその一つに、試料を熔融する溶解炉の構造がある。真空熔融法に於いて試料から完全に全酸素を還元抽出する場合に酸化物の多くが抽出温度に於いて尙固体であり熔鋼との接触反応によつて還元が行われるため稍もすれば抽出不完全となり低酸素値を与える結果となる。これを防ぐためには試料中に存在する酸素の形態如何に拘らず迅速に還元抽出出来るため温度の調節が容易であり、而も實際使用の立場から考えると装置が安定且簡単に長時間使用に耐え日常作業に適したものが望ましいことはいふまでもない。

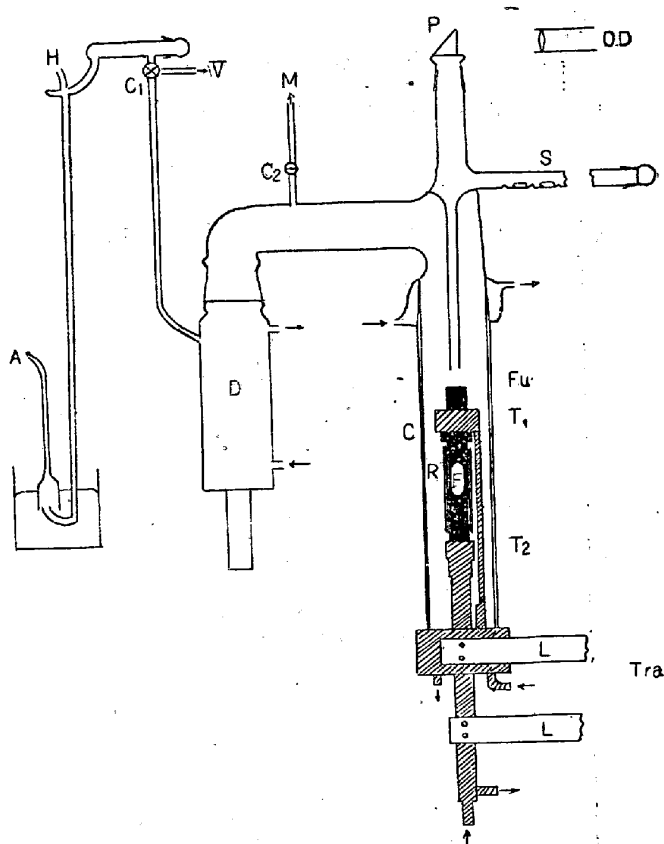
従来真空熔融法に使用されている溶解炉は高周波誘導炉か炭素螺旋炉かである。前者は真空中に装置された黒鉛発熱体の誘導加熱により高温を得るため熔融部附近の構造は一般に簡単に誤差の入り込む余地が比較的少く空実験値等から見て好ましいが一般に運転に人手を要し温度の調節が比較的困難で長時間運転が一般に厄介である。後者は運転操作等は簡単であるが黒鉛螺旋の製造が相当難かしい上に電源として100V以上の電圧を要する関係と構造自体から一寸した振動刺戟或いは金属蒸気の発生等により螺旋相互間に短絡が起りこれが原因となつて破損を起す場合があり、又取扱其の他一寸した機械的な無理が原因で破損し易いという点と装置の複雑さから誤差の入り込む余地が多いという欠点がある。

筆者は以上両者の欠点を出来るだけ減じ、もつと作製操作共に容易で2000°C以上の高温の得られる真空熔融炉として炭素管状抵抗炉を考案した。構造の詳細に関しては後述するが概括的に云えばタンマン炉を真空中に封入したような構造であり、従つて使用電圧6V程度、使

用電力3KVA程度で2000°C以上の高温が10分程度で得られ、作製交換等も極めて容易であり、タップの切替炭素抵抗の調節等で長時間所要の温度に保持出来る上炉の運転操作に特別な人手を要しないから分析操作も含めて一人の作業で全操作を容易に行い得る特徴を持っている。

