

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・〇小野益男

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。

平面試料としては、普通鋼 5 種類に就いてポンチ打刻なしの場合とポンチ打刻後蠟塗布したものを用い、毎回冷却し同じ温度で放電撮影した。次に比較検討した。それ等の結果を示せば第 2 表の如くである。

第 2 表

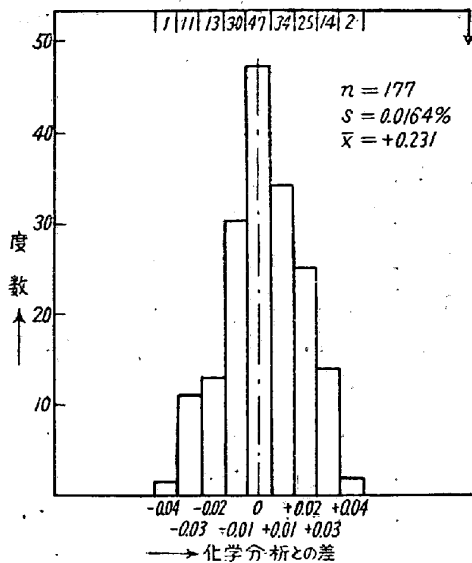
| 成分 | ポンチ打刻なし | | ポンチ打刻後蠟塗布 | |
|----|---------|------|-----------|------|
| | σ | C V | σ | C V |
| Si | 0.0107 | 4.08 | 0.00665 | 2.49 |
| Mn | 0.0163 | 1.95 | 0.0133 | 1.58 |
| Cu | 0.0059 | 4.62 | 0.0064 | 5.04 |
| Cr | 0.0056 | 5.86 | 0.0040 | 4.32 |

即ち普通鋼中 Si, Mn, Cu, Cr に於いては、其の精度は甲乙つけ難く、両者共棒状試料の場合に匹敵することが判つた。

IV. 実際試料による定量結果に就て

当所製品に就いて化学分析と比較した平面試料に於ける定量分光分析値の一例を示せば第 3 表、第 1 図の如くである。即ち試料はポンチ打刻により特に顕著な好結果も認められないので、平面試料に簡単なグラインダーで充分其の目的は達せられるものと考える。

当所に於いては、之迄依頼された試験片は棒状試料とするため、その一部を旋盤或いはカッティング・グラインダーにて 8 mm 角棒に切断せねばならぬ不便があり、



第 1 図 Si の Check analysis による精度

相当の労力を要した。

然るに平面試料による分光分析の精度が充分棒状試料に匹敵し、其の使用可能なことが判つたので、爾來機械試験片の残材を、そのまま平面試料として使用することにより、分光試料作製上多大な努力を省く事が可能となつたのみならず、迅速簡単に分光定量が出来る様になり作業能率を飛躍的に挙げる事が出来た。

又表面酸化のため濃化した Ni, Cu の定量に平面試料を応用し、化学分析で困難な定量操作を簡単迅速に処理

第 3 表

| 試料番 | 符號 | Si | | | Mn | | | Cu | | |
|-------------------------------|----|--------|------|-------|--------|------|-------|--------|------|-------|
| | | 化学 | 分光 | 誤差 | 化学 | 分光 | 誤差 | 化学 | 分光 | 誤差 |
| D. 11301 | K | 0.28 | 0.28 | ± 0 | 0.92 | 0.94 | +0.02 | 0.14 | 0.15 | +0.01 |
| 11305 | " | 0.25 | 0.28 | +0.03 | 0.84 | 0.85 | +0.01 | 0.14 | 0.16 | +0.02 |
| 11309 | " | 0.28 | 0.29 | +0.01 | 0.83 | 0.84 | +0.01 | 0.14 | 0.15 | +0.01 |
| 12022 | N | 0.20 | 0.21 | +0.01 | 1.37 | 1.33 | -0.04 | 0.18 | 0.17 | -0.01 |
| 12034 | " | 0.25 | 0.25 | ± 0 | 1.50 | 1.51 | +0.01 | 0.19 | 0.18 | -0.01 |
| 12039 | D | 0.25 | 0.25 | ± 0 | 0.88 | 0.87 | -0.01 | 0.15 | 0.14 | -0.01 |
| 12052 | N | 0.23 | 0.25 | +0.02 | — | — | — | 0.17 | 0.16 | -0.01 |
| 12055 | " | 0.27 | 0.26 | -0.01 | — | — | — | 0.16 | 0.14 | -0.02 |
| 12076 | " | 0.27 | 0.28 | +0.01 | 1.44 | 1.45 | +0.01 | 0.16 | 0.16 | ± 0 |
| 12082 | " | 0.30 | 0.28 | -0.02 | 1.54 | 1.55 | +0.01 | 0.16 | 0.16 | ± 0 |
| 12088 | D | 0.28 | 0.29 | +0.01 | 0.50 | 0.47 | -0.03 | 0.16 | 0.14 | -0.02 |
| 12092 | " | 0.23 | 0.24 | +0.01 | 0.46 | 0.45 | -0.01 | 0.17 | 0.17 | ± 0 |
| 12094 | " | 0.27 | 0.26 | -0.01 | 0.46 | 0.44 | -0.02 | 0.17 | 0.16 | -0.01 |
| 11332 | " | 0.23 | 0.26 | +0.03 | 0.51 | 0.50 | -0.01 | 0.13 | 0.13 | ± 0 |
| 12344 | " | 0.25 | 0.24 | -0.01 | 0.45 | 0.47 | +0.02 | 0.15 | 0.14 | -0.01 |
| 12350 | " | 0.30 | 0.27 | -0.03 | 0.47 | 0.45 | -0.02 | 0.15 | 0.16 | +0.01 |
| 11352 | C | 0.16 | 0.17 | +0.01 | 0.48 | 0.47 | -0.01 | 0.14 | 0.14 | ± 0 |
| 11356 | " | 0.17 | 0.18 | +0.01 | 0.45 | 0.43 | -0.02 | 0.12 | 0.12 | ± 0 |
| 12356 | D | 0.28 | 0.31 | +0.03 | 0.47 | 0.47 | ± 0 | 0.14 | 0.14 | ± 0 |
| 含有量に對する偏差率 | | 6.86 % | | | 3.14 % | | | 5.78 % | | |
| $\sqrt{\frac{\sum V_2}{n-1}}$ | | | | | | | | | | |

