

(15) 分光分析法による混鉄炉鉄中の珪素迅速定量

日本鋼管川崎製鉄所, 試験課

安富繁雄・井樋田睦・○岩田英夫

Rapid Determination of Silicon in Molten Pig Iron by Spectrographic Method.

Shigeo Yasutomi, Mutsumi Ihida and Hideo Iwata.

I. 緒 言

純酸素転炉製鋼工場において混鉄炉鉄中の珪素が15分以内にわかれば, その結果は直ちに転炉製鋼の操業管理に役立つ。しかし従来の化学分析では1時間を要し, また吸光光度法¹⁾²⁾でも20分はかかり, しかも精度が悪いという欠点がある。池上氏³⁾などはアナリスコープを用いて溶鉄中の珪素を5~8分で定量したと報告した。しかしこの方法は細かいスペクトル線の明るさを目視によつて測定するので, 目が疲れ, また測定に熟練を要する。そこで著者などは大型水晶分光写真機を用い分析時間を約10分以内に短縮し, しかも従来の化学分析に劣らない精度を有する迅速定量方法を確立するために検討を行なった。

II. 装 置

分光器 島津QL170 大型水晶分光写真機
 発光装置 万能発光装置
 定電圧装置 磁気増幅鉄共振型
 電極支持台 平面試料用ペトラー型スタンド
 ミクロホトメーター 島津ミクロホトメーター

III. 分光分析における迅速検量法

分光分析における検量法には分析の都度多数の標準試料を用いて検量する方法すなわち内標準法と, 標準試料を用いないで分析試料のスペクトル線から直ちに検量する迅速検量法例えば三線法⁴⁾, γ 消却法⁵⁾, 多線法⁶⁾などがあり, とともに信頼度の高い方法である。しかし迅速検量法の最も基礎となる選定点が変動すれば, 当然分析結果は影響を受けて信頼度が低くなる⁷⁾。

IV. 発光条件および分析線対の選定

1. 選定点におよぼす発光条件の影響

著者らは選定点が最も安定になる分析条件を選定するために, 選定点の変動に影響があると思われる発光条件とその水準をつぎのように選び検討を行なった。

自己誘導線輪 (L) 0.08 mH, 0.8 mH

蓄電気容量 (C) 0.0033 μ F, 0.0066 μ F

放電間隙 (G) 1mm, 2mm

露光時間 (T) 1mn, 1.5mn

また検討した分析線対は珪素分析線として SiI 2516.12と SiI 2881.58 を選びこれに組合わせ可能な鉄のスペクトル線を選んだ。(Fig. 1 参照) したがって実験は組合わされた各発光条件において, 5本の標準試料を用いて各分析線対の選定点を測定した。Fig. 1 に各線対の選定点と各要因の関係を示すが, 交互作用は分散分析の結果有意に出たものののみ図示した。この実験結果からつぎのことがわかった。

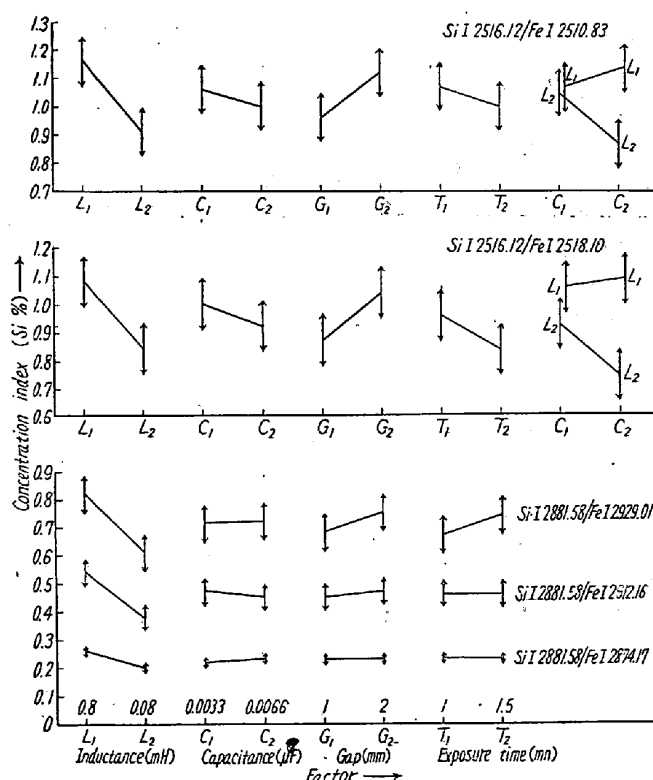


Fig. 1. Relation between factors and concentration index of each line pairs.

