

氏名	あいもと みちひろ		
授与学位	相本道宏		
学位記番号	博士(環境科学)		
学位授与年月日	環博第34号		
学位授与の根拠法規	平成20年3月25日		
研究科, 専攻の名称	学位規則第4条第1項		
学位論文題目	東北大学大学院環境科学研究科(博士課程) 環境科学専攻		
指導教員	環境調和型鉄鋼製造プロセスのための迅速・スキルフリー 分析法の開発		
論文審査委員	主査 東北大学准教授 林 俊一	東北大学教授 長坂 徹也	
	東北大学教授 我妻 和明	東北大学教授 一田 守政	

## 論文内容要旨

### 第1章 序論

温室効果ガスの大気中濃度上昇によると考えられる地球温暖化や、人為的に作られた有害化学物質による生態系への影響など、地球環境悪化が懸念されている。鉄鋼業においても、環境調和型の製造プロセスの設計・開発を推進する必要がある。また、近年の世界的な原料の枯渇や価格の高騰は本格的な資源制約社会の到来を予感させる。日本は鉄鋼業の主原料である鉄鉱石と石炭資源を海外に依存していることもあり、資源制約の側面から、省エネルギー・省資源製造プロセスを一層推進する必要がある。

鉄鋼業における分析部門は、原料の受入検査や製品の品質保証を行うだけでなく、製造プロセスの指針となる情報を提供する上で、製鉄業にとって不可欠の役割を果たしている。省資源・省エネルギー製造プロセスや、低環境負荷プロセスを実現するために、操業条件を制御可能な迅速性を有する分析法が必要である。加えて、高度な熟練技術を有する技術者の減少に伴い、分析操作をスキルフリー化する必要がある。

本論文は、鉄鋼業における省エネルギー・低環境負荷プロセスの実現に向けた工程管理分析法について、独自の研究開発を行った内容についてまとめたものである。論文は5章構成である。第1章で序論及び研究の背景と目的を述べる。第2章では、鉄鋼製造プロセス評価のため、フローインジェクション分析法(FIA)による迅速・スキルフリーな製鋼工程管理分析法の開発について述べる。第3章では、鉄鋼製品・半製品表面の欠陥による歩留低下を抑止するため、欠陥の原因特定に、迅速かつ簡便なレーザ誘起発光分光分析法(LIBS)を適用した内容について述べる。また第4章では、超音速ジェット多光子共鳴吸収イオン化飛行時間型質量分析法(Jet-REMPI-TOFMS)による環境モニタリングのための基礎検討として、石炭乾留時のナフタレン発生メカニズムを検討した結果に関して記す。最後に第5章で結論を述べる。

## 第2章 製鋼工程管理分析の迅速・高精度化

省エネルギー操業と高性能鋼板製造の両立のための製造プロセスの最適化を目的として、主に湿式化学分析を迅速化・スキルフリー化し、工程管理分析に適用することにより、従来の化学分析が有する高い精度を工程管理に生かすための技術開発を行った。電磁鋼の特性に影響を及ぼすSi、および鉄鋼材料の粒界に偏析して割れを引き起こす可能性のあるPに関しては、連続流れ分析法であるFIA法を基軸とし、また最も時間と手間のかかっていた試料酸分解工程を迅速かつ自動的な電気分解で置き換えた、試料電気分解-誘導結合プラズマ発光分光分析(ICP-AES)法による分析を検討した。構築した分析システムをFig.1及び2に示す。Siは、室温で1.5Aの定電流で電解し、電解された試料溶液を含む電解液をICP-AESに導入し分析した。またPは、1.5Aの定電流で80°Cに加熱して電解することにより、Pを効率よく、かつ再現性高く $\text{PH}_3$ 態に変換して電解ガス中に分離し、そのガスをICP-AESのプラズマ内に直接導入する分析技術を確立した。

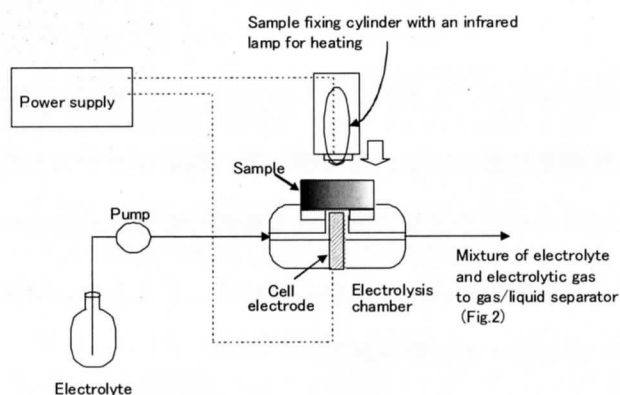


Fig. 1. Flow injection manifold for steel sample electrolysis.

