



躍動

若手研究者・技術者の取り組みと将来の夢

物質の世界を探検するところ

Spirit of Exploring into Materials

江場宏美

Hiromi Eba

東京都市大学
工学部 エネルギー化学科
准教授

1 はじめに

実は、若手と呼ばれて喜んでいる自分のことをだんだん厚かましく感じるようになってきましたので、執筆のお話をいただいたときはお引き受けてよいものかどうかと思いました。しかし気持ちとしてはまだまだ修行中の身、与えられた仕事はありがたく頂戴することに致しました。研究者としての私の生い立ちから申しますと、理学部化学科の出身で最初は溶液化学をやっていましたが、鉱物・セラミックスに興味をもちX線結晶学の研究で学位を頂きました。そして金属材料技術研究所（現：物質・材料研究機構）に就職したのですが、配属はX線解析グループであり、金属材料についてはほとんど意識することなく過ごしました。その後大学に移ることになってますます金属材料からは遠のきましたが、数年前に鉄鋼スラグ分析の研究会に加えて頂けることになり、その機会に（2011年）鉄鋼協会にも入会しました。そのようなわけで鉄鋼界では半人前の若手として取り扱いをお願いしつつ、遍歴の甲斐（弊害?）もあっていろいろなテーマに手を出してきた中から本稿では多少鉄鋼に関係のある研究について紹介致します。

2 新しいX線イメージング法の開発

金属材料技術研究所へ入ってから、蛍光X線法を中心としたX線分析の概念とノウハウ、特にシンクロトロン放射光の活用について桜井健次リーダーからご指導いただきました。既存の概念にとらわれない新しいX線分析法を開発することがグループの目指すところの一つであり、桜井リーダーがそのころアイデアを具現化され始めていた研究のうちのひとつが投影型X線イメージング法^{1,2)}の開発でした。当時はまだデジタルカメラが一般に普及し始めたところで、現在のように携帯電話に標準装備されて万人の武器になるような展開は私

には想像できませんでしたが、材料の分析技術にとっても顕微鏡技術に代表される画像情報はわかりやすく説得力があり、このイメージング法も便利なツールになり得ることが予想できました。従来、試料表面の元素分布の観察を行う方法としての蛍光X線（XRF）イメージング法は、X線マイクロビームを試料に照射しその位置を走査して一点一点マッピングする方法³⁾が用いられ、走査点数（＝画素数）に応じて長時間を要することになりますが、この投影型手法はX線の幅の広いビームを試料観察域全体に照射し、各位置から発生するXRFを2次元検出器（CCDカメラ）で取得することで、格段に短時間でのイメージングを可能とするものでした。ポイントは試料に対してX線をごく浅い角度（微小角）で入射させ、CCD素子の直前には無数の微細な平行孔（マイクロチャンネル）のあいた板、すなわちマイクロチャンネルプレートを置いて試料に近接配置させることで、こうすることで、視野数mm角、空間分解能数十 μm の蛍光X線イメージを、特に高輝度放射光を用いた時には条件によって0.1秒～数分といった従来法に比べはるかに短い時間で取得できるようになりました。そこで撮像を連続的に繰り返せば、短時間での元素の移動や分布の変化がわかる動画を得ることができます⁴⁾。ただしここでCCD素子では蛍光X線のエネルギーを見分ける（つまり元素識別する）ことは容易ではありませんので、入射X線のエネルギーを変化させながらイメージングすると、元素固有の吸収端の前後で蛍光X線強度が激変することを使って元素を同定します。またこのときの蛍光X線強度のエネルギー依存性をプロットすれば、蛍光XAFS（X-ray absorption fine structure）法として知られるX線吸収分光に相当するスペクトルが得られますので、試料の部分ごとのXAFSスペクトルを一時にとることもできます（XAFSイメージング⁵⁾）。さらに入射X線－試料－検出器の角度方向に試料内の結晶からのブラッグ反射が得られるような入射X線エネルギーを選べば、エネルギー分散型X線回折（XRD）法に