(1) 各線対ともにその選定点はLの影響を受ける。

(2) SiI 2881.58 を用いれば, それとの線対の選定点はL以外の要因には安定であり, 交互作用も全くない。

2. 最適発光条件および分析線対

1の実験結果に基づき SiI 2881.58 に対して FeI 2929.01, FeI 2912.16, FeI 2874.17 の中から2本を選ぶために各線対の選定点のバラッキを, 適当な2つの発光条件で調査した結果, 発光条件としては $L=0.8$ mH, $C=0.0033$ μ F, $G=2$ mm, $T=1.5$ mnを, また分析線としては混鉄炉鉄中の珪素含有量 (0.5%~1.0%) をも考慮に入れて SiI 2881.58, FeI 2929.01 (選定点 0.80% Si), FeI 2874.17 (選定点 0.25% Si) を採用することにした。

3. 迅速検量法の比較

著者らは前述の迅速検量法の中より迅速性を考えて、三線法と γ 消却法を用いることにし、その精度の比較を行なった結果両方法の精度は等しく、分析値も一致していた。しかし γ 消却法は計算に約 50 秒を要するので、三線法を採用した。

V. 乾板処理法の迅速化

スペクトル線の撮影された乾板の写真処理は普通の方法で行なうと約 30 分を要し、迅速化の最も問題となるところである。そこで寺内氏⁹⁾の迅速写真処理法を検討した。しかし定着において難点が生じたのでその処方を 1 部変え、乾燥にはドライヤーを用いた。Table 1 にその迅速乾板処理法を示す。

Table 1. Rapid treating method of photographic plates.

Developing	
A Solution	
H ₂ O	1000cc
Hydroquinon	45 g
Na ₂ SO ₃	38 g
KBr	6 g
B Solution	
H ₂ O	500cc
KOH	90 g
A and B solution were mixed with ratio A : B = 2 : 1, and diluted by H ₂ O of same volume.	
Temp.	20°C
time	30 s
Stopping	
2.5% acetic acid	
Temp.	about 25°C
time	about 10 s
Fixing	
H ₂ O	1000cc
Hypochloride	400 g
Temp.	about 25°C
Time	40~60 s
Drying	
dryer was used	
Temp.	about 60°C
Time	about 60 s

IV. 迅速定量法の精度、正確度、所要時間

著者らが採用した分析条件はつぎの通りである。

(1) 検量方法 三線法

(2) 分析線対 SiI 2881.58, FeI 2874.17

(選定点 0.25% Si)

FeI 2929.01 (選定点 0.80% Si)

(3) 発光条件 自己誘導線輪 0.8mH, 蓄電気容量 0.0033 μ F, 放電間隙 2mm, 露光時間 1.5mn

(4) 乾板処理法 Table 1 のごとき迅速処理法

この迅速定量法と化学分析の比較および所要時間を

Table 2. Comparison of analytical results and time lossed by analysis.

No.	Rapid spectro-graphic analysis		Chemical analysis		Time lossed by analysis
	Results (Si%)	Average	Results (Si%)	Average	
1	0.76 0.78	0.77	0.77 0.83	0.80	12mn 25 s
2	0.81 0.85	0.83	0.84 0.81	0.82	/
3	0.75 0.69	0.72	0.75 0.80	0.78	12.49
4	0.97 0.99	0.98	0.90 0.85	0.88	13.45
5	0.64 0.63	0.64	0.65 0.69	0.67	13.20
6	0.80 0.76	0.78	0.86 0.87	0.86	12.15
7	0.73 0.80	0.76	0.68 0.66	0.67	11.57
8	0.80 0.77	0.78	0.76 0.75	0.76	11.40
9	0.56 0.58	0.57	0.60 0.65	0.62	12.45
10	0.93 1.01	0.96	0.84 0.82	0.83	12.40
11	0.83 0.92	0.88	0.84 0.83	0.84	16.15
12	0.86 0.76	0.81	0.86 0.81	0.84	13.10
13	0.84 0.81	0.82	0.86 0.80	0.83	13.08
14	0.84 0.84	0.84	0.93 0.88	0.90	14.05
15	0.80 0.76	0.78	0.79 0.79	0.79	/
16	0.69 0.71	0.70	0.72 0.63	0.68	12.20
σ_M	0.037		0.033		

$$\sigma_M = \frac{\bar{R}}{C}$$

Table 2 に示す。Table 2 よりつぎのことがわかった。

(1) 迅速定量法の精度 σ_M は 0.037% で、化学分析の σ_M は 0.033% であり、従来の化学分析の精度と同じである。

(2) 両分析値間には有意差はないが、差のバラッキは 0.061% である。

(3) 迅速定量法の所要時間は試料採取から分析結果報告まで平均 13 分 6 秒である。

VII. 結 言

標準試料を用いない分光分析法により混鉄炉鉄中の珪素を迅速に定量するための発光条件、分析線対、検量法、乾板処理法を検討することによつて、精度、所要時間ともに満足できる迅速定量法を確立した。検討結果を各項目ごとに要約すればつぎの通りである。

