

精錬過程における微量炭素の発光分光分析 による迅速定量法

© 1991 ISIJ

技術報告

杉原孝志*・有賀正幸*²・斉藤啓二*・小石想一*

Rapid Determination of Small Amount of Carbon on Steel Making Process by Emission Spectrometric Analysis

Takashi SUGIHARA, Masayuki ARUGA, Keizi SAITO and Soichi KOISHI

Synopsis:

A rapid determination method of small amounts of carbon on steel making process by emission spectrometric analysis was studied. In this study, the influence of sample surface and measurement conditions on an analytical value were made clear. The followings results were obtained.

(1) ZrO_2 abrasive paper was better than Al_2O_3 one for the surface preparation of sample concerning analytical precision, while the grit size of polisher had no influence on analytical results.

(2) A sample surface of small amount carbon had a thin and smooth layer by electrical spark remelting compared with an high carbon steel sample, therefore it results in necessity of less time for pre-spark-burn.

(3) Regarding the carbon spectral line for analysis, $C(I)$ 165.8 nm was appropriate for the range below 0.01% content and $C(I)$ 193.1 nm was better for the range over 0.01%.

(4) Interference for the carbon spectral by coexisting elements were not observed, however the presence of Al_2O_3 inclusion had influence on the carbon intensity. The interference might not be reduced without the classification technique of calibration curves.

Key words: emission spectrometry; small amount carbon; sample preparation for analysis; interference of coexisting elements; element analysis.

1. 緒 言

鉄鋼品種の多様化、高級化や製造工程の連続操業の実施により¹⁾²⁾、成分含有量の迅速な判明が要求されて久しく、その中で冷延鋼板の製造拡大により、脱ガス処理中からの微量炭素 (10~30 ppm レベル、以下微量 C と記す) の迅速分析も要求されるようになった。従来より、微量 C の定量は燃焼赤外線吸収法や燃焼電気伝導度法などにより行われているが、試料調製時の汚染による表面付着炭素の問題があり³⁾⁴⁾、その影響除去などに時間を要し、操作も煩雑となり、迅速な分析法とはいえず、作業性も悪く操業管理分析には適していない。そこで著者らは、迅速に多元素同時定量が可能で、鉄鋼分析の主要分析法である発光分光分析法による微量 C の定量を試みた。

鉄鋼の発光分光分析で、分析精度に及ぼす影響として、

共存元素の影響があり、その影響を軽減する方法も種々検討されているが^{5)~7)}、ppm オーダーの炭素の分析までは言及されていない。本報告では、微量 C の分析において、測定スペクトル線に及ぼす共存元素や表面性状などについて調査し、操業管理用試料に適用する場合の、迅速で適切な試料調製あるいは測定方法について明らかにした。

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 GVM-1000 型、GVM-1016 型分光器およびエネルギー容量の大きい発光ソースに切り換えが可能な LVS-SG400 と LVS-SG200 の発光装置を使用し、測光装置は PDA (Pulse Height Distribution Analysis) 測光処理を付帯している RE-11M を用いた。この装置の主な励起条件および測

平成 2 年 9 月本会講演大会にて発表 平成 3 年 3 月 11 日受付 (Received Mar. 11, 1991)

* 川鉄テクノリサーチ(株)総合検査・分析センター水島事業所 (Chemical Analysis and Physical Testing Center Mizushima Branch, Kawasaki Steel Techno-research Corporation, 1 Kawasakidori Mizushima Kurashiki 712)

*² 川崎製鉄(株)水島製鉄所 (Mizushima Works, Kawasaki Steel Corp.)

