

極低酸素鋼中のアルミナ介在物の粒度分布
測定法

© 1991 ISIJ

論 文

千野 淳*・岩田 英夫*・井樋田 睦*²The Measurement of Particle Size Distribution of Al₂O₃
Inclusion in Ultra Low Oxygen Steel

Atsushi CHINO, Hideo IWATA and Mutsumi IHIDA

Synopsis:

A technique for particle size distribution measurement of Al₂O₃ inclusion in ultra low oxygen steel by combination of ultrasonic classification method and centrifugal sedimentation photo-extinction method has been established.

The procedure is as follows.

(1) The Al₂O₃ inclusion extracted from steel by acid decomposition is classified at over and under 5 μm with ultrasonic filtration.

(2) The Al₂O₃ inclusion over 5 μm is weighed.

(3) The particle size distribution of Al₂O₃ inclusion under 5 μm is measured automatically with centrifugal sedimentation photo-extinction method.

(4) The particle size distribution of Al₂O₃ in steel can be obtained by using from (1) to (3).

This technique makes it possible to measure particle size distribution of Al₂O₃ to sub-micron order, and gives instructive information about coalescence and/or floating behavior of Al₂O₃ inclusion during refining process.

Key words: particle size distribution; Al₂O₃; inclusion; ultra low oxygen steel; ultrasonic classification method; centrifugal sedimentation photo-extinction method.

1. 緒 言

鋼の清浄化において、まず第一に要求されることは酸化物系介在物の減少、ないし分析値としての Total [O] の低減である¹⁾。酸素を極力下げた極低酸素鋼が最終製品の品質特性や加工特性を大幅に改良できることが多くの研究で証明されている^{2)~3)}。このため、各種炉外精錬技術の組合せや連鑄工程における介在物低減技術を駆使した、極低酸素鋼の安定した溶製技術確立のための研究が多くの製鉄メーカーでなされている。

この極低酸素鋼溶製技術確立のためには、各種炉外精錬プロセスでの介在物の凝集、浮上挙動を明確にすることが重要であり、このため各種清浄化プロセスにおける鋼中酸化物系介在物、特にアルミナの量及び粒度分布をサブミクロンオーダーから数十ミクロンオーダーまで広

い範囲で正確に測定することのできる手法が必要とされている。

この要求に対し、従来行われている介在物評価手法、例えばスライム法⁴⁾や試料の1断面を顕微鏡で観察する JIS 法⁵⁾や ASTM 法⁶⁾では、対象となる介在物が微量かつ微細なため精度良い解析が困難になってきている。また、粒度分布についても測定範囲が従来に比べはるかに微細化しているため従来の方法^{7)~8)}をそのまま適用できない。最近、これらの問題を解決する手法としてエレクトロンビーム (EB) 法による分離評価手法⁹⁾、介在物センサー¹⁰⁾、画像解析による評価手法¹¹⁾等の開発がなされているが、それらにも一長一短があり、清浄化プロセスを評価することに適用できるとはいえない。

そこで、筆者らは清浄化プロセスを評価することができるとして、遠心沈降法と超音波分級法とを併用し

昭和 60 年 4 月本会講演大会にて発表 平成 3 年 2 月 5 日受付 (Received Feb. 5, 1991)

* NKK 中央研究所 (Advanced Technology Research Center, NKK Corporation, 1-1 Minamiatarida-cho Kawasaki-ku Kawasaki 210)

*2 元 NKK 工博 (Formerly NKK Corporation)

た微細アルミナの粒度分布測定法の検討を行った。

その結果、アルミナの粒度分布をサブミクロンオーダーまで正確かつ迅速に測定できる手法として確立することができたので報告する。

2. 測定原理

2.1 超音波分級法

本方法は、田口ら^{12)~14)}によって見いだされた方法であり、筆者ら¹⁵⁾によりサブミクロンまで粒度別に捕集定量できる手法として改善されている。その装置の概略を Fig. 1 に示す。この操作法について以下簡単に述べる。

