

## 鋼中微量酸可溶アルミナの発光分光分析

## Vacuum Emission Spectroscopic Analysis of Acid Soluble Alumina in Steel

住友金属工業(株) 和歌山製鉄所 山路 守\*・平松 茂人・渡辺 隆志  
 (株)島津製作所 第二科学計測事業部 福井 勲・大森 敬久・湯浅 周治

## 1. 緒言

発光分光法による溶鋼中のSolAl分析は、PDA測光法の開発で分析精度は飛躍的に向上してきた。

近年の高品質鋼への指向が推進されている背景のなかで、製鋼の操業技術は日進月歩であるが、発光分光分析計での微量酸可溶アルミナ(SolAl)分析は、炉外精錬中の種々の介在物が混入することにより、分析精度は芳しくなかった。

すなわち、従来のPDA測光法では、比較的SolAl含有量が低く(<0.020%)かつ、酸不溶アルミナ(InSolAl)含有量が相対的に高い試料のSolAlは、InSolAlの影響を受け、正確なSolAl分析値を得るのが困難であった。

そこで、酸素分析が可能な発光分光器を使用して、SolAlとInSolAlが態別定量可能なデータ処理法を検討し、一応の知見が得られたので報告する。

## 2. 実験方法

## 2.1 分析計および分析線波長

(A) 分析計 島津製作所製 PDA-5017型

(ホログラフィック型回析格子)

(B) 分析線波長 Al:396.1nm、394.4nm

O:130.2nm

Mg:280.2nm

Ca:393.3nm

## 2.2 供試料

炉外精錬中から任意に取出したポンプ試料を用いた。

成分表は表-1に示す通りである。

なお、供試料の研磨は汚染防止を図るために、

ダイヤモンドによる鏡面仕上げとした。

Table-1 Contents of alumina in test samples

(ppm)					
No	A	B	No	A	B
1	90	140	11	10	30
2	150	T. r	12	50	40
3	120	20	13	20	110
4	130	T. r	14	210	60
5	60	80	15	80	T. r
6	160	T. r	16	20	70
7	10	180	17	20	50
8	90	100	18	60	130
9	30	T. r	19	60	180
10	50	10	20	110	T. r

A: Soluble alumina  
 B: Insoluble alumina

## 2.3 実験データの採取

発光条件は、Special Combind Sparkを用いてAl、O、Mg、Caについて各々2000パルス放電し、各元素パルスの生強度を解析データとした。

## 3. 結果および考察

## 3.1 Al分析線波長の選択

396.1nmと394.4nmの分析線について、BEC値の比較を行った結果

396.1nm—約 75ppm

394.4nm—約150ppm であるため、396.1nmの分析線波長を採用した。

### 3.2 InSolAlがSolAlに及ぼす影響について

図-1に、InSolAl含有量が高低別の試料について、時間とともに絶対強度が変化していくパルス図を示す。

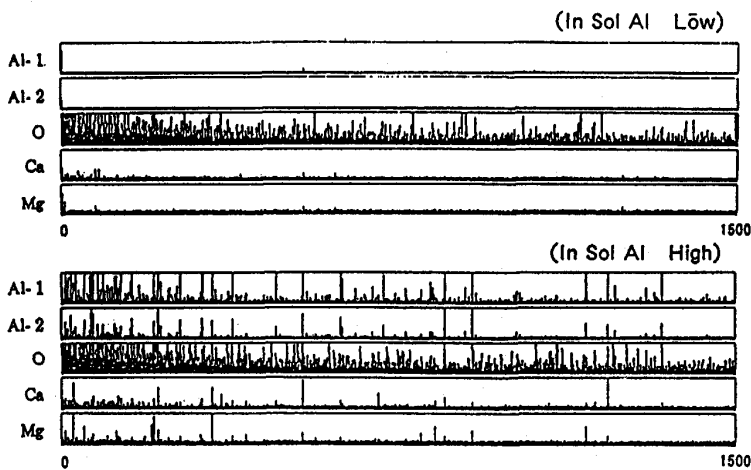


Fig.1 Effect of insoluble alumina on pulse height

図-1上段のInSolAl含有量が低値な試料のAlと酸素の相関変化を見ると、酸素は放電初期に高く徐々に減少するが、Al強度は放電初期から変化していない。また、Ca, Mgについては放電後期には安定した強度が得られる。従って、酸素はSi, Ti等の結合しているものと推測できる。

