

とした。塩酸ヒドロキシルアミン添加法による Fe 量の影響を調べた結果、Fe 量の増加にしたがつて吸光度も増加したが Fe 添加量に対する吸光度を空実験値として差引けば Sn の定量に影響しない。

電解鉄 1g を試料として JIS カコテリン法によつて処理し MnO_2 分離後は前項 (b) のごとく操作して分析した結果、吸光度は 0.096~0.108 でこの比色液中の Fe を硫シアン化カリ法で定量した結果 14.8~15.6 mg とほとんど一定であることが認められたので、この方法で鉄鋼中の Sn 分析を行う場合 Fe 標準溶液を添加する必要はない。電解鉄 1g に V 0.3 mg または 0.4 mg 単独添加した試料、電解鉄に V 0.3 mg および Sn 0.1 mg を添加共存させた試料について上述の方法で Sn の分析を行い、電解鉄 1g のみの試料について同様に行つた空実験値を差引いて求めた値は V 0.4 mg 添加した試料では Sn 約 0.06 mg のとき高値に相当したが、V 0.3 mg 添加試料では Sn 0.001~0.003 mg に相当するに過ぎず、この程度の正確度の範囲では V 0.3 mg までの存在は本法による Sn の分析にはほとんど影響ないことが認められた。また V 0.3 mg と Sn 0.1 mg 共存試料では Sn 0.100 mg および 0.093 mg となりほぼ満足な結果が得られた。

IV. カコテリン法による鉄鋼中の Sn 分析法の改良

JIS カコテリン法通り操作を行つた MnO_2 分離後の塩酸溶液を重量既知の 50 cc 三角フラスコに移して液量を 18 cc とし、塩酸ヒドロキシルアミン(0.5%) 2 cc を添加し、次に Al 箔 0.16 g を加えて CO_2 ガス発生装置につなぎ CO_2 ガスを通じつつフラスコを加熱して、Al が完全に溶解した後冷水で室温まで冷却しカコテリン溶液 (0.2%) 0.5 cc を迅速に加えてふたたび CO_2 ガスを通じて空気を置換し、ゴム栓をしたまま溶液の存在のままフラスコの重量を測り、カコテリン添加 10 mn 後比色して吸光度を求め、次式により Sn 吸光度として Sn を定量する。

$$\text{測定吸光度} \times \text{比色液の重量} / \text{換算に用いる一定重量} = \text{Sn 吸光度}$$

なお空実験値として試料採取量と同量の純鉄を同一操作にしたがつて分析を行う必要がある。

V. 結 言

- 1) JIS カコテリン法で Sn 分析を行えば V 0.1 mg 以下の試料でも Sn 定量値は高値を示した。
- 2) JIS カコテリン法において比色液に残留する V 量は V 0.1 mg 試料で 0.042~0.069 mg であった。
- 3) V はカコテリンにより発色し V 量と吸光度の関係

は、還元用 Al 箔により差異があるが Al 箔 A の場合は V 0.0~0.1 mg まで、Al 箔 B の場合は V 0.05~0.10 mg の範囲で直線関係を示した。JIS カコテリン法による $A_{Sn+V} - A_V = A_{Sn}$ の関係に基づく Sn の定量は Sn および V のあるせまい範囲で可能なることは認められたが、なお満足な結果を得るにいたつてない。

4) 塩酸ヒドロキシルアミン (0.5%) 2 cc を Al 還元前に添加して V の発色を防止した結果比色液中 V 0.2 mg 以下の共存は影響なく Sn が定量できた。また著者らの改良法により合成試料の Sn を分析した結果 V 0.3 mg 以下の共存は影響なく Sn 分析値に満足な結果を得た。

文 献

- 1) 後藤, 柿田: 日本金属学会誌, 17 (1953) 223, 20 (1956) 319
- 2) 若松: 日本金属学会誌, 21 (1957) 450,
- 3) 塚田, 大井: 学振 19 委, 4719
- 4) 日本工業規格: JIS G 1221 (1958) 1.2. (2)

(103) ヨウ素アルコール法による鋼中 非金属介在物の定量について

八幡製鉄所, 技術研究所

工博 神森 大彦・工〇二村 英治

Alcoholic Iodine Method for Determination of Non-metallic Inclusions in Steel.

Ohiko Kamatori, Eiji Futamura.