よる結晶相の分布のイメージも取得できます。すなわちXRDイメージングも可能になりました。

図1には一例として、金属樹枝状晶のXRFイメージを示しました。入射X線のエネルギーを亜鉛の吸収端(9.66 keV)を挟んで変化させることで、亜鉛にコントラストをつけて元素の違いを明確にしています。時間変化を追いかければこのような樹枝状晶の成長する様子が電解液の濃度分布変化も含めて観察でき、特異的な形状の形成される過程を理解することができます⁴⁾。XAFSイメージングを行えば電解液部分と樹枝状晶部分のイオンと金属の価数の違いももちろん確認できます。XRDイメージングからは亜鉛樹のc軸配向も確認できるはずで。以上のXRF、XAFS、XRDイメージングを組み合わせることで相補的な観察ができ⁶⁾、さまざま複雑な物質・材料の構造と性質、現象の理解に役立てられると期待しています。

3 二酸化炭素吸収と水素供給

新しいX線イメージング法を使ってどんな試料を見たら面白いだろうかといろいろ試しているうちに、二酸化炭素を吸収する材料に興味をもつようになりました。多孔質吸着材(物理的吸収)や、アミン溶液、セラミックス(化学的吸収)などが知られていましたが、そういった化合物や複酸化物などを手間暇かけて合成しなくても、活性な金属と直接反応させれば簡単だし安く上がるのではないかと思います⁷⁾。鉄をはじめとする金属は炭酸水と反応させると酸化して水素が発生しますので($\text{Fe} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{FeCO}_3 + \text{H}_2$)、二酸化炭素を吸収できるのは一回だけですが、そのまま二酸

化炭素を閉じ込めることができ、さらに別のかたちに変換することも考えられます。一方でこの反応を水素供給法として使える可能性もあります。水素エネルギー社会の構築とともに今後需要の増える水素の生産・供給方法の一つとして、以前より水分解水素生成が期待されており、アルミニウム、マグネシウムなどの金属を用いた研究例・技術開発例が報告されていますが、社会の基幹材料「鉄」が量的、価格的にも圧倒的に有利でしょう。鉄の利用は以前から水蒸気-鉄プロセスとして知られていましたが、二酸化炭素を加えることで水素生成速度は格段に上昇し、室温でも効率的に水素を発生できるようになりました⁸⁾。

ここまで書き進んでくると、だんだん読者の皆さまの顔色が気になってきます。製鉄プロセスによって造られ社会を支えている鉄を錆びさせて台なしにするなんて、なんと野蛮な！と非難されるかもしれません。また錆びや腐食の研究は歴史があり水素発生も知られていましたので、何をいさら、という反応もあるかと思います。ですが、コロンブスのように、新大陸を「発見」したと主張しているわけではありません。別の文化圏から上陸したといったところでしょうか。「若手」ゆえの無知・無鉄砲さも手伝っての提案かもしれませんが、ものは考え次第、スクラップ鉄のうちリサイクルできない部分をうまく活用できないかと思っています。

鉄鋼に炭酸種(H_2CO_3 や HCO_3^-)が作用して水素発生型の腐食が生じること⁹⁾も古くから知られていましたが、この腐食作用が FeCO_3 の保護被膜ができると抑えられるといわれていることについても、最近の我々の研究で「克服」できるようになってきました。図2は、二酸化炭素と等モルの鉄粉を少量の水とともに反応させたときの水素と二酸化炭素分圧の時

