

© 1991 ISIJ

解 説

製鋼プロセスにおけるオンライン分析

石 橋 耀 一*・岩 田 英 夫*²

On-line Analysis of Molten Steel in Steel Making Processes

Yohichi ISHIBASHI and Hideo IWATA

1. は じ め に

近年、鉄鋼生産の状況は製品の多様化、高品質化ニーズに対応して、製造工程の複雑化、高度化が進んでいる。製鋼プロセスや表面処理プロセスでは化学成分の制御が操業管理や製品の品質管理に重要な位置を占めており、成分分析の迅速化、オンライン化のニーズが大きい。オンライン分析の現状をみると、表面処理鋼板製造プロセスではめっき付着量、めっき層組成、めっき液などはオンライン分析化されている¹⁾²⁾。表面処理プロセスでは、分析対象が鋼板やめっき液なので、通常の実験手法を応用したオンライン分析計の構築が可能である。

一方、製鋼プロセスは製造ラインが多様化し、各処理工程における操業管理のための成分分析も高精度で迅速な対応が求められているが、溶鋼の直接分析法としては、濃淡電池方式の酸素センサーや凝固点降下方式の炭素センサーなどごく一部を除いてまだ実用化されていない。製鋼プロセスでは分析対象が高温な熔融状態の鋼であるため通常の実験手法の適用が困難である。現在、製鋼プロセスでは転炉廃ガスをオンライン分析して、その廃ガス分析情報により転炉の脱炭反応速度や吹錬終点制御を行うダイナミックコントロールが実施されている³⁾⁴⁾。しかしこれらの方法は間接的に一部の成分を推定しているにすぎない。溶鋼成分の直接分析が実用化されれば、成分適中率の向上、製鋼プロセスの合理化、品質向上などに対してその効果は非常に大きい。また、今後の溶融還元プロセスなどにも必要な技術であると考えられている。溶鋼の直接分析は鉄鋼分析にかかわっている技術者の長年の夢でもあり、1950年代から研究開発が試行されてきた。しかし、溶鋼の直接分析では扱う対象が非常に高温（約1600℃）かつ流動状態であり、周辺環境も粉じん、振動が多い。溶鋼成分の分析は最終製品の品質に直接関連するために、分析を要求される化学成分数も多く、成分コントロール範囲も狭い。したがって、高精

度な分析が必要となる。溶鋼直接分析ではこのような多くの技術的な問題点が存在しているために決め手になるような技術開発が実現していなかった。1970年代には溶鋼直接分析の研究は一時停滞していた。しかし、最近日本を中心として実用化をめざした溶鋼直接分析技術の研究開発が再び多くなってきた。この理由として、(1)製造工程のニーズとして、溶銑、溶鋼段階でのSi, Mnなどのコントロールが必要となっている。(2)精錬プロセスの複雑化に伴って各プロセスにおける品質管理がより厳格になっている。(3)レーザー、光ファイバー、プラズマ発光、原子吸光などの分析関連技術が進歩している。ことなどがあげられる。また製鋼プロセスでは、化学成分適中率向上や耐火物損失軽減などのために、より迅速な分析値のフィードバックが求められている。このニーズに対応するために現状の鉄鋼分析技術を応用して、精錬現場に隣接した分析、いわゆるオンサイト分析化の検討が行われ一部では実用化されている。ここでは1980年代以降の溶鋼直接分析を中心とした製鋼プロセスにおける分析化学的手法によるオンサイト分析を含めたオンライン分析技術の現状と将来について述べる。すでに実用化されている濃淡電池センサーや凝固点降下法については多くの解説、報告書が出されているのでここでは述べない。

2. 溶鋼直接分析技術の研究開発状況

2.1 溶鋼直接分析技術開発の経過

国内外での溶鋼直接分析技術開発の経過については、高橋⁵⁾、川村⁶⁾、JECKO⁷⁾、岩田⁸⁾、佐伯⁹⁾らの総説があるので詳細はそれらにゆずり、ここでは簡単にその概要と特徴を述べる。溶鋼直接分析開発の歴史は1957年にソ連のBALANDIN¹⁰⁾らのアーク炉から光を直接分光分析する試みから始まっている。Table 1に1950年～1960年代に発表された溶鋼直接分析技術をまとめた。1950年～1960年代の溶鋼直接分析の研究は日本、イギリス、

平成2年5月21日受付 (Received May 21, 1990) (依頼解説)

* NKK 中央研究所第6研究部 主査 (Analysis Research Department, Advanced Technology Research Center, NKK Corporation, 1-1 Minamiatarida-cho, Kawasaki-ku Kawasaki 210)

*² NKK 中央研究所 主席研究員 (Advanced Technology Research Center, NKK Corporation)

Key words: steel making process; direct analysis of molten steel; on-line analysis; on-site analysis.

Table 1. Development for direct analysis of molten steel in 1950s to 1960s.

Methods of analysis		Performers
Direct analysis by emission spectrometry on surface of molten metal	Spark and arc plasma emission spectrometry	IRSID ¹¹⁾ Zavod. Lab. ¹²⁾ Sheffield Univ. ¹³⁾ Battelle Lab. ¹⁴⁾
	Laser emission spectrometry	National Research Institute for Metals ¹⁵⁾ Ford Motor ¹⁶⁾ Battelle Lab. ¹⁷⁾
	Radiated emission from molten metal	Zavod. Lab. ¹⁰⁾
Plasma emission spectrometry with particles generation		Iowa State Univ. ¹⁸⁾ BSC ¹⁹⁾ Battelle Lab. ²⁰⁾ ARL ²¹⁾ BISRA ²²⁾
Emission spectrometry with adhesive sampling		Battelle Lab. ¹⁴⁾

Table 2. Development for direct analysis of molten steel in 1980s.

Methods of analysis		Experiment at laboratory	Experiment at actual furnace
Direct analysis by emission spectrometry on surface of molten metal	Spark plasma emission spectrometry	Kobe Steel ²³⁾ Nippon Steel ²⁴⁾	
	Laser emission spectrometry	Los Alamos National Lab. ²⁵⁾ Lehigh Univ. ²⁸⁾ Okayama Univ. ²⁷⁾	Kawasaki Steel ²⁶⁾
	Electron beam excitation	ONERA ³¹⁾	
	Measurement of emission spectrum at hotspot		Nippon Steel ³⁰⁾
Plasma emission spectrometry with particle generation	Laser excitation	Los Alamos National Lab. ²⁵⁾	
	Ar gas injection		Nippon Steel ^{32/34)} BSC ³³⁾
	Spark excitation		Nippon Steel ²⁴⁾
Plasma emission spectrometry with chemical reactions aerosol generation		NKK ³⁵⁾ Duisburg Univ. ³⁶⁾	
Analysis by exhaust gas dust		NKK ³⁸⁾	NKK ³⁹⁾
Measurement of equilibrium gas pressure		Nippon Steel ⁴⁰⁾	Nippon Steel ⁴¹⁾

