

解 説

特殊機器分析法の鉄鋼分析への適用*

後藤 秀弘**・広川吉之助***

Application of Special Instrumental Analysis to the Analysis of Iron and Steel

Hidehiro Gotō and Kichinosuke HIROKAWA

1. 鉄鋼分析における特殊機器分析

鉄鋼分析（ここでは主として鉄と鋼の分析をさし、製鉄作業に必要な全分析を含むものではない）への機器分析の導入はここ数十年非常にめざましく、光電測光式大型発光分光器はもとより蛍光X線分析装置などが一般の鉄鋼分析の機器として現場に研究に使用されている。これら発光分光器ならびに蛍光X線分析装置の共通している点はある元素の濃度に関係する量（これらの場合は原子スペクトル線強度）を直接読みとつて、それをある操作によりその元素の濃度を迅速に決定できる点である。ある操作はスペクトル線強度を濃度に変換する操作で最近では電子計算機の適用も活発である。このように機器分析法としては、ほかの分野においてかなり特殊性のある発光分光分析や蛍光X線分析、さらにはガス分析法などが鉄鋼分析の分野では“特殊”機器分析法の範囲に入らないものとなつている。しかし、その他の機器分析法、たとえばマススペクトロメトリーや原子吸光分析などは現在までのところ鉄鋼分析においては、研究面やとくにあるかぎられた元素が目的だつたりしている。しかし、これらの機器分析法でも現在すでに一般化されつつあつたり、将来一般化されるかもしれないものを一応“特殊機器分析法”として鉄鋼分析への適用性を紹介してゆく。

2. 原子吸光ならびに原子蛍光分析

原子吸光分析はすでに、特殊機器分析というより吸光光度法に匹敵するくらい一般的方法となりつつあるのでごく簡単にのべる。

本分析法は、装置操作ともに吸光光度法を同程度またはそれ以上の簡便さをもっているが、さらに便利な装置の開発も活発である。本法の原理や基礎的事項は多くの書物^{1)~3)}にのべられているので、ここでは省略する。この原子吸光分析の特長は他の発光分光法では原子が励起状態から基底状態へ遷移するときの発光を直接観察するので発光源のわずかな変動が光強度に比較的大きく響くが原子吸収分光ではその影響が少ない。原子吸光分光法

では励起状態に比較して多数存在する基底状態の原子の吸収をあつかうので励起エネルギーに関係せずまた励起状態に関する干渉が少ないので多くの元素が蛍光法と比較して高感度で定量が可能である。原子吸光分光法の光源は現在のところ、一般に分析成分と同一の光を出す放電管を使用しているため、他の原子のスペクトル線やバックグラウンドの影響を受けにくい。一方基底状態の原子を安定に保つておくため、炎の使用が多いが一般に使用されている化学炎の中での多くの物理化学反応や分光的現象がまだ十分解明されておらず、そのほかにいろいろの干渉が認められている。また光源として連続光源の研究もおこなわれているが現在のところ元素ごとに光源を備える必要がある。これらの点を考慮にいれても原子スペクトルの観察をおこなう本法は吸光光度法とことなり溶液の発色とそれにとりまなう試薬と共存元素の反応など溶液中での化学反応の条件やその妨害を考慮する必要がある。新たに合金元素が加えられた鋼が開発されても簡単な分離を組みあわせるのみでただちに溶液試料として、その元素の分析が可能となるなどの点で発光分光分析とともに鉄鋼分析への適用は非常に有効である。そのため鉄鋼中の各種微量元素の分析への応用は最近活発^{4)~18)}でありこれからも吸光光度法の一部を置き換えてゆくものと思う。

一方原子吸光と比較的似ている装置、操作で原子蛍光分光分析法が WEINFORDNER らにより報告されているが、これを簡単にのべると、炎中の原子が適当の波長の光（輻射線）を吸収して励起される場合、蛍光を発する。この蛍光強度を測定し、その原子の定量をおこなうもので、炎からの蛍光が光源からの光と直角方向で観察されることなどから S/N 比が大で感度がよいといわれている。光源として高強度の連続光などの研究ならびに Zn, Cd, Ga など単一元素の分析などが報告されているが、^{19)~23)} 実際面での応用も少なく、これらの研究により適用範囲^{19)~23)}がひろげられるものと思う。

* 昭和43年2月13日受付（依頼解説）

** 東北大学金属材料研究所 理博

*** 東北大学金属材料研究所 工博

3. 特殊発光分光分析

1の項でのべたように発光分光分析法のうちすでに実用化のゆきわたったアーク、スパークによる励起発光以外の発光法としてここではレーザーによる励起を紹介しさらに発光分光分析によるガス成分の分析について簡単にのべる。なお試料を溶液として高温プラズマ中に導入するプラズマジェットや高周波プラズマトーチを発光光源とする発光分析法については著者らの解説²⁴⁾を参照にされたい。

3.1 レーザーを励起源とする発光分光分析

レーザーを励起源とする発光分光分析法については、すでにかなりの報告がみられる^{25)~37)}。ここでは、レーザーそのものの性質などを他の専門の紹介にゆずつて、その鉄鋼分析への適用性を簡単にのべる。この方法は発光分光分析の試料蒸発、そして励起にルビーレーザーまたはNd-ガラスレーザーからのレーザー光を使用するものである。市販装置として「レーザーマイクロプローブ」というような名のもとに販売されていることから知られるように、鉄鋼分析への適用は現在のところ微小部分分析がおもな目的である。すなわち、試料表面にレンズ系をもつてレーザー光を集光し、試料の蒸発と励起を同時に行なわせる。(主としてQスイッチによる巨大パルスを使用)か補助電極間にアーク、またはスパークをとばして、レーザー光による蒸発物質を励起し、そのスペクトラムを観察、測定する方法がとられている。ただ

