

## 討32 発光分光分析法による溶銑中のけい素の直接分析

(株)神戸製鋼所 中央研究所 野々村英造 小谷直美 ○徳田利幸  
 技術開発本部 成田貴一  
 神戸製鉄所 吉田康夫 矢場田武

### 1. 緒言

近年、炉外精錬プロセスの開発・実用化にともない、溶融状態で迅速・正確に成分含有率を測定する技術の開発が要望されている。

溶融状態でその成分組成を迅速に測定する技術については、1960年代から種々の検討が行なわれてきたが、そのほとんどが発光分光分析を基盤にした技術である。励起法としては火花放電あるいはレーザーが適用されているが、いずれも実用化まで達した例は見当たらない。

本法では発光分光分析法により、溶融金属と対電極間に火花放電を発生させ、その励起光を石英製の光ファイバーで分光器まで伝送する方法により、溶銑中のけい素を直接分析する方法について検討を行なった。

### 2. 実験装置ならびに方法

分光装置はPachen-Runge Mounting, 焦点距離500mmの大気型分光器を試作した。励起装置はLow Voltage Sparkを用い、その放電周波数は330Hzとした。溶融金属用の電極部はFig.1に示したが、対電極には先端角30°のタングステン電極を用い、その周辺部からアルゴンガスを流し放電雰囲気制御できるような構造とした。励起光伝送用の光ファイバーは石英製を用い、微弱な励起光の伝送であることを考慮し、光ファイバーの両端部に集光系を取り付けた。放電時の安全上の問題を考慮し、溶融金属側の電位を接地電位と等しくした。

実験は10kg加圧・真空型誘導溶解炉を用い、溶解ルッポ上部に電極部を固定し直接溶融金属を励起し、けい素含有率はFe-Si (Si:70%)の添加により変化させた。

### 3. 実験結果

#### (1) 光ファイバーの伝送特性

けい素の分析線としてはSi I 251.6nmとSi I 288.1nmに限定され、いずれも紫外領域のスペクトル線であるため励起光の伝送に用いる光ファイバーの紫外領域における吸収特性が重要な要因となる。この吸収特性を確認するため、エバート型分光写真器の外部光学系を石英製の光ファイバー

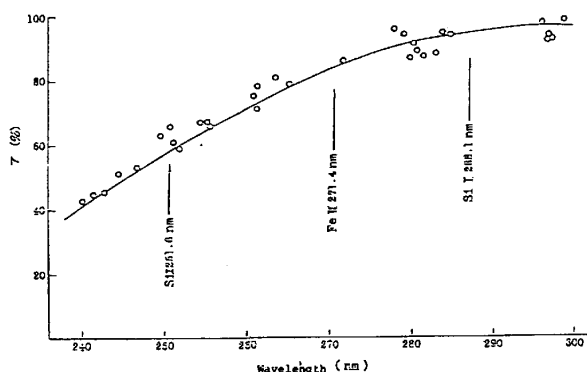


Fig.2 Transmission characteristic of optical fiber in ultra-violet region

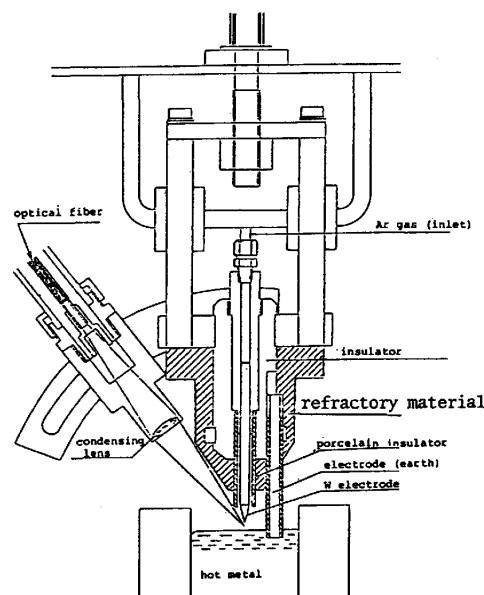


Fig.1 Excitation device for hot metal

(4mmφ×500mm)で置きかえ、240~300nmの範囲についての吸収特性を測定した。Fig. 2にその結果を示したが、270~300nmでの吸収率は15~5(%)程度であり、伝送による光の損失は顕著ではないと判断した。しかし270nmから短波長域になるに従い、その吸収は増加し、Si I 251.6nm付近では40%程度の吸収が認められた。光ファイバーの延長による吸収量増加の問題も考慮し分析線としてはSi I 288.1nmを適用することにした。

