

評価・分析・解析部会シンポジウム

評価・分析・解析部会設立 20 周年
記念シンポジウム
Part II

平成 29 年 9 月 8 日

一般社団法人 日本鉄鋼協会

評価・分析・解析部会

日本鉄鋼協会 分析・評価・解析部会20周年記念シンポジウム Part II によせて

日本鉄鋼協会分析・評価・解析部会 部会長 井上 亮

「鉄と鋼」第100巻記念の分析分野特集号(2014年第7号)にもありますように、鉄を大量に作り出したのは1901年(明治34年)に官営八幡製鉄所が最初で、日本鉄鋼協会の発足は1915年(大正4年)になります。当初は製鉄所ごとに独自の手法で分析が行われていましたが、昭和初期に海軍が巨大戦艦建造のために日本の製鉄業に強靱な鋼板製造の命令を下したのを機に、東京帝国大学鉄冶金学専攻の俵国一教授が中心になって1934年(昭和9年)に鉄鋼製造に関する共同研究の場として日本學術振興會第19委員会ができ、第1分科会において迅速化学分析法に関する研究が精力的に行われました。1938年(昭和13年)には東京帝国大学工業分析化学専攻の宗宮尚行教授を中心に鉄鋼中ガス分析の学振法が制定されました。湿式鉄鋼分析法のバイブルともいえる「鉄鋼迅速化学分析全書上巻」は1951年(昭和26年)、「同下巻」は1952年(昭和27年)に、名古屋大学工業分析化学専攻の平野四蔵教授らによって刊行されました。

第二次世界大戦後の日本鉄鋼業の復活は1955年(昭和30年)頃から始まり、生産性向上のために製鋼工程では純酸素を用いるLD転炉が1957年(昭和32年)9月17日に八幡製鉄株式会社で、1958年2月には日本鋼管株式会社川崎工場で稼働を開始しました。平炉なら4時間もあった製鋼時間が転炉では20分に短縮されたことから、工程管理のスピードアップのために機器による迅速分析が必要になり、米国から発光分光分析装置や蛍光X線分析装置を導入することになりました。この最新技術を我が国に早期に定着させることを目的に、1960年(昭和35年)に日本鉄鋼協会の中に鉄鋼分析部会が設置されました。その後、平成6年に生産技術部門の中に分析技術部会が、平成9年4月には東京理科大の古谷圭一教授を初代部会長として、學術部会評価・分析・解析部会がスタートしました。皆様のご協力のおかげで評価・分析・解析部会は順調に発展し、今年で20年目を迎えております。

諸外国製の鋼材との差別化のためには鋼材の機械的性質向上が常に大目標であり、鋼材組成の新規開発と並行して、高純化や鋼組織制御・鋼結晶粒微細化がなされています。これに伴って鉄鋼分析技術は、鉄鋼製造工程管理や鋼材品質保証に留まらず、高品質な鋼材の開発のための強力な分析・評価ツールとなっています。今後も世界をリードする優良な鋼材を大量に生産するためには鋼材の分析・評価技術のさらなる発展が必要不可欠であり、特に迅速性・精緻さの向上への期待は非常に大きいものがあります。

分析・評価・解析部会では20周年記念シンポジウムを2017年春季講演大会と秋季講演大会の2回にわたって行うこととし、3月17日の第1回では「鋼中非金属介在物評価」、「文化財における金属の利用と分析」、「評価・分析・解析部会の前史」、「蛍光X線分析の高精度化」、「分析機器・技術の高度化・デジタル化に伴う一冶金研究者の雑感」についてご発表を賜りました。今回の第2回では「鋼中ガス分析」、「金属中微粒子評価」、「発光分析用プラズマ」、「中性子」そして「人材育成」についてご講演を頂戴致します。

このシンポジウムが評価・分析・解析部会の益々の発展に寄与することを祈念しまして、ご挨拶とさせていただきます。

プログラム

日時: 2017年9月8日(金) 9:00~12:00

場所: 北海道大学高等教育推進棟3階E306室
(日本鉄鋼協会第174回秋季講演大会第21会場)

座長: 平井昭司(東京都市大名誉教授)・井上亮(秋田大)

- | | | |
|-------------|--------------------------|---------------------|
| 9:00~9:10 | 「評価・分析・解析部会設立 20 周年を祝して」 | 評価・分析・解析部会 部会長 井上 亮 |
| 9:10~9:40 | 「鋼中ガス成分の新しい分析法の開発」 | JFE スチール(株) 城代哲史 |
| 9:40~10:10 | 「金属中微粒子評価技術の開発」 | 新日鐵住金(株) 水上和実 |
| 10:10~10:40 | 「発光分析用プラズマ中で起こる励起／電離現象」 | 東北大金研 我妻和明 |
| 10:50~11:20 | 「材料解析としての中性子の利用」 | 北海道大学 大沼正人 |
| 11:20~11:50 | 「鉄鋼分野の健全な人材育成」 | 東北大多元研 鈴木 茂 |
| 11:50~12:00 | 閉会の辞 | 評価・分析・解析部会 部会長 井上 亮 |

※参加費: 無料

※資料(講演概要)は当日会場で配布, 事前申込み不要.

※シンポジウムのみに参加する場合, 鉄鋼協会受付にお立ち寄りいただく必要はありませんので, 直接シンポジウム会場へお越し下さい.

問い合わせ先: (一社)日本鉄鋼協会 学術企画グループ

TEL. 03-3669-5932(代)

<https://www.isij.or.jp/muo29o3g4>

鋼中ガス成分の新しい分析法の開発

Development of New Analysis Methods of Gaseous Components in Steel

○城代哲史¹、藤本京子²、佐藤馨¹、猪瀬匡生¹、吉本修²

¹JFE スチール(株)スチール研究所、²JFE テクノリサーチ(株)

1. 諸言^{1,2)}

製鋼工程分析では、スパーク放電発光分光分析法と蛍光X線分析法によって鋼中のほとんどの成分が分析されるが、これらの分析法で測定が困難なガス成分、例えば極低炭素鋼の炭素や極低硫鋼の硫黄あるいは窒素や酸素、水素の測定には、分析精度の優れたガス成分分析法が併用されている。いずれのガス成分分析法も、迅速で簡便な方法であるため、製鋼工程分析で長きに渡って利用されている。しかし、近年の鉄鋼製品の高級化や鉄鋼業を取り巻く資源環境の変化から、新しい鋼中ガス成分分析法の開発が必要になってきている。

鉄鋼中の硫黄は、脆性破壊や水素誘起割れを引き起こすなど、鉄鋼製品の諸特性に悪影響を与える。そのため、例えば原油や天然ガスの輸送に用いられるラインパイプでは、耐サワー性を高めるために硫黄含有率をできるだけ低下させることが必要とされている。一方、硫黄分析法として最も普及している燃焼-赤外線吸収法の適用下限は 5ppm³⁾であり、極低硫鋼については十分な分析精度を持つとは言えない状況にある。そこで、吸光法よりも高感度な蛍光法に着目し、高周波燃焼法と組み合わせて迅速性と高精度を両立した新たな鋼中微量硫黄定量法を開発したので報告する。

また、鉄鋼中の窒素は、焼入時効やひずみ時効の原因となる一方で微細な非金属介在物を形成して強度を高める働きをするように、鉄鋼製品の機械的特性に著しい影響を与えることが知られている⁴⁾。そのため、窒素濃度は溶鋼段階で厳しく制御する必要があり、その分析は言うまでもなく非常に重要である。鋼中の窒素定量法は不活性ガス融解-熱伝導度法として JIS⁵⁾に規定され、不活性ガスとしてヘリウムが用いられている。しかし、希少な天然資源であるヘリウムには供給懸念という問題が存在する。2012年の世界的な供給危機は記憶に新しい。今後ますますヘリウムの需要は高まり、安定的なヘリウムの入手は極めて困難になると考えられることから、ヘリウムを用いない鋼中窒素定量法を検討したので報告する。

2. 実験^{1,2)}

2.1. 試料

実験には Table1 の鉄鋼認証標準物質を用い、適宜重量を変えて使用した。助燃剤には硫黄分析の場合はスズとタングステン、窒素分析の場合はスズを用いた。

Table 1 Chemical composition of CRMs. ^{1,2)} (mass%)

| Sample | C | Si | Mn | S(*) | Cr | Ni | N(*) |
|------------|---------|--------|-------|------|-------|-------|------|
| JSS 001-6 | 0.0002 | 0.0001 | 0.00 | 1.5 | 0.00 | 0.00 | 2.4 |
| JSS 654-14 | 0.0421 | 0.680 | 0.880 | 4.2 | 24.90 | 19.13 | 393 |
| SRM 131g | 0.00353 | | | 4.25 | | | |
| JSS 653-14 | 0.564 | 0.621 | 1.575 | 9.4 | 22.36 | 19.13 | 454 |
| JSS 652-14 | 0.0358 | 0.624 | 1.177 | 13.5 | 16.88 | 10.60 | |
| JSS 244-9 | 0.12 | 0.20 | 0.99 | 20 | | | |
| JSS 366-9 | | | | | | | 6.5 |
| JSS GS5a | | | | | | | 17 |
| JSS GS5c | | | | | | | 29 |
| JSS GS3c | | | | | | | 32 |
| JSS GS1c | | | | | | | 254 |
| JSS GS2c | | | | | | | 145 |

(*): mass ppm

2.2. 実験方法および装置

鋼中の硫黄分析の実験では、Fig.1 に示すように堀場製作所製高周波燃焼-炭素硫黄分析装置 (EMIA920V2) と硫黄酸化物濃度測定装置 (APSA-370) とを接続して使用した。鉄鋼試料を助燃剤とともに磁製ルツボに入れ酸素気流中で燃焼させ、発生した二酸化硫黄ガスの蛍光を連続的に測定した。

また、窒素分析実験では、鋼試料をアルゴン気流中でインパルス加熱によって溶解し、発生した窒素ガスをオゾン発生装置に導き、窒素分子の発光強度を連続的に測定した。インパルス炉として堀場製作所製鋼中酸素窒素分析装置 EMGA2200、オゾン発生装置としてエコデザイン社製オゾン発生器 ED-OG-R6、分光器として堀場製作所製イメージングスペクトロメータ iHR320、検出器として ANDOR 社製 ICCD 検出器 DH-520-18F-05 をそれぞれ使用した。

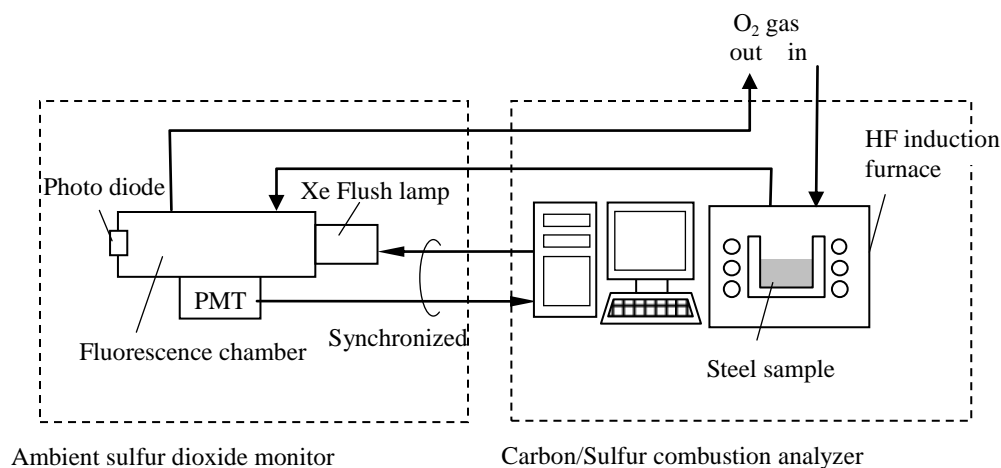


Fig.1. Schematic diagram of analyzer for trace sulfur in steel. ¹⁾

3. 結果

3.1. 微量硫黄分析¹⁾

3.1.1. 鋼中硫黄濃度と蛍光強度の関係

Table1 の試料 1g を酸素中で燃焼させ、発生した二酸化硫黄ガスの蛍光強度の経時変化を Fig.2 に示す。また、蛍光強度の積算値と試料中の硫黄量との関係を Fig.3 に示す。ほぼ純酸素雰囲気中での測定にもかかわらず、極低硫鋼から発生した二酸化硫黄の蛍光を検出し、蛍光強度の積算値は鋼中の硫黄量と極めてよい相関を示した。

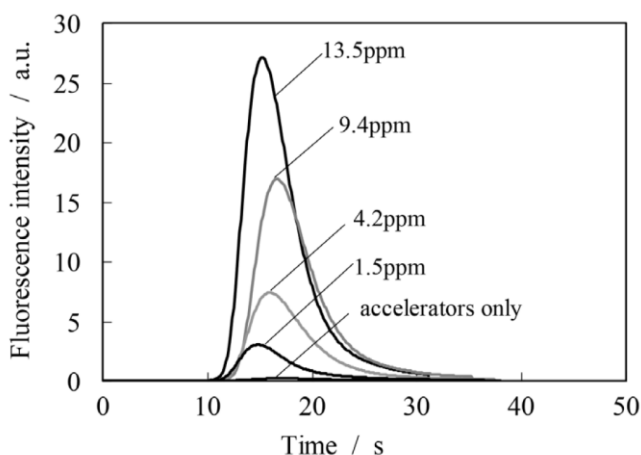


Fig.2 Extraction curves of SO₂ generated from steel CRMs.¹⁾

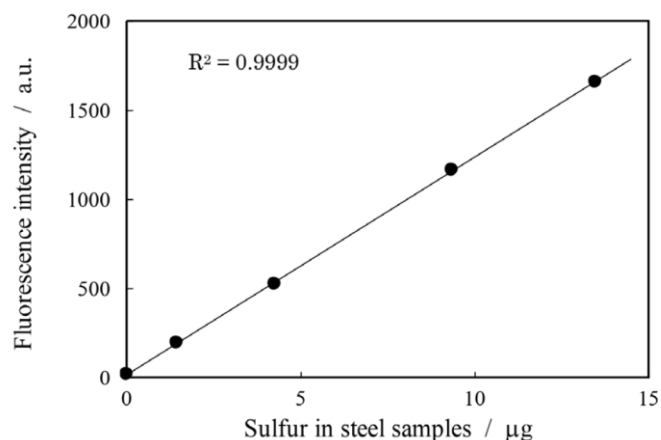


Fig.3 Relationship between fluorescence intensity and sulfur weight in steel CRMs.¹⁾

3.1.2. 微量硫黄定量の精度

鉄鋼認証物質を繰り返し分析した結果 (N=10) を Table2 に示す。いずれの試料においても現行の赤外線吸収法よりも優れた分析精度が得られた。また、空試験の精度が 0.05ppm であることから、本法の定量下限は 0.5ppm と見積もられた。

Table2 Analytical results of sulfur in CRMs.¹⁾

| Sample | Cert. values, mass ppm | Repeatability error (n=10), mass ppm | |
|-----------|---------------------------|---|---------------|
| | | UV fluorescence | IR absorption |
| Blank(*) | - | 0.05 | 0.24 |
| JSS001-6 | 1.5 | 0.04 | 0.26 |
| SRM131g | 4.255 | 0.04 | 0.41 |
| JSS653-14 | 9.4 | 0.16 | 0.55 |
| JSS652-14 | 13.5 | 0.07 | 0.52 |
| JSS244-9 | 20 | 0.07 | 0.52 |

(*): accelerators only

3.2. 鋼中窒素分析²⁾

3.2.1. 窒素分子の発光スペクトル

オゾン生成装置にアルゴンおよび窒素とアルゴンの混合ガスを通気して放電を行った時のスペクトルを Fig.4 に示した。300~400 nm の領域に窒素分子の第二正帯 (Second positive、C3Πu → B3Πg 遷移) のスペクトル (337、357、380nm)⁶⁾ が観察された。また、309 nm 付近に OH ラジカル⁶⁾ と 700 nm 以上の高波長域でアルゴンの強いスペクトル⁷⁾ が認められた。鋼試料の熔融実験では最も強度の高い 337.1nm を用いることとした。

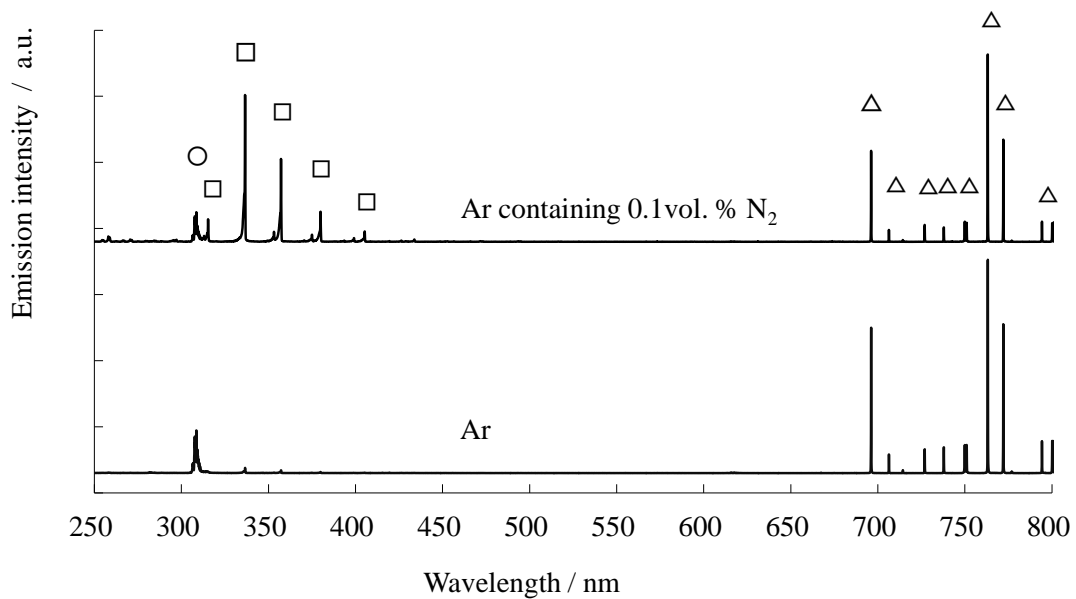


Fig.4. Emission spectra of Ar discharged by ozone generator.
○ : OH, □ : N₂, △ : Ar.²⁾

