

## 論 文

UDC 543.064 : 620.192.45

## 冷硝酸法の鋼中非金属介在物分析への適用に関する基礎的研究\*

川村 和郎\*\*・渡辺 四郎\*\*\*・山田 正弘\*\*

## A Fundamental Research of Cold Nitric Acid Method for Analysis of Non-metallic Inclusions in Steel

Kazuo KAWAMURA, Siro WATANABE, and Masahiro YAMADA

## Synopsis:

A fundamental study has been made on application of the cold  $\text{HNO}_3$  method to extraction and analysis of inclusions in steel, particularly in rimmed steel. Potentials in cold  $\text{HNO}_3$  media are measured with use of a Pt electrode against saturated calomel electrode, and chemical behaviors of several compounds in cold  $\text{HNO}_3$  are also investigated.

The followings are the results obtained;

- (1) The potential in cold  $\text{HNO}_3$  is found to vary remarkably around the concentration of (1+1) of  $\text{HNO}_3$ , thus showing higher value at the higher concentration whereas lower one at the lower concentration of  $\text{HNO}_3$ .
- (2) Direction of current between pure iron electrode and S. C. E. in cold  $\text{HNO}_3$  cell is observed to be different at the concentrations of (2+1) and (1+1) of  $\text{HNO}_3$ .
- (3) Ferrous iron compounds such as FeO, FeS and FeO-silicate are stable in cold  $\text{HNO}_3$ , but MnO, MnS and compounds containing much quantity of Mn component are easily attacked by cold  $\text{HNO}_3$ .
- (4) The cold  $\text{HNO}_3$  method is found useful for extraction and analysis of inclusions in steel, having an advantage of choice of adequate concentration and temperature of cold  $\text{HNO}_3$  according to the purpose.

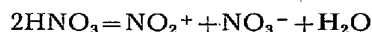
(Received Jan. 13, 1972)

## 1. 緒 言

鋼中非金属介在物抽出分離法の代表的なものとして、クエン酸ナトリウムなどを電解液とする定電位電解法、ヨウ素メタノール法などのハロゲン-有機溶媒法、温硫酸、温硝酸法がある。これらの方法は、いずれもそれぞれ特徴があり、どの方法が最善であるとは言い難く、それぞれの抽出目的に応じて効果的に活用されているのが現状である。著者らは、低温での  $\text{HNO}_3$  の興味ある化学挙動に着目し、非金属介在物抽出分離への新しい適用について研究を試みた。以下、本報では低温、とくに  $0^\circ\text{C}$  以下の  $\text{HNO}_3$  による抽出分離法を冷硝酸法と呼ぶこととする。

冷  $\text{HNO}_3$  を鉄鋼の溶解に用いた報告は ÖLSEN<sup>1)</sup> や KELLER, SAUER<sup>2)</sup> らの報告があるにすぎない。冷  $\text{HNO}_3$  の挙動に関連した基礎的な研究としては、KUSTER ら<sup>3)</sup> は  $\text{HNO}_3$  濃度 0~100% における凝固温度を測定し、 $\text{HNO}_3$  濃度 12 mol% ( $-43^\circ\text{C}$ ), 40 mol% ( $-42^\circ\text{C}$ ) および 73 mol% ( $-66^\circ\text{C}$ ) にそれぞれ特異点のあることを見出し、また、GILLESPIE ら<sup>4)</sup> は  $\text{HNO}_3$  の氷点測定実

験において、つぎのような ionic self-dehydration を考察し、



この場合の解離生成物の総量は、 $-40^\circ\text{C}$  で 3.4% であつたと述べている。

一般に、 $\text{HNO}_3$  には独特の解離が見られ、高濃度の場合、



低濃度の場合



とされているが、常温における  $\text{HNO}_3$  と金属との反応の場合、OWE BERG の報告<sup>5)</sup>でも、発生機の酸素による酸化溶解のみではなく、水素の発生が確認されている。そして  $\text{HNO}_3$  と鉄の反応の際、鉄表面が硝酸鉄の褐色被膜に覆われている状態で溶解反応が進むことを確認しており、 $\text{HNO}_3$  と鉄との反応挙動は、他の鉱酸と異

\* 昭和45年10月日本金属学会講演会にて発表  
昭和47年1月13日受付

\*\* 新日本製鉄(株)製品技術研究所

\*\*\* 新日本製鉄(株)製品技術研究所 工博

なつた複雑なものであることが予測される。

鋼中の FeO や MnO の抽出分離に HNO<sub>3</sub> を用いた報告は、W. OLSEN ら<sup>1)</sup>のものがあるが、その HNO<sub>3</sub> 溶解法の詳細は不明で、その後の W. OLSEN ら<sup>1)</sup>の報告では、リムド鋼を 2~5°C の冷 HNO<sub>3</sub> (5+1) を用いて処理している。この場合、0.02% C を含む試料については炭化物の影響を除くため溶体化処理している。このことは、この条件では炭化物の除去に問題が残されていることを示している。H. KELLER ら<sup>2)</sup>は -2~-5°C の冷 HNO<sub>3</sub> を用い、鋼中の各種炭化物の抽出分離をおこなっているが、Fe<sub>3</sub>C の抽出率は溶解条件の変化とともに変動している。しかし、W. OLSEN らの研究<sup>1)</sup>も H. KELLER らの研究<sup>2)</sup>も冷 HNO<sub>3</sub> の化学的挙動や介在物に対する溶解挙動に関する基礎的な面では不十分な点が多い。

