

鉄鋼の発光分光分析

解 説

小 野 昭 紘*

Emission Spectrochemical Analysis of Iron and Steel

Akihiro ONO

1. はじめに

1950年代後半の平炉から転炉への切替えによる鉄鋼製造技術の大変革は、鉄鋼量産体制の確立を果たした。分析技術も工程管理に対する迅速性に應えるべく、それまでの化学分析から発光分光分析、蛍光 X 線分析による機器分析に急速な移行を遂げた。

その後 1973 年に起こったオイルショック以降、鉄鋼製造技術は量より質への転換を余儀なくされ、かつ高級鋼材の多品種生産のニーズに対応して溶銑予備処理、転炉の複合吹錬、真空脱ガス等各種新技術の導入および連鑄比の増大を軸に再度大きな変革があった。この変革による分析分野への要求は、精度の高い分析情報を更に迅速にしかも大量に生産現場に提供することであり、発光、蛍光分析技術の高度化とコンピューター技術の活用による分析システム化によって対応した。

遠藤¹⁾は我が国の戦後の鉄鋼分析技術を、昭和 30 年代前半までを湿式化学分析時代、昭和 40 年代前半までを機器分析時代、昭和 50 年代までを分析システム化時代に分けて解説している。その後の現在までについては、微量元素定量の高精度化あるいは更に迅速化への追求といったこれまでの技術の高度化の時代と言えるだろう。

ここでは鉄鋼製造の工程管理分析に大きく貢献してきたスパーク発光分光分析法の 1980 年以降における技術的成果および新技術の動向を中心に述べる。発光分析技術の発展の経過は、1960～1973 年頃までについては「鉄と鋼」の分析特集号²⁾に、それ以降 1980 年頃までについては「日本鉄鋼業における分析技術」³⁾に報告されている。また、その後 5 年間の発光分析全般についての進歩総説が秋吉⁴⁾、小野⁵⁾によって報告されている。

2. 定量精度および定量下限の向上

近年の発光分析の大きな課題は、微量元素の定量精度の向上である。転炉製鋼法から溶銑予備精錬、取鍋精錬

などの多段製鋼法への移行により、各プロセスで微量元素の濃度をより厳密に管理することが必須となった。

2.1 定量精度および定量下限の実態調査

鉄共研機器分析分科会において、1985 年に「発光分析における微量域元素定量精度の確認 WG」が発足した。2年半をかけて C, P, S, Al, Ca, B の 6 元素を対象に分析条件、定量精度の実態調査および精度向上のための技術検討を行い、活動結果報告をまとめている⁶⁾。本 WG による 1985 年の調査結果では、微量域分析の必要な鋼種は、冷延鋼板、厚板、ラインパイプ材および電気鋼板等主要鋼種、鋼材のほとんどにわたっていた。通常の生産鋼種中の各元素の最下限濃度を調査した結果を図 1 に示す。C, P, S, Al, Ca, B の 6 元素の代表的な下限濃度は、それぞれ 10, 20, 5, 10, 2, 1 ppm で、不純物含有率がきわめて低い鋼の生産が行われている状況を表している。

共同実験結果から得られた各元素の定量精度を図 2 に、定量下限を図 3 に示す。

定量精度は、アンケート調査結果から定義した各元素の微量域代表濃度における精度を求めたものであり、(1)P, S, Al, B については JIS G 1253-1983 の室内精度より向上している、(2)微量域代表濃度の CV10% を要求精度とすると、P, S, Ca, B, Al は要求精度を満たしているが、C は要求精度を満たしていない、と報告している。

定量下限については、(1)定量下限の目安を再現精度における CV が 30% とした場合には、P, S, Ca, B は生産鋼種の下限濃度をカバーできる、Al はやや不足し、C はカバーできない、(2)CV10% とした場合には、P だけはカバーできるが他の元素はカバーできない、と報告している。

2.2 定量精度向上の検討

2.2.1 試料調製条件

上記「微量域元素定量精度の確認 WG」⁶⁾では、定量

平成 3 年 4 月 19 日受付 (Received Apr. 19, 1991) (依頼解説)

* 新日本製鉄(株)先端技術研究所主任研究員 理博 (Advanced Materials & Technology Research Laboratories, Nippon Steel Corp., 1618 Ida Nakahara-ku Kawasaki 211)

Key words: photoelectric emission spectroscopic analysis; spark emission spectrochemical analysis; pulse height distribution analysis; high energy spark pre-discharge method; iron and steel.

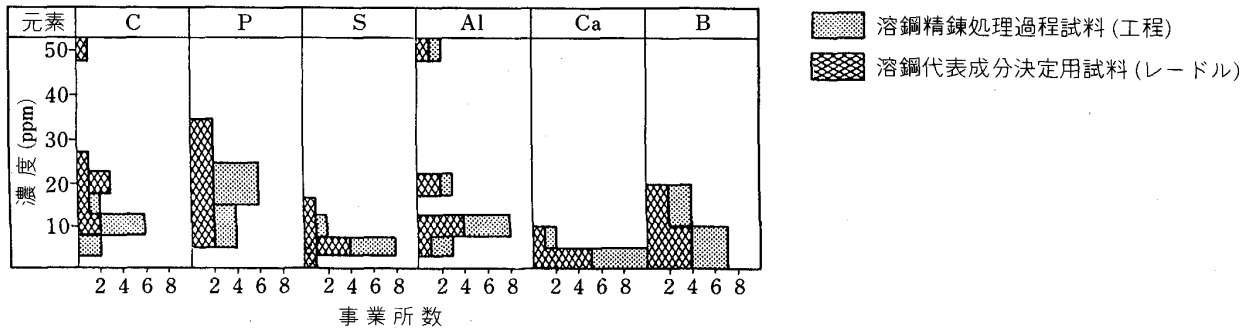
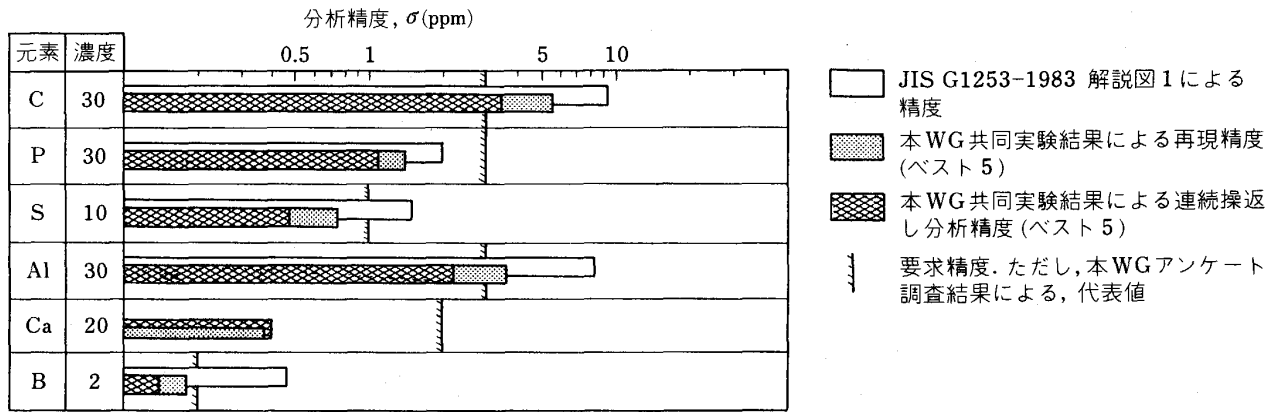


