

い、

(4) この方法は成分略同一の鑄鐵に就ては分析値の再現性もあり、水素量の比較には利用し得る。

以上の方法によつて實際の分析を行なつて見た。その結果は次の通りであつた。

- (1) 電氣爐鑄鐵の水素量は熔銑爐のものより稍多い、
- (2) 珪素量の低いものは高いものに比して水素量が多い。

結局この分析法は未だ不完全で、色々の問題を残して居るが少なくとも組成類似の鑄鐵中の水素量の比較は可能であり、鑄鐵の本性を研究する一つの手段となるものと信じる。

終りに、試験に協力された現場擔當者、並びに分析を遂行された小川定光君の勞を謝するものである。

(昭和 25 年 2 月寄稿)

マンガン鐵中の磷迅速分析法の研究

(昭和 24 年 10 月本會講演大會に於て講演)

池 上 卓 穂* 永 岡 直*

RAPID DETERMINATION OF PHOSPHORUS IN FERRO MANGANESE

Takuho Ikegami and Naoshi Nagaoka

Synopsis: The rapid method for determining phosphorus in iron and steel by centrifugal method developed formerly by one of the authors was applied to rapid determination of phosphorus in ferromanganese, and satisfactory results were obtained in about ten minutes. The procedure is as follows: After transferring 0.1 gram of sample to a 100 cc conical or egg-plant shaped flask, dissolving it in about 10 cc of HNO_3 (1:1) (or 5 cc of conc. HNO_3 when sample is not finer than 100 mesh), and boiling to expel oxides of nitrogen, filter the solution. Then washing with a little quantity of water, oxidizing by adding KMnO_4 (2%), boil it to form brown precipitate of hydrated manganese dioxide. Dissolving the precipitate by adding one or two drops of H_2O_2 , saturated oxalic acid solution or FeSO_4 (5%), boil it. After adding 20 cc of molybdate reagent, stoppering the flask, and shaking it vigorously for 1 minute, transfer to special small centrifuge tube with P % graduation on its capillary without washing. The volume of the solution should now be about 30 cc. After centrifuging at 2000 r.p.m. for 1 minute, removing the tube from the machine, read the percentage of phosphorus directly on the capillary.

I. 序 言

最近のマンガン鐵中には磷の含有量が可成高く現場分析法の確立が望まれていたが、たまたま日本學術振興會第 19 小委員會からもマンガン鐵中の磷迅速分析法の研究を依頼された。よつて先に著者の一人が發表した遠心分離判定法による鐵鋼中磷迅速定量法¹⁾を應用して見たところ、試料の溶解に際して粒が約 100 メッシュ (inch) よりも大きな時は HNO_3 (1:1) の代りに HNO_3 (比重 1.42) を使用することにすれば、約 10 分前後で迅速に分析し得て、結果も正確である事を認めたので報告する次第である。尙本報告は 19 委 ~1801 としして學振にも提出され、學振法²⁾として採用されたものである

II. 分 析 方 法

試料 0.1g を約 100cc の小型瓜型フラスコに秤取し、 HNO_3 (1:1) 10cc [或は HNO_3 (比重 1.42) 約 5cc] を加へ加熱溶解し小型ロートで濾過する。 [HNO_3 (比重 1.42) を用いた時は水約 5cc を加えた後濾過する]。少量の水で 1~2 回洗滌した後、濾液を再び加熱して過マンガン酸カリ溶液 (2%) を滴加、煮沸して少量の二酸化マンガンの赤褐色沈酸が析出するに至らしめ完全に酸化した後、過酸化水素水 [又は蓆酸飽和溶液或は硫酸第一鐵溶液(5%)] を滴加し、煮沸して酸化マンガンの沈

* 八幡製鐵所技術研究所

澱を完全に溶解し、液を透明ならしめる。直ちにモリブデン酸アンモン溶液 20cc を常温のまま加え、ゴム栓を施して1分間激しく振盪する。次にフラスコの内容物を遠心分離管に流し込み（此の際フラスコの洗滌は行わない）直ちに 2000 r.p.m. で1分間遠心分離する。そして分離管内の沈澱の頭部先端の位置から燐%を判定する。

実験に使用した試料の化学成分を第1表に、実験結果を第2表に、又分析所要時間を第3表に示す。

第 1 表

成分 試料名	C%	Mn%	P%	Si%	Fe%
日本標準試料 13 號マンガン鐵	6.67	75.34	0.325	0.68	15.78
米國標準試料 No.68 マンガン鐵	6.87	80.67	0.30	0.24	11.47

以上第2表第3表の結果より試料の細粉の場合（日本標準試料 13 號マンガン鐵は 200 メッシュ以下）は HNO₃(1:1) を用いても、又 HNO₃ (比重 1.42) を用いても何れも迅速に溶解し、分析所要時間は HNO₃

(1:1) に溶解する時は 10~13.5 分、HNO₃ (比重 1.42) を用いる時は 9~11.5 であつて分析結果も標準値とよく一致する。

米國標準試料の如く試料が大粒（100 メッシュ以上）の場合には HNO₃ (1:1) では溶解に 10 分以上を要するが、HNO₃ (比重 1.42) を用いれば 4~7 分で溶解し、分析時間も 11.0~15.5 分となり、更に試料を細くすれば HNO₃ (1:1) にも迅速に溶解することが判る。

III. 結 論

マンガン鉄中の燐迅速分析法として著者の一人が先に発表した遠心分離判定法による鐵鋼中の燐の迅速定量法の應用を試み、日本鐵鋼標準試料の如く 200 メッシュ (inch) 以下の細い試料の場合には HNO₃ (1:1), HNO₃ (比重 1.42) の何れを用いても約 10 分前後で定量出來、又試料粒が之より大きい場合には、HNO₃ (1:1) では溶解に手間どるので HNO₃ (比重 1.42) に溶解することに

