

晶面の溶解性は異なり, 原子密度の低い面は原子密度の高い面に比較し, 約2倍の速さで腐食される。この相違は, cathode 特性の相違に原因している。

(2) 方位の異なる Sn 結晶面が galvanic cell を構成するさい, 原子密度の高い面が cathode となり防食される。また, このさい anode となり溶解する結晶面の腐食速度は, couple したおのおのの結晶面の方位差が大きいほど大きくなる。

(3) 以上の結果より, プリキの耐食性を向上させるためには, メッキ Sn の結晶は各結晶の方位がそろっており, しかも原子密度の高い面を板面にもたせる必要があることがわかった。

文 献

- 1) T. P. HOAR, T. N. MORRIS and W. B. ADAM: J. Iron Steel Inst., 140 (1939), p. 55; 144 (1941), p. 133
- 2) R. R. HARTWELL: Nat. Metals Congr., Cleve-

- land, (1940) Amer. Soc. Metals Preprint p. 44
- 3) G. G. KAMM and A. R. WILLEY: Corrosion, 17(1961) 2, p. 99
- 4) G. G. KAMM, A. R. WILLEY, R. E. BEESE and J. L. KRICKL: Corrosion, 17 (1961) 2, p. 106
- 5) S. C. BRITTON and K. BRIGHT: Corrosion, 17 (1961) 2, p. 120
- 6) A. R. WILLEY, J. L. KRICKL and R. R. HARTWELL: Corrosion, 12 (1965) 8, p. 23
- 7) PIONTELLI: Electrochimica Metallum, 1(1966), p. 5
- 8) W. E. BOGGS, P. H. KACHIK and G. E. PELLISIER: J. Electrochem. Soc., 111 (1964), p. 636
- 9) 朝野, 大八木: 日本金属学会秋季大会シンポジウム予稿, (1967. 10), p. 179
- 10) 米崎, 朝野, 山本: 金属表面技術, 18 (1967) 5 p. 185
- 11) H. H. UHLIG: Corrosion, 19 (1963) July, p. 231
- 12) A. GWATHMEY: Annals New York Academy of Sciences, Series II, 53 (1951) 4, p. 992

543.21:546.3-31:620.192.45:669.141.241.4 Na-アルコラート添加, ヨウ素メタノール法による リムド鋼中の酸化物系介在物の抽出分離法

島田春夫**・大羽信夫**・武井格道***

The Study on the Isolation of Oxide Inclusions in Rimmed Steel by Using Alcoholic-Iodine Solution Containing Na-Methylate

Haruo SHIMADA, Nobuo ŌBA and Tadamichi TAKEI

Synopsis:

The method for the complete isolation of the oxide inclusions from rimmed steel was studied. The results obtained are as follows.

- (1) In the case of using the generally applied alcoholic-iodine method, only a part of the oxide inclusions can be isolated from rimmed steel.
- (2) In the case of using the newly developed method using iodine-methanol solution containing a small amounts of Na-alcoholate, the oxide inclusions can be almost isolated from rimmed steel.
- (3) The oxide inclusions present in rimmed steel consist mainly of (Mn, Fe)O, which is enriched with manganese.

(Received July 25, 1968)

1. 緒 言

鋼中の酸化物系介在物を化学的に抽出分離する方法は従来から研究され, 種々の方法が実用化されているが, リムド鋼中の酸化物を地鉄から完全に分離する最適の方法はまだ見出されていない。これまでリムド鋼中の酸化

物を微細なものまで含めて可能なかぎり多く地鉄から分離する方法としてヨウ素アルコール法^{1)~3)}が一般に用い

* 昭和43年4月本会講演大会にて発表
昭和43年7月25日受付

** 八幡製鉄(株)技術研究所

*** 八幡製鉄(株)技術研究所 工博

られている。この方法によつて地鉄から分離した酸化物の分析値から計算した酸素量は真空溶融法によつて求めた酸素量の 1/2 近くになっているのが通例で、脱水メタノールを使用してもかなり低目になる場合が多い。この原因は酸化物系介在物は一部の大型介在物を除き、大部分が凝固のさいに析出した微細な (Mn, Fe)O で占められ、この酸化物が分離操作の過程で化学的に侵されやすいためと考えられる：すなわちヨウ素メタノール溶液中でなんらかの原因で生成したヨウ化水素酸のような酸性物質が (Mn, Fe)O を分解したものと推定した。したがつてこのような酸性物質を中和して (Mn, Fe)O の分解を防止する方法を検討した。その結果、少量の Na-アルコールを添加して酸性物質を中和したヨウ素メタノール溶液を用いればリムド鋼中に存在する酸化物の大部分を地鉄から分離できることを見出した。以下にその経過ならびに結果について報告する。

