

© 1991 ISIJ

論 文

火点における原子の発光現象の解明と溶鉄
オンライン分析への応用千葉光一*・小野昭紘*・佐伯正夫*²・大野剛正*³The Mechanism of Atomic Emission at a Hotspot and Its Application
to the On-line Analysis of Molten Iron

Koichi CHIBA, Akihiro ONO, Masao SAEKI and Takamasa OHNO

Synopsis:

The mechanism of atomic emission at the hotspot was investigated, and the measurement of the atomic emission was applied to the on-line analysis of molten iron. The atom-radiating zone is found to be formed on the surface of molten iron by observing the atomic emission and absorption of phenomena of Cu. The measured atomic emission is affected by the self-absorption effect, but fortunately it can be eliminated by the self-absorption factor. The emission of atoms is essentially governed by their vapor pressure and excitation efficiency. It is found that the elements such as Ni, Cr, Cu, and Pb, which have higher vapor pressure than that of iron and almost the same excitation efficiency as that of iron, radiate at the hotspot. On the contrary, the elements such as Mo and V, which have lower vapor pressure and almost the same excitation efficiency, are not found to radiate at the hotspot. The atomic emission intensity at the hotspot is linearly proportional to its concentration in molten iron. The direct measurement of the atomic emission at the hotspot is able to be applied to an on-line and real-time analysis of the former kind of elements in molten iron.

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

1. 緒 言

近年、製鋼プロセスが多段化、迅速化、高精度化されたことに伴い、精錬反応を常に望ましい方向へ推移させる上で、製鋼反応のモニタリングを目的とする溶鉄のオンライン分析法の開発が強く要請されている。特に転炉操業においては、酸素吹錬による脱炭反応の進行に伴い炉内のスラグ・メタル間の成分分配が変化することから、溶鉄中の各成分元素の挙動をオンラインリアルタイムでモニターすることは、製鋼反応を制御する上で極めて有効である。

これまで、溶鉄のオンライン分析に関する研究開発は数多く行われている。アーク炉の光を直接観測し分光した報告に始まり¹⁾、その後、スパーク放電、アーク放

電、レーザー光などを励起源とする直接発光分光分析法^{2)~5)}、不活性ガス、反応性ガス、レーザー光等を利用して溶鉄および溶鉄成分を微粒子や反応生成物として回収して分析する方法^{6)~9)}などについての基礎的な研究が行われてきた。しかし、これらの方法は溶鉄より生成するダストやスラグ、溶鉄表面レベルの変動などの影響を受けやすく、現在までのところ実用化の段階には至っていない。

著者らはこれまでに、溶鉄のオンライン分析に関する研究開発を行い、転炉吹錬時に形成される火点からの発光スペクトルを測定し、Mn濃度を直接分析する新分析法を開発し、実機の転炉におけるMnのオンライン分析技術として確立した。また、火点での発光現象について検討し、火点における原子の蒸発・発光のモデルを提

平成3年4月本会講演大会にて発表 平成3年3月29日受付 (Received Mar. 29, 1991)

* 新日本製鉄(株)先端技術研究所 理博 (Advanced Materials & Technology Research Laboratories, Nippon Steel Corp., 1618 Ida Nakahara-ku Kawasaki 211)

*² 新日本製鉄(株)先端技術研究所 (Advanced Materials & Technology Research Laboratories, Nippon Steel Corp.)

*³ 新日本製鉄(株)堺技術研究室 (Sakai R & D Lab., Nippon Steel Corp.)

