



躍動

若手研究者・技術者の取り組みと将来の夢

迅速な鉄鋼分析法の確立を目指して

Rapid Analysis for Materials Related to Steel Industry

今宿 晋

Susumu Imashuku

東北大学
金属材料研究所
准教授

1 はじめに

この度は本稿を執筆させていただく機会を頂き、感謝いたします。著者が鉄鋼に関係する研究を始めたのは、京都大学工学研究科の助教として赴任した2011年からです。赴任先は分析手法や装置の開発を研究の柱としている河合潤教授の研究室で、私の主要なテーマは、鉄鋼分析に応用できるような分析装置の開発でした。真空中で温度変化を与える数十kVの電圧を発生させることができる焦電結晶を用いて、持ち運びが可能な電子プローブマイクロアナライザーの開発などを行っていました¹⁾。河合研究室では、装置は自作することが基本方針でしたので、電気回路や工作技術などを鍛えられました。そのおかげで、今でも装置は基本的に自作のものを利用しています。コロナ禍のため、現在は、共用装置を使用したり、実験装置を使用するために出張したりできないなど、研究に大きな制約があると思いますが、そのような影響はほとんど受けず、これまでとほとんど変わらず研究ができています。これも自作装置を使っている大きな強みだと思います。2015年からは、東北大学金属材料研究所の我妻和明教授の研究室で准教授として赴任し、現在に至っています。東北大学に赴任してからは、鉄鋼材料の迅速分析を大きな柱とし、実際の鉄鋼分析に近い試料を分析対象にして研究を行っています。本稿では、東北大学に赴任してから、一番力を入れてきた研究である、カソードルミネッセンス (Cathodoluminescence: CL) 法を用いた鉄鋼関連材料の迅速分析手法の確立について紹介させて頂きたいと思います。

2 CL法による鉄鋼関連材料の迅速分析法の確立

CL法は、電子線照射によって価電子帯の電子が伝導帯、欠陥準位あるいは不純物準位に励起されることで、価電子帯に

正孔が生じ、この電子と正孔が再結合する際に発生する可視光域の光を測定する方法です。したがって、バンドギャップが存在する、絶縁体や半導体はCL現象を示しますが、金属などの導電体はバンドギャップが存在しないために、CL現象を示しません。これを鉄鋼材料に置き換えると、介在物、スラグ、酸化被膜などは発光する可能性があります。母材である鉄鋼は発光しません。また、多くの場合、化合物の種類によって発光色が異なるので、広い範囲に電子線を照射して、発光を撮影 (CL像) すれば、発光色から介在物、スラグ、酸化被膜などの種類を発光している領域から大きさや形状の測定を同時に行うことができる可能性があります。ここでは、CL法を用いた介在物の識別と製鋼スラグ中の遊離CaOの検出について紹介します。

2.1 CL法を用いた介在物の識別

鋼中の非金属介在物は連続 casting におけるノズル閉塞や伸線・撚線工程での破断の原因になるなど生産工程に問題を引き起こすだけでなく、疲労破壊、水素誘起割れ、耐食性の低下、低温脆性、表面の疵など製品に問題を引き起こす可能性があります²⁾。そのため、介在物分析は鉄鋼生産において重要な工程であります。介在物が引き起こすこれら問題は介在物の種類、大きさ、形状に依存する³⁾ため、介在物分析では種類、大きさ、形状が測定されます。従来、介在物分析には、検鏡法とEPMAを組み合わせた分析方法が広く用いられていますが⁴⁾、この分析は1週間程度の時間がかかるため⁵⁾、介在物分析の迅速化が望まれています。そこで、CL法を用いて迅速な介在物分析が可能か研究を行いました。CL像とスペクトルをともに取得できる安価な装置がなかったために、市販されている走査型電子顕微鏡を改造して、図1に示すようなCL装置を自作しました。この装置を用いて、アルミナ (Al_2O_3) とスピネル ($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) を介在物として含む鉄鋼試料を測定しました。アルミナとスピネルは硬質介在物と呼ば

