

鋼中カルシウム分析法の研究

70594

川村 和郎**・渡辺 四郎***・古川 洸**

Study on Determination of Low Content of Calcium in Steels

Kazuo KAWAMURA, Shiro WATANABE, and Takeshi FURUKAWA

Synopsis:

An experiment was carried out to establish an accurate spectrophotometric method for the determination of very little amount of calcium in steels by glyoxal-bis (2-hydroxyanil). The forms of calcium compounds in steel were examined by an electron microscopic observation and an electron diffraction.

The results obtained are as follows;

(1) The interfering elements were completely isolated by extraction with β -diketones in benzene at pH 5.0~5.5.

(2) Very low content of calcium in steel even in ppm order was made possible to be determined by the present method.

(3) Calcium in steels normally exists as non-metallic inclusions. The calcium compounds in the steels for this experiment were identified to be crystalline types $\text{CaO SiO}_2(\alpha)$, $2\text{CaO SiO}_2(\alpha)$, and $\text{CaO SiO}_2(\beta)$.

(4) However, calcium in the experimental steels containing 1% to 5% soluble Al was found to be in solid solution predominantly.

(Received Mar. 9, 1970)

1. 緒 言

近年カルシウムが脱酸剤としてすぐれた性質を有しており、マンガン、ケイ素などの合金として添加することにより鋼材の清浄度、加工後の機械的性質が向上するといわれている。しかし、カルシウムの鉄への溶解度はきわめて小さく、かつ脱酸生成物は浮上しやすいために凝固過程でほとんどが浮上してしまい、鋼中に存在するカルシウム量は微量であるといわれている。したがって鋼中におけるカルシウムの存在状態、挙動については現在までのところほとんど知られていない。こうした鋼中の微量カルシウムの定量法として、従来から用いられている炎光光度法¹⁾、ムレキサイド²⁾、あるいはキューブリゾン吸光光度法³⁾は、いずれも感度および妨害元素の分離などの点で、これからの製鋼研究の要求に応じられる定量法とはいえない。1957年 E. BAYER⁴⁾が Glyoxal-bis (2-hydroxyanil) (以下 GHA と略記) を発表して以来、J. R. W. KERR⁵⁾、K. T. WILLIAMS⁶⁾、F. UMLAND⁵⁾、D. GOLDSTEIN⁶⁾、神森⁷⁾らが GHA をカルシウムの検出、定量に用い良好な結果を得、また感度的にも従来の呈色試薬よりもすぐれていると報告している。しかし、これらの報告での唯一の問題点は GHA が多くのイオンと反応することで、これに対しての解決方法については未検討であり、そのために、この方法は鋼中微量カルシウムの定量法として一般化されていない。われわれは、これ

らの報告をもとに種々検討を行ない、カルシウム-GHA 錯体を n ・ブタノール抽出することにより、いままで炎光光度法などでの定量下限が 10 ppm であったものを ppm オーダーまで精度よく定量できることを確認した。妨害元素の分離については β ・ジケトン類を用いた抽出分離の検討により満足できる結果が得られ、鋼中微量カルシウムの定量法を確立することができた。

最近、カルシウム脱酸鋼のすぐれた被削性が認められ、その効果が酸化カルシウムを含む非金属介在物によるものといわれているが詳細によつては明らかではないこの実験ではカルシウム脱酸鋼中のカルシウムがどのような形態で存在しているかによつて、電子線回折などによつてその組成形態を調べ、さらに D. L. SPONSELLER⁸⁾がアルミニウム、ケイ素などの存在により鋼に対するカルシウムの溶解度が高まることを指摘しており、この報告をもとにして鋼中固溶カルシウムについての実験を行なった。カルシウム介在物の分離法として C. A. MÜLLER⁹⁾、W. KOCH¹⁰⁾、E. PIPER¹¹⁾、R. KIESSLING¹²⁾らは電解分離法を用いているが、この実験では種々の分離法の比較検討を行なった。

* 昭和44年10月本会講演大会にて発表

昭和45年3月9日受付

** 富士製鉄(株)中央研究所

*** 富士製鉄(株)中央研究所 工博

2. GHA-*n*・ブタノール抽出吸光光度法 による鋼中微量カルシウムの定量法

2.1 試薬および装置

2.1.1 試薬

(1) 水はすべて蒸留水を石英フラスコにて再蒸留したものを使用した。

(2) 10% 水酸化ナトリウム溶液

(3) 5% 酢酸ナトリウム溶液

(4) 5% シアン化カリウム溶液

(5) 0.5% GHA メタノール溶液

(6) カルシウム標準溶液 (Ca 2 μ g/ml)

特級炭酸カルシウム (あらかじめ 110°C で約 2 hr 乾燥) 2.497 g を塩酸 (1+10) 50 ml にとかし、加熱によつて炭酸ガスを追いだす。水で 1 l とし、これをさらに 500 倍にうすめて使用した。

(7) 各種イオン溶液：金属イオンについては金属元素を塩化物溶液として調製し、陰イオンは特級試薬のナトリウム塩より調製した。

(8) *n*・ブタノールなどの有機溶媒はすべて特級品を使用した。

(9) 塩酸などの酸類はすべて高純度特級品を使用した。

(10) β ・ジケトン類として用いたアセチルアセトン、ベンゾイルアセトン、テノイルトリフルオロアセトンはいずれも特級品を使用した。

2.1.2 装置

(1) 日立分光光電光度計 EPU-2 形

(2) 平間口光形光電光度計

(3) 日立堀場 pH メーター

2.2 基礎実験

カルシウムと GHA 試薬による発色条件ならびに *n*・ブタノールによる抽出条件などを種々検討するために次のような実験方法により基礎実験を行なった。

2.2.1 実験方法

カルシウム標準溶液の一定量を 100 ml 石英ビーカーにとり、10% 水酸化ナトリウム溶液を滴下して pH を 12.50 に調節し、これを 100 ml 分液ロートに移し液量を約 50 ml とする。これに 0.5% GHA メタノール溶液 2.0 ml を加えてよくふりまぜたのち、*n*・ブタノール 20 ml を正確に加えて約 1 min 振盪する。静置後、下層水溶液をすて抽出液にメタノール 1.0 ml を加えてふりまぜる。これを吸収セルにとりただちに波長 532m μ における吸光度を測定する。

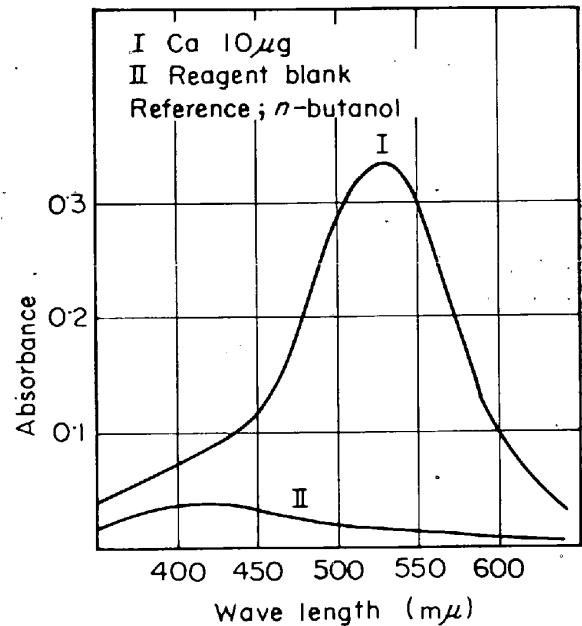


Fig. 1. Absorption spectra of Ca-GHA complex extracted into *n*-butanol.

