

## 抄 録

## — 製 鋼 —

## 溶鉄および溶融ニッケルの水素溶解度ならびに溶鉄における酸素の影響について

(H. SCHENCK u. H. WÜNSCH: Arch. Eisenhüttenw., 32 (1961) Heft 11, p. 779~790)

溶融金属中の水素含量を求める場合、その量が多いときは水素を試料中に最後まで完全に溶解させておくことができないので特殊の試料採取法を工夫する必要がある。本研究では石英ガラス製の新しい形の試料採取ピペットを試作して成功を収めた。その大きな特徴はピペットの先端 6mm を内径約 0.2mm の毛管にし、その部分を AgCl で気密に封じた点にある。原著ではピペットの作製法、使用法、AgCl の水素分析値におよぼす影響などについて詳細に述べている。

まず溶鉄に対する水素溶解度 ( $P_{H_2}=1$ ) を測定するため、マグネシヤ坩堝に 400~500g の試料を入れ気密にしよう誘導炉中で溶解しその表面に水素を吹きつけ、平衡達成後ピペットで分析試料を採取する方法で実験を行った。

測定結果は例えば 1610°C では 24.5 N. ml.  $H_2$ /100g で Sieverts 法による文献の値よりも低い。他方 Sieverts 法ではあるが Hot volume の測定誤差をさけた方法による Karnaukhov & Morozow の値とはよく一致する。

溶融ニッケルに対する水素溶解度は 1600°C で 40.3 N. ml.  $H_2$ /100g で、これも文献の値よりは低い。

次に溶鉄の水素溶解度におよぼす酸素の影響を測定した。装置、試料採取法などは前と同特であるが水素のかわりに  $H_2$ - $H_2O$  混合ガスを溶鉄と平衡せしめた。この混合ガスの熱拡散をさげるための方法は通例とは異なり水素および酸素ガスをそれぞれ所定の流量で炉内に導入し、溶鉄面上で混合燃焼せしめ、目的の組成の  $H_2$ - $H_2O$  混合ガスを得た。

1610°C,  $P_{H_2O}/P_{H_2}=0.1\sim 0.3$  ( $P_{H_2O}+P_{H_2}=1$ ) の範囲において測定した結果では、水素含量は酸素濃度の増加と共に Sieverts の法則からの計算値よりもかなり低下する。定験結果から  $\epsilon_H^{(O)}$  を求めると

$$\epsilon_H^{(O)} = \partial \log \gamma_H / \partial N_O = 52 \cdot 4$$

この値から例えば  $P_{H_2O}/P_{H_2}=0.3$  (全圧=1) では  $N_O=34.3 \times 10^{-4}$ ,  $\gamma_H^{(O)}=1.52$  となり予期に反してかなり大きいことがわかる。

最後に Wagner 式の成立を前提として  $\epsilon_H^{(O)} = \epsilon_H^{(H)}$  から溶鉄中の酸素の活量係数に及ぼす水素の影響を推定した。その結果では、 $H_2$ - $H_2O$  混合ガスを用いて Fe-O-H 系平衡を測定すれば酸素量は水素の影響を受けて、水素の存在しない場合よりも約 10% ( $P_{H_2}+P_{H_2O}=1$  の場合) 低くなる。(坂尾 弘)

## 吹精製鋼法における連続的な熱電対による测温

(W. A. FISCHER: Stahl u. Eisen, (1962) Heft. 13, p. 797~808)

トーマス転炉に於ける鋼浴温度の連続測定を行なうべく、まず容量 300 kg の試験転炉において温度測定用熱電対の保護管についての試験を行い、“Kromet” (Cr の酸化物) が、連続的に鋼浴中に入れられる保護管として開発された。その後、この 300 kg の転炉で連続温度測定のための試験がなされた。

この測定方法は、熱電対をさし込んである測定ランスが、転炉の横側から、内張りレンズを貫いて炉内に入れられ、太さ 13.5mm  $\phi$ , 肉厚約 7mm, 長さ 80mm の保護管が、約 18mm 炉内に突き出して测温するようになっていた。この保護管は、約 3 回の寿命である。

取替の場合には、先づ、熱電対が測定ランスから引き抜かれ、ランスは転炉の中に押込まれる。そして、新しい測定ランスが突込まれる。取替所要時間は約 5min である。

上記試験の後、15 t のトーマス転炉に於いて、全部で 80 チャージもの温度が連続的に測定され、そして、測定ランスを 3 チャージごとに取替ながら、さらに 70 チャージ以上の測定が、連続的に、問題なしに行はれた。

