

Fig. 3. Calibration curves obtained from specimens heated in atmosphere at 1100°C

が小さい方がX線強度が強く、再現精度がよいことがわかる。

2) 成形法のちがいによる影響 (鉄鉱石)

200 mesh 以下に粉碎した鉄鉱石を次の四種類の成形法を行なつて、それぞれの精度と正確度を検討した。この結果を Table 2 に示す。

No. 1. 粉末のまま試料ホルダーに入れて測定。

No. 2. 鋼製の piston および cylinder よりなる成形器に入れ、 $2 \cdot 2 \text{ t/cm}^2$ で圧縮したもの。直径 34mm ϕ 、厚さ 4~5mm の briquett。

No. 3. 内径 40mm ϕ 、高さ 5mm の Al 製 ring の内部につめ、これを ring とともに全圧 20 t で圧縮したもの。

No. 4. 予め試料に 10% の binder を加えて攪拌したものを No. 3 と同様の方法で圧縮したもの。

3) 検量線の考察—化学結合による影響

a) No. 4 の成形法による試料を使つて各銘柄ごとに測定した結果を Fig. 2 に示す。Fig. 2 からわかるように鉄鉱石は各銘柄によつて X 線強度が異なるので、1100°C で 10h の加熱処理を行なつた。加熱処理前後の鉄分の分析値と X 線強度の比較を行なつたところ、加熱前後で分析値は変化しているが、X 線強度に変化が見られなかつた。加熱処理後の検量線は Fig. 3 に示す。

b) Fe_2O_3 と Fe_3O_4 を各種の割合で混合して、これらの X 線強度を比較したが、混合割合の違いによる X 線強度の差はみられなかつた。

上記 (a) および (b) について考察を進めると、加熱処理により試料に出入するものは水分と酸素である。水分および酸素は重元素中の軽元素であるから、鉄の高いところでは水分および酸素の変化に対して、鉄の X 線強度はあまり影響されることが推測される。 Fe_2O_3 から Fe_3O_4 へうつることによつて鉄分は 3.5% 増加するが、スペクトル吸収係数の補正を行なうと 1.6% しか増加しないことが計算された。したがつて加熱処理の前後において、又 Fe_2O_3 と Fe_3O_4 の混合割合によつて X 線強度に変化がないものと考えられる。

4) フェロマンガンの混合試料について

標準試料として金属マンガンを電解鉄の微粉末の混合物の使用可否を検討した。この系の $\text{Fe}_{K\beta}$ の強度は、フ

ェロマンガンの同一鉄成分%に対して約 2 倍の強度値を示した。これは真空焼成によつてフェロマンガン試料強度に近づく。この理由は $\text{Fe}_{K\beta}$ に対する Mn の吸収が混合試料では均一試料ほど著しく作用しないことに基づくものとして説明することが出来る。

VI. 結 言

1) フェロマンガンの分析においては、標準試料として電解鉄と金属マンガンの混合試料を用いることは出来ない。

2) 鉄鉱石の分析においては、各銘柄ごとに検量線を作ることによつて正確度の高い定量が可能である。

3) 鉄鉱石については、焼成後の成分%を横軸にとることによつて、ハイザー、チリー等の銘柄は検量線が一本になることが観察された。焼成後も一本の検量線にのらない銘柄 (スリメダン等) については、その原因を X 線回折などにより検討中である。

文 献

- 1) H. A. LIEBHAFSKY: X-ray Absorption and Emission in Analytical Chemistry, p. 154.

543,272,3:543,272,6:669,14

(171) 真空溶融法における N および CO ガスの抽出について

(真空溶融法による鉄鋼中ガス分析に関する考察—I) 6235/
特殊製鋼

小泉武二・津金不二夫・鎌倉正孝

On the Extraction of N and CO Gases by the Vacuum Fusion Method.

(A study on the analysis of gases in steels by the vacuum fusion method—I)

Takeji KOIZUMI, Fujio TSUGANE and Masataka KAMAKURA.

I. 緒 言 1520~1522

今日、鉄鋼中のガス分析を真空溶融法によつて行なうことは、極く一般的になつてきているが、未だ誤差の原因となり、あるいは真の含有量を求めるための障害となる 2, 3 の現象が説明されずに残されている。その一つとして試料に含有される含有元素のガス抽出におよぼす影響があげられる。筆者らはこの問題について検討を加え、N 抽出の傾向およびブランク値との関係を求め、さらに試料が Cr, V などの N 溶解度を増加する元素を含有した場合について調査した。

また、CO 抽出に関しては、従来 O 分析値に低値を与えるといわれている Al, Mn の影響を調査し、これら金属の溶融炉管内壁への蒸着を防止するために Mo・フールドを使用して良好な結果をえた。

II. 装置および条件

装置は、定容測圧式 (離合社製, SHO-I 型) 真空溶融法ガス分析装置と、定圧オルザット式 (学振型) 真空溶融法ガス分析装置を使用して試験を行なつた。

両者の分析条件を比較して Table 1 に示した。

Table 1. Comparison of apparatus and analytical conditions.

