

スパーク発光分光分析法による鋼中窒素の定量

千葉 光一*・山路 守*²・渡辺 隆志*²・広川 吉之助*³・秋元 昭夫*⁴
 森 敦*⁵・山本 佳博*⁶・佐藤 重臣*⁷・片岡 修*⁸・沼田 武*⁹・岡 圭男*¹⁰
 大石 隆志*¹¹・中山 誠二*¹²・本司 明弘*¹³・福井 勲*¹⁴

Determination of Nitrogen in Steel by Spark Emission Spectrometry

Koichi CHIBA, Mamoru YAMAJI, Takashi WATANABE, Kichinosuke HIROKAWA, Akio AKIMOTO,
 Atsushi MORI, Yoshihiro YAMAMOTO, Shigeomi SATO, Osamu KATAOKA, Takeshi NUMATA, Yoshio OKA,
 Takashi OISHI, Seiji NAKAYAMA, Akihiro HONJI and Isao FUKUI

Synopsis : A co-laboratory research was carried out in order to apply the spark emission spectrometry to the determination of nitrogen in steel. The atomic emission line of nitrogen at 149.263 nm is used as the analytical line. It is found that the conventional types of spark emission spectrometer is considerably useful to determine nitrogen concentration in steel down to 20 ppm level with rather high precision ; the sensitivity represented as BEC value is 350 ppm, and the analytical precision is 2ppm (1σ) at 20 ppm level. Spectral interferences originated from Fe(II) 149.258 nm and Si based continuous emission are found, but there is no interference from the possible metallic elements such as Cr, Ni, Mo, and Mn. Those interferences can be easily corrected by the co-existing elements correction method, in which the correction factor of Fe is $0.00013 \times [\text{Fe}] \%$ and that of Si is $0.007 \times [\text{Si}] \%$. There is no effect of co-existing Ti on the sensitivity and the analytical precision of nitrogen determination, because the TiN may not grow enough to disturb the normal sparks in these heating pretreatment conditions. Grain size of sample has no effect on nitrogen determination. This point is of great advantage to its application to the ladle analysis. It is because the microstructure is strongly affected by sample heating and quenching patterns and is quite different from sample to sample at the production site.

Key words : Spark emission spectrometry ; Nitrogen determination ; Low alloy steel ; stainless steel.

1. 緒言

一般に窒素は極めて微量存在しても鋼の機械的性質に対して著しい影響を及ぼし、引張り強さや降伏強さを増加し、伸び性や絞り性を低下させることが知られている。最近では、製鋼プロセスの進歩により、鋼中の窒素を10ppmレベルで制御することが可能になり、高精度の迅速分析法による工程管理分析が要求されている。現在、鋼中の窒素は不活性ガス融解法¹⁾により定量されているが、分析時間が長く工程管理としては後追いの分析になっている。一方、固体試料を対象とした迅速分析法であるスパーク発光分光分析

法では、窒素の発光線が非常に短波長の領域にあって測定が難しいことから²⁻⁴⁾、これまで窒素の定量はあまり検討されていない。最近、ステンレス鋼等に含まれる高濃度窒素がスパーク発光分光分析法で定量されるようになってきたが、炭素鋼などに含まれる低濃度の窒素の定量に関する報告はない。

そこで、日本鉄鋼協会鉄鋼分析部会機器分析分科会（主査：新日本製鐵先端技術研究所 小野昭紘）では、製鉄所の分析部門に設置されている装置を対象として、スパーク発光分光分析法による窒素の定量の現状と問題点を把握し、本法による窒素の工程管理分析を可能にすることを目的と

平成7年8月2日受付 平成7年9月25日受理 (Received on Aug. 2, 1995; Accepted on Sep. 25, 1995)

- * 新日本製鐵(株)先端技術研究所 (現：名古屋大学工学部) (Advanced Materials & Technology Research Laboratories, Nippon Steel Corp., now Faculty of Engineering, Nagoya University, Furo-cho Chikusa-ku Nagoya 464)
- * 2 住友金属工業(株)和歌山製鉄所 (Wakayama Steel Works, Sumitomo Metal Industries, Ltd.)
- * 3 東北大学金属材料研究所 (Institute for Materials Research, Tohoku University)
- * 4 (株)室蘭試験分析センター (Muroran Technical Research Co., Ltd.)
- * 5 新日本製鐵(株)名古屋製鉄所 (Nagoya Works, Nippon Steel Corp.)
- * 6 新日本製鐵(株)光製鉄所 (Hikari Works, Nippon Steel Corp.)
- * 7 NKK福山製鉄所 (Fukuyama Works, NKK Corp.)
- * 8 川鉄テクノリサーチ(株) (Kawasaki Steel Techno-research Co., Ltd.)
- * 9 (株)神戸製鋼所高砂製鉄所 (Takasago Works, Kobe Steel Ltd.)
- * 10 住友金属工業(株)鋼管製造所 (Steel Tube Works, Sumitomo Metal Industries, Ltd.)
- * 11 山陽特殊製鋼(株) (Sanyo Special Steel Co., Ltd.)
- * 12 (株)中山製鋼所船町工場 (Funamachi Works, Nakayama Steel Co., Ltd.)
- * 13 日立金属(株)安来工場 (Yasugi Works, Hitachi Metals, Ltd.)
- * 14 (株)島津製作所 (Shimadzu Corp.)

