

## 討34 レーザー発光分光分析による溶銑の直接分析

川崎製鉄(株) 技術研究所 ○角山浩三 谷本 亘  
 日本分光(株) 久田秀穂  
 分光計器(株) 浅川久夫

### 1. 緒 言

熔融金属のレーザー発光分光分析については、これまでにいくつかの研究が発表されているが、<sup>(1)(2)</sup> いずれも波長 $0.69\mu m$ の可視光を放出するルビーレーザーを用いている。著者らは、光エネルギーを効率よく伝達するにはより長い波長が有利であると考え、波長 $1.05\mu m$ の赤外線パルスレーザーを用いた装置を開発し、溶銑の直接分析を試みた。

### 2. 原理と特徴

試料表面に強力なレーザー光線を照射すると、表面層が急速に加熱されるが、レーザー光線が幅数十nsecのパルス状になっている場合には、試料内部への熱伝達がおこる前に局所的にエネルギーが注入された状態となり、溶解、蒸発がおこる。この時レーザー光のパルス幅は、試料の溶解、蒸発に要する時間より十分大きいので、蒸気がレーザー光によりさらに励起されることになる。レーザー発光分光分析は、このようにして励起された原子やイオンが放出する光をスペクトルに分離し、分析を行うものである。レーザーとしては大出力の得られるルビーレーザー(波長 $0.69\mu m$ )、リン酸ガラスレーザー(波長 $1.05\mu m$ )、Nd ガラスレーザー(波長 $1.06\mu m$ )等が適しているが、鉄原子を主成分とする蒸気を効率よく励起するには、波長数 $\mu m$ のレーザーが最適となる。

この分析法は、試料に非接触で分析可能であり、試料表面が多少上下しても分析値は変わらない。また試料温度が変化した場合にも、蒸発量は影響を受けるものの、蒸気の組成は変わらず、従って分析値も安定していると考えられる。

### 3. 装 置

#### 3.1 レーザー系

今回使用したレーザーは、Quantel International 社製PG28で、レーザーロッドにNd イオンを注入したリン酸ガラスを使っており、波長 $1.05\mu m$ の赤外線を放出する。レーザーヘッドに発振器と増幅器2台を取り付けており、発振器に組み込まれたポッケルズセルによりQ-スイッチ発振を行い、パルス幅 $20\text{ nsec}$ 、TEM<sub>00</sub>モードの単一パルスを得ている。このレーザーは、毎秒1回の発振で出力2J、2秒に1回の発振で5Jのレーザー光が放出される。なおこのような大出力の得られるレーザーでは、発振器、増幅器のレーザーロッドを高純水で冷却する必要があり、その除熱を水道水で行うのが一般的であるが、今回は電子冷却器を採用し、レーザー電源部とともに電動ポータに載せられるようなクローズドシステムとした。

#### 3.2 分光器系

レーザーヘッドから放出されたレーザー光をプリズムにより下向きとし、焦点距離 $1.7\text{ m}$ の集光レンズでビーム径を $2\text{ mm}$ 以下に絞り、溶銑表面に照射できるようにした。レーザー照射によって放出された光は凹面鏡、平面鏡により、焦点距離 $1\text{ m}$ のマルチチャンネル型真空分光器に導入し、 $2400\text{ 本/mm}$ の回折格子によってスペクトルに分離し、その強度をサイドオン型光電子増倍管(浜松テレビ製R1660H、R427)によって検出した。分光器内部は、紫外光を感度よく検出するために、 $1 \times 10^{-2}\text{ Torr}$ 以下に排気した。

### 3.3 装置組立

今回開発した装置の外観写真を Photo 1 に示す。写真中央部が装置本体で、光導入系、分光器上にレーザーヘッドを取り付け、電動ポータ・リフト上に載せている。光導入系の光学部には、アルミナ耐火物を2重に貼り、さらにアルミ板でカバーして溶銃からの輻射熱に対処できるようにした。左側の3台の装置は、レーザーの電源および冷却器である。右側は、制御・信号処理系であり、マイクロコンピューター、インターフェイス、電源、ユーティリティー等が入れている。

