

VII 總括

製法及び組成を異にする各種の低炭素の鐵クロム系合金中の非金屬介在物を、鹽素法、溫硫酸法及び鹽酸法に依て分離定量し、又全酸素量を真空熔融法に依て定量し、次の結論を得た。

1. 鹽素法に於ては、固溶クロムを完全に鹽化物として昇華せしめるために、鹽素處理の溫度を 700° としたが、この溫度に於ても、シリカはそれが純粹な珪酸でも、珪酸鹽でも 100% 定量可能である。その他酸化クロムも、それが珪酸鹽として存在するときは、定量可能である。併し遊離狀態に於て存在する酸化クロム及びアルミナは、全く定量出来ない。
2. 溫硫酸法は單相にて存在する酸化クロムを定量し得るが、

珪酸鹽は若干低値を與へる。

3. アルミナ定量法としては、鹽酸法が最も適當である。併し本法では炭化物が分解出来ないの、酸化クロムの定量が出来ない。

4. 全酸素量を知るには真空熔融法が最も適當である。

文獻

- 1) 森脇：鐵と鋼 27 (昭 16) 965
- 2) 森脇：鐵と鋼 28 (昭 17) 862
- 3) Wasmuht: Arch. Eisenh. 2 (1929) 829
- 4) Wasmuht: 同上 4 (1930) 155
- 5) W. J. Agnew: Analyst 1930. 24

銑鐵中の磷迅速分析方法に就て

(日本鐵鋼協會第 30 回講演大會講演 昭 18.10.於大阪)

藤井 定夫*

THE RAPID ANALYSIS OF PHOSPHORUS IN PIG IRON

Sadawo Huzii

SYNOPSIS:—As for the rapid analysis of phosphorus in pig iron, even the Japan Society for the Promotion of Scientific Research (Nippon Gakujutsu Shinko Kai) has not determined the standard method. In the phosphorus analysis in pig iron according to the J E S method, all the procedures are done after samples have been dissolved with nitric acid and phosphorus oxidized by baking. This baking process is, however, not fit for the rapid analysis on account of its long time required for vaporization, drying and baking. In the rapid method for phosphorus determination of molten steel determined at the Japan Society for the Promotion of Scientific Research, the oxidation is done with permanganate, but it must be examined whether this method may be applied to pig iron.

In the manufacture of low phosphorus pig in the basic open hearth at the authors' plant, several experiments concerning the rapid phosphorus determination of molten pig at the refining period were carried out and as the result the authors found that the permanganate oxidation method might be applied to pig iron and the estimation of phosphorus content by nephelometry should be performed by the dilution method. The authors used the method as a rapid phosphorus analysis in the above mentioned manufacturing experiments for low phosphorus pig. As the experiment has progressed, the time required for the analysis was reduced and at the same time the deviation from the value from the standard analysis became within the allowable range. Thus the authors succeeded to suggest this method as a practical standard.

目次

- I 緒言
- II 日本標準試料による過マンガン酸鹽酸化法の檢索實驗
 1. 過マンガン酸鹽注加量の影響
 2. 銑鐵特に白銑鐵に對する過マンガン酸鹽酸化法の酸化效果
- III 銑鐵に對する過マンガン酸鹽酸化法の適用實驗
- IV 比濁法
 1. 豫め磷を沈澱せしめたる標準試料と比較する場合
 2. 同時に磷を沈澱せしめたる標準試料と比較する場合
 3. 稀釋法によつて比較する場合
- V 低磷銑精鍊作業中に於ける熔銑の迅速分析
 1. 迅速分析試料採取法
 2. 銑鐵中の磷迅速分析方法
 3. 精鍊作業中に於ける迅速分析
 4. 迅速分析の所要時

間と正確度

VI 總括

I 緒言

銑鐵中の磷迅速分析に就ては、日本學術振興會に於ても、未だ基準となるべき方法が決定されてゐない。

元來日本標準規格の銑鐵磷分析方法に於ては、試料を硝酸に溶解したる後に燒付法によつて、存在する凡ての磷を正磷酸に酸化し、磷を磷モリブデン酸アンモンとして、沈澱せしめ定量するのであるが、この燒付法は蒸發、乾固及び燒付に可成りの時間を要するので、迅速分析にこの操作を取入れることは適當でない。既に日本學術振興會に於て、審議決定された、熔鋼の磷迅速分析方法に於ては、磷を酸化するに、過マンガン酸鹽酸化法によるのであるが、この酸化法を銑鐵の場合にも適用し得れば、甚だ好都合である。然るに銑鐵特に白銑鐵の場合には、その硝酸溶液中に

* 日本製鐵株式會社富士製鐵所

第1表 日本標準試料第2號a炭素鋼による過マンガン酸鹽注加量の影響の實驗結果

實驗 番 號	試 料 番 號	過マンガン酸鹽酸化法(試料3g)				直接法 (試料3g)
		煮沸下に於て僅に酸化マンガン の沈澱を生ぜしむ		煮沸下に於て過剰の酸化マンガ ンの沈澱を生ぜしむ		磷を酸化せず
		2% KMnO ₄ 液 約 0.5cc	2% KMnO ₄ 液 2cc	2% KMnO ₄ 液 10cc	2% KMnO ₄ 液 20cc	2% KMnO ₄ 液 加へず
1	日本標準試料第2號a 炭素鋼(P=0.023%)	P% 0.020	P% 0.022	P% 0.022	P% 0.022	P% 0.017
2	"	0.020	0.022	0.021	0.022	0.016
3	"	0.020	0.022	0.022	0.022	0.016

