

第7章 分析評価・解析技術

7.1 分析評価・解析技術の この10年間の動き

現在より10年前というのは、丁度協会のリストラ計画が具体化される直前の頃である。鉄鋼分析技術においては、鉄鋼各社の分社化が進行し、分析部門は採算のため、鉄鋼分析のみならず、一般の分析業務も受注し生き延びなければならない状態に置かれていた。このため、当時話題となったダイオキシン分析法の日常分析化や対象分析試料の多様化に追われることとなっていた。さらに、鉄鋼各社の分社化による人員削減は中央研究業務の管理体制に変化を及ぼし、各社の戦略がその後の鉄鋼分析基礎研究体制に影響し、基礎的研究の組織的戦略や基礎分析技術の継承に問題を生じることとなっていた。

国際的には、ISOを中心とする信頼性およびトレーサビリティの強化確立が叫ばれ、新しい理念に立った標準化が緊急課題であった。また、環境管理の徹底化に伴うプロセス、材料の対応はそれに伴う組成管理の新しい必要性を生みつつあった。

当時、問題であった材料解析技術においては、介在物分析法においてナノメーター・サイズ粒子を対象としつつあり、管理分析としてマクロな手法による形態解析法の試みも行われていた。また、現場には一層の迅速化が要求されるとともに、グロー放電発光分析法が適用され、鋼中ガス成分分析でppmレベルの分析法が厳しく要求されつつあった。

一方、分析機器技術に関しては、放射光分光法、レーザー応用技術、フローインジェクション分析法などの進歩が著しく、これらの鉄鋼分析技術への応用が焦眉の急を告げていた。しかしながら、分析化学関係者の中では、鉄鋼技術に研究の関心を持つものは少なく、新分析技術への基礎的地盤は枯渇しかかっていた。

1995年の日本鉄鋼協会学会部門の設立に伴う高温プロセス部会、および、材料の組織と特性部会の発足は、協会内で国内の大学・研究所分析関係者が鉄鋼関係研究者や企業分析関係者と共同活動を行う場を「材料・プロセスの評価・分析」フォーラムとして提供できることとなった。ここには、リストラ80に際して、分析関係部会の提案がないままに改革が進められ、その過程で高温プロセス部会の準備委員に分析関係者が加わり、同部会内で分析関係フォーラムが発足後、材料の組織と特性部会に申し入れを行い、両部会共通のフォー

ラムとして産まれたいきさつがある。このフォーラム結成以降、各委員の努力により、多数の大学関係研究者の参加があり、フォーラム内の研究グループが組織され、異分野で進歩しつつあった分析手法を鉄鋼分析に応用する新しい研究課題の喜びをこれらの人々に与えることとなった。この中から、その運営に当たって、分析・解析技術の立場を内外から明確に主張できること、製鋼、材料を問わず次世代分析研究者を育てること、基礎分析技術の開発には分析研究者の独自の場が必要であることなどの趣旨が強調されて、1997年度から「評価・分析・解析」部会が発足した。部会にはすでに発足していた「鉄鋼微量分析の開発」、「材料の表面・界面の評価と解析」および「フローインジェクション分析法の鉄鋼関連分析への応用」の3共同研究フォーラムがあり、さらに毎年自主フォーラムとして活動がこれに加わった。

これらは、生産技術部門分析技術部会との定期的な連絡の上、そのニーズに立ったテーマで研究チームを組織し、その基礎的共同研究の成果を分析技術部会において応用へと発展させる連携が実を結び、これまでに、①トランプ元素を対象としたppmレベル鉄鋼参照試料の値付け(ICP-MS、NAA、FIA、GD-MS、即発γ線分析法、電気分析法、AAS、吸光光度法、ICP-AES、HPLC)、②これより派生した科学技術庁知的基盤整備推進研究費による物工研(当時)との共同研究結果を具体化した微量酸素分析用標準試料(JSAC 0111)(認証値 $2.3 \pm 0.4 \mu\text{g/g}$)の頒布、③有害試薬を用いない鉄鋼化学分析法の開発、④グロー放電発光分析法の高感度化、⑤フローインジェクション分析法の利用によるスキルフリー化、⑥1999年以降の日本分析化学会との共催金属分析技術セミナー、2001年からは「評価・分析・解析」セミナーなどの新しい動きが行われている。

他方、生産技術部門分析技術部会では、1995年時点では、微量トランプ元素の発光分析法の精度向上、鋼中の酸素発光分析法、高含有域新化学分析法の開発、フレイムレスAASによる合金鋼中トランプ元素の定量が共同研究テーマであったが、1999年にはその成果が螢石中のF定量(塩フッ化鉛沈殿分離-EDTA滴定法)、鉍石・滓中のTi定量法(チタン酸マグネシウム沈殿分離-H₂O₂吸光光度法)、一滴ICP、AAS定量法などにまとめられた。さらに、2001年には、上記の研究成果はフレイムレスAASを用いる鋼およびニッケル系合金中のSe、Snの定量法のJIS化として用いられることとなった。1999年より「評価・分析・解析」部会の成果を発展

させる目的で「有害試薬を用いない分析法の実用化研究」が開始され、硝酸－シュウ酸系陽イオン交換分離法による鉄鋼中Mn、Co、Cu、Ni、Pbの定量共同実験が行われた。2001年度からはET-AAS信頼性向上および標準化技術検討会では鋼中Bi、Pb、Teの定量共同実験が行われている。

