

展 望

鉄鋼機器分析法の展望*

— 機器分析の現状と将来 —

広 川 吉 之 助**

Prospects of Instrumental Analysis for Iron and Steel Making

Kichinosuke HIROKAWA

1. はじめに

鉄鋼機器分析法のひとつひとつについて展望することは簡単であつても多数の分析機器が実際に使用されている現在、必ずしも要領をえたものとならない。

そこでここでは鉄鋼機器分析法を広範囲の意味で分析手段に機器を導入したすべての場合と現在現場で電子計算機を含めて数多く使用されている直読式発光分光分析装置やケイ光X線分析装置など比較的大形装置にかぎつた場合とが考えられるが、ここではとくにとりたてて述べないかぎり広い意味で使用していく。

昭和 37 年 4 月に出された日本鉄鋼連盟・鉄鋼機器分析視察団の報告書の中に今後のわが国の機器分析のありかたとしてつぎの 4 項目が述べられている。そのままをここに書くと

(2) 分析機器の性能を工場において十分に発揮させるためには経費をおしまず、それに見合う性能の付帯設備を整備することが必要である。

(2) 銑鉄・鋳鉄・普通鋼および特殊鋼の分析には真空形分光分析装置を用い、合金鋼の高含有量成分、スラッグ、フェロアロイ、耐火物および鉍石の分析にはケイ光X線分光分析装置を用いるのが望ましい方向である。このようにしてチェックの目的以外には化学分析を日常の作業分析として用いることを廃止する方向に進むべきであらう。

(3) 機器分析を安心して実施できるように機器分析法を JIS に至急制定することが必要であると考えられる。

(4) 分析機器は日進月歩であり、たえず発展改良されている実情なので進歩に遅れないようにつねに海外の情勢に注目を怠らないことが肝要である。

この報告が出されてから 8 年を経過した今日の機器分析の現状を見ると、この方向に沿つて分析の機器化が行なわれてきている。

一方製鉄所における分析とその問題点についてはすでにこの 1, 2 年の間に 2, 3 のすぐれた報告がなされて

いる^{2)~4)}。これらに共通している点はまず①現場における分析、とくに製鋼過程における分析は迅速化を志しつつコンピュータの使用を含めて機器化から連続分析によるプロセスオートメーションの方向に移つていくであらう。②鉄鋼研究分析の分野では新製品の開発や諸成分の状態分析など研究や成品の多様化にともなつて、金属、化学、物理などのバックグラウンドを持ち各種分析機器をとりあつかう機器分析の研究者が必要であり、またこれら各分野の専門家の共同研究がのぞましいとしている。そこでここでも現場を含めた日常の鉄鋼機器分析と鉄鋼研究のための機器の開拓を含めて鉄鋼の機器分析法の研究とにわけて展望を述べていきたい。

2. 鉄鋼機器分析

鉄鋼機器分析の現状のくわしい紹介はすでに前述の報告^{2)~4)}によつて、おこなわれている。製鋼過程の分析が一部をのぞいて、たんに機器化からオン・ライン化されたプロセスオートメーションの方向に移つていくことは定品位の諸原料が常時供給され、製錬工程の解析や、その反応機構の物理化学的解明がつつぎとおこなわれている現在の鉄鋼業では当然の帰結であると言つても過言でないと思う。しかし製鉄・製鋼反応は現在高温における酸化・還元反応をとりあつかうが高温環境に耐えて正確に反応の情報を伝達する各種方法は限られており、これに応用できる計測法や分析機器の開発も積極的に行なわれているとは必ずしも言いえない。ただ鉄鋼生産のプロセスオートメーションの一環として化学工学などの分野と共同で炉頂ガスや真空脱ガスの排ガス分析などをおこなつて鋼中の炭素量を推定することは赤外線吸収やガスクロマトグラフを使用してすでに実施されている^{5)~11)}。一方固体電池で溶鋼中の酸素や¹²⁾炭素を分析する試みも行なわれている。

* 昭和45年7月6日受付(依頼展望)

