

値と Order に於て一致しているが、上記理由に依り鎮静鋼中の FeO の一小部分が抽出されるに過ぎない。

V. 結 論

1. 分別真空熔融法に依り鋼中の FeO を定量する条件を検討した。
2. 之が爲には FeO と MnO を分別する爲試料の熔融温度を 1040°C 以下とする必要がある。
3. 鋼試料を 1040°C 以下に熔融すべき融剤として、Fe-Ni-Sn 系合金の融點を求め、Sn : Ni = 70 : 10 の組成を適當と認め、之に Fe 約 30% 以下を熔融して目的を達し得る。
4. 装置は高周波加熱式真空爐を適當とし、熔融合金の攪拌作用、温度調節範圍を考慮すべきである。
5. かゝる装置と方法に依て非鎮静鋼中の FeO を分別定量することが出来る。
6. Si を含む鎮静鋼中の FeO を分別定量することは不可能である。

本研究は當社前社長故渡邊三郎博士の御指導と、村上武次郎博士の御懇篤なる御指導の下に遂行された。茲に深甚の謝意を表し奉る。實驗は森俊雄君の助力に負うもので併せて謝意を表する次第である。

(昭和 27 年 3 月寄稿)

文 献

- 1) L. Reeve: A.I.M.E. Iron and Steel Div. 113 (1934) 90
- 2) S. L. Hoyt and M. A. Scheil: A.I.M.E. Iron and Steel Div. 125 (1937) 313
- 3) G. Motok: Stahl und Eisen, 57 (1937) 157
- 4) T. Swinden, W. W. Stevenson and G. E. Speight: 8th Report of Het. St. Ingot (1939) 63
- 5) 矢嶋忠和: 鐵と鋼, 24 (昭 13) 947
- 6) P. Schafmeister ü. R. Ergang: Arch. Eisenhüttenwesen 13 (1939) 95

アナリスコープによる鐵鋼中珪素の直視迅速分析法

(昭和 27 年 4 月本會講演大會にて講演)

池上卓穂*・武井格道**・三上辰男**

THE VISUAL METHOD OF THE RAPID SPECTROSCOPIC DETERMINATION OF SILICON IN IRON AND STEEL WITH THE AID OF ANALYSOPE

Takuho Ikegami, Dr. Sci., Tadamichi Takei, Tatsuo Mikami

Synopsis:

The visual spectroscopic method was employed for the rapid determination of silicon in pig iron while tapping. The red line pair Fe 6400 Å/Si 6347 Å with spark excitation was observed with the partly reformed "Analysope" (Japanese spectroscope of steele-scope-type).

Testing was made with about more than one hundred samples taken from blast furnaces, and the result thereof showed that the rapidity was enough satisfactory but the sensitivity and the accuracy were somewhat inferior to those of chemical analysis. The method was also found to be applicable to steel samples. Further improvement of the apparatus was desired in conclusion.

