

鋼中酸化物（主として複合酸化物）系非金属介在物の 電解抽出法について*

岩井彦哉**・辻野文三**・伊佐重輝***・青 武雄***

On Electrolytic Method of Extracting Oxide (Complex Oxide) Inclusions in Steel

Hikoya IWAI, Bunzo TSUJINO, Shigeteru ISA and Takeo AO

Synopsis:

In the study of non-metallic inclusions in steel, the methods of extracting them are recognized one of the important techniques of study. In the series of our investigation on the behavior of oxide inclusions in steel in hot-rolling process, we adopted the electrolytic extraction method using Koch-Sundermann (type) cells and with neutral sodium citrate solution as electrolyte. This is one of the methods by which it is possible to extract stably and reliably the oxide inclusions from steel. But, in our investigation, we thought that it was necessary to examine the adaptability of the electrolytic method in regard to extracting such inclusions as α - Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 , MnO , FeO , $(\text{Mn}, \text{Fe})\text{O}$, $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $2\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$, $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$, $\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$ and $2\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$.

Therefore, the steel specimens containing uniformly a certain amount of particular oxide inclusions were prepared by means of powder metallurgy, and these specimens were dissolved anodically at definite conditions. The extracted inclusions were examined by weighing and chemical as well as X-ray analysis, and the degree of extraction of the different inclusions were observed quantitatively.

The results were as follows:

- (1) α - Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 and FeO could be extracted almost to the full, but MnO could scarcely be extracted.
- (2) As for $(\text{Mn}, \text{Fe})\text{O}$, oxides rich in MnO could not be extracted at all. What was extracted had changed their composition because MnO in $(\text{Mn}, \text{Fe})\text{O}$ dissolved selectively during the electrolytic extraction.
- (3) $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ and $2\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$ could be extracted perfectly. The extraction percentages of $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$, $\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$ and $2\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$ were between 60 and 80%, but these extracted inclusions had not changed in quality.

(Received 17 Oct. 1967)

1. 緒 言

鋼中非金属介在物に関する研究において、非金属介在物を鋼中より適確に抽出分離する方法は、重要な研究手段の1つと考えられる。著者らが前に報告した鋼中酸化物系介在物の熱間圧延過程における挙動に関する研究¹⁾²⁾において、介在物の抽出分離法としては、酸化物系介在物が比較的安定に、また確実に抽出しうるといわれている方法の1つである Koch-Sundermann 型電解槽、中性電解溶液（クエン酸ナトリウム水溶液）による電解抽出法を用いた。しかし実験結果を考察すると、ある種の介在物については、その抽出分離性が完全でなく、また抽出率のはなはだ低いものも存在することが推察された。とくに複合酸化物の抽出性に関する実験報告はきわめて少ない。

そこで本実験においては、著者らが研究の対象としている介在物のうち、 α - Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 , MnO , FeO (Wüstite), さらに複合酸化物として $(\text{Mn}, \text{Fe})\text{O}$ (Manganowüstite), $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (Hercynite), $2\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$ (Pseudo-brookite), $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ (Fayalite), $\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$ (Rhodonite), $2\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$ (Tephroite) などの抽出分離に対して、上記の方法が適合するかどうかを検討することにした。

電解抽出性を定量的に把握するためには、特定の介在物のみを一定量、均一に含有する陽極用鋼試料が必要であるが、本実験においても前報³⁾と同様に、粉末冶金法

* 昭和42年10月 本会講演大会にて発表

昭和42年10月17日 受付

** 鉄鋼短期大学

*** 鉄鋼短期大学 工博

を適用して、このような試料を作成した。そしてこれらの試料を一定条件で電解し、抽出した残渣について、秤量、化学分析あるいはX線回折試験を行ない、その結果から各種介在物の電解抽出時における変質、化学的および電気化学的溶解など、それらの抽出性に対する検討を試みるとともに、一方陽極試料の電解量と介在物含有量から算出した予定抽出量と比較して、この方法に基づく各介在物の抽出率を求めた。

2. 実験方法

2.1 各種酸化物系人工介在物の調製準備

本実験に供した前述の各種介在物はいずれも人工介在物で、それぞれ市販試薬に求めるかまたは実験室的に合成準備した。

つぎにこれらの調製準備の方法について簡単に述べる。ただしその方法についてすでに発表^{1)~4)}したものは省略する。

それぞれ合成した複合酸化物の分析結果を Table 1 に示す。ただし表中 * 印の分析値は重クロム酸カリウム滴定法⁵⁾によつて分析した。また各介在物は粒度 44μ 以下 (325 mesh 以下) に粉碎した。

FeO: 市販の電解鉄粉 (福田金属箔粉製) および純 Fe_2O_3 粉末 (Merck 製) を (1) 式に示す反応にしたがい化学量論的に配合し、十分混合した後 3 t/cm^2 で加圧成形し、Ar 雰囲気中 1000°C で約 7hr 加熱保持する。その後反応管 (石英管) を炉中より取出し急冷する。処理後の試料を X 線回折法によつて検査したところ、ASTM card の pattern にまったく一致し、きわめて純粋な Wüstite が得られた。



