

# 特殊鋼の研究開発、製造のための分析技術

Analysis Methods and Their Applications to the Research, Development and Quality Control of Special Steels

久保田 直義\*<sup>1</sup> 田中 肇\*<sup>2</sup> 古元 智裕\*<sup>3</sup> 小池 和徳\*<sup>2</sup> 林 俊一\*<sup>4</sup>

KUBOTA Naoyoshi, TANAKA Hajime, FURUMOTO Tomohiro, KOIKE Kazunori  
and HAYASHI Shunichi

**Synopsis:** This paper introduces application examples of the structure analysis and the surface analysis methods such as XRD, XPS, AES, TOF-SIMS and SPM. Chemical state and composition of passivation layers on the stainless steel were determined quantitatively by XPS. AES and TOF-SIMS were applied to the analysis of the grain boundary segregation of P, S, and B in the steel sample. TOF-SIMS was also utilized to investigate the lubricating films formed on the special steel during the sliding test. The frictional force distribution on the spheroidal graphite cast iron was measured by SPM. Metallographic structure was observed by EBSD and TEM. The recrystallization of the shot-blasted SUS303 surface was observed by EBSD. Atomic level observation of lattice disorder and interface structure was performed by advanced TEM. The paper on TEM analysis of nanometer-sized precipitates was reviewed, in which the grain size of the steel applied to automobile parts such as axle shaft is controlled by the precipitates in order to obtain strength property. The characterization results obtained by Cs-TEM for the cementite-ferrite interfaces in the steel code and thin films formed on the bearing steel by the tribology-test are introduced. The paper on 3D atom probe tomography was reviewed in which the formation of atomic clusters composed of 100 to 1000 atoms were observed. The regulation of environmental pollution matter and the relating analysis methods regarding water and atmosphere are shown.

**Keywords:** surface analysis; metallographic structure; environmental analysis; X-ray diffraction; X-ray photoelectron spectroscopy; Auger electron spectroscopy; secondary ion mass spectrometry; scanning probe microscope; 3-dimensional atom probe tomography; electron back scatter diffraction; transmission electron microscope.

## 1. はじめに

日本政府は2050年までにカーボンニュートラル、脱炭素社会の実現を目指すことを表明し、産業界はさまざまな対応をしている。鉄鋼業は、二酸化炭素削減を目指すプロジェクト「環境調和型製鉄プロセス技術開発 (COURSE50)」を進め、電力分野では、再生可能エネルギー (洋上風力・蓄電池作業)、水素発電、CO<sub>2</sub>分離回収技術等の開発が進んでいる<sup>1)</sup>。一般的な製鉄プロセスは、鉄鉱石の還元には石炭を使用するため、二酸化炭素の排出は避けられない。そのため、水素による鉄鉱石の還元による二酸化炭素抑制と高炉ガスからの二酸化炭素を分離・回収する技術の開発など、鉄鋼業は常に環境問題と向き合

い、環境負荷低減対策を講じている。

その一方で、商品・材料は多様な機能の発現を要求され、その機能を付与するプロセスメタラジーが今後さらに重要なキーテクノロジーになっていく。この機能発現の機構解明には、様々なスケール (空間軸、時間軸、化学状態) からの観察によって解を導き出さざるを得ない時代になってきた。製品およびプロセスの研究開発においては、まさに“Seeing is believing”であり、試験分析との更なるタイトバインディングな関係構築が益々重要となってきた。本稿では、材料の特性を大きく左右する材料表面の評価技術、組織解析技術、添加元素の析出や偏析、固溶状態を明らかにする微小域3次元解析技術、表面分析技術としては、X線光電子分光分析 (X-ray

原稿受付日：2021年4月2日

\*1 日鉄テクノロジー株式会社 富津事業所解析ソリューション部 物理解析室

\*2 日鉄テクノロジー株式会社 尼崎事業所解析技術部 物理解析室

\*3 日鉄テクノロジー株式会社 広畑事業所環境技術部 環境技術室

\*4 日鉄テクノロジー株式会社 取締役常務執行役員

Photoelectron Spectroscopy : XPS) , オージェ電子分光分析 (Auger Electron Spectroscopy : AES) , 飛行時間型二次イオン質量分析 (Time of Flight Secondary Ion Mass Spectrometry : TOF-SIMS) , および、走査型プローブ顕微鏡 (Scanning Probe Microscope : SPM) を紹介する。組織解析技術として、後方散乱電子線回折解析 (Electron Backscatter Diffraction : EBSD) , 透過電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope : TEM) , それに付随して、電子線エネルギー損失分光 (Electron Energy Loss Spectroscopy : EELS) , 蛍光X線分光 (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy : EDX) , また、固溶・析出状態の観察に用いる3次元アトムプローブ (3-Dimensional Atom Probe Tomography : 3DAP) を紹介する。また、企業が環境負荷低減の課題に取り組みつつ、より良い製品をユーザーに届けるという社会的責任を果たすうえで重要な役割を担っている環境規制評価の分析手法について紹介する。

## 2. 表面分析

種々の材料の表面数原子からサブミクロンオーダーの深さの化学構造や元素状態を明らかにする技術が表面分析である。表面分析は、材料の研究開発や製品の品質管理に必須の手段として長年にわたり活用され進歩してきた。例えば、品質管理の場面では、製品の表面に生じた元素の濃化や皮膜が、たとえその厚さがサブミクロンオーダー以下であっても、後工程での接着不良、密着不良、腐食発生の原因となる場合がある。また、変色やムラなどの光沢不良として捕らえられ、製品不具合になる事もある。これらの評価解析や原因解明に表面分析は有用である。以下に分析事例を紹介する。

表面分析では、試料にX線、電子、イオンビームを照射し、表面から発生するX線、電子、イオン等を検出し、これらの強度とエネルギーを測定、解析することにより表面の構造や状態を把握する。試料の最表面を調べるには、表

面汚染を防ぐことが必須であり、試料や分析器を $10^{-6} \sim 10^{-8}$  Paという地球と月の間の宇宙空間に匹敵する超高真空下に保持する必要があること、発生させた電子やイオンを収束させ、ビーム化する等の要素技術が必要である。

Fig. 1に表面分析手法を対象とする分析領域のサイズと情報深さで分類した結果を示す。表面数原子オーダーから10 nmの深さを $100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$ 程度の領域で分析可能な手法として、赤枠で囲んだX線光電子分光分析 (XPS) , オージェ電子分光分析 (AES) , 飛行時間型二次イオン質量分析 (TOF-SIMS) , および走査型プローブ顕微鏡 (SPM) について説明する。

### 2. 1 X線光電子分光分析

XPSの原理をFig.2~Fig.3に示す。試料表面にX線を照射すると原子軌道上の電子が放出される。この放出された電子を光電子と呼ぶが、この光電子のエネルギーを解析する事で、表面数nmの組成と化学結合状態を分析する装置がXPSである。最近の装置の進歩により高感度測定や数十 $\mu\text{m}$ 径以下の微小部の測定が可能である。また、Arイオンビームを試料表面に照射して、スパッタ現象を利用す

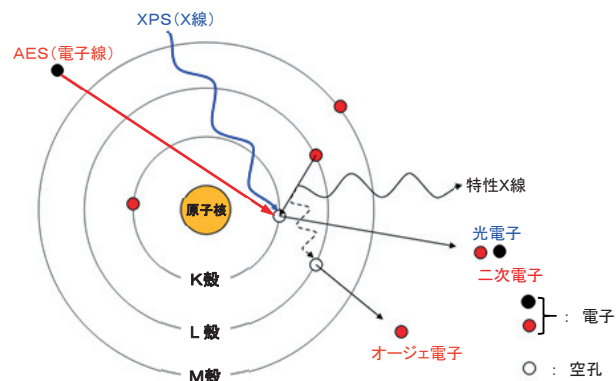


Fig.2 XPS, AESにおける元素の分析原理

試料表面にX線または電子を照射することで、光電子やオージェ電子が放出される。それぞれの電子のエネルギーから元素の種類が、また、強度から元素含有量の情報が得られる。

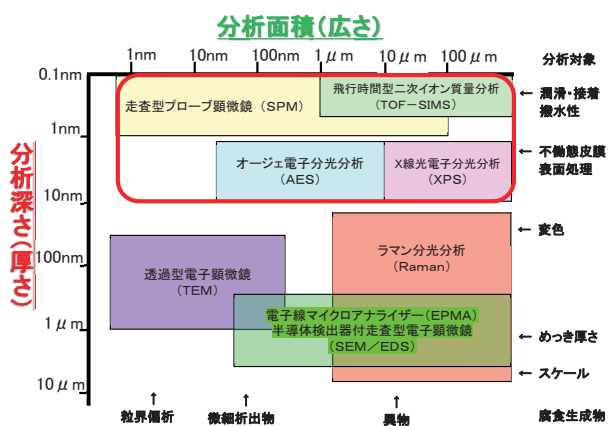


Fig.1 表面分析手法の一覧 (赤枠内が表面分析機器)

対象とする分析領域の広さと情報深さで分類した。

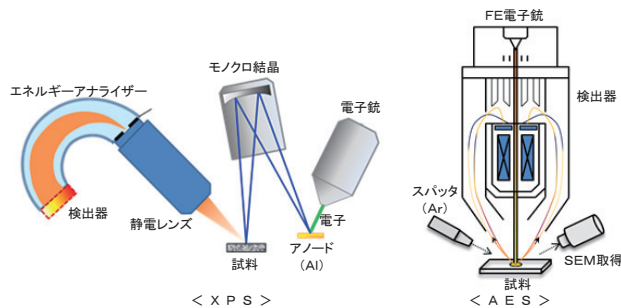


Fig.3 XPS, AESの装置構成

XPSでは、ターゲットに電子を照射し、ターゲットからの特性X線をモノクロメータでエネルギーをそろえて試料に照射する。試料からの光電子をエネルギーアナライザーで分光する。AESでは、電子を試料に照射し、放出されるオージェ電子を検出器で計測する。この図では、検出器の中心軸に電子銃を配置した同軸型検出器を示している。

ることにより、深さ1~2 μm程度の領域で深さ方向分析が可能であり、元素分布、皮膜厚さ、状態変化を測定することができる<sup>2)~5)</sup>。XPSの分析事例として、ステンレス鋼の表面酸化皮膜厚さをコントロールする事で、種々の色合いが出せるカラーステンレスのXPS分析結果を以下に示す。Fig.4は、最表面の元素定性分析および定量解析の結果で、最表面の組成はC, Oが主でCr, Feを含んでいることが確認される。さらに、Fig.5に示す元素状態解

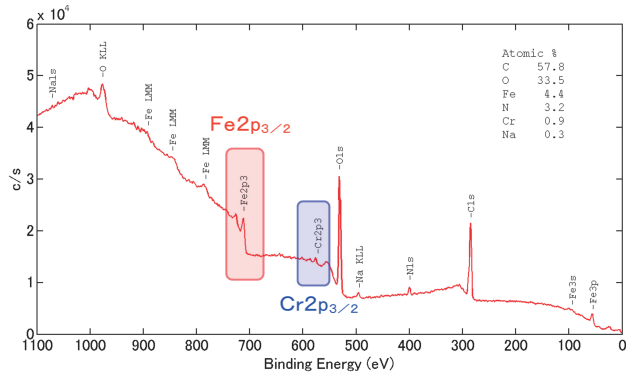


Fig.4 XPSによるカラーステンレス鋼の表面分析の例

カラーステンレスの表面をXPSにより定性分析して得られる光電子スペクトルを示している。C, O, Cr, Feが検出されている。図中には各元素の定量値が表示されている。