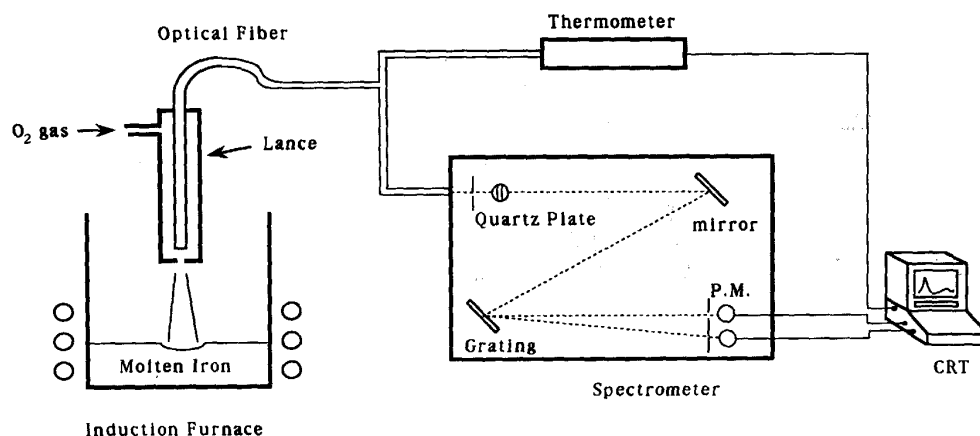


Fig. 1. Schematic diagram of experimental system.

案して、Mn の原子発光の現象が矛盾なく説明されることを示した^{10)~12)}。今回、この火点での原子発光モデルの検証と、火点での原子発光スペクトルを測定するオンライン分析法を Mn 以外の溶鉄成分の分析にも適用することについて検討した。

2. 実 験

火点では原子の発光と吸光の現象が常に同時に進行しており、測定される発光スペクトルはそれらの現象が加算された結果であると考えられる。そこで、蒸気圧が高く、かつ、発光と吸光の現象が測定しやすい Cu を対象元素として、火点での発光と吸光について検討した。さらに、本分析法の測定原理によると、火点での原子発光には各元素の蒸気圧と励起エネルギーが密接に関係する^{10)~12)}。そこで、Fe と同程度の蒸気圧を有する元素として Ni, Cr を、蒸気圧の高い元素として Cu, Pb を、また、蒸気圧の低い元素として Mo と V をそれぞれ選定して火点での原子発光について実験を行った。

2.1 装置

実験に用いた測光システムは、50 kg 容量の大気型高周波溶解炉、酸素吹錬および火点観測用水冷ランス、光ファイバー、二色温度計および分光器から構成される。詳細は前報¹⁰⁾においてすでに報告したが、今回用いた実験システムの概略を Fig. 1 に示す。

酸素吹錬用ランスは三重管構造にして水冷を行い、溶鉄からの輻射熱による溶損を防いでいる。ランス先端部の模式図を Fig. 2 に示す。酸素吹出しノズルは、上端部の直径が 4 mm、開口部の直径が 5 mm と裾広がりの形状に設計されている。

分光器には、分光計器社製の焦点距離 50 cm のモノクロメーターを使用した。その分解能は逆線分散で 0.8 nm/mm である。本分光器は、波長偏光素子を取り付け

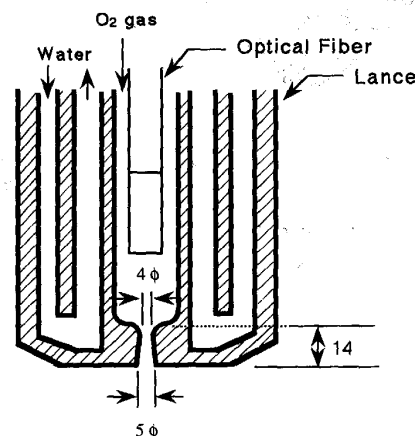


Fig. 2. Schematic diagram of oxygen gas blowing lance.

て波長変調測光ができるように改造した。波長変調に同調してデータを採取することで、中心波長から約 ± 1 nm の範囲のスペクトルを測定することができる。これらの操作はパソコンにより制御される。

2.2 実験方法

高周波炉において約 20 kg の電解鉄を黒鉛るつぼ内で溶解し、溶鉄温度を 1450°C の一定温度に保ち実験を行った。溶鉄成分は、火点の形成を容易にするためにグラファイトを添加して初期 C 濃度を飽和濃度 (約 3%) とし、測定元素は適当量を添加してその濃度を調整した。ランス先端を溶鉄表面から 50 mm 上方に設置し、ランスより 20 l/min の酸素を溶鉄表面に吹きつけて火点を形成させる。火点における発光はランス先端のノズルより観測され、ランス内に設定した光ファイバーを通して分光器と二色温度計に伝送する。分光器で各元素の発光スペクトルを測定し、二色温度計で火点温度を観測した。それぞれのデータはパソコン上に保存され、データ解析される。