(Mn, Fe)O: Table 1 に示したように MnO と FeO の構成比の異なる 3 種のものについて合成した。

既発表¹⁾の方法で作成した MnO (市販特級の MnCO_3 を真空中、 600°C で約 25hr 加熱分解して作成する) と上述の方法で得た FeO を、それぞれの配合比にしたが

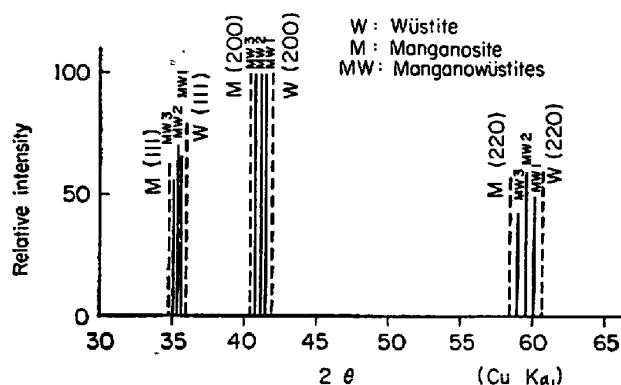
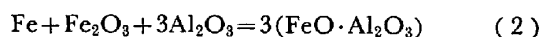


Fig. 1. X-ray diffraction pattern of manganowüstites.

つてよく混合し、 3 t/cm^2 の圧力で圧縮成形した後、Ar 雰囲気中 1150°C で 6hr 加熱保持して合成した。MnO-FeO系は全率固溶体型に属し、このような方法で容易に合成することができた。各試料の X 線回折結果は Fig. 1 に示す。なお化学分析値はすでに Table 1 に示した。

$\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$: Hercynite 生成に関する裴輪らの実験⁶⁾ および BALDWIN の報告⁷⁾ を参考にして、いずれも高純度である市販の Fe, Fe_2O_3 , $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ 各粉末を (2) 式に示す生成反応式にしたがつて、化学量論的に配合し、十分混合した後 3 t/cm^2 で加圧成形し、Ar 雰囲気中 1200°C で約 6hr 加熱保持した。焼成した試料は化学分析および X 線回折によつて確認した。

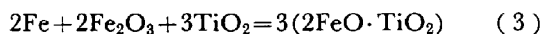


$2\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$: この複合酸化物は著者らの実験²⁾ で、 TiO_2 介在物を含有する鋼試料の熱間圧延過程において生成されたもので、明りような X-ray diffraction pattern を示しスピネル型の酸化物であると推察したが、ASTM card では同定できなかった。その後この鉄、チタニウム複合酸化物の生成に関する著者らの実験結果⁸⁾ によると、これはスピネル型の立方晶で $a_0 = 8.499\text{Å}$ なる結晶構造を有する Pseudo-brookite であることが明らかになった。したがつてこの人工介在物は上記の実験結果にもとづき、(3) 式に示す生成反応によつて焼成し

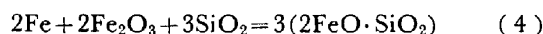
Table 1. Chemical composition of the different synthetic inclusions.

Mark	Kind of inclusions	FeO (%)	MnO (%)	Al_2O_3 (%)	TiO_2 (%)	SiO_2 (%)	Total (%)
MW1	Manganowüstite	84.96	15.85	—	—	—	100.81
MW2	Manganowüstite	57.52	38.34	—	—	—	95.86
MW3	Manganowüstite	29.31	71.07	—	—	—	100.38
He	Hercynite	41.80	—	58.60	—	—	100.40
Pb	Pseudo-brookite	FeO 57.48* Fe ₂ O ₃ 9.58*	—	—	33.67	—	100.73
Fa	Fayalite	73.90	—	—	—	26.80	100.70
Rh	Rhodonite	—	53.30	—	—	45.28	98.58
Te	Tephroite	—	70.90	—	—	30.10	101.00

た. すなわち Fe , Fe_2O_3 , TiO_2 (Anatase, Merck 製) の各粉末試料を (3) 式にしたがつて化学量論的に混合し, 3 t/cm^2 で加圧成形した後, Ar 雰囲気中 1200°C , 6hr 加熱保持して合成した.



$2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$: Fayalite 生成に関する著者らの実験⁹⁾ および BALDWIN の報告¹⁰⁾に基づいて, Fe , Fe_2O_3 , SiO_2 (α -Quartz, Merck 製) 各粉末を (4) 式に示した生成反応式にしたがつて化学量的に混合し, 上述の場合と同様に 3 t/cm^2 で加圧成形, Ar 雰囲気中 1100°C で 15 min 間加熱して合成した.



2.2 特定介在物を含有する電解用鋼試片の作成

鋼中非金属介在物の電解抽出性を定量的に検討するためには, 特定の介在物のみを一定量均一に含有する陽極用鋼試料を得ることが必要である. 本実験においてもすでに発表³⁾した方法と同様に粉末冶金法を適用して所定の鋼試片を作成した. その方法を簡単に述べる.

