

## (72) 鋼中の微量炭素迅速定量方法

(Rapid Determination of Small Amounts of Carbon in Steel)

Ôhiko Kamimori, Lecturer, et alii.

八幡製鉄K. K. 八幡製鉄所

理博 池上卓穂・○神森大彦・天野 明

## I. 緒 言

近時、酸素製鋼法の採用により極低炭素鋼の製造が容易に行われるようになり、またケイ素鋼等は品質改善の立場から炭素含有量の益々少ないものが生産されるようになった。しかし、学振法では充分注意して操作しても約0.05%以下の微量炭素定量には約10%以上の相対誤差を伴い、0.03%位になれば測定不可能となるので0.01~0.05%の炭素を±0.002%の許容差範囲内で約20分以内で簡単に定量できる炉前分析法を研究することにした。

鋼中の微量炭素定量法としては(イ) JES法を微量炭素定量に適するように改良を加えた重量法、(ロ) 試料の燃焼によつて生じた炭酸ガスを水酸化バリウム標準液の一定量に吸収させ過剰のアルカリを酸標準液で滴定する中和滴定法、(ハ) 上の炭酸ガスを水酸化バリウムに吸収させ生じた炭酸バリウムの白濁を比濁する方法、(ニ) 上の炭酸ガスをアルカリ吸収液に吸収させ吸収前後の電気伝導度の差を測る方法、(ホ) 上の炭酸ガスを液体空気を用いて冷却固化しこれを既知の容積内で膨脹させ、その圧力を測定する方法、(ヘ) 上の炭酸ガスをアリザリン黄Rを含むアルカリに吸収させたのち、その褪色を分光光度計ではかる方法、(ト) 上の炭酸ガスをアルカリに吸収させたのち一定電流でアルカリを電解して元のアルカリ濃度に達するまでの所要時間をはかる方法等がある。

しかし現在日常作業として分析者が熟練している学振法を微量炭素定量に適するように改良できれば一番手取り早いので最も適当と思われる装置を試作して試験を行った結果、鋼中の0.01~0.05%の炭素を±0.002%の誤差範囲内で約12分間で定量することが出来た。ただ、この方法では毎回厳密な温度並びに残留等の補正を行わねばならぬ難点がある。そこで上記各方法を文献によつて比較考察した結果、(ロ)の方法が特別な器具試薬を要せず操作が簡単で炉前分析に適しているように考えられるので、追試験を行い装置の一部を改良し操作を迅速化して0.01~0.05%の炭素を±0.001%の誤差範囲内で

約18分間で定量できる方法を得た。上の二つの方法の改良の要点を次に述べる。

## II. ガス測容法

(1) 従来が目盛部分45cc、0.1cc刻み、全容約300ccのガスピュレットでは微量ガスの読取精度が不足し、ガス温度の影響による誤差が大きかったので、目盛部分5cc、0.02cc刻み、全容64ccのものに改めた。

(2) ガスピュレットの容積を小さくしたので燃焼管内の空間容積を小さくする必要を生じた。そこで内径18mm、長さ29cmの石英製燃焼管を試作し、これにゴム栓の先に外径16mm、長さ12cmの石英管の先端を封じたものをつけてこれを燃焼管内に挿入して管内のデッドスペースをふさぎポート1ヶを入れたときの空間容積を52ccとした。

(3) 炭酸ガス吸収装置は少量のガスの取扱いに便利なように硝子管を多数並べて封入した硝子円筒に水酸化カリウム溶液をみたくした。

(4) 以上の装置を組合せてガス測容試験を行つた結果、ガスピュレットにガスをとつてから15分間たつてもピュレット内壁を流下する食塩水のため液面の上昇がやまないの、所謂残留補正を行うための図表を作り、ガス採取後1分してからガス量を読取り残留補正を行つて正しいガス量を知るようにした。補正量は0.035~0.055cc程度であつた。

(5) 炭酸ガス吸収前後におけるガスの温度差(0.3°C以下)によるガス量補正が必要であるが、これは±0.028~±0.056ccの範囲であつた。

(6) 炭素量既知の標準鋼を用いて試験を行つたところ、空間容積の小さい燃焼管内で試料を燃焼するので一酸化炭素が多量発生するのを認めたので、これを酸化するための白金アスベスト量を調べ2gを30mmの長さに直つてつめるのがよいことを認めた。

(7) 以上の装置を純黒鉛を使つて検定し第1表の結果を得た。

第 1 表

純黒鉛添加量		定量された C mg	定量値 添加量 ×100
C mg	試料3gに對する C%として		
1.42 <sub>3</sub>	0.047 <sub>4</sub>	1.43 <sub>6</sub>	100.0
0.99 <sub>4</sub>	0.033 <sub>1</sub>	0.98 <sub>2</sub>	99.3
0.59 <sub>3</sub>	0.019 <sub>6</sub>	0.60 <sub>2</sub>	101.5
0.35 <sub>6</sub>	0.011 <sub>9</sub>	0.37 <sub>6</sub>	105.0

