

論文

ジャイアントパルスレーザー光による溶鉄中の
C, Si, Mn の直接発光分光分析尾崎 太*・高橋 務*²・岩井 良衛*
郡司 好喜*²・須藤恵美子*³

Giant Pulse Laser Direct Spectrochemical Analysis of C, Si, Mn in Liquid Iron

Tsuayoshi OZAKI, Tsutomu TAKAHASHI, Yoshie IWAI
Koki GUNJI, and Emiko SUDO

Synopsis :

For the purpose of the process control in continuous steelmaking, a new method of G. P. (giant pulse) laser direct spectrochemical analysis of C, Si, Mn in liquid iron has been developed. This method is characterized by coincidence of optical axis of laser and spectrometer. In this study, fundamental conditions for the analysis of C, Si, Mn, especially taking a serious view of C, has been studied. The following results have been obtained :

(1) Influence of variations in the level of liquid iron surface on spectral intensities and intensity ratios has been evaluated. It has been shown that, for the purpose of minimization of these influences, intensity ratio should be used.

(2) Si and Mn analysis are possible with the use of cylinder type and cone type atmosphere controlling apparatus.

(3) In C analysis, it has been shown that CO gas generated in the surface of liquid iron have effects upon spectral intensity of C I 193.1nm, and these effects can be eliminated by using cone type atmosphere controlling apparatus. C analysis is possible with the use of this apparatus.

1. 結 言

溶鉄を凝固させないでその成分を直接に分析する方法は製錬技術者、分析技術者にとって一つの夢であった。溶融状態のまま分析することによる利点は、①製錬プロセスの制御用に分析値を使用する場合、分析時間の大幅な短縮が期待できること、②通常のスパーク放電による発光分光分析法で固体試料を分析する場合のように、凝固条件および成分による組織の差異から生じるマトリックス効果による分析誤差が少ないことが挙げられる。

直接分析については、従来より各種の試み^{1)~19)}がなされており、いずれの方法も何らかの励起エネルギーを用いた発光分光分析法である。しかし、これらの試みも完成された直接分析法として実用化されているものはない。

本研究は、製鋼工程の全自動化をはかるために開発された金材研式連続製鋼プロセス制御のために、溶鉄中の C, Si, Mn の直接分析の可能性を検討する目的で行

われたものである。この目的のためにはどのような分析手段が最適かを検討した結果、その迅速性および多元素同時定量性から発光分光分析法を採用し、励起エネルギー源としては、ジャイアントパルス (G. P.) レーザー光を利用することとした。G. P. レーザー光を用いる方法は、電気放電による方法と比較して、光を利用しているという点で、電極の汚染および供給エネルギーの不均一性がなく、上述の目的に最適である。

本方法による分析については、RUNGE ら¹⁴⁾が空気中で溶鋼表面に G. P. レーザー光を集光照射して溶融ステンレス鋼中の Ni, Cr の分析を写真分光器で行っている。しかしながら、この報告では、分析条件の詳細な検討がなされておらず、またこの方式は、レーザー光集光系と分光器集光系の光軸が一致しておらず、湯面のゆれによる誤差が大きいという欠点を持ち、さらに雰囲気制御も行われていない。

従つて本研究では、レーザー光集光系と分光器集光系の光軸を一致させた (同軸) 方式を用い、G. P. レーザ

昭和 50 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 56 年 6 月 19 日受付 (Received June 19, 1981)

* 金属材料技術研究所 (National Research Institute for Metals, 2-3-12 Nakameguro Meguro-ku 153)

*² 金属材料技術研究所 工博 (National Research Institute for Metals)

*³ 金属材料技術研究所 (現: 新日本製鉄(株)) 理博 (National Research Institute for Metals, Now Nippon Steel Corp.)

一光を励起エネルギー源とした溶鉄中の C, Si, Mn の直接発光分光分析の可能性を、とくに C に重点を置いて検討した。

2. レーザー光集光系と分光器集光系を同軸にする理由

溶鉄の直接分析を行う場合、湯面のゆれによる分析誤差をできるだけ抑えることが重要な課題の一つである。レーザー光を湯面に斜めに集光した場合には、湯面のゆれによりレーザープラズマの位置が湯面方向にずれ、そしてその程度はレーザー光と湯面のなす角度が小さいほど大きくなる。一方、この場合分光器集光系の光軸がレーザー光集光系の光軸とずればずれるほど分析誤差は大きくなる。従つて、レーザー光集光系と分光器集光系の光軸を一致させれば、少なくともレーザープラズマの位置は分光器集光系からはずれないと言える。しかし、この場合でも湯面のゆれにより、集光レンズで集光されるレーザー光の湯面におけるエネルギー密度が変化して誤差の原因となる。そこで両光軸を湯面にたいして垂直に位置させれば、同一の湯面ゆれにたいしてエネルギー密度の変化は最小になる。またエネルギー密度の変化をさらに低くするためには、極力レーザー光集光レンズの焦点距離を大きくしてやるのが大切であるが、この距離もある程度以上大きくなると、レーザー光が湯面に達するまでに気中放電を起こしてしまう可能性があることと、スペクトル線の集光効率が低下するので、あまり大きくはできない。

以上の検討より、湯面のゆれによる分析誤差を抑えるための装置的方法は、レーザー光集光系と分光器集光系の光軸を一致させて同軸にし、さらに光軸を湯面にたいして垂直にすること、およびできるだけ長焦点距離のレーザー光集光レンズを使用することが最良の方法であると結論できる。

3. 実験方法

3.1 実験装置

装置の全体の構成は基本的には通常の発光分光分析の発光部分を G. P. レーザーによつて置き換えたものである。装置の構成および G. P. レーザー発振器、分光器は固体試料についての前報²⁰⁾と同一であり、レーザー光集光系と分光器集光系は同軸でかつ湯面にたいして垂直である。

