

工程管理分析の高速化・高精度化のための新しい分析・解析技術

東北大・金研 我妻 和明

1. はじめに

鉄鋼業に代表される素材産業においては、高速分析技術が工程制御や品質管理において重要な情報を提供している。最近の素材製造技術の高度化に対応するため、その分析特性の大幅な向上が緊急の研究課題となっている。例えば鉄鋼製造においては、アジア諸国の急速な経済成長に支えられて粗鋼は空前の需要拡大が続いているが、大量生産鋼の生産に関しては早晩激しい国際競争にさらされることも予想されている。このような環境を克服するためには各工程の効率化によるコスト削減が重要である。工程管理分析の高度化は特に重視されるべきであり、そのキーは分析結果のオンライン応答の実現である。試算では、分析所用時間の秒単位での縮減は数億円規模のコスト削減をもたらすことが報告されている。また、高級鋼種の開発および製造には、素材中の成分元素の含有量を精密に制御することが求められている。この用途においては工程管理分析の高精度化が求められている。このような対象には高速応答が可能な分析装置が不可欠であるが、現在使用されている汎用分析法では応答時間・分析感度・分析精度共に不十分であり、新しい分析装置の開発が求められている。

本研究課題は、金属材料研究所研究部共同研究の場を最大限活用して、“素材産業に資する高速分析法の研究”に携わっている研究者が一同に会する機会を提供し、研究討論ができるワークショップを開催することを目的とした。ワークショップ開催を通じて研究者コミュニティの維持拡大を図ると共に、国内の素材産業において日常分析を担当している分析技術者に対して有益な情報発信を行うことができた。

2. 研究経過

当該研究課題については、本年度以前については様々な学協会の場合を活用して、該当分野に係るシンポジウム、研究講演会等を企画開催してきた。平成18年には以下に示す2件を組織した。

- 1) 日本鉄鋼協会“次世代鉄鋼迅速オンサイト分析の実用化”シンポジウム、平成18年3月、早稲田大学。講演件数：14件
- 2) 日本鉄鋼協会学会部門研究会・日本分光学会レーザ誘起プラズマ分光部会共同講演会、平成18年11月、経団連会館。講演件数：11件（内学生講演：4件）

以上のような研究発表会を通じて、該当分野の国内研究者コミュニティの維持拡大に貢献してきた。本共同研究課題によるワークショップは平成19年度の研究グループ活動の中心となるものであり、平成19年12月3、4日に金属材料研究所講堂を会場として開催した。講演件数は23件であり、69名の参加者があった。

3. 研究成果

23件の講演内容について個別に要約する。

- 1) “減圧スパーク放電プラズマの時間分解測定”（東北大・金研）我妻 和明
現行の工程管理分析法をして広範に使用されているスパーク放電発光分析法の分析特性の改善を目指し、減圧雰囲気におけるスパーク放電プラズマの発光特性を調べた。時間分解測定により、発光強度のガス圧依存性、信号対バックグラウンド強度比、及び発光強度の相対標準偏差を測定したところ、数10kPa程度の減圧雰囲気での測定が、分析応用に適することを明らかにした。
- 2) “スパーク放電発光分析のパルス分布測定法における酸可溶・不溶成分の同定”（新日鐵・先端研）水上 和実

スパーク放電発光分析-パルス分布測定法を鋼組織中に存在するTi介在物の形態分析に適用し、得られる情報について解析した。放電が発生し始めてから安定放電状態に至るまでの介在物の形状、個数、組成の時系列変化を測定した結果、従来のパルス分布測定法の解釈とは異なる知見を得た。従来の解釈では、低強度側に正規分布を与えるものは鋼中に固溶しているTi、高強度側に分布する部分はTi介在物と帰属していた。しかし

ながら、これは放電が起こる前の介在物の存在状態を捉えたときの説明であり、実際のスパーク放電ではこのような介在物は選択放電により崩壊し母相の中に埋め込まれていくことが確認できた。従って、従来より観察される高強度側の分布は介在物そのものからの情報ではなく、介在物崩壊後の元素分布の変化によるものと考えることができた。

3) “高周波グロー放電プラズマを用いた新しい顕微鏡前処理手法とアプリケーション” (堀場製作所 (株)) 岩崎俊典

金属素材表面の顕微鏡観察のために表面処理を施し、その組織や析出・介在物の存在を高いコントラストで観察する前処理法が用いられている。従来法としては化学エッチング法が用いられているが、その代替法として高周波グロー放電を用いたスパッタリングエッチング法を提案した。本法は、処理時間が短く観察面へのダメージが小さい等の特徴を有し、さまざまな試料への適用が可能であることを示した。