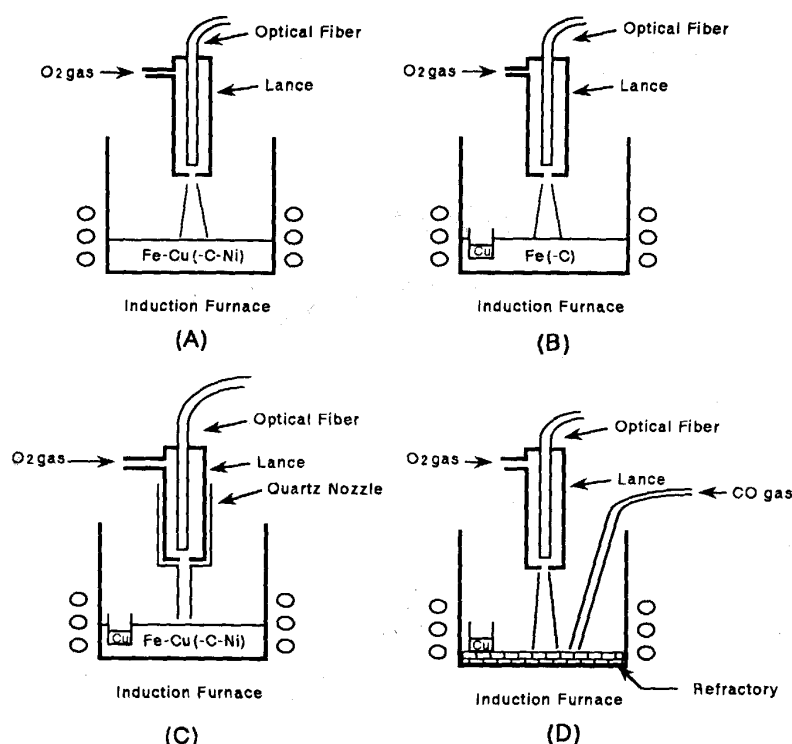


Fig. 3. Experimental arrangement for measurement of atomic emission and/or absorption of Cu.

火点での原子の発光および吸光の挙動を明らかにする実験は、Cuを対象元素として行った。実験内容を説明する模式図をFig. 3に示した。Fe-CメルトにCuが容易に溶けるように、あらかじめ用意したFe-Ni-Cu合金の形で溶鉄に投入してその濃度を調整した (Fig. 3 (A))。Cuの蒸気の影響を検討する場合には、高周波炉でCuを含まない電解鉄を黒鉛るつぼ内に溶解し、さらに金属Cuを入れた小型のるつぼをFe-Cメルト中に配置し、Fe-CメルトにCuを混入させずに溶解して、溶鉄表面にCu蒸気を供給した (Fig. 3 (B))。また、Fig. 3の(A)と(B)とが複合したような状態、すなわち、溶鉄中にCuが溶解し、かつ雰囲気にも多量のCu蒸気が存在するような状態における火点でのCuの原子発光または吸光についての測定を行った。さらに、この条件下でランス先端に石英製ノズルを取り付け、雰囲気蒸気の巻込みを防止した状態でのCuの原子発光または吸光の測定を行った (Fig. 3 (C))。

酸素吹き込みにより形成されるCOの燃焼炎中での原子の発光または吸光を検討する実験では、Feを溶解させずに、黒鉛るつぼだけを高周波炉で加熱し、その中に金属Cuを入れた小型のるつぼを配置し、金属Cuを溶解してCu蒸気を黒鉛るつぼ内に供給した。そこで、るつぼ底部よりCOガスを約12 l/minの流速で供給し、ランスより酸素ガスを吹き込んでCO-O₂の燃焼炎を形成させた (Fig. 3 (D))。

元素の蒸気圧の違いの効果を検討する実験では、Ni, Cr, Pb, Mo, Vの各元素を選択し、それぞれの金属を溶鉄に溶解させて溶鉄中の濃度を調整し、火点における各元素の原子発光を測定した。

3. 実験結果

3.1 火点におけるCuの原子発光の測定と原子吸光現象の検討

火点におけるCuの原子発光をFig. 3 (A)に示した条件で測定した。Fig. 4には測定結果の一例として325 nm近傍のスペクトルを示す。図にはCuの324.75 nmにおける原子発光を示した。本スペクトルは溶鉄中のCu濃度が約0.05%で測定されたものである。この他に、327.39 nmにおける原子発光も確認された。また、Cuのスペクトルは約0.01%の濃度まで観測することができる。発光が確認された原子線はいずれも主共鳴線である。

