

# 転炉におけるステンレス溶鉄中クロムの オンライン分析技術の開発

辻野 良二\*・宮本 健一郎\*・伊藤 知洋\*<sup>2</sup>・湯木 敏隆\*<sup>2</sup>・加藤 勝彦\*<sup>2</sup>・新飼 明男\*<sup>2</sup>・千葉 光一\*<sup>3</sup>

Development of On-line Analysis Method for Determination of Chromium in Molten  
Stainless Steel in LD Converter

Ryoji TSUJINO, Kenichiro MIYAMOTO, Tomohiro ITO, Toshitaka YUKI, Katsuhiko KATO, Akio SHINKAI and Koichi CHIBA

**Synopsis :** An on-line analytical method based on the hotspot radiation spectrometry was applied to the determination of chromium in molten stainless steel in a converter. In this study, the following points were discussed in order to develop an on-line and real-time monitoring method for chromium concentration in molten stainless steel. The first is that the atomic emission intensity of chromium at the hotspot is expected to be weak because its atomic vapor pressure is rather low. The second is the severe self absorption effects on the chromium determination, because its concentration in the stainless steel is about 10 to 20%. The third is the possibility of the spectral interferences because there are strong emission lines of iron very close to the analytical line of chromium. Finally, the formation of the very hard slag with  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  may interfere to form the hotspot properly. Consequently, the modification of the spectral measurement system and the development of data analytical procedure make it possible to determine chromium concentration in molten stainless steel with the analytical precision of  $\text{CV}=7\%$ .

**Key words :** on-line analysis ; molten steel ; stainless steel ; converter ; atomic emission spectrometry ; hotspot.

## 1. 緒言

近年、転炉における精錬制御技術は、スタティックモデルコントロール、さらにはサブランスダイナミックコントロール技術の開発による吹き止め [C]、温度の同時的中率の飛躍的向上にみられるように着実に進歩してきた<sup>1-5)</sup>。また、最近では吹錬中の排ガス成分分析を行うことによって吹き止め [P]、[O]、(TFe) 等を推定する吹錬制御技術も開発されている<sup>6,7)</sup>。

さらに、筆者らの一人は、転炉上吹き酸素の衝突する溶鋼表面部である火点での発光を測定する火点発光スペクトル分析を開発し、[Mn] オンライン分析技術として確立した<sup>8-11)</sup>。この技術はリアルタイムで [Mn] 濃度が把握でき、粉コークス吹き込みによる高 [Mn] 吹き止め技術に適用されている<sup>12)</sup>。

本研究では、火点発光スペクトル分析法をステンレス鋼の吹錬における [Cr] オンライン分析技術としての開発を行った。[Cr] のオンライン分析技術を開発するに当たっては以下に述べるような問題が予想された；①Crの蒸気圧が Mn に比べて低い<sup>13)</sup>ことから、原子発光スペクトルの強度が弱い、②溶鉄中の [Cr] 濃度が数%から数十%と高いこと

から、Crの蒸発量が多い場合には、原子発光した光が自らの蒸気に吸収される自己吸収現象の影響を強く受ける<sup>14)</sup>、③Crの共鳴線の近傍にFeの強い発光線が存在することからスペクトル干渉による妨害を受ける、④吹錬中に生成する含  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  固相スラグにより健全な火点の形成が阻害される。さらに、[Cr] オンライン分析は、高濃度域での成分管理指標として用いられることから、[Mn] の場合よりもより高い分析精度が必要となる。そこで、これらの問題を検討して、それぞれの現象が [Cr] のオンライン分析に及ぼす影響を評価し、あわせて分光器の改造および測定データ処理法の改良を行うことによって火点発光スペクトル法による [Cr] オンライン分析技術を確立した。

## 2. 実験方法

実験装置の概略をFig. 1に示す。分析システムの基本的な構成は [Mn] オンライン分析装置と同様である<sup>8-11)</sup>。すなわち、170t転炉の上吹き吹錬により形成した火点を酸素ランス内に設置した光ファイバーにより観測し、火点からの発光を転炉上部に設置した分光器および二色温度計に伝送する。火点での発光は分光器により分光され、光電子増倍管

平成7年8月22日受付 平成7年9月25日受理 (Received on Aug. 22, 1995; Accepted on Sep. 25, 1995)

\* 新日本製鐵(株)八幡技術研究所 (Yawata R & D Lab., Nippon Steel Corp.)

