Table 4 Experiment of Electrolysis & the Result of its Analysis.

Kind of Salt	Electric Current of Electrolysis (A/Dm ²)	Voltage of Electrolysis (V)	Condition of Electrolysis	Result of its Analysis (Cl)
NaCl	0.50	4.6	900°-5min	none
"	1.00	3.8	"	"
"	1.66	4.9	"	"
"	2.00	4.0	"	"
"	4.10	4.1	"	"
"	5.00	4.2	"	"
"	10.00	3.6	"	"
"	16.00	4.3	"	"
KCl	0.83	5.8	900°-5min	none
"	2.50	5.4	"	"
"	4.10	5.7	"	"
"	8.30	5.0	"	"
"	12.50	5.1	"	"
"	16.60	4.7	"	"
BaCl ₂	0.50	4.6	1000°-5min	none
"	1.00	4.4	"	"
"	2.00	4.0	"	"
"	5.00	4.4	"	"

表より明らかなように試料の分析結果は電解電流が極めて少くあつても試料にはClが認められず、又分光分析によつてBa及びNa等を検討せる結果これ等の何れもが存在しないことを確めた。

新しく浸漬加熱鋼材に対する鹽浴の侵入を完全に防止することが證明された。

VII. 結 論

(i) 高温鹽浴に鋼材を浸漬すれば鹽浴は微量ながら鋼材に侵入するものである。

(ii) それは鋼材組織の粒界に主として侵入すること知つた。

(iii) その侵入速度を測定し擴散恒数を求めた。

(iv) この恒数は温度によつて變化し、鹽浴の種類によつては殆んど變化しない。

(v) 予め滲炭促進性鹽類を鹽浴として肌體鋼に侵入せしめ木炭中に埋めて滲炭させた結果は、それが觸媒的に働らき滲炭を促進することを確認した。

(vi) 浴の侵入防止は微量の直流を通じ電解を行ふことによつて、その目的を達することが出來た。

鋼滓特にクロム鋼滓中の SiO_2 の定量について

細 田 薫* 桐 山 静 男* 岸 俊 也*

Kaoru Hosoda, Shizuo Kiriya and Toshiya Kishi : On the Determination of Silica in Slag, Especially Chrome Slag. At present, the determination of SiO_2 in slag must depend upon the method of evaporation to dryness with HCl, but in the case of slag which contains too much Cr, it takes a long time to filter, and it is difficult to obtain the total SiO_2 by once or twice dehydration. But by evaporating after the addition of NH_4Cl , the time of filtration could be reduced to 1/10, and the total SiO_2 could be obtained only by twice dehydration and thus the method of determination of Silica was simplified and made accurately. The mechanism of the addition of NH_4Cl was discussed theoretically.

(Received December 20, 1948)

I. 緒 言

廢鋼中の脱クロム反應に関する研究を行う爲にクロムを

多量に含む鋼滓の分析を行つた*。この際クロム鋼滓は他の普通鋼滓と異なり後者では余り問題にならぬ SiO_2 の定量に於て SiO_2 沈澱の濾過に非常に長時間を要し又1, 2回の蒸

*新扶桑金屬工業株式會社製鋼所

發乾涸(脱水)のみにては全 SiO_2 を回収することが不可能なる故どうしても数回の蒸發乾涸を繰返さねばならず、従つて全般として分析に非常な長時間を要し、又分析操作も煩雑となり最も非能率的なものとなる。(但し H_2SO_4 酸性で處理するCr合金中の SiO_2 の定量には斯る困難は生じない)依つて著者等は鋼滓分析に於けるこれ等の難點を除去し、分析操作を能率化し且つ精度を向上さす爲に種々なる實驗を行つたので以下にその結果を報告する。

II. 検 討 實 驗

[A] 單獨 SiO_2 定量に関する種々なる定量操作條件についての實驗

クロム鋼滓中の SiO_2 の定量は他の普通鋼滓試料に比し長時間を要すること及び SiO_2 の回収が不良なること等の難點を有している。そこで著者等は先づその原因となる諸條件を探究する爲に從來法即ち試料を熔融合劑と共に熔融後 HCl にて溶解、蒸發乾涸後 Si を不溶性 SiO_2 となしたる後濾過、灼熱、 HF 處理を行い SiO_2 を定量する方法について、分析操作の諸條件を検討したところ、單獨 SiO_2 に関する限り從來法による分析操作は適當且つ合理的なものであり今更何等改良すべき點のないことが判つた。故に前述の如きクロム鋼滓の SiO_2 定量にあらわれる難點の原因は分析操作條件にあるのではなく他の點即ちクロムの存在により SiO_2 脱水反應の舉動に著しい變化を起したものと明らかに推察される。