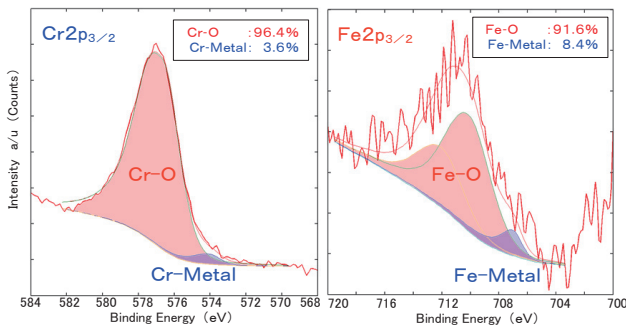


Fig.5 XPSによるカラーステンレス表面の状態分析

CrとFeから放出される光電子のエネルギー分布である。酸素と結合したFe, Cr原子から放出される光電子の運動エネルギーは、金属状態のそれと比較して小さくなり、束縛エネルギーが大きくなる。これを利用して酸化状態別に定量ができる。

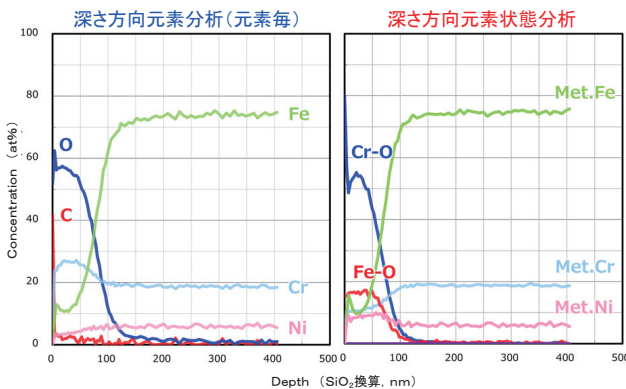


Fig.6 XPSによるカラーステンレス鋼板の表面からの深さ方向分析 C, O, Cr, Fe, Ni, 酸化Cr, 酸化Feの深さ方向での含有量の変化。この図で示す結果から、酸化被膜の厚さが70 nmであることがわかる。

析により、最表面はCrとFeが共に酸化物で、僅かに金属状態も含まれることが確認される。さらに、Fig.6の深さ方向分析により、最表面にCを含んだO, Cr, Feの酸化皮膜が確認され、その厚さが約70 nmである事も確認された。また、深さ方向への元素状態解析により、この酸化層は、Fe酸化物を含むCr酸化物で構成されていることがわかる。この深さ方向への状態解析は、各深さで元素ごとにスペクトルを測定し、これを解析する事で得られる。Fig.7はこれらの中からCrとFeのスペクトルを並べた結果である。CrとFeの結合エネルギーが、深さとともにシフトし、酸化物から金属に変化する様相が確認できる。上記の分析事例では、照射するX線として、軟X線のAl Kα線を用いているが、最近では、SPring-8等の放射光施設の高強度X線やCr Kα線等の硬X線を励起光として用いる硬X線光電子分光法 (Hard X-ray Photoemission Spectroscopy : HAXPES)<sup>6)</sup>も活用されている。XPSで得られる表面の情報は深さ数nmの範囲であるが、HAXPESでは50~60 nmにおよぶ。そこで、両者を併用して電池材料であるチタン材の表面でのTi-O<sub>2</sub>評価で非破壊での深さ方向解析も始められている。

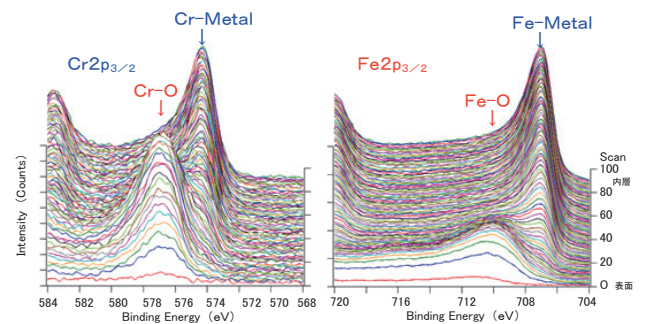


Fig.7 XPSによるステンレス鋼表面における深さ方向での状態分析

深さとともにCr, Feの光電子結合エネルギーのピークトップがシフトしている。最表面は酸化物状態であり、数十nmより深い位置では金属状態になっていることがわかる。

## 2.2 オージェ電子分光分析

AESの原理をFig.2~Fig.3に示す。試料に電子を照射する事で発生するオージェ電子を検出し、表面の定性や定量分析、さらに、マッピング分析を行う表面分析法である<sup>7), 8)</sup>。一次励起源が電子なのでAESは走査電子顕微鏡 (SEM) としての機能も持っている。同様に電子を一次励起源とする電子プローブマイクロ分析 (Electron Probe Microanalysis : EPMA) とSEM/EDXは、特性X線を検出する分析法であり、これらと比較してAESは空間分解能が高いことが特徴である。その理由は、EPMAやSEM/EDSで検出する特性X線の発生領域が、平面方向と深さ方向へ約1~2 μmに広がっているのに対して、AESでは検出するオージェ電子の広がり範囲が、平面方向に数十nmφ、

深さ方向に数nmの範囲だからである。AESの分析事例として、Fig.8に光輝焼鈍処理を施したステンレス鋼の表面マッピング分析結果を示す。表面のサブ $\mu\text{m}$ ~ $\mu\text{m}$ オーダーの微細Cr析出物にて、周囲のFeとは明瞭に分離されたCr分布像が認められており、元素が分布する範囲を正確に評価することが可能である。この事は、サブ $\mu\text{m}$ 以下の極微細析出物の評価解析にも有効である。Fig.8には、このCr析出物のAES定性スペクトルを示しているが、AES信号はS/N比が低いため、一般に他の分析手法で使われる積分型のスペクトルではなく、信号ピークを強調した微分スペクトルを用いている。

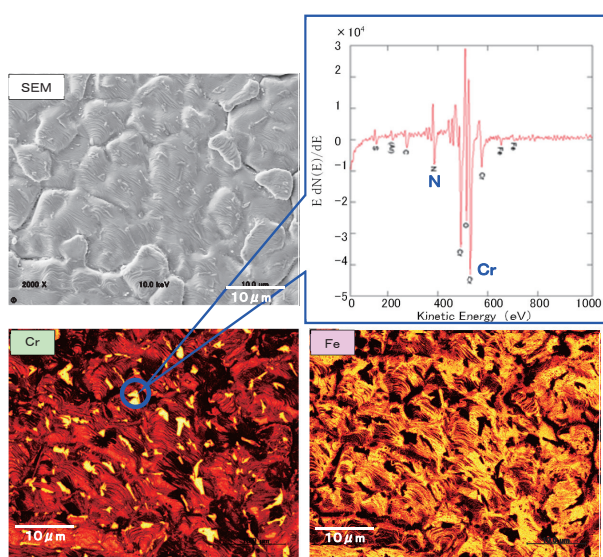


Fig.8 AESによる光輝焼鈍したステンレス鋼表面の元素分布分析  
左上に分析箇所のSEM観察結果を示す。左下は、左記と同一箇所のCrの分布。  
Cr濃度の高い部分のAESスペクトルを右上に示す。この図からCr析出物の存在が確認できる。右下はFeの分布。Cr析出箇所ではFeは検出されない。

また、AESの空間分解能/情報深さを活用した分析手法/試料調整法の一例として、Fig.9にNiの粒界に偏析したSを分析した結果を示す。一般的にPやSが結晶粒界に偏析する事で熱処理割れや強度低下が起こる事<sup>9)</sup>は知られているが、その粒界偏析元素の存在範囲は、粒界の近傍nm程度なので、SEMやEPMAなど他の分析手段を使って断面方向から観察しても粒界に偏析したPやSを捉えることはできない。AESは、検出する情報の深さが浅く、局所の元素分析が可能であるという特徴を活かすことで偏析元素の分析が可能である。その方法は、まず、試料を装置内で冷却破断し、結晶粒界割れ部を露出させ、続いてその破面をAESで分析する。破面に露出する偏析元素はnm程度の厚さしかないが、表面敏感なAESによれば分析が可能である。また、AES装置は内部が超高真空中に保持されているので、露出した破断面に残留ガス分子が吸着するまでに分析を完了できる。本分析では、Sは結晶粒界破面で明瞭に検

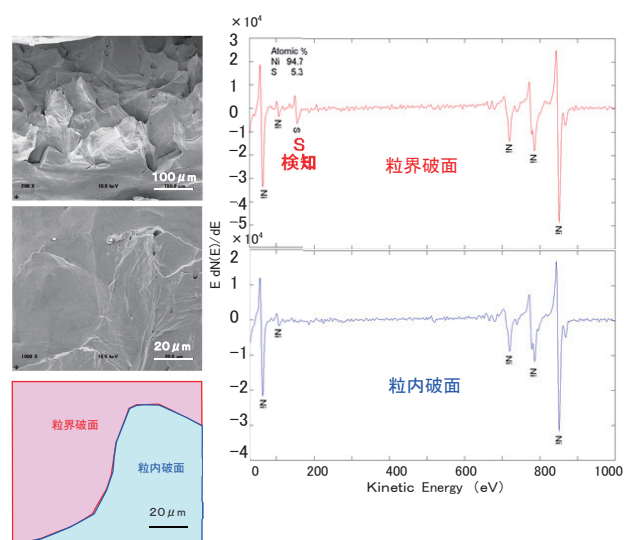


Fig.9 AESによるNi中のSの粒界偏析の分析

試料をAES装置内で冷却破断し、破断面を定性分析した。粒界破面では粒界偏析したSが検出されている。一方、粒内破面では、Sは検出されない。

出され、結晶粒内割れの部位では検出されておらず、Sは粒界に偏析していることが確認できる。

SEM, EPMA, AESなどの分析法は、試料に電子を照射する関係上、試料が絶縁物の場合には、チャージアップの影響で正しいデータが得られなくなるなどの課題がある。その対策として、SEM/EDXやEPMAでは、一般的に帯電防止対策として、C, Au, Pd等の導電性物質を表面に蒸着する。しかし、AESは、表面敏感な分析法であるため、蒸着物質が妨害となって分析が困難になる。その対策として、蒸着膜の厚さをnmでコントロール可能なOsプラズマコーターによって極薄の導電性膜を試料表面に形成させることで、絶縁物のAESによる評価が可能になる。

### 2.3 飛行時間型二次イオン質量分析

TOF-SIMSの測定原理の概略をFig.10に示す。固体試料にパルス状の一次イオンを照射し、表面数原子オーダーから放出される二次イオンを検出する。質量の異なる二次イオンに

