



Photo. 1. PO_4 iron in G. M. A. solution and ferrophosphor indicates yellow.

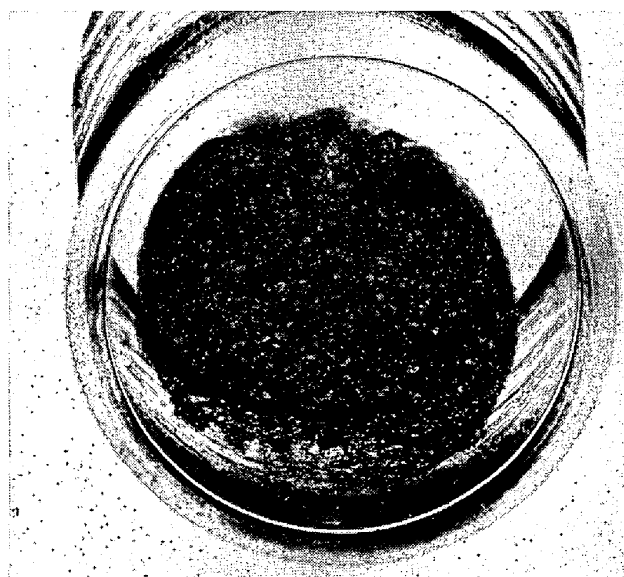


Photo. 2. Ferrophosphor free of PO_4 iron, hardly shows yellow in G. M. A. solution.

チン入りモリブデン酸アンモンの溶液を反応せしめた。 PO_4 を含まない場合は黄色反応が全く示されない。

このゼラチン入りモリブデン酸アンモニウムと PVA を試薬として PO_4 を検出分離する方法は、筆者の考案によるものであつて、高分子化学やリン化合物の本にはまだ記されていない。

黄色の縮合物について、これを分光光度計によつて検討した結果 $(NH_4)_2HPO_4$ の吸収値と全く一致した。よつて溶液中に溶存する PO_4 が PVA の存在により、第二リン酸アンモニウムとして析出されたものと考えられる。

4. 結 言

筆者はこれまで、海底砂鉄中に含まれる PO_4 の研究、転炉鋼中に含まれるリン化合物の X 線的研究など PO_4 について一連の研究を行ない 7 回にわたり本報に報告した。

これら PO_4 に関する研究中、リンモリブデン酸アンモニウムをゼラチンにて捕捉する方法を考案し、さらに塩化第一鉄の還元性の溶液中に溶存する正リン酸を PVA によつて吸着縮合せしめることを考案した。

PVA をリンモリブデン酸アンモニウムの両者がかくも都合良く常温の溶液中において吸着縮合することはいまだかつて、高分子化学の本にも、リン化合物の本にも全く記されていない。この興味ある現象は、溶液中に含まれる正リン酸と亜リン酸の分離定量をはじめ今後 PO_4 の研究に対して十分利用価値があるものと考えられることができる。

報文内に JIS 法に準じてと記しているが、これは日本規格協会発行 JIS 番号 G 1214-1958 (1961 確認) 2.2 操作 6 行…100cc(参考) とする。これにモリブデン…以下の操作を用いた。

ゼラチン法について、坂田、八木、鉄と鋼、51(1965) p. 1792 に用いたゼラチン法は、ゼラチンを水に溶解しこれを硝酸酸性モリブデン酸アンモニウム溶液に加えて調整したものを使用したが、本報においては溶液中のリン分の酸化を防止するため、ゼラチン溶液を塩酸酸性モリブデン酸アンモニウムの溶存せしめてこれを使用したことを付記する。

文 献

- 1) 坂田、八木: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 1792
- 2) JIS G 1214
- 3) VAN, WAZER: Phosphorus, Compounds
- 4) 大橋茂編: 無機化学全書, IV-6, リン

ヨウ素メタノール法, 臭素エステル法および温硝酸法による酸化物系介在物定量法*

(鋼中非金属介在物定量法に関する研究-I)

神戸製鋼所, 中央研究所

成田貴一・宮本 醇・本田末治

Comparative Study on Determination of Oxide Inclusion in Steel by Iodine-Alcohol Bromine-Ester and Inorganic Acid Procedure (Study on chemical analysis of nonmetallic-inclusion in iron and steel-I)

