

## 共同研究会報告

### 鉄鋼分析の最近の動向について

(鉄鋼分析部会経過報告に代えて)

池上卓穂\*

#### On Trend of the Analysis of Iron and Steel.

(Report on division of analysis of iron and steel)

Takuho IKEGAMI

#### I. ま え が き

工場における鉄鋼分析は先の鉄鋼機器分析視察団報告<sup>1)</sup>にもみられるように、直読式発光分光分析装置や直読式蛍光X線分析装置などの機器が大幅にとり入れられつつあるが、実際に使ってみると新しい機器だけにまだ解決しなければならない問題も多い。そこで各社の担当者が力を合せて問題をしばつて解決するようにした方が各社バラバラでやるよりはよいのではないかという意見が多くなって鉄鋼技術協同研究会に鉄鋼分析部会が設けられることになり、去る昭和35年12月に発足した。また、これら機器分析のチェックにはやはり化学分析が必要なので、化学分析についても各社がもつとも解決を必要とする問題を併せて検討することになった。以下部会活動を中心に最近の鉄鋼分析の動向について述べる。

#### II. 鉄鋼分析部会の活動

##### 1 鉄鋼分析部会の発足と経過

最近急激に発達した機器分析を現場分析に移してその合理化をはかり、その際の無駄を極力排除し併せてその裏付けとなる化学分析の作業能率の向上と正確化をはかる目的で鉄鋼各社が協力するため、鉄鋼技術共同研究会内に鉄鋼分析部会を設置することになった。このような理由から委員は機器分析を実施中の八幡製鉄、富士製鉄、日本鋼管、川崎製鉄、住友金属工業、神戸製鋼、日本製鋼、大同製鋼、愛知製鋼、日本特殊鋼、特殊製鋼、日立金属工業の12社および東北大学から出し、設備の公開、実験に協力を原則として昭和35年12月2日に発足し、各社の希望により会議の進め方は東京と地方で交互に開き、地方では機器分析の実施状況の見学を同時に行なうことにした。

鉄鋼中のイオウおよびリン化学分析については、JIS法<sup>2)</sup>およびASTM法<sup>3)</sup>との間で結果が一致しないことがあり、対外取引上の問題となつたことがあるので、その原因を確めて対策をたてる目的で小委員会を設置することになった。

鉄鉱石化学分析については現行JIS法<sup>4)</sup>の改訂期が近づいており、近くISO国際規格<sup>5)</sup>の原案作成を依頼される見込みもあつたので、現行法を全般にわたつて十分に検討する目的で分科会を設置することになった。

鉄鋼化学分析許容差については現行JIS法通則<sup>6)</sup>に参考として記載されているものが実情に合わないとの意見が日本工業標準調査会鉄鋼化学分析専門委員会<sup>7)</sup>で出て、その再検討を当部会に委託されたので、このために小委員会を設置することになった。

直読式発光分光分析についてはすでに当部会でJIS原案の作成を終了したが、引つづきその実用過程での諸問題を共同で解決する目的で、また蛍光X線分析については直読式発光分光分析につづいて現場分析に使われる可能性が強く現に2、3の会社で実用を開始したので、その実用性を確め現場化にともなう諸問題を共同で解決する目的で、何れも分科会を設置することになった。

以上に述べた部会、分科会および小委員会の発足状況、現在までの会議開催数、提出資料数ならびに主な成果を表にまとめると表1のようである。

##### 2 部会、各分科会および小委員会の活動状況

(i) 鉄鋼分析部会 鉄鋼機器分析視察団の調査報告<sup>1)</sup>をうけ、海外先進国では先ず直読式発光分光分析装置が製鋼標準作業管理の改善ならびに分析作業人員の節

\* 八幡製鉄株式会社東京研究所次長  
昭和38年7月1日受付

表 1 鉄鋼分析部会の活動状況

部会・分科会小委員会名	発足年月日 終了年月日	会議開催 回数	提出 資料数	主 なる 成 果
鉄 鋼 分 析 部 会 (部 会 長 池上卓穂)	S 35. 12. 2 (継続中)	11	182	JIS 鉄鋼直読式発光分光分析方法原案作成
鉄 鋳 石 分 析 分 科 会 (主 査 高野重徳)	S 36. 2. 13 (継続中)	18	565	ISO 鉄鋳石化学分析方法原案作成
発 光 分 光 分 析 分 科 会 (主 査 杉山昇)	S 37. 9. 19 (継続中)	1	2	
螢 光 X 線 分 析 分 科 会 (主 査 成広清士)	S 38. 1. 21 (継続中)	0	0	
鉄 鋼 イ オ ウ 分 析 小 委 員 会 (小 委 員 長 小泉武二)	S 36. 2. 14 (継続中)	12	128	JIS 鉄鋼イオウ化学分析方法原案作成
鉄 鋼 リ ン 分 析 小 委 員 会 (小 委 員 長 前川静弥)	S 36. 4. 8 S 37. 4. 24	7	50	JIS 鉄鋼リン化学分析方法原案作成
鉄 鋼 化 学 分 析 許 容 差 小 委 員 会 (小 委 員 長 成広清士)	S 36. 9. 6 (継続中)	10	32	JIS 鉄鋼化学分析方法および ISO 鉄鋳石化学分析方法の許容差決定

約を目的としてすでに実用の域に達しており、また螢光 X 線分析装置が特殊鋼、スラッグなどの管理分析用として準備されつつあることを知った。そこで当部会では先ず各社に設置されている直読式発光分光分析装置の作業標準を可能な範囲で統一し、管理分析から進んで規格分析にも利用できるようにするため同装置による鉄鋼分析方法ならびにその通則を作成し、審議改訂を重ねて JIS 原案とした。この原案は昭和 37 年 9 月 28 日に設置された工業標準原案作成委員会に提出されて討議の結果一部修正をうけたのち、日本工業標準調査会鉄鋼直読式発光分光分析方法専門委員会に提出されて広く関係方面の意見を取入れ審議を終了し、日本工業標準調査会金属部会の承認を経て JIS G1253-1963 として公布された。決定した方法の定量元素と定量範囲を示すと表 2 のようである。

このようにして鉄鋼直読式発光分光分析方法は JIS 法ができたが、最近発達した方法だけに実用上の細部についてはなお幾多の問題が残っているため、その共同解決を目的として昭和 37 年 9 月 19 日に発光分光分析分科会が設置されることになり、昭和 38 年 1 月 21 日に開かれたその第 1 回会議では今後の運営方針が具体的に決った。

これと併行して螢光 X 線分析方法も現場分析に利用される機運が高まったので、導入に際して無駄を極力排除するための共同研究を行なう目的で、昭和 38 年 1 月 21 日に螢光 X 線分析分科会が設置されることに決った。

(ii) 鉄鋳石分析分科会 鉄鋳石分析分科会では来る昭和 39 年 4 月に予定される日本工業規格鉄鋳石および

表 2 日本工業規格鉄および鋼の光電測光式発光分光分析方法 (JIS G1253-1963) 原案の定量範囲

成 分 名	常 圧 型	真 空 型
炭 素	—	0.01 ~ 4.5
ケ イ 素	0.005 ~ 5.0	0.005 ~ 5.0
マ ン ガ ン	0.01 ~ 4.0	0.01 ~ 20.0
リ ン	0.005 ~ 0.5	0.001 ~ 0.4
イ オ ウ	—	0.001 ~ 0.5
ニ ッ ケ ル	0.005 ~ 30.0	0.005 ~ 30.0
ク ロ ム	0.005 ~ 30.0	0.005 ~ 30.0
モ リ ブ デ ン	0.001 ~ 10.0	0.001 ~ 10.0
銅	0.01 ~ 1.0	0.01 ~ 2.0
タ ン グ ス テ ン	0.01 ~ 15.0	0.1 ~ 25.0
バ ナ ジ ウ ム	0.001 ~ 5.0	0.001 ~ 3.0
コ バ ル ト	0.03 ~ 20.0	0.002 ~ 20.0
チ タ ン	0.005 ~ 1.5	0.002 ~ 1.0
ア ル ミ ニ ウ ム	0.003 ~ 1.0	0.005 ~ 3.0
ヒ 素	—	0.005 ~ 0.3
ス ズ	0.004 ~ 0.1	0.005 ~ 0.3
ホ ウ 素	0.0005 ~ 0.1	0.005 ~ 3.0
鉛	0.0005 ~ 0.5	0.005 ~ 0.5
マ グ ネ シ ウ ム	0.001 ~ 0.2	0.001 ~ 0.1
ジ ル コ ニ ウ ム	0.005 ~ 1.0	—
ニ オ ビ ウ ム	0.005 ~ 0.1	—

マンガン鋳石の化学分析方法<sup>4)</sup>の改訂期までに、十分に時間をかけて調査および共同実験を行なつて改訂案を作成することになつた。これは日本が ISO/TC 102 鉄鋳石の幹事国を引受け、鉄鋳石化学分析方法の原案を作成しなければならぬ見込みが強かつたので併せ考慮したためである。このため先ず現行法<sup>4)</sup>の実用状況および改訂希望などを調査する目的で詳細なアンケートを国内約 100 事業所に配布し、43 事業所から回答をえたがこれを要約すると表 3 のとおりである。

