

定電流電解法による鋼中Ca-rich系酸化物 の抽出分離定量法の開発

千野 淳*・城代 哲史*・小野 隆俊*²

Quantitative Analysis of Ca-rich Oxide Inclusions in Steel by Galvanostatic Electrolysis

Atsushi CHINO, Satoshi KINOSHIRO and Takatoshi ONO

Synopsis : It is well known that oxide inclusions, such as aluminum oxide or Ca-rich oxide, sometimes cause serious problems for steel products. Usually, oxide inclusions have been measured by the extraction method or by optical microscope observation prescribed by JIS and ASTM, but the quantity of inclusions in steel products are now below the detection limits of these conventional methods. Recently several new methods were developed to evaluate inclusions both in size and in amount; for example, electron beam melting method coupled with optical microscopic analysis and photo scattering method coupled with acid extraction. However, it is difficult to evaluate Ca-rich oxide inclusions in amount even though by using above mentioned new methods. The reason is as follows:

- (1) It is difficult to extract Ca-rich oxide inclusion quantitatively from steel.
- (2) The quantity of Ca-rich oxide inclusions in steel is quite low.

The authors developed a new method to extract Ca-rich oxide inclusions in steel quantitatively, which method is based on galvanostatic electrolysis with non-aqueous electrolyte.

The composition of new type of electrolyte is 40% maleic anhydride-3% tetramethylammonium chloride-methanol.

100 gram of steel matrix can be electrolyzed with 1 liter of the new electrolyte.

This technique makes it possible to determine Ca-rich oxide inclusions quantitatively.

Key words: Ca-rich oxide; inclusion; extraction; galvanostatic electrolysis; non-aqueous electrolyte.

1. 緒言

鋼中の酸化物系介在物は、軸受け鋼の疲労破壊の起点となる、製缶時の破胴の起点となる、圧延時に発生するスリパー欠陥の原因となる等、鉄鋼製品の諸特性に大きな影響を及ぼすことがよく知られている¹⁾。このような欠陥の原因となる酸化物系介在物は、サイズとしては10 μm 以上の比較的大型の介在物であり、また、その生成起源別に溶鋼の脱酸によって生成するアルミナ系介在物、精錬から連続铸造の間で使用されるスラグやパウダーが溶鋼中に巻き込まれることによって残存するスラグ系介在物、パウダー系介在物に大別される。このため、各種欠陥低減のためには、脱酸技術の改善だけでなく、スラグやパウダー等の巻き込みをいかに低減するかといった精錬から連続铸造までの一環製造プロセス技術の開発が必要となる。この製造プロセス技術の開発のためには、介在物の生成起源別に量、組成、粒径、形態を評価できる手法が必要とされている。

この要求に対し、現状の酸化物評価法としては、化学的抽出分離法をベースとした評価法²⁻⁵⁾、光学顕微鏡観察をベースとした方法⁶⁾が用いられている。しかしながら、化

学的抽出分離法をベースとした方法ではスラグ系介在物、パウダー系介在物のようにCaOが主体で化学的に不安定なものは抽出過程で溶けてしまうため評価できないという問題点がある。10%アセチルアセトン-1%塩化テトラメチルアンモニウム-メタノール系電解液や10%無水マレイン酸メタノール-2%塩化テトラメチルアンモニウム-メタノール系電解液等の非水溶媒系電解液を用いた電解抽出法を用いればほとんどの介在物析出物が抽出分離可能とされている^{7,8)}が、電解できる試料量が数グラム程度であり、偶発的に発生する巻き込み起因のスラグ系介在物、パウダー系介在物を評価するためには電解量が不足しているため、評価法として使用されるには至っていない。また、光学顕微鏡観察をベースとした方法も測定視野が限られるため、鋼の清浄度がかなり向上している状況においては、清浄性の実態をとらえることができなくなってきている。EB溶解法を併用することで光学顕微鏡における測定視野を拡大させる方法も開発されている⁹⁾が、EB溶解法ではやはりスラグ系介在物、パウダー系介在物が溶けてしまうため、アルミナ系介在物の評価にしか使えない。EB溶解法よりも温和な方法としてコールドクルーシブル浮遊溶解法

