

スパーク放電発光分析のパルス分布測定法における 酸可溶・不溶成分の同定

Identification of Acid Soluble Components and Acid Insoluble Inclusions in Spark OES Pulse Height Distribution Analysis

水上 和実*
Kazumi MIZUKAMI
辻 正治
Masaharu TSUJI

杉山 昌章
Masaaki SUGIYAMA

大橋 渡
Wataru OHASHI

水野 薫
Kaoru MIZUNO

抄 録

スパーク放電発光分析法におけるパルス分布測定法(PDA法)は、例えば、溶鋼中のアルミニウムなど脱酸に用いる元素を酸に可溶性形態(Sol.)と酸に不溶性形態(Insol.)とに迅速分別できるため、金属精錬業において世界中で広く利用されている。従来のPDA法に基づく定量法の問題点を解決するため、スパーク放電の発光素過程における非金属介在物の時系列的な崩壊現象を、SEM-EDS、EPMAやSpark-OESを用いて調べた。その結果、従来PDA理論でSol.分と帰属されていた正規分布はTotal(Sol.+Insol.)と再帰属できることを明らかにした。

Abstract

The Spark OES-PDA (Pulse height Distribution Analysis) method has been widely used in the field of steel making processes, as a rapid composition analysis of elements, such as aluminum in molten steel, according to the chemical states respectively: acid soluble (Sol.), insoluble(Insol.) and the Total (Insol.+Sol.). When a sample surface is sparked, several thousands of elemental emission intensities are stored and transformed to the frequency distribution of PDA histogram. In literature, symmetric normal distribution of low intensity pulses on the histogram was identified to be the acid soluble (Sol.) component in the metal, whereas the high intensity pulses were attributed to the acid insoluble inclusions (Insol.). In this study, the collapse process of inclusions on the sample surface was investigated using optical microscope, SEM-EDS, EPMA, and spark-OES. It was found that the number of inclusions decreased sharply before the stable discharge region over 500 pulses, because the inclusions were initially destroyed and dispersed finely into the metal matrix. As the result, the emission intensities of the symmetric normal distribution region are superimposed on those of finely dispersed inclusions (Fine Insol.) and the elements dissolved in the metal (Sol.). It is proposed in this study that symmetric normal distribution of the PDA histogram should be re-assigned to the Total (Insol.+Sol.).

1. 緒 言

鉄鋼業では炭素成分をはじめ、合金添加量を制御するのは製鋼工程であり、溶鋼の化学成分と温度を限られた時間内で目標範囲内に的中させる精錬制御精度の向上は、優れた鋼材を再現性よく大量生産する上で大変重要である。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)は、精錬工程で抽出した溶鋼サンプル中の多数の化学成分を迅速かつ正確に分析し、その結果を精錬工程に速やかにフィードバックできるため、数多くの現場分析部門で使用されている。

このSpark-OESでは、試料と対電極の間で発生させた毎秒数百回のスパーク放電によって生ずる各元素固有の輝線スペクトルを光電子増倍管等で検出し、その波長から元素

を特定すると共に、検量線を用いて発光強度から元素含有量を求めている。更にスパーク放電における数千パルスの発光強度を1パルスごとにデジタル変換して統計処理を施すことにより、Al, Ti, Bなど特定の元素について、鋼中に固溶している量と非金属介在物（以後単に介在物と略す）や析出物で存在している量とを分別定量することが可能である。

一般的に、鉄鋼中に含まれる固溶成分は、酸に溶かした時の酸可溶成分（Acid Soluble：以下 Sol. 成分と略す）とみなすことができ、鉄鋼製品の韌性、延性、磁性などに有効に働くが、酸に不溶の成分（Acid insoluble：以下 Insol. 成分と略す）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の品質劣化を招き、材料特性を悪くする。この Sol. 成分と Insol. 成分の迅速な分別定量法として、パルス分布測定法（Pulse-height Distribution Analysis 以下 PDA 法と略す）が1974年に報告されて以降、多数の研究¹⁻⁸⁾がなされている。

この PDA 法を内蔵した真空型 Spark-OES 装置が鉄鋼製造現場での工程管理分析のために導入されて30年以上を経たが、本分析法は、現在においても、迅速性、分析精度、長期安定性など多くのメリットを有している。このため、他の機器分析法の追随を許さず、広く世界中の金属精錬業で利用されると共に、介在物のサイズ分布や成分を選択検出できる迅速評価法として更なる改良が加えられ、発展している^{9,10)}。

一般の精錬過程で製造される鋼材試料については、Sol. 成分は従来の PDA 法による分析値と化学分析による値が良好に一致するが、例えば、工場実験材などのように、Insol. Al 量が高い試料に対しては、両者の分析値の間にずれ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^{11,12)}。しかし、Insol. Al 量の比率の増加に伴って生ずる両者のずれの原因については、まだ解明がなされていない。また近年の高清浄度鋼、高級鋼製造における精錬制御精度の向上など製鋼ニーズにこたえるためには、Al, Ti など脱酸生成物形成元素の、高濃度から微量域まで幅広い濃度範囲における高精度形態別迅速定量理論の再構築と定量法の開発が必要である。

