

蛍光 X 線分析法による精錬スラグのオンサイト迅速分析技術

On-site Rapid Analysis of Steelmaking Slag Using Fluorescent X-ray Analysis

横石 規子 MAKIISHI Noriko 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)
佐藤 重臣 SATO Shigeomi JFE テクノリサーチ 分析・評価事業部 福山事業所営業・技術グループ 主査(副部長)
永嶋 仁 NAGASHIMA Hitoshi JFE テクノリサーチ 分析・評価事業部 福山事業所分析グループ 主査(課長)

要旨

蛍光 X 線分析法を用いた精錬スラグのオンサイト迅速分析法を開発して実用化した。金属製の角柱状サンプラーを熔融スラグへ挿入することにより、サンプラー表面で固化したスラグを採取することができる。急冷固化したスラグ試料はサンプラー接触面を直接蛍光 X 線分析する。スラグ主成分については、採取したスラグ試料を簡易型エネルギー分散型蛍光 X 線分析装置で分析することにより、約 5 min で分析結果を出力することができるようになった。さらに、より短時間に微量元素まで分析するため、波長分散型の装置を改造してオンサイト分析装置を開発し、2 min 以内で 1% 以下の元素の分析を可能とした。これらの開発により、従来分析室へ送付して 40 min 以上を要していたスラグ分析が、機側において数分で可能となった。開発法は西日本製鉄所(福山)および東日本製鉄所(千葉)において実用化した。このスラグ組成オンサイト迅速分析技術は厳しい品質要求に対応するための分析法として活用できるものである。

Abstract:

The on-site analytical method of steelmaking slag was developed using fluorescent X-ray analysis. By dipping metallic rectangular solid into molten slag layer slag solidifies on the sampler. Rapidly cooled flat surface can be analyzed directly using fluorescent X-ray analysis. By using an energy-dispersive X-ray spectrometer, major components in the slag could be analyzed within 5 min. Furthermore, an on-site slag analyzer was developed to realize a more rapid and sensitive analysis by improving a wavelength-dispersive X-ray spectrometer. The minor components with less than 1% concentration could be analyzed within 2 min by this on-site analyzer. Using these methods, slag analysis was shortened to a few minutes compare to the former analysis required over 40 min. The developed methods were introduced to West Japan Works (Fukuyama) and East Japan Works (Chiba). These on-site rapid analytical methods of slag composition can be used for the production of high quality steels.

1. 緒言

近年、溶鋼の清浄化、介在物の形態制御などの厳しい品質要求に対応するため、スラグ組成を正確にコントロールすることが不可欠となっている。そのため、精錬工程においてスラグ組成を迅速に把握することが重要となってきた。

従来スラグ分析には、試料をホウ酸ナトリウムとともに熔融してガラス化し蛍光 X 線分析するガラスビード法や、試料を粉砕後プレス成型して蛍光 X 線分析するブリケット法がある¹⁾。しかし、これらの試料調製は、試料を分析室へ送付して行うために 30 min 以上を要し、操業への迅速なフィードバックは困難であった。そこで、スラグをオンサイトで迅速に分析する手段として、熔融スラグを角柱状のサンプラーでサンプリングし、機側で直ちに蛍光 X 線分析

する手法を開発して実用化した。ここでは、西日本製鉄所(福山)、東日本製鉄所(千葉)のそれぞれで開発した 2 つの方式^{2~5)}について紹介する。

2. エネルギー分散型蛍光 X 線分析装置を用いた迅速分析法開発

2.1 開発の考え方

鉄鋼生産現場で汎用的に使用される蛍光 X 線分析装置は分光結晶を用いる波長分散型(wavelength dispersive X-ray spectrometer, 以下 WDX)のタイプが多い。この装置は感度・分析精度の点で優れているが、試料表面形状の影響が大きい。分析面は平滑にする必要があった。これに対しエネルギー分散型(energy dispersive X-ray spectrometer, 以下 EDX)の装置では形状の影響が少ないため⁶⁾、分

