発光分光分析と極値統計を用いた 鋼中酸化物の粒径分布，最大粒径および 組成の分析技術開発

山本 公¹⁾ 谷本 亘¹⁾
佐藤 進²⁾ 吉岡 啓一^{**}

1. 緒 言

鋼中に存在する酸化物の量，組成，粒径は，鉄鋼材料の強加工性や表面品質に大きな影響を与える．そのため鋼中酸化物の低減を目指し，製鋼操業技術において多くの改善がなされている．一方，高纯净度を有する鉄鋼材料を必要とする用途は拡大しており，今後さらに酸化物の低減に対する要求は強まるものと予測される．

これに対して鋼中酸化物の評価法としては，従来より化学溶解抽出分離法⁽¹⁾，光学顕微鏡観察法，電子ビーム溶解分離法およびレーザー回折法などが用いられてきた．しかし，これらの評価方法は試料の溶解や多数の測定面の観察などが必要であり，測定結果が判明するまでに長時間を要するため，製鋼工程の操業管理分析法として用いることはできないという欠点があり，迅速な評価法の開発が望まれていた．

一方，スパーク放電発光分光分析法は迅速に元素分析ができ，操作も簡便であるため製鋼操業管理分析の主力分析装置として広く用いられている⁽²⁾．このスパーク放電発光分光分析法では，Al や Ti などの鋼中酸化物に放電がおこると，これら酸化物形成元素および酸素の非常に強い発光（異常発光）が生じる．著者らはこの異常発光を生じる元素およびその強度を解析した結果，それぞれが存在する酸化物の組成および粒径を反映したものであることを見出し，発光分光分析による迅速な酸化物の粒径分布，最大粒径および組成分析法を開発した．

2. 開 発 技 術

スパーク放電発光分光分析では，試料と電極間でスパーク放電を行い，放電により蒸発した試料原子が，励起，緩和過程で放出する発光スペクトルを測定する．通常の定量分析では2000回程度の連続放電を行い，発光強度を全放電にわたって積算し分析に用いる．

一方，開発技術は多数回の放電における一回ごとの放電について，酸化物への放電と鋼への放電を識別し，酸化物に放電したときの酸化物形成元素の発光強度から，酸化物の粒径分布，組成を求めるものである．したがって，1)高精度な酸化物検出法，2)発光強度から粒径への変換アルゴリズムの確立，3)極値統計法を用いた最大粒径の推定，について検討を行い本技術を開発した．

(1) 酸化物検出法の開発

Al キルド処理された低炭素鋼を用いて検討した結果を以下に示す．図1に酸不溶性 Al (Al_2O_3 酸化物)濃度が異なる試料における各放電ごとの Al/Fe 発光強度比を比較して

図1 酸不溶性 Al 濃度と異常発光．

* 川崎製鉄株式会社

技術研究所分析・物性研究部門：1)主任研究員 2)部門長

** 川鉄鉱業株式会社技術研究所副所長

Development of Analysis Method for Particle Size Distribution, Maximum Diameter and Chemical Composition of Oxides in Steel by Optical Emission Spectroscopy and Extreme Value Statistics; Akira Yamamoto*, Wataru Tanimoto*, Susumu Satou*, Keiichi Yoshioka**(*Kawasaki Steel Corporation, **Kawatetsu Mining Corporation, Ltd.)

2000年10月28日受理

図2 O/Fe強度比の頻度分布。

示す。酸不溶性 Al 濃度の高い試料では Al/Fe の異常発光が多数観察されるのに対して、酸不溶性 Al 濃度が低くより清浄度の高い試料では異常発光はほとんど観察されない。

図2に Al/Fe 強度比が、全放電での Al/Fe 強度比の統計的中央値より大きい放電を抽出し、そのときの O/Fe 強度比の頻度分布を示す。Al/Fe 強度比が大きい放電では O/Fe 強度も大きくなっており、これらの異常発光が酸不溶性 Al すなわち Al_2O_3 酸化物に起因することがわかる。したがって Al/Fe および O/Fe 強度比が所定のしきい値以上となる放電を抽出することにより高い精度で酸化物への放電を抽出できる。ここで抽出のためのしきい値としては、酸溶解性 Al 濃度と強い相関を持つ中央値を用いることによって高い精度での酸化物検出が可能になった。

(2) 粒径分布測定・最大粒径推定技術の開発

1 回の放電における蒸発酸化物数を以下の方法で推定した。レーザー回折法により粒径分布を求めた試料について 20000 回の放電を行い、放電前後の重量差を測定することにより放電 1 回あたりの蒸発量を求めた。この放電 1 回あたりの蒸発量に粒度分布(個数/g)を乗ずることによって、放電 1 回あたりの蒸発酸化物数の期待値を算出した。結果の一例を表1に示す。これより $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下の酸化物は 1 回の放電で複数個蒸発するが、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上の酸化物については 1 回の放電で複数個蒸発する可能性は極めて低く、1 回の異常発光は 1 個の酸化物に相当すると考えられる。