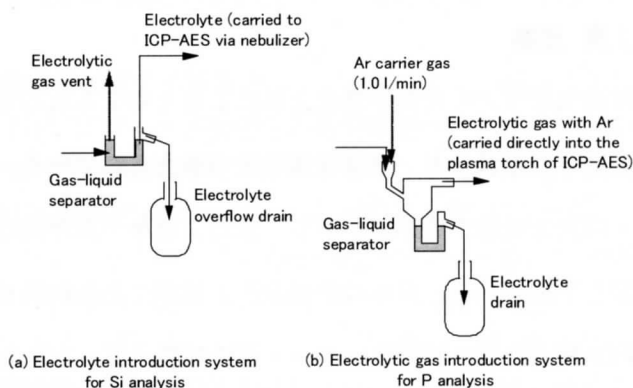


Fig. 2. Schematic of gas-liquid separator for sample injection to ICP-AES.

鉄鋼分析の結果は、JIS法に基づく従来法の結果と良く一致しており、本法の有効性が示された。Siの分析精度(n=6)は $3.01 \pm 0.01$  wt%であり、Pの分析精度(n=3)は $32.5 \pm 2.4$   $\mu\text{g/g}$ 、分析時間は約5分/試料で、スキルフリーかつ迅速、高精度な分析を実現した。

また極微量Nに関しては、鉄鋼試料溶液中Nを $\text{NH}_3$ 態に変換した後、多孔質膜分離で $\text{NH}_3$ をマトリクス溶液から分離し、さらに光導波長光路吸収管を用いた高感度な検出計を適用することで、高感度・高精度で簡便、迅速な方法を確立した。しかし、鉄鋼試料の酸分解は手動で行う必要があるため、操作全体の迅速化が課題であり、SiやPと同様に試料の電気分解との組み合わせなどを検討する必要がある。

本章で検討した手法のうち、試料電気分解-ICP-AES法は、特定鋼種の製鋼工程管理分析法として実用化された。本法により、実操業現場における工程改善(二次精錬における二次精錬処理時間の短縮による使用ガス・エネルギーの削減)および所内スクラップ化回避(再溶解に必要なエネルギーの削減)による省エネルギー操業への貢献と、分析のスキルフリー化を実現した。

### 第3章 鋼板表面欠陥原因の迅速特定

鉄鋼製造工程での屑化ミニマム化と製品品質の維持・向上のため、圧延工程で判明した鋼材表面の欠陥の原因を同定し、上流工程にフィードバックしてプロセスを最適化することを目的として、LIBSを鋼板表面の欠陥部の元素分析に適用した。LIBSは、高尖頭出力のレーザーを試料の局所に照射することにより、生成した雰囲気ガスプラズマのエネルギーで試料局所の目的物質を励起させ、その後の緩和による発光を観察することで元素の種類や濃度の情報を得る分析手法である。

レーザー誘起プラズマは、生成直後はカスケード電離の繰り返しにより高いバックグラウンドノイズを生ずる。そこで、レーザーを試料に照射することによって生成するレーザー誘起プラズマからの発光をトリガとして、一定の遅延時間をおいた後に、分光分析装置で測光させる時間分解測光法を用いてバックグラウンドの影響について検討した。その結果、レーザー照射後10  $\mu$  sec以降の発光プラズマを測定することにより、バックグラウンドが減衰し、目的元素の発光線を明瞭に観察できた。欠陥が生じた実試料に本法を適用し、電子線プローブマイクロアナライザ(EPMA)による結果と比較することで本法が有用であることを確認した。Fig. 3に、製鋼工程でのスラグおよびフラックスの巻き込みによる欠陥の分析結果を示す。Naを含まないスラグの巻き込みによる欠陥部からはNaが検出されないが、Naを含むフラックスの巻き込みによる欠陥部からはNaが検出されており、欠陥原因物質の同定が可能である。