II. 装置の構造

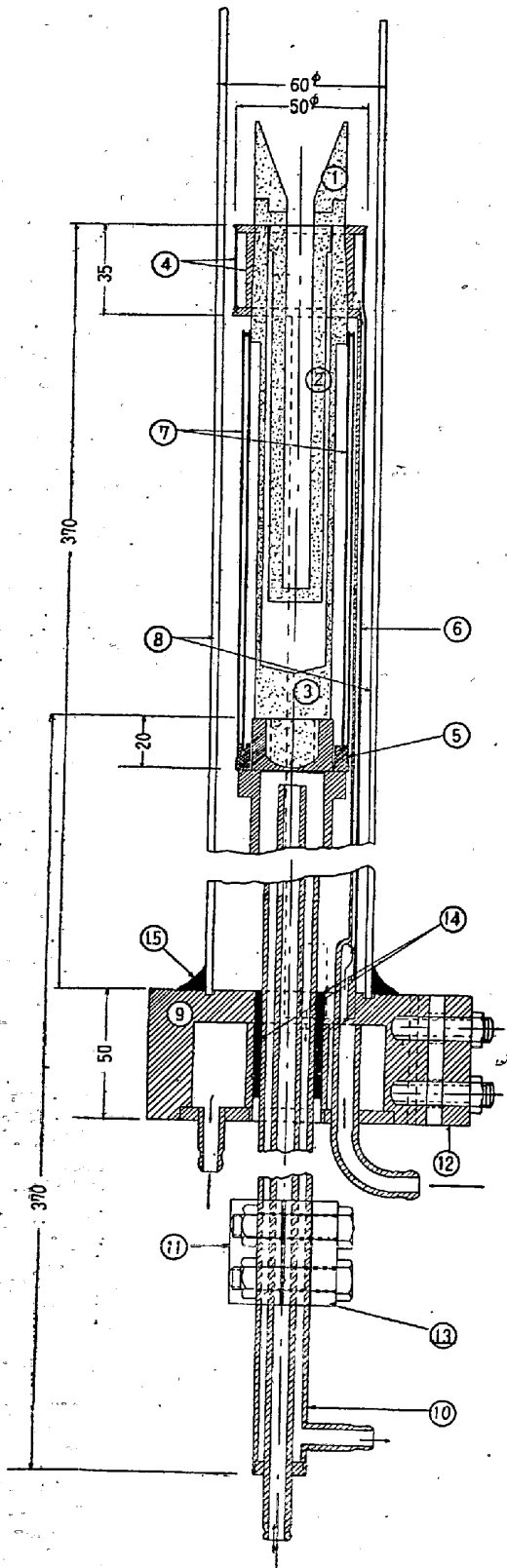
装置全体の構造は第1図に模式的に示した通りであつ



- A: オルザット微量分析装置 H: 水銀滴下ポンプ
 C₁: 三方コック C₂: 二方コック V: 真空ポンプ
 M: マクロオードゲージ D: 鐵擴散ポンプ
 C: 透明石英管 F: 黒鉛發熱體 Fu: 黒鉛漏斗
 R Mo: 板製輻射防止 T₁T₂: 發熱體用ターミナル
 S: 試料保存管 P: プリズム O.P: 光高温計
 L: 電極リード Tra: 電源トランス

第1圖 装置の概要

て熔融抽出装置と分析装置とよりなり、分析装置は水銀滴下ポンプとマイクロオルザット装置で学振法酸素分析装置と大体同じで何等特長はない。抽出装置は透明石英管内に封入された熔融炉と水銀擴散ポンプよりなり両者の



- 1 黒鉛製漏斗, 2 黒鉛製坩堝
- 3 黒鉛製發熱體, 4 水冷用銅製上部ターミナル
- 5 磁性 Mo 板保持台, 6 水冷銅製ターミナル支柱
- 7 Mo 板 (輻射除), 8 透明石英管
- 9 銅製支持台, 10 銅製下部ターミナル
- 11 下部電極ジョイント, 12 上部電極リード(銅板)

第 2 圖 抽出装置の詳細

- 13 下部電極リード (銅板), 14 絶縁用ベークライト
 - 15 真空用コンパウンド
- 石英管外径 60mmφ, 長さ 700mm

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て迅速な抽出を行いうる様にして吸着による CO ガスの減少を最小に止めようと企図した。又この間に枝管を出しこれをマクレオードゲージに連絡しその真空度を測定する。

