# 鉄鋼材料・プロセス開発に貢献する解析技術

# Characterization Techniques for Development of Products and Processes in Steel Industry

林 俊 一\* Shun-ichi HAYASHI

## 1. はじめに

新日本製鐵先端技術研究所解析科学研究部は,1963年 に八幡製鐵(株)基礎研究所分析化学研究室として発足し, 現在に至る伝統のある研究組織であり,当社(グループも 含む)の解析技術開発を一手に担う組織として位置づけら れている。その間,分析研究室(1971年~),分析研究セ ンター(1980年~),解析科学研究センター(1989年~), そして先端技術研究所の改組を機に解析科学研究部(1991 年~現在)と名称を変え,現在に至っている。

この30年は、新日本製鐵が、鉄以外の複合経営へと大 きく舵を切った時代であったと言える。製鉄以外の新規事 業を支援するために、これまでに経験したことのない多く の新たな解析ニーズが発生し、それに応える解析技術開発 を進めることが求められた。

基礎研究所の伝統である技術を自ら開発する意欲を持つ 風土が新規事業立ち上げの高揚感と相俟って,多くの新人 社員を毎年迎えながら活気のある研究所の雰囲気が醸成さ れて行ったと記憶している。

鉄鋼業は現在,グローバル競争の只中にあり,緻密で複 雑な鋼材組織を作りこむ製鉄プロセス開発にとって,原 理,原則からその現象を解明する解析技術が欠かせない時 代となった。新規事業開発で培った新規解析技術がハイグ レードの鋼材の強化機構発現因子の解明や次世代プロセス の開発に重要な役割を担おうとしている。当社の技術先進 性を支える解析技術開発が今後も,当社をグローバルプ レーヤーたらしめる原動力となると確信している。

新日鉄技報100周年記念号発刊にあたり,70周年記念号 からのこの30年の当社における解析技術開発の流れの一 端を紹介する。

#### 2. 技術開発例

解析技術開発のこの30年の歴史は、ずばり"見えないも のを見る"技術、"そのままの状態で見る"技術の開発で あったと言える。その幾つかの事例について、紹介する。

#### \* 先端技術研究所 解析科学研究部長 工博 千葉県富津市新富20-1 〒293-8511

#### 2.1 見えないものを見る

基礎的現象の解明の一歩として,先ずその現象を確認す ることが重要である。一方,その現象を見る術がなかった ら・・・。解析科学研究部では,このような分析ニーズ に応える分析技術の開発を積極的に進めてきた。

#### 2.1.1 粒界偏析

当社では、1 MeVの超高圧TEM (透過電子顕微鏡),エ ネルギーフィルタTEM と最新鋭の電子顕微鏡技術を用い た鋼材中の組織観察技術の開発を精力的に進めてきた。

近年,収差補正STEMが開発されたが,本装置は電子線 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。一方,装置の設置条件として,床振動,室温振 動,電圧変動,磁場変動,音響などはすべて観察像の平面 分解能を低下させる要因となる。これらの外部擾乱に対し て徹底的に対策を講じた設置環境を整備し,その環境下で 装置を稼働させることとした。これにより,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。海洋構 造材などの高強度鋼材の焼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,EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy)技術を用いて,旧γ粒 界に濃化するボロンの濃度プロファイルを幅1nm範囲に



わたり,定量分析することに成功している(図1参照)<sup>1,2</sup>。 今後更に,ボロン濃度値の定量性を高め,ボロン添加に よるγ温度域での粒界偏析とそれに伴うα変態抑制のメカ ニズム解明に結び付けていく。

#### 2.1.2 水素

高強度鋼における遅れ破壊に代表される鋼中水素の振る 舞いについては、その検出法が全くないことから明らかに されることがなかった。遅れ破壊は、微量な水素によって 旧γ粒界が脆化し、使用中に破壊に至るメカニズムが提案 されている。この機構から、水素の無害化法として、(1) ナノ析出物をトラップサイトとする水素無害化技術、(2) 組織制御技術が提案されている。

