

© 1989 ISIJ

論文

誘導結合プラズマ発光分光法による
溶銑中けい素の直接分析法の開発小野 昭紘*・千葉 光一*・佐伯 正夫*²
仁部 晴美*³・笠井 茂夫*³Direct Analysis of Silicon in Molten Pig Iron by Inductively
Coupled Plasma Emission SpectrometryAkihiro ONO, Koichi CHIBA, Masao SAEKI,
Harumi NINBE and Shigeo KASAI

Synopsis:

Direct determination of Si in molten pig iron without sampling has been developed with ultrafine particles (UFP) generation/inductively coupled plasma (ICP) emission spectrometry. At first, analytical conditions for UFP generation with spark discharge method, transportation of UFP and determination of Si in UFP were investigated with block steel samples. Si could be determined as good as those of the conventional spark emission spectrometry.

On the next stage, the UFP/ICP system was installed at a production site for the direct analysis of molten pig iron. It was found to be very difficult to apply spark discharge as UFP generation source, because graphite carbon which was spitting from molten iron surface interrupted to make normal spark discharge. Ar gas bubbling method was applied as UFP generation source instead of spark discharge method. The iron UFP could be generated by means of injecting Ar gas into molten iron, and they were transported in an Ar gas stream through 40 m of tube to an ICP torch. The analytical results of 0.2 to 1.0% of Si in molten iron agreed with those obtained by the conventional method after sampling. The time required for analysis of one cycle is approximately 80 s. The present method is more suitable for direct analysis of Si in molten iron.

Key words: on-line analysis; direct determination; instrumental analysis; atomic emission spectrometry; ICP emission spectrometry; molten iron; liquid steel; silicon; ultrafine particle.

1. 緒 言

近年、溶銑予備処理や二次精錬などの多段精錬プロセスの開発および実用化が進むにつれて、熔融状態で迅速かつ正確な成分含有率を測定する溶鋼オンライン分析技術の開発が要請されている。溶鋼オンライン分析法の研究は、代表的なものとして1970年前後にBSCから転炉の溶鋼をArガスで噴霧して微粒子として発光分光分析する方法¹⁾²⁾、IRSIDから実験炉の溶鋼表面にスパーク放電を飛ばして発生した励起光を直接分光器に導入して分光分析する方法³⁾、金属材料技術研究所から実験炉の溶鋼表面にレーザーを照射して発生した励起光を直接分光器に導入して分析する方法⁴⁾の検討結果が報告され

ている。その後、このようなオンライン分析の研究は、一時行われなくなつたが、ここ数年再び国内外で各種方法により活発に試みられるようになってきている^{5)~12)}。

しかし、これらのいずれの方法についても現在製鉄現場で実用されているものはない。これは、オンライン分析方法の技術上の問題と、過酷な測定環境への対策との両面での困難さを意味している。そこで、著者らは基本となる分析方法として、多元素同時分析が可能で定量精度・感度の優れる発光分光法を選んだ。そして、上記の測定環境上の困難さを軽減するために、まず第一に精密光学測定装置である分光器は、溶鋼の存在する場所から遠く離し、良好な環境下に隔離することにした。

分析対象には、溶銑予備処理のなかで湯面の開口面積

昭和60年10月本会講演大会にて発表 昭和63年8月22日受付 (Received Aug. 22, 1988)

* 新日本製鉄(株)分析研究センター 理博 (Analysis Research Lab., Nippon Steel Corp., 1618 Ida Nakahara-ku Kawasaki 211)

*² 新日本製鉄(株)分析研究センター (Analysis Research Lab., Nippon Steel Corp.)

*³ 新日本製鉄(株)君津製鉄所 (Kimitsu Works, Nippon Steel Corp.)

が広くとれ、実験の行いやすい鑄床脱 Si プロセスを選び、脱 Si 処理の円滑な操業管理を目的とした。上記のように分析装置を溶銑の存在場所から隔離することを前提にすると、溶銑のスパーク放電などによる励起光を光ファイバーで伝送して分光分析する方法¹³⁾ およびスパーク放電などによつて生成した溶銑の微粒子を誘導結合型プラズマ (ICP) にガス搬送して発光分光分析する方法などが考えられる。

前者の鋼試料を用いた予備実験結果から、(1) Si の分析線 (Si I 251.6 nm, Si I 288.2 nm) の波長でも光ファイバーによる伝送損失があり、スパーク励起光の長距離伝送が困難である¹³⁾、(2) 湯面レベル変動に起因する光軸変動が定量精度を低下させる¹⁴⁾、ことなどが分かった。

そこで、最終的にオンライン分析手法としては、微粒子生成-ICP 発光分析法を選定した。この手法については、1200 l/min の高流量の Ar ジェットガス流で溶鋼を噴霧して微粒子とし ICP 分析する方法¹⁰⁾²⁾、レーザーを照射し、溶鋼を蒸発して微粒子として ICP 分析する方法¹⁰⁾¹¹⁾ が報告されている。後者については研究着手が新しく実際の溶鋼での実験結果が少ないが、溶鋼湯面レベル変動対策や微粒子生成量が少ない点などに難点がかがえる。前者については、転炉での実験結果など詳細な報告がなされているが、結果的には分析精度の不足で実用化はされていない。

