

博士論文要録

オンサイト及びオンライン原子分光法の開発と
鉄鋼分析への応用

石橋 耀一

学位授与：広島大学（1998年2月12日）

鉄鋼製造の合理化，省力化，品質向上のために，鉄鋼試料の迅速分析法の開発が求められている．第一部では，オンサイト分析に適用するための方法として，レーザーアブレーション（LA）法を誘導結合プラズマ発光分析法（ICP-AES）もしくは誘導結合プラズマ質量分析法（ICP-MS）と組み合わせた，鉄鋼迅速分析法の研究内容について述べる．第二部では，転炉発生ダストを直接原子吸光分析装置へ導入して転炉吹錬中のマンガン进行分析する，オンライン分析法の研究内容について述べる．

第一部“レーザー気化サンプリングを用いる誘導結合プラズマ発光分析法と誘導結合プラズマ質量分析法による鉄鋼迅速分析”では，レーザー光の高エネルギー密度を利用し，鋼材を気化して微粒子ミスト状で取り出すLA法を用いてサンプリングした微粒子を，ICP-AESやICP-MSのプラズマトーチに直接導入して，鉄鋼迅速分析を行うための最適分析条件の検討を行った．鉄鋼試料を正確に分析するためには，分析対象元素が鋼中から気化される時に，選択蒸発が起こらない条件を選ぶ必要がある．レーザー発振タイプが金属元素の選択蒸発に及ぼす影響を検討した．Qスイッチ連続発振型Nd-YAGレーザー，Qスイッチパルス発振型Nd-YAGレーザー，フリーランニングパルス発振型Nd-YAGレーザーの3タイプで実験した結果，選択蒸発はQスイッチパルス発振型Nd-YAGレーザー \leq Qスイッチ連続発振型Nd-YAGレーザー \ll フリーランニングパルス発振型Nd-YAGレーザーの順で大きくなる．微粒子中への各元素の濃化率つまり選択蒸発計数（SVF）は，鉄を1として鉄より沸点の低い元素ほどSVF値は高く，鉄より沸点の高い元素はSVF値が低くなることが確認できた．最適化したLA条件を用い，ICP-AESで鉄鋼分析を行った結果，炭素以外の元素については，鉄鋼のはん用分析法である固体スパーク放電発光分析と同等以上の分析精

度が得られた．

炭素は鋼材の特性に最も影響を与える元素なので，高精度な分析が必要である．通常のICP-AESでは，使用アルゴンガス中の炭素やアルゴンガス配管中の炭素の汚染が炭素空試験値を高くして炭素の分析精度を不良にしている．ジルコニウムゲッターを使用して，アルゴンガス中の炭素を $0.2 \mu\text{g l}^{-1}$ 以下に低減し，アルゴンガス配管をすべてステンレス鋼製クリーンパイプにして，炭素の汚染源を除去した．レーザーによる生成微粒子量も炭素分析精度と相関があり， $20 \mu\text{g s}^{-1}$ の生成速度で炭素の最適分析精度が得られることを明らかにした．確立した分析法で鋼中炭素の分析を行い，相対標準偏差2%以下の良好な分析精度を得た．更に，確立した条件を用いて，ICP-MSで鉄鋼試料を分析した結果，大部分の元素は相対標準偏差5~10%の範囲に入った．

第二部“転炉発生微細ダストの原子吸光測定法による溶鋼中マンガンのオンライン分析”では，転炉からの試料抽出が容易である転炉発生ダストを溶鋼中マンガンの成分情報として利用する，オンライン分析システムの開発を行った．転炉プロセスでは生産性，品質向上のために，溶鋼中成分のオンライン分析の開発が求められている．特に，溶鋼中のマンガンのオンライン分析は，転炉操作で使用するマンガング石の適正添加によるコスト削減に有効である．今まで各種の方法が研究されてきたが，転炉操作時に高温の溶鋼中から成分情報を取り出すという過酷な分析条件の制約があるため，はん用的な分析法は確立されていない．転炉から発生するダストの生成機構は，溶鋼のかくはん時に飛散する粒滴が凝集した飛散起因ダスト，溶鋼からの蒸気が凝集した蒸発起因ダスト，飛散起因ダストと蒸発起因ダストが合体したダストが考えられる．これらのダストの履歴を調査するため，ダストの粒経分布測定，走査電子顕微鏡による観察及びX線マイクロアナライザーによる元素分析を行った．転炉発生ダストの80%以上は $1 \mu\text{m}$ 以下か，それらの凝集した二次粒子で占められ，大部分が $10 \mu\text{m}$ 以下の蒸発起因ダストであった．ダスト中のマンガンの濃度