アメリカ、ソ連、フランスの各国で、実験室内での小型実験炉で行われており、手法としては溶鋼湯面直接発光法、微粒子生成法、付着搬送法などが検討されている。溶鋼湯面直接発光法は湯面を静止した鏡面状態に保ち不活性ガス雰囲気中で発光させた基礎実験である。微粒子生成法は実験炉中の溶鋼を超音波、アーク放電、レーザー照射、Ar ガスバブリングなどで微粒子化させ、生成した微粒子をプラズマ発光分光法で分析する方法である。いずれも実験炉での基礎実験であるが、これらの手法のなかに最近の研究につながっている技術も含まれている。1970 年代は一時溶鋼直接分析の研究開発は停滞していたが、1980 年代に入って Table 2 に見られるように再び活発化し、特にここ数年日本での研究開発が盛んになっている。1980 年代の溶鋼直接分析法の研究開発の特徴としては転炉などの実炉での現場実験が多くなり実用化をめざした技術検討が行われていることである。

2.2 溶鋼直接分析技術開発の現状

現在進められている溶鋼直接分析技術開発の内容を測定方式に従って分類すると、

(1) スパーク、アーク発光、レーザー発光、酸素吹き

つけによる火点、エレクトロンビーム照射炉内発光などによる溶鋼湯面直接発光分光方式

(2) レーザー照射、Ar ガス吹込み、スパーク励起などによる微粒子生成搬送プラズマ発光分光方式

(3) 塩素ガスや酸素ガス吹込みによる化合物エアロゾル生成搬送プラズマ発光分光方式

(4) 廃ガスダスト直接分析方式

(5) ガス平衡分圧測定方式

に分類される。この分類に従って主に 1980 年代以降に検討された溶鋼直接分析技術の研究内容を紹介する。

2.2.1 溶鋼湯面直接発光法

(1) スパーク放電法

溶鋼湯面直接発光方式による溶鋼の直接分析は Table 1 に示すように初期の段階より検討されてきた。神戸製鋼所²³⁾では Fig. 1 に示すように真空型溶融炉の溶融金属上に電極を固定し、アルゴンガス雰囲気ですパーク放電により溶融金属を発光させ、この光を光ファイバーで分光器まで伝送し、溶銑中の Si を直接分析する方法を検討している。励起光の取り出し角度とアルゴンガス流量が分析感度に影響することを確認している。新日本製

鉄²⁴⁾では溶鋼に電極をセットしたプローブを挿入して、溶鋼表面へスパーク放電を飛ばし発生した励起光を光ファイバーによって分光分析装置へ伝送し、多元素を同時定量する方法を検討している。光ファイバーによる励起光伝送では 260 nm 以下の紫外光領域の波長では吸収損失が大きいため C, P, S は測定不可能である。C, P, S を除いた他の元素は十分な測定精度が得られている。上記の二つの実験は実験室内の小型溶融炉をもちいた検討である。

(2) レーザー励起法

溶銑，溶鋼表層にレーザーを照射して励起発光させる方式は Loss Alamos 研究所²⁵⁾，川崎製鉄²⁶⁾，岡山大学²⁷⁾，Lehigh 大学²⁸⁾ で検討されている。Loss Alamos では波長 1.06 μm の Q スイッチ Nd-YAG レーザーをもちいて鋼の直接発光の基礎検討を行っている。C, P, S は感度が低くて検出されず，Cr, Cu も測定の変動が大きい結果となっている。川崎製鉄では波長 1.05 μm の Nd-ガラスレーザーをもちいて，レーザー光を直接溶鋼表面

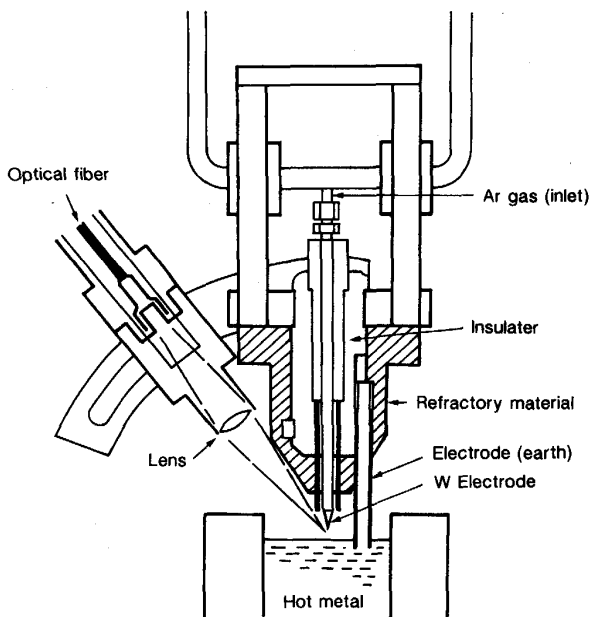


Fig. 1. Excitation device for hot metal²³⁾.

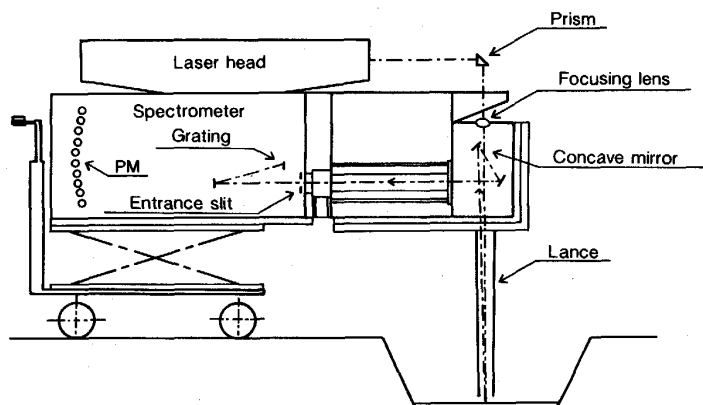


Fig. 2. Schematic diagram of instrument²⁶⁾.

に照射し，励起された光を焦点距離 1 m のマルチチャンネル型真空分光器で測定する装置を開発して，高炉出銑桶の溶銑を直接分析している。装置の構成は Fig. 2 に示すとおりである。分析値にあたる溶銑湯面上下変動の影響，湯面傾斜の影響，試料温度の影響などを検討し，この装置を稼働中の高炉の鑄床部に設置して出銑桶溶銑中の C, Si, Mn, P, S を連続分析している。通常のスプーンサンプリングによる発光分光分析結果と比較して Fig. 3 に示すように良好な相関が得られている。岡山大学と大阪酸素は共同でレーザー励起による溶融金属分析の基礎実験を行っている。Q スイッチ Nd-YAG レーザーから放射されたレーザーパルスでビームスリッ

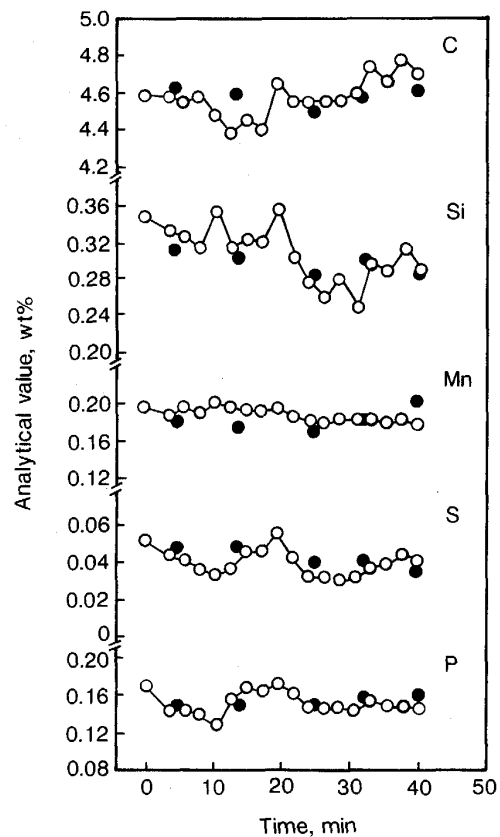


Fig. 3. Analysis of pig iron with laser emission spectrometry (○) and spoon analysis (●)²⁶⁾.

