

鋼中硫黄の発光分光分析における炭素、 珪素およびマンガンの影響

仁部晴美*・金子裕一*・奥山祐治*²・浅沼吉郎*³

Effects of Carbon, Silicon and Manganese on Optical Emission Spectrochemical Analysis for Sulfur in Steel

Harumi NIMBE, Yuichi KANEKO, Yuji OKUYAMA and Kichiro ASANUMA

Synopsis :

Interference effects of carbon, silicon and manganese on optical emission spectrochemical analysis for sulfur in steel were investigated using binary (Fe-S) and ternary (Fe-S-X) samples.

Multiplicative interference was observed between S and C, and S and Si. The effect of Mn on S determination is due to combination of neighbouring line and multiplicative interference.

Multiplicative interference is diminished by the improvement of the source condition, extending pre-burn time, or using high energy pre-burn, or using special combined spark and dividing measurement, and to apply the Pulse Distribution Analysis (PDA) method.

The accuracy of determination for S is improved using $d_j \cdot I_j$ correction method.

Key words : element analysis; atomic emission spectrometry; sulfur; interference effect; multiplicative interference effects; correction.

1. 緒 言

発光分光分析における共存元素の影響についてはいくつ報告^{1)~3)}がなされており、特に鋼中 S 定量に関しては、C の相乗干渉²⁾が存在することが明らかにされている。また鋼中 S 定量における C, Mn の影響は、PDA (Pulse Distribution Analysis) 法⁴⁾または高エネルギー予備放電⁵⁾の適用により低減できることが報告されている。しかし、これらの報告においては、鋼中 S 定量における Si および Mn の相乗干渉について言及したものは少なく、対策についても断片的にその方向付けを示唆するに留まっている。

鋼中の S を発光分光分析で定量するとき、S の出力強度は共存する C, Si および Mn の濃度に伴って増加するが、その増加度は S の濃度が高いほど大きくなる。しかも、その影響度合いは放電条件および PDA 条件によって大きく変化するが、皆無にすることは困難である。また、放電条件が適切でない場合は、精度良く補正することも困難である。

そこで著者らは、真空溶解炉により鉄をベースにした二元系および三元系試料を溶製および鍛造した試料を用い、鋼中 S 定量において、共存する C, Si および Mn の影響が、放電条件および PDA 条件により変化する様子を詳細に調査し、これら条件の選択と補正法等、対策についての総合的な検討を行い、実際試料に適用する場合の、より具体的な方法を明らかにした。

2. 実 験

2.1 実験装置

実験には、発光分光分析装置 (1)GVM-1016 型、(2)GVM-100 型、(3)PDA-1017 型の 3 機種を用いた。

これらの装置は、いずれも島津製で、分光器は、曲率半径 1 m の凹面回折格子を使用した、パシェンルンゲマウンティングである。

GVM-1016 型は、PDA 測光方式であり、スパークライク、アークライクおよびその他いくつかの放電条件を設定し、1 分析動作中に最大 3 種類の放電条件を段階的に選択使用することができる。本実験では、広く一般に

平成 2 年 4 月 9 日受付 (Received Apr. 9, 1990)

* 新日本製鉄(株)君津製鉄所 (Kimitsu Works, Nippon Steel Corp., 1 Kimitsu Kimitsu 299-11)

*² 新日本製鉄(株)室蘭製鉄所 (Muroran Works, Nippon Steel Corp.)

*³ 新日本製鉄(株)名古屋製鉄所 (Nagoya Works, Nippon Steel Corp.)

Table 1. Experimental conditions of discharges.

Equipment	Discharge	L (μ H)	C (μ F)	R (Ω)	E (V)	f (Hz)
GVM 1016	A	20+140	0.5+2	1	700	300
	S1	20	2	2	700	300
GVM 100	HE	40	35	2.2	1 000	60
	S2	40	3.5	5	700	400
PDA 1017	SC	2+20+10	4+2+2	—	300	400

A; Arc-like spark for pre-burn and analysis
 S1; Spark-like spark for pre-burn and analysis
 HE; High energy spark for pre-burn
 S2; Spark-like spark for analysis
 SC; Special combin spark for pre-burn and analysis

使用されているスパークライクおよびアークライク放電を用い、予備放電パルス数による S 出力強度の挙動を詳しく調査した。

GVM-100 型は、定時間積分測光方式である。測光時の放電条件はスパークライク放電を使用しているが、予備放電には、硫黄快削鋼の分析用に開発された、高エネルギー予備放電⁵⁾の発光装置による放電を使用した。本放電条件による効果を、GVM-1016 型発光分光分析装置のアークライク放電と比較した。

PDA-1017 型は、PDA または積分の 2 種類の測光方式が使用できる。放電条件は、GVM-1016 型と同様、アークライクおよびスパークライクの 2 放電条件が使用できる他、スペシャルコンバインド放電⁷⁾(後述 3・4, Fig. 12 参照)が使用できる。本装置により、スペシャルコンバインド放電の効果を前述の 2 条件と比較した。

