

鋼中微量炭素の発光分光分析における 試料温度およびW電極の吸湿の影響

石井 一也*・松本 義朗*²

Influence of Sample Temperature and Hygroscopicity of W-Electrode on Carbon Analytical Value in the Analysis of Low Carbon Steel by Atomic Emission Spectrometry

Kazuya ISHII and Yoshiro MATSUMOTO

Synopsis : In our previous paper concerning the analysis of low carbon steel by atomic emission spectrometry, carbon intensity was found to increase considerably with the rise of sample temperature before discharge and with the time intervals between analyses. However, the mechanism of this intensity rise has not been known. Therefore, we tried to establish a model for this mechanism.

The results were as follows:

(1) The analytical value of carbon increased 0.2ppm with 1°C rise in sample temperature before discharge. It is explained from the additional atomic emission; ①an oxide layer produced on the sample surface was thicker as the sample temperature rose.; ②carbon monoxide gas (CO gas) was formed through the oxidation of carbon in the sample by the oxide layer ($C+O \rightleftharpoons CO$).; ③the formed CO gas was introduced in a discharge column and decomposed to C and O to give rise to the carbon intensity.

Therefore, to analyze carbon in low carbon steels accurately, the sample temperature before discharge should be adjusted to room temperature. If the sample temperature is higher than room temperature, we must grind the sample again after cooling the sample to lower temperature than room temperature and adjust the sample to room temperature.

(2) Carbon intensity increased when the time intervals between analyses were prolonged. It is considered that this increase results from water adhesion to W-electrode; ①in the time intervals, the dust as by-product of discharge adhered to W-electrode.; ②as being discharged under this condition, CO₂ in water adsorbed to the dust was introduced in discharge column and decomposed to C and O to give rise to carbon intensity. Therefore, to analyze carbon in low carbon steels accurately, we needed to remove the dust adhered to W-electrode by discharge of cleaning or heating of Ar gas as an atmosphere.

Key words : atomic emission spectrometry ; trace amount of carbon ; sample temperature ; cleaning discharge.

1. 緒言

鋼の発光分光分析では、分析試料の表面を研磨し用いるが、この研磨作業によって分析試料の温度が変化するとCスペクトル線強度が変動し、また、分析間隔が長くなった場合にもCスペクトル線強度が変動し、C分析精度が劣化していた¹⁾。このため、著者らは高精度なC分析には、試料温度を一定に制御して分析すること、および、分析間隔が長くなった時には再分析の際にクリーニング放電を行なう必要があることを既に報告したが^{1,2)}、その理由については明らかにしていなかった。本報では、これらC分析精度の劣化が顕著な10~100 ppmの低濃度域のC発光分光分析における試料温度の影響および分析間隔が長くなった時のCスペ

クトル線強度の変化の要因を明らかにし、高精度分析に必要な条件を調べた結果を述べる。

2. 実験方法

Table 1 に示す真空溶解、鍛伸により作製したC 6~102 ppmの濃度範囲の7種類の極低炭素鋼試料を用いて、試料温度の影響を発光分光分析により求め、二次イオン質量分析 (Secondary Ion Mass Spectrometry ; SIMS) による試料表面状態の観察および発光分光分析時の雰囲気ガスのガスクロマトグラフィー分析 (Gas Chromatography ; GC) を行なった。なお、試料の温度は、ホットプレートで加熱した試料を熱電対により適宜測定し、調整した。

平成9年1月21日受付 平成9年4月11日受理 (Received on Jan. 21, 1997; Accepted on Apr. 11, 1997)

* 住友金属工業(株)総合技術研究所 (Corporate Research & Development Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd., 1-8 Fuso-cho Amagasaki 660)

* 2 住友金属工業(株)総合技術研究所 (現:イオン工学研究所) (Corporate Research & Development Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd., now Ion Engineering Research Institute Corp.)