3.2.2. 鋼中窒素量と発光強度の関係

Table 1 の鉄鋼認証標準物質を熔融し、発生した窒素とアルゴンのスペクトル強度を一秒毎に測定して比を求め、そのスペクトル強度比を積算して、Fig.5 に鋼中窒素量との関係を示した。また、Table 3 に空試験と鉄鋼認証標準物質を繰り返して測定した結果を示した。鋼中の窒素量とスペクトル強度比との間には高い相関が認められ、鉄鋼認証標準物質の分析値は認証値とほぼ一致した。黒鉛ルツボと助燃剤だけの繰り返し測定の標準偏差は 0.8 ppm (試料 1 g 換算) を示したことから、本技術の定量下限値は不活性ガス融解-熱伝導度法⁵⁾の適用下限と同等の 8 ppm と計算された。さらに、Fig.6 に製鋼工程の実際の試料を本法と従来法とで測定した結果を示したが、本法は従来の熱伝導度法の分析値と良く一致した。

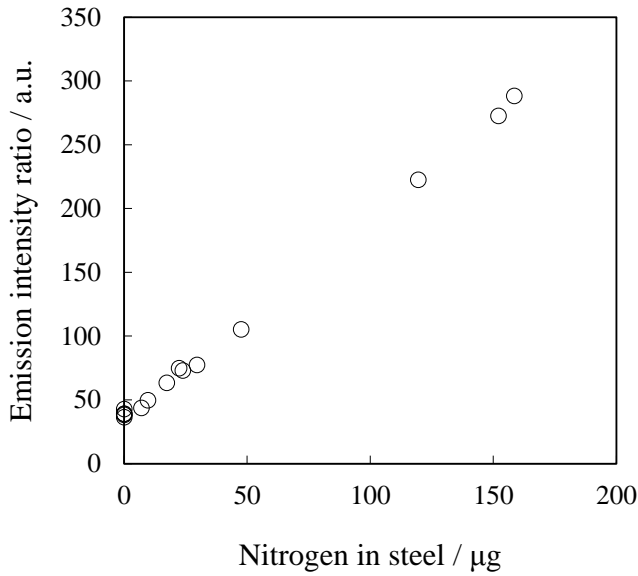


Fig.5. Relationship between nitrogen in steel and emission intensity.²⁾

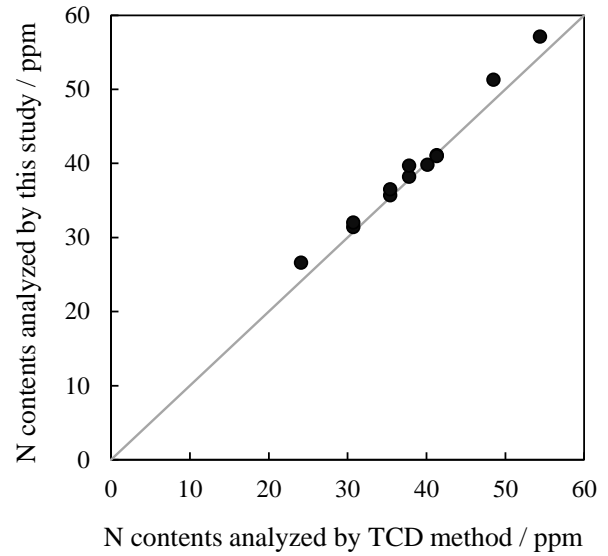


Fig.6. Relationship between analytical results for nitrogen of this study and those of conventional TCD method.²⁾

Table 3. Analytical results of nitrogen in steel CRMs.²⁾

| Sample | Cert. values, mass ppm | Measured values (n=5), mass ppm | |
|-----------|------------------------|---------------------------------|--------------------|
| | | Mean | Standard deviation |
| Blank * | - | 0.3 † | 0.80 † |
| JSS GS 5a | 17 | 16.7 | 0.85 |
| JSS GS 3c | 32 | 34.2 | 0.98 |

* : accelerator only, † : assumed the sample weight 1g

4. 結論

新しい鋼中微量硫黄定量法として、二酸化硫黄の蛍光を利用した燃焼-紫外蛍光法を開発した。本開発法は従来の燃焼-赤外線吸収法と比べ、10倍の硫黄定量精度であった。また、ヘリウムガスを用いない新しい鋼中窒素分析法として、窒素分子の発光現象を利用したアルゴンガス融解-無声放電発光分光分析法を開発した。本開発法の窒素分析精度は従来の熱伝導度法と同等であった。

参考文献

- 1) S.Kinoshiro, K.Fujimoto, K.Sato, M.Inose, and O.Yoshimoto: *Tetsu-to-Hagané*, 101(2015), 237.
- 2) S.Kinoshiro: *Tetsu-to-Hagané*, 103(2017), 524.
- 3) JIS G 1215-4: 2010, Iron and steel-Determination of sulfur content-Part 4: Infrared absorption method after combustion in an induction furnace.

- 4) 第 5 版 鉄鋼便覧 第 4 卷, 日本鉄鋼協会, 東京, (2014), 37.
- 5) JIS G 1228: 1997, Iron and steel-Methods for determination of nitrogen content.
- 6) R.W.B.Pearse and A.G.Gaydon: The Identification of Molecular Spectra, Chapman & Hall, London, (1965), 16.
- 7) NIST Atomic Spectra Database,
http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html, (accessed 2017-03-15).

金属中微粒子評価技術の開発

Development of particle analysis technique in metal

新日鐵住金株式会社 先端技術研究所 水上 和実

1.はじめに

地球環境に優しい鉄づくりを推進するために、自動車の軽量化、ハイブリッド化などに対応した高性能・高品質の鉄鋼を効率よく、安定して生産するためには、製品特性を現出するのに必要な析出物、介在物のサイズ、組成、個数密度分布を高精度かつ迅速評価する技術開発が必要である。

Fig.1 に金属中微粒子評価技術の開発の一つの考え方を示した。人間を中心として3桁下のサイズは、ゴマ粒であり、3桁上のサイズは富士山に相当する。このように

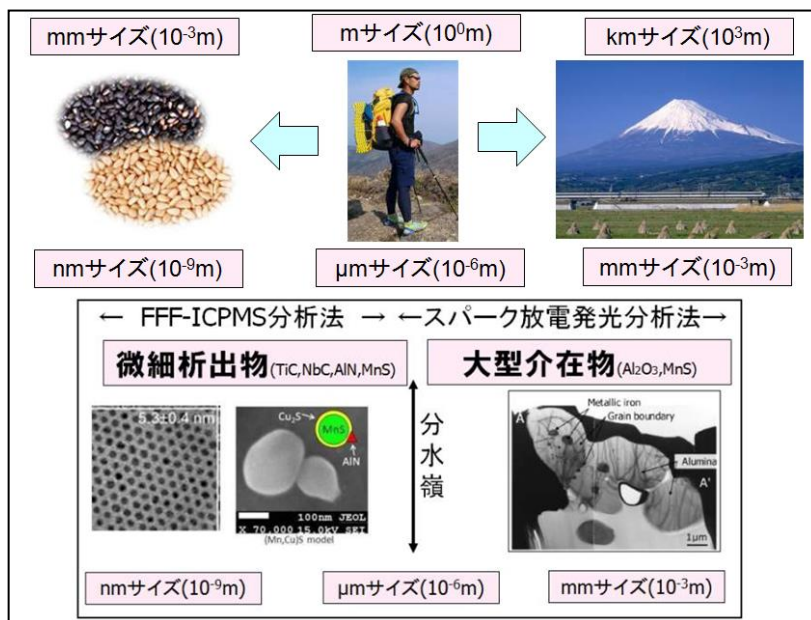


Fig.1 Development of particle analysis technique in metal

広いダイナミックレンジサイズの粒子を一つの方法で評価するのはかなりの困難を伴う。同じく金属材料に含まれる微粒子を解析する上でも、1 μmを分水嶺として評価技術を二つに分ける。まず3桁下のシングルナノからミクロンサイズをFFF-ICP-MS分析法、ミクロンサイズから3桁上のミリサイズまでの大きな粒子はスパーク放電発光分析法、または近年、進歩が著しい自動粒子解析機能付きの電子顕微鏡¹⁾などで解析することが可能となってきた。これにより、従来一ヶ月以上かかっていたシングルナノからミリサイズまで約7桁にわたるダイナミックレンジの粒子解析を、ほぼ1日で、誰が行っても解析できることが実用上可能となってきた。今回は、大型介在物評価用に開発したスパーク放電発光分析法による状態分析法の開発と、シングル nm からミクロン粒子に適用するFFF-ICP-MS 分析法の開発例について紹介する。

2.スパーク放電発光分析法による介在物の迅速評価法

2.1 PDA ヒストグラムにおける酸可溶成分(Sol.)と酸不溶成分(Insol.)の再帰属

1974年 新日本製鐵と島津製作所は、スパーク放電時に鉄鋼に含まれる酸不溶の酸化アルミニウム系析出物が異常に高い発光強度を示すのを利用して、鉄鋼中の酸可溶成分(Soluble)と酸不溶物(Insoluble)を迅速に分別定量する技術、すなわちPDA(Pulse Distribution Analysis)法を開発した²⁾。これにより、従来のSpark OESが持つ分析バラツキという欠点が克服され、アナログ積分からデジタル統計処理することにより、介在物形成成分(Al,S,Ti,Ca,Bなど)の定量精度向上や形態別迅速定量を可能とした。その結果、当時、数時間を要した化学分析が数分に短縮され、平炉から転炉へのダイナミックな転換を支え、精錬制御精度向上、高品質鋼板製造などに多大な貢献をした。しかしながら近年の鉄鋼新製品開発における極微量、高精度分析ではPDAと化学分析の結果が一致しない場合が多くなる

現象が製鉄所現場分析においては知られていたが、その発生原因は不明であった。そのため、スパーク放電時における、析出物の選択放電現象を時系列的に、スパーク放電、光学顕微鏡、SEM、EPMA などを用いて研究を行い、従来の PDA

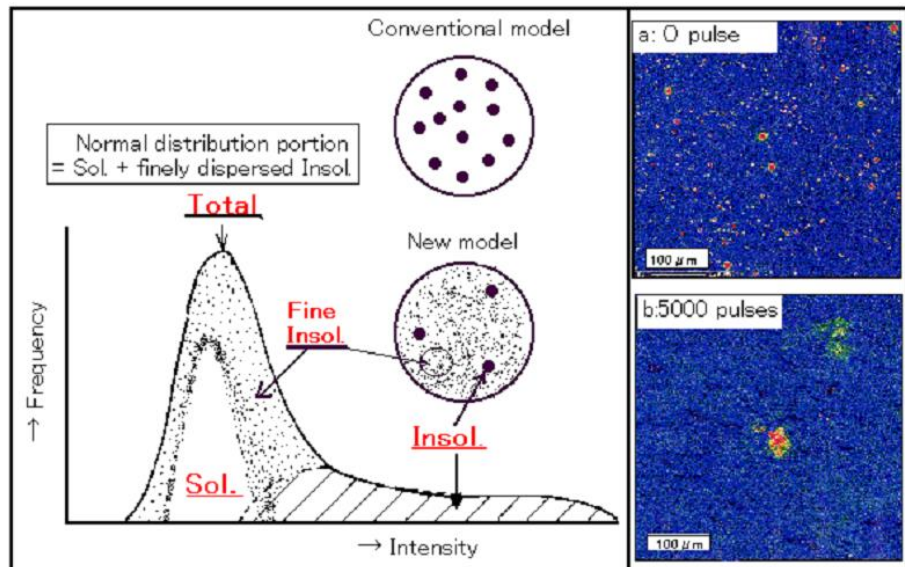


Fig.2 Reassignment of PDA histogram Sol. and Insol.area.

物(Insol.)成分からの発光と帰属されている部分の帰属について再検討した結果, Fig.2 に示すように, 以下の知見³⁾を得た。

- (1) PDAヒストグラムを作成したときに, 低強度側に生成する正規分布部分のmode値は, Sol.含有量とは比例せず, Total含有量と良好な相関関係を持つ。
- (2) 放電前の試料表面には介在物の存在が明確に認められるが, 安定放電時には介在物は選択放電を受けて崩壊しており明確な形状を保持していない。
- (3) 一方, EPMAから Total Ti / Total Fe の強度比は, 0, 500, 5000 パルスでほぼ一定している。
- (4) 大多数の介在物は選択放電を受けた後に, イオン化, 原子化して発光に寄与するものと, 母材に微細分散化していくものがある。
- (5) 元の介在物が母材に微細分散化した部分に放電スポットが当たった場合には PDA ヒストグラム正規分布部分は元々の Sol.分に微細分散化された Insol.分が重畳された強度値, すなわち Total 値を反映することとなる。
- (6) 従来 PDA 理論で Sol.分と帰属されていた正規分布は Total(Sol.+Insol.)と再帰属すべきと結論した。

さらに, これまでの PDA 法の説明では, スパーク放電が行われても, 試料表面には Sol.分と Insol.分が孤立して存在しているという前提が必要であった。この前提は, 試料表面を均質化させてスパーク放電における分析値のバラツキを抑えることができるという高エネルギー予備放電処理法の考え方とは相矛盾する考え方であることを指摘した。

2.2 スパーク放電発光分析における介在物選択放電過程の高速度カメラによるその場観察⁴⁾

スパーク放電発光分析法の研究では, 従来, 介在物の粒径分布は選択放電現象で発生する非常に強いパルス強度が, 介在物が噴出体積に比例すると仮定して, パルス強度から直接算出されていた。この解析では一回のスパーク放電パルスにおいて, 発光する介在物の個数は平均的に1個であり, その全体積が一回の放電で蒸発すると仮定されているが, この仮定の妥当性を直接, 表面観察から検証した例は報告されていない。またはスパーク放電発光分析法の開発初期段階において, 村山ら⁵⁾は試料と電極間に発生する放電現象に伴う発光を高速度カメラで時系列的に追跡して, 試料表面からどのように試料蒸気が発生して, スパークプラズマ中で発光するかを解析している。し

かし、これらの研究は放電メカニズムの解明に主眼が置かれており、試料表面に存在する介在物が、電場印加後、どのようにして選択放電して噴出しているかに着目して研究した報告例は萩原ら⁶⁾による放電終了後の表面観察などに限られていた。そこで介在物が鋼表層に微細分散化してくる過程以外に、試料表面で帯電噴火して、スパークプラズマ中に噴出されながら発光していく過程を、高速VTRカメラで追跡し、従来の介在物選択放電をFig.3に示す3ステージに分けて説明すると共に、介在物選択放電モデルについて考察した。その結果、以下の知見を得た。

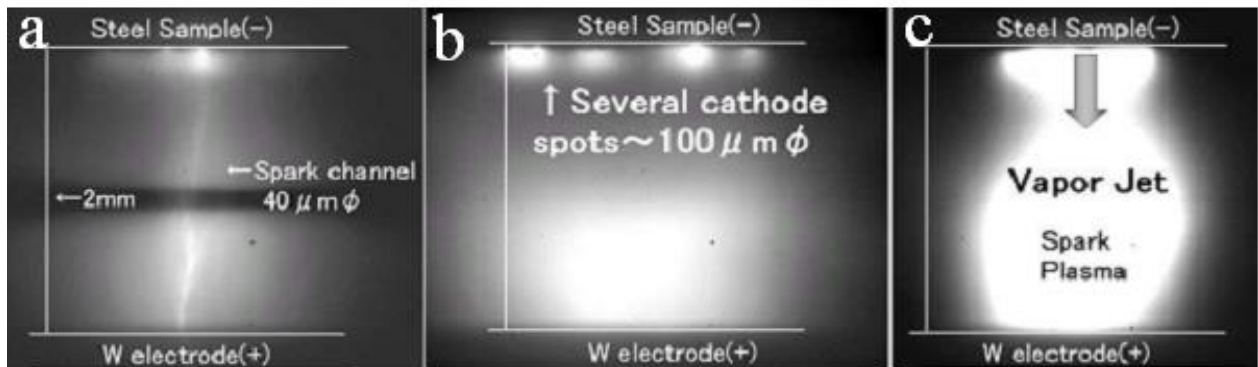


Fig. 3 Typical spark discharge image of a: Spark channel formation, b:several cathode spots formation and c:vapor jet formation.

- (1) スパーク放電発光は、絶縁破壊、陰極点形成、プラズマ発光の素過程で形成される。
- (2) 介在物は1パルス中に複数個同時に爆発可能である。
- (3) 介在物は選択放電を受けるのではなく、みずから帯電して分解する。噴出した介在物の多くはVapor Jet流として、電極近傍のアルゴンプラズマ領域に導入されプラズマ発光を与えると共に、一部は、元の地鉄表面に微細分散化される二つの過程が存在すると考えられる。すなわち、スパーク放電が起きるときには、鉄鋼中に含まれる酸化物系介在物はコンデンサーとして自ら帯電して陰極点を形成しながら1パルス中に複数個同時に爆発噴出する。噴出した介在物の多くはVapor Jet流として電極近傍のアルゴンプラズマ領域に導入されプラズマ発光を与えると共に、一部は、元の地鉄表面に微細分散化される二つの過程が存在するというモデルを示した。

このような介在物への選択放電が放電初期においては、選択的に介在物に集中して発生するため、放電初期では高強度の異常放電パルスが観測されるが、次第に介在物が微細分散化され、試料表面が溶融してくると、高強度の選択放電を起こす大型介在物の個数が相対的に減少するため、放電は安定化して、再現性の良い分析値を与えることを示した。一般的にスパーク放電発光分析では、スパークをスタートしてから、初期の500から1000パルスほどは、放電強度が安定しないために、予備放電としてデータをカットすることが多い。この期間は、試料表層に存在する介在物が優先的に放電を受けて爆発し、微細分散化される期間であり、逆にこの予備放電のエネルギーと時間を大きくすることにより、介在物からの選択放電を極力抑え、分析精度を上げることができる。これを高エネルギー予備放電技術と呼び、例えば硫黄とマンガンを高濃度を含んだ快削鋼に多く存在するMnS(硫化マンガン)を予備放電で微細化して分析精度を上げる例⁷⁾が知られている。このようにして、スパーク放電発光分析法における、PDA法と高エネルギー予備放電法の二つの大きな開発の流れは、スパーク放電により試料分析面の融解均質化により金属組織

や介在物による選択放電影響が低下され安定した分析値を得る事ができたと解釈することにより、始めて一つの分析理論として統合理解できるようになった。このようにPDA法による状態分析技術と高エネルギー予備放電技術の特徴を生かす、更に高精度な状態分析法の開発も進められており、より微量領域で酸素濃度が高い場合でも良好な状態分析精度を得ることが可能なPSA(Pulse Sorting Analysis)理論も報告されている。⁹⁾

近年の製鋼精錬技術の発達は、さらなる鋼の高清浄化以外に、添加した元素の鋼中での形態を正確に制御することが重要課題となっている。鉄鋼製造プロセスにおける製鋼から最終製品まで一貫して新機能を付与した新商品を開発、量産化していくためには、今回、開発を行ったPSA法によるスパーク放電発光分析法だけで対応するには限界があり、さらに高精度かつ極微量の分析法の開発や鉄鋼中に含まれ新機能を発揮させる中心となる析出物と可溶物を分別定量する技術の開発、および析出物の大きさ、粒度分布、成分構成までも迅速に把握する技術が強く求められている。このようなニーズに的確に答えるためには、スパーク放電発光分析法から得られた知見と顕微鏡から得られる析出物、介在物の大きさ、粒度分布、成分構成などを結び付けていく新しい分析技術の開発が必要になると考えられる。

