

Fig. 1. Main effect of sulfur content and interaction.

6. エシュカ法とのカタヨリの原因は SO_3 の生成によるものと考えられる。

543.2 : 546.65 : 669.18.096

584.2

(186) 塩基性鋼滓中の希土類の定量

(塩基性鋼滓の化学分析法の研究—Ⅶ)

東都製鋼 工博○若松茂雄

Determination of Rare Earths in Basic Slag.

63186

(Study on chemical analysis of basic slag—Ⅶ)

Dr. Shigeo WAKAMATSU.

I. 緒言 638~640

最近希土類元素を添加した鋼が多く製造されるようになった。これにともなつて、鉄鋼および鋼滓中の希土類元素の定量が必要となつてきた。

このうち、鉄鋼中の希土類元素の定量法に関してはすでに多くの研究があり、公定法的性格を持つ「学振分析方法」も制定されるにいたつた。

しかるに、鋼滓中の希土類の定量法については従来あまり研究されておらず、報告もほとんどない。よつて、著者はこの分析方法について検討を行なつた。

II. 実験

鉄鋼中の希土類元素の実量においては、試料を H_2SO_4 分解後、希 H_2SO_4 酸性溶液中から希土類元素を弗化物として沈殿させ、Fe その他から分離する方法が一般に行なわれ、また、この分離方法が他の方法に比してすべての点で勝れているのであるが、塩基性鋼滓の場合は CaO を多く含有するから、この分離方法をただちに応用することはできない。そこで NH_4OH によつて希土類元素を Fe その他と分離したのに水酸化物として沈殿させ、Ca, Mg その他を分離したのち、希土類元素を弗化物として沈殿させて Fe その他から分離することとした。

1. 試料の分解および弗化物の駆除

塩基性鋼滓は HCl , HNO_3 , H_2SO_4 などで容易に分解するが、 SiO_2 を相当量含有し、かつ弗化物をも含む場合があるから、これらを予め分離あるいは駆除しておく必要がある。よつて、試料を HNO_3 および HClO_4 で分解し、白煙処理を行ない、 $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ を脱水沈殿

Table 1. Effect of fuming time on the decomposition of CaF_2 .

Samples	Fuming time (mn)	CaF_2 found (%)
Basic slag from the electric furnace CaF_2 : 20.50%	3	0.08
	4	0.01
	5	0.00

させると同時に弗化物を分解、駆除することとした。

塩基性鋼滓中の弗化物は主として CaF_2 であるが、これを HClO_4 白煙処理によつて完全に分解、駆除する条件を求めた。すなわち、 CaF_2 を含有する塩基性鋼滓 0.5g をとり、 $\text{HNO}_3(2+1)$ 5ml, および $\text{HClO}_4(60\%)$ 20ml を加え加熱分解後、引続き 250~300°C で加熱蒸発し、濃厚な HClO_4 白煙の発生を認めてから一定時間白煙処理を行なう。冷却後温水 50ml を加え汙過、温水で洗浄後汙紙上の残分中から既報の方法によつて CaF_2 を定量する。

この結果 Table 1 に示すごとく、5mn 白煙処理を行なえば完全に CaF_2 を分解し、F を駆除できることがわかつた。

2. NH_4OH による Ca その他の分離

大部分の希土類元素は pH 7 付近で水酸化物の沈殿を生成する。ただ Ce^{4+} は pH 2.4~2.7, La は pH 7.6 程度から沈殿する。したがつて全希土類元素を完全に沈殿させるためには pH を 8 程度とすることが必要である。

また、La は多量にアンモニウム塩が共存すると沈殿が不完全になるので、アンモニウム塩の共存もなるべく避けなければならない。しかし、このような条件で希土類元素を沈殿させると、沈殿量の多い場合は Cr および Mg も一部共沈するおそれがある。これらの点に關してつぎの実験を行なつた。

Ce, La, Fe^{3+} および Ca の混合溶液*に $\text{HClO}_4(60\%)$ 20ml を加え、Table 1 の実験と同様に処理し HClO_4 白煙を発生させたのち、温水を加えて塩類を溶解し、さらに水を加えて液量を 200ml とする。これにメチルレッドを指示薬として加え、 $\text{NH}_4\text{OH}(1+1)$ で中和し、さらに 5ml を過剰に加える (pH 8~9)。加熱して 2~3mn 煮沸し沈殿を完成させ汙紙を用いて汙過し $\text{NH}_4\text{OH}(1+100)$ で十分洗浄する。この汙液より EDTA 滴定法により Ca を定量し、沈殿より後述の方法により $\text{CeO}_2 + \text{La}_2\text{O}_3$ の含量を定量する。この結果を Table 2 に示す。

