

Readout

HORIBA Technical Reports

特集 分析のシステム化

March 1997 ■ No.14

鉄鋼製造プロセス制御における 分析技術

Analytical Techniques for Quality Control in the
Steel-making Process

小野 昭紘・植村 健

Akihiro ONO, Takeshi UEMURA

(Pages 29-34)

株式会社 堀場製作所

鉄鋼製造プロセス制御における分析技術

Analytical Techniques for Quality Control in the Steel-making Process

小野 昭紘*・植村 健

Akihiro ONO and Takeshi UEMURA

【要旨】

我が国の鉄鋼業が目指す、付加価値を高めた高級鋼の製造プロセスのための分析技術には、特に非鉄金属成分をターゲットとする微量域成分の迅速分析と極限までの高速化の追求が課題である。この微量化と高速化の課題解決に向けて分析分野が挑戦している各種の研究開発の内容を、製造プロセスにおける技術動向と現行の分析技術とを対比して解説した。そして最後に、将来の鉄鋼プロセス制御のための分析技術のあるべき姿と私見を述べた。

Abstract

The instant, on-line analysis of trace amounts of impurities is the key to producing high quality steel, which is a product of distinctly higher added value for the steel industry. This report describes our studies on the analytical techniques needed to produce high quality steel, reviewing the on-line analysis of the impurities in steel, especially non-metallic or gaseous elements, the analysis of super-low-carbon steel, and the use of automated analysis systems for better detectability at higher determination speeds. The report also includes a discussion of an optimal analysis system for future application to the steel-making process.

* 新日本製鐵株式会社

1. はじめに

鉄鋼生産の中心は、欧米、日本から中国、韓国をはじめとするアジア圏へと移ってきている。鉄鋼業は今や成熟産業の域に入ったと言えるが、世界一の技術水準を誇る我が国の鉄鋼業が生き延びるには、通常鋼種の量産ではなく付加価値を高めた高級鋼の生産にさらに力点をおく必要がある。

したがって、精密で複雑となる製造プロセス制御のため、および生産性の向上を追求するために、より高度の分析技術力が要求される。要求される分析技術は、質的に高度になる以外にそのカバー範囲も必然的に広範囲なものとなる。鉄鉱石から金属鉄を造り出す製鉄プロセス、銑鉄を精錬して物理的、化学的に強い鋼を造り込む製鋼プロセス、鋼板に耐蝕性や溶接性など実用的特性を付加する表面処理プロセスなど多くのプロセスが対象となり、化学分析、ガス分析、機器分析、表面界面解析など広い分析技術が関与してくる。

これらのプロセスは基本的には化学反応をベースにしている関係上、各プロセスの制御、管理のために関与する化学成分濃度を常時モニターすることが重要かつ必須となる。特に高級鋼の製造プロセス制御には、鋼中の微量不純物成分を精度よく定量できる分析技術の開発および生産性向上の追求から分析の高速化が要求されている。

ここでは特に最大のターゲットとなっている非金属成分の微量分析と分析の自動化、高速化の各技術開発について述べる。

2. 鉄鋼製造プロセス制御における分析の課題

鉄鋼製造の各プロセスは、製鉄プロセスでの鉄鉱石のコークスによる金属鉄への還元反応や製鋼プロセスでの銑鉄中Cの酸素吹錬による脱炭など、主に化学反応を基礎にしている。そのために、これらの操業管理には反応に関わる化学成分濃度の変化を把握する分析が必須となる訳である。

しかし、鉄鋼生産の歴史は古く、これまでに蓄積された技術やノウハウなどにより、通常鋼種の鉄鋼生産は分析分野を含めて、いわゆる成熟した技術レベルに支えられて円滑な操業が行われていると言っても過言ではない。

昨今の鉄鋼製造プロセスで問題として上げられる成分はC, S, N, O, H, P, Ca, B, Al等、Al以外は非金属成分であり、特にC, S, N, O, Hのガス成分に絞ることができる。

