

特別講演

□浅田賞受賞記念

鉄鋼製造プロセス制御における分析技術

小野昭紘
Akihiro Ono

(社)日本分析化学会 常務理事 事務局長

Analytical Techniques for Quality Control in Steel-making Process

1 はじめに

このたび荣誉ある浅田賞をいただき、誠に身に余る光栄と存じ、厚くお礼を申し上げます。これもひとえに関係各位のご指導ご支援の賜物と、深く感謝申し上げます。

鉄鋼製造技術の進歩に伴って、分析技術は従来の縁の下の力持ち的存在からさらにその必要性が増し、精密で複雑化したプロセスの制御および生産性の向上を追求するためにより高度の技術力が要求されてきております。これまで30数年間にわたり新日本製鐵(株)先端技術研究所を中心に行ってきました鉄鋼分析方法の研究開発内容につきまして、現在の技術動向を含めてここでご紹介させていただき、皆様と今後の鉄鋼分析技術はどうあるべきかについて考えてみたいと思います。

2 鉄鋼製造における分析技術の役割と課題

2.1 分析技術の鉄鋼製造への貢献

皆様周知のことではありますが、鉄鋼は、溶鋳炉で鉄鉱石を石灰石とコークスと共に溶解し、得られた溶鋳の脱珪、脱磷、脱硫および転炉での脱炭などの処理を行い、さらに

各種の二次精錬を施して製造されています。これらの操業では、例えば溶鋳炉では酸化鉄中の酸素をコークスの炭素による還元作用で金属鉄とし、溶鋳の脱珪処理では酸化反応により珪素を二酸化珪素に変えてスラグとして取り去るなど基本的に化学反応をベースにしております。したがって、これらの製造プロセス制御の管理には、溶鋼中の各成分の挙動を常に監視して操業にフィードバックする必要があります。近年は、例えば超深絞り性を要求される極低炭素鋼の製造では、真空脱ガス処理後にわずかに残留した炭素や窒素含有率を迅速に定量し、それに見合う適量のチタンなどを添加して反応させて微細炭化物や窒化物を生成、分散させるなどのさらに精密な制御が行われております。図1に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を示しました。このように、通常鋼種の生産はもちろん、機械的、化学的な特長をもった高級鋼など新しい鋼種の生産には分析は必須で重要な情報提供者としての役割を担っています。

2.2 分析技術に対する課題は何か

では、鉄鋼製造において重要な役割を担っているプロセス制御のための分析技術にとって、今何が問題なのでしょう。私は、現在の製鋼操業技術で通常鋼種を生産する場

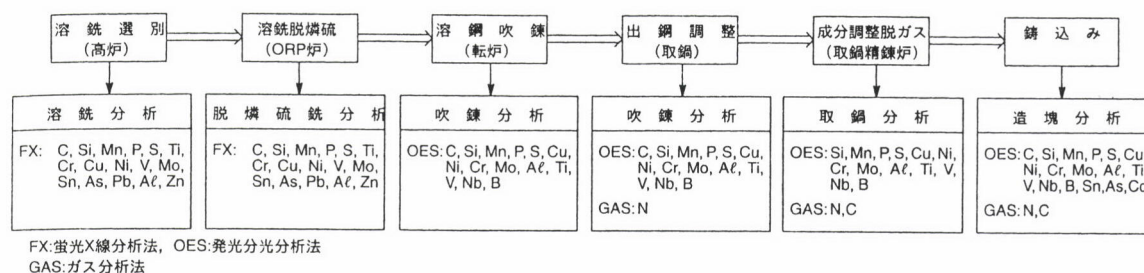


図1 極低炭素鋼の精錬プロセスにおける分析方法及び対象成分

表1 鋼中不純物元素の精錬限界と化学分析法による定量下限との比較

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

合は、現状の分析技術ではほぼ対応できていると考えております。しかし、製鋼技術の進歩はめざましく、例えば千葉工業大学の雀部実教授が行っている統計解析¹⁾からの数値を拝借して作成した表1に見られますように、極めて低含有率の不純物を分析しなければならなくなっています。したがって、現在の分析技術が抱えている課題は、“微量域不純物成分を精度よく、しかも迅速に定量できる分析方法の開発”にあると思います。できれば溶鋼をサンプリングしての一点情報ではなく操業中の溶鋼成分含有率の動きを連続的に見られるような技術開発が必要と考えます。

