

## 抄 録

## — 原 料 —

## 局部的に還元された(金属化された)((鉄鉱石+石炭)のペレットを作るための原料計算に関する問題について

(A. H. Похбиснеб, et alii: スターリ, (1962) No. 2, p. 106~109)

複雑な組織を有する酸性鉄鉱石は一般に磁化焙焼により選鉱するがこの方法は効率が悪いので、将来の方向としては酸化鉄をメタルまで還元し、しかるのち磁選を行う方が有利である。この意味において(鉄鉱石+石炭)のペレット(O-Cペレット)を作り、これを高温度で焼いたのち、それを砕いて磁選にかけ、精銑を得る方法が極めて合理的である。しかしてかかるペレットの原料計算における要因は鉄および他の元素の還元率、焙焼後のペレット中における残留C量、Sの燃焼度、Znの気化率、直接還元と間接還元之比などであり、中でもFeの金属化率60~80%、残留C量10~15%が適当である。また石灰石を混じて自容性ペレットにする場合は金属化率は若干低下する。

その外高度のMn酸化物Cu, NiおよびCo酸化物を含むものは還元による重量損失を考慮すべきである。

Feおよび他の元素の酸化物の還元に必要なC量を決定するためには還元生成物中におけるCO/CO<sub>2</sub>の比を4/1の平均比にすれば充分正確に計算できる。また還元剤が石炭の場合は還元プロセスが十分進行しないうちにその揮発物は大部分遊離され還元には参与しない。

焙焼の際のSの燃焼条件は焼結の場合と著しく異り、最初パイライトの分解による脱Sの可能性があるが、ペレットの中心部までは脱Sできないので脱S率は30%以下である。Znの気化率は焼結に比して相当高く70%に達し、Asも90~100%まで脱除される。

以上の条件を用いてO-Cペレットの原料計算を行うことができるが、このように酸化鉄の大部分を安く大量にある燃料により局部的にメタルまで還元せるペレットは酸性ペレットや焼結鉱よりも優れている。すなわちかかるペレットを使用した場合の計算ではコークス比が約310kg/t銑に違する。しかし上記計算におけるパラメーターの値は焙焼条件により大きく左右される。すなわちその条件とは排ガスの組成、ペレット粒度、固体燃料の種類と粒度、精銑の還元性と粒度層の高さなどである。(長井 保)

焼結速度および焼結鉱の品質におよぼす燃料の種類ならびに粒度の影響 (K. M. Бабушкин ц. В. Я. Миллэр: スターリ, (1962) No. 2, p. 101~106)

焼結燃料としての小骸を他の種類の燃料(アンスラサイト、石炭、セミコークス)で代替することの可能性については種々の見解があり、同様に焼結鉱の生産量ならびに品質に対する燃料の粒度の影響についても一致した意見がない。著者らはこれらの問題をとりあげ、焼結速

度に対する燃料の種類と粒度の影響を研究した。

実験は直径200mmの試験鍋で行ったが使用せる鉱石は湿式および乾式の精銑、燃料は小骸、アンスラサイトおよび石炭でその量は固定炭素量を一定として決定した。

工業的条件においては原料装入の際、粒度の偏折が起り、そのため層の高さ方向についてのCの分布は燃料の粒度に左右されるので、この状態を試験鍋で再現するよう工夫した。

湿分が同じであれば異つた燃料を含む原料の比重は実際上同じであり、そのため始めの通気度は近似しているが焼結過程の平均では小骸の場合も最も通気度がよく、それに応じて着火、焼結の速度も異つている。燃料を変えた場合、焼結のプロセスそのものは原理的に異つていないが燃焼生成物の成分や温度は若干違つており、その結果として成品のFeO%には差が現われる。

これらの実験によつて固定炭素量を等価として小骸をアンスラサイト若しくは石炭で代替しても焼結鉱の品質は悪化しないことが結論できる。すなわち燃料の揮発分は実際上焼結過程に参与せず、大部分着火温度以下で遊離される。しかし実際の場合この揮発分の燃焼は完全でなく、タール分がサイクロンや排風機のインペラーに附着してガスの通路を閉塞し、生産を低下させる。この点アンスラサイトは揮発分が少いから小骸の欠点をカバーするため少量使用することは合理的である。

