

(33) FeO, Fe₂O₃, TiO₂, P₂O₅, Cr₂O₃ および S の定量

(塩基性鋼滓の化学分析法の研究—II)

Determination of FeO, Fe₂O₃, TiO₂,
P₂O₅, Cr₂O₃, and S.

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

Shigeo Wakamatsu.

東都製鋼, 技術部 若松茂雄

I. 緒言

前回は塩基性鋼滓中の T.Fe, Al₂O₃, MnO, CaO および MgO の定量方法について報告したが, 今回はひきつづき塩基性鋼滓中の FeO, Fe₂O₃, TiO₂, P₂O₅, Cr₂O₃ および S の定量方法について報告する. すなわち FeO および Fe₂O₃ は EDTA 滴定法によつて 1 試料から連続的に定量し, TiO₂ はサルチル酸法, P₂O₅ はモリブデン青法, Cr₂O₃ はジブフェニールカルバジッド法, S は硫酸第 2 鉄錯塩法によつて, それぞれ吸光光度定量するものである.

II. FeO および Fe₂O₃ の定量

従来 FeO および Fe₂O₃ の定量法は, 試料を HCl で分解し, KMnO₄ 標準液で滴定して, FeO を定量したのち, 別に定量した T.Fe から FeO としての Fe 量を差引き, Fe₂O₃ 量を算出するので, 相当の手数と時間を要するばかりでなく精度の点にも難がある. これを EDTA 滴定法によれば, 1 試料から簡易迅速に FeO および Fe₂O₃ が連続的に定量することができる. 分析操作の概要はつぎのごとくである.

試料 0.1~0.2 g を CO₂ ガス雰囲気中で HCl (1+1) 15 ml で分解する. 冷却後水 100 ml, サリチル酸 0.2 g および酢酸アンモニウム溶液 (50%) 10 ml を加え, pH メーターを使用して pH を 2.0 に調節する. 液温を約 40°C とし, EDTA 標準液で滴定し, 溶液が赤色より黄色に変化した点を終点とする. これに要した EDTA 標準液量を A ml とする. つぎにこの溶液に (NH₄)₂S₂O₈ 溶液 (20%) 10 ml を加え振りまぜると Fe²⁺ が酸化されて再び発色するから, これを再び EDTA 標準液で前と同様に滴定する. これに要した EDTA 標準液量を B ml とし, つぎの式によつて FeO および Fe₂O₃ 量を算出する.

$$\text{FeO}(\%) =$$

$$\frac{B(\text{ml}) \times \text{EDTA} 1 \text{ ml の FeO 相当量}(\text{g})}{\text{試料}(\text{g})}$$

$$\text{Fe}_2\text{O}_3(\%) =$$

$$\frac{A(\text{ml}) \times \text{EDTA} 1 \text{ ml の Fe}_2\text{O}_3 \text{ 相当量}(\text{g})}{\text{試料}(\text{g})}$$

III. TiO₂ の定量

Ti の吸光光度定量法としては H₂O₂ 法, クロモトロープ酸法, スルホサリチル酸法, 1,2-ジヒドロキシベンゼン-3,5-ジスルホン酸法, チモール法などいろいろな方法があるが, これらの方法を塩基性鋼滓中の TiO₂ の定量に応用するには, いずれもあらかじめ妨害成分から Ti を分離することが必要である. しかし, Fe, Al その他の共存成分から Ti を分離するには相当な困難がともない, 繁雑な操作と熟練を要する. 著者は呈色試薬としてサリチル酸を用い, 妨害成分は EDTA によつて隠蔽し, 共存成分を分離することなく, 塩基性鋼滓中の TiO₂ を簡易迅速に定量する方法を考案した.

定量方法はつぎのごとくである. 第 1 報で T.Fe その他の定量に使用した 250 ml メスフラスコ中の試料溶液の残りの 1 部, 25 ml を分取する. これに水 25 ml, サリチル酸溶液 (10% アルコール溶液) 10 ml および酢酸アンモニウム溶液 (50%) 10 ml を加える. pH メーターを使用して pH を 2.0 に調節する. EDTA 溶液 (0.01M) 10 ml を加え Fe³⁺ の呈色を消す. NH₄OH (1+1) を加え pH 4~5 に調節する. 約 80°C で 2~3 mn 加熱したのち, 冷却し 100 ml メスフラスコへ入れ水を加え標線に合せる. 液温を 20±0.5°C とし, 水を対照として 380mμ における吸光度を測定する. つぎに同じく 250 ml メスフラスコより試料溶液 25 ml を分取し, 上記と同様に操作して水を対照として 380mμ における吸光度を測定 (ただしこの場合はサリチル酸溶液の添加を省略する) し, 前の測定値よりこの測定値を差引き, あらかじめ作製してある検量線より TiO₂ 量を求める.

IV. S および Cr₂O₃ の定量

従来塩基性鋼滓中の S の定量は重量法, 測嵩法, 燃焼法などで行われていて, 吸光光度法による定量法は知られていない. しかし, 重量法は時間的に難があるばかりでなく, かなり熟練を要する. 測嵩法は精度の点に難があり現在ほとんど使用されていないようである. 燃焼法は簡易迅速であるが, まだいろいろ問題点があり, フッ化物を含有する試料では相当繁雑な操作が必要である.