これら各装置の実験に使用した放電条件を、Table 1 に示す。

2.2 試料

実験試料は、真空溶解炉で成分を調整して溶製した。一水準当たり約 20~50 kg の鋳型に鋳込み、凝固後、中心偏析部を除き、5~10 kg 塊に分割して、これを加熱鍛造して 35 ϕ に成形後水冷した。

成分構成を、Fig. 1 に示す。Fe-S 二元系と、Fe-S-X (X = C, Si, Mn) 三元系を製造し、実験試料とした。Fe-S 二元系試料は、S の濃度を 6~576 ppm とした。Fe-S 二元系試料により、S の検量線を作成し、この検量線により各試料の S 出力強度を分析値に換算した。三元系試料は、S 濃度を低濃度域 (30 ppm 狙い) と高濃度域 (150 ppm 前後) の二水準とし、C を 0.03~0.9%, Si を 0.01~3%, Mn を 0.01~5% とした。この二水準における、C, Si および Mn の影響度合いの変化を比較調査することを目的とした。

2.3 実験方法

各試料面内 2 点、それぞれの条件で放電を行い、出力強度を測定し、平均値を測定値とした。Fe-S 二元系試

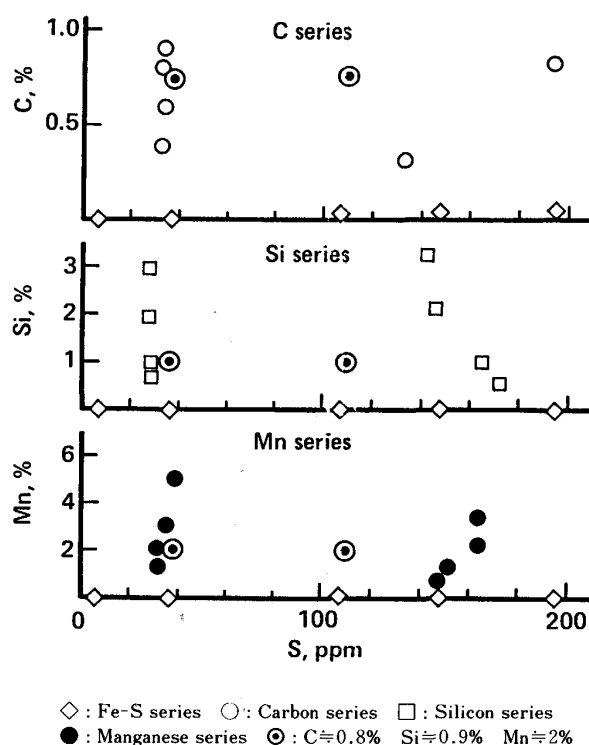


Fig. 1. Concentration of sulfur and interference elements (C, Si, Mn) in test samples.

料で作成した検量線により、全試料の強度を S 濃度に換算し、赤外線吸収法による分析値との差を算出した。

この実験を各装置で、予備放電量、PDA 処理条件等を変えて行い、得られた分析値と赤外線吸収法による分析値との差の挙動を調査した。

3. 実験結果および考察

3.1 炭素、珪素およびマンガンの影響

Fig. 2 は GVM-1016 型発光分光分析装置において、放電はアークライクスパークを用い、予備放電を 500 パルスとして得られた出力強度と、S の化学分析値との関係を示した検量線図である。

Fe-S 二元系試料 (\diamond 印) の検量線に対し、C, Si および Mn を含有する試料の検量線は、その含有量に応じて平行移動するのではなく、傾きが変化する。これは、S 定量における C, Si および Mn の影響の度合いが、S 濃度によって異なることを示しており、この影響は相乗干渉と考えられる。

このように、S 定量において、C, Si および Mn の 3 成分の相乗干渉が存在することが明らかである。

GVM-1016 型発光分光分析装置を用い、予備放電パルス数により、前述の検量線がどのように変化するかを調査した。放電条件は、アークライクスパークを使用した。PDA のパルス度数分布における中央値を測定強度

