

Table 1.

Specimen*	Methyl acetate recovered (excluding free acids) AIN 中 N (%)	Methyl acetate recovered (containing a little free acid) AIN 中 N (%)	Pure methyl acetate (as purchased) AIN 中 N (%)
Electrolytic iron	0.0000 0.0000	0.0000 0.0000	0.0000 0.0000
Al-killed steel A	0.0046 0.0047	0.0048 0.0044	0.0048 0.0047
B	0.0105 0.0106	0.0108 0.0106	0.0105 0.0108
C	0.022 0.023	0.022 0.023	0.023 0.022

しいのに対し亜鉛末を加えた場合の方が、反応が容易であり臭素は勿論、臭化鉄迄も還元してほとんど無色となるため終点がよくわかつて便利であるから亜鉛末を使用することにした。次に醋酸メチルと臭素によつて試料を分解する場合には、煮沸 10 分間で微量の遊離酸を生じ始めることを認めた。しかし洗浄液のように煮沸しないもの例えば臭素 2 ml + 醋酸メチル 400 ml の混合溶液では室温で 1~2 時間は変化は認められなかつたが、3 時間放置すると微量の遊離酸を生じ始めることを認めた。したがつて、AIN の洗浄に用いた醋酸メチルは 1~2 時間以内に亜鉛末を加えて、これを少しく加温して臭素を還元しておけば遊離酸を生じない純醋酸メチルを回収できることがわかつた。

5. 次に実際試料を分解後、AIN の洗浄に用いた醋酸メチルに直ちに亜鉛末を加えて加熱し、臭素等を還元しこれを蒸溜してえた遊離酸を含ませ醋酸メチルと、少しく遊離酸を含んでいる醋酸メチルおよび、購入したまゝの純醋酸メチルにて実際試料中の AIN を定量した結果は Table 1 のごとくである。

備考:

* 試料はなるべく薄いものを用いた。加熱分解時間は約 45 分間である。

Table 1 の結果から遊離酸が、醋酸メチル中に少しく存在する場合も実験結果は、純醋酸メチルと分析値は大體一致している。しかし多量の遊離酸を含む場合にも一致した分析値を与えるか否か保証出来ないので、回収に当つては臭素と醋酸メチルの共存時間(約 2 時間以内)を短くして早く亜鉛末を加えて、加温して置くと遊離酸を含まない醋酸メチルが回収できて安全である。

6. 以上述べた臭素を濃厚に含む濾液の処理法および AIN の洗浄に用いた醋酸メチルの回収法は、現在当所で実施中である。

(47) 炭素管状式真空熔融酸素分析装置のその後の改良

Further Improvements on the Carbon-cylindrical-type Vacuum-Fusion Oxygen Analyser

Y. Shimokawa, et alii.

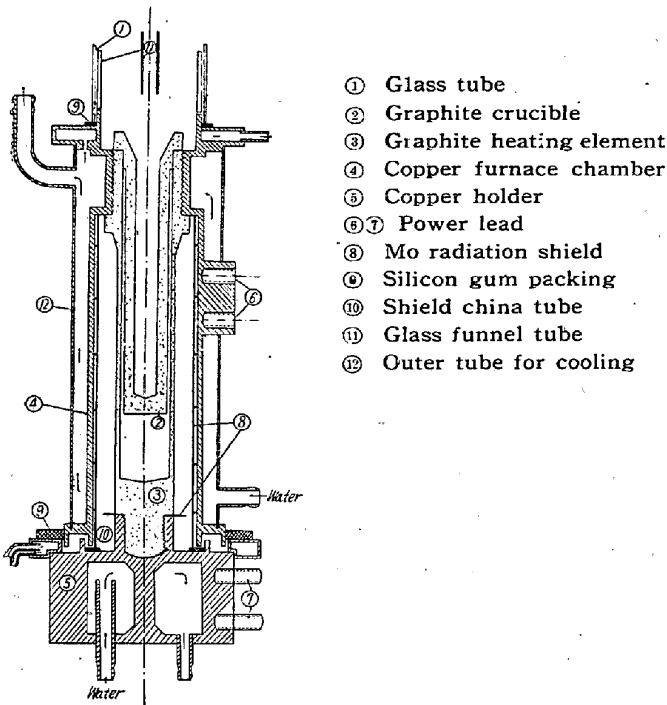
住友金属工業, 和歌山製造所工博○下 川 義 雄
鋼管製造所 工 田 上 豊 助
和歌山製造所 理 藤 井 毅 彦