析面に凹凸があっても分析値は左右されにくい。この利点を生かして試料調製を簡便化することで、分析時間を短縮することを考えた。ここで問題になるのが試料の均一性である。従来ブリケット法など時間を要する方法を使用するのは、スラグがさまざまな組成の酸化物が分離析出した不均一な構造を有し、それが蛍光 X 線分析の精度に影響⁷⁾するからである。したがって、サンプリング時に均一なスラグ片を採取できれば、そのスラグ片を直接分析することで大幅な試料調整時間の短縮が可能となる。これを実現するために角柱状の金属製ブロックを熔融スラグ層に浸漬し、そのブロック表面で冷却固化したスラグを EDX で分析する方法を検討した。ここでは主として蛍光 X 分析に適した均一性・代表性を持つサンプルを採取するためのサンプラーの検討について述べる。

2.2 スラグサンプリングおよび分析装置

スラグサンプリングの模式図を Fig. 1 に示す。スラグ片は金属製角柱状サンプラーを熔融スラグ層に浸漬後直ちに引き上げ、角柱周囲に付着固化したスラグ薄片から採取する。このときサンプラーとの接触によって急冷された面を分析に供した。

エネルギー分散型蛍光 X 線分析装置はセイコー電子工業(株)製卓上型蛍光 X 線分析装置 SEA2010 を用いた。装置構成を Fig. 2 に示す。X 線管電圧 15 kV、管電流 29 μ A、対陰極物質 Rh、測定時間 200 s、X 線照射径 10 mm ϕ 、測定雰囲気真空中で測定を行った。定量計算にはファンダメンタ

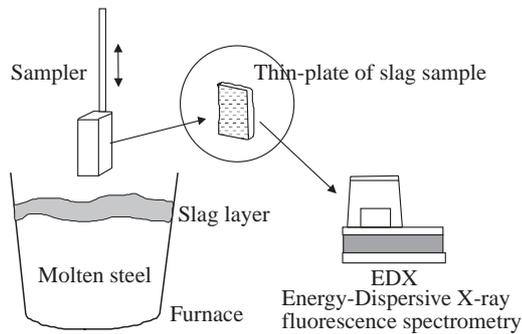


Fig. 1 Sampling and analysis method of slag using EDX

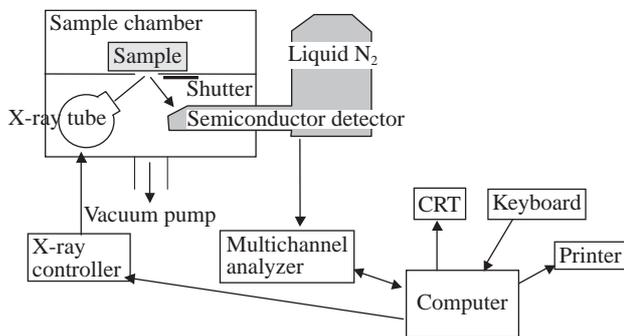


Fig. 2 EDX analysis system

ルパラメーター法⁸⁾を用い、校正は実試料を化学分析した値により 1 点で行った。

2.3 スラグサンプラーの検討

2.3.1 サンプラー材質の検討

サンプラーに付着したスラグ試料は、サンプラーの脱熱作用によって冷却凝固される。したがって、組成が均一で代表性を持つ分析試料を得るためにはサンプラーの材質特性(熱伝導性、融点、耐酸化性など)が重要となる。そこで、サンプラー材質が試料の均一性と組成の代表性に与える影響について検討した。高融点で高温耐食性を有する金属材料の中で汎用性を考慮して、炭素鋼(SS材)、ステンレス鋼(SUS304)、純ニッケルの3種を検討した。Table 1 にそれらの金属材料物性を示す^{9,10)}。

同一サンプリングで得たスラグ片($n=5$)を分析し、固化したスラグ分析面の均一性を評価した結果を Fig. 3 に示す。相対標準偏差(CV%)で比較すると、炭素鋼製サンプラーが最も小さく、均一性に優れていた。次いでステンレス鋼製であり、均一性において最も劣っていたのはニッケル製であった。また、固化したスラグ片を本法により分析した結果と、そのスラグ片を粉碎後ガラスビード法(従来法)で分析した結果を比較し、組成の代表性を評価した。結果を Table 2 に示す。代表的成分である SiO₂、CaO、Al₂O₃ のいずれについても炭素鋼製の場合が最もガラスビード法との差が小さく、良好な組成の代表性を示した。炭素鋼製がステンレス鋼製よりも優れていたのは、Table 1 に示すように炭素鋼がステンレス鋼よりも熱伝導性が高いため、付着した熔融スラグからの脱熱効果が高く、より急速な冷却が可能となったことが考えられる。しかし、ニッケルの場合は鋼よりさらに熱伝導性は高いにもかかわらず均一性は悪い結果となった。この原因としては見かけの熱伝導性の低下が考えられた。角柱部ほぼ全体がスラグ層に浸漬され、1~2sして引き上げられる状況では高熱伝導性のニッケルでは急速に温度が上昇して熱の逃げ場を失う。そのためスラグ接触面が高温となって冷却効率が下がったと推定した³⁾。

