

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±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CO<sub>2</sub>ガス定量装置を個々に購入し、組合せて使用した。

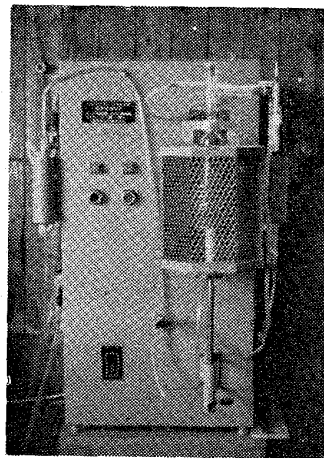


Photo. 1. Induction furnace for inert gas fusion method.

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. I<sub>2</sub>O<sub>5</sub>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±10°C)に保つことが困難なので、I<sub>2</sub>O<sub>5</sub>反応管内に直接温度計を挿入するように改造

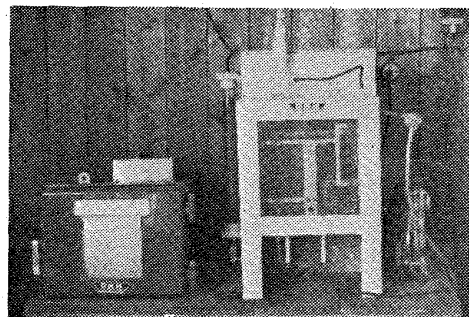


Photo. 2. Conductometric CO<sub>2</sub> analyzer.

543, 272, 1, 542, 465, 17, 669, 14  
(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O<sub>2</sub>分析装

し、これによつて温度調整装置を修正し温度の調節を行なうようにした。

2. チオ硫酸ナトリウム管

これは周知のように  $I_2O_5$  の分解により生成した  $I_2$  を除去する目的のものであるが、カラム調製後しばらくして堅く固まつてきて、ガスの流通が困難になり、抽出部の内圧を高めて、結合部がしばしば離脱して定量が不可能になることがあつた。よつてこれを廃止し、代わりに KI 溶液 (30%) を入れた洗気ビンを使用した。これによつても定量操作にはなんら支障はなかつた。

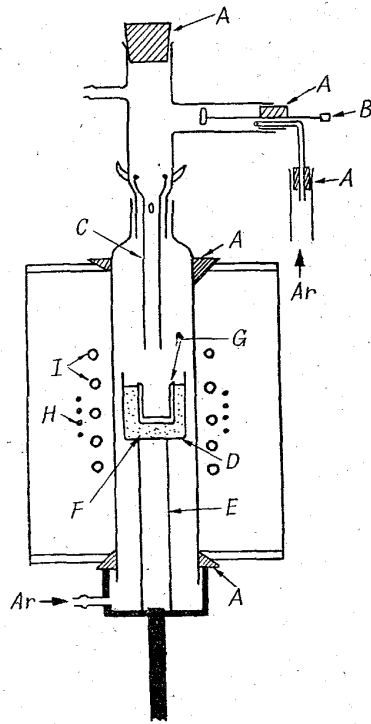


Fig. 1. Apparatus for extraction of  $O_2$ .

3. 試料投入部

原装置ではコック内に試料を入れ、コックを廻して試料を投入するようになっていたが、コック内の容積が小さく、これによつて試料採取量が制限されるため、 $O_2$  量の少ない試料では精度が悪くなる。よつてこれを廃止し、Fig. 1 のように改造した。Fig. 1 中 A はシリコンゴムセン、およびパッキング、B は試料投入棒、C はガイド管、D は石英ルツボ、E は石英支持台、F は黒鉛粉末、G は黒鉛ルツボ、H はグリッドコイル、I はアノードコイルである。

4. 石英ルツボ

付属していた丸底石英ルツボは安定性が悪く、試料落下時に傾きを生じ、抽出外筒内壁に接触するおそれがあるので平底に改造した。

5. 抽出部外筒

抽出部外筒と試料投入部との接合部分の内径が小さく、試料を 3g 程度必要とする場合、投下試料が導入管内部を通過し難いので、導入管管径を太くしたため、必然的に改造された。なお、投入部とのスリ合せは互換性を考慮して共通スリ合せとし、材質は石英に代え、より安価なパイレックスガラスとした。

