

研究速報

オーステナイト系ステンレス鋼中の δ フェライトの 電解分離法の検討*

武井格道**・島田春夫***

Study on the Electrolytic Isolation of δ Ferrite from Austenitic Stainless Steel.

Tadamichi TAKEI and Haruo SHIMADA

Synopsis:

The present paper deals with the technique for the electrolytic isolation of δ ferrite from the 18% Cr, 7% Ni, 1% Cu austenitic stainless steel in relation with the various conditions of electrolysis. The results obtained are as follows.

(1) The electrolyte, HCl-ethylalcohol, was most suitable for the electrolytic isolation of δ ferrite. Using the electrolyte, HCl-propylalcohol, only a part of δ ferrite existing in this steel could be isolated. However, δ ferrite could not be isolated in the case of using the electrolyte, HCl-methylalcohol.

(2) δ ferrite could be most isolated in the case of using the electrolyte consisting of 4 or 5 vol(%) HCl, 96 or 95 vol (%) ethylalcohol and 36 gr zinc chloride. The concentration of HCl being set as low as 3vol(%), δ ferrite was contaminated with the matrix metal (γ phase) fallen down during electrolysis. On the other hand, its concentration being set as much as 10 vol(%), δ ferrite could not be isolated.

(3) δ ferrite could be more isolated from this steel at the value of $\text{pH} > 0.4$ and with platinum cathode instead of mercury cathode.

I. 緒言

さきに 18Cr・8Ni 鋼の性状を検討しているさい、偶然 δ Fe が塩酸-エチルアルコール溶液中で電解抽出されることを見出し、初めて δ Fe の実態を明らかにした¹⁾²⁾。ところが後に H. WIEGAND らが 18Cr・10Ni・0.5~3.0Mo・0.17~0.41 Ti 鋼をとり上げ、その中の δ Fe が塩酸-エチルアルコールでは電解抽出できるが、塩酸-メチルアルコールでは電解抽出できないと報告している³⁾。すなわちアルコールの種類により電解抽出が可能になったり不可能になったりすることがわかった。そこで今回これらの点について詳細に検討することにした。

II. 実験経過ならびに結果

1. 試料

実験に供した試料(熱延板; 板厚 0.4mm)の化学組成を Table 1 にしめす。なおこの試料は 250kg の電気炉で溶製した試験鋼である。

2. 実験方法ならびに結果

δ Fe を完全に地鉄から抽出分離するためにはその鋼に適した電解液と電流密度を選定する必要がある。したがってこれらの点を系統的に検討するために Table 2 のように電解条件を変えて Table 1 の試料を電解し、残渣をメチルアルコール中で磁気分離し、 δ Fe の分離の

Table 1. Chemical composition of the samples (Hot Rolled Sheet)

C (%)	Si (%)	Mn (%)	P (%)
0.05	0.63	1.16	0.019
S (%)	Cu (%)	Cr (%)	Ni (%)
0.006	0.90	17.7	6.74

され方がどのように変化するかを調査した。なお電解装置としては従来用いた Hg 陰極のもの¹⁾²⁾、独自の陰極のものを用いて調査したり。これらの調査結果を Table 2 にしめす。また参考までに各電解液中での試料の表面電位と電流密度との関係を調査した結果、S6, S7 に相当する電解液の場合には 3.5mA/cm^2 以上の電流密度で表面電位が水素電極より著しくプラス側にずれていた。

Table 2 から明らかなように S3, 4, 5, 12, 13の条

* 昭和39年7月7日受付

** 八幡製鉄株式会社 八幡製鉄所技術研究所 工博

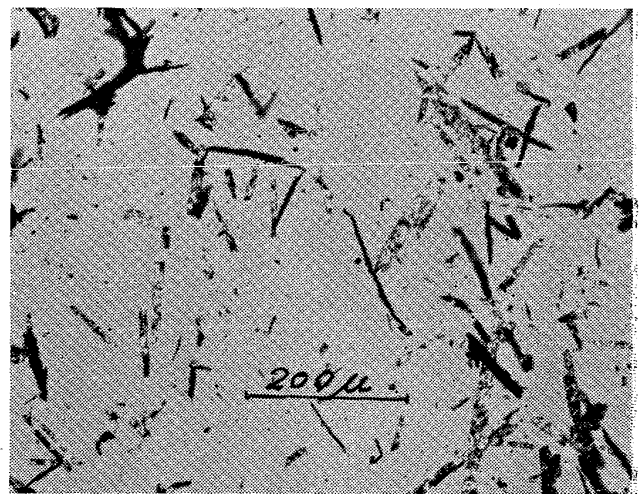
*** 八幡製鉄株式会社 八幡製鉄所技術研究所

Table 2. The amounts and chemical composition of the residues isolated under the various conditions of electrolysis.

