

Improvement in Sample Preparation Equipment for Chemical Analysis in Steelworks



近藤 喜代太
Kiyota Kondo

川鉄テクノロジー
(株) 総合検査・分析セ
ンター千葉事業所 主
任研究員



柴崎 豊作
Toyosaku Shibazaki

川鉄テクノロジー
(株) 総合検査・分析セ
ンター千葉事業所 主
任研究員



有賀 正幸
Masayuki Aruga

水島製鉄所 管理部分
析課 主任部員

1 結 言

製鉄所における製造プロセスは自動化されるとともに、より大型化、より高速化されている。また、作られる製品も多様化すると同時に、より高品質で高精度のものが要求されている。これに応えるためには、各製造プロセスにおける原材料や製品の検査、分析も、より短時間でより正確に行う必要がある。

最近のエレクトロニクス発展の成果が、即、化学分析設備類へも導入され小型で高性能となり、製鉄所の分析室も作業の効率化や応用技術の拡充が図られた。反面、市場の試料調製設備類の進展は乏しく、これが全般的な分析業務の迅速化、効率化のネックになっていた。

そこで、川鉄テクノロジーと川崎製鉄は試料調製設備についての改善を推進してきた。試料調製設備の改善としては、サンプリング方法の改善と試料調製方法の2つに大別される。前者はメッキ液のオンライン分析、CC スラブのサンプラー、高炉スラグサンプラーおよび白鉄試料サンプラーなどが含まれ、分析時間の短縮、自動化への対応、精度向上等の目的で開発されたものである。また後者には、酸素分析試料用の旋盤、溶鋼分析試料用のプレーナー、通風式篩分け機、遠心圧力ミル、などが含まれ、同様に分析時間の短縮、オンサイト分析の実現、自動化を目ざして開発されたものである。

これらの技術はX線分析装置といったメイン機器ではないが、これらの性能をフルに引出して製造ラインの要求に適合させるのに必要欠くべからざるもので、これらの技術の分析業務の向上に果たす役割はきわめて大きい。

以下に、これらの主な成果を紹介する。

要旨

製鉄所における分析作業の効率の向上を図るための分析システムの改善のうち試料調製設備の改善と自動化について報告した。サンプリングの改善と自動化の例としては、メッキ液のオンライン分析用自動サンプラー、連鋳スラブの迅速サンプラー、試料調製不要な高炉スラグサンプラー、白鉄試料サンプラーを示した。また、試料調製方法としては、鋼中酸素試料自動調製機、溶鋼試料自動調製機、通風式篩分け機および遠心圧力ミルを示した。その結果生産性と品質管理の向上ならびに作業の効率化が図られた。

Synopsis:

This report is concerned with the improvement and automation of sample preparation equipment in the analysis system for enhancing efficiency of analysis operation in the steelworks. Examples of improvement and automation of sampling are as follows: An automatic sampler for the online analysis of plating solutions, swift sampler for continuously-cast slabs, BF slag sampler requiring on sample preparation, and sampler of white pig iron. Improved methods of sample preparation are as follows: Automatic sampler for the oxygen analyser, automatic sampler of molten steel, sieving machine for collecting powdery samples, and centrifugal pressure mill. These samplers and sampling methods have made important contributions to improved productivity and quality control and enhanced efficiency of operations.

2 サンプリング方法の改善と自動化

2.1 メッキ液類のオンライン分析用自動サンプラー

最近のメッキ鋼板に対するニーズは多様化し、耐食性はもちろん美観度は極めて厳しくなった。さらに、接着・溶接性、耐しごき・耐熱・耐汚れ、塗装性、加工性などなどいずれが不足しても問題となる。このように厳しい仕様を満足した製品を安定して生産するためには、従来の手分析による工程管理では、時間的に全く対応できないために、メッキ液等のオンライン自動分析装置が不可欠となってきた。そのため、製造所においてもオンライン自動分析装置が数箇所へ設置されている。これらの設備を分析手法で分類すると、(1) 蛍光X線分析装置、(2) 発光分光分析装置、(3) その他、の3つに大別される。

製造ラインで採用している蛍光X線分析装置を用いたメッキ液のオンライン分析では、専用に加工した濾紙上に適宜に希釈した検液の一定量を点滴、乾燥したものを測定している。

Fig. 1 は、クロメート処理液等のクロムの形態別分析 (Cr^{6+} を除去して Cr^{3+} のみを定量) 用の前処理部であり、オンライン自動分析装置としてはユニークな例である。

