

鋼中酸化物の分離法について*

(鋼中非金属化合物に関する研究—II)

瀬川 清**・島田 春夫***

Study on the Isolation of Oxide Inclusions from Steel.

(Study on nonmetallic compounds in steels—II)

Kiyoshi SEGAWA and Haruo SHIMADA

Synopsis:

(1) In order to separate the oxide inclusions in carbon steel, such as aluminium-silicate, manganese-silicate or α alumina, the sample of steel is treated electrolytically in a neutral electrolyte and this residue is treated by chlorination method, and by this process, the oxide inclusions can be isolated fully. By chemical analysis of these oxide inclusions isolated, the quantities and chemical content of each oxide of various types can be known.

The shape and structure of oxide inclusions are examined after heating these residues at temperature between 500°C and 800°C in the air atmosphere and burning the amorphous carbon formed by the decomposition of the carbide during chlorination.

(2) Alcoholic-iodine method is applicable with satisfactory performance to the isolation of oxide inclusions, such as (Fe, Mn) O·Fe₂O₃ and (Fe, Mn)O, from the rimmed steel.

(3) In the case of isolation of oxide inclusions from high-Cr-Ni alloy-steels by electrolytic-and chlorination-method, the hydrated silica is formed by chemical reaction between ionic silicon and electrolyte.

This hydrated silica can be satisfactorily separated without decomposition of oxide inclusions by using 2.5% or 5.0% NaOH solution from the residues isolated electrolytically.

I. 緒 言

これまで鋼中に存在する酸化物の調査はもっぱら顕微鏡観察にゆだねられていたが、ここ 10 年前ごろから酸化物を鋼から抽出分離してその組成を調査する方法が種々検討されるようになった¹⁾²⁾。その結果、普通鋼については電解抽出—塩素処理法やヨウ素アルコール溶解法などによつてほぼ完全な組成分析が可能になってきたので酸化物の形状と組成との関連性が明らかになりつつある。当所でもこれまで酸化物についてかなり検討しているが、酸化物の形状と組成との関連性を調査する方法については明らかにしていない。したがつてこの点についてまず検討することにした。他方合金鋼については、酸化物を鋼から抽出分離する方法自体にまだ多くの検討の余地がある。したがつて、合金鋼については、酸化物の抽出分離時における問題点について若干検討することにした。これらの検討結果を以下に報告する。

II. 実験経過ならびに結果

1. 普通鋼に存在する酸化物の形状と組成

(i) 試料

実験に供した sample の種類および化学組成を Table 1 に示す。なお Table 1 の中で sample A, B は 250 kg 電気炉で試験溶解したものであり、sample C は実用鋼である。

(ii) 実験方法ならびに結果

Table 1 の sample A, B から 13mm ϕ × 30mm の試片をまた sample C から 15mm ϕ × 70mm の試片を切りとり、次の電解条件で電解抽出をおこない、残渣を採取し遠心分離装置を利用して 2% Na-Citrate (窒素を通過してある) で 2 回、メチルアルコールで 2 回洗浄後、上澄液をピペットでほとんど完全に取りのぞき清浄な雰囲気中ですばやく乾燥した。しかる後約 60°C で 2h 真空乾燥し、ただちに磁性ボートにうつし、次の塩素化条件で塩素処理をおこなつた。塩素処理後の残渣には、塩素化で分解した Fe₃C の C が無定形炭素となつて酸化物の数十倍ないし百倍の量近く混在しているの

* 昭和37年4月本会講演大会にて発表

** 八幡製鉄株式会社, 八幡製鉄所技術研究所 工博

*** 八幡製鉄株式会社, 八幡製鉄所技術研究所

Table 1. Chemical analysis of samples.