化合炭素の分解によつて、生ずる有機化合物の量が、鋼の場合に比し多量であつて、この點に於て條件を異にするため、過マンガン酸鹽酸化法を、銑鐵の磷迅速分析に對し適用し得るや否やは、一應検討する必要がある。

よつて、當所に於ける鹽基性平爐に依る低磷銑製造實驗に際し、精鍊中の熔銑の磷迅速分析を行ふに當り、豫めこの問題に就て検討し、更に比濁法に就て、二三の實驗を重ねて、磷の迅速分析方法を規定し、この方法によつて上記の低磷銑製造實驗中の熔銑の迅速分析を行つたので、その結果を報告する。

II 日本標準試料による過マンガン酸鹽酸化法の檢索實驗

1. 過マンガン酸鹽注加量の影響

銑鐵特に白銑鐵の硝酸溶液中には、セメントタイトの分解生成物たる、複雑な有機化合物、例へば $C_4H_8(NO_2)_2O_8$ の如きものが多量に存在するので、それと共存する凡ての磷を完全に正磷酸となすためには、これらの有機化合物を酸化し盡す事が必要である。従つて過マンガン酸鹽の注加量も大となり、このものの分解によつて生ずる、鹽類も鋼の場合に比し、必然的に多量に溶存することになるが、これ等の鹽類が磷の沈澱生成に悪影響なきや否や。この問題を解決するため、日本鐵鋼標準試料2號a炭素鋼(C% 0.19, Si% 0.008, Mn% 0.58, P% 0.023, S% 0.019, Cu% 0.14, Ni% 0.03)を用ひ、過マンガン酸カリの注加量を種々に變更せる外は、嚴密に日本標準規格の炭素鋼磷分析方法に従ひ、磷を定量し比較検討した。規格法に指示せる如く、煮沸下に於て、僅に酸化マンガンの沈澱を生ぜしむるためには、試料3gの場合に2%過マンガン酸カリ液の約0.5ccを要し、同溶液2ccにては、過剰の酸化マンガンの沈澱を生じ、10cc或は20ccにては、極めて過剰の酸化マンガンを生ずる。かくの如く過マンガン酸加里液の注

加量を異にする際の分析結果は、第1表の如く、過剰の過マンガン酸加里を加へたる場合、換言すれば溶液中に夥多のマンガン鹽及び加里鹽が存在するとも、この程度ならば磷の沈澱生成に悪影響なき事を知る。

僅に酸化マンガンの沈澱を生ずる程度にては磷の酸化不十分のため、低値を示した。これらの結果よりすれば、磷を完全に酸化せしむるためには、煮沸下に於て、過剰の酸化マンガンを生ずる程度に、過マンガン酸加里を加へるを安全とする。尙試料を硝酸にて溶解せる後直ちに磷の沈澱を生成せしめて定量し、亞磷酸の存在する場合に、磷量に於て幾何の低値を示すかを索め参考とした。

2. 銑鐵特に白銑鐵に對する過マンガン酸鹽酸化法の酸化效果

日本鐵鋼標準試料第7號白銑鐵(T.C% 3.89, G.C% 0.58, C.C% 3.31, Si% 0.656, Mn% 2.42, P% 0.545, S% 0.064, Cu% 0.20, Ni% 0.008)を用ひ、日本標準規格の、炭素鋼磷分析方法に準じて分析し、過マンガン酸鹽酸化法の酸化效果を實驗した。その結果は第2表の如く、煮沸下に於て、少量の酸化マンガンを生ずる程度に、過マンガン酸加里を加へた場合は、僅ながら低値を示してゐるが、過剰の酸化マンガンを生ずる程度に加へた場合の、磷分析値は標準値に近接してゐる。従つて白銑鐵の如く磷が硝酸溶液中にて多量の有機化合物と共存し、而もその量が可成り大なる場合にあつても、過マンガン酸鹽による酸化法にて十分磷を酸化し得る事が實證された。

III 銑鐵に對する過マンガン酸鹽酸化法の適用實驗

上記の實驗によつて、銑鐵の磷分析に、過マンガン酸鹽酸化法を適用し得ることを確認したので、當所鹽基性平爐に於ける、低

第2表 日本標準試料第7號白銑鐵による過マンガン酸鹽酸化法の酸化效果の實驗結果

實驗 番 號	試 料 番 號	過マンガン酸鹽酸化法(試料3g)				直接法 (試料3g)
		煮沸下に於て僅に酸化マンガ ンの沈澱を生ぜしむ		煮沸下に於て過剰の酸化マンガ ンの沈澱を生ぜしむ		磷を酸化せず
		2% KMnO ₄ 液 2.5cc	2% KMnO ₄ 液 5cc	2% KMnO ₄ 液 5cc	2% KMnO ₄ 液 5cc	2% KMnO ₄ 液 加へず
4	日本標準試料第7號 白銑鐵(P=0.545% Si=0.656%)	P% 0.533	P% 0.540	P% 0.555	P% 0.550	P% 0.504
5	"	0.540	0.531	0.556	0.541	0.502
6	"	0.536	0.531	0.556	0.549	0.493