鋼中より抽出した酸化物系介在物は分散媒のメタノールとともにろ過器 (B) 内に入れ、直ちに超音波発振と

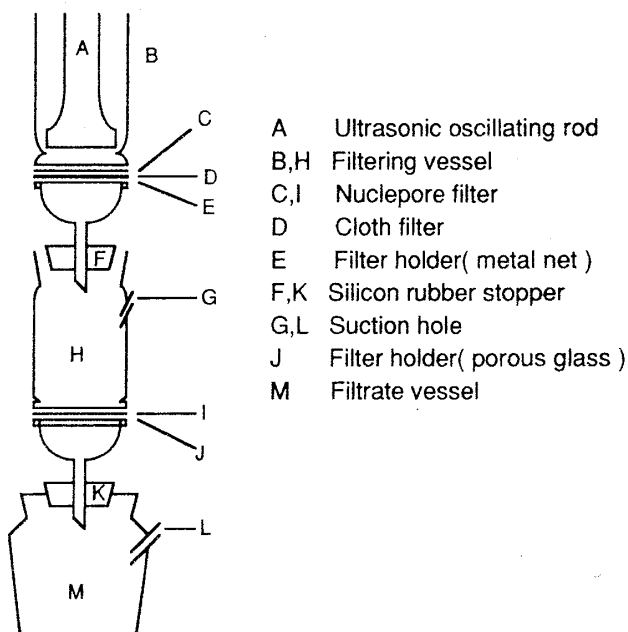


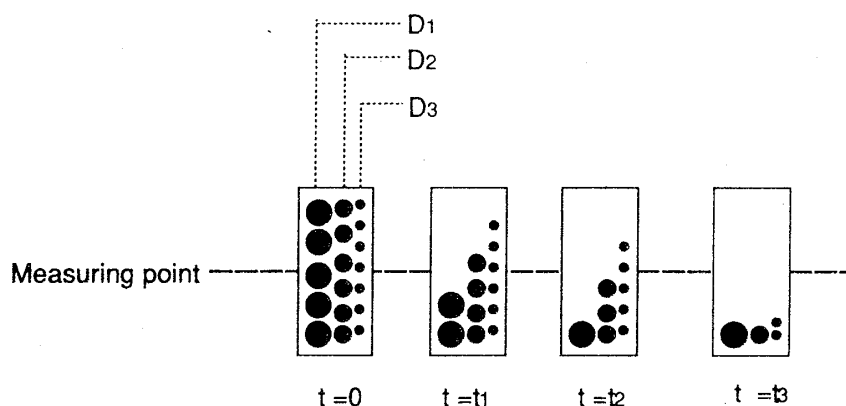
Fig. 1. Schematic diagram of ultrasonic filtering apparatus.

吸引口 (G) 及び (L) よりの吸引を始める。この操作によりニュークリポアフィルター (C) の孔径より小さい介在物はフィルター上に堆積することなくろ過され、下部に保持された別のニュークリポアフィルター (I) により回収される。ろ過の進行に伴い、ろ過器内の溶媒表面が超音波発振棒の先端に近づいたら、さらに溶媒 (100 ml 程度) を 3 回程度追加し、分離を終了する。この操作によって、介在物を大きさ別に 2 分割できる。粒度分布を求める場合には、1 度分級された介在物をさらに繰り返し分級し直接定量するか、あるいは介在物の抽出を繰り返し、種々の分級フィルターでその上下を定量し、計算によって求めるかする。

2.2 遠心沈降法

本法は液相沈降法を基本原理とし、光透過法によって粒度分布を測定するもので、装置は(株)堀場製作所製遠心式自動粒度分布測定装置 CAPA-500 を用いた。その原理を以下簡単に述べる。

溶媒中に分散した粒子はストークスの沈降式に従って一定の速度で沈降する。実際の試料においては種々の径の粒子が存在し、Fig. 2 に示すような経時変化で大きな粒子から順次沈降するため、測定点における粒子濃度は時間とともに変化する。そして、時間 t_1 , t_2 , t_3 において対応する粒子群 D_1 , D_2 , D_3 が沈降してしまうため、それぞれの時間における測定面での粒子濃度は、対応する粒子がなくなった分だけ減少する。この減少した濃度に対応する粒子の径はストークスの沈降式より求めることができるので、粒子濃度の時間的変化を積算すれば試料の粒度分布を求めることができる。この、粒子濃度変化を透過光量の変化でとらえるのが光透過法であり、Fig. 3 に示すような原理で測定を行う。粒子の沈降を遠心重力で行うことにより、通常自然重力では沈降に長時間かかるような微細粒子も簡単に沈降させることができる。



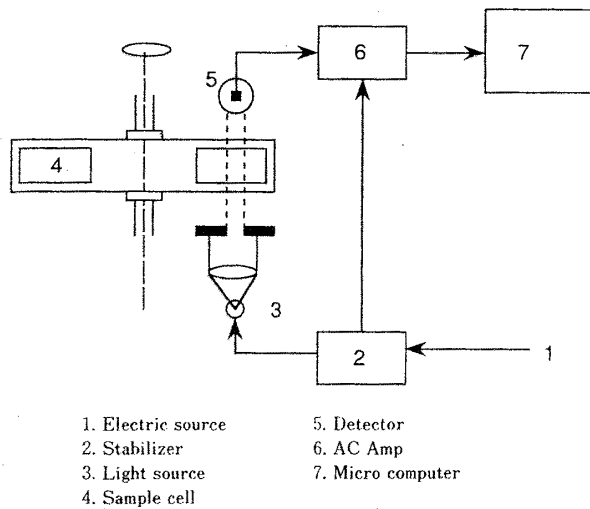


Fig. 3. Principle of particle size measurement.

