

スパーク放電発光分析—パルス高さ並び替え図による酸可溶物と酸不溶物の状態別分析法の開発

水上 和実*・川上 和人*・杉山 昌章*・辻 正治*²

Development of the Acid Soluble Components and Acid Insoluble Inclusions State Analysis Using Pulse Height Sorting (PSA) Graph in Spark OES Analysis

Kazumi MIZUKAMI, Kazuto KAWAKAMI, Masaaki SUGIYAMA and Masaharu TSUJI

Synopsis : The spark electric discharge optical emission spectrometry has been widely applied to a rapid multielemental analysis of acid soluble elements and insoluble inclusions separately in several minutes in the field of molten steel making processes. In this study, we propose new state analysis method for acid soluble components and acid insoluble inclusions contained in a steel sample during the spark discharge. The developed new method includes the statistical processing of the emission intensity for every pulse during performing spark electric discharge to create a PSA (Pulse Sorting Analysis) graph, in which amounts of emission intensities are sorted on the abscissa according to the pulse height. It was found that multiplying the number of pulses by the 50% intermediate order height gives the representation of Total (acid soluble+insoluble components), subtract total volume from all integral area gives the acid insoluble inclusions volume (Insol.) and subtract acid insoluble inclusions volume from Total volume gives the acid soluble volume (Sol.). These findings led us a more accurate analysis value and expand the application range of insoluble inclusions volume percent at spark discharge analysis.

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

1. 緒言

近年の製鋼精錬技術の発達には、さらなる鋼の高清浄化以外に、添加した元素の鋼中での形態を正確に制御することが重要課題となっている。そのため高品質鋼を製造する上で溶鋼を迅速かつ多元素同時に分析するだけでなく、添加した元素の鋼中での形態や存在分布を分別定量する分析技術が求められている。特に優れた鋼材を再現性よく大量生産する上では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重要である。

一般に、鉄鋼中に含まれる成分は、酸で溶解できる酸可溶成分 (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.成分は一般的に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。そのため、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¹⁾により報告され、それ以降、様々な角度から多くの研究が報告さ

れ²⁻⁸⁾、世界中の工程管理分析法として使用されている。

従来のPDA法は、一般の製鋼工場の精錬過程で製造される鋼材のようにSol.AI量とInsol.AI量の存在比率が大きく変動しない試料に対しては良く近似できるものの、例えば、Sol.AI量が数百ppm以下である微量濃度域の試料や、Insol.AI量が高い試料に対しては、湿式化学分析値とPDA法によるSol.AI分析値との間に大きな測定誤差が生じることが経験的に認知されており、そのための改善法が提案されている⁹⁾。しかしInsol.AI量比率が増加するとスパーク放電発光分析値と化学分析値との間に測定誤差が生じる理由に対して理論的な解明を試みた例は非常に少ない。このような従来のスパーク放電発光分析法におけるPDA法に残された課題は、これまでのようにスパーク放電発光分析装置から得られるパルス毎の発光強度と化学分析値との関係から議論するだけでは解決が困難と判断される。

最近著者らは、スパーク放電における分析法を改善するための系統的研究を行っている¹⁰⁻¹³⁾。これまでの研究においてスパーク放電発光過程で介在物選択放電現象が起きている試料表面やプラズマ発光過程の直接観察を行い、スパーク放電発光分析値と化学分析値との間の原因を検討した。その結果、介在物の選択放電過程では、試料表面より爆発した介在物が表層の中に微細分散化していく過程があ

平成20年6月16日受付 平成20年8月20日受理 (Received on June 16, 2008; Accepted on Aug. 20, 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)

ることを示し、PDAヒストグラムの低強度側の正規分布部は、従来はSol.起因発光部分に帰属されていたが、介在物がスパーク放電で微細分散化されたInsol.成分も重畳されたTotal (Insol.+Sol.)成分に帰属するべきことを明らかにした¹⁰⁾。さらに高速度カメラを用いてスパーク放電発光過程を直接観察し、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、介在物が鋼表層に微細分散化していく過程と試料表面で介在物が帯電噴火して、スパークプラズマ中に噴出されながら発光していく二つの過程を盛り込んだ新しい介在物爆発モデルを提唱した¹⁴⁾。

本研究では、製鉄業の現場分析で主力となるスパーク放電発光分析法によるSol./Insol.成分の状態別分析法として用いられているPDA法の原理を再度、介在物の選択放電現象の観点より検証した。その結果、従来のPDA法で適用が困難であったInsol.成分比率が高い試料でも正確に形態別に定量できる新しい分析原理を構築することに成功したので報告する。

