

Analytical Works and Their Systems in Steelworks



畑 俊彦
Toshihiko Hata
川鉄テクノロジー株式会社 (株) 総括検査・分析センター総括技術室 主任研究員(部長)

1 緒 言

製鉄所における分析技術は製鋼技術の著しい進歩に伴い、従来にまして分析ニーズも高度化、多様化し、これにより大量の分析データをますます迅速に、しかも精度よく生産現場へ提供することが必要となった。川鉄テクノロジー株式会社 (KTEC) の分析部門においては、これらの要求に対し分析の機器化、自動化、コンピュータによるシステム化などにより対応し、鉄鋼生産に大きく貢献してきた。

近年、とくに鉄鋼製造プロセスの連続化、高速化による生産性の向上や製品の高級化、高付加価値化、さらには新製品、新技術の開発を進めるうえで分析技術の必要性はますます高まりつつある。

ところで、最近とくに重要となってきた鉄鋼および新素材の材料解析あるいは表面・局所分析などについては別に報告があるので、ここでは KTEC における分析技術の進歩と動向を眺め、製鉄所における分析業務とそのシステムについて述べる。

2 分析業務と役割

製鉄所における分析業務は Table 1 に示すように原料、燃料や副原料の購入に必要な検定分析に始まり、製鉄、製鋼などの生産工程に直結した工程管理分析、製品の出荷分析など製鉄所内で発生するすべての分析対象を処理し、各部門に正確な分析情報をタイムリーに提供することがある。KTEC は、これらの業務を推進するために新技術の開発、新規分析機器の導入・活用、さらには分析の自動化推進、コンピュータによるシステム化などにより大いにその役割を果たした。

分析業務の内容も製鋼技術の進歩、分析の自動化、省力化要請などにより時代とともに迅速化、効率化の方向に大きく推移した。分

要旨

川鉄テクノロジー(株)が行っている製鉄所における分析業務、分析技術の最近の動向と進歩および分析のシステム化について述べ、また分析分野における今後の課題、展望についても述べた。

鉄鋼および新素材の研究開発推進のために分析技術の重要性は更に大きくなりつつある。分析技術はますます迅速に、シビアに、マイクロ化、自動化しつつある。

製鉄所においては鉄鋼生産および新素材分析における微量分析、高感度、高精度分析、機器の活用、自動化、システム化の研究が精力的に取り組まれている。

Synopsis:

This paper describes analytical works, recent trends and advances in analytical techniques, and systematization of analyses at Kawasaki Steel Corp., which conducted by Kawasaki Steel Techno-research Corp. It also mentions future subjects and views in the analytical field. The importance of analytical techniques to the promotion of research and development in the production of iron and steel and new materials is ever-more increasing. Analytical techniques tend to be faster, more sensitive, microscopic and automatic.

The study on trace analysis, analysis for high sensitivity and high accuracy, application of instruments, automation and systematization for iron and steel production, and analysis for new materials are being continued vigorously at the steelworks.

析業務を円滑に推進するためには、日常の業務を通じて分析技術のレベルアップ、生産現場の要求を先取りした新技術の開発、分析設備の選定、適切な要員配置、適正な技術管理、総合的な業務の効率化などを十分に検討することが必要である。いずれにしても技術開発が重視される今日、分析部門の果たすべき役割は極めて大きい。

川崎製鉄における分析業務は、1984年6月に発足した KTEC の総合検査・分析センター (川崎製鉄の分析部門が分離) が担当している。川崎製鉄で生産された鉄鋼製品は川崎製鉄が承認した品質保証マニュアルに従って KTEC が品質保証している。KTEC はつねに川崎製鉄の分析部門としての自覚と責任を持ち、製鉄所との密着性を維持しつつ分析業務を推進している。

3 分析システムの変遷¹⁾

1955年頃までは湿式化学分析が主体であったが、1950年代後半における転炉の導入による製鋼技術の変革により、発光分光分析、蛍光X線分析で代表される機器分析へ移行した。この頃より分析システムは湿式化学分析依存の時代から能率のよい機器分析の時代へと脱皮し、現在の分析システムの基本的なものが形成された。

