

## 鉄鋼の発光分光分析\*

川村和郎\*\*・森田矩夫\*\*

## Emission Spectrochemical Analysis of Iron and Steel

Kazuo KAWAMURA and Norio MOLITA

## 1. はじめに

1960年我が国に初めて光電測光式発光分光分析装置が鉄鋼分析に導入されてから14年が経過した。その間粗鋼生産量は5倍に伸び、製鉄関係では高炉の大型化や焼結鉱など処理原料の使用率増大、製鋼関係では平炉から転炉への転換、真空脱ガス装置の実用化、連铸による生産性の増大あるいはコンピューターコントロールの導入と、製鉄製鋼技術の進歩にはいぢるしいものがある。

これに対応し、工程管理分析の担い手としての発光分光分析は、分析精度向上と迅速化を目標に数多くの研究がおこなわれ、これら新技術の要求に対処してきた。そして、装置的にも信頼性が向上し、もはやだれもが簡単に使用できる計測器の1つとなり、発光分光分析は今日では、現在の製鉄製鋼技術の要求をほぼ満足させることのできる状態に至っている。しかし、当面の問題は解決したものの、マトリックス効果の根本的解消をはじめとしまだ解決しなければならないものも幾つか残されている。

そこで、ここではこのような状況にある発光分光分析の現状を評価し、将来への発展への方向を模索してみたい。

## 2. 工程管理分析の進歩

## 2.1 分析精度向上への努力

発光分光分析の誤差要因として、サンプリングおよび試料内偏析による誤差、発光における誤差および測光定量時の誤差を挙げることができる。このうち、発光における誤差が発光分光分析で最も問題となり、その減少のための努力が今日に至るまで数多く払われてきた。

発光における誤差は、(1)発光時の発光量の変動、(2)スペクトル線の重複、(3)金属組織および介在物による選択放電、(4)共存元素の示す定量値への影響などある

が、(3)と(4)は互いに交絡しあっているため、一括してマトリックス効果と呼ばれている。

発光分光分析は長い歴史があるが、鉄鋼分析に広く利用されるようになった原因の1つに直流低圧スパーク発光の使用がある<sup>1)</sup>。この発光は他の発光法にくらべ<sup>2)</sup>、発光精度および強度に優れ、今日に至るまで鉄鋼分析の発光法の主流をなしてきた。直流低圧スパーク発光は、他の発光例えば直流高圧スパークなどにくらべ、マトリックス効果は比較的少ないといわれているが、JIS G 1253<sup>1973</sup>の解表に示されているように<sup>3)</sup>、金属組織および介在物の影響は分析上無視できなく、数多くの検討がなされている。

発光分光分析は、このように金属分析で決定的ともいえる問題を抱えながら、精錬部門のきびしい要求に応じてこれたのは、分析試料と類似の成分組成や冶金履歴を有する標準試料を用いて定量するという手法を利用したからである。分析者は、日本鉄鋼標準試料<sup>4)5)</sup>や欧米の標準試料<sup>6)</sup>などの市販標準試料のほかに、分析試料と同じ金属組織と近似した成分組成を備えた自家製標準試料を多数作製し、市販標準試料で描いた仮検量線を自家製標準試料で修正して幾本もの検量線を作成し、分析試料の種類により使用検量線をかえて定量することによって<sup>7)</sup>スペクトル線の妨害やマトリックス効果を上手に避けてきた。また、工程管理分析は溶融状態の金属からサンプリングするため、凝固条件を一定にでき金属組織や形状を管理しやすいことも、この方法の適用がうまくいった1つの理由である。さらに、最近の測光定量操作への電子計算機の導入は検量線の選択および共存元素による影響の補正を自動化し測定精度の向上をもたらしている。

発光分光分析に関する各事業所でおこなってきたこれらの非常に多くの検討実験結果は、ほとんどすべて日本

\* 昭和49年2月26日受付 (依頼技術資料)

\*\* 新日本製鉄(株)製品技術研究所

鉄鋼協会共同研究会鉄鋼分析分科会発光分光分析分科会に提出され、関係者間で討論され、各所の問題解決の参考となると同時に鉄鋼業界全体の技術のレベルアップに役立つてきた。

