

© 1986 ISIJ

鉄鋼石炭欧州共同体におけるオンライン分析の研究



On-line Analysis Studies within the European Community for Steel and Coal

Gerald JECKO*

1. はじめに

欧州鉄鋼石炭共同体 (E.C.S.C.) では特定の分野でさまざまな委員会が活動している。分析に関しては、E3委員会が、鉄鋼業界の将来を確固たるものにするべく、新しい各種の鋼を分析するため、いつそ直接的かつ迅速な仕方で、新規の手段をうち立てようと全力をあげている。

研究費のおよそ半分は E.C.S.C. でまかなわれており、行われているさまざまな研究に課せられている義務は、半年ごとに共同体内の各国からきている専門家に進捗状況報告書を提出することである。各委員会は行われる作業を調整し検討するプロジェクト責任者と各国代表で成り立っている。

当初から、オンライン分析は経済性のほか、金属の品質や工場の生産性にも関係してくるので研究事項のうちでもっとも重要なもののひとつであることがよく認識されている。

本論文の意図は欧州において最近この分野でどのようなことが行われたかを概説することにある。

2. 溶融金属の分光分析

分析者にとって、溶融金属 (銑鉄、鋼) を直接分析することは長年の夢であった。それが精度よく、かつ正確にできるなら、次のような利点が得られることになる。

- 1) コスト減
- 2) 分析遅延の短縮
- 3) サンプリングの省略

このうち最後の項目はとくに重要である。サンプリングが不要になればそれに関連する代表性、均質性、機械的操作といった問題は全部なくなってしまうからである。

この直接分析に関して、二つの試みを挙げなくてはならない。なお、この研究が行われた時点においてはレーザーや光ファイバーを入手することはできなかつたということをお断りしておくなくてはならない。

本分析の第一のねらいは関心のあるすべての成分、と

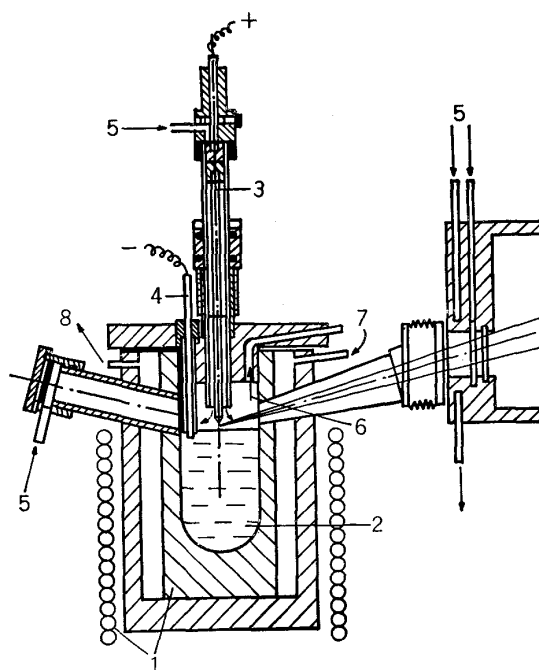
くに波長が紫外領域にある C, S, P などの分析を網羅することであつた。

2.1 溶融金属のスパーク法

フランスの IRSID は、そこでの連続製鋼法をとくに考慮して E.C.S.C. の後援で実験室水準での実用化研究を行つた¹⁾。

すでに 1957 年から 1958 年にソ連で最初の研究が行われ²⁾、1962 年には銑鉄の Si と C について予備的な定量テストが行われた³⁾⁴⁾。

イギリスでは BISRA があるメーカーと共同で同じようなスパーク実験を行い⁵⁾、一方、シェフィールド大学



1. Melting device
2. Molten metal
3. Electrode holder
4. Contact electrode
5. Gas inlet
6. Chamber gas outlet
7. Gas recycling
8. Gas outlet

Fig. 1. Melting crucible-sparking chamber.

昭和 60 年 11 月 5 日受付 (Received Nov. 5 1985) (依頼解説)

* IRSID (B. P. 64 57210 MAIZIERES-LES-METZ, France)

翻訳：日本鉄鋼協会

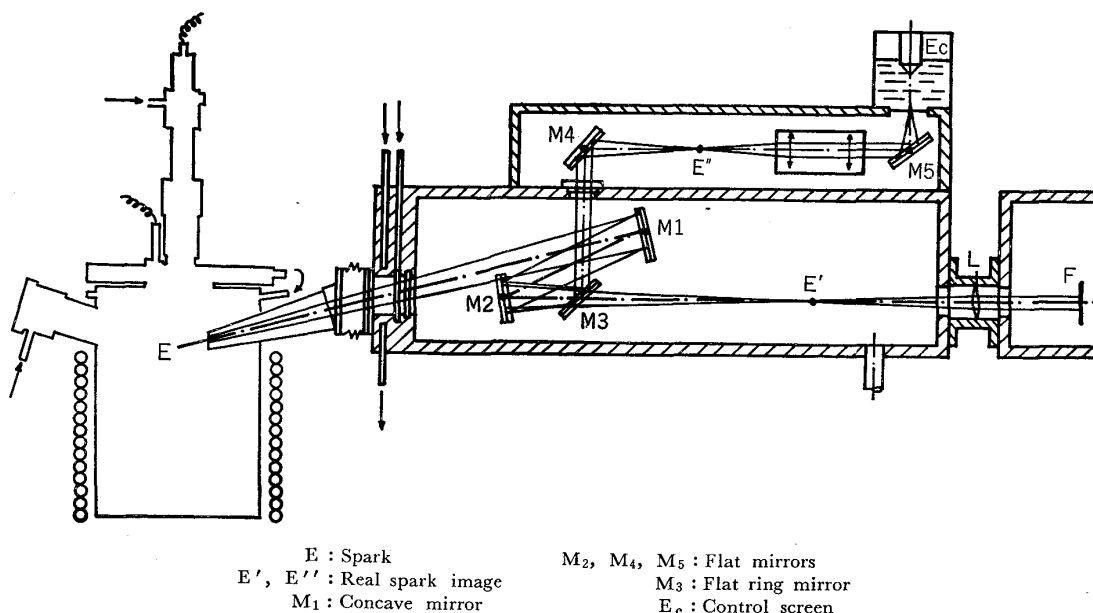


Fig. 2. Optical liaison diagram.

では 1968 年に Ni の定量がなされたが⁶⁾、その後いろいろの困難に会つて BSC は金属のエアゾルを連続的にサンプリングしそのあとプラズマアーク励起させるという新しい考え方を取り入れた⁷⁾⁸⁾。

アメリカでは 1965~1966 年にベスレヘム・スチール社があるメーカーとこの方面の研究をしたが成果は発表されていない。フォードモーター社もステンレス鋼中の Cr と Ni の定量について 1965 年に成果を発表した⁹⁾。

1966 年に開始した IRSID の研究もやはり第一に C, S, P の定量をめざすものであつた。最初に真空分光写真器を使つてスパーク条件やその他さまざまな条件を確定した¹⁰⁾。

この予備的な研究は E.C.S.C. の資金援助を受けて本格的な波長特性の研究に進展し真空分光計も使われることになつた¹⁾。

実験装置は下記のとおりであつた。

1) 20 kW 高周波発生装置
 2) 水冷式の気密ハウジングに囲まれた、金属 3 kg を溶かすことができるアルミナるつぼ付きの熔融装置 (Fig. 1)。

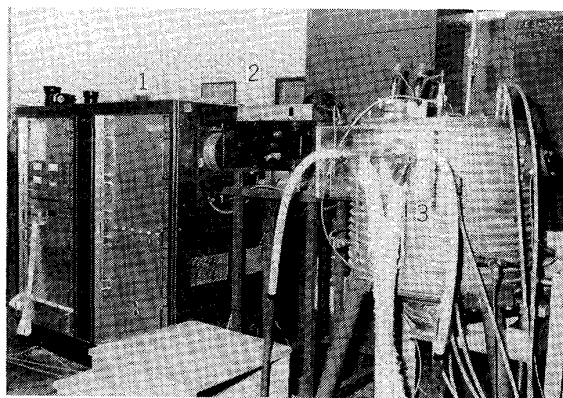
3) 光をこの装置から分光器の入口スリットまで導く光学系 (Fig. 2)。

4) モリブデン・アルミナサーメット製の金属浸漬用接触アノードスパークギャップの 4 倍像をスクリーンに写し出すことができる環状鏡とプラズマの観察を調節する回転式の鏡。装置全体を Photo. 1 に示す。

2.1.1 分光器による研究

第一段階においては、カントバック ARL 31000 分光器に、上下動によつて 20 こまが得られるフィルムホルダーをとりつけられるよう改造した。

当時、固体金属については、Ar によるスパークで最



1. Spectrometer
 2. Optical liaison
 3. Furnace

Photo. 1. General view of the experimental layout for spectrometry.

も良い結果が得られることが認められていた。単極低電圧スパークを 1350°C 以上の銑鉄ないし鋼に加えるテストでは、溶湯と対極間には安定したスパークは得られないことがわかつた。その代わりに継続して Ar がイオン化するのが見られ、1350°C 以下でのみ規則的なスパークが得られた。

電気関係の測定がこの現象の理解の助けになつた。すなわち、熔融金属から熱電子が放出されるために溶湯と電極間には電位低下が生じ、熱放出電子の数は温度の上昇につれて指数関数的に増加する。両極間に電場をかけると電子は加速され、そのエネルギーは Ar 分子との弾性衝突によつては消滅しない。すなわち、溶湯温度が 1350°C 以上になると、Ar はイオン化され、ギャップ中に新たに自由電子が生じる。動的な内部抵抗はゼロまで下が

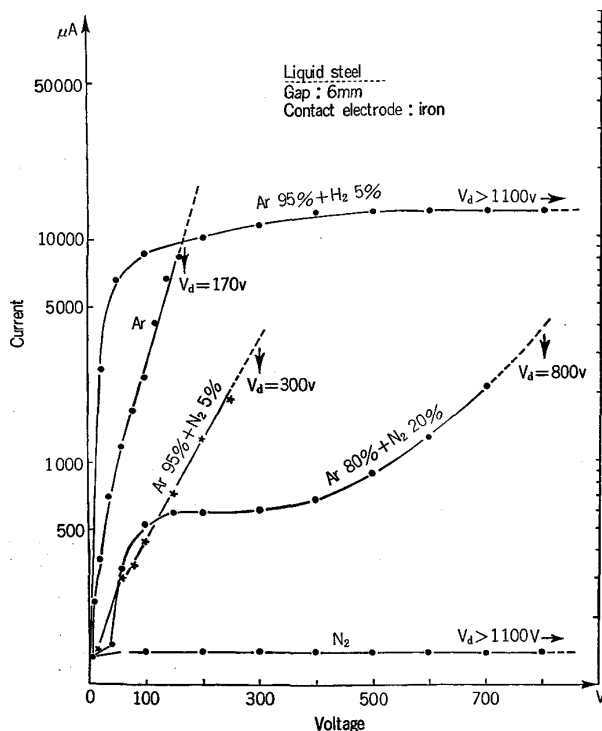


Fig. 3. Current-voltage relationship.

り、そうすると金属からの発光スペクトルはもう見られなくなる。したがって、これを防ぐために断続方式が取り入れられた。

つまり単一原子の中性（ないし酸化性）のガスは使用できず、 H_2 と N_2 しか使用できない。Fig. 3 に各種の純粋ガスと混合ガスで得た電気的測定値がまとめてある。 N_2 の破壊電位（最低値）は 1100 V を超えているのでこのガスを選び、 H_2 は安全性の観点から除外した。

溶湯と対極の電位差を測定すると N_2 雰囲気下では、1550°C でも低下はなかつた。1570°C では電位低下は 25 mV であつた。このことから N_2 が発生した電子を減速させることがわかる。

$$V=800\text{ V } L=360\text{ }\mu\text{H } C=15\text{ }\mu\text{F } R=10.9\text{ }\Omega$$

N_2 流量 8 l/min ギャップ 8 mm

という励起条件では、Ar 下の固体金属と同様にスパークは安定であつた。

各スペクトルはその全域にわたつて明るかつた。スペクトル線はほとんど中性原子と一価のイオンによつて発生する。 N_2 下の溶融鋼について同じ分析条件での相対強度を、Ar 下の固体鋼と比較して Table 1 に示す (Fe_I と Fe_{II} の線)。 N_2 下の固体鋼では各線強度はづつと低く、C, S, P の場合は、およそ 20 分の 1 になっている。

スパークプラズマは不均一な構成になつているから、とくに C, S, P については、純鉄電極と溶湯の間のギャップはきびしく管理しなくてはならない。各スペクトルは 10, 20, 30 s 記録した。

2.1.2 分光計による研究

Table 1. Relative intensities of iron lines.

