

炉外精錬プロセスにおける成分分析時間の短縮

Reduction of Chemical Analysis Time in Ladle Refining Process

NKK京浜製鉄所 杉本和巨*・吉川裕泰・船曳佳弘

1. 緒言

近年、鉄鋼材料の多様化、高品質化に伴い、製鋼での精錬プロセスは複雑となり、特にRH脱ガス等の二次精錬プロセスにおいては合金添加等の適切なアクションを迅速かつ正確に行うために、分析の迅速化、高精度化が要求されている。一方、耐化物等の合理化においても分析の迅速化は重要課題である。このため、製鋼工程における分析の迅速化に関する研究⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾⁽⁴⁾、及びオンライン分析の研究⁽⁵⁾⁽⁶⁾⁽⁷⁾例が報告されている。

本報告では、サンプラーの改良により冷却時間、試料調製時間の短縮を図り、更にRH機側に発光分光分析装置を設置することにより、成分分析時間すなわち精錬待ち時間を大幅に短縮させ、実操業に貢献しているのをその状況を報告する。

2. 成分分析時間の短縮に関する諸検討

2. 1. 機側発光分光分析装置

装置は、日本ジャーレルアッシュ社製D-700V型を使用し、その仕様をTable1に示した。分析対象成分は、15成分で、特にA1はNKKで開発したエネルギー交互変換式発光分光分析法⁽⁸⁾を採用しており、酸可溶性A1及び全A1の分析が可能である。また本装置はRH指令室の中すなわち試料採取位置からは十数メートルの位置に設置した。

次に、本装置の検出限界をTable2に示した。A1の分析線は、JIS法⁽⁹⁾では308.2nmを用いているのに対して、本装置では共存元素の影響が比較的小さい396.1nmとした。他の元素はJISの同一スペクトル線と比較した。本装置は、炭素鋼及び低合金鋼を分析対象としており、検出限界はJISの値に比べ、同等または良好な結果が得られている。

2. 2. サンプリング

分析結果のフィードバック時間を短く

Table 1 Analytical conditions of emission spectrometer(D-700V)

Dimension	1300[W]*1150[D]*1530[H] (mm)
Focal length	750 (mm)
Reciprocal linear dispersion	0.52 (nm/mm)
Wavelength	168 - 500 (nm)
Element	C, Si, Mn, P, S, Cu, Ni, Cr, Mo, V, Ti B, Nb, Ca, Al ^(*)

(*) Soluble-aluminum and total-aluminum are determined by alternately charge conversion system.

Table 2 Detection limit of emission spectrometer(D-700V)

Element	Analytical line (nm)	Concentration range (%)	Detection limit (%)	
			D-700V	Ref. (JIS)
C	193.0	0.01 - 0.5	0.0033(>)	0.0026
Si	212.9	0.01 - 0.7	0.0008	0.0017
Mn	293.3	0.01 - 1.5	0.0003	0.0018
P	178.2	0.001 - 0.05	0.00039	0.00054
S	180.7(X2)	0.001 - 0.05	0.00030	0.00032
Cu	327.4	0.01 - 0.5	0.0007	0.0007
Ni	231.6	0.01 - 0.5	0.0008	0.0012
Cr	267.7	0.01 - 1.5	0.0009	0.0014
Mo	202.0	0.01 - 0.5	0.0007	0.0010
V	311.0	0.001 - 0.1	0.0003	0.0006
Ti	337.2	0.001 - 0.1	0.0001	0.0004
B	182.6	0.0001 - 0.005	0.00017(>)	0.00014
Nb	319.4	0.001 - 0.1	0.0005	0.0030
Ca	393.3	0.0001 - 0.003	0.00017	-----
T-Al	396.1	0.001 - 0.1	0.0010	0.0025 ^(*)
S-Al	396.1	0.001 - 0.1	0.0010	-----

(*)Analytical line is 308.22 nm.

するためは、分析作業以前に行われるサンプリング、及び、試料調製時間を短くすることが必要である。そこで、これらを満足するサンプラーの検討を行った。検討したサンプルの形状を Fig.1 に示した。A は、従来使用している円形状のブロック試料で、RH プロセスで長さ約 50 mm に切断して、分析センターへ気送り、分析センターではボトム側より、約 15 mm 付近