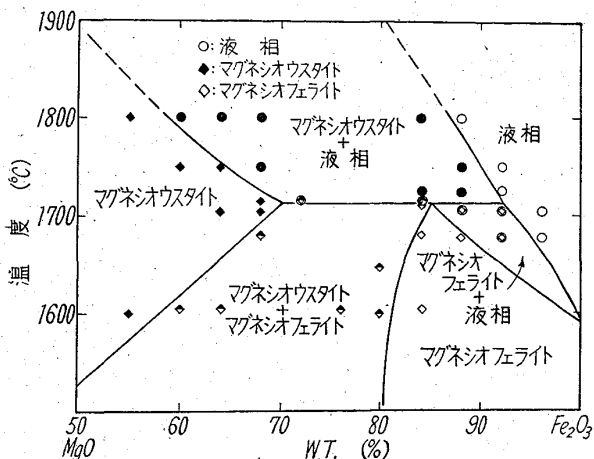
粒度については小骸粒度の増大にともない、空気の浸透速度が上昇し、それに応じて焼結の線速度および生産性が増大するが粒度増大の程度が大きくなればこの効果は小さくなる。また小骸粒度の増大は焼結鉱の粒度ならびに強度を低下させFeO含量を増加させる。この影響は3~0mmまでは大きくないが6~0mmの粒度になると著しい。

従つてマグネタイト精銑を焼結する際の最適条件は小骸粒度を3mm以下とし、さらに2mm以上を20%以下にすることである。(長井 保)

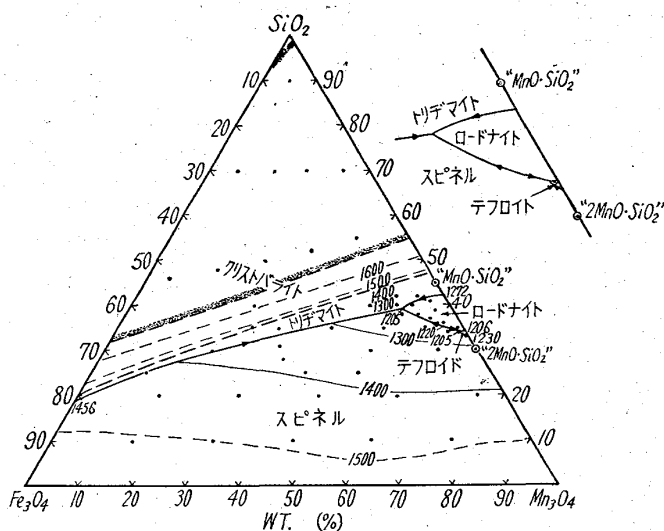
## — 耐 火 物 —

空気中における酸化マグネシウム—酸化鉄混合物の熔融関係 (BERT PHILLIPS ARNULF MUAN: J. Am. Ceram. Soc. 44 (1961) No. 4, p. 167~169)

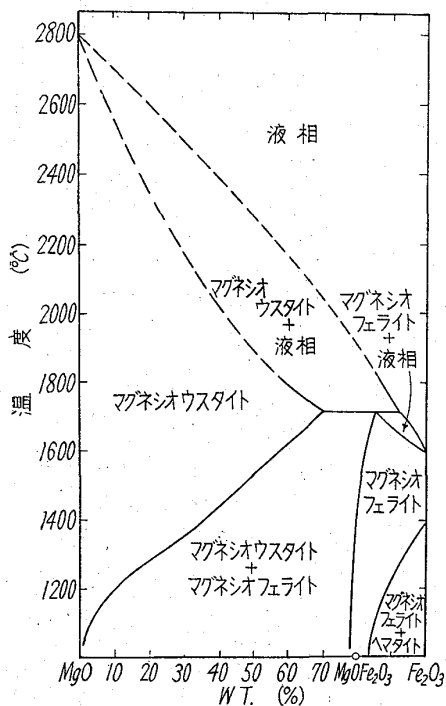
空気中におけるMgO-酸化鉄系の混合物、特に“MgO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>”を中心とした部分の、液相温度を含む1415~1800°C間の熔融温度に関する研究、相手衡に関する研究を急冷法によつて行つている。空気中において“MgO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>”は1713°C±5°Cで分解熔融し、MgO-“FeO”系の固溶体と液相となる。この液相は酸化鉄として92wt% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含有する。既往の研究と新しいデータとを組合せて、MgO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系の状態図(空気中)を示している。(図2. 表1, 文献6) (斎藤六進)