雰囲気制御は、Fig. 1 に示すように試料と集光レンズの間に石英製の円筒型雰囲気制御装置または円錐型雰囲気制御装置を置き、Ar ガスを通常 20 l/min 流して行つ

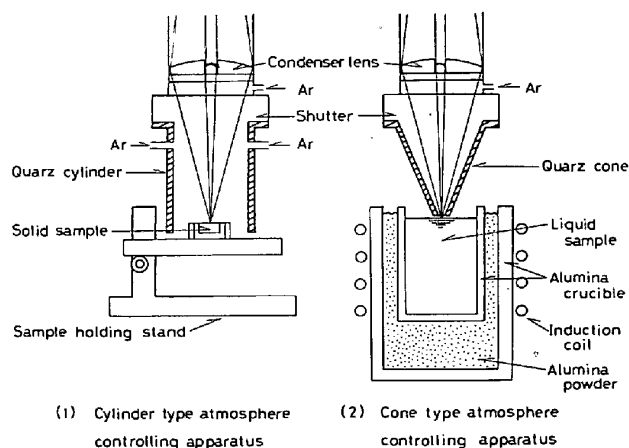


Fig. 1. Atmosphere controlling apparatus.

た。円錐型雰囲気制御装置は、融体試料の場合に後述する CO ガスおよび試料蒸気、スラグの影響を避けるために使用したものである。なお、雰囲気制御装置と集光レンズの間には、融体試料の場合の金属蒸気の集光レンズへの付着を避けるためにシャッターを設けた。このシャッターはシャッター開閉の際の空気の混入を防ぐことができる構造を持つている。

レーザー出力の測定は前報²⁰⁾と同様に行つた。融体試料の場合、試料の溶解は高周波誘導溶解炉(出力 15kW, 周波数 400 kHz)で行つた。また温度測定は光高温計によつた。

3.2 実験方法

実験方法は前報²⁰⁾と同じである。ただし、融体試料の場合には、試料の溶落ちまでは円筒型雰囲気制御装置を用いて Ar+3% H₂ ガスを流し、溶落ち後は円錐型雰囲気制御装置に切り換え、Ar ガスを約 30 min 流した後実験に入り、2~3 単位のスペクトル線強度を測定した後石英管で試料を吸引サンプリングし、同時に光高温計により溶湯温度の測定を行つた。サンプリング試料の分析は化学分析によつた。また、湯面位置は、1 溶解中は一定位置に調節した。

3.3 試料および分析線

実験に使用した固体試料は前報²⁰⁾と同一である。融体試料の場合には、溶解材として電解鉄からあらかじめ溶製した鉄-高炭素二元合金(≈ 4% C)と鉄-低炭素二元合金を使用した。溶解量は約 1 kg であり、使用したるつぼはアルミナである。Mn, Si 分析の場合は、鉄-高炭素二元合金を溶解し、順次金属マンガン、フェロシリコンを添加して成分調整を行つた。C 分析の場合は、鉄-高炭素二元合金あるいは鉄-低炭素二元合金をフェロシリコン 0.5~2% 添加して溶解し、時間経過とともに脱炭が進行する現象を利用して、溶湯を放置することにより

成分調整を行った。

実験に使用した分析線は前報²⁰⁾と同一である。

4. 実験結果および考察

4.1 試料分析位置の影響

融体試料の直接分析において重要な、試料表面レベルの変動にたいするスペクトル線強度の変化を把握するために、本分析装置の装置特性としての試料分析位置のスペクトル線強度におよぼす影響を検討した。本装置では、レーザー光集光系と分光器集光系は同軸なので、試料分析位置の影響は両集光系にたいして垂直方向の試料分析位置の変位の影響のことを意味する。なお、雰囲気制御には円筒型雰囲気制御装置を使用した。

Fig. 2 に各スペクトル線強度と試料分析位置との関係を示す。ここで横軸の負号は集光レンズに近づく方向を示す。各スペクトル線強度の変化は、それぞれ異なった位置に最大値を持った山型の曲線となる。本装置条件では、試料分析位置が変化するに従い次の三つの因子が同時に変化する。

①レーザー光の試料表面にたいする平均照射密度が変化すること。

②分光器集光系の石英レンズの屈折率に波長依存性があるため、集光系にたいして垂直方向の光源の移動がスペクトル線強度に変化を与えること。

③光源と集光レンズとの距離が変わると、光源の集光レンズにたいする立体角の変化により集光効率に変化すること。

以上の因子のうち大きく影響を与えるのは①と②の因子であると考えられるが、Fig. 2 で各曲線の最大値がスペクトル線の波長の順番に並んでいるのは主として②の因子の影響であり、本実験のレーザー出力レベルではレーザー光集光レンズの焦点距離が長い (254.2 mm) の

で、試料面でのレーザー光の平均照射密度の変化があまり大きくなく、そのために①の因子の影響はあらわには表れないものと考えられる。

さらに、各スペクトル線強度の Fe II 271.4 nm および BG 220.5 nm にたいする強度比と試料分析位置との関係は Fig. 3 のようになる。Fig. 2 と比較して、焦点付近における試料位置の変動による影響は明らかに小さくなっていることが認められる。

この場合の焦点を中心とした溶湯レベルの変動に伴う各スペクトル線強度比の変動を評価した結果を Table 1 に示す。溶湯レベルの変動の影響は C をのぞいて Si, Mn とともに Fe II 271.4 nm との強度比をとつた方が良好である。従つて、溶湯レベルの変動による影響を少なくするという点では、各スペクトル線強度の Fe II 271.4 nm との比をとり (C の場合には BG 220.5 nm との比でもよい)、焦点付近の試料位置で分析を行うのが適当と言える。

