

討29 PDA測光法による鉄鋼の発光分光分析(その原理と応用)

新日本製鐵(株) 製品技術研究所○西坂 孝一, 基礎研究所 田中 勇
 広畑製鐵所 坂田 忠義, 君津製鐵所 吉川 建二
 八幡製鐵所 土屋 武久, 釜石製鐵所 菊池 紀男
 室蘭製鐵所 奥山 祐治

1. はじめに

光電測光方式による低圧スパーク発光分光分析法は, 鉄鋼の分析, 特に, 製鋼工程の迅速現場分析として, 飛躍的に普及し, 今では, 製鋼工程管理には, なくてはならない主力分析機器として, 高品質鋼材製造の生産性を高めるのに役立っている。

発光分光分析の定量にあたっては, 多数回放電でのスペクトル強度の積分値が用いられているが, 鋼中のAlについては, 日常の分析結果を見ても, 他の微量成分(Ni, Crなど)に比べ, とくに微量域(0.1%以下)で, 分析の再現性が悪く, 変動係数が数10%にもなることがあり, 実質的には, Alの分析は, オフラインで迅速化学分析を行なって, 成分適中の合否判定をせざるを得なかった。

鋼の成分適中率向上のためには, 発光分光分析による鋼中Al分析精度の向上改善が迫られ, 著者らは, その改善検討をする中で, 測光法を全く別の新しい観点から見直したPDA測光法を開発し, 実機化に成功した。この測光法は, Alのみならず, 他の成分についても, 精度の向上がはかれるなど, 有効な方法であることが, 種々確認でき, 今後, この応用拡大が大いに期待できる。

2. Alスペクトル強度の変動

Alの発光分光分析については, 多くの報告がある。一般的に, これらの報告の中では, Al定量値のバラツキの原因は, 鋼中での存在形態が一樣でないためである¹⁾としており, とくに, 不均一系形態(主として酸化物系存在物)としての Al_2O_3 量がふえると高目の誤差とバラツキを生じやすく, 比較的この量が少ない場合には定量精度がよい。一方, 発光分光分析における放電においては, 優先放電現象があるとされ, 萩原ら²⁾³⁾は, 試料中の異質形態物の近傍への放電が優先的におこなわれるとした報告もみられる。

図1に, 鍋上採取試料の全Al分析における発光分光分析と化学分析の比較例を示すように, 発光分光分析では高目の誤差とバラツキがでる。図2は, スペクトル強度の経時変化を示す。放電時間が長くなれば, スペクトル強度は安定し, Insol Alが多い程, その減衰度が大きい。これらについては, 日常作業の中で経験していることであり, 試料採取法を改善し, Insol Alを少なくするとか, 予備放電時間を長くとりとかの発光法を工夫して対処して来た。

このAlのスペクトル強度のバラツキについて調査するために, 多数回断続放電における一放電ごとに発生するスペクトル強度の挙動を電磁オシログラフに記録し

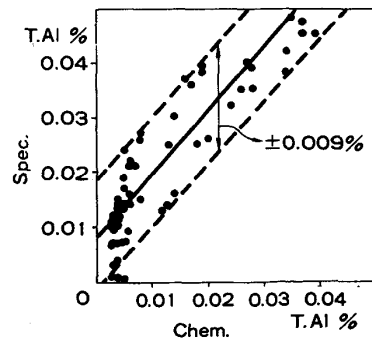


図1 鍋上試料の分析結果

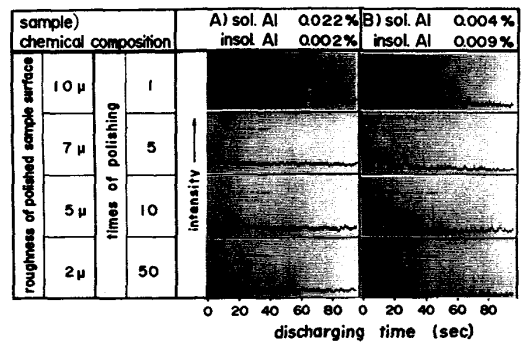


図2 Insol Al量とI-T曲線

てみた。一放電ごとの光電流は、積分ホールド回路によって各スペクトル強度に比例したパルスとして出力される。この出力は増幅器を通してオッシログラフに記録できるようにした。電磁オッシログラフによる高速記録の例を図3に示す。一放電ごとに発生するスペクトル強度（単位スペクトル強度と称した。）は、かなりの大きさで変動していることがわかった。また、Insol Alの多い試料と少ない試料では、スペクトル強度のバラツキが異なり（図4）、放電によって得られる単位スペクトル強度の挙動から、次のことがわかった。①各パルス波高は大きくバラツキている。②