3. FFF質量分析法によるナノ粒子の組成、個数密度、サイズ分布評価技術⁹⁾

高機能・高品質の鉄鋼を効率よく、安定して生産するのに必要な析出物、介在物のサイズ、組成、個数密度分布を高精度かつ迅速評価する微粒子粒度分布測定法としてFFF法(Field Flow Fractionation)がシングルナノから数百ナノメートルサイズ微粒子の評価法として有能であることを検証した。

3.1 FFF法の歴史と分離原理

FFF法は、米国 Giddings教授¹⁰⁾が1966年に特許申請しており50年を超える歴史を持つ。小型コンピューターの進化と繊細なバルブ制御、流量制御が可能になったことにより、2000年を超える頃から医学、薬学、生物学、土質学などを中心にして応用が広がってきた。FFF装置で数十から数百ナノメートルサイズに分離した異常プリオン凝集体をマウスに投与すると、小さいサイズは脳に入ってもすぐに排出される。数百ナノメートルと大きいサイズは、元々、脳に侵入

できない。その結果、100から200nmサイズのプリオンのみが脳に侵入し、脳細胞が分裂する先端のテロメア部に付着し分裂を妨げ、その結果、スポンジ脳となって狂牛病を引き起こすというプリオンサイズ効果を示す論文がNature¹¹⁾に掲載されたのが2005年であり、その年からFFF法を鉄鋼分析技術に導入するための試行錯誤を繰り返した。

Fig.4にFFFの分離セルに注入された粒子がサイズ別に分離される模式図を示す。薄さ350 μ mのセルに微粒子を溶液と共に注入する。セルの下部にはポーラスな焼結体と再生セルロース膜が引いてあり溶液を通過する。セルの試料注入部と左右の3か所から圧力をかけると、大きな粒子は下面セルに押しつけられ、小さな粒子はクロスフローに打ち勝ってブラウン運動により上昇する。これにより粒子はサイズごとに並び替えられることとなる。ここで着目すべ

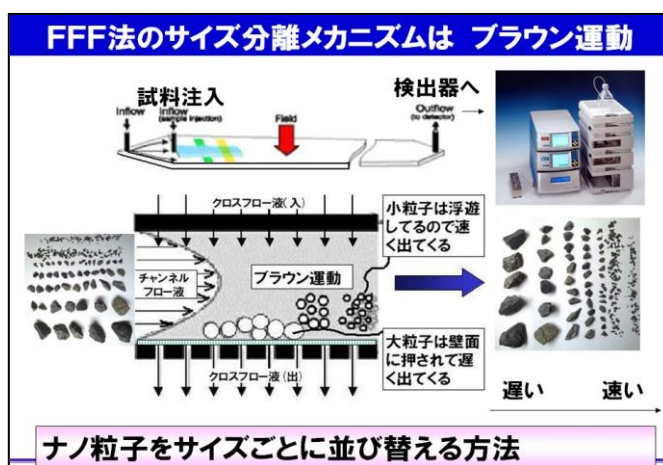


Fig.4 Principle of particle size separation by the FFF method is based on Brownian motion

きは、アインシュタイン・ストークスの式1から導かれる拡散係数の項には比重(ρ)が入っていないことである。これにより、ポリスチレンラテックスのNIST標準サイズ粒子と白金、金の標準サイズ粒子も一緒にして、FFFにかけることで、リテンションタイムと共にサイズが増加する検量線を得る事ができ、またアインシュタイン・ストークスの式

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r} \dots(1)$$

ここで
D : 拡散係数
k : ボルツマン定数
T : 絶対温度
 η : 溶媒の粘度
r : 粒子半径 (流体力学的直径)

未知粒子の比重が異なっても正確にサイズを知る事ができる。十分にサイズ分離された粒子は、セル右側のバルブを逆転して流れを検出器に導く。多角度レーザー反射光強度の角度依存性でサイズを決定し、強度から個数密度を得る。更にICP-MS分析装置と連動することで、Fig.5に示すようにPt(3nm)とAg(9nm)粒子を15分くらいで明確に分離し、それぞれの粒子の組成、個数密度、サイズ分布を得る事ができる。

3.2 FFF法による鉄鋼材料中微粒子評価技術の開発

Au, Pt, Ag, NISTの標準サイズ粒子など1個, 1個の粒子のサイズが保証され、単一分散しているような粒子であれば、市販のFFF分析装置を導入して通常三日間あれば正確なデータを得る事ができる。しかしながら鉄鋼材料に含まれるシングルナノサイズの微粒子を安定的に抽出して、かつ単一分散させてFFF測定に持っていくには、前処理に多くのノウハウが必要である。例えば、鋼を電解抽出して0.2 μ mのニュークポアフィルターに捕集する時は、ケーキ効果を利用して、孔径より小さな粒子を効率よく捕獲することが必要とされ、そのためには介在物、析出物など微粒子はできるだけ凝集しているほうが好都合である。

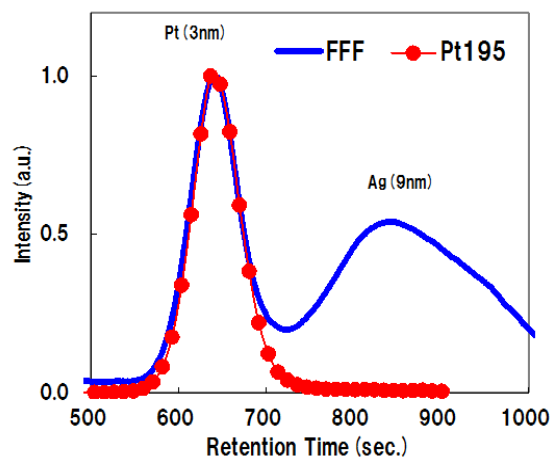


Fig.5 Size separation example of 3 nm Pt particles and 9 nm Ag particles by FFF

しかしながら、FFF-ICP-MS法においては、シングルナノ粒子も漏らさず捕集し、かつ、各粒子同士が分散していることが絶対条件となる。初期の頃は、電解抽出した粒子を様々なフィルターで捕集することを試みたが、一度、空気と接触した微粒子は凝集してしまい、超音波などを施してもほどけることは不可能であった。そのため、空気と微粒子の接触を遮断しつつ、微粒子自体を分散剤で包み込む手法を検討した。その結果、Fig.6 に示すように、あらかじめ電解液の中に粒子を分散させる分散剤を添加する手法を開発¹²⁾した。これにより鉄マトリックスから現出してきた微粒子の表面に分散剤が即座に取り巻いて保護するため、この後、いくつかの工程で酸素と触れあう部分があっても超音波分離等により容易に分散させることが可能となった。更に、分別したいサイズ範囲により最適なサイズ分離を実行するFFF分析条件などをシミュレーション技術と組み

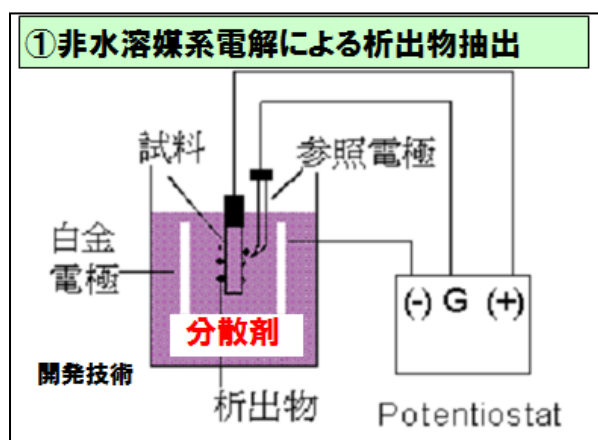


Fig.6 Examples of fine particle extraction from steel

み合わせることでシングルナノメートルサイズから数百ナノメートルサイズの鉄鋼中微粒子の測定に成功した。

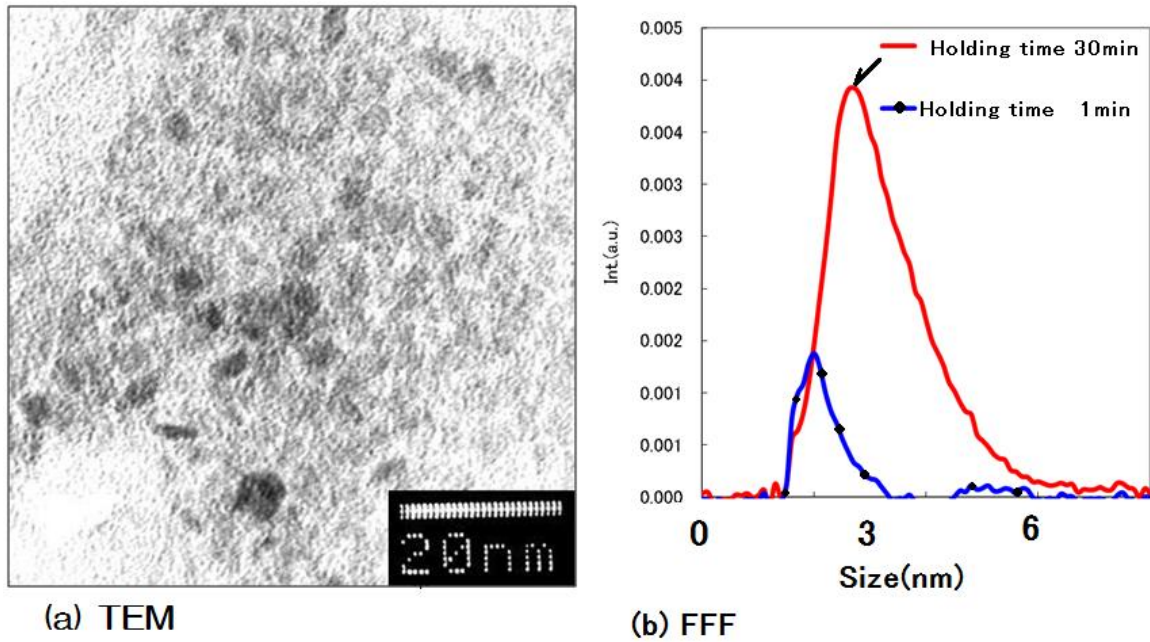


Fig.7 Observation example of size distribution of TiC particles contained in thin steel sheet . (a) TEM, (b)FFF

薄板を1523K×600sec溶体化処理したのち、923Kで、60sec(青線)と1800sec(赤線)で保定処理した。Fig.7 (a)は923K×1800sec保定処理した試料より抽出したTiC粒子のTEM観察例であり、平均サイズは約3nmを切る予測した。FFFのサイズ計測でも保定1800secではピークヘッドが3nmを切るところに位置した。保定時間が60秒の場合、TEM観察では、明確なTiC粒子像を得る事は困難であった。一方、FFF法では、弱いながらも粒子ピークを得ていることがわかる。

3.3 Zenerの式の実測化

一般に、結晶粒成長におけるピン止め効果はZenerの式(2)として表される¹³⁾。

$$R = (4/3) \cdot (r/f) \quad (2)$$

ここで、R: 結晶粒の半径, r: 第二相粒子の半径, f: 第二相粒子の体積率である。式(1)に基づくと、結晶粒成長を抑制するためには r/f を小さくすることが基本的な考え方となる。ここで総積分ピンング力(Z)を $Z=1/R$ と逆数を取ると、目的とするサイズ範囲で、

$$Z = (n \times \text{断面積}) = \text{総断面積} \quad (3)$$

となる。従来のSEM,TEMなどによる観察では、例えば0~500nmサイズの、ある特定の析出物粒子の総ピンング力を実測することは時間的に困難である。しかしながら、FFF-ICP-MS法

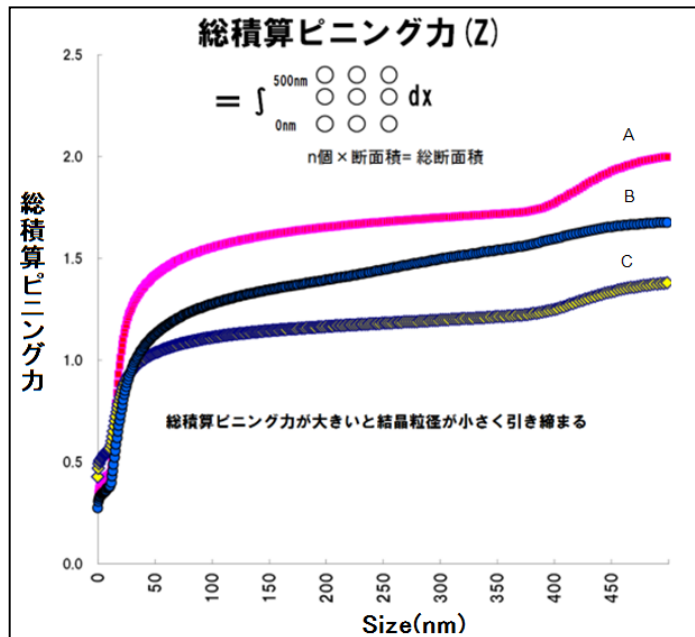


Fig.8 Calculation example of total integrated pinning force of AlN particles in thin steel sheet

であれば化学分析と同じような1gの電解量から代表される粒子のサイズ密度分布をFig.8に示すようにシングルナノ

メーターから数百ナノメートルサイズまでを1時間以内に求めることができる。しかもAlN, TiC, MnSなど析出物粒子種類ごとの寄与率も計算できる。このようにして求められた実測ピーニング力が高いほど結晶粒径が小さく引き締まるという相関関係を持つことが明らかになってきており、今後の高機能、高品質鋼の安定製造方針の予測や現場トラブル発生材の早期原因解決などに有効活用が期待される。

3.4 多面的観察によるナノ粒子評価法

TEM, SEM, 3DAPなどは原子一個、一個の存在状態、局在化情報などを明らかにしており、それはあたかも、人間ひとりひとりを捕まえて、髪の毛や目の色、肌の色、どこに住んでいるのか？を聞いているように詳細な情報を与えてくれる。一方において、日本と外国を比較した場合、1億人を超える人口同士で、どちらの平均身長が高いのか？体重分布や平均寿命はどうなのか？を比較することは、

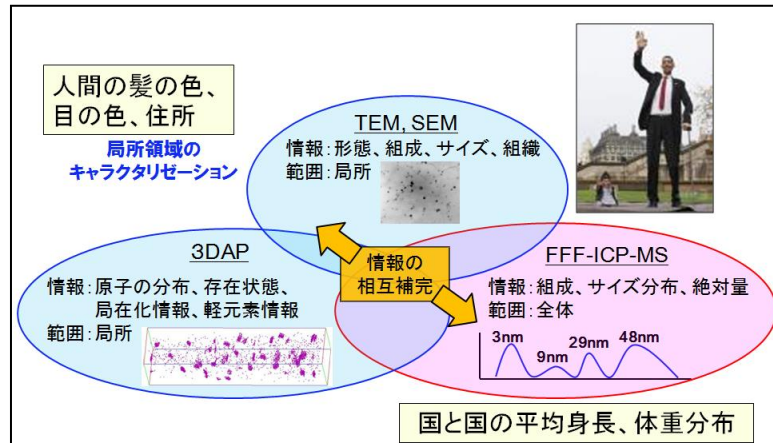


Fig.9 Example of evaluation method of fine particles by multiple analysis methods, TEM, SEM, 3DAP and FFF

相当数のサンプルを確保しないと正確な値を得る事は難しい。一方、FFF-ICP-MS法は、このような試料代表性の高い平均サイズ分布、組成分布を得る事が得意であるが、溶解してしまうために粒子が配置してあった局所情報や原子同士のつながり、転位、局在などを知る事が難しい。このようにシングルナノメートル領域の粒子をキャラクタリズするにはFig.9に示すように複数の評価手法を組み合わせた多面的観察による全体像把握が必要となってくる。このような観点から考えると、FFF-ICP-MS法は、ひとつの顕微鏡であるといえる。すなわち鋼中に含まれる微粒子を抽出したのち、粒子のサイズ、組成、個数密度分布を得る事が出来る**湿式化学顕微鏡 (Wet Chemical Microscopy)**という新しい概念の粒子評価手法とも考えることができる。

4. まとめ

鉄鋼材料に求められる高機能・高品質化の要求は、日々厳しくなっており、鉄鋼メーカー同士のみならず、鉄鋼と他の素材との競争も含めて、よりコストパフォーマンスに優れた素材として、鉄鋼を効率よく、安定して生産するのに必要な析出物、介在物のサイズ、組成、個数密度分布を高精度かつ迅速評価する技術が求められている。

今後の展望としては、以下のような課題があると考えている。更なる技術の進歩、開拓が必要である。多くの鉄鋼分析技術者の知恵と創意工夫が集まり、標準化が行われ、実材料への応用が進む事を強く期待したい。

- ①電解抽出して得られる鋼中微粒子の最小サイズは、どこまでか？ クラスターは分離できるのか？
- ②FFF-ICP-MS法、スパーク放電で用いる鉄鋼標準粒子試料の作成、抽出、サイズ分布の値付け
- ③全国、全世界、どこで、誰が、測定しても、同じ試料であれば同じサイズ分布を得られる標準化の推進。

参考文献

- 1) K.Yamada, R.Inoue;Tetsu-to-Hagane,100(2014),867
- 2) M. Onodera, M. Saeki, K. Nishizaka, T. Sakata, J. Ono, I. Fukui, and N. Imamura: Tetsu-to-Hagane, **60** (1974), 2002.
- 3) K. Mizukami, M. Sugiyama, K. Mizuno, W. Ohashi, and M. Tsuji: Tetsu-to-Hagane, **93** (2007), 583.
- 4) K. Mizukami, M. Sugiyama, and M. Tsuji: Tetsu-to-Hagane, **94** (2008), 532.
- 5) 村山精一, 高橋務: 固体試料分析のためのプラズマ発光法, 学会出版センター, 東京, (1982), 26.
- 6) T. Hagihara, K. Naraki, and K. Tanaka: J. Spectrosc. Soc. Jpn., **15** (1966), 1.
- 7) 柴田, 浜田, 奥山, 柏尾, BUNSEKI KAGAKU, Vol.33(1984)572.
- 8) K. Mizukami, M. Sugiyama, K. Kawakami, and M. Tsuji: Tetsu-to-Hagane, **95** (2009), 51.
- 9) 水上和実, 杉山昌章, 林俊一, 材料とプロセス, Vol23(2010)No2, 474
- 10) M.Schimpf, K.Caldwell, J.Calvin Giddings, Field-Flow Fractionation Handbook, Wiley-Interscience, (2000).
- 11) Jay R. Silveira et al., The most infectious prion protein particles, Nature 437, 257-261(2005)
- 12) Method of determining particle size distribution of fine particles contained in metallic material, WO2009131175 A1
- 13) Zener, C. quoted by Smith, S.: Trans. AIME. 175, 15(1948)