Mark	Deoxidizer	Classification	C (%)	Si (%)	Mn%	P (%)	S (%)	Sol. Al (%)	V.F. O (%)
A	Si	Ingot	0.12	0.318	0.09	0.005	0.020	—	0.035
B	Al-Mn	Ingot	0.14	0.028	0.93	0.001	0.020	0.025	0.022
C	Si	Plate	0.15	0.10	0.71	0.013	0.021	—	0.034

で、このままではその形状を観察できなかつた。したがって定量用のものはそのまま化学分析に供したがその形状ならびに結晶構造を調査するものはあらかじめ 500~800°C に加熱して無定形炭素を燃焼させ酸化物だけを採取することにした。

1) 電解条件

使用装置: Koch-Sundermann 式縦型電解槽

電解液: 陽極室 5%Na-citrate+1.2%KBr+0.6%KI

陰極室 5%Na-citrate+1.2%KBr

+0.6%KI+(1+1)HCl

(1+1)HCl 添加量: A, Bには 30ml

Cには 50ml

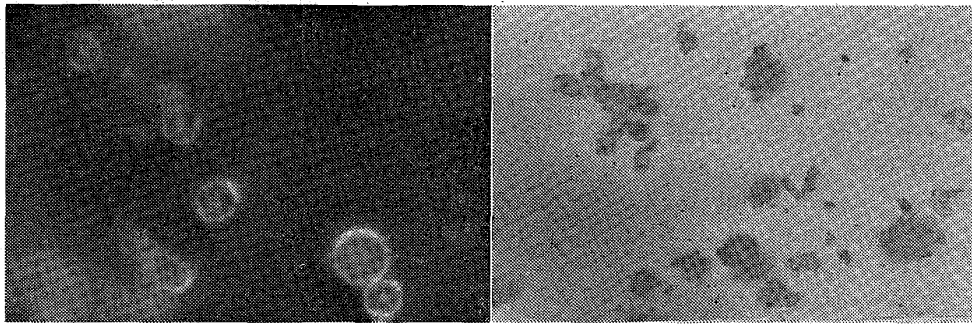
電解時間: 20h

電流密度: 10mA/cm²

2) 塩素化処理条件

塩化温度および時間 { A, C; 100°C × 3h
 { B : 200°C × 3h

昇華温度および時間: 800°C × 2h



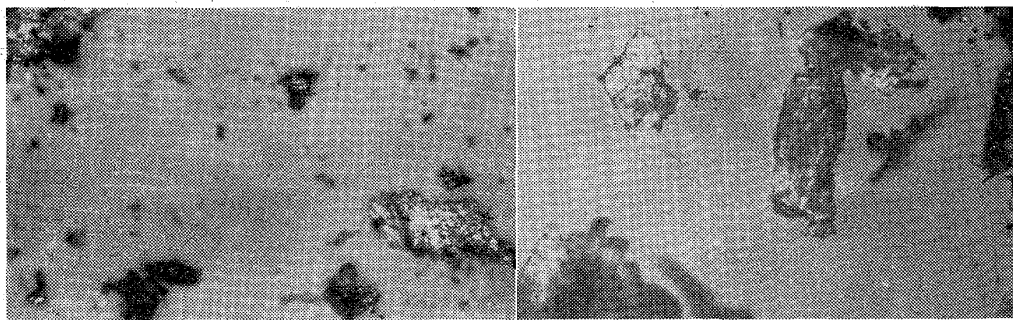
Aluminium-Silicate-glass ×1000 (2/3)

Sample: A

α-Alumina ×200 (2/3)

Sample: B

Photo. 1. Oxide inclusions isolated from semi-killed and killed steel ingots.



Before chlorination

After chlorination

Photo. 2. Manganese-silicate isolated from semi-killed steel (Plate: Sample C). ×200 (2/3)

以上の操作によつて抽出した酸化物のX線回折写真をとつたところ sample A, C のものは結晶性が悪く明瞭な回折線が認められなかつたが, sample B のものはαアルミナに相当する回折線が認められた。つぎにこのようにして抽出した酸化物の顕微鏡写真を Photo. 1, 2 に, またその存在量, 化学組成を Table 2 に示す。

Table 2 の結果から sample A のものはアルミシリケートで, sample B のものはアルミナであることがわかる。また Photo. 1 より明らかのように sample A より抽出された酸化物の形状は大きさこそことなる

Table 2. Chemical analysis of oxide inclusions.

