

随 想



鉄鋼の蛍光X線分析事始め

杉 本 正 勝*

1. はじめに

鉄鋼、特に高合金鋼の分析に、蛍光X線分析が用いられるようになってから、約 20 年の歳月が流れた。この間に、日本のステンレス鋼は世界の生産量を誇るようになったが、その陰に高精度、高速度の本分析法が果たした役割は大きい。

初期に活躍された多くの先輩方が、ほとんど現役を退かれた今日、今は昔話となつた当時の思い出を記すのも一興かもしれない。

この拙文を書きながら、なつかしく思い出す当時の方々は、皆きわめて有能な士であり、だからこそ世界に先駆けて短期間に本法のJIS化ができたのだと思う。

2. 歴 史

我が国で蛍光X線分析法を鉄鋼現場分析に応用したのは、1958年、大同製鋼平井工場で、理学電機が製作した鉛分析専用装置を用い、快削鋼中の鉛分析を行つたのもつて嚆矢とするやに記憶している。この装置については、理学電機ジャーナル Vol. 1, No. 2 (1959) の表紙の写真に、また第1回X線工業分析懇談会で本多(大同)が報告しているが、わん曲分光結晶を用いた集中型単能機である。

次いで桃木¹⁾が、分析化学会誌に「蛍光X線分析法による工業分析の進歩」と題する総説を書き、本分析法に対し世の関心が高まつた。そのころ、広川²⁾が金属学会誌に「タングステン鋼中のタングステンならびにニッケル-クロム鋼中のニッケル、クロムの蛍光X線について」、また鉄と鋼に桃木ら³⁾が、「蛍光X線分析法による特殊鋼中の主成分元素の定量」を報告し、外国文献と共に、鉄鋼分析への適応の機運が高まつた。

当時の鉄鋼分析は、来たるべき量産化時代に対応すべく、直読式発光分光分析法が導入されつつあり、ARL、ジャーレルアッシュ、ベヤード、島津製作所等の、大型分光機に光電管の組み込まれたいわゆる直読式分光機による分析の即時化が精力的に行われ、従来の湿式分析法に代わる、Push Button Analysis の夜明けの時代になっていた。したがって、発光分光分析の領域でも高合金

鋼の分析が試みられ、蛍光X線分析法との優劣がかまびすしく論じられた*。

1960年、桃木(横国大)、浅田(東工試)、貴家(明大)の諸氏が世話人となり、X線工業分析法研究懇談会を作り、X線(広く電離放射線)を用いた分析研究会が発足した。当時鉄鋼会社から参加したのは、大同製鋼、特殊製鋼、八幡東研、日金工であつた。そのすこし前から、特殊製鋼と日金工は、八幡東研が借り受け東大に設置した理学電機製の蛍光X線分析装置を借り、平野教授、米留学から帰国されたばかりの桃木氏の指導で、本分析法の検討を開始していた。

1960年から1961年にかけて、東工試、日金工、八幡東研の順に、ノレルコ 100 kV スペクトログラフが入荷し、鉄鋼の蛍光X線分析の本格的な研究が開始された。

1962年春、日本分析化学会10周年講演大会および秋の水戸講演会で、杉本がステンレス鋼の蛍光X線分析で生ずる共存元素の影響に対し、有効な補正法を発表した。これによつて高合金鋼の分析に対し本法がきわめて精度の高い分析法であることが認知された⁴⁾。

1963年4月、日本鉄鋼協会共同研究会の内に、蛍光X線分析分科会が発足し、1965年JIS化のためのとりまとめが行われた。

すなわち、1958年から1965年の7年間が、わが国鉄鋼界における蛍光X線分析の黎明期と言えよう。この間に、今から思えば笑話のような事がいろいろとあつた。それらのエピソードを紹介しよう。

3. エピソード

3.1 大先達

日本の分析化学界の三人の大先輩といえ、東大理学部木村先生、東大工学部宗宮先生、京大理学部石橋先生のご三方を上げて異論はなかるう。奇しくもこの三先生方が、ほぼ時を同じくして笈を負つて von Hevesy 教授

* 当時の製鋼工場溶解記録には「分析待ち」という分析便にとつて屈辱的な記載がある。これは、分析に時間がかつたため、出鋼が遅れたという記録である。もちろんこの分析は、標準分析法と異なり短時間分析法といわれ、短時間に分析するように工夫されたものである。たとえばステンレス鋼中のNi, Cr分析をサンプル入手後一人で20分前後で報告した。このような分析者の養成には、少なくとも1年は要した。これがPush Button式になると、配置後即戦力となる。