発光分析用プラズマ中で起こる励起／電離現象

東北大学金属材料研究所
我妻 和明

<http://wagatsuma.imr.tohoku.ac.jp>, wagatsuma@imr.tohoku.ac.jp

L. Zhang, S. Kashiwakura, K. Wagatsuma: "Boltzmann Statistical Consideration on the Excitation Mechanism of Iron Atomic Lines Emitted from Glow Discharge Plasmas", Spectrochim. Acta Part B, 66 (2011), 785-792. (<http://dx.doi.org/10.1016/j.sab.2011.10.002>) 翻訳

アルゴン及びネオンをプラズマガスとしたグロー放電プラズマを励起源とした場合に、幅広い励起エネルギー (3.3 – 6.9 eV) を持つ鉄中性原子線のボルツマンプロットを詳細に解析した。ボルツマン因子は全エネルギー範囲では直線相関を示さず、低いエネルギー範囲 (3.3 – 4.3 eV) では負勾配の直線関係となるのに対して、高いエネルギー範囲では正常ボルツマン統計から大きく外れる結果となる。この結果は、対応するエネルギー準位の数密度が正常ボルツマン分布から期待される数密度より高いことが原因であり、何らかの付加的な励起機構があることを示唆している。この励起機構として、アルゴンやネオンの準安定電子と鉄原子の Penning 衝突が考えられる。この衝突により生成した鉄 1 価イオンは電子との再結合により中性原子に戻るが、直接に基底状態となるのではなく、励起準位間を発光を伴い段階的に脱励起する。この際に、エネルギーの高い励起準位の数密度を高めるため、正常ボルツマン統計からのずれをもたらす。この非熱的な励起衝突はネオンよりアルゴンプラズマにおいてより顕著に現れる。これはアルゴン準安定原子の数密度がネオンより高いからと考えられる。ボルツマンプロットを解析することにより、鉄の中性原子線がどのような励起過程により出現するのか理解することができる。

1. 緒言

グロー放電プラズマは原子発光分析の原子化／励起源として用いられており、固体試料を煩雑な前処理不要で短時間で分析できることから、特に工業分野のオンサイト分析に用いられている。本法の分析応用に関してはいくつかの総説、成書が出版されている。[1,2]

一般に、グロー放電プラズマでは局所熱平衡 (LTE, local thermodynamic equilibrium) は成立しておらず、プラズマを構成する粒子、電子／イオン／中性原子はそれぞれ異なった運動エネルギー分布を持つ。Maxwell 速度則も詳細には成り立たない。局所熱平衡が成立しない理由として、グロー放電は減圧雰囲気下でプラズマを作るため、電場で加速される電子の大部分がガス粒子と相互作用を起こすことなくプラズマ体を通過する現象が挙げられる。[3] すなわち、プラズマ中で電場加速される電子とガス粒子の衝突の頻度が小さく、エネルギー伝搬が不十分であり、その結果としてグロー放電プラズマでは電子とガス粒子の運動エネルギーに大きな差異が生じる。局所熱平衡にあるプラズマでは、その構成粒子の運動エネルギー分布は同等で、平均運動エネルギーは等しく、これに対応する単一の特性温度が決まる。[4] この温度に基づいて、ボルツマン分布による励起準位の数密度が決まり、各発光線の強度を予測することができる。しかしながら、局所熱平衡にないグロー放電プラズマにおいては、ガスの平均運動エネルギー（ガス温度）は電子の運動エネルギー（電子温度）と比較して著しく低く、グロー放電プラズマ中で起こる励起／電離現象はガス温度に基づくボルツマン分布則では説明が出来ない。[5,6]

グロー放電プラズマはいわゆる‘冷たい’弱電離気体であり、ガス粒子の運動エネルギーが小さく発光励起を起こすには十分なエネルギー供給が行われないと考えられるが、現実には、グロー放電プラズマから励起に大きなエネルギーを要する 1 価イオン発光線が多数観測され、[7] 元素によっては著しく発光強度の大きなイオン線が現れることが知られている。[8-12] これは不思議な現象として、その励起機構の解明が研究課題として取り上げられてきた。アルゴンをういたグロー放電プラズマの場合に、非常に強度の高い銅 1 価イオン線が観察され、何らかの選択的な電離／励起過程が関与している。Steers らはその励起機構について、アルゴンイオンと基底状態の銅原子の電荷移動衝突 [13] により、銅イオンの特定の励起準位の数密度が増大することを初めて明らかにした。[8] その後、この励起機構を支持する一連の研究論文が公開されている。[14-17] 我々の既報では、真空紫外線の波長領域に現れる、強度の高い鉄 1 価イオン線の分類を行い、プラズマガスをアルゴン、ネオン、ヘリウムと変えるときに異なった光学遷移に

帰属される発光線が選択的に励起され、それらはいずれもガスイオンとの電荷移動衝突により特定の励起準位の数密度が増大することに起因することを明らかにした。[18] グロー放電プラズマから発せられる1価イオン線の励起機構について解明されたが、中性原子線の励起機構については未だに完全には理解されていない。中性原子の発光線の遷移経路は1価イオン線と比較して非常に複雑で、多くの因子が関与していることが予想される。それゆえ、ボルツマン分布に基づく統計的な解析法は、その励起機構を解明するために有効な情報をもたらすものと考えられる。

中性原子の発光線の励起機構に関して、いくつかの先行研究があり特に励起エネルギーの高い発光線について興味深い解析が示されている。[19-22] Kitagawaらは高周波誘導結合プラズマから発せられる鉄の中性原子線のボルツマン分布について、高い励起エネルギー準位に帰属される発光線が直線ボルツマンプロットから外れることを見だし、イオン-電子再結合によりこれら準位の数密度がボルツマン統計からずれる原因であると報告している。[20] またグロー放電プラズマにおいても、Zhaoらが銅の中性原子の高い励起エネルギーを持つ発光線について、イオン-電子再結合による準位の数密度の増大と段階的な脱励起による発光強度の増加について議論している。[22]

我々は、グロー放電プラズマからの中性原子線の励起機構を詳細に調べることを目的として、鉄原子の発光線について測定される発光強度よりボルツマン因子を計算し、正常ボルツマン統計と比較する手法で解析を行った。この結果は鉄の中性原子の励起機構を推定できる知見を示している。本報では、ボルツマンプロットの解析から得られる鉄中性原子の励起機構について報告する。

2. 実験

実験に使用したグロー放電プラズマ発光源の構造 [24]、実験装置 [25] の詳細については既報中に公開している。放電管は Grimm 型と呼ばれる平板陰極（試料）と中空陽極から構成される。[26] 装置等の詳細については Table 1 に纏めて示す。

Table 1 Apparatus and the Operating Conditions

| | | |
|------------------------------------|--|---|
| Glow discharge excitation source | : Grimm-style structure (Laboratory-made) | 純鉄板（純度 99.8%）を試料として用いた。耐水研磨紙で表面を平滑にした後エタノールにより洗浄した。プラズマガスとして、高純度アルゴン（純度 99.999%）及び高純度ネオン（純度 99.99%）を使用した。放電管内のガス圧を 1.3Pa 以下まで排気した後、プラズマガスを所定の圧力まで導入し、測定途中ではガスを連続的に流した。ガス圧力は放電管の排気口に取り付けたピラニ圧力計（各ガスに校正目盛）にて読み取った。試料をグロー放電管に取り付け、測定開始前に、5 - 10 分間予備放電を行い表面や放電管内部の汚染を除去した。 |
| hollow electrode | : 8 mm in inner diameter | |
| distance between the electrodes | : ca 0.3 mm | |
| Spectrometer | : P-5200 (Hitachi Corp., Japan) | |
| focal length | : 0.75 m | |
| grating | : 3600 grooves/mm | |
| blaze wavelength | : 200 nm | |
| slit width | : 30 μ m | |
| reciprocal linear dispersion | : 0.29 nm/mm | |
| Photomultiplier | : R-955 (Hamamatsu Photonics, Japan) | |
| DC power supply | : PAD1K-0.2L (Kikusui Electronics Corp., Japan) | |
| constant voltage/ constant current | : 0-1500 V/ 0-150 mA | |

3. 結果と考察

3.1. 鉄中性原子の分析線

ボルツマン因子を高い精度で解析を行うために、適切な発光線を選択する条件として次のようなものが挙げられる。(1) 多くの発光線を測定対象として幅広い励起エネルギーを持つこと、(2) 個々の発光線の正確な遷移確率が既知であること、(3) 分光器感度の波長依存性を補正する手続きを省くため、測定対象の発光線が狭い波長範囲にあること。鉄の中性原子はこれらの条件に適合する発光線を 370nm 近傍に持つ。鉄はボルツマンプロットを観察するのに最も適した元素である。360 - 380nm の狭い波長領域に、幅広い励起エネルギーを持つ多数の発光線が現れ、しかも、それらの正確な遷移確率がデータベースとして纏められている。[23]

本測定では、368-385nm の波長範囲にある、励起エネルギー範囲が 3.3 - 6.9eV の鉄中性原子線を 71 本選んでその発光強度を測定して、ボルツマン因子を算出した。これらの帰属は Suger らにより纏められたエネルギー準位表 [27]

に基づいて行われ、また個々の発光線の遷移確率は Wiese らにより纏められた波長表 [23] から引用した。測定した発光線は $3d^7 4p - 3d^7 4s$, $3d^6 4s 4p - 3d^7 4s$ ($3d^6 4s^2$), $3d^6 4s 4d - 3d^6 4s 4p$ の光学遷移に分類される。鉄中性原子の基底状態は $3d^6 4s^2$ 電子配置の 5D_4 (0.00 eV) 準位である。

3.2. 放電特性

Table2 は測定した鉄の中性原子線の波長、帰属、及び相対強度をまとめたものである。(Table2 は表示を省略、参考文献 [34] 参照) 純アルゴンまたは純ネオンのガス圧力を一定に保った状態で放電電圧を変化させて測定を行い、加えてアルゴンの場合には電圧一定で導入圧力を変えた場合の測定も行った。アルゴンとネオンでは放電特性に大きな

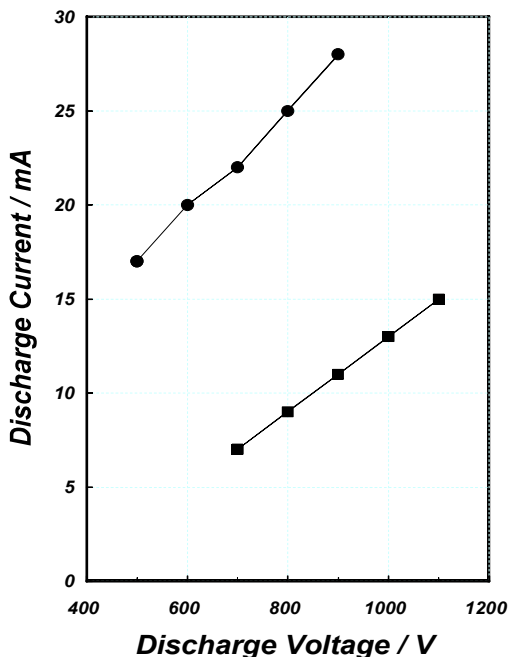


Fig. 1 Discharge-voltage dependence of the discharge current in an argon plasma (solid circle) and in a neon plasma (solid square). Each gas pressure is fixed at 530 Pa (argon) and 670 Pa (neon).

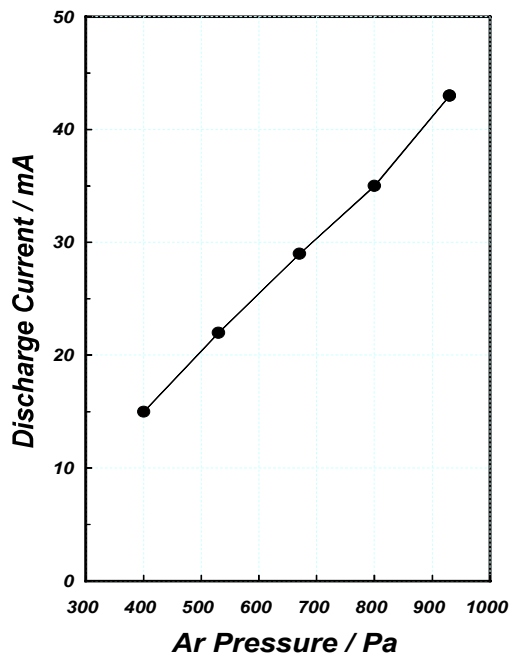


Fig. 2 Dependence of the discharge current on the argon pressure in the discharge chamber when the discharge voltage is fixed to be 600 V.

な差異があるので印加できる放電電圧の範囲が異なる。本研究では、アルゴンの場合には導入ガス圧を 530Pa として放電電圧を 500 - 900V で設定し、またネオンの場合は 670Pa, 600 - 1100V の条件を選択した。加えてアルゴンでは、放電電圧を 600V に固定し導入ガス圧を 400 - 930Pa の範囲で変化させる測定も行った。

Figure1 はガス

圧を一定としたときのアルゴン及びネオンの電圧-電流特性を、Figure2 はアルゴンにおけるガス圧と放電電流の相関を示したものである。この図より、ネオンはアルゴンと比較すると放電電流はかなり小さく、またアルゴンとネオン両者において放電電圧を大きくすると電流も増大することがわかる。

Figure3 はアルゴンプラズマでの測定結果であり、放電電圧を 500V から 900V まで変えた場合の鉄の中性原子線の発光強度の変化を示したものである。鉄の中性原子線としては励起エネルギーの異なったものを選択した。この図からわかるように、発光強度は発光線の種類によらず放電電圧と共に増大する。また、ネオンプラズマの場合には、発光強度はアルゴンと比較して小さいが、放電電圧に対する依存性はアルゴンと類似して単調に増大する。これらの発光強度の変化はスパッタリング量の増減に対応しており、アルゴンとネオン共にスパッタリング量は放電電圧及び電流が大きくなると増大する。[24] また同じ放電電圧ではアルゴンのほうがスパッタリング量は多い。

我々は既報で、鉄の 1 価イオン線の場合には、プラズマガスの種類に依存して特定の発光線の強度が選択的に増大する現象を報告している。[24] これは、プラズマガスイオンとの共鳴電荷移動衝突による励起機構で説明することが出来る。一方、鉄の中性原子線の場合には、特定の発光線が特異的に増大する現象は認められない。

3.3. ボルツマンプロットの特徴

Figure4 は、電圧 600V アルゴンガス圧力 530Pa の放電条件で測定した、鉄中性原子線のボルツマン因子を励起エネルギーに対してプロットしたものである。それぞれの発光強度は 3 回測定の前平均である。発光線強度の変動を表す測定値の相対標準偏差は、励起エネルギーが 3.4 eV 近傍の 10 本の発光線ではその平均値は 0.50 %、励起エネルギーが 4.1 - 4.3 eV の 18 本の発光線では 0.55%、さらに励起エネルギーが 4.8 eV 以上の 42 本の発光線では 4.37 % であっ

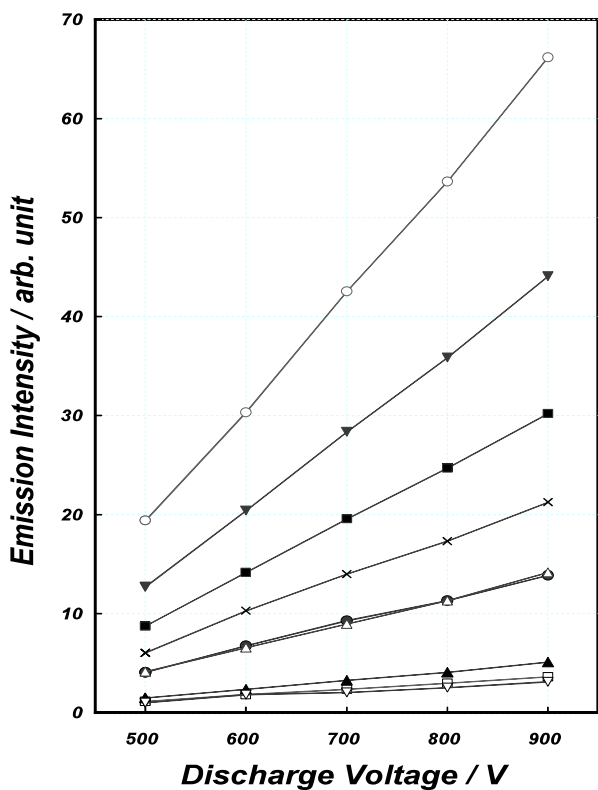


Fig.3 Variations in the emission intensity of several Fe I lines as a function of the argon pressure when the discharge voltage is fixed to be 600 V. Analytical lines: Fe I 370.109 nm (6.35 eV) (cross), Fe I 370.369 nm (6.29 eV) (open square), Fe I 373.240 nm (5.52 eV) (solid triangle), Fe I 373.532 nm (6.26 eV) (solid circle), Fe I 376.005 nm (5.70 eV) (open inverted triangle), Fe I 382.782 nm (4.80 eV) (solid inverted triangle), Fe I 383.416 nm (4.19 eV) (open circle), Fe I 384.105 nm (4.83 eV) (solid square), and Fe I 384.996 nm (4.23 eV) (open triangle).

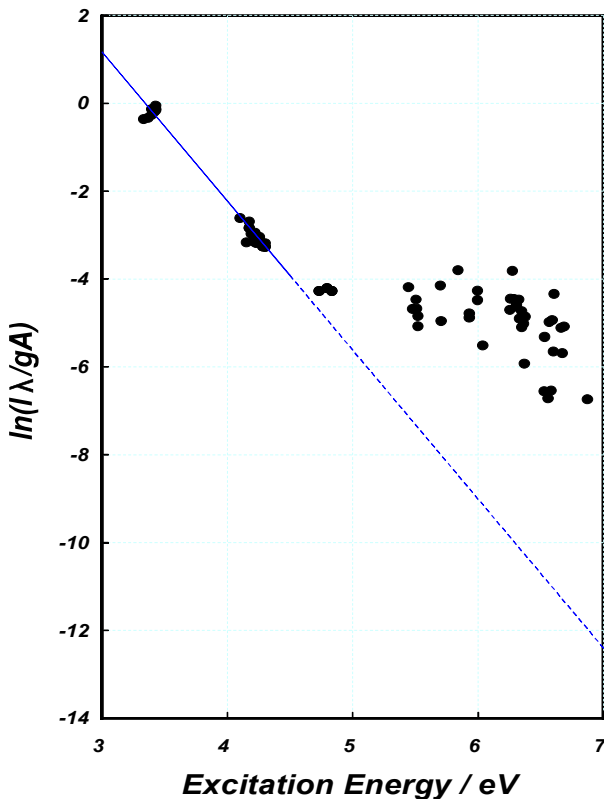


Fig. 4 Boltzmann plot for Fe I lines in an argon plasma at a discharge voltage/argon pressure of 600 V/ 530 Pa.