3 化学分析技術の必要性と課題

3.1 化学分析方法とその必要性

現在用いられる鉄鋼化学分析法は、重量法、容量法、吸光光度法、原子吸光法、ICP発光分光法など多岐にわたります。機器分析法ではできない微量域成分を高精度に定量することができます。しかし、化学分析法の最大の必要性は、機器分析法が標準物質を基にした相対分析法であるために、その標準物質の認証値を決定する基準分析法であるという点です。

3.2 高精度化、省力化のための自動化技術の導入

化学分析法は微量成分を精度よく定量できる特長をもつのと裏腹に、熟練を要するために個人誤差を生じ易い欠点があります。また、プロセス制御のために報告する成分数の90%以上が機器分析法によっていますが、分析に時間がかかるために化学分析要員数は機器分析法のそれとほぼ同数を必要としております。

当時私共はこの問題の解決に、プッシュボタンシステムと名付けて、分析操作の自動化を推進しました。環境分析や臨床分析ではチューブ内を流れる試料溶液に各試薬を加えたり、加熱したりして化学反応を行わせて吸光度を測定するフローシステムの自動化技術が導入され始めておりましたが、分析操作が煩雑で、精度を厳しく要求される鉄鋼

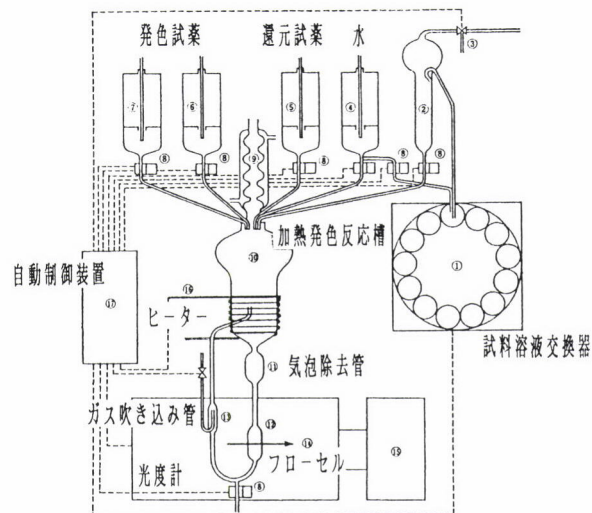


図2 自動吸光光度分析システム例(りん分析)

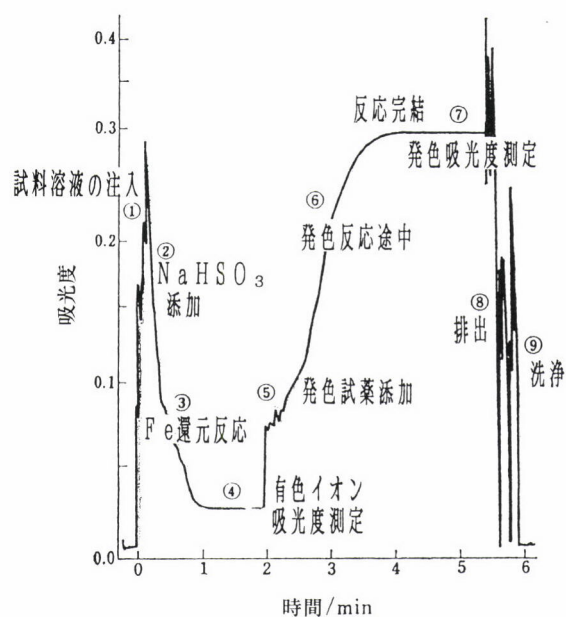


図3 加熱発色反応過程における吸光度変化の自動測定例(りん分析)