これは付加価値を高めた高級鋼の生産が増加してきたためである。その一例としては、超深絞り性、加工性や耐蝕性などを向上させた自動車用鋼板に多用される極低炭素鋼などがあげられる。非金属成分の内、ガス成分と称される成分の低減により向上する鉄鋼材料特性を表1に示した。これらの不純物成分を低減した鋼種の生産には、新しい製鋼技術の開発が精力的に行われている。この鋼の清浄化が進み、非金属成分の含有率は年々低減している。雀部¹⁾は、鋼中不純物成分の精錬による低減の経年変化を統計処理し、西暦2000年にはC:4ppm, N:6ppm, O:3ppm, H:0.5ppm, P:3ppm, S:0.6ppmまで低減されることを予測している。このような状況から、上述の非金属成分を対象とした微量域濃度における高精度分析法の開発が課題の一つである。また一方、高級鋼生産のための製造プロセスの多段化、精密化が進む中での溶鋼温度低下による熱エネルギー損失および耐火材損失を防ぐための分析の迅速化、高速化が強く要請されている。この分析の高速化は、分析値の質の低下が許されない上に、分析コスト、分析要員の削減も合わせて期待される。

以上述べたように、今日の鉄鋼製造プロセスにおける分析の課題は、第一に微量非金属成分の迅速分析法の開発、第二に極限までの分析所要時間の短縮、操作の簡易性とそのシステム化の達成であると言える。

3. 非金属成分の微量分析技術

図1に極低炭素鋼の製造プロセスにおける溶鋼の成分分析の実際例を示した。分析方法は溶銑段階では蛍光X線分析法、溶鋼段階では発光分光分析法とガス分析法など迅速性に優れた方法が採用されている。また、非常に多くの分析成分が対象になっているが、ほとんどが微量域であることが特徴である。

鋼中ガス成分	向上する材料特性
C	深絞り性
S	熱間加工割れ抑制, 耐蝕性
N	深絞り性
O	延性, 疲労強度
H	熱間加工割れ, 遅れ破壊抑制

表1 鋼中ガス成分の低減化による鉄鋼材料特性の向上
Elements that cause the characteristics of steel

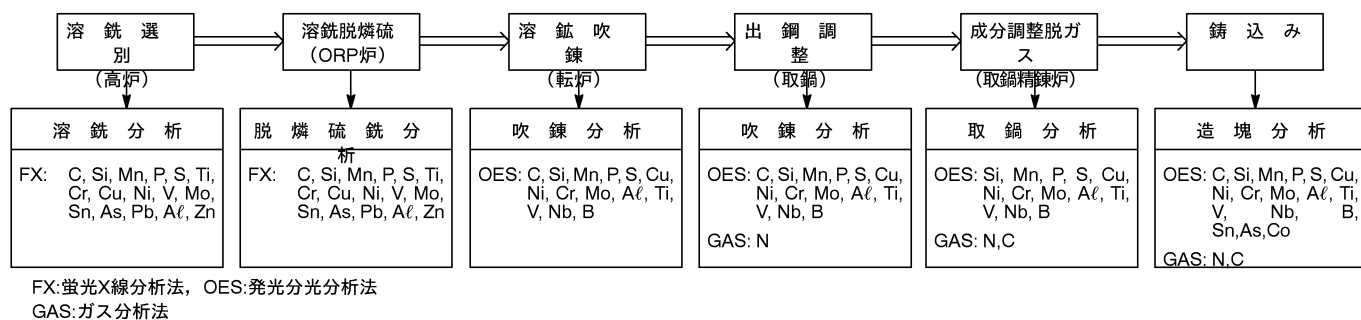


図1 極低炭素鋼の精錬プロセスにおける分析方法および成分
Analytical methods utilized in refining process of super-low-carbon steel

