

(123) 18-8 ステンレス鋼中非金属介在物の電解抽出法について

(18-8 ステンレス鋼中の非金属介在物に関する研究—II)

鉄鋼短期大学

工博 伊佐重輝・〇岩井彦哉・辻野文三

On Electrolytic Method of Extracting Non-Metallic Inclusions in 18-8 Stainless Steel.

(Study on nonmetallic inclusions in 18-8 stainless steel—II)

Dr. Shigeteru Isa, Hikoya Iwai and Bunzō Tsujino.

1. 緒 言

前報¹⁾において鋼中非金属介在物の研究に対しては、その抽出分離が重要な基礎的手法の一つであるため、それぞれの場合における最も適切な抽出分離法を明確にする必要性のあることを述べた。そして 18-8 ステンレス鋼中に含まれるおもな介在物 13 種を実験室的に調製し、温硫酸法および 10% HCl アルコール溶液電解抽出法による抽出可能性とその限度を調べるために、まず抽出時と同じ条件で両法に用いる溶液中に各種介在物を一定時間浸漬し、この溶液に対する各介在物の化学的性質、すなわち溶解度、変質の有無などを調べ、それぞれの方法による抽出可能性を推定した。しかし電解抽出法においてはさらに各介在物を実際に含有している鋼片試料を用いて、これをいろいろの電解条件で電解抽出しその残渣を検査することによつて、その電気化学的性質を調べ、定量的にそれぞれの抽出性を検討する必要がある。一般にこのような実験結果は少なく、従来の電解抽出法は主として経験によつて各抽出条件が決められている。その原因は適当な陽極試料（非金属相あるいはこれを一定量含有した鋼片試料）が得にくいことによる。とくに特定の介在物を一定量、均一に分布した鋼片を作製することが極めて困難であることが大きい原因と考えられる。そこで著者らはこの点に関して 18-8 ステンレス鋼の粉末に特定の介在物を一定量均一に混合したものを加圧成形した後、 H_2 気流中で焼結する粉末冶金法によつて目的の鋼片試料を作製することを試みた。

本実験においては前報の実験に用いた介在物のうち比

較的安定なもの数種を選び、上記の方法で作製した鋼片試料を陽極として、一定の電解条件で電解し、陽極残渣の重量測定、化学分析、X線回折などによつて介在物抽出量を求め、一方試料の電解量から予定抽出量を算出し両者の比較から各介在物に対する抽出率を求めた。

2. 実験方法

2.1 各種非金属介在物の調成準備

実験の対象とした非金属介在物としては、酸化物系介在物のうち比較的安定な SiO_2 、 $\alpha-Al_2O_3$ 、 Ti_2O_3 および TiO_2 をまず選んだ。なお SiO_2 には非晶質 SiO_2 および結晶質の α -Quartz, Tridymite, α -Cristobalite の 4 種類を用意した。これらの介在物試料はいずれも市販試薬を用いるかあるいは実験室において調製準備したが、その詳細は前報で記述したので省略する。ただし TiO_2 と Ti_2O_3 は今回新しく準備したのでその方法を述べる。

TiO_2 : 市販製品（石原産業製, TIPAQUE, E-10) Anatase と Rutile が混合している。

Ti_2O_3 : 上記の TiO_2 を高温において H_2 気流中で還元することによつて得られた。Table 3 に示すように $1227^\circ C$ ($1500^\circ K$) において、 TiO_2 、 Ti_2O_3 をそれぞれ H_2 気流中で還元する場合、その平衡状態における H_2O と H_2 の分圧比の対数、すなわち $\log(P_{H_2O}/P_{H_2})$ はそれぞれ -6 と -7.24 であるため、使用する H_2 ガスのこの値が -6 と -7 の中間値をとるように、市販の高純度 H_2 ガスをさらにデオキソパラジウム、シリカゲル、活性アルミナ封入した清浄装置を通して O_2 、 H_2O を除去した。 TiO_2 粉末試料をアルミナボートに入れ、この H_2 気流中（流量 $150\sim 200cc/min$ ） $1227^\circ C$ で約 1hr 加熱した後炉中冷却した。これを X線回折で調べた結果、完全に Ti_2O_3 に還元されていることを確認した。

2.2 含有介在物既知のステンレス鋼試料の作製

前述のように鋼中に含有されている各種介在物の電解抽出性を定量的に把握するためには、含有介在物既知の試料を作製することが必要である。しかし炉中で配合材料を溶解し、成分調整、脱酸調整を行なつて目的の試料を溶製することははなはだ困難なことである。そこで著者らはステンレス鋼粉末を用いて粉末冶金法で作った特殊な機械部品などが、溶製によつて作製されたものと比較して機械的性質その他の面で、あまり劣らないと報告²⁾されていることもあるところから、この粉末冶金法

Table 1. Chemical analysis and physical properties of glidden 304-L stainless steel powder.