次に、サンプラー成分による分析面の汚染について調査した。サンプラーの金属ブロック部は高温のスラグ層に接するため、サンプラーの成分(主に Fe)が試料表面に溶出してくる危険性がある。一方、スラグ中の鉄は重要成分で

Table 1 Physical properties of sampler materials

| Sampler material | Melting point (°C) | Thermal conductivity (cal/s·cm·°C) | | Specific heat (cal/g·°C) to 100°C |
|------------------|--------------------|------------------------------------|-------|-----------------------------------|
| | | 100°C | 500°C | |
| Carbon steel | 1 480 | 0.12 | 0.09 | 0.12 |
| Stainless steel | 1 399-1 454 | 0.04 | 0.05 | 0.12 |
| Nickel | 1 453 | 0.20 | 0.15 | 0.11 |

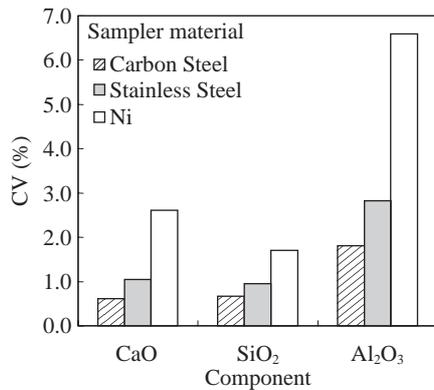


Fig. 3 Comparison of coefficient of variance between slag pieces, obtained by analyzing slag sampled by each sampler

Table 2 Accuracy (σ_d) of the slag analysis obtained by using each sampler material (mass%)

| Sampler materials | Component | | |
|-------------------|-----------|------------------|--------------------------------|
| | CaO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ |
| Carbon steel | 0.71 | 0.40 | 0.39 |
| Stainless steel | 1.60 | 0.66 | 0.47 |
| Nickel | 2.53 | 2.42 | 0.98 |

あることから、各サンプラーにより採取されたスラグ片の Fe のバックグラウンド相当濃度 (background equivalent concentration, 以下 BEC) を算出してサンプラーによる分析面の汚染度を評価した。その結果、鋼製サンプラーにより採取したスラグ片では Fe の BEC は 0.26% であり、ステンレス鋼製の場合の 0.10%、ニッケル製の場合の 0.01% に比較して高値ではあったが、校正に実試料を用いることで分析結果への影響は十分解消できるレベルであることを確認した。

2.3.2 サンプラー体積の検討

均一性・代表性の良好なスラグサンプルを得るには、サンプラーの脱熱作用に影響するサンプラーの体積も重要と考えられる。そこで、サンプラー体積が試料組成の代表性に与える影響について検討した。指標としてサンプラー角柱部分の表面積 (S) と体積 (V) の比を用い、V/S の異なるサンプラー (材質は炭素鋼製) を用いて検討した。

ガラスビード法による結果と比較して SiO₂, CaO, Al₂O₃ の組成の代表性を評価した結果を Table 3 に示す。V/S を 1.1, 0.8, 0.6 とした中では 1.1 の場合が最も組成の代表性が優れた結果を示した。V/S が大きいほど付着した熔融スラグの総熱量に対して吸収媒体が大きく、より急速に冷却されることにより均一性が向上したと考えられる。したがって、スラグ分析用サンプラーの V/S は大きい方が優れると判断できる。また、今回の検討からは少なくとも V/S ≧ 1 は必要と考えられた。

Table 3 Accuracy (σ_d) of the slag analysis obtained by using each size of sampler (mass%)

| Sampler | V/S (cm) | Component | | |
|---------|----------|-----------|------------------|--------------------------------|
| | | CaO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ |
| 1 | 1.1 | 0.71 | 0.40 | 0.39 |
| 2 | 0.8 | 2.12 | 0.79 | 1.50 |
| 3 | 0.6 | 1.32 | 1.07 | 1.65 |