表3 わが国における鉄鉱石化学分析方法の使用状況

成分名	分析方法	JIS法使用中の 事業所数	別法使用中の 事業所数	別法をJIS化希望 の事業所数
化合水	JIS( $P_2O_5$ または $CaCl_2$ 吸収)法 $Mg(ClO_4)_2$ 吸収法	19 (53%)	10 (28%)	5 (14%)
鉄	JIS( $KMnO_4$ 滴定)法 $K_2Cr_2O_7$ 滴定法	34 (94%)	2 (6%)	10 (28%)
酸化第1鉄	JIS( $KMnO_4$ 滴定)法 $K_2Cr_2O_7$ 滴定法	31 (86%)	3 (8%)	9 (25%)
ケイ酸	JIS(王水分解焼付)法 $H_2SO_4$ 脱水法 $HClO_4$ 脱水法	27 (75%)	7 (19%) 4 (11%)	5 (14%) 2 (6%)
マンガン	JIS 第1 ( $NaBiO_3$ 酸化)法 JIS 第2 ( $(HN_4)_2S_2O_8$ 酸化)法 JIS 第3 ( $Na_2C_2O_4$ 直滴定)法 JIS 第4 (吸光光度)法 ZnO 分離 $KMnO_4$ 滴定法など	16 (44%) 18 (50%) 8 (22%) 22 (61%)	2 (6%)	
リン	JIS(王水乾涸容量)法 $HClO_4$ 脱水容量法 抽出分離吸光光度法 直接還元吸光光度法	26 (72%)	3 (8%) 2 (6%) 4 (11%)	2 (6%) 5 (14%)
イオウ	JIS(Zn 還元重量)法 塩酸ヒドロキシルアミン還元重量法 熱分解容量法 EDTA 滴定法	26 (72%)	2 (6%) 3 (8%) 2 (6%)	9 (25%) 5 (14%)
銅	JIS(硫化銅分離容量)法 JIS(吸光光度)法 キュプリゾン吸光光度法 ポーラログラフ法	19 (53%) 20 (56%)	4 (11%) 1 (3%)	4 (11%) 2 (6%)
チタン	JIS(アマルガム還元容量)法 JIS(水酸化物分離吸光光度)法 $H_2O_2$ 吸光光度法	21 (58%) 20 (56%)	4 (11%)	3 (8%)
アルミナ	JIS(オキシ容量)法 EDTA 滴定法 リン酸アルミニウム重量法	25 (69%)	5 (14%) 4 (11%)	4 (11%)
ライム	JIS(EBT-EDTA 間接滴定)法 JIS(修酸カルシウム分離)法 NN-EDTA 直接滴定法	25 (69%) 7 (19%)	1 (3%)	5 (14%)
マグネシア	JIS(EBT-EDTA 滴定)法 リン酸マグネシウム重量法	24 (67%)	3 (8%)	
ニッケル	JIS(吸光光度)法 JIS(重量)法 EDTA 滴定法	27 (75%)	15 (42%) 5 (14%)	1 (3%)
クロム	JIS(吸光光度)法 JIS(容量)法 直接溶融後容量法	23 (63%) 20 (56%)	2 (6%)	
バナジウム	JIS(吸光光度法) 容量法	24 (67%)	2 (6%)	
ヒ素	JIS(金属ヒ素分離容量)法 吸光光度法比濁法など	21 (58%)	6 (17%)	1 (3%)

成 分 名	分 析 方 法	JIS 法使用中の 事業所数	別法使用中の 事業所数	別法を JIS 化希 望の事業所数
ス ズ	JIS (直接滴定) 法	9 (25%)		
	JIS (二酸化マンガン分離滴定) 法	19 (53%)		
	JIS (直流ポーラログラフ) 法	2 (6%)		
	JIS (交流ポーラログラフ) 法	6 (17%)		
	吸光光度法		2 (6%)	1 (3%)
亜 鉛	JIS (重量) 法	17 (47%)		
	JIS (ポーラログラフ) 法	9 (25%)		
	EDTA 滴定法		2 (6%)	1 (3%)
	デチゾン吸光光度法		7 (19%)	

表 4 鉄鉱石化学分析方法原案作成状況

成 分 名	分 析 方 法 名	備 考
全 ケ 酸 化 アルミニウム	重クロム酸カリウム容量法	I S O 原案法
	過塩素酸脱水重量法	I S O 原案法
リ ン	アルミニウムオキシシアン分離容量法	I S O 原案法
	EDTA 容量法	
イ オ ウ	リンモリブデン酸アンモニウム分離容量法	I S O 原案法
	モリブデン青吸光光度法	
マ ン ガ ン	硫酸バリウム分離重量法	I S O 原案法
	熱分解酸化還元容量法	
ク ロ ム	ソウ鉛酸ナトリウム酸化容量法	
	過硫酸アンモニウム酸化吸光光度法	I S O 原案法
銅	過マンガン酸カリウム酸化容量法	
	ジフェニルカルバジット吸光光度法	I S O 原案法
ス ズ	硫化銅分離容量法	
	ジエチルジチオカルバミン酸銅吸光光度法	I S O 原案法
ヒ 素	二酸化マンガン吸着分離容量法	
	ベリリウム共沈分離酸化ヘマトキシリン吸光光度法	
チ タ ン	直流および交流ポーラログラフ法	
	金属ヒ素分離容量法	
カ ル シ ウ ム	モリブデン青吸光光度法	
	アマルガム還元容量法	
マ グ ネ シ ウ ム	過酸化水素吸光光度法	
	シュウ酸カルシウム分離容量法	
	EDTA 容量法	
	シュウ酸カルシウム分離 EDTA 容量法	
	直接 EDTA 容量法	

つぎに I S O 鉄鉱石委員会から鉄鉱石化学分析方法の原案作成を委託されたので世界各国の鉄鉱石分析方法の規格を調査し、これらを参考として I S O 法はもつとも広く使われている方法を一成分一方法で、J I S 法は I S O 法の他に最近発達した方法でも各社が採用を希望しているなら一成分一方法に限定しないことを原則とし、売買に必要な成分から審議を始めることにした。現在までに案文の作成を終了またはほぼ確定をみた方法は表 4 のとおりである。

なお表 4 に示した I S O 法のうち全鉄、ケイ酸、酸化アルミニウムおよびリンの 4 成分については、先に開かれた ISO/TC 102 第 1 回国際会議 (東京) で審議され原則的に採用されることが決った。

(iii) 鉄鋼リン分析小委員会 鉄鋼リン化学分析のうちリンモリブデン酸アンモニウム分離容量法については、先にも述べたように J I S 法<sup>2)</sup>と ASTM 法との分

析結果が一致しないことがあるので、その原因を確かめるためにリン標準溶液と純鉄とを使って両方法の各段階操作を比較するための共同実験を繰返し、その結果を分散分析したところ主として沈殿洗浄操作に原因することがわかった。すなわち J I S 法の硝酸 (2:10,000) のみで洗浄する方法ではわずかに理論値より高い結果がえられ、ASTM 法の硝酸カリウム溶液 (1%) で酸性を示さなくなるまで十分に洗浄する方法ではわずかに理論値より低い結果がえられた。そこで原案のように硝酸 (2:10,000) で洗浄後硝酸カリウム溶液 (1%) で 3 回洗浄するように改めて理論値とほぼ一致した結果がえられるようになったので、この方法を J I S 改訂法および ISO 法原案として提案した。また各社から採用希望の多かった硫酸ヒドラジン還元モリブデン青吸光光度法について共同実験を行ない良好な精度がえられたので J I S 改訂法として提案した。

(iv) 鉄鋼イオウ分析小委員会 鉄鋼イオウ化学分析のうち硫酸バリウム分離重量法についてはリンの場合と同様に JIS 法<sup>2)</sup>と ASTM 法<sup>3)</sup>とに結果の不一致がみられたので、硫酸標準溶液と純鉄との混合試料を使つて各段階操作比較のための共同実験を行ないその結果を分散分析したところ、JIS 法<sup>2)</sup>では沈殿洗浄時に一部が溶解して逃げるので ASTM 法<sup>3)</sup>のように洗浄液からイオウを回収する必要があることがわかつた。そこで沈殿洗浄時の液を濃縮してこれから硫酸バリウムを回収するように改め理論値と一致した結果がえられるようになったので、この方法を JIS 改訂法および ISO 法原案として提案した。引続き燃焼容量法について正確度および精度向上のための共同実験を継続中である。

(v) 鉄鋼化学分析許容差小委員会 鉄鋼化学分析の許容差を新たに実験計画法に基づいて共同実験の結果から算出するために、先ず許容差決定にともなう用語の定義、許容差の算出方法、許容差の使い方などを討議を重ねたのち通則として決定した。許容差には分析方法自身が持つものと試料の偏析によるものとがあるが、実際

には両者の合計が使われることが多いので、共同実験では含有量の異なつた数種の実用鋼を配布して数事業所で同一操作で独立2回の分析を行ない、その結果から試料の偏析を含んだ分析方法の分析精度を求めた。この分析精度を2倍して対標準試料許容差、 $2\sqrt{2}$ 倍して対分析試料許容差とした。表5はこのようにして求めた日本工業規格鉄鋼化学分析方法(1963)8成分15分析方法の許容差である。

