

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 1 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26281044

研究課題名(和文)スクラップ金属素材の微量含有元素選別を可能とするオンサイト発光分析装置の開発

研究課題名(英文)Development of on-site optical-emission spectrometric apparatus for sorting of scrapped metallic materials by their minor-alloyed elements

研究代表者

我妻 和明 (Wagatsuma, Kazuaki)

東北大学・金属材料研究所・教授

研究者番号：30158597

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、大気圧下レーザー誘起プラズマ発光分析法を測定原理とする元素分析装置を開発して、市中の金属スクラップ素材の高度・迅速選別を可能とする、新たな分析・計測システムの実用化を目的とする。鋼スクラップ材のリサイクルについては、その特性を得るために鋼中の微量添加されている合金元素、Mn, Cr, Ni, Co, V, Wの組成管理が必須である。これらの元素に関しては、その散逸を抑制し、かつ再生素材の品質を維持するため、鉄鋼スクラップを組成毎に効率的に選別する分析技術が不可欠である。本研究では、この課題の解決に最も適した方法として、大気圧下レーザー誘起プラズマを励起源とする発光分析装置を開発した。

研究成果の概要(英文)：The objective of this study is to develop a new analytical method enabling a rapid and effective sorting of scrapped materials, by using laser-induced plasma - optical emission spectrometry (LIPS) under ambient atmosphere. In the recycling process of steel materials, especially such as high tensile-strength steels, it is important to save minor-alloyed elements: Mn, Cr, Ni, Co, V, and W, which are added to obtain the property of the high-grade steels, and thus to maintain the quality of the recycled steel materials. For this purpose, it is desired that scrapped steel materials will be able to be separated by their compositions of the alloyed elements. In this study, we could develop a LIPS apparatus which was suitable for this type of analysis.

研究分野：材料分析科学

キーワード：スクラップ素材 高度循環利用 レーザー誘起プラズマ発光分析法 元素分析 鋼種判別 ステンレス鋼

1. 研究開始当初の背景

我が国の粗鋼の生産量は年間に1億トン程度であり、それらは主に各種構造用素材として用いられ、2013年の時点では13億トン程度の鉄鋼が社会資本として蓄積されている。鉄鋼素材の物質循環は鉄鋼スクラップの再利用として顕在化され、主に電炉メーカーにおいて粗鋼生産のための原料となる。電炉にて生産された粗鋼のシェアは21世紀初頭よりおよそ25%前後で推移しているが、粗鋼1トン当たりのCO₂排出原単位は高炉法が2.0t程度であるのに対し、電炉法においてはその4分の1である0.5t程度であり、電炉法が地球温暖化対策に果たす役割は極めて大きい。

電炉鋼に投入される鉄鋼スクラップは、磁力選別を中心とした分離プロセスを経て供給される。このプロセスでは磁着する普通鋼と磁着しないアルミニウム合金や銅合金等の粗分別が行われるが、ステンレス鋼についてはオーステナイト系のもの(主にSUS300番台)が磁着しない一方で、マルテンサイト系やフェライト系のもの(主にSUS400番台)やフェライト系を含む2相系ステンレス(SUS329など)、及び析出硬化系ステンレス(SUS631など)は磁着するため、ステンレス鋼の分別は不完全なものとならざるを得ない。すなわち、廃棄される老廃スクラップ中のステンレス鋼については、磁着するステンレス鋼種は普通鋼スクラップと一緒に電炉に投入される一方で、磁着しないステンレス鋼種はアルミニウム合金や銅合金と混合したミックスメタルと呼ばれる状態となり、ここからそれぞれを分別するコストが経済的合理性を持たなくなるため、海外に輸出されるのが一般的である。五十嵐らによると(第1回日本LCA学会研究発表会講演要旨集2005)、2002年の時点においてはニッケルを含有するステンレス鋼スクラップの回収率が95%とリサイクルルートが確立をされている一方で、ニッケルを含有しないステンレス鋼スクラップの回収率は2%と低く、この事実は前述の通り普通鋼と一緒に磁力選別プロセスを経て「普通鋼生産のための原料として」再利用されるケースが多いことを示唆しており、この傾向は2015年度におけるJOGMECの報告においても大きな変化はみられていない。なお、上記報告書では、自家発生したステンレス鋼スクラップはその化学組成を含めて素性が把握されているために、自社内あるいは生産メーカー内での流通ルートが比較的良好に構築されている一方で、最終製品から発生する老廃ステンレス鋼スクラップに関してはステンレス原料としてのリサイクルが殆ど行われていないことも指摘されている。ステンレス生産の原料としてのフェロクロムの投入量はおよそ45万トンと推計されており、フェロクロム1トンを生産する際のCO₂原単位は5.4トンとされているため、仮にステンレス生産時のクロ

