

技術資料

UDC 543 : 669.1

製鉄所における分析技術の現況と進歩*

遠 藤 芳 秀**

The Present Situation and Recent Development of Chemical Analysis Technology in Iron Works

Yoshihide ENDO

1. 結 言

最近の製鉄所における分析技術は、鋼種の多様化、高級化の傾向に加え、コストダウン指向による製鋼技術の著しい進歩に伴い、従来よりまして厳しさが要求され、それにより更に新しい発展期を迎えつつあるといえよう。我が国において過去四半紀の製鉄所における分析技術の変遷を顧みると、新立地に次々と建設された一貫新鋭製鉄所の近代の生産設備に対処するため、非能率的な化学分析から効率的な機器分析への移行の歴史であるといえる。すなわち、湿式化学分析を主体とした分析体系は発光、蛍光X線に代表される機器分析へと、機器分析はさらに電算機によるシステム化へと大きな変貌を遂げた。これにより大量の分析データを迅速にしかも精度よく生産現場に提供し、鉄鋼の生産、工程、品質などの管理に著しく貢献するとともに分析業務にもまた多くの効率的効果をもたらした。これらの分析法の推移についてはすでに本会講座その他に詳細にまとめられているのでそれらの文献¹⁾²⁾を参照せられたい。

しかしながら近年に至り、鉄鋼の生産は量から質の時代へと転換し、それに伴い分析情報はより多くの、より精度の高いものが生産現場から要求されるようになった。これに対処するためにはさらに高度の分析技術が必要であり、多様化するこれらの要求を満たすためには単一機器による個々の分析技術に依存するのみでは不十分であり、分析値の妥当性の評価にはあらゆる分析手法、分析機器を用いての分析技術の総合力が必要となつてきている。

このような観点から本稿では最近の製鉄所における分析技術の現況と進歩について総括する。

2. 製鉄所における分析技術

2.1 分析対象と分析手法

製鉄所における分析対象は一般に鉄鉱石、石炭などの

原材料に始まり、製鉄における配合原料、焼結鉱、溶銑、高炉スラグ、製鋼では炉、レードル中の溶鋼およびスラグさらに圧延後の製品に及ぶ。このうち製鉄所の分析で特にその頻度が高く、迅速性が必要とされるのは製鋼の精錬工程における溶銑、溶鋼の分析である。溶銑は必要に応じ脱硫され、転炉で精錬されて溶鋼となる。溶鋼はさらに目的により脱ガス工程を経る。

これらの炉内、炉外の精錬工程における分析は最近の新製品の開発、高級鋼指向などにより分析成分も多く、その濃度範囲は ppm から数 10% オーダーにわたり、しかも各成分の規格濃度許容範囲が狭いなど極めて厳しいものとなつている。

分析件数は粗鋼年産 1000 万 t 規模の製鉄所では月間約 20 万~35 万成分にも達する。ある製鉄所³⁾を例にして述べれば、この製鉄所は 1200 万 t の粗鋼年産能力を有しているが、現在は約 800 万 t ベースである。ここでは月間の処理件数は約 32 万成分で分析要員は 90 名である。この製鉄所における分析対象と分析手法との関係を図 1 に、主なる分析装置を表 1 に示す。図 2 に生産現場別の依頼件数比率と、その所要時間比率を示す。これによると製鉄所における分析の大半は製銑、製鋼工程のものが占めており、この中でも製鋼の比率が著しく高いことがわかる。一方、所要時間比率をみると製鋼の件数比率が 80% と高いにもかかわらず、時間比率は 50% と少ない。これは後述するように、作業の大半は能率のよい発光、蛍光X線などの機器分析で多元素同時定量していることによつている。

2.2 分析技術の推移

昭和 30 年~40 年代は化学分析から機器分析移行への大幅な変革がなされた。すなわち新たに建設された新鋭製鉄所の生産設備の大型化、連続化、高速化に対処するため、従来の化学分析法では迅速性の面からもまた能率的にも大量の分析処理が困難となり、機器化がより一段と進められ、分析業務が極めて効率化された。現在の分析

* 昭和 54 年 9 月 3 日受付 (Received Sept. 3, 1979) (依頼技術資料)

