

# スパーク放電発光分析における介在物選択放電過程の 高速度カメラによるその場観察

水上 和実\*・杉山 昌章\*・辻 正治\*<sup>2</sup>

*In-situ* Observation on the Explosion Process of Inclusions in Spark OES Analysis Using High Speed Camera

Kazumi MIZUKAMI, Masaaki SUGIYAMA and Masaharu TSUJI

**Synopsis** : The Spark electric discharge optical emission spectrometry has been widely applied to a rapid composition analysis of molten elements in the field of steel making processes. The advantage of this method is that the simultaneously composition analysis from light elements to heavy ones is possible and that the acid soluble elements and insoluble inclusions can be analyzed separately. In this study, spark phenomena in discharge and sample surface morphology were investigated using high-speed camera, SEM-EDS, and spark-OES methods. On the basis of detailed analyses of spark images between electrode and sample surfaces, it was found that the explosion process of inclusion consists of the following three stages. At first, a breakdown between sample surface and electrode occurs, and then inclusions are transformed to cathode points. Finally, vapor jet spouts out to electrode and collides with electrons, Ar<sup>+</sup>, and Ar\* leading to strong plasma light. In this process plural inclusions are initially destroyed and dispersed finely into the matrix. These findings led us a new model for the selective discharge of inclusions in spark discharge.

**Key words** : inclusion; soluble; insoluble; OES; PDA; spark; steel.

## 1. 緒言

鉄鋼業では溶鋼を迅速かつ多元素同時分析することが成分的な中率向上に寄与する。さらには、含まれるトータル含有量だけでなく、添加した元素がどのような形態で鋼中に存在しているのかを分別定量することが高品質鋼を製造する上で求められており、例えばAl、Tiなど脱酸元素が鋼中に固溶している量と介在物や析出物で存在している量とを分別して分析することが、優れた鋼材を再現性よく大量生産する上で重要である。

一般に、鉄鋼中に含まれる固溶成分は、酸で溶かした時の酸可溶成分 (Acid Soluble : 以下Sol.成分と略す) と酸に不溶解の成分 (Acid insoluble : 以下Insol.成分と略す) に区別できる。前者のSol.成分は、鉄鋼製品の韌性、延性、磁性などに有効に働くのに対して、後者のInsol.成分は大きな介在物となって表面疵発生や線材断線など鉄鋼品質を劣化させる原因となり材料特性を悪くする。このSol.成分とInsol.成分を迅速分別定量する原理としてパルス分布測定法 (PDA : Pulse-height Distribution Analysis 以下PDA法と略す) が1974年に小野寺らにより報告され<sup>1)</sup>それ以降、様々な角度からの多くの研究が報告されている。<sup>2-8)</sup>このPDA法の最大の利点は、従来、数時間を要していたSol.Al

分析時間を数分以内に大幅に短縮することで、これまで不可能であったSol.Al分析値の製鋼現場フィードバックを可能にした点である。その結果、精錬制御精度が飛躍的に向上し、自動車用薄板製品など高級鋼の大量生産体制確立に大きく貢献した。この精錬工程で抽出した溶鋼サンプルから多元素の化学成分を迅速かつ正確に分析して、その分析値を精錬工程にフィードバックする代表的鉄鋼迅速分析法がスパーク放電発光分析法 (Spark-OES, 通称QVまたはカントバック) であり、PDA法が開発されて30数年過ぎた現在においても、製造現場の精錬工程分析法の主役として広く活用されている。

このスパーク放電発光分析法の研究では、従来、介在物の粒径分布は選択放電現象で発生する非常に強いパルス強度が、介在物からの噴出体積に比例すると仮定して、パルス強度から直接算出されていた<sup>9)</sup>。この解析では一回のスパーク放電パルスにおいて、発光する介在物の個数は平均的に1個であり、その全体積が一回の放電で蒸発すると仮定されているが、この仮定の妥当性を直接、表面観察から検証した例は報告されていない。

またスパーク放電発光分析法の開発初期段階において、村山ら<sup>10)</sup>は試料と電極間に発生する放電現象に伴う発光を高速度カメラで時系列的に追跡して、試料表面からどのよ

平成20年5月8日受付 平成20年6月13日受理 (Received on May 8, 2008; Accepted on June 13, 2008)

\* 新日本製鐵 (株) 先端技術研究所 (Advanced Technology Research Laboratories, Nippon Steel Corporation, 20-1 Shintomi Futtsu 293-8511)

\* 2 九州大学先端物質化学研究所 (Institute for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu University)

うに試料蒸気が発生して、スパークプラズマ中で発光するかを解析している。しかし、これらの研究は放電メカニズムの解明に主眼がおかれており、試料表面に存在する介在物が、電場印加後、どのようにして選択放電して噴出しているかに着目して研究した報告例は萩原ら<sup>11)</sup>による放電終了後の表面観察などに限られている。

