

ら結晶粒界に至る硬度の分布を詳細に測定できるようになった。また、結晶粒界上の硬度が隣接する結晶粒の傾角によって異なるなど従来、概念として理解されていたことが実測できるようになった。結晶粒径の効果のみならず、転位強化、固溶強化など、鉄鋼材料の強化機構を理解する上で重要な手法となっている。

7.3 プロセス管理に寄与した分析技術

鉄鋼製造プロセスを管理する分析技術は、70年代までに迅速機器分析法が定着した。その代表である、発光分光分析法と蛍光X線分析法は現在でも製鉄、製鋼の操業管理には欠くことのできない分析技術として各所で実施されている。80年代に入ると、鉄鋼ユーザーの高級化や多様化のニーズに応える一方で、日本鉄鋼業は韓国などとコスト競争を迫られるようになった。これらの時代背景を受け、迅速機器分析技術は一層の高性能化を進めてきた。例えば、発光分光分析法ではパルス分布測定法 (PDA) に代表されるように、スパーク放電方法、スペクトル波形の時間分解処理、データの処理方法等の新しい技術が広く定着した。各元素の飛躍的な精度向上と、この技術の応用で形態別定量ができることにより、プロセス管理に大いに寄与した。

90年代以降の分析技術は迅速化と省力化に加えて高精度化が尚一層進められた。鋼中の微量C、Sの定量下限が広がりシングルppmの分析も発光分光分析法で可能となり、Nの定量も実用化の域に達してきた。蛍光X線分析法も同様に、X線管球の高出力化等で定量下限拡大、高精度化がなされた。

この十数年の特徴は、迅速性では確実にフィードバック時間の短縮を可能にするオンサイト分析の実用化、高精度の達成では、迅速機器分析法を支える基盤技術である湿式化学分析の自動化、スキルフリー化である。さらに、環境リサイクルを睨んだスクラップ利用の鉄鋼製造プロセスに寄与するランプエレメントの分析技術が挙げられる。

7.3.1 オンサイト分析

コスト競争が激しかった80年代には、オンライン分析の検討が盛んに行われた。溶鋼成分をリアルタイムで分析するオンライン分析技術は、製鋼プロセスを高度化する上で大きく貢献することができる。レーザー、光ファイバーなどの周辺技術が利用できるようになったのも一因である。スパーク放電やレーザー励起の発光分析、Arガスや反応性ガスによる微粒子の生成—高周波誘導結合プラズマ (ICP) 分析などの方法が挙げられる。しかし、高温の溶鋼を直接分析することは、技術的なハードルが非常に高く、分析用プローブの材質、

耐久性において課題が残り、実用化に至った例は限られる。転炉における、酸素吹錬時に溶鉄表面の火点で起っている元素の原子発光を測定するオンラインMn分析が唯一実用化された方法といえる。ただリアルタイムの分析結果で取れる製鋼アクションは限られており、むしろ新しい転炉操業システムの検討時に有効な方法である。以降この10年はオンサイト分析の検討が精力的に行われた。リアルタイムではないが、試料搬送の時間が大幅に短縮されるオンサイト分析が注目された。

スラブにおいて実用化されている、オンサイト分析としてレーザーアブレーション—ICP発光分光分析がある (図7.4)。この方法は、Nd-YAGレーザーを試料に照射し、生成する微粒子をArガスでICPに搬送して分析する技術である。レーザー照射の条件は、微粒子組成が試料母材と同一組成であること、サイズおよび供給量がICPに最適であることが求められる。そのために、レーザーのパルスエネルギー密度条件、スキャン方法などを確立し、蒸発エネルギーの違いによる元素の分別蒸発などの課題を解決した。試料の切り出しが不要で熱スラブの端面を直接分析でき、大幅な分析結果のフィードバック短縮を可能にしている。

又、この技術は最終製品のキズの原因を特定する方法にも適用されている。欠陥部位をクロスするようにスキャン (レーザーアブレーション) しICP分析で成分を特定する。従来の走査電子顕微鏡 (SEM) 解析に比べ大幅な分析時間の短縮と原因解明率の高い点が優れている。