本実験は、冷 HNO<sub>3</sub> が鋼中の非金属介在物の抽出分離法として適用できるか否かを確認することを目的とし、冷 HNO<sub>3</sub> の濃度と温度の変化に対応する試料溶解反応の基礎的調査をおこなつたので以下に報告する。

## 2. 実 験

### 2.1 実験試料

FeO および Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> を含む鉄試料 No. 1~7 は、表中の配合割合で、電解鉄粉と試薬 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (特級品) を十分混合し、これを 50 t 油圧機で 100 kg/cm<sup>2</sup> に加圧し、径約 28 mm、厚さ約 2~3 mm の円板状に成形したものをモリブデンボートに入れ、1000°C × 6hr、アルゴンガス雰囲気中で加熱後、空気を吹きつけ急冷して調製した。これらの試料を冷 HNO<sub>3</sub> (2+1, -15°C) あるいはヨウ素メタノール (60°C) で処理して金属鉄を溶解し、残渣を X 線回折した結果、いずれの組み合わせも FeO はすべて同一格子常数を示した。(表 1 参照) なお、ほかに若干の Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> の認められた試料もあつた (No 1)。No 1 の FeO 試料は、したがつて冷 HNO<sub>3</sub> (2+1, -15°C) およびヨウ素メタノール (60°C) 処理後、さらに磁気分離して精製したものであり、FeO の分析結果は理論値に対し約 99% であつた。

No 8 の MnO 試料は、試薬のシュウ酸マンガ (特級品) と炭酸マンガ (特級品) を 1:1 に十分混合し真空中で室温から 600~700°C まで 30~60 min で昇温そのまま 5 hr 保持して熱分解させた後、放冷し、緑色の MnO を得た。化学分析の結果、理論値よりやや多いマンガ量であつた (表 1 参照)。

鉄-マンガ酸化物 (Fe, Mn)O 試料 No 9~12 は、表中の No 1 の FeO と No 8 の MnO を種々の割合

で十分混合し、FeO 合成の場合と同様にして成形後、モリブデンボートに移して、1150°C × 6hr、アルゴンガス雰囲気中で加熱した後、空気を吹きつけ急冷して調製した。

試料 No. 17 Fe<sub>3</sub>C は、タンマン炉を用い、黒鉛ルツボ (長さ 100 mm、外径 50 mm、内径 30 mm、底厚 15 mm) 中で電解鉄を溶解し (約 1700°C)、炭素を飽和させた後、シリカ管で吸上げ、水冷したものを粉碎し、冷 HNO<sub>3</sub> (2+1, -15°C) で処理し、磁気分離をおこなうなどして金属鉄と遊離炭素を除去して精製した。

その他、FeS, MnS, 窒化鉄 (Fe-N), AlN などの化合物は Cerac 社製のものをもそのまま使用したが、MnS には遊離硫黄が含まれていた。鉄-マンガ硫化物 (Fe, Mn)S を含む鉄試料 No 19 は、電解鉄粉と No 20 の MnS とを適当量混合し、FeO の場合と同様にして成形、モリブデンボートにとり、900°C × 5hr、アルゴンガス雰囲気中で加熱し、空気を吹きつけて急冷して調製した。X 線回折の結果 (Fe<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>)S の組成になつてゐることを確認した。

さらに、複合化合物-鉄・ケイ酸塩 (2FeO·SiO<sub>2</sub>)、鉄・マンガ・ケイ酸塩 [2(Fe, Mn)O·SiO<sub>2</sub>]、マンガ・ケイ酸塩 (2MnO·SiO<sub>2</sub>) は、No 1 の FeO あるいは No 8 の MnO に試薬シリカ (SiO<sub>2</sub>) をそれぞれ理論量だけ十分混合し、同様に成形後 1100°C × 3hr、アルゴンガス雰囲気中で加熱し、空気を吹きつけて急冷し、調製した。X 線回折の結果、他のケイ酸塩が少量認められたが、大部分は上記の組成であることを確認した。

鉄鋼試料は、NBS, BCS の各標準試料および手持ちの実用鋼を用いた。

### 2.2 おもな試薬と装置

HNO<sub>3</sub> (比重 1.38, 60~62 wt%, 特級品 500 g 入り)。その他の分析試薬はできるだけ純度の高いものを使用した。ろ過材としてミリポアフィルター (径 47 mm, 孔径 0.22 μ) を用いた。

装置は、低温冷却溶解装置 (ヤマト科学製; クールライン, BL-11 型, 温度調節可能範囲 -20~+40°C, 試料溶解槽 5 個掛けおよび真空管式電位記録装置を用いた。

### 2.3 冷 HNO<sub>3</sub> の電位測定

電位は Fig. 1 の 500 ml 広口ビーカーに HNO<sub>3</sub> の適当な濃度の溶液を 500 ml 入れ、各測定温度に調節後飽和 KCl 溶液を含む寒天を塩橋とし、飽和カロメル電極 (以下 SCE と記す) を陰極、白金板 (1 cm<sup>2</sup>) を陽極として SCE に対する冷 HNO<sub>3</sub> の電位を測定した。

また、白金板陽極の代わりに純鉄、リムド鋼、合成酸化鉄 [FeO, (Fe, Mn)O] を極にして冷 HNO<sub>3</sub> 中の静止

Table 1. Synthetic specimen.

