

300 ml) との関係調べその結果を Table 3 に示す.

5 hr 浸漬で飽和溶解度に達しないものもあるが、溶解度の小さいものに関しては 5 hr 浸漬の結果にもとずいて論じて、大差のないことが認められる.

(7) 10% HCl アルコール溶液試験においては、非晶質 SiO_2 , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{FeO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ の溶解度が硫酸溶液試験に比べて小さい.

4. 結 言

(1) 18-8 ステンレス鋼中に含有されると考えられる非金属介在物の中、 $\alpha\text{-Quartz}$, Cristobalite , Tri-dymite , $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, TiO_2 , Cr_2O_3 は温硫酸法で抽出できる可能性が見出された.

(2) 介在物含有量が多い場合は非晶質 SiO_2 , TiN も温硫酸法で抽出可能である.

(3) 10% HCl アルコール溶液を用いた電解抽出法においては、さらに $\text{FeO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ も抽出できることが明らかになった.

(4) 温硫酸法における操作として行なう過マンガン酸処理およびアルカリ処理の介在物に及ぼす影響は、さらに検討する必要がある.

(5) 電解抽出法においては陽極電位-電流密度曲線から、さらに各種介在物の電解分離条件を検討する必要がある.

(6) 本実験に用いた各種介在物は鋼中に包含されるものと必ずしも一致しないであろうが、本実験結果から鋼中介在物の抽出限度をある程度推定することは十分可能であると考えられる.

文 献

- 1) W. R. LINE, P. W. ARADINE: Ind. Eng. Chem., 9 (1937) 2, p. 60.
- 2) 山口他: 窯業協会誌, 65 (1957) 737, p. 99.
- 3) 菱輪他: 鉄と鋼, 50 (1964) 11, p. 1862.
- 4) 日本学術振興会製鋼第 19 委員会編: 鉄鋼化学分析全書新版 8, p. 139.
- 5) 西沢: 金属学会々報, 1 (1962) 7, p. 480.
- 6) 西沢: 金属学会々報, 1 (1962) 8, p. 534.
- 7) K. BUNGARDT, G. LENNARTZ: Arch. Eisenhüttenw, 27 (1956) p. 127.

(94) 非金属介在物を構成する酸素 (含有)量決定のための予備実験 (鋼中の非金属介在物ならびに微小相の組成確認に関する基礎研究-I)

大阪大学工学部

工博 足立 彰・○岩本信也・宮脇勇夫

Preliminary Experiment on the Decision of the Oxygen Content Composing Nonmetallic Inclusions.

(Fundamental studies on the certainty about the compositions of nonmetallic inclusions and micro-phases in steels-I)

Dr. Akira ADACHI, Nobuya IWAMOTO, and Isao MIYAWAKI

1. 緒 言

鋼の性質の改善にあつて、非金属介在物の実体を知ることが、まず望まれる。しかしながら、簡単な系にて生成せられる非金属介在物・微小相の同定すら ASTM X-ray データを基にしても困難を感じるのが常である。まして実用鋼のごとき多元系にいたつては、全くお手あげといつても差支えない。そのような場合、今までの介在物研究に於ては、僅かに化学分析値から推論してきたというのが実情である。

独 Z Max Planck Inst. における、W. KOCH 一派の長年にわたつての素晴らしい、系統的な介在物研究に関する数々の試方法の展開も、実際の研究に应用する場合、真の解答を与えることになお十分でない。

私達が現在実施している Fe-Cr-O 系のごとき簡単な系に関する介在物研究の場合すら、難しい問題が次々と生じている。

この中で、長年論ぜられて来た酸化物型介在物の形態についての不一致の点で、CrO とか Cr_3O_4 のごとき従来の熱力学的に安定な Cr_2O_3 と異なるものが本当に生成されるかどうかは、transition elements の valency の問題からも大変興味深い問題である。

また先報にて Oxygen deficiency の可能性を論じたが、このような stoichiometry の立場からの考察を下すためにも、諸種元素の量比を決定することが切望される。