平成18年7月24日受付 平成18年10月17日受理 (Received on July 24, 2006; Accepted on Oct. 17, 2006)

* JFEスチール(株)スチール研究所(Steel Research Laboratory, JFE Steel Corporation, 1-1 Minamiwatarida-cho Kawasaki-ku Kawasaki 210-0855)

* 2 JFEスチール(株)スチール研究所(現: JFE鋼板(株))(Steel Research Laboratory, JFE Steel Corporation, now JFE Galvanizing & Coating Co. Ltd.)

も最近開発されている¹⁰⁾が、評価可能対象量が最大数十g程度であり、やはり偶発的な巻き込みを評価するという観点からは評価可能対象量が不足している。

従って、現状の評価法は、脱酸によって生成するアルミナ系介在物については比較的精度良い評価ができるが、偶発的に発生する巻き込み起因のスラグ系介在物、パウダー系介在物は評価できていないというのが実態である。

このような偶発的に発生する巻き込み起因の介在物を評価するためには少なくとも数100g程度の鋼試料中の介在物を評価できる方法が必要である。

そこで、筆者らは、特に、スラグ系介在物、パウダー系介在物のような巻き込み起因の介在物を正確に評価できる手法として、少量の電解液で多量の鋼を電解抽出でき、かつCaO系介在物も抽出可能な酸化物系介在物評価法の検討を行った。その結果、新しい酸化物抽出分離法を確立することができたので報告する。

2. 試料及び実験方法

2.1 供試料

Table 1に示した組成のパウダーを、炭素分を加熱して除去したのち、100 μ m以下に粉碎して各種抽出分離液での溶解挙動調査に使用した。また、純鉄150kgを真空溶解炉で溶解したのち、Table 2に示す組成に調製し、Table 1中のAのパウダー100gを強制的に巻き込ませた後ただちに鋳型に注ぎ込んでインゴットを試作した。このインゴットから10mm \times 10mm \times 130mmの試料を数十本切り出し、電解抽出時のパウダー系介在物の溶解挙動調査に使用した。

2.2 試薬及び装置

実験に使用した試薬は全て関東化学(株)製の特級試薬である。

また、電解液組成検討、介在物の同定・定量のために、

以下に示す装置類を使用した。

- (1) 定電位電解装置：(株)東方技研製 ポテンシオスタット、クーロメーター、関数発生器、X-Yレコーダー及び対数変換器を組み込んだものを使用
- (2) 走査型電子顕微鏡：日本電子(株)製JSM-5400 Oxford Instruments Inc.製Link ISIS 300型エネルギー分散型X線分析装置搭載

2.3 電解装置及び電解抽出操作

多量の電解を可能にするため、Fig. 1に示すような格子状の陰極及び試料を保持するための陽極付きテフロン治具を作製した。この格子状陰極内に10mm \times 10mm \times 130mmの試料を、試料と白金陰極間の距離が3mm程度となるよう16個セットし、試料下部をテフロン製の治具で固定し、さらに最下部を白金板製の陽極に接触させた。この陰極及び陽極のセットを5Lのビーカーに入れ、20Aの電流でArガスを吹き込んで攪拌しながら定電流電解することにより、約500gをほぼ一日で電解できる。この電解装置を用いて所定量の電解を実施したのち、電解液及び、試料のメタノールによる超音波洗浄液を孔径10 μ mのナイロンメッシュ製フィルターで濾過して残液をフィルター上に捕捉し、介在物の観察・同定に供した。

2.4 実験方法

最初に各種抽出分離液中でのパウダーの溶解挙動を調査

Table 1. Chemical composition of used powder (mass%).

Sample	total C	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	Li ₂ O	F
A	2.1	36.5	5.4	28.4	2.2	8.5	4.4	4.9
B	3.9	44.3	6.9	31.3	3.2	3.4	1.0	tr

Table 2. Chemical composition of used sample (mass% in steel).