製鋼スラグでもオンサイト分析の方法が開発された。角柱棒状サンプラーをスラグ層に浸漬後引き上げ、薄片状スラグ片を採取する。その平坦面の直接蛍光X線分析を行なう。X線管球の冷却水および検出器のフローガスがそれぞれ不要な波長分散方式と、卓上型エネルギー分散方式 (EDX) で行われた。1分〜5分で精度良くオンサイト分析ができる。

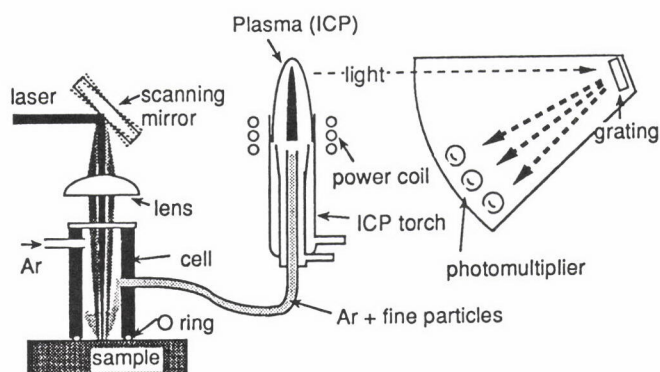


図7.4 レーザーアブレーションICP発光分光分析システムの構成図 (鉄と鋼, 83 (1997), 42.)

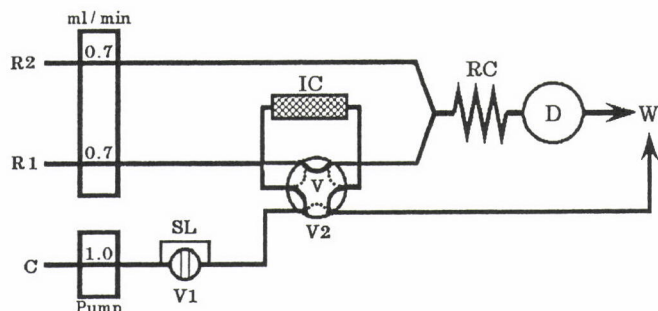


図7.5 鉄鋼中Bi定量のFIA構成図

C：キャリアー（0.20M HCl）、R1：試薬溶液（0.50M H_2SO_4 ）、R2：0.20MKI溶液（0.0050M アスコルビン酸）、SL：試料ループ（0.5mm内径、10m長）、RC：反応コイル（0.5mm内径、1m長）、V1：試料導入バルブ、V2：切替バルブ、IC：分離カラム（Dowex 1X8、2mm内径、40mm長）、D：分光光度検出器（460nm）、W：廃液（ISIJ Int., 44 (2004), 698.）

7.3.2 湿式化学分析技術のスキルフリー化

迅速機器分析技術の一層の高度化が進む中、機器分析を支える湿式化学分析についても新しい成果があった。これまでの湿式化学分析法は複雑な操作や熟練を必要としている。そのため各社とも合理化が進む中、分析技術者、分析技能者の減少により技術の伝承・維持が困難になってきている。そこで新たな湿式化学分析法として、分析操作に熟練を要しないフローインジェクション分析法（FIA）が注目されている。この方法は、細管中の溶液の流れの中で、化学分析の基本である、分離、濃縮、反応そして測定を行う方法である。FIAによる鉄鋼分析の一例を図7.5に示す。

対象元素は機器分析でも精度上まだ課題の残る鉄鋼中の微量成分である、Mo、Sn、Sb、Bi、Zn、As、Se、B、N、P、Sが検討された。合金鋼の主成分であるNi、Crの検討も行われた。分離濃縮の方法としては、溶媒抽出法でAsをヨウ化物として濃縮したり、鉄を目的成分から除去する方法が開発された。強塩基性陰イオン交換樹脂でSeを鉄から分離する方法も開発された。テフロンフィルターチューブを用いてP、Asをろ過濃縮するFIAも開発された。検出方法は、原子スペクトル、蛍光、化学発光、紫外・可視吸光が用いられている。特徴的な方法は、低屈折率高分子性光ファイバーを用いた長光路セルの吸光光度法や、ミストー気相接触の化学発光法がある。

FIAをメインとするスキルフリーな鉄鋼湿式化学分析法の開発は、分析技術の伝承・維持を図るだけでなく鉄鋼プロセス管理の基礎となり、高品位鉄鋼製品の製造に大いに寄与する。