### III. 機器分析の普及状況

#### 1 わが国鉄鋼業における機器分析の普及状況

欧米における機器分析の普及状況は先に述べた調査団の報告<sup>7)</sup>でも一端がうかがえるが、わが国でもここ数年のうちに機器分析がいちじるしく普及し、機器装置の国産化にともなつてさらに普及が急増しつつある。鉄鋼業における機器分析の普及状況をメーカーおよび商社の使用者リストから事業所別にまとめてみると表6のようである。

表6のように機器分析化によつて各事業所とも作業能

表5 日本工業規格鉄鋼化学分析方法許容差(案)

成分名	分析方法名	許容差決定用試料の成分範囲(%)	許 容 差 (%)	
			対標準試料	対分析試料
炭 素	容 量 法	0.034~4.20	$\pm(0.013 \times C\% - 0.016)$	$0.0184 \times C\% - 0.0023$
ケイ素	重 吸 光 度 法	0.16 ~ 3.40 0.10 ~ 0.67	$\pm(0.0098 \times Si\% + 0.0092)$ $\pm(0.0184 \times Si\% + 0.040)$	$0.0138 \times Si\% + 0.0130$ $0.0274 \times Si\% + 0.0056$
マンガン	過 硫 酸 容 量 法 吸 光 度 法	0.057~1.45 0.30 ~ 1.10	$\pm(0.0116 \times Mn\% + 0.0100)$ $\pm(0.0014 \times Mn\% + 0.0124)$	$0.0164 \times Mn\% + 0.0141$ $0.0020 \times Mn\% + 0.0175$
ニッケル	シアン化カリウム容量法 吸 光 度 法	0.50 ~ 8.24 0.015~1.20	$\pm(0.0040 + Ni\% + 0.0146)$ $\pm(0.0114 \times Ni\% + 0.0060)$	$0.0056 \times Ni\% + 0.0348$ $0.0163 \times Ni\% + 0.0086$
クロム	過 硫 酸 容 量 法 吸 光 度 法	0.12 ~ 18.00 0.018~0.12	$\pm(0.056 \times Cr\% + 0.0152)$ $\pm(0.0204 \times Cr\% + 0.0020)$	$0.0079 \times Cr\% + 0.0215$ $0.0289 \times Cr\% + 0.0028$
銅	容 吸 光 度 法	0.005~3.12 0.008~0.20	$\pm(0.0384 \times Cu\% - 0.0016)$ $\pm(0.0164 \times Cu\% + 0.028)$	$0.0544 \times Cu\% + 0.0023$ $0.0231 \times Cu\% + 0.0040$
イオウ	重 燃 焼 容 量 法	0.005~0.17 0.005~0.15	$\pm(0.0038 \times S\% + 0.0020)$ $\pm(0.0116 \times S\% + 0.0016)$	$0.0053 \times S\% + 0.0028$ $0.0165 \times S\% + 0.0023$
リン	容 吸 光 度 法	0.009~0.35 0.009~0.08	$\pm(0.01894 \times P\% + 0.00060)$ $\pm(0.02688 \times P\% + 0.00020)$	$0.02680 \times P\% + 0.00085$ $0.03795 \times P\% + 0.00028$

表6 わが国鉄鋼業における機器分析装置設置状況

会 社・事業所名	発光分光分析装置	蛍光X線分析装置	その他の機器分析装置
八幡製鉄・東京研究所 〃 〃 八幡製鉄所 〃 光製鉄所	1 7d×2,8 7d	12	21, 31, 33 a, 34 b × 2 27

会 社・事業所名	発光分光分析装置	蛍光X線分析装置	その他の機器分析装置
富 士 製 鉄・中央研究所 // 室蘭製鉄所 // 釜石製鉄所 // 広畑製鉄所	1 2×2,4,5 2,4 2,4,8	11 11 11×2,16	33 a 31,42 33 b
日 本 鋼 管・技術研究所 // 川崎製鉄所 // 水江製鉄所 // 鶴見製鉄所	6,7d×2,8 7d 8		33 a
川 崎 製 鉄・技術研究所 // 千葉製鉄所 // 葦 合 工 場	2,5,7d×2 6	16 11,16 16	
住友金属工業・和歌山製鉄所 // 製 鋼 所 // 鋼 管 製 造 所 // 小 倉 製 鉄 所	3,4,7d,8 7d,8 7 a,7 c,8 7d,8		
神 戸 製 鋼 所 日 本 製 鋼 所 大 同 製 鋼 所 愛 知 製 鋼 所 特 殊 製 鋼 所 日 本 冶 金 所 日 本 ス テ ン レ ス 所 日 新 製 鋼 材 所 三 菱 製 鋼 材 所 尼 崎 製 鋼 材 所 北 日 本 特 殊 鋼 材 所 山 陽 特 殊 鋼 材 所 日 本 金 属 工 業 所 不 二 越 鋼 材 所 大 阪 製 鋼 材 所 三 菱 製 鋼 材 所 鈴 木 製 鋼 材 所 関 東 特 殊 鋼 材 所 日 本 特 殊 鋼 材 所 関 東 製 鋼 材 所 東 北 金 属 工 業 所	4×2,6,7b,7d,8×2 7b,8 4,8 4 2,5 6×3,7b 6,8 7d,8×2 2 4 4 4 8 6 6 6,7d 6 8 7 a 7 b 8	15d,16 16 16	33 b

- 注 1. JACO Direct Reading Instrumentation.  
 2. Baird-Atomic Inc. Direct Reading Spectrometer.  
 3. Applied Research Lab. Quanto-meter (常圧型発光分光分析装置).  
 4. Applied Research Lab. Quantovac (真空型発光分光分析装置).  
 5. R. Fuess High Dispersion Quartz Spectrograph (110H Type).  
 6. R. Fuess Metal Spectroscope.  
 7. 島津カントレコーダー (直読式発光分光分析装置).  
 a 焦点距離 1.5m 常圧型, b 同 2.2m 常圧型, c 同 1m 真空型, d 同 2m 真空型  
 8. 島津水晶分光写真装置 (QL-170 リトロー型)  
 11. Narelco Autrometer (直読式蛍光X線分析装置).  
 12. Narelco 100KV X-ray Spectrometer.  
 13. Philips X-ray Spectrographic Equipment.  
 14. Philips X-ray Dissraction and X-ray Spectrographic Equipment.  
 15. Applied Ressarch Lab. X-ray Quantometer.  
 a. VXO Type, b. PXQ Type, c. XIQ Type, d. VPXQ Type.  
 16. 理学電機蛍光X線分析装置 (X線回折兼用)  
 21. Consolidated Electrodynamics Corparation Mass Spectrometer.  
 a. 21-103C Type(ガス用), b. 21-110 Type(固体用)  
 22. Bendix Corparation Time-of-Flight Mass Spectrometer (ガス用).  
 23. Atlas Mass Spectrometer (CH4 Type)(ガス用).  
 24. AEI Spark Source Mass Spectrometer (MS7 Type) (固体用).  
 26. Cambride Microscan X-ray Analyser.  
 27. Applied Research Lab. Electron Microprohe X-ray Analyzer.  
 28. Cameca Miorosonde Electronique.  
 31. Perkin-Elmer Infracord Spectrophotometer.  
 32. 日本分光回折格子赤外分光分析装置.  
 33. 日本分光赤外分光分析装置. a. DS-301 型, b. IR-S型  
 34. 日立赤外分光分析装置. a. EPI-2 型, b. EPI-S<sub>2</sub> 型

率の向上をはかっていると思われるが、まだ機器化が完了したわけでないので能率向上についての報告は見当らない。ただ中間報告によれば、つぎのように化学分析を機器分析に切替えたため分析成分数が約1.5倍になったときも人員数は約半分で足りた例がある。

