

(3) 水銀中に急冷する場合は凝固後 10 秒以内でなければ完全に水素量を捕捉する事は不可能であり、含有水素の高いもの程迅速を要す。

(4) 鋳鉄も常温に於いて水素を放出する事が認められ特に大気中に放置した場合 2~3 週間目迄徐々に放出する傾向にあり、3 週間の放置では全水素量の 15~30% を放出した。これは水素含有量の高い場合或いは炭素含有量の低い場合の様に、水素がメタンとして存在し得ない鋳鉄の場合程著しい。従つて鋳鉄中の水素を正確に捕捉する為には試料採取後直ちに分析するか鋼と同様に水銀容器中に保存する事が必要である。

## (118) 分光分析の鉄鋼への応用

(平面試料に依る白銑試料の Cu, Cr 分光定量の一例)

Application of Quantitative Spectrographic Analysis to Iron and Steel.

(An Example of Quantitative Spectrographic Analysis of Cu and Cr in White Pig Iron 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

当所に於ける購入銑鉄の分析については其の殆んどが白銑化した試料である為に、之を熱処理後ドリルして化学分析を行う 関係上分析に長時間を要す因となつていた。

然し乍ら従来より購入規格範囲を外れるものが殆んどなかつた為に、分析について迅速性が余り問題とならなかつたが、本年に入り原料配合の関係か Cu, Cr の含有量に若干上昇の気配が見られ、最近に到り規格限度を越すものが屢々あり、その傾向は購入銑鉄全般について顕著になつた。そこで銑鉄中の諸成分、特に Cu, Cr の定量値を船より荷上する前に知る必要が生じ、1 時間以内に数個の試料について迅速簡単に然も相当な精度をもつて分析しなければならない事になつた。

化学分析の方法については従来より優秀な多くの迅速分析法が報告されており、当所に於いても相当な成果を挙げつつあるが、上述の如く試料が白銑化しているため Sampling に問題があり且つ能率の点についても分光分析に依らざるを得ないものと考えられる。併しながら銑

鉄の定量分光分析については従来より多くの文献にも見られる如く、試料の調製に若干問題があり pin 試料による場合熱処理後 hollow drill を使用しなければならぬので desk-sample について検討を行う事とした。即ち銑鉄試料をハンマーにて破断しその底面をグラインダー後対極に亜鉛を用い、銑鉄中の諸成分、特に Cu, Cr の分光定量に就いて各種の実験検討を行つた結果、之等成分に就いて迅速簡単に定量出来且つその実用化に就いても相当な成果を収める事が出来た。

尙 Si, Mn, Ti, V 等の諸成分についても同時に定量可能であり、それ等についても若干の検討実験を行つたので以下それ等の実験結果について報告する。

### II. 実験並びに考察

#### 1. 標準試料に就いて

銑鉄の標準試料に就いては黒鉛組織の影響を勘案して金型白銑試料を熔製するのが本旨であるが、時間的に間に合わなかつたので Cu, Cr に就いて実際試料と類似の大きさのものを破断して用い、化学分析にて定量値を求めた。

#### 2. 分光試料に就いて

通常試料としては船舶或いは貨車により入荷したのから幾つかの試料がとられるが、概ね 20 kg 程度の白銑化されたナマコ試料である。

分光試料として Pin sample を採取する場合は焼鈍操作をした後に hollow drill を使用するが、desk sample の場合は其の儘では電極支持台の関係で、破断、切断の方法が考えられるが何れにしても現場的に数個の試料を短時間に採取する必要があり白銑化した銑鉄をハンマーにて破断することとした。

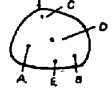
次に試料の成形は銑鉄の場合は黒鉛組織による偏析が重要な問題と考えられ、当所購入の小倉銑の場合は冷却速度の関係で底部に白銑の層が厚い様であり、中央部は鼠銑に近く見えるが drill することは困難である。

斯く明瞭に同一銑鉄内に於いても組織の変化が認められるので分光試料の成形場所に就いて検討を試みた。

従来の文献によれば日鋼室蘭の前川、鈴木等は白銑、鼠銑に就いて詳しく実験され、Cu, Mn は白銑の方が  $\Delta S$  が高値に、Si は鼠銑の方が  $\Delta S$  が高く出るので標準試料及び供試料は黒鉛組織により類別し分析する必要があると述べられている。

著者達は同一試料を金型、砂型に鑄入し、黒鉛組織による  $\Delta S$  の変化、実際試料による黒鉛組織の変化に伴う含有成分の偏析等について実験を進めているが、一応

Table 1

Element	Cu		Cr		Notes
	Standard value	Value obtained by spectrography	Standard value	Value obtained by spectrography	
A	chemical	0.135	chemical	0.11	bottom 
B	0.14	0.145	0.11	0.12	
C	spectrographic	0.145	spectrographic	0.11	
D	0.135	0.13	0.115	0.115	
E		0.143		0.11	