\* 2 新日本製鐵(株)八幡製鐵所 (Yawata Works, Nippon Steel Corp.)

\* 3 新日本製鐵(株)先端技術研究所 (現:名古屋大学工学部) (Advanced Materials & Technology Research Laboratories, Nippon Steel Corp., now Faculty of Engineering, Nagoya University, Furo-cho chikusa-ku Nagoya 464)

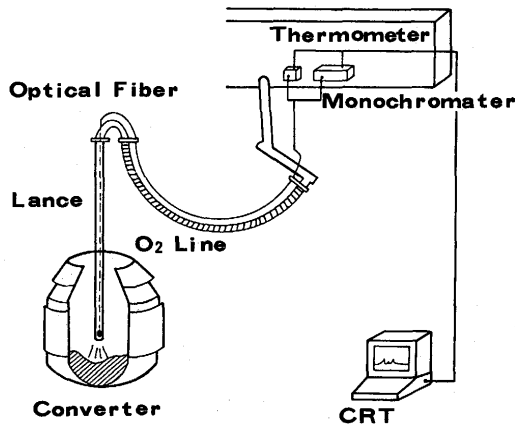


Fig. 1. Schematic diagram of on-line analysis system.

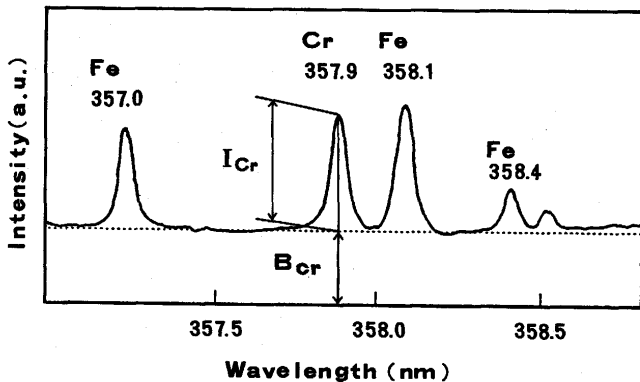


Fig. 2. Emission spectrum of Cr radiating at hotspot.  $I_{Cr}$ ; atomic emission intensity of Cr,  $B_{Cr}$ ; background emission intensity.

により目的元素の発光強度を検出し、電気信号に変換する。この信号は、同時に測定された火点温度の信号とともにマイクロコンピュータに伝送され、データとして保存および処理される。

なお、本実験に用いたオンライン分析装置では、測光システムおよびデータ処理システムについて以下に述べるような改良を行っている。

### 3. [Cr]オンライン分析システム

#### 3.1 測光システムの改良

CrとFeの分析線には、火点温度程度の熱媒体でも十分な発光が期待でき、かつ、光ファイバーにおける減衰等の影響を無視できる程度の近傍に存在する共鳴線を選ぶ必要がある。本研究では、分析線としてそれぞれCr(I)357.9nm, Fe(I)372.0nmの発光線を選んだ。元素の発光スペクトルは溶鉄からの黒体輻射に起因するバックグラウンド発光の上に重なっているために、スペクトルの解析には、Fig. 2に示すようにバックグラウンド発光 ( $B_{Cr}$ ) を差し引いたネットの発光強度 ( $I_{Cr}$ ) を用いた<sup>8-11)</sup>。

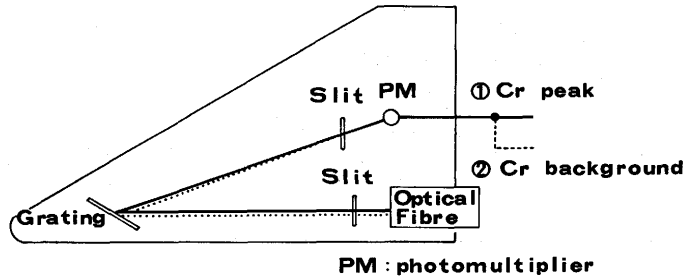
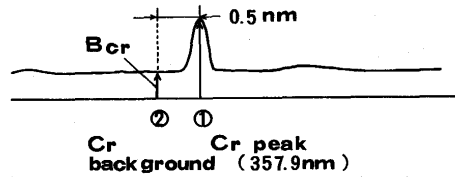


Fig. 3. Schematic diagram of spectrometer with wavelength modulation type of background correction system.

