

- 21~26.
- 9) 堀田秀次: 鐵と鋼, 第 36 年第 11 號 (昭 25. 11) 34~40.
- 10) 堀田秀次: 鐵と鋼, 第 37 年第 1 號 (昭 26.1)
- 11) 堀田秀次: 日本鐵鋼協會秋季講演大會講演 (昭和 18 年 10 月).
- 12) A. G. Samoilov: Tsvetuge Metal, 13 No.5 (1938) 102.
- 13) 菊池: 火兵學會第 35 卷第 5 號 (昭 17.1) 283.
- 14) 堀, 瀬戸, 石川: 工作機械 (工具と材料篇) (昭 17.5) 281.

酸性鋼滓中の全鐵迅速定量法に就て

(Fe^{III} 及び Cr^{II} の存在に就て)

(昭和 25 年 9 月本會講演大會にて講演)

前川 靜 彌* 菊 地 安 藏*

A RAPID METHOD FOR DETERMINATION OF TOTAL FeO IN ACID SLAG.

Shizuya Maekawa and Yasuzo Kikuchi

Synopsis: Usually Gakushin method is used for rapid analysis for determination of total FeO in acid slag. But it is not fit for a rapid method, because its procedure to fuse sample in a nickel crucible is very inconvenient.

Therefore the authors made a study on the direct dissolution by acid, and this extremely simple procedure was found to give satisfactory results. In order to investigate the accuracy of this improved method, the authors compared it with other various methods. As result of this investigation, it was observed that values obtained by a Mitsubishi method are slightly higher or lower than the standard value according with kinds of slag, though the results of Gakushin and a Muroran method agree each other.

Concerning this matter, the authors again studied on all kinds of acid slag and came to the following conclusion.

(1) Gakushin and Muroran methods give total FeO value, while Mitsubishi method gives active (free) FeO value, (2) so that the total FeO value must always give the lower figures when slag containing Fe^{III} is determined by the latter. (3) The cause of high value is due to the existence of Cr^{II} and it was known from results of this study that the percentage of Cr^{II} in chromium acid slag is about 30% of total Cr.

I. 緒 言

酸性鋼滓中の全鐵迅速分析法としては既に學振法があり、これは甚だ良法であるが、熔融による試料の分解操作が多數の試料を處理する現場分析にとつては不便なので、直接酸による分解法を行つた處良好な結果が得られたので熔融法を酸溶解法に改良し學振第 19 小委員會第 1 分科會 (分析) え提案し各所の御批判を御願ひした處、三菱製鋼所より當所提案操作の試料分解法並に第二鐵の還元操作を省略され尙一層簡易な分析法を提案され

た。この方法に基き再び各所に於て検討された結果或る所では低値となり或る所では高値となる相反する傾向が報告されたので、當所に於てもその原因を追究する爲に酸性鋼滓を精鍊過程の各時期毎に採取して實驗を行い Fe_2O_3 の存在を確認すると共に含クロム鋼滓に就ても各種定量法によつて比較分析を行い興味ある結果を得たので茲に實驗の大要を報告し御批判を御願ひする次第である。

* 日本製鋼所、室蘭製作所、研究部

II. 當所改良法による迅速定量法

(1) 分析操作

試料 0.5g を白金皿に秤取し H₂SO₄ (1:1) 3~5c.c. 及び HF 約 3c.c. を加え熱板上にて加熱溶解する。これを豫め HCl (1:1) 約 40c.c. を入れて加温せる 500 c.c. 三角フラスコ中に温湯を用いて洗い入れる。少時加温し SnCl₂ (10%) 溶液 1~2 滴滴加して第二鐵を還元し冷水を用いて冷却する。これに HgCl₂ 飽和溶液 5c.c. を加え能く攪拌して過剰の SnCl₂ を酸化し更に冷水を加え液量を 200c.c. とし、ヂフェニルアミン溶液 2~3 滴を加え N/10 K₂Cr₂O₇ 溶液で滴定し溶液が濃紫色を呈するに至つた點を終點とし次式によつて酸化第一鐵として算出する。

$$\frac{N/10 K_2Cr_2O_7 \text{ 液溶消費量 (c.c.)} \times 0.718}{\text{試料 (g)}} = FeO\%$$