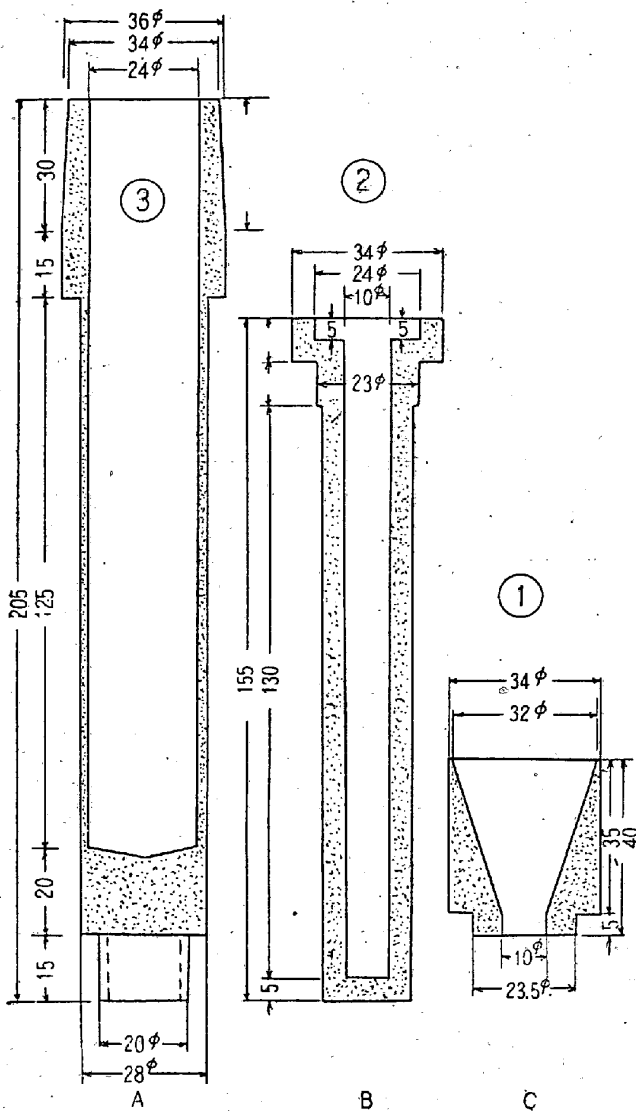
熔融炉の詳細は第 2 図に示した通りであつて銅製の水冷ターミナルによつて第 3 図 A に示した如き黒鉛發熱体を固定し兩ターミナル間はベークライト及び真空ワックスによつて絶縁し真空に保つ。上部ターミナルは電流の通路と冷却水の通路を兼ねた支柱によつて支持されこの支柱は銅製の水冷円筒に直結固定されている。この円筒は熔融炉全体の保持台とトランスからの一方のリードの連結を兼ねている。下部ターミナルは銅製の水冷円筒で頭部に發熱体の下端がねぢ込まれるようになつている。この下部ターミナルの下方に他の電源リードを取りつけ電流を通ずる。石英管と保持台との間はコンパウンドでとめて真空に保つ。又發熱体と石英管の間に 2 枚のモリブデン板を入れて熱輻射を防止する。坩堝は第 3 図 B に示した如く發熱体と同質の黒鉛で内径 10mm, 肉厚 5mm 長さ 150mm で第 3 図 C に示した黒鉛漏斗をとりつけ發熱体上に固定する。分析試料の数は後述の観点から一回に 6 ケ乃至 7 ケを分析している。溶解炉全体は上下前後左右に移動し得る移動装置上に固定し熔融炉の移動により坩堝の交換を行う。試料の大きさは直径 6mm, 長さ 25mm の砲弾型で重要約 4g であり、硝子キャップを取りつけた試料保持管から磁石操作により硝子製漏斗を通して坩堝内に投入する。

熔融抽出装置の外観は第 4 図の写真に示した通りである。

III. 操作並に結果の検討

(1) 分析操作

装置は全部連結し試料を装入後 10^{-5} mmHg 迄排気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。10~30 分間に 2000°C 迄上昇し、 2000°C に於ける所要電力は作製した發熱体の肉厚によつて若干変わるが約 3KVA である。坩堝の温度を $1950\sim 1980^{\circ}\text{C}$ に保つて必要時間だけ空焼する。空焼時間は黒鉛の灰量によつて著しく異り灰量 0.1~0.2% 程度の良質の黒鉛ならば 3~5 時間で十分である。空焼終了の時期は 15 分間の空実験値として捕集ガス量 $0.15\sim 0.25\text{cc}$, CO 量



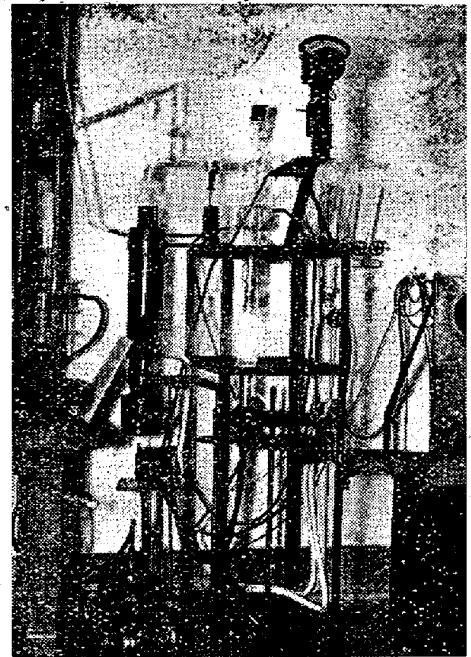
第3圖 發熱體並に坩堝と漏斗

として 0.05~0.07cc を目標としている。次いで銑鉄を約 7g 投入して同じ温度で約 1 時間排氣し空実験値をとりその値が満足すべき値であれば試料を投下して抽出ガスを捕集し更に空実験値をとる。