なお、本装置は分光器集光系に石英レンズを使用して

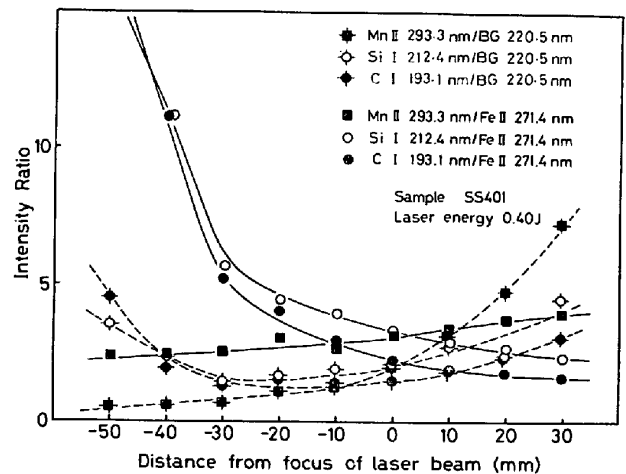


Fig. 3. Relation between intensity ratio and distance from focus of laser beam.

Table 1. Variations in intensity ratios according to variations in surface level of sample.

Line pair	Variations in surface level of liquid iron (mm)			
	±10	±5	±2	±1
Mn II 293.3 nm Fe II 271.4 nm	± 4.62	± 2.31	± 0.924	± 0.462
Si I 212.4 nm Fe II 271.4 nm	± 13.6	± 6.82	± 2.73	± 1.36
C I 193.1 nm Fe II 271.4 nm	± 19.5	± 9.74	± 3.90	± 1.95
Mn II 293.3 nm BG 220.5 nm	± 38.9	± 19.4	± 7.77	± 3.89
Si I 212.4 nm BG 220.5 nm	± 24.0	± 12.0	± 4.81	± 2.40
C I 193.1 nm BG 220.5 nm	± 18.8	± 9.39	± 3.76	± 1.88

unit (%)

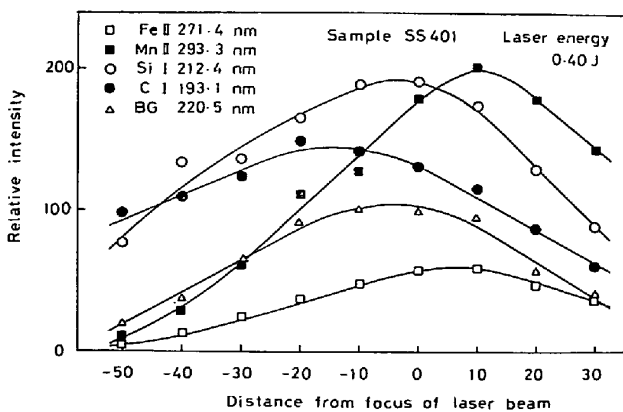


Fig. 2. Relation between relative intensity and distance from focus of laser beam.

いるため、その屈折率の波長依存性により、各スペクトル線強度の最大値が同一位置にはなかつたが、石英レンズの代わりに集光ミラーを使用すれば、最大値が同一位置で生じ、溶湯レベルの変動にたいしさらに弾力性のある分析ができるであろう。

4.2 融体試料の直接分析

4.2.1 円筒型雰囲気制御装置による融体分析

固体試料によつて把握した各因子の影響²⁰⁾を考慮して、円筒型雰囲気制御装置を用いて融体試料について実験を行った。測定時の条件は、Ar 20 l/min, 溶湯表面の位置は焦点である。

(1) Si, Mn 分析

鉄-高炭素二元合金をそれぞれ別個に溶解して、順次 Si あるいは Mn を添加して実験を行った。

Fig. 4 に溶鉄中の Si % と Si I 212.4 nm/Fe II 271.4 nm との関係および Mn % と Mn II 293.3 nm/Fe II 271.4 nm との関係をそれぞれ示す。測定温度範囲はそれぞれ 1430~1510°C, 1440~1600°C であつた。温度による影響はあまりないように思われ、ほぼ良好な関係が得られた。

(2) C 分析

炭素レベルの異なる鉄-炭素二元合金の溶解を 3 回行い、溶鉄中の C % とスペクトル線強度比との関係を検討した。

Fig. 5 にその結果を示す。C 約 0.3% 以下ではスペクトル線強度に差がみられるが、C 約 0.3% 以上ではばらつきが大きく、検量線を引いたとしても傾きがほとんどない。

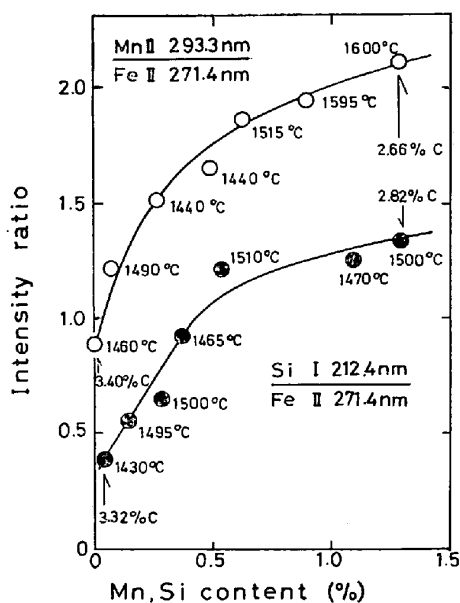


Fig. 4. Calibration curves of Mn and Si using cylinder type atmosphere controlling apparatus.