C	Si	Mn	P	S	sol.Al	N
0.0052	0.01	0.19	0.015	0.0077	0.023	0.005

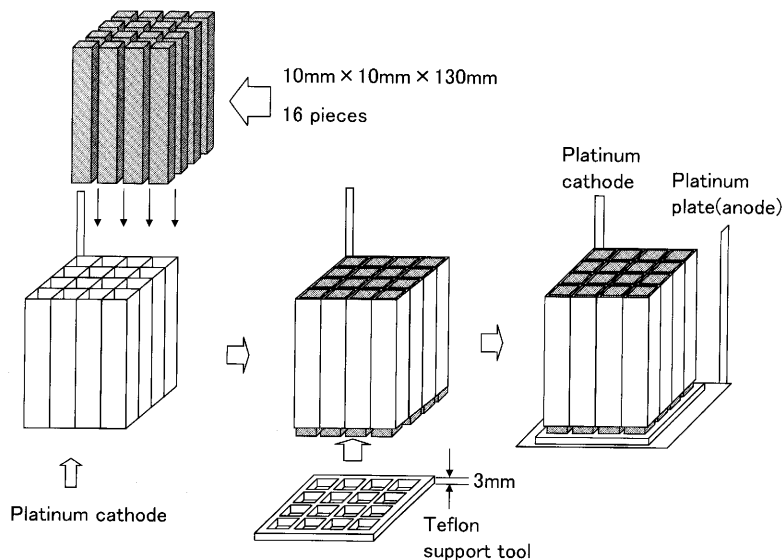


Fig. 1. Schematic diagram of electrode.

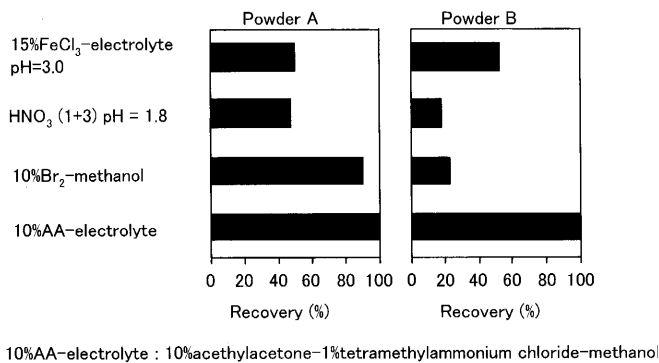
した。次に、パウダーを溶解しない非水溶媒電解液において、液中での鉄マトリックスの保持容量を向上させるための検討を行い、最適電解液組成を決定した。その後、確立した手法を用いてパウダー系介在物の実プロセスでの巻き込み挙動について調査を行った。

3. 実験結果

3.1 パウダーの溶解液中での安定性

鋼中の酸化物を抽出分離する方法として一般的に使用されている方法としては、スライム法、酸溶解法、ハロゲン-メタノール法、非水溶媒電解抽出法がある。そこで、まずこれらの抽出分離法で用いる溶液中でのパウダー系酸化物の化学的安定性を調査した。化学的安定性は、各々の抽出分離液に Table 1 に示したパウダー 1g を 60°C、1 時間浸漬した後の残存率で評価した。ここで、おのおのの抽出液組成は、スライム法；15% FeCl₃ 水溶液、酸溶解法：25% HNO₃、ハロゲン-メタノール法：10% Br₂-メタノール、非水溶媒電解抽出法：10% アセチルアセトン-1% 塩化テトラメチルアンモニウム-メタノール（以下 10% AA 系電解液と略す）である。

結果を Fig. 2 に示した。従来からの知見と同様、パウダーのような CaO リッチな酸化物は、非水溶媒である 10% AA 系電解液以外では残存率が低く、化学的に溶解し易い



10%AA-electrolyte : 10%acetylacetone-1%tetramethylammonium chloride-methanol

Fig. 2. The recovery of powder after dipping in solutions (dipping: 60°C 1 h).