2. 実験経過ならびに結果

2.1 従来のヨウ素メタノール法によるリムド鋼中の酸化物の分析

従来のヨウ素メタノール法によるリムド鋼中の酸化物の抽出分離に当たつて、その問題点を把握するために、これまでヨウ素メタノール法で酸化物を地鉄から分離する際もつとも影響の大きい試料の溶解温度およびヨウ素メタノール溶液中の水分の影響について検討を行なつた。

2.1.1 試料

実験に供した試料はリムド鋼スラブのコアーから採取

Table 1. Chemical composition of the specimen. (%)

Mark	C	Si	Mn	P	S	O*
A	0.07	0.01	0.34	0.011	0.014	0.027

* determined by vacuum fusion analysis

Table 2. Effects of temperature and purification of methanol on the isolation of the oxide inclusions from the rimmed steel (Table 1).

Temperature of iodine methanol	Purification of the used methanol	Chemical composition of the residues (%)					Oxygen content calculated from the chemical analysis of the residue O (%)	O (%) determined by the vacuum fusion analysis
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	S		
30°C	As received	0.0013	0.0015	0.0580*	0.0395*	0.0035	0.0223*	0.027
		0.0014	0.0017	0.0614*	0.0462*	0.0044	0.0233*	〃
60°C	As received	0.0014	0.0014	0.0045	0.0285	0.0015	0.0086	〃
		0.0011	0.0014	0.0069	0.0375	0.0021	0.0103	〃

* Iron and manganese in the cementite simultaneously isolated are contained in the marked FeO and MnO value

した試片を約 25 mm φ の丸棒に鍛造したのち、約 20 φ × 1 mm の円板状に切り出し、全面を金ヤスリで研磨して使用した。試料の化学組成は Table 1 にしめすとおりである。

2.1.2 実験方法ならびに結果

正確に秤取した試料約 5 g を新しく調製したヨウ素メタノール溶液 (I₂ 35 g / メタノール 250 ml) を用いてアルゴンガスを通気しながら一定温度に加温した恒温槽中で攪拌溶解した。なお試料の溶解温度は 30°C および 60°C の二通りとし、ヨウ素メタノール溶液の調製には特級メタノールそのままのものと、これを金属 Ca で 2 回脱水蒸留したものを使用した。また試料分解後の攪拌時間はすべて試料の原形がなくなつた状態から 1 hr とした。分離した残渣は吸光光度法によりその中の各成分を定量した。その結果は Table 2 にしめすとおりである。

Table 2 の結果から明らかなように、残渣の化学分析値は鋼試料の溶解温度の差によつて著しく異なり、30°C で溶解した場合、残渣の分析値から計算で求めた酸素量は真空溶融法で求めた酸素量にほぼ近似した値が得られたが残渣中には残留硫化物の量も多く、また未分解のセメンタイトと思われる磁性物も認められた。したがつて 30°C 溶解では酸化物だけを純粋に分離することはできなかった。他方 60°C で溶解した場合、セメンタイトなどの不純物は完全に分解除去されていたが、残渣の分析値から計算で求めた酸素量は真空溶融法で求めた酸素量の約 1/3 程度でかなりの酸化物が溶損することがわかつた。

また Table 2 より、ヨウ素メタノール溶液中の水分の影響を避けるため、金属 Ca で 2 回脱水蒸留したメタノールを使用する場合でも、未脱水メタノールを使用する場合と比較して、抽出分離されてくる酸化物の量はそれほど多くなつていなかった。この原因はメタノールの脱水が不十分なためか、あるいは脱水メタノールを使用しても他の要因の効果が大きいのかよくわからないがおそらくヨウ化水素酸のような酸性物質が不安定な酸化物