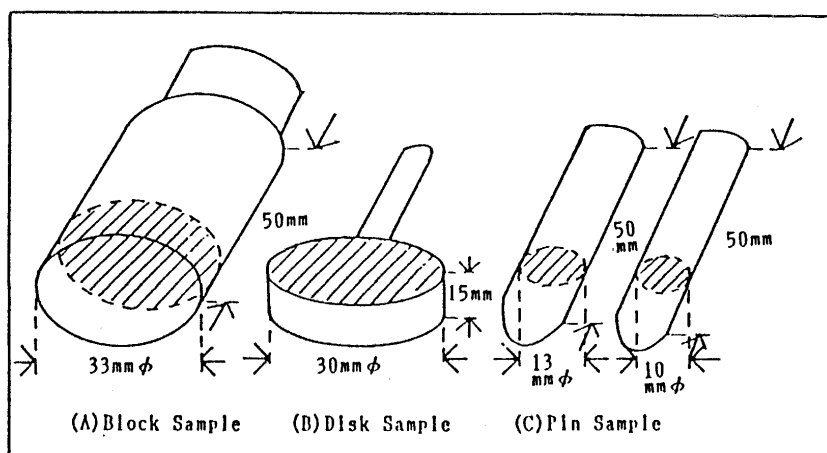


Fig.1 Shape of samples

で切断し、斜線部を分析に供していた。B は今回開発したディスク型試料で、紙管の中に割型を組んで採取したものであり、C はピン状の試料で、溶鋼の熱容量を小さくして冷却時間を短縮することを目的とし試作した。ピン試料はボトム側より約 15 mm 付近で切断しボトム側面を発光分析面とした。これら 3 種類のサンプルについての評価を Table3 に示した。冷却時間の面ではピン試料が最も短く、ディスク試料も試料取り出し後、約 30 秒間水冷するだけで良いのに比べ、従来の試料は約 60 秒も冷却する必要があった。サンプラーからの試料取り出しのハンドリングは、試料の大きさが小さいため、従来型に比べディスク試料、ピン試料の方が優れていた。切断時間は、従来型試料は直径 33 mm を切断するのに対し、ピン試料は 10 または 13 mm の切断でよいため約 3 ~ 5 倍時間短縮が図られたが、ディスク試料は、切断工程をばういてベルトサンダーで研磨するだけで分析可能であり、最も優れていた。分析面の状態は、従来型及びディスク形試料は特に問題はないが、ピン試料の場合、中にピンホールができて、発光不良となる試料が若干存在した。偏析については、3 試料共に特に問題はなかった。サンプリングコストは、ピン試料が最も安価で、従来型、ディスク型のコストは、共に約 1.1 倍程度だが、ピン試料の不良率を考慮するとほぼ同等と考えらる。以上の結果より総合評価すると、試料の切断工程を省略することが出来るディスク型試料が最も優れていると考えられ、これを採用することにした。

Table 3 Comparison of character of 3 type samples

Sample type	Cooling speed	Handling	Cutting time	Surface for analysis	Segregation	Sampling cost	Total evaluation
Conventional type	×	○	×	◎	◎	○	△
New disk type	○	◎	◎	◎	◎	○	◎
New pin type	◎	◎	○	×	◎	◎	○

◎:excellent ○:good △:fair ×:poor

2. 3. 全自動試料調製装置

開発したディスク試料の調製の全自動化装置の工程は試料を台の上に置き、スタートボタンを押すだけで、チャッキング後移動し、ベルト研磨後冷却し、チャッキングを外して終了する動作とした。30秒で約0.5mm程度表面研削し、冷却に約20秒その他ハンドリングを含め1分のサイクルタイムであった。研磨ベルトは、SiC系、アルミナ系に比べ研削能力、及び耐久力性に優れているため、#60番のZrベルトを使用した。

2. 4. 一括検量線作成システム

従来、複雑で手計算等の多かった検量線の作成作業を全自動とする一括検量線作成システムを開発した。概要をFig.2に示した。標準試料の登録時に、標準化試料、装置管理試料、重なり補正係数算出用試料、及び検量線作成用標準試料は試料IDにより区分した。さらに、検量線用標準試料においては、補正係数算出のための基準（標準値）検