酸化鉄-MgO系混合物の空气中における平衡熔融関係を示す図 (Phillips, 宗宮, Muan による)



酸化鉄-酸化マンガン-シリカ系の空气中における状態図, 矢印のついている太い線は境界線で矢印は温度降下方向, 細線は等温線, 図中の点は混合物組成, SiO<sub>2</sub> 側に液 2 相領域を示す

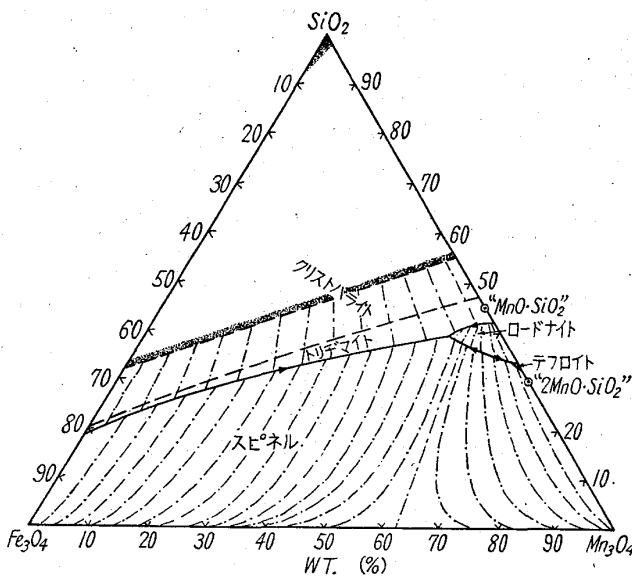


酸化鉄-MgO 系の空气中における状態図 (Phillips, 宗宮, Muan による)

**鉄, マンガン鉱物の安定性: 空气中液相温度における酸化鉄-酸化マンガンシリカ系の相手衡**

(ARNULF MUAN: Am. Mineralogist, 46 (1961) March-April, p. 364~378)

空气中, 液相温度における酸化鉄-酸化マンガン-シリカ系の相手衡を急冷法によつて研究した. 液相と平衡共存する結晶相としては, シリカ (温度によつてクリストバライトまたはトリヂマイトである.), Rhodonite (MnO·SiO<sub>2</sub>), Tephroite (2MnO·SiO<sub>2</sub>), Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 系のスピネル固溶体がある. シリカとスピネル固溶体の領域は非常に大きい, Rhodonite や Tephroite の安定領域は, シリカ-酸化マンガンの結合線の近くに小さく存在する. シリカの初晶域中には広範囲にわたり二液相の存在領域がある. 一般に溶相温度は, 酸



空气中の酸化鉄-酸化マンガン-シリカ系混合物の分別曲線図

化鉄-シリカの結合線から, 酸化マンガン-シリカの結合線へと低下する. 酸化鉄-酸化マンガン-シリカ系の空气中における最低液相温度は 1205°C である. (図 8, 文献 12) (斉藤進六)

**酸化カルシウムの鑄込** (R. E. COWAN, S. D. STODDARD AND D. E. NUCKOLLS: Amer Ceram. Soc. Bull. 41 (1962) No. 2, p. 102~104)

CaO は価格が低く, 高温における熔融金属との安定性のために, 優良な耐火材料であるが, CaO は空气中の水分によつて消化する傾向がある. しかしながら CaO は他の耐火物と比較してもつとも安定性のよい酸化化物で, 純粋金属の製造に有望である.

CaO 鑄込の懸濁液としては (1) 蒸気圧が低いこと, (2) 火災の危険性のないこと, (3) 毒性のないこと,

(4) 水溶性でないこと、(5) 懸濁質との適合性などに注目する必要がある、エチルアルコールなどは吸湿性のため CaO が消化し鑄込素地に亀裂が入り、よくない。醋酸イソブチルはよい懸濁用液である。しかし CaO と醋酸イソブチルとの混合物は粘性が高いので、オレイン酸の少量を添加するとよい。またトリエタノール・アミンの添加も効果がある。

