

新日本製鐵の解析技術の開発概要と今後の展望

Development of Materials Characterization Techniques and Their Future Aspects

林 俊 一* 木 村 正 雄 田 中 幸 基 池 松 陽 一
Shun-ichi HAYASHI Masao KIMURA Koki TANAKA Yoichi IKEMATSU
 水 上 和 実
Kazumi MIZUKAMI

抄 録

製鉄業は数十トンレベルの鋼板を、鋼板内部組織や表面をナノスケールで制御しつつ、多様な品質を均一に作りこむ産業であると言える。近年の高級鋼開発により、ナノスケールの作りこみは原子レベルに近づきつつあり、ナノスケールから原子レベルの解析技術の重要性が増してきている。一方、原燃料の枯渇、価格高騰などの収益を圧迫する経済状況でもあり、解析技術による次世代操業プロセス、鋼板製造プロセスへの提案が期待されている。最近の研究例を紹介するとともに、今後進むべき方向性について述べた。

Abstract

Steel industry uniformly makes various qualities controlling both the internal textures and the surfaces of the steel productions, which are manufactured several 10 tons at a time, with the nano-scale. Recently, processing technology with nano-level has been approaching with atomic level because of manufacturing higher grade steel plate. So it is important that atomic level characterization increases along with it. On the other hand, shortage of raw materials and its sudden rise of the price make management situation worse. Analytical technology is expected to propose the next generation of steel plate with competitive edge and its operation provision. In this article, we will introduce several examples of our researches and give the future aspects of analytical technologies for steel industry.

1. はじめに

鋼材開発、プロセス開発が近年、非常に複雑化しており、その最適化や次世代技術開発にとって、解析技術が貢献するケースは確実に多くなってきている。近年の解析技術の発達も顕著である。

新日鉄技報の解析特集号は14年ぶりとのことであり、この間の解析技術の進展と新日本製鐵が開発を進めてきた解析要素技術の概要についてまとめたい。

2. 材料開発を支える分析、解析技術

日本が得意とする高級鋼開発には、ナノレベルの解析技術による材料評価がこれまで以上に重要な役割を担うようになってきている。透過電子顕微鏡 (TEM)、走査電子顕微鏡 (SEM)、電子線マイクロアナライザ (EPMA) をは

じめとする組織解析技術が、材料特性を支配する微細組織、集合組織や非金属介在物の解析に用いられてきたが、高級鋼製造プロセス開発における分析ニーズは、ナノレベルから原子レベルの解析ニーズを持っており、新日本製鐵においても原子分解能を有する三次元アトムプローブ (3DAP) や収差補正電子顕微鏡 (Cs-STEM) を導入し、これら材料開発に貢献すべく、解析技術開発を加速している。また、材料表面におけるナノメートルサイズの組織制御が表面処理分野を中心に大きな分析ニーズを持つようになり、SEM、EPMA およびオージェ電子分光分析 (AES) 装置の電子銃のフィールドエミッション化などの解析技術の大きな進展が材料評価に重要な情報を提供し始めている。

さらに、新日本製鐵の独自技術として、核磁気共鳴 (NMR)、放射光 (SR)、環境評価技術、等の新しい技術の

開発と応用を積極的に進めている。

2.1 鋼材開発を加速する組織、元素解析技術

高機能鋼材の開発を加速させる手段の一つに、添加した合金元素や不純物原子が鋼材特性の発現における役割を解明するアプローチが挙げられる。このような考えのもと、先端技術研究所 解析科学研究部は、鋼材のミクロ組織を原子レベルで高精度に評価する解析技術の確立が重要であると位置づけ、研究開発に取り組んできた。これまでに、鉄鋼他社に先駆けて3DAPを導入し、高張力鋼板などの種々の高機能鋼材の開発に応用展開を図ってきた。

この3DAPに加え、新たに収差補正機能を備えた最先端の電子顕微鏡である収差補正STEMを導入し、鋼材のミクロ組織を原子レベルで解析する材料組織課題に適用を開始している。具体的には、析出強化を担うナノサイズの析出物や、焼き入れ特性を支配する粒界での元素の偏析状態など、ナノ、原子レベルでの解析に取り組んでいる。解析科学研究部は、今後、3DAPと収差補正STEM、これら2つの強力な原子レベルでの先進解析技術を相補的に活用することで、材料特性を支配する新たな因子を解明し、その知見を次世代の高機能鋼材の開発に活用する取り組みを加速させる。

