

研究課題名

素材製造プロセスおよび新素材開発の迅速化・高度化に資する分析・解析技術

研究代表者名

名古屋大学・エコトピア科学研究所・北川 邦行

研究分担者名

東北大学・金属材料研究所・我妻 和明

東北大学・金属材料研究所・佐藤 成男

東北大学・金属材料研究所・柏倉 俊介

1. はじめに

鉄鋼材料をはじめとする多くの素材産業において、製造プロセスの迅速化及び新素材の構造評価の高度化が要求されている。その背景として以下の3点が挙げられる。

- 1) 従来の分析技術では金属材料の高性能化を裏付ける微視的機構を十分に追求できない
- 2) 素材製造プロセスの工程管理においては、分析効率化による消費エネルギー及びコストの削減が要求されている
- 3) 元素戦略に対応するリサイクルの高度化を可能にする分析法の開発が要求されていること

特に3に関しては近年の循環型社会の対応に向けた課題の1つとして「鉄鋼随伴元素」がある。国家備蓄7鉱種に指定されているマンガン、ニッケル、クロム、コバルト、タングステン、モリブデン、バナジウムは、その大部分が鉄鋼材料の性能向上のための添加剤として用いられている。レアメタルを初めとする資源の確保が課題となっている近年の社会情勢において、これらの鉄鋼材料に対する添加量を厳密にコントロールすることはレアメタルの使用量削減に大きく貢献するものと考えられる。また、これらのレアメタル元素は鉄鋼スクラップを介して市場に散逸してしまうため、オンラインで鉄スクラップ中のレアメタル含有量を分析し、その場で仕分けを行うことによりこれらのレアメタルの有効利用の更なる推進を図るための手法の確立が必要となる。

本申請課題は、金属材料研究所研究部での共同研究の場を最大限に活用することにより、“金属素材産業に資する分析・解析法の研究”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する。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。

2. 研究経過

平成23年12月12日(月)から13日にわたり、本ワークショップを金属材料研究所の講堂において開催した。循環型社会の構築を目指すためのオンサイト・オンライン分析(プラズマ発光・レーザー発光分析)に関する講演を中心に、化学分析、ガス分析、更には素材特性の発現メカニズムの理解につながる最新のX線、電子線を利用した表面分析・構造解析に関する29件の研究報告が行われた。参加者総数は述べ94人であり、大学及び研究機関以外に、素材開発に立ち会う企業から述べ17名の参加があった。

3. 研究成果

循環型社会の構築に向けたオンサイト・オンライン分析の視点に基づく分析法の研究開発が以下の分類によって行われた。

- 元素探索 – 工程管理、リサイクルに向けた分析技術
 - ・ 先端レーザー・発光分光分析に関する研究報告(17件)
 - ・ ガス・元素分析法における新展開(4件)
- 特性発現メカニズムを理解する分析技術の進展
 - ・ 電子状態・化学状態解析に基づく材料解析(3件)
 - ・ 複雑構造物質に対する原子レベル局所構造解析法の進展(5件)

3. 1 先端レーザー・発光分光分析に関する研究報告

・出口 祥啓（徳島大学）

「LBM を用いたレーザー誘起プラズマ理論解析」

Lattice-Boltzmann Method (LBM)法を用いたレーザー誘起プラズマの生成過程のシミュレーションについて報告された。従来プラズマの生成シミュレーションには Particle-in-cell (PIC)法が用いられてきたが、この方法では各々の粒子に対して運動方程式を適用するために計算時間が膨大となるという難点が指摘されていた。本報告では Maxwell 方程式及びエネルギー方程式を Finite difference time domain (FDTD)法、LBM(lattice-Boltzmann method)、及び Finite volume method (FVM)法によるハイブリッド解析手法により、He 及び H₂ レーザー誘起プラズマの生成過程が示された。

・古谷 博秀（産業技術総合研究所）

「レーザーによるエンジンの着火制御と LIBS を用いた当量比計測技術」

ガスエンジンの着火方法として将来的に期待されているレーザー着火は、低い当量比についてエンジン出力のサイクル変動が飛躍的に改善されるため、高効率化とクリーン化を同時に達成することが可能となる。このレーザーの照射によって生成したレーザー誘起プラズマから当量比を計測し、エンジンの 1 サイクル毎に計測が可能になったという事例が示された。