このようにして利用技術が発達することにより、今日では、炉中分析や取鍋分析など工程管理上の分析精度に関する当面の問題は大部分解決するに至っている。

発光分光分析値が工程管理上の1つのパラメーター的に使用されるのみであれば、その事業所内の分析精度さえよければ事業所間の発光分光分析値の間に仮に偏りがあったとしても問題ない。しかし、鉄鋼製品の取引に使用される値は通常造塊工程でおこなわれた取鍋分析など規格分析の結果で、これは発光分光分析によっている。そのため、発光分光分析の精度は事業所内のみならず事業所間の精度も問題になる。この点を明らかにするため、発光分光分析分科会で共通試料による所間誤差を求める実験が炭素鋼低合金鋼およびステンレス鋼について二十数事業所が参加しておこなわれた。その結果を表1表2に示す<sup>9)</sup>。これより所間誤差が小さく良好な結果を得、発光分光分析は相対比較法であるにもかかわらず、化学分析と同様に不偏性、信頼性があることが実証された。

## 2.2 分析時間の短縮化

生産鋼種の高級化により、転炉操業の成分調整の重要性が増し多成分の分析が要求されると同時に、生産性向

表 1 炭素鋼および低合金鋼の所間誤差推定式

元素	所間誤差推定式 $\sigma$	適用範囲 %
C	$0.0056+0.0087$ C%	0.03 ~ 0.86
Si	$0.0049+0.0130$ Si%	0.06 ~ 0.83
Mn	$0.0076+0.0054$ Mn%	0.14 ~ 1.44
P	$0.0012+0.0225$ P%	0.004 ~ 0.096
S	$0.0014-0.0013$ S%	0.005 ~ 0.053
Cu	$0.0016+0.0174$ Cu%	0.07 ~ 0.34
Ni	$0.0093+0.0050$ Ni%	0.02 ~ 3.34
Cr	$0.0067+0.0059$ Cr%	0.02 ~ 2.18
Mo	$0.0054-0.0013$ Mo%	0.01 ~ 0.54
Al	$0.0036+0.0254$ Al%	0.01 ~ 0.16

表 2 ステンレス鋼の所内および所間誤差推定式

元 素	所内誤差推定式 $\sigma$	所間誤差推定式 $\sigma$	適用範囲 %
C	$0.0038+0.0117$ C%	$0.0046+0.0054$ C%	0.02 ~ 0.28
Si	$-0.0037+0.0234$ Si%	$0.0042+0.0119$ Si%	0.035 ~ 0.92
Mn	$0.0089+0.0044$ Mn%	$0.0214-0.0000$ Mn%	1.19 ~ 1.96
P	$0.00184-0.0099$ P%	$0.00336-0.0432$ P%	0.020 ~ 0.045
S	$0.00012+0.0368$ S%	$-0.00003+0.1050$ S%	0.004 ~ 0.016
Cu	$0.0034+0.0139$ Cu%	$0.0039+0.0120$ Cu%	0.06 ~ 0.39
Ni	$0.053+0.0099$ Ni%	$0.082+0.0121$ Ni%	4.05 ~ 30.04
Cr	$-0.019+0.0114$ Cr%	$-0.019+0.0170$ Cr%	12.41 ~ 25.16
Mo	$0.0055+0.0105$ Mo%	$0.0134+0.0074$ Mo%	0.08 ~ 3.48

上のため分析待ち時間のより一層の短縮が望まれ、分析の迅速化の努力が続けられてきた。

工程管理分析における分析所要時間は、サンプリング時間、輸送時間、試料調製時間および測定時間から構成される。溶鋼からのサンプリング法は、炉中分析ではスプン汲出し金型鑄込方式からサブランスによる浸せき鑄型方式へ、規格分析ではスプン受け金型鑄込方式から注入サンプラーや浸せきサンプラーを用いる方式へ変わりつつあり、代表性の向上、採取率の上昇とともにサンプリングの自動化迅速化がはかられている。

サンプリングされた試料は分析室へ送られるが、最近の分析室はセンター集中方式から分散方式に変わり、転炉の炉前で採取した試料は直ちに直下にある分析室へ送るなどして輸送時間を短くする考慮が払われ、分析室へ到着した試料は高速切断機で直ちに切断研磨され分析にかけられる。

