



「鉄と鋼」第100巻記念連動記事

エポックを作った人物紹介ー5

鉄鋼機器分析の道を拓く — 廣川吉之助先生の業績

Pioneer in the Field of Instrumental Analysis for Steel Materials,
Professor Kichinosuke Hirokawa

我妻和明

東北大学 金属材料研究所
教授

Kazuaki Wagatsuma

1 はじめに

第二次世界大戦終結後の我が国の鉄鋼業の発展を、分析・解析分野の視座から、佐伯正夫氏はその著書の中で次の四つの時代区分を提示されている¹⁾。

第1期 戦後復興期 (1945-1958年)。迅速化学分析の時代。

第2期 高度成長期 (1959-1974年)。迅速機器分析の導入と定着の時代。

第3期 成熟期 (1975-1990年)。分析・解析の高性能化、システム化の時代。

第4期 大競争時代 (1991-1990年代)。分析・解析の国際化と信頼性確保の時代。

これに続く第5期である2000年代は、国家間の競争と持続的成長社会に適応する鉄鋼業の2つの要素が同時進行する、極めて複雑な時代となっている。現在を分析・解析分野から捉えた場合のキーワードとしては、多様な分析プローブによる解析、分析対象の局所化・微小化などが挙げられると思われる。

廣川吉之助先生が、鉄鋼材料の分析・解析分野で先導的な研究活動をされたのは、上記年表の第2期に当たり、鉄鋼機器分析の発展に多大の貢献をなされた。東北大学金属材料研究所で示性分析学講座を最初に担当された後藤秀弘先生は、鉄鋼分析の第1期と第2期を繋ぐキーパーソンであり、その講座を継承された廣川先生はそれを完成させる研究をされた。金属材料研究所の活動として今に語り継がれている仕事で、私をはじめとして廣川先生の指導を受けた門下生の誇りとするべきものと考えている。私が、金属材料研究所助手として奉職したのは1982年であり、鉄鋼機器分析の創成期は終わり、分析装置の高感度・高精度化に研究目標が移った時代である。従って、先生の鉄鋼分析の第2期における活動に



写真1 廣川吉之助先生 (1996年、ご退官の頃)
(写真提供：東北大学史料館)

関しては間接的な情報、伝聞によるものであるため、十分に記述することができないことを予めお許しいただきたい。先生は定年退官されるまで、鉄鋼材料に限らず、また、さまざまな分析・解析装置を用いて多彩な研究活動をされた。本稿では、その一端をお伝えすることが出来れば幸いである。

2 廣川先生のご略歴

廣川吉之助先生は、1933年3月8日新潟県に生まれ、1955年3月新潟大学工学部工業化学科を卒業、1957年3月東北大学大学院工学研究科修士課程修了、1960年3月東北大学大学院工学研究科博士課程を修了し工学博士の学位を取得した。1960年4月東北大学金属材料研究所助手、1964年1月東北大学金属材料研究所助教授に昇任し、1964年9月から1年間フンボルト財団留学生としてドルトムント分光化学研究所で研究を積み、1975年3月より東北大学金属材料研究所教授

として示性分析学講座、のちの分析科学研究部門を担当し、1996年3月に定年により退職するまで材料分析科学の研究・教育に尽力し、1996年4月に東北大学名誉教授の称号が授与された。教授在職中、東北大学工学部と同大学院工学研究科の授業を担当し、多数の研究者と技術者の育成、学生教育に尽力してきた。

廣川先生は常にわが国の分析科学研究の先頭に立ち、数々の学術賞にその名を刻まれている。蛍光X線分析法研究では1967年に日本化学会進歩賞を受賞、発光分光光源の研究では1973年3月に科学計測振興会賞を受賞、金属分析への分光化学手法の研究では1975年4月に日本金属学会功績賞を受賞、固体試料の原子スペクトル分析の研究では1986年10月に日本分析化学会学会賞を受賞、鉄鋼機器分析法の開発の研究では1994年10月日本鉄鋼協会浅田賞を受賞した。