ことが確認された。

そこで、さらに非水溶媒での電解抽出時の定量的抽出性を確認するため、10% AA系電解液を用いて、パウダーを強制的に巻き込ませたインゴットから作製した試料を定電流電解し、電解抽出前後での介在物の組成変化を調査した。このときの調査手順を Fig. 3 に示した。まず、電解前の鋼試料を切断し、切断面に現れたパウダー介在物を無作為に 10 点選び、その各々を SEM-EDX で定量分析した。その後、切断面を 10% AA 系電解液で 1g 電解して、孔径 10 μm のフィルター上に捕集されたパウダー介在物を、再度、無作為に数点選び、SEM-EDX で定量分析した。

調査結果を Fig. 4 に示した。10% AA 系電解液で電解抽出されたパウダー介在物の組成は、ばらつきはあるものの、ある特定の元素、特に Ca, Na, K が分解溶出して消失するようなことはなく、電解前の組成と比べて概ね組成の変化は認められなかった。なお、個々のばらつきは、パウダー系介在物が非量論的な物質であるためと考えている。

この検討により、10% AA 系電解液を用いる定電流電解でパウダー系介在物は定量的に抽出できることが確認できたが、この電解液は多量の試料を電解するには適していないという欠点がある。それは、10% AA 系電解液で電解を続けていくと、電解量が 3g/L を超えると鉄-アセチルアセトナト錯体が沈殿析出し最終的には電解不能となると同時に、この錯体が多量に沈殿するため介在物との分離がで

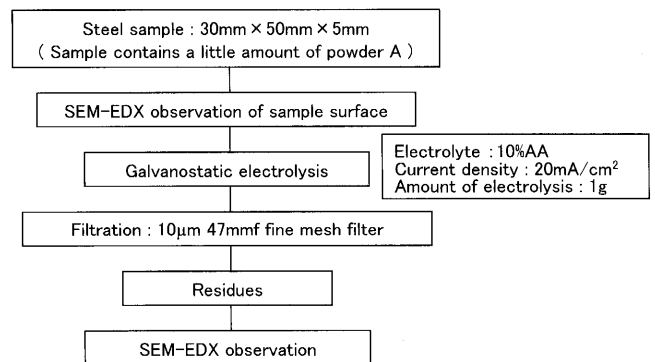


Fig. 3. Measuring procedure for stability of powder inclusions during electrolytic extraction.

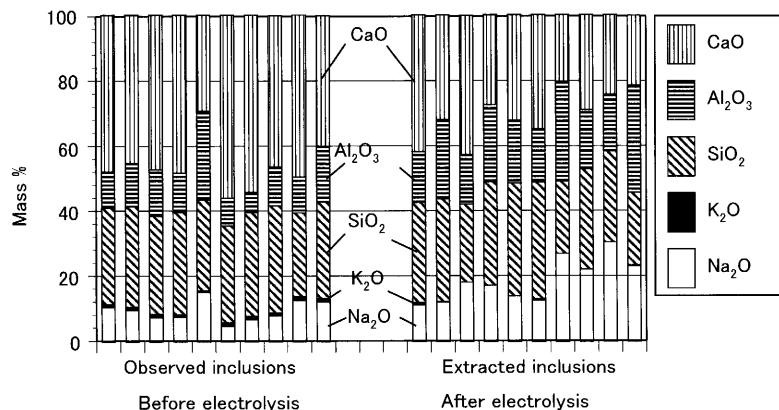


Fig. 4. The stability of powder inclusions during 10%AA electrolysis.

きなくなるためである。本研究の目的である約500g程度の鋼試料の溶解ということ考えると、必要な電解液量が約170Lということになり、現実的な操作とは言えない。従って、10% AA系のような電解液組成をベースとして単位液量当りのFeの溶解可能量を向上させることが必要となる。