とした。

Fe-S 二元系試料の検量線による分析値と化学分析値

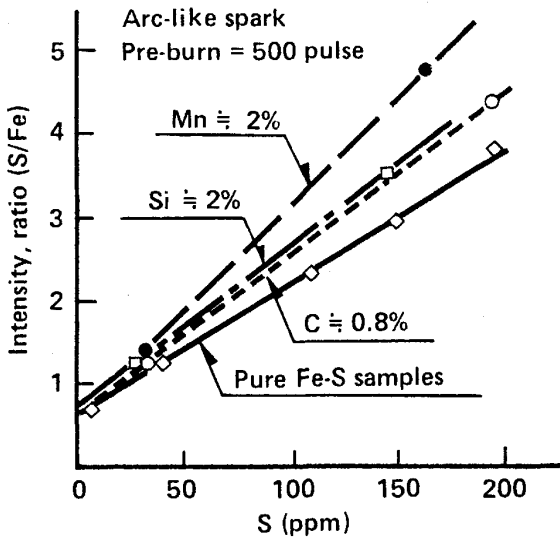


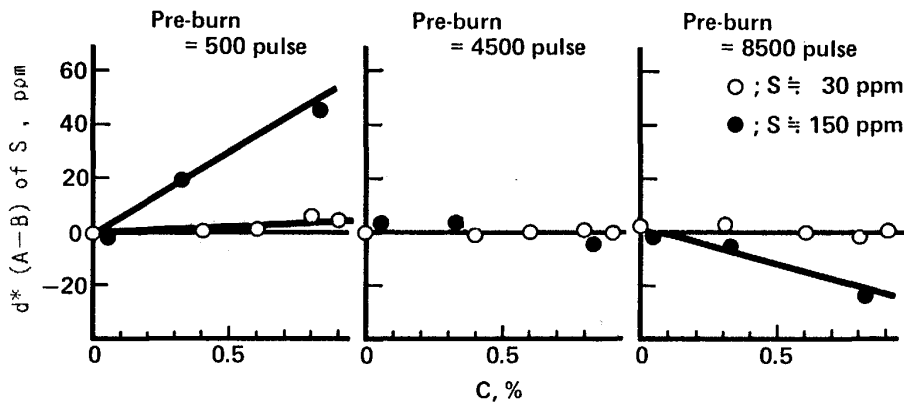
Fig. 2. Effects of coexisting elements (C, Si, Mn) on emission intensity ratio of S/Fe.

の差を、低 S 域 (≅ 30 ppm) と高 S 域 (≅ 150 ppm) とで比較した。

Fig. 3 に、S 定量における C の影響についての実験結果を示す。予備放電パルス数が少ない場合、高 S 域で、C の影響はより大きくなっている。予備放電パルス数を多くすると、高 S 域における C の影響は小さくなり、4500 パルス以上の予備放電を行うと、負の影響となる。このことから、S 定量における C の影響はスペクトルの重なりではないことが分かる。

Fig. 4 に、Si の影響についての実験結果を示す。Si も C と同様、S 定量における影響は相乗干渉であり、4500 パルス以上の予備放電で、高 S 域での影響は低 S 域に比べて小さくなる。

Fig. 5 に、Mn の影響についての実験結果を示す。Mn については、C、Si とやや異なり、予備放電を多くしても、高 S 域での影響が低 S 域での影響に比べて、小さくなることはなかった。これは、S 定量における、Mn の影響はスペクトルの重なりと相乗干渉の合成であるためであると考えられる。また、予備放電パルスを増



d^* : Difference of the analytical value (A) obtained by optical emission spectrochemical analysis method using Fe-S calibration curve and analytical value (B) obtained by infrared absorption method

Fig. 3. Relation between carbon concentration and d^* (A-B) of sulfur on each pre-burn pulse using arc-like spark.

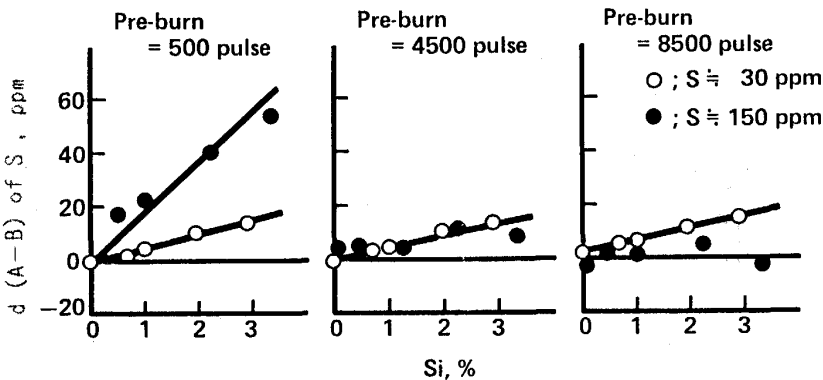


Fig. 4. Relation between silicon concentration and $d(A-B)$ of sulfur on each pre-burn pulse using arc-like spark.

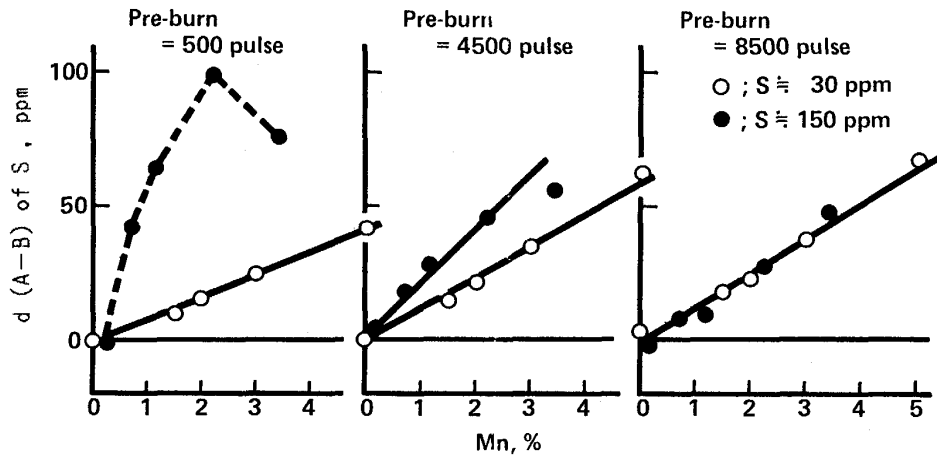


Fig. 5. Relation between manganese concentration and $d(A-B)$ of sulfur on each pre-burn pulse using arc-like spark.