現在までのところ、いわゆる典型的なマイクロプローブとしての使用方法ではないが鉄鋼中のNi, Si, Cr, Mn, V, Mo, Cu²⁸⁾などの分析例が報告されている。本方法の特長はレーザー光の光学的熱的特性を利用して微小部すなわち直径、深さとも100 μ 前後以下重量数 μ g以下(Photo. 1参照)の試料採取とその完全蒸発という点、しかも試料が非電導性物質でも直接励起発光が可能である点から一般鉄鋼試料の局所分析はもとより、鉱石、スラッグなどの非電導性物質の発光分光ならびに直接試料を電極にできない状態にある物体、たとえば、熔融状態のままの発光分析³⁵⁾の1つの手段ともなりうる。しかし、このレーザーによる物質蒸発と発光の現象は、アーク、スパークの励起と同様に明らかにふん囲気の効果が認められる³⁶⁾。しかし、現在市販されている装置は鉄鋼の現場分析にそのまま応用できるものではないが、前にのべたようにほかの発光分光分析ではみられない2, 3の長所をたくみに利用すれば比較的有效な適用を考えることが可能である。またルビーやNd-レーザー以外にも試料の蒸発源として炭酸ガスレーザーの応用も考えられる。以上のようにレーザー光の鉄鋼分析への適用は装置の改良や研究検査上の要望をいかした有効な適用が考えられると思われる。

3.2 ガスの発光分光分析

この項では発光分光分析の特殊分野の1つである発光分光分析によるガス分析についてのべる。発光分光法による金属中のガス分析に関しては多くのすぐれた総説³⁸⁾がみられるので、くわしいことはそれらにゆずつてここでは各方法の問題点について簡単にふれておく。鉄鋼を含めて金属中のガス成分を発光分光法で分析する場合、ガス成分の抽出励起が大きな問題である。ここでは、この点に重点をおいてのべてゆく。ガス成分に対する発光分光分析は金属試料からガス成分を抽出して、それを分光光源、すなわち励起源としてのアーク、スパークなどに導入し各ガス元素のスペクトル線の強度を測定する。この場合にいずれにしても考慮しなければならない問題は(1)空気からのガス成分の汚染、特に酸素、チッ素を完全に除くこと。(2)ガス成分のアーク、スパークカラムへの導入、そして励起が十分で、強いスペクトル線強度を得ることが可能なこと、の2つである。(1)の問題に対しては真空、または高純度希ガス、すなわちAr, He中での放電を考慮する必要があること。(2)の問題はガスに比較して、比較的イオン化電圧の低い金属元素が多量アーク、スパーク中に気化してガスの励起が不十分となつたりしないことに留意する必要がある。この(1), (2)の点を考慮して、V. A. FASSEL^{40)~44)}らはAr雰囲気下、炭素電極中に試料を挿入し、d.c. アークにより試料を熔融ガス抽出を行なっている。そして抽出ガスのス



直径: 約 80 ミクロン 深さ: 約 60 ミクロン $\times 250$
写真1 ルビーレーザーにより鋼表面に作られた穴の一例

ベクトル線 $\text{OI } 7772\text{\AA}/\text{Ar I } 7991\text{\AA}$, $\text{NI } 8216\text{\AA}/\text{Ar I } 8178\text{\AA}$ などの測定によりガス分析を行なっている。また同じく d.c. アークによりいわゆるカントバック波長領域 ($1300\sim 1800\text{\AA}$) の強いスペクトル線を使用して著者ら⁴⁵⁾⁴⁶⁾は鋼中の O_2 , N_2 の分析を行なつた。そして感度の点では FASSEL らの赤外部波長を使用した場合よりすぐれていることを確めた。一方 ROSEN⁴⁷⁾, 特に WEBB⁴⁸⁾⁴⁹⁾らは微小試料を黒鉛中空陰極中で加熱溶解して同時に得られたスペクトラムをほとんど FASSEL らの場合と同じ波長で測定, 定量を行なっている。以上の方法の共通した点は, 炭素と試料の反応にはアーク放電を利用しているため, 真空溶解法の場合よりも高温でガス抽出を行ないうるが, 真空溶解法の場合とほとんど同じ問題点が存在する。すなわち試料ならびに反応生成物の反応器壁への蒸着 (金属の蒸発は炭化物形成により極力抑制されているが) また炭化物生成により溶解試料の粘性が大となりガス成分の抽出が不完全となるなどの点である。一方, 分光測定ではなく同様な操作, または真空溶解で金属より抽出したガス成分をガスクロマトグラフや赤外線吸収^{50)~53)}により分析している報告もある。このようなガス抽出ならびに励起法に対してソ連では, MANDEL'SHTAN, FALBOVA, SVENITITSKY^{54)~57)}らにより low voltage impulse discharge ならびに, low voltage spark を使用して CO_2 雰囲気中で N_2 の分析または He 雰囲気中で O_2 の分析を行なっている。著者らも low voltage condensed spark 励起, He 雰囲気中で鋼中の N_2 の分析を研究したが, matrix 効果などに検討の予地があつた⁵⁸⁾。しかし, 通常の真空分光器が使用できることと, ガス以外の他の元素の同時分析の可能性もあり, d.c. アーク溶解励起にみられない長所もある。さらに vacuum sliding spark 法または vacuum triggered spark 法というやや特殊な放電を $2\sim 5\times 10^{-5}\text{ mmHg}$ の高真空中で行ない $700\sim 1400\text{\AA}$ の極端遠紫外の波長のスペクトル線を使用して O, N, H の分析が行なわれている。この方法は O II, O V, N IV, など高度にイオン化されたスペクトル線の強度を測定するもので, すでにフランスから direct reading vacuum spectrometer として装置が市販されている^{59)~62)}。一方, ZAIDEL らによりガスの同位体希釈法が分光法により行なわれているがくわしいことは他の解説にゆずる。

以上が現在まで行なわれてきたガスの発光分光分析法であるが, 現在各鉄鋼メーカーで使用されている光電測光式発光分光器により他の分析元素と同時に定量ができる方法が確立すれば適用範囲がより増大するはずである。