図1 生産鋼種の最下限濃度の調査結果



注) 濃度: 本 WG アンケート調査結果による, 代表的微量域濃度

図2 微量域元素の分析精度の比較

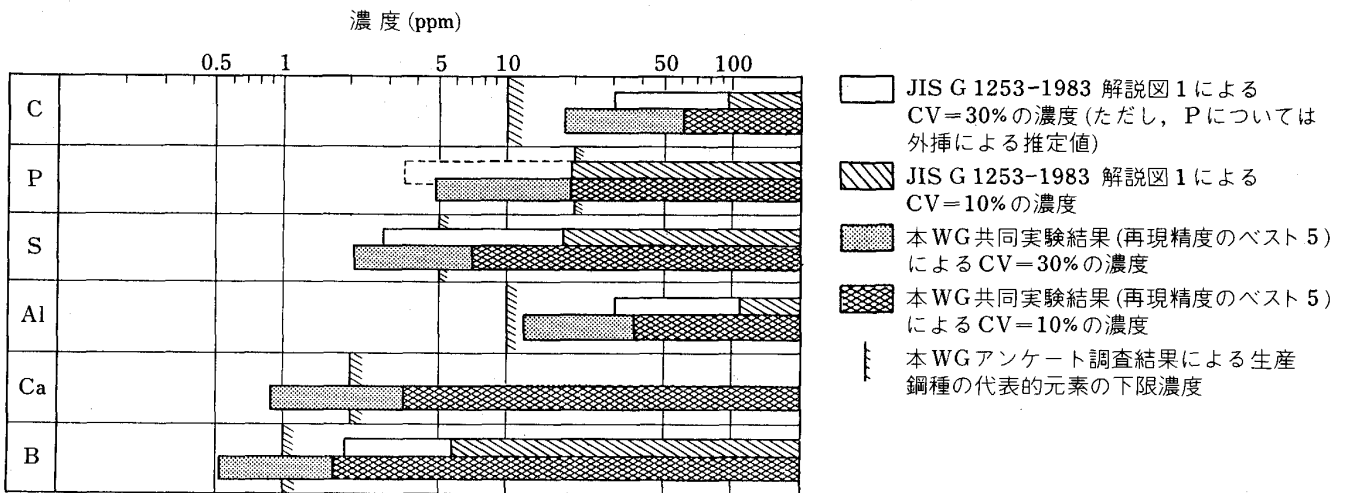


図3 微量域元素の定量下限の比較

精度向上のための試料調製段階での検討結果として、(1)SiC系研磨ベルトはCの定量精度を低下させ、Al₂O₃系ベルトが全般的に適している、(2)超硬刃物による試料面の切削仕上げはC定量等での汚染防止に期待できる、ことを報告している。

猪熊ら⁷⁾は、研磨紙の種類と粗さの影響は予備放電パルス数を増やすことで解消できるとし、また微量C分

析ではスペクトル線の重なりから溶鋼採取時の脱酸剤にSiの使用を奨めている。奥山ら⁸⁾は、サンプラーの種類と定量精度との関係、および研磨による試料温度の上昇(26~83°C)と各元素の定量精度との関係を調べている。杉原ら⁹⁾は、研磨時間と酸化層の生成について報告している。

