

日本鉄鋼標準物質の体系と課題

佐伯 正夫*・稲本 勇*²・柿田 和俊*³

Masao SAEKI, Isamu INAMOTO and Kazutoshi KAKITA

Recent Trend of Japanese Iron and Steel Certified Reference Materials

1 まえがき

現在は「変革の時代」と言われているが、標準物質についても周辺の環境条件の大きな変化に伴って、変革の時期にある。鉄鋼分析における日本鉄鋼標準物質(以下、JSSと略す)も同様で、(社)日本鉄鋼協会に鉄鋼標準試料委員会が発足して以来40年の歴史の中で最大の変革期を迎え、今まさにその渦中にあると言える。

日本社会の潮流は、従来の生産者保護、第二次産業及び国内を主体に考える体制から、今後は消費者重視、産業構造転換及び国際化を遂行する体制に移行しつつある。これらの変化は、標準物質についても影響を及ぼし、ISO 9000シリーズ¹⁾の製品の品質保証体制の確立に代表されるように、品質を保証するための計量データとしての分析値の信頼性を第三者にわかる形で確保することが必要となり、そのためには標準物質が観念的ではなく実際に重要なものと認識されはじめた。

日本でも知られはじめたISOガイドによると、標準物質(認証標準物質も含め)は、測定された量の値を一つの場所から他の場所への移しかえができるようにするためのもので、それらは測定装置の校正、分析方法の評価及び長期にわたって測定の質を保証する目的で用いられる。また、このような標準物質の定義・用語・必要条件・製造や認証の原則などが国際的に明確にされ、各国とも実行に取り組みははじめたが、日本では未だ論議の段階で遅れていると言わざるをえない(例えば、定義・用語なども現在JIS K 0501-74[化学標準物質通則]の改正中)。

JSSは、委員会構成の大学、国公立研究機関、鉄鋼12社の歴代の委員各位による永年の尽力により、国内は言うまで

もなく外国でも高い評価を受けている。最近10年間の特記事項をあげてみると、

- ①JSSの現状は、全品種数372、年間の頒布数約5,000本(うち10%は外国に頒布)、更新など製造する品種数約20。
- ②新品種として高純度鉄、機器分析用微量元素シリーズA、極微量炭素定量専用鋼シリーズなど新しいニーズに対応した品種を製造し、その技術の蓄積も大きい。
- ③認証値決定のための分析法は、JIS規格の方法であるが、JISにISO翻訳規格を採用しているのが国際的に共通な方法となりうる。
- ④新たに設立された国際標準物質データベース(COMAR)に登録している。
- ⑤鉄鋼標準物質について中国との交流を始めた。
- ⑥国際標準化機構/標準物質委員会(ISO/REMCO)国内委員会や、日本工業標準調査会認定認証部会標準物質専門委員会に参加し、日本全体の立場で新しい体制確立に協力している。

このような状況の中で1994年に「日本鉄鋼標準試料の製造に関する技術報告書」(第2部)²⁾を刊行したが、より大勢の人々のために内容をわかりやすく簡単にして展望記事を執筆するよう編集委員会から依頼された。これは時期に合った大変有意義なものと思う。それは標準物質の重要性が増大しているにもかかわらず、鉄鋼先進国で鉄鋼標準物質の製造が困難になってきた現状では、日本が技術的にも指導的役割を果たす立場にあり、そのために製造技術をまとめておき、製造について国際的な協力など次の飛躍への手がかりにしたり、更にJSSを利用する人々の信頼感を高めるのに役立つと思うからである。

1994年4月からこの事業は、(社)日本鉄鋼連盟に移管されたが、JSSが鉄鋼認証標準物質として世界に広く信頼され、

平成7年8月14日受付 平成7年9月25日受理 (Received on Aug. 14, 1995; Accepted on Sep. 25, 1995) (依頼展望)

* 富士物産(株)代表取締役社長 (Fuji Corporation)

* 2 (株)日鐵テクノリサーチ研究開発部技術主管 (Nippon Steel Technoresearch Corporation, 1618 Ida Nakahara-ku, Kawasaki 211)

* 3 (社)日本鉄鋼連盟標準部主査 (The Japan Iron and Steel Federation)

Key words: Committee on iron and steel certified reference materials; Japanese iron and steel certified reference materials; determination of certified value; sample preparation of CRMs; pure iron series CRMs; production of high purity iron CRMs; characteristic of new CRMs; traceability; accreditation and certifying bodies.

鉄鋼の品質保証の基盤を確固たるものにできるよう、また限られたリソースの中で効率的、恒久的な製造頒布体制が維持できるよう努力すると同時に、多くの方々の支援も期待している。

2 日本鉄鋼標準物質の体系

2・1 日本鉄鋼標準物質の役割

JSSを使用する必要性は、他の標準物質類と同様に、それぞれの分析所の分析者による分析結果が認証値(標準値)と一致することによって、併行分析した未知試料の分析値の信頼性の確保と保証、分析者の熟練度の評価、新しく開発した分析法の適否判定などに役立つからである。また各種の機器分析方法の普及に対して、測定装置の校正や検量線作成用試料として広く用いられる。このようにJSSが鉄鋼製造での品質保証や、鉄鋼分析方法の標準化の徹底、あるいは新鋼種開発において分析技術の発展に果たした役割は大きく、今日の日本鉄鋼業の隆盛の基礎的役割を担ったと言っても過言ではない。特に最近では、国際的にもISOにおける分析方法の検討時の共同実験試料として、また商取引における価格決定分析値の保証として、鉄鋼標準物質としての評価も高まっている。従ってJSSには、次のような要件を具備していることが理想的である。