た。励起エネルギーが 3.3 eV から 4.3 eV の範囲では、測定変動は小さいため、それぞれの発光線についてのエラー範囲はプロット記号に含まれエラーは表示する必要がなかった。また、励起エネルギーが 4.8 eV 以上のはっこうせんについては、いくつかの測定点でエラーバを表示する必要があったが、図面が極めて複雑になるため表示を省略した。エラーバを省略しても後述するデータ解析に影響はない。

Figure4 において、励起エネルギーが 3.30 - 4.31 eV の範囲にあるデータ点は負勾配の直線関係を示しており、その相関係数は -0.9914 であった。励起エネルギーが 3.3 eV 付近にある鉄発光線の一部は、基底準位に遷移するため自己吸収により発光強度が低く見積もられている可能性がある。自己吸収の寄与を推定するため、Fe I 371.993 nm と Fe I 374.590 nm の強度比の電圧依存性を調べた。前者が基底準位である $3d^6 4s^2 \ ^5D_4$ (0.0000 eV) に遷移する発光線で、自己吸収が起こる可能性があるのに対して、後者は $3d^6 4s^2 \ ^5D_0$ (0.1213 eV) 準位に遷移する発光線で、下位準位の数密度は基底準位に比較して小さく、かつ遷移確率も小さいので自己吸収が殆ど起こらない。このため、これらの強度比の増減は自己吸収の度合いを判断する指標として用いることができる。放電電圧が 500V から 900V まで増加すると、この強度比は 6.76 から 6.46 に減少する。もしこの減少がすべて Fe I 371.993 nm の発光線の自己吸収によるものと仮定すると、その強度は真値より最大 4.4% 低く見積もられたことになり、これは励起温度を大体 40K 高くする程度で誤差要因としては小さい。従って、3.4 - 4.3 eV の範囲にある発光線はボルツマン統計に従って数密度が決められており、このことは、励起温度（平均運動エネルギー）で規定された、一つの主要な熱的励起プロセスが存在することを示唆している。

この熱的プロセスは運動エネルギーを持つ粒子が衝突により他の粒子の電子励起をもたらすものであり、第一種衝突 [28] と呼ばれるものである。負グロー領域で起こる電子がこのボルツマン統計に従った励起衝突を引き起こしているものと考えられる。一方、励起エネルギーが 4.8 eV にある 3 本の発光線は直線相関から少し正方向にはずれ、5.6 eV 以上の励起エネルギーを発光線のすべてはこのボルツマン統計には全く従っていない。これらの励起準位は低励起エネルギー側のボルツマン分布から予想されるもの（ボルツマンプロットの直線部分を外挿した値）より大きな数密度を持っている。それゆえ、5.6 eV 以上の励起準位では何らかの付加的な励起機構があることがわかる。この励起経路については、粒子間衝突の際に高い内部エネルギーをもつ粒子がそのエネルギーを供与することにより他

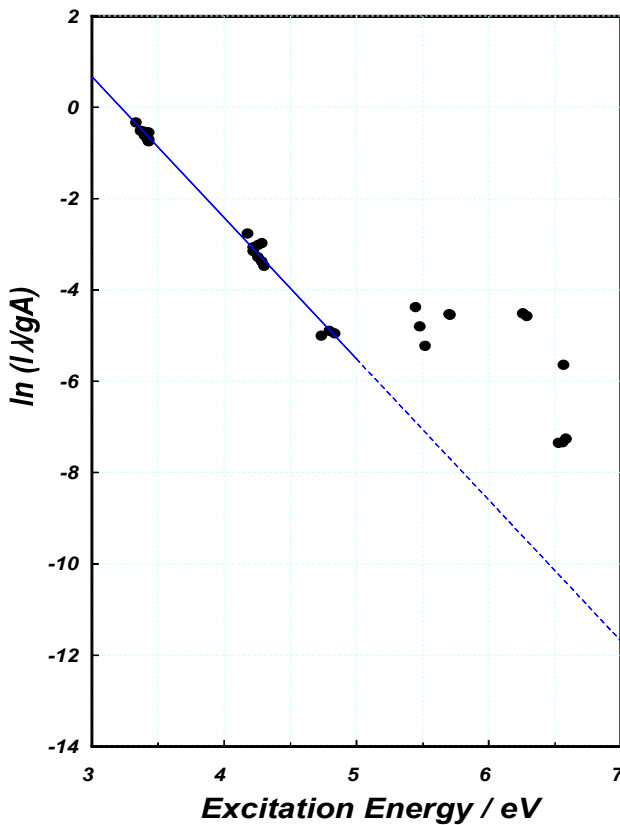


Fig. 5 Boltzmann plot for Fe I lines in a neon plasma at a discharge voltage/neon pressure of 900 V/ 670 Pa.

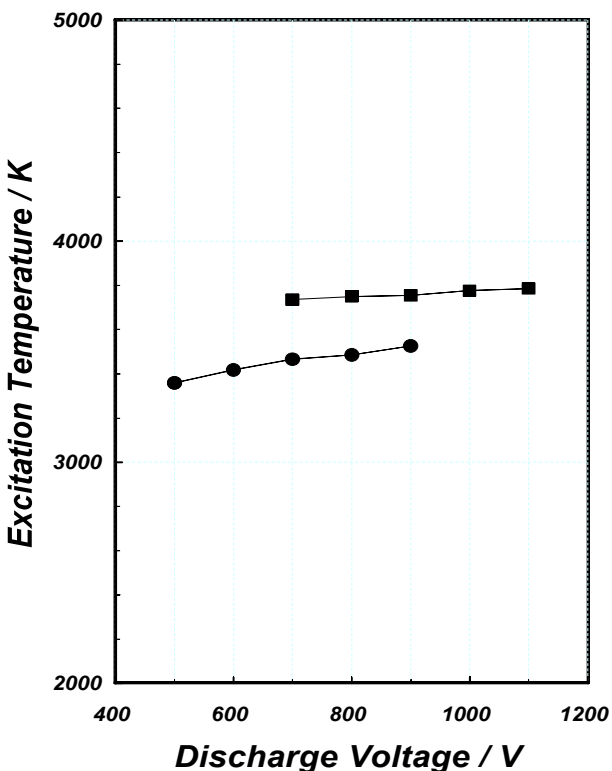


Fig. 6 Variation in the excitation temperature as a function of the discharge voltage in an argon plasma (filled circle) or a neon plasma (filled square), when each gas pressure is fixed at 530 Pa (argon) and 670 Pa (neon).

の粒子を直接励起するプロセス、第二種衝突 [28] であることが考えられる。Penning 型の電離・励起過程 [28] は最も可能性のあるものであり、本測定系の場合には、アルゴン準安定原子が鉄原子と衝突するとき、その内部エネルギーを放出して鉄 1 価イオンを作る。鉄イオンは電子と再結合して中性原子に戻るが、イオン化限界の直下にある励起準位間を段階的に脱励起して内部エネルギーを失う。このとき、励起エネルギーが高い励起準位の数密度が高められ、ボルツマン統計から外れることになる。鉄原子のイオン化電位以上に位置する非常に高い励起エネルギーを持つ準位、自動イオン化準位の寄与も考えられる。[29] 一般に、3d 遷移金属では自動イオン化準位が多数存在することが報告されている。太陽スペクトルの解析から、励起エネルギーが 6.2 - 8.7 eV 以上の範囲に鉄原子の偶パリティ励起準位があることが報告されている。[30] これらアルゴン準安定原子との衝突により起こる自動イオン化準位への励起もまた、鉄 1 価イオンと同様な脱励起プロセスを取るため、ボルツマン統計から外れる原因として考えられる。

Figure4 にみられる鉄の中性原子線のボルツマンプロットの特徴は、放電電圧やアルゴンガス圧を変化させても共通して観察される。Figure5 はネオンガスを用いた場合のボルツマンプロットの測定結果である。発光強度は 3 回の繰り返し測定を平均して決めた。測定値の相対標準偏差は、励起エネルギーが 3.4 eV 近傍の 10 本の発光線でその平均値は 1.09%、励起エネルギーが 4.1 - 4.3 eV の 8 本の発光線では 0.70%、さらに励起エネルギーが 4.8 eV 以上の 15 本の発光線では 4.80% であった。ネオンプラズマにおいては測定できる鉄の中性原子線はアルゴンプラズマより少ない。これは、発光線の強度がネオンプラズマで一般に小さく、特に励起エネルギーの高い発光線の強度が極めて小さく解析が困難となるためである。しかしながら、ネオンプラズマのボルツマンプロット (Figure 5) の特徴は、アルゴンプラズマ (Figure4) と極めて類似している。すなわち、励起エネルギーが 3.3 - 4.3 eV 範囲では直線関係があり、励起エネルギーが大体 5.0 eV を超えるとボルツマンプロットはその直線関係から正方向に大きくずれる。この正方向へのずれはボルツマン統計から予想される数密度を超えて励起が起こるためであり (over-population)、放電電圧やプラズマガスの種類によらず観察され、グロー放電プラズマを支える共通の励起機構であることが認められる。

励起温度は励起エネルギー範囲 3.30 - 4.31 eV に現れるボルツマンプロットの直線部分の勾配から評価できる。

Figure6 はアルゴン及びネオンプラズマにおける励起温度が放電電圧によりどのように変化するかを示したものである。励起温度の算出に用いたボルツマンプロットの直線部分の相関係数は、アルゴンプラズマの各放電条件において、

-0.9891 (900 V), -0.9904 (800 V), -0.9910 (700 V), -0.9913 (600 V), -0.9927 (500 V) であり、またネオンプラズマにおいては、-0.9967 (1100 V), -0.9970 (1000 V), -0.9968 (900 V), -0.9961 (800 V), -0.9955 (700 V) であった。いずれも良い直線相関を示した。

励起温度の測定誤差は発光線の強度平均の標準偏差から評価できる。それぞれの変動範囲は、アルゴンプラズマにおいて、 ± 40 K (900 V), ± 20 K (800 V), ± 18 K (700 V), ± 18 K (600 V), ± 68 K (500 V) となり、ネオンプラズマでは、 ± 46 K (1100 V), ± 45 K (1000 V), ± 34 K (900 V), ± 49 K (800 V), ± 72 K (700 V) であった。ネオンプラズマの励起温度はアルゴンと比較して少し高い。また、放電電圧を大きくすると励起温度は徐々に増加するが、電圧を2倍にしてもその変化は僅かである。Figure 7 はアルゴンプラズマにおいてその導入圧力を増加させた場合に励起温度の変化を示している。励起温度はアルゴン圧力と共に明らかに高くなる。計算に使用したボルツマンプロットの直線部分の相関係数は、-0.9931 (400 Pa), -0.9912 (530 Pa), -0.9898 (670 Pa), -0.9897 (800 Pa), -0.9878 (930 Pa) であった。また励起温度の誤差範囲は、 ± 56 K (400 Pa), ± 39 K (530 Pa), ± 32 K (670 Pa), ± 20 K (800 Pa), ± 16 K (930 Pa) である。

3.4. 励起機構

グロー放電プラズマにおいてはガス粒子の運動エネルギーは小さく、従ってガス温度は低いと考えられる。Leisらはスペクトル線の線幅を精密に測定したデータに基づき、グロー放電プラズマのガス温度は1000K以下であると報告している。[31] それゆえ、グロー放電プラズマにおいて励起・電離過程の中心となるのは、ガス粒子との衝突ではなく、さまざまな電子との衝突であると考えられる。

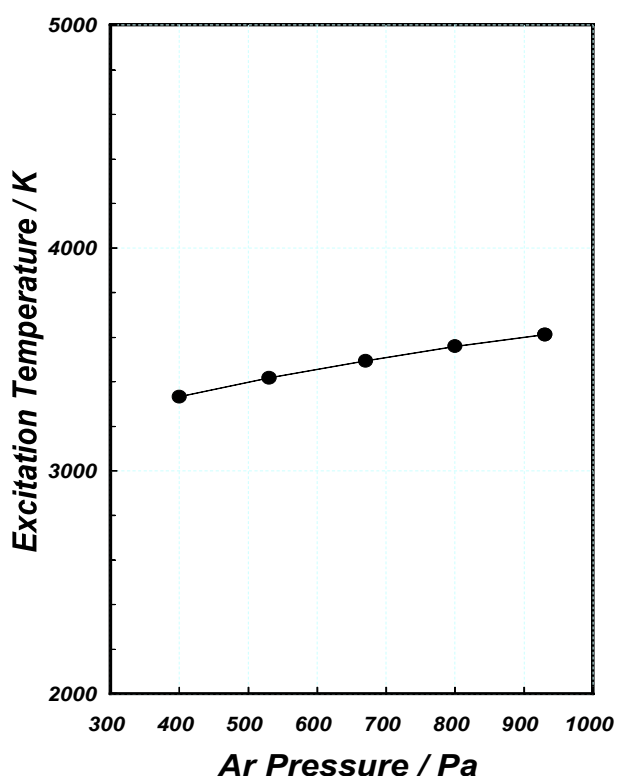


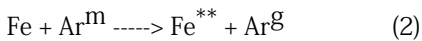
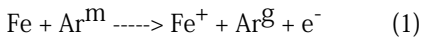
Fig. 7 Variation in the excitation temperature as a function of the argon pressure when the discharge voltage is fixed to be 600 V.

Figure 4,5 に現れた Boltzmann plot の直線相関の部分(励起エネルギーが 4.5eV 以下の部分) はボルツマン統計に従った励起反応が優勢で、この部分は電子衝突により各励起準位の数密度が決められていると考えられる。グロー放電プラズマは局所熱平衡が成立しておらず、大別して次に挙げる3種類の電子がそれぞれ空間分布を異にして存在していることが知られている。[3] まず、陰極表面から放出され陰極暗部の電場勾配により加速されプラズマに入る電子で、一般に一次電子(primary electron)と呼ばれる。次に、一次電子がガス粒子と衝突する際、ガス粒子を電離するときに生成する電子があり、これを二次電子(secondary electron)と呼ぶ。二次電子はさらに様々な衝突過程を経て、再結合や陽極へ吸収等により消失するか、その一部は衝突を繰り返して次第に運動エネルギーを減じ、その値がプラズマ電位より小さくなるとプラズマ内部に閉じ込められ、滞留する電子(ultimate electron)となる。[3] 二次電子と滞留電子がプラズマ本体中にある電子の大多数を占め、発光励起が活発に起こる部位(負グロー領域, negative glow)を構成する。一次電子の運動エネルギーは放電電圧と共に増加するが、この加速電子はプラズマ部で起こる試

料原子の励起には有効に作用しない。その理由は、一次電子の数密度が比較的低いことに加えて、その運動エネルギーが大きいため金属元素を試料とする場合には励起断面積が小さいためである。一方で、負グロー領域で起こる二次電子や滞留電子との衝突は、鉄原子を発光励起のための有力なエネルギー供給源となり得る。これらの電子の数密度が高く、その運動エネルギーが鉄の中性原子を励起するのに適当な範囲にあるためである。グロー放電プラズマの電場分布は、陰極表面近傍に局在する領域(陰極暗部, cathode sheath region)に放電電圧の大部分が印加される状態となり、負グロー領域にはほとんど電場勾配がない。[3,28] 従って、負グロー領域にある電子の運動エネルギーは放電電圧変動の影響を受けにくいことが予想される。Figure 6 に示したように、鉄中性原子線の低励起エネルギー側に現れる直

線相関から見積もった励起温度は、放電電圧に依存せずほぼ一定である。これはその励起反応が主に負グローブ領域の電子により起こると考えると説明が出来る。一次電子との衝突の際に起こるガス粒子とのエネルギー授受は、ガス粒子の数密度が高くなるほど効率よく行われる。これはガス粒子の電子衝突に対する阻止能 (stopping power) が大きくなるためであり、ガス圧力が高くなるほど、負グローブ領域の二次電子の数密度と運動エネルギーが増大することが予想される。Figure7 は鉄中性原子の励起温度がアルゴンガス圧力に依り高くなることを示しており、これは電子衝突時の阻止能の増大により説明することができる。

Figure4,5 に示したように、4.5eV 程度までの低い励起エネルギーではボルツマンプロットに直線相関が認められ電子衝突がその主要な励起機構であると考えられるが、それ以上高い励起エネルギーでは直線相関の外挿線から正方向に大きくずれる。これは電子衝突に加えて何らかの付加的な励起機構があることが推定される。この付加的な励起機構は電子衝突のような運動エネルギーの授受（第一種衝突）ではなく、プラズマガスの準安定状態のような特別な励起種が持つ内部エネルギーの授受（第二種衝突）によるものと考えられる。最も可能性のある励起衝突は Penning 電離過程であり、式 (1) に示すようにアルゴンの準安定状態にある原子と鉄原子が衝突するとき、その内部エネルギーを受けて鉄は電離する。また式 (2) に示すように、アルゴン準安定原子との衝突により鉄原子はイオン化限界より高いエネルギーを持つ励起準位（自動イオン化準位）へ上げられる。これらの衝突はボルツマン統計に従わず鉄原子の電離/励起に寄与するもので、上述の付加的に起こる付加的に起こる励起機構となる。



ここで添字 m, g, +, * はそれぞれ準安定状態、基底状態、イオン状態、励起状態を表し、また添字 ** は鉄原子の第一イオン化電位より高いエネルギーを持つ鉄原子の励起準位を示す。

式 (1) で示す Penning 電離は、アルゴン原子の $3p^5 4s$ 準安定準位の内部エネルギー (11.55, 11.72 eV)[32] が鉄原子の第一イオン化エネルギー (7.90 eV)[33] より大きいため、鉄の発光励起に影響を与える重要な衝突過程である。

