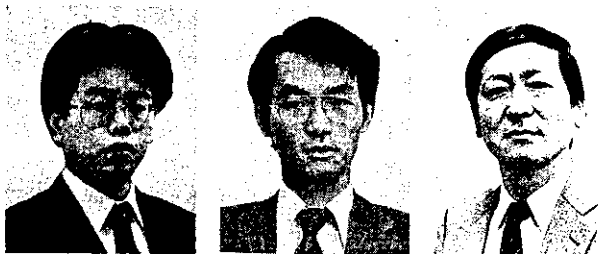


## Direct Analysis of Molten Iron by Laser Emission Spectrometry



谷本 亘

Wataru Tanimoto  
技術研究本部 計測・物  
性研究センター

山本 公

Akira Yamamoto  
技術研究本部 計測・物  
性研究センター 主任  
研究員

角山 浩三

Kouzou Tsunoyama  
技術研究本部 鉄鋼研  
究所薄板研究部長・工  
博

### 1 緒 言

溶鉄・溶鋼の成分分析法としては、スパーク、アーク等の放電を励起源とする発光分光分析が広く用いられている<sup>1)</sup>。しかし分析までに試料採取、凝固、表面研磨などの処理工程を要するため、分析値が得られるまで少なくとも数分を必要とする。

一方、精錬プロセスでは、溶鉄予備処理、連続精錬および炉外精錬等の新たな処理が開発されるとともに高速化が進んでいる。そのプロセス制御のために迅速な成分分析を必要とし、熔融金属を試料採取せず、熔融状態のまま分析する直接分析法の開発が強く要望されている。

これまで、溶鉄・溶鋼の直接分析法としては、1970年代に各方面で取り上げられ、種々の方法が検討されたが、いずれも満足な結果が得られないまま、1980年頃に研究が打ち切られるようになった。

しかし、ここ数年前より、前述したように迅速分析の要望が強まり、鉄鋼各社があいついで実験を開始している。

当社では、レーザー光を励起源として用いる発光分光分析法に着目した。この方法は、試料に非接触で分析可能、金属・絶縁物を問わず各種形態の試料に適用可能等の優れた特長を持っている。初め Ford<sup>2)</sup> によって取り上げられ、その後金材研<sup>3)</sup> で研究されたが、旧型のレーザー、信号処理系を用いたこともあって、実用に供しうるようなデータは得られていない。

著者らはこの分析手法の最大の欠点とされている S/B 比を向上させるために、レーザー光照射直後に放出される連続光を除去する時間分解測定法を用い、スキンマ通過直後の溶鉄成分を直接分析することを試みた。

本報告では、測定条件およびオンライン変動要因の検討結果と測定結果について報告する。

### 要旨

熔融金属を試料採取することなく分析する直接分析法として、レーザー光を励起源とした発光分光分析法を開発した。大出力パルスレーザー光を出力 2 J で試料表面に集光照射すれば、効率よく励起できること、励起光のうち、レーザー光照射直後の 1 μsec 間には、強い連続光が放出され、その後放出される光を分析に用いれば、固体、熔融状態試料の定量分析ができることを明らかにした。

さらに高炉鑄床で溶鉄を直接分析する際の湯面の上下動、湯面角度、湯温の変化による影響を受けないことを確認した。スキンマ通過直後の湯溜りにおいて現場実験し、C を ±0.1 wt.%, Si, Mn, P を ±0.02 wt.%, S を ±0.01 wt.% の誤差で分析できた。

### Synopsis:

An application of a laser emission spectrometry to the *in situ* analysis of the molten metal was investigated. Effective excitation of the samples was achieved by using a Q-switched-pulse, high energy (2 J) laser beam. It was found that strong and continuous emission light appeared for 1 μsec after irradiation, which caused poor accuracy. The analytical accuracy was greatly improved by measuring the light emitted after initial 1 μsec of the emission.

This method was not disturbed by the fluctuations of the surface level, tilt angles and temperatures of the molten metal during the continuous analysis. The analytical error was ±0.1 wt.% for C, ±0.02 wt.% for Si, Mn, P and ±0.01 wt.% for S when the molten iron was analyzed continuously at a skimmer of the blast furnace.

### 2 レーザー発光分光分析法の原理

試料表面に大エネルギーのレーザー光を照射すると、表面層が急速に加熱される。レーザー光が数十 nsec のパルス状になっている場合には、試料表面から内部への熱拡散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、Fig. 1 に模式的に示すように溶解と蒸発が瞬時におこる。

