

Fig. 2. Segregation of Cr and Mn.

0.1×2mm 中に見える帯状のケンビ組織であり、0.1 mm ずつ移動したものである。Fig. 2 は各部分における Cr および Mn の分析結果である。蛍光 X 線分析結果はケンビ組織の分布とよく対応しており、これによりパーライト (実際にはセメントライト) 中に Cr と Mn の偏析していることが定量的に実証することができた。

Fig. 2 からみられるように、これでは X 線強度が小さくて測定に長時間を要するが、彎曲解析結晶などを用いて集中法方式を採用すれば、かなりの強度も得られこの方法はマイクロ、アナライザーと一般の蛍光 X 線法との中間的な大きさ部分の元素分析には非常に有効な手段となるであろう。

543,272.2 : 542,465.17
 = 669.13
 (188) 真空溶融法による鑄鉄中水素の分析
 63188

早稲田大学鑄物研究所 ○加藤 栄一

Determination of Hydrogen in Cast Iron by Vacuum Fusion Method.

Eiichi KATO.

I. 緒言

著者はすでに白鉄試料からの水素抽出を 1650°C 以下の温度において検討し、1000°C 抽出値は 1650°C 抽出値の 87~98% で、通常の目的には 1000°C 抽出で十分であることを見出した。しかし鑄鉄溶湯中の水素を定量する場合、溶湯の炭素および珪素量が高いと、採取した試料を急冷しても完全に白鉄化することは困難である。一部黒鉛化した試料からの水素逸出についての研究報告はないが、鼠銑からの水素逸出は 1000°C では完了しない

という報告がある。また白鉄でも水素の完全な抽出には 2100°C という高温が必要であるという主張もある。一方、一般に用いられている黒鉛坩堝を用いる真空溶融法による水素分析値の精度はあまりよくないという報告もある。ゆえに鑄鉄試料から完全に水素が抽出できて、しかも精度のよい抽出法を見出す必要がある。今回は従来使われている 1000°C 真空加熱法や錫溶融法、それに 2100°C 真空溶融法および新たに考案したアルミナ坩堝を用いる 1250~1300°C 真空溶融法による抽出の比較検討を行ない、さらにこの真空溶融法を用いた際の水素分析精度について実験を行なった。

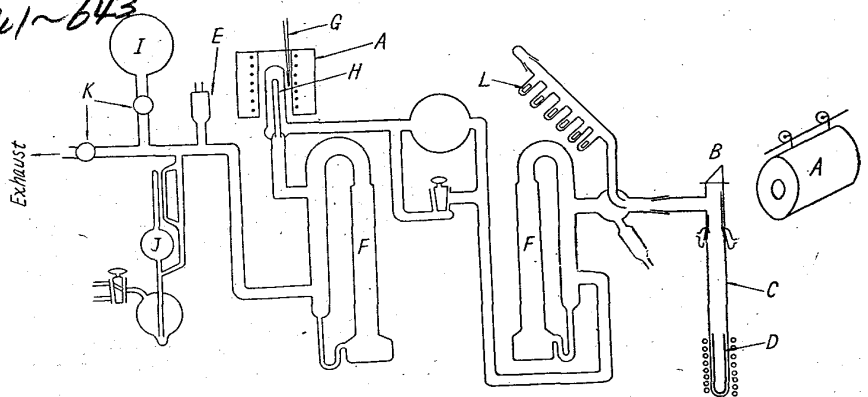
II. 実験方法

Fig. 1 に 1300°C 真空溶融法によつて水素を抽出する時の装置の状態を示した。抽出ガス中の水素を分離定量する部分は既報の装置と同じである。真空溶融炉は内径 25mm の透明石英管にアルミナ坩堝を入れたものである。この坩堝にあらかじめ真空溶融によつて溶製した Fe-C 合金 (C=2%) を入れ、まず管状炉で 950°C に加熱して脱ガスしたのち、高周波によつて 1300°C に加熱し、空実験値の低下をまつて試料を投下、水素の抽出を行つた。この際浴中の炭素および珪素量が多くなつて黒鉛が析出することがないように注意した。1000°C 真空加熱には管状炉を用いた。2100°C 真空溶融には既報のような黒鉛坩堝による溶融を用いた。また錫溶融法にはアルミナ坩堝の代わりに透明石英坩堝を用いた。

用いた鑄鉄は釜石 2 号銑または釜石ダクタイル銑に電解鉄を加えて化学組成を調整して、タンマン炉で溶解した。試料の採取は石英管吸上法によつた

III. 実験結果

Table 1 に 1000°C, 1300°C, 2100°C 抽出値を示した。この実験では長い石英管を用いて溶湯を吸上げて試料をつくり、これを切断して分析に供した。No. 2 の溶湯は No. 1 の溶湯よりも炭素および珪素量が高くなっている。これらの実験において常に 1300°C 抽出が最も高い水素定量値を与え、1000°C 抽出値をこれよりわずかに低い値であつたが、その差は No. 2 の実験の方が大きくなっている。2100°C 抽出はこれらいずれより



A. Wire-wound furnace, B. Prism, C. Clear quartz tube
 D. Alumina crucible, E. Pirani-gauge head
 F. Mercury-diffusion pump, G. Thermocouple
 H. Palladium tube, I. Reserve volume, J. McLeod gauge
 K. Mercury cut-off, L. Sample

Fig. 1. Apparatus for vacuum fusion (1300°C) method.