また、廣川先生は、日本鉄鋼協会では分科会委員、分析部会委員ならびに標準試料委員会委員を歴任し、日本分析化学会では理事、東北支部支部長等を務めた。その他、日本化学会東北支部監事、日本金属学会評議員、日本分光学会理事、同評議員、表面科学会理事、同評議員、学術振興会第19委員会ならびに141委員会委員、表面化学分析技術国際標準化(ISO/TC201)委員等を務め、日本国内外の学会、産業界に発展のために活動した。

廣川先生の主な研究分野は、プラズマ分光(発光分光)分析法、蛍光X線分析法、原子吸光分析ならびに前方共鳴分光法、X線光電子分光・オージェ電子分光法等、固体試料に関する分析の基礎から応用に及ぶものである。先生の主な研究業績を紹介する。

3 プラズマ分光(発光分光)分析法の研究

アーク・スパーク放電プラズマによる発光分光法については、鉄鋼中各種元素の定量分析に関する研究を行い、現在、工程管理に幅広く適用されている同分析法の基礎を築いた。特に、真空紫外領域の非金属元素の発光線の分析学的挙動についての研究成果は、酸素、窒素、炭素等の定量分析へ道と開いたものとして高く評価されている^{2,3)}。上述した鉄鋼分析の時代区分第2期における先生の代表的な業績である。その後、分光光源の研究として単電極アークプラズマ炎、高周波誘導プラズマジェット炎、誘導結合プラズマの応用研究を行った^{4,5)}。一方、グロー放電プラズマによる発光分光分析の研究は、その基礎及び応用にわたって多くの成果を報告してきた^{6,7)}。我国に分析光源としてのグロー放電プラズマの存在/特性を最初に紹介し、また世界的にもこの分野を代表する研究者の一人である⁸⁾。プラズマの発光機構の解明に尽力

し、プラズマガスの励起準位の考察から、電荷移動衝突における励起過程がグロー放電スペクトルを特徴付ける重要な衝突反応であることを示した^{9,10)}。グロー放電発光分光法の欠点の一つは発光強度が比較的小さいことにある。その欠点を克服するため、印加電圧変調法や放電管構造の改良等の新たな測光法の提案を行ない注目を集めた^{11,12)}。また、グロー放電発光分光法は、表面処理鋼板等の比較的厚い皮膜の深さ方向分析として有効に応用できる。深さ方向分析法としてISO/TC201-WG1(現在のSC8)でISO規格が制定され、この国際規格の立案責任者としての重責を果たした。

先生の“発光分光分析の展望”と題された解説論文の結言として次の一文がある¹³⁾。“分光系、測光システムの一部の発展、操作部のロボット化を含めて分析ソフトの充実は光源の発展より急速である。同時に、発光分光分析システムのセンサー化が一部ブラックボックスのまま進展する可能性も大きいことに留意しておかなければならない。”これは、今日の分光分析装置の問題点の核心をついたものであり、我々が特に注意を払わなければならない事項である。

4 蛍光X線分析法に関する研究

試料から発せられる蛍光X線のエネルギーはその元素に固有であるため以前から定性分析に利用されてきたが、蛍光X線の発生機構は複雑であるためその強度から直ちに試料の組成を求めることはできない。特に、蛍光X線の脱出過程での吸収・励起効果の補正が必要であり、これについての補正を含んだ強度式を提案した。この強度式を様々な合金試料について適用し、蛍光X線分析による定量分析法を確立した^{14,15)}。この仕事は鉄鋼各社との共同実験の成果として公にされたもので、先生はその中核となって取り纏めを行った。発光分析と共に時代区分第2期における業績に数えられるものである¹⁶⁾。1990年代に発表した研究成果としては、X線の全反射現象を利用する新しいタイプの蛍光X線分析法の開発がある¹⁷⁾。蛍光X線を試料表面にほぼ平行の取り出し角度(検出角度)で検出すると、全反射臨界角近傍でX線強度が最大値を示すことに着目したものである¹⁸⁾。この最大強度を示す取り出し角度は試料表面の密度に依存することから、試料表面の密度、薄膜試料の存在状態を評価できることを明らかにした^{19,20)}。さらにこの研究を進め、一次X線の入射角と蛍光X線の取り出し角について角度依存曲線を理論計算し、実験結果とフィッティングさせることにより、より厳密な表面近傍のキャラクタリゼーションを行うことを提案した²¹⁾。この結果、非破壊的深さ方向分析や内部に埋もれた界面分析が可能となり、国内外で高い評価を得た。

