

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、三の改良を加へ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 定量法としては從來より J. E. S. 法 (Mo を 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 WO_3 の完全分離が問題となつて來た。從來法 (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 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 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 WO_3 を分離し 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、 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 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 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、 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 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 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 を加へ、更に Mo 含有量 0.01gr に

對し 5cc を過剰に加える。攪拌を続け乍ら溶液が黄色を呈する迄臭素水を加えそれから尙少量のベンゾイン試薬を加える。ピーカー及び内容物を冷却しつつ時々攪拌し 10 分間放置後水に侵し少量の濾紙ペルプを入れて攪拌し No5A 濾紙にて濾過する。

沈澱は H_2SO_4 (1%) 1l 中にベンゾイン試薬 25~50 cc を含む新しく作った冷溶液 200cc で洗滌する。此の場合試薬が充分であれば濾液中に針狀結晶が現われる。沈澱及び濾紙を磁製坩堝に移し注意して乾燥させる。次で 480~500°C で灼熱する。冷却後秤量し反覆して恒量に達せしめる。坩堝に NH_4OH (比重 0.9) 5cc を加えて灼熱した残渣を溶解し之を小濾紙で濾過し、アンモニヤ水 (1:100) で充分に洗滌する、濾紙を元の坩堝で灼熱灰化秤量し之を前の量から差引いて次式に依つて Mo 量を算出する。

$$\frac{MoO_3 \times 0.666}{\text{試料}(gr)} \times 100 = Mo\%$$

IV. 結 論

(1) W を含む試料にありては α -ベンゾインオキシムに依り微量の W と雖も同時に析出し Mo の沈澱を不純化するために之を完全に分離しなければならない。併し乍ら此の事は非常に困難である。そこで酒石酸を添加する事に依つて簡単に之の影響を除去する事が出来た。

(2) 試料溶解酸の種類及び W の含有量に依つて W O_2 に吸着される Mo 量を異にし $HClO_4$ 処理の場合が最も多く、 HCl (1:1) 処理の場合には最も少い。尙 HCl 処理によれば W 10% 以下では殆んど無視すべき程度であつた。

(3) WO_3 の濾液に酒石酸を添加する量は 50% 約 5~10cc でよく、溶解酸は H_2SO_4 を除けば MoO_3 沈澱は白色の純粹なものを得る事が出来る。

(4) WO_3 をアルカリ処理し酒石酸存在に於て、母液中からの Mo 定量は理想的ではあるが、2回の再沈澱に依つても W の一部が附着して来るので、本法は更に検討の必要がある。

(5) 之を要するに W 鋼中の Mo 定量法としては試料溶解に HCl (1:1) を使用し HNO_3 の適量で酸化後、W を濾過し濾液に就て酒石酸を添加して α -ベンゾインオキシム法に依つて定量するのが最も適切であると考える。尙高速度鋼の如く W 10% 以上のものに就ては吸着 Mo 量に就て補正をする必要がある。

(114) 鑄鐵のガス分析について

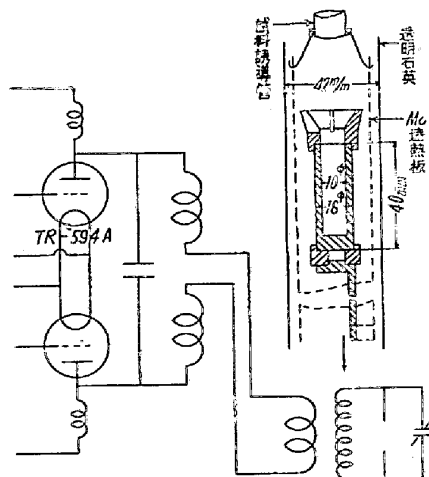
鐵道技術研究所 工博 佐藤 忠雄
 " " 吉川 友治
 " " 工〇 廣岡 敏夫
 " " 寺村 英雄

I. 緒 言

同一化學成分 (通常の五元素及び Cr, Cu 等) の鑄鐵が熔解條件の相違によつて種々異つた組織や性質を示す事は衆知の事實であるが、從來これ等は鑄鐵中に含まれる O_2 , N_2 等の微量なガス成分の影響であるとされてきた。そこで特に熔解作業中に於ける熔湯の酸化の現象を明らかにすべく真空熔融法による微量ガス分析装置を試作したのでその概要と二三の實驗結果について報告する。

II. 分析装置及び操作

鑄鐵中の酸素は鋼中の酸素に比べ相當に微量であると考えられるので、從來の鋼中のガス分析装置の空値を極力減少すべく努力した。その爲に坩堝及びロートを成可く小型にし使用黒鉛量を 10g 程度に少くした。又輕負荷でも充分の熔解温度を得る爲真空管式高周波電氣爐 (TR-594A 2 箇使用) を用いた。爐の出力部分は第 1 圖の如くで陽極電圧及び出力回路の同調を加減して温度調節は回滑に行い得る。ガスの抽出、分析装置は第 2 圖



第 1 圖 出力回路並びに坩堝支持法

の如き定容測壓式のもので真空グリースよりのガス放出を避けて U 字管型水銀コックを用いている。その爲にガスの漏洩は非常に少く捕集したガスの分析を翌日に延してもまず支障ない。操作は水銀擴散ポンプ D_1 及び D_2 を用いて装置全體を排氣し坩堝を約 1600°C に加熱する。