Ca 系介在物の形態別定量方法の開発

蔵保浩文* 高山透¹⁾
日野谷重晴²⁾ 城田良康³⁾

1. はじめに

ラインパイプ材の使用環境が過酷になるに従い、Ca 処理による鋼中介在物の精緻な形態制御が求められている。従来、Ca 処理の狙いは、溶製時の Ca 添加により、圧延時に延伸して水素誘起割れ(HIC)の起点となる MnS の生成を抑制し、介在物を球状化することにあつた⁽¹⁾⁻⁽³⁾。しかし、Ca 添加によって生成するカルシウムアルミネート($m\text{CaO} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$)も、その形態によっては圧延時に破碎して群落状に広がり、厳しい使用環境下では HIC 起点となる。そこで、耐 HIC 鋼の高品質ニーズに対応するには、 $m\text{CaO} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$ を圧延時に破碎・延伸しにくい形態に制御することが必要である⁽⁴⁾⁽⁵⁾。

Ca は S、O との親和力が強いので、溶鋼中で S と反応して CaS、 Al_2O_3 と反応して $m\text{CaO} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$ 、CaO を生成する。図 1 は Al 脱酸後に Ca を添加して溶製した低 S 鋼中介在物の SEM 観察、元素マッピングおよび点分析の例であるが、このように種々の複合形態として Ca 系介在物は存在する。したがって、Ca 処理による介在物形態制御にとって、これらの Ca 系介在物の生成量を求めることは、処理条件の最適化のために重要な課題である。これまで、Ca 系介在物の定量分析に関しては抽出分離法による幾つかの検討がなされ⁽⁶⁾⁻⁽⁸⁾、日本鉄鋼協会の共同研究会においても統一的な見解が得られた。すなわち、CaO 比率の低い $m\text{CaO} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$ は臭素-メタノール法あるいはよう素-メタノール法で定量的

に抽出できるが、CaO 比率が高い場合は定量的な抽出が困難であること⁽⁹⁾、また、CaS は MS 系電解法(電解液：サリチル酸メチル 40 ml、サリチル酸 10 g、塩化テトラメチルアンモニウム 10 g をメタノールで 1000 ml に定容)で定量的に抽出できること⁽¹⁰⁾が報告されている。しかし、水溶性の CaO については検討されていない。

そこで、これまで困難であった CaO 比率の高い $m\text{CaO} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$ を定量的に抽出するとともに、抽出分離法を組合せることによって、 $m\text{CaO} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$ 、CaS、CaO の形態別定量を行うための新しい方法⁽¹¹⁾を開発した。

2. 開発方法の概要

本開発方法は、無水メタノール(H_2O 含有率 0.05% 以下)を用い、大気を遮断した Ar 雰囲気グローブボックス中で抽出分離操作(相対湿度約 25%)を行うという水分対策を施したことに特徴がある。図 2 にその概要を示すが、詳細は次のとおりである。

(1) 臭素-メタノール法(溶解法)

鋼試料 1 g に 10 vol% 臭素-メタノール溶液 200 ml を加え、磁気式スターラーを用いて溶液を攪拌しながら室温で試料マトリックスを溶解後、孔径 0.2 μm のフィルターを用いて残さをろ過する。 H_2SO_4 2 ml を加えてフィルターを分解した後、混酸($\text{HCl}:\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}=1:1:8$) 3 ml を加え、加圧酸分解法(220°C-8 h)により残さを分解する。放冷後、定容(25 ml)として ICP 発光分光分析法により金属元素 Ca、Al、Mg、Zr を分析する。これにより、CaO 比率の高いものから低いものまで含まれた $m\text{CaO} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$ の抽出分離分析ができる。

(2) AA 系電解法(電解法)

AA 系電解液(アセチルアセトン 100 ml、塩化テトラメチル

* 住友金属テクノロジー株式会社分析技術部担当課長

** 住友金属工業株式会社

総合技術研究所：1)主任研究員

2)基礎研究部部長

技術部：3)技術部次長

Development of Method for Phase Analysis of Ca-containing Inclusions; Hirofumi Kurayasu*, Toru Takayama**, Shigeharu Hinotani**, Yoshiyasu Shirota**(*Sumitomo Metal Technology, Inc. **Sumitomo Metal Industries.)

1997年1月29日受理

図1 Ca系介在物のSEM像と元素分布の例(a, b, c, dの順でCaO比率が高い)⁽¹¹⁾。

図2 抽出分離可能なCa系介在物の形態と分離方法。

ルアンモニウム 10 g をメタノールで 1000 ml に定容) 500 ml を用いて定電流電解(電流密度 20 mA/cm²)により鋼試料 0.8 g を電解した後、孔径 0.2 μm のフィルターを用いて残さをろ過する。この後、臭素-メタノール法と同様に残さを分解し、金属元素を分析する。これにより、 $m\text{CaO} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$ と CaS の抽出分離分析ができる。

(3) Ca 系介在物の形態別定量法

上記 2 種類の抽出分離法および鋼の組成分析結果から、化合物中の金属成分と O あるいは S の比が化学量論的 (Ca→CaO, Al→Al₂O₃, Mg→MgO, Zr→ZrO₂, Ca→CaS) であるとして、次の計算によって介在物を形態別に定量することができる。

$$[m\text{CaO} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3] = [\text{Ca}(1)] \times 56.06/40.08 \\ + [\text{Al}] \times 101.96/53.96 \\ + [\text{Mg}] \times 40.31/24.31 \\ + [\text{Zr}] \times 123.22/91.22$$

$$[\text{CaS}] = ([\text{Ca}(2)] - [\text{Ca}(1)]) \times 72.14/40.08$$

$$[\text{CaO}] = \{[\text{Total O}] - ([\text{Ca}(1)] \times 16.00/40.08 \\ + [\text{Al}] \times 48.00/53.96 + [\text{Mg}] \times 16.00/24.31 \\ + [\text{Zr}] \times 32.00/91.22)\} \times 56.08/16.00$$