Apparatus	Crucible		Diameter of furnace tube	Velocity of extraction Hg. diff. pump	Sample weight	Extraction temp.	Extraction time
	Inner diameter	Depth					
Const. press. Orsat type	11 mm ϕ	55 mm	(inner) 50 mm ϕ	25~30 l / s	3.5~4 g	(dropping at 1550°C) 1850°C	30mn
Const. vol. press. measuring type	18 mm ϕ	65 mm	(outer) 70 mm ϕ	70 l / s	2 g	1850°C	5~8mn

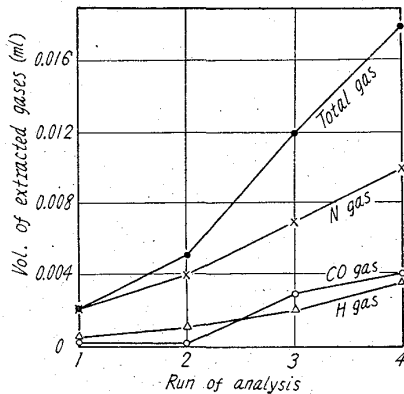


Fig. 1. Components of gases during 10 mn at the end of extraction.

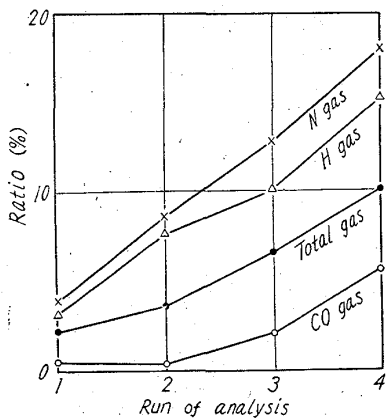


Fig. 2. Ratio of gases during 10 mn at the end of extraction to the each total gas volume.

III. N ガスの抽出について

Nガスは、従来から各種の文献にみられる通り、COガスより抽出が遅れる傾向があるため、この点について調査を行ない、さらにN溶解度を増すとみられるCr, Vなどの合金元素の影響について試験した。

i) 定圧オルザット式装置において、抽出時間の30mnを、前半20mn、後半10mnに分けて、後半10mn間の抽出ガスの組成を調査して、Fig. 1, 2のような結果を得た。これによれば、鋼中O分析のためのCOガス抽出には、20mnで略充分であるが、N抽出が遅れ、分析前の真空度を回復するまでにさらに10mn以上を要していることがわかる。

ii) 定容測圧式装置において炭素鋼標準試料(S35c)を用いて抽出時間15mnで分析を行ないN分析値の投

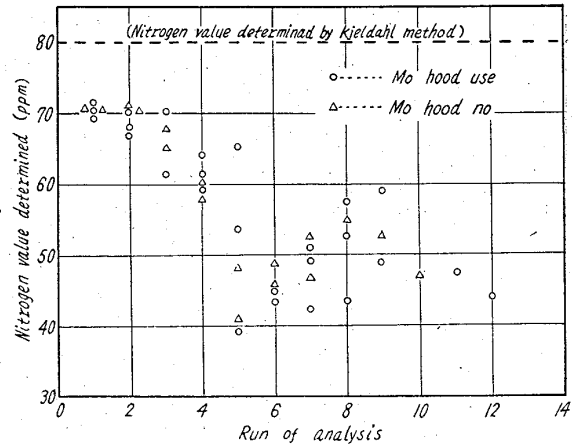


Fig. 3. Influence of the run of analysis on the N value determined.

入順による変動を調べた。その結果をFig. 3に示す。図中にキエルダール法による分析値を併記したが投入第1番目から抽出が不完全であることがわかる。また投入順にしたがいN分析値が減少していくことが明らかであるが、これはさきに小鹿原、他、により発表されている18-8ステンレス鋼の結果とも一致した傾向を示している。

iii) 定容測圧式装置において実際試料分析に際し含有合金元素のN抽出におよぼす影響を求めた。これによれば、試料投入にしたがい増加するブランク値の大部分はNが占めていることが判る。更に溶鉄のN溶解度を増加するCr, Vなどが含有されるとNのブランク値が増加してブランク値全量を増加せしめている。

IV. CO ガスの抽出について

i) Al, MnのCO抽出におよぼす影響については、周知の通り種々の報告がなされているが、未だ定量的な効果については明らかにされていない。本報ではこの点について調査するために、純鉄にAl, Mnなどを添加した試料を作成して、O分析値を求めた。Fig. 4, 5にその結果を示した。これによればAl, Mn添加量の増加とともにO分析値が減少することは明らかである。

ii) 上記の結果から、Al, Mnの蒸着膜にCOガスが吸着されて、抽出が不完全になり、O分析値が低下するものと考え、これを防止するために試料溶融系の黒鉛坩堝の外套管にMo製のフードをかぶせて、上記と同じようにAl, Mn添加の純鉄試料を分析した。結果をFig. 4, 5に併記した。さらに実際試料についても、Mo・フードの効果を調査し、良好な結果を収めた。