Fe λ (\AA)	Solid metal		Liquid metal
	Ar	N_2	N_2
I 3369.54	100	8	120
I 3372.08	20	—	27
I 3378.68	90	5	85
I 3380.11	100	6	110
I 3383.69	60	5	60
I 3392.66	150	40	150
I 3402.26	90	6	95
I 3415.53	42	—	45
II 3255.89	80	11	85
II 3258.77	90	14	100
II 3259.04	95	18	110
II 3267.03	21	—	20
II 3277.34	95	13	100
II 3281.30	80	10	70
II 3285.41	70	—	65
II 3295.82	40	—	30

Table 2. Sequantometer ARL 33000 spectral lines.

Internal standard lines (\AA)	Analytical lines (\AA)
Fe II = 1707.41	P I = 1782.87
Fe II = 1877.46	S I = 1807.31
Fe II = 2027.8	B I = 1930.90
Fe II = 2714.41	Cd II = 2144.38
Fe I = 3519.82	Cu I = 2230.08
	Cr II = 2677.16
	Mo II = 2816.15
	Si I = 2881.58
	Mn II = 2933.06
	Nb II = 3094.18
	Sn I = 3175.02
	Ce II = 3201.71
	Zn I = 3345.95
	Ni I = 3414.77
	Al I = 3961.53
	Pb I = 4057.82

Table 3. Reproducibility of spectrometric analysis of pig iron.

Element	C	Mn	P	S	Si
Content ($10^{-3}\%$)	2 300 to 2 600	200 to 700	350 to 400	30 to 80	50 to 600
s ($10^{-3}\%$)	18	10	4	1	3

第二段階は光学系の特徴が前の装置と同一のシーカントメーター ARL 33000 を使用した。この場合、線強度は測定した各線と同じスペクトル源の Fe の線との比がとられた。分析条件は下記のとおりであつた。

$$V=800\text{ V } L=50\text{ }\mu\text{H } C=30\text{ }\mu\text{F } R=3\text{ }\Omega$$

N_2 流量：溶解炉中 15 l/min, 電極内 8 l/min, 光軸沿い 10 l/min

スパーク間隔 8 mm

Table 2 に使用したスペクトル線を示す。

組成を少し変えるには二つの手法を用いた。

- 1) 溶融金属を吸い取つて除き合金を加える
 - 2) 溶融合金を吸い取つて除き純鉄で希釈する
- 信号強度は 8 h まで追跡した。強度はレンズの付着物、ギャップの変化、電子計測器の変動などに敏感であつたが、1400°C と 1600°C の間では浴温の影響はな

Table 4. Reproducibility of spectrometric analysis of steel.

Element	C	Mn	P	S	Si	Al	Ni	Cr	Mo	Sn	Nb
Content (10 ⁻³ %)	800	200	120	60	160	40	200	500	100	40	40
s (10 ⁻³ %)	15	5	2	3	4	1	2	5	2	1	4

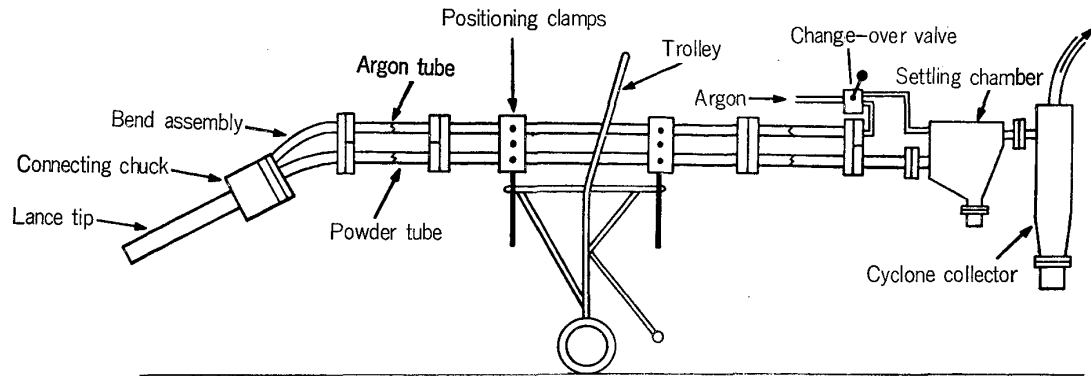


Fig. 4. In-bath lance.

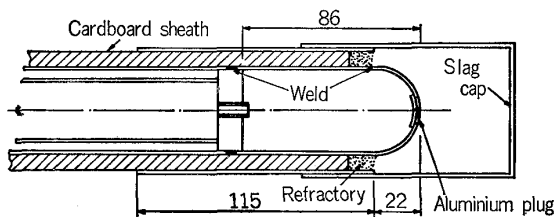


Fig. 5. Mixing chamber: single chamber type.

かつた。30 s 予熱しておく、安定な信号で 17 元素と Fe の 2 本の基準線について繰返し精度の把握ができた。湯の表面の小さいスラグ粒子がスパーク衝撃域に引き込まれてギャップ間隙と光応答を変化させるのでスラグは完全に除去しなくてはならない。

銑鉄については、Table 3 の繰返し精度が得られた。

含有率と光強度との関係は良好であるので、本原理に従って銑鉄を連続的に分析することは可能であるといえる。

低合金鋼については、溶解炉の能力が限られていたので C が 0.1% 以下の鋼は溶解することができなかつた。 $n=10$ で Table 4 に示す再現性が得られている。

ステンレス鋼の組成についても含有率-光強度の良好な関係が認められたが、この場合 Fe を基準にすることはできないので (Fe の含有率が変化)、グラフ ($I_x/I_{Fe} = f(C_x/C_{Fe})$) を使用した。

以上の結果から、発光分光法 (OES) による溶融鋼のオンライン分析も可能であることがわかる。

標準化には、ピン試料 (直径 3.5 mm) を採取して二つの方法で分析した。

- 1) 湿式化学法と燃焼法
- 2) 専用のホルダーを用いる古典的 OES¹¹⁾

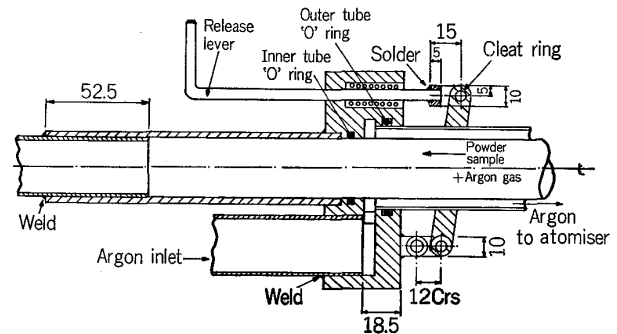


Fig. 6. 'O' ring chuck.

2.2 溶融金属を噴霧化して次に励起する方法

英国の BSC は、先に述べた予備的研究⁷⁾⁸⁾のあと、E.C.S.C. の資金援助を受けて傾斜式塩基性酸素転炉で直接分析することをめざした¹²⁾。

考え方は使い捨て式の噴霧器の付いたランス (Fig. 4) を使つて、励起用のプラズマジェットないし高周波プラズマトーチまで Ar 気流で運ばれる粉末を作り出すというもので、分光計は紫外域型のものであつた。

噴霧器は保護キャップ、脱酸用 Al、混合室から成つており、10 s 溶融金属に浸漬される (Fig. 5 と 6)。目標は転炉を傾けてから 40 s 以内に C, S, Mn, P, Si などの元素を定量しようというものであつた。

溶融金属はシリカ製のチューブを通り環状のギャップを音速で流れる Ar 流によつて噴霧化させる。ランスを取り外すとき切換弁を働かせ Ar 流の向きを変え噴霧化は終わるが、冷えた金属の微粒子は重力式ないしサイクロン式の沈殿室に運ばれ 50 μm 以上の粒子は取り除かれる。このようにすればランスを引き出すときスラグが

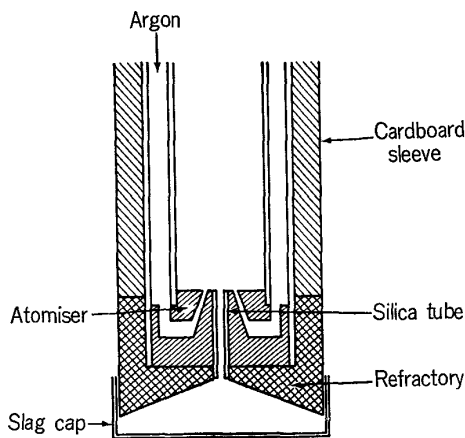


Fig. 7. Section through lance tip with slag cap.

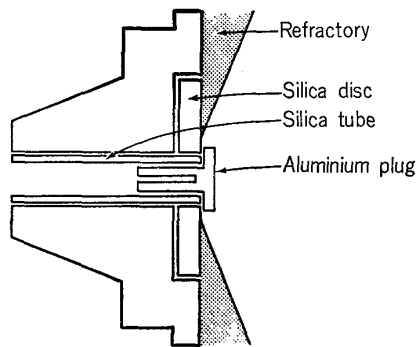


Fig. 8. Atomiser nozzle with aluminium plug.

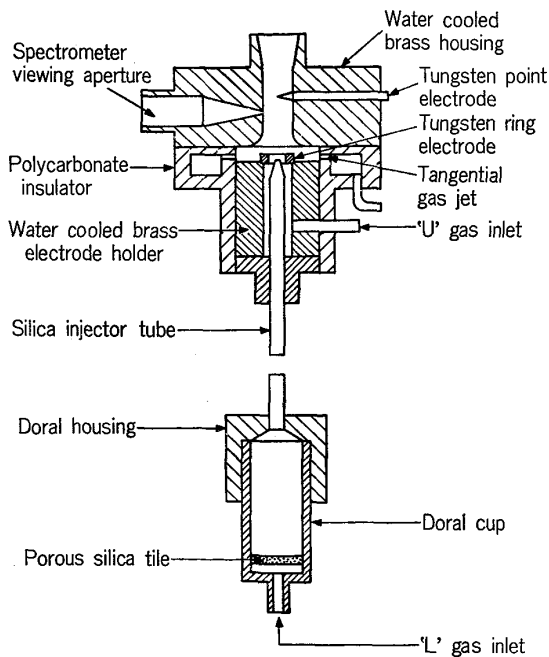


Fig. 9. D. C. plasma jet and fluid bed.

噴霧化されることは生じない (Fig. 7 と 8)。

微粉は 30 m のパイプを通して集める。エブヴェイル工場 (60 t 転炉) ではこの移送の前後において粉末の組成には大差のないことがわかった。

分析のため、二つの励起装置を従来の紫外分光計につないでテストした。

1) 改造型 0.7 kW 溶接用発電機によつて通電したタングステン電極を有する直流 30 A アークのプラズマジェット (Fig. 9)。粉末はプラズマの軸方向に注入し発光スペクトルは直角方向で観察する。

2) 15 kW, 6 MHz で作動する ICP トーチ

Ar の流量は下記のとおりであつた。

搬送ガス : 3 l/min

冷却用ガス : 50 l/min

ランスの設計研究により、油による汚染、スラグ汚染による Ca の高値化、脱酸不十分による炭素低値化などは防止することができ、ランスにローリーポップ形のサンプラーを取り付けて比較分析を行つた。5 g の粉末のサンプリングの成功率は 80% であつた。24 回のテストでそのような比較をし、C, S, Mn, P, Si などの元素について 0.85 から 0.98 の範囲の線型回帰係数が得られたが、ポータルポット工場 (300 t 転炉) では、C 分析値の 70% は低すぎ、脱酸の問題がまだ完全には克服されていないことがわかった。

ランスの先に混合室を取り付けることにより、C 含有率が 0.01~0.03% の範囲の場合、C ロスを 0.005% にまで低下させた。繰返しの変動係数は、C と Mn については 0.6~0.9%、S, P, Si については 1.3~2.5% であつた。Ar とメタンの混合体では、ICP 励起法によると、この係数は C について 0.22% であつた。両励起装置への粉末サンプルの送りを流動床と重力落下によつて調査した。この工場で下記の結論が得られた。

1) ランスの操作および測定は良好

2) 作成された粉末は化学的に溶融物を代表している。

3) それらの粉末は 30 m 離れた実験室まで 10 s 以内に送ることができる。

4) 粉末についての重要なパラメーターは粒子サイズの分布と粒子内の金属学的変化である。

5) 認められた全体的な精度は古典的な OES より低く、生産管理に用いるほど高くない。

3. 鋼中の Al の状態分析

固溶 Al と析出 Al についての知識は、とくに連続铸造との関係で、今や冶金専門家にとって基本になっている。ごく短い応答時間が要請されるので多くの化学的方法はこれを満足しない。また、蛍光 X 線で認められる化学シフトはほんのわずかなので工業用分光計では利用できない。

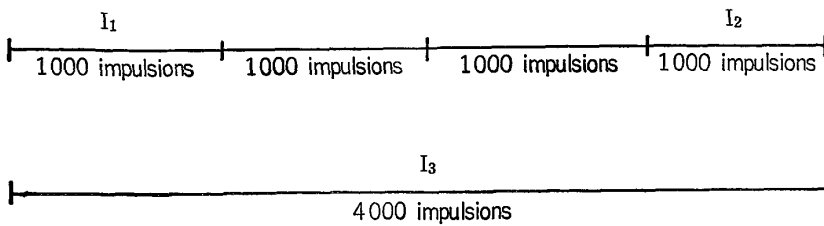


Fig. 10. Sequential integration.