Si, Mn に就いては含有量が多い為に偏析以外の問題も介在するため、明確に決定するには資料が少ないので更に続けて検討しているが、傾向としては  $\Delta S$  が若干高くなる様に考えられる。

Cu に就いては  $\Delta S$  は高く、Cr に就いては若干低くなる様な傾向が認められた。何れにしても実際試料の黒鉛組織に近い標準試料を採用することは必要なことである。

尙本試料の如く同一試料内に於いて黒鉛組織の変化が認められる場合、之等組織による定量結果の差異に就いて実験を試みた。

即ち白銑試料の断面、底部を数ヶ所グラインダーして放電し Cu, Cr 定量値の一例を Table 1 に示したが Cu, Cr 共含有量が少いので余り影響は認められなかつた。

3. 分析条件に就いて

銑鉄中の含有成分は Si, Mn が極端に多く、他の Cu, Cr, Ti, V, As, Sn 等は逆に極少量しか含有しないため、撮影条件としては通常火花法と断続弧光法による2法が考えられる。

然し銑鉄試料を平面試料にて放電する関係上 Pin-sample の場合と比較して露出時間を長くしなければならないのが難点である。之に対しホイスター火花発生器のコンデンサー2個を連結し濃縮放電を試み Pin sample と同程度の露出時間で微量成分を出す事が出来た。之に依り普通火花法にて Si, Mn は勿論 Cu, Cr, Ti, V も微量成分も定量的である事が認められた。

次に其の撮影条件を示す。

- (イ) 極形 平面試料として底部をグラインダーした対極は亜鉛極を四角錐 (90°) に成形した。
- (ロ) 極間 2mm
- (ハ) 中間絞 全開
- (ニ) スリット 0.028mm
- (ホ) 予備放電 40秒

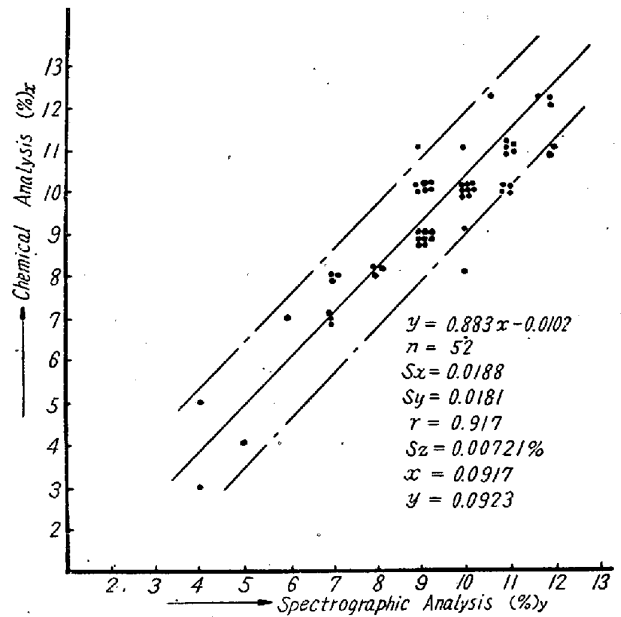


Fig. 1 Correlation in Cu% in cast iron.

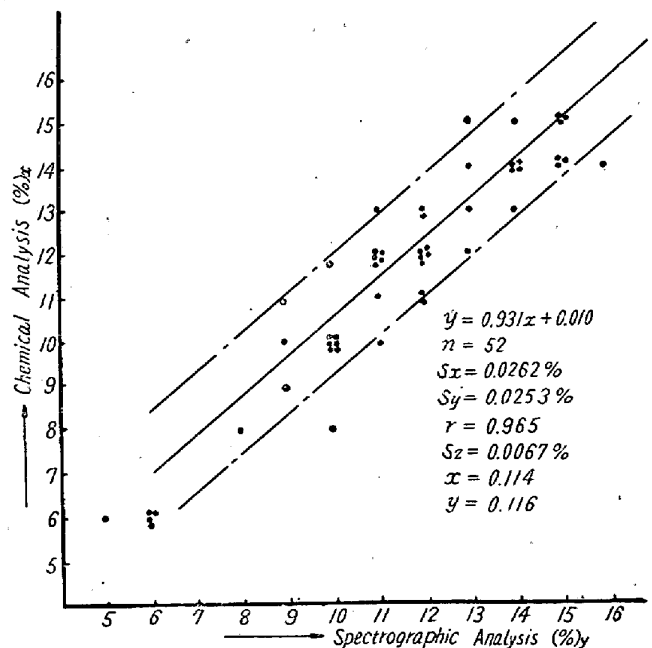


Fig. 2 Correlation in Cr% in cast iron.

