

と、いずれも技術の立上がり時期には共通の問題が多くその成果は大きく期待できたが、方法の標準化も一段落できた現段階ではその共同研究方針も見直される時期にきているように思われる。たとえば他の分析方法との得失に関する比較検討、各所の設備や研究目的の多様性からいかにして共通の研究課題を見付けるか、またそれを実行する場合の投資効率が問題になる。他方法との得失の比較からそれぞれの特長を生かし、目的に応じて装置を使い分けるといった方向を辿ると思われるが、装置の進歩や改良を予測しながら共同研究のあり方も対処する必要がある。

最後に発光分光分析分科会の 10 年の活動を十分に紹

介できなかつたことをわびるが、その活動は鉄鋼業の経済面、技術面にきわめて多大の貢献してきたことを確信する。それは杉山、岡崎主査および三宮、福田、近藤の各幹事を始め、小委員会委員各氏のたゆまざるご努力、さらに分科会委員各位の自発研究報告および膨大な共同実験報告、アンケートに対する詳しいご返答に積極的にご協力下さった賜物であるとし、深く感謝します。

#### 文 献

- 1) 岡崎和, 河島磯志: 鉄と鋼, 58 (1972) 3, p. 533
- 2) 岡崎和, 河島磯志: 鉄と鋼, 58 (1972) 12, p. 1718

UDC 543.426(047.3) : 543.088

## 螢 光 X 線 分 析 分 科 会

(Report of the Fluorescent X-ray Analysis Subcommittee)

主 査 川 村 和 郎\*

### 1. 分科会設置のいきさつ

昭和 35 年 12 月第 1 回鉄鋼分析部会が開催され、その議題として化学分析を主とする討議が行なわれた。当時鉄鋼分析の中に機器分析の導入が進められている状況にあつたので部会長は分析部会の目的の 1 つとして機器分析を能率よく現場作業に移行できるようにすることを挙げ、その具体的展開として、発光分光分析方法は JIS 化のための案文作成に入ることとし、けい光 X 線分析方法についてはさしあたり現況を調査することになつた。第 11 回部会 (昭和 38 年 1 月) までにけい光 X 線分析方法の検討項目について関係委員へのアンケート調査を行ない、その結果 1) 試料調製, 2) 共存元素の影響と検量線の補正, 3) 定量条件の標準化, 4) 標準試料作製の 4 点に要約された。この時点で部会長からけい光 X 線分析分科会設置の提案があり、これが承認された。このような経緯で第 1 回けい光 X 線分析分科会は昭和 38 年 4 月開催された。

### 2. 分科会運営のあらまし

#### 2.1 構成メンバー

日本鉄鋼協会共同研究会鉄鋼分析部会の一分科会であるので協会への加盟会社のみで構成するたてまえと、相互互恵の立場からけい光 X 線分析装置を所有している会

社に限っており、会員会社でも単にオブザーバー的なメンバーは加入していない。発足当時の委員会社は旧八幡製鉄 (株), 旧富士製鉄 (株), 川崎製鉄 (株), 住友金属工業 (株), 大同製鋼 (株), 愛知製鋼 (株), 東北大学金属材料研究所で、出席者も 20 名程度であつた。その後装置が各事業所に導入されるにおよんで委員会社も増加し昭和 49 年 1 月現在上記のほか、日本鋼管 (株), (株) 神戸製鋼所, 日本冶金工業 (株), 特殊製鋼 (株), 日本金属工業 (株), 東北特殊鋼 (株), 山陽特殊鋼 (株), 日本特殊鋼 (株) の計 13 会社 1 研究所となり、出席者も委員会社の各事業所から出席するため 50 名程度となっている。出席者数が比較的小人数で、しかも長年月を経ているため顔見知りが多く、相手の実情を踏まえて噛み合った論議を行ないやすい長所がある一方非公開のため当分科会の活動状況が部外者に知られにくいという面もある。

#### 2.2 運営方法

主査により運営され、事務局的役割として幹事を配している。分科会のテーマについては、必要に応じて全委員から現場で解決してほしいものを出してもらい討議の上、共通的に必要度の高いものから採りあげるようにしている。このように分科会がフリーな討論の場であるよう努めてきたことが今日まで一応評価されてきた一因と

