

高生産製鋼プロセスのためのオンサイト・オンライン分析技術

Rapid Analysis of Steel Components for Highly Productive Steelmaking Process

石田 智治 ISHIDA Tomoharu JFE スチール スチール研究所 分析・物性研究部 主任研究員 (課長)
白井 幸夫 USUI Yukio JFE スチール スチール研究所 分析・物性研究部 主任研究員 (副部長)
城代 哲史 KINOSHIRO Satoshi JFE スチール スチール研究所 分析・物性研究部 主任研究員 (課長)

要旨

鉄鋼製品の最終的な元素濃度を決定するのは製鋼プロセスである。成分分析に要する時間は製造コストや生産性に影響することから、分析時間を極力、短くすることが望まれる。JFE スチールではレーザー発光法を用いて鋼中C濃度を定量するオンサイト分析法を検討した。得られたC/Fe発光強度比は鋼中のC/Fe濃度比と良好な直線関係が得られ、大きな前処理装置を必要としないオンサイト分析システムとして利用できる可能性が得られた。また、溶鋼成分をオンラインで分析する手法についても検討を行なった。溶鋼表面直上に存在するMn蒸気を原子吸光法で測定することで、溶鋼中のMnを定量できる可能性を得た。

Abstract:

Chemical composition of steel products is determined at steelmaking process. In general, time required for the analysis needs to be as fast as possible, because it affects productivity and manufacturing cost. In JFE Steel, on-site analysis using laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) for the determination of C concentration in steel has been examined. There was a good linear relationship between C/Fe emission intensity ratio and C/Fe concentration ratio in the samples. Possibilities of on-site analytical system which do not need large-scale pretreatment instruments were obtained. The investigation of on-line analysis of Mn concentration in molten steel has also been conducted. As the amount of Mn vapor was proportional to Mn concentration in molten steel, it could be directly determined by atomic absorption spectrometry.

1. 緒言

鋼の化学組成を決定するのは製鋼プロセスである。特に、近年は鉄鋼製品の高性能化に伴い、より精密に成分をコントロールすることが重要になってきた。最終的な成分は真空脱ガス装置 (RH) を主とした2次精錬工程で調整されるが、溶製に要する時間は製造コストや生産性に直結することから、工程分析に対しては高い分析精度とともに迅速性も必要である。このため、多元素の同時分析が可能な機器分析方法として、蛍光X線分析法 (XRF) やスパーク放電発光分光分析法 (通称カントバック, QV) などが用いられてきた。製鋼工程において採取した試料を、気送管を用いて分析室に送った後に分析装置に供する従来の方式では、分析値がフィードバックされるまでに最低でも5分~10分程度の時間を要することから、製造現場によってはさらなる分析時間短縮が要求される。

分析値のフィードバック時間を短くする手段としては、分析装置の分光計測時の積分時間適正化など、測定時間を短

くする方法と、溶鋼から採取した試料を分析装置にセットするまでの一連の前処理時間を短縮する方法の二つが考えられる。たとえば、分析装置を製造現場の近傍に設置する「オンサイト分析」は後者を意図している。現場から分析室へ試料を搬送する時間を削減できるため時間短縮の効果が大きく、XRF、QVやレーザーアブレーション誘導結合プラズマ発光分光分析法 (LA-ICP-AES) を用いたオンサイト分析が開発されてきた^{1,2)}。

QVは多元素を迅速・高感度に分析できるが、供試料として平滑な分析面が必要であり、オンサイト化に際しては研磨装置などの前処理設備を併設する必要がある。これに対し、レーザー誘起ブレイクダウン分光法 (Laser Induced Breakdown Spectroscopy: LIBS) は、高エネルギーのパルスレーザーを分析試料の表面に集光照射し、生成したプラズマ中における原子の励起発光状態を分光分析することで試料中の各成分を分析する手法である。LIBSは平滑な試料表面や導電性を必要としない点でオンサイト分析におけるメリットが大きい。

一方で、試料を採取する必要のないオンライン分析は、製造プロセスにおいて「分析待ち時間」が発生しないため、

2015年7月30日受付

古くから製造現場からの期待が大きい手法である^{3,4)}。反面、高温状態にある溶鋼を分析対象としなければならない、実現のためにはエンジニアリング上の課題が大きい。JFE スチールでは、高精度な分析法でありオンライン分析法としての検討もなされてきた原子吸光法^{5,6)}に着目し、溶鋼表面上に存在する Mn 蒸気を測定対象とした直接定量法の検討を行っている^{7,8)}。本報では Mn を対象としたオンライン分析の可能性について記載する。