2・2・2 予備放電条件

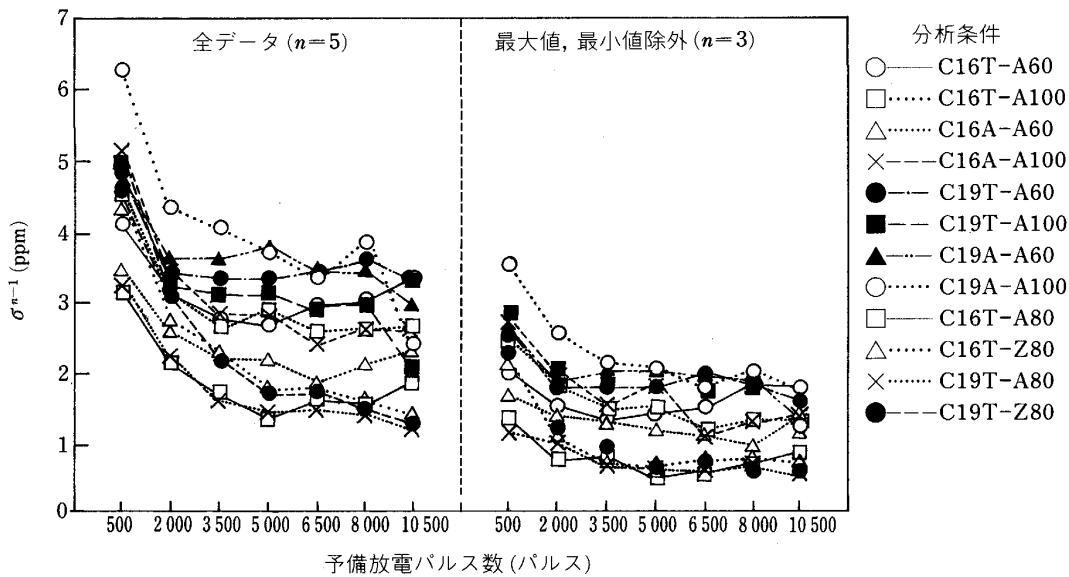


図 4 長時間予備放電回数と分析精度の共同実験結果

(1) 長時間予備放電

上記「微量域元素定量精度の確認 WG」⁶⁾の活動結果として、特に重要な微量 C の定量精度、定量下限の向上が緊急な検討課題として挙げられた。鉄共研機器分析分科会では、この課題に対して長時間予備放電による精度向上の効果を確認する目的で「微量炭素の発光分光分析精度向上 WG」を発足させ、本 WG は 1988 年に 7 事業所をメンバーとして活動し、1 年半後に活動結果報告書をまとめている¹⁰⁾。

共同実験は、極低炭素鋼試料 (C 含有率: 6~102 ppm, 7 本) を対象に分析線, 測光条件, 研磨紙の種類, 予備放電時間を変えて実施した。

共同実験結果の一例として、各種分析条件における定量精度の実験結果を図 4 に示す。予備放電パルス数は 500~10 500 パルスの範囲で、サンプリングパルス数は 1 500 パルスで行った。C16A-A100 の記号は分析線: C 165.81 nm, 内標準線: Fe 287.23 nm, 時間分解測光: アークライク部 40 μs 以上での測定, 研磨紙: Al₂O₃ 系 #100, C19T-Z80 の記号は分析線: C 193.09 nm, 内標準線: Fe 287.23 nm, 時間分解測光: トータル時間での測定, 研磨紙: ZrO₂ 系 #80 の各条件で実施したことを示す。

長時間予備放電法は共同実験結果から微量 C 定量の σd (正確さ) および σ^{n-1} (精度) の向上の効果を確認した。予備放電 4 000~10 500 パルスにおける σd および σ^{n-1} の平均値を分析条件別, 事業所別に計算し, その中の最小値を本法の限界値として求め, σd は 0.69 ppm, σ^{n-1} は 1.23 ppm を得た。ただし, 各分析条件 (研磨紙, 分析線, 時間分解測光) に与える長時間予備放電の効果を明確に評価できず, 本法には発光強度の安定化等解決すべき問題が多いとしている。また遠藤ら¹¹⁾,

鶴岡ら¹²⁾ は長時間予備放電は C 定量における金属組織の影響を解消できるとし, STRASHEIM ら¹³⁾ は, 鍛鋼と鋳鋼の検量線の一本化ができると報告している。

(2) 高エネルギー予備放電

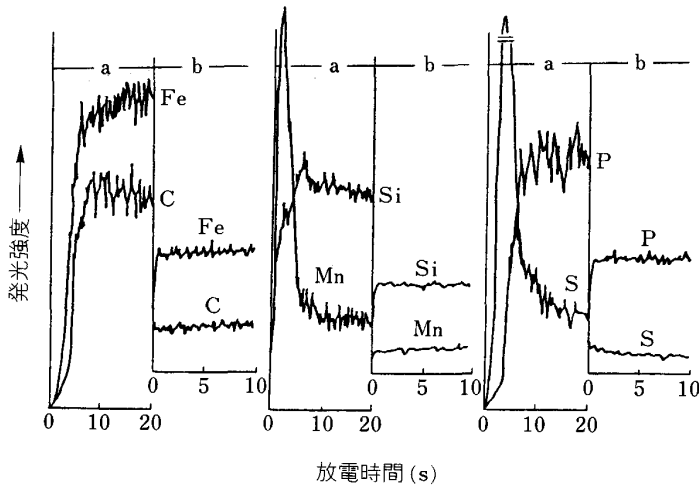
スパーク発光分析法は金属組織や介在物の影響を受けるために, 鋼種別にそれぞれの検量線を準備するなどの問題がある。例えば, 機器分析用低合金鋼標準試料と実用鋼とで定量値にバイアスが認められている¹⁴⁾。

柴田ら¹⁵⁾ は高いエネルギーの予備放電 (32.0J) によって試料面の金属組織の改質を試み, C 定量における急冷, 徐冷の熱履歴の影響が除けるとしている。大量に存在する MnS 介在物への優先放電で定量困難であった硫黄快削鋼中の S¹⁶⁾ についても, 高エネルギー予備放電処理により良好な結果を得, また熱履歴の影響を除く効果もあるとした¹⁷⁾。また Ca 定量についても, 精度向上の効果が認められた¹⁸⁾。これらは, 予備放電により試料面が融解して均質化され, 更に急冷された効果とされている。高エネルギー放電予備処理を 20 s 行った後, 通常放電に切り換えた時の $I-T$ 曲線を図 5 に示す。

