

(1) 分析操作

試料 1~2g を Ni ルツボに採り, Na_2O_2 10~20g を加え約 800°C で溶融する. 冷却後, 温水約 100ml 中に融塊をルツボごと入れ内容物を溶解する. ルツボを取り出したのち, 約 2mn 煮沸して過剰の Na_2O_2 を分解する. 冷却後溶液を沈澱とともに 200 ml, メスフラスコへ入れ, 標線まで水を加える. これを乾燥口紙で口過し, 口液について Cr の多い場合は $430\text{ m}\mu$, Cr の少ない場合は $370\text{ m}\mu$ の波長を用いて吸光度を測定し, 予め作製してある検量線 i) より Cr_2O_3 量を求める.

なお, S を吸光光度法で定量した場合は, その残りの溶液から上記と同様に吸光度を測定し, Cr_2O_3 を定量してもよい.

i) 検量線の作製: なるべく Cr_2O_3 含有量の少ない塩基性鋼滓試料 1g をとり, 本文の操作と同様に処理し融塊を温水で溶解したのち, Cr 標準液の種々の量 (試料中の Cr_2O_3 量との合計が $0.5\sim 2.0\%$ の範囲となるようにする.) を加え, ふたたび本文の操作にしたがつて処理し吸光度を測定し, 検量線を作製する.

(2) 分析結果

本法によつて塩基性鋼滓中の Cr_2O_3 を定量した結果を Table 2 に示す.

Table 2. Determination of Cr_2O_3 in basic slags.

Sample	Recommended method Cr_2O_3 (%)	Volumetric method Cr_2O_3 (%)
Basic O. H. slag 1	1.34 1.37 1.35	1.33
Basic O. H. slag 2	1.81 1.80 1.80	1.85

IV. V_2O_5 の定量

V_2O_5 は Cr_2O_3 を定量したあとの残りの溶液から, 著者の考案した α -ピリジル- β -アゾナフトール (PAN) による吸光光度法によつて定量する. その分析操作の概要はつぎのごとくである.

乾燥口紙で口過した口液から 10ml を分取し, HClO_4 で中和したのち 3ml 過剰に加える. これに $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液 (20%) 10ml, アセトン 10ml, サリチル酸アセトン溶液 (0.1%) および酢酸アンモニウム溶液 (50%) 5ml を加える. pH を $3.0\sim 3.5$ に調節し PAN 溶液 (0.05%) 3ml を加えて, 溶液を 50ml メスフラスコへ入れ標線まで水を加える. 5mn 後 $560\text{ m}\mu$ の波長に

おける吸光度を測定する.

なお, 分析例の表示は省略するが, 従来の方法に比して遜色のない良好な結果が得られた.

(105) 凝縮気化法による鋼中酸素定量法の研究

住友金属工業, 鋼管製造所

工〇田上 豊助・井上 俊輔

Determination of Oxygen in Steel by Condensation-Vaporization Method.

Toyosuke Tanoue, Syunsuke Inoue.

I. 緒言

真空熔融法による鉄鋼の酸素分析の簡易化, 迅速化を計るためいろいろの方法について調査検討したが, 定量法としては抽出ガスの排気系路の途中に加熱した CuO 管, P_2O_5 管および冷却トラップを配列し, 抽出した CO ガスを CuO により CO_2 に変えて冷却トラップに捕捉し, 一定容積の真空中に気化させて圧力を測定する方法が最も合理的であろうと考えられたので, 試験装置を製作して分析条件について実験を行なつた.

II. 装置の概要

装置の配列および抽出ガスの排気過程における変化を Fig. 1 (省略) に示す.

この方法による定量の際の必要条件としては,

(1) 抽出ガス中の CO が CuO 管を唯一回通過する間に完全に CO_2 変化すること.

(2) 抽出ガス中の H_2 は CuO 管を通過することにより一部は水蒸気に変化するが, これが P_2O_5 管に吸収捕捉されること.

(3) CO_2 が冷却トラップにより完全に凝縮捕捉されること.

などが考えられる. このうち (2) と (3) の反応は低圧のガスにおいては極めて迅速に進行することが知られているので, 最も問題と考えられる (1) の条件, すなわち CO を CO_2 に CuO により変化せしめる条件について, あらかじめ基礎的実験を行なつた.