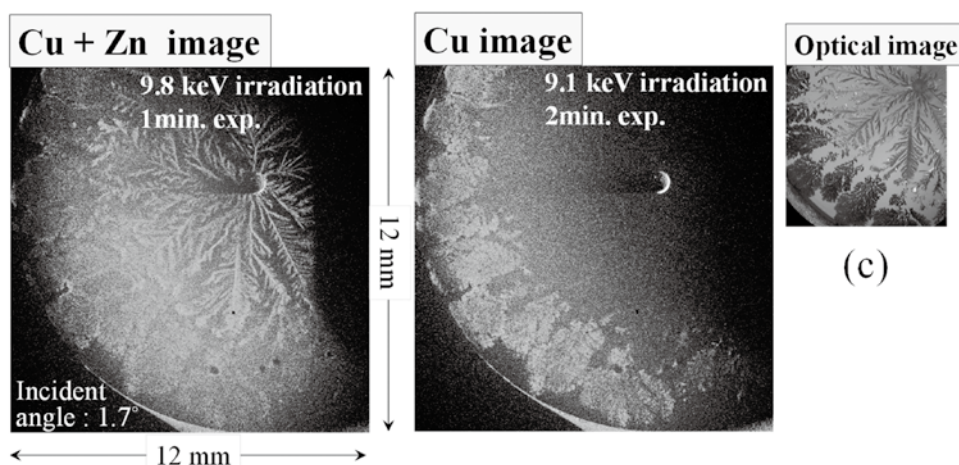


図1 硫酸亜鉛水溶液の電気分解により陰極(中央右上)から析出・成長した亜鉛樹と、その外周部における銅樹(陽極から溶出した銅イオンの再析出による)の蛍光X線イメージング。高エネルギー加速器研究機構放射光科学研究施設PF, BL-4Aにおいて単色X線を利用。(a)入射X線エネルギー9.8keV。露光時間1分。亜鉛が効率的に励起され蛍光X線によるその分布イメージがはっきり確認できる。(b)入射X線エネルギー9.1keV。露光時間2分。亜鉛は励起されず銅のみの分布が確認できる。(c)同視野の光学顕微鏡写真

間変化です。二酸化炭素が消費されて水素に置き換わっていく様子が確認できますが、アルミナ Al_2O_3 を添加すると劇的に反応が促進されました。これは Al_2O_3 が FeCO_3 を引き受けてくれるからで、つまり結晶成長の場を提供して鉄表面への FeCO_3 の析出を抑える効果のあることが確認できました。

4 鉄鋼スラグのX線回折分析

冒頭にも述べましたとおり、そもそも本稿を執筆することになったのも、この鉄鋼スラグの研究に関わらせて頂くことになったからです。再びX線分析の話しに戻ります。鉄鋼スラグの道路用路盤材などへの有効利用を考えると、特に製鋼スラグの場合は遊離石灰 (free-CaO) が含まれることで水和膨張やアルカリ溶出の原因となるため、遊離石灰を選択的に定量分析することが望まれます。XRD法を用いれば、ライム相である遊離石灰を他の形態のカルシウムと識別して分析することができます。一方で遊離石灰には純粋なCaOである未滓化石灰と、二価金属酸化物 (FeO、MnO、MgO) がいくらか固溶している晶出石灰とがあり、晶出石灰は二価金属酸化物の固溶度に依存してCaOの水和反応が抑制されることから、両者を別々に定量できれば好ましいです。そこで本研究ではまずCaOと二価金属酸化物との固溶体を合成し、製鋼スラグ中のライム相をこれと比較して固溶度を見積もるとともに、晶出石灰と未滓化石灰それぞれの定量を行うことにしました。

固溶体はCaOとFeOまたはMnOを原料として、 $\text{Ca}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$ と $\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ を合成しました。 $\text{Ca}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$ はメカノケミカル法と高温固相反応法のいずれでも合成することができ、固溶度 (x) と格子定数 (a) の関係を調べました。その結果一次式 (ベ

ガード則) に乗ると判断でき、次式を得ました。

$$a = -0.0379x + 0.4814 \quad (r^2 = 0.9817) \quad (1)$$

$\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ は高温固相反応で合成し、同様に次の関係式を得ました。