した「発光分光分析による鋼中空素の定量研究」ワーキンググループを設置し、共同実験を行った。スパーク発光分光分析法による鋼中空素の迅速定量が製鋼操業現場における工程管理分析法として位置づけられるには、まず繰り返し精度が通常法である不活性ガス融解法と同程度、すなわち20ppmレベルの定量において $\sigma=2\text{ppm}$ で分析できることが必要であり、さらに感度についてはBEC (Background Equivalent Concentration) 値で350ppmレベルが確保される必要がある。そこで、ステンレス鋼および炭素鋼を対象としてスパーク発光分光分析法による空素の定量精度を確認し、さらに、空素定量の感度と精度に大きな影響を及ぼすことが予想される試料組織の違いによる影響、共存Tiの影響、スペクトル干渉とバックグラウンド発光の原因、放電雰囲気ガスの効果について検討した。本論文は、これらの課題について共同実験を行った結果をまとめたものである。

2. 実験

2.1 測定装置と測定条件

本共同実験は、焦点距離50cmの分光器とPDAデータ処理システム⁵⁾を搭載した通常型のスパーク発光分光分析装置(島津製作所社製PDA-5017)を用いて行なった。比較のために高分解能分光器を搭載しているスパーク発光分光分析装置(ARL社製OE-3460およびSpectro社製SPECTROLAB-M5)による検討も行なった。

測定条件は、それぞれの事業所において通常の実験作業

Table 1. Analytical performance of spectrometer.

	Shimadzu (PDA5017)	ARL OE-3460	Spectro SPECTROLAB-M5
Spectrometer			
Focal length	500mm	1000mm	1000mm
Order	1st	3rd	2nd
Grating number	2700/mm	1667/mm	3600/mm
Reciprocal linear dispersion	0.74nm/mm	0.20nm/mm	0.17nm/mm
Discharge condition	4 μ F, 3 μ H 2 μ F, 20 μ H 2 μ F, 140 μ H	3 μ F, 20 μ H 2 μ F, 20 μ H	12.2 μ F, 130 μ H 6.9 μ F, 30 μ H 2.2 μ F, 130 μ H
Discharge voltage	300V	450V	400V
Measurement method	Plus distribution analysis	Integration method	Integration method

Table 2. Composition of stainless steel series for nitrogen determination. (Concentration in %)

Sample	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	Al	N
24-1T	0.0040	0.49	1.05	0.031	0.0014	0.01	0.20	16.03	0.10	0.008	0.0052
24-2T	0.0051	0.47	1.04	0.031	0.0029	0.01	0.20	15.94	0.10	0.016	0.0232
24-3T	0.0103	0.48	1.04	0.030	0.0035	0.01	0.21	16.00	0.10	0.033	0.0622
24-4T	0.0179	0.49	1.03	0.029	0.0051	0.01	0.22	15.74	0.11	0.040	0.1083
27-1T	0.0019	0.50	1.57	0.030	0.0017	0.20	7.91	17.77	0.49	0.002	0.0064
27-2T	0.0051	0.50	1.51	0.030	0.0023	0.20	7.95	17.83	0.49	0.004	0.0138
27-3T	0.0076	0.50	1.53	0.031	0.0039	0.20	7.98	17.92	0.50	0.018	0.0606
27-4T	0.0193	0.49	1.48	0.030	0.0054	0.20	7.98	17.89	0.49	0.045	0.1441

に用いられている放電条件を用いることとしたが、結果的には、同一機種間では同じ条件が用いられた。また、機種が異なる場合でも、発光のためのスパーク放電条件は本質的には同一であった。Table 1に共同実験に用いた3種のスパーク発光分光分析装置の特徴と放電条件をまとめた。

2.2 供試料

本共同実験では、ステンレス鋼のシリーズ、炭素鋼のシリーズ、Ti含有鋼のシリーズの3種類の試料を溶製し、また、実際の分析試料の中からレードル材のシリーズを集めて、4種類の共同実験試料シリーズを用いた。ステンレス

Table 3. Composition of low alloy steel series for nitrogen determination. (Concentration in %)