ターで直接光と遅延光とに分けて分析面に2段照射すると一段励起法に比較して約5倍の発光強度が得られている。Lehigh 大学では1パルスのエネルギーが20 Jでパルス幅20 nsのパルスレーザーをもちいて、溶鋼金属表面からプラズマを発生させ溶鋼成分を測定する方法を検討している。溶融および固体試料をもちいた基礎実験と数値シミュレーションによる解析を実施し、溶鋼成分を1 min以内に測定できることを示した。以上が最近のレーザー励起による溶鋼直接発光分析の研究開発動向であるが、川崎製鉄以外の研究は実験室規模での検討であり、直接実用化と結びついた実験とはなっていない。

(3) 火点法

新日本製鉄では転炉中の溶鋼が酸素を吹きつけられている火点⁴⁸⁾で2200~2600°Cになることに注目し火点におけるMnおよびFeの原子発光を実験炉による基礎実験で確認した²⁹⁾。この火点におけるMnとFeの原子発光スペクトルを光ファイバーをもちいて分光器に伝送して転炉吹錬時の溶鋼中Mn濃度を直接求める方法を検討している。分析システムはFig. 4に示すとおり火点発光スペクトル伝送用光ファイバー、分光装置、2色温度計、データ解析装置から構成されている³⁰⁾。分光装置はMnとFeのスペクトル波長の測定、分析線のバックグラウンド補正、2波長同時測光ができる装置をもちいている。測定は測光距離の変化や、ダストによる変動などの影響を除くためMnとFeの強度比Mn/Feで行い、火点温度、バックグラウンド、自己吸収の補正をしている。この方法と従来の発光分光分析法による定量値との比較で、従来法との差の標準偏差は $\sigma_d=0.04\%$ であり実用化に十分な精度が得られている。この方法は現在新日本製鉄の転炉で実験を実施している。そのほか溶融金属表面に電子ビームを照射して発生した蛍光X線を測定する方法が実験炉をもちいてONERA³¹⁾で行われている。以上のように溶鋼直接発光法の場合、発光励起源としてスパーク放電、レーザー照射、火点形成、電子ビーム照射などが試みられているが、溶鋼表面の変動や、溶鋼表面にスラグやス

カムが存在することなど溶鋼表面の状態が測定のパラメーターとして働く、また励起光を分光器へ伝送する方法もレンズ集光や光ファイバーなどを利用しているが、測定環境の影響、測定元素の制約など実用化までには解決すべき課題が多い。しかし火点法のように実炉レベルの実験に到達しているものがあることは注目に値する。

2・2・2 微粒子生成搬送法

微粒子生成搬送方式による溶鋼直接分析もTable 1に示すように比較的早い時期から欧米で検討されてきた。微粒子生成法としてはレーザー照射、Arガス吹込み、スパーク放電の手法が検討されている。生成した微粒子は高周波誘導プラズマ発光分光分析装置(ICP発光分光分析装置)へ搬送し分析している。

(1) レーザー照射法

溶鋼表面にレーザーを照射して微粒子を生成させる方法はLoss Alamos研究所で検討されている²⁵⁾。波長1.06 μm のNd-YAGレーザーをもちい1パルスのエネルギーが0.012 J、発振数5000 Hz、パルス幅150 nsの条件で溶鋼表面より3 mg/minの微粒子生成量が得られている。生成した微粒子は直径6 mmの配管で1 l/minのArガス流量をもちいて30 mの距離をICP発光分光分析装置まで搬送されている。レーザーによる微粒子生成では各元素の蒸発エネルギーの違いによる選択蒸発が観察されている。この方式で測定したNi, Cr, Cuは溶鋼との濃度相関を示している。Loss Alamosではレーザー励起直接発光法とレーザー照射微粒子生成法を比較しており、微粒子生成法が良好な分析精度を示している。P, Sもレーザー直接発光法では分析不可能であったが、微粒子生成法では良好な結果を得ている。しかしCは

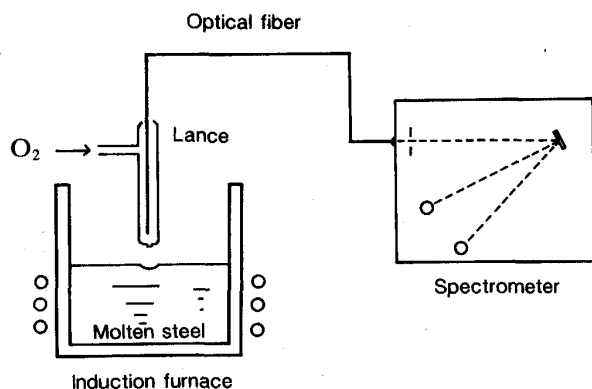


Fig. 4. Schematic diagram of experimental system³⁰⁾.

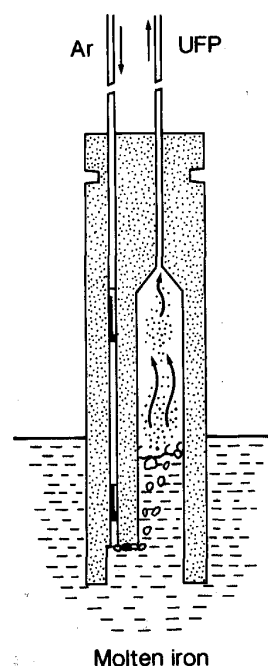
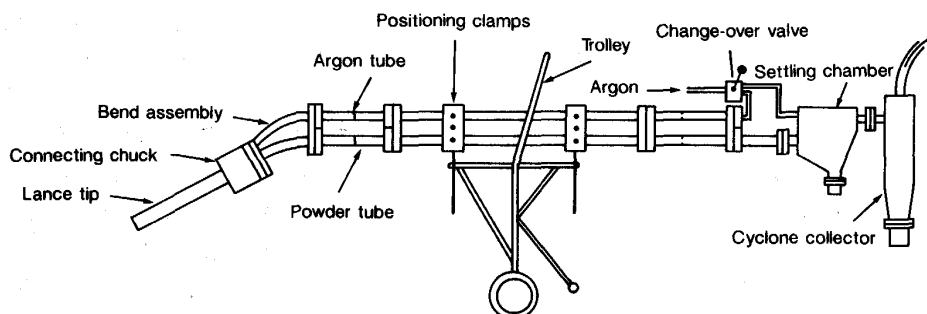