下段のInSolAl含有量が高値な試料では、Alの強度は放電後期になっても安定せず、同一放電パルス内でCa, Mgも高い強度を示している。

従って、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の単独介在物ではなく、複合介在物を形成していると思われる。

### 3.3 InSolAlが高試料のミクロについて

3.2項の推測を定性的に観察するため、EPMAを使用してマッピングを行った。

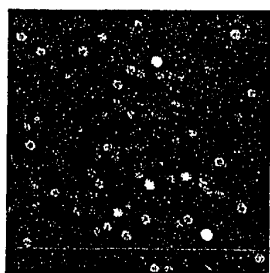


photo-1 Projection of samples containing high insoluble alumina

通常、発光分光分析計の1パルス放電径は、30μ程度でありInSolAlを多く含有する試料の、InSolAlは5μ程度の径で、数多く点在していることが判明した。このことから、1パルス放電毎に不特定なInSolAlを含むために、Alの発光強度が安定せず相対的に高い強度になる。

なお、InSolAl含有量が低値な試料は、マッピング像が薄く酸素との結合は認められなかった。

### 3.4 酸素とAlの相関モデル

SolAl定量時に、InSolAlが影響することについて、3.2・3項で説明してきたがさらに、酸素とAlの相関をInSolAl含有量レベル別に模索した。

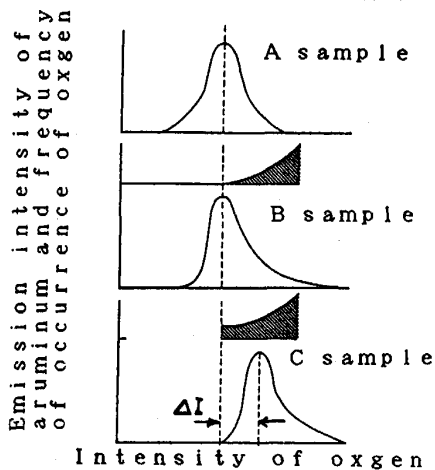


Fig.2 Model of correlation between oxygen emission intensity and aluminum emission intensity

従来の、PDA測光法による形態別処理では、SolAlが微量域であっても、InSolAl含有量が一定濃度まで含有しない試料(A・B試料)は異常値を除去できるため、比較的良好な分析精度が得られる。

しかし、SolAl含有量が低値でInSolAl含有量が相対的に高値な試料(C試料)の酸素強度とAl強度の出現相関をみれば酸素強度はΔI分高値側へピークが移動しかつ、酸素を含んだAlの強度が多数存在するため、InSolAlが不安定となりSolAlの分析精度が悪くなる。

### 3.5 実試料による酸素強度とAl強度の相関

3.4項で示したモデルを実証するため、InSolAl含有量が低・中・高の3試料について、酸素とAlの相関を試みた。

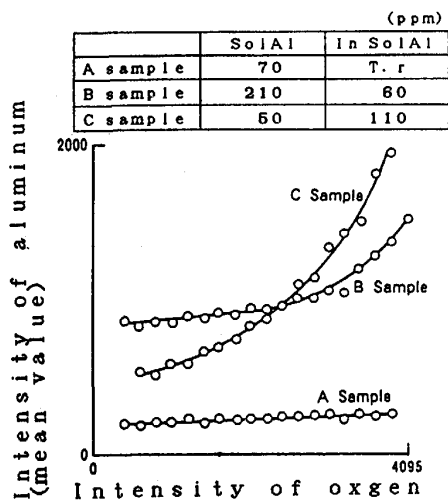


Fig. 3 Correlation between emission intensity of aluminum and that of oxygen

2000パルス生強度を基にして、酸素強度を0~4095の100スパンに分割後(0-100・101-200……4000-4095)、各々スパン内に存在する酸素に対応したAl強度を抽出平均し、横軸に酸素強度、縦軸にAl強度をとった。

なお、3.2項で説明した通り酸化物はAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のみでなく、Ca, Mgとも結合しているため、Ca, Mg強度の平均から3σを外れる酸素強度は予め除外した。

