

エネルギー分散型蛍光X線分析装置を用いた 製鋼スラグの迅速分析

永嶋 仁*・佐藤 重臣*・岡野 三治*・望月 正*・吉岡 豊*・田野 学*

Rapid Analysis of Steelmaking Slag by Energy-dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry

Hitoshi NAGASHIMA, Shigeomi SATO, Mitsuharu OKANO, Tadashi MOCHIZUKI, Yutaka YOSHIOKA and Manabu TANO

Synopsis : An X-ray fluorescence method using a semiconductor X-ray detector was investigated for rapid analysis of slag in steelmaking process.

Metallic rectangular solid was dipped in molten slag layer, and slag thin piece grew on the solid. Because this slag piece was rapidly solidified and was flat, it could be directly analyzed by X-ray fluorescence method.

Slag thin pieces obtained by large volume steel sampler were excellent as uniformity and representativity of slag component. These features gave excellent result for the determination of CaO, SiO₂, Al₂O₃, Fe and MnO in steelmaking slag. In this method, the analysis time was shortened to 5 minutes. As the results, rapid and simple analysis of slag for steelmaking was established.

Key words : slag analysis; slag sampler; energy-dispersive X-ray fluorescence analysis.

1. 緒言

近年、溶鋼の清浄化、介在物の形態制御等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成分を迅速に把握することが重要となってきた。

現在、製鋼スラグの分析手法としては試料を熔融ガラスビードとして蛍光X線分析する方法、もしくは試料を粉碎後プレス成型して蛍光X線分析する方法があるが、これらの方法は試料調製に30分以上必要であり、リアルタイムなデータフィードバックは困難である。このように時間のかかる試料調製が必要な理由は、蛍光X線分析がスラグの鉱物組成の影響を受け、さらに従来から用いられている波長分散型の蛍光X線分析装置(WDX)では試料の表面性状(表面の凹凸、湾曲等)の影響を受け易いためである。¹⁾

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、角柱状の金属製ブロックを熔融スラグ層に浸漬し、そのブロック表面に付着したスラグをエネルギー分散型蛍光X線分析装置(EDX)で分析する方法を検討した。

金属製ブロックの材質や大きさを最適化することで、組成が均一で代表性を有するスラグ分析面を得ることを可能とし、さらに、試料表面性状の影響を軽減化できるエネルギー分散型の蛍光X線分析装置²⁾を測定に用いたことで、工程管理分析に必要な分析精度の確保が可能となった。

以上の開発により、サンプリングから分析終了までの所要時間が5分と非常に迅速で、かつ簡便、安価な方法が確

立されたので報告する。

2. 実験方法

2.1 サンプリング方法

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上げ、角柱周囲に付着固化したスラグ薄片を採取する。この片のサンプラーとの接触面を分析に供した。サンプリングの模式図をFig. 1に示す。

2.2 実験装置

蛍光X線分析には、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15kV、管電流29 μ A、対陰極物質Rh、測

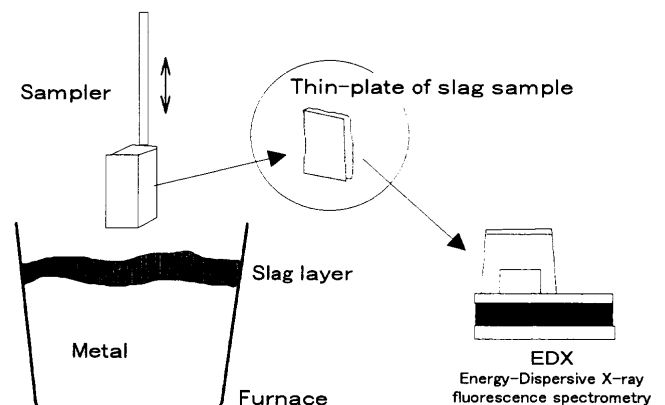


Fig. 1. Scheme of sampling and analytical method.

