



私の論文

今振り返ってみて、行間にこめた思い、エピソード

X線回折法による焼結鉱の定量分析の 高確度化への提案*

～分析・計測屋として大切にしたいこと～

A Proposal for Accuracy Improvement of the Quantification of Iron Sinters Ore
～My Motto as an Analytical Scientist～

原野貴幸

Takayuki Harano

日本製鉄（株） 技術開発本部 主査

日鉄ケミカル&マテリアル（株） 総合研究所
研究員

1 はじめに

本稿では、第32回澤村論文賞に選んでいただいた拙著「Accuracy Improvement of the XRD-Rietveld Method for the Quantification of Crystalline Phases in Iron Sintered Ores through the Correction of Micro-absorption Effects」¹⁾ について紹介する。当該論文の内容については、鉄と鋼にも和文論文²⁾を出版している。本稿では、本企画主旨にある「研究のきっかけ（モチベーション）、読みどころ、行間を埋める解説、裏話など」を意識して執筆した。なお、当該論文は日鉄テクノロジー株式会社 根本侑氏、日本製鉄株式会社 村尾玲子博士、高エネルギー加速器研究機構 木村正雄教授と共同で執筆した。

2 当該論文の概要

XRD (X-ray diffraction) -Rietveld法を用いて試料中結晶相の質量分率の定量を行う際、X線源 (Cu, Co, Mo, Cr, 放射光 etc.) のエネルギーと、試料を構成する結晶相の種類 (元素組成、密度) で決まる線吸収係数や、各結晶相の粒径差により、計測した回折パターンが実際の質量分率を反映しない回折パターンになることが知られている。この効果は、Micro-absorption effect (MA効果) として知られている³⁾。当該論文では、MA効果が強い回折パターンでは、XRD-Rietveld法

を用いて結晶相の質量分率の正確な定量が行えない問題について、主要な高炉鉄源である焼結鉱中結晶相の定量を題材に、その解決方法 (補正方法) について考えた。本稿では、XRDやRietveld法の詳細な説明は割愛するが、筆者が良く参照する文献を参考文献リストに記す^{4,5)}。当該論文では、SEM (Scanning Electron Microscope) -EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) を用いて、事前にXRDに供する粉末試料中の各結晶相の平均粒径と元素組成を計測しておき、それらをBrindleyによって提案された回折理論⁶⁾に適用して、結晶相の質量分率を補正する方法を提案した。当該論文では、次の2つの系統の試料について考えた。①Fe₂O₃/ZnOの二成分系 (等質量比) において、MA効果の極端に異なる2水準 (A) 両方で粒径が十分細かい水準 (MA効果小) と (B) X線源 (Cu K α) に対して線吸収係数の大きいFe₂O₃の粒径を極端に大きくした (20 μ m) 水準 (MA効果大)) について、MA効果により定量値が、仕込み量とどの程度異なるかの評価と、提案した補正法の有用性 (定量確度の改善の程度) の検証を行った。続いて、②焼結鉱への本補正法の適用可能性を評価するために、Fe₂O₃と焼結鉱中の主要な多成分カルシウムフェライトとして知られるSFCA (Silico-ferrite of calcium and aluminum)⁷⁾とSFCA-I⁸⁾の単相をそれぞれ合成し、複数の質量比で仕込んだ3成分系 (Fe₂O₃, SFCA, SFCA-I) 試料の定量について、X線源の差異 (Cu/Co K α) による定量値の差異と補正法の効果を議論した。Fig.1に示す様に、提案した補

* [今回の対象論文]

原野貴幸, 根本 侑, 村尾玲子, 木村正雄: 「Accuracy Improvement of the XRD-Rietveld Method for the Quantification of Crystalline Phases in Iron Sintered Ores through the Correction of Micro-absorption Effects」, ISIJ International, Vol.60 (2020), No. 12, pp. 2851-2858 (第32回澤村論文賞受賞)