(1)のナノ析出物を用いた水素無害化技術では,析出物 の水素トラップ能が重要となるが,水素のトラップサイト が不明確で,最適な水素トラップとは何かを明らかにする ことが困難である。これまで,水素の検出に関して,SIMS (二次イオン質量分析法)で検討されてきたが,水素ト ラップ位置を特定するには原子分解能で原子を特定する必 要があり不十分である。当社では、3次元アトムプローブ (3DAP)を用いて水素を検出することを試みた。3DAPは, 試料を針状に加工し,高電圧を印加することで試料表面の 原子を電界蒸発させて,そのイオン化した原子を検出する 質量分析法である。試料先端部に存在する原子の種類とそ の空間的配列が得られ,その平面分解能は0.2nm以下であ る。当社では,鉄鋼業界に置いて,アトムプローブ技術を いち早く導入し,これを用いた原子レベルの解析技術の開 発を進めてきた<sup>3-9</sup>。

一方,水素は真空中に残留する成分であり,鋼中に存在 する水素のみを検出することは非常に難しい。そこで,独 自に試作した試料前処理室にて,真空中で重水素を加熱し たアトムプローブ用針状試料に導入し,急冷させることで 水素を鋼中に導入することに成功した。この試料を用い て,TiCナノ板状析出物の板面に水素の優先トラップサイ トが存在することを明らかにした(図2参照)<sup>10)</sup>。このよ うな取り組みが水素脆化に及ぼすトラップ水素の影響を明 らかにし,鋼材開発や水素脆化に対する理解を深めるもの



図2 TiCナノ析出物を含む鋼材中に重水素をチャージした もののチタンおよび重水素の3DAP像

と期待される。

#### 2.1.3 結晶欠陥

結晶の不完全性の基本要素に原子空孔とそのクラスター がある。鋼板中の結晶欠陥の発生と破壊の機構解明は,高 張力鋼板の開発等において,現在最も重要な研究課題の一 つとなっている。このような原子空孔の検出技術として, 新日本製鐵は陽電子消滅法の開発を進めた<sup>11-15)</sup>。陽電子は 電子の反粒子であり,質量,スピンは電子と同じである が,電荷が逆である。陽電子が固体に入射されると,熱化, 拡散し,0.1~0.2nsの寿命で電子と対消滅し,多くの場合 511keVのγ線を反平行方向に2本放出する。その際,空 孔型格子欠陥が存在するとポテンシャルの谷が生じ,陽電 子は欠陥に捕獲されるようになる。欠陥に捕獲された陽電 子は格子間での消滅とは異なる過程を経ることから欠陥の 種類や濃度を測定することが可能となる。

結晶中の原子空孔はクラスター化してボイドとなれば, 電子顕微鏡で観察することができるが,原子空孔を直接観 察する術はこれまで存在しなかった。開発を進めていた 1990年初期において,陽電子消滅法は単結晶シリコン中 に導入されたイオン注入欠陥の生成や後段熱処理後の回復 挙動に対して新たな知見を与えた。すなわち,電子顕微鏡 では観察できない2nm以下のサイズの欠陥について,空 孔集合体の形成,酸素-空孔複合欠陥の熱的挙動などを明 らかにした。一方,その応用先は単結晶材料に限定されて いた。近年開発された陽電子顕微鏡技術により,鉄-銅合 金の塑性変形誘起欠陥の観察等への応用も進んできてい る。転位や析出物の分布状態,密度などの情報が取れるよ うになることが期待されている。

#### 2.2 そのままの状態で見る

製造プロセスの中で,どのような反応が進んでいるの か,高温雰囲気下で何が起きているのかと言った極限的な 反応場を観察する技術を構築できれば,製造プロセスの 最適化を定量的に行うことができる。当社では,その場観 察技術,高温反応観察技術,オンサイト観察技術の開発を 精力的に進めてきた。

