

## 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22年12月17日(月)から19日(水)の3日間にわたり、本ワークショップを金属材料研究所の講堂及びGCOE研究棟会議室において開催した。循環型社会の構築を目指すためのオンサイト分析(プラズマ発光・レーザー発光分析)に関する話題を中心に、化学分析、ガス分析に加えてTEM、FIBやSIMSを応用した多様かつ非常に高度な分析手法についての講演が行われた。特にレーザー分析及びその応用に関しては、3日目にそれに特化したセッションを開催した。さらに、本ワークショップにて特に着目し、先に述べたリサイクル分野への応用に関して、鉄鋼分野を中心とした廃棄物市場の現状についてのセッションが設けられ、活発な議論が行われた。

### 3. 研究成果

循環型社会の構築に向けたオンサイト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
  - ・ レーザー誘起プラズマの応用に関する研究報告 (12件)
  - ・ 発光分光分析に関する研究報告 (4件)
  - ・ ガス・元素分析法における新展開 (2件)
  - ・ 分析技術の応用先としての廃棄物処理分野に関する現況報告 (2件)
- 特性発現メカニズムを理解する分析技術の進展
  - ・ 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 (10件)

### 3. 1 レーザー誘起プラズマの応用に関する研究報告

・吉川 典彦 (名古屋大学)

「LIBS による石炭燃焼灰と水溶液噴霧の成分計測」

石炭燃焼によって生成したフライアッシュ中の成分であるマンガン及びクロムについて、LIBS を用いた分析結果が示され、標準添加法による検量線からマンガン及びクロムの測定値を簡便に導いた。また噴霧水溶液中のナトリウムについても LIBS を応用し、1ppm までの希薄濃度領域に対しても十分にナトリウムを検出することが可能であることが報告された。

・吉川 孝三 (八大学工学系連合会)

「鋼材中の炭素の超高感度分析について」

鉄鋼中でその濃度のコントロールが非常に重要である反面、その簡便な計測が非常に難しい鉄鋼中の微量炭素について LIBS を応用し、非線形検量線解析を用いることで鉄鋼中の炭素の検出下限として 0.08wt%を得たとの報告があった。

・臼井 幸夫 (JFE スチール研究所)

「パルスレーザーとスパーク放電の同期におけるレーザー照射条件の検討」

鉄鋼生産の現場において標準的な分析手法となっているスパーク発光分光分析法について、その放電位置を制御するためのレーザー照射とスパーク放電との同期についての報告があった。放電信号の直前のスパイクに同期させることでレーザーを事前にガイドとして照射することに成功し、位置制御を行うことにより放電強度のばらつきが低減することが示された。

・菅野 望 (名古屋大学)

「LIBS による鉄鋼材の微量元素計測」

鉄鋼中でその濃度をコントロールされるべき微量元素として Cr、Ni、C、Si、Cu を取り上げ、これらを LIBS により低真空中で直接測定を行った結果が報告された。対象元素の発光線の近傍に存在する母材である Fe の発光線で規格化することにより、上記の元素について十分な定量分析が可能であることが示された。

・義家 亮 (名古屋大学)

「LIBS を用いたガス中微量元素の直接分析」

石炭ガス化複合発電における高温発電デバイスとして期待される SOFC (固体酸化燃料電池) において問題となる燃焼ガス中のヒ素及びアンチモンについて、LIBS を用いた直接測定を行った結果が報告された。LIBS に関わるレーザーエネルギーや測定時の遅延時間、ゲート幅などの諸パラメーターを適切に調整することにより、ガス中のヒ素及びアンチモンについて 10~30ug.m<sup>3</sup> 程度の検出限界が示された。

・出口 祥啓 (徳島大学)