* 日本金属工業(株)相模原製造所 工博

のもとに遊学された。同教授はX線蛍光分析*を用いて、Hfを発見されたことで有名であるが、日本分析化学と蛍光X線分析とは、不思議な縁でむすばれていたといえよう。

著者が蛍光X線分析の仕事をはじめてから、先生方にお会いすると、若き日の情熱を思い出され、現状装置の精度をはじめ、種々のご質問と、合わせて有意義なアドバイスを下さった。三先生方、それぞれ卓越したご学識に加え、そのお人柄がにじみ出るお話振りをされたことを、つい昨日のように思い出す。

3.2 機器分析法への恐れ

機器分析法は、間接分析法である。すなわち、ある物理的手段によつて得られた計測値と、化学分析値との相関関係によつて検量線を作成し、分析する方法である。

しかるに、それまで行つてきた湿式化学分析法は、直接定量法であり、しかも分析操作過程で溶液の色、沈殿の量等で、ほぼその含量を予知することができる。最後の滴定や重量測定は、これを確認するようなもので、最後まで含量がわからぬようでは素人と思われていた**。

機器分析法では、分析過程における対話がない。したがつて測定値が、なんらかの原因で異状があつてもチェックのしようがない。これが当時の分析者にとつて、何とも、もやもやとした不安であつた。昨今全く湿式化学分析のできない人々が、機器分析を論じているのを聞くとなにか空しい。

いかに機器分析が進歩しようと、基準となる湿式化学分析をおろそかにしないで欲しいと思う。

3.3 分析化学とは、代表的な応用科学

蛍光X線分析をはじめから、X線の発展の文献を読まざるを得なくなつた。その時痛切に感じたことは、物理学におけるX線関係の進歩は、きわめてシステムチックに組み立てられながら発展してきたということであつた。

一方、分析化学では、装置が安定し、繰り返し再現精度が良くなり、使えると判断した時点でどつと入り込み、大きな顔をして主流を占める。蛍光X線分析などは、その代表例かもしれぬが、正に Applied Science である。したがつて歴史がない***。

初期の蛍光X線分析法の論文を読んだ方は、3.2 に述べた不安とあいまつて、どこかおとし穴がないかということに、きわめて神経を使つていたことに気付かれるだろう。

* 戦前の分析法との差を、桃木氏はその頃X線蛍光と蛍光X線とに区別した。当時の氏の気負が感じられる。

** 蛍光X線分析用に115箇の標準試料を短時間に作り上げたが、この化学分析値には絶対の自信があつた。これには、化学分析のベテランである当時の日金工川崎工場分析課中林係長（現相模原製造所環境安全部長）に負うところが大きであつた。

*** その点、発光分光分析には、写真測光法による長い歴史があり、定性、定量分析に用いられて来た。光電測光法は、その延長として受け入れられた。

高合金鋼における蛍光X線分析法の導入は、正に革命であつた。少々オーバーな表現と思われるかもしれないが、それまでの湿式化学分析のオリジナルは、われわれが大学で教科書に使つた Treadwell and Hall の Analytical Chemistry、これはなんと1903年に出版された本である。改良はされてきたが、原理的には同じもの、これがわずか2~3年で変われば革命といえよう。

このようなエポックに対し、人はさまざまな対応を示す。著者は、これを契機に歴史の本を読むようになった。どんな時代にも、改革に対し人は似たような反応を示すように思われる。保守的な人、革新的な人、など。個人的な意味で、大変勉強になつた。

3.4 パラメータ

高合金鋼の分析において、鋼種別検量線を用いれば十分実用に耐える精度の分析が可能なのは、広川、桃木等の報告でもあきらかであつたが、問題はなぜ鋼種別検量線の勾配が異なり、バイヤスを生ずるのかということである。これはマトリックスの成分が変動することによつて、計測値が変ることを示唆している。換言すれば、成分の異なつた試料がきたら分析できない。つきつめれば、分析精度に安心感がもてぬということである。

これは質量吸収係数によるものであり、きわめて物理的な意味をもち、理論的に説明できる現象であるが、実際の現場分析にどのように適用したら、一本の検量線になし得るか、またその変動を推定できるかが問題であつた。

1950年代の初めのころから、分析に統計的手法を導入し、分析精度を論ずるようになってきた。そこで、著者はこの際勉強した多重回帰分析法をこれに応用してみることを思いつた*。

しかし、高々5行5列のマトリックスを解くだけでも、気の遠くなるような計算量になる。当時初期のコンピュータは存在したが、外部依頼を受付けたところはわずかで、飯田橋にあつた富士通の計算センターが利用できた**。しかもできるという保証もないので、取りあえず自腹で計算してもらつた。費用は5万円であつた。

