
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

Development of Analysis Method for Oxygen in Steel by Optical Emission Spectroscopy

谷本 亘(Wataru Tanimoto) 山本 公(Akira Yamamoto) 萬田 浩史(Hiroshi Manda)

要旨：

多元素同時分析可能な発光分光分析法による迅速高精度酸素分析法を開発した。開発した分析法の概念は 1 回の測定において多数回の放電を行って、介在物形成元素と酸素の発光強度から、介在物への放電と地鉄への放電に分離することにより酸素を定量するものである。地鉄への放電での O/Fe 発光強度比からバックグラウンドを算出し、介在物への放電での O/Fe 発光強度比からバックグラウンドを差し引くことで、正味の酸素への発光強度を得ることができる。その結果、分析精度の大幅な向上を実現した。ラボ実験において、普通鋼およびステンレス鋼試料に開発法を適用した結果、分析正確さは、普通鋼で 30 ppm から 3 ppm、ステンレス鋼で 12 ppm から 3 ppm へ向上した。開発法を用いて工程実験を行い、分析時間 2 min、繰り返し精度 σ 2 ppm、融解-赤外線吸収法と比較して分析正確さ σ 4 ppm を得た。

Synopsis：

A new analytical technique in optical emission spectroscopy was developed and lead to the rapid analysis of oxygen content in steel. In optical emission spectroscopy, anomalous emission is observed when discharge occurs to inclusions. Discharge showing anomalous emission of oxygen and inclusion-forming elements such as Al, Ti and so on was selected as the discharge to the inclusions. Discharge showing normal emission was selected as the discharge to the matrix and its O/Fe intensity ratios were considered to be the background. The net oxygen emission intensity was then determined as the difference in the oxygen emission intensities between anomalous and normal emission. The significant reduction of background intensity of O/Fe was achieved with this method, leading to a great improvement of analytical accuracy in oxygen content in steel. The repeatability and analytical accuracy were 2 ppm and 4 ppm, respectively.

(c)JFE Steel Corporation, 2003

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
31 (1999) 2, 102-105

Development of Analysis Method for Oxygen in Steel by Optical Emission Spectroscopy



谷本 亘

Wataru Tanimoto

技術研究所 分析・物
性研究部門 主任研究
員 (主席掛長)

山本 公

Akira Yamamoto

技術研究所 分析・物
性研究部門 主任研究
員 (課長)

萬田 浩史

Hiroshi Manda

川鉄テクノサーチ(株)
分析・評価センター

要旨

多元素同時分析可能な発光分光分析法による迅速高精度酸素分析法を開発した。開発した分析法の概念は1回の測定において多数回の放電を行って、介在物形成元素と酸素の発光強度から、介在物への放電と地鉄への放電に分離することにより酸素を定量するものである。地鉄への放電での O/Fe 発光強度比からバックグラウンドを算出し、介在物への放電での O/Fe 発光強度比からバックグラウンドを差し引くことで、正味の酸素への発光強度を得ることができる。その結果、分析精度の大幅な向上を実現した。ラボ実験において、普通鋼およびステンレス鋼試料に開発法を適用した結果、分析正確さは、普通鋼で 30 ppm から 3 ppm、ステンレス鋼で 12 ppm から 3 ppm へ向上した。開発法を用いて工程実験を行い、分析時間 2 min、繰り返し精度 (σ) 2 ppm、融解-赤外線吸収法と比較して分析正確さ (σ) 4 ppm を得た。

Synopsis:

A new analytical technique in optical emission spectroscopy was developed and lead to the rapid analysis of oxygen content in steel. In optical emission spectroscopy, anomalous emission is observed when discharge occurs to inclusions. Discharge showing anomalous emission of oxygen and inclusion-forming elements such as Al, Ti and so on was selected as the discharge to the inclusions. Discharge showing normal emission was selected as the discharge to the matrix and its O/Fe intensity ratios were considered to be the background. The net oxygen emission intensity was then determined as the difference in the oxygen emission intensities between anomalous and normal emission. The significant reduction of background intensity of O/Fe was achieved with this method, leading to a great improvement of analytical accuracy in oxygen content in steel. The repeatability and analytical accuracy were 2 ppm and 4 ppm, respectively.