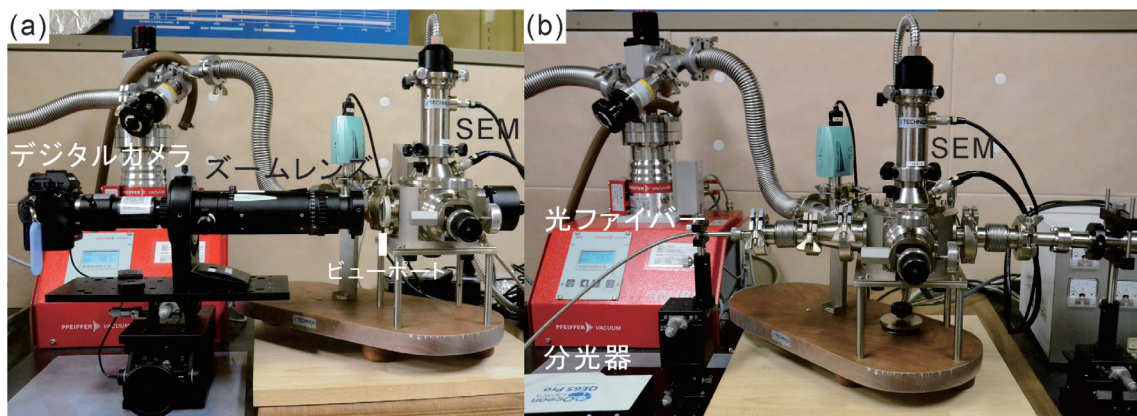
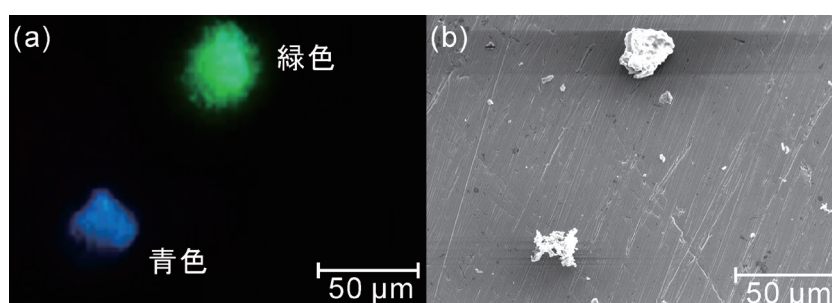


図1 CL装置の写真 ((a): CL像撮影用、(b): CLスペクトル測定用)

図2 スピネル (上側) およびアルミナ (下側) 介在物を含む模擬鉄鋼試料の (a) CL像 (露光時間: 1秒) および (b) SEM像⁵⁾

れ、表面割れや伸線における断線や連铸ノズルの詰まりなど鉄鋼材料や鉄鋼生産に深刻な影響を与えるので、これらの介在物を検出することは重要です。図2に示すようにCL像を取得すると、アルミナは青色にスピネルは緑色に発光しました⁶⁾。このCL像の露光時間は1秒と非常に短時間で測定できるので、CL法は介在物を迅速に識別できる方法と言えます。

2.2 CL法を用いた製鋼スラグ中の遊離CaOの検出

日本国内で生産される製鋼スラグは、4割以上が道路用路盤材として再利用されており⁷⁾、製鋼スラグ中に遊離CaOが残留していれば、雨水や大気中の水分や二酸化炭素と反応して $\text{Ca}(\text{OH})_2$ や CaCO_3 を生成することで体積が膨張し、路盤材が崩壊する原因となります⁸⁾。そのため、製鋼スラグ中の遊離CaOを測定することは重要です。遊離CaOの測定法の中で最も広く用いられているのは、エチレングリコールに製鋼スラグを溶解させた溶液中のCa濃度を原子吸光あるいは高周波誘導結合プラズマ発光分光分析法で測定する方法(エチレングリコール法)であります⁸⁾。この方法では、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ もエチレングリコールに抽出されるので、熱重量分析による $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の定量とエチレングリコール法を組み合わせた方法も提案されています⁹⁾。しかし、いづれの分析法でも、複雑

な分析手順と溶媒抽出に熟練した分析技術が必要とされるため、簡便な遊離CaOの測定法が望まれています。そこで、CL法を用いて簡便に遊離CaOを測定できるか研究を行いました。遊離CaOを含む模擬スラグを作製し、CL像を取得したところ、遊離CaOによる橙色の強い発光が検出され(図3(b))、600 nm付近にCaO中に数%含まれる Mn^{2+} に起因する発光ピークが存在しました(図3(c))。その他の領域は、 $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 FeO 、 $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ が存在していましたが、発光は検出されませんでした。したがって、発光色から遊離CaOを製鋼スラグに含まれる他の鉱物相と識別できました¹⁰⁾。ここでは、CL像を撮影することによる、遊離CaOの定性的な測定法について述べましたが、現在、発光領域から遊離CaOを定量する手法の確立に取り組んでいます¹¹⁾。また、遊離CaOと同様に路盤材が膨張する原因となる遊離MgOをCL法で検出する方法についても研究を行っています¹²⁾。