III. CuO による CO の酸化に関する実験

CuO による CO の酸化には CuO の酸化能と CuO 層の長さが重要因子であると考えられるので, 内径 40 mm, 長さ 600 mm の大型の CuO 管を製作し, メルケの針状酸化銅を H_2 と O_2 により活性化処理したもの

を 1200 g 封入して試験に使用した。

CuO の使用温度を検討するため、CuO の温度を室温より 450°C までいろいろ変化させ、装置に種々の量の CO を導入して捕捉された CO₂ の量を定量し、CO の酸化率を測定した。

試験装置の概要を Fig. 2 (省略) に示す。CO は硫酸に蟻酸を滴下させて製造し、冷却トラップで精製した。定量装置は CuO 管、P₂O₅ 管、冷却トラップ、測圧計、拡散ポンプを連結したものである。CO₂ を凝縮させる冷却剤には液体窒素を使用した。

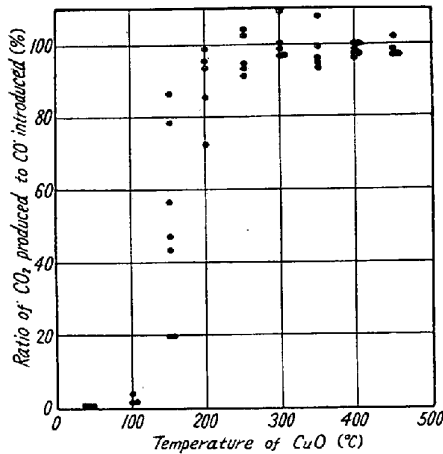


Fig. 3. Influence of temperature of CuO upon oxidation of CO.

実験結果を Fig. 3 に示す。表に見られるごとく CuO の温度 32°C および 100°C においては CO はほとんど酸化されず、CO₂ として捕捉されなかつた。150°C においては 19~87% (平均 50.1%) が CO₂ として捕捉された。酸化率にバラツキがあるがこれは CuO 温度の測定位置 (管の外面) と管内の CuO との温度のずれによるものと考えられる。200°C では 72% 以上 (平均 88.9%) が CO₂ に酸化されており、250°C では 91% 以上 (平均 97.2%)、300°C 以上ではほとんど 100% が酸化されている。硬質硝子製の CuO 管は 450°C までは温度に耐えるので、400°C を使用温度にすれば CuO 管を急熱して温度を上げ中の CuO が低い場合 (>300°C) でも CO の酸化は完全に行われる。

IV. 実際試料の分析結果

以上の実験の結果、CO の酸化ならびに捕捉を完全に実施し得ることが判明したので Fig. 4 に示すような分析装置を組立てて実際試料の分析を行なつた。熔解炉には管状黒鉛抵抗真空炉を使用した。

(1) 分析値の再現性の検討

3 種の試料を 5 回ずつ分析して定量値を比較した。その結果を Table 1 に示す。各試料ともに再現性はほぼ

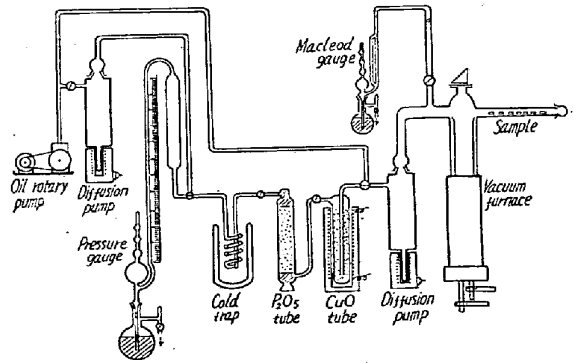


Fig. 4. Oxygen analysis apparatus.

Table 1. Results of reproducibility test.

Samples		Analytical results	
Mark	Steel	O %	Mean %
A	Medium carbon steel	0.0059	0.0058
		0.0063	
		0.0056	
		0.0059	
		0.0055	
B	Stainless steel	0.0150	0.0146
		0.0153	
		0.0153	
		0.0137	
		0.0149	
C	Stainless steel	0.0240	0.0239
		0.0245	
		0.0235	
		0.0237	
		0.0239	

満足すべき結果であつた。

(2) スプレングル・オルザット法との比較

20 数種の試料について本法とスプレングル・オルザット法との比較分析を行なつた。結果を Fig. 5 に示す。

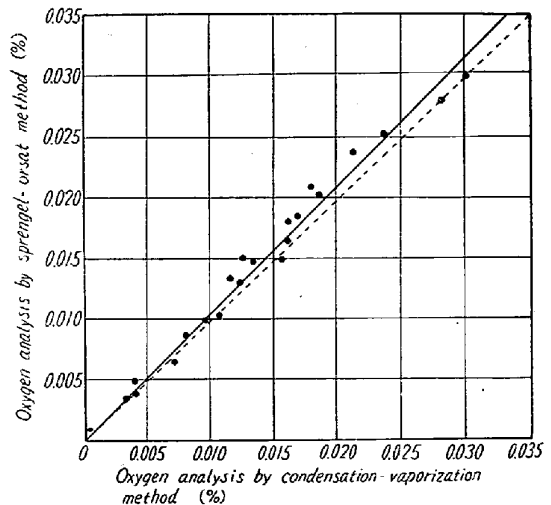


Fig. 5. Comparison of analytical results obtained by condensation-vaporization method with those obtained by Sprengel-Orsat method.