分析には不向きでした。そこで、図2に示したようなバッチシステムで反応槽に試料溶液を加え、各試薬を加えて加熱して化学反応を行わせながら測定セルとを循環しながら吸光度を測定する自動吸光光度分析システム²⁾を開発しました。この方法の特長は、図3のように、化学反応過程の吸光度を連続的にモニターできることで、反応の完結時点を知ることができ、またこのシステムに適した自動分析条件を見出すことにより、従来の手操作で行う場合に比べて各元素の定量精度は10倍程度向上し、分析時間もかなり短縮でき、一晩で100件程度の自動分析が行えました。この分析システムは一台1000万円程度したのですが、国内外で約

100台が活用されました。また、銅試料の酸分解操作や蒸留分離操作なども含めて自動化を図り銅中酸可溶性窒素の完全自動化分析システムの開発も試みました。

3.3 今後の技術動向と課題

表1でお話しましたように、鉄鋼中の不純物成分の低減化に伴って微量域成分では化学分析の定量下限が追いつかなくなってきました。新分析法のシーズが不足しており、また重要ではあるものの開発に対する投資効果が見えにくいなど困難な点が多いことも事実ですが、ICP-MSのような高感度分析技術の開発研究などを継続する必要があります。数年後に問題が顕在化してくることが予想されますので、分析技術者、研究者が製鋼分野と協力してこの推進に粘り強く努力する必要性を強く感じます。

また、現状の特殊技能を要求される化学分析法につきましても、簡易化、自動化を進めるべきと考えますが、一方、分析技術の伝承、後継者の育成が必須と思います。現在、鉄鋼先進国の米国では優秀な化学分析技術者は極端に不足し、標準物質の認証値決定に支障を来す状況になってきております。私が現在所属する(社)日本分析化学会は、(社)日本鉄鋼協会と共同で金属分析技術者教育と化学分析技能評価を行う講習会を企画しております。鉄鋼分析分野の分社化は終了段階にありますので、あらゆる機会を活用して化学分析技術者の育成を進めていただきたいと思います。また、国際化に対応してだれからも信頼性を保証されるISOガイド25にしたがった分析試験所の認定を受けるようにしたいものです。

4 機器分析技術の現状と課題

4.1 現在活用される機器分析方法とその課題

プロセス制御にはスパーク発光分光分析法と蛍光X線分析法が活用されています。図4に発光分光分析法による微量域成分の定量下限³⁾を示しましたが、とくに非金属成分について現在生産される鋼種の下限濃度の分析がやっとという状況であり、微量成分の高精度化の研究開発が急がれます。

一方、機器分析の使命である“簡単な操作で、いかに迅速に”分析値を提供するかであります。ここに二三の例をお見せするように各社ほとんどが自動化技術を採用しております。新日本製鐵(株)名古屋製鉄所の例では発光分析、蛍光X線分析およびガス成分(C、S、O、N、H)の化学分析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ております。このような自動化は主に省力化に寄与しているわけですが、現場で

もっとも要求される迅速化のためには、分析装置を製造現場に持ち出して分析試料の気送時間を省略し、試料の前処理を工夫したオンサイト分析が採用されるようになってきました。そこで、現在の機器分析法の課題は、“化学分析に依存している微量ガス成分の機器分析化とさらなる高速分析化”の研究開発にあると考えます。

4.2 溶鋼オンライン分析

さらに高速に分析するにはどうしたらよいかを追求していきますと、結局は溶鋼を採取しないで分析値を得るオンライン分析法に行き着きます。溶鋼オンライン分析法の開発研究は二つの時期に分けることができまして、第1期は1950年～1960年代でヨーロッパ各国や米国が莫大な資金を投入して行いました。なかなか実用化はできなくて、しばらくの休止期間をおいて第2期は1980年代に今度は日本がリーダーシップを取って再開されたのです。いろいろな手法で挑戦が行われましたが、それは図5にイラストで示しましたが、溶鋼に何らかの作用を加え、発生した現象を分析情報に変換するものであります。世界の技術の主流は、