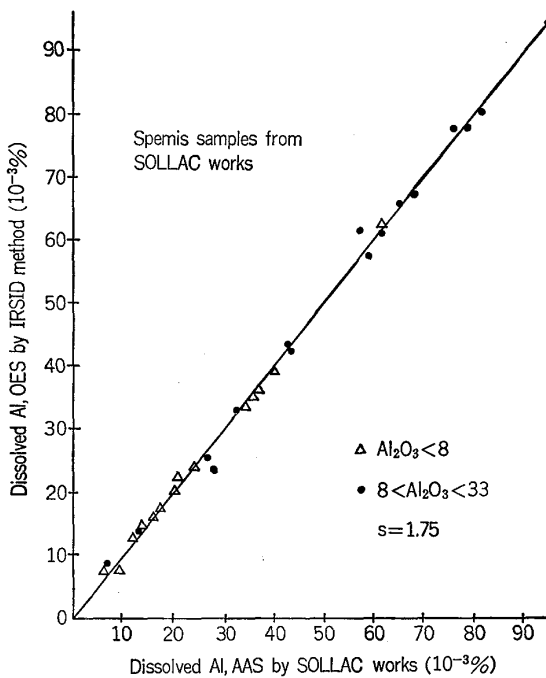


Fig. 11. Comparison between OES results and AAS results

3.1 発光分光法

すでに日本での研究で方向が示されパルス識別分析法 (PDA) の道標が与えられていた¹³⁾。E.C.S.C. の後援で¹⁴⁾ IRSID は Al にまとをしぼり、エレクトロニクスを単純化しようとした。その考えは、スパークによつてアルミナ介在物を次々に無くしていくことにより、放電曲線から情報が得られるはずだというのであつた。実際に、100 Hz の電源を使つて 40 s にスパークを 4000 個発生させ、その時間を 4 等分した。

第一段階 I_1 では、信号の総和はほとんど、固溶 Al より明るく発光するアルミナに関係しており、Fig. 10 で I_2 としてある最終段階では固溶 Al だけの直接定量が可能であり、全サイクル I_3 は Al 全量に関係している。

これはスパークによつてアルミナ介在物が消失するという住友金属の証明¹⁵⁾に基づいており、それは SEM 観察によつて確かめられた。

もうひとつ重要なことは放電曲線のピークの位置は励起条件、とくに容量、によつて大きく左右されることである。それで次のスパーク源パラメーターを採用した。

$$V=400\text{ V} \quad H=20\ \mu\text{H} \quad C=3\ \mu\text{F} \quad R=2.2\ \Omega$$

すなわち、弱いスパークを用い、また自明のように、この場合は予備スパークは行つていない。

観測した結果は、選択的溶解をおこない、次に原子吸光法 (AAS) で定量した結果とよく一致した。下記のような繰返し精度 (標準偏差) が認められた。

析出 Al 7 ppm, 固溶 Al 11 ppm, 全 Al 21 ppm

Fig. 11 にローポップ型試料についてのグラフを示す。ポンプ型サンプリングを採用すればいつそう良い統計データが得られる。

事実、PDA と本手法によれば、通常の強度の予備スパークを行えば定量しようとする介在物がなくなり、古典的な OES で全 Al と呼んでいるものは実は固溶 Al と見なすべきだということがわかる。予備スパークを行わず弱いスパークを用いることにより、PDA と逐次積算法は鋼のあらゆる OES 分析法を新たに見なおさせることになつた。このような新しい技術を用いることにより、分析関係の情報が得られればそれと引換えに以前は強い予備スパーク処理によつて除去してきた鋼の組織による影響をまた克服しなくてはならなくなる。すなわち、分析者はこのような新しい技術を用いる場合、そんなに多くは異なつていない各鋼種に対しても、それぞれ使用する分光計を校正しなくてはならない。

さらに、今まで述べたことはアルミナが Al 含有介在物として存在するときのみ成り立つ。現在では鋼はカルシウム処理がしてあるものが多いから、上記の成果はカルシウム精錬の場合もう一度全部、しかも二つの点で見直さなくてはならないことになる。

1) アルミナを含む複合酸化物はスパークに対して純粋アルミナと同じ特性ではない。

2) 複合酸化物は異なつた溶解特性を示すので、可溶性 Al と不溶性 Al を分離しようとするいわゆる選択的といわれる古典的な方法は直接適用できなくなり、それで化学的な標準化は本格的に管理しなくてはならない。

また次のような問題も生じてくる。Al の状態分析において窒化アルミニウムはどうなるのか。この重要な問題に対しては現在のところ、次のような実験に基づいてただ部分的に答えられるだけである。熱処理によつて AlN を完全に固溶させてから、次に全部質に析出させた同じ試料を用いた、OES による Al の状態分析によれば、下記のような理由で AlN の Al が固溶した Al と同じと見なされる。

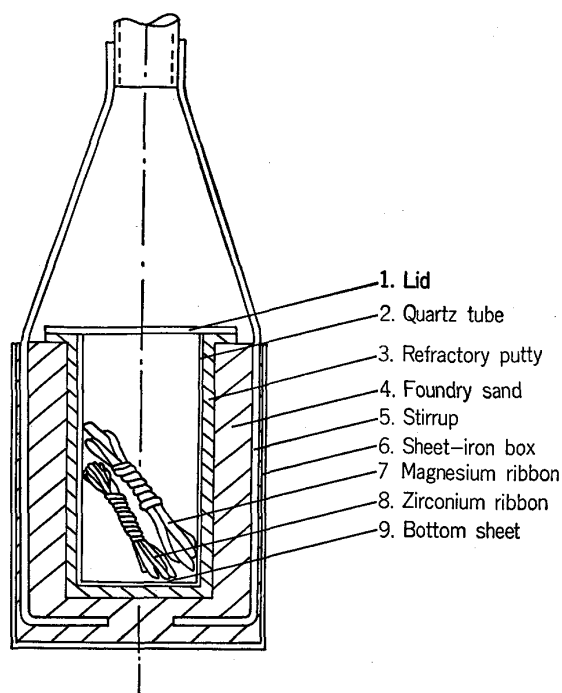


Fig. 12. New DHS sampler.

1) AlN はアルミナのように絶縁性がすぐれていない。従つて消失しにくい消失させることができない。

2) AlN の粒子サイズはアルミナ介在物よりずっと小さく、それが状態分析を妨げる。

現在 IRSID で調査しようとするのは、とくに鋼がカルシウム処理されている場合の、複合酸化物介在物の分光学および化学的特性である。

Al の状態分析のための溶融鋼のサンプリングという観点からすると、ローリーポップ型試料は比較的不均質であり、ポンプ型試料でもつとも良い結果が得られるということも特筆しておかなくてはならない。

この逐次積算法を組み込んだ分光計がJOBIN-YVON から発売されることになっている。

3.2 DHS-1200 サンプラー

ディリンゲン工場 (西独) は、特殊なサンプリング容器を開発して状態分析を行わずに、固溶 Al を直接定量する手掛かりを見出そうとした¹⁶⁾。基本的な考えは、採取した溶融金属の凝固を遅らせて特殊な金型の中でアルミナのデカンテーションを行おうというものであつた。また、サンプリングの前にすでに金型に O₂ が入つておればそれも除外しようという考えでもあつた。この装置は SOLED (仏) から発売されている。

厚い耐火壁を使えば温度損失はゆるやかになる (Fig. 12)。充てん速度を調節するため金型のふたには中央に穴がある。比較的重要なサンプリング空間中には充てん工程の初めに燃焼によつて O₂ ガスを全部固定する Mg 帯板が入っている。また、Zr ないし Ti の帯板も入っており、これは内面から出てくる化学的に結合した O₂ あるいは多孔質の耐火物が熱せられて出す吸着的な O₂

があればそれも取り除くためである。

実際のテストで、Ti を使えば別であるが Zr を使うと、理論のとおり、アルミナがいくらか減少する危険があるということがわかつた。サンプリングのあと Zr はほとんど固体サンプルの底の所にきている。固体サンプルの下半分を切り捨ててから古典的な OES 分析に供する。このサンプラーの目的はアルミナを取り除くことであるから、この方法ではアルミナを定量することはできないが、固溶 Al については古典的な方法でサンプルを取つた鋼の化学分析とよく一致していた。カルシウム処理をした鋼では、標準偏差は、固溶 Al が 420 ppm の場合 6.5 ppm であつた。

4. サブランスサンプリング

サブランスは欧州の各地の製鉄所で使われているが、スカンジナビアで独特の研究が行われた。

4.1 AOD 転炉

アベスタ工場 (スウェーデン) でスカンジナビアの製鋼業の 5 社が共同で ATLAS COPCO (仏) 装置を使って自動サブランスサンプリングを行つた¹⁷⁾。

アメリカや日本で使われている装置は 1981 年には 1.2~2.0 百万米ドル程度であつたが、上記の装置はわずか 9 万米ドルであり、しかも所要床面積は少なくどのような AOD 工場にも置くことができる。

試料はスラグによつて汚染されることが多いから、スラグの 95% が固体で存在する還元段階の前に Spemis サンプラー (SOLED 仏) が使われた。

還元段階のあとは、サンプリングは金属とスラグのエマルジョン中で行わざるを得ない。この場合、RESCON (スウェーデン) サンプラーが使われる。その耐火金型の中では、金属は 30 s ぐらい溶融状になつていてスラグを凝集させる。安全用の 12 mm のカードボードが使われ、収率 95% で 400~500 g の円錐形のサンプルが得られる。報告書にはスラグの汚染はないという十分な証拠が示してある。このサンプラーを使うと、手動のサンプリングと比べて、C 含有率は少し高くなり実情に近くなる。

この装置を測温装置と組み合わせると、従来のやり方と比べて 5~20°C 低い温度が観測される。

4.2 その他の反応容器

転炉、電気炉、ESR 炉、取鍋、連続铸造などで行うもつと速くて良い自動サンプリング法を開発するため、温度測定を含むもうひとつの 5 年研究が行われた¹⁸⁾。使用する装置は CRM (ベルギー) の気送装置と RESCON サンプラーを基本とするもので、歩どまりは 99% になる。

5. 試料調製の自動化

オンライン分析は鉄鉱石、焼結鉱、スラグ、耐火物、



Photo. 2. PERL'X-2, general view.

Table 5. FLUOSID 21 flux composition.

