

鉄鋼標準試料委員会ニュース

No. 56

技術解説

ほたる石標準試料 (JSS 883-1) について

1. まえがき

鉄鋼用ほたる石の分析方法 (JIS M8514-1976) は、日本鉄鋼協会共同研究会鉄鋼分析部化学分析分科会第2次ほたる石分析小委員会 (委員長: 岩田英夫) によつて昭和57年に見直し改訂作業が開始され、昭和60年末に改訂原案を作成完了し、現在改正事務手続き中である。改訂分析方法 (案) は、現行 JIS 法に比べて、定量方法原理及び、定量操作共に抜本的に変更されている。

当標準試料委員会においても現行 JIS 法に対する技術的問題点の指摘が多かつたので、このほたる石標準試料 (JSS 883-1) の標準値決定は、改訂分析方法 (案) によることにした。以下にその概略について解説する。なおこのほたる石標準試料の原石は中華人民共和国産のもので日本鋼管 (株) に入荷した原料から日本鋼管によつて採取されたものである。

2. 現行法 (JIS M 8514-1976) と改訂分析方法 (案) の相違点

2.1 CaF_2 と CaCO_3

現行 JIS 法の CaF_2 と CaCO_3 の定量方法原理は、両者の酢酸に対する溶解性の差に基づいている。試料を一定条件で酢酸に溶解し、溶解部分 (CaCO_2) と残渣部分 (CaF_2) に分けて Ca を定量した後、各々の形態に換算する。この原理の欠点は、

- (1) CaF_2 も一部、酢酸に溶解すること (CaF_2 含有率 75~98% で約 1% 溶解する)。
- (2) CaF_2 及び CaCO_3 以外の Ca 化合物 (CaO , CaS , CaSO_4 等) もいづれかに加算されること。
- (3) CaF_2 及び CaCO_3 以外のふつ化物 (MgF_2 , AlF_3 等), 炭酸化物 (MgCO_3 等) は定量されないこと。

である。これに対して改訂分析法 (案) は、全ふつ素 (T. F) と全炭酸 (T. CO_2) を定量した後、各々の形態に換算するものであり、鉄鋼用ほたる石の品位評価上より適切であると考えられる。

2.2 SiO_2

現行 JIS 法は重量法であるが、試料を加熱恒量にする過程で形態変化する成分の影響があり、定量方法原理上の欠点を含んでいる。改訂分析法 (案) は吸光光度法であり、現行 JIS 法のような欠点はない。

3. 定量方法の概要

3.1 CaF_2 定量方法 (蒸留硝酸トリウム滴定法)

試料に過塩素酸を加えて水蒸気蒸留を行い、ふつ素をけいふつ化水素酸として分離する。緩衝溶液で溶液の pH を調節し、メチルチモールブルーを指示薬として硝酸トリウム標準溶液で滴定する。

本法は、ふつ化水素酸用ほたる石分析方法 (JIS K 1468-1978) で使用されており、また ISO/TC175 (化学用、鉄鋼用を含むほたる石分析方法) に鉄鋼用ほたる

分析方法として日本から提案し、規格原案 (DP) に採用されることになっている。

3.2 SiO_2 定量方法 (モリブデン青吸光光度法)

試料を炭酸ナトリウムで融解し、融成物を温水に溶解する。ほう酸を加え、pH を塩酸で調節した後、一定量を分取し、硫酸で pH を調節する。モリブデン酸アンモニウムでけい酸をモリブドけい酸とし、酒石酸と硫酸を共存させてアスコルビン酸でモリブデン青に還元して、その吸光度を測定する。

本法は、ISO/TC175 に鉄鋼用ほたる石分析方法として日本より提案し、DP に採用されることになっている。

3.3 CaCO_3 定量方法 (二酸化炭素-水酸化バリウム吸収中和滴定法)

試料を塩酸で処理し、発生した二酸化炭素を水酸化バリウム溶液に吸収させ、過剰のアルカリを塩酸で中和する。更に、塩酸の一定量を正確に加えて炭酸バリウムを溶解し、過剰の塩酸を水酸化ナトリウム標準溶液で逆滴定する。

本法は ISO/TC175 の原案 (西ドイツ提案) を採用したものである。

4. 分析条件の技術的解説

4.1 CaF_2

(1) 硝酸トリウム滴定法で技術的問題はないが、硝酸トリウムが“核原料・核燃料物質”として国際規制されているため、使用に際しては科学技術庁への届出が必要である。

(2) 蒸留分離・蒸留装置には二種類あり、一重管式のもの、二重管式で外筒管に沸点約 140°C の有機物質を入れ加熱蒸留するものがある。蒸留分離に際しては 135°C~145°C で毎分 4ml の留出速度であれば一定の良好な結果が得られる。温度が余り高くなると過塩素酸が留出してきて緩衝溶液を加えても、その効果が失われる。

