

© 1984 ISIJ

# 硝酸-ふつ化水素酸洗液中のふつ化鉄イオンの挙動

論 文

高張 友夫\*・小坂 正剛\*<sup>2</sup>・有金 宏\*<sup>2</sup>

## Behavior of Ferricfluoride Ions in the Pickling Solution of Nitric Acid and Hydrofluoric Acid for Stainless Steels

Tomoo TAKAHARI, Masayoshi KOSAKA and Hiroshi ARIGANE

### Synopsis:

The conditions of formation of  $\text{FeF}^{2+}$ ,  $\text{FeF}_2^+$  and  $\text{FeF}_3$  in the pickling solution of  $\text{HNO}_3$  and HF for stainless steels have been studied.

The types of ferricfluoride ions depend on the ratio of concentrations (g/l) of total fluoric ion to that of iron in the pickling solution. When this ratio exceeds 1.5,  $\text{FeF}_2^+$  ion is formed and  $\text{FeF}^{2+}$  ion is formed when the ratio is less than 1.5. Precipitates in the pickling solution are  $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  and scales formed during annealing of stainless steels. The amounts of precipitates  $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  increases with the concentrations of total fluoric ions and ferric ion. When the concentration of ferric ion is less than 15 g/l, precipitate of  $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  is not formed.

For the determination of uncomplexed HF in the pickling solution, volumetric titration method with standard  $\text{H}_3\text{BO}_3$  solution is employed.

## 1. 結 言

ステンレス鋼の酸洗に一般に用いられている硝酸とふつ化水素酸の酸洗溶液中には、水素イオン、ふつ素イオン、硝酸イオン、ふつ化水素酸分子のほかに、鉄、クロム、ニッケル等の金属イオンが含まれている。このうち、金属イオンの一部はふつ素イオンと結合しふつ化物イオンとなつている。

現場ラインで硝酸とふつ化水素酸濃度を調整するために酸の補充および排出を繰り返してゆくと酸洗槽内に沈澱物が生成し堆積されてくる。槽底部に沈降した沈澱物は、岩盤のように固まり、容易に取り出すことのできない場合が多い。また、スプレーノズルを詰まらせる等酸洗作業を阻害する。この沈澱物の生成を防止するには、酸洗液中のふつ化物イオンの形態を明らかにする必要がある。T. ERIKSSON<sup>1)</sup>は硝酸とふつ化水素酸混合溶液中のふつ化鉄イオンの生成定数を測定し、大部分が  $\text{FeF}^{2+}$  イオンとなつていることを確認している。しかし、実際の酸洗液のように、広い濃度範囲の硝酸-ふつ化水素酸溶液中の錯イオンの形態やふつ化鉄沈澱生成条件について調べた文献は見当たらなかった。このようなふつ化鉄イオンの形態をしらべるには、正確なふつ化水素酸の分析値が必要である。ふつ化水素酸の分析法として

は、チモールブルーを指示薬とした水酸化ナトリウム標準溶液で滴定するアームコ法<sup>2)</sup>と強酸と弱酸の混合溶液の分析に適した電導度滴定法および筆者らが開発したほう酸滴定法<sup>3)</sup>がある。そこで、まずこれらの分析法について比較を行い、正しい分析値の得られる分析方法を選択した。ついで、この分析方法を用いて酸洗液を分析し、酸洗液中のふつ化鉄イオンの形態とその挙動およびふつ化鉄の沈澱物の生成しない鉄イオンの濃度範囲について調べたので報告する。

## 2. 実 験 方 法

### 2.1 分析装置

#### 2.1.1 電導度滴定装置

平沼産業(株)製の滴加制御式滴定記録装置 RAT-11 に電導度滴定アタッチメント CD-11 を接続。電極は高濃度の酸洗液が分析できるように、長さ 10 mm, 径 1 mm の白金線(白金黒付)を 2 本相對させたものを用いた。

#### 2.1.2 ほう酸滴定装置

オリオン社製 801 型デジタル・イオンメータに同社製のふつ素イオン選択性電極(94-09 型)と、同じく参照電極としてダブルジャンクション型電極(90-01 型)を接続して用いた。試料溶液の冷却には、ヤマト科学

昭和 58 年 6 月 2 日受付 (Received June 2, 1983)

\* 新日本製鉄(株)光技術研究部 工博 (Hikari Technical Laboratories, Nippon Steel Corp., 3434 Shimada Hikari 743)

\*<sup>2</sup> 新日本製鉄(株)光製鉄所 (Hikari Works, Nippon Steel Corp.)