** 東北大学金属材料研究所 工博

表1 金属組織および介在物が発光分光分析値に与える影響

| 現象 | 試料 | 分光器 | 分析条件 | 主因 | 対策 |
|--------------------------|----------------------|------------------|---|--|---|
| Cの分析値が高値を示す | 炭素鋼・低合金鋼 | GV-200 | LVS 予備放電20sec・積分20sec | フェライトとパーライトの共存する組織では液相出現温度の差によりパーライトからの蒸発が多くなる | 急冷してマルテンサイト（または下部ベイナイト）組織にする |
| Cの分析値が高値を示す | 炭素鋼（焼鈍試料） | GV-200 | LVS 予備放電20sec・積分20sec | パーライトの優先放電による | 鋼種ごとに検量線を準備する |
| Cの分析値が高値を示す | ほとんどの鋼種（特に高炭素鋼の焼鈍試料） | GV-200 | DC-LVS 予備放電20sec・積分20sec 標準試料は自家製 | 焼鈍で生じた炭化物の選択放電、パーライトの生成した試料は高値を示す | 焼鈍試料のC分析は全面的に化学分析に依頼する |
| Cの分析値がやや高値を示す | 低合金鋼の焼鈍試料 | ARL | LVS 予備放電20sec・積分20sec | | |
| Cの分析値に偏差を生ずる | 炭素鋼の急冷試料 | GV-200 | LVS 予備放電10sec・積分20sec 標準試料は自家製 | 冷却速度の差による組織の相違による | 検量線を別に作成して定量する |
| Cの分析値が高値を示す | 炭素鋼・低合金鋼の圧延試料 | GV-200 | LVS 予備放電10, 15, 20sec 標準試料自家製 | 金属組織の相違、また炭化物の選択放電 | 920°C 10~30 min加熱後急冷する |
| CCの分析値にバラッキを生ずる | 同上試料の平行面と垂直面 | ARL | | 不明 | 分光分析を実施しない |
| Cの分析値が高値を示す | ステンレス鋼 | GV-200 | LVS 予備放電20sec・積分25sec | 結晶粒度の差 | 予備放電時間の延長 |
| Cの分析値に偏差を生ずる | 炭素鋼（C：0.18~0.50%） | GV-200 | LVS 予備放電20sec・積分20sec L:50μH. C:8μF. R:5Ω アルゴン 15 l/min 対電極 Ag 90円すい6 mmφ 放電間げき 6.0 mm | 熱処理温度（冷却方法）による金属組織の相違 | 熱処理（冷却方法）の適正標準化、および検量線の別途作成 |
| Cの分析値がプラス・P、S分析値はマイナスを示す | Mn鋼（C：0.18~0.50%） | GV-200 | | 共存元素の影響および金属組織の変化 | 共存元素量による適正な補正同一や金属履歴試料による検量線の別途作成 |
| Mn、Sの分析値が高値にバラック | 炭素鋼、低合金鋼の圧延鍛造試料 | GV-200 | LVS 予備放電20sec・積分20sec | Mn・Sの生成による | 圧延、鍛造方向に対して垂直断面を放電面とする |
| Sの分析値がC、Mnにより高くでる | 炭素鋼 | | LVS 予備放電20sec・積分20sec 標準試料：自家製、鑄込放冷 | 不明 | 重回帰分析の手法により次式を求めて補正を行なう $S\% = aX^2 + bX + C + \alpha C\% + \beta Mn\%$ X: Sのフレ |
| Siが高くなるとC、P、Sが低値を示す | ケイ素鋼 | | | | |
| C、Mn、Alが高値にバラック | 炭素鋼 | | | 鎮静用 Al による介在物 | |
| Mn、Sの分析値がバラック | 硫黄快削鋼 | GV-200 | LVS 予備放電10, 15, 20sec 標準試料：自家製 | MnSの偏所と考える | 分光分析を実施しない |
| P、Sの分析値がバラック | 炭素鋼、低合金鋼の圧延試料 | ARL | | 不明 | |
| 溶製試料と取鍋試料による検量線は異なる | ステンレス鋼 | GV-200 GP-220 | LVS 予備放電10sec, 積分20sec | 結晶粒度および介在物の量の相違と考えられる | 予備放電時間の延長 |

| 現象 | 試料 | 分光器 | 分析条件 | 主因 | 対策 |
|----------------------------|---|--------|---|--|---|
| Cr, Mo, W, V の分析値が高値を示す | 合金工具鋼 (高速度鋼, ダイス鋼) の焼鈍試料 | GV-200 | LVS 予備放電20sec・積分17sec 標準試料: 自家製 | 合金元素の固溶または析出結晶粒の差による鋼種や元素の種類で異なる | 焼鈍試料では参考値に止める |
| C, Cr, Mo, W, V の分析値が高値を示す | 高速度鋼の鑄放し面 | | | 冷却速度の違いによる鑄造組織の差 また切断面は熱効果を受ける | シェールケース銅定盤に鑄込み定盤接触面を分析に供する |
| 微量 Al (0.01% 以下の分析値のパラッキ) | 炭素鋼, 低合金鋼 | GV-200 | LVS 予備放電20sec・積分20sec 標準試料: NBS1161~1167 | 介在物? 不明 | 化学分析に依頼する |
| Si, Mn が高値を示す | ケイ素バネ鋼の焼鈍試料 | ARL | LVS 予備放電20sec・積分20sec | | |
| Mn, Cr, Mo の分析値が高値にバラック | 高炭素低合金鋼の焼鈍試料 | GQ-220 | LVS 予備放電10sec・積分20sec 標準試料: BCS SS1/1/~8/1 | 焼なましにより生じた炭化物の選択放電による。したがって炭化物形成元素が高値を示す | 熱処理により炭化物の溶体化。大きな炭化物で溶体化されない場合は定量に不適当 |
| Si, Mn, Al の分析値が大きくバラックする | 炭素鋼・低合金鋼の圧延または鍛造試料 | | | 非金属介在物, SiO ₂ , MnS および Al ₂ O ₃ などによる | 圧延, 鍛造方向に対して重直断面を放電面とする。巨視的な介在物の存在では分析は不適当 |
| Si, Mn の分析値が高値にバラックする | 高炭素低合金鋼急冷試料 | | | 残留オーステナイトあるいはマルテンサイト組織の Si, Mn の気化過程に変化を生ずるためであろう | 焼なまして放電するか同系列の標準試料を用いる |
| Mn, Cr の分析値が高値を示す | 高炭素低合金鋼で焼鈍, 鍛圧圧延試料 | GQ-220 | HVS | 炭化物の形成によるものと思われる | 分析前に適当な熱処理を施す。高炭素鋼に限らず低炭素鋼にも Mn, Cr, Ni, Al に有意差を生ずるが 0.02% 以内のため鑄込試料同様に扱っている |
| Si, Mn, Cr の分析値が高値にバラック | 13Cr 系, 18-8 系ステンレス鋼の酸化末期試料で C 量 0.08% 以下 | | LVS 12 μ F・100 μ F・1.9 Ω | 非金属介在物 SiO ₂ , MnO, Cr ₂ O ₃ によるものと思われる | 数回放電し最低値を採用 (酸化末期の分析結果はさほど正確度を要求されない) |
| Mn, Cu, Cr の分析値が高値を示す | 硫黄快削鋼 (S: 0.005~0.35%) | ARL | LVS 予備放電15sec・積分20sec | | |
| Cr, Ni の分析値に偏差を生ずる | ステンレス鋼の鑄放しと鍛造試料 | GP-220 | LVS 予備放電10sec・積分25sec | 結晶粒度の差と考えられる | トリガー電圧を低くする 研磨粗度を大にする |
| Cr, W の分析値が高値を示す | 合金工具鋼の鑄造試料 | GQ-220 | DC-HVS 予備放電20sec・積分17sec 標準試料: 自家製 | 炭化物の状態と発光条件 | 熱処理を標準試料と近似せしめる |
| Cr の分析値が高値にバラック | 高炭素低合金鋼の焼鈍圧延試料 | Baird | AC-HVS 予備放電21sec・積分21sec 標準試料: 自家製 | 炭化物に基因するものと考えられる | 熱処理 (焼入れ) を行なう |
| Mn, Cr の繰返し分析精度低下 | 炭素鋼, 低合金鋼の焼鈍, 鍛圧試料 | | | 不明 | 熱処理 (焼入れ) を行なう |