表7 海外鉄鋼業における機器分析装置設置状況

国 別	会 社 名	設 置 機 器
	Acme Steel Corp.	2
	Adirondack Foundries & Steel Inc.	2
	Alan Wood Steel Corp.	2
	Allegheny Ludlum Steel Corp.	2
	Alter Corp.	15 c
	American Steel & Wire Corp.	11
	American Crucible Steel Corp.	3×2, 22
	Albion Malleable Iron Corp.	4
	Armes Steel Corp.	2×3, 3, 4×3
	Bethlehem Steel Corp.	2×5, 4, 15 a, 26
ア	Bethlehem Pacific Coast Steel Corp.	2×2
	Baldwin-Lima-Hanrilton Corp.	2, 27
	Babcock & Wilcox corp.	3×2, 4×2, 15 b, 15 d
	Borg-Warmer Corp.	2
	Colorado Fuel & Iron Corp.	2, 4
	Copperweld Steel Corp.	2
	Carpenter Steel Corp.	2, 11×2
	Cameron Iron Works Inc.	2
	Chrysler Corp.	15 c
	Empire-Reeves Steel Corp.	2
	Eastern Stainless Steel Corp.	2
	Ford Motor Corp.	2×2
	Great Lakes Steel Corp.	2, 4, 15 a
メ	Great River Steel Corp.	2
	General Motors Corp.	4
	Hughes Tool Corp.	2
	Interlake Iron Corp.	3
	Inland Steel Corp.	4
	Jones & Laughlin Steel Corp.	2×2, 4×2, 15 a ×2
	Jossop Steel Corp.	3, 15 c
	Kaiser Steel Corp.	2×2
	Keystone Steel & Wire Corp.	4
	Kelsey-Hayes Wheel Corp.	2×2
	Lukens Steel Corp.	2×2
	Latrobe Electric Steel Corp.	2
	Lebanon Steel Foundry.	2
リ	McWane Cast Iron Pipe Corp.	2
	Martin Corp.	3
	McLouth Steel Corp.	2
	Midvale-Heppenstall Corp.	2
	Mid-Continent Steel Casting Corp.	2
	Northwestern Steel & Wire Corp.	2
	National Steel Corp.	4, 27
	Ohio Ferro-Alloys Corp.	15 a
	Pacific States Cast Iron Pipe Corp.	2
	Pittsburgh Steel Corp.	2
	Pittsburgh Metallurgical Corp.	15 a
	Republic Steel Corp.	2×4, 3, 4, 9×2, 15 a
	Sharon Steel Corp.	2, 3
	Sinmonds Saw & Steel Corp.	2
カ	Standard Steel Forging Corp.	9
	Timken Roller Bearing Corp.	2
	United States Steel Corp.	2×8, 3×6, 4×2, 11×3, 13, 15 a, 15 c
	Union Carbide & Carbon Corp.	15 d ×3, 21 b, 26, 27
		2, 3, 15 a 15 c, 15 d ×4
	Unica Drop Forge & Tool Corp.	2
	United States Pipe & Foundry Corp.	3×2
	Universal-Cyclops Steel Corp.	3, 4, 15 c
	Vanadium Alloy Steel Corp.	2
	Weirton Steel Corp.	2
	Wheeling Steel Corp.	4
	Youngstown Sheet & Tube Corp.	3, 4

国 別	会 社 名	設 置 機 器
カナダ	Algoma Steel Corp. Atlas Steels Ltd. Domino Foundries & Steel Ltd. Steel Co. of Canada Ltd.	2 2, 11, 15 c 2 4
イギリス	Appleby-Frodingham Steel Corp. Babcock & Wilcox Corp. Beardmore William & Co. Brown Bayley Steel Ltd. Brymbo Steel Works Ltd. Clyde Alloy Steel Co. Consett Iron Co. English Steel Corp. Guest Keen Iron & Steel Co. Round Ork Steel Works Ltd. Steel Co. of Wales Steel, Peech & Toxer Stewarts & Lloyds Ltd. United Steel Co.	4 3 3 3 4 4 3, 4 4 4 3, 4 3 4 3, 4 3 4 3, 4 3 13, 26
スウェーデン	Aktrobolet Svenska Bofors A. B. Bolidens Grrivaktiebolag Uddckolnis A. B.	2 3 3 3
ノルウェー	Statena Restofflaborium Stavanger Electro-Staalverk	3 4
フランス	Aciéried d'Imphy Aciéried de Pompey Aciéries Electriques d'Ugine Chatillon, Commentry & Neuves-Maisos Aciéries d' Hagondange	3 3 3 3 3
ベルギー オランダ	Cockerill-Ougree Koninklijke Nederlandsche	
ドイツ	August Thyssen-Hütte A. G. Bochumer Verein A. G. Deritsche Edelmetallwerke A. G. Gebr Doerrenberg Stahlwerke Hüttenwerks Oberhusen A. G. Klöckner-Hütte A. G. Mannesmann-Hüttenwerke A. G. Ruhrotahlwerke A. G. Rochlingsche Eisen u. Stahlfabriken Völklingen Stahlwerke Bochum A. G. Stahlwerke Sudwesijnen A. G.	3 3 3 11 4 4×2 3 3 3 4 3 3, 4
イタリア	Acciaierie Ferriere Lombarde F. Corniglians S.P.A. Dalmine S.P.A. Nazionale cogne S.P.A.	3, 4 3 3 3×2
ポーランド フィンランド ユーゴスラヴィア フリカ インド オーストリア ブラジル	Hoogovens Stallfabrieken Og Vaoksenniska A. B. Steel Foundry South African Iron & Steel Ind Hindristan Steel Ltd. Australian Iron & Steel Ltd. Cea Siderurgica Belgs Mineira	3 3 3 4, 11 3, 4, 26 4, 11 3

注: 分析機器名 No. は表 6 参照.

分析 方法	分析成分数 (月間)	人員数	1人当り月間 分析成分数	分析 方法	分析成分数 (月間)	人員数	1人当り月間 分析成分数
化学分析方法	23,000	42	548	機器分析方法	33,700	18	1872



## 2 海外鉄鋼業における機器分析の普及状況

前節と同じようにメーカーおよび商社の使用者リストから海外鉄鋼業でどの程度の機器分析装置が設備されているかを調べると表7のような結果がえられる。

## 3 機器分析における今後の研究問題

このように普及している機器分析についても問題がないわけではない。ここでは将来の方向を知るために技術的な問題の主なものを取上げてみよう。

(i) 発光分光分析 長らく写真法によつて鉄鋼、アルミニウムその他の分析に広く利用されていた発光分光分析は、その間にえられた豊富な基礎知識が基礎となり、一方精度を悪くし時間がかかる写真乾板の使用を避けるため最近発達したエレクトロニクス技術を豊富に取り入れて光電測光方式の直読式として完成した。これは従来の湿式化学分析に較べると飛躍的に迅速で高能率であるため、たちまち鉄鋼炉前分析その他に各国で広く利用されるようになった。使つてみると最適条件では確かに湿式化学分析に匹敵する1%の精度を確保できるが、それには試料履歴、試料組織などを一定に保ちそれぞれに応じた多数の検量線を準備するなど細心の注意が必要である。これは分析精度が向上したため写真法では看過されてきた諸問題が表面に出てきたのも一つの理由であろう。この諸問題を整理すると、現状で精度を確保するために試料採取調製法をより容易で安定した方法にすることや、より広汎な成分範囲にわたつて一つの検量線が使えるように共存元素の影響の少ない分析線対を選んだりモニターをつけるなど差し当りの問題と、放電部の雰囲気を変えたり新しい励起方式を開発したりして根本的に精度を向上させる問題に分かれる。また発光分光分析による鉄鋼中のガス分析のような新しい技術の問題もある。これらをまとめると表8のようである。

表8 鉄鋼発光分光分析の今後の研究問題

1. 試料採取調製方法
  - (1) 鉄鋼試料の白銑化—白銑剤の検討
  - (2) 鉄鋼試料の熱処理<sup>7)</sup>
  - (3) 溶鋼試料鑄造時の冷却方法
  - (4) 溶鋼試料鎮静剤の種類と添加量
2. 放電条件と分析線対
  - (1) 対電極の種類<sup>8)</sup>の検討
  - (2) 対電極の形状、研磨度など
  - (3) 放電部の雰囲気の影響(O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, Ar, He など)<sup>9)</sup>
  - (4) 分析線対の撰択—共存元素の影響など
3. 新しい利用方法の開発
  - (1) 鉄鋼中のガス分析<sup>10)</sup>
  - (2) 同位元素の定量<sup>11)</sup>
  - (3) Laser Spectroscopyによる極微小部分分析<sup>12)</sup>

表9 螢光X線法によるスラッグ分析の定量範囲、分析誤差および分析所要時間

成分	定量範囲 (%)	誤差の範囲 (%)
T.Fe	1 ~ 43.9	0.29 ~ 0.73
MnO	0.11 ~ 21.64	0.10 ~ 0.22
TiO <sub>2</sub>	0.2 ~ 1.3	0.03
CaO	21 ~ 58.8	0.05 ~ 3.05
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.02 ~ 16	0.07 ~ 0.57
SiO <sub>2</sub>	3.40 ~ 42.83	0.16 ~ 3.25
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.44 ~ 16.64	0.09 ~ 1.35
MgO	0.08 ~ 17	0.03 ~ 1.92
S	0.13 ~ 0.29	0.029 ~ 0.036
CaO/SiO <sub>2</sub>	1.3 ~ 9.7	0.09

分析所要時間 (MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, CaO, S の6成分分析の場合)

項目	所要時間	備考
試料調製	2分~10分	10分はバインダー使用のとき 17分はMgO, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> が少なきとき
準備	10秒~30秒	
励起	5分~17分	
読計	3秒~1分	
報告	5秒~2分	
計	7分23秒 ~30分42秒	

(ii) 螢光X線分析 この方法による現場分析の歴史はあまり古くなく、したがつて発光分光分析に較べると基礎データが不足のまま現場化された感じがしないでもない。しかし発光分光分析と異なつて非破壊試験であるため問題はいちじるしく単純化されるので、此处当分の基礎研究が済めば試料調製に問題の少ない合金鋼から始まつてスラッグ、鉍石などの分析に広く実用されるようになるだろう。一例としてこの方法によるスラッグ分析がどのような精度で、どのくらいの時間でこなわれているかを示すと表9のようである。