2. 実験方法

本実験に用いた島津製作所製のPDA-5500型発光分光分析装置の概略¹⁰⁾をFig. 1に示す。この装置の凹面回折格子は曲率半径600mm、溝本数2400本/mmである。操作条件として、W対電極を用い、放電電圧を500V、放電周波数を333Hzとした。Arガス流量は12L/min、Arフラッシュ5秒とし、純度99.999%のArガスをモレキュラーシーブ充填カラムで浄化して用いた。AlおよびTiの分析線としては、それぞれAlII 396.1nmおよびTiII 337.2nmを用いた。Fe内標準線として、AlにはFeII 271.4nm、TiにはFeI 287.2nmを用いた。試料を発光分光分析装置にセットし、試料と電極との間に数千パルスのスパーク放電を発生させた。放電形態は、ノーマルスパークを採用し、PDA時間分解測光法により、各元素の1パルス毎の発光強度を測定した。試料は市販標準試料、自家製試料、溶鋼段階で採取した急冷試料より切粉試料を採取した。Sol.AlとInsol.AlはJIS G 1258鉄及び鋼-誘導結合プラズマ発光分光分析法に準じて塩酸(1+1)で溶解した後、ろ紙5Cでろ過分離し、残渣を溶融処理した後、ICP発光分光分析法で分析した。

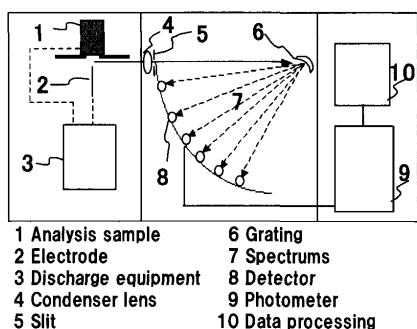


Fig. 1. Experimental setup for Spark-OES.

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でろ過分離した残渣を溶融処理して、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S-4000)とEPMA分析装置(日本電子製JXA-8900RL)を使用した。

3. 結果および考察

高品質鋼の製造では溶鋼の多元素同時分析結果のみならず、AlやTiなど脱酸元素を始めとする添加元素が鋼中に固溶している量と介在物や析出物として存在している量を分別分析することが良質の鋼材を再現性よく大量生産する上で重要である。そこで3.1節ではTiを例に取り、PDAヒストグラムの形状が、予備放電パルス数の増減により変化してくる実験結果とその変化の理由を考察する。次に3.2~3.3節では、Alを例に取り、従来のPDA法と新帰属結果を用いた場合の分析精度を比較しながら、従来のPDA法で定めていたTotal含有量を代表する中間値(I_m)およびSol./Insol.量を二分する境界値(I_b)の設定方法の妥当性を検証する。そしてAl、Tiと代表的な脱酸元素に対して行った実験結果と考察を踏まえ、3.4節で従来のPDA法で適用が困難であったInsol.成分比率が高い試料でも正確に形態別に定量できる新しい分析原理を提案する。

3.1 予備放電パルス数がPDAヒストグラム形状に与える影響解析

スパーク放電発光分析における介在物選択放電現象から得られる実験結果を得る上で必要な予備放電パルス数を検討した。その結果を従来のPDA法と、著者らが前報¹⁰⁾で報告したPDAヒストグラムの新帰属結果の両方でデータ整理し分析精度を比較すると共に、従来のPDA法で使用している境界値の理論的意味について吟味した。

Table 1に本実験で用いたコールドクルーシブル真空溶解法で作製した自家製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0.02%のうち、Insol.Ti含有量が0.015%とJSS1007-1標準物質と比べて約2.5倍多く含むものを作製した。また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。Fig. 2の(a)と(b)に自家製Ti試料をスパーク放電させたときの時間-Ti強度グラフを示す。(a)の放電初期領域(1~500パルス)には介在物選択放電に起因する多数の異常発光パルス放電

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

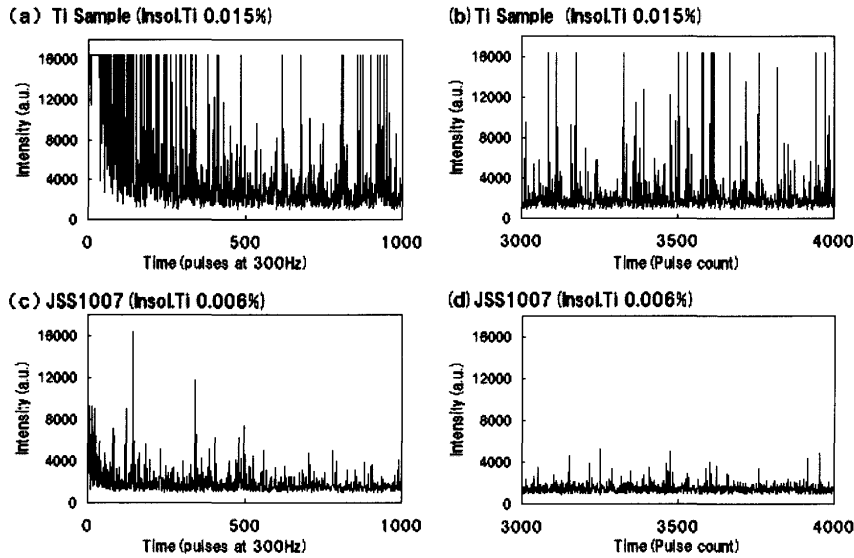


Fig. 2. Spark-OES pulse height spectra, (a) Insol.Ti 0.015% 1~1000 pulses, (b) Insol.Ti 0.015% 3001~4000 pulses, (c) Insol.Ti 0.006% 1~1000 pulses and (d) Insol.Ti 0.006% 3001~4000 pulses.