1 はじめに

鋼中の介在物は鉄鋼の加工性、溶接性、耐疲労性や表面性状などの品質特性に大きな影響を与える。鉄鋼の高清浄度を必要とする用途は拡大しており、そのための介在物の低減に対する要求は大きい。

鋼中の介在物の分析方法としては、化学溶解分離抽出法、光学顕微鏡観察法、電子ビーム溶解分離法などがある。これらはいずれも分析に数日を要するため操業管理に用いることはできない。そこで、現状の操業管理においては、融解-赤外線吸収法によって得られる O 分析値を介在物量の指標として用いている。この方法においても、O 分析用に所定量の試料を切り出さねばならないこと、試料の表面酸化物除去のための電解研磨処理が必要であることなどのため、分

析には 3~4 min の時間を要しており、より迅速な O 分析法の開発が求められていた。

これを解決する方法としては、鉄鋼の操業管理分析に広く用いられている発光分光分析法で O を分析できる方法を開発することである。発光分光分析法は、操業管理に必要なほとんどの元素を同時にかつ迅速に分析することができるが、O 濃度分析に関しては従来の分析法では十分な分析精度が得られなかった。鋼中の O 濃度を発光分光分析法で分析できれば、工程分析に必要な全成分を発光分光分析法だけで分析することができ、分析時間の短縮はもとより、それにとりまう精錬時間の短縮による製造コスト低減および操業改善とその効果は大きい。

そこで、鋼中の O 濃度の発光分光分析法による迅速高精度分析法を検討した。当社においては、従来発光分光分析法では困難であった鋼中微量 C, N の分析^{1,2)}、ステンレス鋼中 Ni, Cr の分析技術³⁾を確立し、また、介在物分析に関しても PDA³⁾ (pulse height distribution analysis) を用いることにより、介在物の粒径分布分析法を開

* 平成 11 年 5 月 31 日原稿受付

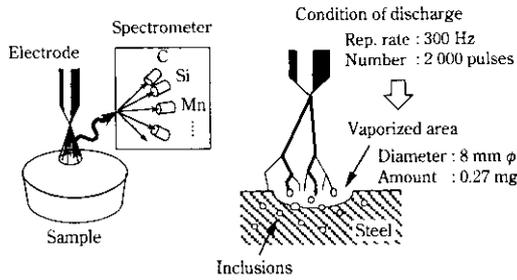


Fig. 1 Principle of optical emission spectroscopy

Table 1 Specifications

Manufacturer		Shimadzu Corp.
Model		PDA5017
Spectrometer	Focusing length	500 nm
	Grating	2 700 mm ⁻¹

発光している。これらの開発技術を適用することにより、鋼中の O 濃度を発光分光分析法により迅速に高精度で分析できる方法を確立した。本報告では、発光分光分析法による O 濃度分析法の概要と得られた分析精度について報告する。

2 実験

2.1 実験装置と測定条件

発光分光分析法の測定原理を模式的に Fig. 1 に示す。発光分光分析法では、試料を発光スタンドに設置後、放電ガスとして Ar ガスを放電セル内に流通させながら、試料-電極間で、1 回の測定について通常 2 000~5 000 回の放電を行う。放電によって蒸発した試料に含まれていた元素は放電プラズマ中で励起され発光する。この光をスペクトルに分光した後、各元素のスペクトル強度より元素濃度の分析を行なう。通常は、多数回の放電で得られたスペクトル強度を積算し、検量線法によって各元素の定量分析が行われる。