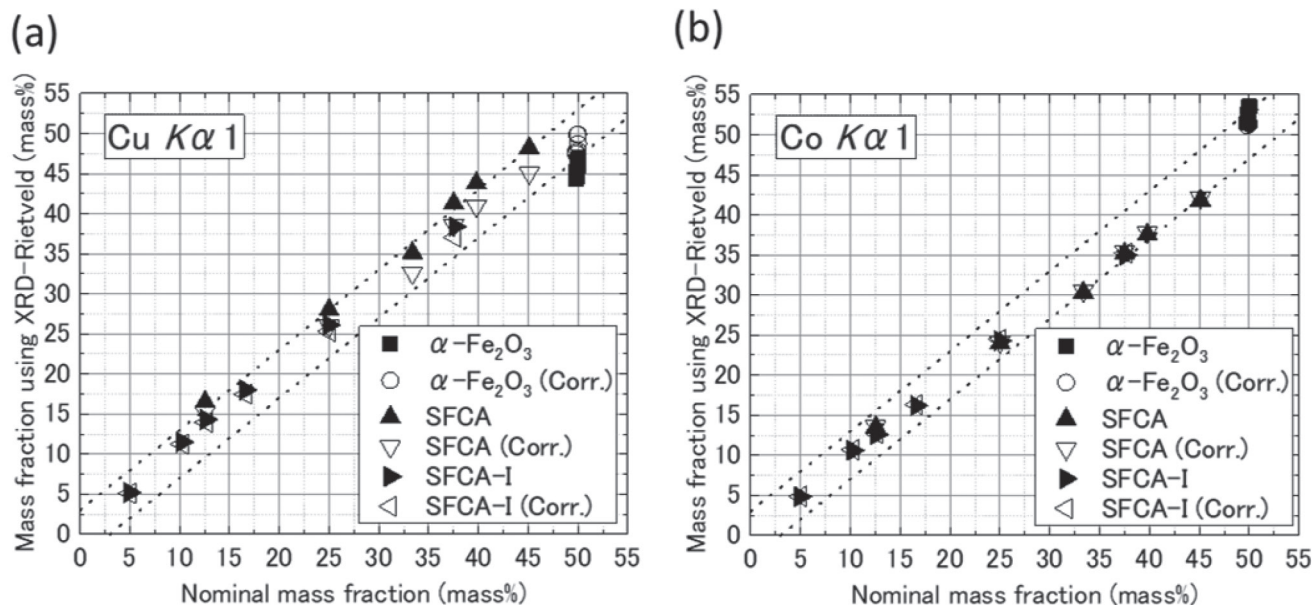


Fig.1 Relationship between the initial mass fraction (Fe_2O_3 , SFCA, SFCA-I) of each sample and the quantitative value obtained by the XRD-Rietveld method before and after the correction. In Figs.1 (a) and (b), the wave lengths used for the correction were Cu $K\alpha 1$ and Co $K\alpha 1$, respectively^{1,2)}.

正法により、焼結鉄を模擬した試料について、MA効果の大きい場合 (Cu $K\alpha$) においても、 $\pm 3\%$ 以下 (Fig.1点線) の精度で各結晶相を定量できることを見出した。Fig.1の各凡例に (Corr.) と記載した値が補正後の質量分率である。

焼結鉄に限らず、鉄鋼プロセスでは、高炉原料 (鉄石)、スラグ、ドロス、接合フラックスなど、複数の結晶相で構成される混合物が多い。XRDの計測では、教科書的には細かく (概ね $10\ \mu\text{m}$ 以下)、均質に試料を粉砕するのが試料調整の定石である。しかしながら、工業材料ではその限りでない場合も多い。例えば、鉄石に含まれることがある方解石 (CaCO_3) は、乳鉢による手粉砕でも容易に非晶質化することが知られている。そのため、計測のための試料調整によって試料を構成する結晶相の結晶性を変化させてしまい、正確な質量比率を算出できないことが想定される。今回提案した補正法では、上記の様な事情で粉砕ができない試料についても、極端な細粒化の試料調整をせずに混合物を構成する結晶相の質量分率の定量精度の向上が期待される。加えて、工業上の理由で利用できるX線源の種類が制限され、MA効果が大きい (一部の結晶相の線吸収係数が大きい) 状況でしか測定できない場合も、本補正法は有効に活用されると期待できる。ただし、極端に粗粒 ($100\ \mu\text{m}$ 以上) な試料では、均質なDebye Scherrer ringは得られず、少なくとも0/1次元検出器では、質量比率以外の因子 (結晶配向) により回折パターンが粉末の回折パターンと異なる場合があるため、そもそもXRD-Rietveld法による結晶相の定量は困難である。