#### 2.2.1 放射光 in situ (その場) 観察技術

放射光の線源として以下のような特徴がある。すなわち,(1)高輝度,(2)平行性,(3)白色ということである。 強力なX線源は,測定時間を短縮するだけでなく,反応過程の*in-situ*観察や動的変化を観察することに優れている。 この特徴を生かして,反応セルを試作し,それを用いた各種プロセスのその場観察技術の開発を進めてきた<sup>16,17)</sup>。例 えば,平行ビームを斜入射に導入して,溶融亜鉛めっきの 合金化反応やチタン表面酸化膜の表面構造と耐変色性の関 係を明らかにすることに応用した。また,白色性を生かし た XAFS(X線吸収微細構造)スペクトルの実時間観測から,排ガス触媒の酸化還元反応や耐候性鋼の酸化被膜構造 形成過程などの機構解明に応用してきた。ここでは,溶融 亜鉛めっきの合金化反応を観察した結果について紹介す る。

合金化溶融亜鉛めっき鋼板は,自動車用途を中心に広く 使用されており,その製造プロセスは還元雰囲気で焼鈍し た鋼板を溶融亜鉛めっき浴に浸漬し,所定のめっき付着量 に溶融Znを付着させた後,合金化加熱炉で加熱すること によりFe-Znの合金化反応を生じさせる。このFe-Zn合金 化反応が鋼板の品質性能を確保する上で重要になる。そこ で実際のプロセスと同様の高温・大気環境下にて,合金化 反応を添加元素であるPの影響を観察することに応用し た。

鋼板上に一定のZn層を付着させた試料を高温に加熱す ることにより、合金化反応に伴う回折図形の変化を動的に 観察した。図3に回折図形の解析により、得られた相の比 率の時間変化を示す。その結果、表層で生じる以下の合金 化反応が、微量のPの添加の有(試料FEP)、無(試料FE) により、大きく異なってくることが明らかとなった。

 $\eta$  (Zn) ⇒ 溶融 ⇒ 凝固 ⇒  $\zeta$  ⇒  $\delta$  ⇒  $\Gamma$ 

つまり, 微量のP添加により, (1) Zn の溶融後合金化 開始(ζ相の生成開始)までの時間は長くなるが, (2) 高 Fe 濃度の金属間化合物である∂相が生成されるタイミン グは変化しないことが明瞭に確認された(図4参照)<sup>18-20</sup>。 これらの知見が鋼種成分毎のめっき合金化最適プロセスを 提案する指針となっている。



Time after Zn-melting / sec. 図 3 試料(FE, FEP)中の相からの回折強度変化



図4 in situ(その場)観察により解明した反応の模式図

また,このような公的な大型研究施設を使った研究 (Big Science)の応用は放射光のみに留まらず,原子力研 究機構やJ-PARCの中性子線源を利用した研究にも展開し ており,鋼材中の残留応力測定技術開発を推進していると ころである<sup>21)</sup>。

#### 2.2.2 NMR イメージングおよび高温 NMR 技術

固体NMR(Nuclear Magnetic Resonance)技術では,新 日本製鐵は国内において五指に入る研究機関となってい る。これは,固体NMR装置の保有実績ではなく,社のニー ズに沿った新たな固体NMR技術を他機関に先駆けて,開 発してきたからである。

石炭の軟化溶融過程の直接観察を検討するために、磁場 勾配を高くし、位相エンコードのみでイメージングに適用 する Single-Point-Imaging 技術を開発した。この方法を用 いることで、従来法で問題となっていた石炭に多く存在す る磁化率の異なる物質の影響や化学シフトの差異から生じ るイメージ像の歪み等の影響を全く受けない。これによ り、*in-situ*で石炭の軟化溶融過程の観察に成功し、石炭の 炭種毎の軟化溶融過程の違いを明らかにした<sup>22-24</sup>)。

