

直流低圧火花発光法による銑鉄の発光分光分析

論 文

遠藤 芳秀*・松村 泰治*²・杉原 孝志*²

On Emission Spectrometric Analysis of Pig Iron by using Triggered Capacitor Discharge Source

Yoshihide ENDO, Yasuharu MATSUMURA, and Takashi SUGIHARA

Synopsis :

On emission spectrometric analysis of pig iron by using a triggered capacitor discharge source, the influence of precipitated graphite on an analytical result and its prevention were investigated. The followings were obtained.

The abnormal emission on the analysis of pig iron was caused by the preferential discharge to precipitated graphite. This preferential discharge was similar to that caused by non-metallic inclusions in steel. The preferential discharge was improved by the rapid formation of spark hardened layer, which was achieved by the prolonged preburn time or the discharge with high energyspark. The pulse height distribution analysis method was also effective for the elimination of abnormal emission. Consequently, pig iron could be analysed rapidly with a triggered capacitor discharge source, and the analytical precision and accuracy were comparable to those with a high voltage spark source.

1. 緒 言

発光分光法で銑鉄を分析するとき、通常は発光源に直流高圧火花発生装置(以下 HVS と略記する)が用いられている。これは直流低圧火花発光法(以下 LVS と略記する)では放電エネルギーが小さいため、試料の蒸発気化が十分でなく、採取試料の白銑化の状態によつて発光強度が異なるなど試料履歴の影響を受けやすく、良好な分析精度が得られないことによる。しかしながら HVS は断続スパークのため、単位時間当たりの放電回数増加には限度があり LVS にみられるような高速発光による分析時間の短縮は困難である。

著者らは銑鉄分析の迅速化を目的として LVS 励起法の適用を研究した。LVS による銑鉄分析で精度低下の主因となるのは析出グラファイトである。これについてはすでに報告されており、析出グラファイトへの選択放電に起因する異常発光であると述べられている¹⁾²⁾。これは著者らが先に報告³⁾した鋼中非金属介在物への選択放電によるものと類似している。

この析出グラファイトによる異常発光は予備放電時間の延長ならびに最近その有効性が評価されているパルス分布測定法(Pulse Height Distribution Analysis, 以下

PDA と略記する)の適用などにより軽減できることを明らかにし、さらにはエネルギー容量の大きいアークライクな LVS の適用によつても HVS と遜色のない結果が得られた。

これらのことから LVS による銑鉄分析は十分実用に供し得ることが明らかになり、分析の迅速化とともに同一の LVS 発光源で鋼および銑鉄の分析が可能となった。また LVS の採用により HVS に比べて対電極の使用回数を著しく増加できる副次効果を生じた。

2. 実験方法

2.1 装置

発光分光分析装置は島津製作所製 LVS-GVM 100 および HVS-GV 200 の二種類を用いた。前者は既報⁴⁾で使用した装置で LVS-SG 400 およびエネルギー容量の大きい LVS-SG 200 の発光源に切り換え可能で RE-11 測光装置(PDA 処理機構)を付帯している。

これらの装置の励起条件および測定条件を Table 1 に示す。また測定データの処理は島津製作所製小型電算機 QT-630 システムによつた。

2.2 試料調製

水冷銅定盤を用いて Fig. 1 に示した銑鉄のスタンプ

昭和 55 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 56 年 1 月 23 日受付 (Received Jan. 23, 1981)

* 川崎製鉄(株)水島製鉄所 工博 (Mizushima Works, Kawasaki Steel Corp.)

*² 川崎製鉄(株)水島製鉄所 (Mizushima Works, Kawasaki Steel Corp., 1 Mizushimakawasakidori Kurashiki 712)

Table 1. Instrument and operating parameters.