(B) 鋼滓中の SiO_2 定量に於ける妨害元素の影響

(A)に於ける實驗結果より鋼滓中の成分元素の中で SiO_2 の回収及び SiO_2 沈澱の濾過時間に最も影響を及ぼす成分元素を探究する爲に SiO_2 (カールバウム製最純)の一定量と鋼滓を形成せる種々なる成分元素化合物とを種々なる割合に混合せる合成試料について上記諸點への影響を實驗した。これをFig. 1~4に示す。

Fig. 1 The Effect of Cr_2O_3 to the Determination of SiO_2 (SiO_2 50 mg).
を揮發せしめた後の殘渣量(この場合 SiO_2 , Cr_2O_3 のみの合成試料なる故弗化 HF 處理後の殘渣は SiO_2 に吸着された Cr_2O_3 量と見て差支えない)も増している。これ等の事柄より鋼滓に多量の Cr_2O_3 を含有する時は(SiO_2 1 : Cr_2O_3 1<)明らかにこれが SiO_2 の回収及び濾過時間に對して悪影響が現れ初めることが解る。

* 一般に鋼滓中の SiO_2 の分析に於ては普通の鐵鋼の分析の如く H_2SO_4 乾涸によるときは後續鋼滓系統分析處理に交障を來す爲 HCl 乾涸が使用される。

Fig. 2 The Effect of Cr_2O_3 to the Residue that was Treated HF on the Determination of SiO_2 (SiO_2 50mg).

Fig. 3 The Effect of Co existence of Cr, Fe on the Determination of SiO_2 (Unified Standard; SiO_2 50mg, Cr_2O_3 50mg)

[A] Time of Filtration and Amount of SiO_2 Recoverd.

[B] Analytical Result of Residue.

Fig. 4 The Effect of Co existence of Cr, Fe, on the Determination of SiO_2 (Unified Standard; SiO_2 50 mg, FeO 50mg)

[A] Time of Filtration & Amount of SiO_2 Recoverd.

[B] Analytical Result of Residue.

(2) FeO の影響 Fig. 2に示す如く FeO の増加による影響は一般に大なるものが認められずCrの吸着と異なり SiO_2 沈澱への吸着量は Fe の増加に拘らず略々一定値を示し SiO_2 沈澱への Fe の吸着には略々一定の飽和點のある。

ことが想像された。

(3) Cr 及び Fe の共存せる場合の影響 先づSiO₂, Cr₂O₃の量を一定にしFeOの配合量を變化せしめた場合Fig. 3 (A)に示す如くFeOの配合量の増加に拘らず濾過時間及びSiO₂の回収量は略々一定であり大差を示さず又Fig. 3 (B)に見る如くSiO₂沈殿へのFe, Crの吸着はFeOの配合量増加と共にCrのSiO₂沈殿への吸着は減じているがFeの吸着量はFeOの配合量の増加に拘らず略々一定値を示している。この事から(2)實驗同様にSiO₂沈殿へのFeへの吸着には略々一定の飽和點を有していることが明らかに云える。尚興味あることは合成試料中に配合されたFeO/FeO+Cr₂O₃の配合比とFeO吸着量/全吸着量の吸着比をとると非常によく似た比率を示している。この事からしてSiO₂沈殿へのFe, Crの吸着現象はSiO₂沈殿時の溶液中に存在するFe, Crの存在濃度に略々比例するということが出来る。次にSiO₂, FeOの量を一定にしCr₂O₃のみ配合比を變えた場合はFig. 4 (A)に示す如くCr₂O₃の配合量の増加と共に濾過時間は長くなり、SiO₂の回収も不良となる。尚Fig. 4 (B)に示す如くSiO₂沈殿へFe, Crの吸着はFeの吸着は略々一定であるがCrの吸着量はCr₂O₃の配合量増加に比し急激に増している。従つてこの場合の吸着は略々一定のFeの吸着量の上にCr₂O₃の増加と共にCrの吸着量が順次加算され全吸着量が増加して來ると云ふことが出来る。尚この際も前實驗同様に合成試料中のCr₂O₃/FeO+Cr₂O₃配合比とSiO₂沈殿へのCr₂O₃吸着量/全吸着量の吸着比をとると略々似た比率を示し前述同様にSiO₂沈殿へFe, Crの吸着現象はその時の溶液中に存在するFe, Crの存在濃度に略々比例することが再確認される。