(以下 44 頁へ續く)

第 2 表

實驗回数	試料名	試料(g)	溶解酸	溶解時間(分)	燐%
1	日本標準試料 13號 マンガン鐵 P 0.32%	0.1	HNO ₃ (1:1)	3~5	0.32
2		0.1	HNO ₃ (1:1)		0.32
3		0.1	HNO ₃ (1:1)		0.33
4		0.1	HNO ₃ (比重1.42)		0.32
5		0.1	HNO ₃ (比重1.42)		2~3
6	米國標準試料 No. 68 マンガン鐵 P 0.30%	0.1	HNO ₃ (1:1)	3~5	0.30
7		0.1	HNO ₃ (1:1)	試料を瑪瑙乳鉢にて細粉とする 4~7	0.30
8		0.1	HNO ₃ (比重1.42)		0.30
9		0.1	HNO ₃ (比重1.42)		0.30

第 3 表

操 作	分 析 時 間(分)		備 考
	HNO ₃ (1:1)	HNO ₃ (比重1.42)	
試料秤量	1 3~5	1 2~3	日本標準試料 試料粒の大き 200 メッシュ(時)以下 米國標準試料 試料粒の大き 100 メッシュ(時)以上 米國標準試料 (200 メッシュ以下の細粉とせるもの)
試料分解	(10分以上) (3~5)	(4~7)	
濾過, 洗滌	1~2	1~2	
酸化, 還元	0.5	0.5	
振盪	1	1	
遠心分離判定	3.5~4	3.5~4	
計	10~13.5	9~11.5(11~15.5)	

- 7) 電氣爐熱精算方式 (決定)
 8) 餘熱汽罐熱精算方式 (決定)
 9) 均熱爐熱精算方式 (決定)
 10) 轉爐熱精算方式 (再検討中)

本委員會の方針は實測困難なもの例へば輻射傳導等によつて失はれる熱量は入、出熱のバランスとした。又理論の明確を缺き且全入熱に對する割合は小さく無視せ得ると考へられる項目は除外した。又餘り變化の無い項目は一々實測するのを避け平均値を定めて之を使用することにした。然し操業上重要な項目は實測が厄介でも實測するを原則とした。之は實測によつて正確に觀察することは技術の進歩發達又は新發見に最も重要なことである故である。例へば發生爐ガス中の水分及びタールの定量は比較的厄介で從來等閑に附して居たが之は實測するを原則とした。然し實測出來ない場合は已むを得ずタール量は原炭適當り 105kg として計算し、水分は水素バランスによつて計算することにした。設樂正雄委員は「發生爐ガス中のタール及び水分の定量法」を提出し八幡製鐵所で實測した結果を報告した。これによると發生爐ガス中の水分は實測と水素バランスによる計算と大體一致することが認められた。又桑畑一彦委員は漏洩蒸氣量の測定に就て「漏洩蒸氣量に就ての一實驗」報告を提出し實驗式 $V=0.61D^2P^{0.62}$ を得た。

Vは蒸氣噴出量 (kg/hr.) Dは噴出口徑 (mm) Pは蒸氣壓力 (kg/cm²) この式から蒸氣壓力と噴出量の關係曲線を得た。この結果は熱管理旬報 74 號所載の資源廳熱管理課發表の「漏洩蒸氣による熱損失に就て」のデータを逆算して噴出量を求めると本實驗結果と非常によく一致するを見た。

電氣爐の熱精算方式は新大同製鋼案を參考として再検討を行った。新大同案では入出熱に爐體の蓄熱量を計算

し、電極の酸化熱及び電力回路の損失を入れてある。再検討の結果蓄熱量は操業上は重要であるが熱精算の點からは爐内に於ける熱の入、出であるから之を除くことにし、電極の酸化熱及び電力回路の損失を測定することにした。電路損失の實測は厄介なことだが一度は測定して見る要があるし又この値は操業によつて餘り變らないからこの實測値を使ふこととしてこの項目を入れることにした。

熱力學第 2 則による熱精算に就て田中楠彌太委員が報告した。その要旨は從來の熱精算は熱力學第 1 則即ちエネルギーの不滅則によるもので第 2 則を全く無視している。例へば常溫の 1kcal も 1000°C の 1kcal も全く同價値として取扱つている。この熱精算の要旨は熱量の代りに可使エネルギーを計算するにある。T⁰k の熱量 Q の熱源の可使エネルギーは T⁰k と環境 T₀k の間にカルノーサイクルを行うことにより得られる仕事である。

$$\text{可使エネルギー} \quad L = \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) Q$$

又 T⁰k, 1 氣壓の空氣の可使エネルギーは之を常溫 T₀k まで恒壓で冷却する際に爲す仕事で

$$L = \int_{T_0}^T C_p M \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) dT = C_p M \left(T - T_0 - T_0 \ln \frac{T}{T_0}\right)$$

C_p は空氣の恒壓比熱で上式では溫度によつて變らないものとした。M は空氣量である。一般に遊離エネルギーの變化によつて表はされる。

この法は餘り理想的で實際的でない。或る燃料の可使エネルギーを實測することが出來ない等の欠點があるので、この方法と普通の熱精算との折衷法を考へた。然し何れにしても實用的とは思はれないが之によつて普通の熱精算法を検討して見ることが必要であり且興味ある問題である。

(38 頁より續く)

すれば 11.0~15.5 分で定量出來る事を確めた。

(昭和 24, 12 月寄稿)

文 献

- 1) 池上, 日本金屬學會誌, 10 (1947), 12; 八幡技研自發研究報告, 5, 1943.
- 2) 日本學術振興會編, 鐵鋼迅速分析法, 改訂版, (1949), 114.