例えば、分散媒として 0.2 mass% ヘキサメタリン酸ナトリウム溶液を用い、アルミナの粒度分布を 5 μm ~0.5 μm まで 0.5 μm 間隔で測定しようとする場合、自然重力沈降では数時間かかるが、CAPA-500 で回転数 1000 rpm で測定を行えば、4 min 15 s で測定することができる。

2.3 超音波分級法、遠心沈降法併用の考え方

鋼中の介在物を抽出する手法として一般的に用いられているのは酸溶解法である。そこで、酸溶解法により抽出した介在物の粒度分布を測定する手法について考えてみる。鋼中の酸素量を 10 ppm とし、この酸素がすべてアルミナになっているとすると、1 g の鋼を溶かした時に得られるアルミナ量は約 22 μg である。粒度分布を測定するためには最低でも 2~3 mg のアルミナが必要である。従って、約 100~150 g 程度の鋼を溶解することになる。

このアルミナの粒度分布をまず超音波分級法のみで測定する場合を考えてみる。この方法では 1 回の操作では 2 分割しか行えない。従って、0~5 μm について、1

μm 間隔で粒度分布を測定しようとするると 5 回の操作を繰り返さねばならず、精度が悪くなることが予想される。また、1 回の操作時間は 30 min 程度なので、粒度分布を得るためには、2 h 30 min 程度を要することになる。分級操作を繰り返さず、抽出を繰り返し、種々の分級フィルターでその上下を定量し、計算によって求めることにしても、抽出工程が非常に長く煩雑であることから、あまり好ましくない。

次に、遠心沈降法のみで測定する場合を考えてみる。2.2 で述べたように、この方法を用いれば 0.5~5 μm 間の測定は 4 min 15 s で行うことができる。しかし、例えば 10~0.5 μm というような広い範囲での測定は通常の分散媒では行えない。大きな粒子の沈降速度が速すぎるためである。従って、このような場合には、グリセリン、エチレングリコールのような粘性の高い溶媒を使わねばならないが、粘性の高い溶媒中でアルミナを分散させておくことは非常に難しい。つまり、遠心沈降法ではあまり広いレンジでの粒度分布測定は行えないことになる。

以上のようなことを考慮し、本研究では適当な粒径で超音波分級法により介在物を 2 分割し、下段側については CAPA-500 で粒度分布測定、上段側はそのまま定量し、最終的に全体の粒度分布を求める手法について検討を行うこととした。

3. 実験方法

3.1 試料

本研究に用いた試料は、極低酸素鋼溶製技術確立のための実験で転炉吹錬後種々の取鍋精錬を行った鋼であり、その化学組成及び試料採取位置を Table 1 に示した。

各試料は溶鋼からの汲み取り試料で 12~14 mm ϕ \times 3 mm の円盤状に加工して実験に使用した。また、分級条件及び鋼中からの抽出条件確立のために 4 種類のアルミナ試薬(メラー社製、平均粒径 15 μm , 1.5 μm , 1.0 μm ,

Table 1. Chemical composition of steels used and sampling position of specimens.

Sample	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	V	Ti	Sol. Al
A	0.29	0.23	0.60	0.017	0.0010	0.01	0.02	0.99	0.23	0.008	0.008	0.058
B	0.38	0.23	1.01	0.013	0.0022	0.01	0.02	0.98	0.32	0.006	0.004	0.035

Sample	Refining process	Sampling position and sample No.			
		After AP	After RH	After GI, PI	Mold
A	RH-AP-PI(Ca)-M AP-GI-RH-M RH-M	7	6	8	9
		4	10	5	11
B	AP-GI-RH-M	1	3	2	

AP: Arc process GI: Gas injection PI: Powder injection RH: Vacuum degassing

0.3 μm) を使用した。

3.2 実験方法

本研究で対象とする極低酸素鋼の溶製時の介在物は顕微鏡観察の結果、主体は 5 μm 以下のアルミナであり、10 μm 以上の大型介在物はほとんど認められなかった。そこで 10 μm 以下のアルミナの粒度分布の測定を行う条件についての検討を行うこととした。まず、予備調査の結果及び 2.3 で述べた考え方から、鋼中より抽出した介在物を超音波分級法で 5 μm 上下に分割し上段側は重量測定、下段側は遠心沈降法による測定を行うこととし、遠心沈降条件について検討を行った。(超音波分級については、既報¹⁵⁾ のとおりでなんら問題無く分級が行えた。)