つぎに、Al/Fe 発光強度比と粒径の相関を粒径既知試料を作製して調べた。試料は Al_2O_3 粉を湿式分級により 5 水準の所定粒度範囲に調整した後、電解鉄と混合し、熱間静水圧焼結処理により作製した。結果を図3に示すが、Al/Fe 発光強度比と粒径にはよい相関があることがわかった⁽³⁾。

実試料における粒径分布の算出は Al/Fe、O/Fe 強度比より酸化物に対する放電を抽出した後、各放電の Al/Fe 強度比から検量線法で酸不溶性 Al 濃度を求める。これに 1 回の放電あたりの試料蒸発量を乗じることにより蒸発 Al 量を算出する。この蒸発 Al 量を Al_2O_3 量に換算し、球相当径を算出することにより酸化物粒径を求めることができる。

表1 蒸発介在物個数の推定。

粒径(μm)	0-1	1-2	2-3	3-4	4-5
推定蒸発介在物数(個/放電)	7.1	1.5×10^{-1}	2.3×10^{-2}	7.8×10^{-3}	3.3×10^{-3}

図3 Al_2O_3 粉粒径と Al/Fe の相関。

図4 Al, Mg, Ca の Fe との発光強度比の変化。

スパーク放電発光分光分析の一回の放電でできる試料上の放電痕の大きさは直径数十 μm 、深さ $10\text{ }\mu\text{m}$ 程度であり、本開発技術で直接計測可能な酸化物粒径は $10\text{ }\mu\text{m}$ 程度と考えられる。しかし鉄鋼の用途によっては、これより大きな酸化物粒径の測定が必要になることも多い。これに対して、本開発技術では極値統計法を適用することにより所定試料量中の最大粒径の推定を可能にした。具体的には本法による測定を一試料あたり 10 回(各測定における放電回数は 2000 回)行い、各測定における最大粒径を極値確率紙にプロットすることにより任意の試料量に対する最大粒径を求めることができる。この方法を実材料に適用したところ、後述するようにレーザー回折法で得られる最大粒径と良く一致した。

図5 開発法とレーザー回折法による低炭素鋼中 Al_2O_3 介在物粒径分布の比較.

(3) 酸化物の組成定量分析技術の開発

Ca, Mg, Ti などの酸化物形成元素および酸素が異常発光を示す放電を上述した方法で抽出することにより, Al_2O_3 以外の酸化物についても同様に定量することができ, 複合酸化物を含む酸化物の組成を分析することができる.

図4に各放電ごとの Al/Fe, Ca/Fe および Mg/Fe 発光強度比を示す. これより明らかに複数の酸化物形成元素が同時に高くなる放電が存在し, これらの放電で検出された酸化物は複合酸化物であることがわかる. 抽出された放電の各元素を Al と同様に検量線法で定量することによって粒径とともに酸化物の組成が分析できる.

3. 実用鋼への適用

開発法で得られた低炭素鋼の粒径分布の一例をレーザー回折法と比較して図5に示す. 両者の粒径分布はよく一致し, 開発法の精度が確認された. さらにこの試料を10回測定し極値統計法により最大粒径(1gあたり)を推定した結果を図6に, レーザー回折法との比較を表2に示す. 開発法によって推定された最大粒径はレーザー回折法で得られた最大粒径とよく一致する結果が得られた.

開発法を酸化物の組成分析に適用した結果, 従来法である抽出残渣の化学分析法が数日を要するのに対して, 数分で分析が可能であり大幅な分析時間の短縮ができた.

4. 結 言

スパーク放電発光分光分析法における1回の放電ごとの

表2 介在物最大粒径の比較.

	最大粒径(μm)
発光分光法—極値統計(蒸発量 1 g 相当)	25 μm
レーザー回折(試料溶解量 1 g 相当)	27 μm

図6 極値統計による最大粒径の推定.

酸化物形成元素および酸素の異常発光強度を用いることにより, 鋼中酸化物の粒径分布, 最大粒径推定および組成分析技術を開発した. 開発法は従来の酸化物分析方法に比べて大幅に分析時間を短縮でき, プロセス管理分析としての利用も可能になる. また開発法は, 従来のスパーク放電発光分光分析では感度が悪いため困難であった鋼中酸素の分析にも適用することができる⁽⁴⁾.

5. 特 許

特開平 9-43150 など10件の特許が公開済みである. 外国特許は米国, 欧州(EPC)などに1件出願中である.

文 献

- (1) 日本鉄鋼協会共同研究会鉄鋼分析部会編: 日本鉄鋼業における分析技術, 日本鉄鋼協会, (1982).
- (2) 吉岡啓一, 志村 眞, 山本 公: 川崎製鉄技法, **31**(1999), 97.
- (3) 松村 孝, 山本 公: CAMP-ISIJ, **9**(1996), 784.
- (4) 谷本 亘, 山本 公, 萬田浩史: 川崎製鉄技法, **31**(1999), 102.