

.....
 論 文

電気化学的な分離手法を用いる鋼中 Ca の態別定量

吉田 良雄*・船橋 佳子*²・神野 義一*²

State Analysis of Ca in Steel by Electrochemical Separation Technique

Yoshio YOSHIDA, Yoshiko FUNAHASHI, and Yoshikazu KAMINO

Synopsis :

An investigation has been made on the electrochemical behavior of various compounds as non-metallic inclusion in steel, in order to separate calcium sulfide from calcium oxide.

A method developed for the state analysis of Ca in steel, was summarized as follows : (1) Ca as inclusion : Steel sample is dissolved electrolytically in the methanol solution containing 3% methyl salicylate, 1% salicylic acid and 1% tetramethylammonium chloride, and the amount of Ca in the obtained electrolytic residue is determined. (2) Ca dissolved in steel : Calculated by subtracting the amount of Ca as inclusion from total amount of Ca in steel. (3) Ca as oxide : Electrolytically extracted residue from steel is mixed with Cu powder, and pressed into a disk. The disk was electrolysed in the methanol solution containing 10% acetylacetone and 1% tetramethylammonium chloride, and the amount of Ca in the insoluble residue is determined. Fe_3O_4 and MnS extracted from steel are decomposed by this secondary electrolysis procedure. (4) Ca as sulfide : Calculated by subtracting the amount of Ca as oxide from the amount of Ca as inclusion.

1. 緒 言

鋼中の MnS は熱間圧延により圧延方向に伸び、鋼材の機械的性質に異方性をもたらす。この鋼質欠陥をなくするため、Ca を鋼に添加し、MnS に代わって融点が高く、延伸しにくい硫化物を生成させることが行われる¹⁾。

Ca は S と同様に O との親和力が強いので、添加された Ca のうち、S と結合して硫化物の生成に寄与する有効な Ca 量を正確に把握することは、溶鋼への Ca の添加方法、添加量などを定めるうえで重要なため、鋼中 Ca の態別定量が実施される。

よう素・メタノール法および臭素・メタノール法は、鋼中の酸化物系介在物を抽出分離定量するため確立された方法であるが、この方法を用いて Ca-酸化物を分析した報告も少なくない²⁾。鈴木ら³⁾は 2% よう素・メタノール溶液によつて Ca-酸化物と Ca-硫化物の分離を行い、これを Ca の状態分析に適用した。

このように、酸化物と硫化物の分離には、ハロゲン・メタノール溶液に対する溶解速度の差を利用する方法がこれまで用いられてきた。本報では、電気化学的な方法

によつて分離することを考え、種々の Ca-化合物について分解電位を測定した。更に、鋼試料の電解残さを二次電解するための成型方法、電解装置および電解条件を検討して、Ca-酸化物と Ca-硫化物を分離する手法を確立し、これを鋼中 Ca の態別定量に応用した。

2. 主な試薬および装置・器具

2.1 試 薬

(1) アセチルアセトン (以下 AA と略記) 系電解液⁴⁾ : テトラメチルアンモニウムクロライド (以下 TMAC と略記) 10 g をメタノールに溶解し、AA 100 ml を加え、メタノールで 1000 ml にうすめる。

(2) サリチル酸 (以下 SA と略記) 系電解液⁵⁾ : SA 40 g, LiCl 20 g をメタノールに溶解し、メタノールで 1000 ml にうすめる。

(3) サリチル酸メチル (以下 MS と略記) 系電解液⁶⁾ : SA 10 g, TMAC 10 g をメタノールに溶解し、MS 30 ml を加え、メタノールで 1000 ml にうすめる。

(4) トリエタノールアミン (以下 TEA と略記) 系電解液 : TMAC 10 g をメタノールに溶解し、TEA 20

昭和 55 年 9 月 29 日受付 (Received Sept. 29, 1980)

* 川崎製鉄(株)技術研究所 (現 : 川鉄鉱業(株)) (Research Laboratories, Kawasaki Steel Corp., Now Kawatetsu Mining Corp., Ltd.)

*² 川崎製鉄(株)技術研究所 (Research Laboratories, Kawasaki Steel Corp., 1 Kawasaki-cho Chiba 260)

ml を加え、メタノールで 1000 ml にうすめ、これに BaO 0.4 g を加え、30 min 超音波攪拌する。

(5) よう素・メタノール溶液：よう素 2 g をメタノール 100 ml に溶解する。

以上の溶液はいずれもろ過して使用する。

(6) Sn(II)-強りん酸溶液：りん酸 1000 g を石英フラスコに入れ、CO₂ ガスを通しながら 300°C に加熱して脱水し、冷却後 SnCl₂ (2 水塩) 200 g を加え、更に 1 h、同じ温度で加熱した後冷却する。

(7) H₂S 吸収液：酢酸亜鉛 (2 水塩) 20 g を水に溶解し、1000 ml にうすめた後、液が透明になるまで酢酸を添加する。

(8) P-アミノジメチルアニリン (以下 PADA と略記) 溶液：PADA 塩酸塩 0.4 g を 8 NH₂SO₄ 溶液を用いて溶解し、この溶液で 100 ml にうすめる。

(9) 塩化鉄溶液：FeCl₃ (6 水塩) 5 g を水に溶解し、100 ml にうすめる。

(10) S 標準溶液 (S=100 μg/ml)：K₂SO₄ 0.5435 g を水に溶解し、液量を正確に 1000 ml にうすめる。必要に応じ、適宜うすめて使用する。

(11) Cu：レアメタリック社製、純度 99.99%、粒度 300 mesh 以下、石英管に真空封入し、650°C で焼なましして用いる。

(12) Li₂B₄O₇：キシダ化学社製、特注品 (Ca<5ppm)

なお、実験に必要な試薬類はすべて特級品あるいはそれに準ずる高純度のものを用いた。

2.2 装置・器具

試料の電解には柳本製電解装置 (VE 8 型、定電位、定電流両用) を、有機質マイクロフィルターの低温灰化には、柳本製低温灰化装置 (LTA ミニ型、0~30 W) を使用した。数 10 mg 以下の少量の試料の秤量にはメトラ製微量天秤 (M5SA 型) を用い、S 定量における発色液の吸光度測定には、島津製吸光光度計 (UV 150 型) を、

