

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

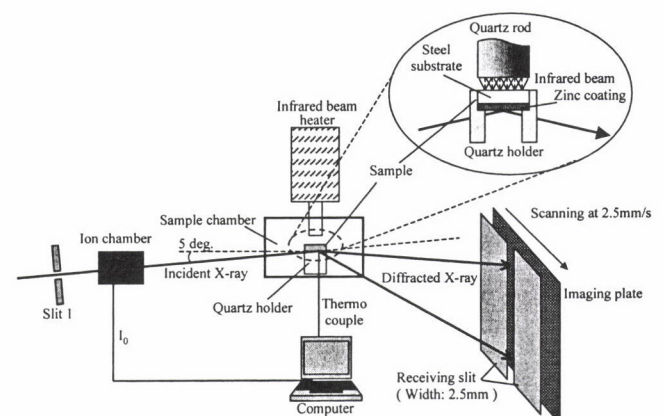


図7.1 (a) 放射光を用いたFe-Zn界面反応のその場測定

ることができる。この方法により耐候性鋼の錆の構造および成長の普通鋼との違いがより深く理解されるようになった。

小型放射光については、立命館大学、広島大学、兵庫県、佐賀県と施設が増え、軟X線を用いた光電子分光や軽元素のXAFSによる構造解析が期待される。

7.2.2 材料開発へのナノ評価技術の応用

薄板ハイテン材料開発では、析出硬化型であれ、残留ガンマ鋼であれ、熱処理プロセスによる材料の微細組織変化の理解が重要である。分析電子顕微鏡は、微細組織の観察と分析が可能であるため、このような材料の組織変化について大きな理解の進展をもたらした。特に、電界放射銃 (FE-GUN) を搭載する電子顕微鏡はビームが絞れることや輝度、エネルギー分解能が高いため電子エネルギー損失分光法 (EELS) を用いれば、軽元素の分析や金属元素の状態分析も可能であり、析出物の分析に特に有効である。

アトムプローブ電界イオン顕微鏡 (AP-FIM) は、原子像を観察した領域から電界蒸発したイオンの質量分光分析ができるため、ナノ領域で感度の高い分析が可能である。また、蒸発イオンの数え落としがない限り、定量性の高い分析が可能であり、ナノ領域で高い定量性を持つ唯一の分析法と言ってよい。近年、2次元の位置検出器と組み合わせた3次元 AP-FIM が開発されている (図7.2)。3次元 AP-FIM では、たとえば銅添加ハイテン鋼において、図7.3に示すように析出初期のナノサイズ Cu クラスターの分布状況を3次元で観

察し、個々の組成分析が可能である。

7.2.3 超微細粒鋼の開発と分析技術

超微細粒鋼の開発において、結晶粒径測定が重要な評価の一つとなる。亜粒界のような低角度粒界は材料強度には役立たないので、15度以上の傾角を持つ粒界を有効結晶粒界とすることを申し合わせている。このようなことができるのは SEM/EBSP の普及による。SEM/EBSP は収束した電子ビームの試料内結晶面での回折による反射菊池線に基づく結晶方位を測定する手法である。従来の ECP と異なり通常の SEM では1 μm 程度の分解能で、FE-SEM であれば0.1 μm 程度の分解能で方位マッピングを得ることができる。コンピュータによるデータ処理によって任意の傾角を有する粒界を描画することも、ステレオ三角形表示も可能であり、強加工オーステナイトからの微細フェライトの生成や集合組織形成を理解する上で優れた手法である。

ナノインデンテーションは原子間力顕微鏡 (AFM) の探針を用いて組織を観察し、探針の圧痕により0.1 μm 内外の領域の硬度を測定することができる。これにより結晶の中心か