2.2.3 励起条件

発光分析における分析元素の励起方法¹⁹⁾としては, JIS 法²⁰⁾に採用されるスパーク放電法が工程管理分析および製品分析法として現場に定着している。

安元ら²¹⁾ はスパーク放電での励起回路による定量性の違いについて調べ, P などの微量元素定量ではアークライクな放電条件の方が優れていると報告した。福井ら²²⁾ は, 励起条件をスパークとアークライクを結合した条件として発光スペクトルを時間分割で測光し, イオン線, 中性線で測光のタイミングを変えることにより S/B 比を向上させた。遠藤らは従来の高圧スパーク放電による銑鉄分析で, 低圧スパーク放電でもアークライ



a: 高エネルギー放電 b: 通常放電
 図5 高エネルギー予備放電法における I-T 曲線

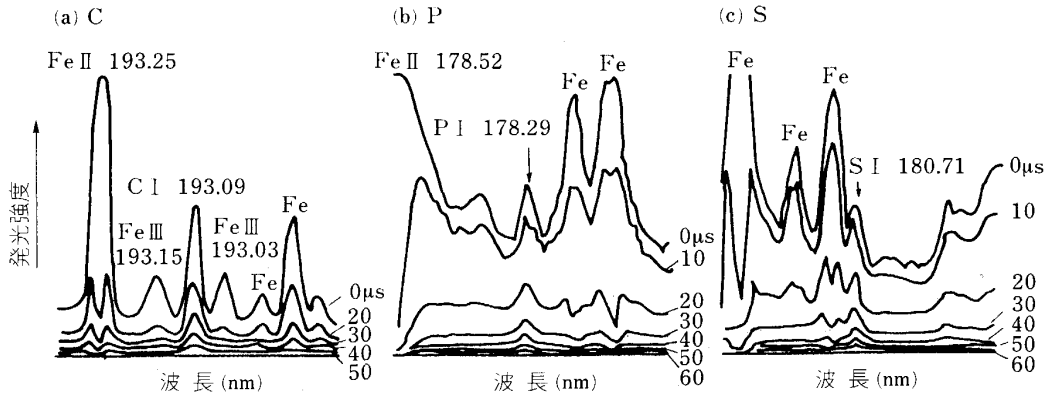


図6 C, P, S の各時間分解測光プロフィールと近接線の影響

クな条件を用いれば良好な結果が得られ、放電時間の短縮と対電極の損耗を防げると報告している²³⁾。

2.2.4 測光方法

Fe 内標準法における Fe の分析線について各種の検討が行われた。その一例として上記「微量域元素定量精度の確認 WG」⁶⁾では共同実験の結果、P, Al, B の定量における Fe 内標準線としては、271.4 nm よりも 287.2 nm の方が定量精度がよいと報告している。

大河内らは定時間積分法による工具鋼と高速度鋼の微量元素の検量線の一元化²⁴⁾、Ni 基耐熱合金や高速度鋼中の微量元素の分析²⁵⁾²⁶⁾、電解鉄希釈-高周波溶解遠心鑄造試料を用いる耐熱合金中の主成分元素 (Ni, Cr, Co, Mo, W) の定量に適用し良好な結果を得た²⁷⁾。

微量域元素の発光分析技術の一つに、発光スペクトルの時間分解測光法が挙げられる²⁸⁾²⁹⁾。鉄鋼試料への適用²²⁾³⁰⁾もいくつか報告されているが、松本³¹⁾は鋼中 C, P, S の高精度定量について検討した。各元素の時間分解スペクトルの測定結果を図6に示す。C を例に説明すると、放電開始から 40 μs 以降の全強度の測定を行った時間分解スペクトルのプロフィールは、全波長域で強度は減少しているが、中性スペクトル線 CI 193.09 nm

の近傍にあった2箇のイオン線 Fe III 193.03 nm および Fe III 193.25 nm の強度はほとんど消失している。P, S についても同様に近接線の影響が除かれる。10 ppm 濃度における通常の C, P, S の標準偏差 (C: 8.7 ppm, P: 4.2 ppm, S: 2.4 ppm) は、時間分解測光を行うことによってそれぞれ C: 2.3 ppm, P: 0.8 ppm, S: 0.6 ppm に向上したと報告している。

なお、パルス分布解析法³²⁾³³⁾については、後述する。

2.2.5 共存元素補正

上記「微量域元素定量精度の確認 WG」⁶⁾では、妨害元素の影響について、(1)C に対する Cr の影響、(2) B に対する Si, Mn, Mo の影響、(3)S に対する Si, Mn, Ni, Cr の影響がそれぞれ認められることを報告している。

その後仁部ら³⁴⁾は詳細な検討を行い S 定量における共存の C, Si は相乗干渉、Mn は相乗干渉とスペクトルの重なりの影響であることを明らかにした。これらの相乗干渉を軽減するには、(1)予備放電パルス数または予備放電エネルギーの増加、(2)スパークとアークライクを結合した放電条件と時間分解の適用、(3)パルス分布解析法の適用、が効果がある。より精度のよい定量値

を得るためには、 $d_j \cdot I_j$ 補正法の適用を推奨している。また仁部ら³⁵⁾は、Fe 内標準方式において Fe 量補正を考慮した共存元素補正方法を試み良好な結果を得ている。また、ZHIGLINSKY ら³⁶⁾は、高圧スパーク放電法における各分析線の相関性による補正によって Cr-Mn 鋼の検量線の一本化を、大河内ら²⁴⁾は、定時間積分法による工具鋼と高速度鋼中の微量元素の定量において、近接線の補正を行い検量線の一元化を検討した。なお鉄共発光分析分科会では、定量精度向上を目的に二元系標準試料を用いて共存元素の影響について調査を行っている³⁷⁾。

現在機器分析分科会「発光分析方法の規格改正 WG」では、JIS 法²⁰⁾の改正に当たって現状の分析条件、装置性能にあった共存元素補正係数を求めるために、二元系、三元系試料を用いて共同実験を実施中である³⁸⁾。

3. 自動化、迅速化

製鋼操業の管理分析には迅速性は必須要素であるが、近年の転炉製鋼法から多段製鋼法への移行により各プロセスで更に迅速化が要求されている。また鉄鋼生産量を上まわった分析作業量の増大があり、分析における省力化が緊急課題となった。我が国は世界に先がけて迅速化と省力化のための研究開発に着手し、世界をリードする技術確立した。工程管理分析の中心である発光分析にとっては、この迅速化と省力化は上述の微量元素の定量精度向上と並んで課せられた大きなテーマである。

3.1 自動化

省力化を主目的に、迅速化および操作の画一化による定量精度向上などの効果を期待して、発光分析の自動化が行われた。

当初藤野らが³⁹⁾サブランスでサンプリングした赤熱鋼試料を分析室へ気送管で搬送し、切断、研磨などを含めた操作の自動化を試みた。1 試料中の 5 元素の 1 回分析は 50 s (試料調製 32 s, 発光スタンドへの試料の設定 8 s, 分析 8 s, データ伝送 2 s) で、C, P, S 等の定量精度、正確さは従来法と比べ大差がないと報告した。

