

# 発光分光分析による鋼中酸化物の粒径分布分析法の開発

## Development of an Analytical Method for Particle Size Distribution of Oxides in Steel by Optical Emission Spectroscopy

谷本 亘 TANIMOTO Wataru JFE スチール スチール研究所 分析・物性研究部 主任研究員(課長)  
千野 淳 CHINO Atsushi JFE スチール スチール研究所 主任研究員(副部長)

### 要旨

鋼中酸化物に起因する異常放電強度が酸化物の大きさに比例することを利用した、発光分光分析法による鋼中酸化物の粒径分布分析法を開発した。開発法を材料中の酸化物粒径分布測定に適用した結果、従来法と同等の結果が得られた。開発法は数分で形態別に酸化物の粒径分布を求めることができることから迅速な評価法としての活用が期待できる。

### Abstract:

A new analytical method for particle size distribution of oxides in steel by optical emission spectroscopy has been developed. The method is based on the phenomenon that shows the proportional emission intensity ratio of oxide-forming elements and Fe to the size of oxides. The analysis of size distribution of oxides in actual samples by the method shows equivalent result to the conventional method. As this method can be used to analyze the size distribution of oxide-forming elements in a short time, it can be expected as one of prompt evaluation techniques.

## 1. はじめに

鋼中に存在する酸化物の量、組成、粒径は、鉄鋼の強加工性や表面性状などの品質特性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た製鋼操業技術の多くの改善がなされてきている。一方、高い清浄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。

従来、鋼中酸化物の評価法としては、化学溶解抽出分離法<sup>1-3)</sup>、光学顕微鏡観察法、電子ビーム溶解分離法<sup>4)</sup>およびレーザー回折法<sup>5)</sup>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<sup>6)</sup>。このスパーク放電発光分光分析法では、Al や Ti などの鋼中酸化物への放電が発生すると、これら酸化物形成元素および酸素の非常に強い発光(以下、異常発光と記す。)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<sup>7,8)</sup>、酸化物粒径分布、最大粒径分析法を開発した。本報では、開発法の概略と、実材料に適用した結果について述べる。

## 2. 実験

### 2.1 実験装置および分析条件

実験には(株)島津製作所製発光分光分析装置 PDA-5017 を用い、試料の同一面内について 10 点測定した。なお、一部試料については、統計精度の向上を目的として研磨と測定を繰り返し、合計 3 面で 30 点を測定した。また、光学顕微鏡を用いて倍率 500 倍、3 000 視野数を観察して粒径分布、最大粒子サイズを求めて開発法と比較した。

### 2.2 供試材

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉(平均粒径: 5 μm, 10 μm)を湿式分級により 5 水準の所定粒度に調整した後、電解鉄と混合し、熱間静水圧焼結(HIP: hot isostatic pressure)処理することにより粒径が既知の標準試料を作製した。実材料としてはアルミニウムキルド処理された低炭素鋼およびステンレス鋼のボ

ンプ試料を用いた。

### 3. 結果

スパーク放電発光分光分析の測定原理および今回の実験における放電面積、蒸発量を模式的に Fig. 1 に示す。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発生させ、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 2000~5000 回程度の放電を行い、得られる積算発光強度が分析に用いられる。

一方、開発技術は多数回の放電における 1 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。したがって開発にあたっては、(1) 酸化物の高精度検出法、(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った。

#### 3.1 酸化物の検出方法

アルミニウム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。Fig. 2 に酸不溶性 Al (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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、酸不溶解