\* 新日本製鉄 (株) 製品技術研究所

考えられる。また本分科会では特定のリーダーがいないのもフリーな空気を作る一因であろう。分科会においては設置当初から問題が提起された場合、これを特定の人々が解決するのではなく委員全員で解決策を出しあい必要に応じて共同実験を行ない解決する方式をとっている。もちろん構成メンバーからの要望は現場でただちに使用できる解決策でなければならず、表面的論議だけでは解決できないので小委員会で煮つめた論議をし、その素案を全委員に問う方式をとっている。このように問題提起から解決の過程での1つの特徴は、当分科会が新しい原理原則の探求よりは普遍的技術の確認の方向にあることである。このことは1で述べた部会長の目的である機器分析を能率よく現場に導入するための過程であつたといえる。

### 3. 成 果

#### 3.1 資料内容

第24回分科会(昭和48年10月)までに320を数え、おもなる内容はつぎのとおりである。

分科会活動に関するもの (議事録、共同実験報告など)	197 件	61%
自発研究報告	124 件	39%
i) 装置に関するもの		
{ 装置紹介	18	
{ 装置の問題点	6	
{ 使用上の改善	10	
ii) 試料の調製に関するもの	8	
iii) 分析方法の検討に関するもの		
{ 鉄鉱石、焼結鉄分析		
{ 溶液法	5	
{ ブリケット法	23	
{ 融解法	21	
{ スラグ分析	8	
{ 溶鉄分析	5	
{ フェロアロイ分析	1	
{ ステンレス鋼分析	4	
iv) その他	15	

このデータから見てもわかるように半数以上が分科会活動に関するものである。これは共同実験などの報告が中心となつているが、これを裏返せば当分科会で1つの成果を積極的に得ようとする委員の考えのあらわれと考えている。もちろん自発研究も多数あるがこれは単独での資料数で、共同研究報告の中にも改善を加えた自発的な報告が含まれており、これらは自発研究として分類していないことをお含み願いたい。これらの資料内容から

現場での要望、ニーズがよくわかる。

#### 3.2 JIS 原案作成作業

当分科会発足当時ステンレス鋼メーカーではすでに生産管理にけい光X線分析方法が採用されており、これを規格化することを強く望んでいた。そこで工業技術院の内諾もあり、まずけい光X線分析方法のJIS原案を作成することを分科会で決定し、作成作業を行なうことになった。以後JIS原案作成は当分科会活動の1つの核となつて今日に至っている。

そこで最初にステンレス鋼のJIS原案を作成することとなり、装置機能、性能を規定する通則と、ステンレス鋼の分析方法の二部を同時に作成する作業に入った。このまとめ方について第3回分科会(昭和39年4月)で基本的討議をしている。すなわち、分析方法の概要を記載する技術標準的なものとするか、もつと作業者が利用しやすい作業標準的なものにするかについて討議したが、全委員の要望は作業標準的なものを望んでおり以後この方向に進むことになった。しかし日本での工業規格のあり方として一社の製品のみを中心に記載できないので、当時の各委員会社が所有している製品を全部網羅ししかも商品名を使用しないで表現しなければならないという制約があつたため、どうしても表現が技術標準的なものとなりがちで作業標準的なものとするには限界があつた。しかし、作業標準的な方向で極力努力することとし、とくに通則については教科書的内容となつてもやむをえないとの方針で進めることになった。

通則作成時には臨時に装置メーカーの方々も委員として加わつてもらい協力を仰いだ。そこでの論議の中心はX線光量子の計数法に関するパルス計数方式と積分電圧測定方式との表示の違いによる統計的取扱い方の違い、ノイズ量の取扱い方のちがいなどからくる問題や、リファレンス法、外部標準法や絶対測定法の問題、定時計数法と定数計時法の問題など、委員間の装置についての考え方の差をどう調整するかにあつた。しかし分科会としては、あくまでも公平に記載し、それに伴う検討結果は解説の項で述べることとした。このように結論に明確さを欠いたため、利用される方々の一部には不満もきかれたが止むをえないことであつた。また用語はできるだけ日本分析化学会の用語委員会のものに準拠したが、その中には決定を見ていないものもあり、一部の用語については新規に作ったものもあつた。このJIS原案の作成作業は第2回分科会から開始して第5回に答申案をまとめることができたことは順調に進展したと考えている。