われわれは、以前から非金介在物または微小相の金属

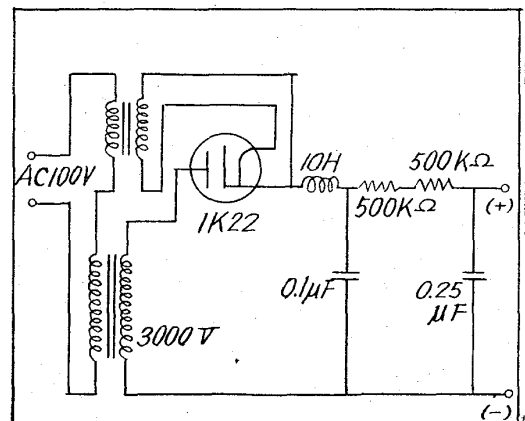
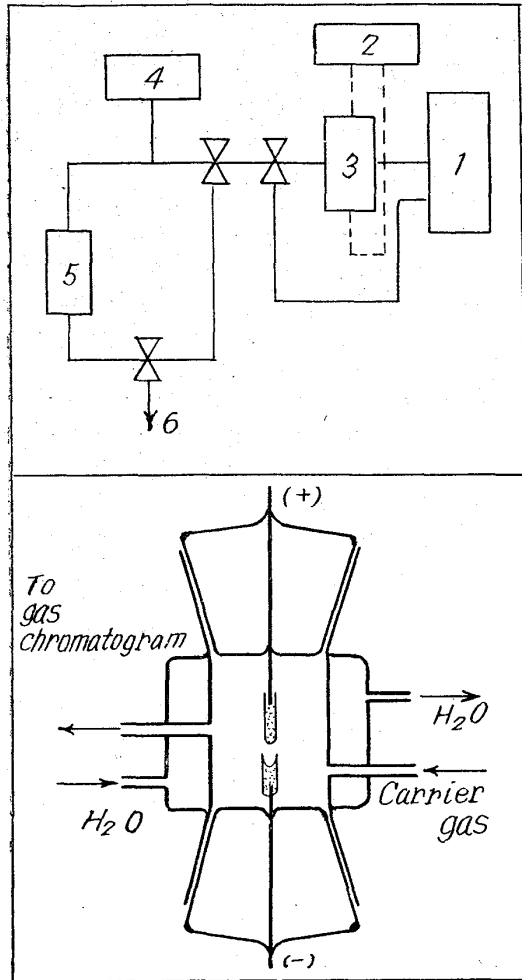


Fig. 1. High voltage apparatus.



(a) Arcing Chamber

- 1. Gas chromatogram
- 2. High voltage generator
- 3. Arcing chamber
- 4. Vacuum indicator
- 5. Diffusion pump
- 6. Rotary pump

Fig. 2. Schematic representation of the apparatus.

原子対硫黄・磷・炭素・酸素・窒素の比を同時に定めることを計画し、既にこの装置の一部に当るガス・クロマトグラフィーの応用の予備実験²⁾ならびに定量精度の考察を下して来た。なお今後スペクトル分析機器の併設実施を計画中である。

Table 1. Combined Arc extraction and Gas chromatographic operating parameters.

Operating conditions	
Arcing V.	1500 V
Arcing current	1.25 mA
Arcing interval	7 mm
Electrode	Fe
Carrier gas flow rate	30 ml/min
Carrier gas	He
Column packing	silica gel
Recorder span	2 mV

本報では、第 1 報として、少量の非金属介在物 (1mg 以下) を使用して、酸化物型介在物の酸素量を求めるための設定条件に就いて、D. C. Arc 法の立場とガス・クロマトグラフィーの立場とどのように連結されねばならないかを述べることにする。

