

Photo. 5. EBS images of an inclusions (Sample 5).
×300(2/3)

文 献

- 1) たとえば, 渡辺: 機械学会誌, 64 (1961), p, 1556
- 2) KIESSLING, et ali.: J. Iron & Steel Inst. (U.K.) 201 (1963), p. 509

(122) クリンガー, コッホ法による鋼中酸化物系介在物の抽出に関する考察

日立製作所, 勝田工場

○永山 宏・工博 磯野 好治
渡辺 明・堀江 為武

Some Consideration on Extraction of Oxide Inclusions in Steel by Klinger & Koch Method.

Hiroshi NAGAYAMA, Dr. Yoshiharu ISONO
Akira WATANABE and Tametake HORIE.

1. 緒 言

鋼中に存在する酸化物系介在物の平均的な鉍物組成を正確に同定することは, 介在物の生成経路を解明し鋼質の向上をはかる上にきわめて重要な問題である。これに

は一般に鋼材から介在物を化学的に抽出した後, 電子線回折またはX線回折による方法が用いられているが, 従来の方法では介在物構成鉍物を鋼中に存在するままの形で抽出することはきわめて困難である。すなわち酸化物系介在物の抽出に広く用いられているクリンガー, コッホ法においても, 従来報告されているような処理条件では, スラグを含む酸化物系介在物とその抽出過程に変化することが認められている。著者らは鋼中に存在する酸化物系介在物の平均的な鉍物組成を正確に同定するために, まず電解分離・磁気分離抽出を試みたが十分な同定精度が得られなかつた。このたびスラグ, スカムなどの試料を使用して, 従来常用されてきたクリンガー, コッホ法の抽出条件を再検討した結果, 普通鋼, 高炭素クローム鋼の各場合について, スラグ系介在物を鋼中に存在するままの形で抽出, 同定できるようになつたのでその概要を報告する。

2. クリンガー, コッホ法による抽出過程における介在物構成鉍物相の変化

クリンガー, コッホ法による酸化物系介在物の抽出は電解分離, 塩素処理および真空昇華の3段階からなり, これらの各段階において介在物構成鉍物相に変化を与えることが考えられる。

2.1 電解分離過程における変化

CaO, MgO などを含む各種の組成のスカム試料0.25gをpH 5.3, 5.9 および 7.2 の電解液にそれぞれ15hr浸漬した後, 重量の変化を測定するとともに, 浸漬前後の試料のX線回折を行ない, それらの回折線の変化を調査した。pH 5.3 の液は低合金鋼の電解分離に常用しているもので, 5% グエン酸ソーダ, 1.2% 臭化カリウム, 0.6% ヨウ化カリウムおよび 1% 硫酸ヒドラジンからなつている。なお pH 5.9 および 7.2 の液は pH 5.3 の液にそれぞれアンモニア水 (1+1) を 6 ml, 10 ml添加して調製した。Table 1 に浸漬前後のスカムの重量変化を示す。

表より明らかなように, 電解液の pH による浸漬前後の重量変化の差はほとんど認められない。また浸漬前後の試料のX線回折結果にもほとんど差異が認められなかつた。これらの結果から, pH 5.3~7.2 の電解液中の電解分離過程における介在物構成鉍物相の変化はほとんどないことが推定できる。したがって以後の実験においては常用の pH 5.3 の液を使用することにした。

2.2 塩素処理, 真空昇華過程における介在物構成鉍物相の変化

各種の組成のスラグおよびスカム試料について, それぞれ塩素処理のみ行なつた場合, 塩素処理後真空昇華処理を行なつた場合および真空昇華処理のみ行なつた場合

Table 1. Weight change of samples by dipping in electrolytes with various PH.

pH of electrolyte	Weight before dipping (g)	Weight after dipping (g)	Recovery (%)
5.3	0.2502	0.2437	97.4
5.9	0.2500	0.2443	97.7
7.2	0.2500	0.2451	98.0

Table 2. Change of mineral composition of samples on chlorination and vacuum sublimation.

