

るとそれに相当する 2 元鉍滓は CaO/SiO_2 が高くなる。このことは従来両性成分 Al_2O_3 が塩基性鉍滓中では酸性成分のごとく働き、酸性鉍滓中では塩基性成分のごとく作用するという事実に一致する。

Mn の酸化物の内、 MnO_2 は両性酸化物である。これは鉍滓が熔鉄と共存する場合とか、実際の作業では、鉍滓中にほとんど存在しないと考えられるが、このような実験ではこれを添加し鉍滓中に存在させることができる。実験の結果 MnO_2 も Al_2O_3 と同様両性に作用することがわかった。

従来塩基度は CaO/SiO_2 の比のみで、他の第 3 成分の影響は考慮に入れてなく、このことが大きい欠点であるが、上のような測定をしておけば第 3 成分の影響を考えに入れた塩基度を定義することができるかも知れない。例えば Fig. 2 から $\text{CaO/SiO}_2=1.4$ に Al_2O_3 20% 入れたものは、2 元系に換算すると 1.25 位となる。

以上の他 MnO , TiO_2 等の影響も測定した。実験に關する装置の問題や、再現性等を述べるつもりである。

(44) 迅速鉄鋼ガス定量法 (IV)

(金属蒸着膜のガス吸着について)

New Rapid Method for Determination of Gaseous Contents in Iron and Steel (IV)

(The Absorption of Gases on the Evaporated Metal Films)

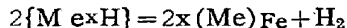
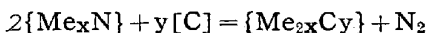
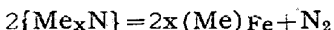
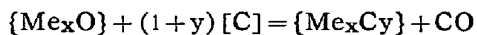
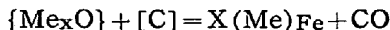
N. Yoneda.

日立製作所中央研究所 理博 米田 登

前回 (第 53 回講演大会) にガス分析装置の真空炉内の石英管内壁に生成する金属蒸着膜について、その温度分布、化学成分、真の表面積等の測定結果を報告したがこれ等蒸着膜のガス吸着について、その吸着速度を測定してガス捕集ポンプの捕集速度との関係より、ガス分析値におよぼす誤差について追求した。

II. 真空炉内のガス圧の測定

鉄鋼試料が黒鉛坩堝内で熔融し、ガスを放出するときおこる反応は種々考えられるが、例えば次にあげるようなものがその代表的なものである。



ここで []: 固体, (): 液体, { }: 固体あるいは液体, 括弧無: 気体。

試料が普通鋼の場合、上記反応中 Me と考えられるものは主として Fe, Mn, Si, Ti, V, Zr 等であるがガス抽出温度が 1600°C の場合、H. A. Sloman, C. A. Harvey, O. Kubaschewski, D. W. Hopkins 等の報告によればいずれも CO , N_2 , H_2 等の平衡圧は数 mmHg 以上であり、多いものは、 1×10^2 mmHg もある。しかも実際の分析操作においては捕集ポンプにより常時放出したガスをガス溜に捕集しているのであるから捕集ポンプの排気能力以上の分圧があれば、上記反応は酸素成分、窒素成分、水素成分がなくなるまで右へ進むことになる。たゞこれらの反応の速度が問題である。ガス成分はるつぼ中の熔融金属より上記機構によつて気相に移りその際石英管内壁に生成している金属蒸着膜に吸着させずに全部捕集するには、ガスの吸着速度が関係してくる。それには抽出時における真空炉内のガス圧が問題になつてくる。この目的に特に設計した真空計を石英管内部に封入して圧力変化を測定した。これは $500 \sim 600^\circ\text{C}$ の高温でも測定出来るように特に温度補償の回路を入れたもので、この真空計を用いて、試料約 1.5g をるつぼ内に投下してよりガス抽出の終りまでの炉内圧力の変化の例を示すと Fig. 1 の通りである。

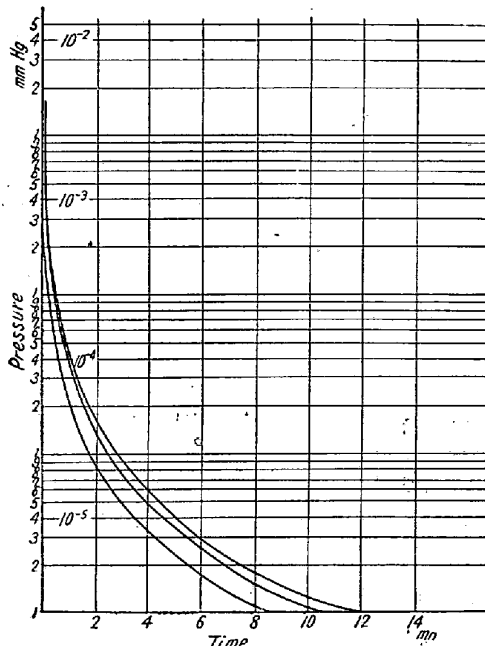


Fig. 1. Examples of pressure-change in vacuum furnace.