いま、試料の単位面積に単位時間あたり  $H$  の強さのレーザー光を照射した時、溶解・蒸発が始まるまでに要する時間  $t_m$ ,  $t_e$ 、および蒸発がおこるまでに到達した溶解部の深さ  $l_m$ ,  $l_e$  秒後までに蒸発した試料の深さ  $l_e$  は、それぞれ (1), (2), (3) および (4) 式で与えられる<sup>4)</sup>。

$$t_m \approx \frac{\pi K}{4k} \left( \frac{T_m}{H} \right)^2 \dots\dots\dots (1)$$

$$t_e \approx \frac{\pi K}{4k} \left( \frac{T_e}{H} \right)^2 \dots\dots\dots (2)$$

$$l_m \approx \frac{0.16H(t_e - t_m)}{\rho L_m} \dots\dots\dots (3)$$

\* 平成元年2月9日原稿受付

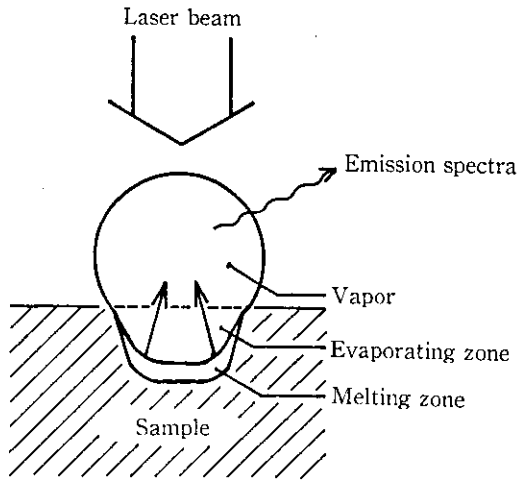


Fig. 1 Principle of laser emission spectrometry

$$l_0 \approx \frac{H(t-t_m)}{\rho(L_m + L_0 + c(T_0 + T_m))} \dots\dots\dots (4)$$

- $K$  : 熱伝導率
- $k$  : 熱拡散率
- $T_m$  : 溶解温度
- $T_0$  : 蒸発温度
- $L_m$  : 溶解の潜熱
- $L_0$  : 蒸発の潜熱
- $c$  : 溶融物の比熱
- $\rho$  : 溶融物の密度

試料を鉄とし、出力 2 J、パルス幅 20 nsec のレーザー光を直径 1 mmφ の領域に集光して照射した場合、 $H=1 \times 10^{10}$  W/cm<sup>2</sup>、 $t=2$

$\times 10^{-8}$  sec となり、 $t_m$ 、 $t_0$ 、 $l_m$ 、 $l_0$  を計算した。

- $t_m = 2 \times 10^{-13}$  sec
- $t_0 = 8 \times 10^{-13}$  sec
- $l_m = 8 \times 10^{-8}$  cm
- $l_0 = 3 \times 10^{-3}$  cm

溶解層の厚さ  $l_m$  は実質上無視できるほど小さく、瞬間的に蒸発がおこると考えてよい。また、レーザー光のパルス幅  $t$  は、溶解・蒸発がおこるまでに要する時間  $t_m$ 、 $t_0$  より十分大きく、蒸気は、レーザー光によりさらにエネルギーを与えられ、励起されることになる。レーザー発光分光分析は、この励起状態の原子やイオンが放出する光をスペクトルに分離し分析するものである。

### 3 測定条件の検討

#### 3.1 装置

これまでレーザーマイクロプローブ<sup>2)</sup>や溶鋼の分析<sup>3,9)</sup>に用いられてきたレーザー光は、波長 0.69 μm の可視光 (ルビーレーザー) であった。しかし Fe マトリックスの場合には長波長を用いた方が吸収効率が高いとされているので、実験には波長 1.06 μm の赤外光を照射する Nd ガラスレーザー (米国 Holobeam Laser 社製 6082 型レーザー) を用いた。発振器中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、最大出力 10 J、パルス幅 15 nsec のレーザー光が得られる。

レーザー光照射によって発光した光が、分光器入射スリットに結像されるように、ミラー中心の光導入系を用いた。分光器とレーザー発振器のセッティングを Fig. 2 に示す。

検出器は、シリコンフォトダイオードを使用したマルチチャンネル検出器 (OMA) を用いた。波長方向に多数 (512) チャンネルが並んでおり、一定波長域のスペクトル強度が一度に測定できるから

