

特別講演

□第167回春季講演大会学術功績賞受賞記念特別講演
(平成26年3月22日)

鉄鋼材料の分析・解析法の研究

Development of Analytical Methods for Steel Materials

我妻和明 東北大学 金属材料研究所
教授

Kazuaki Wagatsuma



*脚注に略歴

1 はじめに

この度は鉄鋼協会学術功績賞を頂戴し大変光栄に存じます。これまで、多くの方とご縁をいただき仕事を続けることができました。皆様とのさまざまなご縁に感謝を申し上げたいと存じます。とりわけ、私の東北大学工学研究科在学中の恩師である故末高治先生、東北大学金属材料研究所における上司かつ博士論文の指導教官である廣川吉之助先生、両先生とのご縁により私はこの道に導かれました。また、鉄鋼協会の評価・分析・解析部会や分析技術部会の多くの皆様方のご指導ご教示により、鉄鋼材料における分析・解析分野の研究のあり方についてある種の確信を得ることができました。皆様のご支援に対して、この場をお借りして御礼を申し上げたいと存じます。

私の専門分野は、最近の言い方で表現すると“プラズマ分光法”となります。“原子スペクトル分光法”とも呼ばれる本方法は、金属元素の同定や定量分析に幅広く利用できる方法で、鉄鋼分析においても汎用法として使用されています。私はプラズマ中で起こる励起機構や励起源の開発に興味を持ち研究を続けてきました。その分析応用として鉄鋼材料への適用があります。30年間の研究生活を振り返るとき、さまざまな研究課題があり、その中のいずれか評価され本賞を頂戴するきっかけになったと考えておりますが、それらを個々に紹介することは冗長な作業となり本誌の誌面に相応しいものとは思えません。ただ、不思議と思ひ浮かぶことは、自分の研究履歴は、文房具としてのパソコンの進歩と共に歩いてきたように思われます。この切り口から記憶にあることを紹介させていただき、最後にこの話題とも関連があるものとして、私の最近の研究成果であるイメージ分光法による分光分析用

プラズマの解析についてお話を致します。

2 文房具としてのパソコンの進歩がもたらしたもの

私のように計算機科学に無縁の研究分野にいる人間にとっても、コンピュータの進歩が研究環境を大きく変えたことは疑いのない事実です。データの整理と解析、論文原稿や図表の作成等において、文房具としてのパソコンは多大の貢献をしてきました。パソコンの性能が向上するに従って、益々便利になり、今や手放せないものとなっています。パソコンにまつわる研究環境の今昔についての話は、既に“ふえらむ”の既刊号¹⁾にて紹介しておりますので、ご興味のある方はそちらを参照していただければと存じます。以下に概略を書きます。

私が金属材料研究所助手として研究者の第一歩を歩み始めた1980年代中頃は、丁度、16ビット民生用パソコンとして最初に開発された、NECのPC-9801が市場に出た時期と重なります。分析装置の制御用として本機が1台研究室に導入されたのを機に、ワープロソフトも購入して使用を始めました。その当時、PC-9801は本体に8インチのフロッピーディスク装置、さらにプリンタを加えると50万円を超える価格であったと記憶しております。またOSやソフトウェアも高価で10万円はしていた時代です。PC使用の最初の恩恵は、ワープロソフトによる原稿の作成でした。当時のワープロソフトはMSDOS2.11上で動作するもので、最近のソフトウェアの分類ではテキストエディタと呼ばれるものです。その仕様は、スクリーン上を文字列で埋めるだけのものでフォントや文字の大きさは全く指定することはできませんでしたが、なかなか

* 昭和56年東北大学大学院工学研究科博士後期課程を中退後、昭和57年東北大学金属材料研究所助手、昭和60年工学博士（東北大学）、平成9年同研究所助教授に昇任、平成13年同研究所教授となり現在に至る。同研究所分析研究コア長を兼務。

か軽快で漢字変換の効率も良く使いやすいものでした。現用されている Windows ベースのワープロソフトと比較すると機能は大きく限定されているのですが、それでも文字列の挿入やカットアンドペースト等の編集機能が利用でき、文章作成や校正が格段に楽になりました。ワープロソフトに比べると、図版作成のためのソフトウェアが登場するのはかなり後になってからです。パソコンの年表を調べると、Windows95 が市場に姿を現すのが1995年となっており、この頃から実用に耐えるグラフ作成ソフトが利用できるようになったものと思われます。これ以前は、論文の図版はすべてを手書きで作成していましたが、ソフトウェアの登場で、この作業は実質なくなり、まさに革命的な変革が我々の身近に起こったといえると思います。そして、2014年の今、Windows8.1の世代となっています。高度なグラフィックソフトが安価（無料のものもある）で入手することができ、誰でもフルカラー画像の加工や修正等が簡単にできるようになりました。このようなデータ処理を可能とするパソコン環境が、研究において実験・測定 of やり方を大きく変える状況を作り出しています。一つの例として、我々のグループで行った、分光分析用プラズマの空間分布をイメージ分光器を用いて解析した研究を紹介します。