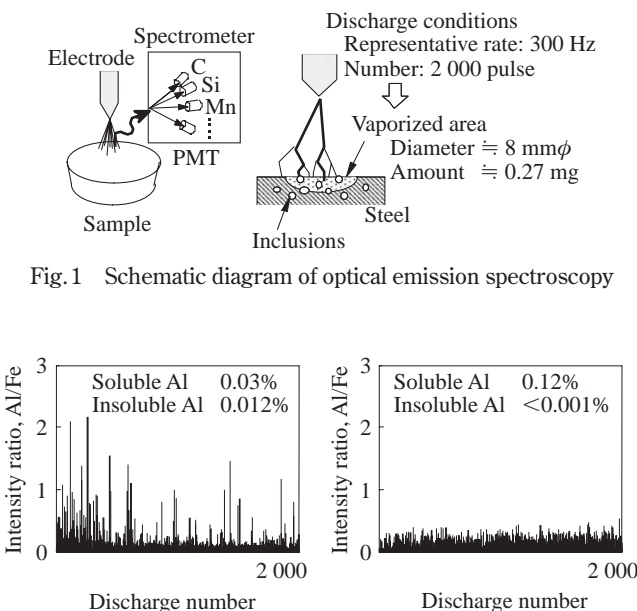


Fig. 2 Influence of insoluble Al content on the appearance of abnormal Al emission

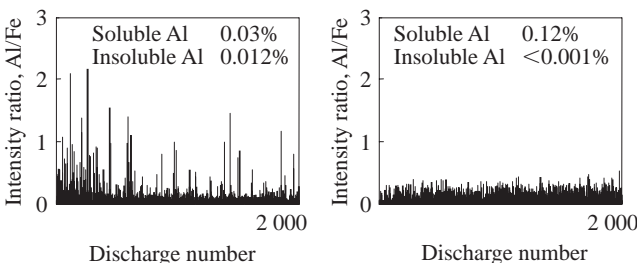


Table 1 Estimation of the relation between the diameter and number of vaporized oxides

Diameter of oxides (μm)	0-1	1-2	2-3	3-4	4-5
Estimated number	7.1	1.5 × 10 <sup>-1</sup>	2.2 × 10 <sup>-2</sup>	7.8 × 10 <sup>-3</sup>	3.3 × 10 <sup>-3</sup>

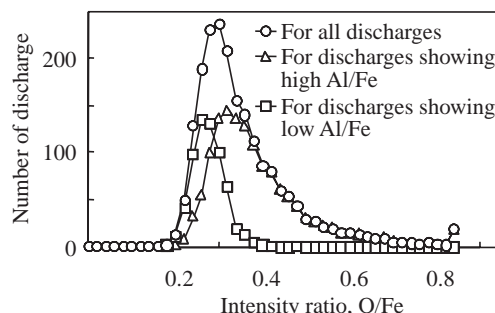


Fig. 3 Frequency distribution of O/Fe intensity ratio after the separation by simultaneous Al/Fe intensity ratio

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。

Al/Fe 強度比と O/Fe 強度比の関係を調べるために、全放電における Al/Fe 強度比を統計的中央値で二分割し、それぞれにおける O/Fe 強度比の頻度分布を調べた。結果を Fig. 3 に示す。これより Al/Fe 強度比が大きい放電での O/Fe 強度比は明らかに高値側に分布しており、異常発光が酸不溶性 Al すなわち Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 酸化物に起因することが分かる。

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選択することにより高い精度で酸化物への放電を選択できる。ここで、選択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たときに最も高い精度での酸化物検出が可能であった。

#### 3.2 粒径分布測定・最大粒径推定方法

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、放電前後の重量測定値から放電 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 Table 1 に示す。これより、1 μm 以下の酸化物は 1 回の放電で複数個蒸発するが、1 μm 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。

次に、Al/Fe 発光強度比と粒径の関係について HIP 試料を用いて調査した。ここで、Al/Fe 強度比の算出は以下の方法で行った。まず、Al/Fe および O/Fe 発光強度比の 2000 回放電の平均値 ( $m$ ) と標準偏差 ( $\sigma$ ) を求め、二つの強度比が同時に  $m + \sigma$  以上となる放電を Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> への放電として選択する。さらに、添加した Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は分級条件にとも

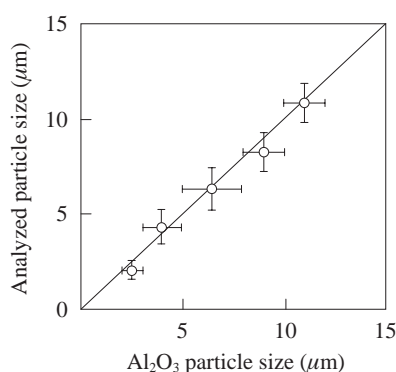


Fig. 4 Relation between Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particle size and Al/Fe