Sample	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	Al	N
KAPN-1	<0.005	<0.005	0.39	<0.002	<0.001	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	0.037	0.0013
KAPN-2	<0.005	<0.005	0.39	<0.002	<0.001	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	0.029	0.0017
KAPN-3	<0.005	<0.005	0.38	<0.002	<0.001	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	0.025	0.0024
KAPN-4	<0.005	<0.005	0.36	<0.002	<0.001	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	0.005	0.0047
KAPN-5	<0.005	<0.005	0.36	<0.002	<0.001	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	0.005	0.0061
KAPN-6	<0.005	<0.005	0.36	<0.002	<0.001	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	0.008	0.0077
KAPN-7	<0.005	<0.005	0.36	<0.002	<0.001	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	0.003	0.0127

Table 4. Composition of test sample series for ladle analysis. (Concentration in %)

	Sample	C	Si	Mn	P	S	Sol N	Insol N	Total N
Al-Si-Killed steel	SWN1-1	0.20	0.12	0.80	0.020	0.013	0.0038	0.0002	0.0040
	SWN1-2	0.20	0.20	0.72	0.020	0.013	0.0046	<0.0001	0.0046
	SWN1-3	0.20	0.21	0.72	0.018	0.009	0.0066	0.0002	0.0068
	SWN1-4	0.19	0.27	0.68	0.021	0.008	0.0103	0.0002	0.0105
Al-Killed steel	SWN2-1	0.03	0.01	0.17	0.015	0.005	0.0017	<0.0001	0.0017
	SWN2-2	0.05	0.01	0.23	0.022	0.012	0.0029	<0.0001	0.0029
	SWN2-3	0.05	0.01	0.21	0.018	0.008	0.0049	<0.0001	0.0049
	SWN2-4	0.05	0.01	0.20	0.016	0.012	0.0062	<0.0001	0.0062
Ferrite stainless steel	SWN4-1	0.048	0.35	0.41	15.91	0.12	0.0008	0.0043	0.0051
	SWN4-2	0.058	0.49	0.53	16.02	0.14	0.0045	0.0058	0.0103
	SWN4-3	0.055	0.34	0.25	16.12	0.07	0.0319	0.0004	0.0323
	SWN4-4	0.045	0.41	0.24	15.84	0.08	0.0432	0.0001	0.0433
	SWN4-5	0.016	0.22	0.26	16.41	0.08	0.0523	0.0001	0.0524
Austenite stainless steel	SWN7-1	0.052	0.41	1.20	18.40	8.40	0.0139	0.0006	0.0145
	SWN7-2	0.038	0.44	1.22	18.30	8.46	0.0283	0.0010	0.0293
	SWN7-3	0.029	0.37	1.15	18.08	8.13	0.0452	<0.0002	0.0454
	SWN7-4	0.050	0.48	1.57	18.40	8.15	0.0725	0.0001	0.0726
	SWN7-5	0.057	0.50	1.21	18.42	8.30	0.1134	0.0001	0.1135

Table 5. Sample heating pretreatment pattern.

Sample	Sample No.	Heating pretreatment pattern
Low alloy steel	Condition-1	No treatment
	Condition-2	1) 1350°C 5hr → Water quench
	Condition-3	1) 1350°C 5hr → Water quench
		2) 800°C 15hr → Water quench
Condition-4	1) 1350°C 5hr → Water quench	
	2) 700°C 1hr → Water quench	
Stainless steel	Condition-1	No treatment
	Condition-2	1) 1200°C 2hr → Water quench
	Condition-3	1) 1200°C 2hr → Water quench
		2) 700°C 10hr → Water quench
Condition-4	1) 1200°C 2hr → Water quench	
	2) 700°C 2hr → Water quench	

鋼シリーズ、炭素鋼シリーズ、レードル材シリーズの成分をTable 2からTable 4に示す。Ti含有鋼シリーズは、炭素鋼（成分は概ね以下の通り；C 0.02%，Mn 0.3%，S 0.002%，Cr 0.01%，Nb<0.001%，Al 0.002%，B<0.0001%，Ca<0.0001%）を母材として、Tiレベル6水準（約0.002%，0.006%，0.015%，0.036%，0.08%，0.16%）に対して、それぞれ4水準の窒素レベル（約0.008%，0.0046%，0.01%，0.017%）を有する24試料からなるシリーズを溶製した。試料の溶製および化学分析値の決定は、住友金属工業(株)和歌山製鉄所において行なった。