| 現象 | 試料 | 分光器 | 分析条件 | 主因 | 対策 |
|--------------------------------|------------------------------|---------------|---------------------------------|---|--|
| Tiの分析値が高値を示す | Ti: 0.12% C: 0.03% クロム鋼の焼入試料 | JACOエ パート形 | LVS 予備放電10 sec・積分20 sec | 組織の変化によるTiのスペクトル線強度の変動 | |
| Si, Mnの分析値がバラツキを示す | Si-Mn 鋼の 鑄放し, 焼入, 焼鈍試料 | ARL | LVS | 熱処理による金属組織の相違 | 標準試料と同一熱処理をして実施する |
| Siの分析値がバラツキを示す | 合金鑄鉄 | GQ-220 | HVS (L=0 μ H) 予備放電25 sec | 金属組織の相違, 特にグラハイトの析出に影響される | 白鉄とする. 残留オーステナイトを熱処理により分解する 予備放電時間の延長 |
| Al, Cr, Mo, Feなどのスペクトル線強度が変化する | 窒化鋼 (炭素鋼・低合金鋼) | ARL | LVS 予備放電3-5 sec・積分20 sec | 酸素(空気)の混入により試料表面の酸化が急激に進行して金属蒸気の気化が抑制されるため, スペクトル線強度が減少する | アルゴン気流中で放電するか, 予備放電時間を延長する |

多くの固体試料中の金属元素に対して現時点ではコンピュータをふくめて発光分光分析やケイ光X線分析によるオンライン化が進められてきている。鉄鋼協会の共同研究会・鉄鋼分析部会の働きも大いに貢献しており、発光分光分析分科会、ケイ光X線分析分科会ならびに化学分析分科会などで数多くの共同実験が機器分析に対して重ねられている。そしてより高正確度、高精度の分析方法の確立の場としてまた情報の蒐集、交換、連絡の場として非常に有意義である。たとえば発光分析分科会でとりまとめた鉄および鋼の光電測光法による発光分析方法(JISG 1253~1968)中の金属組織ならびに介在物が発光分光分析値に与える影響の表(表1)は後で述べる機器分析法の研究などに有益な示唆を与えるものである。そして現在比較的種類元素の分析に使用されている機器のうち、とくに高効率の定量分析のための機器分析としてはコンピュータを含めた発光分光分析^{13),14),15)}とケイ光X線分析がその数において群をぬいている。この傾向は前に述べたプロセス・オートメーションへの試みを続けながらしばらく続くものと考えられる。

一方純粋な化学分析、すなわち検量線または、それに相当する計算式などを前もって作製する必要のない分析方法(重量法・容量法)は迅速性の点などから当然現場で使用されることは少なくなりつつある。しかし、チェック分析や標準試料の監査分析として研究所などで標準法として“いつ”、“どこ”で“誰”が実施しても高正確度高精度で結果がえられるよう地道な開拓改善が続けられなければならない。そのためたとえば炭素や硫黄などの分析のように容量分析、電量滴定法などの装置の自動化、機器化も進められてきており大きな成果をおさめている。

とくに大型機器を使用する機器分析の場合は必ず標準試料を必要とすること^{15),16),17)}、その標準試料の分析の多くは質量作用の法則にもとづく物理化学反応に基礎を

置いた化学分析でおこなわれており、現在は各元素に関し非常に低濃度あるいは非常に高濃度でないかぎり高精度、高正確度で分析が実施されている。例として現在鉄鉱石中の成分を分析する場合、JISで許される許容差¹⁸⁾を表2に示す。

