

Table 4. Effect of Ar gas flow rate on the rate of solution of steel at 850°C.

Ar-gas flow Rate [cm ³ /mn]	70	100	200	300	400
Rate of sol. [cm/s]	7.65×10 ⁻⁶	7.31×10 ⁻⁶	9.55×10 ⁻⁶	13.2×10 ⁻⁶	15.3×10 ⁻⁶

ing³) の式,

$$\delta^* = K\eta^{1/2}L^{1/2}U^{-1/2} \dots\dots\dots (3)$$

K: 常数, η: 流体の粘度, L: 代表長さ, U: 流体の速度.

に従つて, いま δ* と δ が直線的比例関係にあり, 流体速度 (本測定では溶湯) がアルゴン吹込み速度に比例するものと考えて, Table 4 の値を Fig. 4 のごとくプロットするとかなりよい直線の相関が得られる.

2. 温度との関係について

(1) 式については Arrhenius 型の温度関係が成立するから当然 (2) 式について成立すると考えられる. よつて Table 3 の値を Fig. 5 のようにプロットしてみると, よい直線関係が得られる. 計算の結果, 溶解の

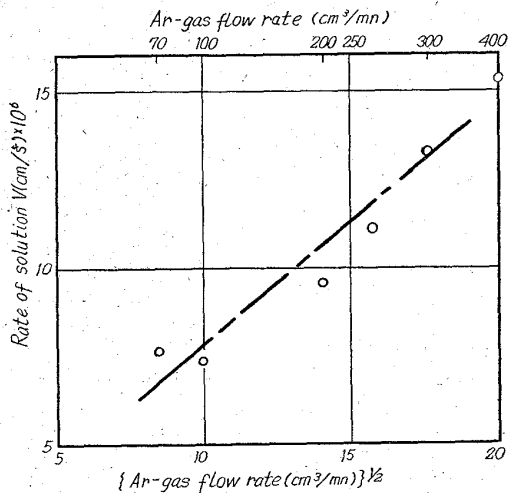


Fig. 4. Effect of Ar-gas flow rate on the rate of solution of Cr-steel in molten Al. Temp. = 850°C.

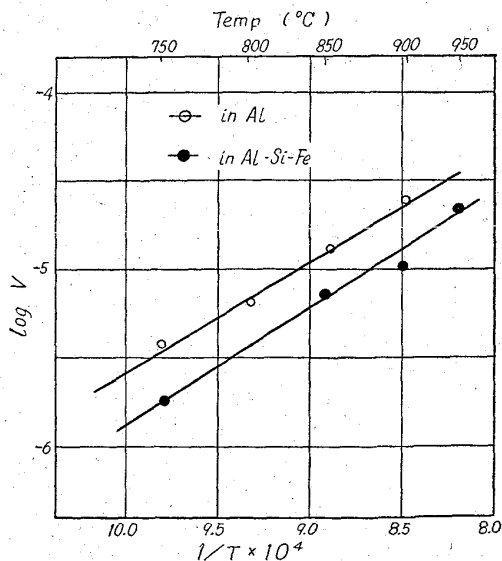


Fig. 5. Relation between log V and 1/T.

活性化エネルギー E_V はそれぞれ 30.1 [kcal/mol] in Al, 32.4 [kcal/mol] in alloy であつた. ここで DARBY⁴⁾ らの解折と同様に考えると,

$$E_V = E_D + E_S + 1/2E_\eta \dots\dots\dots (4)$$

E_D : 拡散の活性化エネルギー [kcal/mol]

E_S : 溶解熱 ["]

E_η : 粘性の活性化エネルギー ["]

として, それぞれ既存の文献値を入れて計算すると, 本実験の結果とかなりよく一致した.

3. 合金層について

鋼の溶解面を検鏡して, 存在する Al-Fe 合金層の厚さを測定した. その厚さが実験時間中わずかながら増加を示すことから合金生成速度はかなり速く, 溶解速度と比較しうる程度であることを知つた.