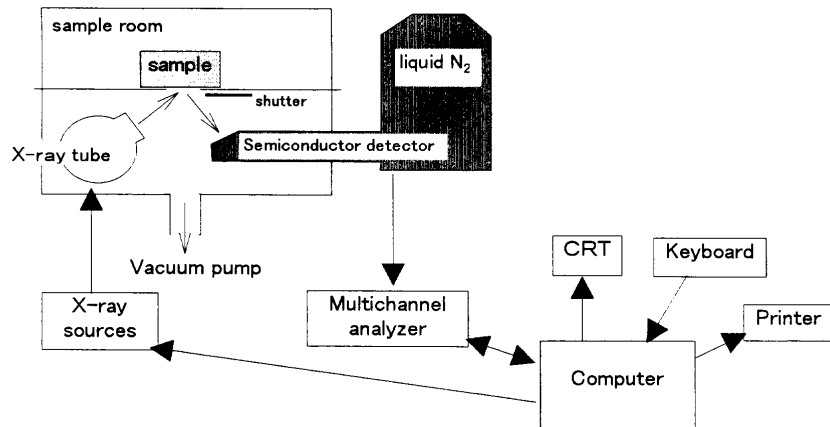


Fig. 2. Composition of EDX.

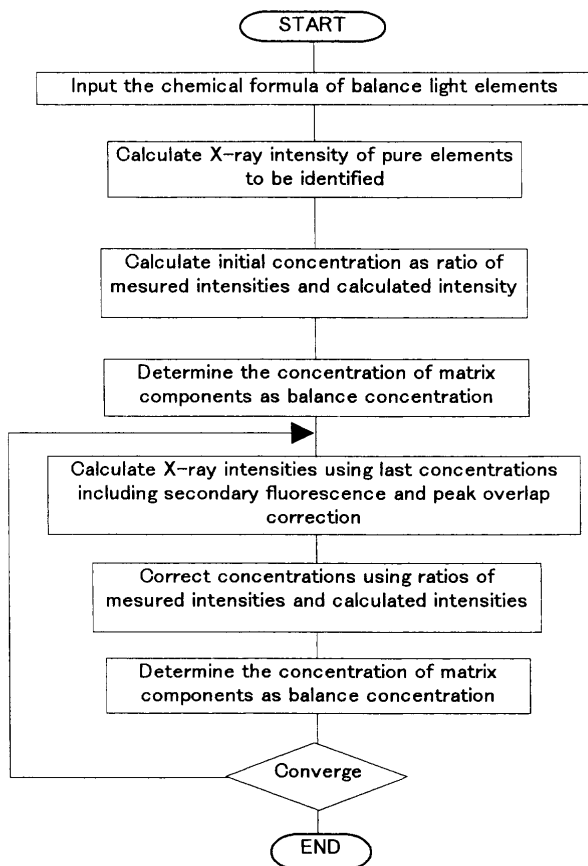


Fig. 3. Flowchart of fundamental parameter technique.

定時間 200 秒，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、メンテナンスの簡便化を図るため検量線法を用いずに、ファンダメンタルパラメーター（Fundamental Parameter Technique, 以下 FPT と略す）法を用いた。校正は、実試料を化学分析した値により 1 点校正を施した。FPT の演算過程のフローチャートを Fig. 3 に示す。³⁾

3. 実験結果および考察

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。従って、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、耐酸化性等）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代表性に与える影響について検討した。また、サンプラーが高温の溶融スラグに侵されることで、サンプラーの構成元素が試料表面を汚染する可能性があるため、汚染の評価も併せて実施した。

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、鋼（SS 材）、ステンレス（SUS304）、純ニッケルの 3 種にて検討した。Table 1 にそれら金属材料の物性を示す。^{4,5)}

3.1.1 均一性（偏析）評価

固化したスラグ分析面の均一性（偏析）を同一サンプリングで得られた 5 片のスラグ片を分析することで調査した。その結果を Fig. 4 に示す。鋼製サンプラーの場合が最も相対標準偏差（CV%）が少なく、均一性に優れていた。次いでステンレス製で、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。