また螢光X線分析の今後の研究問題をまとめると表10のようである。

(iii) X線マイクロアナライザー 螢光X線分析における強力なX線の代わりに強力な電子線を使う方法で実用され始めて間がないので現在は利用法が開発されている段階であるが、その用途と使用例を挙げると表11のようである。この方法は線源が自由に絞れるので直径2μ程度の極微小部分の定性定量分析が可能であり、また電子線あるいは試料片を微動させて平面内での元素の偏析を写真に撮影することもできる。

この方法に於る将来の問題としては、定量分析精度の向上、軽元素検出技術の向上ならびにパルスハイトアナライザー併用による多元素の迅速分析などが考えられる。

(iv) 固体質量分析 現在は主として純鉄など純金

表10 蛍光X線分析の今後の研究問題

1. 試料採取法<sup>13)</sup>
2. 試料調製法
  - (1) 粉末試料における粒度および粒度分布の影響<sup>14)</sup>
  - (2) 粉末試料の均一化—融解法の検討<sup>13)</sup>
  - (3) 末粉試料成型時のバインダーの種類と量およびブリケットマシン<sup>15)</sup>
  - (4) X線照射面の平面度および平滑度
3. 分析精度の向上
  - (1) 標準試料系列の確立
  - (2) 励起剤および稀釈剤の使用研究
  - (3) 元素間効果の解明および補正式の作成
4. 今後の課題
  - (1) 軽元素 (原子番号22番 Ti 以下) の示性線の感度上昇<sup>10)</sup>
  - (2) 他の分析技術との組合せ<sup>17)18)</sup>

表11 X線マイクロアナライザーの用途と使用例

1. 鋼中非金属介在物の同定と定量分析  
 定量可能成分: Mg から U まで特殊検知管を使えば, C も可能.  
 検知限度: 0.01~0.1%, 同時定量可能元素数: 3 元素.  
 定量分析精度: 相対誤差として約 5%.  
 定量例: 3.67% Cr 鋼中につきの非金属介在物を認めた.  
 A部 Fe 8%, Mn 2.5%, Cr 43%, S 44.5%  
 B部 Fe 14.5%, Mn 4%, Cr 39%  
 C部 Fe 13%, Mn 10%, Cr 36.5%
2. 偏析ならびに境界組織の決定
  - (1) C 0.31%, Si 0.22%, Mn 0.50%, Ni 1.49%, Cr 0.97%, Mo 0.31% の鋼塊内で Cr 0.96~1.5% の偏析を認めた.
  - (2) Cu 0.2%, Ni 0.18% の軟鋼を 870°C から焼入れした試料の表面近くに Cu, Ni 各 1~2% の富化が認められた.
3. 拡散速度の測定  
 例えば Cu-Zn 系, Fe-Ni 系などの試料の結晶粒界など局所的な拡散だけを取り出して測定することができる. 非破壊検査であるため測定が簡単である.

属中の微量不純物定量を目的として各国で使われ始めている. この方法は試料を電極として放電させ生じたイオンを質量分析し, 露出時間を幾段階にも変えて写真乾板に撮影し, 定量しようとする成分の黒化度とほしい主成分の線をえらびその同位元素含有率から定量分量を決定する方法で, 発光分光分析, 蛍光X線分析, X線マ

イクロアナライザーのように標準試料を必要としないのが特徴である. また直径 2mm, 長さ 10mm 程度の小さな試料で約 0.1 ppm 以下の極微量不純物が多元素同時に定量できることも大きな特徴で, 一例として鉄中の極微量不純物の検知限度を示すと表 12 のようである.

(v) 鉄鋼ガス分析 鉄鋼中のあらゆる元素が発光分光分析できるなかで, 酸素, 水素, 窒素のガス成分だけは定量が困難である. 発光分光分析の項に述べたようにガス成分を分析する試みもあるが, 将来とも他元素との同時定量は困難であろう. そこで鉄鋼ガス分析装置は機器分析の発達とともにより迅速により精密に改良されている. 酸素は表 13 に示すように真空溶融法と不活性ガスキャリアー法の二つが, 水素は表 14 に示すように真空加熱法と低温溶融法の二つが, 窒素は表 15 に示すようにケルダール法と真空溶融法の二つが現在使用されている. それぞれの仕様や特徴は表中に示した.

以上に述べた各種の機器分析は炉から試料を汲取つて分析するので, どうしても試料採取にともなう誤差も入るし時間もかかる. この難点をなくすには炉中の溶銑や溶鋼を直接分析しなければならないが, 各種の物理測定法が発達し耐熱合金が進歩すればそれも夢ではなくなる

表12 固体質量分析値による鉄中微量元素の検知限度<sup>19)</sup>

元素名	Atomic ppm	元素名	Atomic ppm	元素名	Atomic ppm
U	0.01	Pr	0.01	Ga	0.2
Th	0.01	Ce	0.01	Zn	0.2
Bi	0.01	La	0.01	Cu	0.0
Pb	0.02	Ba	0.1	Ni	0.05
Tl	0.02	Cs	0.01	Co	0.05
Hg	0.04	I	0.01	Mn	0.01
Au	0.01	Te	0.3	Cr	0.1
Pt	0.03	Sb	0.03	V	0.03
Ir	0.02	Sn	0.03	Ti	0.2
Os	0.04	In	0.03	Sc	0.03
Re	0.02	Cd	1	Ca	0.03
W	0.03	Ag	0.06	K	0.03
Ta	0.1	Pd	0.04	Cl	0.07
Hf	0.03	Rh	0.01	S	0.02
Lu	0.01	Ru	0.03	P	0.05
Yb	0.03	Mo	0.03	Si	2
Tu	0.1	Nb	0.03	Al	困難
Er	0.07	Zr	0.06	Mg	0.05
Ho	0.01	Y	0.01	Na	0.01
Dy	0.04	Sr	0.1	F	10
Tb	0.01	Rb	0.05	B	0.01
Gd	0.04	Br	0.06	Be	10
Eu	0.02	Se	0.06	Li	3
Sm	0.04	As	0.1		
Nd	0.04	Ge	0.3		

露出範囲を  $10^{-6}$ (約30分)~ $10^{-2}$  クーロンに段階的に変えて1枚の乾板に最高15段まで撮影し, これにより黒化度: 露出量×同位体比の検量線を描き, これによつて鉄との濃度比を求めて未知分量を知る.

表13 鉄鋼中の酸素分析装置の比較

分析 方法名	分析方法要旨	機 器 名	試料秤取 量 (g)	分析所 要時間 (分)	分析精度 (ppm)	定量可能 範囲 (%)	備 考
真空熔融法 (容量法)	真空中で加熱した炭素ルツボ内で試料を熔融し、発生したCO, H <sub>2</sub> N <sub>2</sub> の含量をはかり、酸化後の体積変化からH <sub>2</sub> を、アルカリでCO <sub>2</sub> 吸収させた減量からO <sub>2</sub> を残りからN <sub>2</sub> を定量する。	Feichtinger Gas Analyzer(独)	0.5~2	15~20	±10	0.001 ~0.1	O <sub>2</sub> 以外の値は信頼性が少ない。 温度上昇に時間がかかる。 価格約360万円。
		Shandon gas Analyzer(英)	2~10	15~20	±10	0.001 ~0.1	
真空熔融法 (測圧法)	真空中で加熱した炭素ルツボ内で試料を熔融し、発生したCO, H <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> の含量を測圧法ではかり酸化させたのちの場合と同様に操作して測圧法でO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> を定量する。	Leco O <sub>2</sub> Analyzer(米)	1~3	10	±50	0.005 ~0.1	O <sub>2</sub> 以外の分析法はあまり信用できない。 価格200~380万円。
		Milton Roy(英)	1~5	20~30	±40	0.005 ~0.1	
		NRC Gas Analyzer(米)	0.1~5	30~40	±2	0.001 ~0.1	
		リゴア酸素分析装置(日)	0.1~5	30	±60	0.005 ~0.1	
		応用理化酸素分析装置(日)	0.2~0.5	30	±60	0.005 ~0.1	
不活性ガス法 (電導度法)	不活性ガス中で加熱した炭素ルツボ内で試料を熔融し発生したCOをCO <sub>2</sub> としてアルカリに吸収させ、吸収前後のアルカリの電気伝導度の差からO <sub>2</sub> を定量する。	Leco O <sub>2</sub> Gas Analyzer(米)	1~2	5~8	±10	0.005 ~0.1	O <sub>2</sub> だけしか定量できない。 真空技術を必要としない。 価格約180万円
		国際電気酸素分析装置(日)	1~2	5~10	±10	0.001 ~0.1	