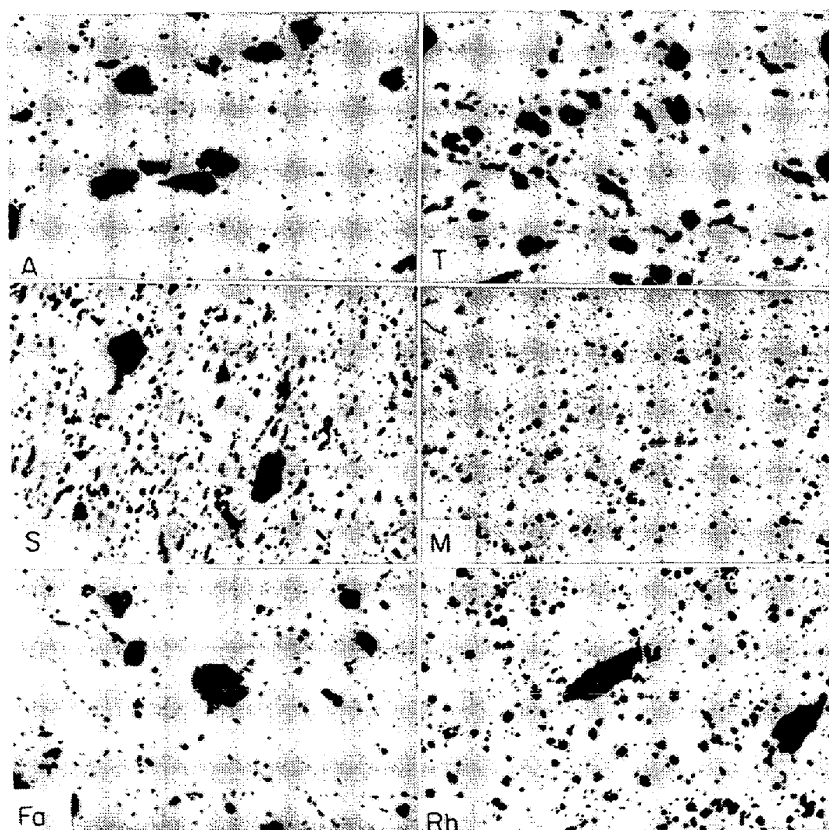
電解鉄粉(福田金属箔粉製, 270 mesh 以下に粒度調整)に, 前述の各種人工介在物を $30 \text{ mg/g} \cdot \text{Fe}$ あるいは $10 \text{ mg/g} \cdot \text{Fe}$ の割合でよく混合し, 6 t/cm^2 の圧力で $4.0 \times 2.0 \times \sim 0.6 \text{ cm}$ の大きさに成形した後, これを混入させた介在物の化学的性質に応じて H_2 雰囲気, Ar 雰囲気あるいは両方の雰囲気中(詳細は後述)で, 一定温度に一定時間保持して焼結した. このようにして作った試料の比重は $6.1 \sim 6.3$ で内部に多くの気孔を有し, 電解時に鉄粒子が脱落して抽出残渣中に混入する怖れがあるため, 上述の加圧, 焼結を2回行なつて試料を緻密にした. その結果比重は $7.1 \sim 7.3$ まで増加した.

さて試料焼結時に用いた雰囲気の種類については, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, TiO_2 , SiO_2 , MnO などを含有する試料に対しては, これらの酸化物が本実験に用いた市販の H_2 ガス (99.97%) では容易に還元されないが, 鉄粉に含まれる酸化鉄(鉄粉表面を覆っている酸化膜)と容易に結合して, 複合酸化物に変質する怖れがあるので, H_2 を用いた. そして 1250°C で 50 min 間加熱保持した. ただし MnO と SiO_2 については, 固体金属鉄と共存するこれら金属酸化物の還元性に関する著者らの研究¹¹⁾¹²⁾によると, 上述の焼結条件では一部還元される可能性が考えられる. しかし加熱時間が短かいので

ごく少量にとどまるものと推察する.

FeO と $(\text{Mn}, \text{Fe})\text{O}$ はともに還元されやすい酸化物であるから, これらを含有する試料は高純度 Ar ガス (99.97%) 中で 1250°C , 50 min 間焼結した. この場合は最初に鉄粉に含まれている酸化鉄が焼結中に Wüstite に変化し, 混入させた人工介在物と混同することになり, 抽出介在物量は増加する. そこで人工介在物を含まない鋼試料を同一条件で作成し, Blank test を行なつたところ, 鉄粉に含まれている酸化鉄の含有量はほとんど一定(鉄粉 1 g 当たり 4.5 mg)であることがわかった. したがって抽出した全介在物量からこの含有量を差引いて人工介在物の抽出量とした.