Mark	Cathode	Electrolyte	Current density (mA/cm ²)	Time of electrolysis (hr)	pH
					Before electrolysis
S 1	Hg	Ethylalcohol 950 ml + Conc HCl 50 ml + ZnCl ₂ 36gr	5	20	0.4
S 2	"	Ethylalcohol 950 ml + Conc HCl 50 ml + ZnCl ₂ 36gr	10	20	0.4
S 3	"	Ethylalcohol 900 ml + Conc HCl 100 ml + ZnCl ₂ 36gr	5	20	0.2
S 4	"	Ethylalcohol 900 ml + Conc HCl 100 ml + ZnCl ₂ 36gr	10	20	0.2
S 5	Pt	Methylalcohol 950 ml + Conc HCl 50 ml + ZnCl ₂ 36gr	5	20	0.1
S 6	"	Ethylalcohol 970 ml + Conc HCl 30 ml + ZnCl ₂ 36gr	5	20	0.75
S 7	"	Ethylalcohol 970 ml + Conc HCl 30 ml + ZnCl ₂ 36gr	10	20	0.75
S 8	"	Ethylalcohol 960 ml + Conc HCl 40 ml + ZnCl ₂ 36gr	5	20	0.65
S 9	"	Ethylalcohol 960 ml + Conc HCl 40 ml + ZnCl ₂ 36gr	10	20	0.65
S 10	"	Ethylalcohol 950 ml + Conc HCl 50 ml + ZnCl ₂ 36gr	5	20	0.4
S 11	"	Ethylalcohol 950 ml + Conc HCl 50 ml + ZnCl ₂ 36gr	10	20	0.4
S 12	"	Ethylalcohol 900 ml + Conc HCl 100 ml + ZnCl ₂ 36gr	5	20	0.2
S 13	"	Ethylalcohol 900 ml + Conc HCl 100 ml + ZnCl ₂ 36gr	10	20	0.2
S 14	"	Isopropylalcohol 950 ml + Conc HCl 50 ml + ZnCl ₂ 36gr	5	20	0.1
S 15	"	Isopropylalcohol 950 ml + Conc HCl 50 ml + ZnCl ₂ 36gr	10	20	0.1

Mark	pH	Amounts (%) of residues	Chemical composition of residues					X-ray analysis of residues
	After electrolysis		Cr (%)	Ni (%)	Cu (%)	Fe (%)	Sum (%)	
S 1	0.5	0.14	22.8	2.22	1.01	56.3	82.3	Ferrite
S 2	0.5	0.44	25.1	2.48	0.94	58.8	87.4	Ferrite
S 3	0.6	—	—	—	—	—	—	—
S 4	0.5	—	—	—	—	—	—	—
S 5	0.2	—	—	—	—	—	—	—
S 6	0.9	0.32	24.5	3.25	0.71	65.0	93.5	Ferrite + Austenite
S 7	1.1	0.59	23.0	4.08	0.92	65.0	93.0	Ferrite + Austenite
S 8	0.8	0.54	26.7	2.67	0.75	64.2	94.3	Ferrite
S 9	0.9	0.63	26.7	2.54	1.00	66.0	96.2	Ferrite
S 10	0.5	0.15	22.0	2.00	1.60	51.0	76.6	Ferrite
S 11	0.5	0.56	26.9	2.50	0.89	64.7	95.0	Ferrite
S 12	0.4	—	—	—	—	—	—	—
S 13	0.4	—	—	—	—	—	—	—
S 14	0.35	0.20	18.6	2.23	1.49	43.0	65.3	Ferrite
S 15	0.35	0.22	24.2	2.17	1.08	55.0	82.5	Ferrite

