

ミンであるともいい切れない。しかし他に適当な方法がない現在、酸溶解滴定法は不偏的であり絶対的なことが分る迄の便法としては十分有効な方法と考えられる。

c. H. Kempf u. K. Abresch の述べているように、鋼試料でも分解に塩酸を用いると稀硫酸を用いる場合よりも僅かではあるが常に低い値の得られることは著者等も屢々経験することである。しかしその原因の大部分は硫酸中には屢々微量のアンモニウム塩以外の窒素化合物が入っているから、その空実験値の補正が完全でなかつたことにあるのではないかと思う。以上の点を注意すれば塩酸と硫酸の使用の差は殆んど認められない。

IV. 結 論

各種アミンについてその性質を調べた結果、鋼および鉄試料を酸で分解中もしアミンを生ずれば滴定法では影響がなく比色法では低値を与えることが分つた。実際試料について滴定法と比色法の定量値を比較した結果、低炭素鋼の場合は両法よく一致するが、鉄鉄では比色法が約一割低値を与える。即ち残渣中の窒素は両法よく一致するが、稀酸溶解部の窒素は比色法では滴定法よりかなり低い。

従つて低炭素鋼の場合には問題はないが、鉄鉄の場合その窒素をネスラー試薬を用いる比色法で定量するのは問題がある。

(84) 硫酸法に於ける炭素鋼線材の黒色残渣について (IV)

(1000°C, 1350°C の水素焼鈍を施した試料について)

On the Brack Residue in Treating Carbon Steel by Warm H₂SO₄-method (IV)

(In the cases of samples annealed in hydrogen gas at 1000°C and 1350°C)

Akiyue Kinuchi.

日本針布株式会社

木 内 昭 季

I. 緒 言

著者は先に硫酸法における炭素鋼線材の黒色残渣について第1¹⁾, 第2²⁾, 第3報を報告し、更に非金属介在物電解法³⁾, における電解残渣についても研究し報告してきたが、然しこの研究の結果線材を如何に熱処理すれば線材中の残渣量が減少し、性質が多少なり共スエー

ン線材に近づく得るか検討する必要が生じてきた。近來金属材料の熱処理方面に水素が盛んに利用される様になつてきたので、これを応用してみた。長時間水素焼鈍処理を行う事により、(1) 鋼中の炭素は甚だ脱炭を受ける事が多くの研究⁴⁾によつて知られているが、本実験においては同時に黒色残渣量も脱炭に伴つて減少するような傾向が見られた。(2) 鋼中の Si, Mn, P, S, Ni, Cu, N, Fe, C, 元素についても水素焼鈍処理によつて如何に変化するか検討した。本報はこれらの実験結果の報告である。

II. 黒色残渣量の測定及び結果

1. 試料

試料は第1, 第2, 並びに非金属介在物電解法と同じ、即ち C 0.5~0.6%, Mn 0.66~0.83%, Si 0.17~0.39%, P 0.011~0.042%, S 0.004~0.027%, Ni 0.00~0.11%, Cr 0.01~0.08%, 形状は 5.5m/m Rod の鋼片を用いた。この Rod 鋼片の表面を研磨し、錆を除去した後、水素炉中に入れ、炉内温度分布 1000°C に保つ焼鈍と、1350°C に保つ焼鈍とを行つた。炉中における保持時間は 5~12時間してから炉冷した鋼片を本実験試料とした。試料は旋盤にて細粉としたものである。

2. 実験方法

A. 実験装置

鋼片の水素焼鈍装置は一般に使用されている型式である。即ち水素発生装置、ニクロム炉 (中に白金アスベスト), 冷却器, 濃硫酸によるガス洗滌塔, KOH 塔, 筒並びに水素炉 (エレマ炉) と順次連結したものである。水素焼鈍処理の終つた試料の酸溶解, 残渣分離の総て第2報の装置を用いた。

B. 測定方法

測定方法は前報に準じて行つた。即ち細粉試料 10g を 500cc 円錐フラスコに秤取し、硫酸 (1+5) を 100cc 加え導管附ゴム栓にて完全に空気を遮断し、90°C 温浴中にて分解した。分解が終つたならば分解の際発生した水素を試料溶解フラスコ内にフラスコを冷却しながら逆流せしめ酸化を防いだ。液温が 50°C に降下したならばできるだけ急速に重量既知の No 5 A 濾紙を用いて濾過した。次に残渣洗滌, 真空加熱乾燥, 秤量並びに残渣量算出は第2報に準じて行つた。

3. 実験結果および考察

A. 温度 1000°C における脱炭量の%と残渣量の%との関係について上述の方法によつて得られた結果をまとめて見ると 1000°C の熱処理の場合は Table 1. の如

Table 1.