その後、より進んだ研究が、酸素富化 30% の 40 t トーマス転炉でなされ、そして、18 t L.D.-A.C. 炉でも試験された。これらの試験結果も、鋼浴の温度の、直接一連続測定に対して満足される。(水井 清)

## — 加 工 —

## HY-80 鋼溶接部のワレ発生機構

(K. MASUBUCHI, & D. C. MARTIN: Welding J., 41 (1962) 8, S. 375~384)

HY-80 鋼溶接部のワレを防止するには溶接金属への水素の導入を防ぐことが必要である。そのためには低水素系溶接棒の被覆剤の水分を 0.2% 以下にし適当な予熱を行なわなければならない。しかし厚板の継手のような強い拘束下ではなおもワレが発生している。ワレは常に溶接熱影響部に起り時には溶接金属内に発展することもあるが溶接金属部だけに起つた例はない。HY-80 鋼溶接部のワレ発生には次の段階があると仮定した。すなわち第 1 段階は融合部に近接した熱影響部のマイクロワレであり第 2 段階はこれらのマイクロワレの成長である。これを確かめるために次のような種々の条件で溶接された溶接部について金相学的試験が行なわれた。

(1) 予備試験…十字隅肉継手、突合せ継手およびこれらの混合した継手について溶接部のワレを調査したもので溶接棒には完全乾燥した E11018 が用いられた。

(2) A シリーズ試験…シールドガス中の水素がワレに与える影響を調査したもので乾燥したアルゴンガス金属アーク溶接法と乾燥および呼湿させた E11018 または E9018 溶接棒が完全溶込型の隅肉継手の溶接に用いられた。

(3) Bシリーズ試験…母材表面の溶接ビードマイクロワレ試験で乾燥したヘリウムガスタングステンアーク溶接法と(2)の溶接棒が用いられた。

これらの試験結果から次のようなことが明らかにされている。すなわちマクロワレは少数の試験片にしか認められなかつたがマイクロワレは大部分の試験片に見出された。マイクロワレは粒界ワレで融合部に近い熱影響部に生じた。これらは高温ワレによるもので溶接条件による影響は少ないように思われた。マイクロワレがマクロワレに成長するときワレは粒界ワレから貫粒ワレに変化した。水素脆化のような現象はマイクロワレの成長に関係しているように思われる。次に溶接熱影響部のマイクロワレの機構を明らかにするためHY-80鋼の高温における性質が調査された。これにはバッチル記念研究所で開発された凝固サイクル高温引張試験を用いて次のような広範囲の研究が行なわれた。

(1) HY-80鋼の高温ワレ特性に与える熱履歴の影響。

(2) 10種類の温度に加熱したHY-80鋼の凝固サイクル高温引張性質。

(3) HY-80鋼の板厚方向の高温ワレ特性。

(4) HY-80鋼の凝固サイクル高温引張特性に与える熱処理の影響。

これらの試験結果から次のようなことが明らかにされている。すなわちHY-80鋼の高温(1800°F~2600°F)における延性は2500°F以上に加熱された場合著しく減少し冷却中に破断した。延性の減少はliquationによるものでこれは高温におけるオーステナイト粒界への硫化物の拡散によるものと思われる。このことはSが0.015%以下のHY-80鋼溶接部にもマイクロワレが発見された事実からも説明できる。凝固サイクル高温引張試験片について金相学的な調査の結果、溶接熱影響部のマイクロワレに類似した粒界ワレが2500°Fに加熱され冷却中に破断した試験片に見出された。この場合断面収縮率は30%以下であつた。(石崎敬三)

#### 冷圧鋼板表面状況の測定と評価

(W. C. HARMON: Blast Furn. & Steel Plant, 50 (1962) 8, p. 767~770 & 775)

鋼板の表面状況は、深紋作業、ダイス寿命、製品外観などに影響を与え、需要家にとって非常に重要な因子である。鋼板の表面状況を調べるために種々の方法が開発され、表面の色、光沢、反射度、凹凸などが測定されているが、本稿は触針法による表面状況の測定、評価の方法について述べる。

触針法は、ショットブラストなどで表面に適当な凹凸を付けたロールで圧延し、鋼板表面に模様を付ける“matte finish”の状況を調査するために開発されたもので、ダイヤモンド製の触針で表面を探触し、電気的に増幅し、表面凹凸の平均値を求めるものであつた。従来行われているこの方法は必しも満足すべきものではなく、平均値は同一でも製品外観には大きな差があつた。Republic Steelでは長年にわたる検討の結果、最良の方法は輪廓線図(Profile chart)を用いる方法であることが明らかになった。当時この装置は高価かつこわれ易いものであつたが、種々改良を加えて工場で十分使用しう