Marks	Amount of oxide inclusions (%)	Composition of oxide inclusions (%)				Total oxygen (%)
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	
A	0.0724	73.6	18.0	4.8	3.6	0.036
B	0.0384	16.4	76.6	7.0	0.—	0.018
C	0.0810	42.1	9.2	6.7	42.0	0.031

Table 3. Chemical analysis of samples.

Mark	Classification	C (%)	Si (%)	Mn (%)	P (%)	S (%)	Cu (%)	V. F O (%)
D	Cold-rolled sheet	0.016	0.009	0.02	0.010	0.016	0.089	0.088
E	Cold-rolled sheet	0.020	0.005	0.03	0.010	0.014	0.085	0.088
F	Cold-rolled sheet	0.015	0.006	0.03	0.010	0.012	0.079	0.125

が、その他の点ではまったく同一なのですべて同一種類の酸化物とみなされる。また sample B より抽出された酸化物の主体は綿状をなしていた。従つて Photo. 1, Table 2 より明らかなように sample A より抽出した鑄造状態の酸化物は球状のガラス状でアルミシリケートガラスであることが、また sample B より抽出した鑄造状態の酸化物は α ・アルミナであることがわかる。なお Photo. 2 より明らかなように sample C から電解抽出された扁平な酸化物が塩素化処理後も変化しないでまったく同一の形状を保持していることがわかる。また形状が扁平なのは圧延によつて酸化物が伸びたものと思われる。Photo. 2, Table 2 より明らかなようにこの扁平な光沢のある酸化物はマンガンの多いシリケートであることがわかる。なお Table 1 に示した真空溶融法の酸素値と、抽出した酸化物から計算で求めた Table 2 の酸素値との間にほとんど差が認められない。したがつて sample A, B, C には Table 2 に示す量だけそれぞれ前記の酸化物が存在していると考えられる。

2. 極低炭素鋼に存在する酸化物の形状と組成

(i) 試料

実験に供した sample の化学組成を Table 3 に示す。

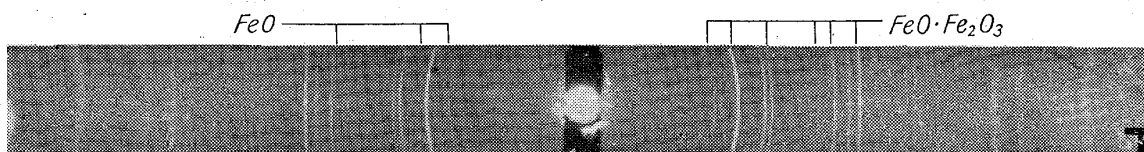
(ii) 実験方法ならびに結果

これまでリムド鋼では、電解抽出—塩素処理法で酸化

物を抽出分離してその結果から酸素値を計算すると真空溶融法で求めた酸素値より低目になると報告されている。したがつてリムド鋼の一種である極低炭素鋼の酸化物はこの方法では完全には抽出できないことが予想される。

したがつて極低炭素鋼に存在する酸化物を別の方法、ヨウ素アルコール溶解法で、完全に抽出できるかどうかを検討することにした。すなわち Table 3 の sample から 10×10mm の形状の試片を切りとり、各2枚宛ヨウ素アルコール溶液（試薬特級ヨウ素 30g を脱水した精製メチルアルコール 200ml に溶解したもの；液温 65℃）に窒素を通じながら手早く挿入し、マグネティックスターで約 8h 攪拌を続けて溶解し、その残渣について X線解析、化学分析をおこなつた。その結果を Photo. 3, Table 4 に示す。Photo. 3 より明らかなようにヨウ素アルコール溶解残渣の主成分は $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ と FeO である。しかしこの比率は不明であるので FeO と Fe_2O_3 との比率がいかほどであるかは判然としない。したがつて Table 4 には $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ としてその下限と上限とを求めておいた。下限は Fe がすべて FeO の形で存在する場合に相当し、上限は Fe がすべて Fe_2O_3 の形で存在する場合に相当する。したがつてこの結果に応じて他のものも下限と上限を算出して示した。