銑鉄精錬中の試料(白銑鉄)に對し、過マンガン酸鹽酸化法(日本標準規格、炭素鋼磷分析方法に準ず。)にて分析を行ひ、更に燒付酸化法(日本標準規格、銑鉄磷迅速分析方法)及び直接法(磷を酸化せざる外は日本標準規格の炭素鋼磷分析方法に準ず。)によつて得た結果を比較した。過マンガン酸鹽酸化法により、煮沸下に於て過剰の酸化マンガンの沈澱を生ずる程度に、過マンガン酸加里を加へた場合の分析結果と、燒付酸化法の結果との偏差は許容誤差の範囲内であつて、これ等の結果は銑鉄に對する、過マンガン酸鹽酸化法適用の可能を裏書してゐる。

本項の實驗に使用した試料の化學成分は、第3表に示す範囲内であつて、磷の分析結果は第4~5表に掲げた。

第3表 過マンガン酸鹽酸化法の適用實驗に使用せる銑鉄(低磷銑精錬中の白銑鉄)の化學成分(%)

試料番號	T.C	G.C	Si	Mn	S	Cu
第1-6	2.36-3.29	痕跡	痕跡	0.39-0.56	0.008-0.016	0.032-0.036
第7	2.47	痕跡	1.058	1.04	0.008	0.026

IV 比濁法

鐵鋼中の磷の迅速分析に於て、磷量の決定には、磷バナヂン、モリブデン酸による比色法、或は磷モリブデン酸アンモンの沈澱の容測法及び比濁法等が提案せられてゐるが、本實驗に於ては、比濁法に就き検討した。

さて磷モリブデン酸アンモンの沈澱は、溶液の酸性度、溶存する鹽類の種類及び濃度、液温、生澱劑の注加量、沈澱量の多少、

振盪の如何等によりその状態、即ち組成及び粒度を異にするから、磷量を沈澱の濁濁度より推定する場合には、可檢試料と標準試料との沈澱生成時の溶液の條件及び磷含有量は、可及的に同様ならしむる事が肝要である。而して最も簡単な比較方法は、可檢試料と、標準試料とを同容量の圓錐フラスコにて、別箇に磷を沈澱せしめ、同一液量に於ける沈澱を目測により比較し、直ちに磷量を推定するか、(日本學術振興會制定、熔鋼の磷迅速分析方法)又は可檢試料と、標準試料とを同径の有栓メスシリンダーにて沈澱を生ぜしめ、濁濁の濃き方を稀釋して、淡き方の濁濁に合せ、液量より磷量を算出するのである。

7. 豫め磷を沈澱せしめたる標準試料と比較する場合

磷量をその沈澱の濁濁度より、直ちに推定する場合には、標準試料と、可檢試料の磷量が近接せる程、推定は容易であり、従つてその結果は、標準分析値に近いのであるから、可檢試料と近接せる磷量を有する標準試料を選定する事が、緊要となつてくる。然るに精錬中試料の磷量を豫測する事は容易でないので、適當の磷量を有する標準試料の選擇は極めて困難となる。そこで各段階の磷量を有する、標準試料を豫め多數處理して、沈澱を生ぜしめて置き、可檢試料の濁濁と相匹敵する標準試料を採つて比較し、好結果を得るとすれば、最も容易に比濁を行ひ得るのであるが、實際はかく簡單には行かぬ。即ち第6表中にて、製造番號IIの分析結果は、磷の沈澱生成後約2h、製造番號IIIは約14h放置したる標準試料と、新たに處理した可檢試料とを比較したものであるが、その結果の殆ど全部は、アルカリ滴定法による結果よ

第4表 銑鉄に對する過マンガン酸鹽酸化法の適用實驗結果(その1)

實驗番號	試料番號	燒付酸化法				過マンガン酸鹽酸化法								直接法			
		日本標準規格銑鉄磷分析方法				煮沸下に於て僅に酸化マンガンの沈澱を生ぜしむ				煮沸下に於て過剰の酸化マンガンの沈澱を生ぜしむ				磷を酸化せず			
		2% KMnO ₄ 液 約 5.5cc		2% KMnO ₄ 液 5cc		2% KMnO ₄ 液 10cc		2% KMnO ₄ 液 加へず									
		P%(試料1g)		P%(試料3g)		P%(試料1g)		P%(試料3g)		P%(試料1g)		P%(試料3g)		P%(試料1g)		P%(試料3g)	
	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	
7	製造番號 I 低磷銑精錬中の白銑鉄(1)	0.109	—	0.109	—	—	—	0.105	0.105	0.108	—	0.108	—	—	—	0.086	0.086
8	" (2)	0.068	—	0.067	—	—	—	0.062	0.062	0.069	—	0.067	—	—	—	0.052	0.053
9	" (3)	0.038	—	0.038	—	—	—	0.032	0.034	0.039	—	0.037	—	—	—	0.028	0.027
10	" (4)	0.014	—	0.013	—	—	—	0.011	0.010	0.015	—	0.015	—	—	—	0.009	0.010
11	" (5)	0.015	—	0.014	—	—	—	0.013	0.013	0.017	—	0.014	—	—	—	0.011	0.012
12	" (6)	0.019	—	0.018	—	—	—	0.017	0.016	0.019	—	0.018	—	—	—	0.014	0.014