4) “火炎計測のためのレーザーイオン化質量分析法” (名大・エコトピア研) 北川 邦行

燃焼プロセスの解析には、燃焼時の燃料や酸化剤の流れに伴う各種化学種の生成/消滅の動的解明が必要とされるが、従来の分析装置ではそれらの挙動を明らかにすることは困難であった。そこで、レーザーイオン化質量分析装置を開発し、火炎中で生成/消滅する化学種を高感度で検出・同定することに可能とした。

5) “レーザープラズマ分光分析における試料の解離・励起・発光過程” (福井大・教育地域科学) 香川 喜一郎

レーザー誘起プラズマ発光分析法における粉末試料の分析について、最適測定条件の検討を行った。レーザーを粉末状の試料に集光するとプラズマを生成することなく試料は飛び散る。そこで粉末試料に高い圧力をかけてペレット状にしてからレーザーを照射することによりプラズマを発生させることが可能となるが、TEACO₂レーザーがパルスエネルギーが大きく、多量の粉末試料を熱解離することができることを明らかにした。さらに、金属メッシュを用いることにより高温のプラズマが得られ、分析応用に適することが分かった。また、減圧プラズマを用いた水素分析、He 準安定状態を用いた元素分析法についても紹介した。

6) “レーザ発光分光分析法における発光強度分布処理による分析精度向上の検討” (JFE スチール (株)) 臼井 幸夫

鉄鋼試料を対象としたレーザー誘起プラズマ発光分析法の分析精度向上を実現するため、複数回のレーザーパルス照射によって得られる発光強度分布を用いたデータ処理法を検討した。Fe-Cr 合金鋼において両成分から得られる発光強度の相関を測定したところ、Cr/Fe 発光強度比が大きいデータではばらつきが大きくなり分析精度が低下すること分かった。このデータを棄却して新たにデータ解析を行うことにより定量精度の改善が可能となることを明らかにした。

7) “鉄鋼材料のオンライン品質管理に対する LIBS の適用性について” (北大) 吉川 幸三

特殊鋼の合金組成の品質管理のために、レーザー誘起プラズマ発光分析法を適用し C, Si, Mn, Cu, Ni, Cr, Mo, V, Ti, Pb について発光特性を検討した。検量線の相関について概ね良好な特性が得られ迅速な鉄鋼素材分析装置として利用できることを明らかにした。

8) “レーザ発光分析法による RoHS 指令有害重金属の迅速定量” (中部大) 葛谷 幹夫

レーザー誘起プラズマ発光分析法を用いて、プラスチック素材中の微量有害金属、Pb, Cd, Hg, Cr、及び鉛フリーはんだ中の Pb の分析を行い、検量線の精度や実際分析への適用を検討した。プラスチック素材中の重金属元素については 10-数 10ppm の検出下限が得られ、また鉛フリーはんだの分析に関しては数 100ppm の鉛の定量が可能であった。

9) “鉄鋼化学分析の高感度化・高精度化の試み” (千葉大) 小熊 幸一

鉄鋼材料中の極微量不純物元素の定量のために、イオン交換樹脂および抽出試薬担持樹脂を用いた前処理方法について検討した。ヨウ化カリウム-塩酸系陰イオン交換法による分離濃縮を用いて鉄鋼試料中の Bi, Te, Cu, Pb, Sb を一括して分離することにより、その元素定量の高感度化を実現することができた。また、TBP 担持樹脂-臭化水素酸系を用いた分離系により、鉄鋼試料中の Sn, Te の分離濃縮を行い、実際試料に適用ができることを確認した。

10) “酸化マンガン(IV)共沈分離/アキシナル測光 ICP 発光分光分析法による鉄鋼中の微量ヒ素、ビスマス、アンチモン及びスズの定量” (東北大・金研) 板垣 俊子

鉄鋼試料を硝酸溶解した溶液に硝酸マンガンおよび過マンガン酸カリウム溶液を加え加熱処理すると二酸化マンガン沈殿が生成する。このとき、試料中に溶解している微量元素が二酸化マンガンと共に沈殿し、溶液から分離濃縮することができる。この手法を用いて鉄鋼試料中の微量 As, Bi, Sb, Sn の定量を行った。アキシヤル測光 ICP 発光分析装置を併用することにより、従来法と比較して定量下限を 1 桁程度改善することができた。