分析間隔が長くなった時のスペクトル線強度変化の測定には、Table 1 のC13ppm含有した極低炭鋼試料(Sample No.4)を用いた。また、スパーク放電により発生する放電ダストの分析には、燃焼赤外線吸収法を行なった。

2・1 発光分光分析

実験には、島津製作所製PDA-5017発光分光分析装置を用いた。実験の測定条件をTable 2 に示す。雰囲気ガスは純度99.999%のArを10meshの合成ゼオライト系吸着剤で吸湿し、30~80 mesh酸素吸収反応物質(触媒担体を遷移金属でコーティングした物質)で脱酸素し、ガスの純化を行ない用いた。分析しない時には3 l/minのArをバイパスとして流し、分析の4秒前から分析終了までは13 l/minのArを流した。分析線はCI 165.8 nmの一次線を、内標準線はFeI 287.2 nmの一次線を用いた。放電は、Fig. 1 に示すHigh power-Spark-Arc-likeから構成される放電電流-時間曲線により行ない、Spark部(時間分解測光)におけるCI 165.8 nmとFeI 287.2 nmの発光強度比をPDA(Pulse height Distribution Analysis)処理し³⁻⁵⁾、パルス分布の中央値を測定強度とした。分析は、予備放電1500パルス、分析放電1500パルス、逆放電1000パルスで行なった。また、発光強度-放電パルス数曲線の測定にはSpark-Arc-like部の強度を用いた。

2・2 二次イオン質量分析(SIMS分析)

装置には、日立製作所製IMA-3000を用いた。入射イオンは、¹³³Cs⁺イオンを用い、加速電圧は17.5kVであった。C13 ppm含有低炭素鋼の一辺6 mmのブロックをエンドレス(ZrO₂)研磨した後、100°Cに一度加熱した試料および加熱

せずに室温(27°C)とした試料の2個を用い、二次イオン強度を比較した。なお、検出質量は、¹²C⁻、¹⁶O⁻とした。

2・3 ガスクロマトグラフィー分析(GC分析)

装置には、島津製作所製GC-14 Aを用いた。分離カラムにはモレキュラーシーブスを充填したφ6 mm、長さ3 mのステンレスカラムを、検出器には水素炎イオン化検出器(Flame Ionization Detector, FID)を用いた。CO検出を目的に検出器前の流路にメタン還元装置を設置し、装置に充填された還元Ni触媒により、通常、FIDで検出下限以下微量のCOを還元し、CH₄を生成(CO+3H₂⇌CH₄+H₂O)させることで、FIDによるCO検出を可能とした。

2・4 燃焼赤外線吸収法

装置には、LECO社製RC-412を用いた。スパーク放電により発生した放電ダストを酸素雰囲気中で30°Cから70°C/分の昇温速度で900°Cまで昇温し、放電ダスト表面に吸着しているCおよびH₂Oを燃焼および熱分解させ、赤外線吸収法によりCO₂およびH₂Oを検出した。

3. 実験結果および考察

3・1 試料温度の影響

分析線の発光強度と試料温度の関係は分析線の種類によって差が生じ、例えばFeの分析線では、試料温度の上昇と共にFeII271.4nmの発光強度は低下し、Fe I 251.8nm、FeII292.6 nmの発光強度は上昇する⁶⁻⁸⁾。また、C, Si, Mn

Table 1. Reference samples used for experiment (ppm)

Sample No.	C	Si	Mn	P	S	Al
1	6	16	1900	1.5	3.7	6.3
2	9	38	2000	1.8	4.0	11
3	11	55	2000	1.6	5.2	13
4	13	89	1900	8.7	9.4	28
5	19	94	1900	8	20	22
6	50	245	2000	8	49	12
7	102	559	2000	2	88	49

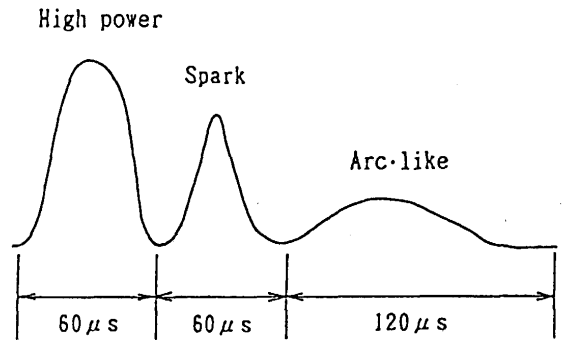


Fig. 1. Schematic diagram of current waveform of triple combined type discharge.