著者らは、最近スパーク放電過程における介在物の選択放電を研究し、スパーク放電過程において、介在物が選択放電により噴出した後、鉄鋼表層の中に微細分散化していく過程があることを示した。また安定放電時のPDA解析において従来、低強度側に正規分布する成分は、Sol.起因発光部分に帰属されていたが、Insol.も含むTotal (Insol.+Sol.)成分に帰属すべきことを明らかにした<sup>12-15)</sup>。

本研究では、介在物が鋼表層に微細分散化してくる過程以外に、試料表面で帯電噴火して、スパークプラズマ中に噴出されながら発光していく過程を、高速度カメラを用いて直接観察した。その結果、介在物は1パルス中に複数個同時に爆発可能であることを見出すと共に新しい介在物爆発モデルを提唱したので報告する。

## 2. 実験方法

Table 1にコールドクルーシブル真空溶解法で作製した本実験で用いたTi含有試料組成を日本鉄鋼標準物質JSS1007-1と比較して示す。今回、介在物の影響を顕在化させるために、全Ti含有量は0.020%のうち、Insol.Ti含有量が0.015%と標準物質と比べて約2.5倍多く含むものを作製した。

Sol.TiとInsol.Tiの化学分析値は、切粉試料を採取して、硫酸(1+6)による低温加温法により溶解し、ろ紙5Cでろ過した後に残渣溶融処理を行い、ジアンチピリルメタン吸光度法により測定した。鋼表面の組織観察には走査型電子顕微鏡(日立製作所 S-4000)とEPMA分析装置(日本電子 JEOL JXA-8900RL)を使用した。スパーク放電発光分析装置は、WAS社製のPMI-MASTERを用い、スパーク放電時の表面凹凸への選択放電と介在物への選択放電を区別するために試料表面はダイヤモンド研磨仕上げで鏡面研磨処理した。

## 3. 結果

### 3.1 スパーク放電状態の高速撮影

スパーク放電発光状態の高速度撮影に使用した実験システムの概略図をFig. 1に示す。通常のスパーク放電発光分析装置は、試料と電極が本体内部に格納されているため試料から電極までの発光状態を側面方向から撮影することは困難である。そのため放電銃と光学系を光ファイバーでフレキシブルに接続させたmobileスパーク放電発光分析装置

Table 1. Chemical composition of samples.

wt.%	C	Total Ti	Insol.Ti	Sol.Ti
Ti sample	0.002	0.020	0.015	0.005
JSS1007-1	0.002	0.021	0.006	0.015

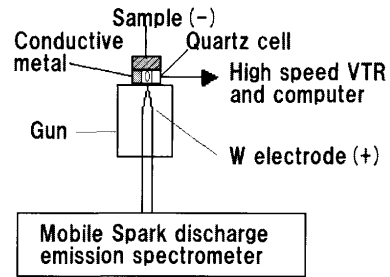


Fig. 1. Experimental setup for Spark emission process observation.

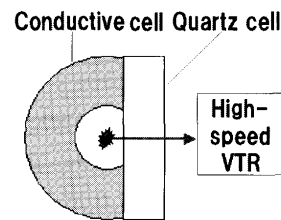


Fig. 2. A top view of Cell for Spark emission process observation.

を用いた。放電銃の内部のタングステン電極は、通常は銃の先端部から2mmほど内側に格納されているが、サンプルと電極部全体が撮影できるように電極部を銃先端部にまで位置調整して引き出した。試料と放電電極との間には、石英セルを挟み込み側面から高速度VTRで撮影して、得られた画像情報を情報処理装置に転送した。Fig. 2は、試料と電極との間に挟み込む石英セル部分を装置上面部から拡大して示したものである。セルの左側は試料と同通させるために、導電性金属で半円状に形成し、中心部は放電のため空隙を設けた。この導電性金属部分の側方に厚さ2mmの石英セルを接合して観測窓とした。Fig. 3(a)は実際に試料と電極間を側面から観察した時の状態、Fig. 3(b)は放電時の発光の様子を示す。試料とタングステン電極との間に2mm厚みの石英セルを挟みこむことにより、放電を側方から観察できていることがわかる。なお放電時には、空気巻き込みを防止するために、試料を上から押え板で抑えて密着性を高めてエア漏れを防止した。

スパーク放電発光分析装置は、曲率半径350mm、溝本数3000本/mmの凹面回折格子と1CCDあたり3000ピクセルの検出器を14個搭載している。放電形態はノーマルスパーク条件を採用し、放電電圧を450V、放電周波数を220Hzとし、W対電極を用いて、Arガス流量12L/min、Arフラッシュ5秒とした。雰囲気ガスには、純度99.999%のArガスを用いた。放電で発生する発光は波長範囲185nm

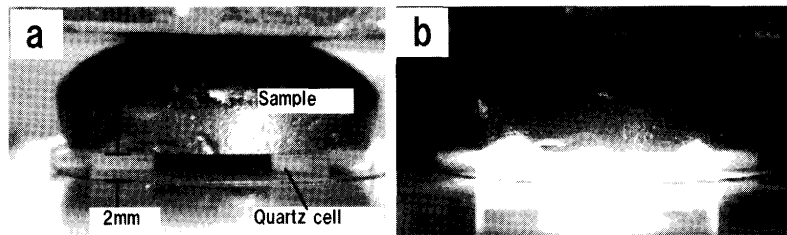


Fig. 3. Spark discharge photograph; (a) before spark, (b) spark.