さらに1970年代前半には生産設備の大型化と生産性向上が指向

* 平成元年1月10日原稿受付

Table 1 Analytical works in steelworks

Production process	Analytical object	Assortment of analysis
Reception of raw materials	- Iron ore - Coal - Limestone - Fluorspar - Serpentine, etc.	- Sampling and sample preparation - Analysis for reception (purchase)
Iron making process	- Mixed material - Sinter ore - Molten iron - Blast furnace slag	Analysis for process control
Steel making process	- Molten steel - Steel making slag	- Analysis for process control - Analysis for quality assurance
Steel rolling process	Steel	- Check analysis for product - Analysis for quality assurance
Other	- Steel - Ore - Slag - Refractories, etc.	- Analysis for research - Analysis for reference

Table 2 Recent analytical techniques used in steelworks

Analytical methods	Purpose of use
Wet chemical analysis (gravimetric analysis, volumetric analysis, spectrophotometry, etc.)	Analysis of steel and ores
Atomic absorption analysis (flame and flameless method)	Analysis of steel and ores Analysis of microelement in iron and steel
ICP emission spectral analysis	Simultaneously multiple element analysis of steel and ores
Emission spectral analysis	Rapid analysis of iron and steel
X-ray fluorescent analysis (glass-bead method)	Rapid analysis of BF slag, LD slag, sintered ore and steel
Infrared absorption method (carbon and sulphur analyzer)	C and S analysis of iron and steel
Thermal conductive method (impulse furnace)	Gas analysis in steel
Ion selective electrode method	Analysis of anion in solution
Ion chromatography	Analysis of anion in plating solution

され、鉄鋼生産量は飛躍的に増大した。しかし1973年の石油危機に端を発して鉄鋼業は量から質の時代へと転換し、高級化、高付加価値化指向に進んだ。それに伴って分析ニーズも多様化、高度化し、これにより精度の高い分析データを大量に生産現場に提供することが要求されるようになった。それに対応するため機器分析はさらにコンピュータによるシステム化²⁾へと発展していった。

コンピュータが用いられた当初は含有量計算が主であったが、1970年頃になると発光分光分析、蛍光X線分析などの主要分析装置とコンピュータを結び、分析情報を生産現場へ提供するシステム化がなされた。これによって分析システムは製鉄所における総合生産システムの一部として、その役割を果たすことになった。

4 製鉄所における最近の分析技術

最初に製鉄所で用いられている主な分析方法をTable 2に示す。

4.1 化学分析

化学分析法は、効率のよい高周波誘導結合プラズマ発光分光分析法 (ICP分析法) およびガラスビード-蛍光X線分析法 (GB-蛍光X線分析法) に移行しているが、これらで分析できないもの、すなわち機器分析用標準試料の標準値決定、機器分析値のチェックなどは依然として化学分析にたよらざるを得ない。これらには絶対法としての化学分析の評価が必要である。この意味からも今後の化学分析のあり方は、たとえそれが複雑な方法であったとしても、化学量論に立脚した絶対法として精度の高い正確性のある方法の確立が必要である。これは最近問題とされている高級鋼の微量元素分析において、とくにその重要性が高い。

微量元素分析の分野では、鉄鋼分析で問題となる大部分の元素を数ppmまで精度よく定量できる方法を確立し、超清浄鋼や高級特殊鋼の開発に大きく寄与している。とくにリンモリブデン酸抽出吸光光度法によるPの定量、還元蒸留メチレン青吸光光度法による

Sの定量、溶媒抽出分離クルクミン吸光光度法によるBの定量、水素化物発生原子吸光光度法によるAs, Sn, Sb, Bi, Te, Pbの定量法の確立などに顕著な成果をあげている。さらに、ppbレベルまで精度よく定量できる方法を確立するため、フレイムレス原子吸光光度法による検討が進められている。

