

## 研究課題名

金属材料の高度利用, 省資源化, 及び循環利用に資する分析・解析技術

研究代表者名

名古屋大学・工学研究科・吉川 典彦

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・柏倉 俊介

### 1. はじめに

環境省によって策定された「循環型社会形成推進基本計画」などに代表されるように、近年の環境問題への意識の高まりから循環型社会の構築に向けた取り組みが随所で行われている。素材産業においても投入される資源及びエネルギー、また排出廃棄物に対する環境容量の三つの制限を踏まえた技術発展が重要な課題となっている。

特に鉄鋼産業においてはその品質を管理する分析技術において、製造コスト及び投入資源、投入エネルギー量の低減を測るための品質管理のための分析方法の高確度化、高精度化、及び迅速化が求められている。鉄鋼材料の品質管理としてはC, N, S, P等の不純物元素があるが、これらの元素は数ug/gの微量濃度の含有量でも素材の特性に重大な影響を及ぼす場合があり、厳密な含有量管理が必要である一方で、現行の分析法ではこれらをオンサイトで厳密に管理することは不可能であり、いわゆる見込み管理に頼らざるを得ない状況となっている。これら製品の品質管理には従来化学分析が用いられ、その定量は非常に高い正確度と精度を有しているが、その実現には十分な時間と熟達した技術者の技量が必要とされ、簡易性と迅速性が今後の課題となっている。

一方、素材産業における分析技術の応用範囲は先に挙げた品質管理や材料開発といった製品の消費前の“上流”に留まらず、近年では“下流”、すなわち鋼スクラップのリサイクルの分野においてもその活用が試みられ始めている。特に鉄鋼産業はその性能向上のためにレアメタルを大量に消費する基幹産業であり、国家備蓄7鉱種に指定されているMn, Ni, Cr, Co, W, Mo, 及びVはその9割程度が鉄鋼材料の添加剤として用いられている一方で、これらは単に鉄源としてリサイクルされるに留まり、鉄鋼に添加したレアメタルは電炉鉄中に希釈・拡散し、有効利用は殆どなされていない。これらの添加元素の含有量毎、即ち鋼種ごとにリサイクルを行うためにはリサイクルの前段階で元素分析を行い分別を行う必要があり、蛍光X線分析法(XRF)及びレーザー誘起プラズマ発光分光分析法(LIBS)の応用が期待されている。これらの分析手法は正確度及び精度の点では化学分析に譲るが、迅速性及び簡易性において大変優れた性能を発揮しており、近年の発展が著しい。

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ものである。

### 2. 研究経過

平成26年12月8日(月)から9日(火)の2日間にわたり、本ワークショップを金属材料研究所において開催した。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、化学分析及びその応用に関する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。

### 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を中心に、13件の講演が以下の順によって行われた。

#### ・安達 丈晴(日鉄住金テクノロジー株式会社)

「高温高圧水水その場分析技術を用いたCrの腐食生成物への影響」

油井管環境が代表的な事例である高温高圧の炭酸ガス腐食環境下(3MPa, CO<sub>2</sub>, 5%NaCl, 100℃, 1.0ml/min)における添加元素の耐食性への影響について検討がなされ、Crの添加によるFeの溶出量の減少、及びその原因がスピネル型酸化鉄被膜形成によるものであることが報告された。

・江場宏美（東京都市大学）

「X線分析法の活用による材料開発」

X線分析を活用した研究例として「高速X線イメージング法の開発とコンビナトリアル材料分析」「共焦点型X線回折装置の開発と結晶性物質の3次元分布観察」「粉末X線回折法による製鋼スラグの分析」といった事例が紹介をされた。

・永井 哲也（日鉄住金テクノロジー株式会社）

「X線トポグラフと透過型電子顕微鏡を用いた半導体中の結晶欠陥評価」

低損失パワーデバイス用の基板としての開発が求められている SiC 及び  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> について、XRT と TEM を組み合わせたマクロからミクロまでの一貫した結晶欠陥評価が可能である事例が紹介された

・山口 仁志（NIMS）

「分析化学からリサイクル」

リサイクルに応用可能である基礎的な研究事例として、「吸光光度法によるケイ素の定量」「蛍光X線分析」「イオン交換分離」「携帯電話に用いられている振動モーターからのタングステンの回収」「イオン液体によるセシウムの分離」「希土類磁石からの希土類の回収」「温度応答性樹脂のリサイクルへの適応性」といったトピックの紹介があった。

