

高炭素 Si-Mn 脱酸鋼中の酸化物粒度分布測定法の確立

安原 久雄*・志村 眞*・鍋島 誠司*

The Measurement of the Particle Size Distribution of Oxides in High Carbon Si-Mn Killed Steel

Hisao YASUHARA, Makoto SHIMURA and Seiji NABESHIMA

Synopsis : The measurement of the particle size distribution of oxides in high carbon Si-Mn killed steel was achieved by extraction of oxides and the measurement with laser diffraction particle size analyzer.

The extraction method of oxide in steel by using nitric acid could not be applied to the present case because nitric acid decomposed the SiO_2 formed in steel. On the other hand, bromine-methanol method was suitable for the extraction of these oxide. Otherwise, the dissolving reaction was disturbed because of high carbon content. Decarbonization of the samples in H_2 - H_2O atmosphere was found to be effective as a pretreatment of the bromine-methanol extraction in order to avoid the disturbance in the extraction procedure for high carbon content steel.

The bromine-methanol extracts the free carbon as well as the desired oxides. But the KMnO_4 treatment with citric acid could dissolve only free carbon, and the oxides could be separated.

It was found that the amount of oxides at the surface area of bloom was greater than that at central area of bloom in case of both fine particle size of the oxides and large particle size of the oxides.

Key words : particle size distribution; oxide; inclusion; high carbon steel.

1. 緒言

近年、鋼中酸化物生成量を抑えた高潔淨鋼の開発が進められており、酸化物の評価が重要となっている。とりわけ、酸化物の粒度（粒径）は、製品での割れ・ふくれ・断線等の品質面での重大な特性を左右する。さらに、酸化物の粒径評価は高潔淨鋼製造プロセスの開発においても重要で、特に RH 処理時の酸化物の凝集・浮上挙動の解明のために必要である。

このように、酸化物の生成機構の解明あるいは品質管理面から、単に量的把握だけでなく、その粒度分布評価が重要である。

酸化物等の粒子の評価は、スライム法¹⁾や、試料断面を顕微鏡で観察する方法²⁾等があるが、前者は対象となる酸化物が大きく、高潔淨鋼が対象とするミクロンレベルの酸化物評価には適用が難しい。また後者は観察視野に限りがあり、代表性に乏しい。

近年、エレクトロンビーム法（EB法）³⁾による分離評価技術や介在物センサー⁴⁾、画像解析による評価⁵⁾が検討されているが、分解能・検出能に問題がある。

鋼中酸化物を酸分解法で抽出分離し、レーザー回折法を用いて鋼中酸化物の粒度分布を評価する方法^{6,7)}が検討されているが、酸化物として Al_2O_3 を対象としており、他の酸化物については酸に対する安定性から適用は困難である。今回、 SiO_2 系酸化物を対象として高炭素 Si-Mn 脱酸鋼

を取り上げ、 SiO_2 系酸化物の粒度分布測定法を確立したので報告する。

2. 実験

2.1 試料

高炭素 Si-Mn 脱酸鋼は、現場スラブ材を使用した。試料の組成を Table 1 に示す。

試料は酸化物抽出前に 1g 程度のブロックに切り出し、酢酸-過塩素酸中で電解研磨処理を行い、表面を洗浄した。

2.2 試薬

臭素は純正化学製特級試薬、メタノールはキシダ化学製特級試薬を用いた。硝酸は米山薬品製特級試薬、くえん酸は関東化学製特級試薬を使用した。その他の試薬は特級試薬を用いた。

2.3 粒度分布測定装置

微量試料測定用セルを装着した島津製作所製レーザー回折式粒度分布測定装置 SALD-2000A を使用した。測定酸化物の絶対量は数 mg 程度である。

Table 1. Chemical composition of the sample. (mass%)

C	Si	Mn	P	S	Al	O
0.83	0.20	0.50	0.010	0.01	0.0004	0.0025

Table 2. Analytical results of oxygen before and after de-carbonization treatment. (mass%)

Before treatment	After treatment*	1 mm surface removal	2 mm surface removal
0.0019	0.018	0.0019	0.0020