3 今後の予定

これまでの研究では、試薬から作製した模擬的な試料を用いて測定を行っていましたが、今後は実試料の測定を行い、

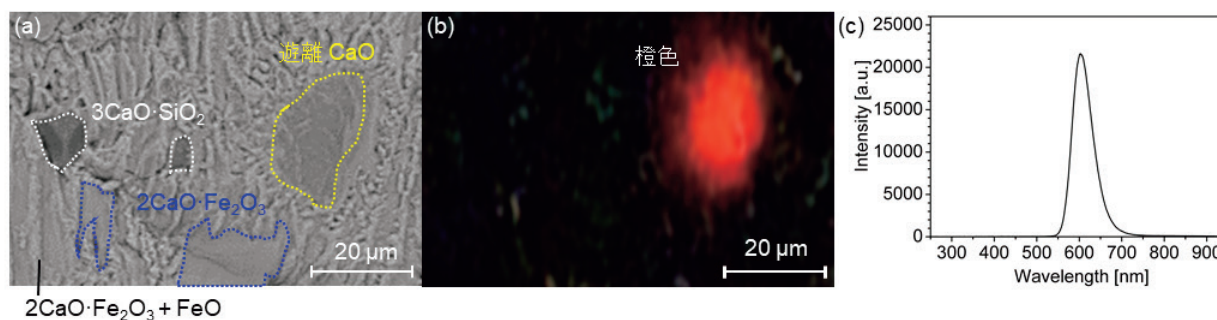


図3 遊離CaOを含む模擬製鋼スラグの (a) SEM像、(b) CL像および (c) 遊離CaOのCLスペクトル (測定時間1秒)¹⁰⁾

CL法の実用性を示していきたいと考えています。また、電子線の代わりにX線を照射源に用いても、CLと同じ現象が起こり、X線励起ルミネッセンスと呼ばれています。X線を用いると大気中でも測定が可能であるため、オンサイトやオンラインでの分析ができる可能性があります。X線励起ルミネッセンスを利用した小型装置の開発を行うことで、鉄鋼分析に役立つ新しい手法と装置を提案したいと考えています。

参考文献

- 1) S.Imashuku, A.Imanishi and J.Kawai : Anal. Chem., 83 (2011), 8363.
- 2) H.Suito and R.Inoue : ISIJ Int., 36, (1996), 528.
- 3) P.Rocabois, J.N.Pontoire, J.Lehmann and H.Gaye : J. Non-Cryst. Solids., 282 (2001), 98.
- 4) M.Fernandes, J.C.Pires, N.Cheung and A.Garcia : Mater. Charact., 51 (2003), 301.
- 5) H.V.Atkinson and G.Shu : Prog. Mater. Sci., 48 (2003), 457.
- 6) S.Imashuku, K.Ono, R.Shishido, S.Suzuki and K.Wagatsuma : Mater. Charact., 131 (2017), 210.
- 7) 鉄鋼スラグ統計年表 (2018年度実績), 鉄鋼スラグ協会, 東京, (2019), 7.
- 8) L.M.Juckes : Miner. Process. Extr. Metall., 112 (2003), 177.
- 9) 加藤美佐, 波理竜也, 齋藤伸吾, 渋川雅美 : 鉄と鋼, 100 (2014), 340.
- 10) 常田大喜, 今宿晋, 我妻和明 : 鉄と鋼, 105 (2019), 522.
- 11) S.Imashuku, H.Tsuneda and K.Wagatsuma : Metall. Mater. Trans. B, (2020), in press. <https://doi.org/10.1007/s11663-020-01927-4>
- 12) S.Imashuku, H.Tsuneda and K.Wagatsuma : Metall. Mater. Trans. B, 51 (2020), 28.

(2020年7月16日受付)

先輩研究者・技術者からのエール

東北大学 マイクロシステム融合研究開発センター 教授

鈴木 茂

若手に安心と機会を与えよう、という見出しの新聞記事を見て、今宿晋先生は、「本当ですね」とボソッと言われた。弟子は師匠の影響を受けると言われるが、今宿先生のいずれの師匠も「ボソッと」言うタイプであったためかもしれない。この新聞記事では、「科学技術立国の復活」について書いてあり、様々なデータから日本の技術力が低下していると言うのである。それには国立大の法人化後の運営費交付金の低下と関係しているという。一方、文部科学省HPの「研究現場を取り巻く現状」で、最近は研究者の間に功名心が広がる反面、真理を探究するという研究への使命感が薄れてきていると書かれていた。真理探究は研究者の使命であるが、研究者の過度な功名心や行動が世の中を変にしているのであろう。

今宿先生は、紹介記事に見られるように、実験装置を設計し、基本から製作し組み上げる研究をされている。信号を出す原理が分からないと、それらはできない。最近の若手はお金があれば便利な装置が手に入ると思いがちで、真空系のラインにあるバルブを回さなくても動作する装置も出ている。ある学生はガスのレギュレータの昇圧弁を時計方向に回すとガスが止まると思ったのか、強く回しすぎて壊したことがあった。このような学生に対して、「ドアホ」と強く言う先生もいるし、「ああそう