Spectrometer : Shimadzu vacuum quantorecorder GVM-100 and GV-200				
Operating parameters				
Excitation sources	:	SG-400*	SG-200*	HVS
Inductance	(μH) :	3	150	50 200
Capacitance	(μF) :	5	15	7
Discharge per s	:	400	200	120
Peak potential	(V) :	420	420	18 000
Peak current	(A) :	180	320	—
Duration	(μs) :	60	250	—
Burning (Ar : 15 l/min)				
Preburn time	(s) :	20	10	100
Integration time	(s) :	7 \pm 1	10 \pm 1	18 \pm 3

* : Triggered capacitor discharge source unit.

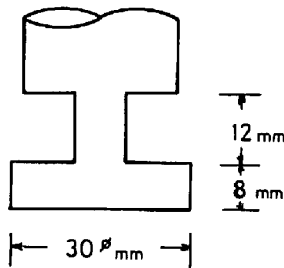


Fig. 1. Shape of cast sample.

Table 2. Chemical composition of typical specimens.

Chemical composition (%)							
C	Si	Mn	P	S	Ti	Cr	Graphite carbon
4.61	0.48	0.43	0.096	0.030	0.21	0.02	1.43
4.78	0.64	0.51	0.101	0.005	0.36	0.03	1.64
4.39	0.28	0.36	0.068	0.025	—	—	0.38
4.36	0.52	0.46	0.098	0.026	0.29	0.02	0.10
4.55	0.79	0.56	0.088	0.039	0.16	0.02	0.95
4.66	0.36	0.43	0.115	0.006	0.39	0.03	0.97
4.85	0.45	0.57	0.086	0.039	0.18	0.02	1.82
4.69	0.79	0.36	0.129	0.026	0.25	—	1.50

試料を採取し供試料とした。発光面は試料底部とし、砥石で約1 mm 研削後ベルト研磨した。試料の組成は発光面から切削試料を採取し、化学分析法により定量した。その代表例を Table 2 に示す。

2.3 実験方法

白銲化試料と白銲化の不完全な試料を発光分光法により分析し、白銲化試料の発光強度を基準として両者の発光強度差を目的元素に対する影響量とした。さらに両方の試料について $I-t$ 曲線を求め、その相違点を調べた。発光面の表面組織は光学顕微鏡あるいは EPMA を用いて観察した。

3. 実験および考察

3.1 析出グラファイトの影響

LVS を用いる発光分光法で銲鉄を分析するとき、析

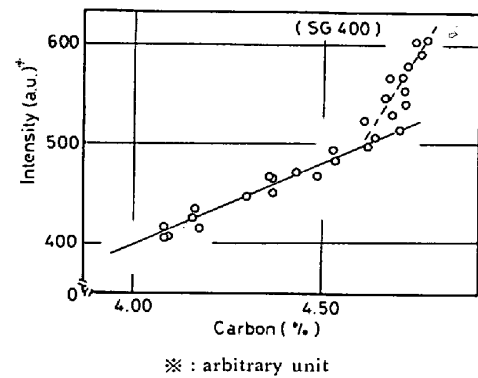


Fig. 2. Calibration curve for carbon.

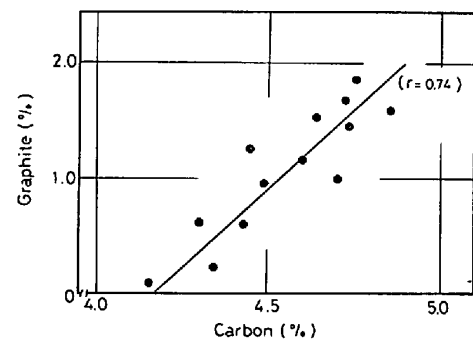


Fig. 3. Relation between contents of graphite and carbon in samples under same condition.