Table 4 Accuracy of the slag analysis method using EDX (mass%)

| | Component | | | | |
|------------|--------------------------------|------|------------------|--------------------------------|------|
| | Fe ₂ O ₃ | CaO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | MnO |
| d_{ave} | 0.17 | 0.24 | -0.06 | 0.15 | 0.03 |
| σ_d | 0.20 | 0.81 | 0.45 | 0.64 | 0.25 |

2.4 RH スラグ分析への適用

本法を実際の二次精錬プロセスにおける製鋼スラグ分析に適用した。Table 4 にガラスビード法を基準にした差 (d) および正確さ (σ_d) を示す。いずれの元素についても操業管理分析に適用可能な正確さであると考えられる。また本法のサンプリングから分析終了までの所要時間は 5 min であった。従来法 (ガラスビード法) では 40~45 min 要しており、大幅な時間短縮が可能となった。

3. 波長分散型蛍光 X 線分析装置を用いた迅速分析法開発

3.1 開発の考え方

前述したようにエネルギー分散型の装置 (EDX) は試料表面形状の影響が少ないという利点がある。しかし、波長分散型 (WDX) の装置と比較すると微量元素の感度が不十分であること、強度が弱い場合積算時間が長いこと、液体窒素が必要であることという不利な点もある。そこで、より高感度で短時間分析が可能な方法に対する要求に答えるため、WDX の長所を生かした手法の開発を検討した。ここでは東日本製鉄所 (千葉) のステンレス用二次精錬炉 VOD (vacuum oxygen decarburization) のスラグ分析のために開発した方法を述べる。本開発においては、VOD におけるサンプリング方法を検討するとともに、オンサイトスラグ分析用の小型波長分散型蛍光 X 線分析装置を理学電機工業 (株) と共同開発した。

3.2 VOD におけるスラグサンプリング方法

サンプラーの模式図を Fig. 4 に示す。自動サンプリング機構を用いる VOD のサンプリングでは、溶鋼表面位置に若干の変動があっても確実に採取できるようにする必要が

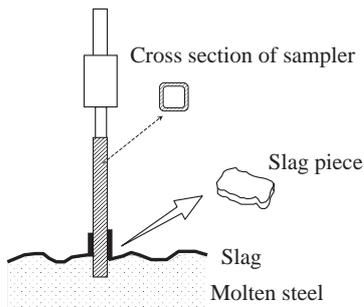


Fig. 4 Slag sampler and sampling method in VOD

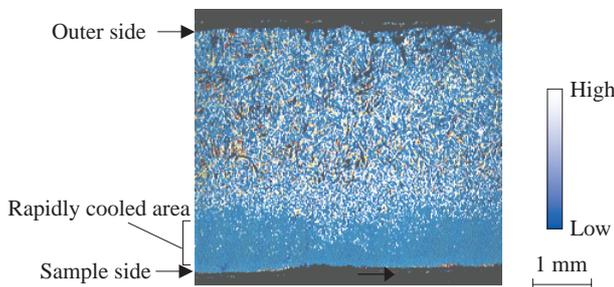


Fig. 5 Elemental mapping results (Al) of slag cross section

ある。そこで、スラグ付着部として約 50 mm 幅で長さ 500 mm 以上の鋼製角柱サンプラーを作成した。この時、サンプラーの重量軽減を考慮して、約 3 mm 厚の鋼板を用い、中空の形状とした。サンプリング時には、底吹きガスを低減して溶鋼表面の変動を抑え、短時間 (1 s) 浸漬して引き上げる。冷却固化した後剥離したスラグ片は、急冷されたサンプラー接触面を分析に供した。スラグ片断面の EPMA 分析結果の例を Fig. 5 に示すが、約 1 mm まで均一になっており、分析に適した表面が作製できていることが分かる。サンプラーは 2 章で述べたブロック状とは異なり中空であるが、鋼製部分は十分な長さを有しており、溶融物に浸漬するのは鋼製部分全体の 1/4 ~ 1/3 であるため、浸漬されない部分を含めて十分な熱容量が確保されている。