* 平成元年3月13日原稿受付

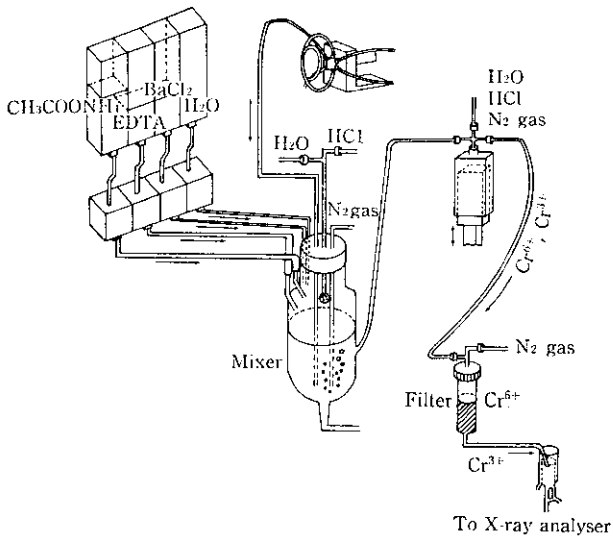


Fig. 1 Automatic separator of Cr^{3+} from chromate solution for the X-ray analyser

Fig. 2 は、ICP 発光分光分析を用いたティンフリースチールラインのメッキ液類オンライン自動分析用のサンプラーを图示したものである。この図の V_{1s} と $V_{1s'}$ はメッキ液類のサーキュレーションパイプからサンプリング用のメンテナンスバルブである。検液の代表性とレスポンスを高めるために、サーキュレーションパイプは可能な限り分析装置の近くまで配管している。図は、1 系統の検液のフローを示しているが実装は 5 系統ある。

2.2 連続スラブ迅速サンプラー¹⁾

製鉄所で生産される鋼片の品質管理とダイレクトロールのためには、連続スラブの組成分析が極めて重要である。従来は、スラブのコーナーのガス溶断片、ドリリングによる切削片あるいは、チップブレーカー片などを湿式分析で処理していた。これでは必要な情報量やタイムリーな情報は得られない。そのために開発した方法を Fig. 3 に示す。

本装置は、座ぐり加工方法であり、スラブの温片、冷片を問わず、端面または上面の指定の場所から 4~5 分間で発光分光分析用試料 (25 ϕ × 15 hmm) がサンプリングできる。したがって、従来 20~30 時間を要していた分析結果が 1/50 の 30 分間以内となった。その効果は、品質・生産・物流の向上のみならず、要員・安全さらには省エネルギーの面でも大きな成果が発揮されている。

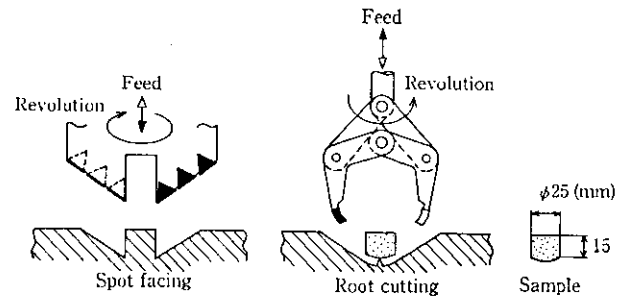


Fig. 3 Sampling method by hot slab sampling device

2.3 X 線分析用の試料調製不要な高炉スラグサンプラー

製鉄・製鋼分析の作業負荷と分析所要時間の半減化計画の 1 つとして、スラグの X 線分析用の試料調製不要なサンプラーの開発に取り組んできた。数年を費やして高炉スラグサンプラーを完成した。Photo 1 は、サンプリングモールドと平滑な分析面を得るための多孔質カーボンプレートおよび採取したサンプルである。

このサンプリング方法は、溶鉄桶中の熔融スラグを鉄製の杓で汲み出し、スラグサンプラー (モールド) に流し込む。その後、手早くモールドがスッポリ入る煉瓦を被せて 30 分間放冷後、煉瓦を取り除く。すると、モールドはすでに崩れていて、スラグサンプルはカーボンプレート上に載っている。

Table 1 は、本法により採取した高炉スラグをそのまま蛍光 X 線分析装置で定量した結果と従来どおりに微粉碎後プレスで成型して定量した結果の比較である。また Table 2 は、サンプリング精度の