2.2.2 吸収曲線

Fig. 1 は日立分光光電光度計を用い吸収セル 10 mm で測定した吸収曲線で、波長 530m μ 付近に最大吸収があることがわかる。したがつて以後の実験は口光板形光電光度計を用い、532m μ のフィルターおよび吸収セル 20 mm で実験を行なった。

2.2.3 pH の影響

カルシウム錯体の吸光度と pH の関係について、2.2.1 の実験方法にしたがい pH を変化させて吸光度を測定し、その結果を Fig. 2 に示した。Fig. 2 からわかるように、pH 値が大きくなるにしたがつてカルシウム錯体および空実験の吸光度が高まり、pH 12.6 以上では GHA の分解速度が著しいことを示している。したがつ

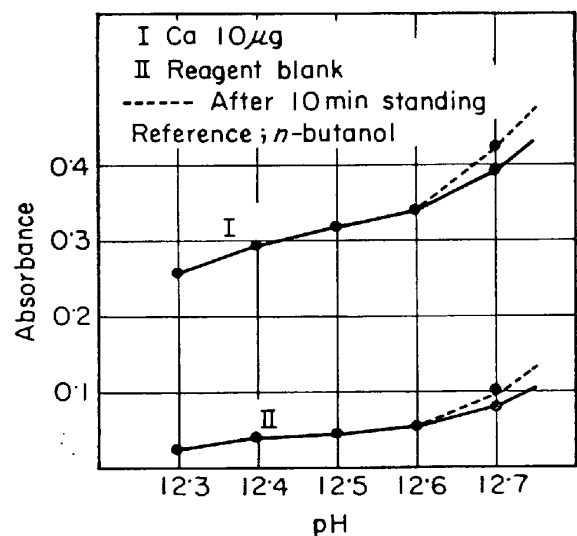


Fig. 2. Effect of pH.

て、空実験値を補正することにより安定した吸光度を示す 12.50 をカルシウム錯体形成時の pH 値とした。

2.2.4 GHA 添加量の影響

GHA の添加量を変化させたときのカルシウム錯体の吸光度を測定し、その結果を Fig. 3 に示した。Fig. 3 からわかるように 0.5% GHA メタノール溶液添加量が 1.5~3.0 ml の間で安定した吸光度を示している。3.5 ml 以上の添加において、空実験値を補正することにより吸光度が低下するのは、メタノールの存在によりカルシウム錯体の一部が水溶液層に移行するためである。さらにメタノールの存在量が増すともなつて GHA の分解も促進される。

2.2.5 錯体の安定性

n・ブタノールに抽出した後のカルシウム錯体の安定性について測定し、その結果を Fig. 4 に示した。Fig. 4 からわかるように、*n*・ブタノール抽出後少なくとも

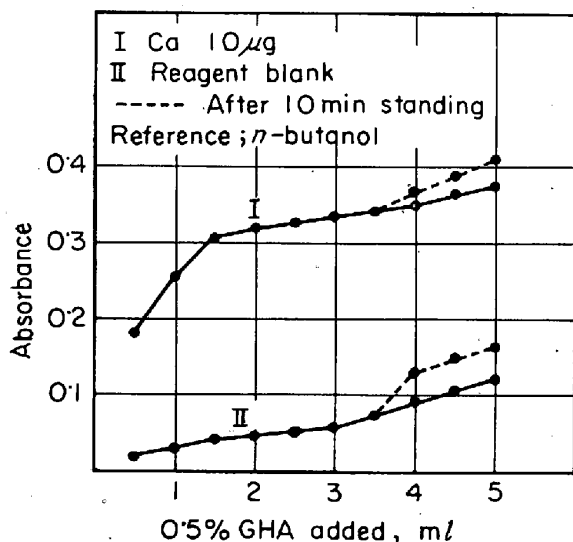


Fig. 3. Effect of GHA concentration.

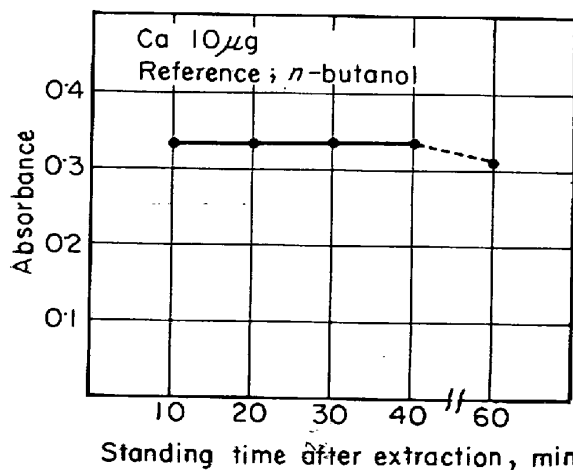


Fig. 4. Stability of Ca-GHA complex extracted into *n*-butanol.

30 min は安定しており、60 min 後でもわずかな吸光度の低下である。

2.2.6 振盪時間の影響

n・ブタノールによるカルシウム錯体の抽出速度についての測定結果を Fig. 5 に示した。Fig. 5 からわかるように *n*・ブタノールによる抽出時間の影響はほとんど認められず、1 min の抽出によつて完全に抽出されている。

2.2.7 メタノール添加量の影響

n・ブタノール抽出層に存在する液粒子などを消失させるためにメタノール添加法を試み、その結果を Fig. 6 に示した。Fig. 6 からわかるように、メタノール添加 1.0 ml 以上における吸光度の低下は抽出液の容量増加によるものである。しかし、0.5 ml 添加で約 5 min 静置しなければ液粒子が消失しないために、*n*・ブタノール抽出後のメタノール添加量は 1.0 ml とした。

2.2.8 乾燥ろ紙ろ過法における吸光度の変化

有機溶媒抽出による吸光度測定には一般に乾燥ろ紙を

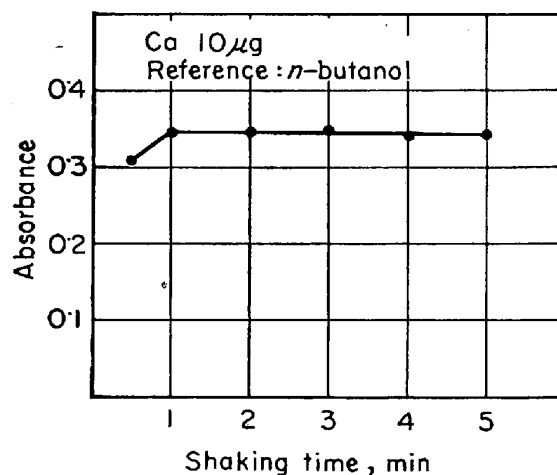


Fig. 5. Effect of shaking time.

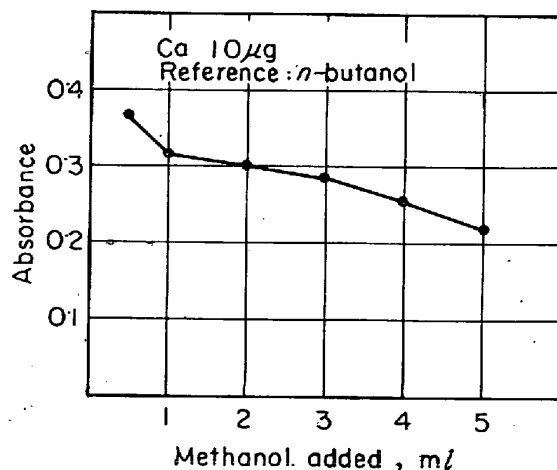


Fig. 6. Effect of amount of methanol added.

