

め随時硬度を測定してその硬化状態を調べた。一般に固溶体化処理の温度の高いもの、時間の長いものは固溶体化処理直後の硬度は低いがこれを時効させてゆくと硬化量も大きく 30~100h の安定硬度に達する時期には固溶体化処理の温度、時間にかかわらずほぼ同一硬度に到達することが認められた。本報では此等の硬化の状態を硬度値硬化量及び最終硬化量に対する硬化量の百分率の³通りの方法で表現した。

4. 800°C×200h の時効後の顕微鏡組織を調べ結晶粒度、析出物の分布状態、大きさ等を検鏡した。全般的な傾向としては固溶体化処理が高温で長時間行われたもの程結晶粒は大きく、析出量も多く析出も均一に分布されているが、個々の析出物の凝集程度は逆に小さいことが観察された。

5. 脱Nの目的で Ti を添加した試料 #B9 では時効

硬化過程、顕微鏡組織その他の面で Ti を添加しなかつた標準成分の 16-25-6 合金とは著しく異つた性質を示した。これについては前報迄の報告で随時触れて来たが詳細に亘る考察は別の機会に譲りたい。

(昭和 29 年 10 月寄稿)

文 献

- 1) 著者: 鉄と鋼, **38**, No. 6 (1952) 389
- 2) 著者: 鉄と鋼, **40**, No. 8 (1954) 785
- 3) 著者: 鉄と鋼, **40**, No. 11 (1954) 1072
- 4) 著者: 鉄と鋼, **38**, No. 5 (1952) 328
- 5) 著者: 鉄と鋼, **39**, No. 5 (1953) 531
- 6) 著者: 鉄と鋼, **38**, No. 7 (1952) 474
- 7) A. H. Geisler, Phase Transformations in Solids (1951) 387

鉄鋼中の微量炭素迅速定量法の研究 (I)*

(学振法 (ガス測容法) の微量炭素定量への応用)

池 上 卓 穂**・神 森 大 彦***・天 野 明***

RAPID DETERMINATION OF SMALL AMOUNTS OF CARBON IN IRON AND STEEL (I)

(Modification of the Gas Volumetric [Gakushin] Method for
Determining Low Carbon Contents)

Takuho Ikegami, Ohiko Kammori and Akira Amano

(1) In order to determine the small amounts (under 0.05%) of carbon in iron and steel, the authors modified the apparatus of the Gakushin method (gas volumetric method), reducing the volume of the gas burette from 350 ml to 60 ml, the graduation of the burette from 0.1 ml to 0.02 ml, and the dead space of the combustion tube to 50 ml.

(2) For accurate and rapid measurement of the volume of carbon dioxide, drainage-correction and temperature-correction were necessary after the absorption of carbon dioxide by the potassium hydroxide solution, and the authors constructed a convenient correction table.

(3) Using the authors' apparatus, 0.01 to 0.05% carbon in iron and steel could be determined with the accuracy $\pm 0.002\%$ within about 12 minutes. But this method had the disadvantage of needing temperature- and drainage-corrections after each measurement of gas volume.

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いものが生産されるようになりこれに伴つて熔鋼中の微量炭素の炉前迅速分析が必要

となつた。鉄鋼中の微量炭素定量法としては JES 鋼中炭素定量法¹⁾を微量炭素定量に適するよう工夫を加えた重量法²⁾、試料の燃焼によつて生じた炭酸ガスを水酸化

* 昭和 29 年 10 月本会講演大会にて講演

** 八幡製鉄所技術研究所, 理博

*** 同技術研究所

バリウム溶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³⁾、同じく炭酸ガスを水酸化バリウム溶液に吸収させて生じた炭酸バリウムの白濁を比濁する方法⁴⁾、同じく炭酸ガスを吸収させる吸収液の吸収前後の電気伝導度の変化を測定する方法⁵⁾、同じく炭酸ガスを液体空気(または窒素)を用いて冷却固化後これを既知容積内で気化しその圧力を測る方法⁶⁾並びにその改良法⁷⁾、同じく炭酸ガスをアリザリンエロー R を含む吸収液に吸収させ色調の変化を分光光度計で測る方法⁸⁾等が報告されている。しかし現在広く行われている鋼中炭素定量方法(学振法)⁹⁾を微量炭素定量に適するように改変できればこれが一番手取早いので、0.01~0.05%の炭素を±0.002%の許容差範囲内で定量するに相当と思われる装置を試作し、これを用いて実験を行い一応満足な結果を得たので報告する。