Table 2. Analytical conditions for atomic emission spectrometry.

Spectrometer	Focal length Reciprocal linier dispersion	0.5 m 0.74 nm/mm
Excitation source	Secondary voltage Spark repetition rate Counter electrode Ar gas flow rate Ar gas flash	300 V 330 s ⁻¹ W 13 l/min 4 sec
Number of discharges	Pre-burn PDA measurement Cleaning	triple combined spark:1500 :1500 cleaning spark :1000

等の分析線では、一般に試料温度の上昇と共に発光強度は上昇するが、一部、逆に発光強度が低下する分析線もある⁶⁻⁸⁾。このため、個々の分析線について試料温度の影響を調べる必要がある。Fig. 2 に試料温度27°C、50°Cおよび100°CにおけるC濃度と $I_{C1165.8nm} / I_{Fe1287.2nm}$ の関係、すなわちC検量線を示す。試料温度が高くなると、C発光強度比が上昇している。C分析値と試料温度との関係を調べた結果をFig. 3に示す。ホットプレートを用い、Cを19ppm含有した極低炭鋼試料を室温から順次100°C付近まで上昇させながら、発光分光分析を行なった。なお、Fig. 3のC分析値は、Fig. 2の試料温度が27°Cの時のC検量線を用いて求めたもので

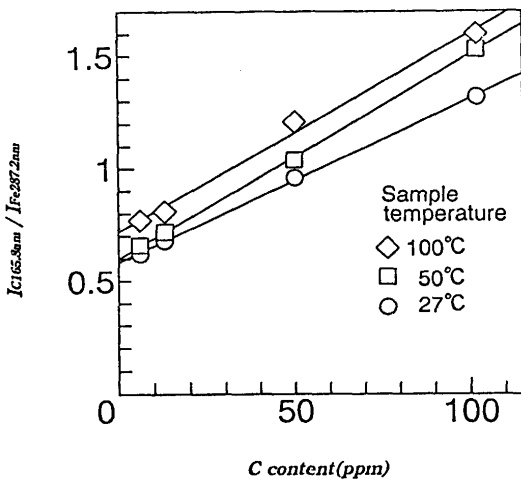


Fig. 2. Calibration curves of Carbon obtained using samples heated to 27, 50 and 100°C.

ある。Fig. 3の結果より試料温度(20~100°Cの範囲)が1°C上昇すると、Cの発光分析値が0.2ppm上昇することがわかる。また、この時、内標準元素であるFeスペクトル線強度は試料温度の上昇と共に高くなる傾向を示すが、Cスペクトル線強度が受ける影響に比べ小さく、試料温度変化により受ける影響は内標準元素スペクトル線強度よりもCスペクトル線強度の方が大きい。このCスペクトル線強度上昇の要因を試料温度の上昇により試料表面に酸化皮膜が形成し、放電時にこの酸化皮膜中のO原子と鋼中のC原子の試料表面脱炭反応によりCOガスが発生し、Cスペクトル線強度が上昇するものと考えた。以下、この試料表面酸化皮膜のCスペクトル線強度に及ぼす影響を実証するために、試

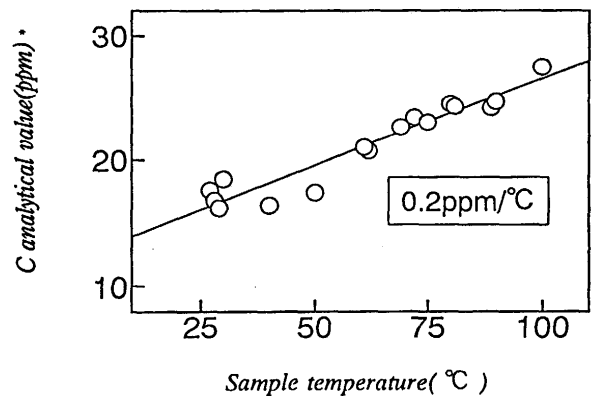


Fig. 3. Influence of sample temperature on C analytical value.*C analytical value was obtained from calibration curve of Carbon in reference sample at 27°C.

