

Table 1

	Usual method	Rapid method			C	Si	Mn	P	S	Cu	Cr	Ni
Cu	0.17 0.20	0.18	0.17	0.17	0.20 0.53	0.30 0.27	0.55 0.70	0.015 0.011	0.006 0.012	0.17 0.20	0.08 0.07	
Ni	0.08 0.13 0.53 0.10	0.09	0.11	0.08	0.20 2.69 0.08 0.21	0.30 0.48 0.19 0.16	0.55 0.30 0.36 0.43	0.015 0.440 0.007 0.012	0.006 0.165 0.007 0.036	0.17 0.17	0.13 0.53	0.09 0.14
Mo	0.26	0.27	0.26	0.27	0.16	0.38	0.71	0.013	0.013	0.013	1.06	0.27

勿論 KMnO_4 ・尿素・ NaNO_2 等による完全な酸化操作を省略するので止むを得ない結果であるが、精度向上にはなお更に検討の余地がある。本法では一応次の諸条件で操作してほぼ実際に使用可能の検量曲線を求める事ができた。即ち i) 分液採取後、試薬添加前に 40~60 cc に稀めると再現性がよい。なお 20 cc の分取で 100 cc に稀めた時は 0.15 N になっている。ii) 発色後 1 mn 放置して HF を添加する。Diphenyl Carbazid 添加後直ちに HF 添加の時はやや低値を示す。iii) 4% HF 10 cc 添加も JIS 法同様必要である。5~15 cc の添加で呈色は安定であるが全く添加せぬ時は呈色値が低くかつ時間経過と共に甚しく褪色する。iv) 試料溶液を稀めて煮沸し Cl^- を除く操作は省略する。溶液を約 50 cc に稀め 3 mn 煮沸し冷後同様の発色操作を行つた結果は煮沸を行わぬ場合と比べて何ら良結果を認められなかつた。v) Cr 含有%の比較的低い場合 (0.20%以下) では Diphenyl Carbazid による発色測定が良好であるが、高い場合 (0.5~1%) では $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ の黄色を試料溶液のまま測定検量する事ができる。場合により適宜液槽の厚さを変更する等の処置を行うものとする。vi) 本法による Cr-Diphenyl Carbazid の色調も、JIS 法と全く同様の吸収波長曲線を示した。

(D) Mo : 0.5% Mo 以下の試料について検討した。i) 分液した溶液には $\text{H}_2\text{SO}_4(1+3)$ 15 cc を添加して酸濃度を調節した。ii) 呈色液の褪色防止のための HClO_4 は別に添加の必要がない。20 cc の分液採取で HClO_4 (15%) として約 8 cc 残存する。iii) この色調は 50 cc に稀めてから 10 mn の放置後測定する。約 7 mn ではほぼ安定した色調となり 30 mn 経過後も褪色が認められなかつた。iv) クロム鋼 (Cr 1%) の場合でも容易に溶解して逐次処理が簡便である。(JIS 法では磷酸を含む混酸白煙を繰返す必要がある) v) Mo-CNS の色調は JIS 法による場合と同様の吸収波長曲線を示した。

IV. 実際試料に就いて定量結果

Ni についてはほぼ JIS 法同様であるので省略し、Cu, Cr, Mo について実際試料を定量した。その結果 Cu, Mo にあつては JIS 法と同様の精度で定量可能で、Cr においてもやや精度が低い程度で応用できるものと認められる。なお特殊元素の相互の影響を検討する事と相俟つて一層精度の向上が望めるものである。

Table 1 に実際試料の定量結果の一部を示す。

V. 結 言

JIS 法に制定された Ni, Cu, Cr, Mo の吸光光度法を応用し、これに準拠して 1 回の試料採取でできる試料溶液から逐次分液採取する事により、夫々の比色分析を行うべく検討した。その結果 JIS 法による分析値と比較してほぼ変わりなく良好な成績を収める事ができた。