Table 4 よりヨウ素アルコール溶解残渣から計算で求



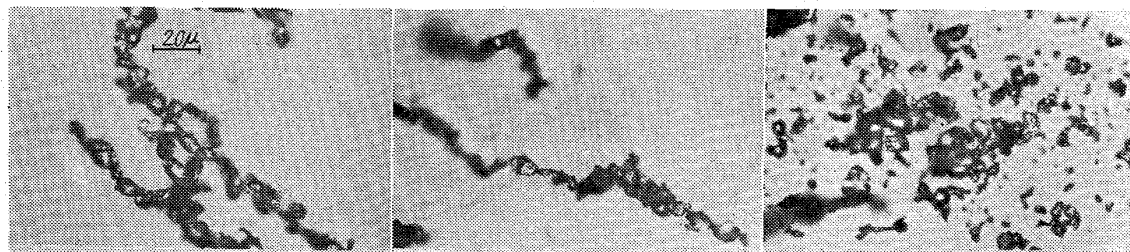
Sample: D, E, F

Photo. 3. X-ray diffraction patterns obtained with oxide inclusions isolated from rimmed steel. (Cold-rolled sheet).

(Camera dia.: 90mm, Target: Co)

Table 4. Chemical analysis of oxide inclusions.

Marks	Amount of oxide inclusions %	Composition of oxide inclusions				Total oxygen %	V. F O (%)
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO+Fe ₂ O ₃	MnO		
D	0.298~0.325	1.3~1.2	5.0~4.6	84.3~85.6	9.4~8.6	0.074~0.100	0.088
E	0.312~0.344	1.6~1.5	5.4~4.9	85.3~86.6	7.7~7.0	0.078~0.106	0.088
F	0.463~0.512	0.9~0.8	2.6~2.3	91.0~91.8	5.6~5.1	0.110~0.154	0.125



4-a Sample D 4-b Sample E 4-C Sample E
 Photo. 4. Form of residues isolated from rimmed steel. (Cold-rolled sheet).
 The residues consist of $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{O}$, $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ etc. $\times 500$ (1/2)

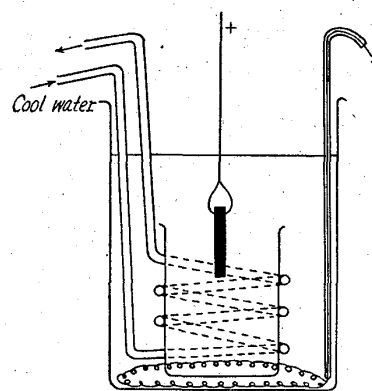
Table 5. Chemical analysis of samples.

Marks	Shapes	C (%)	Si (%)	Mn (%)	S (%)	Cr (%)	Ni (%)	V. F. O (%)
G	Slab	0.07	0.29	1.57	0.013	18.5	10.8	0.011
H	Plate	0.06	0.83	1.25	0.022	19.2	9.91	0.010

めた酸素量が真究溶融法の酸素量に近いことがわかる。したがってヨウ素アルコール溶解法では、極低炭素鋼中の酸化物はほぼ完全に抽出分離されていると考えられる。また Table 4 で MnO が若干多いところから $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ は $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ の状態で存在していると考えられる。FeO も $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{O}$ の状態で存在していると思われる。このようにして抽出したものの顕微鏡写真を Photo. 4-a, b, c に示す。なお sample F から抽出したものは他のものと同様であったので省略した。Photo. 4-a, b は磁性体で sample D, E から抽出した残渣を扱った場合の挙動をまた Photo. 4-C は磁性体でないハケで sample E から抽出された残渣を扱った場合の挙動を示す。Photo. 4-a, b より残渣が磁性をおびており、磁性体を近づけると直鎖状に並ぶことがわかる。 $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{O}$ も $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ もともに磁性があるのでつきり区別できぬが、球形のものが $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{O}$ で角型、随円形のものが $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ではなかるうか。以上のようにリムド鋼の一種である極低炭素鋼に存在する酸化物はヨウ素アルコール溶解法では完全に抽出分離できることがわかった。