I. 緒 言

鐵鋼の迅速分析法は近年非常な發達をとげているが、精練現場の要求もそれに應じてますます高度なものになって來ている。最近現場から熔鐵爐の出銑時に試料を

取して、出銑の終らぬうちに珪素の分析値を出して欲しい旨の相談を受けたので、それに適する方法として直視

* 八幡製鐵所技術研究所理博

** 同 技術研究所

分光分析による珪素の迅速分析法の研究を行つた。

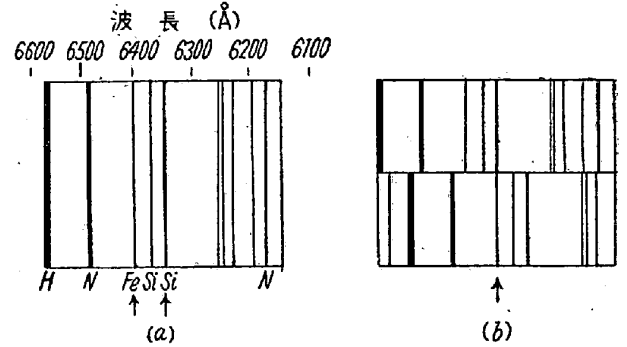
熔鑄爐の出銑開始から終了までの時間は必ずしも一定していないが、二三測定して見た所平常作業では大體25分前後であつた。又銑鐵の成分は出銑開始以來時間と共に變化するおそれもあるので、その平均成分を代表する試料の採取時期は開始直後ではなく若干時間を經過してからである。従つて分析に與えられる時間は試料の運搬及び調製も含めて15~20分しかないと考えなければならぬ。これに對して化學的迅速分析法では、現在のところ遠心分離法¹⁾が16~20分、珪弗化水素酸カリ法²⁾が23分、酸素灰化法³⁾が18分で、しかもこれらには試料調製までの時間は含まれていないので上記目的には適用できない。一方物理的方法には電氣抵抗による方法もあるが、これは珪素鋼のように他元素の影響が少いものにはよいが、銑鐵には不適當である。従つて肉眼によるスペクトル線の強度を測定する直視分光分析がもつとも可能性の大きなものである。

珪素の直視分光分析は我國では從來行われていなかつた。それは可視部に適當な珪素のスペクトル線が少いので一見不可能であるような印象を與えていたためである。

直視分光分析は強い光が都合がよいので主として孤光スペクトルを利用する。所が孤光中の珪素のスペクトルは可視部ではもつとも短い波長の3905, 52Åの線が比較的強くあとは弱くて使用に耐えない。この線はO. Schliessman⁴⁾が炭素板を對極とし50Aの孤光を使用して、別に點じたカーボニル鐵の孤光スペクトル中のFe 3903.9Åの線と比較することにより1%以上の珪素を定量している。ついでI. S. Kirin, N. S. Sventitskii⁵⁾は10Aの孤光でSi 3905.5Åにより1%以上のSiを定量している。更にPreobrazenskay⁶⁾は同じ線でパネ鋼中の1.1~2.0%の珪素を、銅棒を對極にして交流孤光によつて定量している。そこでこの方法を追試してみたが30Aの孤光で數人の實驗者の全部に4050Åあたりから極めて暗くなり4005Åより短い波長の線は見得なかつたので定量は勿論不可能であつた。

次にSi 6346.7Å又はSi 6370.9Åの線を使用する方法がある。之は孤光スペクトル中では見えず、火花スペクトル中に現れる。火花はアークより弱い光しか得難いので直視分光分析には比較的使用されない。従つてこの方法はドイツ及びソ連以外にはあまり行われていなかつたものである。この線はまずG. Scheibe⁷⁾が利用し火花回路の自己誘導の値を變化せしめ、火花線である珪素線の明るさを變化せしめ附近の鐵孤光線の明るさと比

較して定量した。所要時間は數分とあり、Si 1.2%と1.4%とが識別出来る程度であつた。G. S. Landsberg, S. L. Mandelstam, S. M. Raiskii⁸⁾はこの方法によつてFe 6400Å/Si 6347Åを比較して可鍛鑄鐵中の0.75~1.5%の珪素を分析した。しかし之等の方法は第1圖



右左の↑線の明るさを比較する ↑線の上下の明るさを比較する

第1圖 スペクトル線の比較法

(a)の如く一列の線とならべて比較しFe 6400ÅとSi 6347Åが同じ明るさになるように勵起用電氣回路の自己誘導を調節するので精度はあまり充分でなかつたと思われる。其後Scheibe, G. Limmer⁹⁾はウォラストン板とニコルプリズムと可動スリフトを具え、第1圖(b)のように視野を2分し、上下のスペクトルを相互にずらして被檢元素線と比較鐵線とを上下に重ねあわせておいて相互の明るさを變化させて定量する分光器を案出した。そこでS. L. Mandelstam, S. M. Raiskii, V. V. Zeiden¹⁰⁾はこの形式の分光器を使用し可鍛鑄鐵のSiを火花法で定量した。其後ソ連にはこの種の方式によると思われるSi定量の報告がかなりある¹¹⁾¹²⁾¹³⁾¹⁴⁾。