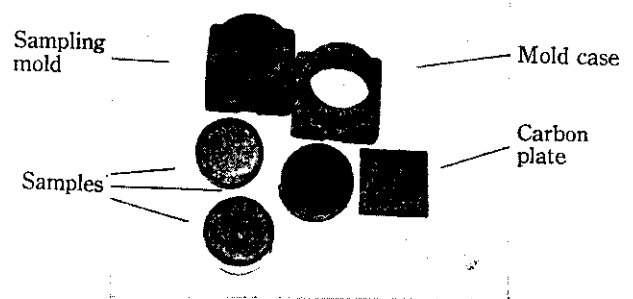


Photo 1 Sampler of BF slag used for direct X-ray analyser

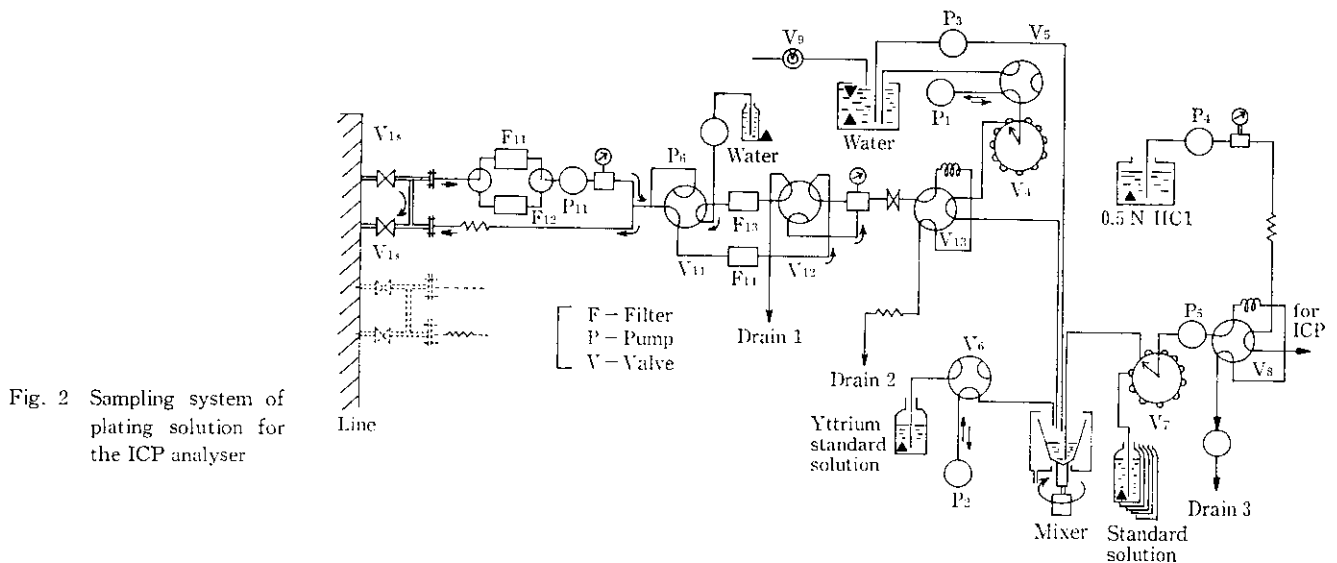


Fig. 2 Sampling system of plating solution for the ICP analyser

Table 1 Comparison of analytical results of BF slag between briqueting sample and molding sample (%)

	FeO	SiO ₂	MnO	S	TiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Basicity (2)* ¹⁾	Basicity (4)* ²⁾
Molding sample	0.56	34.7	0.40	0.60	1.41	14.8	40.5	6.35	1.17	0.95
Briqueting sample	0.22	34.9	0.39	0.61	1.41	14.5	40.7	6.98	1.17	0.97

*¹⁾ Basicity (2) = CaO/SiO₂ *²⁾ Basicity (4) = (CaO+MgO)/(SiO₂+Al₂O₃)

Table 2 Accuracy of analytical results of BF slag (%)

Sampling	FeO	SiO ₂	MnO	S	TiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Basicity (2)* ¹⁾	Basicity (4)* ²⁾
Start	0.56	34.7	0.40	0.60	1.42	14.7	40.5	6.27	1.17	0.95
5 min later	0.93	34.6	0.41	0.60	1.41	14.6	40.5	6.25	1.17	0.95
10 min later	0.46	34.7	0.41	0.61	1.42	14.7	40.5	6.36	1.17	0.95
R (max-min)	0.47	0.1	0.01	0.01	0.01	0.1	0	0.11	0	0