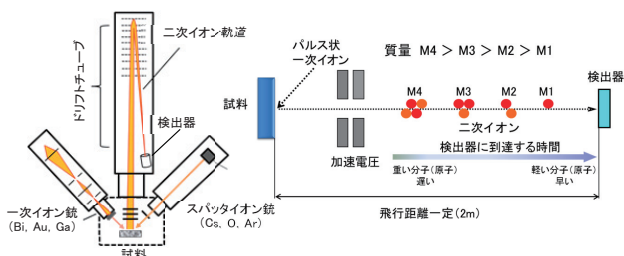


Fig.10 TOF-SIMSの原理

固体試料にパルス状の一次イオンを照射し、表面数原子オーダーから放出される二次イオンを検出する。二次イオンは、飛行時間差（飛行時間はイオンの重さの平方根に比例）を利用して質量分離する。

同じエネルギーを与えた場合、試料から検出器までの飛行時間は二次イオンの質量の平方根に比例する。すなわち、軽いイオンほど検出器に早く到着し、重いイオンとの間に到着時間の差が生じる。TOF-SIMSは、この飛行時間差を利用して二次イオンの質量を分析することにより元素情報を得る分析法である。飛行時間型の質量分析法は、電場や磁場を利用する四重極型質量分析や二重セクター型質量分析に比べて高い質量分解能を示す。そのため、C-H-O・・・と続く質量数の差異が少ない有機物質の構造解析に有用で、TOF-SIMSは装置開発の早い段階から有機材料解析用に特化した仕様が開発されてきた<sup>10)</sup>。また、有機材料だけでなく、金属元素の感度も高いことから、近年では、各種の金属材料とマルチマテリアルを含めた有機材料との接着や密着に関する開発が盛んになっている<sup>11),12)</sup>。B等の軽元素は他の分析法では感度が低く、分析が困難な元素であるが、TOF-SIMSは元来、Bの検出感度が高いという利点がある。それに加えて特殊な修飾法を活用する事により、感度を更に高めた検出が可能となっている<sup>13)</sup>。Fig.11は、20 ppm B 添加鋼中のBの分布状態を分析した結果である。試料の断面方向から200 μm×200 μm領域と、さらに同領域中の50 μm×50 μmの範囲を拡大して分析した。焼入れ性の効果の高いBの添加量は20 ppmと微量であるが、旧γ粒界に沿った濃化が明瞭に確認された。比較的安価なBは、焼入れ性をはじめ各種特性を改善するために添加される場合が多くあり、その材料特性の改善とTOF-SIMSでのB分布評価は材料開発に有効な手法である。

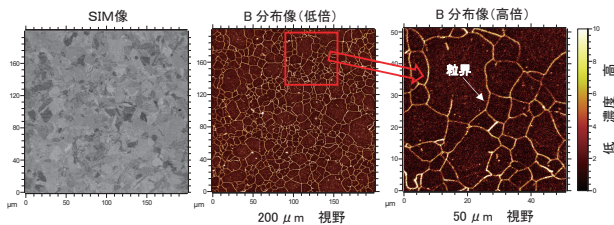


Fig. 11 TOF-SIMSによる鋼中の粒界濃化したBの分析

Bを20 ppm添加した鋼中のBの分布。Bが粒界に濃化している状態が確認できる。

次に、TOF-SIMSを界面反応の調査に応用した例を示す。金属と有機物の塗布、接合、接着において、これらの密着性を向上させるため、金属表面にシランカップリング処理などの表面処理が実施されることがある。金属と表面処理剤の反応性を基材金属元素と表面処理成分が反応したフラグメントイオンの強度分布から反応性を評価した事例として、シランカップリング剤をCu基材とAl基材に薄く塗布し、表面からTOF-SIMSによる質量スペクトル分析した結果をFig.12に示す。この結果は、Al基材ではシラノール基とAlが反応し、Cu基材ではエポキシ基とCuが反応している様相が認められ、基材による反応の違いが確認された。

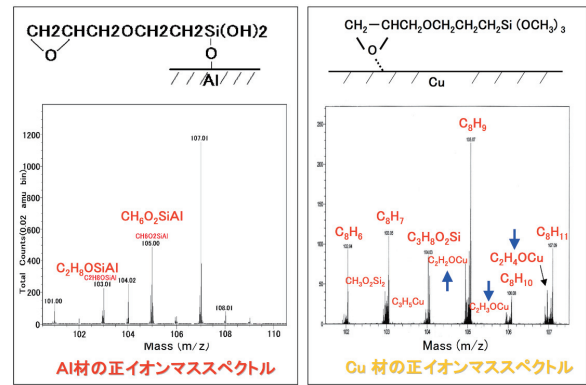


Fig.12 表面にシランカップリング剤を塗布したアルミニウムと銅のTOF-SIMSによる分析結果

Al基材ではシラノール基とAlが反応し、一方、Cu基材ではエポキシ基とCuが反応している様相が認められる。

特殊鋼は軸受のように金属部品同士の摩擦摺動を伴う機械部品に多く使用され、自動車をはじめとする機械や設備のエネルギー伝達効率向上、低燃費化の観点から、部品での摩擦摺動特性が重要視されている。この様な部位にはオイルなどの潤滑剤を使用し、金属表面に摩擦係数の低い摺動皮膜を形成させ、摩擦摺動性や潤滑性を向上させている。有機/無機の混合物からなる潤滑被膜の解析は、TOF-SIMSが得意とするところの一つである。Fig.13にオイル滴下したピンオンディスク試験片での摺動皮膜のTOF-SIMS分析事例を示す。この摺動皮膜からは、オイル中の極圧添加剤に代表されるPO系イオンやCa化合物が検

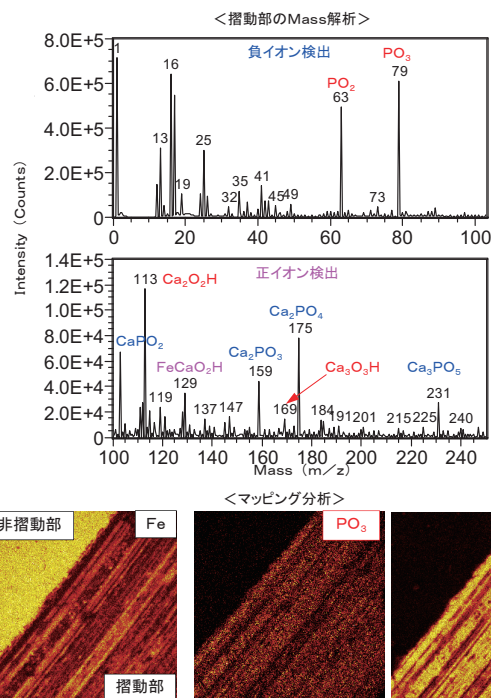


Fig. 13 オイル滴下したピンオンディスク試験片での摺動皮膜のTOF-SIMS分析

<摺動部のMass解析>では、正の2次イオンと負の2次イオンを検出し、摺動皮膜の組成を推定した。<マッピング分析>では、摺動部と非摺動部をまたぐ領域で、Fe、PO<sub>3</sub>、Caの分布を測定した。

知されている。PO<sub>3</sub>やCaの分布が確認されているのは摺動されている部分のみで、非摺動部にもオイルは付着しているものの、PO<sub>3</sub>やCaの分布は確認されない。この事は、摺動部はPO<sub>3</sub>やCaを含む皮膜形成により摩擦係数が低くなり、摺動特性が維持されていることを示唆している。製品の軽量化や高強度化においては、上述の様に金属材料とマルチマテリアル材料との接着、接合が必須となるために、有機材料と無機材料の反応解析が可能なTOF-SIMS分析も重要視されており、今後の分析ニーズへ対応するには必須の装置である。

## 2.4 走査型プローブ顕微鏡

SPMは、測定対象を固定し移動させる試料ステージと、試料表面に近づけて局所的な相互作用を検出する探針（プローブ）、そしてこれらを制御するコントローラからなり、物質の表面をなぞるように動かして、表面を拡大観察する顕微鏡である。Fig.14に装置の基本構成を示す。SEM等と比較して空間分解能が高く、nmレベルで表面凹凸を観察可能である。Table 1に示すようにSPMはプローブを交換することで表面近傍の摩擦力、電気特性や磁気特性、弾性率など様々な物性の測定が可能である<sup>(14),(15)</sup>。試料表面の形態観察としてDLC (Diamond Like Carbon) コーティング材の表面形態観察をDFM (Dynamic Force Mode) モードで実施した結果をFig.15に示す。縦横1 μm角領域

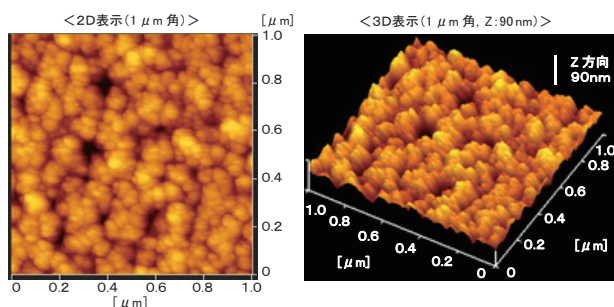


Fig.15 SPMによるDLC皮膜の表面形態観察  
縦横1 μm角領域で凹凸高さを90 nmに拡大して示している。

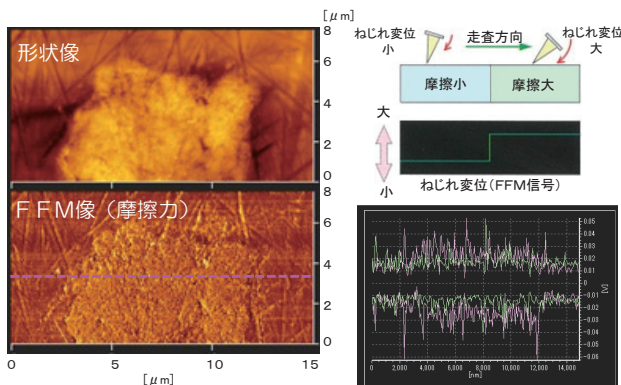


Fig.16 SPMによる摩擦力測定

球状化黒鉛の断面での球状化黒鉛を含めた周囲の摩擦力の分布をFFM像で測定した。黒鉛部分の摩擦抵抗分布等の評価が可能である。

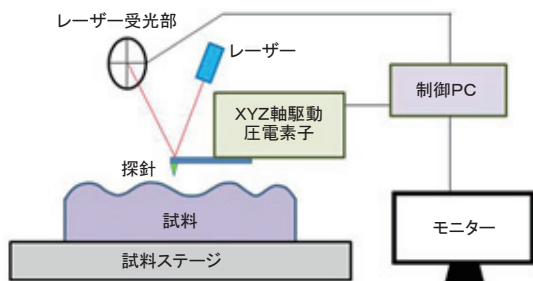


Fig.14 SPMの基本構成と動作原理

試料表面に探針を近づけ、試料表面と探針間に働く引力や斥力による探針の変位をレーザーで読み取ることで、微細形状や各種物性分布を表示している。

で凹凸高さを90 nmに拡大して示しているが、nmオーダーの表面凹凸形状が鮮明に認められている。次に、球状化黒鉛の断面での球状化黒鉛を含めた周囲の摩擦力の分布をFFM (Friction Force Microscope) 像で測定した事例をFig.16に示す。摩擦力評価は、プローブがねじれる方向に試料を走査させて、プローブ-試料間に生じる摩擦力をプローブのねじれ量に変換して検出して、形状像と摩擦像を同時に観察している。これにより摺動性の良好な球状化黒鉛の黒鉛部分の摩擦抵抗分布等の評価が可能である。さらに、電気特性評価の一例として、Ni合金の表面皮膜生成による電気物性評価事例をFig.17に示す。電流