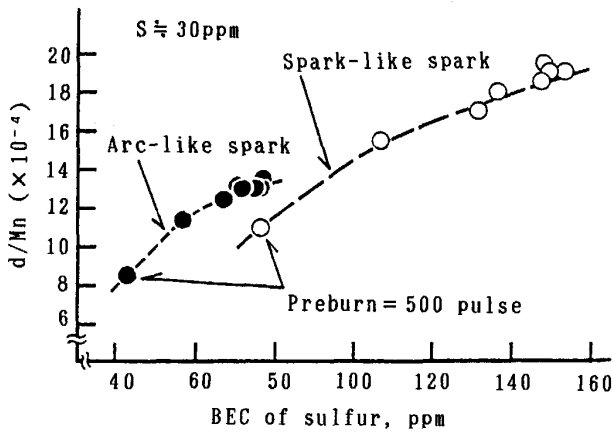


Fig. 6. Relation between back ground equivalent concentration of sulfur and d dividing by Mn concentration.

すに伴い低 S 域における Mn の影響の大きさが、大きくなるのは、S の検量線の勾配が小さくなるからである。予備放電の増加に伴い、S の感度が悪くなる、すなわち検量線のバックグラウンドを濃度に換算した BEC (Back Ground Equivalent) 値が大きくなる傾向にあることは周知のとおりであるが、このため、近接する Mn のスペクトル強度に変化が無ければ、S の濃度に換算した Mn の影響の大きさは大きくなる。

このことは、Fig. 6 に示すように、低 S 域における Mn の影響 (d/Mn) と BEC の間に、ある種の相関が認められることから分かる。また、Fig. 6 により、スパークライクに比べ、アークライクの方が精度上有利なことが明らかなため、以後 GVM-1016 型の実験データは、すべてアークライク放電のものを用いた。

また、Mn の影響の特徴として、予備放電パルス数が

少ない場合、高 S 域における Mn の影響は、Mn 濃度に対し直線的でないことが挙げられる。すなわち、予備放電が少ない場合、Mn 濃度による補正が困難であることを示すものである。

3.2 共存元素の影響の補正方法の検討

前述の、予備放電の実験より、相乗干渉の量は予備放電を増やすことにより減少させることはできるが、同一放電条件で C, Si および Mn のすべての相乗干渉を、皆無にすることは困難であることが分かった。

そこで、相乗干渉を補正するための補正式の検討をおこなった。

Fe-S 二元系試料の S 出力強度と赤外線吸収法により得られた S 分析値との間で最小二乗法により求めた S 定量値算出のための検量線は、

$$S' = a_0 + a_1 \cdot I_S + a_2 \cdot I_S^2 \dots \dots \dots (1)$$

ここで、 $a_0 \sim a_2$; 係数

I_S ; S 出力強度または、出力強度比 (S/Fe) で表される。

ただし実際上は、溶解製造した二元系試料には、わずかながら C, Si および Mn を含有しているため、係数 $a_0 \sim a_2$ を二元系試料の S 出力強度と S 標準値との間で直接的に算出すると、わずかに誤差を含むことになるので、別途算出した補正係数 d_j および l_j を用い、基準値⁶⁾を算出し、その基準値と S 標準値との間で求めるのが望ましい。ここで、 S' を、S の仮定量値と呼ぶ。

一般的にスペクトルの重なりを補正する場合に使用される補正式は、

$$S = S' + \sum l_j \cdot W_j \dots \dots \dots (2)$$

ここで、 l_j ; 共存元素 (j) の S に対する補正係数

W_j ; 共存元素 (j) の濃度

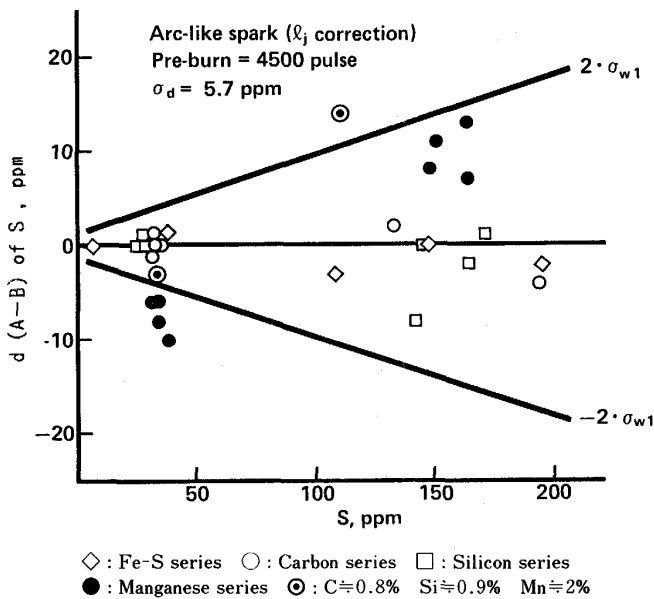


Fig. 7. Accuracy of sulfur analytical value with l_j correction method by arc-like spark.