(株)製ネオクル BD-11 型を用いた。

2.2 試料溶液調製法

以下の検討には、次のようにして調製した合成溶液と工場の酸洗槽から採取した酸洗液を用いた。

(1) 硝酸-ふつ化水素酸-鉄系合成溶液は、塩化第二鉄  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  を一定量はかりとり、硝酸とふつ化水素酸を加え、恒温槽中で  $60^\circ C$ 、8h 加温後冷却し、分析に供した。

(2) ふつ化鉄の沈澱物は、次のようにして生成させた。硝酸第二鉄  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  を鉄として 10~100 g/l、ふつ化水素酸を 20~200 g/l、硝酸を 20~500 g/l を種々の組み合わせで調製し、ポリエチレン製メスフラスコに入れて 50 ml とし、 $80^\circ C$  の恒温槽中で約 30 min 加温したのち、 $60^\circ C$  の恒温槽に移し、1カ月間浸漬して平衡状態とした。生成した沈澱物は、No. 5C のろ紙を用いてろ過し、 $50^\circ C$  で約 3 h 乾燥後秤量すると共に、ろ液中の全ふつ素、ふつ化水素酸および鉄イオン濃度を分析した。

3. 実験結果

3.1 分析方法検討結果

3.1.1 アームコ法の検討結果

本法はアームコ社(米国)で開発されたもので、チモールブルーを指示薬として中和滴定を行う方法である。この方法を用いて酸洗液を分析したところ、共存する緑色のクロムイオンのため終点であるチモールブルーのコハク色の変色が見にくく、正確な分析値が得られなかった。

3.1.2 電導度滴定法検討結果

(1) 分析操作

(i) ポリエチレン製ビーカー(容量 500 ml)に酸洗液を 10 ml 入れ、水で 200~400 ml に希釈した。

(ii) 電導度が 10 m $\Omega$  以下になり、その後の変化が記録紙にはば一杯になるように滴定装置の条件を設定したのち、1N 水酸化ナトリウム標準溶液を滴下し、Fig.

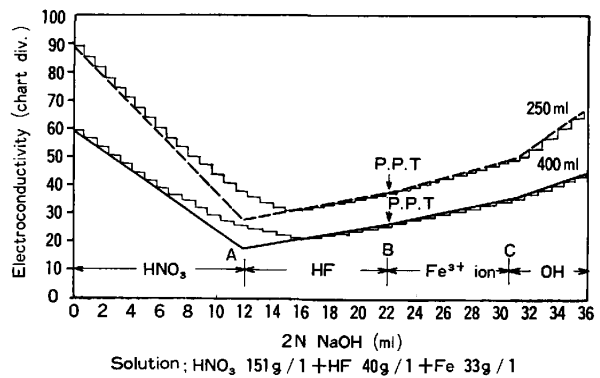


Fig. 1. Effect of dilution for each end point of electroconductometric titration curves.

1 に示した滴定曲線をえがいた。

(iii) 硝酸およびふつ化水素酸の各滴定量  $A$  ml および  $(B-A)$  ml を Fig. 1 から求め、次式から各酸濃度を算出した。

$$HNO_3(g/l) = (A^{ml} \times 1^N \text{ NaOH 溶液の力価 } f / \text{試料溶液採取量}^{ml}) \times HNO_3 \text{ のグラム当量}(g/l) = A \times f \times 6.3 \dots\dots\dots (1)$$

$$HF(g/l) = [(B-A)^{ml} \times 1^N \text{ NaOH 溶液の力価 } f / \text{試料採取量}^{ml}] \times HF \text{ のグラム当量}(g/l) = (B-A) \times f \times 2.0 \dots\dots\dots (2)$$

これらの式で  $A$  ml が硝酸濃度に、 $(B-A)$  ml がふつ化水素酸濃度に対応することは、以下の実験によつて確かめた。

まず硝酸は、Table 1 に示したように合成溶液について電導度滴定値と還元蒸溜法<sup>4)</sup>で得られた値を比較した。その結果はほぼ一致した値が得られたので  $A$  ml は硝酸濃度に対応することを確認した。しかし、ふつ化水素酸は標準となる分析法がないため、ふつ化水素酸を 15~70 g/l 添加した合成溶液を電導度滴定により分析し、その添加量と  $(B-A)$  ml の比例関係をしらべた。その結果、Fig. 2 に示したように直線関係が得られたので、 $(B-A)$  ml はふつ化水素酸に対応していることが

Table 1. Accuracy of analytical results of  $HNO_3$  and Fe by the electroconductometric titration method.