4.4 発光分光分析

発光分光分析は製鉄、製鋼工程における分析法として広く用いられている。最近では、高速発光装置の普及により分析時間が大幅に短縮され、生産部門のコスト低減に大きく寄与した。また、パルス分布測定法 (PDA測定法) の適用により、Al, B, Ca, Sなど存在物を形成しやすい元素の分析精度が大幅に改善された。さらに、この方法の適用により、全Al、酸可溶性Al (金属Al, AlN) および酸不溶性Al (Al₂O₃) の分別定量が可能となり、この結果が製鋼工程における脱酸調整のアクションに結びつき、品質改善に大きく寄与している。そのほか、直流低圧火花発光法 (LVS) で高エネルギー放電のできる発光装置の普及により、従来のLVSでは発光不良が生じていた銑鉄やS快削鋼などの分析が可能となり、また予備放電時間が短縮された。

一方、最近急速に普及したICP分析法は、広い含有量範囲で、しかも多元素同時定量が可能のため、各事業所でよく利用されている。この方法の適用により、製品、実験材などの分析を大幅に迅速化し、品質管理あるいは製品開発の推進に大きく貢献してきた。微量元素分析への応用では、高分解能真空型装置を用いた微量P, S, Bの分析やICP分析法に蒸留分離、水素化物分離などの分離法を組合わせて実施している。またICP分析法の適用対象は鉄鉱石、スラグなどにも拡大され化学分析の効率化が進められている。

4.3 蛍光X線分析

蛍光X線分析は鉄鋼、スラグ、焼結鉱などに適用している。一般にスラグや焼結鉱などはブリケット法により分析しているが、鉄鉱石や配合原料などでは鉱物組成の影響を受けるため、ブリケット法

による直接定量は困難であった。そのため $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ などのフラックスを用いて融解する GB-蛍光 X 線分析法が広く用いられている。これにより分析精度が大幅に向上した。この方法は鉄鉱石のみならず、ブリケット法で直接定量が困難な他の鉱石、耐火物、特殊スラグなどにも応用している。

またメッキ関係の分析にも蛍光 X 線分析法が応用され、表面処理鋼板ではメッキ付着量の測定やメッキ被膜の組成分析に、メッキ液では液組成の分析⁹⁾に用いられている。

このほか異材混入時の鋼種判別に Si (Li) 半導体検出器を装備したエネルギー分散方式の装置が有効に使用されている。

4.4 鋼中ガス分析

鋼中ガス分析法は、近年における高級化指向に伴って、とみにその重要性を増してきている。鋼中の O, N, H などは脱ガス工程あるいは次工程でのアクションのため即時分析が必要となってきた。分析法としては、一般に、インパルス炉を用いた不活性ガス搬送融解法が用いられている。

ところで溶鋼中の H 定量において、この方法は黒鉛用つぼを用いるため、試料にクラックあるいはピンホールが存在した場合、その中に介在する H_2O により水性ガス反応の影響を受け高値を与える。そのため KTEC では自社で開発した試料予備加温装置⁹⁾を H 分析装置に取付けその影響をなくしている。

また溶鋼中のガス分析にガス用センサーとして O 濃淡電池が利用されている。H 分析には拡散 H 定量装置も使用されているが、微量域への応用が今後の課題である。

なお、O, N 分析用の試料調製には、KTEC で開発した放電加工法による試料自動調製装置⁹⁾を使用している。

4.5 環境分析

環境分析では大気、水質、産業廃棄物などを対象に公害関係の日本工業規格 (JIS) および環境庁告示法で定められた分析法に従って分析を実施している。

4.6 新素材分析

近年の新素材研究開発の推進により、超硬合金、高純度金属、超電導材料、セラミックスなどの分析が増加している。KTEC では ICP 分析法、フレイムレス原子吸光分析法などを駆使して対応し、新素材の研究開発に貢献している。

新素材分析においては極微量元素あるいは主要成分について精度が高く、正確性のある方法の確立が重要視されている。極微量元素の定量には、絶対定量下限が低く、かつ選択性にとんだ新しい定量法の開発と損出、汚染がなく、簡易な前処理法を開発することが必要である。また高純度材料の純度測定には、従来の定量法において試料表面の吸着水、秤量、分離操作、滴定終点の決定などにいっそう注意を払って、精度や正確性の向上に努めており、今後は新しい原理に基づく高精度定量法の開発が必要である。