③ 分光分析用プラズマの分光像を撮る

電気放電プラズマは、試料原子をその中に導入することにより、プラズマの熱（構成粒子の運動エネルギー）によりその原子化、励起、電離を引き起こします。励起種が脱励起する際に発せられる発光を分光分析する、あるいはイオン種を質量分析する方法で元素分析に関する情報を得ることができ、プラズマは分光分析に幅広く利用がなされています。一般に、電気放電プラズマは空間的に不均一で、それを分光分析に適用する場合には、発光強度の高い部位を見だし、測光条件を最適化する必要があります。従来型の分光器では、焦点のレンズを用いて集光して検出するため、最適測光位置は手探りで探し出す状況でした。これに対して、特定の波長のみを分散検出する能力を持ちながら、発光の二次元空間分布を失うことなく測定出来る分光器が実用化されています。この分光システムはコリメータ、写真分光器、CCD 検出器から構成され、丁度、特定の波長の光で写真を撮ることができるデジタルカメラと見做すことができます²⁾。

紹介する測定例は、Okamoto-cavity MIP (Microwave Induced Plasma) についての二次元発光像の測定です。このプラズマは2.45GHz/1kWのマイクロ波誘導プラズマで、窒素や空気ガスを用いて安定なプラズマが点灯維持することができ、ドーナツ型のプラズマ形状で水溶液試料を直接導入

できることから、現在汎用されているICPに代替できる励起源として期待されています³⁾。また、Okamoto-cavity MIPでは、比較的励起エネルギーの低い原子線は、窒素プラズマガスに酸素を混合していくとその強度は大きく増大するという現象が観測されます⁴⁾。これは、混合ガス中において酸素分子との衝突により窒素分子の励起種の数密度が低下し、窒素励起種との第二種衝突による試料原子のイオン化が抑制されるのが原因です。この効果により、試料の中性原子の数密度が増大し、結果として測定対象元素の発光強度が増大するため、分光分析には有用な現象です^{4,5)}。図1はこの現象をイメージ分光器を用いて捉えた分光像です。測定対象元素はクロムであり、CrI 425.435nmの強度分布を表しています⁵⁾。窒素ガス 14.0 L/min に酸素ガスを0.0から1.8 L/min 混合したときの結果です。紙面は白黒印刷となっていますので分かりにくいですが、原図はカラーマッピングとなっており、強度の強い位置から弱い位置を赤色から青色まで10段階の色を用い擬似カラーでデジタル画像処理を施しております。この処理は、二次元グラフを描画できるソフトウェアを用い、CCD 検出器の各ピクセルで検出した強度値を色階層に変換して表示したもので、複雑なデータ処理を短時間で可能にするパソコンのなせる技です。図1の分光像から、酸素ガス流量1.0 L/min で観測高さが10mm程度の位置が最適観測条件であることがわかりました⁵⁾。

次に紹介する測定例は、減圧LIBS (Laser Induced Breakdown Spectrometry) についての二次元発光像の測定です。このプラズマは、高出力のNd:YAGレーザーを試料表面に照射する際に、試料表面近傍のガスの絶縁破壊が起こりプラズマ状態となります。同時に、レーザー光照射時の熱で試料の表面部位にある原子が蒸発してプラズマに取り込まれ発光します。固体試料を前処理不要で発光分析ができるため、オンライン分析等での利用が期待される方法です⁶⁾。Nd:YAGレーザーはパルス動作をするもので、そのパルス幅は20ns程度であるため生成するプラズマは瞬間的不連続なものです。このような特性を持つプラズマからの発光測定の最適化を図るためには、単発パルスでの発光分布の測定を行う必要があります。また、プラズマは試料表面近傍で発生し雰囲気ガス方向に膨張するため、雰囲気ガスの種類や圧力によりその挙動は大きく影響を受けることが知られています⁷⁾。図2はこの現象をイメージ分光器を用いて捉えた分光像です。試料は純銅板であり、CuI 324.75nmとそのバックグラウンド位置315.0nmの強度の二次元分布を表しています。雰囲気ガスは純クリプトンで、圧力を10から500Torrまで変えた場合の結果です⁸⁾。図1の場合と同様に、紙面は白黒印刷となっているため明快な判別はできないのですが、10段階の色を使った擬似カラーマッピングで表現しています。バックグラウンド波