そこで、当然問題になってくるのが分析方法の定量下限である。発光分光分析法による微量成分の定量下限を図2に示した²⁾。図2にはこの共同実験を実施した1985年当時の生産鋼種に含有される不純物成分の下限濃度(C: 10ppm, P: 20ppm, S: 5ppm, Al: 10ppm, Ca: 2ppm, B: 1ppm)を併記した。この結果によれば、発光分光分析法の定量下限については、その目安を再現精度における相対標準偏差を30%とした場合にはP, S, Ca, Bは生産鋼種の下限濃度をカバーできるがAlはやや不足し、Cはカバーできない。また、相対標準偏差を10%とした場合にはPだけはカバーできるが、他の成分については対応できないことになる。

発光分光分析法は多元素同時定量で迅速性に極めて優れるために、プロセス管理に必須の分析方法である。まだ微量C定量には工夫の余地がみられるが、上記のような微量成分全体への対応は原理的に限界にきている。N³⁾やOへの適用の試みがなされているが、微量域への対応は早急には実現できない。迅速性を維持して微量定量を実現するための試みとして、著者ら⁴⁾は励起源をスパークからグロー放電に、検出を光から質量に変えたグロー放電-質量分析法(GD-MS)を、石橋ら⁵⁾はレーザーを照射して蒸発させた微粒子をArプラズマに導入して発光させるレーザーアブレーション-ICP分析法を検討した。前者では金属成分以外に、特に微量のC, N, Oの同時定量の可能性を、後者ではほとんどの微量の金属成分の同時高精度定量について報告している。しかし、これらの方法が現行のスパーク発光分光分析に置き換えられるにはまだ時間を要する。

また、現在発光分光分析法では定量できないN, O, Hや、より極微量のCなどはガス分析法によって分析される。雀部によるガス成分の精錬限界予測値¹⁾とガス分析法による定量下限⁶⁾を表2に示した。特に近年の鋼の清浄化を目的にした精錬技術の進展は目覚ましく、高純度鋼の製造プロセス管理にこれらガス成分の分析が十分に機能しているとは言えない。特にCについては分析技術の立ち遅れが目立つ状況である。精錬限界の将来予測をみると、いずれもこれらガス成分の高感度、高精度、しかも迅速に分析できる新技術の開発が急がれていることが明白である。

田中ら⁷⁾は、試料表面に付着する汚染Cを分離定量する電気抵抗炉加熱-波形解析法による微量C分析法を提案した。また、(社)日本鉄鋼協会の鉄鋼分析部会でも微量炭素分析法研究小委員会を組織化し、またISO/TC17/SC1(国際標準化機構/鉄鋼の化学成分分析法)でもWGが組まれて国際共同実験が実施された。一方、著者らも極微量Cの真値を追求する目的でクロスチェック分析法として、現行燃焼赤外線吸収法(O₂気流中で燃焼して鋼中CをCO₂に変換)の原理と異なる新しい方法を提案した⁸⁾。この分析装置の概略構成を図3に示したが、鋼試料を水素雰囲気中で1100℃で加熱して炭素化合物を分解し、Cを試料粒表面へ拡散させ、CO(最初に生成したCH₄が分解して生成)に変換して熱伝導度検出器(TCD)で測定するものである。予備加熱処理-高周波誘導加熱法との比較実験を行いほぼ一致した結果を得た。

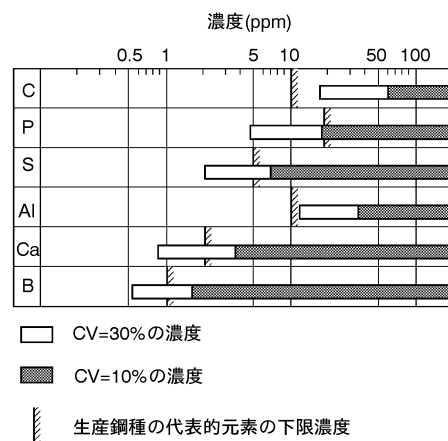


図2 発光分光分析法による微量成分の定量下限²⁾
Determination limits of elements by standing emission spectrophotometry

元素 (ppm)	精錬限界			現状のガス分析法の定量下限
	現状	2000年予測	2010年予測	
C	6	4	1.5	8
S	0.9	0.6	0.2	1
N	10	6	3	4
O	4	2	1	1.5
H	0.7	0.5	0.3	0.5