本研究では、従来の PDA 理論に基づく定量法の問題点を指摘し、熔融金属の製錬工程における金属中成分の形態別定量を従来より幅広い濃度範囲でより正確に行う定量原理の開発を目的として、Spark-OES の発光素過程における介在物の時系列的な崩壊現象を研究した。鋼中介在物に放電が発生し始めてから安定放電状態に至るまでの介在物の形状、個数、組成の時系列的な変化を解明することによって、従来の PDA 原理の帰属結果に訂正すべき点があることを見出したため、新しい帰属方法を提案した。

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を図 1 に示す。この装置の凹面回折格子は曲率半径 600mm、溝本数 2 400 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 12 l/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 の分析線はそれぞれ Al I 396.1nm および Ti II 337.2nm を用いた。Fe 内標準線として、Al には Fe II 271.4nm、Ti には Fe I 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起こした。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。組織観察には走査型電子顕微鏡（日立製作所 S-4000）と電子マイクロプローブ二次元マッピング法（EPMA）分析装置（日本電子 JEOL JXA-8900RL）を使用した。

3. 実験結果

3.1 Sol. / Insol. 含有量と PDA mode 値との関係に関する実験

従来のスパーク放電原理では、スパーク放電を行ったときの 1 パルス毎の発光強度を統計処理し、横軸に発光強度、縦軸に出現頻度をプロットした PDA ヒストグラムにおいて、“低強度側に正規分布する部分を Sol. 起因発光、高強度側に分布する部分を Insol. 起因発光”と帰属している。その帰属が様々な含有量の試料においても同様に成立するかを明らかにするため、以下の実験を行った。

表 1 に純鉄、JSS 標準試料および真空溶解で生成した自家製 Ti 試料の組成および PDA ヒストグラムにおいて低強度側に出現する正規分布部の mode 値（最頻度値）を示す。Sol. Ti と Insol. Ti の化学分析値は、切粉試料を採取して、硫

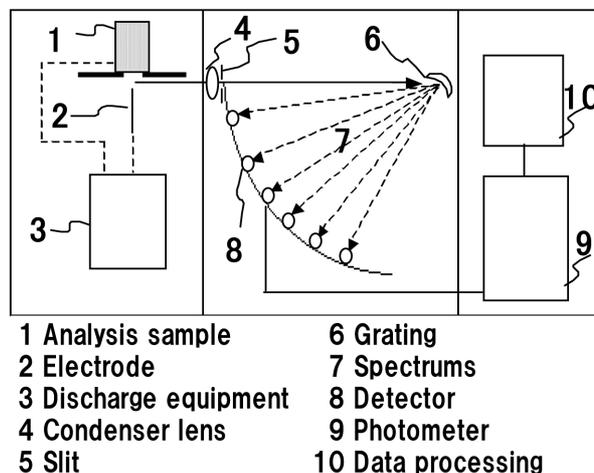
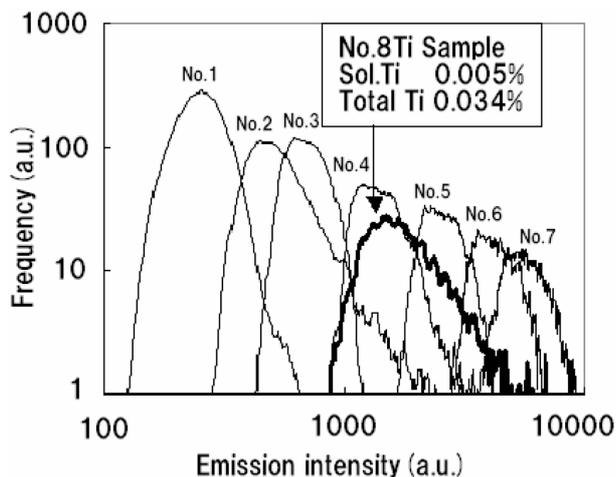


図 1 実験に用いたスパーク放電発光分析装置
Spark-OES experimental setup

表1 供試鋼の化学成分(重量%)とPDAモード値
Chemical composition and PDA mode value of samples(wt%)

No.	1	2	3	4	5	6	7	8
Sample name	Pure iron	JSS 1006-1	JSS 1004-1	JSS 1007-1	JSS 171-6	JSS 168-6	JSS 170-6	Ti sample
Total Ti (wt%)	0.000	0.005	0.009	0.021	0.046	0.078	0.103	0.034
Sol.Ti (wt%)	0.000	0.001	0.003	0.015	0.007	0.008	0.009	0.005
Insol.Ti (wt%)	0.000	0.004	0.006	0.006	0.040	0.070	0.094	0.029
Mode (a.u.)	260	470	650	1230	2370	3810	4970	1700



No.1 (Total Ti: 0.000%), No.2 (0.005%), No.3 (0.009%), No.4 (0.021%), No.5 (0.046%), No.6 (0.078%), No.7 (0.103%), No.8 (0.034%)

図2 表1のNo.1からNo.8試料のTi PDAヒストグラム
Corresponding PDA graphs of Ti taken from sample No.1 to 8 listed in Table 1

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光度法により求めた。Spark-OESによるPDAヒストグラムの作成には、メッシュ#100番でベルダー研磨した試料を用いた。ノーマルスパークで1000パルスの予備放電および4000パルス(2000パルス×2回)の本放電を行なった後、得られた全元素のパルス強度をデータ処理計算機に取り込み、4000パルスの各Ti強度をPDAヒストグラムに変換した。