原料調整上注意すべき点は消化を防ぎ、作業性をよくするためにできるだけ少量の液で泥漿を作製することで粒の表面積はできるだけ小さく、粒の大きさも小さいほどよい。

電融した CaO と仮焼した CaO の両者共に使用できるが、電融の方が好ましい。仮焼 CaO は 1750°C 以上で 30mn 間以上焼成し、ハンマーミルで 60 メッシュ全通にした。

内容積 1 ガロンのボールミル中に 2400 g の仮焼 CaO 648 ml の醋酸イソブチル、4.5 ml のオレイン酸 0.5 ml のトリエタノール・アミン、3185 g の直径 1" のアルミナボール 1015 g の直径 3/4" のアルミナボールを投入し、52 rpm で 20h 廻転する。その後オレイン酸を添加しても粘性が減少しない点まで加え、泥漿 100 g に対してトリエタノール・アミン 1 滴を添加する。これらの添加量は CaO の種類によつて異なる。離型剤としては石墨を使用した。

乾燥はすべての醋酸イソブチルが蒸発するまで 80°C に保持し、直ちに焼成する。この焼成方法に 2 方法ある。第一の方法は 1200°C まで電気炉あるいはガス炉を使用して焼成すると密度  $2.14 \text{ g/cm}^3$ 、理論密度 64% のものが得られる。

この際ガス炉焼成の場合には、坩堝素地をマッフル内にいれて消化を防ぐ。ガス炉において 1725°C、20mn 間焼成すると、 $2.72 \text{ g/cm}^3$ 、82% 理論密度のものが得られる。第 2 の方法は、水素炉焼成で、1850°C に 13 h 焼成すると  $3.14 \text{ g/cm}^3$ 、94.6% 理論密度のものが得られる。この方法で得られた焼結 CaO は透明で、肉眼による開気孔は発見できず、25% の相対湿度を持つ空気中に 6 ヶ月放置しても崩潰せず、また 53°C において相対湿度 96% の空気中に 75 h 放置しても 15% の CaO が水酸化物に変化したただけであつた。1200°C、さらに 1750°C において焼成した CaO の引張りの強さは 11250 psi であり、標準偏差は 293 psi であつた。

プルトニウム、ウラニウムの還元用坩堝としてよい。(文献 9, 表 1) (宗宮重行)

**マグネシアの鑄造** (S. G. WHITEWAY, M. COLL-PLAGOS and C. R. MASSON: Amer. Ceram. Soc. Bull. 40 (1961) No. 7, p. 432~438)

塩基性スラッグに強い抵抗性を有するマグネシア坩堝の鑄込を高い密度を持つ電融マグネシアの微粒子をエタノールにて分散させ製造した。

1 kg の 99% 電融マグネシア ( $\text{SiO}_2$ -0.75%,  $\text{CaO}$ -0.1%,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -0.04%,  $\text{R}_2\text{O}_3$ -0.15%,  $\text{B}_2\text{O}_3$ -0.01%) を 40 メッシュ全通にし、600°C に仮焼し、420cc の無水エタノールと 3 kg のアルミナ質ボールを使用して、内容積 1.3 ガロン、60 rpm のボールミル中で 24 h 混合、粉碎し、 $1 \mu$  以下の粒子を 50% 以上にする。この泥漿

を 2 l のフラスコに移す。このフラスコは三口で攪拌機、真空装置、温度調節のための温度計のためであり、下部に流出口がある。石膏型に鑄込んだ素地は 1 日空気中で乾燥させ、SiC のマッフル炉内で 48 h で 1450°C に到達させ、その温度で 6~8 h 保持し、電力を切つて炉内で徐冷する。かくして、塩基性スラッグに強いマグネシア坩堝を製造する。(文献 23, 図 5, 表 1)

(宗宮重行)

