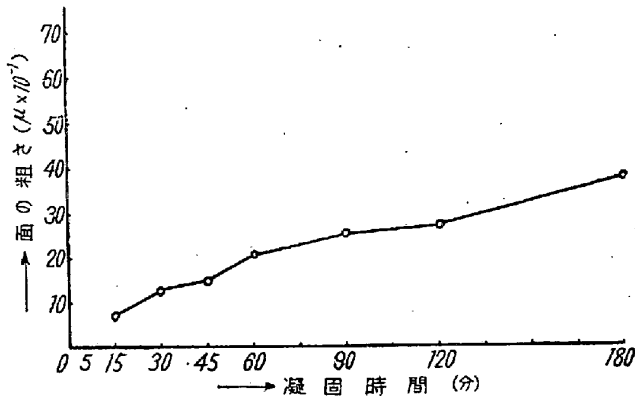


第 2 圖 凝固速度に及ぼす鑄込温度の影響



第 3 圖 凝固進行面の粗さの變化

(1) 白銑の凝固については所謂凝固層の厚み(インチ)は凝固時間(分)の平方根に比例すると云う直線的の関係が凝固の初期に於いて成立するのみで時間の経過と共にこの関係から偏倚する。

(2) 而してこの凝固曲線は 2 ヶの變曲點を有する S 字形の曲線で示される。即ち凝固は階段的に進行するものである。

(3) 凝固進行面の粗さは凝固の進行につれて粗くなる。

更に凝固速度、凝固進行面の粗さ及び白銑組織に及ぼす鑄込温度、鑄型温度及び鑄物の大きさの影響を求めて階段的に進行する白銑の凝固の機構を考察した。

(109) 鐵鑛石中の FeO 定量におよぼす砒素、有機物、硫化物、バナジウムの影響とその除去方法の研究

八幡製鐵所技術研究所 守田正二

鐵鑛石の品質管理上正確な FeO の定量方法が必要となつて來た。處で従來 FeO として示されている値の中には試料の中に本來始めから FeO として含まれていた値ではなく試料分解の時に他の共存元素のために FeO

が酸化されたり Fe^{III} が還元されて Fe^{II} が生じたり FeS や FeSO₄ の Fe が FeO として入りこんで來たり、又滴定の時に有機物や硫化物が過マンガン酸カリ標準液と作用して見かけの FeO が生じたりこの様な色々の誤差の入つた値であることを注意して FeO が直ちに試料中の FeO だと考えてはいけな事として共存元素の中、硫化物の影響については既に研究した所であるが(日本金屬學會誌, B14(1950), No. 6, 52 頁, No. 7, 48 頁)。今回は更に硫化物のみならず大きな影響があると思われる砒素、有機物、バナジウムの影響及びその防止方法について合成試料について研究した。その結果は次の通りであつた。

(1) 砒素が 3 價で含まれているときは As^{III} が KMnO₄ と作用して誤差が生じる。対策は鹽酸で分解後蒸發濃縮すれば As^{III} は AsCl₃ として揮散するからあとは常法により KMnO₄ で滴定すればよい。

(2) 砒素が 5 價で含まれているときは As^V が Fe^{II} を酸化して誤差を生じる。対策は硫酸で分解後常法によればよい。

(3) 3 價と 5 價の両者が含まれているときは硫酸で分解後バナジン酸アンモニウム又は硫酸第二セリウム標準液で滴定するか或は昇汞水、亞硫酸ナトリウム、リン酸の混合溶液で分解後バナジン酸アンモニウム標準液で滴定すればよい。

(4) 有機物が含まれている時は有機物が Fe^{III} を還元し又 KMnO₄ と作用して誤差を生じるのでリン酸で分解後バナジン酸アンモニウム標準液で滴定すればよい。

(5) 硫黄化合物が含まれているときは昇汞水、リン酸の混合溶液で分解し[この分解方法は平野氏(學振 19 委 2723, 昭和 27 年)の研究による]バナジン酸アンモニウム標準液で滴定すればよい。ただしこの場合硫化物(FeS, FeS₂)並びに硫酸鹽(FeSO₄)として存在する第一鐵が FeO に加算されるから別にこれを定量してさし引かねばならない。

(6) 砒素、有機物、硫黄化合物が同時に含まれているときは昇汞水、亞硫酸ナトリウム、リン酸の混合溶液で分解しバナジン酸アンモニウム標準液で滴定すればよい。ただし硫化物並びに硫酸鹽として存在する第一鐵がある場合には別にこれを定量して補正しなければならない。