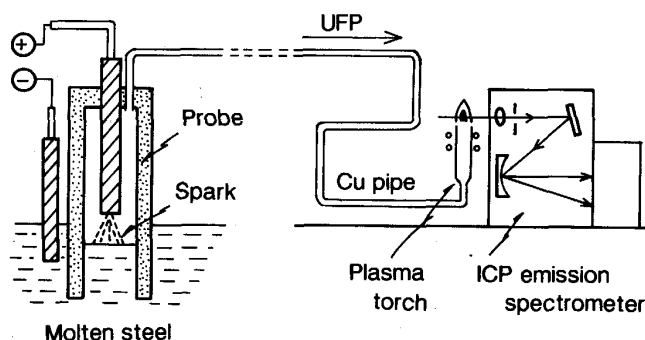
Fig. 5. Fine particle generating probe³²⁾.

Fig. 6. In-bath lance³³⁾.

Ar ガス中の C の影響をうけて測定されていない。Loss Alamos の検討結果ではレーザー照射による溶鋼表面からの微粒子生成条件は明確になったが実験炉でのデータのみで実炉実験への展開はなされていない。

(2) Ar ガス吹込み法

新日本製鉄³²⁾と BSC³³⁾は溶銑、溶鋼中に Ar ガスを吹き込んで生成させた微粒子を ICP 発光分光分析装置まで搬送し、溶銑、溶鋼を直接分析する方法を検討している。新日本製鉄の方式は Fig. 5 に示すような高炉鑄床の出銑樋に設置した微粒子生成装置と ICP 発光分光分析装置から構成され、微粒子生成プローブを溶銑中に挿入して Ar ガスを吹き込み生成した微粒子を Ar ガス流で搬送管をととして小型サイクロンに導き大型粒子を除去したのち ICP 発光分光分析装置へ導入して分析する方法である。約 80 s 遅れで溶銑中の Si 分析が可能であることを見だしている。従来法のスプーン採取スパーク発光分光分析法との相関係数は $r=0.967$ で良好な結果を示している。新日本製鉄では溶鋼中の O, N, H を除く全成分を同時にオンラインでリアルタイムに分析することを目的に溶鋼中に Ar ガスを吹き込み微粒子を生成させて ICP 発光分光分析装置へ導入して分析する方法も検討している³⁴⁾。この方法は溶鋼中にプローブを浸漬し 25 l/min で Ar ガスを流し生成した溶鋼微粒子を 20 m 離れた ICP 発光分光分析装置へ搬送し多元素を同時定量する方式である。各測定元素の積分発光強度値と Fe 積分発光強度値との比を求め、各元素の溶鋼成分を定量している。Si, Mn, P, S, Cr, Cu, V について従来法と比較し良好な相関を得ている。BSC では Fig. 6 に示すような噴霧器付きの挿入ランスを考案し、溶鋼を Ar ガスで噴霧して微粒子を生成させ、途中のサイクロンで 50 μm 以上の粒子を除去して分析装置へ搬送し分析する方式を検討している。分析の発光励起源としては直流アークプラズマと高周波誘導プラズマの 2 方法について実験している。生成した微粒子は溶鋼組成を代表した結果となっている。この方式によれば 30 m はなれた分析装置まで 10 s 以内に微粒子が搬送可能で、粒子の大きさが異なっていると元素の濃度分布も異なっていることが示されている。BSC はこの方法をもちい

Fig. 7. Schematic diagram of ultra fine particle ICP system for direct analysis of molten steel²⁴⁾.

て 60 t 転炉と 300 t 転炉で実験した結果、生産管理に適用できるほど分析精度は良くなかったと述べている。

(3) スパーク放電法

新日本製鉄では溶鋼表面にスパーク放電を飛ばし発生させた微粒子を Ar ガスで ICP 発光分光分析装置へ送付して分析する方法を検討している²⁴⁾。全体のシステムを Fig. 7 に示す。微粒子の搬送条件とスパーク放電時の電極間距離の影響を調査し、Si で定量下限 0.004% を得ている。また 0.2% Si における定量の変動係数は 1.4% を示している。ただしこの方法では微粒子生成プローブの構造が複雑になることや対電極への溶鋼の付着などが問題になっている。

以上が最近の微粒子生成搬送法による溶鋼直接分析の検討例である。この手法は湯面直接発光法と比較して実炉実験での検討が多いことに特色がある。微粒子生成法は分析装置を溶鋼から任意の位置に設置できるため比較的現場実験が容易である。ただし、10 μm 以下の微粒子を安定的に励起させる方法やプローブの材質などに検討の余地が残っている。

2.2.3 化合物生成搬送法

溶鋼に塩素ガスまたは酸素ガスを吹き込んで塩化物や酸化物を生成させ ICP 発光やアークプラズマ発光で分析する方法が NKK³⁵⁾や Duisburg 大学³⁶⁾で検討されている。NKK は溶鋼に塩素ガスを吹き込み生成した塩化物を ICP 発光分光分析装置まで搬送して分析することにより、溶鋼の組成を直接求める塩化物搬送法を検討し

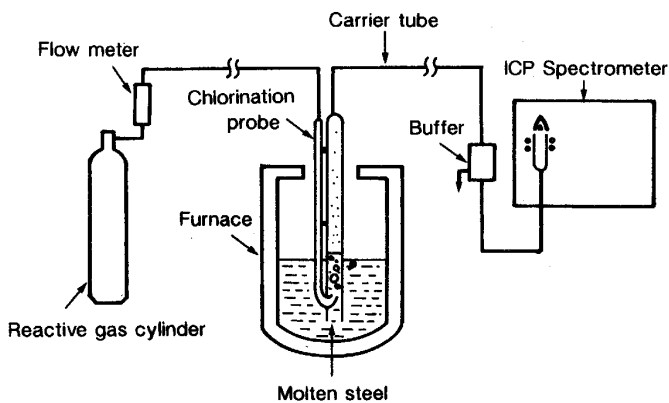


Fig. 8. Schematic diagram of the chlorination and transportation analysis system³⁵⁾.