Table 1. Hydrogen contents determined by hot extraction (1000°C) and vacuum fusion. (1300°C and 2100°C)

Melt	No. 1			No. 2		
	Hot extraction, 1000°C	Vacuum fusion, 1300°C	Vacuum fusion, 2100°C	Hot extraction, 1000°C	Vacuum fusion, 1300°C	Vacuum fusion, 2100°C
Hydrogen (ppm)	1.64 1.57 1.75	1.66 1.68 1.78	1.43 1.66 1.62	1.28 1.47 1.64	1.66 1.61 1.67	1.47 1.47 1.48
The mean value	1.86 1.71	1.90 1.76	1.92 1.66	1.63 1.51	1.65	1.47
Chemical composition (%)	C=3.15 Si=1.20 Mn=0.43			C=4.18 Si=2.58 Mn=0.53		

Table 2. Hydrogen contents determined by hot extraction (1000°C), tin fusion and vacuum fusion. (1250°C)

Melt	No. 3			No. 4		
	Hot extraction, 1000°C	Tin fusion, 1150°C	Vacuum fusion, 1250°C	Hot extraction, 1000°C	Tin fusion, 1150°C	Vacuum fusion, 1250°C
Hydrogen (ppm)	4.76 4.24	4.30 4.28	4.57 4.75	2.77 2.80	3.89 3.71	3.96 3.77
The mean value	4.50	4.29	4.44 4.53	2.78	3.77 3.79	3.86
Chemical composition (%)	C=2.90 Si=1.34 Mn=0.40 P=0.070 S=0.025			C=3.75 Si=1.68 Mn=0.59		

も低い値を与えた。この結果から見ると 2100°C という高温における抽出は危険が少なくとも不必要であると考えられる。また 1000°C 真空加熱においては抽出に 1 h 以上を要したのに対し、真空溶融法においては 10 mn 以内で抽出が完了した。

Table 2 は 1000°C, 1250°C および 錫溶融法の比較検討結果を示した。これらの実験においては石英管を用いて 6φ×40 mm の試料を採取し、水銀によつて急冷後、分析に供した。得られた実験結果において 1250°C 抽出値が最も高かった。1000°C 抽出値は低炭素、低珪素の試料においては 1250°C 抽出値とほぼ一致したが、炭素や珪素量の高い方の試料では 1250°C 抽出値よりいちじるしく低かった。錫溶融法は 1250°C 抽出値よりもやや低い値を与えた。なお鑄鉄試料を錫溶融すると多量の黒鉛が析出浮上して測温を困難にするので、実用には問題があると考えられる。

Table 3 に 1250°C 真空溶融法を用いた時の分析精度を示した。これは鑄鉄をタンマン炉で溶解し、1 h 以上同一温度に保持してからなるべく短い時間に石英管吸上法によつて 8 個の試料を採取し、水素を分析したものである。No. 5 の実験においては多孔質の純アルミナ坩堝を用い、No. 6 の実験においては緻密な純アルミナ坩堝を用いて水素を抽出した。後者の方が溶融時の CO 発生量が少なかった。また定量値の標準偏差も後者の方が小さかった。いずれにしても使用可能の分析精度

Table 3. Precision of hydrogen determination by vacuum fusion. (1250°C).

Melt	No. 5	No. 6
Crucibles used for determination	Porous alumina	Fused alumina
Hydrogen (ppm)	4.63 4.57 4.46 4.19 4.50	4.95 4.92 4.98 4.66 4.80
The mean value	4.49 4.30 4.49 4.45	4.83 4.79 4.73 4.83
Standard deviation	0.14	0.11

があると考えられる。

IV. 結 言

鑄鉄試料からの水素抽法として 1000°C 真空溶融法、1250~1300°C 真空融法、2100°C 真空溶融法、錫溶融法などを比較検討した結果、アルミナ坩堝を用いた 1250~1300°C 真空溶融法が最も高い値を与え、これは炭素および珪素量が比較的低い試料においては 1000°C 抽出

値とよく一致した。またこの方法は分析精度も比較的良
好で、抽出時間もきわめて短かいので、鑄鉄中水素の抽
出法として十分実用されうると考えられる

文 献

- 1) 加藤: 金属学会誌, 24 (1960) p. 794~797
- 2) B. B. BACH, J. V. DAWSON, L. W. L. SMITH:
B. C. I. R. A. Research Report No. 397 (1956)
- 3) B. B. BACH, J. V. DAWSON, L. W. L. SMITH:
J. Iron & Steel Inst. (U. K.), 176 (1954), p. 257

543, 272, 543, 544, 25,
669, 14

(189) ガスクロマトグラフィーによる
鋼中のガス成分の定量

(真空溶融法による鋼中のガス成分定量に
関する研究—Ⅵ)

日本特殊鋼

工博 沢 繁樹・森 俊雄・○積田英男

Analysis of Gas in Steel by Gas-
Chromatography Method. 643~644

(Analysis of gas in steel by vacuum fusion
method—Ⅵ)

Dr. Shigeki SAWA, Toshio MORI
and Hideo TSUMITA.