鋼製の場合がステンレス製よりも優れていたのは、鋼がステンレスよりも熱伝導性が高いために、付着した溶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ためと考えられる。急速に冷却されればより多くの凝固開始点が生成し、成分の分散が均一となり、より冷却速度が大きければアモルファス状となる。

一方ニッケルは鋼よりも熱伝導性は大きいはずであるがマクロ領域の偏析では最も劣っていた。また、Fig. 5 に各種サンプラー中心部付近から得られた 1 片の、スラグ片内における組成偏析（EDX 分析値）を示したが、これによると片内という比較的狭い領域での偏析でもニッケル製は鋼製と同等程度であり、高熱伝導性の効果は顕著には見られなかった。これらの現象は、2 つの因子によると推測さ

Table 1. Physical properties of sampling materials.

Sampler material	m.p.(°C)	thermal conductivity(cal/s·cm·deg)		specific heat(cal/g·deg)
		100°C	500°C	~100°C
Carbon steel	1480	0.12	0.09	0.12
Stainless steel	1399~1454	0.04	0.05	0.12
Nickel	1453	0.20	0.15	0.11

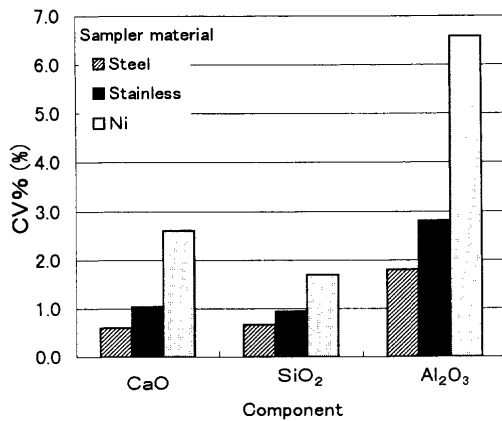


Fig. 4. Comparison of coefficient of variance between slag pieces, obtained by analyzing slag sampled by each sampler.

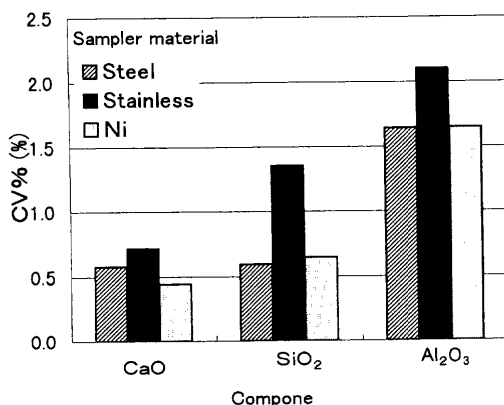


Fig. 5. Comparison of coefficient of variance on slag piece, obtained by analyzing slag sampled by each sampler.

れる。1つは見かけの熱伝導性の低下である。角柱部はほぼ全体がスラグ層に浸漬され、1~2秒して引上げられるが、高熱伝導性のニッケルはその間で全体が急速に温度上昇し、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、熱伝達能が著しく低下し、ニッケルの高熱伝導性の効果が発現せず片内偏析が鋼と同等程度になった（見かけの熱伝導性が鋼と同等まで下がった）と考えられる。もう1つは、サンプラー表面内の位置による熱伝達能のばらつきである。これは、一般的な溶融金属の鋳型内凝固の際見られる現象⁶⁾と類似していると考えられる。つまり、スラグサンプラーは直方体のため、端（角）部付近と平面の中心付近で熱流の拡散の仕方が異なり冷却速度が違ってくる。ニッケルは元来 Table 1 に示されるように温度毎によ

Table 2. Accuracy (σ_d) of the improved method obtained by using each sampler material.