2. 実験方法ならびに装置

本報告の D. C. Arc-Gas chromatography による非金属介在物微小相の解明に際しては、次の二部分にわけて説明する。

2.1 D. C. Arc 発生部

非金属介在物また微小相の分離が起るために必要な電極間に高圧を発生せしめる装置を製作した。Fig. 1 にその概略を示している。この装置の電圧は 0~5 kV, 電流は 1~2.5 mA の範囲で可変可能である。

Fig. 2 に Arc 発生部および Gas chromatography 部の配列を示す。この部分で注意を要するのは

- i) 空気の流入遮断
- ii) 電極間隙・電極形状
- iii) 試料の飛散防止ならびに完全分解

である。

i) 空気が流入することは、ガス成分の定量に当つて致命的である。実験結果からもわかるように、高真空下で実験をおこなわない場合、恐らく (CN) と見做される profiel を認めており、操作によつては抑えることはできるが好ましくなく、回転真空ポンプと三段拡散ポンプを接続して 10⁻⁶ mmHg 程度に保つことを望んでいる。ただ排気パスを長くすることは、Gas chromatography 部への導入パスとともに、空気混入の危険性を

Table 2. Effect of sample size on the peak area of CO gas obtained from the gas-chromatograms.

Sample No.	Sample condns.		Peak area (CO)				
	C+Fe ₂ O ₃	Sample size	1mg	2mg	3mg	4mg	5mg
1	1+1	1~5mg	19.72	27.85	40.56	49.54	65.35
2	1+2	//	19.75	34.67	44.32	42.94	49.67
3	1+3	//	22.36	23.88	31.87	36.50	40.25
4	2+1	//	52.40	105.70	125.50	159.60	158.78
5	3+1	//	48.00	60.30	96.00	92.16	105.60
6	1+1	2mg	—	375.30	—	—	—
7	1+2	//	—	280.95	—	—	—
8	1+3	//	—	201.55	—	—	—
9	2+1	//	—	215.78	—	—	—
10	3+1	//	—	120.74	—	—	—

増大するので、コック部はさらに完全なものに切替える要を感じている。

ii) 電極間隙は発光分光の場合でも電極形状とともに問題となる。間隙が余り狭いと試料の飛散が起るし、また分解が局部的となる。逆に余り広いと火花間隙が長いので、分解に好ましくなく、6~10mm が最適と見做された。

電極形状に関しては、陽極の鋭いものは、放電に際して試料の一部分にのみ当り、分解が局部的になるので、先端部は丸くして使用した。

iii) 試料の飛散は発光分光の場合、問題とならないが、本実験の場合絶対に防止されねばならず、特に電導性の悪いものの場合と組合せて考慮が必要である。このため諸種の融剤を併用、実験を実施した。完全分解も必須の条件であり、炭素・試料比の撰択が必要となつた。

2.2 Gas chromatography 部

本実験の場合の設定条件を Table 1 に示す。介在物の量も少ないため、感度を上げるため島津製 GC-2B 型の検出器の代りに、サーミスターを用い、1ppm 程度の定量を可能とした。Carrier gas は He gas を用い、column packing には、以前の報告のごとく²³⁾ silica gel を使用した。

本報では以上のべた装置をもちいて、予備実験として、Table 2 に示す条件にて、炭素粉末 (spectroscopic grade) と酸化鉄を混合後試料とした。

3. 実験結果ならびに考察

Table 2 は炭素粉末と酸化鉄の混合比を 1+1, 1+2, 1+3, 2+1, 3+1 としたものの試料重量を変化せしめたもののガス・クロマトグラムでの CO ガスのピーク面積値を示している。

CO ガスであることの検定は標準 CO ガスを導入することでおこなつた。以上の結果より、炭素と酸素との反応ではほとんど CO ガスになることがわかつた。真空溶融ガス分析法での局部的過熱による CO の発生の危険性⁴⁾と全く逆の様相を呈している。逆に実験条件の不適當の場合、酸素が出現したり、CO₂ ガスが出現する可能