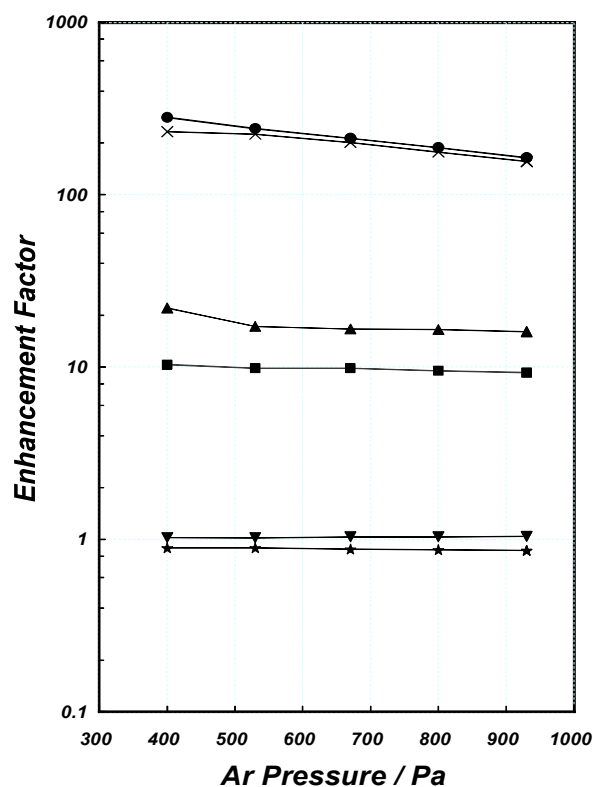
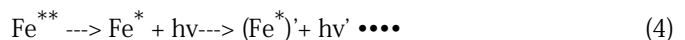
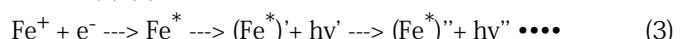


Fig. 8 Variation in the enhancement factor for several Fe I lines as a function of the argon pressure at a discharge voltage of 600 V. Analytical lines: Fe I 368.749 nm (4.22 eV) (inverted triangle), Fe I 370.369 nm (6.29 eV) (circle), Fe I 373.240 nm (5.52 eV) (square), Fe I 373.532 nm (6.26 eV) (cross), Fe I 374.948 nm (4.22 eV) (star), and Fe I 381.634 nm (5.45 eV) (triangle),

これは典型的な第二種衝突であり、[28] ボルツマン統計に従う電子衝突による励起とは別個に起こる。さらに、式 (2) に示すように、Penning 型の衝突によりイオン化限界よりも大きな励起エネルギーを持つ鉄原子（自動イオン化準位）への励起が可能である。自動イオン化準位については亜鉛、銅等の元素でその存在が明らかにされており、鉄原子の場合にも、イオン化電位以上のエネルギーを持つ励起準位が幅広いエネルギー範囲にあることが太陽スペクトルの解析により推定されている。[30]

第二種衝突により生成した鉄イオンは電子と再結合して中性原子に戻るが、一気に基底状態まで脱励起せず、イオン化電位近傍にあるエネルギー準位を経て段階的に脱励起する経路を取る。これは高い励起エネルギーを持つ励起準位の数密度を高めることになる。式 (2) に示すような鉄原子の自動イオン化準位への励起も、Penning 電離過程と同様に段階的な脱励起を引き起こすことから、高い励起エネルギーを持つ励起準位の数密度を高めることに寄与する。これらの脱励起過程は式 (3),(4) で表すことができる。



ここで $h\nu$ は振動数 ν の発光を表す。一般にイオン化限界の近傍に位置する励起準位の寿命は長く、式 (3),(4) のような段階的脱励起が起こることにより、これらの準位の数密度は正常ボルツマン統計から予測される値より大きくなることが予

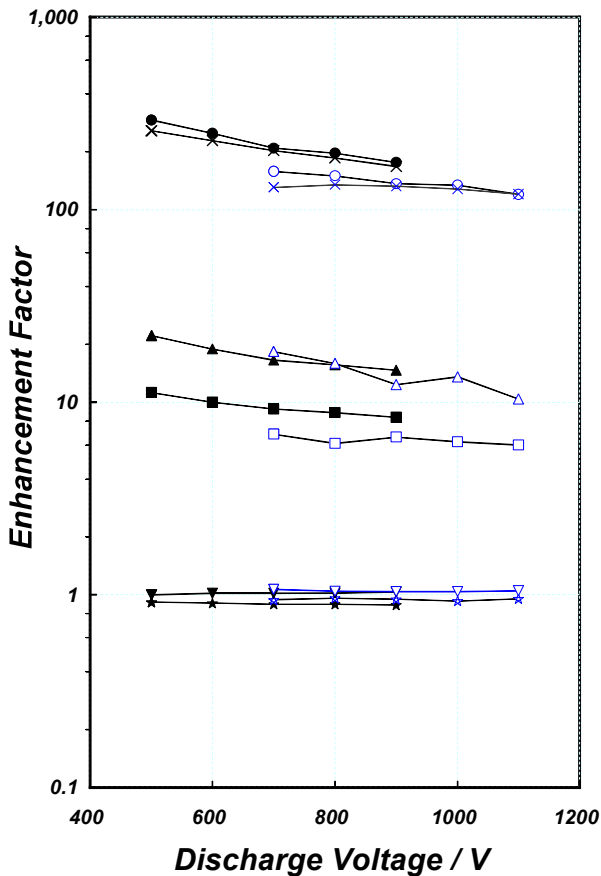


Fig. 9 Variations in the enhancement factor for several Fe I lines as a function of the discharge voltage in an argon plasma (filled symbols) or in a neon plasma (open symbols). The analytical lines are the same as those in Fig. 8

増感率はある放電条件で起こる発光線の励起に寄与する第二種衝突 (Penning 衝突) の度合いを測る定量的因子となる。

Figure9 はアルゴン及びネオンガスを用いたプラズマで測定した、放電電圧と発光強度の増感率の関係を示したものである。励起エネルギーが高い発光線では、ネオンに比べてアルゴンを用いると増感率は高くなることからわかる。これら発光線の強度がボルツマン統計からずれる原因は、プラズマガスの準安定原子との Penning 衝突であるが、ネオンの準安定準位 ($2p^5 3s$, 16.62, 16.72 eV) はアルゴンの準安定準位と比較して高い内部エネルギーを持ち鉄の第一イオン化電位よりかなり大きく、Penning 衝突のエネルギー収支を考慮すると、アルゴンのほうがネオンと比べてその効率が高いためと考察できる。鉄の中性原子の各励起準位では、局所熱平衡からのずれはアルゴンのほうがネオンより大きいことがわかる。

4. 結言

広い励起エネルギー範囲にわたる鉄の中性原子線を用いて、ボルツマン統計に基づいた解析を行った結果、その主要な励起機構は励起エネルギーにより異なることがわかった。電子衝突の際に起こる運動エネルギーの授受は、低い励起エネルギーを持つ励起準位の数密度を決める主要な励起機構であるが、それに加えて、高い励起エネルギーを持つ励起準位は、アルゴンやネオンの準安定原子が関与する Penning 衝突により数密度が高められる。この付加的な励起プロセスは、高い励起エネルギーを持つ準位の数密度を増大させ、正常ボルツマン分布から正方向のずれを引き起こす。この励起機構はグロー放電プラズマにおいて何故多くの種類の鉄原子線が実測されるのかに対する答えとなる。アルゴンプラズマとネオンプラズマを比較すると、高い励起エネルギーに帰属される発光線の強度はアルゴンプラズマのほうが大きい。これは、アルゴンプラズマにおいて Penning 衝突に起因する励起がより活発に起こるためと考えられる。一方、3.3 - 4.3 eV の励起エネルギー範囲のボルツマンプロットから決められた励起温度は、アルゴンとネオンプラズマ間に大きな差異はないことがわかった。これは、両プラズマにおいて電子の運動エネルギー分布は類似しており、放電電圧/電流のような放電条件によりあまり変動しないことを示唆している。

想される。これは over-population と呼ばれる状態であり、Figure4,5 に現れたボルツマンプロットが直線相関から上方向にずれる現象の主要な原因と考えられる。

Figure 4,5 において、ボルツマンプロットの直線部分を励起エネルギーが高い領域 (>5.0 eV) に外挿すると、ボルツマン統計が成り立つとした仮定した場合の各発光線の強度を見積もることができる。実測される発光強度とこの算出強度の比を増感率 (enhancement factor) と定義する。Figure8 はいくつかの発光線における増感率がアルゴン圧力によりどのように変化するか測定した結果である。増感率は励起エネルギーが高い発光線ほど大きな値となり、鉄原子のイオン化限界近傍にある励起準位ほどより顕著に over-population が起こっていることがわかる。また、Fe I 370.369 nm (6.29 eV) 及び Fe I 373.532 nm (6.26 eV) の発光線に関しては、アルゴン圧力が高くなるにつれて増感率は減少することわかる。この現象は、アルゴンガス圧が高くなると電子衝突による励起が活発に起こることに起因している。アルゴン準安定原子との衝突による励起/脱励起過程とは異なり、電子衝突によるものは正常ボルツマン統計に従った準位密度を与える。従って、ボルツマンプロットは発光線の励起エネルギーに依らず単一直線となり、すべての発光線で増感率は 1.0 となるべきである。Figure8 にみられる増感率の低下傾向は、その発光線の励起に電子衝突の寄与が増したことを示すものである。このように、

5. 参考文献

1. R. Payling, D. Jones, A. Bengtson (Eds.), *Glow Discharge Optical Emission Spectrometry*, John Wiley and Sons, Chichester, 1997.
2. R.K. Marcus, J.A.C. Broekaert (Eds.), *Glow Discharge Plasmas in Analytical Spectroscopy*, John Wiley and Sons, Chichester, 2003.
3. B. Chapman, *Glow Discharge Processes*, John Wiley, New York, 1980.
4. P. W. J. M. Boumans, *Theory of Spectrochemical Excitation*, Plenum Press, New York, 1966.
5. K. Wagatsuma, Y. Danzaki, T. Nakahara, Comparative study on excitation mechanism of chromium emission lines in argon radio-frequency inductively-coupled plasma, nitrogen microwave induced plasma, and argon or nitrogen glow discharge plasmas, *Spectrosc. Lett.* 36 (2003) 99-115.
6. K. Wagatsuma, Some observation of an anomalous excitation behavior of chromium emission lines in an argon radio-frequency powered glow discharge plasma, *Spectrochim. Acta Part B* 58 (2003) 565-573.
7. K. Wagatsuma, K. Hirokawa, Characterization of atomic emission lines from argon, neon, and nitrogen glow discharge plasmas, *Anal. Chem.* 57 (1985) 2901-2907.
8. E.B.M. Steers, R.J. Fielding, Charge-transfer excitation processes in the Grimm lamp, *J. Anal. Atom. Spectrom.* 2 (1987) 239-244.
9. K. Wagatsuma, K. Hirokawa, Emission spectroscopic studies of Grimm-type glow discharge plasma with argon-helium gas mixtures, *Spectrochim. Acta Part B* 42 (1987) 523-531.
10. K. Wagatsuma, K. Hirokawa, Observations of bismuth and lead ionic emission lines excited from Grimm-type glow discharge plasmas with pure neon and neon-argon mixtures, *J. Anal. Atom. Spectrom.* 4 (1989) 525-528.
11. K. Wagatsuma, K. Hirokawa, Spectrometric studies of excitation mechanisms on singly-ionized copper emission lines in Grimm-type discharge plasmas with helium mixture technique, *Spectrochim. Acta Part B* 46 (1991) 269-281.
12. E.B.M. Steers, A.P. Thorne, Application of high-resolution Fourier transform spectrometry to the study of glow discharge sourced, *J. Anal. Atom. Spectrom.* 8 (1993) 309-315.
13. O.S. Duffendach, J.G. Black, Studies on the spectra of Cu I, Cu II, and Mn II by means of a vacuum tungsten furnace, *Phys. Rev.* 34 (1929) 35-43.
14. K. Wagatsuma, Selective excitation of singly-ionized silver emission lines by Grimm glow discharge plasmas using several different plasma gases, *Z. Phys. D* 37 (1996) 231-239.
15. K. Wagatsuma, Classification of emission lines of group IIIB elements, aluminium, gallium and indium, excited by Grimm glow discharge plasmas using several different plasma gases, *J. Anal. Atom. Spectrom.* 11 (1996) 957-966.
16. K. Wagatsuma, H. Honda, Comparative studies on excitation of nickel ionic lines between argon and krypton glow discharge plasmas, *Spectrochim. Acta Part B* 60 (2005) 1538-1544.
17. K. Wagatsuma, Selection of Optimum Analytical Lines for the Determination of Several Alloyed Elements in Steel Samples in Glow Discharge Optical Emission Spectrometry with Krypton and Argon, *ISIJ Int.* 49 (2009) 1184-1190.
18. K. Wagatsuma, K. Hirokawa, Classification of singly ionized iron emission lines in the 160-250 nm wavelength region from Grimm-type glow discharge plasma, *Spectrochim. Acta Part B* 51 (1996) 349-374.
19. J. P. Walters, Short-time electrode processes and spectra in a high voltage spark discharge, *Anal. Chem.* 40 (1968) 1540-1573.
20. K. Kitagawa, G. Horlick, Deviation of the level populations of iron atoms and ions from the Boltzmann distribution in an inductively coupled plasma, *J. Anal. Atom. Spectrom.* 7 (1992) 1207-1219.
21. E.B.M. Steers, F. Leis, Observations on the use of the microwave-boosted glow discharge lamp and the relevant excitation processes, *J. Anal. Atom. Spectrom.* 4 (1989) 199-204.
22. Y. Zhao, G. Horlick, Emission spectral characteristics of Cu, Ag, Zn, and Cd neutral atoms in a glow discharge. *Spectrochim. Acta Part B* 61 (2006) 660-673.
23. J. R. Fuhr, G. A. Martin, W. L. Wiese, Atomic transition probabilities: iron through nickel, *J. Phys. Chem. Ref. Data*

- 17 (1988) 13-107 (Suppl. No.4).
24. K. Wagatsuma, K. Hirokawa, Observation of Cu-Ni alloy surfaces by low wattage glow discharge emission spectrometry, *Surf. Interface Anal.* 6 (1984) 167-170.
25. H. Morita, K. Wagatsuma, K. Hirokawa, New glow discharge lamp with co-axially-arranged dual hollow anodes, *Surf. Interface Anal.* 17 (1991) 116-119.
26. W. Grimm, Eine neue Glimmentladungslampe für die optische Emissionsspektralanalyse, *Spectrochim. Acta Part B* 23 (1968) 443-454.
27. J. Sugar, C. Corliss, Atomic energy levels of the iron-period elements: potassium through nickel, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 14 (1985) 407-420 (Suppl. No.2).
28. A. von Engel, *Ionized Gases*, Clarendon Press, Oxford, 1965.
29. G. Zajac, S. D. Bader, J. Zak, Summary abstract: Autoionization emission from transition metals: An electron stimulated analog of resonant photoemission, *J. Vac. Sci. Technol. A2* (1984) 933-934.
30. Y. Zhu, R. D. Knight, Photoionization spectroscopy of even-parity levels of Fe, *J. Opt. Soc. Am. B* 9 (1992) 27-31.
31. N. I. Uzelac, F. Leis, Measurement of gas temperature and metastable state densities in a microwave boosted glow discharge using a diode-laser, *Spectrochim. Acta Part B* 47 (1992) 877-887.
32. C.E. Moore, *Atomic Energy Levels. Vol. 1*, NBS Circular 467, Washington DC, 1948.
33. C. E. Moore, *Atomic Energy Levels. Vol. 2*, NBS Circular 467, Washington DC, 1958.
34. L. Zhang, S. Kashiwakura, K. Wagatsuma, Boltzmann Statistical Consideration on the Excitation Mechanism of Iron Atomic Lines Emitted from Glow Discharge Plasmas, *Spectrochim. Acta Part B*, 66 (2011), 785-792.

材料解析としての中性子の効用

○大沼 正人*, 古坂 道弘*, 石田 倫教**

*北海道大学工学研究院, ** 北海道大学工学院,

ohnuma.masato@eng.hokudai.ac.jp

1. はじめに

幸いなことに中性子の鉄鋼材料への利用研究は、最近、多くの方の関心を集めている。もっとも、評価・分析部会では平井昭司先生（東京都市大）らの放射化分析の研究が中性子利用研究としてよく知られてきた [1]。これは大型施設の他に大学等が所有していた小型の研究用原子炉も活用した研究であった。しかし、社会情勢も含め、大学等での小規模原子炉の維持が困難な状況の中で、1980年前後よりそれらの廃止または休止が進み、中性子の利用はもっぱら大型施設、そして、散乱・回折分野へと利用中心がシフトしてきた。中性子散乱・回折手法を利用した研究は2000年前後までは磁気構造やフォノン測定に代表されるように物性物理分野が中心であり、前述の放射化分析を除くと鉄鋼研究者にとって、中性子はやや縁遠い手法であったと言えそうである。もっとも、中性子ビーム利用を主目的とした原子力研究所（JAEA）の改造3号炉が動き出した1990年以降は、中性子残留応力測定が林真琴博士（日立製作所）らにより開始され [2]、また、友田陽先生（茨城大学）らにより、高エネルギー加速器研究機構(KEK)の Puls 中性子源を利用した応力印加下での鉄鋼材料の応力分布測定などの先駆的な研究が行われている [3]。これら、現在の鉄鋼分野における中性子研究のさきがけとなった研究では「中性子の鉄鋼材料に対する強い透過率」という特徴が最大限に活用されている。さらに、2006年には鉄鋼協会では「強い透過率ゆえの非破壊性」を活用し、鉄鋼研究分野で残されている種々の課題に望むべく、産発プロジェクト「中性子利用鉄鋼評価技術の基礎検討に係る研究（代表：友田（茨城大学））」をスタートさせている。このようなユーザーサイドの学協会がサポートした大きなプロジェクトは中性子科学分野では珍しく、その後に稼働した大強度中性子源J-PARCを含め、「産業利用」の代表分野の一つとして「鉄鋼産業」が位置付けられるきっかけとなった。また、このプロジェクトを直接あるいは間接のきっかけとして、加熱や引張りなどの測定アタッチメントも含め、鉄鋼研究者にとってのビーム利用環境の整備が進んだ。一方で、J-PARC利用前夜ともいえるべき、産発プロジェクトやそれに続いたC型研究会「新世代中性子源を利用した鉄鋼元素機能の解明（主査：大沼（物材機構）」時の「J-PARCならなんでも可能になるかも」という高揚感が一段落した現在「中性子利用研究でどこまでできて、今後、どのように使っていくべきか？」を、産発プロジェクト開始から10年経った今、改めて考えてみたい。後半では著者らの専門であり、産発プロジェクトをきっかけとして、利用者が増加しつつある中性子小角散乱法について、現状と材料研究者にとっての魅力、さらには中性子に対する新しいスタンスを紹介したい。放射化分析、非弾性散乱などは中性子利用評価・分析の重要分野ではあるが、著者のカバーできる範疇を超えているため、ここでは触れない。

