

JFE グループにおける分析・解析技術

Overview of Analytical Sciences and Microstructural Characterization in JFE Group

佐藤 馨 SATO Kaoru JFE スチール スチール研究所 分析・物性研究部長・Ph.D.
小澤 宏一 OZAWA Koichi JFE スチール 技術企画部 主任部員(部長)
局 俊明 TSUBONE Toshiaki JFE エンジニアリング エンジニアリング研究所 水システム研究部 副部長・工博
(現 JFE 技研 アクア・バイオ・ケミカル研究部 主任研究員(副部長))
望月 正 MOCHIZUKI Tadashi JFE テクノリサーチ 分析・評価事業部 京浜事業所分析グループ長・工博

要旨

JFE グループにおける、分析・解析が先導する商品開発、高品質鉄鋼商品を支える分析技術、オンリーワン、ナンバーワン分析・評価技術の特長を概括した。事業分野のニーズに合わせて強化した分析・解析技術は、材料開発やプロセス設計を先導し、工業的規模での商品の安定製造やエンジニアリング事業での各種プロセス設計に不可欠な技術になっている。

Abstract:

Strengths of analytical sciences at the JFE Group are reviewed with respect to designing steel products, stable production of high-performance steels based on process-control analysis and Only One, Number One analytical techniques. Advanced analytical techniques that are introduced and improved for meeting the demand of JFE Group's business are playing crucial role in designing steel products and optimizing steel production processes and chemical treatments in engineering businesses.

1. はじめに

分析・解析技術は今日、原子レベルの空間分解能と検出感度を獲得しつつある。JFE グループでは、最先端の分析・解析技術を、その幅広い事業分野で活用している。

最表層の構造や微細組織をナノメートルレベルで観察・解析する技術は、日本が得意とする高級鋼の研究・開発に活用されている。また、高級鋼の工業的規模での製造を支えているのが、高い精度、正確度の分析を迅速に行える工程分析技術である。エンジニアリング部門では、高輝度放射光を活用した化学結合状態の分析やダイオキシンの迅速分析などが環境ビジネスを支える基盤技術になっている。

また、JFE テクノリサーチは、JFE グループの上記の分析・解析技術を世の中のニーズに合わせた方向に強化した高度な分析サービスを提供している。以下では JFE グループの分析・解析技術の開発状況の特長を紹介する。

2. 分析・解析が先導する商品開発

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、X 線回折は 1960 年代以降、鉄鋼微細組織解析や介在物の分析、薄鋼板の集合組織解析に活用されてきた。1970 年代後半から、オージェ電子分光法、X 線光電子分光法など超高真空下での各種表面分析法が活発に表面処理鋼板の解析に利用され始めた。また、電子顕微鏡に特性 X 線の分析装置が付加され、形態観察と合わせてサブミクロンレベルの分析ができるようになった。1990 年代には、高輝度線源活用による高精度物理解析が実現した。すなわち、電界放出型電子銃 (FEG) の普及により、SEM の解像度が大幅に向上し、TEM によるナノメートルレベルの分析分解能が達成された。また、高輝度放射光施設により、微量元素の化学結合状態分析が高精度で行われるようになった。これらに加え、集束イオンビーム精密加工装置 (FIB) 技術が鉄鋼研究に広く活用されるようになり、表面処理鋼板の断面構造の直視、相界面などのピンポイント領域の微細構造解析が可能になった。これらの手法によって、工業的に複雑な課題に対して、十分な速さと精度で微細構造や組成を解析できるようになってきた。

JFE スチールでは、電場・磁場ハイブリッドレンズを搭載した Carl Zeiss NTS GmbH. の極低加速 SEM をいち早く日本国内に導入し、鉄鋼材料の最表面観察のための利用技

術を開発してきた。1kV以下の加速電圧の電子を用いて2種類の2次電子検出器で測定した像により、最表面の組成不均一性と形状を分離して高精度に解析できるようになった^{1,2)}。また、3次元走査電子顕微鏡(3D-SEM)法と3次元粗さパラメータを組み合わせた技術開発、データ補正技術の開発により、感覚的に捕らえてきたSEMの像を定量的に扱うことが可能になった。表面にかかわるさまざまな特性を従来の粗さパラメータよりも精密な3次元パラメータで記述できるようになった³⁾。これらの手法は各種表面処理鋼板の開発や高張力鋼の表面制御を先導する技術になっている。

