

酸素流量および燃焼時間と吸収率との関係を Fig. 1, 2 および 3 に示す。pH は 5~7 で最大吸収率を示し、4 以下では急速に減退した。液温は 10~25°C でほぼ一定して吸収率を示した。また酸素流量は 1~2 l/mn で、燃焼時間は 3~5mn の範囲内でいずれも一定であった。

3. 硫黄回収率

鋼滓に FeS または CaSO₄ を混和した合成試料を燃焼させ、純水に吸収させた。S はほとんど SO₂ の形で吸収され、吸収瓶 1 個では 94~97%、2 個連結した場合は 99% 程度の回収率であった。エレマ炉燃焼法では滓種によつて回収率が変動し、30% しか定量されない場合もあつた。

4. 検量線の作成

硫黄含有量既知の鋼滓数種について分析を行い、KIO₃ 標準溶液消費量と硫黄含有量との関係をプロットし、検量線とした。硫黄含有量 0.35% まではほぼ直線を示した。

IV. 分析結果例

本法によつて得た実際試料の分析結果例を Table 1 に示す。

Table 1. Analysis of sulphur in slags by KIO₃ titration method.

Type of specimens	No.	Found S (%)		Difference (%)
		Gravimetric method	Auther's method	
Basic O. H.	1	0.09	0.11	+0.02
	2	0.34	0.33	-0.01
F. slag.	3	0.36	0.37	+0.01
	4	0.34	0.33	-0.01
Basic E. F. slag	1	0.11	0.12	+0.01
	2	0.08	0.08	0
	3	0.23	0.23	0
	4	0.17	0.17	0
Cupola slag	1	0.09	0.08	-0.01
	2	0.08	0.09	+0.01
	3	0.12	0.12	0

V. 結 言

1. 高周波燃焼-KIO₃ 滴定法による鋼滓中硫黄迅速定量法を検討した。燃焼生成した SO₂ はその 94% 以上が 1 回の吸収操作で純水吸収され、安定であることを実験的に確認した。

2. 分析所要時間は約 8mn で、精度、再現性ともに良好である。

3. エレマ炉燃焼法では試料中硫黄の SO₂ としての回収率は低く、いちじるしく低値を示すことがあつた。

(98) カントメーターによる鉄鋼の炉前分析について

大同製鋼, 研究所

本多 義彦・○水谷 清澄

Application of the Quantometer to Production Control in Steel Making.

Yoshihiko Honda, Kiyosumi Mizutani.

I. 緒 言

当社では炉前分析の迅速化および分析の能率化を計るために米国 A.R.L 製カントメーターを購入し、昭和 33 年 6 月設置完了し同年 9 月より炉前分析、製品のチェック、スクラップ管理などに活用している。カントメーターの原理および構造についてはすでに多くの報告がなされているので概要に留め、主として炉前分析に適用した場合の諸問題および効果などにつき報告する。

II. 装 置

装置は発光装置 (multi-source)、曲率半径 1.5m の回折格子分光器および記録装置より成つている。なお装置の性能を良好に保つため室温は 24°C ± 1°C、相対湿度は 50% ± 10% に保持している。また装置の電源は定量精度を上げるために発電機をもちいて 230V ± 1V、60C/S ± 0.6C/S に制御している。

III. 定量元素および定量範囲

現在炉前分析に利用している元素、スペクトル線および定量範囲を Table 1 に示す。

Table 1. Spectral lines, ranges (%)

Element	Spectral line (Å)	Channel	Range (%)
Fe	2714.4	A	Internal std.
Si	2516.0	A	0.01 ~ 0.60
Mn	2933.1 × 2	A	0.01 ~ 1.50
Cu	3274.0 × 2	A	0.01 ~ 0.40
Ni	2316.0	A	0.01 ~ 1.00
Cr	2677.2	B	1.00 ~ 4.00
		A	0.01 ~ 0.50
Mo	3170.3	B	0.50 ~ 2.00
		A	0.01 ~ 0.50