3.3 オンサイト分析装置の開発

オンサイト用分析装置開発においては以下の点を考慮して検討を進めた。

- (1) 分析の所要時間は 2 min 以内
- (2) 分析精度は主要成分については 1% 以内
- (3) 1% 以下の Cr も 0.1% 程度の精度で定量
- (4) 機側に設置可能な小型分析装置の開発
- (5) 設備維持の容易なシステム

上記 (1) ~ (3) のため波長分散型の装置を採用し、試料形状の影響軽減策を検討した。また、オンサイト設備として、(4) ~ (5) を考慮したシステム構築を図った。

3.3.1 試料形状の影響軽減

波長分散型蛍光 X 線分析装置における試料形状の影響を

誤差要因に分けると、次の 2 点が上げられる。第 1 は試料面の凹凸のため、試料分析面が装置の基準面から離れて X 線強度が変化すること、第 2 は試料面が傾いて各分光器の方向に対し取出し角の変化や影が生じ X 線強度が変化することである。これらの誤差要因を低減するため、ファンダメンタルパラメーター法の採用、試料ホルダーの改善、サンプル回転機構の組み込みを検討した。

サンプルの分析面が分光系の基準面からずれた場合の定量値誤差を調査した結果を Fig. 6 に示す。図内に示す X 線照射系と分析面の位置関係において、分析面を基準面から遠ざける方向に平行移動し、その時の X 線強度と定量値を示したものである。分析面が 2 mm 遠ざかった場合、Ca の X 線強度は約 8% 減少するが、ファンダメンタルパラメーター法による計算値の変動は約 3% であり、この方法が位置変動による影響の抑制に効果のあることが分かる。これは、定量計算の中で組成を 100% に規格化しながら取束計算を行うためである。各分光器間で分析面位置変化に対する強度変化の比率が大きく変化しない限り、定量値への影響は小さいと考えられる。

また、スラグサンプル保持方法の改善について Fig. 7 に示す。試料室は、試料セットの簡便性を考慮して、下面照射方式を採用した。下面照射の場合、試料は通常平坦なホルダーの分析孔に分析面を下にしてセットし、測定する。しかし、角柱サンプラーから剥離したスラグ片は不定形であり、エッジが凸になっていることが多い。このため、Fig. 7(a) のように分析面を基準面に合わせにくいだけでな

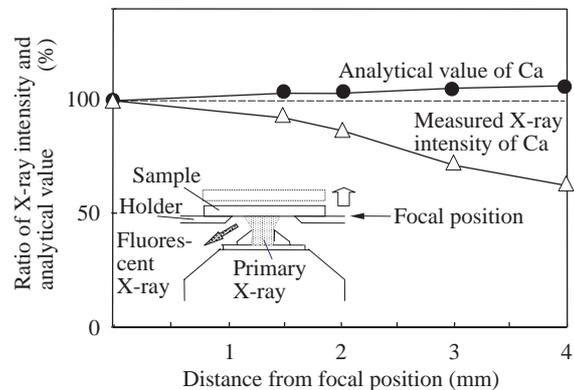


Fig. 6 Dependence of X-ray intensity and analytical value on the distance between measured and focal position

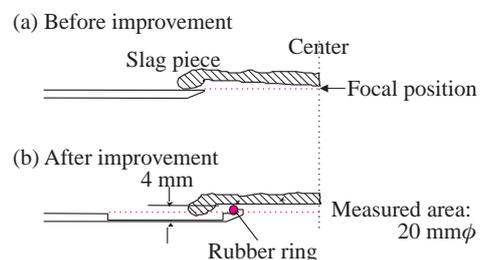


Fig. 7 Improvement of the sample holder

く、スラグ片とホルダーが点接触をしていることによりホルダー駆動時に試料が動きやすいという問題があった。これを解消するために、Fig. 7(b) に示すホルダーを作製した。エッジ凸部を吸収するため、分析孔周囲に凹部を設け、さらにスラグ片を弾力性のある O リングで保持するようにしたものである。これにより分析面を基準面に合わせやすくなり、また試料の位置安定性を向上させることができた。さらに、スラグ片を保持したホルダー全体を毎分 30 回転で回転させる機構を組み込み、分光器の方向性による誤差を軽減するようにした。オペレーターは分析面を下にしたスラグ片をホルダー中心に置いてスタートボタンを押すだけの操作で済むため、オンサイト用装置としても操作容易な方法となっている。