出グラファイトが発光強度に影響を及ぼすことについては、すでに成田らの報告¹⁾がある。それによると析出グラファイト周辺に誘起される選択放電のため放電ストリーマーが分散して異常発光となり、定量値に影響を与えると述べている。

著者らの追試確認においても Fig. 2 に示すように LVS-SG 400 の励起条件では C 濃度が約 4.6% 以上になると発光強度は異常に高くなり、C 濃度と発光強度との比例性が悪くなる。同一条件で試料を鋳込んだときのグラファイト量と C 濃度との関係を Fig. 3 に示す。当然のことながら C 濃度の増加とともにグラファイト量も増大する。Fig. 2 における C 検量線の屈折点 (C 濃度 4.6% でこのときのグラファイト量は約 0.8%) は必ずしも普遍的なものではなく、試料採取条件、白銲化促進剤の添加によっても異なることが予想される。

ここでグラファイトの定量は発光面より約 2g のブロック試料を切り出し、JIS²⁾の遊離炭素定量法に準拠して処理した。

次に Fig. 2 の検量線より求めた定量値と化学分析値との差 ΔC とグラファイト量との関係を Fig. 4 に示す。図より明らかなように ΔC はグラファイト量の増加とともに増大している。Fig. 5 は S 定量におけるグ

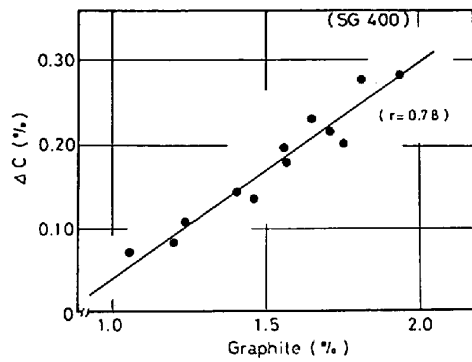


Fig. 4. Influence of graphite content on carbon determination.

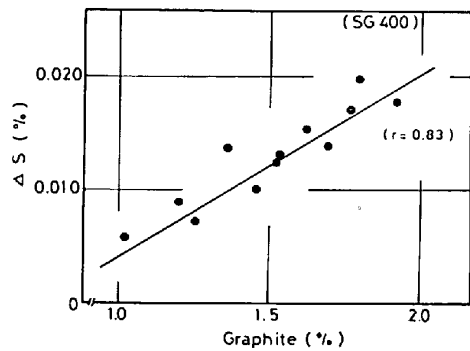
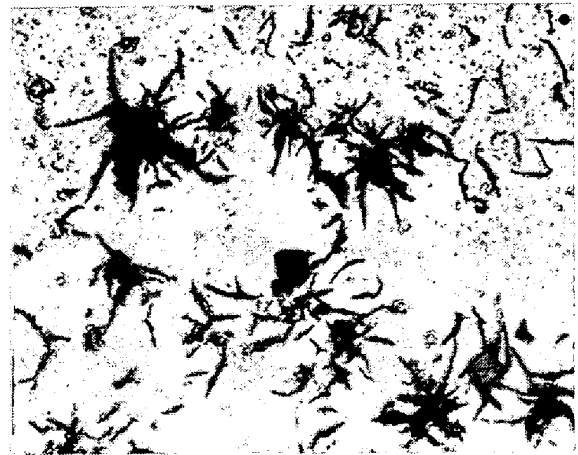


Fig. 5. Influence of graphite content on sulfur determination.

ラファイト量の影響を示したもので、Cと同様グラファイト量の増加とともにその影響が顕著にあらわれてい



C : 4.78%, Graphite : 1.80%

Photo. 1. Micrograph of discharge spots on specimen.