Photo 1 SEM image of crater by one pulsed spark discharge

なう粒径範囲を持つので、選択された放電の Al/Fe 強度比分布の平均値 ( $X$ ) と標準偏差 ( $\sigma$ ) を求め、 $X \pm \sigma$  の範囲内の Al/Fe 強度比をとりだし、その平均値を Al/Fe 強度比とした<sup>9)</sup>。

実測定における粒径分布は、Al/Fe、O/Fe 強度比より酸化物に対する放電を選択した後、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<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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た。Fig. 4 は、HIP 試料での測定結果を示す。開発法によって求められた Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒径は、添加した Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉の粒径と良い相関が得られている<sup>7)</sup>。

スパーク放電発光分光分析の一回の放電で試料表面に形成された放電痕の SEM 像を Photo 1 に示す。放電痕の大きさは直径約 10 μm、深さ 10 μm 程度であり、本開発法で直接計測可能な酸化物の最大粒径は 10 μm 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、本開発法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、一試料あたり多数回（各測定における放電回数は 2000 回）を行い、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<sup>7)</sup>。

### 3.3 酸化物元素別粒径分布分析方法

Ca, Mg, Ti などの酸化物形成元素についても、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 同

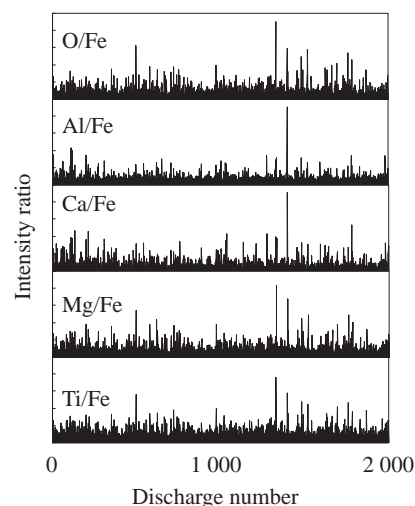


Fig. 5 Correlation of the appearance of abnormal emission between Mg/Fe, Ca/Fe, Al/Fe, Ti/Fe, and O/Fe, intensity ratio

様にこれら元素および酸素が異常発光を示す放電を選択することで定量することができる。Fig. 5 に各放電ごとの Al/Fe, Ca/Fe, Mg/Fe, Ti/Fe, および、O/Fe 発光強度比を示す。これより明らかに Al 以外の元素についても異常発光は明瞭に観察され、異常発光時には同時に O/Fe 強度比も増大していることが観察された。

したがって、これら元素についても Al と同様の処理で異常放電を選択後、検量線法で定量することによって各元素の粒径分布を測定できる。

また、複数の酸化物形成元素が同時に高くなる放電が存在し、これらは、複数元素が複合した酸化物形態になっているものと推定される。同一放電での介在物組成を計算し、複合酸化物として粒径を計算することは可能であるが、今回は、単独系として粒径分布を求めた。

## 4. 実用鋼への適用

### 4.1 高純度鋼の酸化物元素別粒径分布分析方法

軸受鋼に使用される高純度鋼について、Al, Ca, および、Mg 系の酸化物の元素別粒径分布を求めた。Fig. 6 に一例として Al, Ca および Mg 系酸化物の粒径分布を示す。また、この試料を 30 点測定し極値統計法による最大粒径 (1g あたり) を推定した結果を Fig. 7 に示す。両試料ともに粒径の大きなものは Al 系酸化物が最も多く、次いで Ca 系酸化物、Mg 系酸化物であることが分かる。さらに、試料 A および B での差異としては、Al 系酸化物については 5 μm 以上および Ca 系酸化物については、1 μm 以上での粒径分布に違いが生じており、Al および Ca 系酸化物ともに試料 B の方が多い。Mg 系酸化物の粒径分布については、両試料の違いは見られなかった。推定最大粒径については、Mg 系酸化物については変化が見られないが、Al および Ca 系酸化物では試料 B の方がより大きな酸化物粒径となった。

