

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で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

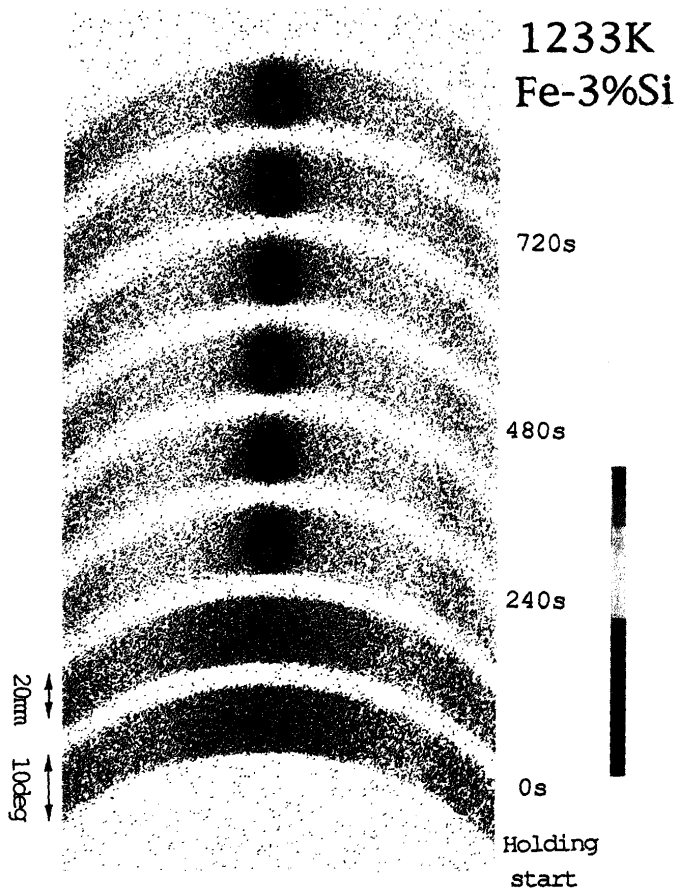


Fig. 7.3. Time change in the orientation distribution of the crystal grains of the electrical steel sheet during the secondary recrystallization at 1,233 K. Time required to record one pattern was only 40 s. An explosive appearance of a large grain was clearly shown at the third arc shaped pattern. (*J. Jpn. Soc. Syn. Rad. Res.*, 5 (1992), p. 239)

において放射光の高輝度性を活用し、高温での先端的解析手法を2件開発し、電磁鋼板へ応用した。

(2) 高速結晶粒投影法

放射光ビームの高輝度性と新二次元 X 線検出器イメージングプレートの高感度性を結合し、X 線回折リングを検出器に投影したまま、試料回転に同期させて検出器を平行移動させることにより実現した。本法では結晶粒 1 個 1 個を結晶方位のわずかな相違に基づいて高速投影するが、これは従来実現不可能とされていた“直接極点図²⁾法”であり、極点図法を動的・局所解析に拡張するものである。さらに、X 線用加熱炉を開発し、高温での電磁鋼板 (Fe-3% Si 合金) の爆発的な二次再結晶過程の進行をとらえた。

