

Fig. 3. Effect of temperature on the ratio $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 / \text{Cr}_2\text{O}_3$ (Holding time=1 hr).

時間炉中で保持する時、洗滌した窒素ガスを通していても、含有されている少量の酸素により、iron chromite が酸化を蒙り Fe_2O_3 と Cr_2O_3 に分解したものと考えられる。

Fig. 3 は 500°C から 900°C の各温度で 1 hr 保持後、炉冷および水銀に急冷したものの X 線解析結果での、iron chromite (311) 面の反射高さから Cr_2O_3 の (104) 面の反射高さから、 Cr_2O_3 の反射値を統一したときの iron chromite 生成値を示したもので、温度上昇にともなうて増大してゆくことがあたえられている。ただし 800°C のデータ点を故意に除外したのは、この試料のみ FeO の開始物質の作製日が異なるためである。

FeO の製造時の条件により、場合により金属鉄をとともなう場合とか、 Fe_3O_4 をともなうことがあることが X 線粉末写真よりあきらかにされた。この開始物質の状態により、得られる結果に系統さを欠き、ばらつくことになる。

しかしながら、製造条件がうまくゆくときは Fig. 2 の (b) のように 800°C 1 hr の低温処理でほとんど完全に iron chromite が形成されるが、非常に酸化され易い活性な状態にあると考えられ、保持時間が長くなるにつれて生成収率があたかも悪いような感じを与える。

このことは iron chromite のみでなく hercynite¹⁰⁾, fayalite でも当然考えられるもので、鋼の場合でも脱酸が不完全であり上述の三種のものが形成されたとき、酸素の移動があり、鉄イオンの拡散が起る場合¹¹⁾, Fe_2O_3 として分解する可能性があることがわかった。

4. 結 言

鋼中に生成された iron chromite が、天然に生成されたものが安定であるという常識から外れて、異常な振舞いを演ずることの原因を調査するため、FeO と Cr_2O_3 から人工合成して製造した iron chromite について、その生成挙動を研究した。

その結果

1) 出発物質が、完全であり、合成時または冷却時の状態が満足のとき、800°C 1 hr 程度の処理で完全に iron chromite 化することが判明した。

2) 出発物質が不完全で、金属鉄やマグネタイトが生成されている場合、合成反応の進行を阻害するようである。

3) 低温処理の場合とか、処理時間が不足の場合、残

留 FeO が認められるが、逆に高温での処理時間が長い場合、 Fe_2O_3 が出現した。しかし Fe_2O_3 の Cr_2O_3 の固溶による格子定数の変化は、本研究の場合顕著でない。

文 献

- 1) H. M. CHEN, J. CHIPMAN: Trans. Amer. Soc. Metals, 38 (1947), p. 70.
- 2) D. C. HILTY, W. D. FORGENG, R. L. FOLKMAN: Trans. Inst. Met. Soc., Amer. Inst. Min. Eng., 203 (1955), p. 253.
- 3) W. KOCH, J. BRUCH, H. ROHDE: Arch. Eisenhüttenw., 31 (1960) 5, p. 279.
- 4) 足立, 岩本: 鉄と鋼, 50 (1964) 14, p. 2302.
- 5) 足立, 岩本, 四十万: 鉄と鋼, 投稿中.
- 6) 足立, 岩本, 上田: 日本金属学会 (1964) 春期大会講演.
- 7) 足立, 岩本, 上田: 鉄と鋼, 50 (1964) 11, p. 1867.
- 8) 足立, 岩本, 四十万, 久門: 鉄と鋼, 50 (1964) 11, p. 1868.
- 9) M. H. FRANCOMBE: Jour. Phys. Chem. Solids, 3 (1957), p. 37.
- 10) 養輪, 山田: 鉄と鋼, 50 (1964) 11, p. 1862.
- 11) L. HIMMEL, R. F. MEHL, C. E. BIRCHENALL: Jour. Metals, 5 (1953) 7, p. 827.

(93) 18-8ステンレス鋼中非金属介在物の抽出法について

(18-8 ステンレス鋼中の非金属介在物に関する研究—I)

鉄鋼短期大学

工博 伊佐 重輝・○岩井 彦哉
井上伊保子・辻野 文三

On the Method of Extracting Non-metallic Inclusions in 18-8 Stainless Steel.