「ピコ秒レーザーを用いた LIBS の高感度化」

健康影響が懸念される環境中微粒子である PM2.5 中の Hg を想定し、LIBS にピコ秒レーザーを用いることで試みた検出の高感度化についての報告があった。その結果、減圧の条件によっては従来のナノ秒レーザーと比較し、ピーク検出に係る S/N 比を 10 倍以上に出来ることが示された。

・ZhenZhen Wang (徳島大学)

「Elemental Detection of Classified Particles Using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy」

カスケードインパクトにて分級した石炭フライアッシュ中の SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> および C に対して LIBS を適用し、これらの粒径毎の組成比率について測定を行ったとの報告があった。その結果、粒径が小さくなるにつれて SiO<sub>2</sub> に対する Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> および C の比率は低下していくことが示された。

・若井田育夫 (日本原子力研究開発機構)

「レーザーによる分析技術開発と環境分析への適用」

- 核燃料物質の遠隔分析技術開発の現状と半導体レーザー共鳴電離分光による同位体分析の提案 -」

LIBS によるセンシングの原子力分野への応用について、以下の概説が行われた。

1. 高分解能の分光器を用いることにより、組成差±3%程度の判定が可能とした。
2. 共鳴分光法によりレーザープラズマのプルームが半球状の殻構造であることを明らかにした。
3. 液膜の作成による液中の溶存元素の検出を 10ppb 程度の検出下限で行うことに成功した

・赤岡克昭 (日本原子力研究開発機構)

「ウラン、ジルコニウム、鉄のブレイクダウン発光分光とそのスペクトルの評価」

非常に多数かつ複雑な発光線を有する元素であるウランに対して予測される他の不純物元素が混入した場合のスペクトルの複雑化に対して、単体のスペクトルの合成による混合比の再現についての試みが報告された。その結果、測定回数が少なく、実験条件の異なる Fe・Nd 混合物であっても、更に混合比が 100

倍以上異なる U・Fe・Nd においても混合スペクトルの推定が、ある程度可能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）

「レーザー誘起ブレイクダウン分光による溶存元素の分析」

原子力関連物質の再処理工程管理や移動の検認に適用できる溶存元素モニタリングの手段として LIBS を適用した事例についての報告があった。液体のシートフローを作製することにより、従来と比較して 5~10 倍の液中のナトリウムのシグナルの S/N 比を得ることに成功した事例が示された。

・反保元伸（日本原子力研究開発機構）

「マイクロ波印加レーザー誘起ブレイクダウン発光分光における発光量増大」

レーザー誘起プラズマの発光量を増大させる手段として、同軸ケーブルを用いたマイクロ波印加についての報告があった。その結果、マイクロ波の印加は励起機構には影響を与えずにその発光時間を持続させる効果があること、また発光量の増大は最大で 20 倍程度になることが示された。

・柏倉俊介（東北大金研）

「レーザー誘起プラズマ発光分光分析法を用いた鋼スクラップ中のクロム及び銅の迅速分析」

鉄鋼のリサイクルを阻害する要因として非常に重要な鉄鋼中の銅について、その検量線の作成を大気圧下で試みた結果が報告された。その結果、銅濃度が 0.2~1.0 wt% の範囲において非常に高い直線性と RSD が 10% 以下である検量線が作成可能であったことが示された。

### 3. 2 発光分光分析に関する研究報告

・北川 邦行（名古屋大学）

「分析化学とエネルギーシステム計測研究 4 2 年—退職を前にして—」

講演者がこれまでに開発に携わってきた分光分析技術に関する総括が行われた。

・岡本 幸雄（東洋大学）

「ヘリウム大気圧マイクロ波プラズマを用いた微粒子分析法の開発 Fly-Ash の分析」

微粉である石炭フライアッシュに対してヘリウム大気圧マイクロ波プラズマを適応し、元素分析を粒径や個数と同時に測定するシステムについての紹介があり、フライアッシュ中の As, Cl, Co, Cu, Fe, Mn, Pb, Zn について、その発光ピークの経過時間が詳細に示された。