から420 nm間で6 pm/ピクセルの分解能で分光測定した。Alの分析線としてはAl I 396.1 nm, Tiの分析線としてはTi II 337.2 nmを用いた。

試料とタングステン電極間のスパーク放電状況を、Vision Research社製Phantom V5.0に拡大レンズを装着して、1000枚/秒、露光時間10  $\mu$ sで高速度撮影した。高速VTRの撮影条件は、撮影する被写体の輝度と高速VTR装置の受光感度と解像度の関係から、最適撮影スピード、解像度および露光時間を決定した。今回のスパーク放電の撮影では補助照明を使わず放電そのものの輝度だけで撮影しなければならないのでコントロール可能な撮影条件として解像度、撮影スピード、および露光時間を検討して最適化した。

解像度は、スパーク放電のプラズマ全体を把握するために最大の1024 $\times$ 1024画素で固定した。撮影スピードは10000コマ/秒および1000コマ/秒の2条件で比較した結果、10000コマ/秒では十分な露光条件を得ることが難しいため1000コマ/秒で固定した。露光時間は、プラズマ放電全体の形状変化を知るためにできる限り短くするのが望ましい。1回のスパーク放電の寿命は村山<sup>10)</sup>らの観測結果より約100  $\mu$ sと見積もり、受光感度と放電変化判明を両立可能な最も短い時間として10  $\mu$ sに固定した。Fig. 4は横軸に時間、縦軸にスパーク放電および高速VTR装置が、オンオフする同期タイミングをプロットした例を示す。スパーク放電周波数が220 Hzのとき約4500  $\mu$ s周期で1放電が発生する。高速VTRは、1000コマ/秒で撮影するため、約1000  $\mu$ s周期で1撮影を行い、その時の露光時間を10  $\mu$ sとすると、スパーク放電と高速VTR撮影が同期する確率は、50000  $\mu$ sに1回、すなわち1秒間に20回ほどの確率でスパーク放電と高速VTR装置が同期した写真を得ることが可能となる。本実験では、約10万枚の撮影を行い、得られた写真から十分な発光輝度を得られた写真を約1000枚選び出した。

### 3・2 発光形状の分類

選び出した写真は発光輝度と時間分解能の制限より1パルスの放電を連続して撮影したのではなく、ランダムサンプリングとなっている。そのため各写真の放電形態を観察して、類似するグループごとに分類し、各グループがスパーク放電のどの段階に相当するかを識別する必要があ

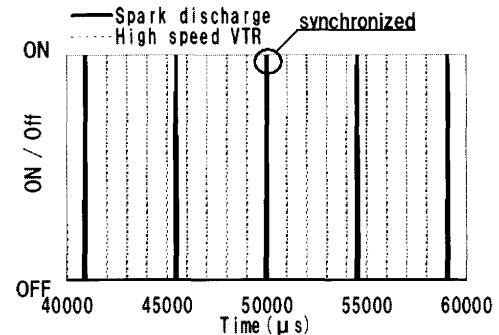


Fig. 4. The explanation of the synchronized point of Spark discharge (220 Hz) and High speed VTR (1000 Hz).

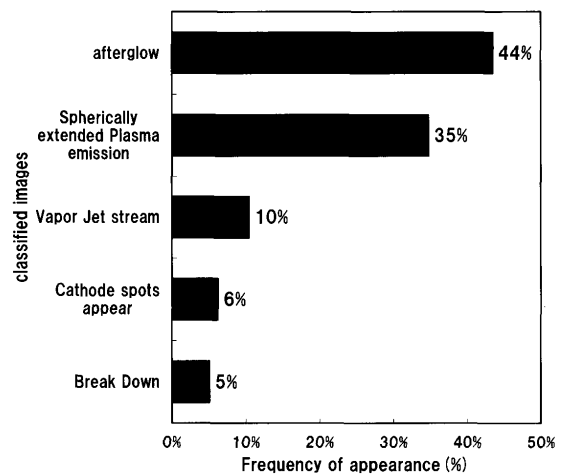


Fig. 5. An appearance frequency graph according to the form of the spark electric discharge images.