しかし機器を使用する分析法でも吸光光度法や原子吸光分光分析¹⁹⁾、炎光分光分析のように水溶液を試料²⁰⁾とする発光分光分析なら同じく水溶液を試料としたケイ光X線分析など必ずしも標準試料を必要としない方法は、もし高正確度、高精度を持つているなら、検定分析におおいに使用されるべきである(表2参考)。とくに吸光光度法をのぞいたこれらの分析法の特質は原子スペクトルをとりあつかっているため原子の存在を確認することになりなかならず原子吸光分析法は現段階では良好な再現性のため従来微量金属元素の化学分析の主流をなしていた吸光光度法と部分的におきかわりつつある。

分析機器自身または分析機器メーカーについて考えると原子吸光分光分析装置、ポーラログラフ、電量滴定や電気伝導度法を使用したような一部のガス分析装置さらにやや大型装置としては一部のケイ光X線分析装置などのように元素分析専用機器として高度の再現性をもって測定ができる場合には、装置のメーカー自身で自分の装置が最高の性能を示す分析操作を鉄鋼や水などおもな試料群について作製し、それを装置とともに売り出す時代、すなわち電子計算機のソフトウェアに相当するものを分析装置につけて出すときが来てもよいと思う。それにより鉄鋼メーカーは、いままで、そのために費していた研究労力の一部をより必要な鉄鋼分析の研究にふりむけることができる。もしそうなった場合分析機器メーカーではその専用機器の性能を徹底的によくして売り出す必要があり、そのため機器メーカーでは分析化学の研究者が鉄鋼メーカーの必要とする性能の装置の開発に、いままで以上に協力するかたちとなる。しかも鉄鋼分

表 2 鉄鋼石の化学分析許容差 (JIS M8202~1970)