Specimen No	Specimen	Mix rate for synthesis	Analytical value	X-ray diffraction analysis		Remarks
				Composition	d (Å)	
1	FeO	Fe:Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =11	Fe as FeO 76.95%	FeO, Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> **	2.48, 2.15, 1.52	Analysed by X-ray diffraction on the residue extracted by cold HNO <sub>3</sub> (2+1) at -15°C and by I <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> OH at 60°C respectively.
2	FeO	Fe:Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =1.2:1	Fe as FeO 73.90%*	FeO <sub>1</sub>	2.48, 2.15, 1.52	
3	FeO	Fe:Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =2:1	Fe as FeO 61.73%*	FeO	2.48, 2.15, 1.52	
4	FeO	Fe:Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =6:1	Fe as FeO 33.86%*	FeO	2.48, 2.15, 1.52	
5	FeO	Fe:Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =18:1	Fe as FeO 14.38%*	FeO	2.48, 2.15, 1.52	
6	FeO	Fe:Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =50:1	Fe as FeO 4.65%*	FeO	2.48, 2.15, 1.52	
7	FeO	Fe:Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =74:1	Fe as FeO 2.92%*	FeO	2.48, 2.15, 1.52	
8	MnO	MnCO <sub>3</sub> :MnC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> =1:1	Mn as MnO 78.25%	MnO	2.57, 2.22, 1.57	
9	(Fe, Mn)O	FeO:MnO=9:1	Fe 69.66%, Mn 8.00%	(Fe <sub>8.5</sub> Mn <sub>1.5</sub> )O	2.50, 2.16, 1.53	
10	(Fe, Mn)O	FeO:MnO=7:3	Fe 54.11%, Mn 24.00%	(Fe <sub>6.5</sub> Mn <sub>3.5</sub> )O	2.52, 2.18, 1.54	
11	(Fe, Mn)O	FeO:MnO=5:5	Fe 39.10%, Mn 40.50%	(Fe <sub>5.0</sub> Mn <sub>5.0</sub> )O	2.535, 2.20, 1.55	
12	(Fe, Mn)O	FeO:MnO=2:8	Fe 15.36%, Mn 61.98%	(Fe <sub>1.0</sub> Mn <sub>9.0</sub> )O	2.56, 2.22, 1.57	
13	2 FeO·SiO <sub>2</sub>	FeO:SiO <sub>2</sub> =2:1	FeO 71.40%, SiO <sub>2</sub> 30.45%	2 FeO·SiO <sub>2</sub>	3.566, 2.84, 2.57, 2.50	
14	2(Fe, Mn)O·SiO <sub>2</sub>	FeO:MnO:SiO <sub>2</sub> =1:1:1	FeO 35.84%, MnO 35.78%, SiO <sub>2</sub> 29.03%	2(Fe, Mn)O·SiO <sub>2</sub>	3.60, 2.86, 2.60, 2.53	
15	2 MnO·SiO <sub>2</sub>	MnO:SiO <sub>2</sub> =2:1	MnO 72.57%, SiO <sub>2</sub> 28.98%	2 MnO·SiO <sub>2</sub>	3.64, 2.88, 2.61, 2.56	
16	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Fe+C	Fe as Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 72.36%*	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	2.97, 2.53, 1.49	
17	Fe <sub>3</sub> C	Made by Cerac Co.	C as Fe <sub>3</sub> C 6.29%	Fe <sub>3</sub> C	2.39, 2.07, 2.02	
18	FeS	Made by Cerac Co.	Fe 58.22%, S 42.00%	FeS	2.99, 2.66, 2.096, 1.72	
19	(Fe, Mn)S	Fe+MnS	Mn 12.70%, S 13.30% as (Fe, Mn)S	(Fe, Mn)S, α-Fe***	2.57, 1.82 (Fe, Mn)S	
20	MnS	Made by Cerac Co.	Mn 45.50%, S 50.70%	MnS, S***	2.606, 1.84, 1.505 MnS	
21	Fe-N	Made by Cerac Co.	N as Fe-N 0.33%	Fe <sub>3</sub> N-Fe <sub>2</sub> N, γ-Fe <sub>4</sub> N***	2.35, 2.19, 2.07, 1.65	
22	AlN	Made by Cerac Co.	N as AlN 32.00%	AlN	2.70, 2.49, 2.37	

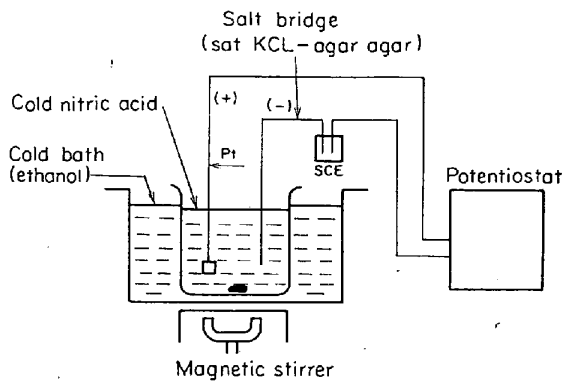


Fig. 1. Apparatus for the measurement of natural potential of cold nitric acid.