Ca, Mn, Fe の原子吸光測定には、パーキン・エルマー製原子吸光分光分析装置 (Ca, 403 型, Fe, Mn, 303 型) を使用した。粉体試料の成型には日本分光製錠剤成型器 (10 mm φ および 20 mm φ) を用い、加圧は理研精機製油圧器 (P 18 型, 最高 20 t) および島津製油圧器 (AP 50 型, 最高 50 t) を用いて行つた。

3. 実験試料

3.1 合成試料

CaO-Al₂O₃ 系および CaO-SiO₂ 系複合酸化物は、CaO と Al₂O₃ の混合物 (55:45) または CaO と SiO₂ の混合物 (55:45) を白金るつぽに入れ、1600°C で 10 min 加熱して合成した。FeS および MnS は、金属 Fe または金属 Mn を磁製ポートに入れ、H₂S 気流中、1200°C で 3 h 加熱して合成した後、減圧下 (真空度 10⁻³ mmHg)、850°C で 3 h 再加熱して余分の S を抽出し、更に CS₂ で処理して遊離の S を除去した。(Ca, Mn)S 複合硫化物は、CaS と MnS の混合物 (1:1) を黒鉛るつぽに入れ、He 気流中、1900°C で 2 min 加熱して合成した。これらの合成試料はめのう乳鉢でよく粉砕して実験に供した。Table 1 に化学成分と X 線解析結果を示す。その他、CaO (和光純薬、試薬特級)、CaS (三津和化学、純度 99.99%)、Fe₃C (添川理化学、純度 99.99%) は市販品をそのまま使用した。

3.2 鋼試料

高周波真空溶解炉で溶製した 20 kg 鋼塊を 23 mm φ の丸棒に鍛伸し、表面を研削して 18 mm φ × 50 mm の棒状試片を調製した。また、現場工程の連铸材スラブから試験材を切り出し、上記の寸法の試片を調製し、実験に供した。Table 2 に試料の化学成分と介在物の同定結果を示す。

Table 1. Synthetic compounds.

| sample | Chemical composition (%) | | | | | | Compounds identified by X-ray diffraction method |
|--|--------------------------|------|------|------|------|------|---|
| | Al | Si | Ca | Mn | Fe | S | |
| FeS | — | — | — | — | 61.4 | 37.0 | FeS |
| MnS | — | — | — | 59.9 | — | 36.0 | MnS |
| CaS-MnS compound sulfide | — | — | 30.0 | 27.9 | — | 42.7 | (Ca, Mn)S |
| CaO-Al ₂ O ₃ compound oxide | 24.1 | — | 37.7 | — | — | — | 12CaO·7Al ₂ O ₃ , 3CaO·Al ₂ O ₃ |
| CaO-SiO ₂ compound oxide | — | 20.0 | 39.4 | — | — | — | 3CaO·2SiO ₂ , CaO·SiO ₂ |

Table 2. Chemical composition of steel samples and identification of inclusion residues extracted from steels.

| Sample | C % | Si % | Mn % | P % | S % | Al % | Ca % | N % | O % | Inclusion (identified by X-ray diffraction method) |
|--------|-------|-------|-------|-------|--------|-------|--------|--------|--------|---|
| A | 0.044 | 0.26 | 0.002 | 0.002 | 0.0004 | 0.35 | 0.0040 | 0.0013 | 0.0016 | Al ₂ O ₃ ·SiO ₂ |
| B | 0.004 | 0.31 | 0.009 | 0.002 | 0.0011 | 0.018 | 0.0054 | 0.0016 | 0.0097 | CaS, CaO·Al ₂ O ₃ , CaO·2Al ₂ O ₃ |
| C | 0.061 | 0.28 | 0.002 | 0.002 | 0.012 | 0.020 | 0.0048 | 0.0012 | 0.0028 | CaS |
| D | 0.060 | 0.28 | 0.10 | 0.002 | 0.012 | 0.026 | 0.0054 | 0.0013 | 0.0033 | (Ca,Mn)S |
| E | 0.020 | 0.27 | 0.44 | 0.002 | 0.011 | 0.019 | 0.0052 | 0.0011 | 0.0032 | (Ca,Mn)S |
| F | 0.024 | 0.31 | 1.02 | 0.002 | 0.012 | 0.020 | 0.0057 | 0.0010 | 0.0039 | (Ca,Mn)S |
| G | 0.016 | 0.016 | 0.13 | 0.003 | 0.016 | 0.008 | 0.0002 | 0.0010 | 0.0051 | MnS, Al ₂ O ₃ ·SiO ₂ |
| T-1* | 0.078 | 0.27 | 1.31 | 0.019 | 0.0046 | 0.031 | 0.0018 | 0.0035 | 0.0029 | — |
| T-2* | 0.15 | 0.17 | 1.00 | 0.023 | 0.0062 | 0.011 | 0.0022 | 0.0048 | 0.0030 | — |

* : Commercial steel

4. 分 析 操 作

(1) 電解抽出：鋼試料を所定の電解液を用いて定電位電解し、Ca-化合物その他の介在物を電解残さとして鋼から抽出する。

(2) Ca, Mn, Fe の定量：電解残さをニュクリポアーフィルター (47 mmφ, 孔径 0.2 μ) を用いて捕集した。これを白金るつぼに入れ、灼熱灰化した後、Li₂B₄O₇ 1 g を加え、1100°C で加熱溶融した。冷却後、融成物を石英ビーカーの中で HCl (1+9) 50 ml を用いて溶解し、La 溶液 (La=20 mg/ml) 5 ml を添加して、水で液量を 100 ml に合せる。この溶液を N₂O-C₂H₂ 炎中に噴霧して 422.7 nm における原子吸収を測定し、Ca を定量する。また、空気-C₂H₂ 炎中に噴霧して 279.5 nm, 372.0 nm における吸収を測定し、Mn, Fe をそれぞれ定量する。