11) “着脱できるメタル炉を用いた加熱気化導入法による固体材料の ICP 原子スペクトル分析” (広島大) 岡本 泰明

ICP 発光分析法や ICP 質量分析法における試料導入法として、タングステン製の小型メタル炉を使用し固体試料を直接分析する方法を提案している。鉄鋼材料中の S, Se の直接定量を目的として、分析条件の最適化を行い標準試料の分析を行ったところ、数 100-10ppm の S の高精度定量が可能であることを明らかにした。また、同様な方法でプラスチック素材中に難燃剤として含まれる有機臭素化合物の定性分析ができることを示した。

12) “陰イオン交換分離-ICP 発光法及び質量分析法を用いた高純度鉄中の微量元素の分析” (東北大・金研) 坂本 冬樹

高純度鉄中に含まれる微量不純物元素、Hf, Mo, Nb, Sn, Ta, Ti, W, Zr の分離濃縮を行うために、陰イオン交換樹脂に吸着させる方法を検討した。低合金鋼、高合金鋼および工具鋼の実際分析に適用して、高精度の定量結果が得られることを確認した。

13) “ヘリウム大気圧マイクロ波誘導プラズマによる微粒子分析” (東洋大) 岡本 幸雄

Okamoto-cavity 型のマイクロ波誘導プラズマ発光分析法を用いて、単一微粒子の元素分析を試みた。BaTiO₃ 微粒子やレーザーアブレーションにより作成した金属微粒子をヘリウムガスを用いたプラズマに導入したところ、それらの構成元素の定性分析が可能であることが分かった。

14) “微量試料分析のためのパルス同期プラズマ分析システム” (東工大) 沖野 晃俊

ICP などのプラズマ励起源に微量の試料を導入するための新たな方法として、微量試料導入用ドロップレットネブライザ、および、微量試料を効率よく発光検出するための励起方法としてのパルス同期プラズマを開発した。試料を微量にすることにより、元素の検出可能な絶対量に fg オーダにまで改善することが可能となり、微量試料の分析に大きく貢献できる。

15) “赤外発光スペクトルを利用した非平滑金属表面の分析” (新日鐵(株)) 藤岡 裕二

赤外発光分光法を用いて、金属基板状に生成した有機薄膜のその場分析法の開発を行った。発光法の場合、基板は必ずしも平板である必要がないため、さまざまな形状の試料に適用ができるという利点がある。ステンレスワイヤー表面に塗布したオレイン酸の発光スペクトルを観察したところ、オレイン酸の認識が可能であることが分かった。非接触・非破壊、試料の形状や大きさの制限が少なく、工程管理に適した分析法であることが分かった。

16) “超高真空中破談を利用した XPS 状態分析” (東北大・金研) 大津 直史

X線光電子分光法は試料表面の元素状態分析に資する情報を与える。超高真空中で試料を破断することにより空気中における酸化やガス吸着の影響を受けない清浄表面を得ることができる。これらの手法により、Ni-Al 系試料の表面状態を観察した。Ni 2p 光電子の運動エネルギー値により、合金組成に依存した構成元素の化学結合状態を明らかにすることができた。

17) “X線吸収分光法による環境関連物質の評価” (東北大・多元研) 篠田 弘造

X吸収端微細構造の情報は、その特性吸収を起こす元素自身およびその周囲の構造を反映しており、分析する試料の元素に関係する局所構造を解明するために有益である。Cr K吸収端近傍の吸収スペクトルにおいては、Cr 価数により異なったエネルギー位置に吸収端が現れることが知られており、この情報を利用すると価数識別が可能である。特に、有害元素である Cr(IV)の同定に用いられる。ステンレス鋼製鋼スラグを本法にて解析したところ、熱処理により Cr(IV)の存在量が変わることが明らかになった。

18) “コークス炉ガスの連続モニタリング” (新日鐵(株)) 西藤 将之

製鉄用の還元源として用いられるコークスは、コークス炉を用いて石炭原料より調製される。コークスの特性は製鉄プロセスに大きな影響を与えるため、コークス炉中で起こる石炭の乾留反応のモニタリングが必要と

されている。実プロセスの発生ガス測定を目的として、オンラインでも運用可能なFT-IR赤外分光光度計を検出器とした測定システムを構築した。CO, CO₂, CH₄, C₂H₆, C₂H₄、各ガス成分をモニターすることにより石炭の乾留反応の進行度合いを推定することができた。