Sample	Dealing method	3 CaO·SiO ₂	2 CaO·SiO ₂	3 CaO·2 SiO ₂ ·CaF ₂	3 CaO·Al ₂ O ₃	5 CaO·3 Al ₂ O ₃	2 CaO·Al ₂ O ₃ ·SiO ₂	2 CaO·MgO·2 SiO ₂	MgO	CaF ₂	SiO ₂ (α-cristobalite)	SiO ₂ (β-cristobalite)
Tap slag	not dealt	+	+++				++		++	++		
	Cl ₂	+	+++				++		++	++		
	Cl ₂ +V. S. V. S.	+	+++	+++		++	++		++	++	++	
Scum	not dealt		+	++	+++	+		+	+			
	Cl ₂		+	++	++	+		+	+			
	Cl ₂ +V. S. V. S.		+	++	+	+		++	+		++	++

注) Cl₂: Chlorination(250°C×3 hr), V. S.: Vacuum sublimation(10⁻³ mmHg, 800°C×2 hr)
Relative intensity of Xray..... +++: Strong, ++: Medium, +: Weak

についてX線回折を行ない、それらの構成鉱物相を処理前の試料のそれと比較した。これらの結果を Table 2 に示す。

表にみられるように 3CaO·SiO₂, 2CaO·Al₂O₃·SiO₂ および 3CaO·Al₂O₃ のような CaO/SiO₂, CaO/Al₂O₃ の大きなものが塩素、昇華処理後にほとんど消滅し、代って 3CaO·2SiO₂·CaF₂, 2CaO·MgO·2SiO₂, 5CaO·3Al₂O₃ および α, β-Cristobalite があらわれる。もともと存在していた 3CaO·2SiO₂·CaF₂, 2CaO·MgO·2SiO₂, 5CaO·3Al₂O₃ などは変化しないが、CaF₂ は塩素、昇華処理後にはほとんど消滅して 3CaO·2SiO₂·CaF₂ になっている。なお塩素処理および真空昇華処理のみを行なった後の試料のX線回折結果が、もとのままのそれとほとんど同じであることから、塩素処理後真空昇華した試料にみられる著しい鉱物組成の変化は、塩素処理と真空昇華処理の間に生ずることが推定できる。スカムの構成鉱物のうち MnO·SiO₂, 3MnO·Al₂O₃·3SiO₂, FeO·Al₂O₃, SiO₂(Quartz) などは各処理過程でまったく変化が認められなかつたので表示しなかつた。また塩素処理温度を 200°C とした場合も 250°C の場合とほとんど同じ結果を得た。

3. 適正抽出条件の検討

抽出条件のうち、塩素処理温度については内外の文献¹²⁾を追試した結果および前述のように、スラグ、スカムなどの試料について 200 および 250°C で処理し、昇華処理を行なった後の鉱物組成にほとんど差が認められなかつたことから、250°C をそのまま使用できるもの

と考え、ここでは特に検討せず真空昇華温度について検討した。

3.1 セメントイト塩素化物の真空昇華温度

あらかじめ電解分離により抽出した後、くり返し磁気分離を行なって精製した普通鋼および高炭素クローム鋼の炭化物(セメントイト)試料各 0.5g とスカム粉末(300メッシュ全通) 0.1g の混合物をそれぞれ 250°C で 3hr 塩素処理した後、普通鋼セメントイトとの混合物の場合、350, 400, 450, 500, 650, 800°C, 高炭素クローム鋼セメントイトとの混合物の場合 550, 600, 650, 800°C でそれぞれ 2hr ずつ真空昇華を行なった。昇華処理後の残渣は 600°C で 1hr 燃焼させて残留炭素を除いた後秤量し、さらにX線回折に供した。これらの結果を Fig. 1 および Table 3 に示す。

Fig. 1 にみられるように普通鋼セメントイトとの混合物の場合、450°C 付近から急激に残渣量が減少する。残渣量が添加スカム量である 0.1g になるのは 770°C 付近であるが、Table 3 にみられるようにX線回折の同定精度の点からすれば、残留セメントイト塩素化物の酸化により生成した酸化鉄の量がスカムの量の約 10% 以下になる約 500°C 以上になれば十分である。

なお使用したスカムは MnO·SiO₂, FeO·Al₂O₃ などの鉱物相からなるものであるが、昇華温度が 800°C まで変化しても回折線の変化はみられない。高炭素クローム鋼セメントイトとの混合物の場合は 600°C 付近から残渣量の変化が小さくなるが、800°C においても添加スカム量である 0.1g にはならない。しかし Table 3 か

Table 3. Xray diffraction data of the residue after sublimation.

