

(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。

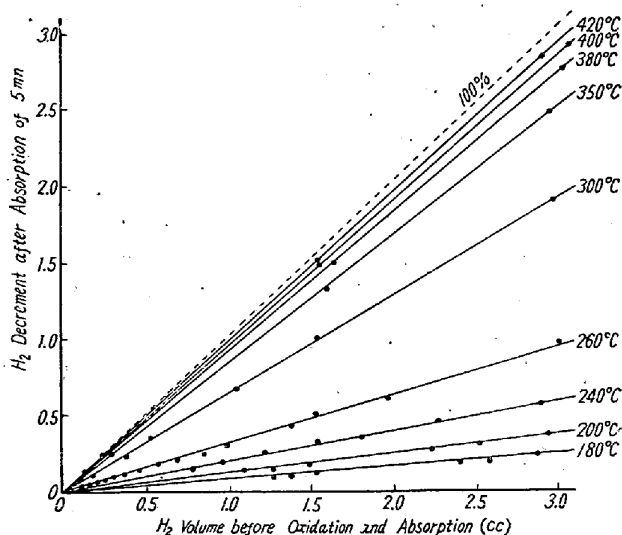


Fig. 1 Relations between H₂-volume and its decrement after oxidation and absorption. (5mm)

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

ガスは 300cc ガス溜中のガスのみである。

3. 酸化管……硬質硝子製, 25mmφ×250mm, メルク針状酸化銅 200g 入り。
4. 吸尿管……硝子製ポートに P₂O₅ を入れたもの。
5. 測圧計……マクロード型式, 細管 2mmφ, 球 50mmφ。
6. 排気用拡散ポンプ……鉄製4段ポンプ。
7. コック……3方コック3個, 2方コック2個。

III. 分析方法並に原理

1. コック⑤より石英管に空気を入れ試料の入替を行う。先ずコック④を通して油廻転ポンプで排気し, 次いで排気用鉄拡散ポンプで排気する。
2. 石英管—拡散ポンプ—小ガス溜—大ガス溜の経路を連結して試料より放出されたガスを小ガス溜と大ガス溜に捕集し圧力を測定する。
3. コック①及び②を廻転して小ガス溜—CuO 管—P₂O₅ 管—拡散ポンプの循環回路を連結する。小ガス溜中のガスは CuO により H₂ は H₂O に CO は CO₂ に酸化され, H₂O は P₂O₅ に吸収される。CO→CO₂ 反応は恒容反応であるからガス圧の減少は H₂ の酸化吸収のみによるものであり, 圧力の減量により H₂ 量が求められる。

捕集ガスの一部即ち小ガス溜中のガスのみを酸化吸収させる方法を採用したのは酸化吸収速度の増加と CuO 及び P₂O₅ の老化の軽減を意図したからである。

IV. H₂ の酸化吸収速度について

捕集ガス中の H₂ が如何なる規則性をもつて酸化吸収されるか, 酸化吸収速度が CuO の温度によつて如何に変化するか, 又 CO₂, N₂ の混合量が酸化吸収速度に如何なる影響を及ぼすかを知るため基礎的な実験を行つた。H₂ は水の電解により, CO₂ は CaCO₃ の加熱分解により, N₂ は窒化クロムの加熱分解によつて得たガスを実

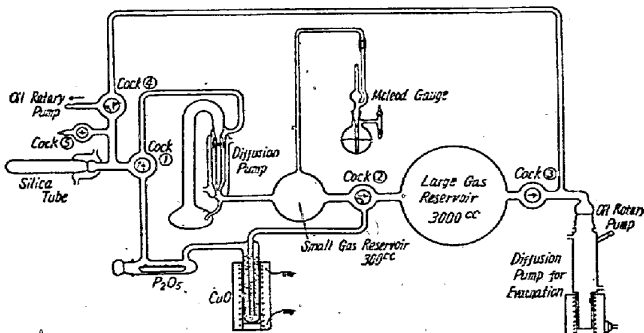


Fig. 2. Hydrogen analysis apparatus by application of low pressure and constant volume.