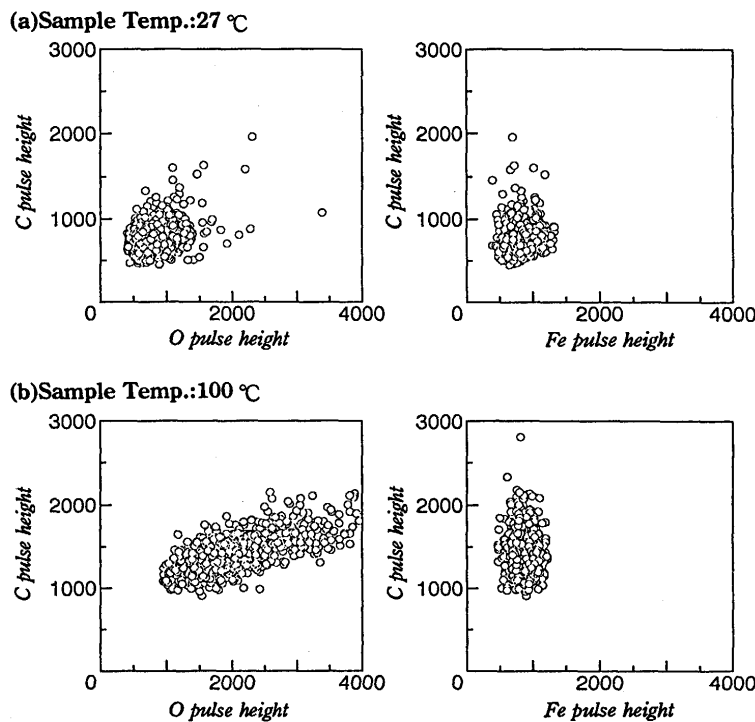


Fig. 4. Plots of Carbon pulse height versus Oxygen or Iron pulse height for low alloy iron steel at (a)27°C and (b)100°C. Carbon pulse height and Oxygen pulse height in (b) gave a good correlation.

料温度を変化させた時のC, O, Feのスペクトル線強度の比較, SIMSによる加熱後の試料表面状態分析およびGCによる発光分析時の放電ガスの分析を行ない, 実験結果を考察した。

3.1.1 試料温度が及ぼす影響の要因検討

C13ppm極低炭鋼試料の温度を27°Cおよび100°Cとした時のC, O, Feの放電パルス毎のスペクトル線強度の変化を調べた。結果をFig. 4に示す。100°Cに加熱した試料ではO強度が高いと, C強度も高くなる顕著な相関関係がみられた。また, Feのスペクトル線強度は100°Cに加熱した試料の方が27°Cの試料よりやや高くなったが, Cスペクトル線強度との相関関係は, いずれの試料温度においてもみられなかった。

27°Cおよび一度100°Cに加熱したC13ppm含有の極低炭素鋼試料の表面状態をSIMSにより比較した結果をFig. 5に示す。Fig. 5 (a)は¹²C⁻の, (b)は¹⁶O⁻の, それぞれスパッタリング時間に対する二次イオン強度の変化である。100°Cに加熱した試料での強度は, ¹²C⁻では27°Cの試料の強度と大差ないのに対し, ¹⁶O⁻ではスパッタリングの初期で¹⁶O⁻のピークが生じ, 試料表面でのO濃化が認められた。

C13ppm含有の極低炭素鋼試料を100°C加熱した時および27°Cとした時のスパーク放電中の雰囲気ガスをGC分析した結果をFig. 6に示す。100°Cに加熱した試料を放電させた時の雰囲気ガス中にはArピークの他に, 27°C試料を放電させた時の雰囲気ガス中にはみられないCOガスの存在