ている。塩化物は生成の自由エネルギーが大きく沸点が低いため溶鋼中のほとんどの成分が塩化物となり溶鋼中から気化される。溶鋼中の塩化物の生成量は $[A] = KP_{AG}/P_{FC}^{x/2}$ の式で示される。ここで $[A]$ は成分 A の溶鋼中の活量、 P_{AG} は ACl_x の分圧、 P_{FC} は $FeCl_2$ の分圧、 K は定数。この式は各成分の溶鋼中の濃度は、その生成塩化物量と生成塩化鉄量の比をとることにより他の成分量とは無関係に求められることを示している。Fig. 8 に示すような 50 kg 高周波溶解炉をもちいた実験で、溶鋼中の組成と測定強度との相関が得られている。測定の安定性、搬送システムの分析への影響、各元素の塩化反応挙動などを検討し、Si, Mn, Cr, Ni は安定した測定が可能であり、Al は酸化による経時変化の影響があるが、溶鋼が脱酸後の状態では ppm オーダーの測定が可能である。C, S は塩化物でなく酸化物として搬送される。C の ICP 発光強度は溶鋼中の酸素量の影響を受けるが、C と Al の発光強度を解析することで溶鋼中の C の測定が可能である。P は C, S と同様に酸素の影響があるが溶鋼と濃度相関のあるデータが得られている。Mo は発光強度と濃度との相関は得られていない。塩化物搬送法では耐熱性がありガス漏れのない反応プローブの開発が実用化のかぎを握っていると思われる。Duisburg 大学の検討では Ar ガスに反応ガスとして O_2 ガスまたは Cl_2 ガスを混合させて溶鋼中に吹き込み反応生成物を分析することにより溶鋼中の成分分析が可能であることを述べている。Ar と O_2 の混合ガスを溶鋼中に吹き込み反応生成物を捕集し、捕集した反応生成物中の C, P, S を分析して反応生成物と溶鋼組成との相関を見いだしている。Duisburg 大学の検討は実験室における基礎実験であるが、溶鋼中の C, P, S が酸化物として捕集可能であることを示している点に特徴がある。化合物生成搬送法は溶鋼直接発光やレーザーサンプリング、スパーク放電サンプリング、Ar ガス吹き込みサンプリングなどによる微粒子生成搬送法と比較して溶鋼接触部のプローブの構造が単純化できることから実用化への

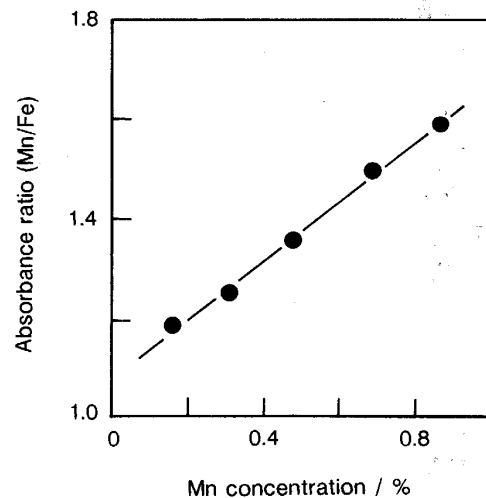


Fig. 9. Calibration curve for Mn in molten steel³⁸⁾.

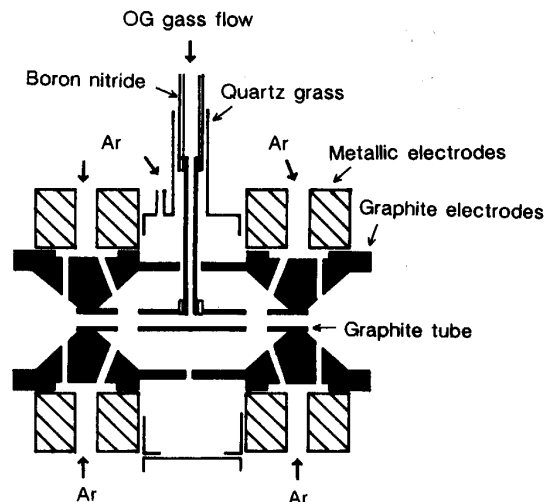


Fig. 10. Schematic diagram of the graphite furnace³⁹⁾.

障害が少ない手法であると考えられる。しかし、耐久性のある反応プローブの作製が困難なことや種類の反応ガスですべての元素がカバーできないといった問題点がある。

2.2.4 廃ガスダスト分析法

転炉におけるダスト発生の機構については詳しく調査されており溶鋼の蒸発が寄与していることが明らかになってきている³⁷⁾。製鋼プロセスにおける作業効率の向上をはかるためには Mn 濃度をリアルタイムに把握することが有効である。NKK では転炉から発生するダスト中に Fe と比較して高い蒸気圧をもつ Mn が濃化されていることに注目し、転炉廃ガスダスト中の Mn 量から溶鋼 Mn 濃度を推定する方法を検討している。予備実験として、環状電気炉で鋼を溶融し Ar ガス流で発生したエアロゾルを原子吸光分析装置に導入し Mn/Fe 比の吸光度を測定して濃度との相関をとると、Fig. 9

に示すように良好な相関が得られた³⁸⁾。つぎに転炉廃ガスダストから分岐した廃ガス配管へ2チャンネル型原子吸光分析装置をセットして、10 μm のフィルターを通過させた廃ガスダストを Fig. 10 に示すように改造した原子吸光分析装置の黒鉛炉に直接導入してダストを原子化し、その吸光度を測定している³⁹⁾。Fig. 11 に示すように Mn/Fe 比との溶鋼 Mn 濃度は良好な相関を示している。この方法は転炉廃ガスダストを利用した溶鋼マンガンのオンライン分析が可能であることを示している。また、この方法は原子吸光分析装置への転炉廃ガスの導入が比較的容易であるため分析装置の連続測光化、自動化と吸光シグナル、導入ダスト量、ダスト粒径などの最適化の検討が進めば実用化しやすい手法であろう。

2.2.5 ガス搬送平衡分圧測定法

新日本製鉄では2次精錬の真空脱ガス工程における重要なファクターである H のオンライン分析法の開発を検討している。SIEVERTS らは溶解反応における溶鋼中への H の溶解度は温度、圧力が一定の条件下でその分圧の平方根に比例することを明らかにし、溶鋼中の H 濃度が $H = K\sqrt{P_{H_2}}$ で表される SIEVERTS の法則を確立した。平衡定数 K は温度の関数で $\log K = -1.905/T - 1.591$ の

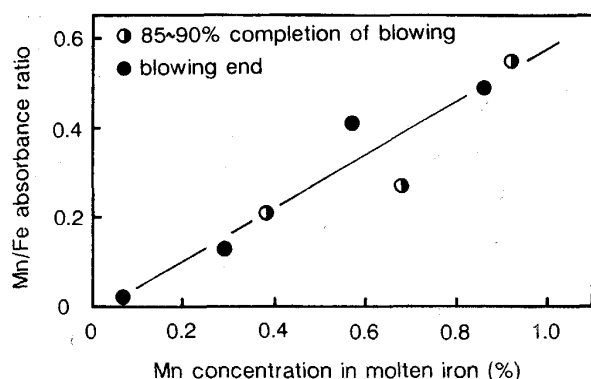


Fig. 11. Relation between Mn concentration in molten iron and Mn/Fe absorbance ratio obtained with direct analysis of dust by graphite furnace AAS³⁹⁾.

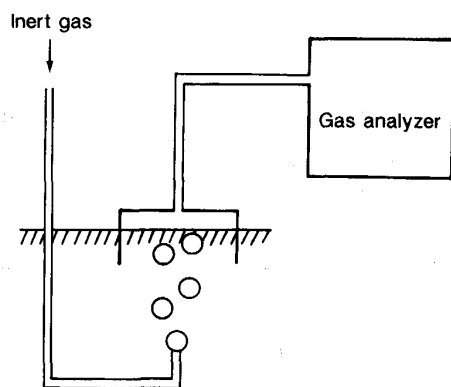


Fig. 12. Direct determination of hydrogen in molten steel by inert gas injection method⁴⁰⁾.