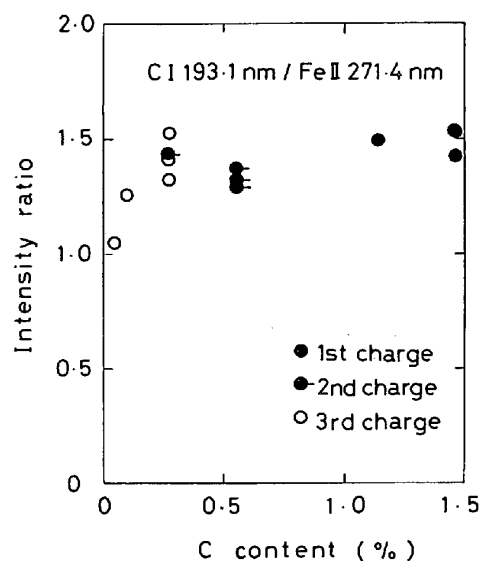


Fig. 5. Relation between CI 193.1 nm/FeII 271.4 nm and C content.

Table 2. Estimation of average rate of CO gas evolution.

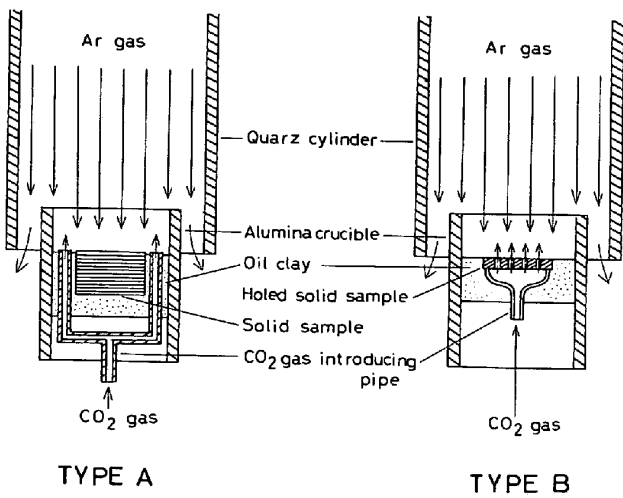
C content		Duration (min)	Average rate of decarburization (%/min)	Average rate of CO gas evolution (Ncm ³ /min)
Start (%)	Final (%)			
1.47	1.14	80	0.0041	77
0.56	0.27	40	0.0072	134
0.28	0.10	55	0.0032	60
0.10	0.06	20	0.0020	37

この原因については、脱炭によつて溶鉄表面に CO ガスが存在していることが関係しているのではないかと考えて、各溶解のサンプリング間の平均脱炭速度から平均 CO ガス生成速度を調べた。Table 2 に示すように、明らかに平均 CO ガス生成速度には差がある。従つて、各溶解ごとに溶湯表面の CO ガス濃度およびガスの混合状態は一定ではなく、このことがスペクトル線強度に影響を与えていると思われた。

4.2.2 CO₂ ガスの影響の検討

溶湯表面に存在する CO ガスの各スペクトル線強度におよぼす影響を検討するために、固体試料を用いた簡単なモデル実験を行った。ここでは、安全性を考えて CO ガスの代わりに CO₂ ガスを用いて実験した。溶湯表面に存在する CO ガスは溶湯中の C の反応により生成するが、この状態を出来るだけ再現できるように Fig. 6 に示す二つの CO₂ ガス導入方式を採用した。いずれの場合も Ar ガスは上方から 20 l/min で流している。

Fig. 7 に A 型方式で CO₂ ガスを導入した場合の各スペクトル線強度の変化を示す。Mn II 293.3 nm, Si I 212.4 nm および Fe II 271.4 nm についてはいずれも CO₂ による影響はこの流量範囲でほとんど認められな



TYPE A
TYPE B
Fig. 6. CO₂ gas introducing apparatus.

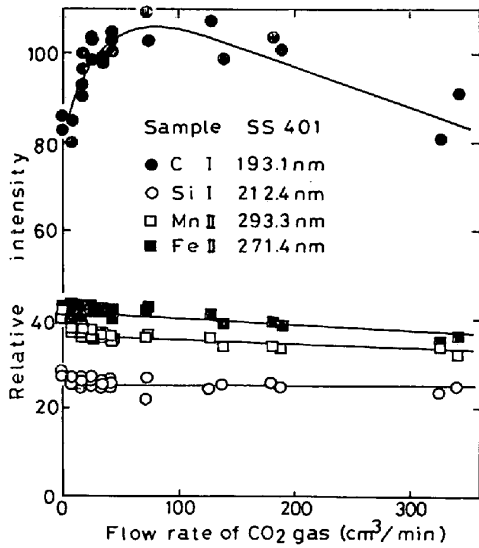


Fig. 7. Influence of CO₂ gas flow rate on relative intensity using cylinder type atmosphere controlling apparatus in the case of A type CO₂ gas introducing apparatus.

い。しかし、CI 193.1 nm については CO₂ ガスによる影響が明らかに認められる。すなわち、CO₂ 流量 50 cm³/min までスペクトル線強度は急激に増大し、その後ゆつくりと減少する。また、Fe-0.7% C 合金を試料として用いた B 型方式においても CI 193.1 nm の変化は同様な傾向を示した。これらの実験結果から、レーザーにより生成するプラズマの生成過程自体には CO₂ ガスの影響はほとんどないものと考えられ、CO₂ ガスは、試料表面に発生したプラズマが膨脹・冷却する過程で、プラズマ自体の性質は大きく変わることなく試料中 C の原子に加えて Ar ガスを主成分とするプラズマ中にサンプルリングされ、その結果が CI 193.1 nm のスペクトル線強度の増大となつてあらわれるものと定性的には説明できる。