Sample No.	$HNO_3$ (g/l)			Fe (g/l)		
	Electroconductometric method	JIS method <sup>4)</sup>	Difference	Electroconductometric method	Atomic absorption method	Difference
1	66.6	66.2	0.4	4.1	4.0	0.1
2	80.2	85.5	-5.3	10.4	9.0	1.4
3	80.2	78.4	1.8	29.3	28.5	0.8
4	80.2	78.2	2.0	32.6	28.5	4.1
5	96.6	100.0	-3.4	54.7	49.0	5.7
$\bar{d}$			-0.9			2.4 <sup>2</sup>
$\sigma_d$			3.2 <sup>3</sup>			2.3 <sup>3</sup>

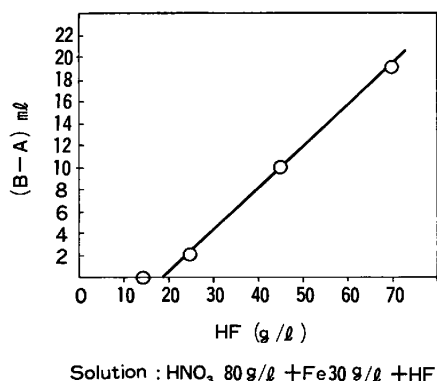


Fig. 2. Relation between additional amounts of hydrofluoric acid and (B-A) ml of electroconductometric titration curve.

Table 2. Reproducibility of analytical results of HNO<sub>3</sub> and HF by the electroconductometric titration method.

No.	HNO <sub>3</sub> (g/l)	HF (g/l)
1	41.5	16.5
2	42.2	18.8
3	43.7	16.6
4	40.9	16.4
5	40.2	16.2
$\bar{X}$	41.7	16.9
$\sigma$	1.2	1.0
C, V%	2.8	5.7
R	3.5	2.6

わかつた。15 g/l 以下で (B-A) ml がゼロなのは、添加したふつ化水素酸が鉄イオンと結合し、遊離の酸が存在しないためである。なお、Fig. 1 の (C-B) ml が鉄イオン濃度に対応していることは Table 1 に示したように原子吸光分析値と一致することで確認した。Fig. 1 の A 点は電導度滴定曲線の作図法に従って、終点からはなれた点の接線の交点から正確に求めることができる。また AB と BC の曲線はわずかに勾配が異なり、交点 B 付近で水酸化鉄の沈澱が生じることから、B 点は比較的明瞭に求めることができる。これらの各終点は Fig. 1 に示したように希釈割合をかえても変化しなかつた。

(2) 分析精度

硝酸とふつ化水素酸の繰り返し精度を Table 2 に示す。ほぼ良好な結果が得られた。

3.1.3 ほう酸滴定法の概要

酸洗液中のふつ化水素酸をほう酸で滴定する方法は、前報<sup>3)</sup> に示してあるので、ここでは概要をのべる。

(1) 分析操作

(i) 酸洗液 5 ml をとり、水で約 25 ml に希釈する。

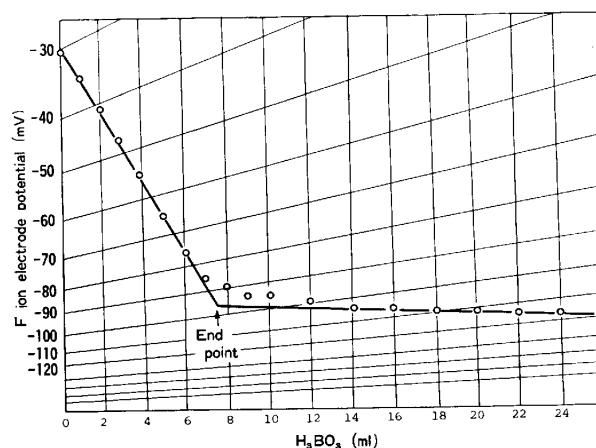


Fig. 3. Potentiometric titration curve of HF in the pickling solution with boric acid (Gran's plot method).