*¹⁾ Basicity (2) = CaO/SiO₂ *²⁾ Basicity (4) = (CaO+MgO)/(SiO₂+Al₂O₃)

調査結果である。ここで問題は、FeO の値が従来法に対し本法が2~3 倍高いことである。従来法では、調製の粗砕時において混入している粒鉄をマグネットで除去しているが、その相違の比ではない。問題の原因は、熔融スラグが鋳型内で凝固するまでの瞬時の間も粒鉄分が沈降し、分析する底面に濃化しているものと考えられる。したがって、底面を分析面としない鋳型が望ましい。また、採取作業も現実的でなく、転炉スラグへ併用できるようなサンプラーの開発を予定している。

2.4 白鉄試料サンプラー

鉄・鋳鉄の最も作業効率のよい分析方法は、発光分光分析である。しかし、鉄・鋳鉄の発光分光分析においては、試料の白鉄化が十分に行われていることが絶対必要条件である。少量のグラファイトが析出しているも発光が不安定となり、著しく分析精度・正確さが低下する。

熔融鉄および鋳鉄のサンプリングは、杓汲み出し鋳込法が古くから活用されてきた。この方法は、作業性は悪いが、簡便でコストも最も安価である。白鉄化のよい試料を採取するためには、通常は水冷銅定盤の上に鉄製の二つ割り鋳型を載せて鋳込み、銅定盤で急冷された面を研削して分析する。

この銅定盤も、よく研磨されて表面の酸化膜が微小時は、極めて良好な白鉄化試料が採取されるが、設置場所の環境が悪く (NO_x, SO_x)、また使用量に比例して表面が劣化するため、著しく熱伝導率が低下して、よい白鉄化試料が取れなくなる。

この酸化膜の生成防止対策として、鋳型の主要部へ金メッキをすれば、長期間安定した良好な白鉄化試料が得られる。また、急冷効果を上げるために、底部の機構は落とし込み型が望ましい。Fig. 4 に改善した白鉄化試料採取鋳型の一例を示す。

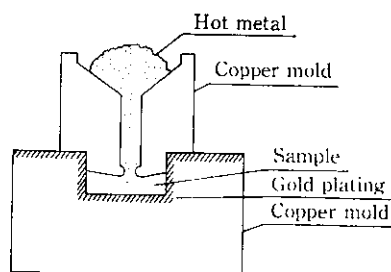


Fig. 4 Sampler of white cast iron

3 試料調製方法の改善と自動化

3.1 鋼中酸素分析用試料調製機

製鉄・製鋼分析室において、最も作業効率の悪いものの1つに、鋼中の酸素分析試料の作製があげられる。表面が平滑で美しいブロック試料を調製しなければ、分析結果の信頼性がない。千葉製鉄所においても1974年頃は、試料調製の容易にできるシリカチューブによるサンプリング方法を全面的に採用していた。しかし、中心部に極めて細い線状の引け巣やブローホールが出来やすく、結果の信頼性が今一歩不足していた。したがって、当時も品質管理の重要な鋼種についてはポンプ試料から小片を切り出し、電解研磨で対処していた。しかし、極めて作業性も悪く、全般的な問題解決のためにタレット旋盤をベースとしたポンプ試料から全自動で採取できる鋼中酸素分析用試料調製機を導入した。

調製の概要は、ポンプ試料を切削油で冷却しながら、数種のバイトを用いて2個の小円柱試料が数分間で切り出される。その結果、データの信頼性が著しく向上し、迅速性・作業性および安全性の面でも画期的な成果を得た。また、初期の設備投資費は高価であるが、高価なシリカチューブの採取器が不要となり総合では大幅なコストダウンができた。

その内の1台を更新するに当たり、一層の向上を図ったNCN旋盤の改造設備を導入した。その改善内容と効果を次に記す。

- (1) パワーアップによる設備の耐久性の向上と重切削化による処理時間の短縮を図った。そのためには、ポンプ試料を強力に保持する治具の考案とチャック部の改造に苦慮した。
- (2) コンピューターコントロールにより複雑な工程も容易に処理できるため、2個のバイト（従来は10個使用）で酸素分析試料として理想的な表面の綺麗な2個の球状の試料がポンプ試料から直接切り出せる。この種の設備は、バイトの取り付けに技術が必要とするが、その使用量も従来の1/5となり作業負担も大きく軽減した。
- (3) 線材を自動供給する機構を付加したことにより、線材から分析装置の校正用標準試料が自動的に連続採取できるようになり、この外注製作コストが大幅に低減した。また、豊富に使用できるように装置校正頻度も高まり、一層の精度向上に寄与している。