発光分光分析装置の最近の進歩は、分光器の小型化と測光装置の IC ソリッドステート化のほかに、高速発光励起電源装置の実用化と<sup>9)</sup>、電子計算機導入によるデータ処理の自動化<sup>9)</sup>で発光測定時間をいちじるしく短縮したことを挙げるができる。高速発光法は、これまでの直流低圧スパーク発光では毎秒 100 または 120 放電であつたが、これを 400 回に増加し、従来、発光に約 35 sec (15+約 20) かかっていたものを約 9 sec (4+約 5) と 1/4 に短縮し、また、電子計算機を用い、定量値の算出記録および報告を自動化することにより、発光分光分析装置に試料を設置した後分析結果がタイプアウトされるまで、これまで 150 sec 位かかっていたものが約 20 sec になつた。

## 3. 製品分析への適用

### 3.1 再溶融試料分析法

製品の高品質化とユーザーからの要求により、従来の取鍋分析値をもつて製品分析値にかえるやりかたでなく、製品そのものを分析する必要がしだいに高まりつつ

ある。鉄鋼製品は鋼板、棒鋼、線材、鋼管あるいは形鋼と形状やサイズが非常に多く、分析試料と類似した標準試料を必要とする金属固体試料の発光分光分析法は大きな制約を受ける。また、製品中には非金属介在物が多数存在していたり試料内偏析が大きい場合もあり、多点発光して平均含有率を求めたり<sup>10)</sup>、あるいはこまかく切削した切粉をプレスで固結し発光させる方法<sup>11)~13)</sup>、などが検討されているが製品分析として一般化するに至っていない。

そこで、製品の一般分析法として、削粉試料を採取し、アルゴンアークで再溶融した後急冷してボタン状の試料を調製し、形状や冶金履歴の影響を除去して発光分光分析する試みがなされている<sup>14)~16)</sup>。アルゴンアーク溶融装置は一度に4~12個の試料が溶製でき作業性はよいが、炭素、マンガンなどの成分が低値を示す傾向があり、現在検討が続けられている。最近、アルゴンアーク溶融法のかわりに、削粉試料を高周波炉で溶融し、溶けた試料を直ちに遠心鑄造する装置が実用化され<sup>17)</sup>、ルツボなどの消耗費は比較的高価であるが、表面状態のよい試料が得られ、常圧溶融のため成分変化が少ないので新しい溶融法として期待される。

再溶融試料による発光分光分析は溶融装置を導入するだけで、測定は既存の発光分光分析装置をそのまま使用して工程管理分析用試料と同様に分析できるうえ、他の方法と異なり、炭素をはじめ多くの成分が定量可能であるため、製品分析法として最も将来性のある方法と考えられる。

### 3.2 溶液発光分光分析

発光分光分析による製品分析法として、現在一般に実用化されているのは溶液発光分光分析である<sup>18)~22)</sup>。この方法は削粉試料を塩酸や硝酸などの酸で分解して得た試料溶液を発光させる方法で、試料を溶液化することにより金属組織の影響は完全になくなり、標準試料溶液も容易に合成で調製できるため、炭素、リン、イオウ以外の成分について良好な結果を得ている。溶液試料の発光法には黒鉛回転電極法が好んで使用されているが、高周波プラズマトーチ<sup>23)~25)</sup>やプラズマジェット<sup>26)</sup>を用い、精度・感度の増大、ランニングコストの低下および発光操作の自動化への試みもなされている。

溶液発光分光分析は多成分同時定量が可能のため作業性に優れ、鉄鋼試料以外に鉍石<sup>20)</sup>、スラグ、副原料あるいは環境管理関係試料の分析もでき適用性が広いため、今後ますます使用されるであろう。

## 4. 新技術の動向

### 4.1 溶鋼分析の実用化

転炉操業のダイナミックコントロールのためには、刻々と変化する成分変動を忠実に伝達する測定方法が必要である。今の発光分光分析による炉中分析は、迅速化されたといえども数分を要し、1バッチ約30minで精錬される転炉操業ではきめの細かいコントロールはできない。現在、炉況は排ガス分析、溶存酸素電位測定あるいは液相線温度測定などにより炭素の迅速間接測定が試みられているが、溶鋼そのものをも直接発光分光分析して、炭素を始めとする他の多くの成分が測定できれば、精錬時間の短縮あるいは適中率の向上が得られ、生産性の向上およびコストの低減化がはかれる。さらに、将来は連続製鋼や原子力製鉄の実用化も予想され、溶鋼の直接分析の必要性が高まりつつある。