Kiichi NARITA, Atushi MIYAMOTO and Sueji HONDA

1. 緒 言

鋼中非金属介在物(以下介在物と記載する)の抽出ならびに定量法については、これまでに数多くの研究が行なわれているにもかかわらずまだ標準化されていない現状にある。これは鋼中における介在物の結晶構造ならびに分析化学的性質の複雑さによるものである。もちろんこれまでもいろいろな介在物分析法に関する研究が発表されているが、いずれも種々の抽出法ならびに定量法のなかから適当と考えられる方法を暫定的に選択して組

* 第73回講演大会にて発表 講演番号 255 昭和42年5月18日受付

Table 1. Chemical composition of specimens (%).

Specimen No.	Kind of steel	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Ar	O	N
S-1	RS-12	0.03	0.02	0.32	0.009	0.015	0.03	0.04	0.007	0.0268	0.0014
S-2	SS-41	0.18	0.08	0.44	0.028	0.028	0.02	0.03	—	0.0134	0.0041
S-3	S 10C	0.10	0.25	0.32	0.030	0.031	0.03	0.03	—	0.0037	0.0036
S-4	SF-60	0.41	0.26	0.67	0.014	0.008	0.07	0.18	0.018	0.0044	0.0072

合せたものであり、ときとして分析値に対する分析化学的意義はもちろんのこと、冶金学的意義の明確さを欠く場合もある。ところがここ数年来、結晶構造解析ならびに微量分析技術が非常に進歩し、介在物の結晶構造ならびに分析化学的性質が逐次あきらかにされるようになってきた。このようなすう勢下に製鋼における化学冶金学的な研究の1手段、また技術ならびに品質管理面における鋼の品位決定の1手段として介在物定量法の重要性が再認識されるようになってきた。そこで鉄鋼中の介在物定量法に関する研究の一環として、本報ではヨウ素・メタノール法、臭素・エステル法および温硝酸法について、2, 3の基本的な検討をおこなった結果をかんたんに述べる。

2. 実験方法

2.1 実験試料

実験に使用した試料は塩基性電弧炉および酸素上吹転炉で溶製した実用炭素鋼であり、その一般化学成分組成を示すと Table 1 のとおりである。

試料は、圧延過程におけるブルームまたはピレットより、もとの鋼塊の Middle 部に相当する位置より採取し、25 mm φ に鍛伸し、焼ならしたのち黒皮を切削して表面の酸化層を除いた。

2.2 実験方法

前記のようにして調製した試料について介在物の光学顕微鏡による観察および腐食試験、X線回折、電子線回折 E.P.M.A. による定性および定量分析を行ない、介在物の形態、分布ならびに析出状態を調べたのち、ヨウ素メタノール法、臭素エステル法ならびに温硝酸法による酸化物系介在物の定量法について検討をおこなった。

3. 実験結果および考察

3.1 光学顕微鏡による観察

光学顕微鏡による観察結果によれば、介在物の形態、分布ならびに析出状態は、製鋼および造塊条件によつて明確にことなっており、リムド鋼中 (RS-12) の介在物はそのほとんどが (Mn, Fe)O および (Mn, Fe)S であり、そのほかに比較的微細な Al_2O_3 および Cr_2O_3 が認められる。セミ・キルド鋼 (SS-41) ではそのほとんどが SiO_2 およびケイ酸塩であり、Si キルド鋼 (S10C) では SiO_2 およびマンガン・ケイ酸塩、また Al キルド鋼 (SF-60) では Al_2O_3 およびアルミノ・ケイ酸塩が主成分である。

3.2 E.P.M.A. による半定量分析

光学顕微鏡によつて観察した試料についてさらに E.P.M.A. によつて代表的な介在物の分析をおこなった。その結果によれば、リムド鋼中には $MnO \cdot Al_2O_3$ が多く、硫化物はおもに MnS であり、セミ・キルド鋼では SiO_2 および $Al_2O_3-SiO_2$ 系ケイ酸塩、 $MnO \cdot Al_2O_3$ および

MnO 、キルド鋼には少量の Fe および Cr を固溶した MnO 、 $MnO \cdot Al_2O_3$ および $MnO(Al, Cr)_2O_3$ 、また Al キルド鋼では Al_2O_3 、 $MnO \cdot Al_2O_3$ および (Mn, Fe)S がみとめられた。