- ①製造機関が公的あるいは一般に認められた機関で、製造、認証、頒布の一貫品質管理体制が確立していること。
 - ②真度(正確さ)の高い認証値であること。最適な基準分析法あるいは国家的レベルでチェックされ該当する種類の材料に適合した分析法を用い(トレーサビリティの確保)、認証値決定用の分析をするにふさわしい分析室のよく訓練された分析者によって分析が行われ(分析室の認定)、その結果を分析技術的にまた定められた統計手法で解析して認証値を決定していること。
 - ③使用目的に合致した化学成分組成や金属組織(特に機器分析用)で、変質しないこと。
 - ④試料形状は、使用目的によって粉状、粒状あるいは塊状であること。
 - ⑤試料全体について均質性がよく(均質性の確保)、粒度区分ごと、瓶ごとや試料はかり採り部分ごとの成分変動が十分に小さいこと。
 - ⑥できるだけ長期間使用可能な量を確保していること。
 - ⑦分析成績表や製造技術書の入手が可能であること。
 - ⑧標準物質の容器が破損したり、試料の汚染や変質の原因にならないこと。現品の確認容易なラベルが貼ってあること。
 - ⑨適切な価格で在庫切れがなく購入が簡単であること。
 - ⑩標準物質についての最新情報が入手しやすいこと。
- 現実には必ずしも全て満足できていないが、JSS使用者や

外部の人々がJSSに対する信頼を高めることを目的に、これまで培ってきた具体的な製造技術の蓄積を集約・整理して技術書としてまとめ、1985年には「日本鉄鋼標準試料の製造に関する技術報告書³⁾」を発行し、1994年には「日本鉄鋼標準試料の製造に関する技術報告書(第2部)²⁾」を発行してきた。

2・2 鉄鋼標準試料委員会等の活動状況

今日までの委員会等の活動の略歴を表1に示す。JSSは昭和初期からの長い歴史を有し、1954年から鉄鋼各社の協力体制で(社)日本鉄鋼協会に鉄鋼標準試料委員会(以下、委員会と略す)が設置された。1976年までの活動状況は、第50回標準試料委員会を記念して出版した「日本鉄鋼標準試料の歩

表1 鉄鋼標準試料委員会等の略歴

年(西暦)	月	日	委員会的主な行事又は実績など
1933			(社)日本鉄鋼協会に鉄鋼標準試料を委託頒布開始 (品種数:11)
1954	12	23	鉄鋼標準試料委員会第1回会議を(社)日本鉄鋼協会主催で開催 (品種数:22)
1964	7		日本鉄鋼標準試料の新体系の検討開始
1965	9		新体系の日本鉄鋼標準試料の製造開始
1966	3	1	鉄鋼標準試料委員会委員会内規、細則の決定、実施
1967	6	20	鉄鋼標準試料委員会委員会規程の施行
1969			日本鉄鋼標準試料の新体系ほとんど完成 (品種数:120)
1972	2	3	鉄鋼標準試料委員会委員会内規の大幅改訂
1972	11		蛍光X線分析用標準試料(166品種)の分譲 (品種数合計:210)
1977	5	23	日本鉄鋼標準試料の歩み出版(鉄鋼標準試料委員会第50回委員会記念)
1979	3		炭化物系介入物抽出用標準試料の頒布
1980	7	15	鉄鋼標準試料委員会細則の大幅改訂
1982	2	4	講習会開催、「日本鉄鋼標準試料の製造から利用まで」出版
1982	12		高純度鉄(不純物合計約370ppm)頒布
1985	2	20	委員会30周年記念行事、「日本鉄鋼標準試料の製造に関する技術報告書」出版、規程集改訂第3版発行 (品種数合計:367)
1985			硫化物系介入物抽出用標準試料の頒布 (品種数合計:373)
1985			品種整理 (品種数合計:358)
1990	12		COMARへの登録
1991	6	18	極微量炭素含有率認証値決定作業グループ設立
1992	10	15	高純度鉄(不純物合計約20ppm)頒布
1993	11	1	微量元素定量シリーズ機器分析用標準試料の頒布 (品種数合計:368)
1993	12		40周年記念行事立案
1994	4	1	鉄鋼標準試料委員会業務を(社)日本鉄鋼連盟に移管し、鉄鋼標準物質分科会と改称、同時に鉄鋼分析・標準物質WGを設立
1994	12	7	40周年記念祝賀会開催、「日本鉄鋼標準試料の製造に関する技術報告書」(第2部)を発刊 (品種数合計:371)

表2 日本鉄鋼認証標準物質の種類

種類	品種と形状	品種数
化学分析用	鉄鋼・純鉄のチップ試料	(93品種)
	フェロアロイ粉末試料	(8品種)
	鉄鉱石・スラグの粉末試料	(23品種)
		124品種
機器分析用	発光分光分析・蛍光X線分析用ディスク試料(9シリーズ)	(56品種)
	蛍光X線分析用二元系三元系ディスク試料(リース制)	(166品種)
		222品種
ガス分析用	鋼中ガス分析用棒状又は球状	5品種
介在物抽出用	鋼中炭化物・硫化物抽出用棒状	21品種
合計		372品種

み」⁴⁾に、また1977年～1994年までの活動状況は、前述の二つの技術報告書に詳述している。

1985年以降になって国際化への対応が重要になって、ISO/REMCO国内委員会への登録と定期的参加や、COMARへの登録、あるいは各国の認証標準物質の製造機関との交流を進めていくとともに、国際協力のあり方や分析方法にISO分析規格法を採用していくことなどを討議している。

一方、製造・頒布に関する業務効率化を検討し、組織の変更、品種の見直し、素材製造の簡素化、JSSの保管管理・頒布発送業務などの外部委託化などを実行して、1994年に委員会の業務を(社)日本鉄鋼連盟に移管し、鉄鋼標準物質分科会(以下、分科会と略す)と改称した。この間、新品種の製造も活発に行い、1995年4月現在で品種数は表2に示すように372品種に達している。品種数を主要諸外国の数と比較すると中国について多く[1992年現在での諸外国の品種数：中国(CMSI)534、イギリス(BAS)244、アメリカ(NIST)176、フランス(IRSID, CTIF)132、ドイツ(BAM)64、スウェーデン(JK)38]、また諸外国にはない介在物抽出用や蛍光X線用二元系三元系試料(リース制)に特徴があることがわかる。

