

B等の定量に於ける Fe の分離に實用しその電解効率を従来より約 10~20 倍向上せしめ、分析能率をあげている。

(93) 非金屬介在物電解法に於ける炭素鋼線材の黑色残渣 (電解残渣) について

(Black Residues i. e. Electrolytic Residues from Carbon Steel Wire Rod in Electrolysis of Non-Metallic Inclusions)

日本針布株式会社技術部 木内昭季

I. 緒 言

先に著者は炭素鋼線材を硫酸法によつて処理した際生ずる黑色残渣を国産、外国産の種々線材についてその量を測定し、比較し、元素分析をなし、更にそれが如何なる化合物として存在するか若干検討し、その結果を第1報、第2報、第3報として報告したが、鉄鋼非金屬介在物測定に用いられる電解法 (学振法) によつて炭素鋼線材を処理した場合に生ずる黑色残渣 (電解残渣) について同様検討した処硫酸法の場合に比較して異なる結果が得られた。即ち国産、外国産線材共硫酸法より多くの残渣が得られた。

II. 電解残渣量の測定

1. 試 料

試料は第1報、第2報と同じく、即ち C 0.5~0.6%, Mn 0.66~0.83%, 形状は径 5.5m/m, 長さ 250~300 m/m の Rod の鋼片を用いた。

2. 実験方法

A. 白金極板から落ちた電解残渣中の鉄片の分離

電解装置及び電解溶液は学振法の電解法と全く同じで、唯異なる点は銅極の代りに白金極を使つたことである。一定時間電解を行い電解が終つたならば清浄なる別

の U ビーカーに電解鋼片を移し、電解液はそのビーカーに注意しながら傾斜法にて電解残渣と共に移し、これによつて白金極板から剝離し落ちた鉄片を分離した。鉄片は重いので分離は容易であつた。この鉄片の量を知るために No. 5A 濾紙にて濾し取り、クエン酸アンモン 2% 溶液にて 2~3 回、水にて数回洗滌後、95% アルコールにて 2 回洗い、乾燥秤量したるに第1表に示すようにその量は無視し得ない量であることがわかつた。従つて必ず傾斜法にて電解残渣と鉄片との分離を行つた。

B. 測定方法

電解の装置及び操作は学振法と全く同じで炭素鋼片 1~5 本を用い、これを陽極とし、白金板を陰極とし電圧 1V にて 1.0~3.2Amp の電流を通じて電解を行つた。電源はセレン整流器より得た。電解は数時間続けた。

鋼片は別の U ビーカーに移し、このビーカーに電解に使用した電解液と共に電解残渣を傾斜法によつて静かな流し込み、白金極板から剝離して落ちた鉄片を出来るだけ丁寧に除去した。この鉄片は棄却した。次に鋼片に附着している残渣は鋼片を電解溶液の中に入れ置き、液中にて鋼片と鋼片とを摺合せて剝離し、後拇指と食指を用いて剝脱した。電解後試料表面に附着している電解残渣の剝離は鋼片 1~2 本を同時に陰極に使用した時には学振法の電解法のように指摘で行い得たが鋼片 3~4 本以上を同時に陰極に用いる時には高炭素鋼線材の場合には残渣は固く附着して拇指と食指を用いて剝離さず事が困難であり、且つ多くの時間を要したので電解液中にて鋼片と鋼片とを摺合せて剝離し、大部分の残渣を剝脱し、残る部分は指頭で剝離した。

残渣は重量既知の濾紙に濾別し、クエン酸アンモンの 2% 溶液にて数回洗滌し、次に水で洗い最後に 95% アルコールにて 2 回洗つた。この残渣は濾紙共にテックス製容器 (重量既知) に入れ 170~200°C にて真空加熱乾燥をし、同じようにして測つた上述の重量既知の濾紙の重さを引いて残渣量を第報の方法によつて求め第2表

第 1 表

試料記號	電解中に溶解した鋼片量 (g)	白金板から落ちた鉄片量 (g)	試料記號	電解中に溶解した鋼片量 (g)	白金板から落ちた鉄片量 (g)	試料記號	電解中に溶解した鋼片量 (g)	白金板から落ちた鉄片量 (g)
スエーデン			國産			國産		
SF	22.0	0.156	I	10.2	0.020	6 G	8.9	0.028
SG	15.4	0.202	I	14.4	0.084	7D2	16.1	0.260
SG	23.3	0.243	I	19.8	0.246	7D5	17.5	0.208
SI	17.2	0.189	M	8.8	0.026	7D6	17.3	0.173
SI	24.3	0.062	M	12.3	0.119	7 J	18.0	0.022
SI	19.2	0.152	M	23.2	0.278			
SN	17.2	0.086	V	9.3	9.020			