II. 実験経過

(1) 装置の試作: 現行学振法では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% 位になれば測定困難となる。その原因の主なるものはガスビュレットが 0.1cc 刻みで少量の炭酸ガスを精度よく読取れないこと、300~400cc ガスビュレットを用いているので炭酸ガス吸収前後の僅かなガス温度の差例えば 0.1°C に対してもガス容積の測定に約 0.1cc の誤差を伴うことである。これに対しては目盛の細かい小容量のガスビュレットを使用すれば誤差を少なくすることができるが、これに伴って燃焼管内の容積を小さくしなければ試料の燃焼によつて生じた炭酸ガスを完全にガスビュレットに送り込むことが困難となり、燃焼管内の容積をあまり小さくすれば試料の燃焼が不完全となり易くなる難点を生ずる。そこで燃焼管に特別の工夫を加えて管内容積(ポート1ヶを挿入した状態での空間) 34cc 並びに 52cc の二つの燃焼装置を作り、これに対して全容 32cc, 目盛部分 10cc, 0.05cc 刻みのガスビュレットを試作し、これを組合せたものを用いて炭素鋼(標準値 C=0.028%)中の炭素を定量した。その結果、前者では 97% の炭素が定量されポートを取出すことなく引続き 2 回目の混合ガスを採取してその中の炭素を定量加算すると 99% となり 3 回目で 100% となつたが、後者では 1 回目 93%, 2 回目 97%, 3 回目 99%, 4 回目で 100% となつた。この点では前者がよいが前者では試料の燃焼が一樣に行われず時々急激な燃焼が起りこのときガスビュレット中の食塩水が逆流し操作が困難であつたので前者はすてた。また後者も 1 回の混

合ガス採取では 93% しか定量されないのでガスビュレットを大きくして全容 64cc, 目盛部分 5cc, 0.02cc 刻みに改めて Fig. 1 の如き装置を組立てた。

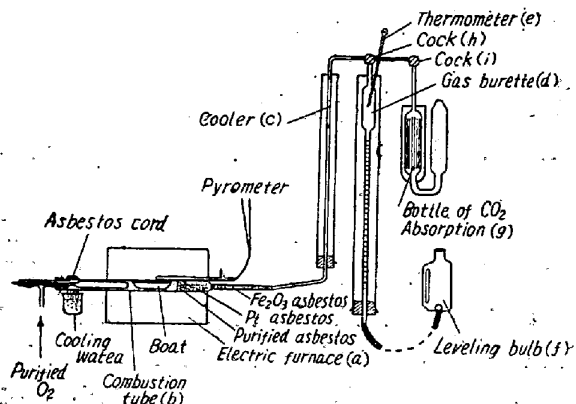


Fig. 1.

(2) ガス容積の測定: Fig. 1 (d) のガスビュレットを用いて先ずガス容積を正確に測定するための予備試験を行つた。ガス採取後ビュレットの壁に附着していた食塩水が流下して液面が上昇しこの上昇はガス採取後15分間以上経過しても止まず従つて迅速分析の立場から短時間にガス容積を正確に読取るにはいわゆる残滴補正が必要となる。この補正量はガス採取量、ガス採取に要する時間並びにガス採取後の経過時間によつて異なるから、いまガス採取に 20 秒を要した場合についての補正量を Fig. 1 (d) のガスビュレットについて実験によつて求めると Fig. 2 の如くであつた。

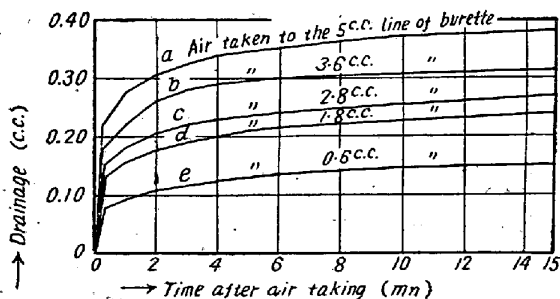


Fig. 2.

同様にガス採取に 2 分, 3 分並びに 3 分 40 秒を要した場合についてそれぞれ Fig. 2 と同様の補正曲線を作成した。これら多数の曲線を用いて一々補正を行うのは煩しいからガス容積はガス採取後 1 分間たつた時に読取るように決めて上の多数の曲線から補正図を作り直すと Fig. 3 の如くになつた。

(3) 硫黄の影響の除去並びに一酸化炭素の酸化: 鋼中の微量炭素定量においては鋼中の硫黄の影響を考慮しなければならないので学振法の備考 2 の硫黄除去法に従いポートの後に酸化鉄アスベストをつめ炭素鋼中の炭素を