本報告では、最終的にオンライン分析法として選定した微粒子生成-ICP 発光分析法を基本に、鉄鋼ブロック試料を対象とした基礎実験結果および製鉄所の高炉鑄床に実験設備を設置して実施した溶銑中の Si のオンライン分析結果についてまとめた。

2. 開発した溶銑中 Si 分析システム

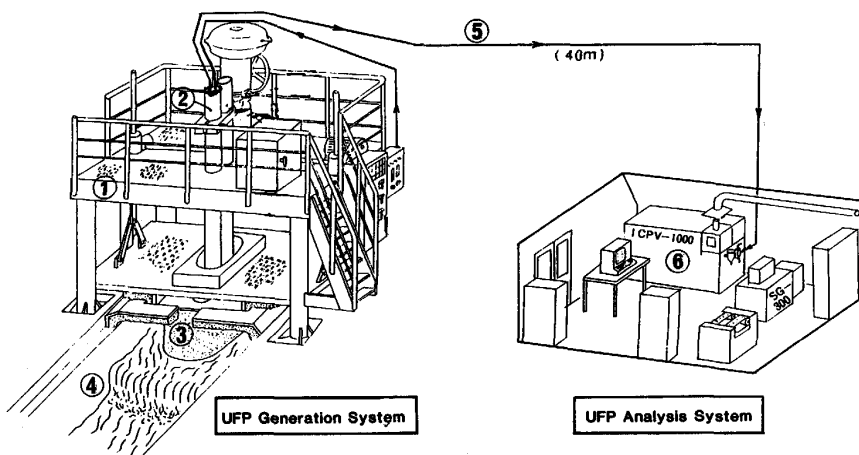
2.1 分析システム

本分析システムの概観を Photo. 1 に概略構成図を Fig. 1 に示した。本システムは、大別すると製鉄所の高炉鑄床の出銑樋に設置した微粒子生成装置および同装置から約 40 m 離れた分析建屋内に設置した ICP 分析装置から構成される。高炉の出銑口からの大樋の長さが 20 m、傾注樋までの中樋の長さが 33 m あるが、微粒子生成装置はその中樋のほぼ中間位置に設置した。

樋をまたいで設置した微粒子生成装置の架台 (4×4×6 m) には、スパーク放電用および不活性ガス吹込み用微粒子生成プローブ、静電容量式の湯面レベル計、両者の駆動源、スパーク放電用電源 (島津製 HPSG-1000)、Ar ガス流量制御装置および各装置の電気制御装置などが取り付けられている。溶銑樋には耐火材でダムを造り、Fig. 2 に示す溶銑の溜り部にプローブを浸漬する方法をとった。



Photo. 1. View of silicon direct determination system at production site.



- ① Stand
- ② Gas line protector
- ③ Probe protector
- ④ Pig iron runner
- ⑤ UFP transfer line
- ⑥ ICP emission spectrometer

Fig. 1. Schematic view of UFP (Ultra-Fine Particle)/ICP system for direct analysis of silicon in molten pig iron at production site.

2.2 スパーク放電用微粒子生成プローブ

本プローブの構造を, Fig. 3 に示した. 高压ケーブル, Ar ガス供給管および微粒子搬送管を内蔵したステンレス鋼製の円筒(130 mmφ, 2 m)の下部に微粒子生成用チャンバー(50 mmφ, 300 mm, 接液部:BN 製)を接続してある. チャンバーには, W 対電極(4 mmφ, 270 mm)が取り付けられ, Ar ガスは対電極周囲の空間を通過して供給され, 対電極と溶銑表面間にスパーク放電が形成される. W 電極先端と溶銑湯面との電極間ギャップ(5±2 mm)は, 湯面レベル計との連動により, 自動調節する方法を採用した.

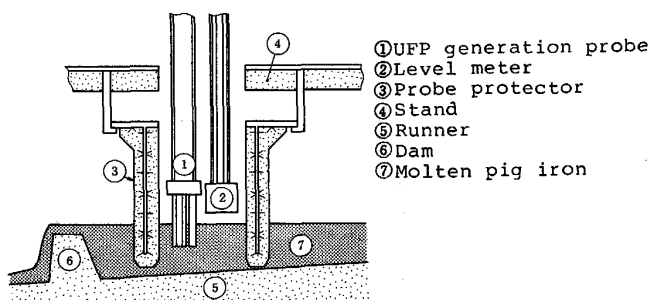


Fig. 2. Schematic diagram of UFP generation system installed in molten pig iron runner.