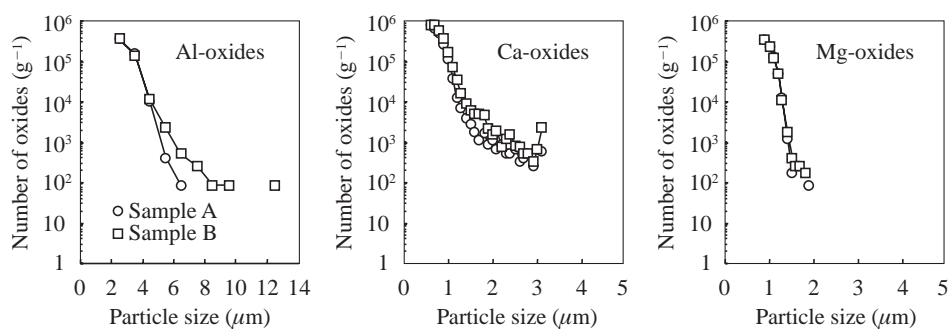


Fig.6 Size distribution obtained by optical emission method

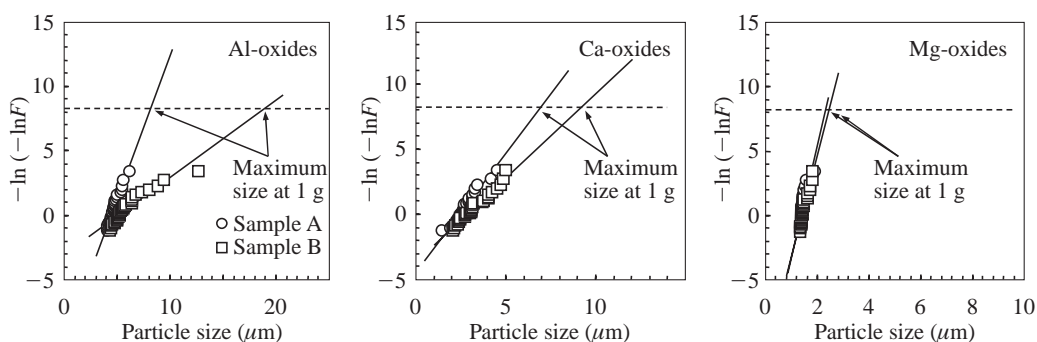


Fig.7 Estimation of maximum oxide diameter by extreme value statistics

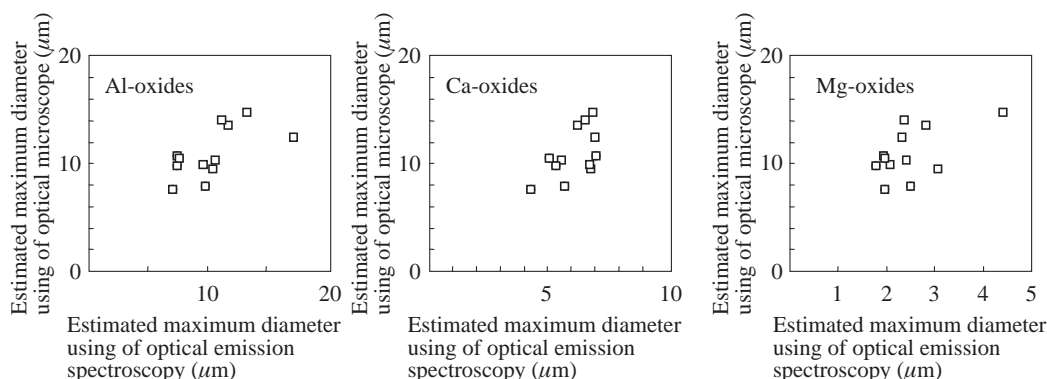


Fig.8 Comparison of estimated maximum diameter

複数試料について得られた開発法と光学顕微鏡観察での推定最大粒径の比較を Fig. 8 に示す。光学顕微鏡では元素ごとの識別ができないので直接の比較はできないため、縦軸を同じにして横軸に Al, Ca および Mg 系酸化物についての推定最大粒径としてプロットしている。試料中で存在比の大きいと考えられる Al 系酸化物について良好な相関関係が得られている。