Typical content	Li ₂ B ₄ O ₇ La ₂ O ₃ B ₂ O ₃	Blank powder 75.6% 20.9% 3.5%
Cl		0.0002 % max
F		0.0001
SO ₃		0.0005
P		0.003
Fe		0.003
Ca		0.0004
Mg		0.0005
K		0.0003
Na		0.0003
Ba		0.0005
Al		0.0001
Si		0.0005
As		0.0002
Pb		0.0002
Ce		0.0001
Nd		0.0001
Pr		0.0001
500 μm not passed		< 0.2 %
100 μm not passed		> 99.5 %

ダストなどの酸化物試料にも関係している。この種の分析を迅速にするため、まず蛍光X線による定量(XRF)に圧縮ペレットが使われた。しかし、この最終試料は粒状であるため、非常に細粒にしても検量線は限られた範囲内でしか使用できない。このようなペレットをもつとよく応用するにはミクロン以下まで砕くことが必要であるが、そのような解決策は工業的には興味がない。

このような思わしくない状況はビード溶融法を使えば避けられる。それで欧州では E.C.S.C. の後援で各種の研究が行われてきた。

5.1 酸化物のみの試料の調製

発熱、騒音、発塵などの厄介事がない速い方法を求めて、IRSID はマイクロプロセッサ制御方式の自動装置 PERL'X-2 を開発した。この装置はビード 1 個を、サンプルの性質にもよるが、3~5 min 以内に調製することができ、製鋼者は 10 min 以内に現場で必要な分析データを入手することができる¹⁸⁾ (Photo. 2)。

溶融には、ICPH (仏) から発売されている粒子サイズ 100~500 μm のフラックス FLUOSID 21 を使用する。このフラックスは非常に純粋で下記の組成である

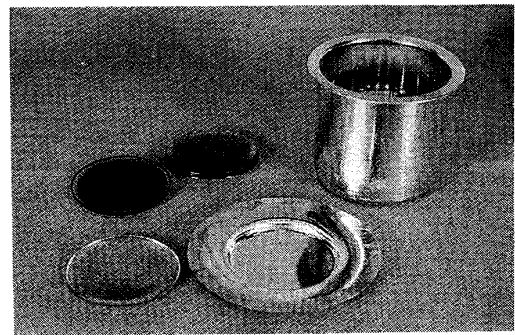


Photo. 3. Beads and platinum accessories.

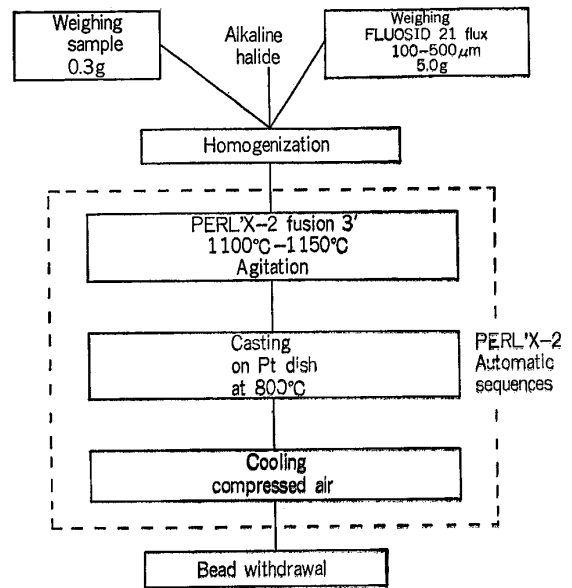


Fig. 13. Bead preparation flowsheet.

(Table 5).

- 四ほう酸リチウム 75.6%
- 酸化ランタン 20.9%
- ほう酸 3.5%

このフラックス 5 g を 0.3 g の試料と混ぜ(小びんの中で手で), よう化ナトリウム 2~3 mg を加える。この混合物を平底の白金合金のつぼの中に入れる (Photo. 3)。

このつぼを出力 2.5 kW の高周波出力のコイル内に置く。約 1200°C で溶融させるとき、コイルは水平軸を中心に 30° 振動する。この工程中、液状の溶融物はるつぼの平底上で攪拌されて完全に均質化する。

上記と同じ出力で約 750°C に予熱された白金皿 (Photo. 3) に铸込むため、装置を 150° 回転させる。最後に皿はその下に流れる冷却空気のジェットによつて自動的に冷やされる。

Fig. 13 は、クロマイト耐火材を含む非常に広範な酸化物試料に適用できるビード調製のフローチャートである。

PW-1600 同時蛍光X線分光計と上記のようなビードを使つてさまざまなもの(酸化物)が統計的にテストさ

Table 6. Results of XRF analysis for iron ores ($n=11$).

Sample		Fe	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	TiO ₂	MgO	P	Mn
ECRM 604-1	\bar{x}	65.69	2.72	0.18	1.76	0.10	0.060	0.053	0.092
	s_M	0.12	0.039	0.012	0.063	0.011	0.010	0.007	0.004
	s_R	0.15	0.053	0.016	0.046	0.004	0.010	0.010	0.009
11 Standards	\bar{x}	45-70	0-25	0-3	0-8	0-0.4	0-1.5	0-0.7	0-3.5
	s_r	0.16	0.11	0.017	0.11	0.006	0.008	0.010	0.026
ECRM 679-1	\bar{x}	24.25	7.35	25.40	3.87	0.177	1.21	0.555	0.300
	s_M	0.04	0.06	0.05	0.05	0.002	0.05	0.005	0.006
	s_R	0.09	0.07	0.11	0.07	0.003	0.07	0.005	0.010
12 Lorraine ores	\bar{x}	0-45	0-45	0-45	0-11	0-0.4	0-3.5	0.25-0.85	0-0.5
	s_r	0.17	0.20	0.21	0.14	0.014	0.012	0.015	0.011

Example for PERL' X-2 sequences (time)

	Fusion	Stop	Casting	Cooling	Total
Iron ores	2 min	3s	15s	1 min	3 min 18s
BF slags	1.5 min	3s	15s	1 min	2 min 48s
Refractories					
Steel slags					

 s_M : Repeatability on one bead ($n=10$) s_R : Reproducibility of preparation (10 beads) s_r : Residual standard deviation of linear regression

Table 7. Results of XRF analysis for BF slags, steelmaking slags and refractories.

Sample		Fe	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	TiO ₂	MgO	P	Mn
BF slag ECRM 802-1	\bar{x}	0.569	32.45	42.95	16.15	0.612	4.76	0.250	0.595
	s_M	0.029	0.11	0.19	0.10	0.008	0.11	0.028	0.015
	s_R	0.039	0.20	0.15	0.17	0.006	0.17	0.020	0.010
9 BF slags	\bar{x}	0-2.5	32-37	34-45	12-21	0.3-0.8	0-10	0-0.3	0-0.2
	s_r	0.060	0.21	0.21	0.14	0.014	0.16	0.025	0.012
Steel slag ECRM 804-1	\bar{x}	11.92	5.55	51.63	0.79	0.253	1.46	17.70	1.90
	s_M	0.015	0.053	0.127	0.03	0.003	0.093	0.080	0.010
	s_R	0.075	0.060	0.157	0.09	0.005	0.140	0.100	0.011
11 steel slags	\bar{x}	0-33	0-0.25	34-54	0-2.5	0-0.8	0-5	0-22	0-16
	s_r	0.22	0.11	0.29	0.12	0.018	0.11	0.19	0.05
Refractory BCS 309	\bar{x}	1.05	34.10	0.34	61.10	1.92	0.17	0.025	0.015
	s_M	0.018	0.15	0.012	0.20	0.010	0.038	0.005	0.001
	s_R	0.045	0.17	0.021	0.39	0.017	0.046	0.007	0.001
10 refractories	\bar{x}	0-10	0-51	0-3.5	0-70	0-2	0-94	Cr ₂ O ₃ 0-22	0-6
	s_r	0.17	0.23	0.14	0.24	0.01	0.20	0.14	0.012

Table 8. Comparison of precision of XRF analysis of cements between manual and automatic bead making.

	SiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO
Cement 1 (%)	32.46	4.57	2.66	63.71	2.46
s_R manual	0.07	0.02	0.008	0.11	0.01
s_R automatic	0.05	0.01	0.004	0.07	0.01
Cement 2 (%)	20.69	4.95	2.91	64.48	1.34
s_R manual	0.07	0.03	0.007	0.19	0.004
s_R automatic	0.07	0.02	0.006	0.14	0.009
Cement 3 (%)	21.62	4.67	1.59	64.87	2.73
s_R manual	0.07	0.02	0.01	0.10	0.02
s_R automatic	0.07	0.02	0.005	0.04	0.01

れてきた。その結果の一部は、鉄鉱石について Table 6 に、スラグと耐火物について Table 7 にそれぞれまとめた。表では下記の記号を使用した。

\bar{x} 平均

s_M ビード 1 個についての 10 回の測定標準偏差

s_R ビード 10 個 (調製) の標準偏差

s_r 線型回帰の残渣標準偏差

セメントについては、手動と自動のビード製作を比較すれば Table 8 に示すようになり、この結果は、自動操作の方が再現性が高いことを示している ($n=10$)。

5.2 還元された成分を含む試料の調製

還元鉄鉱石 (DRI) やダストのようなものは Fe, Pb, Zn のような元素を金属状態で含んでいる。これらの元素が白金と接触するとつぼがだめになる。このような障害を避けるため、RERL'X-2 には適温 (だいたい 500°C ぐらい) における任意の時間 (だいたい数分間) の予備酸化段階が設けてある。この段階はすでに述べた溶融工程の前に入れることができる。その場合、四ほう

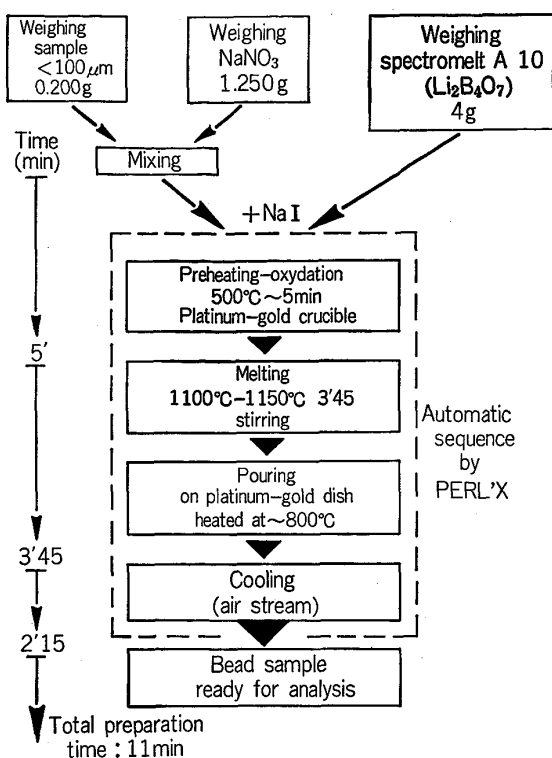


Fig. 14. Bead sample preparation.

酸リチウム 76% と酸化用の硝酸ナトリウム 24% でできたフラックスを使用する。

この補助的な利用手段を用いた。DRI 用のフローシートを Fig. 14 に示す。この方法では金属鉄の定量はできないが、全 Fe 量および脈石の定量には十分役に立つ。そのような試料の一つに関して、Table 9 と 10 に示すような s_M と s_R ($n=5$) が得られている。Table 11 と 12 は全鉄とシリカの湿式化学法とビード法の分析値の差を示している。

脈石成分の各元素に関して同様の結果を Table 13 に示す。

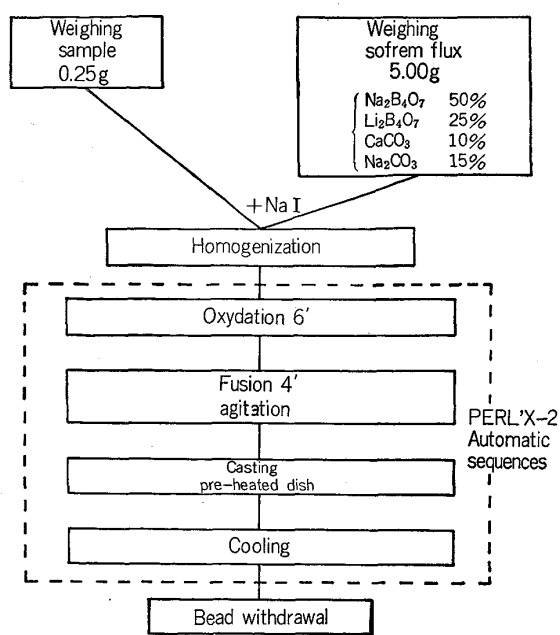


Fig. 15. Ferro-alloy dissolution.

この一連の試料は 24 個の DRI と 3 個の焼結鉱によって構成されている。四ほう酸リチウムをフラックスに用いて、マトリックス補正をしなければこのデータは主成分に関して相対誤差 2~3% 程度のものになつたであらう。

電気炉のダストおよびその他ダストについて、Table 14 のような結果が得られている。

フィリップス・インターナショナル社から発売されているこの PERL'X は 1 個の白金合金るつぽで 2000 ビード以上調製することができ、分析費用は非常に安価になる。

5.3 合金鉄及びその他の物の試料調製

このビード自動調製機はこれまで合金鉄の分析にも応用されている。IRSID では Fig. 15 に示すフローシー

Table 9. Repeatability of XRF analysis of a DRI sample.