4.2.3 円錐型雰囲気制御装置の効果

前項の実験より CO または CO₂ ガスが CI 193.1 nm のスペクトル線強度に影響を与えることが確かめられたので、この影響を出来るだけ小さくするための手段を考えた。その結果、試料のレーザー照射部分の CO または CO₂ ガス濃度を小さくするために円錐型雰囲気制御装置を作成した。Ar ガス流出部を絞つてあるので、流出部での Ar ガス線速度が大きく (円錐型: 先端径 9.7 mm, 20 l/min で線速度 271 cm/min, 円筒型: 径 74 mm, 20 l/min で線速度 4.65 cm/min), 円筒型に比較して試料表面の CO または CO₂ ガス除去効果が大きいものと期待された。

この装置により前項と同様の実験を行い、その効果を調べた。その結果を Fig. 8 に示す。試料は Fe-0.83 %C 合金である。なお、比較のために、円筒型雰囲気制御装置の場合の結果も合わせて示す。Fig. 8 より明らかなように、CI 193.1 nm のスペクトル線強度比は、円錐型雰囲気制御装置を使用するとほぼ一定となり、CO₂ ガス除去の効果が確認された。同様に CO ガス除去の効果があることも明らかである。

4.2.4 円錐型雰囲気制御装置による融体分析

(1) Si, Mn 分析

円錐型雰囲気制御装置を使用して溶鉄中の Si, Mn 分析の可能性を検討した。この場合、Si, Mn は同時に添加した。なお、温度の測定は行わなかつた。

Si I 212.4 nm/Fe II 271.4 nm, Mn II 293.3 nm/Fe II 271.4 nm と溶鉄中の Si%, Mn% との関係

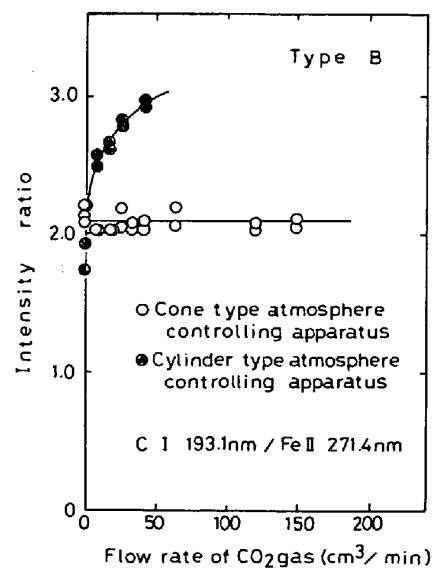


Fig. 8. Influence of CO₂ gas flow rate on intensity ratio to FeII 271.4 nm using cone type atmosphere controlling apparatus in the case of B type CO₂ gas introducing apparatus.

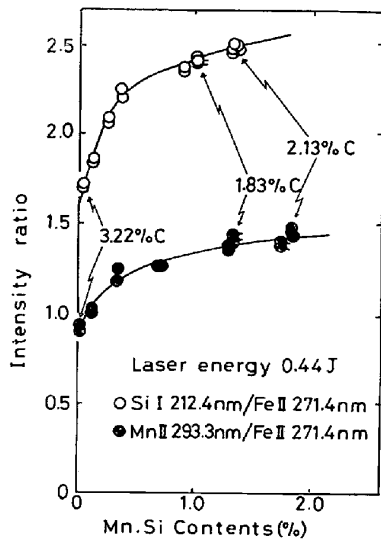


Fig. 9. Calibration curve of Si and Mn using cone type atmosphere controlling apparatus.

Fig. 9 に示す。図中、模線のある点は、それぞれ Si, Mn をそれ以上添加せずに放置した時の脱 Si, 脱 Mn していく途中での値である。Si, Mn とともに、約 0.5% 以上では傾きがゆるやかになっている。これは、自己吸収現象に加えて、融体特有の問題があるためと考えられる。しかしながら、約 0.5% 以下においては曲線の傾きから判断して十分分析に使用できるものと考えられる。

なお、BG 220.5 nm との比をとつても、ほぼ同様の関係が得られた。

(2) C分析

円錐型雰囲気制御装置による溶鉄中の C 分析の可能性を検討した。

CI 193.1 nm/Fe II 271.4 nm と溶鉄中の C% との関係を図 10 に、CI 193.1 nm/BG 220.5 nm と溶鉄中の C% との関係を図 11 にそれぞれ示す。これらの図には、それぞれ 4 溶解分の実験データを示す。

Fig. 11 において、レーザー出力約 0.40J の 3 種の溶解試料の各曲線は、試料表面位置がそれぞれ異なるにもかかわらずほぼ一つの曲線上にのる。Fig. 10 においては Fig. 11 ほどの一致は示さない。Fig. 10 と 11 のこの差異は、Fig. 3 に示した各スペクトル線強度比と試料分析位置との関係より、Fe II 271.4 nm との強度比の方が BG 220.5 nm との強度比よりも試料位置 0 付近では試料分析位置にたいして大きく変化することから説明できる。

各溶解の C 分析値より計算した各サンプリング時間中における平均 CO ガス発生速度は、No. 1 溶解では 82.0~133 (平均 104) Ncm³/min, No. 2 溶解では 76.5~205 (平均 125) Ncm³/min, No. 3 溶解では 224~355

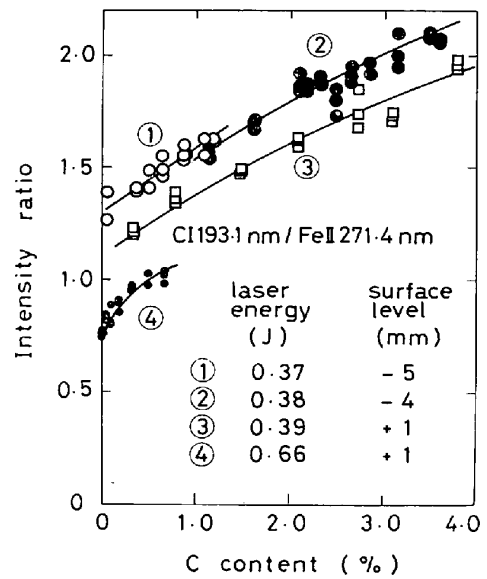


Fig. 10. Calibration curve of C using cone type atmosphere controlling apparatus (CI 193.1 nm/FeII 271.4 nm vs. C content).