る。既に、村山ら<sup>10)</sup>は試料と電極間に発生する1パルスの放電を高速度カメラで時系列的に追跡して、(1)絶縁破壊から放電チャンネルの形成、(2)陰極点の発生と複数介在物の帯電噴火、(3)試料表層からのVapor Jet噴出とプラズマ発光に分類できることを示している。そこで、試料表面からどのように試料蒸気が発生して、どのような形態で放電しているかを形態別にまとめることにより、その放電プラズマ形状が放電寿命全体のうちの、どのタイミングに属するのかを推定した。

Fig. 5に放電プラズマ形状の特徴より分類して、発光強度が得られた画像数のうち類似のパターンが出現した割合を示す。最も多かったのは、かすかに光が確認されるもの

の、放電の先駆状態なのか、放電が終わった後かの判定が困難であった残光イメージ (afterglow) であり発生頻度は全体の44%を占めた。次に多かったのは、強い光を放ちながら丸く広がるプラズマイメージ (Spherically extended Plasma emission) であり、これが全体の35%を占めており、プラズマブルームの寿命全体で最も長いことが判明した。3番目は、試料表面からタングステン電極に向けて細長く円筒形のプラズマが形成しているイメージ (Vapor Jet stream) が10%を占めており、その噴出の形状から村山ら<sup>10)</sup>が高速観察で指摘した Vapor Jet 流であると判断した。4番目は、試料の表面に丸く光る球体が複数個観察されるのが特徴であるプラズマイメージ (Cathode spots appear) であり、これが全体の6%を占めた。この丸く光る球体については、村山ら<sup>10)</sup>が観察しているように、試料表面の中でも電界が不均一な部分、例えば、介在物や結晶粒界等に集合して形成する陰極点であると判断した。最後は、試料とタングステン電極との間に、細長い数十 $\mu\text{m}\phi$ の白い糸状の流れが見えるのが特徴的なイメージ (Break Down) であり、これが全体の5%を占めた。この白い糸状の流れとは、村山ら<sup>10)</sup>が連続写真で観察しているように、放電開始時の絶縁破壊 (Break down) で形成される放電チャンネルと判断した。これら5種類のプラズマイメージのうち、どのような順序でプラズマが形成されていくのかを、村山ら<sup>10)</sup>が示した連続撮影写真および各イメージの特徴を、今回得たプラズマイメージと照合しながら検討した。

Fig. 6(a)~(e) に複数のスパーク放電と高速VTRを同期して撮影した写真のうち、Fig. 5の絶縁破壊イメージと類似した特徴をもつ写真群を示す。この写真群の特徴は、Fig. 6(f) のイラストに代表されるように、写真上方の試料表面で約100 $\mu\text{m}$ ほどの小さく光る球体が認められることと、アルゴンガス雰囲気中で2mmの間隙をもって下方のタングステン電極との間に細長い放電がつながっていることが特徴である。スパーク放電開始時は、電極と試料との間に印加された電圧が、一定の値を超えると試料とタングステン電極の間で絶縁破壊が発生して、放電チャンネルが形成されることが知られており、Fig. 6で観察される太さが数十 $\mu\text{m}$ の細長い光の筋が、この放電チャンネルと考えられる。また試料表面に観察される、100 $\mu\text{m}$ ほどの光る球体は、電子が放電チャンネルを通して流れ出す時に局部的に集中して形成される陰極点 (カソードスポット) である。放電チャンネルの形状は、太さは数十 $\mu\text{m}$ 程度と共通しているが、その流れる形態は必ずしも真っ直ぐな一本道ではなく、途中で局部的に進路を変更したり、二本に分岐している様子は、自然界で観察される雷放電が必ずしも直線経路で起きたりしないことと類似しており、最も電氣的に流れやすい空間経路を最短で結ぶものと推定した。写真の上下のバックグラウンドが薄く光っているのは、石英セルの上下面でプラズマ発光が乱反射したものであり、相対的に

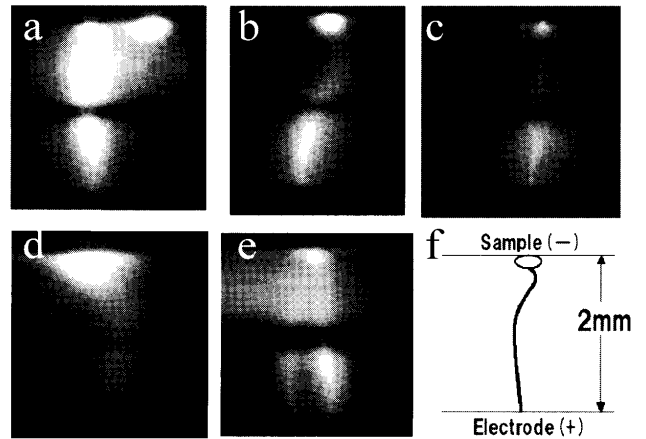


Fig. 6. Spark discharge stage (1): Breakdown between sample surface and electrode.