I. 緒 言

先に筆者の一人は真空熔融法の加熱体として炭素管状抵抗炉を用いることにより操作が容易で分析精度のよいものが得られることを報告したが¹⁾, その後 Cook および Speight²⁾により同一構想による分離式黒鉛抵抗炉を用いた装置が報告された。当社においては鋼管製造所および和歌山製造所で前者を、製鋼所では後者を採用し既に数年間稼動しているが前者はその後幾多の改良が行われているので以下その改造の主要点を述べ最後にその能率精度等について簡単に報告する。

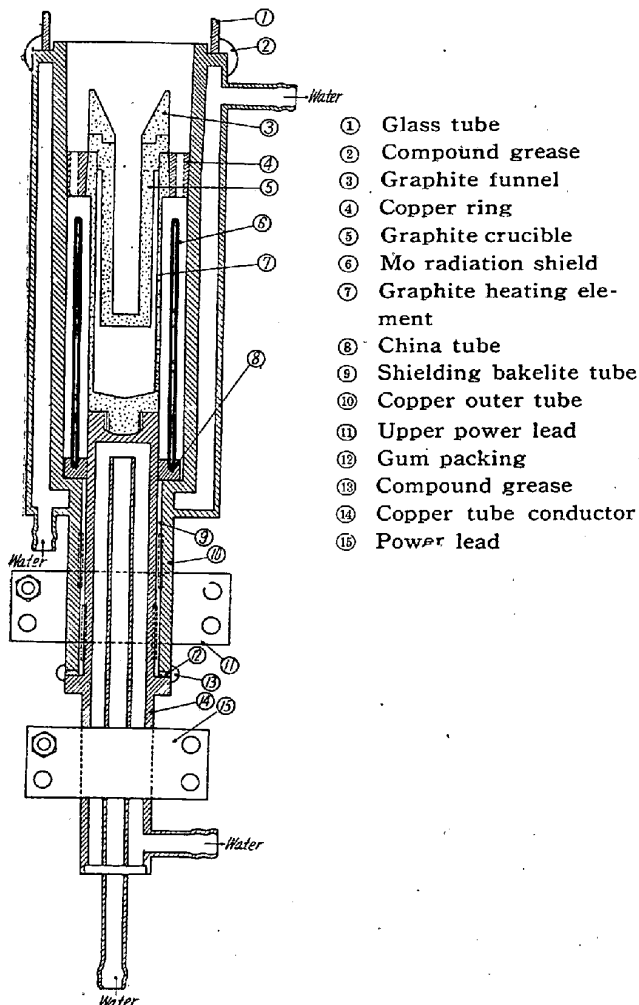
II. 装置の改良

(1) 炉体の改良: 始めの炉体はこれを透明石英管中に入れたが高価であるのと破損の危険があるので, Fig. 1 および Fig. 2 に示したとき銅製円筒に改良し炉体上部は硬質硝子製外套と接触させることとした。これにより工作が従来より容易になり、同時に従来より苦い経験を持つ偶発的な事故に基く過熱によるハンダの剝離に起因する水洩れを完全に防止出来た。また発熱黒鉛筒の外径を大きくし同時に分析個数を増加出来るようにした。Fig. 1 は鋼管製造所の装置, Fig. 2 は和歌山製造所の装置であつていずれも水冷銅製外套が一方の電極となり他の水冷電極がこれに絶縁物をはさんで接続されているが双方共それぞれ特徴があり甲乙はつけ難い。全体的に Fig. 1 に示した鋼管型の方がコンパクトであり、



- ① Glass tube
- ② Graphite crucible
- ③ Graphite heating element
- ④ Copper furnace chamber
- ⑤ Copper holder
- ⑥⑦ Power lead
- ⑧ Mo radiation shield
- ⑨ Silicon gum packing
- ⑩ Shield china tube
- ⑪ Glass funnel tube
- ⑫ Outer tube for cooling

Fig. 1. Amagasati-type heating furnace.