(3) S の定量⁹⁾：電解残さをフロロポアーフィルター (25 mmφ, 孔径 0.22 μ) で捕集して Sn 箔に包む。これを浮上しないように石英棒で製作した枠に挟んで分解フラスコ (石英製) に入れ、Sn(II)-強りん酸溶液 10 ml を添加する。吸収瓶に H₂S 吸収液 60 ml を入れて上記の分解フラスコに連結し、系内を CO₂ ガスで置換する。引き続き CO₂ ガスを 50 ml/min の流量で通しながら、300°C に昇温した炉の中に分解フラスコを挿入し、15 min 加熱した後炉をはずす。その後更に 15 min 通気を続けてから吸収瓶を取りはずし、約 20°C の冷水中で 10 min 冷却する。次いで PADA 溶液 10 ml と

塩化鉄溶液 4 ml を順次加えて、その都度よく振りまぜ、20 min 後に水で 100 ml にうすめたのち、660 nm 付近の吸光度を測定する。なお、呈色液中の S 量が 80 μg を越える場合は、その一部を分取し、0.8 N H₂SO₄ 溶液で 100 ml にうすめて測定する。S 量が 250 μg までは、この希釈法を適用して全く問題なかった。

検量線は、S 標準溶液を所定量分解フラスコに取って、BaCl₂ 溶液 (0.5%) 0.5 ml を加え (S の揮散防止)、110°C で加熱して水分を蒸発させた後、上述の還元蒸留操作を含む一連の分析操作を行って作成する。

5. 実験方法と結果

5.1 Ca-介在物の抽出

Ca 化合物は一般に試薬に可溶性であるので、鋼中の Ca-介在物の抽出に用いる電解液の選定に先だち、合成試料を用いて浸漬実験を行った。Table 3 は、浸漬の前後において試料中の金属元素を分析し、回収率を求めたものである。Table 3 からわかるように、CaS および CaO は AA 系、SA 系および MS 系のいずれの電解液にもよく溶ける。(Ca, Mn)S は SA 系電解液によく溶けるが、AA 系および MS 系電解液にはやや溶けにくい。MnS, FeS および CaO-Al₂O₃ 系や CaO-SiO₂ 系などの複合酸化物は上記の各電解液に難溶である。なお、TEA 系電解液にはこれらの化合物はいずれも難溶である。

つぎに、上記の各電解液を用い、鋼試料の Ca-介在物を電解抽出し、定量した結果を Table 4 に示す。Table

Table 3. Chemical dissolution of synthetic compounds by immersing in various electrolytes.

| Solution | Recovery (%) | | | | | | |
|---------------------|--------------|-----|-----|----------------------------|-----|---|-------------------------------------|
| | CaS | MnS | FeS | (Ca, Mn)S compound sulfide | CaO | CaO-Al ₂ O ₃ compound oxide | CaO-SiO ₂ compound oxide |
| AA-electrolyte* | 0 | 94 | 95 | 70 | 48 | 98 | 100 |
| SA-electrolyte** | 0 | 82 | 97 | 22 | 10 | 100 | 96 |
| MS-electrolyte*** | 0 | 88 | 94 | 72 | 0 | 99 | 96 |
| TEA-electrolyte**** | 100 | 99 | 98 | 100 | 99 | 100 | 98 |

Immersion condition: room temp., 3h Sample taken: 5mg

*: 10% Acetylaceton-1% TMAC-MeOH ** : 4% Salicylic acid-2% LiCl-MeOH *** : 3% Methyl salicylate-1% Salicylic acid-1% TMAC-MeOH **** : 2% Triethanolamine-1% TMAC-0.04% BaO-MeOH

4 からわかるように、MS 系および TEA 系電解液の場合、電解残さの Ca 分析値は母材の Ca 含有量 (Table 2 参照) にはほぼ一致している。試料には、CaS、(Ca, Mn)S および CaO-Al₂O₃ 系複合酸化物などが存在しており、この種の介在物が上記の両電解液によつて精度よく抽出されることがわかる。AA 系および SA 系電解液の場合、CaO-Al₂O₃ 系複合酸化物が主体である試料 B では、Ca 定量値は MS 系および TEA 系電解液の場合とほとんど差はない。一方、CaS または (Ca, Mn)S が存在する試料 C と F では、定量値が低く、特に AA 系電解液ではその傾向が大きい。

以上の電解抽出結果は、Table 3 の浸漬実験結果とは必ずしも一致しない。たとえば、Ca-硫化物は MS 系電解液に溶けやすいにもかかわらず、鋼中の同種の化合物が実際にはほぼ完全に抽出される。この場合、(1) 合成物と鋼中介在物との化学組成の不一致、(2) 電解抽出では、Ca-硫化物が地鉄または残さの Fe₃C と局部電池を構成し、陰極として挙動すること、(3) 電解残さの近傍の電解液は Fe イオンが濃化していること、などが考えられるが、原因を解明するには至らなかった。ただ、MS 系電解液中に残さを不用意に長く放置することは避けるべきである。

Ca-介在物は MS 系および TEA 系電解液によつて

抽出できるが、TEA 系の場合、試料の電解面が孔食状になりやすい欠点があるので、実用上は MS 系電解液の使用が適当である。MS 系電解液では、陽極電位 -50 mV ~ -250 mV (vs. SCE, 以下同じ) の範囲で、Ca-介在物の抽出率に差は見られなかった。