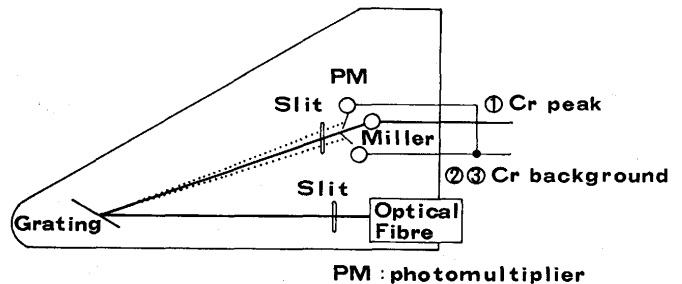
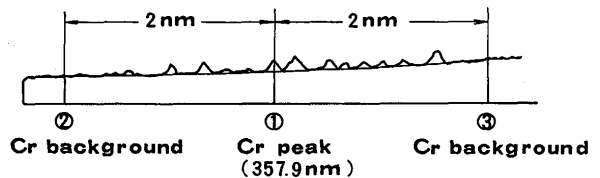


Fig. 4. Schematic diagram of spectrometer with simultaneous background correction system by using three photomultiplier tubes.

Fig. 3にこれまで用いていたバックグラウンド補正型分光器の構造を、Fig. 4には今回[Cr]オンライン分析のために改造した分光器の構造を示す。従来型では、入口スリットの位置をわずかに動かすことで入射光の角度を変化させ、出口スリット上に結像するスペクトル位置を変化させる。これにより、光電子増倍管に入射する光の波長を0.5nm程度変えることができ、発光ピークとバックグラウンド発光強度を交互に測定してバックグラウンド発光を補正することができる。この方法では、ピークとバックグラウンドを測定する時には本質的なズレがあり、火点の揺らぎによる発光強度の変動を除くことができない。そこで、本システムでは、3個の光電子増倍管を用いて、ピークの強度とその両側のバックグラウンド発光の強度を同時に測定し、バックグラウンド補正する方法を開発した。

すなわち、CrとFeの両者について、発光ピーク位置とその長波長側と短波長側におのおの約2nm離れた波長でのバ

バックグラウンド発光を測定し、2つの値の平均値を以てバックグラウンドとして補正する方法である。この方法では、完全な同時バックグラウンド補正が可能であるだけでなく、従来型に比べて実効的な積算時間を増加させることになる。それぞれの方法の概念図をFig. 3およびFig. 4にあわせて示す。

3・2 解析方法の改良

火点発光スペクトル分析法の測定原理<sup>8-11)</sup>を基本にして、ステンレス鋼中の[Cr]オンライン分析のように、[Cr]の濃度が高く、溶媒としてFeの濃度が低い系でも分析ができるようCrのみならずFeに関してもそれぞれの濃度効果と自己吸収係数を考慮した解析方法を開発した。

すなわち、火点におけるCrとFeの発光強度の比は蒸発速度と蒸気が発光する確率の積として次式のように表される。

$$I_0(\text{Cr/Fe}) = I_0(\text{Cr}) / I_0(\text{Fe}) \\ \doteq \frac{J_{\text{Cr}}^n \cdot A_{\text{Cr}} \cdot \exp(-E_{\text{Cr}}/kT)}{J_{\text{Fe}}^m \cdot A_{\text{Fe}} \cdot \exp(-E_{\text{Fe}}/kT)} \quad \dots\dots\dots (1)$$

ここで、k：ボルツマン定数、J：金属原子の蒸発速度(Kg/s)、T：火点温度(K)、E：金属原子の励起エネルギー(J)、A：元素の遷移確率に関する定数項、またn、mは、火点近傍に存在し、熱的に励起されず、基底状態のまま存在する原子による自己吸収の影響を考慮した自己吸収係数である。

