

UDC 543.432.6 : 546.26 : 546.623-31 : 669.14 : 620.192.45

論 文

鉄鋼の発光分光分析における非金属介在物の影響*

遠藤 芳秀**・杉原 孝志***・松村 泰治***

Influences of Non-metallic Inclusions on Emission Spectrometric Analysis of Steels

Yoshihide ENDO, Takashi SUGIHARA, and Yasuharu MATSUMURA

Synopsis:

On emission spectrometric analysis of steels, the behavior of non-metallic inclusions was investigated. The spectrum intensity of determinable elements was influenced in complicated manners by inclusions. Experiments were carried out concerning the considerable influence of Al_2O_3 inclusions on C and additionally those of SiO_2 on C and Al_2O_3 on P as similar pattern.

Obtained results were following:

- 1) The influence of Al on C was caused not by contents of Al on composition of inclusions themselves, but by existing condition of Al_2O_3 inclusions.
- 2) The influence of inclusions was attributable to the abnormal emission caused by preferential discharges, and similar behavior was also shown on SiO_2 inclusions to C and Al_2O_3 inclusions to P.
- 3) Because of influence of inclusions mentioned above, calibration curves could not be unified and the influences might not be reduced without the classification of calibration curves.

1. 緒 言

鉄鋼の発光分光分析法において、非金属介在物はその化合形態により目的元素の発光強度に複雑な影響を与えることが多く¹⁾²⁾ しかもそれは近接線の重なりあるいは既に報告した相乗干渉³⁾とは異なつた現象である。このような影響は発光分光分析法における標準化を複雑なものとし、かつ検量線の一元化を阻害する要因の一つである。

非金属介在物の影響およびその原因については既に萩原⁴⁾による研究があり、これによると介在物周辺への優先放電に起因する異常発光が目的元素の発光強度を増加させるもので、この影響は予備放電時間の増加により軽減できるとしている。しかしながらこの報告では介在物の影響を一般的に概括するにとどまつており、特定の介在物が特定の元素に与える影響についてまでは言及されていない。

著者らは溶鋼試料を発光分光分析法で定量するとき、Al で鎮静された試料と、そうでない試料とでは目的元

素の発光強度が異なる場合があることに着眼し、特に影響量の大きい、C に対する Al_2O_3 介在物の挙動について考察した。さらにこれから類推できる C に対する SiO_2 介在物の影響および P に対する Al_2O_3 介在物の影響についても調べた。

2. 実験方法

2.1 装置

発光分光分析装置は島津製作所製で、LVS-SG 700 (700Hz) 発光装置および GVM-100 分光器を使用し、必要に応じて LVS (60 Hz) あるいは LVS-SG 400 (400 Hz) 発光装置および GV-200 分光器を用いた。主な分析条件を Table 1 に示した。

データ処理は島津製作所製の小型電算機 QT-630 システムによつた。

2.2 試料の溶製

転炉で精錬した不純物元素含有量の極めて少ない鋼を 50 kg 高周波炉で再溶解し、これに目的元素を単独かつ段階的に添加する。この溶鋼から採取したポンプ試料に

* 昭和 54 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 54 年 10 月 8 日受付 (Received Oct. 8, 1979)

** 川崎製鉄(株)水島製鉄所 工博 (Mizushima Works, Kawasaki Steel Corp.)

*** 川崎製鉄(株)水島製鉄所 (Mizushima Works, Kawasaki Steel Corp., 1 Mizushimakawasakidori Kurashiki 712)

Table 1. Instrument and operating parameters.

Spectrometer	: Shimadzu vacuum quantorecorder GVM-100 and GV-200		
Computer	: Shimadzu QT-630 system		
Discharge type	: DC-LVS		
Operating parameters			
Excitation sources	: SG-700	SG-400	LVS
Inductance (μH)	: 40	50	50
Capacitance (μF)	: 6	6	5
Resistance (Ω)	: 3	4	4
Discharges per (s)	: 700	400	60
Peak potential (V)	: 420	420	1 000
Burning (Ar : 15 l/ min)			
Preburn time (s)	: 3	4	20
Integration time (s)	: 3 ± 0.5	7 ± 1	15 ± 2
Spectral lines ($\text{\AA}$)			
C (I) 1930.9, C (I) 1658.1			
P (I) 1774.9, P (I) 1782.9			