表14 鉄鋼中の水素分析装置の比較

分析 方法名	分析方法要旨	機 器 名	試料秤取 量 (g)	分析所 要時間 (分)	分析精度 (ppm)	定量可能 範囲 (ppm)	備 考
真空加熱抽出測圧法	真空中で加熱抽出したガス量と酸化したのちのガス量との差を水素量とする。	Leco H <sub>2</sub> Gas Analyzer(米)	0.5~0.2	3~10	±0.2	1~50	操作が簡単、時間が早い 精度が高い 約200万円
真空加熱抽出容量法	真空中で加熱抽出したガス量と酸化したのちのガス量の差を水素量とする。	学振型鋼中水素定量装置(日)	30~100	60	±5	5~200	装置が複雑で操作に熟練がいる 正確度は高い 約200万円
低温熔融熱伝導度法	真空中で錫を加えて試料を熔融し、生じたガス中のH <sub>2</sub> を非熱伝導度法ではかる。		1~5	15	±5	5~100	装置が複雑 比較的迅速 約200万円
真空熔融測圧法	酸素定量時に参考として定量できる。	リゴア酸素分析装置(日)	0.5~5	20~30	±10	10~50	信頼度少ない 約200万円
真空熔融容量法	酸素定量時に参考として定量できる。	Feichtinger Gas Analyzer(独)	0.5~5	15	±5	5~100	信頼度少ない 約360万円
真空加熱抽出パラジウム分離法	真空中で加熱抽出したガスをパラジウム合金でろ過して水素を分離し測圧法で定量。	Serfass H <sub>2</sub> Analyzer(米)	1~5	12~15	±0.2	3~100	操作が簡単 時間が早い 精度が高い

表15 鉄鋼中の窒素分析装置の比較

分析方 法 名	分析 方法 要 旨	機 器 名	試料秤取 量 (g)	分析所要 時間 (分)	分析精度 (ppm)	定量可能 範 圍 (ppm)	備 考
化学 分析 方法	試料を塩酸または硫酸で分解して窒素をアンモニアに変え、強アルカリ性として水蒸気蒸溜によつてアンモニアを蒸溜し、ホウ酸に吸収させて中和滴定するか、ネスラー試薬を使つて吸光度定量する。	リゴー製窒素分析装置など各社製品あり J I S 型 学振型 (迅速法)	5~10 (容量法)	30	± 3	0.0001 ~0.1	鑄鉄特殊鋼などでは残渣処理が必要となるので分析に2時間以上かかる 価格約5万円
			1~3 (光度法)	30	± 5	0.0001 ~0.01	
真空 熔融 法	真空中で加熱した炭素ルツボ内で試料を熔融し、発生した CO, H <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> の含量をはかり、酸化して CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O を除いたのち残りを N <sub>2</sub> とする。ガス量をはかるのに容量法と測圧法がある。	Feichtinger Gas Analyzer (独) Shandon Gas Analyzer (英) Leco Gas Analyzer (米) リゴー酸素分析装置 応用理化測圧装置	0.5~2	15~20	±50	0.005 ~0.1	素分析を主としており窒素分析法はあまり信用できない
			2~10	15~20	±10	0.005 ~0.1	
			1~3	10	±60	0.005 ~0.1	
			0.1~5 0.2~0.5	30 30	±60 ±60	// //	

表16 平炉熔鋼炉前分析の分析所要時間実測結果

分析成分	試料調製	分 析	放 送	計
炭 素	1分54秒	4分4秒	17秒	6分48秒
マンガン	1〃57〃	3〃20〃	11〃	5〃57〃
リ	1〃12〃	6〃16〃	8〃	8〃6〃
イ オ ウ	1〃38〃	5〃22〃	9〃	7〃25〃
銅	1〃43〃	5〃40〃	9〃	7〃58〃

注：八幡製鉄所各課平炉炉前分析時間を5~15回実測したものの平均値である。

だろう。このようなことが可能になれば、むしろ電子計算機と連動して製造工程を自動制御するようになり、一々分析結果を出す必要はなくなるかも知れない。

#### IV. 化学分析の今後

##### 1 化学分析から機器分析への移行

現在もつとも迅速といわれる炉前迅速分析は主として学術振興会第19委(製鋼)第1分科会(分析)の方法が使われているが、その一例を表16に示すように熟練すれば5元素を10分間以内で報告することができる。

表16のうち分析時間に含まれている試料秤量に要する20~40秒および試料溶解または燃焼に要する40~60秒の時間は短縮が困難であるから、これに試料調製時間を加えた2.5~3分間の時間は現在の湿式化学分析ではどうしても減らすことのできないものである。

これに対し直読式発光分光分析によればどの程度の速さがえられるか調べると表17のようである。

ところで表17のような能力をもつ直読式発光分光分析装置を使えば、現在実施している作業分析をどの程度の人員で済すことができるかを計算すると表18のようになる。

表17 直読式発光分光分析装置の能力

作 業 内 容		常 昼 勤 務 の 場 合	三 交 代 勤 務 の 場 合
就業時間実働装置 安定化の warm up Standardization 差引き分析できる時間		7時間 0分 3〃 0〃 20〃 <sup>(2)</sup> 3〃 40〃	21時間 0分 1〃 0〃 <sup>(1)</sup> 1〃 40〃 <sup>(3)</sup> 18〃 20〃
分析速度(試料数/分)		1 <sup>(4)</sup>	1 <sup>(4)</sup>
1日間に分析できる試料数		220	1100
1カ月間に分析できる試料数		5500 <sup>(5)</sup>	33000 <sup>(6)</sup>
作 業 人 員	試料受取および整理試料研磨	} 1 <sup>(7)</sup>	3
	装置運転		3 <sup>(7)</sup>
	報告		3
	全般指揮(常昼勤のみ)		1
計		3	13

注：(1) 3交代連続使用の場合は毎日 warm up する必要はないが、1週間のうち1交代番は休んで点検と warm up が必要となるので、このための7時間を7日間に割当てて示した。  
(2) 1時間毎に標準試料を使つて standardize する必要があり、これに約5分間かかるので4時間運転に対して20分間が必要である。  
(3) 同上 5(分)×20(時間)=100(分)  
(4) 試料取付および分析時間は平均4成分同時定量のとき45秒間で足りるが余裕をみて1分間とした。  
(5) 1カ月実働30日間として計算。  
(6) 1カ月実働30日間として計算。  
(7) 常昼勤務の場合 warm up 時間中に試料研磨の一部が行なえるが、三交代勤務の場合 warm up が週1回で足りるため試料研磨のための人員が別に必要となる。

表18 直読式発光分光分析規程による分析作業の合理化見込み

化学分析によるとき		常圧型装置によるとき <sup>(1)</sup>			真空型装置によるとき		
月平均 <sup>(2)</sup> 定量数	所要人員 <sup>(2)</sup>	分析可能 定量数	所要台数	所要人員	分析可能 定量数	所要台数	所要人員
C, S分析 80,000	83	0			80,000	2 <sup>(3)</sup>	26
その他の分析 111,000	188	111,000	2 <sup>(4)</sup>	26	111,000	2 <sup>(4)</sup>	26
計 191,000	271	111,000	2	31 <sup>(6)</sup>	191,000	2 <sup>(5)</sup>	31 <sup>(6)</sup>

- 注 (1) 常圧型直読式発光分光分析装置ではC, S分析ができないから、これは化学分析によらなければならない。  
 (2) 八幡製鉄所における昭和34年6月から昭和36年5月まで2カ年間の鉄鋼分析実績の月平均を示した。  
 (3) C, Sは同一試料から分析できるので、試料数に換算すると80,000定量は40,000試料となり、その分析には表19からわかるように2台の装置がいる。  
 (4) 八幡製鉄所における昭和34年6月から昭和36年5月までの統計によると、1試料から分析する成分数は検定分析、炉前分析などによつて異なるが、その範囲は3・0~3・6成分であつた。安全のため最低の3・0成分をとると111,000定量は37,000試料に相当するから、その分析には表19からわかるように2台の装置が必要である。  
 (5) 同上のように191,000定量は63,700試料に相当し、表19を使つて計算すると2台の装置で足りる。しかし分析試料送付用気送管の距離が長くなると試料送付に時間がかかり炉前分析の用をなさないから、これはあくまで理想状態での最低の数字を示したに過ぎない。  
 (6) これには法律で決められている欠補要員(26×17%)=5名を加えてある。