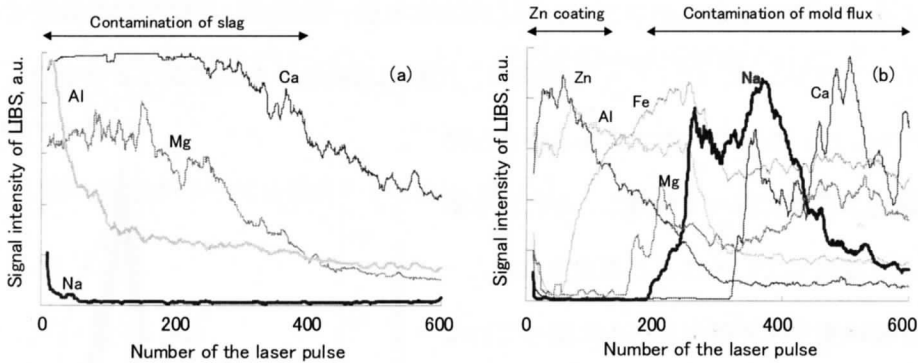


Fig. 3 Analytical result of defect by (a) contamination of slag and (b) contamination of mold flux.

従来、欠陥検査やユーザクレームにより発見された欠陥は、EPMAや光学顕微鏡による観察など、時間と熟練を要する方法で原因解析せざるを得なかったため、操業への迅速なフィードバックは困難であった。しかし本法によれば、試料の欠陥部にレーザー照射するだけで簡便に欠陥原因が特定でき、分析結果を操業に迅速に反映できるため、実用的なプロセス管理分析法として製品不良を大きく低減させた。よって、欠陥製品の屑化再溶解にともなう熱エネルギー損失を回避し、省エネルギー操業に貢献することができた。また本法は、鋼材表面の欠陥原因の特定だけでなく、鑄造時の中心偏析の元素マッピングにも応用可能である。

## 第4章 ガス中極微量環境負荷物質のリアルタイムモニタリング

製鉄操業において、環境負荷物質を系外に排出する可能性のある高温プロセスの環境モニタリングを目的とし、Jet-REMPI-TOFMS 法をオンライン・リアルタイムな環境負荷物質モニタリングが可能な方法として位置づけ、石炭乾留時発生ガス中のナフタレンの分析のための基礎的な検討を行った。Jet-REMPI-TOFMS 法は、測定対象分子を含んだガス試料をピンホールやパルスバルブの細孔を通して高真空のイオン化チャンバ内に噴出させ、断熱膨張による冷却効果により分子を基底状態まで冷却した後、特定波長のレーザを照射することにより測定対象分子固有の電子励起状態を経由させ選択的にイオン化し、質量分析する手法である。

ナフタレンを選択的に励起するためのレーザ波長を検討し、最も高い定量性の得られる高振動モードを経由させた励起波長(301.5nm)を決定した。また、ナフタレンの標準ガスを用い、0.01  $\mu\text{g/mL}$  から 40  $\mu\text{g/mL}$  までの濃度域で直線性の良い検量線を得ることができた。より希薄な標準ガスを用いて検討した結果、定量下限は 0.02 ng/mL であった。

$\text{N}_2$  に雰囲気制御した管状炉を用いて、コークス製造工程における温度上昇を模擬した昇温条件(5 $^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 、1000 $^{\circ}\text{C}$ まで加熱)で石炭試料を加熱した際のナフタレンの発生パターンを観察し、ナフタレン発生メカニズムを推定した。Fig. 4に、本法によるコークス用石炭からのナフタレン発生プロファイルと、同時にFT-IRを用いて観察した $\text{CH}_3$ 、 $\text{C}_2\text{H}_6$ の発生パターンを示す。 $\text{CH}_3$ 、 $\text{C}_2\text{H}_6$ は、石炭中の脂肪族側鎖が熱分解し、水素添加して生成することが分かっているが、ナフタレンはこれらより低い温度で、石炭が熔融軟化する前から発生した。このことからナフタレンは、 $\text{CH}_3$ 、 $\text{C}_2\text{H}_6$ と同様の、比較的単純なメカニズムにより生成していると推定された。即ちナフタレンは、石炭中のナフチル基を含む熱的に弱い部分の結合が昇温に伴って解離し、それに水素添加することにより生成していることが推定された。