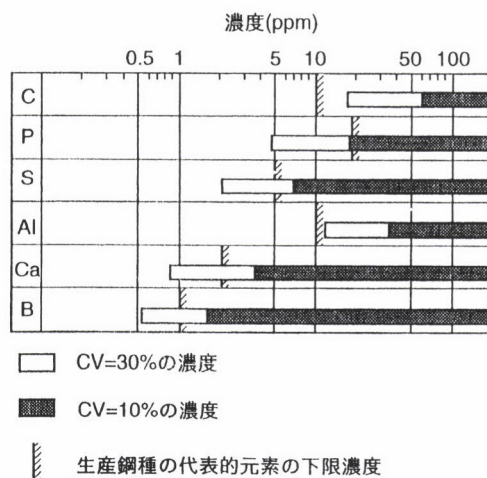


図4 発光分光分析法による微量域成分の定量下限

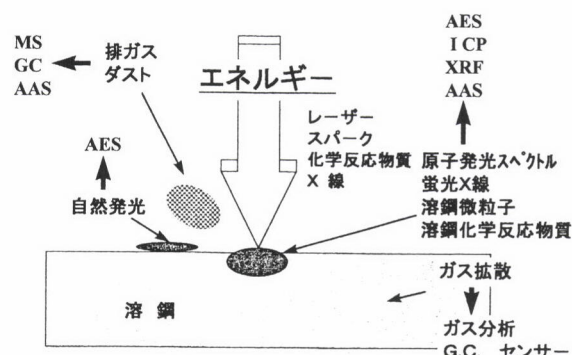


図5 情報源から見た溶鋼オンライン分析法のシーズ

レーザービームを溶鋼面に照射して発生する原子発光スペクトルを光ファイバーで分光器に伝送し、また同時に発生する溶鋼微粒子をプラズマ Torch に導入して再度励起して得た発光を分光器に送り込み、分析情報に変換する方法があります。プローブを湯面に挿入するやり方はBritish Steelなどが検討し、転炉の側面に穴を開けてレーザーを照射してその穴からスペクトルを取り込むやり方をKruppが検討しました。

溶鋼オンライン分析法の開発は、鉄鋼分析技術者の抱いていた長年の夢でもありまして、私共は先端技術研究所で基礎実験を行い、製造現場で迷惑をかけながら、しかし熱意に燃えて鼻の奥まで真っ黒になりながら必死に実験を行いました。現場に行けば溶けた鉄があるからとのことで、まだ実用化にはほど遠い技術を持って君津製鉄所の第4高炉での実験を始めに、君津技術研究所(微粒子生成法)、堺製鉄所技術研究所、製鋼工場、大分製鉄所製鋼工場、八幡製鉄所製鋼工場(火点スペクトル法)、広畑試験分析(プラズマ照射法)、名古屋製鉄所製鋼工場(ガス拡散法)で製鋼技術者と一緒に実験をさせてもらったのです。これらの内世界で初めて実用技術となった、二つのオンライン分析法について概略を説明させていただきます。図6は、火点発光分光分析システム例で、転炉の酸素吹錬ランスに光ファイバーを設置し、酸素が吹き付けられ生成した安定湯面での2,500℃程度の火点で発生した原子発光スペクトルを取り込み、100m離れた分光器と测温計に伝送して分析値を求める方法です。この方法では蒸気圧が鉄よりも低く発光し難いモリブデンなどの元素やスペクトルの波長が短くて光ファイバーによる伝送損失が大きい炭素のような元素は分析できませんが、マンガン、クロムは実際に転炉操業に実用しており、それ以外にはニッケル、銅、鉛などについては電気炉実験で実証いたしました。開発で苦労した点は、得られる生の発光強度は重要な情報を含んではいるものの最初はノイズが大きく、再現性が得られなかったのですが、

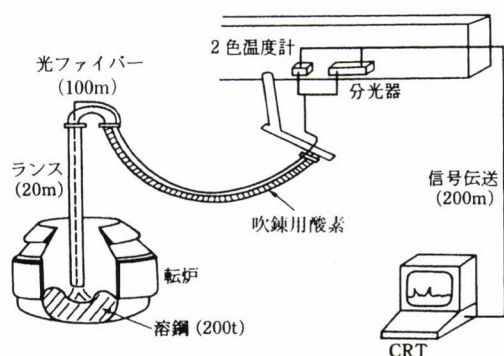


図6 火点発光分光法による溶鋼オンライン分析システム

マンガンのスペクトルと同時に鉄の強度も測定して内標準補正を行い、あるいは同時に測定した溶鋼温度による補正や、自己吸収補正とかでようやく分析情報として使えるように粘り強く試行錯誤を繰り返したことです。転炉のマンガンス投入操作に実用しましたが、図7に示しますように酸素吹錬中のマンガンの濃度変化を現場のオペレーターが画面で見ながら操作することができるようになりました。