2. LIBS による鋼中 C 濃度の迅速分析

2.1 実験

2.1.1 装置

LIBS で使用した装置の概略を **図 1** に示す。レーザーは LOTIS-TII Ltd. 製の Q スイッチ発振ダブルパルス Nd: YAG レーザ (LS-2131D) を使用した。ヘッド内に 2 対の YAG ロッドと共振器を装備しており、レーザーパルスの照射間隔 (ダブルパルス間隔: DP 間隔) を変えることができる。レーザーの波長は 1064 nm および 532 nm, 各波長における 1 パルスあたりの最大エネルギーは、それぞれ 100 mJ および 50 mJ

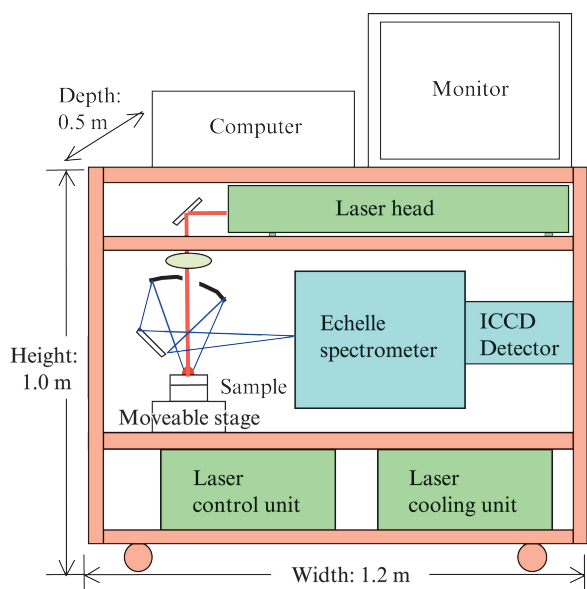


図 1 LIBS システムの概略図⁹⁾

Fig. 1 Schematic diagram of laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) system⁹⁾

である。今回は、DP 間隔を 0~30 μ s, レーザのパルス繰り返しを 10 Hz とした。ビームは焦点距離 250 mm のレンズで集光し、可動ステージ上の試料表面に照射した。可動ステージはシグマ光機(株)製の 2 軸自動ステージを使用し、レーザーを照射しながら試料を移動させた。レーザー照射で生成したプラズマ光は、平面鏡と凹面鏡を組み合わせた集光光学系を用いて分光器に導いた。分光器は分光計器(株)製のエッセル分光器を、光検出器はアンドール(株)製のイメージンテンシファイア CCD (ICCD) 検出器 iStar (DH720-18F-03) をそれぞれ使用した。レーザー発振器の Q スイッチの信号を外部トリガとして ICCD 検出器に入力し、測光タイミングを調整した。2 パルス目のレーザー発振における Q スイッチ信号をトリガとし、2 μ s 後から測光を開始して露光時間を 10 μ s とした。C, Fe の分析には、それぞれ 193.09 nm, 195.78 nm の発光線を用いた。

2.1.2 供試料

表 1 に示す鉄鋼認証標準物質を用い、LIBS での分析精度を評価した。また、転炉精錬中の溶鋼から採取した工程分析試料を用いて、QV 分析値との比較を行なった。

2.2 結果と考察

2.2.1 ダブルパルス照射間隔 (DP 間隔) の影響

波長 1064 nm, エネルギー 100 mJ のレーザーパルスを用いて DP 間隔を変化させた結果を **図 2** に示す。DP 間隔が 10 μ s 以下になると発光強度が増加し、Fe, C とも 2 μ s の場合に最大発光強度が得られた。また、DP 間隔が 2 μ s の時の発光強度は、DP 間隔 0 μ s, すなわち、2 つのパルスレーザーを同時照射した場合よりも高いことを確認した。DP 間隔により発光強度が変化するのは、2 回のレーザー照射において、以下のようにエネルギーの使われ方が変化しているためと考えられる。1 回目のレーザーパルスを試料表面に照射すると、試料表面に局所的にエネルギーが注入されてプラズマが生じ、溶解と蒸発が瞬時に起こる。続いて 2 回目のレーザーパルスが照射されると、そのエネルギーは主として 1 回目のレーザーパルスで生じた蒸気の励起やプラズマの再加熱に使われる。1 回目のレーザーパルスで発生したプラズマの形状や蒸気密度などの状態に経時変化があり、DP 間隔を変化させると 2 回目のレーザーパルスのエネルギーが励起発光に寄与する割合が変化するため、発光強度が変化すると考えられ