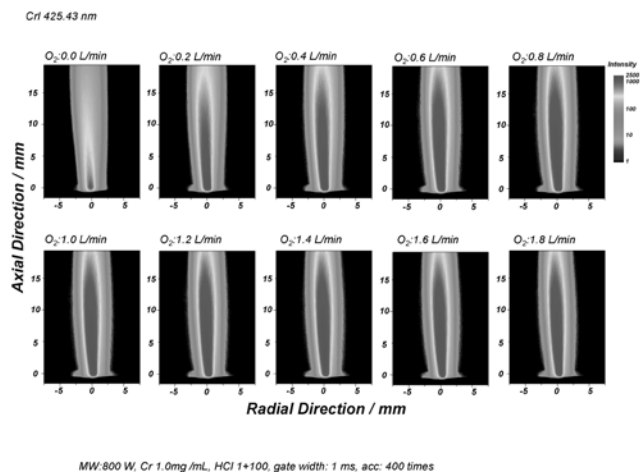


図1 Okamoto-cavity マイクロ波誘導プラズマを用いて得られたクロム原子の二次元分光像。分析線としてCr I 425.435nmの発光線を用いて、窒素ガス14.0 L/minに酸素ガスを混合したときの発光強度分布をプラズマ半径方向から観測したものである。この図で酸素流量、0.0, 0.8, 1.2 L/minの分光像は文献5)より引用した。

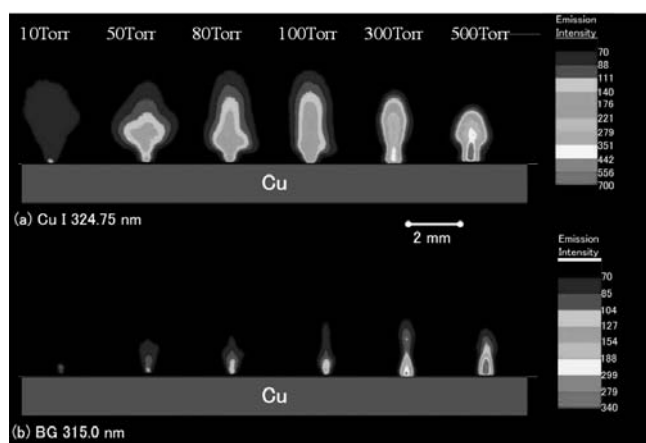


図2 減圧レーザー誘起プラズマを用いて得られた銅原子の二次元分光像。雰囲気ガスとしてクリプトンを用いその導入圧力を変えた場合のCu I 324.75nmとそのバックグラウンド位置315.0nmの発光強度分布を観測したものである。この図は文献8)に掲載したものを一部修正して引用した。

長に注目すると、雰囲気ガスの圧力に依らず、試料表面付近のごく限られた範囲に発光が観測されていることがわかります。これは、レーザー照射直後に現れる初期段階のプラズマ現象 (breakdown plasma) であり、発光の主因は高速粒子の制動により現れる連続スペクトルと考えられます。従って、この部位は試料からの発光測定を妨害するものとなるため、この部位を避け、試料表面からの沖合の部分測定するべきであると考えられます。この部位は、プラズマが雰囲気ガス方向に膨張する過程で生じるもので、Cu I 324.75nmの発光

分布はクリプトンガスの圧力に依存して大きく変わることが明らかになりました。この結果から、クリプトンガス圧力100Torrで試料表面から2～3mm程度のプラズマ位置が最適観測条件であることがわかりました⁸⁾。

4 おわりに

“誰でもフルカラー画像の加工や修正等が簡単にできる”パソコン文房具を持つこと、これは我々にとって間違いなく好ましい研究環境と言うべきです。多くの測定データを短時間で解析処理することができ、パソコンのファイルの中で研究論文の結論までの道筋を探ることができるようになりました。また、私のように英語の不得手な者でも、国際会議での講演を何とかこなすことができるのは、アニメーション動作付きのプレゼンテーションファイルのおかげです。但し、当たり前のことですが、パソコンは実験データそのものを作ってはくれません。昨今、巷間を騒がせている問題を考えるときに、もう一度この当たり前のことを認識するべきであると思います。どのように研究環境が変わっても、自分が測定したデータを何よりも大切にしなければなりません。多くの実験の重ねによる沢山のデータから新しい知見が見つかること、これは古今不変の真理です。

参考文献

- 1) 我妻和明：ふえらむ, 19 (2014) 1, 36.
- 2) Y.Zenitani and K.Wagatsuma : Anal. Sci., 24 (2008) , 555.
- 3) Y.Okamoto : Anal. Sci., 7 (1991) , 283.
- 4) T.Maeda and K.Wagatsuma : Microchem. J., 76 (2004) , 53.
- 5) Y.Arai, S.Sato and K.Wagatsuma : ISIJ Int., 53 (2013) , 11, 1993.
- 6) 我妻和明：固体発光分析法ーレーザー誘起プラズマを新しい励起源としてー, 続入門鉄鋼分析技術, 日本鉄鋼協会, (2007) , 77.
- 7) T.M.Naeem, H.Matsuta and K.Wagatsuma : Spectrochim. Acta, Part B, 58 (2003) , 891.
- 8) C.Kitaoka and K.Wagatsuma : Anal. Sci., 23 (2007) , 1261.

(2014年4月21日受付)