

氏名	やすはら ひさお 安原久雄		
授与学位	博士(学術)		
学位記番号	学術(環)博第38号		
学位授与年月日	平成17年9月6日		
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第1項		
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院環境科学研究科(博士課程)環境科学専攻		
学位論文題目	イオンスパッタリング現象を利用した鉄鋼中微量ガス成分元素の新分析技術の開発		
指導教官	東北大学教授 我妻 和明		
論文審査委員	主査 東北大学教授 我妻 和明	東北大学教授 星野 仁	
	東北大学教授 村松 淳司	東北大学助教授 奥 正興	
	(工学研究科)		
	東北大学講師 高田九二雄		

論文内容要旨

近年、鉄鋼材料の高機能化に伴い、素材の化学組成を迅速かつ精度良く測定する技術が要求されている。本研究では鉄鋼中の微量ガス成分元素(炭素、硫黄、窒素、酸素)を対象として、イオンスパッタリングを応用した新しい2種類の元素分析装置の開発およびそれらの特性の検討を行った。

1. 鋼中酸素分析時の表面汚染除去法の開発

素材の高純度化・高 cleanliness 化技術の進歩により、素材特性に影響を与える元素については微量域での正確な定量が要求される。特に酸素は酸化物形成元素として重要な元素で、濃度低減により介在物として鋼組織中に残存する酸化物生成量が減少し割れや傷が発生しにくくなるため、正確な定量が必要である。現在、酸素濃度は数 $\mu\text{g/g}$ レベルまで低減可能で、このレベルの微量酸素分析の際、大気中の酸素や水分により試料表面に生成する酸化膜等の汚染の影響を除去することが重要である。表面汚染の除去法として、従来から酸素分析前に電解研磨法や化学研磨法が前処理として行われているが、これらの手法では表面酸化膜を完全に除去できないこと、さらに試料清浄面は大気曝露により容易に再汚染することがわかった。

本研究では、酸素分析の精度・正確さの向上のため、表面汚染の完全除去法としてイオンスパッタリングを利用した前処理法を開発した。

開発した酸素分析前処理装置の概略を図1に示す。試料は上部電磁石により着脱する。排気系および処理チャンバーをベーキング処理することにより、表面吸着水分等を除去することができる。処理後の試料が大気に接触して再酸化することがないように、酸素分析装置と一体となった構造とし、不活性ガス融解酸素分析装置試

料投入口に設置した。スパッタリングガスには酸素分析時のキャリアガスに使用するヘリウムガスを用いた。

放電後の試料表面が全面スパッタリングされたかどうかを確認するため、鉄とスパッタ収率値が近似しているPdを試料に蒸着し、スパッタリング処理(放電 60 秒間)前と後で表面に存在するPd量を電子線マイクロプローブアナライザー(EPMA)で測定・比較した。その結果、スパッタリング処理後で全表面積に対するPdの除去率は95%程度で、ほぼ試料表面全面にわたって表面汚染除去可能であることがわかった。

本装置を用いて鉄鋼中酸素分析を行った分析結果を図2に示す。縦軸は表面汚染の影響を受けない荷電粒子放射化分析法(Charged Particle Activation Analysis, CPAA)による分析値との差を示す。

従来の前処理法(電解研磨などのみ)では荷電粒子放射化分析法との差は1~2 μg/gあるのに対し、開発した前処理法を用いるとその差はほぼなくなっていることがわかる。これは今回開発した前処理により、表面汚染の影響を完全に除去することができたことを意味する。さらに、微量域での分析精度も向上しており、これも表面汚染の影響排除の効果と考えられる。

以上、鉄および鋼中微量酸素分析における表面酸化膜除去のための前処理法として、イオンスパッタリングを利用した方法を新しく開発し、従来の前処理法(電解研磨法、化学研磨法等)では完全除去が困難であった表面酸化膜を除去できることを確認した。