することが出来、将来かかる方面への研究が可能となつた。

V. 結 論

平面試料による定量分光分析は未だ実用化の例は余り見えないのであるが、米国の例から考えても充分使用可能なことは証明されているわけである。

著者等は日常作業上起る必然的な問題として、平面試料の実用化を取り上げ、その精度を検討した結果、棒状試料に匹敵する結果を得たので之を採用し、分析する試料を機械試験残材より簡単なグラインダーによつて調整し、異種電極として亜鉛電極を使用して、工場分析に於ける作業能率を飛躍的に挙げる事が出来た。而して分析誤差は棒状試料の場合と同様普通元素に対し約5%程度で定量可能な事を確認した。

(74) 炭素鋼の系統的迅速分析法に就て

(Si, Mn, P, Cu, Ni, Cr, Mo の分析)

On a Rapid Systematic Determination of Seven Elements in Carbon Steel.

Toshiro Matsumoto, Lecturer, et alii.

日本鋼管K.K. 川崎製鉄所 試験課
佐藤武彦・吉川貞治・松本俊郎

I. 緒 言

鉄鋼中の諸元素を系統的に分析する方法に就いては、従来より余り試みられていない。その理由としては主成分の鉄量に対して他の元素が微量であるため、溶液の分取或いは沈澱の選別等によつて生ずる誤差が、秤量誤差に比較して過大である事、画一的操作法の確立が困難である事等が挙げられている。

しかし現在に於いては、優れた迅速分析法が多く研究者によつて発表され、特に比色法に於いては、溶液の分取による誤差も少く迅速に且つ非常に良い感度で定量出来る様になつたので、諸般の要求を満たす事が可能な系統分析法を確立する技術的条件が揃つて来た。しかしこれ等の分析法を統一し鉄鋼中の諸元素を一回の試料溶解で系統的に分析するには、未だ多くの問題が残されて居る。よつて種々実験検討の結果、炭素鋼に就いて、珪素、マンガン、磷、銅、ニッケル、クロム、モリブデンの7元素を系統的にしかも15分以内で定量し得る方法を確立し、精度、正確度共に良好な結果が得られる事が実証されたので、以下に本法を得るに至つた経過を報告する。

II. 実 験 経 過

(i) 考察 系統的分析を行う場合の欠点は、長時間を要する事及び分液による誤差が大きい事であるから其の欠点を除くために、総ての元素に就いて比色法による事にした。

(ii) 溶解酸 比色法の多くは、試料を分解する酸の種類及び使用量によつて定量値に大きな影響を受けるから、試料を分解する酸の種類及び使用量に就いて検討した。

(iii) 珪素の定量 前の実験の結果、溶解酸として過塩素酸を用いる事にしたので、珪素は珪酸となつて析出し、比色定量は不可能になつたので、重量法による事にした。よつて過塩素酸によつて珪素の総てが珪酸となつて析出するための条件に就いて実験した。

(iv) マンガンの定量 マンガンを硝酸銀~過硫酸アンモンで過マンガン酸に酸化し、その赤紫色を比色した。此の場合過塩素酸の分解による塩素の妨害が考えられたので、これに就いて実験した。

(v) 磷の定量 磷をバナヂン酸アンモン及びモリブデン酸アンモンによつて、磷バナドモリブデン酸塩となし、その黄色を比色した。此の場合、各試薬の添加量が発色に大きく影響するので最も安定な発色を得るための試薬の添加量に就いて検討した。

(vi) 銅の定量 銅をヂェチルヂチオカルバミン酸銅として四塩化炭素中に抽出し、その黄色を比色した。此の場合酸の濃度、溶解酸の種類には影響を受けない事を確認した。

(vii) ニッケルの定量 ニッケルを酸化剤共存でニッケルヂメチルグリオキシムとなし、その赤橙色を比色した。此の場合最大吸収を示す430m μ ~450m μ 附近でワロムが妨害するので、其の除去方法に就いて実験した。

(viii) クロムの定量 クロムを過塩素酸で試料を分解すると同時にクロム酸に酸化し、ヂフェニールカルバヂットと作用させ、その赤紫色を比色した。此の場合過塩素酸によるクロムの酸化及び鉄の妨害に就いて問題があるので検討した。

(ix) モリブデンの定量 モリブデンを還元剤共存でロダンモリブデンとなし、その血赤色を比色した。此の場合安定な発色を得るための過塩素酸の使用量及びロダン鉄の色が消失する迄の放置時間に就いて二三の実験を行った。

III. 分 析 操 作

前述の実験によつて、確立した分析操作は次の通りで