3.2 電解液成分の検討

非水溶媒系電解液は、鉄イオンとキレート錯体形成可能なキレート剤と、少量の支持電解質を有機溶媒に溶かして調製されている。電解液中で電解された鉄マトリックスは、2価鉄イオンとして有機溶媒中に移行し、直ちにキレート剤と反応して鉄キレート錯体を形成する。この鉄キレート錯体は有機溶媒中に可溶成分として溶け込むため、後に行う濾過作業において濾液として除去され、介在物や析出物はフィルター上に残渣として捕集される。10% AA系電解液の場合、キレート剤がAA（アセチルアセトン）に、支持電解質がTMAC（塩化テトラメチルアンモニウム）に、有機溶媒がメタノールに相当する。通常の電解作業の場合、10% AA系電解液の保持容量（電解抽出液1L当たりに溶解できる鋼試料の重量）が3g/L程度である理由は、保持容量を越えて電解を続けていくと、鉄-アセチルアセトナト錯体が沈殿析出することによる。このような状況に陥ると、後の濾過作業において鉄-AA錯体は濾液として除去できずに残渣中に残ることになる。また、鉄-アセチルアセトナト錯体が試料表面を覆うことにより電解が進行しなくなる。

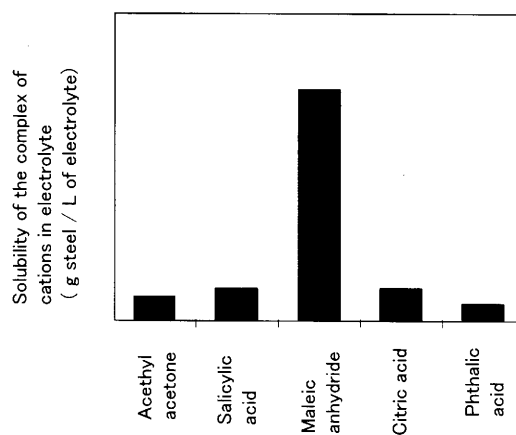
従って、非水溶媒系電解液でのFeの保持容量を向上させるためには、キレート剤と有機溶媒の組み合わせを変更する必要がある。ここで、定性的ではあるが、溶質と溶媒の溶解性に対する考え方に、Fig. 5のような経験則がある。極性の高いもの同士、あるいは低いもの同士は“溶け易く”、逆に極性の異なるもの同士は“溶け難い”、ことが知られている。10% AA系電解液の主成分は、AAとメタノールであり、鉄-AA錯体（対称的構造により極性は低いと推定される）は、メタノール（極性は高い）に対して“溶け難い”組み合わせであったと考えられた。

以上の考察をもとに、保持容量の大きい電解抽出液を開発するためには、鉄キレート錯体の有機溶媒に対する溶解性を向上させればよく、より大きい保持容量を得るための有機溶媒やキレート剤の種類を種々検討した。最初、キレート剤をAA、支持電解質をTMACに固定して各種有機溶媒の検討を実施したが、メタノール以外に使用可能なものが無かったため、有機溶媒をメタノールに限定してキレート剤の検討を実施した。キレート剤としては、

- ・水素原子を有し、かつプロトン解離平衡をもつ化学構造をもつこと
- ・酸素原子の2座配位子であること
- ・キレート時に4~7員環を形成すること

	Chelate compound	Solvent (Organic solvent)	Degree of dissolution
Polarity	High	High	High solubility
	Low	Low	High solubility
	High	Low	Low solubility
	Low	High	Low solubility

Fig. 5. Relationship of solubility between chelate compound and solvent.



Electrolyte : 10% solvent -1%tetramethylammonium chloride-methanol

Fig. 6. Effect of kinds of chelate agent on solubility of chelate compound in methanol.

・メタノールに可溶なものを選定基準とした。

メタノールを有機溶媒として、各種キレート剤10%とTMAC1%を溶解して、電解抽出液を調製し、種々検討した結果、キレート剤にアセチルアセトン、サリチル酸、無水マレイン酸、クエン酸、フタル酸を使用したものが電解液特性として良好な結果を得られた。上記5種類のキレート剤の電解液について、20mm×20mm×100mmの鋼試料を2Lのピーカー中で1.6Aで定電流電解し、保持容量を調査した結果をFig. 6に示す。