Table 3. Reproducibility of analytical results of HF by the H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> titration method.

No.	HF (g/l)
1	42.9
2	41.7
3	40.6
4	39.8
5	39.4
6	39.8
7	39.8
8	41.0
9	39.4
10	39.4
$\bar{X}$	40.4
$\sigma$	1.17
C, V(%)	2.9
R	3.5

(ii) 硝酸を加えて pH 1.6 以下に調整したのち、ふつ素イオン電極と参照電極をセットし、液温 5°C 以下とする。

(iii) ほう酸標準溶液で滴定し、滴定量と電極電位の関係を Fig. 3 に示すように Gran's plot 紙<sup>5)</sup> に描き、当量点を求め、次式からふつ化水素酸濃度を算出する。

$$\text{HF (g/l)} = \text{H}_3\text{BO}_3 \text{ 滴定量 (ml)} \times \text{H}_3\text{BO}_3 \text{ 力価} \\ \times \frac{20}{19} \times \frac{1}{5}$$

ほう酸の力価は濃度既知のふつ化水素酸を上記と同様にして分析し、要したほう酸滴定量から求めたほう酸溶液 1 ml 当たりのふつ化水素酸量 (mg) である。また 20 および 19 はふつ化水素酸とふつ素のグラム当量であり、5 は試料溶液採取量 ml を示す。

(2) 分析精度

本法の繰り返し精度を Table 3 に示す。

Table 4. Comparison of analytical results of uncomplexed hydrofluoric acid in the pickling solution.

No.	HF (g/l)		HNO <sub>3</sub> (g/l)	Fe (g/l)		Cr (g/l)
	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> titration method	Electroconductive method	Electroconductive method	Atomic Absorption method	Atomic Absorption method	
1	27.2	11.3	36.5	22.7		2.5
2	32.6	13.4	41.1	28.0		3.1
3	35.6	10.3	28.2	41.9		5.0
4	40.3	15.0	42.9	36.6		4.3
5	36.0	15.3	40.1	33.6		3.5
6	32.0	9.8	32.0	33.3		3.3

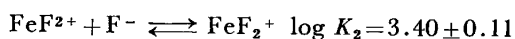
Table 5. Comparison of analytical methods for hydro fluoric acid determination.

No.	HNO <sub>3</sub> (g/l)	Total F (g/l)	Uncomplexed F (g/l)		Combined F				Fe		Fe/combined F	
			H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> titration	Electroconductive method	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> titration		Electroconductive method		g/l	mol/l	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> titration	Electroconductive method
					g/l	mol/l	g/l	mol/l				
1	36.5	45.1	45.7	44.4	0	0	0.7	0.03	0	0	0	0
2	70.6	51.5	47.7	39.6	3.9	0.20	22.0	0.63	10.4	0.19	0.9	0.3
3	83.2	70.9	59.4	41.5	11.5	0.60	29.5	1.55	36.6	0.66	1.1	0.4
4	113.4	64.5	51.0	39.9	13.5	0.71	24.6	1.29	30.0	0.54	0.8	0.4
5	136.9	77.4	60.0	40.7	17.4	0.91	36.7	1.93	38.6	0.69	0.8	0.4
6	189.0	58.0	50.6	39.3	7.4	0.39	18.7	0.98	20.5	0.37	1.0	0.4
											FeF <sub>2</sub> <sup>+</sup>	FeF <sub>2</sub> <sup>+</sup>

## 3.1.4 分析法の比較結果

鉄を含まない硝酸とふつ化水素酸溶液中のふつ化水素酸は、ほう酸滴定法と電導度滴定法の分析値が一致するが、Table 4 に示したように鉄等のイオンが含まれていると異なつた値となる。そこで正しい方法を選択するために、2.2 で述べた合成溶液を用い、上記二つの方法のふつ化水素酸濃度を求め、総ふつ素濃度から差引くことにより、鉄と化合しているふつ素濃度を算出し、鉄とのモル比をとることにより、ふつ化鉄イオンの形を推定した。その結果、Table 5 に示したように、電導度滴定では FeF<sub>2</sub><sup>+</sup> となるのに対し、ほう酸滴定では FeF<sup>2+</sup> が得られた。