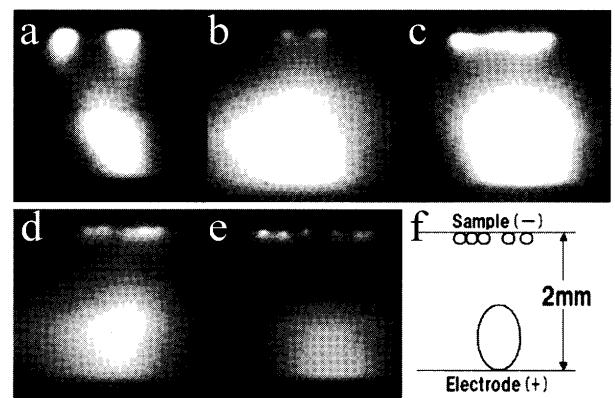


Fig. 7. Spark discharge stage (2): The surface inclusions exploded and transformed to cathode spots.

中央部だけが乱反射が少ないため水平に黒く見えている。以上の観察結果より、Fig. 6に示した写真群は、放電初期における絶縁破壊から放電チャンネルの形成に至る放電状態を観察したグループ (1) であると分類した。

Fig. 7(a)~(e) は、Fig. 7(f) のイラストに示すように、写真上方の試料表面で50~100 $\mu\text{m}$ ほどの小さく光る球体が複数個、認められることと、試料表面からタングステン電極との間に比較的大きな直径1000 $\mu\text{m}$ ほどの光る球体が観察できるのが特徴となる写真群であり、Fig. 5で6%の発生頻度を示した陰極点イメージのグループである。村山ら<sup>10)</sup>の観察結果では、放電チャンネルが形成されると、試料とタングステン電極間に大電流が流れる道が形成されるため、試料の表層には電子が集中してくる。この電子は、試料表面の中でも電界が不均一な部分、例えば、介在物や結晶粒界等に集合して陰極点を形成することが示唆されているが、陰極点の形状や個数までは明確に報告されていない。

今回、介在物を大量に含む試料を放電した結果、Fig. 7の特に(c), (d), (e) に示すように、試料の表層には2~10個近くの陰極点が同時に発生していることが確認できた。すなわち介在物のように電界が不均一で電子が蓄積されやす

い場所が存在する場合は、1パルスの放電で、複数個の介在物が爆発して、陰極点を同時発生しているものと考えられる。これらの観察結果より、Fig. 7に示した写真群は、放電中期における陰極点の発生と複数介在物の帯電噴火に至る放電状態を観察したグループ(2)に分類した。

Fig. 8(a)~(e)は、Fig. 5で最大発生頻度を示した球体プラズマとベーパージェットイメージのグループである。Fig. 8(f)のイラストに示すように、写真上方の試料表面にある直径数百 $\mu\text{m}$ の光点から太く輝く光の筋がタングステン電極に向けて放出され、試料表面とタングステン電極の中間付近で非常に大きな直径2000 $\mu\text{m}$ ほどの光る球体が形成されているのが特徴となる写真群である。村山ら<sup>10)</sup>の観察結果では、試料表面からVapor Jetが陽極側(電極)に噴出していき、一つの大きなプラズマとして成長している様子がとらえられている。今回、観察した上記写真群で出現した白く大きく光る球体が、スパーク放電発光において最も輝度が高いプラズマ発光の本体であると考えられる。これらの観察結果より、Fig. 8に示した写真群は、放電終期における試料表層からのVapor Jet噴出とプラズマ発光に至る放電状態を観察したグループ(3)に分類した。

### 3・3 10パルス放電直後の試料表面観察結果

試料表面を鏡面研磨して、試料凹凸による選択放電を防いだ放電前の試料表面をFig. 9(a)に示す。そしてスパーク放電パルス数を10パルスに制限して放電させた直後の試

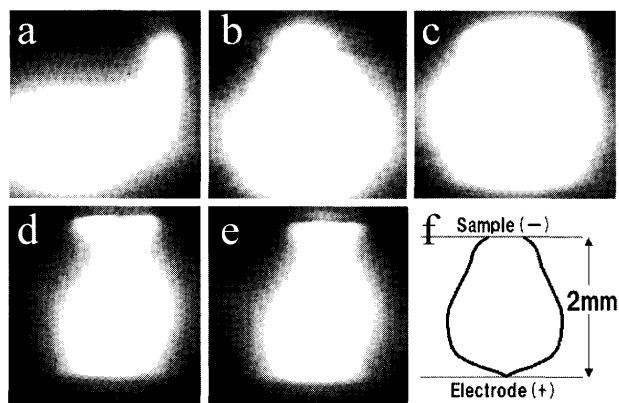


Fig. 8. Spark discharge stage (3): The exploded inclusions introduced into the Ar plasma as a Vapor Jet stream and give the strong plasma emission.