る装置が作製できた。この装置により、外観で合格、不合格のものを調査した結果、表面状況に明確な相異の認められることが明かになった。合格品の表面状況はより均一で、凹凸のピッチが短かつたが、不合格品はピッチが粗く、高さ、巾ともに不均一なピークがあつた。これを定量的に表わすには1 inch当りのピーク数を数えれば良い。合格品では215ピーク/in.、不合格品は65ピーク/in.であつた。平均ピーク高さとピーク数を用いれば表面状況を容易に判定することができる。装置を使用する場合は粗さ標準試料を用いて倍率を調整しておく、通常は800倍とし、長手方向は約8倍にする。

以上の方法によるピーク数の計算、平均高さなどを行なう装置として“surfaccount”と呼ぶ計数、測定装置が開発されている。これによりロール表面と製品肌との関係を調査することが可能で、多くの需要家によつて要求される各種の表面状況を有する製品を製造することが可能となろう。(河合重徳)

#### 錫メッキ用黒板の急速焼鈍に関する研究

(E. W. WILLIAMS: J. Iron & Steel Inst.(U.K.), 200 (1962) Part 7, p. 535~540)

現在黒板の連続焼鈍時間は90~130sである。バッチ式焼鈍に比較するときわめて短いスピードが早いので結構炉長は大きく建設費が高い。従つて少しでも焼鈍時間を短縮したい。焼鈍時間の65~70%は冷却過程で占められているが、これは焼入時効々果を避けるためである。しかしこの冷却過程については検討の余地がある。BISRAではその研究を実施しており、先にGarberが700°Cの加熱温度から300°Cに急冷し30mn過時効させる新サイクルを提案したが、本報文もBISRAが急速冷却を工業化する上に必要なデータを得る目的で行なつた実験の結果について述べている。

供試材は通常の塩基性平炉製リムド鋼12種で、低炭素超深絞用のものから一般用、燐を高めたものまでを含んでいる。板厚は0.009~0.013 inで、冷間圧下率は85%である。2×4 inの試片を6kWの誘導加熱炉と塩浴炉によつて熱処理し、熱処理後各試片につきダイヤモンドアンビル付のロックウェル表面硬度計によつて10箇所硬度を測定した。

先づ700°Cまでの加熱時間を1~12sに変化させてその影響を調べた処700°C焼鈍においては熱処理後の硬度に差が認められなかつた。ただ炭素量の低いグレードでは加熱速度を緩やかにした場合にフェライト粒の生長により僅かながら軟化した。また焼鈍加熱温度を770°Cに高めると硬度が1~2ポイント上昇することが判つた。700°Cから直ちに、6s保持して、600°Cまで空冷してそれぞれ160, 200および250°Cに焼入れしその温度で過時効させたが時効温度は高い方が、また焼入れた600°Cまで空冷したもの、ついで6s保持したものが硬度が低かつた。

加熱サイクルは鋼の成分、特に炭素量に対して敏感だが現場のサイクル程敏感ではなかつた。炭素量が0.11%から0.065%に減ざると硬さは約5ポイント低くなつた。

保持時間なしの場合、過時効温度を240±10°Cに採るとTemper Universalのサイクルで処理した場合

と同じ製品硬さが得られるがコイルが酸化する。コイルの酸化を少くするため 200°C で過時効させても American Temper Universal の規格 60±3R30T は満足させ得る。燐を加えた Temper 6 用の鋼板は 6s 以上の保持時間を必要とした。ただし炭素量 0.13% の普通グレードの鋼を 770°C で焼鈍して Temper 6 を製造する研究が近く完成しよう。パイロットブランドで処理した試料はエリクセン、曲げ共に良好な成績を示した。

(堀川一男)

### モデルを用いて行ったローラーダイスによる熱間の管の押込みの研究

(W. DOBRUCKI: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 200 (1962) September, p. 735~746)

管の熱間押込み加工のプロセスで重要な役割を果たす、普通は研究上無視されて来た要素すなわち、a) 管の周における加工度の不均一分希、b) 管壁でおこるマンドレルとの摩擦による力、c) 管のソリッド端を押込む時あらわれる力、についてモデルを用いて実験した。