・我妻 和明（東北大学）

「Scanning LIBS 法における空間分解能の改善」

レーザー誘起プラズマを発生させた際に試料表面に生じるクレーターの形状および大きさにレーザーの発振条件が及ぼす影響についての紹介があった。Nd:YAG パルスレーザーのポンプエネルギー及びアッテネータでの透過率を変化させた際のクレーターのサイズの相関より、レーザーのエネルギーを適切に絞ることによりクレーターのサイズを 200um 程度に抑えられることが示された。

・吉川 孝三（東北大学）

「LIBS による特殊鋼材中炭素分析の高感度化について（その 1）」

鉄鋼中の炭素含有量のオンライン分析に LIBS を応用するための基礎的検討が紹介された。炭素の発光線(193.091nm)付近の妨害発光を除去するためのガスパーシシステム、集光効率の向上、及び感度向上のためのシングルモノクロメーターの採用による鋼材中の炭素の検量線の改善の程度が示され、特にガスパーシによって検量線の直線性及び再現性が劇的に改善されることが示された。

・吉川 典彦（名古屋大学）

「鉄鋼材中微量 Cu の LIBS」

一度鉄鋼中に混入すると除去が困難なトランプエレメントである Cu について、その定量評価を LIBS で試みた事例が紹介された。分光器としては一般的に用いられるエッセル型の分光器に代えて感度の高いシングルモノクロメーターが採用され、微量の銅(0.0001% ~ 0.15%)の銅の信号を同定したが、ばらつきが大きく検量線の作成には更なる改善が必要であった。

・出口 祥啓（徳島大学）

「低圧場 LIBS 高感度化技術」

環境汚染物質の中でも注目を集める浮遊粒子状物質 (SPM) 中の水銀を LIBS にて測定した事例が示された。LIBS を用いた SPM 中の水銀を含む有害物質の測定は、リアルタイムかつオンサイトで利用できる測定手法として期待されている。この測定の際に低圧場を用いることで(~1kPa 程度)、S/N 比を 15 倍程度改善できることが示された。

・河原 信幸（岡山大学）

「火花誘起ブレイクダウン分光法(SIBS)を利用した水素噴流内空燃比計測」

点火プラグに光ファイバを組み込んだデバイスによって水素噴流中で火花放電を起こし、その放電より水素及び窒素の発光スペクトルを測定することで空燃比を計測した事例が紹介された。この計測により、火花の中心軸方向においては空燃比が高く、その周囲では低くなることが定量的に確認された。

・義家 亮（名古屋大学）

「ガス中ヒ素の LIBS による直接測定」

石炭ガス化複合発電において問題となるガス中のヒ素について、LIBS を用いてリアルタイムモニタリングを行った事例が紹介された。検出に用いた LIBS システムは Nd:YAG レーザー、分光器及び ICCD から成り、ガス中のヒ素の測定に係る最適条件として、レーザーエネルギーとして 150mJ、ICCD カメラにおけるゲートの遅延時間は 12us であることが示された。

- ・若井田 育夫（日本原子力研究開発機構）

「レーザーによる核燃料物質の遠隔分析技術開発」

LIBS を用いた遠隔からの核燃料物質の分析に関わるトピックとして、LIBS の高分解能化、高感度化、レーザーアブレーション共鳴吸収分光による同位体分析、MOX 試料の分光試験、マイクロ波を併用した発光分光、LIBS の溶存元素分析への適用の事例が紹介された。中でも高分解能化に関してはウランの多岐に渡る発光線に混ざる不純物元素からの発光を区別するための高分解能の分光器の導入が、高感度化についてはアブレーション用のレーザーと共鳴励起用のレーザーを同軸で照射する二重照射法についての講演があった。

- ・赤岡 克昭（日本原子力研究開発機構）

「LIBS による核燃料物質の高分解能分光 -核燃料物質の遠隔分析技術開発（2）-」

非常に多数の発光スペクトル線を有する超ウラン元素に対して、従来のエッセル型分光器（分解能 50pm）から、一度に測定できる波長範囲は狭まるものの高分解能を有するエッセル型分光器（分解能 8pm）を用いて、超ウラン元素のスペクトルをデコンボリューションなしに同定することが可能になったとの紹介があった。