舊理研製アナリスコープはヒルガー製スティロスコープと同じく偏光を使用せず、視野を2分して線對を上下に重ね上半に濃度楔を使用して直視分光分析を行う装置である。外村、奥田¹⁵⁾は之を使用して鐵鋼中のMn, Ni, Cr, Cu, Mo, W, Vを定量しているが、孤光を使用したためSiは分析していない。そこで著者等はアナリスコープを使用して、火花法により銑鐵中の珪素を分析することにした。

II. 豫備實驗

最初にスペクトル中6300Å附近に現れる諸線の波長を知るためにアナリスコープと同程度の分散をもつ硝子プリズム分光器によつて鐵、アルミ、銅、亞鉛、フェロシリコンの火花又は孤光スペクトル寫眞をとり、Harrisonの波長表によつてHartleyの方法に従つて6000~6600Åの間の鐵及び空氣線の波長を確定し、之をスペク

第1表 標準試料の化學組成

試料番號	C(%)	Si(%)	Mn(%)	Cu(%)	Cr(%)	Ni(%)	Mo(%)	V(%)	Ti(%)
1679		3.74	1.90	2.78	0.44	2.79	1.08	2.86	0.31
1680		3.55	2.40	2.18	0.65	2.30	0.73	3.71	0.22
1683		1.95	3.01	1.71	1.43	1.65	0.15	2.00	1.36
1684		1.56	0.47	1.52	3.17	1.37	2.40	1.42	0.23
3059	0.08	4.04	0.19						

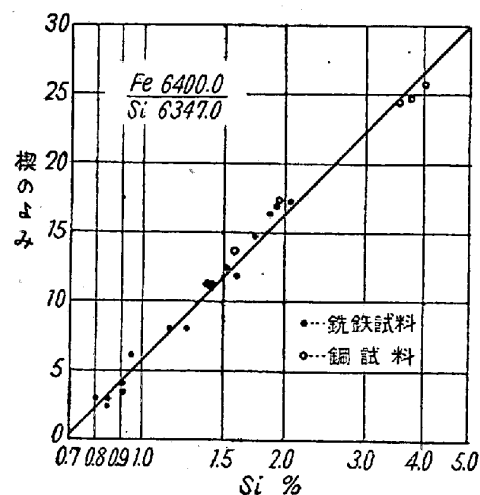
トルの擴大寫眞に記入した。更にフェロシリコンを電極として火花をとばして Si 線を強くあらわし、擴大寫眞を参考にしてアナリスコープ視野中の Si 線の位置を確めた。又アナリスコープに波長目盛をつけ、任意の波長を直ちに視野にいれ得るようにした。之等の事柄は現場實驗の際未経験者にも正確且容易に線對を視野におくことが出事ようにするためのものである。

アナリスコープは元來孤光を使用するように作られたものであるため火花を使用するにはすべてを極力明るくしなければならない。火花の電源には島津製フォイスナー火花發生装置を使用し、斷続器及び自己誘導線輪を短絡した 0.003 μ F の濃縮火花回路(所謂吸收用)とした。試料電極の放電面は面積をなるべく大きく、且火花の動搖を防ぐために半球狀とした。火花間隙も大きい程明るいあまり大きくすると不安定になるので 4mm が最適であつた。火花電壓は高い方が明るいが變動にそなえて少し餘裕をもだせて 12KV とした。尙分析に際しては 1 分間予備放電を行うことにした。又電極とアナリスコープとの間に集光レンズをおきコリメーター倍像法を使用した。このような勵起方法であられる珪素の線は 2 本あるが、6347.01 \AA の方が明るいので之をとつた。比較線としては最初鐵の線が現れなかつたので窒素の線(6482.7 \AA と 6484.9 \AA とが一本に見えるもの)を使用して見たが、之は波長が離れ過ぎて Si 線の直下まで動かすことが出来なため精度が悪いので、次にのべるようにフィルターを取換えて Fe 6400.02 \AA が見えるようにして之を比較線とした。