Photo 2 は、NCN 旋盤を改造した鋼中酸素分析用試料調製機の内容容である。Photo 3 は、ポンプ試料から調製した酸素分析試料と

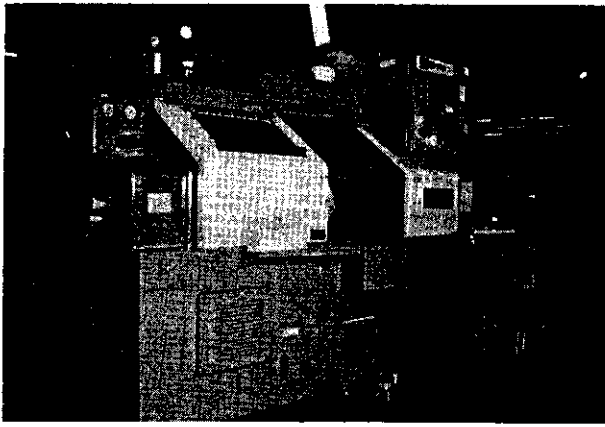


Photo 2 NC lathe for automatic sample preparation to oxygen analyser



Photo 3 Samples for calibration oxygen analyser

線材から調製した分析装置の較正用標準試料である。

3.2 溶鋼分析試料調製用高速プレーナー

製鉄・製鋼分析室の分析時間と作業負荷の半減対策として、まず検討すべき課題は、サンプリング方法と試料調製方法の改善にある。分析所要時間を今の半分の 60 秒程度まで短縮すれば、ラインの操業コントロールが容易となり、生産コストの低減と品質向上への寄与は極めて大きい。現状のように試料を気送管で分析室へ送る方式の改善では、その目標の達成は極めて難しい。したがって、試料の発生場所で分析することとなる。

そこで、試料の発生場所で分析する場合の種々の制約や条件を満足するような工夫や改善が重要である。よって、溶鋼・溶鉄の発光分光分析または蛍光X線分析によるオンサイト分析に必要な条件について検討を行った。

3.2.1 オンサイト分析用試料

試料の大きさは、現状のポンプ試料 (30 mmφ×40 mmφ×70 mm) は 500 g と大きい。この試料の大きさは、気送管によるダイレクト (試料単独) 搬送等を主にした設計である。したがって、この大きさでは問題がある。

- (1) サンプラーが比較的に大きく、取り扱いや製作コスト面で再検討が必要。
- (2) サンプリング時の試料の凝固時間が長く、同様に常温までの水冷時間も長い (約 50 秒)。
- (3) 試料の調製時間、切削刃等の損耗および調製時の試料の発熱等の低減が必要。
- (4) 円錐台形であるため、試料調製時のチャッキングや切断、研磨等において難しい問題が残っている。

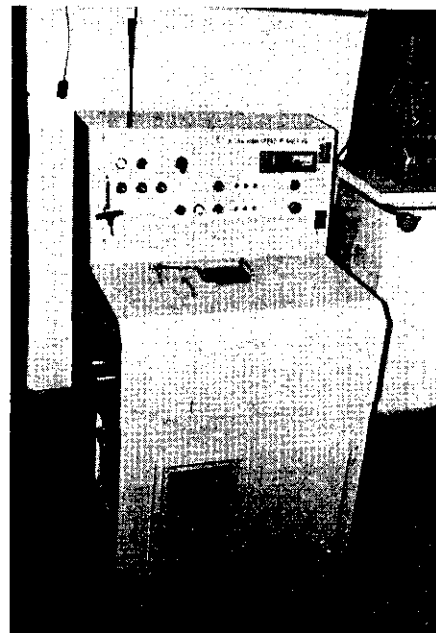


Photo 4 High speed planer for sample preparation for on-site analyser of molten steel

以上のことからオンサイト分析用試料としては、現状の 1/2~1/3 の 150~200 g 程度の大きさとするを目標としている。

今後、試料の形状等についても、分析装置、試料調製機、試料採取時の成功率およびハンドリング時の作業性等を総合した調査・検討が必要である。

3.2.2 高速プレーナーによる溶鋼のオンサイト分析用試料調製機

試料の発生場所での分析設備類には次のような条件が必要である。

- (1) 可能なかぎり小型でかつ堅ろうである。
- (2) 取扱いが容易である。
- (3) 保守が容易である。
- (4) 粉じんを発生しない。
- (5) 給・排水および圧搾空気等を使用しない。
- (6) 発熱、騒音、振動等が少ない。

