

(90) 銑鉄中の Cu 分析法に就て

(各種の方法に對する批判検討)

(Copper Determination in Pig Iron.)

(Critical Examination on Various Methods)

住友金屬鋼管製造所技術部研究試験課

細田 薫・○藤沼 光

I. 緒 言

銑鉄中の Cu 分析法に就いては種々の方法があるが方法によつては酸化銅灼熱後に於ける酸化鉄 SiO<sub>2</sub> 残渣中に微量の Cu が包含されて低温を与えとか銑鉄中に含有される V によつて Cu の定量値が一定しないと種々の欠点が報告され最近学振に於いても問題になつている現状である。

当所に於いては現在試料を王水に溶解後硫酸に依る白煙処理を行つている關係上上述の如き事柄は何等問題に

ならず作業が行われているのであるが過去に於いて若干問題を起したときの先方の分析法は何れも硫酸のみに依る溶解法或は J. E. S. 法によるものであつた。

そこで最近問題となつているバナヂウムを含む銑鉄中の Cu の定量法に就いて各種の実験検討を行つたので以下その結果に就いて報告する。

II. 實 験

1) 実験供試料

実験供試料としては第 1 表に示す如き住友標準試料 C2 及び輪西銑を用いた

第 1 表

	C	Si	Mn	P	S	Cu	Cr	V	As
住友標準試料 C2	3.13	1.53	0.91	0.015	0.011	0.12	0.06		0.085
輪西銑 2 號	4.12	1.15	1.27	0.42	1.0	0.028	0.106	0.13	0.11 < 0.2

第 2 表 各種 Cu 分析法の比較

方 法	試 料 採取量	溶 解 酸	CuS 沈 殿 剤	CuO 灼熱温度	CuO 溶 解 酸	滴 定 濃 度	備 考
J. E. S. 法	5.0gr	HCl 50cc	不溶残渣濾過後 H <sub>2</sub> S pass	指定なし	HNO <sub>3</sub> (1:1) 2cc H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (1:1) 2~3 滴	N/50 Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	高 Cu 含有試料に對しては溶解に長時間を要す
A. S. T. M. 法	50gr	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (1:4) 100cc 白煙とす	不溶残渣濾過後 Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (50%) 20cc 添加	520~550°C	ピロ硫酸ソーダ熔融後 HCl 溶解 NaOH にて Cu のみを沈殿後 HNO <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> に溶解	N/50 Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	白煙後 10~20 分加熱を繼續しないと Cu 溶解困難。
當 所 法	50gr	王水 40cc 後 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 白煙	不溶残渣濾過後 Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (50%) 80cc 添加	700°C 前後	HNO <sub>3</sub> 5cc H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 數滴	N/50 Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	HNO <sub>3</sub> の逸出を完全にする要あり試料は完全に溶解す。
D 法	1.0gr	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (1:1) 40cc	濾過する事なく直ちに Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (20%) 10~20cc 添加	850°C	HNO <sub>3</sub> (1:1) 5cc, HCl (1:1) 5cc, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 數滴	N/100 Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CuO 灼熱温度に注意を要す V が残渣中に隨伴される。
E 法	2~5gr	KClO <sub>3</sub> 2gr + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (1:9) 60cc	同上 Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (50%) 40cc 添加	指定なし	NHO <sub>3</sub> (1:1) 3~5cc Br 水 數滴	不 明	V 残渣中に隨伴されを KClO <sub>3</sub> を加えても完全に溶解されない。
F 法	2~5gr	NaF 2~5gr, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (1:9) 60cc	同 上	不 明	HNO <sub>3</sub> (1:1) 3~5cc, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 數滴	不 明	V は残渣中に隨伴される。
學 振 退 法	1.0gr	混 酸 (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 2, HNO <sub>3</sub> 1, H <sub>2</sub> O 19) 30cc	CuS として分離せず直接滴定, KMnO <sub>4</sub> にて炭化物分解, NaNO <sub>2</sub> 及び尿素にて処理後 NH <sub>4</sub> F 及び酒石酸添加して KI を加えて後 N/50 Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 滴定				試料は完全溶解するも V の effect なし, 微量 Cu (0.05%) に對しては終點判別困難。

2) 各種分析法の比較並びに考察

銑鉄中 Cu 分析法に関する各種の方法の概要を述べれば第 2 表に示す如くである。

試料溶解酸としては、分析所要時間の関係上並びに硫化銅沈澱を生成せしめる関係上酸化性の酸を用いず、還元性の塩酸硫酸を用うるものが大部分であつて、不溶解残渣の多量なる点を考慮して、 $KClO_3$ 、或い  $NaF$  は等を添加せる改良法を用うるか硫酸白煙処理を行つており、僅かに当所法の王水溶解によるもの、学振迅速法の混酸 ( $HNO_3$  含有) によるもののみが硝酸を使用しているに過ぎない。この事は銑鉄の如き不溶解残渣を多量に生ずる試料中の Cu 分析に於いては相当重大な問題であつて先に述べた如き Cu 定量値の一定せざる原因に大きな関係を持つているものと考えられる。即ち試料を完全に溶