- ・大場 正規（日本原子力研究開発機構）

「酸化ガドリニウム粉末圧縮体のレーザーブレイクダウン発光 -核燃料物質の遠隔分析技術開発（3）-」

次世代 MOX 燃料の構成要素であるウランとプルトニウムの焼結体に LIBS を用いることを想定し、酸化ガドリニウム(Gd_2O_3)の焼結体および粉末圧縮体に対するレーザープラズマ発光の特性評価についての紹介があった。

- ・宮部 昌文（日本原子力研究開発機構）

「アブレーション共鳴吸収による同位体分析 -核燃料物質の遠隔分析技術開発（4）-」

MOX 燃料に対する分析手法として注目されている LIPS に関して、そのプラズマのプルームの特性を把握することは非常に重要であるため、アブレーション共鳴吸収を用いてプルームの発生の経時変化を追跡した事例が紹介された。その飛行特性はセリウムと概ね似た挙動を示し、またウランの奇数同位体と偶数同位体のドップラー分裂は $3\mu s$ 以内の範囲では分析結果に影響を及ぼすことが明らかとなった。これらの条件を考慮して同位体比と吸収比の間にはよい直線関係が得られ、アブレーション共鳴吸収法がウランの同位体に対して適用性の高い分析手法であることが示された。

- ・大場 弘則（日本原子力研究開発機構）

「液体薄膜を利用した溶存元素分光 -核燃料物質の遠隔分析技術開発（3）-」

LIBS による組成分析を液体表面に対して適用した事例が報告された。液体表面を LIBS にて分析する場合については、液体表面の波立ちなどによるプラズマの不安定性や寿命の短さなどが問題となるが、本手法ではノズルから噴出するフロー液柱に対して LIBS を適用し、液中のナトリウムについて ppb レベルでの検出が可能となったことが示された。

- ・山下 昇（株式会社リガク）

「高周波グロー放電発光分析法(RF GD-OES)によるアプリケーション紹介」

高周波グロー放電発光分析法(RF GD-OES)を用いた実試料の組成分析の事例が紹介された。高周波グロー放電は安定したプラズマを形成するが、高周波を用いることで電気伝導性膜に加えて絶縁皮膜、絶縁体の測定も可能となる。実試料の測定事例として、鉄亜鉛合金二層めっき鋼板及びステンレス鋼、超硬合金上の TiN/TiCN 積層膜の深さ方向分析に加え、チタン合金中のガス成分として N, O, C、亜鉛合金の組成分析の例が示された。

- ・北川 邦行（名古屋大学エコトピア科学研究所）

「燃焼場における化学種可視化計測」

微粉炭及び RDF の燃焼について、その燃焼場をイメージインテンシファイア付きの分光器及び ICCD カメラを用いて撮影し、中間化学種の分布を二次元的に可視化した事例が紹介された。これらの分布の把握は燃焼状態の把握及び制御による有害物質排出の更なる低減のための知見として重要である。計測事例として微粉炭燃焼中の NO の分布、及び RDF 燃焼中のアルカリ金属(Na, K)の分布が紹介された。

- ・岡本 幸雄（東洋大学）

「He-MIP AES による非金属元素の発光分光特性」

Okamoto-Cavity によるマイクロ波ランチャーを用いて生成したマイクロ波誘導プラズマ(Microwave-Induced Plasma, MIP)を用いた非金属元素の分析技術についての紹介があった。非金属元素の励起には高いエネルギーが必要となるため、従来の Ar プラズマの代わりに励起・イオン化電圧の最も高いヘリウムガスをを用いた大気圧プラズマによって、サンプル溶液中のフッ素を高感度に測定できることが示された。

・沖野 晃俊 (東京工業大学)

「ドロプレットネブライザを用いた単一細胞・単一粒子分析」

単一細胞中に含まれる 10^{-15} ~ 10^{-18} 程度の極微量元素の測定を行うためのドロプレットネブライザ及び四重極型 ICP 質量分析装置からなる分析システムが紹介された。このシステムはドロプレットネブライザからピエゾ素子を用いて射出された微小液滴を直接 ICP の直上に導入するため、100%の試料導入効率が達成され、更にこの液滴中に存在する極微量 (数十~数百 zg) の Zn の検出に成功した事例が示された。