2.1.1 収差補正 STEM

収差補正STEMは、電子線の軌道の制御に利用される磁界レンズの球面収差をゼロにすることにより、観察試料上で電子線をより細く絞ることができる。これにより、収差補正STEMは、組成分析における空間分解能を従来の1.0nm程度から0.1nm以下に飛躍的に向上させ、原子レベルでの解析を可能とした最先端の電子顕微鏡である。新日本製鐵では、分析時に影響を与える床振動などの設置環境についても徹底的に対策を講じることで、日常的な実験において、0.1nm以下の空間分解能を得ることができる仕様となっている。海洋構造物用鋼材などの高強度鋼材の焼き入れ特性の機構解明で重要となる微量ボロンの粒界偏析挙動の解明に適用し、幅1nm程度の旧 γ 粒界に濃化するボロンの濃度プロファイルを定量分析することに成功している。現在、解析科学研究部では、高級鋼材の開発で必要とされているナノ析出物や粒界偏析の解析に本格的な応用展開を推進している。

2.1.2 3DAP

三次元アトムプローブ(3DAP)法は、鉄鋼材料の構成原子を1個ずつ測定することにより、すべての合金元素の存在位置を、格子間隔レベルの空間分解能で調べることが可能である。この解析法は、非常に高い空間分解能を有する反面、測定領域は非常に小さく針状試料の先端部に限られる。このため、調べたい領域をあらかじめ針先端部に加

工する試料作製技術が重要であった。新日本製鐵では、集束イオンビーム装置を利用したリフトアウト法を基に、鋼材中の目的とする領域から針状試料を作製する技術を独自に構築し、さらに、有限要素法を用いた静電界計算等も利用すること、鉄鋼材料中の殆どの領域を、ピンポイントで針加工する技術を構築した。これらの技術により、これまで試料作製が困難なために、原子レベルでのミクロ組織が不明のままとされてきた各種鋼材の局所観察を可能とし、3DAPの適用範囲を大幅に拡大し、メタラジ解明に繋いできている。

2.2 鋼材製造プロセス開発を支援する材料状態解析技術

2.2.1 X線、放射線を用いた構造解析技術

X線は材料中の電子と相互作用して散乱、蛍光等の現象を生じるため、これらの現象を応用することにより材料中の原子の構造や存在状態に関する詳細な情報を得ることができる。そのため、鉄鋼分野では、X線回折法を用いて、結晶粒の配列状態(配向性、集合組織)やその完全性(欠陥、転位)の評価、また、反応生成物の同定、を行うことが、従来より広く行われている。

我々は、材料研究やプロセス開発に資するために、さらに、X線を用いた先端的な解析技術の開発と材料への応用を進めている。代表的な領域を下記に記す。

- (1) 大気・各種ガス下でも透過可能であるX線の特徴を活かして、実プロセスや実環境での反応中の構造変化を観察する(=その場[in situ]観察)。
- (2) 従来にない高精度の構造情報を得る(例えば、鋼中の特定元素の状態、歪場の精密測定、低結晶性材料の構造)。
- (3) 材料の表面や界面($\mu\text{m} \sim \text{nm}$ 領域)の構造情報を得る。

こうした領域での先端的な解析技術を開発するためには、強力、良質なX線源が必要となり、そのために大型加速器から発生するX線である放射光を積極的に活用した研究を進めている(4.3節参照)。

2.2.2 応力評価

X線や中性子の回折現象を利用することにより、鉄鋼材料の応力を非破壊で測定することが可能になる。X線の鉄鋼材料への侵入深さは、そのエネルギーにより大きく異なる。実験室系のX線源の場合、侵入深さは最大でも数十 μm 程度であるので、表層近くの応力測定に活用している。それより深い領域の応力測定を行うために、より高いエネルギーのX線の利用が可能な放射光を利用して、表面から数百 μm 程度の内部の応力測定を実施している。中性子はX線に比べると物質の透過能が格段に高い。その特徴を活かして、構造物や厚板溶接部近傍の表面深さが数mm~数十