I. 緒 言

ヨウ素アルコール法によれば他の介在物定量法では困難とされている MnO と FeO の定量が可能と言われているが、微量の酸素および水分をさけるため試料の溶解あるいは汙過などに複雑な装置を必要とし、一般に普及していなかつた。日鋼室蘭より磁気攪拌機を用いた簡易法¹⁾が発表され、これについて学振^{2,3)}の研究発表がありほぼ良好な結果を得ているが、当所の追試験の結果ではリムド鋼では低値を示したので、アルコール中の水分と試料溶解時の温度の影響を調べ、完全に脱水したアルコールを用い 65°C に加温することにより良好な結果を得るようになったので報告する。また、キルド鋼、セミキルド鋼では脱水しない特級アルコールを用い 65°C に加温することにより迅速で作業性がよいことを認めたのであわせ報告する。

II. 分析 方法

Ⅲ 以下の実験の結果得た方法はつぎのとおりである。

1. 試薬, 試料形状, および装置.

ヨウ素アルコール溶液: 試料 5g につき I_2 (特級 I_2 を P_2O_5 上で乾燥したもの) を精製 CH_3OH (使用前に特級 CH_3OH を金属 Ca を用い 3 回蒸留して精製, リムド鋼試料に使用) または特級 CH_3OH (蒸留せぬものキルドおよびセミキルド鋼試料に使用) 250 ml に溶解し, 不溶解残渣を濾別したただちに使用する。

試料形状: 10~20mm ϕ または ϕ , 厚さ約 1mm, 中央に 1mm ϕ の小孔をあける。

装置: 日鋼室蘭の装置¹⁾に準ずる。ただし反応容器の N_2 ガス導入管に試料を垂下するようにした。

2. 操 作

三角フラスコにヨウ素アルコール溶液 250 ml および回転子を入れ密栓し, 精製した N_2 ガスを通して脱酸したのち, 栓をはずして試料をすばやく入れる。ふたたび栓をし 65°C の恒温槽につけて加温し, 磁気攪拌機上で攪拌し溶解する。磁石で不溶残渣を認めなくなつてからさらに 2~3h 攪拌を続けたのち室温まで水冷する。残渣を吸引濾過し, CH_3OH で I_2 のなくなるまで洗浄する。残渣は濾紙とともに白金ルッポで灰化し, 化学分析によつて酸化物各成分を定量する。

III. 実 験 結 果

1. ヨウ素アルコール法 (日鋼室蘭法) による定量結果

低炭素鋼試料につきヨウ素アルコール法(日鋼室蘭法)ならびに学振電解法および真空熔融法により定量した結果の一例を Table 1 に示す。

ヨウ素アルコール法で削片試料 (A) は板状試料 (B)

にくらべ FeO が高値となり, MnO は低値となつた。ヨウ素アルコール法による酸素量は V. F. 法による酸素量にくらべ, セミキルド鋼およびキルド鋼では若干高値を示し, リムド鋼は低値を示した。

2. アルコール中の水分および加温溶解法の検討

日鋼室蘭法¹⁾は金属 Na を用いて蒸留した CH_3OH を用いているが, Rooney らは金属 Ca を用いて 2~3 回蒸留した CH_3OH ²⁾³⁾を, また最近は分析用 CH_3OH をそのまま使用⁴⁾している。 CH_3OH 中の水分の影響を調べるため, これらの比較実験を行なつた結果を Table 2 に示す。

特級 CH_3OH と特級 CH_3OH を金属 Na を用いて 1 回蒸留した CH_3OH とではほとんど差が見られなかつたが, 特級 CH_3OH を金属 Ca を用いて 3 回蒸留した CH_3OH を使用した場合大体高値となつた。Table 2 の R-I 抽出残渣にはセメントタイトおよび硫化物が認められた。Rooney ら³⁾⁴⁾は 65°C で加温溶解すれば硫化物や炭化物は完全に分解すると報告しているので, つぎに特級 CH_3OH を金属 Ca を用いて 3 回蒸留した CH_3OH を使用し 65°C で加温溶解を行なつた。その結果を Table 3 の Method I に示す。セミキルド鋼およびキルド鋼は特級 CH_3OH をそのまま使用しても常温で溶解した場合, その酸素量は V. F. 法による酸素量よりも高値が得られたので, これらの場合は特級 CH_3OH を使用すれば精製の必要はないと考えられる。そこでセミキルド鋼およびキルド鋼の場合, 特級 CH_3OH をそのまま使用し, 加温溶解して簡略迅速化できるか試験した。その結果を Table 3 の Method II に示す。

金属 Ca を用い 3 回蒸留した CH_3OH を使用し, 65°C で加温溶解すれば, 脱酸形式に関係なくほぼ V. F. 法と

Table 1. Comparison of alcoholic iodine¹⁾, Gakushin's electrolytic and vacuum fusion methods.