これと並行して鋼中よりの介在物の抽出条件についても見直しを行った。

その後、確立した手法を用いて実試料の清浄化プロセスについての評価を行った。

4. 実験結果及び考察

4.1 CAPA-500 測定条件の検討

CAPA-500 でアルミナ粒子の粒度分布を測定する場合、用いる分散媒の選定が最も重要である。分散媒は次の三つの条件を満足するものでなければならない。

- 1) アルミナ粒子をよくぬらすものであること。
- 2) アルミナ粒子が凝集、溶解、膨潤、化学反応をおこさないものであること。
- 3) 粘性係数、密度が適当なものであること。(試料と

等しい密度をもつ分散媒では沈降が起こらず、大きい粘性係数の分散媒では沈降に長時間を要する。)

以上の条件より、分散媒としては水、もしくはメタノールを用いることにし、測定時間の点から回転数は 1000 rpm とすることにして、1.5 μm のアルミナ試薬の粒度分布の測定を行った。測定結果を Fig. 4 に示した。分散媒としてメタノールを使用した場合、2 回の測定結果が大きく異なっている。2 回目の測定では大きな粒径の頻度が増加しているが、これは粒子の凝集が起こっているためと思われる。これに対し、分散媒として水を使用した場合には再現性のある結果が得られている。このことから考えると水のほうがアルミナの分散状態を保ちやすいといえる。一般的に、工業粉体は個数基準で表した場合、対数正規分布を示すものが多いといわれている¹⁶⁾。この場合、対数正規確率紙に個数基準積算量をプロットしていくと直線になる。そこで、このアルミナ試薬が個数基準対数正規分布を持つと仮定し、Fig. 4 のデータを個数基準に換算し、対数正規確率紙にプロットしてみた。その結果を、Fig. 5 に示した。この結果から見ると、水の場合にはやや下に凸の 2 次曲線的な分布となっており、メタノールの方が直線性がよくなっている。

メタノールの場合、平均径が 1.59 μm 、1.83 μm とばらつきはあるものの水の場合より小さい。このことから考えると、水の場合、凝集したままの状態にある粒子が若干存在していることが考えられる。従って、溶液に分散させた直後ではメタノール中の方が分散状態が良いと

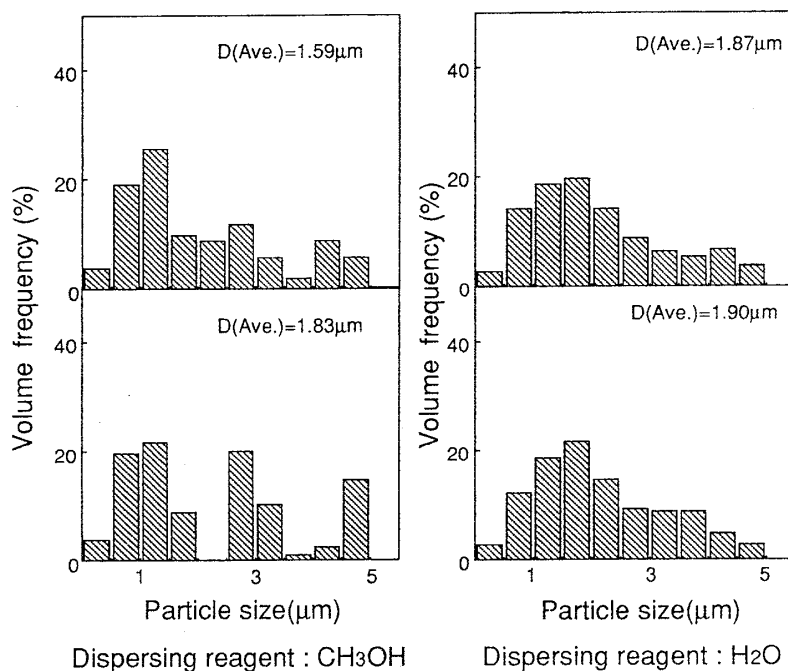


Fig. 4. Particle size distribution of Al_2O_3 reagent obtained with two dispersing reagents (1.5 μm - Al_2O_3).