モデルの寸法は実物大である。ピレットに鉛を用いた。管は外径 66mm、内径 60mm である。

この実験において重要なパラメーターは、i) 材料の降伏応力、ii) 加工される材料の弾性率、管の断面、摩擦係数から決定されるマンドレルと管壁との間におこる力、iii) ソリッド端のピレットの厚さ、iv) 変形が行なわれる領域でのマンドレル上の摩擦係数、v) 材料の接触弧の長さや管壁の厚さなどである。測定した量は次のものである。i) 押込み力、ii) ローラーに生ずる力、iii) 接触弧に生ずる圧力、iv) マンドレルのローラーの周に対する進行率。測定装置は次のとおりである。押込み力は 20 t の Schopper machine の荷重計で、ローラーに生ずる力は抵抗線歪計を用いて測定した。接触弧上の圧力は、マンドレル上の圧力の測定の場合と同じで、ロール面およびマンドレル面に立てた針とそれをうける C 型の部分 (抵抗線歪計を貼付してある) で応力を感じないようにして測定した。針は面より 0.02mm 出しており、径は 2mm, dia. である。

結果は次のとおりであった。1) ソリッド端を押込んでいる間の押込み力とロール上の力は、その端が長くなると増大する。2) 管の部分を押込む場合の荷重の大きさは次の要素に支配される。まず、マンドレルとダイスに入らないところの管壁との間に生ずる摩擦力である。これは荷重を増大させ、マンドレルの摩擦係数と材料の剛性率とがそれぞれ上昇すると、その影響はますます大きくなる。次に、管周にそつて加工度が不均一であることである。3) マンドレル上の圧力はロール面上の圧力よりやや低い。これはマンドレルと材料との接触長が、ロールとの接触弧より長いためである。そして、この接触するところにおける圧力の値は管壁の加工による材料の加工硬化に著しく影響される。(木原諄二)

## 一 性 質

### V 鋼の粒生長

(D. WEBSTER and G. B. ALLEN: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 200 (1962) Part. 7, p. 520~526)

V は通常鋼のオーステナイト結晶粒子を細かくする元

素とされているが、V 鋼のうちにはオーステナイト化の温度まで緩やかに加熱すると著しく結晶粒子の粗大化する鋼種の存在することが発見された。普通の鋼の粗大化温度より遙かに低い温度で起るのでここでは結晶粒の“異常生長”と呼ぶことにする。この現象が最初に発見されたのは C 0.40, Si 0.18, Mn 0.55, Ni 1.72, Cr 1.40, Mo 0.92, V 0.24, Al なしの組成をもつた低合金 V 鋼であつた。本研究は V 鋼の“異常生長”を阻止することを目的とし、その発生機構と生成条件を明かにするために行ったものである。

試料は上記成分の他 11 種で、結晶粒は焼入後 2% Nital でエッチし視野内の最大粒の径が 0.1mm に達した時に粗大化したものとみなした。前記成分の試料につき加熱速度を変えて試験した処 300°C/h を境としてこれより早いと細粒となり遅いと粗粒になつた。

粗大粒の試料の機械的低質は伸びや衝撃値など靱性が約 1/3 に低下していた。

球状化組織、ベーナイト組織、マルテンサイト組織の試料を 950°C まで緩やかに加熱すると何れも異常生長を起した。電子顕微鏡で観察すると低合金 V 鋼はオーステナイト化の加熱過程で沢山の炭化物がフェライト中に析出し、急熱すると  $V_4C_3$  が微細に析出し、徐々に加熱すると粒の大きさが大きくなり、更に緩やかに加熱すると 850°C 以下に  $Cr_7C_3$  の比較的大きな粒子が認められた。また C 0.2% の鋼に V を 0.15% 以下、C 0.4% の鋼に V を 0.1% 以下含有させた鋼は V を含まない鋼よりかえつて粗大化温度は低かつた。しかし V を 0.25% 添加すると粗大化温度は著しく高くなる。何れの場合にも加熱速度を遅くすると粗大化温度は低下した。

以上種々実験した結果、V 鋼の不連続的異常生長の機構は次のように考えられる。V 鋼を加熱すると細かい炭化物が沢山析出する。これらはオーステナイト化の温度で大部分溶込んでほうが、残つたものは集合して比較的大きな炭化物粒を形成する。炭化物粒が結晶粒界の移動を阻げ粒の粗大化を抑えるがオーステナイト中に溶込むと異常生長を起す。炭化物粒の大きさが細かいと低温で阻止作用を発揮し、粗いと高温で作用する。V 0.15% 以下では析出炭化物が細か過ぎて異常生長温度は低下する。急熱すると析出炭化物が細かく、集合した粒が 900°C 前後で阻止作用を呈するが、徐熱すると炭化物粒が大き過ぎて 900°C より遙か高温にならないと阻止作用を発揮しないので 900°C 前後では粗大化するのである。