VI. 結 言

本測定の範囲では実験に供した鋼棒の Al, Al-Si-Fe 合金溶湯への溶解は鋼溶解面の拡散層中の Fe 原子の拡散速度に律速されていることを知つた.

文 献

- 1) 菱輪, 小坂, 加藤: 鉄と鋼, 49 (1963), p. 423
- 2) 上村: 鉄と鋼, 25 (1939), p. 24
- 3) H. SCHLICHTING: "Boundary Layer Theory, 2nd Ed" (1960), p. 206
- 4) J. B. DARBY et alii: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 227 (1963), p. 179

543.422.5 = 546.26 + 669.14
 (178) 吸光光度法による鋼中の炭素定量法について

八幡鋼管研究部

工博 向江協公雄・錦織和男・布施三郎

Spectrophotometric Determination of Carbon in Steel. 1598~1600

Dr. Kimio MUKAEWAKI, Kazuo NISIKIORI and Sabrō HUSE.

I. 緒 言

鋼中の炭素の定量法としては, 一般に燃焼容量法, 燃焼-電気伝導度法が採用されている. 著者は先に, アリザリンイエロー R を用いる吸光光度法による鉄鋼中の炭素定量法を報告したが, この方法も燃焼装置を必要とし, 横型炉を使用する場合は炉の昇熱に時間を要し不経済であつた. 著者等は燃焼装置を必要としない吸光光度法による鋼中の炭素の定量法の検討を行ない, 約 18 分間で迅速に定量できる方法を確立したので報告する.

II. 分析操作

試料 0.2g を三角フラスコにはかりとり, 硝酸 (1+2) 10ml を加え, 反応がほぼ終つた頃, リン酸 (1+1) 5ml を加え沸騰浴中に 10 分間加熱したのち, 直ちに流

水で冷却する。100ml メスフラスコに移し、水を用いて正しく標線までうすめよくふりまぜたのち、その一部を液ソウにとり、波長 420 m μ における吸光度をはかり、あらかじめ作成してある検量線により炭素量を求める。

III. 検 討 実 験

1. フィルターの設定

発色液の吸収曲線を求めた結果、フィルター S42 (420 m μ) が最も高い吸光度を示したので、フィルターは S42 を使用した。

2. 溶解酸、溶解の温度および時間の検討

溶解酸としては硝酸 (比重 1.2) 単独、硝酸に硫酸やリン酸が添加されたものが使用されている。そこで溶解酸濃度と溶解温度および時間の検討を行なった。

a) 硝酸濃度と溶解温度の検討

試料の溶解温度を常温、60°C 温水中、沸騰浴中で、硝酸濃度を (1+1), (1+2), (1+3) と変化させ、それぞれにおける吸光度を測定したところ沸騰浴中で溶解した場合は、反応がはげしく再現性はよくなかった。硝酸濃度は (1+2) が最も安定した結果が得られた。

b) 硝酸濃度と加熱時間の検討

各種濃度の硝酸に溶解したのち、沸騰浴中で 5~15 mn 間加熱し、吸光度を測定したところ、加熱時間が長くなると吸光度は低下し、硝酸濃度が高い程その傾向が大きかった。

c) 硫酸添加の検討

試料を硝酸 (1+2) に溶解し、沸騰浴中で 10 mn 間加熱したのち、硫酸 (1+1) を添加して流水で冷却し、吸光度を測定した結果、硫酸添加量は 5~15 ml では吸光度の差は小さく、硫酸を加えないものに比し、硫酸第二鉄による吸光度の増加が認められた。

d) リン酸添加の検討

リン酸の添加は鉄の色を消すため、微量炭素の定量の際は添加するのが望ましく、また試料溶解にも効果的であるので、その添加量および添加方法の検討を行なった。添加方法としては硝酸 (1+2) 10 ml にリン酸 (1+1) の各量を加え混酸としたもの、また硝酸 (1+2) 10 ml に溶解後リン酸 (1+1) の各量を添加したものについて、沸騰浴中で 10 mn 間加熱後冷却し、吸光度を測定した結果、混酸の場合は、リン酸添加量の増加と