19) “LIBSによる粉体中微量元素元素質量分率の計測” (名大) 吉川 典彦

レーザー誘起プラズマ発光分析法を用いて、土壌試料のオンサイト分析への適用を検討した。元素分析の精度を向上させるために、標準添加法を応用した新たな分析アルゴリズムを作成し、飽和関数の検量線を導く際のフィッティング方法を検討したところ、相対誤差最小法を用いて低濃度域で正確な検量線が得られることが分かった。

20) “レーザー誘起ブレイクダウン分光法によるエンジン排気ガス計測” (岡山大) 河原 伸幸

レーザー誘起プラズマ発光分析法を用いて、自動車用ガソリンエンジンの排気ガス分析を行った。C, H, N, Oの原子発光線を測定し、排気ガスに起因する発光スペクトルパターンや燃料と酸化剤の比を変化させた場合の各発光線強度の相対的な変化を観察した。C/Oの強度比は酸化剤/燃料の組成比が大きくなるにつれて単調に減少することが分かった。このことから原子発光強度比をモニタすることによりエンジンの燃焼状態を推定することが可能となった。

21) “レーザーアブレーションを用いた植物体内金属元素の分析” (和歌山大) 太田 貴之

植物体内に含有する金属元素を畑や農場などでオンサイト分析できる装置の開発を行った。可搬型の小型レーザーを用いて、植物葉のような実際試料をサンプルとして測定を行った結果、元素定量が可能であることを確認した。また、分析精度向上をはかるため、金属微粒子を葉に塗布することにより、プラズマプルームの発光強度が増大することが分かった。

22) “超短パルスレーザー生成フィラメントを用いた大気中浮遊微粒子成分の遠隔計測” (電中研) 藤井 隆

超短パルス高強度レーザーを大気中で伝搬させるとカー効果による自己収束とレーザーブレイクダウンプラズマによる熱発散が平衡して、フィラメントと呼ばれるレーザー光が絞られた状態で長距離伝搬する現象が生じる。大気中に浮遊する微粒子にフィラメントがあたると広範囲に渡って微粒子のイオン化が起こるため、その発光現象が観察される。この情報により大気中に存在する微粒子の遠隔計測が可能となった。

23) “LIBSによる浮遊微粒子の粒度別元素分析” (岐阜大) 義家 亮

空気中を浮遊するPb, Cd等の揮発性有害金属の挙動を調べるため、カスケードインパクトを使用した捕集試料をレーザー誘起プラズマ発光分析法により迅速分析する方法を提案した。この方法により、微粒子の元素分布を粒度別に定量することが可能となり、様々な発生源から放出される有害金属の生成/消滅サイクルを推定するために有力な情報となることが分かった。

1. まとめ

工程管理分析に適用できる分析・解析方法やその装置化について多くの研究発表が行われた。当該分野は素材製造プロセスの効率化に大きく寄与する分析情報を提供するばかりでなく、オンサイト・オンライン分析、リモートセンシング等の分析技術の進歩に直結するものであり、有害物質検出や環境評価などの分野ともつながるものである。今後も当該分野の研究者コミュニティの拡充のための活動を継続したい。

5. 発表(投稿)論文

ワークショップ講演予稿集

“金研ワークショップ：工程管理分析の高速化・高精度化のための新しい分析・解析技術”、東北大学金属材料研究所、(2007).

- 1) Y. Ushirozawa and K. Wagatsuma, "Time-resolved measurement of copper emission spectrum excited by a low-pressure argon laser-induced plasma", *Analytical Sciences*, 22, (2006), 1011-1015.

- 2) H. Matsuta, K. Kitagawa, and K. Wagatsuma, "Stabilization of the Spark-discharge Point on a Sample Surface by Laser Irradiation for Steel Analysis", *Analytical Sciences*, 22, (2006), 1275-1278.
- 3) K. Wagatsuma and S. Nakamura, "Investigation on the emission characteristics of copper atomic and ionic lines in reduced-pressure argon spark discharge plasma based on time-resolved measurement", *ISIJ International*, 46, (2006), 1668-1673.
- 4) C. Kitaoka, K. Wagatsuma: Two-dimensional observation of emission spectra excited from laser induced plasmas and the application to emission spectrometric analysis, *Anal. Sci.*, 23 (2007) 1261-1265.
- 5) S. Nakamura, K. Wagatsuma: Emission characteristics of nickel ionic lines excited by reduced-pressure laser-induced plasmas using argon, krypton, nitrogen, and air as the plasma gas, *Spectrochim. Acta Part B*, 62 (2007) 1303-1310.