臭素並びに沃素メタノール溶解に対する 各種複合酸化物の挙動の比較*

大 倉 与 三 郎**

Yosaburo Okura: Comparison of the Behaviors of Some Complex Compounds of Oxides in Methanolic Bromine and Iodine Solutions (Separation and Determination of Oxide Inclusions in Plain Carbon Steel with Methanolic Bromine Solution, 4th Report). The behaviors of individual inclusion components bromine and iodine solutions were again studied in comparison. The iron phosphide Fe_2P in ferro-phosphorus is similarly refractory in both solutions, and may similarly interfere the FeO determination in residues, while iron carbide can be entirely dissolved and cause no interference. Then as tests for complex inclusions, some silicates, O.H. slag, and sintered ore were tested in comparison. Tephroit, one of the silicate ores, and the O.H. slag gave exceptionally low values in methanolic bromine at 60°C .

(Received October 16, 1959)

I. 緒 言

前報⁽¹⁾に引続き普通鋼中に存在すると考えられる介在物のうち、単一組成の燐化鉄ならびに炭化鉄、および複合化

合物と考えられる珪酸塩等につき、臭素メタノール (Br-MeOH と略記する) ならびに沃素メタノール (I-MeOH と略記す) 法で比較処理した。複合化合物としては珪酸塩の他に各種のアルミネートの存在することは確実であるが、合成が困難であり、また適当な鉱物が入手出来なかつたのでこのものについての検討は省略することにした。

** 富士製鉄株式会社釜石製鉄所研究所

* 臭素メタノール溶解による普通鋼中非金属介在物の分離定量 (第4報)

(1) 大倉：本誌，24(1960)，289.

II. 燐 化 鉄

燐の鋼中での含有量は極めて低いが、それでも酸素含有量よりは高く、また拡散速度が小さいので偏析しやすく、燐化鉄その他になつて介在物を作ると考えられる。燐化鉄はかなり難溶で、I-MeOH (常温, 60° とも) では勿論、塩素法でも分解しないとされている⁽²⁾⁽³⁾。その場合の試料は Fe_3P であるといわれたが、著者の用いたフェロフォスホルは X 線的に Fe_2P のみから成つていた。これを用いて検討する。

試料フェロフォスホル (150 mesh 前後) 0.100g づつを処理し、残渣のみならず濾液からも鉄および燐を定量してバランスをもとめた。残渣中燐の定量は灰化し、炭酸ナトリウム溶融し硝酸で抽解酸化し、1.5 N 程度に水でうすめ、モリブデン酸アンモニウムで発色し、醋酸エチルとエチルアルコールで抽出後、380 m μ で吸光比色する。濾液中燐

ルツボ中で高周波電気炉で 1750° で真空熔融し、この温度に 20 min 保持して酸素その他のガス成分を完全に抽出してから、炉中急冷によつて炭素飽和鉄を作成してもらい、このものを黒鉛を除いてから上下および外周をそれぞれ 7~10 mm づつ削り捨て、残つた約 12g を 4 等分して溶解処理に供した。結果は Table 2 の通りで、残渣中の 0.05~0.07% Fe がすべて炭化物だつたとしても Fe_3C としての炭素は 0.003~0.007% C 程度である。この試料の顕微鏡組織は見られなかつたが、この程度の炭化鉄ならこの試料中の全炭化鉄に比べて無視し得る程度にまで溶けたものと考えられ、したがつて鉄の炭化物は Br-および I-MeOH のいずれの方法によつても溶解するものと考えられる。

またこの残渣中の多量の鉄 (FeO として 0.1% 前後) は、酸素も窒素も完全に抽出してあるのであるから、酸化物で

Table 1 Solubility of ferro-phosphorus with Br-and I-MeOH solutions (<120mesh, taken 0.1g each).

Composition of ferro-phosphorus	Condition	Residue			Filtrate			Total		Solubility (%)	
		(a) Fe (%)	(b) P (%)	Fe_xP	Fe (%)	P (%)	Fe/P	(a') Fe (%)	(b') P (%)	$a'-a/a'$	$b'-b/b'$
0.14% C 0.13% Si 0.30% Mn 0.11% S 23.5% P 73.5% Fe ($\text{Fe}_{1.73}\text{P}$)	Br-MeOH, <25°, 1°	57.2	18.5	$\text{Fe}_{1.71}\text{P}$	19.2	3.2	6.0	76.2	21.7	25.0	14.7
	〃, 60°, 1°	24.0	9.9	$\text{Fe}_{1.74}\text{P}$	51.4	10.1	5.1	75.4	20.0	68.2	50.0
	I-MeOH, <25°, 2°	74.2	24.2	$\text{Fe}_{1.71}\text{P}$	0.19	0.034	5.6	74.4	24.2	0.3	0.14
	〃, 60°, 1.5°	75.0	23.8	$\text{Fe}_{1.35}\text{P}$	0.19	0.028	6.7	75.2	24.0	0.3	0.12

Table 2 Behavior of electrolytic iron in Br -and I-MeOH solutions after remelted and extracted in vacuo in a graphite crucible at 1750° for 20 min.