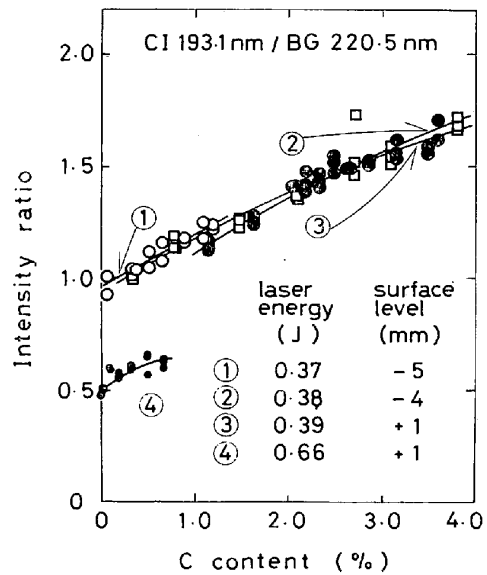


Fig. 11. Calibration curve of C using cone type atmosphere controlling apparatus (CI 193.1 nm/BG 220.5 nm vs. C content).

(平均 283) Ncm³/min, No. 4 溶解では 4.9~140 (平均 74.3) Ncm³/min となる。平均 CO ガス発生速度がこのように大きく変動するにもかかわらず、各溶解での関係がほとんど影響を受けないのは円錐型雰囲気制御装置の効果を示すものと考えられる。

(3) 溶鉄温度の影響

系統的に温度の影響は測定していないが、溶鉄温度がスペクトル線強度におよぼす影響は認められなかった。

溶鉄温度とスペクトル線強度との関係の一例を図 12 に示す。これは、(2) 項の実験の際の測温値とその時

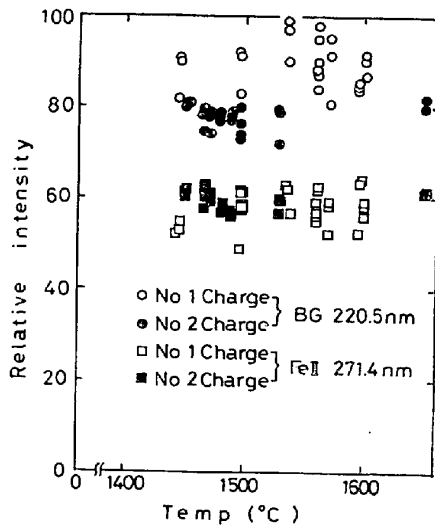


Fig. 12. Influence of liquid iron temperature on spectral intensity.

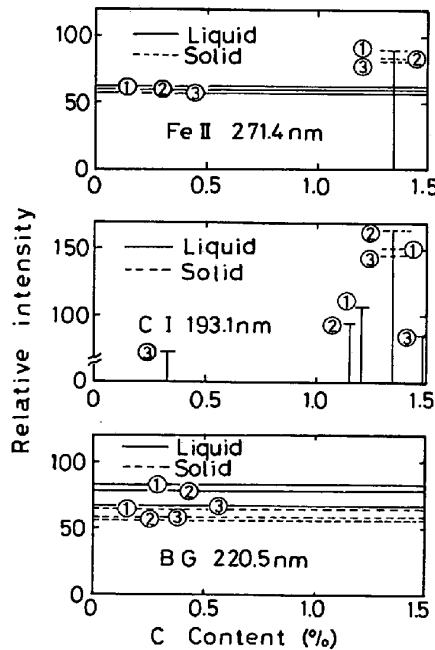


Fig. 13. Comparison of solid sample with liquid sample in relative intensity. 1: No. 1 charge, 2: No. 2 charge, 3: No. 3 charge.

の BG 220.5 nm および Fe II 271.4 nm の各スペクトル線強度値との関係を示したものである。これらのスペクトル線強度は溶鉄中の C% の影響を受けないと考えられるので、以上の関係より温度の影響を推定できる。温度約 1450°C ~ 約 1650°C では各スペクトル線強度はほぼ一定とみなすことができ、従つて、溶鉄温度は分析値にたいして少なくとも顕著な影響はおよぼさないと考えられる。

(4) 固体試料と融体試料の比較

固体試料と融体試料でスペクトル線強度がどの程度異

なるか比較、検討を行つた。Fig. 13 にその比較を示す。固体試料についてのデータは各溶解時に同時に測定したものである。各溶解ごとと固体試料の値と融体試料の値とを比較すると、Fe II 271.4 nm と C I 193.1 nm はいずれも融体試料ではスペクトル線強度が減少するのにたいして BG 220.5 nm は増加する。これは、固体試料と融体試料の種々の物性値の差異によるものと考えられる。融体試料では、バックグラウンド値が増加することにより、SN 比が低下することが見込まれ、分析として不利な面がでてくることになる。しかしながら、固体試料について前報²⁰⁾で確認したように、融体試料についても時間分解を適用すれば SN 比の向上が期待される。