が観察され、(b)の安定放電領域（3001~4000パルス）では高強度な異常発光パルス放電が多発しているが、ベースラインの変動は少なく安定している。Fig. 2の(c)と(d)にJSS1007-1標準試料をスパーク放電させたときの時間-Ti強度グラフを示す。(a)の放電初期領域（1~500パルス）での介在物選択放電に起因する異常発光パルス放電は、数パルス程度と少なくベースラインは安定しており、(d)の安定放電領域（3001~4000パルス）では高強度な異常発光パルス放電も非常に少なくベースラインはフラットで安定している。

Fig. 3 (a)はFig. 2で示した放電初期領域と安定放電領域の発光強度データを1パルス毎にデジタル化して、横軸に発光強度を取り、縦軸に発生頻度をプロットして作成したPDAヒストグラムである。Fig. 3(a)の放電初期領域でInsol.Tiを0.015%含有する自家製Ti試料はInsol.Tiが0.006%と少ないJSS1007試料に比べて異常発光パルス放電が多発しているため高強度側にシフトしている。しかしながら、Fig. 2(b)の安定放電領域で比較すると、自家製Ti試料の異常発光パルスは減少して、低強度側の正規分布部の形状およびモード値は両試料とも非常に類似した特長を示している。このようにInsol.Tiの含有量が異なる試料において、PDAヒストグラムの正規分布部形状が放電パルス数の増加と共に類似してくる現象を従来のPDA法で説明した例は報告されていない。

Fig. 4に著者らが前報¹⁰⁾で報告したPDAヒストグラムのSol.部、Insol.部およびTotal部の帰属結果を示す。上記実験で、放電初期領域では介在物への選択放電が優先的に発生するため、Insol.Tiを多く含む自家製Ti試料では高強度側にPDAヒストグラムがシフトした。しかしさらに放電回数を上げ、安定放電領域にまで達すると、Insol.Tiの大多数が放電により試料表面に微細分散化して元々鋼中に存

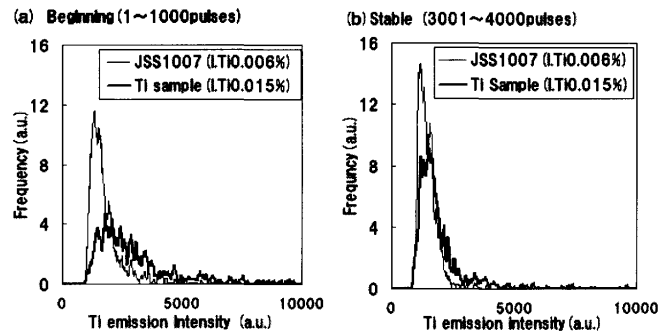


Fig. 3. Comparison of PDA histogram shape change between (a) beginning discharge stage (1~1000 pulses) and (b) stable discharge stage (3001~4000 pulses)

在するSol.Tiに重畳してくるため、低強度側に位置する正規分布部の形状およびモード値は両試料ともほとんど差がなくなると解釈される。以上の結果より、PDAヒストグラムの分布形状と帰属を検討する場合には、実際に現場の工程管理分析で採用しているように、介在物への選択放電が集中する放電初期領域のデータはベースラインが不安定なためカットして、安定放電領域のデータ同士で比較することが重要であることが判明した。

3.2 従来PDA法と新帰属結果を用いた場合の分析精度の比較

Fig. 5(a)に従来のPDA法においてSol.AlおよびInsol.Alを算出する方法の概略図を示す。PDAヒストグラムの低強度側に出現する正規分布部（以下、低強度正規分布部と略す）を均一なSol.Al起因発光として、これに属するパルス数を n 個とする。次に高強度側の分布（以下、高強度部と略す）を介在物など高濃度なInsol.Alからの発光と帰属して、これに属するパルス数を n' 個と定義する。ここでPDAヒストグラムを低強度分布部と高強度部とに二分す

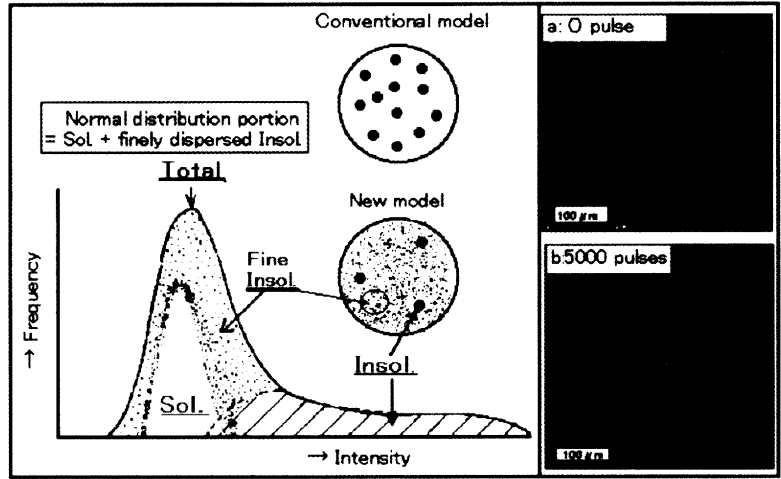


Fig. 4. Reassignment of PDA histogram for Sol., and Insol. components.