本法は、いまだ製鉄業では実用化レベルに至っていないが、リアルタイム性、高感度、高分子選択であるという利点から極めて有用な環境モニタリング手法になり得る分析法であり、今後さらにアプリケーションを拡大して実操業プロセスへの適用を進めていく。

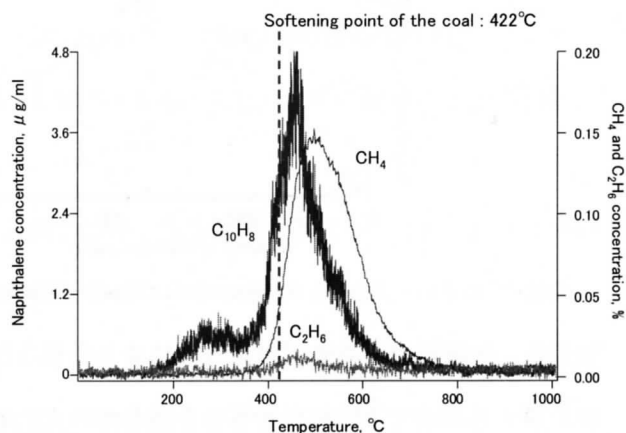


Fig. 4. Emission profiles of naphthalene, methane and ethane for coking coal.

## 第5章 総括

鉄鋼製造の省エネルギー・低環境負荷化を目的として、迅速・スキルフリーな工程管理分析技術群を構築した。幾つかは実用化され、鉄鋼業における省エネルギー・低環境負荷プロセスの実現に貢献した。

# 論文審査結果の要旨

相本道宏君は、鉄鋼業における省エネルギー・低環境負荷プロセスの実現に向けた工程管理分析法について、独自の研究開発を行った内容について学位論文をまとめた。

第1章で序論及び研究の背景と環境調和型鉄鋼製造プロセスのための迅速・スキルフリー分析法の開発の目的を述べている。

第2章では、鉄鋼製造プロセス評価のため、フローインジェクション分析法(FIA)による迅速・スキルフリーな製鋼工程管理分析法の開発について述べた。開発したFIA分析手法は、鋼の工程管理分析に必須のP, N, Siについて、そのニーズに沿った元素毎の対応を非常に巧妙に実行した優れた検出技術となっている。

第3章では、鉄鋼製品・半製品表面の欠陥による歩留低下を抑止するため、欠陥の原因特定に、迅速かつ簡便なレーザー誘起発光分光分析法(LIBS)を適用した内容について述べており、顕微鏡観察した異常部位にレーザー光を照射するLIBSシステムを構築し、更にそれぞれの原子の発光線のS/Nを最も高く検出可能な遅延時間の設定などの最適化を行った。このシステムを用いた欠陥原因プロセスの特定を可能にするシステムを完成させている。

また、第4章では、超音速ジェット多光子共鳴吸収イオン化飛行時間型質量分析法(Jet-REMPI-TOFMS)による環境モニタリングのための基礎検討として、石炭乾留時のナフタレン発生メカニズムを検討した結果に関して報告している。Jet-REMPIは、優れた環境負荷分子のリアルタイムモニタリング技術として研究が進められているが、同君は石炭の乾留の際に放出されるナフタレンの発生温度域から石炭の骨格構造との相関について言及しており、新しい視点での原料評価技術として注目すべき考察を行っている。

第5章では、環境調和型鉄鋼製造プロセスのための迅速・スキルフリー分析法の開発についてのまとめを述べている。

以上述べてきたように、FIA技術、LIBS技術、Jet-REMPI技術などを独自の視点で鉄鋼の迅速分析に横展開しており、非常にユニークな分析技術開発を行っている。また、その技術が知的財産化されているとともに、タイムリーに製鐵現場にて導入されている。

よって、本論文は博士(環境科学)の学位論文として合格と認める。