

# 討33 発光分光法による溶鋼オンライン分析の基礎的検討

新日本製鐵 (株)分析研究センター ○小野昭紘, 千葉光一, 佐伯正夫  
君津製鐵所 仁部晴美, 笠井茂夫

## 1. 緒言

溶鋼オンライン分析は、これまでBISRA<sup>1)</sup>, IRSID<sup>2)</sup> 金属材料技術研究所<sup>3)</sup> など国内外各機関において各種方法によって試みられてきた。しかし、これらのオンライン分析法が製鉄現場で実用された報告はまだ見られない。これは、オンライン分析方法の技術的な問題と悪測定環境への対策の両面での困難さを意味していると思われる。

そこで、著者らは分析方法には多元素同時分析の目的から発光分光法を選び、上記の困難さを軽減するために、まず第一に分析装置は、溶鋼の存在場所から遠く離して設置した。そして、溶鋼のスパーク励起光を光ファイバーで伝送する方法およびスパーク放電によって生成した溶鋼の超微粒子(UFP)を搬送する方法について検討した。分析精度・感度、電極間ギャップの影響、長距離伝送あるいは搬送特性などについて、固体試料を対象に詳細に調べた。その結果、いずれの点からも有利な微粒子生成-プラズマ発光分光分析方法(UFP-ICP)をオンライン分析の基本分析方法に選定した。本報告では、上記分析方法の検討結果を報告し、本法による溶鋼オンライン分析の現場実験の紹介を行う。

## 2. オンライン分析方法

### 2.1 光ファイバー伝送発光分光分析法<sup>4)</sup>

溶鋼表面に対してスパーク放電を飛ばし、発生した励起光を光ファイバーによって分光分析装置へ伝送して多元素を同時に分析する方法である。分析システムの概略をFig.1に示した。

#### 2.1.1 励起光の長距離伝送特性

精密測定機器である分光分析装置は、製鉄現場の高熱、振動、ダストなどの悪い測定環境に耐えられないために、溶鋼存在場所から離れた場所に設置するのが望ましい。従って、溶鋼から発生させたスパーク励起光の光ファイバーによる長距離伝送性が重要になる。

固体鋼試料と対極間にL.V.S放電による発光を起させ、励起光を集光して光ファイバーに入射し、分光分析装置へ伝送し、各波長における発光強度を測定して伝送特性について調べた。Table.1に用いた光ファイバーの仕様を示した。

各種光ファイバーを用い、各元素のI-T曲線を測定した。一例として、Cr II 267.7nmの測定結果をFig.2に示した。伝送損失の主な要因は、光ファイバーのコア材質による紫外吸収損失であり、励起光伝送用光ファイバーとしては、紫外吸収損失が低く、開口数(Sin θc :

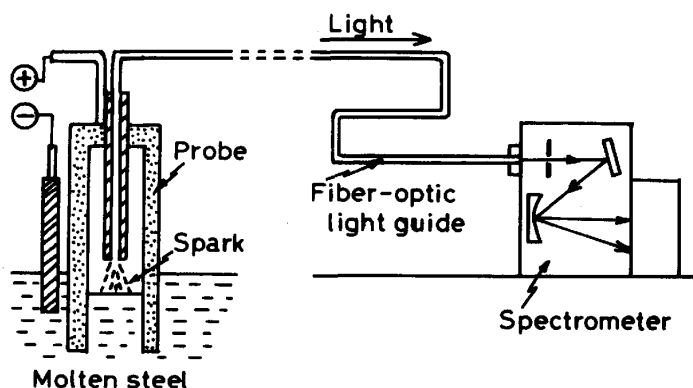


Fig. 1 Schematic diagram of optical fiber-emission spectrometric system for direct analysis of molten steel.