つぎに上述以外の複合酸化物は H_2 雰囲気では一部還元され, Ar 雰囲気では鉄粉に含まれる酸化鉄と結合して変質する怖れがある. ところが上記の金属酸化物の還元性に関する著者らの実験結果¹¹⁾¹²⁾によると, 鉄粉表面を覆っている酸化鉄(多分 Fe_2O_3 の形態をとるものと考え)は, $\text{P}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{P}_{\text{H}_2}$ 比が $10^{-2.22}$ の H_2 雰囲気中 630°C に約 1hr 加熱すると, ほとんど還元されることが明らかになった. そこでこれらの複合酸化物を含有する試料は, まず H_2 ガス中で 630°C に約 1hr 加熱し, coining を行なつた後, $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $2\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$ およ



A: Al_2O_3 , T: TiO_2 , S: SiO_2 , M: MnO , Fa: $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$, Rh: $\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$

Photo. 1. Microstructure of sintered specimens containing the different inclusions. $\times 100(3/4)$, T: $\times 400(3/4)$

び $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ を含む試料は真空中 (10^{-4}mmHg), 1050°C で 15 min 間, $\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$ と $2\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$ を含む試料は H_2 ガス中, 1250°C で 15 min 間それぞれ加熱して焼結した. このような方法で作成した各試料は混入した人工介在物のみを含有し, またこの介在物は焼結中に還元や変質することがほとんどなく初期の目的に適合したものであった. なおこれらの陽極用鋼試料の顕微鏡組織の数例を Photo. 1 に示す.

2.3 電解抽出方法および抽出残渣の処理

前項に述べた方法で作成した鋼試片を陽極として, つぎに示すような装置および条件で電解し, 試料中に含まれる介在物を抽出分離した.

電 解 槽: Koch-Sundermann 型

電 解 液: $8\% \text{Na}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 1\% \text{KBr}$
 $+ 0.1\% \text{KI}$ 水溶液

電 流 密 度: $15\text{mA}/\text{cm}^2$

陽極電解量: 約 10 g

電 解 時 間: 約 25hr

抽出した残渣中には電解中陽極より脱落した鉄粒子がごく少量混入していたため, 磁石を用いてこれを完全に取り除いた. 残渣は遠心分離器を用いて電解液より分離し, 温湯でよく洗滌した後純水で蒸発皿に移し, 恒温槽中 90°C で乾燥する. その後秤量, X線回折および化学分析を順次行なつて, 溶解量, 変質の有無を検討し介在物の抽出量を求めた. 一方陽極試料の電解量と介在物含有量から予定抽出量を算出し, 両者の比によつてそれぞれの抽出率を考察する.

3. 実験結果および考察

3.1 電解液中の浸漬試験

電解により 初期に抽出された 介在物は, 20hr 以上電解液中に浸漬されることになる. したがつて不安定な酸化物はこの間に電解液によつて化学的に溶解される怖れがある. そこで本実験に用いた人工介在物のうち比較的

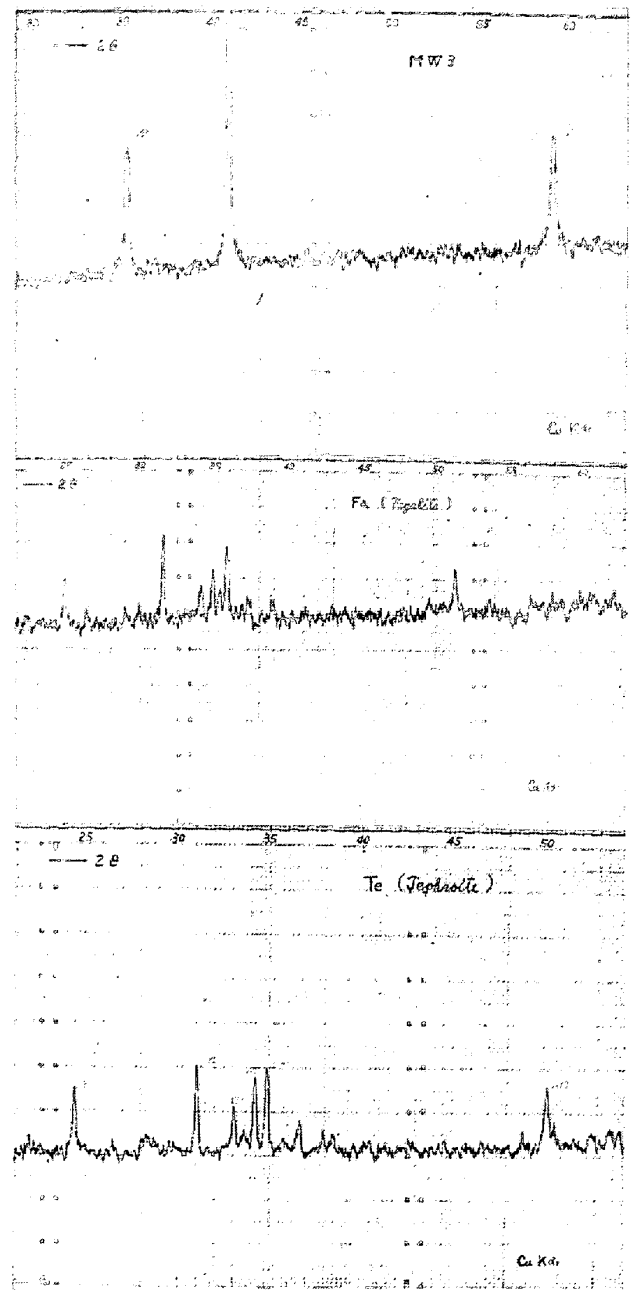


Fig. 2. X-ray diffraction pattern of several synthetic inclusions after immersion test.