定条件を Table 1 に示した。

2.2 試料の溶製

市販の標準試料では、共存する他元素の含有率が大きく C のスペクトル線に影響を与えることが考えられ、また C 含有量が 50 ppm 以下の標準試料がないため、電解により得られた不純物元素含有量の極めて少ない鉄を真空 50 kg 高周波炉で再溶解し、これを加熱鍛造して 25 mm ϕ の丸棒に成形した。この丸棒より 200 g 程度の試料を切り出し、高周波遠心鑄造機を用いて 33 mm $\phi \times$ 15~20 mm t のディスク状の二元系、三元系試料あるいは

は検量線作成用試料等を作製した。この試料の発光分光分析面より切削して、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。

2.3 実験方法

通常の工程分析と同様に、エンドレスベルトグラインダーで分析面を研磨し、それぞれの測定条件で分析を行い、C の発光強度を測定した。

Fe-C 二元系試料の C の発光強度と化学分析法（予備加熱・燃焼赤外線吸収法）により得られた C 分析値の関係から、最小二乗法により C の検量線を求めた。検量線は

$$W_C = a \cdot I_C^2 + b \cdot I_C + c \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 I_C : C の発光強度 a, b, c : 回帰定数で示される。

また、発光強度と放電時間の関係（Intensity-time curve, I-t 曲線）から発光強度の変動も調査した。分析面の表面組織は、光学顕微鏡および走査型電子顕微鏡で観察し、表面粗度計により表面の粗度を測定した。

3. 分析所要時間

RH 脱ガスにおいて、脱炭は非常に短時間の精錬時間

Table 1. Instrument and operating parameters.

Spectrometer	Shimadzu vacuum quantorecorder GVM-1000 and GVM-1016	
Discharge type	DC-LVS	
Operating parameters	SG-400	SG-200
Excitation sources*		
Inductance (μ H)	3	150
Capacitance (μ F)	5	15
Peak potential (V)	420	420
Peak current (A)	180	320
Duration time (μ s)	60	250
Burning (Ar: 10 l/min)		
Integration time (s)	7 $\pm$ 1	10 $\pm$ 1
Spectral line		
C	165.8 nm	193.1 nm
Fe	271.4 nm	287.2 nm (as internal standard)

* : Triggered capacitor discharge unit

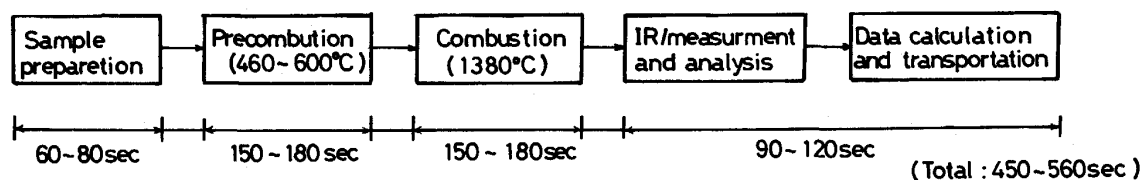
Table 2. Chemical composition of samples (%).

Series	C	Si	Mn	Al	Ni	Cr	Mo
Fe-C	0.0006~0.01(10)*	<0.005	<0.01	<0.005	<0.01	<0.01	<0.001
Fe-C-Si	0.0006~0.01(5)	0.001~0.6(5)	<0.01	<0.005	<0.01	<0.01	<0.001
Fe-C-Mn	0.0007~0.01(5)	<0.005	0.005~0.5(5)	<0.005	<0.01	<0.01	<0.001
Fe-C-Al	0.0006~0.01(5)	<0.005	<0.01	0.001~0.4(6)	<0.01	<0.01	<0.001
Fe-C-Ni	0.0006~0.01(5)	<0.005	<0.01	<0.005	0.01~1(5)	<0.01	<0.001
Fe-C-Cr	0.0007~0.01(5)	<0.005	<0.01	<0.005	<0.01	0.01~2(5)	<0.001
Fe-C-Mo	0.0006~0.01(5)	<0.005	<0.01	<0.005	<0.01	<0.01	0.001~0.6(5)

* : The figures in parentheses indicate the number of content levels

Note : Contents of other elements were below 0.001% for V, Nb and P, and below 0.01% for S, Cu and Ti

Combustion infra red absorption method



Emission spectrometric method

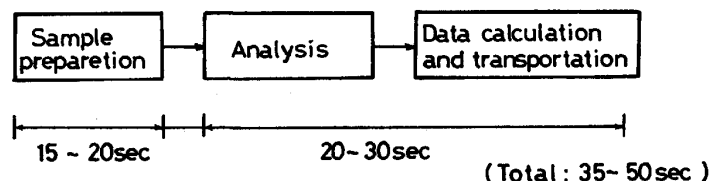


Fig. 1. Comparison of analysis method combustion infrared absorption spectrochemical and emission spectrochemical.