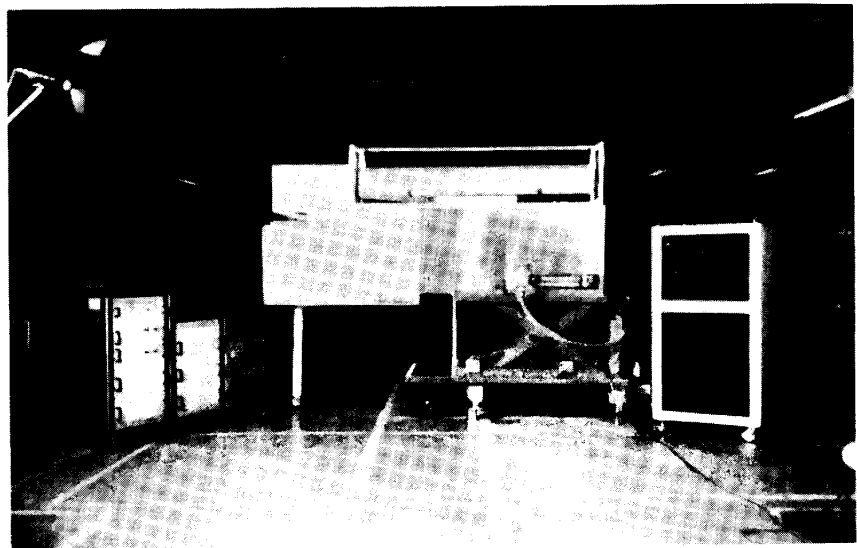


Photo 1 View of instrument developed

### 4. 分析条件の設定

レーザー出力、ホワイトノイズの除去時間等については、前回報告<sup>(3)</sup>したとおりであることを確認後、実際の測定で問題となるいくつかの点について調査した。

#### 4.1 試料面の上下動の影響

実際の測定では溶銃の表面は一定ではなく、出銃量とともに増加する傾向がある。その結果レーザーの集光レンズと測定面の距離が、変化することになる。そこで、固体試料を用いて上下動の影響を調べた。Fig. 1 は、焦点位置より下げながら Fe に対する Mn の発光強度比を求めた結果であるが、10 cm 下げても実験の誤差範囲内で一定である。

#### 4.2 試料面の傾斜の影響

溶銃表面は、上下動のほかに流紋等によって傾くことがある。その影響を見るために、上記の固体試料を焦点位置で30度まで傾斜させ、スペクトル強度比を求めた (Fig. 2)。上下動と同様に試料を傾けても強度比は一定である。

#### 4.3 試料温度の影響

2. で述べたようにレーザー発光分光分析は原理的に試料の温度の影響を受けないが、これを確認するためにC飽和鉄を小型タンマン炉で溶解し、湯温によるスペクトル強度比の変化を調べた。Fig. 3 に Si に関する測定結果を示す。他の元素も同様であり、予想

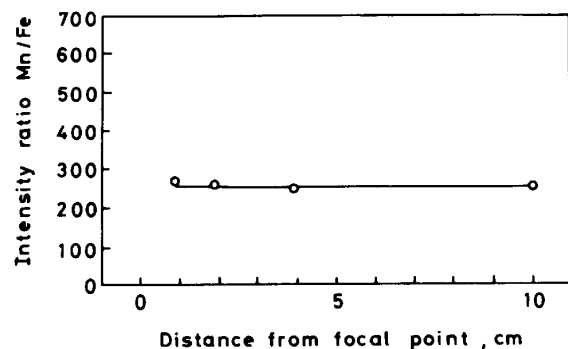


Fig. 1 Effect of position on the photon intensity ratio

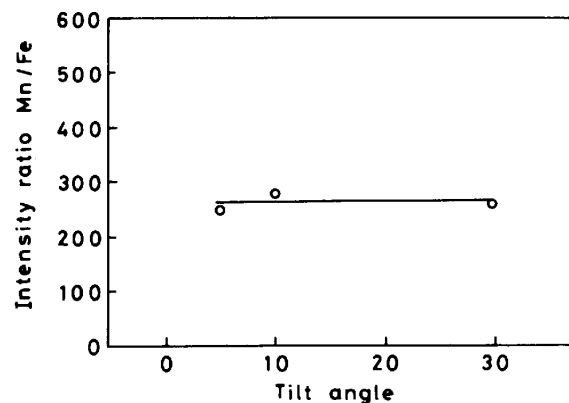


Fig. 2 Effect of tilt angle on the photon intensity ratio

通り湯温によらない安定した分析値が得られることが確認できた。

4.4 検量線

各種の合金を小型タンマン炉で溶解し、溶銑の組成を考慮して、

Si	0.03	~0.6	wt%
Mn	0.11	~0.73	wt%
C	0.04	~4.3	wt%
S	0.002	~0.064	wt%
P	0.004	~0.18	wt%