料表面の光学顕微鏡写真をFig. 9(b)に示す。スパーク放電により、数 $\mu\text{m}$ から最大で200 $\mu\text{m}$ 相当の介在物が爆発した痕跡が観察された。放電痕跡数は、わずか10回のパルス放電後でも該当画面内だけでも大小合わせて数百個以上観測された。スパーク放電前の表面には、数 $\mu\text{m}$ 以上の介在物は観察されなかったので、一回のパルス放電でも複数個の介在物が同時に選択放電して爆発し、10パルス後は多くの放電痕跡がみられることが判明した。

## 4. 考察

スパーク放電発光において、試料表面よりどのようにして介在物が爆発してプラズマ発光を行うかについて、実際のプラズマ形状を高速VTRで撮影し、得られたプラズマイメージの特徴を分類することにより、その詳細な形態変化を直接観測することができた。以下、スパーク放電プラズマ発光の素過程についてまとめると共に放電モデルについて考察を行う。

### 4・1 スパーク放電発光素過程

スパーク放電発光素過程は、Arガス雰囲気下において、最初のトリガー電圧(約20kV)が印加された直後に試料とタングステン電極間の空隙に、Fig.10(a)に示すように電子雪崩現象で絶縁破壊による糸状の放電チャンネル(数十 $\mu\text{m}\phi$ )が形成される。この放電チャンネル形成後に、急激な電流が流れることにより、雰囲気ガスであるArが電子衝撃により $\text{Ar}^+$ 、 $\text{Ar}^*$ (励起原子)へと励起される。こ

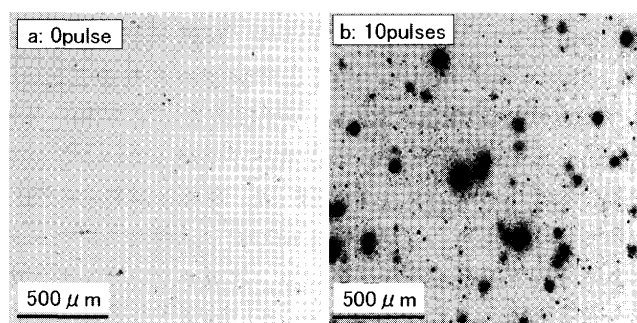


Fig. 9. Collapse process of Ti inclusions on the sample surface by Spark-OES discharge, (a) 0 pulse and (b) 10 pulses.

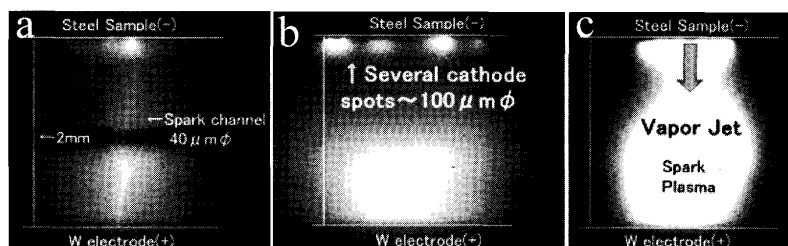


Fig. 10. Typical spark discharge image of a: Spark channel formation, b: several cathode spots formation and c: vapor jet formation.

のとき、試料表面には複数個の白く光る数十 $\mu\text{m}\phi$ の陰極点が発生してくる。

この放電チャンネルが形成されると、試料とタングステン電極間に大電流が流れる道が形成されるため、試料の表面には急激に電子が集中してくる。この集中してきた電子は、試料表面の中でも電界が不均一な部分、例えば、介在物や結晶粒界等に集合して陰極点を形成することまでは村山ら<sup>10)</sup>の観察結果より示唆されていた。一方、谷本ら<sup>9)</sup>は、放電で蒸発した体積を算出してパルス数で除して、放電1パルスで蒸発する平均的な体積を求め、その蒸発量に粒度分布の個数密度を乗ずることにより、放電一回あたりの蒸発する酸化物系介在物個数の期待値を算出しており、1 $\mu\text{m}$ 以下なら複数個、1 $\mu\text{m}$ 以上なら1回の放電で複数個蒸発する可能性は極めて低く、1回の選択放電は1個の酸化物系介在物に相当するものと算出している。

