ノ ー ト

パルス電圧印加変調測光法を応用したグロー放電発光分析法による 鋼中の微量合金元素の高精度定量法

我 妻 和 明¹

Precise determination of minor alloyed elements in steel by glow discharge
optical emission spectrometry with pulsed-voltage modulation technique

Kazuaki WAGATSUMA¹

¹ Institute for Materials Research, Tohoku University, 2-1-1, Katahira, Sendai-shi, Miyagi 980-8577

(Received 15 July 2003, Accepted 6 November 2003)

A pulsed-voltage was applied to a glow discharge lamp for a modulation detection technique in d.c. glow discharge optical emission spectrometry. Emission signals from the glow discharge plasma were modulated by a cyclic variation in the discharge voltage so that only the desired signals would be detected without any noise with a lock-in amplifier. Molybdenum and vanadium determinations in a steel sample having contents of several 0.001 mass% was performed to estimate the analytical precision. The relative standard deviations of the intensities of the Mo I 379.65 nm and the V II 310.10 nm were 0.2~0.6% in the modulation method, whereas they were 2.6~3.6% in a conventional detection method. Compared with the result by the conventional detection method, the modulation method yielded a better precision in the analytical values. This technique contributes to the precise determination of minor elements alloyed in steels.

Keywords : glow discharge optical emission spectrometry; voltage modulation; precision; minor alloyed element; molybdenum; vanadium; steel.

1 緒 言

鋼材料はその用途に応じて様々な種類が実用に供されており、社会基盤を支える材料として不動の地位を占めている。その特性を決める因子として鉄基材に添加される合金元素の種類と量が重要であり、強度やじん性の向上のためにMo, V, Nb, Ti, Mn, Cr等、耐蝕性や耐候性の向上のためにNi, Cr, Cu, Si等、また耐熱性の向上のためにNi, Co, W, Mo等、多種多様な合金元素が用いられ、その添加量も0.01~数十%と広濃度範囲にわたっている¹⁾。製鋼プロセスにおいては、このような合金元素の添加量を厳密に制御することが求められ、その工程管理に用いられるオンサイト分析法は極めて重要な役割を果たしてい

る²⁾。

鉄鋼製造過程においては、オンサイト分析法としてスパーク放電発光分析法（通称、カウントバック法）が従来法として用いられてきた³⁾。カウントバック法は、多元素を同時にかつ短時間で定量分析できるという優れた特徴を有するため、工程管理に適する方法として今日まで製鋼プロセスを支えてきた分析技術である。しかしながら、最近の精錬・精製技術の進歩によりカウントバック法だけでは対応が難しい分析対象が出現してきた。その一つは、鋼の高純度化による不純物元素の低減に伴い、カウントバック法の検出感度では定量が困難な極微量元素群である⁴⁾。もう一つは本研究の対象であるが、高精度定量が必要とされる合金添加元素群である。後者は、所定の特性を得るために添加元素の量を厳密に制御する必要性と、添加される元素は一般に高価であるため経済性からの要求によるものであ

¹ 東北大学金属材料研究所: 980-8577 宮城県仙台市青葉区片平2-1-1

Fig. 1 Schematic wave pattern of the discharge voltage applied

る。このような新規の分析要求に対応するため、カウントバック法より優れた分析特性、より高い分析感度及び分析精度を持つオンサイト分析法の開発は、製鋼プロセスにおいて緊急の課題となっている⁵⁾。

グロー放電発光分析法は、固体試料を直接分析できるため工程管理用のオンサイト分析法として使用できる⁶⁾。また、グロー放電はスパーク放電と異なり持続型の安定放電であるため、一般に、グロー放電を励起源とした発光分析は良好な分析精度を与える。しかしながら、上述したような製鋼工程管理分析に完全に対応するためには、グロー放電発光分析法においても励起源や測定方法の改良等の研究が求められる。

変調測光法はこのような課題を解決するための方法の一つである⁷⁾。特に、グロー放電管は放電電圧に周期的な変動成分を重畳することが容易にできることから、その分析特性を向上させるために採用することができる有力な選択肢である。この場合変調測光法を用いると、放電電圧の周期的な変動に同期して変化する信号成分のみを選択的に検出することができる。これはロックインアンプによる位相敏感検波法により実現され、このとき、その周期成分と異なる周波数を持つ雑音成分等は完全に除去することができる。この特性により、雑音に対する信号強度比 (SNR, signal-to-noise ratio) は大幅に向上するため、検出限界及び分析精度の向上に寄与するものと考えられる。