III. 金属膜のガス吸着、およびその速度

(1) 実験装置

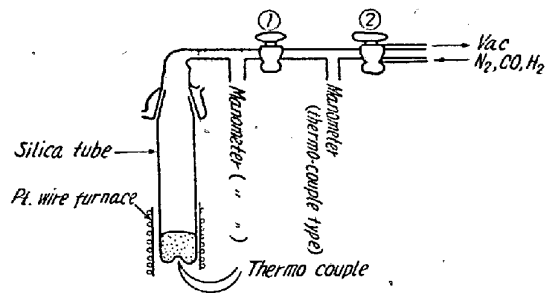


Fig. 2. Apparatus of adosorption.

吸着実験装置の概略は Fig. 2 に示す通りであつて、恒容積内で圧力変化を測定した。試料室は内径 10 mm 長さ約 50 mm の透明石英管であつて、電気炉は極力小型にして、できるだけ試料の部分のみ加熱する目的のため白金線炉を用いた。また、圧力測定用の真空計も小型のものが必要なのでこれには熱電対式真空計を用いた。前回報告の通り金属蒸着膜の生成する個所の温度分布は約 100~500°C 迄であるので、今回の実験温度は 100°C 300°C, 500°C, 700°C ことした。試料は蒸着膜の主成分である Fe, Mn, Al, Si の各々を新に真空蒸着させたもの、および各々の微粉末を用いた。ただし Mn お

よび Al の場合はその蒸気圧、熔融温度の関係により、それぞれ最高 500°C および 400°C とした。吸着ガス圧力は Fig. 1 の測定結果を考慮に入れて 1×10^{-1} mmHg $\sim 3 \times 10^{-2}$ mmHg のところで実験した。ガス試料としては普通黒鉛のつぼ中より抽出されるガス成分のうちの主成分である N_2, CO, H_2 をそれぞれ精製して用いた。

(2) 測定結果

蒸着膜試料の場合はいずれの金属も、またいずれのガスに対しても今回の測定誤差内でほとんど認められなかつた。これは表面積がガス量に対して少なすぎたためと思われる。そこで金属粉末試料について測定を行なつた結果 N_2, H_2 に対してはいずれの金属も今回の測定温度およびガス圧の範囲では吸着が認められなかつたが、CO に対しては Mn, Fe, Al 等は相当量の吸着を示した。その結果は、Table 1 に示す通りである。

(3) 吸着速度

今容積 V_{cc} なる容器の気体の圧力が P mmHg のとき、容器内と金属により dt 秒間に dV_{cc} だけ気体が吸着されて行くとすれば、この吸着速度 S は次式にて表わされる。

Table 1. Adosorption velocity of CO on samples.

Sample	Temp °C	Intial pressure P_1 mmHg	Final pressure P_2 mmHg	Time of adsorption sec	Adsorption velocity cc/sec $S = \frac{V}{t} \ln \frac{P_1}{P_2}$
Fe	100°C	1.30×10^{-1}	1.15×10^{-1}	30	0.1
		3.50×10^{-2}	3.12×10^{-2}	30	0.1
	300°C	1.30×10^{-1}	1.46×10^{-1}	30	2.0
		3.50×10^{-2}	4.00×10^{-2}	30	1.9
	500°C	1.30×10^{-1}	1.00×10^{-2}	10	7.0
		3.50×10^{-2}	2.80×10^{-3}	10	6.9
700°C	1.30×10^{-1}	7.00×10^{-2}	30	0.6	
		3.50×10^{-2}	1.90×10^{-2}	30	0.6
Mn	100°C	1.30×10^{-1}	4.50×10^{-2}	30	1.0
		3.50×10^{-2}	1.23×10^{-2}	30	1.0
	300°C	1.30×10^{-1}	3.20×10^{-3}	8	13.5
		3.50×10^{-2}	2.20×10^{-3}	5	15.1
	500°C	1.50×10^{-1}	1.90×10^{-3}	7	18.0
		6.30×10^{-2}	1.60×10^{-3}	5	20.0
Al	100°C	1.30×10^{-1}	9.40×10^{-3}	30	2.3
		3.50×10^{-2}	2.50×10^{-3}	30	2.4
	300°C	1.30×10^{-1}	1.70×10^{-2}	5	11.3
		3.50×10^{-2}	4.30×10^{-3}	5	11.5
	400°C	1.30×10^{-1}	3.00×10^{-3}	6	17.2
		3.50×10^{-2}	2.20×10^{-3}	5	15.2
Si	100°C	1.30×10^{-1}	1.00×10^{-1}	30	0.2
		3.50×10^{-2}	2.70×10^{-2}	30	0.2
	300°C	1.30×10^{-1}	8.50×10^{-2}	30	0.4
		3.50×10^{-2}	2.30×10^{-2}	30	0.4
	500°C	1.30×10^{-1}	7.40×10^{-1}	30	0.5
		3.50×10^{-2}	2.30×10^{-2}	30	0.4
	700°C	1.30×10^{-1}	6.60×10^{-1}	30	0.6
		3.50×10^{-2}	2.00×10^{-2}	30	0.5