(8) 実際試料について炭素定量を行つた一例をあげると第2表の如くであつた。試料は何れも3gを秤取し

第 2 表

試料名	第 1 回 採取 ガ ス					第 2 回 採取ガス C%	合計 C%
	讀取値 C%	補 正 値		C %	補 正 済 C%		
		残 滴	温 度			ボ ー ト 空 實 驗 値	
炭素鋼 A	0.0227	+0.0006	0	-0.0003	0.0230	0.0006	0.0236
	0.0246	//	//	-0.0008	0.0244	0.0003	0.0247
	0.0240	//	//	//	0.0238	0.0002	0.0240
	0.0238	//	//	//	0.0236	0.0005	0.0241
炭素鋼 B	0.0322	+0.0006	+0.0005	-0.0008	0.0325	0.0005	0.0330
	0.0342	//	0	//	0.0340	0.0009	0.0349
	0.0344	//	+0.0005	-0.0003	0.0352	0.0005	0.0357
	0.0346	//	//	//	0.0354	0.0003	0.0357
炭素鋼 C	0.0423	+0.0005	0	-0.0008	0.0420	0.0003	0.0423
	0.0444	//	+0.0005	//	0.0445	0.0005	0.0451
	0.0433	//	0	-0.0003	0.0435	0.0006	0.0441
	0.0428	+0.0006	//	//	0.0431	0.0002	0.0433

た。

(9) この方法は小空間内で試料を燃焼させるので燃焼技術にやや熟練を要し、また一定量毎に厳密な残滴並びにガス温度の補正を行わなければならない不便があつた。

### III. 中和 滴 定 法

(1) 従来の循環式吸収装置を試験した結果、イ. 混合ガス導入部が長いのでこれに附着するアルカリのために炭酸ガスの損失が起りやすく、ロ. 循環のパスが短いため炭酸ガスの吸収能率が比較的悪く、ハ. 滴定液と吸収液との混合が悪いので滴定に長時間を要する等の難点が見出されたので内径 4 mm, 長さ 1.2~2 m の硝子管をスパイラルに巻いたものを用いてこれらの難点を除去した。

(2) 吸収液として N/100 水酸化バリウムと N/100 水酸化ナトリウムとを比較したが、前者は炭酸ガス吸収力がやや劣り、フェノールフタレインを指示薬としたとき滴定終点において復色するためにやや終点がとりにくく、炭酸バリウムの沈澱が吸収管をつまらせたり洗い出すのに面倒等の難点があつたので後者を採用した。

(3) N/100 水酸化ナトリウム溶液 30cc を吸収液としフェノールフタレインを指示薬とし N/100 硫酸で滴定するときかすかに淡桃色が残る点を終点とすればよく理論値と一致した。

(4) N/100 水酸化ナトリウム溶液 30cc を吸収液としたとき、これを通過するガス量が毎分 60cc 以下のとき炭酸ガスの吸収が完全であつたので毎分 40cc で 10 分間通すことにした。

(5) 亜硫酸ガス除去装置として飽和過マンガン酸カリウム溶液 10 cc に硫酸 (1+1) 1 cc を加えたものを JIS-G 1211 附図 2 その 2 と同じ容器に入れて用いた結果硫黄は完全に除去されると同時に CO→CO<sub>2</sub> にも役立ち、従つて白金アスベストは使用しなくてもよかつた。

(6) 以上の他は JIS-G 1211 附図 2 その 1 に示された酸素清浄装置、燃焼炉、燃焼管を用いてよかつた。

(7) 以上の装置を組立て純黒鉛を使つて検定し第 3 表の結果を得た。

第 3 表

純黒鉛添加量		定量された C mg	定量値 × 100 添加量
C mg	試料 3g に対する C% として		
1.44 <sub>9</sub>	0.048 <sub>3</sub>	1.46 <sub>5</sub>	101.1
0.97 <sub>7</sub>	0.032 <sub>6</sub>	0.97 <sub>7</sub>	100.0
0.88 <sub>7</sub>	0.029 <sub>6</sub>	0.89 <sub>8</sub>	101.1
0.46 <sub>4</sub>	0.015 <sub>5</sub>	0.46 <sub>2</sub>	99.6

第 4 表

試料名	試料 (g)	N/100 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> cc	C %
炭素鋼 A	3.00	5.75	0.024
	//	5.70	0.024
	//	5.90	0.025
炭素鋼 B	3.00	8.30	0.035
	//	7.90	0.033
	//	8.00	0.034
炭素鋼 C	3.00	10.50	0.044
	//	10.60	0.045
	//	10.30	0.043