3 当該論文執筆の経緯とその時に学んだこと、考えたこと

本稿執筆時 (2022年4月) 現在、筆者は入社10年目 (2013年4月、新日鐵住金株式会社入社) であるが、当該論文の研究は、当時を思い返してみると2～3年目に実験したデータを元に行っている。普段一緒に研究を進めている方からの相談から着想し、本テーマの研究を開始した。論文原稿を執筆したのは6～7年目であった。当該論文は、ISIJ Internationalの創刊60周年を記念して企画されたthe Diamond Jubilee Issue on “Selected Topics in Iron and Steel and Their Processing toward the New Steel Age” (ISIJ International, Vol.60 (2020), No.12) に投稿させていただいた。執筆のきっかけをいただいた編集委員会の皆様に感謝したい。派手な研究ではないが、工業材料に広く適用できる汎用性の高い分析手法の提案を、記念すべき号に残せたことは光栄である。また、計測方法の原理に立脚し、所望する結果を得るための工夫を凝らすという“分析・計測屋としての研究の定石”の一例になったのではないかと愚考している。入社8年目まで、筆者は、分析・計測技術を専門とする研究部隊 (先端技術研究所 解析科学研究所) に所属していた。その部署のミッションは、「材料・プロセスの研究開発を加速化させたり、研究開発の新たな展開を示唆する情報 (材料・プロセス研究者が知りたい/見たい情報や、予期しない興味深い情報) を提供できる分析・計測技術を開発すること」であった。2～3年目の若い時期に、自分で手を動かして試料を合成・調合し、XRDやSEMの計

測技術の原理を勉強しながら、分析・計測対象である製鉄原料についても先輩社員から学び、所望する分析・計測結果の精度（実測するデータのばらつき）と確度（“真の”値からのズレ）を意識して実験を進めた経験が、現在筆者が、“分析・計測屋として”研究を進める上での糧になっていると確信している。

昨今、計測技術メーカーの研究・開発により、手軽に各種分析・計測手法でデータを収集できるようになっている。しかし、分析・計測屋として（材料・プロセス研究者も大切にすべきであるが）、試料について知りたい情報やその背景を理解し、計測・分析に供する前の下準備（試料前処理）をぬからないことが、所望する結果を得るために極めて重要である。当該論文の執筆を通じてこのことを筆者は痛感した。現在、鉄鋼メーカーでなく、化学・非鉄メーカーに身を置いているが、分析対象の材料の種類にかかわらず、この点は普遍的に大切なことである。

昨今、大量の計測データからの特徴量の抽出や情報科学を駆使したデータ解析が流行している。そのトレンド自体は一つの研究の型になるべきであるが、どのような前処理をして、どのような条件で得られたデータをそのような研究で用いているかを理解しているか/していないかで、そこから導き出す結果は異なるであろうし、正しく理解するためには、上記は極めて重要である。

4 今後の展望 ～X線・放射光を“上手に”活用した材料・プロセス開発を目指して～

上記2、3章で述べた様に、特にcm～mのスケールで利用されることが多い構造材料の場合、XRDの様な試料代表性の高い平均情報を与える計測技術（バルク分析）は、材料全体の特徴を捉える上で重要であり、当該論文はそのバルク分析の定量確度の高度化と適用材料の拡大の可能性の一例を示したものである。しかし、平均情報だけでなく、材料中の様々な不均一性（heterogeneity）がその物性・特性を支配している場合も多い。その両者を適切に相補的に利用し、複数の視点（結晶構造、組織、元素分配、化学構造（化学結合状態、価数 etc.） etc.）や、複数の空間スケールで材料をcharacterizeすることが材料科学的に極めて重要であり、分析・計測屋の“腕の見せ所”である。

鉄鋼材料の研究において、最も“popularでfamiliar”な分析・計測手法は、顕微鏡法である。光学顕微鏡、SEM、TEM（Transmission Electron Microscope）などを用いて、鉄鋼材料組織を観察し、その組織、それらが形成された熱履歴、合金成分の形態（析出、偏析、分配 etc.）等と、構造材料として