今回、試料表面の凹凸起因による選択放電を除去するため、鏡面研磨仕上げた介在物を大量に含む試料を放電した結果、Fig.10(b)に示すように、試料の表面には直径100 $\mu\text{m}$ ほどの複数個の陰極点が同時発生することが判明した。村山ら<sup>10)</sup>の結果と照らし合わせても、これらの陰極点が介在物の爆発に対応していると思なすことができる。さらに本実験で示したFig. 9のように、わずか10回のパルス放電後でも、試料表面には大小合わせて数百個以上の放電痕跡が発生している。すなわち介在物のように電界が不均一で電子が蓄積されやすい場所が存在する場合は、1パルスの放電で複数個の介在物が同時に選択放電して爆発可能なことを示唆している。さらに一回の選択放電が一個の介在物の爆発に相当すると仮定した谷本ら<sup>9)</sup>らの計算は、本研究結果から判断すると過小見積もりと思なすことができる。

陰極点の発生と複数の介在物が帯電噴火した後は、Fig.10(c)に示すように試料の表面よりVapor Jet流がタングステン電極方向に向かって放出されることが観察できた。このVapor Jet流に含まれる試料成分が、アルゴンガス雰囲気中の電子、 $\text{Ar}^+$ イオン、 $\text{Ar}^*$ などと衝突して励起され、成分に特徴的なプラズマ光を形成する。実際のスパーク放電分析では、この大きく安定なプラズマ光を中心として、分光器で波長ごとに分光後、光電子増倍管、CCD等で受光し、その光強度と検量線の関係から試料中の各元素の含有量を求めていることになる。このプラズマは中心から外側に向かって大きく膨張しているのが特徴であり、プラズマの最外殻部分の温度が最も高温となりうる。この特徴はレーザー発光と比較して、スパーク放電発光分析法においては、シングルppmから数十%まで良好な直線性を示す、高ダイナミックレンジを与える根拠となっているものと考えられる。

#### 4・2 スパーク放電発光における介在物放電モデル

スパーク放電発光分析法の研究では、従来、介在物の粒径分布は選択放電現象で発生する非常に強いパルス強度が、介在物が噴出体積に比例すると仮定して、パルス強度から直接算出されていた。この解析では一回のスパーク放電パルスにおいて、発光する介在物の個数は平均的に1個であり、その全体積が一回の放電で蒸発すると仮定されており、まさに谷本ら<sup>9)</sup>の仮定に対応する。しかしながら、この仮定の妥当性を、直接、検証した例は報告されていなかった。一方、すでに述べたように、スパーク放電発光分析法の開発初期段階において、村山ら<sup>10)</sup>は試料と電極間に発生する放電現象に伴う発光を高速度カメラで時系列的に追跡して、試料表面からどのように試料蒸気が発生して、スパークプラズマ中で発光するかを解析している。しかし、これらの研究は放電メカニズムの解明に主眼がおかれており、試料表面に存在する介在物が、電場印加後、どのようにして選択放電して噴出しているかに着目して研究した報告例は萩原ら<sup>11)</sup>による放電終了後の表面観察などに限られていた。

著者らは、スパーク放電過程における介在物の選択放電を研究し、Fig.11に示すようにスパーク放電過程において、介在物が選択放電により噴出した後、鉄鋼表層の中に微細分散化していく過程があることを見出した。また安定放電時のPDA解析において従来、低強度側に正規分布する成分は、Sol. 起因発光部分に帰属されていたが、Inso.も含むTotal (Insol.+Sol.) 成分に帰属すべきことを主張してきた<sup>12-15)</sup>。

Fig.12に、今回のスパーク放電素過程を高速VTR観察した結果と、過去のスパーク放電時における介在物の選択放電現象を観察した結果から導かれる新放電モデルを示す。鉄鋼試料とタングステン電極間に電圧が印加されてスパーク放電が起きるときには、鉄鋼中に含まれる不純物である酸化物系介在物はコンデンサーとして作用し、自ら帯電して陰極点を形成しながら1パルス中に複数個同時に爆発噴

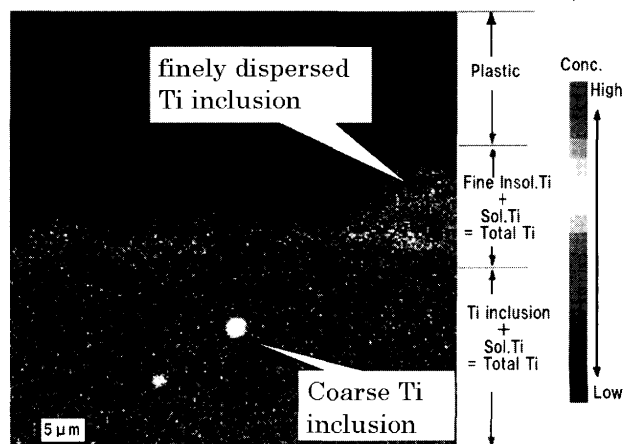


Fig. 11. EPMA mapping of Ti on cross sectional sample surface.