件で δ Fe が抽出されていない。前報¹⁾では S4, 13 の条件で δ Fe が抽出されてきたが、この理由は今回の試料に比較して前の試料ではその地が化学的に不安定なので δ Fe と地鉄との電位差がお互いの相を分離しうるほど大きかつたためであろう。また S1, 10, 14, 15 ではなるほど δ Fe が抽出されてきているがその量が少なく、また組成からみて、 δ Fe の他に C および不定形の SiO₂ などが混在していることが推定される。他方、S2, 6, 7, 8, 9, 11 では抽出残渣量が最も多く、かつ S2 を除いていずれも残渣中の各元素の合計(%)が 100% に極めて近くなっている。しかし S6, 7 では γ Fe が δ Fe に混在しているので Table 2 表の残渣量、化学組成は真の δ Fe のものを表示していない。この原因は恐らく、前記のような表面電位のずれで表面が受働態化しやすく、電解中に地鉄が脱落しやすい状態になっているためと思われる。なお、S8, 9, 11 で抽出した残渣中の Cu が本来 δ Fe に固溶しているものか電解中に沈積したものであるかをアンモニア処理法²⁾で調査した結果、

Photo. 1. δ Ferrite isolated electrolytically and magnetically from 18Cr-7Ni-1Cu steel.

その大部分が δ Feに固溶していることが認められた。したがって δ Feを最も純粋にかつ最も多量に抽出分離できる条件はS8, 9, 11である。参考までにS11の条件で抽出した δ Feの形状をPhoto. 1にしめす。なおこの δ Feのキューリー点は 580°C であつた。Photo. 1より δ Feが針状であるのが認められる。

III. 結 言

18Cr-7Ni-1Cu鋼からの δ Fe分離方法を検討した結果は次の通り。

(1) δ Feの抽出分離には塩酸エチルアルコールが最適で、塩酸プロピルアルコールではその分離が不完全で、塩酸メチルアルコールでは抽出分離不能である。

(2) 塩酸エチルアルコールを用いた場合、塩酸濃度は4~5%が最適で3%では地の γ Feが δ Feに混在

し、10%では δ Feが抽出分離できない。また陰極はHgよりPtの方がよい。

(3) δ Feの抽出分離の良否は電解液のpHとかなりの関連があり、pHが0.4以上で多く抽出分離される。

文 献

- 1) 田尻, 他: 所内研究報告(昭和35年度)特殊鋼に関する研究, 第30報, 作成年月日1961年3月
- 2) 田尻, 他: J.I.S.I. 202 (1964) 2, p. 122~123
- 3) H. WIEGAND, M. DORUK: Arch. Eisenhüttenw., 30 (1962) 8, s. 560
- 4) 瀬川, 島田: 鉄と鋼, 48 (1962) 13, p. 1687
- 5) 瀬川, 島田: 鉄と鋼, 48 (1962) 12, p. 1567

書 評

[Steelplant Refractoris] (単行本)

著者 J. H. CHESTERS

本書は1946年に初版を、1957年に全面的に改訂した2版を、そして今回酸素澁鋼法を追加して出版されたものである。

著者のDr. J. H. CHESTERSは1960年来日した。イギリスのUnited Steel Co. Ltdの研究開発部に永年つとめ、現在同社のSwinden LaboratoryのDeputy Directorであり、研究試験した結果と操業実績とが同時に評価できる人である。

本書は先ず耐火物の試験方法を述べ、物理的機械的性質測定法が要領よく記述されている。

第2章は珪石、半珪石質耐火物について、第3章はマグネサイト質、第4章はドロマイト質、第5章はクロム、クロム-マグネサイト質、第6章アルミナ-シリカ系、第7章断熱材について、他物質との反応を状態図によつて詳細に説明し、原料、製造方法、耐火物の物理的、化学的、機械的性質などの実用的性質について解説するとともに用途について述べている。

第8章から第14章までは第2章から第7章までの材質的な説明と異なり、用途別に解説している。第8, 9の両章は塩基性平炉について、炉の構造、材料、寿命と崩潰の原因、改良法などに分類して解説している。第10章は酸性平炉、第11章は酸性、塩基性ベッセマー転炉、第12章は電気製鋼炉、第13章は均熱炉、再加熱炉、第14章は造塊用耐火物補遺として燃焼用酸素使用平炉、酸素ランス使用平炉、Ajax炉、蒸気-酸素転炉、LD, LDAC, OLPなどの塩基性転炉、Kaldo, Rotorなどの回転炉などについて最近の酸素製鋼法に対応する耐火物について記述してある。

耐火物の全生産量の約70%が製鉄工業に使用されている現在、炉の構造材料としての耐火物の役割を理解することは、製鉄、製鋼工業に従事するものにとつて大切なことであり、本書は一読に値するものと思う。(宗宮重行)

(縦23cm, 横16cm判, 779ページ, 定価4ポンド(12ドル) 出版: The United Steel Co. Ltd.)