$$a = -0.0371x + 0.4815 \quad (r^2 = 0.9988) \quad (2)$$

次に転炉スラグのXRD測定をおこないました。スラグは様々な物質の混合物であるため回折線が複雑に重なり合いますが、ライム相の最強線200回折線は比較的判別しやすいのでこれに着目すると、純粋なCaOの回折角に比べて高角にシフトしており、固溶体 (晶出石灰) が含まれることが確認できました。晶出石灰と未滓化石灰の両者の回折線が重なると幅の広い一つのピークのようになりますので、これを単一ピークと扱って回折角 2θ を求め平均的な格子定数を決定しました。スラグ中のライム相は濃度の低いMgOを無視すれば、CaOにFeOおよびMnOが固溶したものとみなすことができますが、(1) 式と (2) 式の傾きが比較的近く、つまりFeOおよびMnOの固溶度が格子定数へ与える変化が類似していることから、本研究ではスラグ中のライム相へ固溶する二価金属酸化物 (MO) の種類を区別せずに、格子定数から (1) 式を用いて固溶体 $\text{Ca}_{1-x}\text{M}_x\text{O}$ としての固溶度 x を求めることにしました。ここでは塩基度 (CaO/SiO_2) 約3.5の転炉スラグについて、エージング処理 (出荷前に水和を進めておくための処理) をしていないものと処理済みのものについて比較を行いました。未処理のものは平均的な固溶度として $x=0.04$ と求められ、未滓化石灰や固溶度の低い石灰が多く含まれていることがわかりました。一方エージング処理済みのスラグでは $x=0.11$ であり、固溶度の低い成分は水和反応性が高いためにエージングによって水和除去 ($\rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2$) され、水和しにくい固溶度の高い成分のみ残っていることが確認できました¹⁰⁾。

次に塩基度3.9の転炉スラグを用いて、標準添加法によってライム相の定量を試みました。平均的な固溶度は $x=0.12$ と求められ晶出石灰の割合が大きいことがわかりましたが、これに純CaOの試薬を段階的に添加してXRD測定を行い、「未滓化石灰+純CaO」と「晶出石灰 (固溶体)」の200回折線をピーク分離し、それぞれ積分強度を求めました。図3はCaO添加量が1.6wt%のときの回折線プロファイルとそのピーク分離の例です。「未滓化石灰+純CaO」の積分強度をCaOの各添加量についてプロットして検量線を作成することにより、その横軸の切片からスラグ中の未滓化石灰の含有量は0.48wt%と求められました。また晶出石灰の積分強度から検量線の傾きを使って含有量が1.20wt%と求められました。未滓化石灰と晶出石灰を合わせたライム相全体の含有量は

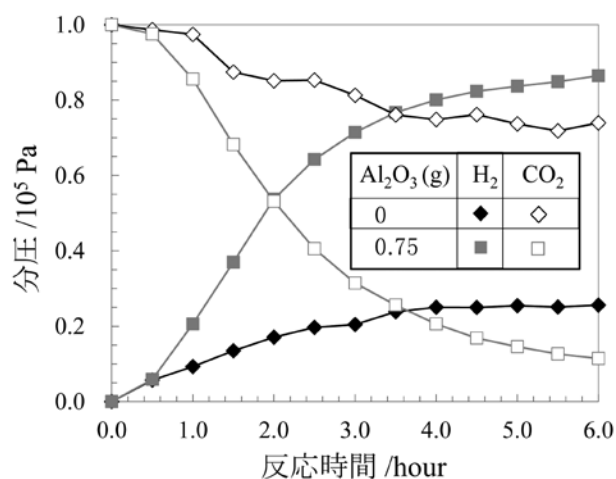


図2 1気圧の二酸化炭素を満たした300mLの容器に鉄粉 (3~5 μm 径, 0.75g) と精製水5mLを入れ50℃で攪拌したときの気相成分の時間変化。ここに Al_2O_3 を添加することで反応が促進されている

1.68wt%ということになります。現在、転炉スラグ試料を数種類入手して同様の分析を試したり、分析値の妥当性の評価を進めたりしているところです。

5 おわりに

学生時代は、物質の成り立ちやそれを構成する元素の働きの基本を十分理解してから先へ進みたいと思い、分析系の研究室を選び、そのまま物質界を探索するような気持ちで歩んできました。その流れのままにいろいろな物質に触って、本稿の研究にも取り組んできましたので、ちょっと散漫気味ではないか、というご批判もあるかと思います。実際は、あまり関係ないように見えても、廃棄物のリサイクルやそれらの物質を見るためのX線分析ということで道はつながっているのですが。物質界は広大で深淵で何が潜んでいるかわかり

