

川村和郎

富士製鉄 (株) 中央研究所

渡辺四郎

○古川 洸

I. 緒言；鋼中に存在するCaは微量であるが，その存在形態，挙動については現在までのところ殆んど知られていない。こうした鋼中の微量Caの定量法として従来から用いられている蛍光々度法⁽¹⁾，ムレキサイド吸光々度法⁽¹⁾などは，いづ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言えない。E. Bayer⁽²⁾が Glyoxal-bis(2-hydroxyanil) (以下GHAと略記) を発表して以来，多くの人がGHAをCaの定量に用いて良好な結果を得ており，また感度的にも従来の方法より優れていると報告している。しかし，これらの報告のなかで唯一の問題点はGHAが多くのイオンと反応することで，これの解決方法については検討されていない。われわれは，これらの報告をもとに種々検討をかさね，その結果としてCa-GHA錯塩をn-ブチルアルコール抽出法により，蛍光々度法などにおいて定量下限が10PPMであつたものを，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 -ジケトン類を用いることにより解決し，鋼中微量Caの定量法を確立することができた。一方，鋼中Caの存在形態については殆んどが酸化物系介在物といわれているが詳細は明らかではない。この実験では鋼中のCaがどのような形態で存在しているかについ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.Sponseller⁽³⁾がAlなどの存在によりCaの鋼に対する溶解度が高まるという報告をしており，この点についても調べた。Ca介在物の分離法としてはW.Koch⁽⁴⁾らは電解分離法を報告しているが，この実験では種々の分離法の比較検討を行なつた。

II. 実験内容；(1) CaとGHAによる発色条件，抽出条件などを主とした基礎実験および妨害元素について，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を用いた抽出分離法の検討を行なつた。(2) 鋼中Caの存在形態を確かめるために，ヨウ素-メタノール，臭素-酢酸メチルなどの各種介在物分離法によりCa介在物を分離定量し，あわせて，これらの組成形態を電子線回折により定性的に調べた。(3) Al含有量を変化させた溶製鋼について全Ca量およびCa介在物量を測定し，その差から固溶Ca量を求めた。

III. 実験結果；(1) 妨害元素の分離法として，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の混合試薬-ベンゼン抽出により，普通鋼中に存在する妨害元素は殆んど抽出除去することができた。なかでも問題となつたCrについてはアセチルアセトン-加熱法により錯塩を形成させ，またMnについてはピリジンの協同効果を利用することにより，いづれも満足な分離結果が得られた。(2) 各種の介在物分離法により分離したCa介在物量は酸性電解法を除いては鋼中全Ca量に一致していた。このことから普通鋼においては殆んどが介在物として存在しているものと考えられる。これらCa介在物の形態はCaOとSiO₂を主体にしたものばかりで，その大きさは3 μ 以下の比較的微細なものばかりであつた。(3) 固溶CaについてはAl存在量0.1%以下では認められず，殆んどは普通鋼と同じくCa介在物として存在している。しかし Al存在量1%以上ではCa介在物および析出物は殆んど検出されず大部分は固溶Caとして存在している。

文献 1) 学振19委；鉄鋼化学分析全書 7 97 (1963)

2) E. Bayer；Ber 90 2325 (1957)

3) D.L.Sponseller；Trans AIME 230 876 (1964)

4) W.Koch；Arch.Eisenhütt 37 133 (1966)