IV. 定 量 条 件

(1) 標準試料および炉前試料の調製

標準試料は 10kg 鋼塊を鑄造しこれを鍛造した試片およびカントメーター用炉前試料より均質度のよい物を選びこれを用いている。また炉前試料の採取法は銅定盤上に内径 35mm 高さ 40mm の鉄鑄型を乗せこれに溶鋼を注入して作製しその急冷面をグラインダーにて研磨して放電面とする。

(2) 発光条件

炉前分析用として Table 1 の元素および範囲の同時定量を行なっているのて下記の条件にて定量する。

- 1 次電圧—220V L—50 μ H 極 間—3mm
- 2 次電圧—960V C—10 μ F 予備放電—10s
- 放電電流—0.6A R—5 Ω 積分時間—約20s

V. 炉前分析上の諸問題

カントメーターを炉前分析に用いた場合最も問題となるのは再現性、正確度の良否および故障の有無である。再現性については測光回路の安定度、光学系の変動の程度がまずバラツキの原因となる。しかし測光回路は十数時間の測定の結果、変動係数にて0.2~0.3%にて問題にならぬ。光学系とくに回折格子は温度変化により分散度の変化をとまなうから、格子の材質に応じて分光器内の温度をできるだけ一定に保つ必要がある。次に発光条件の変化が考えられるが発光装置による変動は長時間使用の場合にも認められない。しかし試料の仕上粗度の変化により定量値が変動し仕上面が粗になるほど高値を示す傾向があるから常に一定粗度の仕上面を得るように砥石の選択および仕上方法に留意する必要がある。Table 2 に再現性試験の結果を示す。

次に正確度について標準試料と炉前試料との間の製造履歴および成分の差異が誤差の原因になるがこれは炉前試料の中より適切な標準試料を選ぶことによつて解決できる。Table 3 に正確度試験の結果を示す。

故障についてはこれの絶無を期待することは難しいが当社の場合、担当技術者にて処置し得る程度であり部品も国内にて融通し得た、装置についての経験が富めば適切な保守により故障による作業の中断を予防することも可能と思われる。

Table 2. Reproducibility test.

Samples of SAE 8620 forged						
Element	Si (%)	Mn (%)	Cu (%)	Ni (%)	Cr (%)	Mo (%)
Time						
20°00'	0.25 ₀	0.54 ₀	0.16 ₅	0.60 ₀	0.48 ₀	0.18 ₀
21°00'	0.25 ₅	0.52 ₅	0.17 ₀	0.60 ₃	0.49 ₀	0.17 ₀
22°00'	0.23 ₀	0.54 ₀	0.16 ₅	0.60 ₀	0.49 ₅	0.19 ₀
23°00'	0.23 ₀	0.55 ₀	0.16 ₀	0.60 ₅	0.50 ₀	0.18 ₅
0°00'	0.25 ₀	0.54 ₅	0.16 ₀	0.60 ₅	0.50 ₅	0.19 ₀
1°00'	0.25 ₀	0.54 ₀	0.17 ₀	0.60 ₅	0.50 ₀	0.19 ₀
2°00'	0.24 ₀	0.52 ₀	0.16 ₀	0.59 ₅	0.50 ₅	0.19 ₅
3°00'	0.25 ₀	0.53 ₀	0.16 ₅	0.60 ₅	0.48 ₀	0.17 ₅
4°00'	0.25 ₀	0.53 ₀	0.16 ₀	0.60 ₀	0.50 ₀	0.18 ₀
5°00'	0.24 ₅	0.54 ₀	0.16 ₀	0.60 ₅	0.48 ₅	0.19 ₀
6°00'	0.23 ₅	0.53 ₅	0.15 ₅	0.60 ₀	0.49 ₀	0.19 ₀
7°00'	0.23 ₅	0.55 ₀	0.16 ₀	0.61 ₀	0.51 ₀	0.17 ₀
8°00'	0.23 ₀	0.54 ₅	0.16 ₅	0.61 ₀	0.51 ₀	0.18 ₀
\bar{x}	0.24 ₂	0.53 ₈	0.16 ₃	0.60 ₃	0.49 ₇	0.18 ₂
σ	0.009	0.009	0.004	0.004	0.011	0.008
$\sigma/\bar{x} \times 100$	3.8%	1.7%	2.5%	0.7%	2.2%	4.2%

Each determination is an average of 2 shots.

