

合金鐵分析えの磷酸溶解法の應用

(フェロクロム中のクロム, フェロバナチウム中のバナチウムの定量)

[昭和 24 年 10 月, 本會講回請演大會にて講演]

池 上 卓 穂*・永 岡 直*

USE OF HOT CONCENTRATED PHOSPHORIC ACID IN RAPID ANALYSLS OF FERRO-CHROMIUM AND FERRO-VANADIUM

Takuho Ikegami & Naoshi Nagaoka

Synopsis : Hot concentrated phosphoric acid is thought to be most effective to dissolve rapidly certain kind of high carbon ferroalloys not easily decomposed by ordinary acid mixture. The authors used it in rapid analysis of ferro-chromium for chromium and ferro-vanadium for vanadium, and obtained satisfactory results in short time. The outline of the method adopted is as follows : In the case of ferro-chromium, transfer 0.1 gram of finely powdered sample to a 400cc beaker, cover it with a watch-glass, dissolve the sample in about 5cc of H_3PO_4 (sp. gr. 1.7) by heating carefully and keeping the state of slight fuming. Cool slowly on the asbestos to a little viscous but not yet syrupy state, add 20cc of H_2SO_4 (1:4) and a little HNO_3 (sp. gr. 1.42), and boil for 1 minute to expel oxides of nitrogen. Add about 150cc of hot water and determine chromium by the ordinary silver-persulphate method. This procedure occupies about 20-23 minutes. In the case of ferro-vanadium, dissolve 0.2 gram of finely powdered sample in 5cc of H_3PO_4 in the same way as the case of ferro-chromium, dilute to about 200cc with water and determine vanadium by the Gakushin method. The time required for the whole procedure is about 14 minutes.

I. 序 言

酸類による分解の困難な鐵石類, 耐火材等の分析に當つて, アルカリ融剤による熔融分解を行う代りに濃磷酸を使用する方法が Willard, Thompson¹⁾ 兩氏により發表されて以來, 操作の簡便迅速なるために鐵鋼, 鐵石等の分析に次第に應用される様になつた。例へば不銹鋼²⁾, フェロクロム中のクロム³⁾, フェロタンングステン及び工具鋼中のタンングステン⁴⁾, 鐵鑛石特に砂鐵の第一鐵, チタニウム, バナチウム⁵⁾ の分析等である。當八幡製鐵所でも最近合金鐵の品質不同のために迅速分析の必要が生ずるに至つたので, 著者等はこれらの報文を參考として磷酸溶解法によるフェロクロム中のクロム並にフェロバナチウム中のバナチウムの定量法を研究し, 更に簡單迅速な分析方法を得たので發表する。尙本法は既に學振法⁶⁾⁷⁾として採用されて居るものである。

II. フェロクロム中のクロム定量法

(1) 分析操作. (2) 以下に述べる實驗結果から分析操作を次の如く定めた。微粉にした試料 0.1g を 400cc ビーカーに秤取し磷酸(比重 1.7) 約 5cc を加え時計皿で蓋をして徐々に加熱し, 白烟が僅かに發生する程度に保ちながら分解する。靜かに冷却し, 溶液が粘稠ではあるが未だシロップ状とならない程度の温時に H_2SO_4 (1:4) 約 20cc 及び HNO_3 (比重 1.42) 數 cc を加え約 1 分間煮沸して亞硝酸ガスを驅除する。これに熱湯約 150cc を加えて稀釋し, 硝酸銀溶液(0.5%) 約 10cc 及び過硫酸アンモン溶液 (20%) 約 15cc を加え煮沸してクロムをクロム酸に酸化し, 過マンガン酸の赤紫色が現はれるに至つてから尙約 2 分間煮沸して過剰の過硫酸アンモンを分解する。