この処理で実際製鋼工場における迅速方法として、種々雑多に亘る屑鉄試料の成分判定の場合、或いは溶解中鋼浴試料の場合、更に炭素鋼において規格外成分の検量の場合等に一層簡便に量産化的試料処理が可能となり、品質管理、向上の面に有効に應用する事ができる。なお特殊鋼、特に W, V 等を含む試料等についてはまだ多くの検討の余地がある。これ等に関しては別に報告する予定である。

(114) 鉄鋼中微量炭素の精密定量法の研究

(Precise Determination of Small Amounts of Carbon in Iron and Steel)

Toyosuke Tanoue, et alius.

住友金属工業株式会社鋼管製造所

工〇田 上 豊 助

松 葉 宗 三

I. 緒 言

不銹鋼の製造に伴つて、鋼中の微量炭素を精密に定量

することが必要となり、従来採用してきた JIS の容量法では分析精度が低いので凝縮気化法による精密定量法の研究を行った。

II. 装 置

1. 原 理

分析法の原理は試料の燃焼によつて生じた炭酸ガスを液体窒素によつて固化捕捉し、これを真空の既知容積内に気化させ、その圧力を測定する方法である。

2. 装 置

装置の配列を Fig. 1 (図省略、会場で掲示) に示す。酸素の洗滌装置、試料燃焼管、燃焼ガスの酸化および洗滌装置、炭酸ガスの冷却捕集管、ガスビュレットおよび真空ポンプより成る。

酸素洗滌装置……試料の燃焼に使用する酸素中の炭酸ガス、水蒸気等を除去するため濃硫酸洗滌瓶 2 個、五酸化磷洗滌塔 2 個、固形苛性ソーダ洗滌塔 1 個を配列した。各洗滌器間およびそれと試料燃焼管との間の連結は始めゴム管を使用した。ゴム管自体より可成りのガスが発生することが判つたのでガラス管およびビニール管に取替えた。

試料燃焼管……高アルミナ管を使用した。始め両端の密栓にはゴム栓を使用した。ガスの発生が認められたので硬質ガラスの磨合せキャップを用い酸素の入口側はシリコングリース、出口側はワックスで気密連結した。燃焼管の両端部には水冷ゴム管を巻いて冷却した。試料の出し入れの際、燃焼管中に空気が侵入すると空気中の炭酸ガスが試料の燃焼ガス中の炭酸ガスと共に捕捉定量されるので、これを防ぐため侵入した空気を酸素で完全に置換した後、試料ポートを高温部へ磁石により移動させるようにした。

燃焼ガスの酸化および洗滌装置……400°C に加熱した白金線および酸化銅を充填した U 字管およびクロム酸および五酸化磷管により、不完全燃焼の一酸化炭素の酸化および試料中の硫黄および水素の燃焼ガスを捕捉するようにした。

CO₂ の分離捕集管……炭酸ガスを酸素より分離捕集するには液体窒素の冷却管を使用した。硬質ガラス製の内径 4 mm の 4 巻の螺旋管を液体窒素中に浸漬させて炭酸ガスを凝縮捕捉する。常圧の下でガスを通過させると冷却管中に液体酸素が生成するのでコック (5) を調節することにより冷却管部は約 20 mmHg の低圧でガスが通過するようにしている。

CO₂ の定量装置……捕集した炭酸ガスは冷却管、ガス

溜およびガスビュレットの部分に気化させる。ガス溜の容積は冷却管の温度誤差およびビュレットの目盛間隔を考慮して 200cc とした。ビュレットの目盛の起点は Fig. 1 に示す如く 4 ケ所に設定し①は真空度を測定するもので試料の定量の際には③および④を使用する。試料採取量 1 g の場合に C 0.01% に相当する炭酸ガス量を 0°C で③の目盛では 37.3 mm の目盛間隔で④の目盛では 18.7 mm の間隔で測定することができる。試料 1 g の場合③の目盛は C 0.08% 迄、④の目盛は C 0.16% 迄使用することができる。目盛の読みとガス量との関係は既知量の電解水素を装置内に入れて設定した。