VI. 成 果

カントメーターはその迅速性に特長があり分析所要時間は気送管にて試料が到着してから研磨時間 1~2 分、発光記録時間 2 分(2 回放電)、計算報告時間 1 分にて計 5 分以内に分析結果を報告し得る。また精度、正確度も炭素鋼、低合金鋼を対象として炉前分析用としては十分である。その能力を化学分析と比較した場合、昭和 34 年 4 月実績にて、化学分析 3.0 元素/man. h に比して 17.5 元素/man. h にて約 5.8 倍の能力を発揮し多数の試料を処理している。分析費の面でも 1 元素当り化学分析の約 1/2.5 である。また製鋼作業上より見ても必要な成分の分析結果を迅速に知ることにより action が採りやすく成分不良の減少、溶解時間の短縮、副材料の節約

Table 3. Accuracy test.

Ch. No.	Type of steel	Si (%)		Mn (%)		Cu (%)		Ni (%)		Cr (%)		Mo (%)	
		Q	C	Q	C	Q	C	Q	C	Q	C	Q	C
K-1580	S 35C	0.23	0.23	0.72	0.74	0.19	0.20	0.08	0.09	0.09	0.08	—	—
G-3639	SWRH4A	0.20	0.22	0.45	0.45	0.20	0.19	0.09	0.10	0.08	0.07	—	—
K-1571	S 55C	0.25	0.26	0.72	0.73	0.18	0.19	0.09	0.08	0.07	0.07	—	—
K-1568	S F45	0.18	0.20	0.48	0.50	0.19	0.20	0.11	0.11	0.12	0.11	—	—
F-3975	C Y 1	0.24	0.25	0.34	0.33	0.17	0.16	0.08	0.09	0.06	0.06	—	—
F-4000	S CM 4	0.30	0.30	0.77	0.77	0.16	0.17	0.15	0.14	1.06	1.09	0.26	0.28
F-4009	S CM 4	0.32	0.30	0.84	0.83	0.14	0.13	0.08	0.09	1.06	1.07	0.27	0.28
D-6371	S CR 22	0.28	0.27	0.70	0.72	0.19	0.17	0.10	0.10	1.03	1.06	—	—
K-1626	S A E 8622	0.25	0.27	0.83	0.85	0.16	0.18	0.50	0.51	0.45	0.45	0.18	0.18
E-6554	S A E 4320	0.28	0.27	0.56	0.58	0.15	0.15	1.80	1.80	0.47	0.49	0.23	0.24
E-6832	S A E 4320	0.31	0.31	0.57	0.59	0.17	0.18	1.82	1.81	0.48	0.50	0.30	0.30
E-6833	S A E 4320	0.31	0.28	0.57	0.55	0.19	0.19	1.79	1.81	0.50	0.51	0.26	0.24
F-4192	S NC 21	0.28	0.26	0.51	0.49	0.17	0.17	2.47	2.49	0.39	0.40	—	—
F-4293	S NC 21	0.24	0.24	0.53	0.53	0.19	0.18	2.80	2.84	0.84	0.82	—	—
F-4191	C R 2	0.28	0.28	0.61	0.59	0.23	0.21	3.20	3.24	0.43	0.45	0.25	0.26

Q.....Quantometer, C.....Chemical

など寄与する所が大きい。

VII. 結 言

以上当社の Production Control Quantometer による炉前分析の概要を報告した。約 3 カ月の基礎実験の後、昨年 9 月より炉前分析用として実用化し現在にいたっているがその精度、速度、安定性、能力の面より見て満足すべきものと思われる。なお高含有量域および微量不純物の定量は今後の問題として残っているが逐次その使用範囲を拡大して生産管理、品質管理の面において活用する所存である。

(99) EDTA 法による鉛快削鋼中の鉛の定量

(鉛快削鋼の研究—V)

大同製鋼，研究所

本多 義彦・工〇足立 敏夫

Determination of Lead in Leaded Free-Cutting Steel by EDTA Method.