を示すピークが検出された。

これらの現象は試料温度上昇に伴い形成する試料表面酸化皮膜中のOと鋼中のCとの反応, つまり, スパーク放電時の脱炭反応により生じると推測される。通常の発光では, CおよびO原子は放電により蒸発気化し, 放電カラム内に導入され発光する。試料温度が高く, 試料表面に酸化皮膜が形成された場合, 放電により溶融した試料表面放電点の溶鋼中に酸化皮膜からの固溶O原子が常温試料の場合より多数存在し, この固溶O原子と鋼中の固溶C原子が結合し, COガスとして放電カラムに導入される。放電カラムに導入されたCOガスは, CとOに分解し, それぞれ発光する。このように常温試料でのC発光と比較し, Cの発光する量が増すため, Cスペクトル線強度が上昇したと考えられる。

3.1.2 試料温度変化に伴うCスペクトル線強度の変化

試料温度を上昇させた時に形成する試料表面酸化皮膜とCスペクトル線強度との関係を明らかにするために, C13ppm含有の極低炭鋼試料の試料温度を27°C, 100°Cとした時の

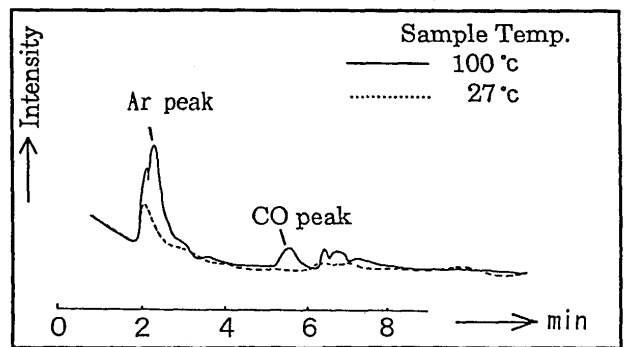


Fig. 6. Chromatograms of the gas generated at sparking samples heated to 27°C and 100°C.

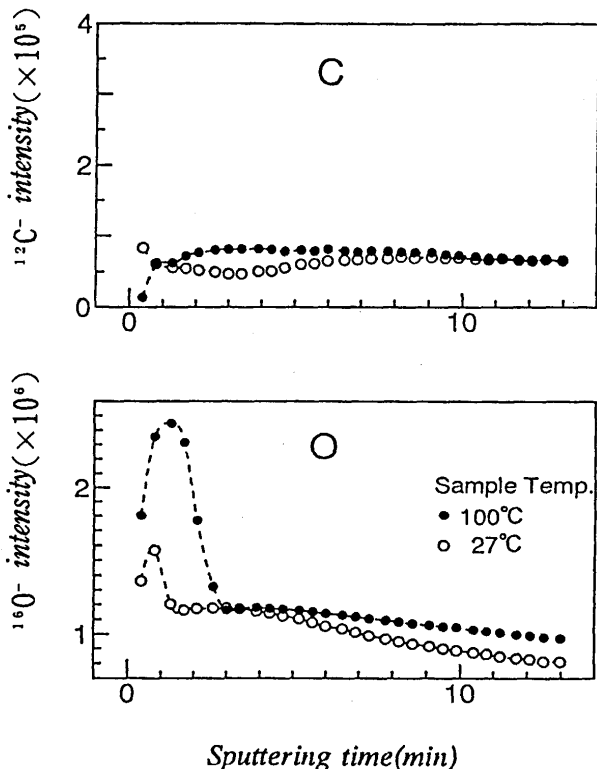


Fig. 5. Depth profiles of ¹²C⁻ and ¹⁶O⁻ ions from samples heated to 27°C and 100°C.