## (一) 露出時間 1~2 分

尙露出時間は Mn 40 秒以上, Si, Cu 60 秒以上, Cr 90 秒以上 Ti 90 秒以上で安定することが判つた。

## III. 実際試料に就いて

日常実際試料による相関関係に就いて

9月中旬頃より入荷した銑鉄に就いて陸揚げ1時間内に Cu, Cr を報告した後, 化学分析による分析結果を比較して, 相関法に基きその回帰線, 相関係数等を求めると, Fig. 1~2 の如くなる。この結果より考察するに相関係数は 0.9 以上であり, Cu, Cr の回帰線よりの標準偏差は 0.00721%, 0.0067% で之を平均値に対する変異係数を求めると約 7% 前後で定量出来る事が知られた。尙 Si, Mn, Ti, V に就いては現在迅速性は要求されていないが之に就いても実験を進めている。

## IV. 結 言

製鋼用原料銑として品質管理の面より入荷後約1時間内に微量 Cu, Cr の迅速定量の要請に基き, 定量分光分析の実用化に関し検討実験を試みた結果, 化学分析と比較して何等遜色なき好結果を得る事が出来た。即ち

- (1) 白銑化した試料はハンマーで破断し, 平面をグラインダーして迅速に試料採取を合理化することが出来た。
- (2) 平面試料を採用したため励起条件について実験し, コンデンサー2ヶの濃縮放電により, 微量成分の露出時間を短縮した。
- (3) 微量 Cu, Cr に就いては偏析は余り認められなかつた。
- (4) 化学分析と比較してその精度は 7% 前後で定量可能である。
- (5) その他の成分に就いては続けてその精度を検討する。

## (119) 低圧定容法鋼中水素分析装置について

(On the Hydrogen Analysis by Low-Pressure and Constant-Volume Method.

Toyosuke Tanoue.

住友金属工業株式会社鋼管製造所

工 田 上 豊 助

## I. 緒 言

従来数年間筆者等は学振法の装置を使用して熔鋼試料

及び鋼材の水素分析を行つて来たが, 多量の試料を日常作業として工場で分析して行くには次の諸点に関して装置を改良すべき必要を感じていた。

1. 分析精度の向上……圧延鋼材や成品鋼材等の水素含有量の低い試料を分析する場合や試料を少量しか採れない場合の分析精度が低い。少量のガス量でも精度の高い分析方法が望ましい。
2. 分析操作並びに装置の簡易化……マイクロオルザットによる分析は操作に熟練を要し苛性カリによる吸収操作を失敗した場合には分解, 洗滌せねばならず, 又装置全体に約 20 箇ものロックがあり部品の数多く装置の破損, 水銀の溢出等の事故が起り, 装置の維持に手数と経費がかかる。
3. 衛生面……水銀によつて外気と seal されているので水銀の露出面多く, 又水銀の溢出, 飛散等の事故も起り作業員の衛生に問題があり, 水銀の露出面のない型式の装置が望ましい。

上記の諸点を改良するには最近米国等で使用されている低圧定容方式の装置が良いと考えられたので, 原理については低圧定容方式を採用し装置については操作の簡易化を主眼とした水素分析装置を設計, 製作し, 分析上の検討を行つた。

## II. 装 置

装置の概要を Fig. 1 に示す。

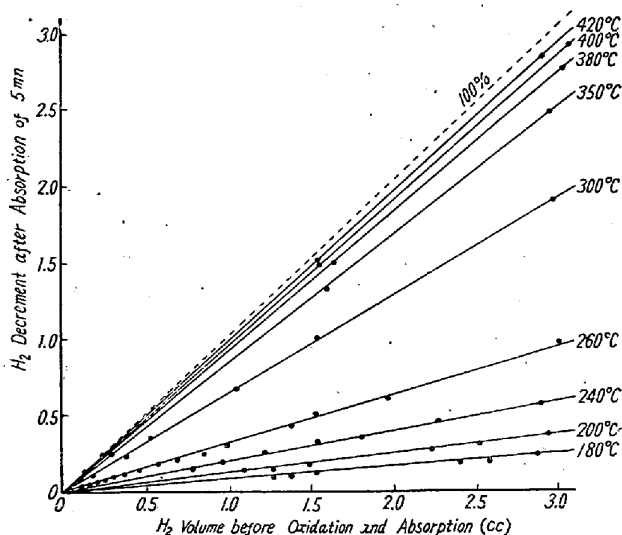


Fig. 1 Relations between  $H_2$ -volume and its decrement after oxidation and absorption. (5mm)

1. ガス捕集用及び循環用拡散ポンプ……手製の硝子製1段拡散ポンプ (back pressure 0.8mmHg)
2. ガス溜……300cc 及び 3000cc 直列. ガス量の少い場合は 300cc のみを使用する. 酸化吸収回路に廻す