現連絡先の機関 鋼管計測(株)分析センター：210-0865
神奈川県川崎市川崎区南渡田町1-1
学会受付 1998年11月20日

は溶鋼中マンガンの濃度より5~10倍高くなる傾向を示した。ダスト中へのマンガンの濃化は、蒸発起因ダストの生成過程で鉄に対して蒸気圧の高いマンガンの選択的に蒸発するためである。蒸発起因ダストへのマンガンの鉄の蒸発速度比の推定を Hertz-Langmuir-Knudsen の式を用いて行い、マンガンの鉄の蒸発速度比と蒸発温度の関係性を求めた。これらの関係式からマンガンの鉄の蒸発速度比と溶鋼表面マンガンの濃度の関係を求めることができる。マンガンの鉄の蒸発速度比は蒸発温度に依存するが、蒸発温度が一定であれば、溶鋼から発生するマンガンの鉄の発生量から溶鋼中マンガンの濃度が推定できることが分かった。蒸発起因ダスト中のマンガンの量から溶鋼中マンガンの濃度の推定が可能であるため、転炉発生ダストを分級ラインを通し、蒸発起因ダストであることが確認されている10 μ m以下のダストのみを直接フレーム原子化部に導入する原子吸光測定システムを試作し、転炉発生ダストの直接分析を行った。転炉吹錬終点におけるダスト中マンガンの量は、ほぼ2473Kの蒸発マンガンの濃度の計算推定線上にプロットされて、溶鋼中マンガンの濃度と良好な相関を示した(相関係数0.97)。

本論文における研究によって得られた成果は、LA法

とICP-AES、ICP-MSを組み合わせた鉄鋼迅速分析法を開発し、鉄鋼オンサイト分析法を確立したことで、転炉発生ダストを利用した溶鋼中マンガンのオンライン分析システムを開発したことである。

公表論文

- 1) T. Ishii, Y. Ishibashi, C. Takeuchi: *Tran. ISIJ*, **24**, 489 (1984).
- 2) Y. Ishibashi, Y. Yoshioka: *Tran. ISIJ*, **28**, 773 (1988).
- 3) I. Ida, H. Yoshikawa, Y. Ishibashi, N. Gunji: *Anal. Sci.*, **5**, 615 (1989).
- 4) T. Mochizuki, A. Sakashita, T. Tsuji, H. Iwata, Y. Ishibashi, N. Gunji: *Anal. Sci.*, **7**, 151 (1991).
- 5) T. Mochizuki, A. Sakashita, H. Iwata, Y. Ishibashi, N. Gunji: *Anal. Sci.*, **7**, 479 (1991).
- 6) T. Mochizuki, A. Sakashita, H. Iwata, Y. Ishibashi, N. Gunji: *Anal. Sci.*, **7**, 763 (1991).
- 7) K. Isobe, M. Koga, I. Ida, Y. Ishibashi, H. Iwata: *Ultra High Purity Metals*, **UHPM-94**, 424 (1994).
- 8) Y. Ishibashi: *ISIJ International*, **37**, 885 (1997).
- 9) Y. Ishibashi: *ISIJ International*, **37**, 986 (1997).



Digest of Doctoral Dissertation

Development of on-site and on-line atomic spectrometries and their applications to steel analysis

Youichi ISHIBASHI

Analytical Center, Kohkankeisoku Corporation, 1-1, Minamiwatarida,
Kawasaki-ku, Kawasaki-shi, Kanagawa 210-0855

(Awarded by Hiroshima University dated February 12, 1998)

This paper describes the development of on-site and on-line analyses and their applications to steel analysis. The problems accompanying laser ablation (LA) for different steel samples were resolved by adjusting the laser radiation conditions. The cw-Q-switched YAG laser was the best application system for steel analysis. The LA-ICP-AES was very useful for rapid and direct steel analysis in the process of steel-production control. The LA-ICP-MS resulted in a precision (RSD, %) ranging from 5% to 10% for most of the elements determined in steels. The on-line determination by the atomic-absorption spectrometric method was investigated to indirect monitoring of Mn in molten steel. The amount of Mn in the fine dust (<10 μ m) reflected the Mn content in molten steel. The mass ratio of Mn to Fe depended on the evaporation temperature. The Mn content in the molten steel could be estimated from the Mn and Fe evaporation masses under a constant evaporation temperature. The evaporated dust generated from the converter was sent through a cyclone and buffers to reject particles with diameters larger than 10 μ m, and only fine particles were directly introduced into the flame atomizer. There was a good correlation between the Mn content of the molten steel and that in the fine dust.

(Received November 20, 1998)

Keywords laser ablation; ICP-AES; ICP-MS; on-site analysis; on-line analysis; molten steel; manganese; atomic absorption analysis.