次に HCl (1:1) 約 1cc を加へて引續き約 3 分間煮沸する。

過マンガン酸に依る色又は二酸化マンガンの沈澱が尙残存する時は HCl (1:1) を滴加し, 煮沸してこれらを

* 日鐵八幡製鐵所技術研究所

分解し、發生した鹽素を除去する。冷水を用いて室温以下となる迄冷却した後水を加えて液量を約 250cc に稀釋する。 $\frac{N}{10}$ 硫酸第一鐵アンモン標準液を加えて重クロム酸に依る橙赤色が消失した後尙約 5cc を過剰に加える。直ちに $\frac{N}{10}$ 過マンガン酸カリ標準液で逆滴定を行い次式に依つてクロム量を算出する。

$$\frac{\left(\frac{N}{10} \text{ 硫酸第一鐵アンモン標準液 使用量(cc)}\right) - \left(\frac{N}{10} \text{ 過マンガン酸カリ標準液使用量(cc)}\right) \times 0.1734}{\text{試料 (g)}} = \text{クロム \%}$$

高炭素フェロクロムの場合 H_2SO_4 , HNO_3 を加えて煮沸し、亜硝酸ガスを驅除した後過硫酸アンモン約 1g を加え再び 1 分間煮沸した後熱湯約 150cc を加え稀釋する。

試料中のマンガン含有量が少い場合は熱湯約 150cc を加えて稀釋した後 $\frac{N}{10}$ 過マンガン酸カリ溶液約 0.5cc を加える。

(2) 操作上の諸注意. 操作中急冷をうける場合が多いので使用する容器としてはパイレックス或はテレックス製ビーカーが最も安全であるが、その代りに普通のビーカーでも加熱後冷却する時に急に冷い處におかない様に注意すれば充分使用出来る。但し普通のビーカーを用いる場合はビーカーの底の中央の凸出するものは割れ易いため底の平なものを用いるがよい。カセロール又は石英製ビーカーを用いても良い。試料の溶解に際しては徐々に温度を高める。蒸發する水分が時計皿の下面に凝結し試料溶液中に落下しビーカーを壊す危険があるから、之を時々外に振落し更に温度を上昇させると白烟を發生するに至る。僅かに白烟の發生する程度に保つ時は暫時にして完全に溶解する。ビーカーを熱源より降ろし急冷による破損を避けるために時計皿を去り約 10 秒間手で支えて冷却、更に徐冷の目的でアスベスト綿を入れた容器 2 個を準備しビーカーを最初のアスベスト綿中に入れ、次に他のアスベスト綿中に入れる。此の冷却操作に 1~1.5' 分間を要する。此の冷却操作は良質のビーカーを使つて破損の危険のない時は省略して差支えない。溶液が粘いシロツプ状とならない熱い間に H_2SO_4 (1:4) 約 20cc 及び HNO_3 (比重 1.42) 數 cc を加えると溶解が容易であるが、シロツプ状になるまで冷却すると H_2SO_4 , HNO_3 を加えて加熱しても容易に溶解せず、その後の操作に困難を來した。この點注意を要する。

試料が高炭素フェロクロムの場合 H_2SO_4 (1:4) 及び HNO_3 (比重 1.42) を加え煮沸して亜硝酸ガスを驅除した後、尙未分解で残るカーバイドを完全に分解するために $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 約 1g を加え、再び 1 分間煮沸した後熱湯約 150cc を加えて稀釋すれば、後掲の第 2 表實驗 2 に示す如くよく一致した値が得られた。

又試料中のマンガン含有量が少い場合は、熱湯約 150 cc を加えて稀釋した後、 $\frac{N}{10}$ 過マンガン酸カリ溶液約 0.5cc を加える。こうすればクロムを過硫酸アンモンで酸化する際過マンガン酸の發色が明瞭にあらわれて、酸化の完了してゐることを確認しやすくなる。

(3) 實驗結果. 實驗に用いた試料の化學成分を第 1 表に本操作による實驗結果を第 2 表に示す。

第 1 表

成分	C (%)	Cr (%)	Si (%)	Fe (%)	Ni (%)	Mn (%)
日本標準試料 15 號 フェロクロム	0.18	65.33	2.40	31.07	0.26	0.07
米國標準試料 No. 64 フェロクロム	5.10	67.90	2.05	24.05	0.33	0.23
製鐵所試料 フェロクロム	8.0	57.70	—	—	—	—

第 2 表

實驗番號	試料名	Cr 標準値 (%)	Cr 本分析法値 (%)	Cr (本法に於て $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 1g を加へ豫備酸化した場合)
1	日本標準試料 15 號 フェロクロム	65.33	65.24 (5 回の平均値)	65.31 (3 回の平均値)
2	米國標準試料 No. 64 フェロクロム	67.90	66.68 (5 回の平均値)	67.69 (3 回の平均値)
3	製鐵所試料 フェロクロム	57.70	58.46 (3 回の平均値)	57.70 (11 回の平均値)