表 1 鉄鋼認証標準物質の化学組成⁹⁾

Table 1 Chemical composition of Certified Reference Materials (CRMs)⁹⁾

Sample number	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo
JSS 420-9	0.10	0.021	0.42	0.031	—	0.11	0.15	0.055	0.017
JSS 430-9	0.20	0.11	0.52	0.030	0.032	0.10	0.054	0.10	0.012
JSS 440-9	0.39	0.25	0.52	0.020	0.020	0.085	0.052	0.10	0.010
JSS 461-9	0.77	0.25	0.52	0.022	0.020	0.085	0.033	0.043	0.011

JSS: Japanese Steel Standard

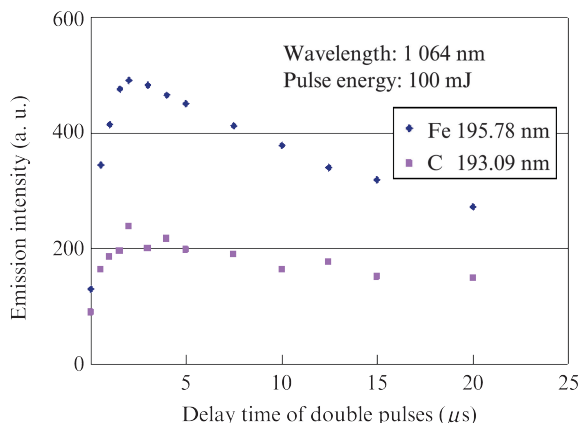


図2 ダブルパルス照射時にC, Feの発光強度に与えるパルス遅延時間の影響⁹⁾

Fig. 2 Effect of delay time of double pulses on emission intensity of C and Fe⁹⁾

た。

2.2.2 分析精度の確認

鉄鋼認証標準物質を用い、LIBSの検量線を作成した。レーザーは波長1064 nm、エネルギー100 mJ、照射間隔2 μsのダブルパルス照射とした。試料を1 mm×1 mmの領域で走査しながらレーザー照射し、FeおよびCの発光強度を60秒間積算してC/Fe発光強度比を求めた。LIBSによるC/Fe発光強度比と標準試料のC/Fe濃度比を用いて作成した検量線を図3に示す。C濃度範囲0.10~0.77 mass%で良好な直線関係が得られていることが確認できた。

2.2.3 試料前処理簡略化の検討

LIBSの利点は試料の前処理を簡略化できることである。溶鋼を採取し凝固させた固体試料を用いて検討したところ、今回の調査では、実際に定量を行なう部位を含む1.5 mm×1.5 mm程度の領域にレーザーの予備照射を行なうことで、試料表面の汚染を除去でき、QVとほぼ同等の分析値が得られた。これはLIBS法で分析を行なう場合に、採取する試料が

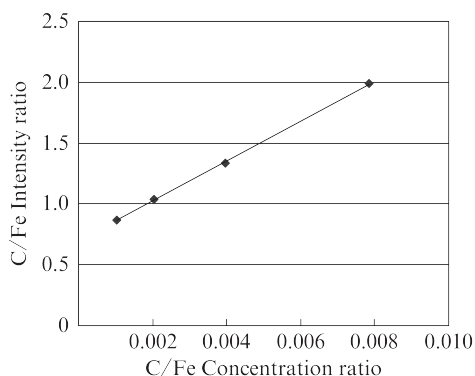


図3 LIBS法におけるC/Fe濃度比とC/Fe発光強度比の相関⁹⁾

Fig. 3 Calibration curve between C/Fe concentration ratio and C/Fe emission intensity ratio by laser induced breakdown spectroscopy (LIBS)⁹⁾

小さくてよいことに加え、切断や研磨の前処理工程が必ずしも必要でない可能性を示唆するものであり、分析スペースの限られるオンサイト分析においてメリットといえる。また、前処理に要する時間を短縮できることから、必要とされる分析精度によっては分析の迅速化も可能となる。