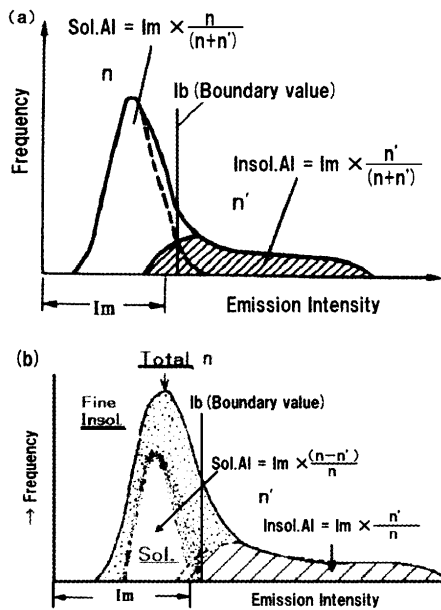


Fig. 5. Assignment of PDA histogram: (a) conventional, (b) reassignment.

る境界値(Ib)の算出方法は、スパーク放電分析装置で標準的に推奨する値を採用した。具体的には、本研究ではスパーク放電分析装置PDA5500(島津製作所製)の形態別分析コードを活用し、全パルス強度を低いものから強度順に並び変えた場合の下から67.5%位置に属する発光パルスの強度値を指示するものである。

$$Ib = I \text{ (下から67.5\%強度順位の発光強度)} \dots\dots\dots(1)$$

またTotal含有量と比例する強度値は、全パルス強度を強度順に並び替えた場合の50%順位となる中央値(メジアン)(Im: intermediate value)を採用した。

Total AIを代表する中央値(メジアン)(Im)とパルス数の比率からSol.AIおよびInsol.AIの状態別測定値を求めた。

$$\text{Sol.AI測定値} = Im \times n / (n + n') \dots\dots\dots(2)$$

$$\text{Insol.AI測定値} = Im \times n' / (n + n') \dots\dots\dots(3)$$

これらの測定値と化学分析値で作製する検量線により定量値に変換した。

次に、著者らが前報¹⁰⁾で報告したPDAヒストグラムのSol.部、Insol.部およびTotal部の帰属結果を基にしてSol.AIおよびInsol.AIの新規状態別測定値の導出方法をFig.5(b)に示す。PDAヒストグラムの低強度正規分布部をInsol.AIが放電により試料表面に微細分散化して元々鋼中に存在するSol.AIと重畳したTotal AIに起因する発光として、これに属するパルス数をn個とする。次にヒストグラムの高強度部を介在物など高濃度なInsol.AIからの発光と帰属して、これに属するパルス数をn'個とする。Total AIを代表する中央値(メジアン)(Im)とパルス数の比率から次式によって状態別測定値を求めた。

$$\text{Sol.AI測定値} = Im \times (n - n') / n \dots\dots\dots(4)$$

$$\text{Insol.AI測定値} = Im \times n' / n \dots\dots\dots(5)$$

これらの測定値と化学分析値で作製する検量線により定量値に変換した。

本実験のAI試料としては、市販の標準試料、BASシリーズ8本(BCS 320, 326, 327, 328, 329, 330, 431, 434)、自家製試料15本を用いた。

Fig.6は従来PDA法(●)と新PDA帰属結果(□)から導いたSol.AI分析値と化学分析値とから等価グラフを作成して、それぞれのσdを比較した例を示す。従来PDA法のσdが11.8ppmに対して、新PDA帰属法のσdは10.5ppmと従来と比較して大幅な精度改善には至らなかった。その理由はこの解析法ではTotal AIに属する低強度正規分布部とInsol.AI量に属する高強度部とを無条件に境界値で分別したが、実際にはFig.5に示すように境界値前後において互いに重なり合いながらPDAヒストグラムを形成しているため、単純に境界値で分別する近似計算方法では精度が不

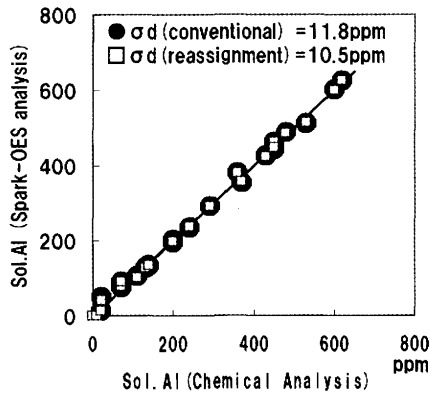


Fig. 6. Comparison of Sol. Al correlation coefficient (r) between conventional and reassignment of PDA histogram.