mm といった領域の応力測定も進めている。

2.2.3 NMR 解析

核磁気共鳴 (NMR) 法は数～数十テスラの磁場中に置かれた測定試料が持つ核スピンとラジオ波～超短波領域のエネルギーを持つ電磁波との共鳴現象を利用する分光法であり、分子レベルの化学構造情報を得ることができる。試料形態は固体、液体、気体を問わない。また、原理上磁性体の測定は困難であるため、鋼材自身の測定には不向きである。しかしながら、鉄鋼業においては燃料である石炭や副産物として発生するスラグ等、複雑な構造を有する非鉄系の酸化物材料が数多く関与しており、これらの化学構造を明らかにするのに元素別の構造情報が得られる NMR 法は非常に有効な手法となりうる。とりわけ、鉄鋼業においては固体試料の解析に対するニーズが高いため、固体 NMR 測定で問題となる、分解能向上と感度向上の両立を目指し、NMR の技術開発と製鉄プロセス材料解析への展開を進めている (4.2 節参照)。

3. 鉄鋼製造プロセス、工程管理を支える先導解析技術

巨大な高炉、転炉工場を擁して高温高熱の溶銑、溶鋼を 365 日休み無く製造し続けることが必要な製鉄所においては、それらの工程から発生する試料を分析する分析部門も、同様に 365 日×24 時間体制での高精度かつ迅速な分析体制の構築が求められる。

このような鉄鋼現場分析部門の迅速分析装置に必須とされる条件を以下に示す。

- (1) 長期連続安定性
- (2) 多元素、多品種同時分析
- (3) 迅速性
- (4) 高い分析精度と広い定量範囲
- (5) 自動化・システム化適合性

このように、鉄鋼製造プロセスを支える分析技術は、常に迅速性、精度、コストを両立しつつ、より速く、より正確に、ハイコストパフォーマンスな分析値を信頼性高く供給しつづける責務がある。

そして時代の変化と共に求められる情報も変化する。そのため情報をタイムリーに工場、研究者、顧客に供給できるよう常に分析・解析・評価技術の革新が必要なのは言うまでもない。本章では、その中で、原燃料評価技術、レーザ発光分析技術、析出物解析技術、そして非接触有機物解析技術にスポットを当てて紹介する。

3.1 原料評価 (石炭評価技術)

石炭、鉄鉱石などの原燃料の劣質化への対応は今後の最も大きな製造課題の一つである。例えば、炭種によるコークス炉 COG ガス成分の変化は、COG ガスのエネルギー変

換にも大きく寄与する。我々は、赤外線吸収 (IR) 法を利用した発生ガスの測定システムを構築し、炭種ごとの乾留ガス発生挙動の詳細を把握するとともに、同システムをオンライン計測技術として実コークス炉にも適用し、石炭挿入から火落ちまでの COG ガス成分の時間的変化や炭種による発生ガス成分変化について評価した。

3.2 レーザ発光分析法を用いた鉄鋼の欠陥原因の迅速評価

鉄鋼材料に発生する欠陥は、製品の品質と歩留まりに直結するため、これら欠陥の原因を特定し、欠陥の原因がどの製造工程にあるかを迅速に突き止めることは鉄鋼製造工程において極めて重要である。そのため、レーザ発光分析法 (Laser induced breakdown spectroscopy : LIBS) による鋼板表面欠陥の迅速評価技術を開発した。レーザを照射し、試料の一部を蒸発・原子化し、プラズマを生成し、発光を光ファイバーでポリクロメーターに伝送した。表面欠陥の評価では、正常部と欠陥部の分析結果を比較し、欠陥部で強く検出された特徴的な元素から、アルミナ系、スラグ系、パウダー系の各非金属介在物を原因として特定でき、これらが検出されない欠陥は、残留スケール起因と判定された。本法によれば、試料調整を含めて 30 分以内で評価が可能であるので、製造プロセスにおいて迅速かつ確かなアクションをとることが可能となる。

3.3 析出物解析

鉄鋼業では炭素成分をはじめ、合金添加量を制御するのは製鋼工程であり、溶鋼の化学成分と温度を限られた時間内で目標範囲内に的中させる精錬制御精度の向上は、優れた鋼材を再現性よく大量生産する上で大変重要である。スパーク放電発光分析法 (Spark-OES、通称カントバック QV) は、精錬工程で抽出した溶鋼サンプル中の多数の化学成分を迅速かつ正確に分析し、その結果を精錬工程に速やかにフィードバックできるため、数多くの現場分析部門で使用されている。