Sampler materials	Component (mass%)		
	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

る熱伝導性の較差が大きいため、結果的に端（角）部付近と平面の中心付近の冷却速度の差が鋼やステンレス以上に大きくなり、マクロな偏析（片間偏析）が大きくなったのではないかと考えられる。

3.1.2 組成代表性評価

固化したスラグ片を本法により分析した結果と、このスラグ片を粉碎後ガラスビード化してWDXに供する方法（以下GB法と略す）で分析した結果を比較し、試料の組成代表性を評価した。なお、サンプラー材質によるバイアスを考慮してFPT法の校正は各サンプラー毎に行った。結果を Table 2 に示す。代表的成分であるSiO₂、CaO、Al₂O₃ いずれについても鋼製の場合が最も優れた組成代表性を有する、次いでステンレス製、組成代表性において最も劣っていたのはニッケル製であった。

組成代表性についても3.1.1項と同様、冷却速度が大きいほど平面内のマクロな均一性ととも深さ（厚さ）方向の均一性も向上し、「分析表面」が組成代表性を有するようになると考えられる。ニッケルは熱伝導性が高いが、3.1.1に示したように冷却能の低下およびマクロ領域での冷却能のばらつきを起し、分析表面の組成代表性が低下したものと考えられる。

3.1.3 サンプラー成分による分析面の汚染

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（主に鉄成分）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鉄強度を測定し、スラグ中の鉄濃度との回帰式よりバックグラウンド相当濃度（Background Equivalent Concentration, 以下BECと略す）を算出することによりサンプラーによる分析面の汚染程度を評価した。その結果を Table 3 に示す。鋼製サンプラーにより採取したスラグ片表面の鉄成分のBECは、他材質のサンプラーにより採取したスラグ片表面に比べ高い。これはやはりサンプラーからの鉄成分の

Table 3. BEC values of Fe In slag obtained by using each sampler material.

(mass%)	
Sampler materials	BEC value
Carbon steel	0.26
Stainless steel	0.10
Nickel	0.01

Table 4. Sampler size.

sampler	Volume(cm ³),V	Surface area(cm ²),S	V/S(cm)
1	500	450	1.1
2	218	286	0.8
3	125	212	0.6

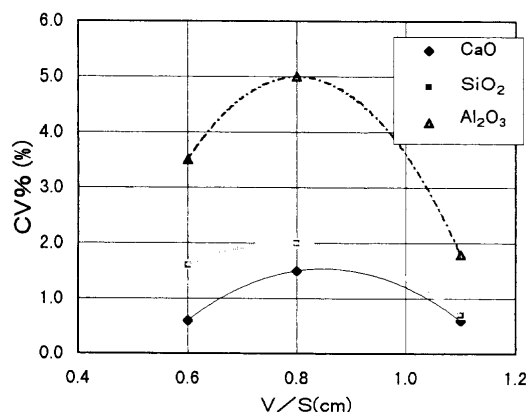


Fig. 6. Comparison of coefficient of variance between slag pieces, obtained by analyzing slag sampled by each size of sampler.

溶出を示唆するものであるが、BECは約0.3%と低値であり、校正に実試料を用いることで分析結果への影響は充分解消できる程度と考えられる。

3.2 サンプラー体積の検討

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する。従って、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体積も重要となる。そこで、サンプラー体積が試料の均一性と組成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V/Sを用いた。V/Sの異なるサンプラー(材質は鋼製)を用いて検討した。Table 4に検討に用いたサンプラーの表面積、体積を示す。

3.2.1 均一性(偏析)評価

固化したスラグ片の分析面の均一性(偏析)を同一サンプリングから得られた5片のスラグ片を分析することで調査した。その結果をFig. 6に示す。V/Sが1.1のサンプラーの場合が最も相対標準偏差(CV%)が小さく、均一性に優れるが、同時にV/Sが0.8より小さくなくても均一性が良くなる傾向が見受けられた。