表19 吸光光度法によるウラン中の微量成分分析方法<sup>(20)</sup>

元素	分 析 方 法	適用範囲 (ppm)	元素	分 析 方 法	適用範囲 (ppm)
銀	ジメチルアミノベンジリデンローダニン法	0・4~4	モリブデン	オキシシム法 チオシアン酸法(抽出後発色) チオシアン酸法(発色後抽出)	>0・5 1~20 0・2~10
アルミニウム	オキシシム法(ベンゼン抽出法) オキシシム法(ベンゼン抽出迅速法) オキシシム法(クロロホルム抽出法)	4>5 >5 2~50	窒素	蒸溜・ピラゾロン法 蒸溜・ネスラー法	>5 10~100
ヒ素	モリブデン青法(BtOH・BtOAc抽出) モリブデン青法(BIBK抽出) モリブデン青法(AsH <sub>3</sub> 気化)	3~120 2~50 5~100	ニッケル	ジメチルグリオキシム Na 塩抽出法 ジメチルグリオキシム抽出法 ジメチルグリオキシム・臭素法	>5 >4 >25
ホウ素	脱水蒸溜・クルクミン法 蒸溜・クルクミン法	>0・1 >0・1	リン	モリブデン青法(MIBK抽出法) モリブデン青法(BtOH・クロロホルム抽出) モリブデン青法(直接法)	>2 0・5~20 1~30
カドミウム	ヨウ化物抽出-ジチゾン法 ジチゾン法 イオン交換・ジチゾン法	>0・02 >0・02 >0・1	鉛	ジチゾン法(ベンゼン抽出法) ジチゾン法(四塩化炭素抽出法)	>1 >0・2
塩素	塩化銀比濁法	5~50	ケイ素	モリブデン青法(MIBK抽出) モリブデン青法(イオン交換) モリブデン青法(直接法)	5~150 10~100 5~150
コバルト	ニトロソR塩法 ジチゾン・クロマトグラフ法	>1 0・1~3	トリウム	TBP抽出・トリン法 クペロン抽出・トリン法 TTA抽出・トリン法 フッ化物沈殿・トリン法 イオン交換・アルセナゾ法	10~60 5~200 5~150 5~200 >10
クロム	ジフェニルカルバジット法 メチルオキシシム法	>5 >1	バナジウム	イオン交換・オキシシム法 ジフェニルアミンスルホン酸法	3~100 5~20
銅	ジエチルジチオカルバミン酸法 ジチゾン法 オキシシム法	1~10 1~10 >1	亜鉛	ジチゾン法	1~30
鉄	O-フェナントロリン法 オキシシム法 チオシアン酸法	10~300 5~120 5~80	ジルコニウム	TBP抽出・アリザリンS法 アリザリンS直接法 オキシシム法	5~100 5~100 2~50
マグネシウム	チタンイエロー法 フタレインコンプレクソン法	>5 >5			
マンガン	2-メチルオキシシム法 過マンガン酸法	>1 2~80			

表 18 から、工場配置が十分接近していて気送管の準備も完全である理想の状態では、常圧型直読式発光分光分析装置を用いたときは  $271 - (31 + 83) = 157$  名、真空型直読式発光分光分析装置を用いたときは  $271 - 31 = 240$  名の人員が節約できる計算となる。現実には工場配置をこのように接近させることはありえないので、機器分析室も数ヶ所に分散させる必要があり、上のようないちじるしい人員の節約は困難であろう。しかし先の中間報告にもあつたように少くとも現在の化学分析に較べて3倍以上の高能率作業が期待できるので、現場分析は各社共急速に化学分析から機器分析へと切替えが進んでおり、ここ当分はこの傾向は増えるものと思われる。

## 2 化学分析の今後

(i) 化学分析方法の精密化 上述のように炉前分析や検定分析に用いられてきた化学分析が次第に機器化

されてくると、作業分析としての化学分析は次第に少なくなり、機器分析値にトラブルが生じたときの審判分析や、機器分析用標準試料の標準値を決めるための研究分析として残るだろう。したがって従来活発に行なわれてきた炉前迅速分析法の研究は漸く下火となり、代つて正確で精度の高い規格分析法の研究に進むのではなからうか。これを裏書きするように世界各国とも鉄鋼および鉄鉱石マンガン鉱石の化学分析方法を統一して国際規格を作るため ISO 会議を開くことが多くなつてきた。

(ii) 極微量成分定量法の発達 現在では実用鋼の多くは鉄含有量からいえば 95~98% 程度のもので、非鉄金属の場合に較べると如何にも不純物の多いものが実用されている。したがって純金属におよぼす各種添加元素の影響は鉄については本格的な研究が行なわれたことがなく、漸く最近になつて鉄の本性をつきとめる研究

表20 鋼中非金属介在物分析の現況

### 1. 酸化物系介在物

(1) ヴスタイト系酸化物 ( $\text{Fe, Mn})\text{O}^{21)22)26)29)30)}$

(i) 電解抽出-塩素化処理法<sup>21)22)29)30)</sup>

(ii)  $\text{I}_2$ -MeOH 溶解<sup>23)24)25)26)29)</sup>または  $\text{I}_2$ -エステル溶解法<sup>27)</sup>

(iii) 塩素法<sup>28)</sup>

(2) シリケート系酸化物 Fe-Silicate<sup>21)26)29)30)</sup>

Mn-Al-Silicate<sup>21)29)</sup>, etc<sup>30)32)</sup>

(i) 酸溶解法<sup>31)</sup>

(ii) 電解抽出-塩素化処理法<sup>21)29)30)32)</sup>

(iii)  $\text{I}_2$ -MeOH 溶解<sup>23)24)25)26)29)</sup>または  $\text{I}_2$ -エステル溶解法<sup>27)</sup>

(iv)  $\text{Br}_2$ -MeOH 溶解<sup>23)34)</sup>または  $\text{Br}_2$ -エステル溶解法<sup>27)</sup>

(v) 塩素法<sup>28)</sup>

(3) アルミナ系酸化物  $\alpha$ -アルミナ<sup>29)32)</sup>,  $\text{FeO-Al}_2\text{O}_3$ <sup>32)</sup>

(i) 酸溶解法<sup>31)</sup>

(ii) 電解抽出-塩素化処理法<sup>21)29)30)32)</sup>

(iii)  $\text{I}_2$ -MeOH 溶解<sup>23)24)25)26)29)</sup>または  $\text{I}_2$ -エステル溶解法<sup>27)</sup>

(iv)  $\text{Br}_2$ -MeOH 溶解<sup>23)34)</sup>または  $\text{Br}_2$ -エステル溶解法<sup>27)</sup>

(v) 塩素法<sup>28)</sup>

(4) スピネル系酸化物 ( $\text{Fe}\cdot\text{Mn})\text{O}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ <sup>29)</sup>  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ <sup>30)35)</sup>,  $\text{FeO}\cdot\text{TiO}$ <sup>35)</sup>

(i) 電解抽出-塩素化処理法<sup>21)29)30)36)</sup>

(ii)  $\text{I}_2$ -MeOH 溶解法<sup>23)24)25)26)29)35)</sup>

(5) その他の酸化物

$\text{TiO}_2$ ,  $\alpha$ - $\text{Ti}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ti}_3\text{O}_5$ ,  $\text{TiO}_2$ …… $\text{I}_2$ -MeOH 溶解法<sup>35)</sup>

$\text{Cr}_2\text{O}_3$ ……酸溶解法<sup>37)</sup>

$\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{FeV}_2\text{O}_4$ ……酸溶解法<sup>38)</sup>

$\text{Nb}_2\text{O}_5$ …… $\text{CuCl}_2\cdot 2\text{KCl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  溶液溶解法<sup>39)</sup>

$\text{ZrO}_2$ ……酸溶解, ハロゲル-MeOH 溶解  
またはハロゲンエステル溶解法

### 2. 炭化物系介在物

(1)  $(\text{Fe, Me})_3\text{C}$ ,  $(\text{Fe, Me})_{23}\text{C}_6$ ,  
 $(\text{Fe, Me})_7\text{C}_3$ ,  $(\text{Fe, Me})_6\text{C}^{21)30)42)}$

(i) 電解抽出法(定電流または不完全な定電位の電解法)<sup>21)30)40)</sup>

(ii) 完全な定電位電解法(現在  $\text{Fe}_3\text{C}$  のみに適用)<sup>21)30)40)41)</sup>

(2)  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ ,  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ ……電解抽出法<sup>43)44)</sup>

(3)  $\text{MO}_2\text{C}$ ……電解抽出法<sup>45)46)</sup>

(4)  $(\text{Nb/Ta})\text{C}$ ……電解抽出法<sup>36)</sup>

(5)  $\text{VC}^{46)}$ ,  $\text{V}_4\text{C}_3^{38)}$ ,  $\text{TiC}^{47)}$ ,  $\text{ZrC}^{48)}$ ,  $\text{AlC}^{37)}$ ,  $\text{WC}$

(i) 電解抽出法<sup>46)</sup>

(ii) ハロゲン-MeOH 溶解またはハロゲン-エステル溶解法<sup>49)</sup>

(iii) 酸溶解法<sup>37)38)47)48)</sup>

### 3. 窒化物系介在物

(1)  $\text{Fe}_2\text{N}$ ,  $\text{Fe}_4\text{N}$ ……電解抽出法<sup>50)</sup>

(2)  $\text{AlN}$ ……電解抽出<sup>50)</sup>,  $\text{Br}_2$ -エステル溶解  
または塩素法<sup>52)</sup>

(3)  $\text{VN}^{47)}$ ,  $\text{ZrN}^{47)53)}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4^{53)}$ ,  $(\text{Nb/Ta})\text{N}$   
……電解抽出<sup>53)</sup>,  $\text{Br}_2$ -エステル溶解<sup>27)</sup>  
または酸溶解法<sup>47)</sup>

### 4. 硫化物系介在物

(1)  $(\text{Fe, Mn})\text{S}$ ……電解抽出法<sup>36)54)55)</sup>

(2)  $\text{Zr}_2\text{S}_3^{54)}$ ,  $\text{ZrS}^{55)}$ ,  $\text{VS}^{55)}$ ,  $\text{NbS}^{55)}$ ,  $\text{CrS}^{55)}$   
……電解抽出法<sup>54)55)</sup>または酸溶解法<sup>47)</sup>

