

論 文

UDC 543.42 : 669.162.275.1 : 53.088.4

銑鉄のカントバック分析における異常放電と  
その分析値におよぼす影響\*

成田 貴一\*\*・松村 哲夫\*\*\*・徳田 利幸\*\*\*\*  
諸岡 鍊平\*\*\*\*・野々村英造\*\*\*\*

An Unusual Discharge Phenomenon and Its Effect on Pig Iron  
Analysis by Vacuum Emission Spectrometry

Kiichi NARITA, Tetsuo MATSUMURA, Toshiyuki TOKUDA,  
Renpei MOROOKA, and Eizo NONOMURA

Synopsis :

In vacuum emission spectrometric analysis of pig iron by D. C. low voltage spark excitation in argon, an unusual or improper discharge, whose symptoms are a prolonged integration time and whitish-looking burn marks on the sample surface, is encountered on apparently good sound samples and gives seriously erratic results.

The experiment showed that under the discharge in question the samples sparked with an integration time between 5 and 30% longer than normal and that the negative errors of 0.04% silicon, 0.025% manganese, and 0.02% phosphorus were common. The exception was sulfur but the results were less reproducible.

An optical and electron microscopic study of the sample surface and burn marks revealed that the improper excitation was caused owing to a preferential sparking to flakes of graphite.

A detailed study of the analytical conditions was carried out and it was found that a long pre-spark of 60 seconds altered the spark characteristics and improved the analytical accuracy and precision to a considerable extent.

Some important problems associated with the spectrometry, i. e., the distribution of excited atoms in the analytical gap and the selection of internal standard lines, were also investigated and discussed.

(Received Mar. 4, 1974)

1. 緒 言

転炉製鋼における溶銑成分の分析は吹錬条件の決定、吹止め時における適中率の向上などの点から非常に重要な分析の一つである。

製鉄業におけるこの種の分析は周知のようにカントバック分析に代表される機器分析により行なわれている。この場合、溶銑試料のカントバック分析は溶鋼試料の分析に比較し多くの解決しなければならない問題を含んでいる。とくに分析試料の採取における試料の白銑化の問題は非常に重大であり、これに起因する現象は分析過程において致命的な欠陥をもたらすことがある。

この問題については採取鑄型の形状、チル化促進剤の添加などによる方法が報告されている<sup>1) 6)</sup>が、いずれの方法も限定された成分範囲の材料のみに有効であり、実作業へ適用するまでにはいたっていない。

そこで本報告ではカントバック分析の異常放電機構ならびにそれに起因する分析上の問題点について検討を行なった結果を述べる。

2. 実験方法

2.1 実験装置

- (1) 光電測光式発光分光分析装置  
島津製真空型カントレコーダー GV-200  
ARL 製真空型カントメーター 13000
- (2) 走査型電子顕微鏡  
日立製走査型電子顕微鏡 HSM-2

\* 昭和48年10月日本金属学会秋期大会にて一部発表

昭和49年3月4日受付

\*\* (株)神戸製鋼所中央研究所 理博, 工博

\*\*\* (株)神戸製鋼所中央研究所 工博

\*\*\*\* (株)神戸製鋼所中央研究所

## (3) X線マイクロアナライザ

島津製 EMX-SM 型

## 2.2 正常放電と異常放電の比較

溶銑試料の放電過程において放電の異常性を判断する因子として積分時間と放電痕の観察がある。これらは経験的によく知られていることであるが、その異常放電の原因、あるいは発生機構と積分時間の増大や放電痕の性状との関係についてはじゅうぶんに解明されていない。

そこで日常分析試料を正常、異常放電試料に分類し、試料の表面状況、金属組織などについての観察を行なうことにした。

また Si, Mn, P, S の4元素を対象に正常、異常放電試料を分析し、異常放電が分析値に与える影響の種類、程度について調査した。

さらに放電状況(積分時間)を監視し、異常放電に起因する分析誤差を定量的に評価する方法についても検討した。

## 3. 実験結果

## 3.1 銑鉄のカントバック分析における異常放電現象

## 3.1.1 分析試料の欠陥と異常放電

銑鉄のカントバック分析には一般に直流高圧スパーク法が適用されるが、当社では同一装置を鋼の分析にも使用する場合があるため、直流低圧スパーク(DC LVS)法を採用している。したがって、本実験はすべてLVS法によつたもので、励起条件としては二次電圧1kV、静電容量6 $\mu$ F、自己誘導50 $\mu$ H、二次抵抗5 $\Omega$ の臨界減衰放電条件を使用した。

銑鉄のカントバック分析用の試料としては偏析のない、良好な白銑組織のものが要求され、金型中に溶銑を鑄込んで急冷して採取しているが実際上はつねに満足な試料を得ることは容易ではない。

カントバック分析における試料の正常、異常の判定は内標準線として使用するFeのスペクトル線強度が一定強度に達するに要する時間(積分時間)の監視、および試料面に生成する放電痕の観察によつて行なわれる。

前者については規定積分時間のある限界を越えるもの、後者では放電痕の外周に黒褐色の輪状物(black ring または brown ring と呼ばれる)の生成のないものが異常放電を起こしたと判定される。このような場合には不正確な分析値が得られるので、不良試料として棄却される。

これら不良試料のうち、約40%はクラック、ピンホールなどによるものであり、他の約60%の試料は外観上、欠陥は認められないものであることがわかつた。

なお、このような正常、異常放電において観察される諸現象については広川<sup>7)</sup>、ANDERMANN<sup>8)</sup>らの報告がある。

## 3.1.2 異常放電試料の観察結果

異常放電はクラック、ピンホールなどの原因によつても生じる。しかしながらこれらの原因によるものは肉眼で容易に判定できるので、この種の異常放電試料を除外して正常、異常放電試料を比較検討した。

正常、異常放電試料を肉眼で注意深く観察すると、異常放電試料には白く曇つた部分が多数認められるのに対し、正常放電試料ではそれらの部分は非常に少ないか、あるいはまったく認められない。

そこでこの白く曇つた部分を顕微鏡で観察すると、異常組織部が認められた。その一例をPhoto. 1に示す。

正常、異常放電試料ともにマトリックスはレデブライト組織である。また初晶セメントタイトの析出量については材料により差を認めるが、この析出量の差で正常、異常放電試料を分類することはできなかつた。

Photo. 1 に示す異常組織を明確にするため、EMXにより同定した結果、異常組織はグラファイトであるこ

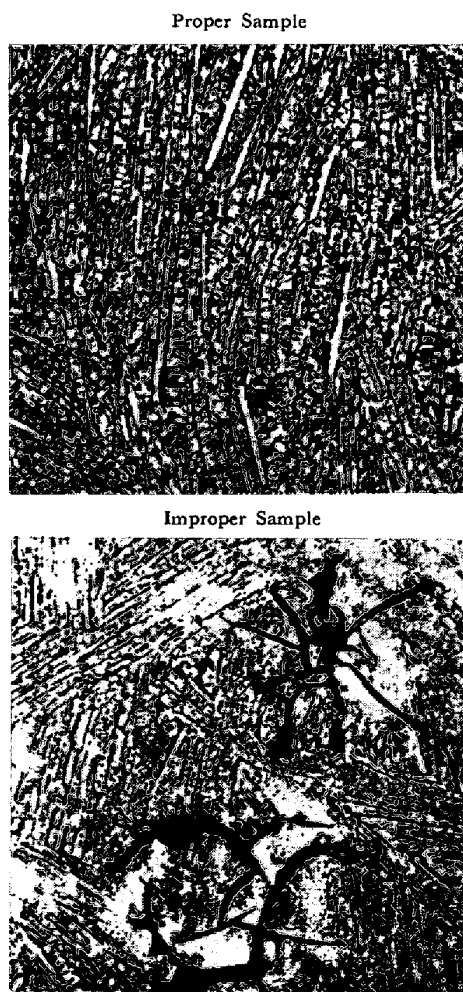


Photo. 1. Comparison of sample surface.