5.2 硫化物と酸化物の分離

(1) 分解電位の測定

硫化物と酸化物を電気化学的に分離するため、まず、合成試料を用いて実験した。試料を等量の炭素粉末と混合し、錠剤成型器 (10 mm φ) により円板状に加圧成型してこれを陽極とし、AA 系、SA 系および MS 系の各電解液中で電解して陽極電位と電流値の関係を測定した。その結果、3種の電解液で AA 系電解液が最も上記の分離目的に合致することがわかった。Fig. 1 は AA 系電解液の場合の測定例である。装置の性能上、5 mA 以下の微小な電流値の正確な読み取りは困難であつた。後述のように、電解残さの成型剤として Cu を用いることを考え、電位の測定は Cu についても行った。Fig. 1 からわかるように、分解電位が Cu より卑側のもので Fe₃C、MnS、CaS および (Ca, Mn)S、貴側のものとして CaO および FeS 並びに CaO-Al₂O₃ 系および CaO-SiO₂ 系複合酸化物の二群に区分された。したがつて、炭素の代わりに粉末の Cu を鋼試料の電解残

Table 4. Electrolytic extraction of Ca-inclusions.

| Sample | Ca content of residue (% in steel) | | | |
|----------------|------------------------------------|---------------------------|---------------------------|--|
| | AA-electrolyte (-150 mA)* | SA-electrolyte (-150 mA)* | MS-electrolyte (-100 mV)* | TEA-electrolyte (40 mA/cm ²)** |
| B (Ca:0.0054%) | 0.0049 | 0.0049 | 0.0054 | 0.0051 |
| C (Ca:0.0048%) | 0.0003 | 0.0040 | 0.0046 | 0.0047 |
| F (Ca:0.0057%) | 0.0029 | 0.0051 | 0.0058 | 0.0057 |

Sample dissolved: 1g * : Const. potential electrolysis ** : Const. current electrolysis

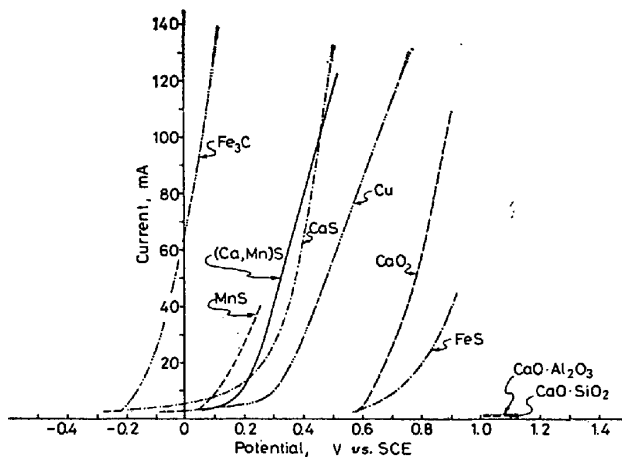
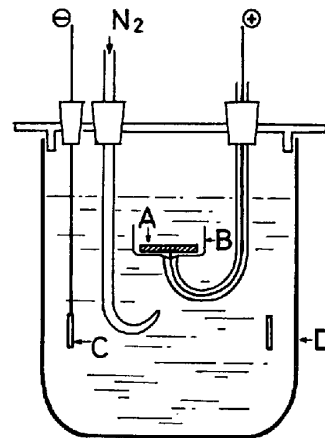


Fig. 1. Potential-current curves ; AA-electrolyte.



A : Sample (anode) B : Sample holder C : Pt plate (cathode)
D : Electrolytic cell (500 ml-beaker)

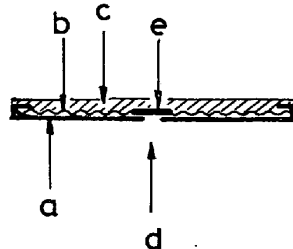
Fig. 3. Apparatus for secondary electrolysis.

さ (以下、一次電解と記す) と混合成型したものを陽極とし、陽極電位を +0.4V 付近より貴側に保持して電解 (以下、二次電解と記す) すれば、分解電位の差に基づいて、Ca-硫化物と Ca-複合酸化物との分離が可能と考えられる。

(2) 試料の成型と二次電解方法

Cu の中に分散させた Ca-介在物を電気化学的に分離する場合、陽極の構成母体である Cu は、電解によつて完全に溶解されることが要件となる。このため、Cu と一次電解残さの混合物の成型をつぎのように (Fig. 2 参照) 行つた。錠剤成型器 (20 mm φ) を用いて中央に小穴を有するろ紙 (No. 5A, 25 mm φ) の縁を直角に折り曲げる。その内側へ中央部に 3 mm φ の白金箔を圧着した白金網を置き、軽く加圧して白金網の外周部をろ紙で包み込んで圧着する。めのう乳鉢を用いて、一次電解残さを Cu 420 mg と 10 min 混合し、これから 400 mg を分取して上述の錠剤成型器の中の白金網の上に置く。最初 20 t 油圧器で 30 s 間加圧 (10 t) し、更に 50 t 油圧器で 10 s づつ 2 回加圧 (30 t) して成型する。

この成型試料を Fig. 3 に示す電解装置の試料保持器の中に置き、リード線をろ紙の小穴を通して白金箔に接



a : Filter (No. 5A) b : Pt net c : Sample
d : Opening e : Pt foil

Fig. 2. Sample for secondary electrolysis.

触させる。AA 系電解液 500 ml を用い、N₂ ガスを吹き込みながら通電して Cu を溶解する。N₂ ガスによる電解液の攪拌は、陰極 (白金板) へ析出する Cu を緻密にし、液中への落下を防止するのに役立つ。また、陽極となる白金網をろ紙でシールドすることによって、つぎの効果が得られる。(1) 白金網はろ紙を介して電解液に接するため、電解液自体の白金陽極面での電気分解はほとんどない。したがって、通電した電流は効率よく Cu の溶解に寄与する。(2) 陽極としての Cu はシールドされない片面から電解が進み、最後まで導電の媒体である白金網から遊離することなく、完全に電解される。

(3) 電流値について

分離分析を目的とした電解では、基本的には定電位法によるのが望ましい。しかし、一次電解残さの二次電解で定電位法を用いた場合、Fe₃C の分解で生ずる遊離の C が陽極面に沈着し、そのため電流値が絶えず変動して装置の故障の原因になつたので、二次電解では定電流法を採用した。なお、二次電解で AA 系電解液を使用する関係上、二次電解に供する残さの一次電解抽出にはすべて AA 系電解液を用いることにした。