求められる機械特性の関係を考察することが、鉄鋼材料研究の“王道”であると筆者は考える。一方で、筆者は縁あって、学生の頃よりX線・放射光を利用し、材料中のミクロな構造（結晶構造、化学構造 etc.）とマクロな物性（機械特性、磁性 etc.）の関係を研究させていただいている^{9,10)}。X線・放射光を用いた計測技術は、電子顕微鏡程に高空間分解能で組織観察を行うことはできないが、電子顕微鏡では比較的困難な系の試料でも簡便に計測できる場合がある。

X線・放射光は電子顕微鏡に比べて、超高真空を必要としない場合が多く、試料の周辺の環境が変化する最中や試料の機能が発現する“その場”を計測するin-situ/operando計測を得意としている。また、各原子のエネルギー準位間の励起確率は、電子線を用いるTEM-EELS（Electron Energy Loss Spectroscopy）に代表されるような電子線励起よりも、X線・放射光による励起確率は各段に高いことが知られており、材料中の原子の化学構造を調べるにはX線・放射光が有利である。さらに、X線・放射光のエネルギーを変更したり、照射した際に試料から放出される量子（光電子、蛍光）の種類を選択したり、照射/検出する試料表面からの角度を制御することで、試料の深さ分解の情報を非破壊で得られる。加えて、2000年代からリソグラフィ技術等の微細加工技術の発展により、X線を100 nm以下に集光できる素子が開発され、X線・放射光でもサブミクロンの空間分解能でイメージング（2D, 3D）が可能になった。

筆者は、最近、STXM（Scanning transmission X-ray microscopy）という計測技術に着目し、様々な構造材料（鉄鋼材料、炭素繊維強化プラスチック、炭素材料）に適用している¹¹⁻¹⁴⁾。STXMはFig.2に示す様に、FZP（Fresnel Zone

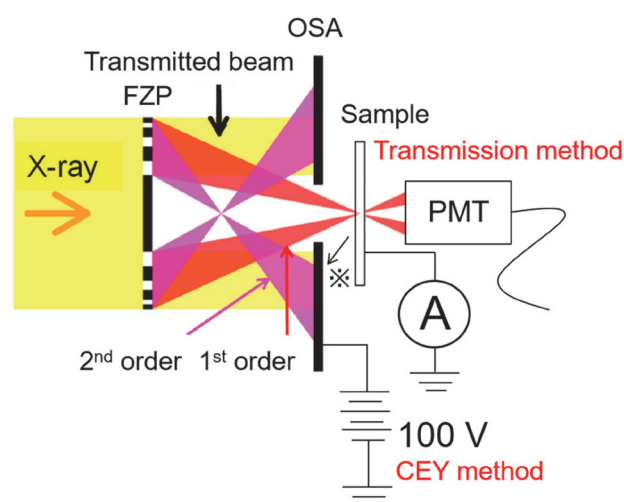


Fig.2 Schematic diagram of transmission method and conversion electron yield (CEY) method in cSTXM¹⁴⁾. (Online version in color.)

Plate) で約50 nmに集光した放射光を用いて、試料を光軸に垂直な平面で操作しながら、薄片試料のXAFS (X-ray Absorption Fine Structure) スペクトルを透過法により計測することで、XAFSスペクトルの2次元マップを得る手法である。さらに、放射光照射による光電子の数を検出する電子収量法と併用することで、試料の透過方向約100 nmの平均情報と試料最表面の数 nmの情報を同時にマッピングできる。高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所 放射光実験施設 (フォトンファクトリー) BL-19に常設されたcSTXM¹⁵⁾を用いて、透過法と電子収量法の同時に計測するシステムが構築され活用されている¹⁴⁾。TEM等による電子顕微鏡での炭素の観察では、試料表面に吸着する炭化水素由来の不純物により、試料内部の炭素と表面の不純物由来の炭