値で示される⁴²⁾。このことから溶鋼温度が既知であれば溶鋼と平衡する気相中の H_2 分圧を求めることにより溶鋼中 H 濃度を決定できる。この原理に基づき Fig. 12 に示すようなシステムを組み立てて溶鋼中 H 濃度のオンライン分析の検討が行われている⁴⁰⁾⁴¹⁾。溶鋼中に Ar ガスを細かい気泡で吹き込み Ar ガス気泡中に溶鋼中の H を拡散放出させ、溶鋼と平衡に達した Ar ガスを回収する。回収ガス中の H_2 分圧を熱伝導度検出-ガスクロマトグラフィーによって測定し SIEVERTS の式により溶鋼中 H 濃度を求める。この方法による定量結果と従来法であるピンサンプリングによる定量結果を比較すると Fig. 13 に示すように良好な相関が得られている。検出器を半導体ガスセンサーに置き換える検討も行われており、より安価で迅速な検出法となる可能性もある⁴³⁾。上記の方式は Electro-Nite 社からも製品として出されている⁴⁴⁾。以上溶鋼の直接分析技術の研究開発の状況を見ると、1980 年以降は日本での研究開発が大部分を占めている。特にここ数年の傾向では実験室での研究と平行して実炉での実験が多くなっている。川崎製鉄のレーザー直接発光法による溶銑直接分析、火点法や転炉廃ガスダスト分析法による転炉溶鋼中の Mn 分析、ガス平衡分圧測定法による真空脱ガス炉溶鋼中の H 分析のように実用化に近いレベルに到達しつつある研究開発が含まれている。

その他は実験室レベルでは比較的良好なデータを示すが実炉実験では信頼性のある分析値を得ることが困難なものが多い。実炉への適用で障害となっているものは、(1)実操業に耐え得る挿入プローブの開発がなされていない。(2)長時間の安定した測定が可能な計測システムの構築が難しい。(3)溶鋼組成と完全に相関があり、しかも操業管理および製品保証の精度要求を満足する分析精度を定常的に得ることができていない。ことなどがあげられる。現在セラミックスの材質などは急速に進歩しており⁴⁵⁾、オンライン分析用プローブに適用が可能に

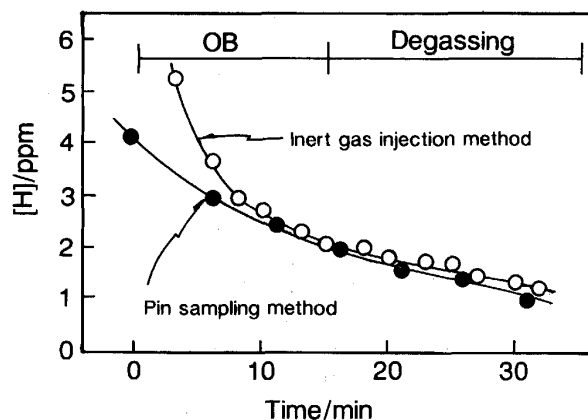
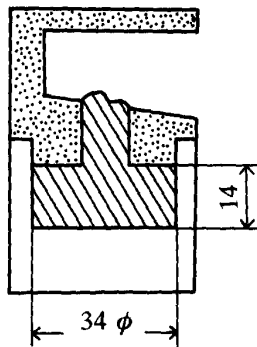


Fig. 13. Dehydrogenation pattern in RH process observed by inert gas injection method⁴³⁾.

Table 3. Comparison of specification between on-site and conventional type of spectrometer⁴⁶⁾.

On-site type A	On-site type B	Conventional type
Dimension (mm) 1 100 W×785 D×1 420 H	750 W×1 100 D×1 450 H	1 530 W×990 D×1 380 H
Radius of curvature of diffraction grating 500 mm	750 mm	1 000 mm
Reciprocal linear dispersion 0.74 nm/mm	0.33 nm/mm	0.47 nm/mm
Measuring system Simultaneous integration	Simultaneous integration	PDA-method*
Pre-spark conditions L 10 μ H C 8 μ F R —	30 μ H 12.2 μ F 1 Ω	140 μ H 2.5 μ F 1 Ω

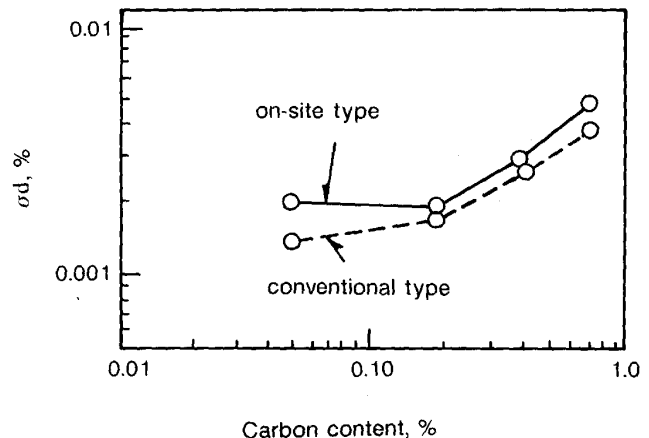
* Pulse height distribution analysis method

Fig. 14. New sampler for on-site method of analysis⁴⁶⁾.

なりつつある。

3. オンサイト分析技術

製鋼プロセスにおける溶鋼の直接分析が実用化されるまでにはまだ解決すべき課題があり若干の時間経過が必要である。しかし製鋼2次精錬工程などでは分析フィードバックの迅速化、高精度化が強く求められている。現状の製鋼プロセスの分析は各製造工程からサンプリングされた分析試料を気送管で分析室へ送付して分析を行い、分析データはデータ伝送システムで各製造現場へフィードバックされるシステムが一般的である。分析フィードバック時間を短縮するために転炉の真下に分析室を設置する分散分析室方式なども実施されている。分析時間を現行の分析技術をもちいて短縮するには精錬現場に分析装置を隣接して設置するオンサイト分析方式が有効である。オンサイト型発光分光分析装置の製鋼プロセスへの適用が新日本製鉄、NKKで行われている。オンサイト分析を実施するためには溶鋼分析試料のサンプリング、試料調製を効率的に行う必要がある。新日本製鉄では Fig. 14 に示すような形状のサンプリンググローブを開発して分析試料のハンドリング性を向上させている⁴⁶⁾。試料調製はフライス式切削方法により分析時間短縮を図っている。オンサイト分析の場合は、分析室ではなく製鋼工場の計器操作室内で分析装置を稼働させるため、設置スペースの最小化、耐震、耐粉塵対策がとら

Fig. 15. Comparison of accuracy between on-site and conventional type analyzer⁴⁶⁾.Table 4. Analytical conditions of emission spectrometer⁴⁷⁾.