2・3 日本鉄鋼標準物質の製造体系

JSSの製造は、委員会時代に制定した規程、内規及び細則⁵⁾を基本に体系化している。細則には素材製造方法、調製作業、分析成分と分析担当箇所、分析作業方法、分析結果の表示けた、認証値の決定方法及び成績表とラベルの作製を規定している。認証値の決定分析には、鉄鋼各社、大学・国公立研究機関(東北大学金属材料研究所、科学技術庁金属材料技術研究所、大阪府立産業技術総合研究所)、中立試験機関(日本海事検定協会)及びフェロアロイ製造会社の参加を得て、一層の信頼性を確保する体制をとっている。

日本鉄鋼協会共同研究会鉄鋼分析部会[†](以下、分析部会と略す)の各分科会との関連も深く、例えば化学分析分科会[†]における精確さ(精度・真度)に優れた高感度分析方法の研究開発によって高純度鉄標準物質の製造が実現したり、高純度(清浄)鋼精錬の工程管理分析に用いる機器分析用微

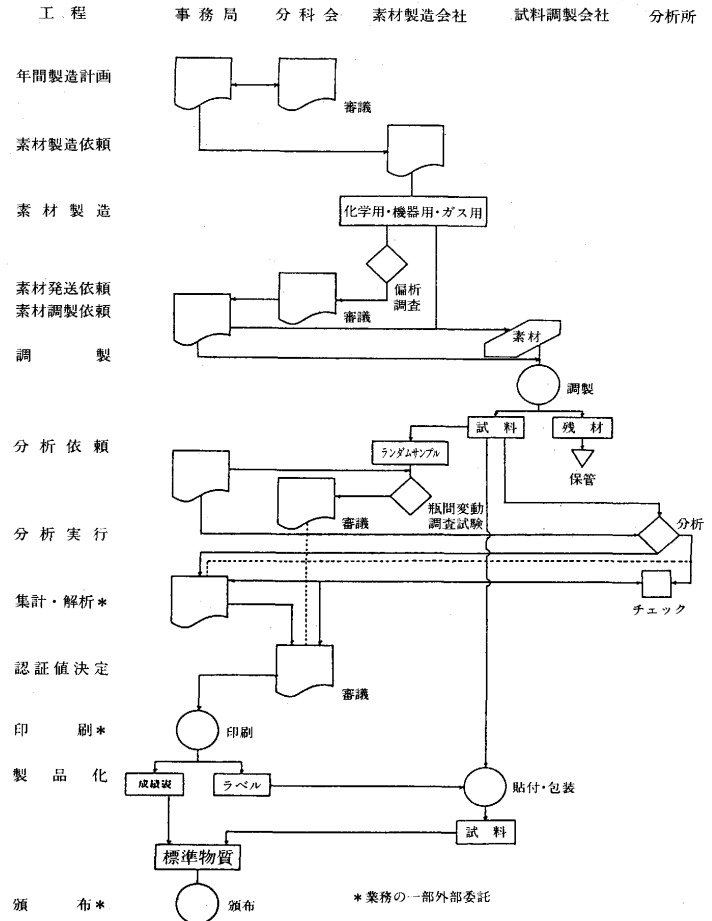


図1 JSS製造工程のフローシート

量元素シリーズAや蛍光X線分析用二元系三元系試料は機器分析分科会[†]の、介在物抽出分離定量用は鋼中介在物分析分科会[†]の協力を得て製造してきた。

2・4 日本鉄鋼標準物質の製造工程の概要

図1にJSSの製造工程の概略をフローシートで示す。各製造工程は細則によって標準化しているが、事務局と分科会は協力し合いながら新品種製造の計画や研究、製造技術の改善などを精力的に行っている。以下、工程ごとに概要を説明する。

2・4・1 素材製造

素材は、JSSの在庫と頒布状況から作成した年間製造計画に基づいて、あらかじめ品種ごとに定めた素材製造担当会社で作製する。鋼の場合は100～300kgの素材を商用鋼か特別溶製鋼で用意し、主要成分の分析で鋼塊の偏析調査を実施する。偏析箇所を取り除いて化学分析用の場合はブロック状で、機器分析用の場合は鍛造工程を経て丸棒状に成型して試料調製会社に納入する。機器分析用は、各種の成分含有率を変化させた6又は8種を1セットとして製造する。

2・4・2 試料調製

試料調製は管理の徹底した試料調製会社に委託している。鋼の化学分析用チップ試料は、素材の偏析部や表面酸化層

† 1995年4月から日本鉄鋼協会生産技術部門分析技術部会に組織変更

などを取り除いた後、シェーパーで平面切削する。ステンレス鋼製乳鉢で打碎して(高純度鉄は汚染防止のため打碎しない)粒度の調整と切削表面の平滑化を行い、ステンレス鋼製の標準ふるいで粒度を一定にする(通常は250~1190 μ mの粒度構成。品種によって最適な粒度構成を検討)。更に二分器で混合し、次にインクリメント縮分して清浄なガラス瓶に150gを詰め、乾燥剤を入れた密閉容器内に保管する。瓶詰め作業の約1/4, 1/2, 3/4工程に相当する瓶を、認証値決定用試料及び瓶間成分変動試験用試料として抜き取る。

機器分析用ディスク試料は、丸棒(35 \pm 1mm ϕ , 長さ1m)の表面を切削してから21 \pm 0.5mmに切断して、JSS番号と試料の通し番号を刻印し、切断面の仕上げ研磨を行い、全面に防錆用ニスを塗布する。認証値決定分析用のチップ試料の採取は、丸棒の全長約1/4, 1/2, 3/4部位から調製する。また一定間隔でディスク試料を抜き取り、機器分析での試料間成分変動試験用に供する。