I. 緒 言

著者らは特殊鋼の製造における鋼中ガス成分の影響を
重視し、現場分析に用いる真空溶融分析装置の改良研究
を続けて来た。その概要は既に報告したが、これはい
ずれも炭素螺旋炉または炭素管抵抗炉を用いた真空溶融
装置と、熱伝導度法を利用した抽出ガス分析装置を組合
せた迅速定量法に関するものである。この方法は鋼中水
素の迅速定量には好適であるが、酸素の完全定量には抽
出ガスの酸化操作が必要であるから、そのために十数分
の時間を要した。

近年ガスクロマトグラフィーを応用したガス分析方法
が広く有機物の分野のみならず無機ガスの分析にも利用
されるようになり、鉄鋼の含有ガス分析にも試みられる
ようになった。ガスクロマトグラフィーの長所は、

- a) 操作が簡易で熟練を要しない。
- b) 分析結果が自動記録され個人誤差が入らない。
- c) 分析装置が比較的簡単に故障を起しにくい。

など現場分析に適した条件を備えているが、その反面真
空溶融法による抽出ガス量は通常ガスクロマトグラフ
ィー装置にとっては微量であるから、感度、精度を上げ
ることが問題となる。著者らはこの点につき研究を行な
い、一応の成果を収めたので報告する。

II. 分析装置の概要

a) 分析系統

Fig. 1 に分析系統図を示す。真空炉は外径 65mm φ
全長 350mm の底を封じたバイコール硝子製の容器、①
内に坩堝および容器を懸吊し、外部より高周波加熱を行
なう、①の上端はシリコンゴムの O リングシールによ
り、不銹合金鑄物製の排気管②に接続する。②の上部に
は試料装入器を付属する。抽出ガスの捕集には水銀拡散

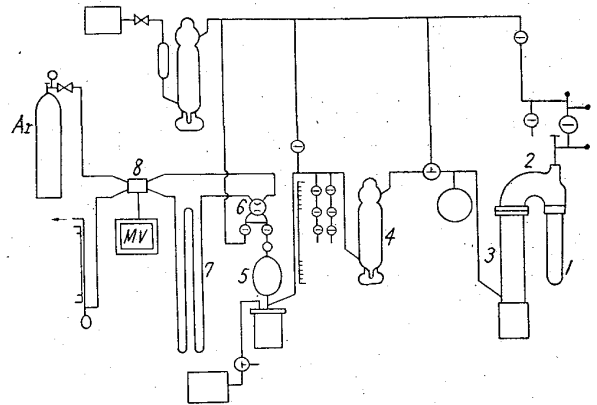


Fig. 1. Schematic diagram of the apparatus.

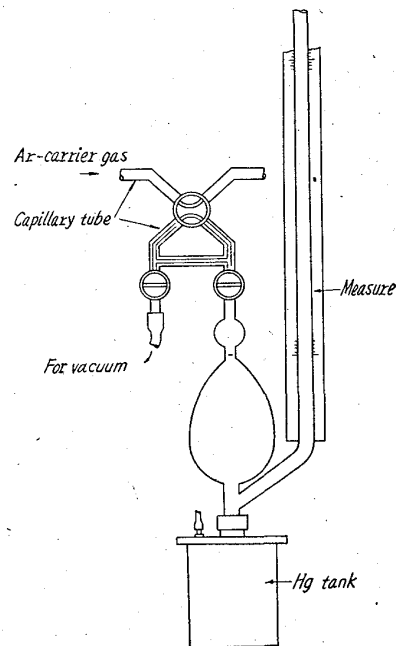


Fig. 2. Gas volume gauge.

ポンプ③および硝子装水銀エゼクターポンプ④を適列に
接続し、ガス定量部⑤に集める。⑤は第Ⅵ報に述べた大
型マクレオド型ガス定量計で、水銀面を標線まで上昇せ
しめ、側管の水銀柱より抽出ガスの総量を計量する。つ
ぎに予め排気してある試料ガス室(毛管より成る)に抽
出ガスを圧入し、四方コック⑥を操作してキャリアーガ
スの流れに試料ガスを乗せる。この部分の詳細は Fig.
2 に示す通りである。⑦はカラム、⑧は検出器である。

b) 水銀拡散ポンプ

真空溶融法の生命は排気抽出装置にある。Fig. 3 は
この部分の詳細図である。水銀拡散ポンプはこの目的に
特に設計製作した内径 70mm 3 段の傘型ノズルをもつ
鋼製で、直列に接続したエゼクターポンプは抽出ガスを
約 8mm まで圧縮する能力を有する。

c) カラム

カラム充填剤として珪藻土、活性アルミナ、モレキュ
ラーシーブ 5A、シリカゲルなどの吸着剤を試験した
が、分離能、保持時間なば迅速分析の目的には、活性炭
が最も適していた。カラムの寸法についても多くの実験