その後日新製鋼⁴⁰⁾、日本鋼管^{41)~43)}、新日本製鉄⁴⁴⁾⁴⁵⁾等鉄鋼各社でそれぞれの工夫を加えて同様な自動化を行い、その後外国でも採用されるようになった⁴⁶⁾⁴⁷⁾。例えば、NKK 福山⁴³⁾では分析線、試料温度、時間分解測光法についても検討し、(1) 定量精度の従来法と同等かそれ以上の向上、(2) 分析作業の全自動化による省力化、(3) 自動化による個人誤差と処理時間のばらつきを解消などを達成している。

3.2 迅速化

発光分析法の迅速化は、高速発光の開発、コンピューターによるシステム化などにより更に進展をみたが、もはや分析条件の改善などの面からは限界に達している。この迅速化の壁を打ち破る方法として、オンサイト分析

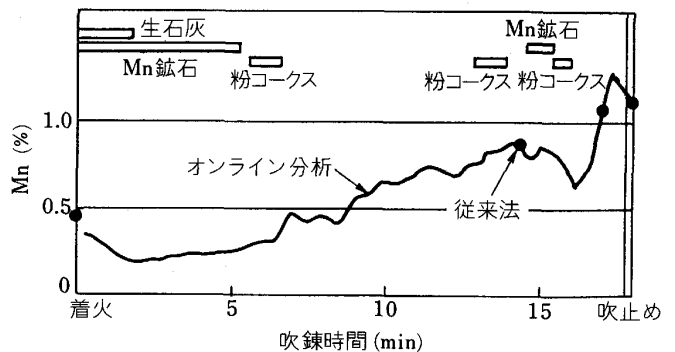


図 7 吹錬中 Mn 濃度のオンライン分析結果例

法および溶鋼オンライン分析法が研究対象となった。

小野ら⁴⁸⁾はスパーク励起光の光ファイバーによる伝送特性について調べたが、光ファイバーを用いマイコンと接続してシステム化した移動型発光分析装置⁴⁹⁾⁵⁰⁾が登場した。また、C, P, S などは真空型分光器で直接測光し、長波長の分析線は光ファイバーでもう一台の大気型分光器に伝送するオンサイト分析向けの小型で高性能の装置も出現した⁵¹⁾。仁部ら⁵²⁾は、このような発光分析装置を製鉄現場に持ち出し、製鋼のオペレーターがその場で発光分析を行うオンサイト分析を試みた。その結果、従来試料採取から分析値を得るまでの平均 6 min 10 s を、2 min 30 s と大幅に短縮した。

一方、更に一段と迅速化を追求する溶鋼オンライン分析の技術開発については、佐伯⁵³⁾、石橋⁵⁴⁾、小野⁵⁵⁾らの総説がある。溶鋼に直接スパーク放電⁵⁶⁾⁵⁷⁾やレーザー照射⁵⁸⁾⁵⁹⁾を与えて励起発光させる方法、レーザー照射⁶⁰⁾、不活性ガスバブリング⁶¹⁾、不活性ガスアトマイズ⁶²⁾⁶³⁾あるいは反応性ガス吹込み⁶⁴⁾⁶⁵⁾によって溶鋼微粒子を生成し、ICP に導入する方法など数多くの技術が検討されているが、それぞれ一長一短があり製造現場での実用にまで至っていない。

転炉の Mn 鉱石投入操業に実用される方法を新日本製鉄が開発した^{66)~68)}。転炉の酸素吹錬ランス内に光ファイバーを設置し、酸素が吹き付けられ約 2500°C となる溶鋼表面の火点で発生する Mn と Fe の原子発光スペクトルを約 100 m 離れた分光器および二色温度計へ伝送し、Mn の発光強度を Fe 内標準補正、バックグラウンド補正、自己吸収補正、溶鋼温度補正等の処理を行って Mn 含有率を連続的に求める。転炉吹錬中の溶鋼中 Mn の定量結果をサブランス試料を用いる従来のスパーク発光分析の定量値と併記して図 7 に示したが、両定量値はよく一致している。Mn 定量値は 15 s ごとに全自動で得られ、Mn 鉱石の投入量、投入時期等の管理に活用できる。

4. 状態分析

鋼中元素の形態別定量法として、一回放電ごとにスベ

クトル線強度をパルス信号として測定, 記憶し, 得られた大きさの異なる多数のパルス強度の出現度数分布を統計的に処理して分析値を得るパルス分布解析法 (PDA, Pulse Height Distribution Analysis)³²⁾³³⁾が開発された。この方法は, 連続鋳造プロセスの導入で重要課題となった鋼中 Al の形態分析に活用された。

その後, 伊藤ら⁶⁹⁾は予備放電を変えた二強度のデータを解析する方法, また秋吉ら⁷⁰⁾は放電エネルギーを変えて採取したデータを解析する方法により, 従来の PDA 法よりも Al の形態別定量の精度, 正確さを向上させた。

ヨーロッパでは日本が開発した PDA 法を高く評価して Al の迅速形態別分析に取り組み, HUGHES⁷¹⁾は検量線試料と分析試料の冷却速度など溶鋼採取条件の一致の必要性について報告した。また WITTMANN ら⁷²⁾は, 予備放電時間を変えたデータ解析法により精度向上を図り, SLICKERS ら⁷³⁾は Peak Integretion Method (PIM)を開発した。また山路ら⁷⁴⁾は, 酸素の発光強度を測定できる分光装置を用いて微量 Sol. Al の定量を試みた。

PDA 法の主たる用途は鋼中の Sol. Al 定量と言えるが, その他の元素への適用例として, B⁷⁵⁾, Ca, Mn⁷⁶⁾, Pb, Te⁷⁷⁾, Ti および Zr⁷⁸⁾などが報告されている。

