

役兼室蘭製作所長小林佐三郎博士並に當課長前川靜彌博士に厚く御禮申上げる。(昭和 26 年 2 月寄稿)

ダクチル鑄鐵中の Mg 定量法

(昭和 25 年 9 月本會講演大會にて講演)

海老原 三代重* 前 川 靜 彌*

DETERMINATION OF Mg IN DUCTILE CAST IRON

Miyoshige Ebihara and Shizuya Maekawa.

Synopsis: Chemical analytical method (Phosphate gravimetric method or Oxine volumetric method) of Mg in ductile cast iron was planned and experimented by using the Mg standard solution, and compared with spectrographic determinations. Outline of the experiment is as follows:—

(1) Sample is dissolved in HCl+HNO₃, evaporated and baked. After cooling, it is dissolved by HCl, and then silica, graphite, etc., are separated by filtration.

(2) The filtrate is transferred to a separating funnel, and most of the iron is separated by ether treatment.

(3) Extractive acid layer solution is neutralized by Na₂CO₃, and the Fe, Al, etc. remained are precipitated by addition of NaCH₃CO₂. The solution is heated to boil and the precipitates are separated by filtration.

(4) Mn is separated by addition of Br water, and then Ca is separated by the (NH₄)₂ C₂O₄ reagent.

(5) Gravimetric method: From the filtrate, Mg is usually determined as the pyrophosphate.

Volumetric method: From the filtrate, (if Cu is present, it is separated by H₂S gas) Mg is precipitated by oxine alcohol solution, then dissolved by HCl, and titrated with the N/25KBrO₃—N/25Na₂S₂O₃ standard solution.

I. 緒 言

球状黒鉛組織を有する新しい鑄鐵として、最近特に注目を浴びているダクチル鑄鐵は、熔銑に Mg (或いは Ge) 金屬の添加處理に依つて得られるもので、當然鐵中に歩留る Mg 量はその性質機構上に密接なる因子を持つことが豫測される。然るに我が國に於てはこの Mg 歩留量を正確に知るための定量法に關してはあまり深く検討されていない様で、又米國に於ては分光分析法の利用が進歩している爲か、専ら分光分析に依つてのみその「データ」が示されている現状である。一方濕式化學處理方も二、三見受けられるが、再現性に乏しく、特にこの點實際に正確な値を得る様な化學定量法の必要性を感じ、こゝに大體妥當と思われる分析方法(燐酸鹽重量法、オキシン容量法)を立案し、種々檢索實驗を行い更に分光分析に依つて定量した結果をも比較参照して再現