で 0.001% あるいはそれ以下の極低炭素となり、分析値の判明は迅速なほど、製造コストや精錬の評価にも大きく反映される。操業側の分析要求時間として、試料調製も含め分析値の報告まで 3~5 min 以内を確保しなければならない。今後、要求時間はさらに短くなることが予測される。

Fig. 1 に微量 C の定量に從來から用いられている燃焼赤外線吸収法と発光分光分析法の、試料調製から分析値の算出までのフローと所要時間を示した。発光分光分析法は 1 試料を 1 min 以内に処理できるが、燃焼法では所要時間が長く、要求には完全に対応できなく、また単独に C のみを測定するため、発光分光分析で他の成分を別途定量しなければならず、作業効率の疎外ともなる。

4. 実験結果および考察

4.1 表面性状の影響

発光分光分析においては、測定時の分析条件のみでなく、試料の前処理方法も分析精度あるいは所要時間の重要な要素となる。発光分光分析における実際試料の前処理は、放電ギャップを一定とし、またアルゴンガスが漏れないようにするため、通常、分析面をベルトグラインダーにより研磨している。このため研磨方法と表面の酸化について実験した。

4.1.1 研磨方法による分析精度の比較

ベルトグラインダーの研磨材としてはアルミナ系が主に用いられているが、最近耐久性にも優れているジルコニア系も使用されるようになり、研磨材および砥石の粒度について調査した結果を Table 3 に示した。

研磨材については、明らかにジルコニア系を用いた場合の分析精度が優れているが、粒度については、調査した範囲では特に差はなかった。ジルコニア系研磨材が優れている理由として、分析面に砥石の接着樹脂などの付着が少ないためと考えられる。

一般にベルトグラインダーの使用回数が増すと砥石粒度は小さくなり、研磨時間は増加する。分析精度とベルトグラインダーの使用回数について調査し、Fig. 2 にその関係を示した。アルミナ系は砥石の強度が弱いため

Table 3. Reproducibility of small amounts of carbon analysis for sample polished (%).

Standard deviation (σ)*1	Carbon content	Al ₂ O ₃ abrasive paper		ZrO ₂ abrasive paper	
		#60*2		#60	
		#60*2	#100	#60	#100
	0.0028%	0.00044	0.00031	0.00019	0.00016
	0.0018%	0.00035	0.00030	0.00021	0.00013

*1: $\sigma = \sqrt{\sum(\bar{x} - x_i)^2 / (n-1)}$ where x_i = analytical value $n=5$

*2: Grit size

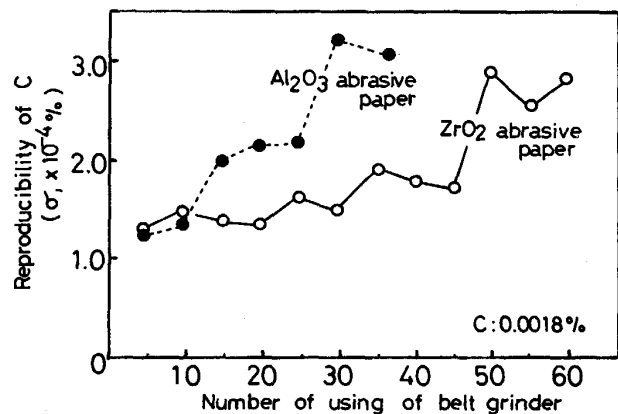


Fig. 2. Relation between number of using of belt grinder (#100) and reproducibility of carbon.