(4) CaO, MgO 及び Al₂O₃ の影響 CaO, MgOについては何れも大なる影響は認められなかつた。Al₂O₃はその含有量が多くなると(SiO₂ 50mgに對してAl₂O₃ 300mg以上)幾分SiO₂回収特に濾過時間が少し長くなる傾向は窺れたが實際試料中にはこのように多量にAl₂O₃を含むことはないからAl₂O₃の影響は大なるものとは考えられない。

以上の實驗結果よりSiO₂定量に最も影響を及ぼすものはCrであり、これが多量に存在する時はその濾過が著しく長くなりSiO₂回収も非常に悪くなることが判つた。尚SiO₂沈殿へのFe, Crの吸着現象はその溶液中に存在するFe, Crの濃度に略々比例し、且つFeのSiO₂沈殿への吸着には略々一定の飽和點があり、CrのそれはFeより遙かに大であることが判つた。

Ⅲ. 従來法及びNH₄Cl添加によるクロム

鋼滓中のSiO₂の定量

先に述べた如く従來法によるクロム鋼滓中のSiO₂の定量は沈殿濾過に長時間を要し又SiO₂の回収も悪く全般に操作が煩雜となる。従つて原因除去に關する實驗結果よりその原因はCrを多量含有する際にCrがSiO₂沈殿に吸着されることにあるとの結論を得た。そこで著者等は種々實驗を重ねた結果(表1)及び表2(2)中のSiO₂の定量に

NH₄Cl添加すること及びFeとNH₄Clの親和力の異なること(3)等よりしてクロム鋼滓中のSiO₂定量にもこのNH₄Cl添加に應用したところこの難點を除去し非常に良結果を得たので次にこれ等の結果を報告する。

(1) NH₄Cl添加法 NH₄Clは試料熔融後内容物を温湯にて抽出しHClにて溶解後温湯上にて蒸發乾涸し溶液がシロップ状になった時初めて添加しスランパーにて良く攪拌混合して再び蒸發乾涸し以下普通の方法に従つて操作をする。NH₄Clの最適添加量についての實驗結果をFig. 5に示す。即ちNH₄Cl 2gの添加が最も濾過時間も早く且つ

Fig. 5 Effect of NH₄Cl on the Determination of SiO₂.

SiO₂の回収も良好である。以下實驗に於ては何れもNH₄Cl 2gを添加することにした。

(2) 各種合成試料にNH₄Clを添加した場合のSiO₂の定量 SiO₂の定量に最も悪影響を及ぼしたCr₂O₃, FeOの共存せる合成試料に上記方法にてNH₄Cl 2gを添加し實驗(B)に於けると同一條件にてSiO₂を定量しNH₄Cl添加の結果に及ぼす影響を調べた。

Fig. 6 (A)に示す如くNH₄Cl添加により従來法に比し

Fig. 6 Effect of Adding NH₄Cl (SiO₂ 50mg FeO 50mg).

[A] Time of Filtration & Amount of SiO₂ Recovered.

[B] Analytical Result of Residue.

濾過時間も1/10~1/20に短縮されSiO₂の回収率(1回脱水後)も従來法の70~72%に對して一舉に93~98%に上昇し且つSiO₂沈殿への吸着量も著しく少くなつてゐる。

(1) Lundell, Hoffman, Bright Chemical Analysis of Iron and Steel.

(2) 工業化學雜誌, (1925), P. 303.

(3) I. M. Kolthoff, E. B. Sandell, Text book of Inorganic Analysis.