性のあることを認めたので、茲にこの兩者の化學定量法並びに實驗經過に就いて概述する。

II. 分析方法

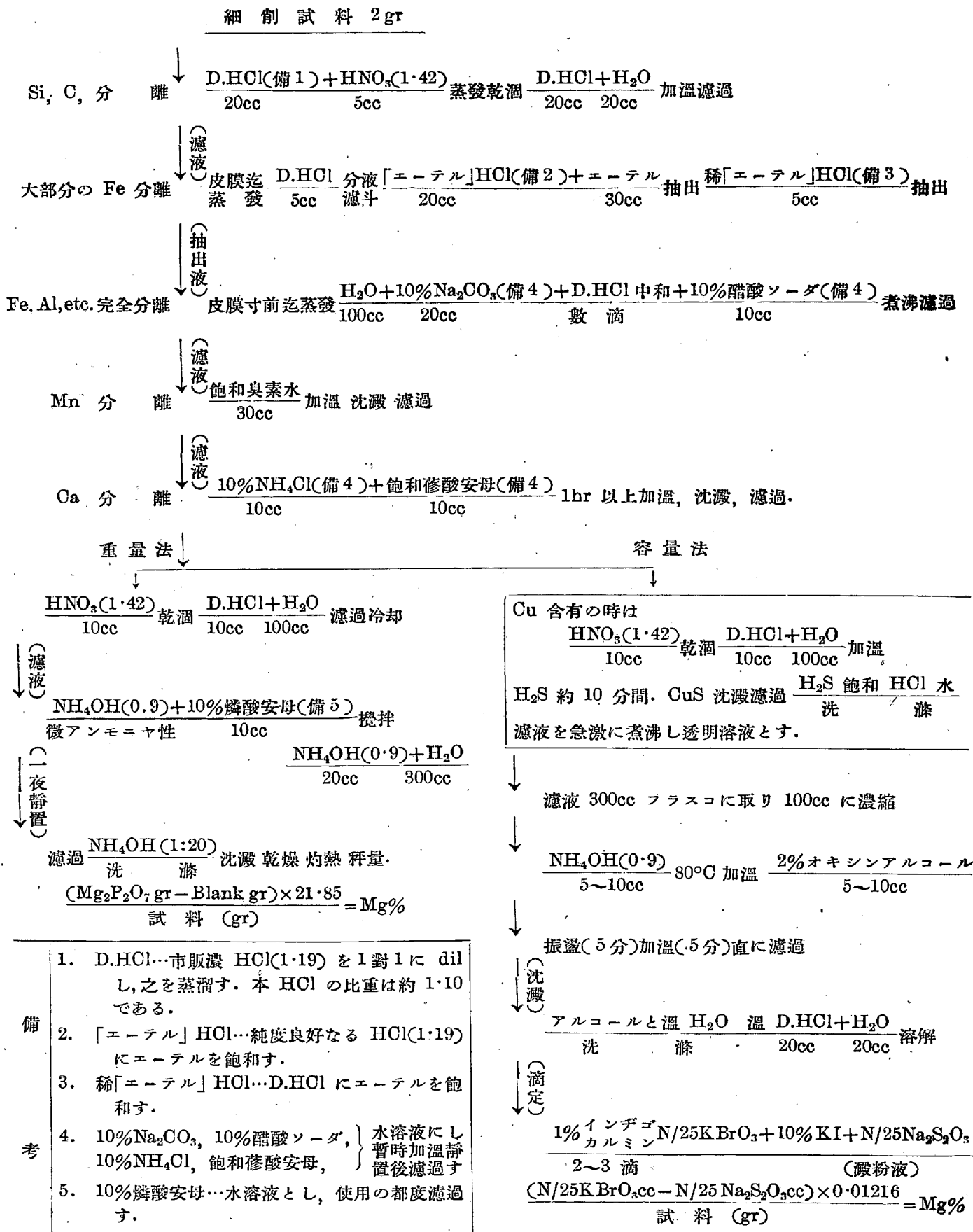
(1) 要 旨

細削試料を HCl と HNO₃ で處理して乾涸後再び HCl を加えて珪酸、黒鉛、等を濾別する。濾液を濃縮して分液漏斗に移し、「エーテル」處理を行つて大部分の Fe を除去し、抽出した酸液から鹽基性醋酸法に依つて殘餘の Fe、其他を完全に分離し、更に Mn は Br 水で、Ca は燐酸安母で夫々沈澱除去した後、重量法は慣例の方法で燐酸鹽試薬で Mg を沈澱せしめ灼熱秤量する。又容量法は(若し Cu を含有する分は、Ca 分離後の濾液を硝酸々性として蒸發乾涸し、後鹽酸々性とし、H₂S gas を通

* 日本製鋼所室蘭製作所研究部

(2) 分析操作

第 1 表



第 2 表

分析方法	HCl	Mg Blank		Ca Blank		備 考
		Mg ₂ P ₂ O ₇ (g)	Mg (g)	N/50KMnO ₄ cc	Ca (g)	
重量法	非 蒸 溜	・0045	・0009 ₍₈₎	2・0	・0008 ₍₁₀₎	本分析操作に於ける HCl(1:1) の使用総量は約50cc である。
	蒸 溜	・0018	・0003 ₍₉₎	0・8	・0003 ₍₂₎	
容量法	非 蒸 溜	N/25KBrO ₃ cc	Mg(g)	1・9	・0007 ₍₆₎	
		3・55	・0004 ₍₂₎			
	蒸 溜	0・40	・0004 ₍₈₎	0・9	・0003 ₍₆₎	

じて Cu を沈澱除去する。) NH₄OH 性として、オキシシ
試薬で Mg を沈澱せしめ、これを HCl に溶解して N/25
KBrO₃ 標準液と N/25 Na₂S₂O₃ 標準液にて滴定し Mg
量を求める。