蒸発速度に関しては、Hertz-Knudsenの式を変形し次式で表される<sup>15)</sup>。

$$J_{\text{Cr}} = \frac{(M_{\text{Cr}})^{1/2}}{(2\pi RT)^{1/2}} \cdot P_{\text{Cr}}^{\circ} \cdot f_{\text{Cr}} \cdot [\% \text{Cr}] \quad \dots\dots\dots (2)$$

$$J_{\text{Fe}} = \frac{(M_{\text{Fe}})^{1/2}}{(2\pi RT)^{1/2}} \cdot P_{\text{Fe}}^{\circ} \cdot \nu_{\text{Fe}} \cdot N_{\text{Fe}} \quad \dots\dots\dots (3)$$

ここで、M：原子量、P<sup>o</sup>：基準状態における蒸気圧、f：Henry基準の活量係数、ν：Raoult基準の活量係数、T：火点温度(K)である。N<sub>Fe</sub>は(4)式により[%Fe]に変換される。

$$N_{\text{Fe}} = \frac{[\% \text{Fe}] / M_{\text{Fe}}}{[\% \text{Fe}] / M_{\text{Fe}} + \{100 - [\% \text{Fe}]\} / M_{\text{Cr}}} \\ \doteq [\% \text{Fe}] \cdot M_{\text{Cr}} / (100 \cdot M_{\text{Fe}}) \quad \dots\dots\dots (4)$$

したがって、(2)、(3)、(4)式から(1)式は(5)式のように表される。

$$I_0(\text{Cr/Fe}) \doteq \frac{\{(M_{\text{Fe}})^{1/2} \cdot P_{\text{Cr}}^{\circ} \cdot f_{\text{Cr}} \cdot [\% \text{Cr}] \cdot 100\}^n}{\{(M_{\text{Cr}})^{1/2} \cdot P_{\text{Fe}}^{\circ} \cdot \nu_{\text{Fe}} \cdot [\% \text{Fe}]\}^m} \\ \cdot \frac{A_{\text{Cr}} \cdot \exp(-E_{\text{Cr}}/kT)}{A_{\text{Fe}} \cdot \exp(-E_{\text{Fe}}/kT)} \quad \dots\dots\dots (5)$$

ここで、飽和蒸気圧：P<sup>o</sup>と蒸気が発光する確率の項：A・exp(-E/kT)は火点温度に関係した項でK(T)と表す。さらに原子量：Mおよび活量係数：f、νは本試験範囲での濃度変化では一定とみなし、これらを定数Bで表すと(5)式は(6)

式のように表される。

$$I_0(\text{Cr/Fe}) \doteq B \cdot K(T) \cdot \frac{[\% \text{Cr}]^n}{[\% \text{Fe}]^m} \quad \dots\dots\dots (6)$$

ここで、K(T)およびBは以下の式で表される。

$$K(T) = \frac{P_{\text{Cr}}^{\circ n} \cdot A_{\text{Cr}} \cdot \exp(-E_{\text{Cr}}/kT)}{P_{\text{Fe}}^{\circ m} \cdot A_{\text{Fe}} \cdot \exp(-E_{\text{Fe}}/kT)} \quad \dots\dots\dots (7)$$

$$B = \frac{\{(M_{\text{Fe}})^{1/2} \cdot f_{\text{Cr}}\}^n}{\{(M_{\text{Fe}})^{1/2} \cdot \nu_{\text{Fe}}\}^m} \quad \dots\dots\dots (8)$$

そこで、(6)式をそれぞれ定数項、火点温度を含む項、およびCrとFeの濃度項に分離すると(9)式のように表される。

$$\log(I_0(\text{Cr/Fe})) = \log B + \log(K(T)) \\ + n \log[\% \text{Cr}] - m \log[\% \text{Fe}] \quad \dots\dots\dots (9)$$

すなわち、あらかじめ求めた実験データからm、nの値とBK(T)を求めておくことによって[Cr]を本法によって推定することができる。

4. 実験結果および考察

4・1 Crの発光スペクトル

実機転炉でのステンレス鋼の吹錬において、火点発光スペクトル分析法によりクロムの発光スペクトルを確認できた。本実験では、Cr357.9nm発光線を測定することで[Cr]=22%の高濃度域においてもクロムの発光スペクトルを明確に測定できることを明らかにした。