**耐火物の耐摩耗性** (D. R. REID and EDWIN RUH: Am. Ceram. Soc. Bull. 40 (1961) No. 7, p. 452~455)

Thomas Marshall & Co. (イギリス) の K. W. COWLING の耐摩耗性試験器を製作し、粘土質、高アルミナ質、珪石質、マグネシア質、マグクロ質、クロマグ質、クロム質、フォルステライト質、ジルコン質、SiC 質などの耐火煉瓦のみならず、キャストブルなどの耐摩耗性を試験した。試験方法は 1 インチの厚さに煉瓦の一端から切断し、煉瓦の原表面に SiC 粒を吹付ける。SiC の粒度分布は -14~+20 メッシュ、 $24 \pm 2\%$ ; -20~+28 メッシュ、 $50 \pm 2\%$ ; -28~+35 メッシュ、 $22 \pm 2\%$ ; -35~+48 メッシュ、 $4 \pm 2\%$  で総重量は 40 lbs で SiC 粒は 10 回以上使用しない。これは耐火物粒の混入と SiC 粒の裂潰を防ぐ為である。吹き付け速度は約  $16 \cdot 500 \text{ ft/mn}$  である。耐火物の耐摩耗性は、損失した耐火物の容積を立方寸で表わす。この値は耐火物の重量減少を嵩比重で割つたものである。嵩比重 104~108 lb/ft の炭素煉瓦を使用して結果の再現性を検討すると  $\pm 5\%$  であつた。(図 6, 表 3, 文献 5) (宗宮重行)

## 一 製 鉄

### 自溶性焼結鉄による溶鉄炉の操業

(CHIYOJI SAKAI: Blast Furn. & Steel Plant 50 (1962) No. 2, p. 135~139)

本稿は大阪製鋼での自溶性焼結鉄による操業状況について述べたものである。日本は良質な鉄石に恵まれておらず、溶鉄炉原料としての焼結鉄の重要性は年と共に増大してきている。大阪製鋼の溶鉄炉は当初より自溶性焼結鉄および酸素富化衝風量採用するように設計しており、炉内容積 300  $\text{m}^3$  で、炉床径が大きく、比較的高さが低い。羽口は 12 ケで、炉内ガス流を均一化するために楕円形をしている。

焼結鉄による操業の場合には、焼結鉄の品質、特に被還元性をもつとも大きな影響を有し、強度などよりもはるかに重要性が大きい。したがつて焼結鉄の取扱いに際しては特に粉碎されないように注意する必要がある。装入方法にはコンベヤシステムを採用した。焼結鉄は還元性の点から (FeO) 10% 以下を目標とし、塩基度は  $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1.1 \sim 1.3$ 、粒度 8~50 mm に調整している。コークス粒度は 10~44 mm である。

生産計画によつて生産量を調整しているもので、まだ最高能力での生産は実施していないが、それでも  $4.7 \text{ t}/100 \text{ ft}^3/\text{day}$ 、 $2.73 \text{ t}/\text{ft}^2/\text{day}$  の記録を有している。コークス灰分は 11~12% で比較的高いが、コークス比の最低記録は月間平均で 956 lb/t である。これは還元性の良好なこと、炉頂ガス中 CO 分の低いことなどによる

ものである。熱風温度の影響も重要で、1650~1830°Fで使用しており、水蒸気調整も実施している。

酸素富化送風による効果は非常に大きい。現在はまた完全には実施できていない。酸素富化により送風量は減少し、炉頂ガス量少なく廃ガス熱損失も低減される。一方炉頂ガス発熱量が増大し、衝風予熱温度の高温化が可能であるが、完全自溶性焼結鉄操作の場合に始めてこの効果が顕著にあらわれる。(河合重徳)

### —製 鋼—

#### バナジウム含有鉄の上吹転炉での吹錬実験

(A. I. PASTUKHOV, et alii: Stal in English (1961) No. 12, p. 878~881)

Kachkanar 鉱石より製造したバナジウム含有鉄を精錬する必要があり、10tの上吹転炉で実験を行った。

バナジウム含有鉄の成分は次の通りである。

	A	B	C	D	E
熔銹中 V%	0.46~0.56	0.48~0.50	0.47~0.49	0.41~0.47	0.33~0.44
Si%	0.19~0.28	0.18~0.32	0.14~0.19	0.29~0.50	0.32~0.47
Mill scale 装入量 kg	250~550	—	—	—	40~400
Iron ore 装入量 kg	—	300~500	100~150	—	—
水 l	—	—	64~105	62~90	51~83
出鋼成分 V%	0.15~0.40	0.25~0.40	0.035~0.040	0.30~0.40	0.021~0.040
C%	1.40~2.12	2.30~2.65	2.20~2.90	2.00~2.95	2.30~2.17

C	V	Cr	Si
3.9~4.0	0.33~0.51	0.33~0.50	0.19~0.50
Mn	S	P	
0.12~0.44	0.035~0.059	0.054~0.084	
Ti			
0.11~0.15			