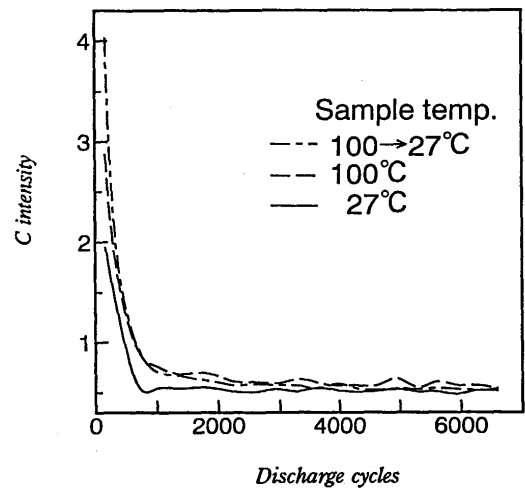


Fig. 7. Intensity-cycles curves obtained by photometry of spark and arc-like areas in discharge-series. Sample temperature was kept at 27°C and 100°C before sparking. 100 → 27°C showed in Figure 7 represented to drop sample temperature to 27°C from 100°C spontaneously.

Cスペクトル線強度変化および試料を一度100°Cまで加熱し、自然放冷で27°Cとした時(100°C→27°C)放電パルス数とCスペクトル線強度変化を調べた(Fig. 7)。

100°C→27°C処理した試料のCスペクトル線強度は、100°C加熱した試料の場合と同様に、27°C試料のCスペクトル線強度より高目となった。また、100°Cに加熱した試料を研磨し分析した時のCスペクトル線強度は試料温度が27°Cの時のCスペクトル線強度と同等であった。これは、一旦加熱されると、放電の際の試料温度を下げても、加熱により生じた試料表面酸化皮膜の影響が残り、Cスペクトル線強度が上昇することを示している。このため、一度でも常温以上になった試料は、常温以下の温度に一旦下げた後、再度研磨調製し、恒温化しなければならない。

3・2 分析の空き時間とCスペクトル線強度の上昇

鋼の低C発光分光分析において、15分、30分と空き時間があると、分析再開時にC発光強度の上昇が起こり、C分析精度が劣化する²⁾。そこで、放電パルス毎のC、FeおよびH、O(H₂O)のスペクトル線強度を調べ、原因について考察した。

3・2・1 放電室混入大気の影響

空き時間が15分、30分の時のC、O、HおよびFe、Nのスペクトル線強度の変化をFig. 8に示す。Cと共にO、Hも分析再開時にスペクトル線強度が上昇し、分析を続けると強度が低下した。これに対し、Fe、Nでは分析再開時にスペクトル線強度の上昇はなかった。分析に空き時間があると放電室内へ大気(N₂、O₂、CO₂、H₂など)が混入し、分析再開時にArフラッシュによる排気が不十分で放電室内に大

気が残留したまま放電が行なわれると、残留した大気中のN₂ガスの影響によりNスペクトル線強度は上昇する⁹⁾。ところが、分析再開時のNスペクトル線強度は上昇していないことから、放電室内に混入した大気はArフラッシュにより排気されている。従って、C、O、Hのスペクトル線強度を上昇させる大気中のCO₂、O₂、H₂ガスもArフラッシュにより排気されているため、分析再開時のC、O、Hのスペクトル線強度上昇は放電室内への混入大気の影響に依らないことがわかる。

3・2・2 Cスペクトル線強度上昇要因の検討

Fig. 9 (b)に、分析と分析の間隔を30分空けた時の放電

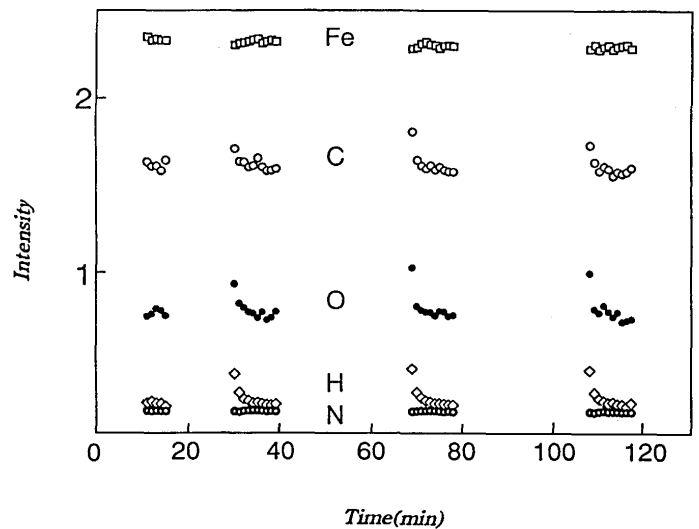


Fig. 8. Variation of C, O, H, N and Fe intensities analyzed after the time intervals of 10 min and 30 min.