金属 Al あるいは金属 Si を数水準で添加して鎮静後、供試料とした。

試料を中央部で切断し、ボトム側断面を発光分光分析後、発光面を切削して化学分析法により、その化学組成を求めた。代表的な試料の組成を Table 2 に示した。

また既報³⁾と同様、Ar-Arc 炉を用いて鉄ベースの二元系、三元系試料を溶製した。

2.3 実験方法

介在物の極めて少ない試料および鎮静試料を発光分光分析して、それぞれの発光強度差から目的元素に対する介在物の影響量を求めると共に、I-t 曲線から発光強度の変動を調査した。

分析面における介在物の同定および存在形態は、EPMA あるいは走査型電子顕微鏡により解析した。

3. 実験および考察

3.1 C 定量に及ぼす Al_2O_3 の影響

溶鋼試料を発光分光分析法で定量するとき、C 濃度と発光強度との関係は Fig. 1 に示すように、キルド鋼とリムド・セミキルド鋼間において明らかに差がある。したがって実作業においては通常これらを層別した二つの

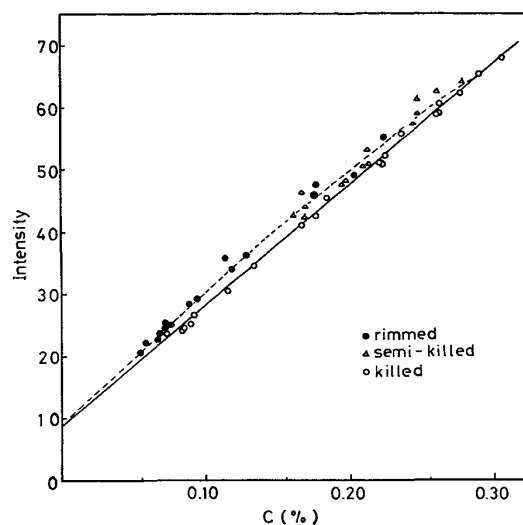


Fig. 1. Calibration curve for carbon.

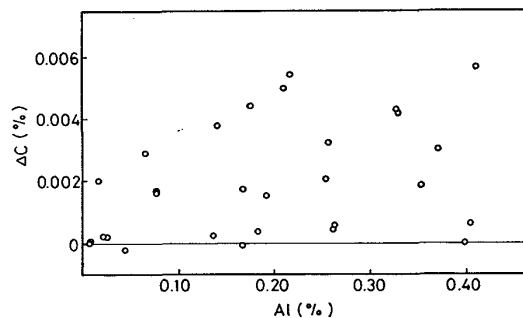


Fig. 2. Effect of aluminium on determination of carbon.

検量線が用いられている。

リムド鋼、セミキルド鋼では試料の鎮静に Al が用いられており、その含有率は 0.1~0.3% である。したがって発光強度差を生ずる要因として Al の影響が考えられる。

Fig. 2 は C 定量に及ぼす Al の影響を示したもので、この図によれば C 定量値と真値との差 ΔC は Al を含有するすべての試料について正の値を示し、明らかに Al の影響が認められる。しかし Al 含有率と ΔC との相

Table 2. Chemical composition of samples (%).

Series	C	Si	P	Al	SiO_2	Al_2O_3	O
Fe-C	0.007-1(8)*	<0.01	<0.005	<0.001	<0.001	<0.001	<0.003
Fe-C-Al	0.007-1(8)	<0.01	<0.005	0.001-0.8(8)	<0.001	0.001-0.2(8)	0.003-0.2(8)
Fe-C-Si	0.007-1(7)	0.02-0.6(7)	<0.005	<0.001	0.001-0.08(7)	<0.001	0.003-0.2(7)
Fe-P	<0.007	<0.01	0.005-0.1(8)	<0.001	<0.001	<0.001	<0.003
Fe-P-Al	<0.007	<0.01	0.005-0.1(8)	0.001-0.8(8)	<0.001	0.001-0.2(8)	0.003-0.2(8)

*; The figures in parentheses indicate the number of levels.

Note: Contents of other elements are below 0.001% for Mo, V and Nb, and below 0.01% for S, Cu, Ni and Cr.

Table 3. Correlation between ΔC and concentration of coexisting elements.

(n=200)

Coexisting elements	Coefficient of correlation (r)	Coefficient of regression
Si	0.486	0.0122
Mn	0.302	0.0035
Al	0.456	0.0198
Ni	0.187	0.0021
Cr	0.205	0.0043
Mo	0.318	0.0018

関は弱い. この関係は実験炉で溶製し, Al で鎮静した試料でも同じ結果を示している.