に作用してそれを分解したのであろう。

2.2 Na-アルコラートを添加したヨウ素メタノール法によるリムド鋼中の酸化物系介在物の抽出分離法の検討

既述のように，従来のヨウ素メタノール法ではリムド鋼中に存在する (Mn, Fe)O などの化学的に不安定な酸化物の分解が著しい。したがってこれらの不安定な酸化物を地鉄から完全に分離する方法を検討した。すなわちヨウ素メタノール溶液による (Mn, Fe)O の分解は主として液中に存在するヨウ化水素酸のような酸性物質が関与しているものと推定し，これらの酸性物質の中和ならびにヨウ素自体による反応をある程度抑制することを目的として，ヨウ素メタノール溶液中にアルカリ性物質を添加して不安定な酸化物の分解を防止することを試みた。

この場合，添加する物質はヨウ素メタノール溶液の本質を変えることなく，しかも水分を共存せずメタノールに可溶性であることが要求される。この条件を満足する物質を調査した結果，アルカリ金属のアルコラートである Na-メチラート（以下，Na-アルコラートと呼称する）がもつとも適当と考えられた。したがってこの試薬を用いて抽出分離法の基礎的条件を検討した。

2.2.1 基礎的条件の検討

(1) Na-アルコラート溶液の調製

化学用特級メタノール 100 ml をポリエチレン製瓶にとり，これに金属ナトリウム 1 g を少量ずつ加え，反応終了後ソーダライム管をつけたゴム栓をして保存した。

(2) Na-アルコラート溶液の添加量

Na-アルコラート溶液の添加量によって抽出分離されてくる酸化物の量，状態がどのように変化するかを調査した。すなわち Na-アルコラートの添加量を 0~5 ml の間で変化させて調製したヨウ素アルコール溶液を試料溶解用フラスコにとり，正確に秤取した試料 (Table 1) 約 5 g を投入し，以下常法により 60°C の恒温槽中で攪拌溶解した。なお試料分解後の攪拌時間はすべて 1 hr とした。残渣は 5 種 C の乾燥濾紙で濾過し，メタノールで洗浄後，残渣中の各成分を分析し，FeO, MnO, Al_2O_3 , SiO_2 に換算した。これらの定量結果を Fig. 1 にしめす。なおこの際 Na-アルコラートを添加したものでは残渣中に黄褐色のコロイド状の沈殿物が認められた。この沈殿物は一部のヨウ化鉄が分解して析出したものであろう。このヨウ化鉄の分解析出物と Na-アルコラート溶液の添加量との関係をしらべるために，さらにつぎの実験を行なった。すなわち電解鉄 5 g をヨウ素メタノール溶液で分解した後，濾過し，濾液のヨウ化鉄にそれぞれ

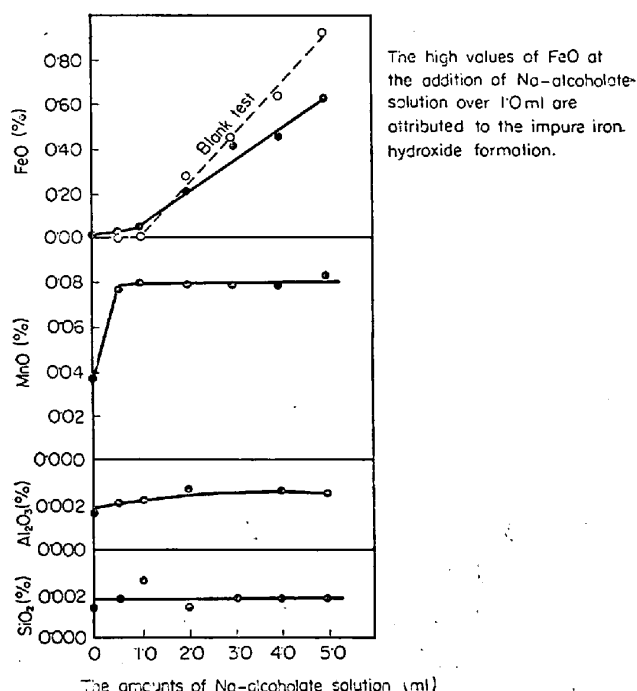


Fig. 1. Effect of the amounts of Na-alcoholate (Na 0.1 g/100 ml methanol) added to the iodine-methyl alcohol on the isolation of the oxide inclusions from the rimmed steel.