・沖野 晃俊（東京工業大学）

「大気圧マイクロプラズマを用いたガスクロマトグラフ用高感度検出器の開発」

ガスクロマトグラフィに用いる検出器の高感度化をめざし、棒状電極を用いた直流グロー放電をイオン化源としたイオン化検出器の開発についての報告があり、水素、窒素、酸素、メタンの分析に成功し、TCD と同様の汎用タイプの検出器でありながら、TCD の約 1,000 倍、FID の約 10 倍高感度な検出器の開発に成功したことが示された

・我妻 和明（東北大金研）

「ボルツマン統計を用いたグロー放電プラズマから発せられる鉄中性原子線の励起機構の検討 —高周波誘導結合プラズマとの比較—」

純鉄より発生させたグロー放電プラズマからの鉄の発光線について、ボルツマン統計を用いた解析が示された。その結果、発光線の上位準位が 3~4eV の際にはボルツマン分布に従うが、6~7eV の際には従わないことが示され、この要因として熱励起以外の励起メカニズムの存在が示唆された。

### 3. 3 ガス・元素分析法における新展開

・上原 伸夫（宇都宮大学）

「鉄鋼中ニッケル分析のための公定法における不確かさの検討」

JIS G 1216 に規定されている「ジメチルグリオキシムニッケル沈殿分離エチレンジアミン四酢酸二水素ナトリウム・亜鉛逆滴定法」について、その不確かさの検討が紹介された。その結果として、得られた分析値の標準偏差は 0.4 %（測定値の平均値は 20.4 %）、標準不確かさは 0.2 % であり、この結果から、一連の分析操作において不確かさに大きな影響を与える工程は分解操作であることが示された。

・津越 敬寿（産業技術総合研究所）

「熱分析/ソフトイオン化質量分析による樹脂製品分析・評価のためのデータ解析ソフトウェアの開発」

ソフトイオン化を用いる GC/MS に関してはその同定のためのデータベースが未だ未成熟であるため、本公演では多変量解析を用いたデータベースソフトウェアの開発についての紹介があった。このソフトウェアは結束バンド樹脂製品（ホモポリマー製品）4 製品の樹脂種判定や、耐衝撃性ポリスチレン（市販品）中の個々の構成樹脂成分の判定などを実現していることが示された。

### 3. 4 分析技術の応用先としての廃棄物処理分野に関する現況報告

#### ・松八重 一代（東北大学）

「鉄鋼合金元素の更なる有効利用に向けた自動車リサイクル」

鉄鋼が大量に用いられている自動車スクラップに注目し、同時に大量に用いられている鉄鋼随伴元素（Cr, Ni, Mn, W, Mo, V, Co）についてその部材ごとの使用量を明らかにしたとの報告があった。そのうえで、分析対象となる上記7元素のリサイクルにおけるFSを行う上で非常に重要であることが示された。

#### ・久保 裕也（福岡工業大学）

「静脈産業に求められる分析」

廃棄物処理産業に求められる分析手法について、その詳細が紹介された。一般に高感度及び高精度を求められる製品の品質管理に用いる分析手法とは異なり、迅速であることがより重視されることが示された。

### 3. 5 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

#### ・田中 信夫（名古屋大学）

「反応科学超高圧電子顕微鏡の開発とそのナノ材料への応用」

名古屋大学にて建設された反応科学超高圧電子顕微鏡(Reaction Science High-Voltage Electron Microscopy; RSHVEM)について、その豊富な測定事例が紹介された。この電子顕微鏡は従来のものと比較して、比較的大型の試料においても分析が可能であり、3次元的な情報が得られるなどの利点なども共に紹介された。

#### ・八木 伸也（名古屋大学）

「ナノ粒子の作製とその評価：アプリケーションへの展開を中心に」

ナノ粒子の評価法として硬X線NEXAFSとHeパスタチャンバを用いた評価結果が紹介された。示された事例はRhのナノ粒子に対する応用であり、PVPのRhナノ粒子表面への吸着反応が存在しているとの考察が行われた。