解後爾後の操作を行ふと云う分析上の原則が、銑鉄の場合塩酸溶解或いは硫酸溶解に於いては行われず、各種炭化物の残存 (特に V, Ti etc) は硫酸白煙処理に於いても Cu の難溶性 (A. S. T. M. 法の場合) 等の点が爾後の分析操作に影響を及ぼして来るものと考えられる。

3) 各種分析法による分析結果並びに考察

上述の各方法による銑鉄中の Cu の分析結果を示せば第 3 表の如くである。

第 3 表の分析結果より考察するに試料溶解に王水を用い、硫酸白煙処理を行つて後 Cu を分析する当所法が最も安全確実な方法と云う事が出来る。この事は試料を完全に溶解した後、爾後の分析操作を行ふと云う分析学上の一般的な原則から云つても当然な事で、かゝる当然な事が銑鉄中の Cu 定量分析に於いて行われていなかつた

第 3 表 分析結果比較

試料 分析法	住友標準試料 C2 標準値 Cu=0.12		輪西銑 2 號標準値 Cu=0.11 (V, As 含有)	
	分析値 Cu %	備 考	分析値 Cu %	備 考
J. E. S. 法	0.121 0.115	不溶解残渣を濾過するので操作容易試料溶解に長時間を要す	0.107 0.108	此の程度の V 含有量では V の影響は感せず
同上、不溶解残渣濾過せず	0.113 0.123	不溶解残渣は大部分が graphite C である	0.110 0.110	V は不溶解残渣中に若干認められるので滴定时多少の影響がある
A. S. T. M. 法	0.014 0.010	硫酸白煙になつたら直ちに、加熱板よりおろす	0.011 0.007	普通の硫酸白煙の程度では Cu の大部分は不溶解残渣中に残る
	0.117 0.124	硫酸白煙後 10~20 分加熱 (約板 500°C) 上に加熱す。Cu は完全に溶解す	0.107 0.107	硫酸白煙後 10~20 分加熱板上におく
			0.104 0.107	硫酸白煙後約 2 時間加熱板 (約 250°C) 上に置く
同上、残渣濾過せず	0.125 0.118	硫酸白煙を長時間行ふ。CuO は灼熱後 $HNO_3$ に溶解、滴定を行ふ	0.106 0.106	ピロ硫酸加里熔融を行い、且 alkali 処理により Cu のみを沈澱させるので V, As の影響なし
當 所 法	0.120 0.123	分析に稍々時間を要するも試料完全に溶解するので爾後の操作容易	0.106 0.107	王水後白煙によるので V, As の影響を感せず (A. S. T. M. 法と比較)
同上、残渣濾過せず	0.122 0.116	王水処理によるので不溶解残渣は graphite C のみ	0.105 0.107	試料は完全に溶解するので V, As の effect なし、V は酸性に於て $Na_2S_2O_5$ により硫化物を生成せず
D 法	0.122 0.125	試料採取量少く且灼熱沈澱は王水処理を行ふので Cu の吸着なし	0.131 0.112 0.137	不溶解残渣中に V の影響により結果はばらつき高値を示す傾向あり、試料採取量を 3~5 gr とすれば更に此の傾向は著しい
E 法	0.114 0.107	多量の不溶解残渣の灼熱により、 $HNO_3 + Br$ のみにては Cu 吸着される傾向あり	0.094 0.097	V は少量不溶解残渣中に残るので滴定时多少の影響を感ずるも低値を示す傾向あり
F 法	0.105 0.115	同 上	0.097 0.088	V は多量不溶解残渣として残りそのために結果はばらつくも低値を示す傾向あり
同上、硫酸白煙後不溶解残渣濾過	0.124 0.116	不溶解残渣濾過後灼熱するので、Cu は酸化鐵中に包含されず	0.097 0.104	V の影響は感じない
学振迅速法	0.114 0.123	Cu 微量 (<0.05%) のときは終點判別困難	0.108 0.100	試料完全溶解するも Cu 微量のとき終點判別困難