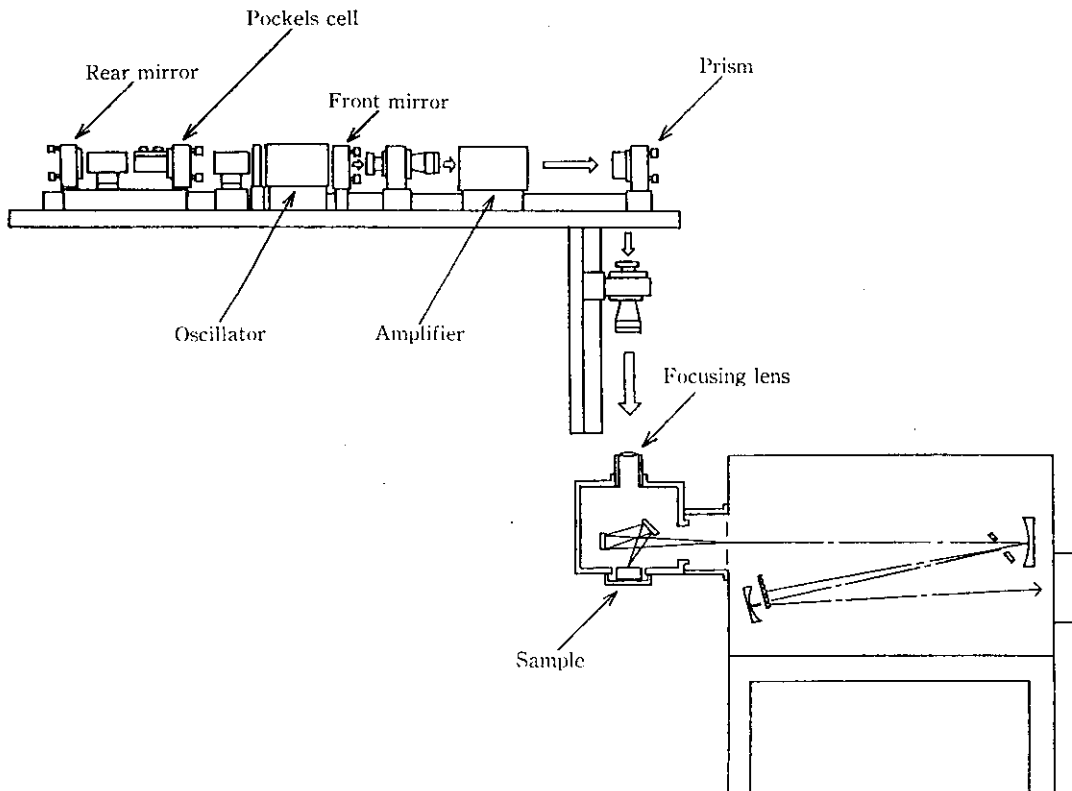


Fig. 2 Schematic diagram of experimental set-up for laser emission spectrometry

である。なお、使用したOMAの検出器(EG&G社製)には、検出器前段にフォトカソードが組み込まれている。フォトカソードに印加する加速電圧の電源を制御することで、検出器に時間的なゲートをかけることが可能であり、スペクトルの時間分布等を調べることができる。

また、光電子増倍管(PMT)は、OMA検出器に比べ、波長の短い真空紫外領域(200nm以下)の光に対して感度が高いので、真空紫外領域にのみ発光スペクトルが現れるC, P, S等の元素の分析に用いた。

### 3.2 発光スペクトルの時間分布

レーザー光照射によって試料表面から放出される光には、分析に用いる線スペクトルの他に、元素に関係なく現れる連続光も含まれている。この連続光は、強いバックグラウンドとなり分析精度低下の最大要因と考えられている。そこで、レーザー光照射により放出される発光スペクトルの時間分布をOMAを用いて調査した。

レーザー発振器電源からの同期信号受信後、高圧パルス発生器により検出器をゲート作動させて、647~665 $\mu$ sec間に現れるスペクトルを1 $\mu$ sec間隔で測定した。結果をFig. 3に示す。レーザー光は649 $\mu$ secに照射されている。647, 648 $\mu$ secはレーザー光照射前であり、電気的なノイズ(暗電流)によるバックグラウンドのみが現れている。これに対し、649 $\mu$ secは、レーザー光照射(照射時間15nsec)とはほぼ同時であり、連続光を主体とした比較的強いスペクトルが現れる。分析に使用する線スペクトルは、650 $\mu$ secから現れ、時間とともに減少してゆき、665 $\mu$ secまで続いている。

そこで、648 $\mu$ secおよび650 $\mu$ secから15 $\mu$ secにわたって放出されるスペクトルをそれぞれ積算したところ、Fig. 4のようになり、レーザー光照射直後に現れる連続光がバックグラウンドの主な原因であることが判明した。

