

Table 1. Mullite content.

Sample number	Calculated (%)	Experimental result (%)	Ratio
No. 1	38.8	28	0.73
No. 2	39.4	24	0.61
No. 3	37.7	24	0.63
No. 4	79.5	46	0.57
No. 5	47.9	34	0.71
No. 6	37.9	23	0.59

Table 2. Porosity of porcelain boats.

Sample	Porosity
No. 1	0.04
2	0.02
3	0.02
4	24.29
5	19.93
6	0.015

Table 3. Issued acid per one solid acid.

Sample number	Heating hours (h)	Volatilized acid	
		0.01 N (ml)	0.0005 N (ml)
No. 1	2	—	0.53
No. 2	2	—	0.60
No. 3	0.5	—	2.63
No. 4	32	16.29	—
No. 5	1	0.44	—

て冷却し、エリス乳鉢で粉碎した後、メノウ乳鉢で充分細かくすりつぶし、粉末を白金ボートに入れて再び酸素気流中で揮発酸を定量して見ると、Table 4 に示すごとく、意外に多量の揮発酸が出るのである。これはボートの内部に硫黄が残っており、ボートのまゝで空焼しても除く事が出来ないためであると考えられる。また、このときの揮発酸量と、粉の表面積を比較してみると、磁器質ボートでは、揮発酸量が表面積に大略比例していることがわかる。このことも、空焼によつて表面の硫黄のみが酸化されるのであることがわかる。

Table 4. Issued acid from powder of prefired boat.

	Heating time (h)	Volatilized acid	
		0.01 N (ml)	0.0005 N (ml)
No. 1	8	2.23	—
No. 2	4	2.66	—
No. 3	4	0.58	—
No. 4	4	0.84	—
No. 5	3.5	—	7.33

次に陶磁器製造に用いられる諸種の原料について同様

に揮発酸量を定量したところ、特殊なものを除いて、ほとんどすべての窯業原料が揮発酸を出すことが判つた。また焼成の際燃料の石炭、重油等から硫黄分が入ることが考えられるので、異つた燃料を用いて焼成した場合の比較を行なつた。

IV. 結 言

(1) 硫黄迅速分析に用いられる陶磁器ボートは、酸素気流中で空焼しただけでは、表面の揮発酸は除かれるが、内部の揮発酸は除くことが出来ない。

(2) 特にチミツ質な良質ボート程この傾向が強い。

(3) これらの揮発酸は、陶磁器原料および燃料のほとんどすべてのものに含まれている。

(15) 平面試料を用いた分光分析による炭素鋼中の微量元素 (Ni, Cr, Sn, As, Al) の同時定量

Spectrographic Simultaneous Determination of Minor Elements (Ni, Cr, Sn, As, Al) in Carbon Steel Using Plane Samples.

M. Ihida, et alii.

日本鋼管、川崎製鉄所

佐藤武彦・吉川貞治・工○井樋田睦

I. 緒 言

最近鋼中に残留する微量元素がしばしば問題にされるようになって来たが、これ等は微量のため従来の化学分析では分析に長時間を要し、日常作業分析としてはきわめて非能率的であつた。そこで著者らはリトロー型大型分光写真機を使用し、平面試料によつて上記5元素の同時定量法を検討し、従来の化学分析より遙かに能率よくまたかなり精度良く定量する方法を確立した。こゝに分析法確立までの経過と、さらにこの分析法応用の一例として、平、転炉鋼中の微量元素の分析結果の一例を示す。

II. 装 置

分光器：QL170 大型水晶分光写真機、発光装置：万能発光装置、電極支持台：平面試料用ペトラー型スタンド、マイクロホトメーター：島津マイクロホトメーター（ガルボスケール付き）

電極支持台には、試料の加工の手間を省くため、特に平面試料用のペトラー型スタンドを用いた。

III. 微量元素の存在範囲

社製炭素鋼について調査した結果 Ni, Cr, Sn, As は大略 0.01~0.10%, Al (キルド鋼のみ) は 0.005~0.05% の範囲にあつた。周知の通り分光分析は同時定量によつて一層その経済性と迅速性の真価を発輝するものであるから、著者等は上記 5 元素の同時定量を目標に、検討を進めた。

IV. 標準試料

標準試料として最初 N, B, S を用いたが、これはかなり高価であり、また連日使用すると消耗も激しいので社製鋼の中から適当な含量のものを選んで標準試料とした。ただし、As の適当な標準試料は市販品からもまた社製品からも得られなかつたので、熔鋼に As を As_2O_3 の形で、Al と同時に加えて作つた。

V. 分析試料の形およびその表面研磨法

分析試料としては現行化学分析用レードル試料 (30 mm 角棒) を用いた。試料の側面と断面について検討した結果、断面の方が良好な結果が得られたので、断面部を用いることにした。また表面仕上げは、グラインダー研磨後エメリーパー 100 番で仕上げることにした。グラインダーだけでは表面が粗く、グラインダーの微粉がまつてしばしば Al 分析値が高くなるがあつた。