試料組織の違いによる影響を検討するために、ステンレス鋼シリーズおよび炭素鋼シリーズの一部の試料に対して、Table 5に示す熱処理を行なった。

3. 結果と考察

3.1 ステンレス鋼および炭素鋼中窒素の定量精度

ワーキンググループ発足と同時に、ステンレス鋼および炭素鋼中窒素の定量精度を確認するための共同実験を行った。

共同実験に参加した全分析装置について、炭素鋼とステンレス鋼の両鋼種においてBEC値と繰り返し精度の関係をFig. 1に示した。繰り返し精度は、炭素鋼では15ppmの窒素を、ステンレス鋼で52ppm窒素を定量した場合の精度を用いた。全体的には、繰り返し精度、BEC値は参加事業所間の違いが大きく、微量域の窒素の定量が可能な事業所と不可能な事業所の差が歴然としている。通常型の発光分光分析装置でデータをプロットすると、BEC値は300ppm付近が最小値となり、繰り返し精度は1.5ppm付近が最小値になることがわかる。また、高分解能型の分光器を用いる場合にはBEC値は200ppm付近、繰り返し精度は通常型と同じく1.5ppm付近が最小値となる。この共同実験に使用された分析装置は、特別に窒素分析用に調整された装置ではなく、

各所における分析ニーズに従って様々に調整されたものである。その点を考慮すると、Fig. 1で最小となる値が、現時点での最適条件による窒素分析結果を反映していると考えられることができる。すなわち、現在市販されているスパーク発光分光分析装置による鋼中窒素の定量では、逆線分散約0.8nm/mmレベルの分光器を用いるとBEC値は300ppm、繰り返し精度 $\sigma=1.5$ ppmであり、また、逆線分散約0.2nm/mmレベルの分光器を用いるとBEC値は200ppm、繰り返し精度 $\sigma=1.5$ ppmでの定量が可能である。

なお、共同実験参加事業所のうち、当初の共同実験結果が良好でなかった事業所において、発光分光装置の分光器の焦点位置、ピント、スリット位置、等の分光系を調整して再度実験を行なった結果、BEC値は350ppmまで向上し、定量精度も $\sigma=2$ ppmにまで改善された。これらの結果より、現在市販されているスパーク発光分光分析装置においても、十分な分光器調整、発光条件の最適化、装置校正用標準試料の整備を満足すれば、当初目標であった分析感度がBEC値で350ppm程度、20ppmレベルの定量での繰り返し精度が $\sigma=2$ ppmで、鋼中窒素の測定が十分に可能であることが明らかになった。

3.2 試料組織の影響

Table 5に従って試料の熱処理を行ない、スパーク発光分光分析法による窒素の定量に対する試料組織の違い影響を検討した。熱処理を行なった試料の組織写真の例をFig. 2に示す。マクロ組織写真からわかるように試料組織、すなわち結晶粒の大きさは、熱処理の有無、条件の違い等により大きく変化する。熱処理条件の異なる4種類の試料について、繰り返し精度とBEC値を比較した。Fig. 3には炭素鋼における繰り返し精度の実験結果を示すが、熱処理すなわち結晶粒の大きさによる影響は観測されない。また、BEC値も熱処理条件に関わらず、炭素鋼では約350ppm、フェライト系ステンレス鋼では約400ppm、オーステナイト系ステン

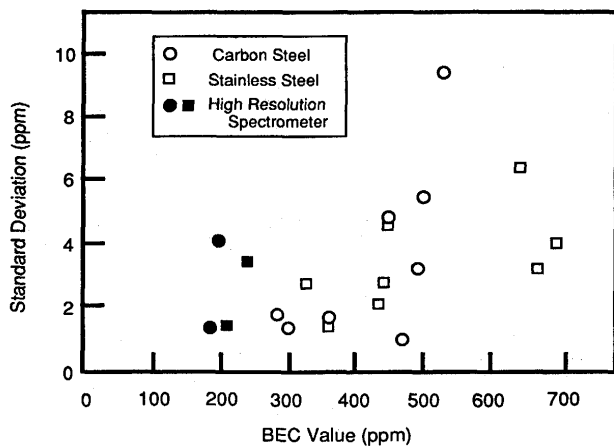


Fig. 1. Relation between BEC value and analytical precision in nitrogen determination by spark emission spectrometry.