2.4.3 分析の実施

JSSは共同実験方式で認証値を決定する。認証値決定用試料は、あらかじめ定めた分担による10~12箇所の分析所に送る。分析方法は原則としてJISで規定した湿式化学分析方法、あるいは精確さが十分であることを分科会で認めた方法を用いる。JIS法でも、なるべく真値が直接得られる絶対法を指定するか、吸光光度法や原子吸光法、ICP発光分光法(3分析所以内に制限)を採用するときには、トレーサビリティを確保するために純試薬で検量線を作成すること、硫黄定量での燃焼法は、基準試料(湿式法で硫黄基準値を決定した試料)で検量線を作成すること、窒素定量では湿式化学分析だけによることなどの制限条件を定めている。分析所では熟練した分析者を選び、組成の類似した試料で十分練習した後、標準試料を併行分析しながら独立2回分析する。

2.4.4 認証値の決定

認証値の決定手順を図2に示す。報告された分析値と分析方法を集計して各分析所で確認した後、JIS Z 8402⁶⁾に従って統計計算する。次に棄却検定(Cochranの方法及びGrubbsの方法)を行い、異常値か再分析を実施するか又は棄却するかのコメントをつけて審議する。更に室間再現精度の相対標準偏差(RSD)を求め、成分ごとに過去のデータを累積したRSDの推定値や、先代試料のRSDと比較する。RSDが大きい場合は、各分析所の適用した分析方法の技術的妥当性、瓶間又は瓶内成分偏析の有無などを分科会で総合的に討議して、認証値ではなく参考値としたり又は分析のやり直しを行う。

機器分析用標準物質では、認証値決定後に数セットを無作為に抽出して、各セットで検量線を作成し検量線の乗り具合をチェックする。

2.4.5 分析成績表と頒布

認証値が決定すると分析成績表を作成し、分科会主査の署名をもって有効とする。成績表は英文を併記し、また素

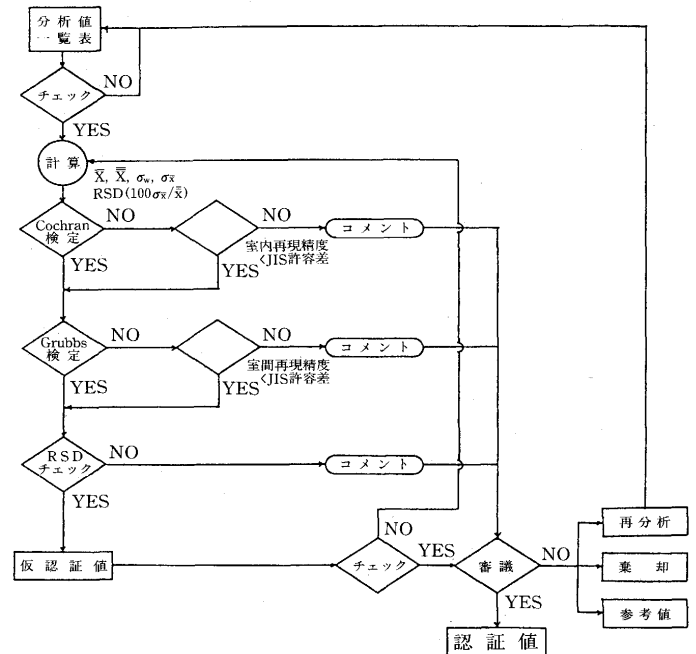


図2 JSSの認証値決定手順

材の化学組成、定量方法なども記載する。頒布にあたっては分析成績表を添付する。

2.5 最近(1985年以降)の新品種の特徴

2.5.1 高純度鉄シリーズ

3章で述べるように高純度鉄シリーズの頒布は、1982年に開始し、1992年には全不純物量が約20 μ g/g(酸素を除く)のJSS 001-3を頒布した。更に更新品JSS 001-4を1994年に頒布して、不純物が極低レベルの高純度鉄は常時在庫を確保できる体制に整えてきた。

高純度酸化鉄については、1984年にJSS 009-1を頒布して以来、1994年にJSS 009-2として更新した。JSS 009-1とJSS 009-2では素材の製造方法が異なり、S, Naが大幅に低減したほか、全般に不純物が低減して鉄鉱石の化学分析や蛍光X線分析の検量線作成に一層利用しやすくなったが、化合物を約0.2%(m/m)含有している。

2.5.2 専用鋼シリーズ

専用鋼シリーズは単元素分析用の鉄鋼標準物質で、鉄鋼分析において定量上問題が起こりやすい成分や、あるいは分析機器校正など使用頻度の高い成分を選んで製造している。専用鋼シリーズの歴史は古いが、最近では次のような品種を製造している。

炭素専用鋼：JSS 208 [C：1.03%(m/m)]を1990年に頒布したが、認証値をより真値に近づけるために、分析所数を15に増やし分析方法を7方法として、特に燃焼-赤外線吸収法や導電率法は、ISO 9556⁷⁾に準拠した基準物質による検量線作成法としたほか、標準物質との比較によらない燃焼-ガス容量法も採用した。一方、極微量炭素専用鋼は、表3に示す4品種を1994年から頒布した。

微量けい素専用鋼：JSS 280 [Si：0.023%(m/m)]を

表3 微量炭素定量専用鋼

単位：% (m/m)

JSS No.	炭素認証値	室内再現精度	室間再現精度
1201-1	0.0005	0.000071	0.000061
1202-1	0.0047	0.000079	0.00014
1203-1	0.0107	0.00020	0.00032
1204-1	0.018	0.00015	0.00046

1986年に頒布した。最近では商用鋼での素材がほとんど連続鋳造によるキルド鋼なので、高純度鉄以外のSiの認証値がすべて0.1% (m/m)以上となったため、鋳型鋳造した13炭素鋼の圧延材から調製した。

