

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

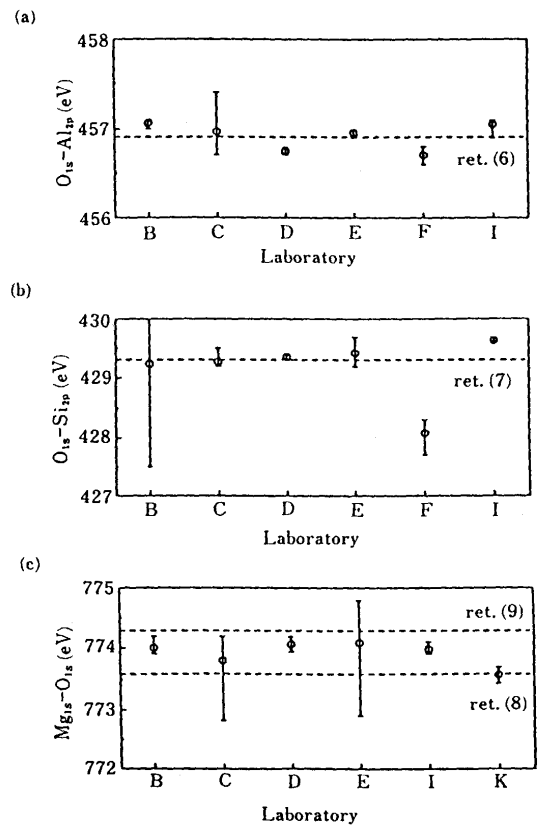


Fig. 7.6. Binding energy difference between O_{1s} and Al_{2p} (or Si_{2p} , Mg_{1s}) lines of Al_2O_3 plate (a) (or SiO_2 plate (b), MgO plate (c)) at each laboratory. (*Tetsu-to-Hagané*, 78 (1992), p. 149)

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

率測定, AES 定量分析, XPS 定量分析, XPS 状態分析などに関する共同実験を行い, 種々の検討を重ねた結果, 装置間でのばらつきをかなり小さくすることができ標準化の提言を行った。それらの結果の一部を簡単に紹介する。

Fig. 7.5 は AES の定量分析に関する共同実験結果である。この図は Fe-B-P アモルファス合金を試料として P の Fe に対するオージェ強度比と濃度比の関係をプロットしたもので, 装置因子を補正しない場合とした場合を比較したものである。装置感度のエネルギー依存性は装置ごとに異なるため, これに対する補正がない場合は装置間のばらつきは大きい, この共同研究で提案されたバックグラウンド強度による補正を施すとばらつきはかなり改善される。

Fig. 7.6 は XPS による絶縁物分析の際のチャージアップ効果の補正についての共同実験結果で, 金属元素と酸素のピークのエネルギー差を装置間でプロットしたものである。SiO₂ の 1 ヶ所を除くと分析所間のばらつきは 0.5 eV 以内と非常に小さく, 酸素 (O_{1s}) のピークを基準に選ぶことにより, 酸化物の化学結合状態がより正確に決定できる。

VAMAS では AES と XPS についてラウンドロビンによる定量精度の把握が行われており, 測定条件, データ処理法を規定することにより装置間の定量値のばらつきは変動係数で 10% 以下になっている。

SIMS の標準化についても前述の ISO の中に WG が設置され, Si 中の B の定量から検討が進められようとしている。このように表面分析のデータの信頼性は大いに向上しており, 標準化の動きが今後ますます盛んになるものと予想される。

7.2.4 ナノ領域分析技術の材料開発への活用

材料, 分析・評価の分野においてナノ結晶, ナノ組織制御, ナノキャラクタリゼーションなどナノとつく用語が使われ始めたのは, この 10 年間の大きな特徴である。ナノはナノメータの略であり, 原子, 分子とその小集団の大きさに相当する。ナノが一般的になるのは走査トンネル顕微鏡 (STM) の発明 (1983 年) と高温超伝導体の発明 (1986 年) によるところが大きい。いずれも先端技術として, 将来が期待されているものであり, 原子像とともに一般新聞紙上にもブームを起こした。このような背景には, 先端技術の高揚, 機能材料の開発に社会的要請があるとともに, 多層膜, 人工超格子, 超高真空技術などの機能材料の製造法の進歩の寄与も大きい。