#### ・楠 美智子（名古屋大学）

「ナノカーボン構造の高分解能電子顕微鏡解析に基づく構造制御」

炭素原子単体からなる2次元単原子膜・グラフェンについて、TEMを用いたSiCのSi面、C面に形成されるグラフェンの構造的特徴、成長機構、さらに均一化のための合成方法についての紹介があった。その結果、C面の分解においては、高圧Ar雰囲気下で酸化による分解が抑制された条件下、表面に垂直に分解が進行することなく、クレーター中のナノグラフェンが核となり、表面に平行に放射状に拡大成長することが示された。

#### ・森田 成昭（大阪電気通信大学）

「分光法を応用した燃料電池作動中の材料特性分析」

固体高分子形燃料電池(Polymer Electrolyte Fuel Cell, PEFC)の特性評価について、電解質膜劣化のex situ分析、電解質膜水分状態のin situ分析、触媒反応のin situ分析の観点からの紹介があり、電解質膜の熱劣化のメカニズム、膜中の水の分布の可視化、及び触媒へのCOの吸着機構が詳細に示された。

#### ・谷口 俊介（新日鐵住金株式会社）

「TiC/フェライト界面の原子分解能観察と整合ひずみの定量」

TiC/フェライト界面において、原子直視性に優れる高角環状暗視野走査透過電子顕微鏡法(HAADF-STEM)による析出物/母相界面における原子構造と整合ひずみの定量評価についての紹介があった。その結果として、板面直径が5~10nm程度の大きさのTiC析出物では、板面上にはミスフィット転位が発生していなかったこと、端部は{110}に平行な二つのファセットからなり、それぞれのファセットに $b=1/2\langle 111 \rangle$ のミスフィット転位が見られたこと、及びGPAにより歪場を解析した結果、析出物近傍に、板面に垂直な方向に圧縮の歪が見られたことが示された。

#### ・西野宮 卓（新日鐵住金株式会社）

「鉄鋼材料分析に向けたFIB-TOF-SIMS/SNMSの開発」

実用化開発を進めているFIB-TOF-SIMS/SNMS装置の進展についての紹介があった。鉄鋼材料分析にはFIBによるSIMS測定の前に低速酸素イオンビームを試料表面に打ち込むことにより、鋼中Bの高感度SIMS測定が可能となる技術の開発を行ったこと、この手法は広範囲での析出物および粒界偏析の検出に有効な手法となること、さらにLaser-SNMS法により有機高分子材料のモノマー分子を選択的に効率よく検出できる可能性が示された。

・大津 直史（北見工業大学）

「窒素雰囲気中でレーザー照射したチタン材料の表面解析」

汎用的な小型パルス Nd:YAG レーザーを用いた窒素雰囲気下でチタン基材表面にレーザー照射によって表面に形成した窒化物層の膜厚およびその表面形状の評価についての紹介があった。その結果として、窒化物層の膜厚、クレーター直径およびその表面粗さは、チャンバー中の窒素ガス圧およびレーザー出力に依存することが示された。

・大野 直也（北見工業大学）

「結晶歪みによる PZT の MPB 組成シフトへの影響」

液相法により作製された Si 基板上で異なる残留応力状態を持つ MPB 組成付近の PZT 薄膜について、全ての薄膜は組成の違いに影響を受けず、a-、c-軸方向に選択的配向性を示したこと、得られた薄膜の残留応力を XRD 解析より算出したところ、熱応力の理論計算の序列通りに、異なる残留応力状態を持つ PZT 薄膜が作製出来た事などが示された。

#### 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、化学分析、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顕微鏡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（のべ 109 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、特に 3 日目のレーザー誘起プラズマ分光分析のセッションの場において研究フォーラムの設立が成されました。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。