足しているためと推定される。そこで低強度正規分布部は、どのくらいのパルス強度順位まで Total 含有量と比例するかを調べてみた。

3.3 Total 含有量とパルス強度順位との関係

小野寺ら⁹⁾はヒストグラムのモード値を用いる場合は、正規分布部の頂上が二つまたは三つなど複数に分かれた場合に一義的に値を決定することが困難であるため分析精度が悪化すると指摘した。一方、全パルス強度を強度順に並び替えた場合の中央値(I_m)は一義的に値が決定でき、最も再現性よく化学分析値による Total Al 含有量と比例するため、この中央値(I_m)を Total 含有量算出の代表強度としている。しかしながら化学分析値との対応が良いからという理由だけで、なぜ中央値を用いるべきなのかという明確な説明はなされていなかった。著者ら¹⁰⁾はヒストグラムの低強度正規分布部は Total Al であると帰属した結果を基に、Total Al 量は、中央値である 50% 強度順位だけでなく正規分布曲線のどこで分割しても Total Al 量と比例し、Insol. Al が重なり始まる境界値前後で相関係数が低下すると予測して、正規分布の各点における強度と Total Al 量との相関関係を調べた。Fig. 7 に PDA ヒストグラムにおいて低強度側の 10% から 100% までのパルス強度順位の位置を示した。

次に Total Al 濃度範囲を広範囲(0~930 ppm)に採用した場合 (●) と、低濃度(0~300 ppm)範囲に限定した場合 (△) で各順位でのパルス強度と Total 含有量との相関係数を Fig. 8 に示す。小野寺らは中央値(I_m)が Total 含有量と比例関係にあると指摘したが、中央値だけではなく約 10~80% までの幅広い強度順位範囲で強度と Total 含有量に比例関係が成立することが判明した。一方、80% を越えると急激に相関が悪くなっているのは、正規分布曲線に介在物など Insol. 成分からの選択放電発光強度が重なるためと考えられる。広範囲(0~930 ppm)と低濃度(0~300 ppm)を比較すると低濃度に限定したほうが、相関係数が低く、かつ 80% を超過してからの相関係数は急激に減少した。この理由は、微細分散化された Insol. Al が重疊してくる時に微量域で

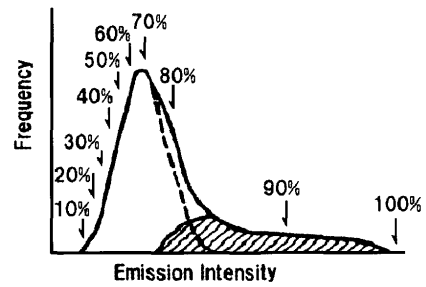


Fig. 7. Schematic diagram of pulse height ranking %.

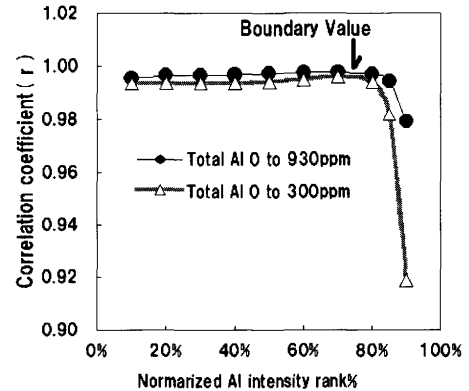


Fig. 8. Comparison of correlation coefficient between normalized Al intensity rank % and total Al.

あればあるほど、その重疊の影響を大きく受けるためと考えられる。従来 PDA 法では、高強度部と低強度正規分布部を二分する境界値は経験的に決められていたが、上記実験方法により正規分布曲線に Insol. Al が微細分散化で重疊してくる影響が無視できなくなる点が「境界値」であり、その強度順位%は一義的に決まるものではなく、微量域の場合は低く、高濃度まで含めた場合は高い方にずれる。よって実験で境界値を決めるときには、上述したような手法により製鋼操業範囲の濃度域試料を分析して、Total Al 含有量との相関が悪化する直前の強度順位%を決定すべきことがわかった。

3.4 PSA (Pulse Sorting Analysis) 法による新形態別定量化の検討

従来の PDA 分布図を高強度部と低強度正規分布部に境界値で二分して、それぞれに属するパルス数の比率を Total 含有量に乗ずることでさらなる分析精度の改善を試みたが、従来の PDA ヒストグラムのデータ処理方法にとらわれている限りは大幅な分析精度向上は望めないことが判明した。その理由は Total に属する低強度正規分布部と Insol. に属する高強度部は境界値前後で互いに重なり合いながら PDA ヒストグラムを形成しているため、単純に境界値で分別する近似計算方法では精度が不足しているためと考えられる。そのため従来の PDA 法とは異なる新規データ処理法の開発を試みた。