*: H₂-H₂O 1000°C 50 hours

酸化物の粒度分布測定には0.2 μmニュークリポアフィルターに回収した酸化物を超音波を用いて溶媒中に分散させ、本装置で測定した。

2・4 酸化物抽出法

酸化物抽出法には酸分解法、ハロゲン溶解抽出法等があるが、SiO₂系酸化物は酸分解法では定量的に抽出できない⁸⁾ため、後述するように臭素-メタノール分解法による抽出を行った。

電解研磨で洗浄済みの約1gのブロック6g程度を分解フラスコに入れ、臭素約20ml、メタノール約180mlを加える。60°Cの温浴中で超音波をかけながら試料を分解する。分解後、0.2 μmニュークリポアフィルターを用いて吸引ろ過で残さを回収し、メタノールで洗浄する。

3. 結果

3・1 鋼中炭素濃度の低減

高炭素 Si-Mn 脱酸鋼中の酸化物は SiO₂ を主体とした Al₂O₃、CaO 等との複合酸化物で、その抽出法および酸化物の選択抽出が問題となる。Al₂O₃ が主体であれば、酸分解法が適用できるが、本鋼種の場合は酸化物が一部溶解する恐れがある⁸⁾ため、適用できない。そこで臭素-メタノール分解法による酸化物の抽出を試みた。

臭素-メタノール分解法は SiO₂ 系酸化物の抽出に有効であるが、高炭素 Si-Mn 脱酸鋼は炭素濃度が約 0.8% と高く、分解中に遊離炭素が試料表面を覆い、分解反応が停止してしまう。

分解反応の停止を防ぐため、脱炭処理により、鋼中炭素濃度を臭素-メタノール処理が可能なレベル（炭素濃度 0.4% 以下）まで低減する方法を検討した。

脱炭は H₂-H₂O 雰囲気(1000°C、露点 55°C)で行うこととした。試料を厚さ約 7mm、20mm×30mm 程度に切り出し、H₂-H₂O 雰囲気(1000°C、露点 55°C)で処理した。その結果、50時間処理することにより、貫通分析で炭素濃度を 0.8% から 0.1% 程度に低減することができ、臭素-メタノールによる試料中酸化物抽出処理が可能となった。

脱炭処理を行うと、試料表面が酸化されるため、試料表面を除去する必要がある。そこでその除去量の検討を行った。脱炭処理後の試料表層を段階的に研削し、酸素濃度を分析した。結果を Table 2 に示す。この結果から熱処理後の試料表面を 1mm 以上全面研削すれば、表面酸化の影響

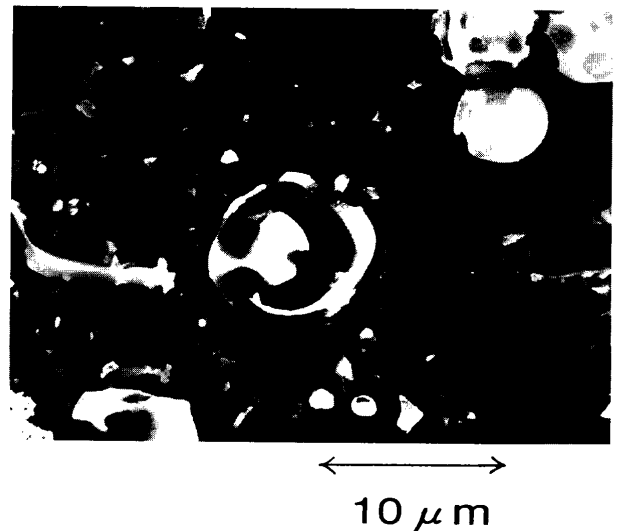


Fig. 1. Micrograph of oxides in high carbon Si-Mn killed steel extracted by bromine-methanol and treated with KMnO₄ and nitric acid.