3. 高合金鋼に存在する酸化物の抽出分離

高合金鋼から酸化物を抽出分離する方法としては、ヨウ素アルコール溶解—塩素処理³⁾、電解抽出—塩素処理の2つの方法が可能である。迅速性についてはいずれも大差ないが、電解抽出—塩素処理法では、電解液の pH をかなり下げないと平滑な電解が期待されない。しかしこのように pH を下げると電解抽出時に不純物としてのケイ酸が生成しやすいことが考えられる。P. KLINGER, W. KOCH によれば Si 含有量 0.5% 以上の鋼から電解抽出する場合にすでに不純物としてのケイ酸が生成する。



Electrolyte: Conc HCl + 95% ethylalcohol
 (100ml) (900ml)
 + ZnCl_2 36g
 Cathode: Platinum

Fig. 1. Apparatus for electrolytic isolation of nonmetallic compounds from a high-Cr-Ni alloy steel.

ことを考慮しなければならないと報告している⁴⁾。高合金鋼では Si の比較的高い鋼を扱う場合が多いのでこれらの点を確かめるため以下の実験をおこなった。

(i) 試料

実験に供した sample の化学組成を Table 5 に示す。

(ii) 実験方法ならびに結果

まず Table 5 の sample G から 20mm ϕ \times 70mm の試片を採取し、Fig. 1 の装置を利用してつぎの条件で電解抽出をおこない残渣を採取した。しかる後遠心分離装置を使用してメチルアルコールで 2 回、蒸留水で 1 回洗浄し、上澄液を除去してから 5% カセイソーダ溶液を加えて 10mn 放置し、つぎに 10mn 遠心分離して上澄液を除去した。この操作を 0~3 回くり返した後、2% HCl で 1 回、メチルアルコールで 2 回残渣を洗浄した。

Table 6. Results of residues analysis after treatment with 5% NaOH solution. (Residues isolated from sample G)

20mn treatment with 5% NaOH solution (time)	Composition of residues after chlorination expressed as % of steel					Total oxygen %
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	Cr ₂ O ₃	
0	0.0048	0.0013	0.0016	0.0003	0.0096	0.007
1	0.0021	0.0016	0.0008	0.0017	0.0164	0.008
2	0.0018	0.0021	0.0014	0.0016	0.0113	0.006
3	0.0018	0.0012	0.0001	0.0003	0.0092	0.005

この残渣をつぎの条件で塩素化処理して化学分析をおこなった。その結果を Table 6 に示す。

1) 電解条件

電解液 ConcHCl(100 ml)+95% エチルアルコール(900 ml)+ZnCl₂ 36 g

電流密度 10mA/cm²

電解時間 20 h

2) 塩素化処理条件

塩化温度および時間 400°C × 3 h

昇華温度および時間 800°C × 2 h

Table 6 よりカセイソーダ溶液で処理したものは処理していないものに比較していずれも SiO₂ が低値である。またカセイソーダ溶液での処理回数によつて SiO₂ の値はほとんど変っていない。この原因は電解時に生成した不純物としてのケイ酸が残渣中に混在し、カセイソーダ溶液での処理によつて除去されるためと考えられる。したがつて Si 含有量が 0.29% の少量でも不純物としてのケイ酸が若干生成していることがわかる。なお計算で求めた酸素値がかなりばらついているはクロマイトの偏析に原因しているように思われる。以上のように 5% カセイソーダ溶液で残渣を処理することによつて、電解抽出時に生成した不純物のケイ酸を除去できることがわかつた。つぎにカセイソーダの濃度およびカセイ

ソーダ溶液への浸漬時間によつて電解抽出時に生成したケイ酸がどのように除去されるかを調べることにした。このため Si の多い sample H から 25×70mm の試片を採取し、前述と同じ条件で電解抽出後、残渣をメチルアルコールで 2 回、蒸留水で 1 回洗浄し濃度のことなるカセイソーダ溶液 (0, 1.0, 2.5, 5.0%) を加えて 10mn ないし 1 h 浸漬し 10mn 遠心分離して上澄液を除去した。この操作の後 2% HCl で 1 回、メチルアルコールで 2 回残渣を洗浄した。この残渣を前述と同じ条件で塩素化処理して化学分析をおこなつた。その結果を Table 7 に示す。