Table 1 SPMにおける主要測定モード一覧

STM	走査トンネル顕微鏡	CITS	トンネル電流分光法
AFM	原子間力顕微鏡	ナノインデント	極微小部硬さ測定
FFM	摩擦力 (水平力) 顕微鏡	SNOM	走査型近接場顕微鏡
SCM	走査型キャパシタンス顕微鏡	CPD	接触電位差
SNDM	非線形キャパシタンス顕微鏡	MP-AFM	マルチプローブ原子間力顕微鏡
C-AFM	電流計測原子間力顕微鏡	NC-AFM	非接触原子間力顕微鏡
SSRM	走査型広がり抵抗顕微鏡	PM	位相測定
MFM	磁気力顕微鏡	EFM	静電気力顕微鏡
KPFM	表面電位顕微鏡	AFM-IR	極微小部赤外分光測定
		AFM-ラマン	極微小部ラマン分光測定

像や広がり抵抗像（SSRM（広がり抵抗））では、試料にバイアス電圧を印加したままプローブを走査させ、プローブと試料間に流れる電流を検知して電流像を得る。また、導電性の高いプローブとワイドレンジアンプを使用する事で、試料表面の抵抗分布（SSRM）も測定可能である。これら以外にも磁気力の評価が可能であり、S極またはN極に着磁させたプローブ先端を試料に近づけることで、試料

表面の磁場によりプローブに対して引力や斥力が生じ、この力を解析する事で磁性材料の磁区分布や磁性を帯びた領域の分布調査が可能である。特に、後者では鉄鋼材料において鋼中の任意断面の表面近傍に存在する析出物等の磁性の異なる物質の探索もでき、さらに、CrC析出物の周囲に生じるCr欠乏層（鋭敏化領域）の磁性が異なる事を利用してのCr欠乏層の分布評価が可能である。Fig.18にSCM420鋼中のCr欠乏層を分析した例を示す。CrC析出物の周囲にCr欠乏層による磁気分布が明瞭に確認されている。このSCM420は歯車などの焼入れにより表面硬化させる部品に多用され、含まれるCrは焼入れ性（すなわちマルテンサイト組織生成挙動）を向上させる元素として知られている。検出されたCr欠乏層は焼入れ性に劣り、表面硬度の低下、ばらつき拡大などを通じて部品性能に影響する可能性がある。このようにSPM評価解析技術はCr欠乏層など合金元素の精密かつ微細な分布評価を通して、部品、製品の評価、解析さらには開発に有効な技術と考えられる。

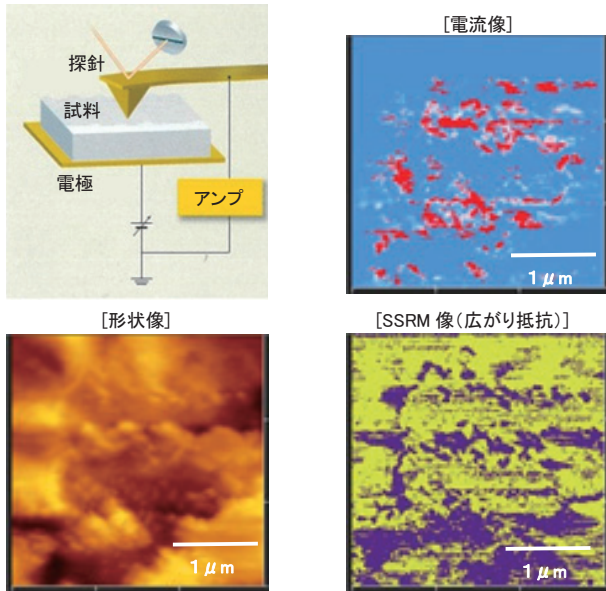


Fig.17 SPMによる電気物性測定

Ni合金にバイアス電圧を印加してプローブを走査し、プローブ-試料間に流れる電流を検知して電流像を得た。導電性の高いプローブとワイドレンジアンプを使用し試料表面の抵抗分布（SSRM（広がり抵抗））も測定可能である。

### 3. 組織解析

#### 3.1 後方散乱電子線回折解析

走査電子顕微鏡（SEM）を応用し、約1 mm～数 μm程度の微小領域で結晶構造解析が可能な後方散乱電子線回折解析（EBSD）が、急速に普及してきた。この分析技術はFig.19のEBSD原理図に示すように約70°に高角傾斜させた試料表面に電子を照射し、電子後方散乱により得られる菊池パターンと評価材料の結晶情報を基に結晶方位解析を行う手法である。EBSD分析における情報深さは、表面から数十nm程度であるので、分析結果は、切断、研磨など試料の前処理で発生した加工歪みの影響を受けやすい。そのため、評価材料や目的に応じて、化学エッチング、電解研磨、振動研磨、コロイダルシリカ研磨、イオンミリングやFIBなど種々の前処理法の中から最適な方法を選択し

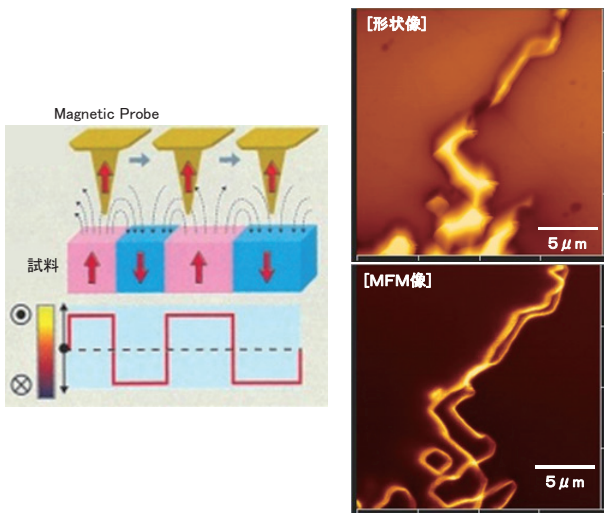


Fig.18 SPMによる磁気力（MFM）測定を利用したSCM420鋼中の炭化Cr周囲のCr欠乏層の測定

N極またはS極に着磁させたプローブを試料表面に近づけることで、試料の磁性による引力、斥力がプローブに働くため、磁気力分布が得られる。右上の形状像では結晶粒界に生成した炭化Crが明瞭に観察されている。右下のMFM像では炭化Crの周囲に生じたCr欠乏層により、磁気変化が生じているため、これを計測する事でCr欠乏層が観察可能となる。

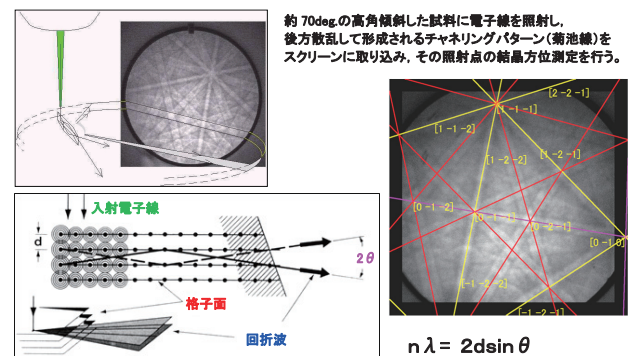


Fig.19 後方散乱電子線回折解析（EBSD）の原理  
高角傾斜させた試料表面に電子を照射し、電子後方散乱により得られる菊池パターンと評価材料の結晶情報を基に結晶方位解析を行う。

て前処理を行っている。

EBSDB解析では、測定点ごとに結晶方位プロットする事で、結晶方位マップが取得できる。得られた結晶方位マップは、装置メーカーにより異なるが、COM (Crystal Orientation Map) あるいはIPF (Inverse Pole Figure Map) と呼ばれている。さらには、結晶相の判定や結晶相ごとの面積率測定、各結晶相における方位マッピングが可能である<sup>16) - 19)</sup>。方位マッピングの一例として、2相ステンレス鋼のEBSD分析結果をFig.20に示す。Phase Mapによりα相とγ相に解析分離され、さらに、各相での方位マッピングも可能であり、これらの結果から、結晶粒径、結晶配向性等の評価も可能である。また、これらのPhase Mapや方位マップ (COM, IPF) 以外に、極点図解析や逆極点図解析等による結晶配向性評価を含めた集合組織解析が可能である。Fig.21はその例で、炭素鋼の結晶粒間の角度差分布をミスオリエンテーションMapやそ

の角度差分布ヒストグラム解析で示したものであり、さらに、α-Fe {100} 極点図解析やND方向の逆極点図解析の事例も記載した。この様に、EBSDでは、これらの解析により、強度解析を含めた材料特性評価に有用なデータ収集が可能である。材料の特性発現機構の解析や不具合の原因調査において、1 mm×1 mm程度の比較的広い領域から数μm×数μmの微小領域までワイドレンジの測定範囲で、任意の局部部位で各種の結晶方位解析を実施する事は有用な情報を与えてくれる。これらの結晶粒径、配向性、結晶粒間角度差分布等の各種評価は、材料開発に大きく寄与する事から、EBSDは急激に普及し、解析項目も深化していった。

方位マッピングの一例をFig.22に示す。SUS304の表面にショットプラストを行い、表面に歪を付与しているため、方位マッピングでは、表面側が不鮮明で、内層側で結晶歪みにより虹色の色調を持った結晶粒が見られる。ショットプラスト後加熱処理を施した供試材は、表面と内層で結晶粒径を制御して表面特性を変化させた一例で、表面の歪みを起点に再結晶が進み、表面はランダム方位の微細結晶粒、内部は粗大結晶粒となっている。このように熱処理温度や時間を変化させた材料でEBSD評価を実施する事で再結晶過程が明瞭に確認できる。

また、最近ニーズが高い結晶歪に関する解析事例を示す。Fig.23は鋼材に外部応力を付与して歪を与えた試験材の断面EBSD分析結果である。方位マッピング (IPF, COM) では、歪がない状態であれば、1つの結晶粒内では単一の方位を示すため、単一色調の方位マップとなる。一方、歪がある状態では、結晶変形による方位のズレが生じ、一つの結晶粒内で虹色の色調が見られる。この各測定点 (画素) における標準結晶方位とのズレを数値化し、各測定点 (画素) の歪み分布としてKAM (Kernel Average