表2 鋼中ガス成分の精錬限界¹⁾とガス分析法による定量下限³⁾との比較
Requirements of high-quality steel and determination limits by the standing gas analyses

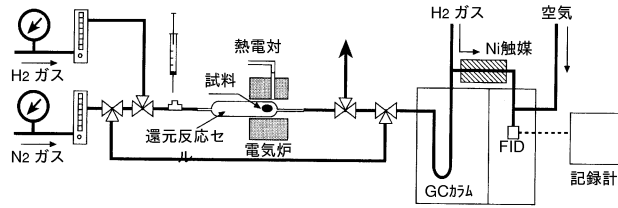


図3 水素還元法による高純度鋼中微量炭素定量システム
Schematics of low carbon determination system in the hot hydrogen extraction process

ガス分析法は、鋼試料からガス成分を系外に抽出する過程での正確さが問題になる。燃焼赤外線吸収法ではCの全量がCO又はCO₂に変換されたのか、不活性ガス融解法ではNの全量がN₂に、Oの全量がCOに変換されたかである。これらのガス成分は鋼中では炭化物、窒化物、酸化物を形成しており、鋼の化学成分組成や熱履歴によっては極めて安定化した化合物を形成する。したがって、熱分解挙動や融解浴中での溶解度など熱力学的な基礎研究が必要である。また、ppmレベルの不純物成分を正確に分析する訳であるから、上述のような原理の異なる方法によるクロスチェック、あるいは化合物組成の明確な高純度試薬(C：蔗糖，N：KNO₃⁹⁾，O：K₂Cr₂O₇¹⁰⁾を基準に用いる回収率の検討などあらゆる角度からの真値追求の努力が必要と考える。

4. プロセス分析の高速化とシステム化

通常鉄鋼製造プロセスの制御に活用される発光分光分析法は、溶鋼試料採取に1分、気送管による分析センターまでの試料の搬送時間が2～3分、切断・研磨等の試料前処理時間に1分、分析に1分の合計5～6分程度の時間を要している。しかし、例えば微量Cのガス分析法の場合、正味の分析時間は1分で済むが、試料前処理時等で汚染されるCの除去を電気抵抗加熱炉法では400℃で10分の加熱処理を行うなどさらに時間がかかる。最近では高周波炉法で30秒の加熱処理でよいという報告もある。

分析の高速化の具体的手法としては、自動化、無人化、あるいは分析装置を溶鋼の存在する製造現場に持ち出すオンサイト化、さらには製造プロセスに分析装置を組み込んで分析情報を連続して提供するようなオンライン化などが試みられている。

自動化を実施した報告例の一つを図4¹¹⁾に示す。

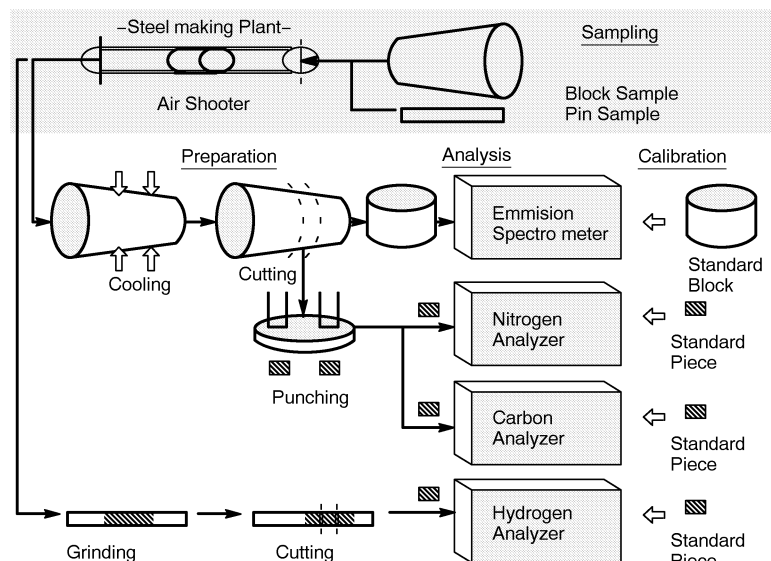


図4 鉄鋼製造プロセスの制御のための全自動分析システム¹¹⁾
Scheme of the analysis system fully automated for quality control in the steel-making process