7.3.3 鋼中トランプエレメントの分析

地球環境問題が広く取り上げられている時流から、鉄鋼材料も資源リサイクルが進められている。飲料缶から自動車ま

でスクラップのリサイクル範囲は広がっており、鉄源として再溶解すると、スクラップに含まれるCu、Zn、As、Sn、Sb、Bi、Pbなどの成分が混入する。いわゆるトランプエレメントは精錬で除去しにくい元素であり、これらは微量でも鋼材特性に大きな影響を与えるため、鉄鋼プロセス管理には迅速で高感度な分析技術のニーズが出てきた。このニーズに応えるため、評価・分析・解析部会でトランプエレメントの定量方法の検討が精力的に行われた。迅速機器分析に必要な標準試料を作製するのに必要な基準分析法となり、よってプロセス管理に寄与できる方法の開発が行われた。

従来から微量分析に用いられているICP発光分光分析にも、高周波出力、ネブライザー、測光軸方向などの検討が行われて、より微量域精度の向上が図られた。アキシアル測光でAs、Sn、Sbで1ppmオーダーの検出下限の可能性はある。前処理技術としてヨウ化カリウム塩酸系で陰イオンを用いた分離濃縮技術との組み合わせも検討された。As、Sb、Biは水素化物生成の前処理と高出力窒素マイクロ波誘導プラズマ発光分光分析により精度の良い分析が可能となった。

黒鉛炉原子吸光法、逆相分配高速液体クロマトグラフィーは、微量域での分析の可能性を示した。従来の鉄鋼分析ではあまり適用されていない、ストリッピング分析法も新しく検討された。微量域成分の基準分析となりうる中性子放射化分析法もZn、As、Sn、Sbで検討されており、高感度、高精度の新しい分析技術として有用であることがわかってきた。

以上のような分析方法はプロセス管理への適用を考えると、迅速性の点で問題がある。しかし、これら高感度、高精度の方法で、トランプエレメントの微量域レベルの標準値が決定できれば、従来の発光分光分析や、グロー放電発光分光分析法（GDS）での迅速分析の可能性は大いに期待できる。このGDSも微量分析の可能性を広げるため、高周波グロー放電プラズマにバイアス電流を導入する方法により、プラズマ電子密度を増大させ励起効率を高めることができる高感度な方法が開発された。

7.3.4 まとめ

プロセス管理に寄与する分析技術の目標は、いつの時代も迅速性と高精度の達成である。この10年は急速な合理化対応の分析技術開発よりむしろ着実にプロセス管理に寄与する方法の開発が特徴的と言える。その代表は、確実にフィードバックを可能にするオンサイト分析の開発と迅速機器分析法の基盤である湿式化学分析の新たな方法開発である。今後も湿式化学分析法の自動化、スキルフリー化は進むであろう。もう一つは、環境問題を睨んだ、有害試薬を用いない鉄鋼化学分析法の開発が行われたし、さらに、環境リサイクルを考慮した鉄鋼製造プロセスに寄与する分析技術にも注力される

であろう。

7.4 製鉄関連事業に寄与した比較的新しい分析技術

鉄鋼業における技術開発の歴史はある意味で分析技術開発の歴史と密接に関係している。しかしここ10数年を振り返ると、新たなプロセス等のために全く原理を異とするような分析手法が鉄鋼製造プロセスや材料解析に導入されてきたとは言えない。その背景には、鉄鋼製造プロセス自身が非常に歴史が長く、必要とする分析手法を抜本的に変えなければならないほどの大きな変化がなかったためと考えられている。しかし確かに鉄鋼製造プロセス自体には非常に大きな変貌があったとは言えないが、ここ10数年で鉄鋼業を取り巻く環境は劇的な変化を遂げている。それは大別して、原燃料種類の大幅な拡大と安価原燃料多量使用等の鉄鋼プロセスにおけるインプット条件の変化とエネルギー・環境問題の顕在化に伴う鉄鋼プロセスからのアウトプット条件の変化の2点に帰着できる。従来の予想を超えたこの劇的な環境変化には、必ずその問題点を解決するための分析手法が必要であり、ここには従来からの分析手法とは原理を異とする手法がその威力を発揮する。実際にこのような鉄鋼業を取り巻く環境変化から生じた問題点の解決のために、赤外分光法や核磁気共鳴法等に代表される分子分光法を、鉄鋼業の問題を解くために必要な改良や開発することで、適合させて問題解決が計られている。ここでは、上記2点のここ10年の鉄鋼を取り巻く環境変化に対して、活用されてきた分子分光法の鉄鋼プロセスや材料開発への適用例を記載する。