排気ポンプ……定量装置の排気は硝子製一段拡散ポンプによつて行い、酸素流通の際は油廻転ポンプのみを使用する。

III. 分 析 操 作

コック③以後の部分は予めコック④を通して拡散ポンプで排気しておく。試料ポートを燃焼管の低温部へ挿入した後、コック①、②を開いて酸素を (500 cc/min) 流し燃焼管の空気を除去する。コック②を閉じ③を開き、コック⑤を通して酸素を流す。冷却管を液体窒素に浸す。磁石により試料ポートを高温部 (1200°C) へ移動させる。7 分後コック③、⑤を閉じ⑥、④を開き③以後の部分を完全に排気する。④を閉じて液体窒素を冷却管より離す。ガス圧を測定し、下式により炭素量を計算する。

$$C\% = \frac{K \times (\text{水銀柱の読み (mm)})}{\text{試料重量 (g)} \times (273 + t \text{ (}^\circ\text{C)})}$$

K: 目盛③……0.732, 目盛④……1.457

(酸素を流通している間はコック①の先のバイパスより少量の酸素を逃がすようにコック②または③を調節し燃焼管内が低圧にならないようにする)

IV. 分 析 所 要 時 間

分析の各操作に要する時間は次の通りである。

- | | |
|-------------|------|
| 1. 試料装入 | 1 mn |
| 2. 空気除去 | 7 " |
| 3. 冷却管冷却 | 1 " |
| 4. 試料燃焼酸素流通 | 7 " |
| 5. 排 気 | 1 " |
| 6. 炭酸ガス気化 | 2 " |
| 7. ガス量測定 | 2 " |
| 8. 排 気 | 2 " |

合計 23 mn

分析には 23 分を要する。次の試料の 1 および 2 の操

作は前の試料の5乃至8の操作の間に重複して実施できるので連続して試料を分析する際には2個目以後の試料は15分で分析することができる。

V. 空実験値

空実験値の測定例を Table 1 に示す。酸素および常温装置のブランクは少い。燃焼管を 1200°C の作業状態迄温度を上げた場合にはブランクは増加する。Table 1 の数値は燃焼管を新品と取替後 2~10 日間の測定値であるが、日数を経るに従つて減少し、取替後 7 日以後は 0.04 cc 位に殆んど安定し、分析誤差のバラッキにおよぼす影響は小さいようである。1 および 2 のブランクは始め装置部品をゴム管、ゴム栓で連結していた際は極めて大であつた。2 のブランクにポートを加えた場合ブランクは更に増加する。ポートは 1400°C で 1 時間空气中で焼いたものを使用しているが、加熱処理の機会毎或いは処理後の放置時間等により、また個々のポート間にも可成りの差が認められ、分析値のバラッキに影響する大きな因子であると考えられる。現在毎日試料の分析前に同一機会に加熱処理したポートのブランクを測定してそのブランクを決定している。坩を燃焼管に装入する際、燃焼管内に空気が侵入するが、侵入した空気を除去せずにそのまま分析した場合は空気中に含まれる炭酸ガスが捕捉されるためブランクは大となる。かかる操作を行つた場合には 0.04~0.1 cc ブランクが高くなり測定値のバラッキも大となるので燃焼管中の空気を酸素で除去した後燃焼管の装入口の低温部に入れたポートを外部より磁石で高温部へ移動させるようにした。

Table 1. Blank.