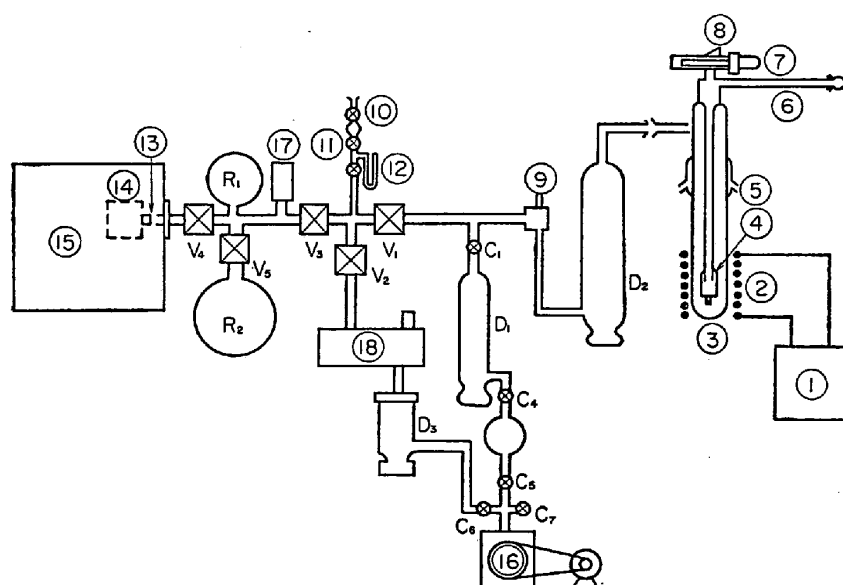
4. E. P. M. A.

E.P.M.A. すなわち Electron Probe Microanalysis はすでに数多くの総説, 紹介^{63)~68)}が行なわれているので

ここではくわしい解説は省略する。この E.P.M.A. は発光分光器などより装置としての歴史が比較的新しく, 微小領域の元素分析装置として開発された。近年はブラウン管による吸収電子, 反射電子, 2次電子X線とそのマッピング装置, さらに回折装置, 試料加熱装置, 非分散分光器などの発達改良により用途も多様性をおびてきた。しかし, 定量的分析法としては電子線の物質中での挙動が現在のところまだ全部明確でないことと標準試料の準備, 調整が困難なことから純元素 (金属の場合は純金属) を比較試料とし, 原子器号補正⁶⁹⁾⁷⁰⁾, 吸収補正, 螢光補正⁷¹⁾など各種補正をとり入れた方法が主として採用されている。そして, これらの補正を電子計算機の導入により能率よく行なっている例⁷²⁾もある。一方初期の頃は軽元素, C, N, O などの分析が困難であつたためもあつて, 鉄鋼分析の分野においては, 研究の一補助手段として光学ケンビ鏡の一部を置き換えたのみにすぎないような感を与えたが, 現在では研究用装置として腐食・析出・非金属介在物・拡散^{73)~80)}などへの応用研究がさかんである。この E. P. M. A. は電子線で直接試料の微小部を励起するため, 平均的な検出限界は 0.01% 前後とみられている。しかし, 実際にX線の発生している領域は電子線の拡散などのため, $1\sim$ 数 μ^3 の体積であるので検出元素の絶対量は $10^{-8}\mu\text{g}$ 前後となる。また試料の状態が数 μ 以下の大きさで不均質な場合は正確な定量値が求めがたく, それと同じく直径 1μ 前後以下の析出物の分析も現在のところ困難である。さらに試料自身については現在種々の解決法がとられているがその表面の凸凹が定量に誤差を与える。同じく電子線照射により試料のCによる汚染や時にはSによる汚染がみられる場合もある。さらに試料が電気的絶縁物の場合は Al, C または Cu を $200\sim 300\text{\AA}$ 程度蒸着する必要がある。その他放射線測定に必要な事項を考慮すべきことはいうまでもない。これらの点を考慮に入れば E.P.M.A. は現在, 分析機器としてはもつとも微小部分の元素分析を可能とすることから, 鉄, 鋼はもとより金属の研究には非常に有効な分析機器であることはうたがいない。しかも電子線ミクロ回折ならびに一般の電子線回折, 電子ケンビ鏡との併用により, 組成の決定も可能となり, 励起系, 検出系の改良によりさらに高性能の機器となつてゆくものと思う。

5. 質量分析

質量分析法に関する研究はかなり古くから多く行なわれ質量分析学会でも定期的に刊行雑誌を出している。質量分析そのものの原理や装置の発展などについては, それらの本を参考にしていただいて, ここでは質量分析の鉄鋼分析への応用についてのべる。質量分析の鉄鋼分析への応用は試料形態によりほぼ, 2とおりに大別できる。その1つは試料がガスの場合, 他の1つは試料が固体の



①高周波発信装置 (400kc, 2kW), ②誘導コイル, ③石英炉管 (40mmφ), ④石英カップ, ⑤水冷キャップ, ⑥試料保持管, ⑦鉄片封入ガラス, ⑧測温用プリズム, ⑨水銀コック, ⑩ガス試料導入口, ⑪定容ガラス管 (100ml), ⑫水銀マンローメーター, ⑬リーク, ⑭イオンソース, ⑮マッススペクトロメーター, ⑯回転真空ポンプ, ⑰ピラニーゲージ, ⑱液体チッ素トラップ, R₁: ガス溜 (2 l), R₂: ガス溜 (3 l), D₁: 水銀拡散ポンプ, D₂: 水銀拡散ポンプ, D₃: 油拡散ポンプ, C₁~C₇: ガラスコック, V₁~V₅: バルブ

