

543,423082669,142658,51
 (168) 最適分析条件を求めるための
 基礎実験について 62348

(カントバックによる鋼の分析—I)

神戸製鋼所中央研究所 川口 武彦

高砂工場 1575~1577

長谷場泰造・三好 敏・○上垣外一朗

Basic Study for Optimum Analytical
 Conditions.

(Quantovac analysis of steel—I)

Takehiko KAWAGUCHI, Taizo HASEBA,

Satoshi MIYOSHI and Ichiro KAMIGAITO.

I. 緒 言

鉄鋼業における分析業務の合理化対策の一環として、push button analysis の普及は、近年めざましいものがある。当所のカントバックの据付けは 1961 年 1 月に始め、その検収を同年 4 月に終え、全面的な稼働を 5 月から始め、今日におよんでいる。この間カントバックは、分析精度、正確度、分析所要時間および分析コストの面で、従来の分析方法に比し如何に優れているかを立証し、製鋼工程の管理、製品の品質保証の面で生産性に大きな寄与を成し遂げた。

今回は据付けから検収までの期間に最適分析条件を求めるために行なった 2, 3 の基礎実験について報告する。

II. 装 置

装置は米国アプライド・リサーチ社製のもので、回折格子の曲率半径が 1.5m の真空式分光器および発光装置 (multisource) ならびに記録装置の 3 部分より成り、分析可能元素は 20 元素である。なお装置の性能を維持するため、室温を $22 \pm 1^\circ\text{C}$ 、相対湿度を $50 \pm 5\%$ に保持し、装置の電源はモータゼネレータを用いて $230 \pm 2\text{V}$ 、 $60 \pm 0.3\text{c/s}$ に制御している。

III. 実験結果および考察

(1) ファティグーランプ強度の決定

放電停止期間中、光電子増倍管の疲労現象を防止するため回折格子の前に設置されているファティグーランプ強度については、炭素の積分値の変動が最小になるよ

うな強度を求めた結果、160mA が最適であった。

(2) ファティグーランプによる測定精度

測光回路の精度を知るためファティグーランプを用い、12 h にわたって再現精度を調べた結果、変動係数で $0 \sim 0.3\%$ であった。

(3) 最適分析条件の選定

日常分析で厳密に規制すべき因子とそうでない因子を明らかにし、適正な分析条件を選定する目的で $L_{32}(2^{31})$ 型直交表を用いて実験を行ない、さらに、この結果にもとづいて、分析精度の向上と経済性の観点から、2, 3 の因子について若干の補足実験を行なった。

(a) $L_{32}(2^{31})$ 型直交表を用いる実験

供試料に SAE 8630 相当材を用い、特性値はチャートの読みとして Table 1 に示すように分析値に影響を与えると考えられる因子 11 をそれぞれ 2水準として各々の交互作用が検出できるよう $L_{32}(2^{31})$ 型直交表にわりつけ実験を行なった。ただし multisource の条件は A. R. L. 社が推奨した条件、すなわち $L=50\mu\text{H}$ 、 $C=10\mu\text{F}$ 、 $R=5\Omega$ を用いた。

なお実験の randomization が行ない難い因子、真空度(A) および試料温度(B) は一次因子とし、他は二次因子とする分割法により実験順序を randomize した。

得られた実験結果を成分別に Table 2 に示す。この実験によりつぎの諸点が明らかになった。

i) 分析値に著しく影響を与える因子は分析間隙(I) および積分時間(F) であり、特に分析間隙はほとんどの元素について全変動の約 80% を占めている。したがってこの両因子は特に厳密に規制する必要がある。

ii) 試料温度(B)、銀対極角度(G)、銀対極使用回数(H)、などの因子がついで影響を与えるようであるが、元素により有意差の認められぬものも若干ある。しかしこれらの因子もかなり厳密に規制した方がよいと考えられる。

iii) 水準 1 の方が高値を示した因子は試料温度(B)、積分時間(F)、銀対極角度(H)、分析間隙(I) であった。

iv) 本実験の水準内では真空度(A)、置換アルゴンガス量(C)、放電時のアルゴンガス量(D)、予備放電時間(E)、試料研磨粒度(J)、試料研磨方向(K) の因子は

Table 1. Factors and leveles of experiment.

Symbol	Factors	Levels	
		1	2
A	Degree of vacuum (μHg)	2	30
B	Temperature of sample ($^\circ\text{C}$)	70	21
C	Argon flow for substitution (ft^3/h)	30	60
D	Argon flow for (period of spark (ft^3/h)	60	30
E	Pre-spark. (s)	5	15
F	Integration (s)	22	18
G	Ag counter electrode (cone)	90°	120°
H	No. of analysis of Ag electrode provided, prior to this experiment.	5	100
I	Analytical gap (mm)	4	3
J	Grain size of emery paper.	No. 36	No. 80
K	Direction of grinding.	Parallel to optics	Vertical to optics

Table 2. Analysis of variance.