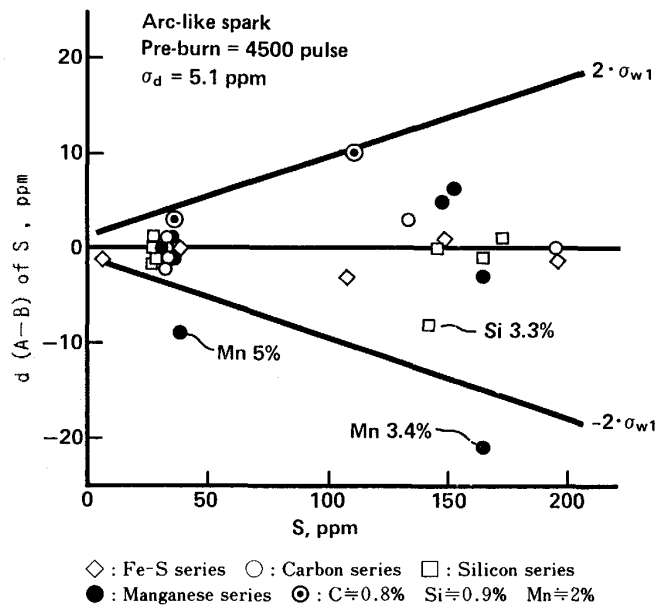


Fig. 8. Accuracy of sulfur analytical value with $d_j \cdot l_j$ correction method by arc-like spark.

で表される (以後, l_j 補正法と略す).

また, JIS⁶⁾ G-1256 鉄および鋼の蛍光 X 線分析方法における補正式は,

$$S = S' \cdot (1 + \sum d_j \cdot W_j) + \sum l_j \cdot W_j \dots\dots\dots (3)$$

ここで, d_j ; 共存元素 (j) の S に対する補正係数で表される (以後, $d_j \cdot l_j$ 補正法と略す).

式(1)で算出した S の仮定量値 S' を用い, 式(2)による l_j 補正を行った. l_j の補正係数は, 重回帰法により算出した. アークライクスパーク放電を使用し, 予備放電を 4500 パルスにした場合の, S の補正後定量値と赤外線吸収法による分析値との差 (d) と S 濃度の対応を, Fig. 7 に示す. 差 (d) の大きさを評価するための仮の指標として, 実験に用いた分析装置の連続繰り返し分析精度 (σ_{w1}) の 2 倍 ($2 \cdot \sigma_{w1}$) を実線で示し, 差 (d) がこの範囲内に入ることを目標とした.

予備放電 4500 パルスの場合, Fig. 3~5 に示したように C および Si の相乗干渉成分はほとんど無視できる大きさなので, Fig. 6 に示すように, Fe-S-C および Fe-S-Si 三元系の試料は l_j 補正法で, かなり良く補正されている. ところが, Fe-S-Mn 三元系の試料 (●印) は, Fig. 5 に示したように, 予備放電 4500 パルスでは, 相乗干渉があるため, l_j 補正法では補正が困難である.

同様に, 予備放電 4500 パルスにおける, $d_j \cdot l_j$ 補正係数を重回帰により求め, 補正を行うと, Fig. 8 に示すように, Mn シリーズの内, 比較的 Mn 濃度の低い試料については, 良く補正できる. しかし, Mn 濃度の高い試料については, 本補正法では良く補正できない. これ

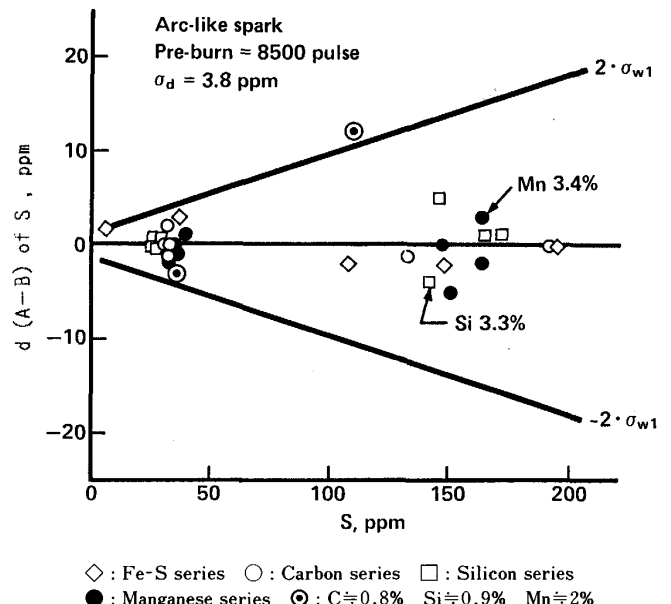


Fig. 9. Accuracy of sulfur analytical value with $d_j \cdot l_j$ correction method by arc-like spark.

は, Fig. 5 に示したように, Mn の影響量と Mn 濃度の対応が直線的ではないためである.

予備放電を 8500 パルスにすると, Mn の相乗干渉成分は無くなるので, Fig. 9 に示すように高濃度 Mn および Si 試料でも精度の良い補正定量が可能となる. ただし, C および Si の負の相乗干渉が存在するので, やはり $d_j \cdot l_j$ 補正は必要である.