素の識別が困難である。STXMでは、最表面と試料内部を区別して同時に計測できるため、表面の炭素の量や化学構造を確認しながら、内部の炭素をあらわに反映したXAFSスペクトルを得ることができる。筆者らはFe-C合金において、世界で初めてX線顕微鏡による炭素K端のコントラストで、パーライトの微細組織の可視化に成功した¹⁴⁾。Fig.3に炭素K端の吸収エネルギー前後でのFe-C合金組織のX線吸収像とその差分像を示す。また、Fig.4に示す様に、Fig.3中のFe₃Cの存在形態 (球状、ラメラ状) によって、炭素の化学状態が異なることをそれぞれの炭素K端のXAFSスペクトルが異なることから明らかにした。その起源を最近の論文では、原子空孔や歪を仮定した第一原理計算と比較して考察している¹⁴⁾。第一原理計算などで研究が先行している粒界や凝固偏析した原子の化学構造と機械特性の関係について、STXMを用いることで、実験的な知見を提供できる可能性がある。今後も筆者の専門であるX線・放射光を用いた計測技術を適切に活用し、また他の計測手法とも有機的に連携させて、高機能な材料の開発に貢献したい。

5 おわりに

当該論文の研究において、日本製鉄株式会社の高橋貴文博士、金橋康二博士、原恭輔博士、樋口謙一博士、高山透氏、板橋大輔博士、相本道宏博士、齋藤公児博士、日鉄テクノロジー株式会社の岡崎潤博士、前橋工科大学の佐川孝広准教授、名

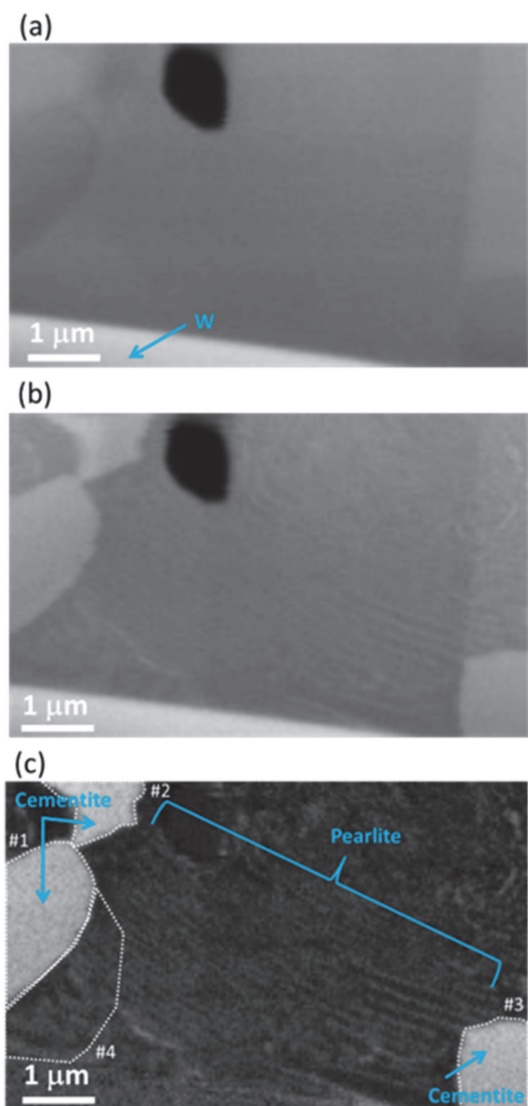


Fig.3 (a) X-ray absorption images at 280.0 eV (pre-edge), (b) X-ray absorption image at 285.4 eV, and (c) the residual image between (a) and (b). (a) – (c) were measured at 30 nm/pixel. W in Fig. 3 (a) is tungsten for the protective layer for FIB processing¹⁴⁾. (Online version in color.)

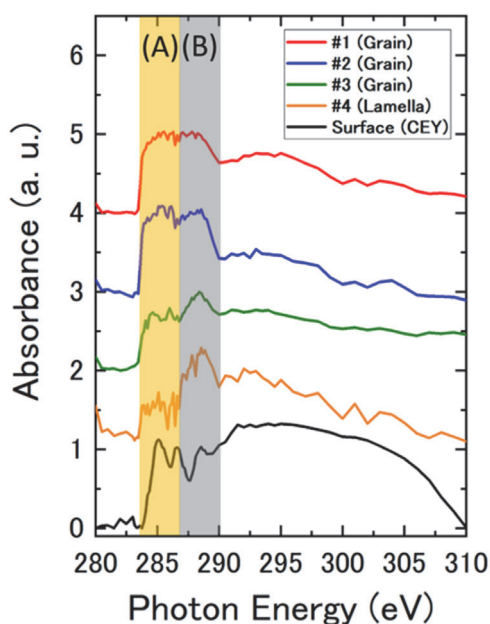


Fig.4 Carbon K-edge spectra in areas #1–4 in Fig. 3 (c) for the transmission mode and surface of the sample by the CEY mode¹⁴⁾. (Online version in color.)