** 川崎製鉄(株)水島製鉄所 工博 (Mizushima Works, Kawasaki Steel Corp.)

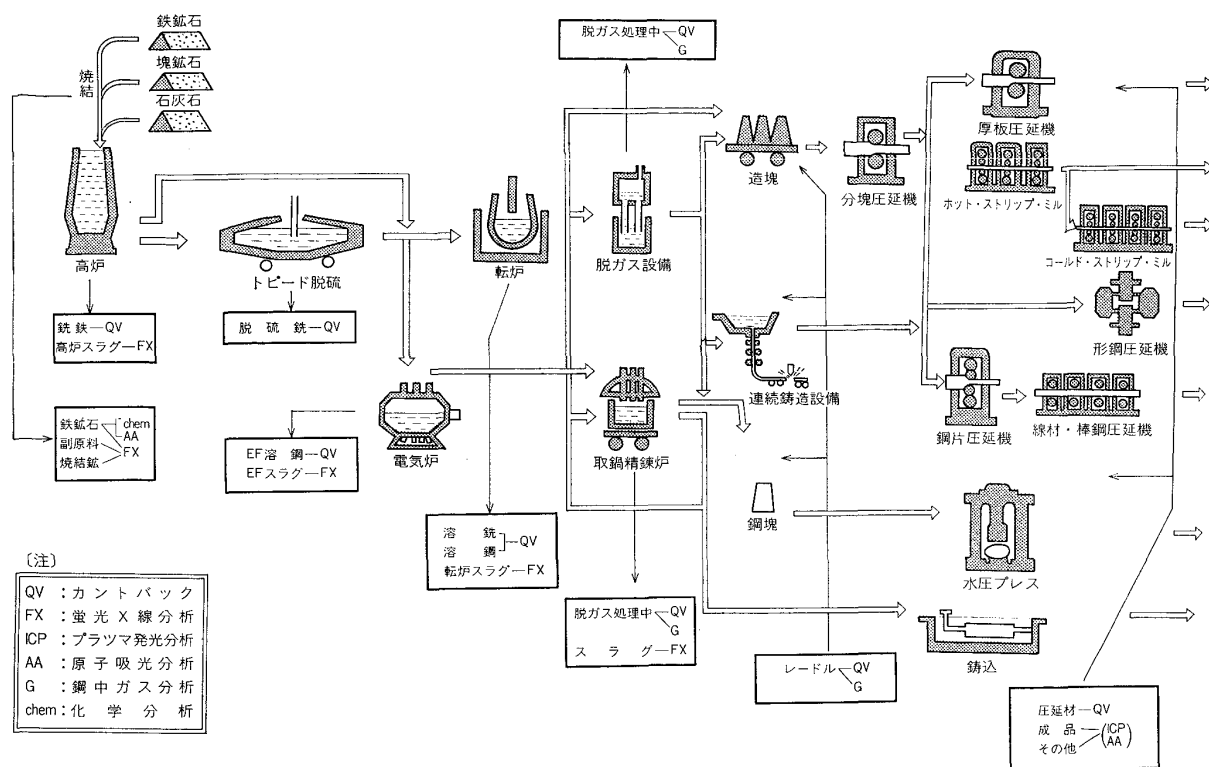
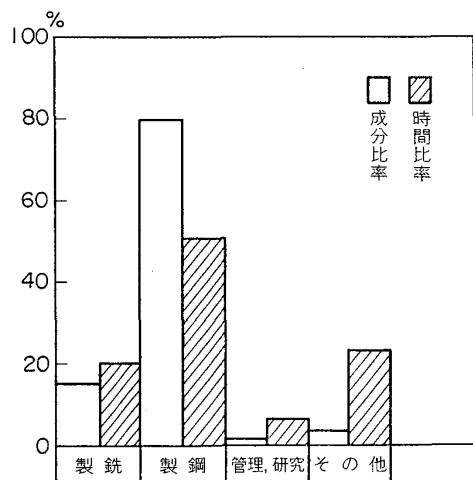
図1 分析対象と分析手法¹⁾

図2 部門別分析依頼比率と時間比率

システムの基本的なものは昭和30年代末期より始まる。これは大量の分析を必要とする焼結鉄、高炉スラグ、転炉スラグなどは蛍光X線で、また鉄鉄、鋼は発光分光分析で行うという分析体系である。さらに昭和40年代中期に至って発光、蛍光X線などの主要分析機器を電算機で結び、分析のデータ処理とその結果を生産現場に伝送するシステム化がなされ、これにより分析システムは製鉄所における総合システムの一部として寄与し、その役割を果たすことになった。

一方、製鉄所における分析の大半は機器分析での処理が可能となつたにもかかわらず、これらで分析できない

ものについては、依然として化学分析によらざるを得ない。これには、①試料の形状が機器分析に適合しないもの、②鉄鋼では冶金の履歴の相違、粉体での結晶組成の影響などにより、機器分析での標準化が困難なもの、③あるいは機器分析値のチェックなどがある。このような化学分析分野においても着実に合理化が進められ、昭和40年代前半には原子吸光法の導入をみ⁴⁾、これによりいままでの化学分析体系を一新した。例えば鋼中のAl分析は吸光度法によつていたが、鉄の分離に長時間を要し、精度にも問題があり、鉄鋼分析のネックとなつていた。しかしながら原子吸光法の出現により、この問題を一举に解決し、さらに鉄鋼、鉄鉱石中の分析対象元素の拡大が図られ、精度の向上と共に大きな効率的效果をもたらした。