ムの需要の全てをステンレス鋼スクラップで代替できた場合のCO₂削減量は概算で243万トン、日本におけるCO₂排出量の0.2%程度となる。上記で概算したCO₂削減効果はフェロクロムのバージン材投入の削減によるものであるが、ステンレス鋼を含む特殊鋼生産に用いられる上記バージン材はその全量を海外からの輸入に依存しているが現状であり、循環型社会の構築に向けた日本国内に潜在する資源の有効利用の観点からもステンレス鋼スクラップの更なる有効利用の促進が求められる。

2. 研究の目的

現状、鉄鋼スクラップは鉄源として取り扱われているが、これをクロム源、ニッケル源、さらに国家備蓄7鋼種として指定されている残りの元素であるマンガン、モリブデン、バナジウム、コバルト、及びタングステン資源として取り扱うためには、ステンレス鋼スクラップを含むそれぞれの特殊鋼スクラップが元素情報毎に整理され分別される必要がある。この場合、その元素情報を得る手法は大量の鉄鋼スクラップを処理するための高速動作、多様な鉄鋼スクラップ形状への対応、大気圧下及び清浄ではない環境下でも安定して動作する堅牢性が求められる。これらの条件を満足する元素分析手法として、実用化が期待されているものがレーザー誘起プラズマ発光分光分析法(Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, LIBS)である。本法では、試料上に高尖頭出力を持つパルスレーザーを集光照射してレーザー誘起プラズマを試料表面に発生させ、同時に起こるレーザーアブレーションで取り込まれた試料原子がプラズマ中で励起/脱励起過程を経て放出する原子/イオンの発光スペクトルを検出する。そのスペクトルを解析することにより、試料の構成元素を定性的・定量的に測定する手法であり、利点としては以下が挙げられる。

- 1) 大気圧下で非常に高速な測定が可能である
- 2) 試料の形状や大きさに制限がなく、前処理の必要がない
- 3) レーザーは空間を伝達するため、装置構成の自由度が高く遠隔測定も可能である
- 4) 堅牢性が高く、清浄ではない場所における耐久性に優れている

以上より、本研究においてはLIBS法に基づくオンサイト分析装置を試作し、微量成分元素に着目して、ステンレス鋼を中心とする特殊鋼の分別条件の設定および測定条件の最適化及び迅速化を図ることを目的とした。

3. 研究の方法

Fig.1には試作したLIBSシステムを示す。QスイッチNd:YAGレーザー(Minilite I, Continuum)から発振されたパルスレーザー(波長532nm, パルス幅3-5ns, パルスエネルギー12mJ/p, 最大発振周波数15Hz)を平

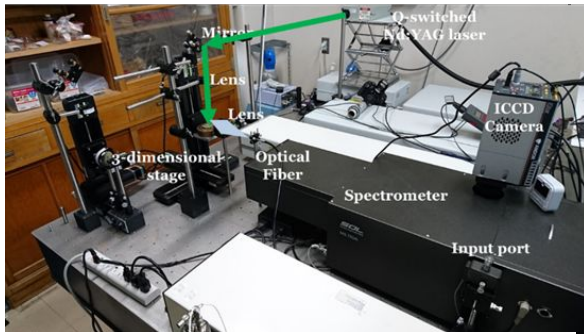


Fig.1 LIBS apparatus in this study

凸レンズで集光して3次元自動ステージ上に静置した試料に照射した。試料直上に発生したレーザー誘起プラズマからの原子/イオン発光は別の平凸レンズにより後段の光ファイバーの先端に集光され、光ファイバー内部を通して Czerny-Turner 型のイメージ分光器 (MS7504i, SOL Instruments, F 値 1/8.9, 焦点距離 750 mm) に導かれる。平面回折格子 (溝本数 2400 本/mm, プレーズ波長 270nm, 逆線分散 0.51 nm/mm, 波長分解能 0.02 nm) によって分光され、後段の ICCD カメラ (DH734-18F-03, Andor Technology) によって検出され、Windows ベース PC 上の制御ソフトウェアによって発光スペクトルが記録される。ICCD カメラにはパルスレーザー照射直後から数百 ns オーダーの大気中の窒素や酸素原子による再結合放射及び制動放射の影響を軽減するために、CCD 素子前面に配置され原子/イオン発光の増感を行うマイクロチャンネルプレート (MCP) の動作のタイミングをレーザー照射から遅らせるゲート機能が搭載されており、本実験ではレーザー照射より 0.5