$$S = - \frac{dV}{dt}$$

今恒容積容器で実験しているので、 dV_{cc} の代りに圧力変化 dp をもつて表わせば、 $dV = d \ln P$ であるゆえ

$S = - \frac{V}{p} \frac{dp}{dt}$ となる。t 秒間に容器の圧力が P_1 より

P_2 迄減少し、その間の吸着速度を一定とすれば上式を

積分して $S = \frac{V}{t} \ln \frac{P_1}{P_2}$ となる。今前述の測定結果のうち

$\ln P$ と t の関係が直線部であるところ、すなわち吸着速度が一定であるところについて各金属 1g 当りの各温度の吸着速度を求めると Table 1 の通りである。但し $V = 27.5 \text{cc}$ である。

IV. 真空ガス抽出炉内のガスの挙動の考察

(1) 真空炉内における蒸着膜の吸着速度

鉄鋼試料を 1600°C でガス抽出を行なつた際生成する金属蒸着膜の見掛の表面積は前回報告の通り約 100cm^2 である。しかるに Table 1 によれば 100°C 附近はどの金属も非常に吸着速度が遅いので、その部分を差引くと約 40cm^2 となる。しかるに真の表面積は測定の結果によれば見掛の表面積の 4~5 倍であるので上述の場合吸着に有効に作用すると思われる膜の真の表面積は約 $160 \sim 200 \text{cm}^2$ となる。Table 1 にあげた各金属の吸着速度は試料 1g 当りのデータであつてその表面積は Table 2 の通りである。それゆえ、今吸着速度は各金属の表面積に比例するものとする、実際のガス抽出炉の金属蒸着膜の吸着速度は今回測定を行なつたものの約 $1/2 \sim 1/3$ となるはずである。また実際の蒸着膜の成分は比較的吸着速度の遅い Fe が大部分であり、またその温度分布も種々わかれているわけである。今これらを平均して大きく見積つても、石英管内壁の蒸着膜の吸着速度は約 $5 \text{cc}/\text{sec}$ となる。

Table 2. True surface area of metal powders.

Metal	True surface area methylene blue method	Microscopic test
Fe	$400 \text{cm}^2/\text{g}$	$60 \sim 80 \mu$
Mn	$450 \text{cm}^2/\text{g}$	$50 \sim 80 \mu$
Al	$600 \text{cm}^2/\text{g}$	$50 \sim 70 \mu$
Si	$530 \text{cm}^2/\text{g}$	$70 \sim 90 \mu$

(2) 水銀捕集ポンプのガス捕集速度

実際の分析装置の配管系統におけるポンプのガス捕集速度を測定した結果は Fig. 3 の通りである。前述の吸着反応の算出法と同様にして捕集ポンプを用いた場合の抽出炉内のガスの排気速度を求めると約 $460 \text{cc}/\text{sec}$ と

なる。今蒸着膜がガスを吸着する場合、これを一種の捕集ポンプと考えると、試料中のガスは上記の二つのポンプによつて排気されることになり、蒸着膜に捕集されるガスは、全体のガス量の僅か 1% 位であることがわかる。

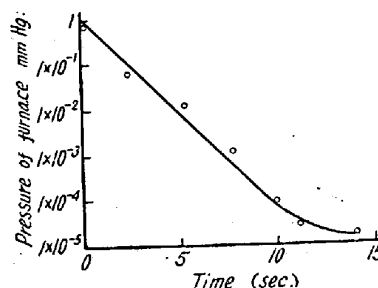


Fig. 3. Gas extracting ability of the diffusion pump.

V. 結 言

鉄鋼のガス分析装置において、ガス抽出炉の石英管内壁に生成する金属蒸着膜のガス吸着を測定した結果、蒸着膜の温度をガス吸着速度の遅い 100°C 附近にすることが望ましいが、著者の設計した装置をそのまま使用してもガス吸着による誤差は 1% 程度であり、ほとんど無視しうることがわかつた。

(45) 鉄および鋼中空窒素分析法における熔解酸(塩酸および硫酸)の比較検討

Comparative Study on Hydrochloric and Sulphuric Acid as the Dissolving Agent for Determination of the Nitrogen in Iron and Steel

S. Yamasaki, et alii.

八幡製鉄所, 技術研究所

理博 池上卓穂・永岡 直・○山崎精一

1. 鉄および鋼中の窒素分析に熔解酸として用いられるものは塩酸、硫酸、過塩素酸、磷酸+硫酸等であるが本邦にては学振法(昭和11年決定、滴定法) JIS 法(J 1228 1954 滴定法)は共に塩酸熔解法を採用し、比色法の学振第1、第2法および水蒸気蒸溜法は硫酸を熔解酸として用いることになつていて一定していない。もしどちらでもよいならば塩酸より約 1/2 安い価格(同一酸濃度で換算)で買える硫酸を使用した場合の方が、多量の試料を処理する場合有利であるので両熔解酸の比較検討