3. 原子吸光法を利用した溶鋼中Mn濃度の分析

3.1 実験

3.1.1 装置

5 kgの高周波溶解炉（大気）と分析に用いた光学系の概要を図4に示す。初めにMnを含まない純鉄を溶解し、逐次的に金属Mnを加えることで溶鋼中のMn濃度を調整した。Mn濃度については実験中に適宜サンプリングを行ない、実験後、湿式化学分析にて正確な濃度を求めた。

Mn分析用光源（以下、Mn光）として、昭和オプトロニクス(株)製の波長可変レーザー(LUDORA:特注品)を用いた。波長を403.41 nm~403.43 nmの範囲で変化させ、波長半値幅約1 pmのレーザー光を約50 mWの出力で連続発振させた。Mn吸光に関与しない反射率補正用⁷⁾の基準光源（以下、St光）として、日立金属(株)製の青色SHGレーザー(ICD-430)を用いた。両レーザーから発振したビームを、ハーフミラーを用いて同一光路上に重畳させた後、コア径0.3 mmの単芯光ファイバの端面に入射した。光ファイバへの入射直前の位置にはチョッパーを設置し、バックグラウンド光としての輻射光強度を評価した。光ファイバの出側の端面を溶解炉側に導いて溶鋼表面への光入射を行なった。受光側は溶鋼表面からの反射光をコア径1.0 mmの単芯光ファイバの端面で直接受光し、反対側の端面から出た光をバンドパスフィルタで分光した後、フォトマルで光強度を測定した。2本の光ファイバはアルミナ製の保護管に入れて固定し、保護管内にはN₂ガスを流して耐熱保護した。

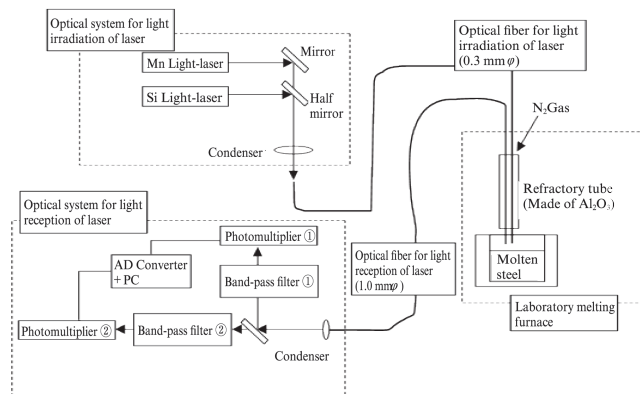


図4 実験に用いたシステムの概略図¹⁰⁾

Fig. 4 Schematic diagram of the experimental system¹⁰⁾

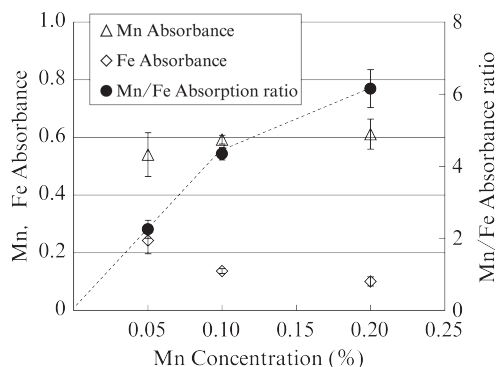


図5 溶鋼中 Mn 濃度と Mn, Fe 吸光度および Mn/Fe 吸光度比の相関⁷⁾

Fig. 5 Correlation of the absorbance of Mn and Fe or absorbance ratio of Mn/Fe with the concentration of Mn in molten steel⁷⁾

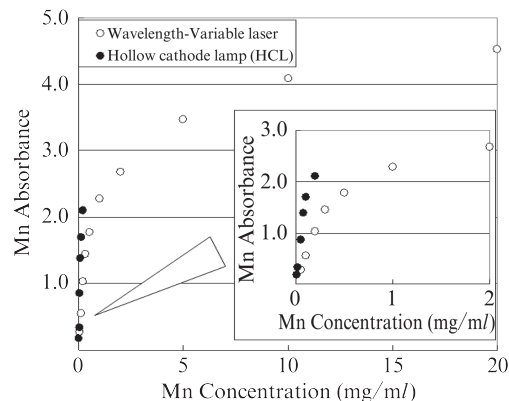


図6 Mn 濃度と吸光度の相関¹¹⁾

Fig. 6 Correlation between the Mn concentration and the absorbance¹¹⁾

3.2 結果と考察

3.2.1 溶鋼表面直上における原子蒸気の存在

ICP プラズマで発生させた Mn, Fe の発光を分析用光源とし、光ファイバを介して溶鋼表面に照射することで原子吸光測定を行なったところ、**図5**に示す結果を得た。すなわち、(1) 溶鋼直上に存在する蒸気層を対象として原子吸光現象が発現すること、(2) 測定される吸光度は溶鋼中の Mn 濃度と相関があることが確認された。しかしながら、生成している蒸気量が想定よりも多く、溶鋼中 0.2% の Mn 濃度で吸光飽和したことから、ICP プラズマを光源としたシステムは実用に適さないと判断された。