以上の結果から、レーザー光照射直後の1 $\mu$ sec間に放出される光は除外して、その後で得られるスペクトルを積算すればバックグ

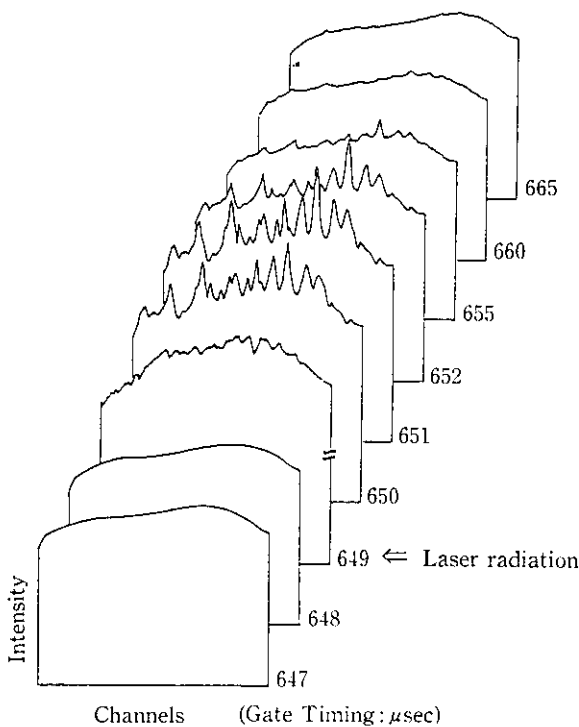


Fig. 3 Time resolved spectrograms obtained for 1 $\mu$ sec intervals

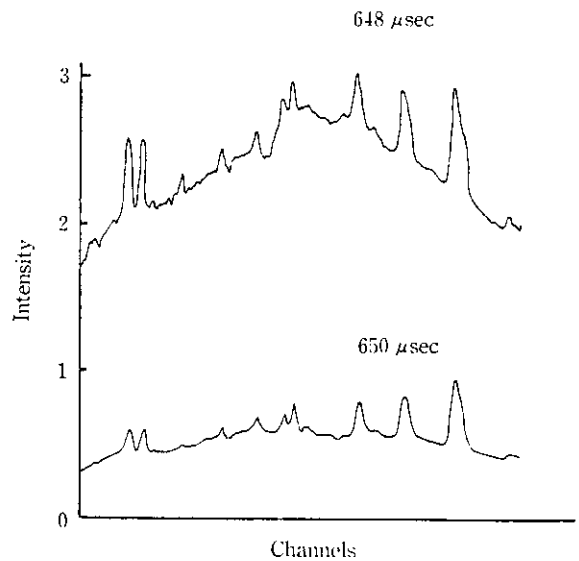


Fig. 4 Time resolved spectrograms for two different delay time

ラウンドを低減できることが明らかになった。

### 3.3 レーザー光照射条件

レーザー光出力を0.5~8.5Jに変えて試料に照射した時のFe II 259.9nmの発光スペクトル強度の変化をFig. 5に示す。出力とともにスペクトル強度は増加するが、やがて飽和する傾向がある。

一方、レーザー光照射によって試料表面に形成されたクレーターの深さは、Photo 1に示すように単調に増加している。したがって、Fig. 5の変化は、レーザー光出力とともに試料表面から蒸発、酸化する鉄原子の数は増加するが一定量以上になると自己吸収がおこり光量が飽和すること、またクレーター深部で発光するようになり、その光が分光器に到達しなくなったことを示している。赤外レ

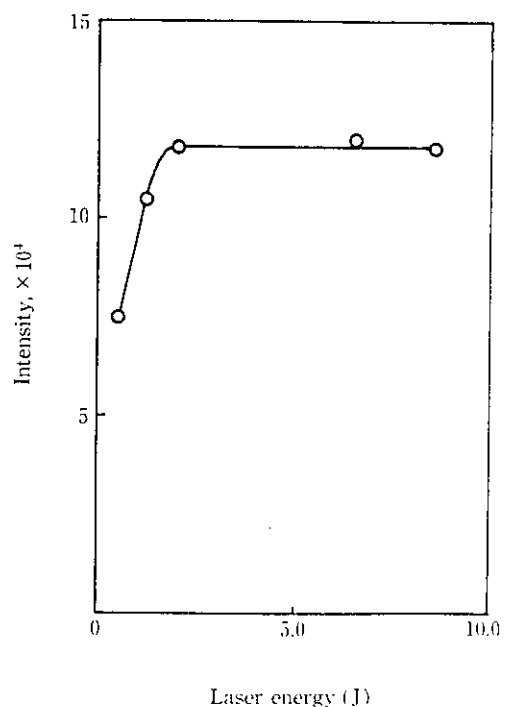


Fig. 5 Spectral intensity of laser beam energy as measured on Fe II 259.9nm

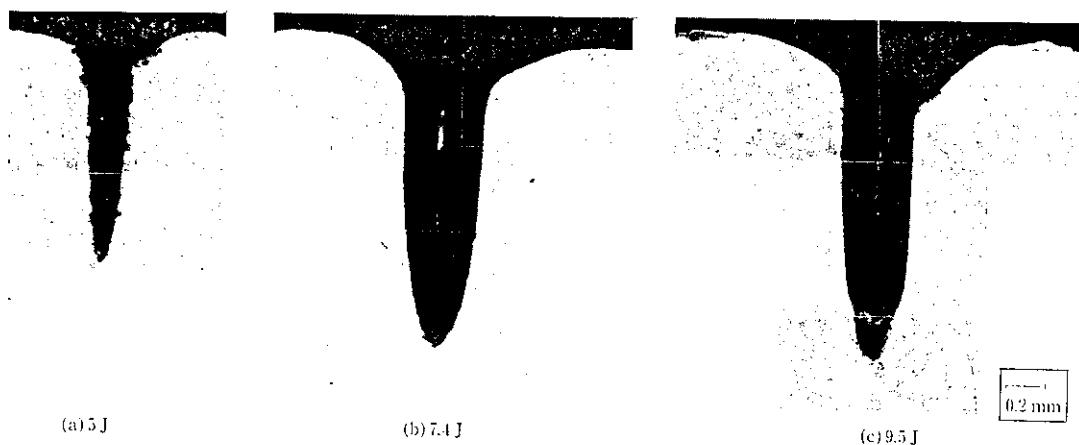


Photo 1 Craters of laser radiation

レーザー光を鋼の分析に用いる場合には、約 2J の出力が適していることが、この実験より明らかとなった。

### 3.4 定量結果

まず、OMA を用い固体試料で定量性を調べた。レーザー光出力を 2J とし、3.2 で述べたようにレーザー光照射直後 1 μsec ~ 15 μsec 間に放出された光のみを測定した。得られた 294 nm 付近のスペクトルを Fig. 6 に示す。Mn のスペクトルが 3 本現れているが、Mn II 294.9 nm のスペクトルは、Fe II 294.8 nm のスペクトルと重なっているため、Mn II 293.3 nm、Mn II 293.9 nm の 2 本のスペクトルを用い Fe II 294.4 nm のスペクトルを基準に検量線を求めた。結果を Fig. 7 に示す。0.008 ~ 0.42 wt.% にわたって直線性の良い検量線が得られた。

