

討31 鉄鋼の発光分光分析における

励起源を中心とする最近の新しい試み

新日本製鉄(株)基礎研究所の佐藤公隆,

田中 勇, 大槻 孝, 松本龍太郎

1. はじめに

発光分光分析法は、現在、鉄鋼材料およびその関連物質の評価手段として、工程管理や材料解析に広く活用されており、鉄鋼分析の中でも最も重要な手段の一つとなっていることは周知のとおりである。しかし、生産技術や材料開発の多岐にわたるためさまざまな進歩や新しい要請を支えるには、なお一層の技術の向上が必要とされている¹⁾。

その背景には、最近の海洋開発や原子力利用などにみられるように産業構造の変革にともなって、鉄鋼材料のニーズが多様化し「環境に即応した鉄鋼材料」の開発が必須となっていることを見逃すことができない。このような要請にこたえるためには、硫黄、酸素、窒素などの不純物元素をできる限り除去し、用途に応じて効果のある合金元素を添加して、いわゆる「クリーン・スチール」化を図ることが重要な課題となっている。

ここでは、このような新しい要請に対して鉄鋼分析の面から支援することを目的として、発光分光分析法について種々の観点から新しい展開を試みている中で、特に最近の注目すべき発光励起源に焦点を合わせて、実際の適用例を通じてその長所、短所について述べ、討論の資としたい。

2. 純直流高圧スパーク放電 (ECWS)

この発光励起源は J. P. Walters²⁾ によって adjustable-waveform high-voltage spark source として開発されたもので、その電気回路は図1に示すようになっている。現在では、米国 Jerrrell-Ash 社から市販されている真空型発光分光分析装置 "Atom Comp" の励起源として採用されており、純直流高圧スパーク放電 electric controlled waveform source (ECWS) という名称で知られている。ここでは、この励起源による定量下限の向上³⁾と高合金鋼中の N および Cr の定量精度の向上⁴⁾の研究について述べる。

2.1 定量下限の向上

この Atom Comp が ECWS とわん曲スリットを有する Paschen-Runge 型分光器であることを評価し、高感度化すなわち定量下限の向上の面から発光分光分析法を見直す検討を進めている。図2にその現段階での値を現行の下限と対比させて示すが、すでにかんがりの好結果を達成しており、これらの値は今後のハードおよびソフト・ウェアからのつめによってさらに向上することが期待される。

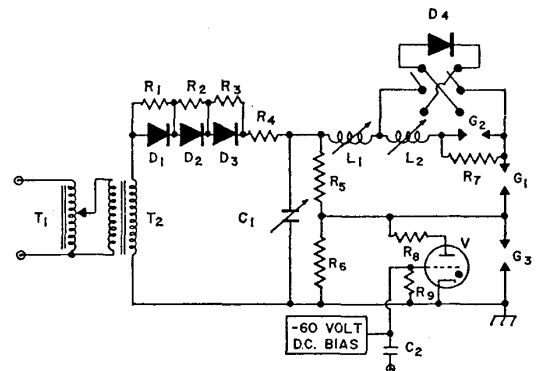


図1 ECWSの基本となった電気回路 (J. P. Walters²⁾).

T_1 = Variac, 208 V, 15-A.
 T_2 = High-voltage transformer, 23 kV rms, 700 mA maximum output current
 D_1 - D_3 = RCA CR-110 high-voltage rectifiers
 R_1 - R_3 = 20 m Ω , 5 W, 35 kV test
 R_4 = 1500 Ω , 200 W
 C_1 = 0.0625 μ F, 20 kV
 R_5 = 20 m Ω , 5 W, 35 kV test
 R_6 = 20 m Ω , 5 W, 35 kV test
 L_1 = Self-inductance, 0-300 μ H
 L_2 = Self-inductance, 0-16 μ H
 G_1 = Analytical spark gap
 R_7 = 1 m Ω , 5 W, 35 kV test
 G_1 - G_2 = Control spark gaps
 V = RCA 5563-A
 R_8 = 50 k Ω , 100 W
 R_9 = 47 k Ω , 1 W
 C_2 = 1 μ F, 600 V AC
 D_4 = Westinghouse 1-18M-111/441B-D high-voltage rectifier stack

2.2 高合金鋼中のNiおよびCrの定量精度の向上⁴⁾

高合金鋼，特にステンレス鋼の工程管理発光分光分析においては，NiおよびCr原料の節減を図るため，その定量精度の向上が重要な課題となっている。発光分光分析において分析精度に影響を与える要因としては，スペクトル線とその近接線⁵⁾⁶⁾，雰囲気ガス，試料表面状態，対電極の選択⁷⁾などが挙げられるが，ここでは，特に，NiおよびCrの分析線に注目し，各3本のスペクトル線と定時間積分，内標準としてのFeの3本のスペクトル線について比較検討した結果について述べる。二元合金におけるNiおよび