(2) スペクトル線強度に対する外部光学系の位置の変動

励起光源と外部光学系(光ファイバーの端面)の距離の変化がスペクトル線強度、強度比にあたる影響について調査した。励起電極部の構造上、光ファイバーの端面と励起光源は最少80mm程度の間隔が必要であるため、その間隔80mmを基準とし光ファイバーの端面を35mmまで移動したときのスペクトル線強度の変化について調べた。その結果をFig. 3に示したが、励起光源からの間隔が大きくなるに従いすべてのスペクトル線強度は低下する。しかしFe II 271.4nmとの強度比ではその間隔の影響は認めなかった。この結果から光ファイバーの端面は可能なかぎり励起光源に近かつけることがスペクトル線強度の点から有利であるが、強度関数としてFe II 271.4nmとの強度比をとれば、この間隔の変化が分析誤差要因とならないことを確認した。

励起された光が微弱であることを考慮すれば、対電極と光ファイバーの光軸を直交させ、励起光に対する光ファイバー端面の立体角を大きくとれるような光学系の配置にすることが望ましい。しかし対電極と溶銑で構成される励起電極部が溶銑から多量の輻射熱を受けるため、これを直交させるような外部光学系の構造にすることは困難であった。

外部光学系による励起光の取り出し角度

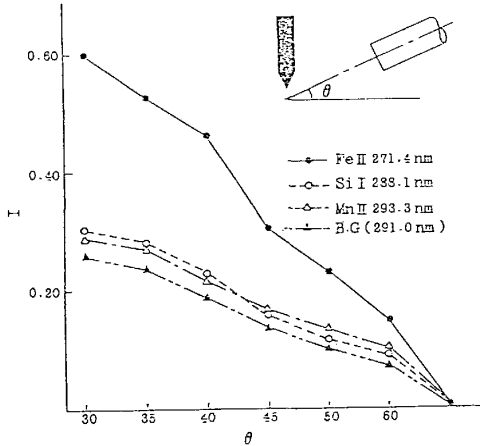


Fig.4 Relation between the angle (of optical axis and th hot metal) and intensity

験では $\theta = 45^\circ$ とした。また背景黒度(291.0nm)についてもSi I 288.1nm, Mn II 293.3nmと同様の傾向を示した。

(3) アルゴンガス流量の効果

放電の安定化、励起光光路の空気の置換ならびに浮遊粒子の遮断等の目的で対電極上部からアルゴンガスを噴射した。

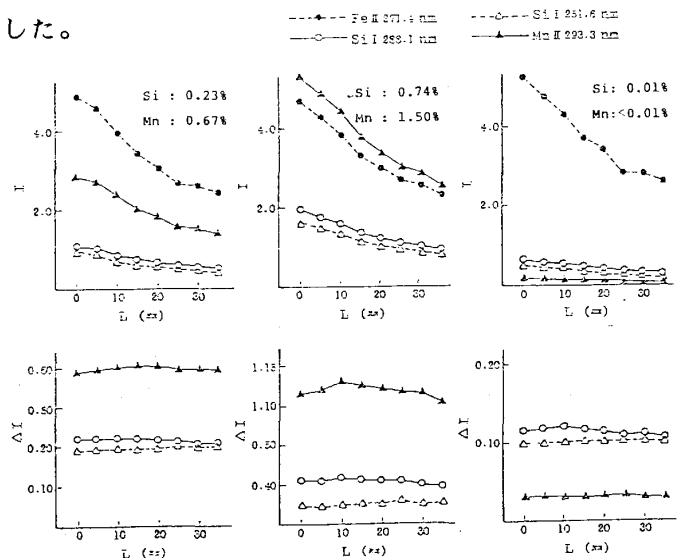


Fig.3 Relation between the distance from the excitation point to the glass fiber (L)and intensity(or intensity ratio),

( $\theta$ )とスペクトル線強度の関係について調べた結果をFig. 4に示したが、 $\theta$ を大きくするに従いスペクトル線強度は顕著に低下し、 $60^\circ$ を過ぎると励起光の入射はほとんど認められなくなる。 $\theta$ は小さくするほど有利であることは確認できたが、 $\theta < 40^\circ$ では光ファイバーと溶銑表面の間隔が15mm程度になり、光ファイバー被覆材の熱による損傷を認めたため、この実

アルゴンガス流量とスペクトル線強度の関係については Fig. 5 に示したが、流量が増加するに従い Si I 288.1 nm Fe II 271.4 nm の強度は高くなる。装置の構造上 19ℓ/min 以上の流量については実験を行なわなかったが、アルゴンガスによる溶銑表面の酸化防止の問題も考慮すると、アルゴンガス流量はさらに増大する方向に最適値があると考えられる。