これに対し、Cuを含まない電解鉄を溶解し、溶鉄表面にCu蒸気を供給し (Fig. 3 (B))、火点における発光に対する蒸発原子の影響を測定した場合には、火点における溶鉄からの連続発光を光源とするCu原子の吸光が観測された。すなわち、Fig. 5に示したような吸光スペクトルが測定された。Cu原子の吸光は上記の両波長で観測された。

また、溶鉄に金属Cuを直接添加した場合のように、

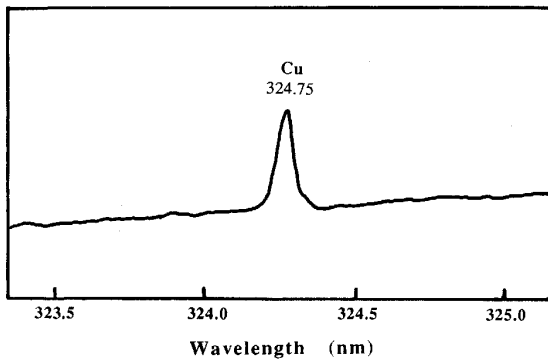


Fig. 4. Atomic emission spectrum of Cu measured at hotspot.

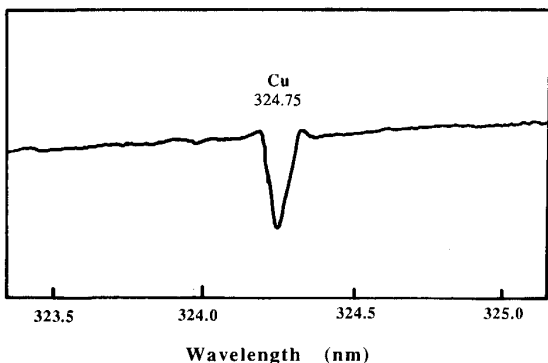


Fig. 5. Atomic absorption spectrum of Cu measured at hotspot.

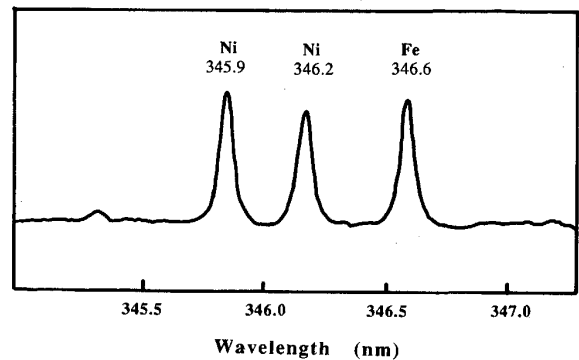


Fig. 6. Atomic emission spectrum of Ni measured at hotspot.

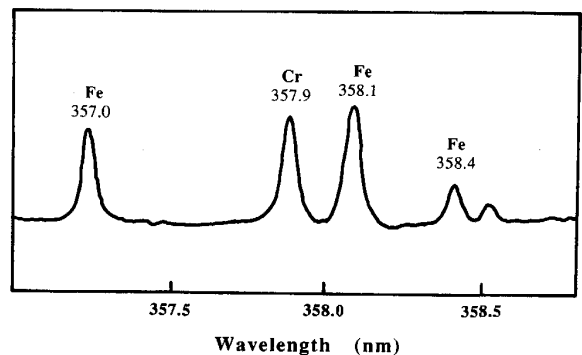


Fig. 7. Atomic emission spectrum of Cr measured at hotspot.