Sample	Fe	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	TiO ₂	MgO	P	Mn
3227	89.851	6.970	0.647	0.638	0.024	0.824	0.020	0.219
3227	89.889	6.949	0.668	0.606	0.025	0.867	0.019	0.219
3227	89.877	6.868	0.640	0.612	0.021	0.854	0.020	0.214
3227	89.769	6.979	0.659	0.609	0.020	0.786	0.022	0.218
3227	89.830	6.967	0.658	0.606	0.024	0.794	0.019	0.219
Stand. dev. S_M	0.046	0.045	0.010	0.013	0.002	0.035	0.001	0.002

Table 10. Reproducibility of XRF analysis of a DRI sample.

Sample	Fe	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₂	TiO ₂	MgO	P	Mn
3227 1	89.798	6.945	0.643	0.620	0.021	0.800	0.019	0.220
3227 2	89.963	6.850	0.648	0.601	0.022	0.767	0.016	0.221
3227 3	89.740	6.850	0.658	0.615	0.021	0.784	0.017	0.218
3227 4	89.673	6.873	0.651	0.587	0.028	0.795	0.025	0.214
3227 5	89.515	6.961	0.653	0.624	0.025	0.719	0.019	0.218
Stand. dev. S_R	0.156	0.051	0.005	0.015	0.003	0.032	0.003	0.002

Table 11. XRF-chemistry comparison on DRI samples : total iron. ($50.0 < Fe_{tot} < 96.00$, $0 < Fe_o < 91.00$)

[Fe] D=1.40017 E=0.28452 Sigma=0.15198 K=0.01709

Alpha Fe=0.446*

Alpha Si=0.131*

Alpha Ca=0.614*

Alpha Mn=0.343*

* PRL

	Sample	Intensity	Chemical	Calculated	Difference	Apparent
1	3227	218.43942	90.00000	90.00400	0.00400	63.55153
2	2091	205.73187	82.80000	82.78975	-0.01025	59.93592
3	3252	144.54553	58.20000	58.31875	0.11875	42.52691
4	3226	196.67230	77.60000	77.89741	0.29741	57.35825
5	454	179.58718	68.95000	68.79241	-0.15759	52.48712
6	538	176.57682	72.60000	72.69565	0.09565	51.64059
7	AO1	161.66703	62.20000	62.29218	0.09218	47.39840
8	3348	146.04930	56.00000	56.05944	0.05944	42.95477
9	2157	172.32115	65.60000	65.68903	0.08903	50.42975
10	1430	215.02262	87.30000	87.49134	0.19134	62.57937
11	1432	225.16073	92.60000	92.66847	0.06847	65.46391
12	2042	220.91863	90.50000	90.47157	-0.02843	64.25693
13	1684	216.23580	88.00000	88.08004	0.08004	62.92455
14	2619	198.94625	80.60000	80.52689	-0.07311	58.00525
15	2624	201.13223	80.80000	80.56121	-0.23879	58.62721
16	2623	204.61545	82.40000	82.17446	-0.22554	59.61827
17	3170	218.35117	89.40000	89.68155	0.28155	63.52642
18	3586	228.73960	94.55000	94.69161	0.14161	66.48218
19	5326	226.73965	94.20000	94.14115	-0.05885	65.91315
20	6065	208.58240	84.20000	84.27973	0.07973	60.74697
21	6160	208.68452	84.85000	84.70255	-0.14745	60.77602
22	5411	223.55793	92.25000	92.04139	-0.20861	65.00787
23	5412	230.04483	95.60000	95.50868	-0.09132	66.85355
24	5413	218.65452	89.65000	89.64372	-0.00628	63.61273
25	3222	215.56162	88.30000	88.32779	0.02779	62.73272
26	4363	181.20260	70.30000	70.11577	-0.18423	52.95674
27	3261	150.63100	62.60000	62.39615	-0.20385	44.25838

Table 12. XRF-chemistry comparison on DRI samples : silicon. ($0 < SiO_2 < 10.00$)

[Si] D=-1.34913 E=6.55818 Sigma=0.11700 K=0.06047

Alpha Fe=0.375*

Alpha Ca=0.693*

* PRL

	Sample	Intensity	Chemical	Calculated	Difference	Apparent
1	3227	1.00735	7.00000	7.06072	0.06072	5.25725
2	2091	0.92795	6.28000	6.22430	-0.05570	4.73653
3	3252	0.92383	6.27000	6.28700	0.01700	4.70954
4	3226	0.92107	6.09000	6.07447	-0.01553	4.69139
5	454	0.28392	0.69000	0.64651	-0.04349	0.51284
6	538	1.12437	8.05000	8.15337	0.10337	6.02467
7	AO1	0.74125	4.43000	4.42746	-0.00254	3.51212
8	3348	1.17612	8.10000	8.01673	-0.08327	6.36406
9	2157	0.87767	5.45000	5.50152	0.05152	4.40677
10	1430	0.67008	4.10000	4.05357	-0.04643	3.04540
11	1432	0.35972	1.30000	1.36157	0.06157	1.00995
12	2042	0.46168	2.14000	2.25093	0.11093	1.67867
13	1684	0.50652	2.85000	2.63120	-0.21880	1.97270
14	2619	0.68287	4.00000	4.14769	0.14769	3.12923
15	2624	1.29867	9.20000	9.35201	0.15201	7.16776
16	2623	0.89402	5.80000	5.92446	0.12446	4.51399
17	3170	0.66318	4.40000	4.02985	-0.37015	3.00014
18	3586	0.35637	1.35000	1.33897	-0.01103	0.98798
19	5326	0.41552	1.70000	1.87100	0.17100	1.37590
20	6065	0.66807	4.01000	4.01164	0.00164	3.03217
21	6160	0.72898	4.57000	4.53928	-0.03072	3.43167
22	5411	0.41532	1.88000	1.85287	-0.02713	1.37459
23	5412	0.31020	0.93000	0.93153	0.00153	0.68522
24	5413	0.62280	3.70000	3.66815	-0.03185	2.73530
25	3222	1.02232	7.27000	7.15247	-0.11753	5.35541
26	4363	0.84897	5.33000	5.34469	0.01469	4.21855
27	3261	1.06960	7.82000	7.76422	-0.05578	5.66550

Table 13. XRF determination of gangue elements.

			Sr (%)
0 <	CaO <	20	: 0.12
0 <	Al ₂ O ₃ <	6	: 0.10
0 <	TiO ₂ <	0.4	: 0.011
0 <	MgO <	2.5	: 0.11
0 <	P <	0.4	: 0.01
0 <	Mn <	2.0	: 0.01

Table 14. Results of XRF analysis of electric furnace dusts.

		Fe	CaO	Zn	Pb
ECRM 876-1 (%)		24.85	4.80	23.29	7.82
<i>s_R</i> (certificate)		0.16	0.18	0.38	0.24
<i>s_R</i>		0.09	0.02	0.06	0.03
A series of Dusts	% d	0-63	0-52	0-30	0-10
		0.30	0.17	0.18	0.13

Table 15. Results of XRF analysis of ferro-alloys using a automatic bead preparation machine. (%)

		Mn	Fe
BAM 532-1	\bar{x}	86.5	11.9
	<i>s_M</i>	0.13	0.14
	<i>s_R</i>	0.20	0.04
Series of Fe-Mn	%	75-90	10-25
	<i>s_r</i>	0.22	0.10

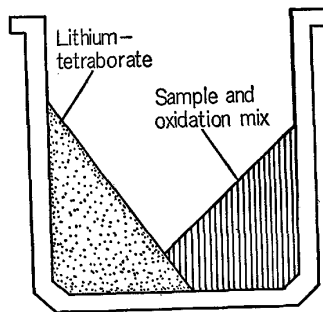


Fig. 16. Ferro-alloy fusion crucible charging.

トに従って SOFREM フラックスを使用しており、フェロマンガについて Table 15 の結果を得ている。

一方、アーベット工場 (ルクセンブルグ) で重要な調査が行われ、良好なビードを調製できる方法を確立しており、この方法で下記のもの得られる—Cr, Mn, Mo, Nb, P, Si, Ti, V, W の合金鉄, シリコマンガ, シ

リコカルシウム, 硬質金属, 油精製用触媒, Pb と Zn のダスト, れき青頁岩, 黄鉄鉱 (パイライト), エンジンオイル, 銅合金, 長石, さらにルーチンやレフェリーベースの鋼の分析に至るまで^{19)~22)}。

第一段階においてこれらのものを酸化するには下記のものから成る酸化用混合物を用いる。

硝酸ナトリウム 60%, 硝酸カリウム 20%, 硝酸ストロンチウム 20%

Fig. 16 に示すように白金合金るつぼに入れる成分については, 下記の量を使用する。

合金鉄 500 mg (フェロシリコンの場合は 250 mg)

酸化用混合物 1.25 g

炭酸ナトリウム 2 g

四ほう酸リチウム 5 g (フェロシリコンの場合は四ほう酸 3.5 g + メタほう酸 2 g)

6 min の予備酸化の間は, るつぼは振動せずに徐々に加熱し, フラックスが溶融しはじめて, 酸化が始まる前に金属粒子を包み込みサンプルとするつぼが接触しないようにする。使用した各硝酸塩は融点が 380~1100°C の間にあり, つねに少なくとも1種の硝酸塩が存在して酸化が完全に行われるようになっていく。

そのあと振動を伴う融解が 1050~1200°C で 3 min 15 s 続いて均質な溶融物得られる。最後に, あらかじめ熱した白金皿に流し込む前に, 10 s 静止してるつぼの底に液状溶融物を集めそれが過度に液状にならないようにする。

アーベットの測定は, スカンジウムのX線管の付いたフィリップス製 PW-1400 逐次走査型X線分光計を使って行われてきた。

フェロシリコンについての結果を Table 16 に挙げる。

純粋の酸化物に関し STAATS²³⁾ が述べた絶対較正法を適用して, 一連のフェロシリコン材について化学分析値とX線分析値との間に Table 17 の対応が確立された。

フェロクロムについての結果が Table 18 に示されて

Table 16. Results of XRF analysis of ferro-silicon.

	Si	Fe	Mn	Ca	Al
\bar{x}	75.02	24.75	0.32	0.86	1.02
<i>s_M</i>	0.127	0.014	0.002	0.005	0.009
<i>s_R</i>	0.144	0.080	0.014	0.007	0.015

Table 17. Comparison of chemical and XRF analysis for ferro-silicons.

Samples	Fe		Si		Ca		Al	
	Chem.	XRF	Chem.	XRF	Chem.	XRF	Chem.	XRF
528/1	24.75	24.66	72.05	72.13	0.86	0.86	1.02	1.32
59 A	50.05	50.02	48.10	47.89	0.04	0.04	0.35	0.39
45.00	50.00	49.98	45.00	45.12	2.50	2.53	2.50	2.61
55.00	41.00	41.11	55.00	55.04	2.00	2.01	2.00	1.97
65.00	32.00	31.96	65.00	64.99	1.50	1.48	1.50	1.42
75.00	23.00	23.07	75.00	75.18	1.00	0.98	1.00	0.96
85.00	14.00	14.00	85.00	84.81	0.50	0.50	0.50	0.48

Table 18. Results of XRF analysis for ferro-chromium samples.