(Study on leaded free-cutting steels—V)

Yoshihiko Honda, Toshio Adachi.

I. 結 言

炭素鋼，低合金鋼に鉛を 0.15~0.35% 添加したいいわゆる鉛快削鋼は，鉄と鉛が固溶体を作らないために微粒子となつて鋼中に存在し，インゴット間の鉛分布に若干のバラツキはさげ得られない現状である。このため鋼材管理上分析件数が多量となり，分析精度，分析能率とも高い分析方法が必要となつてくる。

鉛快削鋼中の鉛定量法としてジチゾンや沃化カリウムによる比色法，ポーラログラフ法，スペクトログラフ法など種々方法が発表されているが，鋼種の限定，分析精度などに問題がある。JIS, ASTM に定められている硫化水素分離—モリブデン酸鉛重量法は以上の欠点が少く一般に利用されているが，作業能率が低く硫化水素のため作業環境が若干悪い。

そこで筆者らは定量操作が比較的簡単で精度のよい方法として，硫酸のみによつて鉛を大部分の鉄から分離した後，EDTA によつて定量する方法について種々検討し，現在日常作業として使用し満足な結果を得たので報告する。

II. 分 析 方 法

1. 試 薬

EDTA 溶液：最純 EDTA 1.7967 g を水に溶解して正しく 1 l とする。

緩衝液 (pH10)：NH₄Cl 70 g, NH₄OH 570 ml を水で 1 l とする。

B. T. 指示薬：エリオクロム BT 0.5 g, NH₂OH · HCl 5 g をアルコールに溶解して 100 ml とする。

2. 分析操作

試料 5 g を 250 ml 三角フラスコに秤取し，H₂SO₄ (1+4) 130 ml を加え静かに加熱分解する。反応が終れば 20°C 以下に冷却し No. 56 東洋濾紙で濾過する。フラスコおよび濾紙を約 50 ml の水で洗浄する。

ロートを元の三角フラスコ上におき，熱 HCl (1+1) 5 ml で 2 回，熱水で 3 回残渣および濾紙を洗う。

濾液に 10% NH₂OH · HCl 溶液 1 ml, 40% ロッセル塩溶液 5 ml, 緩衝液 10 ml, さらに 20% KCN 溶液 5 ml を加えてよくふりまぜる。鉄などが完全に隠蔽されたのち，24% NaOH 溶液 10 ml, BT 指示薬 2~3 滴を加え EDTA 溶液で滴定し，ブドー酒色より青色に変化したところを終点とする。

$$\text{Pb}\% = (A - B) \times 0.02$$

ただし A = 実際試料に要した EDTA 量 (ml)

B = 空実験に要した EDTA 量 (ml)

III. 検 討 実 験

1. Pb を大部分の Fe から分離する方法として H₂SO₄ のみを使用した場合には，沈殿した PbSO₄ が若干水溶性のため種々の分離条件が問題となるゆえそれらについて検討を行なつた。

(i) H₂SO₄ 濃度との関係

試料溶解の H₂SO₄ 濃度を種々に変化して Pb の収率を検討した結果，(1+3)~(1+5)の濃度範囲で定量的に Pb が分離される。しかし試料分離速度，濾過速度より考慮して (1+4) を使用した。

(ii) 濾過液温

試料を分解後これを濾過する液温を 8°C ~ 70°C に変化して検討した結果，温度に比例して低値を示す。しかし 25°C 以下では Pb の標準値に対し 0.002% 以内で定量できるので，安全を考えて液温は 20°C 以下とした。

(iii) 洗浄液および洗浄回数

濾過後の洗浄液の種類およびその回数は PbSO₄ の収率，残渣量に関係するため検討した。洗浄溶液を数種の硫酸溶液および水，洗浄回数を 1~10 回まで変えて行なつた結果，Pb の収率は洗浄液の種類に関係しないが，洗浄回数に比例して低くなる傾向がある。また，残渣中の Fe 量は 1~2 回の洗浄で，それ以上行なつてもほとんど変化しないため，フラスコの洗浄をかねて最少の水 50 ml とした。