通則と平行して進めたステンレス鋼のJIS案は分析元素としてマンガン、ニッケル、クロム、モリブデン、銅、

ニオブ、チタンにとどめ、その他の元素は見送りとした。またこの鋼種で一番問題となる定量値の補正方法については解説に補正例を掲げることでまとめ、各種の標準試料による共同実験が行なわれた。かくして、通則は JISG 1204-1966、ステンレス鋼は JISG 1254-1966 として制定を見た。分科会では引き続いて JIS 対象鋼種として銑鉄、鋳鉄、炭素鋼および低合金鋼をとりあげることとなり(第7回分科会)この進め方については共同実験を行なつて分科会として確認された結果をもとに案文すべきであるとして、新しく標準試料を作製することも含めて共同実験を行なうことになった。共同実験の目的は広濃度範囲での正確さの把握、適用可能元素の決定であり、高濃度域の鋼種としては9%ニッケル鋼、合金工具鋼から鉛快削鋼、銑鉄に至る38種の試料によりけい素、マンガン、ニッケル、クロム、モリブデン、銅、バナジウム、タングステン、りん、いおう、チタン、ひ素ニオブ、コバルト、すず、鉛について正確度を求めて判断することにした。実験参加事業所数は22であつた。この膨大なデータを元素ごとに分担整理した結果、低合金鋼等のJIS案にとりあげられる元素としてはステンレス鋼のJIS分析元素のほかけい素、バナジウム、タングステン、コバルトを追加することとし、第14回分科会で最終案がまとめられた。なお、本法はJISG 1255として制定された。しかしこの案をまとめていく過程で一部委員から成案される内容が現場ではあまり有用性のないものでJISが形骸化することを危惧する意見が出された。すなわち、このようなJIS形態では実際作業にあつて具体的に規制されるものがないこと、この改善のためには従来の鋼種別JISを制定する方式を改めることも含めて検討するべきであるという意見であつた。このため第12回分科会でJISのあり方について再検討するとの決定を行ない、以後鋼種別JISに代わる方法を検討することになり、小委員会で種々検討を行なつた。基本的にはマトリックス補正が全然必要なければ鋼種別の分析方法で何ら問題はない。しかし実際には補正を考えなければならない場合が多い、その補正方法がX線強度について補正する方法では普遍的表現ができなくなる。すなわちX線強度は装置によつて異なり、共通的尺度とならないからである。さらに共存元素による補正量も従来実験箇所の試料群による値で普遍性にとほしいもので、これによる補正結果は単に1例にすぎないものとなつている。そこで補正法に普遍性をもたせるために $Fe-i$ ( $i$ は定量元素)の二元系検量線を基準にして $Fe-i-j$ ( $j$ は共存元素)の三元系試料の $i$ 元素の濃度を求め、真値との差 $\Delta i$ は $j$ 元素に関する補正係数( $d_j$ )と $j$ 元素の濃

度( $j\%$ )との積 $[d_j \times j\%]$ に比例する関係から定量値を補正する。すなわち従来のX線強度の補正に代わり二元系検量線から求めた含有率を補正することが適当であり、この考え方は装置や鋼種にとらわれない方法であるとの結論に達した。もちろん $d_j$ 値にはある程度の元素濃度に対する依存性があるが、それよりもこの方法では各事業所で同一 $d_j$ 値を用いて推定二元系検量線を用意することができるので、 $d_j$ 値を示されれば各事業所で分析作業者が具体的規制のもとに定量することが可能となり当初考えていた作業標準的な内容としうる見通しを得た。そこで共同実験を3回行ない、さらに $d_j$ 値を求めるための共同実験も行なつた。また各所での適用効果等も判断して補正定量法を原則とするJIS案を作成し、標題も鉄鋼をすべて網羅する「鉄および鋼のけい光X線分析方法」とし、JISG 1256として制定されるに至り、今後は通則を除いた他のJISは本法に吸収される形となつた。各国規格でこれだけ実用的な方法はなく、この成果は本会の達成した最大のものであると自負している。しかし、当分科会でのこのような審議内容は鉄鋼全般のけい光X線分析方法を規定するのみならず、けい光X線分析方法の利用という点からも一般に多大の影響を与えるものと思われる。したがつて分科会としては自己満足に終わらず、けい光X線分析全体での位置づけを考慮し、進めなければならないという問題を含んでいる。なお本法は従来の分析方法と大いに趣きを異にするので小委員が執筆者となつて「工業けい光X線分析法」を日本鉄鋼協会から発刊したほか、JIS講習会にても啓蒙に努めた。