か、これはね」と優しく説明する先生もいるであろう。今宿先生はどちらかと言うと、後者のタイプである。「教育」では様々な人を相手にするので、難しいことが多い。

今宿先生の「研究」について述べる。鉄鋼協会では複数の部会に参画しており、他の学会にも所属している。幅広い分野の知識をくみ取り、それをベースに斬新なアイデアを出す姿勢が感じられる。大き目の研究費を獲得したりプロジェクトリーダーをしたりすると変に偉ぶる先生がいるが、過剰な言動が見られることもある。例えば、鉄ウィスカーの引張強度が数GPaとかいう派手そうな記事が出ていた。しかし、試料や測定のバラツキのことが記されておらず、「不確かさ」が考慮されていないと言える。そもそもウィスカー試料を試験機にどう取り付けるのか知っているのだろうか？ そういう点で今宿先生は現実主義であり、情報を慎重に捉える研究者である。

冒頭の新聞記事では、基本に立ち返り学究と斬新なアイデアで現場に活気がよみがえることを望んでいると書いてあった。大げさで派手なニュースに注意して、様々な情報を冷静に受け入れれば、斬新なアイデアが出てくると言おうとしたと思われる。今宿先生はそんな姿勢で研究や教育に取り組んでいますので、今後の活躍や発展に期待したいと思います。

日鉄テクノロジー（株） 富津事業所 技術営業部長

水上 和実

ある日、突然、今宿先生からメールが到着した。ふえらむ「躍動」の執筆をしており、記事の最後に大学・企業の先輩研究者からコメントをお願いしたいとの由。昨年の学会で先生に打診されたことを忘れかけていた頃であった。思い起こせば、先生とは2012年の学振19製鋼計測化学研究会でご発表いただいてから早くも8年近い付き合いとなる。この間、先生は、京大 河合教授の元ではイオン金属を用いた絶縁物のSEM観察手法、焦電結晶を用いた超小型元素分析装置の開発、東北大学我妻教授のもとに移られてからは、今回執筆されているカソードルミネッセンス法（CL法）を用いた鋼材中介在物の迅速評価法の開発、スラグ中フリーライムの迅速評価法の開発など、我々、鉄鋼分析にかかわる者たちに、見るのも聞くのも初めてという、知的好奇心をおおいにくすぐる新たな分析・解析シーズ技術を創出されてきた。このような優秀な若手研究者が鉄鋼協会や学振の産学連携の輪の中で活躍しておられることは大いなる幸福である。本当に「有難い」ことであり、深く感謝申し上げたい。

技術的な課題を解決し事業化に結び付けたい民間企業と、先進的な研究成果をものづくり分野で実用化したい大学などの教育機関・研究機関とが連携して、新技術の研究開発や、新事業の創出を図ることを目的する産学連携で、このような意欲ある若手研究者の積極的なシーズ提案を、産業界は、どのように理解し、うまく現場へ適用するか大切な役割を担っている。従来のEPMAなどの元素マッピングが、試料台座をX軸、Y軸に移動させながら幾度も電子線照射して元素マップを作成するのに数時間、

時には一昼夜以上かかるのに対して、CL法はカメラのシャッターを切るのと、ほぼ同時に介在物のサイズ、成分、個数密度を秒単位で識別できる。この方法が製鋼の高精度作りこみ技術に適用されたら、画期的な介在物評価技術として世界のデファクトスタンダードになりうるポテンシャルを秘めている。また従来、エチレングリコール抽出法でしか評価できないスラグ中フリーライムを撮影と同時に、他のCa系介在物と分別定量できれば、時間短縮のみならず、フリーライム生成過程と膨潤防止原理の追及も容易になってくる。将来的には、執筆原稿中に指摘されているように励起源にX線を用いることにより製造現場ライン通板中の薄板表層部介在物のオンライン評価への適用も期待できる。いや鉄鋼業界のみならずCL法はEPMAを駆逐するかも知れないほどの破壊力を秘めている。

しかしながらCL法は、歴史は古いが鉄鋼分析の分野では、学術的に確固たる基礎理論とデータベースが完備されていない未開拓の分野でもある。ちょっとした不純物の混入度合いによっても、発光波長が変わるため、これから実用化を目指すには鉄鋼中介在物のサンプルを数多く供出して、世界に無いCLデータベースを構築するとともに、CL発光メカニズムの解明と現場に適用する上での技術的な課題が解決できるよう産学連携して「枯れた技術」に仕上げていくことが必須になる。これこそ産業界が担うべき大きな役割であり、今宿先生に対する力強いエールになると信じている。この場を借りて鉄鋼業界関係者の方々の絶大なるご協力を賜るよう頭を伏して願うところである。