発光分光分析によつて溶鋼を分析する試みは多くなされているが、大別して、溶鋼直接スパーク法<sup>27)</sup>、溶鋼直接レーザー発光法<sup>28)~31)</sup>および粉末試料採取-プラズマ発光法<sup>32)~34)</sup>にわけられる。このうち実用可能性の高いのは後二者と考えられる。溶鋼直接レーザー発光法は溶鋼表面にジャイアントパルスをあて、発光させその光を分光器に入れ測光させる方法で、粉末試料採取-プラズマ発光法は、溶鋼中に霧化ノズルを浸せきし、アルゴンガスで溶鋼を微粉化し、得られた粉末をアルゴン気流にのせて発光分光分析装置におくり、プラズマジェット光源で発光させる方法で、イギリスではパイロットプラントによるテストまで進んでいる。しかし、いずれの方法も実際の操業炉へ適用するにはまだ幾つかの問題が残されており、一日も早い解決が待たれる。

### 4.2 発光分光分析による状態分析

高張力鋼あるいは加工性に優れた鋼材の生産に伴い、含有成分の全量分析のほか析出分散相の分析が重要となりつつある。これらの分析は繁雑な化学分析操作を必要とし高度の技術と時間を必要とする。もし、それが短時間のうちにできその情報が精錬作業にフィードバックできれば製品の質の向上に大きく貢献する。

これまで述べてきたように、金属試料の発光分光分析は介在物析出物の影響を受けやすく、これまでその除去に努力が続けられてきた<sup>35)36)</sup>。試料表面に介在物析出物があると放電はまずその付近に選択的に起こり<sup>37)</sup>、放電初期に粒子構成成分のスペクトル線強度は異常に高い値を示す。しかし、さらに放電を続けると粒子をたたき終りやがて全面に放電するようになり、スペクトル線強度は全含有量に比例する一定値を示すようになる。この初

期情報はこれまで予備放電として捨てていたが、それを使えば発光分光分析で状態分析をすることが可能となるであろう。この方法はアルミニウム、ホウ素などの迅速状態分析に利用でき、さらに介在物析出物の化学結合力が放電の際の発光挙動におよぼす影響を高速光電管<sup>38)</sup>で時間分解することにより、さらに有益な情報も得られることが考えられ、発光分光分析の新しい動向として期待される。

#### 4.3 新励起発光法

スパーク発光法にかわるものとして、ジャイアントパルスレーザー発光のほか<sup>39)</sup>、最近、グロー放電発光が研究され<sup>40)</sup>鉄鋼分析への適用結果が報告されている<sup>41)42)</sup>。この発光はスパーク発光と異なり、励起発光に熱が関与せず安定な定常発光をするため、従来のスパーク発光の最大の欠点であったマトリックス効果が少なく、定量範囲が広い特徴を有し、合金鋼など高含有率成分の分析にも適している<sup>43)</sup>。今後、微量域への検討と光源の弱さなどの対策がおこなわれれば、作業分析への実用化も遠くはないと思われる。

### 5. お わ り に

以上、鉄鋼分析における発光分光分析技術の現状と今後の方向について概略を述べた。発光分光分析は、マトリックス効果やスペクトル線の重りによる影響を検量線選択と若干の補正式を使用することによつて解決し、装置的には発光の高速化と電子計算機の使用が実用化し、分析精度の向上と分析の迅速化がはかられてきた。工程管理分析はこのような利用技術の発達により、現在、精錬部門からの要望に十分応えられる体制に至っている。また、共同実験結果より所内精度のみならず所間誤差も優れていることが実証されている。

今日、発光分光分析は当面の問題を解決し技術的には安定期に入っているが、精錬技術の発展に伴う溶鋼分析の実現化や製品の品質保証体制の充実化に伴う製品分析の要求増大などが今後予想され、それらに対処するための分析技術の開発が要望される。