アナリスコープの視野の上半は濃度楔で次第に暗くするようになっているので、明るい Si 6347 \AA を上半におき、下半には比較線をおき之と同じ明るさになるまで上半の Si 線を弱めて行くのである。従つて試料の Si 含有量が少くなり濃度楔を最も明るい位置において丁度線對が同じ明るさに見える場合が Si 定量可能の最低限界であり、それより Si の少い試料では濃度楔の位置にかゝらず Si 線の方が暗いので定量出来ない。即ち比較線の明るさが Si 定量可能範囲の最低限界を決定するのである。この比較線の明るさはアナリスコープ視野下半

に灰色フィルターがあるので之を取換えることによつて變化する。前に述べたように最初はフィルターが濃すぎ鐵線がすこしも見えないので淡くする必要を感じた。しかしあまり淡くすると比較鐵線が明るくなり、それに伴つて Si 定量最低限界が上昇するので好ましくない。そこで比較鐵線が觀測し易い明るさで且つなるべく暗い點を實驗的に定めた。このために寫眞乾板を現像して濃淡種々のフィルターを製作して最も適當なものに取換えた。この點が Si の定量可能範囲の最低限界 0.7% であつた。

このようにして Fe 6400/Si 6347 の明るさが等しくなるような濃度楔の目盛をよむと再現性のある數値が得られるようになったので、Si 含有量を分光寫眞法によつて定めた銑鐵の試料及第 1 表に示す成分(化學分析結果)の鋼で第 2 圖の檢量線を作製した。



第2圖 珪素の檢量線

。第 2 圖は濃度楔のよみと珪素含有量の對數とが直線關係にあること、又銑鐵でも鋼でも同一檢量線で差支えないことを示している。實用上は目測を容易にするために更に檢量線を珪素含有量が普通目盛で示される曲線に直しておく。之を使用して珪素鋼の Si を分析した所第 2 表の結果が得られた。

檢量線は實驗者が異れば變つてくるので、實驗者は各々自分の檢量線を作製しなければならない。夫々自分の檢量線を使用すれば實驗者が異つても同様な成績が得ら

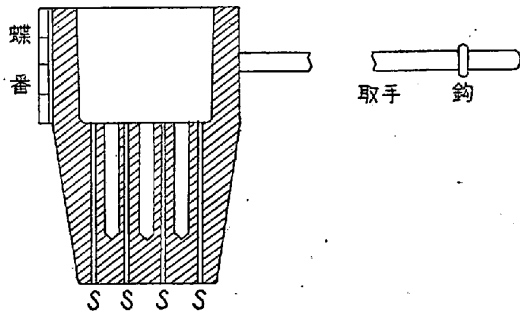
第2表 珪素鋼 Si 分析結果

試験番号	鋼種	分光分析値	化学分析値	相對偏差 (%)
509	B	1.01	1.01	0
510	B	1.12	1.20	7
511	B	1.03	1.17	13
522	T	4.05	3.97	2

れる。又分析には特殊な技能や永年の熟練も必要でなく視力の衰えた者以外は1週間程度の練習でかなり正確な分析を行うことが出来た。

III. 實地試験及び考察

以上の方法で出銑中の銑鐵の Si を分析したのであるが前述の如く試料採取や運搬の時間も短縮しなければ目的は達せられない。試料採取は第3圖に示す如き鑄鋼製鑄型によつて行つた。圖中Sの部分には燃焼法による硫黄の迅速分析を実施するためのもので本報告とは関係ない。この鑄型ははじめ取手と蝶番を除いた型のものでバンドで締付けていたが、熔銑注入後かなり水冷しないと熱くて取りはずすことが困難で、そのためかなり暇どるので圖に示すような型とした所、押場の凝固後直ちに開いて鑄塊を取出し、棒状の部分折りつてこの部分だけを水冷すると熱容量が小さいためすぐ冷くなり、試料採取の時間が非常に短縮された。