- ① Glass tube
- ② Compound grease
- ③ Graphite funnel
- ④ Copper ring
- ⑤ Graphite crucible
- ⑥ Mo radiation shield
- ⑦ Graphite heating element
- ⑧ China tube
- ⑨ Shielding bakelite tube
- ⑩ Copper outer tube
- ⑪ Upper power lead
- ⑫ Gum packing
- ⑬ Compound grease
- ⑭ Copper tube conductor
- ⑮ Power lead

Fig. 2. Wakayama-type heating Furnace.

Fig. 2 の和歌山型の方が幾分シンプルで容量等に融通性があるといえる。

(2) 炉体上部硝子部品の簡易化: 上述の改良に伴い従来使用して来た水冷接手を排除し, Fig. 3のごとく一体の硬質硝子製のものとすると同時に試料投入装置を改良し自由に交換できるようにして予備品を準備し漏斗先端および外套下部に附着する蒸着物を取りはずして容易に洗滌できるようにし洗滌完了品と交換して使用するようにした。これにより硝子部品の洗滌は極めて完全かつ容易となり取り除き取附等の時間がいちじるしく短縮し硝子部品の破損防止と相俟つていちじるしく能率の向上を見た。

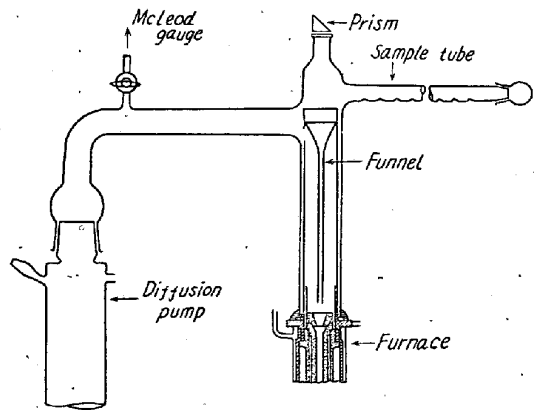


Fig. 3. Assembly of upper glass parts.

(3) 黒鉛坩堝の改良: 従来黒鉛坩堝は一体型のものを使用してきたが, 発熱体上部は水冷のため温度があまり上昇しないので脱ガスのため空焼に 2~3 時間を要しかつ空実験値も幾分高く 0.05cc/15 分程度であつた。これを Fig. 4のごとく二つに分離してはめ込みとし下部の坩堝部分のみを交換することにより, 2000°C, 30 分の空焼で十分低い空実験値がえられるようになり全体として空実験値は 0.01~0.02cc/15 分程度低くなり同時に黒鉛使用量も従来の 2/3 に減少した。

(4) 分析装置の改良: ガス捕集速度の向上および捕集率向上のため滴下ポンプの前に新たに硝子製拡散ポンプを増加した。しかしマイクロオルザット分析装置には分析速度および精度に限界があるため並行して低圧低容法を検討しておりほぼ所期の成果をえている。

III. 分析の能率並びに精度

これ等一連の改良の結果分析能率も向上し作業員 1 名で試料装入, 組立, 排気等の準備作業に 1.5~2 時間, 昇熱空焼に約 1 時間で 1 個の試料分析時間が約 30 分, 空実験値を数回検べるとして連日 6~8 個の分析が可能となつた。なおこの際の空実験値は CO として 0.02~0.05/15 分としている。

分析精度に関しては社内では当社ガス分析研究会において度々比較分析を行い十分な精度すなわち $\pm 0.003\%$ 以内で一致した値が得られているので十分であると考えているが他の装置すなわち高周波式または黒鉛スパイラル式に比して劣らぬことも学振 19 委ガス分析協議会で行われた前後 4 回にわたる比較分析の結果全部に参加した鋼管製造所の装置の結果が平均偏差 0.0013% 、最高偏差 0.0024% 、(いずれも全参加装置による分析結果の

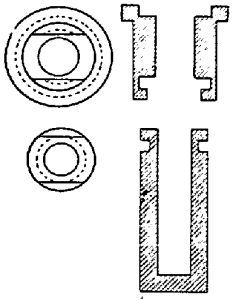


Fig. 4. New graphite crucible.