逆に予備放電パルス数を少なくした場合, 例えば 500 パルスの場合, Fig. 6 に示したように BEC 値が極端に

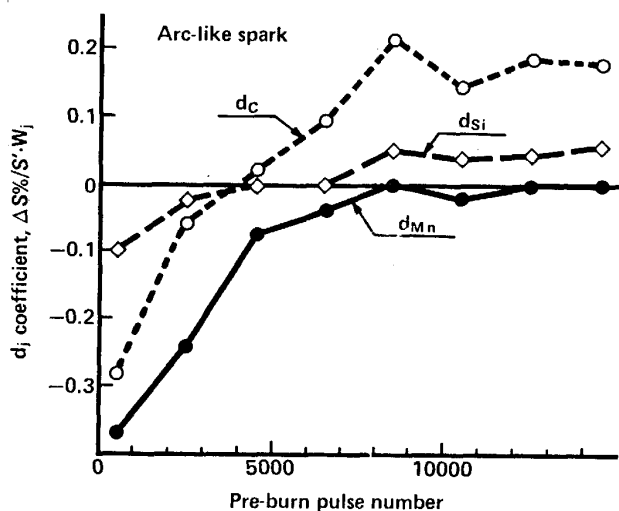


Fig. 10. Relation between pre-burn pulse and d_j coefficients ($j=C, Si, Mn$).

小さく、すなわち感度が良くなり、低濃度域における繰り返し分析精度も良くなることは周知のとおりであるが、Fig. 3-4 に示したように相乗干渉が極めて大きく、特に Mn の影響は直線的ではないため、 $d_j \cdot I_j$ 補正を行っても精度良く定量できる濃度範囲は、S, 共存元素共に極めて狭い範囲に限られたものとなる。

予備放電パルス数による d_j ($j=C, Si, Mn$) 補正係数の変化を Fig. 10 に示す。 d_c および d_{Si} は、予備放電パルス数が 4500 で、0 になり、それ以上のパルス数では、符号が逆転するが、8500 パルスからは、ほぼ一定となった。ところが d_{Mn} は、予備放電が 8500 パルスで 0 になり、それ以上のパルス数では一定であった。

以上のことから、いずれの予備放電パルス数においても、C, Si または Mn の相乗干渉の成分が存在するため、より精度のよい定量値を得るためには、 $d_j \cdot I_j$ 補正法の適用が必須である。

また、予備放電パルス数が少ない場合 (例えば、8500 パルス以下)、本補正法が適用できる Mn 濃度範囲は限られたものとなるが、例えば次の式

$$S = S' + \Sigma (d_{j1} \cdot W_j \cdot S' + d_{j2} \cdot W_{j2}^2 \cdot S'^2) + \Sigma I_j \cdot W_j \dots\dots\dots (4)$$

のように、相乗干渉の補正項 (d_j) を、二次以上の多項式にすることにより、ある程度の改善は期待できる。

また今回、式(3)での補正計算は一回だけ行ったが、相乗干渉の補正を行う場合は、式(3)で得られた補正後定量値を再度、式(3)の S' に代入して補正計算を行うことを、2 回程度繰り返すことが望ましい。分析時間の関係で、予備放電パルス数を多くすることができない場合には、S および共存元素の適用濃度範囲をある程度

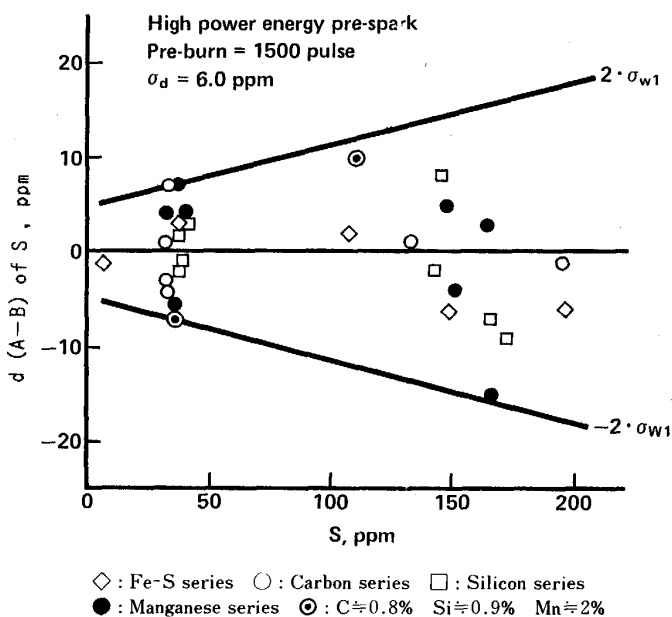


Fig. 11. Accuracy of sulfur analytical value with $d_j \cdot I_j$ correction method by spark-like spark using high power energy prespark.