当初、ステンレス鋼吹錬中に生成する含Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>固相スラグによって健全な火点の形成が阻害されて、分析精度の低下、さらにはオンライン分析自体の可能性が懸念されたが、少なくとも上底吹き転炉の強攪拌条件下では火点も健全に形成し、オンライン分析上でも問題のないことがわかった。

4・2 オンライン[Cr]濃度推定式の決定

3・2で述べた[Cr]オンライン分析測定方法によって、測定されたI<sub>0</sub>(Cr/Fe)とサブランスで溶鋼を採取し分析した[Cr]濃度との相関がもっとも強くなるように、オンライン[Cr]濃度推定式に必要な自己吸収係数およびK(T)等について検討した。

K(T)は、(7)式からわかるようにCr、Feの飽和蒸気圧の比と蒸気が発光する確率の比の積であり、対数式では(10)式のように表される。また、CrとFeの蒸気圧の温度依存性は(11)、(12)式のように表される。

$$\log K(T) = \log(P_{\text{Cr}}^{\circ n} / P_{\text{Fe}}^{\circ m}) \\ + \log(A_{\text{Cr}} / A_{\text{Fe}}) + 0.43(-E_{\text{Cr}} + E_{\text{Fe}}/kT) \quad \dots\dots\dots (10)$$

$$\log P_{\text{Cr}}^{\circ} = -20680/T - 1.31 \log T + 14.56^{13)} \quad \dots\dots\dots (11)$$

$$\log P_{\text{Fe}}^{\circ} = -19710/T - 1.27 \log T + 13.27^{16)} \quad \dots\dots\dots (12)$$

(10)式からK(T)は、本来n、mを決定すれば理論的に求

められる値である。しかしながら、 $A_{Cr}$ ,  $A_{Fe}$ の温度依存性が不明であること、また $E_{Cr}$ ,  $E_{Fe}$ として、各元素のどのエネルギー準位間の電子の移転が支配的なのかが不明なこと、また寄与率等が不明で採用すべき値の情報が不足していることなどのために、ここでは以下に述べる方法で $n$ ,  $m$ と $K(T)$ を経験的に求めた。

測定された $I_0(Cr/Fe)$ の値とサブランス溶鋼採取により同時に得られた $[Cr]$ ,  $[Fe]$ の分析値を(6)式に代入し、 $n$ と $m$ の値をそれぞれ変更し、 $\log\{BK(T)\}$ を求める。得られた $\log\{BK(T)\}$ と火点温度との相関関係の一例をFig. 5に示す。いずれの $n(<1)$ ,  $m(<1)$ についても $\log\{BK(T)\}$ は火点温度に対してほぼ直線関係にあることがわかる。そこで、 $\log\{BK(T)\}$ を近似的に $aT+b$ ( $a, b$ :定数)の一次式と表した。

適当な $n$ ,  $m$ とそれによって決まる $\log\{BK(T)\}$ をもとに測定された $I_0(Cr/Fe)$ とサブランス溶鋼採取の分析 $[Cr]$ 濃度との相関を求めた。その相関が最も強くなるような $n$ と $m$ を選定したところ、本実験では $n=0.7$ ,  $m=0.5$ のとき( $\log\{BK(T)\}=1.1 \times 10^{-3}T - 0.6$ と近似される)に両者の相関がもっとも良く、また、分析精度も良好であった。このとき

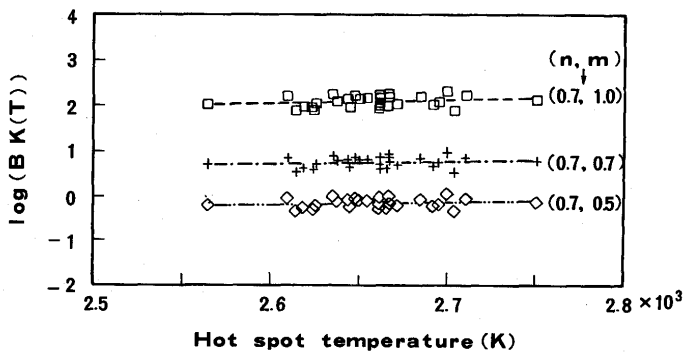


Fig. 5. Relation between calculated  $\log\{BK(T)\}$  and hot spot temperature.

