

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

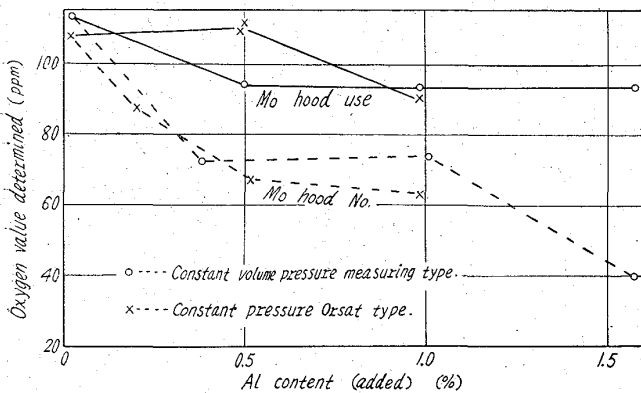


Fig. 5. Influence of Al addition on the O value determined. (Al added to pure iron)

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

Table 2. Temperature of the crucible and the Mo hood.

Temp. of Mo hood (Melt. Pt. of tempilstik)			Mo hood			
			New		Old*	
			899°C	927°C	899°C	927°C
Temp. of crucible	From the top of crucible	mm 18 up	1540°C	1720°C	1425°C	1560°C
		mm 8 up	1395°C	1640°C	1285°C	1380°C

\* after 5~6 times use.

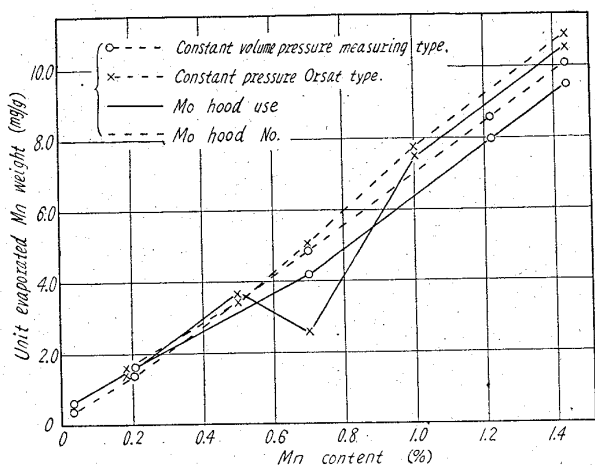


Fig. 1. Relation between Mn content and evaporated Mn weight.

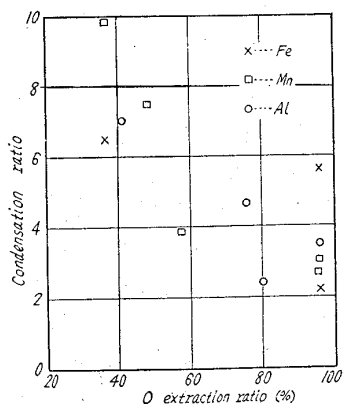


Fig. 2. Relation between Fe, Mn, Al, condensation ratio and O extraction ratio. (Constant volume pressure measuring type)

ードの有無による比を計算して、これをO抽出率、蒸着比、蒸発比として互いに関連性を求めた。

$$O \text{ 抽出率} = O_{(NO)} / O_{(MO)} \times 100$$

$O_{(NO)}$  : Mo・フードなしの場合のO分析値

$O_{(MO)}$  : Mo・フード使用の場合のO分析値

$$\text{蒸着比} = \text{蒸着量}(\text{No}) / \text{蒸着量}(\text{Mo}) \times 100$$

蒸着量(No) : Mo・フードなしの単位蒸着量

蒸着量(Mo) : Mo・フード使用の単位蒸着量

$$\text{蒸発比} = \text{蒸発量}(\text{No}) / \text{蒸発量}(\text{Mo}) \times 100$$

蒸発量(No) : Mo・フードなしの単位蒸発量

蒸発量(Mo) : Mo・フード使用の単位蒸発量

Fig. 1 に Mn 含有量と、Mn 単位蒸発量の関係を示す。

これによれば、Mn 単位蒸発量は、Mn 含有量とともに増加し、両装置共同じような傾向を示すことがわかる。このことから、本実験で使用した装置では、分析条件の中、温度、真空度などが、Mn 蒸発に関する大きな因子であり、坩堝内溶湯がある程度平衡状態を保つていように考えられる。

