

その中の表面処理鋼板におけるグロー放電発光分光法の導入と前後しての AES, XPS, SIMS, FT-IR などの各種表面分析法が材料開発研究に果たした役割は無視できない。それらは元素の結合状態、原子レベルにいたる局所分析などが材料開発の分野で注目され、開発システムの中に取り入れられ始めたに他ならない。

7.2 の各項目でも述べられるが、7.2.3 では VAMAS プロジェクトにおける表面分析にさきがけて、部会表面分析小委員会ではスパッタリングの精度、AES における定量分析の精度、同じく XPS による定量分析の精度、XPS における化学シフトの測定精度、深さ方向分析におけるスパッタリング収率の測定、AES 定量分析における装置因子の補正、AES による状態分析法、酸化物試料の XPS による定量分析、XPS による化学シフトの測定、シリコンウェハの表面汚染元素の SIMS による定量分析、グロー放電発光分光法による表面定量分析に関する研究活動が行われた。

しかも 7.2.4 で紹介されるように鉄鋼製品の高級化、多様化に伴い、微細析出相や微細構造を解析するため AP-FIM や STM など各種高分解能電子顕微鏡技術と、それに伴って発展してきた試料調製法などが原子、分子レベルの測定を可能にした。

また 7.2.2 で述べられるように、通常の実験室で直ちに測定ということは困難であるが SOR 光の利用による材料解析は金属の凝固過程や結晶成長過程の X 線トポグラフなど従来得られなかった情報を与えている。

一方、7.2.1 で紹介されるが高純度鋼の研究開発に伴い、超微量元素の分析が要望され、ICP-OES, ICP-MS, GD-MS などによる分析法の開発も行われた。特に鉄鋼中非金属元素の低減は急であり、それらの分析法も分析試料の表面汚染が問題となり（数 ppm レベル）、標準試料委員会や部会の研究小委員会を始め各社の取組みにより、かなり改善され、C, S, N, O, H など各種非金属元素も比較的高感度の分析が実施されるようになった。ただ鉄鋼材料を初め金属材料の分析では、matrix 元素が分析元素の  $10^6$  倍以上存在する可能性が大きいことを常に念頭に置かなければならない。すなわち matrix をある程度分離しなければ、高分解能分離法として報告されている  $10^3$  程度の matrix しか考慮していない分離法を、直ちに応用することはほとんど不可能である。しかも

鉄を初めとする金属分析法の研究は非破壊、非分離そして個人誤差のない高い再現性のある方法が要求されてきたことは周知の事実である。

これら鉄鋼材料を含めた我が国における金属材料の分析法の研究は、7.3 のプロセス管理に寄与した分析技術を含めて各国に多く引用されている。しかも我が国の鉄鋼分析が長年 ISO-TC 17 (鉄鋼分析), TC-102 (鉄鉱石分析) などにおける活動状況と、そこで果たして来た役割の大きさも見逃してはならない。

特に材料の品質の保証ひいては製品の品質管理において、成分元素、微量元素の分析を含めて標準ならびに標準化試料、標準物質の作製、整備、確保が材料開発を支えるために最終的に重要な事項である。物質や材料の最終的な基準を確保しておくことは国策上重要であり各国とも標準物質の作製、整備、確保が十分行われた時代は材料生産技術が高揚している。しかも先進国と言われている国では、かつて、その国で作製、確保した標準試料、標準物質を背景に品質管理の基準化を求めてきている。

### 7.2.1 高純度鋼開発における極微量分析技術の開発

高純度鋼の製錬とその開発、そして鉄鋼材料の高機能化は同時に ppm レベル以下の微量元素の分析法の要求と、その分析技術の開発につながって来た。超微量分析技術の開発は (1) 環境の整備すなわち、現在は半導体、超高度非鉄金属の分析では常識とされるクリーンルーム（もちろん恒温恒湿）などの確保、(2) 各元素 10 ppt レベル以下の高純度試薬と高純度器具の確保、(3) 超高感度測定法の開発と選択、そしてその的確な操作が課題となる。この場合超高感度分析を遂行するために現在のところ、超微量成分の濃縮分離が要求される場合が多い。もちろん  $10^6$  倍以上のマトリックスからの分離のために新たに提案された分離法や定量法も多い。しかも、分離操作に伴う汚染の侵入を防ぐために、Fig. 7.2 にその操作と使用器具の例を示すが、試料採取量を少なく、かつ数少ない操作でできるだけクローズドの状態を実施する分析法も研究されている。これら分離法ならびに定量法は環境による汚染が少ないことはもちろんであるが、逆に環境汚染への問題を出さず、かつ経済性を考慮した定量方法としては ICP-OES と GF-AAS から ICP-MS (同位体希釈法、高温炉