拡大することが期待できる。

3.3 高エネルギー予備放電の効果

前述のように、アークライク放電を使用した場合、予備放電を 8500 パルス程度にすれば、 $d_j \cdot I_j$ 補正を行うことにより、高 Mn 含有試料の S を精度良く定量することができるが、350 Hz の場合約 24 s の予備放電を必要とすることになる。

そこで、GVM-100 型発光分光分析装置により、高エネルギー予備放電⁵⁾の適用を試みた。その結果、Fig. 11 に示すように、予備放電を 1500 パルス行うだけで、高 Mn 試料の S を良く補正できた。すなわち、高エネルギー予備放電の適用は、予備放電パルス数を少なくするためには有効であることが分かった。

ただし、本実験に使用した GVM-100 型発光分光分析装置の性能上の制約から、高エネルギー予備放電の周波数が 60 Hz であるため、予備放電時間はアークライク放電の 8500 パルスの場合と変わらず 24 s となった。

3.4 スペシャルコンバインド放電の適用

PDA-1017 型発光分光分析装置により、スペシャルコンバインド放電⁷⁾の適用を試みた。これは、Fig. 12 に示すように、1 パルスの放電中にハイパワー、スパークライクおよびアークライクの 3 種類の放電を合成したものである。測定は、時間分解により Fig. 12 中 I_2 または I_3 のいずれかを分割測光する。本実験では、 I_3 のアークライク部の測光強度を使用した。

その結果、Fig. 13 に示すように、1800 パルスの予

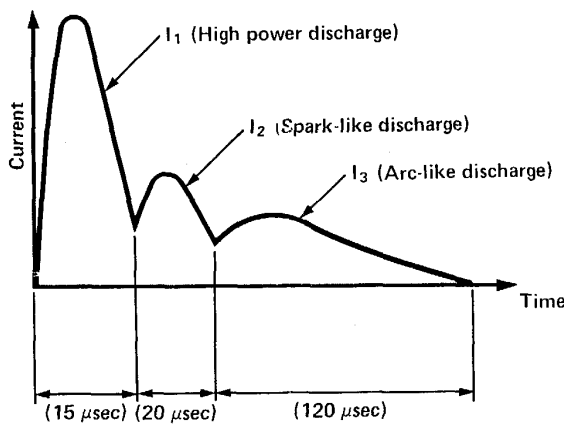


Fig. 12. Illustration of special combined spark.

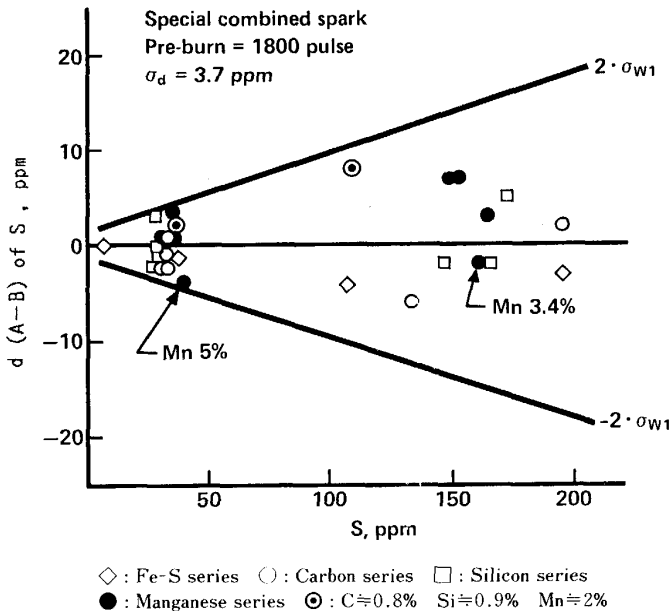


Fig. 13. Accuracy of sulfur analytical value with $d_j \cdot l_j$ correction method by special combined spark.

備放電で、全試料を精度良く補正することができた。本放電条件では 350 Hz なので、約 5 s で前述の二つの放電条件と同等の効果を上げることができた。ただし、前述の二つの放電条件では、検量線はいずれも直線であるのに対し、本放電条件では曲線になるという短所を有する。

3.5 PDA 法の効果

前述の、PDA-1017 型発光分光分析装置を用い、予備放電パルス数と PDA 条件を変え、補正係数 d_{Mn} の変化を調べた結果、Fig. 14 に示すように、測光パルス強度度数分布の強度の低いほうから 50% の度数における強度を代表強度とする（一般的に用いられている中央値）PDA 条件は、従来の積分法に比べ予備放電の少な

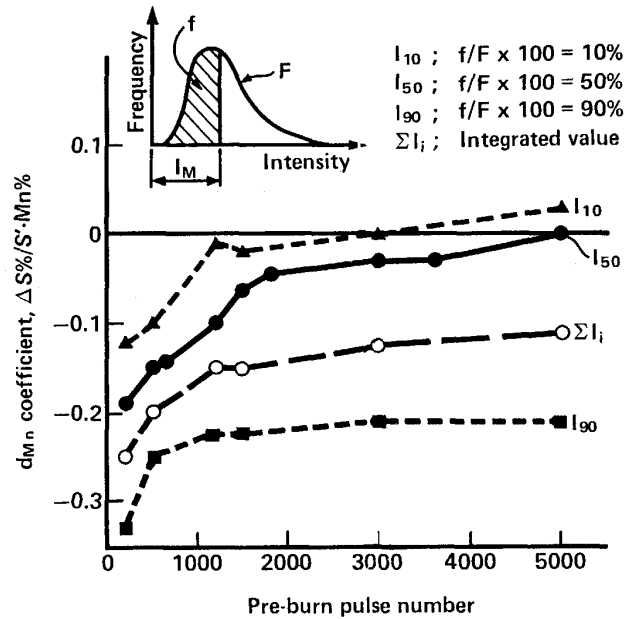


Fig. 14. Relation between pre-burn pulse and d_{Mn} coefficients using special combined spark.