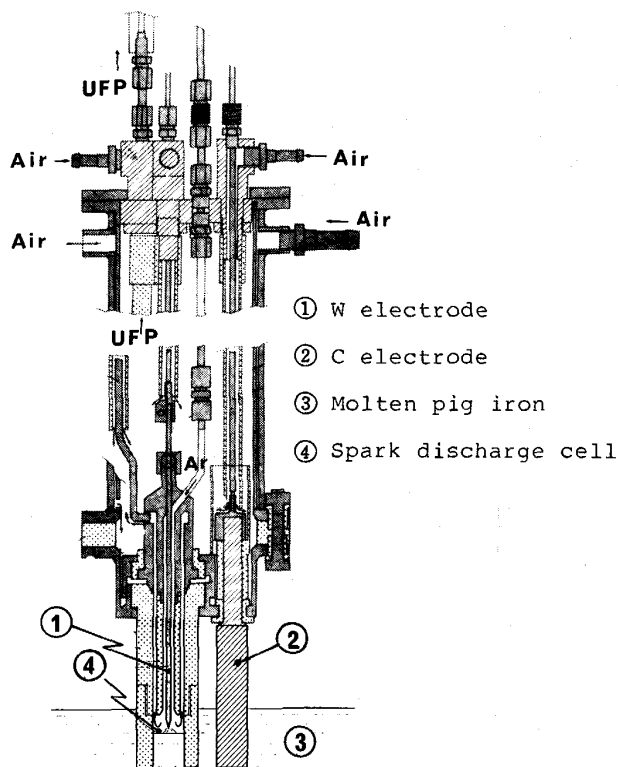


Fig. 3. Schematic diagram of UFP generation probe for spark discharge method.

2.3 ガス吹込み用微粒子生成プローブ

本プローブの構造を Fig. 4 に示したが, 直径 110 mmφ, 長さ 600 mm の炭素丸棒に Ar ガス供給管(8 mmφ), バブリング槽(40 mmφ, 300 mm)および微粒子排出管をくりぬいて設け, 外壁に 20 mm 厚の耐火材(黒崎窯業製, Al₂O₃ キャスタブル DLC-IAZ5)を流し込んで固めたものである. 外壁に耐火材を被覆しない場合は, 炭素材のプローブは樋上流からの溶銑の流れによる機械的摩耗を受け, 約 30 min の短時間で先端が消失するほど激しい損耗を受けた. Ar ガス供給管下端から Ar ガスを溶銑中にバブリングすることによって, 溶銑の微粒子を生成する.

2.4 微粒子分析部

生成した微粒子は, Ar ガス流によつて搬送管(Cu 管, 内径 4 mmφ, 長さ 40 m)を通り, 分析建屋内の小型サイクロンを経て ICP 分析装置(島津製, ICPV1000)のトーチに導入される. 分析建屋内には, 溶銑のスプーンサンプリング試料を用いてのオンライン分析との比較を目的としたスパーク放電による微粒子生成装置(Fig. 5, 島津製, Aerosol generator)および試料研磨装置なども準備した.

3. 実験方法

3.1 基礎実験方法

溶銑を対象にスパーク放電を飛ばして微粒子を生成する実験に入る前に, 当然予想される電極間ギャップの影響, 微粒子の長距離搬送および搬送管内残留微粒子の除

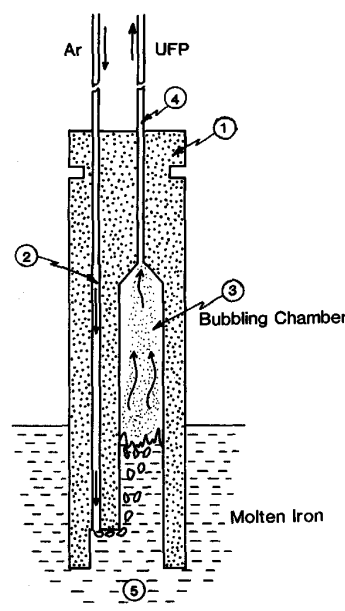


Fig. 4. Schematic diagram of UFP generation probe for gas bubbling method.

去条件, 微粒子の ICP による定量精度などを明らかにしておくために, Fig. 5 に示した基礎実験装置を用い, 固体鉄鋼試料を対象に検討した。

基本となる分析操作は, 次のとおりである。

溶銑の代わりに鋼試料 (約 30 mmφ×25 mm) を用い, 電極間ギャップを 4.5 mm, Ar ガス流量を 1 dm³ min⁻¹ とし, 回路定数が自己誘導: 150 μH, 静電容量: 8 μF, 抵抗: 0 Ω, 電圧: 700 V, 周波数: 66 Hz のアークライクスパークおよび 10 μH, 3 μF, 1 Ω, 1 000 V, 200 Hz のスパークライクスパーク放電を行わせる。発生した微粒子は, 搬送管 (Cu, 内径 4 mmφ, 40 m) によって ICP トーチに導入し, Si (分析線: 288.2 nm) および Fe (259.9 nm) の発光強度を測定する。

3.2 溶銑微粒子生成実験方法

3.2.1 スパーク放電法

微粒子生成プローブをパワーシリンダーによって湯面近くまで下降させ, その後は湯面計の計測値をもとにプローブを連動させて, 対電極先端と溶銑表面との電極間ギャップを常時 5±2 mm の範囲に自動制御する。Ar ガスを 0.6 dm³ min⁻¹ の流量で供給しながら, スパーク放電を飛ばす。生成した溶銑の微粒子を Ar ガス流によって ICP 分析装置に搬送し, Si, Feなどを分析する。

