



図10 一般材圧延T/Hの推移

さらに、パス回数削減の結果として一般材の圧延能率の改善推移を図10に示す。仕上圧延時間の短縮は圧延能率の改善に顕著な効果を発揮し、高効率圧延を実現化した。

## おわりに

今回、新日鐵君津における厚板製造技術の進歩と題して、「厚板材質予測制御技術」と「形状制御ミル」について、その概要を紹介した。前者については、今後、適用鋼種の拡大とともに、材質予測から材質制御への展開を図りたい。また、後者については、形状制御ミルを中核とした高精度・高品質造り込み技術の開発を進めたい。これら二つの技術の結合により、新商品の開発はもとより、狙い通りの厚板が狙い通りに造れる究極の厚板製造技術の実現を目指し、今後の厚板製造技術の発展に寄与する所存である。

## 文 献

- 1) 関根 寛：第86・87回西山記念技術講座（日本鉄鋼協会編），（1982），p.123
- 2) Proc. Inc. Symp. on Accelerated Cooling of Steel, ed. by P.D. Southwick, (1986), [AIME, Pittsburgh.]
- 3) Proc. Inc. Symp. on Accelerated Cooling of Rolled Steel, ed.

- by G.D.Ruddle and A.F.Crawly, (1988), [CIM, Winnipeg]
- 4) K.Okamoto, A.Yosihie and H.Nakao: Proc. Int. Symp. on Physical Metallurgy for Direct-Quenched Steels, ed. by K.A. Taylor, (1992), [TMS-ASMI, Chicago.]
- 5) 井上正敏：塑性と加工，32（1991），p.402
- 6) 森川博文，吉江淳彦，藤岡政昭：材質の制御と予測（日本鉄鋼協会熱延プロセス冶金委員会編），（1988），p.165
- 7) 例えば，矢田浩：塑性と加工，28（1987），p.413
- 8) Microalloying 75, ed. by M.Korchynsky, (1977), [Union Carbide Corp.]
- 9) 第104・105回西山記念技術講座（日本鉄鋼協会編），（1985）
- 10) 吉江淳彦，藤岡政昭，尾上泰光，渡部義之，西岡潔，下村慎一，船戸和夫，村井芳夫：材料とプロセス4（1991），p.1959
- 11) 渡部義之，為広博，下村慎一，船戸和夫，西岡潔，藤岡政昭，吉江淳彦：材料とプロセス4（1991），p.1960
- 12) 下村慎一，船戸和夫，小松伸行，高井光夫，渡部義之，吉江淳彦，藤岡政昭：材料とプロセス4（1991），p.1961
- 13) Y.Watanabe, S.Shimomura, K.Funato, K.Nishioka, A.Yoshie and M.Fujioka, : ISIJ Int.,32（1992），p.405
- 14) A.Yoshie, M.Fujioka, Y.Watanabe, K.Nishioka and H.Morika : ISIJ Int.,32（1992），p.395
- 15) 藤岡政昭，吉江淳彦，森川博文，末広正芳：材料とプロセス2（1989），p.672
- 16) A.Yoshie, Y.Onoe, H.Morikawa and K.Itoh : ISIJ, Int, 27（1986），p.425
- 17) 赤松聡，松村義一，瀬沼武秀，矢田浩，石川信二：鉄と鋼，75（1989），p.933
- 18) 藤岡政昭，吉江淳彦，藤田崇史，尾上泰光，森川博文，土井直己：材料とプロセス3（1990），p.1975
- 19) 西岡潔，寺田好男，今草倍正名：鉄と鋼，72（1986），S1464
- 20) A.Yoshie, M.Fujioka, : Computer Aided Innovation of New Materials II (CAMSE'92), ed. by M.Doyama, J.Kihara, M.Tanabe and R.Yamamoto, (1993), p.1485
- 21) 中野恒夫，大園隆一，荒谷博史，塚本頼彦，森本和夫：三菱重工技報，29（1992）
- 22) 湖海克明，加方幸博，阿高松男，中島浩衛：塑性と加工，25（1984），p.981
- 23) 八田夏夫，小門純一：塑性と加工，21（1980），p.59
- 24) 大力 修，間瀬秀里，出川一郎，中村秀夫：製鉄研究326号，（1987），p.11
- 25) 升田貞和，平沢猛志，市之瀬弘之，平部謙二，小川幸文，鎌田正誠：鉄と鋼，67（1981），p.2433
- 26) 小川 茂，松本結美，浜渦修一，菊間敏夫：塑性と加工，25（1984），p.1034

