

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

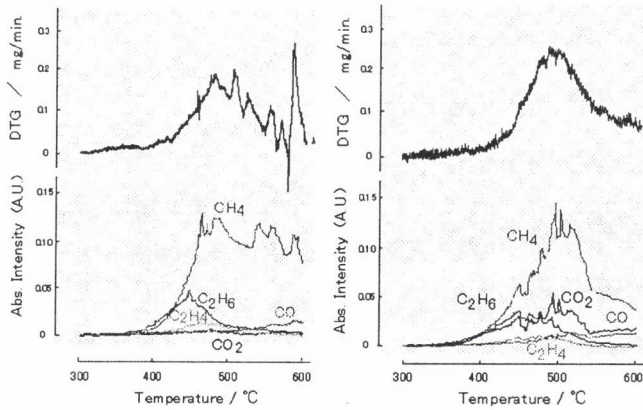


図7.6 グニエラ (左) 及びウィットバンク (右) のガスモニタリングと重量減少の結果 (鉄と鋼, 89 (2003), 994.)

較すると、両者は良い一致を示した。このことから、本システムで測定されるガスの挙動は石炭の熱分解反応の結果をそのまま測定できていることが確認され、定量的に反応を解析することが可能であることが明らかとなった。また本ガスモニタリング法はコークス炉にオンサイトに設置して連続測定することが可能なため、COGの発生を詳細にモニタリングできる。この結果から、本手法はラボから現場まで、どこでもほぼ同じ精度で実験が可能であることを確認されている。

鉄鋼業は高温プロセスが多いが、その化学反応の詳細はまだ不明点が多い。本手法は今後色々なプロセスにラボレベルから実炉まで利用可能と思われる。

7.4.3 不安定ガス種の高感度分析

先に説明した赤外吸収を利用したガスモニタリング法は、汎用性も高く持ち運びもできるので、非常に有効であるが、最近注目されている不安定ガス種や微量ガス種をモニタリングするには、その感度が抜本的に不足する。このガスモニタリング法を更に高感度化するアプローチも考えられるが、濃度がppm以下での測定は原理的に難しい。といって、従来のGCでは、鉄鋼業に多く存在する高温プロセスでのリアルタイムモニタリングを実現することはできない。つまり、感度向上と時間分解能の両立を狙うには、原理を異とする手法の導入・開発が必要となる。そこで、注目されているのが、超音速分子ジェット多光子共鳴質量分析法 (Jet-REMPI) である。

Jet-REMPIとは、大気圧のガスをノズルを通して真空中に噴出すことで、断熱膨張冷却効果によりガス中の注目粒子を絶対温度数Kまで冷却し、分子内の電子をほぼゼロ振動状態まで冷却した後、分子固有の電子励起状態を経由してイオン化する方法である。分子の吸収スペクトルは先鋭化され、分子量の全く等しい構造異性体までも全く前処理を必要とせず分離することが可能となる。実際のゴミ溶融炉試験設備に開発されたJet-REMPI装置を接続し、実排ガス測定に対する有効性を検証する実験が実施された。その結果、図7.7に示すクロロベンゼンの実時間測定に成功し、検出限界100ppt以下、時間分解能約10秒リアルタイム評価が可能となり、短時間で発生するクロロベンゼンのピークの検出や低濃度であるが長時間に亘って発生している様子をモニタリングすることに成功している。

今後、前処理が全くないことからリアルタイムモニタリングへの期待も高く、かつ規制の対象となる環境ホルモンの数が増加しても、前処理の複雑化を招くこともない技術として非常に注目され始めている。