微量りん専用鋼：りんの最近の鉄鋼製品の高純度化に対応できるJSS 233 [P：0.0069% (m/m)] を頒布した。

2・5・3 耐熱超合金シリーズ

先代試料は日本原子力研究所核燃料・炉材等分析委員会より素材提供されたが、今回委員会内で素材を製造し、NCF 800及びNCF 600を対象に、鍛造割れ防止のためP、Sを低減しMgを添加したほか、先代にできるだけ近い成分系に調整した。認証値は13成分を決定した。

2・5・4 鉄鉱石シリーズ

近年、日本での砂鉄輸入国が変わり、ニュージーランドが増加している。そこで砂鉄の入荷状況と品位の調査結果からタハロア砂鉄JSS 831-1を製造した。

2・5・5 鋼中硫化物抽出分離定量用試料

1980年に頒布した鋼中炭化物抽出分離定量用試料に引き続いて、鋼中非金属介在物分析分科会での鋼中介在物・析出物の抽出分離定量法の体系化のなかで作製した試料である。試料にはMnS、TiS及びZr₃S₄を析出させた3種、CaSを析出させた1種、CeSとMnSを析出させた1種の計5種がある。形状は18mmφ×60mmの丸棒で、非水溶媒系の定電位電解抽出用の試料として位置づけている。製造技術についての詳細は、「鉄と鋼」⁹⁾に投稿している。

2・5・6 蛍石

分析技術的問題の指摘が多かった、鉄鋼用蛍石JIS分析方法⁹⁾の1989年の全面改正にともなって、新たに作製した標準物質である。特に旧法でのCaF₂とCaCO₃の定量方法の原理

は、酢酸不溶性Caと溶解性Caとを求めるあいまいな方法だったので、それぞれF、CO₂を定量する方法に改正され、より正確な認証値を決定できた。

2・5・7 高炉スラグ

高炉の安定操業管理と外販スラグの品質管理を目的に、スラグ類としては初めて作製した試料である。一群の標準物質で蛍光X線の検量線作成ができるように、主成分含有率に幅をもたせた5種類[例えば、CaO：39.5～45.0% (m/m)] を作製したところに特徴がある。詳細は、「鉄と鋼」¹⁰⁾に投稿している。

2・5・8 鋼中ガス分析用管理試料

従来の鋼中ガス分析用管理試料は5mmφ×230mmの棒状で、使用の際には切断→表面研磨→洗浄の工程が必要であった。1987年に頒布したJSS GS-6aは、質量が一定の球形とし、酸素推奨値も3.4μg/gの微量である。1993年に更新したJSS GS-6bからは、酸素含有量の呼び名を従来の「推奨値」から「合意値」(Consensus Value)に改め、成績表に併行許容差と室内再現許容差を記載して、分析機器の測定値の変動を許容差内に管理できるようにした。詳細は、技術報告書²⁾に報告している。

2・5・9 機器分析用シリーズ

最近の高純度鋼の精錬工程管理分析に対応できる機器分析用標準物質として微量元素シリーズA (JSS1001-1～1008-1) を作製した。従来の機器分析用シリーズと比較してC、Si、Sなどの成分含有率を微量側にシフトさせたほか、認証値として微量Wを加えた。認証値の一覧を表4に示す。詳細は、技術報告書²⁾に報告している。

3 高純度鉄標準物質

3・1 製造の経緯と問題点

鉄鋼分析において検量線の作成に使用する「基準となる純鉄」を安価にかつ潤沢に供給することを目的に製造を開始した高純度鉄シリーズは、1982年にJSS 001-1を頒布した以後、表5に示すように、より高純度な品種への拡大と更新を実施してきた。頒布数は1995年7月までに高純度鉄2324

表4 機器分析用微量元素シリーズAの認証値

JSS No.	化 学 成 分 [% (m/m)]															
	C*	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu	W	V	Co	Ti	Al	Nb	Zr
1001-1	0.0037	(0.009)	0.011	0.0025	0.0022	(0.001)	(0.003)		(0.001)			(0.003)	(0.002)	(0.002)		
1002-1	0.0083	0.030	0.049	0.0072	0.0040								0.003	(0.003)		
1003-1	0.019	0.048	0.097	0.017	0.0057								0.006	0.015		
1004-1	0.050	0.067	0.14	0.027	0.0089								0.009	0.049		
1005-1	0.0010	(0.002)	0.004	0.0021	0.0046	0.009	0.007	0.005	0.005	(0.006)	0.005	0.009	0.004	(0.001)	0.004	0.006
1006-1	0.0012	(0.004)				0.014	0.013	0.010	0.010	0.010	0.010	0.014	0.005		0.009	(0.003)
1007-1	0.0024	0.006				0.054	0.053	0.030	0.049	0.030	0.030	0.035	0.021		0.030	(0.002)
1008-1	0.0032	(0.009)				0.103	0.102	0.062	0.099	0.058	0.060	0.065	0.052		0.060	0.011