これら,高温下でのNMR観察の手法は,1500℃まで昇 温可能な高温*in-situ* NMR技術へと進展した。これまでは CAS (Calcium aluminosilicate) ガラスの高温物性を調べる ために,高温の融体を急冷したものを試料としてきたが, 急冷して試料が高温における構造を保持していることは稀 であり,*in-situ*で高温物性とのガラスのネットワーク構造 や運動状態を直接評価できる本技術により,ガラス成分へ の添加元素の選択等に指針を与える<sup>25,26)</sup>。

その他にも、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<sup>27,28)</sup>。

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の 微量のほう素の化学構造解析を実現した<sup>28)</sup>。

図5に原炭および石炭灰の<sup>II</sup>B-MASスペクトルを示す。 原炭では、3つのほう素サイトが確認され、核四極子相互 作用の値から、4配位の有機系ほう素に帰属される。一 方、1500℃で灰化後には、全てのほう素は3配位となり、 その化学シフトから $Ca_2B_2O_5$ および $Ca_2B_2O_6$ の混合物とし て存在している可能性が高い<sup>29)</sup>。実際、同試料のFIB-TOF-SIMS (Focused Ion Beam-Time of Flight-Secondary Ion Mass Spectrometry)の元素マッピングによって、ほう素とカル シウムが石炭灰粒子中で共存している様子が観察され、





CaO内部にほう素が濃化した石炭灰は,表層にほう素が選 択的に濃化している石炭灰と比較して,溶出量が低いこと を肯定する結果を示すことができた<sup>30)</sup>。

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。

#### 2.2.3 Jet-REMPI 技術

超音速分子ジェット多光子吸収イオン化質量分析 (Supersonic Jet-Resonance Enhanced Multi-photon Ionization: Jet-REMPI)は、大気中の微量有機化合物を大気と共に真 空中に吹き込み、断熱膨張冷却させて分子の熱運動を凍結 した後、分子の電子励起準位と同一のエネルギーの波長可 変レーザを照射することで、注目する有機分子を共鳴励起 後、再度レーザ光を吸収させてイオン化する方法である。

焼却炉から排出されるダイオキシンのオンラインモニタ リングに同技術が応用できないかと発案し、国家プロジェ クト(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"高温炉内微量ガス成分の高感度オンライン 分析技術の開発")を通して技術開発を推進した。リアル タイム性を追求するために、従来のJet-REMPI装置で用い られてきたパルスバルブを排除し、連続的に排ガスを導入 する連続ガス導入装置を試作し、ごみ焼却炉の煙道から 23m離れた場所に設置したJet-REMPI装置に約150秒の遅 れで有機分子の信号を検出できるシステムを構築した。

これにより、これまでにないリアルタイム性を有した極

微量有機分子検出技術の開発に成功した。ダイオキシンの 生成前駆体の一つであるモノクロロベンゼンを10秒毎に 検出することに成功し,焼却炉操業と有機分子の発生の相 関について考察した<sup>31-35)</sup>。

現在, Jet-REMPIを発展させた一光子イオン化質量分析 装置 (Single-photon Ionization Mass Spectrometry: SPI-MS) の開発を進め,多数の有機分子を同時に検出できる有機分 子モニタリング技術を開発し,環境課題への適用を検討中 である<sup>36</sup>。

#### 2.2.4 海水中微量 Fe 分析技術

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,うに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。そこで当社 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分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10 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 の外乱を抑制すること,Fe と質量干渉を起 こす Ar と酸素原子の分子イオンが発生しにくいクールプ ラズマ条件を用いた低バックグラウンド測定を行うことに より,定量下限<1 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 (図6参照)。ユニット埋設海域での海水中の Fe 濃度が最 も高い値を示し,沖合に離れるにつれて減少する傾向が確 かめられた。この結果から,鉄源である製鋼スラグから溶 出した Fe が海域に拡散することで,海藻の生育を促進さ せている可能性が示唆され,磯焼け海域に製鋼スラグと腐