#### 文 献

- 1) M. F. HASLER and H. W. DIETERT: J. Opt. Soc. Amer., 34(1944), p. 751
- 2) 鹿島, 安田: 金属の発光分光分析法(1967), 16, [p. 共立出版]
- 3) JIS G 1253<sup>1973</sup>, 鉄および鋼の光電測光法による発光分光分析方法, (1973), [日本規格協会]
- 4) 岡崎, 河島: 鉄と鋼, 58(1972), p. 533
- 5) 岡崎, 河島: 鉄と鋼, 58(1972), p. 1718
- 6) 学振製鋼19委員会: 鉄鋼化学全書, 1(1963), p. 229, [日刊工業新聞社]
- 7) 河島: 日本金属学会会報, 9(1970), p. 201
- 8) 小野, 福井: 第6回応用スペクトロメトリ—東京討論会講演要旨集, (1970), p. 1970
- 9) 細見, 松浦, 堺, 橋本: 島津評論, 27(1970), p. 103
- 10) K. OHLS, K. H. KOCH, and G. BECKER: Z. Anal. Chem., 250(1970), p. 369
- 11) 小野寺, 佐伯, 西坂, 坂田: 鉄と鋼, 58(1972), S 463
- 12) H. MAYER: Z. Anal. Chem., 249(1970), p. 375
- 13) K. H. KOCH and G. BECKER: Z. Anal. Chem., 231(1967), p. 173
- 14) P. HÖLLER, K. SLICKERS, and H. MATTNER: Stahl u. Eisen, 89(1969), p. 948
- 15) P. HÖLLER: Arch. Eisenhüttenw., 37(1966), p. 1775
- 16) 遠藤, 畑, 斎藤: 鉄と鋼, 13(1969), p. 1270
- 17) N. KEMP: Z. Anal. Chem., 240(1968), p. 303
- 18) J. P. PAGLIASSOTTI: Anal. Chem., 11(1956), p. 1775
- 19) 小川, 中尾, 宿谷, 平本: 鉄と鋼, 53(1967), p. 1359
- 20) 遠藤, 畑, 中原: 分析機器, 6(1968), p. 298
- 21) 川村, 渡辺, 森田, 小口: 日本金属学会講演概要集, 67(1970), p. 176
- 22) 前川, 鈴木, 森永: 分析化学, 22(1973), p. 684
- 23) 鈴木: 分析化学, 17(1968), p. 1529
- 24) 鈴木: 分析化学, 18(1969), p. 176
- 25) 渡辺, 森田: Hitachi Scient. Inst. News, 16(1973), p. 1176
- 26) 松本, 谷口, 鈴庄, 坂口: 分光研究, 17(1968), p. 61
- 27) M. BOIJC, J. M. BOURDIEU, D. JORRE and G. BARBIER: Rev. Mét., [Mars] (1970), p. 237
- 28) 郡司, 須藤, 高橋: 鉄と鋼, 78(1970), S 679
- 29) 郡司, 須藤, 高橋, 東: 鉄と鋼, 79(1971), S 193
- 30) 高橋: 分光研究, 22(1973), p. 27
- 31) 高橋, 郡司, 須藤: 昭和46年金属学会春期大会講演概要, (1971), p. 216
- 32) P. H. SCHOLES and R. V. WILLIAMS: BISRA Open Report, MG/D/335/65, (1965)
- 33) E. A. du Bois: BISRA Open Report MG/D/Conf. Proc./688/68, (1968), p. 66
- 34) Brit. Pat. No. 1,116,052: Improvements in and relating to the analysis of molten materials, (1968)
- 35) 山田, 檜原: 三菱製鋼技報, 4(1970), p. 116
- 36) 前川, 鈴木: 分析化学, 14(1970), p. 424
- 37) 萩原, 檜木, 田中: 分光研究, 15(1966), p. 1
- 38) 南, 内田: 分光研究, 19(1970), p. 187
- 39) 久保田: 分光研究, 20(1971), p. 241
- 40) 鈴木, 吉川, 広川: 分光研究, 22(1973), p. 247
- 42) 広川: 分光研究, 22(1973), p. 317
- 43) 広川: 分析機器, 11(1973), p. 722