Table 1 Specification of fiber-optic light guides

Fiber Name	A	B	C	D
Core	Quartz	Quartz	Quartz	Quartz
Clad	Silicon Polymer	Quartz	Quartz	Silicon Polymer
Core Diameter (μm)	200	100	800	200
Core Number	133	49	1	133
Core Area (mm <sup>2</sup> )	4.1	0.38	0.50	4.1
Refractive Index	1.459	1.459	1.459	1.459
Core Difference	0.053	0.011	0.011	0.053
Numerical Aperture	0.39	0.18	0.18	0.39
Attenuation (dB/km)	40	30	10	10
Length (m)	1.0	2.2	2.3	2.0-10.0

入射角)およびコア面積が大きいシリコンポリマクラッドバンドルファイバー(D)が適していることがわかった。

次に、2 m、5 mおよび10 m長の光ファイバーDを用い、各種鉄鋼標準試料を発光させた励起光を分光器へ伝送し、2 mファイバーの積分発光強度を基準に、5 mおよび10 mの測定強度との割合を求めた。測定結果を波長との関係としてFig. 3に示した。Fig. 3の結果によれば、Cu I 327.4 nm, Ti II 324.2 nmのように分析線の波長が比較的長い場合には、ファイバー長を長くしてもその減衰割合は少ない。しかし、Si I 251.6 nmのように短波長域になると極端に減衰を示すようになる。これらの結果から、光ファイバーによる励起光の伝送可能波長および距離を知ることができる。327.4から267.7 nmまでの各分析線については、10 m長のファイバーを用いても定量には十分な量の励起光が伝送された。しかし、Si I 251.6 nmについては、光電子増倍管の印荷電圧を最大にしても2 m長での伝送強度は微弱であり、真空紫外域に入るCr I 193.1 nm, Si I 180.7 nm, Pt I 178.3 nmについては全く伝送困難であった。

2.1.2 電極間ギャップの影響

溶鋼の湯面レベル変動は、スパーク放電の電極間ギャップを変動させ、分析精度の低下の原因となる。電極間ギャップおよび光ファイバーによる集光角度を変え、スパーク励起光強度との関係について調べた。

その結果、電極間ギャップの変動が発光強度に与える影響の度合は、集光角度90°(直上集光)の場合がもっとも影響を受けにくく、通常の発光分光分析で採用している30°以下の場合には著しく影響を受ける。特にCu I 327.4 nm, Al I 396.2 nmのような中性原子線が影響を受けやすい。これは、スパーク放電カラム内で各スペクトル線は、プラズマ軸方向にかなりの分布をもっており、電極間ギャップが変動すると集光角度によって発光強度は大幅に変化している原因となっている。直上集光の場合には、放電カラム内の発光強度変化が緩和されるために、湯面変動の影響を受けにくいと考えられる。

2.1.3 分析精度

10 m長光ファイバーDを使用した場合のMnおよびSiの検量線例をFig. 4に示した。これらの検量線からわかるように、いずれの元素についても各含有率と発光強度とは良好な相関性が認められた。定量精度については、従来の光ファイバーを用いない発光分光分析法と対比して遜色がなく、C, P, Sを除く各元素の分析には十分実用できることがわかった。

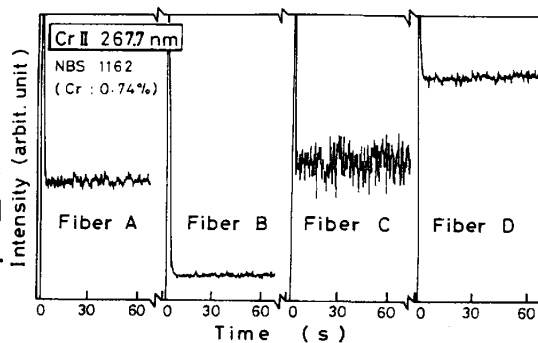


Fig. 2 Intensity-Time curves of Cr in steel obtained by optical fiber-emission spectrometric system.

(Lengths of fiber-optic light guide: A, 1m, B, C, D, 2m)

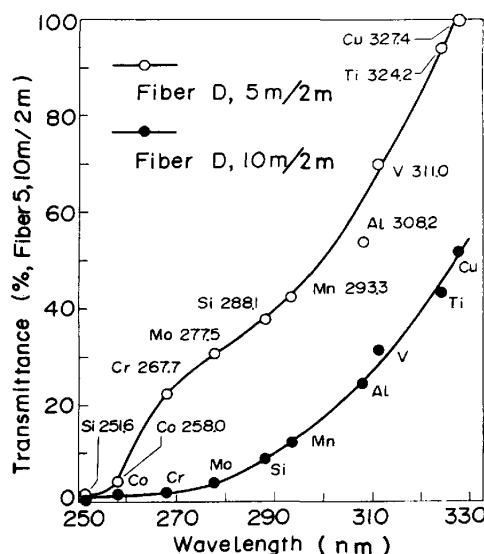


Fig. 3 Wavelength dependence of transmittance of polymer-clad bundle type of fiber-optic light guide.