Sample	Method	Residue analysis with each constituent expressed as % of steel sample				Total oxygen %
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	
Low-carbon, rirmed R-I	A	0.0064	0.0044	0.0036	0.0180	0.010
	B	0.0068	0.0044	0.0032	0.0225	0.012
	Gakushin's elec. V. F.	0.0070	0.0070	0.0035	0.0023	0.009 0.027
Low-carbon, semi-killed, S-I	A	0.0290	0.0104	0.0166	0.0450	0.034
	B	0.0278	0.0105	0.0031	0.0567	0.033
	Gakushin's elec. V. F.	0.0101	0.0044	0.0074	0.0012	0.009 0.024
Low-carbon, silicon-killed K-I	B	0.0049	0.0038	0.0047	0.0178	0.009
	Gakushin's elec. V. F.	0.0086	0.0076	0.0023	0.0014	0.009 0.007

Remark A: Sample, in the form of millings. B; Discs.

Table 2. Effect of moisture in the methanol.

Sample (Disc-type)	Total oxygen. %			
	Alcoholic iodine method*)			Vacuum fusion method
	A. R. CH ₃ OH	Anhydrous CH ₃ OH, distilled over metallic Na	Anhydrous CH ₃ OH, distilled thrice over metallic Ca	
R—I	0.009	0.012	0.139	0.027
S—I	0.034	0.033	0.041	0.024
K—I	0.010	0.009	0.009	0.007

*) Separation at room temp.

Further stirring duration after dissolution of sample, is 3h.

Table 3. Analysis of alcoholic iodine residues.

Sample (Disc-type)	Method*)	Residue analysis with each constituent expressed as % of steel sample				Total oxygen, %	Total O ₂ by vacuum fusion
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO		
R—I	I	0.0082	0.0042	0.0144	0.0791	0.028	0.027
N. B. S. 1040 Low-carbon, rimed	I	0.0018	0.0059	0.0071	0.0438	0.015	0.018 **)
	II	0.0021	0.0063	0.0059	0.0365	0.013	
S—I	I	0.0245	0.0102	0.0040	0.0177	0.022	0.024
	II	0.0226	0.0098	0.0036	0.0255	0.023	
Low-carbon, semi-killed, S—II	I	0.0202	0.0073	0.0067	0.0202	0.020	0.020
	II	0.0192	0.0070	0.0042	0.0198	0.018	
K—I	I	0.0061	0.0046	0.0029	0.0067	0.007	0.007
	II	0.0061	0.0046	0.0013	0.0019	0.006	

*) Separation at 65°C. Method I: The anhydrous CH₃OH, distilled thrice over calcium before use, was used. Method II; A. R. CH₃OH was used immediately (no distillation of the CH₃OH over calcium).

**) Certified value.

一致した値が得られることがわかった。またセミキルド鋼およびキルド鋼は特級 CH₃OH をそのまま使用し加温溶解してよいことがわかった。試料溶解時間は常温溶解の場合約 3~4h 要したが、加温すれば約 1~2h で溶解した。なお削片試料は加温溶解しても FeO が高値を示した。

IV. 結 言

(1) 日鋼室蘭法ではセミキルド鋼およびキルド鋼はほぼ V. F. 法と一致した値が得られたが、リムド鋼はかなり低値を示した。

(2) 金属 Ca を用い 3 回蒸留して完全に脱水した CH₃OH を使用し、65°C で加温溶解すれば、脱酸形式に関係なく V. F. 法とほぼ一致した値が得られた。

(3) セミキルド鋼およびキルド鋼は特級 CH₃OH を使用すれば精製の必要はなく、また 65°C で加温溶解す

れば溶解時間が短縮できた。

(4) 削片試料では加温溶解しても FeO が高値を示した。

文 献

- 1) 前川静弥, 海老原三代重; 分化 6 (1957) 11, p. 715~719
- 2) T. E. Rooney and A. G. Stapleton; J. I. S. I., 131 (1935) 1. p. 249~254
- 3) T. E. Rooney, W. W. Stevenson and T. Raine; 7th Rep. Het. Steel Ingots, Spec. Rep. No. 16 (1937) p. 112~113
- 4) J. E. Garside, T. E. Rooney and J. J. J. Belli; J. I. S. I., 185 (1957) 1. p. 95~103