Na-アルコラートを前記の実験例と同量添加し，以下同じように処理して残渣中の Fe を定量し FeO に換算した。この空試験の結果を Fig. 1 にしめす。

Fig. 1 の結果から明らかなように，Na-アルコラートの添加量に比例して，Table 1 の試料から抽出残渣中の FeO が増加する傾向が認められ，これは空試験で得られた FeO の増加の傾向と一致しているのが認められる。したがって Na-アルコラートを 2.0 ml 以上添加したとき著しく増加した FeO はヨウ化鉄が分解析出した不純物と考えてよからう。他方 MnO に関しては Na-アルコラートの添加量が 1 ml 以上であればほとんど一定の値が得られ，Na-アルコラートの添加が MnO のような不安定な酸化物の分解防止にきわめて有効なことがわかった。すなわちヨウ化鉄が分解析出して生じた不純物の量が少なく，酸化物の分解の危険がない条件として Na-アルコラート溶液を 1 ml 添加した場合が最適であることがわかった。したがって以後の実験では，すべて Na-アルコラートを 1 ml 添加した。なおヨウ化鉄の分解析出物の組成は，X線回折の結果，回折像が全く認められないことからおそらく非晶質の水酸化鉄であろう。

(3) ヨウ化鉄の分解析出物（非晶質の水酸化鉄）除去方法

抽出残渣中に共存する不純物（非晶質の水酸化鉄）は

50°C 溶解の場合の FeO 量にはセメントイトとしての Fe が大部分換算されて含まれている。

Fig. 2 と以上の結果より，溶解度が 50°C 以下の場合にはセメントイトの分解が不十分なため，見かけの FeO の分析値，および計算で求めた O(%) が高値をしめているのが認められる。また S の残留率も多く硫化物も温度の高い場合と比較してより多く抽出分離されているのが認められる。他方溶解温度が 60°C と 65°C (沸点) の場合には FeO の分析値，S の残留率が低下し，残渣の分析値から計算で求めた酸素量が真空熔融法の酸素量に著しく近似しているのが認められる。またこの両者の間で成分分析値にほとんど差が認められず，残渣中にセメントイトのような不純物も存在していないので，いずれの場合にも有効に酸化物を抽出分離できることがわか

る。

(5) 試料分解後の攪拌時間の影響

従来のヨウ素メタノール法では試料の溶解温度の上昇に伴い，試料分解後の攪拌時間が長くなると酸化物の抽出量が減少することが知られている。今回の方法でも同様の傾向が認められるかどうかをしらべるために，鋼試料分解後の攪拌時間を変化させて抽出分離されてくる酸化物量を調査した。なお鋼試料の溶解温度は 60°C および 65°C の二通りとした。これらの結果を Table 4 にしめす。

Table 4 の結果から明らかなように 65°C 溶解の場合には 3 hr の攪拌時間で若干酸化物量が減少する傾向が認められたがそれ以外の場合にはいずれの温度，時間でも抽出されてくる酸化物量にほとんど差が認められな

Table 4. The influence of the temperature of iodine-methanol containing Na-alcoholate and the stirring time after dissolving specimens on the amounts of the oxide inclusions isolated from rimmed steel (Table 1).

Conditions		Chemical compositions of the residue isolated from rimmed steel (%)					Oxygen content (%) calculated from the analysis of residue
Temperature (°C)	Stirring time (hr)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	S	
60	1	0.0014	0.0022	0.0381	0.0858	0.0028	0.0289
		0.0011	0.0023	0.0418	0.0850	0.0028	0.0293
60	2	0.0013	0.0022	0.0342	0.0860	0.0025	0.0280
		0.0016	0.0024	0.0381	0.0790	0.0024	0.0273
60	3	0.0014	0.0022	0.0335	0.0785	0.0028	0.0271
		0.0011	0.0023	0.0342	0.0815	0.0029	0.0278
65	1	0.0021	0.0018	0.0382	0.0820	0.0025	0.0279
		0.0016	0.0024	0.0375	0.0795	0.0019	0.0276
65	2	0.0018	0.0020	0.0332	0.0810	0.0014	0.0272
		0.0017	0.0025	0.0365	0.0805	0.0020	0.0276
65	3	0.0012	0.0017	0.0318	0.0775	0.0016	0.0255
		0.0015	0.0019	0.0352	0.0750	0.0013	0.0256

Table 5. Chemical composition of the specimens (rimmed steel).