波長が 0.06 nm の放射光ビームを試料上に集光させたが、

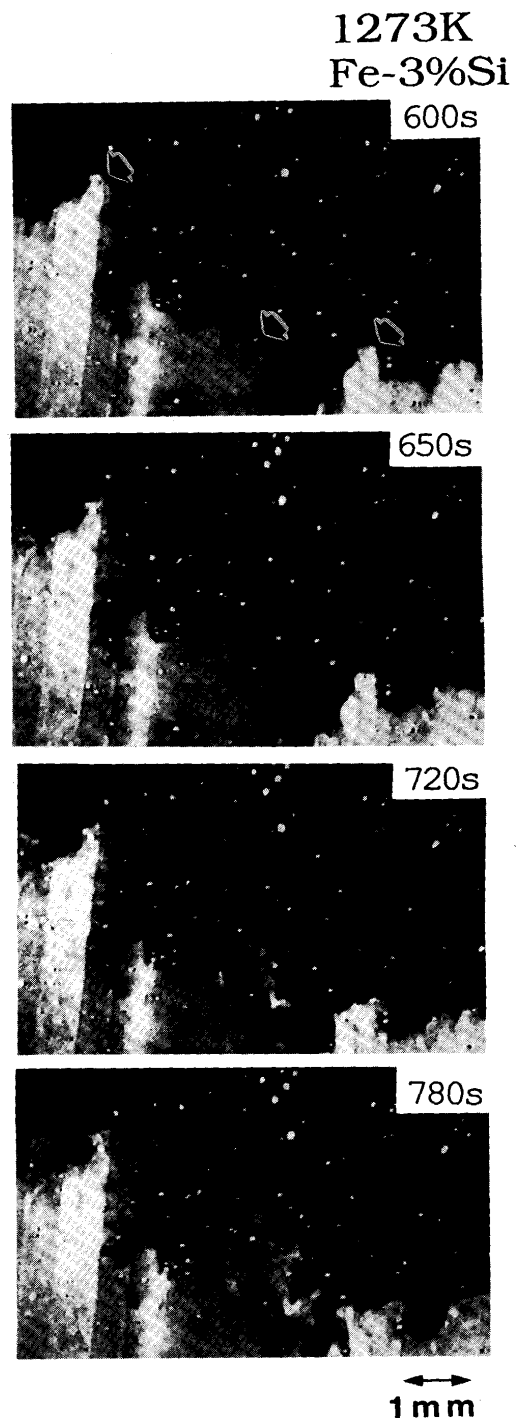


Fig. 7.4. A series of topographic images of an electrical steel sheet obtained by catching one of the diffraction spots from the crystal grains using the X-ray TV camera at 1,273 K, showing inhomogeneous and discontinuous migration of the recrystallization front. Arrows indicate the points where migration started. (*Tetsu-to-Hagané*, 77 (1991), p. 2044)

その強度は X 線管球に比し 10 万倍強い。電磁鋼板の一次再結晶材 (0.1 mm 厚) を加熱炉にセットし、200 反射のみを記録するためにスクリーンを検出器直前に固定した。高温における連続変化を Fig. 7.3 に示す。試料の回転角度範囲 10° の

¹⁾ 二次再結晶: 均一な粒組織が加熱により巨大な粒となること。一方、一次再結晶とは加工変形組織が、加熱により歪が解放された結晶粒組織に変化することを指す。

²⁾ 極点図: 多結晶材料の結晶粒の方位分布を示す図である。従来は point-by-point 法での計数値を等高線で表示し、粒の数、体積、歪などは知ることができない。

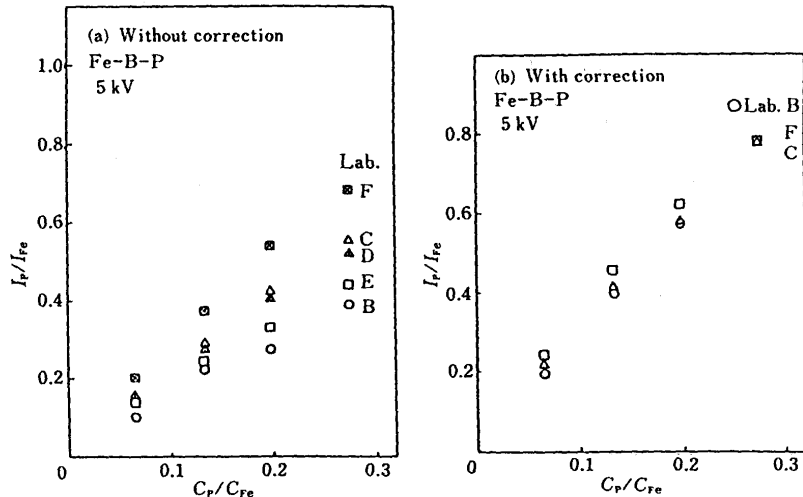


Fig. 7.5. Plot of the ratio of Auger peak heights *versus* the ratio of concentration in Fe-B-P alloy without (a) and with (b) the correction of the instrumental factor. (*Tetsu-to-Hagané*, 78 (1992), p. 165)