2. 鋼中微量多元素同時迅速分析技術の開発

製造工程において高品質の鉄鋼製品を安定かつ低コストで生産するためには、フィードバック制御に必要な工程分析時間の短縮が不可欠である。製鋼工程分析ではスパーク放電発光分光分析法を中心とする固体試料直接分析法がひろく用いられているが、微量のガス成分元素(炭素、窒素、硫黄等)は分析精度が不十分なため、燃焼法あるいは不活性ガス融解法で分析しており、分析に時間を要している。したがって、微量ガス成分元素を含めて多元素同時迅速分析が可能な手法開発が、分析迅速化のために重要である。グロー放電発光分

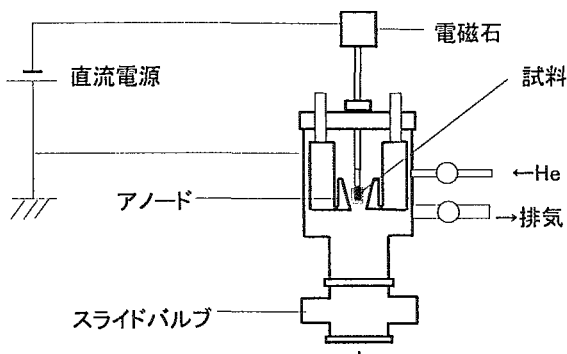


図1 前処理装置概要

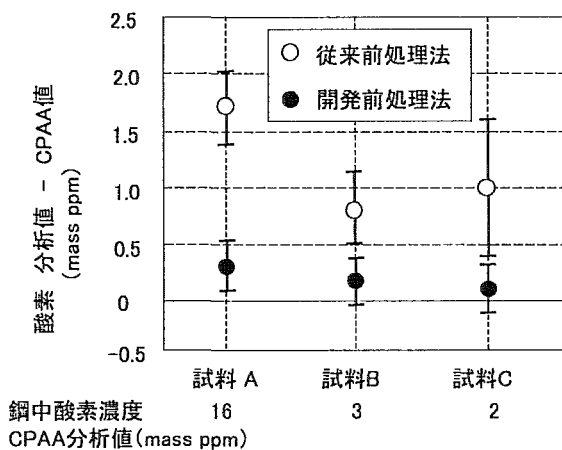


図2 荷電粒子放射化分析法(CPAA)との酸素分析値の比較

析法(Glow Discharge Spectrometry、GDS)はイオンスパッタリングを利用した安定光源であり、組成管理分析への適用が有望な手法である。一方、ガス成分元素分析については感度向上などの課題を解決する必要がある。本研究においては、ガス成分元素を含む全元素の同時分析を目的とし、課題である鋼中微量ガス成分元素分析について、(1) 従来のアルゴンガス雰囲気によるグロー放電を基にヘリウムガスを混合することによる高感度化、(2) 新型カソードプレート開発による大気の影響除去、(3) 放電条件改良による発光強度安定化時間の短縮、を中心として新しい GDS を開発した。各項目について以下に概要を記す。

(1) ヘリウムガス混合による高感度化

グロー放電において、励起エネルギーが比較的低い元素は、アルゴンガスによる励起で十分な感度が得られるが、ガス成分元素のように高い励起エネルギーが必要である場合には、アルゴンガスより大きい内部エネルギーをもつ放電ガスの利用が発光強度増大に有効と考えられる。そこで、アルゴンガスより励起エネルギーの高いヘリウムガスを用い、アルゴン-ヘリウム混合ガスプラズマを用いて励起効率を向上することを試みた。

放電ガス全流量をアルゴンガス流量換算で一定としながら、ヘリウムガスの混合比を変えてその効果を調べた。ヘリウムガスの混合による発光強度への影響を、硫黄の検量線について図3に示す。縦軸は硫黄 SI