特に、スパーク放電発光分析法におけるパルス分布測定法 (PDA 法) は、溶鋼中のアルミニウムなど脱酸に用いる元素を酸に可溶性形態 (Sol.) と酸に不溶性形態 (Insol.) とに迅速分別できるため、金属精錬業において世界中で広く利用されている。最近、従来の PDA 法に基づく定量法の問題点を解決するため、スパーク放電の発光素過程における非金属介在物の時系列的な崩壊現象を調査し、従来の PDA 理論の限界を指摘するとともに、より高度な状態分析法につながる知見を明らかにした。

3.4 鋼材表面有機物分析

鋼板製造における圧延特性や鋼材表面の防錆性を向上させるために、油分は重要な働きをしている。一方、鋼

材に付着した有機物の情報を取得するには、抽出処理などを施してIRやGC/MSなどで評価する必要があった。我々は、前処理をせず、非接触で非平滑非平面の鋼材に付着した有機物を評価することを目的に、100℃程度に鋼材を加熱しつつ、赤外発光スペクトルを測定する表面有機物分析技術を確立した。

4. 新日本製鐵が開発した独自解析技術

社内ニーズに沿い、我々の独自の解析技術の開発を行ってきた。その研究例に関して、材料組織解析のためのピンポイントサンプリング技術、石炭やスラグ等の解析に用いる固体NMR技術、放射光利用技術、近年重要性が増している環境評価技術の順で紹介する。

4.1 局所位置のアトムレベル解析を可能とするピンポイント元素、組織解析技術

集束イオンビーム加工技術については、装置メーカーが進める装置開発に、ユーザーという立場で開発当初から関わり、他社に先駆けて微小領域試料の抽出技術の導入、構築を行ってきた。本稿では、主に透過電子顕微鏡用の試料作製技術として使われている集束イオンビーム装置に対し“イオン走査顕微鏡”としての側面に注目し、チャネリングコントラストに優れた走査イオン顕微鏡機能の特徴を解析事例を通じて紹介する。汎用的には結晶粒界やベイナイトラス組織などの観察に適し、観察部分を微細加工してその断面組織を観察することから、組織全体の三次元形態を予測することができる。さらにFIBシリアルセクションング法を用いて、実際に10 μ m立方体積の三次元組織をコンピュータ内で再構築する技術も開発した。また高温での組織変化のその場観察用走査イオン顕微鏡としての活用を継続的に検討し、ベイナイト変態やその逆変態などの観察にも取り組んでいる。

4.2 固体NMR技術

原燃料の有効利用やスラグの再資源化を進める上で、石炭やスラグの化学構造を明らかにすることが重要となる。特に、石炭灰やスラグはSiやAl等の無機元素が酸素を介してネットワークを形成し、三次元的に複雑な構造を有しているため、NMR法が威力を発揮する。しかしながら、²⁷Al、¹⁷O、²⁵Mg等のNMRで測定対象となる核種は核スピニングが1/2以外の四極子核であるため、得られるピークが広幅化し、十分な分解能が得られない場合が多い。

そこで新日本製鐵では、分解能の高い四極子核の固体NMRスペクトルを得るために、国内でいち早くMQMAS (Multiple-Quantum Magic-Angle-Spinning) 法の技術確立に取り組んだ。また、近年NMRの高磁場化が進んでおり、高磁場とMQMASを組み合わせることで、石炭灰やスラグの精密な化学構造を特定することに成功している。

さらに、STMAS (Satellite-Transition Magic-Angle-Spinning) スペクトル測定のためのプローブをメーカーと共同で開発し、MQMASに比べて最大5倍程度の感度向上を達成した。その結果、石炭灰中に存在する数100 ppm程度の微量のほう素の化学構造解析を実現した。四極子核を対象とした固体NMRにおいては、感度の問題から微量元素の構造解析への適用が困難であったが、上記の手法の確立によって、従来は測定対象外であった低濃度、低感度な核種への幅広い展開が期待できる。

また、製鉄プロセスは高温プロセスであり、スラグ等の無機材料の高温熔融状態をその場観察するニーズがある。市販のNMRプローブではin-situ測定が可能な最高温度は150℃程度であり、スラグ等が高温で溶けている状態を直接測定することは不可能であるため、新日本製鐵は新たに1500℃程度までのin-situ測定が可能なNMRプローブを開発した。実際に、無機ガラス融体中のNMRスペクトルはメルトクエンチによって得られるそれと異なった様相を示しており、急冷した試料は必ずしも融体の構造を保持していないこと、さらにはNMRから得られるミクロな運動状態がマクロな物性である粘性と密接に関与していることを明らかにした。