用いて液粒子などを分離している。この実験でもこの方法について検討を行なつたが、乾燥ろ紙ろ過法はメタノール添加法に比べて呈色の安定性がよくない。これはろ紙でろ過中または吸収セルに移した後に白色微細な沈殿物が析出するためである。F. UMLAND³⁾はカルシウム-GHA 錯体形成に水が関与しているといっているが、この水などがろ紙によつて選択的に吸収除去されるためか、あるいは抽出溶液が変化するために吸光度が変動するものと推察される。

2.2.9 各種抽出剤によるカルシウム錯体の抽出について

カルシウム-GHA錯体の抽出挙動を調べるために、ベンゼン、クロロホルム、MIBK、イソプロピルエーテル酢酸エチルおよびアルコール類について2.2.1の実験方法にしたがつてその抽出性を調べた。その結果、アルコール類をのぞいては全く抽出能力がなく、その大部分はカルシウム錯体を分解することがわかつた。アルコール類については、*n*-ブタノール、*n*-アミルアルコール、*n*-ヘキサノールの比較検討を行ない、*n*-ブタノールが他の2種に比べ抽出率および呈色の安定性などの点ですぐれていることがわかつた。

2.2.10 検量線およびGHAの安定性について

これまでの基礎実験結果をもとに、GHAによるカルシウムの検量線をFig. 7に示した。Fig. 7からわかるように、少なくともカルシウム 20 μg までは直線性を示し、またはGHA冷暗所に保存することにより1カ月は

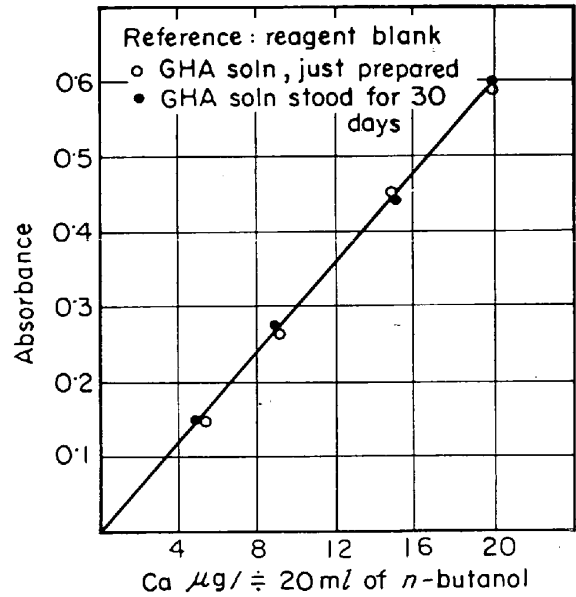


Fig. 7. Calibration curve.

変化しないことがわかつた。

2.2.11 共存イオンの影響

カルシウム-GHA 錯体の形成時における各種イオンの影響を調べるために、カルシウム 10 μg をとり、これに各イオンを添加し2.2.1の実験方法にしたがつて検討を行なつた。その結果をTable 1に示した。Table 1からわかるように、ホウ酸塩、酢酸塩、塩化物、過塩素酸塩、硝酸塩、モリブデン、タングステン、バナジウムをのぞいては、その大小の差はあるがほとんどが影響している。なお、ニオブ、スズ、アンチモン、ピスマスにつ

Table 1. Effect of diverse ions on color development.

Ion	Amount added	Amount added								
		10 μg	30 μg	0.1 mg	0.3 mg	0.5 mg	3 mg	10 mg	30 mg	
SO_4^{2-}								(-)		
CN^-									(-)	
$\text{PO}_4^{3-}, \text{Fe}^{3+}, \text{Pb}^{2+}$			(-)							
F^-				(-)						
Tartrate							(-)			
$\text{NH}_4^+, \text{Mg}^{2+}$						(-)				
Citrate, EDTA		(-)								
$\text{As}^{5+}, \text{Al}^{3+}$					(-)					
$\text{Ni}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Cd}^{2+}$		(+)								
$\text{Cr}^{3+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Ti}^{4+}, \text{Zr}^{4+}, \text{La}^{3+}, \text{Ce}^{4+}, \text{Be}^{2+}$		(-)								
Borate, Acetate, Cl^- , NO_3^- , ClO_4^- , V^{5+} , W^{6+} , Mo^{6+}		No influence								

いては操作過程において加水分解を生じ、検討することができなかつた。

2.3 妨害元素の分離および陰蔽について

Table 1 から明らかなように、ほとんどの金属イオンがこの実験に影響をあたえている。これらのうち普通鋼中に含有する量が無視できる元素として、ビスマス、バリウム、ストロンチウムおよびマグネシウムだけで、他の元素は何らかの方法で分離または陰蔽する必要がある。したがって、この実験では、これらの検討順序として、(1): 大部分の鉄の分離、(2): (1) において残存した鉄および抽出されない元素の分離、(3): 最終的に残存した元素の陰蔽、に分けて実験を行なつた。(1) の多量の鉄の分離法としては操作の簡便な有機溶媒抽出法が有効と思われ、これらについては多くの報告があり、ここではその検討実験を省いた。そのなかから鉄の抽出率が高く、ヒ素、スズなどの元素も同時に抽出でき、かつ抽出操作が容易であることなどを考慮して後藤¹³⁾らの報告した MIBK 抽出法を用いることにした。(2) では MIBK 抽出によつて分離できない元素について、 β -ジケトン類を用いた抽出分離法を検討した。すなわち、クロム、マンガン、アルミニウムなどの β -ジケトン錯体はベンゼンに抽出されることが知られている^{14)~16)}(3) では(1)(2)の分離法で残存する。ニッケル、コバルトなどをシアン化カリウムによつて、その陰蔽効果を調べた。

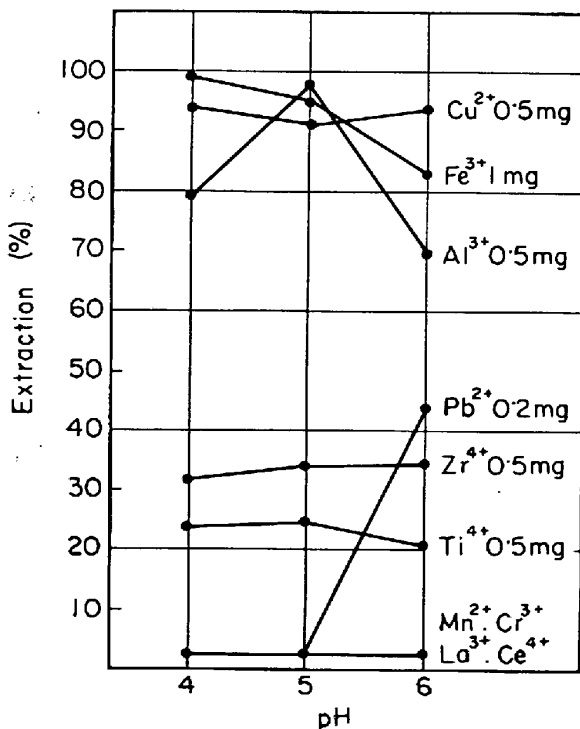


Fig. 8. Extraction of diverse elements by 0.1 M-acetylacetone in benzene.