3.3.2 開発装置の概要

Fig. 8 にオンサイト分析用に開発した装置の本体構成を示す。また Photo 1 に試料室へのスラグサンプルをセットした状態の写真を示した。本装置の特長をまとめると以下のとおりである。

- (1) 下面照射で装置を小型化し、試料セットも簡便化
- (2) オイル循環冷却型小型 X 線管球により冷却水不要
- (3) 波長分散型装置のため液体窒素も不要
- (4) ガス封入型の検出器採用のためガスも不要
- (5) 大型試料ホルダーを採用し、不定形試料にも対応
- (6) 強力な排気系により、試料室排気が 30 s で可能

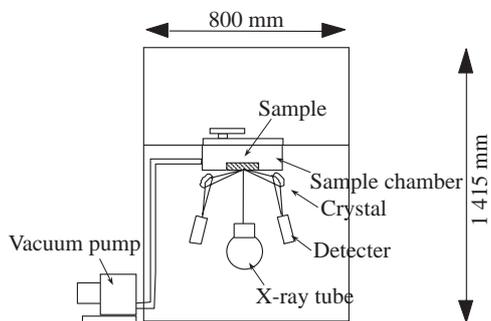


Fig. 8 Schematic view of the on-site analyzer optics



Photo 1 Sample chamber of the on-site analyzer

開発装置における定常条件は Rh 管球, 50 kV-4 mA, 20 s 積算とした。照射面積は 20 mmφ である。スラグ試料セットから約 38 s で測定可能な真空に達し, 20 s 積算してから出力され, 試料が排出される。分析時間は, 試料セットから結果出力まで約 62 s で可能とした。

3.4 VOD スラグ分析への適用

装置精度の確認のため、試料セットし直しを含む繰り返し測定による測定精度を確認した。その結果, CaO : 44%, SiO₂ : 35%, Al₂O₃ : 13%, MgO : 2.6%, T.Cr : 1.1% のサンプルにおいて, 各々 σ が 0.05%, 0.07%, 0.06%, 0.07%, 0.01% と, すべての元素で σ が 0.1% 以下の良好な繰り返し精度が得られることを確認した。

次に, 標準試料および試薬混合のプリケット試料を用いてファンダメンタルパラメーター法による定量性を確認した結果, 主成分の CaO, SiO₂, Al₂O₃, MgO で σ_d が 0.3~0.8%, T.Cr で σ_d が 0.03% の精度を得た。

以上の結果から繰り返し精度および定量の正確さは工程分析に十分適用可能と判断できたので, VOD で採取したスラグ実試料を用いて精度の確認を行った。VOD でのサンプリングは, 濃度範囲の広い試料を採取するため, 還元処理前を含むいくつかの段階・条件で実験的に行った。Table 5 に同一チャンスにサンプリングしたスラグ片の中から 10 個を取り出して分析した結果を示す。主成分で 1% 以内, 微量成分の Cr では 0.1% 以内の精度が得られており, サンプリングの代表性も良好であることが確認できる。さらに Fig. 9 は実試料において従来法と開発法による分析結果を比較した例であるが, 主成分の SiO₂ で 0.84%, 微量成分の T.Cr でも 0.08% の正確さ (σ_d) が得られており, 良好な対応が得られることを確認した。他の主成分である CaO, Al₂O₃, MgO についても, 正確さ (σ_d) は 0.96, 0.57, 0.49% といずれも約 1% と良好な正確さが得られた。

以上の結果に基づき, オンサイト分析装置を VOD 機側に導入して, スラグ迅速分析を実用化した。

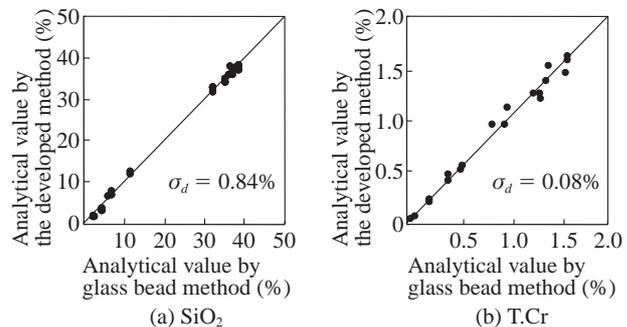


Fig. 9 Correlation between the analytical values obtained by glass bead method and values by the on-site analyzer using WDX