横軸に発光強度、縦軸にパルス発生頻度をログスケールで表示したTiのPDAヒストグラムを図2に示す。実験には、Total Ti含有量が0から0.103%までの純鉄およびJSS標準試料を用いた。Ti含有量に比例して、PDAヒストグラムの形状は右側の高強度側にシフトしていくのがわかる。図中には自家製Tiサンプル(Total Ti 0.034%, Sol.Ti 0.005%)の分析結果も示した(黒太線部分)が、この試料のPDAヒストグラムは、Ti含有量が0.021%と0.046%の間に、mode値(最頻度値)を持つことがわかった。PDAヒストグラムにおいて、“低強度側に正規分布する部分をSol.成分起因発光”と帰属するならば、上記TiサンプルはSol.Ti量が0.005%であるため、もっと低強度側に発生するはずである。そこで、この正規分布部分のmode値が、

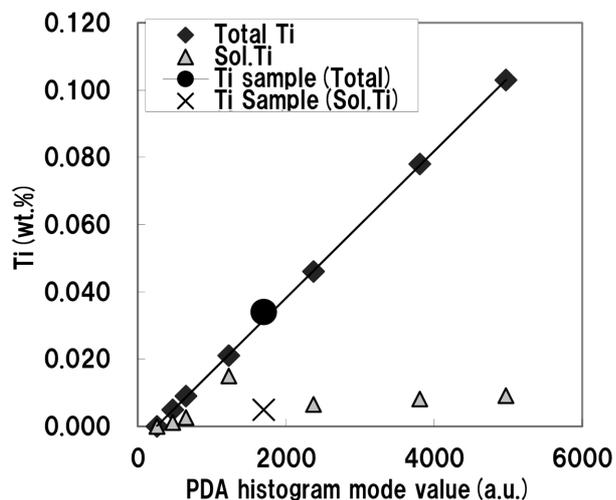


図3 PDAヒストグラムのモード値とTotal Ti値およびSol.Ti値との関係

Relationship between PDA histogram mode value and Total/Sol.Ti

Sol.Ti量とTotal Ti量のどちらに正比例するかを調べた。

図3は表1に示した各試料のPDAヒストグラムにおける正規分布部のmode値を横軸、Total TiとSol.Ti含有量を縦軸にプロットした結果である。このグラフより、PDAヒストグラムのmode値は、Sol.Ti含有量(▲)とは比例せず、Total Ti含有量(◆)と非常に良い相関関係を持つことがわかった。また自家製Tiサンプルも、上記PDAヒストグラムmode値とTotal Ti含有量の比例直線上に位置することが判明した。

以上の実験結果から、PDAヒストグラムの低強度側に生成する正規分布部分のmode値は、Sol.成分含有量と比例するのではなく、Total含有量と比例することが明らかになった。

3.2 Spark-OESによる介在物崩壊の時系列的な変化の解析

介在物への選択放電を行った際の金属表面状態の経時変化について、(1)放電開始前の介在物存在状態、(2)放電初期の介在物への選択的放電状態(放電10パルス)、(3)安定放電状態初期(放電500パルス)、および(4)安定放電最終期(放電5000パルス)の4ステージに分け、より詳細な観察を行った。

表2 Tiサンプルの化学成分(重量%)
Chemical compositions of Ti sample (wt%)

wt%	C	Si	Mn	P	Total Ti	Sol.Ti	Al
Ti sample	0.002	0.009	0.20	0.01	0.034	0.005	< 0.002

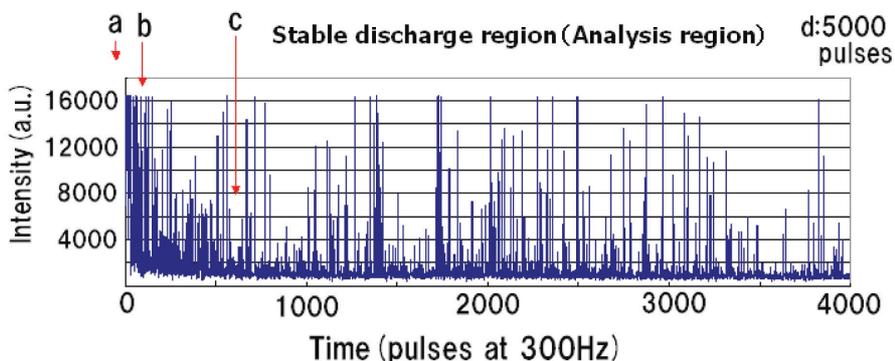


図4 スパーク放電発光分析におけるパルス高さスペクトル
Spark-OES pulse height spectrum

試料には表2に示した真空溶解自家製Tiサンプルを用いた。Spark-OESは、試料表面を#100研磨紙でベルダー研磨した後、予備放電は行わずに、ノーマルスパークで10, 500, 5000パルス放電して、強度-時間(IT)グラフを作成した。