と云う事が分析結果に対して種々な影響を及ぼし、各種の問題を生じたものと思われる。即ち稀硫酸溶解法を用いた場合 Cu と共に不溶解残渣が多量に残存し、硫化銅を灼熱した場合酸化鉄となつて Cu の一部を包含し、或いは  $\text{NH}_4\text{OH}$  性となした場合、水酸化鉄中に Cu の一部を吸着して Cu の定量値を低からしめ、或いは V を含有せる場合 V の影響によつて分析結果にばらつきを生ぜしめ、又は滴定終点を不明瞭ならしめ高値を示す場合や低値を示す場合等を生じたものと思われる。亦 A.S.T.M. 法の如く硫酸溶解法に於いて白煙処理を行つた場合分析操作によつては Cu の大部分が不溶解残渣として残存し、濾過に依つて大部分の Cu が残渣として分析系外に捨て去られ Cu が完全に溶解したや否やの判定に苦しむものもある。尙 J.E.S. 法の如く塩酸法によれば、試料の溶解に長時間を要し、殊に高 Cu 含有試料の場合溶解が困難で A.S.T.M. 法同様 Cu 完全溶解の判定に苦しまねばならない。この間にあつて学振迅速法は割合に無難で Cu 含有量の微量の場合終点判別が困難で誤差を生じ易いと云う点を除けば試料の溶解も完全であり、分析結果も比較的良好であるので、優秀な方法であるとする事が出来る。

更に稀硫酸溶解法を若干改良したものに、E法の如く  $\text{KClO}_3$  を添加し V の影響を除去せんとしたもの、或いは F法の如く弗化物を添加して不溶解残渣の可溶をねらつたものもあるが、何れの場合に於いても試料中に V が存在するときは V-carbida の一部は溶解せずして残渣中に残りその影響を避ける事は出来ない。

以上要するに試料を完全に溶解した後爾後の分析操作を行う。と云う分析学上の原則に従つて、王水溶解後硫酸白煙を行い、その後 Cu を分離定量する当所法が最も安全確実な分析法と云う事が出来、次いで Cu 含有量の微量な場合 ( $\text{Cu} < 0.05\%$ ) を除いては学振迅速法が相等信頼性ある分析法と云う事が出来る。尙不溶性残渣を濾過する J.E.S. 法、A.S.T.M. 法に於いては Cu が不溶解残渣中に除去せられない様に、多大の注意を必要とするものである事が知られる。

〔附〕バナヂウム存在の確認手段に就いて

当所に於いても最初特殊鋼中 Cu 分析法として、稀硫酸溶解法を採用していた事があつたが、偶々 V 含有特殊鋼  $\text{CV}_2$  (V 0.2% 含有) の Cu 定量に際し、終点判別に困難を來たし定量が出来ない事が起つた。然してかゝる試料にあつては常に灼熱酸化銅残渣の酸処理後硫酸白煙とした場合、磁性坩堝の低周辺に黄色 ring を発生しこれによつて V の存在を知る事が出来た。その後熱工具

鋼中 V 含有の試料についても、常に同様な現象を目撃する事が出来、その際にはいつも Cu の定量が困難で分析値がばらつく傾向があつた。そこでかゝる試料に対しては稀硫酸法をやめて現在の王水溶解法に改めた。現在は銑鉄並びに特殊工具鋼は凡て王水溶解法で Cu の定量を行つている尙王水溶解法による現行法に於いても  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  (50%) 溶液を添加し煮沸する場合ピーカー内容物が V 不存の場合に比し、黄味を帯びて微量 V の存在を察知する事が出来る。即ち未知試料にありても灼熱残渣の酸処理後の蒸発乾涸の場合の Yellow ring によつて、或いは  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  溶液添加煮沸後のピーカー内容物の黄味を帯びる傾向によつて、微量 (0.05% 程度) V の存在を知る事が出来るので、これを確認手段とすればよい。

### III. 結 言

最近問題となつてゐる低銅銑鉄特にバナヂウムを含む銑鉄中の Cu 定量法に関し、各種の分析法に就いて実験検討を試みた。その結果を要約すれば次の如くである。

(1) 試料を王水に溶解後硫酸白煙処理を行つて Cu を分離定量する当所法が最も安全確実な分析法と云う事が出来る。この事は試料を完全に溶解した後爾後の分析操作を行う。と云う分析学上の一般原則の妥当性を立証したものである。

(2) 学振迅速分析法 ( $\text{NH}_4\text{F}$  法) は Cu 含有量の微量 ( $\text{Cu} < 0.05\%$ ) な場合を除いては、相等信頼性のある分析法と云う事が出来る。

(3) 不溶解残渣を濾過する J.E.S. 法、A.S.T.M. 法に於いては Cu の一部が不溶解残渣中に除去せられない様に多大の注意を要す。

(4) 稀硫酸溶解法に  $\text{KClO}_3$  添加した E 法によつても V の影響、或いは灼熱残渣中への Cu の吸着の影響は避ける事は出来ない。

(5) 稀硫酸溶解法に弗化物を添加した F 法によつても E 法同様な欠点がある。

(6) バナヂウム存在の確認手段としては  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  (50%) 溶液添加後の煮沸に於いてピーカー内容物が不存の場合に比し、黄味を帯びる事及び灼熱残渣を酸処理後蒸発乾涸した場合、磁性坩堝の低周辺に黄色 ring を発生する事によつて知る事が出来る。