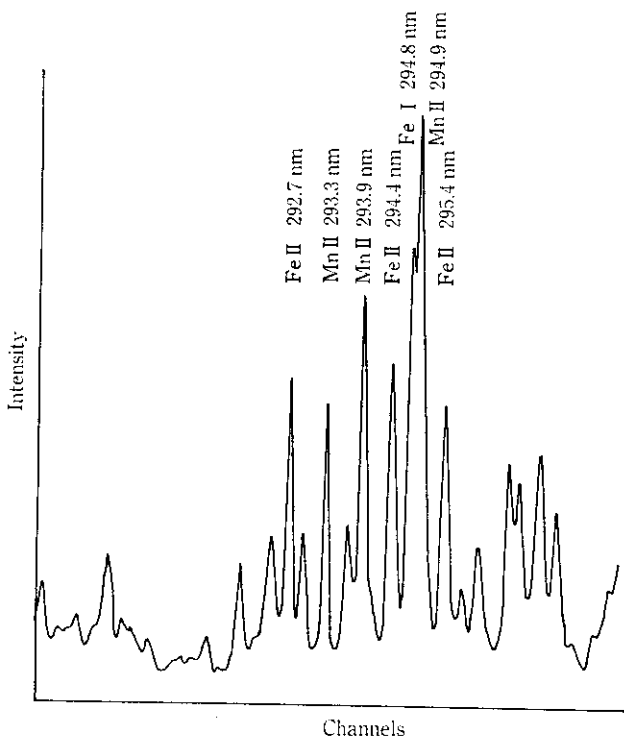


Fig. 6 Emission spectrum of Mn-Fe alloy

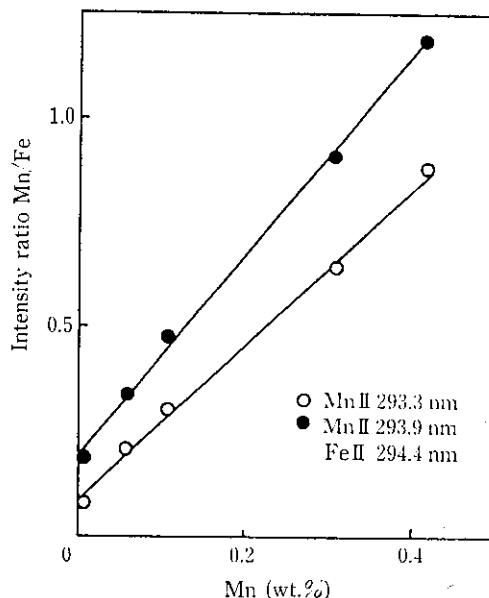


Fig. 7 Calibration curves for Mn of solid sample

以上のように、固体試料について定量分析の可能性が認められたので、この研究の主目的である溶融状態の試料を対象に検討を進めた。

なお C の発光スペクトルは波長の短い真空紫外領域に現れ、大気中の酸素により強い吸収を受けるので真空分光器を用いた。さらに定量分析には、Fe スペクトルとの強度比により検量線を作るため、2チャンネル分光器を用い、片チャンネルは、Fe II 271.4 nm に固定し、他チャンネルを C、Si、Mn のスペクトル波長に合わせることにした。

試料の溶解はタンマン炉を用い、レーザー光照射により励起発光した光が酸素に吸収されることなく効率よく分光器に導入されるように、光導入系内を Ar ガスでページした。

得られた C の検量線を Fig. 8 に示す。C 193.1 nm の Fe II 271.4 nm に対する強度比が、0.1 wt.% 以下で急速に減少しているものの、70 ppm ~ 4.3 wt.% の範囲で分析できることがわかる。Mn、Si についても、比較的直線性の良い検量線が得られた。