図4は、横軸に時間(スパーク放電パルス数)、縦軸にTi発光強度を記したITグラフである。このグラフより発光強度変化に関する以下の知見を得た。

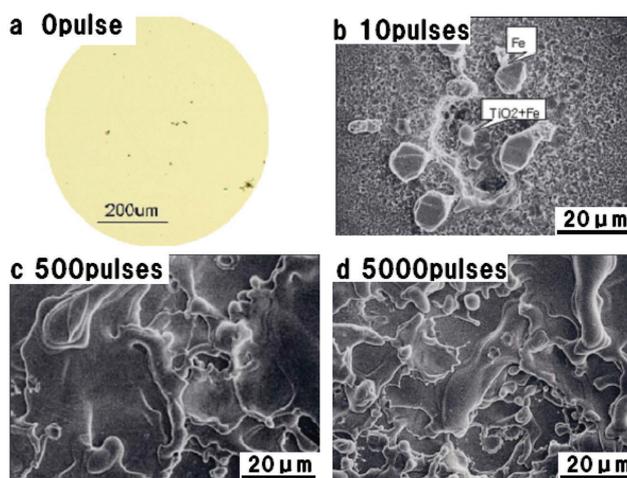
- (1) 放電初期(1~約200パルス)では、感度上限を超過する非常に高強度のスパイクパルスが観察される。
- (2) 従来は予備放電として除去される約500パルスくらいまでに放電強度は徐々に低下して、強度も安定化する。
- (3) 予備放電領域以降においては、発光強度のばらつきが減少し、安定放電領域に遷移する。

このようにスパーク放電時において、発光強度が変化する理由を解明するため、放電開始前から安定放電最終期までの4ステージにおける試料表面の介在物の形状、個数、組成について、光学顕微鏡(OM)、走査型電子顕微鏡(SEM)、電子マイクロプローブ二次元マッピング法(EPMA)を用いて精密解析した。

3.3 OM, SEMによる介在物崩壊の時系列的な形状変化の解析

OMならびにSEM観察にあたって、試料表面の研磨作業はアルミナ系研磨粉と介在物との選択放電爆発を避けるために、アルミナ系研磨剤の代わりにダイヤモンドで鏡面研磨した。研磨した鉄鋼試料を、島津製作所製PDA5500を用いて場所を変えながら0, 10, 500, 5000パルススパーク放電を行い、その表面をOMとSEMで観察した。

図5に4ステージの各段階におけるOM, SEMの観察結



(a) Stage I (0pulse), (b) Stage II (10pulses), (c) Stage III (500pulses), (d) Stage IV (5000pulses)

図5 スパーク放電を受けて試料表面のTi介在物が崩壊していくプロセス
Collapse process of Ti inclusions on the sample surface by spark discharge

果を示す。この写真より介在物の時系列的な崩壊に関して、以下の知見を得た。

- (1) Stage 1 (放電前): 試料表面には介在物が黒点として存在しており、Sol./Insol.部分の区別が明確に判別できる。
- (2) Stage 2 (10パルス): 介在物への選択放電が発生し、介在物およびマトリックスのFeが球状に溶融して周囲に拡散している。
- (3) Stage 3 (500パルス: 安定放電初期) および Stage 4 (5000パルス: 安定放電最終期): スパーク放電により急速な溶融と凝固が複数回発生し、丸みを帯びた形状物が多数表層に存在している。また500パルスと

5 000 パルスの表層は類似しており差異は無かった。

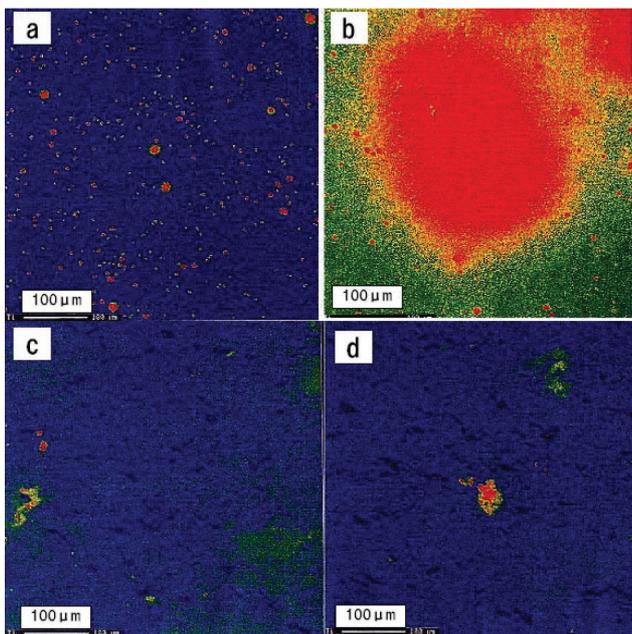
介在物の位置を特定するために、走査型電子顕微鏡-エネルギー分散型 X 線分析装置 (SEM-EDS) を用いて介在物と予想される球形状物を複数個観察したが、Ti 介在物と特定できる箇所を見つけることはできなかった。

3.4 EPMA による介在物崩壊の時系列的な形状変化の解析

OM, SEMによる観察結果からは、元々試料表面に存在していた Ti 系介在物が、全て選択放電により蒸発してしまったのか、あるいは形状を変化させたのが不明であった。そのため、EPMAによる二次元元素マッピングを実施してTiの存在位置を解析した。場所を変えながら、スパーク放電を 0, 10, 500, 5 000 パルス行った表面の Ti と Fe を EPMA により 1 μm ピッチで 500 × 500 点測定し、Ti と Fe の強度比 (Total Ti / Total Fe) を測定した。また測定エリア内に存在する介在物の個数を画像処理で計測した。