・上原 伸夫（宇都宮大学）

「鉄鋼スラグをベースとするセシウム(I)の吸着剤の開発」

鋼生産の副産物として生成する鉄鋼スラグをメタケイ酸ナトリウムの修飾により改質し、セシウムの吸着剤とする研究報告がなされた。

・板垣 俊子（東北大金研）

「フレーム原子吸光法における分析精度向上のための連続光源・多波長同時測定内標準法」

基本的には単一波長を測定対象とするため内部標準法の適用が困難であった原子吸光法に対して連続光源による多波長同時分析を試み、内部標準法を適用することにより鉄鋼中のニッケルの定量精度の向上に成功した事例が報告された。

・島田 温彦（東北大金研）

「ヘリウム搬送融解-熱伝導度法を用いる酸化物試料中の窒素分析による誤差の低減」

熱伝導度法による窒素分析において酸素による窒素の誤検出を低減する方策として、モレキュラーシーブ 5A を適量充填したバイパスカラムを装着させて試作された酸素窒素同時分析装置において、標準試料中の窒素を保証値通り検出することに成功した事例が報告された。

・柏倉 俊介（東北大金研）

「ICP-SFMS による南東北地方土壌中の長寿命核種の分布及びその簡易定量」

南東北地方の土壌中のスペクトロメトリーでは分析に長時間を要する  $\alpha$  核種について、加熱酸分解による簡易定量法について報告があった。

・沖野 晃俊（東京工業大学）

「単一微粒子中のアトグラムオーダー元素の分析」

細胞や大気粉塵中 1 粒子に含まれるフェムトグラムからアトグラムオーダーの元素の検出を高感度で行うために、プラズマ中に溶液試料を 1 滴ずつ導入可能なドロップレットネブライザの開発と、それを用いた単一細胞中にフェムトグラムオーダーで含有されている Fe, Ca, Mg の検出事例についての紹介があった。

・吉川 典彦（名古屋大学）

「レーザー誘起ブレイクダウン分光法を用いたアルミニウム合金の分析」

アルミニウム合金に含有される Mg, Si, Fe 等について、レーザー誘起ブレイクダウン分光法 (LIBS) を用いた迅速分析の事例について報告があった。

・吉川 孝三（機械化学研究所）

「鉄鋼材料等リサイクルプロセスにおける LIBS 適用技術について」

同氏がこれまでに行ってきた LIBS の適用事例について、「ガラスカレット識別分子システム開発」「高温高圧水中微量元素の In-Situ 分析」「高温高圧燃焼ガス中腐食元素の In-Situ 分析」「鉄鋼材料の出荷前微量添加元素の In-Situ 分析」「高速増殖炉もんじゅ対応の Na 漏洩検知システム」のトピックについての紹介があった。

・波多野 孝亮（早稲田大学）

「LIBS のソーティングへの適用可能性について」

アルミニウム合金を高速に分別に LIBS を適用するための諸条件として、レーザーエネルギー、遅延時間、焦点距離などを変化させた際の発光信号強度及び S/N 比についての報告があった。

・竹下 雅之（名古屋大学）

「レーザー誘起ブレイクダウン分光法を用いた鉄鋼材中の銅濃度計測」

鉄鋼中にトランプエレメントとして存在しその除去の必要性が指摘されている銅について、LIBS を用いた高速な検出について報告があった。

#### 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）に関する研究と工程管理のための化学分析を中心に成され、参加者（のべ 79 名）は大学及び研究機関以外に、素材製造に関わる企業からも多数の参加を頂きました。また、御講演を頂いた先生方の研究室を中心に沢山の学生さんにも御参加を頂き、有意義な学びの場になったのではないかと思います。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。

研究課題名

スペクトロスコープで切り開く遷移金属化合物研究の最前線

研究代表者名

日本原子力研究開発機構量子ビーム応用研究センター 石井賢司

研究分担者名

東京理科大学理学部	遠山貴巳
東北大学金属材料研究所	藤田全基
日本原子力研究開発機構先端基礎研究センター	森道康
京都大学大学院人間・環境学研究科	吉田鉄平

1. はじめに

科学技術創造立国を目指す日本にとって、高い機能性を有する物質・材料の開発は、基盤となる分野の一つである。そのような物質・材料として期待される遷移金属化合物においては、電荷・スピン・軌道の電子自由度に格子を加えた多自由度が複雑に関わり合うことで多彩な物性、新規な量子相が出現する。これらの物性の発現機構を解明し、より高い機能を持った物質・材料へと進化させていくためには、その背後にある電子や格子のマルチ時間スケールでの階層的複合ダイナミクスの理解が不可欠であり、階層を跨いだ広範なエネルギースケールと実空間・運動量空間での電子状態を複数のスペクトロスコープにより総合的に把握することが重要となる。