5 原子吸光分析及び 前方共鳴散乱分光分析法の研究

黒鉛炉原子吸光分析法で分析感度を上昇させるために使用されているマトリックスモディファイアの動作機構を原子蒸気温度測定、走査顕微鏡による直接観察などの手段を用いて研究を行い、合金状態図との関連や熱力学的考察により統一的に解釈することに成功した^{22,23)}。これまでマトリックスモディファイアの選択は経験的に行われていたがこの研究により理論的に分析元素に応じて選択する道を開くことができた。また固体試料中の微量不純物の迅速分析のために試料直接加熱原子化法についても研究を行い、原子吸光信号強度の特異な時間変化の機構の解明など定量分析を高精度化するのに必要な成果を得た^{24,25)}。また、原子吸光分析法と同様の情報を与え、かつ原子吸光分析法では困難な多元素同時分析が可能である前方共鳴散乱分光法の研究を世界でも早い時期から行い²⁶⁾、前方共鳴散乱分光分析用の励起光源の開発²⁷⁾、実際試料への応用²⁸⁾、連続光源と光学音響素子を使用した多元素分析用装置の開発²⁹⁾などを発表し世界的に注目された。

6 X線光電子分光法、 オージェ電子分光法の研究

X線光電子分光法において、研究初期段階から光電子計数に基づく定量分析法の開発を行い、光電子の非弾性散乱係数、装置関数等を考慮した定量プログラムを提案した³⁰⁾。本

法で測定対象となる試料の最表面部分は制御できない因子があるため、十分定義されている“標準表面”を得ることが難しい。このような標準試料を基準としなくても使用できる定量分析法の研究を行った³¹⁾。さらに状態分析の基礎的研究として、分光器中で生じるガス脱離、還元、偏析等の化学反応を主として試料加熱により調べた³²⁾。特に高温でのみ安定な鉄酸化物ウスタイトを状態図との相関から、パルク組成と対応する光電子スペクトルを初めて得た³³⁾。X線光電子と同時に測定できるX線励起オージェ電子スペクトルについても研究しているが、電子線励起オージェ電子分光法に関する研究としては、価電子帯構造とスペクトル微細構造の関連を明らかにすることから、鉄の粒界に存在するリン・イオウの化学状態の解明、相対感度係数など定量化を行った³⁴⁾。またオージェ電子と同時に測定できる電子エネルギー損失分光法が更に薄い表面分析に有効であることを示した³⁵⁾。

7 おわりに

廣川吉之助先生は、材料分野における分析科学の領域に顕著な学術的貢献をもたらした。その功績により、2013年春の叙勲において瑞宝中綬賞が授章された。写真2は、門下生が中心となって開催した、そのお祝いの会のときに撮影されたものである。東北大学を退官したあと公の場に出られる機会は少なくなったが、これからもお元気で金属材料研究所にもお出かけいただき、材料分析・解析分野の現在と将来に関して引き続きご指導を得たいと希望している。