マイクロ秒後から増感動作を 20 マイクロ秒の間行うように設定した。

4. 研究成果

(1) オーステナイト系ステンレスの鋼種判別のための第三元素の検出

オーステナイト系ステンレスの高級鋼種は、クロム及びニッケル以外の第三元素の添加により性能付与が図られており、これを LIBS によって検出することで更なるオーステナイト系ステンレスの精緻な分別のための判定条件を得ることが可能になると考えられる。そこでステンレス鋼の中から、市販品として入手した SUS316(耐食性向上のためにモリブデンを 2-3% 含有)、SUS321(耐粒界腐食性向上のためにチタンを 5×(炭素%)以上含有)、SUS347(耐粒界腐食性向上のためにチタンを 5×(炭素%)以上含有)、及び SUS631(析出硬化性を付与するためにアルミニウムを 0.75-1.50%含有)の 4 種類について、4 種類の第三元素を明確に判別可能な発光ピーク波長の探索を行った結果を Fig.2 に示す。なお発光波長の探索には LIBS と類似した固体発光分光分析であるスパーク発光分光分析を用いた鉄鋼中の添加元素の同定方法が記載されている JIS G 1253「鉄及び鋼 - スパーク放電発光分光分析方法」において推奨されている発光波長の準用をまず試みたが、これらの発光ピークの検出強度と S/N 比は分光システムのセッティング(回折格子の回折強度や ICCD に搭載されているフォトカソード量子効率の波長依存性)に大きく依存するものであるため、本課題においては JIS G 1253 に推奨されている発光ピーク