実験には(株)島津製作所製発光分光分析装置 PDA-5017を用いた。装置の仕様を Table 1 に示す。発光スタンドの角度はスペクトルのバックグラウンドに影響する。そこで、発光スタンドは従来の傾斜型に代えて、C, N, 微量分析^{1,2)} 検討時に開発した水平型発光スタンドを用いた。水平型発光スタンドは放電方向、すなわち放電電極の方向と、分光器への光の取り出し方向が直交しており、発光スタンドと試料の間に適切な厚さを持つスペーサーを挿入させることにより、試料直上で発生するバックグラウンド光を除去できる。これにより、真空紫外領域にあるガス成分のスペクトルのバックグラウンド強度を低減できる³⁾。

また、分析時に発光スタンド内に混入した酸素は O 発光強度のバックグラウンドとなり、O 分析値のばらつきに影響する要因となる。混入する酸素としては、放電ガスである Ar ガスに含まれる微量の水分、発光スタンド壁面や試料の分析面に吸着した水分および大気成分の巻き込みなどが考えられる。放電ガスは吸着剤カラムを通すことで水分を除去した。また測定待機時のガス流量を大きくすることにより、上述の経路からの水分や大気の影響は軽減された。

測定条件を Table 2 に示す。すべての元素について測定は PDA 測定³⁾ を行い、1 放電ごとの各元素の発光強度を測定した。PDA 測

Table 2 Analytical conditions

Repetition rate (Hz)	300	
Preparation discharge number	1 500	
Measuring discharge number	2 000	
Times	5	
Wavelength (nm)	Al	396.1
	Fe	287.2
	O	130.2
	Mn	290.0
	Si	212.4
	Ca	393.4
	Mg	280.2

Table 3 Chemical compositions of samples

Samples	O (ppm)	Si (%)	Mn (%)	Al (%)
Ordinary steel*	66	0.010	0.20	0.032
	128	0.010	0.23	0.029
	25	0.091	1.26	0.036
	33	0.093	1.23	0.027
Stainless steel	33	0.308	0.62	0.004
	44	0.112	0.44	0.001
	30	0.276	0.65	0.010
	33	0.309	0.60	0.008
	24	0.292	0.56	0.010
	43	0.232	0.58	0.002

*Standard sample made by Analytical Reference Materials International

定は、1 回の放電における各元素の発光強度を測定・解析できる手法であり、介在物粒径分布分析法において使用されている⁴⁾。1 回の測定は 1 500 回の予備放電を行った後、2 000 回の本放電を行った。測定した各元素の発光強度はフロッピーディスクに記録し、計算用パソコンによりデータ処理した。

2.2 供試料

実験には、普通鋼およびフェライト系ステンレス鋼を用いた。普通鋼には Analytical Reference Materials International 社製標準試料を、フェライト系ステンレス鋼には精錬工程よりサンプリングした実工程試料を用いた。供試料の組成を Table 3 に示す。

3 実験結果と考察

3.1 介在物と発光強度の関係

発光分光分析法では、一般に介在物に対して放電が起こると、Al, Ti などの介在物形成元素の発光強度が異常に高くなる、いわゆる異常発光が生じることが知られている。Fig. 2 に insol. Al 濃度の異なる二つの試料で、放電ごとの Al/Fe 発光強度比を測定した結果を示す。Fig. 2 において、insol. Al 濃度が 0.012% と高い試料 (b) では、異常発光が多数観察された。一方、sol. Al 濃度が 0.12% と高くても、insol. Al 濃度が 0.001% 以下である試料 (a) では、Al/Fe 発光強度比の平均値は高くなるが、異常発光現象はほとんど観察されない。これより異常発光は insol. Al、つまりアルミナ介在物に起因していることが確認できた。このとき、介在物量が多くなると異常発光回数は多くなるものと考えられる。また介在物が存在しないとき