第3圖 試料採取用鑄型

次に試料の運搬に要する時間を短縮するため、分光器火花發生装置及びグラインダーを熔鑄爐々床面の計器室に据えつけて分析を行つた。このようにして全體の所要時間は第3表に示す通となつて出銑終了までには完全に間合することが出来た。第3表中運搬と報告の時間に巾があるのは熔鑄爐の遠近の差によるものである。

第3表 所要時間(分)

熔銑注入後凝固まで	1
試料取出及び水冷	1
運搬	0.5~2
研磨及び取付	0.5
測定	1.5
報告	0.5~2
合計	5~8

このようにして約2ヶ月の間毎日1回2基の熔鑄爐の晝の出銑に立合い試料を採取して分析した。試料採取の状況は出銑開始後5~10分後に所謂先湯試料を採取し、更に5~10分後に検定課の化学分析用試料を採取した直後に所謂中湯試料を採取した。採取位置はすべてスキマー直後である。先湯試料と中湯試料とは現場の作業の都合によつて必ずしも両者が得られるとは限らなかつた。丁度兩方とれたものの分析値は第4表のようになり、之によると出銑中銑鐵の Si の時間的變化はない。之は從來知られていること¹⁶⁾と一致している。

次に検定課で実施した化学分析値(若干簡略化したJES法による)を標準にとり、これに對する先湯試料および中湯試料の分光分析値の偏差率は第5表に示すような分布をしている。 χ^2 検定によつて之を比較してみると、先湯試料と中湯試料の分析値の偏差率間の差異は有意水準0.05で認められない。

以上で試料採取の時間については、先湯でも中湯でも分析値そのものおよびバラツキ方も變らないことがわかつた。次に試料採取の際鑄型の中での偏析をしらべるため、一部の試料につき押場についていた方即ち附根をアナリスコープで分析し、先端の分析値と比較すると第4圖に示すようになる。即ち分光分析値と検定課分析値とが似ている場合は附根と先端との分析値の差も少いが、分光分析値が検定分析値とかけ離れている場合には附根分析値の方が検定分析値に近くなつている。従つて附根と先端とが異なる値を出すような偏析状況では分光分析値は検定分析値からの偏りが大きくなる。之は附根を分析すればかなり改善されるが、更に根本的には鑄型と試料採取法とを改善する必要をみとめた。

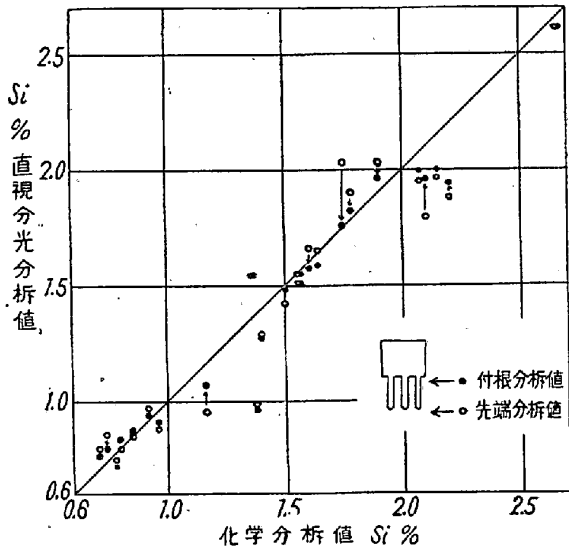
精度を増し、分析範圍を擴張するには上記のほかアナリスコープの改良が是非とも必要である。もつと低い

第4表 先湯試料と中湯試料の Si 分析値 (%) の比較

先湯試料	0.74	0.85	0.92	0.97	0.99	0.83	1.17	1.59	1.04
中湯試料	0.75	0.80	0.96	0.88	0.88	0.96	1.18	1.55	1.02
先湯試料	1.25	1.47	1.50	1.49	1.57	1.63	2.08	2.45	
中湯試料	1.28	1.43	1.50	1.51	1.53	1.67	2.07	2.48	