($\times 400 \times \frac{5}{8}$)

る。

Photo. 1 はグラファイトの多い試料の発光面を顕微鏡観察したもので放電跡がグラファイト周辺に集中しているが、Photo. 2のようにグラファイトの少ない試料では放電跡が一樣に分布していることがわかる。これらの現象は前述した成田らの報告と一致する。

3.2 グラファイトの影響除去

(1) I-t 曲線の観察

Fig. 6 は銑鉄としてはC含有量の多い試料 (C : 4.78

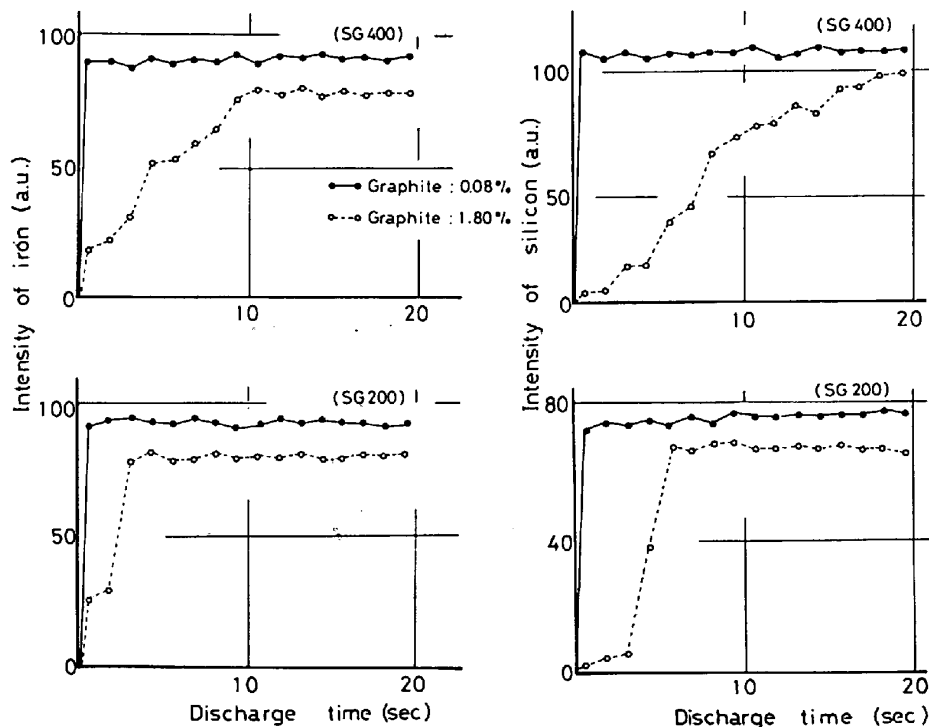
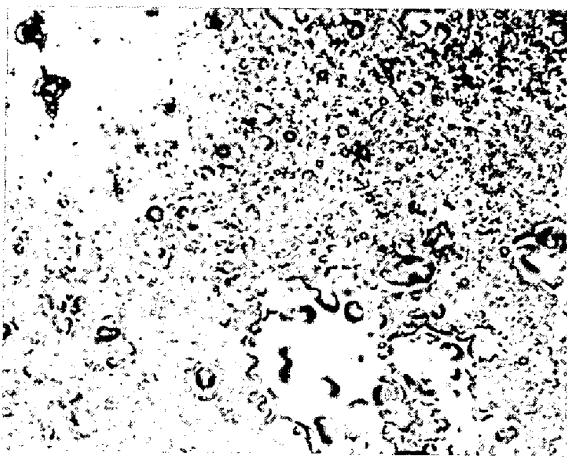


Fig. 6. Intensity-time curves of iron and silicon.



C : 4.36%, Graphite : 0.08%

Photo. 2. Micrograph of discharge spots on specimen. ($\times 400 \times \frac{5}{8}$)

%, グラファイト:1.80%) と少ない試料 (C : 4.35%, グラファイト:0.08%) の Fe, Si について SG 400 と SG 200 を用いた場合の発光強度と放電時間との関係 ($I-t$ 曲線) を示したものである。この図からグラファイトの多い試料は少ない試料と比較して、放電初期における発光強度の立ちあがり緩やかで、しかも発光強度が安定するまでの時間も長いことがわかる。例えば Si ではグラファイトの少ない試料が約 2 s で安定するのに対してグラファイトの多い試料では 10 数 s を要している。これは内部標準の Fe についても同じことがいえる。安定になるまでの時間は、SG 200 が SG 400 と比較して短い。