吹錬中の鋼浴冷却剤として Mill scale, ore, 水, を単独或は組合せて5種の実験を行った。その結果は上表の通りである。

水と鉄鉱石を冷却剤として利用した場合が最も脱バナジウム率が良く、スラグ中  $V_2O_5$  は 10.7~12.6% に達した。水を添加した場合排ガス中の水素は 20% にもおよんだ。また、この時排ガス中のダストは、水を添加しない場合より非常に少なく、 $10.1 \sim 15.6 \text{ g/m}^3$  であつた。鋼中水素は出鋼前  $3.0 \sim 5.0 \text{ cm}^3/100 \text{ g}$ 、注入中  $3.2 \sim 5.3 \text{ cm}^3/100 \text{ g}$  であり鋼中窒素は  $0.0033 \sim 0.0091$  でいづれも平炉鋼、上吹転炉鋼より高いとは言えなかつた。

バナジウムの分配はスラグへ 91.45%、メタルへ 6.75% その他 1.8% である。

以上の実験はカーボン 2% 迄の吹錬結果であるのでこの先は新スラグを作つて更に吹錬することが考えられるが、安全な除滓は出来ないためその場合はバナジウムの戻りがあり、途中で脱 V 率 0.98 迄上がるが最終的には 0.74 に下る。従つてセミプロダクトとして C=2.0% 程度で吹錬中止し、別の炉で精錬を行う方法、即ち、デュプレックス法を採ることが望ましい。(河野拓夫)

### —性 質—

#### 長時間クリープ試験の評価について

ALFRED KRISCH: Arch. Eisenhüttenw. 33 (1962)

Heft 2, p. 107~113)

Cr 鋼, Mo 鋼, Cr-Mo 鋼とこれに少量の添加元素を加えたもの、および 15~20% Cr, 10~14% Ni, 0~2.3% Mo を含むステンレス鋼を試料として 500~700°C の温度で最大 60,000 h までの長時間クリープ試験を行ない、高温クリープ試験における破断時間と応力の外挿法について検討した。応力を  $\sigma$ 、破断時間を  $t$  とするとき、 $\sigma$  と  $t$  の関係式としてつぎの 2 式がある。両者の対数に直線関係をあてはめたものが (1)  $\log \sigma = a - b \log t$ 、応力の対数を破断時間の対数の 2 次関数として表わしたものが (2)  $\log \sigma = a - c (\log t)^2$  でありここに  $a, b, c$  は鋼種および温度によつて決まる定数である。200~5000 h での測定値からこれらの式を用いて計算した応力  $\sigma_t'$  および  $\sigma_t''$  を 20,000~50,000 h の試験で実際に得た値  $\sigma_t$  と比較した結果、(2) 式の方が (1) 式よりも良い推定値を与えることが結論され

た。すなわち、(1) 式によれば  $\sigma_t'/\sigma_t$  が試料によつて 0.9~1.6 程度に分布し、その分布が 1 より大きい方に偏っている。このため長時間の耐クリープ性を実際より良く推定する傾向がある。これに対し (2) 式によれば  $\sigma_t''/\sigma_t$  がだいたい 0.8~1.3 の間に分布し、その分布は 1 の上下に平均している。

(2) 式を用いて  $t = 100,000 \text{ h}$  のときの応力  $\sigma_B''/100,000$  を求めることを試みている。実測データと比較することはできないので、各測定値がどのくらいよく (2) 式の曲線にのるかを誤差の 2 乗平均 S として表わしている。100,000 h の外挿に (2) 式は十分利用できるものである。数種類の鋼種について試験温度による定数  $a, b, c$  の変化をもしらべてある。(山下桂一)

#### 焼結ステンレス鋼製造技術への寄与

(R. REINSTADLER: Z. Metallkunde 53 (1962) Heft 2, p. 86~89)

下表に示す成分を有する鋼粉の高強度焼結ステンレス鋼への適応性を調べたものである。

鋼 種	C%	Ni%	Cr%	Ti%	Mo%
316L	0.03	12.5	18.0	0.6	2.2
316B	0.03	12.5	18.0	2.5	2.2
304L	0.03	10.0	18.5	0.6	0.0
410L	0.10	0.0	13.2	0.6	0.0