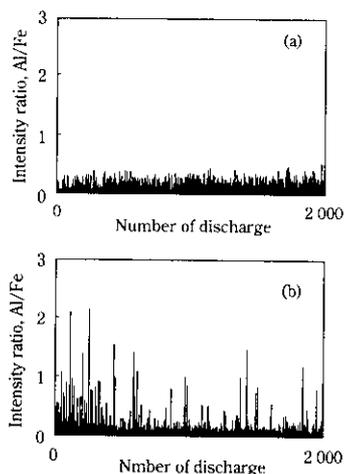


Fig. 2 Results of pulse distribution analysis (a) sol. Al: 0.12%, insol. Al: <0.001% and (b) sol. Al: 0.03%, insol. Al: 0.012%

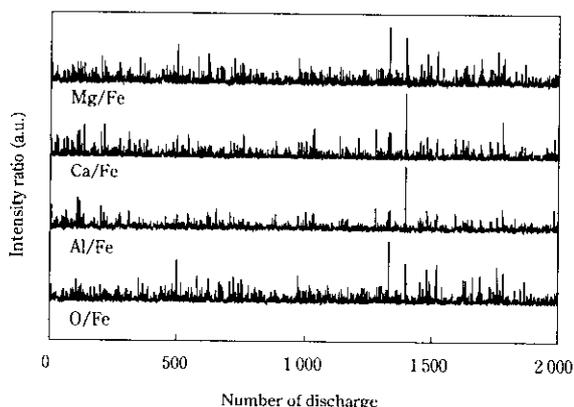


Fig. 3 Results of pulse distribution analysis

は異常発光は観察されないことから、異常発光を示さない放電は地鉄への放電と考えることができる。

Fig. 2 は Al 介在物に対する結果であるが、同じ現象が他の介在物形成元素である、Si, Mn, Mg および Ca などについても測定された。

Fig. 3 には Al/Fe, Ca/Fe, Mg/Fe および O/Fe の発光強度比の放電ごとの変化を示す。O/Fe 発光強度比が高値を示すときには、Al/Fe, Ca/Fe, Mg/Fe 発光強度比のいずれかにおいて異常発光が観察されており、Al, Ca および Mg のいずれかの酸化物系介在物に対して放電が生じたことを示しているものと考えられる。

上述した測定結果より、PDA 測定によって 1 放電ごとの介在物形成元素および O の発光強度を利用すれば、1 回の測定で得られる多数回のデータを介在物への放電と地鉄への放電に分離できることがわかった。

3.2 異常放電の抽出による酸素分析法の検討

PDA を用いることによって介在物への放電と地鉄への放電に分離できることから、介在物形成元素の発光強度比および O/Fe 発光強度比に、それぞれ所定のしきい値を設けることにより異常発光を識別した。さらに、介在物形成元素である Al, Ca および Mg のうちの少なくとも一つの元素と O で同時に異常発光が観察される放電を介在物への放電として抽出した。

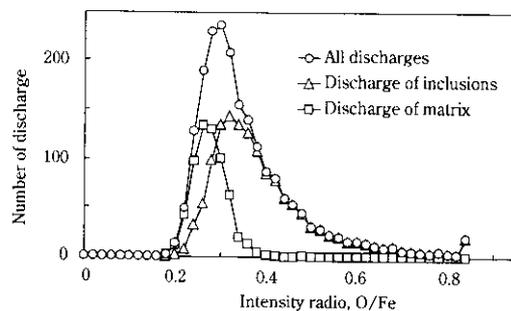


Fig. 4 Frequency distribution curves of O/Fe

一方、すべての介在物形成元素で異常発光が観察されない放電は地鉄への放電として抽出した。鋼中の O がすべて介在物を形成しているとする、地鉄に放電されたときに得られる O の発光強度は測定系のバックグラウンドと考えられる。

各元素の異常発光を識別するしきい値としては、各元素の発光強度比の頻度分布における中央値、最頻値あるいは平均値などの統計量を用いることができる。したがって、このしきい値は測定ごとに变化するものであり、測定系のバックグラウンド強度変動をも補正でき、特に O のようにバックグラウンド強度が測定ごとに变化するときには有効である。