特徴的なことは、試料中にInsol Alが多いと、その波高のバラツキが極端に大きくなる。③放電回数の増加と共に、その波高は低下し、高い波高のパルスの出現頻度が少なくなっているが依然として発生している。④放電初期には、特に波高の高いパルスが多い。

insol Al
多い試料
sol Al=0.004%
insol Al=0.009%

insol Al
少ない試料
sol Al=0.069%
insol Al=0.002%

光強度

光強度

スパーク毎のAlのスペクトル強度

→時間

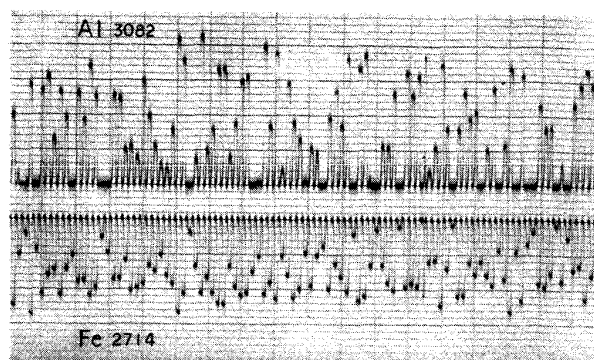


図3 電磁オッシログラフによる放電ごとのスペクトル強度の測定例

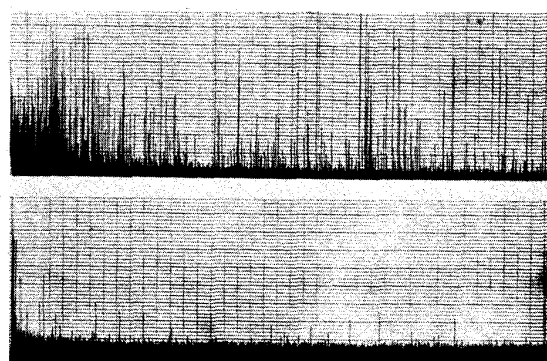


図4 Insol Al量と放電毎のスペクトル強度のバラツキ

3. パルス波高分布の解析

単位スペクトル強度の強度分布をとり、その分布から得られる種々の情報（たとえば、分布の中央値とかモード値）を取り出せるように、パルス分布解析装置（Pulse Height Distribution Analyser—以下PDAと略す）を試作した。元素チャンネルは、同一放電による元素の挙動を3元素まで同時測定ができるように3 ways とした。また、内標準として異常スペクトルの選別ができるように、Fe等の単位スペクトル強度パルスをトリガーパルスとして利用できるディスクリミネーター機能をもたせた。スペクトル強度レベルは、Al濃度範囲を0.1%以下で0.001%を区別して定量できるように、256 channelsに分割できるマルチチャンネルアナライザーとし、測定パルスを10～9990個まで選択できるようにした。図5は、試作したPDAのブロックダイアグラムである。

3.1 Alのパルス強度分布のパターン

Sol AlおよびInsol Al含有量の夫々異なる場合の典型的な強度分布パターンを図6に示す。Sol Al含有量が高くなると分布のモード値は、ピーク強度の高い方にシフトし、Insol Alが高くなると強度の高い方へ分布のすそがのび、分布が非対称になる。また、分布のメジアン値は、T.Alと強い相関を持つことがわかった（図7）。この分布パターンの様相から、単一放電径の中にInsol Al粒子を含んだ場合は強いスペクトル強度を生じ、含まない場合は、Sol Alの強度レベルのパルスになることが類推できる。また、図3に示したよ

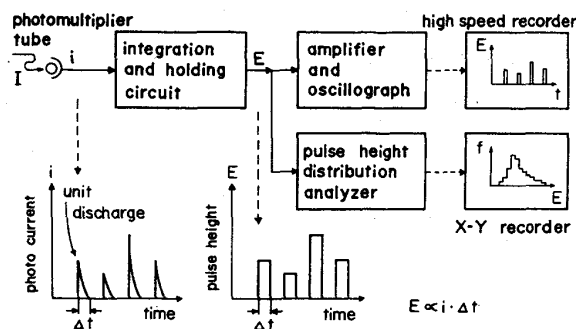


図5 試作したPDAの概念図

うに、Fe スペクトルの パルス強度が極端に低いものがあり、この同一放電での Al スペクトル強度も低い。

Al 3082 Å と Fe 2714 Å の単位放電ごとの各スペクトル強度の相関をとると、正相関が見られる(図8)ことから、各放電の光軸からの極端なずれや、発光不良等により生ずる変動と思われる。これらの異常パルスについては、定量上除外した方がよく、Fe のスペクトルパルスをゲートトリガーとして用い、Fe が極端に低い放電における他のスペクトルのパルスをディスクリミネートする方式を採用した。この現象は、他のスペクトル線に対しても同様に見られ、