実用材料にはさまざまなレベルの不均一性が現れる。材料の特性が局所的に優れていたり、劣化した場合にその領域に注目して構造や組成を調べることは積年の課題であった。集束イオンビーム加工(FIB)はこのような、材料のピンポイント解析を可能にした。FIB装置内では、加工しながら材料の表断面を走査イオン顕微鏡像で観察することができる。加工した試料をSEMやTEMで観察・分析することにより相界面などの目的部位の微細構造や、表面処理鋼板の断面構造を正確に測定できるようになった⁴⁾。

FIBにより作製した断面観察用試料を用いた界面のナノメートルオーダーの評価、あるいは、従来から活用してきた電解研磨した試料の粒界やナノメートルサイズの析出物などの観察・分析が、電界放出型電子銃を搭載した透過電子顕微鏡(FE-TEM)により可能になった。ナノメートルサイズの析出物(Photo 1)を活用した高強度熱間圧延鋼板の開発⁵⁾と安定製造に対してこの手法が果たした役割は大きい。FE-TEMの高い干渉性を生かしたdefocus法や高い電流密度を活用したエネルギーフィルタ像、エネルギー分散X線分析(EDS)の活用によりナノサイズの析出物を析出させる指針が明確になった⁶⁾。

電界放出型電子銃と同様に高輝度放射光が利用できるようになったことは、鉄鋼材料中に添加元素あるいは不純物元素として存在する各種の微量元素の化学結合状態を明確にするブレイクスルーをもたらした。X線吸収微細構造(XAFS)解析を結晶である鉄鋼とその中に存在する炭化物

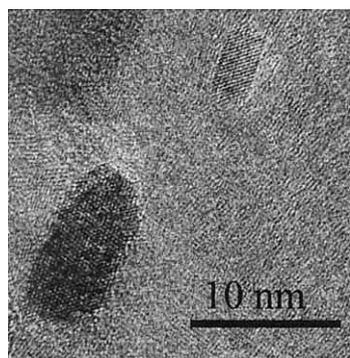


Photo 1 TEM micrograph of nano-meter size complex carbides in a high strength hot-rolled steel

に適用することで、析出強化鋼に添加されたマイクロロイ元素が固溶状態で存在する割合と析出している割合を非破壊で定量的に解析できる技術を確立した⁷⁾。蛍光XAFS法により数百mass ppmから数千mass ppm添加された元素が精度良く測れるようになった。放射光では電子やイオンを用いた解析手法と異なり、液中や大気中など環境を制御した測定もできる利点がある。

3. 高品質鉄鋼商品を支える分析技術

化学分析分野では極微量元素の定量技術などの開発とともに、製鋼工程分析技術、介在物・析出物評価技術などの開発を進めてきている。

今後の環境、リサイクル政策の一層の厳格化にともない、Hg, Pb, Cdなどの環境有害元素の鋼中含有量が厳しく規制される。これを受けて、各種有害元素の高感度定量技術を開発した。超微量元素の定量技術は、製鋼工程分析で使用される機器分析用標準試料の標準値決定において基礎となる分析技術である。また、資源循環型社会構築に向けたスクラップ使用量拡大などの進展にともない、今までは着目されていなかった元素についても極微量域での定量が必要とされるようになってきている。現在は、Se, Te, Sn, Sbなどの元素についてもその極微量定量技術を開発中である。一方、湿式化学分析法では、鋼を溶解したのち、定量対象元素の濃縮・分離といった複雑な操作が必要である。今後の熟練分析技術者の減少を考えると、簡便な極微量元素分析技術の開発も必要とされている。そのニーズに対応すべく、JFEスチールグループでは、レーザーアブレーション技術を利用した固体試料直接分析技術を開発してきた。最近では、Fig. 1に示すようなレーザーアブレーションシステムと誘導結合プラズマ質量分析(ICP-MS)とを組み合わせ、鋼中に含有する超微量元素を数十ppbのオーダーまで定量可能とする技術も開発している⁸⁻¹⁰⁾。