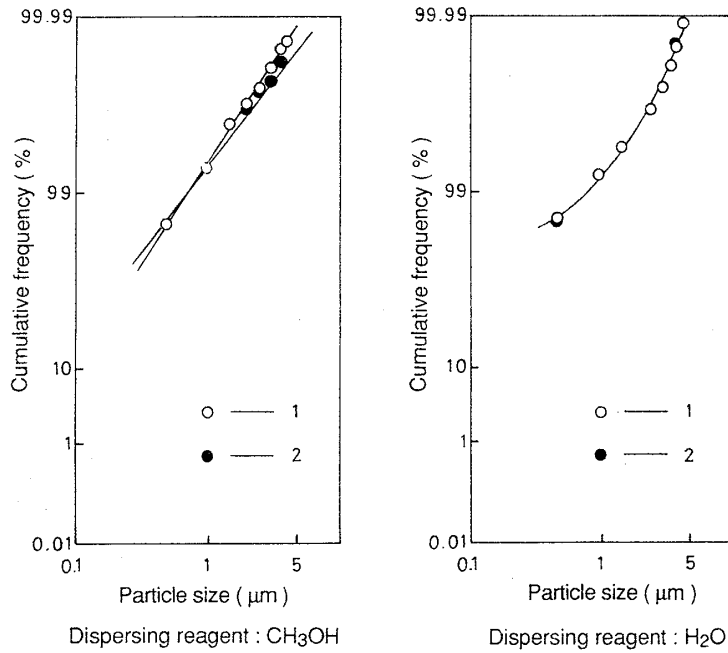


Fig. 5. The plot on the logarithmic normal probability paper of the data from Fig. 4.

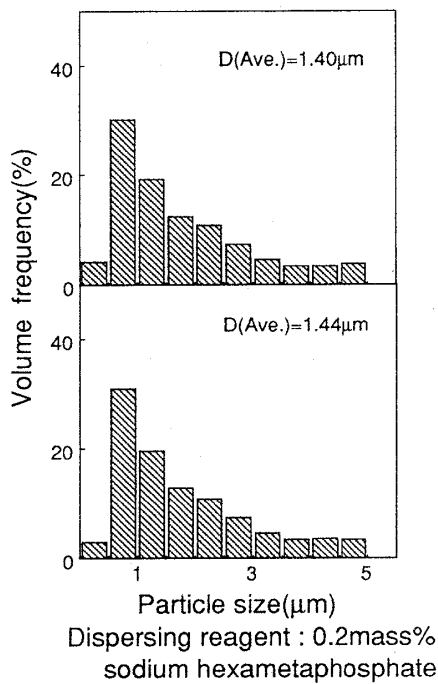


Fig. 6. Particle size distribution of Al_2O_3 reagent with 0.2 mass% sodium hexametaphosphate as the dispersing reagent.

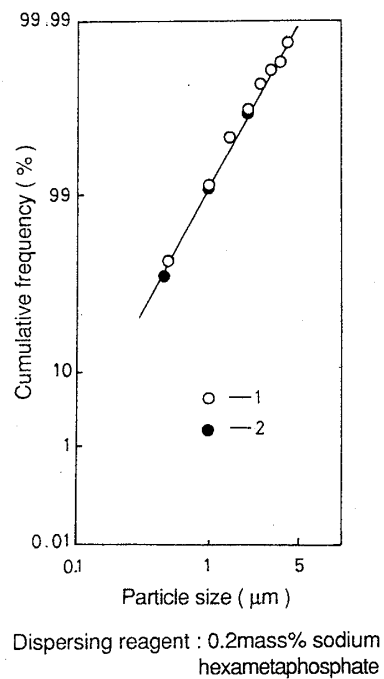


Fig. 7. The plot on the logarithmic normal probability paper of the data from Fig. 6.

いえる。しかし、Fig. 4 から明らかなように、メタノールの場合分散状態の安定性が悪い。

そこで、水に界面活性剤を添加して、アルミナ粒子の凝集をなくすことを考えた。そして、界面活性剤の種類、濃度等について検討した結果、界面活性剤としてヘキサメタリン酸ナトリウムを用い、その濃度を 0.2 mass%

にしたときに最も良い結果（データの再現性、対数正規分布との相関）が得られた。その結果を Fig. 6, Fig. 7 に示した。

Fig. 6 からわかるように平均径は $1.42 \mu m$ 程度で水の場合に比べて約 $0.4 \mu m$ 程度小さくなっており、界面活性剤の添加によってアルミナ粒子の凝集が抑えられている。

Table 2. Recovery of Al_2O_3 reagents after acid decomposition treatment.

Reagent	Weight (mg)	Recovery from precipitates A(%)	Recovery from supernatant B(%)	A+B(%)	B/(A+B)(%)
15 μm - Al_2O_3	25.85	97.6	0.1	97.7	0.1
1.5 μm - Al_2O_3	25.00	97.3	1.1	98.4	1.2
1.0 μm - Al_2O_3	25.75	97.5	1.5	99.0	1.5
0.3 μm - Al_2O_3	25.62	82.6	3.5	86.1	4.1

Fig. 7 においても良好な直線関係が得られており、検討に使用したアルミナ粒子が対数正規分布をもったものであることがよく分かる。

以上の結果から、CAPA-500 の測定条件を以下のように決定した。

分散媒：0.2 mass% ヘキサメタリン酸ナトリウム溶液、回転数：1000 rpm、測定時間：4 min 15 s、測定可能範囲：0.1 μm ~ 5.5 μm