3.2.2 波長可変レーザー利用の効果

原子吸光法は共存元素の影響を受けにくく、装置構成もシンプルなためオンライン分析には好適と考えられるが、ホローカソードランプ (HCL) を光源としているために光強度が充分でなく、固定条件下での分析適用濃度範囲 (ダイナミックレンジ) が狭い点が短所である。この問題を解決するため、(1) 極めて高い強度の光を光源とでき、(2) レーザの発振波長を変化させることで吸光感度を調整可能な波長可変レーザーを試作し、原子吸光装置のバーナーを原子化源として確認実験を行なった。

(1) について、発振するレーザーの波長を Mn の吸光中心 (403.41 nm 付近) とし、通常、原子吸光分析で用いるホローカソードランプ (HCL) と吸光特性を比較した。バーナーに導入した溶液中の Mn 濃度と吸光度の関係を **図6** に示す¹¹⁾。HCL を光源とした測定では吸光度が 2 (溶液濃度 0.2 mg/ml) を越したところで飽和し、測定が困難となった。レーザーを光源とした測定では、HCL と吸光感度が異なるものの、低濃度領域では濃度と吸光度は直線関係にあった。さらに溶液濃度を増加させると、相関が直線関係ではなくなるものの、吸光後の光強度も増すため、吸光度が 4 以上まで飽和せずに測定できることが確認された。これは、高輝

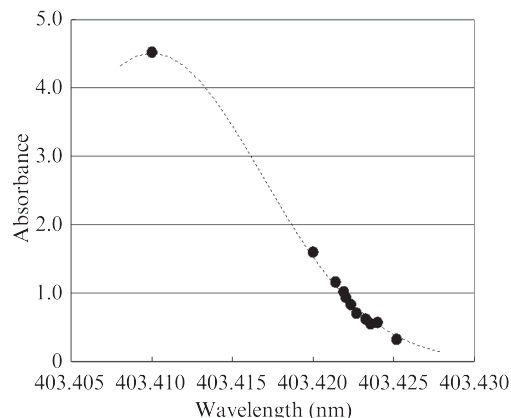


図7 レーザの発振波長と吸光度の関係¹⁰⁾

Fig. 7 Relationship between the laser emission wavelength of the laser light and absorbance¹⁰⁾

度光源として波長可変レーザーを用いることにより、同一分析条件下で通常の 200 倍程度にダイナミックレンジを拡張できることを示している。通常の原子吸光分析では溶液を希釈しての測定が可能であるが、製造現場では蒸気量の制御が難しく、高輝度光源の利用は有効な手段といえる。

しかし、実際にレーザーの発振波長を Mn の吸光中心とし、実験室にて溶解炉を用いて分析を行なうと、溶鋼中 Mn 濃度で 1% までが測定限界であり、測定精度も不十分であった¹⁰⁾。高輝度光源を利用することで測定可能な Mn 濃度域は大幅に拡張されたものの、吸光度が大きくなる高濃度域では吸光後の光強度が微弱になることに加え、溶鋼からの放射光に起因したバックグラウンド光が影響しているものと考えられた。吸光後において一定の光強度を維持するため、発振波長を吸光中心からずらすことで吸光感度を低減する検討を行なった。原子吸光バーナーを用いた実験により、レーザーの発振波長と吸光度の相関を調査した結果を **図7** に示す。レーザーの発振波長が Mn の吸光中心波長である 403.410 nm からずれるに従って吸光感度が低減しており、