Item	CO ₂ cc	C% correspond to 1 g sample
1 Oxygen + apparatus at room temp.	0.007~0.009	0.0004~0.0005
2 Oxygen + apparatus at high temp.	0.037~0.069	0.0020~0.0037
3 Oxygen + apparatus at high + Boot	0.041~0.103	0.0022~0.0055

Remarks: Oxygen blow amount.....50 cc/mn
Time interval8 mn

VI. 燃焼補助材

不銹鋼の分析試料は単独では完全に燃焼酸化させることは困難であるため、燃焼補助材として錫、銅、純鉄等

が使用されている。これらの炭素含有量を分析した結果を Table 2 に示す。錫は殆んど炭素を含有せず、不銹鋼試料に 1:1 混合した場合には燃焼残渣は平滑である。1:2 混合した場合は錫の酸化物が過剰で平滑でない。銅の場合も試料の燃焼状態はよい。電解鉄は C 含有量が高く燃焼状態も錫銅に比してよくない。錫 1:1 の混合が最も適当であると思われる。

Table 2. Carbon contents of additional materials for accelerating combustion

	Tin	Electrolytic copper	Electrolytic iron
1	0.0002	0.0078	0.009 ⁰
2	0	0.007 ¹	0.009 ²
3	0	0.007 ⁸	0.008 ²
4	-0.0002	0.008 ¹	0.008 ⁵
Mean	0	0.007 ⁷	0.008 ⁷

VII. 標準試料の分析結果

ガス量を測定するピュレットの目盛のガス量換算数値は種々の既知量の電解水素を装置内に導入して決定したが、これを使用した場合の分析値の絶対値の信頼性を確めるため、National Bureau of Standards および関西分析研究会の標準試料 5 種類を分析した。その結果を Table 3 (表省略、会場で掲示) に示す。試料 101 d 以外、炭素含有量の低い標準試料の持合せが無かつたので炭素量の高い試料を 0.1~0.5 g 秤量して分析したが、関西分析研究会の No. 2 中炭素鋼試料の分析値が若干高目であつたが、他の試料は指定標準値とよく一致した結果が得られ分析値の絶対値の信頼性が確認された。

VIII. 分析誤差の検討

分析値の再現性を当所製の不銹鋼および極低炭素鋼について検討した結果を Table 4 (表省略、会場で掲示) に示す。各試料共分析値の平均値よりの最大および最小偏差は ±0.001% 以下で、本装置によれば低炭素鋼を精密に定量し得ることを確認した。更に精度を高める上にはポートの材質および加熱処理法の検討が最も大きな問題と考えられる。

IX. 結論

鋼中の微量炭素を精密に定量するため、炭酸ガスを低圧の下で液体窒素により捕捉し、微量ガスをマクロード型のピュレットにより測定する方法について試験した。その結果 C 0.08% 以下の鋼の炭素含有量を ±0.001% 以下の誤差範囲で測定し得る方法を確認した。精度を上

げ得た理由としては、

1. 0.01% C を 37 mm の目盛間隔で測定し得るピュレットを使用したこと。
2. その結果各種のブランクの影響因子が定量的に把握されその減少を計り得たこと。
3. 液体窒素による炭酸ガスの完全捕集が可能であること。
4. 500 cc/mn 7 mn の多量の酸素流通により試料の完全燃焼を可能にしたこと。

等が挙げられるものと思う。

文 献

- 1) 中山竜夫: 鉄と鋼, 38, (昭和 27 年) No. 1, 188
- 2) 池上卓穂: 鉄と鋼, 41, (昭和 30 年) No. 5, 531
- 3) T. Heczko: Archiv, Eisenhüttenwesen, 1954, 9/10

(115) P. H. 測定による鉍滓塩基度決定法の一考察

(A Study on Basicity Estimation by P. H. of Aqueous Extracts of Slags)