次に図-3を考察すれば、

A試料 -- In Sol Alが低値なため、ほぼ直線的な傾向がある。

B試料 -- 酸素強度の高値側では、なだらかな2次曲線となる。

C試料 -- A試料よりSol Al含有量が低値にも拘らず、A試料よりも高いAl強度から始まりかつ、酸素の強度は僅少なが高値側から始まっている。

これらの現象からも、In Sol Al含有量が増加すれば、Sol Al強度に対して『正』の影響が認められた。

### 3.6 理論Sol Al強度について

さらに、前述C試料について理論Sol Al強度算出法を説明する。

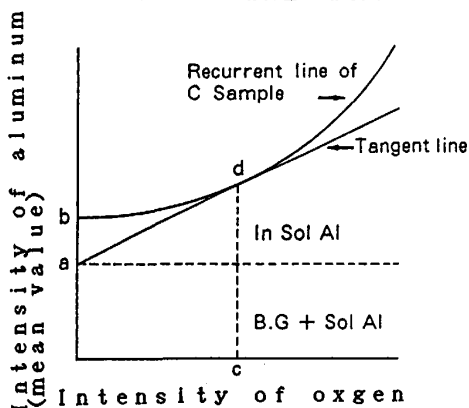


Fig. 4 Procedure of soluble alumina estimation

In Sol Alの影響を除去する考え方として、

- ① In Sol Al含有量が低値な試料のSol Al強度はa点。
- ② In Sol Al含有量が高値になれば、Y軸との交点bがAl強度の高値側へ移動する。

従って、a・b点間の差がIn Sol Al含有量により影響される誤差であり、この差を補正すれば理論Sol Al強度が求められると仮定シミュレーションした。そのシミュレーション方法は、

- ① 酸素強度の70~85%分位置(c点)について、回帰線との垂線上交点dを求める。
- ② 回帰線とd点との接線を求める。

Sol Al理論強度 -- 接線のY軸交点a

In Sol Al理論強度 -- b点-a点とした。

### 3.7 理論強度による検量線

3.6項で求めた理論強度を算出し、2.2項の供試料についてSol Al・In Sol Al検量線を作成した結果を図-5に、また理論強度検量線からSol AlとIn Sol Alの相互補正を行った検量線を図-6に示す。

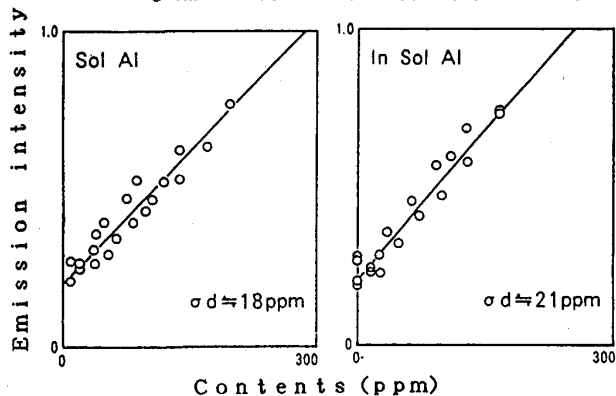


Fig. 5 Caribration curve by this estimation method for soluble and insoluble alumina

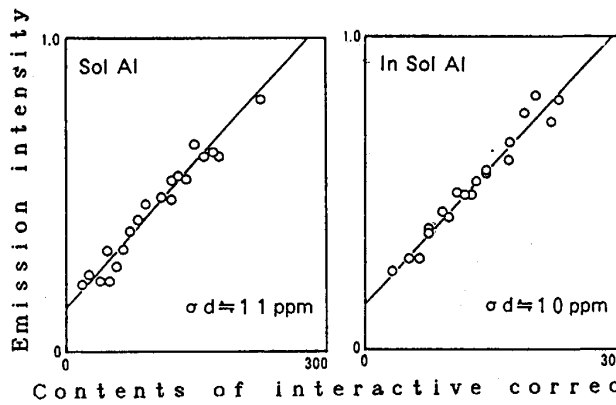


Fig. 6 Caribration curve by interactive corrected between soluble and insoluble alumina

#### 4. 結 言

従来の発光分光器では、InSolAl含有量がSolAl含有量に比べて相対的に高い試料のSolAl定量は不可能であったが、過去の経験から酸素とAlの相関に着目し、種々の検討・実験を行った結果、良好な分析精度が得られた。

効果として、① 分析精度の向上 ( $\sigma_{d:at} < 200 \text{ ppm}$  105 ppm  $\rightarrow$  11 ppm)

② 分析時間の短縮 (25分/件  $\rightarrow$  3分/件)

③ 製鋼プロセスオンライン化への貢献

(SolAl的中率の向上による高品質鋼溶製体制の確立)

等の初期目的は完遂できた。

以 上