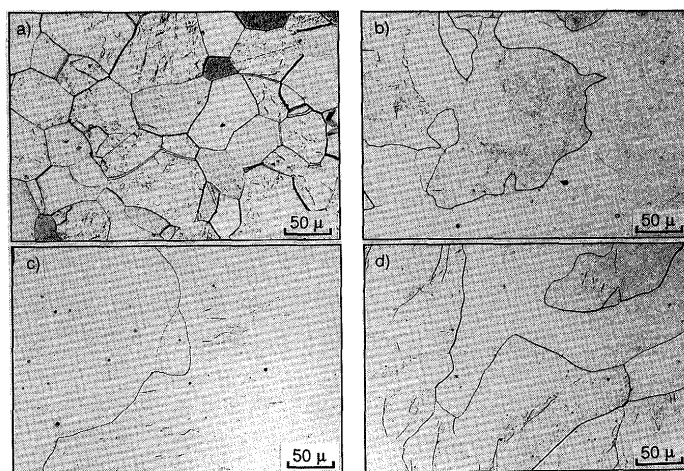


Fig. 2. Photograph of microstructure. Sample: Low alloy steel (KAPN-6) a) Condition-1, b) Condition-2, c) Condition-3, d) Condition-4.

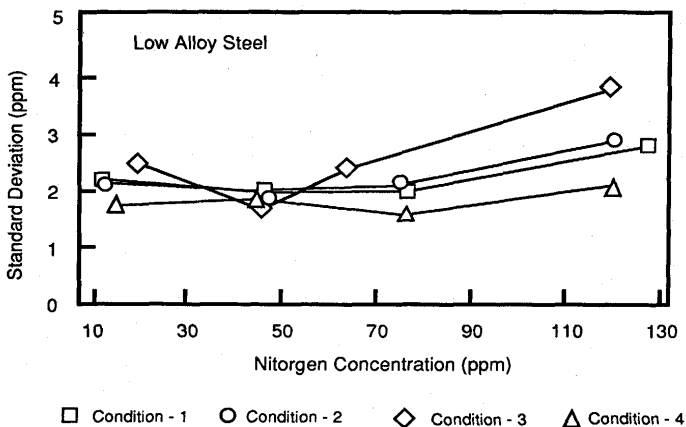


Fig. 3. Effect of grain size on analytical precision in nitrogen determination.

レス鋼では約530ppmと一定で、熱処理すなわち結晶粒の大きさの影響は観測されない。これらの結果から、鋼中窒素の定量においては、炭素鋼の場合でもステンレス鋼の場合でも、繰り返し精度およびBEC値に対して試料組織の違いは殆ど影響を与えないことがわかった。このことは、実炉試料のように試料の冷却条件が必ずしも同一でなく、組織が試料ごとに異なることが予想されるような場合にも、試料組織の影響を受けずに測定できることを示している。実際の現場分析への適用を考えた場合には、サンプリング方法の変更やサンプリングに伴う補正等を考慮する必要が無く、従来通りの分析操作のままでスパーク発光分光分析法による窒素の定量を行なうことができる。

3.3 共存Tiの影響

Ti, Nb, V等の元素は窒素と反応して窒化物を生成し、析出することが知られている。そこで、Table 4 に示すようにTi含有量が20ppmから1700ppmレベルまで6段階に異なる共同実験用試料シリーズを作製し、スパーク発光分光分析法による窒素の定量に対するTiの影響について検討した。共存Tiが繰り返し精度に及ぼす影響をFig. 4に示すが、共存Tiの影響は認められなかった。また、BEC値についてもTi含有量に関わらず約400ppmと変化がない。繰り返し精度、BEC値ともにTiが1700ppm程度共存していても、その影響を殆ど受けない。これは、多量のTiが共存していても、スパーク発光分光分析法に影響を与えるほど大きな析出物として存在していないためと考えられる。本共同実験試料の作製では、TiN系の大きな析出物が形成しないように、急冷処理により試料を作製した。実際試料への適用を考える場合にも、サンプリングにおいて試料の急冷処理を行ない、TiN系介在物の成長を抑制することにより、共存Tiの影響を受けることなく窒素の定量が可能である。

3.4 バックグラウンド発光と分光干渉の解明

窒素の発光線(149.262nm)近傍のバックグラウンド発光と共存元素の分光干渉について検討した。Fig. 5には149.262nm近傍での連続スペクトルの様子を示す。なお、本節での

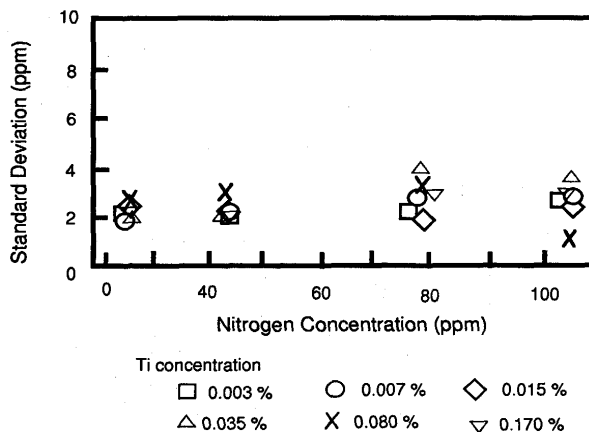


Fig. 4. Effect of coexisting Ti on analytical precision of nitrogen determination.