Fe 内標準法についても、新しい見直しが必要である。

3. 2 種々のスペクトル線のパルス強度分布パターン

鋼中に固溶しない異質の大型析出物・介在物形でも存在している成分(a)とほとんど固溶形で存在する成分(b)や

図7 分布のメジアン値とT.AI 図8 FeとAlのパルス強度比較
極微細粒析出物形で存在する成分(c)では、パルス強度分布パターンが異なることが予想できる。また、多数回放電によって、放電痕近傍が極端に昇温することによって、析出物形が溶解することも想定でき、一概に、成分によって、その分布パターンを決めることは、早計である。放電初期とある程度予備放電を行なったあとでは、鋼中Alにおいても、その分布パターンが異なることから、断続放電によって、ある程度分析面が変質して(均質化してくるが完全ではない)いることが推察できる。

(b) および (c) においては、分布パターンは、シンメトリーな分布パターンが生じ、発光不良や光軸からの単位放電のずれ等による異常パルスの除去に主体をおいた方策に重点をおいた検討が必要で、ポイントとして、次の点があげられる。

- (i) 予備放電時間を長くとり、スペクトル強度の安定した時間帯を使う。
- (ii) 異常パルスの除去法には、内標準元素(スペクトル波長、線質の近似した、固溶形の成分のものが望ましい。)パルスによるディスクリミネ

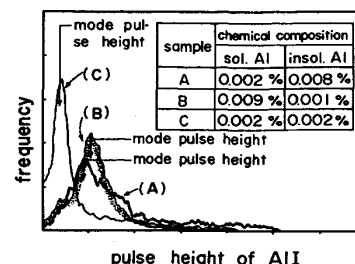


図6 Al のスペクトル強度パターン

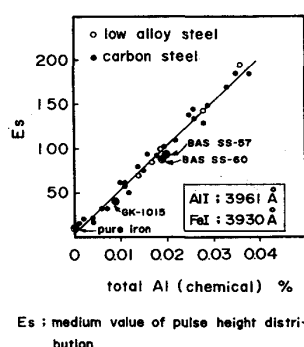


図7 分布のメジアン値とT.AI

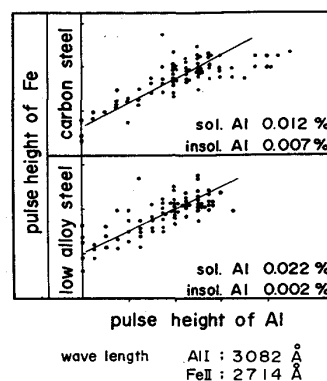


図8 FeとAlのパルス強度比較

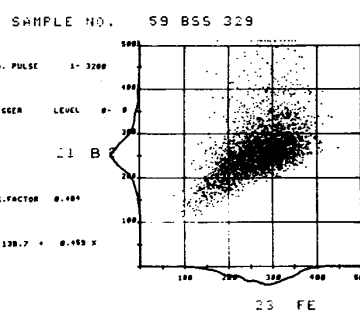
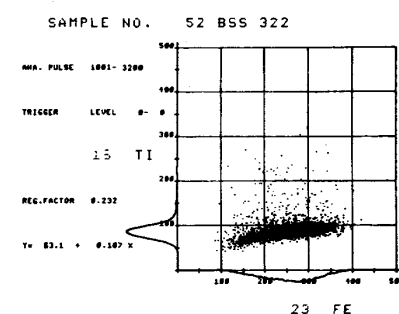
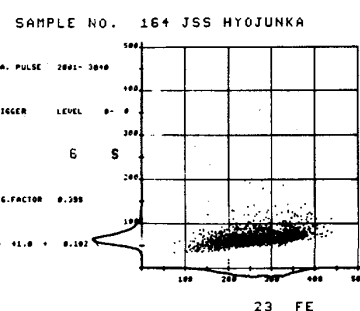
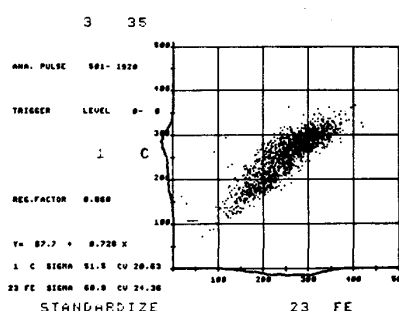