図 6 に示す EPMA による介在物の時系列的崩壊写真より以下の知見を得た。

- (1) Stage 1 (放電前) : 試料表面には数百個以上の介在物の存在が明確に認められる。
- (2) Stage 2 (10パルス) : 図 5 -b) の SEM 写真と同一箇所を測定した結果、大型のTi系介在物は、選択放電によって介在物およびマトリックスの Fe が球状に溶解して周囲に微細分散している。
- (3) Stage 3 (500パルス : 安定放電初期) および Stage 4



(a) Stage I (0pulse), (b) Stage II (10pulses), (c) Stage III (500pulses), (d) Stage IV (5000pulses)

図 6 スパーク放電前後における EPMA による Ti 元素マッピングの例

EPMA mapping of Ti inclusions before and after spark discharge

(5 000 パルス : 安定放電最終期) : Ti 系介在物と考えられる明確な発光点は、500 × 500 μm² の単位面積あたり、数個にまで激減していた。

以上の観察結果から放電前に試料表面に存在していた介在物の相当数が選択放電を受けることによって崩壊しており、500パルス以上放電した後の安定放電領域においては介在物は明確な形状を保っていないことが判明した。

次に、このとき Ti 強度も介在物の個数と同様に激減しているか否かを確認するために、前記各ステージにおける単位面積あたりの Total Ti / Total Fe 強度比を計測した。

図 7 は、横軸に放電パルス数 (0, 500, 5 000)、左軸に放電開始前の Total Ti / Total Fe を 100% としたときの比強度、そして右軸には、各パルス数時における 500 × 500 μm 単位測定面積内に確認できる Ti 介在物の個数をプロットした結果を示す。その結果、Ti 介在物の個数は、放電開始前に数百個存在していたのが、放電 500 パルス時と放電 5 000 パルス時には 10 数個レベルにまで激減しているのがわか

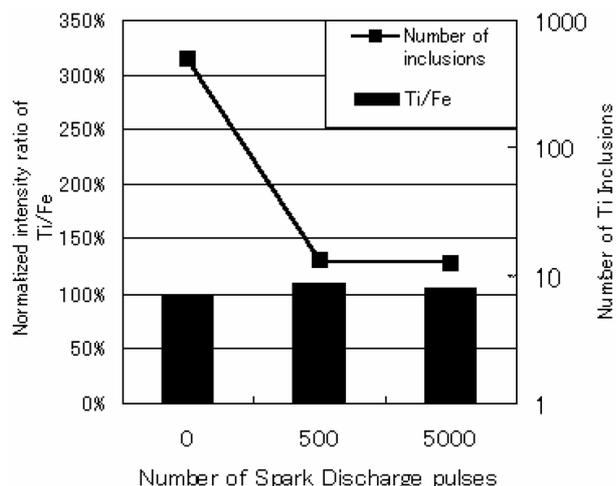


図 7 EPMAによる Ti/Fe 強度比率と Ti 介在物個数との関係 Relations between EPMA intensity ratio (Ti/Fe) and number of Ti inclusions

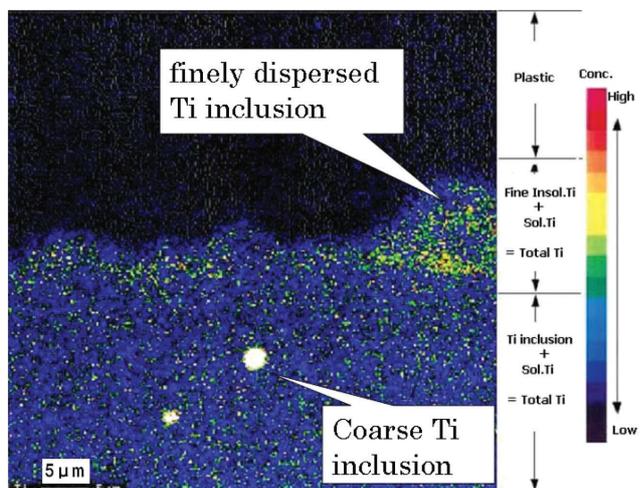


図 8 試料表層断面図における Ti の EPMA 元素マッピング例 EPMA mapping of Ti on cross sectional sample surface

る。しかしながら放電開始前と安定放電時(放電500パルスおよび5000パルス時)のTotal Ti / Total Fe強度比は、ほぼ同じ100%レベルを示した。すなわち介在物は選択放電を受けた後に、イオン化、原子化して発光に寄与するものと、母材に微細分散化していくものがあると推定した。そこで、実際に介在物が試料表面に微細分散化していることを確かめるため、サンプル断面をEPMAで観察した。

500パルス放電時のサンプル断面をEPMAでTiマッピングした結果を図8に示す。サンプルの内部には、球状で数μm以内のTi介在物が存在しており、表層部には、放電により微細分散化したTi介在物が表面に埋め込まれていることが判明した。

4. 考察

4.1 従来のPDA法における試料表面モデルの説明

従来のPDA法によるSol./Insol.状態分別原理を図9に示す。このPDAヒストグラムの形態別定量方法の考え方は、“低強度側に正規分布する部分をSol.起因発光、高強度側に分布する部分をInsol.起因発光”と帰属して、各部分に属するパルス数の比率がSol.Al, Insol.Al含有量に比例するとして形態別に分別算出する方法である。この定量方法は、アナログ積分方式Spark-OESが持つ分析値のばらつきの原因を解明し、アナログ積分からデジタル統計処理をすることにより、介在物形成成分(Al, S, Ti, Ca, Bなど)の定量精度向上や形態別迅速定量への道を切り開いた。