Fig. 9 に 1 パルス毎の強度値を強度順に並び替えて、横

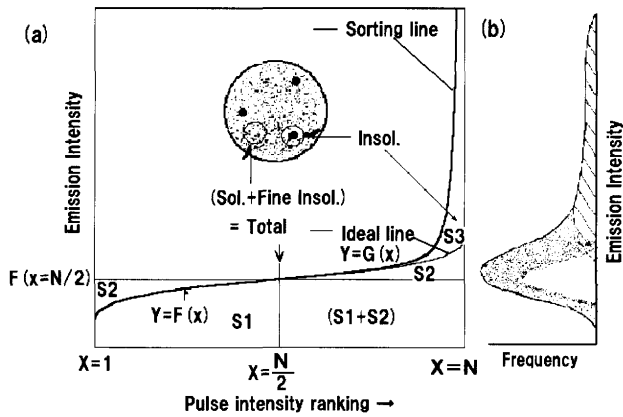


Fig. 9. Comparison of (a) PSA (Pulse Sorting Analysis) graph and (b) PDA histogram.

軸にパルス強度順位，縦軸にパルス強度でプロットしたパルス強度並び替え図を示す。この図を PSA (Pulse height Sorting Analysis)図と定義し，この PSA 図を用いた鋼中の Sol. 成分と Insol. 成分との分別を行なう方法を PSA 法と呼ぶことにする。なお Fig. 9(b)に従来の PDA ヒストグラムを左回り 90 度回転させて併記した。今回，開発した PSA 法では 1 パルス毎の強度データを Fig. 9(a)に示すように，低強度から高強度順に並び替えたパルス強度順位図を作成して，中間順位強度 ($X=N/2$) に全パルス数 (N) をかけたのを Total 成分面積量 $\{2(S1+S2)\}$ ，全積分面積 $\{2(S1+S2)+S3\}$ より Total 成分面積 $\{2(S1+S2)\}$ を差し引いたのを Insol. 面積量 ($S3$) と帰属して，さらに全積分面積 $\{2(S1+S2)+S3\}$ より Insol. 面積量 ($S3$) を差し引いたものを Sol. 面積量 $\{2(S1+S2)-S3\}$ として求める。以下，このように定義した理由を述べる。まず Fig. 9 (a)の中で， $x=1$ から $N/2$ までの実際得られた曲線を $y=F(x)$ とおき，この曲線と X 軸との間に囲まれた面積を $S1$ とする。また横軸： $x=N/2$ ，縦軸： $F(x=N/2)$ で形成される長方形の面積で，上記 $S1$ を差し引いた面積を $S2$ とする。次に中間点 ($x=N/2$) より高強度側の曲線を理想全量曲線 $G(x)$ と定義し，全積分面積から上記理想全量曲線に挟まれた面積 $S3$ は，発光スポット中に完全に分解されていない介在物を含んだ時の発光強度が重畳された Insol. 成分と帰属する。

$$y=G(x) = 2 \times F(N/2) - F(N-x) \dots\dots\dots(6)$$

ここで x ： $(1+N/2)$ から N 間での任意のパルス数。
 以下に，この図を用いて全量，Insol. 成分量，Sol. 成分量の帰属定義を説明する。PSA 図の 10% から 80% 順位くらいまでの発光強度値は，Total 量と良く相関していることが Fig. 8 よりわかっている。よって Total 量を求めるだけであれば，10~80% 順位くらいの任意位置の発光強度を得ることで求めることができる。しかしながら今回，中間順位強度 (50%) を選択するのは，Fig. 9 に示す理想曲線

($y=F(x)$ および $y=G(x)$) と X 軸との間に囲まれる面積 $2 \times (S1+S2)$ を求めるために，50% 順位となる中間順位強度を選択し，パルス個数 N をかけることで求める面積 $2 \times (S1+S2)$ を得るためである。

ここで理想曲線とは，母材の中に Al, Ti などの成分が，全量 Sol. 成分だけで形成された理想的な状態に Insol. 成分の影響を受けずに形成される PSA 曲線である。実際の試料においては，ほとんどの試料が Insol. 成分を含み，この Insol. 成分の含有比率が多くなるに従い，針金状の異常発光パルス放電が多く出現するようになり，高強度側で理想曲線より高い値を示すようになる。よって全積分面積となる $2 \times (S1+S2)+S3$ から，Total を示す $2 \times (S1+S2)$ を差し引いた $S3$ が Insol. 成分量として帰属される。Total は Insol. 成分量と Sol. 成分量との合計であるため，求める Sol. 成分量は Total から Insol. 成分量を差し引くことで $2(S1+S2)-S3$ と求められる。以上をまとめると Total (Total)，不溶 (Insol.)，固溶 (Sol.) 測定値は下式で求まる。

$$\begin{aligned} \text{Total 量測定値} &= \text{理想 Total 曲線と } X \text{ 軸間の面積} \\ &= 2(S1+S2) \\ &= N \times F(N/2) \dots\dots\dots(7) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Insol. 成分量測定値} &= \text{全積分面積} - \text{理想 Total 面積} \\ &= S3 \\ &= \{S_{all} - N \times F(N/2)\} \dots\dots\dots(8) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Sol. 成分量測定値} &= \text{Total 量測定値} - \text{Insol. 成分量測定値} \\ &= \{2(S1+S2) - S3\} \\ &= \{2 \times N \times F(N/2) - S_{all}\} \dots\dots\dots(9) \end{aligned}$$