Table 2. Immersion test of the different inclusions in the electrolyte used for extraction.

Inclusions	Initial wt. (mg)	Final wt. (mg)	Pct. of recovery (%)	X-ray diffraction
M(MnO)	200	182.5	91.3	no change
W(FeO)	183	176.2	96.3	no change
MW1	200	195.5	97.8	no change
MW2	200	196.4	98.2	no change
MW3	200	197.0	98.5	no change
He	146	142.0	97.3	no change
Pb	200	193.5	96.8	no change
Fa	200	197.5	98.8	no change
Rh	200	188.8	94.4	no change
Te	200	172.8	86.4	no change

溶解され易いと考えられるもの 10 種について、その一定量を一定時間前記の電解液中に浸漬し、その間における減量とX線回折による変質の有無を検討した。その結果を Table 2 に示す。またX線回折結果の数例を Fig. 2 に示した。なお電解液量は 500cc、液温は 20°C、浸漬時間は 25hr であつた。

実験に用いた人工介在物はいずれも微細粉末 (44 μ 以下) であつたから、溶液からの分離操作中の損失を考慮すると、(Mn, Fe)O, FeO $\cdot$ Al₂O₃, 2FeO $\cdot$ SiO₂ などほとんど溶解しない。FeO は常温では不安定で Fe と Fe₃O₄ に分解するが、回収した介在物の X-ray diffraction pattern には Fe₃O₄ の peak がまったく認められなかつたので、この浸漬実験中にはほとんど分解しなかつたものとする。MnO, MnO $\cdot$ SiO₂, 2MnO $\cdot$ SiO の場合は溶液が薄く色づいた。これらの介在物中に少量存在する遊離の MnO が溶解したものと考えられるが、これについては回収後の 2MnO $\cdot$ SiO₂ の X-ray diffraction pattern がいつそう明りようになり、また intensity がやや増加した事実からも推定される。

3.2 各種介在物の電解抽出率

前述の方法および条件で電解抽出した各介在物を種々検討した結果について述べる。抽出残渣の化学分析^{13)~15)}およびX線回折の結果を Table 3. [I], [II]に、またそれらの抽出率は Table 4. [I], [II]にそれぞれまとめて表わした。また Fig. 2 と比較するために、抽出残渣の X-ray diffraction pattern の数例を Fig. 3 に示す。なお複合酸化物の場合の抽出率は、電解中の選択溶解を考慮して各構成酸化物ごとに求めた。

つぎに Table 3, Table 4 に示した結果について考察する。

α -Al₂O₃: 変質、溶解することなく完全に抽出分離することができる。

TiO₂: 抽出残渣の X 線回折結果を綿密に調べたところ、TiO₂ のほかに Ti₈O₁₅ から Ti₄O₇ までの低級酸化物が混在していることが明らかになった。これらは陽極試料を H₂ 雰囲気中で焼結した際に、混入させた TiO₂ の一部が還元されて生成したものと考えられるが、これらの低級酸化物は TiO₂ に比べて不安定な状態で存在することが予想されるから、電解抽出時、これらの一部が溶解し、このために完全な抽出結果が得られなかつたのではないかと推察した。ただし抽出残渣の化学組成および抽出率の表示には、いずれも TiO₂ として計算した。したがって TiO₂ 介在物として存在する場合の抽出率はほぼ 100% になるものとする。