まず、二次電解時の適正な電流値を知るため、つぎの実験を行つた。一次電解残さをニユクリポアーフィルター (25 mm φ, 孔径 0.2 μ) で捕集し、水素プラズマ・低温灰化法⁷⁾ でフィルターを灰化し、残さを Fig. 2 のように成型する。これを陽極として 25~40 mA の電流値で 17~20 h 電解した後、不溶解の残存 Ca を定量して Table 5 に示した。なお、電解初期の陽極電位は、電流値が 25 mA, 30 mA のとき、それぞれ +0.8V, +0.9 V 付近であつた。40 mA のときは電解液の分解が活発で、電流値と電位の関係は不明確であつた。

Table 5 に示した二次電解後の残存 Ca は、すでに述

Table 5. Relationship between amount of insoluble Ca and value of current in the secondary electrolysis.

| Sample | Insoluble Ca after secondary electrolysis, 17h (% in steel)* | | | Insoluble Ca after immersing, 17h (% in steel)** |
|--------|--|------------|------------|--|
| | 25 mA, 20h | 30 mA, 17h | 40 mA, 17h | |
| B | 0.0037 | 0.0038 | 0.0039 | 0.0046 |
| C | tr. | tr. | — | — |
| F | 0.0003 | 0.0004 | 0.0007 | 0.0021 |

*: Residue extracted from steel with AA-electrolyte was subjected to secondary electrolysis by the use of AA-electrolyte.
 **: Residue extracted from steel with AA-electrolyte was subjected to immersing in AA-electrolyte without electrolysis.

べたように (Fig. 1 参照), 酸化物系介在物としての Ca と考えることができるが, 二次電解電流値が 25~40 mA において, 残存 Ca の定量値にほとんど差はなかつた。

Table 5 には, AA 系電解液による一次電解残さを, この電解液に浸漬した場合の不溶性 Ca の定量値も記入した。これらの定量値は浸漬前の Ca 量 (Table 4 参照) に比べて減少しており, この結果は, Ca 化合物の溶解挙動 (Table 3 参照) から考えて, 鋼中の Ca-硫化物が, AA 系電解液に徐々にではあるが溶解するというを示している。

本実験では, フィルターの灰化に低温灰化法を用いたので, この灰化処理の硫化物への影響の有無を検討した。CaS, MnS または FeS (いずれも合成試料 5 mg) をニユクリポアフィルターとともに灰化処理を行い, 処理の前後において試料中の S を分析し, 処理後の S の残存率を求めた。その結果, CaS, MnS および FeS についてそれぞれ 98%, 95% および 91% の値が得られ, この処理において CaS, MnS は安定であるが, FeS は若干安定度が劣ると考えられた。

5.3 鋼中 Ca の態別定量

Table 2 の鋼試料についての実験結果を Table 6 に示す。ここでは, (1) MS 系電解液による一次電解残さについての分析値, (2) AA 系電解液による一次電解残さを更に二次電解した後の残さについての分析値, (3) MS 系電解液による一次電解残さを 2% よう素・メタノール溶液に浸漬後の残さについての分析値, をそれぞれ記入した。また, 二次電解残さの Ca またはよう素・メタノール溶液浸漬後の Ca を酸化物型 Ca とし, この値を一次電解残さの Ca 量から差引いたものを硫化物型 Ca として表示した。

ここで母材の総 Ca 量と一次電解残さの Ca 量との差から固溶型と考えられる Ca 量が求められる。Table 6 の結果によれば, S が低く; Al が高い試料 A (Ca/S =

10, Al/O = 219) では, 0.0034% の固溶型と考えられる Ca が存在するが, その他の試料 (Al/O < 8) では, 一次電解残さの Ca 量は母材の総 Ca 量にほぼ一致し, 固溶型と考えられる Ca はほとんど存在しない。試料 A および B (Ca/S > 5) では, 一次電解残さの S 量が母材の総 S 量とよく一致し, Ca-硫化物が完全に抽出されたことを示している。しかし, それ以外の試料 (Ca/S < 0.5) では, 一次電解残さの S 量は総 S 量に比べて低く, 特に, Mn を含まない試料 C では, 総 S 量の 69% が抽出されたにすぎない。

二次電解残さ中の酸化物型 Ca として, O の高い試料 B (Al/O = 1.9) では 0.0038% と比較的高い値が得られた。その他の試料 (Al/O > 5) ではほとんど存在しないか, あるいはごく少量であり, これらの分析結果は, Table 2 に示した Ca-介在物の同定結果とも符号する。一次電解残さの Mn, Fe は鋼中において, おもに炭化物および硫化物として存在したと考えられるが, Table 6 の結果は, これらの化合物が二次電解によつてほぼ完全に分解されることを示している。

2% よう素・メタノール溶液浸漬による酸化物型 Ca の定量は鈴木ら⁴⁾の提案によるものである。該法の分析値は二次電解法による値に比較し, 若干高めのももあるが, ほとんどの試料において両法による値はよく一致している。

5.4 確立した方法

以上の実験結果に基づき確立した方法の要点を以下に記す。

(1) 介在物型 Ca: 鋼試料を MS 系電解液を用いて定電位電解し (陽極電位 -150 mV), 残さについて Ca を定量する。

(2) 固溶型 Ca: (母材中の総 Ca 量) - (介在物型 Ca 量)

(3) 酸化物型 Ca: 鋼試料を AA 系電解液を用いて定電位電解し (陽極電位 -150 mV), 残さをニユクリ

Table 6. Analytical results of steel samples (% in steel).