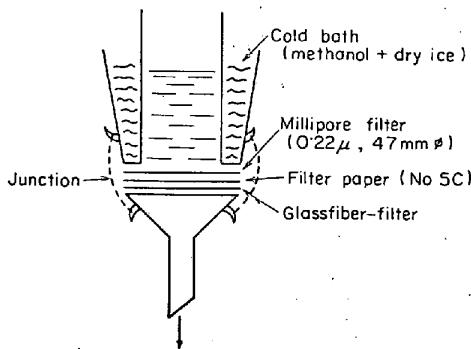


Fig. 2. Separable filter.

電位測定を同一装置, 同一方法でおこなった。

### 2.4 冷 HNO<sub>3</sub> による抽出分離法

低温冷却溶解装置を所定の試料溶解温度に設定し, 100~200 ml のビーカーに各濃度の HNO<sub>3</sub> 溶液を一定量とり, 低温冷却装置中に移し, 攪拌しながら一定温度の冷 HNO<sub>3</sub> 溶液とする。続いて試料を静かに投入, 攪拌溶解する。つぎに Fig. 2 の分離型口過器を用いて吸引口過する。口別残査は水で十分洗浄した後ミリポアフィルター (0.22 μ, 47 mm φ, 残査量が多い場合は No5c 口紙で器壁を拭拭し, ミリポアフィルター上の残査に加える) をビーカーまたは白金ルツボに移し, 通常の分析法にしたがつて各成分元素を分析する。

## 3. 実験結果および考察

### 3.1 冷 HNO<sub>3</sub> による鉄鋼および各合成試料の溶解

鉄鋼試料 (NBS, BCSの各標準試料および手持ちの試料) は, 炭素含有量が 0.1% 以下であれば冷 HNO<sub>3</sub> (5+1) の高濃度でも溶解するが, 0.1% 以上になると冷 HNO<sub>3</sub> (2+1) の濃度が上限となり, それより高濃度側ではほとんど溶解が進まなかった。この場合の温度は -15~-5°C の範囲内であれば温度の影響は小さく, また冷 HNO<sub>3</sub> の使用量は, 計算量の 5~10 倍量が適当で

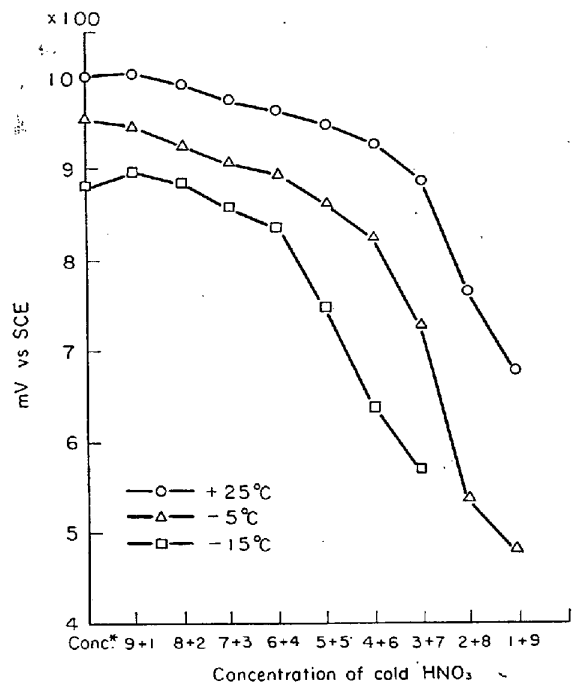
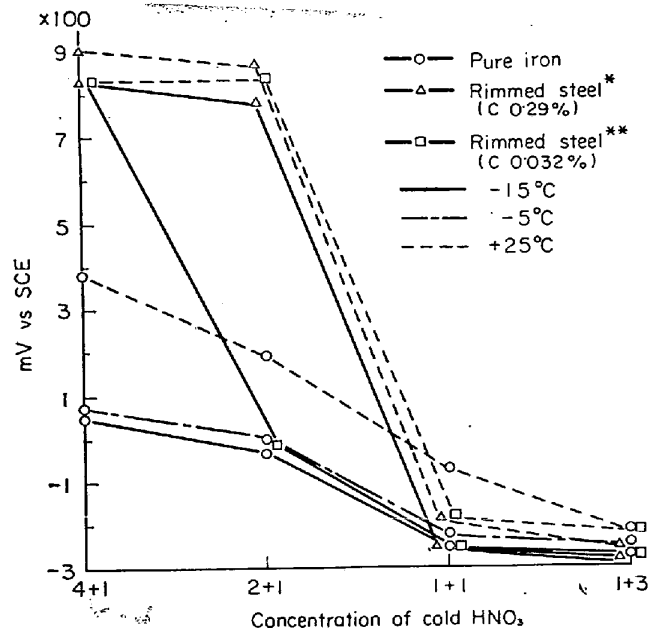


Fig. 3. Potential curve of cold nitric acid.