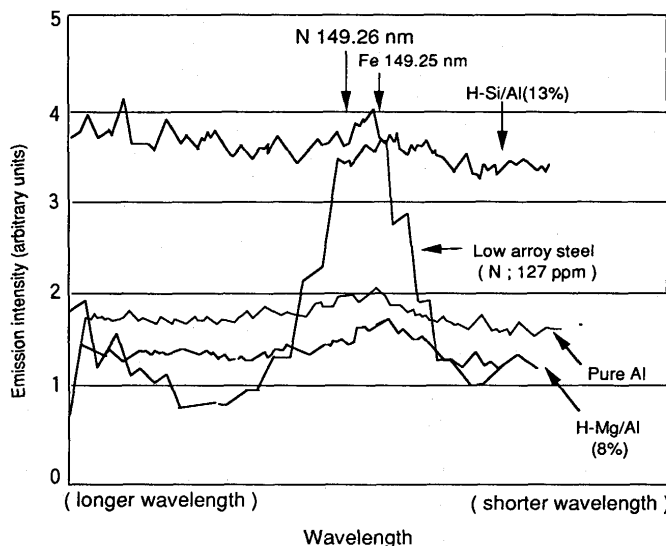


Fig. 5. Spectral profile of nitrogen.

検討は全て通常型の分光器(逆線分散約0.8nm/mm)を用いて行なった。Fig. 5からわかるように、窒素の発光線近傍のバックグラウンド発光には、放電ガスであるArの再結合輻射による連続スペクトルの他に、Si, Al, Mg等に起因する連続スペクトルが確認された。特に、Siによる連続スペクトルが窒素の測定に及ぼす影響は大きく、Si濃度補正が必要である。一方、窒素の発光線の近傍には、共存元素の発光線としてFe(II)149.258nm, Cr(III)149.298nm, Mo149.347nmが確認されたが³⁾, Mn, Ni, Tiの各元素の発光線は存在しない。しかも、後述するように、ステンレス鋼中の窒素の測定における共存Crの影響は実際の分析上ではほとんど無視できる程度である。

また、鉄内標準元素量法を用いずに、発光強度だけで求めた鋼中窒素の検量線をFig. 6に示す。炭素鋼(Fe98%), フェライト系ステンレス鋼(Fe82%), オーステナイト系ステンレス鋼(Fe71%)の順に、鉄の含有量が減少すると、BEC値は小さくなる。これは、Fe(II)149.258nmの分光干

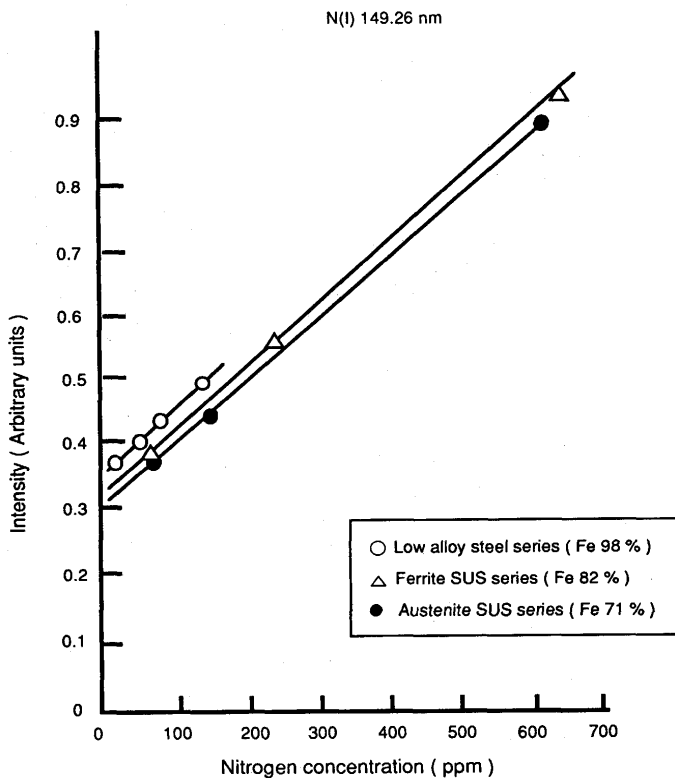


Fig. 6. Calibration curves of nitrogen determination for low alloy steel and stainless steel.