酸溶液中のふつ化鉄イオンの形態については、H. W. DODGEN ら<sup>6)</sup> は過塩素酸溶液中での生成定数は FeF<sub>2</sub><sup>+</sup> 189, FeF<sub>2</sub><sup>+</sup> 10.4, FeF<sub>3</sub> 0.58 であると述べており、また、BABKO ら<sup>7)</sup> は 0.1N 硝酸溶液中での生成定数は FeF<sub>2</sub><sup>+</sup>・200, FeF<sub>2</sub><sup>+</sup> 25, FeF<sub>3</sub> 2 であると報告しており、FeF<sub>2</sub><sup>+</sup> の形が大部分を占めているといえる。さらに、T. ERIKSSON ら<sup>1)</sup> は、ふつ素イオン電極を用い、0.1M Fe<sup>3+</sup> と 3M 硝酸溶液に 2.912M のふつ化水素酸を滴加することにより、ふつ化鉄イオンの生成定数を求め、以下の結果を得た。



(25°C)

これから酸洗液に近い硝酸濃度でも FeF<sub>2</sub><sup>+</sup> イオンが多

く存在していることがわかつた。この溶液組成は Table 5 の No. 6 の試料溶液にほぼ相当しており、ほう酸滴定で得られた結果と一致した。T. ERIKSSON ら<sup>1)</sup> は 3M 硝酸の共存下で検討しているが、硝酸濃度を実際の酸洗作業に用いられている 0.6M から 2M まで変えても鉄/化合ふつ素の比はほぼ一定であつた。すなわち、ふつ化鉄イオンの形態は硝酸濃度によって影響を受けない。

以上の結果から、ほう酸滴定法で分析したふつ化水素酸の分析値が正しいことがわかつた。

## 3.2 酸洗液中のふつ化鉄イオンの挙動

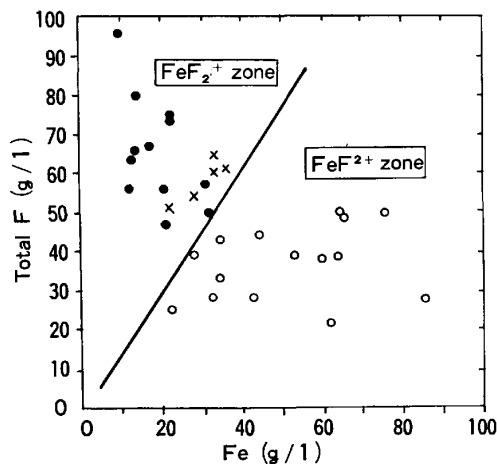
## 3.2.1 酸洗液中のふつ化鉄イオンの形態

前述 2.2(2)の方法によつてふつ化鉄を生成させ、十分熟成後沈澱をろ過したあとの溶液について、ほう酸滴定法を用いてイオンの形態を調べた。その結果を Fig. 4 に示す。縦軸はふつ化水素酸とふつ化鉄イオン中のふつ素イオン濃度の合計を示した。これからふつ化鉄イオンの形態は溶液中のふつ化水素酸濃度には関係なく、総ふつ素イオン濃度と鉄イオン濃度の比で定まることがわかつた。すなわち、総ふつ素 (g/l)/鉄 (g/l) 比が 1.5 以上では FeF<sub>2</sub><sup>+</sup> となり、それ以下では FeF<sup>2+</sup> となる。Table 4 の No. 1~6 の現場より採取した酸洗液についてのふつ化鉄イオンの形態を計算した結果を Table 6 に示す。これを Fig. 3 に×印で示した。Table 4 に示したように、酸洗液中には鉄イオン以外にクロムイオンが鉄量の約 1/10 含まれている。このため、クロムイオンもふつ素イオンと結合している可能性が考えら

Table 6. Type of ferric fluoride ions in the solution of pickling bath.