図1 鉄鋼中の微量ガス分析装置(マッススペクトロメーター使用)略図

場合である。前者の例としては、すでに鉄鋼中のガスを真空溶融法で抽出し、マッススペクトロメーターに導入して分析する方法である^{82)~88)}。これに使用されるマッススペクトロメーターは電子衝撃形のイオン源をもち、単収束形または二重収束形のアナライザーをもち、50~200 eV の電子流で試料に衝撃を与える。そのためには被分析成分が完全にガス化されていることが必要である。Fig. 1 には神森らにより報告された鋼中の微量ガス分析装置、すなわち真空溶融法により抽出したガスをマッススペクトロメーターで分析する場合の系統図を示す。この場合は、あらかじめ標準ガスを用いて CO, N₂, H₂ などの感度およびパタン係数を求め、それを使用して試料ガス中の H₂, CO, N₂ の量を求めるわけである。この場合は微量ガスを目的とし、とくに空実験値を少なくするため、小型の多孔質ルツボを試料溶融に使用した。そして 0.5~3.0 ppm の微量ガスを分析した。この方法は質量分析計が非常に高感度なガス検出器である長所を採用したものである。さらにこの種の電子衝撃形質量分析計の質量分析的使用法として、同位体希釈法によるガス分析がある。この同位体希釈法についてのくわしい解説⁸⁹⁾はすでになされているので、ここでは簡単に触れておくことにする。本法は定量しようとする目的元素を含む試料に、これと同位体組成の異なつた濃縮同位体をトレーサーとして一定量添加し、均一に混合して、同位体平衡にいたらしめたのち、この元素を分離抽出し、その同位体組成の変化から試料中に存在していた目的元素の量を算出するものである。この方法の特長は、同位体平衡

が成立したのちは、これの定量的とりあつかひは必要とせず、その一部のみを抽出して定量が可能である。この方法の多くは安定同位体をトレーサーとして使用し、D, ¹⁵N, ¹⁸O, が使用されている。質量分析計を使用して現在まで KIRSHENBAUM らの方法と PEARCE らの方法^{90)~94)} の2つが研究されている。前者は既知同位体濃度、既知含有量の母合金を試料とともに真空中で加熱溶融し、抽出されるガス中の同位体濃度を質量分析計を用いて測定する方法である。後者は既知同位体濃度の一定量のガス雰囲気中で試料を加熱溶解し抽出されるガス中の同位体濃度を同じく質量分析計を用いて測定する方法である。いずれの方法も真空溶融法との比較がまだ十分とはいへないが真空溶融における脱ガス機構の解明に有力な手段としての研究が今後とも期待される。以上の電子衝撃形によりさらに今後鉄鋼分析、特に、鉄中の不純物

元素の分析への適用がかんがえられるものに高周波火花放電二重収束型マッススペクトロメーターを使用した、いわゆる spark source mass spectrometry である。spark source mass spectrometry による純鉄ならびに鉄鋼中の各種微量成分の分析に関してはすでに 2, 3 の報告がなされている^{95)~97)}。しかし、分析方法として現在までのところ確立されたものがないため従来の方法による結果と分析結果の間、特に再現性にかなりの差がある。例を表1に示す。これに対してはつぎのような理由が存在する^{98)~99)}、まず試料の取り扱い、これは一般に試料として直径 1~2 mm φ, 長さ 12~13 mm のものが普通であるが、表面の清浄化が問題で単原子層の汚れの検出も十分可能である。そのため不活性ガスの放電に試料をさらに表面の清浄化を試みたり、クライソソープンポンプの使用を行なつたりしている。またスパーク放電は局所的^{100)~103)}におこり試料の消費量が少ないため偏析の規模によつてはそれがスペクトルにあらわれる。逆にこれらの現象をごく表面微小部の分析に応用できる。一方、現在のところイオン量の測定には写真乾板 (Ilford のものが多い) を使用し、ほとんど全元素のスペクトルの撮影を同一乾板で同時におこなつている。そのため乾板の感度、粒子の大きさ、コントラストなどがロットごとに最適現象条件をもつていたため、乾板の特性にもとづく誤差も考えなければならない。さらに得られたスペクトル線は発光分光分析のそれより簡単であるが、残留ガスイオンや多価イオンの存在のために、スペクトル線が重なる可能性が多い。これらの点を考慮に入

表1 クライソープションポンプを使用してNBSのFe標準試料 #466 をスパークソースマススペクトロメーターで分析した例

不純物 元 素	感度係数	重量パーセント		誤 差 (%)
		NBS 標準値	測定値	
Ag	12.2	(0.00045) ^a	0.00034	(24.5)
As	3.21	0.014	0.015	7.1
B	0.70	0.0002	0.00022	10.0
C	0.73	0.065	0.048	26.2
Co	0.66	0.046	0.056	21.8
Cr	1.52	0.011	0.009	18.2
Cu	1.89	0.033	0.032	3.0
Ca ^b	2.10	—	0.0010	—
Ge	2.72	0.0030	0.0028	6.7
Mn	2.07	0.113	0.13	15.0
Mo	0.33	0.011	0.014	27.3
N	6.4	(0.006)	0.0035	(41.7)
Nb	0.62	0.005	0.0047	6.0
Ni	1.09	0.051	0.042	17.6
O	7.9	0.0045 ^c	0.0038	15.5
P	1.14	0.012	0.013	8.3
S	1.90	(0.01)	0.009	(10.0)
Sb ^b	1.44	—	0.00084	—
Si	1.13	0.025	0.038 ^d	52.0
Sn	3.06	0.005	0.0029	42.0
Ti	1.46	0.057	0.044	22.8
V	1.58	0.007	0.0042	40.0

a: ()内の値は標準値として与えられていない。

b: NBSの報告なし。

c: 希ガス気流中溶融法による値, NBSの値は(0.005)

d: Ni²⁺からの妨害あり。

れて各種測定を行なうわけである。

なお、現在定量分析においては次の4～5つの仮定が入っている。

(1) スペクトル線の黒化度は同一元素では乾板上の単位面積あたりに飛来したイオン数のみに関係する。

(2) 試料の消耗過程では各元素に対する分別効果はおこらない。

(3) 1価ならびに多価イオンはその元素の消耗原子数に比例して生成する。

(4) 1価および多価イオンの生成割合は試料中に共存する他元素の濃度によらず一定である。

(5) 生成イオンのうちでモニター電極や乾板に達するものの割合は共存する他元素の濃度によらず一定である。

以上の仮定のうち、(1)の仮定は問題ないが、(2)以下(5)までの仮定は使用しているスパーク放電の特性を十分に見きわめないうえに支持できない。しかし、現在のところ以上の仮定にもとづいて相対感度係数を使用する分析法がもつぱらである。もし、放電特性が現在の発光分光分析における放電特性程度にまで研究され規制されるなら、一枚の乾板上に全微量元素の定性、定量を標準試料なしで行ないうる点、有力な分析機器の1つである。