本法の条件では Ce, La とも定量的に沈殿することが確認された。その他の希土類元素については実験していないが、La の沈殿する条件ではすべての希土類元素も沈殿することが知られているので、実験は省略しても差支えないものと考えられる。

Ca は Fe の共存量が多くなると若干低値を得る傾向が認められる。これは Fe の沈殿に吸着されたためと考

* Ce, La および Ca は各酸化物を適当な酸で分解し、Fe は電解鉄を HNO_3 で分解し、それぞれの金属の溶液を調製した。

Table 2. Separation of rare earth elements from Ca with NH_4OH .

Added (mg)			Found (mg)	
Fe^{3+}	$\text{Ce}_2\text{O}_3 + \text{La}_2\text{O}_3(1+1)$	Ca^{2+}	$\text{CeO}_2 + \text{La}_2\text{O}_3$	Ca
25	5.0	250.0	5.0	250.1
//	10.0	//	10.1	249.2
//	15.0	//	14.9	248.5
50	5.0	//	5.1	248.0
//	10.0	//	9.9	247.7
//	15.0	//	15.1	248.3
100	5.0	//	5.0	247.0
//	10.0	//	10.1	245.5
//	15.0	//	14.9	246.0

えられる。しかし、Ce および La の定量結果には影響をおよぼしていない。このことは、後の HF による分離操作によつて Fe などとともに、この程度の Ca ならば分離しうることを物語るのである。

したがつて、実験した範囲の Fe の共存量ならば、たとえ若干の Ca が共沈しても Ce および La の定量値には影響しないから、一回の分離操作で十分で、再沈殿をすることは必要はないことがわかつた。

3. HF による Fe その他の分離

希土類元素を Fe その他から分離するには希土類元素をシュウ酸塩として沈殿させる方法が古くから用いられているが、この方法は Fe, Mn, Ca などの分離が完全でなく、しかも沈殿の生成に長時間を要する不便もあるので、最近では弗化物として沈殿させ分離する方法が推奨されている。本法でもこの方法を採用することとし、若干の検討を行なつた。

希土類元素は HF によつて弗化物として沈殿し、Ca, Mg を除き普通塩基性鋼滓中に含まれているほとんどすべての成分から容易に分離される。ただ、この場合 4 価の Ce は HF によつて沈殿しないから予め 3 価に還元しておく必要がある。この還元剤としては従来 H_2O_2 が多く使用されているが、後述の理由により、ここではアスコルビン酸を使用した。

水酸化物として希土類元素とともに NH_4OH によつて沈殿する塩基性鋼滓中の成分、すなわち、 Fe^{3+} , Al^{3+} , Mn^{2+} , Ti^{4+} , Cr^{3+} および Ce^{4+} の混合溶液を 100 ml にうすめ、かつ、 H_2SO_4 酸性 (1~2N) とし、これにアスコルビン酸 2g を加えて Fe および Ce を還元する。つぎに HF (46%) 20 ml および沓紙パルプ少量を加え攪拌後約 80°C の水浴中で 10~20 mn 加熱し CeF_3 を沈殿させる。沓紙を用いて沓過し、 $\text{H}_2\text{SO}_4(0.5\%) + \text{HF}(5\%)$ 溶液で 5 回洗浄する。沈殿は沓紙ごと白金ルツボに移し、強熱灰化して CeO_2 として秤量する。ただし、この実験で用いるビーカー、漏斗、洗瓶などはポリエチレン製とする。この結果を Table 3 に示す。

* Mn は一部沈殿する。また Al, Mn, Ti および Cr はいずれも高粒度金属を適当な酸で分解し、それぞれの金属の溶液を調製した。

Table 3. Separation of Ce from Fe, etc. with HF.