Table 1. Content of graphite in proper and improper samples. (%)

Kind	No	1	2	3
	Proper sample		0.28	0.19
Improper sample		0.54	0.95	0.67

とを確認した。また正常，異常放電試料の区別はこのグラファイト組織の顕微鏡観察で可能であるので，異常放電の原因がグラファイトに起因するものと判断した。

つぎに，異常放電とグラファイト量の関係を調べるため，正常，異常放電試料から各3試料を抜き取り，グラファイトの分析を行なった。

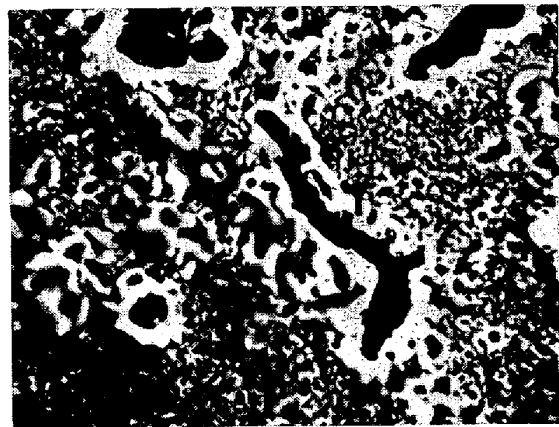
分析試料は分析面より厚さ約3mmの円板を切り出し，これを破碎して調製した。Table 1にその分析結果を示す。

この結果は放電面に存在するグラファイト量であるとはいえないが，異常放電試料は明らかに高値を示している。したがって少なくとも0.5%以上含有する試料では異常放電を発生すると考えるべきであろう。

本実験で観察されたグラファイトは冷却速度を考慮すると，凝固後(720°C)のオーステナイトの分解により生じた二次グラファイトであろうと判断される。

### 3.1.3 放電時におけるグラファイトの影響

グラファイトの存在と異常放電との関係を明らかにする目的で，走査型電子顕微鏡による放電痕の観察を行なった。供試料は鏡面研磨後2sec放電させた。Photo. 2に放電による侵食の比較的少ない放電痕周辺部の顕微鏡写真を示す。写真は明らかにグラファイト周辺において選択放電が生じていることを示している。選択放電といわれる現象の機構はまだじゅうぶんには解明されていない。萩原ら<sup>9)</sup>は試料面の凹凸に起因する電界分布の乱れ



×3280

Photo. 2. Electron micrograph of preferential sparking around graphite flakes.

あるいは異種物質の境界に生ずる接触電位差によるものであろうとしている。しかし，この問題についての結論は本実験では得られなかった。しかしながらこの観察結果から，グラファイトの存在と異常放電との現象面での関係はある程度推定することが可能である。すなわち，グラファイトが多数存在する場合には放電のストリーマーがその周辺部へと選択的に分散するため，放電は集中的とならずスペクトル線強度の弱い拡散的な異常放電になると考えられる。

### 3.1.4 正常および異常放電時の放電痕

正常放電をした場合の放電痕には外周部に黒褐色のいわゆるblack ringが発生するのが特徴的で，これに対し異常放電痕にはそれがほとんど認められず，その部分は乳白色を呈し，中心部の侵食の程度は正常放電痕に比較して少ない。

中心部については明らかに放電時の侵食によるものと考えられたので，正常，異常放電を特徴づける外周部のblack ringと乳白色部についてEMXによる分析を試みた。使用した試料は正常・異常放電を示すもの各1試料で，鏡面研磨した分析面に放電痕を生成させた。この実験はAg(対電極材料)とC(試料以外のソースとしてアルゴン中に微量含まれる炭化水素が考えられる)について行なったが，これらの元素は未放電部分と放電痕外周部で顕著な差を示さなかつた。Cに関しては確認のため純アルミニウム試料面に得たblack ringについても調査したが，同様の結果を得た。

この実験から，正常放電の場合には放電が中心部に限定され，試料蒸気が放電カラムの周辺部で冷却され試料面に付着してblack ringを形成するものと推定される。いつぼう異常放電では放電特性に変化を生じ，放電チャンネルの分散した拡散放電となるため放電痕の外周部においても放電が行なわれるので，生成した試料微粒子はアルゴンによつて運び去られ，black ringの生成が妨げられて乳白色を呈する。この乳白色部分に関してはBROWNら<sup>10)</sup>が放電痕が白色を呈するのは放電によつて生じた非常に多数のきわめて微細なクレーターの存在によると報告している。

以上に述べた放電痕についての実験および考察から，カントバック分析において経験的に行なわれている放電痕の観察による正常，異常放電の判定はじゅうぶんな根拠をもつものと判断される。しかしながら，実際の分析で観察される放電痕はここで述べたように判然としたものばかりではなく，むしろ両者の中間に分類されるものが多い。したがって，正常，異常放電の判定基準としては，より客観的と考えられる積分時間の監視に重点を置

くべきであろう。

3.1.5 電極間の励起原子の分布

電極間げきにおける各元素の励起原子の分布が均一でないことは、電極構成あるいはSN比の向上などの理由で電極間げきの中心が光軸の上部に設定されている点などによつてじゅうぶん予測されるが、正常、異常放電においてどのような現象上の差異を示すかについて検討を行なつた。

本実験では、電極間げきを一定(6.0 mm)とし Fig. 1 に示した規定の設定位置を中心として、上方へ 1.0 mm, 下方へ 2.5 mm 電極支持台を移動し、定強度積分法により Si, Mn, P, S のスペクトル線強度の変化を調べた。

Fig. 2 に各位置における正常、異常放電時の積分時間の変化を示したが、これは内標準線 Fe I 2714.4 Å の強度変化と対応している。すなわち積分時間の短い位置ではその強度が高く、逆に長い位置では低いことを示している。同図は正常放電試料 2 個 (試料番号 1, 2), 異常放電試料 3 個 (3, 4, 5) についての測定結果であるが、

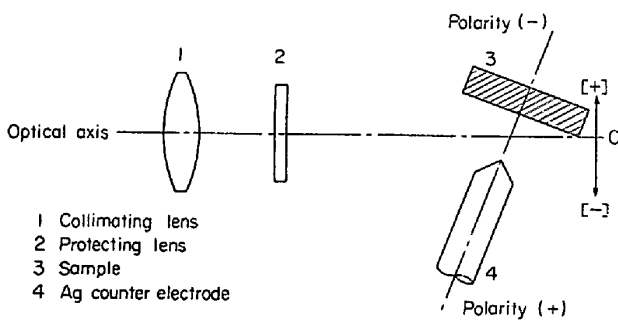


Fig. 1. Relation between optical axis and position of electrodes.

正常放電の場合、比較的スムーズな分布曲線が得られたのに対し、異常放電では試料および位置によつて強度が著しく変動している。

正常放電について励起原子の分布の傾向をみると、密度の最大は電極間げきの中心付近にあるが、対称的ではなく対電極に比較し試料側の密度が高い。異常放電の場合にもややその傾向が認められるが、試料によつては対電極側の密度が極端に低く検出されるものがあつた。Si, Mn, P, S のスペクトル線強度の分布を Fig. 3~6 に示した。

図から明らかなように、この分布は元素により特徴的である。正常放電の場合、Si は 0 の位置、すなわち規定の電極設定位置付近に密度の高い部分があるが、P, S ではその位置が 1 mm 程度試料側に寄つたところにある。Mn の場合は対電極付近の密度がもつとも高く、試料側に近づくほど低くなる傾向をもち、他の元素とはまったく異なつた挙動を示した。

異常放電でもほぼ同様の傾向が認められたが、積分時間の場合と同じく、試料間での変動が大であつた。

これらの実験結果から放電の異常性と励起原子の分布状態の差との関係を完全に説明することは困難であるが少なくともブレイクダウン後の放電チャンネルの収縮過程において電流密度、試料の蒸発量を低下させるような特異な現象が発生していることはじゅうぶんに推察される。