著者はこうした鋼滓あるいは鉱石中の S を簡易迅速に吸光光度法によつて定量する方法について考究した結果硫酸第 2 鉄錯塩の近紫外部における吸収を利用して, この目的を達することができた. この分析操作はつぎのご

とくである。

試料 2 g を Ni ルツボにはかりとり、 Na_2O_2 20 g を入れよく混和したのち、電気マッフル炉中で加熱溶解する。温水 100mg 中に融塊をルツボごとに入れ内容物を溶出する。ルツボを取り出したのち、約 2mn 煮沸して過剰の Na_2O_2 を分解する。冷却後溶液を沈澱とともに 200 ml メスフラスコへ入れ、標線まで水を加える。このうちより適当に分液して S および Cr_2O_3 を吸光光度法によつて定量するのであるが、S の場合は、静置して沈澱が沈降したならば、乾燥口紙で口過して、濾液から 10~20 ml を 50 ml メスフラスコに正確に分取する。これに $\text{Fe}^{3+}\text{-HClO}_4$ 溶液 (電解鉄 5 g を $\text{HCl}(1+1)$ で分解したあと、少量の HClO_4 を加え加熱蒸発しほとんど乾固させる。これに水 20 ml を加え塩類を溶解したのち 60% HClO_4 を加えて 500 ml としたもの。) 30 ml を正確に加える。Cr を含有する場合は 30% H_2O_2 1~2 滴を加えて Cr を還元する。つぎに水を加えて標線に合せる。液温を $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ とし、空実験液 (全操作について試薬のみを試料と同様に処理したもの。) を対照として、380m μ における吸光度を測定し、あらかじめ作製してある検量線より S 量を求める。

Cr の場合は、同じく 200 ml メスフラスコ中の溶液を乾燥口紙で口過して、口液から適当量分取し、Cr が多量の場合は $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ の 380m μ における吸収を測定する方法により、また Cr が少量の場合はジフェニールカルバジッド法により、それぞれ吸光光度定量するのであるが、これは前々回報告した砂鉄およびチタン鉄鉍中の Cr_2O_3 定量法とほぼ同様であるから詳細は省略する。

V. P_2O_5 の定量

P_2O_5 は T.Fe, TiO_2 その他の定量に供した、250 ml メスフラスコ中の溶液から 1 部を分取してモリブデン青法によつて吸光光度定量する。これも砂鉄およびチタン鉄鉍中の P_2O_5 の定量法に準じておこなうので、分析操作の詳細は省略する。

VI. 結 言

塩基性鋼滓の化学分析法について研究し、1 人の作業員が数試料につき分析をおこなつて、2~3 h の短時間で全分析が完了することのできる、簡易迅速な分析法を確立することができた。

すなわち、T.Fe, Al_2O_3 , MnO, CaO および MgO はサリチル酸、および α ピリジル- β アゾアゾナフトールを指示薬として EDTA 標準液で滴定して 1 試料から連続的に定量した。SiO₂ は重量法によつた。FeO および Fe_2O_3 はサリチル酸を指示薬として EDTA 標準液

で滴定し連続的に定量した。TiO₂ はサリチル酸法、S は硫酸第 2 鉄錯塩法、 Cr_2O_3 は Cr_2O_7 法あるいはジフェニールカルバジッド法、 P_2O_5 はモリブデン青法によつてそれぞれ吸光光度定量をおこなつた。

(34) 熔鋼への鉛の溶解と分散について (鉛快削鋼の研究—Ⅷ)

On Dispersion and Solution of Lead in Molten Steel.

(Study of leaded free-cutting steels—Ⅷ)

Toru Araki, et alii.

大阪特殊製鋼

工〇荒木 透・工 小柳 明

工 山上喬夫・工 大橋久道

I. 緒 言

本研究系においては、特殊鋼に 0.1~0.2% 程度の Pb を微細に分散せしめた鉛快削鋼を対象として来た。この鋼中に分散した鉛系介在物は前述のごとく、単独または他の非金属介在物と複合して存在している。鋼塊中の分布鉛粒子を均一にする製造技術上の問題は本鋼種にとつて一番の難点である。

1937 年より米国 Inland 社において採られて来た特許製法²⁾は、取鍋下にて噴下する熔鋼に鉛の微粒を lead gun によつて吹着け、注型時の連続的添加によつて鉛を一定割合にて、鋼塊中に分散させる方法である。この実施面では、鉛は熔解中に捲き込まれつつ一部は蒸散し一部は溶和分散するもので歩留りは 50~70% 程度とされ、含量としては Pb 0.35% または以上も可能である。

特殊鋼としての用途に対しては、各鋼塊より一々発汗テストによつて大粒の鉛疵や重量偏析を検し底部から切捨除去をおこなつて用途に供するが、添加管理不十分の時は鉛による線状疵 (レッドマーク) に悩まされる。

私共のおこなつた製品々質ならびに製法の改良研究の主題は鉛の重量偏析の無く、また大粒鉛による鉛疵を避けることであつて、得られるものは鉛粒子として 2 ミクロン程度のものを分布の中心とすることを狙つた。

当社の製造法の基本は昭和 28 年に得た日本特許にあるが、分散度および均質性の高い鉛分散鋼を得る手段については最近 3 年来米国においても考案実施されていることが文献に見える。原理は同様と見られる³⁾。

II. 分散方式の比較

前述の米国法は一種の振蕩法によるエマルジョン (乳