備考 (i) 試料溶解に際し生成する Fe^{III} は少量なるを以て使用する SnCl₂ 溶液は 1~2 滴で充分である。

(ii) 硫磷酸混液は使用せずとも終點は明瞭に識別出来る。

(2) 分析所要時間

本分析操作の所要時間は大略第 1 表に示す如くである。

第 1 表 分析所要時間

分析操作	所要時間 (分)
試料, 秤量	1
溶解, 冷却	4~6
還元, 稀釋	3
酸化, 稀釋	2
滴定	1
計算	1
計	12~14

(3) 本法の正確度

本法によつて各種試料を定量した結果は第 2 表に示す如く學振法と良く一致した値を示し迅速法としては充分な精確度を有している。

第 2 表 本法による定量結果

標準値 ΣFeO%	滴定に要した N/10K ₂ Cr ₂ O ₇ Sol. c.c.	本法による 定量値 ΣFeO%	誤差 FeO (%)
24.41	10.10	24.17	-0.24
24.65	10.20	24.41	-0.24
22.98	9.50	22.74	-0.24
21.06	8.90	21.30	+0.24
20.34	8.40	20.10	-0.24
17.83	7.40	17.71	-0.12
16.63	7.05	16.87	+0.24

15.68	6.75	16.16	+0.48
15.44	6.60	15.17	+0.33
15.32	6.40	15.32	± 0
14.48	6.05	14.48	± 0
14.28	6.05	14.48	+0.24
14.36	6.00	14.36	± 0

III. 三菱法に於ける低値並びに高値の原因に就て

三菱法に於ける低値並びに高値の原因を究明する爲に以下の實驗を行つた。

(1) 各種定量法による比較

i) 分析操作

(A) 學振法

試料 0.5g (Na₂CO₃ 1:Na₂O₂ 1.5g) → 融塊抽出 → 酸性 HCl 添加
 Fe^{III} を還元 (ヂフェニルアミン)
 SnCl₂(10%), HgCl₂ 5c.c. (H₂SO₄, H₃PO₄) 混酸
 2~3 滴) N/10K₂Cr₂O₇, 滴定
 30c.c. 添加 → 計算

(B) 三菱法

試料 0.5g → 500c.c. 三角フラスコ → CO₂ ガス中に溶解
 H₂SO₄(1:4)50c.c., HF 3~5c.c.
 冷却 → N/10KMnO₄, 滴定 → 計算

(C) HCl-HF 法

試料 0.5g → 500c.c. 三角フラスコ → CO₂ ガス中にて溶解
 HCl(1:1)15c.c., HF 3c.c.
 少時加熱 → 冷却 → N/10 KMnO₄, 滴定
 H₃BO₃ 2g 添加 → ラインハルト氏液 30c.c., 300c.c. に

→ (或は HCl 濃度調節して [N/10K₂Cr₂O₇ にて滴稀釋 定) → 計算

(D) HNO₃-HF 法

試料 0.5g → 白金皿 → 加熱溶解 → 白煙處理 → H₂SO₄
 HNO₃(1:3), 30c.c., HF 3c.c.
 → N/10KMnO₄ 或は N/10K₂Cr₂O₇ 滴定 → 計算 (1:1), 5c.c.

(E) H₂SO₄-HF 鉛管溶解法

試料 0.5g → 鉛管に採取 → CO₂ ガス中にて加熱溶解
 H₂SO₄(1:1)5c.c., HF 3~5c.c.
 N/10K₂Cr₂O₇, 滴定
 500c.c. 三角フラスコに移し → HCl 20c.c., 200c.c. に稀釋
 計算

ii) 實驗に供した試料

實驗に供した試料の採取時期並びに成分は第3表の如きものである。

第3表 實驗供試料

試料	試料採取の時期	成分 %				
		SiO ₂	FeO	MnO	CaO	Cr ₂ O ₃
No.1	熔落	53.33	21.84	12.11	6.36	1.42
	鑛石後	59.07	16.02	12.58	5.61	0.91
	石灰後	60.77	14.01	11.44	7.38	0.76
	出鋼前	62.07	11.93	12.20	7.48	0.66
No.2	熔落	50.83	26.58	9.17	4.21	1.27
	石灰前	60.07	17.10	9.41	3.27	0.68
	銑鐵前	61.93	13.22	8.09	6.92	0.42
	クロム前	62.07	12.79	8.09	6.64	0.34
	出鋼前	62.17	12.36	9.17	6.45	1.52

iii) 比較實驗の結果

第3表に示した試料を用いて各種の定量法によつて比較實驗した結果は第4表その1, その2に示す如く, 學振法, 室蘭法及び HNO₃-HF 法は同一の値を示し, 三菱法, HCl-HF 法及び H₂SO₄-HF 鉛管溶解法は前三者に比し, 一般に低値ではあるがこれ又同一の値を示している。