Symbol	Factors	F ₀									
		C	Mn	Si	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	Sn
A	Degree of vacuum	1.35	0.17	1.05	1.11	0	0.05	0.14	0.09	0.31	0.22
B	Temperature of sample	8.25*	8.41*	1.94	14.59**	35.79**	30.37**	16.60**	20.57**	21.56**	2.52
A × B		0.64	0.58	0.02	0.43	0.41	0.02	0.03	0.22	0.31	0.32
E ₁	Argon flow for substitution // (period of spark)	0.31	0.51	0.47	0.08	0.04	0.80	0.10	0.89	1.13	—
C	Pre spark.	91	0	0.56	1.38	0.10	0.07	0.05	0.04	0	0.28
D	Integration	1.28	0	0.15	0.06	5.87	0	0	0.03	0.06	0.16
E	Ag counter electrode	21.26**	35.11**	19.63**	8.60**	9.13*	150.76**	29.44**	113.55**	77.62**	155.83**
F	No. of analysis of Ag electrode provided, prior to this expm.	8.35*	4.02	5.04	3.16	3.48	53.13**	7.43*	29.07**	19.97**	64.86**
G	Analytical gap	0.41	4.97	1.79	0.35	1.16	34.43	5.87	23.06	39.95	36.87
H	Grain size of emery paper	381.80**	204.17**	150.08**	14.92**	160.03**	1,785.00**	382.29**	142.76**	928.72**	2,312.48**
I	Direction of grinding	0.54	0.48	0.28	0.01	0.06	0.02	0.07	0.17	0.46	0
J		2.70	1.34	1.44	0.66	0.01	9.04*	1.96	4.69	1.63	5.51
K		7.62*	0.33	0.36	0.06	0.02	0.03	0.06	0.17	0	0.25
A × C		0	0.59	0.05	4.39	0.38	6.01*	0.91	2.07	0.34	7.21*
A × D		0.73	0.20	0.54	0.28	0.02	1.15	0.19	9.30	1.42	1.15
A × C × D		1.06	0.27	0	0.15	0.09	2.37	0.36	1.01	0.35	2.08
B × C		0.90	0.13	0.51	0.28	0.06	1.53	0.26	1.07	0.72	1.15
B × C × D		1.03	0.40	0.12	0.19	0.98	2.65	0.40	1.86	1.42	0.59
C × D		0.03	0.30	0.02	0.18	0.04	1.40	0.26	1.51	0.65	2.08
D × E		0.25	0.06	0.11	3.58	0.10	0.31	0.07	0.24	0.08	0.32
E × F		0.02	1.19	2.19	1.23	0.60	9.16*	1.45	6.69*	4.71	10.81*
G × H		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
E ₂		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

分析値にほとんど影響を与えないからさして厳密に規制する必要はなく、経済的に有利な水準を選べばよい。

v) E₁, E₂ は各元素とも比較的小さいことから他に大きな変動をおよぼす因子があるとは考えられない。

vi) 交互作用や他の因子で、元素により5%有意となつたものも若干あるが、誤差項の値が小さいことから実的には問題にする必要はないと考えられる。

(b) 銀対極角度の選定

上記実験結果から銀対極角度、銀対極使用回数にはかなり重要な意味があることを知つたので、先づ銀対極の角度を90°, 120°の何れを用うべきかを定めるため、20回の実験順序をランダムにして n=10 の繰り返し精度を調べた結果両者に著しい差は認められなかつた。若干90°の場合が優れているので90°を採用ことにした。

(c) 銀対極使用回数

5回使用後の銀対極、100回使用後の銀対極とはある元素について有意な差が認められたので、連続使用が果たして何回まで可能であるかを検討した。その結果は約50回までは積分時間および分析値に変動を与えないが、50~60回を過ぎると積分時間が急激に増し、ある元素には若干影響を与えることが判つた。

日常分析において銀対極の使用回数をその都度記録することは煩雑となるので、標準積分時間(20s)を1s以上超えた時銀対極を更新することにした。

(d) 予備放電時間、積分時間

直交配列による実験では5sと15sの予備放電時間では差がないという情報を得たが、さらに火花曲線について検討を行なつた結果、イオウ、マグネシウムはburn outの傾向が見られ他の元素はほぼ10sで安定することがわかつた。同一発光条件による低合金鋼、高合金鋼分析の関係上予備放電時間は15s、積分時間は30sとした。

(e) 標準化の頻度

検量線は種々の原因により経時変化をするが、そのシフトを修正するため、ある頻度毎に装置の標準化を行なわねばならない。

Table 3. Operating conditions.

