

## 討21 鋼中析出物介在物粒度別分離分析法

新日本製鉄 基礎研究所 ○田 口 勇

### 1. まえがき

最近、鋼中析出物介在物抽出分離分析法に関する研究報告は多く、方法も長足に進歩した。しかし、これまでの同分析法に関する研究においては、鋼中元素分析法の研究の場合と同様に、鋼中の析出物介在物の総量が対象とされ、鋼中析出物介在物の粒度別分離分析、すなわち、粒度別に分離分級したのち、各フラクションの総量を求めたり、その成分分析を行ったりすることは研究対象とされていなかった。当研究所においては、鋼中析出物介在物分析の特異性に着目し、その分析結果をさらによりよく冶金的研究に役立てるために、上記の粒度別分離分析法を詳細に研究し、装置を開発し、方法の基礎を固めた。以下、そのおらましを簡単にとりまとめた。

### 2. 抽出分離法

鋼中析出物介在物を抽出分離法によって抽出分離し、粒度別分離分析するにあたっては、抽出分離の段階で、鋼中析出物介在物を定量的にかつ鋼中の存在形態を保って抽出分離する必要がある。当研究所においては、鋼中の酸化物系介在物の抽出分離にはハロゲンアルコール溶液超音波攪拌溶解法を、その他の抽出分離にはくえん酸塩系電解液やアセチルアセトン系電解液<sup>1)</sup>の定電位電解法を使用している。

#### 2. 1 超音波溶解法<sup>2,3)</sup>

この方法によれば、従来の磁気攪拌溶解法などに比較して、鋼中の酸化物系介在物を迅速に、鋼中の存在形態を保ってかつ定量的に抽出分離することができ、抽出分離操作も簡単である。

操作例 円盤状(直径10 mm, 厚さ1 mm)の鋼試料約5 gの表面を金やすりで研磨し、メチルアルコール中で超音波(40 KHz)をかけながら洗浄し、温風乾燥したのち秤量する。あらかじめゲルマンフィルター(0.45 μ)で濾別したよう素-メチルアルコール溶液(1%) 250 mlを入れた専用溶解フラスコ(500 ml)を6連式超音波溶解抽出分離装置(振動数: 40 KHz, 最大出力: 200 W, 最高浴温: 70°C)に設置し、指定温度に制御する。超音波を作動させながらフラスコ内に窒素を約20 min流通させたのち、上記の鋼試料を投入して溶解抽出分離を開始する。地鉄の溶解を磁石を用いるなどして確認したのち、さらにそのまま約30 min溶解操作をつづける。フラスコを取り出し、室温まで放冷し、抽出分離残さをゲルマンフィルター(0.45 μ)を用いて濾別する。抽出分離残さはメチルアルコールでよう素の色がなくなるまで洗浄する。

#### 2. 2 定電位電解法<sup>4~9)</sup>

この方法により、あらかじめ検討された条件によれば、酸化物系介在物以外の鋼中析出物介在物を鋼中の存在形態を保ってかつ定量的に抽出分離することができる。

操作例 板状鋼試料(50×25×5各mm)の表面をエメリー研磨紙(120~400番)で研磨し、超音波(40 KHz)をかけながらメチルアルコール中で洗浄したのち、圧搾空気を吹きつけてよく乾燥する。鋼試料を専用磁石棒につけ、あらかじめ15%くえん酸ナトリウム-30%くえん酸-1.2%臭化カリウム電解液約400 mlを入れた専用電解槽中に吊す。参照電極を鋼試料片面中央に接して設定し、電解液中に窒素を通じながら、専用プリセットクーロンメーター付定電位電解装置によって電解電位-400 mV vs SCEで電解を開始する。鋼試料の電解量は鋼中の析出物介在物の含有率に応じて0.1~1 gの範囲であらかじめ設定する。電解終了後、専用電解槽下部のcockを開き、電解液をあらかじめ槽底部に設定してあるゲルマンフィルター(100 μ)で吸引濾過すると同時に、鋼試料

は取り出し、あらかじめ少量の15%くえん酸ナトリウム-30%くえん酸-1.2%臭化カリウム溶液を入れたビーカー中に入れ、超音波(40kHz)をかけながら附着している抽出分離残さをおとし、さきのフィルターで捕集する。電解槽壁および抽出分離残さを上記の溶液でよく洗浄する。