第 2 表

試料記號	化 學 成 分								硫酸法による残渣量		電 解 法 に よ る				
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Cu	第1報 %	第2報 %	鋼片本數	電壓及び電流	電解量 g	真空加熱乾燥して得た残渣量 g	電解残渣量 %
國產 70	·59	·22	·73	·014	·010	·03	·05	·11	0·50		5	1V-3Amp	13·1	1·070	8·16
〃 V	·55	·21	·70	·033	·021	·07	·03	·08	1·43	1·67	5	1V-2·5〃	18·4	1·361	7·39
〃 6B	·60	·25	·66	·025	·019	·03	·06	·10	1·44		5	1V-3〃	18·2	1·250	6·86
〃 6F	·52	·17	·77	·019	·027	·07	·05	·16	2·03		5	1V-2·7〃	13·1	1·0267	7·83
〃 6G	·58	·32	·76	·028	·024	·11	·04	·10	1·36		5	1V-3〃	14·2	1·238	9·07
スエーデン SD	·53	·23	·74	·027	·018	·02	·02	·01	0·06	0·51	3	1V-2·5〃	11·95	0·330	2·76
〃 SF	·53	·20	·73	·024	·020	tr	·04	·02	0·05	0·68	5	1V-3〃	24·6	0·590	2·39
〃 SG	·59	·19	·67	·026	·013	tr	·04	·01	0·10	0·75	5	1V-3〃	15·5	0·370	2·38
〃 SH	·53	·23	·69	·025	·017	tr	·07	·01	0·08	0·86	5	1V-2·5〃	15·6	0·300	1·92
〃 SI	·60	·27	·83	·025	·015	·01	·05	·02	0·07	0·76	5	1V-3〃	11·4	0·400	3·50

第 3 表

試料記號	電解鋼片本數	電壓及び電流	電解量 g	真空加熱乾燥して得た電解残渣量 g	電解残渣 %	化學成分 %
國 產 V	1	1V-0·9Amp	6·8	0·160	2·35	第表 2 参照
〃 〃	2	1V-1·1〃	9·3	0·210	2·25	〃
〃 〃	3	1V-2·1〃	15·2	0·410	2·70	〃
〃 〃	5	1V-2·5〃	18·4	1·361	7·39	〃
〃 6F	1	1V-1·1〃	6·6	0·103	1·56	〃
〃 〃	2	1V-1·5〃	9·7	0·250	2·58	〃
〃 〃	4	1V-2·7〃	13·1	1·0267	7·83	〃
〃 6G	1	1V-1·1〃	6·4	0·142	2·22	〃
〃 〃	2	1V-1·5〃	8·9	0·3125	3·51	〃
〃 〃	5	1V-3·0〃	14·2	1·288	9·07	〃
スエーデン SF	1	1V-1·2〃	8·1	0·1185	1·46	〃
〃 〃	2	1V-2·4〃	17·0	0·298	1·75	〃
〃 〃	5	1V-3·0〃	22·0	0·462	2·10	〃
〃 SG	1	1V-1·3〃	9·6	0·158	1·65	〃
〃 〃	2	1V-2·0〃	15·4	0·242	1·61	〃
〃 〃	5	1V-2·8〃	23·3	0·457	1·96	〃
〃 SH	1	1V-1·2〃	6·8	0·104	1·52	〃
〃 〃	2	1V-1·6〃	11·3	0·290	2·56	〃
〃 〃	5	1V-3·0〃	23·2	0·519	2·23	〃

に示す如き結果を得た。

3. 実験結果及び考察並びに結論

A. 上述の方法によつて得た結果をまとめて見ると第 2 表の如くなつた。

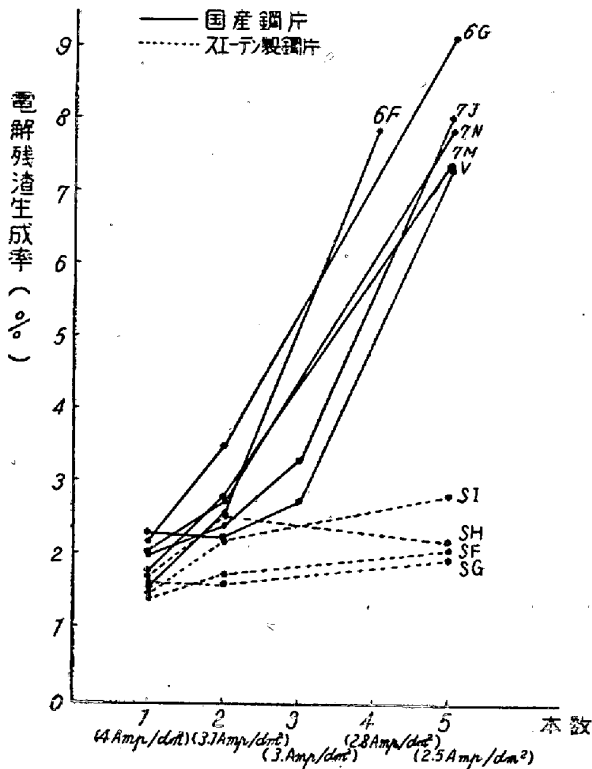
以上の結果から電解法に於いて極板の面積一定の場合、一定電圧 1V に於いて Rod 鋼片 4~5 本を電解するに外国線材鋼片より国産線材鋼片の方が多くの電解残渣を生成した。この成分は炭化物、燐化物硫化物、硅化物、その他非金属介在物の混合物であり、電解法の場合には硫酸法の場合より黒色残渣量は多かつた。また国産線材の炭化物は外国線材のそれより安定であることが電解法によつても認められた。また国産線材鋼片に附着の電解残渣は外国線材鋼片の附着残渣より剝離し難く、これは電解されずに残る炭化物の密度の差であると考えられ国産線材の場合は単位容積を占める炭化物量が多い事を