Sample <sup>1)</sup> solution No.	Total F (g/l)	Free F (g/l)	Combined F		Fe		Fe / combined F	Type of complex ion
			g/l	mol/l	(g/l)	mol/l		
1	51.3	27.2	24.1	1.26 <sup>8</sup>	22.7	0.40 <sup>6</sup>	0.3 <sup>2</sup>	FeF <sub>2</sub> <sup>+</sup>
2	54.2	32.6	21.6	1.13 <sup>7</sup>	28.0	0.50 <sup>1</sup>	0.4 <sup>4</sup>	
3	57.9	35.6	22.3	1.17 <sup>4</sup>	41.9	0.75 <sup>0</sup>	0.6 <sup>4</sup>	
4	61.0	40.3	20.7	1.08 <sup>9</sup>	36.6	0.65 <sup>5</sup>	0.6 <sup>0</sup>	
5	64.4	36.0	28.4	1.49 <sup>5</sup>	33.6	0.60 <sup>1</sup>	0.4 <sup>0</sup>	
6	61.0	32.0	29.0	1.52 <sup>6</sup>	33.3	0.59 <sup>6</sup>	0.4 <sup>0</sup>	

- 1) Sample solutions were the same as those of Table 4.
- 2) Total Fluoride ions were determined with the titration of Thorium nitrate<sup>8)9)</sup>.



- (1) ○ FeF<sub>2</sub><sup>+</sup> } Synthetic solution  
● FeF<sub>2</sub><sup>2+</sup> }  
× FeF<sub>2</sub><sup>+</sup> } Pickling solution
- (2) Synthetic solution (g/l);  
HNO<sub>3</sub>(40~200)+HF(20~60)+Fe(10~85)
- (3) Total F as HF+F of complex ion

Fig. 4. Types of ferric fluoride ion in HNO<sub>3</sub>-HF-Fe mixed solution and pickling solution.

れたが、X線回折の結果沈澱生成物中に CrF<sub>3</sub>が見出されなかつたこと、鉄量にくらべてクロム量が少ないため、CrF<sub>2</sub><sup>+</sup>があるため Table 6 の化合ふつ素量が少なくなつても鉄/結合ふつ素の比は約 10% しか大きくなり、結果は変わらないためクロムの共存は無視した。酸洗浴では、酸洗で消費されたふつ化水素酸を補うために、しだいに総ふつ素イオン濃度が高くなる一方、酸洗能力保持のため鉄イオン濃度を抑制している。このため酸洗浴中では、FeF<sub>2</sub><sup>+</sup> イオンとなつているものと思われる。

3.2.2 ふつ化鉄沈澱生成条件の検討

(1) 沈澱物組成解析結果

酸洗槽より採取した沈澱物を 120°C のオープン中で約 2 h 乾燥後分析した。結果を Table 7 に示す。鉄の一部、クロム、ニッケル等は焼鈍による酸化皮膜(スケール)およびステンレス素地の溶解したものと考えられる。炭素は、酸洗槽の内張りレンガが浸食されたものである。このため、沈澱は黒色を呈しているが、2.2(2)

Table 7. Analytical results of the precipitate in the pickling bath.

Element	C	Mn	Ni	Cr	Fe	F	Cu.Si.V
Content(%)	0.1	0.5	1.4	26	24	16	trace.

Table 8. Analytical result of the precipitate in the pickling solution with X-ray diffraction method.

Sample		FeF <sub>3</sub> ·3H <sub>2</sub> O	
d (Å)	1/10	d (Å)	1/10
5.4953	100	5.50	100
5.0526	5		
4.7854	5		
4.7025	7		
4.0771	5		
3.9056	67	3.91	50
3.4793	84	3.48	40
3.1814	40	3.18	20
2.7703	29	2.77	20
2.5981	13	2.59	4
2.4789	33	2.47	25
2.0856	16	2.08	12
1.9645	13	1.95	8
1.8943	19		
1.8831	42	1.88	30
1.8461	8	1.84	2
1.8258	7		
1.7503	28	1.75	25
1.7092	13		
1.6966	18	1.70	20
1.6666	4	1.66	2
1.5946	3	1.59	2
1.5559	5	1.55	2
1.5359	7	1.53	4
1.5274	6		
1.4506	9		
1.4456	17	1.45	12
1.4290	5		
1.3591	11		
1.3547	15	1.36	12

conditions : Target Mo-K<sub>α</sub> Acc.volt. 40kV  
Current 15mA T.C 2 s

で生成した沈澱は白色~薄紫色である。これらの沈澱物をX線回折でしらべた結果を Table 8 に示す。これから沈澱物の大部分は、FeF<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O であることがわかつた。この他に Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等のスケールが含まれていることを Co-K<sub>α</sub>を用いたX線回折から確かめた。この沈澱物中には、ふつ化クロムの沈澱物は認められなかつた。