C. steel cementite mix.				H. C. Cr. steel cementite mix.					
Dealing mp(°C)	Mineral composition			Dealing mp(°C)	Mineral composition				
	MnO·SiO ₂	FeO·Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃		SiO ₂ (Quartz)	3 MnO·Al ₂ O ₃ ·3 SiO ₂	3 CaO·2 SiO ₂ ·CaF ₂	CaO·Al ₂ O ₃ ·2 SiO ₂	Cr ₂ O ₃
350	++	+	++	550	++		++	+	+
400	++	+	++	600	+++	+	++	+	
450	++	+	++	650	+++	+	++	+	
500	++	++		800	+++	+	++	+	
650	++	++							
800	++	++							

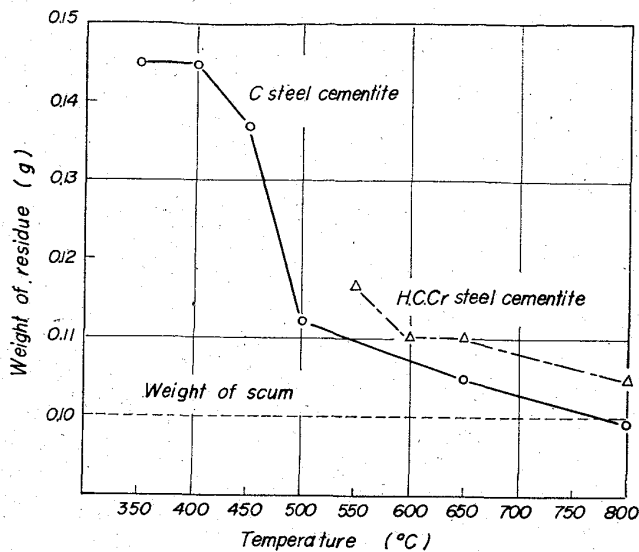


Fig. 1. Effect of sublimation temperature on the weight of residue after vacuum sublimation.

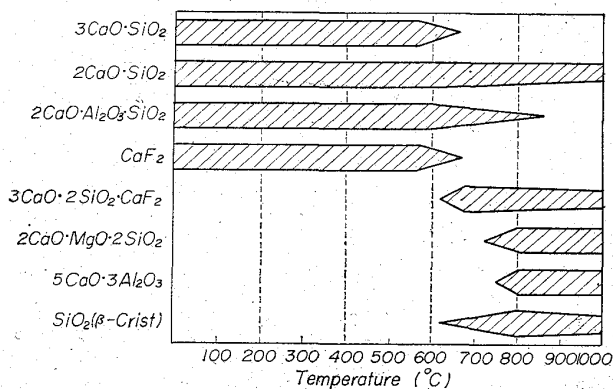


Fig. 2. Change of the diffraction pattern of composite minerals in the slag sample after chlorination in the process of vacuum heating.