(7) 5 價のバナジウムが含まれているときには試料分解時に第一鐵を酸化するために誤差を生じるがこの作用をおさえる適當な方法はまだ求められなかつた。

以上の様な各元素の影響はその量が少いときには上述

の様な特別の方法をとらなくてもよいわけである。又上の結果は合成試料について得られたものであるから実際の試料については多少異なるかも知れない。たとえば實際試料中の FeO 或は Fe₂O₃ と硫化物や砒素化合物のとける速さが非常に違う様なことがあれば必ずしも上述の様な影響は生じないかも知れない。従つて今少し徹底的に研究するには鐵鐵石中の各種化合物或は礦物の一つ一つの化學的性状を明かにすることが必要であるがこれには従來研究せられた資料でこゝに利用出来る様なものは一つもなく實施には多大の手續を要する仕事なので改善の策として一應上述の如き方法を用いることにした。これでも従來のあいまいな方法に比べれば遙かに FeO に対する明確な概念が得られる様になつたことと信ずる。

(110) 高壓交流弧光の鐵鋼分光分析への應用

工業技術院東京工業試験所 ○中島篤之助
工業技術院機械試験所 工博 三橋鐵太郎
白石裕子

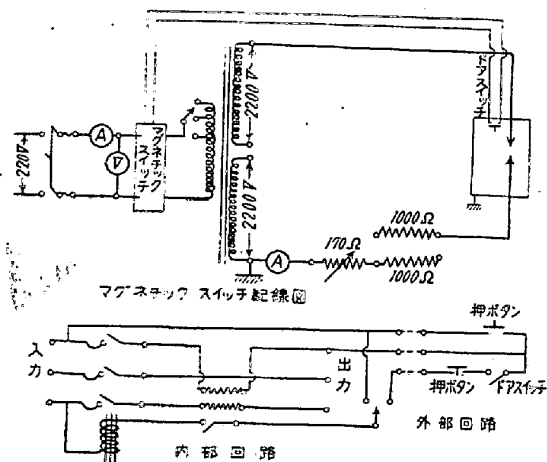
従來、鐵鋼の分光分析を行う爲の試料の發光法としては、直流弧光法、閃光法、斷續弧光法が用いられて來た。直流弧光法は感度よく、微量の含有元素も検出出来るが、再現性乏しく従つて分析値の精度は悪い。閃光法はこれに較べ再現性極めてすぐれ、定量分析に用いた場合、分析値の標準偏差率 3~4% 位である。しかし感度が低く直流弧光では検出可能な含有元素も検出出来ない場合がある。斷續弧光法は閃光法より感度よく、直流弧光より再現性がすぐれている。又、こゝに述べる高壓交流弧光法は1936年 Duffendach により、Proc. A.S.T.M に發表されたものであり、感度については直流弧光に近く、再現性についてもすぐれているとされているので、我々はこの装置を試作し、鐵鋼分析に應用した2,3の結果を報告する。

I. 實驗装置及操作

(1) 高壓交流弧光の配線は第1圖の如くである。

1次側は電源として交流 220V を用い、電源電壓の變動に應じてトランスのタップを切り換へることが出来る。2次側は2個の巻線を有し、その繋ぎ換えにより 4400V と 2200V の2通りの電壓を得られる。トランスの容量は 10 K. V. A なので、4400V の時の最大電流は 2.03 A、2200V の時は 4.5 A となる様に抵抗器を挿入した。抵抗器は素燒のボビンに、温度の影響による抵抗値

の變化を避る様に選んだアドヴァンス線を巻きつけたもので、1000Ω、1000Ω、170Ω の3つのブロックに分け、そのうち 170Ω は可變部分として配電盤上で操作出来る様にし、2つの 1000Ω 部分も、配電盤上で簡単に直、並列に繋ぎ換へる事が出来る様にした。1次側の電流は大きいので、實際の動作はマグネチックスイッチによる。又電壓のかゝつてゐる際に弧光間隙にふれる危険を避ける爲、弧光間隙をアースした箱でかこみ、箱の扉を開けば1次側の電流が切れる様にドアスイッチを設けた。



第1圖 高壓交流弧光配線圖

(2) 分光寫眞器は Zeiss の Qu 24 を用いた。

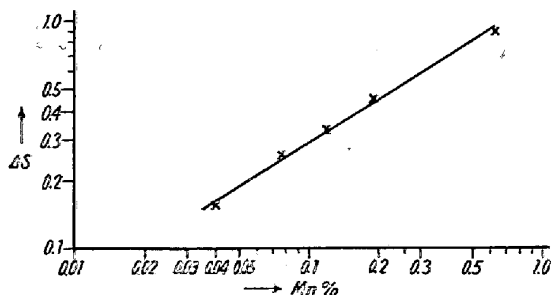
撮影されたスペクトルの黒火度測定には、島津のマイクロ・フォトメーターを使用した。

II. 分析結果

標準試料の得られた鐵中の Mn, Ti, Si 等についてその分析を行つた。

(1) 試料は直径 4mm の丸棒で、先端は幅 1mm、長さ 3mm の放電面を残し、45° 勾配の屋根型に削つた。

撮影條件として、2次側電圧 4400V、2次側電流 2A、間隙 1mm とし、露出前に 15 秒間放電を行つた後、20秒間露出した。撮影に用いた乾板は富士のプロセス・ハードであり、現像及定着は指定通りの F-D 3I と F-F 1



第2圖