溶鉄中に Cu が存在し、かつ、炉内にも大量の Cu 蒸気が存在するような状況 (Fig. 3 (C)) で、火点からの発光を測定した場合には、火点での Cu 原子発光は測定されず、バックグラウンドの連続発光を光源とする Cu 原子の吸光スペクトルが測定された。この条件下で、酸素ガス中への蒸気の巻込みを防止する目的で、ランス先端に石英製のノズルを取り付け、溶鉄表面上約 5 mm の位置から酸素ガスを吹き付けてスペクトルの測定を行った。その結果、火点における発光には再び Cu の原子発光が観測された。

さらに、酸素吹込み時の CO ガスの燃焼炎中での原子の発光または吸光に関する実験 (Fig. 3 (D)) では、蒸発して雰囲気ガス中に存在し、酸素ガス流に巻き込まれて燃焼炎に供給される Cu 原子は発光することが観測された。

3.2 火点における Ni の原子発光の測定

火点における Ni の原子発光を測定した。Fig. 6 には測定結果の一例として 346 nm 近傍のスペクトルを示す。図には Ni の 346.165 nm と 345.85 nm の原子発光線、および Fe の 346.59 nm の原子発光線が観測されている。本スペクトルは溶鉄中の Ni の濃度が約 3% で

測定されたものであり、マトリックスの Fe と同程度の発光強度が得られている。Ni では、この他に、352.45 nm、351.51 nm、346.2 nm の原子発光線も確認された。発光が確認された原子線はいずれも主共鳴線である。

3.3 火点における Cr の原子発光の測定

火点における Cr の原子発光を測定した。Fig. 7 には測定結果の一例として 358 nm 近傍のスペクトルを示す。図には Cr の 357.9 nm の原子発光線と Fe の 357.0 nm、358.1 nm、358.4 nm の 3 本の原子発光線も測定されている。本スペクトルは溶鉄中の Cr の濃度が 2% で測定されたものである。その他には、Cr の 359.35 nm の原子発光線が確認された。発光が確認された原子線はいずれも主共鳴線である。

3.4 火点における Pb の原子発光の測定

火点における Pb の原子発光を測定した。Fig. 8 には測定結果の一例として 405 nm 近傍のスペクトルを示す。図には Pb の 405.78 nm の原子発光線が観測されている。本スペクトルは溶鉄中の Pb 濃度が約 0.05% で測定されており、約 0.01% の濃度の Pb についてもそのスペクトルが測定されている。

3.5 火点における Mo、および V の発光の測定

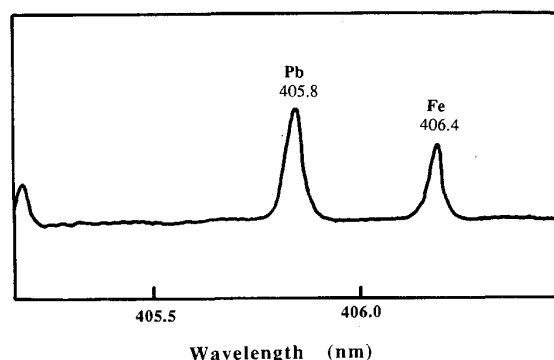


Fig. 8. Atomic emission spectrum of Pb measured at hotspot.

上記の元素の他に、Fe よりも蒸気圧の低い元素の代表として Mo および V を選び、火点におけるこれらの元素の原子発光について検討した。それぞれの原子発光線には励起エネルギーが低くて一般的に最も発光しやすい線を選んだ。具体的には、Mo については $\lambda_{Mo} = 379.825 \text{ nm}$ と $\lambda_{Mo} = 386.411 \text{ nm}$ 、また、V については $\lambda_V = 347.924 \text{ nm}$ と $\lambda_V = 411.178 \text{ nm}$ の原子線をそれぞれ選定した。溶鉄中の各元素の濃度も数%レベルまで順次増加させながら各原子発光の測定を試みた。しかしながら、火点におけるこれらの元素の原子発光は確認されなかった。