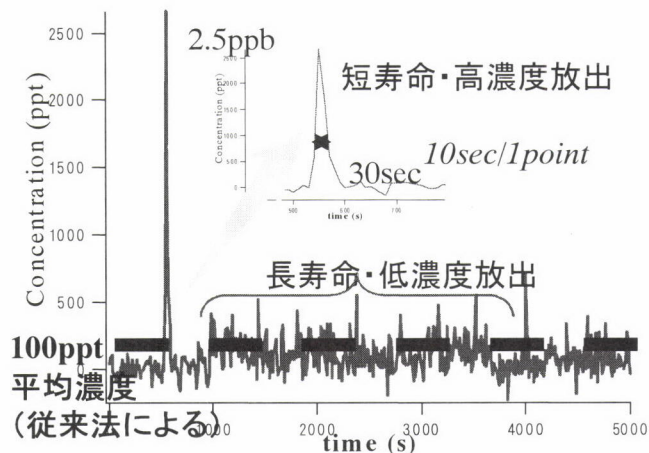


図7.7 本装置によるクロロベンゼンの実時間測定結果
(Abstract for Asian International Symposium on Instrumental Analysis of Various Materials, (2004), 16.)

7.4.4 核磁気共鳴法の応用

NMR (Nuclear Magnetic Resonance : 核磁気共鳴) 法はその名の通り、N (核)、M (磁気/磁場) R (共鳴) で説明できる。材料は非常に好都合に核スピン保有しており、それらは幸運なことにほとんどがNMR測定の対象 (感度の善し悪しはあるが) となる。

NMR法は簡単には、N (核) をM (磁場) 中に置くと、エネルギー分裂が生じ、その分裂の大きさに合わせて、R (共鳴 : そのエネルギーに合わせてラジオ波で共鳴) を起こさせる方法である。X線と比較して、化学構造の短距離情報に敏感であるため、高分子化学や有機材料科学の分野で広く利用されてきた。よって10年くらい前までは、鉄鋼に関する実用材料解析にNMRが非常に有効であったという報告例はあまり多くない。そのためにこの手法が、そのような有機系材料が少ない鉄鋼業にはあまり有効な情報を与えないと考えられていた。しかし最近になって鉄鋼業中にあるアモルファスやガラス系の無機材料や材料の劣化解析等、非常に幅広い分野で本手法の適用例が増加している。

NMR法から得られる情報には、核磁気緩和 (relaxation) 時間がある。緩和は他の分光法でも観測される現象であるが、核磁気緩和は「その時間 (緩和時間) が簡単に測定できるくらいに十分遅い」ことが特徴である。その緩和時間をコントラストのベースに利用したNMRイメージング法は、医療での臨床分野では欠かすことの出来ない非破壊検査法となっている。最近高い磁場勾配の実現等のハード面の進歩によって、NMRイメージング法は実用材料への応用が広がって来ている。

具体的な応用として、石炭の乾留過程の解析がある。石炭は非常に不均一な材料であるが、鉄鋼業においては非常に重要で、多量に使用する資源である。石炭は加熱過程で軟化溶

融することは知られていたが、そのメカニズム等不明な点が多く、また従来の軟化溶融性を評価するギーセラープラストメータ法では、粘結性を評価できない炭種等があり、問題点が多かった。そこで、そのメカニズム等を明らかにする目的で、高温加熱下でin-situ観測できるシステムを構築した。高温in-situ条件で石炭が軟化溶融する過程を観測した例を図7.8に示す。石炭中のmobile成分が、加熱によって増加し、粒内全体を徐々に被っているのがわかる。この結果から次世代コークスでの急速加熱の改質効果解明や得られた情報を利用して、石炭の軟化溶融性を定量評価する手法を確立し、粘結炭から非微粘結炭まで広く利用できる石炭の性状を示すマップが構築され、利用されている。鉄鋼プロセスには、加熱によってその化学構造や状態を変えるものが多数存在するので、この手法は色々な応用先があると考えられる。

7.4.5 まとめと今後の展望

従来の鉄鋼分析とは異なる原理である分子分光法が、鉄鋼業に適合するように改良・開発されてきた例を解説した。今後の鉄鋼業を取り巻く環境は、資源確保の問題や多品種少量生産が益々進行し、エネルギー・環境分野への重点化等、更に激動の変動が待っている。激動を乗り切るには分析は重要な役割を果たすが、鉄鋼業が今まで主として利用してきた分析手法だけでは自ずと限界がある。成熟している鉄鋼業を更に発展させ、且つ先進させるためには、新たな分析法の導入、鉄鋼業への適用とそのための開発が不可欠である。材料やプロセスの開発には、必ずそれを観測・解析する手法開発が必須であり、各分光分析法の特徴を活かした応用が益々進み、材料のマクロ・ミクロ・ナノ的な性質との相関解明ができれば、更に新たなプロセス・材料創出へと繋がると期待される。