(8) 上の装置を用い、米国標準試料第 170 号炭素鋼 (仮標準値 C = 0.035%) 中の炭素を定量した結果、0.0335、

0.0330, 0.0328, 0.0330, 0.0322% の値を得た。

(9) 上の装置を用い炭素鋼中の炭素を定量した一例を示すと第4表の如くであつた。

#### IV. 結 論

(1) ガス測容法と中和滴定法を比較した結果、後者はやや時間がかかるが操作が容易で精度が高く炉前分析に適することを認めたので昭和27年6月より製鋼部、技術研究所において実用を開始したが引続き良好な成績を得ている。

(2) 微量炭素定量においては試料の採取、保存、取扱に細心の注意を要し、清潔な器具を用いること、直接手でふれないこと、有機物の混入を防ぐこと等が特に大切のようである。

(3) 金属顕微鏡による炭素の含有量推定値と中和滴定値とを比較した結果、検鏡による炭素量推定値は部分によつて異り、圧延方向によつても異なるので、殊に微量炭素試料の炭素含有量を検鏡で推定する場合には、この点に注意して各所の推定を行つて判断しなければ誤るおそれがある。

### (73) 分光分析の鐵鋼への應用

(平面試料による定量に就て)

Application to Quantitative Spectrographic Analysis to Iron and Steel.

(On the Determination with Flat Specimens)

Masuo Ono, Lecturer, et alius.

住友金属工業株式会社鋼管製造所

理博 細田 薫・○小野益男

#### I. 緒 言

分光分析に使用される試料の成形は通常丸棒或いは角棒の尖端を針型又は屋根型にするのが、一般に用いられる方法であるが、実際日常作業上に依頼される試料に於いては、平面試料に依らなければならない場合も屢々起つて来る。従来定性分光分析には一方を異種電極とし、他方を平面試料として発光せしめ、未知元素の検出に應用されていた例は見るが、平面試料の実用化の例は余り見ない。

米国カントメーターに於いても大体平面試料による方が多い様であり、之を日常作業に應用出来れば、分光試料の應用範圍を拡大することになり、非常に便利であると考へられる。最近日本製鋼室蘭より、本法を検討し平面

にポンチ打刻後蠟を塗布する方法を提案されているが、当所に於いても放電箇所を限定することなく、グラインダーのみの平面で放電を試みた場合、其の精度に於いて甲乙はつけ難く、充分従来の成形試料に匹敵する精度を有することが判つた。

即ち著者等は平面試料による分光分析の実用化について検討し、Check analysis は勿論、表面酸化の研究等に活用しつつあり、化学分析と比較して何等遜色なき好結果を得ているので、以下これ等の結果について報告する事とする。

#### II. 撮影条件に就て

平面試料に於いて、撮影条件で問題となるのは試料の大、小、形状、異種対極、予備放電、露出時間等であるが、之に就いて詳細な検討実験を行つた結果、異種対極としては銀、亜鉛、炭素棒等が挙げられるが亜鉛を採用することとし、予備放電はポンチ打刻なし及びポンチ打刻後蠟塗布、何れの場合も棒状試料より若干長く、60''~90''を必要とすることが知られ、露出時間は120秒で充分好結果を得ることが判つた。

試料の大、小、形状に就いては放電時の上昇温度に影響を及ぼし、従つて黒化度は変化するものと考えられたが実験の結果、…ポンチ無しの場合には第1回撮影の冷い時Si, Mn 共高めに出る傾向があり、ポンチ打刻後蠟塗布の場合は逆に低値を示す傾向があつた。即ち平面試料で重複露出を行う場合は第1回目を注意する必要がある。その結果を示せば第1表の如くである。

第 1 表

撮影条件	ポンチ無し				ポンチ打刻後蠟塗布			
	Si		Mn		Si		Mn	
	大	小	大	小	大	小	大	小
1	0.24	0.32	0.90	0.67	0.24	0.28	0.85	0.85
2	0.21	0.24	0.86	0.68	0.26	0.33	0.89	0.85
3	0.19	0.26	0.85	0.69	0.25	0.30	0.87	0.88
4	0.20	0.26	*0.93	0.70	0.25	0.30	0.88	0.85
5	*0.17	0.23	0.87	0.66	0.26	0.27	*0.93	0.87

備考 同一試料を約 10mm 間隔に放電撮影した。

\* 印は亜鉛極に空間(ピンホール)のあつた場合の一例を示した。但し之は火花の状態或は放電痕を見れば確認出来るので、reject すれば實際上問題とならない。大 150g, 小 60g.

#### III. 各元素の黒化度の再現性

平面試料の対電極としては亜鉛(N.B.(43 d))を使用し、その成形は四角錐に研磨した。