2.3.1 β -ジケトン試薬による各種元素の抽出分離
 β -ジケトン類を用いた各種元素の抽出法については多くの報告があり、いずれも、目的元素のみの抽出分離あるいは定量のための利用である。したがって、この実験では各種元素が共存している場合の単一分離法を確立するために次のような検討を行なつた。すなわち、目的元素の溶液一定量を取り、これに5%酢酸ナトリウム溶液 10 ml を加え、10%水酸化ナトリウム溶液でもつて pH を所定の値としたのち、分液ロートに移し液量を約 50 ml とする。これに 0.1M β -ジケトンベンゼン溶液 25 ml を加えて 5 min 約振盪する。層分離後、水溶液について残存する目的元素を定量し、その抽出率を測定した。その結果を Fig. 8~10 に示した。

Fig. 8 に示したように、アセチルアセトンによる抽出分離では、pH 5 において鉄、アルミニウム、銅だけが 90% 以上の抽出率を示し、他の元素については 30% 以下であつた。

Fig. 9 に示したように、ベンゾイルアセトンによる抽出分離では、チタン、ジルコニウム、鉄、銅だけが pH 5 において 90% 以上の抽出率を示している。ただし、チタン、およびジルコニウムの錯体はベンゼンに対する溶解度が小さいために、わずかに未溶解錯体としてベンゼン層に存在する。

Fig. 10 に示したように、テノイルトリフルオロアセ

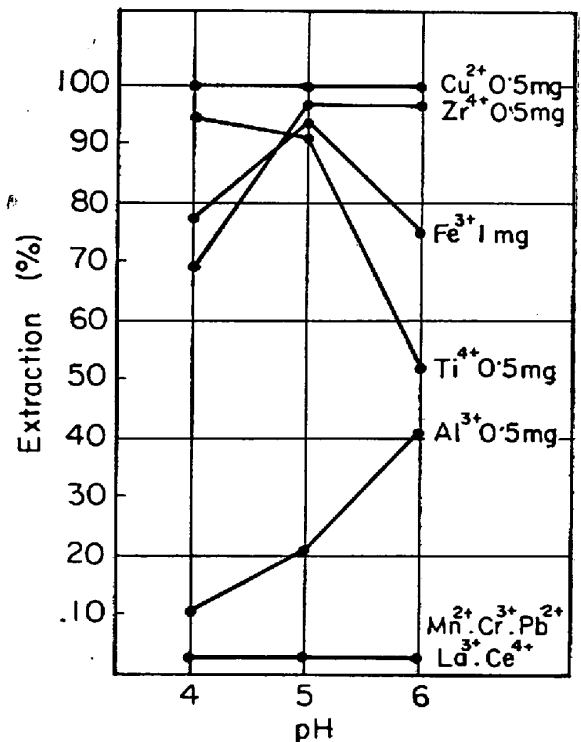


Fig. 9. Extraction of diverse elements by 0.1 M-benzoylacetone in benzene.

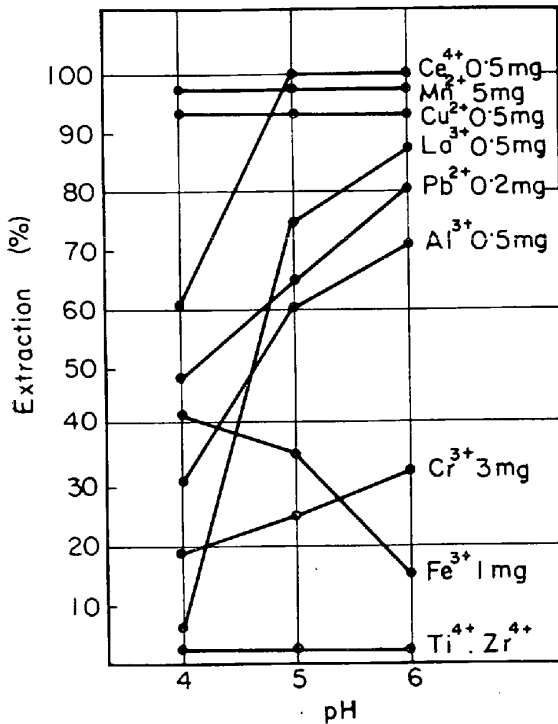


Fig. 10. Extraction of diverse elements by 0.1 M-thenoyltrifluoroacetone in benzene.

トンによる抽出分離では、マンガン、銅、セリウムだけが pH 5 において 90% 以上の抽出率を示し、ランタン、鉛、アルミニウムについては 60~70% の抽出率であった。なお、マンガンについては抽出時に 10% ピリジン液を添加して得られた抽出率であり、川本¹³⁾らの実験でも明らかなようにピリジンの協同効果なしではほとんど抽出されない。

2.3.2 アセチルアセトン加熱法によるクロム抽出分離

2.3.1 の実験では、クロムをのぞいてほぼ満足できる分離結果が得られた。クロムについては K. SANTOSH¹⁵⁾らの報告しているテノイルトリフルオロアセトンによる抽出分離を 2.3.1 の実験で検討したが、抽出に長時間を要し、その効率もよくないことなどから、この実験ではアセチルアセトン加熱法の検討を行なった。すなわち、クロム(Ⅲ)溶液 (1mg/ml) の一定量を取り、これに 5% 酢酸ナトリウム溶液 10ml を加え、10% 水酸化ナトリウム溶液でもつて pH 5 に調節する。これを冷却器付三角フラスコに移しアセチルアセトン 5ml を加えて 80°C 以上に加熱し、クロム-アセチルアセトン錯体を形成させる。冷却後、分液ロートに移し液量を約 50ml とする。これにベンゼン 25ml を加えて 1min 振盪し、層分離後、水溶液層に残存するクロム量を測定した。その結果を Fig. 11 および Fig. 12 に示した。

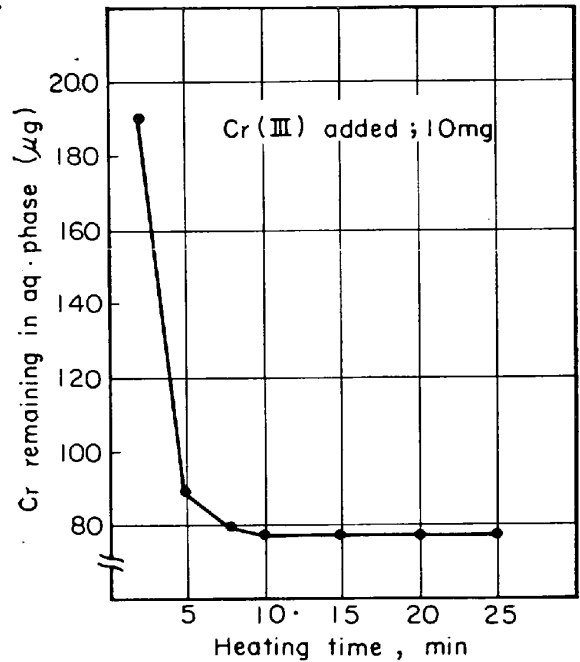


Fig. 11. Effect of heating time on Cr complex formation.

Fig. 11 に示したように、加熱温度 80°C 以上において 10 min 保持すれば、クロム-アセチルアセトン錯体の形成は完全であることがわかった。なお 10min 以上の加熱時間で残存するクロムは、ベンゼン抽出において抽出不完全によるもので、再度抽出することにより完全に抽出された。

また Fig. 12 に示したように、クロム存在量が 1 mg

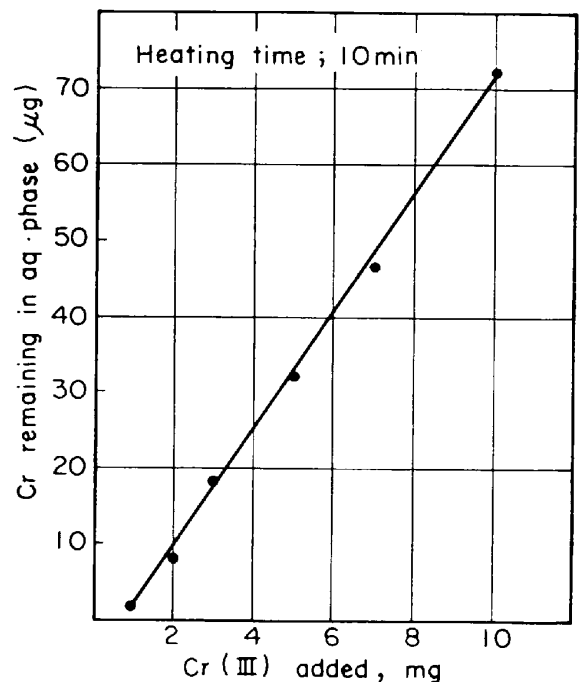


Fig. 12. Relation between amount of Cr(III) and extractability.