この自動化の特徴は、発光分光分析、蛍光X線分析そしてガス分析(C, S, O, N, H)をすべて一室に集めて自動システム化し、試料調製から分析までの操作の完全無人化を図ったことである。本自動化システムは分析試料を一ヶ所に集める分析センター方式であるが、各工場に分析装置を張り付けるオンサイト分析^{12,13)}も採用されるようになってきている。この方式は、試料の気送が不要なために分析時間が短縮できることが最大のメリットとなる。これらの自動化やオンサイト化は西欧の鉄鋼業界が一步先んじているが、採取した鋼試料を如何に短時間で分析試料として調製するかが重要となる。機器分析用ディスク試料片とガス分析用打ち抜き試料片の同時調製が一般的となっているが、西欧からの技術の導入によるところが大きい。このオンサイト分析よりもさらに分析時間の短縮を狙った方式がオンライン分析である。著者等が世界に先駆けて実施した転炉操業における溶鉄中のMnのオンライン分析システム^{14,15)}を図5に示す。本研究は、転炉の酸素吹錬操業でCとFeの酸化反応によって溶鉄面に発生する2500°Cの火点において原子化が起っていることを見出したことで始まった。火点で発生するMnとFeの原子発光スペクトルを光ファイバーによって分光器と二色高温計に伝送し、Mn発光強度のFe内標準、溶鉄温度、自己吸収等の補正を行ってMn濃度を連続的に求める方法である。

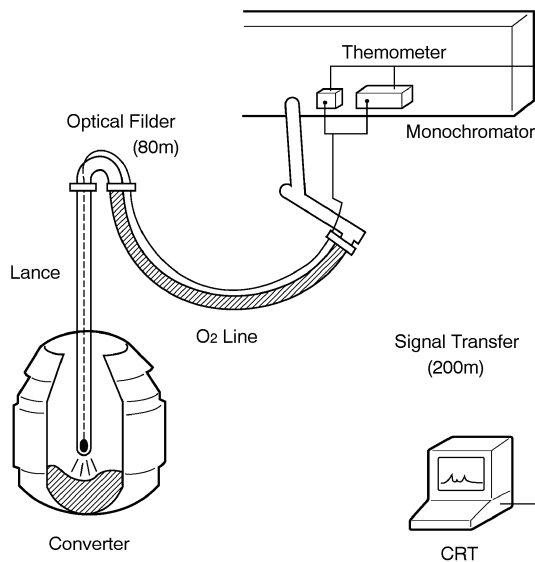


図5 転炉精錬制御のための溶鉄中マンガン成分のオンライン分析システム^{14,15)}
On-line analysis system of manganese in molten iron for quality control in the converter

オンライン分析法はリアルタイムで連続的に分析情報が得られる点が特長であるが、まだ限られたプロセスで限定された成分の分析しかできないのが実状である。ガス成分については、不活性ガスを溶鋼中に吹き込んで回収してくるH¹⁶⁾およびN¹⁷⁾の分析法が試みられている。これらについても溶鋼中に挿入する耐火物製のプローブの耐久性やコストに課題が残っている。

以上のように、プロセス制御を目的にする分析法は微量域成分を高速で分析することが要求される。したがって、従来の発光分光分析法から脱皮した考え方で新たな試みが必要である。