4.7 オンライン分析および分析の自動化

4.7.1 オンライン分析⁹⁾

鉄鋼各社とも製鉄、製鋼、表面処理工程における分析のオンライン化およびオンライン分析技術の開発が活発に行われている。製鉄、製鋼工程では真のオンライン分析を目指して超微粒子搬送発光分析法、光ファイバー伝送発光分析法、レーザー発光分光分析法による溶鉄、溶鋼の直接分析法の開発が進められている。川崎製鉄では溶鉄の直接分析法として赤外線パルスレーザーを用いる発光分光

分析法の研究⁹⁾を進めており、良好な結果を得ている。この方法は溶鋼、溶滓をはじめとして各種の溶融物への適用を考えている。

表面処理工程では分析のオンライン化が進んでおり、表面処理鋼板のメッキ被膜の組成や付着量の測定に蛍光 X 線分析装置が、またメッキ液の成分分析に ICP 分析装置あるいは蛍光 X 線分析装置が用いられている。そのほかティンフリースチールの Cr 水和酸化物付着量の測定に分光光度法を応用した装置が実用化している。川崎製鉄ではメッキ液のオンライン分析装置を開発し、ICP 分析法による装置を千葉製鉄所に、ろ紙点滴蛍光 X 線分析法による装置で、Zn-Ni 合金用を阪神事業所に、Zn-Ni 合金・Zn-Fe 合金共用装置を千葉・水島両製鉄所に設置している。そのほかメッキ被膜の組成や付着量の測定には蛍光 X 線分析法と X 線回折法を組合わせたオンライン分析装置が実用化している。

4.7.2 分析の自動化

鉄鋼各社とも発光分光分析装置、蛍光 X 線分析装置など各分析装置にコンピュータを組合わせあるいはロボットなどの自動化装置を採用して、工程分析における試料調製、分析およびデータ伝送に至る全分析作業の自動化を進めている。

KTEC が最近実施した顕著な例としては、水島事業所で開発した蛍光 X 線分析装置を軸とした全自動粉体試料分析装置⁹⁾および全自動銑鉄試料分析装置⁹⁾をあげることができる。

4.8 分析機能の総合化

最近における製鋼技術はますます高度化し、単一機器による個々の分析技術に依存するのみでは不十分で、分析値の妥当性の評価にはあらゆる分析手法、分析機器を用いた分析技術の総合力が必要となってきた。川崎製鉄の水島製鉄所で製造されている原子力用鋼板を例にとり、その製造工程および分析成分と手法を Fig. 1 に示す。

5 分析システムの現況

5.1 組織、設備および管理方式

KTEC の分析部門では分析業務を円滑に処理するために、組織を試料採取、機器分析、化学分析および技術管理の 4 グループに分けて体制を整え、発光分光分析、蛍光 X 線分析、ICP 分析、原子吸光分析、ガス分析などの装置を有効に活用して分析情報を提供している。管理方式¹⁾は KTEC 千葉事業所が分散管理方式を、水島事業所が集中管理方式を採用している。

5.2 分析システムの構成

5.2.1 試料採取および調製業務

製鉄所では試料の採取と調製業務をもっとも合理的に行うために、試料センターを、分析センターとは別に、鉄鉱石の受入れ岸壁や原料ヤードの近くに配置している。主要業務である鉄鉱石の取扱については大量の原料から検定用試料を調製するため、試料の採取から調製までを自動化したサンプリングプラントを設置し合理化している。業務遂行のためには、検定機関の立会検査を含めて検査方法の正しい実行と途中経過などが確認できる体制をとっている。これにより調製された検定分析用試料は分析センターへ搬送され分析される。