### 3.3 標準試料調製作業

本分科会が検討結果を共同で確認する手段として共同実験を再三行なつたことは今までに述べた。その場合、市販標準試料では間に合わないことがまゝあり、このために標準試料を新規に溶製する作業が必要となつた。この作業は委員会社が分担して行ない、標準値を共同実験で決定する方式をとつた。これらの作業の中、特に溶製については冶金学的に困難な組成のものもあつたが委員会社の多大の協力によつて完成したものが多い。これらの標準試料は低合金鋼、ステンレス鋼、高合金鋼、鉄鉱石など約200種に及んでおり、これら試料によつて委員会社がけい光X線分析方法利用上多大の便宜をうけることになつた。この内の一部については標準試料委員会を通じて市販されており一般への利便にも供しているが、もしこれを一事業所で準備するとすれば大変な労力を必要としたのではないと思われる。

### 3.4 粉体試料の分析

本分科会設立当初から主として製鉄一貫メーカーより鉄鉱石、スラグなどの粉体試料への利用が強く要望され各事業所からも多数の報告が寄せられていた。とくに鉄鉱石類の購買分析に適用できる正確度をもった分析方法の確立の希望が多かった。鉄鉱石を単に粉碎してブリケット試料を作製して鉄のけい光X線強度を測定すると試料の結晶状態によりX線強度が変化し、どの銘柄についても同じ検量線を適用できるという状態ではなかつた。これは銘柄ごとにX線の吸収量が異なることに起因している。この解決策としては試料を溶液化するか、融解操作によつてマトリックスを均一化する破壊的方法と、鉄の特性X線と同様の吸収を受ける特性X線を出す元素を定量的に添加してその強度比をとつて試料ごとの吸収効果の差を打ち消す非破壊的方法（内標準法）が報告された。委員はできるだけ非破壊で分析できる方法を希望し、これらの検討をとり上げることを第16回分科会で決定し、共同実験を行なつた。すなわち試料粒度とX線強度の関係、内標準法の効果などの検討を行なつた結果、鉄定量の正確さは $\sigma_d$ で0.4%程度を得ることが確認できた。これに引き続き現在は融解法を検討している。

## 4. ま と め

以上概括的に当分科会の活動について述べたが、その意義をつぎのように考えている。基本的にはけい光X線分析装置が発光分光分析装置とともに鉄鋼メーカーの有力な分析機器であるため、この活用について各委員が利

用価値を高めようと鋭意努力を続けたことが今日まで分科会活動を続けることができた原動力であつたことを確信している。そのような強力なバックグラウンドに支えられてこそ初めて委員間の積極的な意見交換や、分科会としての共同実験への参加をなしえたものと考えられる。このことは別な表現をすれば分科会があるから出席するのではなく、必要によつて分科会を運営してきたということになる。

しかしなお問題がないわけではない。第1に共同実験の限界ということである。すなわち共同実験を行なう場合、その実験と同様の作業を行なつている事業所は問題はないが、臨時に参加する場合装置条件の変更もままならず技術も不十分なまま参加し結果として成功しないことがある。この場合委員同志の勉強という意味ももちろんあるが権威あるデータとはなりにくい面もある。第2に当分科会の運営での限界があることである。委員とりわけ小委員は本務のほかに年間10回程度の会議に出席し、計画、立案、実験、とりまとめ、報告などを余儀なくされることも多々ある。とくに社務と関係のうすい場合にそのようなことが問題となる。第3に新規研究の限界である。現在の検討は委員間の既存の設備、装置を用いているので、この範囲外の実験、知見は得にくい。予算的裏付けなどがあればある程度解決しうるものと考えられる。

いずれにしても今日まで一応の成果を得たことは喜ばしい限りである。しかし当分科会がこのように軌道に乗つた今日、今後の行き方は従来どおりでよいのか一考を要する時機にあるように思う。

UDC 543:620.192.45:543.088

## 鋼中非金属介在物分析分科会

(Report of the Nonmetallic Inclusion Analysis Subcommittee)

主 査 成 田 貴 一\*

### 1. 緒 言

当分科会\*は昭和39年11月に鋼中非金属介在物分析小委員会として発足して以来、委員長(故)前川静弥博士指導のもとに鋼中の酸化物系介在物の抽出分離定量法について、一連の広汎な分析化学的検討を重ね、酸法およ

びよう素-メタノール法における問題点の抽出とその解明をおこない、適用範囲を明確にし、実用鋼を対象として分析部会推奨法を確立した。その経過ならびに成果の詳細についてはすでに本誌に報告されている。

その後、当分科会の活動方針について種々討議した結果、鋼中の炭化物の抽出分離定量法に関する研究の必要性が指摘されたこと、またこれと機を一にして鉄鋼基礎

\* 昭和45年11月、鋼中非金属介在物分析小委員会は分科会として研究活動を継続することになった。

\* (株)神戸製鋼所中央研究所 工博 理博