Dimension	1 300 W×1 150 D×1 530 H (mm)
Focal length	750 (mm)
Reciprocal linear dispersion	0.52 (nm/mm)
Wavelength range	168-500 (nm)
Element	C, Si, Mn, P, S, Cu, Ni, Cr ₁ , Cr ₂ , Mo, V, Ti, Nb, B, Ca, Al*
Measuring system	Pulse distribution analysis (Al*) Simultaneous integration (Except Al*)

* Soluble-aluminum and total-aluminum

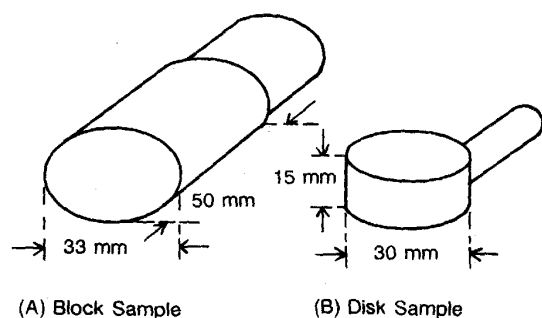
れたオンサイト型の発光分光分析装置を設置する必要がある。Table 3 にその仕様を示す。オンサイト型装置ではあっても十分な分析精度が求められる。新日本製鉄では試料組織などの影響が緩和される高エネルギー予備処理放電を採用している。分析室用の汎用型発光分光分析装置との C 分析値の正確さを比較した結果を Fig. 15 に示す。低濃度域ではオンサイト型発光分光分析装置の精度がやや劣るが 0.1% 以上の濃度域ではほぼ同等の精度が得られている。試料採取から分析室で分析値が判明するまで平均 6 min 10 s を要していたものが本法の適用で 2 min 30 s と大幅に分析時間が短縮されている。この結果製鋼精錬の操業精度の向上が達成されている。

NKK でも新日本製鉄と同様にオンサイト分析の検討を行い実炉に適用している。NKK では Fig. 16 に示す

Table 5. Comparison of time for analysis⁴⁷⁾.

	Cooling → Handling → Cutting → Handling → Transfer * → Polishing → Analysis (Grinding) (Cooling) (Cutting)													Total time
Conventional sample	60	+	20	+	60	+	30	+	60	+	120	+	60	410 (s)
New disk sample	30	+	10	+							60	+	60	160 (s)

* From RH to analytical center

Fig. 16. Shape of samples⁴⁷⁾.

ようなディスク型試料を開発し、表層をベルトサンダーで研磨するだけで分析可能な方法をとっている⁴⁷⁾。オンサイト型発光分光分析装置は Table 4 に示すシステムのものを持ちいた。複雑な操作を必要とした検量線作成は全自動化した一括検量線作成システムを開発し適用している。分析精度は汎用型と比較して同等の精度が得られている。分析値フィードバック時間の比較を Table 5 に示す。この転炉と真空脱ガスプロセスの機側に設置されたオンサイト型発光分光分析装置により分析のフィードバック時間は大幅に短縮され製鋼操業処置の迅速化、合理化に貢献している。

これらのオンサイト分析技術は溶鋼の直接分析が実用化されるまでの過渡期的技術とみなすこともできるが、現行の発光分光分析技術を応用すれば対応は比較的容易な技術であり、適切な使用方法を考えて実用化すればその効果は大きい。現在オンサイト分析方式は転炉や脱ガス設備などで実用化されている。

4. 製鋼プロセスオンライン分析技術の将来展望

溶鋼の直接分析技術の将来展望については佐伯の総説がある⁹⁾。ここでは近い将来、実用化が期待される技術に焦点をしばって展望してみたい。

現在、溶鋼直接分析の研究開発でもちいられている手法は、1950 年～1960 年代に研究が開始された溶鋼湯面の直接発光法や微粒子生成搬送法の延長線上にある技術と、1980 年代に入ってから検討され始めた化合物生成搬送法、火点法、廃ガスダスト分析法、ガス平衡分圧測定法などに分類できる。また、直接発光法や微粒子生成搬送法の励起源としてレーザーがもちいられたことも大きな特徴である。溶鋼直接分析技術のうち実用化に近いとみなされているものは火点法による転炉中の Mn

分析、廃ガスダスト分析法による転炉中の Mn 分析、ガス平衡分圧測定法による 2 次精錬工程の H 分析などであろう。これらの方法は現在実炉で試験が行われている。火点法の場合は高温の溶鋼に非接触で測定できること、分析用プローブなどの消耗品を必要としないこと、光ファイバー挿入のみによる測定で全体システムのメンテナンスが容易なこと、火点部の測定環境が比較的良好であることなどが実用化に有利な点と考えられている。火点法は光ファイバーで伝送可能なスペクトル成分に適用の可能性がある。廃ガスダスト分析は転炉廃ガス配管から分析装置までの廃ガスダストの導入に分析用配管を使用すれば比較的容易である。また、廃ガスダストの粒子径が非常に微細なため固体直接分析が可能であり、配管、フィルター、サイクロン分級装置などを組み合わせて比較的簡便な分析システムが構築できるため実用化しやすい方法であると考えられる。

ガス平衡分圧測定法による溶鋼中の H のオンライン分析は真空脱ガス設備で実用化試験が実施されており、検出部に半導体センサーの使用が可能になれば迅速、高精度な鋼中 H のオンライン分析法となる可能性がある。また、この方式は吹き込むガスの種類を工夫すれば他の成分測定の可能性もある。

現在、上記の 3 方法はいずれも単元素分析法として検討されているが、Mn は転炉操業上分析優先順位の高い元素であるためオンライン分析法が確立されれば転炉の操業管理に大きく貢献できる。2 次精錬における H も製品の品質管理のためには重要な元素である。上記の方法のように溶鋼への挿入プローブを使用しない方法や、全体のシステム構成が単純化できるものがオンライン分析法として実用化しやすい技術であろう。

微粒子生成搬送法では Q スイッチ Nd-YAG レーザーの進歩によって効率的に溶鋼湯面から微粒子を発生できるようになっている。また Ar ガスバブリングによる方法ではプローブの形状が若干複雑になるが ICP 発光分光分析可能な平均化した微細粒子がえられている。化合物生成搬送法は溶鋼から発生するエアロゾルが安定してえられることから ICP 発光分光分析装置での測定が容易である。これらの方法は耐熱性があり高強度で気密な挿入プローブ、反応プローブの開発が実用化へのかぎを握っている。実炉での試験を重ねることによって多くの問題点が明確になり解決されてゆくと思われる。

5. ま と め

製鋼プロセスにおけるオンライン分析法の開発に関し、溶鋼の直接分析と製鋼工場におけるオンサイト分析の二つの分野の1980年代以降の研究開発状況と将来の展望について述べてきた。当初欧米で先駆的に進められてきた溶鋼直接分析技術開発も最近では日本での研究開発がその大部分を占めるようになり、特にここ2~3年は日本において実用レベルをめざした検討が実炉で行われるようになってきている。溶鋼オンライン分析の姿が見え始めたといえる。レーザー、プラズマ、光ファイバー、ファインセラミックスなどの分析の周辺技術の進歩と今まで長年続けられてきた地道な鉄鋼分析の技術開発努力が、溶鋼直接分析技術開発をささえる大きな力となっている。しかし、本格的な実用化技術となるにはまだ多くの課題を乗り越える必要がある。