$$\text{Total 量} = a_1 \times (\text{Total 量測定値})^2 + b_1 \times \text{Total 量測定値} + c_1 \dots\dots(10)$$

$$\begin{aligned} \text{Insol. 成分量} &= a_2 \times (\text{Insol. 成分量測定値})^2 \\ &+ b_2 \times \text{Insol. 成分量測定値} + c_2 \dots\dots\dots(11) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Sol. 成分量} &= a_3 \times (\text{Sol. 成分量測定値})^2 \\ &+ b_3 \times \text{Sol. 成分量測定値} + c_3 \dots\dots\dots(12) \end{aligned}$$

- ここで上式の記号の意味は以下の通りである。
- N : 放電により得られた全パルス数から発光不良データを除いたパルス数
 - S_{all} : 発光パルス強度 $x=1$ から N までの全積分値
 - $F(N/2)$: パルス強度順に並び替えた時，中間順位値となる強度値
 - $y=F(x)$: $x=1$ から $N/2$ までのパルス強度値を表現する関数
 - a_1, b_1, c_1 は検量線により Total 測定値と化学分析 Total 量との関係から求めた定数。
 - a_2, b_2, c_2 は検量線により Insol. 成分量測定値と化学分析 Insol. 成分量との関係から求めた定数。
 - a_3, b_3, c_3 は検量線により Sol. 成分量測定値と化学分析

Sol. 成分量との関係から求めた定数。

このPSA図を用いると、従来のPDA法では説明が不明確であったことも簡易に説明が可能となる。初めに、従来のPDA法では二山の分布を二分する境界値を明確に定義できなかったために、実験的に化学分析値と比較しながら、最も相関の良い境界値を定めていた。今回開発したPSA法では、Fig. 9のS3で表現される面積は、Insol.AI量に相当する部分であり、これが理想Total曲線から立ち上がる部分には、Total量も含まれるため一義的に境界値を定めて面積を分別する方法が一般に適用できないことになる。本解析法の利点は従来のように境界値前後のパルス数で分別するのではなく、全面積から理想Total曲線を差し引いた面積がInsol.成分(S3)に相当すること、さらには理想Total面積からInsol.成分を直接差し引くことでSol.成分を求めることができるなど、特段のシミュレーション手法などを用いなくても良いため、従来のPDA法の不明朗さを払拭でき普遍的かつ客観的な尺度をもった分析精度向上につながることである。

次に従来のPDA法でTotal量を求める場合に使用されている中央値(I_m)について考察する。PDA法で中央値(I_m)を用いる理由は、化学分析値との対応が良いためであり、なぜ中央値を用いるのか明確には説明できなかった。これは化学分析から求めたTotal量と並び替え強度順位での強度値が10%から80%くらいまでは相関係数も良好であるが80%を越えると急激に悪化する。すなわち低強度側の分布は、母材中のSol.AIのスペクトル線強度に、母材に微細分散化したInsol.AIのスペクトル線強度が重畳されたTotal AIに相当するため、どの強度位置を採取しても、Total量と良好な相関を持つが、高強度側の分布は、スパッタリングにより新たに試料表面に析出した介在物などInsol.AIからの優先放電発光による強度が重畳されてくるため相関関係が低下してくるのである。PDA図の低強度正規分布部はTotalであると帰属して考えると、正規分布に従う限り、どの順位強度をとってもTotalと比例するのは自明の理であり、今回のPSA法が、従来のPDA法を広く拡張した理論であることを示唆している。

3.5 実試料に適用した場合の分析精度比較結果

化学分析からSol.AI成分量、Insol.AI成分量、Total AI成分量が既知の標準試料を研磨して表面を平滑な平面状に仕上げ、発光分光分析装置にセットして、該試料と電極との間にスパーク放電を起こし予備放電500パルスの後に、4000パルス測定を行なった。得られた発光スペクトルを分光器によって分光し、1パルス毎のAI発光スペクトル線強度を一定時間積算した後、デジタル信号値に変換して測定する一定時間積分測光法を行った。発光分析で得たAI成分のパルス強度を低強度から高強度順に並び替えてPSA図を作成する。求めるTotal AI、Insol.AI、Sol.AI測定値は前述の式(7)、(8)、(9)で求め式(10)、(11)、(12)で含有量

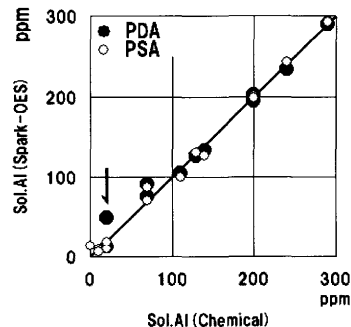


Fig. 10. Comparison of calibration curve: ● PDA method and ○ PSA method.