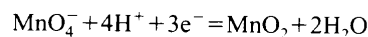
を抑制できることがわかった。

3・2 遊離炭素除去法の検討

脱炭処理により、鋼中炭素濃度を低減しても、臭素-メタノールで抽出した残さ中には遊離炭素を含有するため、このままでは酸化物単独の粒度分布を測定することはできない。そこで遊離炭素の分解法について、加熱処理法および湿式処理法を検討した。

加熱処理法としては、大気雰囲気(1000°C)で加熱する方法、プラズマ処理で加熱する方法について検討したが、酸化物の凝集の恐れがあること、雰囲気からの汚染の問題があることなどの理由で遊離炭素除去法としては適さなかった。

次に凝集の恐れが少ない湿式処理について検討した。遊離炭素分解法としては過マンガン酸イオンを用いた分解がよく用いられている。この酸化反応を進行させるには次式に示すように水素イオン(酸)を供給する必要がある。水素イオンの供給源として硝酸・硫酸などの強酸が用いられる。



高炭素 Si-Mn 脱酸鋼の臭素-メタノール残さを水中に分散させ、飽和 KMnO₄ 水溶液を添加後加熱し、硝酸処理を行った。その残さを 0.2 μmニュークリポアフィルターで回収後、SEM で観察した結果を Fig. 1 に示す。KMnO₄ 水溶液添加量は、試料溶解量 6g に対して炭素が 6mg (0.1% 相当) 残存していると仮定し、飽和溶液 5ml (当量分の約 5 倍量) を添加した。この写真から、酸化物が溶解・破損していることがわかる。これは、硝酸のような強酸によって酸化物が一部溶解するためと考えられることから、強酸性溶液中での KMnO₄ 処理は粒度分布測定に適用できないことがわかった。

そこで、酸化物への影響が少ないと考えられる弱酸につ

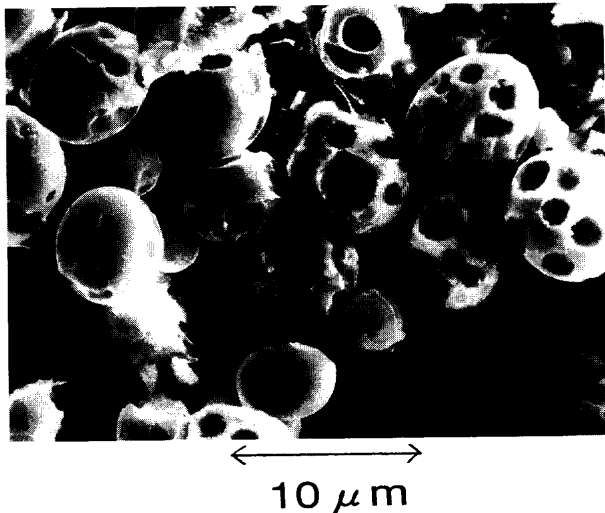


Fig. 2. Micrograph of oxides in high carbon Si-Mn killed steel extracted by bromine-methanol and treated with KMnO_4 and citric acid.

いて検討した。その結果、くえん酸が酸化物に対して化学的溶解力が弱く、分解酸として適していることがわかった。硝酸の代わりにくえん酸を用い、同様の処理で酸化物を観察した結果を Fig. 2 に示す。くえん酸添加量は、試料溶解量 6 g に対して炭素が 6 mg (0.1% 相当) 残存していると仮定し、反応式から 20% 水溶液 10 ml (当量分の約 10 倍量) を添加した。前の Fig. 1 に比べ、酸化物の損傷はほとんど認められなかった。したがって、 KMnO_4 -くえん酸処理により、臭素-メタノール抽出残さ中の遊離炭素を分解し、かつ安定して酸化物を回収できることがわかった。また、ゲル分解のために Na_2CO_3 によるアルカリ処理を行っているが、ゲル等に起因する酸化物の凝集等も認められなかった。

抽出した酸化物を SEM-EDX で分析した結果、ほとんどの酸化物は SiO_2 主体で Al を少量含むことが確認できた。その他に Ca, Mn を含有する酸化物もあり、これらの複合酸化物を形成している。Fig. 2 に示すように、酸化物の表面が窪んでいるものが多く見られたが、これは酸化物と析出物が複合析出の形で存在した痕跡と考えられる。

試料中の酸化物存在状態を観察するため、試料をアセチルアセトン系電解液で約 $10\ \mu\text{m}$ 電解し、レプリカを SEM で観察した。その結果を Fig. 3 に示す。Fig. 3 から、 $5\sim 10\ \mu\text{m}$ 程度の SiO_2 系酸化物の表面に MnS が析出しており、酸化物が MnS の析出核となっていることがわかる。この結果から、Fig. 2 で見られた窪みは MnS 等の析出物が存在していた痕跡と考えられる。