第5表 銑鉄に對する過マンガン酸鹽酸化法の適用實驗結果(珪酸を濾過せる場合と然らざる場合との比較)(その2)

實驗番號	試料番號	燒付酸化法 (試料 3g)	過マンガン酸鹽酸化法 (試料 3g)	
		日本標準規格銑鉄磷分析方法	煮沸下に於て過剰の酸化マンガンの沈澱を生ぜしむ 2% KMnO ₄ 10cc	
			珪酸を濾過せず	珪酸を濾過す
13	製造番號 I 低磷銑精錬中白銑鉄 (7)	P% 0.022	P% 0.024	P% 0.023
14	" (7)	0.023	0.024	0.023
15	" (7)	0.023	0.025	0.023

第6表 豫め磷を沈澱せしめたる標準試料と濁濁度を比較せる結果

實驗 番號	試 料 番 號	比濁法 P%	アルカリ滴定法による		アルカリ滴定法に對する比濁法の偏差率		比較せる標準試料中の P%	摘 要
			P%	P%	P%	P%		
16	製造番號 II 低磷銑精鍊中の白銑鐵	(1)	0.240	0.197	+ 0.043	+ 22	0.109	磷の沈澱生成後約 2h 放置せる標準試料と比較した。
17		(2)	0.080	0.034	+ 0.046	+ 135	0.068	
18		(3)	0.025	0.009	+ 0.016	+ 178	0.038	
19		(4)	0.016	0.005	+ 0.011	+ 220	0.014	
20		(5)	0.012	0.004	+ 0.008	+ 200	0.014	
21	製造番號 III 低磷銑精鍊中の白銑鐵	(1)	0.098	0.051	+ 0.047	+ 92	0.068	磷の沈澱生成後約 14h 放置せる標準試料と比較した
22		(2)	0.055	0.027	+ 0.028	+ 104	0.038	
23		(3)	0.027	0.009	+ 0.018	+ 200	0.014	
24		(4)	0.025	0.009	+ 0.016	+ 178	0.014	

第7表 同時に磷を沈澱せしめたる標準試料と濁濁度を比較せる結果(その1)

實驗 番號	試 料 番 號	比濁法 P%												アルカリ 滴定法に よる P%	アルカリ 滴定法に 對する比 濁法の偏 差 P%	アルカリ 滴定法に 對する比 濁法の偏 差率 %	比較せる 標準試料 中の P%		
		分析者別分析結果																	
		イ			ロ			ハ			總平均								
		一	二	三	平均	一	二	三	平均	一		二	三					平均	
25	製造番號 II 低磷銑精鍊中の白銑鐵	(1)	0.180	0.200	0.175	0.185	0.150	0.140	0.110	0.133	0.140	0.140	0.140	0.140	0.153	0.197	- 0.044	- 22	0.109
26		(2)	0.040	0.035	0.055	0.043	0.050	0.038	0.038	0.042	0.045	0.030	0.040	0.038	0.041	0.034	+ 0.007	+ 20	0.068
27		(3)	0.023	0.017	0.020	0.020	0.020	0.025	0.008	0.018	0.015	0.023	0.010	0.016	0.018	0.009	+ 0.009	+ 100	0.038
28		(4)	0.006	0.010	0.008	0.008	0.008	0.009	0.006	0.006	0.005	0.009	0.008	0.007	0.008	0.005	+ 0.003	+ 60	0.014
29		(5)	0.005	0.007	0.009	0.007	0.007	0.004	0.005	0.005	0.004	0.004	0.009	0.006	0.006	0.004	+ 0.002	+ 50	0.014

第8表 同時に磷を沈澱せしめたる標準試料と濁濁度を比較せる結果(その2)

實驗 番號	試 料 番 號	比濁法 P%								アルカリ 滴定法に よる P%	アルカリ 滴定法に 對する比 濁法の偏 差 P%	アルカリ 滴定法に 對する比 濁法の偏 差率 %	比較せる 標準試料 中の P%	
		分析者別分析結果												
		イ	ロ	ハ	ニ	ホ	ヘ	ト	平均					
30	製造番號 III 低磷銑精鍊中の白銑鐵	(1)	0.090	0.060	0.090	0.090	0.080	0.060	0.080	0.079	0.051	+ 0.028	+ 55	0.109
31		(2)	0.037	0.035	0.050	0.035	0.035	0.030	0.030	0.036	0.027	+ 0.009	+ 33	0.038
32		(3)	0.008	0.012	0.008	0.010	0.010	0.006	0.010	0.009	0.009	0.000	0	0.018
33		(4)	0.010	0.010	0.010	0.013	0.003	0.008	0.015	0.010	0.009	+ 0.001	+ 11	0.014

り著しく高値である。實驗番號 19 の如きはアルカリ滴定法に對する比濁法の偏差率 +220% を示してゐる。これは標準試料の磷の沈澱が、放置中に相凝集し、その粒が漸次粗大となつたために、濁濁が稀薄となり、かくの如き結果を招來したものと考へられる。

