

問 結合水を 300°C より放出し初める際に割れる心配はないか。

答 リモナイトは粘土質がある故、加熱の初期に充分固くなる。然し、或る程度乾燥したものを用いないと、焼いてから割目が入る。山砂鐵はピーカーに採り、水で煮沸すると上に粘着性のものが浮き、下に砂鐵が溜る。

山砂鐵はパレットに適していると考えられる。粘土質の有無が Wet ball の強度に關係がある。

問 スウェーデンの木炭高爐の木炭比が日本のそれに比して低い理由如何。

答 鐵石の豫備處理と Fe 分が高い結果である。コークス爐の方ではコークス比を 2250lb から 1400lb に迄、選鐵と燒結に依つて下げている。スウェーデンではマグネタイトを生を儘使うことはなく、全て燒結して用いている。

問 パレット、ノデュル、燒結鐵が優れているに拘らず、米國では 50% 以上粉鐵が使用されている理由。

答 何故粉鐵の儘使わねばならないのか、それを示すのは最後に掲げた表である。燒結工場が間に合わないのである。然し、米國では鐵石處理の工場が建設せられており、ノデュル 1 日 1000t、燒結鐵 1 日同じく 1000t の工場が最近メサビに設置された。

最近 2 年間に 1 日 1000t の能力の燒結工場が全米で 4~5 工場新設された。

(53 頁よりつゞく)

14. クロム含有量が 1% 以下の試料に對しては本電解法を適用し得る。クロム含有量が 1% 以上の試料に對しては本方法は適用し難い。(名大平野四藏氏寄稿)

文 献

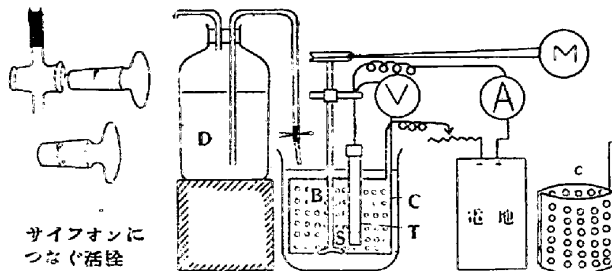
- 19 委 1332, 錦織委員, 大同製鋼株式會社 (外村徳三, 本間直藏)
- 19 委 1752, 和田委員, 科學研究所 (和田猪三郎, 石井頼三)
- 19 委 1814, 小林委員, 日本製鋼所 (前川靜彌, 海老原三代重)
- 19 委 1949, 南波委員, 日立製作所 (佐藤信次)
- 19 委 1956, 和田委員, 科學研究所 (和田猪三郎, 石井頼三)
- 19 委 1973, 和田委員, 科學研究所 (和田猪三郎, 石井頼三)
- 19 委 2018, 和田委員, 科學研究所 (和田猪三郎, 石井頼三)
- 19 委 2019, 小平委員, 日本製鐵株式會社, 八幡製鐵所 (神森大彦)
- 19 委 2058, 和田委員, 科學研究所 (和田猪三郎, 石井頼三)

日本學術振興會第 19 小委員會，鐵鋼迅速分析方法

鐵及び鋼（炭素鋼）中の非金属介在物定量方法（電解法）

昭和 25 年 3 月 31 日決定 昭和 26 年 3 月 30 日訂正

1. 要 旨 試料を陽極として電解し、電解残渣を沃化鐵沃素溶液で処理して非金属介在物のみを残し、此の残留物を灼熱灰化し、更に炭酸ソーダと共に熔融分解した後珪酸、酸化マンガ、アルミナ及び酸化第一鐵を定量する。



附圖 電 解 装 置

B: 電 解 槽 T: 陽極試験片 A: アムペアメーター
C: 陰極銅板 M: モーター V: ボルトメーター
D: 硫酸溶液 P: ピンチコック S: 攪拌器

2. 装 置（附圖参照）

容量 1l のビーカーに陽極試料片、陰極銅板、攪拌棒及び電解液を入れた電解槽、攪拌用モーター、電池、電流計、電圧計、硫酸（2N）を入れた瓶と、それを流し出すサイフォンからなる。

3: 操 作

容量 1l のビーカーに電解液約 800cc を入れ、陰極銅板を沈め、重量既知の試料鋼片を適當の位置に吊し、その鋼片 1 本につき約 0.5amp の電流を通じて電解を行う。この電解中水素イオン濃度試験紙を用いて時々電解