(1) 溶鉄中の珪素の分光分析を迅速検量法で行なう場合、必要な選定点はすべて自己誘導線輪の影響を受ける。

(2) SiI 2881.58 と FeI 2929.01, FeI 2874.17 の各選定点は蓄電気容量、放電間隙、露光時間のいずれの影響も受けず、また交互作用も全くない。それに対して SiI 2516.12 と他の鉄のスペクトル線の選定点はいずれも自己誘導線輪以外の影響も受け、また交互作用もある。

(3) 発光条件は自己誘導線輪 = 0.8mH, 蓄電気容量 = 0.0033 μ F, 放電間隙 = 2mm, 露光時間 = 1.5mn の場合が選定点のバラッキが小さく、したがつて分析精度もすぐれている。

(4) 三線法と γ 消却法の精度は同じであるが、三線法の方がやや迅速的である。

(5) 迅速乾板処理法を検討し、3 分以内に現像から乾燥ができるようにした。

(6) 迅速分光分析法の精度 σ_M は 0.037% で、化学分析の精度と等しい。しかし化学分析値との差のバラッキが大きいので、さらに両分析法ともに精度の向上をはかる必要がある。

(7) 迅速分光分析法による、試料採取から分析報告までの所要時間は 13 分 6 秒で、転炉操業管理に直接役立ち得ることを確認した。

文 献

- 1) 日本学術振興会編, 鉄鋼迅速分析法, p. 54
- 2) 板東, 穂坂, 江藤: 品質管理, 増刊号 63 (1959)
- 3) 池上, 武井, 三上: 鉄と鋼, 38 No. 11p. 50 (1952)
- 4) 5) 7) 飯島: 日本鋼管技報, No. 7 p. 22 (1956)
- 4) 6) 松原: 日本鋼管技報, No. 7 p. 33 (昭26)

4) 6) 松原: 日本鋼管技報, No. 22 p. 36 (昭 29)

8) 寺内: 第 5 回発光分光分析研究会テキスト, p. 99 (昭31)

(16) 熔鉄中の炭素飽和溶解度におよぼす第三元素の影響

東北大学工学部, 金属工学科

○不破 祐・藤倉正国・工博の場幸雄

Effect of Elements on the Solubility of Graphite in Liquid Iron.

Tasuku Fuwa, Masakuni Fujikura and Sachio Matoba.

I. 緒 言

熔鉄中の炭素飽和溶解度におよぼす第三元素の影響についてはすでに多くの研究者により発表されている^{1)~14)}。それにも拘らずこの測定を行なつた理由は、一つには炭素濃度の稀薄な熔鉄中における添加元素の、炭素の活量におよぼす影響と、同じ添加元素の、飽和炭素量におよぼす影響とを比較するためである。他方多くの人々により報告された飽和値を注意深く検討すると¹⁵⁾二三の報告を除き、再測定の必要を感じる。その理由は測定値のバラッキが大き過ぎることと、測定者によつて相当測定結果が異なることである。測定値のバラッキは炭素定量試料採取法に原因し、測定者による差違は同様試料採取法と温度測定に原因があると考えられる。

添加元素としては Ni, Co, Sn, W, Mo, Cu につきそれぞれその影響について測定した。

II. 実験装置および方法

熔解炉は的場, 万谷両氏¹⁸⁾の用いた反応管をそのまま用い、電解鉄にあらかじめ合金元素を添加して黒鉛坩堝(灰分 0.08 以下) 中でアルゴン気流中で熔解し、温度を 1450°C に一定に保ち、大部分が 2 時間保持された。分析試料は内径 3mm の石英管に吸引した。飽和値は予備実験の結果 70~90mn で得られた。アルゴンは 450°C に加熱した切削した金属マグネシウムを通して酸素を除去した。温度補正¹⁵⁾は電解鉄および Fe-C の共晶温度を利用して行なつた。

石英管に吸引された試料は表面をエメリー紙で磨いて適当な長さに切断し、その円筒型の試片を粉碎して、粉碎物のすべてを一回の炭素定量試料に供した。この粉碎したものを全部一回の試料にすることにより、炭素定量値のバラッキを防ぐことができた。なお金のかで切断で