3.3 ヨウ化ならびに臭化反応におよぼす試料の形状ならびに分解温度の影響

ヨウ化ならびに臭化反応速度におよぼす試料の形状の影響を調べるため、切粉状 (セン盤またはボール盤による) 円板試料 (23 mm φ × 1.5 mm) および塊状 (3 mm × 7 mm) の3種類の試料を用い、また分解温度の影響を調べるため各試料をそれぞれ常温、ヨウ素・メタノール法では 60° ならびに 68°C、臭素・エステル法では 50° および 60°C の温度で分解した。

これらの実験結果の1例を Table 2 および 3 に示す。

FeO の定量値は試料の形状によつてかなりことなるが他の成分の定量値にはほとんど影響はみとめられない。すなわち切粉状試料を用いた場合、FeO の定量値は一般に円板および塊状試料を用いた場合に比べて高く、これは主として切削時における大気酸化に起因する²⁾ものであると考えられる。

一方試料の分解速度はその形状によつて著しく左右され、塊状試料の場合がもつともおそい。たとえば 68°C のもとにおいては Al キルド鋼では約 7hr、リムド鋼、セミ・キルド鋼および Si キルド鋼では約 2hr30 min を要した。ところが切粉および円板試料では比較的是やく、リムド鋼、セミ・キルド鋼および Si キルド鋼ではいずれも約 1hr であり、切粉試料が円板試料よりもやや早い傾向がある。臭素・エステル法の場合も全く同様であるが、ヨウ素・メタノール法の場合に比べれば一般に分解所要時間は若干短い。

酸化物系介在物の定量値におよぼす分解温度の影響は鋼種によつてことなるが、 SiO_2 、 Al_2O_3 および Cr_2O_3 成分はヨウ素・メタノールおよび臭素・エステル溶液に対して比較的安定であり、これらの成分については反応温度の影響はほとんど認められない。しかしながら FeO および MnO 成分においては反応温度の影響はかなり大きい。

後述のようにヨウ素・メタノール法における分解では硫化物の1部が残留するため MnO および FeO 成分が高値を示し、高温で分解すれば、鋼種 (脱酸条件) によつては MnO の1部も分解すると考えられる。

3.4 硫化物、炭化物および窒化物の影響

試料をヨウ素メタノール溶液で処理した場合、酸化物のほかに硫化物、炭化物、窒化物などが1部残留し、酸化物の定量値に正誤差を与えることになる。したがつてその影響を除くためには (a) 試料の分解時に酸化物以外の化合物を完全に分解して除くか (b) 別に適当な方

Table 2. The effect of shape of sample on the determination of oxide inclusion with iodine-methanol method.

Steel	Shape	Oxide inclusion (%)					Decomposition time
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	Cr ₂ O ₃	
RS-12	Chip	0.0017	0.0084	0.0200	0.0200	0.0083	54'
	Block	0.0019	0.0079	0.0058	0.0208	0.0080	3°05'
	Circular plate	0.0020	0.0076	0.0055	0.0220	0.0083	1°15'
SS-41	Chip	0.0157	0.0017	0.0053	0.0126	0.0005	52'
	Block	0.0160	0.0018	0.0040	0.0120	0.0006	2°49'
	Circular plate	0.0164	0.0015	0.0036	0.0122	0.0007	53'
S 10C	Chip	0.0009	0.0032	0.0014	0.0030	0.0004	40'
	Block	0.0010	0.0036	0.0018	0.0036	0.0005	2°28'
	Circular plate	0.0010	0.0036	0.0021	0.0034	0.0005	39'
SF-60	Chip	0.0008	0.0088	0.0040	trace	0.0064	1°13'
	Block	0.0010	0.0084	0.0034	//	0.0059	6°45'*
	Circular plate	0.0010	0.0086	0.0031	//	0.0068	3°00'

* Dissolved imperfectly

Samples taken about 4.5 g in each experiment, and are decomposed at 68°C, with iodine-methanol solution.

Table 3. The effect of decomposition temperature on the determination of oxide inclusion with iodine-methanol method.