Added (mg) ⁺		Found (mg)
CeO_2	Fe	CeO_2
5.0	25	5.1
	50	5.0
	100	5.0
15.0	25	15.0
	50	15.0
	100	14.9

⁺ Each solution contained 50 mg of Al, 10 mg of Mn, 10mg of Ti and 10 mg of Cr.

Ce は普通 H_2O_2 によつて還元するが、 Fe^{3+} の共存量の多い場合 Ce の還元が不完全となるためか、低値を得る傾向が認められたので、本法ではアスコルビン酸によつて Ce とともに Fe も還元しておくこととした。これによつて Table 3 に見るように定量的に Ce を回収することができた。

なお、Table 2 の実験で少量の Ca が共存していても影響のないことを認めたが、この点について検討したところ、Ca は 5 mg, Mg は 10 mg までの共存はなんら支障とはならないことがわかつた。

希土類元素の弗化物を沈殿させるさい H_2SO_4 の濃度その他の条件については、すでに多くの報告があるので、特に検討をしていない。Ce 以外の希土類元素も Ce と同一挙動をとることがわかつているので実験を省略した。

4. 分析操作

以上の基礎実験にもとづいて分析操作をつぎのように規定した。

鋼滓試料 0.5g をビーカーにとり、 $\text{HNO}_3(2+1)$ 5 ml および $\text{HClO}_4(60\%)$ 20 ml を加え加熱分解する。引続き 250~300°C で加熱蒸発し、濃厚な白煙を約 5 mn 発生させる。冷却後温水 50 ml を加え塩類を溶解し、沓紙を用いて沓過し温水で洗浄する。沓液に水を加えて液量を約 200 ml とし、これにメチルレッドを指示薬として加え、 $\text{NH}_4\text{OH}(1+1)$ で中和し、さらにその過剰 5 ml を加える。加熱して 2~3 mn 煮沸し沈殿を完成させる。沓紙を用いて沓過し $\text{NH}_4\text{OH}(1+100)$ で十分洗浄する。沈殿を $\text{H}_2\text{SO}_4(1+4)$ 35 ml で溶解しポリエチレンビーカーに入れる。水を加えて液量を約 100 ml とし、アスコルビン酸 2g を加え Fe および Ce を還元する。つぎに HF (46%) 20 ml および沓紙パルプ少量を加え攪拌後、約 80°C の水浴中で 10~20 mn 加熱し希土類元素の弗化物を沈殿させる。沓紙を用いてポリエチレン漏斗で沓過し、 $\text{H}_2\text{SO}_4(0.5\%) + \text{HF}(5\%)$ 溶液で 5 回洗浄する。沈殿は沓紙ごと白金ルツボに移し、強熱灰化秤量し、希土類量を算出する。

5. 合成試料による分析例

希土類を含めぬ塩基性電気炉鋼滓に Ce および La 溶液を加えて、本法により希土類を定量した結果は Table 4 に示すごとく良好な結果が得られた。

Table 4. Determination of rare earths in slag.

Sample	CeO ₂ found (mg)	La ₂ O ₃ found (mg)
Basic A. E. F. slag + CeO ₂ 5.0mg	5.0 5.0	— —
Basic A. E. F. slag + La ₂ O ₃ 5.0mg	— —	5.1 5.1

文 献

1) 若松：鉄と鋼；46 (1960), p. 769

543, 422, 8 : 548, 4, 1520,
620, 192, 43
(187) 結晶偏析分析への蛍光 X 線分析法
の応用 63187

住友金属工業中央技術研究所

○行 俊 照 夫

Application of X-Ray Fluorescent Method to Analysis of Crystal Segregation.

Teruo YUKITOSHI.

I. 緒 言

640~641

蛍光 X 線分析法は一般には試料の平均の分析値を得るための迅速、非破壊検査用として広く研究所、工場などで用いられてきている。その目的のためには試料の照射面積をなるべく大きくして蛍光 X 線強度を大にすることが必要である。ここでは逆に微少な照射面積部分の元素分析用に新たに蛍光 X 線分析装置を改良製作し、その有用性を検討すると共に実際に 2, 3 の結晶偏析分析に応用した結果について報告する。