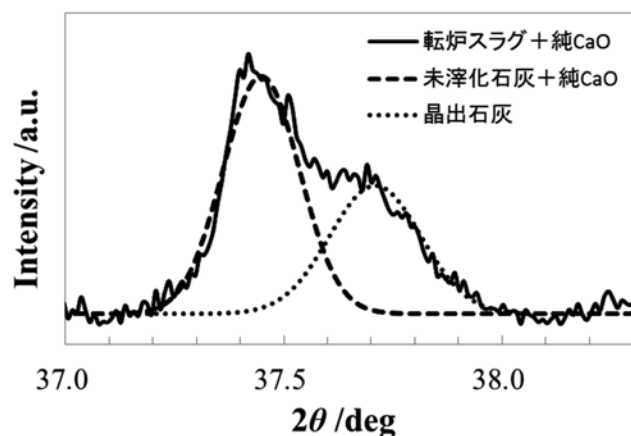


図3 転炉スラグに純CaOを1.6wt%添加した試料についてのXRDの200回折線付近のプロファイル。未滓化石灰と純CaOによる回折線と晶出石灰（固溶体）の回折線とにピーク分離してそれぞれ積分強度を算出

ません。捉えどころのない無限の闇に感じることもあります。私のとてもちっぽけな力でも少しずつ光が当たるようになったところは、キラキラと輝いてくるように感じます。まだ姿の見えない世界に手探りで斬り込みながら、探索はこれからも続きます。四十路の坂を超えて腰が痛いなどと言っている場合ではありません。

参考文献

- 1) 桜井健次：X線分析の進歩, 33 (2002) , 245.
- 2) K.Sakurai and H.Eba：Anal. Chem., 75 (2003) , 355.
- 3) Y.Gohshi, S.Aoki, A.Iida, S.Hayakawa, H.Yamaji and K.Sakurai：Jpn.J.Appl.Phys., Part2, Letters, 26 (1987) , 1260.
- 4) 江場宏美, 桜井健次：X線分析の進歩, 38 (2007) , 331.
- 5) H.Eba and K.Sakurai：Appl.Surf.Sci., 252 (2006) , 2608.
- 6) H.Eba, H.Ooyama and K.Sakurai：Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 投稿中.
- 7) 江場宏美, 桜井健次：特許第4997383号, 第5131721号.
- 8) H.Eba and K.Sakurai：Trans.Mater.Res.Soc.Japan, 32 (2007) , 725.
- 9) K.Masamura and I.Matsushima：Transactions ISIJ, 23 (1983) , 676.
- 10) 西之原一平, 加瀬直樹, 丸岡敬和, 平井昭司, 江場宏美：鉄と鋼, 99 (2013) , 552.

(2014年7月30日受付)

先輩研究者・技術者からのエール

筑波大学 大学院数理物質科学研究科 物質・材料工学専攻 教授

桜井 健次

「こんなことはできないだろうか？」というちょっと荒っぽい提案に「私は〇〇が専門で△△のことはちょっと違うのでわかりかねます」と言って取り合わない若手研究者が少なくないようです。「小さな専門分野を短期間経験したくらいで満足しないほしい」「無謀に思えることも含め、分野の壁を越えて未知の領域で新しい研究に進んで取り組むようであってほしい」といった注文は、だんだんと老境が近づいている者に共通の願いなのでしょうか。いつの時代も若手への期待は大きいのです。ただ、日本と世界の将来を担う気概をもち、狭い分野の壁にとらわれずに新しい研究を展開する活動は、誰かに言われたからそうするといった義務感のようなマインドとは相いれないのではないかと思います。尽きることのない知的な好奇心、そして何事にもとらわれない柔軟で自由な思考と行動が身につけていることが前提になるようです。江場宏美先生は、そんな条件をみごとに兼ね備えた、将来有望な若手研究者です。本稿では、溶液化学、結晶化学、蛍光X線イメージング、二酸化炭素吸収材料、水素供給技術、製鋼スラグと、これまで歩んでこられた研究歴の一端が記されています。その幅広さに驚く読者も多いと思いますが、専門外であっても、そこに内面的な壁を作らず、知らないことを恐れず新たに学ぶことに熱心で、日々まじめに地味な努力を続けてこられたことの賜物でしょう。効率追求とはむしろ反対の姿勢も新たな発見をもたらすようです。分析技術の開発が主テーマでも、そこで使う試料の合成を自ら行い、立場を変えて材料開発目線の研究を行う時、分析機器をブラック