(4) 分析精度

10 kg 加圧・真空型誘導溶解炉により銑鉄を溶解したときの検量線を Fig. 6 に示した。Si の含有率は化学分析法により決定し、強度関数は Si I 288.1 / Fe II 271.4 を用いた。

Table 1 には本法のくり返し分析精度を示した。

Table 4 Analytical Precision

No.	Si (%)	n	Found Si (%)	σ (%)	C.V (%)	d (%)
1	0.10	4	0.111	0.0071	6.37	0.011
2	0.29	6	0.279	0.0056	2.01	-0.011
3	0.51	3	0.504	0.0068	1.35	-0.006
4	0.80	5	0.805	0.0062	0.78	0.005

4. 考 察

発光分光分析装置の外部光学系を石英製光ファイバーで構成し、励起光を伝送する方法により溶銑中の Si を直接分析する方法について検討を行なった。

実験に用いた光ファイバーの長さは 0.5, 2 m の 2 種類であり、火花放電により励起された光を発光分光分析用の信号として伝送可能な最長距離については未確認であるが、実験結果から推測しさらに長距離の伝送は困難であろうと推測した。

励起法については Si の分析線が中性原子線であることから、アーク励起法を適用するべきであろうが、アーク励起法が分析精度に対し不利であることを考慮しスパーク領域の励起法を適用することにした。

石英製の光ファイバーは最大径 4 mm φ しか入手できないため、その両端面に焦点距離 80 mm の凸レンズから構成される集光系を採用したが、微弱な励起光の集光能力、溶銑面上の放電点の移動により生ずる励起光の時間的变化による影響を平均化する目的で有効であった。

対電極上部から噴射させるアルゴンガスについては、放電雰囲気制御、光路上の空気の遮断の他に放電中溶銑面上に生ずる酸化膜の除去も目的としたが、流量が 20ℓ/min 程度では酸化膜の除去あるいは生成を阻止することは困難であった。本実験装置では 19ℓ/min が最大流量であり、さらに流量を増したときの効果を確認することはできなかったが、実用段階においては 30~40ℓ/min の流量も可能な構造にするべきであろうと考える。

光ファイバーによる励起光の取り出し角度は分析感度 (S/N) に対し重要な因子となるといわれている。

すなわち分光器の視野に熔融金属面が入るため、高温領域から励起される連続スペクトル線により背

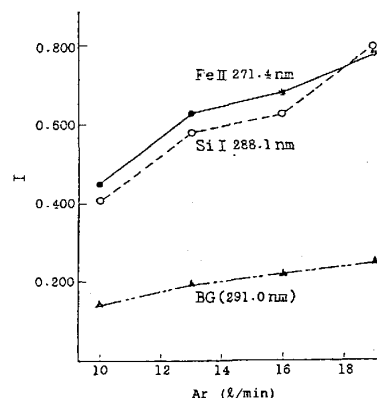


Fig. 5 The effect of Ar gas flow rate on spectral intensity

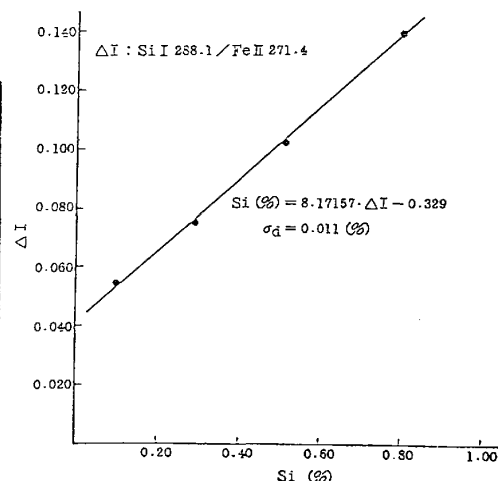


Fig. 6 Calibration curve for silicon in hot metal

黒度が増大しS/Nに対して有利ではない。しかしこの実験結果では、その角度を大きくすることによりスペクトル線黒度、背景黒度ともに低下する傾向のみを認め、背景黒度が顕著に増大するような傾向は認めなかった。いずれにしても分光器の視野から高温部を避けそして励起光に対する光ファイバーの立体角を大きくするため、この取り出し角度は小さくすることが重要である。

## 5. 結 言

溶銑中のSiを対象に熔融状態で直接分析する方法について検討を行なった結果、溶銑試料の供給方法を含め励起電極部の構造に多少の問題点を残しているが、分析精度、正確さ、分析所要時間等の点においてはじゅうぶん適用の可能性のある分析法であることを確認した。