もに、吸光度は低下したが、溶解後リン酸を添加したものは 3 ml 以上加えた場合は、吸光度はほぼ一定となった。

3. 発色溶液の安定度および発色液の温度の影響

試料を硝酸 (1+2) に溶解後、リン酸 (1+1) 5 ml 添加し、沸騰浴中で加熱したのち直ちに流水で冷却し、30 mn まで放置して色調の安定度を検討した結果、放置時間の経過にしたがい、吸光度の低下はきわめてわずかで、結果におよぼす影響は少ないが、冷却後直ちに測定することにした。つぎに冷却時の液温の吸光度におよぼす影響を検討したが、10°C~30°C の範囲では、吸光度は若干温度の上昇とともに増加し、影響は小さかったが、一応精度を上げるためにできるだけ一定温度で行なうようにした。

4. 諸元素の影響

有色イオンとして Ni および Cr について検討した結果は Ni は 20 mg, Cr は 3 mg までは影響がなかった。しかし、Cr, Ti などカーバイド生成元素が多量に存在する場合は当然影響してくることが考えられる。

5. 検量線の作成

日本標準試料を用い、II の分析操作に準じて吸光度を測定し、炭素含有量と吸光度の関係を求めた。Fig. 1 に示すように、炭素含有量 0.8% までは吸光度と炭素量は直線関係にあり、亜共析鋼中の炭素の定量に適用できることがわかった。

6. 熱処理の影響

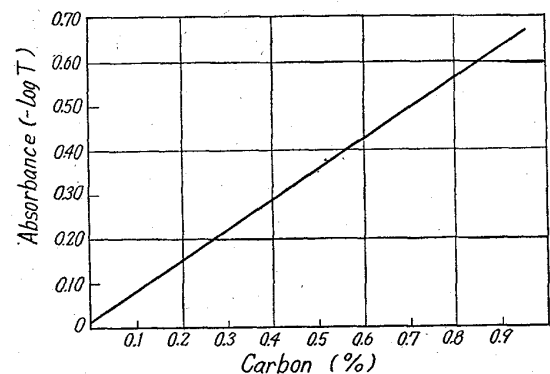


Fig. 1. Calibration curve.

Table 1. Effect of Heat treatment on determination of carbon in steel.

Condition of Heat treatment Mark	Normalizing		Full Annealing		Quenching		Quenching-Tempering	
	-log T	C %	-log T	C %	-log T	C %	-log T	C %
SKD 12 (C=0.14%)	0.115 0.110	0.135 0.130	0.135 0.135	0.170 0.170	0.115 0.110	0.145 0.140	0.140 0.145	0.180 0.185
SKD 20 (C=0.18%)	0.140 0.140	0.180 0.180	0.160 0.160	0.210 0.210	0.140 0.145	0.180 0.185	0.165 0.170	0.220 0.230
SKD 30 (C=0.32%)	0.235 0.230	0.320 0.315	0.260 0.265	0.360 0.370			0.270 0.270	0.370 0.370
SKD 50 (C=0.50%)	0.350 0.345	0.500 0.490					0.380 0.390	0.540 0.550

Table 2. Analysis of Carbon in steel.