上述した方法によって、1 回の測定で得られた 2000 個の O/Fe 発光強度比を介在物起因によるものとバックグラウンドによるものとに分離した結果を Fig. 4 に示す。用いた試料は普通鋼で、分離に使用した介在物形成元素は、Al, Si, Mn, Mg および Ca である。Fig. 4 には分離する前のすべての O/Fe 発光強度比の頻度分布と、分離した後の介在物およびバックグラウンドに起因する O/Fe 発光強度比の頻度分布を比較して示した。介在物に起因する O/Fe 発光強度比は O/Fe 発光強度比の高い方に分布し、バックグラウンドの O/Fe 発光強度比はより小さい方に分布している。介在物形成元素および O/Fe 発光強度比によって、介在物起因およびバックグラウンドの O/Fe 強度比を分離できることがわかる。

上述の知見を総合すると、介在物への放電における O/Fe 発光強度比から、地鉄への放電における O/Fe 発光強度比の平均値（バックグラウンド）を差し引くことによって、バックグラウンドの影響を除去した正味の O/Fe 発光強度比を得ることが可能であることが明らかとなった。このことは分析精度の向上につながる有用な方法であると考えられる。

3.3 検量線

普通鋼およびフェライト系ステンレス鋼試料を用いて、上述の開発法による O 濃度の検量線を作成した。Fig. 5 は、2000 回放電における O/Fe 発光強度の全データの平均値を用いたときの検量線と、開発法による検量線を比較して示す。

開発法を用いることによって検量線のバックグラウンドは大幅に低下した。これにより融解-赤外線吸収法とで比較した分析正確さ (od) は普通鋼では 30 ppm から 3 ppm、ステンレス鋼では 12 ppm から 3 ppm に向上した。

3.4 工程実験

開発法はラボ実験において良好な定量性が得られた。そこで、工程実験を行うことにより、連続長時間の分析における分析精度を調査した。工程実験は、O 濃度が 9~24 ppm の濃度既知の溶製試料および工程材の 9 試料を用い、6 日間にわたって製鋼工程分析を担

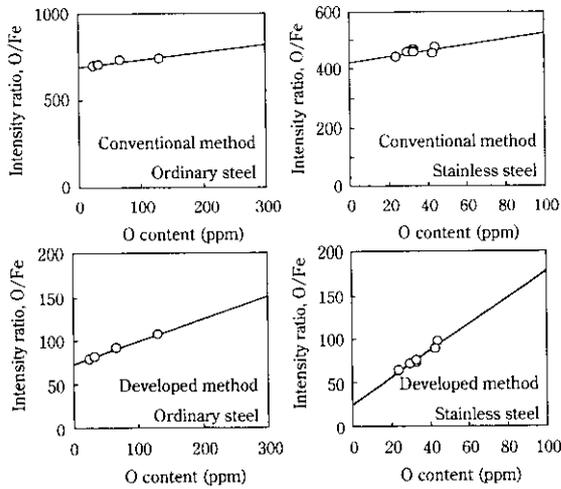


Fig. 5 Calibration curves for oxygen

当する各班 (~3 回/日) によって繰り返し測定を行った。

ラボ実験では、各放電における各元素の強度データをフロッピーディスク経由によって、計算用パソコンでデータ処理した。この方式では、工程実験での時間ロスが大きいため、新たに発光分光分析装置から計算用パソコンへの自動データ転送ソフトウェアおよび O 濃度分析ソフトウェアを作成した。またパソコン側も発光分光分析装置からデータが転送されてくれば自動で計算できるようにした。

3.4.1 酸素濃度計算アルゴリズム

作成した O 濃度分析の計算フローを Fig. 6 に示す。まず、2000 回の放電で得られたデータをすべて記録した後、介在物起因と地鉄起因に分離する。具体的には、すべての介在物形成元素の発光強度をしきい値と比較する。小となったデータを地鉄に放電されたデータとし、そのときの O 強度の平均値を求め、バックグラウンド (B.G.) とする。いずれかの介在物形成元素の発光強度がしきい値より大となったデータを介在物に放電されたデータとし、O 強度が先ほど求めた B.G. より大となるデータから B.G. を差し引いた強度を積算して O 濃度を算出する。