液の水素イオン濃度を驗し、硫酸（2N）をサイフォンから自動的に毎分 1~2 滴の程度に電解液に加え pH を約 5 に保つ。試料鋼片 1 本ならば約 24 時間、2 本ならば約 12 時間、3 本ならば約 8 時間、4 本ならば約 6 時間電解を續けた後、先づ陽極の鋼片を液中から引き上げて後電流を斷ち、次に陰極銅板を引き上げる。陽極鋼片の表面には電解残渣が附着している故鋼片を液中に保ち拇指と食指を用いて電解残渣を液中に摺り落とす。残留した陽極は洗滌後、乾燥秤量して最初採取した試料の重量から差引いた重量を、使用した試料の重量とする。電解残渣を混有する電解溶液は濾して残渣を濾紙上に集めクエン酸アンモン溶液（2%）で數回洗滌する。この残渣を濾紙と共に 100cc 共栓圓錐フラスコに入れ、沃化鐵沃素溶液約 10cc を加えて約 1 時間振盪した後 1 夜放置し、不溶残留物を濾し取りクエン酸アンモン溶液（2%）を濾紙に加えて、濾紙に着色がなくなり、且つ洗液に鐵イオンの反應がなくなるまで洗滌する。

洗滌した残渣は濾紙と共に白金坩堝に移して赤熱灰化し、炭酸ソーダ約 2g（残渣の多い場合は適宜増量）を混和して熔融し、冷却後温水で溶出し酸性になるまで徐々に硫酸（1:5）を加え、更に硫酸（1:1）10cc を過剰に加え加熱して硫酸白煙が発生するに至らせる。

放冷後水約 30cc を加え加温溶解して直ちに濾し、先づ温稀硫酸（1:100）で、次に温水で鐵イオンが無くなるまで洗滌する。残渣を濾紙と共に白金坩堝に移し灼熱灰化して秤量し、次に弗北水素酸と硫酸を用いて珪酸を除き灼熱秤量して珪酸の量を算出する。

珪酸定量後の残渣に焦性硫酸カリ約 1g を混じて熔融し温水で抽出後、珪酸の濾液及び洗液に合する。

合液の液量を約 100cc とし、苛性ソーダ溶液で中和後煮沸する。これを別のビーカーに用意してある苛性ソーダ熱溶液（20%）約 20cc を攪拌しておる中に注ぎ込み約 30 分間煮沸後静置する。

冷却後濾過し苛性ソーダ溶液（1%）でよく洗滌する。濾液はアルミニウムの定量に用い、沈澱は鐵及びマンガンの定量に用いる。

濾液をフェノールフタレンを指示薬として鹽酸（1:1）で中和する。水酸化アルミニウムの沈澱を認めた時は更に少過剰の鹽酸（1:1）を滴加してこれを溶解する。これに醋酸ソーダ又は醋酸アンモン約 3g 及び少量の醋酸（1:4）を加える。60°C に温め醋酸オキシソル溶液約 10cc 加え、この時の pH を 4.8~5.0 とし重量既知のガラス濾過坩堝で濾過し最初は温水で次に冷水で十分に洗滌する。105~110°C の空氣浴中で恒量になる迄乾燥して秤量 $[(C_9H_6O)_3]$ し係数 0.1109 を乗じてアルミナ (Al_2O_3) の量を算出する。

酸化第一鐵及び酸化マンガ定量用の沈澱は濾紙上から温稀硫酸（1:5）と過酸化水素水（3%）を滴加して溶解しよく洗滌する。溶液を 250cc メスフラスコに移し標線迄水で稀釋する。この溶液 100cc づつ 2 個分取し、兩者共加

温して過剰の過酸化水素を分解する。

一には冷却後過硫酸アンモン溶液 (20%) 約 5cc 及び硫青化カリ溶液 (40%) 約 10cc を加え比色法 (備考 11) によつて酸化第一鐵 (FeO) 量を算出する。

他の一は冷却後硫酸濃度を 2N とし, N/10 硝酸銀溶液約 3cc 過硫酸アンモン溶液 (20%) 約 10cc を加え十分煮沸 (約 3 分間) する。冷水で室温迄冷却し比色法によつて酸化マンガ (MnO) 量を算出する。

備 考

1. 電解液の調製 硫酸第一鐵 (FeSO₄·7H₂O) 約 40g, 硫酸アンモン((NH₄)₂SO₄) 約 30g, 鹽化第一鐵 (FeCl₂·4H₂O) 約 20g, クエン酸アンモン((NH₄)₂HC₆H₅O₇) 約 3g を水に溶かして 1l に稀釋する。暫時放置後濾過し pH 試験紙で検査し, 酸性が強ければ稀アンモニヤ水を加えて pH を約 5 とし, 不溶解物を認めた時は再び濾過する。