(堀川一男)

### 17-7 Cr-Ni 析出硬化型ステンレス鋼の硬化機構

(E. E. VNDERWOOD, et alii.: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 200 (1962) Part. 8, p. 644~651)

17-7 PH 鋼板の市販品とアーク溶解した高純度合金から造つた単結晶及び鋼線に焼入れ、時効を施し、硬さ、磁性、光学、電子顕微鏡、X 線回折、中性子回折、内部摩擦および電気抵抗測定の種類試験を行つて硬化の機構を検討したものである。使用した高純度合金の組成は第 1 表の通りである。

水中焼入れした試料と、氷食塩水に焼入れた試料に可成りの硬度差が生じ、1000 倍の検鏡で前者に多数認められた析出物が後者に認められないことから、冷却速度が

第1表 アーク溶解高純度合金鋼塊の化学組成

試料	使 途	鑄造結晶粒 度 (mm)	磁性測定値 2372°F ×9日後	最終化学分析重量%			
				Cr	Ni	Al	Fe
A	単結晶	0.454	755	17.0	7.82	2.08	Bal
B	鋼線	0.813	811	17.6	5.97	1.56	〃
C	時効硬化	0.095	708	17.3	7.86	2.16	〃

ある最大値以下の時のみ規則化された粒子が析出し、この粒子の析出が硬化の原因となる。冷却速度が過大では可視規則性析出物の形成が妨げられ、小さな組織聚合または潜在粒子が固溶体中に形成され、従つて硬化しない。析出物には針状と球状の2種類があり、合金の硬さは析出粒子間の平均距離とその数に左右される。

Weissenberg カメラを使つて Cu, Mn, Co の  $K_{\alpha}$  線を放射し単結晶の回折を行つたところ、900°Fの時効によつて Cr, Ni の規則化が組晶の matrix 中に起らず析出粒内に起ることがわかつた。Battele Research Reactor で中性子回折を行い、Cu, Ni, Al 原子がそれぞれ1つの sublattice に入り、Fe 原子が他の1つの sublattice に入ることを確めた。

Fisher などが行つたフェライト系 27% Cr 鋼中の析出速度の実験で規則化は歪により促進されるとしたが 17-7 PH 鋼の場合比較的大きな Al 原子が格子歪を生ぜしめると考えられる。300°F に於ける内部摩擦のピークが規則化に関係し、規則化には Cr, Ni, Al などの侵入元素またはマルテン化、冷間加工、急冷などによる格子歪が必要である。

以上から時効単結晶の高硬度は次の事項に由来する。

(i) 析出粒子中の規則化による硬化。(ii) 析出粒子の形。(iii) 析出粒子凝集力がその周囲に与える歪の大きさ。(iv) 析出粒子の大きさ。(出口義治)

低合金鋼のマルテンサイト生成におよぼす引張応力の効果 (M. G. H. Wells, & D. R. F. West, J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 200 (1962) September p. 710~715)

次の組成を有する Ni-Cr-Mo 鋼について実験した。

C 0.33 Ni 3.26 Cr 0.85 Mo 0.09

Si 0.26 Mn 0.57 S 0.007 P 0.005

この材料の Ms 点は 290°C である。試料は長さ 7in, 直径 0.002 in. dia の線で電気抵抗と温度とを同時に測定した。操作は、約  $10^{-4}$  mm Hg の真空中で行ない、引張力は、デッドロードによつて加えられる。応力は 55000 lb/in<sup>2</sup> まで加えることができる。

オーステナイト化温度は 850°C、保持時間は 2mn である。結果は次のようである。

1. Ms 点より以下で弾性的に歪を与えるとマルテンサイトは爆発的に生成する。Ms 点より上の温度でこのような荷重を与えると Ms 点は上昇するようである。また、応力を加えた時の急激な変態量の増加に伴い温度上昇が観測された。

2. Ms 点以上でオーステナイトに塑性歪を与え、応力を Ms 以上で再び取り去ると、負荷中に少量のマルテンサイトの生成が起るが、これはマトリックスのオーステナイトを安定化させ本格的変態開始点を(約12°C)下げる。塑性歪が Ms 点を上げるのは負荷温度が600°C