以上、主として無機ガスならびに鉄鋼試料の場合のマス・スペクトルの問題点を論じたが、もちろん、ガスクロマトグラフと同様に、むしろ併用されて有機化合物の分子構造解析の分野にもこの質量分析計が大きく貢献している。なお近年はマス・スペクトルのE.P.M.A.に相当するイオン流衝撃形の質量分析計が開発され、固体表面への吸着成分の観察に威力をあげるものと思われる。

6. 放射化分析

放射化分析の鉄鋼分析への適用は現在までのところ速中性子による酸素の非破壊分析と熱中性子による高純度鉄中の微量元素の分析がもつともさかんである。特に速中性子による酸素の分析は市販の中性子発生装置もあつて、鉄鋼試料中のO₂の迅速、非破壊分析として実用化の段階にある。

一般に放射化分析における放射化は10¹⁰～10¹⁴n/cm²/secの熱中性子束を使用する熱中性子放射化がもつともさかん、そのほか、10⁴程度の中性子束や酸素の分析の場合に適用されている14 MeV程度の速中性子を使用する中性子放射化分析以外に陽子やα粒子を使用する荷電粒子による放射化、それに光核反応を利用する放射化がある。

放射化分析法の原理ならびに、核種の選定、照射時間の設定など基礎的事項に関しては多くの文献や紹介^{(104)～(106)}があるのでそれらにゆづつて、ここでは鉄鋼分析に応用された例とその特長についてのべる。

6.1 熱中性子による鉄鋼の放射化分析

熱中性子による放射化はほとんど10¹⁰～10¹⁴n/cm²/secの中性子束をもつ原子炉が使用され、鉄鋼の放射化分析法として従来、合金鋼の合金成分の分析⁽¹⁰⁷⁾⁽¹⁰⁸⁾、鉄鋼中の微量成分の分析^{(109)～(111)}、それに微小試料の分析など⁽¹¹²⁾が報告されている。放射化分析の特長は中性子束に比例して高感度の分析が可能であること、一方、それとともに各種核反応などによる他の核種の妨害を必ず考慮しなければならないこと、放射性核種の半減期や各核種に固有な放射線のエネルギー反応の特殊性が大きく、試料の形態や、化学的性質には無関係な場合が多いが自己遮蔽を考慮に入れる必要があり、そして中性子源の変動などとともに安全性を考慮に入れることが重要である。これらの事項から考えて、合金元素の分析には、ほかの方法が正確度、精度ともに良好で、かつ迅速、安全である。そのため現段階では合金元素の分析に熱中性子放射化分析を使用する必要は認められない。つぎに鋼中の微量成分を考えた場合、B, P, S^{(109)～(111)}に対しては1, 2の論文はあるが、迅速性の点からやはり応用が困難となる。しかもPの場合は原子炉の熱中性子による(n, γ)反応以外に速中性子によるS(np)P反応によるSの影響も考慮しなければならない。しかし、Mnの場合は1試料あたり10minの時間を見込めば非破壊分析が

可能であるという報告もある¹¹³⁾。純鉄中の微量不純物の熱中性子による放射化分析は^{114)Co, Al, V, Mo, W, As, Cu, Ni, P}などが抽出、分離、イオン交換分離を導入して系統的におこなわれた報告もある。しかし、現在の時点では発光分光分析や、ほかの微量分析法に比較して高感度で分析が可能である Te, Se, As, Ta などの数種の元素や、また、微小試料 ($10^{-8} \sim 10^{-9} \text{ g}$) 中の合金成分の分析に効果的である。しかし熱中性子による放射化分析はほとんど原子炉を使用しておこなわれているため現場分析への適用は困難である。これに対し、次に紹介する速中性子による O_2 の分析は鉄鋼試料についてはほとんど O_2 の特異核反応、 $^{16}\text{O}(np)^{16}\text{N}$ を使用しているので、迅速性、非破壊性の点から実用化されつつある。

6.2 速中性子による O_2 の放射化分析

速中性子による O_2 の放射化分析は、1959, 1962年、COLEMAN^{115)~117)}が Cockcraft Walton 形のイオン加速器を使用し、 $^3\text{H}(d,n)^4\text{He}$ により 14.5 MeV の中性子を発生し、これにより試料中の O_2 を $^{16}\text{O}(np)^{16}\text{N}$ 反応で放射化した。 ^{16}N は 6~7 MeV の高エネルギーの γ 線を生ずるので、この γ 線を測定し、 O_2 を分析した。この方法はほかの放射化分析のように原子炉、ベータートロン、ライナックなどの大型な設備が不要なことと ^{16}N の γ 線を、他の多くの γ 線から discriminate できること、そしてその半減期が 7.35 sec で非常に短かいため短時間の照射で放射能が飽和に達するなどの理由から (α, pn) (d, p), (d, n) など荷電粒子による放射化や (γ, n) 反応による放射化より選択的で、とくに有利である。この分析法は非常に短時間の照射と測定をおこなう必要があるため、試料挿入から測定まで全部自動的に行なわれている。これら装置ならびに分析法に関するくわしい解説が藤井^{118)~120)}によりなされている。この方法によれば鋼中の 0.001~0.01% の O_2 が 1hr 40 分すなわち 1 分 50~100sec の速度で分析される。鋼の試料の場合は比較的問題が少なく discriminator level の設定が可能で、試料の自己吸収に関する補正も、それほど困難でない。しかし、フェロシリコン^{121)~122)}のように Si が多量に含有されて、その誘導放射能の大きいものや、B のように $^{11}\text{B}(np)^{11}\text{Be}$ で ^{11}Be の半減期が 13.7 sec, 3.5 MeV 以上のエネルギーの光子を出すため O_2 の約 1/10 以下である必要があり¹¹⁶⁾, discrimination level の設定など測定法を十分検討する必要がある場合もある。もちろん、下のように $^{19}\text{F}(n\alpha)^{16}\text{N}$ と酸素と全く同じ核種を生成するものは存在してはならない。以上のように酸素のみの分析にはこの高速中性子による方法は迅速、非破壊で現場分析として有効な手段であるが、中性子を使用するため、中性子遮蔽をぜひ行なう必要がある。