180.73nm の発光強度を示す。ヘリウムガス混合比(体積比)を 20%まで増加すると検量線の傾きは増加し、発光強度増大に有効であることが確認できた。一方、低硫黄濃度域でヘリウムガス混合により発光強度が低下する原因として、近接する Fe のイオン発光線(180.77nm)の強度がヘリウムガス混合により低下するためと考えられる。またヘリウムガス混合比 50%では広い濃度範囲で発光強度が低下している。

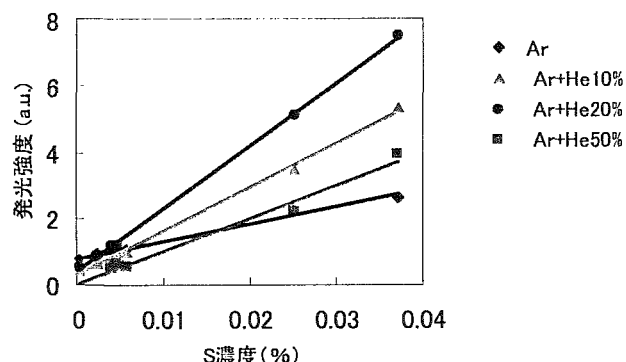


図3 硫黄の発光強度におよぼすヘリウムガスの効果

これは、ヘリウムガス量増加によりスパッタリング量が減少した効果がヘリウムガスによる増感効果を上回ったことによると考えられる。以上の結果から、最適ヘリウムガス混合比は 20%とした。

(2) 新型カソードプレート開発による大気の影響除去

GDS では窒素の発光強度のばらつきが大きい。この原因としてグロー放電は減圧雰囲気で作動するため、放電ランプ部、特に試料と接触する O-ring 部からの大気の影響が大きいことが考えられる。

この対策として、従来は1重の O-ring 部を 2 重の O-ring 構造とし、さらに2つの O-ring で囲まれた部分を放電ガスと同じアルゴンガスでパージすることにより、大気がランプ内に侵入することを防止した。

(3) 放電条件改良による発光強度安定化時間の短縮

GDS では炭素などで発光強度が安定となるまでに時間を要する。このことは迅速性を要求される工程分析法と

しては解決すべき大きな課題である。この原因として中空電極の汚染の影響が考えられる。この汚染除去に自己バイアス電流印加－高周波放電を用いることを検討した。

高周波放電において、低い炭素濃度域で詳細に調査した結果、自己バイアス電流を印加すると、励起エネルギーの高い炭素では増感効果が期待できないにもかかわらず、0.05 mass %以下の炭素濃度では炭素の発光強度が上昇する傾向が見られ、さらにそのときの発光強度は炭素濃度との相関は認められなかった。以上のことから、自己バイアス電流印加－高周波放電で出現する炭素発光線は、試料中の炭素以外に起因するものが含まれると考えられ、これは中空電極管に付着した汚染物によると推定される。

そこで炭素の発光強度の安定化を早めることを目的として、次のような新しい測定プログラムを本研究で提案した。自己バイアス電流印加－高周波放電による予備放電でグロー放電管をクリーニングした後、直流放電に切り替え、炭素の発光強度を測定する方法である。

自己バイアス電流印加－高周波放電を 20 秒間(印加バイアス電流:30mA)行った後に直流放電を行ったときの炭素発光強度の時間変化を、直流放電のみの場合と併せて図4に示す。