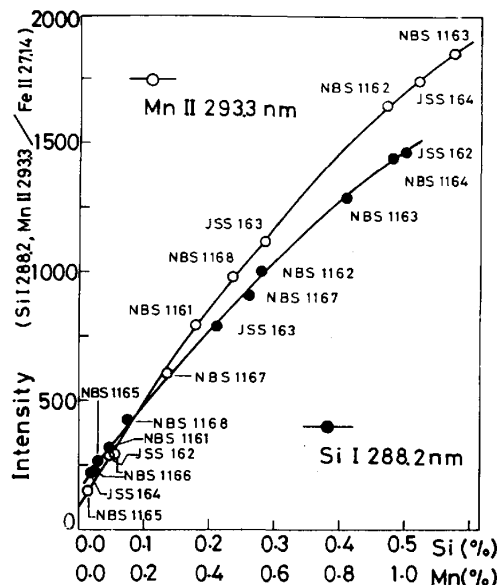


Fig. 4 Calibration curves for Mn, Si determination using 10m length of fiber-optic light guide.

## 2.2 超微粒子搬送発光分光分析法

溶鋼表面に対してスパーク放電を飛ばし、発生した超微粒子をArガス気流によってICPのプラズマトーチへ搬送し、多元素を同時に発光分光分析する方法である。分析システムの概略をFig.5に示した。

### 2.2.1 UFPの長距離搬送

溶鋼の超微粒子をArガス気流によって長距離搬送する場合、(1)UFPの搬送速度、(2)UFPの管内壁への付着残留、(3)放電室内の内圧上昇に基づく湯面レベルの降下などが問題になる。

固体鋼試料を対象にスパーク放電を飛ばし、生成したUFPを長さ40mの銅管を用い、ArガスによりICP分析装置まで搬送して調べた。その結果、UFPの搬送速度はArガス流量および管径に依存し、放電室内の内圧上昇も同様に影響を受けた。内圧上昇を最小限に抑えるためには、管径を4mmφと太くし、Arガス流量を0.6 l/minに減少させた条件が適していた。この場合、UFPの40mの搬送には17.6s(2.3m/s)を要したが、放電室内は306mmH<sub>2</sub>Oで、湯面降下は約40mm以内に抑制できることがわかった。搬送管内壁へのUFPの残留は起ったが、1回20s程度の積分発光強度の測定終了後直ちに、大流量(約20l/min)のArガスを短時間(約10s)吹き込むことにより容易に洗浄でき、コンタミネーションの心配はなかった。

### 2.2.2 電極間ギャップの影響

固体試料と対極間のギャップを2.5~6.5mmに変えてスパーク放電を飛ばし、発生するUFPの重量およびUFPの発光強度を測定した。

測定結果をFig.6およびFig.7に示した。電極間ギャップを狭くするとUFPの生成量は増加するが対電極への付着量も増してしまうため、実際にICPに搬送されるUFP量は4.5mmのギャップで最大となった。当然、ICPの発光強度も同様の傾向を示すが、Feとの強度比を採用することにより、電極間ギャップの影響を大幅に緩和することができ、溶鋼直接分析には有利である。

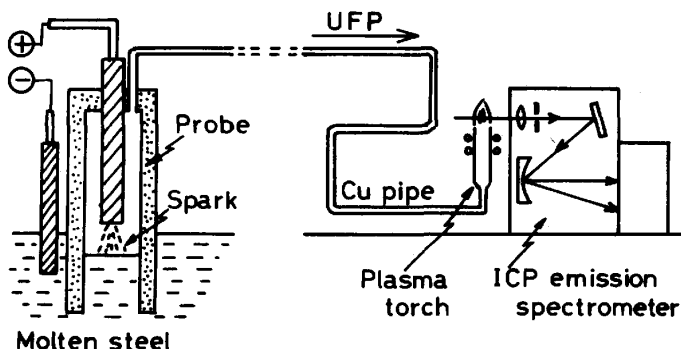


Fig. 5 Schematic diagram of ultra fine particle-ICP system for direct analysis of molten steel