Composition of the sample	Condition	Residue						P (%)
		Si (%)	Al (%)	Mn (%)	Fe (%)	C as Fe_3C , (%) calculated		
7.82% C nil O_2 nil N_2 nil S	Br-MeOH, <25°, 1.5°	0.002	0.0005	nil	—	—	—	nil
	〃, 60°, 1°	0.002	0.0004	nil	0.048	0.0034		nil
	I-MeOH, <25°, 2°	0.002	0.002	nil	0.069	0.0049		nil
	〃, 60°, 2°	0.002	0.002	nil	0.065	0.0046		nil

の定量は硝酸を加えて乾涸後、水で 1.5 N にうすめ以下残渣中の場合に準じて光度定量する。

結果は Table 1 に示すように、原試料中では $\text{Fe}_{1.73}\text{P}$ になつていて燐が過剰である。I-MeOH 処理では事実上不溶で、Br-MeOH だと常温で 25%, 60° で 70% 溶ける。しかもいずれの場合にも残渣中の組成は原試料のそれと同じで $\text{Fe}_{1.7}\text{P}$ 前後である。結局ここで用いた試料 Fe_2P では酸化介在物定量に対する妨害は Br-MeOH 処理の方が少い。

III. 炭 化 鉄

一般に炭化鉄は I-MeOH で溶解するものとされているが、それでもこの炭化物が分解して生じた遊離黒鉛が増すとマトリックスの溶解を妨害してとくに FeO に高値を与え易いので、I-MeOH を始め塩素法でも電解法でも鉄は勿論鋼でも 0.5% C 以上の試料には非金属介在物定量は適用出来ないものとされている。それで Br-MeOH ではどうかと考へて次の実験を行った。

すなわち当研究所製鋼研究室に依頼して、電解鉄を黒鉛

も窒化物でもないものであつて、不溶解の炭化物であるにせよ、マトリックスであるにせよ、夥しい遊離黒鉛による吸着その他機械的な妨害の結果であると考えられ、この点についてもまた Table 2 でみられるように Br-または I-MeOH による区別は見られない。なお続報で述べるように、銻鉄試料程度 (4% C) でも、全般に残渣中の鉄、アルミニウム、珪素などいずれも高値を生じていることが見られる。

IV. 珪 酸 塩

試料はいずれも天然の鉱物から hand picking により抽出し、メノー乳鉢で 200 mesh 以下に微粉碎し、温稀塩酸で数回、次いで塩素イオンを認められなくなるまで水で洗つてから真空デシケーター中に保存乾燥したものである。またこれら試料の組成分析値 (Table 3) のうち combined および fused SiO_2 , および MnO などの値は当研究室で行つた方法⁽⁴⁾によつて得たものである。これらを 0.1g づつ秤取して検討した結果は Table 4 に示す通りで、各処理

(2) T.E.Rooney: 8th Rept.Heterog. Steel Ingots, (1939), 141.

(3) E.Taylor-Austin: ibid, 159.

(4) 渡辺: 還元マンガン鉱石中の各種元素の分別定量法の研究, 金属学会誌に投稿中

の結果は必ずしも試料分析値と一致しないが、Br-ならびに I-MeOH 法間では 4 成分のみならず参考までに求めた MgO 値⁽⁵⁾までが互いにより一致を示している。ただテフロ石だけは Br-MeOH 60° 処理でどの成分も例外なく低値になっている。とくにこの試料だけがこのような結果を示す理由は不明であるが、ただ Br-MeOH 60° 処理の場合によつては低値を示す危険はあるようである。

V. 焼結鉱および平炉滓

Table 3 Composition of silicate ores.

Sample	Comkined SiO ₂ (%)	Fused SiO ₂ (%)	ΣMn (%)	MnO (%)	ΣFe (%)	FeO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	MgO (%)	Al ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	CO ₂ (%)
Dunite, (Mg·Fe) ₂ SiO ₂	40.52	tr	0.82			6.94		49.96		tr	
Rhodonite, MnSiO ₃	43.68	0.68		48.20			0.32	2.62	0.21	4.57	0.86
Tephroit, Mn ₂ SiO ₄	24.27	tr	54.85		2.30		3.82	5.01	0.38	1.32	8.30

Table 4 Behavior of silicate ores in Br- and I-MeOH solutions (taken 0.1 g each).