示していた。

B. 電解鋼片本數と電解残渣量の % との関係

次に第 2 表に示したものと同一試料を用い、鋼片の本數を種々に變えて同様に電解を行い、電解残渣の量と電解鋼片の本數との関係を見たるに第 3 表のような結果を得た。

これを図示すれば第 1 図のようになつた。この結果から白金極板の面積一定の場合同一鋼片試料でも試料の本數を増せば生成残渣量の割合が少し増す事が見られた。又鋼片 1 本 (4Amp/dm²) の時には内外線材共に大きな差は見られなかつた。これは Rod 鋼片 1 本 (約 4Amp/dm²) の場合には径によつて差はあるが大體に於いて電圧 1V で 0·9~1·2Amp (4Amp/dm²~5Amp/dm²) 流れるが、鋼片 4~5 本の場合には電圧 1V に於いて、2·5~3·2Amp (2·1Amp/dm²~2·8Amp/dm²) 流れ 1



第 1 圖 電壓 1V に於ける銅片の本數 (電流密度) と電解残渣生成率との關係

本づつについては約 0.6Amp (2.5Amp/dm²) 流れる事になり 1 本の場合に比し 1 本づつに流れる電流量が少ない、従つて残渣生成率が電流密度にも深い関係があると思われた。

尙電解銅片 1~2 本の場合には生成電解残渣は拇指、食指にて甚だよく剝離された。

(94) 銅合金 (主としてアルミ青銅) 中の鐵の迅速定量法に就て

Quick Determination of Iron in Copper Alloys (Chiefly, Aluminum Bronzes)

住友金屬工業製鋼所 西 田 重 利

I. 緒 言

銅合金中の鐵を定量するには、先づ多量に存在する銅を分離する必要がある。而して従来法は電解により銅を析出せしめて、その定量を行うと同時に分離を行い、その濾液より鐵、アルミニウム、亜鉛等のその他の元素を系統分析により定量して来た。

然し乍ら系統分析は作業能率上、幾多の難点を有しており、多量の試料を取扱う工場分析に於いては不適當である。従つて工場分析では各定量元素の個々に就き別個

に処理して同時に定量する方法を確立する事が望まれる。

そこで先づアルミ青銅中の鐵定量に就いて検討を加え、銅の分離を設備及び長時間を要する従来の電解法によらず、還元能力の極めて強力な固体亜鉛アマルガムを使用して数分間で溶液中の銅を吸着の少ない純粋な金屬銅として殆んど 100% 完全に析出せしめると同時に鐵を第一鉄として還元せしめたる後、金屬銅を分離し直ちに過マンガン酸カリ標準液で滴定すれば、極めて迅速に且つ合理的に、而も正確度を低下する事なく鐵の定量が可能となるのではないかと考え、本法の成否を決定すると考えられる。(1) 酸性度、(2) 液温、(3) 時間、(4) 固体亜鉛アマルガム量等の諸因子に就いて詳細なる検討を加えた結果、その最適操作条件を見出し、分析法を規定して實際工場分析に応用し、従来、銅を電解により定量した後で行つて来た鐵の定量を直接行い、迅速に (30 分間以内) 而も正確なる定量値を得て作業能率を著るしく向上する事が出来たので、それ等の結果に就いて報告する。

II. 基礎實驗

溶液中の銅を金屬銅として析出せしめる場合には通常、比較的安定な硫酸々性で行われるが、その際の硫酸々性度は金屬銅の析出及びその安定性に大なる影響を及ぼす。依つて還元剤として固体亜鉛アマルガム及び金屬亜鉛を使用した場合の硫酸々性度の影響に就いて検討した。

猶實驗に使用した銅合金の成分は第 1 表に示す如きものである。

第 1 表 實驗供試料

試料名	成分	Si	Al	Fe	Cu
アルミ青銅		0.09	9.52	3.11	殘

實驗方法としては試料 0.5g を秤取し稀硝酸 (1:1) 20cc に溶解したる後、過塩素酸 10cc を加えて濃縮し濃厚なる白煙を発生せしめる。冷却後温湯 100cc に溶解し稀硫酸を添加して硫酸々性とする。次に煮沸し始める迄加熱し固体亜鉛アマルガム又は金屬亜鉛 2g を加え 2 分間煮沸して金屬銅を析出せしめたる後、過マンガン酸標準液で滴定し鐵を定量すると同時に溶液中に残存する銅を定量して析出金屬銅量を求めた。

その結果は第 1 圖に示す如くである。