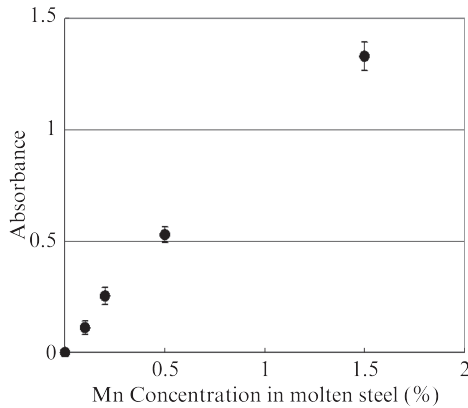


図8 溶鋼中 Mn 濃度と吸光度の相関 (レーザーの発振波長を Mn の吸光中心から長波長側にシフトさせた場合)¹⁰⁾

Fig. 8 Relationship between Mn concentration in molten steel and measured absorbance (With the laser emission wavelength shifted from the Mn absorption center to the longer wavelength side)¹⁰⁾

発振波長を変更することで吸光感度を調整できていることを示している。

3.2.3 溶鋼中 Mn 濃度定量に関する分析特性

図7に示す結果をもとに、吸光中心に対して感度を約1/10に低下させる波長でレーザーを発振し、溶鋼中 Mn 濃度と吸光度の相関を調査した。結果を図8に示す。

Mn 濃度 1.5%まで両者の間にはほぼ直線に近い関係が得られた。各濃度での吸光度のばらつきや、Mn 濃度 1.5%の吸光度がやや直線関係から外れている原因については、外乱要因のために Mn 蒸気層の厚みなどが変動する影響と推定された⁷⁾。レーザーの発振波長が吸光中心にある場合と比較し、吸光感度を低減させた場合には、Mn 濃度 1.5%以上の分析が可能であった。また、輻射光に対して高いシグナル/バックグラウンド比を維持できること、高吸光度域での吸光度変化の傾きが大きいこと、により高い精度での定量が期待できる。

4. 結言

分析のオンサイト化を目的に LIBS 法による鋼中 C 濃度の分析法を検討し、

(1) 適切なレーザー照射条件下では、C: 0.10~0.77 mass%の

範囲で濃度と発光強度の間に良好な直線性が得られた。

(2) 分析面の研磨工程省略のため、切断無研磨面をレーザー走査後に LIBS 分析した場合の定量値は、QV による定量値とよく一致した。

また、波長可変レーザーを原子吸光分析に応用することにより、

(3) 同一分析条件化でのダイナミックレンジを大幅に拡張可能であることを確認した。

(4) 溶鋼表面直上に存在する Mn 蒸気を対象とした原子吸光分析により、溶鋼中 1.5%以上の Mn 濃度を直接定量できる可能性を得た。

以上、実験室において、工程分析における迅速化の手段として LIBS 法による C 濃度のオンサイト分析、原子吸光法による Mn 濃度のオンライン分析の可能性を得た。今後は実用化に向けて、実機環境における課題の整理と対策を行なう予定である。

参考文献

- 1) Ishibashi, Y.; Akiyoshi, T.; Chino, A. CAMP-ISIJ 1995, vol. 8, p. 820
- 2) Ishibashi, Y. CAMP-ISIJ. 1999, vol. 12, p. 1456
- 3) 千葉光一, 小野昭紘, 佐伯正夫, 大野剛正. 分析化学, 1988, vol. 37, p. 365.
- 4) 尾崎太, 高橋務, 岩井良衛, 郡司好喜, 須藤恵美子. 鉄と鋼. 1982. vol. 68, p. 872.
- 5) 辻猛志, 望月正, 石橋耀一, 郡司直樹, 秋吉孝則, 新井学, 岩田英夫. 鉄と鋼. 1991. vol. 77, p. 1868.
- 6) Tsuji, T.; Mochizuki, T.; Ishibashi, Y.; Gunji, N.; Akiyoshi, T.; Muraki, Y. CAMP-ISIJ. 1990, vol. 3, p. 559.
- 7) 石田智治, 秋吉孝則, 鷺見郁宏, 川畑涼, 千野淳, 城代哲史. 鉄と鋼. 2009, vol. 95, p. 690.
- 8) 石田智治, 秋吉孝則, 鷺見郁宏, 川畑涼, 千野淳, 城代哲史: 鉄と鋼. 2011. vol. 97, p. 554.
- 9) 白井幸夫, 石田智治, 藤本京子. 鉄と鋼. 2011. vol. 97, p. 76.
- 10) Ishida, T.; Akiyoshi, T. ISIJ International. 2015. vol. 55, p. 611.
- 11) 石田智治, 秋吉孝則. 分析化学. 2010. vol. 59, p. 911.



石田 智治



白井 幸夫



城代 哲史