VI. 分析条件

従来も分光分析によつて鋼中の微量元素を定量した例は多いが、それ等は単独定量かあるいは、同時定量でも成分数の少ない例が多く、また定量元素の種類が著者等の場合と異なつているものもある。また一般に棒状試料が多く用いられている。

同時定量できる元素の数は、鋼種や微量元素の種類とその存在範囲にも密接な関係があるので、一概にはいえないが、とに角著者らは (a) 試料が炭素鋼であること (b) 加工の必要のない平面試料を用いること (c) 5 元素を同時定量すること、の三つの条件に合致する分析法を新たに見出すことが必要であつた。

使用した分析条件は次の通りである。

発光法: 断続弧光法, 電極: 平面試料と炭素棒, 電極間隙: 2mm, 高周波一次電圧: 50V, 弧光電圧: A.C. 220V, 弧光電流: 5A, 断続比: 1/6, 廻転速度 1回/sec
スリット巾: 0.03mm, 中間絞: 5mm, 予備放電 10 sec, 露光時間: 120sec, 乾板: 富士プロセスハード, 現像: FD-31, 20°C, 3mn, 集光レンズ系: 新集光レンズ系

また使用した分析線対は次の通りである。

		選定点	
Ni	Fe (I) 3045.08/Ni (I) 3050.82	約	0.17%
Cr	Fe (I) 2680.45/Cr (I) 2677.16	〃	0.16%
Sn	Fe (I) 2846.83/Sn (I) 2839.99	〃	0.020%
As	Fe (I) 2371.43/As (I) 2349.84	〃	1.2%
Al	Fe (I) 3098.19/Al (I) 3092.71	〃	0.040%

これ等分析条件の選択に当つて特に留意したのはつぎの諸点であつた。(a) リトロ型分光器は明るさが暗く、また平面試料を用いると対極が炭素であるため同極の場合より露光時間がさらに長くかかり、非能率的であるので島津製作所橘氏等の提案した新集光レンズ系を使用し、露光時間の節減を計つた。(b) 本分光器において As 2349.84Å と同時定量出来る最大波長は約 3100Å であるので、各元素の分析線対はこの範囲のものを選びさらに妨害元素、各スペクトル線の強度、オリジン等について、総合的に考慮を払つた。(c) その他弧光電流、電極間隙、スリット巾等について検討した。(d) 精確を期して発光、測光とも二回行うことにした。

この分析条件を用いると、上述の範囲の 5 元素の同時定量は可能である。

VII. 分析の精度および化学分析との比較

結果の一例を Table 1 に示す。Table 1 から解るように化学分析との比較の結果は一般にきわめて良く一致したが Al の <0.01% の範囲で、分光分析が約 0.003% 高値を与える傾向があつた。その原因は (a) この範囲では検量線が曲線になること (b) Al_2O_3 の偏析等が考え

Table 1. Results of analysis.

Specimen	Ni%		Cr%		Sn%		As%		Al%	
	Chem.	Spec.	Chem.	Spec.	Chem.	Spec.	Chem.	Spec.	Chem.	Spec.
1	0.024	0.024	0.025	0.022	0.017	0.014	0.044	0.050	0.005	0.009
2*	0.051	0.024	0.033	0.027	0.047	0.016	0.048	0.041	0.080	0.008
		0.058		0.029		0.053	0.045			0.070
3	0.050	0.052	0.044	0.031	0.046	0.058	0.042	0.033	0.007	0.072
		0.051		0.041		0.041	0.036			0.010
4	0.070	0.052	0.058	0.044	0.048	0.045	0.041	0.049	0.007	0.010
		0.072		0.060		0.049	0.050			0.010
		0.078		0.058		0.042	0.042			0.011

Chem.: Chemical analysis, Spec.: Spectrographic analysis

* Al is added at the time of sampling

られるが、さらにこれ等の点は検討中である。

また、さらに多数の試料について精度を調べた結果、誤差率 σ の値が Ni, Cr, Sn では数%, Al では約10%, As では約 15% で、As 以外はほぼ良好であつた。As の精度が悪いのは、As の昇華点が極端に低いことと、As の分析線が乾板特性の最も悪い波長域にあることに原因があるようである。