結果はさんたんたるもので、期待したような精度の補正ができなかつた。このとき、本当によくアドバイスをしてくれたのは新井宏君（現日金工相模原製造所生産管理部次長）であつた。そして鉄を消去した形に数式を変形し、再計算をして、どうにかできそうな目安が得られた。

しかし全計算を行うと、15万円ぐらにかかるという見積りにびつくり仰天して、逆マトリックスまで計算し、あとは手計算で行うこととした。（これでも7万円）。そこで正月休みに女房子供を実家へ帰し、万年床の中で

* 分析結果が少しでも違つると、すぐ叱られる。そこでばらつき、 σ などを持ち出して相手を煙にまく、分析者の自衛手段として、統計的手法はきわめて有用であつた。

** 当時のコンピュータは、なんと、リレー式であつたのだ。

ほとんど寝ずに計算した。当時はタイガー計算機という手廻しの計算機であつた。

近頃手廻しにマイクロコンピュータが置かれ、気楽に大量のデータを短時間に処理し、論議しているのを聞くと、なにか複雑な心境になることがある。

ともあれ、十分実用化できるパラメータが算出できたとき、やれやれこれで首がつながつたと思つたのが、偽らざる実感であつた。

1963年秋、Birksが来日した際の講演会で、「将来蛍光X線分析結果は、計算で補正されるであろう」と述べ、座長の桃木教授が、日本では、すでに解決していると、著者の論文を紹介されたことから見て、補正問題では日本が1歩リードしていた感がある。

当時多重回帰分析は、少なくとも分析分野では実用化されておらず、パラメータに対する理解も乏しく、その説明には苦労した。

いまだき、こんなことを言えばアナクロニズムと笑われるであろうが、本当にやりたいことを、ときには身銭を切つて行うことが、どんなことであるかをお伝えしたい*。

3.5 アナログかデジタルか**

当時国産の蛍光X線分析装置は、理学電機と島津製作所がX線回折装置を改良したものを発売していた。国外では、ARL社が1953年にX-ray Industrial Quantimeter, 1955年にノレルコ社がAutrometerを発表していた。

このうちX線の漏洩対策を含め、工業用に使えるのはARLかノレルコかどちらかであつたが、その内容が全く異なつていた。例えば計数方式ですら、アナログとデジタルほどの違いがあり、その選択が大問題であつた。当時の金額で、ARLが2400万円、ノレルコが2100万円の見積りを出しており、現在の感覚では2~3億円ぐらいに思えた。当時ガラス器具を主体に分析を行つていたわれわれにとつて、このような高価な買物をする事自体が大変なことであつた。今なら米国まで見に行つて確認することも容易であるが、当時はそれも困難で、文献だけを頼りに見ずてんで発注せねばならず、しかも失敗が許されない。そこで各社の分析担当の人々と何回となく会合し、激論を戦わせた。まるで学生時代のように、一杯のコーヒーで喫茶店の閉店までねばり、それでも論議がつきぬことが多かつた。

その後も新しい製造技術の問題に、いくつか参画したが、直接生産に関係のない分析設備の問題であつた為か、あのときほど各社がフランクに討議しあつた事はなかつた。

大勢として、まずはオーソドックスなノレルコを選ぶ

* 金銭感覚がずれているので付記すると、このとき途中入社2年目の著者の本俸が3万3千円であつた。

** これは新井氏(理学電機)が言い出した命名と記憶する。その当時、きわめて新鮮な表現であつた。

のが無難であるということになり、東工試、八幡東研と共に輸入することとなつた。この決定まで約5箇月間ぐらゐであつたと思う。

当時蛍光X線分析装置は、米国で戦略兵器扱いをされておられ、その手続きは繁雑であつた。

今日鉄鋼関係では、ほぼARL(島津)に落ちついたが、これも当時のディスカッションの成果であつたと思う。

なつかしく思い出す論客達は、小泉(特殊製鋼)河嶋(八幡東研)浅田(東工試)望月(冶金)渡辺(富士鉄)足立、伊藤(大同)白岩、藤野(住金)三宮(川鉄)大沼(東北特)渋谷(日特)橋本(鋼管)新井(理学電機)築山(島津)鈴木(コロンビア貿易)等々の諸氏であつた。あの当時皆35~40歳ぐらいの年令であつたか、実に真剣な張りつめた雰囲気のディスカッションではあつた。

これらの諸氏の多くは、ステンレス鋼の蛍光X線分析法のJIS規格制定に参画され、主要メンバーとなつた。この時も、JIS規格のあり方について、富士鉄の箱根の寮で、2日にわたりほとんど徹夜で侃侃諤諤の論議が展開された。この時の主査は安田氏、幹事は渡辺氏(共に富士鉄)であつたが、最終的に、見事に意見を統一され、鉄鋼グループの見識の高さを示されたことが、強く印象に残っている。