6.3 その他の放射分析

6.1.2 でのべた熱中性子、および速中性子による放射化分析の他に荷電粒子による方法¹²³⁾、さらに光核反応による方法^{124)~125)}などがあるが、いずれも前にのべたようにベータートロン、ライナックなど大型装置が必要である。しかし、感度の点で大いに特色をだせる場合もありむしろ微量の特殊元素に有効な場合があるかもしれない。いずれにせよ現場の鉄鋼分析への応用は少ないと考えられる。

7. 赤 外 線 分 光

赤外線分光 (赤外線吸収) の鉄鋼分析への適用は比較的最近である。この方法は赤外部の光を試料に照射し、試料中の分子の振動のうち dipole moment などの変化を起す振動に基因する吸収を測定するのが、気体、液体試料の場合である。現在いわゆる鉄鋼の現場分析的な測定に採用されているのが、炉ガス中の CO , (CO_2) の連続測定であり、さらに前出の特殊発光分光分析の項でのべたガス分析のガス抽出を d.c. アーク、または高周波炉中で行ない、その中の CO を赤外吸収法⁵³⁾¹²⁶⁾¹²⁷⁾で測定する方法である。

一方、異なるエネルギーバンド間の電子の遷移、格子振動、同じエネルギーバンド内での電子の遷移などに、もとずいておこる赤外線の固体内での吸収は鉄鋼の研究分析の分野では興味ある機器分析の一部と思われる。

鉄鋼の表面処理の研究、特に有機物皮膜の研究、さらに非常に微細な鉄鋼中の析出物の研究、スラッグの研究、非金属介在物の研究¹²⁸⁾¹²⁹⁾など、X線、電子線回折と、相おぎなつて有効な適用分野を広げてゆくものと思う。

8. その他特殊機器分析法

今まで、現在主として鉄鋼分析に適用されているいわゆる特殊分析法の一端を紹介してきたが、このほかに研究用機器分析のなかにはX線回折、電子線回折、そして電子顕微鏡がすでに一般化している。さらにガス分析にはガスクロマトグラフィーが普遍化して、すでにこれらは特殊機器分析には入らない。一方特殊機器分析としてはメスパワー効果の測定^{130)~132)}が鉄の存在状態の研究に有効であり、Knight shift や常磁性金属など NMR や ESR がまた表面構造などの研究にはイオン電界ケンビ鏡などが有効な場合もある。

いずれにせよ、鉄鋼の研究用機器分析は、その研究目的にもつとも合致したものを組み合わせて使用するべきである。

現場分析用の機器分析は光電測光式発光分光器や蛍光 X線分析装置のように簡単な操作で良好な再現性でデータが得られ、電子計算機の導入の容易なものがのぞまれるわけである。

以上、特殊機器分析として、スペクトロメトリーに主眼をおいたかたちとなつたが、鉄を作る場合は、製品は

溶融状態を経ているため、溶鉄や、溶融スラッグの分析が工程管理上、必要となり、そのための機器分析も開発されるべきである。それには電気化学的技術の応用¹³³⁾~¹³⁶⁾やその他の高温技術の応用にも触れるべきであるが、これらの点は工程管理、化学工学的な面に直結してくるので、その時点でもしできたら電子計算機の応用を含めての解説が別になされることがのぞましい。

これで現在実際に研究や現場に使用されているか、または将来使用されるかもしれない機器分析法の一端について解説をおこなったがまだ不十分な点が多いと思われるので、くわしくは原著を参考にさせていただきたいと思う。

