

本法及 Volhard 法によるマンガン定量結果

試料名	本法による Mn%	Volhard 法による Mn%
日本標準試料 13 號 フェロマンガ (75.34% Mn)	75.35 75.17	75.27 75.40
フェロマンガ 試料 (a)	72.49 72.38	72.45 72.53
同 試料 (b)	73.20 73.34	73.52 73.55
同 試料 (c)	73.76 73.72	74.04 74.09
鑽石 No. 3364	36.43 36.34 36.43 36.39	36.27 36.34 36.29 —
同 No. 3365	38.60 38.45 38.71 38.65	38.52 38.59 38.66 —
同 No. 3366	41.65 41.55 42.00 41.95	— 41.80 41.73 41.86
同 No. 3367	44.75 44.65 44.92 44.91	44.79 44.92 44.97 —

時間はかなり短縮され、迅速法としてもまざる。

- b) 分析操作に熟練や労力を要しない。
- c) 滴定終点の判別が容易である。
- d) 結果の算出に補正量を導入する為、多少複雑に感ぜられるが、その精度に於いては何等の遜色がない。

(85) 沃度吸収滴定法による鐵鋼中の硫黄燃焼定量について

(Determination of Sulphur in Iron and Steel by Combustion Method with Iodine Solution.)

特殊製鋼株式會社研究部 和井内巖・○小泉武二

I. 緒言

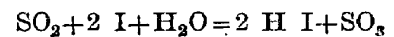
鐵鋼中硫黄定量法は在来より、重量法並びに發生法が一般に行われていたが、重量法は空実験値が大であり又相当の注意をしないとバラツキが出る。發生法に於いては特殊鋼等の難溶の試料では分解が完全に行われず、適用することが困難であり、二者何れも分析操作に多大の時間を要し日常作業に多くの試料を処理するには不適で

ある。近年燃焼法が各所の研究により、その精度向上し学振法、臨 JES 法、として決定せられ又 JIS 法として採用せられることとなり、一般に用いられる様になつた。現行燃焼法は前二者に比較し迅速なる点に於いて優れ、作業の困難を解決し得ている。然るにこの方法による定量値は低値であると共に若干バラツキがあるとの説もあり、これが為前二者の方法に未だ依存している所も見受けられる。

著者は燃焼法移行への際に現行燃焼法に於ける過酸化水素水の吸収液、並びに苛性ソーダ標準溶液の代りに沃度溶液を以つてする Poldihütte¹⁾の方法を利用し、又燃焼操作法については、ポート蓋を使用し主としてその効果並びに燃焼条件を研究した。この方法による時は更に精度良好と信じ、昭和 22 年より当社分析法として採用しており、特に現行燃焼法より更に迅速簡易に定量することが出来、ここに報告する次第である。

II. 實驗狀況

試料の燃焼に依つて生じた SO₂ は



により、沃度を定量的に消費するのでこれを沃度標準溶液で元の状態迄滴下するのである。

先づ沃度標準溶液の理論的力価は既知標準鋼に対する力価と比較の結果一致せず一定の係数を必要とする。これは SO₂ の發生率が一定であることによると思われる。

次に酸素送入のみによる空実験値を検討したが、現行燃焼法の酸素洗滌装置では、酸素ポンプ中の硫黄は完全に除去することが出来ず、送入量に対する空実験値を測定してこれを補正する必要を認めた。

燃焼操作の考察としては、燃焼管内及びガラスキャップの汚れに対する硫黄吸着の現象は、既に細田氏²⁾の現行燃焼法による研究の結果報告せられた通りで低値を得ることを認めた。試料ポートの上に磁製蓋を使用することを図り、管内の汚れを成る可く防止することにした。

酸化鉄、助燃剤の飛來は特に燃焼法に於ける一大欠陥であり、ポート蓋の使用効果は管内汚れの防止よりも、特に酸化鉄ダストを成る可く發生せしめず且つ、SO₂ の發生率を一定にすると云う効果に意義が有り、この際の酸素送入はポート蓋の機構上送入量を出来るだけ大にする必要あり、且つポート蓋の形状による試料と酸素の接觸には大した影響はないことを認め各種の實驗を行つた。

III. 分析操作

要旨：試料を酸素気流中で燃焼させ硫黄を酸化して亜

硫酸ガスとし、これを澱粉を指示薬として加えた沃度溶液に通じつゝ、沃度澱粉色の褪色するに至れば直ちに沃度標準溶液にて最初の色状の呈する迄滴下する。

- 装置: 1. 酸素清浄装置及び流量計
2. 燃焼炉 記載略
3. 滴定装置 沃度澱粉液を入れた二箇のガラス円筒を比色に便なる様に外光線を両瓶に平均に透光し並置する。一つは比色標準用とし他は吸収用とする。滴定には成るべくマイクロビュレットを使用する。

