



Fig. 1.

耐火層の変化は実験範囲ではほとんど一定であり、この裏張耐火壁からの鋼滓量の変化はほとんど無視できるから、Steam-cooling の利用および吹精過程の充分な調節可能も明言できよう。

生成鋼滓はその組成によつて冷却感度に差があり、一般に石灰石の添加量に応じて敏感で、水温の変化に対する残存壁厚の変化は前報の場合より大きい。生成永久耐火壁のマクロ組織からすると、滓化部と変質部とはほとんど区別できず、わずかにはじめに見られる結晶質で判定され、この部は相当の耐圧強さを示しかたく緻密である。これに対し水套面との附着部は鉄の酸化膜を挟んでいるため附着状態はかなり劣り、しかも吹精終了後各面に大きな亀裂が入り、衝撃を与えると剝離する。

この亀裂は相当ふかく、練瓦とモルタルの比較からも大差がない。また冷却効果を利用し熔滓の附着による充填を試行したが、その結果は亀裂は再生され、熔着困難を指示している。これに対し、塩基性炉材にタール・マグネシアスタンプを羽口水準面までほどこした場合はかゝる亀裂は全く生ぜず、水冷装置に対応した耐火材料についても考察をおこなうべきことが示された。また横吹き法の基礎実験用として容量 5 kg の超小型転炉による吹精試験をおこなつたが、吹精過程に関する資料と同時に横吹き転炉における炉壁浸蝕の状態を明瞭に把握することができ、転炉内の各流体の動作に関する理論的記述に裏書きの資料を提出することができた。

(71) SiO₂, T.Fe, Al₂O₃, MnO, CaO および MgO の定量

(塩基性鋼滓の化学分析法の研究— I)

Determination of SiO₂, T.Fe, Al₂O₃,
MnO, CaO, and MgO

(Study on the chemical analysis of basic
slag— I)

S. Wakamatsu.

東都製鋼

若松茂雄

I. 緒 言

従来の鋼滓あるいは鉍石の迅速分析法は多くの場合、1 試料から 1 成分を定量するのを原則とし、所要時間は大体 15mn 以内を目標としている。したがつて人員という点に考慮がかけ、精度もある程度犠牲にしている。しかし工場で実際に鋼滓あるいは鉍石の分析をおこなう場合は、特別の場合をのぞき、時間的にはそれほど急がないが、かぎられた人員で多数の試料につき全分析、ないし数成分の分析をおこなう必要のあることが多い。こうしたさい従来の迅速法を利用することは人員の点で不可能であり、精度の点でも不十分である。といつていわゆる精密法と称されるものではあまりに時間と手数とを要し非能率的である。

1 人の作業員が数試料につき系統的に分析をおこなつて、2~3h の短時間で全分析がおこなえるような方法があれば便利である。事実簡単な操作で、必要にして十分な精度のえられる、そのような分析法の確立がのぞまれている。著者はかねてから鉍石および鋼滓の簡易迅速な系統的な分析法の確立について研究し、鉍石（主として砂鉄）についてはすでに発表した。今回は鋼滓について一応分析法を確立することができた。実際の試料に応用し良好な結果がえられたので、報告し参考に供する。

II. 分析操作

試料 0.5 g をビーカーにはかりとり、HCl (1+1) 10 ml および HClO₄ (60%) 20 ml を加えて加熱分解し、ひきつずき加熱して濃厚な白煙がさかんに発生するにいたるまで蒸発する。しばらく放冷後温水 50 ml を加え加熱する。煮沸するにいたつたら口紙を用いて口過し、温 HCl (1+10) および温水で洗浄する。この口液および洗液を合せ、冷却後 250 ml メスフラスコに入れ標線まで水を加える。(これより T.Fe, Al₂O₃, MnO, CaO, MgO, P₂O₅, TiO₂, および Cr₂O₃ を定量する。)

沈デンは口紙とともに白金ルツボに移し、乾燥後恒量になるまで強熱灰化する。冷却後ビヨウ量しつぎの式によつて SiO₂ 量を算出する(備考 1)

$$\text{SiO}_2(\%) = \frac{\text{SiO}_2 \text{ 重量(g)} \times 100}{\text{試料(g)}}$$

つぎに上記 250 ml メスフラスコから溶液 50 ml を正確にビーカーに分取し、水 30 ml, 酢酸アンモニウム溶液 (50%) 10 ml およびサリチル酸アルコール溶液 (2

%) 3 ml を加え、pH メーターを使用して溶液の pH を 2.0 に調節する。これを 0.0125M. EDTA 標準液で滴定し、溶液が赤紫色から無色あるいは淡黄色となつた点を終点とし、つぎの式によつて Total Fe 量を算出する。