上記鋼粉末にステアリン酸亜鉛 0.5% を添加し  $8 \text{ t/cm}^2$  で MPA-Standard 10~50 に従う試験棒にプレスし、600mm の加熱帯を有するプッシャー型のモリブデン加熱真空炉中でアンモニア分解ガスを保護ガスとして用い、1100~1300°C で焼結した。

1) Cr-Ni オーステナイト系ステンレス焼結鋼 (316

L, 316B, 304L)

チタニウムハイドライドの添加: これは加熱中に純粋水素を生じ不純雰囲気を追出すために良い性質の焼結鋼が得られるので添加するのであるが, 添加方法としては重量で1%焼結箱中に被焼結物と別にして置く方が, 焼結粉に混ぜて使用した場合より勝れた性質を有する焼結材を得ることが出来る。

供試鋼種の中では 316L が最良の機械的性質を示し, 316L 鋼粉を  $8t/cm^2$  でプレスし 1h 焼結したものは焼結温度の高い程密度および粘性が増加するが,  $1300^\circ C$  焼結で引張強さ  $50.2 kg/mm^2$ , 伸び  $35.8\%$ , 絞り  $1.59\%$  を得た。

2回プレス処理: 316L を  $8t/cm^2$  でプレスし  $1100^\circ C$  1h 焼結後さらに  $8t/cm^2$  でプレスし各温度で焼結し 2回プレスの効果を見たが, 絞りは甚しく低下し, 引張強さ, 伸びもともにやや低下し機械的性質の向上は認められない。この場合の焼結後の機械的な密度上昇手段は諸性質の向上策としては好ましくなく, 焼結の温度と時間だけが有効なものと認められる。

#### 2) 13Cr 系ステンレス焼結鋼 (410L)

1回プレス方式では  $1200^\circ C$  以上の焼結で絞り上昇が著しくなり, 硬さは焼結温度上昇と共に低下する。  $1300^\circ C$  1h 焼結で引張強さ  $49.6 kg/mm^2$ , 伸び  $14.6\%$ , 絞り  $3.35\%$  を得る。前述したと同様の 2回プレス方式では  $1200^\circ C$  以上で伸びが増加し  $1300^\circ C$  1h 焼結で引張強さ  $60.8 kg/mm^2$ , 伸び  $14.4\%$ , 絞り  $3.18\%$  に達し強度の上昇が認められる。(小犬丸胤男)

### 一 分 析

#### モリブデン青法によるニオブの吸光度定量

(J. C. GUYON, et alii: Anal. Chem. 34 (1962)

No. 6, p. 640~643)

著者らの開発したニオブの光度測定法では, 主として二つの化学的な過程を含む。すなわち多分ニオブモリブデン酸と考えられる錯塩の生成と, この錯塩のヘテロポリ青への還元である。したがって, この方法による検量線はつぎのようにしてつくる。

Nb を  $0\sim 0.25mg$  含む溶液に  $Na_2Mo_4$  溶液 (2%)  $15ml$  を加え pH を  $1.5$  に調節する。  $10mn$  後正確に  $H_2SO_4(1+4)10ml$  を加える。正しく  $5s$  後  $SnCl_2$ ,  $HCl$  溶液 (0.5%)  $2ml$  を加え, 溶液を  $50ml$  メスフラスコに移し標線まで水を加える。  $4mn$  後波長  $725m\mu$  における吸光度をはかり, 吸光度と Nb 量の関係曲線を作製する。

本法を鉄鋼中の Nb の定量に应用する場合は試料を酸で分解後, 適当な方法で妨害成分を分離し, Nb を含む溶液を  $10\sim 15ml$  に濃縮したのち, 上記と同様な操作を行ない吸光度を測定する。

本法では錯塩生成および還元の操作において種々な条件が影響する。まず錯塩生成のさいは  $Na_2Mo_4$  溶液 (2%) の添加量, 溶液の pH および反応時間等が考えられる。これらについて検討した結果, 本法の条件のもとでは  $Na_2Mo_4$  溶液  $15ml$  以上で吸光度の増大が認められた。過剰の  $Mo_4^{2-}$  の存在は大した影響がないが,  $Mo_4^{2-}$  の濃度が増すにつれて Blank も大きくなってゆく。 pH は  $1.2\sim 1.6$  の範囲で一定値を示し, 反応時間は最低  $10mn$  を必要とすることが解つた。また温度は  $0\sim 100^\circ C$  の範囲では大きな差は認められなかつた。