(2) ふつ化鉄沈澱の生成挙動

硝酸とふつ化水素酸の混合溶液中に鉄イオンを添加すると徐々に沈澱が生じる。この生成反応は比較的遅いため、本実験では1カ月間 60°C の恒温槽に浸漬し、反応

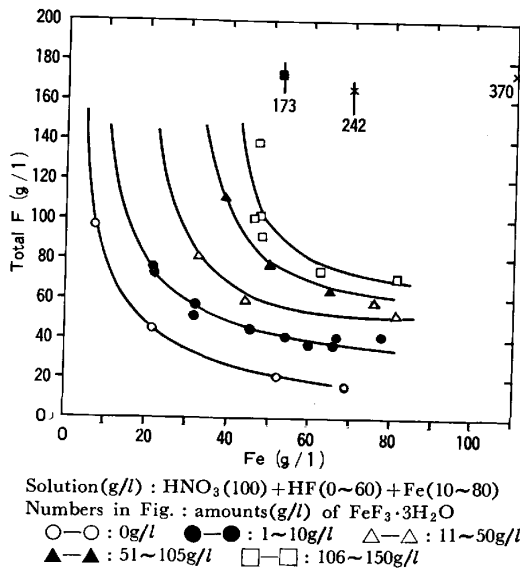


Fig. 5. Relation between concentrations of ferric ions, total fluoric ions and amounts of  $FeF_3 \cdot 3H_2O$ .

Table 9. Effect of the co-existed nitric acid for the precipitation of  $FeF_3 \cdot 3H_2O$ .

Components of the solution (g/l)	HNO <sub>3</sub> (g/l)				
	20	80	100	200	500
HF	99.4	100.1	92.5	91.0	74.8
Fe	47.4	48.5	47.9	43.6	42.3
Amounts of precipitate (g/l)	116.0	125.0	123.6	139.6	139.6

が完全に平衡状態になるようにした。この沈澱は酸洗浴中で生成したものと同一  $FeF_3 \cdot 3H_2O$  であった。沈澱の生成量におよぼす溶液中のふつ素と鉄イオン濃度の影響を検討した結果を Fig. 5 に示す。

これから沈澱量は、ふつ素イオンと鉄イオン濃度が大きくなると急激に増加すること、酸洗液中の鉄イオン濃度を 15 g/l 以下に管理すれば、溶液中のふつ素イオン濃度に関係なく沈澱物は生じないことがわかった。しかも、Table 9 に示したように、沈澱生成量におよぼす硝酸濃度の影響はみられなかった。

#### 4. 考 察

##### 4.1 電導度滴定法によるふつ化水素酸分析値の低値原因

さきに筆者らは、ほう酸滴定法を検討したときに、硝酸-ふつ化水素酸-鉄系の酸洗液中のふつ化水素酸濃度は、採取した酸洗液を水で希釈し pH が大きくなるに従い低値となることを報告した<sup>3)</sup>。

電導度滴定を行うときには、滴定曲線をえがかせるために、採取した酸洗液を 20~40 倍に希釈する。電導度滴定値が低値を示すのは、希釈することによって pH が大きくなり、4.2 の式(2)の反応が溶液内で起こり、遊離のふつ化水素酸が消費されるためと思われる。

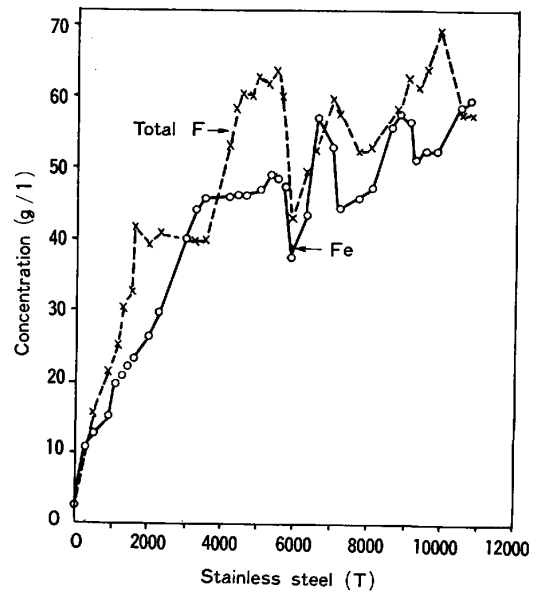
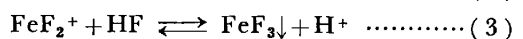
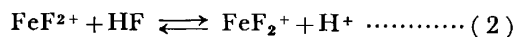
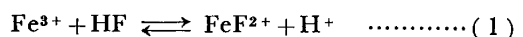


Fig. 6. Variation of Fe and Total F concentration in the pickling solution.