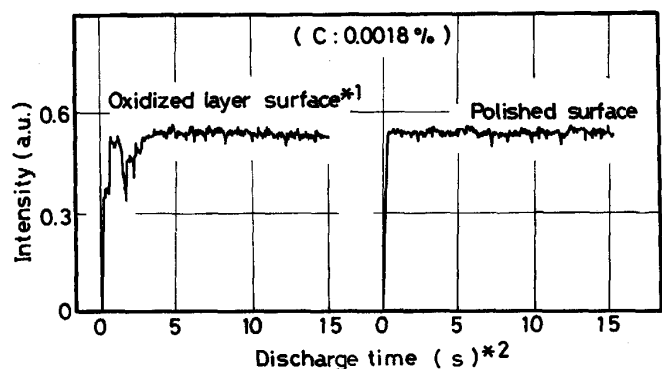
か、20 回程度の使用回数で分析精度は 0.00020% 以上となり、工程分析としての使用はできなくなるが、ジルコニア系では 40 回程度までは使用可能である。

4.1.2 表面酸化層の影響

分析面の粗度は分析精度にほとんど影響を及ぼさないことがわかったが、試料研磨時間が長くなることにより、分析面に酸化層が形成され、スパーク放電に影響を及ぼすことが考えられる。この酸化層は研磨作業において個人差があることが予測され、酸化層の影響について検討した。影響を大きく出現させるため、試料を切断により分析面に酸化層を形成させたものを用いた。本検討では酸化層を一面含むブロック状試料を切り出し、抵抗加熱

Table 4. Relation between cutting time and analyzed oxygen value (%).

	Cutting time (s)				
	2	3	6	9	12
Nonpolished	0.0058	0.0049	0.0105	0.0179	0.0251
Polished	0.0050	0.0052	0.0054	0.0048	0.0050



*1: Cutting time 10 s *2: Using SG-400

Fig. 3. Intensity-time curves of carbon.

融解赤外線吸収法により表面の酸素量を求め、これを酸化層の指標とした。その結果を Table 4 に示した。C の発光強度に及ぼす酸化層の影響を Fig. 3 の I-t 曲線に示したが、酸化層の厚い試料は放電初期の立ち上がりが緩やかで変動も大きく、安定な発光強度になるまでに 5 s 以上を要しているが、酸化層の薄い試料は安定な発光強度に達するまで短時間でよい。酸化層は誘電率が低く、放電初期の放電ストリーマーが拡散され励起エネルギーが低くなったためと考えられる。そのため、分析精度を向上させるためには、安定な発光強度が得られるまでの時間、すなわち予備放電を行う時間と、試料の調製においては、標準化用試料と実際試料の表面状態が一定になるように留意する必要がある。

4.2 放電条件の検討

従来の放電は単一のスパーク放電であったが、放電エネルギーの高い装置も開発され、また 1 回の測定中に 2~3 種類の放電形態を変化させることも可能である⁸⁾。

Fig. 4 に通常の LVS-SG400 {エネルギー容量 (放電電流の時間積: $\int idt = VC$ V: Voltage, C: Capacitance) として 0.0021 クーロン}、エネルギー容量の大きい LVS-SG200 (0.0063 クーロン) で測定した I-t 曲線を示したが、微量 C 分析では SG400 と SG200 に差は認められなかった。微量 C 鋼については、Photo. 1 にその組織を示したが、フェライトが主体であり、この場合、従来からいわれている選択放電はなく、Photo. 1 に示した放電硬化層 (放電溶解再凝固微細組織層) も、5 μm 程度で通常の試料と比較し薄く、放電硬化層が早期に形成されるものと考えられる。また、Fig. 3 の I-t 曲線からもわかるように、放電初期から安定な発光強度が得られている。

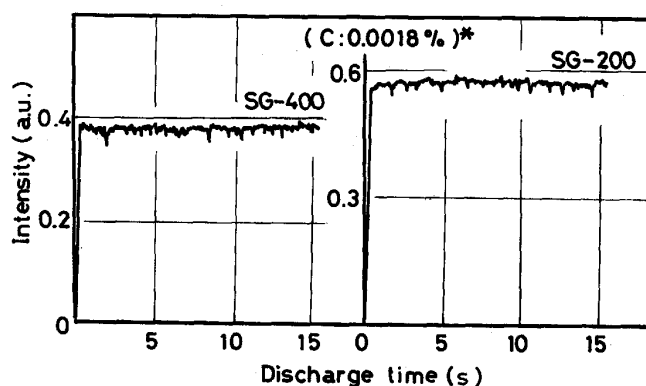
Table 5 に分析精度と予備放電の関係を示したが、LVS-SG400, SG200 とともに予備放電による分析精度に差は認められず、また放電のエネルギー容量による差も認められなかった。