3.2.2 不活性ガス吹込み法

分析建屋内の微粒子搬送管の末端からパージ用に流量 20 dm³ min⁻¹, および不活性ガス供給管からバブリング用に応答性が適当でスプラッシュによるプローブの閉塞が防止できる流量 2 dm³ min⁻¹ で Ar ガスを供給する。プローブ下端からこれらの Ar ガスを吹き出して, プローブ内の残留空気を排除し, 溶銑表面のスラグや浮上しているグラファイトを排除しながら徐々に溶銑中に浸漬する。所定の深さに浸漬したのち, パージ用の Ar ガスを止め, 10 min バブリング用ガスを流してプローブ

の予備加熱を行う。次に再度パージ用 Ar ガスを流してプローブ内に新しい溶銑を入れ替え, 流通したままのバブリング用 Ar ガスによって溶銑をバブリングし, 微粒子を生成させる。生成した微粒子は Ar ガス気流によって ICP 分析装置に搬送し, Si, Feなどを分析する。

4. 実験結果および考察

4.1 基礎実験結果

4.1.1 微粒子の長距離搬送

溶銑の微粒子を Ar ガス流によって長距離を搬送する場合, (1)微粒子の搬送速度, (2)微粒子の搬送管内壁への付着残留, (3)放電室の内圧上昇に基づく湯面レベル降下などが問題になる。

3.1 の実験の結果, 微粒子の搬送速度は Ar ガス流量および管径に依存し, 放電室の内圧上昇も同様に影響を受けることが分かった。ある程度の搬送速度を維持して内圧上昇を最小限に抑えるには, 管径を 4 mmφ と太くし, Ar ガス流を 0.6 dm³ min⁻¹ に減少した条件が適していた。この場合, 微粒子を 40 m 搬送するには 17.6 s (2.3 ms⁻¹) を要したが, 放電室の内圧は 306 mmH₂O と微加圧状態で済み, 湯面降下は 40 mm 以内に抑制できた。搬送管内壁への微粒子の残留は起こったが, 発光強度の測定を終了後, 直ちに約 20 dm³ min⁻¹ の大流量の Ar ガスを約 10 s 末端方向から吹き込むことにより容易に洗浄でき, 汚染の心配はなかった。

4.1.2 電極間ギャップの影響

電極間ギャップを 2.5~6.5 mm の範囲で変え, 3.1 の操作に従ってスパーク放電を飛ばし, Si, Fe などの発光強度を測定した。

測定結果を Fig. 6 に示した。ギャップを変えた各元素の発光強度は, 別に測定した発生微粒子の重量測定結果と同様の傾向を示し, ギャップの影響が認められた。ただし, Fe との強度比の採用により, その影響を大幅に緩和できることが分かった。Si については, 電極間ギャップを 4.5±2 mm に制御すれば, 発光強度比の変動は 7% 以内に抑えることができた。

4.1.3 定量精度および定量下限

3.1 の操作に従い, 日本鉄鋼標準試料 (低合金鋼, Si: 0.02~0.50%) を対象におおの 10 回ずつ分析した。この結果から, 本法による Si の定量下限 (Background equivalent content, *B. E. C*/10) は, 0.004% で, 0.2% Si における定量精度は相対標準偏差 (*R. S. D*) で 1.4% であつた。40 m 長の搬送管を用いて作成した Si の検量線例を Fig. 7 に示した。

上述のように溶銑にスパーク放電を飛ばしてうまく微

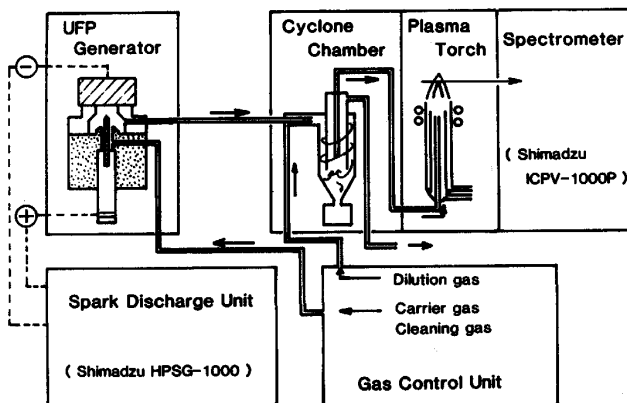
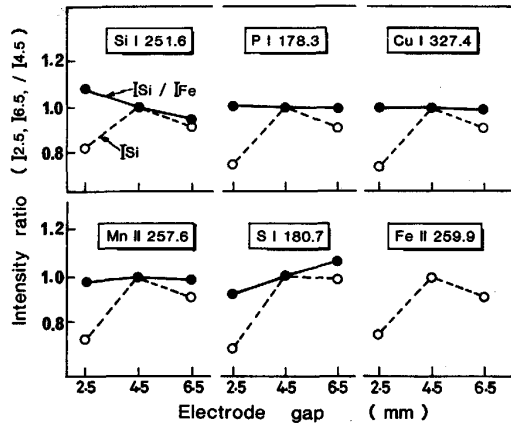


Fig. 5. Schematic diagram of UFP generation/ICP analytical system.



○ : Emission intensity ● : Relative emission intensity

Fig. 6. Effect of variation of electrode gap on emission intensity ratio.