精錬プロセスにおける分析フィードバック時間の短縮は発光分光分析装置をオンサイト化することにより達成されている。オンサイト分析が可能になった理由は発光分光分析装置がコンパクト化、自動化され、同時に分析ソフト、試料前処理技術、分析条件などが改良されたためである。

製鋼プロセスは今後もますます多様化、高度化、合理化が進展すると思われる。これに対応して、オンライン分析ニーズも多様化してゆくと想定される。現在研究開発が進んでいる分析技術が核になって、製鋼プロセスに貢献できるオンライン分析技術が実現することを望みたい。

文 献

- 1) 藤野允克, 松本義朗, 渋谷敦義, 中原秀翼, 中瀬郁夫, 小泉明宏: 鉄と鋼, **70** (1984), p. 128
- 2) 安部忠廣, 安井規子, 大和康二, 高德芳忠, 東森利安, 黒住重利: 鉄と鋼, **71** (1985), p. 1510
- 3) 滝 千尋, 粕谷昌紀, 福味純一, 小松喜美, 畑中聡男, 竹腰篤尚: NKK 技報, **129** (1989), p. 1
- 4) 別所永康, 竹内秀次, 藤井徹也, 中西恭二, 馬田 一, 森 淳: 鉄と鋼, **75** (1989), p. 40
- 5) 高橋 務, 尾崎 太: 分光研究, **26** (1977), p. 339
- 6) 川村和郎: 鉄と鋼, **71** (1985), A117
- 7) G. JECKO: 鉄と鋼, **72** (1986), p. 1823
- 8) 岩田英夫: 学振 19 委-No. 10927 (昭和 63 年 5 月)
- 9) 佐伯正夫: ぶんせき, **181** (1988), p. 912
- 10) V. N. BALANDIN and S. L. MANDELSHTAM: Zavod. Lab., **2** (1957), p. 545
- 11) M. BONJIC, J. B. BOURDIEN, D. TORRE and G. BARBUER: Rev. Métall., **67** (1970), p. 237
- 12) A. B. SHAEVICH and S. B. SHUBINA: Zavod. Lab., **28** (1962), p. 447
- 13) J. B. HEADRIDGE and A. K. LAMBERT: Analyst, **93** (1968), p. 211
- 14) 産業リモートセンシング (製鉄編) (日本機械工業連合会編) (1978), p. 182
- 15) 尾崎 太, 高橋 務, 岩井良衛, 郡司好喜, 須藤恵美子: 鉄と鋼, **67** (1982), p. 872
- 16) E. F. RUNGE, S. BONFIGLIO and E. R. BRYAN: Spectrochim. Acta, **22** (1965), p. 1678
- 17) 産業リモートセンシング (製鉄編) (日本機械工業連合会編) (1978), p. 218
- 18) V. A. FASSEL and G. W. DICKINSON: Anal. Chem., **40** (1968), p. 247
- 19) E. A. Du Bois: Proc. Soc. Anal. Chem., **5** (1968), p. 185
- 20) 産業リモートセンシング (製鉄編) (日本機械工業連合会編) (1978), p. 187
- 21) 産業リモートセンシング (製鉄編) (日本機械工業連合会編) (1978), p. 175
- 22) BISRA: Annual Report (1966), p. 78
- 23) 野々村英造, 小谷直美, 徳田利幸, 成田貴一, 吉田康夫, 矢場田武: 鉄と鋼, **71** (1985), A125
- 24) 小野昭紘, 千葉光一, 佐伯正夫, 仁部晴美, 笠井茂夫: 鉄と鋼, **71** (1985), A129
- 25) D. A. CREMERS, F. L. ARCHULETA and H. C. DILWORTH: Proc. of the 5th Process Technology Conference, Publication of the Iron and Steel Society (1985), p. 157
- 26) 角山浩三, 谷本 亘, 久田秀穂, 浅川久夫: 鉄と鋼, **71** (1985), A133
- 27) 古賀隆治, 熱田直也, 中西清二, 小坂 恵, 佐野博也: 信学技報, OQE86-178 (1986), p. 38
- 28) Y. W. KIM: Intell. Process Mater. Adv. Sens. (1987), p. 103
- 29) 千葉光一, 小野昭紘, 佐伯正夫, 大野剛正: 分析化学, **37** (1988), p. 365
- 30) 山内雅夫, 金本通隆, 大野剛正, 千葉光一, 小野昭紘: 材料とプロセス, **2** (1989), p. 151
- 31) B. DAIGNE and F. GIRARD: Rech. Aerosp., **4** (1977), p. 231
- 32) 小野昭紘, 千葉光一, 佐伯正夫, 仁部晴美, 笠井茂夫: 鉄と鋼, **75** (1989), p. 902
- 33) A. A. RUSH: EUR Rep. Comm. Eur. Commun., No. EUR-6282 (1980), p. 33
- 34) 中島潤二, 辻野良二, 荻林成章, 仁部晴美, 早川泰弘, 小野昭紘: 材料とプロセス, **2** (1989), p. 152
- 35) 秋吉孝則, 高橋隆昌, 近藤隆明: 分析化学, **38** (1989), p. 486
- 36) A. GOLLOCH: Steel Res., **57** (1986), p. 427
- 37) 平居正純, 辻野良二, 大野剛正, 石渡信之, 井下 力: 鉄と鋼, **74** (1988), p. 1954
- 38) 辻 猛志, 望月 正, 岩田英夫: 鉄と鋼, **73** (1987), S1146
- 39) 辻 猛志, 望月 正, 石橋耀一, 郡司直樹, 秋吉孝則, 村木靖徳: 材料とプロセス, **3** (1990), p. 599
- 40) T. OHTUBO, H. KAWASE and S. YAMAZAKI: Hydrogen Embrittlement, Prevention and Control, ASTM STP' 962, Philadelphia, ASTM (1988), p. 105
- 41) 小野昭紘, 山崎修一, 木村秀明, 山田 哲, 妹尾健吾: 鉄と鋼, **73** (1987), S953
- 42) 日本学術振興会製鋼第 19 委員会: 製鋼反応の推奨平衡値改訂増補 (1984)
- 43) 早川泰弘, 小野昭紘: 材料とプロセス, **1** (1988), p. 1616
- 44) J. PLESSERS, R. MAES and E. VANGELOOVEN: Metallurgical Plant and Technology, **11** (1988), p. 38
- 45) 三友 護: 学振 19 委-No. 10993 (平成元年 3 月)
- 46) 仁部晴美, 黒崎将夫, 笠井茂夫: 分析化学, **37** (1988), T133
- 47) 杉本和巨, 竹林秀行, 秋吉孝則, 近藤隆明: 材料とプロセス, **1** (1988), p. 1613
- 48) 川上公成: 鉄と鋼, **72** (1985), S186