(%)

		Fe		Co		Cr		V		Ti		Ni		Si		Mn	
		Chem.	XRF	Chem.	XRF	Chem.	XRF	Chem.	XRF	Chem.	XRF	Chem.	XRF	Chem.	XRF	Chem.	XRF
Type AES	1		34.50		0.05	55.95	55.88		0.19		0.35		0.36		5.60		0.42
	2		34.60		0.05	55.95	55.94		0.19		0.34		0.36		5.68		0.44
SARM 10	1	38.75	38.73	0.05	0.06	57.73	57.66	0.34	0.33	0.22	0.21	0.20	0.19	2.10	2.07	0.17	0.15
	2	38.75	38.88	0.05	0.06	57.73	57.83	0.34	0.34	0.22	0.22	0.20	0.20	2.10	2.09	0.17	0.14
BAM 530/1	1		28.39	0.04	0.05	69.38	69.45	0.25	0.25	0.05	0.06	0.20	0.20	0.52	0.58	0.17	0.18
	2		28.48	0.04	0.05	69.38	69.49	0.25	0.25	0.05	0.06	0.20	0.20	0.52	0.55	0.17	0.18
NBS 64 C	1	26.21	26.34	0.05	0.05	71.33	71.39	0.16	0.15	0.02	0.02	0.45	0.45	1.28	1.29	0.17	0.18
	2	26.21	26.36	0.05	0.05	71.33	71.39	0.16	0.15	0.02	0.01	0.45	0.45	1.28	1.25	0.17	0.18
IRSID 507/1	1		23.66		0.05	74.31	74.33		0.13				0.33	1.27	1.28	0.29	0.29
	2		23.78		0.05	74.31	74.39		0.13				0.34	1.27	1.23	0.29	0.29
BCS 204	1		23.47		0.04	75.23	75.13		0.11				0.33		1.11		0.17
	2		23.42		0.04	75.23	74.83		0.11				0.33		1.10		0.17
BCS 204/4	1		22.63		0.04	76.18	76.14	0.15	0.15				0.25	0.23	0.22		0.18
	2		22.77		0.04	76.18	76.37	0.15	0.15				0.26	0.23	0.21		0.18
64-A			27.93		0.05	69.06	69.62	0.16	0.18				0.32	2.11	2.13	0.28	0.28

Table 19. Results of XRF analysis for pyrite-samples.

(%)

		Pb		As		Cu		Fe		Si		S		Ca	
		Chem.	XRF	Chem.	XRF	Chem.	XRF	Chem.	XRF	Chem.	XRF	Chem.	XRF	Chem.	XRF
1	1	1.10	1.18	0.70	0.69	0.70	0.72	42.30	42.47	1.20	1.36	48.10	48.11	0.25	0.29
	2	1.10	1.19	0.70	0.70	0.70	0.72	42.30	42.29	1.20	1.27	48.10	48.06	0.25	0.23
3	3	0.88	0.90	0.56	0.55	0.56	0.57	47.83	47.75	0.96	0.96	38.48	38.47	0.20	0.19
	4	0.88	0.91	0.56	0.54	0.56	0.56	47.83	47.73	0.96	0.90	38.48	38.53	0.20	0.19
5	5	0.55	0.49	0.35	0.31	0.35	0.35	56.12	56.05	0.60	0.57	24.05	24.08	0.12	0.14
	6	0.55	0.50	0.35	0.31	0.35	0.33	56.12	56.22	0.60	0.55	24.05	24.07	0.12	0.14
7	7	12.60	12.60	0.07	0.11	8.10	8.09	17.70	17.71	10.80	10.66	21.50	21.46	6.80	6.63
	8	12.60	12.57	0.07	0.13	8.10	8.11	17.70	17.71	10.80	10.77	21.50	21.48	6.80	6.69
9	9	10.08	10.11	0.06	0.07	6.48	6.50	28.15	28.13	8.64	8.58	17.20	17.22	5.44	5.46
	10	10.08	10.04	0.06	0.05	6.48	6.47	28.15	28.10	8.64	8.58	17.20	17.17	5.44	5.51
11	11	6.30	6.29	0.04	0.06	4.05	4.03	43.82	43.82	5.40	5.34	10.75	10.75	3.40	3.49
	12	6.30	6.22	0.04	0.06	4.05	4.02	43.82	43.90	5.40	5.61	10.75	10.76	3.40	3.50

Table 20. Results of XRF analysis for ferro-alloys.

(%)

(%)

Sample No.	V		Si		Mn	
	Chem.	XRF	Chem.	XRF	Chem.	XRF
BCS 205-3	54.80	54.95	0.54	0.53		
BUR 577-1	50.16	50.12	1.79	1.79		
IRSID 511-1	80.70	80.63	0.34	0.35		
BCS 208-1			1.41	1.42	77.00	76.98
IRSID 502-1			0.79	0.82	78.30	78.33
BAM HO-145			1.03	1.00	81.40	81.39
IRSID 503-1					80.80	80.67
BCS 280-1					81.30	81.55
BAM 532-1					86.50	86.68
IRSID 504-1					90.00	89.69
BAM 528-1			72.05	72.20		
BCS 305-1			75.00	75.09		
IRSID 501-1			79.30	79.17		

Sample No.	Ti		W		Cr		Mo	
	Chem.	XRF	Chem.	XRF	Chem.	XRF	Chem.	XRF
IRSID 510-1	26.95	27.04						
BCS 2434	38.20	38.23						
9146 B	65.20	65.30						
BAM 2131			79.60	79.75				
BCS 242-1			82.00	81.96				
BAM 4-119					62.80	62.76		
BAM 530-1					64.90	64.96		
BCS 204-4					71.90	71.89		
BAM 533-1					66.20	66.19		
BCS 203-5					70.70	70.84		
BCS 366					74.60	74.61		
IRSID 508-1							59.65	59.77
BCS 231-4							70.00	69.94
BUR 578-1							72.23	72.24
BAM 1-153							71.74	71.82

おり、パイライトについても同様のデータが Table 19 に示してある。Table 20 では各種の合金鉄について標準値とX線分析値がよく一致していることが示されている。パイライトも含めて、統計的データが Table 21 に示してある。

上で述べたいろいろな物質について、ビードの調製とその蛍光X線分析は 15 min 以内で行うことができる。長時間かかり複雑な湿式化学分析と比べると、上記の各分析は低い価格で速やかに得られるのは明らかであり、従って管理の頻度を上げることができる。

Table 21. Statistical results for ferro-alloys, carbides, pyrites.

Product		Cr	Co	Fe	V	Ti	Ni	Si	P	Mn	Number of samples
Ferro-Cr	\bar{x} (%)	56-76	0-0.05	0-39	0-0.34	0-0.2	0-0.5	0-2.1	0-0.02	0-0.3	17
	s_r	0.146	0.005	0.166	0.008	0.010	0.004	0.034	0.004	0.012	
Ferro-Si		Si	Fe	Ca	Al						7
	\bar{x} (%)	45-85	14-50	0.04-2.5	0.3-2.5						
Ferro-P		P	Mn	Si							4
	\bar{x} (%)	13-17	1.7-2.2	0.8-15							
Carbides		W	Nb	Ta	Co	Ti	Fe				4
	\bar{x} (%)	79-89	0.08-0.6	0.1-4.8	6-9	0.3-6	52-71				
Pyrites		Pb	As	Cu	Mg	Fe	S	Si	Ca		12
	\bar{x} (%)	0.5-13	0.03-0.07	0.3-8	0-4	17-56	10-48	0.6-11	0.1-7		
	s_r	0.060	0.034	0.018	0.098	0.099	0.032	0.107	0.081		

s_r : Residual correlation standard deviation

PERL'X-2 についてのもつとも重要な特徴は純粋の物質を使って絶対的な校正をたやすく行うことができることである²³⁾。つばを清浄するには熱した希塩酸溶液で洗うだけでよい。

5.4 溶液の自動調製

ビードの調製については、溶融物が均質であれば特に厳密に定量的な回収について留意することはないが、溶液の調製ではそのような回収は絶対に必要である。その理由は後にメスフラスコを使用するからである。

やはり E.C.S.C. の助成を受けて、IRSID は、ICP, AAS その他の化学的方法に適するように PERL'X-2 を改造した²⁴⁾。

ぬれない容器として、グラッシーカーボンをつば CARBONE LORRAINE V-25 が白金合金をつばに挿入される。この炭素をつばは伝導と輻射によつて加熱される。このような「複合つば」を使うと試料は 15 個まで調製できる。マイクロプロセッサ制御の予備酸化・溶融の工程は PERL'X-2 の場合と同じであるが、ただこの場合溶融物は自動的に水の中へ投入される方式であり、ビーカーの下に磁気攪拌器が付いていてビーカーから飛沫が飛び出さないようになっている。この装置は PLASMASOL という名で JOBIN-YVON から発売されている。

溶融物をビーカーの中に投入すればあとは完全に溶けるようにビーカーを熱するだけである。つまり 10~15 min 以内に単元素ないし多元素の分析用の試料 1 個ができ上がる。

酸化物の場合、試料は 500 mg 使うが、DRI が含まれる場合は 250 mg 秤り取る。Fig. 17 は予備酸化工程がある場合のフローシートである。

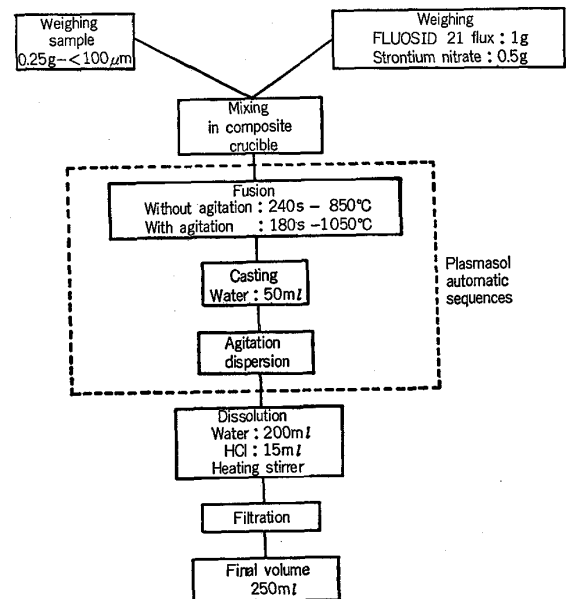


Fig. 17. DRI dissolution.

同じグラッシーカーボンをつばは何回も使うと上縁が焼けただれる。この寿命を長くするには白金をつばにセラファイトの薄片かセラミックのリングを入れて持ち上げるようにしてもよい。白金をつばはただ加熱用のものであるから古いものや、欠けたものでも構わない (Photo. 4)。

FLUOSID 21 フラックスを前述のように使って、JY-48 ICP 分光計に関して下記の結果が得られている。

- 1) 精度データ (回帰) (Table 22)
- 2) サンプル調製の繰返し精度 (Table 23)
- 3) 基準物質 (CRM) との比較 (Table 24)



Photo. 4. Composite crucible.

最近 PERL'X-2 と PLASMASOL が組み合わされた。この新しい SOL'X は、フラックスとるつぼさえ正しくそなわっておれば、要求に応じて、マイクロプロセッサを使って 3~5 min 以内にビードを铸造したり、さらに溶液を準備することができる。この第三の装置もフィリップス・インターナショナル社が発売している。

5.5 ICP スペクトル線図集

古典的な OES 用にはスペクトル線図集が多数出されているが、鉄鋼業に適用される ICP にはそのようなものはなかつた。E.C.S.C. の助成により、10 g Fe/l を含む各種溶液を基にしてそのようなスペクトル線図集が最近完成された²⁶⁾。元素または波長ごとに分類してあつて、干渉や相対線強度についてのデータが示されている。43 元素について 175~460 nm の波長域を扱っている。測定は、超音波または同心流噴霧器付きの Ar/Ar プラ

Table 22. Plasmasol-ICP results.

Iron ores and sinters									
	Fe	Si	Ca	Al	Ti	Mg	Mn		
Contents (%)	20-70	1-12	0.1-20	0.3-4.5	0.01-0.15	0.04±2.0	0.01-2.6		
Correlation factor R	0.99996	0.998	0.99996	0.9997	0.9948	0.9997	0.99992		
s_r	0.14	0.24	0.055	0.033	0.005	0.015	0.011		
BF and steelmaking slags									
	Fe	Si	Ca	Al	Ti	Mg	Mn		
Contents (%)	0.5-18	1-30	6-40	0.2-10	0.01-0.45	0.3-15	0.01-5		
Correlation factor R	0.9998	0.9996	0.9992	0.99998	0.9997	0.9994	0.99996		
s_r	0.13	0.30	0.41	0.020	0.0035	0.14	0.013		
Sludges and dusts									
	Fe	Si	Ca	Al	Ti	Mg	Mn	Pb	Zn
Contents (%)	20-60	1-8	3-15	0.04-4.0	0.005-0.15	0.3-6.0	0.05-4.0	0.01-0.8	0.01-25.0
Correlation factor R	0.9998	0.981	0.9997	0.996	0.970	0.9992	0.994	0.9993	0.9995
s_r	0.33	0.57	0.13	0.14	0.012	0.075	0.17	0.11	0.36

Table 23. Plasmasol-ICP sample preparation repeatability data.