| Sample | Residue after primary electrolysis | | | | Residue after secondary electrolysis | | | | Residue after immersing in 2% I ₂ -CH ₃ OH | | | |
|--------|------------------------------------|--------|--------|-------|--------------------------------------|----------------|--------|--------|--|----------------|--------|------|
| | Ca | S | Mn | Fe | Ca (Oxide) | Ca * (Sulfide) | Mn | Fe | Ca (Oxide) | Ca * (Sulfide) | Mn | Fe |
| A** | 0.0006 | 0.0003 | tr. | 0.305 | 0.0002 | 0.0004 | tr. | 0.019 | tr. | 0.0006 | tr. | 0.27 |
| B** | 0.0054 | 0.0011 | tr. | 0.022 | 0.0038 | 0.0016 | tr. | tr. | 0.0039 | 0.0015 | tr. | tr. |
| C** | 0.0046 | 0.0083 | tr. | 0.635 | tr. | 0.0046 | tr. | 0.010 | 0.0012 | 0.0034 | tr. | 0.57 |
| D** | 0.0053 | 0.0099 | 0.0091 | 0.550 | 0.0003 | 0.0050 | tr. | 0.002 | 0.0009 | 0.0044 | — | — |
| E** | 0.0051 | 0.0091 | 0.0094 | 0.159 | 0.0004 | 0.0047 | tr. | 0.002 | 0.0004 | 0.0047 | 0.0008 | 0.14 |
| F** | 0.0058 | 0.0112 | 0.0155 | 0.182 | 0.0005 | 0.0053 | tr. | 0.002 | 0.0008 | 0.0050 | 0.0032 | 0.15 |
| G** | tr. | 0.0129 | 0.0230 | 0.155 | tr. | tr. | tr. | tr. | — | — | — | — |
| T-1*** | 0.0020 | 0.0040 | 0.0400 | 0.82 | tr. | 0.0020 | tr. | < 0.01 | 0.0002 | 0.0018 | 0.029 | 0.50 |
| T-2*** | 0.0021 | 0.0055 | 0.0476 | 1.27 | 0.0012 | 0.0009 | 0.0034 | 0.079 | 0.0010 | 0.0011 | 0.036 | 1.24 |

Primary electrolysis: 3% Methyl salicylate-1% salicylic acid-1% tetramethylammonium chloride-methanol electrolyte, anode potential -150 mV (vs. SCE), sample dissolved 1g

Secondary electrolysis: 10% Acetylaceton-1% tetramethylammonium chloride methanol electrolyte, current 30 mA, 17 h

Immersing in 2% I₂-CH₃OH solution: At room temp., for 30 min, under ultrasonic vibration

*: (Amount of Ca of primary electrolytic residue)-(amount of Ca of secondary electrolytic residue) **: Forging ***: Continuous casting
Sample taken: 1g (0.5g for determination of S)

ポアフィルターで捕集して石英るつぼに入れる。低温灰化処理 (H₂ 流量 10 ml/min, 真空度 5 Torr, 出力 15 W×3 h, 更に, 30 W×1 h) してフィルターを灰化した後, めのう乳鉢を用いて Cu 420 mg とよく混合し, 400 mg を分取して加圧成型する。これを陽極として AA 系電解液を用い, 定電流法により二次電解 (30 mA, 17 h) して Cu マトリックスを溶解した後, 残さの Ca を定量する。

(4) 硫化物型 Ca: (介在物型 Ca 量) - (酸化物型 Ca 量)

6. Ca-介在物の形態

実験に用いた鋼試料には, Table 2 に示したように, CaO·Al₂O₃, CaO·2Al₂O₃, CaS, (Ca, Mn)S などが存在した。Photo. 1, 2 は Ca-介在物についての電子顕微鏡写真である。これらの写真のように, 試料 B には酸化物クラスターと角状の CaS が, 試料 E では球状または薄膜状の (Ca, Mn)S が存在した。また, Photo. 2(b) に示すように巨大な介在物も見られ, これは Al-Ca-Mn-Fe-S-O 系複合介在物であるが, その内部に球状化した微細粒子が無数に生成しているのが観察された。

CaS と α-MnS はいずれも立方晶で, 相互に固溶して (Ca, Mn)S を形成する⁸⁾。そこで両者の配合比を変え

て合成した (Ca, Mn)S について, X線回折法により面間隔を測定した結果, Fig. 4 に示すように, 面間隔と Ca/(Ca+Mn) 値 (at%, 以下同じ) の間に直線関係が見られた。したがって, この関係を用いて鋼試料の (Ca, Mn)S の成分組成が推定できる。1例として, Fig. 4 に, 鍛造材試料 D および F から抽出した (Ca, Mn)S の面間隔測定値を, 上記の直線上にプロットして示した。

R. KIESSLING ら⁹⁾ は, (Ca, Mn)S が高温で 1 相のものも, 低温では 2 相に分離することを述べている。Fig. 5 は, 合成の (Ca, Mn)S を Ar 雰囲気中で, 600°C×16 h または 700°C~1300°C×3 h の加熱後急冷したものの面間隔の測定値を, Fig. 4 の関係を用いて Ca/(Ca+Mn) 値に換算し, 熱処理温度と対比してプロットしたものである。また, Fig. 5 には, 鍛造材試料 F を 1300°C×3 h の熱処理後水冷し, 更に 700°C~1200°C の各温度で 2 h 加熱後水冷した鋼から抽出した (Ca, Mn)S についての測定結果も記入した。Fig. 5 において斜線部分は成分比を異にする 2 種の (Ca, Mn)S が共存する領域である。

Fig. 5 から熱処理による (Ca, Mn)S の挙動を知ることができるが, 合成物および鋼中に存在する (Ca, Mn)S についての実験結果が同一線上にプロットできた。したがって, いずれの (Ca, Mn)S についても熱処理によ