性をはらんでいる。

代表的なプロファイルを Fig. 3 に示す。

また、さらに本題の主題である質量分析器により、その同定を行なう必要があるが、アーク発生部を十分キャリアガスで洗滌しない場合、発光分光分析で出現する (CN) と見做されるプロファイルが認められた。これは窒素を導入して実験をおこなつた場合にも顕著に現われるので (CN) と考えてもよいと考えられる。このプロファイルを用いて、窒素含有量の定量化もなし得る。そしてこのような組成のものが真空溶融ガス分析の場合とか、キャリアガス分析の場合に生じているかどうかは、ガス分析に当つて審議を必要としよう。

本研究の主題とせる発光分光分析法の同時実施の場合、さらに実験の精度に影響を与える因子は多く存在し、さらにこの研究は複雑化をたどるものと予想される。本研究においても、完全定量化に際して考慮をはらわねばならない諸因子をあげたが、さらに多くの問題が解決されねばならない。

鋼中のガス成分の D. C. Arc 法での説明は、F. M. EVENS and V. A. FASSEL により実施され²⁴⁾さらに赤外線吸収法の応用が P. HÖLLER によつて報ぜられた²⁵⁾。鋼片を試料とする場合、飛散の心配はないが、本報告のごとく、非金属介在物・微小相を用いる場合については、この点が一番難点でありなおこの点に関して検討をすすめている。

4. 結 言

D. C. Arc emission spectroscopic-gas chromatographic-Mass spectroscopy 法での非金属介在物・微小相の金属・ガス成分の定量化の第一段階として、D. C. Arc-gas chromatography 法による酸化鉄中酸素の定量化を実施したところ、

1) 炭素粉末と試料の混合比を適切に選ぶことで、酸素の定量化が可能なることを暗示せしめた。

2) 1mg 程度の少量の試料でも、完全に CO ガスのプロファイルが出なくなるまでには数回の放電を必要とすることが判り、キャリアガスと検知ガス発生部の連結を改造することで定量化が完全になることが予測せられた。

3) 真空溶融ガス分析(法)でしばしば問題となる局部的過熱による CO ガスが、本法での検出の主体となることがわかつた。なお説明を必要とするが、空気汚染の場合、(CN) と考えられるプロファイルが出現し、この問題もまた窒素の定量に応用の可能性を暗示した。

文 献

- 1) 足立, 岩本: 鉄と鋼, 50 (1964) 14, p. 2302
- 2) A. ADACHI, N. IWAMOTO, K. HOSHINO: Technol. Repts. OSAKA Univ., 14 (1964) 2, (in the press).
- 3) 足立, 岩本, 宮脇: 鉄と鋼, 51, (1965)
- 4) 鉄鋼化学分析全書新版: 日本学振, (1964) 4, p. 3.
- 5) Prof. Dr. V. A. FASSEL の御好意による。
- 6) P. HÖLLER: Arch. Eisenhüttenw., 34 (1964) 6, p. 425.

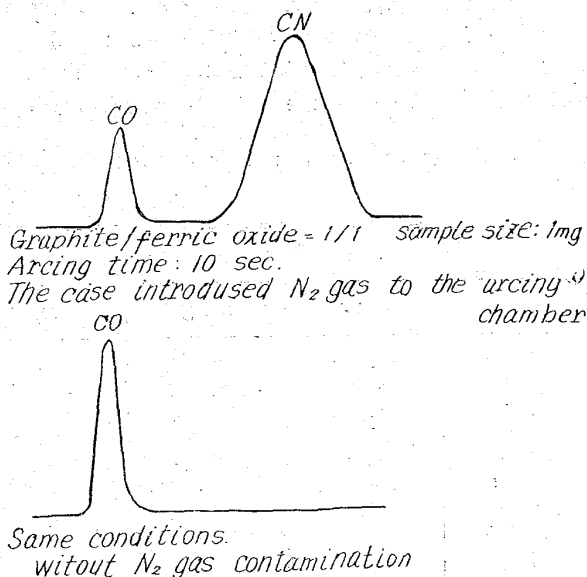


Fig. 3. Typical gas chromatograms.