い段階で、相乗干渉を少なくすることが分かった。

GVM-1016 型発光分光分析装置によるアークライクスパークにおける実験結果においても同様の結果となった。

4. 実試料への適用

以上の検討により得られた知見を元にして、実試料への適用を試みた。試料はすべて、製鋼二次精錬処理過程で、取鍋より採取したプローブ試料および CC タンディッシュ内より採取した金型試料を使用した。試料はすべて採取後水冷とした。

分析装置は、GVM-1016 型発光分光分析装置を使用した。放電条件はアークライク放電を用い、予備放電を 4500 パルスとした。PDA 条件は、中央値を採用した。前述の溶解・鍛造した実験試料により求めた $d_j \cdot l_j$ 補正係数および検量線を用いて、実試料を面内 2 点分析し、その平均値を分析値とした。その結果、Fig. 15 に示すように、正確さ od は 2.1 ppm と極めて精度良く分析することができた。

同じ条件による溶解・鍛造試料の分析精度 (Fig. 8, $od = 5.1 \text{ ppm}$) に比べ、良い精度が得られたのは、実試料の共存元素濃度範囲が Mn で 0.1~2.5, C で 0.002~0.8, Si は 0.01~1.2% と鍛造試料に比べかなり狭いためである。

予備放電の長さは、分析時間・能率に直接関わるため、実試料の分析条件決定においては、分析対象濃度範囲と

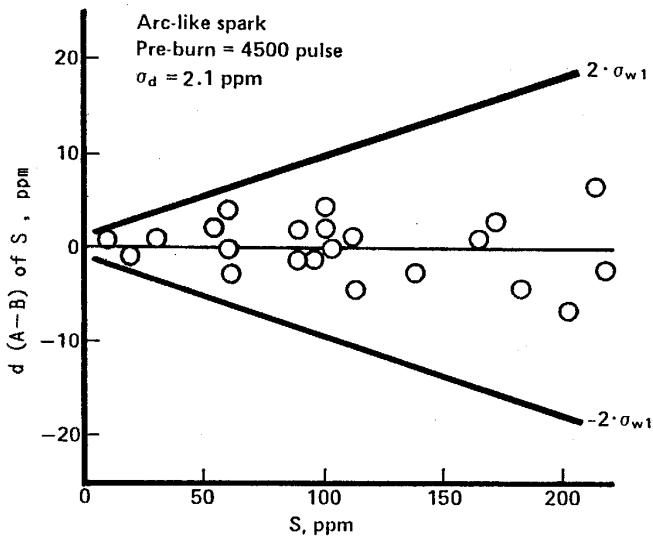


Fig. 15. Accuracy of sulfur analytical value with $d_j \cdot l_j$ correction method on ladle samples.

必要精度を勘案し、最適な長さを検討する必要がある。

5. 結 言

鋼中 S を発光分光分析法により分析するに当たり、C、Si および Mn の影響と対策について検討を行った結果、以下のことを明らかにすることができた。

(1) 鋼中 S 定量に当たり、C、Si の影響は相乗干渉

であり、Mn は相乗干渉とスペクトルの重なりで合成である。

(2) これらの相乗干渉は、予備放電パルス数を多くするか、予備放電のエネルギーを大きくすることで緩和することができる。

(3) スペシャルコンバインド放電と時間分解の適用は、時間的には最も速く相乗干渉を小さくすることができる。

(4) PDA 法の適用は、積分法に比べ、相乗干渉の影響を小さくする効果がある。

(5) 上記いずれの対策を行っても、C、Si または Mn の相乗干渉の影響を皆無にすることは、困難であり、より精度の良い定量値を得るためには、 $d_j \cdot l_j$ 補正法の適用が必要である。

文 献

- 1) 井樋田陸, 佐藤利光: 鉄と鋼, **66** (1980), p. 1718
- 2) 遠藤芳秀, 杉原孝志, 斉藤啓二, 松村泰治: 鉄と鋼, **65** (1979), p. 1774
- 3) 大河内春乃, 高橋且征, 鈴木俊一, 須藤恵美子: 日本金属学会誌, **45** (1981), p. 100
- 4) 小野準一, 福井 勲, 今村直樹: 島津評論, **35** (1978), p. 15
- 5) 柴田 勉, 浜田 榮, 奥山祐治, 柏尾 隆: 鉄と鋼, **68** (1982), S1050
- 6) JIS G1256 鉄及び鋼の蛍光 X 線分析方法
- 7) 大森敬久, 湯浅周二, 田中正一, 福井 勲: 応用スペクトロメトリー講演要旨集, **24** (1989), p. 65