の範囲にわたって検量線を求めた。CとSiの検量線をFig. 4に示す。

5. 実験結果および考察

以上の装置を高炉の鑄床に搬入し、出銑樋のスキマ直後の湯留り部近傍に設置した。ここは、大樋を流れてきた溶銑、溶滓がスキマによって分離された直後であり、溶銑表面の酸化層が比較的薄く、レベルの変動も小さい。Fig. 5に実際に装置を設置し分析を行う時の概略図を示す。この実験にあたって最も懸念されたのは、溶銑の輻射熱等によるレーザー光学系の大幅な変動、光導入系の昇温の2点であったが、レーザー発振は測定中安定して続き、また光導入系に関しては、数箇所熱電対を設置して測温したが、温度上昇は1℃以下であった。このように装置稼動に関しては、レーザー系、分光器系とも正常に作動することを確認できた。得られたデータの例をFig. 6、7に示す。図中の白丸は本装置で得られた分析値であり、黒丸は通常工程分析で行っているスプーン分析した値である。溶銑表面には溶滓等が浮いていることがあるが、これらは光導入系先端のランスから吹き出すArガスでパージすることにより吹き飛ばした。ただ、溶銑中に混濁している溶滓や、分析地点で溶銑中から表面に浮きだす溶融グラファイト等は、除去不可能であり、これがデータのバラツキの原因となったが、これを考慮に入れても、両手法間はいよ相関のあることがこれらの図から判る。Table 1に今回の実験で分析に使