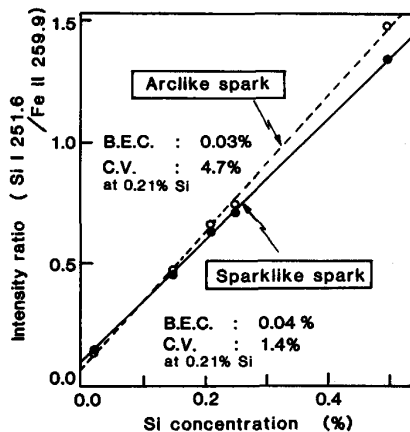


Fig. 7. Calibration curves for silicon.

粒子が生成しさえすれば、微粒子中の Si などの ICP 分析については、定量感度、定量精度の面で全く問題のないことが分かった。なお、同時に定量される Si 以外の他の元素の定量精度も良好であった。

4.1.4 スパーク放電微粒子生成プローブの性能試験結果

試作微粒子生成プローブ (Fig. 3) を溶銑の直接分析に用いる前に、固体鋼試料を対象に基本性能を試験した。すなわち、本プローブ内に試料極用銅線を取り付けた鋼試料を設定し、底部開口部をゴム栓で密閉し、3.1 の操作に準じて放電を飛ばし、生成した微粒子中の Fe (259.9 nm) の ICP 発光強度を測運した。

測定結果 ($n=10$) を基礎実験用微粒子生成装置 (Fig. 5) を用いた場合と比べると、Fe 発光強度の平均値 (\bar{X}) と $R. S. D$ は、それぞれ $\bar{X}: 5.166, 7.533, R. S. D: 2.3, 2.4\%$ であった。本プローブによる微粒子の発光強度は、比較装置に比べて約 30% 減であるが、 $R. S. D$ は 2.3% でほとんど変わらず良好であった。発光強度が低い原因

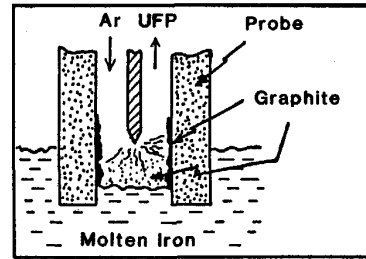


Fig. 8. Precipitation of graphitic carbon inside probe.

は、本プローブの放電室容積が大きく、微粒子の内壁残留などが起こりやすいためと考えられる。

4.2 溶銑微粒子の生成実験結果

4.2.1 スパーク放電による溶銑微粒子の生成

3.2.1 の実験方法に従ってプローブを溶銑中に浸漬し、Ar ガス通気下でスパーク放電を飛ばした結果、数秒間で放電が停止し、ほとんど微粒子を発生させることができなかつた。溶銑の温度は $1500\sim 1530^\circ\text{C}$ の高温であるために、溶銑から発生する熱電子や蒸発原子によって Ar ガス雰囲気のみのおきに比べ放電が起こりやすい状態にある。しかし、溶銑表面には Kish と呼ばれる黒鉛が浮いていたり、飛び跳ねており、また約 10 min 浸漬したプローブの内面を調べてみると黒鉛が約 2 mm 厚で付着していた。このような状況から判断して、放電が短時間のうちに停止してしまう原因は、Fig. 8 に示したように湯面から飛散する黒鉛あるいはプローブ内壁に付着した黒鉛へ放電が飛び、W 対電極と溶銑とが短絡した状態になるものと考えられる。また黒鉛の飛散は、対電極と溶銑表面との電極間ギャップを適性に保つための湯面レベル計測をも妨害した。

4.2.2 Ar ガスバブリングによる溶銑微粒子の生成

3.2.2 の実験方法に従ってプローブを溶銑中に浸漬し、生成した微粒子中の Si および Fe の ICP 発光強度測定結果を Fig. 9 に示した。各測定値は、1 回の測定ごとにプローブ中の溶銑を入れ替えずに、プローブのバブリング槽に取り込まれた一定量の溶銑に対して Ar ガスを吹き込み続けたときの発光強度の変化を測定した結果である。Fig. 9 の測定結果によれば、時間の経過と共に Si および Fe の発光強度はそれぞれ変動する場合もあったが、Si/Fe の強度比をとることによってバブリング開始から 60 s の短時間で安定した値となつた。

これらの結果から、Ar ガス吹込み法によれば溶銑の微粒子を生成できることが明らかになった。この微粒子をフィルターで捕集してその形状などを顕微鏡で観察したが、 $0.5\sim 1\ \mu\text{m}$ の板状の黒鉛粒子が見られるだけで溶

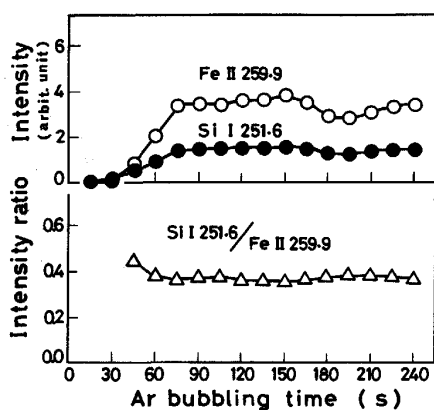


Fig. 9. Time-dependent signals obtained by gas bubbling method.