渉を反映した結果である。しかしながら、実際の分析では鉄内標準元素量法を適用し、鉄含有量で規格化する操作をしているために、見かけのBEC値は炭素鋼、フェライト系ステンレス鋼、オーステナイト系ステンレス鋼の順に鉄含有量が減ると大きな値を示すことになる。

窒素の発光線 (149.262nm) に対するFe, Cr, Siの分光干渉の程度をFig. 5, Fig. 6 から求め、鋼中の窒素濃度 (%) に換算すると、それぞれ $0.00013 \times [\text{Fe}] \%$ 、 $0.00003 \times [\text{Cr}] \%$ および $0.007 \times [\text{Si}] \%$ に相当する影響を及ぼすことがわかる。ただし、これらの値はスパーク発光分光分析装置の感度、分解能、発光条件により変動する値であり、実測定においては各装置毎に決定すべき値である。これらの値からわかるように、実際の窒素分析において、少なくともSiとFeの分光干渉の影響を除去する必要がある。Si起因の連続スペクトルの補正に関しては、この換算濃度を補正係数として用いる補正係数法が最も簡単かつ精度の良い方法である。

Fe(II)発光スペクトルの重なりは、十分な輝度が確保される限り、分解能の高い分光器 (分解能30,000以上) により分離することが第一の解決策である。本共同実験においても、高分解能型の分光器を搭載した分析装置では、鉄の分光干渉が少なく、通常型の分光器に比べて良好なBEC値を示している。炭素鋼のBEC値を基準に計算すると、鉄のスペクトル線の重なりによる分光干渉を完全に除去した場合、BEC値は約240ppmとなり、本共同実験で用いた高分解能型分光器を備えた分析装置により得られるBEC値に一致

する。したがって、高分解能(逆線分散約0.2nm/mm以下)の分光器を使用すれば窒素の発光線に対する鉄スペクトルの重なりは除去できる。

しかしながら、逆線分散が約0.8nm/mm程度の通常型の分光器を使用する場合には鉄の発光線の重なりを補正する必要がある。現実的には、品種毎の層別の検量線を用いるか、またはここに示した換算濃度による補正係数法を用いることにより鉄の分光干渉を除去することができる。

一方、これらの分光干渉を与える発光スペクトルは、窒素が原子発光であるのに対し、鉄が1価、クロムが2価のイオン線である。これら3本の発光スペクトルでは、最適放電条件(電流、電圧、維持時間)、スパークプラズマ中での発光の位置、発光の時間的な変化がそれぞれ異なる。そこで、中性原子およびイオンにそれぞれ最適な放電条件を選択し、時間分解的な測光を行うことによって窒素の発光スペクトルとFe(II)発光スペクトルを時間的にも発光位置でも分離することができる^{7,8)}。時間分解的な励起、時間分解測光、発光位置の空間分解的な測光を組み合わせることにより、Fe(II)発光スペクトルによる妨害を除去することが可能である。

3・5 放電雰囲気ガスとしてのArとHeの効果

スパーク発光分光分析法による窒素の定量に対する放電雰囲気ガスの影響を検討した。放電雰囲気ガスは、放電開始電圧や原子励起等の放電現象そのものに影響するだけでなく、放電により生成する電子と再結合して再結合輻射によるバックグラウンド発光を形成する為に、スパーク発光分光分析法では重要なパラメータの一つである^{4,7,8)}。本検討では、放電雰囲気ガスとしてAr, He, H₂の効果について比較した。

放電雰囲気ガスとしてAr, He, Ar(50%) + He(50%)混合ガス, Ar(95%) + H₂(5%)混合ガスをそれぞれ用いた場合の窒素定量におけるBEC値と繰り返し精度を検討した。BEC値は、Ar, He, Ar(50%) + He(50%)混合ガス, Ar(95%) + H₂(5%)混合ガスで、それぞれ350ppm, 145ppm, 350ppm, 2300ppmの結果が得られ、繰り返し精度はそれぞれ2.1ppm, 1.8ppm, 2.8ppmと測定不可という結果であった。窒素の定量だけを行なう場合には、Heガスが最も低いBEC値を与え、最も高感度に測定することができる。ArガスおよびAr系の混合ガスはBEC値を下げる効果はないことが確認された。Heガスは熱伝導率が大きいため、放電ガスとして用いた場合にスパークカラムに対するサーマルピンチ効果が大きく、スパークカラムが細く絞られる。その結果、カラム温度が上昇することにより窒素の発光強度が増加して、窒素定量におけるBEC値が低減する^{9,10)}。

しかしながら、Heガスを放電雰囲気ガスとして用いた場合には、窒素以外の元素の測定ではBEC値が大きくなり、感度が低下する結果が得られた。スパーク発光分光分析法の特徴である多元素同時定量という観点からは、現時点で