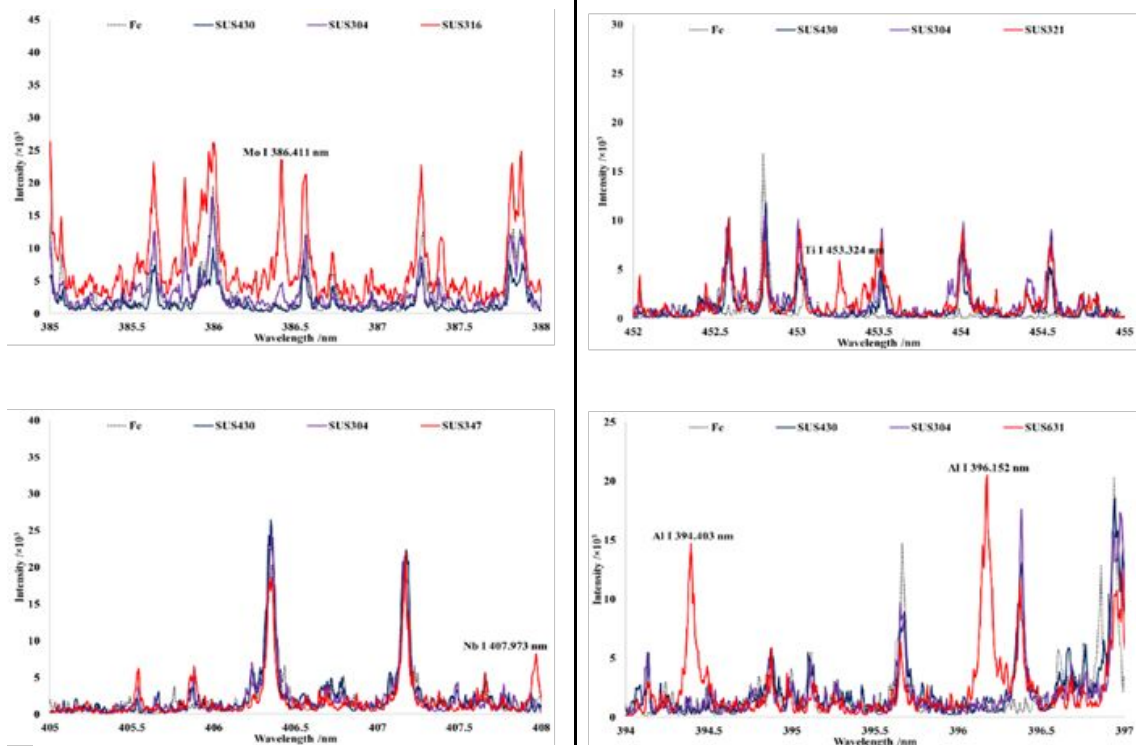


Fig. 2 Comparison in LIBS spectra of SUS316 (upper-left), SUS321 (upper-right), SUS347(lower-left), and SUS631(lower-right) together with SUS304, SUS430, and pure Fe

波長を参考にしつつ、高いS/N比が明瞭に得られる発光線を探した。

鉄からは非常に多数の原子/イオン発光ピーク観察されるために測定対象元素との分光干渉が起こりやすいが、SUS316中のモリブデンについてはMo I 386.411 nmに、SUS321中のチタンについては453.324 nmに、SUS347中のニオブについては407.973 nmに、SUS631中のAlについては394.403 nm及び396.152nmに、オーステナイト系及びフェライト系のステンレスの代表格であるSUS304及びSUS430とは明瞭に区別できる発光ピークを観察することができた。

(2) シングルパルス LIBS によるステンレス鋼中のクロム及びニッケルの迅速定量

No.	Cr	Ni	others	Fe	No.	Cr	Ni	others	Fe
21	27.02	4.03	0.75	68.20	31	11.23	3.91	4.35	80.51
22	25.00	19.85	1.13	54.02	32	12.71	2.56	2.95	81.78
23	22.17	9.99	3.78	64.06	33	15.12	1.03	2.43	81.42
24	20.18	14.12	3.08	62.62	34	16.99	0.48	2.70	79.83
25	18.32	8.05	5.52	68.11	35	24.14	0.05	2.30	73.51
26	16.18	17.62	3.74	62.46	36	22.31	0.11	0.82	76.76
27	13.39	15.74	4.32	66.55	37	19.51	0.20	2.09	78.20
28	10.25	29.98	2.32	57.45	38	25.52	0.01	0.94	73.53

Table 1 Chemical compositions of certified reference materials of Austenite stainless steels (left) and Ferrite stainless steels (right)

検量線の作成のため、ステンレス系標準試料として Table1 に示したオーステナイト系ステンレス 8 種類(JSM M200)及びフェライト系ステンレス (JSM M202) から前述の測定条件にて発光スペクトルを取得した。測定波長は十分な発光強度、及び鉄からの発光線との分光干渉の程度を考慮し、クロムに関して $3d^5(4S)4p-3d^5(4S)4s$ 遷移に属する 425.435nm, 427.480nm, 428.972nm, 及び $3d^5(4G)4p-3d^5(4G)4s$ 遷移に属する 396.369nm, 397.974nm, 398.389nm とした。これらの発光線に関して、前者の遷移は上位準位が 2.9eV 程度、下位準位が 0eV の共鳴線であるのに対し、後者の遷移は上位準位が 5.6eV 程度、下位準位が 2.5eV 程度の非共鳴線である。またニッケルに関しては共鳴線である 341.476nm(3.655eV - 0.025eV)、及び非共鳴線である 440.154nm (6.009eV - 3.193eV) を発光線として選択した。なお、検量線はオーステナイト系標準試料に関してはクロム及びニッケルの両方を、フェライト系ステンレス試料に関してはクロムのみを選択した。こうして得られた発光スペクトルに対し、Savitzky-golay フィルターによる平滑化処理を行った後に非線形最小二乗法によるバックグラウンド除去を行い、上記のピ