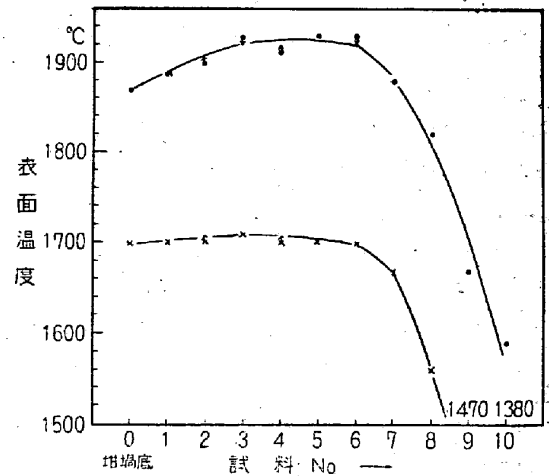
抽出時間は試料の状況によつて異り 15 分から 1 時間位であるが通常の場合は 45 分で十分である。分析温度は 1900°C 前後が結果が良好なためこの温度を主として採用している。抽出ガス中の CO 量を測定しその間の空実験値の CO を引き去りこの値から O₂ 量を求める。

(2) 坩堝内の温度分布

發熱体の温度分布は一定でなく中央部が最も温度が高く両端は水冷されるため低い。従つて電源のタップを一定に保つても坩堝の位置により温度分布は可成り異なる。この変化を検べるため試料保持器に一ケ約 4g の試料 10 ケを入れタップを一定にして試料を次々と投入溶解



第4圖 抽出装置
寫眞の左側に一部見えるのは分析装置、右に見えるのはトランスの一部



第5圖 電流電圧を一定に保つた場合の試料投入に依る表面温度の變化

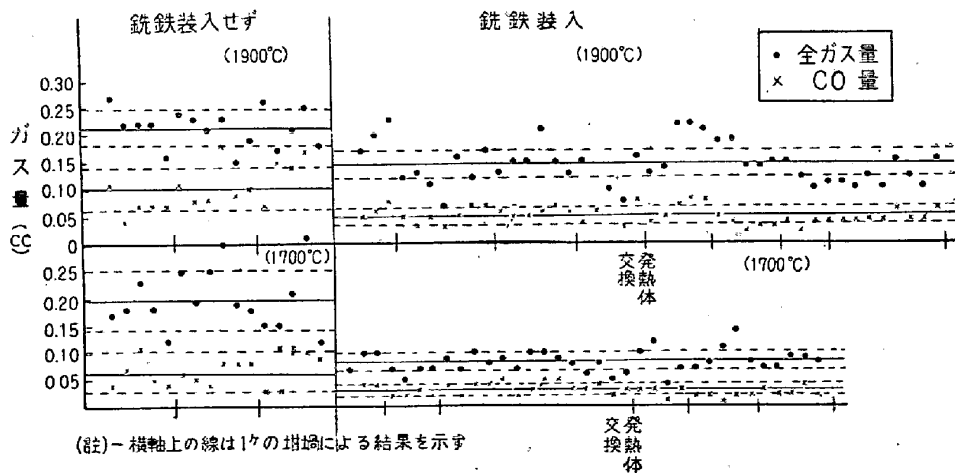
しその表面温度を測定した。その時の表面温度の變化は第5圖に示した通りである。尙圖中の矢印は電流電圧の変動による正しい方向を示したものである。第5圖より明らかな如く7ケ目迄は大體予期の温度に保持出来るが8ケ目以下は急激に低下する。従つて後述の銑鉄約 7g 投入を考慮すると一度に分析可能な試料個数は本装置では約 6 ケであることが判る。

(3) 空実験値

分析精度を高めるために必要な因子の一つは空実験値が低く且一定なことである。文献により調査した従来の装置の空実験値は第1表の通りである。今筆者の装置に

第 1 表 最近の文献に現われた真空熔融酸素分析装置の空実験値

氏 名 (研 究 所)	年 代	熔解爐種類	抽出温度 (°C)	抽出時の 爐内壓 mmHg	空 實 験 値	
					全 捕 集 (cc/15分)	CO (cc/15分)
Bramley Raine (8)	1939	炭素ラセン爐	1650	1×10^{-5}	0.23	0.10
Newell (9)	1940	"	1650	5×10^{-5}	0.125~0.25	0.03~0.06
National-Physical Lab	1941	高周波爐	1550~1600	5×10^{-6}	0.001	0.0003
United Steel Co. Ltd. (10)	1941	"	1650	2×10^{-4}	0.08~0.10	<0.01
大中, 瀬田 (11)	1941	炭素ラセン爐	1550~1650	$8 \sim 15 \times 10^{-5}$	0.15~0.25	0.03~0.06
矢 島 (12)	1942	"	1700	4×10^{-5}	0.05	0.02
Alexander, Murry, Ashley	1947	高周波爐	1600	—	—	0.01
大中, 齋藤 (13)	1948	炭素ラセン爐	2000	$15 \sim 18 \times 10^{-5}$	0.4~0.6	0.11~0.14
"	1950	"	1750	$8 \sim 12 \times 10^{-5}$	0.2~0.35	0.02~0.03
原 (14)	1950	"	1850	5×10^{-5}	0.04	0.01
Mallett (3)	1949	高周波爐	1650	—	—	0.05
McGeary, Stanley, Yensen (2)	1950	"	1650	—	—	0.003~0.005
澤 (5)	1952	炭素ラセン爐	1900	1×10^{-5}	—	0.01~0.04
米 崎 (6)	1951	高周波爐	1650	$< 2 \times 10^{-4}$	<0.10	0.03
下 川	1953	炭素管状爐	1900	$< 2 \times 10^{-4}$	0.10~0.20	0.03~0.08
下 川	1953	"	1700	$< 2 \times 10^{-4}$	0.05~0.10	0.01~0.05