*：1003-1、1004-1以外は、波型選別方式赤外線吸収法で求めた炭素含有率
()：数値は参考値

表5 JSS高純度鉄シリーズの製造実績と認証値

JSS番号	頒布年月	鉄純度 (%) ^{*1}	認 証 値 [μg/g]																		
			C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu	V	Co	Al	N	B	Ti	As	Ca	Mg	Zn
001-1	1982.12	99.96	48	40	91	12	(2)	17	8	<2	11	<2	30	86	17	<1	<1	<2	<2	<2	<3
001-2	1984.12	99.96	47	40	90	12	(2)	16	8	<2	10	<2	30	86	17	<1	<1	<2	<2	<2	<3
001-3	1992.10	99.998	3	<4	0.03	<1	2.2	<0.2	<0.3	<0.1	0.4	<0.1	0.3	(0.2)	(2)	0.2	<0.6	(0.1)	<0.3	<0.1	7.1
001-4	1994.10	99.998	(2.5)	<3	(0.03)	<1	1.9	<0.3	<1	<0.3	0.5	<0.1	0.3	<0.7	2.2	0.2	<0.6	<0.3	<0.5	<0.4	6.8
002-1	1984.12	99.990	9	5	2	4	(1)	9	2	<2	4	<2	29	(5)	24	0.7	(0.6)	<1	<3	<5	<3
002-2	1987.02	99.991	10	8	3	2	(1)	5	(2)	<2	14	<2	29	(4)	6	0.5	<1	<2	<2	<5	<2
002-3	1989.11	99.994	9	9	15	7.3	3	(0.6)	2	<2	(2)	<2	0.3	(6)	5	1.4	<1	(2)	<1	<5	<2
002-4	1994.10	99.99	—	30	38	(1.6)	2.6	(0.4)	8.5	<0.5	1.6	<0.3	0.3	(14)	4	1.4	<0.4	(1)	<2	1.0	<0.7
003-1	1987.02	99.98	11	34	18	11	4	33	13	4	18	<2	25	(3)	31	<1	<1	<1	<2	<2	<2
003-2	1988.10	99.98	10	34	18	11	4	34	13	5	17	<2	25	(3)	30	<1	<1	<1	<2	<2	<2
003-3	1991.03	99.98	11	41	48	(1.6)	(1.9)	8	2	<2	14	<2	10	(3)	14	(0.3)	<1	<1	<2	<2	<2
009-1	1984.11	69.9 ^{*2}	—	—	4	—	29	5	11	—	(1)	<2	<1	20	—	—	<2	—	(3)	(1)	<2

*1: 酸素を除く

*2: 全鉄(T. Fe)

(): 参考値

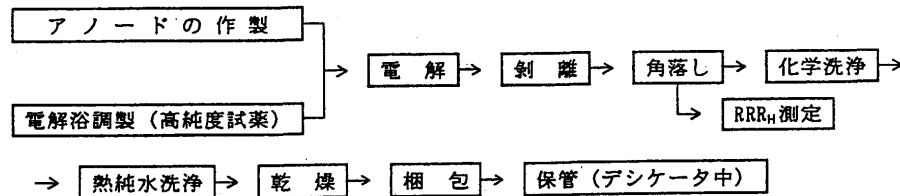


図3 高純度鉄JSS 001-3の素材製造方法

本, 純酸化鉄384本に達している。

高純度鋼の生産と高純度鉄の物性研究の進展から, 一段と高感度分析が必要となり, これに伴い更に高純度な「基準鉄」が要求されてきた。高純度な標準物質を製造する上での留意点は, 高純度でかつ均質なものを多量に製造できること, 微量元素の精確さの高い分析技術の2点にある。前者では電解鉄を原料として真空溶解炉で溶製して, 得た鋼塊からチップ試料を調製して対応してきた(JSS 001-1及び-2, 002, 003)。原料の品位と溶解技術の向上によってJSS 002-3では, 不純物総量(酸素を除く)が約60μg/gという従来にない高純度で均質な標準物質を作製できた。真空溶解での素材製造方法は, 一度に多量の製造ができるが, 脱酸Cの残留や脱Nの限界, あるいは溶解するつば材からAl, B, Mgなどの汚染が避けられない。そこで, 不純物総量50μg/g以下を目標とした新高純度鉄の製造技術研究を1989年から開始し, 真空溶解法によらない高純度鉄として不純物総量が約20μg/gのJSS 001-3を頒布するに至り, 更に更新品JSS 001-4を頒布した。

一方, 分析技術面では, 当初の分析部会化学分析分科会で開発して標準化した方法¹¹⁾から, その後に各所で研究開発した分析方法を委員会で技術集としてまとめた方法¹²⁾や, ICP-質量分析法及び中性子放射化分析法¹³⁾などへの発展があった。しかし, JSS 001-3レベルの高純度になると, Si, Al, Nなどや1μg/g以下の成分については, より高感度な分析方法の開発の必要性が今後の課題の一つとなっている。

3・2 高純度鉄JSS 001-3の製造技術

JSS 001-3は, 東邦亜鉛(株)と東北大学が約10年間かけて共同基礎・開発研究して生まれた残留抵抗比(RRR_H) [Residual Resistivity Ratio; Hは縦磁場8000eをかけてρ(4.2K)(ρ: 比抵抗)を測定していることを示す]1000~1200, 推定純度99.995%(m/m)以上の高純度電解鉄板をベースとしたもので, 溶解工程を経ていない点に特徴がある。従って, 溶解用するつばや溶解雰囲気からの汚染を伴わないが, 逆に溶解工程で蒸発しやすい元素(Znなど)は若干高めになっている。

3・2・1 素材の製造

電解精製によって高純度鉄板を得るには, 電解を行う環境, 陽極の選定, 電解液組成, 電解条件と電解浴の管理(pH, 温度, 電流-電圧, 容器など)などが重要な要因となる。また, 特に注意しなければならないのは化学洗浄工程で, 化学洗浄液の酸濃度, 洗浄回数, 液温度などをよく管理しないと洗浄以降で鉄表面に錆が発生する。製造方法の概略を図3に示す。

3・2・2 残留抵抗比による純度の推定

一般に鉄の純度が99.99%(m/m)を越えると, 化学分析ではその純度を決定することが困難になってくるのに対して, RRR_Hを測定して高純度鉄の純度を比較的容易に推定することができる。すなわち, 鉄の純度が高くなると, ρ(4.2K)の値が小さくなり, RRR_Hの値が大きくなることによって鉄の純度が推定できる。

RRR_H実測値と不純物30元素を化学分析した各定量値か

ら ρ (4.2K)の増加量を算出してRRR_Hを理論計算した結果との対応を求めたところ、不純物総量20.5 μ g/g試料の場合で実測値：884，計算値：935を得、不純物総量13.1 μ g/g試料の場合で実測値：1010～1210，計算値：1170を得て非常に良い一致を示している²⁾。

3・2・3 素材の偏析調査

板厚0.5mm程度であれば電流密度も比較的均一で、板表面の凹凸も小さい。板内及び板間の偏析調査を実施し、問題なければ素材になりうる。そこで第1次に試作したRRR_H700～1000の高純度鉄板試料を用いて、以下の方法で偏析調査した。