Chemical composition of rimmed steel

\* Si 0.001% Mn 0.25% P 0.007% S 0.008% Ni 0.020% Cr 0.012% Cu 0.03% T.N 0.0025% O<sub>2</sub> 0.0151%

\*\* Si 0.010% Mn 0.79% P 0.014% S 0.012% Ni 0.013% Cr 0.016% Cu 0.02% T.N 0.0038%

Fig. 4. Natural potential of pure iron and steel in cold HNO<sub>3</sub>.

あつた。

合成試料の場合, 上記の条件で処理すると FeO は理論値に対し 95% 程度の抽出率を示したが, MnO はほとんど溶解することが判明した。

3.2 冷 HNO<sub>3</sub> の電位測定結果

2, 3 の方法で測定した冷 HNO<sub>3</sub> の電位を Fig. 3 に示す. 濃硝酸(比重 1.38), (6+4) の濃度範囲では, 電位は 1000~800mV(vs SCE) の範囲におさまり温度による電位の変動は少ない. しかし, (6+4) よりも低濃度側に移るにしたがつて温度の影響を受けやすく電位の変動が著しい. -15°C の測定で, 冷 HNO<sub>3</sub> : (2+8), (1+9) は氷濁が起こり測定できなかつた.

このような冷 HNO<sub>3</sub> の電位の傾向から, 鉄と反応する場合, 高濃度側では激しい反応(または不動態化現象)が, 低濃度側ではゆるやかな反応が予測できる.

3.3 冷 HNO<sub>3</sub> 中における鉄鋼および合成試料の静止電位測定結果

Fig. 4, 5 は冷 HNO<sub>3</sub> 中における鉄鋼(純鉄, リムド鋼)と合成試料 [FeO, (Fe, Mn)O] の静止電位の測定結果である.

純鉄の場合, 液温が -15~-5°C では冷 HNO<sub>3</sub> の各濃度に対応した大きな電位の変動はみられないが, HNO<sub>3</sub> (4+1), 液温 +25°C では, 電位は大きく正側にずれ明らかに不動態化状態と活性化状態が交互に間歇的に起こつた. 不動態化状態の場合, 純鉄の表面は金属光沢を保ち, 活性化状態の場合は褐色を呈していた. このときの電位の指示は不安定であつた.

また, 純鉄極を用いた場合の同一条件のもとでの電流

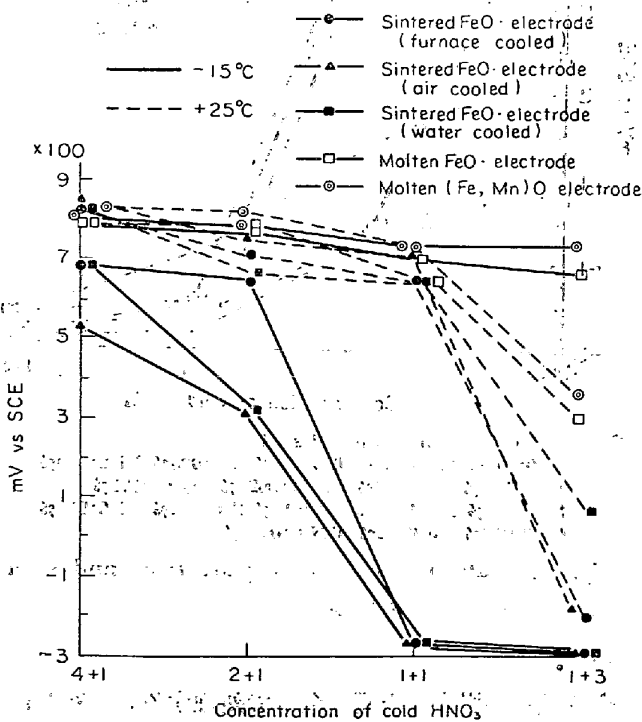


Fig. 5. Natural potential of Fe-Mn-O system in cold HNO<sub>3</sub>.

Table 2. Current measured on the cell of pure iron | HNO<sub>3</sub> | SCE.

Temp. (°C)	Conc. of HNO <sub>3</sub>	Current (μA)
+15	4 + 1	+20
	2 + 1	+12
	1 + 1	-18
	1 + 3	-19
+20~+22	4 + 1	+36 or +5~+10
	2 + 1	+26
	1 + 1	-9~-11.5
	1 + 3	-15

\* Specimen form: 10 mm φ × 50 mm.