3.2 異常放電が分析値へあたえる影響

3.2.1 蒸発・励起曲線

異常放電を起こした場合、積分時間、分析値に異常が

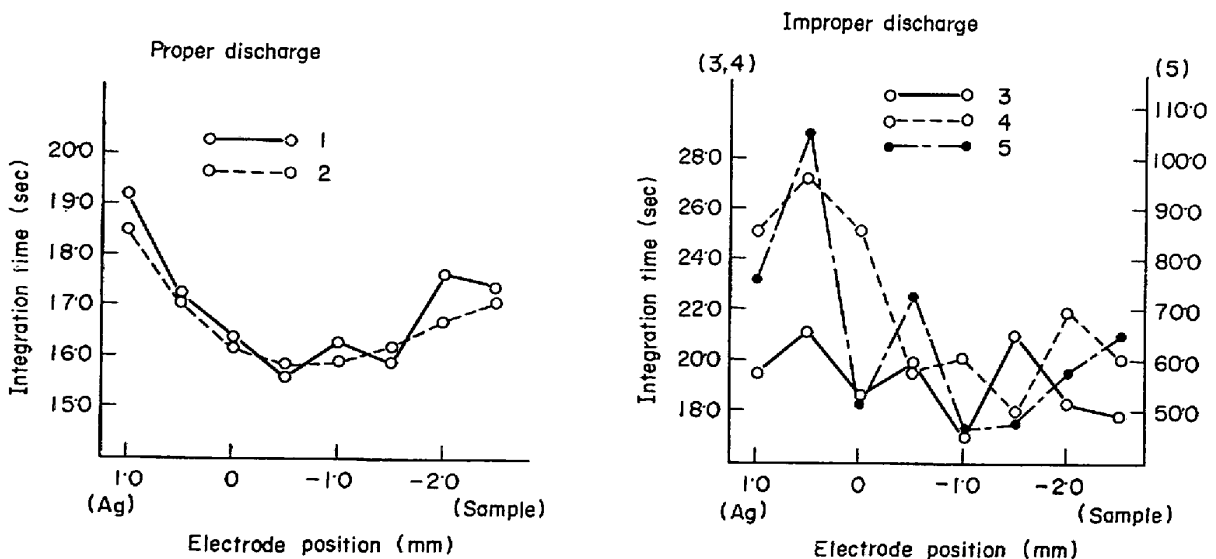


Fig. 2. Effects of vertical position of electrodes on integration time.

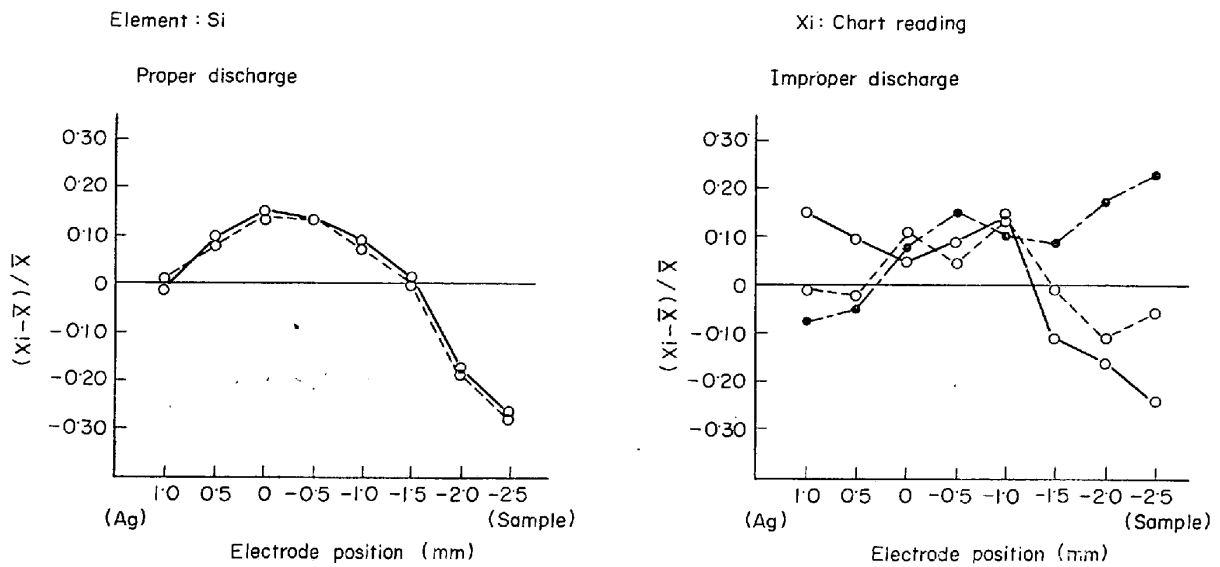


Fig. 3. Distribution of excited atoms between electrodes.

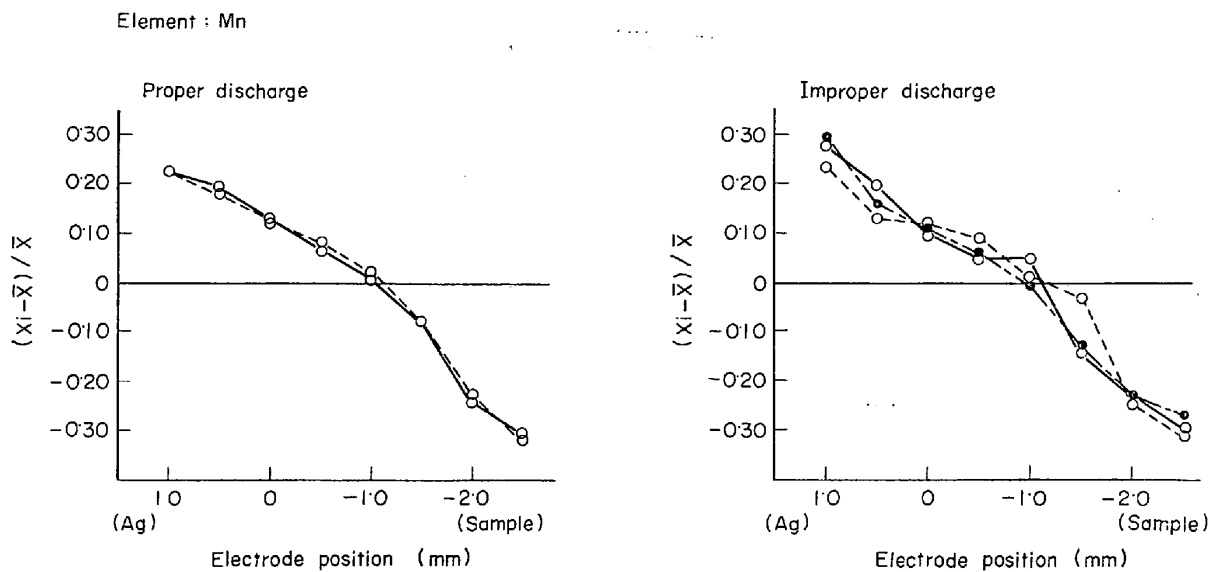


Fig. 4. Distribution of excited atoms between electrodes.

認められることはすでに述べたが、ここでは内標準線と分析線の蒸発・励起曲線を調べることによつて、正常、異常放電の特性を比較検討した。この結果を Fig. 7~9 に示す。

正常放電では比較的スムーズな曲線が得られ、特異な傾向を示す S を除き、スペクトル線強度の立ちあがり急で、数秒以内にピークに達しそのまま安定に推移している。これに対して異常放電における強度の上昇はゆるやかで、実験を行なつた 60 秒間では正常放電のレベルには到達せず、起伏も大きく放電の不安定さを示している。

異常放電における積分時間の延長は、Fig. 7 の予備放

電時間 (10 sec) に相当する部分を除いた積分強度を正常放電のそれと比較することによつて、容易に理解することができる。

同様に、分析線対間の積分強度を比較することにより異常放電時に Si, P の分析値が低値を示すことが予想される。

以上のように使用スペクトル線の蒸発・励起曲線が放電間で著しく異なる場合には、もはや元素の含有率と線対強度比のあいだに一定の関係が成り立たなくなり、同一の検量線で分析を行なうときには、無視することのできない誤差を伴うことになる。