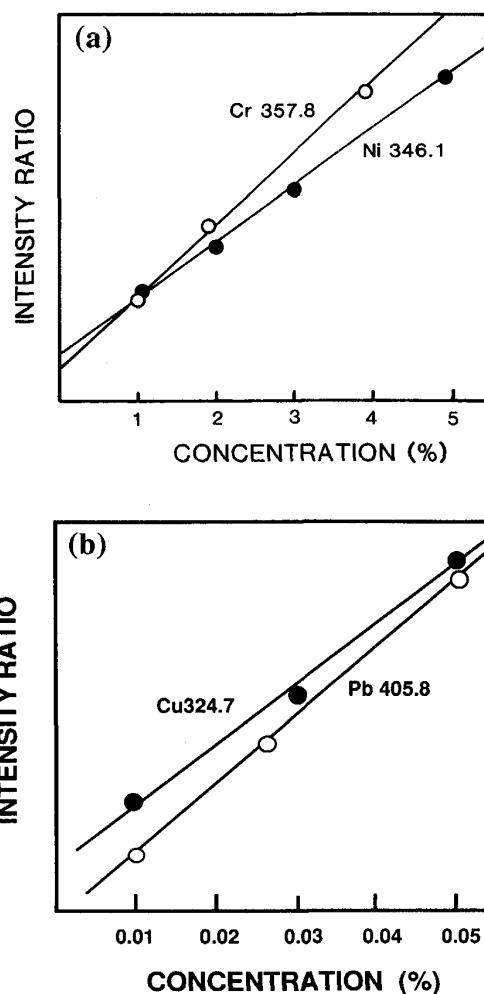
3・6 発光強度と濃度の関係

火点での発光が確認された元素について発光強度と濃度との関係を検討した。その一例として、Ni と Cr に関する実験結果を Fig. 9(a) に示す。発光強度にはスペクトルの面積強度を採用し、濃度との相関は Fe との強度の比を用いて検討した。なお、今回の実験では火点温度の厳密な補正は行わず、同じ火点温度で得られたデータを用いることにより火点温度の影響を相殺することとした。Fig. 9(a) に示したように、両者の間にはきわめて良好な直線関係が成立する。なお、Cu と Pb についても、Ni や Cr の場合と同様に、その発光強度と溶鉄中濃度には良好な相関関係が 0.01% 以上の濃度領域で認められた (Fig. 9(b))。すなわち、火点における発光スペクトルを測定する本直接分析法はこれら元素のオンライン分析にも適用できる。

4. 考 察

4・1 火点における原子の発光と吸光

火点における原子(X)の発光のメカニズムはマトリックス元素である Fe との発光強度比を用い、次式のようにモデル化できることを前報⁽²⁾で報告した。



(a) Cr and Ni (b) Cu and Pb

Fig. 9. Variation of atomic emission intensity with elemental concentration.

$I(X/Fe)$

$$= \frac{A_X \cdot K_X^M(T)^n \cdot [X]^n \cdot \exp(-E_X/KT)}{A_{Fe} \cdot K_{Fe}^P(T)^m \cdot \exp(-E_{Fe}/KT)} \quad \dots\dots\dots (1)$$

I : 金属原子の発光強度比

T : 火点温度

K : ボルツマン定数

E : 金属原子の励起エネルギー

A : 元素の遷移確率に関する定数項

K^P : 鉄の蒸発速度係数

K^M : 測定の蒸発速度係数

$[X]$: 元素 X の濃度

n, m : 自己吸収係数

そこで、火点における Cu の原子発光および原子吸光の現象から、(1)式において自己吸収係数 n, m を導入することの意味について検討した。また、CO ガスの燃焼

炎中での Cu の原子発光の現象から、火点の形成に関する若干の知見を得ることができる。

Cu を Fe-Ni-Cu 合金の形で添加して、Cu が溶鉄中に溶解している場合、すなわち、るつば内雰囲気中には Cu 蒸気はほとんど存在せず、火点に供給される Cu 原子が溶鉄表面から直接に供給されるような場合には、Cu の原子発光が測定される。これに対し、るつば内が Cu 蒸気で満たされ、蒸気が酸素ガス流に巻き込まれるような場合には、Cu の原子吸光が測定される。原子吸光の現象は、基底状態の原子がその励起エネルギーに等しい波長の光を吸収して励起される現象であり、その際に光源から放射される光のうちでその元素の励起光に相当する波長の光の強度は吸収により減少する。すなわち、火点において溶鉄から蒸発する Cu 原子は熱的に励起されているが、るつば内の雰囲気中に存在して酸素ガス流によって火点と酸素ラインノズルの間に巻き込まれる Cu 原子は熱的に励起されていないことを示唆している。

また、金属 Cu を直接溶鉄に投入した場合のように、溶鉄中に Cu が溶存し、かつ、炉内にも大量の Cu 蒸気が存在するような場合 (Fig. 3(C)) には、当初、Cu 原子の吸光の現象が観測されたが、石英製のノズルにより雰囲気中の Cu 蒸気の巻込みを防止することにより、Cu 原子の発光が測定されている。すなわち、火点においては原子の発光と吸光の両方の現象が起こり、実際にはこれら二つの現象の加算された結果が観測される。しかし、(1)式に示したように、火点からの発光スペクトル中に測定される発光に対する原子吸光の影響は、自己吸収の現象として実際には補正することができる。