以下であれば、この条件では完全に抽出分離できる。したがって、普通鋼中に含まれる程度のクロム量であれば、この分離法の適用で十分であると考えられる。

2.3.3 β ・ジケトン類混合試薬による各種元素の抽出分離

これまでの実験においては、 β ・ジケトン類の個々による抽出分離の検討を行なったが、さらに抽出操作を簡略化するために、これらの混合試薬を用いて、抽出分離可能な妨害元素を同時に分離するための実験を行なった。すなわち、鉄、マンガンなど 10 元素を含む混合溶液の一定量を取り、これに 5% 酢酸ナトリウム溶液 10 ml および 10% ピリジン溶液 5 ml を加え、10% 水酸化ナトリウム溶液でもつて pH5.0 に調節する。これを分液ロートに移して液量を約 50 ml とし、0.1M・ β ジケトン混合試薬-ベンゼン溶液 25 ml を加えて 1 min 振盪する。層分離後、水溶液層を冷却器付三角フラスコに移し、これにアセチルアセトン 5 ml を加えて 10 min 80°C 以上に保持する。冷却後、分液ロートに移し再び 0.1M・ β ・ジケトン混合試薬-ベンゼン溶液 25 ml を加えて 1 min 振盪する。層分離後、水溶液層について残存する各元素量を測定した。その結果を Table 2 に示した。

Table 2 に示したように、各妨害元素とも 100% に近い抽出率を示し、この程度の残存量では、この実験におけるカルシウム定量への影響は無視できる。

2.3.4 シアン化カリウムによるニッケル、コバルト、亜鉛の陰蔽について

これまでの β ・ジケトン類による抽出分離では、ニッケル、コバルト、亜鉛はほとんど抽出されずに残存することがわかった。したがって、この実験ではシアン化カリウムの陰蔽効果を利用することによって、これら妨害元素の影響をどの程度おさえることができるかについて

Table 2. Extraction of coexisting elements by mixed β ·diketones in benzene.

Ion	Amount remained (μ g)	Extraction (%)
Fe ³⁺ 1mg	4	99.6
Al ³⁺ 0.5mg	5	99.0
Mn ²⁺ 5mg	3>	99.9<
Cr ³⁺ 1mg	1>	99.9<
Cu ²⁺ 0.5mg	1>	99.8<
Ti ⁴⁺ 0.5mg	8	98.4
Zr ⁴⁺ 0.5mg	4	99.2
La ³⁺ 0.5mg	5>	99<
Ce ⁴⁺ 0.5mg	5>	99<
Pb ²⁺ 0.2mg	10	95.0

(Number of extraction; Two times)

Table 3. Effect of KCN as a masking agent for Ni, Co, and Zn.

Ion	Absorbance			
	0.1mg	1mg	2mg	3mg
Ni ²⁺	0.346	0.347	0.347	0.343
Co ²⁺	0.346	0.346	0.348	0.350
Zn ²⁺	0.346	0.343	0.341	0.345

(5% KCN added: 1ml)
(Absorbance of Ca only: 0.345)

2.2.1 の実験方法にしたがい実験を行なった。その結果を Table 3 に示した。

Table 3 に示したように、5% シアン化カリウム溶液 1 ml によつて、少なくとも各妨害元素 3 mg までは陰蔽する効果が認められた。

2.4 分析方法

以上の実験結果をもとにして、次のような分析方法を創案した。

<分析操作>

試料 1 g を 100 ml 石英ビーカー*にとり、過塩素酸 (60%) 10 ml および硝酸 (60%) 3 ml を加えて加熱分解し、過塩素酸白煙とする。冷却後、塩酸 (1+3) 3 ml を加えて塩類を溶解し、シリカなどの残渣を No 5B ろ紙を用いてろ過する。残渣**およびろ紙を塩酸 (1+10) で洗浄、ろ液を約 10 ml まで蒸発する。これを 7N・塩酸酸性において MIBK 抽出を 2 回行ない、大部分の鉄などを抽出分離する。下層溶液をもとのビーカーに移し乾涸近くまで蒸発する。これに水 30 ml および 5% 酢酸ナトリウム溶液 10 ml を加え、10% 水酸化ナトリウム溶液でもつて pH 3~4 とし、10% ピリジン溶液 5 ml を加えたのち pH を 5.0~5.5 に調節する。これを分液ロートに移し液量を約 50 ml とし、これに 0.1M・ β ジケトン混合試薬-ベンゼン溶液 25 ml***を加えて 1 min 振盪する。層分離後、下層水溶液を冷却器付三角フラスコに移し、これにアセチルアセトン 5 ml を加えて 80°C 以上に 10 min 保持してクロム・アセチルアセトン錯体を形成させる。冷却後、分液ロートに移し再び 0.1M・ β ジケトン混合試薬-ベンゼン溶液 25 ml を加えて 1 min

* 一般に用いられている硬質ガラスビーカーをこの実験に用いると長い時間ビーカーと溶液が接触することによつて、ビーカーからの不純物の溶出が考えられ、とくにアルカリ性溶液では、それが著しくあらわれてカルシウム定量に正誤差をあたえることが、この実験から認められた。したがって、この実験には石英ビーカーを用いることにした。

** 残渣中のカルシウムについては実際試料において、いずれの試料にも検出されず、また介在物として存在するカルシウムは塩酸、過塩素酸などに容易に分解するので、試料分解後の残渣処理は必要ないと考える。

*** β ・ジケトン混合試薬はアセチルアセトン、ベンゾイルアセトンおよびテノイルトリフルオロアセトンを混合したものである。

Table 4. Analytical results of synthetic samples.

Ca only		Synthetic sample I		Synthetic sample II	
Ca found (μg)	Recovery (%)	Ca found (μg)	Recovery (%)	Ca found (μg)	Recovery (%)
20.3	100.2	17.1	85.5	18.9	94.5
19.0	95.0	17.9	89.5	19.0	95.0
19.4	97.0	17.4	87.0	20.3	100.2
19.0	95.0	18.4	92.0	18.4	92.0
19.7	98.5	17.7	88.5	19.7	98.5

Sample I—Ca²⁺: 20 μg , Mn²⁺: 10 mg, Ni²⁺: 3 mg, Fe³⁺, Cr³⁺: 1 mg, Cu²⁺, Co²⁺, Al³⁺, Ti⁴⁺, Zr⁴⁺, La³⁺, Ce⁴⁺: 0.5 mg, Mg²⁺, Pb²⁺, Zn²⁺: 0.2 mg

Sample II—Absence of Ti⁴⁺, Zr⁴⁺ in Sample I

振盪し層分離後、下層水溶液をもとのビーカーに移す。次に溶液中に残存するベンゼンを揮散させるために約 30 ml まで蒸発し、冷却後、10% 水酸化ナトリウム溶液でもつて pH を 12.50 に調節する。これを分液ロートに移し液量を約 50 ml とし、これに 5% シアン化カリウム溶液 1.0 ml および 0.5% GHA メタノール溶液 2.0 ml を加えてよく攪拌する。これに *n*-ブタノール 20 ml を正確に加えて 1 min 振盪し、層分離後、下すてる。*n*-ブタノール抽出液にメタノール 1.0 ml を層水溶液は加えてよく混合し、ただちに 20 mm 吸収セルを用いて波長 532m μ における吸光度を測定する。この吸光度より、あらかじめ作成してある検量線からカルシウム量を求める。