Table 5 Precision of the developed method using WDX

| Component | | CaO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | MgO | Total Cr | |
|--|----------|---------|------------------|--------------------------------|------|----------|------|
| Analytical value by glass bead method | | 51.0 | 31.1 | 4.4 | 12.2 | 0.20 | |
| Analytical value by the developed method | X | 1 | 52.0 | 31.5 | 4.1 | 11.5 | 0.20 |
| | | 2 | 50.6 | 30.4 | 4.1 | 13.1 | 0.20 |
| | | 3 | 50.6 | 31.4 | 3.8 | 12.8 | 0.18 |
| | | 4 | 50.3 | 31.5 | 4.1 | 12.6 | 0.18 |
| | | 5 | 50.2 | 30.4 | 5.4 | 12.5 | 0.20 |
| | | 6 | 50.6 | 31.2 | 3.8 | 13.1 | 0.17 |
| | | 7 | 49.7 | 30.1 | 5.5 | 13.1 | 0.23 |
| | | 8 | 50.1 | 31.1 | 4.7 | 12.8 | 0.18 |
| | | 9 | 50.0 | 31.0 | 5.5 | 12.1 | 0.25 |
| | | 10 | 49.3 | 29.2 | 5.2 | 14.8 | 0.20 |
| | | Average | 50.3 | 30.8 | 4.6 | 12.8 | 0.2 |
| | σ | 0.73 | 0.73 | 0.71 | 0.85 | 0.02 | |
| | d^* | -0.65 | -0.35 | 0.25 | 0.66 | 0.003 | |

* Difference between the analytical value by developed method and that by glass bead method

4. 結言

蛍光 X 線分析法を用いたスラグのオンサイト迅速分析法について検討し、以下の結果を得た。

- (1) 平坦面を有する金属製角柱状サンプラーに溶融スラグを付着固化させることにより、蛍光 X 線分析に直接供することのできるスラグ片を採取することが可能である。
- (2) サンプラー材質は鋼製が優れていた。またスラグ付着面積に対して金属製部分の体積が大きい方が得られる分析精度が高い。
- (3) VOD のように自動試料採取機構でサンプリングする場合は、試料採取の確実性、サンプラーのハンドリング性から中空の角柱状サンプラーが優れていた。
- (4) 上記方法によりサンプリングされたスラグ片を直接簡易型エネルギー分散型蛍光 X 線分析装置で分析する場合、約 5 min で分析結果を出力できるようになった。
- (5) さらに短時間分析、微量元素分析に対して、試料ホルダの改善などを加えたオンサイトスラグ分析用波長分散型蛍光 X 線分析装置を開発した。本装置により、試料セットから分析終了まで約 1 min で可能となった。
- (6) 上記スラグ組成オンサイト迅速分析法を実用化することにより、厳しい品質要求に対応するための分析法として活用できるようになった。

参考文献

- 1) 日本鉄鋼協会 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, p. 84.
- 2) 永嶋仁, 佐藤重臣, 岡野三治, 望月正, 吉岡豊, 田野学. 材料とプロセス. vol. 10, 1997, p. 705.
- 3) 永嶋仁, 佐藤重臣, 岡野三治, 望月正, 吉岡豊, 田野学. 鉄と鋼. vol. 85, no. 2, 1999, p. 85.
- 4) 横石規子, 山本公, 萬田浩史, 円山秀夫. 材料とプロセス. vol. 11, 1998, p. 1348.
- 5) Makiishi, N.; Yamamoto, A.; Yoshioka, K.; Tada, M.; Matsuura, N.; Manda, H. Proc. of South East Asia Iron and Steel Inst. 2000 Australia Conf. vol. 1, 2000-05-01.
- 6) 合志陽一, 佐藤公隆. エネルギー分散型 X 線分析. 学会出版センター, 1989, p. 3.
- 7) 大野勝美ほか. X 線分析法. 共立出版, 1987, p. 120.
- 8) Sakata, H. Adv. X-ray Chem. Anal. Jpn. vol. 24, 1993, p. 27.
- 9) 日本金属学会編. 金属データブック. 丸善, 1974.
- 10) 日本鉄鋼協会編. 鉄鋼便覧. 丸善, 1969, p. 1422-1771.



横石 規子



佐藤 重臣



永嶋 仁