既報において、グロー放電管に変調測光法を適用した場合の分光特性⁸⁾、及び分析応用として高周波グロー放電励起源におけるバイアス電圧⁹⁾・バイアス電流¹⁰⁾の変調測光法、更に直流グロー放電励起源を用いた鋼中の微量リン・硫黄の定量について報告した¹¹⁾。以上の分析応用はいずれも検出下限の改善を目的としたものであった。本報では、分析精度の改善という観点から直流グロー放電励起源に変調測光法を適用し、鋼中の 0.001% オーダーの Mo, V を定量した場合の結果について、通常測光法と変調測光法との間で繰り返し再現性の比較を行った結果を報告する。

2 実 験

Fig. 1 を用いて測定原理を要約して示す^{8)~11)}。本法においては、測定される光信号に変調成分を作るため、直流電圧 (V_0) に一定の振幅を持つ交番電圧 (ΔV) を重畳して放電管に印加する。このとき、放電管内で起こる試料導入過程 (陰極スパッタリング) 及び試料原子の励起過程共に交番電圧の周波数 (f) に追従して変動する。その結果として、試料原子からの発光線強度はその周波数に同期する変調成分を持つことになる。変調成分はロックインアンプにより選択的に検出することができるため、変調成分以外の雑音等は完全に除去され、目的信号の SNR の改善に大きく寄与する。Fig. 1 から電圧変調法における実験因子としては、直流バイアス電圧 (V_0)、交番電圧 (ΔV)、周波数 (f)、及びデューティ比 (t_1/t_2) がある。本稿では、特にデューティ比を実験因子として分析特性を検討した結果を報告する。

実験装置に関しては既に報告している¹¹⁾。既報と異なる装置として、交番電圧を発生させるために電力増幅器 (Model-4502, NF Electronics Corp. 製) を使用した。これは ± 200 V までの交番電圧を発生させることができ、既報で使用したもの¹¹⁾と比較して 3 倍のピーク電圧を持つ交番電圧を放電管に印加することができる。

検量線作成のための試料として、機器分析用鋼標準試料 (No. 150 検量線シリーズ, 日本鉄鋼連盟) から No. 151-1 を使用した。この試料中の Mo 及び V の検定値はそれぞれ 0.053 mass% と 0.057 mass% である。また、定量分析に供した試料は低炭素鋼試料 (GK-1012, 日本鉄鋼協会関西支部) であり、Mo 及び V の推奨分析値はそれぞれ 0.005 mass% と 0.002 mass% であることが示されている。

3 結果と考察

Fig. 2 は No. 151-1 (Mo 0.053 mass%) を試料とした場合の Mo I 379.65 nm (●, ○) とそのバックグラウンド波長位置として 379.74 nm (▲, △) の発光強度の時間変化を測定したものである。通常測光法 (a) と変調測光法 (b) を用いて同時に得たデータを記録した。また、放電条件として $t_1/t_2 = 50\%$, $\Delta V = 200$ V (●, ▲) と $t_1/t_2 = 30\%$, $\Delta V = 300$ V (○, △) の 2 種類を選択した場合のデータを示している。通常測光法では、カットオフ周波数が 0.4 Hz (24 dB/oct) のローパスフィルターを使用して平均発光強度を得た。また、変調測光法においては、ロックインアンプの時定数を 10 秒 {この値はカットオフ周波数が 0.02 Hz (6 dB/oct) のバンドパスフィルタに相当する} に設定した。Fig. 2 から明らかなように、変調測光法で得られた発光強度の変動は、通常測光法に比較して大幅に小さくなっており、相対標準偏差 (RSD) の低減、し

Fig. 2 Time dependence of the emission intensities measured with DC amplification method (a) and modulation detection method (b)

Analytical line: Mo I 379.65 nm (circle); background position: 379.74 nm (triangle); sample: low-alloyed steel containing 0.053 mass% Mo (No. 151-1, The Iron and Steel Institute of Japan); alternating voltage/duty ratio: 200 V/50% (solid symbols) and 300 V/30% (open symbols); bias voltage: 350 V; frequency: 217 Hz; plasma gas: Ar at 530 Pa

たがって測定精度の改善に大きく寄与するものとなる。この場合 ($t_1/t_2 = 50\%$, $\Delta V = 200$ V) の RSD を個別に評価すると、通常測光法では 1.6% であるのに対して変調測光法では 0.11% となった。通常測光法において、使用するローパスフィルターのカットオフ周波数を小さくすることにより、RSD を更に改善できると期待される。しかしながら、カットオフ周波数を低くするためには大きな静電容量を持つコンデンサーを使用する必要があり、また良好な遮断特性を得るためにはアクティブフィルター回路を使用する必要があるが、それ自身からのノイズの影響も存在する。更に通常測光法の場合には、信号情報は純粋な直流成分のみに含まれているのではないため、必要以上に透過周波数帯を狭くすると、目的信号の情報も失われる恐れがある。以上のような理由により、通常測光法におけるローパスフィルターのカットオフ周波数は制限を受け極端に小さな値を選択することはできない。