値を別に電流計によつて測定した結果は Table 2 のごとくであり, 液温 20~22°C, HNO<sub>3</sub> 濃度 (4+1) のときの電流は明りような振動電流(振幅 31~26μA, 周期約 2 sec)となり, 不動態化状態と活性化状態が反復して起こつた. 攪拌しない場合は, この周期がやや長くなつた.

リムド鋼 (C 0.029%, 0.032%) の場合, (1+1) 以上の濃度の冷 HNO<sub>3</sub> になると温度による静止電位の抑制が弱く濃度の影響が非常に顕著となり, 冷 HNO<sub>3</sub> (2+1) ではほとんど不動態化状態になつた. ただ, リムド鋼 (C 0.032%) は -15°C のとき (2+1) 以上の濃度で不動態化状態になつた. この2つのリムド鋼電極(熱延板 25 mm × 50 mm × 3 mm) に見られる静止電位の差は化学成分 (Fig. 4 参照) の比較から, 大部分炭素含有量に起因するものであろう. この点は純鉄の静止電位と比較してもうかがわれる. HNO<sub>3</sub> 濃度 (1+1) 以下では, 液温 -15~+25°C の範囲で負の静止電位を示した. この負電位は鉄と HNO<sub>3</sub> の反応がゆるやかに進行することを示している. この点は Fig. 3 の実験結果とも対応している.

これら鉄鋼試料の冷 HNO<sub>3</sub> 浸漬時に現われる不動態化現象の静止電位は 600~900mV(vs SCE) 付近であつた.

酸化鉄電極: FeO, (Fe, Mn)O はつぎのごとく製作した. 1. 焼成電極 (FeO) は No1 の円板状(径約 28 mm, 厚さ 2~3 mm) のものをそのまま電極とした. 2. 熔融電極 [FeO および (Fe, Mn)O] は 5 ml の白金ルツボ中に既述の精製 FeO および MnO を充填, (Fe, Mn)O の混合割合は FeO : MnO = 8 : 2 とし十分混合して充填し, これに白金線 (1 mm φ × 50 mm) をほぼ中央に埋めて, 電気炉を用いアルゴンガス雰囲気中で 1400~1500°C の範囲で熔融後, 氷水に白金ルツボごと投入し, 冷却後, 白金ルツボよりとり出し融融電極とした. これらの酸化鉄電極の場合, 全体的には純鉄より

ムド鋼電極の場合と同じ傾向の電位状態であるが、熔融 FeO, (Fe, Mn)O 電極が HNO<sub>3</sub> 濃度 (1+3) の場合を除いては HNO<sub>3</sub> 濃度や温度にほとんど影響を受けない点と、焼成 FeO 電極では -15°C と +25°C で明りように電位が変わっている点が特徴的である。

これらの各合成酸化鉄電極の静止電位測定結果から、同一化合物でも生成条件によって差のあることがうかがえる。また、熔融 FeO, (Fe, Mn)O 電極の -15°C における静止電位が鉄鋼の場合の不動態化状態の電位とほぼ同じであることは、鉄鋼中の酸化鉄あるいは複合酸化鉄の抽出分離法として冷 HNO<sub>3</sub> を用いる可能性を示唆している。

### 3.4 冷 HNO<sub>3</sub> に対する各種試料の溶解挙動

これまでの基礎的な実験結果から、検討に使用する HNO<sub>3</sub> 濃度を互いに特徴のある (1+1) と (2+1) にし、各種試料の溶解挙動について実験した。試料は Table 1 の No 1, 6, 17 の 3 種類で、溶解温度は -25°C ~ +40°C (-25°C の場合はドライアイス-メタノール使用)、溶解時間は 10 min 未満 ~ 200 min の各条件で実験した。試料溶解処理は 2.4 の操作にしたがっておこない、残査中の Fe を定量し Fig. 6, 7 の結果を得た。

これらの図から、試料 No 1 の FeO はいずれの溶解

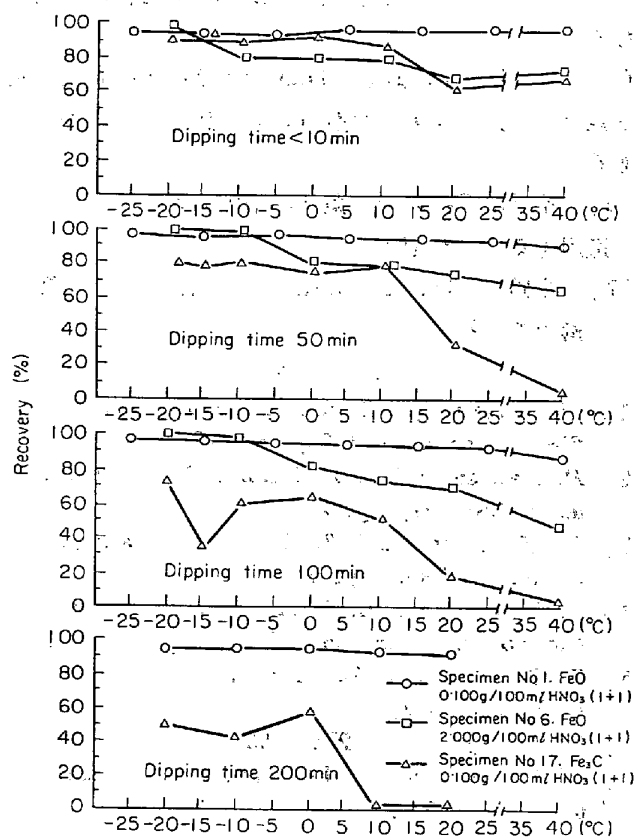


Fig. 6. Chemical behavior of iron compounds in cold HNO<sub>3</sub> (1+1).