SiO₂: 抽出率は表に示すように比較的低い値となつ

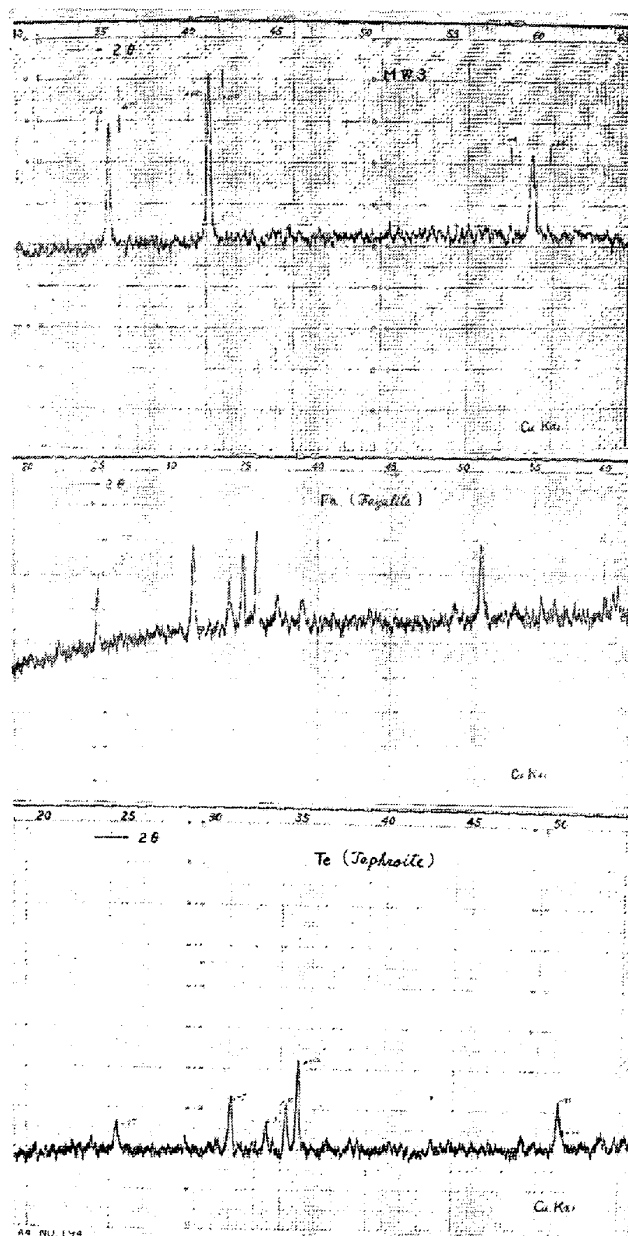


Fig. 3. X-ray diffraction pattern of several residue extracted from specimens.

た。実験に供した SiO₂ は吸湿性の amorphous Silica であつたから、最初に吸湿していたのではないかと考え、同一試料の一定量をアルミナボートに入れ、陽極試料焼結時と同じ条件で、H₂ 雰囲気加熱を行なつたところ、加熱前後の重量差が 9.0% にもなつた。しかしこの試料の抽出損失は 18.7% であるから、抽出残渣の分離操作における損失を考慮してもなお数%低い値になつている。この残余の損失についてさらに考察してみる。

前述のように SiO₂ の還元性に関する著者らの研究¹²⁾によると、SiO₂ が固体金属鉄と共存する場合は、還元によつて生じた Si が Fe 中に固溶し、その活量を著しく低下するため、SiO₂ の還元性は増大する。たとえば SiO₂ 含有量が 90mg/g $\cdot$ Fe (本実験に用いた鋼試料の

Table 3. Chemical and X-ray analysis of total residue extracted from specimens.

[I]

Mark	Kind of inclusions	Chemical composition (%)						X-ray diffraction
		FeO	Al ₂ O ₃	TiO ₂	SiO ₂	MnO	Total	
A	α -Al ₂ O ₃	0.81	99.68	—	—	—	100.49	α -Al ₂ O ₃
T	TiO ₂	5.95	—	99.68	—	—	105.63	TiO ₂ , Ti ₈ O ₁₅ ~Ti ₄ O ₇
S	amor. SiO ₂	2.59	—	—	96.58	—	99.17	α -Cristobalite, α -Quartz
M	MnO	86.65*	—	—	—	16.82	103.47	Fe ₃ O ₄
W	FeO	92.57	—	—	—	—	92.57	Wüstite

* The iron oxide was calculated as being Fe₃O₄.

[I]

Mark	Chemical composition (%)						X-ray diffraction
	FeO	Al ₂ O ₃	TiO ₂	SiO ₂	MnO	Total	
MW1	92.40	—	—	—	7.00	99.40	(Mn, Fe)O
MW2	81.80	—	—	—	16.70	98.50	(Mn, Fe)O
MW3	58.42	—	—	—	35.51	93.93	(Mn, Fe)O
He _s	42.20	57.50	—	—	—	99.70	FeO·Al ₂ O ₃
Pb	66.80	—	32.65	—	—	99.45	2FeO·TiO ₂
Fa	72.30	—	—	28.20	—	100.50	2FeO·SiO ₂
Rh	4.30	—	—	47.50	49.20	101.00	MnO·SiO ₂
Te	4.70	—	—	29.80	66.00	100.50	2MnO·SiO ₂

Table 4. Electrolytic extraction percentage.

[I]

Mark	Electrolyzed amount of specimen (g)	Total weight of residue (mg)	Extraction wt. of different inclusions (mg)		Electrolytic extraction percentage B/A × 100(%)
			Cal. value (A)	Exp. value (B)	
A	10.1320	293.5	295	292	99.1
T	10.0746	267.0	293	266	90.8
S	10.2565	250.6	298	242	81.3
M	10.5500	16.3	307	2.7	0.9
W	9.7087	336.4	282	268	95.2

[I]

Mark	Electrolyzed amount of specimen (g)	Total weight of residue (mg)	Extraction wt. of different inclusions (mg)						Electrolytic extraction percentage B / A × 100(%)		
			Cal. value (A)			Exp. value (B)					
			FeO	MnO	Al ₂ O ₃ TiO ₂ SiO ₂	FeO	MnO	Al ₂ O ₃ TiO ₂ SiO ₂	FeO	MnO	Al ₂ O ₃ TiO ₂ SiO ₂
MW1	10·5710	299·7	309	49	—	277	21	—	89·7	42·9	—
MW2	10·4412	186·5	222	117	—	153	31	—	68·9	26·5	—
MW3	10·2651	33·4	133	212	—	19	12	—	14·3	0·6	—
He	9·5323	94·0	39·5	—	{Al ₂ O ₃ 55·3	39·7	—	{Al ₂ O ₃ 54·0	100·5	—	{Al ₂ O ₃ 97·7
Pb	9·4615	90·5	61·8	—	{TiO ₂ 31·6	60·5	—	{TiO ₂ 29·6	97·9	—	{TiO ₂ 93·7
Fa	9·2894	72·0	68·0	—	{SiO ₂ 24·6	52·1	—	{SiO ₂ 20·3	76·6	—	{SiO ₂ 82·5
Rh	9·7355	74·0	—	51·4	{SiO ₂ 43·7	—	36·4	{SiO ₂ 35·2	—	70·8	{SiO ₂ 80·6
Te	9·8641	94·7	—	103·3	{SiO ₂ 43·8	—	62·5	{SiO ₂ 28·2	—	60·4	{SiO ₂ 64·3