この結果、溶鋼のオンサイト分析用の試料調製機としての高速プレーナーは、枠体や骨組は厚さ 10 mm の鉄板構造とし、専有床面積を 0.5 m² とした。試料投入から切削試料排出までを全自動とし、切削深さの設定もデジタルで任意に設定可能とした。また、1 度の重切削では耐久面に問題があり、最高 5 回まで繰返し切削が可能とした。切削屑はバイブレーションにより屑箱へ排出させる。また、各部の点検や調節を容易にするためカバーはワンタッチで全開するようにした。

微細な鉄粉や砥石粉は周辺他設備のトラブル増大となるため、砥石切削は断念した。また、発熱、騒音、振動については残念ながら防音対策が十分でなく、今後の課題である。

Photo 4 は試作機の外観である。また、本機の特長は、ハイスピード切削であり、25 mmφ の鉄鋼試料の 0.5 mm 1 回切削の所要時間は 10 秒以内である。また、試料の切削熱も、砥石切削に較べて大幅に低く、冷却することなく分析が可能である。

3.3 通風式篩分け機

従来の電磁篩や機械篩では、44 μm 以下の微粉試料の篩分けは困難であった。特に、疑似粒子を生成しやすいものは、全く適用でき

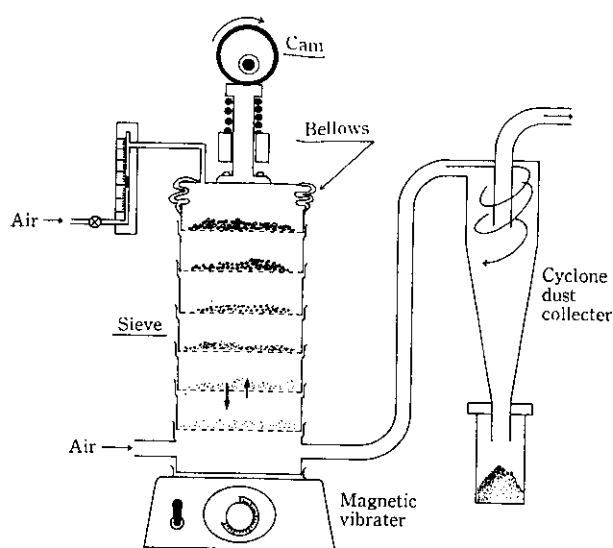


Fig. 5 Screening machine with magnetic and pneumatic vibrator

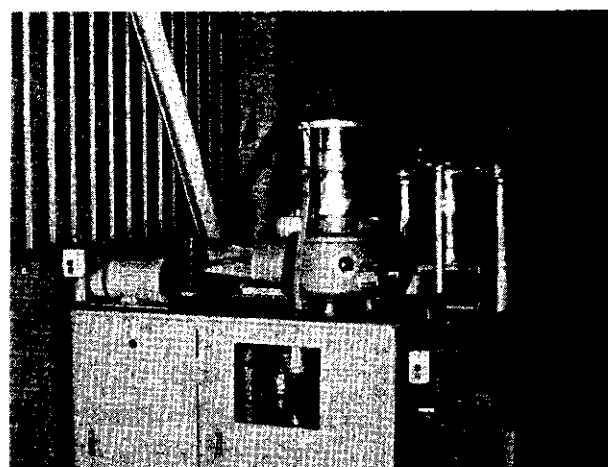


Photo 5 Sieving machine with magnetic and atmospheric vibration for screening powder samples

Table 3 Comparison of screening test results of MBR iron ore sample

(%)

Screening method	Screening time (min)	Size (μm)				
		+149	-149~+105	-105~+74	-74~+44	-44
Screening in water	30	1	2	5	10	82
Magnetic vibrator	15	1	2	8	25	64
	20	1	2	7	23	67
Magnetic vibrator and pneumatic vibrator	8	1	2	6	12	79
	10	1	2	5	11	81
	15	1	2	5	10	82

ない。そこでベレットフィード用の鉄鉱石は、水篩を行っていた。水篩は、極めて作業効率が悪い上に、篩下試料の回収が不能であった。また、水溶性のある試料には適用できない等の問題がある。