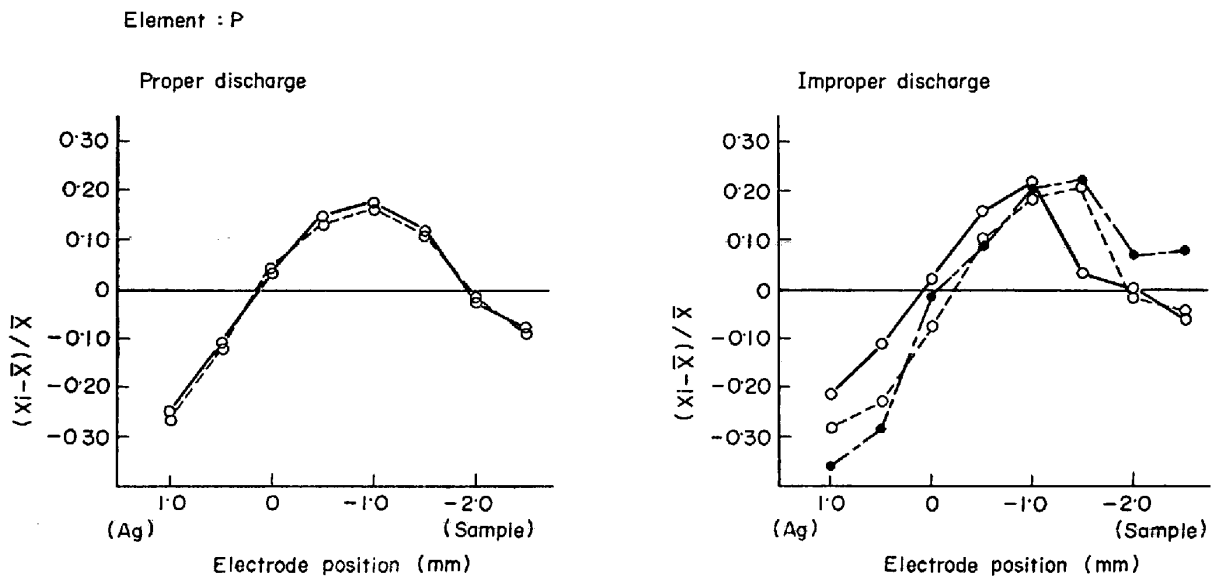


Fig. 5. Distribution of excited atoms between electrodes.

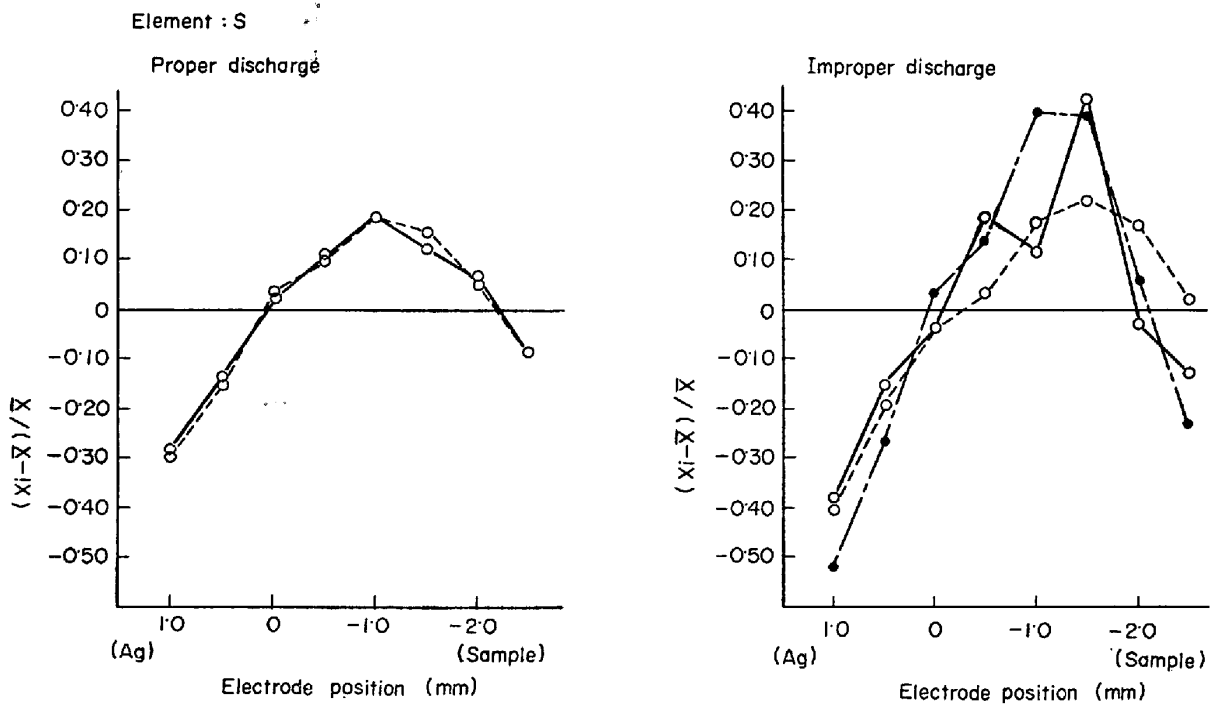


Fig. 6. Distribution of excited atoms between electrodes.

3.2.2 分析値への影響

正常, 異常放電は 3.1.4 で述べたように放電痕により, 明確に区別することはむずかしく, 放電の異常性に起因する分析結果への影響は連続的である.

そこで放電の異常性と分析誤差の関係, 分析許容差を考慮したときの判定基準などの問題について検討することにした. ここで放電の異常性を判断する因子としては定強度積分法における積分時間を特性値とした.

日常分析試料から 60 試料を選択し,  $n=2$  の分析を行なった. これらの試料には正常, 異常放電試料がほぼ同数含まれるように配慮した.

Fig. 10 には積分時間のヒストグラムを, また Fig. 11 には積分時間が 16.8~18.9 sec の間にある 81 放電についてのヒストグラムを示した. なおこの分析においては正常な分析試料で 17 sec 程度の積分時間になるように調整した.

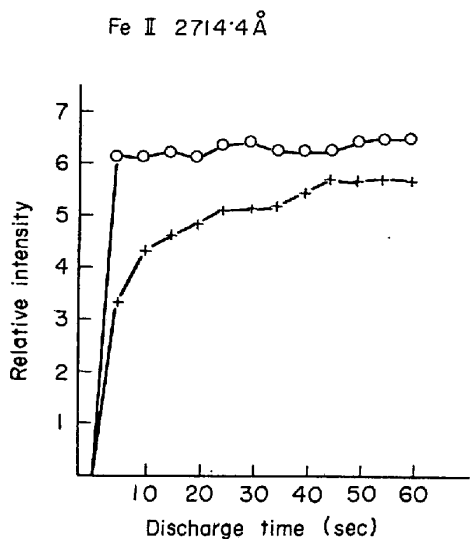


Fig. 7. Volatilization curves.

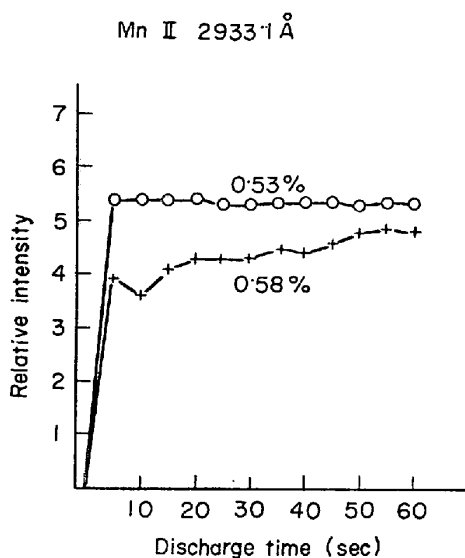


Fig. 8. Volatilization curves.