2. 同時に磷を沈澱せしめたる標準試料と比較する場合

可檢試料と標準試料とを併行的に處理して、磷の沈澱を生ぜしめ、その濁濁度を比較するのである。第7表に示す如く製造番號 II の低磷銑精鍊中試料に對しては、同一の試料に就き3回宛分析を行ひ、各回毎に同時に(イ)(ロ)(ハ)3人の分析者が、磷量の推

定を行つた。第8表に示す製造番號 III の試料に對しては、1回宛分析を行ひ、7人にて同時に推定を行つた。これ等の實驗結果によれば、標準試料の磷量と、可檢試料の磷量との間に、かなりの隔りのある場合には、同一試料を同一の分析者が推定しても、分析毎にその値には相當の懸隔があり、分析者を異にする時に、その差は一層甚しくなる。而してその推定の結果は、採用せる標準試料の磷量に、牽制せられるものの如く、その量に比例して高低を示してゐる。元來この比濁法に於ける濁濁度の推定は、各人の主觀的判斷が挿しはさまれる事が多いだけ、個人誤差の入り込む餘地が多くなり、更に對照物の如何により判斷に狂ひを生じ易く

第9表 稀釋法に依つて比較せる結果

實驗 番 號	試 料 番 號	稀 釋 法 P %				アルカリ滴定 法による P %	アルカリ滴定 法に對する稀 釋法の偏差 P %	アルカリ滴定 法に對する稀 釋法の偏差率 %	比較せる標準 試料中の P %
		分析者別分析結果							
		イ	ロ	ハ	平均				
34	製造番號 II 低磷銑精鍊中の白銑鐵(1)	--	0.186	0.186	0.186	0.197	- 0.011	- 6	0.109
35	" (2)	0.033	0.033	0.031	0.032	0.034	- 0.002	- 6	0.068
36	" (3)	0.011	0.011	0.011	0.011	0.009	+ 0.002	+ 22	0.038
37	" (4)	0.006	0.005	0.005	0.005	0.005	0.000	0	0.014
38	" (5)	0.003	0.003	0.003	0.003	0.004	- 0.001	- 25	0.014
39	製造番號 III 低磷銑精鍊中の白銑鐵(1)	0.046	0.041	0.051	0.046	0.051	- 0.005	- 10	0.068
40	" (2)	0.026	0.021	0.023	0.023	0.027	- 0.004	- 15	0.038
41	" (3)	0.008	0.008	0.010	0.009	0.009	0.000	0	0.014
42	" (4)	0.008	0.005	0.008	0.007	0.009	- 0.002	- 22	0.014

なるのである。

3. 稀釋法によつて比較する場合

前項の比濁法に於ては、標準試料と可檢試料との磷量が近接せざる限り、相當の熟練を経るとも、眞の磷量に近き値を得ることは困難である。然るに稀釋法は操作がやゝ複雑であつて、分析時間に於て、數 mn の累加は免れないが、その正確度は、前項の方法に比し遙に高いので、本法を採用すべきである。

この方法は可檢試料と標準試料とを併行的に處理し、有径メスシリンダー内にて別箇に磷を沈澱させ、その濁濁度を比較するのであるが、この際に濁濁の濃き方に稀釋液(Vの1, 参照)を加へて、淡き方に合はせ、かくして双方の液量より磷量を算出するのである。その結果は第9表の如く、前項の方法によるものより、各分析者の推定値の間の偏差は少く、且遙に標準分析値に近い値が得られた。但しこの表の結果は分析所要時間を問題とせずに行つたものである。

V 低磷銑精鍊作業中に於ける熔銑の迅速分析

昭和17年5月より昭和18年5月に亘り、當所に於て實施せる「鹽基性平爐に依る低磷銑の製造實驗」に際し、精鍊作業中に於ける熔銑の磷、炭素及び硫黃の迅速分析を行ひ操爐の指針とした。

磷の迅速分析方法は上記實驗の結果に基づき、本節の2項に記述する如く新たに方法を規定して分析を行ひ、炭素及び硫黃の迅速分析方法は、日本學術振興會制定の熔鋼の迅速分析方法に準じて行つた。

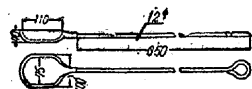
1. 迅速分析試料採取法

従來精鍊作業中に於ける、鐵鋼試料の採取法としては、金型鑄込法が専ら行はれたのであるが、時間短縮の目的から獨逸法と稱する鐵板打懸法及び橫廠法と稱する鐵鍋滴下法等が行はれるに至つた。

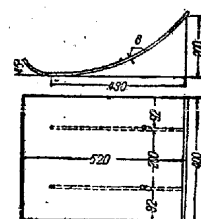
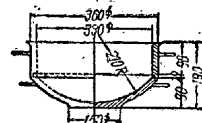
金型鑄込法は爐内の湯を柄杓にて汲み出し適當の金型(第1圖参照)に鑄込み、鑄塊が暗赤熱に冷却するを待つて、ボール盤にて鑽孔するか、又は澀滓による硬化の懼れなき時は、急冷して鑽孔するのであつて、所要時間約5mnである。鐵板打懸法は第2圖の如き傾斜せる鐵板上に湯を打懸けるのであつて、熟練すれば湯の流れの末端を、薄片の水柱状となし得るので、ベンチにて折