4.3 放射光利用技術

放射光は大型加速器から発生するX線で、X線源として優れた特性(高輝度、平行性、白色、パルス光)を有しており、材料の様々な現象を解明するのに活用することができる。鉄鋼をはじめとした様々な材料や各種プロセスの研究開発に資するために、以下の4つの領域を中心に、放射光を利用した研究を進めてきた(図1参照)。

- (1) 各種反応中の構造変化を、実プロセスや実環境に近い状態で観察(=その場[in situ]観察)し、かつその時間的変化を観察する(=動的[dynamic]観察)。
適応例: 亜鉛めっき合金化反応、ステンレス鋼の孔食反応、Cu添加鋼の析出過程
- (2) 材料の表面や界面(μ m~nm領域)の構造情報を得る。
適応例: チタン表面の酸化膜評価、金属間化合物の表面構造相転移
- (3) 特定の元素のみの情報を選択的に得る解析法により、鋼中の特定元素の状態や低結晶性材料の構造情報を得る。
適応例: 耐候性鋼の腐食反応、排ガス浄化触媒の酸化還元反応
- (4) 結晶性の高精度測定により、結晶ドメインや歪場の精密測定を行う。
適応例: 電磁鋼の二次再結晶過程、電磁鋼の歪場測定

4.4 環境評価を支える新日本製鐵独自技術

重厚長大産業である新日本製鐵にとって、周辺住民との

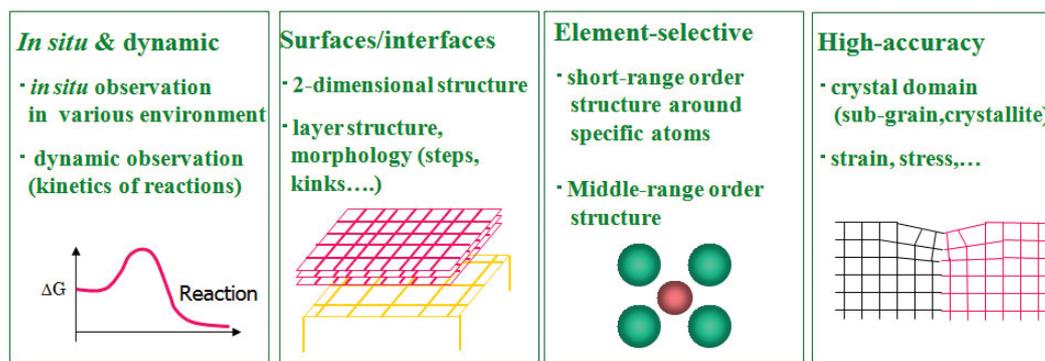


図1 放射光を利用した観察により得られる原子構造情報
Information on atomic structures obtained by observation using synchrotron radiation

共生や地球環境保護の観点を持った操業を行うことが重要となっている。環境評価の観点で重要となるのは、オンサイト、リアルタイム、超高感度分析、粒子個別分析などである。オンサイトの概念はこれまでの市販装置にはほとんどなく、技術開発要素の非常に高い分野となる。我々は、10年前より、環境評価技術開発に関する国家プロジェクトを立案、運営し、産学のパートナーシップを利用して一から作り上げてきた。

4.4.1 環境負荷有機分子の高感度オンライン分析技術開発

ダイオキシンをはじめとする高環境負荷有機物の排出が大きな社会問題化したのは記憶に新しい。新日本製鐵においても、高炉、コークス炉、焼結機などの高温炉を保有しており、環境負荷物質の排出に対して、十分留意していくことが重要である。我々は、このような高環境負荷の有機分子の高感度リアルタイム分析技術を開発すべくいくつかの国家プロジェクト提案を行い、装置および技術開発を進めてきた。

2000年度採択科学技術振興機構（JST）“独創的研究成果育成事業”では、超音速分子ジェット多光子吸収イオン化法を基本とする環境負荷有機分子の高感度検出技術の開発に成功した。また、2002～2004年度文部科学省産学イノベーション創出事業補助金にて、高温炉内の環境負荷分子を高感度リアルタイム分析可能な装置の開発に成功した。このプロジェクトでは、2000年のJSTプロジェクトで開発した装置のリアルタイム計測化のための大幅な装置改造とごみ焼却炉への直接接続、実証実験を行い、ごみ焼却炉から排出されるダイオキシンの前駆体であるモノクロロベンゼンの30秒間で発生・消滅する様子を実時間計測することに成功した。