製鋼工程分析では、鋼の清浄化の進展にともない、製造プロセス途中での極微量域での炭素、硫黄、酸素などの非金属成分の迅速分析がますます重要となってきている。そのため、酸素分析においては、イオンスパッタリングを利用した分析試料表面汚染除去機構を備えた酸素分析装置を開発し、数ppmオーダーでの高感度定量を可能としてい

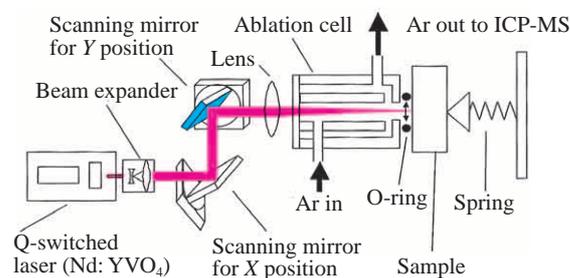


Fig. 1 Schematic diagram of laser ablation system

る^{11,12)}。

また、製鋼精錬プロセスにおいては、溶鋼成分の迅速分析だけでなく、スラグ組成を迅速に把握して精錬プロセスを制御することが重要となっている。そのため、独自のスラグサンプリング技術を開発し、オンサイトでのスラグ迅速分析を可能とした。スラグオンサイト分析技術は当社の各種2次精錬プロセスで活用されている^{13,14)}。さらに、製鋼精錬プロセスにとって介在物低減はもっとも大きな課題であり、そのため介在物の粒度分布を迅速に評価できる手法が必要とされていた。これを受けて、発光分析法による介在物の粒度分布測定法を開発し、数分での測定を可能としている¹⁵⁾。

製鋼工程分析において、迅速でかつ高精度・高感度を両立できる分析技術の開発は、プロセス合理化・最適化にとって現在でも重要な課題であり、JFEスチールグループではこの課題解決に向け、現在はレーザーを利用した分析技術、発光法の高感度化といった開発に取り組んでいる。

4. オンリーワン, ナンバーワン分析・評価技術

エンジニアリング部門においても、独自の分析技術や解析技術の開発が行われている。これらの開発は、環境関連商品の高付加価値化や、環境負荷物質の分析・調査を通して、世界的な環境問題の解決に貢献している。

また、前述したとおり、JFEグループでは高級鋼の設計・開発のために、さらには、鋼の高品位安定生産のために、さまざまな要素技術に基づく分析・解析技術を開発し実用化してきた。JFEテクニクスでは、これらの要素技術を応用展開した独自の新技術を開発し、JFEグループ内外を問わず日々進化する材料開発や製品の品質保証ニーズに答えている。

以下に、環境関連分野、および、材料関連分野におけるJFEグループの「オンリーワン, ナンバーワン分析・評価技術」の開発・実用化状況を概説する。

4.1 環境関連分野における オンリーワン, ナンバーワン

エンジニアリング部門では環境関連商品の高付加価値化のために独自の分析装置を開発してきた。代表的な技術にオンサイト水質モニタリング技術、および、ダイオキシン類の簡易分析技術がある。水質モニタリング装置は、廃水面上に光を照射した時に汚濁物質が発する蛍光をモニタリングするもので、非接触型というこれまでの水質分析機器にはない特長を有しており、水処理プラントの制御や処理水の水質監視に活用できるものである。ダイオキシン類の簡易分析技術では、FIDガスクロマトグラフを用いて、廃棄物焼却飛灰中のダイオキシン類の簡易評価を可能とした。数時間で飛灰中ダイオキシン類濃度の概略値を得ることが

