

討18 電解抽出法による鋼中介在物分離上の問題点

日本鋼管 技術研究所 ○石井照明 西田岱輔
工博 井樋田 睦

1 緒言

鋼材の研究には、元素分析だけではなく、これらの元素が結合し析出した介在物についても、その量、組成、状態などを知る必要のあることは論をまたない。これらを調べる方法には、物理的な方法と化学的な方法があり、それぞれに特徴があり、特に物理的測定方法の進歩は顕著なものがある。しかし平均的な評価を行なうためには、鋼より抽出分離して、その量や組成を定量し、状態を解析する化学的な方法もなお重要である。

鋼より介在物を抽出分離するには、代表的な方法として酸溶解法、ヨウ素アルコール法、臭素-酢酸エステル法、電解法などがある。これらの方法はそれぞれ特徴があり、すべての鋼種と目的とする介在物に適した方法はない。SiO₂, Al₂O₃, TiO₂, CrN, TiN のように比較的安定な酸化物と窒化物には酸溶解法¹⁾、FeOとMnOのような不安定な酸化物にはヨウ素アルコール法¹⁾、AlNには臭素-酢酸エステル法³⁾がそれぞれ適している。電解抽出法は特別の装置を必要とし操作も複雑で高度の技術を必要とするが、他の方法では得られない特徴がある。たとえば炭化物と硫化物など化学的に不安定な介在物を比較的化学的な作用の弱い電解液中で抽出することが可能であるし、また鋼試料の溶解電位を制御しながら目的とする介在物を抽出することも可能である。本報告は、電解抽出にあたって筆者らが経験した各種の問題について検討した結果を述べる。

2 電解液のPHと温度の影響

1例として、化学的に不安定な酸化物と硫化物を抽出する場合の電解液のPHと温度の影響について記述する。まず介在物の電解液に対する化学的作用を知る目安として、合成介在物についてPHの影響を調べた。この結果を表1に示す。

表1. 合成介在物の回収率 (%)*

この実験から、マンガン系介在物の回収率は酸性液中では化学的な溶解損失のため低く、PH 7附近で最大高くなる。しかし、PH 7附近でも、室温では化学的溶解損失のために完全に回収されていない。そこで室温における実験で高い回収率を示した中性電解液を5℃に冷却し、同様に回収率を調べたところ、ほとんど完全に回収されることが

電解液の組成	PH	FeS	FeO	MnS	MnO
{ 5% クエン酸 - 1% ヨウ化カリ	1.7	81	88	<1	<1
{ 5% クエン酸ソーダ - 2% クエン酸 - 1% ヨウ化カリ	4.7	85	88	26	25
{ 5% クエン酸ソーダ - 0.3% 硫酸と ドラジン - 1% ヨウ化カリ	6.8	73	88	66	70
{ 5% クエン酸ソーダ - 1% ヨウ化カリ	7.8	87	86	73	79

* 各々の介在物は電解液中に20hr、室温で浸漬し、回収率を求めた。

分った。したがって、このような化学的に不安定な介在物を長時間電解して抽出分離するには、電解液のPHを中性にし、低温に保つ必要がある。

そこで、この目的に適する装置を試作した。試作した装置を図1に示す。この試作装置を用いて、化

学成分が C: 0.008, Si: 0.12, Mn: 0.03, S: 0.057 である電解鉄溶製試料中の硫化物を抽出定量したところ、表2に示すように明らかに硫化物の回収率は室温では低く、電解液を低温に保ってほぼ完全に回収されることが分る。しかし中性電解液を用い低温で電解する方法は、不働態

表2. 鋼試料より抽出分離した残さ中に硫化物として存在するイオウ定量値の温度による影響

電解液の温度(°C)	抽出分離された硫化物 (%)
室温 (20 ~ 25)	0.044 (77) 0.043 (75)
低温 (0 ~ 5)	0.060 (105) 0.054 (95)

- 1) ()内は鋼中の全イオウ量に対する定量されたイオウの割合を示す
- 2) 電解中の鋼試料の電位は -0.35 V (対 SCE)

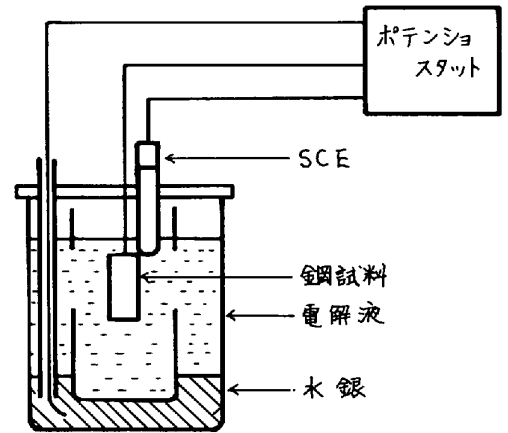


図1 陰極に水銀を用いた電解槽

化現象を起し、電流が流れない場合もあるので、適用鋼種には制限がある。

3. 介在物の自然電位測定法

鋼から介在物を抽出分離する際、化学的溶解損失と同様に無視できないものに電気化学的溶解損失がある。電気化学的溶解性は、介在物の電解液中での自然溶解電位の比較から推定することができる。介在物のように少量で粉末状の試料の自然電位を簡便に測定する方法には、電導性ペーストを利用した方法²⁾も報告されているが、図2に示すような水銀を利用した方法³⁾で合成介在物を測定したところ表3に示す結果を得た。