第4表 各種定量法による結果の比較 (その1)

試料	定量値 FeO %					
	學振法	室蘭法	三菱法	同左但し CO ₂ 通さず	HCl-HF 法	HNO ₃ -HF 法
No.1						
熔落	21.91 (15.25)	21.84 (15.20)	21.98 (15.30)	21.84 (15.20)	21.91	21.84
鑛石後	16.06 (11.15)	16.02	15.88 (11.05)	15.80 (11.00)	15.80	16.02
石灰後	14.01 (9.75)	14.01	13.79 (9.60)	13.79	13.79	14.01
出鋼前	11.93 (8.30)	11.93	12.07 (8.40)	12.07	11.93	12.00 (8.35)

(その2)

試料	定量値 FeO %				
	學振法	室蘭法	三菱法	同左但し SnCl ₂ , HgCl ₂ 處理	H ₂ SO ₄ -HF 鉛管溶解法
No.2					
熔落	26.65 (18.55)	26.58 (18.50)	26.58	26.58	26.58
石灰前	17.10 (11.90)	17.10	17.10	—	—
銑鐵前	13.22 (9.20)	13.15 (9.15)	12.79 (8.90)	13.22	12.79
クロム前	12.79 (8.90)	12.79	12.07 (8.40)	—	12.07 (8.40)
出鋼前	12.36 (8.60)	12.36	12.79 (8.90)	12.79	12.72 (8.85)

表中 () を以つて表わせるは滴定に要したる N/10K₂Cr₂O₇ 或は N/10KMnO₄ 溶液の c.c. を示す。

この差異を生ずる理由はこれ等分析法の性質より前三者は ΣFeO を又後三者は Free FeO (active なる FeO) のみを示すべきもので, その差は實に Fe₂O₃ の存在によるものと考えられる。尙三菱法に Fe^{III} の還元操作を施したものは學振法と全く等しい値を示すことから容易に首肯せられる。従つて酸性鋼滓中にも少量乍ら Fe₂O₃ が存在し, 三菱法に於ける低値の原因は Fe^{III} の存在によるものである。又この實驗に於て學振法即ち ΣFeO よりも高値を示す試料があり, 用いた試料成分を比較するに高 Cr 鋼滓に限つてこの傾向を示す様でこれに就ては後で考察したい。

(2) Fe₂O₃ の存在量に就て

三菱法に於ける低値の原因を Fe^{III} と考えて差支えない。そこで酸性鋼滓中の Fe₂O₃ 量を各時期毎に調査した結果は第5表に示す如く熔落到多く次第にその量を減じ差物の開始と共に再び増加する傾向を示した。然し乍らこの傾向は全ての酸性鋼滓中に於ける Fe₂O₃ の量的傾向を示すものでない事は勿論であつて含クロム鋼滓に於けるが如く却つて Free (active) FeO の値が大になる特異な現象を表わす試料があるからである。

第5表 Fe₂O₃ の存在量

試料採取の時期	ΣFeO %		Free(Active) FeO %		Fe ₂ O ₃ %
	分析法		分析法		
	學振法	室蘭法	鉛管法	三菱法	
熔落	27.54	27.42	27.06	27.06	0.53
石灰初期	20.83	20.83	20.59	20.59	0.27
銑鐵前	16.76	16.76	16.76	16.76	tr
マンガン	17.00	17.00	16.88	16.88	0.13
出鋼前	16.16	16.16	15.80	15.80	0.40

(3) Free(Active) FeO の定量に及ぼす Cr の影響

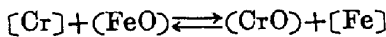
前實驗に於て高値を示すのは含 Cr 鋼滓に限つてこの傾向が強い様に考えられるので再び Cr 含量の多い鋼滓と少い鋼滓とを選び比較してみた。結果は第6表に示す如く明かに Cr 含量の多い鋼滓は高値を示し, その定量値に著しい影響を與える事を確認した。この結果より考察するに斯る鋼滓中には FeO の他に尙還元性の物質が存在しなければならず, それが實驗に現われた如く Cr の影響とすれば, その還元性のもは Cr^{II} の存在より他に考えられない。