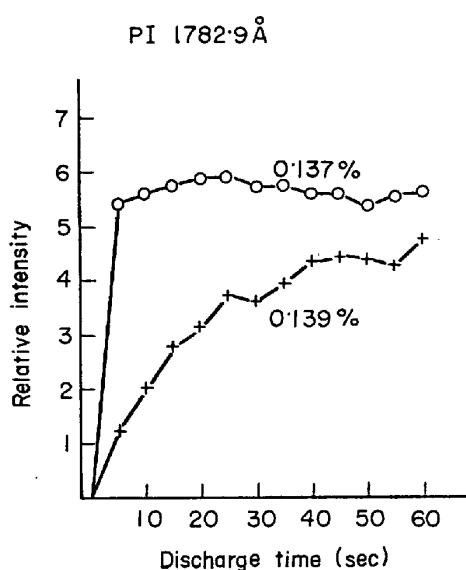
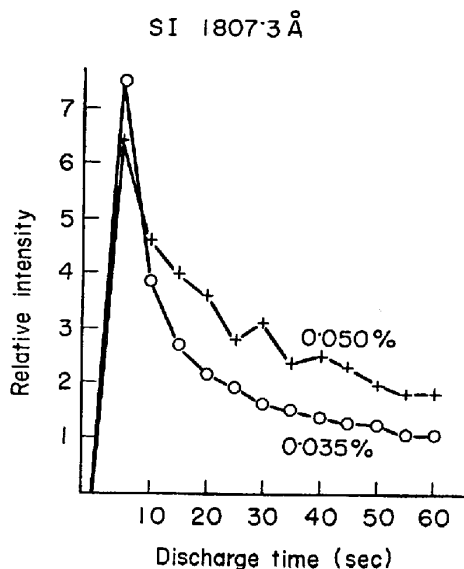
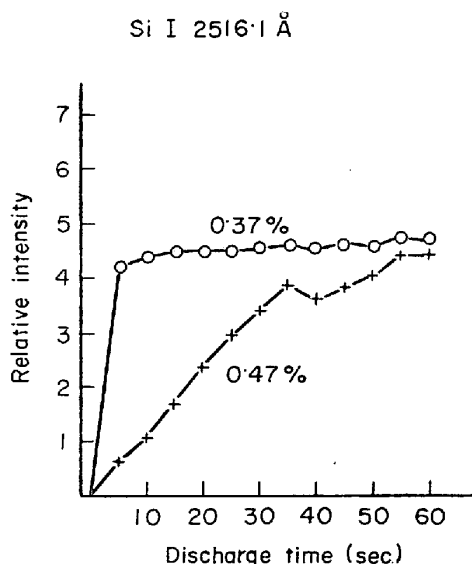


Fig. 9. Volatilization curves.

Fig. 11 にみるようにその時間帯で積分を完了する試料の頻度は高く、これらは正常試料として分類される試料であるが、36 sec 程度の積分時間を要する試料も認められた。この積分時間の変動が分析結果にあたる影響を調べるため、上記結果のうち積分時間が 19 sec 以上の試料を選び標準分析値に対する差と積分時間の関係について検討した。

この結果は Fig. 12~13 に示す。

Sを除き積分時間が長くなるほど分析値は低値を示し、その傾向は P についてとくに顕著である。また S においては 20 sec 付近でその差は極端な高値を示し、積分時間が長くなるほどその差は小さくなる傾向を示している。いずれの元素も 20 sec 付近を基準に考えると、積分時間が長くなるほど低値をあたえる傾向のあることがわ



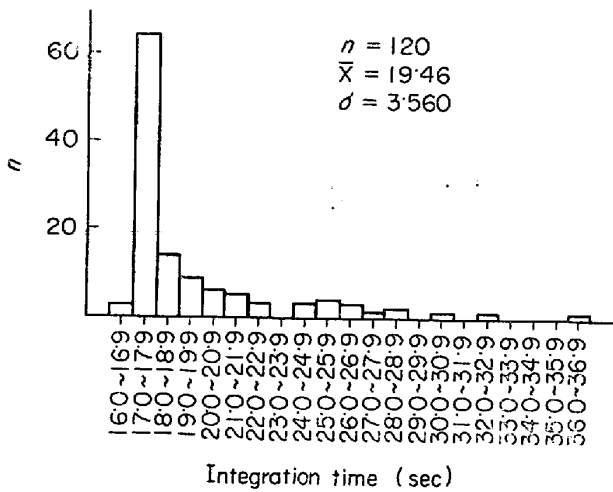


Fig. 10. Distribution of integration time.

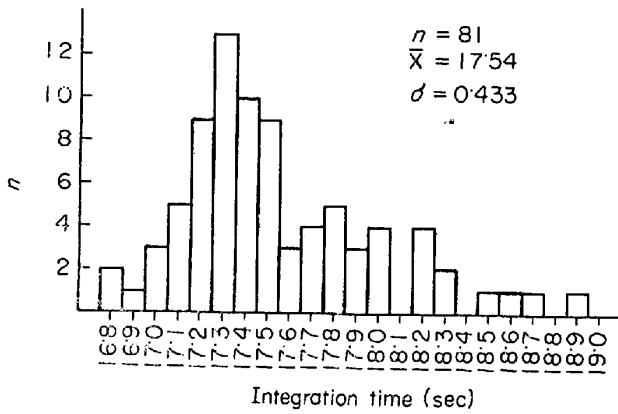


Fig. 11. Distribution of integration time (16.0~19.0)

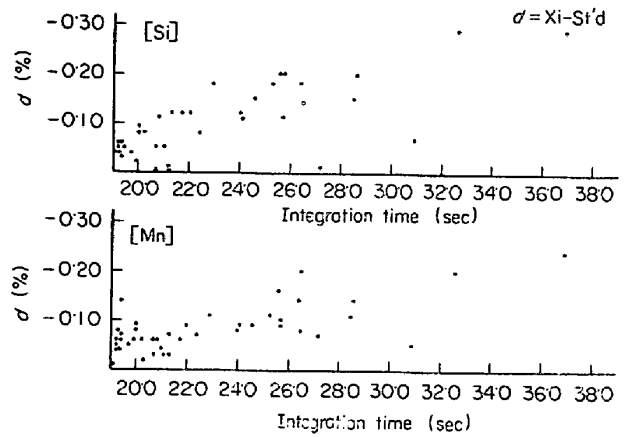


Fig. 12. Relation between integration time and difference in analytical values.

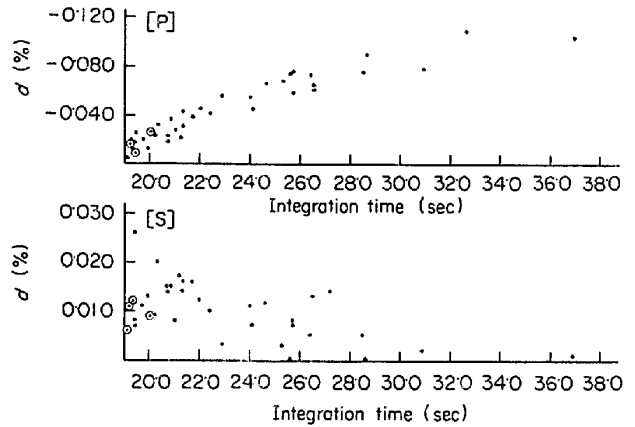


Fig. 13. Relation between integration time and difference in analytical values.

Table 2. Reproducibility.

No	Proper sample					Impropr sample				
	Int. Time	Si (%)	Mn (%)	P (%)	S (%)	Int. Time	Si (%)	Mn (%)	P (%)	S (%)
1	16.9	0.44	0.55	0.151	0.045	28.9	0.21	0.51	0.066	0.049
2	17.9	0.44	0.55	0.147	0.045	27.3	0.20	0.46	0.063	0.042
3	18.2	0.45	0.58	0.148	0.043	31.2	0.15	0.43	0.047	0.041
4	18.3	0.45	0.59	0.148	0.043	30.5	0.16	0.44	0.050	0.049
5	17.8	0.44	0.56	0.145	0.044	29.1	0.19	0.47	0.059	0.040
6	17.6	0.45	0.56	0.147	0.045	27.5	0.22	0.49	0.069	0.043
7	17.9	0.45	0.57	0.148	0.045	33.3	0.17	0.44	0.047	0.043
8	18.3	0.42	0.55	0.140	0.043	29.7	0.16	0.44	0.053	0.040
9	18.2	0.45	0.56	0.146	0.047	27.9	0.18	0.45	0.063	0.040
10	18.3	0.45	0.56	0.146	0.044	31.6	0.14	0.42	0.046	0.041
X-bar	17.85	0.445	0.563	0.1463	0.0444	29.70	0.178	0.455	0.0563	0.0418
delta	0.53	0.011	0.13	0.0028	0.0010	1.85	0.025	0.026	0.0082	0.0026