らも明らかなように、X線回折の同定精度の点からすれば600°C以上になれば十分である。表においてCr₂O₃はセメントイト中に固溶していたCrが塩素化された後に、残留炭素燃焼の際に酸化したものである。なお使用したスカムはSiO₂(Quartz), 3CaO·2SiO₂·CaF₂, 3MnO·Al₂O₃·3SiO₂およびCaO·Al₂O₃·2SiO₂からなるものであるが、800°Cまでの間において鉱物相の変化は認められない。これらの実験の結果から、セメントイトの塩素化物をX線回折において回折線が認められない程度にまで真空昇華により除くためには、普通鋼の場合は500°C以上、高炭素クローム鋼の場合には600°C以上が必要であることが認められる。

3.2 真空加熱過程における塩素処理後試料の構成鉱物相の変化

Table 2に示したように、真空昇華温度800°Cでは塩素、昇華処理過程でスラグ系鉱物に変化するため高過ぎ、この点ではできるかぎり低いほうがよいと考えられるが、一方3.1の結果からは普通鋼で500°C以上、高炭素クローム鋼で600°C以上が必要である。したがって適正昇華温度を求めるために、塩素処理後のスラグ試

料を真空雰囲気中で加熱してゆき、加熱過程における構成鉱物相の変化を高温X線回折により調査した。高温X線回折の条件はCu(Ni), 時定数8, 走査速度0.25°/min, 真空度10⁻³mmHg, スリット1°-1°-0.4mm, 40KVP, 20mAである。これらの結果をまとめてFig. 2に示す。

各鉱物相の変化温度は、それぞれの鉱物の含有割合によりいくらか変動するが3CaO·SiO₂, CaF₂, 2CaO·Al₂O₃·SiO₂などが消滅することなく、3CaO·2SiO₂·CaF₂, 2CaO·MgO·2SiO₂, 5CaO·3Al₂O₃, SiO₂(β-Cristobalite)などの二次的な反応生成相があらわれない温度は、ほぼ620°C以下でなければならないことが認められる。なおこれらの鉱物相は冷却過程において結晶化の進展により幾分回折線強度は増大するが、Table 2にもみられるように高温において生成した二次的な反応生成鉱物と、常温からの加熱過程で変化しない鉱物相以外はあらわれていない。以上の実験の結果、真空昇華温度としては600~620°Cが適度であろうと考えられる。

3.3 実際試料についての検討

実際の鋼試験片中の酸化物系介在物の抽出、同定に際しては、抽出残渣がごく微量であるために、X線回折の同定精度を向上させるために回折線強度を大きくする必要があり、したがって昇華温度はできるかぎり高いほうがよい。このため実際の普通鋼および高炭素クローム鋼についてその塩素処理後の残渣を550, 600, 700, 800°Cで真空昇華処理し、残渣のX線回折を行ない昇華温度として600°Cが適正であるか否かを検討した。この結果、550°Cでは普通鋼の場合に微弱なFe₂O₃の回折線を生じ、高炭素クローム鋼の場合にはCr₂O₃の回折線を生じており、ともに酸化物系介在物の回折線強度は弱い。600°CではFe₂O₃あるいはCr₂O₃の回折線はまったくみられず介在物構成鉱物の回折線強度も700および800°Cのそれとほぼ同程度であることを確認できた。これらの確認実験の結果から、真空昇華温度としては600°Cが適正であることを認めた。

4. 結 言

鋼中に存在する酸化物系介在物の平均的な鉱物組成をX線回折により精度よく同定するために、クリンガー、コッホ法の抽出条件を再検討し次の結果を得た。

(1) 電解分離過程における介在物構成鉱物相の変化はほとんどない。

(2) スラグ系介在物鉱物のうちCaO/SiO₂, CaO/Al₂O₃の大きいものは、従来常用されているクリンガーコッホ法による抽出において、真空昇華処理の際の固相反応によりCaO/SiO₂, CaO/Al₂O₃の小さい二次的な反応生成鉱物に変化するとともに、同時にSiO₂(Cristobalite)を生成する。なおCaO/SiO₂, CaO/Al₂O₃の小さい鉱物は抽出過程で変化しない。

(3) 普通鋼および高炭素クローム鋼中のスラグ系介在物を鋼中に存在するままの形で抽出、同定するための適正昇華温度は600°Cであることを実際試料を用いて確認した。

文 献

- 1) P. KLINGER, W. KOCH: Beitrage zur Metallkundlichen Analyse, (1949), (Stahleisen M. B. H. Düsseldorf)
- 2) 瀬川, 島田: 鉄と鋼, 48 (1962) 13, p. 1679