これは試料溶液を希釈するだけで起こる現象であるため、例えば、チモールブルーを指示薬とし、水酸化ナトリウム標準溶液で滴定するアームコ法<sup>2)</sup>も 10 ml 程度の試料溶液を 100~200 ml に希釈するため同様に低めの値となる。このように、ふつ化鉄イオンは不安定な錯イオンである。

##### 4.2 現場酸洗作業におけるふつ化鉄イオンの挙動と酸洗浴管理法

ステンレス鋼を酸洗する場合、硝酸とふつ化水素酸濃度を分析し、酸洗する鋼種に合った酸濃度とするため、酸洗槽より酸洗液を一部排出し、新しい酸を補給する方法がとられている。このときの総ふつ素イオンおよび鉄イオンの経時変化を Fig. 6 に示す。これらのイオン濃度は、はじめは直線的に増大するが、その後ほぼ一定となる。毎日の酸の補給により、もつと濃度が増加してもよいはずであるが、ほぼ一定となっているのは、次の逐次反応によりそれらのイオンの一部が  $FeF_3$  として沈澱するためである。



このとき、酸洗液中のふつ化鉄イオンは、Fig. 3 の×印で示したように  $FeF_2^+$  の形となっており、上記(3)式により容易に  $FeF_3$  となる状態にある。逆に考えると補給したふつ化水素酸の一部は  $FeF_3$  を生成するのに消費されているといえる。しかもこの傾向は、Fig. 5 に示したように、 $FeF_3$  の沈澱生成量が多くなることから、酸洗液中の総ふつ素イオンおよび鉄イオン濃度の高

いほど著しくなると考えられる。

これから、ふつ化水素酸を酸洗に有効に用いるには、ふつ化鉄イオンを  $\text{FeF}_2^+$  の型に保持し、 $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  の沈澱が生成しない範囲（例えば、総ふつ素量 30 g/l 以下、鉄濃度 30 g/l 以下）で酸洗液管理をすべきであると考えられる。

## 5. 結 論

ステンレス鋼の酸洗に用いられている硝酸とふつ化水素酸の混合溶液中に生成するふつ化鉄沈澱の生成防止のため、ほう酸滴定法を用いてふつ化水素酸を分析することにより、酸洗液中のふつ化鉄イオンの挙動についてしらべた。その結果、酸洗液中のふつ化鉄イオンの形態は、総ふつ素 (g/l)/鉄 (g/l) の濃度比できまり、比が 1.5 以上で  $\text{FeF}_2^+$ 、1.5 以下で  $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  となること、連続酸洗の場合の現場酸洗液中では、 $\text{FeF}_2^+$  となつていること、沈澱物の主成分は  $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  で、これにスケ

ールが含まれていること、 $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  の生成量は、酸洗液中の総ふつ素と鉄イオン濃度が大きくなるほど増加するが、鉄 15 g/l 以下であれば生成しないことがわかった。

## 文 献

- 1) T. ERIKSSON and S. E. LUNNER: JISI, 211 (1973), p. 581
- 2) ARMCO 社 (U. S. A.) (私信)
- 3) 高張友夫, 小坂正剛: 分析化学, 25 (1976), p. 192
- 4) 日本工業規格: JIS K0102-1964(日本規格協会)
- 5) Orion Research: Analytical Method Guide (Japanese Edition) (1974)
- 6) H. W. DODGEN and G. K. ROLLEFSON: J. Am. Chem. Soc., 71 (1949), p. 2600
- 7) BABKO and KLEINER: J. Gen. Chem. (U. S. S. R.), 17 (1947), p. 1259
- 8) 鷺見 清, 黒河内宗四郎: 学振 19 委-No. 7765 (昭和 40 年 4 月)
- 9) R. J. ROULEY, J. G. GRIER and R. L. PARSONS: Anal. Chem., 25 (1953), p. 1061