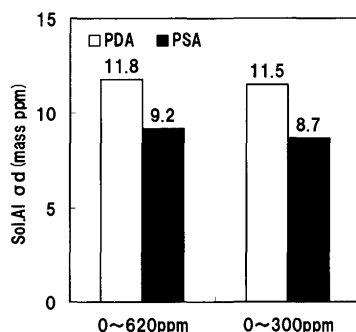


Fig. 11. Comparison of σd of Sol.AI between PSA and PDA method.

に変換した。

Fig.10に微量AI域の等価グラフを示す。従来のPDA法では(●印)微量域で高い不溶(Insol.)AIを含んだ場合、理論近似が破れるところ(図中↓部分Sol.AI 20ppm, Insol.AI 100ppm)をPSA法は(○印)等価線上に位置することがわかり、従来のPDA法より精度良く定量できることが明らかになった。Fig.11にSol.AIの正確度(σd)を示す。PSA法はPDA法よりバラツキが少なく、特に微量域では σd を3/4にまで改善できるのが判明した。

3.6 総合考察

従来、現場で製造される溶鋼の分析濃度範囲であればスパーク放電発光分析法のPDA法の分析精度は問題はないが、韌性、延性、磁性などを重視する微量濃度域でのSol.AI量厳格管理を必要とする鋼種やラボ試験の脱酸初期などInsol.AI量が極端に多い試料の場合は、Sol.AI分析精度を完全に保証することは難しい。このことを製造現場の分析担当者は経験的にわかっているため、結局は1試料毎に、労力、時間、コストのかかる化学分析法によるダブルチェックで最終決定をせざるを得ないのが現状である。また新規にスパーク放電発光分析装置を導入して、Sol.AIとTotal AIの分別定量を行うための検量線を作成する時には、PDA法で定めている手法に従い、PDAヒストグラムを作成して、低強度側の正規分布部に帰属されるSol.AIと高強度側のInsol.AIに所属するパルス数を二分する境界値を定めなければならない。しかしこの境界値の設定についても、

理論的な解明がなされていないために分析装置毎に鋼種や成分別に実際試料と同種の既知試料を準備し、多くの労力、時間、コストをかけながらトライアンドエラー方式で化学分析結果と発光分析結果とを再現できる境界値を設定しており、従来のPDA法に関する理論的な解明と境界値を定めるための明確な手法確立が重要であった。そのため、今回開発したPSA法は、全濃度域でも分析精度改善効果が著しいが、特に従来のPDA法で理論近似が破れやすい微量域やInsol.成分が多い試料での分析精度改善効果が顕著であり、近年の鉄鋼など金属製品の高品質化にともなう高精度分析技術として有効である。

4. 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AlやTiが存在する場合を例にスパーク放電発光分析法を用いて調べた。スパーク放電発光分析により母材中に含まれる特定成分の全量、Insol.成分量、およびSol.成分量の分別定量を行なう方法であり、該分析により得られたPSA図において、中間順位強度 $F(x=N/2)$ に全パルス数 N をかけたのを特定成分のTotal、全積分面積よりTotalを差し引いたのを不溶(Insol.)成分量、更にTotalから不溶(Insol.)を差し引いたのを固溶(Sol.)成分量と帰属することにより、従来法よりも普遍的、客観的な尺度で正確に形態別に分別定量することが可能となった。本法により、

鉄鋼などの製錬工程における精錬課程のAl、Ti等の迅速かつ正確な形態別の定量的管理が必要な成分に対して、Sol.成分量、Insol.成分量に分別定量した成分コントロールを迅速かつ正確に行なうことが可能となる。従って、本分析法は金属製品の高品質化にともなう高精度分析技術として精錬制御精度向上に寄与できる。

上記の知見は、今回研究したFe/Ti、Fe/Al系に限らず、一般のスパーク放電発光分析における状態別分析法の基本原則として幅広く適用できる新たな知見であり、今後本分析法の定量性の向上に貢献することが期待される。

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. Anal. Chem. and Appl. Spectrosc., Paper Number 42.
- 3) J.Ono and M.Saeki: *Bunseki*, **6** (1985), 430.
- 4) J.Ono, I.Fukui and N.Imamura: *Shimadzu Rev.*, **35** (1978), 15.
- 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) M.Yamaji, S.Hiramatsu, T.Watanabe, I.Fukui, S.Yuasa and T.Omori: *CAMP-ISIJ*, **3** (1990), 601.
- 10) K.Mizukami, M.Sugiyama, K.Mizuno, W.Ohashi and M.Tsuji: *Tetsu-to-Hagané*, **93** (2007), 583.
- 11) K.Mizukami, W.Ohashi and K.Sasai: *CAMP-ISIJ*, **17** (2004), 536.
- 12) K.Mizukami, W.Ohashi and K.Sasai: *CAMP-ISIJ*, **17** (2004), 1464.
- 13) K.Mizukami, K.Mizuno, W.Ohashi, M.Sugiyama and M.Tsuji: Proc. Asia Steel Int. Conf. 11D-16, (2006), 860.
- 14) K.Mizukami, M.Sugiyama and M.Tsuji: *Tetsu-to-Hagané*, **94** (2008), 532.