5. おわりに

鉄鋼製造プロセスの制御のための分析法の理想の姿を図6に示してみた。現行の機器分析法、ガス分析法による分析法の微量化対応と極限までの高速化の追求が課題である。

具体的には、現行の発光分光分析法、蛍光X線分析法、ガス分析法の高感度化と高速化により上記の課題を解決する努力が必要である。上述のGD-MSやブロック試料を直接対象とするICP分析法¹⁸⁾あるいはオンサイト分析法やオンライン分析法など新しい分析法の開発も積極的に挑戦していかなければ課題の解決は困難となろう。また、非金属成分(C, S, N, O, H, P, Ca, B, Al)の微量分析以外に、市中スクラップ利用製鉄で課題となってくるトランプエレメント(Cu, Sn, Pb, Sb, Bi, As)の微量分析がプロセス制御に必要なときも近いと思われる。

これらの課題には、分析技術者が減少している状況からも、今後は分析装置メーカーへの期待はますます大きくなる。

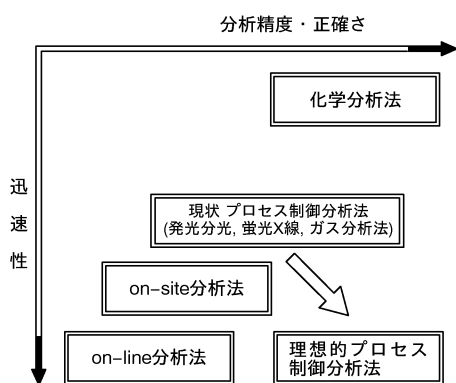
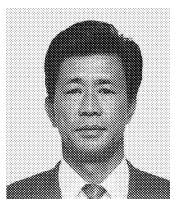


図6 鉄鋼製造プロセス制御のための分析の将来像
An optimal analytical system for future application to the steel-making process

参考文献

- 1) 雀部 実：第143回，第144回西山記念技術講座（日本鉄鋼協会），p.1（1992）
- 2) 小野昭紘：鉄と鋼，77，p.1809(1991)
- 3) 千葉光一ら：鉄と鋼，82，p.47(1996)
- 4) 田中幸基，小野昭紘，佐伯正夫，菊地修，高張友夫：鉄と鋼，77，p.1843（1991）
- 5) 秋吉孝則，坂下明子，石橋耀一，望月 正，城代哲史：材料とプロセス，8，p.579（1995）
- 6) 稲本 勇：日本金属学会シンポジウム講演概要，p.98（1992）
- 7) 田中清之，伴 弘一：Readout, No5, p.29-35（1992）
- 8) 西藤将之，早川泰弘，小野昭紘，田中龍彦，水池 敦：分析化学，43，p.455（1994），日本金属学会誌，60，p.205（1996）
- 9) Akihiro Ono, Yasuhiro Hayakawa, Kazuhiro Ueki, Junji Okayama and Kouichi Ban：Analytical Sciences, 10, p.393（1994）
- 10) 鈴木敬彦，富山茂樹，村瀬 昇：電気製鋼，58，p.190（1987）
- 11) 大野義信：鉄と鋼，81，p.433（1995）
- 12) 仁部晴美，黒崎将夫，笠井茂夫：分析化学，37，T133（1988）
- 13) 永田昌嗣，杉本和臣，吉川裕泰，船曳佳弘，野村光一，新井幸雄：材料とプロセス，8，p.577（1995）
- 14) 千葉光一，小野昭紘，佐伯正夫，大野剛正：分析化学，37，p.365（1988）
- 15) 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，p.805（1991）
- 16) 早川泰弘，小野昭紘，佐伯正夫，妹尾健吾，木村秀明：鉄と鋼，77 p.1527（1991）
- 17) O.J.Plessers, E.Vangelooven, P.Wollants, J.R.Roos and K.Urata：材料とプロセス，5，p.1011（1992）
- 18) 近藤裕之，小野昭紘，植村 健，南 孝明：分析化学，45，p.777（1996）



小野 昭紘

Akihiro ONO, Dr.Sc.
新日本製鐵株式会社
技術開発本部 先端技術研究所
主幹研究員
理学博士



植村 健

Takeshi UEMURA
科学計測開発部 マネージャー
1994年入社
材料分析関連装置の研究開発