逆に実際に測定される火点での発光スペクトルが、自己吸収係数を含む(1)式で表されることは、火点において発光した光が、ランスに設置した光ファイバーに到達するまでの間で基底状態の原子により吸収されることを意味している。すなわち、酸素ガスジェットが衝突する溶鉄表面近傍は原子を励起するほど高温に加熱されているのに比べて、ガスジェットは原子を励起するほど高温の状態になっていない。

さらに、本実験の場合には、CO ガスの燃焼炎中では Cu 原子が発光するのに対し、ランスからの酸素ガス流に巻き込まれた Cu 原子は原子吸光の現象を示すことから、本実験で使用した形状のランスノズルから吹き出される酸素ガス流は、少なくとも本測光システムにより観測されるような中心部分では、CO との燃焼炎にはなっていないと推定される。すなわち、酸素吹込みにより形成される火点は、局所的に加熱された部分として溶鉄表

Table 1. Relative emission intensity.

Element	Wavelength (nm)	Relative intensity (Arbitrary unit)
Fe	386.0	4 200
Ni	346.1	5 000
Cr	357.9	19 000
Cu	324.7	50 000
Pb	405.7	34 000
Mn	403.0	27 000
Mo	379.8	29 000
	386.4	29 000
V	437.9	12 000
	411.2	8 000

面のごく近傍にだけ存在するものと考えられる。

4.2 火点における溶鉄中金属元素の発光

Fe に比べてその濃度が 2 桁程度以上低い金属元素が火点で発光し、そのスペクトルが Fe 発光スペクトルと同程度の強度で観測されるためには、(1)式で示した原子の発光効率 (A) が高いか、または、火点での蒸発量が多いことが必要となる。

Table 1 には、原子の発光効率と関係の深いパラメーターとして、各元素の各波長における相対的な発光強度を示した。この表は、NBS の波長表からの抜粋であり、相対強度はアーク放電またはスパーク放電により得られたものである¹³⁾。原子の励起方法が本測定法とは異なるために厳密な議論はできないが、一般的に、金属元素の発光効率は、発光しやすい主共鳴線を選ぶ限り、元素間で何桁にも異なるような大きな違いはない。Table 1 において、Fe に対する相対感度が最も大きな元素は Cu であり、その発光強度は Fe よりも約 1 桁大きく、最も小さい元素は Ni であり、その発光強度は Fe とほぼ同程度である。今回の実験で選んだ元素の各原子発光の相対発光強度は、すべて Fe よりも大きい。

Fig. 10 には金属元素の蒸気圧の温度依存性を示した¹⁴⁾。Fig. 10 に示した蒸気圧は単体の金属の場合であり、必ずしも溶鉄中からの蒸発の速度を表してはいないが、今回スペクトルが測定された Ni, Cr, Cu, Pb およびこれまで検討してきた Mn^{10)~12)} の蒸気圧はすべて Fe の蒸気圧よりも高い。特に、Cu や Pb は Fe に比べて一桁以上も蒸気圧が高い元素である。すなわち、火点からの発光スペクトルの中に溶鉄中の金属元素の原子発光が測定されるためには、火点における元素の蒸発効率が最も大きく影響する。このため、Cu や Pb のように、Fe に比べて蒸気圧が高く、かつ、発光効率の大きな元素は、本測定法において感度よく測定されるものと考えられる。

これに対して Mo や V の場合には、相対的な発光強度では他の金属元素とほとんど違いはないが、火点での蒸発の効率が低く、蒸発圧が Fe に比べて Mo では 5

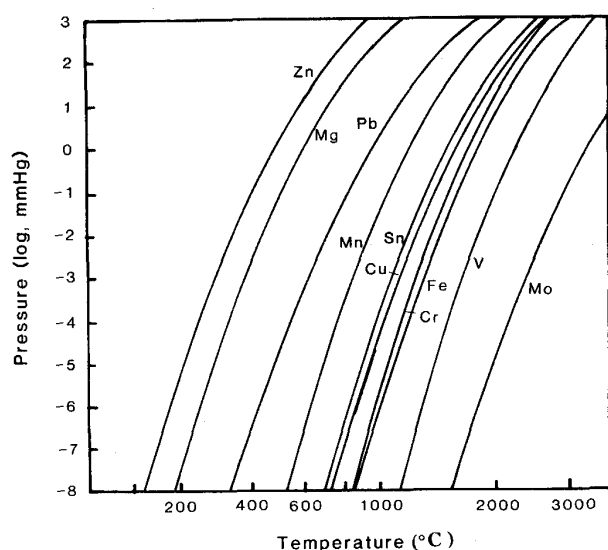


Fig. 10. Atomic vapor pressure.