基礎部門部会では、2003年度より次世代鉄鋼迅速オンサイト分析の実用化（レーザー励起プラズマ発光法、直接導入ETV-ICP原子分光法、減圧He ICP-MS、レーザーブレイクダウン発光分光法）研究会が活動を開始し、2004年度からは鉄鋼分析における高感度化と前処理の高効率化、鉄系ナノマテリアルの超微細構造評価（放射光X線によるX線異常散乱、XAFS、回折XAFS、リードベルグ解析、XPS、AES各種分析法の鉄鋼関連試料への適用）、新しい鋼中介在物の分析・解析技術の高度化、新しい鉄鋼中ガス成分計測法の創案、軽元素の物理分析法（乾電池式小型元素分析計の開発）、フローシステムによる新規鉄鋼化学分析法の開発の6フォーラムが活動を開始している。

過去10年間の歩みにおいて、「評価・分析・解析」部会の活動はそのメンバー数は他の部会のメンバー数に比して少数であるが、その活動は従来の鉄鋼分析研究体制に比して大きな変化をもたらしている。それは、新しい大学研究者の加入と活躍、製鋼反応、材料研究者との交流、生産技術部門分析技術部会との連携、若手研究者・技術者に対する分析技術技能セミナーの定期的開催、超微量元素定量法の開発と標準化、従来のJIS法の使用有害試薬の代替えとスキルフリー化、新定量法評価法の導入、さらに、国際会議を積極的に開催するなどいくつもの課題をクリアしつつある。さらに必要なものは、分析基礎研究者の鉄鋼製造理論および技術の理解と人的交流、次世代研究者の継続的養成の課題であろう。

7.2 材料開発に寄与した技術

この10年間の特筆すべき分析技術として、放射光利用分析および高分解能分析電子顕微鏡、3次元アトムプローブ電界イオン顕微鏡に代表されるナノ分析、さらにナノインデントーション、反射電子回折法（SEM/EBSP）をあげた。

これら分析技術は、やはりこの10年における材料開発、すなわち合金化溶融亜鉛めっき（GA）の高品質化、耐候性鋼、薄板ハイテン材料、超微細粒鋼の開発に大きく寄与したと思われる。

GAめっきの耐パウダリング性、チッピング性は、製造工程における経験と改善によって向上したが、鋼板とめっき界面における合金化反応の精緻な解析が進むにつれその品質が飛躍的に向上した。耐候性鋼についても、表面錆の構造解析

によるさび抑制に理解が進むことにより人工的に安定錆を生成させるタイプの耐候性鋼開発等、耐候性鋼の性能改善に結びついている。自動車用薄板では、軽量化に加え、衝突安全性が求められるようになり、高強度で加工性に優れるハイテン材料の開発が進んだ。1997年にスタートした国家プロジェクトである超鉄鋼材料（STX21、物質材料研究機構）、スーパーメタル（NEDO/JRCM/RIMCOF）における結晶粒超微細化による材料の高強度化は加工熱処理法における革新的な進歩と理解をもたらしている。

7.2.1 材料開発への放射光の活用

20年前に供用が開始したつくばの高エネルギー研究機構に加え、大型放射光施設であるSpring-8が1997年に供用開始されるにいたって、放射光による産業利用が一段と進んだ。放射光の高輝度、高エネルギーは、材料の残留応力測定に都合よく、高エネルギー、すなわち短波長のX線は侵入深さが大きくなるので、数100 μm に広がる残留応力分布を非破壊で測定することができる。また、高輝度に加えてX線を二次元的に検出できるイメージングプレートにより全回折パターンを同時に測定すれば、結晶構造変化をその場測定することも可能である。図7.1 (a) に溶融亜鉛めっき鋼板の合金化反応を測定した試料と放射光の配置図を、図7.1 (b) に測定例を示す。あらかじめ溶融亜鉛めっきしたIF鋼を赤外線ランプで急速加熱し、合金化の挙動をSpring-8の放射光を用いたX線回折により測定したものである。図7.1 (b) に見られるように高輝度で高エネルギーのため、基板からの回折、Fe (200) も捉えることができ、さらに時間経過とともに、亜鉛が溶融し、時間をおいて δ_1 が生成する過程が分かる。

着目する元素のX線吸収端近傍の微細構造をもとに構造解析を行うX線吸収微細構造（XAFS）も、X線のエネルギーを自由に選べる放射光が有効である。XAFSでは、測定対象の結晶性に関係なく着目する吸収原子周りの近接配位構造を調べ

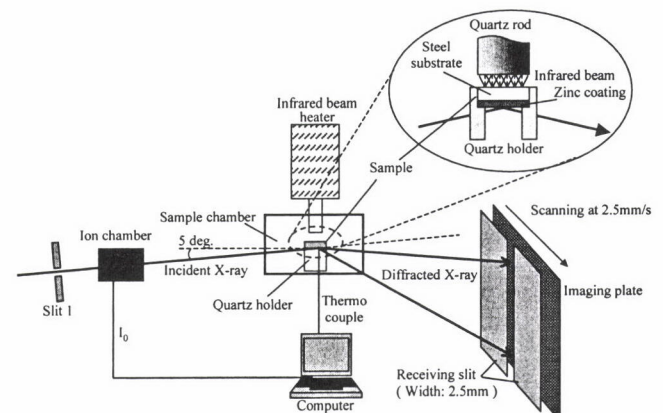


図7.1 (a) 放射光を用いたFe-Zn界面反応のその場測定