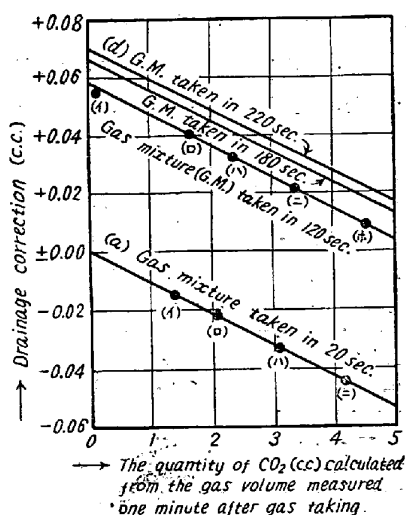


Fig. 3.

定量した結果、炭素量 0.02% の試料では 0.017~0.022%, 0.044% の試料では 0.021~0.023% と標準値より低い結果が得られた。これは燃焼管内の空間が少いため急激な燃焼に際しては酸素量が一時不足して一酸化炭素が生成するためではないかと考え、これを酸化する目的で酸化鉄アスベストの前に白金アスベストを触媒としておいてみた。その結果、1g の白金アスベストを約 15mm の長さにつめたときはややばらついた分析値が得られ屢々標準値より低い値もあつたが 2g を約 30mm の長さにつめたときは略々標準値と一致した分析値が得られ、また硫黄含量が約 0.05% の試料では硫黄の影響も完全に除去されるようであつたから後者の条件を採用することにした。

(4) 混合ガス採取時間の影響: 混合ガスを採取するのに要する時間の影響をしらべるために、炭素鋼 3g をとり Fig. 1 の装置を用いて炭素を定量し Table 1 の如き結果を得た。また混合ガス採取炭素定量後、燃焼管内の試料を取り出すことなく第 2 回、第 3 回の混合ガスを第 1 回の場合と同様にしてとりその中の炭素をそれぞれ定量したので Table 1 に併記した。

Table 1 から混合ガスは 2~3 分間でとればよく、2 分以下ではやや低い値を与え試料の燃焼も不完全であつた。

(5) 装置の検定: 以上までに決定した条件に従つて

Fig. 1 の装置を検定するために分光分析用炭素電極に電流を通じて強熱して不純物を除いたものをすりつぶしその一定量を 0.01mg まで正確にはかれる微量天秤を用いてはかりとり Fig. 1 の装置を用いて炭素を定量し Table 2 の如き結果を得た。

Table 2. Test of apparatus.

C added		C found % on the basis of a 3g sample	Found C% Calc. C% × 100
mg.	% on the basis of a 3g sample		
1.42g	0.0474	0.0479	100.9
0.99g	0.0331	0.0327	99.8
0.59g	0.0198	0.0201	101.5
0.35g	0.0119	0.0125	105.9

Table 2 の実験の結果 0.01~0.05% の炭素を ±0.001% の許容差範囲内で定量できることを認めた。

(6) 分析操作: 以上までに行つた実験の結果、ガス測容法による鉄鋼中の微量炭素定量法の操作を次の如ききめた。

操作: Fig. 1 に示した装置を連結し燃焼管を加熱して管内温度を約 1100°C に上昇しガスビュレット (d) 及び炭酸ガス吸収瓶 (g) 中のガスを除去して溶液を標線の位置まで上昇させコック (h) を閉じておく。

次に空焼きを済まし空実験値を求めてある磁製ポートに試料を採取しこれをピンセットで挟んで燃焼管に移しゴム栓についている石英管を用いてポートを燃焼管内に挿入し直ちに気密に栓をして酸素を通じながら約 2 分間放置する。コック (h) を開き燃焼管内の混合ガスをビュレット (d) に導き 2~3 分間に目盛の最下部近くまで捕集し得るように水準瓶 (f) をほぼ一様の速さで静かに下げる。混合ガス捕集後コック (h) を閉じ 1 分後にガス容積とガス温度をはかる。

次にコック (h), (i) を開いてビュレット (d) 内のガスを炭酸ガス吸収瓶 (g) に送り込んで炭酸ガスを吸収さ

Table 1. Influence of time required for gas taking

Time required for gas taking (sec)	Reading of burette	Mixed gas of first taking			C% after correction	C% in mixed gas of second taking	C% in mixed gas of third taking	Total C%
		Corrections (C%)						
		Drainage correction	Blank of boat	Temp. correc. after CO ₂ gas absorp.				
110	0.0256	+0.0008	-0.0008	+0.0005	0.0259	0.0013	0.0002	0.0274
130	0.0272	"	-0.0003	0	0.0275	0.0005	0	0.0280
150	0.0276	"	-0.0008	"	0.0274	0.0006	0.0002	0.0282
170	0.0275	"	-0.0003	"	0.0278	0.0005	"	0.0285
190	0.0275	+0.0008	"	"	0.0280	0.0006	0	0.0286