III. 実験過程

(1) 検索実験

a) 蒸溜 HCl を使用した場合の空試験値。

Mg, Ca, 等の元素は鐵中に入り得ずときへ云われる
如く、その歩留含量も當然少いものと考えられる。従つ
てその定量法に於て最も影響するのは試薬その他からの
空試験値である。この點に着目して、先づ本定量に最も
使用量の多い HCl に就いて、市販その儘のもの、こ
れを蒸溜したものとを比較した結果は第 2 表の如くで蒸
溜することに依つて、その空試験量は重量法では
約 1/3 に減少し、又容量法では殆んど無視し得る程度に
なる。

尙 HCl 以外の主な試薬は使用量が少いけれども夫々

第 1 表の備考に示した如く、溶液として濾過したものを
努めて等量に用うる必要がある。

b) Mg 標準溶液を使用した場合の重量法及び容量法
に依る分析結果。

純鐵と Mg 標準溶液とを用いて、Mg 量 0・050%、及
び 0・025% 相當量を實驗した結果は第 3 表に示す如く大
體満足すべき結果が得られた。

c) 最低定量可能限の検討。

次に最低定量可能限を検する目的で Mg 標準溶液を更
に少く (Mg 0・012% 相當量) 採取して實驗した結果は、
第 4 表に示す如くで定量値は良好であるが、重量法に於
ては空試験値が相對的に見て大となるので、この點容量
法の方が良好である。

d) 容量法に於ける NH₄OH 水の添加量。

通常オキシシ Mg を沈澱せしめる最適の P_H 濃度は
9・5~12・7 であると云われている。而してこの P_H 濃度
範囲内に於ける NH₄OH 水の添加量を定めるべく實驗
した結果は、第 5 表の如くで、NH₄OH 水 (比重 0・9)

第 3 表

分析方法	標 準 値	實 験 値			備 考
	Mg %	Mg ₂ P ₂ O ₇ (g)	Blank (g)	Mg %	
重量法	0・050	・0066	・0018	0・052	試料 2g として%を算 出す。
		・0067	・0020	0・051	
	0・025	・0040	・0018	0・024	
		・0040	・0018	0・024	
容量法	N/25KBrO ₃ (cc)	Blank (cc)			
		4・4	0・4	0・024 ₍₁₀₎	
		4・4	0・2	0・025 ₍₅₎	
		4・5	0・4	0・024 ₍₉₎	

第 4 表

分析 方法	標 準 値	實 験 値			備 考
	Mg %	Mg ₂ P ₂ O ₇ (g)	Blank (g)	Mg %	
重 量 法	0.0125	0.0029	0.0018	0.012	試料 2g として%を算 出す.
		0.0029	0.0017	0.013	
N/25K BrO ₃ (cc)		Blank (cc)			
2.2		0.2	0.012 ₍₁₎		
2.5		0.4	0.012 ₍₆₎		
容 量 法					

第 5 表

試 験 液	NH ₄ OH 水添加前 P _H (17°C)	NH ₄ OH 水添加量 c.c.	NH ₄ OH 水添加後 P _H (17°C)	NH ₄ OH 水添加後 約80°Cに 加温 P _H (17°C)
	本操作に従い Ca 分離後の溶液 (全 液量約 100cc)	4.8	5	10.1
	4.9	10	10.4	10.4

は 5~10cc が適當であることを認めた。

e) オキシソ試薬添加後の加温操作。

液温約 80°C にしてオキシソ試薬を添加し、約 5 分間振盪すると徐々に緑黄色のオキシソ Mg が沈澱して来るが、尙この沈澱を完全にする爲に加温を必要とする。而してこの加温を長びかせると Mg 以外の微量元素が共沈して来て、Mg の沈澱を汚穢し、且つ徒らに空試験値として控除する値を高くするので、この點特に注意せねばならぬ。筆者等の實驗では振盪後電熱板上 (約 200°C) にアスベスト板を敷きその上に加温して (約 5 分間)、緑黄色の沈澱がフラスコの底部に沈積するを見究めたなら直に下して濾過した結果不純元素の共沈を阻止し得られて良好であつた。又空試験値も殆んど無視し得ることを確めた。

f) 銅含有試料の分析操作に就いて。

ダクナル鑄鐵熔製の際 Cu—Mg 合金を使用した場合銅が含有される。而してこの銅の分離は容量法では當然必要であるが、重量法に於ては第 6 表に示す如く比較實驗した結果、銅含量約 1% 迄は分離せずとも良いことを確めた。而して銅分離の必要な時は、Ca 分離後溶液を HNO₃ 性として蒸發乾涸し、次に HCl 性 (酸性濃度は約 5% とす) として H₂S を通じ銅を沈澱せめて除去すると、本分析操作の改變をする必要なく好都合である。