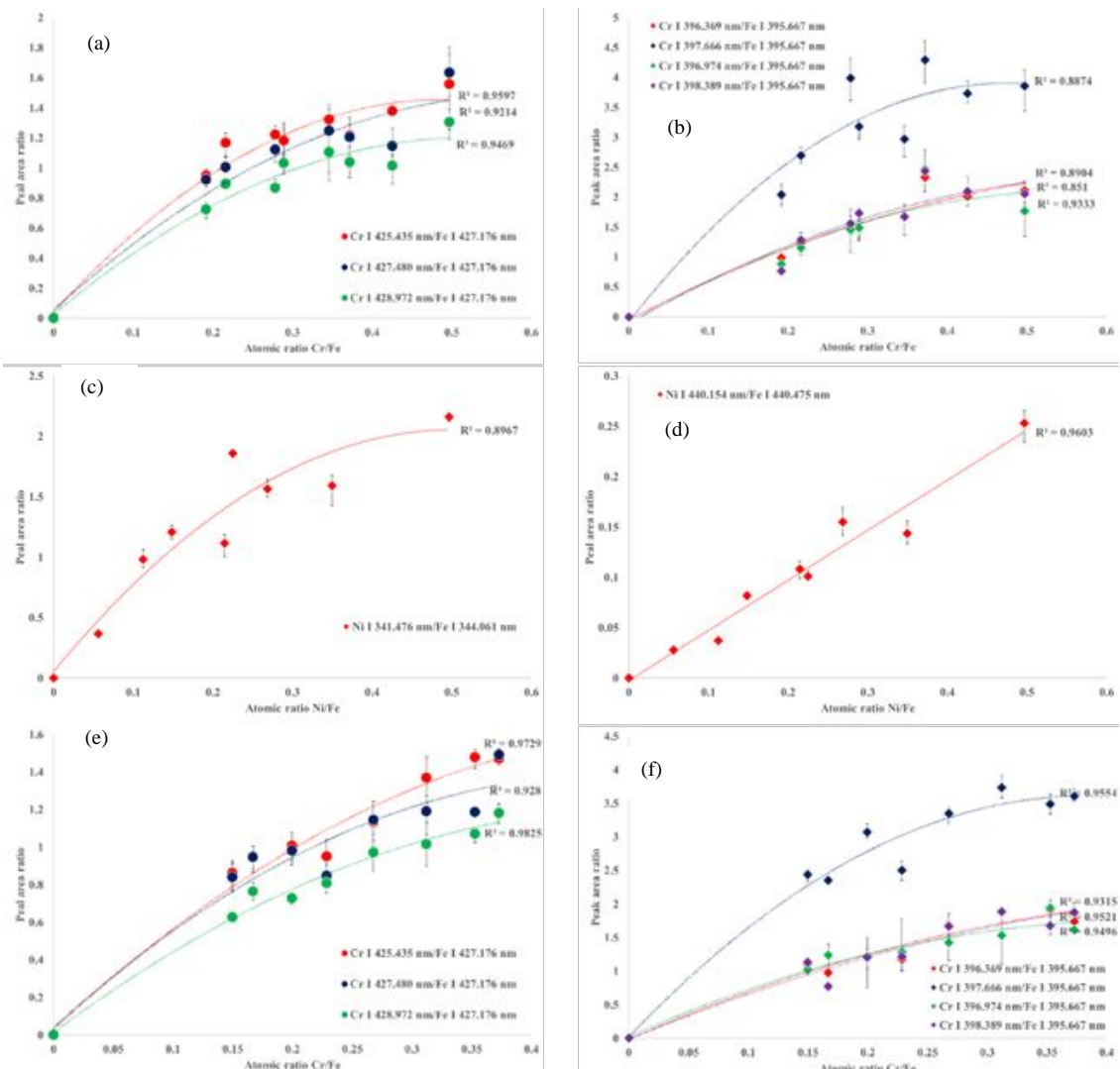


Fig.3 Calibration curves of chromium and nickel from Austenite/Ferrite series certified reference materials. (a) Cr, 425-429nm, Austenite (b) Cr, 395-399nm, Austenite (c) Ni, 341.476nm, Austenite (d) Ni, 440.154nm, Austenite (e) Cr, 425-429nm, Ferrite (f) Cr, 395-399nm, Ferrite)

ーク面積をガウスフィッティングにより算出した。同様の処理を近傍に存在する鉄からの発光線に関しても行い、これらのピーク面積比を標準試料中の原子比に対してプロットしたものが Fig.3 となる。各試料に対する測定は連続で 3 回行い、図中に示される各測定点の誤差範囲に対する相対標準偏差は概ね 10%以下程度であった。