Conditions of spark		Conditions of integration
Power circuit	Output voltage	1000 V
	Capacitance	10 μ F
Initiator-circuit	Inductance	50 μ H
	Resistance	5 Ω
Analytical gap Sample polarity, negative Counter electrode, Ag, 1/4 in dia.,	Output voltage	18000 V
	Capacitance	0.0025 μ F
	Inductance residual	
	Resistance	6 Ω
		Argon flow time 60 ft ³ /h, 15 s
		Prespark time 45 ft ³ /h, 15 s
		Integration time 45 ft ³ /h, 20 s
		Degree of vacuum, less than 30 μ Hg
		Temperature of sample 70°C
		Grain size of emery paper No. 80
		Ag counter electrode must be renewed after being used about 50 times.

この頻度はしたがって分析精度、分析所要時間を左右する因子である。そこで、ある時点で標準化してから爾後 24h にわたり標準化することなく分析を行なった際の時間経過にともなう各元素の再現性を検討した結果、標準化の頻度は 1h に 1 回行なうのが望ましいことがわかった。

(f) 選定した分析条件

以上の基礎実験結果にもとづき、日常分析として採るべき分析条件を Table 3 のごとく選定した。

IV. 結 言

1. Multisource (10-50-5) 発光装置を用い、カントバックにより鋼の分析を行なう際、厳密に規制しなければならぬ因子は分析間隙、積分時間であり、ついで試料温度、銀対極の角度および使用回数も分析値に影響をおよぼす重要な因子であることがわかり、これらを規制して最適分析条件を確立することができた。

2. またカントバックの測光回路の再現精度は変動係数で 0~0.3% であった。

3. Standardization は 1h に 1 回行なうのが望ましいことがわかった。

一でスラグの迅速分析を合せ行なう方法を検討してきたところ実用に供し得る段階に到達できた。そこで以下その検討次第および現在炉前に適用している分析方法などについて報告する。

II. 分析法の比較検討次第

1. 分析法の選択

分析の対象としたのは主として塩基性電気炉滓であつて分析成分およびその濃度範囲は Table 1 の如くである。

ここでダイレクトリードーを利用してのスラグ迅速分析法としては

- ① 粉末法
- ② ペレット法

の 2 つが考えられる。そこで先ずこの両法の優劣を比較したが、粉状試料を C 電極尖端のカップ内に封入して発光させる方法は試料作成に時間を要しない反面繰返し精度の点でペレット状試料を回転発光させる方法より相当劣ることが判つたので、スラグの迅速分光分析法としてはペレット状試料を発光させる方法を確立することとした。

2. ペレット分析法の検討

ペレット状試料による回転発光分析法を確立するにあつては

- ① 発光分析にあつての予備放電時間
 - ② ペレットにする場合のスラグの粒度
- の 2 点を検討する必要がある。そこで発光条件を決める

543, 423, 669, 18, 046, 58
(169) スラグの迅速分光分析法

三菱鋼材深川製鋼所 62349
理博○阿部吉彦・山田雄康・原田保馬
Rapid Determination of Slag by Spectrochemical Analysis. 1517~1519
Dr. Yoshihiko ABE, Yūkō YAMADA and Yasuma HARADA.

I. 緒 言

合金鋼の溶解操業においてはスラグ組成の調整によつて製鋼作業を科学的に管理してゆくことが望ましい。すなわちこのためにはスラグの組成を迅速に知る必要があるが、従来の化学分析法では時間的にとてもこの要望を満すことができずにきた。所で最近に到り、主として米国においては炉前のスラグ分析に直読式分光分析装置を適用して好成績を得ていることが判つたので、当所においても炉前の鉄鋼分析用として設置したダイレクトリードー

Table 1. Spectral lines for slag analysis.

Elements	Wave length (Å)	Analytical range (%)
Si	2516	SiO ₂ : 75.0~10.0
Mn	2949	MnO : 20.0~ 0.20
P	2149	P ₂ O ₅ : 10.0~ 0.015
Mg	2798	MgO : 20.0~ 0.15
Cr	2677	Cr ₂ O ₃ : 20.0~ 0.10
Ca	3158	CaO : 70.0~15.0
Fe	2599	Fe : 25.0~ 0.40
Al	3082	Al ₂ O ₃ : 25.0~ 0.30
Ti	3372	TiO ₂ : 8.0~ 0.20
V	3102	V ₂ O ₅ : 5.0~ 0.01
Central image		Internal standard