このように介在物への選択的放電現象は、介在物に関する多くの情報をもたらすことが知られているが、従来のPDA理論においてはPDAヒストグラムの低強度側に正規分布する部分をSol.成分だけの試料で得られる分布と帰属し、強度の高い方に歪んだ部分を介在物などのInsol.成分起因発光と帰属している。しかし試料表面の説明図(図9a)をよく吟味すると、安定放電状態においても介在物の

形状は崩壊しないままに残存し、Sol.成分部分とInsol.成分部分は各々独立して存在していることが前提となっている。このように、従来のPDA原理の説明においては、放電前から安定放電に移行する間に介在物が選択放電を受けて崩壊するという“時間的な表面状態変化に対する知見”が欠如していると考えられる。

4.2 Spark-OESの安定放電領域における試料表面モデルの提示

従来のスパーク放電原理では、PDAヒストグラムにおいて低強度側に正規分布する部分をSol.起因発光、高強度側に分布する部分をInsol.起因発光と帰属しているが、3.1節の実験で示したように様々なTi含有量試料を用いて、実際にPDAヒストグラムをプロットした結果、低強度側に正規分布する部分のmode値は、Sol.Ti含有量とは比例せず、Total Ti含有量と非常に良い相関関係を持つことが判明した。

また3.2から3.4節の実験で示したようにSpark-OESにおける介在物の時系列的な崩壊現象を、Spark-OES, OM, SEM, EPMAを用いて観察した結果、従来のPDA原理で説明されている試料表面のイラスト図は、放電が開始される前の状態を示しており、実際に分析データを採取する予備放電以降の安定放電領域における試料表面を正確に反映していないことが判明した。すなわち、スパーク放電前は、介在物の大きさが放電スポット径と同レベルであるために、選択放電を受けると高いスペクトル線強度を与えるが、数百パルス以降になると、表層に存在していた介在物の殆どは選択放電を受けて崩壊し、発光に寄与する過程と3.5節の図8で示したように介在物が母材に微細分散化する過程が同時に起こっていると考えられる。以上の実験結果より、スパーク放電発光分析の安定放電時における試料表面のモデルを考察する。

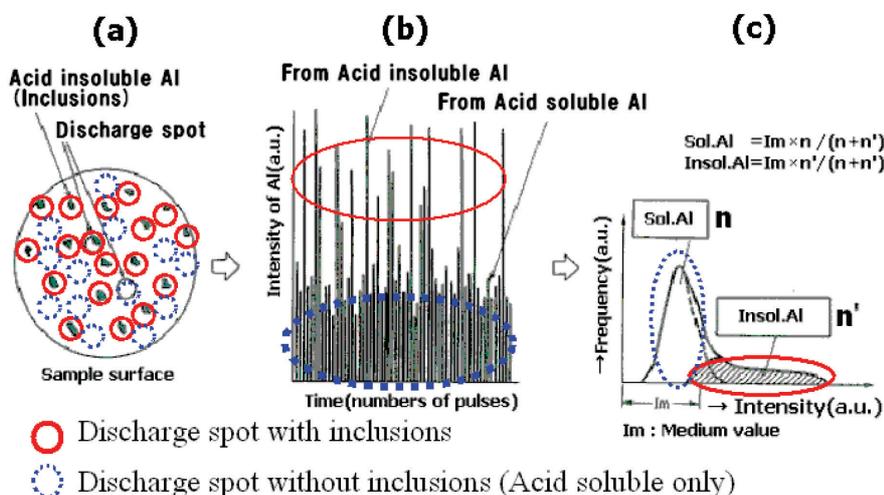


図9 パルス分布測定法(PDA)の原理説明図
Principle illustration of PDA method

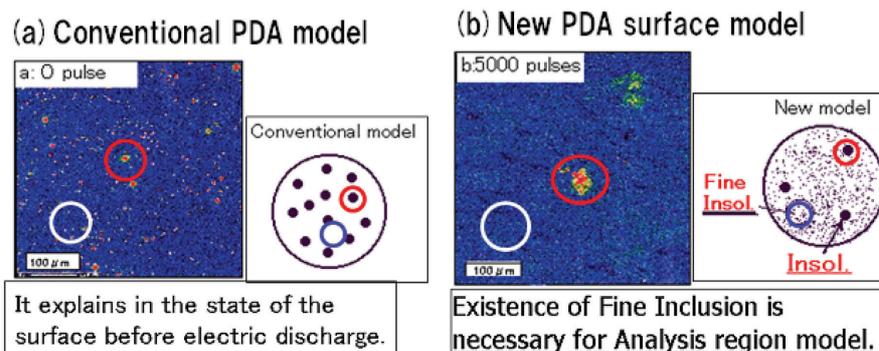


図10 スパーク放電安定領域における、試料表面部の介在物崩壊新旧モデルの比較
Comparison of conventional model and proposed model of sample surface at stable discharge region