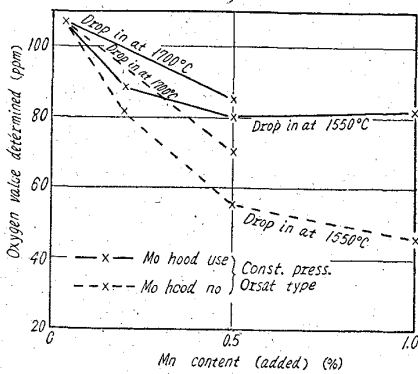


Fig. 4. Influence of Mn addition on the O-value determined. (Mn added to pure iron)

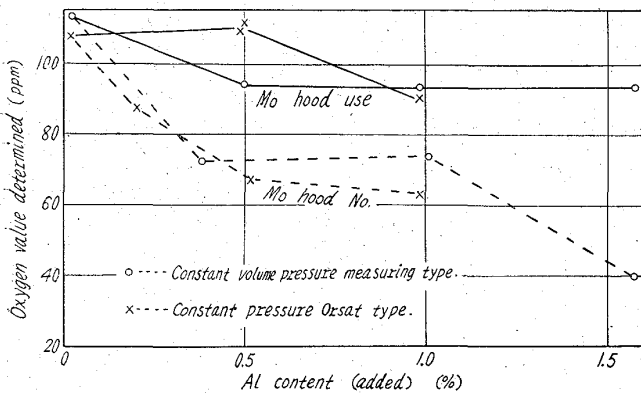


Fig. 5. Influence of Al addition on the O value determined. (Al added to pure iron)

V. 結 言

真空溶融法ガス分析におけるNガスの抽出, COガスの抽出に関して実験した結果,

i) N分析値に関しては, 炭素鋼のようなものでも, Nを完全に抽出しえず, また, Cr, VなどのN溶解度を増加せしめる元素を含有する時は, さらに, 抽出が遅れることが明らかであるので, 真空溶融法によるN分析値を, N含有量として採用することはできないと考える。

ii) COガスの抽出については, Mo・フードの使用により Al, Mnの影響を減少し, 相当の効果が得られることがわかったが, まだ完全でなく, さらに検討の要があるものと考えられる。また, O分析値に低値を与える原因として, Al, Mnの蒸着膜による吸着が考えられるため, この点について試験を行なった。

543,272,108,669,14
(172) 真空溶融法ガス分析装置における蒸着膜について

(真空溶融法による鉄鋼中ガス分析に関する考察—II)
特殊製鋼 62252

小泉武二・津金不二夫・鎌倉正孝
On the Condensed Film on the Inner Wall of the Vacuum Fusion Gas Analysis Apparatus.

(A study on the analysis of gases in steels by the vacuum fusion method—II)

Takeji KOIZUMI, Fujio TSUGANE and Masataka KAMAKURA.

I. 緒 言

前報にて, 試料に Al, Mn を含有すると CO の抽出が不完全になり, O分析値に低値を与えることが明らかとなった。これは溶融炉管内壁に発生した蒸着膜のCO吸着が大きな原因の一つであると考えられる。この点に関し蒸着膜の構成成分, 分析後坩堝内残留成分などを求め, 蒸着膜の発生機構, O分析値との関連性などについて検討した。

II. 炉管内壁の温度の測定

まず吸着が起るとみられる炉管内壁の温度および, Mo・フードの温度を測定した。測定は定圧オルザット式装置にて行なった。炉管内壁は Pt-Pt Rh 線を装入し先端が内壁に接触するようにして測定し, Mo・フードは Tempilstik を塗つてその溶融する温度から推定した。

Table 1, 2 にその結果を示す。

これらの結果から炉管内壁温度は, Al, Mn などのCO吸着温度になっており, Mo・フードがない場合は明らかに, 吸着を起すものと考えられる。

III. 各種金属の蒸着, 蒸発について

炉管内壁に発生した蒸着膜をO分析終了後酸にて, 溶解して構成成分の中, Mn, Al, Feなどの量を求めた。また, 試料溶融後の黒鉛坩堝の残留金属について分析を行ない Al, Mnなどの残留量を求め, 蒸着成分量, O分析値との関連性を求めた。

実験は各種試料について [O] 分析値, 炉管内壁蒸着量, 坩堝内残留金属分析値などを, 定圧オルザット式, および定容測圧式各装置により行なつて求め, 各数値は, 定容測圧式については, 6~15個連続分析の平均値, 定圧オルザット式についてはすべて, 4個連続分析の平均値をそれぞれ使用した。

これらの値につきそれぞれ単位蒸発量, 単位蒸着量として試料 1g 当りの蒸着量, 蒸発量の値を求め, Mo・フ

Table 1. Temperature of crucible and inner wall of the furnace tube (Effect of hoods).

Inner wall of the furnace tube Crucible	Mo hood		Quartz hood					No hood
	mm 20 up	mm 30 up	mm 20 up	mm 20 up	mm 30 up	mm 30 up	mm 35 up	mm 30 up
2330°C	646°C	515°C	559°C	540°C	458°C	423°C	405°C	660°C
1850°C	555°C	434°C	470°C	430°C	365°C	335°C	325°C	520°C