5. 新技術の動向

以上述べたように発光分光分析は鉄鋼製造の工程管理および製品分析に大いに活用されている。しかし, 特に微量 C の高精度迅速定量等解決すべき課題は多い。これらの課題に対して行われている研究開発のうち, 固体試料を対象とした発光分析法について述べる。

5.1 グロー放電発光分析法 (GD/AES)

グロー放電発光分析法は, 陰極の試料がスパッターされて発光するために, 熱的要素に基づくマトリックス効果が小さく, 放電の安定性から定量性に優れ, 広い濃度範囲にわたって直線性のよい検量線が得られる特徴があり¹⁹⁾, 以下のような報告がなされている。

鋼種間での検量線の一本化⁷⁹⁾⁸⁰⁾⁸²⁾に有効である, C, P, S, B, Al など微量元素の定量精度, 定量下限の向上⁷⁹⁾⁸¹⁾ができる, 印加電圧変調法により工具鋼中の W はマトリックスの影響を受けずに定量できる⁸³⁾。

以上のような利点はあるもののスパーク放電法に取って代わるほどのメリットは認められず, 試料のスパッタリング深さが一様となる特長を生かして表面処理鋼板等の深さ方向分析に活用されている。

また, レーザー励起発光分析法も検討された^{84)~86)}が, スパーク放電法の問題点の解決には至っていない。

5.2 微粒子生成-ICP 発光分析法

鋼試料にスパーク放電あるいはレーザービーム照射を行うと発光以外に蒸発による微粒子の生成が起こる。本法は, 生成した鋼微粒子を ICP に導入して励起発光さ

せて分光分析を行う。

広川ら⁸⁷⁾, 高橋ら⁸⁸⁾, 小野ら^{89)~91)}は微粒子生成にスパーク放電を用い, 望月ら⁹²⁾はレーザービームを用いた。それぞれ鋼の微粒子を効率よく安定して生成する条件を調べ, 各元素の定量法を確立し, 従来のスパーク発光法と比較した。元素によっては定量精度が従来法より優れるものもあり, あるいは検量線が直線性に優れダイナミックレンジが広い等の利点も認められたが, 総合的に現行のスパーク発光分析法の問題点を解決できる手法とはなっていない。また望月ら⁹³⁾⁹⁴⁾は, 定量下限の向上を目的に検出器に質量分析装置を用いたレーザーアブレーション/ICP-MS についても検討している。

5.3 グロー放電質量分析法 (GD/MS)

鋼試料にグロー放電を行わせてイオン化し, 質量分析装置で各元素を定量する。千葉ら⁹⁵⁾⁹⁶⁾は鋼中の微量 P, S, B などの定量を行い, 10~250 ppm の濃度範囲で直線性のよい検量線を得ており, 十分実用できることを報告した。菊池ら⁹⁷⁾はディスク形状試料を直接測定できるホルダーを考案し, 微量の C, N, O 定量について検討した。特に C 定量において, 放電開始からイオン強度が一定になるまでの時間がかかるが, この問題点を解決できれば極微量元素の迅速定量が十分可能になる。また N, O が他の元素と同時に測定できる点は今後の製鋼技術の動向からみてもかなり期待できる方法と言える。

6. おわりに

以上詳述したように鉄鋼製造の工程管理分析の主流となっているスパーク発光分析法は, C を除くほとんどの微量元素について製鋼分野の要求精度あるいは定量下限を満たしてはいる。しかし, この鋼のクリーン化は進行中である。一方, スパーク発光法は, 昭和 30 年代前半に導入されて以来各種の研究開発が精力的に実行され, この分析法自体の限界にまで追求されている。

従って, スパーク発光法に代わる新分析技術の研究開発が必須の状況にある。特に微量 C を最優先とする P, S, Al, Ca, B 等の微量域元素の定量精度, 感度の向上および現在ガス分析法に頼っている微量 N, O の高精度, 迅速定量法の開発が緊急かつ重要な課題である。それには GD/MS 等の新分析法の研究開発に期待したい。分析元素の励起, 測光を真空雰囲気で行う発光分析技術の現場分析への活用は, 分析時間および操作性等からこれまで困難と考えられているが, 他に有望なシーズが見当たらない以上その試みを行う時期にあると考える。

また微量 C 定量に見られるように, 試料調製段階での汚染の問題が起こっているが, 鋼のクリーン化, 操業の厳密な制御が進む現状ではこの種の問題は更にクローズアップされてくる。分析時間の短縮を追求する面から

も、試料のサンプリングを含めた検討が必要である。製鋼と分析の境界領域に置かれている溶鋼サンプリングは、今後は更に分析分野の積極的な参画が必要である。迅速化を更に推し進めていくにはオンサイト分析法が有効な手段となると考えられるが、一方オンライン分析法は、微量元素濃度の厳密な管理による製鋼操業に対応するにはかなり苛酷な要求であり、むしろ製鋼操業の指標を提供するセンサー的活用が望まれる。

これからの発光分析法の課題解決は、発光分析技術の極限を追求することに等しい。従って、目的に合ったケースバイケースの課題解決が重要で、今後は現状以上に製鋼分野と分析分野との連携が必要となり、結果的に製鋼技術の進歩に結実されていくものと考えられる。