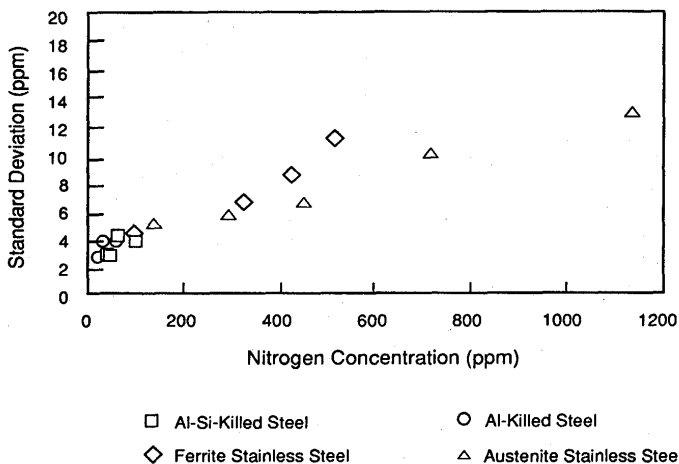


Fig. 7. Analytical precision of nitrogen determination in ladle analysis.

窒素定量のためだけに放電雰囲気ガスをArガスからHeガスへ変更することは困難である。

3.6 実炉試料の分析結果

実炉試料中窒素のスパーク発光分光分析法による定量について検討した。試料は住友金属工業(株)和歌山製鉄所において採取したアルミニウムシリコンキルド鋼, アルミキルド鋼, フェライト系ステンレス鋼, オーステナイト系ステンレス鋼を用いた。その組成はTable 4に示す通りである。

得られた繰り返し精度をFig. 7に示す。窒素定量における繰り返し精度は、低炭素鋼では共同実験用試料シリーズと同等の結果が得られており、ステンレス鋼では共同実験用試料シリーズよりも倍程度良い結果が得られている。また、BEC値に関しては、低炭素鋼で約350ppm, フェライト系ステンレス鋼で約400ppm, オーステナイト系ステンレス鋼で約550ppmと共同実験用試料シリーズで得られたBEC値と同程度の結果が得られた。

4. 結言

スパーク発光分光分析法による鋼中窒素定量は、標準試料の不備や分析装置に関する共通認識の不足等から、これまで全体的な分析レベルが把握されていなかった。本共同

実験により、スパーク発光分光分析法による鋼中窒素定量の現状を把握し、現状システムによる定量の可能性と限界を明らかにし、鋼中の窒素の工程管理分析法として本法が十分に適用可能であることを示した。本共同実験により得られた結果の概要を示す。

- ・現在市販されているスパーク発光分光分析装置は窒素定量においてBEC値が350ppm程度の感度を確保することができ、鋼中20ppmレベルの窒素を $\sigma=2$ ppmの精度で定量することが可能である。

- ・スパーク発光分光分析法による窒素定量は試料組織の違いによる影響を殆ど受けない。

- ・窒素の定量に対する共存Tiの影響はほとんど観測されない。これは、通常試料および本実験試料が共に急冷条件で作製されたために、TiN等の析出物が大きく成長するような条件では無いことにも起因している。

- ・共存するFeとSiによる分光干渉が確認された。干渉の程度は、Feの場合が約 $0.00013 \times [\text{Fe}] \%$, Siの場合が約 $0.007 \times [\text{Si}] \%$ である。これらの干渉は高分解能分光器の使用, 共存元素補正法または層別検量線の適用により除去できる。

- ・放電雰囲気ガスとしてのHeは、窒素定量におけるBEC値を低減する効果大きい。しかしながら、他の元素の定量に関しては感度, 精度ともに低下させる。窒素を含む多元素同時分析を指向する現状のスパーク発光分光分析装置ではArガスを用いることが現時点では最適である。

文 献

- 1) JIS G 1228 (1980).
- 2) J.Romand, C.Abchet and R.Beruerou: Mem. Sci. Rev. Met., 58 (1961), 481.
- 3) R.Bernerou and J.Romand: Men. Sci. Rv. Met., 61 (1964), 209.
- 4) K.Hirokawa and H.Goto: Z.Anal.Chem., 246 (1968), 311.
- 5) 小野寺政昭, 佐伯正夫, 西坂孝一, 坂田忠義, 小野準一, 福井 勲, 今村直樹: 鉄と鋼, 60 (1974), 2002.
- 6) R.L.Kelly: A Table of Emission Lines in the Vacuum Ultraviolet for all Elements (6 angstromes to 2000 angstromes), Univ. California (UCLA 5612).
- 7) K.Hirokawa and H.Goto: Spectrochim. Acta, 25B (1970), 419.
- 8) K.Hirokawa: Spectrochim. Acta, 26B (1971), 463.
- 9) R.A.Thiero: Appl. Spectroscopy, 7 (1953), 157.
- 10) B.L.Vallee and M.R.Baben: J.Opt. Soc. Am., 46 (1956), 77.