4種類のうち、保持容量が最も大きかった電解液は、キレート剤に無水マレイン酸を使用した電解抽出液であった。このときの保持容量は、30g/Lであり、10% AA系電解抽出液に比べて約10倍の保持容量であった。次に、無水マレイン酸をキレート剤として使用した電解液の定量的抽出性を確認するため、強制的にパウダーを巻き込ませた鋼試料を、この電解液で定電流電解し、電解抽出前後でのパウダー系介在物の組成変化を調査したが、この電解抽出法でもパウダー系介在物を定量的に抽出できることを確認した。

この電解液でパウダー系介在物を定量的に抽出できることが判明したため、更に保持容量を上げるべく、無水マレイン酸及びTMAC濃度を変化させた場合の保持容量の変化を調査した。ここで、Feキレート錯体が沈殿し始めた時を保持容量と見なしている。その結果をFig. 7に示す。保持容量は無水マレイン酸濃度が高くなるに従って向上するが、TMAC濃度1%の場合、無水マレイン酸濃度が40%以上になると、保持容量に到達する前に、通電が停止して電解不能となった。無水マレイン酸-TMAC系電解液の場合、電解が進行するに従い、電解液の電気抵抗が上昇する傾向にあることを確認しているが、TMAC濃度が1%では支持電解質としての効果が及ばなくなったと考えられる。そこで、無水マレイン酸濃度40%に対してTMAC濃度を増加させてみた。その結果、電解は再び可能となり、TMAC濃度が5%の時、電解抽出液の保持容量は、約100g/Lにまで向上した。しかしながら、これ以上TMAC濃度を上げて保持容量向上は認められなかった。なお、TMACは、5%を超えた付近が可溶限界であった。TMAC 3%でも保持容量は100g/Lであることから、実用的には

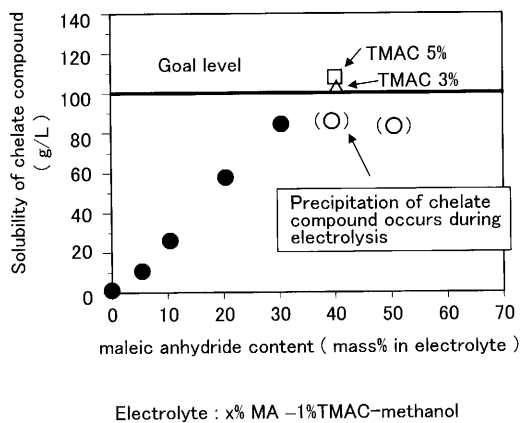


Fig. 7. Effect of maleic anhydride (MA) and tetramethyl ammonium chloride (TMAC) content on the solubility of chelate compound in electrolyte.

TMAC 3%とすることとした。次に、40%無水マレイン酸-3%TMAC-メタノール電解液の定量的抽出性を確認するため、強制的にパウダーを巻き込ませた鋼試料を、この電解液で定電流電解し、電解抽出前後でのパウダー系介在物の組成変化を調査した。Fig. 8にその結果を示したが、パウダー系介在物の組成変化は、電解抽出前後で認められず、この電解抽出法でもパウダー系介在物を定量的に抽出できることを確認した。

以上の検討により、40%無水マレイン酸-3%TMAC-メタノール電解液を用いた定電流電解を行えば、1Lの電解液で約100g程度が電解でき、パウダー系介在物が定量的に抽出可能であることが判明した。以降、本電解液を40%MA系電解液と称する。

3.3 実材料の評価への適用

東日本製鉄所のピレットマシンにおいて、モールドパウダーを高粘性のものと低粘性のものに変えた試験を実施したときのパウダー系介在物の巻き込み挙動の違いを40%MA電解液による電解抽出法で調査した。おのおののピレットの1/8t部を含む部分から10mm×10mm×130mmの試料を16本切り出し、約500gを電解した。電解終了後、電解液及び試料表面の超音波洗浄液を孔径10μmのナイロンメッシュ製フィルターで濾過して残渣をフィルター上に捕捉し、介在物の観察・同定に供した。その結果をFig. 9

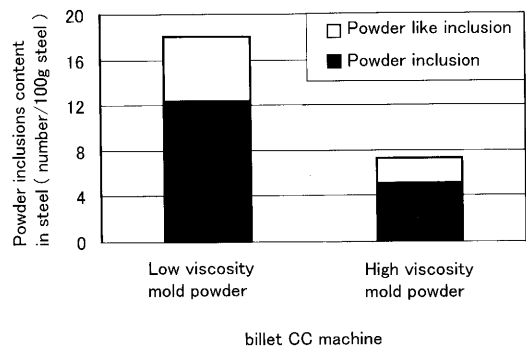


Fig. 9. Evaluation of powder inclusions in billet samples.