Mark	C (%)	Si (%)	Mn (%)	P (%)	S (%)	O (%) determined by vacuum fusion analysis
B	0.09	0.007	0.50	0.008	0.014	0.025
C	0.05	0.011	0.32	0.012	0.017	0.029

Table 6. The accuracy in the case of isolating the oxide inclusion from the rimmed steel by using iodine-methanol containing Na-alcoholate.

Mark	Chemical composition of the residue isolated (%)					Oxygen content (%) calculated from the analysis of the residue
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	S	
B	0.0046	0.0038	0.0280	0.0732	0.0024	0.0257
	0.0038	0.0035	0.0310	0.0745	0.0029	0.0259
	0.0041	0.0041	0.0272	0.0715	0.0027	0.0251
C	0.0032	0.0036	0.0335	0.0865	0.0021	0.0294
	0.0037	0.0039	0.0315	0.0890	0.0033	0.0293
	0.0038	0.0040	0.0305	0.0855	0.0026	0.0288

つた。

2.2.2 リムド鋼中の酸化物系介在物の新しい抽出分離方法

基礎条件の検討結果をもとにして酸化物の抽出分離操作をつぎのようにきめた。

操作の内訳

あらかじめ Na-アルコール溶液 1 ml を加えて調製したヨウ素メタノール溶液 (I_2 35 g / メタノール 250 ml) を溶解フラスコにとり、アルゴンガスを毎分 100 ml の流量で約 20 min 間通気する。つぎにアルゴンガスを通気しながらキャップをはずし手早く約 5 g の鋼試料および回転子を投入してキャップを閉め、引き続き約 10 min 間アルゴンガスを通気する。つぎにアルゴンガスの流量を溶液が逆流しない程度まで落とし、あらかじめ約 65 °C に加温してある恒温槽中にフラスコを浸漬し、磁気攪拌器上で攪拌しながら試料を分解する。試料の分解を確認した後、さらに約 1~2hr 攪拌を継続する。

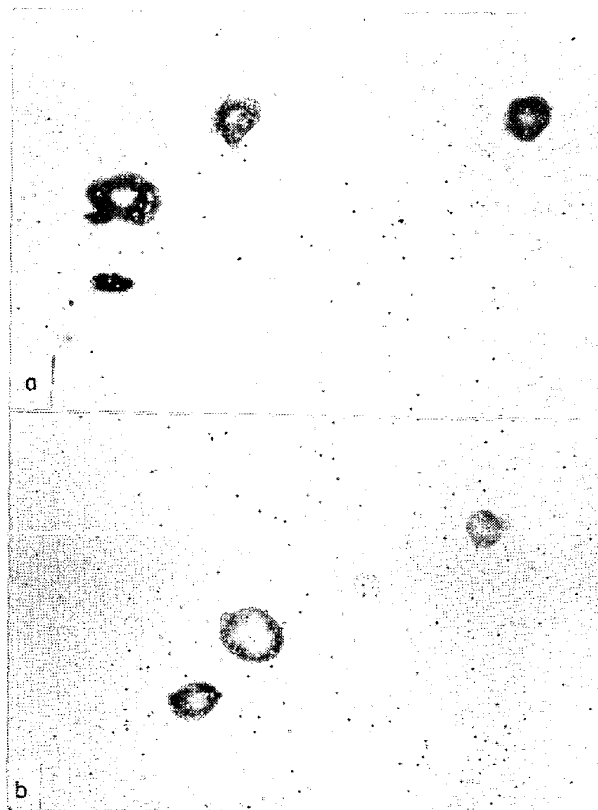
フラスコを冷却後、キャップをとりはずし、ただちに 5 種 C の濾紙にて吸引濾過する。つぎに濾紙上にヨウ素の色が消失するまでメタノールで洗浄した後、水で 1 回クエン酸ナトリウム溶液 (2%) で 3~4 回、水で 1~2 回の順で洗浄する。残査は常法によりその中の各成分を定量する。