副原料についてもこれに準じ業務を遂行している。

5.2.2 分析業務

製鉄、製鋼などの工程管理分析では分析データを極めて迅速に、

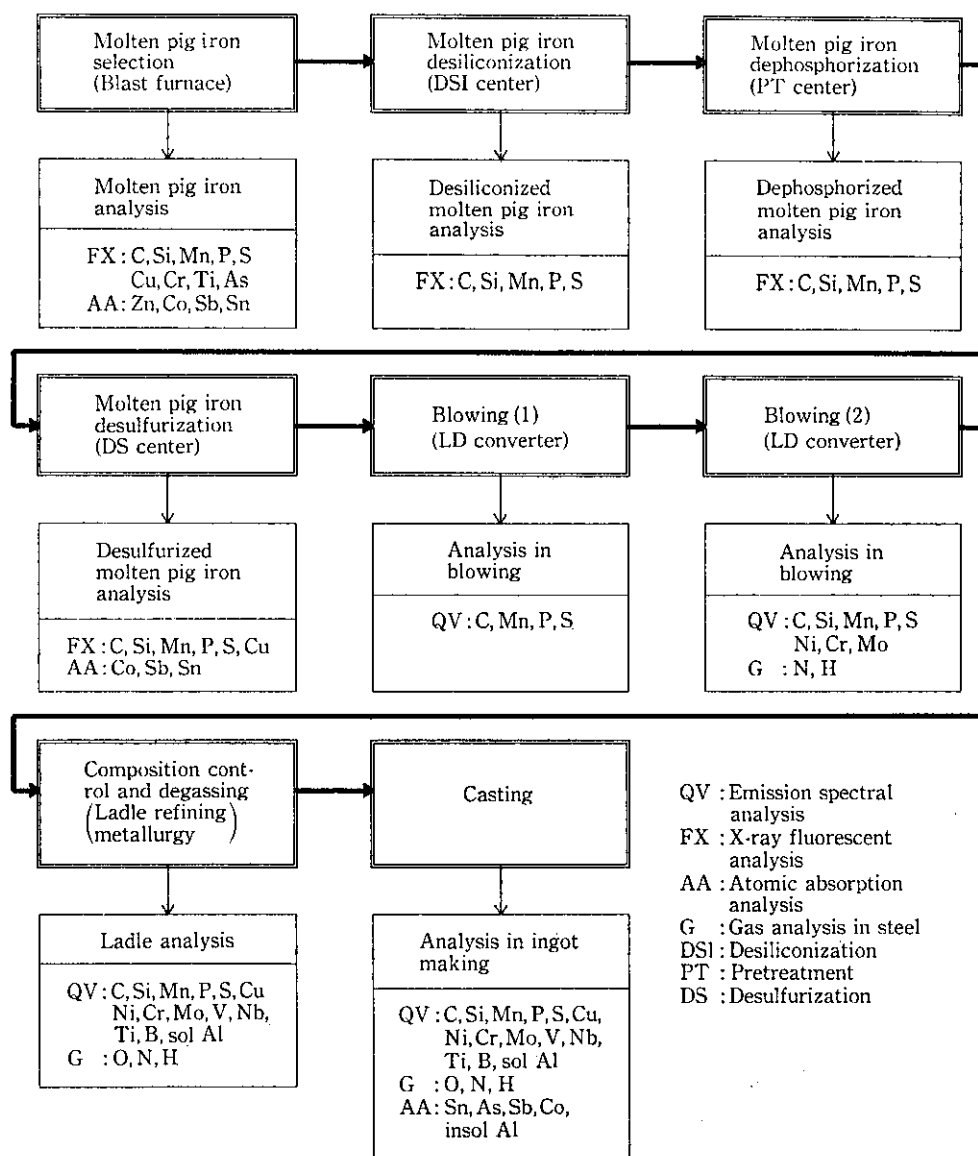


Fig. 1 Refining process of steel for nuclear reactor and analytical methods used in Mizushima Works

しかも精度よく提供することが必要である。集中管理方式あるいは分散管理方式のいずれをとるにしても、分析の中核をなす発光分光分析、蛍光X線分析を中心にコンピュータによるシステム化がなされている。最近では、コンピュータシステムも大型分析装置のみにとどまらず、原子吸光分析、鋼中ガス分析などの装置のデータ処理を含めての分析コンピュータシステムが指向されている。