Table 7 より明らかなように Si の高い場合には電解抽出時に不純物としてのケイ酸が多量に生成するが、2.5% ないし 5.0% カセイソーダ溶液に 20mn 浸漬するだけでほぼ完全に除去できることがわかる。1.0% でもかなりケイ酸が除去できるが、他の例と比較して SiO₂ が若干高値であるので不純物としてのケイ酸が少量残存していることが考えられる。なおこの sample H から電解抽出された残渣にかぎつて昇華の際若干飛び散りやすい傾向が認められたが、この理由は塩化物の昇華が爆発的に起つたためと思われる。現在黒鉛を残渣に適当量添加して昇華をかんまんにする方法を検討中である。なお Table 6 の計算で求めた酸素値は Table 5 の真空

Table 7. Results of residues analysis after treatment with NaOH solution (Residues isolated from sample H)

Treatment with NaOH solution		Composition of residues after chlorination expressed as % of steel					Total oxygen %
Dipping time (mn)	NaOH concentration (%)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	Cr ₂ O ₃	
0	0	0.0930	0.0033	0.0044	0.0003	0.0010	0.052
20	1.0	0.0093	0.0032	0.0033	trace	0.0006	0.007
	2.5	0.0077	0.0036	0.0022	"	0.0004	0.006
	5.0	0.0063	0.0024	0.0028	"	0.0004	0.005
70	1.0	0.0069	0.0038	0.0029	0.0007	0.0004	0.006
	2.5	0.0060	0.0036	0.0038	0.0004	0.0004	0.006
	5.0	0.0070	0.0042	0.0028	trace	0.0004	0.006

溶融法の酸素値と比較して若干低値である。この原因の一つとしてクロマイトの偏析が考えられるが、最も大きな原因は、最近の文献⁴⁾で指摘されているように $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ が塩素化で侵されやすいためと考えられる。 $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ などが塩素化で侵されやすいのは塩化温度が 400°C と高いことと塩素化処理時間の長いことが酸化物に影響するためと思われる。したがって酸化物の種類によつて、ほぼ完全に抽出分離される場合やかなり消失する場合があります、なお検討する必要がある。また Table 7 の計算で求めた酸素値も Table 5 の真空溶融法の酸素値と比較して若干低値である。この理由は Table 5 の酸素値が板の厚み方向の平均値であるのに対して、Table 7 の酸素値は板のごく表面層に存在する酸化物を基準にしているためと考えられる。すなわち板の厚み方向に酸化物の種類の変化ないし偏析がおこつていることがその原因と考えられる。

III. 結 言

鋼中の酸化物をマトリックスから抽出分離する方法を種々の鋼について検討した。その結果はつぎの通り。

(1) 普通鋼に存在するアルミシリケート、マンガシリケート、 α -アルミナなどの酸化物は、中性溶液中

で鋼を電解後、残渣を 100°C ないし 200°C で塩素化処理することによつて完全に抽出分離できるのでその化学分析をおこなえば酸化物の存在量、化学組成を明らかにすることができる。またその形状、結晶構造は塩素化処理した残渣を 500°C ないし 800°C に加熱して、塩素化で生じた無定形炭素を燃焼させれば調査できる。

(2) リムド鋼の1種である極低炭素鋼に存在する $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ と $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{O}$ の酸化物はヨウ素アルコール溶解で完全に抽出分離できる。

(3) 高合金鋼から酸化物を電解抽出—塩素処理法で抽出分離する場合には電解時に不純物としてケイ酸が生成する。この不純物は 2.5% ないし 5.0% カセイソーダ溶液で処理することにより完全に除去できる。またこの際本来の酸化物の消失はほとんどおこらない。

(昭和 37 年 2 月寄稿)

文 献

- 1) KLINGER, P., KOCH, W.: Beiträge zur metallkundlichen Analyse, Verlag Stahleisen m.b.H., Düsseldorf, 1949
- 2) 下川, 藤井: 鉄と鋼, 45 (1959) 9, p. 1047
- 3) 武井, 二村: 学振19第委提出資料, No. 6010
- 4) KOCH, W., GAUTSCH, O.: Arch. Eisenhüttenwes., 30 (1959) 12, s. 725