Fig. 2(a) から明らかなように、通常測光法では 2 種の放電条件において発光強度はほぼ同一である。これら 2 種類の放電条件では放電管から発せられる発光線の平均強度はほぼ等しいのに対して、変調測光法では検出強度に大小関係が生じている。これは、交番電圧とデューティ比の

選択により変調成分に差異があることを示しており、変調測光法ではこれら 2 つの実験因子の最適化が重要であると考えられる。Fig. 2(b) の結果は、デューティ比を小さな値とし大きな交番電圧とする放電（パルス状電圧）を用いた場合に、より良好な分析特性が得られることを示唆している。

通常測光法と変調測光法を比較した場合、信号強度に比べてバックグラウンド強度は後者のほうが相対的に小さい値を示すことが分かる。これは、バックグラウンドに対する信号強度比 (SBR, signal-to-background ratio) を改善し、良好な分析特性を与える。この場合 ($t_1/t_2 = 50\%$, $\Delta V = 200$ V) の SBR を個別に評価すると、通常測光法では 2.0 であるのに対して変調測光法では 5.8 となった。この現象は次のように解釈できる。試料原子からの発光は、スパッタリング過程と励起過程を経た結果として得られるものであり、グロー放電励起源に交番電圧を印加するとその両者が変調を受けるのに対して、バックグラウンド発光はプラズマガスからの発光と同様に励起過程のみの変調により観測されるものである。したがって、試料原子からの発光がより強い変調効果を受けるものと考えられる。また、直流バイアス電圧 (Fig. 1 の V_0) は、変調測

Fig. 3 Dependence of the RSD (a) and the SBR (b) on the duty ratio, measured with DC amplification method (square) and modulation detection method (triangle)

Analytical line: V II 310.10 nm; sample: low-alloyed steel containing 0.43 mass% V (No. 155-1, The Iron and Steel Institute of Japan); alternating voltage: 200 V; bias voltage: 350 V; frequency: 217 Hz; plasma gas: Ar at 530 Pa

光法における SBR を決める実験因子の一つである。これは、グロー放電管においてはスパッタリングが起こるためのしきい値電圧があり¹²⁾、 V_0 をこのしきい値電圧近傍となるように選択することにより、低電圧周期では試料原子の導入は停止するためその発光をほとんどゼロにすることができる。この場合、プラズマ本体は維持されているのでプラズマガスからの発光は観測される。したがって、変調測光法においては、プラズマガスやバックグラウンドの発光と比較して試料原子からの発光が強調されて検出されることが考えられる¹¹⁾。

Fig. 3 はデューティ比を変化させた場合の V I 309.10 nm の発光強度測定に関する RSD (a) と SBR (b) を示したものである。通常測光法 (■) と変調測光法 (▲) により同時に得たデータを解析したものである。RSD と SBR 共にデューティ比の値にかかわらず、変調測光法を用いた場合に優良な分析特性を与えることが分かる。変調測光法の場合の RSD は 0.06% 以下であるのに対して、通常測光法における RSD は 0.9~1.6% となっている。SBR は通常測光法ではデューティ比に従って増加するが、変調測光法を用いた場合はほぼ一定で 100 以上の値を示す。このことは、デューティ比を低く抑えても良好な分析特性を維持できることを示唆しており、変調測光法の重要な特性であると考えられる。デューティ比が小さいほどサンプリング

量を少なく抑えることができるため、放電管の内部汚れによる放電条件の変化を抑えることが可能で、長時間安定な条件で分析操作を行うことができる。また、これはスパッタリング速度を抑制するため薄膜試料の深さ方向分析に極めて有効であり¹³⁾、分析特性を悪化させることなくスパッタリング速度を制御する方法として推奨できる。

No. 151-1 標準試料を基準として、Mo, V それぞれについて 2 つの異なった放電条件、 $t_1/t_2 = 50\%$ 、 $\Delta V = 200$ V と $t_1/t_2 = 30\%$ 、 $\Delta V = 300$ V を採用して検量線を作成した。更にこの検量線を用いて GK-1012 試料中の Mo, V の含有量について定量した。Table 1 及び 2 がその結果である。それぞれの条件について、30 秒間、発光強度を測定して等時間間隔で 11 点サンプリングしてその平均値と標準偏差を算出し、その結果より定量値とその相対標準偏差を求めた。またそのときの SBR 値も合わせて表中に示す。更に、それぞれの放電条件で独立 2 回の定量操作を行い、繰り返し再現性を評価した。