Crの発光強度の挙動，内標準としてのFeスペクトル線の挙動をはじめ，実際試料による検量線，共存元素の影響，分析値の長時間安定性，繰り返し精度，正確さなどについて詳細に調査，比較を行い，その結果の例として，図3および図4に示すNi，Crの検量線，表1に示す正確さ(%)などが得られた。これらのデータを総括すると，高合金鋼を広く対象とする場合は，Ni II 243.788 nmおよびCr 298.919 nm (いずれも定時間積分，またはFe II 271.441 nm内標準)がよく，SUS 304鋼のみを分析対象とする場合は，Ni II 225.386 nmとNi II 243.788 nm (いずれもFe I 295.736 nm内標準)，Cr 298.919 nm (定時間積分，またはFe II 271.441 nm内標準)がすぐれている。

3. 高エネルギー一予備処理放電⁸⁾⁹⁾

鋼中における硫化物介在物の偏析や金属組織などの影響のために困難とされていた硫黄伏削鋼の発光分光分析を可能にするとともに，発光分光分析による鋼中硫黄の定量精度の向上を図

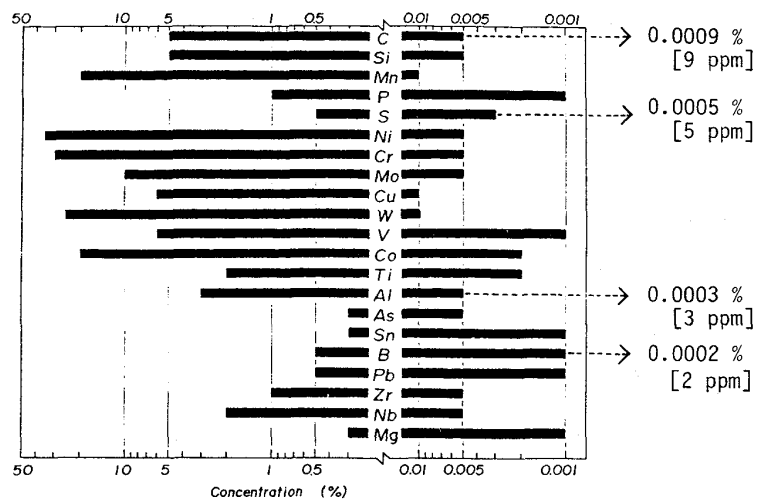


図2 鉄鋼試料の発光分光分析における各元素の適用範囲 (JIS G 1253) と定量下限の検討例 (佐藤ら³⁾)

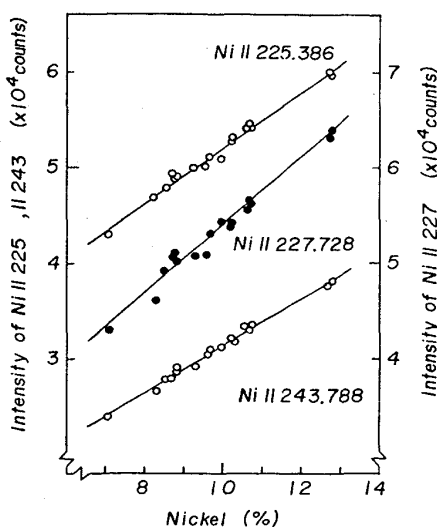


図3 Niの検量線の例 (社内標準試料による)⁴⁾

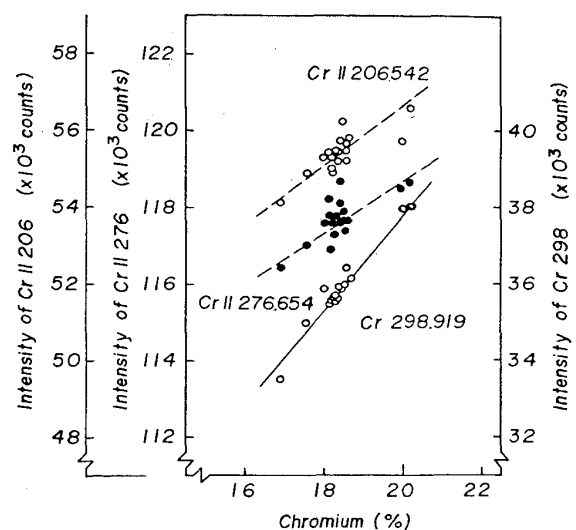


図4 Crの検量線の例 (社内標準試料による) (佐藤ら⁴⁾)