2.2.3 新法で定量したリムド鋼試料の分析結果

新法のくり返し精度について調査するために、リムド鋼試料 2 種類について 65 °C 溶解法で試料を溶解し、抽出分離した残査中の各成分を定量し酸化物に換算し

た。供試料の化学組成を Table 5 に、分析結果を Table 6 にしめす。

Table 6 より、きわめて良好な精度で、リムド鋼中の



a) In the case of using iodine-methanol
b) In the case of using iodine-methanol containing Na-alcoholate

Photo. 1. The figures of the oxides inclusions (Mn, Fe)O isolated from the rimmed steel. $\times 500(2/3)$

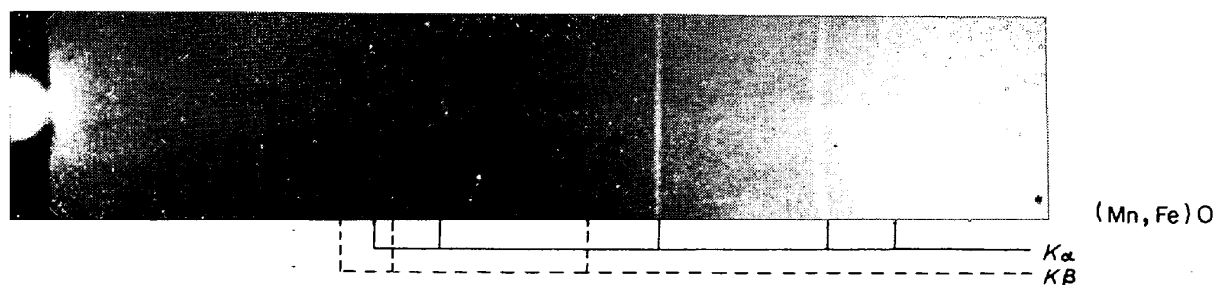


Photo. 2. X-ray diffraction pattern of the residue isolated from the rimmed steel (Table 1) by using iodine-methyl alcohol containing Na-alcoholate. Analysis of X-ray diffraction pattern of the residue isolated from rimmed steel is described as follows.

d (Å)	Intensity	MnO		FeO	
		d (Å)	I/I'	d (Å)	I/I'
2.526	Medium	2.568	62	2.486	80
2.225	Strong	2.223	100	2.153	100
1.561	Medium	1.571	58	1.523	60
1.335	Medium	1.340	21	1.299	25
1.279	Medium	1.283	13	1.243	15

酸化物を定量できることがわかる。

2.2.4 リムド鋼中酸化物の形態，結晶構造

従来のヨウ素メタノール法で抽出分離した酸化物の外観と新法で抽出分離した酸化物の外観を Photo. 1 にしめす。Photo. 1 より従来の方法で分離した酸化物の表面は若干侵されている反面，新法では酸化物の表面が侵されていないことがわかる。つぎにこのようにして抽出分離した酸化物の結晶構造を調査したところ Photo. 2 にしめすような回折像が得られた。Photo. 2 と Table 4 の結果からこの酸化物が Mn の多い (Mn,Fe)O であることがわかる。

3. 結 言

リムド鋼中に存在する酸化物を完全に抽出分離する方

法を研究し，つぎの結果を得た。

(1) 従来のヨウ素アルコール法ではリムド鋼中に存在する酸化物の一部しか抽出分離できない。

(2) 少量の Na-アルコラートを含むヨウ素メタノール液を使用することによつて，リムド鋼中に存在する酸化物をほとんどすべて抽出分離できる。

(3) リムド鋼中に主として存在する酸化物は Mn の多い (Mn,Fe)O である。

文 献

- 1) 前川，海老原：分析化学，6 (1957)，p. 715
- 2) 成田：神戸製鋼，12 (1962)，p. 148
- 3) T. E. ROONEY: 8th Rept. Heterogeneity Steel Ingot, J. I. S. I. Spec. Rept., (1939)，p. 141