Ni I 440.154nm を除き、各検量線は 2 次関

SUS No.	301	302	304	310	316	321	347	430	631
Cr (wt% by XRF)	17.5	18.8	18.7	24.1	17.0	18.8	18.8	16.3	17.4
Cr/Fe (by XRF)	0.256	0.286	0.286	0.478	0.268	0.294	0.296	0.212	0.259
Cr/Fe (by LIBS)	0.274	0.281	0.221	0.373	0.210	0.258	0.286	0.162	0.207
RSD by LIBS (%)	5.6	5.3	5.7	7.3	9.9	8.9	6.3	5.2	9.0
LIBS/XRF	1.07	0.98	0.77	0.78	0.78	0.88	0.97	0.77	0.80
Ni (wt% by XRF)	6.8	8.6	8.4	20.4	10.7	9.7	9.6	-	7.4
Ni/Fe (by XRF)	0.088	0.116	0.113	0.359	0.149	0.135	0.133		0.097
Ni/Fe (by LIBS)	0.085	0.122	0.118	0.358	0.143	0.150	0.142		0.096
RSD by LIBS (%)	10.3	8.0	9.6	9.2	5.6	8.6	8.2		10.3

Table 2 Comparison in the atomic ratio of Cr/Fe and Ni/Fe between LIBS and FP-XRF determinations.

数によりフィッティングされ、その決定係数 R^2 はおおよそ 0.9-0.95 程度であった。共鳴線を用いた際に原子比に対して面積比が負の偏倚を示す傾向は自己吸収現象によって説明される。即ち、レーザープラズマ内から発した原子発光が同じくプラズマ内に存在する同種の基底状態にある原子によって吸収されその再励起に用いられる現象であり、測定対象元素が数-数十%と高濃度に存在する際には避けがたいものと考えられる。一方で Boltzmann 分布に従い下位準位の数密度が比較的少ないと考えられる非共鳴線においては Ni I 440.154nm / Fe I 440.475nm については比較的良い直線性が得られた一方で、397nm 近傍にあるクロムの非共鳴線については共鳴線と同様の負の偏倚が確認された。ステンレス鋼のようなクロム濃度が高い領域においては試料表面に存在すると考えられる Cr_2O_3 の解離エネルギーの高さによると思われるクロムのアブレーション量自体が低減する現象が確認をされており、比較的低いエネルギーによるパルスレーザー照射では十分なアブレーションが行われなかったためと考えられる。

こうして得られた検量線のうち、クロムについては決定係数 R^2 が比較的高く、JIS G 1253 においても推奨波長とされている 428.972nm を、ニッケルについては直線性の高い 440.154nm を採用し、これらの検量線を用いて市販のステンレスである SUS301, SUS302, SUS304, SUS310, SUS316, SUS321, SUS347, SUS430, 及び SUS631 中のクロム及びニッケルの簡易定量を試みた結果が Table 2 となる。本実験においては鉄との分光干渉を極力避けるために溝本数が多く逆線分散の小さい回折格子 (2400grooves/mm, 0.51nm/mm) を使用したために一度に測定できる波長範囲が 7nm 程度と狭くクロムとニッケルの発光波長を同時に測定することができなかつたため、得られた高波長分解能かつ

狭い波長範囲の発光スペクトルからはステンレス鋼を構成する元素の全ての定量を行うことができなかった。そのため、定量性能の評価方法として LIBS スペクトルから得られるクロム及びニッケルと鉄の発光ピーク面積比から先の検量線を使用してクロム及びニッケルと鉄との原子比を求め、別途ファンダメンタルパラメーター法による市販の蛍光 X 線分析によって求められた化学組成か

ら得られる原子比との比較によって行った。蛍光 X 線分析は波長分散型の装置 (ZSX Primus II, Rigaku) を用いて 15 分間の積算を行い、得られたクロム及びニッケルの濃度は JIS 規格によって定められている濃度範囲内にあることを確認した。LIBS スペクトルは各ステンレス試料について 3 つ取得し、その平均値としての原子比と 3 回測定における相対標準偏差を記載している。LIBS

によって得られる原子比と XRF によって得られる原子比はクロムにおいては 0.77-1.07、ニッケルにおいては 0.96-1.11 の範囲にあり、全体的にクロムのほうが低値となる傾向があった。これは前述の通り試料最表面を覆っていると考えられる Cr_2O_3 の解離エネルギーの高さによるアブレーション効率の低下によるものと推測されるが、その比率は 1 に近く、LIBS によるクロム及びニッケルの簡易迅速定量の可能性を示唆するものと考えられる。