ほぼ一致した結果が見られたが、分析値がスプレングル・オルザット法に比してわずかに低い試料が多かった。この原因としては CO_2 として抽出される一部の O_2 が CO と同時に捕捉され、 CO として計算定量されるので、 CO_2 として抽出される O_2 の2分の1だけ分析値が低値を示すことは分析法の原理上さげえざることと考えられる。しかしながら CO_2 として抽出される O_2 は微量であり、かつ抽出ガス中の CO と CO_2 の比は各種の試料についてほぼ一定であるから、補正を行えば実用上信頼し得る定量値を得ることが可能である。

V. 結 言

鉄鋼中酸素の迅速簡易分析法として、抽出ガスの排気過程に CuO 管、冷却トラップを配置し、 CO_2 として捕捉した酸素を一定容積の真空中に気化させて圧力を測定して定量する装置を組立てて試験した。 CO_2 として抽出される酸素量を補正することにより、簡単な装置と簡易な操作により酸素量を定量し得ることを確認した。本方式の分析法は装置、操作が簡単であるため、操作の自動制御化が容易であると考えられる。また水銀の露出面がないので作業者の衛生に好適であると考えられる。現在装置の自動制御について試験を進めている。

(106) 鋼浴の水素分析用試料の真空採取法について

日本製鋼所，室蘭製作所研究所

理博 前川 静弥・○中川 義隆

Study on the Vacuum Method of Taking a Sample for Determination of Hydrogen in Molten steel.

Shizuya Maekawa, Yoshitaka Nakagawa.

I. 緒 言

鋼材中の水素がその品質に大きな影響を与え、鋼材欠陥の主要原因の一つとなっていることは周知の通りである。したがって鋼材中の水素量を低減するため従来各種の方法が研究考案されている。たとえば精錬過程での鋼浴の酸化沸騰、不活性ガスの吹込、造塊過程では真空鑄込、爾後の工程では長時間にわたる脱水素熱処理などを実施している。

しかし鋼浴または鋼材中の水素量を適確に把握するためにはなお分析試料の採取法に多くの難点を有し、これら各種低減法の効果の確認等が正確に行われ得ない場合が多い実情である。とくに鋼浴中の試料採取法には多く

の方法が提案されているが何れも確実といい得ない。

本報においては筆者らの考案した鋼浴中水素分析用試料の真空採取法と、この方法によつて採取した試料の定量値とについて述べる。

II. 真空採取法

鋼浴中の水素量測定のための試料採取法は従来多数発表されているがこれらは「鑄込法」と「吸引法」とに大別される。しかしいずれも汲出時、鑄込時、鑄型内の凝固時、分析試料調製中および分析実施までの試料保存中等の各段階における水素の逸出を完全に阻止することはできない。よつて筆者らは試料採取時における水素逸出防止について種々実験を行ない次の方法を確立した。

i) 採取法の概要

鋼浴中の酸素分析用試料の真空採取法（鋼と鋼，44（1958），p. 754～760）に用いた不透明石英管を若干改良して、これを酸素の場合と全く同様に操作し、試料を炉内鋼浴より直接採取した。

ii) 真空採取器の構造

採取器は吸引管部分と採取用具に区分され、前者は吸引管、保護用石英管よりなる。採取用具は浸漬式温度計に用いるものと同形である。吸引管部分の細部を Fig. 1 に示す。

またこれの採取用具への取付法は酸素の場合と同様なので省略する。

iii) 採取要領

吸引管を保護管におさめ

これを採取用具に取付け、平炉の試料採取窓より炉内に挿入し、ただちに鋼浴中に浸漬する。（深さ鋼浴表面下5～10 cm）5～15 s そのまま保持後、採取用具を引き上げ炉外に取出す。その後可及的速やかに吸引管部分を採取用具より外し、吸引管の上端を持つて保護管より抜き取り、その先端を直ちに水銀中へ没入する。

iv) 分析操作

水銀中に先端を浸漬せるまま分析装置に吸引管上端を接続し、吸引管内部のガスを装置内に導入分析し、しかる後吸引管を破碎し内部の固体試料を取り出してその全量を分析に供する。分析は真空加熱法（学振法）によつて実施した。

III. 真空採取法と他の方法との比較

(1) 実験室的比較

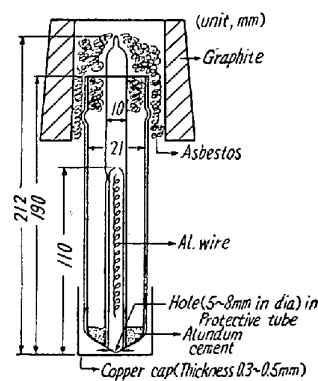


Fig. 1. Sampler for determination of hydrogen in bath.