つぎに還元のさいは,  $H_2SO_4$  の濃度, 還元剤の種類および量などが問題になる。  $H_2SO_4$  の存在は過剰の  $Mo_4^{2-}$  が  $SnCl_2$  によつて還元されモリブデン青を生じるのを防止するために必要であるが,  $H_2SO_4$  の濃度があまりに大であると錯塩を破壊するおそれがある。  $H_2SO_4(1+4)10ml$  の添加が適当であつた。還元剤としてはアスコルビン酸, ヒドラジン  $FeSO_4$  などを試みたが最も良好な結果が得られた。  $SnCl_2$  溶液 (0.5%) の添加量は  $2ml$  以上で一定の値が得られた。しかし, あまり多量になると Blank が増大するので  $2ml$  とした。

以上の実験により前記の操作条件をきめた。この呈色は発色後  $3\sim 5mn$  安定である。また  $0.1\sim 10ppm$  の範囲では Beer の法則に従う。  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  および  $Zr^{4+}$  は  $10\sim 40ppm$  以上共存すると妨害になる。その他  $Al^{3+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  などは  $100ppm$  まで妨害とならない。

NBS の標準鋼を使用して本法によつて Nb を定量した処,  $0.75\%$  の標準値に対し, 3回の分析値が  $0.72$ ,  $0.76$  および  $0.74\%$  であつた。(若松茂雄)

燃焼法による鉄鋼中の C 定量における  $PbO_2$  による S の除去 (W. M. PETERSON: Anal. Chem. 34 (1962) No. 4, p. 575~579)

燃焼法による鉄鋼中の C 定量のさい使用される  $SO_2$  の吸収剤としては, 従来液体では  $KMnO_4$ ,  $K_2Cr_2O_7$  などの  $H_2SO_4$  溶液, 固体では  $CuO$ , 金属  $Zn$ ,  $MnO_2$  などがあるが, 何れも寿命が短かく, その他にも種々な欠点がある。

著者は  $PbO_2$  が従来の  $SO_2$  吸収剤に比して勝れていることを明らかにした。しかし,  $PbO_2$  粒をそのまま用いると  $SO_2$  と同時に  $CO_2$  も一部吸収し低値を得るおそれがあるので,  $-16\sim +20$  メッシュの石英砂の表面に  $PbO_2$  の薄い皮膜 ( $0.0015inch$ ) を沈着させたものを使用した。これによつて  $CO_2$  を吸収する難点が防止できた。

この  $PbO_2$  を径約  $1inch$  の吸収塔に  $3inch$  の高さで詰めたものを燃焼炉に連結して, NBS No. 6 鑄鉄試料 (C  $2.89\%$ ) 中の C を重量法で定量した。この場合  $PbO_2$  は新しいもの,  $800$ ,  $1200$  および  $1300$  回鑄鉄の分析に使用後のものの 4 種類用意した。なお分析に使用した鑄鉄中の S は  $0.1\%$  で, 試料採取量は  $0.5454g$  であつた。

この結果何れの場合も  $PbO_2$  による  $CO_2$  の吸収は認められず, 標準値と一致した良好な結果が得られた。したがって  $1000$  回以上鑄鉄の分析に使用可能なが認められた。

つぎに二つの S 添加鋼について実験を行なつた。最初は C  $0.485\%$ , S  $0.32\%$  の鉛快削鋼, 2番目は C  $0.094\%$ , S  $0.224\%$  の NBS 試料で, いずれも試料  $0.9091g$  採り,  $12$  回ずつ C を定量した。この結果もそれぞれ標準値と一致する良好な成績を得た。このように高 S 試料にも適用できる。なお  $O_2$  の流速は  $0.4l/mn$ , 燃焼時間は  $5\sim 10mn$  である。

この実験において最初の試料の  $12$  回の定量が終つた後,  $PbO_2$  の層に  $3/8inch$  の巾で薄い灰色の帯ができたのが認められ, 2番目の試料の定量が終つた時はその巾が少しばかり拡がっていた。この灰色の帯は  $SO_2$  吸収の限界を示すもので, これによつて  $SO_2$  吸収能力の有無を予め察知することができる。(若松茂雄)