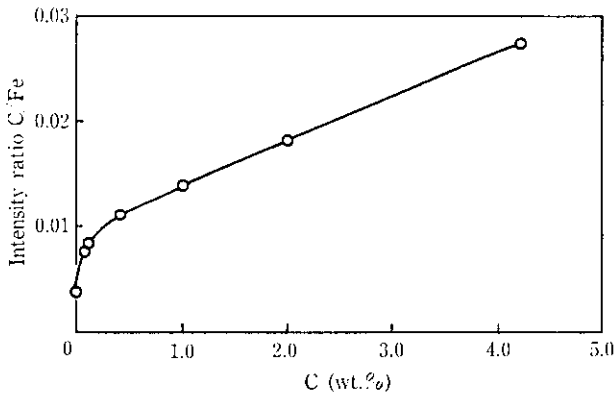


Fig. 8 Calibration curve for C of molten sample

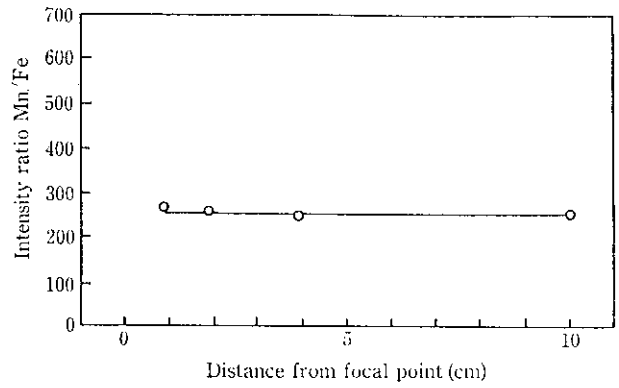


Fig. 9 Effect of position on the photon intensity ratio

#### 4 オンライン変動要因の検討

高炉鑄床などオンラインで測定する場合、試料は流動しており測定面が絶えず変化している。また溶鉄の温度も一定ではない。そこで、これらオンラインでの変動要因が定量結果に及ぼす影響について調査した。

なお、これ以降の実験では、レーザーロッドに Nd 注入リン酸ガラスを、また分光器は焦点距離 1 m のマルチチャンネル型（日本分光製、2400 本/mm）を用いた。装置の外観を Photo 2 に示す。写真中央部が装置本体、左側がレーザー電源および冷却装置で、それぞれ電動ポータに搭載されている。写真右側は制御・信号処理系である。

##### 4.1 試料面の上下動の影響

溶鉄の表面は一定レベルではなく、開孔後、出鉄量の増加とともに上昇し、出鉄末期に下降する傾向にある。その結果、レーザー光の集光レンズの焦点位置から測定面がずれることになる。そこで固体試料を用い、試料面の上下動の影響を調査した。Fig. 9 に焦点位置より下に 10 cm 試料面を下げながら Fe II 271.4 nm のスペクトル強度に対する Mn II 293.3 nm の発光スペクトル強度比を求めた結果を示す。Fig. 9 より 10 cm 試料面が下降しても強度比は一定であり、実用上問題はない。

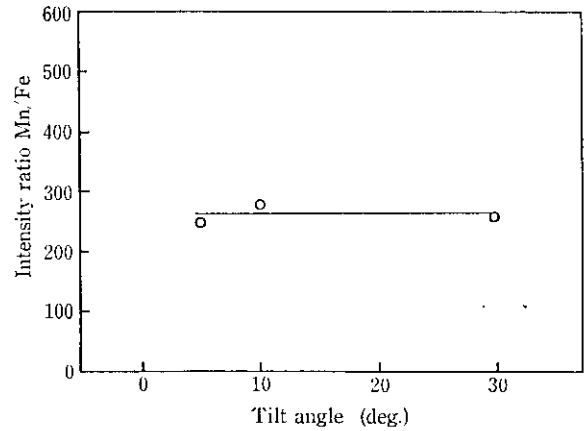


Fig. 10 Effect of tilt angle on the photon intensity ratio

##### 4.2 試料面の傾斜の影響

出鉄した溶鉄は、混鉄車まで樋中を流れて行くため、溶鉄表面は上下動の他に流紋等によって傾くことも考えられる。その影響を見るために固体試料を用い、レーザー光の焦点位置で試料を 30 度まで傾斜させてスペクトル強度比を求めた。その結果を Fig. 10 に示す。上下動と同様に試料を傾けても強度比は一定である。湯面は、常に動いているが、分光分析を行っている時間はたかだか  $20 \times 10^{-6}$