The names of samples	The carbon contents (%)				The quantities of black residues produced in treating by warm H ₂ SO ₄ -method [mentioned as in (2)]				
	In the samples	after annealing in 2 hours	after annealing in 6 hours	after annealing in 12 hours	By the method as mentioned (1)	By the method as mentioned (2)	after annealing in 2 hours	after annealing in 6 hours	after annealing in 12 hours
C	0.56	0.42	0.26	0.19	1.96	1.61	—	1.48	1.48
D	0.62	0.38	0.25	0.15	1.04	0.89	0.88	0.84	0.76
E	0.59	0.39	0.27	0.18	1.10	2.85	0.73	0.69	0.64
G	0.60	0.41	0.30	0.24	1.74	1.66	1.45	1.36	1.31
H	0.54	0.40	0.26	0.17	2.28	2.26	2.18	1.77	1.52

Table 2.

The names of samples	The carbon contents			The quantities of black residues produced in treating by warm H ₂ SO ₄ -method [mentioned as in (2)]		
	In the samples	after annealing in 5 hours	after annealing in 10 hours	By the method as mentioned in (2)	after annealing in 5 hours	after annealing in 10 hours
C	0.56	0.31	0.23	1.61	1.15	0.99
D	0.62	0.31	0.27	0.89	0.70	0.64
E	0.39	0.35	0.28	0.85	0.66	0.62
G	0.60	0.42	0.31	1.66	1.31	1.01
H	0.54	0.34	0.28	2.26	1.76	1.36

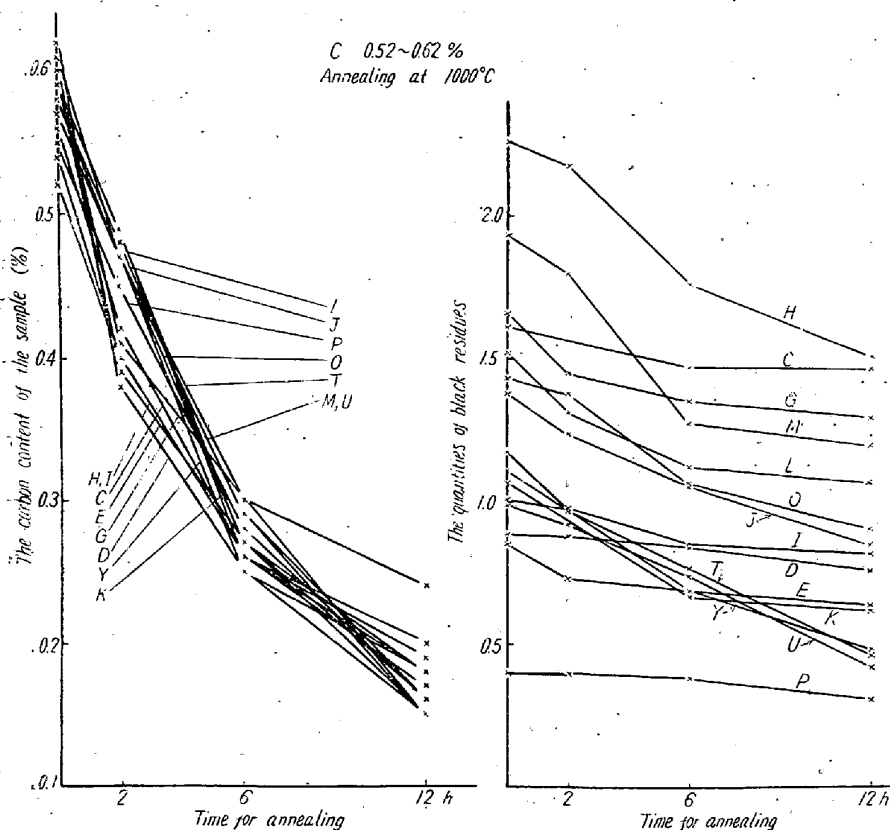


Fig. 1 The relation between the decarburization and the quantities of black residues of steels annealed in H₂-gas.

くなくなった。これを図示するとFig. 1の如くなる。

1000°C の熱処理において同一試料についての黒色残渣量は脱炭と同時に減少した。本実験においても持田氏の報告の如く高炭素 (60°C) の場合は脱炭減量が甚だしかつた。Fig. 1に見られる如く 0.6% C の時には脱炭が急速であつたが、脱炭が順次行はれ、約 0.4% C になると脱炭率は減少したが、高炭素→低炭素に移る迄残渣減量には甚だしい減少は見られなかつたが、少しは減少した。従つて黒色残渣量が炭化物にも影響している事が判つた。なおこの H₂ 処理 Rod の残渣量をスウェーデン材と比較する時、スウェーデン材の水素焼鈍しないものより多いので、今後に多くの問題が潜んでいる様に考えられた。