ここで、 $[m\text{CaO} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3]$ 、 $[\text{CaS}]$ 、 $[\text{CaO}]$ はそれぞれの鋼中含有量、 $[\text{Ca}(1)]$ 、 $[\text{Al}]$ 、 $[\text{Mg}]$ 、 $[\text{Zr}]$ は水分対策を施した臭素-メタノール法の抽出残さ中の各金属成分量、 $[\text{Ca}(2)]$ は水分対策を施した AA 系電解抽出残さ中の Ca 量、 $[\text{Total O}]$ は鋼中酸素量(いずれも単位は μg/g in steel)である。

3. 水分対策の効果

CaO 比率の高い $m\text{CaO} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$ の定量的な抽出が従来の臭素-メタノール法等では困難な原因として、CaO 比率が高くなるにつれて化学的性質が CaO に近づき、水との反応性が高くなり、メタノール中や大気中の水分と反応して溶解する可能性が考えられる。事実、Al 脱酸後に Ca 処理を施して溶製した低 S 試験片を用い、水分対策を施した臭素-メタノール法と従来法を比較すると、表 1 に例を示したように前者の方が後者に比べて Ca, Al の分析値が安定して高値となった。このことは、水分対策により CaO 比率の高い $m\text{CaO} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$ の定量的な抽出が可能になったことを示している。

表1 臭素-メタノール法の抽出残さ分析の例.
($\mu\text{g/g}$ in steel)⁽¹¹⁾.

本開発方法(水分対策)				従来法(大気中)			
Ca	Al	Mg	Zr	Ca	Al	Mg	Zr
5.3	2.0	0.7	0.6	3.8	2.4	0.8	0.5
5.3	3.5	0.7	0.7	3.2	2.5	0.7	0.6
4.7	3.1	0.7	0.6	4.8	2.6	0.5	0.6
5.1	3.0	0.8	0.7	3.3	2.3	0.7	0.6

図3 (a) 全O量と(b) $m\text{CaO} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$ (含Mg, Zr) 中O量の比較⁽¹¹⁾.

図4 (a) 全S量と(b) CaS中S量の比較⁽¹¹⁾.

4. Al脱酸Ca添加低S鋼への適用例

水分対策を施した臭素-メタノール法の抽出残さ分析結果から金属成分を酸化物換算し、そのO量と鋼中O量を比較して図3(以下、試料AからDは図1のaからdに対応)に示す。試料A, B, Cについては両者がよく一致し、酸化物系介在物が定量的に抽出されている。これらのCa, Al分析値から $m\text{CaO} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$ の m/n を求めると、試料A, B, Cの値はそれぞれ0.3, 1.2, 2.2となり、CaO比率の高い $m\text{CaO} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$ も定量的に抽出されていることがわかる。なお、試料Dについては、残さのSEM観察結果から、水分対策を施してもCaOを抽出することができず、鋼中O量との差が

図5 (a) CaO, (b) CaS, (c) $m\text{CaO} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$ の形態別定量結果⁽¹¹⁾.

CaO型酸化物と推定された。

一方、水分対策を施したAA系電解法の抽出残さ中のS量は鋼中S量と一致し、硫化物が定量的に抽出できた。AA系電解法と臭素-メタノール法の抽出残さのCa分析値の差からCaS中のS量を求め、これを鋼中S量と比較して図4に示す。試料B, C, DではCaS中S量と鋼中S量がよく一致し、SはCaSとして存在することがわかる。試料Aでは鋼中S量の方が抽出残さ中よりも高くなったが、これはMnSの存在による。

Ca系介在物の形態別定量分析結果を図5にまとめて示す。

5. ま と め

水分対策を施した抽出分離操作により、Ca系介在物の形態別定量が可能となる方法を開発した。本方法を用いれば、従来困難であったCa処理鋼中の幅広い組成のCa系介在物が定量的に評価でき、溶鋼中でのCaS, CaO, $m\text{CaO} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$ の生成挙動の解析、適正なCa処理条件の把握が可能となる等、製鋼プロセスや製品開発へのさらなる展開が期待される。

文 献

- (1) 拝田 治, 他: 鉄と鋼, **64**(1978), 1538.
- (2) 中杉 甫, 他: 製鉄研究, **297**(1979), 72.
- (3) 池田隆果, 他: 鉄と鋼, **66**(1980), 2040.
- (4) 伊藤陽一, 他: 材料とプロセス, **8**(1995), 63.
- (5) 樋口善彦, 他: 材料とプロセス, **8**(1995), 67.
- (6) 川村和郎, 他: 鉄と鋼, **56**(1970), 1268.
- (7) 鈴木節夫, 他: 鉄と鋼, **64**(1978), S362.
- (8) 吉田良雄, 他: 鉄と鋼, **68**(1982), 162.
- (9) “鋼中酸化物系介在物の抽出分離定量法”, 日本鉄鋼協会鉄鋼分析部会鋼中非金属介在物分析小委員会, (1987).
- (10) 成田貴一: 鉄と鋼, **73**(1987), 67.
- (11) 蔵保浩文, 他: 鉄と鋼, **82**(1996), 1017.