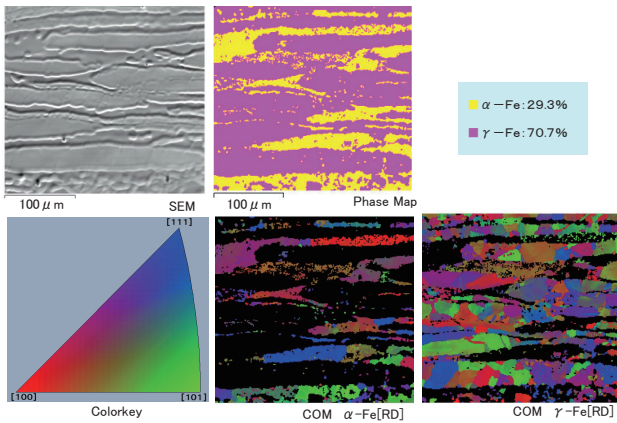


Fig.20 EBSDによる2相ステンレス鋼の方位マッピング

分析箇所SEM観察像と、同一箇所のEBSD測定で得られた結晶方位マップ (COM) と結晶相のマップ (Phase Map) を示す。

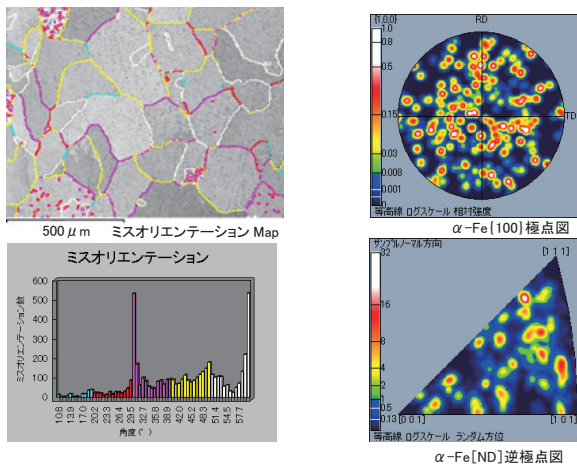


Fig.21 EBSDによる炭素鋼の結晶粒間角度差分布、極点図 {100} と逆極点図 [ND]

炭素鋼の結晶粒間の角度差分布をミスオリエンテーションMapやその角度差分布ヒストグラム解析で示している。α-Fe {100} 極点図解析やND方向の逆極点図も合わせて示している。

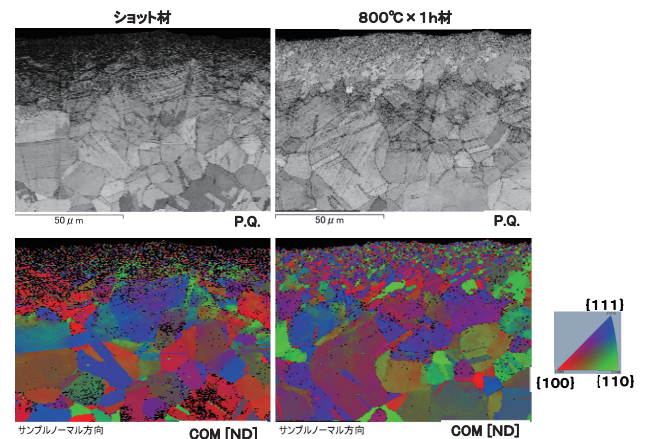


Fig.22 EBSD分析によるSUS304表面改質材の歪分布

ショットプラストままとショットプラスト後に800℃で1時間の加熱処理を行った試料の表面を含む断面をEBSD測定し、歪および再結晶状態を確認している。



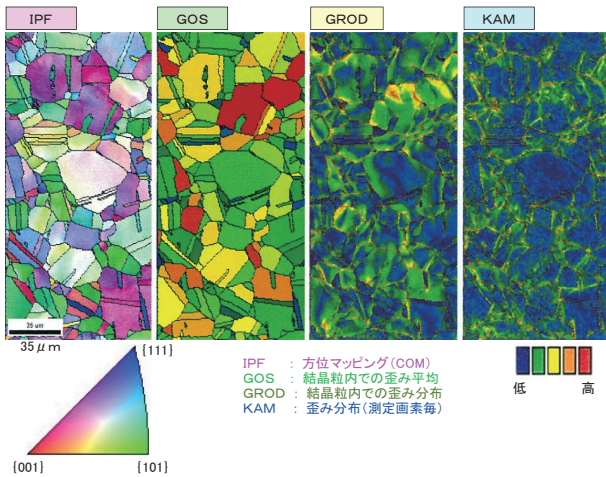


Fig.23 EBSDによる応力を付与した鋼材の結晶歪み解析

方位マッピング (IPF, COM) では、歪のない結晶粒内で単一の方位を示す単一色、歪のある結晶粒は方位のズレによって粒内で虹色の色調になる。各測定点ごとの歪みはKAM (Kernel Average Misorientation) で表示され歪分布が確認できる。結晶粒毎の歪み程度はGOS (Grain Orientation Spread) で表され、結晶粒単位で歪の大小が比較可能である。各結晶粒内での歪みの分布はGROD (Grain Reference Orientation Deviation) により、確認できる。

Misorientation) が得られる。このKAMマップにより、歪の多い部位が確認できる。このKAMマップと方位マップ (IPF, COM) で解析分離された結晶粒を合わせて、結晶粒毎の歪み程度を評価するGOS (Grain Orientation Spread) も得られる。このGOSマップでは、結晶粒単位で歪の大小を比較する事が可能となる。さらに、各結晶粒内での歪みの分布を測定視野内で規格化したGROD (Grain Reference Orientation Deviation) により、測定視野領域内での歪みの分布がより明瞭に確認が可能である。これらの各種の歪み解析は、その目的に応じて使い分ける必要があるが、歪の大小と結晶粒の方位関係は重要なパラメータである。本解析方法では、歪み量が多いと明瞭な菊池パターンを得にくいなど、解析が困難な場合も少なくない。したがって単に数値データ、画像データだけでなく、サンプルの履歴、光学顕微鏡観察結果など、周辺情報も含め、総合的にデータを理解し取り扱うことが求められる。

多くのニーズに対応するため、EBSDは前処理技術、測定装置、測定技術の大幅な改善とともに、測定ノウハウの蓄積により、解析項目も拡張強化され、材料開発にとって欠かせない分析法となっている。

### 3. 2 透過電子顕微鏡

透過電子顕微鏡 (TEM) は、観察手法の中でも高い空間分解能を持つ手法である。試料に電子ビームを照射した際の透過電子を用いて、試料の微細構造を直接観察すると共に、元素分析や結晶構造解析を行うことができる。組織観察には電子の回折現象を利用し、明視野像や暗視野像に代表される回折コントラスト法を用いて転位や析出物な

どを対象とした解析が、また、結晶格子像や結晶構造像に代表される位相差コントラスト法を用いて格子欠陥や原子レベルでの界面解析などを対象とした解析が可能である。また、細く絞った電子ビームを走査して観察する方法 (Scanning Transmission Electron Microscopy : STEM法) もあり、透過電子の検出方法と組み合わせて原子番号に依存したコントラスト像、すなわち広角環状暗視野像 (High Angle Annular Dark Field : HAADF像) を得ることも可能である。

元素分析には、特性X線を利用するエネルギー分散型X線分析 (EDX) や、透過電子の運動エネルギーを分析することで元素情報等を得る電子エネルギー損失分光法 (EELS) がある。鋼を分析するときのEDXとEELSの実用的な特徴としては次のようにまとめられる。すなわち、EDXは主にB以上を対象とし、簡便に短時間で多元素同時測定が可能であり、EELSはEDXよりも一度に測定できる元素数は少ないものの空間分解能は高く、また比較的軽元素を検出することに優れており、化学結合状態の解析も可能である。検出限界は両手法とも概ね1 at%程度である。結晶構造解析では、電子回折によって得られる回折図形のパターン解析を行って結晶構造を決定する。パターン解析では、結晶構造データベースを元にパターンのフィッティングを行い、候補となる結晶構造を絞り込み最終的な解を得る。これら一連の解析作業には、目的に応じて市販の解析ソフト、あるいは研究機関が提供する無償の解析ソフトが利用できる。筆者らのグループでは、TEM観察中のリアルタイム解析を目的として独自の解析システムを開発し、運用している<sup>20)</sup>。

TEM装置本体は現在も進化し続けており、例えばSTEM機能と高速2次元画像検出器を用いて、位置情報と回折図形を同時に得る4D-STEMと呼ばれる観察も可能になっている<sup>21)</sup>。また、球面収差補正機能 (Cs機能) を搭載している装置が普及しており、電子ビームをサブnmまで収束させることにより、原子レベルの観察を可能としている。装置本体の進化に伴い、試料調製方法も従来の電解研磨法やレプリカ法に加えて、集束イオンビーム加工を用いて狙った領域を局所サンプリングする方法が汎用的になっている。

以下にTEM観察・分析の分析例をいくつか挙げる。まず、鋼の高強度・高靱性を達成するための結晶粒微細化挙動を調べる目的で、SCr420系鋼 (低Mn組成, Tiを0.15%添加) 中の析出物をTEM観察した例<sup>22)</sup> をFig.24に示す。(a) はCrを1.4%添加したものの、(b) は2.5%添加したものであり、1回再加熱焼入れ後にレプリカ法にて析出物を採取し、TEM試料としている。両試料共にTiCは検出されているが、2.5%Cr添加の場合のみ、小さいものでは40 nm以下程度の微細な (Cr, Fe) 炭化物が大量に析出していたことがTEM観察の結果から明らかになっ

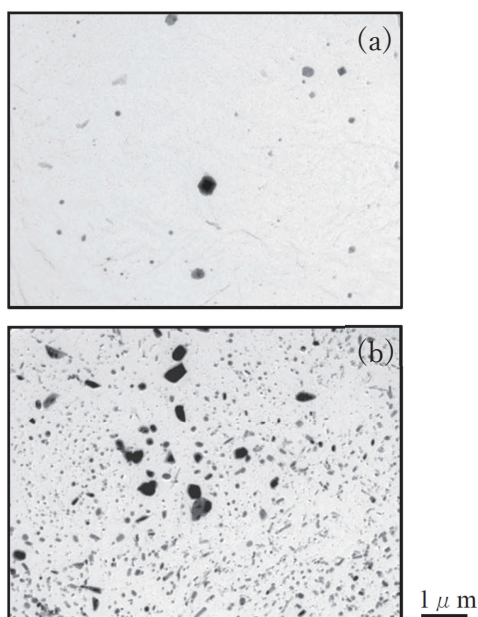


Fig.24 1回再加熱焼入れ後のナノ析出物のレプリカTEM写真<sup>22)</sup>

(a) 1.4%Cr添加鋼で析出物はTiC主体、(b) 2.5%Cr添加鋼でTiC + (Cr, Fe) Cが確認され、特に小さいもので40 nm以下程度の微細な(Cr, Fe)系炭化物が大量に析出している。

た。この時の組織は、1.4%Cr添加で平均粒径6 μm程度であったものが、2.5%Cr添加によって平均粒径4 μm程度まで微細化が達成されていた。よって、特に2.5%Cr添加の場合は、炭化物形成元素であるCrのアシストによって、再加熱焼入れの昇温過程で浸炭時にマトリックスに過飽和に固溶していた炭素が、炭化物を形成し、オーステナイト核生成サイトとして機能すると共に結晶粒界をピン止めし、結晶粒の微細化が達成できたと考えられる。これらの鋼は自動車駆動系部品に使用されており、小型化・軽量化のニーズに材料開発面から貢献した例である。