2.5 合成試料分析結果

2.4 の分析方法におけるカルシウムの回収率についての検討を行ない、その結果を Table 4 に示した。

Table 4 からわかるように、合成試料 I についての回収率が低いのは、 β -ジケトン混合試薬-ベンゼン抽出時にチタンおよびジルコニウムの一部未溶解錯体が生じ、これらが層分離を不明りようにしているためにカルシウムの回収率を低くしているものと考えられる。しかし、この程度の回収率であれば実際試料の分析においては十分であると思われ、また、チタン、ジルコニウムがともに 0.05% 以上鋼中に添加することは比較的少ないのでこれ以上の実験は進めなかつた。

2.6 実際試料分析結果

2.4 の分析方法にもとづいて実際試料を分析し、その結果を Table 5 に示した。

Table 6 に示したように、本法と炎光法の比較ではよく一致しており再現性もよいことがわかつた。また、未検討であつた、ニオブ、スズの影響については、この程度のスズ含有鋼では大部分が MIBK によつて抽出分離されるために、れの影響は認められない。ニオブについては試料を過塩素酸で分解したあと塩類を塩酸 (1+3)

Table 5. Analytical results of steel samples.

Sample	Ca (%)		Chemical composition (%)
	The proposed method	Flame photometric method	
A	0.0037	0.003	Si 0.22
	0.0038	0.003	Mn 0.87
	0.0037	0.003	Cr 0.01
B	0.0033	0.003	Si 0.21
	0.0033	0.003	Mn 0.86
	0.0031	0.003	Cr 0.01
C	0.0009	0.001	Si 0.18
	0.0007	0.001	Mn 1.16
	0.0008	0.001	Al 0.02
D	0.0023	—	Sn 0.04
	0.0019	—	Mn 0.05
	0.0021	—	
E	0.0021	—	As 0.04
	0.0020	—	Sn 0.04
	0.0022	—	
F	0.0019	—	Nb 0.24
	0.0019	—	Mn 0.42
	0.0021	—	

で溶解するときには大部分は加水分解するために、この分析方法では影響しないと考える。

3. 鋼中カルシウムの存在形態について

一般に鋼中にはカルシウムは固溶しないといわれており、ほとんどが酸化物系介在物として存在していると考えられている。したがつて、この実験ではカルシウム固溶の問題を再確認するために、鋼中に存在するカルシウム介在物を定量的に分離する方法の確立、および、これらが鋼中でどのような結果形態で存在しているかについて電子線回折などで調べた。

3.1 抽出残渣の分解法

カルシウム介在物の分解法としては一般に炭酸ナトリウム溶融が用いられているが、この実験ではカルシウム

Table 6. Comparison of decompositions of the extracts by I_2-CH_3OH .

Decomposition method	Absorbance of blank	Ca (%)
Na_2CO_3 1 g fusion 15 min	0.590	0.0033 0.0030 0.0031
$Na_2B_4O_7$ 1 g fusion 15 min	0.268	0.0032 0.0029 0.0032
HNO_3 (1+2) 30 ml boiling 10 min	0.635	0.0028 0.0031 0.0029
HCl (1+2) 30 ml boiling 10 min	0.335	0.0030 0.0028 0.0033
$HClO_4$ (60%) 10 ml fuming 5 min	0.260	0.0032 0.0033 0.0031

(Total Ca in specimen; 0.0033 (%))

介在物を完全に分解し、そのうえ空実験値の小さい分解剤を見いだすために次のような検討を行なった。すなわち、試料 2g を介在物分離用三角フラスコにとり、14%

ヨウ素・メタノール溶液 100 ml を加え、窒素ガス雰囲気、40°C にて磁気攪拌しながら溶解した。残渣は No 5 C のろ紙を用いて吸引ろ過しメタノールで洗浄した。残渣およびろ紙は各分解法で処理し以下 2.4 の分析方法にしたがつてカルシウム量を求めた。その結果を Table 6 に示した。

Table 6 からわかるように、いずれの分解法でも定量されたカルシウム量は全カルシウム 0.0033% に一致している。ただ、炭酸ナトリウム、硝酸は空実験値が高く、ホウ酸ナトリウムでは融解物の抽出処理に時間を要するなどの難点があるため、ここでは比較的的空実験値が低く、操作の簡便な過塩素酸分解法を以後の実験に用いた。

3.2 各種介在物分離法によるカルシウム介在物の抽出挙動について

カルシウム介在物の分離法としては、C. A. MÜLLER⁹⁾ W. KOCH¹⁰⁾, E. PIPER¹¹⁾, R. KIESSLING¹²⁾らは電解抽出法を用いているが、ここでは鋼中カルシウム介在物の分離法を確立するために、各種介在物分離法により、その抽出挙動を調べ、結果を Table 7 に示した。

Table 7 からわかるように、酸性電解法をのぞき、い

Table 7. Analytical results of Ca in extracted residue by various methods.

Method	Decomposition temperature	Ca found in extracted residue (%)	Note
I_2-CH_3OH	40°C	0.0032 0.0030 0.0031	Sample 2 g 14% I_2-CH_3OH 100 ml
	60°C	0.0033 0.0030 0.0031	
$I_2-CH_3CO_2CH_3$	40°C	0.0032 0.0031 0.0030	Sample 2 g 10% $I_2-CH_3CO_2CH_3$ 150 ml
	56°C	0.0029 0.0030 0.0030	
Br_2-CH_3OH	40°C	0.0029 0.0032 0.0030	Sample 2 g 2% Br_2-CH_3OH 150 ml
	60°C	0.0028 0.0032 0.0030	
$Br_2-CH_3CO_2CH_3$	40°C	0.0032 0.0033 0.0031	Sample 2 g 5% $Br_2-CH_3CO_2CH_3$ 150 ml
	56°C	0.0032 0.0030 0.0031	
Electrolysis		0.0029 0.0031	5% Na-Cit+1% KBr pH 7.8 -0.30 V vs S.C.E. 20 mA/cm ²
		0.0010 0.0011	10% KBr pH 5.2 -0.42 V vs S.C.E. 20 mA/cm ²
		0.0029 0.0032	5% Na-Cit+1% KBr+NaOH pH 12 -0.35 V vs S.C.E. 20 mA/cm ²

(Total Ca in specimen; 0.0033%)

