

では測定値は Al 添加量に應じ、増加する傾向を示しているが、1% 以上の場合 Al 添加量に依る測定値の變化は、餘りなく殆んど同一に近い。以上より Al の添加%に依る測定値の變化は Al 添加量が 1% 以上の場合他に比し、測定値の變化が僅少で、一定した測定値を與える事を確認する事が出来た。

## 2) 分析値と測定値に依る換算 C% の誤差

以上の結果に基いた測定では、次の様な正確度をもっている。即ち Al 0.5% 添加の場合、C% の誤差は非常に廣く  $\pm 0.06\%$  迄にも及ぶものが相當ある。之れは内在する氣泡に依る影響を多分にもつものであるが、Al% 添加の場合その誤差は、その殆んどが  $\pm 0.02\%$  以内に留り、Al 2% 添加の場合、それより幾らか上廻る正確度を得ることがわかつた。

## VII. 結 言

1. 測定の場合、永久磁石に對し試料位置は一定とする。
2. 繰返し測定による誤差は僅少である。
3. 衝撃を與えた場合、その度合いにより誤差は相當大きい場合がある。
4. 氣泡及パイプの形成は誤差を大きくする。
5. 氣泡は Al 添加量を 1% 以上に於て、鎮靜すれば發生を防止する事が出来、誤差を僅少ならしめる。
6. パイプは鑄造後 3~4 秒放置して頭部末凝固湯を流出させる事に依り防止する事が可能である。

斯の如き理由で、試料は測定前、鑄肌を又測定後折口よりパイプの發生有無を調べる必要がある。以上の實驗の結果、C% の誤差は  $\pm 0.02\%$  を最大とし、Carbometer は低炭素の測定にも充分實用化し得る事を確認した。

## (112) 鐵鋼の分光分析用試料採取並に調製法の研究

株式会社日本製鋼所室蘭製作所研究部

理博 前 川 靜 彌

○鈴木 孝 範

### I. 緒 言

鐵鋼の定量分光分析に於て、試料の採取並に調製法が、その定量値に極めて大なる影響を及ぼすことは周知の通りである。化學分析では試料の採取量が割合に多く且つ試験片の各部より採取し、これを平均に混合したものを分析に供し得るが、分光分析に於てはこれに關し

消費される試料が極く微量で、その値を母材の平均値と斷定するには困難な場合がある。更に試料の採取及び調製は化學分析のそれに比して複雑で特に日常作業として行ふ場合には多數の試料を處理する爲に、簡易迅速にして正確に操作し得ることが必要である。

筆者等は以上の觀點から試料採取並に調製法に就て種々検討を行い、良好な成績を得ているので、その結果の概要を報告する。

## II. 試 料 採 取

### (1) 熔鋼の場合

熔鋼の場合リムド、セミキルド、及びキルド鋼等鋼種によつて、採取法を統一することは難點があるが、何れにしても迅速に完全な試料を採取することが必要である。依つて當所では次に述べる 2 種の金型を状況によつて適宜使用している。

#### i) 直接採取法

取鍋より直接試料を採取する場合（直接採取法と假稱す）には第 1 圖 A の金型を使用する。この形狀及び寸法は

- a. 全重量の軽い事
- b. 湯口の大きい事
- c. 試料の離脱が容易な事
- d. 操作が簡單且安定な事
- e. 合せ面の規正が容易な事

等の點を考慮に入れて定めた。金型の全重量は約 1.5gk でこれを第 1 圖 a の先端に取付けて安定せしめ、取鍋ノズルより流出する熔鋼を直接注入する。本法によつて採取せる試料の成分偏析は認められなかつた。尙炭素、硫黄、磷等の化學分析には試料を押湯より採取する。

#### ii) 間接採取法

熔鋼を一旦匙に汲み、これを更に所定の金型に注入して試料を採取する場合（間接採取法と假稱す）には第 1 圖 B の金型を使用する。この形狀及び寸法は、合せ面の壓着、試料の離脱、靜置した時の安定度、現場作業員の取扱ひ等を考慮して定めた。全重量は約 4kg で注入された湯は脚部に於て急速に凝固するが、炭素、硫黄、磷等の化學分析用試料をも併せて採取する爲に押湯の高さは 2cm 以上を必要とする。本法による試料の成分偏析は認められなかつた。

