

(373)

鋼中のCa硫化介在物の分別定量方法

川崎製鉄(株) 技術研究所

吉田良雄 ○船橋佳子
神野義一

1. 緒言

鋼中のCaを形態別に、定量的に把握することは、溶鋼へのCaの添加方法、添加量など製鋼技術確立のうえで重要である。本研究では、Caの状態分析の一環として、熱分解法を用いてCaと結合したSを分別定量する方法について基礎的実験を行った。

2. 実験結果

(1) 実験試料(表1)のうち、Fe-Ca-S系鋼ではCaSが、Fe-Mn-Ca-S系鋼では(Ca・Mn)Sが存在し、これらは2%トリエタノールアミン・1%テトラメチルアンモニウムクロライド(TMAC)・メタノール溶液または3%サリチル酸メチル・1%サリチル酸・1%TMAC・メタノール溶液¹⁾を用いる電解法により、精度よく抽出できた。

(2) 電解残さの全S量の定量には、ろ過材としてフロロポアフィルターを使用し、スズ強リン酸還元蒸留-吸光光度法が適用できる。

(3) 合成硫化物の場合、O₂気流中、700℃加熱により、FeS, MnSは完全に燃焼し、Sはすべて揮散する。CaSは一部CaSO₄に変化するが、Sは全く揮散しない。(Ca・Mn)SではMnS成分のSも若干量残存する。その量は(Ca・Mn)Sの総S量の約5.5%相当量であった。

(4) (Ca・Mn)SのCaとMnの組成比はX線回折による格子定数の測定から決定できる。

(5) (Ca・Mn)Sには温度による安定相が存在する。Ca/Ca+Mn値が10~92at.%の(Ca・Mn)Sは、700℃では(10%Ca・90%Mn)Sと(92%Ca・8%Mn)Sが安定相であり、高温で1相のものも、700℃加熱により上記2相に分離する。

(6) 電解残さをろ過材とともにO₂気流中で加熱すると、CaSのSを一部損失するので、事前に低温灰化法(Airプラズマ)によつて灰化する必要がある。ろ過材としてはニウクリポアフィルターがよい。

(7) サリチル酸メチル系電解液による電解残さのMn, Ca, S分析値、および電解残さを低温灰化処理後、O₂気流中、680℃、6時間加熱したもののS分析値を表1に示す。これらの試料では、S含有率が多い場合、Caはすべて硫化物であり、S含有量が少ない場合、CaOまたは固溶Caとして存在した。

3. 結言

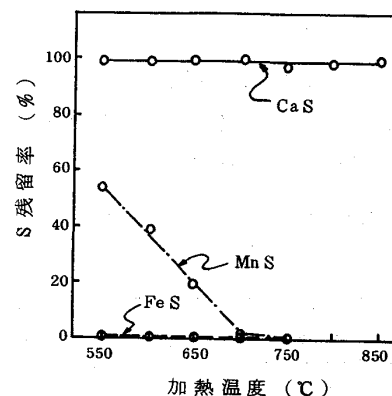
電解残さのCa分析値からCa介在物の総量を求め、またFe, Mnの硫化物を酸化分解して、Ca硫化物としてのSを分別定量して固溶Ca, 硫化物Ca, 酸化物Ca量を求める方法を試み、妥当な結果を得た。

表1 鋼試料についての分析値(%、鋼中)

試料 記号	電 解 残 さ			O ₂ 中、680℃×6h			固 溶 Ca*	母 材 成 分						Ca 介 在 物 (X線回折)
	Mn	Ca	S	S	Ca* (CaS)	Ca* (CaO)		C	Mn	S	Al	Ca	O	
F	tr.	0.0055	0.0011	0.0011	0.0014	0.0041	tr.	0.004	0.009	0.0011	0.018	0.0054	0.0097	CaS, CaO・Al ₂ O ₃ CaO・2Al ₂ O ₃
G	tr.	0.0005	0.0003	0.0005	0.0006	tr.	0.0035	0.044	0.002	0.0004	0.35	0.0040	0.0016	—
H	tr.	0.0045	0.0078	0.0038	0.0048	tr.	0.0003	0.061	0.002	0.0116	0.020	0.0048	0.0028	CaS
P	0.0155	0.0059	0.0112	0.0048	0.0060	tr.	tr.	0.024	1.02	0.012	0.020	0.0057	0.0039	(Ca・Mn)S

試料：鍛造材，試料溶解量：0.5g，*：計算値

参考文献(1) 鈴木ら：鉄と鋼，64(1978)，S333

図1 O₂気流中 加熱処理(30分)後のS分析(合成品, 約3mg)