VIII. 平, 転炉鋼中の微量元素について

今迄述べて来た分析法によつて、平炉鋼全チャージ、転炉鋼若干チャージの微量元素を毎日分析しているので、それ等の結果の一部を Fig. 1 に紹介する。

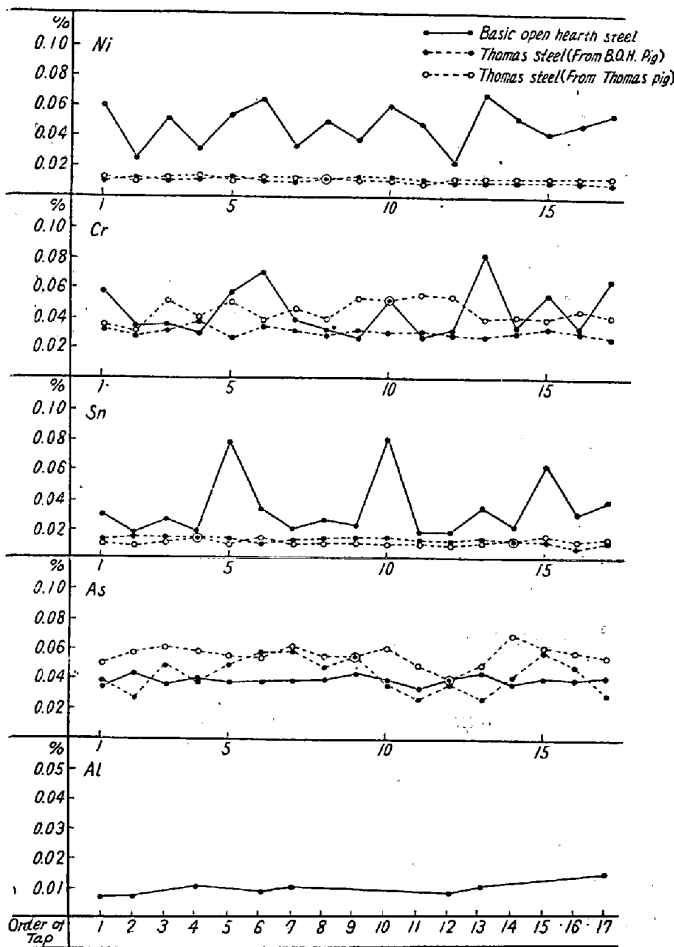


Fig. 1. Minor elements in basic Open hearth steel and Thomas steel.

これ等の結果から次のことがわかる。

Ni, Sn は平炉鋼が転炉鋼より常に高く、これ等の元素が主としてスクラップから這入ることを示している。したがつて平炉鋼においてはスクラップ選別の効果が明瞭に現われており、各鋼種間にはかなりの差があるが同一鋼種内にはあまり差がなかつた。一方転炉鋼においても Ni, Sn はその使用銑別の間にもまた各チャージ間にもほとんど差はなかつた。

Cr は平炉鋼と転炉鋼の間に Ni 程の差はないので、その起源はスクラップと銑の両方にあることが解る。平炉鋼ではその含量は Ni ときわめて類似の傾向を持ち、Ni の高いチャージは Cr も高く、低いチャージは Cr も低いので Cr と Ni は起源が似ていることを示している。また転炉鋼においてはトーマス銑使用のものが平炉銑使用のものより常に高かつた。これはトーマス銑の Cr が平炉銑よりも常に高い事実と一致しており、銑鉄中の Cr が転炉製鋼中一部残留する事実を示している。

As は平炉鋼が一般に転炉鋼より少なく、Ni, Sn とは逆の傾向を持ち、またどの場合も各チャージ間には変化が少なく比較的安定しているので、この元素の起源が銑鉄に、より多く由来していることを示す。

Al は平炉鋼のキルド鋼についてのみ実施した。各チャージ間には勿論かなり差があつたが、同一鋼種内では比較的一定していた。

IX. 結 言

1. 平面試料を用い、大型分光写真機によつて試料、撮影条件、線対等の検討を行い、鋼中の前記5元素の同時定量法を確立し、これを日常作業分析に実用化した。

2. 本法の精度は σ が Ni, Cr, Sn では数%, Al では約 10%, As では約 15% で、As 以外は良好であつた。また化学分析とは Al < 0.01% の範囲を除いて、どの元素もきわめて良く一致した。Al < 0.01% の範囲では分光分析値が約 0.003% だけ高かつた。

3. この分析法応用の一例として、平, 転炉鋼中の微量元素を比較し、これ等の微量元素の起源について考察を加えた。すなわち Ni, Sn の起源は大部分スクラップにあり、Cr も主としてスクラップから這入るが銑鉄からもかなり残留する場合があります、一方 As はスクラップよりも銑鉄から残留する割合が大きいといふ傾向が得られた。

(16) 鋼の切欠衝撃特性に影響する二三の要因について

(鋼中の Al, N および歪時効の影響)

Some Factors affecting on the Notch-Impact Properties of Carbon Steels. (Influence of Al and N in Steels and Strain Ageing)

H. Gondo, et alius.

八幡製鉄所, 技術研究所

工 大竹 正・工〇権藤 永