鉄粒子径や形状を明らかにすることは困難であった。

Ar ガスバブリングによる溶銑の微粒子の生成は、4・3・4 に後述するように蒸気圧の低い As, Sn, Mn などが顕著に回収されている様子から、蒸発現象に起因すると考えられるが、一方 Si, P などは蒸発のみによるとは考えにくい。Ar ガス気泡が溶銑中を浮上して界面で破裂する際に飛沫となる物理的な生成も寄与しているものとする。しかし、今回の実験からはその貢献割合など詳細な考察はできなかつた。

4・2・3 Ar ガス吹きつけによる溶銑微粒子の生成

微粒子の生成に蒸発現象のみを利用する例として、プローブの Ar ガス吹出し口を溶銑湯面上に位置させて、湯面上に蒸発する微粒子を回収する実験を行った。

Fig. 4 に示したガスバブリング用のプローブを用い、3・2・2 と同様に操作してプローブを溶銑中に浸漬して予備加熱後、プローブ内を Ar ガスでパージして内圧を上げ新しい溶銑を取り込み、プローブ内の Ar ガス吹出し口を溶銑湯面から 5 mm 上になるように位置を調節する。次に、Ar ガスを $0.6 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ の流量で吹き込むと同時に 20 s ごとの Si などの ICP 積分発光強度を測定した。

測定結果を Fig. 10 に示したが、Si を含む各元素の発光強度は経過時間に対してピークを形成し、短時間の内に消失し、微粒子は回収されるものの短時間の内に消失してしまい安定して回収することはできなかつた。本方式は溶銑微粒子の発生量が少なく、湯面に対して Ar ガスを吹きつける高さによる影響を大きく受けた。この原因は、Ar ガスによる溶銑表面の温度降下と考えられ、短時間の内に微粒子の蒸発が抑制されるものと考えられる。

以上の実験結果から、溶銑の微粒子生成法としては微粒子生成量も多く、安定して回収できるなどの利点をも

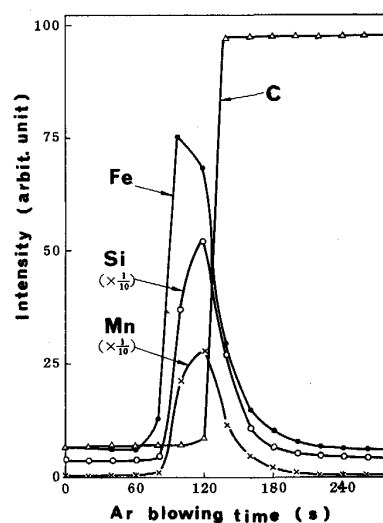


Fig. 10. Time dependent signals obtained by gas blowing to the surface of molten pig iron.

つ Ar ガスバブリング法を選定した。

4・3 溶銑中の Si オンライン分析結果

4・3・1 確立した分析方法

(1) 3・2・2 に示した方法に従ってプローブを溶銑中に浸漬し、Ar ガスの溶銑中の吹込み深さを約 60~110 mm に設定し、 $2 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ の流量で Ar ガスを吹き出させて微粒子を生成する。

(2) 溶銑微粒子を Ar ガス気流によって、ICP トーチ (周波数: 27.12 MHz, 出力: 1.8 kW, 冷却ガス: $14 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$, 測光高さ: 15 mm) に導入する。Ar ガスの吹込みを開始してから 80 s 後に、Si I 251.6 nm, Fe II 259.9 nm のそれぞれの発光強度を測定して Si/Fe の強度比を求める。

(3) ICP トーチ直前のバルブからプローブ方向に Ar ガスを $20 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ の流量で吹き込み、配管内に残留した微粒子を排出すると同時に、プローブ内の溶銑を排出し、新しい溶銑を入れ替え(1)の操作に戻る。

(4) あらかじめ本オンライン分析と同時に採取した各 Si 濃度の溶銑試料を対象に従来法により Si 分析を行い、本法で得られた Si/Fe 値との相関を求めて作成した検量線から溶銑中の Si 含有率を求める。

4・3・2 分析時間

分析所用時間は、プローブのバブリング槽内のデッドスペース、微粒子搬送管の内容積、Ar ガス流量等によって左右される。Fig. 9 に示した溶銑中の Si 分析時の微粒子生成における各条件は、以下のとおりであった。

プローブの溶銑への浸漬深さは 190 mm であるが、Ar ガスを吹き込んだ時のプローブの内圧は搬送管の圧力損失によって約 $320 \text{ mm H}_2\text{O}$ となり、バブリング槽

内の湯面は約 40 mm 降下し、プローブ下端から 150 mm の位置となつた。バブリング槽上端からプローブ下端までの距離が 360 mm であるので、溶銑中への Ar ガスの吹込み深さは 110 mm で、バブリング槽のデッドスペースとなる距離は 210 mm となり、デッドボリュームは 263 cm³ であつた。搬送管の内容積は 502 cm³ で、Ar ガス流量は 2 dm³ min⁻¹ であつたので、微粒子が ICP トーチへ到着する所要時間は 23 s となる。Fig. 9 に示したように、Si および Fe の発光強度がバブリング開始から約 30 s 後に立ち上がり始めている点は、これらの結果とよく一致している。Si および Fe の発光強度がほぼ一定になるのは約 80 s 後であるが、Si/Fe の強度比をとれば約 60 s の短時間で安定した値を得ることができた。従つて本法によれば、プローブ内への溶銑の入れ替え等の諸操作を含めて約 80 s に一回の迅速さで間欠連続して Si の分析結果を得ることができた。従来のスプーンサンプリング後、冷却し、分析センターに気送後、研磨して発光分析を行う方法に比べて約 1/5 の時間短縮が可能になり、簡易・省力化も期待できる。