ボックスとせず、世間では知られていない先端的な技術さえ使いこなしてゆく、そんなスタイルで自然に研究を進められるところが、東京都市大学江場研究室の活動の根幹にあると思われます。実は、筆者は、江場先生が大学院博士課程を修了したばかりの、非常に若かった時代をよく知っております。暇さえあれば、当研究室の顕微鏡を覗き込んで何事につけ観察に熱心であったし、実験やデータ解析の手順や操作に慎重で、あらゆることを記録し、考えうるすべての可能性を1つ1つ検討していた丁寧さも印象に残っています。たいした実験もしていないのに、手っ取り早く結果を報告することを急かされるような文化とは当時は無縁でした。他方、研究は時に大きなパワーを必要とします。当研究室のそんな時代に、江場先生は大いに若いパワーを発揮してくれました。新しい蛍光X線イメージングの研究を高エネルギー加速器研究機構の施設で展開していた頃、実は、ほとんど同時に西播磨のSPRING-8で超微量分析の極限への挑戦を行っていたのでした。月曜日から金曜日まで西播磨で過ごし、土曜日に新幹線で関東に舞い戻り、週末をつくばでの実験で過ごし、月曜日に再び新幹線で西播磨へとといったような日々もありました。もちろん、そんな過激な活動は長く続きませんし、忙し過ぎる日々が研究にマイナス要素をもたらすことにも注意しなくてはいいませんが、若い研究者は時に思い切ったジャンプを試みる必要があるのではないのでしょうか。江場先生と江場研究室のますますのご発展をお祈りいたします。

JFEスチール(株) スラグ事業推進部 部長
鉄鋼スラグ協会 技術委員長

薮田 和哉

鉄 鋼協会の「歴史を変える転換技術研究会」で鉄鋼スラグの話の話をせよ。との仰せがあり、スラグの利材化に奔走された先輩方の資料を勉強する機会がありました。昭和51年に鉄鋼連盟・スラグ資源化委員会が設置され、昭和58年に鉄鋼スラグ協会へ業務移管するまでの8年間に、粗骨材、細骨材、道路用材、地盤改良、肥料などへのスラグ利用研究を業界一丸となって取組んだことに感銘を受けました。現在のスラグ製品として利用分野の多くは、この時期に研究されております。鉄鋼スラグ協会は、先輩方が苦勞して作り上げたJISなどの規格を、時代に合わせてメンテナンスしていくことが重要な責務と再認識させられました。

江場先生に参加して頂きました「鉄鋼スラグ中フリーCaOのキャラクタリゼーション技術の標準化研究会(平成20~24年)」(主査:東京理科大 田中龍彦先生)の基礎となった「製鋼スラグのフリータイム分析鉄連統一法」も昭和58年に、スラグ資源化委員会・製鋼スラグ専門委員会でもまとめられたものです。今回の研究会の成果として、フリータイム分析方法を、30年ぶりの見直しのできたことに感謝しております。また、江場先生の欄で前掲されている「未淨化CaOおよび晶出

CaO定量分離技術」も大きな成果だと思っております。今後は、スラグを生産・販売する者が、先生の成果を用いて、スラグを改良したり、品質保証に活用することによって、お客様に信頼されるスラグ製品を作り上げることが重要だと思っております。

平成26年度からは、「鉄鋼スラグ中フリーMgO分析法の開発と標準化」(主査:埼玉大 渋谷雅美先生)の研究会が始まりました。フリーCaOの研究会でご活躍された江場先生にも当然参画をお願いしてご了解を頂きました。MgOもCaO同様に各種イオンが固溶することで水和特性が大きく異なることから、スラグ物性を理解する上で、MgOの形態を評価することが重要になってきます。研究会でのご活躍を大いに期待しております。

最後になりますが、東京大学名誉教授の柳田博明先生は、セラミックスの開発は、「セレンディピティ (serendipity)」と言われておりました。鉄鋼スラグも列記としたセラミックスですから、江場先生には、「物質の世界を探検するところ」で、鉄鋼スラグの世界を探検して頂き、新用途開拓という宝を獲得されることを願っております。