	Dunite					Rhodonite					Tephroit				
	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	MnO (%)	FeO (%)	MgO (%)	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	MnO (%)	FeO (%)	MgO (%)	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	MnO (%)	FeO (%)	MgO (%)
Br-MeOH, <25°, 1 hr	39.6	0.23	tr	5.72	47.5	47.0	0.16	37.6	0.23	3.47	22.4	0.31	51.0	1.58	3.31
60°, 1 hr	38.2	0.30	tr	5.72	46.4	47.0	0.19	36.8	0.30	2.31	13.6	0.27	27.6	0.89	2.23
I-MeOH, <25°, 2 hr	38.1	0.29	tr	6.00	48.8	—	0.22	36.8	0.25	2.10	23.8	0.34	49.2	1.58	3.88
60°, 2 hr	39.2	0.24	tr	6.10	47.6	47.9	0.16	37.2	0.28	2.60	23.7	0.33	48.8	1.58	3.69

Table 5 Composition of sintered ore and open hearth furnace slag.

	C (%)	S (%)	ΣFe (%)	FeO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	Fe of both oxides (%)	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	MnO (%)	CaO (%)	MgO (%)	TiO ₂ (%)	CaF ₂ (%)	P ₂ O ₅ (%)	Cu (%)
O.H.furnace slag (Fuji standard sample)		0.11	23.4	24.8	7.4	24.5	13.45	2.4	6.9	32.0	8.3	2.2	0.12	1.7	
Sintered ore No.1 (Fuji standard sample)	0.20	0.10	59.4	22.7	59.6	59.3	9.10	2.4	0.35	1.3	1.3	1.6		0.2	0.06

Table 6 Behavior of sintered ore and open hearth furnace slag in Br- and I-MeOH solutions (taken 1.00 g each).

Condition	O.H.slrag						Sintered ore No.1					
	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	MnO (%)	FeO (%)	CaO (%)	P ₂ O ₅ (%)	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	MnO (%)	FeO (%)	CaO (%)	P ₂ O ₅ (%)
Br-MeOH, <25°, 1hr	6.0	1.6	7.0	28.8	8.7	0.91	9.3	2.1	—	75.8	0.36	0.08
60°, 1hr	2.7	1.7	5.6	26.0	4.6	0.40	9.1	2.7	0.39	74.5	0.38	0.11
I-MeOH, <25°, 2hr	13.3	2.2	7.4	31.0	25.3	2.8	9.3	2.7	0.30	76.0	0.38	0.11
I-MeOH, 60°, 2hr	13.5	2.3	7.5	31.3	24.8	2.8	9.3	2.6	0.30	74.9	0.40	0.13

いずれも当社の社内標準試料を用い、それぞれ 150mesh 以下に粉砕したもの 1.0 g づつを秤取して行つた。試料の化学分析値を Table 5 に残渣法実施後の結果を Table 6 に示す。この場合両試料とも鉄はすべて酸化物の形として存在していて、FeO も Fe₂O₃ も共に不溶のはずであるから、残渣中の FeO は原試料中 Σ Fe をそのまま FeO と計算したものと一致すべきである。

焼結鉱では両方法とも参考までに求めた CaO⁽⁶⁾、P₂O₅

の値までよく一致した結果を得ているが、平炉滓では Br-MeOH の 60° のみならず常温処理の結果までが I-MeOH に比べて全般にかなり低く、しかも再現性も疑わしい結果になっている。やはり Klinger ら⁽⁷⁾のいうように滓中の酸化物は一般に不安定なのであろう。

VI. 結 言

Fe₂P はかなり難溶で Br- 並びに I-MeOH 両方法とも事実上不溶で (ただし Br-MeOH の 60° では例外的に 70% 程

度溶けるが)、FeO 定量に妨害を及ぼすものと考えられる。炭化鉄は両方法によつて同様によく溶けて無害であると考えられるが、多量に存在すれば溶けた遊離炭素が溶液を吸着するなどの機械的な影響により妨害するようである。

珪酸塩鉱物、平炉滓、焼結鉱などについての比較では、珪酸塩鉱物の一種である tephroit 及び平炉滓が、Br-MeOH 60° で各酸化物成分とも著しく低値を与える。他はいずれも Br- 並びに I-MeOH のいずれの処理によつても、全く同様な結果を得て、Br-MeOH 法は常温処理による限りは I-MeOH 法に劣らぬ分離精度を持つことを示している。

(7) P.Klinger & W.Koch: Stahl u. Eisen, 68 (1948), 321.

(5) 池上, 神森, 実松: 分析化学, 7 (1958), 641; 学振 19 委, No.4958 (1958); 千葉: 学振 19 委, No.5209, (1958)

(6) 千葉: 学振 19 委, No.5210, (1958).