でき、飛灰ダイオキシン類処理技術「ハイクリーンDX」¹⁶⁾の実用化達成に大きく寄与した。

さらに、最先端の測定手法を駆使することにより、有害物質の複雑な動態を解明し、得られた情報を廃水処理プロセスにおける適正な除去技術の提案や先進的な環境浄化技術の開発に活用している。代表例として高輝度放射光施設であるSPring-8を活用したX線吸収微細構造解析(XAFS)の利用技術がある。この手法により、湿潤試料に含まれる微量重金属の化学形態を前処理なしに特定し、かつ、その化学形態の変化をリアルタイムにモニタリングできる解析技術を開発した。これにより、重金属による環境汚染の挙動を正確に把握することができる¹⁷⁾。

環境負荷物質の分析調査においては、EU規制関連物質、大気汚染物質、内分泌かく乱化学物質、遺棄化学兵器に由来する物質など広範囲の物質を対象とした分析を行っている。

EU規制に対応した環境負荷物質の分析技術では、重金属に対してはエネルギー分散型蛍光X線分析やレーザーアブレーション-ICP-MSを用いたスクリーニング分析からICP発光分析(ICP-OES)、原子吸光分析(AA)、ICP-MSなどを用いた精密分析まで駆使することで、迅速かつ定量性の高い分析を可能とした。また、有機臭素系難燃剤に対してはさまざまな試料性状に対応した前処理技術を開発したことで、高分解能ガスクロマトグラフ質量分析(HRGC/HRMS)測定による高精度分析を可能とした。

環境試料の有機微量分析技術にも注力している。室内環境の分野ではエコ型部材開発のための簡易評価を、内分泌かく乱化学物質の分野ではガスクロマトグラフ質量分析(GC/MS)や液体クロマトグラフ質量分析(LC/MS)などを用いSPEED'98に対応する分析調査を行っている。また、遺棄化学兵器の分野では化学剤の環境スクリーニング分析技術を開発し、有機ヒ素化学剤の分析技術を開発した。

上記に上げた環境負荷物質の分析技術は、法規制の強化などから高まる顧客ニーズに対して迅速な対応を可能とし、環境問題への取り組みの一助となっている。

4.2 材料関連分野における オンリーワン, ナンバーワン

JFEテクニクスでは、物理解析技術・化学分析技術を駆使し、日々進化する材料開発や製品の品質保証ニーズに答えている。

極低加速電圧SEMとFIB-SEMなど新しい観察・分析の利用技術を開発し強化中である¹⁸⁾。これらナノレベルに迫る新しいSEM技術より真の表面観察や3次元構造解析が可能となり、微細化の進んだ材料や商品の構造解析に活用されている。Photo 2に、極低加速電圧SEMを用いた電子デバイス断面の分析例を示す。150 nmの薄いW薄膜が明瞭に観察されており、数十nm以下の空間分解能でEDS

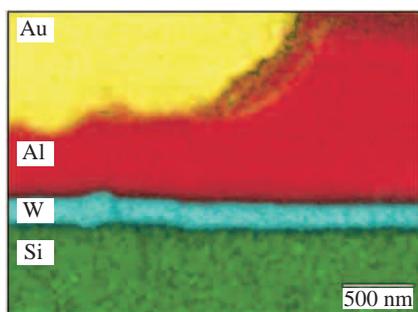


Photo 2 EDS mapping (Au, Al, W, and Si) for wire bonding for intersection of semi-conductor devise (Acceleration voltage: 4 kV)

分析できていることがわかる¹⁹⁾。また、電気特性評価と組み合わせた透過X線や超音波顕微鏡などの非破壊調査やFIB, SEM, TEMなどの微細構造解析技術による電子部品の信頼性評価および不具合解析に積極的に取り組んでいる。

また、レーザアブレーション-ICP-MSを用いた新しい定量分析技術を確立し実用化した。紫外線レーザを用いその照射条件を工夫することで、従来技術では取り扱いの難しい μm 領域の局所分析を可能とし、その結果、小さな電子部品や複雑形状な実装品の直接定量分析を可能とした。

一方、定量分析においては、分析値の信頼性確保や分析法の妥当性確認において標準物質が必要であり、JFEテクノロジーでは、従来より鉄合金および非鉄合金の分析用標準物質を作製・販売している。有害物質の使用制限の広がりに合わせて、プラスチックや土壌中の有害成分分析に供する標準物質を開発している。