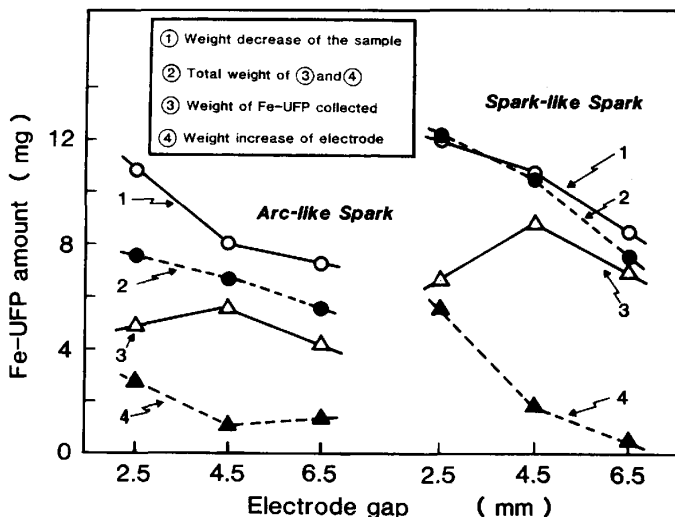


Fig. 6 Effect of electrode gap on generation of Fe-UFP by spark discharge

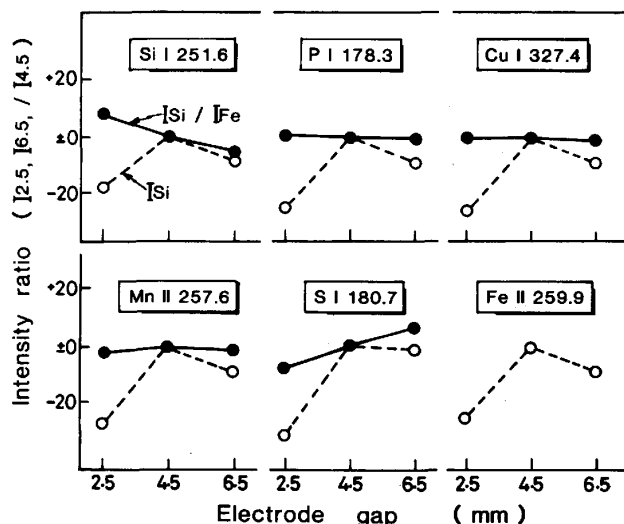


Fig. 7 Effect of electrode gap of spark discharge on emission intensity by UFP-ICP method

2.2.3 分析精度・感度

40m長の搬送管を用いた場合のSiの検量線例をFig.8に示した。本法によるSi分析の定量下限は0.004%で、0.2%Siにおける変動係数(C.V.)は1.4%であった。他の元素についてもほぼ同様な感度・精度であり、微粒子生成のためのスパーク放電条件およびICPトーチへのUFPの導入速度等の改良により更に感度・精度の向上の余地がある。本法によれば、C,P,Sを含むほとんどの元素の同時分析ができる。

3. 溶銑分析への適用

UFP-ICP法を基本分析方法として溶銑中Siのオンライン分析を企画した。分析システムの概略図をFig.9に示したが、高炉出銑樋上に設置した微粒子生成装置および40mの搬送管で接続したICP分析装置から構成される。微粒子生成プローブの構成をFig.10に示した。現在、オンライン分析の現場実験を実施中である。

4. 結言

超微粒子搬送発光分光分析法は、光ファイバー伝送発光分光分析法に比べ、C,P,Sを含むほとんどの元素を同時分析でき、長距離搬送性に優れ、湯面レベル変動の影響を受けにくいなど溶鋼オンライン分析に適した方法であると考えられる。

文献

- 1) BISRA Annual Report, 78(1966), 65, 78(1967), 35(1968).
- 2) M.Bonjic, J.B.Bourdien, D.Torre, G.Bavber:Rev. Met., 67(1970), P237.
- 3) 尾崎, 高橋, 岩井, 郡司, 須藤:鉄と鋼, 68(1982), P872.
- 4) 小野, 佐伯:鉄と鋼, 67(1981)4, S403.日本分析化学会討論会(1983), 2D09T.
- 5) 小野, 佐伯:鉄と鋼, 70(1984)4, S303, 日本分析化学会討論会(1984), 1A04T.