記録に要する時間は 40 s と短時間であった。結晶粒が爆発的に成長していく様子が認められる。Fig. 7.3 を拡大すれば二次再結晶が起こる様子、個々の結晶粒が成長・縮小する様子が詳細に観察可能である。

(3) 動的トポグラフィー (X 線テレビによる像観察法)

連続波長の放射光ビームの高輝度性・高平行性を活用し、開発した X 線用加熱炉を利用して、Fig. 7.4 に示すように電磁鋼板の二次再結晶界面の移動挙動を高倍率で実像で観察した。移動は不均一かつ不連続で、界面の突出部から優先的に移動する、成長速度の遅い場所が連結され副結晶境界を形成しながら界面が移動する、などの知見が得られた。

(4) 今後の展開

結晶粒投影法は結晶組織を表す。例えば、冷間圧延板ではなめらかに連続した投影が得られており、一次再結晶過程の観察が大いに期待される。また、オーステナイト領域での高温極点図も得られるなど、未知の領域への展開が望まれる。トポグラフィーでは電磁鋼板などの巨大粒材料について粒界移動速度の測定、副結晶粒の観察、などの研究への応用が期待される。

7.2.3 表面分析技術の標準化

オージェ電子分光法 (AES)、X 線光電子分光法 (XPS)、2 次イオン質量分析法 (SIMS) などの表面分析技術は着実に進歩しており、ここ 10 年の間にもハード、ソフト面において種々の改善がなされ、例えば入射線径 (電子線、イオン線、X 線) の細束化による分析面積の微小化、コンピュータとの結合によるデータ収集、データ解析の高性能化、などが図られている。

一方、もう一つの動きとして標準化の問題がクローズアップされている。ラウンドロビテストを含めた共同研究がいくつかの委員会では実施されて大きな成果を挙げており、それによって測定技術やデータ解析も大いに進展した。このことはまた必然的に表面分析技術の標準化の推進を促すことと

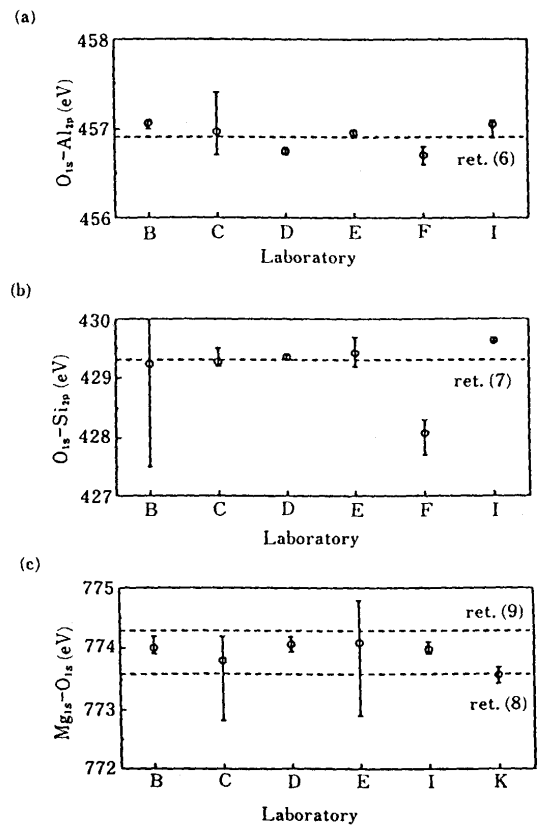


Fig. 7.6. Binding energy difference between O_{1s} and Al_{2p} (or Si_{2p} , Mg_{1s}) lines of Al_2O_3 plate (a) (or SiO_2 plate (b), MgO plate (c)) at each laboratory. (*Tetsu-to-Hagané*, 78 (1992), p. 149)

なった。

共同研究としては 1982 年に鉄鋼分析部会の中に結成された表面分析小委員会、1986 年に発足した表面分析の標準化のための国際共同研究 (VAMAS) があり、後者では鉄鋼各社を始め数 10 社の企業がこれに参加している。また、1993 年に ISO の中で表面分析の標準化が取り上げられ、TC201 が設置されて (日本が幹事国) 活動を開始している。

鉄鋼分析部会の表面分析小委員会では、スパッタリング取