今考えても、実に有能な人々の集まりであつた。

3.6 八百万の神々

夜を徹した論議の中で、一つの話題を紹介しよう。

誰が言い出したか覚えていないが、「分析のような、きわめて現場的な学問においては、絶対これでなければならぬという方法はないのではなからうか」といつた設問である。

大げさに言えば、明治以来西洋式論理、方法論でつちかわれてきたわれわれは、特に科学といえれば絶対的な原理に基づく理論によつて構成されねばならぬという錯覚に落ちいつているのではなからうか。我々は日本式に、八百万の神々を信じて、一番現場に即したものの考え方を導入して行くべきであり、そこに物理屋にない分析屋の立場があるのではないかといつた意見であつた。

当時分析関係の連中は、著者をはじめ、物理数学には極めて弱く、そのコンプレックスでもあつたし、今後さらに導入されてくるであろう物理的測定法に対するささやかな抵抗でもあつたらう。今思い浮べてもほほえましいが傾聴すべき意見であつた。

著者も、算出した補正係数と、質量吸収係数との間に高度の相関を見出し、やつと安心立命の境地に達したことを思い出し、気恥ずかしかつた。

4. おわりに

著者の体験と見聞を中心に、蛍光X線分析のはじまつ

頃の思い出を記した。私事ではあるが、著者が日金工に入社したのが 1959 年であり、本分析法の実用化には、つきぬ思い出がある。またこのような場に居あわせた幸を感じている。あたかも、戸外には「アカシヤの雨にうたれて……」の歌声が流れ、60 年安保闘争の嵐が吹き荒れた時でもあつた。

まだ書きたらぬことが山のようにあるが紙面が尽きた。「装置は絶対に調湿した室に置きなさい」と教えて下さった東工大の久保先生（お陰で当社初の空調室ができた）、理論的な面でご教授下さった阪大篠田先生、現場分析に対し、貴重なアドバイスを下さった東大平野、鎌田両先生、めんどろ見のよかつたコロンビヤ貿易の本間さん、鉄鋼関係ではなかつたが、よくディスカッションをした小野田セメントの内川氏、それにこの 20 年間良き友人となつた当時の論客達。鉄鋼業界が一丸となつて一つの新しい方法を確立して行つた過程で生じたさま

ざまな出来事は、著者にとつて誠に得がたい人生体験であつた。

その後さらに物理的な考察もすすみ、現在の JIS に見られるような、世界に冠たる規格に成長したことは、川村氏（新日鉄）の多年の努力によるものと関係者の一人として感謝している。

文中に記した方々のうち、すでに鬼籍に入られた方も居られる。ご冥福を祈る。

（文中諸氏の所属は、その当時のものである）

文 献

- 1) 桃木弘三：分析化学, 8 (1959), p. 679
- 2) 広川吉之助：日本金属学会誌, 24 (1960), p. 692
- 3) 桃木弘三, 平野四蔵, 小泉武二, 沢井富美雄：鉄と鋼, 46 (1960), p. 988
- 4) 杉本正勝：分析化学, 11 (1962), p. 1168
- 5) 杉本正勝：同上, 12 (1963), p. 476

統 計

中国の大型高炉における操業成績

(1978 年、年平均データ)

製鉄所名	首都(北京)	武 漢	本 溪	鞍 山
高炉番号	4	3	5	7
高炉内容積 (m ³)	1 200	1 513	2 000	2 580
湯溜径 (m)	8.08	8.6	9.8	11.0
出鉄比 (t/m ³ 日)	1.976	1.541	1.502	1.308
燃焼強度* (t/m ³ 日)	0.866	0.832	0.776	0.684
コークス比 (kg/t)	431	524.2	496	500
オイル比 (kg/t)	31	41.1	43.5	56.
石炭比 (kg/t)	90	—	—	5
燃料比 (kg/t)	540.2	573.7	546.2	571.2
原料平均鉄分 (%)	57.21	55.35	55.62	52.63
塊成鉄比 (%)	99.51	78.17	100	96.2
コークス灰分 (%)	12.86	13.5	13	13.38
熱風温度 (°C)	1056	1 053	1 067	1 026
炉頂圧力 (kg/cm ²)	0.68	1.11	0.67	0.83
炉頂ガス中 CO ₂ (%)	15.8	16.05	14.7	15.2

*) 燃料消費量の如き内容と思われる。

「鋼鉄」1980 年 9 号 (12月) より