第 6 表

試料番號	重 量 法 Mg %		容 量 法 Mg %	
	Cu 分離せず	H ₂ S にて Cu 分離す	H ₂ S にて Cu 分離す	H ₂ S にて Cu 分離す
180 M	0.062	0.062	0.061	
184 M	0.080	0.080	0.083	

試料	成分					
	C%	Si%	Mn%	P%	S%	Cu%
180 M	3.68	1.68	0.82	0.308	0.006	0.65
184 M	3.81	1.40	0.62	0.336	0.018	0.99

(2) 實驗結果の概括

以上の實驗結果を概括すると第 7 表の如くである。

第 7 表

重量法	i) Mg 含量が略々 0.020% 迄は定量出来るが、これ以下になると空試験値が相對的に大なる爲信頼性に乏しくなる。併し定性的にはその多寡を確認し得る。 ii) Cu 含量約 1% 程度迄は、H ₂ S にて分離する必要なし。
容量法	i) 空試験値を無視し得て Mg 量略々 0.010% 程度迄定量可能であるがこれが爲にはオキシソ添加後の加温操作に特に注意を要する。 ii) Cu 含有の時は H ₂ S にて分離せねばならぬ。

(3) 分光分析に依る定量結果

a) 標準試料及び分析諸條件。

本實驗に於ける標準試料並びに分析諸條件は第 8 表に示す如くである。

b) 定量結果及び化學分析値と黒化度比率關係。

分光分析に依る Mg 測定結果及び化學分析 (重量法) との比較は第 9 表の如くである。又化學分析値と黒化度比率をグラフで示すと第 1 圖の如くで、大體一直線に集

東する

第 8 表

標準試料	
試料番 號	重量法 Mg %
402	・024
25~12	・046
24~76	・079

分光分析諸条件

試料電極の型	D: 90° 1×3mm	特性線 Mg 2802・71Å
徑	3 mm	
電極間の距離	3 mm	
二次電壓	12,000 Volt	
豫備放電	120 sec	嚮導線 Fe 2806・97Å
露出時間	60 sec	
乾板	富士スペクトル用 プロセス	
現像	3 min (FD31)	

第 9 表

試料番 號	分光分析 Mg %	化學分析 Mg %	偏 差 %
標準試料 A		0・024	
〃 B		0・046	
〃 C		0・079	
25~7	0・160	0・155	+0・005
25~10	0・018	0・019	-0・001
25~15	0・020	0・019	+0・001
25~22	tr	tr	~
25~23	tr	tr	~
25~27	0・015	0・011	+0・004
25~28	0・044	0・042	+0・002
25~31	0・031	0・028	+0・003
25~39	0・023	0・023	0
25~40	0・030	0・028	+0・002
25~42	0・072	0・068	+0・004

IV. ダクチル鑄鐵の分析結果

當所に於て熔製したダクチル鑄鐵試料(第 10 表)に就き、重量法、容量法、及び分光分析法に依つて比較した結果は第 11 表の如くであつて、Mg 量は大体 0・010% から 0・16% 程度含有するものである。

第 10 表

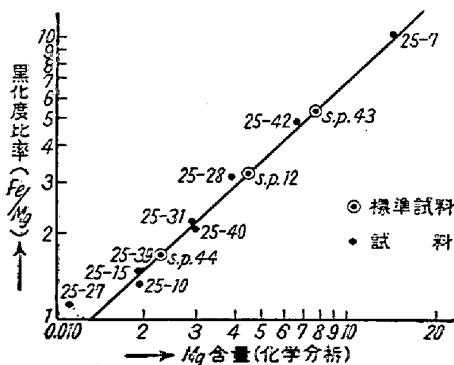
成分	C %	Si %	Mn %	P %	S %
試料番 號					
396	3・36	2・53	0・40	0・128	0・004
397	3・13	2・10	0・64	0・024	0・008
398	3・40	2・10	0・66	0・032	0・004
K23~952 (斑鉄)	3・48	1・75	0・66	~	0・036