### 5. その他の介在物

(1) リン化物  $\text{Fe}_2\text{P}$ ,  $\text{Fe}_3\text{P}$ ……電解抽出法<sup>56)57)</sup>

(2) グラファイト……電解抽出法<sup>58)</sup>

(3) 金属間化合物<sup>59)60)</sup>,  $\alpha^{61)62)}$ ,  $\sigma^{61)}$ ,  $\delta$ ……  
電解抽出法<sup>59)60)61)62)</sup>

をし新しい発展をはかるため各国で競つて純鉄の研究を進めるようになった。たとえば Max Plank 鉄鋼研究所 (コンソリデーテッド・エレクトロダイナミックス社製) や U.S. Steel 基礎研究所 (コンソリデーテッド社と英アソシエテッドエレクトリテックインダストリー製) などでは純鉄中の極微量不純物定量に固体質量分析計を使つて 0.1 ppm 以下の不純物を分析している。これにともなつて極微量不純物の化学分析の研究も盛んでこれには表 19 にその一例を示すようにウラン中の極微量不純物定量法が鉄鋼へ応用される傾向が強い。

(iii) 示性分析法・非金属介在物分析法の発達 鋼材中の窒素などの挙動が鋼材の機械的性質などにいちじるしい影響をおよぼすことが最近次第に明らかにされつつあるので、窒素などと結合しやすいアルミニウム、チタン、バナジウム、ジルコニウム、ニオブウム、ホウ素などの鋼材中における存在状態が注目されるようになってきた。これを明らかにするため X 線マイクロアナライザーなどの機器分析が使われ始めたが、一方では示性分析や非金属介在物分析なども詳しく検討される段階にある。現在種々検討されている鋼中非金属介在物分析法をまとめると表 20 のようである。

#### 文 献

- 1) 欧米における機器分析の現況, 日本鉄鋼連盟機器分析視察団, 昭和37年5月, (非売品).
- 2) JIS G 1214 (1958) および JIS G 1215 (1958).
- 3) ASTM Methods Chemical Analysis of Metals, 87, 89 (1956).
- 4) JIS M8201 (1958) 鉄鉱石およびマンガン鉱石の分析方法通則および JIS M8211~8228 (1958) 鉄鉱石の分析方法.
- 5) ISO (International Organization for Standardization)/TC (Technical Committee) 102 鉄鉱石は日本が幹事国を引うけることになり, その第1回国際会議(東京)が去る3月18日から25日まで開かれ, 日本が前述の8成分分析方法第1次原案を提案した.
- 6) JIS G1201 (1958)
- 7) 鼠銑の熱処理の影響, H. MORITZ: Spectrochem Acta, 13 (1957), p. 291
- 8) Mg 電極による C 定量, A. S. DEMY ANCHUK: Inzh-Fig Zhur, 7 (1958), p. 116
- 9) W. KOCH, S. ECKHARD, F. STRICKEN: Arch Eisenhüttenw., 30 (1959), p. 137  
R. F. MAJKOWSKI, T. P. SCHRIEBER: Spectrochem. Acta, 16 (1960), p. 1200
- 10) V. A. FASSEL, R. W. TABELING: Spectrochem. Acta, 8 (1956), p. 201  
同上桃木弘三訳, 分析化学, 8, (5), 324-5 (1959).
- 11) G. L. STUKENBROEKER, D. D. SMITH, G. K. WERNER, J. R. McNALLY: Jr, J. Optical Soc. America, 42, (6), 383-5 (1952).  $Li^6, Li^7$  ならびに  $U^{235}, U^{238}$  の分離定量を行つている.
- 12) JACO Information Service News, 1962. 例えば鋼中非金属介在物の部分にレーザーによつて強力なしぼつた光を当てて, ここから発する光を分光分析して介在物分析を行えば X 線アナライザー同様の分析が可能である.
- 13) 焼結鉱の試料採取, V. W. PALEN: Steel Magazine, (1), 16 (1961).
- 14) Briks, X-ray Spectrochemical Analysis, 92 (1959).
- 15) Norelco Rephoter, IX, (2), (1962).
- 16) Na の定量, J. BENS: 9th International Spectroscopy Lyons (1961).
- 17) イオン交換樹脂, イオン交換膜で分離した諸元素を溶出せずそのまま X 線照射して示性 X 線により定量, R. L. COLLIN: Anal. Chem. 33, 607 (1961); J. N. VAN NIEKERK, J. F. DEWET, E. T. WYBENGA, Anal. Chem., 33 213(1961); W. T. GRULB, P. D. ZEMANY: Nature, 176, 221 (1955).
- 18) ペーパークロマトグラフ分離し直接蛍光 X 線分析 E. JACKWERTH, H. G. KLOPPENBURG: Naturwissenschaften, 47 (1960) p. 444
- 19) D. F. SERMIN: Xth Colloquium Spectroscopium Internationale (1962).
- 20) 金属ウラン中の微量物質の分析方法, 金属ウラン分析合同委員会, 1962.
- 21) P. KLINGER, W. KOCH: "Beiträge zur Metallkundlichen Analyse" (1949).
- 22) W. KOCH, O. GAUTSCH: Arch. Eisenhüttenw., 30 (1959), p. 723
- 23) F. WILLEMS: Arch. Eisenhüttenw., 1 (1927~1928), p. 655
- 24) T. E. ROONEY, et al.: J. Iron Steel Inst., 131 (1935), p. 249
- 25) 前川静弥, 他: 分析化学, 6 (1957) p. 715
- 26) J. E. GARSIDE, et al.: J. Iron Steel Inst., 185 (1957), p. 95
- 27) H. F. BEEGLY: Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 14 (1942), p. 137; Anal. Chem., 21 (1949), p. 1513
- 28) R. WASMUHT, et al.: Arch. Eisenhüttenw., 2 (1929), p. 829
- 29) 学振19委非金属介在物協議会資料, 八幡製鉄所技術研究所提出
- 30) Radex Rundschau, Heft 5/6, "Kolloquium über Isolierung von Gefügebestandteilen in metallischen Werkstoffen" (1957)
- 31) J.H.S. DICKENSON: J. Iron Steel Inst., 113 (1962), p. 177
- 32) W. KOCH, et al.: Arch. Eisenhüttenw., 22 (1951), p. 15
- 33) O. WERNER, Z. ANAL: Chem., 121 (1941),

- p. 385
- 34) 大倉与三郎: 日本金属学会誌, 24, (1960), p. 237
- 35) E. L. EVANS, et al.: J. Iron. Steel Inst., 174 (1953), p. 318
- 36) 八幡製鉄所技術研究所報告, 昭和36年度実験研究第12号
- 37) 前川静弥, 他: 鉄と鋼, 42 (1956) p. 121
- 38) 成田貴一: 神戸製鋼, 7, (2), (1957), p. 56
- 39) L. SILVERMAN: Iron Age, 159, (2), (1940), p. 219
- 40) W. KOCH, et al.: Arch. Eisenhüttenw., 28, (1957), p. 557
- 41) W. KOCH, et al.: Arch. Eisenhüttenw., 28, (1957), p. 201
- 42) 佐藤, 他: 日本金属学会誌, 19, (1955), p. 336他
- 43) F. WEVER, et al.: Arch. Eisenhüttenw., 21, (1950), p. 143
- 44) K. BUNGARDT, et al.: Arch. Eisenhüttenw., 27 (1956), p. 127
- 45) W. KOCH, et al.: Stahl und Eisen, 69(1949) p. 73
- 46) W. KOCH, et al.: Arch. Eisenhüttenw., 28 (1957), p. 445
- 47) 成田貴一, 他: 日本化学会誌, 77 (1956), p. 1536
- 48) 神森大彦, 他: 学振19委 4151
- 49) G. E. SPEIGHT: J. Iron Steel Inst., 148 (1943), p. 257, 260
- 50) W. KOCH, et al.: Arch. Eisenhüttenw., 27 (1956), p. 701
- 51) H. F. BEEGLY: Anal. Chem., 21 (1949), p. 1513
- 52) F. J. ARMSON, et al.: J. Iron Steel Inst., 183 (1958), p. 183
- 53) F. PAWLEK, et al.: Arch. Eisenhüttenw., 31 (1960), p. 485
- 54) W. KOCH, et al.: Arch. Eisenhüttenw., 29 (1958), p. 737
- 55) 金子秀夫, 他: 日本金属学会誌, 24 (1960) p. 837
- 56) W. KOCH, et al.: Arch. Eisenhüttenw., 29 (1958), p. 219
- 57) 北川 公, 他: 日本金属学会誌, 24 (1960) p. 253
- 58) W. KOCH: Arch. Eisenhüttenw., 24 (1953), p. 457
- 59) W. KOCH: Arch. Eisenhüttenw., 27 (1956), p. 453
- 60) J. F. BROWN, et al.: Metallurgia, (1957) p. 215
- 61) T. P. HOAR, et al.: Trans. ASM., 45 (1953) p. 443
- 62) H. T. SHIRLEY: J. Iron Steel Inst., 173 (1953), p. 242