| 成 分 | 定 量 方 法 | 実験範囲 (%) | 所 内 許 容 差 (%) | 所 間 許 容 差 (%) |
|----------|----------------------------------|-------------|-------------------------------------|-----------------------------------|
| 化 合 水 | カールフィッシャー法 | 0.49~6.86 | $D_2' * (0.013 \cdot H_2O + 0.011)$ | $D_2' (0.007 \cdot H_2O + 0.022)$ |
| | 重 量 法 | 1.61~7.75 | $D_2' (0.005 \cdot H_2O + 0.044)$ | $D_2' (0.007 \cdot H_2O + 0.106)$ |
| 全 鉄 | 塩化第一すず還元重クロム酸カリウム滴定法 | | | |
| | 普通試料に適用する方法 | | | |
| 酸化第一鉄 | 備考 4 法 | 61.44~67.50 | $D_2' (-0.002Fe + 0.182)$ | $D_2' (-0.002Fe - 0.033)$ |
| | 硫化水素還元重クロム酸カリウム滴定法 | 61.40~67.45 | $D_2' (-0.002Fe + 0.177)$ | $D_2' (-0.006Fe + 0.561)$ |
| 二酸化けい素 | 重クロム酸カリウム滴定法 | | | |
| | 本文法 | 3.22~26.79 | $D_2' (0.001FeO + 0.042)$ | $D_2' (0.005FeO + 0.118)$ |
| | 備考 2 法 | 4.10~22.13 | $D_2' (0.003FeO + 0.046)$ | $D_2' (0.014FeO + 0.104)$ |
| | 備考 3 法 | 24.79~32.37 | $D_2' (-0.001FeO + 0.156)$ | $D_2' (-0.002FeO + 0.621)$ |
| マンガン | 備考 4 法 | 3.20~26.72 | $D_2' (0.003FeO + 0.028)$ | $D_2' (0.005FeO + 0.147)$ |
| | 重 量 法 | 1.41~23.32 | $D_2' (0.001SiO_2 + 0.032)$ | $D_2' (0.005SiO_2 + 0.043)$ |
| り ん | モリブデン青吸光度法 | 0.40~16.93 | $D_2' (0.004SiO_2 + 0.035)$ | $D_2' (0.019SiO_2 + 0.0364)$ |
| | 過よ素酸ナトリウム酸化吸光度法 | 0.19~8.26 | $D_2' (0.005Mn + 0.008)$ | $D_2' (0.007Mn + 0.014)$ |
| い お う | しゅう酸ナトリウム滴定法 | 8.58~16.84 | $D_2' (0.015Mn - 0.042)$ | $D_2' (0.020Mn - 0.063)$ |
| | 原子吸光分析法 | 0.03~0.50 | $D_2' (0.017Mn + 0.005)$ | $D_2' (0.031Mn + 0.002)$ |
| 銅 | モリブデン青吸光度法 | 0.009~0.430 | $D_2' (0.0060 P + 0.0046)$ | $D_2' (0.0068 P + 0.0021)$ |
| | 中和滴定法 (普通試料) | 0.009~0.428 | $D_2' (0.0030 P + 0.0010)$ | $D_2' (0.0296 P - 0.0001)$ |
| ニッケル | 硫酸バリウム重量法 | 0.017~1.514 | $D_2' (0.0093 S + 0.0057)$ | $D_2' (0.0188 S + 0.0050)$ |
| | 熱分解よ素酸カリウム滴定法 | 0.013~0.964 | $D_2' (0.0067 S + 0.0016)$ | $D_2' (0.0394 S - 0.0005)$ |
| 酸化チタン | チオ硫酸ナトリウム滴定法 | 0.069~0.642 | $D_2' (0.0077Cu + 0.0024)$ | $D_2' (0.0447Cu + 0.0115)$ |
| | ビスシクロヘキサノンオクサリルジヒドラゾン吸光度法 | 0.031~0.94 | $D_2' (0.0047Cu + 0.0018)$ | $D_2' (0.0107Cu + 0.0027)$ |
| ニッケル | 原子吸光分析法 | 0.002~0.06 | $D_2' (0.0103Cu + 0.0007)$ | $D_2' (0.0178Cu + 0.0011)$ |
| | ジアンチピリルメタン吸光度法 | 0.030~0.515 | $D_2' (0.0077TiO_2 + 0.0017)$ | $D_2' (0.0211TiO_2 + 0.0020)$ |
| 酸化カルシウム | 本文法 | | | |
| | 〃 | 0.740~2.220 | $D_2' (0.0039TiO_2 + 0.0046)$ | $D_2' (0.0119TiO_2 + 0.0024)$ |
| 酸化アルミニウム | ジアンチピリルメタン吸光度法 | 0.931~0.518 | $D_2' (0.0066TiO_2 + 0.0006)$ | $D_2' (0.0201TiO_2 + 0.0036)$ |
| | 備考法 | | | |
| 酸化カルシウム | 〃 | 0.743~2.225 | $D_2' (0.0061TiO_2 + 0.0041)$ | $D_2' (0.0163TiO_2 - 0.0027)$ |
| | 硫酸第二鉄滴定法本文法 | 1.31~12.06 | $D_2' (0.002TiO_2 + 0.035)$ | $D_2' (0.020TiO_2 + 0.065)$ |
| 酸化カルシウム | 硫酸第二鉄滴定法第 2 法 | 2.85~11.85 | $D_2' (0.005TiO_2 + 0.006)$ | $D_2' (0.018TiO_2 + 0.036)$ |
| | 原子吸光分析法 | 0.04~0.27 | $D_2' (-0.002TiO_2 + 0.005)$ | $D_2' (0.052TiO_2 - 0.003)$ |
| 酸化カルシウム | アルカリ分離 EDTA 添加亜鉛滴定法 | 0.31~5.83 | $D_2' (0.057Al_2O_3 - 0.100)$ | $D_2' (0.162Al_2O_3 - 0.221)$ |
| | 原子吸光分析法 | 0.21~3.24 | $D_2' (0.014Al_2O_3 + 0.009)$ | $D_2' (0.028Al_2O_3 + 0.020)$ |
| 酸化カルシウム | 過マンガン酸カリウム滴定法 | 0.04~6.90 | $D_2' (0.008CaO + 0.014)$ | $D_2' (0.018CaO + 0.037)$ |
| | エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム直接滴定法 | 0.08~2.83 | $D_2' (0.010CaO + 0.010)$ | $D_2' (0.009CaO + 0.025)$ |
| 酸化マグネシウム | 原子吸光分析法 | 0.17~3.65 | $D_2' (0.023CaO + 0.008)$ | $D_2' (0.028CaO + 0.022)$ |
| | EDTA 間接滴定法 | 0.09~2.93 | $D_2' (0.008MgO + 0.012)$ | $D_2' (0.011MgO + 0.030)$ |
| 酸化マグネシウム | 参考法 (しゅう酸カルシウム分離後のろ液から定量) | 0.10~10.02 | $D_2' (0.010MgO + 0.014)$ | $D_2' (0.018MgO + 0.037)$ |
| | EDTA 直接滴定法 | 0.23~1.09 | | |
| ニッケル | 原子吸光分析法 | 0.07~2.93 | $D_2' (0.009MgO + 0.009)$ | $D_2' (0.021MgO + 0.019)$ |
| | ジメチルグリオキシム吸光度法 | 0.049~0.399 | $D_2' (0.0053Ni + 0.0008)$ | $D_2' (0.0155Ni + 0.0011)$ |
| クロム | 原子吸光分析法 | 0.005~0.39 | $D_2' (0.0124Ni + 0.0011)$ | $D_2' (0.0125Ni + 0.0037)$ |
| | ジフェニルカルバジド吸光度法 (普通試料) | 0.004~0.026 | $D_2' (0.00487Cr + 0.0003)$ | $D_2' (0.1298Cr + 0.0009)$ |
| バナジウム | 過マンガン酸カリウム酸化過マンガン酸カリウム滴定法 (普通試料) | 0.44~2.63 | $D_2' (0.012Cr + 0.008)$ | $D_2' (0.025Cr + 0.030)$ |
| | 原子吸光分析法 | 0.002~0.28 | $D_2' (0.0145Cr + 0.0010)$ | $D_2' (0.0477Cr + 0.0012)$ |
| バナジウム | N-BPHA 吸光度法 | 0.050~0.69 | $D_2' (0.0054V + 0.0013)$ | $D_2' (0.0147V + 0.0051)$ |
| | りんバナドタングステン酸抽出吸光度法 | 0.049~0.69 | $D_2' (0.0059V + 0.0020)$ | $D_2' (0.0189V + 0.0034)$ |
| ひ 素 | 原子吸光分析法 | 0.008~0.52 | $D_2' (0.0088V + 0.0013)$ | $D_2' (0.0230V + 0.0021)$ |
| | よう化分離モリブデン青吸光度法 | 0.005~0.146 | $D_2' (0.0052As + 0.006)$ | $D_2' (0.0029As + 0.0014)$ |
| す ず | 金属ひ素分離亜ひ酸滴定法の二酸化チタン 1% 以上を含む場合 | 0.003~0.788 | $D_2' (0.0014As + 0.0017)$ | $D_2' (0.0498 + 0.0018)$ |
| | 二酸化マンガン吸着分離よ素滴定法 | 0.009~0.067 | $D_2' (0.0174Sn + 0.0011)$ | $D_2' (0.1112Sn + 0.0004)$ |