Steel	Decomposition temperature (°C)	Oxide inclusion (%)					Decomposition time
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	Cr ₂ O ₃	
RS-12	30	0.0024	0.0079	0.0104	0.0480	0.0080	2°39'
	60	0.0018	0.0083	0.0066	0.0249	0.0070	1°15'
	68	0.0020	0.0076	0.0055	0.0220	0.0083	1°15'
SS-41	30	0.0160	0.0014	0.0044	0.0466	0.0005	3°05'
	60	0.0159	0.0019	0.0030	0.0128	0.0007	56'
	68	0.0164	0.0015	0.0036	0.0122	0.0007	53'
S 10C	30	0.0010	0.0036	0.0016	0.0415	0.0007	2°05'
	60	0.0010	0.0038	0.0026	0.0158	0.0012	48'
	68	0.0010	0.0036	0.0021	0.0034	0.0005	39'
SF-60	30	—	—	—	—	—	—
	60	0.0009	0.0088	0.0036	0.0016	0.0064	3°25'
	68	0.0010	0.0086	0.0031	trace	0.0068	3°00'

法によつてこれらの化合物を定量し、あとで補正するかあるいは(c)分解に際してあらかじめ試料を溶体化処理し、炭化物、窒化物などを固溶させておくしなければならない。

ヨウ素は比較的酸化力の弱いハロゲンであるが、MnS、FeSなどの硫化物はヨウ素によつて容易に酸化される。そこでまず種々の温度下で試料をヨウ素・メタノール溶液で処理し、残留物中に残る硫化物の定量を行なつた。硫化物型S量は、抽出残渣をH₂S発生メチレン青吸光度で定量し、次式によつて算出した。

$$\text{硫化物型S残留率} = \frac{\text{残渣中の硫化物型S量(mg)}}{\text{採取試料中の全S量(mg)}} \times 100$$

その結果の1例を示すとTable 4のとおりである。この結果によればヨウ素・メタノール法では分解温度

が高いほど硫化物の分解速度がはやく、試料中のS量にもよるが30および60°Cでは硫化物の1部が残留する。しかしながらヨウ素メタノール溶液の沸点(約65°C)で処理すれば、ほとんど完全に分解され残留物中には認められなくなる。リムド鋼をヨウ素メタノール法で処理した残渣を光学顕微鏡および電子顕微鏡で観察した結果によれば、常温で分解した場合には抽出残渣中に多くの針状および棒状の硫化物(α-MnS)が認められるが68°Cで処理した場合には硫化物はほとんど認められず、微細なα-Al₂O₃、SiO₂(α-クリストバライト)などが認められた。

臭素はヨウ素よりも酸化力が強く、臭素・エステル溶液で試料を分解した場合には、常温下でも硫化物はほぼ完全に分解し、残渣中には、ほとんど残らない。

一方炭化物および窒化物の影響はたいいていの場合、試

Table 4. The effect of decomposition method and temperature on the extractability of sulphur as sulphide inclusion.

Steel	ΣS (%)	Extractability of sulphur as sulphide inclusion (%)				
		Iodine-methanol method			Bromine-methyle acetate method	
		30°C	60°C	68°C	35°C	60°C
RS-12	0.015	80.3 81.5	2.15 2.88	trace //	trace //	trace //
SS-41	0.028	33.9 —	7.38 7.31	trace //	trace //	trace //
S 10C	0.031	31.6 35.8	7.90 9.00	trace //	trace //	trace //
SF-60	0.008	— —	trace //	trace //	trace //	trace //

Table 5. Results of chemical analysis of oxide inclusion in various by nitric acid method, bromine-methyl acetate method and iodine-methanol method.

Steel	Decomposition	Oxide inclusion (%)					C. T. O	V. F. O
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	Cr ₂ O ₃		
RS-12	Nitric acid	0.0009	0.0083	0.0007	0.0007	0.0056	0.0066	0.0268
	Iodine-methanol	0.0014	0.0089	0.0048	0.0102	0.0066	0.0104	
	Bromine-methyl acetate	0.0010	0.0076	0.0055	0.0217	0.0080	0.0127	
SS-41	Nitric acid	0.0155	0.0008	0.0004	0.0060	trace	0.0102	0.0134
	Iodine-methanol	0.0159	0.0018	0.0028	0.0102	//	0.0123	
	Bromine-methyl acetate	0.0164	0.0016	0.0036	0.0122	0.0007	0.0132	
S 10C	Nitric acid	0.0008	0.0029	0.0001	trace	trace	0.0018	0.0037
	Iodine-methanol	0.0010	0.0038	0.0028	//	//	0.0029	
	Bromine-methyl acetate	0.0010	0.0036	0.0021	0.0034	0.0005	0.0037	
SF-60	Nitric acid	0.0007	0.0086	0.0002	trace	trace	0.0046	0.0044
	Iodine-methanol	0.0010	0.0082	0.0040	//	0.0022	0.0060	
	Bromine-methyl acetate	0.0010	0.0086	0.0031	//	0.0068	0.0074	