#### iii) 不鎮鋼及び精鍊過程に於ける採取法

不鎮鋼及び精鍊過程等試料採取時吹く虞のある場合、筆者等は次の要領で行つている。

##### a. 直接採取法

採取される試料は 500~700g なので豫め厚さ約 2mm

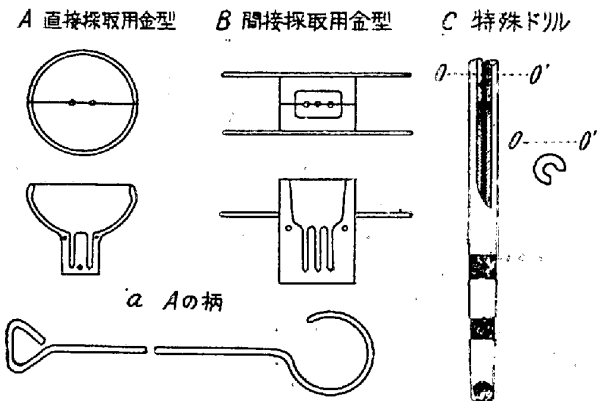
の Al 板を円形に切り (約 1%), これを金型の中央に置いて熔鋼を注入すると気泡による虞を防止し得る。

b. 間接採取法

主として精錬過程に於ける試料採取の場合、匙に汲み取った熔鋼を直接 Al 棒にて攪拌し、鎮静せしめたる後金型 B に注入する。尙試料採取時 Al を 0.5~1.0% 添加しても分析値には殆んど影響を及ぼさない。

(2) 銑及び鑄鐵の場合

熔銑は熔鋼の場合と同様第 1 圖 A, B 何れかの金型に鑄込んで試料を採取し得るが、ナマコ銑の場合は従来切出し試料を用いていた。然しこの方法では時間と手数を要するので、第 1 圖 C に示す特殊ドリルを使用すると任意の箇所より迅速簡単に試料を採取出来、又刃先が平らな爲粗大な削屑が得られ炭素、硫黄、燐等の化學分析用試料としても使用し得る。



第 1 圖 試料採取用金型及びドリル

III. 試料調製

試料電極の形状及びその配置が不規則であれば誤差を生じ易い事は周知の通りであるが、實際問題として日常多數の試料を處理する場合、同一の形状並に寸法に仕上げることが困難である。従つて安定且再現性のある火花を得る形状及び寸法を定める必要がある。茲に従来多く用いられた屋根型と圓錐型試料に就て比較検討した結果の概要を述べる。

(1) 實驗要領

試料調製上の差異、電極支持器に對する取付及び火花の安定性 (再現性) を検討し、試料取付はその操作の難易、又再現性に就ては偏差率によつて決定した。

(2) 實驗結果

i) 試料調製及び取付

調製に當つては前述の金型 A, B 又は C の特殊ドリルによつて得た試験片の一方をグラインダー及び研磨盤にて研磨し放電面は屋根型 1×2 mm, 圓錐型 1.5 mmφ と

した。試料放電面の成形角度は火花の安定度又は電極の加熱による元素の蒸發等を考慮し 60~80° と定め、試料 20 對を 10 回調製した。その平均所要時間は屋根型 70 min, 圓錐型 60min, で時間的には餘り差はないが、後者の方が調製容易である。電極支持器に對する取付に際して屋根型は兩電極並に放電面の長邊と分光器の光軸とを平行に保持せしめる必要があり、日常作業分析に於て多數の試料を取扱う場合は繁雜となるが、圓錐型に於ては單に兩極の放電面を平行にすることによつて、容易にその目的を達し得る。

ii) 偏差率

同一炭素鋼試料に就て、同一乾板に 1 回毎に研磨しつゝ屋根型及び圓錐型のものを夫々 10 回宛撮影してその偏差率を求めた結果は次に示す如く兩者間に著しい差異は認められなかつた。

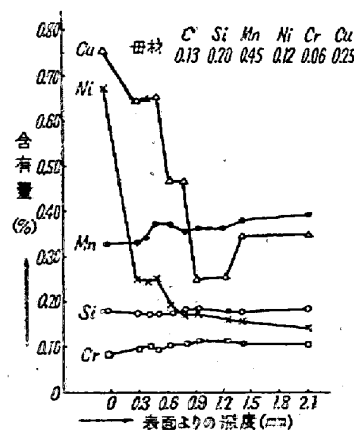
偏差率 (平均)

元素	Si	Mn	Ni	Cr	Cu
線對	Fe 2518.2/ Si 2516.12	Fe 2944.40/ Mn 2939.30	Fe 3399.34/ Ni 3414.77	Fe 2689.21/ Cr 2677.16	Fe 3286.76/ Cu 3273.96
屋根型 偏差率	3.54%	1.99%	2.18%	2.03%	3.83%
圓錐型 偏差率	3.55%	2.39%	1.90%	1.94%	4.64%

然し調製法又は電極支持器に對する取付等の點を考慮すれば、圓錐型が多少有利なので當所では専ら圓錐型を採用している。尙放電面積及び放電による減量は兩者共大差がなかつた。

IV. 局部分析の試料調製法

元素の偏析、濃化或いは擴散試験等の場合局部分析を行う爲に、従来分析筒所以外を絶縁板にて陰蔽して放電



第 2 圖 濃化試験結果の一例

させている。然しこれでは手数を要するので、所定の分析箇所にて割合面積に制約を受けない時 (1mmφ 以上) は 1~2mmφ のポンチを用い、その中央が凸部となる様に打ち込み、その凸部に對電極を相對し發光して撮影する。この方法は絶縁板を接着する方法よりも簡単で又火花の安定も比較的良好である。尙濃化試験の場合油砥石を用いると深度 10/100mm 迄定量可能で、その分析例を第 2 圖に示す。