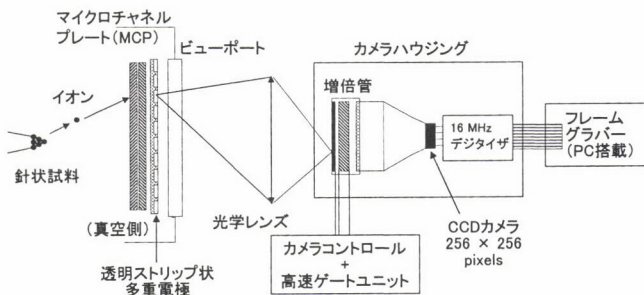


図7.2 光学式3次元AP-FIM (OTAP) の模式図

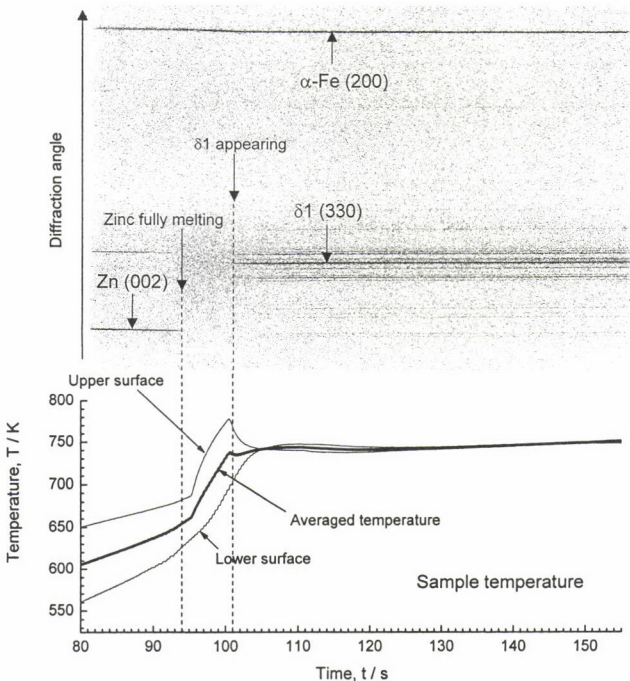


図7.1 (b) 合理化焼鈍過程における温度変化とイメージングプレートに記録された回折線 (Mater. Trans. 45 (2004), 2326.)

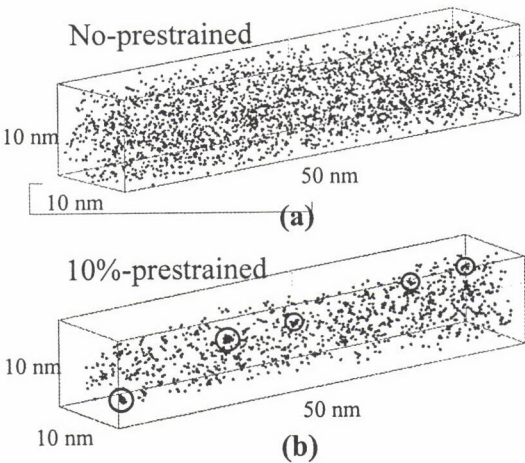


図7.3 OTAPによって観察された1.5mass%Cu鋼のCuクラスター生成における予歪の効果 (a) 予歪なし (b) 10%予歪 (Mater. Trans. 45 (2004), 2239.)

ら結晶粒界に至る硬度の分布を詳細に測定できるようになった。また、結晶粒界上の硬度が隣接する結晶粒の傾角によって異なるなど従来、概念として理解されていたことが実測できるようになった。結晶粒径の効果のみならず、転位強化、固溶強化など、鉄鋼材料の強化機構を理解する上で重要な手法となっている。

7.3 プロセス管理に寄与した分析技術

鉄鋼製造プロセスを管理する分析技術は、70年代までに迅速機器分析法が定着した。その代表である、発光分光分析法と蛍光X線分析法は現在でも製鉄、製鋼の操業管理には欠くことのできない分析技術として各所で実施されている。80年代に入ると、鉄鋼ユーザーの高級化や多様化のニーズに応える一方で、日本鉄鋼業は韓国などとコスト競争を迫られるようになった。これらの時代背景を受け、迅速機器分析技術は一層の高性能化を進めてきた。例えば、発光分光分析法ではパルス分布測定法 (PDA) に代表されるように、スパーク放電方法、スペクトル波形の時間分解処理、データの処理方法等の新しい技術が広く定着した。各元素の飛躍的な精度向上と、この技術の応用で形態別定量ができることにより、プロセス管理に大いに寄与した。