以上のことから、高炭素 Si-Mn 脱酸鋼中に存在する酸化物 (SiO_2 系) は、その大部分が MnS の析出核となっており、臭素-メタノール抽出時に酸化物表層の MnS が溶解して内部の SiO_2 のみが回収されたと考えられる。

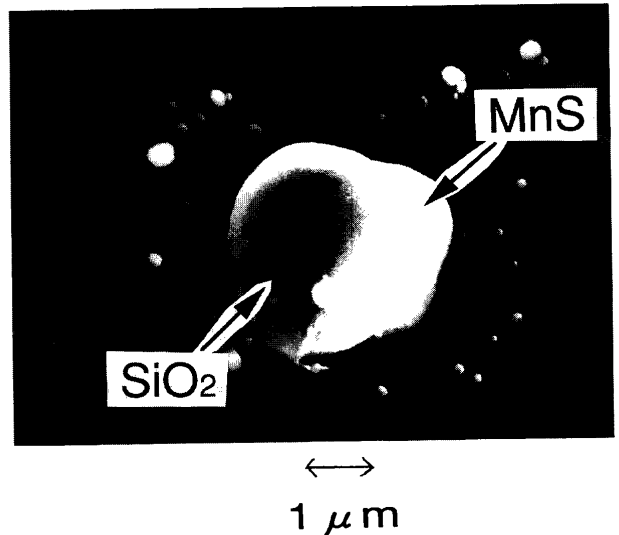


Fig. 3. Micrograph of oxides in high carbon Si-Mn killed steel extracted by acetylacetone electrolyte.

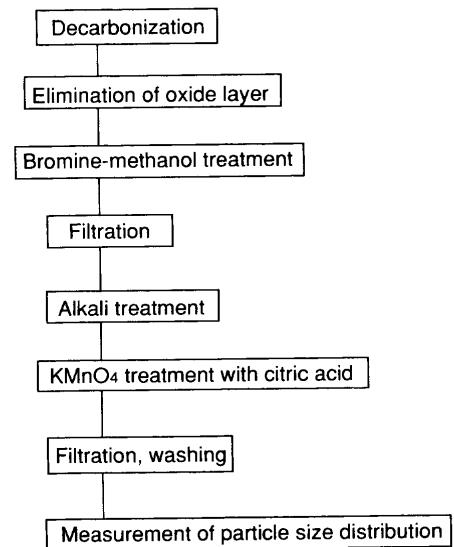


Fig. 4. Scheme of measurement of the particle size distribution of oxides in high carbon Si-Mn killed steel.

3・3 確立した方法

確立した高炭素 Si-Mn 脱酸鋼中酸化物の粒度分布方法を Fig. 4 に示す。試料を厚さ約 7 mm, $20\ \text{mm}\times 30\ \text{mm}$ 程度のブロックに切り出し、 H_2 - H_2O 雰囲気中で 1000°C 、露点 55°C で 50 時間処理を行う。試料表面を約 1 mm 以上全面研削し、表面酸化層を除去する。試料を約 1 g 程度に切り出し、電解研磨処理後、約 40 g を約 6 g ずつに分取して臭素-メタノールで分解し、 $0.2\ \mu\text{m}$ ニュークリポアフィルターで酸化物を回収する。ゲル分解のため、2% Na_2CO_3 水溶液 (60°C) でアルカリ処理を行う。純水で洗浄後、水中に残さを分散させ、試料分解量 6 g に対し、飽和 KMnO_4 水溶液 5 ml, 20% くえん酸水溶液 10 ml を添加し、約 80°C で 30 分以上加熱する。加熱終了後、過酸化水素水を添加し、生成した MnO_2 を分解する。再度 $0.2\ \mu\text{m}$ ニュークリポアフィルター