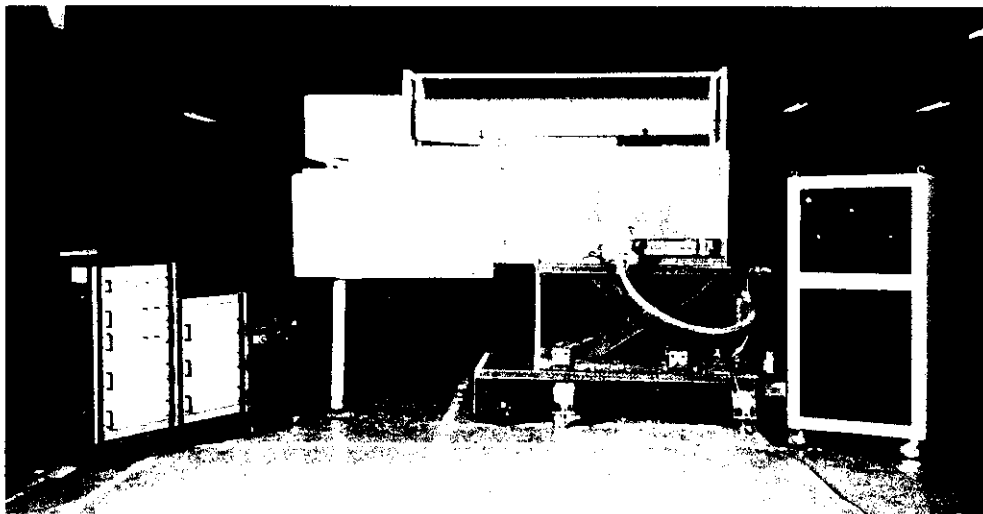


Photo 2 View of instrument developed

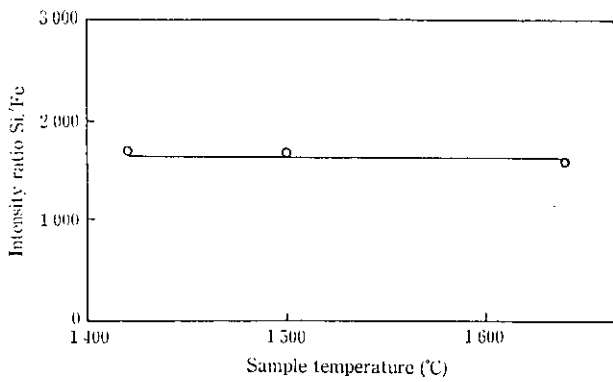


Fig. 11 Effect of the temperature of molten iron on the photon intensity ratio

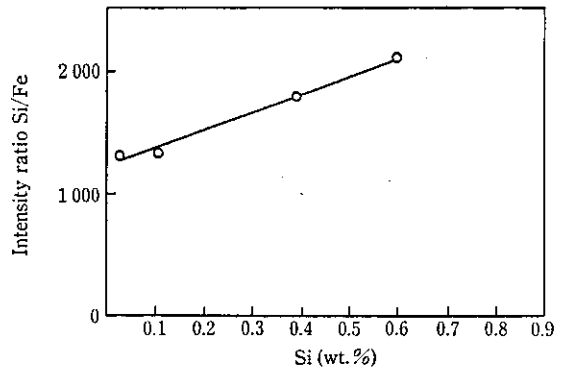
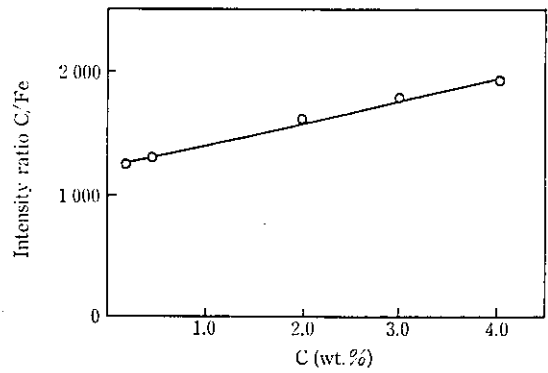


Fig. 12 Calibration curves for C and Si of molten sample

sec であり、みかけ上静止しているとみなすことができる。

### 4.3 試料温度の影響

2章で述べたようにレーザー発光分光分析法は、原理的に溶鉄の温度の影響を受けない。これを確認するために試料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. 11 に Si に関する測定結果を示す。他の元素も同様であり、湯温によらず安定した分析値が得られることが確認できた。IRSID の研究<sup>8)</sup>によれば、スパーク放電を利用した分光分析法では、湯温を ±20°C 内に保つ必要があり、レーザー発光分光分析法のこの長所は、実用上大きな意味をもっている。

### 4.4 検量線の作成

各種の合金を小型タンマン炉で溶解し、溶鉄の組成を考慮して、

- 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. 12 に示す。

## 5 現場実験結果

装置を高炉の鑄床に搬入し、出鉄樋のスキム直後の湯溜り部近傍に設置した。ここは、大樋を流れてきた溶鉄・溶滓がスキムによって分離された直後であり、溶鉄表面の酸化層が比較的薄く、レベルの変動も小さい。Fig. 13 に装置および測定位置の概略図を示す。

得られたデータの例を Fig. 14 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。溶鉄表面には、溶滓等が浮いていることがある

