

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。SiO<sub>2</sub> 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<sub>1s</sub>) 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  $\alpha$ -Fe と結晶構

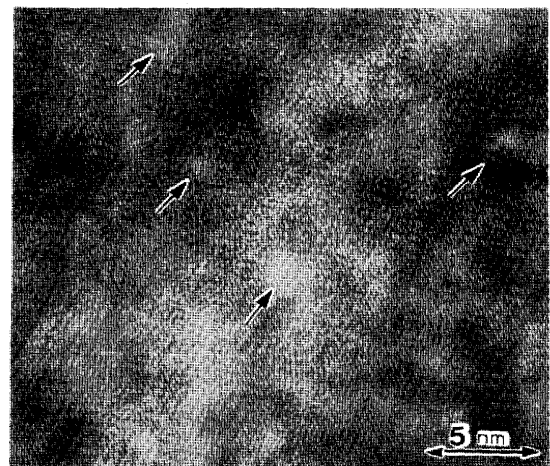


Fig. 7.7. HRTEM micrograph of Fe-1.6%Cu alloy aged at 823 K for 600 s. (*ISIJ Int.*, 34 (1994), p. 346)

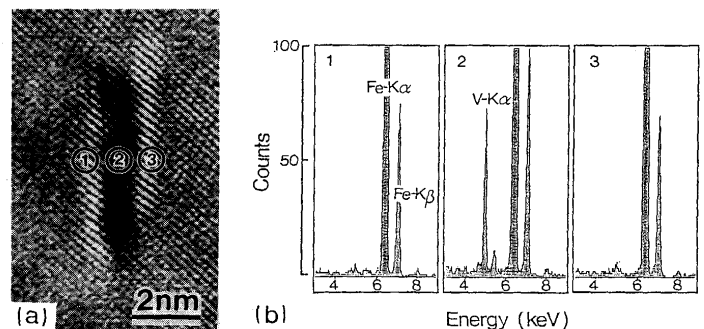


Fig. 7.8. Lattice image (a) and EDS spectra (b) of an ultra-fine precipitate in a V steel. (*EUREM92, Electron Microscopy*, 2 (1992), p. 265)

造が変わらず、コントラストが異なる約 4 nm の極微細な析出相が観察される。この析出相は AP-FIM から Cu であることが確認されている。このようなナノオーダーの析出相の構造まで含めた解析は従来の透過電子顕微鏡では不可能であった。HRTEM により初めてマトリックスと整合して析出する準安定の bcc-Cu が時効硬化の要因となっていることが理解された。

HRTEM は電子ビームを数 nm に集束可能なため EDS や EELS と組み合わせナノプローブとして組成分析も可能である。特に、電界放射型の電子銃を備えた FE-HRAEM では

Fig. 7.8 に示すように 1 nm 以下の空間分解で組成分析が可能であり、高張力鋼の析出強化の理解を助けている。

鉄鋼材料へのナノ領域分析技術の応用は緒についたばかりである。空間分解能が極めて高い STM は超高真空のみならず、大気、溶液中での観察が可能であり、今後試料調整法を含めた利用技術の開発が進めば、鉄鋼材料への適用が増加するものと思われる。さらに、従来の表面分析法を含めたナノ領域分析技術が多様な機能を持つファインスチールの開発にますます寄与することが期待される。

### 7.3 プロセス管理に寄与した技術の成果

この 10 年間における鉄鋼製造プロセスの進歩は著しい。溶銑予備処理、一次精錬、二次精錬、連続鋳造、鋼板の表面処理等各プロセスの多段化、高精度操業化により、分析分野にはこれまで以上の迅速化、高精度化が要求された。また、分析作業量の増大による省力化の必要性も加わり、分析作業の迅速化、省力化を緊急課題として取り上げ、世界をリードする先駆的技術を確立した。一方、各プロセスで微量元素の量をより厳密に管理することが必須となり、微量元素の定量精度の向上が研究課題となった。

#### (1) 溶銑予備処理プロセス

脱 Si, 脱 P, 脱 S などの溶銑予備処理が多段できめ細かく行われるようになり、オンサイト分析による迅速分析が要求された。特に脱 Si 処理における迅速分析が課題となり、起電力法を基本とする各種の Si センサーが開発され実用された。Si 以外にも S, P, Mn などのセンサー技術の研究が行われた。また、オンライン分析法としては、溶銑中に Ar ガスをバブリングして発生させた鉄微粒子を ICP トーチに導入する Si 発光分析法やレーザーを照射する Si, P, S の発光分析法などの現場実験が行われた。定量精度向上の検討例として、部会機器分析分科会「蛍光 X 線分析法による銑鉄中 C の定量精度調査 WG」による C の定量精度向上の研究活動などが挙げられる。

#### (2) 製鋼プロセス

転炉精錬プロセスにおいては、高精度の吹錬制御による品質管理、操業時間短縮や操業の適正化による炉材、エネルギーの節約による生産性の向上などが取り組まれ、分析分野では迅速化、自動化、高精度化の研究開発が精力的に行われた。転炉に繋がる RH, DH による真空脱ガス処理などの二次精錬および連続鋳造など各プロセスにも同様な分析技術の進歩があった。

自動化：発光分光分析、蛍光 X 線分析による工程管理分析の自動省力化（試料の切断、研磨、搬送、分析、含有率計算、分析値の判定と伝送、装置校正などの全自動化）は、85 年頃から世界に先駆け各社一斉に取り組みを始めた。この自動化

は世界に広まり、近年は特にヨーロッパでの研究開発が活発で、試料調製から分析結果を得るまでの全操作を行うコンパクトな自動発光分析システムが販売されている。我が国の最先端の自動化例として、発光分析、蛍光 X 線分析および微量 C, N, H のガス分析の完全無人化システムの開発を 7.3.1 に紹介した。

迅速化：工程管理分析法における正味の分析時間は極限まで短縮された状況にある。したがって、迅速化の壁を打ち破る方法として、試料の搬送時間をなくすために分析装置を製鋼現場に持ち出し、その場分析するオンサイト分析法あるいは試料を採取しないで直接溶鋼を分析対象とするオンライン分析法が研究対象となった。オンサイト分析では、高熱、振動、塵埃に耐えられ、製鋼オペレーターが容易に操作でき、メンテナンスが簡易な現場設置型の発光分析装置の開発が進められ、転炉や RH の製鋼現場で実用化された。

溶鋼サンプリングを必要とするオンサイト分析法は、分析所要時間を 3 分以下に短縮することが困難である。そこで、サンプリングを必要とせず、しかも一般に連続して分析値が得られる溶鋼オンライン分析法が理想的な迅速分析手法として認識され、研究開発が積極的に取り組まれた。各国で、各種手法による実験が多く行われたが、80 年以降で実炉実験段階の分析手法としては、レーザー照射—発光分析法、酸素吹錬—火点発光分析法、微粒子生成（レーザー照射、ガスバブリング、ガスアトマイズ）—ICP 分析法、排ガス微粒子—原子吸光分析法、ガス平衡分圧測定法などが挙げられる。また、転炉排ガスの質量分析法あるいは熱伝導度法によるオンラインガス分析法が各社で導入され、酸素吹き止め終点判定やスロッピング防止などの吹錬制御への活用が試みられた。また、これまでガス分析法により別途定量されていた N 分析の迅速化として、部会機器分析分科会「発光分光分析法による鋼中 N 定量法研究 WG」の活動で発光分析法による他元素との同時定量の可能性を明らかにしたことは特筆される。

世界に先駆けてオンラインリアルタイム分析の現場実用化