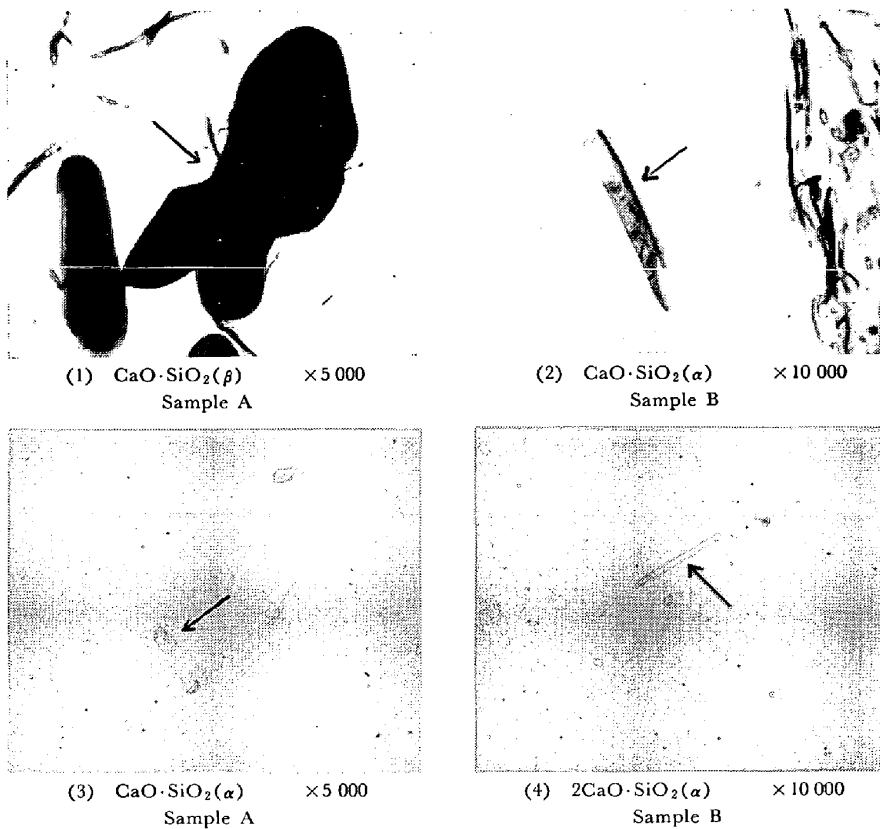


Photo. 1. Electron micrographs of Ca inclusions in Sample A and B.
 (1), (2) Extraktion replica (3), (4) Extracted residues by I₂-CH₃OH

ずれの分離法において著しい差異はなく、全カルシウム0.003%と一致している。したがって、いずれの方法もカルシウム介在物の分離法として適用できるものと考えられる。

3.3 鋼中カルシウム介在物の電子顕微鏡観察

鋼中カルシウム介在物の形態を調べるために、この実験では分離残査および抽出レプリカ法による電子顕微鏡観察、電子線回折を行ないカルシウム介在物の同定を行なった。その結果を Photo. 1 に示した

Photo. 1 に見られるように、同定されたカルシウム介在物は、すべて CaO と SiO₂ を主体にした形態のものばかりで、その大きさは 3μ以下の比較的小さいものであつた。このほかに SiO₂, Al₂O₃·SiO₂ などが同定された。なお、同定されたカルシウム介在物は単純なシリケートだけであつたが、これらのほかに、もつと複雑な形態のものが存在する可能性も考えられ、これらについ

てX線マイクロアナライザーにより分離残査の分析を行なつたが、カルシウム介在物の濃度が低いこと、粒度が微細であることなどから、これらを確認することはできなかつた。したがって、ここでは電子顕微鏡観察および電子線回折により定性的に調べただけで、これ以上の実験は進めなかつた。

4. 固溶カルシウムについて

普通鋼中におけるカルシウムの存在形態については、3.2 および 3.3 の実験からほとんどが酸化系カルシウム介在物として存在しているものと推察される。しかし、はたして普通鋼中に固溶カルシウムが存在しないものかどうかを再確認するために D. SPONSELLER⁸⁾らの報告をもとに、アルミニウム含量を変化させた溶製鋼について固溶カルシウムの実験を行なつた。溶製鋼は電解鉄、アル

ミニウム、およびアルミニウム-カルシウム合金を用いて高周波誘導加熱炉にて大気溶解し、Table 8 に示したような化学組成の鋼塊 10 kg を溶製し、鑄造材のまま分析供試材とした。

4.1 試験鋼中カルシウムの分別定量結果

Table 8 に示した試験試料について 2.4 の分析方法により全カルシウム量を、さらに 3.2 のヨウ素・メタノール法によつて分離した残査中のカルシウム量をそれぞれ求めた。その結果を Table 9 に示した。

Table 9 に示したごとく、試料Mおよび試料Nについては、ほとんどがカルシウム介在物として存在しているものと考えられる。しかし、アルミニウム含有量の高い試料Kおよび試料Lについては、ごくわずかのカルシウムが介在物として存在しているだけで、大部分はヨウ素・メタノール溶液に可溶性のものであり、固溶しているものと推察される。また、この実験ではアルミニウム含

Table 8. Chemical compositions of specimens (%).

Specimens	C	Si	Mn	S	Al	AlN	N	O
K	0.009	0.20	0.38	0.007	4.55	0.014	0.0048	0.0062
L	0.033	0.23	0.40	0.011	1.32	0.023	0.0077	0.0119
M	0.008	0.13	0.25	0.007	0.12	0.021	0.0102	0.0166
N	0.007	0.27	0.25	0.005	0.008	0.003	0.0091	0.0202

Table 9. Analytical results of total Ca and Ca and Ca inclusion in experimental specimens.

Specimens	Total Ca (%)	Ca in extracted residues (%)
K	0.0119	0.0003
	0.0123	0.0004
	0.0120	0.0003
L	0.0126	0.0013
	0.0120	0.0010
	0.0121	0.0011
M	0.0004	0.0004
	0.0004	0.0003
	0.0003	0.0003
N	0.0034	0.0032
	0.0034	0.0029
	0.0032	0.0030

(Isolation of Ca inclusion; I_2 - CH_3OH)

有量 0.1~1.0% 範囲についてのカルシウム溶解挙動を調べていないので、Table 9 の分析結果からは、鋼中のアルミニウム量とカルシウムの溶解についての相関的挙動を結論づけることはできなかつた。しかし、アルミニウム量が高まるとカルシウムが何らかの形態で鋼に溶解していることは明らかである。

4.2 試験鋼中カルシウムの存在形態について

この実験では、カルシウムが固溶していると考えられ

るアルミニウム含有量の高いKおよびL試料について、電子顕微鏡観察、電子線回折などにより調べたが、Photo. 2 に示したように普通鋼にみられる SiO_2 、 CaO 、 Al_2O_3 を主体にした介在物だけが検出され、カルシウム析出物らしきものについては検出されなかつた。したがって、試料KおよびLに存在するカルシウムの大部分は固溶カルシウムと考えられる。

5. 結 言

(1) 鋼中微量カルシウムの分析方法については、一応の目的は達成された。従来の炎光光度法などにおける定量下限が 10 ppm であったものを、GHA-nブタノール抽出吸光光度法の確立により ppm オーダーのカルシウムが定量できるようになり、感度の面で向上させることができた。また、この分析方法に関しては、いくつかの報告があるが、いずれも妨害元素を問題点として指摘しており、したがって、この実験ではこれら妨害元素の分離を中心に検討を進めた。その結果 β -ジケトン類を用いた抽出分離法によりほとんどの妨害元素を分離することができた。

(2) 鋼中におけるカルシウムの存在形態について、電子顕微鏡観察 および 電子線回折 によつて調べたが、 $CaO \cdot SiO_2(\alpha)$ 、 $2CaO \cdot SiO_2(\alpha)$ 、 $CaO \cdot SiO_2(\beta)$ だけが確認され、いずれも 3μ 以下の微細なものであつ