3.4.2 工程実験結果

6 日間の工程実験における各試料の繰り返し精度 (σ) は 1~3 ppm の範囲であり、平均繰り返し精度として 2 ppm を得た。また、各試料の融解-赤外線吸収法と比較した分析正確さ (σ_d) は 3~5 ppm であり、平均分析正確さとして 4 ppm を得た。また、分析時間は分析値を得るまでに 2 min であった。

得られた分析精度はラボ実験とほぼ同等であり、O 濃度の試料面内でのばらつきを考慮すれば十分な分析精度が得られたと考えられ、現在、開発法の工程化を検討中である。

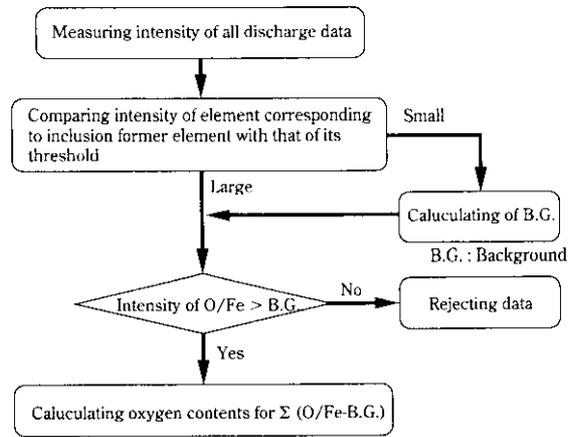


Fig. 6 Flow-diagram for calculation of measuring oxygen content

4 おわりに

発光分光分析法による鋼中 O 濃度分析法を開発した。開発法は、1 回の測定で得られた 2000 個のデータを介在物起因および地鉄起因に分離する。その後、介在物起因のデータでの O 強度から地鉄起因データでの O 強度を差し引くことによってバックグラウンドの影響を除去した正味の O 強度から O 濃度を定量することにより、分析精度を向上させることができた。

開発法の概要を以下に示す。

- (1) 1 回の測定で得られた 2000 データについて介在物形成元素の発光強度をしきい値と比較し、大となったデータを介在物起因、小となったデータを地鉄起因として介在物起因と地鉄起因に分離する。
- (2) 地鉄起因データの O/Fe 発光強度比の平均値を求め、バックグラウンドとする。
- (3) 介在物起因データの O/Fe 発光強度比がバックグラウンドより大となるデータからバックグラウンドを差し引いた強度を積算して定量する。

以上の方法を普通鋼およびフェライト系ステンレス鋼試料に適用したところ、検量線のバックグラウンドが減少した。その結果、融解-赤外線吸収法と比較した分析正確さ (σ_d) は、普通鋼では 30 ppm から 3 ppm、ステンレス鋼では 12 ppm から 3 ppm へと向上した。

データ処理をプログラム化した後パソコンへ搭載し、千葉製鉄所の発光分光分析装置へ接続して工程実験を実施した。その結果、分析時間 2 min、繰り返し精度 2 ppm、分析正確さ 4 ppm を得た。

参考文献

- 1) T. Sugihara, Y. Funahashi, I. Fukui, and T. Miyama: Proc. of the 4th Int. Conf. on Progress in Analytical chemistry in the Steel and Metals Industry, (1996), 229
- 2) 杉原孝志, 山本 公, 吉岡啓一, 福井 勲, 深山隆男: あたりあ, 36(1997), 373
- 3) 小野準一, 佐伯正夫: ぶんせき, (1985), 106
- 4) 松村 孝, 山本 公: 材料とプロセス, 11(1996), 784
- 5) 松村 孝, 杉原孝志, 船橋佳子, 深山隆男, 及川誠一, 佐々木誠彦: 材料とプロセス, 8(1995), 581