90年代以降の分析技術は迅速化と省力化に加えて高精度化が尚一層進められた。鋼中の微量C、Sの定量下限が広がりシングルppmの分析も発光分光分析法で可能となり、Nの定量も実用化の域に達してきた。蛍光X線分析法も同様に、X線管球の高出力化等で定量下限拡大、高精度化がなされた。

この十数年の特徴は、迅速性では確実にフィードバック時間の短縮を可能にするオンサイト分析の実用化、高精度の達成では、迅速機器分析法を支える基盤技術である湿式化学分析の自動化、スキルフリー化である。さらに、環境リサイクルを睨んだスクラップ利用の鉄鋼製造プロセスに寄与するランプエレメントの分析技術が挙げられる。

7.3.1 オンサイト分析

コスト競争が激しかった80年代には、オンライン分析の検討が盛んに行われた。溶鋼成分をリアルタイムで分析するオンライン分析技術は、製鋼プロセスを高度化する上で大きく貢献することができる。レーザー、光ファイバーなどの周辺技術が利用できるようになったのも一因である。スパーク放電やレーザー励起の発光分析、Arガスや反応性ガスによる微粒子の生成—高周波誘導結合プラズマ (ICP) 分析などの方法が挙げられる。しかし、高温の溶鋼を直接分析することは、技術的なハードルが非常に高く、分析用プローブの材質、

耐久性において課題が残り、実用化に至った例は限られる。転炉における、酸素吹錬時に溶鉄表面の火点で起っている元素の原子発光を測定するオンラインMn分析が唯一実用化された方法といえる。ただリアルタイムの分析結果で取れる製鋼アクションは限られており、むしろ新しい転炉操業システムの検討時に有効な方法である。以降この10年はオンサイト分析の検討が精力的に行われた。リアルタイムではないが、試料搬送の時間が大幅に短縮されるオンサイト分析が注目された。

スラブにおいて実用化されている、オンサイト分析としてレーザーアブレーション—ICP発光分光分析がある (図7.4)。この方法は、Nd-YAGレーザーを試料に照射し、生成する微粒子をArガスでICPに搬送して分析する技術である。レーザー照射の条件は、微粒子組成が試料母材と同一組成であること、サイズおよび供給量がICPに最適であることが求められる。そのために、レーザーのパルスエネルギー密度条件、スキャン方法などを確立し、蒸発エネルギーの違いによる元素の分別蒸発などの課題を解決した。試料の切り出しが不要で熱スラブの端面を直接分析でき、大幅な分析結果のフィードバック短縮を可能にしている。

又、この技術は最終製品のキズの原因を特定する方法にも適用されている。欠陥部位をクロスするようにスキャン (レーザーアブレーション) しICP分析で成分を特定する。従来の走査電子顕微鏡 (SEM) 解析に比べ大幅な分析時間の短縮と原因解明率の高い点が優れている。

製鋼スラグでもオンサイト分析の方法が開発された。角柱棒状サンプラーをスラグ層に浸漬後引き上げ、薄片状スラグ片を採取する。その平坦面の直接蛍光X線分析を行なう。X線管球の冷却水および検出器のフローガスがそれぞれ不要な波長分散方式と、卓上型エネルギー分散方式 (EDX) で行われた。1分〜5分で精度良くオンサイト分析ができる。

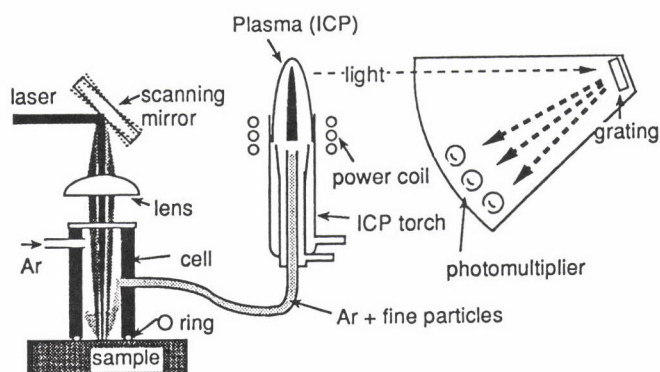


図7.4 レーザーアブレーションICP発光分光分析システムの構成図 (鉄と鋼, 83 (1997), 42.)