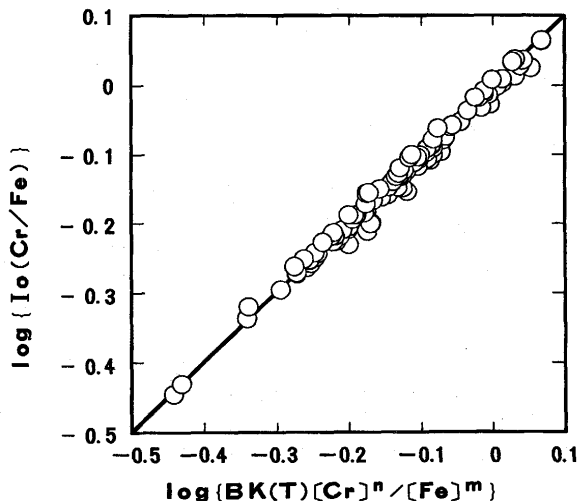


Fig. 6. Relation between emission intensity ratio of  $\log\{I_0(Cr/Fe)\}$  and  $\log\{BK(T)[Cr]^n/[Fe]^m\}$ .

に得られた $Cr$ と $Fe$ の発光強度比 $I_0(Cr/Fe)$ と $[Cr]$ 分析値との関係をFig. 6に示す。両者の間には極めて良好な線形関係が成立する。このことは、本実験で経験的に決定された $n$ ,  $m$ ,  $\log BK(T)$ の各値が物理的にも妥当であり、火点での発光現象を精度良く反映しているものと考えられる。

自己吸収係数 $n$ ,  $m$ の値は精錬炉、操業方法によって変わる可能性があるが、同一の条件下では一定の値を持つ。本実験で最適値がともに1以下であることは、火点近傍において蒸発した原子が発光し、さらにその周囲には自己吸収の原因となる励起されていない原子が存在する火点の発光機構<sup>8,9)</sup>が、溶質として $Cr$ と $Fe$ の両者を考慮した $Cr$ オンライン分析の場合でも妥当であることを示している。

#### 4.3 オンライン分析における $[Cr]$ 推定値と $[Cr]$ 実測値との対応

火点発光スペクトル分析法で得られたFig. 6の関係、および、 $[Cr]+[Fe]=1.0$ の近似的な関係を用いて、 $[Cr]$ のオンライン分析技術により求められる $[Cr]$ 推定値とサブランス採取溶鋼試料から得られた $[Cr]$ 分析値との相関をFig.

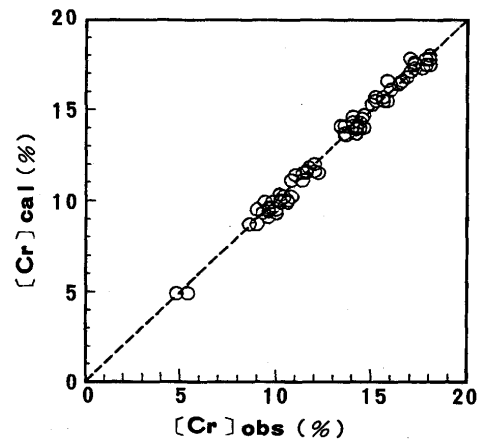


Fig. 7. Relation between  $[Cr]$  obtained by this method and  $[Cr]$  obtained by conventional sampling method.

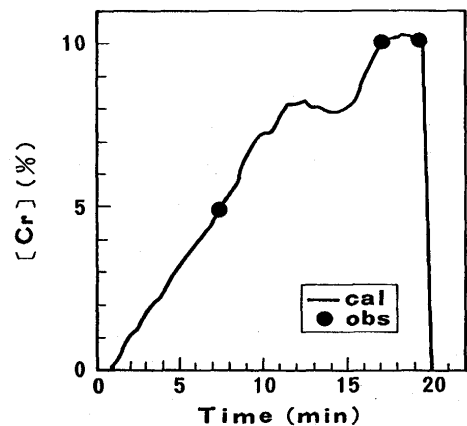


Fig. 8. Sequential determination of chromium concentration in molten stainless steel during steelmaking in LD converter.