III. 空 試 験

1. Ar ガス空試験値

Ar ガスは品質の良否により空試験値も異なるが、純度の高いものを指定し購入すれば、 $700\sim 800^\circ C$  に加熱した金属 Ti 管を通すのみで、充分  $O_2$  は除去され、5 mn の値が  $O_2$  として数 ppm 以下となることが認められた。

2. 黒鉛ルツボの空試験値

黒鉛ルツボの空試験値は  $O_2$  定量に大なる影響があり、

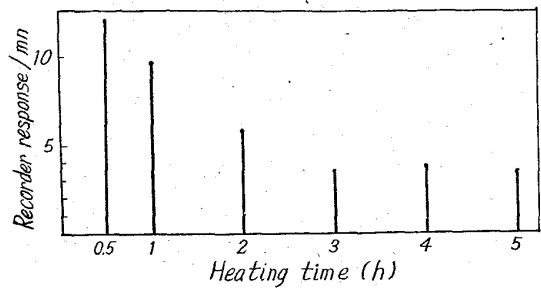


Fig. 2. Blank test (Ar gas+graphite crucible)

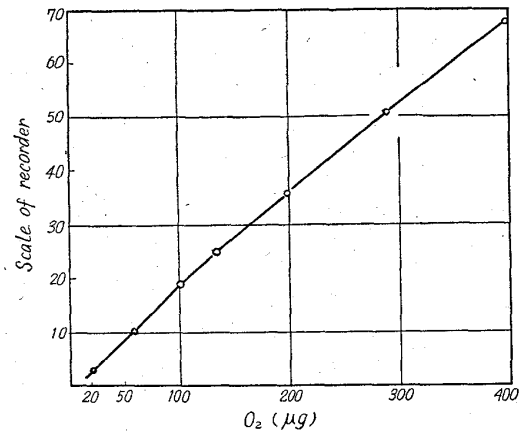


Fig. 3. Calibration curve.

特に常圧溶融法では問題になるところであるが、現在のところ、加熱温度  $2000^\circ C$ 、Ar ガス流量  $200\text{ ml/mn}$  の条件で、約 3h で最低に達し、 $O_2$  として  $20\text{ ppm/mn}$  程度となる。記録用スケール目盛で  $2.5\sim 3.5$  目盛である。なお、記録計は  $1\text{ mV}$  フルスケール感度で 100 度目盛が刻まれている。Ar ガス+黒鉛ルツボ空試験値の状況は Fig. 2 に示すごとくである。

IV. 検量線の作製

検量線は Leco 製の  $O_2$  標準物質 (AgO 粉、スズカプセル入) を使用し、定量操作を行なつて、空試験値を差引いた値より作製した。抽出温度は  $2000^\circ C$ 、抽出時間は 8 mn である。検量線の一例を Fig. 3 に示す。

なお、試料投入後約 1 mn 半後電導度の変化が検知され記録計の指針は急に上昇し、 $2\sim 4\text{ mn}$  の間に大部分の  $O_2$  が抽出される。しかし、終点は明瞭でなく永く尾を引く (tailing) 現象が見られた。よつて抽出時間は 8 mn とすることとした。

Table 1. Oxygen analysis of steels.

Sample	$O_2$ %	
	Vacuum fusion method	Inert gas fusion method
O.H.F. Bath sample	0.0044	$0.0037\sim 0.0049$ ) 0.0043
E.A.F. Bath sample	0.0243	$0.0270\sim 0.0269$ ) 0.0270
〃	0.0184	$0.0174\sim 0.0170$ ) 0.0172

V. 実際試料中の O<sub>2</sub> 定量結果

実際試料の O<sub>2</sub> 定量結果を Table 1 に示す。真空溶融法の値とはほぼ一致し、これが充分実用に供しうることが認められる。なお、真空溶融法の値は住友金属工業の分析値である。

543.2 = 546.722 - 31 = 546.712

31 = 620.192 - 45 = 669.14

(180) 鉄鋼中の酸化鉄および酸化マンガンの抽出分離について

(鉄鋼中の非金属介在物の抽出分離に関する研究—I)

日本鋼管技術研究所

工博 井樋田 睦・石井照明・土田正治

Isolation of Oxides of Iron and Manganese in Steel. 1602 ~ 1603.  
(Study on isolation of inclusions in iron and steel—I)

Dr. Mutsumi IHIDA, Teruaki ISHII and Shōji TSUCHIDA.