第5表 化學分析値に對する分光分析値の
偏差率の分布

偏差率	先湯分光分析値	中湯分光分析値
0~10	43回	24回
10~20	13回	10回
20~30	2回	1回
30以上	0回	0回
合計	58回	35回



第4圖 付根と先端の分析値の比較

珪素を分析出来るようにするにはスペクトルを明るくし且つ視野下半のフィルターを少し濃くしてやればよい。それには集光レンズをも含めて分光器全體の光學系を明るくする必要がある。精度を増すためには、やはり明るくして見やすくするほかにスペクトル線を太くして上下の明るさを比較しやすくするとよい。それには接眼鏡の倍率を増し、スリットの巾をひろげ、それに應じて分散と分解能を増すためにプリズム數を増さねばならない。更に Back ground を覆つてスペクトル線だけをあらわす装置を附加すればよいと思われる。

IV. 結 論

熔鑄爐の出銑開始後それが終らぬうちに試料を汲みとり、珪素を分析報告するために、アナリスコープ（舊理研製直視分光分析装置）による迅速分光分析法を研究した。孤光中の Si 3904Å は認めることが出来なかつたが濃縮火花中の Si 6347Å 及び 6371Å は認められ、Fe 6400/Si 6371 の線對を比較して鐵鋼中の 0.7~4% の範圍の珪素を定量することが出来た。この方法は非常に

迅速であつて熔銑を鑄型に注入してから 5~8 分間で分析報告を終ることが出来る。

約2ヶ月の實地試験中常に出銑終了までに間に合うことが出来た。又出銑の際には銑鐵中の珪素は時間的變化が殆どみとめられないことがわかつた。又試料採取の際の偏析が誤差の一つの原因であり、鑄型及び試料採取法を検討する必要があることを認めた。又分析範圍を擴張し精度を向上せしめるためにアナリスコープをも改良する必要を認めた。（昭和 27 年 5 月寄稿）

文 献

- 1) 日本學術振興會編, 鐵鋼迅速分析法, 改版 (昭 24) 16
- 2) 同 19
- 3) 日本學術振興會第 19 小委員會資料 19 委 1738
- 4) O. Schliessmann, Arch. Eisenhüttenw. (1934/1935) 8, 161
- 5) I. S. Kirin, N. S. Sventitskii Zavodskaya Lab. (1940) 9 1270, C. A. (1942) 35 2812
- 6) Preobrazenskaya Zavodskaya Lab. (1948) 14 759. C. A. (1949) 43 1949
- 7) G. Scheibe Arch. Eisenhüttenw. (1930/1931). 4, 581.
- 8) G. S. Landsberg, S. L. Mandelstam, S. M. Raiskii J. Tech. Phys. (U.S.S.R.) (1933) 3 771, C. A. (1935) 28, 1627
- 9) G. Scheibe, G. Limmer. Metallwirtschaft, (1932) 11, 107
C. A. (1932) 26 2087
- 10) S. L. Mandelstam, S. M. Raiskii, V. V. Zeiden Zavodskaya Lab. (1936) 5 295 C.A. (1936) 30 4783
- 11) J. A. Sakbarnikov Bull. acad. sci. U. R. S. S. Ser. pys. (1940) 4 208
- 12) G. Golder 同上 218
- 13) S. S. Rimlyand 同上 225 C.A. (1941) 35 1722
- 14) V. V. Prokof'ev Compt. rend. acad. sci. U.R. S. S (1940) 29 443
- 15) 外村, 奥田: 電氣化學, (昭 19), 12, 127
- 16) 日本學術振興會第 19 小委員會資料 19 委 2011
俄國一監修, 鐵鋼化學分析全書, 上卷 (昭 26), 141 日刊工業新聞社