7に示す。本オンライン分析および従来分析法で得られた[Cr]の分析値は、5%から20%程度の高濃度領域まで互いに良く一致している。Fig. 7からオンライン分析法の精度として $C_v = 7\%$ が求められる。

Fig. 8に吹錬中のCrオンライン分析の連続測定結果とサブランス試料[Cr]分析値との対応を示す。これよりCrオンライン分析は吹錬中の[Cr]の挙動を精度良く表しており、精錬制御に用いることができる。

本Crオンライン分析技術と精錬制御モデル<sup>15)</sup>を合わせ転炉ステンレス精錬における高精度精錬制御技術の開発が可能である。

## 5. 結言

転炉での火点発光スペクトル分析法によりステンレス鋼の[Cr]オンライン分析技術を開発した。分析精度を向上させるために、下記に示すようなオンライン分析システムの測光系およびデータ処理・解析法を改良し、[Cr]の分析精度として $C_v = (\sigma/X) = 7\%$ が得られた。

(1) 測光系の改良；火点の揺らぎによる測定値の時間的変動の影響を除くために、同時バックグラウンド補正システムを開発した。すなわち、発光ピークおよびその両波長側(約±2 nm)にそれぞれ専用の受光素子(光電子増倍管)を配置し、1元素の測定に3つの光電子増倍管を用いてバックグラウンド補正を行う。

(2) データ処理・解析法の改良；火点発光スペクトル測定法の測定原理から、ステンレス鋼のオンライン分析のように[Cr]の濃度が高く、溶媒としてのFeの濃度が低い系

における解析法を開発し、その効果を実証した。すなわち、CrおよびFeの両測定元素に対してそれぞれの濃度効果と自己吸収係数を考慮した解析法を開発した。

本分析技術により転炉吹錬中の[Cr]をリアルタイムでモニターでき、精錬制御モデルと組み合わせることによって高精度精錬制御技術の開発が可能である。

## 文 献

- 1) 丹村洋一, 長谷川輝之, 半明正之, 宮脇芳治, 碓井 務: 鉄と鋼, **69** (1983), 1003.
- 2) P.W.Kern, P.D.Stelts and R.J.Fradeneck: J.Met., **23** (1971), 9.
- 3) 井上俊郎, 竹村洋三, 杉原弘祥, 久保田達之: 鉄と鋼, **63** (1977), A99.
- 4) 福島利行, 小林潤吉, 松本 洋, 中島慎一, 中峠 宏: 鉄と鋼, **73** (1987), S1465.
- 5) 成田貴一, 富田照津, 片桐 望, 貴多村実, 川崎正蔵, 金塚泰夫: 鉄と鋼, **63** (1977), A87.
- 6) 金本通隆, 岡島正樹, 山根博史, 山内雅夫: 鉄と鋼, **76** (1977), 1964.
- 7) 福味純一, 滝 千尋, 畑中聡男, 小倉英彦: 鉄と鋼, **76** (1977), 1956.
- 8) 千葉光一, 小野昭絃, 佐伯正夫, 大野剛正: 分析化学, **37** (1988), 365.
- 9) 千葉光一, 小野昭絃, 佐伯正夫, 大野剛正: 鉄と鋼, **77** (1991), 1874.
- 10) K.Chiba, A.Ono, M.Yamauchi, M.Kamamoto and T.Ohno: Ironmaking and Steelmaking, **20** (1993), 215.
- 11) 大野剛正, 千葉光一, 小野昭絃, 佐伯正夫, 山内雅夫, 金本通隆: 鉄と鋼, **77** (1991), 805.
- 12) 古川幹人, 熊倉政宣, 井出和夫, 堀井和弘, 原田俊哉, 米沢公敏: 材料とプロセス, **6** (1993), 1066.
- 13) 金属データブック, 日本金属学会編, 丸善, (1974)
- 14) 機器分析入門(改訂第2版), 日本分析化学会九州支部編, 南江堂, (1993), 124.
- 15) 川合保治: 鉄冶金反応速度論, 日刊工業新聞社, (1976), 118.
- 16) ステンレス鋼便覧(第3版), ステンレス協会編, 日刊工業新聞社, (1995), 144.
- 17) 宮本健一郎, 北村信也, 辻野良二, 滝川家光: 鉄と鋼 投稿中