2. 中性子鉄鋼研究の魅力～特徴と弱点～

構造材料研究における中性子の最も重要な特徴はほとんどの金属材料に対して、強い透過力を有していることである。中性子による残留応力測定では溶接部近傍の鋼について表面から7 cm 深さまで非破壊で測定を行った例が報告されている[4]。引張応力下など in-situ の中性子回折実験では直径3~8mm 程度の棒鋼の測定が行われており[3,5,6]、強い透過率を活用することで、構造材料が「生きたままの」状態で各組織にどのように応力分配しているのかといった情報が得られている。一方、このような厚さまでには及ばないが、放射光の高エネルギーX線回折実験でも、厚さ0.4mmの鋼材の引張応力下での回折実験が報告されており[7]、透過法による残留応力測定においては高エネルギーX線を使用することで最大10 mm 程度も達成可能とされている[8]。つまり、「生きたままの」測定はX線でもかなりのレベルで実現されつつある。さらに、平均的な中性子とX線との平均的な測定厚さの差「10~100 倍程度」は鉄鋼材料研究において中性子が有利であることを意味するかと言えば必ずしもそうではない。透過力が強いのも同じ理由で中性子は物質との相互作用がX線よりはるかに小さいため、測定に使うビームサイズがX線よりはるかに大きい。たとえば、上述のWooらによる残留応力測定ではゲージボリュームが $4 \times 8 \times 4 \text{ mm}^3$ である。また、特定の方向について、空間分解能を上げるためにはスリットなどで絞り込む必要があるが中性子の場合、最小で0.5mm程度[9]、放射光X線では0.01mm程度の測定例が報告されている[8]。この例に代表される通り、中性子はX線と比べると散乱能、フラックスの両面から小さいビームを使うことには制約がある。したがって、ビームを絞って空間分布をスキャンするには適さない。このビーム径の制約は今後も大きく変わることはないので、破壊の起点や欠陥周囲など局所構造を特に切り出して見たい場合にはX線が優れるが、ある大きな空間の「平均」構造が重要であるなら、中性子がより適していると考えて良い。また、散乱能とビーム強度の違いから、時分割測定についても、今後J-PARCの出力上昇に伴い、数十秒以下での測定も可能になると思われるものの、放射光線源のように1秒以下でのデータ取得[10]は当面期待できない（検出器の検出効率が向上すれば将来的には可能性はゼロではない）。一方で、中性子装置は（これもビーム径が大きいことがその理由の一つであるが）試料周りに種々の装置を設置できるスペースがある。この特徴と中性子の透過能の高さから様々な特殊環境下での測定が可能である。これを活用した測定の一つにKooらによるベイナイト変態過程を熱膨張率と回折とで同時測定した例がある[11]。現在、J-PARCのビームラインの一つである匠では加工熱処理シミュレーターの導入も進められている。バルク測定ゆえ加熱時の表面状態や組成変化の影響を心配することなく、材料内部の相形成や組織情報を引き出せることは中性子の大きな強みである。これらの特徴を生かし、適材適所で手法選択を行い、中性子が苦手とする局所情報収集のための観測手法を併用することが、鉄鋼研究において中性子の特徴を最大限に生かす最も有効な道と言える。

3. 小角散乱と小型中性子源

小角散乱法はサブ nm からサブミクロン領域にわたる不均質組織の定量評価が行える手法であり、透過電子顕微鏡(TEM)の普及以前はX線小角散乱(SAXS)は唯一のナノ組織解析手法としてアルミ合金の時効析出研究などで威力を発揮してきた[12]。しかし、TEMが普及した

1980年代以降はどちらかというと目立たない存在になりつつあった。特に、鉄鋼材料分野では実験室系で最も使われているCu線源では透過力が不足するため、SAXSの鉄鋼材料への応用は特に限定されてきた。一方、鉄鋼材料に対しても透過力が大きい中性子を使えば、小角散乱測定が容易に行える。古坂らにより日本で最初の中性子小角散乱(SANS)専用の装置がKEKにおいて稼働した直後には、Fe-Cr合金の相分離の研究に利用されている[13]。しかし、小角散乱プロファイル解析の特殊性から、中性子利用のみでは利用者が限定され、2元系のモデル合金などに対する基礎研究にとどまり、実用鋼あるいはそれに近いモデル合金への応用が本格的に開始したのは前述の産発プロジェクト前後からである。この過程では著者(M.O.)が物材機構(NIMS)在籍時に導入したモリブデンを線源とするラボSAXS装置が威力を発揮した。このラボSAXS装置は本来、磁性薄膜材料研究への利用が中心であったが[14]、ラボ装置ゆえのフレキシビリティを活かし、構造材料や有機材料まで、NIMS内にあったさまざまな測定シーズの汲み上げに有効であり、「構造材料のナノ構造の定量評価」というニーズがあることも明らかにできた[15,16]。さらに、産発プロジェクトメンバーとの協力により、JAEAに設置されたSANS-J装置を活用した成果をタイムリーに発信することができた[17,18]。また、アルゴン国立研究所により提供された簡便な絶対強度化技術についてはSAXSとSANSの複合利用によるナノ第2相の相同定・組成推定技術へと発展へとつながった[19, 20, 21]。

前章で述べた通り、中性子ビーム実験とX線実験との最大の違いの一つとして、ビームサイズと透過力がある。このことはしばしば、測定には「大きな試料体積が必要」としてネガティブに捉えられがちであるが、構造材料の研究では「機械特性を調べるのと同様な体積を一気に評

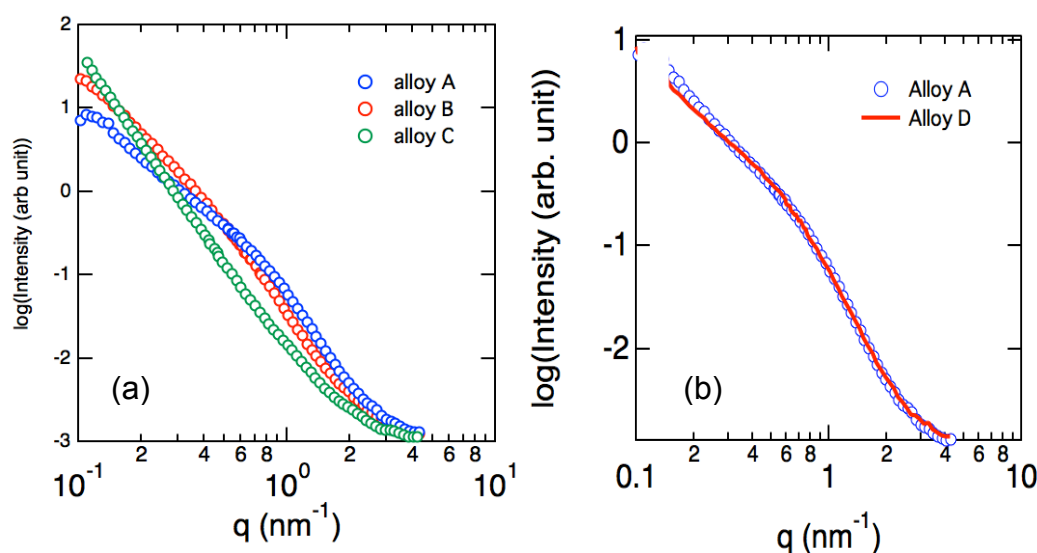


図1 小角散乱データから簡便にナノ組織情報を読み取る例 (a)同じ組成で同じ第2相が分散しているがサイズが異なる例。プロファイル形状の基本(小さいほどブロードニングする)を押さえれば一目でどの合金が一番微細な第2相を含むかわかる。(b)組成がわずかに異なるが、機械特性が同じ場合はプロファイルもほぼ変わらない。これを活用すればナノ組織制御の組織制御管理に利用可能と考えられる。

価できる」ため、特徴となりうる。特に、小角散乱法の場合、X線を使うSAXS測定最大の弱点は試料厚さであり、50ミクロン以下への研磨が必要であった。これに対し、中性子では1~2mmでの測定が可能のため、試料の切り出しのみで即、ナノ構造情報が得られる。一般に、小角散乱データの解析は煩雑なイメージがあるかと思われるが、小角散乱プロファイル形状は回折ピークの粒径によるブロードニングと全く同じ理由で生じるため、同一系統の試料のナノ組織変化は「プロファイルを見ただけで、基本的な特徴は把握可能」である。図1には合金組成が同じで熱処理を変えた時のプロファイルと添加元素量は異なるが機械特性が同等なものとの比較した例である。図1(a)からはどの試料が最も微細な析出物を含むかが判定でき、図1(b)からは添加元素量は異なってもプロセス制御により微細組織が同一であることがこちらも一目で判定できる。これらのデータはある材料の特性支配因子がナノ組織分散状態にある場合、生産およびその後のプロセスが狙い通りに正しく行われ、性能を発揮できる状態にあるのかを誰でも簡単に判定できる可能性を示している。

しかしながら、図1の例はSAXSプロファイルであり、試料研磨という手間のかかる作業を伴う。しかし、透過力の強い中性子を使えば試料の切断だけで簡単に行えるはずである。そのために、中性子をより身近で使う方法はないだろうか？このような発想の下、鉄鋼協会1型研究会「小型中性子源による鉄鋼組織解析法（主査：大竹淑恵（理化学研究所）」が2013年よりスタートした。

北海道大学では1974年製の電子線形加速器を使用した中性子ビーム実験が長年行われてきた。小型中性子源としてはユニークな冷中性子源を持つことが当時からの特徴で、モデレータや磁気集光レンズなど、現在、J-PARCで使われている技術についても北大中性子源を活用して研究開発が行われている。一方で、ビーム利用散乱実験はあくまでも試験的なレベルで行われていたのみであったが、古坂らの開発した q ($=4\pi\sin\theta/\lambda$: λ は中性子の波長)の大きな領域の測定を得意とする intermediate-Angle Neutron Scattering

(iANS)装置の開発と、鉄鋼材料中のナノ析出物観測に必要な q 領域とが一致するに至り、小型中性子源によるSANS実験の実

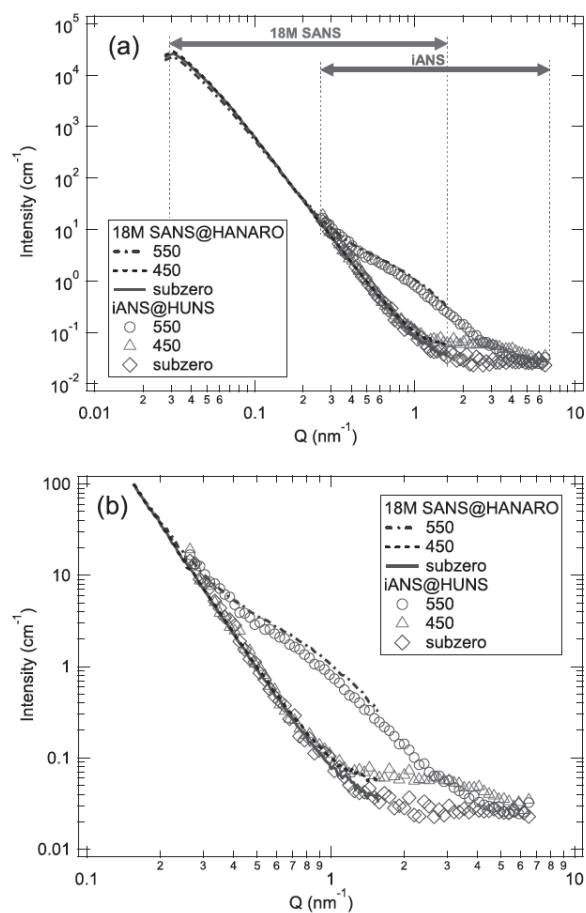


図2 大型施設で得られたSANSプロファイル(実線および点線)と同一試料について北大小型線源で測定したSANSプロファイル(マーカー)。熱処理温度の異なる試料を比較している。[22]

現を狙い、1型研究会のテーマの一つとしていただいた。研究会発足後の早い段階で大同特殊鋼より提供いただいた高窒素マルテンサイトステンレス鋼の析出現象[17]を小型線源を使ったiANSでも捉えることに成功した。その後に行った韓国HANARO原子炉に設置された18mSANSを利用した同一試料の実験では、図2に示した通り、プロファイル形状にとどまらず、各々の装置で独立して絶対強度化した縦軸も含めて、ほぼ一致することが分かった[22]。この例で明らかな通り、定常炉SANSではlow-q側の広い領域でデータが取得できる。したがって、数10 nm以上の析出物などの第2相の微細組織解析が容易に行える。測定時間は1時間半程度である。一方、

iANSはlow-q側は遠く及ばないものの、飛行時間型小角散乱装置の特徴として、high-q側の測定可能領域は広い。測定時間はおよそ3時間程度（モデレータとして固体メタンを用いた場合。この測定後、クライオスタットの問題で現在はメスチレンを使用。その場合、測定時間が6時間程度となっている。）である。測定できるq領域に制約はあるものの、時効熱処理によるナノ析出に関して、プロファイル形状に変化が生じる部分についてはほぼカバー出来ている。このデータにより、測定時間の短縮という課題は残るものの、「小型中性子源小角散乱装置によるナノ組織解析は実用レベルに到達した」と判断した。北大小型中性子源では1回の測定で使用可能な

ビームラインは1本に限られ、種々の実験が行われているため、常時iANSを使用可能というわけではないが、現在、ほぼ1週間/月のペースでiANS測定を行っており、図3に例として示したナノ析出物強化鋼、7000系アルミ合金多くの合金でSAXSと併用した解析を進めており、以下に述べるナノ析出物の組成を含む定量化に威力を発揮している。

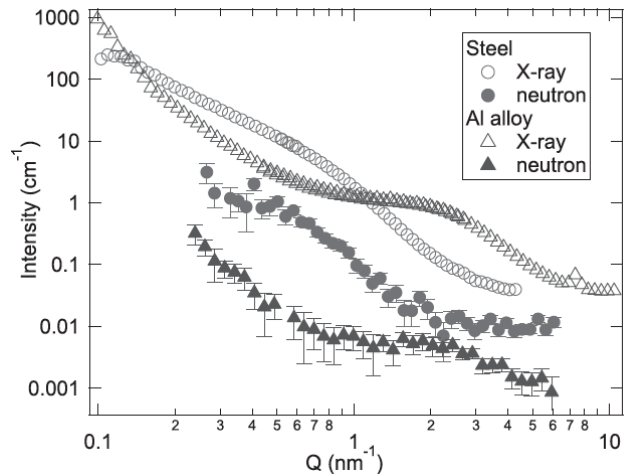


図3 フェライト系鉄鋼材料（○）とアルミ合金（△）についてラボ SAXS とインハウス SANS で測定した散乱プロファイル

4. SAXSとSANSの複合利用～インハウス装置での展開～

我々はX線と中性子の併用がそれぞれ単独では不可能なナノ第2相の相道程や組成推定に使えることを大型線源を使って既に示してきた[19, 20, 21]。その原理は以下の通りである。小角散乱で観測可能かどうかを決める散乱長密度差は $\Delta\rho$ は、マトリクス of 散乱長密度 ρ_{matrix} と不均質相の散乱長密度 ρ_{hetero} の差であり、散乱超密度は単位体積 V_{cell} あたりの*i*原子の個数 n_i とその散乱長 b_i を使って以下の式で表される。

$$\rho = \frac{\sum n_i b_i}{V_{cell}}$$

このため、析出物などの不均質性の濃度・密度差のみに依存し、サイズには依存しな

い。鉄鋼材料の場合、直径1nm程度の超微細組織の識別はTEMやアトムプローブでも必ずしも容易ではない。これに対して小角散乱ではサイズに対して適切なq領域を観測し、 $\Delta\rho$ が十分にあればどのようなサイズでも検出可能であり、検出精度はサイズに依存しない。ここで、X線と中性子では各原子の散乱長 b_i の原子番号依存性が大きく異なるため、散乱長密度が組成より異なる変化を示す。小角散乱強度はX線と中性子のそれぞれの $\Delta\rho^2$ に比例するため、ともに絶対強度で測定したSAXSとSANSの強度比較を行うことで、相同定や平衡組成からのずれを議論できる。これを小型中性子源を含むラボ装置のみで行うことができるようになりつつある。図3に示した例ではそれぞれの試料において平衡相として予想される相で得られる理論強度比と比較して15%前後の範囲に入っている。大型装置を使ったこれまでの研究では10%程度の範囲に入っていたことと比較すると、精度はまだ多少劣っている。これは今後、固体メタンモデレータと加速器の増強により、線源の強化を行えば、大型装置並みの精度が達成できると想定している。

4. 中性子鉄鋼研究の今後の展開

2章で述べた通り、中性子鉄鋼研究の大きな魅力は鉄鋼材料が使われている状態、あるいは製造中のプロセスに近い状態で何が起きているかをその場観察できることにある。この目的ではJ-PARCの安定運転と出力増強、そして装置群のますますの性能向上と利用環境の整備が望まれる。一方、材料を扱う側の我々にとっても、施設の充実を待つだけでなく、中性子実験に対する積極的なアプローチとして小型中性子源の利用を我々自らが推進してきた。この中で新たに見えてきた中性子のもう一つの特徴である「ナノ構造や組織をじっくり見る」という考え方について最後に述べたい。ナノ組織の定量化を行うSANSに関して言えば現在、北大線源では1試料の測定に3～6時間程度必要としている。現在、これを1時間程度に短縮することを目指した加速器のアップグレードを進めている。このアップグレードは来年度前半に完了し、増強した中性子源での実験が来夏前後には可能となる予定である。このような装置が北大だけではなく、各地に普及した場合、材料解析フローを大きく変えることもできると考えている。図4には我々が想定する将来可能になると思われる材料解析フローを示した。このフローで我々が考えているのは、SANSをラボのX線粉末回折(XRD)装置のように使うことである。XRDは簡単な試料調整で測定可能であり、その結果をデータベースと比較することで簡単に結晶構造を決定可能である。もちろん高度な解析も可能であるが、多くの方はXRDを「試料の最初のチェック」に使っていることと思われる。SANSデータはこれまで、カーブフィッティングにより試料の平均構造を精度良く評価するという側面が強調されてきた（あるいは我々が強調してきた？）。しかし、図1に示した通り、プロファイルのピーク幅解析であるという原点に戻り、それぞれの試料に固有のバックグラウンド形状さえ見極められれば、プロファイルを比較するだけで、どれが一番小さいのかを簡単に判定できる。さらに、ナノレベルまで作り込みを行った試料について、設計組織通りの試料についてSANS測定を行っておけば、そのプロファイルと比較するだけで品質管理や不良解析にも利用できることは前述のとおりである。ここで特に強調したい点はSANS試料調整の容易

さである。具体的には直径 1 cm から 2 cm 程度の中性子ビーム径よりも大きな形状に切り出し、1mm から 2mm 程度の厚さに調整する（薄い場合は重ねれば良い）。たったこれだけの試料調整でナノ組織を判定できるツールはこれまでに無く、透過電子顕微鏡観察やアトムプローブ観察の前の第 1 ステップとして利用すれば材料開発を加速できると考えている。