| 成分 | 定量方法 | 実験範囲 (%) | 所内許容差 (%) | 所間許容差 (%) |
|---------|--------------------------------------|---------------|---|---|
| 重鉛 | よう化すず抽出フェニルオロン吸光度法 | 0.011~0.093 | D_2' (0.0123Sn+0.0003) | D_2' (0.0420Sn+0.0003) |
| | EDTA 滴定法 | 0.177~20.656 | D_2' (0.0080Zn+0.0144) | D_2' (0.0177Zn+0.0281) |
| | ジチゾン抽出分離ジコン吸光度法 | 0.124~1.496 | D_2' (0.0196Zn+0.0048) | D_2' (0.0640Zn+0.0093) |
| 鉛 | ポーラログラフ法 | 0.123~1.514 | D_2' (0.0144Zn+0.0067) | D_2' (0.0374Zn+0.0121) |
| | 原子吸光分析法 | 0.002~0.11 | D_2' (0.0404Zn+0.0007) | D_2' (0.0470Zn+0.0011) |
| | ジチゾン抽出吸光度法 | 0.003~0.166 | D_2' (0.0238Pb+0.0007) | D_2' (0.0616Pb+0.00376) |
| ビスマス | 原子吸光分析法 | 0.001~0.02 | D_2' (0.0321Pb+0.0004) | D_2' (0.0033Pb+0.0007) |
| | よう化ビスマス吸光度法本文法 | 0.007~0.064 | D_2' (0.0233Bi+0.0002) | D_2' (0.0196Bi+0.0013) |
| | よう化ビスマス吸光度法備考1法 | 0.007~0.066 | D_2' (0.0186Bi-0.0001) | D_2' (0.0838Bi+0.0007) |
| コバルト | 原子吸光分析法 | 0.004~0.03 | D_2' (0.0260Bi+0.0007) | D_2' (0.1488Bi-0.0001) |
| | β -ニトロソ- α -ナフトール抽出吸光度法 | 0.0020~0.0226 | D_2' (0.00982Co-0.00005) | D_2' (0.01605Co+0.00025) |
| 酸化ナトリウム | 原子吸光分析法 | 0.003~0.02 | D_2' (0.0092Co+0.0004) | D_2' (0.0186Co+0.0014) |
| | 炎光光度法 | 0.013~0.265 | D_2' (0.0283Na ₂ O+0.0009) | D_2' (0.0788Na ₂ O+0.0009) |
| 酸化カリウム | 原子吸光分析法 | 0.01~0.27 | D_2' (0.010Na ₂ O+0.001) | D_2' (0.030Na ₂ O+0.0017) |
| | 炎光光度法 | 0.023~0.185 | D_2' (0.0321K ₂ O+0.0015) | D_2' (0.0914K ₂ O-0.0012) |
| | 原子吸光分析法 | 0.02~0.19 | D_2' (0.027K ₂ O+0.001) | D_2' (0.066K ₂ O+0.002) |

※ $D_2' = 2\sqrt{2}$

析の研究者は必要とする装置の性能を常に装置メーカーに要求できる態勢でいることも必要となってくる。このようにして一部単一目的専用機器を使用しての分析方法の開発のある部分は機器の使用者よりメーカー側に移り現場の分析はより徹底した push button system をとることが可能となり、しかも「使うものの立場」で作られた装置の供給が円滑になることも考えられる。

3. 鉄鋼機器分析法の研究

これからの鉄鋼研究分析の分野では金属、化学、物理、鉱物などの広いバックグラウンドを持ち各種分析機器をとりあつかうことのできる機器分析の研究者が必要でありまた、これら各分野の専門家の共同研究ものぞましいという²⁴⁾ 意見は機器分析の総合的活用が行なわれている現在当然のことと言える。その代表的な例はすでに神森らも述べているように鉄鋼中の介在物・析出物の分離分析法の研究である。これも鉄鋼分析部会の鋼中非金属介在物分析小委員会の各種報告やそのほかの報告を見ても容易に理解できる。すなわち発光分光分析、ケイ光X線分析などの元素分析はもとよりX線回折、電子線回折、電子顕微鏡、EPMA、マススペクトル、赤外吸収分光、そして電気化学的分離法^{21)~28)}と各種の方法が使用されている。さらに鋼の表面生成物質の分析には上の各方法のほかにメスバウワースペクトラムの測定による研究も²⁹⁾²⁷⁾行なわれている。これらの場合に重要なことは真に研究の目的とする情報を正確に伝えてくれる方法を使用しているかどうかという点にある。現在ある意味では機器分析はちょうど過渡期にあり各種機器分析方法の研究ならびに分析機器を使用しての物性の研究^{29)~31)}がさかんにおこなわれている。