図10の左側に従来のPDAモデル，右側に提案する新規モデルを示す。従来のPDAモデルにおいては，サンプル表面には，介在物（Insol.）と母相に固溶した部分（Sol.）があり，スパーク放電が介在物に当たると，高強度のスパイクピークを発生させ，それ以外の固溶部分にあたると，低強度の正規分布状のピークを発生させると説明されている。しかしながら，この説明は，スパーク放電が発生する前の状態では妥当であるが，安定放電領域にまで達した時点においては実態を反映していない。実際には介在物は高いスペクトル線強度を与えながら帯電爆発して微細分散化するため，図10-aで示すように，純粋に固溶のSol.成分だけで構成される部分は無くなってしまふ。そのかわりに図10-bで示すようなスパーク放電で微細分散化した介在物（Fine Insol.）が母材表面に埋め込まれたモデルが安定放電時の実態を反映していると考えられる。

このような場所に放電スポットが当たると，元々母材に含まれるSol.成分含有量に微細分散化した介在物（Fine Insol.）含有量が重畳した発光強度を与えるために，得ら

れる発光強度はTotal（Sol. + Insol.成分）の発光を示すこととなる。

また，表面がスパーク放電で蒸発し，Insol.成分が試料表面に新たに露出すると，そのInsol.成分に対して新たに選択放電が起きるため，この部位に放電スポットが当たったときには高いスペクトル線強度が得られるが，この頻度は，放電初期の数百パルスと比較してはるかに小さい。

4.3 PDA ヒストグラムにおける再帰属結果

これまでの実験結果と考察を基に，PDA ヒストグラムの再帰属を試みる。

従来，PDA ヒストグラムでは“低強度側に正規分布する部分をSol.起因発光，高強度側に分布する部分をInsol.起因発光”と帰属してきたが，それは放電が起きる前の介在物の存在状態を捉えたときの説明であり，実際の安定放電時には，大多数の介在物は選択放電ですでに崩壊し，イオン化，原子化すると共に，母材へ微細分散化して埋め込まれている。この部分に放電スポットが当たった場合には

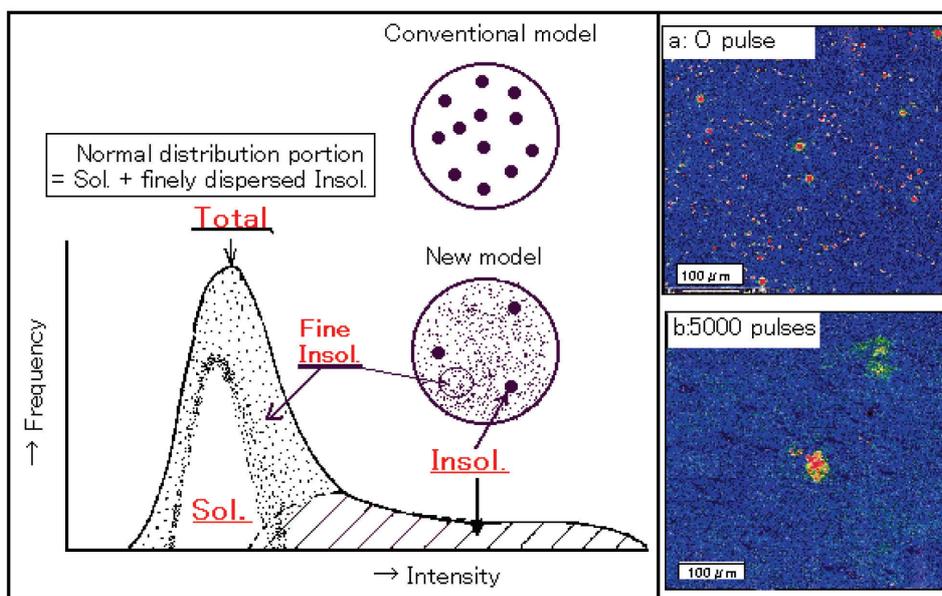


図11 パルス分布測定法(PDA)ヒストグラムにおけるSol.とInsol.部の再帰属結果
Reassignment of PDA histogram for Sol., and Insol. components

図11に示すように正規分布の部分は元々のSol.分に微細分散化されたInsol.分が重畳された強度値、すなわちTotal値を与えることとなる。よって、従来PDA理論でSol.成分と帰属されていた正規分布部は、Total成分と再帰属されるべきである。

4.4 PDA原理の再帰属結果と高エネルギー放電予備処理法との関係

Saeki⁷⁾は鉄鋼技術の流れ—鉄鋼の迅速分析の中で、Spark-OES技術の歴史を概説し、その中で1974年に報告されたPDA法の開発を紹介すると共に、1979年に報告された硫黄快削鋼のMn, Sの定量精度改善のためにShibata¹³⁾らにより開発された高エネルギー予備放電処理法をSpark-OESの定量精度向上の代表例として取り上げている。金属組織や介在物による選択放電の影響が高エネルギー予備放電で低減できることについては、試料の分析面が融解して均質化され、さらに急冷されて組織の微細化が促進されることによると指摘しているが、試料表面にSol./Insol.成分が明確に区分して存在する従来PDAモデルと表面が融解して均質化されるという予備放電処理法の考えは矛盾している。

また近年のSpark-OESにおいても、試料表面の介在物は安定放電状態でもそのまま残存し、Sol.とInsol.の各成分部分が独立して存在していることを前提にPDAヒストグラムの帰属^{9,10,14,15)}が行なわれており、鉄鋼迅速分析のスパーク放電発光分析技術における二つの大きな流れが互いに相反していた。