り、直ちに秤量し得る。試料片が厚きときは破碎器にて碎くか又は鐵板上にて、ハンマーにて破碎するのであつて、約3mnを要する。鐵鍋滴下法とは日本學術振興會第1分科會に於て、横須賀海軍工廠石川薫氏の提唱せられた横廠法¹⁾であつて、湯を柄杓にて汲み出し、1m程の高さより第3圖に示す如き鐵鍋に滴下し、その飛散した棘狀又は球狀のものを試料とする。所要時間約1mnである。本法は昭和18年5月の學振第19小委員會第1分科第26回會議に於て、熔鋼分析用試料採取方法として採擇せられた。²⁾

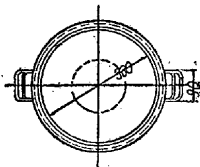
當所に於ては、鹽基性平爐に於ける脱硫の研究及び前記の低磷銑の製造實驗に於ける精鍊中熔銑の迅速分析に於て、これ等試料採取法に就き種々の比較検討を加へたのであるが、鐵鍋滴下法は所要時間最も短く、この點に於て迅速法として一番強味である。



第1圖(單位mm)
熔鋼分析試料採取用金型



第2圖(單位mm)
熔鋼分析試料採取用鐵板



第3圖(單位mm)
熔鋼分析試料採取用鐵鍋

しかし鐵滓混入し易きため試料採取の際に十分に注意すると共に、試料を秤量する際にも選擇するを要す。尙本採取法に於ては試料の酸化激しきため、磷の分析に於ける如く溶解酸として硝酸を用ふる場合には溶解に長時間を要するのであつて、若しこの際に分析所要時間を主眼として、不溶解分の殘留を無視すれば、分析結果は

1) 昭昭17年9月 日本學術振興會第19小委員會第1分科會第24回會議, 資料「19委1005」
2) 昭和18年5月 日本學術振興會第19小委員會第1分科會第26回會議, 資料「19委1103」
3) 和昭18年5月 日本學術振興會第19小委員會第1分科會第26回會議, 資料「19委1143」

低値を免れぬ。低磷銑精煉作業中に於ける迅速分析に於ては、鐵鍋滴下法により試料を採用したのであるが、上述の理由のため磷の分析に於て試料溶解に20mn以上を要したのもあつた。

2. 銑鐵中の磷迅速分析方法

銑鐵中の磷迅速分析方法は、上記實驗結果に基き新たに方法を規定した。即ち試料 1g を容量 300cc の圓錐フラスコに採り、硝酸(1:1)約 40cc を徐々に加へ、加熱分解し、直ちに過マンガン酸加里溶液(2%) 5cc を加へ煮沸する。若しこの際に酸化マンガンの沈澱が消失することあらば、更に 5cc を注加し、次に硫酸第一鐵液を少量宛加へて振盪し、酸化マンガンの沈澱を還元溶解したる後暫時煮沸して、過剰の第一鐵を酸化する。アムモニア水(比重 0.9)を徐々に加へて、溶液が濃赤色となる迄中和したる後硝酸(比重 1.42)約 5cc を加へ、水で稀釋して有径の 300 c 又はそれ以上のメスシリンダーに濾過して、不溶解分を除去し、2% 溫硝酸にて數回洗滌し、100cc となし、これに豫め約 60°C に加温せるモリブデン酸アンモン溶液約 60cc を加へて約 5mn 激しく振盪する。別に磷含有量既知の標準試料を採取し、可檢試料と併行的に同様に處理し、濁濁度を比較する。この際に濁濁の濃き方に稀釋用液(可檢試料と同一組成の試料を同様に處理し磷を沈澱せしめたる後濾過したる濾液)を加へて、淡き方に合せ、かくして双方の液量より次の如くして磷量を算出する。

$$\text{標準試料の磷量}(\%) \times \text{可檢試料の液量}(\text{cc}) \div \text{標準試料の液量}(\text{cc}) = \text{磷}\%$$

第 10 表 磷迅速分析操作の所要時間

分析操作	所要時間mn
試料秤量	約 1
試料分解	" 5~15
酸化	" 2
還元, 其他試薬添加	" 4
濾過, 洗滌	" 2~3
振盪, 比較	" 6~10
計	" 1
計	" 19~28

本分析操作の所要時間は大略第 10 表の如くである。

3. 精煉作業中に於ける迅速分析

迅速分析に於てその中途に於ける失敗又は結果不良のために分析を遣り直す事は、その所要時間が倍加されることになり、従て所要時間に最も重點が置かれる迅速分析に於ては、その價値を喪失する事になるので、一回の分析を以て最後の結果を出さねばならぬ。この故に迅速分析は整備せる段取りの下に、規定の分析操

第 11 表 迅速分析に於ける分析者配置

分擔	人員	年齢	職名	學歷	經驗年數	經歷
試料受付係	1	17	養成工	3年	養成工	
記録係	1	21	技工員	市立工業機械科卒		
炭素係	1	25	工員	高小卒	2月	炭素の燃焼容量法に對する經驗2ヶ月。
硫黄係	1	26	職員	縣立農業卒	2年6月	硫黄燃焼法に對して可成の經驗を有す。
磷係	2	19	技工員	縣立工業冶金科卒	1年3月	銑鐵の磷迅速分析方法の研究に従事す。
"	工員		高小卒	4年		鐵, 鋁, 錳, 鑛石の分析に相當の經驗あり