験に使用した。

i) 純 H₂ の場合

CuO を 180°C~420°C 間の種々の温度に保ち, 種々の量の H₂ を CuO-P₂O₅ 回路に循環させ 5mn 毎に圧力を測定して循環前のガス圧と 5mn 循環後に於けるガス圧の減量との関係を求めた結果を Fig. 2 に示す。一定の温度に於いては両者の間には 0 点を通る直線関係が見られる。従つて一定時間に於ける酸化吸収率は H₂ 量に無関係に一定であり, H₂ が最初の a mn に b% だけ酸化吸収されれば次の a mn に残りの H₂ の b% が酸化吸収されるという工合に H₂ の酸化吸収は進行することが判る。Fig. 1 より酸化吸収速度として 1mn 当りの酸化吸収率を求めた結果を Fig. 3 の A に示す。CuO の温度が高い程酸化吸収速度が大である点より P₂O₅ による H₂O の吸収速度は極めて速く CuO による H₂ の酸化速度が最終速度を支配しているものと思われる。

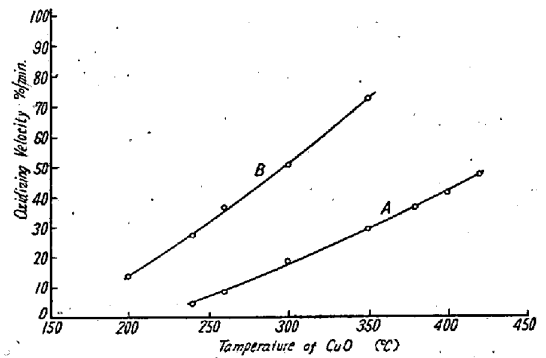


Fig. 3. Relations between the oxidising velocity and temperature of CuO.

Fig. 3 に示す酸化速度は CuO の粒度, 量等によつても異なることは当然推定されることで絶対的な数値ではない。又 CuO は H₂ を酸化して消費され漸次酸化速度を低下するが, O₂ で酸化してやれば再び酸化速度を増す。O₂ で再生した直後は Fig. 3 の B に示すように酸化速度は極めて大である。H₂ を 99.5% 酸化吸収させるに要する時間を Fig. 3 より計算すれば酸化吸収速度 40%/mn の場合に 10mn, 60%/mn の場合には 6mn となる。

ii) H₂, CO₂ 混合ガス並びに H₂, N₂ 混合ガスの場合

CuO の温度が同一の場合 H₂, CO₂ 混合ガスの場合には H₂ 単独の場合よりも酸化吸収速度が低下する傾向が見られた。この場合速度低下は CO₂ の分圧の絶対量が増す程大となる。H₂:CO₂ の比が同一であつても量が異れば酸化吸収速度は異なる。N₂ が混合した場合にも同様な傾向が認められた。

V. 結 言

学振法水素分析装置を改良すべく簡単な低圧定量方式の分析装置を試作して試験を行つた結果、極めて簡単な装置並びに操作により H_2 を定量し得ることが確認された。なお CuO による H_2 の酸化吸収速度について試験した結果、一定時間に於ける H_2 の酸化吸収率は一定温度に於いて H_2 量には無関係に一定であり、又 CO_2 , N_2 等が混合した場合にはその絶対量のみ影響されるという規則性の存在することが認められた。

(120) 鉄鋼中の Cr 定量に及ぼすクロムカーバイドの影響について (I)
(Effect of Chromic Carbide on the Determination of Cr in Iron and Steel (I))

Hiroichi Kawamura, Lecturer, et alii.