T. Fe (%)

$$= \frac{0.0125M. EDTA \text{ 標準液使用量 (ml)} \times 0.06981}{\text{試料 (g)}}$$

T. Fe 定量後の溶液に 0.0125M. CuSO₄ 標準液 0.10 ml を加え、pH メーターを使用して溶液の pH を 3.0 に調節する。これを加熱して煮沸するにいたつたら α ピリジル-β アゾナフトールメチルアルコール溶液 (0.1%) (以下 PAN 溶液と称する) 3~4 滴を加える。溶液は赤色を呈するからこれにただちに 0.0125M. EDTA 標準液を溶液が黄色を呈するまで加え、さらにその過剰約 1 ml を加える。過剰の EDTA を 0.0125M. CuSO₄ 標準液で滴定し、溶液が黄色から赤色になつた点を終点とし、つぎの式によつて Al₂O₃ 量を算出する。

$$Al_2O_3 (\%) = \frac{[0.0125M. EDTA \text{ 標準液使用量 (ml)} - 0.0125M. CuSO_4 \text{ 標準液使用量 (ml)} (\text{備考2})] \times 0.06371}{\text{試料 (g)}}$$

Al₂O₃ 定量後の溶液を pH メーターを使用して溶液の pH を 4.5 に調節する。Mn²⁺ が存在すれば溶液の色はふたたび赤色を呈するから、これに 0.0125M. EDTA 標準液を加え溶液の色を黄色としたのち、さらにその過剰約 1 ml を加える。溶液を室温に冷却したのち過剰の EDTA を 0.0125M. CuSO₄ 標準液で滴定し、つぎの式によつて MnO 量を算出する。

$$MnO (\%) = \frac{[0.0125M. EDTA \text{ 標準液使用量 (ml)} - 0.0125M. CuSO_4 \text{ 標準液使用量 (ml)}] \times 0.08866}{\text{試料 (g)}}$$

MnO 定量後の溶液を 200 ml メスフラスコに入れ線まで水を加えよくふりまぜる。このうちより 50 ml を正確にピーカーに分取する。水 50 ml を加え pH メーターを使用して溶液の pH を約 10 に調節する。溶液は赤色を呈するからこれに 0.0125M. EDTA 標準液を加え溶液の色を黄色とし、さらにその過剰約 2 ml を加える。PAN 溶液 1~2 滴を加えたのち過剰の EDTA を 0.0125M. CuSO₄ 標準液で滴定する。この操作によつて Ca²⁺ および Mg²⁺ の含量が滴定される。この滴定操作によつて Ca²⁺ および Mg²⁺ のために消費された 0.0125M. EDTA 標準液量を A ml とする。

つぎに別に 200 ml メスフラスコより 50 ml を正確に別のピーカーに分取する。これに水 50 ml およびシユウ酸アンモニウム溶液(飽和) 10 ml を加え 2~3mn 煮沸する(備考 3)。しばらく温所に静置後口紙を用いて口過し水で 3~4 回洗浄する。口液および洗液を合せ、冷却後

pH メーターを使用して溶液の pH を約 10 に調節する。溶液の色は赤色を呈するからこれに 0.0125M. EDTA 標準液を加え、溶液の色を黄色とし、さらにその過剰約 2 ml を加える。PAN 溶液 1~2 滴を加えたのち過剰の EDTA を 0.0125M. CuSO₄ 標準液で滴定する。この操作によつて Mg²⁺ が滴定される。この滴定操作によつて Mg²⁺ のために消費された 0.0125M. EDTA 標準液量を B ml とし、つぎの式によつて CaO 量および MgO 量を算出する。

$$CaO (\%) = \frac{[A (ml) - B (ml)] \times 0.07010}{\text{試料 (g)}}$$

$$MgO (\%) = \frac{B (ml) \times 0.05040}{\text{試料 (g)}}$$

備考

1. 正確を要する場合はヒヨウ量後 SiO₂ を H₂SO₄ (1+3) および HF (40%) で揮散させ、強熱したのちふたたび秤量し前後の重量の差より SiO₂ 量を算出する。また残分は溶融合剤 (Na₂CO₃1+K₂CO₃1) で溶融し主

液に合せる。

2. この 0.0125M. CuSO₄ 使用量には最初に加えた 0.10 ml も加算する。

3. CaO の含有量が 5% 以下のときは Ca²⁺ を適量添加するとよい。

III. 検 討

本研究は緒言でものべたように、簡易迅速な塩基性銅

$$\text{料 (g)}$$

滓の全分析法の確立を目的としたもので、1人の作業者が容易に数試料の全分析を 2~3h の短時間でこなえるようにくふうした。すなわち試料を HCl と HClO₄ で分解し白煙処理をおこなつて SiO₂ を分離定量する。SiO₂ 分離後の溶液の 1 部から EDTA 滴定法によつて T. Fe, Al₂O₃, MnO, CaO, および MgO を連続的に定量する。また SiO₂ 分離後の溶液の他の 1 部から TiO₂, P₂O₅, および Cr₂O₃ を吸光光度法によつて定量する。TiO₂ は著者の考案したサリチル酸法, P₂O₅ はモリブデン青法, Cr₂O₃ はジフェニールカルバジツド法によつた。FeO および Fe₂O₃ は試料を CO₂ 雰囲気中で HCl で分解したあと EDTA 滴定法によつて連続的に定量する。S は燃焼法によつて定量する。