るため、高エネルギー予備処理放電¹⁰⁾

(high energy pre-spark discharge), すなわち予備放電に先だって高静電容量励起によって試料放電面の蒸発気化が平衡状態に達するのを早める方法の適用に

ついて検討した。図5および図6はその検討データの例を示すものである。図5から低圧スパーク放電だけの場合は放電初期に異常ピークが生じることが多いが、あらかじめ高エネルギー放電したあとで低圧スパーク放電するときわめて安定した放電挙動を示すことがわかる。また、図6は検量線の一部であるが、高エネルギー放電による効果が顕著に現れている。

このような検討結果から、この高エネルギー予備処理放電の採用により、硫黄伏削鋼の発光分光分析が可能になり、例えば0.035～0.32%の45試料に対するSの正確さ(σ_a)は0.0048%で分析できること、また炭素鋼中の0.011～0.027%のSに対する σ_a は0.0014% (従来は0.0096%)に向上することが明らかとなった。

高エネルギー放電は、硫黄伏削鋼のみならず、多くの偏析元素の分析にも有効に適用できるものと考えられるので、発光分光分析の適用範囲はさらに拡大することが期待される。

4. 誘導結合高周波プラズマ(ICP)

誘導結合高周波プラズマ(inductively coupled plasma; ICP)を光源とする発光分光分析法は、優れた検出感度を有し共存元素の影響が少ない上に多元素同時定量が可能であることから近年特に注目されるようになり、鉄鋼分析への適用についてもいくつかの報告がみられるようになった¹¹⁾。この方法は、鉄鋼材料をはじめ、原料(鉄鉱石、電解鉄、合金鉄など)、スラグ(高炉、転炉、特殊精錬などのスラグ)、介在物抽出分離残さ、表面処理関係(被膜、処理液、洗滌内容物、塗料、潤滑油など)、複合材料などの新材料、種々の環境試料などの広範囲の分野に適用

表1 実際試料の発光分光分析におけるNiおよびCrの定量値の正確さ(σ_a ; %) (佐藤ら⁴⁾)

	Ni II 225.386	Ni II 227.728	Ni II 243.788	Cr II 206.542	Cr II 276.654	Cr 298.919
Constant time integration						
d	0.11	0.06	0.008	0.31	0.44	-0.03
od	0.23	0.24	0.17	0.60	0.43	0.19
Internal standards:						
/Fe II 271.441						
d	-0.03	-0.06	-0.08	-0.01	-0.07	-0.21
od	0.16	0.19	0.13	0.34	0.27	0.16
/Fe I 287.417						
d	-0.21	0.13	0.09	0.62	0.55	-0.10
od	0.19	0.28	0.14	0.24	0.35	0.24
/Fe I 295.736						
d	0.04	0.02	-0.02	0.16	0.03	-0.21
od	0.08	0.35	0.07	0.26	0.59	0.40

cf. These values were obtained according to the calibration curves prepared by using corporate standard samples (HWS) to determine the accuracy of practical samples (HPS)

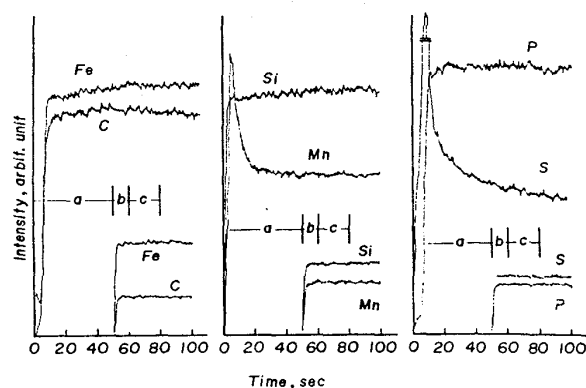


図5 高エネルギー放電の有無(上)によるLV S放電の発光強度(I) - 時間(T)曲線の相違(柴田ら⁹⁾)

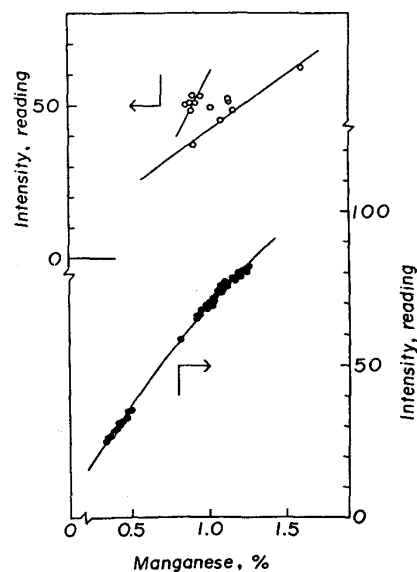


図6 検量線の一部。高エネルギー放電の有(F), 無(U)の比較⁹⁾

できることから、近い将来、現用の原子吸光分析法や吸光光度法にかわって、鉄鋼分析の主力手段になるものと期待されている。

検出限界は図7に示すようにフレイム原子吸光分析法と比較して総じて小さく高感度分析が可能であることから、適用研究を進め、すでに低合金鋼⁽¹²⁾⁽¹³⁾、介在物抽出分離残さ⁽¹³⁾、スラグ⁽¹⁴⁾などについて報告した。