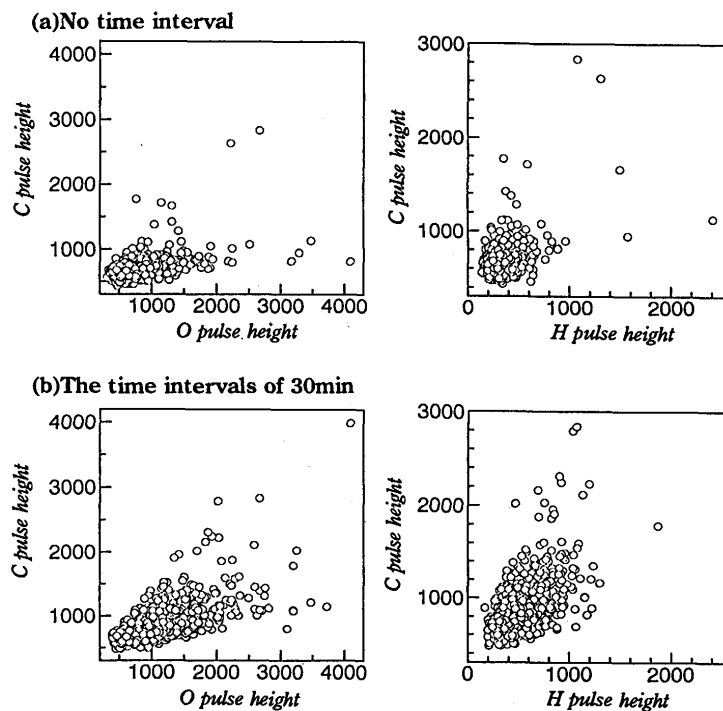


Fig. 9. Plots of Carbon pulse height versus Oxygen or Hydrogen pulse height for low alloy iron steel with (a) no time interval and (b) the time intervals of 30 min.

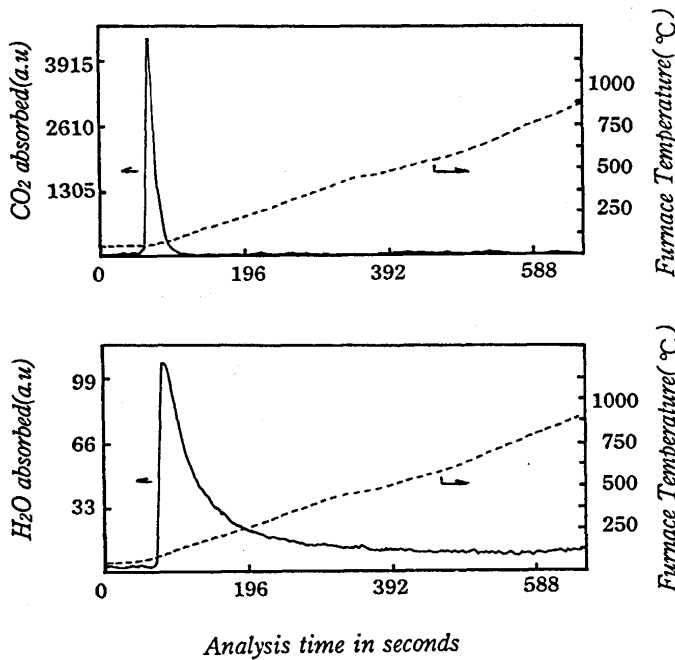


Fig. 10. Absorption profiles of CO₂ and H₂O generated from dust as by-product at sparkings of low alloy iron steels.