近年のスペクトロスコープの技術発展は著しく、遷移金属化合物研究においても新しい実験データが刻々と得られている。また、SPRING-8やJ-PARCなど大型施設での量子ビーム源やそれを利用した最先端の分光器の本格稼働などにより、質、量ともこれまでにない精度での実験データや新しい測定手法による成果が得られるようになってきている。

このような状況を踏まえ、本ワークショップでは、遷移金属化合物を舞台に現れる多彩な物性を最先端のスペクトロスコープによっていかに理解していくか、ということに焦点をあて、集中的に議論を行うことを目的とした。そのために、各種スペクトロスコープを利用した実験研究者に加えて、遷移金属化合物の物質開発を行っている研究者、理論研究者が最新の成果を持ち寄り、これらの議論を通して、遷移金属化合物の物性の統一的な理解を目指した。

2. 研究経過

スペクトロスコープを利用した実験としては、量子ビームを利用した非弾性X線散乱、中性子散乱、角度分解光電子分光 (ARPES)、 $\mu$ SRに加え、光吸収・ラマン散乱、走査型トンネル分光 (STS)、核磁気共鳴 (NMR) などの専門家に講演を依頼した。また、新しい切り口として時間軸を考慮した観測も取り入れた。時間分解測定は、光励起によって物質から飛び出した素励起を直接特定することができる有力な方法であり、光励起状態 (非平衡状態) の緩和ダイナミクスから、遷移金属化合物における電子と各種揺らぎの相互作用に関する様々な情報を得ることができるからである。一方、研究対象は、銅酸化物や鉄ニクタイトド系の高温超伝導をおよそ半数とし、残りの半数はスピン・軌道相互作用に起因す

るイリジウム酸化物（5d 電子系）の異常物性、遷移金属化合物磁性体に見られるスカーミオン状態など遷移金属化合物を舞台にした新しい物理現象とすることで両研究間の相互交流を促した。

ワークショップを開催するにあたっては、進展著しいこの分野での海外での研究動向も俯瞰しながら議論を進めることが望ましい。金属材料研究所国際共同センター（ICC-IMR）からの財政的支援を得て共同開催とすることで、海外からの講演者を 5 名招待することができ、国際会議として開催することができた。そのほか、研究の内容で緊密な関係を持っている日本原子力研究開発機構先端基礎研究センターと京都大学基礎物理学研究所からそれぞれ海外講演者 1 名の財政的支援を受けた。財政支援を受けた日本原子力研究開発機構先端基礎研究センターを共催とするとともに、中性子科学会、中間子科学会、高温超伝導フォーラム、中性子物質材料研究センター（金研）からの後援を得ることができた。なお、本共同利用からは座長を含む 21 名に対し国内旅費を支給していただいた。

ワークショップ開催の案内は、物理学会誌への掲載に加え、メーリングリスト（物理学会領域 5、領域 8、中性子科学会、中間子科学会、放射光学会、高温超伝導フォーラム）、学内部局（金研、理学部、工学部、多元研、流体研、電通研、WPI）、および、ホームページ：<http://www-lab.imr.tohoku.ac.jp/~hightc/>にて行った。

### 3. 研究成果

ワークショップは 2014 年 9 月 30 日（火）から 10 月 2 日（木）までの日程で金属材料研究所講堂にて開催した。プログラムは招待者による口頭発表 35 件で構成し、各種スペクトロスコーピーなどを利用した実験に関する講演 28 件（うち量子ビームを用いたスペクトロスコーピーが 14 件）、新物質・新材料が 4 件、理論に関する講演が 7 件であった。外国人 12 名、学生 30 名程度を含めたトータルでの参加者は 100 名を越え、活発な議論がなされた。

以下にプログラムの詳細を掲載する。

#### September 30 (Tue)

13:20-13:30 Opening (M. Fujita)