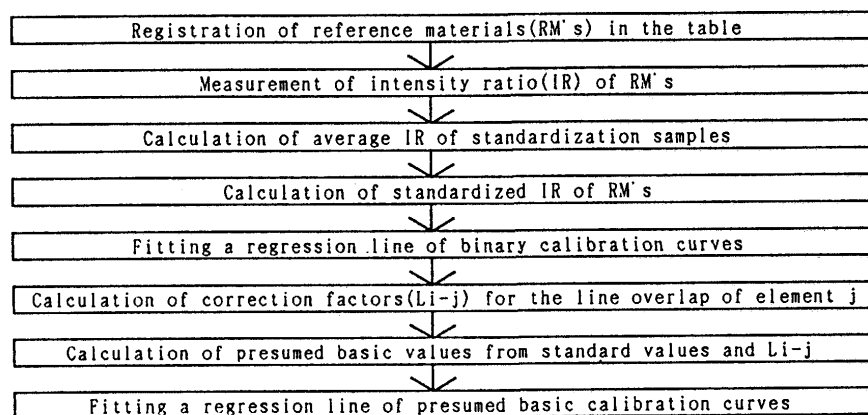


Fig.2 Procedure of automatic calibration

量線用試料、実試料分析に用いる基準値検量線用の試料の区別は、元素毎のIDより区分可能とした。標準試料は、各々連続2回を日を換えて3回の合計6回強度比を採取した。このとき50放電毎に標準化試料の強度比を採取し、500放電毎に電極調整、スタンド、レンズ等の清掃を行う基準とした。強度比採取の異常判定は、鉄強度のしきい値及び2回放電の差より自動判定するシステムとした。全標準試料（約200試料）について強度比の採取後、一括検量線作成ソフトウェアを起動させることにより、各分析元素について標準化の基準強度比の計算、標準化後の強度比の算出、基準検量線の作成、重なり補正係数の算出、補正係数と標準値より基準値の計算、及び基準値による検量線の作成まで全自動で完了する。本システムの所要時間は、パソコンを用いて14元素（A1は除く）の場合、約4時間であった。

2. 5. 分析装置の管理

装置の管理方法をTable4に示した。1日1回の標準化を行い、標準化係数 α のチェックを行う。機器のドリフトについては、装置管理用標準試料を用いて分析を行い、分析結果のチェックをシフトに1回行う。未知試料分析時は

Table 4 Procedure of maintenance of instrument

Item	Content	Frequency
Standardization	Standardization coefficient(α) check	Once/Day
Drift check	Analytical values check	Once/Shift
Data check	Iron intensity check and range of duplicate check	Every analysis
Total check	Crosscheck with the analytical lab.	Once/Shift

放電毎に内部標準元素である鉄強度と連続2回分析の偏差によりチェックを行う。トータルのチェックとしてシフトに1回分析センターと機側分析装置にてクロスチェックを行うこととした。本システムの特徴は、一括検量線作成システムの開発により、多種の許容限界値を自動的に算出することが可能としたことである。これらのデータ管理により、オペレータによる判断は最小限とし、分析作業の未経験者でも簡単に分析作業が行えるようになった。

3. 効果

ディスク試料、その自動調製装置の開発、及び発光分析装置をRH機側に設置したことによる、成分分析時間の短縮効果をTable5に示した。従来法はブロック試料採取後冷却、取り出し切断、気送管に入れ気送、分析センターでの全自動試料調製、分析、結果の伝送の工程を経るため、分析結果判明まで410秒必要であったが、新しい方法によると、試料切断及び気送工程は省略可能となり、冷却、試料取り出し、全自動ディスク試料調製、分析、結果の伝送の工程となり、冷却時間、試料取り出し時間の短縮効果も含め、サンプリング終了から結果判明までの合計時間が160秒、となった。すなわち、合計で250秒の時間短縮が可能となった。

Table 5 Comparison of time for analysis

Method	Cooling→Handling→Cutting→Handring→Transfer→Cutting→Grinding→Analysis (#1) (Cooling)														Total time	
Conventional method	60	+	20	+	60	+	30	+	60	+	60	+	60	+	60	410 sec
New method	30	+	10	+									60	+	60	160 sec

(*1)From RH degasser to analytical lab.

以上の結果より、NKK京浜製鉄所では現在この方法を用いてRHプロセスでの処理前、処理中、処理後の試料を分析している。その結果迅速なアクション及びコストダウンに貢献している。

(1988年鉄鋼協会秋期講演大会にて一部発表)

<参考文献>

- (1)仁部晴美, 黒崎将夫, 笠井茂夫, 分析化学 37 (1988) T133
- (2)杉本和巨, 東海林敏, 志村真明, 竹林秀行, 材料とプロセス 2 (1989) 573
- (3)波戸利久, 青木実, 土屋武久, 分析化学 37 (1988) T163
- (4)石橋耀一, 吉岡豊, 佐藤重臣, 分析化学 37 (1988) T157
- (5)秋吉孝則, 高橋隆昌, 近藤隆明, 分析化学 38 (1989) 486
- (6)千葉光一, 小野昭紘, 佐伯正夫, 大野剛正, 鉄と鋼 77 (1991) 1874
- (7)辻猛志, 望月正, 石橋耀一, 郡司直樹, 秋吉孝則, 新井学, 岩田英夫, 鉄と鋼 77 (1991) 1868
- (8)秋吉孝則, 瀬野英夫, 斎藤勝衛, 富田知旨, 佐藤利光, 坪井邦夫, 日本鋼管技報 97 (1983) 88
- (9)JIS G 1253(1983)