4.2.5 分析誤差の検討

円錐型雰囲気制御装置を使用した場合の融体試料分析の分析誤差について若干の検討を行つた。各溶解毎のスペクトル線強度比と濃度との関係の回帰式を求め、次に逆に個々のスペクトル線強度比およびその平均値を回帰式に入れ濃度を計算して相対誤差を算出した。回帰式は 1 次近似とべき乗近似の二つを計算し、決定係数 r^2 の高い方の式を採用した。これらの結果を Table 3 に示す。

C については、各溶解の相対誤差の平均値にはかなりのばらつき (1 単位では 5.35% ~ 59.9%, 2~4 単位では 3.54% ~ 39.7%) がみられ、相対誤差の平均値が最良のものでも、通常のスパーク放電による固体試料の発光分光分析と比較して劣るのは否めない。しかし、スパーク放電においては 1 Hz-1 パルスの場合 20 s の積分時間で 1000 発のスパークの積分値を用いているのにたいして、この場合レーザーではただか 10 発~20 発であり、レーザー照射 1 単位 (5 発) に比較して 2~4 単位 (10 発~20 発) では明らかに相対誤差が減少しているとみなされることから、さらに照射数を増加させればスパーク放電の水準に近づく可能性はあると考えられる。Mn, Si についても同様である。なお、Fe II 271.4 nm との比をとるか、または BG 220.5 nm との比をとるかの差についてはほとんど差はなかつた。

5. G. P. レーザーによる直接分析法の将来

以上のごとく、著者らは、実験室段階において溶鉄中の C, Si, Mn 分析の可能性を明らかにしたが、他の金属元素 Ni, Cr などの分析については問題は少ないと考えられ、また、P, S 分析については SN 比の点で低濃度については条件は厳しいが、時間分解装置を使用すれば可能であると考えられる。

著者らの方式の分析装置・方法をさらに改良するため

Table 3. Relative errors in values of analysis.

Charge No.	Line pair	Regression equation	Coefficient of decision, γ^2	Average value of relative error, %	
				1 unit	2~4 unit
1	C I 193.1 nm	$y=1.312+0.266x$	0.894	54.7	5.24
	Fe II 271.4 nm				
2	C I 193.1 nm	$y=1.385+0.202x$	0.914	8.75	6.91
	Fe II 271.4 nm				
3	C I 193.1 nm	$y=1.446x^{0.182}$	0.935	20.0	17.4
	Fe II 271.4 nm				
4	C I 193.1 nm	$y=1.018x^{0.0623}$	0.904	38.7	30.3
	Fe II 271.4 nm				
5	Mn II 293.3 nm	$y=1.321x^{0.0727}$	0.870	70.3	59.0
	Fe II 271.4 nm				
5	Si I 212.4 nm	$y=2.415x^{0.106}$	0.983	11.0	11.5
	Fe II 271.4 nm				
1	C I 193.1 nm	$y=0.958+0.232x$	0.885	46.2	5.71
	BG 220.5 nm				
2	C I 193.1 nm	$y=1.00x^{0.312}$	0.961	5.35	3.54
	BG 220.5 nm				
3	C I 193.1 nm	$y=0.978+0.190x$	0.928	16.4	15.3
	BG 220.5 nm				
4	C I 193.1 nm	$y=0.640x^{0.0548}$	0.863	59.9	39.7
	BG 220.5 nm				
5	Mn II 293.3 nm	$y=1.368x^{0.0870}$	0.890	62.8	51.6
	BG 220.5 nm				
5	Si I 212.4 nm	$y=2.465x^{0.114}$	0.979	13.8	12.4
	BG 220.5 nm				

には次の諸手段を考慮すべきであろうと考えられる。

(1) スペクトル集光方式は、現方式ではレンズを使用しているが、その屈折率の波長依存性のため、同時多成分分析では各波長の最適条件が一定ではない。従つて、その影響を除去するためにはミラーを使用することが望ましい。

(2) SN 比を向上させるために、時間分解に加えてレーザープラズマの SN 比の高い部分のスペクトルを集光させる(空間分解)ような方式の検討が必要である。

(3) 標準試料の検討が必要である。著者らは、あらかじめ一定の固体試料と融体試料のスペクトル線強度の関係を調べておき、キャリブレーションはこの固体試料で行う方法を考えているが、さらに検討を要する問題である。

本装置は広範囲の適用可能分野を持つと考えられるが、実用装置を考える場合には、基本的な問題については本報に示したように解決あるいは解決の見通しがあるが、それぞれ個別に具体的にふうが必要となつてくるであろう。

さらに、プロセス制御のための分析法として最も量要な分析時間については、現時点でも最新の Q スイッチレーザーにおいては出力 100 MW で繰り返し数 1 Hz のルビーレーザーあるいはネオジウムガラスレーザーが市販されていることから、1 min 以内には分析可能であるが、いつそう短時間に高精度の分析を行うためには、レ

ーザー分析に適した高繰り返し速度のレーザーの開発が望まれる。

6. 結 論

G. P. レーザー光を励起源とする溶鉄中の C, Si, Mn の直接発光分光分析の可能性を、とくに C に重点を置いて検討し、次の結果を得た。

(1) 本分析法では、レーザー光集光系および分光器集光系を同軸に保持する方式が湯面のゆれによる分析誤差を極少にするために適当な方法である。また C, Si, Mn の各スペクトル線強度と Fe のスペクトル線強度との強度比をとることによりさらに分析誤差を小さくできる。

(2) C 分析については、溶湯表面に生成する CO ガスが分析値に影響を与えるが、この影響を除去するためには、円錐型の先細り雰囲気制御装置を使用するのが効果的であることがわかった。

(3) Si, Mn 分析については、CO ガスの影響がほとんどなく、円筒型、円錐型いずれの雰囲気制御装置を使用しても分析可能性を示すスペクトル線強度比と濃度との関係を得た。