写真2 瑞宝中綬賞受賞お祝いの会（2013年10月19日、松島大観荘）

参考文献

- 1) 佐伯正夫：鉄鋼の迅速分析, 鉄鋼技術の流れ10, 地人書館, (1995)
- 2) H.Goto, S.Ikeda, K.Horokawa and M.Suzuki : Z.Anal. Chem., 228 (1967) , 181.
- 3) K.Hirokawa and H.Goto : Z.Anal.Chem., 240 (1968) , 311.
- 4) H.Goto, K.Hirokawa and M.Suzuki : Z.Anal.Chem., 225 (1967) , 130.
- 5) K.Hirokawa and H.Goto : Bull.Chem.Soc.Japan, 42 (1969) , 693.
- 6) K.Wagatsuma and K.Hirokawa : Anal.Chem., 56 (1984) , 412.
- 7) K.Wagatsuma and K.Hirokawa : Surf.Interface Anal., 6 (1984) 167.
- 8) 広川吉之助：分光研究, 22 (1973) , 317.
- 9) K.Wagatsuma and K.Hirokawa : Spectrochim.Acta, 42B (1987) , 523.
- 10) K.Wagatsuma and K.Hirokawa : Spectrochim.Acta, 48B (1993) , 1039.
- 11) K.Wagatsuma and K.Hirokawa : Anal.Sci., 7 (1991) , 289.
- 12) 広川吉之助, 我妻和明：鉄と鋼, 77 (1991) , 1823.
- 13) 広川吉之助：鉄と鋼, 75 (1989) , 1964.
- 14) 広川吉之助：金属学会誌, 24 (1960) , 692, 696.
- 15) 広川吉之助：金属学会誌, 25 (1961) , 524.
- 16) 日本鉄鋼協会編：鉄鋼の工業蛍光X線分析方法, (1973)
- 17) Y.C.Sasaki and K.Hirokawa : Appl.Phys., 50A (1990) , 397.
- 18) Y.C.Sasaki and K.Hirokawa : Appl.Surf.Sci., 47 (1991) , 371.
- 19) K.Tsuji and K.Hirokawa : Spectrochim.Acta, 48B (1993) , 1471.
- 20) K.Tsuji, A.Sasaki and K.Hirokawa : Jpn.J.Appl.Phys., 33 (1994) , 6316.
- 21) S.Sato, K.Tsuji and K.Hirokawa : Appl.Phys.A, 62 (1996) , 87.
- 22) Y.Terui, K.Yasuda and K.Hirokawa : Anal.Sci., 7 (1991) , 397.
- 23) K.Oishi, K.Yasuda and K.Hirokawa : Anal.Sci., 7 (1991) , 883.
- 24) K.Takada and K.Hirokawa : Fresenius Z.Anal.Chem., 312 (1982) , 109.
- 25) K.Takada and K.Hirokawa : Talanta, 29 (1982) , 849.
- 26) K.Hirokawa : Anal.Chem., 52 (1980) , 1966.
- 27) 広川吉之助, 並木美智子：分析化学, 31 (1982) , 158.
- 28) K.Hirokawa and M.Namiki : Spectrochim.Acta, 35B (1981) , 653.
- 29) K.Hirokawa and M.Namiki : Spectrochim.Acta, 37B (1982) , 165.
- 30) M.F.Ebel, H.Ebel and K.Hirokawa : Spectrochim.Acta, 37B (1982) , 461.
- 31) K.Hirokawa and M.Oku : Z.Anal.Chem., 285 (1977) 193.
- 32) F.Honda and K.Hirokawa : Talanta, 25 (1978) , 383.
- 33) M.Oku and K.Hirokawa : J.Appl.Phys., 50 (1979) , 6303.
- 34) M.Oku, S.Suzuki, K.Abiko, H.Kimura, and K.Hirokawa : J.Electron Spectrosc.Relat.Phenom., 40 (1986) , 227.
- 35) M.Oku, S.Suzuki, K.Abiko, H.Kimura and K.Hirokawa : J.Electron Spectrosc.Relat.Phenom., 32 (1983) , 313.

(2014年4月21日受付)