この対策として改善したものが Fig. 5 に示す通風式篩分け機である。その機構は、電磁篩にセットした篩の最下段（受器）にパイプを付け、サイクロンを経て掃除機に接続する。排気パイプの反対面に吸気パイプを取り付ける。最上段の篩には1サイクルが篩半個分程度の容量の空気振動機と送風バルブを設けている。最上段の篩へ試験試料を入れ、篩を振動しながら各部を機能させることにより、短時間に微粉試料を効果的に篩分けできるようになった。Table 3 は、鉄鉱石の水篩用標準試料を本機と電磁篩で比較調査をした結果である。−44 μm を 80% 以上含む試料でも 15 分間で水篩と同等の篩分けが可能となった。Photo 5 はその外観である。

3.4 遠心圧力ミル

鉱物類の化学分析用の試料調製機（粉砕機）は、ディスク振動ミルが耐久性、粉碎比、処理量および試料の汚染が少ない等で重宝され、この 30 年間、どこの分析室もその恩恵に浴している。しかし、粉砕容器のクリーニング時の手脂の汚れがひどく、また作業性も悪い。そこで、問題解消を図った数例の連続ディスク振動ミルが開発されているが、試料の汚染と仕上がり粒度が不均一でかつ粉化度が悪いといった大きな問題が残っている。

そこで、機構を変えた遠心圧力ミルを試作し、種々検討を重ねている。Fig. 6 はその概要構造を示す。その機構は、臼の中心を通る駆動軸の上部へ取り付けアームへ、水平方向にのみ自在に動くア

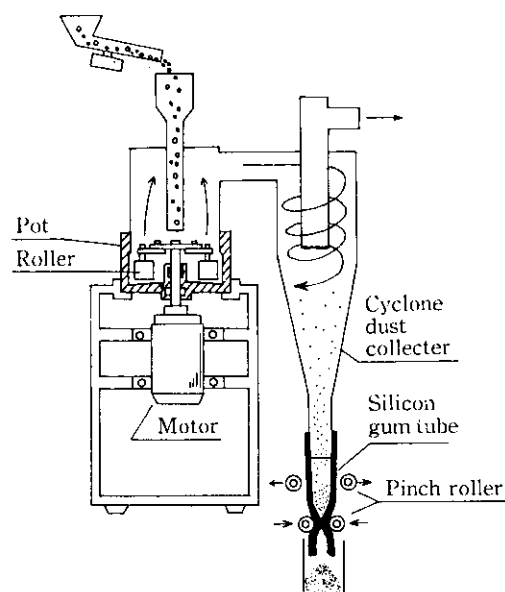


Fig. 6 Schematic view of centrifugal mill

ーム（屈伸アーム）がついており、このアームの先端にはベアリングを介して粉碎用ローラーが垂直に取り付けてある。駆動軸の回転によりローラーは、強い遠心力を受けて臼の内壁を押しつけながら回転する。粉碎用試料を上部から投入すると、試料自身も各部に衝突しながら遠心力を受け、先の臼とローラーの間で圧縮や摩擦力を受けて次第に微粉砕される。微粉砕された試料は、臼内に発生した

Table 4 Results of the crushing of lime stone, clinker and sinter ore using the centrifugal power mill (170 mm ϕ)

	Charge		Yield for each size of collection (%)					Types
	Size (mm)	Weight (g/2.5 min)	177~149 μ m	149~105 μ m	105~88 μ m	88 > μ m	total	
Lime stone	-5.0	50.0	0.2	3.0	0.2	94.4	98.0	bottom fixed
Clinker	-3.0	50.0	0.2	2.2	1.4	96.0	99.8	bottom fixed
Sinter ore	-5.0	50.0	3.0	9.8	1.8	85.2	99.8	bottom dump
	-5.0	50.0	3.6	10.0	2.6	83.4	99.6	bottom dump

