

博士論文要録

化学センサを利用した鉄鋼中非金属成分の 迅速分析法開発に関する研究

早川 泰弘

学位授与：千葉大学（1995年10月25日）

今日、日本の鉄鋼業は、その製造技術、加工技術、あるいは管理技術などあらゆる面において世界一の技術力を保有するに至ったが、その発展の過程において分析部門が果たしてきた役割は大きい。鉄鋼業が今後更に発展を遂げるためには、分析部門においても様々な周辺技術を積極的に導入して、新たな展開を図る必要がある。

本研究は、この観点に立脚し、これまで実用化が図られていなかった鉄鋼製造現場におけるオンライン、オンサイト分析技術の実現と、その技術開発のための化学センサー利用技術の確立を目的として行われた。化学センサーとして半導体ガスセンサー及び試験紙光電光度検出器を利用し、鉄鋼中の非金属成分を対象とした新しい迅速分析技術の開発を行った。

第1章 “序論”では、鉄鋼製造プロセスにおける分析対象成分について概観し、本研究の目的及び位置付けについて述べた。

第2章 “化学センサの鉄鋼分析への適用”では、本研究で用いた酸化スズ (SnO_2) を検出素子とした半導体ガスセンサー、及び発色試薬を含浸させた試験紙による試験紙光電光度検出器の特徴について論じるとともに、鉄鋼分析への適用可能性について検討した。

第3章 “半導体ガスセンサを用いた鉄鋼中水素のオンサイト分析”では、採取した鉄鋼試料を、製造現場で迅速かつ簡便に分析する方法の開発について論じた。水素は鉄鋼材料の機械的強度を低下させ、脆性破壊の原因となるため、鉄鋼製造プロセスの脱ガス処理工程においてその低減が行われている。これまで10分以上を要していた熱電導度検出/ガスクロマトグラフィーに代わり、 SnO_2 半導体ガスセンサーを用いたオンサイト型の簡易な分析装置を開発した。分析時間は1分以内であり、定量精度も従来法と同程度であり、操業への分析値のフィードバックを効果的に行えるようになった。

第4章 “半導体ガスセンサを用いた溶鋼中水素のオンライン分析”では、溶鋼試料を採取することなく、溶鋼中の水素を直接オンラインで分析する方法の開発につい

て論じた。溶鋼中に不活性ガスを吹き込み、溶鋼中の水素と平衡に達したガスを回収して、その水素分圧から溶鋼中水素含有率を求める分析技術において、その回収ガスを SnO_2 半導体ガスセンサーで分析した。共存ガス成分の影響をほとんど無視することができ、簡便なシステムで溶鋼中水素含有率をリアルタイムに測定できる方法を確立した。

第5章 “半導体ガスセンサを用いたボルト中侵入水素の測定”では、使用環境下において建築用ボルト中へ侵入する水素を分析する方法の開発について論じた。腐食反応に伴って鋼材中へ侵入する水素は微量であるが、遅れ破壊の原因と考えられている。ボルト内部に空洞を設けた水素捕集用ボルトを考案し、外部から侵入した水素を捕集して SnO_2 半導体ガスセンサーで検出・定量する分析システムを開発した。その結果、環境条件や鋼種の違いによる侵入水素量の相違、更には鋼材の水素拡散係数を定量的かつ簡便に評価できるようになった。

第6章 “複数種の半導体ガスセンサを用いた多成分ガスの同時定量”では、混合ガスに対する半導体ガスセンサーのガス応答モデルを新たに提案するとともに、重回帰分析法を用いたデータ解析手法を構築し、混合ガスの迅速分析技術を確立した。製鉄所におけるコークス炉ガス (COG) の組成分析を行った結果、センサーの最適化及び妨害成分の除去を行うことにより、簡便なオンライン・ガス分析技術として利用できる可能性を得た。

第7章 “試験紙光電光度検出器を用いた鉄鋼中リン及び硫黄の定量”では、これまでの蛍光 X 線分析法に代えて、湿式還元反応を利用して試料中のリン、硫黄を抽出し、試験紙光電光度検出器で検出・定量する新たな分析方法の開発について論じた。リン、硫黄は鉄鋼中で粒界に高濃度に偏析し、粒界割れの原因となるため、溶銑予備処理及び転炉工程においてその低減が行われている。試料設置後約90秒でリン、硫黄を同時定量することができる方法を確立し、製造現場でのオンサイト分析に適した小型で簡便な分析システムを開発した。

第8章 “総括”。本研究では、化学センサーを鉄鋼分析へ適用し、非金属成分を対象とした新たな分析方法を開発した。半導体ガスセンサーあるいは試験紙光電光度

現連絡先の機関 千葉大学工学部分析化学教室：263

千葉県千葉市稲毛区弥生町 1-33

学会受付 1995年10月9日

検出器を利用し、微量の水素あるいはリン、硫黄などの成分を迅速に定量することができる分析技術を確立した。これら新技術の開発により、これまで以上に高精度な操業管理及び品質管理が行われることが期待される。

公表論文

- 1) 早川泰弘, 小野昭紘, 妹尾健吾, 務川 進: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **39**, 617 (1990).
- 2) 早川泰弘, 小野昭紘, 鈴木信一, 宇野暢芳: 鉄と鋼, **77**, 11, 105 (1991).
- 3) 早川泰弘, 小野昭紘, 金谷重彦, 阿部英次, 佐々

木 慎一: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **39**, 623 (1990).

- 4) Y. Hayakawa, A. Ono, S. Kanaya, H. Abe, S. Sasaki : *Sen. Actuators, B*, **13-14**, 513 (1993).
- 5) T. Tanaka, K. Kawahara, E. Tateo, A. Mizuike, Y. Hayakawa, A. Ono, M. Saeki: *Anal. Sci.*, **8**, 627 (1992).
- 6) T. Tanaka, E. Tateo, A. Mizuike, Y. Hayakawa, A. Ono, M. Saeki: *Anal. Sci.*, **10**, 667 (1994).
- 7) Y. Hayakawa, A. Ono, M. Midorikawa: *Anal. Sci.*, **11**, 657 (1995).



Digest of Doctoral Dissertation

Studies on the Development of Rapid Analytical Methods for Nonmetallic Elements in Iron and Steel Using a Chemical Sensor

Yasuhiro HAYAKAWA

Research Student, Laboratory for Analytical Chemistry,
Faculty of Engineering, Chiba University, 1-33, Yayoi-cho, Inage-ku, Chiba 263
(Awarded by Chiba University dated October 25, 1995)

The mechanical and metallurgical properties of iron and steel are significantly influenced by the contents and forms of nonmetallic elements. In order to control the chemical composition of steel precisely and rapidly, new analytical methods for nonmetallic elements have been developed. These methods are characterized by the use of a chemical sensor which is capable of detecting the specified gases simply, rapidly and sensitively. An on-line analytical method for hydrogen in molten steel and a method for continuous measurement of hydrogen which can permeate a bolt were developed by using a SnO₂ semiconductor gas sensor. A method for simultaneous determination of gas mixtures was also developed using plural semiconductor gas sensors, and was applied to measuring concentrations of coke oven gases. A rapid determination method for phosphorus and sulfur in iron was also developed by using a reflectance photometric sensor with gas detecting tape. These methods are capable of being used at the production sites, and contributing to the precise control of the chemical composition of steel.

(Received 9 October, 1995)

Keywords chemical sensor, semiconductor gas sensor, reflectance photometric sensor with gas detecting tape, iron and steel, hydrogen, phosphorus, sulfur.