4.3.3 分析精度

本法による溶銑中 Si/Fe の発光強度比測定結果と同時期に採取したスプーンサンプリング試料の従来から用いられているスパーク発光分光分析法による Si 定量結果との相関関係を、Fig. 11 に示した。両者の相関係数 (r) は、0.967 でかなりの相関が認められた。本法で得られた定量結果を、同時期サンプリング試料の化学分析法 (JIS G1212, 重量法) による定量結果を基準に、これとの差のばらつきを標準偏差 (sd) で表すことによつて、本法の定量精度、正確さについて検討した。 sd の計算結果を従来法のスパーク発光分析法と比較して、Table 1 に示した。この結果によれば、本法の sd は 0.036% であり、従来のスパーク発光分析法の 0.024% に比較して劣るが、前述の迅速性や簡易・省力化の効果

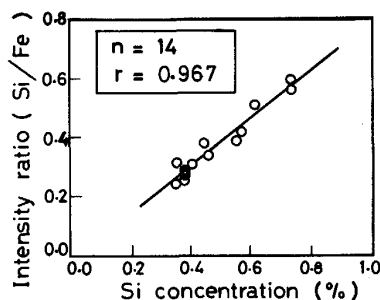


Fig. 11. Relation between relative intensity (Si/Fe) by gas bubbling method and silicon concentration obtained by conventional spark discharge emission spectrometry.

を考慮すれば、溶銑脱 Si 処理プロセスの操業管理の指標として十分利用できる定量精度であると言える。

また、これらの実験結果は、溶銑中の Si 濃度は出銑のたびにそれほど変わらないこともあり、約 1 か月の長期間にわたつて 14 回の少ない分析回数での測定結果であるので、定量精度は十分改善が期待できる。

本分析法の精度は、溶銑温度の変動、微粒子生成プローブの予備加熱の程度、Ar ガスのバブリング深さなどに影響されると考えられる。Ar ガスのバブリング深さについては、約 50 mm 以下の浅い場合に測定値のばらつきが起こりやすく、深いほど安定した値が得られた。大略 60~110 mm の深さで安定した値が得られた。このように、本法が Ar ガスの吹込み深さをかなり広い範囲で設定しても定量値に影響を与えないことは、実用上の大きな利点である。

プローブの予備加熱については、不完全な場合には溶銑が沸騰するたぎりの現象が発生し、一時的に蒸発量が増加するなど定量精度低下の要因となつた。本実験では特別に他の熱源によつてプローブをあらかじめ加熱することはしなかつたが、電気炉等によつて加熱後に本法に従えば更に精度の向上が見込まれたと考える。

測定時の溶銑温度は通常 1500~1530°C 程度であり、特に湯温が低下したときは、溶銑表面に黒鉛が析出して微粒子の生成を妨害するようであつた。従つて、プローブの予備加熱を更に確実にやり、分析場所を溶銑温度が高く変動しにくい出銑口に近い大樋のスキナーの下流あたりに選ぶなどの対策をとることにより、分析精度の向上は期待できる。

4.3.4 分析対象元素

本実験は、Si を対象に検討を行つたが、同時分析が

Table 1. Comparison of accuracy between proposed method and conventional spark emission spectrometry.

n	Chemical analysis (%)	Spark emission spectrometry (%)	Proposed method (%)
1	0.75	0.72	0.72
2	0.76	0.72	0.71
3	0.60	0.61	0.63
4	0.53	0.55	0.49
5	0.52	0.57	0.53
6	0.47	0.45	0.42
7	0.45	0.44	0.50
8	0.42	0.41	0.41
9	0.36	0.37	0.34
10	0.35	0.37	0.39
11	0.38	0.37	0.38
12	0.35	0.34	0.33
13	0.36	0.34	0.42
14	0.35	0.37	0.37
	\bar{d} (%)	+0.004	+0.002
	sd^* (%)	0.024	0.036

* $sd = \sqrt{\sum \{(di - \bar{d})^2 / (n-1)\}}$ Where n : Number of data; di : (Analytical value) - (Chemical analysis value); \bar{d} : Mean of di

可能なその他の元素について調べた。Ar ガスバブリングによって生成した溶銑微粒子を ICP に導入して発光させながら分光器の入口スリットを移動させ、各元素の発光スペクトルのプロファイル（分析線の波長と発光強度との関係図）測定を行って調べた。その結果、Si, Mn, Cu, C, P, S, As, Sn の各元素の分析線のプロファイルは明確に測定され、本法によって分析が可能ながことが分かった。特に As, Sn は、溶銑中の含有率が非常に低いにもかかわらず、プロファイルは高感度で明確に測定された。これは、両元素の蒸気圧が低いためにバブリングによって容易に蒸発したことが予想される。Mn, P, S については、Si の場合と同様に、本法による ICP 発光強度と従来のスパーク発光分析法による分析結果との相関性についても調べた。しかし、これらの元素の溶銑中の濃度変化の範囲が少ないために、両者の相関を明確にすることはできなかった。