図6 調査区域における鉄成分の水平濃度分布

食物質を混合して溶出鉄源として適用する方法が効果的 であることが確認できた<sup>37-39</sup>。

# 3. そして今後

これまでのように、見えないものを見るだけでなく、鋼 材の機能を発現する因子を決定することが求められる。そ のためには、以下のポイントが重要であると認識してい る。すなわち、

#### (1) 多次元化

SEM(走査電子顕微鏡),TEMに代表される二次元情報 から埋もれた機能発現起点を見つける三次元情報の抽出技 術が重要となる。また,更にKineticsを加えた四次元化へ 進んでいくことが重要であると考える。

(2) ハイブリッド化

機能発現因子を多角的に観察することが重要である。析 出物,転位,集合組織などの鋼材の組織強化に影響する因 子を異なる相補的な手法を用いて,多角的に解析し,総合 的に機能発現機構を定量的に評価する技術の体系化が必要 となると考える。

析出強化を担うナノサイズの析出物や, 焼入れ特性を支 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。我々は, 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。

(3) マルチスケール化

アトム,ナノレベルの観察から普遍的な因子,材料,プ ロセスの発現因子を抽出し,それがマクロ物性の発現する 過程を様々なレベル(大きさ)で理解,予測する。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。我々は,3DAPのみならず,TEMトモグラフィー技術, 3D-EBSP(Electron Back Scattering Pattern)技術などを組 み合わせたマルチスケールの多次元測定技術の構築を目指 し,それによる材料機能発現の諸因子を明らかにして行き たいと考えている。

(4) その場観察,極限雰囲気下観察

これまで進めてきた,その場観察技術を更に高速化,雰 囲気制御可能とし,実雰囲気を再現することで,複雑で不 均一な事象を紐解き,プロセス改善の指針を抽出,提案す ることを目指す。

# 4. まとめ

新日本製鐵における解析技術開発に関するこの30年の トピックスを紹介した。ここで,紹介した内容は研究開発 の一端であり,素晴らしい研究成果であるにもかかわら ず,今回紹介しきれなかったものが数多くある。これは, 著者の研究者としての技量に関わる問題であり,書面を もってお詫びしたい。

製鉄業は、原燃料の有効利用から鋼材開発、プロセス開発、そして環境問題への取り組みと言った多岐にわたる課題を解決しつつ発展してきた歴史を持つ。これら課題は、現状、そして将来にわたってその難易度を上げつつ、我々に答えを求めてくる。新たな課題の芽を解析シーズに焼き直し、顕在化した課題をタイムリーに解いていく"目利き"としての実力が今後の課題解決力を左右する。このような解析科学研究が今後当社において重要となっていくことであろう。

## 参照文献

- Shigesato, G., Fujishiro, T., Taniguchi, S., Hara, T., Ikematsu, Y., Sugiyama, M.: Proceedings of the 17th International Microscopy Congress. 2010, M8-8
- 2) 重里元一,谷口俊介,杉山昌章,池松陽一:新日鉄技報.(390), 8 (2010)
- Uemori, R., Chijiiwa, R., Tamehiro, H., Morikawa, H.: Appl. Surf. Sci. 76/77, 255 (1994)
- 4) 植森龍治,谷野満:日本金属学会会報.25,222 (1986)
- 5) 植森龍治, 佐賀誠, 森川博文: 日本金属学会会報. 30, 498 (1991)
- 6) 高橋淳, 杉山昌章, 丸山直紀: 新日鉄技報. (381), 26 (2004)
- Takahashi, J., Kawakami, K., Yamaguchi, Y. Sugiyama, M.: Ultramicroscopy. 107, 744 (2007)
- 8) 高橋淳, 川上和人, 上田正治: ふえらむ. 14, 29 (2009)
- Takahashi, J., Kawakami, K., Ueda, M.: Acta Mater. 58, 3602 (2010)
- Takahashi, J., Kawakami, K., Kobayashi, Y., Tarui, T.: Scripta Mater. 63, 261 (2010)
- 11) 藤浪眞紀:放射線. 18 (2), 55 (1992)
- 12) Fujinami, M., Chilton, N.: J. Appl. Phys. 73, 3242 (1993)
- 13) Fujinami, M., Tsuge, A., Tanaka, K.: J. Appl. Phys. 79, 9017 (1996)
- 14) Fujinami, M., Hayashi, S.: Mater. Sci. Forum. 196-201, 1165 (1995)
- 15) Fujinami, M.: Phys. Rev. B53, 13047 (1996)
- 16) 木村正雄:新日鉄技報.本特集号(2011)
- 17) Kimura, M., Mizoguchi, T., Kihira, H., Kaneko, M.: Chap.11 (p.245-272,), in Characterization of Corrosion Products on Steel Surfaces. edited by Waseda, Y., Suzuki, S., Springer, 2006
- 18) Kimura, M., Imafuku, M., Kurosaki, M.: J. Synchrotron Rad. 5, 983 (1998)
- Kimura, M, Imafuku, M, Kurosaki, M.: Tetsu-to-Hagané. 85, 85 (1999)
- 20) 木村正雄:新日鉄技報. (390), 41 (2010)