(1) 偏析調査供試料の作製 酸洗した電解鉄板の板端を切り落として180×200mmの試料を4枚用意し、図4のように切り出して偏析調査用供試料とした。

(2) 偏析調査結果 供試料の各位置からRRR_Hの測定と化学分析によるC,P,S,O,Ni及びCuの偏析調査を実施した。個々のデータは省略するが、結果から以下のように考察した。

- ①RRR_Hは910～1190で、目的とする純度の試料は十分得られる。
- ②酸素の偏析が著しい。

③分散分析の結果では、Cは板間、Sは板内の偏析がある。その他の元素は問題ない。

④板厚差が板間で最大0.58mm，板内で最大0.34mmあって、厚みの均一性に問題がある。

⑤以上の点から、板状の高純度鉄標準物質の作製は難しいが、切削すれば化学分析用高純度鉄標準物質の素材となる。

3・2・4 認証値の決定

以上の予備実験を経て、RRR_H 1000以上で各板間の測定

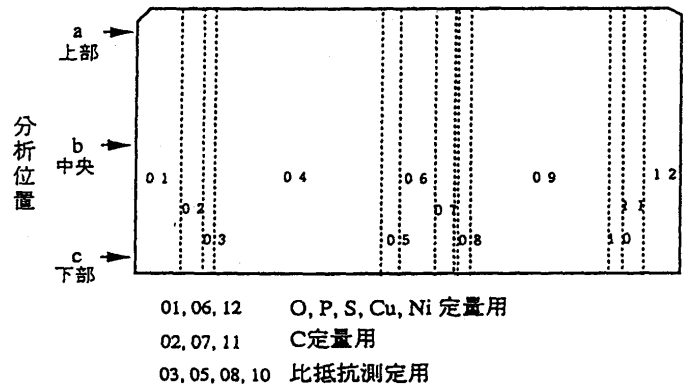


図4 高純度鉄JSS 001-3の素材の偏析調査位置

表6 JSS 001-4の分析成績表

単位： μ g/g

Element Certified Lab. Value	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu	W	V	Co	Ti	Al	As	Sn	B	N	Pb	Zn	Ca	Mg
1	2.5*	<3*	0.03*	<1*	1.9	<0.3*	<1*	<0.3*	0.5	0.3	<0.1*	0.3	<0.6*	<0.7*	<0.3*	<0.4*	0.2	2.2	0.2	6.8	<0.5*	<0.4*
2	2.36 ₀	0.5	0.02 ₀	0.2	1.2 ₀	<0.1	0.1	0.2	0.5 ₀	0.3 ₀	<0.1	0.3 ₀	<0.1	0.2	0.1	0.4	0.1 ₅	2.0 ₅	0.3 ₀	7.4 ₅	<0.1	<0.1
3	0.6	0.4	1.9 ₅	0.3	0.2 ₅	1.4 ₅
4	2.16 ₀	0.11 ₀	<0.1	0.3	<0.1	0.5 ₀	0.4 ₀	<0.1	0.4 ₀	<0.1	0.2	0.1	0.2 ₀	8.0 ₀	0.2	<0.1
5	1.79 ₅	1.9	0.05 ₅	1.4	2.3 ₅	0.4	0.5	<0.1	0.6 ₅	0.2 ₀	<0.1	0.3 ₀	0.2	0.4	0.4	<0.2	0.3 ₀	2.5 ₀	0.2 ₅	7.6 ₅	<0.1	0.4
6	4.10 ₀	2.6	0.02 ₀	0.8	1.5 ₅	0.1	0.4	<0.1	0.5 ₅	0.4 ₀	<0.1	0.3 ₀	0.1	0.2	0.2	<0.1	0.2 ₀	1.7 ₅	0.2 ₀	5.6 ₅	<0.1	<0.1
7	1.79 ₀	1.3	<0.01 ₀	0.3	1.6 ₅	0.2	0.1	<0.1	0.3 ₀	0.3 ₅	<0.1	0.3 ₀	<0.1	0.9	0.1	0.1	0.2 ₀	1.7 ₀	0.1 ₀	6.2 ₅	0.4	<0.1
8	3.54 ₀
9	2.11 ₀	1.8	0.04 ₀	0.1	2.4 ₅	<0.1	0.1	0.1	0.4 ₅	0.2 ₅	<0.1	0.3 ₀	<0.1	0.5	0.2	0.4	0.1 ₅	2.9 ₀	0.2 ₀	5.9 ₅	<0.1	<0.1
10	0.03 ₅	0.2	0.3	0.3 ₀	0.3 ₅	0.1 ₅	7.4 ₀
11	2.6	0.02 ₀	1.0	1.9 ₀	0.1	0.2	0.3 ₅	0.1	0.6	0.2	0.3 ₅	2.6 ₀	0.2 ₀	6.3 ₅	<0.2	0.3
12	2.09 ₀
Average	2.49 ₃	0.03 ₀ **	1.8 ₀	0.4 ₆	0.3 ₀	0.3 ₂	0.2 ₁	2.1 ₈	0.2 ₁	6.8 ₄
Standard Deviation	σ_w	0.650	0.015	0.11	0.07	0.04	0.02	0.05	0.19	0.02	0.30
	σ_x	0.853	0.014	0.42	0.12	0.09	0.04	0.08	0.51	0.06	0.83

*：参考値

**：一部棄却データあり

機器中性子放射化分析方法による分析値

Al：0.080±0.023，As：0.153±0.015，Co：0.24±0.02，Na：0.139±0.022，V：0.038±0.003，W：0.23±0.02，Zn：5.2±0.5，Cl：1.94±0.11