4.3.5 ICP 分析用微粒子生成方法としての評価

本法の特長は、Ar ガスを溶銑中にバブリングすることによって ICP 分析が可能な粒径の溶銑微粒子を簡単に生成できることにある。これまで微粒子生成-ICP 発光分析法で溶銑を対象に本格的な実験を行った世界で唯一の BSC のガスアトマイズ法¹⁾²⁾と比較して本法の特長を述べる。

(1) BSC 法は耐火物プローブを溶銑中に浸漬し、約 $1\,000\text{ dm}^3\text{ min}^{-1}$ の大流量の Ar ガスを音速域の高速ガス流によるスプレイ方式で 3~5 mm のノズルを通して溶銑をプローブ内に噴霧する方法を採用している。従って、本法の $2\text{ dm}^3\text{ min}^{-1}$ のように低流量のガスをバブリングする方法とは本質的に異なる。

(2) 本法によって生成する微粒子は $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下の微細なものであり、蒸発とスプラッシュが生成要因となつている。一方、BSC 法は高速ガスによる激しいアトマイズで生成するために、巨大粒子が多量生成する。従って、本法は小型サイクロンを ICP トーチ直前に設けるだけで微細粒子のみを分析対象にでき、システム全体が簡単で小規模である。これに比べ、BSC 法は生成粒子をまず静置チャンバーに導入して $50\text{ }\mu\text{m}$ 以上の粒子を除去し、更にサイクロンを経由して ICP に導入しており、システム全体が大規模なものとなつている。

(3) 本法は、低流量のガスバブリングによるために溶銑自体のスプラッシュが少なく、またスプラッシュ量が多くてもプローブの下端が開口して溶銑で密封しているために、プローブ内に溶銑が堆積することはない。従って、プローブ内圧を上げて溶銑を排除し、新しい溶銑を

取り入れる簡単な操作により連続的に分析結果を得ることが可能である。一方、BSC 法はプローブ下端が 3~5 mmφ の溶銑取り入れノズルをもつ閉鎖構造であるため、アトマイズした溶銑はプローブ内に堆積してしまい、一回測定ごとにプローブを消耗品として交換する。従って、連続して分析結果を得ることができない。

5. 結 言

溶銑の銑床脱 Si プロセスの操業管理を目的に、溶銑中 Si のオンライン分析法について検討し、以下の結果を得た。

(1) 溶銑の微粒子生成には、スパーク放電法は黒鉛の飛散などにより絶縁破壊が困難となるため、不活性ガス吹込み法が適していることを明らかにした。

(2) 密閉系とした耐火物円筒中の溶銑に Ar ガスを吹き込むことによって生成した微粒子を、Ar ガス気流によって 40 m 離れた ICP トーチに導入し、発光分光分析する方法を開発した。

(3) 本法による溶銑中の Si の ICP 発光強度は、サンプリング後固化した試料をスパーク発光分光分析した値とかなりの相関が認められた。定量精度には改善の余地があるが、基本的には本法が溶銑中 Si のオンライン分析に十分適用できることを明らかにした。

文 献

- 1) P. H. SCHOLLES: BISRA Open Report MG/D (1966), p. 302
- 2) A. A. RUSH: EUR Rep. Comm. Eur. Commu., No. EUR-6282 (1980)
- 3) M. BONJIC, J. B. BOURDIEN, D. TORRE and G. BAVBER: Rev. Métall., 67 (1970), p. 237
- 4) 尾崎 太, 高橋 努, 岩井良衛, 郡司好喜, 須藤恵美子: 鉄と鋼, 68 (1982), p. 872
- 5) 千葉光一, 小野昭紘, 佐伯正夫, 大野剛正: 分析化学, 37 (1988), p. 365
- 6) 角山浩三, 谷本 亘, 久田秀穂, 浅川久夫: 鉄と鋼, 71 (1985), A133
- 7) 野々村英造, 小谷直美, 徳田利幸, 成田貴一, 吉田康夫, 矢場田武: 鉄と鋼, 71 (1985), A125
- 8) 高橋隆昌, 近藤隆明, 富田知旨, 瀬野英夫: 鉄と鋼, 72 (1986), S411
- 9) 小野昭紘, 山崎修一, 木村秀明, 小野山修平, 山田 哲, 妹尾健吾, 森 英朗: 鉄と鋼, 73 (1987), S953
- 10) A. GOLLOCH: Proc. 38th Chemists' Conference (1985), p. 31
- 11) R. JOWITT: Proc. 38th Chemists' Conference (1985), p. 19
- 12) D. A. CREMERS and F. L. ARCHULETA: Meas Control Instrum Iron Steel Ind (1985), p. 157
- 13) 小野昭紘, 佐伯正夫: 鉄と鋼, 71 (1985), p. 901
- 14) 小野昭紘, 佐伯正夫: 分析化学, 第 44 回分析化学討論会講演要旨集 (1983), p. 313