作に熟達せるものが、細心の注意を以て行ふ場合にのみ、初めて

好結果が得られるのである。

本精煉作業中に於ける如く前後試料の受付時間の差が 10~28 mn である場合には、分析所要時間 10mn 以上を要する、磷及び硫黄の分析に於ては、前試料の分析が終了せざる内に、次の試料を受けける事もあり、前後試料の分析が錯綜して作業は一層繁雜となつて、間違を生じ易いので一層の注意を要する。

低磷銑の製造實驗中の迅速分析に於ける分析者の人員配置は第 11 表の如し。

4. 迅速分析の所要時間と正確度

試料の採取はすべて鐵鍋滴下法によつて行つたので、試料採取に要する時間は、概ね 1mn であつた。製鋼現場より約 150m の距離にある分析室へ試料を送付するに、約 1mn 30s を要したが、若し分析室が製鋼現場に近接してゐれば、この時間の大部分は省く事が出来る。

第 12 表は低磷銑精煉作業中に於ける迅速分析結果であるが、この表を通覽するに磷の分析に於ては酸に對する試料の溶解時間に相異があるので一律には論じ難いが、溶解以外の操作に熟達すれば、20mn 以内で行ふ事も不可能ではない。(鋼の場合には溶解時間は約 2mn であり、濾過洗滌の操作を省き得れば 6mn 以上を短縮し得る。)炭素の分析所要時間は、總平均として 7mn 13s であるが、各製造番號の平均は遞減を示してゐる。炭素の分析者は今回の迅速分析が初めての経験であつたのでやゝ長時間を要した。熟練者は普通 6mn 臺にて行ひ得るし、5mn 臺となす事も可能である。硫黄の分析所要時間は、總平均 11mn 33s であるが、10mn 臺のものも見受けられるのであるから、平均時間をこの程度に引下げることが難事ではない。(鋼の場合には 2mn 以上を短縮し得る。)分析結果の報告は信號装置によつて行ふのでこれに要する時間は無視し得る。

次に分析結果の正確度に就て述べる。本精煉作業中に於ける熔落の試料の磷量は 0.2% 以上に達する事もあり、精煉末期に於ては 0.01% 以下といふ如く廣範圍に互つてゐるので、分析に相當の困難があつた。實驗の初めには所要時間及び分析結果に於て不滿の點が多く遺憾であつたが、分析方法に習熟するにつれ、漸次好結果を得るに至つた。第 12 表中に於て偏差率の大なるものがあるのは分析操作に未熟のためであつて、これは熟練することによりこの再現を防ぐ事が出来るし、更に今少し偏差率を低下せしめる事も期待し得る。

炭素はその分析者が經驗少きにも拘らず、偏差率低く極めて好結果を示してゐるのであるが、これは炭素の迅速分析方法が日常の作業分析として採用せられつゝあり、既に方法として確立されその操作も一既に普及されてゐるからである。

銑鐵中の硫黄は重量法によるにあらざれば、眞の値は得られないのであるが、本實驗に於ける低磷銑精煉中試料の發生法による値は、重量法による値とよく一致したので、迅速分析値は發生法による値と比較し、偏差及び偏差率を求めた。而してその偏差率は 20% 以下であつて、本實驗に於ける如く硫黄の含有極めて低き場合にこれ以下の偏差率を望む事は無理である。