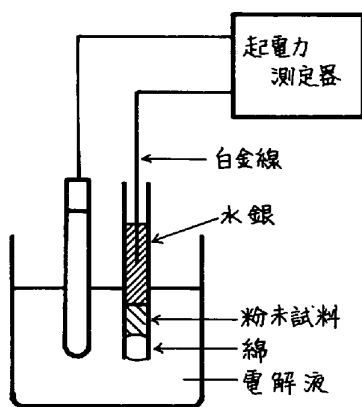


図2 粉末状介在物の単極電位測定概要図

表3 合成介在物の自然単極電位 (対 SCE)

試料	測定電位 (V)
Fe*	-0.70
FeS	-0.16
FeO	-0.16
MnS	-0.23
MnO	-0.16

電解液: 5%クエン酸ソーダ

- 1%ヨウ化カリ

*: シュウ酸第一鉄を精製水素気流中で 1000°C, 3hr 加熱して作った。

表3の結果より、硫化マンガンの自然電位は -0.23 V (対SCE) でかなり低いことが分る。この結果の妥当性を知るために、(2) で用いた電解鉄溶製試料を試料電位を変えて電解抽出したところ、表4に示すように高い電位では硫化物が分解することが分った。

したがって、電解鉄溶製試料中の硫化物を比較的長時間電解抽出する場合には、鋼試料の電位は -0.23 V (対SCE) 以下に保つ必要がある。

表4. 鋼試料より抽出分離した残さ中に硫化物として存在するイオウ定量値の試料電位による影響

電解中の鋼試料の電位, 対SCE (V)	抽出分離された硫化物 (%)
-0.12	0.047 (82)
	0.043 (75)
-0.35	0.060 (105)
	0.054 (95)

4. 電解電源についての工夫
室温以下で電解抽出する場合ステンレス鋼を電解抽出する

ような場合には、不働態化現象を起し、電流が流れ難い。このような場合、電導性をよくするために、鋼試料を電氣的に一定時間ごとに負電流を流し、還元するようにしたところ、不働態化現象を防ぐことができ、良好に電解抽出することができた。

- 1) ()内は鋼中の全イオウ量に対する定量されたイオウの割合を示す
- 2) 電解液の温度は $0\sim 5^{\circ}\text{C}$ に保った

5. 大電流による電解抽出について

化学的に不安定な介在物も、電解抽出時間が短い場合には回収率が高いことがある。⁴⁾⁵⁾この場合、介在物に対して化学的な作用が少なく、しかも電導性の高い条件を選定する必要がある。1例として、実用鋼中の硫化物をクエン酸系電解液中で電解する場合、鋼試料に流れる電流は図3に示すように、電解液のPHの影響を受ける。図3の例では電解液のPHは $5.5\sim 6$ ぐらいが、大電流電解に適している。

この大電流方式の条件は、(3)の結果と一見矛盾しているようであるが、硫化物の溶解損失には電位より化学的溶解性の方が支配的であることを示している。したがって、大電流で短時間に抽出すれば収率が良くなる。

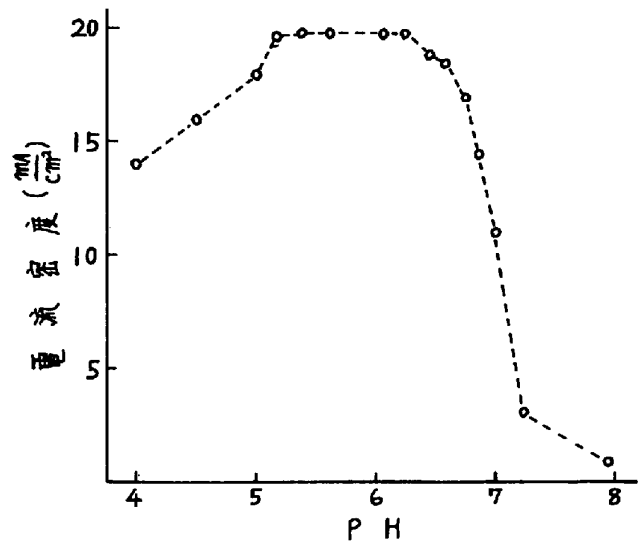


図3 電流密度と電解液のPHとの関係

6. 鋼試料の偏析について

電解抽出法によって鋼試料を溶解する場合、表面層より溶解されるので、偏析の多い介在物、特に薄板中の介在物を抽出する場合、試料内の介在物の偏析が問題となる。たとえば、厚さ 5 mm のキルド鋼のイオウは、各層について部分的に電解抽出し定量した結果では、図4に示すように、試料の表面からの距離によってバラツキのあることが分った。したがって、このような場合には鋼試料をそのまゝ表面より一定の深さまで電解しても、鋼試料の平均的介在物は得られない。そこで、マグネットを利用し試料から平均的にサンプリングされたチップ状に削った鋼試料が電解できる装置を試作して用いた。マグ