（平成5年6月1日受付）

# 無機材料の製造・品質管理における 高速分析システム

望月 正 NKK基盤技術研究所

## はじめに

無機材料の製造・品質管理分析においては様々な分析方法が用いられているが、材料の高級化・多様化、更にそれを製造するプロセスの連続化・省力化・省資源化に伴い、分析速度や精度・正確さの向上、定量下限の拡大、更に自動化といった分析性能の向上が強く要請されるようになった。例えば、鉄鋼の製造管理分析においては、秒単位での

迅速性が必要なため真空型直読式スパーク発光分析法（分析所要時間は試料調整を含め数分以内）が活躍しているが、鋼製造プロセスの一層の合理化や自動化を実現したり、清浄鋼などの高級鋼を生産するためには、より速く、より高感度な分析技術が必要となっている。

著者は、これまでに様々な着想に立ってこれらの課題に取り組んできた。例えば、連続的な流れを利用した化学分析の迅速化・自動化（Flow Injection Analysis；FIA法）、

レーザーによる物質の気化現象を利用した高精度迅速分析 (Laser Abration ; LA法)、蒸発物質を利用したオンライン分析などの研究開発を行ってきた。これらの研究開発は、いずれも無機材料の製造・品質管理分析における分析技術の高度化を目指したもので、より速く、より精度良く、より高感度にを目的としたものである。

ここでは、これらの研究内容のなかから、自動化学分析と迅速機器分析について著者の研究内容を紹介する。

## FIA法による自動化学分析

鉄鋼分析では、分析情報を迅速かつ大量に生産現場に提供するため、スパーク発光法や蛍光X線法などの機器分析を中心にした分析システムが実用化されている。一方、化学分析は機器分析の正確さの厳密なチェックのために、あるいは機器分析を適用できない特殊な成分や試料の分析に不可欠な技術であるが、その技術の継承が困難になりつつあると言われている。この原因の一つに、化学分析は人による操作が中心で、かつ、分析精度・正確さを維持するためには相当の熟練を必要とすることがあり、化学分析の自動化が必要となっている。

## FIA法の原理

ところで、FIA法とは、連続的な反応溶液の流れの中に液体試料を注入して行うものである。システム図を図1に示した。注入された試料は試料帯を形成したまま反応液と反応して検出器に至り、そこで吸光度、電位差などの物理的パラメーターを自動的に計測する。つまり、従来、ビーカーやメスフラスコなどを用いてマニュアルで行っていた操作を、ポンプやチューブを用いて自動化した分析法である<sup>1)</sup>。

以下に、著者の研究例の中から銅合金の分析例を紹介するが、FIAにより熟練を要することなく高精度な分析が可能となった。

## 銅合金中の銅の定量<sup>2)</sup>

FIAシステムはシンプルなど迅速測定が可能で、自動化も容易であるため、できるだけシンプルなシステムを設計

すべきである。著者らは、試料を酸で溶解した際に形成する有色のアコイオンを利用すれば、図1に示したようなシンプルなシステムで分析できることを見出し、銅合金中の銅やニッケルなどの定量に応用した。銅の定量結果を表1に示した。分析値は標準分析値と良く一致し、精度0.3~0.7% (相対標準偏差) の高精度分析が可能であった。また、この方法によれば、1時間に90試料(溶液)の測定が可能である。

## 銅合金中のアルミニウムの定量<sup>3)</sup>

銅の定量のように非常にシンプルなシステムで定量できる例は必ずしも多くない。しかし、流れの精度を高め、さらに、加熱・冷却により反応を厳密にコントロールすることにより、複雑なシステムであっても精度を損なうことなく迅速に分析することができる。アルミニウムはキシレノールオレンジ(XO) 錯体として比色分析することができるが、銅合金の分析においては、Cu, Zn, Pb, Feなどが妨害するため、何らかの前処理が必要である。前処理法として、Cuにはチオ尿素の添加によるマスキングが有効で、Zn, Pbについては一旦XO錯体とした後EDTAを添加してこれらの錯体を分解する手法が有効である。Feについても、Znと同様なマスキング法が有効であるが、XOの添加前にアスコルビン酸で2価に還元しておく必要がある。また、アルミニウムの定量法は反応が複雑であることに加え、Al-XO錯体の生成速度が遅いため分析には1時間程度を要していた。

