

鋼中 Ca の状態分析法の研究

新日本製鐵(株) 製品技術研究所 ○鈴木節雄 渡辺四郎
安田 浩 佐藤秀之

1. 緒 言

最近, Ca 合金を比較的歩留りよく, 安定して溶鋼に添加する技術があいついで開発され, Ca による硫化物形状制御効果の利用が注目されてきた。そこで, Ca 添加した鋼板の特性改善に効果があるといわれる介在物の形態変化を調査するとともに, Ca 析出物の状態分析法を試み定量的な把握を行なったので報告する。

2. 実験方法

実験には表1のような化学組成をもつ鋼板を用いた。鋼板中の Ca 析出物を光学顕微鏡と EPMA で観察するとともに, 各種試薬による化学的挙動を調査し, 形態分析および粒度別分析法を確立した。

3. 実験結果

鋼中に添加された Ca は硫化物および酸化物として存在し, アセチルアセトン系およびサリチル酸メチル-サルチル酸系の非水溶媒電解法で抽出分離することができた。Ca 硫化物は $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 酸化物の表層部にみられ, S 含有量が増すにしたがい CaS から (Ca, Mn) S に変化する。Ca 硫化物はヨウ素メタノール溶液に溶解し, 酸化物は未溶解残渣となるので分離定量が可能である。しかし, 連铸のように非常に冷却速度が速い鋼では CaS が $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 酸化物中に均一に含有されるため, これらの硫化物はヨウ素メタノール溶液には溶解しない。

また Ca による硫化物形状制御効果を把握するうえで析出物の粒度別分析は重要であり, 超音波ふるいわけ法で分級した。Ca 添加した鋼の介在物は球状化するとともに微細化するが, S 含有量が増すにしたがい (Ca, Mn) S は酸化物の外側を厚く被覆し, 粒子は粗大化する。この粒度別分析法を Ca 添加した鋼のみならず希土類元素を添加した鋼にも適用し, 板厚方向の引張試験で得た絞り値 (ϕ_z) と対応させ, 微細な析出物の量が多いほど ϕ_z が高値を示し, 耐ラメラテア性が改善することと一致した。

表1. 試料の化学組成 (%)

試料	Ca	S	O	Al	C	Si	Mn
A	0.0033	0.0035	0.0030	0.028	0.15	0.47	1.32
C	0.0046	0.0090	0.0026	0.022	0.17	0.47	1.33
D	0.0048	0.0150	0.0048	0.004	0.48	0.27	1.04

Ca-Al ワイヤーによる注入管添加

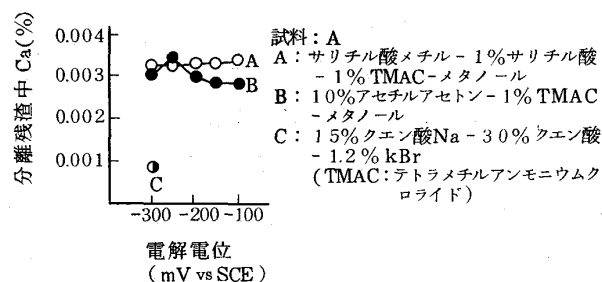


図1 電解法による鋼中Ca析出物の抽出分離

表2 鋼中 Ca の状態分析結果

試料	Ca (%)	化合物 Ca (%)	固 溶 Ca (%)	形態分析比 (化合物Ca=100)		粒度別分析比 (化合物Ca=100)			Mn S (20μ以下) S as Mn S / S
				硫化物 Ca	酸化物 Ca	10μ以下	10~20μ	20μ以上	
A	0.0033	0.0034	なし	73	27	49	42	9	0.51
C	0.0046	0.0045	なし	89	11	26	43	31	0.37
D	0.0048	0.0048	なし	63	37	9	6	85	0.26