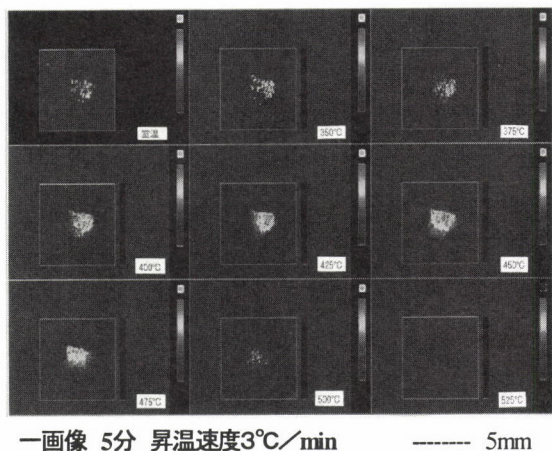


図7.8 高温in-situNMRイメージング法による石炭の軟化溶融過程の解析
(鉄と鋼, 86 (2000), 79.)

7.5 今後の展望

これからの日本鉄鋼業は従来にもまして、世界を視野に入れた中長期的戦略的な活動を行っていく時代になっている。鉄鋼の分析・評価解析技術分野の技術者、研究者は広い視野と深い専門性に裏打ちされた論理的で幅広い包容力を持った人材が求められる。

鉄鋼材料の特性はほぼ組成によって決まる。強度は組成がわかっていれば加工や熱処理条件によって予測が可能である。従って、鉄鋼業では製造プロセスの主要な部分で非常に多くの組成分析が行われている。また新しい材料を開発する場合は鉄鋼材料中のミクロな元素の存在状態や組織、結晶方位の解明などが鉄鋼材料の開発に大きく寄与している。また、分析評価・解析技術は品質保証、研究開発のキーテクノロジーとしての役割も担っている。今後の鉄鋼製造技術は大量生産鋼の製造コストの低減化が益々進展すると思われる。

21世紀は環境の時代ともいわれている。鉄鋼材料ユーザーが環境適合性の高い製品を商品化してゆくことを想定した場合、より軽量化、耐久性を実現できる高強度、高靱性、高耐食性のある鉄鋼製品の品質を制御して製造するためには、より高精度で迅速な分析評価技術の開発が必要不可欠になる。

ルーチン分析の自動化、合理化の徹底、工程管理分析の迅速化・高度化に対応した、新規な迅速分析技術開発実用化が求められる。熟練分析技術者を必要としない化学量論的な分析技術開発も必要となる。微量・微細鋼中介在物の分析解析技術の開発、nmオーダの迅速表面分析技術の開発などが必要となる。これらの技術開発・研究のためには従来にも増して、産官学の連携や協力体制の構築が求められる。幸い分析評価・解析分野では鉄鋼協同研究会鉄鋼分析部会当時の産官学の連携があり、現在の学会部門の評価・分析・解析部会にその伝統が引き継がれて、多くの大学や官の研究者が参加して活発な活動が展開されている。

一方で、分析装置メーカーとの連携も重要である。スパーク放電発光法によるPDA法の開発、グロー放電発光法による表面処理鋼の深さ方向迅速分析法の開発、蛍光X線分析法によるオンライン分析技術の開発などには分析装置メーカーとの連携が不可欠であった。今後の学会部門の研究会やフォーラムなどには分析装置メーカーの技術者、研究者にも積極的に参加してもらうことが必要である。

鉄鋼の分析評価・解析分野では多くの手法が研究・開発されて用いられている。しかしその有用性には自ずから長所、短所もある。分析評価・解析手法を用いる場合は目的にあった最適な手法を選ぶことや手法を組み合わせることも重要になる。特に、ミクロな分析を行う場合は必ずしも定量