### 3. 粒度別分離法

鋼中析出物存在物抽出分離残さをふるいわけ法によって粒度別に分離することにした。しかし、抽出分離残さをふるいわけるに適した微小目孔のふるいは見あたらず、また抽出分離残さのような微細粒子のふるいわけ法は確立していなかった。そこで当研究所においては、目孔径 $2\mu$ までのふるいは自作し(金屋ふるい)、目孔径 $2\mu$ 未満のふるいは有機質マイクロフィルターを使用し、微細粒子をこれらのふるいを用いて超音波をかけながらふるいわける所謂超音波ふるいわけ法とその装置を開発した。

#### 3.1 ふるい(2,10,11)

現在、日本工業規格による標準ふるいの最小目開きは $44\mu$ であり、さらに目開きが小なふるいは見あたらなかった。そこで電極などに使用することを目的として作製され、一定の目開きの多数の目孔をもつ所謂ファインメッシュにメッキしてふるいを作製する方法を開発した。すなわち、ファインメッシュにまずニッケル電気メッキし、つづいて白金電気メッキして仕上げる。ファインメッシュにメッキすればその目開きは一定条件下では均一に減少し、メッキ時間を変えることによって、均一で、目的とする目開きのふるいが得られる。メッキ金屋はふるいの機械的強度を向上させ、白金メッキはふるいの耐蝕性も向上させる。ただ、

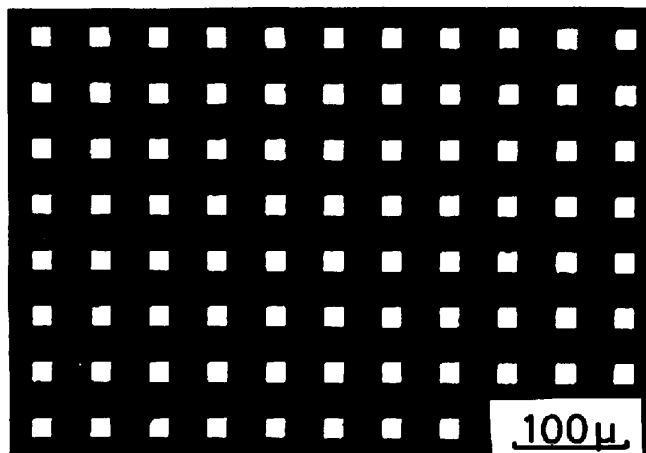


写真1 金屋ふるい例、目開き $10\mu$

ふるいの開孔率は原理的に小なので、使用法で補う必要がある。作製した金屋ふるいの例(目開き $10\mu$ )を写真1に示した。なお、作製した金屋ふるい(目開き $30\mu$ 以下)の目開きのバラツキは目標値に対して $\pm 0.3\mu$ 以内であり、またその開孔率は目開き $20\mu$ のふるいで15%、目開き $2\mu$ のふるいで0.3%であった。

しかし、現在において目開き $2\mu$ 未満のふるいは實際上、作製が困難なので、目孔径のバラツキや超音波ふるいわけ法との適合性において金屋ふるいより問題点は多いが、 $2\mu$ 未満のふるいとしてはGE社製ニュークルポアフィルター(有機質マイクロフィルター、円筒形の貫通した目孔を特徴とする)を使用することにした<sup>12)</sup>。

#### 3.2 超音波ふるいわけ法(2,10,11)

3.1のふるいを通常ろ過法で使用し、鋼中析出物存在物抽出分離残さをふるいわけることを試みたが失敗した。すなわち、抽出分離残さは溶液中では互いに凝集しており、真粒子に分離していないのでふるいわけに長時間かけてもふるいわけの程度は著しくゆるく実用にならなかった。そこで当研究所においては超音波を、ふるいわけにかかる直前の抽出分離残さに対して効率よく照射して、真粒子にまで分散させてふるいわける所謂超音波ふるいわけ法と装置を開発した。開