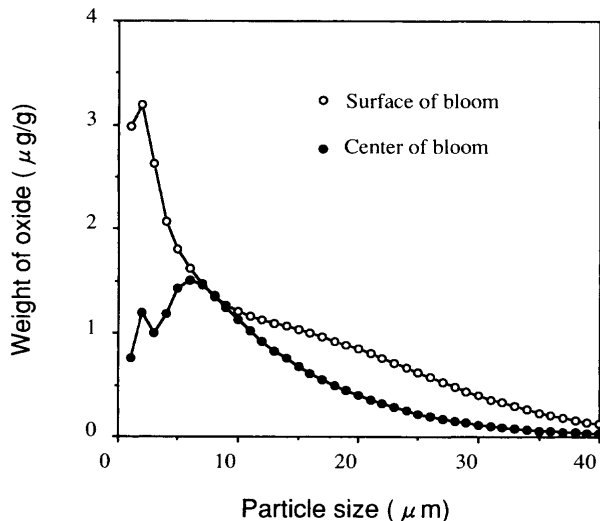


Fig. 5. Results of the particle size distribution of oxides in high carbon Si-Mn killed steel.

で酸化物を回収した。Si-Mn脱酸鋼中の酸化物はFig. 2, 3に示すように球状形で回収後の凝集の恐れが少ないため、回収酸化物はメタノール中に分散させ、粒度分布測定を行った。

3・4 実試料測定結果

本法を用いて実験材中の酸化物粒度分布を測定した結果をFig. 5に示す。試料は全厚400 mmの高炭素Si-Mn脱酸鋼ブルームで、横軸は酸化物の粒径、縦軸は試料1 g当たりの各粒径に相当する酸化物の重量を示す。縦軸の数値は回収残さ重量から各粒度分布ごとの体積比を用いて重量換算し、試料分解量から試料1 g中の酸化物重量として算出した。

厚み場所の影響は、表層部（表面から0~100 mm）の方が中央部（表面から100~200 mm）に比べ酸化物量が多かった。スラブ内に存在する酸化物には、溶鋼段階で既に生成しているもの（外来性のものを含む）と、凝固時に生成

するもの（2次脱酸生成物）に大別でき、前者は5~50 μm程度の粗大粒、後者は10 μm以下の微細粒と考えられる。厚み方向の影響は、タンディッシュ内で凝固前に存在する粗大な酸化物が集積帯（Fig. 5中では表層部に相当）に集まること、2次脱酸生成物に相当する微細な酸化物はスラブ凝固時に生成するが、そのときの冷却速度が速い表層部では粒径が小さくなる傾向があることなどにより、表層部の方が微細酸化物（図では5 μm以下）、粗大酸化物（図では20 μm前後）いずれも多くなると考えられる。

4. 結言

高炭素Si-Mn脱酸鋼中酸化物粒度分布測定法について、抽出-レーザー回折法による手法を確立した。

(1) H₂-H₂O雰囲気による脱炭処理により、臭素-メタノール分解法による高炭素Si-Mn脱酸鋼中酸化物の抽出を可能とした。

(2) 同時に抽出される遊離炭素はKMnO₄-くえん酸処理により、酸化物を分解することなく、除去できることがわかった。

(3) スラブの厚み場所の影響は、表層部の方が微細粒・粗大粒とも酸化物量が多かった。

文 献

- 1) K.Morinaga, T.Ikeno, A.Oba and Y.Itoh: *Tetsu-to-Hagané*, **47** (1961), 1520.
- 2) JIS G 0555: 鋼の非金属介在物の顕微鏡試験方法, 日本規格協会, 東京, (1977).
- 3) Y.Nuri and I.Umezawa: *Tetsu-to-Hagané*, **75** (1989), 1897.
- 4) H.Nakajima, F.Sebo and R.I.L.Guthrie: *Tetsu-to-Hagané*, **73** (1987), S968.
- 5) H.Hamada and I.Taguchi: *Seitetsu Kenkyu*, **323** (1986), 115.
- 6) A.Chino, H.Iwata and M.Ihida: *Tetsu-to-Hagané*, **77** (1991), 2163.
- 7) A.Chino, Y.Ishibashi, N.Gunji and H.Iwata: *CAMP-ISIJ*, **4** (1991), 387.
- 8) 鋼中酸化物系介在物の抽出分離定量法, 日本鉄鋼協会鋼中非金属介在物分析小委員会編, 日本鉄鋼協会, 東京, (1987).