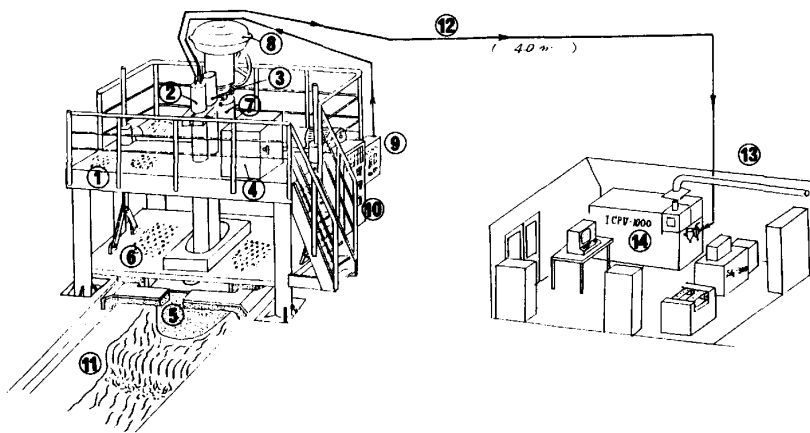


Fig.9 Schematic diagram of UFP-ICP system for direct analysis of Si in hot metal. ② UFP generation probe, ⑪ Hot metal, ⑫ UFP transferring pipe, ⑬ ICP emission spectrometer.

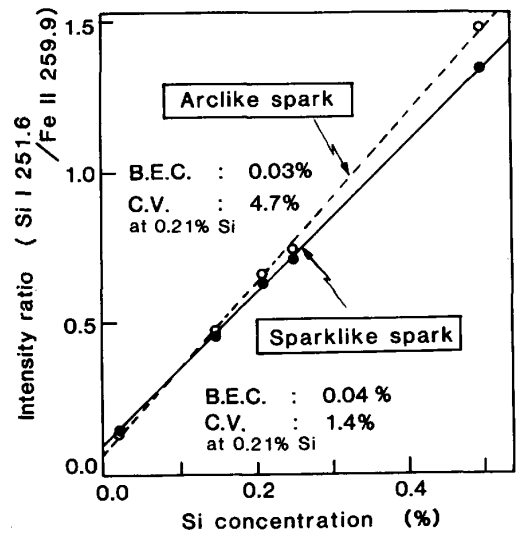


Fig.8 Calibration curves for Si obtained with UFP-ICP system.

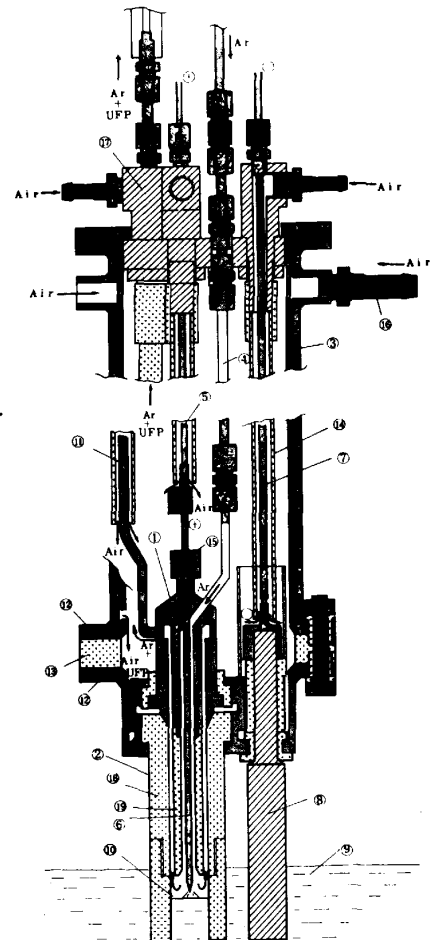


Fig.10 Schematic diagram of UFP generating probe. ⑥ Counter electrode, ⑨ Hot metal, ⑩ Spark discharge chamber.