Table 3 は実用鋼での他の共存元素である Si, Mn, Ni, Cr, Mo と ΔC との相関を求めたもので, これらの元素との相関はあるが, 回帰係数が小さいことから, ΔC が正の値を示したのはこれらの影響ではない. そこでこの影響は Al の形態によるものと考えられ, さらに Al_2O_3 について調べた.

Fig. 3 は Fig. 2 を insol. Al (Al_2O_3) で整理し ΔC との関係求めたものであり, これによると Al_2O_3 と $\Delta C/C$ とは Al_2O_3 0.005% 以上で有意な相関が認められた. このことから, 従来からいわれていた C に対する Al の影響⁵⁾ は単に Al 量によるものではなく, 厳密には Al_2O_3 によるものである. この Al_2O_3 の影響は図示したように C の分析線が $1930.9 \text{ \AA}$ でも $1658.1 \text{ \AA}$ でも認められ, また異なつた分光器 (GV-200: 焦点距離 2 m) あるいは異なつた発光装置 (LVS, LVS-SG 400) でもその傾向は同じである.

Photo. 1 は Al_2O_3 の比較的多い (0.01% 以上) 試料を走査電顕で観察したもので, 介在物は数 μ 以下の Al_2O_3 が集合した Al_2O_3 クラスターを形成しており, その化合形態が Al_2O_3 であることは EPMA で同定した. この試料を 20~30 回放電し, その放電スポットを

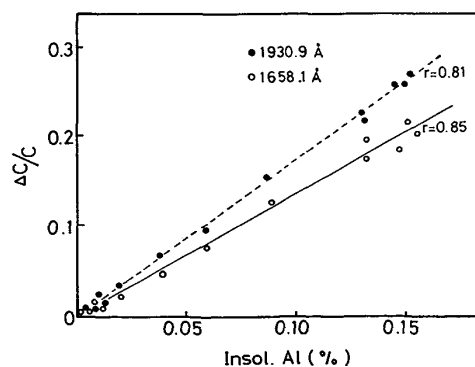
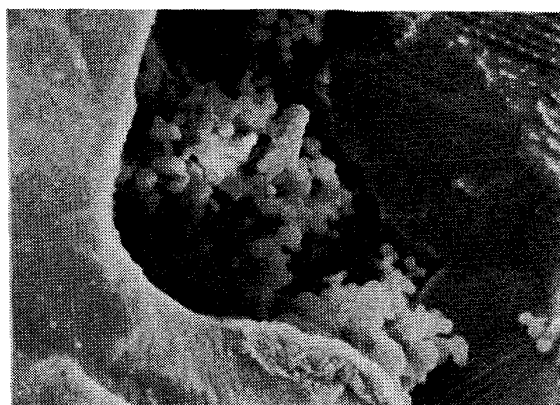
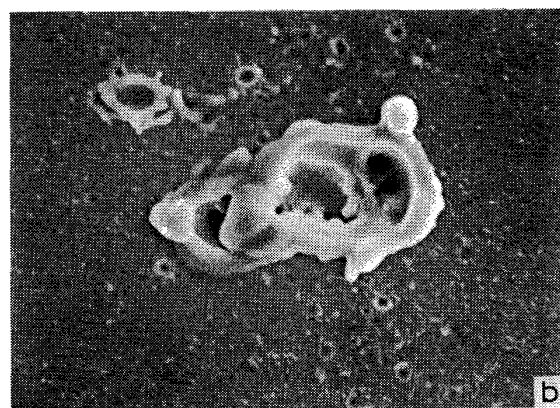
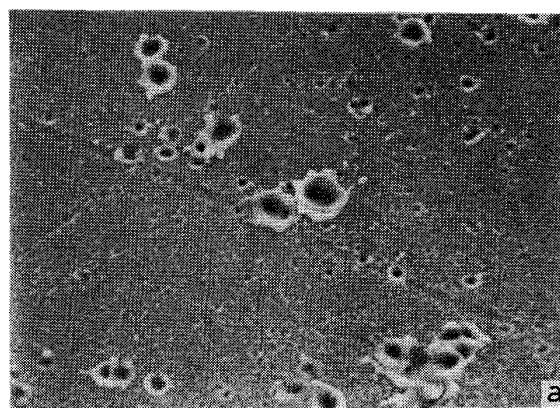
Fig. 3. Relation between insoluble aluminium and $\Delta C/C$.Photo. 1. Scanning electron images of Al_2O_3 . Etched in a 5% solution of Br_2 in C_2H_5OH .a) Al_2O_3 : 0.001% b) Al_2O_3 : 0.125%

Photo. 2. Discharge spots by electron microscope.