7.4.1 赤外分光法の応用例

赤外分光法は、有機化合物を中心に構造解析、定性・定量分析の手段として、古くから多くの分野で活用されている。従来、この手法は有機系材料の簡易的な官能基同定に利用されており、それは有機系材料には基本的に水素結合等の弱い相互作用が多く含まれており、従来鉄鋼材料で利用されてきた種々の表面分析法ではスパッタ等でその化学構造を壊してしまう可能性があったからである。しかし、逆に考えれば、無機系材料にもあまり強くない化学結合は多く存在する。つまり水素結合や水などの微弱な相互作用を持つ無機系材料にも本手法は有効である。また同時に鉄鋼業は高温プロセスと密接な関係がある。そこで赤外分光法の高温化のための装置開発が行われた。

具体的な材料系として、近年使用比率が増加している褐鉄鉱がある。褐鉄鉱は、加熱すると脱水時に鉱石中に亀裂が生ずるため、粉鉱石を造粒・焼成して塊成化する焼結プロセス

では、粉鉱石の脱水挙動の解析が重要となるが、精緻な解析例は少ない。そこで、高温赤外分光システム（高温IR）と熱重量測定装置を用いて含水酸化鉄の脱水挙動の解析を行い、O-Hの吸収強度とTGの重量減少曲線が類似していることが見出された。このように、高温赤外分光システムと熱重量測定を併用すると、含水酸化鉄の脱水挙動の解析に非常に有効で、多種多様な鉄鉱石の評価に利用されつつある。鉄鉱石以外にも加熱に伴い水の脱離や化学反応を伴う材料系は、鉄鋼業には非常に多い。今後この方法は幅広く鉄鋼プロセス内での化学反応解析に利用できると考えられる。

7.4.2 ガスモニタリング法の応用例

鉄鋼製造プロセスは基本的に高温プロセスで、原料や燃料が化学反応し、その形を変えて、コークスや焼結を製造している。このプロセス自身はあまり変化がない。しかし、近年、製鉄コスト低減のため、これまで劣質とされていた安価な原燃料の利用が拡大されている。この中で、コークスの原料である石炭も新規の安価炭が利用されるようになったが、より効率的に利用するためには、各石炭のコークス化性状を詳細に把握、評価することが重要になってくる。特に石炭のコークス化過程では、その熱分解時のガス発生挙動を把握することはこれが反応と密接に関係するだけに特に重要であると考えられ、本問題は、原燃料の多様化によって、そのニーズは大幅に拡大してきている。そこで、石炭のコークス化に伴う反応を全温度域に渡って観察できる方法を開発することを目的に、優れた時間分解能でガスモニタリングできる技術確立が行なわれた。

実際の応用例として、グニエラ炭（Go）、ウィットバンク炭（Wi）を加熱した際に発生するガスの挙動を調べられた。その結果を図7.6にそれぞれ熱重量測定の結果も含めて示す。両石炭のCH₄発生とTGによる重量変化の測定結果を比

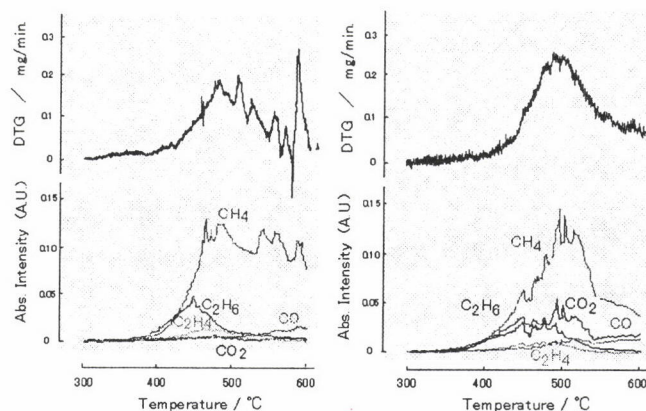


図7.6 グニエラ（左）及びウィットバンク（右）のガスモニタリングと重量減少の結果（鉄と鋼，89（2003），994.）