さらなる微細領域での構造解析を行うためにCs-STEMを活用した例<sup>23)</sup>として、スチールコードのフェライト/セメンタイト界面の解析例をFig.25に示す。元素組成がFe-0.09C-0.2Si-0.5Mn (wt.%)、伸線加工度が真歪みで4.1の試料をHAADF像で観察した結果であり、白矢印で示した各ポイントの電子回折図形を合わせて示した。HAADF像の左上側がセメンタイト、右下側がフェライトで破線がフェライト/セメンタイト界面に対応している。フェライト内では白色の粒が明瞭に認められ、Fe原子が規則的に配列していることがわかる。一方、セメンタイト内部では界面に対して垂直方向に薄い縞模様が認められるが、界面から0.5 nm以内の領域では非常に不明瞭になっている。このことは、界面では構造が原子レベルで不規則で複雑となっている可能性を示唆している。また、界面の電子回折図形からは、回折スポットがストリークを引きリング状になっていることから、結晶構造的にも超微細化あるいは破壊されていると考えられる。過去の研究においても、強加工に伴うセメンタイト分解は報告されており、

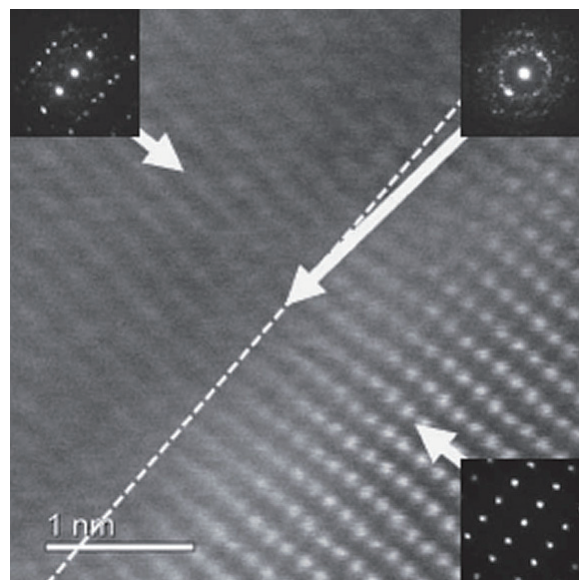


Fig.25 スチールコード中のフェライト/セメンタイト界面のSTEM-HAADF像と電子回折図形（白矢印位置）<sup>23)</sup>

左上側がセメンタイト、右下側がフェライトで破線がフェライト/セメンタイト界面に対応している。フェライトではFe原子に対応する白色の粒が明瞭に規則的に配列しており、セメンタイトでは界面に対して垂直方向に薄い縞模様が認められる。一方、界面から0.5 nm以内の領域では非常に不明瞭になっており、界面を狙った電子回折図形では回折スポットがリング状になっている。

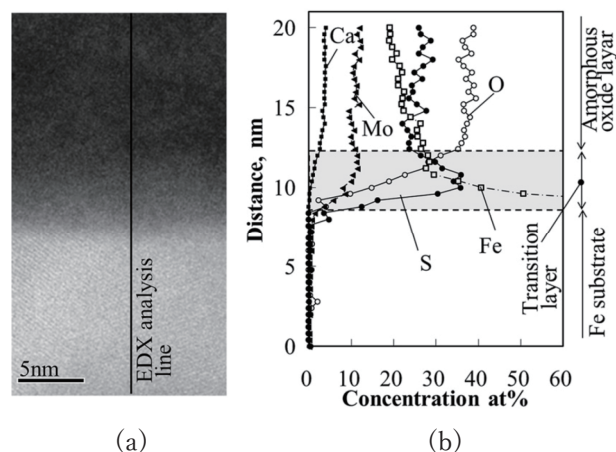


Fig.26 摩擦低下後に安定化した摩擦面におけるSUJ2母材と中間非晶質酸化膜との界面の (a) 断面STEM像、および (b) EDXによる線分析結果<sup>24)</sup>

Fe基材と非晶質酸化膜の間で、S、MoおよびO量が遷移する層が存在していることが分かる。

フェライト/セメンタイト界面に歪みが局在化してセメンタイトが分解し、分解されたCがフェライト内に拡散することにより、歪み時効を引き起こしていると考えられる。

また、Cs-STEMを用いて元素分析を実施した例<sup>24)</sup>として、軸受鋼SUJ2の摩擦面を解析した例をFig.26に示す。

(a) は界面付近のSTEM像、(b) はEDX線分析の結果である。この結果から、Fe基材と非晶質酸化膜の間にS、Mo、O量が遷移する層が存在していることが分かった。S分布は界面に幅5 nm程度のピークをもっており、硫化物

などの他の化合物を形成している可能性も考えられる。また、Caスルフォネート由来のCaもわずかながら検出されており、非晶質の中間層はFeやMoを主体とした酸化膜であるものの、Caも混在したトライボフィルムであることがわかった。詳細は文献24を参照頂きたいが、摩擦試験前後の試料に対して電子回折等を用いて解析することにより、摩擦に伴い摩擦表面にトライボフィルムが成長する過程において、初期にS、Mo、Oの遷移層が形成され、その後主にMo、Feを含む酸化層が成長し、徐々にMoやSの比率が多くなる表層部でMoS<sub>2</sub>が生成することが明らかになった。

最後に、TEMと関連が深く、相補的に用いられる原子レベルの分析技術である3次元アトムプローブ（3DAP）について簡単に紹介する。3DAPは原子レベルの空間分解能で3次元の元素分布分析が可能な技術で、結晶構造解析はできないものの粒界元素分布や微細析出物の解析に活用されている。Fig.27は熱間鍛伸後に焼戻したばね鋼の元素分布結果である<sup>25)</sup>。C、Cr、MoおよびMnの分布から、これら元素の100~1000原子から成る集団が検出され、(Cr、Mo、Mn)<sub>2</sub>Cとして存在していることを示唆する結果が得られた。焼戻し温度と関連付けて考察すると、これらの原子集団が通常の合金炭化物が析出する温度よりも低温で形成することがわかり、微細なセメントタイトや

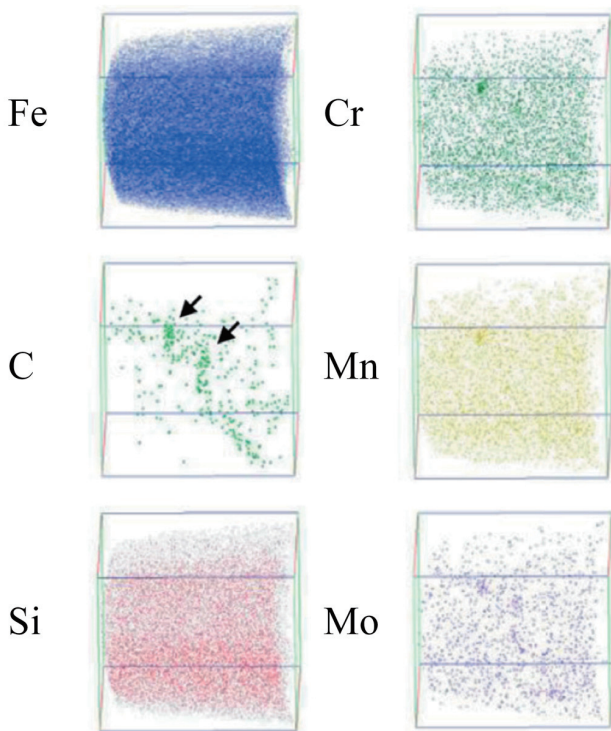


Fig.27 電解研磨法にて作製した焼戻しばね鋼試料の3DAPによるFe、Cr、C、Mn、SiおよびMoの元素マップ<sup>25)</sup>

測定領域は析出物が存在していない領域を選択し、分析範囲は25 nm×27 nm×30 nmである。C分布が特徴的な結果を示しており、他の元素との相関から100~1000原子から成る微細な(Cr、Mo、Mn)<sub>2</sub>Cとして存在していることが示唆される。

(Cr、Mo、Mn)<sub>2</sub>Cによって焼戻し軟化抵抗が得られた可能性が示された。

以上のように、TEMを主とした材料の原子レベルの解析技術により、材料の高強度化、軽量化、長寿命化等に関わる有用な情報を得る事が可能となり、エコプロダクトを提供するための材料開発に役立っている。

## 4. X線回折

固体物質は、原子が規則的なパターンで並んだ結晶と、多少の秩序は持ちながら並び方に規則的な繰り返しが無い非晶質とに大別される。結晶構造は物質固有のもので、この結晶構造を分析する手法の一つがX線回折(X-ray Diffraction: XRD)である。物質に照射したX線が規則的な原子の並びによって回折し、結晶構造固有の回折パターンが得られることを利用している。混合物については、その中に含まれる各純物質のピークを足し合わせた状態で結果が得られることから、混合物に含まれる各純物質の種類および、それらの量的な評価や、結晶構造そのものを明らかにするために用いられている。

### 4.1 介在物・析出物分析

鉄鋼・特殊鋼等の開発・設計における機械的特性や耐食性、耐久性を評価するにあたり、介在物・析出物の分析は必須である。近年の開発材には析出物や介在物の量は微量であることが多く、試料を採取状態のままXRDで評価しても検出できないことがほとんどである。そのため、電解抽出法などで基材金属を選択的に溶解し、介在物や析出物を抽出残渣として回収したものについてXRDを実施することが一般的である。

Fig.28は9Cr鋼を10%アセチルアセトン電解液法<sup>26)</sup>を用い、その回収物について粉末XRD分析を実施した例である。この図では、M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>およびNbCのみの

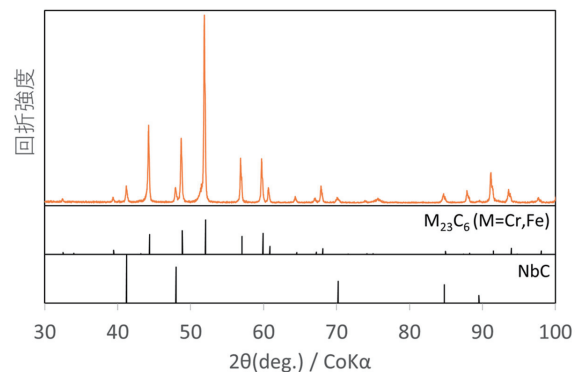


Fig.28 9Cr鋼のAA電解抽出残渣のXRD測定結果

同定した2成分(M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>、NbC)の回折パターンを併記した。検出されたピークは全て各成分の回折パターンに合致し、その他の成分は含まれていないため、析出物、介在物を高感度、高精度で検出できる。

ピークが検出され、Nbの含有量が0.06~0.10wt%であるにも関わらず、感度よくNbCが検出できている。

#### 4. 2 配向性評価

金属材料の多くは凝固や加工の際に特定の方向に結晶粒が配列しやすい性質を持ち、XRDのピーク強度の組み合わせが粉末の測定とは異なる結果となることがほとんどである。このような結晶の配列を評価する手法として、粉末の測定結果とのピーク強度比の違いを評価する配向度評価があり、実例として オーステナイト系ステンレス鋼板の測定結果をFig.29に示す。図下部に記したオーステナイト系ステンレス粉末におけるピーク強度比と試料のピーク強度比が異なることが確認できる。この強度比を粉末の測定結果と対比することで各ピークの強弱の度合いを計算し、それぞれのピークに対応する結晶粒の方向から配列の状態を評価している。