## V. 結 言

定量分光分析の鐵鋼への實用化に就ては國內の各所に於ても種々検討し一部日常作業に適用されている様である。この實用化に當つては、精度の問題も勿論あるが、爾後の操作が如何に容易であつても、日常多數の試料を處理する生産現場に於ては、その採取及び調製を迅速簡易に行い得る事が必要で、特に試料採取に關しては現場作業員に依頼することが多い爲に繁雜な操作では永續性がない。依つて筆者等はこれ等の點を勘案して試料の採取並に調製法を検討し、二、三の改良を加え現在當所で行つている方法に就てその概要を報告した。—以上—

### (113) α-ベンゾインオキシムに依る鐵鋼中の Mo 定量に就て

(特に含 W 鋼の Mo 定量法)

住友金屬鋼管製造所技術部

研究試験課 細 田 薫  
○小 野 益 男

## I. 緒 言

鐵鋼中の Mo 定量法としては従來より J. E. S. 法 (Mo を  $\text{MoS}_3$  として沈澱分離する方法) が一般に採用されているが α-ベンゾインオキシムに於ても既に A. S. T. M. 法として知られ、W を除く其の他の元素より迅速簡単に Mo を分離定量出来る好適な方法として古くより採用されており、最近 J. I. S. 法としても重要視されるに至つた。然し乍らタングステン含有鋼中の Mo 定量法に就ては α-ベンゾインオキシムに依つて Mo と同時に W も沈澱し來る爲  $\text{WO}_3$  の完全分離が問題となつて來た。従來法 (J. E. S. 法) に依れば、硫化水素處理を行う爲に Cu, As, Sn 等の沈澱を伴う故續いて之等の分離を圖る要がある。又 Mo の一部が還元され溶液中に残る故酸化して再沈澱の必要があり且つ硫化水素の惡臭と能率の面より工場分析の立場から考へて難點が多い

と思われる。そこで著者等は W 鋼に就て種々研究の結果  $\text{WO}_3$  中に吸着される Mo の量を極少ならしめると共に酒石酸を利用して微量に残留する  $\text{WO}_3$  の影響を避けて α-ベンゾインオキシムに依つて純粹な Mo の沈澱を迅速簡単に定量する事が出来たので此處に報告する次第である。

## II. 實 驗 經 過

α-ベンゾインオキシムに依つて Mo と W とは同時に沈澱し極微量 W の存在に於ても鋭敏に共沈し定量値は常に高くなる傾向がある。A. S. T. M. 法に於ては Mo と W の不純沈澱を溶解しシンコオン溶液添加に依つて一晝夜放置後  $\text{WO}_3$  を分離し  $\text{MoO}_3$  量より減じて補正を行つているが W の微量の場合にはシンコオンに依る沈澱分離も困難と考えられる。そこで含 W 鋼中の W を完全に分離する必要があり、 $\text{HClO}_4$  法、シンコオン溶液添加法、 $\text{HCl} + \text{HNO}_3$  法等に依り W 分離を試みたが、その結果に依れば W の完全分離は困難で若干の  $\text{WO}_3$  は常に Mo と共沈しその沈澱は灼熱灰化後黄色に不純化される事を認めた。更に一方 W 分離に伴い之に吸着される Mo 量が問題となるが、溶解酸 W 量に依つて若干の影響を受けるので、之等に就て種々實驗を試みた結果その吸着量は  $\text{HClO}_4$  法による場合が最大で、 $\text{HCl} + \text{HNO}_3$  溶解法では W 量 10% 以下のものに就ては殆んど negligible small である事を認めた。

そこで著者等は含 W 鋼試料中の Mo 定量に溶解酸を選択して、 $\text{WO}_3$  に吸着する Mo 量を極少にならしめると共に溶液中に残存する極微量の W に依る Mo の不純化を、酒石酸を添加する事に依つて防ぎ得て α-ベンゾインオキシムに依る含 W 鋼中の Mo 定量法を確立する事が出来た。

## III. 分 析 操 作

W を含む試料にありては次の如く操作する。試料をビーカーに入れ、鹽酸 (1:1) 約 50cc を加えて加熱分解したる後、硝酸 (比重 1.42) の適量 (2~3cc) を加えて煮沸して  $\text{WO}_3$  を酸化した後、温水約 30cc を加えて少時間加熱を繼續する。

次に濾紙パルプで  $\text{WO}_3$  を濾過し稀鹽酸 (2:100) で數回洗滌する。濾液に酒石酸 (50%) 約 10cc を加えて後硫酸第一鐵アンモン溶液 (10%) 5~10cc を加えてバナヂウム及びクロムを還元する。10°C 以下に冷却し攪拌しつつ徐々に α-ベンゾインオキシム溶液 (2% アルコール溶液) 10cc を加え、更に Mo 含有量 0.01gr に