3. 2. ガス・元素分析法における新展開

・上原 信夫 (徳島大学)

「フリータイム分析のための精確化を目指した CaO 含有エチレングリコールの物性検討」

鉄鋼スラグの膨張の原因となるフリータイム成分について、その含有量を精確に測定する手法としてエチレングリコール抽出法が標準的な手法として用いられている。しかしながら測定値はエチレングリコールへの酸化カルシウムの溶解に伴い生じる複雑な反応機構の未解明によるバラツキを生じるため、SACS を用いてその反

・柏倉 俊介 (東北大学)

「石炭フライアッシュ中のレアアースの希酸中への溶出挙動」

石炭フライアッシュ中に比較的高濃度で含有されるレアアースの酸抽出に関する研究が報告された。日本は世界需要の半分のレアアースの供給を全量輸入に頼っている。一方で石炭火力発電所から排出される副産物である石炭フライアッシュはその生成過程でレアアースを濃縮し、その濃度は鉱石に匹敵する。フライアッシュ中のレアアースを硫酸を用い、温度及び反応時間を変化させて抽出率の変化を追跡し、その溶出挙動は未反応核モデルによって説明が可能なこと、及び石炭フライアッシュ中には表面に偏析しているものと粒内に閉じ込められている 2 種類のレアアースが存在することを明らかにした。

・津越 敬寿 (産業技術総合研究所)

「イオン付着イオン化質量分析法と多変量解析法による樹脂種判定の検討」

Li⁺付着によるソフトイオン化を用いた質量分析について、そのアプリケーションが紹介された。ソフトイオン化は電子イオン化と比較して対象分子を破壊しにくくフラグメントイオンを生成しにくいイオン化方法であり、分離操作を介さず多くの成分の異同識別が可能となる。また、ソフトイオン化質量分析法を用いて得られた単一化合物の質量分析データを蓄積し、多変量解析を用いて植物油脂中に含まれる成分を同定する事例が示された。

・西藤 将之 (新日本製鐵株式会社)

「真空紫外 1 光子イオン化(VUV-SPD)-MS 法による石炭の乾留発生ガスのリアルタイムモニタリング」

1 光子イオン化法と質量分析法を組み合わせた石炭の乾留時に発生するガス種を特定する手法について紹介された。鉄鋼業においては近年良質の石炭の入手が困難になっており、質の劣る石炭を有効利用することが求められており、これらの石炭の熱分解時の挙動の特定がテーマとなっている。本法では波長 118nm の VUV レーザー (IE = 10.5eV) を照射することにより有機分子の開裂を起こさずに直接励起し、発生する多種にわたる有機分子を特定した事例が示された。

3. 3. 電子状態・化学状態解析に基づく材料解析

・山下 孝子 (JFE スチール株式会社)

「FE-EPMA および拡散シミュレーションによる冷延 DP 鋼の $\alpha \rightarrow \gamma$, $\gamma \rightarrow \alpha$ 相変態挙動の解析」

電解放出型電子銃を搭載した FE-EPMA を用いた DP 鋼中の元素分配挙動について報告された。対照資料は組成が Fe-0.125C-1.4Si-1.98Mn であるモデル鋼であり、Si 及び Mn の元素分配挙動を特定することが可能であった。またこの相変態挙動は DICTRA(Diffusion-Controlled TRAnsformation)を用いた相変態シミュレーションとよく一致することが示された。

・土井 教史 (住友金属工業株式会社)

「ラマン散乱分光法による高温高圧水溶液下腐食挙動のその場観察」

炭酸ガスを含む高温高圧水腐食環境下における鋼材料表面の腐食性生物の生成挙動をラマン散乱分光法にて追跡した事例が報告された。高温高圧の油井管などの過酷な環境における実際の腐食の様子をその場観察するためのラマン散乱分光セルを構築した。炭酸ガスを導入した高温腐食環境化において、純鉄の表面には FeCO₃ が、Cr 添加材からは FeCO₃ に加えてクロムを含んだ非晶質腐食生成物の生成が示された。

・大津 直史 (北見工業大学)