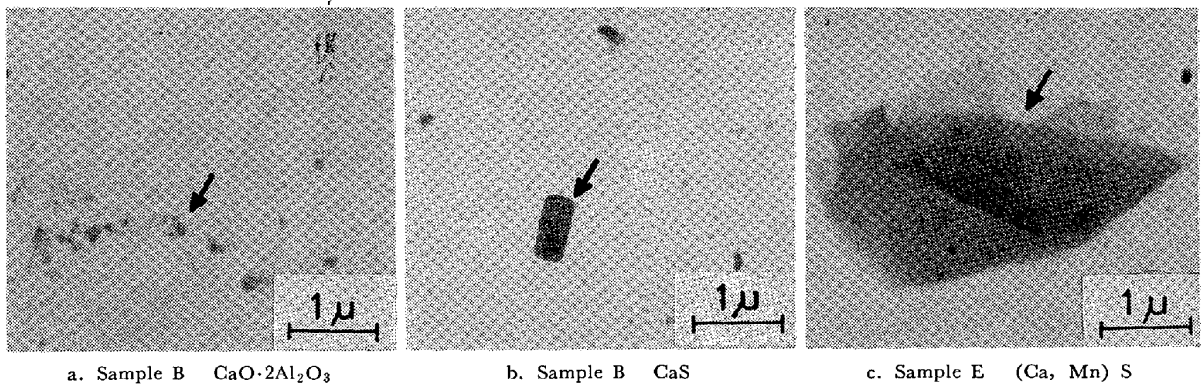


Photo. 1. Electron micrographs of inclusions extracted from steels (as forged).

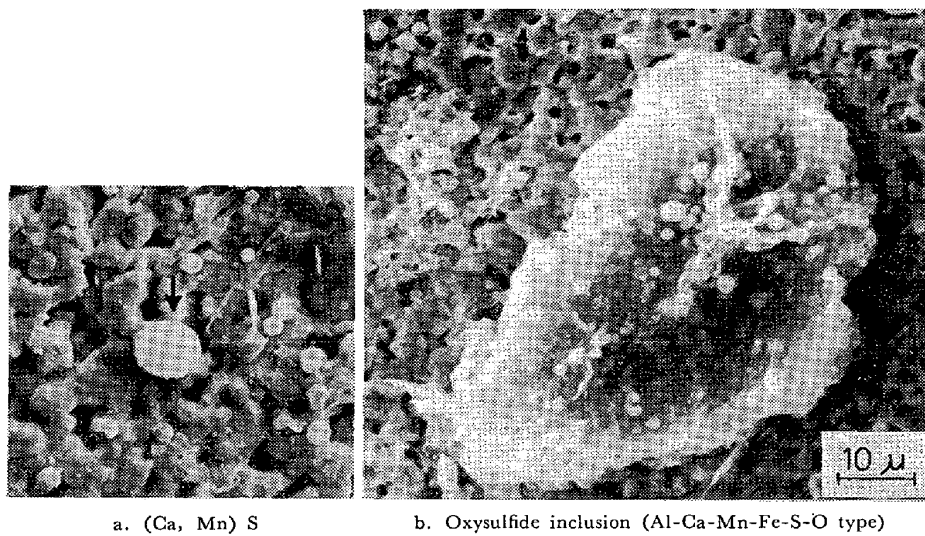


Photo. 2. Scanning electron micrographs of inclusions extracted from steel E (as forged), and collected on silver membrane filter.

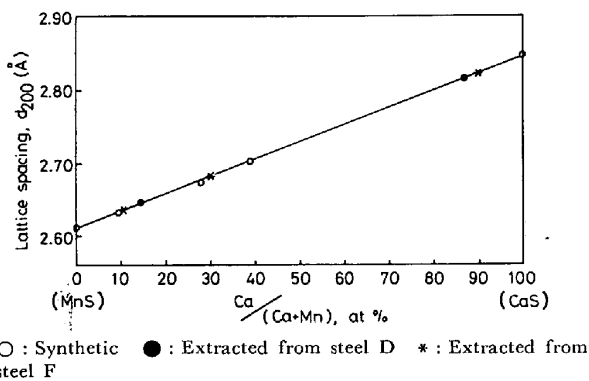


Fig. 4. Relation between lattice spacing and the value of Ca/(Ca+Mn) in (Ca, Mn) S extracted from steel samples D and F, (as forged).

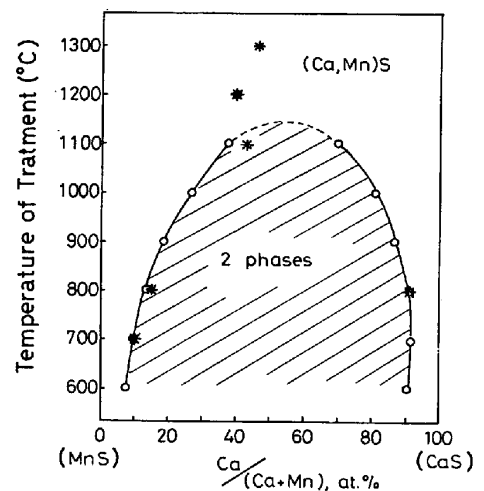


Fig. 5. Equilibrium phase of (Ca, Mn)S.

る挙動に差異がないことが認められる。Fig. 4 に示したように、試料 F の鍛造材には Ca/(Ca+Mn) 値が 10%、30% および 90% 付近の 3 種が共存した。この試料を熱処理した後は、Fig. 5 のように、1100°C~1300°C 処理のものでは、組成比が 40% 付近の 1 種のみとな

り、800°C 処理のものでは 10% および 90% 付近の 2 種が存在した。ただ、この試料を 700°C で加熱すると、10% 付近のもののみで、予想される 90% 付近のものは

確認されなかつたが、これは、この成分比の (Ca, Mn) S が量的に少なく、X線回折法による検出限度以下のためと考えられた。

7. 考 察

MS 系電解液による一次電解残さの Ca 分析値は、多くの試料で母材中の総 Ca 量とよく一致することを述べた (Table 2, 6 参照)。ただ、試料 A では総 Ca 量とに差があり、固溶型と考えられる Ca 量として 0.0034% の値が得られている。この試料について見ると、Al が特に高いが、介在物を生成する脱酸剤の効果は $Al > Ca$ とされているので¹⁰⁾、Ca-酸化物系介在物はなく、母材に含まれる S がすべて CaS として存在したと仮定し、この Ca 量を母材の総 Ca 量から差し引くと、残余の Ca 量は 0.0035% となり、この値は上記の分析値とよく一致する。一方、Al は固溶 Ca 量の増加に寄与する元素とされ¹¹⁾、川村ら²⁾ も高 Al 添加鋼において固溶型と考えられる Ca の存在を認めている。これらのことから、前述の方法による固溶型と考えられる Ca の分析は十分妥当なものと考えられることができる。