第 6 圖 空 實 験 値 の 状 況

於ける空実験値がどれだけであるかを正確に検討するため得られた値を図示しその平均値及び標準偏差を求めた。結果は第 6 図に示した通りであつて本装置による空実験値は極めて安定しており、1900°C 及び 1700°C の全ガス量及び CO 量の平均値及び標準偏差に示した第 2 表

よりも明らかな如く空実験値に関する限り他の熔融装置と比較して何等遜色は認められない。尙空実験値は 1700°C が 1900°C よりその CO の絶対値、範圍共に優れているが 1900°C に於ける空実験値でも平均値は僅かに、0.05cc/15 分でその標準偏差は 0.016cc/15 分であるか

第2表 空実験値の全ガス量及びCO量

銑鉄装入の有無	ガスの種類	温度 °C	試料数	平均ガス量 cc/15分	標準偏差 cc/15分
無	全ガス量	1900	16	0.213	0.035
	CO量	1900	16	0.102	0.038
	全ガス量	1700	16	0.198	0.055
	CO量	1700	16	0.066	0.038
有	全ガス量	1900	43	0.145	0.025
	CO量	1900	43	0.050	0.016
	全ガス量	1700	34	0.082	0.016
	CO量	1700	34	0.029	0.009

ら抽出ガス量からその平均実験値を差引いた値を用い、れば分析誤差の範囲内で正確な値が得られると考えられる。

(4) 銑鉄の装入

第6図及び第2表によつて明らかな如く空実験値は分析前に少量の銑鉄を装入することによつて全ガス量、CO量共に絶対値、範囲共に減少し安定した値となる。

第3表 銑鉄装入の分析初期の酸素量に及ぼす影響(分析温度は一定)

	試料記号	第1回投入		第2回投入		第3回以後代投	
		CO量	%	CO量	%	CO量	%
銑鉄装入せず	A 1	1.75	0.0286	1.69	0.0277	1.61	0.0260
	A 2	1.47	0.0247	1.22	0.0206	1.39	0.0229
	A 4	1.88	0.0321	1.79	0.0306	1.79	0.0299
	B 1	2.14	0.0367	1.79	0.0306	1.81	0.0309
銑鉄装入	B 3	3.04	0.0526	2.90	0.0497	2.94	0.0508
	B 4	2.79	0.0491	2.20	0.0388	2.31	0.0401
	B 5	0.58	0.0100	0.62	0.0105	0.62	0.0105
	C 1	0.68	0.0118	0.73	0.0127	0.69	0.0120
銑鉄装入	C 2	1.79	0.0296	1.72	0.0285	1.73	0.0290
	C 3	1.99	0.0340	1.94	0.0330	1.97	0.0333
	C 4	2.01	0.0330	1.98	0.0325	2.10	0.0350
	C 5	1.73	0.0293	1.71	0.0289	1.75	0.0294

更に銑鉄装入の効果は分析値にも認められる。第3表は平炉溶解中の溶鋼試料をAlでキルし、約1kgの鋳型に鋳造、之れを10mmφに鋳造しその底部から連続的に得た試料を6個宛分析した結果で標準試料でないため個々の試料の差は稍大きい、銑鉄を投入した場合としない場合とでは明らかに分析値の傾向に差があり、銑鉄を装入した場合には分析値のばらつきに規則性が認められないのに対し、銑鉄を装入しない場合には第1回目投入試料の分析値が稍高い傾向を示している。この原因に関して目下の処全く不明であるが、以上の様な理由で銑鉄装入を実行している。

(5) 分析の一例

以上の如くして分析が行われるわけであるが、大阪製

第4表 分析の一例 製鋼所標準試料)

試料番号	温度(°C)	CO量(cc)	時間(分)	抽出CO量(cc)	試料重量(g)	O ₂ (%)
Blank	1895	0.05	15			
"	1895	0.04	15			
No.1	1930	0.52	45	0.43	3.843	0.0073
Blank	"	0.02	15			
No.2	1870	0.53	45	0.44	3.842	0.0074
Blank	1860	0.03	15			
No.3	1930	0.52	45	0.43	3.857	0.0073
Blank	1910	0.03	15			
"	1655	0.02	15			
No.4	1655	0.48	45	0.42	3.796	0.0072
Blank	1675	0.02	15			
No.5	1700	0.46	45	0.40	3.797	0.0069
Blank	1730	0.04	15			
"	"	0.01	15			
No.6	1680	0.45	45	0.39	3.718	0.0068
Blank	"	0.02	15			
"	"	0.02	15			