かる。

そこでこの関係についてさらに確認を行なうため正常・異常放電試料を各1試料選び、くり返し (n=10) 分析を行なった。

その結果を Table 2, Fig. 14, 15 に示す。

異常放電試料は積分時間および分析値の標準偏差が2~3倍となる。なお Fig. 14, 15 は各試料についてその平均積分時間、平均分析値に対するそれぞれの差の関係



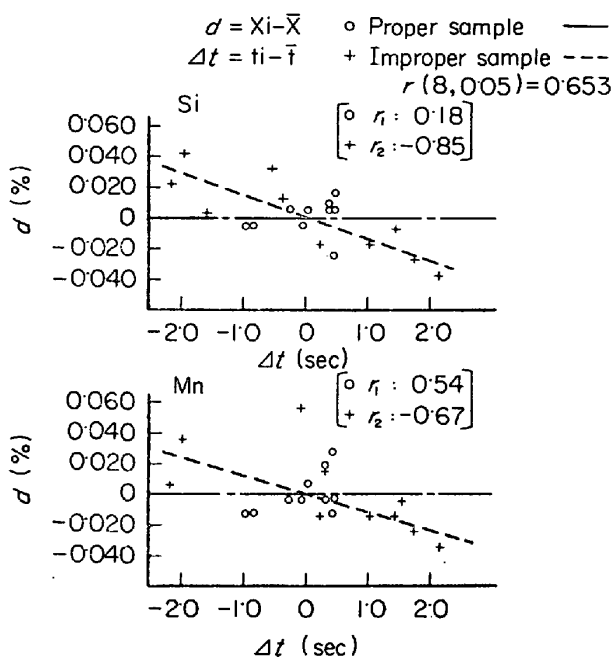


Fig. 14. Relation between integration time and analytical values.

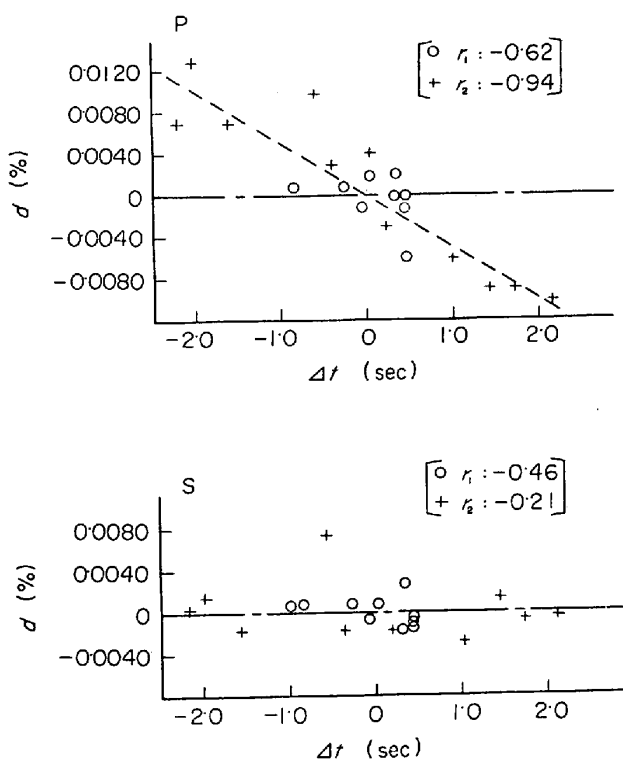


Fig. 15. Relation between integration time and analytical values.

について示したものであるが、異常放電の場合の分析値は積分時間が規定値 (17 sec) より長くなったことに相当する量の偏差を含んでいることを考慮しておかねばならない。相関係数 ( $r$ ) から明らかなように異常放電

の場合、Sを除く元素については Fig. 12, 13 と同様に積分時間が長くなるほど分析値は低値をあたえる傾向を示し、その傾向はPについてとくに顕著である。またPについては正常な試料についてもややその傾向が認められる。

しかしSについてはその傾向を認めず、正常放電に比較し、異常放電のときの精度が低下することのみを認めた。

この実験結果から推定すると内標準元素の励起に比較し分析元素の励起は抑制された状態にあり、その抑制度は単位時間における内標準元素である Fe の励起量と関数関係にあることがわかる。

そこで、放電の異常性に起因する誤差を除く一つの方法として積分時間により放電の異常性を判断し、異常放電による分析値を積極的に除外する方法が考えられる。

分析値の変動に対する積分時間の影響についてつぎのような検討を行なった。

積分時間が増加する現象と異常放電とを関連づけるには、人為的に異常放電を起こさせ、増加する積分時間を定量的に把握することが必要となる。すでに述べたように異常放電がグラファイトの析出と密接な関連があるので正常放電試料の表面を削りつつしていくことにより連続的に異常放電へ移行させうことは容易に考えられる。実験の信頼性を増すため4試料を選び、放電と研磨をくり返しながら積分時間の増加と強度を調べた。試料により異なるが異常放電現象を起こすには10~120回の分析が必要であり、これは研磨深さ0.4~7.0mmに対応した。

その結果、積分時間と平均分析値に対する差の関係を元素別にみると、Sを除き積分時間の増大とともに差は大きく低値を示しかつその傾向はよく一致していた。

このことは分析値の変動に対する積分時間の影響は高度に有意であり、その関係は元素により一定であることを示している。

Fig. 16には4試料の平均的な傾向を示した。この実験では積分時間が17secになるように時間調整を行なったので、平均積分時間である17sec付近でその差は0を示している。

しかしSについては他の元素ほど明確な関係を認めることはできなかった。

Fig. 16に示した関係から積分時間の変動による分析値への影響度は

Si : 0.021%/sec

Mn : 0.013%/sec

P : 0.0099%/sec

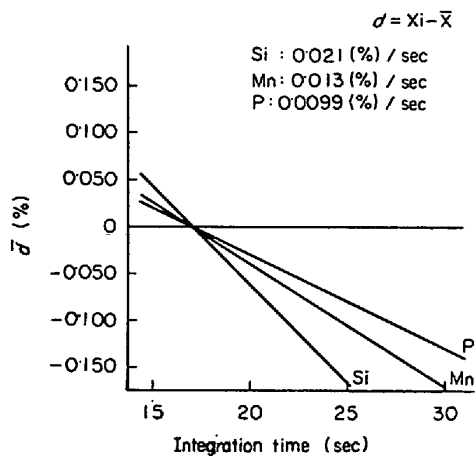


Fig. 16. Relation between integration time and difference in analytical values.

で、積分時間が長くなればいずれの元素も低値をあたえることになる。これを積分時間の変動による系統的誤差として考慮すると積分時間が規定値に対し 1 sec 以上の差をもつ場合、その分析値は慎重にとり扱わなければならないことになる。

この積分時間範囲と分析精度、平均分析値の変化については Fig. 17 に示した。

平均分析値について顕著な変化を示す元素は Si, P であり Mn もその傾向を認める。また分析精度については同様に Si, Mn, P が影響を受け、とくに積分時間が 20 sec を過ぎると精度に対する積分時間の影響は無視できない。そこでこの影響を分析値の正確さの観点からみると Table 3 のようになる。

Si, Mn, P についてはいずれも 0.05~0.10% の低値を示すと同時にそのバラツキは大きくなる。

ここでは積分時間を 20.1 sec 以上とそれ以下に区別

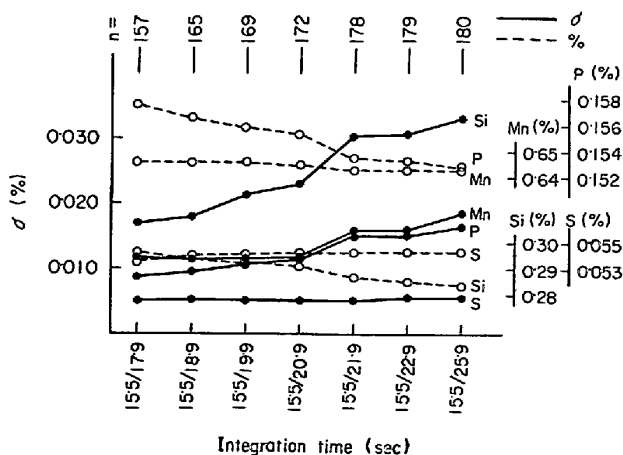


Fig. 17. Relation between range of integration time and mean values or analytical precision.