4.3 測定スペクトル線を選択

C の測定スペクトル線として C(I)193.1 nm と C(I)165.8 nm があり、Table 6 にその分析精度の比較を示した。0.01% 以下の含有量では 165.8 nm が 193.1 nm より良好な結果を得ているが、0.01% 以上になると、同等かあるいは 193.1 nm が優れている結果となっている。そのため、それぞれの測定スペクトル線を選択する必要があり、C 含有量として、0.01% 前後で切り換えられるソフトウェア処理が必要となる。

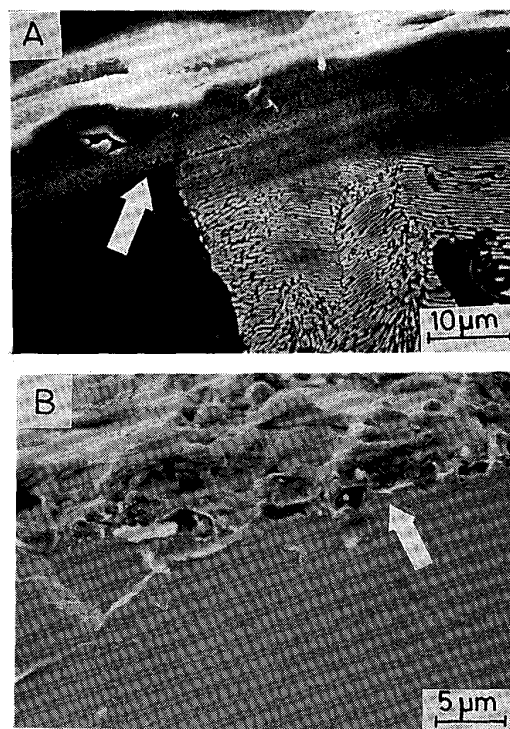
4.4 共存元素の影響

C(I)165.8 nm に対して、一般的なスペクトル線の



*: Polished surface

Fig. 4. Relation between normal spark and high powder energy spark on intensity-time curves of carbon.



The arrow shows electrical discharge hardening layer
A: C 0.08% B: C 0.0024%

Photo. 1. Comparison of electrical discharge hardening layer (cross section).

Table 5. Effect of high power energy spark on analytical precision (%).

Standard deviation (σ)	Carbon contents	Preburn: SG-200* ¹ Integration: SG-400* ²	Preburn: SG-200 Integration: SG-400* ³
	0.0028	0.00019	0.00015
	0.0018	0.00016	0.00017

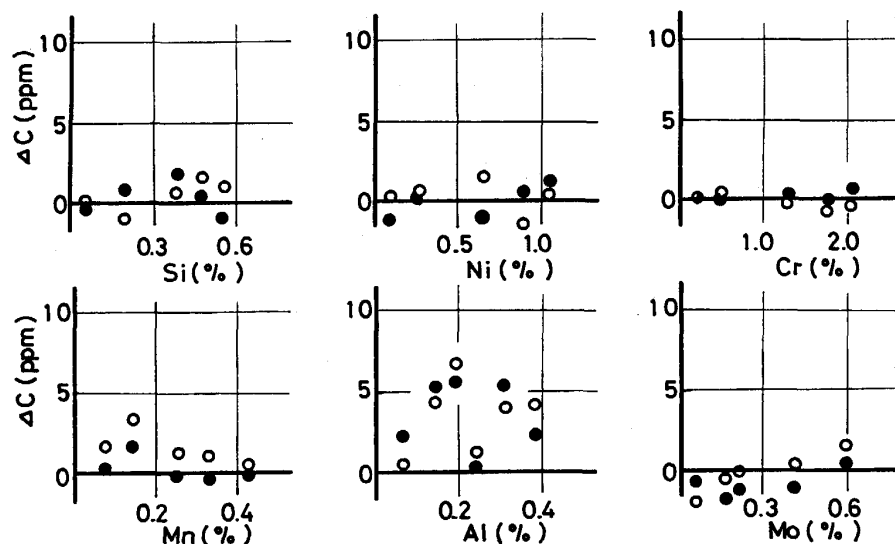
*1: Preburn time 3 s.