発光分光分析の積分法には定時間法と内部標準法があり、一般には後者が用いられている。そのため内部標準

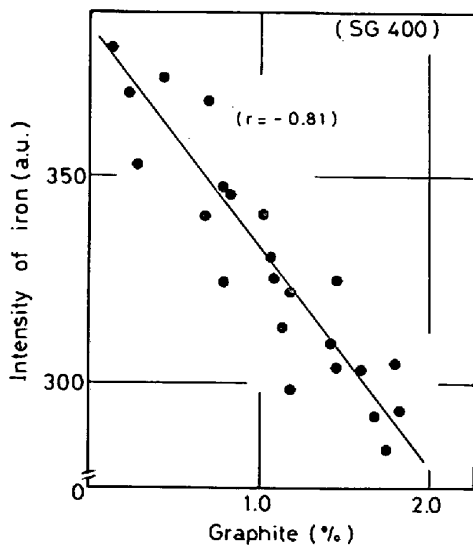


Fig. 7. Relation between graphite content and intensity of iron.



Excitation source : LVS-SG 200
Discharge time : 20 s
C : 4.78%
Graphite : 1.80%

Photo. 3. Microstructure of white layer. (section) ($\times 2000 \times \frac{3}{5}$)

Table 3. Effect of preburn time on analytical precision and accuracy of sulfur and silicon. (% , n=10)

Element	Standard deviation	Preburn time (s)*				
		0	5	10	15	20
S	σ	0.0068	0.0043	0.0020	0.0019	0.0016
	σ_d^{**}	0.0075	0.0069	0.0049	0.0020	0.0022
Si	σ	0.086	0.072	0.050	0.039	0.033
	σ_d	0.101	0.079	0.043	0.040	0.041

* : Using SG-400

** : $\sigma_d = \sqrt{\frac{\sum d^2 - (\sum d)^2/n}{n-1}}$, d : Difference between standard value and analytical value.

元素の発光強度の変動が目的元素の定量結果に大きな影響を与えるのはいうまでもない。

Fig. 7 は Fe の発光強度とグラファイト量との関係を示したもので、グラファイトの増加に伴って Fe の発光強度が低下している。これはグラファイトの多い試料では Fe 内部標準法の適用が困難なことを示している。

しかし $I-t$ 曲線からも明らかなように、グラファイトの影響は予備放電時間の延長によつて軽減することができる。これは放電時間の増加により Photo. 3 に示す放電硬化層 (白色層)⁶⁾ が形成され、放電ストリーマーが安定するためと考えられる。

Table 3 には Si および S を例に予備放電の効果を示した。表から明らかなように予備放電時間の増加とともに分析精度および正確さが向上する。

(2) PDA 法の適用

グラファイトが目的元素の発光強度に少なからぬ影響を与えることはすでに述べた。したがって各放電ごとの発光強度を測定し、その中における異常発光を除去すれば精度の向上が期待できる。本実験に用いた装置は放電ごとの発光強度をパルス変換し、発光強度を任意に取捨

Table 4. Effect of integral measurement on analytical precision by Pulse Height Distribution Analysis method. (% , n = 10)

Element	Constant integration time method	Standard deviation*			
		Internal standard method			
		$\Sigma I_i / \Sigma I_{Fe}^{**}$		$\Sigma (I_i / I_{Fe})$	
	Fe 2714Å	Fe 2874Å	Fe 2714Å	Fe 2874Å	
Si	0.040	0.035	0.043	0.029	0.007
Mn	0.009	0.006	0.007	0.007	0.006
P	0.0051	0.0030	0.0035	0.0032	0.0048
S	0.0045	0.0050	0.0039	0.0059	0.0044
Ti	0.045	0.020	0.027	0.009	0.041
Cr	0.008	0.006	0.007	0.007	0.007

* : Using SG-400

** : I_i : Intensity of element to be determined.

I_{Fe} : Intensity of standard element, iron.