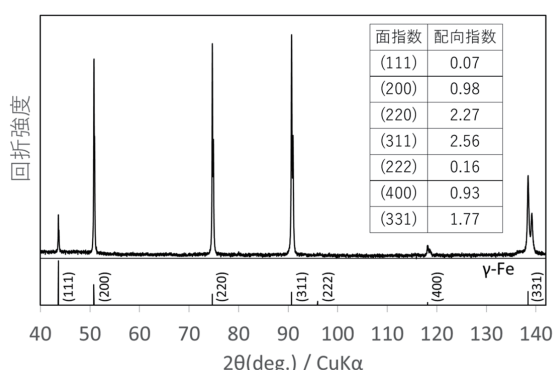


Fig.29 オーステナイト系ステンレス鋼板のXRD測定結果および配向指数計算結果

オーステナイト系ステンレス粉末の理論計算による回折パターンと比較すると、測定データは、ピーク強度比が明らかに異なっている。図中の表で示した配向指数は各ピークの積分強度と理論強度値との対比により求めた指数で、1が理論強度に等しく、値が大きいほど測定面方向に多く配列していることを表している。本測定例では、(111)方向の配列が極めて少なく、(110)方向、(311)方向、および(331)方向の配列が多い結果となっている。

#### 4. 3 リートベルト解析

XRDによる混合物中の成分比率を定量する方法はいくつかあるが、近年コンピューターの演算能力が飛躍的に向上したことを受け、同定したそれぞれの純物質で得られるピークの組み合わせをシミュレーションし、実測データとフィッティングすることで得られた解から定量値を求めるリートベルト解析<sup>27)</sup>の活用例が増加している。Fig.30は鉄酸化物の混合物から得られたX線回折パターンである。このデータを定性分析すると、この混合物はFeO、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>および、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>からなることがわかる。各相の含有量をパラメータとしてシミュレーションし、実測データとの差分が最小になるように重回帰分析した結果がFig.31である。この収束状態のパラメータから量的指標となる値を抽出することで、リートベルト解析の定量値が得られ

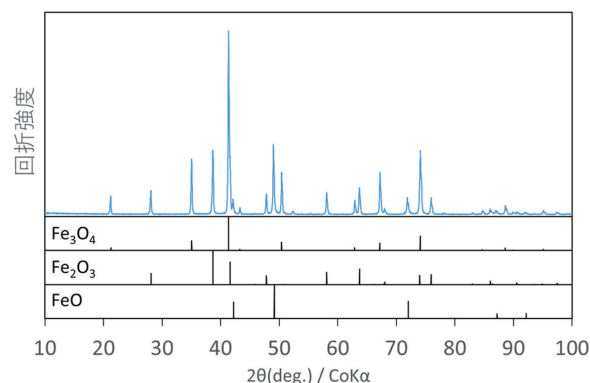


Fig.30 鉄酸化物のXRD測定結果

Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、FeO混合試料のXRD。図下部に、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、FeOそれぞれのX線回折パターンを示す。サンプル測定データは、各成分の足し合わせになっている。

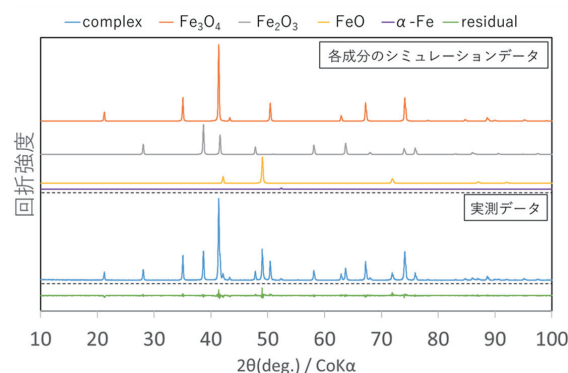


Fig.31 鉄酸化物の混合物のXRD測定結果のリートベルト解析

Fig.30で示したXRDについて各酸化物の含有量をパラメータとしてフィッティングし、実測データとの差分が最小になるように重回帰分析した。フィッティング残差(residual)を下部に示した。定量結果はFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>が51.4%、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が34.7%、FeOが13.4%、α-Feが0.5%であった。

る。上記は単純な例でリートベルト解析法を説明したが、標準試料が得られないような物質を含む試料や多成分の混合物試料などは、XRDで直接定量することが困難なケースがある。そのような試料についても、リートベルト解析を用いることで定量が可能になる場合がある。例えば、高山らはカルシウムフェライトなどの非平衡物質をはじめ、ヘマタイト、マグネタイト、スラグなど多成分を複雑に含有する焼結鉱中の鉱物相を定量評価している<sup>28)</sup>。

XRDは多様な目的の評価に用いられており、上記で紹介した以外にも、加工等の影響で生じた結晶構造の歪みを評価することで、残留応力や転位密度の評価も可能である。

微小領域の歪や転位密度は、それぞれEBSDやTEM等でも評価可能であるが、XRDは基本的に分析領域のサイズがmm<sup>2</sup>単位であるので、試料の代表値を得ることができる。

## 5. 環境規制と測定分析

大気への排出関連では、鉄鋼の製造過程より排出される主な環境汚染物質として、ばいじん、硫黄酸化物、窒素酸化物等が挙げられる。これらは大気汚染防止法で排出が規制されている。また、焼結プロセス、電気炉から非意図的に生成されるダイオキシン類についてもダイオキシン類対策特別措置法により排出が規制されている。2018年（平成30年）4月から施行された改正大気汚染防止法では、新たに水銀の排出が規制されることになり、鉄鋼業関連では、要排出抑制施設として焼結炉および製鋼用電気炉について自主的な低減取組が求められている。

公共用水域への排水や地下浸透水の関連では、水質汚濁防止法により排水基準として健康項目28項目（カドミウム、全シアン、鉛、六価クロム等）および生活環境項目14項目の排出が規制されている。排水基準項目は環境基準項目と密接な関係があり、2014年11月にトリクロロエチレンの環境基準値の見直しに伴い、2015年9月に排水基準値が0.3 mg/Lから0.1 mg/Lに変更された。水質においても健康リスク等を加味し都度、環境省にて設置されている中央環境審議会で議論され見直しされている。

本稿では、これら大気および水質における環境汚染物質の規制と測定分析技術を中心に述べる。

### 5.1 排ガスの測定分析

法令で排出抑制が求められている主な項目と主な測定方法をTable 2に示す。Table 2に示すばいじん、硫黄酸化物、窒素酸化物、水銀については大気汚染防止法、ダイオキシン類についてはダイオキシン類対策特別措置法により、排出基準が定められている。

### 5.2 ばいじん

ばいじんの排出基準は、施設種類（ボイラー、焼結炉等）ごとに規模（ガス排出量等）等に応じて定められている。

ばいじんの測定法であるJIS Z 8808（排ガス中のダス

ト濃度の測定方法）では、煙道内の排ガス性状（温度、水分、ガス組成、流速）の測定結果に基づき、排ガスを等速吸引し、円筒または円形のろ紙等を用いて排出ガス中のばいじんを採取する<sup>29)</sup>。本測定法で採取したばいじん試料は、ばいじん濃度の測定その他、排出ガス中に含まれる粒子状の金属（鉛、カドミウム、水銀等）をはじめ、その他粒子状成分の分析にも活用できる。

### 5.3 硫黄酸化物

硫黄酸化物の規制には、施設単位の排出基準による規制（K値規制）と、工場・事業場単位の硫黄酸化物の合計量による規制（総量規制）がある。K値規制は、排出高（煙突）の高さに応じて次式で算出された量とされている。

$$q = K \times 10^{-3} H e^2$$

q：硫黄酸化物の排出基準

（排出が許容される硫黄酸化物の量（0℃、1気圧における立方メートル毎時））

K：地域ごとに定められた値

H e：補正された排出口の高さ

K値は対象施設が立地する地域によって異なる値で、数字が小さくなるほど規制が厳しい。K値については、各都道府県のホームページで確認できる。また高濃度汚染のおそれがある地域では、新設される場合に限り厳しいK値が定められている特別排出基準となっている。総量規制は、工場または事業所が集まる地域でK値規制のみで環境基準をクリアできない地域について、国が指定し、都道府県知事が総量削減計画を作成する。一定基準以上の特定工場については、総量規制基準が適用され、特定工場にならない規模の工場については使用される原料・燃料の使用量に応じて基準が定められている。

硫黄酸化物の分析法は、JIS K 0103（排ガス中の硫黄酸化物分析方法）で定められており、本方法は、排ガス中の硫黄酸化物を過酸化水素水に吸収させることで硫酸として捕集後、イオンクロマトグラフ装置にて分析、定量する<sup>30)</sup>。

Table 2 排ガスの規制項目における試験規格と法令

項目	ばいじん	硫黄酸化物	窒素酸化物	水銀	ダイオキシン類
試験規格	JIS Z 8808 排ガス中のダスト濃度の測定方法	JIS K 0103 排ガス中の硫黄酸化物分析方法	JIS B 7982 排ガス中の窒素酸化物自動計測システム及び自動計測器による方法	排出ガス中の水銀測定法（平成28年環境省告示第94号）	JIS K 0311 排ガス中のダイオキシン類の測定方法
法律	大気汚染防止法				ダイオキシン類対策特別措置法

### 5.4 窒素酸化物

窒素酸化物の排出基準は、ばいじんと同様に施設および規模ごとに定められている。

窒素酸化物の分析法は、大きく2つある。一つは煙道内の排出ガスを真空瓶または注射筒を用いて捕集し、窒素酸化物を硝酸イオンに酸化した後、フェノールジスルホン酸法、ナフチルエチレンジアミン法、または、亜鉛還元ナフチルエチレンジアミン法などの吸光光度法で測定するJIS K 0104（排ガス中の窒素酸化物分析方法）による方法で、もう一つの方法は、煙道内の排出ガスを吸引ポンプで吸引し、測定機器に排出ガスを導入して、連続的に測定する方式であるJIS B 7982（排ガス中の窒素酸化物自動計測システム及び自動計測器による方法）がある。JIS B 7982の方法には、検出方式が3種類あり、化学発光方式、赤外線吸収方式、紫外線吸収方式がある。これらは、一酸化窒素を測定できる方法であり、コンバータを用いることで、二酸化窒素を一酸化窒素に変換し測定することができる<sup>31)</sup>。Table 3に吸光光度法と連続測定法のメリットおよびデメリットを示す。

### 5.5 水銀

水銀の排出施設は、水俣条約で定められている石炭火力発電所、産業用石炭燃焼ボイラー、非鉄金属（鉛、亜鉛、銅及び工業金）製造に用いられる製錬およびばい焼の工程、廃棄物の焼却設備、セメントクリンカーの製造設備を対象に施設の規模・要件に応じて排出基準が定められている。鋼製造施設においては、前述のとおり「製鉄の用に供する焼結炉（ペレット焼成炉を含む。）」および「製鋼の用に供する電気炉」が要排出抑制施設として自主的取組が求められ、当該施設の水銀濃度測定およびその結果を公表する必要がある。水銀測定法は、平成28年環境省告示94号で規定されており、排出ガス中の粒子状水銀をJIS Z 8808の測定法で採取し、加熱気化一原子吸光法で分析する。ガス状水銀は、粒子状水銀を採取した後の排出ガスを過マンガン酸カリウム溶液に通気させることにより吸収し、Hg<sup>2+</sup>を塩化第一スズにより還元することで金属水銀とし、その水銀蒸気を吸光度で測定する還元気化一原子吸光法で分析する。また測定機関については、計量証明事業登録をしている機関で測定することが望ましいとされている。