住友金属工業 K. K. 製鋼所技術部研究課

工 田坂鋼二・〇川村弘一・橋田種雄

I. 緒 言

Cr-Mo 鋼等の比較的 Cr の高い試料において H_2SO_4 - HNO_3 溶解の場合、時として黒色の微細な不溶残渣を生ずることがあり、これをそのまま J. I. S. 法に従つて Cr を定量する場合は定量値が低くなることがわかつた。

大体において普通鋼、銑鉄、その他低 Cr の試料においても H_2SO_4 - HNO_3 溶解の場合遊離炭素、その他微細な不溶残渣が残存するのは往々あることであつて、この場合そのまま定量しても定量値には何等問題はなく、従来 J. I. S. 法においてもこれに対する適確な指示を与えていない。そのために Cr 含有鋼の場合の不溶残渣(恐らくクロムカーバイド)と区別がつかず種々雑多な未知の試料を扱う工場分析においては特に厄介な問題であり、微量のため見落とし易く低値をとるのである。又同じ Cr 含有鋼であつても不溶残渣を生じない場合もあるので、其の処には必然的に鋼の前歴特に組織構成にも大いに関係のあることが考えられるので、検討を進めて見た。その結果鋼の熱処理条件と関係を有することが認められた。即ち $700^\circ C$ 付近で焼戻を行つた試料においては全てこの現象を生じた。これはこの温度において最もクロムカーバイドの生成が顕著であるためで、これについて系統的に不溶残渣と熱処理条件の関係を検討して見た。又分析方法としては更に合理的な溶解法、定量法の確立が望ましいのでこれ等を目的として検討を行つた。その結果について報告する。

II. 実 験 方 法

Cr-Mo 鋼を対象として熱処理条件の異なる種々の試料を作製した。次にこれについて H_2SO_4 溶解— HNO_3 酸化処理による不溶残渣の生成状況を検討した。

不溶残渣の分解及び残渣中の Cr の定量は $HClO_4$ 酸化法を使用した。

試料の溶解法としては J. I. S. 法に示された二、三の分解法を対象として検討した。

III. 実 験 結 果

1. 焼戻方法と不溶残渣の関係

実際分析作業中同一の Cr-Mo 鋼試料において $700^\circ C$ 焼戻を行つたものと行わないものの Cr 定量値に差異を認めたので焼戻方法が不溶残渣と如何なる関係を持つかということについて Cr-Mo 鋼を対象として焼戻方法を変化して不溶残渣の生成有無を検討した。その結果を Table 1 に示した。

Table 1. Relations between tempering process and insoluble residues.

Sample	quenching process	tempering process	Cr% in solution	Cr% in insoluble residues
No. A430 com- position (main) C 0.42 Cr 2.17 Mo 0.59	900°C × 1h	700°C × 2h air cool	1.72	0.44
		450°C × 2h air cool	2.19	nil.
		900°C × 1h, furnace cool	2.17	nil.

上表の結果の如く $700^\circ C$ で焼戻を行つたものみに不溶残渣を認め、その残渣中に相当多量の Cr を検出した。

2. 系統的に見た熱処理方法と不溶残渣の関係

前項において $700^\circ C$ で焼戻を行つた場合、不溶残渣を生成することが確認されたが、対象が一試料であり又焼入温度、焼戻温度等の条件も極めて限定されたのであつて、傾向的なものを何ら見ることが出来なかつたので更にこれ等の条件を適当に変化した系統的な検討を試みた。試料としては C, Cr, Mo 等の含有量がそれぞれ異なる $1\frac{1}{2}$ Cr, $\frac{1}{2}$ Mo 鋼管 (A. S. T. M.—P11), $2\frac{1}{2}$ Cr, 1 Mo 鋼管 (A. S. T. M.—P22), の二種類を選び焼入温度、焼戻温度をそれぞれ変化せしめたものを実験試料とした。

先ず傾向を見る意味において、焼入温度を $900^\circ C$, $1200^\circ C$ のもの二種類を選び不溶残渣中の Cr 量を測定