文 献

- 1) A. WALSH: Application of Atomic Absorption Spectra to Chemical Analysis, Advances in Spectroscopy, (1961) Vol. II [Interscience]
- 2) 武内, 鈴木: 原子吸光分光分析法, (1961) 南江堂
- 3) 中埜, 高田: 実験化学講座, 続 7, 分析化学の反応と新技術 (1966) 丸善, 他
- 4) 神森, 田口, 古川: 鉄と鋼, 53 (1967), p. 1532
- 5) C. B. BELCHER and H. M. BRAY: Anal. Acta 26 (1962), 322
- 6) 後藤, 池田, 厚谷: 分析化学, 13 (1964), p. 111
- 7) 鈴木, 武内: 工化誌, 66 (1963), p. 690
- 8) M. SUZUKI, M. YANAGISAWA and T. TAKEUCHI: Talanta, 12 (1965), p. 989
- 9) 厚谷: 日化誌, 88 (1967), p. 170
- 10) I. RUBESKA, B. MOLDAN and I. VALENZ: Anal. Acta, 29 (1963), p. 206
- 11) K. KINSON, C. B. BELCHER and R. J. HODGES: Anal. Acta, 29 (1963), p. 134
- 12) K. KINSON, C. B. BELCHER: Anal. Acta, 31 (1964), p. 180
- 13) D. J. DAVID: Analyst, 86 (1961), p. 730
- 14) G. L. MCPHERSON and J. W. PRICE: Nature, 199 (1963), p. 371
- 15) I. B. WILLIS: Analyt. Chem., 34 (1962), p. 614
- 16) C. B. BELCHER and K. KINSON: Anal. Acta, 30 (1964), p. 483
- 17) 鈴木, 武内: 工化誌, 67 (1964), p. 1207
- 18) 神森: 分析化学, 16 (1967), p. 145 他
- 19) J. D. WINEFORDNER and T. J. VICKERO: Analyt. Chem., 36 (1964), p. 161
- 20) Ibid: Ibid., 36 (1964), p. 165
- 21) C. VEILLAN, J. M. MANSFIELD, M. L. PARSON and J. D. WINEFORDNER: Analyt. Chem., 38 (1966), p. 204
- 22) W. J. MCCARTHY, M. L. PARSONS and J. D. WINEFORDNER: Spectrochim. Acta, 23B (1967), p. 25
- 23) J. D. WINEFORDNER: Spectrochim. Acta, 23B (1967), p. 37
- 24) 後藤, 厚谷, 鈴木: 分析化学, 16 (1967), p. 735
- 25) E. F. RUUGE, W. MINCK, F. R. BRYAN: Spectrochim. Acta, 20 (1964), 733
- 26) C. H. ALLEMAND: Steel Times, 12 (1965), p. 618
- 27) W. D. HAGENAH: Z. angew. Math. u. Phys., 16 (1965), p. 130
- 28) A. FELSKE, W. D. HAGENAH and K. LAQUA: Z. anal. Chem., 216 (1966), p. 50
- 29) R. C. ROSAN: Appl. Spectroscopy, 19 (1965), p. 97
- 30) F. BRECH and K. SCHUCH: International Conference in Spectroscopy X. Washington, (1962)
- 31) I. VILNAT and N. LIODEE: XII Colloquium Spectroscopicum Internuational, Exter. (1965)
- 32) W. D. HAGENAH, K. HIROKAWA and LAQUA: XII Colloquium Spectroscopicum Internuational, Exter (1965) [Hilger]
- 33) S. D. RASBERRY, R. F. SCRIBNER and M. MARGOSHES: Ibid.
- 34) A. V. KARYAKIN and M. V. AKHWANOVA et al: Zhur. Anal. Khim., 20 (1965), p. 145
- 35) E. F. RUNGE: Spectrochim. Acta, 22 (1966), p. 167
- 36) 鈴木, 安藤: 第3回応用スペクトロメトリー東京討論会
- 37) 秋山, 大西, 小林, 中川: 同上
- 38) 古谷, 鎌田: 分析化学, 16 (1967), p. 266
- 39) 松本: 分光研究, 15 (1967), p. 193
- 40) V. A. FASSEL, R. W. TABELING: Spectrochim. Acta, 8 (1956), p. 201 その他
- 41) V. A. FASSEL: Iron Steel Inst. (London) Spec. Rept., 68 (1960), p. 103
- 42) H. KAMADA and V. A. FASSEL: Spectrochim. Acta, 17 (1961), p. 121 その他
- 43) C. MATSUMOTO, V. A. FASSEL and R. N. KNISELY: Spectrochim. Acta, 21 (1965), p. 889
- 44) V. A. FASSEL and J. W. GOETZINGEN: Spectrochim. Acta, 21 (1965), p. 285 その他
- 45) H. GOTO and S. IKEDA, K. HIROKAWA and M. SUZUKI: Z. anal. Chem., 228 (1967), p. 180
- 46) H. GOTO and K. HIROKAWA: Z. anal. Chem., 234 (1968), p. 340
- 47) R. ROSEN: Rev. Univ. Mines., 9 (1953), p. 445 C. A. 47 (1953), p. 10405
- 48) M. S. W. WEBB and R. J. WEBB: Anal. Acta, 35 (1965), p. 138
- 49) M. S. W. WEBB and R. J. WEBB: Anal. Acta, 36 (1966), p. 403
- 50) V. A. FASSEL and F. M. EVANS: Analyt. Chem., 35 (1963), p. 1444
- 51) 鎌田, 岩田, 小鹿原: 分析化学, 16 (1967), p. 1203
- 52) P. HÖLLER: Arch. Eisenhüttenw., 34 (1963), p. 425
- 53) 柳沢, 井通田, 加藤, 阿部: 分析化学, 15 (1966), p. 1285
- 54) O. B. FAL'KOVA: Zavodsk. Lab., 21 (1955), p. 1083 C. A. 47 (1956), p. 9941
- 55) S. L. MANDEL'SHTAM and O. B. FAL'KOVA: Zavodsk. Lab., 16 (1950), p. 430, C. A. 46 (1952), p. 1387
- 56) N. V. BUYANOV and L. M. FEDROVA: Izvest. Akad. Nauk. S.S.S.R., Ser. Fig. 23 (1959), p. 1126
- 57) L. M. KAPORSKII and N. S. SVENITIT and Z. I. SHLEPKOVA: C. A. 57 (1962), p. 6598
- 58) 後藤, 広川: Z. anal. Chem. 投稿中, 日本分析化学会 1967 千葉, 大会にて報告