選択できる機構 (以下 PDA と略記) を有している。

そこで Fe(II)2714.4Å と Fe(I)2874.2Å の二種類を内部標準とし PDA 法を用いて全積分法 ($\Sigma I_i / \Sigma I_{Fe}$) と比積分法 [$\Sigma (I_i / I_{Fe})$] で鉄鉄を分析した。また比較のため定時間積分法 (ΣI_i) でも実験した。

ここで I_i は目的元素の、 I_{Fe} は Fe 内部標準の放電ごとの発光強度を示す。

PDA 法の条件はサンプリング回数を 1000 パルス、異常パルス除去のためのカットレベルを Fe 発光強度の中央値から上下それぞれ 25% に設定した。

結果は Table 4 に示すように内部標準法は定時間積分法と比較して分析精度がすぐれ、また内部標準法のなかでも放電ごとに Fe のパルスで除する比積分法が全積分法より精度が向上している。とくに比積分法では Si に Fe(I)2874.2Å を、Ti に Fe(II)2714.4Å を用いることにより一層の精度向上が認められる。

これらのことから鉄鉄分析に対し明らかに PDA 法の効果が認められ、異常放電カットあるいは目的元素のスペクトル線に適合する内部標準線の選択によつて分析精度が向上する。

LVS による鉄鉄分析では以上に述べた予備放電時間の延長、PDA 法の適用などにより良好な結果が得られた。

(3) 放電エネルギーの大きい LVS の適用

これまでの結果は通常の LVS (SG 400) で行なつたものであり、これによりほぼ実用に供し得る精度が得ら

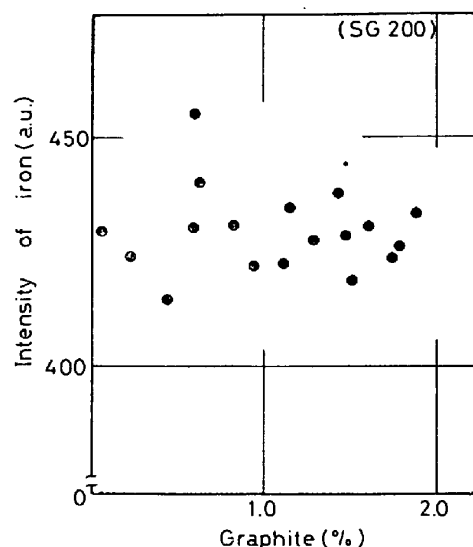


Fig. 8. Relation between graphite content and intensity of iron.

れたが、さらにエネルギーの大きい励起条件を用いれば安定な放電硬化層 (白色層)⁶⁾ をより早く形成することが考えられる。すでにこの原理の応用例として硫黄快削鋼の分析⁷⁾がある。

そこで Table 1 の条件を設定しグラファイトの影響を低減することにした。

分析方法は、(a)予備放電を放電エネルギーの大きい SG 200 で積分放電を通常の SG 400 で行う (b)予備放電、積分放電ともに SG 200 で行う、の二方法を用いた。結果は Table 5 に示すように (a)法、(b)法ともに HVS と比較して遜色のない分析精度が得られた。さらに Fig. 8 に示すように Fe の発光強度もグラファイトの影響を受けていない。しかし (a)法では Si を 1% 以上含有する試料が S 定量時に異常値を生じる場合がある。一方 (b)法は鉄鉄分析に十分供しうる精度があり、しかも予備放電時間は (a)法と比較して短くてよく、分析所要時間も HVS の 120 s から 20 s へと短縮できた。さらに積分放電終了時に極性を反転し、対電極の付着物を除去する極性反転装置を LVS 法に付加した。これによると、Fig. 9 に SG 200 を用いた時の Si と S の例を示したように通常十数回の放電で発光強度が急激に低下する現象が逆放電によつて軽減され、対電極の使用回数も数十回に延長できた。