鉄鋼材料においても, 省エネルギー, 省資源に加え, 景観, 意匠性など, 従来にない多様な機能が要求されている。例えば, 自動車用のめっき鋼板として最も多く用いられている合金化溶融亜鉛めっき鋼板は耐食性の他, プレス加工時のめっき剝離の抑制や塗装後の鮮映性が重要となっている。このためには, めっき前の鋼板表面の清浄性の分析や, めっき/鋼板界面に生成する合金相の解析と合金相制御が重要となる。い

ずれも表面, 界面の問題であり, 従来は光学顕微鏡や走査型電子顕微鏡により形態的な側面から理解されてきた現象が光電子分光 (XPS), オージェ電子分光 (AES) や高分解能電子顕微鏡 (HRTEM) などのナノ分析技術により原子間の相互作用や結合力で理解されつつある。異種材料の接合や, 複合材料などの機能材料を人為的に制御するにはこのような原子間の結合力といった概念がますます必要となる。また金属材料の析出強化や, 不純物元素の偏析による粒界脆化の制御にも新たな進展をもたらす可能性を秘めている。

表面分析手法である XPS, AES や 2 次イオン質量分光 (SIMS) は深さ方向でナノレベルの分解能を有するが, 面分解能に劣る。この点, HRTEM や STM は面分解能が高く, 原子配列の観察が可能である。特に HRTEM は従来からの利用技術があることに加え, X 線エネルギー分光 (EDS) や電子線エネルギー損失分光 (EELS) を付加することによりナノ領域の組成分析が可能であり, STM に比較し幅広く適用されている。

Fig. 7.7 は自動車の軽量化に期待される Cu 添加ハイテン鋼の HRTEM による格子像である。強度が最も高くなる時効処理では, Fig. 7.7 のようにマトリックスの α -Fe と結晶構

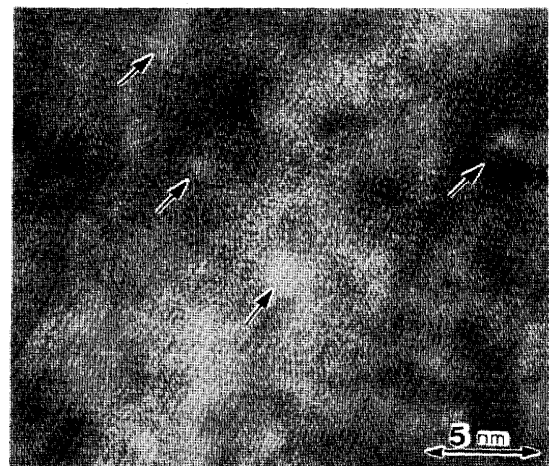


Fig. 7.7. HRTEM micrograph of Fe-1.6%Cu alloy aged at 823 K for 600 s. (*ISIJ Int.*, 34 (1994), p. 346)

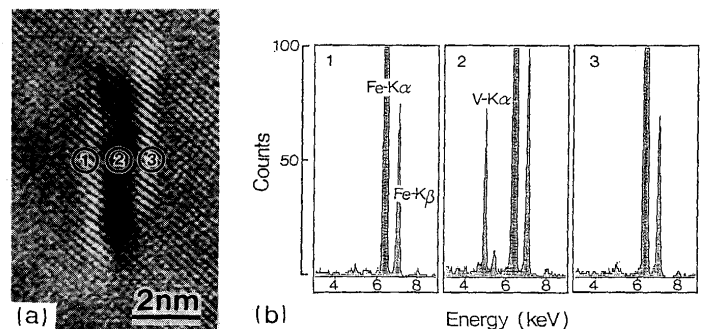


Fig. 7.8. Lattice image (a) and EDS spectra (b) of an ultra-fine precipitate in a V steel. (*EUREM92, Electron Microscopy*, 2 (1992), p. 265)