(%)

	Fe	Si	Ca	Al	Ti	Mg	P	Mn
Lorraine iron ore 679-1								
\bar{x}	24.20	3.40	18.0	1.99	0.106	0.69	0.55	0.295
s	0.08	0.04	0.14	0.05	0.005	0.02	0.009	0.002
ICP	23.9	3.43	17.85	1.94	0.101	0.79	0.59	0.289
s_R	0.30	0.06	0.17	0.018	0.001	0.008	0.013	0.006
s_r	0.28	0.055	0.18	0.016	0.001	0.007	0.013	0.005
Blast furnace slag 878-1								
\bar{x}	0.60	15.70	25.40	8.40	0.370	5.80	0.013	0.99
s	0.03	0.08	0.13	0.10	0.01	0.07	0.001	0.03
ICP	1.00	—	25.35	8.3	0.36	5.97	0.012	1.03
s_R	0.025	—	0.36	0.097	0.004	0.075	0.006	0.015
s_r	0.030	—	0.35	0.1	0.005	0.09	0.007	0.016
Electric furnace dust 876-1								
\bar{x}	24.85	1.71	3.43	0.33	0.047	1.31	0.128	2.84
s	0.17	0.04	0.13	0.026	0.004	0.03	0.007	0.04
ICP	24.7	1.80	3.25	0.15	0.044	1.26	0.131	2.86
s_R	0.35	0.043	0.055	0.006	0.0008	0.018	0.008	0.02
s_r	0.41	0.039	0.05	0.007	0.001	0.02	0.009	0.02

 \bar{x} : Certified value. s : Standard deviation of the certificate. s_R : Standard deviation for 10 preparations. s_r : Standard deviation for 10 measurements.

ICP : Results obtained with ICP-AES analysis.

Table 24. Plasmasol-ICP results for oxidic samples.

(%)

Samples		Fe	Si	Ca	Al	Ti	Mg	P	Mn
679.1	\bar{x}	24.2	3.4	18.0	1.99	0.106	0.69	0.55	0.295
	s	0.08	0.04	0.14	0.05	0.005	0.02	0.009	0.015
	ICP	23.9	3.43	17.85	1.94	0.101	0.79	0.59	0.289
680.1	\bar{x}	59.9	4.2	0.45	0.66	0.045	0.14	0.018	0.025
	s	0.085	0.02	0.015	0.002	0.003	0.012	0.002	0.002
	ICP	59.7	3.95	0.33	0.40	0.039	0.15	0.019	0.026
878.1	\bar{x}	0.60	15.7	25.4	8.4	0.37	5.80	0.0013	0.99
	s	0.03	0.08	0.13	0.10	0.01	0.07	0.001	0.03
	ICP	1.00		25.35	8.3	0.36	5.97	0.012	1.03
879.1	\bar{x}	18.9	4.12	31.20	0.42	0.32	1.32	3.69	3.45
	s	0.19	0.03	0.26	0.016	0.005	0.03	0.003	0.04
	ICP	18.8	4.32	31.30	0.48	0.32	1.38	3.53	3.51
876.1	\bar{x}	24.85	1.71	3.43	0.33	0.047	1.31	0.128	2.84
	s	0.17	0.04	0.13	0.026	0.004	0.003	0.007	0.04
	ICP	24.7	1.80	3.25	0.15	0.004	1.26	0.131	2.86
PHF. 2	\bar{x}	31.7	5.46	13.4	2.80	0.12	1.10	0.80	0.30
	s	0.20	0.08	—	—	—	—	—	—
	ICP	31.6	5.61	13.4	2.66	0.15	0.98	0.74	0.27
610.1	\bar{x}	47.4	3.16	(0.01)	1.96	0.015	1.86	0.007	0.58
	s	0.35	0.04	—	0.10	0.005	0.11	0.002	0.016
	ICP	47.8	3.06	0.1	2.10	0.013	1.74	0.008	0.56
	s_d	0.26	0.15	0.10	0.15	0.006	0.09	0.07	0.03

 \bar{x} : Certified reference values of the standards. s : Standard deviation of the certificate.

ICP : Results obtained with ICP-AES analysis.

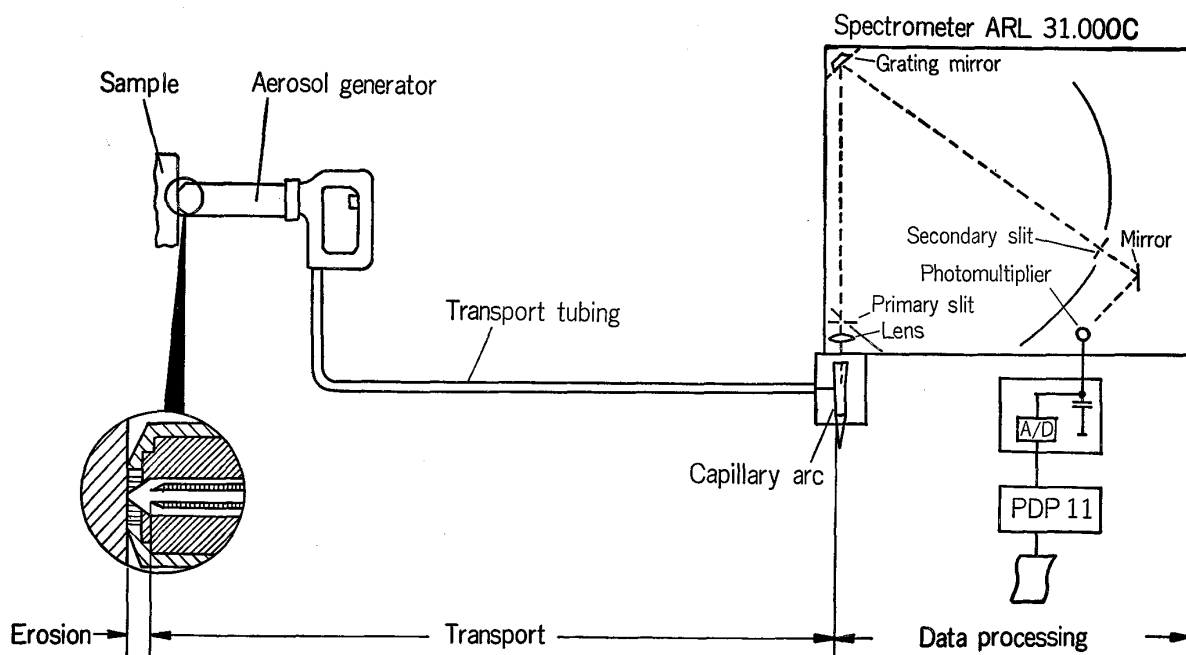
 s_d : Standard deviation of the differences between the reference and the ICP-AES analytical values.

Fig. 18. Schematic layout of aerosol spectrometer.

ズマで、周波数 50 MHz の 5 kW DURR (仏) ジェネレーターと ARL 35000 モノクロメーターを使つて行つた。

6. サンプリグなしでの鋼の成分調整

成品鋼材、主に厚板、薄板のために、また異材選別用に、遠隔励起ピストル付の可動式 OES 分光計を西独のティッセン工場が E.C.S.C. の資金援助を受けて開発

した²⁷⁾。その全体の構成は Fig. 18 に示してある。

18 kVA ジェネレーターをトレーラーに取めた 7.5 t トラックのなかに、ARL 31000 C 分光計は Ar ボンベ、空調装置、コンピューターなどと一緒に搭載されている (Fig. 19)。

金属試料は表面が研磨され、ピストルの先端では直流アークによつて粉末が作成される (Fig. 20)。この粉末は Ar 搬送により長さ 10 m のチューブを通り搬送され

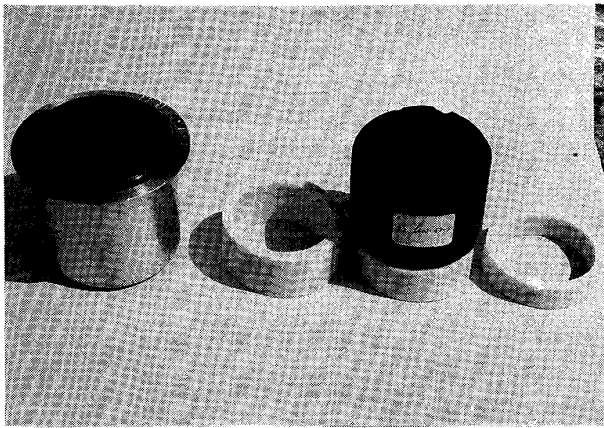


Photo. 5. Raising wedges.

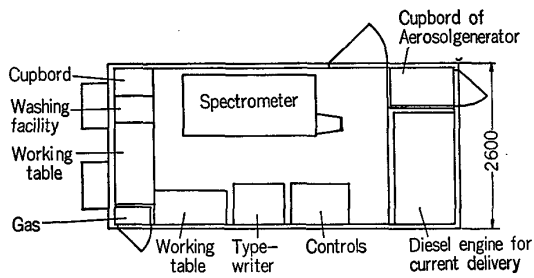
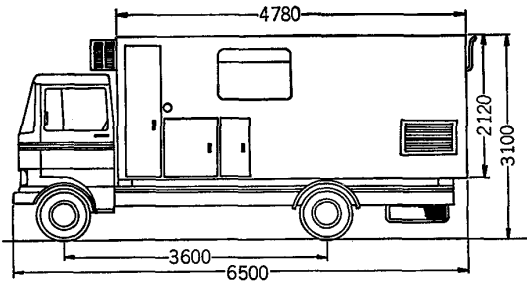


Fig. 19. Mobile spectrometer lateral view and container facilities.

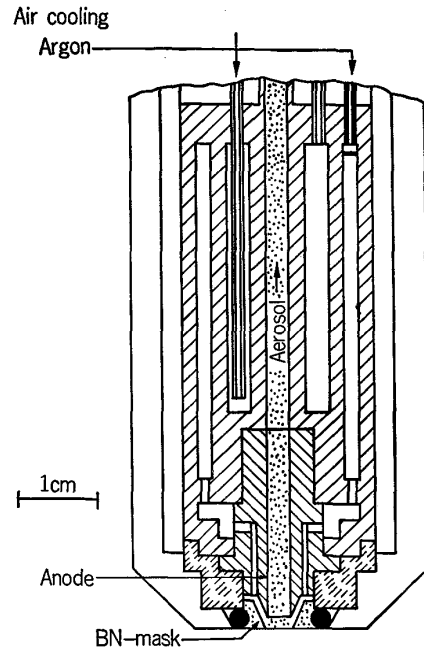


Fig. 20. Aerosol generator layout.

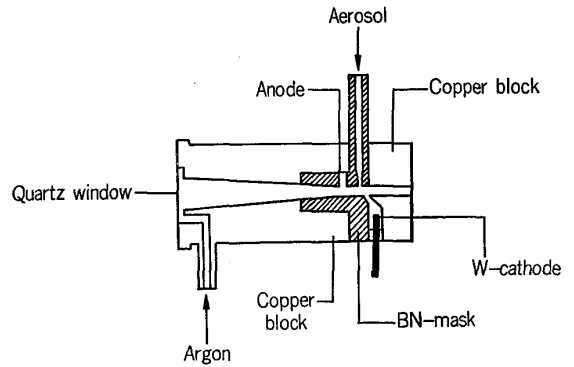


Fig. 21. Mobile spectrometer capillary arc unit.

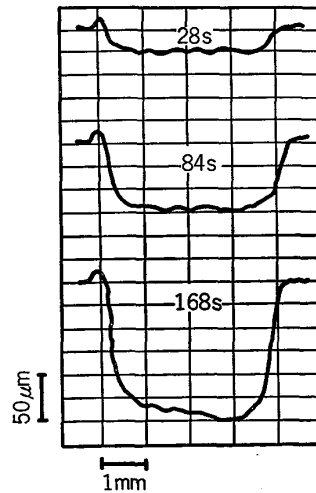
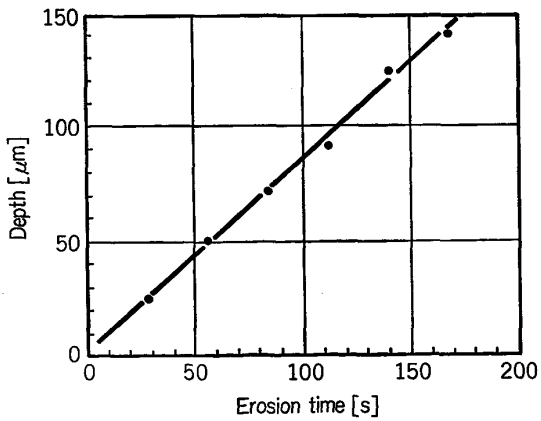


Fig. 22. Erosion depth-erosion time relationship.