平均値に対して)であり、第 4 回に参加した和歌山の装置の結果が平均偏差 0.0019% 、最高偏差 0.0038% であつたのに対し、高周波式または黒鉛スパイラル式等を使用している他社の装置の結果が平均偏差 $0.0015\sim 0.0029\%$ 、最高偏差 0.0042% 以上で 0.010% 以上にも達するものがあることより見ても明らかである。

IV. 結 言

以上の改良により先に報告した炭素管状式真空溶融酸素分析装置も炉体並びに抽出部分はほぼ完成したものと考えられ、製作費の安価な点、操作の容易な点より見て鉄鋼中の酸素分析装置としては高周波方式、黒鉛スパイラル方式に優るとも劣らないことが確信をもつていえるようになった。

文 献

- 1) 下川義雄: 鉄と鋼, 39 (1953) 1342
- 2) R. M. Cook & G. E. Speight: J.I.S.I. 176 (1954) 252

(48) 熔鋼中の酸素分析試料採取方法について

Sampling of Liquid Steel for Dissolved Oxygen

T. Obinata, et alii.

八幡製鉄所, 製鋼部

工 太田隆美・工〇大日方達一・吉椿隆生

I. 緒 言

製鋼作業において炉内熔鋼中の酸素量を適切に把握することはきわめて重要である。熔鋼中の酸素含有量 $[O]$ を正確に定量する上において、試料採取方法が看過出来ぬ大きな問題を含んでいる。

本報告は、現場作業的に迅速かつ簡易に利用しうる

Herty 法 (学振 2795, 2797) における現行学振迅速およびその変形としての二、三の方法に対し、諸種の試験を行なつて考察を加えたものである。

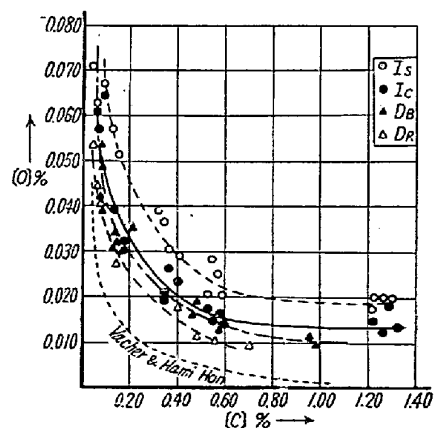
II. 各種採取方法による分析値比較

今回検討の対象とした試料採取方法は次の 4 方法である。

- 炉内 (Bomb 法) { ① Bomb 型 (DB 法)
② Rudberg 型 (DR 法)
- 炉外 (Spoon 法) { ③ Spoon 内 kill (Is 法)
④ 鑄型内 kill (Ic 法)

① DB 法はいわゆる“たこつぼ型”の割型で、俵および佐蔵氏¹⁾の方法によつた。② DR 法は Rudberg 型を使用したもので、小田氏²⁾の報告はこの型が最も試料採取が容易であつたとしている。したがつて今回の試験対象として選んだ。③ Is 法は熔鋼を鋼滓で、よくまいた spoon で汲み出し、表面の鋼滓をはねのけて Al テープにて鎮静し、これを試料鑄型中に速かに注入する方法で、学振迅速法³⁾として採用されている方法である。④ Ic 法は予め Al テープを入れた鑄型に spoon で汲み出した熔鋼を鑄込む方法で、Brown および Larsen⁴⁾や鶴野、高橋および国武氏⁵⁾等が推奨している。

これら 4 方法で採取した試料の分析値を C-O 関係図として Fig. 1 に示した。Is 法が最も高く、次に Ic 法 DB 法の順に低く、DR 法が最も低値を示すことが認められる。すなわち spoon 法がいずれも bomb 法に比して高値を示すこととなる。これらの分析値に差の生ずる原因については、従来種々論議されているが必ずしも適切な結論がえられていない。



- Is: Sample killed in spoon
- Ic: " " in mold
- DB: " taken by bomb mold
- DR: " " by Rudberg mold

Fig. 1. Comparison of $[O]$ value obtained with various methods of sampling.

III. 各採取方法の検討並びに考察

- 1) Bomb 法に対する検討