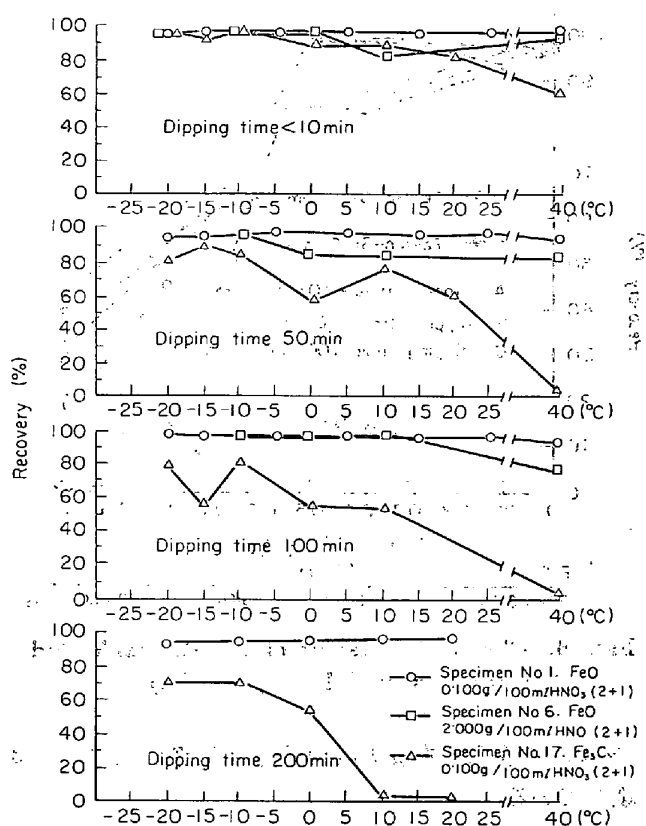


Fig. 7. Chemical behavior of iron compounds in cold HNO<sub>3</sub> (2+1).

条件においてもまったく安定した回収率を示した。No 6 の FeO は HNO<sub>3</sub> (1+1) の場合、温度の影響をかなり受けているが HNO<sub>3</sub> (2+1)、溶解温度 +20°C 以下では安定している。No 17 Fe<sub>3</sub>C はいずれの条件においてもほぼ +10°C を境に回収率が変わっている。この点は鋼中の FeO の抽出分離において重要な意味を持っている。すなわち Fe<sub>3</sub>C を分解し FeO を安定に分離する条件の選定に関連して重要である。

つぎに、鉄・マンガン化合物 (Fe-Mn-O系) と鉄・マンガン・ケイ酸塩 (Fe-Mn-Si-O系) についても、冷 HNO<sub>3</sub> (1+1, 2+1)、温度 -15°C (この温度設定は Fig. 6, 7 で明らかなように -25°C ~ -5°C の範囲では回収率の上で比較的大きな差が見られなかつたので -15°C を用いることにした) の場合の溶解挙動を検討した。その結果を Fig. 8 に示す。

この図における特徴的な現象は、FeO/MnO の結合割合が FeO に対し 1 より小さくなるにしたがって急激に回収率の低下を示したことである。MnO 含有量の増加とともに冷 HNO<sub>3</sub> に対する化学的性質が不安定になり、MnO の回収率が減少している。このような冷 HNO<sub>3</sub> に対する溶解挙動は、鉄・マンガン・ケイ酸塩 (Fe-Mn-Si-O系) についても同じであつた。これらの結果は鋼中

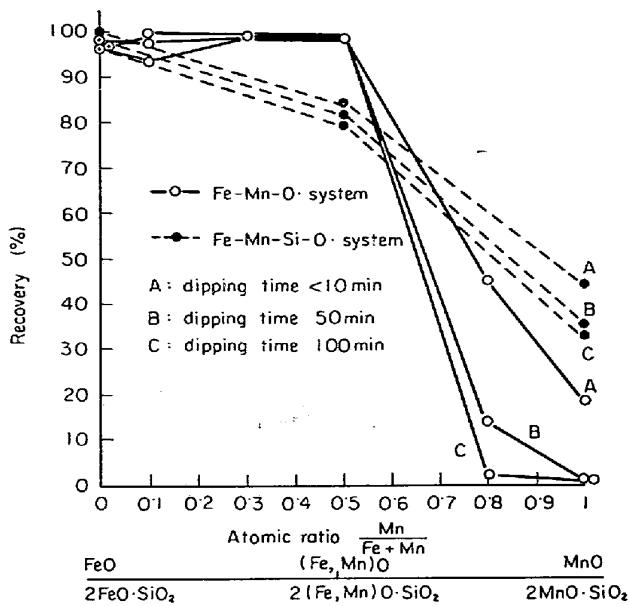


Fig. 8. Chemical behavior of Fe, Mn-oxide and silicate in cold  $\text{HNO}_3$  ( $-15^\circ\text{C}$ ).