4.4.2 単一微粒子の履歴解析技術開発

生活環境を総合的に評価する上で重要となるのは、大気中の有機分子を高感度に評価することのみならず、飛灰等の大気浮遊粒子に付着した有機分子、有害元素の高感度検

出が併せて重要となる。また、大気浮遊粒子の発生源は単一ではないことが予想されるため、粒子一個一個を別個に測定する特定個所分析技術が必要となる。

近年、PM2.5（粒子直径 $< 2.5 \mu\text{m}$ ）と言われる大気浮遊粒子の人体への影響が懸念されており、これらの粒子中の注目元素や有機分子を高感度に検出する分析技術の開発が望まれていた。我々は、前述した国家プロジェクトにて技術担保した高輝度レーザーイオン化技術と収束イオンビーム（FIB）をプローブとした超高面分解能二次イオン質量分析（FIB-TOF-SIMS）技術を組み合わせることで、上述したニーズに応え得る解析装置が開発できると考えた。採択されたプロジェクトは2004～2009年度まで実施され、PM2.5の大気浮遊粒子表面の元素分布、有機分子の検出のみならず、粒子内部の元素分布情報も抽出可能で、粒子の発生源の情報および飛散履歴に関する情報を抽出できる可能性を示すことができた。

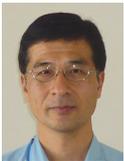
4.4.3 スラグ施肥効果および海洋利用を促進する海水中極微量 Fe 分析技術開発

近年、日本各地の沿岸では磯焼けという現象が発生し、海底を石灰藻が覆い昆布等の海藻が育たないといった問題が起きている。磯焼けの原因には海水温の上昇、水質汚濁、ういなどによる食害が要因として挙げられているが、海水中溶存 Fe の減少によるともされている。そこで新日本製鐵では、鉄分を多く含む鉄鋼スラグと腐植物質をユニット化し、海水に溶存 Fe を供給することを考えた。一方、海水中の溶存 Fe 濃度は数～数十 ppb であり、このユニットの効果を検証するためには、高塩濃度の海水中の極微量 Fe の定量分析技術を確立することが重要となった。高濃度の塩を分離するために、Fe を含む重金属元素を選択的に抽出するキレート樹脂を利用すること、測定雰囲気からの Fe の外乱の抑制、Ar と酸素原子の分子イオンが発生しにくいプラズマ条件を用いた低バックグラウンド測定により、定量下限 $< 1 \text{ppb}$ の海水中 Fe 分析技術を確立し、ユニット埋設箇所近傍での溶存 Fe 濃度の観察を可能とした。

5. まとめ

新日本製鐵における解析技術の開発の概要について概説した。解析技術がほぼ全社一貫プロセス、即ち原料、燃料の課題から、環境問題までの全ての操業・開発課題に深くかかわっており、限られた紙面では表現できないほどに解析ニーズを抱えていることが理解いただけたと思う。一方、現状の市販装置では解決できないような非常に難度の高い解析ニーズが存在するのも事実である。我々は、社内

の潜在的な解析ニーズを解析シーズに焼き直し、将来的に重要となる解析要素技術開発を企画、立案、実行に移す任務を担っている。今後、さらに新たな高付加価値商品開発、先進プロセス開発に占める解析技術の重要性は高まっていくと予想される。このような期待に少しでも応えられる解析技術力を持つことが技術先進性を確保する上で重要となっていくと考えられる。



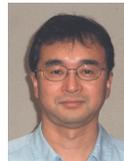
林 俊一 Shun-ichi HAYASHI
先端技術研究所 解析科学研究部 部長
工博
千葉県富津市新富 20-1 〒 293-8511
TEL:(0439)80-2248



木村正雄 Masao KIMURA
先端技術研究所 解析科学研究部 主幹研究
員 工博



田中幸基 Koki TANAKA
先端技術研究所 解析科学研究部 主幹研究
員 工博



池松陽一 Yoichi IKEMATSU
先端技術研究所 解析科学研究部 主幹研究
員 工博



水上和実 Kazumi MIZUKAMI
先端技術研究所 解析科学研究部 主幹研究
員 工博