(A study of nonmetallic inclusions in 18-8 stainless steel—I)

Dr. Shigeteru ISA, Hikoya IWAI,
Ihoko INOUE and Bunzo TSUJINO

1. 緒 言

18-8 ステンレス鋼の品質をさらによくするために、その中に含有されている非金属介在物の挙動を研究することは、重要な課題の一つであると考えられる。

介在物の鋼質におよぼす影響を追求するためには、鋼中より抽出分離した介在物をいろいろな方法でもって検査し、完全に同定することが必要である。ところがステンレス鋼は一般の鋼にくらべて化学的に溶解することが困難であるため、その介在物の抽出分離操作も容易ではない。

本報告はステンレス鋼中の非金属介在物の抽出分離およびその挙動などに関する一連の研究の一部として、その抽出分離について、従来の方法のうち温硫酸法および 10% HCl アルコール溶液を用いた電解抽出法を取り上

げ、ステンレス鋼中に包含されていると想定する非金属介在物のうち、主なもの13種についてこれを実験室において調整し、両法に用いる溶液中にそれぞれ抽出時と同一条件で一定時間浸漬し、その間の溶解度および変質の有無を調べることによつて、両法によるそれぞれ介在物抽出可能の限度を明らかにするために行なつた。

2. 実験方法および実験結果

2.1 各種非金属介在物の調整準備

次に述べるように高純度の市販試薬として入手できるもの、あるいは実験室において比較的容易に調整できる13種の介在物を選んで準備した。試料の純度はX線回折および化学分析によつて検査したが、2, 3のものを除いてはほとんど純粋なものを得ることができた。以下順にその調整方法を述べる。

α -Quartz: 市販特級試薬 (Merk 製)

Cristobalite: 使用後の電気炉天井用珪石煉瓦の溶損変質部第一層より採取した。この部分には珪酸塩、その他硝子質の不純物を含んでいるので、Willard R. LINE¹⁾らの方法により、50°C に保持した HBF₄, H₃PO₄, FeCl₃ 混合溶液中に、採取した試料を約 20 hr 浸漬して上記の不純物を溶解除去し、ほとんど純粋な試料を得ることができた。

Tridymite: 前記 Cristobalite を採取した電気炉天井用珪石煉瓦の溶損変質部第二層より採取した。前記同様に不純物を除去するために化学的前処理を試みた。X線回折結果によると極く少量の Cristobalite を含んでいるようであるが、純粋に近い試料であることが認められた。

非晶質珪酸: 市販のクロマトグラフ用シリカゲル (SiO₂·H₂O) を大気中で 650~700°C に 4 hr 加熱して得た。

α -Al₂O₃: 市販製品 (日研材 K.K. 製)

γ -Al₂O₃: 市販製品 (Merk 製) ただしこの試料には α -Al₂O₃(OH)₂ が多量に含まれていたもので、800~900°C に 30min 間加熱して全部 γ -Al₂O₃ に変えることができた。

γ -2CaO·SiO₂: 山口²⁾らの方法を参考にして、市販特級の CaCO₃ と前記シリカゲルをメノウ乳鉢でできるだけ細く (250 meshes>) 粉碎し、モル比で 2:1 の割合によく混合したものを、白金坩堝を用いて耐火度試験用ガス炉中で 1550°C に 1 hr 焼成し、後炉中冷却を行なつた。

α '-2CaO·SiO₂: 前記の γ -2CaO·SiO₂ に安定剤として 5% H₃PO₄ を添加し、ふたたび白金坩堝中で 1550°C に 1 hr 加熱した後急冷した。

α -CaO·SiO₂: CaO-SiO₂ 系状態図を参考にして、前記と同様の CaCO₃ とシリカゲルをモル比で 1:1 によく混合し、白金坩堝を用いて耐火度試験用ガス炉中で、1470°C に 1 hr 加熱して炉中冷却を行なつた。

Hercynite (FeO·Al₂O₃): 菱輪³⁾らの試みた方法により、還元鉄粉、化学用特級の Fe₂O₃ 粉末、前記 γ -Al₂O₃ 粉末をそれぞれモル比に混合し、円板状タブレットに成形した後 Ar 気流中で 1200°C、20 hr 加熱焼成したものをを用いた。