それらの分析機器から得られる情報はすべて物質の定量に結びつくわけではなく、かなり多くの機器は原子、分子の結合状態、配列、存在などのみを示すものが多く、現在もこれらの装置による定量性を確実とするため、装置の改善や分析方法の研究が進められている分析機器もかなりある。たとえばすでに定量分析方法も完成しているかに見える発光分光分析においても固体試料の気化現象~試料導入に対して表1のような効果が出現している。この原因の究明と解決のために地道な研究もたえずおこなわれているのである。EPMAや固体マススペクトルによる元素分析にしても同様であり、これらのように測定系よりも励起の機構に決定的解明がなされていないものも多いし、無機物質の赤外線吸収のように試料調製に問題があつて定量的なデータを得難い場合³²⁾もある。さらに金属中のガス成分の分析のようにガス成分として存在する場合なら多くの正確な分析方法があるが、試料採取、調製も含めてガス成分の存在形、抽出過程、励起などに問題があつて必ずしも満足のできる分析機器を得ていない場合もある³³⁾³⁴⁾。このような分析機器の開発や分析方法の創案は2項で述べた高度の再現性を持つ定量専用機器とことなり、鉄鋼機器分析の研究者らが現場や研究所で得た基礎データを基盤として機器メーカーとともに、さらに研究や現場に必要な装置の開発や改善をはかつていかなければならない。もちろん定量専用の再現性のよい分析機器を使用しての鉄鋼研究が続けられることは当然である。

鉄鋼研究のため、さらには機器分析法の研究としてもこの数年興味を持たれ話題を提供している分析機器として、最近市販されているものに Ion Microprobe Mass Analyzer^{25)~35)} (IMMA) と Electron Spectroscopy for

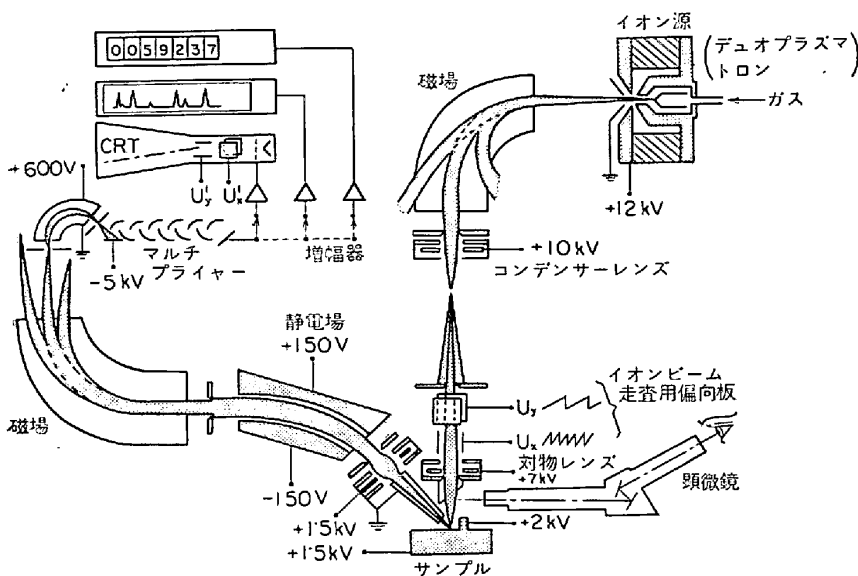


図1 イオンマイクロプローベ質量分析計³⁵⁾

Chemical Analysis (ESCA) で代表される電子線分光装置^{40)~44)}がある。IMMAは(図1)のような配置図を持っている。これは細くしぼれたアルゴンガスなどのイオンビームで試料をスパッタしてイオン化し質量分析計で物質の組成～元素組成、同位体組成～を決定する装置である。すなわち EPMA と質量分析計の特長を持っており、ビームスポットの径は2~300 μ まで連続可変で深さの方向はスパッタリングをやりつつ Å オーダーの分解能で測定ができる。しかも同位体組成の分析ができることと今までの固体マス³⁹⁾や EPMA のように試料に電導性を与える必要がないことから介在物の生成過程の研究など鉄鋼物理化学の局所的研究に、さらに表面生成物や薄膜それに鉱石などの研究に対して EPMA とともに有力な分析機器となる可能性は十分にある。オーリエレクトロン分光⁴²⁾を含めて ESCA のほうも IMMA と同じく表面物理化学の研究に、さらに鉄鋼の熱処理による変態挙動の研究などに⁴⁶⁾、合金元素の電子の結合エネルギーを測定することにより使用されていく可能性もある。一方に近い将来はこの電子線分光の中に Ion neutralization spectroscopy⁴⁵⁾ の応用も考えられるであろう。これらの方法についても定量性という点に問題はあがるが今後の研究によりこれらの問題も解決されていかなければならない。現在鉄鋼研究の立場からのぞまれている分析方法、分析機器は時間と温度の変化につれて生ずる反応～物質の元素濃度変化、構造上の変化～などを Å 単位前後以上の範囲で定量的に知ることである。しかし今までの各分析方法や分析機器はこれらの一部分ずつしか満足させてくれない。とくにたとえ定量的データを得るのが当面困難な分析方法や分析装置であつても、いつた定性的な情報が得られた場合には、ほとんど例外なく定量をのぞむ方向に機器や方法を使用する立場の研究者や技術者はむいていく。そのため鉄鋼機器分析法の研究もその点