いずれの場合においても、RSD, SBR とともに通常測光法と比較して変調測光法において良好な結果を得た。また、繰り返し再現性は、V 定量の場合には通常測光法、変調測光法両者共に 2 回の測定結果に良い一致が認められる。しかしながら、Mo 定量の場合には、変調測光法では 2 回の測定結果が一致しているのに対して、通常測光法の 2

Table 1 Comparison in the analytical results for molybdenum determination in a low-alloyed steel between DC detection and voltage modulation method

Sample	Recommended (mass%)	Exp. conditions Alternating voltage/Duty ratio	Measuring method	Found			
				<i>n</i>	mass%	RSD, %	SBR
GK-1012	Mo 0.005	200 V/50%	DC	11	0.00579	3.121	0.128
				11	0.00546	3.567	0.121
			AVM	11	0.00609	0.610	0.720
				11	0.00601	0.570	0.710
		300 V/30%	DC	11	0.00509	3.320	0.115
				11	0.00454	2.611	0.103
			AVM	11	0.00632	0.569	0.814
				11	0.00625	0.544	0.805

Table 2 Comparison in the analytical results for vanadium determination in a low-alloyed steel between DC detection and voltage modulation method

Sample	Recommended (mass%)	Exp. conditions Alternating voltage/Duty ratio	Measuring method	Found			
				<i>n</i>	mass%	RSD, %	SBR
GK-1012	V 0.002	200 V/50%	DC	11	0.00104	2.886	0.367
				11	0.00106	3.011	0.374
			AVM	11	0.00100	0.227	0.737
				11	0.00100	0.205	0.740
		300 V/30%	DC	11	0.00107	3.290	0.376
				11	0.00106	3.564	0.372
			AVM	11	0.00096	0.158	0.695
				11	0.00094	0.143	0.699

回の測定結果に大きな偏差が生じ明らかに分析精度の悪化が認められる。これは、両者の SBR 値を比較すれば明らかのように、それぞれの分析線、Mo I 379.65 nm と V I 309.10 nm の検出強度が異なり、後者が感度に優れていることが原因と考えられる。

変調測光法の適用は SBR 及び RSD を改善するため分析精度の向上に寄与する。特に、目的元素の含有量が小さく、通常測光法では十分な SBR で発光強度を評価できない場合に有効な測定手段である。

本研究は、(社)日本鉄鋼協会鉄鋼研究振興助成及び同学会部門研究会助成を受けて行ったものである。また、川崎製鉄 21 世紀財団、理学電機工業(株)、及び川崎製鉄(株)技術研究所〔現、JFE スチール(株)スチール研究所〕より受けた研究助成により研究設備の一部を購入した。以上の研究助成に深謝申し上げます。

文 献

- 1) 門間改三, 須藤 一: “鉄鋼材料とその熱処理”, 第

- 8~15 章 (1974), (日本金属学会).
- 2) 佐伯正夫: “鉄鋼の迅速分析”, 第 2 章 (1998), (地人書館).
- 3) JIS G 1253, 鉄及び鋼, スパーク放電発光分光分析法 (1995).
- 4) 雀部 実: ふえらむ, **1999**, 558.
- 5) 日本鉄鋼協会編: “製鋼工程管理分析の高速化と高感度化の研究”, (2001), (日本鉄鋼協会).
- 6) R. Payling, D. G. Jones, A. Bengtson (Eds.): “*Glow Discharge Optical Emission Spectrometry*”, (1997), (John Wiley & Sons, Chirchester).
- 7) K. Wagatsuma: *Appl. Spectrosc. Rev.*, **37**, 223 (2002).
- 8) K. Wagatsuma, K. Hirokawa: *Anal. Chem.*, **56**, 2732 (1984).
- 9) K. Wagatsuma: *Fresenius J. Anal. Chem.*, **363**, 333 (1999).
- 10) K. Wagatsuma: *Anal. Sci.*, **15**, 517 (1999).
- 11) K. Wagatsuma: *ISIJ Int.*, **42**, 783 (2000).
- 12) P. W. J. M. Boumans: *Anal. Chem.*, **44**, 1219 (1972).
- 13) K. Wagatsuma: *Surf. Interface Anal.*, **27**, 63 (1999).