TiO₂: 市販特級の TiCl₃ を空気中にて徐々に酸化

し、その後 800°C にて 2 hr 加熱して得られた。

Cr₂O₃: 市販製品

TiN: 電解鉄に 18% Cr, 8% Ni を含有するようにフェロクロムおよび電解ニッケルを配合し、高周波誘導炉を用いて真空下 (10⁻³ mmHg) で溶製した合金中に含まれる非金属介在物を、温硫酸法によつて抽出し X線回折法で調べると、大部分が TiN であることがわかつた。若干含有する α -Al₂O₃ は使用した Corundum crucible から混入したものであり、 τ -Ti₂S はフェロクロムおよび電解鉄に含まれている少量の S によつて、生成されたものと考えられるが、何れも極く少量であるためこの抽出試料を TiN の被検試料として用いた。

2.2 温硫酸法に用いる硫酸溶液濃度の検討

この方法による抽出分離操作は学振法⁴⁾に準じて行なつたが、ステンレス鋼の場合 (1+7) 濃度の硫酸溶液では溶解が困難であるため、さらに濃い溶液を使用する必要がある。したがつて硫酸濃度と溶解速度との関係を調べてみた。供試々料は市販の 18-8 ステンレス鋼 (SUS. 27), 約 13 g, 溶液量 200 ml, 溶液温度 90°C, 溶解時間 3.7 hr, 用いた濃硫酸は市販 1 級品比重 1.83 であつた。実験結果は Table 1 に示す。

これらの結果から (1+2), (1+3) はいづれも試験終了時まで完全に溶け FeSO₄ の沈澱を生じた。また (1+6) は終了時ほとんど発泡がなかつた。したがつて用いる硫酸溶液濃度は (1+4) が最も適当であると考えられる。

2.3 各非金属介在物の各種硫酸溶液に対する溶解度の検討

実験 I: 硫酸溶液 1 l を恒温水槽中で 90°C に保持し、この液中に各介在物 1 g を 5 hr 浸漬した後、液量の約 2/3 の水を加え 24 hr 静置してから沝過、灼熱、灰化または遠心分離器で溶液と試料を分離洗滌した後、恒温槽中で乾燥を行なつて減量を測定し溶解度を求めた。なお X線回折法により残渣変質の有無を調べた。

実験 II: ステンレス鋼を温硫酸法によつて溶解するとき、溶解が進むにしたがつて溶液中に Fe, Cr, Ni etc. のイオンが漸時増加し、これらの共存イオンが抽出した介在物になんらかの影響を与えるかも知れないと考え、そこで Fe, Cr, Ni 各イオンの一定量を含んだ硫酸溶液を作成し、実験 I と同じ方法で各介在物の溶解度と変質の有無を調べた。試験溶液は不純物の混入を避けるために、電解鉄、金属クロム、電解ニッケルを配合して真空下で高周波炉を用いて 18Cr-8Ni 鉄合金を溶製し、

Table 1. Relation between the concentration of H₂SO₄ solution and the rate of dissolution of the 18-8 stainless steel (SUS 27).

Conc.	Weight of sample (g)	Weight of dissolution (g)	Rate of dissolution (%)
1+2	13.5178	13.5178	100
1+3	13.5109	13.5109	100
1+4	13.2917	11.3573	85
1+5	13.7780	6.8970	50
1+6	13.2156	5.3173	40

Table 2. Solubility of inclusions in the extraction solutions.

Inclusions	Solubility (%)						
	Hot-H ₂ SO ₄ solution						10% HCl Alcohol solution
	Exp. 1			Exp. 2		Exp. 3	
	1+6	1+5	1+4	1+6	1+4	1+4	
α -Quartz	2.7	2.5	2.7	1.5	2.3	9.6	4.2
Cristobalite	1.5	2.0	2.4	1.9	1.8	4.8	2.9
Tridymite	1.4	2.0	1.5	1.3	1.8	4.0	1.5
Amorphous SiO ₂	14.2	10.5	11.2	16.9	9.9	11.2	5.7
α -Al ₂ O ₃	0.2	0.2	0.4	0	0	0.4	0
γ -Al ₂ O ₃	36.8	40.9	41.6	27.2	29.7	37.2	10.0
γ -2CaO·SiO ₂	71.6	70.2	67.2	74.7	69.8	94.0	99.5
α' -2CaO·SiO ₂	73.3	71.0	68.2	78.2	69.7	94.8	89.5
α -CaO·SiO ₂	61.6	56.5	55.7	70.4	60.3	90.0	95.0
Hercynite	83.6	86.4	78.8	71.8	77.6	—	4.7
TiO ₂	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	—	1.4
Cr ₂ O ₃	0.9	0.8	1.0	1.0	0.4	—	2.2
TiN	24.0	24.4	24.9	20.2	21.7	28.8	29.8