(3) 蒸留効率: 蒸留装置は、分析所によって若干の差があるため、蒸留効率に差が生じ定量値に影響を与えるので標準ふつ素溶液を用いて、分析の機会ごとに蒸留効率を求め、結果を補正する必要がある。

4.2 SiO_2

(1) 試料溶液の調製: 呈色時の pH を一定にするため、試料溶液調製に際して塩酸の一定量を正確に加えるが、添加した後、試料溶液中の CO_2 を除去する必要がある。そのため、3分間煮沸しなければならない。

(2) 告色: 二酸化けい素含有率範囲によって試料溶液の分取率が異なるので、分取率に応じて希釈溶液を加えた後、硫酸の一定量を正確に加えて pH を 1.1 に調節する。

(3) 吸光度の測定: 本法のモリブデン青錯体の最大

表 1

成分	含有率範囲 (%)	室内標準偏差 (%)	室間標準偏差 (%)
CaC ₂	75.24~98.17	0.0035×CaF ₂ (%) + 0.1903	-0.0017×CaF ₂ (%) + 0.9794
SiO ₂	1.45~21.16	0.0038×SiO ₂ (%) + 0.0269	0.0062×SiO ₂ (%) + 0.0398
CaCO ₃	0.09~1.08	0.0092×CaCO ₃ (%) + 0.0107	0.0643×CaCO ₃ (%) + 0.0159

吸収波長は 810 mm 付近にあるが、製鋼用ほたる石の二酸化けい素含有率に適合させるため、直線性、再現性を確認して 650 mm を採用し、吸収セルは 10 mm を使用する。

4.3 CaCO₃

二酸化炭素の発生及び吸収：二酸化炭素の吸収を確実にするためには、ガス出口から液面までの距離が 10 mm 以上の吸収びんを 2 本連結する必要がある。この場合、吸収びんの容積が 125 ml のものを使用すれば、ガス出口から液面までの距離は約 13 mm となる。二酸化炭素を追い出すための窒素ガス流量は、40~50 ml/min が適当である。

5. 分析精度

改訂案の分析精度は、ほたる石分析小委員会の共同実験結果によれば、表 1 のようである。

表 2

成分	改訂法				現行法
	標準値 (%)	平均値 (%)	σ_w	σ_x	平均値 (%)
CaF ₂	75.24	75.243	0.576	0.247	75.14
SiO ₂	20.16	20.156	0.127	0.165	20.28
CaCO ₃	0.29	0.293	0.0088	0.0281	0.71

なお、このほたる石標準試料 (JSS 883-1) の分析値解析結果一覧表を表 2 に示し、参考までに現行 JIS で定量した結果も併記した。

最近入庫試料

(1) 化学用

- 201-10 C専用鋼 (0.050 %) ¥ 7,000 (150 g)
- 233-1 P " (0.0069%) " " 新製品
- 244-4 S " (0.0015%) " " "
- 280-1 Si " (0.023 %) " " 新製品

- 050-4 40炭素鋼 ¥ 8,500 (150 g)
- 653-9 SUS 309 S ¥ 10,500 (150 g)
- 701-4 フェロマンガ ン ¥ 7,500 (150 g)
- 883-1 ほたる石 (中国産) ¥ 6,000 (70 g) 新製品

(2) 機器用

- 低合金鋼シリーズ 6種1組 ¥ 65,000
- 高速度鋼シリーズ " " "
- 微量元素シリーズ C " " 新製品

原稿用紙、合本ファイル有償頒布について

1. 原稿用紙 (鉄と鋼用本文用紙 50 枚・図面用紙 8 枚綴) 1冊 500 円 (〒350 円), 2, 3冊 (〒700 円)
2. 図面用紙 (鉄と鋼用 50 枚綴) 1冊 500 円 (〒350 円), 2, 3冊 (〒700 円)
3. 講演前刷用原稿用紙 鉄と鋼用 (1枚 30 円), Transactions ISIJ 用 (1枚 30 円)

郵送頒布の場合は下記のとおり枚数を限定させていただきます。なお 50 枚以上の場合は係までお問合せ下さい。

	10 枚	20 枚	30 枚	40 枚	50 枚	備 考
鉄 と 鋼 用	540 円	950 円	1250 円	1550 円	2200 円	} 料金は送料込み
Transactions 用	540 円	840 円	1250 円	1550 円	1850 円	

4. 「鉄と鋼」用合本ファイル 1冊 会員 330 円 非会員 360 円 (送料別)
5. 申込方法 ①原稿用紙の種類, ②枚数, ③送付先明記のうえ, ④料金 (1000 円以内は切手でも可) を添えお申し込み下さい。
6. 申込先 100 東京都千代田区大手町 1-9-4 経団連会館 3 階 日本鉄鋼協会庶務課