註: 1900°CのBlankの平均は0.034, 最初のblankを除外すれば、0.030, 1700°Cのblankの平均は0.0215 従つて45分のblankのCO量として、1900°Cの場合は0.09cc, 1700°Cの場合は0.06ccのCOを引去り抽出CO量とした。

鋼所に於いて作製された標準試料を貰い受けることが出来たので分析の一例として標準試料6個を分析した時の状況を第4表に示す。本結果によれば1900°C前後で抽出を行う場合は抽出終了の終点が明瞭で分析結果も極めてよく一致しているが、1700°C前後の抽出は双方共稍劣り結果も幾分ばらついている。併し何れにしても相当よく一致すると考えて差支えないと思われる。

(6) 分析温度の検討

鋼中の酸化物を完全に抽出するためには分析温度の検討が当然必要である。特に抽出温度に於いて尙固体であるAl₂O₃系酸化物の抽出に関しては相当問題がある。

従つて筆者は通用Herty法試料に用いる溶鋼をAlで鎮静した試料について之の点の検討を若干行つた。第5表に同一試料より得た分析試料を夫々1700°Cと1900°C双方の温度で抽出した結果を比較して示したが抽出温度の低い1700°C抽出の酸素値は、全般的に見て1900°C抽出の酸素値に比して低く、その抽出の割合は抽出時間を一定にすると相当低く出るものと略100%出るものと両方あつて必ずしも一定しない。事実試料により1700°C, 45分の抽出では尙抽出が終らずその後も尙空実験値が高く元に戻らぬ場合に遭遇する。第7図は斯様な場合尙引き続き抽出を続けた時のガス放出の状況を示し之の温度でも長時間抽出を続ければ大部分は抽出可能であると推定されるが実際作業として数時間も抽出を続けることは事実上不可能に近い。これに対し1900°C抽出

第 5 表 真空熔融法の抽出温度による分析値の比較並に Herty 法との比較

記號	鋼種 採取時期	抽出温度 80	真 空 熔 融 法				Herty 法			真空熔融 /Herty法
			O ₂ %		平 均	O ₂ %	平 均			
A 1	K 4 未溶	1700	0.029	0.028	0.026	0.0277	0.031	—	89.5	
		1900	0.028	0.030	0.026	0.0290				
A 2	" 熔落	1700	0.025	0.021	0.023	0.0230	0.029	—	79.3	
		1900	0.027	0.026	0.023	0.0265				
A 3	" 除滓前	1700	0.026	0.024	0.026	0.0253	0.024	—	105.9	
		1900	0.026	0.028	0.030	0.0280				
A 4	" Mn 前	1700	0.018	0.016	0.019	0.0177	0.033	—	53.7	
		1900	0.032	0.031	0.030	0.0310				
B 1	BCO 溶落	1700	0.030	0.030		0.0300	0.031	0.032	0.0313	95.9
		1900	0.031	0.032	0.031	0.0313	0.031			100.0
B 2	" 除滓前	1700	0.036	0.035	0.036	0.0357	0.041	0.040	0.0400	89.3
		1900	0.038	0.041	0.042	0.0397	0.039			99.3
B 3	" Mn 前	1700	0.045	0.048		0.0465	0.046	0.047	0.0467	99.6
		1900	0.051	0.050		0.0505	0.047			108.2
B 4	" 出鋼前	1700	0.039	0.040	0.037	0.0387	0.043	0.045	0.0450	86.1
		1900	0.038	0.037	0.042	0.0390	0.046			86.7
B 5	" 造塊	1700	0.0088	0.0075	0.0069	0.0077	0.007	0.009	0.0080	96.2
		1900	0.0105	0.0105	0.0100	0.0098	0.0102	0.008		127.6
C 1	K 1 熔落	1700	0.0115	0.0103	0.0105	0.0108	0.013	0.012	0.0123	87.8
		1900	0.0118	0.0127	0.0117	0.0120	0.0121	0.012		98.4
C 2	" 除滓前	1700	0.028	0.026	0.029	0.0277	0.033	0.033	0.0333	83.2
		1900	0.030	0.029	0.029	0.0293	0.034			88.0
C 3	" Mn 前	1700	0.029	0.034		0.0315	0.034	0.033	0.0337	93.5
		1900	0.034	0.033	0.033	0.0333	0.034			98.8
C 4	" 出鋼前	1700	0.031	0.032		0.0315	0.039	0.038	0.0383	82.2
		1900	0.033	0.033	0.035	0.0337	0.038			88.0
C 5	" 造塊	1700	0.027	0.028	0.030	0.0287	0.036	0.036	0.0363	79.0
		1900	0.029	0.029	0.028	0.0288	0.037			79.4