- 59) R. BERNERON and J. ROMAND: Mem. Scinot. Rev. Met., 61 (1964), p. 209
- 60) J. ROMAUD and B. VODAR: Spectrochim. Acta, 8 (1956), p. 229
- 61) J. ROMAND and G. BALLOFFET: Compt. Rend., 244 (1957), p. 739
- 62) Ibid: Compt. Rend. 240 (1955), p. 412 他
- 63) 青木, 沢谷: 製鉄研究 254 号 p. 66
同 上: 同 上 255 号 p. 105
- 64) 三本木, 大森: 東北大選研彙, 21 (1965), p. 171
同 上: 同 上, 22 (1966), p. 35
- 65) 市ノ川: 分析機器, 5 (1967) 8, p. 3
同 上: 同 上, 5 (1967) 9, p. 9
同 上: 応用物理, 34 (1965), p. 858
- 66) その他 X-Ray Optics and X-Ray Microanalysis で各シンポジウム報告
- 67) L. S. BIRKS: Electron Probe Microanalysis, (1963) [Interscience]
- 68) R. THEISEN: Quantitative Electron Microprobe Analysis, (1965) [Springer-Verlag]
- 69) G. D. ARCHARD and T. MALVEY: Brit. J. Appl. Phys., 14 (1963), p. 626
- 70) D. M. POOLE and P. M. THOMAS: J. Inst. Metals, 90 (1962), p. 228
- 71) S. J. B. REED: Brit. J. Appl. Phys., 16 (1965), p. 913
- 72) J. D. BROWN: Analyt. Chem., 38 (1966), p. 890 他
- 73) J. PHILIBERT et al.: Metallurgia, (1965), p. 203
- 74) K. A. RIDAL, T. K. JONES and R. CUMMINS: J. Iron Steel Inst., (1965), p. 995
- 75) 白岩, 藤野: 住友金属誌, 18 (1966) 4, p. 211
- 76) 三本木, 大森, 佐藤: 鉄と鋼, 52 (1966), p. 1700
- 77) 加藤, 吉田, 野崎, 梶山, 渡辺: 鉄と鋼, 52 (1966), p. 1706
- 78) 北川, 渋谷, 竹下, 佐藤, 田島: 鉄と鋼, 52 (1966), p. 571
- 79) 佐々木, 高張, 浜田: 鉄と鋼, 52 (1966), p. 1704
- 80) 武井, 松尾, 宮村: 鉄と鋼, 52 (1966), p. 1711
- 81) 実験化学講座, 続14, 質量スペクトル(1966)丸善その他
- 82) M. L. ASPINAL: Analyst, 91 (1966), p. 33
- 83) 神森: 分析化学, 16 (1967), p. 81
- 84) 神森, 山口, 菅野: 金属学会誌, 31 (1967), p. 679
- 85) 加藤: 分析化学, 2 (1953), p. 98
- 86) 後藤: 質量分析, 8 (1958), p. 30
- 87) R. J. CONZEMIUS and H. J. SVEC: Anal. Acta, 33 (1965), p. 145
- 88) 草道, 福原, 森本, 藤本: 鉄と鋼, 53 (1967), p. 757
- 89) 鎌田, 古谷: 分析化学, 15 (1966), p. 1387
- 90) A. D. KIRSHENBAUM and A. V. GROSSE: Trans. Am. Soc. Metals, 45 (1953), p. 758
- 91) A. D. KIRSHENBAUM, R. A. MASSMAN and A. V. GRASSE: Ibid. 46 (1954), p. 505
- 92) A. D. KIRSHENBAUM and A. V. GROSSE: Analyt. Chem., 29 (1957), p. 225
- 93) M. L. PEARCE and C. R. MASSON: Iron Steel Inst. Spec. Rept., 68 (1960), p. 191
- 94) 古谷, 小鹿原, 鎌田: 分析化学, 14 (1965), p. 330
- 同 上, : 同 上, p. 336
- 同 上, : 同 上, p. 540
- 同 上, : 同 上, p. 544
- 95) H. KAWANO: Bull. Chem. Soc. Japan, 37(1964) p. 697
- 96) 甲斐, 三木: 質量分析, 26 (1964), p. 81
- 97) R. M. ELLIOT and P. S. WIFT: Appl. Spectroscopy, 21 (1967), p. 312
- 98) E. B. OWEVS: Appl. Spectroscopy, 21 (1967), p. 1
- 99) E. B. OWEVS and N. A. GIARDINO: Analyt. Chem., 35 (1963), p. 1172
- 100) W. L. HARRINGTON and R. K. SKOGERBOE and G. H. MORRISON: Analyt. Chem., 38(1966), p. 821
- 101) Ibid: Analyt. Chem., 37 (1965), p. 1480
- 102) F. D. LEIPZIGER and R. J. GUIDOBONI: Appl. Spectroscopy, 21 (1967), p. 165
- 103) B. J. KEENE: Talanta, 13 (1966), p. 1443
- 104) 実験化学講座 12 放射化学
同 上 続 4, 核化学と放射化学 [丸善]
- 105) 新分析化学講座 4, 放射化学分析法 [共立出版]
- 106) D. F. C. MORRIS: MET. Rev. 7 (1962), p. 241
- 107) I. J. GRUVERMAN and W. A. HENNINGER: Analyt. Chem., 34 (1962), p. 1680
- 108) W. W. MEINKE: Analyt. Chem., 35 (1963), p. 2135
- 109) P. BAUTEN and J. HOSTE: Anal. Acta, 27 (1962), p. 315
- 110) E. FREVERT, T. CLESS-BERNERT and D. DONHOFFER: Z. anal. Chem., 218 (1966), p. 17
- 111) B. W. GARBRAH and J. E. WHITLEY: Analyt. Chem., 34 (1967), p. 345
- 112) P. A. BENSON and C. E. GLEIT: Analyt. Chem., 35 (1963), p. 1029
- 113) 森, 梅沢: 日本金属学会誌, 24 (1960), p. 641
- 114) R. MALVANO and P. GROSSO: Anal. Acta, 34 (1966), p. 255
- 115) R. F. COLEMAN and J. L. PERKIN: Analyst, 84 (1959), p. 233
- 116) R. F. COLEMAN: Analyst, 87 (1962), p. 590
- 117) J. M. van W.Y.K.: Analyst, 91 (1966), p. 316
- 118) 藤井: 分析化学, 16 (1967), p. 56
- 119) 藤井: 同 上, 13 (1964), p. 249
- 120) 藤井: 同 上, 13 (1964), p. 1055
- 121) 石井, 森, 広瀬: 分析化学, 16 (1967), p. 1370
- 122) 千葉, 石井: 第9回放射化学討論会講演 (1965)
- 123) T. B. PIERCE, R. F. PECK and W. M. HENRY: Analyst, 90 (1965), p. 339
- 124) P. A. ALBERT et al: Compt. Rend., 254(1962), p. 119
- 125) 岡, 加藤: 日本化学雑誌, 87 (1966), p. 146
- 126) Th. KRAUS: Z. anal. Chem., 209 (1965), p. 206
- 127) G. A. TIPLER: Analyst., 88 (1963), p. 272
- 128) 杉之原, 柳ヶ瀬: 日本金属学会誌, 31 (1967), p. 1229
- 129) 神森, 佐藤, 山口: 日本分析化学会, 第16年会 (1967), 2A03~2A04
- 130) P. M. GIELLEN and R. KAPLOW: Acta Met., 15 (1967), p. 49
- 131) M. RON and H. SCHECHTER: J. Appl. Phys., 38 (1967), p. 590
- 132) 井野, 守屋, 藤田: 鉄と鋼, 54 (1968), p. 34 他
- 133) 大谷, 三本木: 鉄と鋼, 48 (1962), p. 534
- 134) 三本木, 大森: 鉄と鋼, 49 (1963), p. 22
- 135) 後藤, 松下: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 1818
- 136) W. A. FISCHER and W. ACKERMAN: Arch. Eisenhüttenw., 37 (1966), p. 43 他