製品のチェック分析および参考分析は原子吸光分析、ICP分析などにより処理されている。ICP分析は作業能率が高いことから鋼材のチェック分析などで威力を発揮している。

5.3 分析コンピュータシステム⁹⁾

分析システムを構成する要素の中でもっとも重要なものは分析コンピュータシステムである。最近このシステムは次第にその機能が拡大され、製鉄所における総合生産システムの一部としてその機能を果たしている。ここでは、最近、水島製鉄所の鉄鋼製造の連続化に同期して更新したKTEC水島事業所における機器分析を中心とした新しい分析コンピュータシステムを紹介する。

今回、更新した新分析システムの構成をFig. 2に示す。このシステムは多様に変化する要求に対応するため拡張性を持たせると

もに、システムダウンやメンテナンス性を配慮して、各分析機器に接続して機器の制御や含有量の計算を行う分析用コンピュータ(A/C)と上位コンピュータとの入出力処理、分析情報の編集などを行う分析プロセスコンピュータ(分析P/C)に機能を分離した。また、A/Cと分析機器は1:1(情報量の少ない機器は1:2)で接続して、分析処理および情報処理が同時に行える機能分散、機器分散方式を採用している。

この分析システムは分析P/Cを核にして高炉、転炉などの作業管理に必要な分析機器、試料調製装置や試料搬送設備を有機的に結び、焼結鉱、スラグ、銑鉄試料の前処理から分析値の伝送まで無人で処理できるようになっている。

このシステムの特徴は、入出力速度を向上させるために送受信に光データウェイを、また炉中分析結果の報告に新しく音声出力機構を装備していることである。またマンマシンインターフェイスにすべて陰極線管(CRT)を用い、分析命令、分析データなど必要な情報全部を表示し、分析情報に関し帳票や作業カードを用いないバーバレスシステムを採用している。そのほか精度管理、正確さの管理などもシステム化し、信頼性と迅速性の向上をはかっている。分析情報の格納は製鉄所を統括しているセントラルコンピュータ