#### 4.2 低炭アルミニウムキルド鋼中 アルミナ系酸化物の粒径分布測定

一般的な低炭アルミニウムキルド鋼スラブについてアルミナ系酸化物の粒径分布を測定した。

その結果の一例を Fig. 9 に示す。Fig. 9 には、合わせて酸溶解 - 光回折法で求めた粒径分布も合わせて示してある。Fig. 9 から分かるように、本法で求めた粒径分布は酸溶解 -

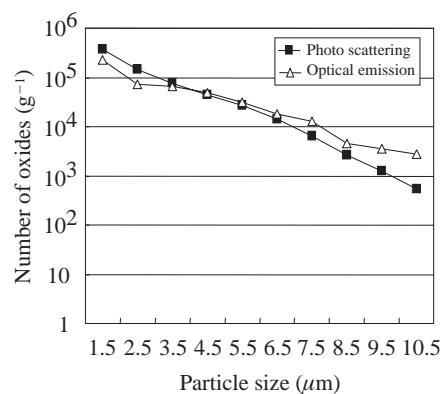


Fig.9 Particle size distribution of  $Al_2O_3$  in low carbon Al-killed steel obtained by photo scattering and optical emission method

光回折法で求めたものと相関があり、本法が迅速な粒径分布測定法として活用できることを示している。



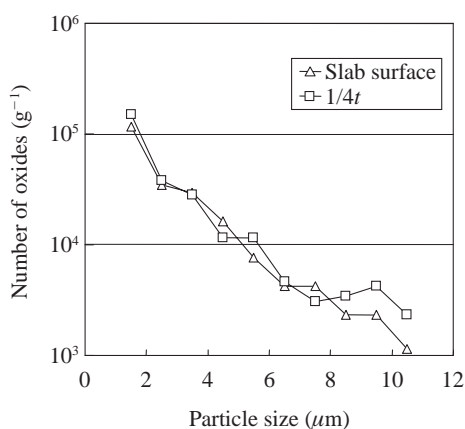


Fig. 10 Evaluation of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> inclusion in slab sample

また、Fig. 10にはミドルスラブ部の表層と1/4厚の介在物粒径分布を本法で比較した結果を示した。表層部に比べ1/4厚の方に介在物が多いという铸造マシンの影響を評価できていることが分かる。

## 5. おわりに

スパーク放電発光分光分析法を用いた鋼中酸化物の粒径分布分析法および最大粒径推定技術を開発した。

1回の放電ごとに酸化物形成元素および酸素の発光強度を観察することによって、地鉄および酸化物に放電されたデータに選別できる。酸化物酸化物に放電された時の発光強度比は酸化物の粒径に比例し、1回の放電での発光強度比から酸化物の粒径を求め、多数回の放電から粒径分布および極値統計処理によって最大粒径を推定する。

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という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<sup>9)</sup>。

### 参考文献

- 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) 日本鉄鋼協会共同研究会鉄鋼分析部会析出物分析小委員会. 鉄と鋼. vol. 79, 1993, p. 628.
- 3) 日本鉄鋼協会共同研究会鉄鋼分析部会析出物分析小委員会. 鉄と鋼. vol. 79, 1993, p. 897.
- 4) 塗嘉夫, 梅沢一誠. 鉄と鋼. vol. 75, 1989, p. 1897.
- 5) 千野淳. ふんせき. 1994-01, p. 50.
- 6) 吉岡啓一, 志村眞, 山本公. 川崎製鉄における分析・材料評価技術の最近の動向. 川崎製鉄技報. vol. 31, no. 2, 1999, p. 97-101.
- 7) 谷本亘, 山本公, 萬田浩史. 発光分光分析法による鋼中酸素の高精度迅速分析技術の開発. 川崎製鉄技報. vol. 31, no. 2, 1999, p. 102-105.
- 8) 谷本亘, 山本公. 材料とプロセス. vol. 14, 2001, p. 813.
- 9) 松村孝, 山本公. 材料とプロセス. vol. 9, 1996, p. 784.



谷本 亘



千野 淳