(1+6) 溶液に対しては 100 g / 1.5 l, (1+4) 溶液に対しては 143 g / 1.5 l の割合で溶解した後、汙過した汙液を用いた。

なお実験 I, II においては硫酸溶液濃度と溶解度との関係についても検討を試みた。

実験 III: 実験 I, II はいづれも結果を明確にするために、供試の各介在物の量は実際量よりも遥かに多く用いたが、市販のステンレス鋼 100 g 中に含有される介在物の量は、だいたい 20 mg 程度と考えられるのでこの実験においては、実際条件に近づけるために各介在物の重量は 25 mg, 溶液は (1+4) イオン共存硫酸溶液 2 l を用い、その他は前の実験と同じ条件でそれぞれの溶解度を求めた。

2.4 各非金属介在物の 10% HCl アルコール溶液に対する溶解度の検討

非金属介在物の電解抽出に関する従来の方法については、西沢⁵⁾が詳細に述べているが、18-8 ステンレス鋼に関しては K. BUNGARDT, G. LENNARTZ が用いた、10% HCl アルコール溶液-ZnCl₂ 飽和アルコール溶液-Hg 陰極法がある。この方法は電解液中電解液の PH を一定に維持することができるので適当な方法と考え、この方法にもとづく抽出分離の適用性を検討することにする。

そこで電解液中分離された介在物は比較的長時間電解液中に浸漬されるので、この間における溶解、変質の有無を調べるために、各介在物 0.1 g を電解液 500 ml 中に

Table 3. Relation between the solubility of inclusions and the duration of immersion in H₂SO₄ solution.

Duration of immersion (hr)	Solubility (%)				
	Tri-dymite	Amor. SiO ₂	γ -2CaO·SiO ₂	TiO	γ -Al ₂ O ₃
2	1.5	7.4	69.0	0.8	25.8
5	1.5	11.2	67.2	0.5	41.6
10	3.0	11.1	69.6	3.7	64.5

常温で 48 hr 浸漬し、その結果の検討を試みた。

上記に述べたそれぞれの実験結果は一括して Table 2 に示す。

3. 考 察

(1) 介在物の溶解度と硫酸溶液濃度との関係は一般に濃度の大きい方が溶解度も増す傾向にあるが、逆のものもあり、総合的に判断すると実験誤差を考慮して一定の関係を認めることはできない。

(2) α -Quartz の溶解度が Cristobalite, Tridymite に比べてやや多いのは、試料が非常に細く (325 meshes 以下)、汙過に際して汙下に透過したものがあつたため、汙液の Si 分析の結果これを確認することができた。

(3) Fe, Cr, Ni などの共存イオンの影響は溶解度をわずかに減じるように見えるが、大差はないものと考えられる。

(4) 浸漬試験後の試料残渣の変質については、Calcium silicate 以外のものはほとんど変化しないことが、X線回折により判明した。

(5) Calcium silicate は硫酸溶液中で CaO が H₂SO₄ と反応して可溶性の CaSO₄ となるものと推定される。これについては i) 試料をやや多くした浸漬試験の残渣の X線回折 Pattern に CaSO₄ (Anhydrite) と非晶質 SiO₂ が認められることと、ii) 実験 I, II のように比較的溶液量を多く用いた場合は、CaO は CaSO₄ となつて全部溶解し、非晶質 SiO₂ も本実験結果から約 10% 溶解するものと仮定して、分子式から計算によつて溶解度を求めると、2CaO·SiO₂ は約 69%, CaO·SiO₂ は 54% となり、だいたい実験 I, II の結果と一致することから、前の推論は正しいものと考えられるが、実験 III の異状に増加した溶解度についてはさらに検討を要する。

(6) 上述の実験 I, II, III はいづれも試料浸漬時間 5 時間で実施したが、これらの結果がそれぞれ飽和溶解度を表わすかどうかは疑問である。そこで若干の試料について浸漬時間と (1+4) 硫酸溶液に対する溶解度 (0.3 g /

300 ml) との関係調べその結果を Table 3 に示す。

5 hr 浸漬で飽和溶解度に達しないものもあるが、溶解度の小さいものに関しては 5 hr 浸漬の結果にもとずいて論じて、大差のないことが認められる。

(7) 10% HCl アルコール溶液試験においては、非晶質 SiO_2 , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{FeO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ の溶解度が硫酸溶液試験に比べて小さい。