Samples are decomposed at 68°C in iodine-methanol method, and at 60°C in bromine-methyle acetate method.

料をあらかじめ溶体化処理したのち分解すればよいわけであるが、酸化物の定量値に異常値を示すこともあり、この点については後報において述べる。また Al 処理鋼における AlN は、抽出残渣をうすいアルカリで処理して分解することにより、一応その影響を除くことはできるが、種々の合金元素の炭化物や窒化物、たとえば Cr の化合物などが存在する場合には Cr₂O₃ の定量に若干の問題が残り、その析出量の多い場合にはいまのところその影響を完全に除くことは困難である。

3.5 分解法による酸化物系介在物量の変化

さきに述べた方法によつて酸化物系介在物を定量した結果を一括して示すと Table 5 のとおりである。

これよりあきらかなように試料の分解法がちがつても Al₂O₃ および SiO₂ 成分の定量値にはほとんど差は認められないが、FeO, MnO および成分についてはかなりちがつた値が得られる。すなわち温硝酸法によつて定量される FeO および MnO 成分は温硝酸 (1+3) に不

溶性の化合物だけであり、遊離の FeO および MnO は分解される。ところがヨウ素・メタノールあるいは臭素・エステル溶液で処理した場合には、これらの FeO および MnO も比較的に残りやすく、したがつて温硝酸法に較べて FeO および MnO 成分の定量値は高い値を示す傾向がある。以上のような理由により、各分解法による定量値の差は鋼種によつて比較的大きいが、方法自体による再現性は比較的良好であつた。

つぎに参考までに真空溶融法によつて定量した O 量と酸化物系介在物定量値より換算した O 量 (C.T.O) について比較した結果を示すと Table 5 のとおりである。この結果によれば、リムド鋼はいずれの分解方法でも真空溶融法によつて定量した O 量よりも低値を示し、セミ・キルド鋼および Si キルド鋼ではヨウ素・メタノール法および臭素・エステル法の場合、比較的よく一致した結果を示し、温硝酸法では低値を示し、また Al キルド鋼では温硝酸法がもつともよく一致し、ヨウ素メタノー

ル法および臭素・エステル法はいずれも高値を示す。

なお原子吸光分析法によつて残査中の Ca, Mg を定量した結果によれば, セミキルド鋼および Si キルド鋼中には 0.0040% 程度の MgO の存在することが認められた。

4. 結 言

実用炭素鋼を対象として, ヨウ素・メタノール法, 臭素・エステル法および温硝酸法による介在物定量法に対する鋼種の適用性を比較検討した結果を総括すればつぎのとおりである。

(1) ヨウ素・メタノール法および臭素・エステル法の場合, i) 試料の形状によつては分解時間がことなり, 鋼種によつては塊状試料は長時間を要するので, なるべく表面積が大きく, しかも磁氣的に回転しやすい扁平状または円板状がよい。切粉試料では採取時における試料表面の酸化により FeO の定量値が高値を示す傾向がある。ii) 本法では酸化物以外に炭化物および窒化物も同時に抽出されるが現在のところこれら化合物を完全に除去することは困難である。iii) ヨウ素・メタノール法ではさらに硫化物も抽出されるが, 分解温度を高くすることによつてほぼ完全に分解することができる。また臭素・エステル法および温硝酸法では硫化物の影響を考慮する必要はなかつた。

(2) いずれの分解法においても定量される Al_2O_3 および SiO_2 値は比較的よく一致し, FeO, MnO および Cr_2O_3 値は分解法によつてちがった値を示したがいずれも方法自体による再現性は良好であつた。