材質検討の場合と同様、急速に冷却される方が均一性が良好となるはずである。すなわちV/Sが大きいほど、サン

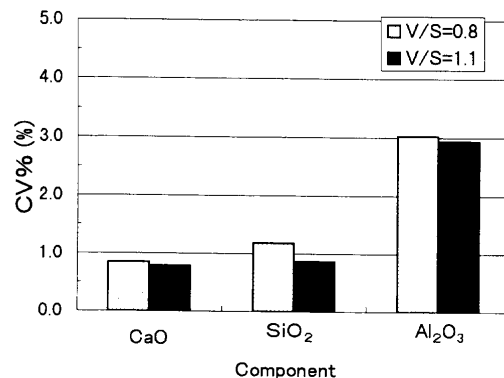


Fig. 7. Comparison of coefficient of variance on micro area, obtained by analyzing slag sampled by each size of sampler (by EPMA).

Table 5. Accuracy (σ_d) of the improved method obtained by using each size of sampler.

Sampler	V/S(cm)	Component (mass%)		
		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

プラー表面におよそ一様な厚さで付着する熔融スラグの総熱量に対してその吸収媒体が大きいことになり、より急速に冷却されると予想される。Fig. 6で、V/Sが0.6において分析精度が良くなったのは、体積や表面積が小さくなると採取スラグ片の分布位置関係が小さくなるため5片のスラグ片間の偏析が小さくなったためと考えられる。

一方、EPMAを用いて微細な領域(mmオーダー)でのV/Sの異なるサンプラーによる採取片の偏析を比較した結果(Fig. 7参照)によると、微細な領域ではV/Sによる偏析の差はなくほぼ同等であった。このことは、サンプラーサイズによる偏析への影響は微細領域には発現せず、マクロ領域の偏析にのみ影響があり、X線照射径10mmφのEDXでの分析においてはむしろ後者の方が問題となることを示唆している。

3.2.2 組成代表性評価

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、従来のGB法で分析した結果を比較し、試料の組成代表性を評価した。その結果をTable 5に示す。

代表的成分であるSiO₂、CaO、Al₂O₃いずれについてもV/Sが大きいほど組成代表性が優れていた。

これはやはりスラグ熱の吸収媒体が相対的に小さいと脱熱効果も小さく、深さ方向の均一性を低下させる影響を与えることを示している。

なお、表面積に比して体積が大きければ、(鋭角な角部や突起部のあるような特異な形状でない限り)端部(角部)と平面中心付近の脱熱程度の較差も小さくなるので、ニッケル材のようにマクロ偏析が大きくなることはない。

上記より、スラグ分析用サンプラーのV/Sは大きい方が

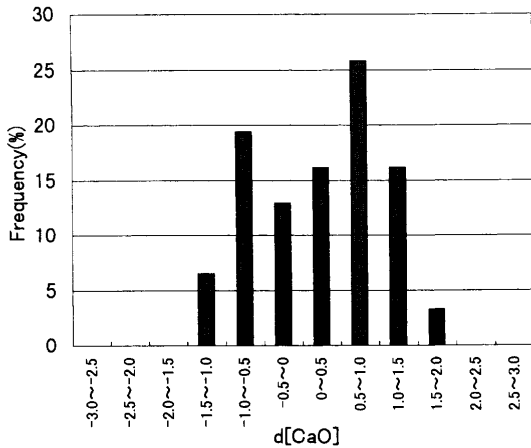


Fig. 8. Frequency distribution of difference in CaO determination (improved-conventional).

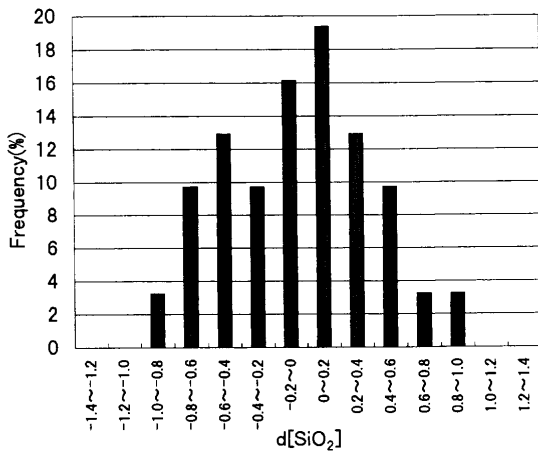


Fig. 9. Frequency distribution of difference in SiO₂ determination (improved-conventional).