桁, V では 2 桁ほど低い。このため, これらの元素は火点において原子として存在する量が極めて少なく, 測定原理の(1)式から予想されるように, 火点での発光強度が非常に弱いために, 本分析法では測定できないものと考えられる。

5. 結 言

酸素吹錬時に形成される火点における原子の発光および吸光の現象を検討し, 火点における原子発光モデルの検証を行った。さらに, 火点で発光する原子スペクトルを測定するオンライン分析法を Mn 以外の溶鉄成分の分析に適用することについて検討した。この結果, 以下に示す諸点を明らかにした。

1) 火点近傍では, 常に原子の発光と吸光の二つの現象が起こっており, 測定される発光スペクトルはそれらの現象が加算された結果である。原子発光の測定に対する吸光の影響は, 自己吸収係数を用いることにより補正できる。

2) Ni, Cr, Cu, Pb に関して, 火点における原子発光スペクトルが確認された。火点での発光強度と溶鉄中

の成分濃度との間には強い相関が認められた。

3) Mo や V のように Fe に比べて蒸気圧の低い元素は, 測定原理から予想されるように, 火点における発光は極めて弱く, 測定が難しいことが確認された。

4) Fe と同程度以上の蒸気圧を持ち, 火点温度程度の熱媒体で励起される元素は, 火点における発光スペクトルから原子発光分析をすることができる。

5) これらの元素は, Mn オンライン・リアルタイム分析の場合と同様に, 火点からの発光スペクトルを測定する本法により, オンライン・リアルタイムで分析することが可能である。

6) 原子の発光が生じる局所的な高温部は溶鉄表面のごく近傍に存在する。

文 献

- 1) V. N. BALADIN and S. L. MANDEL' SHETAM: *Zavod. Lab.*, **23** (1957), p. 545
- 2) A. B. SCHAVICH, S. B. SHUBINA and V. V. DANILEVOKAYA: *Zavod. Lab.*, **31** (1965), p. 169
- 3) M. BONJIC, J. B. BOURDIEN, D. TORR and G. BAVER: *Rev. Met.*, **67** (1965), p. 169
- 4) 尾崎 太, 高橋 努, 岩井良衛, 郡司好喜, 須藤恵美子: *鉄と鋼*, **68** (1982), p. 872
- 5) 角山浩三, 谷本 亘, 久田秀穂, 浅川久夫: *鉄と鋼*, **71** (1985), A133
- 6) BISRA Annual Report (1966), p. 56
BISRA Annual Report (1967), p. 78
BISRA Annual Report (1968), p. 35
- 7) 小野昭紘, 千葉光一, 佐伯正夫, 仁部晴美, 笠井茂男: *鉄と鋼*, **71** (1985), A129
- 8) A. GOLLOCH: *Proc. 38 th Chemists' Conference* (1985), p. 31
- 9) R. JOWITT: *Proc. 38 th Chemists' Conference* (1985), p. 17
- 10) 千葉光一, 小野昭紘, 佐伯正夫, 大野剛正: *分析化学*, **37** (1988), p. 365
- 11) 山内雅夫, 金本通隆, 大野剛正, 千葉光一, 小野昭紘: *材料とプロセス*, **2** (1989), p. 151
- 12) 大野剛正, 千葉光一, 小野昭紘, 佐伯正夫, 山内雅夫, 金本通隆: *鉄と鋼*, **77** (1991), p. 805
- 13) *Tables of Spectral-Line Intensities*, NBS Monograph, **145** (1975)
- 14) J. F. ELLIOTT and M. GLEISER: *Thermochemistry for Steelmaking*, Vol. 1, p. 269 [Addison-Wesley Publishing Company INC.]