4. 結 言

(1) 18-8 ステンレス鋼中に含有されると考えられる非金属介在物の中、 $\alpha\text{-Quartz}$, Cristobalite , Tri-dymite , $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, TiO_2 , Cr_2O_3 は温硫酸法で抽出できる可能性が見出された。

(2) 介在物含有量が多い場合は非晶質 SiO_2 , TiN も温硫酸法で抽出可能である。

(3) 10% HCl アルコール溶液を用いた電解抽出法においては、さらに $\text{FeO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ も抽出できることが明らかになった。

(4) 温硫酸法における操作として行なう過マンガン酸処理およびアルカリ処理の介在物に及ぼす影響は、さらに検討する必要がある。

(5) 電解抽出法においては陽極電位-電流密度曲線から、さらに各種介在物の電解分離条件を検討する必要がある。

(6) 本実験に用いた各種介在物は鋼中に包含されるものと必ずしも一致しないであろうが、本実験結果から鋼中介在物の抽出限度をある程度推定することは十分可能であると考えられる。

文 献

- 1) W. R. LINE, P. W. ARADINE: Ind. Eng. Chem., 9 (1937) 2, p. 60.
- 2) 山口他: 窯業協会誌, 65 (1957) 737, p. 99.
- 3) 菱輪他: 鉄と鋼, 50 (1964) 11, p. 1862.
- 4) 日本学術振興会製鋼第 19 委員会編: 鉄鋼化学分析全書新版 8, p. 139.
- 5) 西沢: 金属学会々報, 1 (1962) 7, p. 480.
- 6) 西沢: 金属学会々報, 1 (1962) 8, p. 534.
- 7) K. BUNGARDT, G. LENNARTZ: Arch. Eisenhüttenw, 27 (1956) p. 127.

(94) 非金属介在物を構成する酸素 (含有)量決定のための予備実験 (鋼中の非金属介在物ならびに微小相の組成確認に関する基礎研究—I)

大阪大学工学部

工博 足立 彰・○岩本信也・宮脇勇夫

Preliminary Experiment on the Decision of the Oxygen Content Composing Nonmetallic Inclusions.

(Fundamental studies on the certainty about the compositions of nonmetallic inclusions and micro-phases in steels—I)

Dr. Akira ADACHI, Nobuya IWAMOTO, and Isao MIYAWAKI

1. 緒 言

鋼の性質の改善にあつて、非金属介在物の実体を知ることが、まず望まれる。しかしながら、簡単な系にて生成せられる非金属介在物・微小相の同定すら ASTM X-ray データを基にしても困難を感じるのが常である。まして実用鋼のごとき多元系にいたつては、全くお手あげといつても差支えない。そのような場合、今までの介在物研究に於ては、僅かに化学分析値から推論してきたというのが実情である。

独 Z Max Planck Inst. における、W. KOCH 一派の長年にわたつての素晴らしい、系統的な介在物研究に関する数々の試方法の展開も、実際の研究に应用する場合、真の解答を与えることになお十分でない。

私達が現在実施している Fe-Cr-O 系のごとき簡単な系に関する介在物研究の場合すら、難しい問題が次々と生じている。

この中で、長年論ぜられて来た酸化物型介在物の形態についての不一致の点で、CrO とか Cr_3O_4 のごとき従来の熱力学的に安定な Cr_2O_3 と異なるものが本当に生成されるかどうかは、transition elements の valency の問題からも大変興味深い問題である。

また先報にて Oxygen deficiency の可能性を論じたが、このような stoichiometry の立場からの考察を下すためにも、諸種元素の量比を決定することが切望される。

われわれは、以前から非金介在物または微小相の金属

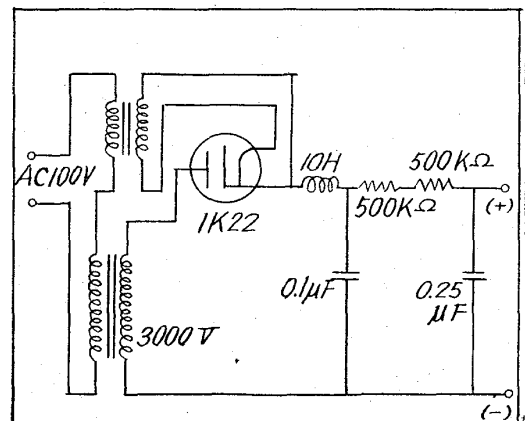


Fig. 1. High voltage apparatus.