表1 FIA法による銅合金中の銅の定量結果

| 合金種         | 分析値, %(RSD, %)          | 標準値   |
|-------------|-------------------------|-------|
| 黄銅, 第1種     | 70.5 <sub>6</sub> (0.5) | 70.61 |
| 黄銅, 第3種     | 60.3 <sub>2</sub> (0.3) | 60.62 |
| ネーパル黄銅, 第1種 | 62.6 <sub>0</sub> (0.7) | 62.16 |
| 鉛入黄銅, 第2種   | 59.6 <sub>8</sub> (0.2) | 59.63 |
| リン脱酸銅       | 99.8 <sub>6</sub> (0.6) | 99.94 |
| ベリリウム銅      | 97.6 <sub>8</sub> (0.5) | 97.71 |

RSD: 相対標準偏差(Relative standard deviation)

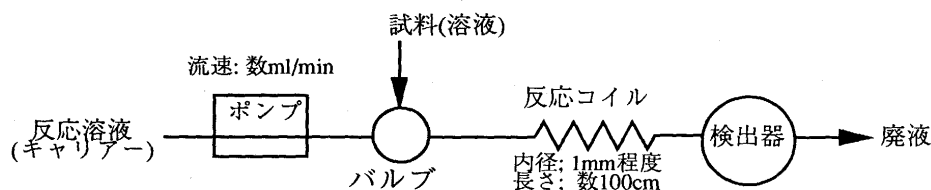


図1 FIAシステムの概略図

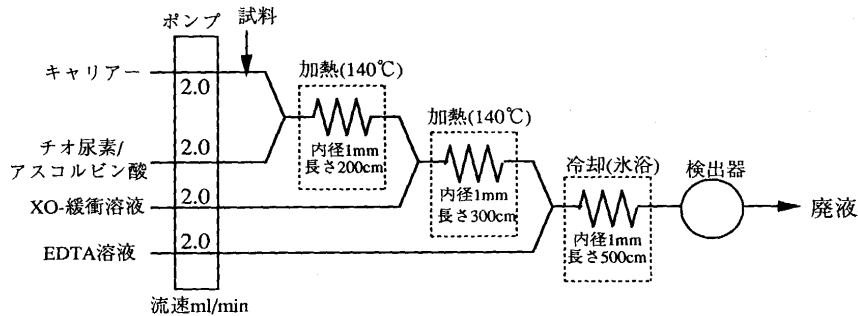


図2 FIA法による銅合金中のアルミニウムの定量システム

表2 FIA法による銅合金中のアルミニウムの定量結果

| 合金種             | 分析値, %(RSD, %) | 標準値   |
|-----------------|----------------|-------|
| 高力黄銅, 第2種       | 1.50(0.3)      | 1.43  |
| 復水器用黄銅, 第2種     | 2.02(0.3)      | 2.03  |
| 特殊アルミニウム青銅, 第2種 | 10.48(0.2)     | 10.24 |

これらの操作を4流路のFIAシステム(図2)で自動化し、銅合金試料を分析した。表2に示したように、優れた精度が得られ、測定時間は約3分と従来のマニュアル法に比べ大幅な時間短縮が可能であった。

## LA/誘導結合プラズマ発光法 (LA/ICP) による迅速分析

既に述べたように、鉄鋼の製造管理分析には主にスパーク発光法が用いられている。スパーク発光法は幾多の改善により広い適用性をみるに至ったが、分析速度・分析精度の向上や定量下限の拡大はほぼ限界に達している。このため、より高度なニーズに対応するためには抜本的な対策が必要である。対応策としてグロー放電発光法(質量分析法)、LA/ICP(誘導結合プラズマ)発光法、スパーク気化/ICP発光法など様々な技術が検討されてきたが、いずれも実用化には至っていない。

著者は、LA法はスパークやグロー放電のように電気的な放電を用いないため試料組織の影響を受けにくく、優れた正確さが得られるものと考えた。また、ICP発光分析法は溶液試料に対してではあるが、既に高感度な迅速分析法として実用化されていたことからLA/ICP法の検討を進めた。