第 11 表

熔 解 試料番 號	重量法 Mg %	容量法 Mg %	分光分析 Mg % 及び 定性結果	備 考
396	・026	・027	①	①>②>③
397	tr	tr	③	
398	・015	・016	②	
K23~952 (斑鉄)	・042	・041		分光定量の 標準試料と す。
402	・024	・026		
24~76	・079	・082		
24~76 (再熔解)	・011	・012	・012	
25~10	・019	・020	・018	
25~39	・023	・023	・023	
3	・026	・024		
7	・029	・028		
5	・032	・030		
6	・042	・040	・039	
25~28	・042	・040	・044	
25~12	・046	・046	・048	
11	・057	・057		
25~42	・067	・065	・068	
25~7	・155	・157	・160	

V. 結 言

前述の如く、ダクチル鑄鐵中の Mg 定量法に關しては僅かに分光分析法のみで行われている現状で、且つ分光分析を行う際の標準値を定める上にも化學定量法が必要となるわけで、この見地から分析法としては斬新ではないが、特に再現性のある値を出し、本鑄鐵研究の一助となる様留意して本實驗を遂行したものである。今後更に Mg 量の微量を求めんとする目的の爲には、例えばチタン黄試薬を用いた比色定量法、或いは近時金屬の分析に利用されるに至つているイオン交換樹脂を用いて共存元素の分離を簡單に行う等、種々應用すれば更に優秀な定



第 1 圖

量法が確立されるものと信ずる次第である。終りに本研究の発表を許可されたる日本製鋼所に敬意を表し種々御指導を賜つた室蘭製作所々長小林佐三郎博士に厚く感謝の意を捧げると共に、分光分析に就て熱心に協力せられたる研究部鈴木孝範氏に感謝する。

(昭和26年2月寄稿)

参 考 文 献

- 1) J.T. Rozsa: Iron Age, 164, No 25, 73~5, (1949)
- 2) T.C. Tarrett: Foundry, 77, No. 4, 66, (1949)
- 3) F.E. Ludwig and G. R. Johnson: Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 14, p. 895, (1942)
- 4) W. Westwood and A. Mayes: Analyst, 73 p. 275, (1948)
- 5) H. B. Vincent and A. A. Sawyer: J. Applied Physics, 8, p. 163, (1937)
- 6) A.P. Gagnebin, K.D. Millis, and N.D. Pilling: Iron Age, No., 163, p. 70, (1949)
- 7) W.C. Plerce and N.H. Nachtrieb: Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 13, p. 779, (1941)
- 8) W. R. Kenedy: The Foundry, Oct., Vol. 77, No. 10, p. 80, (1949)
- 9) Donoho, C.K.: American Foundryman, Feb. (1649)
- 10) Churchill, J. R.: Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 16, p. 653, (1944)

— 研究部會記事 —

第18回製鋼部會: 日時: 昭和26年10月23~24日. 場所: 富士製鐵 K.K. 廣畑製鐵所(兵庫). 出席者: 委員長代理志賀芳雄君外委員, 同代理, 臨時出席者及幹事等50名. 提出資料: 鋼-220. 第17回製鋼部會議事録……鋼-246. カーボンメーターについて等27通, 議事概要: (1). 平爐天井煉瓦規格改正の件では各委員より要望のあつた R=500mm のものが採用されることに決定された. (2) トリベ煉瓦寸法規格制定の件については各社に於いてトリベの寸法區々なるため急速に決定しがたいので先づ標準取鋼の制定を今後の協議事項とすることにした. (3). 優良低炭素鋼の製造法に關する研究については之れに關する資料提出者小川(釜石), 高田(川鐵葺合), 土肥(廣畑), 北島(八幡)の各氏から夫々説明があつた. (4). 燃料の合理的使用法に關する研究については吉田(鐵鋼連盟), 澤村(神戸), 津田(和歌山), 土肥(廣畑), 下郷(八幡)の各氏から夫々提出資料について説明があつた(5). パンケーキ法その他による鹽基度の測定については堀川(日本鋼管), 菅澤(新扶桑製鋼), 守川(新扶桑鋼管), 高田(川鐵葺合)の諸氏から提出資料により夫々説明があつた. (6). その他各委員の研究についての発表があつた. 尙新に議題としてスクラップ處理法を追加することとした.