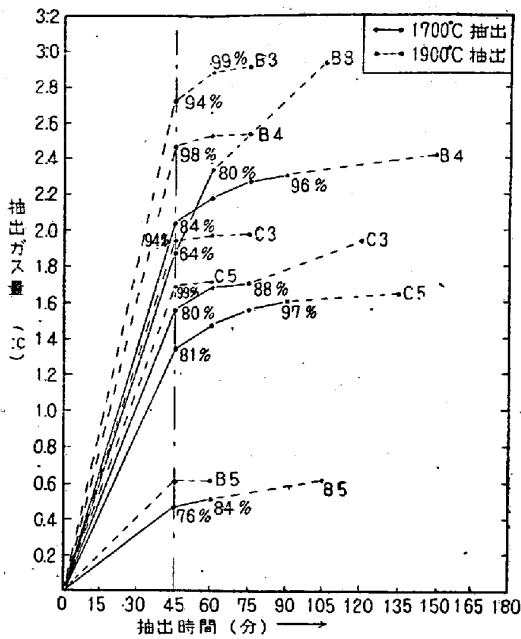
の場合には最も抽出の遅い場合でも 95% 程度は抽出され 1 時間抽出すれば略完全に抽出出来ると考えられる。之れより考えて抽出温度は少くとも Al で鎮静され相当量の Al₂O₃ を含む試料に関する限り従来慣用されている 1650°C 乃至 1700°C よりも 1850 乃至 1920°C 位の高温抽出が適当と考えられる。

但し抽出温度及び抽出時間は試料の状況によつて異なり急冷された不鎮静試料, Si で脱酸された試料は一般に抽出温度も低く抽出時間も短くてよいし, 酸素量の少い試料も多い試料に比して幾分抽出時間は短かくてよい。従つて筆者は全ての場合に通用させるため抽出温度は 1900°C 前後, 抽出時間の標準を 45 分としているが

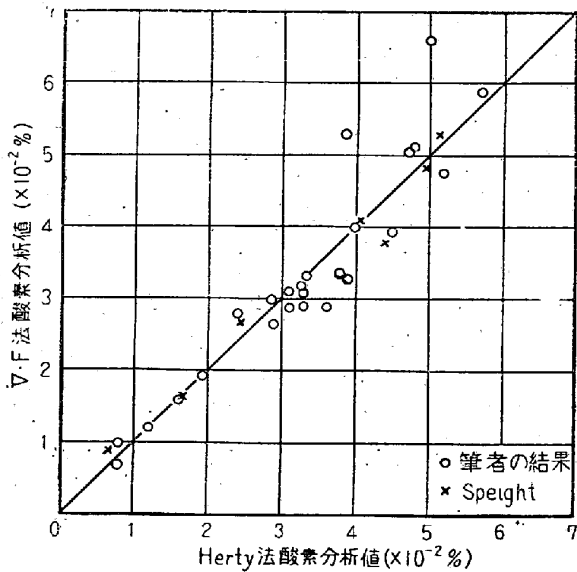
試料により抽出時間は 15 分から 1 時間位に亘り必ずしも一定しない。

IV. Herty 法との比較

真空熔融法の分析結果の信頼性に関しては標準分析法の確立されていない現在, 基準とすべき値がないわけであるが, 熔鋼を Al でキルしてその酸素を Al₂O₃ の形に変え化学的に残渣処理を行う Herty 法もその分析方法が確立され信頼性の置けるものとなれば一つの目安となる。幸この Herty 法は当社のガス分析研究会の研究題目として各所の分析担当者によつて検討され分析方法自身はその誤差の原因となるべき因子の究明により相当



第7圖 1700°C に於いて抽出不良試料の其の後のガス抽出状況



第8圖 真空熔融法と Herty 法との比較

信頼性のあるものとなつた。そこで同一試料で真空熔融法試料を採取した近傍から Herty 法試料をとりその分析を行つて真空熔融法と比較した。その結果の一部は第7表に示した。その結果より見ると二、三の例外を除いては真空熔融法の値は Herty 法と±10%の誤差範囲内で比較的良く一致する。比較を行つた酸素量 0.070%以下の全部の結果を第8図に示したがほぼ同様の結果を示している。尚第8図中には Speight が bomb method で塩基性及び酸性平炉から得た試料を各所で Herty 法により分析した結果の平均値と National Physical Lab. の真空熔融法で分析した結果を比較図示したが当所の

結果と余り差がないことが判る。これより当所の結果も一応満足すべき値と考えることが出来る。

併し文献に現われた結果によれば Bardenheuer と Schneider¹⁶⁾ は溶解した電解鉄に 0.4% の Al を添加し 1500°C 乃至 1700°C で 15~45 分抽出しその抽出率は 73~126% であると報告しており、又大中、斎藤、両氏¹⁵⁾の報告によると同じく電解鉄をタンマン炉で溶解し Al 2% を添加した時の抽出率は 115~130% であつたと報告されている。同様の傾向は筆者の行つた塩基性平炉及び電気炉で C 0.04% 程度の低炭素鋼を溶解した場合にも見られたがこれは明らかに Herty 法試料の誤差に基くもので Herty 法を削り試料と塊状試料と比較した第6表より明瞭である。即ち削り試料と比較すれば