Amount of Wüstite included in blank specimens : 4.5 mg/g·Fe

SiO₂ 含有量の 3 倍) である試料を, P_{H_2O}/P_{H_2} 比が $10^{-2.22}$ に調整した H₂ 雰囲気中で 1055°C に加熱保持すると, SiO₂ の還元反応がほとんど平衡に達する時までに, 約 4.4% の SiO₂ は還元されて失われる. 本実験における試料焼結の条件は上記と異なるので, 還元された SiO₂ を定量的に求めることはできなかつたが, この還元反応によつて混入させた SiO₂ の一部分が失われたことは確実である.

なお抽出残査の X 線回折結果から, Amorphous silica は試料焼結中に α Cristobalite と α Quartz に変化したので, SiO₂ に対する抽出性はこれらの結晶質について検討したことになる.

上述の抽出結果に対する考察を総合すると, SiO₂ の抽出率は 100% に近くなるものと推断する.

MnO: 本実験に用いた電解抽出法では, 抽出できないことがわかつた. もちろんこの場合も陽極試料焼結時における MnO の還元に基づく損失を考慮しなければならないが, Photo. 1 に示したように焼結試料の顕微鏡組織をみると, 多量の MnO が介在しており, 還元された MnO は混入したもののごく一部分に過ぎない. また著者らの MnO の還元に関する実験結果¹¹⁾からもこのことは類推できる. 浸漬試験の結果 MnO は大部分溶解しないのであるから, 電解の時に電気化学的に溶解したものと考えるを得ない.

FeO: 本実験の結果からほとんど完全に抽出できることがわかつた. これに関して, 井樋田, 石井, 土田の報告¹⁰⁾によると, やはり合成した Wüstite (本実験に用いた合成方法とは異なる) の中性電解液に対する浸漬試験のみの結果では, 電解液の pH が 7 の場合はほとんど溶解しない. しかし高周波溶解した純鉄中に含まれる Wüstite の電解抽出では, 一部分は分解消失するので完全に回収できないと述べている. 本実験に用いた電解液の pH は 8.2 であつたことと, 鋼試料中に含まれる Wüstite は合成介在物であるから, 井樋田らの実験結果と差違が生じたのであろう. 本実験の範囲では Wüstite は電気化学的にも安定であるということができると, 溶製鋼中に発生した Wüstite のようにその生成過程が異なると, 抽出性にも変わつた結果をもたらすかも知れない.

(Mn, Fe)O: Table 2 に示した結果から, その組成いかんにかかわらず化学的には安定であると考えられるが, Table 4 [II] に示した結果によると, 電気化学的には不安定で抽出率はかなり低くなる. また MnO 成分の回収率は FeO 成分の回収率に比べて著しく低く, MnO が選択的に溶解したことがわかる. このことは抽出残査

の X-ray diffraction pattern をみても, 各 peak の位置がいずれも FeO 側にずれている事実と一致する. さらに MnO 含有量の多いもののほど, MnO のみならず FeO の回収率も低下することは注目すべきことである. MnO 含有量が 50% 以上のものは大部分回収できない. FeO 含有量の高いものだけがその組成は若干変わるが大半抽出分離することができる.

FeO·Al₂O₃ および 2FeO·TiO₂: 化学的にも電気化学的にも安定で, 本実験に用いた方法でほとんど完全に抽出できることがわかつた.

2FeO·SiO₂ および MnO·SiO₂: 電気化学的にやや不安定で, 本方法では完全に抽出できない. 構成酸化物ごとの抽出率をみると, いずれも SiO₂ より不安定である FeO あるいは MnO の抽出率がやや低い値を示している. しかし初めに混入した人工介在物と抽出残査の X-ray diffraction pattern を比べると, ともにまったく変化がないから FeO あるいは MnO が, ことさらに選択溶解したと考えることはできない.

2MnO·SiO₂: MnO·SiO₂ に比べると熱力学的には安定な Silicate であると考えられるが, 電解抽出の結果は浸漬試験の結果も含めてむしろ溶解されやすい傾向がみられた. しかし半分以上回収されることは明らかである.

さて一般に電解抽出率の悪い複合酸化物の 1 つの構成酸化物として, それ単独ではほとんど溶解しないような安定な酸化物を含んでいても, この複合酸化物の電解抽出時には, それ相当に溶解し, 構成酸化物個々の選択的な溶解はあまり生じないことがわかつた.