までのところで観察されたが、同時にマルテンサイトが生成するのは Ms 点の 70~80°C 上までであつた。この現象は変影をうけたオーステナイトの加工硬化のためマルテンサイト片の成長がより困難になるからと考えられる。

3. Ms 点以下の小温度範囲で、応力下で変態をするにそれに伴つてかなりの塑性歪が生じた。これは成長するマルテンサイト片の近傍のオーステナイトが変形をおこすことによるものと考えられる。この変態に伴う変形が、Ms 点の少し下の温度範囲でしか観察されないのは成長したマルテンサイトの網目がオーステナイトを強化するからである。変態が進むにつれて残りのオーステナイトは更に変形をうけ、変形が行なわれるに必要な転位の運動が転位の相互作用によつておさえられるのである。(木原諄二)

## 一分 析

陽イオン交換樹脂による金属イオンからバナジウムの分離 (J. S. FRITZ & J. E. ABBINK: Anal. Chem., 34, (1962) 9, p. 1080~1082)

V の H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 錯塩は迅速に H 型陽イオン交換樹脂を通過する。本報はこの事実を応用して V と他の金属イオンとの分離を試みたものである。

H 型にした陽イオン交換樹脂 (Dowex 50 W-×8) を、径 1.2cm の通常の column に 6cm の高さに詰める。これに V(v) および他の金属イオンを含む 10ml の試料溶液を通す。この場合試料溶液の酸の濃度は約 0.1M とする。

これによつて他の金属はすべて樹脂によつて捕えられ大部分の V(v) は通過して直接分離される。ただし、V(IV) は通過しない。また V(v) の一部も樹脂によつて 4 価に還元され樹脂に捕えられる。

しかし、樹脂に吸着された V(IV) は 1% の H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> を含む 0.01M の H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> あるいは HClO<sub>4</sub> 溶液 50ml を樹脂を通過させると、V(IV) は H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> によつて酸化され H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 錯塩となり迅速に溶離する。他の金属の多くはこの処理によつて変化がない。したがつて、V を定量的に他の金属から分離できるわけである。

このようにして他の金属から分離した V の溶液は煮沸して H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> を駆除したのち、アスコルビン酸を加えて V を 4 価に還元し、pH 6 の溶液で EDTA を過剰に加え、ナフチルアゾキシン S を指示薬として Zn 標準液で逆滴定し、V を定量する。

この方法によつてつぎの金属から V を完全に分離することができた。Ag<sup>+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Bi<sup>3+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Ga<sup>3+</sup>, Hg<sup>2+</sup>, In<sup>3+</sup>, La<sup>3+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Sc<sup>3+</sup>, Th<sup>4+</sup>, Ti<sup>4+</sup>, UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>, y<sup>3+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Zr<sup>4+</sup>。

Ti(IV) も H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> によつて錯塩を形成するが酸の濃度が弱ければ樹脂中に留まるから V と分離が可能である。ただ、Mo と W は妨害となつた。

もし V, Ti および Fe を含む場合は、V を上記の方法で分離したあと、1% の H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> を含む 1M の HClO<sub>4</sub> 溶液 100ml を樹脂に通すと Ti が溶離する。つぎに、2M の HCl 100ml を通すと Fe が溶離し、3成分の

分離ができる。

V 1 に対して Fe 100, および Cu 100 の割合で共存する溶液について実験した結果, いずれも定量的に分離することができた。

(若松茂雄)

溶液法による耐熱合金中の Ta, W, Nb および Zr の蛍光 X 線分析 (M. L. TOMKINS, et alii.: Anal. Chem., 34 (1962) 10, p. 1260~1263)

Cr 3~30%, Ti 0~3%, Al 0~6%, Fe 0~3% を含む Co および Ni 基の耐熱合金中の Ta, W, Nb および Zr を, 溶液法による蛍光 X 線分析で定量する方法を研究した。

装置は ARL の Multi-channel 型蛍光 X 線分析機で Machlett の OEG-60 (Pt 対陰極) X 線管, および LiF の彎曲結晶を使用したスペクトロメーターを備え, 50 kV および 30mA で操作する。液体試料容器は NIEKERK からのと同様のものを試料台の位置に設置した。

容器には約 13 ml の溶体試料を入れ X 線を照射する。分析線の強度は 0.57 A における約 1mn の散乱光に対して積分され, その結果は自動的に記録される。この短かい積分時間に試料溶液が過度に熱せられるようなことはないから温度調節を行なう必要はない。本法では Nbka 線の妨害なしに TaLa<sub>1</sub> 線を使用することができ, しかも良好な結果が得られる。WaLa<sub>1</sub>, Nbka および ZrKa 線の強度も同じく記録される。