Chemical analysis							
Element	C	Si	Mn	S	P	Cr	Ni
%	0.02	1.02	0.19	0.018	0.011	18.44	10.65
Sieve analysis							
Mesh	+100	-100~+140	-140~+200	-200~+325	-325		
%	0.7	7.3	14.2	20.2	57.6		
Apparent density(g/cc)				Flow rate(sec/50 g)			
2.87				27			

Table 2. Dimension, weight and density of sintered specimens.

Mark	Kinds of inclusions mixed	Dimension(cm)	Weight(S)		Density(g/cc)	
			Before sinter	After sinter	Before sinter	After sinter
B	Blank	4.00×1.38×1.03	35.4559	35.4257	6.01	6.23
Q	α-Quartz	4.00×1.40×1.03	35.4175	35.3820	5.97	6.13
TS	Tridymite	4.00×1.40×1.03	35.3890	35.3642	5.95	6.14
C	α-Cristobalite	4.01×1.48×1.03	35.7958	35.7445	5.62	5.87
S	Amor. SiO ₂	3.99×1.40×1.03	35.4620	35.3828	5.83	6.14
A	α-Al ₂ O ₃	3.98×1.39×1.02	35.5607	35.4894	5.90	6.28
T ₁	TiO ₂	3.98×1.40×1.02	35.4961	35.4023	5.88	6.21
T ₂	Ti ₂ O ₃	3.98×1.39×1.02	35.1714	35.1270	5.87	6.20

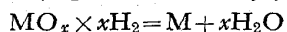
を適用して目的とする電解抽出用陽極試料を作製することを試みた。

使用したステンレス鋼粉末は Glidden 社製 304 L でその化学組成および物理的諸性質は Table 1 に示すとおりである。

試料の焼結方法はつぎのとおりである。すなわち 2.1 項において述べた供試の各介在物 (100 mesh 以下に粉砕) を、上記のステンレス鋼粉末 100 g に対して 600mg の割合によく混合した後、8t/cm² の圧力をもつて 4.0×1.0×1.4 cm の大きさに加圧成形し、これを 32 mm φ の石英管の中に入れ十分真空に引いた後、 $P_{H_2O}/P_{H_2} = 10^{-5}$ の H₂ ガス (流量 130cc/min) 雰囲気中で 1240°C に加熱、50min 間保持後石英管を炉外に引出して空冷した。

各焼結試料の寸法形状、重量、密度を Table 2 に、またその断面の顕微鏡組織を Photo. 1 に示す。なお参考までに介在物を混入していない試料 B の機械的性質を A. H. GROBE と G. A. ROBERTS の実験結果²⁾から推定すると、抗張力は 38kg/mm²、伸び 19% 程度になるものと考えられる。

つぎに混合した介在物は焼結中に H₂ により、(1) 式に示すような反応で還元されるおそれがあるため、純粋固体の各介在物について 1227°C で反応が平衡に達したときの、 P_{H_2O}/P_{H_2} 比を熱力学数値³⁾を用いて計算してみた。これを Table 3 に示す。