操作: 燃焼管内を約 1300°C に熱し比色瓶、吸収瓶には同一の任意濃度の淡青色沃度澱粉液を二分し、各々約 60~80cc 入れ吸収瓶にはキャップのガラス管の先端を挿入し置く。試料は助燃剤と共にポートに入れ磁製蓋を為して燃焼管の中央部に挿入し気密栓を施す。予熱後試料が可燃状態に至れば直ちに酸素を毎分約 1300~1500cc の割合で送入し、沃度澱粉色の褪色し終らざる内に標準比色瓶と比色しつゝ同色状を呈する迄沃度標準溶液で滴定する。褪色の進行が終れば酸素の送入を止む。次式に依り硫黄量を算出する。

$$\frac{(\text{沃度標準溶液 cc} - \text{空実験値 cc}) \times \text{力価} \times 0.01}{\text{試料 g}} = \text{S\%}$$

備考: (1) 沃度標準溶液は約 2.5g の沃化カリを約 2cc の水にて溶解しこれに昇華沃度 0.7918g を溶解し水にて 1l に稀釈する。本液 1cc は 0.0001g S に理論的に相当するが、標準鋼を用い本液の力価を検定するを要す。

(2) 吸収液、比色液は操作後これを合して攪拌後二分し澱粉の変質せざる迄引続き使用に供し得られる。この淡青色濃度は比色に便なる様任意とする。

(3) ビュレット内の標準溶液は揮発性の為、残液を暫時放置せしめたる時は棄却するを要する。

(4) 試料及び助燃剤はデジケータ中で水分を除去することが必要である。

IV. 結 言

現行燃焼法と比較し次の事が考えられる。

(1) 本分析法は燃焼中に滴定を完了し更に迅速であり、又吸収液を引続き使用に供し得られる為多数の試料を処理するには連続的に操作し得て便利である。

(2) ポート蓋を使用することにより、更に再現性も良好となり且つ、酸化鉄ダスト発生 of 困難も減少し、又燃焼管内の汚れ防止にも甚だ有効である。

(3) 現行燃焼法に於ける過酸化水素水の純度、又吸収率向上の為の安定剤の添加の考慮は必要としないので、試薬の準備その他は甚だ簡易である。

(4) 滴定の終点は極めて鋭敏であり標準溶液の 1~2 滴の過不足も判別し得られ、空実験値は精密に測定し得られる。

以上の諸点に於いて硫黄燃焼法は更に向上したものとと思われる。猶本法はフェロアロイ、鑄鉄、石炭、重油中の硫黄定量に同様適用せられているが、今回は主として鋼の場合に就いて実験を行つた。

文 献

- 1) J. Kassler: Untersuchungsmethoden für Roh-eisen, Stahl und Ferrolegierungen., (1939) 40.
- 2) 細田: 學振 19委 (1951) No. 2326.

(86) 各種鐵鋼のガス含有量に及ぼす熱處理並びに抽出温度の影響

(Effects of Heat Treatment and Extraction Temperature for the Gas Content of Iron and Steel.)

日立製作所安來工場冶金研究所

菊田光夫・○木村 伸

I. 緒 言

鐵鋼中のガス含有量は、その原料組成製鋼法等により異なることは一般に周知の事実であるが、その後の履歴例えば鍛造圧延等の熱間加工を行つた際、また実際には多くの場合使用目的に応じて熱處理を施すから、若し試料中のガスがこれ等熱處理の影響を受けるならば素材のガス含有量を以つて最終製品のガス量を云々出来ない。又ガス分析を行ふ際そのガス抽出温度によつて各ガスの抽出値が異なることは当然で、この点も詳細に究明しておく必要がある。著者等は上述の見地より各種鐵鋼について真空熔融法によるガス分析装置を用いてこれ等熱處理の影響並びにガス抽出温度の影響について検討した。その結果を報告する。

II. 分析装置について

分析装置の主要部分は、(1) 装置内を 10^{-6} mmHg 程度の高真空となす部分、これは油回転ポンプ及び油拡散ポンプを使用。(2) 試料の加熱熔解部、W線コイルを発熱体とし輻射熱透過用二重 Mo 板円筒からなる加熱炉に黒鉛坩堝を入れ、この中へ試料を投入して加熱熔解する。(3) ガス抽出捕集部分、発生ガスは水銀拡散、噴出両ボ