Table 1 に示す標準溶液を用いて上記 4 元素の % と X 線強度比の関係線を描き検量線を作製した。これらの成分の検量線はいずれも直線が得られた。試料中 Fe と Ti が含まれると, 後述のクッペロンによる Ta, W, Nb および Zr の分離にさいし共沈してくるから, 標準溶液にこれらの成分を添加して影響をしらべたところ, Ti 5%, Fe 3% までの共存はなんら支障とはならなかつた。

分離操作は試料 1 g を適当な酸で分解したのち, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> を加え白煙処理する。水を加えて塩類を溶解したのち, 15°C においてクッペロン溶液を加えて Nb その他を沈殿させる。30mn 15°C で放置後吸引濾過し, 沈殿を 600~760°C で強熱灰化する。残分は K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>7</sub> で溶融し, 融塊を酒石酸溶液 (15%) で溶解する。これを 100 ml メスフラスコへ入れ標線まで水を加える。

なお本法では Zr に対し, Ta および W が影響するから, これらの共存量によつて検量線を別にすることがあ

Table 1. 標準溶液の組成

溶 液	元 素 (%)	Ti 添加量 (%)
D 1	0	
D 2	5.00W	
D 3	10.00W	2
D 4	15.00W	2
D 5	4.00Ta	
D 6	8.00Ta	2
D 7	12.00Ta	2
D 8	1.03Nb	
D 9	3.02Nb	
D 10	5.00Nb	
D 11	1.02Zr	
D 12	3.00Zr	
D 13	3.15Zr	

Nb は 5% までは影響がない。また, Ta に対して硫酸の影響があるから K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>7</sub> の使用量は一定としなければならない。

(若松茂雄)

文 献

1) J. N. NIEKERK, F. T. WYBENZA: Appl. Spectroscopy, 14, 56 (1960)

バナジウム金属中の酸素定量における分析方法の比較 (V. A. FASSEL, et alii.: Anal. Chem., 34 (1962) 11, p. 1364~1367)

真空溶融法, 常圧溶融法および発光分光分析法によつて V 金属中の O<sub>2</sub> の定量を行なつた。

1. 真空溶融法 N.R.C の装置を用い, 1900°C で 15~30mn 抽出を行なつた。真空溶融法では白金浴法が推奨されているが, V の場合も良好な結果が得られた。通常の方法では常に低値を得た。また, 黒鉛チップ法も試みた。これも良好な結果が得られたが, 装置のガス抜きに長時間を要し, 黒鉛チップの噴出を防止するため黒鉛ルツボにフタをしなければならないなどの不便がある。

2. 常圧溶融法 L.E.Co. の装置を用い, 通常法のとときは 2200°C, 白金浴法のとときは 2100°C で 8mn 抽出を行なつた。この方法では通常の方法の外に白金浴法も応用したが, 両者の定量値の間に殆んど差異は認められなかつた。特に白金浴法では FASSEL からの方法に従つて作製した合成試料の標準値と良く一致した結果が得られた。

3. 発光分光分析法 d.c. C アーク放電によつて試料中の O<sub>2</sub> を CO として Ar 中に抽出すると同時に CO を解離, 励起して, O/Ar の強度比を測定し, O<sub>2</sub> を定量する方法で, ここでは FASSEL からの方法を用いて O<sub>2</sub> の定量を行なつた。

検量線は前記の合成標準試料を用いて作製したが, 得

Table 1. O<sub>2</sub> 定量結果の比較

合成標準試料 O <sub>2</sub> 標準値 (%)	真空溶融法 O <sub>2</sub> %		常圧溶融法 O <sub>2</sub> %		発光分光分析法 O <sub>2</sub> %
	白金浴法	黒鉛チップ法	通常法	白金浴法	
0.026	0.025	—	—	—	検量線用
0.056	0.054	—	—	—	〃
0.080	0.084	—	—	0.076	—
0.103	0.118	—	—	0.104	—
0.106	0.105	—	—	—	検量線用
0.119	0.146	—	—	0.125	—
0.156	0.185	—	—	0.153	—
0.206	0.202	—	—	—	検量線用
実験試料					
1	0.014	—	0.016	0.015	0.012
2	0.014	0.015	0.015	0.014	—
3	0.027	—	0.029	—	0.028
4	0.028	—	0.029	—	—
5	0.033	—	—	0.033	—
6	0.042	—	0.044	—	0.050
7	0.045	0.044	0.040	0.043	—
8	0.049	—	0.049	—	0.057
9	0.048	—	0.057	0.057	0.048
10	0.062	—	0.059	0.052	0.067
11	0.106	—	0.118	—	0.105
12	0.107	—	—	0.107	—
13	0.118	—	0.106	0.108	0.107