VI 總 括

熔鋼の磷迅速分析に於ける、過マンガン酸鹽酸化法を銑鐵の磷迅速分析に適用し得る事、並に濁濁度の比較は稀釋法によつて行

第12表 低磷銑精錬作業中に於ける迅速分析結果

質 驗 番 號	試 料 番 號	試 料 受 付 時 間	學振 19 委 1103 「熔鋼分析試料採取方法」案により採取せる試料																
			迅 速 分 析						普 通 分 析				普通分析に對する迅速分析の偏差及偏差率						
			C 燃焼容量法		P 比濁法		S 燃焼法		C 燃焼容量法	P アルカリ滴定法	S %		C		P		S		
			%	所要時間	%	所要時間	%	所要時間			發生法	重量法	偏差	偏差率	偏差	偏差率	偏差	偏差率	
mn s		mn s		mn s		%	%	%	%	%	%	%	%	%	%				
43	製造番號 28897	昭18.3.30 午前 11h 07m	3.59	9 50	0.170	29 40	0.018	11 20	3.58	0.174	0.018	—	+ 0.01	+ 0.3	—	0.004	— 2	0.000	0
	"	(2)	3.52	7 10	0.098	25 50	0.019	11 05	3.58	0.081	0.016	—	— 0.06	— 1.7	+ 0.017	+ 21	+ 0.003	+ 19	
	"	(3)	3.28	7 35	0.037	21 30	0.019	11 40	3.31	0.048	0.016	—	— 0.03	— 0.9	— 0.011	— 23	+ 0.003	+ 17	
	"	(4)	3.22	10 50	0.036	19 10	0.015	11 15	3.15	0.036	0.017	—	+ 0.07	+ 2.2	0.000	0	— 0.002	— 12	
	"	(5)	12 18	燃焼管破損	0.021	19 05	0.015	10 10	3.07	0.028	0.018	—	—	—	— 0.007	— 25	— 0.003	— 17	
	"	(6)	12 45	平均 8 51	0.018	21 04	0.018	10 25	3.01	0.015	0.018	—	—	—	+ 0.003	+ 20	0.000	0	
49	製造番號 28899	昭18.3.30 午後 5h 15mn	3.74	7 55	0.136	27 30	0.016	14 40	3.72	0.210	0.015	—	+ 0.02	+ 0.5	—	0.074	— 35	+ 0.001	+ 7
	"	(2)	3.36	7 10	0.021	29 10	0.015	13 10	3.35	0.053	0.013	—	+ 0.01	+ 0.3	—	0.032	— 60	+ 0.002	+ 15
	"	(3)	3.02	9 15	0.019	22 50	0.014	12 10	3.03	0.026	0.015	—	— 0.01	+ 0.3	—	0.007	— 27	— 0.001	— 7
	"	(4)	2.88	8 05	0.017	22 26	0.014	11 20	2.86	0.019	0.016	—	+ 0.02	+ 0.7	—	0.002	— 11	— 0.002	— 13
53	製造番號 28905	昭18.3.31 午後 3h 25mn	4.06	9 40	0.200	28 20	0.010	13 10	3.90	0.210	0.012	—	+ 0.16	+ 4.1	—	0.010	— 5	— 0.002	— 17
	"	(2)	3.10	8 18	0.065	23 45	0.014	11 10	3.04	0.064	0.016	0.017	+ 0.06	+ 2.0	+ 0.001	+ 2	— 0.002	— 13	
	"	(3)	2.86	8 15	0.041	19 55	0.013	11 50	2.86	0.036	0.016	0.018	0.00	0	+ 0.005	+ 14	— 0.003	— 19	
	"	(4)	2.72	7 55	0.060	19 10	0.014	10 55	2.70	0.039 0.036	0.017	—	+ 0.02	+ 0.7	+ 0.021	+ 54	— 0.003	— 18	
	"	(5)	2.48	9 45	0.008	22 40	0.012	10 10	2.42	0.010	0.015	0.014	+ 0.06	+ 2.5	— 0.002	— 20	— 0.003	— 20	
	"	(6)	2.44	7 35	0.008	23 40	0.014	10 55	2.36 2.36	0.010 0.011	0.013	0.014	+ 0.08	+ 3.4	— 0.002	— 20	+ 0.001	+ 8	
59	製造番號 29078	昭18.5. 4 午後 1h 15mn	3.42	8 30	0.140	28 10	0.018	11 35	3.39 3.40	0.172 0.173	0.020	0.019	+ 0.02	+ 0.8	—	0.032	— 19	— 0.00	— 10
	"	(2)	3.40	6 35	0.080	24 30	0.015	11 35	3.44 3.43	0.086 0.085	0.016	0.017	— 0.03	— 0.9	— 0.005	— 6	— 0.001	— 6	
	"	(3)	3.20	6 00	0.021	23 40	0.015	12 25	3.18 3.15	0.028 0.025	0.015	0.016	+ 0.02	+ 0.6	— 0.004	— 16	0.000	0	
	"	(4)	2 17	3.10	6 20	0.016	21 50	0.017	12 01	3.07 3.06	0.021 0.020	0.015	0.014	+ 0.03	+ 1.0	— 0.004	— 20	+ 0.002	+ 13
	"	(5)	2 39	3.03	6 10	0.013	21 10	0.013	11 35	2.94 2.94	0.013 0.013	0.011	0.013	+ 0.09	+ 3.0	0.000	0	+ 0.002	+ 18
64	製造番號 29083	昭18.5. 5 午前 8h 25mn	3.33	7 40	0.124	23 10	0.014	11 10	3.35 3.38	0.144	0.017	0.018	— 0.02	— 0.6	— 0.020	— 14	— 0.003	— 17	
	"	(2)	3.32	6 15	0.088	24 30	0.015	13 45	3.27 3.28	0.075	0.017	0.015	+ 0.04	+ 1.2	+ 0.013	+ 17	— 0.002	— 12	
	"	(3)	2.77	6 05	0.036	23 55	0.013	10 35	2.80 2.85	0.030	0.013	0.015	— 0.03	— 1.1	+ 0.006	+ 20	0.000	0	
	"	(4)	2.79	5 20	0.008	19 34	0.016	10 20	2.83 2.84	0.010	0.014	0.012	— 0.04	— 1.4	— 0.002	— 20	+ 0.002	+ 14	

備考 分析所要時間の外に試料採取に約 1mn 及び現場より分析室に試料を送付するに約 2mn を要す。

ふべき事を確めて、新に銑鐵の磷迅速分析方法を規定した。

而して當所に於ける鹽基性平爐に依る低磷銑の製造實驗に際し、この方法によつて迅速分析を行つたのであるが、最初は分析所要時間に於て 30mn 以上を要することもあり、且分析結果も標準分析値と相當の偏差のある値を出したため、精錬作業に齟齬を來さ

しめた事もあつたが、實驗の進むにつれ分析所要時間を約 20mn に短縮すると同時に、その分析結果と標準分析値との偏差を許容誤差の範圍内たらしめ、精錬作業上の指標としての迅速分析の効果を發揮し得るに至つた。