図9 主要分析成分のパルス強度分布パターンの例

ート方式や、内標準パルスとのレシオ方式およびこの2方式の併用等が応用できる。

(a) においては、分布パターンが非対称になり、スペクトル波高の高い方にテーリングする分布パターンを示すので、状態別分析が可能である。状態別分析のポイントとしては、

(iii) 多数回放電における比較的初期の時間帯を使うことが有効で、放電によって変質する析出物等は、特に、放電経時でのパターン変化に注意する必要がある。

(iv) (a)パターンで全含有量を精度よく定量するためには、(b)および(c)と同様の要件にすればよい。

(a) パターンをとる成分は、Al, S, B, Ca, REM, Pb等の例があるが、低圧スパーク発光分光分析で、再現性の悪い成分については、PDAで、パルス分布のパターンを解析し、異常パルスを除去すれば、定量精度は向上する。

4. PDAによる定量分析

元素分析において、ほとんどの成分は、定量精度が同等か、向上することが確認できた。PDA測光法によるパルス分布パターンからの情報の取り方についても、まだ確立しているとは言えず、各位の研究努力が必要である。特に、従来から行なっている共存元素の妨害については、このPDA測光法で、完全に改善される訳ではなく、図12に示すように、Al 3961 ÅにおけるMoの妨害は、除去できない。これらは、計算機処理による共存元素の影響補正を併用する必要がある。状態別分析は、今のところ、Al, Bにおいて検討されているにすぎない(図11)。

5. 結 言

PDA測光法は、有力な測光手段として、各所に実機として導入され、はや5年が経過したが、PDA測光法を最大限に利用した発光分光分析法としての技術の開発、改善は、まだ緒についたばかりである。単一放電ごとのスペクトル線強度を信号源とするPDA測光法は、エレクトロニクスの進歩にささえられた統計手法であり、この手法を活用した発光メカニズムの研究応用が進められれば、鉄鋼の迅速分析法としての信頼性が一段と向上すると思う。

(参考文献) 1) R. Castro : Spectrochimica Acta, 3 (1946), P18 2) 萩原, 橋木, 田中 : 分光研究, 15 (1966) 1, P1 3) P. Höller : Spectrochimica Acta : 23B (1967), P1 4) 小野寺ほか : 鉄と鋼, 60 (1974) 13, P2002 5) 今村ほか : 1976 Pittsburgh Conference on Anal. Chem. & Appl. Spectroscopy, Paper No. 42

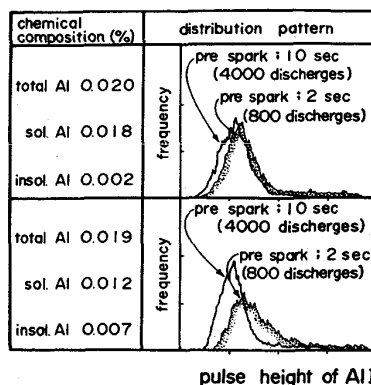


図10 Al強度分布の経時変化

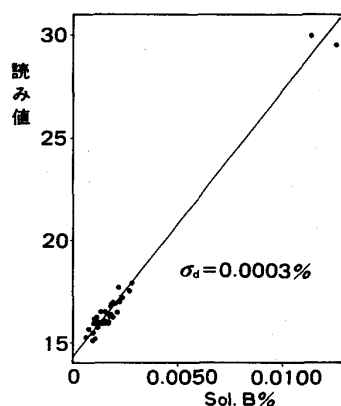


図11 状態分析の検量線の例

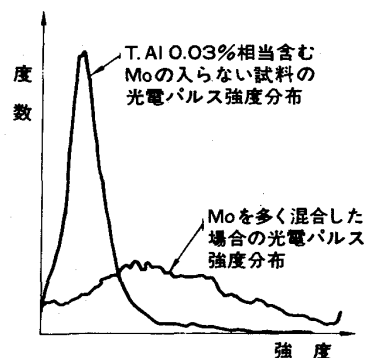


図12 Al 3961 へのMoの妨害例