このうち本第 1 報では前記分析操作で示したように、SiO₂, T. Fe, Al₂O₃, MnO, CaO および MgO の定量法について報告する。

金属イオンと EDTA との反応が pH によつて非常に影響をうけることを利用して、pH を適当に調節して数成分を連続的に滴定するところみは最近さかんにおこなわれている。たとえば Fe^{3+} と Al^{3+} を連続的に定量する方法として、PAN を指薬として使用する方法、クロムアズロール S を指薬として使用する方法などが報告されている。しかし Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Ca^{2+} および Mg^{2+} を連続的に滴定する方法はまだ知られていないようである。著者はこれについて研究した結果、これらの金属をふくむ溶液を pH 2.0 としてサリチル酸を指薬として EDTA 標準液で Fe を滴定したあと、溶液の pH を 3.0 に調節し Al^{3+} 量に対して少しく過剰の EDTA 標準液を加え加熱煮沸後過剰の EDTA を PAN を指薬として CuSO_4 標準液で滴定し Al^{3+} を定量する。つぎにこの溶液を pH 4.5 に調節し Mn^{2+} 量に対して少しく過剰の EDTA 標準液を加え、過剰の EDTA をふたたび CuSO_4 標準液で滴定すると、 Ca^{2+} および Mg^{2+} の影響なく Mn^{2+} が定量できることを見出した。さらにこの溶液を pH 10 に調節し前述の分析操作で記述した方法によつて Cu^{2+} および Mg^{2+} を定量した。

このような方法によつて上記各成分が連続的に定量しえられることがわかつたので、これを塩基性鋼滓の分析に応用したところ、上記各成分以外の共存成分の影響もほとんど認められず良好な結果をうることができた。所要時間も約 40mn の短時間であつた。この方法による実際試料の分析結果の 1 例を Table 1 に示す。

Table 1. Analysis of basic slag.

Element	Sample taken (g)	Recommended method		Standard method (%)
		Volume of EDTA (ml)	(%)	
T.Fe	0.1	17.00 17.10	11.87 11.94	11.90
Al_2O_3	0.1	7.32 7.25	4.66 4.62	4.54
MnO	0.1	6.88 6.90	6.10 6.12	6.15
CaO	$0.1 \times \frac{40}{200}$	12.93 12.95	45.32 45.39	45.35
Mg	$0.1 \times \frac{40}{200}$	3.05 3.00	7.69 7.56	7.63

(72) 熔鋼中の水素量と水蒸気分圧との関係

The Relation of Hydrogen Content in Liquid Iron with Water-Vapour Pressure in Atmosphere

C. Yoshii.

北海道大学工学部 理吉井周雄

熔鋼中の水素は大部分炉内雰囲気中の水蒸気、炉内の裏付の湿分などに関係があることはとくに最近注目されてきた。しかるに水蒸気分圧による熔鋼中の水素量については Schenck, Chipman 等の計算による平衡値が与へられている。沢氏は水蒸気を熔鋼に吹付けることにより瞬時にいちじるしく高い水素量を示すことをのべている。水蒸気分圧との関係に対する実験は見当らない。

著者はこの種の実験にて熔鋼中の水素が非常に高くなるので正確に把握することは困難である。ゆえにまず水素分析用の熔鋼試料の採取器を製作した。

試料採取器は真空吸上げ法を採用した。すなわち外径 6mm、長さ 400mm の不透石英管を使用し、先端を細めてテレックス・ガラスで熔封した。先端より 80mm のところに鉄栓（厚さ 3mm）をおいて熔鋼がそ位置まで吸上げられるようにした。試料の採取はあらかじめ真空にした後、熔鋼中へ入れ先端のガラスがとけて熔鋼が吸上げられる。ただちに引出して水銀中へ浸すと、冷却とともに水銀は吸上げられる。そして凝固冷却過程に放出するガスは採取器上部にたくわえられる。鉄鋼中の水素分析装置に連結して放出ガスを分析し、凝固試料を 1000°C で真空抽出分析して全水素量を求めた。

実験は 35KVA 高周波誘導炉を使用した。200g の鉄を窒素気流中で熔解し Al で脱酸した後、水蒸気で飽和せる窒素ガスを 30 分間熔鋼面へ流した。Al で脱酸直後の試料を熔落水素量とし、水蒸気通気中 1~2 回採取した。本実験にて、水蒸気通気後 15 分と 30 分の水素量が似た値を示したものが多かつたので、30 分にて平衡に達しているものと考えた。水蒸気分圧は 20~100°C の飽和蒸気圧とした。

水蒸気分圧の高い時は熔鋼ははげしく酸化され、FeO で飽和されていることが見られた。

結果は Fig. 1 に示した。

水蒸気より熔鋼に吸収される水素については 2 通りの反応が考へられる。1 つは水蒸気が熔鋼の [H] と [O] と平衡して $\text{H}_2\text{O} = 2[\text{H}] + [\text{O}]$ となり、平衡恒数を