せ残留ガスを 20 秒間でピュレット (d) に戻すように水準瓶 (f) をほぼ一様の速さで静かに下げる。1 分後にガス容積とガス温度とをはかり、前にはかつてあるガス容積からの減容積を求め Fig. 3 を用いて残滴補正を行い、さらに炭酸ガス吸収前後の温度差による温度補正を行いボートの空実験値を差引いて炭素量を算出する。

備考 1. 試料採取量は炭素含有量に応じて次の如く採取する。C 0.03% 未満のとき 3g, 0.03~0.05% のとき 2g, 0.05~0.1% のとき 1g.

2. 試料は油類, 手あかが附着せぬようにピンセットを用いて取扱う。また試料はボール箱等に入れておくと紙片が混入して思わぬ正誤差を与えることがある。

3. 磁製ボートは約 1100°C で酸素を通じながら 5 時間空焼きし炉中で冷却しピンセットでデシケータに移して貯える。同時に空焼きしたボート中から 2, 3ヶ選り 1ヶずつ本文の操作に準じて実験を行い平均値を同時に空焼きしたボートの空実験値とする。

4. この方法の所要時間は秤量 1 分, 燃焼 5~6 分, 炭酸ガス吸収 3 分, 計算 2 分, 計 11~12 分であつた。

(7) 実験結果: 上の操作に従つて鉄鋼中の微量炭素を定量した一例を示すと Table 3 の如くであつた。また第 2 回目に採取した混合ガス中の炭素を定量したので, Table 3 に併記した。

Table 3.

Samples	Time required for first gas taking (sec)	C% in mixed gas of first taking	C% in mixed gas of second taking	Total C%	Acidimetric method C%
Carbon Steel A	170	0.0231	0.0005	0.0236	0.021
	180	0.0229	0.0003	0.0232	
	190	0.0232	0.0005	0.0237	
	210	0.0238	0.0003	0.0241	
Carbon Steel B	130	0.0436	0.0006	0.0442	0.043
	140	0.0430	0.0006	0.0436	
	160	0.0405	0.0008	0.0413	
	200	0.0416	0.0003	0.0419	

なお中和滴定法 (第 2 報として近く発表の予定) で定量した値を比較のため Table 3 に併記した。

Table 3 の実験の結果, 本法により鋼中の 0.01~0.05% の炭素を $\pm 0.002\%$ の許容差範囲内で約 12 分以内で定量できることがわかつた。

III. 考 察

以上の実験により本法は分析精度並びに所要時間は炉前分析として適当であることがわかつたが操作において

次の難点が認められた。

1. 各定量毎に各種の補正を行わねばならない。各補正値の範囲を調べると Table 4 の如くである。このう

Table 4 Corrections

Corrections	cc of CO ₂ volume	C% for 3g of sample
Drainage correction	+0.035 ~+0.055	+0.0006 ~+0.0009
Temp. correction	± 0.028 ~ ± 0.056	± 0.0005 ~ ± 0.0009
Blank of boat	-0.02 ~-0.05	-0.0003 ~-0.0008

ち残滴補正は前の操作に従つて炭酸ガス量が 1~2cc となるように試料採取量を決め, 混合ガスを 2~3 分間で 63~64cc の一定量をとるようすれば残滴補正値が +0.035~+0.055cc となるから常に +0.045cc の値を補正に使うと Fig. 3 を使つて一々残滴補正値を決めなくとも誤差 ± 0.010 cc 以内で炭素の定量が可能となり, 幾分手間を省くことができる。

2. 混合ガス採取時水準瓶 (f) をほぼ一様の速さで下げるようにしないと残滴補正値が違つてくるが, 試料の燃焼によつて燃焼管内の圧力が急激に変化するの (f) を一様の速さで下げるには可成りの注意を要する。また炭酸ガス吸収後の残留ガスは丁度 20 秒間でピュレット (d) に戻し, ガス容積の測定は常にガス採取後丁度 1 分たつてから行う等各操作を正しく一定時間で行わねばならない。

炉前分析法としては以上の二点は可成りの難点となりこのガス測容法は実用困難ではないかと考えられたのでさらに中和滴定法を検討した結果後の方が適当であることがわかつたからこのガス測容法は炉前分析法としては実用化しなかつた。なお中和滴定法の研究経過は第 2 報として別に発表する。