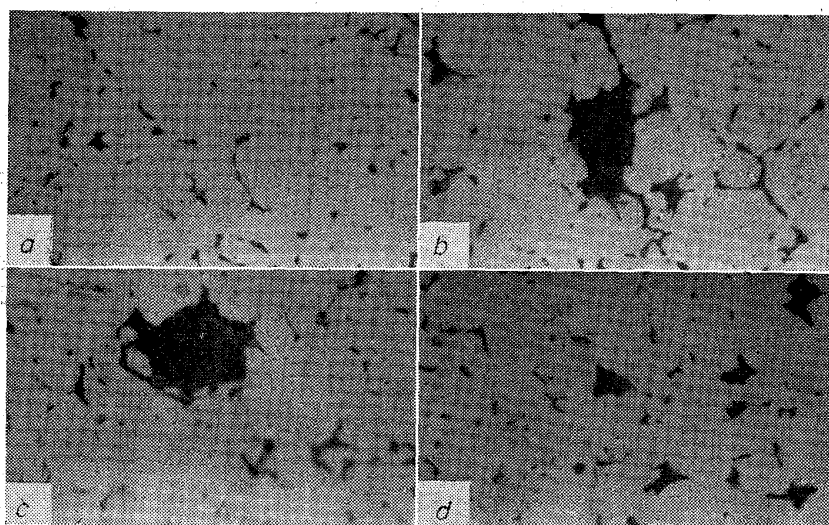
$$K = (P_{H_2O}/P_{H_2})^x \dots\dots\dots (1)$$

Table 3 より H₂ 雰囲気中の P_{H_2O}/P_{H_2} 比が 10⁻⁵ 程度であればいずれも還元されないものと推定されるが、加熱に伴う変態のおそれもあり、念のために焼結時と同一条件で、それぞれの介在物を単独で熱処理し、X線回折により変質の有無を調べたが、α-Quartz が極く少量 α-Cristobalite に変った他はいずれも変化しないことを確認した。

2.3 電解抽出装置および抽出条件

本実験に用いた電解抽出装置は前報にも述べたように K. BUNGARDT と G. LENNARTZ⁴⁾の方法と同様で、その概略を Fig. 1 に示す。

電解液は 10% HCl アルコール溶液を用い、20mA/cm² の電流密度で約 45 hr 電解を行なった。



a: Specimen B b: Specimen TS c: Specimen S d: Specimen T₁

Photo. 1. Microstructure of sintered specimens.

Table 3. Equilibrium constants for the reaction of reducing oxide inclusions by H₂ gas at 1227°C.

Oxide inclusions	SiO ₂	α-Al ₂ O ₃	TiO ₂	Ti ₂ O ₃
log(P _{H₂O} /P _{H₂})	-5	-8	-6	-7.24

試料の Si 含有量が高いため抽出した残渣中には、電解中に生じたゲル状シリカが混入するものと考えられるのでアルカリ処理⁵⁾を2回行ない、HCl を加えて水酸化物の沈澱を溶解した後、遠心分離器により残渣を分離、温湯でよく洗浄してから水で残渣を蒸発皿に移し、約80°C で乾燥、秤量の後、化学分析およびX線回折を行なって抽出残渣を同定した。

3. 実験結果および考察

3.1 Blank 試料の抽出残渣の検討

まず介在物を混入していない試料 B を前述の方法で電解し、その抽出残渣について含有量および組成を調べた。結果は Table 4 に示すように焼結試料の介在物は意外に多く、化学分析とX線回折の結果その大部分は α-Cristobalite であることが判明した。

初期の実験においては抽出残渣量のバラツキが大きくその範囲は 2.00~5.35mg/g であった。そこでステン

Table 4, Content and composition of total residue extracted from specimen B.

Content of total residue (mg/g)	Content of SiO ₂ in residue (mg/g)	Composition of extracted residue					Total(%)
		SiO ₂	Cr ₂ O ₃	Ti ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Fe ₃ O ₄	
5.11	4.60	90.00	5.62	0.80	1.09	1.79	99.30

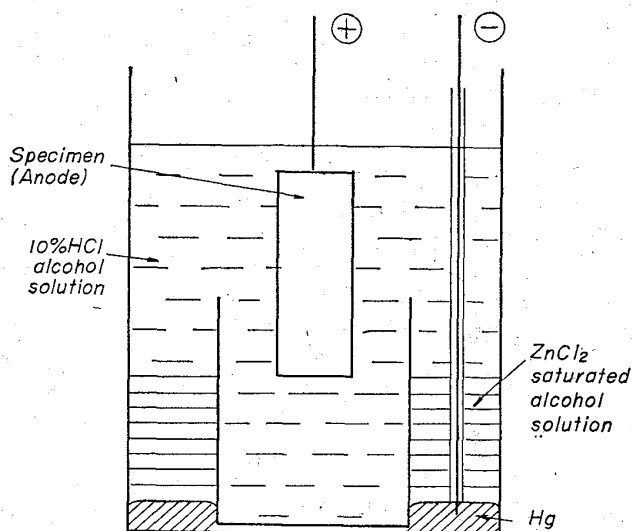


Fig. 1. Apparatus for electrolytic extraction of inclusions in steel.