特に、介在物抽出分離残さの分析は興味深く、表2に示すような結果が得られている。ここで対象とした試料は、低合金鋼や高合金鋼、さらには耐熱超合金中に含まれている炭化物、窒化物、金属間化合物などの複雑な析出物を電解操作によって抽出したもので、残さの前処理の過程で混入するピロ硫酸ナトリウムおよび酒石酸が共存した溶液のままで分析することができる。

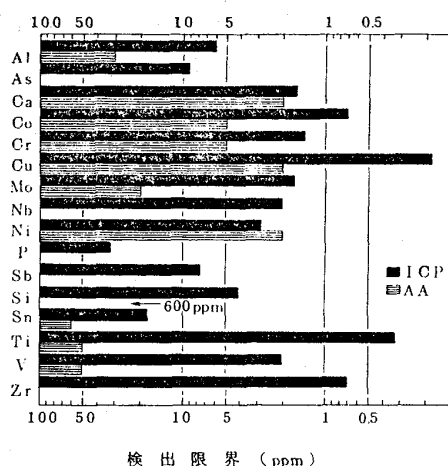


図7 ICP発光分光分析法とフレイム原子吸光分析法との検出限界の比較例
(田中ら⁽¹³⁾)。

表2 介在物抽出残さ中の金属元素の定量例
(田中ら⁽¹⁴⁾)。

Sample	Method	Nb	Cr	Fe	Mo	Mn
A	I C P	0.066, 0.066	0.040, 0.041	0.007, 0.007	0.007, 0.007	0.007, 0.007
	Chemical	0.065, 0.066	0.040, 0.040	0.007, 0.007	0.007, 0.007	0.007, 0.007
B	I C P	-	0.40, 0.40 ₂	1.93, 1.93 ₇	0.024, 0.024	0.144, 0.144
	Chemical	-	0.40, 0.39 ₈	1.94, 1.93 ₈	0.024, 0.024	0.14 ₃ , 0.14 ₄

Chemical methods used:
Nb, Fe, Mo and Mn → Spectrophotometry.
Cr → Atomic absorption spectrometry.

5. グリムグロー放電、そしてまとめ

以上に述べた励起源のほかにも、注目すべき励起源としてグリムグロー放電がある。この励起源はアーク的なエネルギーをもった放電であるが、S/Nが大きく、スペクトル線幅が狭いという特徴をもっており、今後適用分野が拡大するものと思われる。この励起源によるとSi, Mn, Cu, などの検量線が鋼種に関係なく一本化でき、Alもinsol Alの影響を受けない。⁽¹⁵⁾

筆者らは、現在、励起源としてECWSとグリムグロー放電機構を兼備した真空型発光分光分析装置を試作、導入を図り、その適用研究を進めているので、その結果も含めて報告する予定である。

このように、発光分光分析は豊富な励起源の使い分けによって今後ともその適用分野は拡大され、鉄鋼分析の主力手段としてさらに有効に活用されることが期待される。

《文 献》

- 1) 佐藤公隆: 分光研究, 29(1980), No. 1.
- 2) J. P. Walters: Anal. Chem., 40(1968), p. 1672.
- 3) 佐藤ら: 未発表.
- 4) 佐藤ら: 鉄と鋼, 65(1979), S. 988.
- 5) 田中ら: 分析化学, 24(1975), p. 423.
- 6) I. Tanaka, et al.: Trans. JIM, 18(1977), p. 55.
- 7) 田中ら: 分光研究, 28(1979), p. 204.
- 8) 柴田 勉ら: 鉄と鋼, 65(1979), S. 986.
- 9) 柴田 勉ら: 投稿中.
- 10) G. Herzberg, et al.: Spectrochim. Acta, 23B(1968), p. 363.
- 11) 佐藤公隆: ふんせき, (1979), p. 819.
- 12) 田中ら: 鉄と鋼, 65(1979), S. 362.
- 13) 田中ら: 分析化学, 28(1979), p. 371.
- 14) 秋山ら: 鉄と鋼, 65(1979), S. 990.
- 15) 田中ら: 第11回応用スペクトロメトリ—東京討論会講演要旨集, p. 21, 23(1975).