B. 同様にして 1350°C の水素炉中における Rod 鋼片 5 時間焼鈍保持、並びに 10 時間焼鈍については

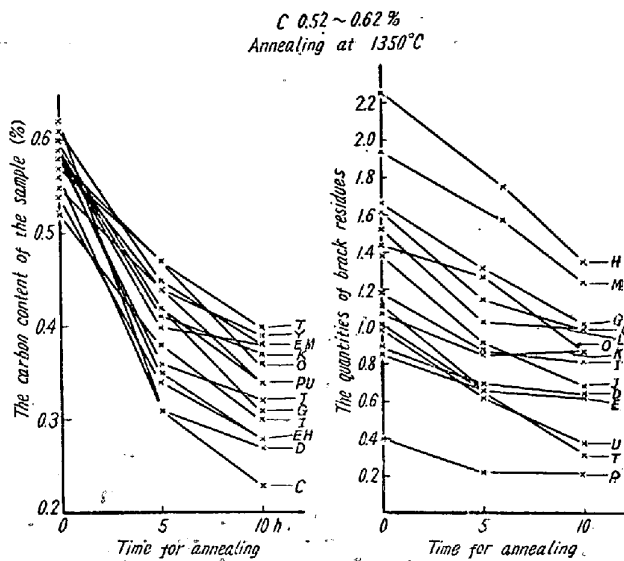


Fig. 2 The relation between the decarburization and the quantities of black residues of steels annealed in H₂-gas.

Table. 2 の如くなり、これを図示すれば Fig. 2 の如くなる。

この場合 1350°C の方が 1000°C に比して脱炭を多く受けなかつたにも拘らず黒色残渣量は少しだけ多く減少した。

* Table 1. の硫酸法 (2) の黒色残渣量が硫酸法 (1) より少いのは空気中の酸素の酸化を受けなかつた事による。従つて硫酸法 (1) のものは既に暗赤色迄に酸化が進んでいるものもあり空気中での露出時間が長いので 3 価の鉄の生成の増量も考えられ、事実硫酸法 (2) でも述べた如く硫酸法 (1) の方が少いのである。

III. 結 言

1. 黒色残渣量は Rod の脱炭と共に減少した。また 1350°C の焼鈍の方が 1000°C の方より多く減少した。
2. H₂ 焼鈍 Rod の上層部、中間層部、中心部の何れも黒色残渣量並びに炭素量には大きな差はなかつた。
3. Rod は水素焼鈍した方が黒色残渣の析出量がスエーデン材のそれに少しだけ近ずいた。
4. 水素焼鈍 Rod 鋼片より得られた黒色残渣の化学成分についても調べた。

文 献

- 1) 木内: 鉄と鋼 38 年 第 9 号 44~49.
- 2) 木内: 鉄と鋼 39 年 第 2 号 123~128.
- 3) 木内: 鉄と鋼 38 年 第 10 号 187~188.
- 4) 木内: 鉄と鋼 40 年 第 2 号 120~125.
- 5) 持田: 鉄と鋼 27 年 第 4 号 260~266.

(85) 分光分析の精度向上について (I)

(熔鋼試料)

On the Elevation of Accuracy for Spectrographic Analysis

(Samples of Molten steel)

Takanori Suzuki et alius.

株式会社日本製鋼所室蘭製作所研究課

前川 静 弥

○鈴木 孝 範

I. 緒 言

定量分光分析の鉄鋼への応用は中型分光器より大型或いはカントメーターに移行しつつある。中型は大型或いはカントメーターに比し、分解能、分散度ともに小さく鉄鋼の様に複雑な輝線を示すものにおいては、若干の影響がありその分析条件に制約を受けることがある。また試料の採取、調製、発光条件、乾板の品質、およびその処理方法更に測光時の誤差等精度を左右する因子が存在し、化学分析に比し巨大誤差の頻度も多く信頼性に欠ける傾向がある。従つて分光分析は日常作業分析に適用されているが、対外的な検定分析、或いは審判分析等に使用されることなく、社内における Check analysis の域を脱していない。然し分光分析は化学分析に比して経済的で少人数にて大量の試料を処理でき、乾板の保存により再測定が常に可能であり種々有効な点があることは衆知の通りで、これが広範囲に亘り活用されるためには、分析精度の向上を図り信頼性を増すことがまず必要である。筆者等が現在行つている分光分析は Pin 試料と平面試料との 2 種であるが、Pin 試料に Si および Mn の巨大誤差を生ずることが多くその原因追及のため試料採取法の再検討を実施した。その結果 Pin 試料は母材の分析値と必ずしも一致せず、一方平面試料採取用金型を一部改良することによつて実用的で然も Pin 試料に優ることが判つたのでその結果の概要を取纏めて報告する。

II. 検 索 実 験

(1) Pin 試料の分光精度

日常作業分析として熔鋼試料を化学分析と平行して Pin 試料によつて分光分析を行つているが、そのうちある区間の Si、および Mn の分光値について化学分析値を正値として偏差率を求めた結果、Si 6.56%、Mn 5.32%、でその相関図を Fig. 1 および Fig. 2 に示す。