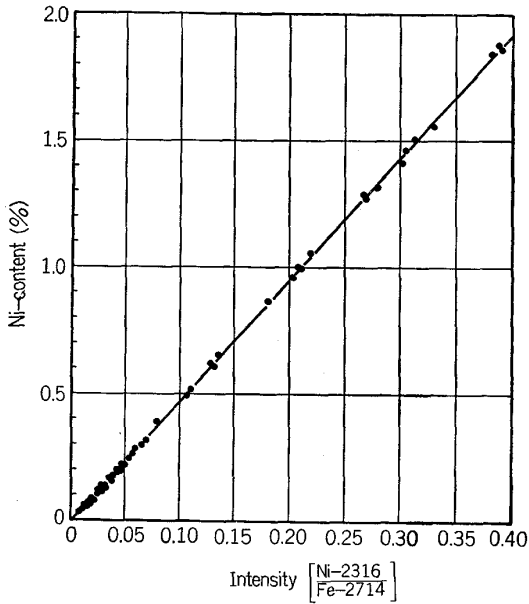


Fig. 23. Nickel calibration curve.

毛管アーク内で励起される (Fig. 21). 試料の断面形状および時間・スパッター深さの関係を Fig. 22 に示す.

各分析実施後にチューブを Ar で洗浄しておけば, エアロゾルがチューブ内搬送によつて汚染されることはな

い. この装置は 30 s 以内に C を含めて 13 元素の分析ができる.

繰返し精度と正確さは, 実験室内でバルク試料と従来の OES を使用するものに匹敵する. おもしろいことに, フィルターを使えば, この場合, C はエアロゾルによつてではなく, CO と CO₂ という気相で運ばれることがわかる. キャリヤーの Ar は, ピistol 内で安定したアークを作り出すように, N₂ を 0.5%, O₂ を 0.03% 含んでいる.

使用パラメーターは次のとおりである.

1) エアロゾル発生器

電流 4 A, 電圧 30 V, Ar 流量 2 l/min, ギャップ 15 mm, 予備放電 25 s, 積算 5 s

2) 毛管アーク

電流 10 A, 電圧 50 V, Ar 流量 1.4 l/min

金属元素については Fe との強度比を使つており, Fig. 23 に Ni の検量線を示す. C, S, P の場合, 今回の調査で上記の光強度を Fe の強度との比をとらなければ結果はずつとよくなるということがわかつた (Fig. 24 と 25).

検出限界は S と P では 0.002~0.003%, C およびその他の元素 Si, Mn, Al, Cr, Co, Mo, Ni, Nb, Ti, V

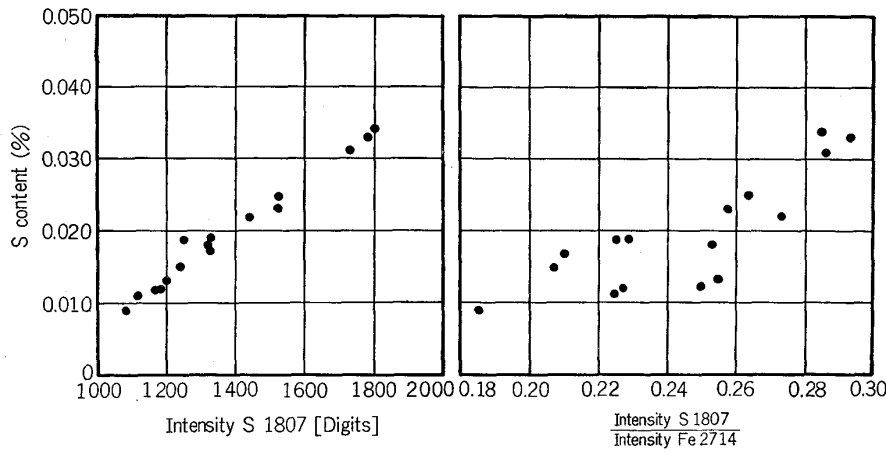


Fig. 24. Relationship between un-ratioed, iron ratioed intensities and sulphur content.

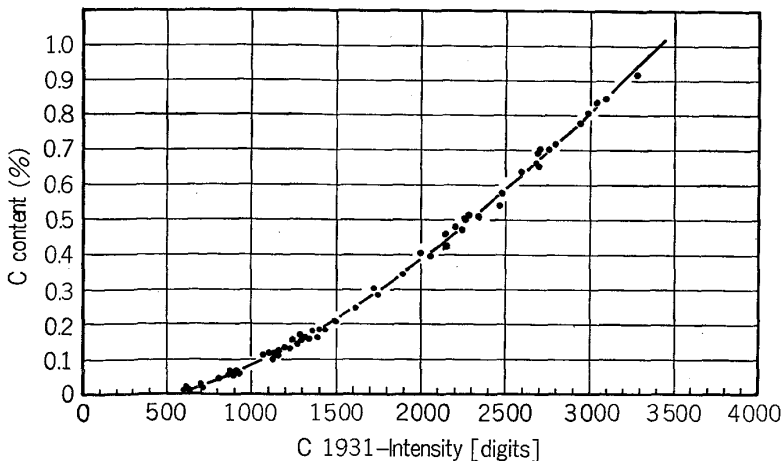


Fig. 25. Carbon calibration curve.

Table 25. Mobile spectrometer calibration.

Element	Standards		Calibration equations		
	Max. content (%)	Mean content (%)	Type	Interelement effect	Dispersion (%)
C	1.0	0.25	cubic	+Si	0.013
Si	1.7	0.33	cubic	+C×Si	0.013
Mn	2.5	0.90	linear	—	0.022
P	0.11	0.02	linear	+C×P	0.0014
S	0.07	0.02	linear	—	0.0015
Al	0.2	0.05	linear	—	0.006
Cr	3.0	0.40	linear	—	0.014
Cu	0.6	0.13	quadratic	—	0.010
Mo	1.0	0.20	linear	—	0.011
Ni	2.0	0.30	linear	—	0.009
Nb	0.9	0.42	linear	—	0.020
Ti	0.3	0.11	linear	—	0.015
V	0.5	0.07	quadratic	—	0.005

では 0.01% である。検量線とばらつきに関するデータを Table 25 に示す。

この可動式分光計は 500 km 以内の、インゴット、スラブ、厚板などの遠隔管理用のほか、ティッセン工場内で管理用に使われている。選別の場合、4 h 内にスラブを 150 枚処理できた。この技術はインゴットやスラブの多元素の偏析の研究にもきわめて貴重である。こうした応用はすでに高合金鋼や耐熱鋼にも及んでおり良好な成果を収めている。

7. 将来の発展

文献 28) にも概説しているように、さらに研究が必要な分野はほかにもある。そのひとつは鋼内の酸素関係のものである。大坪²⁹⁾はオフラインで水素雰囲気中加熱抽出法の可能性を明らかにした。IRSID は Leco-316 や Stroehlein Osamat-350 のような還元溶融装置を使って、温度勾配を用いた場合の発展性について調査した。近い将来、in-situ で介在物の酸素の状態分析が可能となり、基準スペクトルとの比較によるフィンガプリント分析を用いて現場での迅速な鋳造品選別が可能となろう。

製鋼容器中で行うレーザー使用の多元素直接分析について、日本³⁰⁾³¹⁾と米国で研究が行われてきた。また、スパーク励起、超微粉 ICP 励起、ファイバー光学なども検討されている³¹⁾。こうした技術の発展をたどっていくのは興味深い。レーザーの応用は次のような利点がある。

- 1) 遠隔励起
- 2) 励起による汚染がない
- 3) C, S, P などについて紫外域が利用できるようになる

フレーム-AAS は今ではありふれたものである。小さ

いチップや速やかに調製した微量の溶液を直接使う高温気化 AAS に関連する研究を進めてそのオンラインへの適用性を調べるのは有意義であろう。高温気化 AAS は微量分析や純鉄基準試料の分析にとつて興味があるだけではない。細いドリル (直径 1 mm) を使えば、中心偏析の研究への道も開けていくであろうし、さらにはそのようなドリルを層状に使用すれば断層 X 線写真のような情報も得られるようになるであろう²⁸⁾。また、ゼーマンとスミス-ヒエフテのバックグラウンド補正法のそれぞれの利点についての研究も始めるべきであろう。

8. 結 論

欧州の鉄鋼業界における分析関係の活動についてのこの解説で高温の溶融金属や溶融鋼の直接分析についての将来性を明らかにした。鋼中の Al 状態分析はいまや工業的レベルに達しているが、この分野では金属組織の影響を考慮に入れるべきで、よりいつそうの研究が必要である。

試料自動調製、蛍光 X 線のためのビード作成、誘導結合プラズマないし原子吸光分光法のための溶液化などはその他の湿式化学的方法とともに高度に発達しており、現在では合金鉄やその他当業界とは直接関係のない製品の分析にまで拡大されている。

また、サンプリングを行わない鋼の分析も現在ではほとんどの鋼種に適用することができる。

しかし、現在まで分析機器メーカーの側では関心と能力に欠けるところがあり、事態が改まらないと、分析計器類の今後の発展に支障をきたすおそれがあることを強調しておきたい。

それでも、欧州ならびに世界各地で、我々鉄鋼業の生き残りを可能にしその進歩と革新とを保証するのは助成を受けた研究—E.C.S.C. は良い例である—以外にはないことは明らかである。

文 献

- 1) A. WITTMANN et al.: ECSC report EUR No. 5858
- 2) V. N. BALANDIN et al.: Zavod. Lab., 23 (1957), p. 545
- 3) A. B. SHAEVICH et al.: Zavod. Lab., 28 (1962), p. 447
- 4) A. B. SHAEVICH et al.: Zavod. Lab., 31 (1965), p. 169
- 5) P. H. SCHOLLES et al.: BISRA Open Report MG/D/302/66
- 6) J. B. HEADRIDGE et al.: Analyst, 93 (1968), p. 211
- 7) E. A. Du Bois: Proc. Soc. Anal. Chem., 5 (1968), p. 185
- 8) E. A. Du Bois: BISRA MG/D/Conf. Proc. 688/68, p. 66, Scarborough
- 9) E. F. RUNGE et al.: Spectrochim. Acta, 22 (1966), p. 1678

- 10) M. BOJIC et al.: Rev. Metall. (1970) Mar., p. 237
- 11) G. JECKO et al.: B. S. C. -CAC Conf. Proc. 115/73 (35-60), Scarborough
- 12) A. A. RUSH: ECSC report EUR No. 6282
- 13) 小野寺政昭, 佐伯正夫, 西坂孝一, 坂田忠義, 小野準一, 福井 勲, 今村直樹: 鉄と鋼, 60 (1973), p. 2002
- 14) A. WITTMANN et al.: ECSC report EUR No. 9424
- 15) N. FUJINO et al.: Ⅲ C. S. I. Tokyo (1981) abstracts p. 470
- 16) G. STAATS: Z. anal. Chem., 316 (1983), p. 673
- 17) S. E. LUNNER: Jernkoret report D 384 (1981) IRSID translation T 4345 (in French)
- 18) A. WITTMANN et al.: ECSC report EUR No. 6288
- 19) J. PETIN: 3d Norwegian X-ray conference, Oslo (1984 年 10 月 29 日~ 31 日)
- 20) J. PETIN et al.: Philips Analytical Group (in press)
- 21) J. PETIN et al.: Labor Praxis (1983) May, p. 416 (in German)
- 22) J. PETIN et al.: Steel Research 56 (1985) (4) p. 215 (in German)
- 23) G. STAATS: Z. anal. Chem., 315 (1983) (1) p. 1
- 24) A. WITTMANN: ECSC report EUR (in press)
- 25) A. WITTMANN et al.: Spectrochim. Acta 40B (1985) (1/2), p. 253
- 26) A. WITTMANN: ECSC report EUR No. 7903
- 27) Ch. THOMA: ECSC report EUR No. 8512
- 28) G. JECKO: Proc. 37th Chemist's Conference, Scarborough (1984 年 6 月 12 日~ 14 日), BSC Ed., 25-31
- 29) 大坪孝至, 宮坂明博, 安田 浩: 鉄と鋼, 69 (1983), p. 153
- 30) T. OZAKI, T. TAKAHASHI, the late Y. IWAI, K. GUNJI and E. SUDO: Trans. ISIJ, 24 (1984), p. 455
- 31) 鉄と鋼, 71 (1985), A 125~A 136