IV. 総 括

(1) 鉄鋼中の微量 (0.05% 以下) 炭素の定量が必要となつたので学振法 (ガス容量法) の装置をこれに適するよう改造して, ガスピュレットを 350cc から 60cc に, ピュレットの目盛を 0.1cc 刻みから 0.02cc 刻みに改め, また燃焼管内の空間を 50cc となるようにした。

(2) ガス容積を正確迅速に測定するためには残滴補正と水酸化カリウム溶液による炭酸ガス吸収前後のガス温度の補正が必要であるので, このため便利な補正図を作つた。

(3) 上に得た装置を用いて鉄鋼中の 0.01~0.05% の炭素を定量した結果 $\pm 0.002\%$ の精度で約 12 分間で定量できることを認めた。しかしこの方法では毎回ガス量測定後に残滴並びに温度補正が必要であつた。

(昭和 29 年 12 月寄稿)

文 献

- 1) 臨時日本標準規格, 第 349 号 (昭和 18 年 9 月決定)
- 2) 和田猪三郎, 石井頼三, 原 信: 理化学研究所彙報, **23**, (昭和 21 年), 647
- 3) *Lundell, Hoffman, Bright*: Chem. Anal. Iron Steel, (1946), 172
俵国一監修: 鉄鋼化学分析全書, 下巻, (昭和 27 年), 39
外村徳三, 兼子誠: 学振報告, 19 委 1385, (昭和 19 年 6 月)
三本木貢治, 森田重明: 日本金属学会分科会報告 第 V 輯 C, (昭和 27 年)
- 4) *P. Agassant, J. L. Andrieux*: Bull. Soc. Chem. France, (1950), 253. Chem. abst., **44** (1950) 7712
- 5) *E. L. Bennet, J. H. Harley, R. M. Fowler*; Anal. Chem., **22**, (1950), 445
K. Gardner, W. J. Rowland: Analyst, **75**, (1950), 173
- 6) *T. D. Yensen*: Tran. Am. Electrochem. Soc., **37**, (1920), 227
N. A. Ziealer: *ibid.*, **56.**, (1929), 231
- 7) *W. M. Murray. S. E. Q. Ashley*: Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **16** (1944), 242
W. M. Murray, L. W. Niedrach: *ibid.*, **16**, (1944), 248
S. K. Stanley, T. D. Yensen: *ibid.*, **17** (1945), 699
J. J. Naughton, H. H. Uhlig: Anal. Chem., **20**, (1948), 77
河上益夫, 染野 檀: 日本金属学会誌, **16** (昭和 27 年), No. 1, 35
中山竜夫: 鉄と鋼, **38**, (昭和 27 年), No. 1, 188
- 8) *Peg Enghag*: Jernkontorettes Ann., **136**, (1952), 113. Chem. Abst., **46**, (1952), 8571
- 9) 日本学術振興会編: 鉄鋼迅速分析法, 改版, (昭和 24 年), 11

—特殊鋼の思い出—

金子 恭 輔

特殊鋼は多分英国のハンツマンによつて始めて造られ独乙の Krupp 社が大成したように思われます。そして電気炉は 1900 年仏国のエルー博士がこれを始めたようです。Krupp 社では 1900 年 Crucible furnace で沢山の「ルツボ」を入れて造つて兵器その他の製造をせられたのである。我が国においては呉の海軍工廠が始めて特殊鋼を造つて居りましたが、その当時は特種鋼と書いたものです。その後官営八幡製鉄所においても「ルツボ」鋼を造りやはり特種鋼と称して居りました。その後渡辺三郎博士が日本特殊鋼株式会社を設立せられ会社の御意見で特殊鋼なる字が出来ました。Special Steel を直訳すれば特種鋼が正しいかも知れませんが私は今日の日本語となつた特殊鋼に満足賛成してをります。

その後特殊鋼の製造が電気炉で作業される様になり、電気炉も始めは「アーク」炉でしたが低周波とか高周波等優秀炉を用いるようになりました。そして特殊鋼製造の原料たる「フェロアロイ」は独乙から輸入されましたが Ferrotungsten の原料たる重石鉱は我が国より独乙へ輸出して居つた時代もあつたのです。終りにこんな経路をもつた我が国の特殊鋼は将来各位の御研究で世界一の製品を造るよう御努力をお願いします。なお一言附記しますが米国においては特殊鋼の代用品として炭素鋼の精密なる研究をして炭素鋼に入れ替えんとの試みもあります。

本稿は日本特殊鋼大河原社長殿より種々御教示を得、訂稿致しましたことを記し誠意を表します。