(今回の検討では少なくとも $V/S \geq 1$ は必要) 優れると言える。

4. 二次精錬プロセスへの適用例

4.1 分析の精確さ

本法を実際の二次精錬プロセスにおける製鋼スラグに適用した。その結果を従来のGB法を基準にした精確さで示したのが Fig. 8, 9 および Table 6 である。

複数種のスラグ (スラグ種類毎に校正実施) をまとめて、各元素毎の従来法 (GB法分析値) との差 (d_{ave})、差のばらつき (σ_d) を示した。(CaO, SiO₂ については較差に対する度数分布でも示した。) いずれの元素についても操業管理分析に適用可能な精確さであると考えられる。

4.2 分析所要時間

従来法 (GB法) と本法のサンプリングから分析終了までの所要時間を調査し、タイムチャート (Fig. 10) を作成した。

従来法 (GB法) ではサンプリングから気送時間も含め

Table 6. Accuracy of the improved method for the slag analysis.

	Component (mass%)				
	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

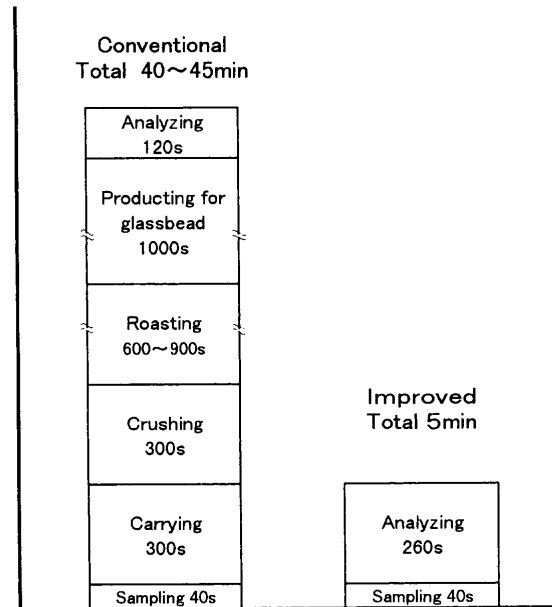


Fig. 10. Time chart of analytical procedure of slag.

分析終了まで40~45分要するのに対し、本法では試料調製が不要のため、試料サンプリング後即分析可能となり、サンプリングから分析終了まで所要時間が5分と大幅に短縮された。これにより、スラグ組成値を精錬中にリアルタイムに把握できるようになった。

5. 結言

以上エネルギー分散型蛍光X線分析装置を用いた製鋼スラグの迅速分析の検討における結言を以下に述べる。

(1) 熔融スラグを平坦面を有する金属製角柱状サンプラーに付着固化させることで、X線分析が可能な平坦面を有するスラグ片の採取が可能となった。

(2) サンプラー材質は、鋼製が優れていた。また、体積が大きい (V/S が大きい) 方が得られる試料性状は優れていた。

(3) 上記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ことで、分析試料を調製せずに5分以内のデータフィードバックが可能となった。また、作業性、メンテナンス性にも優れ、設備費やランニングコストも非常に安価なスラグ元素分析方法が確立された。

文 献

- 1) X線分析法, 日本分析化学会編, 共立出版, 東京, (1987), 120.
- 2) 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, 東京, (1989), 3.
- 3) H.Sakata: *Adv. X-ray Chem. Anal., Jpn.*, **24** (1993), 27.
- 4) 金属データブック, 日本金属学会編, 丸善, 東京, (1974), 10; 13.
- 5) 鉄鋼便覧, 日本鉄鋼協会編, 丸善, 東京, (1969), 1422; 1771.
- 6) 金属便覧, 日本金属学会編, 丸善, 東京, (1971), 1195.