実験結果から CO 吸着に最も関係の深いと考えられる、Al, Mn の蒸着量について調べると、一般に Mn, Al 含有量が増加するにつれて、その蒸着量も増加していることがわかる。

また Al 蒸着量は、Mn および Fe の蒸着量に比して非常に少ない。さらに、両装置共通のいちじるしい特徴は、Mo・フードを使用しない場合の Fe の蒸着量が極めて多いことである。

つぎに Mo・フードのO分析値に与えた効果を調べるためO抽出率と各元素の蒸着比の関係を求めると、Fig. 2, 3 のようになる。これによると、定容測圧式装置では、O抽出率の増加とともに、各元素の蒸着比が減少し、Mo・フードの効果は明確であるのに反し、定圧オルザット式では、Fe の蒸着比のみがその傾向を示し、Al, Mn ではほとんど、蒸着量が減少しないことがわかる。

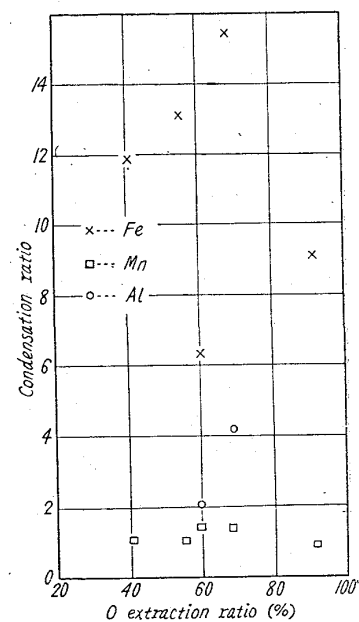


Fig. 3. Relation between Fe, Mn and Al condensation ratios and O extraction ratio. (Constant pressure Orsat type)

## IV. 結 言

O分析値に悪影響をおよぼすとみられる Al, Mn などの蒸着膜に関して研究を行ないつぎの結果を得た。

1) 蒸着膜の発生する、炉管内壁の温度および Mo・フードの温度を測定して、内壁温度は、Al, Mn, Fe などが十分に吸着を起す温度になつてることがわかつた。また、Mo・フードの温度は、分析時坩堝温度 1850°C で 900°C 以上であることが明らかになつた。これは各金属の CO ガス吸着温度よりはるかに高く、したがつて、Mo・フードには吸着は起らないと考えられる。

2) 種々の Al, Mn 含有の試料について、両装置における蒸発量、蒸着量、O分析値などを求め検討した。

## a) Mo・フード使用による効果

Mo・フード使用により CO 抽出がいちじしく改善され、O分析値に高値を考へることは前報で明らかになつたが、Al, Mn, Fe の蒸着も減少することがわかつた。すなわち定容測圧式装置では、Al, Mn, Fe がいちじく減少し、定圧オルザット式装置では Al, Mn はあまり影響を受けないが、Fe が減少している。

これらのことから、Al, Mn などを含有する試料が O分析値に低値を与えるのは、これらの金属の蒸着膜に CO ガスが吸着するためであることが明らかになつた。また、Fe も CO 吸着を起すことはすでに知られているが、今回の実験でも定圧オルザット式の結果から、この現象がうかがわれ、Al, Mn などの共存によりその吸着が促進されるのではないかと思われる。

b) Al, Mn などの蒸発量はその含有量に比して異常に高い結果が得られた。これは、分析温度における、各金属の蒸気圧、蒸発速度および、分子濃度の関係から理解することができる。参考までに、Fe, Al, Mn の 1850°C における蒸気圧を示すと、Fe, 0.77mmHg, Al, 14.20mmHg, Mn, 238.72mmHg, (J. F. Elliott, M. Gleiser: Thermochemistry for Steelmaking (1960) による) となる。