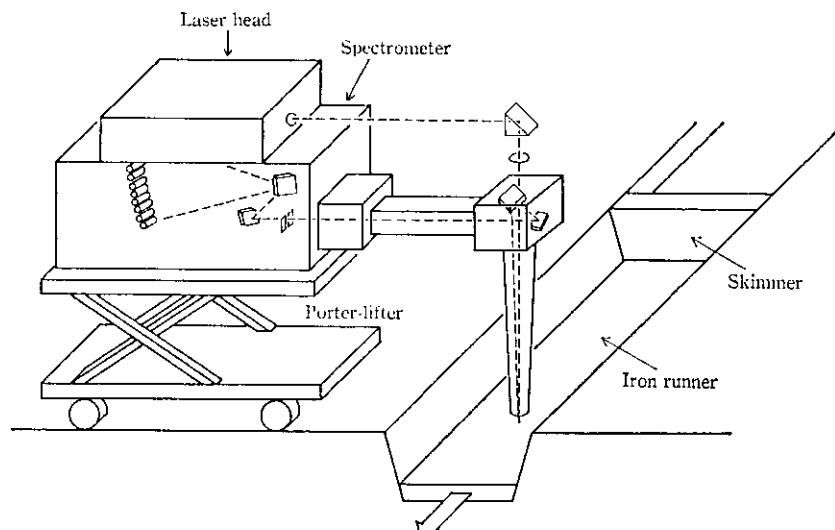


Fig. 13 Outline of instrument and analytical point

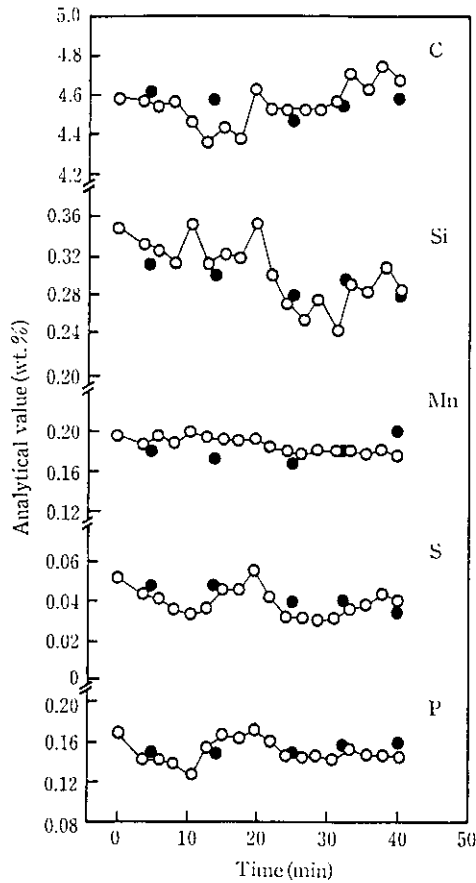


Fig. 14 Analysis of pig iron with laser emission spectrometry (○) and spoon analysis (●)

が、これらは Ar ガスで光導入系内をバージし、さらに先端のランスから吹き出せば、除去できることがわかった。ただ、溶鉄中に混濁している溶滓や、分析地点で溶鉄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、図から両手法間に良い相関のあることがわかる。Table 1 に本実験で分析に使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

溶鉄・溶鋼を直接分析するためにレーザー光を励起源とした発光

Table 1 Analytical results

Element	Wavelength (nm)	Analyzed range (wt. %)
C	193.1	0.2 ~ 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

分光分析法について実験し以下の結果を得た。

- (1) Q スイッチ発振による大出力レーザー光を試料表面に集光照射して、試料を瞬時に溶解、蒸発、励起発光させ、各元素の発光スペクトル強度を測定すれば、固体・熔融状態試料の成分分析が可能である。
- (2) レーザー光出力をあげると、試料の蒸発量は増加するが、発光スペクトル強度は飽和する。レーザー発光分光分析法を鉄の分析に用いる時はレーザー光出力は 2J が適している。
- (3) 時間分解測定法により、連続光はレーザー光照射直後の 1  $\mu$  sec 間に強く放出されることがわかった。時間的ゲート処理により、連続光を除去することで S/B 比が 2 倍向上してきた。
- (4) 本法は湯面位置、湯面角度、湯温の変動の影響を受けず、高炉鑄床において実験した結果、C を  $\pm 0.1$  wt.%, Si, Mn および P を  $\pm 0.02$  wt.%, S を  $\pm 0.01$  wt.% の誤差で分析できた。
- (5) 溶鉄表面に浮遊するスラグ等の不純物は、Ar ガスを吹き付けることにより除去できた。溶鉄内に混濁した不純物については、除去不能で分析値の誤差要因となり、データ処理等で異常値として扱うことが必要である。

レーザー発光分光分析法によれば、熔融金属の直接分析が可能であり、操業へのフィードバックもほぼリアルタイムでできる。

なお本実験で用いた方式では 1 地点の分析しかできないが、通常 1 つの高炉には複数の出鉄孔があり、それぞれ溶鉄成分が変動するので複数の測定装置が必要となる。

今後は、設備費用の観点から光ファイバーを用いる方式を検討しなければならないが、現在、大出力のパルスレーザー光用の光ファイバーはなく、また励起光の伝送損失が大きく、特に紫外光の伝送ができない等問題も多い。

しかし、レーザー発振器、光ファイバー、光検出器の性能は年々向上しており、その動向に注目したい。

## 参 考 文 献

- 1) 村山精一, 高橋 務: 「固体試料のためのプラズマ発光法」, (1982), 19, [学会出版センター]
- 2) E. F. Runge, S. Bonfiglio, and F. R. Bryan: *Spectrochim. Acta*, **22** (1966) 9, 1978
- 3) 尾崎 太, 高橋 務: 鉄と鋼, **61** (1975) 12, S668
- 4) F. T. Arechi, and E. O. Schulz-Dubois: "Laser handbook vol. 2", (1972), 1581, [North-holland publishing company]
- 5) 久保田正明: 分光研究, **20** (1971) 5, 241
- 6) A. Wittmann: *Iron and steel international*, **52** (1979) 2, 77