この溶液を用いても電解によつて試料鋼片から熔ける鐵の量が陰極に沈澱する量よりも稍多いために電解液の pH 値が漸次高くなる故電解中は本文にある様に稀硫酸を滴加して pH 値を約 5 に保つことが必要である。

2. 陰極銅板は孔のある銅板を圓く曲げて圓筒にし, 縁の一個所に太い銅線を鑲付けしたもので附圖 C で大體示される。

3. 試料鋼片は電解浴槽内に吊されて電解に差支えなければ其の大きさと形に特別の制限を定める必要はないが, 電流密度を調節するためにはその大小, 形狀を測知し易い方が便利である。

それで徑約 1cm, 長さ約 15cm の丸棒又は角棒を普通の場合とし, その表面をよく研磨しておく。この陽極について電流密度を大體 1A/dm² とし, 電圧は約 1V で, 電解は室温で行い, 特に溶液を加熱又は冷却しない。

4. 水素イオン濃度試験紙は實驗者が適當な指示薬を選んで作製してもよいが, 市販のプロムクレゾールグリーン試験紙 (pH 4.0~5.6) とクロルフエノールレッド試験紙 (pH 5.0~6.6) を併用すれば便利である。またフェノールパープル試験紙 (pH 3.0~6.0) でもよい。

5. サイフォンによつて稀硫酸を程よく滴下するためにはガラス管の端にゴム管をつなぎ, それをスクリービンチコックで程よく抑へる。または活栓の栓の孔のところから丸みに沿つて淺い溝をつけた活栓をゴム管につなぎ栓を適當の所までまはして置く方法もよい。

6. 電解操作中は絶えず看視する必要はない。自動的に稀硫酸が滴下して pH が調節されるが, 電解終止の期に及んで萬一 pH が高かつたために液面に水酸化鐵の褐色皮膜が生じたならば, 紙片を以て取り除きクエン酸 1~2g を加えて液を攪拌すれば, 液が清澄になる。斯くしてから試料鋼片を液から引き上げて電流を絶ち, 次に陰極銅板を引上げる。

7. 濾紙上にあつめた電解残渣をクエン酸アンモン溶液 (2%) で洗うのは, 其の残渣に伴なつてゐる電解液及び存在しがちな鐵の水酸化物を除くためである。試料が珪素を多く含むと, 濾過が甚だおそい故サイフォンなど用いて自動的に濾過するがよい。

8. 沃化鐵沃素溶液調製 沃素約 30g, 純鐵約 5g, クエン酸アンモン約 4g 及び水約 10cc を圓錐フラスコに入れ, 流水でこのフラスコを冷しつゝ靜かに振り動かして熔解させ, 更に沃素約 30g を加え次に水を加えて全液量を約 75cc とし振盪して成るべく熔解させる。良質の濾紙を用いて尙残留してゐる不溶解物を濾過し, その濾液を使用する。この溶液は長く放置すると沈澱を生ずるから使用の都度調製するのがよい。

9. フェノールフタレイン溶液の調製 フェノールフタレイン約 1g をアルコール (90%) 約 100cc に熔解する。

10. 醋酸オキシシンの調製 オキシシン約 3g を氷醋酸約 3cc に熔解し, 水で約 100cc に稀釋する。

11. 試料溶液の一部を分取し種々の比色計を用いて比色定量し得る。簡便法として同質同形のメスシリンダーを用い複製法によつて定量してもよい。

12. 珪素含有量が 4.5% 程度の試料にも本電解法を適用し得る。然し珪素含量が 0.7% を超えるとそれがコロイド狀の珪酸になりその一部がゲル狀になつて電解残渣に混じ, 従つて介在物としての珪酸の値を過大ならしめる。此の難を除くために沃化鐵沃素溶液の處理とクエン酸アンモン溶液での洗滌とをした後に苛性カリ溶液 (5%) を残渣上に注加して洗滌するのである。珪素量が 0.2% 以下の試料の場合にはこのアルカリ洗滌をする必要なく上述でわかる限度迄同じ電解液を反復使用することが出来る。

13. 炭素鋼の含む磷の量には大體限度があつて, 本電解法に支障を來すことは無い。 (以下 51 頁えつゞく)