Table 3. Effect of integration time on analytical values.

Element	15.5~20.0 sec		20.1~25.9 sec		$\Delta \bar{X}$ (%)
	$\bar{X}$ , $\sigma$	$\bar{X}$ (%)	$\sigma$ (%)	$\bar{X}$ (%)	
Si	0.292	0.021	0.189	0.034	0.103
Mn	0.646	0.012	0.595	0.030	0.051
P	0.1559	0.0106	0.1053	0.0161	0.0506
S	0.0541	0.0053	0.0586	0.0052	-0.0045

し分析精度、正確さの推定を行なった。これより積分時間範囲は小さくとることが望ましい。しかしこの点については溶銑分析における許容誤差を考慮し決定する必要がある。

### 3.3 異常放電に対する分析条件の検討

#### 3.3.1 異常放電に対する内標準線の影響

カントバック分析の積分過程において、積分時間を規制する方法に、定強度積分法と定時間積分法がある。

一般には定強度積分法が採用されているが、この方法は基準元素（内標準元素）の特定スペクトル線の積分強度が一定値になるまで積分を行なう方法である。

また定時間積分法は一定時間の積分を行ない、検出された各元素と基準元素の強度比から検量を行なう方法であるが、この場合基準元素の含有率範囲が広くなれば各元素の強度で検量できる特長をもっている。しかし実用上は特殊な場合を除き、強度で検量を行なうことはない。いずれにしても検量段階では強度比を用いることになるのであるが、この内標準線としては鉄鋼材料の分析の場合、Fe II 2714.4Å, あるいは Fe II 2395.6Å が用いられる。これらはいずれもイオン線で、その励起電圧は 14eV 程度であり、中性原子線を分析線とする場合、励起電圧の差 ( $\Delta E$ ) は 7~9eV になる。このように分析線と内標準線の励起電圧の差が大きい場合は励起温度など、励起条件のわずかな変動が強度比に大きく影響をあたえることが予測される。

そこで異常放電における積分時間の延びについて、これを単純に解釈すると Fe 原子の励起過程においてなんらかの抑制効果が存在したものと考えるべきである。

しかしその過程において励起の選択性がなく、また内標準線が励起の異常性を完全に監視できるならば、それらが分析結果にあたえる影響はほとんど無視できる程度のものであろう。

この定強度積分法における内標準線の問題について、つぎのような実験を行なった。

内標準線としては Fe II 2714.4Å のほかに 0 次の光、

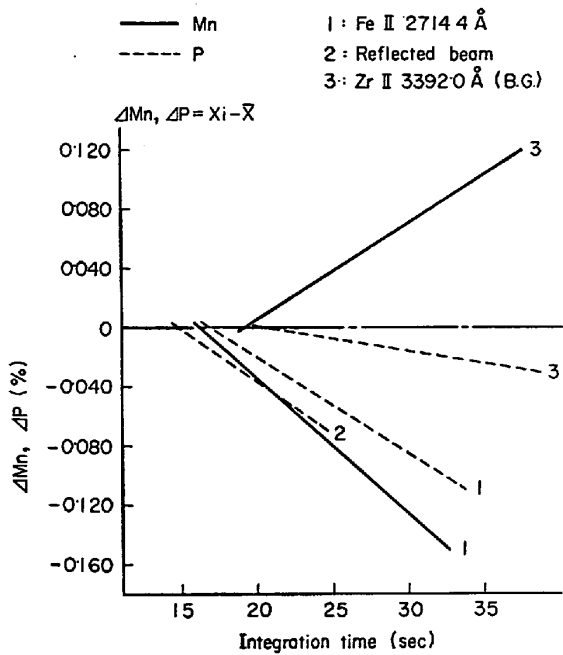


Fig. 18. Effects of various internal lines on analytical values.

すなわち reflected beam (非回折光) と試料中の含有率が無視できるであろうと考える Zr II 3392.0Å (バックグラウンド) の強度を用いることにした。

上記3種類のスペクトル線強度を内標準とし、異常放電を起こす試料について分析を行なった。その結果を Fig. 18 に示す。これは積分時間と各分析値の標準分析値からの差について示したものである。

Fe 内標準のときは Mn, P とともに積分時間が延びるにしがたい分析値は低値をあたえる傾向を示すが、Zr II 3392.0Å のバックグラウンド強度を内標準にしたとき、Mn は逆の傾向を示す。また P の傾向は Fe 内標準のときと同様であるが、その影響度は 1/3 以下である。

つぎに reflected beam を内標準とするときは P のみ低値を示す傾向を認め、Mn についてはそのような傾向を認めなかつた。

ここで放電のプラズマ系に熱平衡が成立するものと仮定するならば、スペクトル線強度 ( $I$ ) はつぎのように定義することができる。

$$I = \nu A_{\nu} N h_{\text{exp}} (-E/kT)$$

$\nu$  : 振動数

$A_{\nu}$  : 遷移確率と統計的重価の積

$N$  : 原子数

$h$  : プランクの定数

$E$  : 励起電圧

$k$  : ボルツマンの定数

$T$  : 励起温度

ここで強度比について考えてみると、

$$\log(I_1/I_2) = \log A \cdot (N_1/N_2) - (\Delta E/kT) \log e$$

$$\left[ \begin{aligned} A &= \nu_1 A_{\nu_1} / \nu_2 A_{\nu_2} \\ \Delta E &= E_1 - E_2 \end{aligned} \right]$$

となり、励起温度が異常放電等により変化したとき、強度比 ( $I_1/I_2$ ) はプラズマ中の原子濃度比 ( $N_1/N_2$ ) のほかに  $\Delta E$  の関数になっていることがわかる。

そのような場合  $|\Delta E| \gg 0$  であれば第2項の寄与する割合は高くなる。そして  $\Delta E > 0$  と  $\Delta E < 0$  で  $I_1/I_2$  に対する影響は異なるが、これを定性的にみれば  $\Delta E > 0$  では強度比に対し負の影響を、また逆に  $\Delta E < 0$  のときは正の影響を示すことになる。

この実験で用いた内標準線については Fe II 2714.1Å 以外の励起電圧を知ることはできなかつたが、本実験における異常放電が励起電圧の差に起因するものが支配的であると仮定するならば、その励起電圧はおよそつぎのように推定することができる。

$$E_{\text{FeII}} > E_{\text{MnII}} = E_{\text{R.B.}} > E_{\text{ZrII(B.G.)}} > E_{\text{PI}}$$

内標準線に Fe の中性原子線を用いて実験すれば、この第2項の影響を確認することができると考えられる。しかし現状の装置上の制約からこれを確認することはできなかつた。

現在、一般に採用されている内標準線法の再検討と、そのスペクトル線の選定基準を明確にすることは今後に残された一つの重要な課題である。

### 3.3.2 分析値におよぼす予備放電時間の影響

予備放電の効果については Fig. 7~9 に示したように時間経過とともにその強度は高くなるという結果を得ている。したがってその強度変化の傾向から推察すると時間経過とともに異常放電から正常放電へ移行する傾向が認められる。そこで内標準線を Fe II 2714.4Å と Zr II 3392.0Å (バックグラウンド) の強度とし、予備放電時間 10 sec, 30 sec, 60 sec についてその影響を調べた。結果を Fig. 19 に示す。この場合異常放電の程度は各予備放電時間における分析値の標準分析値からの差とそのバラツキで評価した、Fig. 19 によれば、S については内標準線の種類、予備放電時間の影響を認めない。 $\bar{d}$ ,  $\sigma$  とともに大きな変化を示さず、またその平均的な値も無視できる程度のものである。

Si の場合 Fe II 2714.4Å を内標準とするときは予備放電時間を長くともほど  $\bar{d}$  は小さくなり、 $\sigma$  も同様の傾向を示し、予備放電時間を長くともその効果を認めるが、Zr II 3392.0Å については必ずしもその効果は認められない。しかし  $\bar{d}$  のみについては予備放電時間 10 sec ですでに低値をとっている。

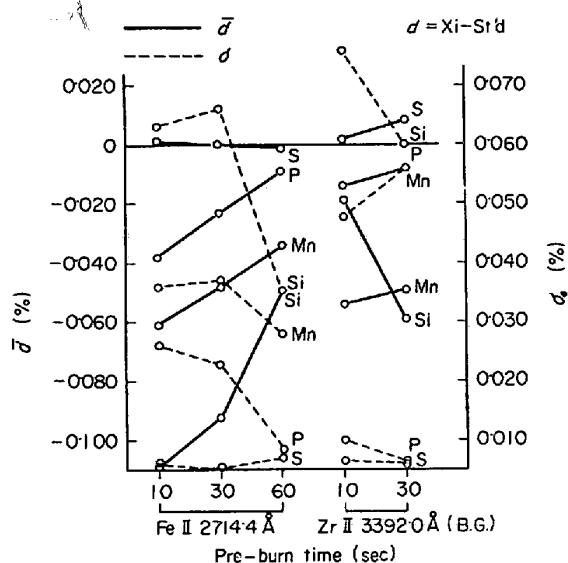


Fig. 19. Relation between pre-burn time and analytical values or analytical precision.