古屋工業大学の井田隆教授には、XRD-Rietveld法と焼結鉍についての有益な議論をいただきましたので感謝の意を表す(ご所属は当該論文出版当時)。4章でご紹介したSTXMを用いた研究は、日本製鉄株式会社と高エネルギー加速器研究機構との共同研究の成果の一部である。

最後に、当該論文の共著者であり、会社の先輩研究者であり、筆者の学位論文研究の指導教員である木村正雄教授、長年に渡り上司として筆者をご指導いただいている村尾玲子博士に、改めてここに深く感謝の意を示して、本稿の結びとする。

参考文献

- 1) T.Harano, Y.Nemoto, R.Murao and M.Kimura : ISIJ Int., 60 (2020), 2851.
- 2) 原野貴幸, 根本侑, 村尾玲子, 木村正雄 : 鉄と鋼, 107 (2021), 210.
- 3) L.Alexander and H.P.Klug : Anal. Chem., 20 (1948), 886.
- 4) 中井泉, 泉富士夫 : 粉末X線解析の実際 (第3版), 朝倉書店, (2021).
- 5) R.A.Young : The Rietveld Method (International Union of Crystallography Monographs on Crystallography), Oxford University Press, (1995).
- 6) G.W.Brindley : Lond. Edinb. Dublin Philos. Mag. J. Sci., 36 (1945), 347.
- 7) J.D.G.Hamilton, B.F.Hoskins, W.G.Mumme, W.E.Borbidge and M.A.Montague : Neues Jahrb. Miner. Abh., 161 (1989), 1.
- 8) W.G.Mumme, J.M.F.Clout and R.W.Gable : Neues Jahrb. Miner. Abh., 173 (1998), 93.
- 9) T.Harano, G.Shibata, K.Ishigami, Y.Takahashi, V.K.Verma, V.R.Singh, T.Kadono, A.Fujimori, Y.Takeda, T.Okane, Y.Saitoh, H.Yamagami, T.Koide, H.Yamada, A.Sawa, M.Kawasaki, Y.Tokura and A.Tanaka : Appl. Phys. Lett., 102 (2013), 222404.
- 10) T.Harano, G.Shibata, K.Yoshimatsu, K.Ishigami, V.K.Verma, Y.Takahashi, T.Kadono, T.Yoshida, A.Fujimori, T.Koide, F.-H. Chang, H.-J. Lin, D.-J. Huang, C.-T.Chen, P.-H. Xiang, H.Yamada and A.Sawa : Sol. Sta. Commun., 207 (2015), 50.
- 11) T.Harano, R.Murao, Y.Takeichi, M.Kimura and Y.Takahashi : J. Phys. : Conf. Ser., 849 (2017), 012023.
- 12) T.Harano, Y.Takeichi, M.Usui, Y.Arai, R.Murao, N.Negi and M.Kimura : Appl. Sci., 10 (2020) 14, 4836.
- 13) T.Harano, Y.Takeichi, T.Ohigashi, D.Shindo, E.Nemoto, D.Wakabayashi, S.Yamashita, R.Murao and M.Kimura : J. Synchrotron Radiat., 27 (2020), 1167.
- 14) T.Harano, Y.Yoshimoto, Y.Takeichi, T.Tanaka, E.Oda, S.Taniguchi, D.Wakabayashi, S.Yamashita, R.Murao and M.Kimura : ISIJ Int., 62 (2022), 699.
- 15) Y.Takeichi, N.Inami, H.Suga, C.Miyamoto, T.Ueno, K.Mase, Y.Takahashi and K.On : Rev. Sci. Instrum., 87 (2016), 013704-1.

(2022年4月21日受付)