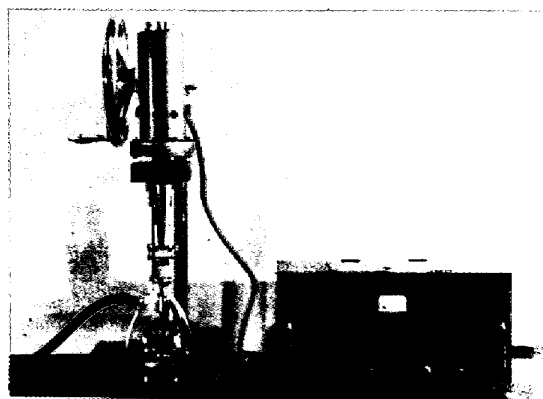


写真2 超音波ふるいわけ装置

発した装置を写真2に示した。本装置は、超音波発生装置（写真2右、国際電機製、振動数20 KHz、最大出力100 W）と接続するホーン型超音波伝達子（写真2左上、先端径20 mm）と5枚（金屋ふるい目開き5 μ以上の場合でそれ以外は1枚で使用）以内のふるいを挟持するふるいわけ部（写真2左下半）からなる。鋼中析出物介在物抽出分離残さ（通常50 mg以内）のふるいわけ所要時間は金屋ふるい5枚（25, 20, 15, 10, 5各μ）を用いた場合で約25 minである。本装置を用いて、鋼中析出物介在物抽出分離残さをふるいわける操作およびふるいわけ後、粒度分布測定および粒度別分離定量につづける操作はつぎのとおりである。

**操作例** 所定の金屋ふるいを組込んだテフロン製ふるいホルダーを、上から荒目の順に5枚まで重ね、全体を締め金具で締める。超音波伝達子の先端を最上段のふるい面上約5 mmに設定したのち、ガラス製漏斗内にメチルアルコール約5 mlを入れ、超音波振動を開始する。メチルアルコールが漏斗下部から流出しはじめた後、あらかじめメチルアルコール約5 ml中に超音波分散した抽出分離残さを特殊形状のスポイトを用いて徐々に注入する。漏斗内にメチルアルコールを補いながらふるいわけを続ける。ふるいわけ終了後、漏斗内をメチルアルコールでよく洗浄する。まず超音波振動を中止し、伝達子をぬき、約2 min吸引する。締め金具をはずし、各ふるいをホルダーごと取り出す。粒度分布を測定する場合には、取り出したふるい上の抽出分離残さをふるいホルダーごと乾燥器で90°Cで30 min乾燥したのち、デシケーター中で放冷し、そのまま秤量する。あらかじめ秤量してあるふるいとふるいホルダーの重量から、各ふるい上の抽出分離残さ重量を求める。粒度別分離定量を行なう場合にはふるい上の抽出分離残さをふるいホルダーごと、メチルアルコール約20 mlを入れたビーカーに入れ、下部から超音波（40 KHz）をかけて抽出分離残さをふるいとふるいホルダーからはずし、ゲルマンフィルター（0.45 μ）で分別捕集して定量する。

以上の操作例による超音波ふるいわけ粒度分布測定の再現性を表1に示した。表1の実験では4枚の金屋ふるい（20, 15, 10, 5各μ）を用い、Allis Chalmers社製合成炭化クロム（Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>）50 mgをふるいわけ、重量測定した。ふるいわけ所要時間は25 min、乾燥重量測定所要時間は50 minであった。なお、ふるいわけ後の炭化物の顕微鏡観察結果からもふるいわけはふるいの目開きに応じて良好に行なわれたことがわかった。

2 μ未満の極微粒域のふるいわけはニューポアフィルターを使用し、一枚のフィルターで行なう。同フィルターで、ラテックス標準粒子3種（1.857, 0.714, 0.234各μ）の既知の混合物を作製し、同フィルター（1, 0.5各μ）でふるいわけ、既知添加量と検出量の比較を表2に示した。ふるいわけ所要時間は50 minで、繁雑な操作で、特殊なホルダーを使用する必要があった。

4. 適用例

4.1 リムド鋼塊コア部中心の酸化物系介在物の粒度別分離定量<sup>2)</sup>

リムド鋼塊コア部中心から試料を採取し、抽出分離残さを金屋ふるいを用いてふるいわけ、粒度別分

表1 超音波ふるいわけ法の再現性（金屋ふるい使用、炭化クロム、重量%）

回	20μ以上	20~15μ	15~10μ	10~5μ	5μ以下
1	13.0	13.0	7.4	27.5	39.1
2	12.9	12.9	7.5	28.1	38.6
3	13.1	13.2	7.3	27.9	38.5