Sample	Weight (g)	Absorbance ($-\log T$)	Carbon found (%)	Error (%)
C-Steel. JSS. No 1 d C=0.12%	0.200 0.200	0.100 0.110	0.120 0.130	± 0.000 $+0.010$
C-Steel. JSS. No 2 d C=0.24%	0.200 0.200	0.175 0.180	0.235 0.240	-0.005 ± 0.000
C-Steel. JSS. No 3 d C=0.41%	0.200 0.200	0.300 0.290	0.415 0.405	$+0.005$ -0.005
C-Steel. JSS. No 4 d C=0.59%	0.200 0.200	0.420 0.410	0.590 0.580	± 0.000 -0.010
C-Steel. JSS. No 5 b C=0.77%	0.200 0.200	0.530 0.540	0.760 0.770	-0.010 ± 0.000
C-Steel. NBS 14d C=0.84%	0.200 0.200	0.570 0.580	0.820 0.830	-0.020 -0.010

炭素含有量の異なる各種炭素鋼に各種熱処理をほどこし、Iの分析操作に準じて処理し、炭素含有量を求めTable 1の結果を得た。

Table 1の結果、焼ならしおよび焼入した鋼中の炭素はほぼ同量検出されたが、焼なましおよび焼入-焼戻しをしたものは何れの鋼も高値を示し、同一熱処理を受けたものの検量線を作成する必要がある。

IV. 分析結果例

本法による実際試料の分析結果例をTable 2に示す。

V. 結 言

以上述べたごとく、吸光光度法による鋼中の炭素の定量法について、基礎条件を検討し、ほぼ良好な方法を確立した。

1. 1件当りの分析所要時間は18mn位であるが、焼燃法に比較して、一度に多量の炭素を定量できるので、このような場合には1件当りの分析所要時間は非常に短縮できる。
2. 高周波燃焼装置のない場合は、炉の昇熱時間の損失がなく経済的である。
3. 分析精度は $\pm 0.02\%$ 以内で管理分析には十分役立つと思われる。
4. 熱処理の影響は大きいので同一熱処理を行なったもので検量線を作成する必要がある。

置を設置したが、最近ようやく調整を終り、一応の成果が得られ、日常作業に使用可能な段階になった。よつてこの経過の概略を報告して参考に供することとする。

II. 装 置

当時国産品では完成品がなかつたので、Photo. 1に示す国際電気製高周波抽出炉およびPhoto. 2に示す電気化学計器社製電導度法CO₂ガス定量装置を個々に購入し、組合せて使用した。

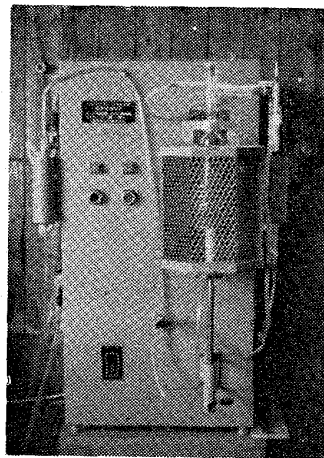


Photo. 1. Induction furnace for inert gas fusion method.

なお、装置は上記の如くメーカーの異なる物を組合せたのと、いずれも試作品の域をでていないので、操作上都合の悪い点がかなり多く認められ、調整の段階でつぎの諸点を改めた。

1. I₂O₅ 反応管

購入したままの温度調整装置では電源、電圧、外気の温度などの変動により、四季を通じ温度を一定(140 \pm 10°C)に保つことが困難なので、I₂O₅反応管内に直接温度計を挿入するように改造

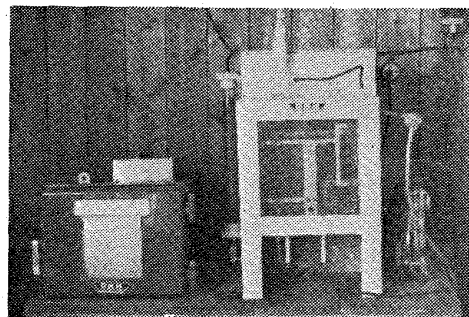


Photo. 2. Conductometric CO₂ analyzer.

(179) 常圧溶融法による鋼中の酸素の定量

東都製鋼

工博 若松 茂雄・〇市瀬 茂男

Determination of Oxygen in Steels by the Inert Gas Fusion Method.

Dr. Shigeo WAKAMATSU and Shigeo ICHINOSE.

I. 結 言

当社では、かねて常圧溶融法による鋼中のO₂分析装