しかしながら、本研究報告で明らかにしたように、実際の安定放電時には、大多数の介在物は選択放電で崩壊し、イオン化、原子化すると共に、母材へ微細分散化して埋め込まれていく。この部分に放電スポットが当たった場合には、正規分布の部分は元々のSol.分に微細分散化されたInsol.分が重畳された強度値、すなわちTotal値を与え、また試料分析面の融解均質化によって金属組織や介在物による選択放電の影響が減少したと理解すると、上記二つの大きな開発の流れは一つの分析理論として統合理解することが可能になる。

5. 結 言

本研究¹⁶⁻¹⁹⁾では、従来のPDA理論に基づく定量法の問題点を解決し、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の開発を目的とした。このため、Spark-OESの発光素過程における介在物の時系列的な崩壊現象を、鉄鋼中のTi介在物を例にSEM-EDS、EPMAやSpark-OESを用いて調べた。鋼中介在物に放電が発生し始めてから安定放電状態に至るまでの介在物の形状、個数、組成の時系列的な変化に関して実験を行い、従来のPDA原理の帰属結果を考察

した。その結果、以下の知見を得た。

- (1) PDAヒストグラムにおいて、低強度側に生成する正規分布部分のmode値は、Sol.含有量とは比例せず、Total含有量と良好な相関関係を持つ。
- (2) 放電前の試料表面には介在物の存在が明確に認められるが、安定放電時には介在物は選択放電を受けて崩壊し、明確な形状を保持していない。
- (3) 一方、EPMAからTotal Ti/Total Feの強度比は、0, 500, 5 000パルスでほぼ一定している。
- (4) 大多数の介在物は選択放電を受けた後に、イオン化、原子化して発光に寄与するものと、母材に微細分散化していくものがある。
- (5) 元の介在物が母材に微細分散化した部分に放電スポットが当たった場合には、PDAヒストグラム正規分布部分は元々のSol.分に微細分散化されたInsol.分が重畳された強度値、すなわちTotal値を反映することとなる。
- (6) よって従来PDA理論でSol.分と帰属されていた正規分布はTotal(Sol. + Insol.)と再帰属できる。
- (7) スパーク放電発光分析法におけるパルス分布測定法と高エネルギー予備放電処理法の二つの大きな開発の流れは一つの分析理論として統合理解できる。

これらの知見は、Fe/Ti系に限らず、一般のスパーク放電発光分析のPDA原理として適用できる新たな知見であり、本分析法の定量性の向上に有用といえる。

参考文献

- 1) Onodera, M., Saeki, K., Nishizaka, T., Sakata, J., Ono, I., Fukui, I., Imamura, N.: *Tetsu-to-Hagané*. 60, 2002(1974)
- 2) Imamura, N., Fukui, I., Ono, J., Onodera, M., Saeki, M.: 1976 Pittsburgh Conference on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy. Paper Number 42, 1976
- 3) 小野準一, 佐伯正夫: *ぶんせき*. (6), 430(1985)
- 4) 小野準一, 福井勲, 今村直樹: *島津評論*. 35, 1/2, 15(1978)
- 5) 鎌田 仁: 最新の鉄鋼状態分析. アグネ, 東京, 1979, p.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, p.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, p.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, p.17
- 9) Kuss, H., Lungen, S., Muller, G., Thurmman, U.: *Anal Bioanal Chem.* 374, 1242(2002)
- 10) Kuss, H., Mittelstaedt, H., Mueller, G.: *J. Anal. At. Spectrom.* 20, 730(2005)
- 11) Narita, K., Hara, H., Tokuda, T., Morita, S., Nonomura, E., Narita, T.: *Jpn.Inst.Met.* 43, 1036(1979)
- 12) Yamaji, M., Hiramatsu, S., Watanabe, T., Fukui, I., Yuasa, S.,

- Omori, T.: CAMP-ISIJ. 3, 601(1990)
- 13) Shibata, T., Hamada, S., Okuyama, Y., Kashiwao, Y., Ono, A.:
Bunseki Kagaku. 33, 491(1984)
- 14) Falk, H., Wintjens, P.: Spectrochimica Acta Part B53. 49(1998)
- 15) Meiland, R., Dosdat, L.: Rev. Metall. Cah. Inf. Tech. 99(4), 373
(2002)
- 16) Mizukami, K., Ohashi, W., Sasai, K.: CAMP-ISIJ. 17, 536(2004)
- 17) Mizukami, K., Ohashi, W., Sasai, K.: CAMP-ISIJ. 17, 1464(2004)
- 18) Mizukami, K., Mizuno, K., Ohashi, W., Sugiyama, M., Tsuji, M.:
Proceedings of Asia Steel Int. Conf. 11D-16, 860(2006)
- 19) Mizukami, K., Sugiyama, M., Ohashi, W., Mizuno, K., Tsuji, M.:
Tetsu-to-Hagané. 93, 583(2007)



水上和実 Kazumi MIZUKAMI
先端技術研究所 解析科学研究部 主幹研究
員 工博
千葉県富津市新富 20-1 〒 293-8511
TEL:(0439)80-2231



杉山昌章 Masaaki SUGIYAMA
先端技術研究所 解析科学研究部 主幹研究
員 工博



大橋 渡 Wataru OHASHI
先端技術研究所 新材料研究部 部長 Ph.D.



水野 薫 Kaoru MIZUNO
(株)日鐵テクノリサーチ 解析センター



辻 正治 Masaharu TSUJI
九州大学 先端物質科学研究所 融合材料部
門 教授 工博