4. 結 言

特定の酸化物系介在物のみを均一に含有する鋼試料を陽極とし, Koch-Sundermann 型電解装置, 中性電解液を用いて, 各種介在物の電解抽出性を検討した結果, つぎのことが明らかになった.

(1) α Al₂O₃, TiO₂, SiO₂ および FeO(Wüstite) はほとんど完全に抽出できるが, MnO は大部分抽出できない.

(2) (Mn, Fe)O は完全には抽出できない. とくに MnO 含有量の高いものはほとんど抽出できない. FeO 含有量の高いものも電解時に MnO が選択的に溶解するので, 抽出中に介在物の組成が変化する.

(3) FeO·Al₂O₃ および 2FeO·TiO₂ は完全に抽出できるが, 2FeO·SiO₂, MnO·SiO₂ および 2MnO·SiO₂ の抽出率は 60~80% で完全には抽出できない. しかしいずれも電解時に構成成分の選択溶解は起こらないの

で、抽出中に各介在物が変質するようなことはない。

文 献

- 1) 伊佐, 岩井, 辻野: 鉄と鋼, 52 (1966), 10, p. 1610
- 2) 伊佐, 岩井, 辻野: 鉄と鋼, 53 (1967), 7, p. 870
- 3) 伊佐, 岩井, 辻野: 鉄と鋼, 52 (1966), 4, p. 577
- 4) 伊佐, 岩井, 井上, 辻野: 鉄と鋼, 51 (1965), 4, p. 821
- 5) 学振第 19 委編: 鉄鋼化学分析全書新版, Vol. 9 (1963), 日刊工業新聞社 p. 28~34
- 6) 蓑輪, 山田, 加藤: 鉄と鋼, 51 (1965), 13, p. 2309
- 7) B. G. BALDWIN: J. Iron Steel Inst., 179 (1955), p. 142
- 8) 岩井, 辻野, 伊佐, 青: 鉄と鋼, 53 (1967), 10, p. S415
- 9) 岩井, 辻野, 伊佐, 青: 未発表
- 10) B. G. BALDWIN: J. Iron Steel Inst., 177 (1954), p. 312
- 11) 岩井, 中川, 辻野, 伊佐: 鉄と鋼, 53 (1967), 10, p. S 335
- 12) 岩井, 中川, 辻野, 伊佐: 鉄と鋼, 53 (1967), 10, p. S 334
- 13) 学振第19委編: 鉄鋼化学分析全書新版, 6(1963), 日刊工業新聞社, p. 58~61, p. 101~103
- 14) 同上, 4 (1961), p. 57~65
- 15) 同上, 9 (1966), p. 37~39
- 16) 井樋田, 石井, 土田: 鉄と鋼, 51 (1965), 9, p. 1633

溶液法による鋼中酸化物系介在物の分光分析*

北山 実**・岩本元繁**・西川展裕**

Spectrochemical Analysis of Oxide Inclusions in Steel with Solution Method

Minoru KITAYAMA, Motosige IWAMOTO and Nobuhiro NISIKAWA

Synopsis:

Solution spectrochemical analysis using special electrode which is named simplified reservoir cupped conical electrode(simplified RCC electrode) was studied and the isolated oxide inclusions with Iodine-methanol, Hot nitric and acid Slime method etc. were determined with this method.

The slight sample (100 μ g up) is fused by fusing mixture (Na_2CO_3 - K_2CO_3 -Borax) in a tiny platinum crucible, dissolved by the aliquot volume solvent (Co-citric acid-hydrochloric acid), poured into the simplified RCC electrode, excited by the high voltage spark source and taken each spectrum on the dry plate with 3.4 m—Ebart type spectrography.

The simplified RCC electrode is made of the rod type carbon electrode (4.6—5 mm ϕ) and polyethylene cup (stopper of a pound reagent bottle).

The merits of this method are not to require an expensive electrode such as rotating disk electrode, to be able to determine eight elements simultaneously from slight sample, to be superior both repeatability and accuracy and to be take shorter time (1/2) and be cheaper (less than 1/2) the cost of analysis than usual chemical analysis.

(Received 15 Dec. 1967)

1. 結 言

鋼中酸化物系介在物の鋼製品に対する有害性は周知の事実であるが、その分析法には良法がなく、介在物関係の研究を遅らせている一因となつている。鋼から酸化物系介在物を純粋な形で抽出する方法にもまだ問題は多いが、さらに分離介在物の定量法についても満足すべき方法は、見当たらない現状である。通常、ヨウ素メタノール法、酸溶解法、スライム法、超音波ジャックハンマーによる抽出などで分離された酸化物系介在物の定量法と

しては、吸光光度法^{1)~5)}が用いられているが、 SiO_2 , Al_2O_3 については精度が悪く、 FeO , MnO については、感度が十分でなく、さらに分析所要時間が長すぎるきらいがある。

そこで、著者らは、KLINGER ら⁶⁾, LÜDEMANN ら⁷⁾, GEGUS⁸⁾ および JUSKO⁹⁾ らによつて研究された溶液発光分光分析法が、介在物中の多成分同時分析法として非常

* 昭和42年10月本会講演大会にて発表
昭和42年12月15日受付

** 富士製鉄(株)広畑製鉄所