以上、Fe, Al, Mn などの蒸着膜による O分析値への影響および、その蒸発機構について検討を行ない、Mo・フードが CO ガス吸着を防止する効果が明らかになつたが、まだ完全ではなく、さらに根本的対策として坩堝内金属の蒸気圧を低下せしめる方法が採られなければならないと思われる。

成分から分離しておかなければならない。この分離方法としてもつばらメチルアルコール蒸留法が用いられているが、これはいちじくしく手数と時間を要し、はなはだ非能率的である。

著者は簡易、迅速な高含量の B の定量法について検討し、メチルイソブチルケトン (以下 MIBK の略号を用いる。) による溶媒抽出法で妨害成分を分離したのち、ホウ素酒石酸バリウムによる重量法で定量する方法を試み良好な結果をえた。以下この方法について報告する。

## II. 試 薬

HCl(1+1)

HNO<sub>3</sub> (比重 1.38)

MIBK

エーテル

NaOH 溶液 (10%) および (1%)

フェノールフタレイン溶液: フェノールフタレイン 1g をエチルアルコール 500ml に溶解する。

NH<sub>4</sub>Cl 溶液 (20%)

酒石酸溶液 (10%)

BaCl<sub>2</sub> 溶液 (10%)

NH<sub>4</sub>OH(1+1)

## III. 分析操作

試料 0.5g を HCl 20ml および HNO<sub>3</sub> 1ml で分解し、加熱濃縮し液量が約 10ml となつたならば加熱をやめ冷却する。これを分液漏斗に移し、約 10ml の HCl で容器を洗い分液漏斗に加える。MIBK 20ml を加え約 1mn 振りませ Fe そのほかを抽出する。静置して 2層に分離後下層の酸溶液を別の分液漏斗に移し、新しい MIBK 20ml を加え上記と同様に約 1mn 振りませ残存する Fe そのほかを抽出する。静置して 2層に分離後下層の酸溶液をさらに別の分液漏斗に移し、エーテル 5ml を加え約 30s 振りませ酸溶液中に溶けている MIBK を抽出する。静置して 2層に分離後下層の酸溶液をピーカーに移し HNO<sub>3</sub> 1ml を加え加熱蒸発する。液量が約 5ml となつたならば水 50ml および NaOH 溶液 (10%) を加えて中和する。NaOH 溶液 (10%) を約 5ml 過剰に加えたのち約 3mn 煮沸する。しばらく放置後濾紙を用いて 200ml のメスフラスコ中に濾過し、温 NaOH 溶液 (1%) で洗浄する。沈澱はすてる。冷却後標線まで水を加え振りませる。

メスフラスコから B 含有量 3% 未満の場合は 50ml, 3% 以上の場合は 20ml を正確にピーカーに分取し、分取量 20ml のときは水 30ml を加え、いずれの場合も液量を 50ml とする。フェノールフタレイン溶液を指示薬として 2~3 滴加え HCl で中和し、さらにその過剰 0.5ml を加える。

これに NH<sub>4</sub>Cl 溶液 10ml, 酒石酸溶液 5ml および BaCl<sub>2</sub> 溶液 5ml を加え、さらに NH<sub>4</sub>OH を加えて pH を 8.6~9.2 に調節し、よくかき混ぜたのち 20°C 以下に冷却し 20mn 静置してホウ素酒石酸バリウムの沈澱を完成させる。

濾紙を用いて濾過し 20°C 以下の水で 5 回洗浄する。濾紙とともに沈澱のを磁器ルツボに移し、乾燥したのち 700~800°C で恒量になるまで強熱する。冷却後沈澱の重量とはかり、つぎの式によつて B 量を算出する。

543, 21-546, 27: 669.15781-194.3

## (173) 高ホウ素鋼中のホウ素の定量

東都製鋼 工博 若松 茂雄

Determination of Boron in High-Boron Steel.

62853  
Dr. Shigeo WAKAMATSU.

## I. 緒 言

最近原子炉用材などに B 1% 以上を含む高 B 鋼が使用されている。したがつて、このような高 B 鋼中の B の定量を必要とすることが多くなつた。従来高含量の B は主として容量法によつて定量されている。しかし、容量法では妨害成分が多いため、あらかじめ B を完全に共存