もう一例は図8に示しましたが、真空脱ガス処理中の溶鋼の水素濃度を連続測定するオンライン分析システムであります。これは溶鋼中に耐火物製のプローブを浸漬してアルゴンガスを細かい気泡として吹き込み、溶鋼中の水素を拡散させて回収してきて水素濃度を連続的に測定するものです。この技術は、今後他の微量ガス成分のオンライン分析の中心的技術として活用されると考えております。

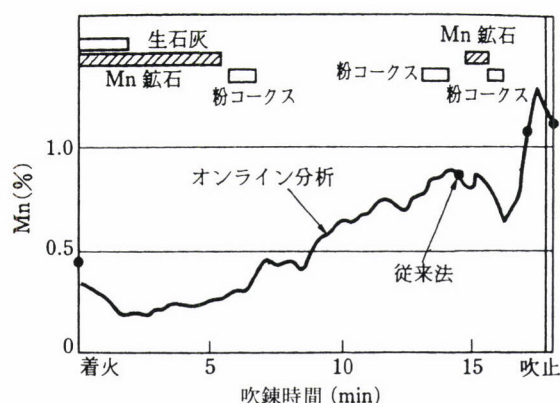


図7 転炉溶鋼中のマンガンの含有率の連続測定例

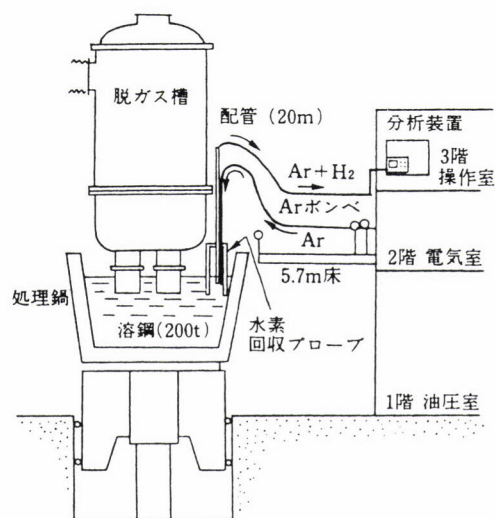


図8 RH真空脱ガス処理工程における水素のオンライン分析システム

5 プロセス制御のための 分析技術の将来

最後に、これからのプロセス制御分析技術の理想の姿を図9に示してみました。一般プロセスでは自動化やオンサイト化された迅速機器分析を中心に制御し、特定プロセスではオンラインリアルタイム分析による連続分析情報による操業モニターとの併用が理想であると考えます。また、これらの分析システムの構築には現場の製鋼技術者と分析技術者の連携が必須であります。もちろんですが、化学分析は機器分析を支える重要な技術であることを認識して、化学分析技術者の育成を忘れてはならないと思います。

参考文献

- 1) 雀部 実：第143回・144回西山記念技術講座，日本鉄鋼協会編，(1992)，1.

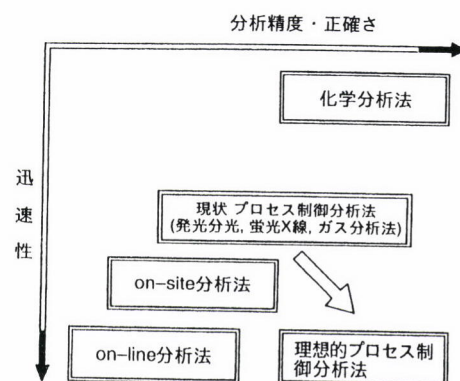


図9 鉄鋼製造プロセス制御のための分析の将来像

- 2) 小野昭紘：分析化学，41（1992），289.
- 3) 小野昭紘：鉄と鋼，77（1991），1809.

(1999年4月16日受付)