小角散乱法に限らず、「ざっくり試料を見る」という視点では、ブラッグエッジ解析という新手法が注目されている。結晶構造や歪みに関して、その空間分布を一網打尽的に測定可能である。現在は解析が半マニュアル的で全空間解析を行うには時間がかかっているようであるが、今後、自動解析技術が確立すれば、構造体を構成する材料の各部における金属組織情報がかなり容易に得られるはずである。空間分解能は放射光のようには高くないが、これも中性子の大きな透過力とあいまって、構造体の内部構造解析を進める入り口に活用すれば研究を加速できる可能性がある。まだ新しいこの手法については J-PARC に世界初の専用ビームライン RADEN が 2014 年より稼働している。また、ブラッグエッジ測定を主たるターゲットとした小型中性子源が産業技術総合研究所に設置されることとなっており [24]、既に稼働中の理化学研究所と北大の小型中性子源も含めて、小型中性子源の材料研究への応用展開は現在、日本が最も進んだ段階にある。今後、「中性子を気軽なツール」として利用することで、さまざまなアイデアを躊躇なく展開できる新時代を目指して、引き続き、中性子利用研究を進めていきたい。

参考文献

- [1] 例えば平井昭司、前田一幸, BUNSEKI KAGAKU, 38, 667-673(1989)
- [2] 林真琴、石渡雅幸、皆川宣明、船橋達、J.H.Root, 材料, 44, 1115-1120(1995)
- [3] 例えば A.Kanie, Y.Tomora, S.Torii, T.Kamiyama, ISIJ International, 44, 1952-1956(2004)
- [4] W.Woo, G.B.An, E.J.Kingston, A.T.DeWald, D.J.Smith, M.R.Hill, Acta Mater., 61,3564-3574(2013)
- [5] Y.Wang, Y.Tomota, S.Harjo, W.Gong, T.Ohmura, Mater. Sci. & Eng., A 676, 552-530(2016)
- [6] Y.Tomota, W.Gong, S.Harjo, T.Shinozaki, Scripta Mater., 133, 79-82(2017)
- [7] M.Hatano, Y.Kubota, T.Shobu, S.Mori, Philo.Mag.Lett., 96, 220-227(2016)
- [8] 菖蒲敬久、柴野純一, 材料, 58, 948-954(2009)
- [9] 鈴木環輝、杉山昌章、及川初彦、野瀬哲郎、今福宗行、友田陽、鈴木裕士、盛合敦, 新日鉄技法, 390, 49-53(2010)
- [10] 米村光治、小薄孝裕、寺崎秀紀、小溝祐一、佐藤真直、豊川秀訓, 鉄と鋼, 93, 138-144(2007)
- [11] M.Koo, P.Xu, Y.Tomota, H.Suzuki, Scripta Mater.,61, 797-800(2009)
- [12] A.Guinier and A. Fournet, Small-Angle Scattering of X-rays, Wiley (1955)
- [13] M.Furusaka, Y.Ishikawa, M.Mera, Phys. Rev. Lrtt., 54, 2611-2614(1985)
- [14] M.Ohnuma, K.Hono, H.Onodera, S.Ohnuma, H.Fujimori, J.S.Pedersen, J.Appl.Phys., 87, 817-823(2000)

- [15] 大沼正人、鈴木淳市, BUNSEKI KAGAKU, 55, 381-390(2006)
- [16] M.Ohnuma, J.Suzuki, F-G. Wei, K.Tsuzaki. Scripta Mater., 58, 142-145(2008)
- [17] M.Ojima, M.Ohnuma, J.Suzuki, S.Ueta, S.Narita, T.Shimizu, Y. Tomota, Scripta Mater, 59
313-316(2008)
- [18] 安原久雄、佐藤馨、田路勇樹、大沼正人、鈴木淳市、友田陽, 鉄と鋼, 96, 545-
549(2010)
- [19] M. Ohnuma, J.Suzuki, S.Ohtsuka, S-W. Kim, T. Kaito, M.Inoue, H.Kitazawa, Acta materialia,
57, 5571-5581(2009)
- [20] Y.Oba, S. Koppoju, M.Ohnuma, T.Murakami, H.Hatano, K.Sasakawa, A. Kitahara, J.Suzuki,
ISIJ International, 51, 1852-1858(2011)
- [21]] Y.Oba, S. Koppoju, M.Ohnuma, Y.Kinjo, S.Morooka, Y.Tomota, J.Suzuki, D.Yamaguchi,
S.Koizumi, M.Sato, T.Shiraga, ISIJ International, 52, 457-463(2011)
- [22] T.Ishida, M.Ohnuma, B.S.Seong, M.Furuska., ISIJ international, 57, 10号に掲載予定
- [23] 例えばH.Sato, T.Sato, Y.Shiota, T.Kamiyama, A.S.Tremisin, M.Ohnuma, Y.Kiyanagi,
Mater.Trans.,56,1147-1152(2015)
- [24]http://www.aist.go.jp/aist_j/news/announce/au20170801.html

鉄鋼分野の健全な人材育成

東北大学多元物質科学研究所 鈴木 茂

1. はじめに

最近、科学技術の様々な分野で健全な研究の進め方が議論されることが多く、例えば日本学術振興会の「科学の健全な発展のために」編集委員会の資料、学術研究フォーラム学術シンポジウム「科学研究のよりよき発展と倫理の確立を目指して」等において、それらが記載されている[1]。鉄鋼業の基盤を支える評価・分析・解析等の技術分野においても、研究開発での健全性が必要であることは言うまでもなく、人材育成においては具体例等を挙げてそれらを教えることになる。ここでは、鉄鋼分野の健全な研究開発を進める上での基本的な考え方や姿勢について整理するとともに、最近の学術・技術の動向を考慮しながら、研究倫理や研究成果発信の在り方、日本における研究倫理の教材の在り方、企業と大学や公的研究機関の研究に対する認識、人材育成で必要な忍耐力やオリジナリティ等について考えてみたい。

2. 研究倫理や研究成果発信の在り方

研究者や技術者が適正に活動することにより、信頼性のある研究や技術の成果が得られ、それらの成果は結果的に人間社会に有用なものとなる。このような研究者や技術者の地道な活動や努力は、倫理規範などに基づくものであるが、時と場合によっては判断を間違い、それが科学技術分野の好ましくない影響が出ることもある。最近の科学技術の発展に伴って、そのような傾向があり、様々な場面で行動規範を認識することが重要になっている[2]。たとえば、日本学術振興会の資料には、研究成果の適切な発表、オーサーシップ等について書かれており[1]、それによると学術論文、書籍などで発表された研究成果は、通常、科学者コミュニティだけでなく一般社会にも共有される。このため成果は適切に発表され社会に共有される必要があり、適正な研究成果の発表においては、正直さ、正確さ、客観性などが必要であるとされている。研究成果の発表の適切さは、科学者(研究者や技術者)が、どのような方法で結果を得たのか、どのような結果を得たのか、それらの結果をどのように考察したのかなどについて、明確に記述する必要がある。

適正な研究成果の発表においてはオーサーシップの責任が求められ、著者として誰の名前を挙げるべきかが重要になる。一般に、研究論文に含まれ内容に対し、重要な貢献をした者に、著者としての資格があると考えられる。例えば、国際医学雑誌編集者委員会の投稿統一規程では、論文の著者となるには幾つかの基準があるとしている。すなわち、研究の構想・デザインやデータの取得・分析・解釈に寄与していること、論文の草稿執筆や重要な専門的内容について十分校閲を行っていること、出版原稿の最終版を承認していることなどが、その基準となっている。

その基準に関連して、ギフト・オーサーシップやゴースト・オーサーシップが良くない例として取り上げられている。ギフト・オーサーシップは、著者としての資格がないが、真の著者から付け加えられるものである。発表論文の内容を知らない者や論文内容に合意していない者は論文に責任は持てないので、一般に著者として記載されない。研究に協力してくれた者に対して感謝の意を表す場合には、一般に謝辞などに名前が載せられる。しかし、実際の著者に対して強い立場にある者が、立場を利用して著者として論文に名前を連ねさせる場合、逆に著者が親しい者や連名にしておく好都合な者を著者に加えるという

場合がある。また、論文が投稿した雑誌等に受理されやすいように、その分野で権威のある科学者を著者に加えるということもありうる。こうした行為は、ギフト・オーサーシップに当たると考えられ、著者に加える側も加えられる側も研究倫理に反すると判断されるという。

一方、ゴースト・オーサーシップは、著者としての資格がありながら著者になっていない場合をいう。例えば、上司と部下の共同研究においては、オーサーシップについての問題が起こることがある。部下による実験、データ収集や解析が、上司の指示で行われなかった場合でも、研究へ主体的に寄与しているときには、その部下を著者としてすべきとされている。また、ゴースト・オーサーシップの中には、利益相反を隠すような場合もあり、さらにゴースト・オーサーシップはやむを得ず組織において行わなければならないこともある。また、様々な科学の分野(例えば数学分野)の論文は、基本的に単著であり、論文にはすべての証明が書かれているという。その読者は、論文の証明を再現できなければならず、論文が論理的に間違っていれば、信頼を失うという。この種の論文の雑誌では必ずしも Impact Factor が重視されず、共著のときには同等の貢献があり、特に大学の指導教員は大学院生の論文の著者にはならない場合が多いと言われている。

3. 日本における研究倫理の教材の在り方

研究倫理を学ぶ上で教材がしばしば使われるが、日本の研究倫理教材には外国語の訳されているものが多い。その翻訳が適正であればよいは、翻訳の仕方は内容にも影響を及ぼしかねない。また、翻訳に関して免責事項などが記されていることがあるが、こうした行為は中身については責任が持てないともとられかねない。

たとえば、NPO 法人日米医学教育コンソーシアム CITI Japan サポートオフィスによると、CITI (NPO 法人 Collaborative Institutional Training Initiative)の著作権、免責事項が書かれており、「ここに掲載されている情報、写真、イラストなど文字・画像等のコンテンツは CITI (NPO 法人 Collaborative Institutional Training Initiative) の教材を基礎にして作成されている」としている。この著作権は、CITI や CITI JAPAN PROGRAM に帰属するとしているが、CITI Japan および CITI は、「Web 教材の作成にあたり正確性の確保には最善の努力をしているが、最終的に内容の正確性・完璧性を保証するものではない」と書かれていた。さらには、「法律・指針等の施行・改正にともなって修正を要する箇所、一部の見解のみを採用して公正さを欠くと思われる箇所等を含め、誤りや疑問がありましたら是非ご指摘下さい」という記述もあり、内容に正確性に責任が取れないとも受け取られかねない。

一方、日本規格協会や日本科学技術振興機構(JST の翻訳担当部門)の業務においては、適正な日本語の使用が強調されており、翻訳のために抄録・索引マニュアルでは「科学技術文献データベースに収録するに相応しい」と書かれている。このような状況を見ると、公的と思われる文書でも表現や責任の在り方に齟齬が見られる。いずれにせよ、CITI JAPAN PROGRAM の資料の直訳的表現は、研究倫理に対して受け身の姿勢を示唆しているように感じられる。

4. 企業と大学・公的研究機関の研究に対する認識

製造業では、新規や既存の技術により製品を生産して販売し、経営が赤字にならないようにする。それらの経営状況は株主総会等で示され、株主や社会に理解を得てもらう。しかし、そうした会合では研究開発の細部まで議論されるわけではない。一方、国立の研究機関や大学(たとえば法人化後の国立大学等)

においては、新規技術の実用化に向けたプロジェクト申請が多くなり、企業のテーマと類似の研究開発が進められることがある。しかし、国立の研究機関では、実用化や事業化まで目指した開発には限界があり、ベンチャー企業の成功例は少ないと言われる。このため、実際の企業側からすると、国全体として効率的技術開発が行われているかという疑問が出てくる。

たとえば、「ふえらむ」から出版された「高純度鉄の精製といくつかの特性」という題目の解説の一部を下に示す。この解説に対し、色々と内容の妥当性、激励等のコメントを頂いたことがある。しかし、高純度鉄については、(ポテンシオメータ用のバッテリーの空であった等の理由により)適正な測定が行われず、信頼性のある純度が評価されなかったこともあった[3]。また、高純度鉄は極低温でススイ伸びると言われ、特性が過大評価されたこともあったが、実際にはそうでなかったこともある[4]。さらに、JST や NEDO のプロジェクトに採択された高純度金属等に関する課題があったが、それらのプロジェクトでは大きな成果が得られず、東日本大震災前後の時期とも関係していたためか、厳しいコメント等も出ている[5]。

ふえらむ Vol.10 (2005) No.6



そのようなことは別に現実的なこととして、1990年代のバブル経済崩壊により、経営が苦しくなった企業の経営者が研究者に向けて、「研究三昧は止めて、経営のことを考えた技術開発をやって欲しい」とおっしゃっていた。これはその後に経団連会長にも就かれ方から言葉であったが、一方ではある学園都市で、「研究三昧」を書かれたポスターが掲載されていた。「研究三昧」を、前者では(赤字にならないように)企業経営のために否定的に使い、後者では庶民に関心を持たせるために使っていたようだ。この言葉は、「ニーズ」課題の解決に向けた技術開発をやる企業、および「シーズ」技術を育てる学園で使われていたとすれば理解できるかもしれない。

5. 人材育成における忍耐力やオリジナリティ

人材育成においては、育成する方も育成される方も、ある程度の忍耐力が必要である。育成する側は、育成される側に粘り強く教え、技術や考え方等を伝承したりする。一方、育成される側も忍耐強く、話を聞いたり本を読んだりして、学ばなければならない。育成される側は、いずれはそれらの知識や考え方から、オリジナルのものを生みだしていくことになる。上の4.で述べた「高純度金属」のプロジェクトでは伝承されるべき内容が少なく、オリジナリティに関しても課題もあったようである。このようなある程度の規模(数億〜数十億円)のプロジェクトでも進める上での健全性が求められる。

一方、大きなプロジェクト(数百億円規模)の推進においては、経緯や方向性の議論を随時行うことが重要である。例えば、最近では、放射光施設の建設計画が話題となっている。放射光の分野では、放射

光源の進化とともに光学素子に余計な熱負荷をかけることなく、小さな試料上に望みのビームサイズで望みのエネルギー分解能の指向性のよい放射光が使えるようになってきた。KEK では、この特徴をさらに進化させる次世代放射光源として、エネルギー回収型ライナック光源(Energy Recovery Linac; ERL)を提案してきた。ERL はライナックを基盤とする光源でありながら、リング形状を取ることで、多くの放射光ユーザーが最先端の光源性能を同時利用することを可能にする光源であった[6]。しかし、昨年その ERL 計画が中止になり、蓄積リング型高輝度放射光(KEK 放射光)が提案された。

一方、東北放射光施設計画(旧:東日本放射光)という計画が動いている[7]。これは2011年12月に東北七大学の有志による「東日本における新時代中型高輝度放射光施設」の趣意書が策定されたことに始まる。その後、日本放射光学会で、「東日本放射光施設計画検討特別委員会」が設置され、KEKの「ERL計画」と「東日本放射光施設構想」の差別化と両立の方向性が示された。東北七大学の学長で構成する「東北放射光施設推進会議」等は、東北放射光施設構想白書等を文部科学大臣へ陳情し、2013年には日本学術会議第22期の大型研究計画「マスタープラン2014」の重点計画として採択された27件の一つに、「3GeVクラスの中型高輝度放射光施設」が入っていた。2014年には東北大学が文科省より「イノベーション創出に向けた低エミッタンス放射光施設に関するニーズ調査」を受諾し、「東北放射光施設計画推進室デザインチーム」による3GeV高輝度光源加速器システム提案書が策定された[8]。その愛称はSLiT-J (Synchrotron Light in Tohoku, Japan) に統一され、東北放射光施設推進会議(代表:里見進東北大学総長)が宮城県知事、東北経済連合会会長とともに、文部科学大臣に東北放射光施設構想実現を陳情した。さらに2015年には東北大学が文科省より「次世代放射光施設に関する技術課題調査」を受諾し、2016年に「東北放射光施設推進会議・推進室 SLiT-J デザインチーム」による3GeV高輝度光源加速器システム提案書が策定され、SLiT-J エンドステーションデザインを公募された。

このように、KEK の ERL 計画の中止や蓄積リング型高輝度放射光計画、および東北地方を中心とするSLiT-J の計画はいずれも提案であるが、大型プロジェクトでの経緯の重要性を考えさせられる。これも一種のオリジナリティであると思われ、社会的にもその提案の経緯や貢献度が重要視されるべきであろう。

6. おわりに

本稿では、鉄鋼の学術や技術分野において、健全な研究開発を進める上での基本的な考え方等を整理し、研究倫理や研究成果発信の在り方、日本における研究倫理の教材の在り方、企業と大学や公的研究機関の研究に対する認識、人材育成に必要な忍耐力やオリジナリティ等について書かせていただいた。評価・分析・解析分野の基盤的技術、それによる信頼性のあるデータの採取や解析等が重要性を述べるとともに、それらの周辺領域の考え方等も書かせていただいた。今後は、鉄鋼関連技術においては研究開発の内容等が複雑になり、様々な効率化も求められることが予想される。次世代を担う者には要素を学ぶだけでなく包括的に思考し、異分野融合研究を推進できる能力を身に付けることにより、新しい時代を築くことを期待したい。

文献

- [1] 日本学術振興会 HP: <https://www.jsps.go.jp/j-kousei/data/rinri.pdf>
- [2] 梶谷剛: 工学倫理・技術者倫理、アグネ (2017).
- [3] 木村宏: 鉄と鋼、79 (1993) N754.

- [4] T. Ohfuji, S.Suzuki, S.Takakim H. Kimura: Mater. Trans. JIM, 33(1992), 138.
- [5] 中井浩一：被災大学は何をしてきたか、中央公論社（2014）.
- [6] 高エネルギー加速器機構 HP: http://pfwww.kek.jp/ERLOffice/R_and_D.html
- [7] 東北大学 HP: <http://www.slitj.tagen.tohoku.ac.jp/>
- [8] 文部科学省 HP: http://www.mext.go.jp/a_menu/shinkou/ryoushi/detail/icsFiles/afieldfile/2015/04/22/1357031_2.pdf

書名（和文） 評価・分析・解析部会設立20周年記念シンポジウム Part II
非売品
発行日 平成29年9月8日
編集 一般社団法人日本鉄鋼協会 学会部門 評価・分析・解析部会
発行者 一般社団法人日本鉄鋼協会 専務理事 脇本 眞也
発行所 一般社団法人日本鉄鋼協会
〒103-0025 東京都中央区日本橋茅場町 3-2-10 鉄鋼会館 5階
印刷所 キンコーズ・ジャパン株式会社

著作権者の許可なく、転載およびコピーを禁じます。