次の元素は、それぞれ定量下限（有効数字1けたに丸めて表示）以下であった。

Ag：<0.1，Au：<0.0002，Ba：<4，Br：<0.02，Ca：<4，Cd：<0.3，Ce：<0.1，Cu：<0.9，Cr：<8，Cs：<0.03，Dy：<0.003，Eu：<0.003，Ga：<0.4，Gd：<0.4，Hf：<0.03，Hg：<0.09，Ho：<0.004，I：<0.04，In：<0.001，Ir：<0.0005，K：<1，La：<0.002，Lu：<0.003，Mg：<7，Mn：<8，Mo：<0.3，Nd：<0.2，Ni：<2，Pr：<0.03，Pt：<0.2，Rb：<0.7，S：<200，Sb：<0.004，Sc：<0.003，Se：<0.1，Si：<420，Sm：<0.0006，Sn：<7，Sr：<16，Ta：<0.01，Tb：<0.02，Te：<0.4，Th：<0.01，Ti：<2，Tm：<0.02，U：<0.005，Yb：<0.01，Zr：<20

値の差の小さい電解鉄板を切削調製して素材とした。認証値の決定には12分析所(大学2, 国立研究所1, 企業8, 装置メーカー1)が参加した。JSS 001-4(JSS 001-3の更新品)の分析成績を表6に示す。適用した分析方法は, 現在鉄鋼分析で最も高感度な方法(ICP-質量分析法, 黒鉛炉原子吸光法, 鉄分離ICP発光分光法など)で実施した。また機器中性子放射化分析方法¹³⁾も適用した。

4 今後の課題

4.1 認定認証体制の確立

ISO 9000シリーズ¹⁴⁾では, 検査, 測定, 管理について「製品の品質に影響を与える測定機器を含むすべての検査, 測定及び試験のための装置を識別し, 規定の間隔で又は使用前に, 国際標準又は各国の標準との間に根拠のある関係をもつ認証された装置を用いて校正し, 調整すること」と規定している。このISO 9000シリーズの普及にともないJSSに対しても, そのトレーサビリティの観点からの位置づけ, 認証値決定に対する第三者による認定の必要性が指摘されるようになった。すなわち, 次の二点にしばられる。

- ① JSSは, 科学的根拠からISO 9000シリーズで求めているトレーサビリティの元となる「標準」といえるか。
- ② ISO/Guide 30¹⁵⁾では, 標準物質を製造・認証・販売を行っている機関を認定する機関が将来必要であると述べているが, それはどのような機関であるべきか。

①についてはさまざまな議論があるが, 計量法で取り扱われている長さなどの物理量又は物性値と異なり, 基準物質を決めてそれに対するトレーサビリティ体系をとるといふ考えは, 化学分析に頼る「組成標準物質」の場合は現状では難しいと思われる。このことは近々出版予定のISO/Guide 34¹⁶⁾でも述べられており, 世界的なコンセンサスになりつつある。その場合, 共同実験で求められた認証値をトレーサビリティの元になる標準として認めていく必要がある。一方では, 化学分析も物理量又は物性値と同じく絶対的な基準物質に対するトレーサビリティ体系をとるべきとの観点からの研究も行われており¹⁷⁾, その動向にも注目していく必要がある。

- ②については, 具体的には標準物質を製造・認証・販売

者を誰が認定して公的に認めるかという問題である。現在, この問題はISO/REMCOにおいて検討しており, 国内では, REMCOの動向を注視しつつ工業技術院及び(財)日本品質システム審査登録認定協会での将来分野分科会で検討している。

4.2 JSSの製造・頒布システムの再構築

JSSが, 鉄鋼分析のトレーサビリティの元となる標準として今後も永続的に存続するためには, その素材製造, 調製作業, 分析及び認定認証などに要するコストに見合った販売価格と販売量を確保し, ビジネスとして成り立つものでなくてはならない。現在製造販売しているJSSのなかで, 需要が少なく収益性の悪い品種を, 公共性と収益性の両面から今後どのように取り扱うかが最大の課題である。そのような品種については, 例えば国際的な共同作業をとっていか, また各社の特殊成分系標準物質との関連で, どこまでをJSSとして製造していくかなどを検討していく必要がある。

文 献

- 1) ISO 9000-1: 1994, ISO 9001: 1994, ISO 9002: 1994, ISO 9003: 1994, ISO 9004: 1994
- 2) 日本鉄鋼標準試料の製造に関する技術報告書(第2部), 日本鉄鋼連盟編, (1994)
- 3) 日本鉄鋼標準試料の製造に関する技術報告書, 日本鉄鋼協会編, (1985)
- 4) 日本鉄鋼標準試料の歩み, 日本鉄鋼協会編, (1977)
- 5) 鉄鋼標準試料委員会規程集(改訂第3版), 日本鉄鋼協会編, (1985)
- 6) JIS Z 8402-1991: 分析・試験の許容差通則
- 7) ISO 9556: Steel and Iron-Determination of total carbon content-Infrared absorption method after combustion in an induction furnace.
- 8) 成田貴一: 鉄と鋼, 72 (1986), p.24
- 9) JIS M 8514-1989: 鉄鋼用はたす石の分析方法
- 10) 稲本 勇, 佐伯正夫: 鉄と鋼, 75 (1989), p.1824
- 11) 日本鉄鋼協会共同研究会鉄鋼分析部会化学分析分科会提出資料 CA1695: 標準法による高純度鉄中微量元素定量に関する共同実験結果のまとめ (1983)
- 12) 日本鉄鋼協会標準試料委員会常任委員会第1/IV回提出資料: JSS高純度鉄シリーズ分析方法 (1990)
- 13) 鈴木章悟, 平井昭司: 分析化学, 41, T87 (1992)
- 14) ISO 9001: 1994, ISO 9002: 1994, ISO 9003: 1995, clause 4.11.2.b
- 15) ISO Guide 30: 1992, Term and definition used in connection with reference materials, clause 2.2
- 16) ISO Guide 34: 1995 (draft), Quality system requirement for the production of reference materials, Annex 1
- 17) 例えば, ISO/REMCO N 361, Primary methods of measure-