Ca-硫化物を酸化物系介在物から分離するため、一次電解残さを数 10 倍量の Cu と混合して加圧成型し、これを陽極として二次電解を行うが、この場合、介在物に対してマトリックスとしての役目をする Cu が、長時間の通電で徐々に溶解されるので、Cu の中に分散された Ca-硫化物が、溶解しきれないまま陽極としての Cu マトリックスから脱離するのは、かなり避け得ると考えられる。また、Ca-硫化物は二次電解に用いる AA 系電解液に徐々にではあるが溶解する (Table 3 参照)。このように、二次電解における Ca-硫化物の溶解は、電気化学的および化学的な二面からの作用によるため、一層確実になると考えられる。一方、二次電解の前処理として一次電解残さをめう乳鉢の中で Cu と混合するが、この操作は介在物を粉碎する効果がある。検鏡の結果によれば、試料 E に存在した巨大な介在物も、混合後は 1μ 以下に微粉碎されていた。

鋼中の Ca-介在物に関する報告は数多く、酸化物系の主なものとして $CaO \cdot SiO_2$, $2CaO \cdot SiO_2$ ²⁾, $12 CaO \cdot 7 Al_2O_3 \sim 3CaO \cdot Al_2O_3$ ¹²⁾, $CaO \cdot 6Al_2O_3 \sim CaO \cdot 2Al_2O_3$ などが、硫化物系として CaS, (Ca, Mn)S, (Ca, Mn, Fe)S^{8, 13)} などが知られており、更に、硫化物と酸化物が複合した酸化硫化物も存在する。酸化硫化物は硫化物が (1) 酸化物の表面に晶出したもの、(2) 酸化物の粒内に晶出したもの、(3) 酸化物中に均一に分布したものの 3 種に大別される^{8) 13) ~ 15)}。

硫化物系介在物を二次電解に供した場合、上に述べた介在物自体の粉碎効果を考慮に入れると、単純な硫化物および酸化硫化物のうち (1) 項にあげた表面晶出型硫化物はほぼ完全に、(2) 項の粒内型の硫化物も大部分が溶解されると思われる。しかし、(3) 項の均一分布型のものでは、介在物中の S 濃度にも関係し、その溶解挙動は判然としない。ただ、試料 E ではこの形態の介在物が存在したが、Table 6 の結果では、この試料中の硫化物はほぼ完全に溶解されたと思われる。

なお、二次電解における分析値の再現性は良好で、また、一次電解残さと Cu の混合に用いるめう乳鉢からの Ca の汚染は無視できた。

8. 結 言

鋼中の Ca-介在物の電解抽出方法および Ca-硫化物系介在物と酸化物系介在物を電気化学的に分離する方法について実験を行い、つぎの結果を得た。

(1) 鋼中の Ca-介在物は 3% サリチル酸メチル系電解液を用いて精度よく抽出できる。しかし、Ca-硫化物はこの電解液に可溶性であるので、電解残さを長時間浸漬するのは避けねばならない。

(2) 固溶型と考えられる Ca 量は母材中の総 Ca 量と介在物型 Ca 量の差として求められる。

(3) 10% アセチルアセトン系電解液において、 Fe_3C , MnS, CaS, および (Ca, Mn)S の分解電位は Cu のそれより卑側に、 $CaO-Al_2O_3$ 系および $CaO-Si_2O$ 系複合酸化物では貴側にある。

(4) 電解残さの捕集に用いるニユクリポアフィルター灰化のための水素プラズマ・低温灰化処理において、CaS および MnS は変化しないが、FeS は若干分解する。

(5) 電解残さを粉末の Cu と混合して加圧成型し、これを陽極として 10% アセチルアセトン系電解液中で二次電解することにより、Ca-硫化物を選択的に溶解し、Ca-酸化物との分離が可能である。この二次電解において残さ中の Fe_3C , MnS も分解される。

(6) (Ca, Mn)S には温度による平衡安定相がある。

文 献

- 1) 三本木貢治: 鉄と鋼, 64 (1978), p. 145
- 2) 川村和郎, 渡辺四郎, 古川 洸: 鉄と鋼, 56 (1970), p. 1268
- 3) 鈴木節雄, 渡辺四郎, 安田 浩, 佐藤秀之: 鉄と鋼, 64 (1978), S 362
- 4) 滝本憲一, 田口 勇, 松本龍太郎: 日本金属学会誌, 40 (1976), p. 834
- 5) 大羽信夫, 田中徳幸, 山崎精一: 鉄と鋼, 60

-
- (1974), p. 320
- 6) T. KIBA and I. KISHI: *Bull. Chem. Soc. Japan*, 30 (1957), p. 44
- 7) 吉田良雄, 船橋佳子, 神野義一: *鉄と鋼*, 64 (1978), p. 640
- 8) W. J. M. SALTER and F. B. PICKERING: *JISI*, 207 (1969), p. 992
- 9) R. KIESSLING and C. WESTMAN: *JISI*, 208 (1970), p. 699
- 10) 白岩俊男, 藤野允克: *鉄と鋼*, 57 (1971), p. 1990
- 11) D. L. SPONSELLER and R. A. FLINN: *Trans. Met. Soc. AIME*, 230 (1964), p. 876
- 12) 成田貴一, 富田昭津, 松本 洋, 小川兼広, 原口俊雄, 石光国男, 伊東修三: *鉄と鋼*, 64 (1978), S118
- 13) C. P. CHURCH, T. M. KREBS, and J. P. ROWE: *J. Metals*, 18 (1966), p. 62
- 14) 竹之内明夫, 鈴木是明: *鉄と鋼*, 63 (1977), p. 1653
- 15) 拜田 治, 江見俊彦, 三本木貢治, 白石利明, 藤原昭敏: *鉄と鋼*, 64 (1978), p. 1538
-