「X 線分析を用いた金属基材上のリン酸カルシウム皮膜の解析」

金属基材上にリン酸カルシウム皮膜を形成させた材料は、生体適合性や生体機能性を有する可能性があ

る。これらの皮膜の表面状態の迅速分析を XRD 及び XRF によって行った研究報告がなされた。ハイドロキシアパタイト、リン酸三カルシウム及びリン酸八カルシウムが測定用の試料として用いられ、測定事例として Ca/P 比により格子定数が変化すること、及び薄膜 FP 法によって得られた定量値が ICP-OES によって得られたものとよい一致を示すことが紹介された。

3. 4. 複雑構造物質に対する原子レベル局所構造解析法の進展

- ・大野 智也 (北見工業大学)

「Si 基板上の強誘電体薄膜の結晶歪制御技術の開発」

Si 基板上に強誘電体薄膜としてチタン酸ジルコン酸鉛(PZT)を、バッファ層としてニッケル酸ランタン(LNO)を積層した材料に対して、その残留応力を XRD により、また面外方向の歪分布を断面 TEM 観察による Selected Area Electron Diffraction (SAED)パターンにより解析した結果、PZT 薄膜に対して圧縮応力を 0.6GPa 引火することに成功した事例が紹介された。

- ・井上 亮 (東北大学)

「レーザーアブレーション - ICP-MS による鋼中酸化物粒子評価」

鋼中の介在物に対してレーザーを照射してアブレーションさせ、ICP 質量分析法によって得られた組成分析の事例が紹介された。鉄鋼業において鋼中の非金属介在物の大きさ、数、組成などをオンライン分析によって迅速に求めることは特に重要である。LA-ICP-MS は非金属介在物を狙った照射が可能であり、また深さ方向の分析が可能であるなどの利点を有している。本講演では MgO 及び Al₂O₃ によって脱酸された Fe-10mass%Ni 合金中の介在物粒子 (MgO- Al₂O₃系) から得られるピークに対して介在物粒子の大きさや数が及ぼす影響について示された。

- ・清川 圭 (東芝ナノアナリシス株式会社)

「鋼中微細粒子の三次元的評価」

SEM 画像による 3D イメージングとオージェ光電子分光法を組み合わせる鋼中の非金属介在物を観察した事例が紹介された。現在、鋼中に非金属介在物を積極的に析出させて結晶粒の微細化、靱性向上を目指す研究が盛んに行われており、介在物の形状及び組成を把握する重要性が高まっている。事例として Fe-1%Zr 合金中の Al₂O₃ 粒子に対して本法を適用し、任意の断面に存在する介在物の形状及び組成の把握が可能であることが示された。

- ・田中 智仁 (株式会社新日本製鐵)

「FIB-SIMS を活用した鋼中ボロンの分布解析」

高温熱処理中にオーステナイト粒界に偏析して鋼材の焼入れ性を著しく向上させるは、10ppmw 程度の極微量の添加でその効果が現れることが知られている。本講演での FIB-SIMS は Ga⁺イオンビームの照射に酸素イオンビームを同時に照射することによりボロンを効率よくアブレーションし、二次イオン質量分析によって鋼材中のボロンの分布を高感度に行った事例が紹介された。

- ・安田 悠 (東北大学)

「変態誘起塑性鋼における変形を伴う微細構造変化の評価」

高強度と優れた成型性を示す Transformation-Induced Plasticity (TRIP)鋼は、Cu の添加によって更に強度と靱性の向上が期待されている。この Cu 添加による構造変化の観察が EBSD を用いて行われた。試料には Fe-0.2%C-1.5%Mn-1.5%Si 鋼及びこれに 1.0%Cu を添加したものが用いられ、Cu の添加と共に引張強度及び加工硬化率が上昇することが示された。

4. まとめ

本ワークショップは素材開発及び循環型社会の構築に資する分析・解析技術を主題とした最新の研究について、意見の交換と情報発信を目的としました。講演は、工程管理におけるオンライン・オンサイト分析(プラズマ分光・レーザー発光分析)に関する研究、科学分析、さらには素材特性の発現メカニズムの理解のための電子線、X線などを利用した先端的な表面分析・構造解析に関する研究報告が成されました。参加者(94名)は大学及び研究機関以外に、素材開発に関わる企業からも多数の参加を頂きました。広範な分析分野の研究者が集うことで従来とは異なる視点から質疑応答が成されました。今後、この討論を活かし、それぞれの研究分野の新展開が図られることを期待しております。