(3) 真空溶融法によつて定量した O 量と, 酸化物系介在物定量値より換算した O 量は, セミ・キルド鋼ではヨウ素・メタノール法および臭素・エステル法が, キルド鋼では温硝酸法がよく一致し, リムド鋼ではいずれの方法においても低値を示した。

(4) セミ・キルド鋼にはヨウ素・メタノール法および臭素・エステル法が, キルド鋼には温硝酸法が適切であると考えられる。またヨウ素・メタノール法のリムド鋼への適用にはかなり問題がある。

文 献

- 1) 鉄鋼化学分析全書: 第 8 巻, 日刊工業新聞社
- 2) 井樋田, 他: 鉄と鋼, 51 (1965) 9, p. 1633

抽出光度法による鋼中の微量ホウ素の定量*

トピー工業

工博 若松 茂雄・樋口 正通
Spectrophotometric Determination of Microamount of Boron in Steel by Solvent Extraction Method

Dr. Shigeo WAKAMATSU and Masamichi HIGUCHI

1. 緒 言

最近微量の B の定量に, 蒸留法その他めんどうな分離操作を必要とせず, 操作の簡易な利点のある抽出光度法

が多く用いられつつある。抽出光度法として種々の方法が報告されているが, 鉄鋼中の微量 B の定量には DUCRET¹⁾ の, B を HF により BF_4^- としたのち, メチレン青と作用させ, 生成した錯体をジクロロエタンで抽出する方法が, JIS に規格法²⁾として採用され, 広く一般に利用されている。

しかし, この JIS の方法²⁾は, 試料の分解に希薄な H_2SO_4 と H_3PO_4 を用い, 分解後 H_2O_2 で Fe その他を酸化する方法をとっているため, 炭素鋼のような単純な鋼であつても, 試料中の B を完全に溶解することが困難で, 残分処理を必要とし, 操作が繁雑となるばかりでなく, 誤差の入る機会が多くなる欠点がある。

また, この方法では, 抽出時の H_2SO_4 の濃度が比較的濃いため, 空試験値が大となり, 逆に錯体の吸光度が低下する傾向がある。それで比較的高濃度のメチレン青溶液を多量に使用し, 錯体の吸光度の低下を防止しているが, これにより一方では一層空試験値が増大する結果となつている。このため吸光度の測定にさいしては, 抽出液を 2~5 倍にうすめて空試験値の低下をはかっている。このことは同時に本法の感度を低下させることを意味し, 元来微量の B の定量に適した方法でありながら本法の条件のもとでは微量の B の定量の場合, 感度が不十分で適用が困難となつている。

著者らは, これらの難点を解決し, 本法を改良する目的で, 試料分解方法, 空試験低下方法, その他の操作について検討し, 簡易, 迅速で, しかも微量の B の定量に適する操作法を確立した。以下この経過を報告する。

2. 試薬および装置

2.1 試 薬

a) B 標準液: 精製した H_3BO_3 0.5716 g を水に溶解し, 水を加えて正しく 1 l とし, さらに水で正しく 10 倍にうすめて使用した。

b) メチレン青溶液 (0.0001M): メチレン青 1.8696 g を水に溶解し, 水を加えて正しく 500 ml とし, さらに水で正しく 100 倍にうすめて使用した。

c) HF (2%)

d) ジクロロエタン

e) H_2O_2 (15%)

その他試薬類はすべて特級品を使用した。

2.2 装 置

a) 光度計: 日立 EPO-B 型, フィルター S 66, セル 10 mm

b) pH 計: 東洋理化学 G-A 型, ガラス電極 pH メーター

3. 分析操作

著者らの方法と JIS 法²⁾とを対比して示す。一線の部分は著者らの方法, ……線の部分は JIS の方法²⁾, その他は共通の操作である。

(1) 試料 1 g, 0.5 g をピーカー^{註1)}にはかりとり, H_2SO_4 (1+4) 20 ml および H_3PO_4 (1+16) (1+4) 10 ml を加えて加熱分解する。冷却後 H_2O_2 (15%) 5 ml を加えて Fe などを酸化し, 加熱して過剰の H_2O_2 を分解する。引き続き加熱蒸発して H_2SO_4 白煙が発生す

註1) 白金皿, 石英ピーカー, 軟質ガラスピーカーなど B を含まない適当な容器を用いる。