(4) 円錐型雰囲気制御装置により、C 分析の可能性を示すスペクトル線強度比と濃度との関係を得た。

(5) スペクトル線強度におよぼす溶鉄温度の影響は、ほとんどないようである。

(6) 固体試料と融体試料のスペクトル線強度を比較して、融体試料では SN 比は低下することがわかった。しかし、時間分解を適用すれば SN 比を向上できると考えられる。

(7) 融体試料分析値の相対誤差を検討した結果、固体試料の誤差より大きいことがわかったが、レーザー照射数を増大させれば相対誤差は減少させ得る。

(8) 本直接分析法の将来について 2・3 の改良・検討すべき点を指摘した。

最後に、本研究を遂行する上で、ご指導をいただいた金属材料技術研究所、金属加工研究部長、中川龍一氏、金属化学研究部長、森本一郎氏、ならびに終始ご指導とご助言をいただいた、工業化研究部長、吉松史朗氏、同部前第二研究室長、上田卓弥氏(現、富士スタンダードリサーチ(株))に感謝します。また、多くの有益なご指導および装置製作、材料製作、化学分析でご協力を賜った同研究所の各位にたいして感謝の意を表します。さらに、レーザー発振器の調整に献身的に協力して下さった、元日本電子(株)、小林邦昭氏に感謝します。

文 献

- 1) 高橋 務, 尾崎 太: 分光研究, 26 (1977), p. 339
- 2) L. D. FREDERICKSON and J. R. CHURCHILL: Anal. Chem. 26 (1954), p. 795
- 3) 大藤能親: 日本金属学会誌, 20 (1956), p. 683
- 4) K. ZIMMER and T. TÖRÖK: Acta. Chim. Hung. Tomus, 24 (1960), p. 1
- 5) L. E. WEDENSKI: Ber. Acad. Wiss. USSR, Phys. Ser., 11 (1947), p. 281
- 6) T. T. MAGEL, P. A. KULIN, and A. R. KAUFMANN: J. Metals, 4 (1952) p. 1286
- 7) H. MÄDER and R. ROETZELBERGER: Spectrochim. Acta, 1 (1939), p. 213
- 8) M. PATRIN and N. I. KULIGNA: Zavod. Lab., 22 (1956), p. 1318
- 9) V. N. BALADIN and S. L. MANDEL'SHTAM: Zavod. Lab., 23 (1957), p. 545
- 10) A. B. SHAEVICH and S. B. SHUBINA: Zavod. Lab., 28 (1962), p. 447
- 11) A. B. SHAEVICH, S. I. MEL'NIKOV, and V. V. DANILEVOKAYA: Zavod. Lab., 31 (1965), p. 169
- 12) J. B. HEADRIDGE and A. K. LAMBERT: Analyst, 93 (1968), p. 211
- 13) M. BONJIC, J. B. BOURDIEN, D. TORRE, and G. BARBUER: Rev. Met., 67 (1970), p. 237
- 14) E. F. RUNGE, S. BONFIGLIO, and E. R. BRYAN: Spectrochim. Acta, 22 (1965) p. 1678
- 15) BISRA Annual Report (1966), p. 78
- 16) BISRA Annual Report (1967), p. 65, 78
- 17) BISRA Annual Report (1968), p. 35
- 18) E. A. DuBois: Proc. Soc. Anal. Chem., 5 (1968), p. 185
- 19) V. A. FASSEL and G. W. DICKINSON: Anal. Chem. 40 (1968), p. 247
- 20) 尾崎 太, 高橋 務, 岩井良衛, 郡司好喜, 須藤 恵美子: 鉄と鋼, 68 (1982) 7, p. 863

コ ラ ム

製管の歴史 (3) —ユジーヌ・セジュールネ法—

プレスによる熱間押し出し法はかなり以前から非鉄金属には実用化されて来たが、炭素鋼に対しては 1935 年頃から試験されたにもかかわらず、潤滑の困難さから押し出し材に欠陥が発生した。フランスでは 1926 年に Aciéries Electriques d'Ugine で実験が行われ、1938 年以来、新しい耐熱高温度ダイス鋼の発達に刺激されて、Comptior Industriel d'Etirage et Profilage des Métaux の専務 J. Séjournet 氏と Aciéries Electriques d'Ugine 製鋼会社の技師 L. Labataille 氏の共同研究が進められ、多くの潤滑剤が試験された。滑石、白亜、黒鉛、ほう砂、動物性油、植物性油、天然パラフィンなどが用いられたが失敗している。その後、押し出し用の潤滑剤としては作業温度で適度の粘度をもつ必要があることがわかり、その潤滑剤は固体の状態で供給されて高温のビレットに接触することによつて粘性を生ずることが要求された。その粘(稠)な潤滑剤は変形を行いながら、圧力に耐え、連続的に薄

い膜として金属の表面を被覆するとともに、断熱材としても作用する必要がある。この目的のために研究を推進し、ガラスまたはガラス質の物質(エナメル、スラグ、ある種の塩類またその混合物)がある温度範囲で連続的に熔融し、適当な粘性を示し、断熱材としても有効に作用してダイスの過熱を防止し、また、加熱されたビレットの表面の冷却も防止できることがわかった。J. Sejournet らがこの方式で熱間押し出しに成功したのが 1941 年である。研究は第二次大戦のため一時、停止したが、1949 年 Comptoir 社の Persan 工場に 1500 t プレスが設置されて以後、炭素鋼材、中空材、さらに合金鋼、ステンレス鋼などのパイプの熱間押し出しが可能となつた。この方式は 1956 年にわが国へ導入された。私見であるが、ガラスの技術がフランスに蓄積されていたことも大きな力になつたことが考えられ、加工技術とガラス技術の組み合わせ発明ということもできるのではないだろうか。

(大阪大学工学部 加藤健三)