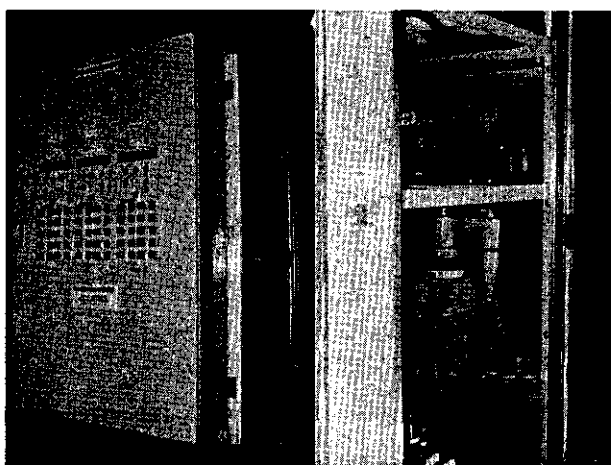


Photo 6 Automatic pulverizing miller with three lines of centrifugal power mill

矢印の方向へ流れる風によって排出されサイクロンで集められる。サイクロン下部のシリコンゴムホース内に溜まった微粉砕試料は、交互に動くピンチローラーで連続的に下部の容器へ排出される。超微粉が必要な場合は、試料供給量とローラーの回転数を下げることにより、巻き上げ風の流れが弱くなり、超微粉試料のみが舞い上がることになる。始動時や停止時に急激な回転変化を与えると、臼とローラーの摩擦が増え、臼やローラーの損耗が増し、試料を汚染する。したがって、始動時も停止時も設定した時間を平均的にスピード変化させて損耗を防ぐようにインバーターでコントロールしている。

Photo 6 は最終工程の微粉砕には遠心圧力ミルを用いた、10 試料/系統 $\times$ 3 系統の自動破碎、縮分、微粉砕機である。上部のタレット試料容器（1 試料 max 1.0 l）に調製用試料をそれぞれ投入しておけば下部の受皿（200 ml）へ調製された試料がそれぞれ格納される。転炉滓は粗砕時に粒鉄があっても装置を痛めない構造となっていて、粗砕後縮分し、除鉄器を経て微粉砕機に入る。微粉砕機は先の遠心圧力ミルの形式では微粒の鉄が臼の底から巻き上げ風のみでは排出できないため、1 サイクルごとに臼の下部が開く底開き式のものを採用している。なお、底開き式は上部に駆動軸があり軸は空洞となっていて、試料の供給はこの空洞軸より行う。

Table 4 は、小型の遠心圧力ミルによる、石灰石、クリンカー（セメント用）および焼結鉱の粉碎結果の一例である。回収率は一般的に 99% が得られているが、セメント原料の一部で回収率が 85

% と悪く、臼内に微粉が付着して完全に排出できないものがあった。総じて製鉄原料中にはこのような試料はなかった。

4 結 言

製鉄所における分析業務の迅速化、効率化を図るための分析試料調製設備の改善について報告した。この結果は以下のとおりである。

(1) サンプルング方法の改善と自動化

(a) Cr^{2+} のメッキ液のオンライン分析にたいしては、クロマト液からの自動分離装置あるいは検液の代表性とレスポンスを高めた自動分析用サンプラーの開発により、自動化、迅速化を達成した。

(b) 連铸スラブ迅速サンプラーについては、座ぐり加工法を用いることにより、指定場所から 4~5 分でサンプルングを可能にした。

(c) X線分析用の試料調製不要の高炉スラグサンプラーは、孔質カーボンプレートを採用することにより、微粉碎プレス成形をせずダイレクトに分析を行う試料調製の開発を行った。

(d) 白鉄試料サンプラーは、鋳型主要部へ金メッキをほどこすことにより熱伝導率低下防止、表面酸化防止を行い、良好な白鉄試料を長期間安定して採取することを可能にした。

(2) 試料調製方法の改善と自動化

(a) 鋼中酸素分析用試料調製機は、コンピューターコントロールによる全自動旋盤を導入し、ポンプ試料から 2 個の小球形試料を調製することにより、データの信頼性、作業性、安全性が著しく向上した。

(b) 溶鋼分析試料調製用高速ブレーナーは、全自動とし、切削深さもデジタルで任意可変連続 5 回繰り返し切削可能である。特に、本機はハイスピード切削で 25 mm ϕ 鉄鋼試料を 0.5 mm 1 回切削で調製時間を 10 秒以内可能とした。

(c) 通風式篩分け機については、電磁篩にセットした篩の最下段にサイクロンを経て掃除機に接続、排気パイプに吸気パイプを取り付けた結果、鉄鉱石で -44 μ m を 80% 以上含む試料を 15 分間で篩分けすることを可能にした。

(d) 遠心圧力ミルは、臼の中心を通る駆動軸へのアームの取り付け、水平方向に動く屈伸アームおよびベアリングを介した粉砕用ローラーを組み合わせ、これらのアームを幾何学的に可動することによって、遠心力を利用した粉砕機で自動で破碎、縮分、微粉砕を可能にした。

参 考 文 献

1) 山根弘郷, 宮原一昭, 岩村忠昭, 中路 茂, 成石正明: 「連続製造の熱

延同期プロセス制御システム」, 川崎製鉄技報, 19 (1987) 4, 238-245