K. Sawamura.

九州工業大学 沢村 企好

鉍滓を粉末にし水中で振盪して得られる溶出液の P. H. 値を測定し、その値から鉍滓の塩基度を測定しようとする試みは、方法がすこぶる簡単であり、しかも測定値と塩基度との間に幾分の相関関係が認められることからして、各所の工場で試験されつつある。所でこれは関係する要因がすこぶる複雑で、溶出する操作がその精度に関係するが、操作を同様にしてもなお値の変動するのを見ると根本的な所に原因がありそうに思われる。現在迄この方法に対し理論的な批判を加えたものに Pierre の報文がある。Pierre によれば溶出液の P. H. 値は凝固鉍滓を作る matrix 中の珪酸カルシウムの加水分解によるのであつて、加水分解により最も高い P. H. 値を示す構成物の性質と量によつて定まるといふ。併し珪酸カルシウム以外の共存構成物によりこの加水分解が影響されないか、またそれ等により珪酸カルシウムが他の構成物に変化しないか等考えられる。

そこで筆者は最も単純な CaO-SiO₂ 系より初めて、これに鉍滓中で比較的含有量の多い MnO, FeO, MgO 等を加え、珪酸カルシウムの P. H. 値の変化を調べ最も変動の多い成分を求めようとした。

試料の調製にあたり用いた原料は全て市販の試薬で、特に CaO の原料には炭酸カルシウムを使用した。珪酸は予め 1350°C にやき、またすべて各原料は長時間 110°C のバス内で乾燥しておく、後に示す各試料の割合に試薬を精秤し、これをよく混和した。この調合物はその中から数ヶの試料をとり SiO₂ を定量し均一になつた事をたしかめた。FeO, MnO は夫々硫酸第一鉄および MnO₂ より調製したものをを用いた。かくて混合せる原料調合物に水を加えてよく練り、金型を以つて外径 15 mm 内径 4 mm, 高さ約 15 mm の塊をプレスして成形する。これを 70°C に徐々に乾燥する。乾燥後焼成するのであるが、炉には高周波電気炉の炉体に黒鉛管を入れ、その内側にアランダム耐火管を入れて焼成温度を調節できるようにした。試料はマグネシヤ坩堝の破片で支へ、すべて 1300°C 迄は 3 時間位かけて昇温する。焼成温度は調合割合で異なり、例えば 3CaO·SiO₂ のものは 1800°C 位に 2 時間、2CaO·SiO₂ のものは 1700°C 位に 1 時間半、3CaO·2SiO₂ は 1470°C 位に 1 時間、CaO·SiO₂ は 1540°C 位に 1 時間加熱した。なおこれ等に MnO·FeO 或いは MgO を加えたものは夫々熔融しない様適當な温度、時間をえらんだ。なお冷却の方法によつては CaO の高いものは粉状化するので、氷で冷したトタン板容器中に手早く入れて急冷し、崩壊を防止した。これで大体満足な試料が得られる。

次に各試料を粉碎し、100 メッシュ以下とし、その内から 0.5 g を三角フラスコに秤取し蒸留水 100 cc を加えて 1 分間煮沸後室温に冷却し 30 分間振盪機にて振盪する。静置後乾燥濾紙にて濾過し、硝子電極 P. H. 計にて P. H. を測定する。結果は次に示す通りである。

Binary system		MnO 5% add.	MnO 10% add.	FeO 10% add.	MnO 10% FeO 20% MgO 10% add.
CaO·SiO ₂	10.7	10.2 ₅	10.2 ₅	10.2	10.0 ₅
3CaO·2SiO ₂	11.0	10.9	11.2 ₅	11.8 ₅	10.4
2CaO·SiO ₂	11.4 ₅	12.2	12.2	11.6	不定 (9.5 ~ 11 位)
3CaO·SiO ₂	12.2	12.9	13.0 ₅	13.5	12.9 ₅

Fig. 1 はその結果を示す。これを見ると 2 元系では溶出液の P. H. は塩基度に直線的に変化している。それ故 CaO-SiO₂ のみの 2 元系であれば応用できそうである。併し MnO が加わると様子が変わつてきて、塩基度 1 位の所では 2 元系より P. H. 値が低い、塩基度が高くなると 2 元系より高くなつていく。これは MnO 5% でも Mn 10% でも同じ傾向をもつている。故にこの