II. 方 法

蛍光 X 線分析装置の構造上、X 線管の窓と試料面との間の距離がわずかのため、微少部分分析にはつぎの方法をとった。微少な穴をもつ薄い金属箔上に試料面を密着させ、穴以外の部分からの蛍光 X 線を金属箔によつて吸収させ穴の部分のみからの蛍光 X 線を検出して微少部分の元素分析を行う方法である。金属箔としては妨害線を少なくするためなるべく純粋な金属元素であること、厚さの影響をなくするため薄く加工できること、その上 X 線吸収係数の大きいことが望まれる。また、金属箔の厚さは $J=J_0 \exp(-\mu d)$ (J_0 : 入射 X 線強度線, μ : X 線吸収係数, d : 厚さ) の式を用いて、穴以外の部分からの蛍光 X 線強度が穴からのそれに比して 0.1% 以下であるように定めた。たとえば金箔を用い、比較的硬い MeK α 線が試料に直角に出入した場合を考えると、上の条件

を満足するためには金箔の厚さは $d=14\mu$ あればよいことになる。実際には少し厚い金属箔が用いられている。

一方、鉛製のスリットを X 線管の窓に設置して X 線の照射範囲を小さくし、バックグラウンドの影響を減少した。一般には 1mm ϕ 部分中の 0.5% Cr の分析に対し線-バックグラウンド比は 3:1 である。

III. 装 置

装置は普通のフィリップス社製蛍光 X 線装置である。結晶偏析など連続的な元素分析のために新たにマイクロメーター方式の試料後移動装置を製作した。(Fig. 1) 試料は支持棒にネジではめこまれてあり、上から押えて試料が金属箔に密着できるようになっている。実際には試料が金属箔に直接接触するのを防ぐためその間に 6 μ 厚さのマイラー箔を使用した。移動を容易にするため、ここに少量の油を用いるのも有効である。試料の移動距離は 5mm, 最小目盛は 0.01mm に相当する。試料の移動、回転が自由であるので、金属箔の穴よりケンビ鏡で試料表面を観察しながら 2 つの固定ネジによつて所定の位置を得ることができる。

IV. 実験結果および考察

装置についての検討結果は、ここでは省略するが、分析の一例として実用の Mn-Cr 鋼 (各成分 1% 含有) 中の帯状組織を分析した。Photo. 1 は金箔の穴の大きさ

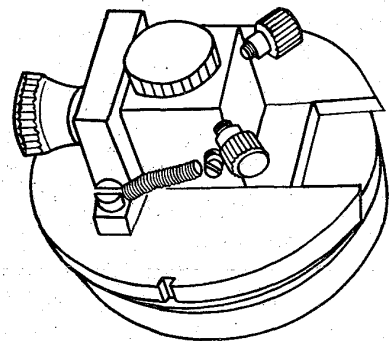


Fig. 1. Sample holder.

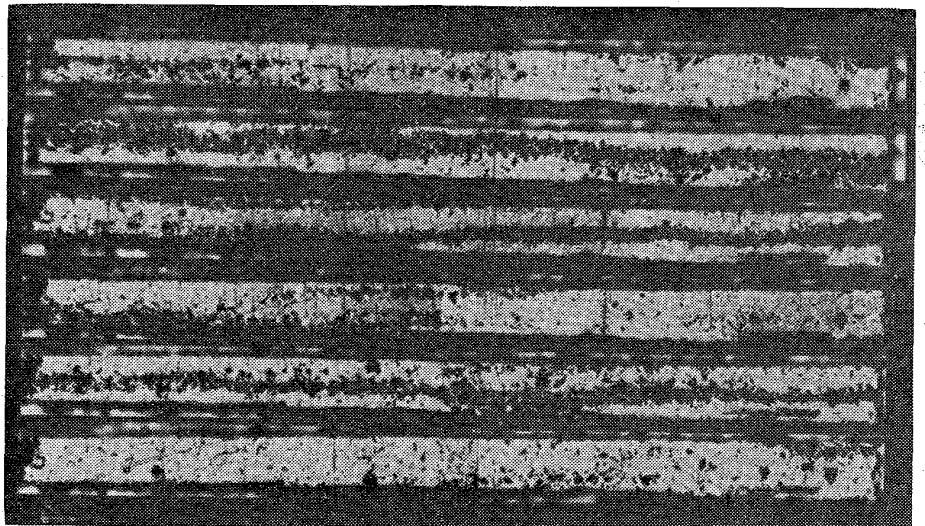


Photo. 1 Microstructure in the slit of 0.1 x 2mm.