の  $\text{MnO}$  を含む介在物の抽出分離に問題があることを示唆している。

そのほか、試料 No 16  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、No 18  $\text{FeS}$ 、No 19  $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{S}$ 、No 20  $\text{MnS}$ 、No 21  $\text{Fe-N}$  および No 22  $\text{AlN}$  についても前記と同様な実験をおこない Fig. 9 の結果を得た。

この実験では冷  $\text{HNO}_3$  (1+1, 2+1) いずれの場合も回収率はほとんど変わらず、図にはその平均値を示した。Fig. 8 から予想されるように試料 No 19  $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{S}$  と  $\text{MnS}$  の極端に低い回収率が目だっている。 $\text{Fe-N}$ 、 $\text{AlN}$  も比較的安定した回収率を示し、冷  $\text{HNO}_3$  法が酸化物以外の種々の化合物の抽出分離にも適用できる可能性のあることを確認した。本報では鋼中介在物の中でも最も不安定といわれている  $\text{FeO}$  の分離方法に主眼をおいて冷  $\text{HNO}_3$  使用の基礎的条件を詳細に検討したが  $\text{HNO}_3$  濃度、温度などの条件を適宜選択すればより広範囲な適用が期待できる。

#### 4. 結 言

本実験によりつぎの点を明らかにした。

(1) 冷  $\text{HNO}_3$  の電位 (vs SCE) 測定結果では、冷  $\text{HNO}_3$  (1+1) 付近を境に高濃度側は高電位、低濃度側は低くなる。

(2) 冷  $\text{HNO}_3$  の温度を低温側に保持することにより鉄との反応、とくに不動態化状態が緩和される。

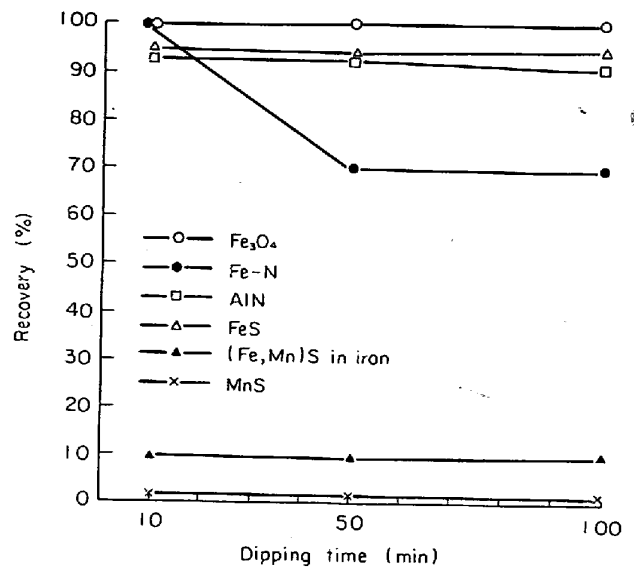


Fig. 9. Chemical behavior of some compounds in cold  $\text{HNO}_3$  ( $-15^\circ\text{C}$ ).

(3) 冷  $\text{HNO}_3$  (4+1, 2+1) と (1+1, 1+3) の濃度では、鉄| $\text{HNO}_3$ |SCE の電池状態で、前者は正、後者は負の電流値を示した。この現象は冷  $\text{HNO}_3$  の高濃度と低濃度における解離が異なっていることを示している。

(4) 同一化合物でも生成条件が異なると溶解挙動も異なる。

(5) 冷  $\text{HNO}_3$  に対し、 $\text{FeO}$  およびその複合化合物は安定であり、マンガン含有量の多い化合物ほど不安定である。

(6) 冷  $\text{HNO}_3$  の使用条件は抽出分離物に応じて選択、適用することが望ましい。

(7) 冷硝酸法は、鋼中介在物・析出物の抽出分離法として適用できる。

#### 文 献

- 1) W. OELSEN, K. H. SAUEN, and H. KELLER: Arch. Eisenhüttenw., 36(1965), p. 529
- 2) H. KELLER and K. H. SAUEN: Arch. Eisenhüttenw., 38(1967), p. 25
- 3) F. W. KUSTER and R. KREMANN: Z anorg. Chem., 41(1904), p. 19
- 4) R. J. GILLESPIE, E. D. HUGHES, and C. K. INGOLD: J. Chem. Soc., 504 (1950), p. 2552
- 5) T. G. OWEBERG: Z. anorg u. allgemine Chem. Band, 269(1952)
- 6) 同 上 273(1953)
- 7) W. OELSEN and G. HEYNERT: Arch. Eisenhüttenw., 10(1955), p. 26