I. 緒 言

鉄鋼材料とそれに含有される介在物との関係については従来より多くの研究が行なわれていて、材質に対する介在物の影響はかなり明らかにされている。しかしながら鋼中に介在している酸化鉄、酸化マンガンについては、その性質が不安定なため定量的な抽出が困難でまだ十分に解明されているとはいえない。そこで鋼中の酸化鉄および酸化マンガンを正確に定量することを目的として、まず合成介在物およびリムド鋼について検討を行なったのでそれらの問題点について報告する。

II. 合成酸化鉄 (FeO), 酸化マンガン (MnO) の各種抽出液に対する溶解度

一般に鋼中介在物の分析方法として実施されているものは酸溶解法、電解法、ヨウ素アルコール法などであるが、各々の分析方法には利点と欠点があり、分析目的により使い分ける必要がある。リムド鋼の場合には酸化鉄、酸化マンガンが酸化物系介在物のなかで占める割合が非常に大きいので、リムド鋼の特性におよぼす酸素の影響を究明するためにも、それらの正確な分離定量法が必要である。酸溶解法では酸化鉄、酸化マンガンが溶出するので適用できないことは、既に多くの研究によつて知られているので、適用の可能性のある電解法およびヨウ素アルコール法を用いて実験を進めることにし、まず合成した酸化鉄および酸化マンガンの各種抽出液に対する溶解度から調査した。

合成酸化鉄は特級蓆酸第一鉄をアルゴン気流中で 950°C に 2 h 加熱し、また酸化マンガンは特級炭酸マンガンを真空 (10<sup>-3</sup> mmHg) 中で 850°C 10 mn 加熱して作った。得られた合成試料はX線回折および化学分析により純粋であることを確認した後、Table 1 の各抽出液に対する溶解度実験に使用した。

Table 1 の実験より、各抽出液に対して酸化鉄はいずれの方法でも比較的安定であるが、酸化マンガンはヨウ素アルコール液中でのみ比較的安定である。また実際試料 (リムド鋼) についても両方で分析を行ない比較したところ、電解法は明らかに酸化マンガンが低値になる。従つて酸化鉄、酸化マンガン、特に酸化マンガンを完全な状態で抽出するためにはヨウ素アルコール法が適していることがわかった。

III. 電解抽出法の問題点

電解して介在物を分離する方法では、学振法といわれるクリンガーゴッホ式電解法が一般に用いられている。しかしいずれの方法でも試料が不均一に溶解するときは正確な結果を得られないことがわかった。特にリムド鋼では鋼試料の表面が不均一に溶解し FeO の介在物が異

Table 1. Solubility of synthetic wüstite (FeO) and manganosite (MnO) in several kinds of solution for isolation of non-metallic inclusions.

Kind of solution	Time of isolation (h)	Recovery of wüstite (%)	Recovery of manganosite (%)	Remarks
12% I <sub>2</sub> methanol	3	100	100	In pure nitrogen
	6	100	98.3	
	9	96.3	69.9	
	24	95.9	60.5	
4% FeSO <sub>4</sub> 3% (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 2% FeCl <sub>2</sub> 1% NH <sub>4</sub> -Citrate	8	100	3.5	In air
15% Na-Citrate 1.2% KBr 0.6% KI	8	96.8	58.7	In nitrogen
	24	96.6	0.7	
5% Na-Citrate 1.2% KBr 0.6%	8	100	79.7	In nitrogen
	24	100	4.2	
5% Na-Citrate 0.2N HCl	8	100	2.8	In nitrogen
	24	100	1.1	