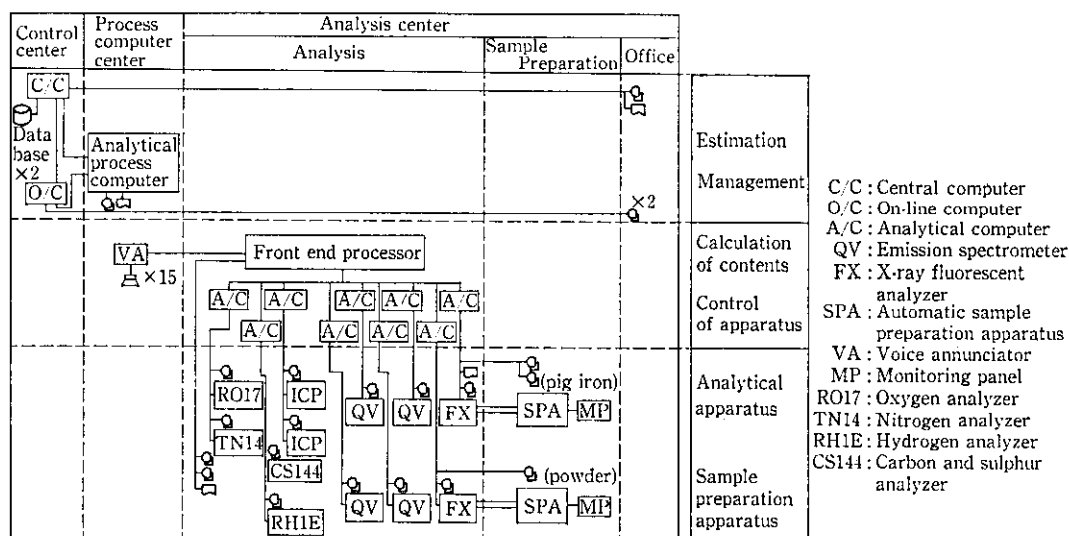


Fig. 2 Hierarchical structure of analytical computer system

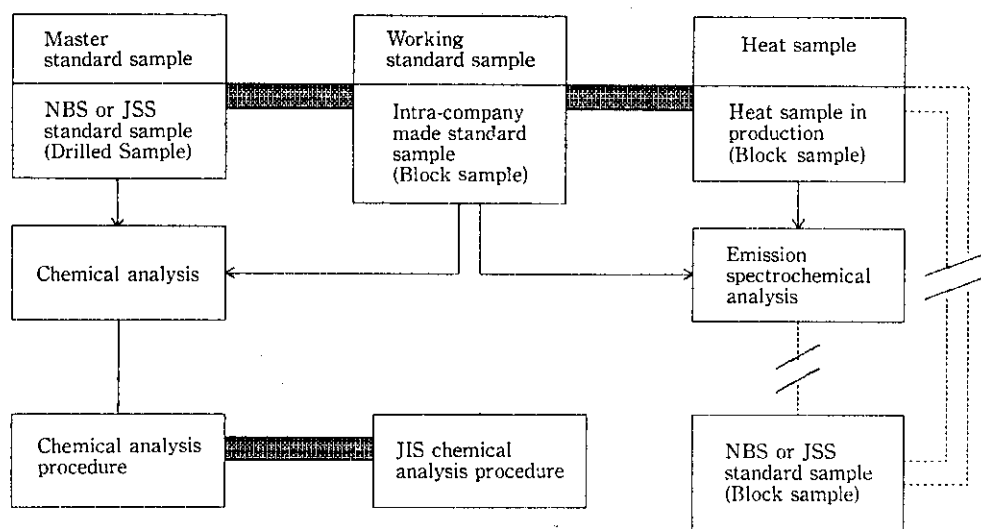


Fig. 3 Determination of standard value in intra-company made sample (block sample)

(C/C) をデータベースとして行い、情報の必要な場合はその端末より検索する方式となっている。

このシステムの完成により分析部門の近代化が進められ、従来の分析機器単位の要員配置から、一人で複数の機器を扱う業務体制が確立した。さらに分析所要時間の短縮、分析精度の向上により鉄鋼製造の操業管理、品質管理体制の強化に大きく貢献している。

このシステムの仕組みを溶鋼分析を例にとり示す。製鋼工場で採取された試料は炉鋼番、規格、試料番号などを記載した送付票とともに気送管で分析センターへ送られてくる。送付票の試料記号と試料底部の試料マークを照合して受付ける。試料を切断、研磨したのち送付票とともに分析室へ送る。

分析室では送付票の炉鋼番、試料番号などを A/C の CRT に入力し、分析 P/C に送信する。分析 P/C にあらかじめ C/C から送信されている炉鋼番、規格、分析成分、目標値などの製鋼命令情報が A/C の CRT に送られ表示される。送付票と A/C の CRT 画面の内容を照合確認したのち、試料を分析装置にセットして分析する。分析結果は A/C の CRT に表示される。この分析結果は分析精度の管理基準に基づいて確認したのち、製鋼工場へ伝送する。

5.4 分析システムの管理

分析システムは最終的には精度管理を実施することによって管理している。使用している分析方法や設備の良否はこの精度管理によって確認され、製品の品質保証につながっている。この精度管理には JSS (日本鉄鋼標準試料) のほかに外国製の標準試料 NBS (米国)、BCS (英国)、BAM (西独) や自社製の試料を用いている。とくに機器分析において自社製試料を使用する場合は分析値のトレーサビリティが問題になる。KTEC では検量線作成用試料の標準値は Fig. 3 に示す方法により決定している。

機器分析法の正確さのチェックには湿式化学分析法を用いている。とくに最近の高級鋼指向に伴う厳しい規格に対応するためには、所間誤差を少なくし、精度、正確性の維持向上がますます重要となってくる。