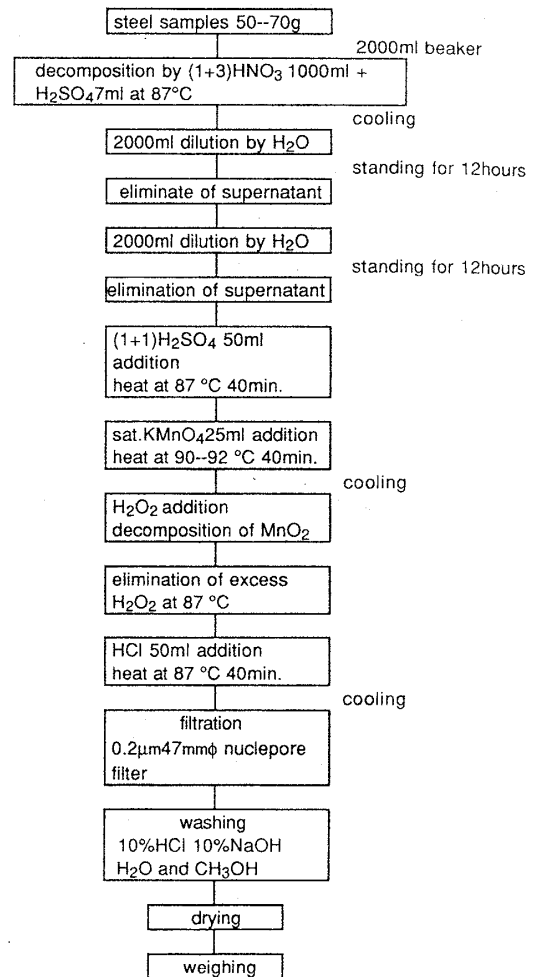
4.2 介在物抽出条件の検討

鋼中より酸化物系介在物を抽出する工程を Fig. 8 に示した。この工程は、本来大型介在物を抽出するためのものである。そのため、極低酸素鋼のように、微細な介在物が多いものにそのまま適用すると介在物の回収率が低下する可能性がある。そこで、この一連の操作における介在物の回収率、繰返し精度、介在物の破損の有無等について調査を行った。

4.2.1 回収率の検討

4 種のアルミナ試薬を 25 mg 程度正確に秤量し、これをビーカーに入れて Fig. 8 の手順に従って操作し、試薬の回収率を調べた。なお、Fig. 8 においては上澄み液除去を 2 回行っているが、この上澄み液中に微細な介在物が含まれてくることがあるので、上澄み液を 0.2 μm 47 mm ϕ のニュークリポフィルターでろ過して、フィルター上に残った分についても硫酸溶液による加温操作以降を行い、その量を測定した。その結果を Table 2 に示した。粒径の小さい 0.3 μm アルミナの場合で回収率が 86% とやや低いが、その他ではいずれも 100% 近い回収率が得られている。0.3 μm のものは、0.1 μm 以下のかかなり微細なアルミナも含まれている。そのため、それらろ過工程で若干漏れたものと考えられる。しかし、全体的に見てかなり良好な回収率を示しており、Fig. 8 の工程においてアルミナの分解はほとんど起こっていないと考えてよい。また、上澄み液中に残る介在物量も非常に少なく、上澄み液を捨てても回収率にはそれほど影響しないといえる。

そこで、次に実試料を用いて同様な実験を行った。この結果を Table 3 に示した。アルミナ試薬での実験結果とは大幅に異なり、上澄み液に残存する介在物の割合は 8%~18% と非常に多くなっている。これは、実試

Fig. 8. Extraction procedure of Al_2O_3 inclusion in steel.Table 3. Effect of filtration of supernatant on the extraction of Al_2O_3 inclusion.

Sample No.	The amount of Al_2O_3 inclusion		B/(A+B)(%)
	From precipitates A (ppm)	From supernatant B (ppm)	
4	67.9	6.8	9.0
5	45.2	3.8	7.8
6	36.2	8.1	18.3
12	25.1	2.5	9.1

料においては微細な介在物が非常に多いためだと思われる。従って、実試料の場合には、上澄み液もろ過してフィルターに捕集された分についても定量を行う必要が

Table 4. The reproducibility of this extraction method.