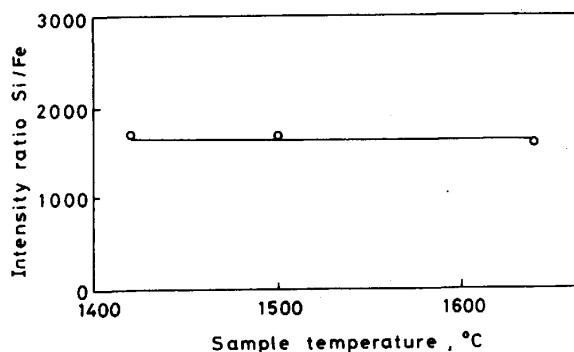


Fig. 3 Effect of the temperature of molten iron on the photon intensity ratio

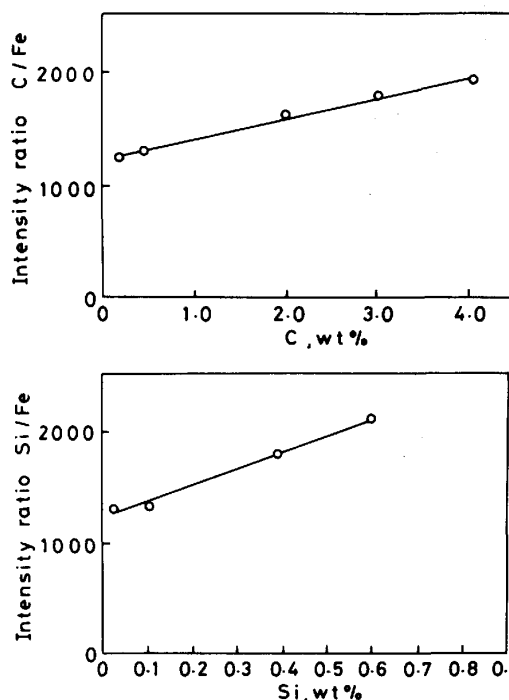


Fig. 4 Working curves for C and Si

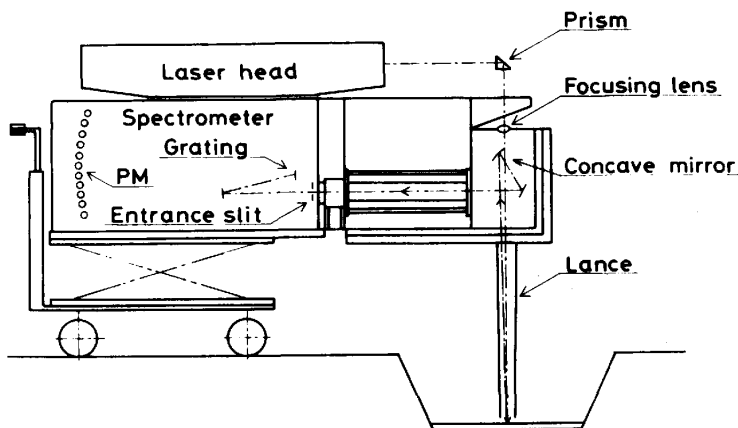


Fig. 5 Schematic diagram of instrument

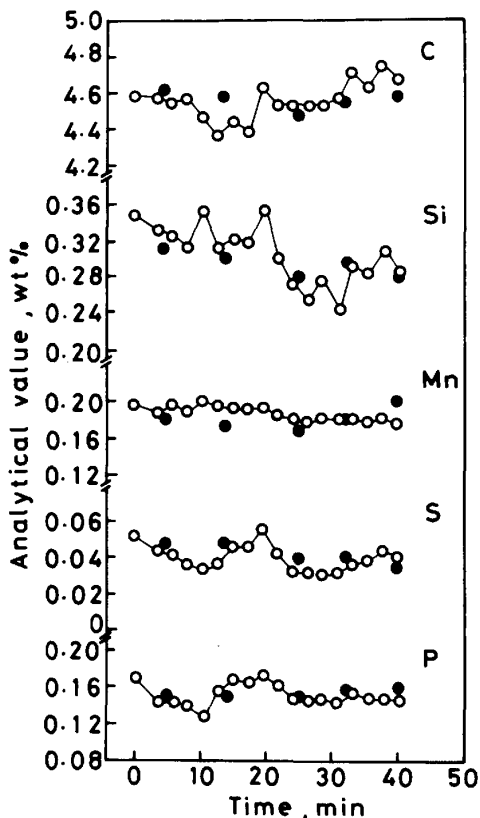


Fig. 6 Analysis of pig iron with laser emission spectrometry (O) and spoon analysis (●)

用した各元素の波長および得られた分析範囲を示す。

6. 結言

赤外線パルスレーザーを用いて溶銑を直接分析する装置を開発し、実際の高炉の鑄床で分析を試みた。その結果、装置の耐熱性、耐塵性には問題なく、良好な分析値が得られることが明らかになった。この分析手法は、溶鋼、溶滓を初めとして各種の溶融物質の分析に適用可能であり、今後さらに応用範囲の拡大をはかる予定である。

<参考文献>

- (1) E. F. Runge, S. Bonfiglio 等: Spectrochim. Acta 22(1966)1678
- (2) 尾崎, 高橋, 岩井等: 鉄と鋼68(1982)863, 872
- (3) 角山, 大橋, 古主: 鉄と鋼70(1984)S312

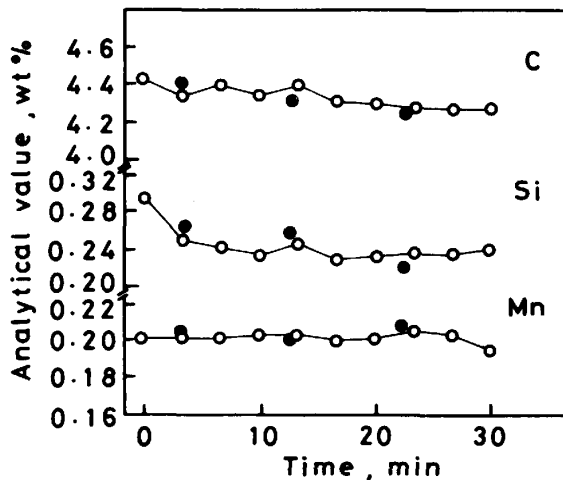


Fig. 7 Analysis of pig iron with laser emission spectrometry (O) and spoon analysis (●)

Table 1 Analytical Results

	Wavelength (nm)	Analyzed range (wt%)
C	193.1	4.2 ~ 4.7
Si	212.4	0.15 ~ 0.50
Mn	293.3	0.15 ~ 0.30
S	180.7	0.02 ~ 0.07
P	178.3	0.15 ~ 0.18

\* Fe: 271.4 nm