第6表 高酸素試料の真空熔融法と Herty 法との比較に於ける Herty 法試料の形状の影響

記 号	Herty 法 (%)		真空熔融法 (%) (c)	(c)/(a) (%)	(c)/(b) (%)
	削り屑 (a)	塊 (b)			
E13	0.080	0.106	0.095	119	90
E16	0.087	0.109	0.097	111	89
F 3	0.088	0.097	0.075	103	78
	0.073				
F 5	0.073	0.101	0.096	113	95
	0.084				
	0.086				

明らかに真空熔融法の方が高く塊状試料と比較すれば真空熔融法の方が逆に低い。従つて上述の二つの文献の結果も必ずしも真空熔融法の方が Herty 法より高いという結論にはならぬと考えられる。

V. 結 言

本報告は真空熔融酸素分析装置の改良として従来の炭素螺旋炉、高周波炉に対し炭素管状抵抗炉を考案し、分析を行つた結果を取纏めたものである。本熔融炉は建造費が安価で而も操作が極めて簡単で人手を要しないという特徴を持ち且空実験値、分析精度等においても従来報告されている結果に比して一応遜色ないと考えられる。但し金属蒸気の吸着の問題等において尙将来検討の必要が認められる。(昭和 28 年 8 月寄稿)

文 献

- 1) 不破 祐: 鐵鋼のガス分析 (1949)
- 2) S. K. McGeary, J. S. Stanley and T. D. Yenesen: Trans. A. S. M. 42 (1950) 900
- 3) M. W. Mallett: Trans. A. S. M. 41 (1949)

- 870
- 4) L. Alexander, W. M. Murray and S. E. Q. Ashley: Ind End. Chem. (Anal. Ed) (1947) 417
- 5) 澤: 鐵と鋼, 38 (1952) 672
- 6) 米崎: 學振 19 委 2468 (1951)
- 7) H. L. Hamner and R. M. Fowler: Journ. Metals 4 (1952) 1313
- 8) G. E. A. Bramley and T. Raine: Iron & Steel Inst. Special Rep. 25 (1939) 87
- 9) W. C. Newell: " , 97
- 10) H. A. Sloman: Iron & Steel Inst. 143 (1941) 298
- 11) 大中* 瀨田: 鐵と鋼, 27 (1941) 779
- 12) 矢島: 同 30 (1944) 36
- I) 大中, 齊藤: 鐵と鋼. 36 (1950) 115
- 14) 原: 鐵と鋼, 35 (1949) 38
- 15) G. F. Speight: Journ. Iron & Steel Insit. 160 (1948) 390
- 16) P. Bardenheuer u. J. Schneider: Mitt K. W. I. Eisenforsch., 13 (1931) 215

砒素, 有機物, 硫黃, バナジウムを含む 鐵鑛石中の FeO の正確な定量法

(昭和 28 年 4 月本會講演大會にて講演)

池上卓穂* · 神森大彦** · 守田正二**

STUDIES ON THE ACCURATE DETERMINATION OF FERROUS OXIDE IN IRON ORES CONTAINING ARSENIC, ORGANIC MATTERS, SULPHUR, OR VANADIUM

Takuho Ikegami Dr. Sc., Ohiko Kammori and Shoji morita

Synopsis:

The present authors studied the method of accurate determination of ferrous oxide in iron ores containing arsenic, organic matter, sulphur, or vanadium and recommended the following procedures.

(1) When As^{III} is present, 0.5~1.0g of the sample was dissolved in 30~50cc of HCl(1+1). The solution was evaporated to about 5cc, which eliminates As^{III} as AsCl₃, and made it possible to determine FeO permanganometrically without the effect of As^{III}.

(2) When As^V was present, the HCl dissolution method caused an oxidation of Fe^{II} by As^V, and hence about 20cc of H₂SO₄ (1+1) was used to dissolve the sample.

(3) When As^{III} and As^V were present, the sample was dissolved in H₂SO₄ (1+1). The solution was diluted to about 400cc, and Fe⁺⁺ was titrated with 0.1N NH₄VO₃ or 0.1N Ce(SO₄)₂.

(4) When organic matter was present 0.5g of the sample was dissolved in 30cc of H₃PO₄ (1+1). The solution was diluted to about 150cc, and Fe⁺⁺ was titrated with 0.1N NH₄VO₃.

(5) When sulphide sulphur is present, 5cc of the saturated solution of HgCl₂ is added to 0.5g the sample, then 30cc of H₃PO₄ (1+1) was added to it and the sample was dissolved. The solution was diluted to about 150cc and Fe⁺⁺ was titrated with 0.1N NH₄VO₃.

* 八幡製鐵K.K.八幡製鐵所, 理博 ** 同技術研究所員