Sample No.	The amount of Al ₂ O ₃ inclusion (ppm)		R (ppm)
5	49.0	54.2	5.2
6	44.3	45.3	1.1
7	34.3	34.5	0.2
8	35.3	33.8	1.5
12	27.6	25.6	2.0

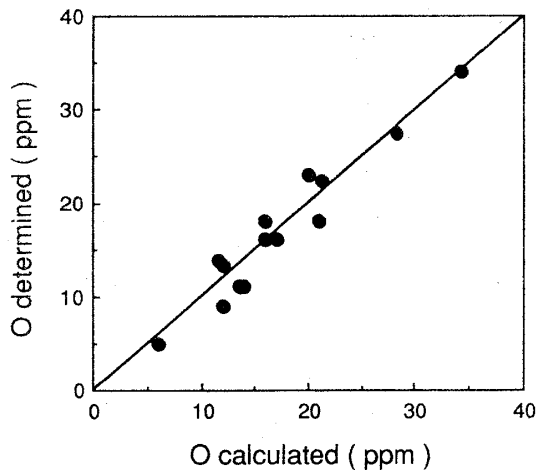


Fig. 9. Relationship between oxygen content determined by inert gas fusion method and oxygen content calculated by extracted Al₂O₃.

ある。

Table 4 には、上澄み液中の残存分も捕集して定量を繰り返した結果を示してある。ばらつきの程度もそれほど大きくはなく、十分な精度で抽出が行われていると考えてよい。

Fig. 9 には、抽出された介在物量から換算した酸素量と酸素分析値との相関を調べた結果を示してあるが、非常に良い相関が得られている。

以上の検討により、Fig. 8 の工程に上澄み液をろ過して残存分を定量する操作を加えれば、微細な介在物まで抽出できることが判明した。

4.2.2 抽出工程における介在物破損の有無

抽出工程における介在物の形態破損の有無を確認するため、Fig. 8 の操作を行った 1.5 μm アルミナ試薬とこの操作を行わないものとの粒度分布を CAPA-500 で測定し、その違いを比較した。結果を Fig. 10 に示した。Fig. 10 から明らかなように、抽出操作を行っても、得られる粒度分布にほとんど違いは認められない。また、実試料における抽出前後の介在物の観察結果でも、顕著な形態変化は認められなかった。従って、この抽出工程での介在物破損はないといえる。

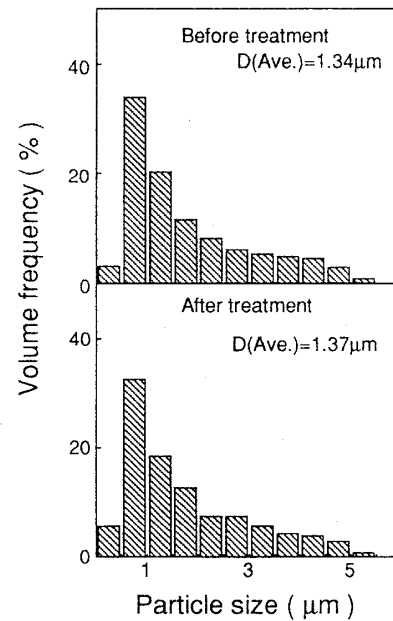


Fig. 10. Particle size distribution of Al₂O₃ reagent before and after acid decomposition treatment (1.5 μm-Al₂O₃).

4.3 確立した分析手法と応用例

4.1~4.2 節の検討により、鋼中のアルミナの粒度分布をサブミクロン~10 μm まで測定する手法が確立された。その手法の概略を Fig. 11 に示した。

まず、鋼試料を Fig. 8 の工程に従って溶解し、介在物を抽出する。なお、このとき上澄み液をろ過して残存分を定量する操作も加える。抽出した介在物の粒度分布は Fig. 11 の工程に従って行う。

この手法を Table 1 に示した試料に適用し、鋼中のアルミナの粒度分布を測定した結果の一例を Fig. 12 に示した。

この結果より、攪拌力の大きい GI (ガスインジェクションプロセス) では 5 μm 以上の介在物は減少するが、それ以下のものはあまり減少せず、RH (真空脱ガスプロセス) では 2 μm 以下の介在物まで除去されるという精錬工程の差が明らかにされている¹⁷⁾。

5. 結 論

超音波分級法と遠心沈降光透過法とを併用した極低酸素鋼中のアルミナの粒度分布測定法について検討を行いその手法を確立した。その手法の概要は以下のとおりである。

- 1) 鋼中より酸溶解で抽出したアルミナ介在物を超音波分級法を利用して 5 μm のフィルターで 2 分割する。
- 2) 5 μm 以上のものはそのまま秤量し、5 μm 未満の