- 21) 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:新日鉄技報.(390),49 (2010)
- 22) Saito, K., Komaki, I., Hasegawa, K.: Fuel. 79, 405 (2000)
- 23) Saito, K., Komaki, I., Hasegawa, K., Tsuno, H.: Proceedings of 13th-International Symposium on Magnetic Resonance. Berlin, Berlin Institute Technology, 2, 1998, p.581
- 24) 齊藤公児, 加藤健次: 新日鉄技報. (384), 48 (2006)
- 25) Kanehashi, K., Stebbins, J. F.: J. Non-Cryst. Solids. 353, 4001 (2007)
- 26) 金橋康二:新日鉄技報. (390), 54 (2010)
- 27) Kanehashi, K.: Japan Institute of Energy. 88, 119 (2009)
- 28) 高橋貴文,金橋康二:新日鉄技報. (390), 60 (2010)
- 29) Takahashi, T., Kashiwakura, S., Kanehashi, K., Hayashi, S., Nagasaka, T.: Environmental Science & Technology. 45, 890 (2011)
- Hayashi, S., Takahashi, T., Kanehashi, K., Kubota, N., Mizuno, K., Kashiwakura, S., Sakamoto, T., Nagasaka, T.: Chemosphere.

80, 881(2010)

- 31) Suzuki, T., Hayashi, S., Ishiuchi, S., Saeki, M., Fujii, M.: Anal. Sci. 21, 991 (2005)
- 32) Suzuki, T., Kusano, H., Yoshimoto, Y., Hayashi, S.: Organohalogen Compounds. 67, 315 (2005)
- 33) 林俊一, 鈴木哲也, 石内俊一, 藤井正明: 鉄と鋼. 92, 30 (2006)
- 34) 林俊一, 鈴木哲也, 石内俊一, 藤井正明: レーザー研究. 34, 283 (2006)
- 35) 林俊一, 鈴木哲也, 石内俊一, 藤井正明: 分析化学. 57, 227 (2008)
- 36) 辻典宏, 林俊一: To be submitted
- 37) 加藤敏朗, 相本道宏, 三木理, 中川雅夫: 第20回海洋工学シン ポジム要旨集, 2008
- 38) 相本道宏:海洋科学研究. 22, 19 (2009)
- 39) 相本道宏,加藤敏朗,木曽英滋,堤直人,三木理:新日鉄技報.(390),89 (2010)



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

# 執筆協力



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



重里元一 Genichi SHIGESATO 先端技術研究所 解析科学研究部 主幹研究員 工博



高橋 淳 Jun TAKAHASHI 先端技術研究所 解析科学研究部 主幹研究員 工博



相本道宏 Michihiro AIMOTO 先端技術研究所 解析科学研究部 主任研究員 博士 (環境科学)







高橋貴文 Takafumi TAKAHASHI 先端技術研究所 解析科学研究部 主任研究員 工博