## LA/ICP発光法の原理と問題点

レーザー光を試料に照射すると、試料は融解して蒸発したり、微細な粒子として噴出する。LA/ICP発光法とは、蒸発物質や噴出粒子からなる微細な粒子をICP発光分析装置に導入して分析する固体直接発光分析法である。装置の原理図を図3に示した。

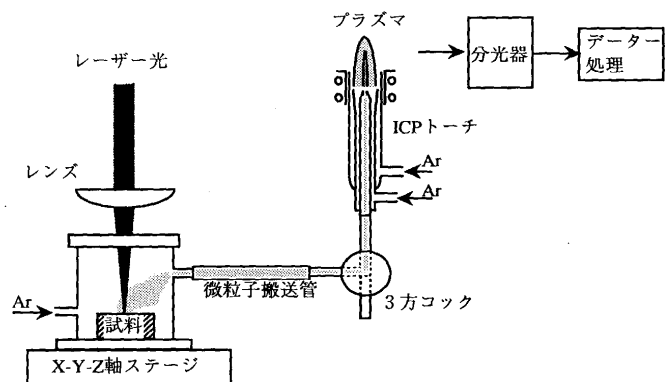


図3 LA/ICP発光分析装置

スパーク発光法など従来の固体発光分析法は、放電に際して試料表面に生成するプラズマを用いて発光分析する手法であり、試料の蒸発と励起が同時に行われる手法である。これに対し、LA/ICP法は試料の蒸発(採取)と励起とを分けた点が従来法と基本的に異なり、この点にLA/ICP法の特長が見い出せる。例えば、スパーク発光法では、粗度が60番程度の平面(大きさは20mmφ程度)が必要で、炭素鋼や低合金鋼の分析にその使用が限定されているのに対し、LA/ICPでは試料の大小や試料表面の凹凸など形状に関する制約が少なく、炭素鋼やステンレス鋼も同一条件で分析できるなど適用性が広い。また、操作は複雑でなく製造管理分析に耐え得るレベルであることから、新たな工程管理分析法として様々な検討がなされている。しかし、ICP発光分析法が既に溶液の高感度・迅速発光分析法として広く活用されているのに対し、レーザーによる気化と組み合わせたLA/ICPは精度が不十分で思った以上の感度が得られないことから、今だに実用化に至っていない。

著者は、この原因は、

- 1) レーザー照射により採取される微粒子量が数 $\mu\text{g}$ と少ないため、感度不足をまねいたり、試料内の偏在の影響を受けやすいこと。
- 2) 微粒子生成が熱過程を経るため低沸点元素が選択採取され、試料の代表性が損なわれること。

にあると考えた。つまり、これらの問題点を解決できれば、新たな高性能迅速分析技術として確立できるものと考えた。

表3 レーザー光の特性と微粒子生成量及び選択採取率との関係

| レーザー源<br>発振モード | 連続YAG  | ルビー               |           | パルスYAG |        |
|----------------|--------|-------------------|-----------|--------|--------|
|                | Q-スイッチ | マルチスパイク           | ジャイアントパルス | ノーマル発振 | Q-スイッチ |
| 波長(μm)         | 1.06   | 0.69              | 0.69      | 1.06   | 1.06   |
| 発振周波数(Hz)      | 1000   | 0.1               | 0.1       | 10     | 10     |
| 出力(J)          | 0.016  | 1                 | 0.1       | 0.75   | 0.35   |
| パルス半値幅(ns)     | 110    | 1000 <sup>a</sup> | 50        | 2000   | 15     |
| 尖頭出力(MW)       | 0.15   | 0.01              | 2         | 0.38   | 23     |
| 微粒子生成量(μg/sec) |        |                   |           |        |        |
|                | 12     | 0.1               | 0.002     | 3      | 0.3    |
| 選択採取率(沸点,℃)    |        |                   |           |        |        |
| Mn(1960)       | 1.3    | 1.1               | 1.2       | 4.2    | 1.3    |
| Ni(2730)       | 1.0    | 0.93              | 0.99      | 0.77   | 1.0    |
| V(3400)        | 0.70   | 0.86              | 0.83      | 0.27   | —      |
| Mo(4660)       | 0.40   | 0.72              | 0.72      | 0.004  | 0.67   |

a: 約250スパイク/パルス

表4 LA/ICPの分析精度(相対標準偏差)

| 元素 | 相対標準偏差(%)<br>(成分濃度, %) | 検出下限, % |
|----|------------------------|---------|
| Si | 1.6(0.22)              | 0.0087  |
| Mn | 0.6(0.46)              | 0.0006  |
| P  | 0.8(0.020)             | 0.0010  |
| S  | 1.5(0.024)             | 0.0033  |
| Ni | 0.4(0.12)              | 0.0002  |
| Cr | 0.3(0.10)              | 0.0002  |
| Cu | 0.7(0.10)              | 0.0002  |