パルス毎のCとOおよびHとのスペクトル線強度を測定した結果を示す。分析試料にはC13ppm極低炭鋼試料を用いた。分析と分析との間隔を空けない時の結果(Fig. 9 (a))と比較し、Cスペクトル線強度が高いとOおよびHスペクトル線強度も高くなり、CとOおよびHが同時に発光する傾向が強くなる。放電室内に混入する大気をArフラッシュにより排気したにもかかわらず、分析に空き時間があると、C、O、Hはスペクトル線強度が高くなり、しかも同時に発光する傾向にある。大気の影響以外でCとOとH元素を関係付けるものとして、H₂OとCO₂の関係がある。CO₂は他の大気中のガス成分よりもH₂Oに溶解しやすい¹⁰⁾。そこで、分析に空き時間がある時に生じるCスペクトル線強度の上昇の要因を、W電極(および放電室内部、分析試料)に吸着するダストの水分(湿気、H₂O)中に溶解したCO₂が放電時の発熱により放電カラム内に導入され、発光に寄与するC原子数が増えるため、Cスペクトル線強度が上昇したと考えた。スパーク放電により生じる放電ダストを燃焼赤外線吸収法により分析した結果をFig.10に示す。約100°C付近でCO₂とH₂Oを検出している。これは放電ダストに吸着しているH₂O中のCO₂の存在を裏付けている。

以上のことから、分析に空き時間がある時に生じるCス

ペクトル線強度の上昇は、W電極(および放電室内部)に吸着あるいは付着するダストの水分(湿気、H₂O)中に溶解しているCO₂の影響により生じると考えられる。従って、高精度なC分析のために分析間隔が長くなった時は、クリーニング放電あるいはArガスの加熱により、W電極に付着するダストを除去し、Cスペクトル線強度の上昇を抑制する必要がある。

4. 結言

(1) 試料温度上昇により、C分析値は0.2 ppm/°C程度高くなる。加熱した試料のCスペクトル線強度が高くなる原因は、試料加熱(50~100°C)に伴い形成する試料表面酸化皮膜中のO元素と鋼中のC元素がスパーク放電時に高温(約2000°C)溶融した放電点鋼浴中で化学反応し、COガスとして放電カラム内に導入されることにより、27°Cの常温試料でのFe、C原子蒸発および発光に比較し発光に寄与するC量が増えるためである。

(2) 低C高精度分析を行なうには、分析時の試料を恒温化する必要がある、その温度以上となった試料は、再度研磨し恒温化しなければならない。

(3) 分析間隔が長くなった時に生じるCスペクトル線強度の上昇の原因は、W電極(および放電室内部)吸着するダストの水分(H₂O)中に溶解したCO₂が放電時の発熱により放電カラム内に導入され、発光に寄与するC原子数が増えるためである。

(4) 分析間隔が長くなった時には、クリーニング放電あるいはArガスの加熱により、W電極に付着するダストを除去しCスペクトル線強度の上昇を抑制でき、高精度な分析が可能である。

文 献

- 1) 石井一也, 松本義朗: 材料とプロセス, 6 (1993), 1302.
- 2) 石井一也, 松本義朗: 鉄と鋼, 83 (1997), 48.
- 3) J.P.Walter and S.A.Goldstein: Spectrochim. Acta, 39B (1984), 693.
- 4) R.J.Kuppel, D.M.Coleman, J.W.Hosch and J.P.Walter: Spectrochim. Acta, 33B (1978), 741.
- 5) R.Diermeier and H.Krempel: Spectrochim. Acta, 25B (1970), 69.
- 6) 鹿島次郎, 梅村文夫: 分光研究, 23 (1974), 229.
- 7) 鹿島次郎, 久保田正明: 分光研究, 17 (1968), 102.
- 8) 鹿島次郎, 梅村文夫: 分光研究, 21 (1972), 247.
- 9) 石井一也, 松本義朗: 材料とプロセス, 7 (1994), 384.
- 10) 化学便覧基礎編II, 日本化学会編, (1975), 769.