又第 3 表に本法の所要時間を示す。

第 3 表

分析操作	所要時間 (分)
秤量	1
溶解	3~5
冷却, 硫酸, 硝酸添加	3~3.5
稀釋試薬添加, MnO_2 分解	8~9
冷却, 稀釋	3
滴定	2
計合	1
	21~24.5

高炭素フェロクロムの場合 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 1g を加える豫備酸化を施すため 22~25.5 分を要する。

(4) 考察. 以上の結果より本法は低炭素, 高炭素フェロクロムの何れの試料にも用いられ, 低炭素フェロクロムの場合には所要時間約 21~24 分で定量可能にして, 分析結果も標準値とよく一致した. 又高炭素フェロクロムに於ても本法によれば短時間に溶解し, 普通熔融法(例へば學振法)⁸⁾ の 46~52 分を要するのに比較してその約 $\frac{1}{2}$ の 22~25.5 分で定量可能であり, 分析値も標準値と, 大體よく一致した結果を得た。

III. フェロバナヂウム中の バナヂウム定量法

炭素及珪素を多量に含むフェロバナヂウムは硫酸及硝酸に依る溶解法では長時間加熱分解しても黑色残渣を残し低結果を示す. 例へば著者の実験によれば米國標準試料 No. 64 (V=31.15%, C=1.15%, Si=7.78%) は 28.03% という低い分析値を與えた. 又 HCl を主溶解剤としこれに H_3PO_4 及 HNO_3 を補助溶剤とする場合は, HCl, HNO_3 が揮散した後磷酸白烟が発生するに至つて漸く完全に溶解し, そのため溶解だけに 20~30 分の長時間を要する. 更に HF による分解法もあるが高價な白金器具を必要とする. かような事情を考慮して磷酸による迅速溶解法を研究した. 溶解操作はフェロクロム中のクロム定量の場合の操作を参考として実験し, 次に述べる操作が最も良い事を認めた. 尙滴定方法としては, デフェニールアミンを指示薬とする方法⁹⁾ を採用した。

(1) 分析操作. 試料 0.1~0.2g を圓錐フラスコに秤取り磷酸(比重 1.7) 約 5cc を加え時計皿で蓋をして徐々に加熱し, 白烟が僅かに発生する程度に加熱しながら分解する. 少しく冷却後液が粘いシロップ状とならない温時に, H_2SO_4 (1:4) 約 20cc 及 HNO_3 (比重 1.42) 數 cc を加え約 1 分間煮沸して亞硝酸ガスを驅除し, 氷を加えて約 200cc とする. 溶液を振盪し乍ら $\left(\frac{N}{10}\right)$ 過マンガン酸カリ溶液を滴加して微紅色を呈するに至つた後更にその過剰約 0.5cc を加え, 直ちに亞硝酸ソーダ溶液 (3%) 2~3 滴加え, 約 1 分間よく振盪して紅色を消失させる. 直ちに尿素約 5g を加え氣泡が発生しなくなる迄よく振盪する. 次に亞硫酸溶液 $\left(\frac{N}{10}\right)$ 約 5cc を加え約 1 分間よく振盪し, 指示薬としてデフェニールアミン磷酸溶液 (1%) 3 滴を滴加し, 振盪して溶液が紫色

を呈してから $\frac{N}{10}$ 硫酸第一鐵アンモン標準液で滴定し次式に依つてバナヂウム量を算出する.

$$\frac{N}{10} \text{硫酸第一鐵アンモン標準液使用量(cc)} \times 0.510 = \text{試料 (g)} = \text{バナヂウム\%}$$

(2) 實驗結果, 實驗に用いた試料の化學成分を第 4 表に, 實驗結果を第 5 表に示す.