(3) 結言

クロムについての再利用が殆ど確立されていないステンレス鋼のリサイクルについて、迅速な元素分析を可能にする手法としてレーザー誘起プラズマ発光分光分析法を取り上げ、ステンレス鋼中のクロム、ニッケル、及び第三元素として添加されている合金元素の検出及び簡易定量を試みた。Nd:YAG パルスレーザー、Czerny-Turner 型分光器、検出用 ICCD カメラ、及び制御用 PC を組み合わせた試作装置にてステンレス鋼中の上記元素の検出を行い、1 ミリ秒以下の測定時間にて各種元素の定性分析が可能であることを明らかにした。またクロム及びニッケルの簡易定量を試みた結果、発光ピークの面積比から得られる原子比は FP-XRF 法と比較して比較的良い一致を得たが、原子比から濃度情報を得るためには、測定対象となる元素からのすべての分析線を、分光器で同時検出できる 1 つの波長範囲に収める必要があり、鉄からの発光線との分光干渉を抑えつつこれを行うことが今後の目標となる。

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計5件)

S. Nakahata, S. Kashiwakura, K. Wagatsuma: Quantitative distribution analysis of alumina inclusion particles in ferritic stainless steels by using laser-induced breakdown optical emission spectrometry, Surf. Interface Anal., (2017). DOI: 10.1002/sia.6217 (査読有り)

X. Zhang, S. Kashiwakura, K. Wagatsuma: Fundamental Study on Ablation Sampling of Fe-based Binary Alloys in Laser-induced Breakdown Optical Emission Spectrometry, Anal. Sci., 33 (2017) 343-349 (査読有り)

S. Kashiwakura, K. Wagatsuma: Rapid Sorting of Stainless Steels by Open-air Laser-induced Breakdown Spectroscopy with Detecting Chromium, Nickel, and Molybdenum, ISIJ Int., Vol. 55(11) (2015) 2391-2396 (査読有り)

笠原 岳、柏倉 俊介、我妻 和明: 単発走査レーザー誘起プラズマ発光分析法によるアルミナ介在物の3次元分布の迅速評価、分析化学、64(1), (2015) 35-41. (査読有り)

柏倉 俊介、我妻 和明: レーザー誘起プラズマ発光分光分析法の鉄鋼スクラップの組成別ソーティングへの適用、レーザー研究、42(12), (2014) 908-912. (査読有り)

〔学会発表〕(計13件)

X. Zhang, K. Wagatsuma: Fundamental Study of Ablation Sampling of Fe-based Binary Alloys in Laser-induced Breakdown Optical Emission Spectrometry, ICASI '2016 & CCATM' 2016, Beijing, China, 9/20-22, 2016.

S. Nakahata, S. Kashiwakura, and K. Wagatsuma: Quantitative distribution analysis of alumina inclusion particles in ferritic stainless steels by laser-induced breakdown plasma optical emission spectrometry in single-shot scanning mode (plenary lecture), ICASI 2016 & CCATM 2016, Beijing, China, 9/20-22, 2016.

G. Kasahara, C. Abe, S. Kashiwakura, and K. Wagatsuma: Applications of laser-induced breakdown spectrometry for analysis of steel materials (invited lecture), Asia Steel International Conference 2015 (Asia Steel2015), Yokohama, Japan, Oct. 5-8, 2015.

G. Kasahara, S. Kashiwakura, and K. Wagatsuma: Distribution analysis of alumina inclusion particles by using laser-induced breakdown plasma-optical emission spectrometry (invited lecture), 2015 Conference on Analytical Chemistry (CAS2015), Suzhou, China, Jun. 12-14,

2015.

G. Kasahara, S. Kashiwakura, and K. Wagatsuma: Three-dimensional distribution analysis of alumina inclusions by using laser-induced breakdown plasma optical emission spectrometry in single-shot scanning mode (invited lecture), World Green Energy & Resources Congress 2014, Beijing, China, 11/1-3, 2014.

他8件

〔図書〕(計1件)

近藤 裕之、相本 道宏、我妻 和明: 鉄鋼製造プロセス最適制御に向けた原子発光分光分析、鉄と鋼、100(7), (2014) 846-856.

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

〔その他〕

ホームページ等

東北大学金属材料研究所分析科学研究部門
<http://wagatsuma.imr.tohoku.ac.jp>

6 . 研究組織

(1)研究代表者

我妻 和明 (Wagatsuma Kazuaki)

東北大学・金属材料研究所・教授

研究者番号: 30158597