を考慮して進められていくことと思う。また2項で述べた溶鋼の分析などの問題に対しても、ちょうど水溶液におけるイオンセンサーに相当する材料の開発も鉄鋼機器分析法研究の一環として行なわれたらとも考えている。

4. おわりに

以上鉄鋼機器分析の現状と将来への展望について、簡単ではあるが全体的に述べてみた。しかし広い視野を持っていない著者の独善や短見が多いことと思う。諸賢の叱正をいただければ幸甚である。なお、本稿を執筆するに当たりいろいろ討議をいただいた諸兄に深く感謝する。

文 献

- 1) 鉄鋼機器分析視察団報告、欧米における機器分析の現況、日本鉄鋼連盟
- 2) 神森：金属学会会報，7 (1968)，p. 191
- 3) 三浦，大槻：鉄と鋼，54 (1968)，p. 1313
- 4) 井樋田：分析機器，7 (1969)，p. 571
- 5) 横溝：鉄と鋼，55 (1969)，p. 628
- 6) 恵藤，小野沢，椎野，大滝：鉄と鋼，56 (1970)，S 52
- 7) E. B. WILLIAMS: J. Metals, 19 (1967), p. 50
- 8) 藤井，林：鉄と鋼，53 (1967)，S 37
- 9) 林，立花：鉄と鋼，45 (1968)，p. 541
- 10) Steel, 158 (1966) 2
- 11) 藤井，荒井，丸川：鉄と鋼，53 (1967)，p. 973
- 12) 井樋田，土田，河井：鉄と鋼，55 (1969)，S 279
- 13) 河島，宮崎，田中：分光研究，16 (1967) p. 103
- 14) 河島：分光研究，17 (1968)，p. 111
- 15) 河島：金属学会会報，9 (1970)，p. 201
- 16) 神森：分析化学16 (1967)，p. 1266
- 17) 池上，神森，河島，山口：分析化学，13 (1964)，p. 1060
- 18) 日本工業規格：鉄鉱石の分析方法通則，JIS M 8202~1970
- 19) 遠藤，畑，中原：鉄と鋼，55 (1969)，p. 216
- 20) 川鉄，小島：鉄共研分析部会第14回発光分光分析分科会報告，溶液発光分光分析の鉄鋼およびその原材料への応用など
- 21) 神森，田口，鈴木，小野：金属学会誌，32 (1968)，p. 629
- 22) 神森，田口，佐藤：金属学会誌，32 (1968)，p. 634
- 23) 神森，山口，佐藤：金属学会誌，32 (1968)，p. 779
- 24) 川村，渡辺，鈴木：金属学会誌，33 (1969)，954
- 25) R. G. SMERKO and D. A. FLINCHBAUGH: J. Metals, 20 (1968), p. 43
- 26) 三沢，山本，末高，下平：金属学会誌，33 (1969)

- p. 1424
- 27) *D. D. JOYE and R. C. AXTMANN*: *Anal. Chem.*, 40 (1968), p. 876
 - 28) *W. KOCH*: *Metallkundlich Analyse*, Verlag Chemie など
 - 29) 白岩, 藤野, 松野: 鉄と鋼, 54 (1968), p. 534
 - 30) 井野, 守屋, 藤田: 鉄と鋼, 54 (1968), p. 34
 - 31) 加藤, 福部: 鉄と鋼, 55 (1969), p. 445 など
 - 32) *K. SATO, F. KUROSAWA, and O. KAMMORI*: *Bull. Chem. Soc. Japan*, 42 (1968), p. 3593
 - 33) 神森: 鉄と鋼, 54 (1968), p. 69
 - 34) 阿部, 田村, 高沢: 鉄と鋼, 54 (1968), p. 520 など
 - 35) *H. LIEBL*: *J. Appl. Phys.*, 38 (1967), p. 5277
 - 36) *H. NISHIMURA and J. OKANO*: *Japanese J. Appl. Phys.*, 8 (1969), p. 1335
 - 37) *H. LIEBL and R. F. K. HERZOG*: *J. Appl. Phys.*, 34 (1963), p. 2893
 - 38) 大村: 分光研究, 19 (1970), p. 251
 - 39) 佐藤, 山口, 鈴木, 松本: 金属学会誌, 34 (1970) p. 610
 - 40) *K. SIEGBAHN, C. NORDLING, et al.*: *ESCA~ Atomic, Molecular and Solid State Structure Studied by Means of Electron Spectroscopy*, *Nova Acta Regide Soc. Sci. Upsaliensis Ser IV*, 20 (1967)
 - 41) *Ibid*: *ESCA~Applied to Free Molecule*. North-Holland
 - 42) *L. A. HARRIS*: *J. Appl. Phys.*, 39 (1968), p. 1419, 1428
 - 43) 小野, 中山: 応用物理, 38 (1969), p. 951
 - 44) *D. M. HERCULES*: *Anal. Chem.*, 42 (1970), p. 20A
 - 45) 武石: 物性, (1970), p. 39 など
 - 46) *L. RAMQVIST et al.*: *J. Phys. Chem. Solids.*, 30 (1969), p. 1835