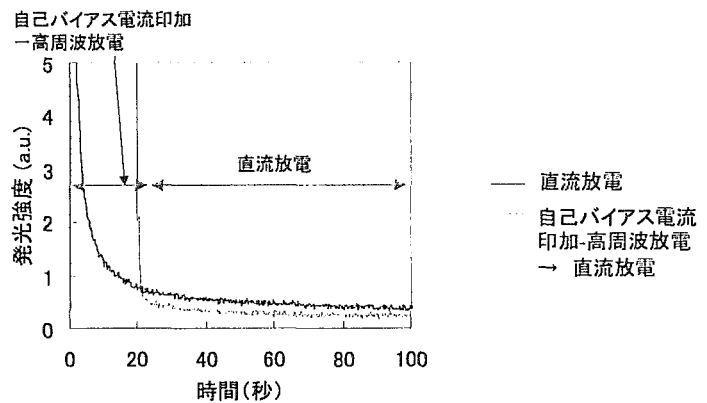


図4 自己バイアス電流印加による予備放電が炭素発光強度におよぼす効果

自己バイアス電流印加－高周波放電を予備放電に用いることにより、後の直流放電において炭素発光強度の安定化までに要する時間が大幅に短縮されることがわかった。

この方法では試料以外の炭素汚染はバイアス電流印加時の強力な予備放電により短時間で除去することができ、その後の直流放電では試料中からの炭素のみを観測することができる。

3. 総括

上記2手法の確立により、鋼中の微量ガス成分元素を、前者では正確に、後者では迅速に、いずれも高精度で定量することが可能となる。このことは製鋼工程においては、例えば製鋼精錬の過不足解消による電気・ガス等の用益削減につながり、ひいては二酸化炭素などの排出ガス削減から環境負荷低減の達成が期待できる。

論文審査結果の要旨

本論文は、鉄鋼試料の工程管理分析において大きな課題となっている炭素、窒素、酸素などのガス成分元素の微量濃度域の定量分析を、高感度／高精度で行うためにイオンスパッタリングを用いた表面清浄化法、およびイオンスパッタリングを試料導入源とするグロー放電発光法による新たな分析装置を開発したものである。全体5章から構成される。

第1章は緒言であり、鉄鋼の微量分析を中心として本研究の背景と課題について述べている。

第2章は、鉄鋼中ガス成分元素の定量分析に使用されている従来法の紹介とその問題点について述べている。

第3章では、鉄鋼試料のガス成分元素として、表面汚染の影響を受けやすく微量濃度域の分析が困難である酸素について、ヘリウムグロー放電プラズマを用いた表面処理用セルと不活性ガス溶融-酸素分析装置を組み合わせた新しい測定装置の開発について論じている。微量酸素を正確に分析するためには、表面に生成する酸化膜等の汚染の影響を除去する必要がある。表面汚染の除去法として酸素分析前に電解研磨や化学研磨が行われているが、現行法では表面酸化膜の影響を受けずに酸素分析を行うことは不可能である。表面に起因する酸素量は $1-2\mu\text{g/g}$ と推定されるが、その量は処理方法や鋼種により異なるため酸化膜分の補正は容易ではない。本研究ではヘリウムを用いたイオンスパッタリングにより試料表面の酸化膜を除去する技術を確立し、さらに処理後の試料を再汚染させないために、スパッタリング処理後の試料が大気に接触しない構造を有する分析装置を組み立てた。

第4章は、鉄鋼試料の多元素同時定量分析法としてグロー放電発光分析法に着目し、特にガス成分元素の分析感度／精度の向上のために測定法や装置の改良について述べている。大気成分の影響を低減するための2重Oリングの採用、励起エネルギーの高い発光線を高効率で励起するためにアルゴン-ヘリウム混合ガスの使用により、窒素、硫黄の検出感度の向上を実現した。また、バイアス電流導入法によるアノード管のクリーニングにより、炭素の分析時間の短縮が実現され、同時にバイアス電流導入法により金属元素の検出感度の改善がなされた。

第5章は総括である。

本研究で開発された分析方法／装置により、鉄鋼中の微量ガス成分元素の精度、確度、迅速性の改善が実現される。これは製鋼工程における資源・エネルギー効率の向上に資するものであり、製品の生産効率を高めることはもちろん、環境負荷の低減に資するものである。また、開発された分析装置は、鉄鋼分析に限らず材料科学や環境科学などにおいて新たな応用分野があるものと期待できる。

よって、本論文は博士(学術)の学位論文として合格と認める。