レス鋼粉末を温硫酸法で溶解して抽出残渣を調べてみると、やはり残渣の大部分 (72%) は非晶質 SiO₂ でありその含有量は 3.43 mg/g となりバラツキはあまりなかった。したがってバラツキの原因は焼結条件にあり、とくに H₂ ガスの P_{H₂O}/P_{H₂} 比が 10⁻⁵ より大きいときは固溶している Si が酸化されて SiO₂ を生成し、小さいときは還元されて減少することにある。なお残渣は非常に細い粉末であるため焼結時に α-Cristobalite に変態するものと推定された。そこで焼結温度および時間、H₂ ガスの流量を厳密に一定に保つたところバラツキは非常に小さくなった。Table 4 はこの条件における値を示したものである。したがって SiO₂ 系介在物の実験値に対しては試料 B の SiO₂ 含有量を差引かなければならない。

3.2 各種介在物の電解抽出率

各試料を前述の方法、条件で電解し、抽出した残渣の後処理を行なった後、化学分析および X 線回折によつて混入させた介在物の抽出量を求め、一方陽極試料の電解量から予定抽出量を算出し、両者を比較して抽出率を検討した。その結果は Table 5 にまとめた。

試料 A, T₁, T₂ の抽出率はいずれも 100% を超えている。そして試料 B の抽出残渣中の Ti₂O₃, Al₂O₃ はともに 1% 前後であつたから、これを差引いてもなお大き過ぎる。しかし焼結および電解抽出過程を通じてこれらの酸化物が新たに生成する原因は見当らないので、これは一応介在物均一混合および化学分析における誤差と考えた。

試料 S の抽出率はやや低いが前報の実験結果によると非晶質 SiO₂ は 10% HCl アルコール溶液浸漬によつて 5.7% 溶解するため、この影響によるものと推察す

Table 5. Electrolytic extraction percentage.

Mark	Electrolyzed weight of specimens (g)	Extraction weight of different inclusions (mg)		Electrolytic extraction percentage A/B × 100
		Experimental value (A)	Calculated value (B)	
Q	16.7025	99.9	100.2	99.6
TS	15.2452	89.9	91.4	98.4
C	16.1902	93.2	97.0	96.0
S	15.4951	89.0	93.0	95.7
A	15.1095	93.0	90.6	102.6
T ₁	16.9375	100.0	96.5	103.6
T ₂	16.0239	90.0	86.5	104.0

る。

4. 結 言

(1) ステンレス鋼粉末を加圧成形、焼結する粉末冶金法によつて、特定の介在物が一定量、均一に含有する試料を作製し、これを陽極試料として各介在物の 10% HCl アルコール溶液による電解抽出率を、定量的に検討することができた。

(2) 10% HCl アルコール溶液による電解抽出法によつて α-Quartz, Tridymite, α-Cristobalite, α-Al₂O₃, TiO₂ および Ti₂O₃ はいずれも変質することなく、ほとんど完全に抽出分離できる。また非晶質 SiO₂ も少量は電解液に溶解するが大部分は抽出できる。

(3) 本実験においては初期段階として比較的安定な酸化物についてのみ検討したが、さらに介在物としてしばしば議論される MnO-SiO₂ 系, MnO-Al₂O₃-SiO₂ 系の複合脱酸生成物についても同様の方法でもつて、その抽出分離性の検討を試みることは今後興味ある問題と考える。

文 献

- 1) 伊佐, 岩井, 井上, 辻野: 鉄と鋼, 51 (1965) 4, p. 821
- 2) A. H. GROBE, G. A. ROBERTS: Trans Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 191 (1951), p. 125
- 3) J. F. ELLIOTT, M. GLEISER: Thermochemistry for steelmaking, 1 (1960), Addison-Wesley,
- 4) K. BUNGARDT, G. LENNARTZ: Arch. Eisenhüttenw., 27 (1956), p. 127
- 5) 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. 141