観察したところ, Photo. 2 にみられるように Al_2O_3 の少ない試料では放電スポットが多数認められるのに対し, Al_2O_3 の多い試料では数ヶ所に放電が集中してスポットも大きく, Al_2O_3 クラスターへの放電も多い.

Fig. 4 は同じ試料の発光分光分析による C の I-t 曲線であり, これに見られるように Al_2O_3 の多い試料で

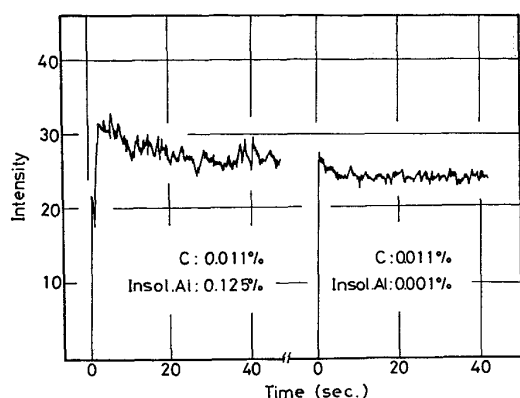


Fig. 4. Intensity-time curve of carbon.
(in the presence of Al_2O_3)

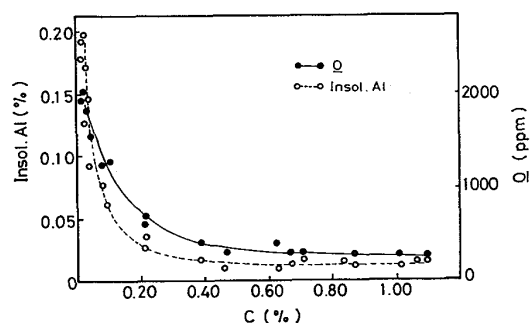


Fig. 5. Relation between carbon and insoluble aluminium or oxygen.

は異常発光の発生頻度が多く、発光強度も高い。

これらのことから、C に対する Al_2O_3 の影響は介在物による異常放電に起因していることが明白である。

先に図示した Fig. 1 において、C がほぼ 0.25% 以上になると、リムド、セミキルド、キルド鋼間に発光強度差は認められない。

これは試料中の C 濃度と O 量あるいは Al_2O_3 量との間には Fig. 5 に示す関係があつて、C 濃度が低いと Al_2O_3 の量が増加することによるものであり、先に述べた結果と一致する。なお炭素と酸素の関係は既に言われている溶鉄中の C と O の関係⁶⁾とも一致している。

また ΔC が正の影響を受けるのは、主として Al で鎮静した溶鋼試料で Al_2O_3 量が比較的多く、 Al_2O_3 クラスターを生成するもの、すなわち吹止、リムド鋼、セミキルド鋼の溶鋼試料に限定される。したがつて Al キルド鋼のように Al_2O_3 の分布が一樣で小さく、かつ Al_2O_3 量も低い鋼種では影響を受けにくい。

3.2 発光分光分析における介在物の挙動

既に述べたように C に対する Al の影響は Al_2O_3 によるものであり、さらにこれは Al_2O_3 介在物の存在形態に依存している。したがつて Al_2O_3 以外の介在物で

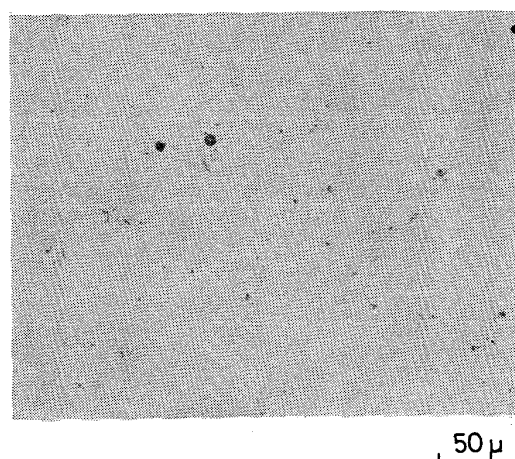


Photo. 3. Optical micrograph of the 0.53% Si steel.