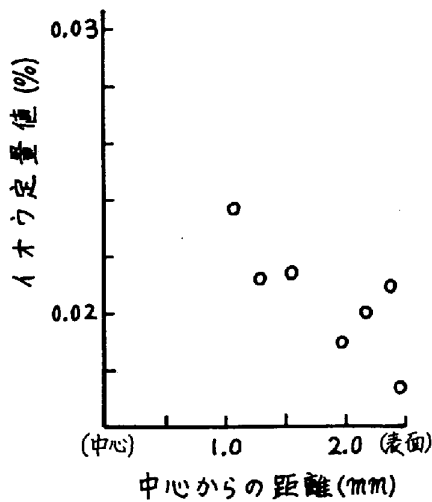


図4 厚さ5 mmの薄板中のイオン量のバラツキ

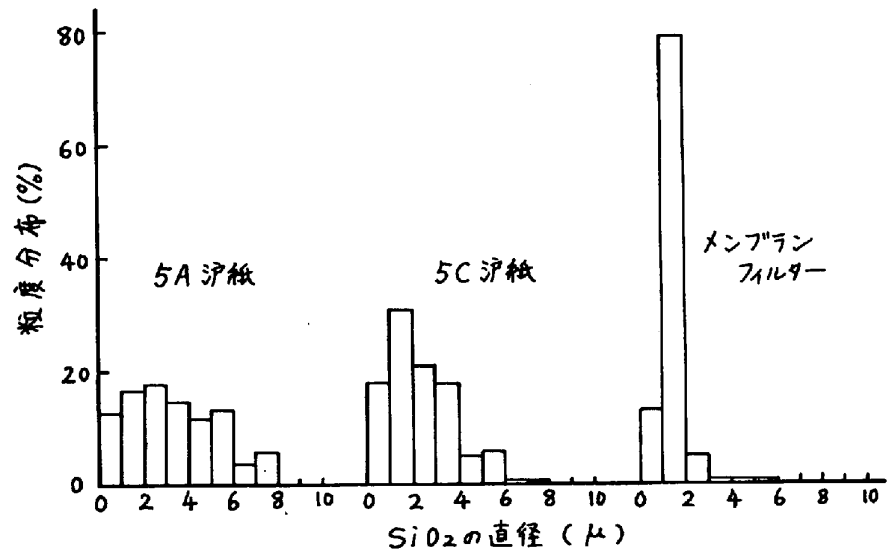


図5 抽出分離したSiO₂の各フィルター上の粒度分布

ネットにチップ状の鋼試料を吸着して陽極とする方法は既に報告されているが⁶⁾、本法は陽極の形状を円筒にし、中に着脱自由の可動式マグネットを入れて、電解後の未溶解鋼試料の離脱を容易にした。

7. 濾過について

電解後の介在物の濾別の効果を知るために、シリカが介在物として含まれる電解鉄溶製試料について介在物を抽出分離し、5A, 5C, メンブレンフィルターで順次濾過し、各々のフィルター上の介在物について Coulter Counter で粒度ごとの分布を調べた。この結果を図5に示す。この実験より、5A, 5C 濾紙を通過する細かい介在物は数の上ではかなり大きいことが分る。

また、高温に加熱した鋼試料を急冷した場合、析出介在物は一般に微少になる。たとえば、硫化物を含む鋼を 1000 ~ 1400°C に加熱し水焼入れして硫化物を微細にし、この鋼試料から電解抽出後濾過して、硫化物の収率を調べたところ、図6に示すように、加熱温度が高くなるほど収率の損失があることが分った。

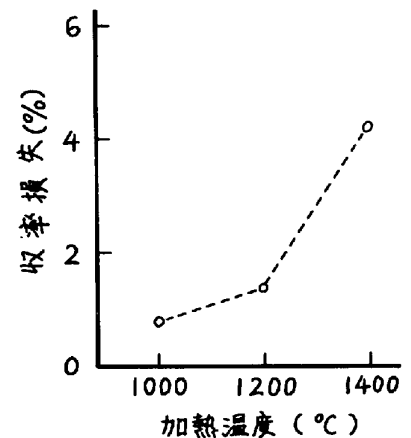


図6 鋼試料の濾過漏れによる収率損失と加熱温度との関係

参考文献

- 1) 前川：鉄と鋼，55(1969)5, P. 381
- 2) 神森，田口，小野：日本金属学会誌，33(1969)3, P. 403
- 3) 石井，井樋田：鉄と鋼，57(1971)1, P. 86
- 4) 前川，志賀：鉄と鋼，55(1969)13, P. 1263
- 5) 西田，石井，井樋田：鉄と鋼，58(1972)4, S. 177
- 6) 川村，岩本：富士製鉄技報，12(1963)2, P. 185