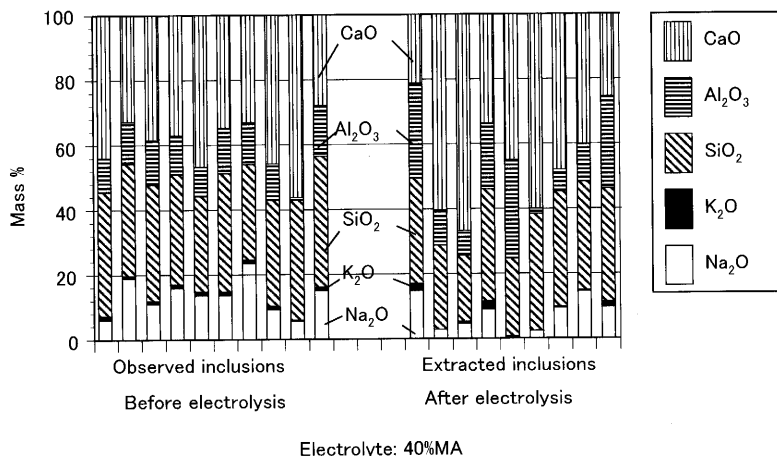


Fig. 8. The stability of powder inclusions during 40%MA electrolysis.

に示した。Fig. 9中に示した powder inclusionはCaOが主体の介在物、powder like inclusionはCaOを含むがアルミナやシリカが主体の介在物である。Fig. 9からわかるように、低粘性パウダーを使ったときには巻き込み起因の介在物が多いという、パウダーの違いによる巻き込み挙動の差を定量的に把握することが出来ている。

4. 結言

鋼中に含まれる巻き込み起因のパウダー系介在物のようなCaOリッチの大型介在物を迅速多量に抽出分離する手法について検討を行い、40%無水マレイン酸-3%塩化テトラメチルアンモニウム-メタノールという組成の非水溶媒系電解液を用いる定電流電解でCaO系介在物を定量的に抽出分離できることを見出した。本電解液は1Lの電解液で約100gを電解することができる。本電解液を用いる

抽出分離法を用いて連続鋳造プロセス中のパウダー系介在物の巻き込み挙動を調べ、有用な知見が得られた。

文 献

- 1) 内堀秀男：第126, 127回西山記念技術講座，日本鉄鋼協会編，東京，(1988)，1.
- 2) 日本鉄鋼協会鉄鋼分析部会鋼中非金属介在物分析分科会，私信，(1987).
- 3) Y.Yoshida and Y.Funahashi: *Tetsu-to-Hagané*, **61** (1975), 2490.
- 4) A.Chino, H.Iwata and M.Ihida: *Tetsu-to-Hagané*, **77** (1991), 2163
- 5) A.Chono and Y.Ishibashi: *Materia Jpn.*, **35** (1996), 424.
- 6) A.Chino: *Bunseki*, (1995), 20.
- 7) 黒澤文夫：第19回白石記念講座，日本鉄鋼協会編，東京，(1990)，87.
- 8) H.Kurayasu, T.Takayama, S.Hinotani and Y.Shirota: *Tetsu-to-Hagané*, **82** (1996), 1007.
- 9) Y.Nuri and I.Umezawa: *Tetsu-to-Hagané*, **75** (1989), 1897.
- 10) H.Kondo, T.Fuji, T.Uemori, S.Suzuki, K.Chiba, H.Yamamura, M.Wako and E.Takeuchi: *Tetsu-to-Hagané*, **89** (2003), 1000.