Table 5. Comparison of analytical precision and accuracy. (% , n = 10)

Method	Preburn : SG-200 Integration : SG-400			Preburn : SG-200 Integration : SG-200			HVS			
	Si	Mn	S	Si	Mn	S	Si	Mn	S	
Standard deviation	σ	0.009	0.006	0.0023	0.009	0.005	0.0016	0.008	0.005	0.0022
	σ_d	0.018	0.014	0.0051	0.016	0.011	0.0022	0.020	0.010	0.0020

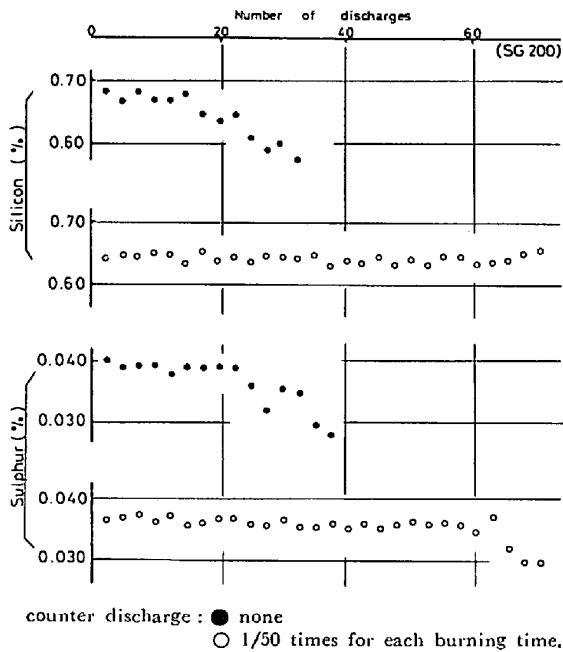


Fig. 9. Effect of counter discharge on analytical results of sulfur and silicon, and life of counter electrode.

この LVS 法は SG 200, SG 400 の二種類の発光条件を具備しているので同一の装置で銑鉄および鋼の分析が可能である。

4. 結 言

銑鉄を LVS で分析する場合、析出グラファイトが異常値の原因となり、これはグラファイトが多い程大きい。この影響および対策について研究し次の知見を得

た。

(1) 予備放電時間の延長は安定な放電硬化層（白色層）の形成に効果があり、この放電硬化層形成によつてグラファイトの影響が低減できる。

(2) PDA 法の適用はグラファイトに起因する異常発光の除去に効果があり、精度が向上する。また目的元素のスペクトル線に適合した Fe 内部標準線の選択によりその効果が増加する。

(3) エネルギー容量の大きい励起法は放電硬化層の形成を早めグラファイトの影響をさらに軽減できる。この方法は従来の HVS と比較して迅速性があり、かつ精度も遜色がない。

すなわち(1)~(3)の併用により銑鉄が LVS で精度よく分析することができる。このため鋼、銑鉄ともに同じ発光源を使用でき、しかも LVS の高速化により迅速性が著しく増加できる。

文 献

- 1) 成田貴一, 松村哲夫, 徳田利幸, 諸岡鍊平, 野々村英造: 鉄と鋼, 60 (1974) 13, p. 1879
- 2) 鹿島次郎, 久保田正明: 分光研究, 19 (1970) 2, p. 93
- 3) 遠藤芳秀, 杉原孝志, 松村泰治: 鉄と鋼, 66 (1980) 9, p. 1401
- 4) 遠藤芳秀, 杉原孝志, 大迫義彦: 鉄と鋼, 66 (1980) 4, S 405
- 5) JIS G1211 (1976)
- 6) 鈴木正敏: 鉄と鋼, 48 (1962) 1, p. 50
- 7) 柴田 勉, 浜田 栄, 奥山祐治, 柏尾義隆, 田中 勇, 佐藤公隆: 分析化学, 29 (1980) 5, p. 297