られた結果は前2者の溶融法の値とほぼ一致した。

上記3種の方法による定量結果の一部を Table 1 に示す。

(若松茂雄)

### 文 献

- 1) V. A. FÄSSEL, L. L. ALTPETER:  
Spectrochim. Acta. 16, 443 (1960)

#### 鋼中非金属介在物の定量的抽出

(H. WALZ & R. A. BLOOM: Proc. Electr. Furn., 18 (1960) p. 49~59)

本報告は Timken Roller Bearing Co. における低・中合金鋼の酸化物系介在物の定量的抽出法の検討である。

[電解抽出装置] 装置は Klinger & Koch より簡単な Blickwede に従ったもので、セルは多孔質磁製隔膜により2分されており、セスローズ製プラスチックライナーを隔膜の内側に用い、隔膜が残渣で汚れることを防止している。試料 (1/2 in  $\phi$   $\times$  3.5 in) は蛍光硝子製のプラスチックセル蓋から入れて内側のセルに吊す。陽極棒は陽極液側からナイロン製プラスチックスリーブと共に挿入する。

電解中試料から落下する残渣は残渣受皿に集める。内側セルの電解液は絶えず補充するがこの際、浮子—光電管方式により水位を一定に保つ。

外側セルには陰極液・陰極スクリーン・不活性ガスの

出入口がある。電流は最高 4A。

[押出操作] 試料—機械切削→熱処理→研削→洗滌→秤量→ホルダーに取付

電解液—5% クエン酸ソーダ並びに 2% KBr 電解液を両セルに使用。蒸留水は真空中で沸騰させた後 Ar 雰囲気中で保存。陰極側セルには Conc. HCl を 4cc/Amp/h の割合で補充。陽極側には 3cc/mn/cell, 2A (4~6V)/cell の条件で補充。

残渣処理—分離→水洗→アルコール洗滌→遠心分離→真空中乾燥(室温・高温)→塩素処理←(繰返し)→真空中昇華→酸化(Cの燃焼)→酸化物

[実験結果] 合成した純粋な酸化物、硫化物、炭化物などについて検討した結果、鉄炭化物の除去には塩素処理温度 475°F が妥当であることが判つた。Cr 炭化物の完全な除去が出来る塩素処理温度は、より反応し易い酸化物の損失がはなはだしいので低温で塩素処理後高温で真空中昇華を行う必要がある。炭化物の問題は陽極試料の熱処理によつて炭化物量を減少することにより解消するが、残渣中にさらに安定な炭化物がある場合には短時間の高温塩素処理 (750°F) を行つて炭化物を完全に除去する。

インゴットスカム、1040鋼、4340鋼などについての検討の結果、本方式は低・中合金鋼の非金属介在物の定量的分析に充分供し得ることが判つた。高合金鋼については目下検討中。(上正原和典)

## 書 評

### 「耐火物工学」 吉木文平著

わが国において耐火物を系統的に取り纏めた学術図書としては既に絶版となつている旧書「耐火物工学」のみでありその改訂版の出現は鶴首して待たれていた。このたび新たな構想のもとに上梓された新版耐火物工学は、これを一口に評せば、耐火物というものを鉱物学を基礎として高温科学の領域にまで押し広めた名著ということができよう。

本書は耐火物の歴史から説き起し、耐火物の性質を理解する上に必要な基礎科学を論じ、製法、試験方法を経て耐火物各論を詳述している。しかも新しいものとして不定形耐火物、サーメット、さらには窒化硼素、硼化ジルコニウム、珪化モリブデン耐火物のような特殊なものにまで触れている。また工業窯炉と耐火物の項で、各種窯炉のほか、航空機原子炉用にまでおよび明解な解説を行なつている。これらの内容から耐火物があらゆる工業において如何に重要な地位を占めているかが明かになり、耐火物の研究者、製造者のみならず使用者に対しても極めて有益な参考資料を提供している。

繰り返していえば、本書は耐火物というものを理論的系統的に整理集大成し、一つの学問的分野を形成したものといつても過言ではなく、いい換えればあくまでも基礎科学に立脚し、理論的な体系を背景にすることによつて始めて耐火物を真に理解することができることを示している。(若林 明)

A 5 版 771 ページ、定価 2,500 円 技報堂発行