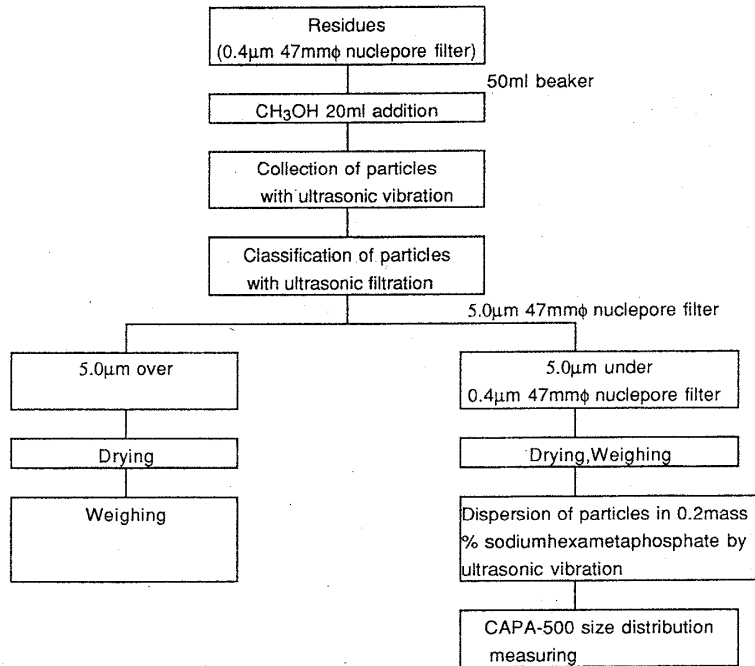


Fig. 11. Measuring procedure of size distribution of Al_2O_3 inclusion.

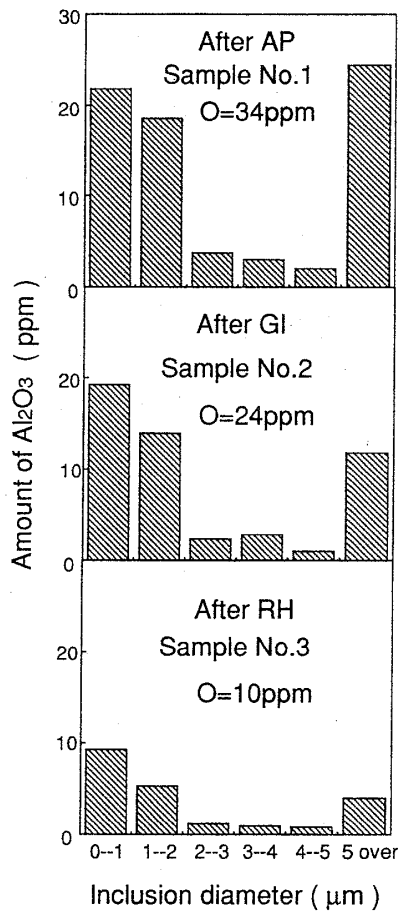


Fig. 12. Particle size distribution of Al_2O_3 inclusion in steels.

ものを遠心沈降法で自動的に粒度分布を測る。

3) 1)と2)の結果より全体の粒度分布を推定する。

本法により、アルミナの粒度分布をサブミクロンオーダーまで正確に測定することが可能となった。

この手法を用いて取鋼精錬プロセスでのアルミナ介在物の粒度分布を調べ、種々の有用な知見が得られた。

文 献

- 1) 第126-127回西山記念技術講座(日本鉄鋼協会編)(1988)
- 2) 齊藤 誠, 森井 廉: 電気製鋼, 51(1980), p.4
- 3) 坪田一一, 大西公雄, 坂上高志, 石原 好: 鉄と鋼, 70(1984), p.854
- 4) 森永孝三, 池野輝夫, 大庭 淳, 伊藤幸良: 鉄と鋼, 47(1961), p.1520
- 5) JIS GO 555-1977
- 6) ASTM E 45 (1987)
- 7) 宮下芳雄, 西川勝彦: 鉄と鋼, 52(1966), p.1454
- 8) 宮下芳雄, 西川勝彦: 鉄と鋼, 53(1967), p.400
- 9) 塗 嘉夫, 梅沢一誠: 鉄と鋼, 75(1989), p.1987
- 10) H. NAKAJIMA, F. SEBO and R. I. L. GUTHRIE: 鉄と鋼, 73(1987), S968
- 11) 浜田広樹, 田口 勇: 製鉄研究, 323(1986), p.115
- 12) 田口 勇: 製鉄研究, 289(1976), p.99
- 13) 神森大彦, 田口 勇, 滝本憲一: 日本金属学会誌, 32(1968), p.773
- 14) 神森大彦, 田口 勇, 有浦 靖, 滝本憲一: 日本金属学会誌, 33(1969), p.669
- 15) 高橋隆昌, 千野 淳, 井樋田睦: 鉄と鋼, 68(1982), S296
- 16) 粉体—理論と応用—(久保輝一郎編)(1979)[丸善]
- 17) 田口喜代美, 小倉康嗣, 石坂 祥, 河井良彦, 菊地良輝, 寺田 修: 鉄と鋼, 71(1985), A37