5. おわりに

分析・解析装置の基本性能の向上、検出器、コンピュータなど周辺技術の進歩、さらに、応用研究者による利用目的に特化した試料作製技術や装置利用技術、データ解析手法開発により、分析・物理解析機器はもはや仮説検証の道具に留まらず材料開発やプロセス設計を先導する上で必須な道具になった。

しかしながら、材料開発においても、製造現場の問題解決においても、上記の分析・解析では歯が立たない事例も多い。また、鉄鋼材料では優れた特性の発現機構が完全には理解されないままに製品が完成した例もある。JFEスチールが世界のトップ製鉄メーカーとして存在し続ける上で、原子クラスターや原子レベルでの界面評価、実環境下での分析・観察技術、超高感度の迅速・高精度のオンサイト・オンライン分析のさらなる強化が必須である。エンジニアリングをはじめ鉄鋼以外の部門とJFEテクノロジーにおいても、今後とも事業の動向、顧客の動向を見据え、各事業のターゲットを十分に理解した上で、事業を先導する分

析・解析技術の深化が不可欠であると考えている。

参考文献

- 1) 名越正泰, 河野崇史, 佐藤馨. 表面技術. vol. 54, 2003, p. 31-34.
- 2) 佐藤馨, 名越正泰, 河野崇史, 本間芳和. 応用物理. vol. 73, 2004, p. 1328-1332.
- 3) Noro, H. Yanagi, K. Inst. Phys. Conf. Ser. no. 179, sec. 5, 2003, p. 207-210.
- 4) Sato, K. et al. J. Electro. Microsc. vol. 53, 2004, p. 553-556.
- 5) Funakawa, Y.; Shiozaki, T.; Tomita, K.; Yamamoto, T.; Maeda, E. ISIJ Inter. vol. 44, 2004, p. 1945-1951.
- 6) 佐藤馨, 仲道治郎, 山田克美. 顕微鏡. vol. 40, 2005, p. 183-187.
- 7) Nagoshi, M. et al. Physica Scripta. T115, 2005, p. 480-482.
- 8) 藤本京子, 千野淳. 分析化学 (Bunseki Kagaku). vol. 55, 2006, p. 245-249.
- 9) 秋吉孝則, 坂下明子, 前川俊哉, 石橋耀一, 城代哲史, 望月正. 鉄と鋼. vol. 83, 1997, p. 42-47.
- 10) 石田智治, 秋吉孝則, 坂下明子, 城代哲史, 藤本京子, 千野淳. 分析化学 (Bunseki Kagaku). vol. 55, 2006, p. 229-236.
- 11) 宮城知代子, 大室喜久子, 滝沢佳郎, 森戸延行. 分析化学 (Bunseki Kagaku). vol. 51, 2002, p. 1019-1026.
- 12) Yasuhara, H.; Shimura, M.; Yoshioka, K.; Abiko, K.; Iwai, H.; Niida, T. Phys. Stat. Sol. (a). vol. 189, 2002, p. 133-138.
- 13) 永嶋仁, 佐藤重臣, 岡野三治, 望月正, 吉岡豊, 田野学. 鉄と鋼. vol. 85, 1999, p. 85-90.
- 14) 横石規子, 山本公, 萬田浩史, 円山秀夫. 材料とプロセス. vol. 11, 1998, p. 1348.
- 15) 山本公, 谷本亘, 佐藤進, 吉岡啓一. まてりあ. vol. 40, 2001, p. 79-81.
- 16) 塩満徹, 平山敦, 岩崎敏彦, 明石哲夫. NKK技報. no. 176, 2002, p. 6-10.
- 17) 中原啓介, 藤原茂樹, 名越正泰, 河野崇史. 第40回下水道研究発表会講演集. 2003, p. 907-909.
- 18) 橋本哲. 日本信頼性学会誌. vol. 28, 2006, p. 155-162.
- 19) Sakurada, T.; Hashimoto, S.; Tsuchiya, Y.; Tachibana, S.; Suzuki, M.; Shimizu, K. J. Surf. Anal. 2005, vol. 12, p. 118-121.



佐藤 馨



小澤 宏一



局 俊明



望月 正