Mn もほぼ Si に類似した傾向を示し、とくに  $\sigma$  については顕著にその効果を認める。

また P についても同様である。

この結果から内標準線の選定法、あるいは予備放電時間を長くすることの問題について結論することは困難であるが、放電初期におけるストリーマーが試料面に存在するグラファイト周辺に集中することから考えれば、それらの放電点が破壊された時期に積分を開始すれば、異常放電における選択放電の問題は比較的低い準位でしか寄与せず、その影響度が低位であるためと考えられる。

#### 4. 考 察

銑鉄の異常放電は実用分析においては必要とする分析値が得られないという直接的損失を伴うので重大な問題であるとともに、発光分光分析における放電現象からみても興味深い問題を含んでいる。試料の凝固過程で生じるピンホールやクラックが異常放電を起こさせることは容易に理解でき、実用面では事前に処置しうが、本実験では分析操作ののちはじめに明らかとなる異常放電がグラファイトの析出に関連していることを明らかにした。異常放電の現象の確認には放電痕の観察および積分時間が指標になることを指摘し、この兩者について詳細な観察を行なった。しかしグラファイトの析出は連続的に推移する現象であることから digital な情報を要求する分析値と定量的に結び付けることはきわめて大きな困難を伴う。したがって本実験において正常、異常の境界がグラファイト存在量 0.5% であると指摘できたとはいえ、0.5% 以下の試料においても正常、異常放電の中間

的な放電をしているおそれがあるのでそれを明確にできないということから、得られた分析値には、異常放電にもとづく不正確さがある程度含まれていることを予測しておくかねばならない。

したがってこれらの問題が相乗的に寄与・影響し、銑鉄分析の精度、正確さを低下させる原因になっているものと判断される。これに処する直接的な対策として一般に採られるのが鑄型の構造、チル化促進剤の添加などの検討により、グラファイトの析出を阻止する手段であるが、銑鉄試料の炭素量は 4.3~4.6% であることを考慮すれば、これらを完全に白銑化組織として採取することは困難である。それゆえ異常放電の発生機構の解明により、新しい試料調製法あるいは励起法を演繹しようとする試みがなされるわけである。この目的の下に行なわれた本研究においては、確定的な結論は得られなかったが、放電の初期にグラファイト周辺部に放電点が集中するということから、パーライト、炭化物あるいは非金属介在物などの存在による優先放電あるいは選択放電で説明される現象と同様に不安定な放電となり、放電カラムのプラズマが試料組成を代表しなくなる現象であることは少くとも肯定されるといえよう。

本研究の範囲内では本質的解決策を与えることはできないとしても、実用的には放電点破壊が完了するまでの期間を予備放電として除外する方法が考えられ、そしてその効果は認めることができた。しかしその所要時間は 30~60 sec あるいはそれ以上を必要とする試料もあつた。

予備放電の延長により異常放電を回避することは日常分析において分析所要時間を長くするという実用上の障害を伴う欠点がある。

このような実験経過の中で現在行なわれている発光分光分析の装置設計に伴う分析技術上の問題が明らかにされた。この点は本研究の所期の目的とははずれる面もあるのでここでは簡単に紹介しておくにとどめるが、現在銑鋼のカントバック分析で採用している Fe II 2714.4 Å の内標準線には問題があるという知見を得た。すなわちその対象元素により効果が異なることである。

本来内標準線法は励起・発光過程における変動を内標準線の強度変化により補正し、その影響が検量段階によばないよう監視するというすぐれた方法である。

したがって励起・発光過程における変動があつた場合にそれに追従できないような内標準線を採用することは無意味であり、誤差を大きくする原因ともなる。

この実験においては、とくに異常放電を対象としたときの内標準線を検討したのであるが、内標準線の種類に

よりその影響度が異なることが明らかとなりそれは分析スペクトル線対間の励起電圧の差の関数として近似できることがわかった。

すなわちスペクトル線強度を定義する理論式から計算すると、分析線対の励起電圧差の大きい場合、光源の変動を内標準線で補正することは困難であることの説明はじゅうぶんできる。

したがって光源の変動に対する影響度を最少、あるいは無視するためには線対の励起電圧差を0近くにする必要がある。

このことから分析線を少くとも中性原子線、イオン線に区別しそれぞれの励起電圧に対応する内標準線を設定することが必要となるであろう。

現在使用されている Fe II 2714.4Å は分析線が、イオン線である Mn, Cr, Ni, V……などの内標準線としては適当であるが、C, Si, P, S……など中性原子線を分析線とする元素については中性原子線の適当なスペクトル線を用いることが望ましい。

なお現在新しい励起源として用いられつつある高速度発光法についても若干の検討を行なつたが LVS 法とほぼ同様の傾向が認められたことを付記する。

## 5. 結 言

鉄鉄のカントバック分析法について、分析試料の性状と、異常放電現象との関連ならびにその分析値への影響度を中心に検討を行なつた。

LVS 発光法を適用した場合の鉄鉄試料の異常放電は分析試料に起因するものであり、主としてグラファイト析出量が大きな要因となつていることを明らかにした。異常放電は、black ring を伴わない放電痕を残し、現在実用されている分析条件では、積分時間を増加させるといふ現象をもたらす。これらの現象はグラファイト析出

が選択的放電を起こし放電点が集中しないためプラズマ中の粒子分布が試料組成を代表しないことで説明できることを確認した。またこの異常放電を予備放電の延長で規制しうることも確認できたが、実用分析作業としては時間的な制約から操作の画一性を失うという欠点もあり、他の制御容易な条件を求めることが必要であることを指摘した。さらに現在の内標準線として用いられている Fe スペクトル線をすべての分析元素に共通して使用することは分析誤差の面からみて危険であることを実験的に確かめた。これらの点については、本研究成果を含め放電機構の解明がなされたのちはじめて、試料性状に影響されない新しい発光源の出現が可能となるという本質的な問題解決に結びつく。今後とも鉄鋼分析におけるカントバック分析の重要性は衰えないものとするれば、本研究において得られた知見は分析試料と分析装置との両面における技術的進歩にとってなんらかの意義をもつものとする。

## 文 献

- 1) 塚本, 玉理, 奥山: 分光研究, 16 (1967) 1, p. 7
- 2) 岡, 根本, 倉田: 分光研究, 9 (1961) 4, p. 201
- 3) 岡, 根本, 倉田: 分光研究, 11 (1962) 3, p. 116
- 4) 根本, 倉田: 分光研究, 12 (1964) 6, p. 236
- 5) 浜口: 分光研究, 12 (1963) 1, p. 30
- 6) 鹿島, 久保田: 分光研究, 16 (1967) 3, p. 119
- 7) 広川: 鉄鋼分析部会 第22回発光分析分析分科会提出資料, No. 373
- 8) G. ANDERMANN: Methods for Emission Spectrochemical Analysis, ASTM, (1968), p. 428
- 9) 萩原, 檜木, 田中: 分光研究, 15 (1966) 1, p. 1
- 10) J. R. BROWN: Spectroscopy in the Metallurgical Industry, ed. by L. BOVEY, (1963), p. 55 [Hilger & Watts]