第6表 定量値に及ぼす Cr の影響

鋼滓中 Cr ₂ O ₃ %	定 量 値 FeO %			
	學振法	室蘭法	三菱法	H ₂ SO ₄ -HF 鉛管溶解法
0.25	10.70 (7.45)	10.70	10.49 (7.30)	—
1.52	9.70 (6.75)	9.70	10.06 (7.00)	10.06
0.08	13.36 (9.30)	13.29 (9.25)	13.22 (9.20)	—
1.27	14.01 (9.75)	14.01	14.08 (9.80)	14.01
0.17	15.01 (10.45)	15.01	14.66 (10.20)	—
1.35	14.22 (9.90)	14.30 (9.95)	14.51 (10.10)	14.51

表中 () で表わせるは滴定に要した N/10K₂Cr₂O₇ 或は N/10KMnO₄ 溶液の消費量 (c.c.) を示す。

然るに鋼滓の組成が未だ明かにされていない現在、Cr が如何なる状態で酸性鋼滓中に包含されているかは全く不明であるが、Körber 及び Oelsen¹⁾ によれば酸性鋼滓下に於ける鋼沿 [Cr] と鋼滓 (FeO) との反応は



なる化学平衡で表わされる事を理論的に指摘し、酸性鋼滓中には Cr^{II} の存在すべき事を容認している。又最近齋藤氏²⁾ の報告中にも同様な反応の起るべきことを認めているが、Cr^{II} と Cr^{III} の分離定量が困難なる爲に今日尙分析的に Cr^{II} の存在が確かめられていない。

i) 第二鉄溶液による酸化

Cr^{II} の存在を假定して、この試料溶液に KCNS 溶液を添加せるに何等反応を呈せず Fe^{III} の存在しない事を確かめた。勿論斯る鋼滓中には化学的に考察して Fe^{III} の共存し得ない事は當然と考へられるので何等の疑問もない。次にビューレットを用いて Fe^{III} 溶液を静かに 1 滴宛滴加せるに或一定量を消費して始めて特有の赤色を呈した。即ち Fe^{III} により還元性イオンが悉く酸化され盡した事を示す。結果は第 7 表に示す如く滴定に要したる Fe^{III} 溶液の消費量は Active FeO と ΣFeO との滴定差即ち高値となる消費差に略々一致している。

ii) Cr^{II} として反應

前實驗に於て三菱法即ち Active FeO の定量法に SnCl₂, HgCl₂ の處理を施したものは高値を示す筈の含 Cr 鋼滓も ΣFeO と全く等しい値を示す事は既に第 4 表に於て示した。これは HgCl₂ によつて還元性イオンが酸化されるものと考えて HgCl₂ を添加した處、その効果はなく依然高値を示し SnCl₂ の共存に於て始めて酸化される事が判つた。従つて Cr^{II} もこれと等しい反應を呈するか否かを次に實驗した。即ち Fe^{III} 溶液と

第7表 Fe^{III} 溶液の消費量

Active FeO の滴定に要した N/10 K ₂ Cr ₂ O ₇ Sol.(c.c.)	ΣFeO の滴定 に要したる N/10K ₂ Cr ₂ O ₇ Sol.(c.c.)	Active FeO (c.c.) - ΣFeO(c.c.) (c.c.)	4.62NFe ^{III} 溶液の消費 量 (c.c.)
15.30	15.20	0.10	0.15 (0.093)
8.40	8.30	0.10	0.15
11.95	11.90	0.05	KCNS により 微に呈色す 0.50 (0.31)
8.90	8.60	0.30	

表中 () で表はせるは N/10 に換算した c.c. を示す。

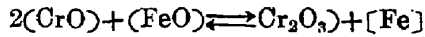
Cr^{III} 溶液を混合して大略試料 No.2 の出鋼前と同じ滴定数 (N/10K₂Cr₂O₇Sol で Fe^{II} のみ 8.60c.c., Fe^{II}+Cr^{II}, 8.90c.c.) になる様に試験溶液を調製し、HCl 酸性溶液に於て Zn-Hg を用いて還元した。その分析法は染谷氏³⁾ の報告を参照して操作した。滴定にはデフェルアミンを指示薬として N/10K₂Cr₂O₇ 溶液を用いた。結果は第 8 表に示す如く實際試料の場合と全く同様な反應を呈し Cr^{III} の存在を肯定出来ると共にその定量も亦至難でない。