即ち Fig. 6 (B) に示す如く従来法では略々一定の Fe の吸着量の上に Cr_2O_3 の配合量の増加と共に Cr の吸着量も比例して増加してきたのにも拘らず NH_4Cl を添加した場合は Cr_2O_3 配合量の増加に関係なく一定かつ少ない吸着量を示している。これによつて NH_4Cl を添加した場合の吸着現象においては Cr_2O_3 の増加による SiO_2 沈殿への吸着の影響は認められないことが明らかとなつた。この理を考察すれば即ち NH_4Cl 添加により過剰に存在する Cr, Fe と NH_4Cl との間に錯鹽⁽⁴⁾を生成し遊離の Cr イオン, Fe イオンの濃度が減ずる爲に SiO_2 沈殿への Cr, Fe の吸着が少くなり、濾過時間及び SiO_2 回収へも好結果をもたらすものと考えられる。尙 SiO_2 沈殿への吸着の機構についてはまだ多くの factor が入るものと考えられるが以上の實驗のみこうしては一應斯様に考へて差支えないものと思はれる。猶 Treadwell, Hall⁽⁴⁾によれば Cr^{+++} は SO_4^{--} と錯鹽を作る。従つて普通の H_2SO_4 をもつて処理する Cr 合金中の SiO_2 の定量が斯る NH_4Cl 等を加うることなしに何等の支障なしに行はれることもこの著者等の理論より充分に説明出来るし、かつ歴史的に見て何故 HCl が使はれなかつたかも同様に理解される。

(3) 實際クロム鋼滓の NH_4Cl 添加法による SiO_2 の定量 實際のクロム鋼滓 2 種につき SiO_2 を従来法と NH_4Cl

Fig. 7 Compared the Difference of the Results gained from the Determination of SiO_2 Using Two Kinds of Cr-Slag by Both Ordinary Method and the New Method of Adding NH_4Cl .

(4) Treadwell, Hall, Analytical Chemistry, Vol 1. Cr は HCN , H_2SO_4 , OH を含む有機化合物, NH_4 アミン等と非常に強く錯鹽を作る傾向がある。

添加法とで定量し、兩法による差異を比較した。その結果は Fig. 7 に示す如く NH_4Cl 添加による方法は濾過時間において従来法の約 1/10 に短縮され SiO_2 の回収においては僅か 2 回の蒸發乾涸にて殆んど完全に全 SiO_2 を回収することが出来たのに反し、従来法にては何れも 3 回の蒸發乾涸にても尙 SiO_2 の回収が不完全である。従つて以上合成試料並びにクロム鋼滓に対する實驗結果より蒸發乾涸前シロップ状溶液に NH_4Cl 2g を添加することにより分析時間を短縮し得て且つ SiO_2 の回収率よく非常に分析操作を能率化し得ることが解つた。

IV. 結 論

普通鋼滓及びクロム鋼滓中の SiO_2 定量に於ける乾涸は HCl 酸性の下に行はれるが、この際に起る種々な現象について實驗の結果次のことがわかつた。

(1) 鋼滓中の SiO_2 定量に於て SiO_2 沈殿の濾過時間を長くし SiO_2 の回収を不良ならしめる様な影響の最も大なる元素は Cr でありその他の元素は (Fe, Al, CaO, MgO) 殆んど影響しない。

(2) その影響は鋼滓中クロム存在量が SiO_2 に對し 1:1 以上の際に現れる。

(3) SiO_2 沈殿への Fe の吸着には一定の飽和限度があり、それは小さいものであるが Cr の吸着の飽和限度は Fe のそれに比し遙かに大きい。

(4) 鋼滓中 Cr_2O_3 , FeO の共存する場合 SiO_2 沈殿への Fe, Cr の吸着比は溶液中に存在する兩元素の濃度に略々比例する。

(5) Cr を多量に含むクロム鋼滓中の SiO_2 の定量は濾過に長時間を要し、2 回の脱水にては完全なる SiO_2 の回収は困難であるが、これに NH_4Cl 2g を添加することにより濾過時間を従来法の約 1/10 に短縮し、 SiO_2 の回収も 2 回の脱水にて完全なることを確め、クロム鋼滓中の SiO_2 分析法を確立し、従来厄介視されていたクロム鋼滓中の SiO_2 定量を非常に能率的になし得ると共にその精度を向上することが出来た。

(6) H_2SO_4 酸性の下に行ふ、Cr 合金中の Si 定量には上記の如き困難は起らない。その理由並びに HCl が何故使用されなかつたかの理由をも推定出来た。

本研究を遂行するに當り多大の指導を賜りたる研究部長永島博士、同部長代理三井博士及び試験課長宮内氏に感謝の意を表す次第である。