第 4 表

試料名	分析成分	C (%)	Si (%)	Fe (%)	V (%)
米國標準試料 No. 61	フェロバナヂウム	1.15	7.78	52.8	31.15

第 5 表

試料名	V 標準値 (%)	試料量 (g)	溶解時間 (分)	冷却後 H_2SO_4 (1:4) 20cc 及 HNO_3 (比重 1.42) を加えて鹽類溶解酸化に要する時間	V (%)
米國標準試料 No. 61 フェロバナヂウム	31.15	0.2	5	3~3.5	31.08
		0.2	5	3~3.5	31.08

(3) 考察. 以上の實驗結果から本法によれば炭素, 珪素共に高く普通の酸には分解困難な試料でも容易に短時間に溶解する事が出来, 又分析結果も標準値とよく一致した値を得, 分析所要時間は 14 分以下であつた。

IV. 結 論

1. 高炭素フェロクロムの分解剤として一般に用いる過酸化ソーダの代りに磷酸(比重 1.7)を用い, ついで硫酸(1:4)及び硝酸で處理し, 過硫酸アンモンを加えて豫備酸化を行い, 以下普通の硝酸銀, 過硫酸アンモン酸化法に従つてクロムを定量する磷酸法を研究し, 従來の過酸化ソーダ熔融法の約 $\frac{1}{2}$ の時間即ち 22~25.5 分で定量可能であり, 結果も標準値と良く一致するフェロクロム中のクロム迅速定量法を得た。

2. 本法は勿論低炭素フェロクロムにも適用出来, 此の場合には過硫酸アンモンの豫備酸化を省略し従つて定量時間は 21~24.5 分である。

3. 更に硫酸及び硝酸には溶解不完全にして低結果を與える高炭素高珪素のフェロバナヂウム中のバナヂウムの迅速分析に此の磷酸溶解法を應用し, 適當な滴定法(例へばデフェニールアミン磷酸溶液を指示薬とする硫酸第

一鐵アンモン溶液滴定法)を使用することにより、14～14.5分にて定量可能であり分析値も標準値とよく一致する事を示した。(昭和24年12月寄稿)

文 献

- 1) Willard, Thompson: Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 3 (1931), 399.
- 2) Smith, Smith: J. Soc. Chem. Ind., 54 (1935), 185 T.
- 3) Smith, Getz: Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 9 (1937), 378.
- 4) Smith, McHard, Olsen: Ibid., 8 (1936), 350.
- 5) 椿: 鐵と鋼, 30 (1944), 129.
- 6) 日本學術振興會編, 鐵鋼迅速分析法, 改訂版, (1949), 116.
- 7) 日本學術振興會編, 鐵鋼迅速分析法, 改訂版, (1949), 135.
- 8) 日本學術振興會編, 鐵鋼迅速分析法, 改訂版, (1949), 118.
- 9) 石丸三郎, 加藤久次: 日本金屬學會誌, 8 (1944) 75.

冶 金 管 理 部 に 就 い て

(本文は、昭和25年4月1日、日本鐵鋼協會、日本金屬學會共同主催の講演會に提出された總司令部天然資源局鐵冶金技師ゼ・イ・ハーシュ氏の講演原稿の翻譯である。)

ゼ・イ・ハーシュ

METALLURGICAL CONTROL DEPARTMENT

By Joseph E. Hersch

Synopsis :

During the past two years, I have had the privilege of visiting the majority of both large and small iron and steel and ferroalloy plants in Japan. In my opinion, only one outstanding, but very important difference exists in ferrous industry organization in Japan as compared with that in the United States. In the Japanese metallurgical industry, there is no organization upon which management can rely to observe and detect, and to make a continuous study of the various daily phases of operations and procedures within their company on which to base improvement of operation. Some of the plants have a "so-called" thermal department (refer to chart No.1) which we in the United States refer to as a combustion department. This thermal department is also essential to good practice. But in comparing the function of thermal control with those of metallurgical control, the metallurgical control may be more important. Why? Because of the production economies involved, and because of its influence upon the high quality of the various products produced. I shall outline to you the general jurisdiction of the Metallurgical Control Department of the Bethlehem Steel Company.

- (1) The Selection and checking of raw materials.
- (2) Checking materials in process and the final production.
- (3) Inspection of all products.
- (4) Operation of chemical, physical, metallographic and other laboratories, as illustrated.
- (5) Metallurgical observation of all hot metal operation.
- (6) Experiments and development projects such as : (a) The use of pure oxygen in the various processes and methods. (b) Increase efficiency of ingot control.