6 分析技術の外販

川崎製鉄は長年蓄積した専門技術の外販を進めて経営の多角化を

はかるため1984年6月KTECを設立した。その一翼を担う総合検査・分析センターは化学成分分析、環境分析、物性評価、材料試験、非破壊検査、技術販売、機器販売、技術コンサルティング、リサーチなどの受託業務を行っている。ハイテクノロジー時代を迎えた今日、この技術は各方面で利用され、社会的に大きな役割を果たし、大きく発展を遂げている。最近では海外へも進出している。

7 今後の課題および展望

(1) 製鋼分析における分析時間の短縮

生産部門からの分析時間短縮の要請はますます強くなっている。これに対しては試料の搬送時間の短縮を考える必要がある。これをトータルコストミニマムの立場から考えると、合理的な現在の集中管理方式を母体として、必要最小限の分析機能を生産現場に分散配置させることも考えねばならないであろう。

(2) 分析の総合システム化およびオンライン化

今後の分析システムのあり方としては分析情報のリアルタイム化が進み、分析機器がますますセンサーとして製造ラインに設置され、操業と連動して機能させるコンピュータによる自動分析システムが広く進められ、分析情報が今まで以上に製鉄所全体の総合システムに組込まれるようになると考えられる。

また、鉄鋼分析においては現在のサンプリングシステムによる発光分光分析、蛍光X線分析、ICP分析などの方法は、その迅速性、高精度により今後とも当分の間その優位性は変わらないと予想される。しかし最近においてレーザー光源を励起源とする溶銑、溶鋼の直接発光分析法の研究が行われており、近い将来、サンプリングレスによる真のオンライン分析法として脚

光を浴びることが予想される。

(3) 湿式化学分析のシステム化

効率化、分析精度の向上を目的として、システム化の遅れている湿式化学分析のシステム化に目を向けられるであろう。たとえば湿式化学分析のうえ定常的に行われている一連の分析作業が対象となり、電子天秤、自動溶解装置、分光光度計、自動滴定装置、ICP分析装置などの自動分析装置とコンピュータを組合わせた化学分析全体のシステム化が考えられる。

(4) 分析法の研究開発

鉄鋼および新素材の研究開発の推進に伴い分析に対する要求はますます厳しくなっている。このため極微量元素分析法(ppbレベル)、高純度材料の高感度高精度分析法などの確立が急務となっている。極微量域での分析法としてICP質量分析法(ICP-MS)の今後の進展が注目される。

そのほか、ICP-MSをはじめとしてグロー放電質量分析法(GDS-MS)、熱分析ガスクロマトグラフ(GTA-GC)、ガスクロマトグラフフーリエ変換赤外分析法(GC-FTIR)などの組合わせ分析法が今後ますます重要視されてくると考える。

8 結 言

製鉄所における分析業務、分析技術の最近の動向と進歩、分析のシステム化および分析分野における今後の課題、展望について述べた。製鉄所における分析業務も鉄鋼および新素材の研究開発により分析に対する要求はますます多様化、高度化してくると考えられる。これらに十分対応していくために、いっそうの技術力強化に努めねばならない。

参 考 文 献

- 1) 日本鉄鋼協会編:「日本鉄鋼業における分析技術」,(1982), 21, [日本鉄鋼協会]
- 2) 遠藤芳秀: 第16回西山記念技術講座(1972), 71, [日本鉄鋼協会]
- 3) 安井規子, 安部忠廣, 村田充弘, 尾松真之: 鉄と鋼, 69(1983) 4, 340
- 4) 川鉄テクノロジー(株): 特開昭 62-82355
- 5) 杉原孝志, 齊藤啓二, 畑 俊彦: 鉄と鋼, 73(1987) 5, 10
- 6) 川村和郎ほか: 鉄と鋼, 第109回講演大会討論会講演概要, 71(1985) 2, A117-A168
- 7) 角山浩三, 大橋善治, 古主泰子: 鉄と鋼, 70(1984) 12, 312
- 8) 杉原孝志, 齊藤啓二, 合田明弘, 畑 俊彦: 鉄と鋼, 72(1986) 16, 2287
- 9) 杉原孝志, 齊藤啓二, 合田明弘, 小石想一, 畑 俊彦: 川崎製鉄技報, 19(1987) 4, 252