表2 超音波ふるいわけ法の正確度（ニューポアフィルター使用、ラテックス球、炭素換算値, μg）

粒 度	添 加 量	検 出 量
1 μ 以上	258	264
1 ~ 0.5 μ	263	256
0.5 μ 未満	226	210

離定量を行なった。結果によれば主な酸化物要素は  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{MnO}$  であること、酸化物系介在物の粒度によって、それぞれの酸化物要素の構成割合が特異的に変化することがわかった。

#### 4. 2 キルド鋼中の析出物介在物の粒度別分離分析<sup>10)</sup>

ジルコニウム添加キルド鋼からの抽出分離残さを金屋ふるいを用いてふるいわけ、X線回折分析と顕微鏡観察を行なった。結果によれば  $6\mu$  以上では残さのほとんどは黄色、角状で、X線回折同定結果では窒化ジルコニウムが検出され、 $6\mu$  未満では残さのほとんどは灰色、球状で、X線回折同定結果では酸化ジルコニウムが検出された。

#### 4. 3 ステンレス鋼中の大型酸化物系介在物定量

18-8 ステンレス鋼からの抽出分離残さを金屋ふるい(目開き  $20\mu$ )を用いてふるいわけ、同鋼中の  $20\mu$  以上の大型酸化物系介在物を、残さに共存する炭化クロム(約  $15\mu$  以下)の妨害を簡単迅速に除去して定量した。

#### 4. 4 鋼板疵部中の酸化物系介在物の粒度別分離定量

鋼板の疵部および正常部からの抽出分離残さを金屋ふるいを用いてふるいわけ、粒度別分離定量を行なった。結果によれば疵部中には正常部に比較して  $15\mu$  以上の大型酸化物系介在物が20倍ちかく多いことおよび酸化物要素の構成割合は介在物の粒度によって異なることがわかった。

#### 4. 5 試験溶解鋼中の炭化物、硫化物の粒度分布測定

試験溶解鋼( $\text{Fe}-\text{C}$ 系,  $\text{Fe}-\text{Ti}-\text{C}$ 系,  $\text{Fe}-\text{S}$ 系)からの抽出分離残さを金屋ふるいおよび有機質ミクロフィルターを用いてふるいわけ、粒度別分離定量を行ない、想定される化合物形に換算して粒度分布を求めた。

#### 4. 6 試験溶解鋼中の硫化物などの粒度別分離分析

試験溶解鋼( $\text{Fe}-\text{C}-\text{S}$ 系)からの抽出分離残さを金屋ふるいを用いてふるいわけ、X線回折分析を行なった。結果によれば  $5\mu$  以上の残さは硫化鉄で、 $5\mu$  未満の残さはセメントタイトであった。

### 5. 結 言

鋼中析出物介在物抽出分離分析法の結果をさらによりよく冶金的研究に役立てる一つの試みとして、粒度別分離分析法および分析装置を開発した。今後も方法および装置を改善発展させ、適用範囲を拡大する必要性を痛感する。とくに鋼中析出物を対象としてさらに極微粒域( $0.5\mu$  未満)の粒度別分離法を早急に確立する必要がある。

### 6. 文 献

- 1) 田口, 滝本, 松本: 日本金屋学会昭和47年秋期大会講演予定
- 2) 神森, 田口, 有浦, 滝本: 日金誌 32 (1968), P.773
- 3) 神森, 田口, 滝本, 小野: 日金誌 33 (1969), P.493
- 4) 神森, 田口, 鈴木, 小野: 日金誌 32 (1968), P.629
- 5) 神森, 田口, 鈴木, 小野: 日金誌 32 (1968), P.1185
- 6) 神森, 田口, 小野: 日金誌 33 (1969), P.403
- 7) 神森, 田口, 小野: 日金誌 33 (1969), P.664
- 8) 神森, 田口, 小野: 日金誌 33 (1969), P.899
- 9) 神森, 田口: 本誌 57 (1971), P.158
- 10) 神森, 田口, 滝本: 日金誌 33 (1969), P.669
- 11) 佐々木, 田口: 本誌 57 (1971), P.1883
- 12) 田口, 滝本, 松本: 日本金屋学会昭和46年春期大会講演