第8表 合成溶液に於ける Cr^{II} の反應

供試溶液	SnCl ₂ (10%) 溶液の有無	HgCl ₂ 飽和 溶液の添加量 (c.c.)	滴定に要した N/10K ₂ Cr ₂ O ₇ 溶液 (c.c.)
Fe ^{III} 溶液	なし	なし	8.55
			8.55
			8.55
Cr ^{III} 溶液	なし	なし	0.25
			0.25
			0.30
Fe ^{III} +Cr ^{III} 混 液	なし	なし	8.80
			8.80
			8.80
同 上	なし	5	8.80
		10	8.80
		10	8.80
同 上	2 滴	10	8.55
			8.55
			8.55

iii) Cr^{II} の存在量

以上行つた實驗の結果より高値の原因は Cr の影響であつて酸性鋼滓中には Cr^{II} が存在している事を分析的に略々確認出来た。然し乍らその存在量を考察するに全 Cr が悉く Cr^{II} として存在しているとは考えられない。即ち酸性鋼滓下に於ける (Cr₂O₃) と (CrO) との間には



なる平衡關係によつて CrII と CrIII とが共存していると見做される。然も斯る鋼滓中には化學的に Fe₂O₃ ままで共存しているとは考えられない。従つて Active FeO と ΣFeO とを定量し、その滴定差を CrII と見做して間接に算出しても少しも差支ないと考えられる。そこで CrII が最も多量に存在し易いと思われる含 Cr 鋼の出鋼前の鋼滓を選びその含量を求めて見た結果は第 9 表に示す如く全 Cr 量に比例しない。勿論 CrII の存在量は、精鍊過程の條件、即ち鋼滓の酸性度、溫度或は鋼浴中の Cr 量等によつて左右される爲であらう。然し茲に得られたる値より酸性鋼滓中の全 Cr 量に對する CrII の比率を求めると大略その 30% が CrII として存在している事になる。

第 9 表 CrII の存在量

試料 番號	ΣCr(%) (Cr ₂ O ₃ %)	ActiveFeO 滴定に要した N/10K ₂ Cr ₂ O ₇ , (c.c.)	ΣFeO の滴 定に要した N/10K ₂ Cr ₂ O ₇ , (c.c.)	CrII (%)
31	1.04 (1.52)	8.90	8.60	0.312
106	1.16 (1.69)	7.40	6.95	0.468
109	1.04	7.00	6.75	0.260
121	0.46 (0.68)	8.00	7.90	0.104
124	0.69 (1.01)	9.50	9.15	0.364
126	0.64 (0.93)	8.40	8.10	0.312
131	0.92 (1.35)	10.10	9.90	0.208
135	0.92	11.40	11.15	0.260
147	1.21 (1.77)	10.50	10.25	0.260
152	0.75 (1.10)	10.20	10.05	0.156
160	1.04	12.00	11.80	0.208

163	1.45 (2.11)	9.25	8.55	0.728
-----	----------------	------	------	-------

IV. 結 論

酸性鋼滓中の全鐵の迅速定量法に就て比較検討した結果を括約すれば次の如くである。

(1) 學振法及び室蘭法は良く一致した値を、又三菱法は試料によつて低値或は高値を示す。その原因は前二者は ΣFeO が得られ又後者は Active FeO のみが得られる爲である。

(2) 従つて FeIII の存在する鋼滓に於てはその量だけ低値を示すべきである。

(3) 尙 Fe₂O₃ の存在量を精鍊過程の各時期毎に定量した結果は熔溶に多く次第にその量を減じ、差物の開始と共に再び増加する傾向が見られた。但し含クローム鋼滓は趣を異にし斯る傾向がない。

(4) 三菱法に於ける高値の傾向は含クローム鋼滓に限られ、その原因は Cr の影響である。

(5) 酸性鋼滓中の FeO と共存する還元性イオンを CrII と假定して試験溶液を調製し、實驗を行つた結果は、實際試料に於ける反應と良く一致し CrII の存在を肯定せざるを得ない。

(6) 含クローム鋼滓に就て CrII を定量した結果は全クローム量の約 30% が CrII として存在している事を分析的に確めた。

終りに本研究の發表を許可せられたる日本製鋼所に敬意を表すると共に、御懇篤なる御指導を賜つた常務取締役兼室蘭製作所長小林佐三郎博士に深甚なる謝意を表す。又本實驗の遂行に終始熱心に御援助下された當課課員鎌田隆吉氏に厚く御禮申上げる。(昭和 26 年 2 月寄稿)

文 献

- 1) Körber und Oelsen: Mitteilungen des Kaiser-Wilhelm-Institut fuer Eisenforschung 1935, Vol. 17, 231.
- 2) 齋藤泰一: 鐵と鋼, 第 35 年第 4 號 5 頁
第 6 號 16 頁
- 3) 染谷均一: 金屬の研究, 第 4 卷 (1927) 第 4 號
158 頁