文 献

- 1) 遠藤芳秀: 日本鉄鋼業における分析技術 (日本鉄鋼協会共同研究会鉄鋼分析部会編) (1982), p. 21
- 2) 井樋田睦, 河島磯志: 鉄と鋼, **60** (1974), p. 1752
- 3) 井樋田睦, 佐藤利光: 日本鉄鋼業における分析技術 (日本鉄鋼協会共同研究会鉄鋼分析部会編) (1982), p. 347
- 4) 秋吉孝則: ぶんせき (1986), p. 794
- 5) 小野昭紘: ぶんせき (1985), p. 789
- 6) 日本鉄鋼協会共同研究会鉄鋼分析部会機器分析分科会提出資料, 発光分析における微量域元素定量精度の確認 WG 活動結果報告書, IA-70 (1988)
- 7) 猪熊康夫, 老田昭夫, 遠藤 丈: 材料とプロセス, **2** (1989), p. 528
- 8) 奥山祐治, 浅沼吉郎, 仁部晴美, 菊池統一: 材料とプロセス, **2** (1989), p. 532
- 9) 杉原孝志, 有賀正幸, 小石想一: 材料とプロセス, **3** (1990), p. 1293
- 10) 日本鉄鋼協会共同研究会鉄鋼分析部会機器分析分科会提出資料, 微量炭素の発光分光分析法の精度向上 WG 活動結果報告書, IA-116 (1990)
- 11) 遠藤芳秀, 松村泰治, 杉原孝志: 鉄と鋼, **67** (1981), S400
- 12) 鶴岡義正, 安部忠広, 古君 修, 鈴木重治: 鉄と鋼, **68** (1982), S308
- 13) A. STRASHEIM, C. SCHILDHAUER and R. G. BOHMER: Spectrochim. Acta, **40B** (1985), p. 1167
- 14) 井樋田睦, 佐藤利光: 鉄と鋼, **68** (1982), p. 236
- 15) 柴田 勉, 浜田 栄, 奥山祐治, 柏尾義隆: 分析化学, **33** (1984), p. 315, p. 571
- 16) 柴田 勉, 浜田 栄, 奥山祐治, 柏尾義隆, 田中 勇, 佐藤公隆: 分析化学, **29** (1980), p. 297
- 17) 柴田 勉, 浜田 栄, 奥山祐治, 柏尾義隆: 分析化学, **33** (1984), p. 515
- 18) 柴田 勉, 浜田 栄, 奥山祐治, 柏尾義隆, 小野昭紘: 分析化学, **33** (1984), p. 491
- 19) 広川吉之助: 鉄と鋼, **75** (1989), p. 1964
- 20) JIS G 1253, 鉄および鋼の光電測光法による発光分光分析方法 (1983)
- 21) 安元邦夫, 山路 守, 藤野允克, 松本義朗: 鉄と鋼, **67** (1981), S1087, S437
- 22) 福井 勲, 今井直樹: 第2回応用スペクトロメトリー東京討論会講演要旨集 (1978), p. 37
- 23) 遠藤芳秀, 杉原孝志, 大迫義彦: 鉄と鋼, **66** (1980), S405
- 24) 大河内春乃, 高橋且征, 鈴木俊一, 須藤恵美子: 日本金属学会誌, **45** (1981), p. 100
- 25) 大河内春乃, 高橋且征, 鈴木俊一, 須藤恵美子: 日本金属学会誌, **44** (1980), p. 324, p. 331
- 26) 高橋且征, 大河内春乃, 伊藤真二, 須藤恵美子: 日本金属学会誌, **46** (1982), p. 394
- 27) 鈴木俊一, 佐藤幸一, 中村佳右, 大河内春乃: 日本金属学会誌, **47** (1983), p. 211
- 28) 原子スペクトル分析 (日本分析化学会編) (1979), p. 131, p. 347 [丸善]
- 29) P. W. J. M. BOUMANS: Analytical Emission Spectroscopy, ed. by E. L. GROVE (1972), p. 82 [Marcel Dekker, New York]
- 30) K. HIROKAWA and H. GOTO: Spectrochim. Acta, **25B** (1970), p. 419
- 31) 松本義朗: 鉄と鋼, **76** (1990), p. 1387
- 32) 小野寺政昭, 佐伯正夫, 西坂孝一, 坂田忠義, 小野準一, 福井 勲, 今井直樹: 鉄と鋼, **60** (1974), p. 2002
- 33) 小野準一, 佐伯正夫: ぶんせき (1985), p. 430
- 34) 仁部晴美, 金子裕一, 奥山祐治, 浅沼吉郎: 鉄と鋼, **76** (1990), p. 2198
- 35) 仁部晴美, 山本佳博: 材料とプロセス, **4** (1991), p. 425
- 36) A. G. ZHIGLINSKY, N. S. BODIN, A. A. KALMAKOV and V. I. TSARYEV: Spectrochim. Acta, **37B** (1982), p. 1029
- 37) 井樋田睦, 佐藤利光: 鉄と鋼, **66** (1980), p. 1718
- 38) 日本鉄鋼協会共同研究会鉄鋼分析部会機器分析分科会提出資料, IA-121, IA-122 (1990)
- 39) 藤野允克, 松本義朗, 吉原正任, 樽井基二, 福井 勲, 今井直樹, 平野隆英: 鉄と鋼, **68** (1982), p. 2585
- 40) 篠田城吉, 早瀬寿夫: 日新製鋼技報, **51** (1984), p. 60
- 41) 石橋耀一, 吉岡 豊, 佐藤重臣: 分析化学, **37** (1988), T157
- 42) 佐藤重臣, 吉岡 豊, 石橋耀一: 鉄と鋼, **74** (1988), p. 1191
- 43) 佐藤重臣, 吉岡 豊, 小倉正之, 福田正親, 石橋耀一: 材料とプロセス, **2** (1989), p. 549
- 44) 波戸利久, 青木 実, 土屋武久: 分析化学, **37** (1988), T163
- 45) 秋山正行, 田中靖二, 菊池統一, 鈴木興三: 材料とプロセス, **4** (1991), p. 428
- 46) T. VERSPOHL and R. KAMPHOFF: Metallurgical Plant and Technology, **11** (1988), p. 61
- 47) J. HAGON: Steel Times, **216** (1988), p. 235
- 48) 小野昭紘, 佐伯正夫: 鉄と鋼, **71** (1985), p. 901
- 49) H. AUGUSTIN and K. GERWINAT: Arch. Eisenhüttenwes., **53** (1982), p. 271
- 50) K. H. KOCH, W. LOOSE and H. AUKSKEL: Arch. Eisenhüttenwes., **53** (1982), p. 475
- 51) J. A. C. BROEKAERT: Spectrochim. Acta, **40B** (1985), p. 1143
- 52) 仁部晴美, 黒崎将夫, 笠井茂夫: 分析化学, **37** (1988), T133
- 53) 佐伯正夫: ぶんせき (1988), p. 912
- 54) 石橋耀一, 岩田英夫: 鉄と鋼, **77** (1991), p. 46
- 55) A. ONO: Nippon Steel Technical Report, No. 45 (1990)
- 56) M. BONJIC, J. B. BOURDIEN, D. TORRE and G. BARBUER: Rev. Metall., **67** (1970), p. 237
- 57) 野々村英造, 小谷直美, 徳田利幸, 成田貴一, 吉田康夫, 矢場田武: 鉄と鋼, **71** (1985), A125
- 58) 尾崎 太, 高橋 努, 岩井良衛, 郡司好喜, 須藤恵美子: 鉄と鋼, **67** (1982), p. 872
- 59) 角山浩三, 谷本 亘, 久田秀穂, 浅川久夫: 鉄と鋼, **71** (1985), A133
- 60) D. A. CREMERS, F. L. ARCHULETA and H. C. DILWORTH: Proc. the 5th Process Technology Conference (1985), p. 157 [The Iron and Steel Society]
- 61) 小野昭紘, 千葉光一, 佐伯正夫, 仁部晴美, 笠井茂夫:

- 鉄と鋼, **75** (1989), p. 902
- 62) A. A. RUSH: EUR Rep. Comm. Eur. Commun., No. EUR-6282 (1980), p. 33
- 63) 中島潤二, 辻野良二, 荻林成章, 仁部晴美, 早川泰弘, 小野昭紘: 材料とプロセス, **2** (1989), p. 152, **3** (1990), p. 598
- 64) 秋吉孝則, 高橋隆昌, 近藤隆明: 分析化学, **38** (1989), p. 486
- 65) A. GOLLOCH: Steel Res., **57** (1986), p. 427
- 66) 千葉光一, 小野昭紘, 佐伯正夫, 大野剛正: 分析化学, **37** (1988), p. 365
- 67) 山内雅夫, 金本通隆, 大野剛正, 千葉光一, 小野昭紘: 材料とプロセス, **2** (1989), p. 151
- 68) K. CHIBA, A. ONO, M. SAEKI, T. OHNO, M. YAMAUTI, M. KANAMOTO: Proc. The Sixth International Iron and Steel Congress, Nagoya, Vol. 5 (1990), p. 92 [The Iron and Steel Institute of Japan]
- 69) 伊藤六仁, 柳田 稔, 伏田 博, 成田正尚: 鉄と鋼, **69** (1983), p. 1350
- 70) 秋吉孝則, 瀬野英夫, 斉藤勝衛, 榎本紀雄: 鉄と鋼, **69** (1983), S 306
- 71) H. HUGHES: Analyst (London), **108** (1983), p. 286
- 72) A. WITTMANN and G. WILLAY: Rev. Metall.(CIT), **82** (1985), p. 59
- 73) K. SICKERS and J. GRUVER: Stahl Eisen, **104** (1984), p. 293
- 74) 山路 守, 平松茂人, 渡辺隆志, 福井 勲, 湯浅周治, 大森敬久: 材料とプロセス, **3** (1990), p. 601
- 75) 伊藤六仁, 佐藤昭喜, 伏田 博, 成田正尚: 鉄と鋼, **69** (1983), p. 326
- 76) 伊藤六仁, 佐藤昭喜, 伏田 博, 成田正尚: 鉄と鋼, **64** (1978), S 814
- 77) 伊藤六仁, 佐藤昭喜, 伏田 博, 成田正尚: 鉄と鋼, **66** (1980), S 1084
- 78) 近藤喜代太, 菅原昭男: 鉄と鋼, **66** (1980), A 113
- 79) 田中 勇, 佐藤公隆, 大槻 孝: 鉄と鋼, **66** (1980), S 403
- 80) 長沼勝義: 分光研究, **32** (1983), p. 385
- 81) 田中 勇, 磯崎清治, 佐伯正夫: 鉄と鋼, **68** (1982), S 323
- 82) 長沼勝義, 鹿島次郎: 分光研究, **30** (1981), p. 317
- 83) 我妻和明, 広川吉之助: 分析化学, **35** (1986), p. 668
- 84) 尾崎 太, 高橋 努, 岩井良衛, 郡司好喜, 須藤恵美子: 鉄と鋼, **68** (1982), p. 863
- 85) 香川喜一郎, 野村寛子, 青木克址, 横井貞弘: 分光研究, **34** (1985), p. 306, **37** (1988), p. 360
- 86) 望月 正, 坂下明子, 岩田英夫, 秋吉孝則: 材料とプロセス, **3** (1990), p. 1295
- 87) 広川吉之助, 高田九二雄: 日本金属学会誌, **47** (1983), p. 507
- 88) 高橋且征, 吉岡孝之, 中村佳右, 大河内春乃: 日本金属学会誌, **48** (1984), p. 418, **49** (1985), p. 463
- 89) A. ONO, M. SAEKI and K. CHIBA: Appl. Spect., **41** (1987), p. 970
- 90) 早川泰弘, 小野昭紘, 仁部晴美: 材料とプロセス, **2** (1989), p. 153
- 91) 仁部晴美, 小野昭紘: 材料とプロセス, **3** (1990), p. 1294, **2** (1989), p. 590
- 92) 望月 正, 坂下明子, 岩田英夫: 分析化学, **37** (1988), T 109
- 93) T. MOCHIZUKI, A. SAKASITA, H. IWATA, T. KAGAYA, T. SHIMAMURA and P. BLAIR: Anal. Sci., **4** (1988), p. 403
- 94) 望月 正, 坂下明子, 岩田英夫, 石橋耀一, 郡司直樹: 材料とプロセス, **4** (1991), p. 414
- 95) 千葉光一, 小野昭紘, 佐伯正夫: 日本分析化学会第 47 回分析化学討論会講演要旨集 (1986), p. 307
- 96) 千葉光一, 小野昭紘, 佐伯正夫: 鉄と鋼, **70** (1986), S 413
- 97) 菊池 修, 高張友夫, 千葉光一, 小野昭紘: 材料とプロセス, **3** (1990), p. 1302