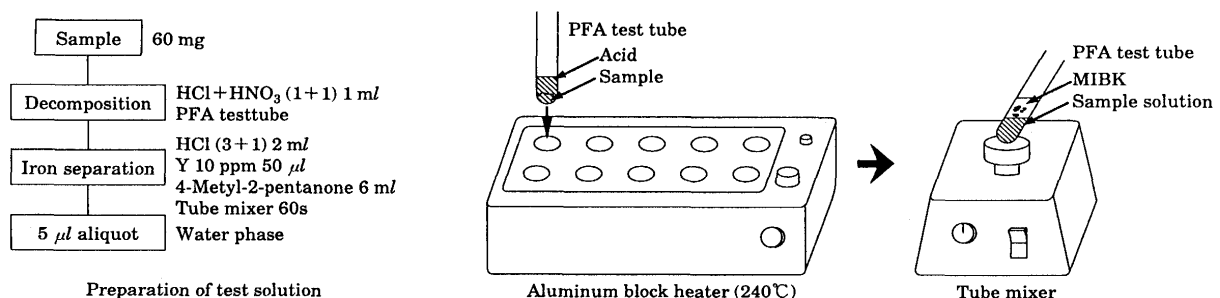


Fig. 7.2. Procedure for sample dissolution and solvent extraction to avoid the contamination. (*Tetsu-to-Hagané*, 77 (1991), p. 1952)

Table 7.4. Analytical results of high purity iron. (unit  $\mu\text{g/g}$ )

No.	Element	Ultra-high purity electrolytic iron A				Iron B purified by floating zone melt			
		Laboratory No. 1		Laboratory No. 2	Laboratory No. 3	Laboratory No. 1		Laboratory No. 2	Laboratory No. 3
1	Al	0.2	0.2	0.43	0.4	<0.1	<0.1	0.23	0.5
2	As	0.4	0.4	0.4	0.4	<0.3	<0.3	<0.3	<0.1
3	B	0.08	0.09	0.2	0.2	<0.03	<0.03	<0.1	0.1
4	Ba	<0.01	<0.01	—	<0.1	<0.01	<0.01	—	<0.1
5	Bi	<0.01	<0.01	<0.1	<0.1	<0.01	<0.01	<0.1	<0.1
6	C	0.9	0.9	1.2	0.9	1.1 0.5	0.9	0.9	0.9
7	Ca	<0.1	<0.1	<1	<0.1	<0.1	<0.1	<1	0.2
8	Cd	0.005	0.004	<0.1	<0.1	0.001	0.001	<0.1	<0.1
9	Cl	—	—	—	<5	—	—	—	<5
10	Co	<0.1	<0.1	0.11	0.1	0.9	0.9	1.0	1.0
11	Cr	0.9	0.8	—	<0.1	0.7	0.4	—	0.4
12	Cu	1.1	0.9	1.5	1.1	0.9	0.9	1.1	0.8
13	H	0.89	0.67	2.7	0.84	0.19	0.33	0.8	0.45
14	Hf	<1	<1	—	<0.1	<1	<1	—	<0.1
15	Mg	<0.01	<0.01	<0.1	<0.1	<0.01	<0.01	<0.1	<0.1
16	Mn	<0.01	<0.01	<0.3	<0.1	<0.01	<0.01	<0.3	<0.1
17	Mo	<0.5	<0.5	0.07	<0.1	<0.5	<0.5	0.68	<0.1
18	N	<3	<3	3	4.4	<3	<3	2	5.8
19	Nb	<0.4	<0.4	<0.1	<0.1	<0.4	<0.4	<0.1	<0.1
20	Ni	<0.1	<0.1	0.19	<0.1	0.2	0.1	0.65	0.1
21	O	<3	<3	4.0	2.9	40	39	31	33.0
22	P	<0.2	<0.2	<1	<0.1	0.2	0.2	<1	<0.1
23	Pb	0.27	0.28	0.46	0.4	2.56	2.61	4.10	3.0
24	S	2.3	2.0	1.4	0.5	1.9	1.6	1.1	0.8
25	Sb	<0.5	<0.5	<0.1	<0.1	<0.5	<0.5	<0.1	<0.1
26	Si	2	2	<4	0.1	3	3	<4	0.5
27	Sn	2	2	<0.1	0.2	1	1	<0.1	0.5
28	Ta	—	—	<0.1	<0.1	—	—	<0.1	<0.1
29	Ti	0.05	0.19	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
30	V	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
31	W	0.6	0.7	—	<0.1	0.4	0.4	—	<0.1
32	Tn	5.8	5.7	7.9	5.9	3.1	3.2	3.4	3.1
33	Zr	<0.5	<0.5	<0.1	<0.1	<0.5	<0.5	<0.1	<0.1
Total		<26.55		<30.86	<25.14	<61.76		<54.66	<57.75

加熱法なども含む), GDS-MS など高感度, 多元素同時測定が可能なる方法が多く採用されるようになった。一方, 精錬的にも材料的にもガス成分元素の超微量分析が問題であり, ガス成分の場合には, それらのほとんどが環境構成元素であるため測定系に掛ける以前の試料調製, 取扱い, そして必ず行われている分離, 抽出が完全であるか否かも問題である。

Table 7.4 に高純度鉄の分析結果の例を示す。

## 7.2.2 放射光を用いた電磁鋼板の二次再結晶過程の動的解析法の開発

### (1) いきさつ

電磁鋼板の二次再結晶<sup>1)</sup>は白熱状態の高温で進行するため, ブラックボックスのまま残され, 従来動的に観察する手段がなかった。高エネルギー物理学研究所放射光実験施設に