Chair: M. Mori

13:30-13:55 S. Uchida  
Multilayer effect in high- $T_c$  cuprates

13:55-14:20 S. Tajima  
Comparative study of the superconducting gap in electronic Raman scattering and ARPES of  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_z$

14:20-14:45 K. M. Suzuki  
Impurity substitution effects on magnetic correlation in  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_4$  ( $M = \text{Fe, Al}$ )

Break

Chair: Y. Koike

15:05-15:30 Y. J. Uemura  
Converting FeAs superconductors into ferromagnetic semiconductors

15:30-15:55 T. Hanaguri  
Electronic state of FeSe studied by STM/STS

15:55-16:20 H. Mukuda  
Superconducting transition temperature and re-emergence of antiferromagnetic order in  $\text{LaFe}(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)(\text{O}_{1-y}\text{F}_y)$

Break

Chair: T. Yoshida

16:40-17:05 T. Sasagawa  
Crystal growth and anisotropic properties of various iron-based superconductors

17:05-17:30 A. Iyo

17:30-17:55 Recent discovery of new superconductors including pnictogen atoms  
A. Fujimori  
ARPES studies of Fe pnictides in the antiferromagnetic-orthorhombic phase and the superconducting phase

18:30-20:30 Banquet

### October 1 (Wed)

Chair: S. Shamoto

9:00-9:25 T. Arima  
Magnetic-field dependence of directional dichroism in  $\text{CuB}_2\text{O}_4$   
9:25-9:50 Y. Taguchi  
Combining multiple degrees of freedom to enhance magnetocaloric effect  
9:50-10:15 M. Azuma  
 $\text{Pb}^{2+/4+}$  charge glass and intermetallic charge transfer in  $\text{PbCrO}_3$

Break

Chair: J. Mizuki

10:35-11:10 U. Bovensiepen  
Non-equilibrium electronic structure of transient, laser-excited states in Bi-2212  
11:00-11:25 H. Okamoto  
Ultrafast photoinduced transitions to metallic states in half-filled Mott insulators  
11:25-11:50 H. Wadati  
Ultrafast dynamics studied by time-resolved x-ray diffraction  
11:50-12:15 T. Tohyama  
Nonequilibrium electron dynamics in strongly correlated electron systems

Lunch

Chair: Y. J. Kim

13:50-14:15 M. Greven  
New insights into the cuprate phase diagram from neutron, X-ray and transport studies of  $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$   
14:15-14:40 S. Wakimoto  
Neutron and resonant inelastic x-ray scattering study of magnetic excitations in hole-doped  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$   
14:40-15:05 K. Ishii  
Spin and charge excitations in electron-doped cuprates

Break

Chair: T. Tohyama

15:25-15:50 O. P. Sushkov  
Implications of resonant inelastic x-ray scattering data for theoretical models of cuprates  
15:50-16:15 K. Kuroki  
Realistic band structure approaches to unconventional superconductors  
16:15-16:40 M. Ogata  
Superconductivity and flux state in the Hubbard model

Break

Chair: M. Fujita

17:00-17:25 H. Yamase  
Ising spin nematic fluctuations near spin-density-wave phase  
17:25-17:50 A. Q. R. Baron  
Dynamical anomalies of high temperature superconductors

### October 2 (Thu)

Chair: H. Wadati

9:00-9:25 H. Takagi  
Exotic magnetism produced by strong spin-orbit coupling in complex Ir oxides

9:25-9:50	Y. -J. Kim Spin, orbital, and spin-orbit excitations in iridates probed with RIXS
9:50-10:15	Y. Yamaji Emergent topological states in iridium oxides
Break	
Chair: C. Ulrich	
10:35-11:00	T. Yoshida Photoemission and inverse photoemission study of the correlated electron system SrVO <sub>3</sub>
11:00-11:25	H. Kumigashira Unusual behavior of the subbands in strongly-correlated oxide quantum well structures
11:25-11:50	Y. Okada Imaging coherence of two dimensional electronic liquid on SrVO <sub>3</sub> surface
Lunch	
Chair: O. P. Sushkov	
13:30-13:55	S. Seki Dynamics of magnetic skyrmions
13:55-14:20	Y. Nambu Electric-field driven motion of skyrmion lattices in the chiral magnet Cu <sub>2</sub> OSeO <sub>3</sub>
14:20-14:45	W. Koshibae A theoretical design of skyrmion device
Break	
Chair : K. Ishii	
15:00-15:25	C. Ulrich Spin wave dispersion in the helical spin ordered system SrFeO <sub>3-δ</sub> and CaFeO <sub>3</sub>
15:25-15:50	Y. Kousaka Chiral magnetic soliton lattice in inorganic chiral materials
15:50-16:00	Closing (K. Ishii)