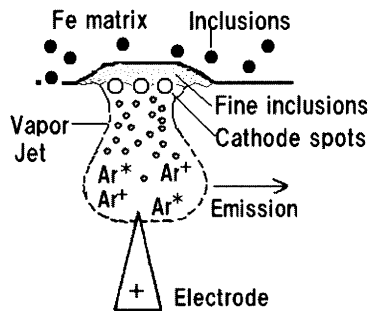


Fig. 12. New model for the selective discharge of inclusions in spark discharge.

出することが可能である。噴出した介在物の多くは Vapor Jet 流として電極近傍のアルゴンプラズマ領域に導入されプラズマ発光を与えると共に、一部は、元の地鉄表面に微細分散化される二つの過程が存在すると考えられる。このような二つのルートが存在する理由としては、陰極点で電子がチャージアップして爆発する過程で、Vapor Jet 流として、表面に電子がチャージしてタンゲステン陽極方面にクーロン力で引き寄せられる流れと、表層に介在物選択放電で微細化された一部は溶融した鉄マトリックスの中に取り込まれて脱出することができず、試料表面に埋め込まれて凝固するグループが存在すると考えれば理解できる。このような介在物への選択放電が放電初期においては、選択的に介在物に集中して発生するため、放電初期では高強度の異常放電パルスが観測されるが、次第に介在物が微細分散化され、試料表面が溶融してくると、高強度の選択放電を起こす大型介在物の個数が相対的に減少するため、放電は安定化して、再現性の良い分析値を与えるものと考えられる。

## 5. 結言

本研究では、溶融金属の製錬工程において、金属中成分の形態別分別定量を迅速かつ正確に行うことを可能にする方法を開発することを目的として、スパーク放電発光素過程における介在物の時系列的な選択放電現象を鉄鋼中に介在物として Ti が存在する場合を例に高速 VTR、SEM-EDS

や Spark-OES を用いて調べた。特に鋼中介在物に放電が発生し始めてからプラズマ発光に至るまでの時系列的な変化を高速 VTR で追跡し、従来の介在物選択放電を 3 ステージに分けて説明すると共に、介在物選択放電モデルについて考察した。その結果、以下の知見を得た。

- (1) スパーク放電発光は、絶縁破壊、陰極点形成、プラズマ発光の素過程で形成される。
- (2) 介在物は 1 パルス中に複数個同時に爆発可能である。
- (3) 介在物は選択放電を受けるのではなく、みずから帯電して分解する。噴出した介在物の多くは Vapor Jet 流として電極近傍のアルゴンプラズマ領域に導入されプラズマ発光を与えると共に、一部は、元の地鉄表面に微細分散化される二つの過程が存在すると考えられる。

上記の知見は、今回研究した Fe/Ti 系に限らず、一般のスパーク放電発光分析の介在物選択放電現象として把握することが可能であり、今後のスパーク放電プラズマ中での介在物の蒸発、発光過程の解明に基礎的知見を与える結果と思われる。

## 文 献

- 1) M.Onodera, M.Saeki, K.Nishizaka, T.Sakata, J.Ono, I.Fukui and N.Imamura: *Tetsu-to-Hagané*, **60** (1974), 2002.
- 2) N.Imamura, I.Fukui, J.Ono, M.Onodera and M.Saeki: 1976 Pittsburgh Conf. on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy, Paper Number 42.
- 3) J.Ono and M.Saeki: *Bunseki*, **6** (1985), 430.
- 5) 鎌田 仁: 最新の鉄鋼状態分析, アグネ, 東京, (1979), 107.
- 6) 鉄鋼分析部会編: 日本鉄鋼業における分析技術, 日本鉄鋼協会編, 東京, (1982), 506.
- 7) 佐伯正夫: 鉄鋼の迅速分析 速さ, 精度, 信頼性への挑戦, 地人書館, 東京, (1998), 95.
- 8) 我妻和明: 第 55 回白石記念講座, 日本鉄鋼協会編, 東京, (2004), 17.
- 9) W.Tanimoto and A.Yamamoto: *CAMP-ISIJ*, **14** (2001), 813.
- 10) 村山精一, 高橋 務: 固体試料分析のためのプラズマ発光法, 学会出版センター, 東京, (1982), 26.
- 11) T.Hagihara, K.Naraki and K.Tanaka: *J. Spectrosc. Soc. Jpn.*, **15** (1966), 1.
- 12) K.Mizukami, M.Sugiyama, K.Mizuno, W.Ohashi and M.Tsuji: *Tetsu-to-Hagané*, **93** (2007), 583.
- 13) K.Mizukami, W.Ohashi and K.Sasai: *CAMP-ISIJ*, **17** (2004), 536.
- 14) K.Mizukami, W.Ohashi and K.Sasai: *CAMP-ISIJ*, **17** (2004), 1464.
- 15) K.Mizukami, K.Mizuno, W.Ohashi, M.Sugiyama and M.Tsuji: Proc. Asia Steel Int. Conf. 11D-16, (2006), 860.