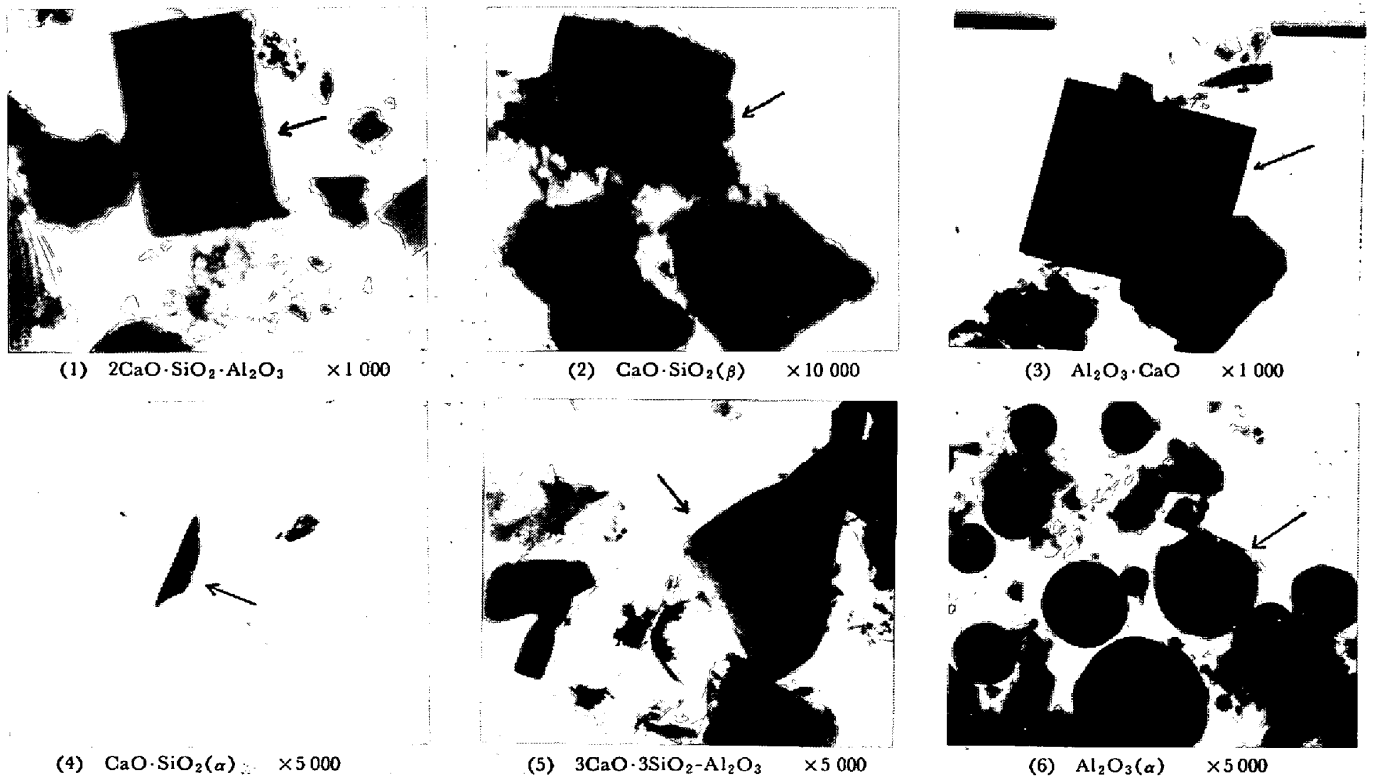


Photo. 2. Electron micrographs of various inclusions in sample K and L by extraction replica method.

(1)~(3) Sample K

(4)~(6) Sample L

た。また、各種介在物分離法によるカルシウム介在物の抽出挙動については、全カルシウム量のほとんどが酸化物系カルシウム介在物として存在しているものと考えられる。

(3) アルミニウム含有量を変化させた試験鋼により固溶カルシウムの検討を行なったが、アルミニウム 0.1% 以下では普通鋼と同じく、ほとんどがカルシウム介在物として存在している。しかし、アルミニウム 1~5% を含む鋼では大部分が固溶カルシウムとして存在することがわかった。

文 献

- 1) 日本学術振興会製鋼第 19 委員会：鉄鋼化学分析全書, 7 (1963), p. 97
- 2) E. BAYER: Ber, 90 (1960), p. 2325
- 3) J. R. W. KERR: Analyst, 85 (1960), p. 867
- 4) K. T. WILLIAMS: Analyt. Chem., 33 (1961), p. 244
- 5) F. UMLAND: Z. Anal. Chem., 176 (1960), p. 96
- 6) D. GOLDSTEIN: Anal. Acta, 21 (1959), p. 339
- 7) 神森大彦: 分化, 15 (1966), p. 1258
- 8) D. L. SPONSELLER: Trans. Met. Soc. AIME, 230 (1964), p. 876
- 9) C. A. MÜLLER: Arch. Eisenhüttenw., 37 (1966) p. 27
- 10) W. KOCH: Arch. Eisenhüttenw., 37 (1966), p. 133
- 11) E. PIPER: Arch. Eisenhüttenw., 31 (1960), p. 355
- 12) R. KIESSLING: J. Iron Steel Inst., 201 (1963) p. 509
- 13) 後藤秀弘: 日化, 70 (1958), p. 1513
- 14) J. STARY: The Solvent Extraction of Metal Chelats, (1964), p. 51
- 15) K. SANTOSH: Analyt. Chem., 32 (1960), p. 1337
- 16) K. ANIL: Analyt. Chem., 32 (1960), p. 478
- 17) K. ANIL: Analyt. Chem., 35 (1963), p. 159
- 18) 山本 博: 分化, 16 (1967), p. 359
- 19) 山本 博: 分化, 17 (1968), p. 1139

討 論

【質問】 日本鋼管(株) 井植田 陸
100ppm 以上の Ca を含む試料の溶製、とくに Ca の添加方法はどのようにして行なったか。

【回答】
カルシウムのような蒸気圧の高い元素を含む脱酸剤を

用いるには、溶解雰囲気の状態、圧力に留意しなければならず、D. L. SPONSELLER⁸⁾らはアルゴン加圧のもとでのカルシウムの溶解度を調べ報告している。われわれは、この報告のなかでアルミニウム存在量によつて鉄に対するカルシウムの溶解度が変化することをもとにして試験試料を溶製した。すなわち、高周波誘導電気炉を用いて電解鉄を大気中で溶解し、アルミニウムでもつて予備脱酸を行なったのち、Al-Ca 合金を添加した。試験試料は鑄造材のまま用いたが試料の採取位置による偏析はなかつた。

【質問】 新日本製鉄(株) 田口 勇

1. β -ジケトン中 AA を選定した積極的理由はどうか。

2. MIBK 抽出-AA 抽出の単一化についてはどうか

【回答】

Table 1 に示したような妨害元素を単一の分離剤によつて分離することは困難であるために、われわれは、分離操作の面で単一化することに主眼をおいた。この目的に沿つたものとして、 β -ジケトン類を選び、これらによる各妨害元素の抽出率を測定した結果、有効なものとして、アセチルアセトン、ベンゾイルアセトンおよびテノイルトリフルオロアセトンを選び、これらの混合試薬により妨害元素を分離することができた。したがつて、アセチルアセトンをこの分離法に選定した強い意図はない。

また、指摘の MIBK-アセチルアセトン単一化については、マンガン、チタンジルコニウムなどの分離が不完全であるために実用性はうすいと考えられる。ただ抽出時に pH 溶媒などを選択することにより実用化の可能性はあると思われるが、操作が複雑化するので推奨はできない。

【質問】 大同製鋼(株) 柳田 稔

1. 高 Al Sample Al 以外のおもな成分はどうか。

2. Ca 介在物の形態はどのようなものと考えられるか。

【回答】

1. Table 8 に試験試料の化学成分を示したが、これらのうちマンガン、ケイ素は脱酸剤として用いた Al-Ca 合金中に含まれているものである。

2. カルシウム 100 ppm も含む鋼中のカルシウム形態についてはわれわれも特に興味をもつていたが、電子線回折 X 線マイクロアナライザーなどで調べた結果からは析出物は検出されず、ほとんどが固溶体として存在しているものと考えられる。しかし、ごく一部は Photo. 2 に示したように実用鋼と同様の介在物が確認されている。

また、硫化物系介在物の存在についてはその可能性はあると考えるが、今回の実験からは確認できなかった。