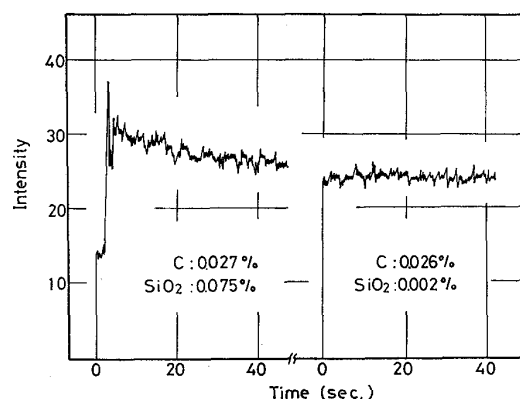


Fig. 6. Intensity-time curve of carbon.
(in the presence of SiO_2)

も起こり得ることが類推できる。

そこで高周波炉での溶鋼試料を Si で鎮静し、C に対する影響を調べた。 SiO_2 の存在形態は Photo. 3 に示すように Al_2O_3 のそれと異なり、微細で分散した状態となっているためか、明確な相関は得られなかつた。しかし Fig. 6 の I-t 曲線で明らかなように SiO_2 の ΔC に対する挙動は、 SiO_2 の多い試料では Al_2O_3 の場合と同様に異常発光および発光強度の増加が認められた。

さらに P に対する Al_2O_3 の影響についても Fig. 7 の I-t 曲線にみられるように、C に対してと同様の挙動が認められた。

以上のことから、発光分光分析法において介在物が共存すると、その組成にかかわらず、形態により異常発光の発生頻度が多くなり、ある特定の元素に対して発光強度を増加させる。従来から言われていた Al に対する Al_2O_3 の影響もその一例である。

この原因は試料中に存在する介在物の形態により、介在物とマトリックスとの境界に選択放電が行われ、異常

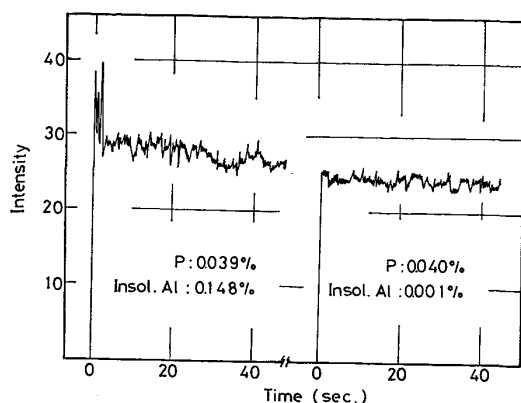


Fig. 7. Intensity curve of phosphorus.
(in the presence of Al_2O_3)

発光強度を示すことによる。この現象は試料電極に電場を生じた際、介在物と地金との間に分極が起こり、荷電蓄積されて誘電率が高くなるためのものと考えられる。

これまでに考察したことからわかるように、介在物の影響を定量的に補正することは極めて難しい。またこの影響に対して従来から言われている予備放電時間の延長¹⁾⁴⁾は有効な手段ではあるが、これによつても検量線の一元化は不可能であり、通常行われているように Al 鎮静の有無による層別検量線が必要となる。

4. 結 言

発光分光分析における非金属介在物の影響について考

察し、次の知見を得た。

1) 従来言われていた C に対する Al の影響は Al_2O_3 介在物に起因するものである。

2) さらに Al_2O_3 の影響は Al_2O_3 という組成に関係なく、介在物の存在形態 (例えば Al_2O_3 クラスター) によるものであり、これは選択放電に起因する異常発光現象によるものである。

3) この確証として C に対する SiO_2 , P に対する Al_2O_3 の影響についても調べたが、C に対する Al_2O_3 と同じ挙動を示した。

4) これらの介在物による影響を定量的に補正し、検量線を一元化することは極めて難しく、これを解消するには層別検量線によらざるを得ない。

文 献

- 1) 成田貴一, 松村哲夫, 徳田利幸, 諸岡鍊平, 野々村英造: 鉄と鋼, 60 (1974) 13, p. 1879
- 2) 小野寺政昭, 佐伯正夫, 西坂孝一, 坂田忠義, 小野準一, 福井 勲, 今村直樹: 鉄と鋼, 60 (1974) 13, p. 2002
- 3) 遠藤芳秀, 杉原孝志, 斎藤啓二, 松村泰治: 鉄と鋼, 65 (1979) 12, p. 1774
- 4) 萩原 卓, 樫木兼俊, 田中清之: 分光研究, 15 (1966) 1, p. 1
- 5) JIS G 1253 (1976)
- 6) Physical Chemistry of Steelmaking Committee: Basic Open Hearth Steelmaking (1951), p. 651 [The American Institute of Mining and Metallurgical Engineers]