*2: Sampling pulse number 1800 pulse

*3: Sampling pulse number 1600 pulse

Table 6. Comparison of spectral line C(I)193.1 nm and C(I)165.8 nm on analytical precision (%).

Standard deviation (σ)	Spectral line	Carbon range				
		0.001~0.01	0.01~0.05	0.05~0.1	0.1~0.3	0.3~1.0
	C(I)165.8 nm	0.00019	0.0028	0.0038	0.0058	0.0073
	C(I)193.1 nm	0.00059	0.0027	0.0035	0.0039	0.0068



ΔC : Difference of chemical analysis value $\circ$: C(I) 193.1 nm $\bullet$: C(I) 165.8 nm

Fig. 5. Interference of coexistence elements on determination of carbon.

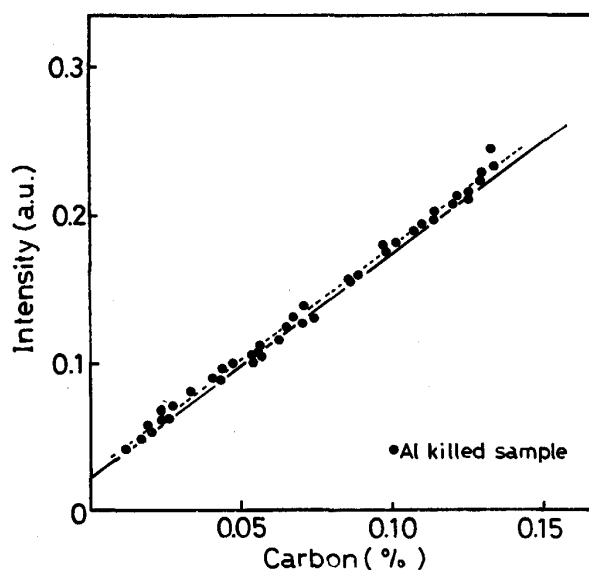
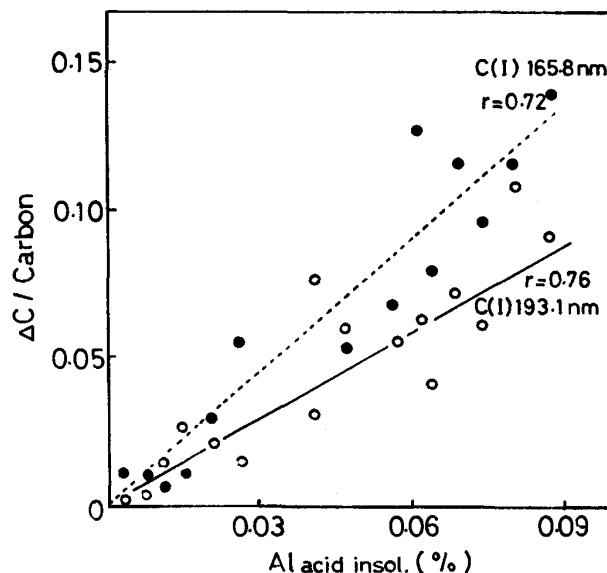


Fig. 6. Comparison of calibration curves non-Al killed samples and Al killed samples.

Fig. 7. Relation between insoluble Al and ΔC /carbon.

重なりの影響は波長表⁹⁾からも、また、二元系、三元系試料を用いて調査しても、Fig. 5 に示したように影響は認められなかったが、Al については影響が認められる試料と、認められない試料があった。また Fig. 6 に Al 鎮静された試料の検量線を破線で示したが、転炉炉

中や脱ガス処理前半の試料は、脱ガス後半や連鑄の試料と比較し明らかに発光強度が高く、検量線も異なっている。前者は、試料採取時の試料の鎮静に金属 Al が用いられており、Al の影響が考えられるが、既に述べたように Al のスペクトル線の重なりは認められなかった。