## 超音波Q-スイッチNd:YAGレーザーを用いたLA/ICPの確立<sup>4)</sup>

上述した技術課題は、いずれも微粒子採取にかかわるものであり、レーザーの出力やパルス幅といったレーザー光自身の特性に大きくかかわっている。著者は、1回のレーザー照射により得られる微粒子量は少なくとも、発振周波数の高いレーザーを用いれば、短時間に多量の微粒子が採取でき、感度不足や試料内の偏在の影響を軽減できると考えた。また、パルス幅の短いレーザーを用いれば、レーザー照射部周囲への熱影響(熱の広がり)が少なく代表性のある試料採取が可能になると考えた。このような考えに基づき、超音波Q-スイッチ連続発振型Nd:YAGレーザーの使用を検討した。

表3にレーザー光の特性と微粒子生成量及び選択採取率(微粒子中の各元素の濃度/試料中の濃度)との関係を示した<sup>5)</sup>。比較のために従来から用いられているルビーレーザーやパルス発振型Nd:YAGレーザーについても併せて検討したが、超音波Q-スイッチNd:YAGレーザーを用いることにより、試料代表性を損うことなく多量の微粒子を得ることができた。

超音波Q-スイッチNd:YAGレーザーを用いたLA/ICPの測定精度(単純繰り返し精度)及び検出下限を表4に示す。この精度は、ルビーレーザーを用いた場合に較べ数倍良く、スパーク発光法よりも優れている。検出下限は、非金属元素については同等と思われるが、金属元素については1桁程度の向上が可能である。また、LA/ICPでは広範囲にわたって直線性の良い検量線が得られ、その正確さも多くの元素について良好であった<sup>6)</sup>。

一方、LA/ICPの最大の欠点は、炭素のブランクが高く定量下限が高いことである。この原因は、毎分15エル程度使用

するAr等に起因する汚染によるもので、炭素のブランク低減がLA/ICP実用化のキーポイントとなっている。

## おわりに

FIA法は、既にその通則がJISに制定され<sup>7)</sup>、実用化段階に至っている。鉄鋼分析におけるFIAの利用例は多くはないが、基準分析法としての利用も検討され始めており<sup>8)</sup>、鉄鋼の基準分析法の一翼を担う技術になるものと考えられる。一方、工程管理や製品管理分析で利用する場合には試料の溶解操作が律速となることから、自動溶解技術の活用や連続溶解/FIAなどの多機能化を進め、その応用範囲を拡大していきたい。

LA/ICPは、炭素ブランクの低減が計られれば、実用化段階に達するものと考えられる。しかし、鉄鋼業でスパーク発光法に取って替わる技術にするためには、非金属元素の定量下限向上が必要である。今後は、レーザーによる気化-微粒子生成の機構を追及することにより、より分析に適したレーザー源を選定し、さらに、その使用条件を確立することにより、感度や精度の改善を計っていきたい。

## 文 献

- 1) 黒田六郎, 小熊幸一, 中村 洋: フローインジェクション分析法, (1990)[共立出版]
- 2) R.Kuroda and T.Mochizuki: Talanta, **28** (1981), p.389
- 3) T.Mochizuki and R.Kuroda: Fresenius' Z.Anal. Chem., **311** (1982), p.11
- 4) T.Mochizuki, A.Sakashita, T.Akiyoshi and H.Iwata: Anal. Sci., **5** (1989), p.535
- 5) T.Mochizuki, A.Sakashita, T.Tsuji, H.Iwata, Y.Ishibashi and N.Gunji: Anal. Sci., **7** (1991), p.479
- 6) 望月 正, 坂下明子, 岩田英夫: 分析化学, **37** (1988), p.T109
- 7) JIS KO126フローインジェクション分析方法通則, (1989)
- 8) 山根 兵, 齊藤真佐恵: 鉄と鋼, **79** (1993), p.492

(平成5年7月7日受付)