初日は、研究分担者の藤田氏（東北大金研）の開会挨拶から始まり、銅酸化物超伝導体に関して、多層系物質での転移温度上昇のための方策、ラマン散乱と ARPES での超伝導ギャップの整合性、不純物置換を利用したストライプ相関についての研究が報告された。引き続き、鉄系超伝導体およびその関連物質へと進み、STS、ARPES による超伝導ギャップの測定、NMR による反強磁性スピン揺らぎの測定の結果について議論された。物質については、FeAs 面の間に大きなブロック層を持つ超伝導体や、プニクトゲンを含んだ新規超伝導体を示された。また、興味深い話として、鉄系超伝導体と全く同じ結晶構造を持ち、強磁性体となる希薄磁性半導体についての講演もあった。

翌日の午前は、まず、遷移金属酸化物で見られる、光吸収の巨大方向二色性、巨大磁気熱量効果、電荷ガラスについて報告された。これらの特異な物性は応用の観点でも重要である。次に、実験 3 件、理論 1 件の時間分解スペクトロスコープの講演なされた。時間軸の導入は遷移金属化合物研究の世界的潮流となりつつあるが、残念ながら日本では超高速時間分解型スペクトロスコープを遷移金属化合物に適用した例は非常に少ない。今回の実験に関する講演のうち 2 件は海外で行われたものである。幸い、テラヘルツや X 線自由電子レーザーなどのパルス光源の技術開発において日本は世界の最先端に位置しているので、本セッションが日本での研究進展の契機になることを期待したい。

午後からは、主に銅酸化物高温超伝導体を対象として、中性子、X 線非弾性散乱によるスピン・電荷励起、フォノン励起についての報告があった。以前は、波数空間におけるスピン励起やフォノン励起の観測は中性子非弾性散乱の独壇場であったが、十数年前から X 線非弾性散乱でフォノンが観測されるようになり、数年前からスピン励起も X 線で観測が可能となってきた。特に、スピン励起については中性子で観測が難しかった高エネルギー

領域がX線によって観測され、銅酸化物超伝導体におけるスピン励起の全体像が明らかになってきており、その結果を理論的に解釈しようとする試みについての講演もあった。また、理論研究として、ハバードモデルやバンド計算から得た局在ワニエ軌道を用いたモデルによる高温超伝導についての議論やスピンネマチック相についての議論についても報告された。

三日目は、イリジウム酸化物のセッションから始まった。焦点となる物理と物質開発のレビューに引き続き、共鳴X線弾性・非弾性散乱についての研究結果が示された。イリジウムは  $2p-5d$  遷移を引き起こすX線エネルギーがちょうど波長  $1\text{\AA}$  程度となり、X線スペクトロスコーピーとの相性が非常に良い。また、イリジウム酸化物の特異な磁気相互作用が引き起こす量子スピン液体の可能性などについての理論研究も報告された。次に、 $d$  電子が1個で強相関電子を研究するのに適した  $\text{SrVO}_3$ 、また、それを用いた量子井戸の電子状態に関する研究が報告された。

午後には、磁気スカーミオンとその電場応答やデバイスへの応用、カイラル磁性体についての講演が行われた。これらの研究では、伝統的な手法である中性子散乱が今なお威力を発揮している。最後に石井（原子力機構）の挨拶で終了した。

いずれの講演に対しても活発な議論が行われた。

#### 4. まとめ

スペクトロスコーピーによる遷移金属化合物の研究では、新しい実験データが次々と発表されている。また、新規超伝導体や新しい量子相の発見を目指した研究も活発に続けられている。このようなめまぐるしい進展がある状況で、本ワークショップにおいて、多様な研究手法を持つ専門家が一堂に会し、様々な角度から膨大な種類の物質およびそれらの実験データに関して比較検討を行うことは大変有意義であった。また、物質開発を行っている研究者による「創る」、スペクトロスコーピーの実験研究者による「観る」、理論研究者による「知る」という循環が再確認されたことで、今後のコミュニティの活性化が多いに期待できる。



ワークショップでの集合写真