そのため Al の形態によるものと考え、 Al_2O_3 の影響について検討した。Fig. 7 に Al 鎮静していない試料により作製した検量線より求めた C 定量値と、燃焼法により求めた値との差 ΔC と、 $\text{Al}_{\text{acid insol.}}(\text{Al}_2\text{O}_3)$ との関係を示したが、明らかに相関が認められた。このことから、C に対する Al の影響は、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とが確認できた。分析試料中の Al_2O_3 は通常アルミナクラスターを形成しており、これに選択放電することによって起こる現象と考える。そのため、実作業において微量 C を精度良く定量するためには、 $\text{Al}_{\text{acid insol.}}$ 量により C の検量線を選択する必要がある。

5. 操業管理分析への適用

以上の実験から得られた知見により、操業管理分析への適用を試みた。

分析装置は GVM-1000 型発光分光分析装置を使用し、予備放電は迅速性を考慮し、高エネルギー放電を、積分には通常のスパーク放電を用いた。測定は PDA 測光方式とし、Fe 内標準の発光強度の上下 10% の異常放電を除外した範囲に入る C の発光強度を積分する方式で、積分演算は中央値を採用することにした。分析値は、同一試料面内 2 点の平均値とした。その結果、連続繰返し精度で $\sigma_M = 0.00015\%$ 、標準化を含んだ繰返し精度で $\sigma = 0.00023\%$ を、また検量線の正確さとして $\sigma_d = 0.00025\%$ を得た。この精度 (σ) は、川鉄テクノロジー(株)水島事業所における燃焼法の精度 $\sigma = 0.00005\%$ より悪くなっているが、C 含有量 0.0016% 以上の操業管理の分析法としては、十分実用化できる精度と考える。川崎製鉄(株)水島製鉄所において、1989 年 6 月より極低碳素鋼の一部の操業管理分析に発光分光分析を実用化している。

6. 結 言

精錬過程における微量 C の迅速定量を発光分光分析法により行うことを目的として、試料の調製、測定条件

などについて考察を行い、次の知見を得た。

(1) 試料の調製は迅速性を考慮した場合、ベルトグラインダー研磨が考えられるが、研磨材としてはジルコニア系が分析精度において、アルミナ系より優れている。また実験した砥粒 #60 と #100 では粒度の影響はない。

(2) 分析面に酸化層が存在した場合、発光強度が安定に達するまでに時間を要し、予備放電時間を延長する必要がある。

(3) 測定スペクトル線で、C 0.01% 以下は C(I) 165.8 nm が、C 0.01% 以上は C(I) 193.1 nm が分析精度において優れている。

(4) 共存元素の影響として、スペクトル線の重なりの影響は認められないが、 Al_2O_3 介在物は発光強度を高くする影響がある。この影響は、検量線の層別によって除去できる。

(5) 分析所要時間が、燃焼法の数分間から数十秒に短縮できた。

文 献

- 1) 中西輝行, 大杉賢三, 板倉仁志, 中川康弘, 谷利修巳, 上田徹雄: 鉄と鋼, **70** (1984), S1078
- 2) 北川伸和, 小山内寿, 水藤政人, 大宮 茂, 加藤嘉英, 高橋幸雄: 鉄と鋼, **76** (1990), p. 1932
- 3) 猪熊康夫, 遠藤 丈, 岡 圭男: 鉄と鋼, **73** (1987), A151
- 4) 佐伯正夫: 第 19 回白石記念講座 (日本鉄鋼協会編) (1990), p. 20
- 5) 杉原孝志, 斉藤啓二, 合田明弘, 畑 俊彦: 鉄と鋼, **73** (1987), p. 1419
- 6) 遠藤芳秀, 杉原孝志, 斉藤啓二, 松村泰治: 鉄と鋼, **65** (1979), p. 1774
- 7) 柴田 勉, 浜田 栄, 奥山裕治, 柏尾義隆: 分析化学, **33** (1984), p. 315
- 8) 大森敬久, 湯浅周治, 田中正一, 福井 勲: 応用スペクトロメトリー講演要旨集, **24** (1989), p. 65
- 9) R. L. KELLY: A Table of Emission Lines in the Vacuum Ultraviolet for All Elements (6 angstroms to 2000 angstroms), University of California Lawrence Radiation Laboratory [Stanford Research Institute]