### 5.6 ダイオキシン類

ダイオキシン類は、ダイオキシン類対策特別措置法により施設（廃棄物焼却炉、製鋼用電気炉等）および規模ごとに排出基準が定められている。ダイオキシン類の排出基準は毒性等価換算濃度で規制されており、用いられる単位はng-TEQ/m<sup>3</sup>である。TEQはToxicity Equivalency Quantityの略であり、ダイオキシン類の各異性体の濃度値に国際毒性等価係数（I-TEF；International Toxicity Equivalency Factor）を乗じて求め、排出基準値は各異性体の毒性等価換算濃度を合量した値である。ダイオキシン類は、JIS K 0311（排ガス中のダイオキシン類の測定方法）で分析し、直近では2020年3月に溶媒の代替品、数値の取扱い等について改正された。ダイオキシン類の分析では、pgオーダーの極微量域まで高精度に分析するため、高分解能一ガスクロマトグラフ質量分析計による分析が必要である。Fig.32に装置の外観を示す。

### 5.7 残留性有機汚染物質

残留性有機汚染物質（Persistent Organic Pollutants：POPs）は、難分解性、高蓄積性、長距離移動性、有害性を持つ物質であり、POPsによる地球規模の汚染が懸念され、2004年5月に「残留性有機汚染物質に関するストツ



Fig.32 高分解能ガスクロマトグラフ質量分析計（日本電子社製）

廃棄物焼却炉、製鋼用電気炉等のダイオキシン類の分析に応用。ダイオキシン類の分析では、pgオーダーの極微量域まで高精度に分析する必要がある。

Table 3 吸光光度法と連続測定法のメリットおよびデメリット

	メリット	デメリット
吸光光度法	NO <sub>2</sub> を直接測定できる。 高濃度の場合、溶液の希釈、分取で対応できる。	液量の変動が直接測定値に影響する。 妨害物質の影響を受けやすい。
連続測定法	自動校正が可能。 精度管理が容易。	NO <sub>2</sub> を直接測定できない。 水分の影響を除く必要がある。

クホルム条約」(POPs条約)が発効され、ポリ塩化ビフェニル(PCB)等、原則取扱が禁止される物質や非意図的生成物質の排出削減および廃絶対象物質であるダイオキシン類をはじめ、ヘキサクロロベンゼン、ポリ塩化ナフタレン等の排ガスのモニタリングが行われている。排ガス中のPOPs物質は、採取、抽出、精製工程を経て高分解能ガスクロマトグラフ質量分析計を用いて測定している。

## 5.8 排水分析

水質汚濁防止法で決められている特定施設を設置している工場または事業所(特定事業場)からの排水には、全国一律の排水基準が設定されている。排水基準は、環境基準を達成することを目的に設定されている。生活環境項目(pH、生物学的酸素要求量(BOD)等)については、1日あたりの排水量が50 m<sup>3</sup>以上の特定事業所に適用される健康項目の排水基準は、原則として環境基準の10倍レベルとされ、これは排水の水質が、河川、海域等の公用水域においては通常少なくとも約10倍程度に希釈されるであろうと想定された結果である<sup>31)</sup>。これらの排水の分析は主にJIS K 0102(工場排水試験方法)で分析する。JIS K 0102は、2019年3月に改正され、環境分析における近年の省力化、低コスト化及び低環境負荷のための新技術並びに各種の測定機器が取り入れられた<sup>32)</sup>。例えば、六価クロムについて、従来の分析方法(ジフェニルカルバジド吸光光度法等)では六価クロムとそれ以外のクロム化合物を含む試料中の高感度分析は困難であったが、Fig.33に示す液体クロマトグラフ誘導結合プラズマ質量分析法(LC/ICP/MS)が追加されたことにより、高



フルタイム範囲EIC(S2) : 022SMPL.d

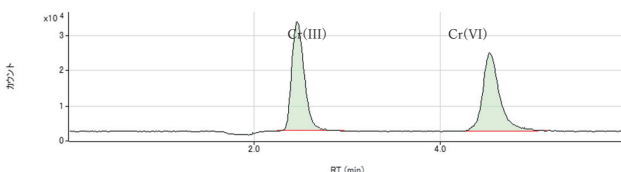


Fig.33 LC/ICP/MS装置(Agilent社製)の外観とクロムの価数別分離クロマトグラム

排水のクロムの形態別分析(価数別分析)が高感度・高精度で可能。

感度・高精度にクロムの形態別分析(価数別分析)が可能となった。

## 5.9 微量ガス分析技術

高純度ガス中の不純物分析には、Fig.34に示す放電ヘリウムイオン化検出器(PDHID)をデュアルで搭載したガスクロマトグラフ装置と化学発光硫黄検出器(SCD)を装備した超高感度ガスクロマトグラフ質量分析装置が有力手段である。これらの装置は無機ガス(窒素、酸素等)およびメタンの定量下限値を100 ppbまで、C<sub>2</sub>以降の低級炭化水素は数ppbおよび硫化水素は数ppb、その他硫黄化合物は数十ppbまでの高感度定量分析が可能である。CO<sub>2</sub>の品質分析をはじめとした高純度ガス中の不純物分析、臭気成分の定性分析など幅広い微量のガス分析に適用できる。



Fig.34 微量ガス分析装置の外観

放電ヘリウムイオン化検出器(PDHID)をデュアルで搭載したガスクロマトグラフ装置(左)と化学発光硫黄検出器(SCD)を装備した超高感度ガスクロマトグラフ質量分析装置(右)。無機ガス(窒素、酸素等)、メタンを100 ppbまで、低級炭化水素は数ppbおよび硫化水素は数ppb、その他硫黄化合物は数十ppbまで高感度定量分析が可能。

## 6. おわりに

特殊鋼の製造では、工程の省略などを含む高効率化、省エネ技術が開発されるなどCO<sub>2</sub>排出量の削減対策が進む一方で、自動車などの使用先では、低燃費化や排ガス低減を目的に、軽量化のための材料の高強度化など特性改善への要請が強くなっている。CO<sub>2</sub>の発生を抑制しつつユーザーの要求特性に答える製品を安定製造できる製造プロセスを実現するために、それを支える分析評価技術は重要な役割を担っている。本稿では、表面状態、組織、構造など材料特性を左右する要素を解析する技術について、応用事例を中心に述べた。また、製造に深くかかわる環境分析について紹介した。最近のノーベル賞は、分析技術に関わる研究に授与されるケースが増えていることからわかるように、分析技術そのものは、より高度化し、発展スピードが加速している。高度な分析技術は、材料、プロセスの研究開発の加速とレベルアップの推進力となっていることは間違いないが、それは装置を使いこなす技術があつてこそ可能になることである。最近の分析装置は、ユーザーインターフェースが充実し、初心者でもとりあえずデータを取

得できるようになっている。しかしその一方で、装置のブラックボックス化が進んで、結果の妥当性の吟味をおろそかにし、重要なデータを見落とすなどのリスクが高まっている。目的に対して正しい装置を選択し、適正なサンプリングと前処理を行い、得られたデータの妥当性を吟味できるだけの知識と経験がなければ、高額な装置で大量のデータを取得しても、全く役に立たないどころか、研究開発や製造時のアクションを誤った方向に導く可能性すらある。本当に役立つデータを取得するには、課題に対して分析技術者と材料・プロセスの研究開発者、製造現場の技術者がしっかり連携して取り組むことが重要である。

### 参考文献

- 1) 2050年カーボンニュートラルに伴うグリーン成長戦略 (経済産業大臣説明資料) (経済産業省ホームページ) <https://www.meti.go.jp/press/2020/12/20201225012/20201225012.html>, (accessed 2021-4-2).
- 2) 石谷爛: 表面, 17(1979)1, 26.
- 3) A. Dilks: in "Electron Spectroscopy Theory, Techniques and Applications", Vol. 4, C. R. Brundle and A. D. Baker, eds. (Academic Press, 1981).
- 4) D. T. Clark: ACS Symp. Ser. (Am. Chem. Soc), 162(1981), 247.
- 5) D. Briggs and M. P. Seah: "Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy" (John Wiley & Sons, 1983).
- 6) 山瑞弘路: 表面科学, 37(2016)4, 150.
- 7) L. A. Harris: J. Vac. Sci. Technol., 11(1974)1, 23.
- 8) L. E. Device, N. C. MacDonald, P. W. Palmberg, G. E. Riach and R. Weber: Handbook of Auger Electron Spectroscopy (1976) Perkin Elmer Co.
- 9) 井川博: 溶接学会誌, 47(1978)10, 679.
- 10) P. Steffens, E. Niehuis, T. Friese, D. Greifendorf and A. Benninghoven: J. Vac. Sci. Technol., A3(1985), 1322.
- 11) 星孝弘: 日本接着学会誌, 44(2008)5, 193.
- 12) 宇野佳孝: 日本接着学会誌, 41(2005)5, 209.
- 13) 石川恭平, 中村浩史, 藤岡政昭, 星野学, 高橋淳, 川上和人: 鉄と鋼, 106(2020)6, 321.
- 14) G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber and E. Weibel: Phys. Rev. Lett., 49(1982)1, 57.
- 15) G. Binnig, C. F. Quate and Ch. Gerber: Phys. Rev. Lett., 56(1986)9, 930.
- 16) A. J. Schwartz, M. Kumar and B. L. Adams: 'Electron Backscatter Diffraction in Materials Science', Kluwer Academic / Plenum Publishers, New York, (2000).
- 17) V. Randle: 'Microtexture Determination and its applications', The Institute of Materials, London, (1992).
- 18) 梅澤修: 軽金属, 50(2000)2, 86.
- 19) 鈴木清一: までりあ, 40(2001)7, 612.
- 20) 伊藤敦広: 日鉄テクノロジーつうしん, 81(2013), 4. [https://www.nstec.nipponsteel.com/tsushin/pdf/2013/81\\_3s.pdf](https://www.nstec.nipponsteel.com/tsushin/pdf/2013/81_3s.pdf)
- 21) 木本浩司: 日本結晶学会誌, 61(2019)1, 15.
- 22) 藤松威史: 特殊鋼, 62(2013)5, 12.
- 23) 諸永拓, 矢吹和久, 山元清史: 特殊鋼, 62(2013)5, 33.
- 24) 小池亮, 鈴木厚, 栗原和枝, 足立幸志: トライボロジスト, 64(2019)4, 250.
- 25) 寺本真也, 久保田学, 高橋淳: ばね論文集, 65(2020), 1.
- 26) 日本鉄鋼協会鉄鋼分析部会析出物小委員会: 鉄と鋼, 79(1993)6, 628.
- 27) 泉富士夫: 日本結晶学会誌, 27(1985)1, 23.
- 28) 高山透, 村尾玲子, 木村正雄: 鉄と鋼, 103(2017)6, 397.
- 29) JIS Z 8808: 排ガス中のダスト濃度の測定方法 (2013).
- 30) JIS K 0103: 排ガス中の硫黄酸化物分析方法(2011).
- 31) 効果的な公害防止取組促進方策検討会 (第2回) 配布資料 (環境省) [https://www.env.go.jp/air/info/pp\\_kentou/pem.html](https://www.env.go.jp/air/info/pp_kentou/pem.html), (accessed 2021-4-2).
- 32) JIS K 0102: 工場排水試験方法 (追補1) (2019).