また鋼中のガス分析では迅速性があり、かつ効率的な新しい機器が次々と導入された。窒素はケルダール法による湿式化学分析法から、不活性ガス・融解法に、また水素、酸素にも不活性ガス・融解法が採用され、さらに融解には操作が簡易で加熱時間の短いインパルス炉が用いられるようになった。

炭素、硫黄の定量では燃焼・電導度法(電量法)から操作が極めて簡単でかつ迅速性のある高周波加熱・赤外吸収法に変わり、これにより炭素、硫黄を同時定量できる利点もあつて作業能率の向上に大幅に寄与した⁵⁾。

昭和50年代に入り、ますます多様化する生産現場からの分析ニーズに対応すべく、機器分析では適用範囲の

表1 主 な 分 析 設 備

名 称	台数	使 用 目 的	備 考
発光分光分析装置	4	鉄鋼の迅速分析	真空分光計 (GV-200 又は GVM-100) 波長範囲: 1 700~3 400 Å 元素数: 18~20 元素固定 REM 1 200 (1 台のみ) Sol. Al, 可 (うち 2 台は高速発光) 島津製作所製
蛍光 X 線分析装置	2	高炉スラグ, 転炉スラグ, 焼結鉱, 鉄鋼の迅速分析	ターゲット: Rh 分光結晶: LiF, ADP, EDDT, NaCl, SiO ₂ , Ce, KAP 元素数: 8~17 元素固定 (スキャナ 1~2 台) 島津製作所製
原子吸光分析装置	5 1	鉄鋼, 鉱石類の分析 〃	日本ジャーレル・アッシュ社製 (JA-AA-IE, JA-AA-1) 日立製作所製所 (日立-207)
半自動ガラスビード成型機	2	蛍光 X 線用ガラスビードの成型	高周波出力: 1.5 kW 白金皿: 35 mm φ, Pt (95) Au (5) オランダフィリップス社製
プラズマ・発光分光分析装置	1	鉄鋼, 鉱石類の多元素同時定量	高周波出力: 27.9 MHz (Ar プラズマ) 波長範囲: 1 700~5 000 Å 元素数: 24 元素固定 ミニコンピュータ付 (8 K 語) 米・ジャーレル・アッシュ社製
電子計算機	2	機器分析用データ処理	CPU: OKITAC 4 300, STAC 5 020 ドラム: 65K 語, コア: 12K 語 CRT, PTP, PTR 付 島津製作所製
鋼中ガス分析装置	1 1 1 1 1 2	鉄鋼中酸素分析 鉄鋼中酸素窒素同時定量 鉄鋼中酸素分析 鉄鋼中窒素分析 鉄鋼中水素分析 〃	インパルス炉融解・赤外吸収法 (RO-17) 米・LECO 社製 インパルス炉融解・熱伝導度法 (TC-30) 米・LECO 社製 高周波融解・電気伝導度法 川鉄計量器製 インパルス炉融解・熱伝導度法 (TN-14) 米・LECO 社製 インパルス炉融解・熱伝導度法 (RH-IE) 米・LECO 社製 加熱抽出・定容測圧法 成瀬科学器械社製
鋼中 C・S 分析装置	1 2	鋼中炭素硫黄同時定量 鋼中炭素分析	高周波燃焼赤外吸収法 (CS-44) 米・LECO 社製 燃焼電気伝導度法 川鉄計量器製
ホトマツト	3	鉄鋼中 Si, Mn, P 分析	半自動吸光光度法 国際電気社製
元素分析装置	1	石炭コークス中の窒素分析	抵抗加熱-熱伝導度法 (N コーダー) 柳本製作所製
化学分析器具		—	化学天秤, 直示天秤, 分光光度計, pH メーター 自動滴定装置, その他

拡大がなされ, また化学分析分野でも後述するガラスビード・蛍光 X 線法, あるいは誘導結合プラズマ・発光分析法 (ICP) などの実用化により, さらに機器化が促進され, 既存の分析技術の発展に加えて新しい技術の導入がなされつつある。

このように新しい高度の分析技術に支えられた分析の生産性は高い能率となつて表れ, 前述の製鉄所における

分析要員と処理成分数の推移は図 3 にみられるように昭和 43 年度比の処理成分数が現在約 6 倍となつているにもかかわらず, 当初より少ない要員で処理されていることがわかる。

2.3 分析技術の現況

2.3.1 分析システム

(1) 試料調製の自動化

最も量的に多く、かつ即時分析が必要な製鋼工程からの機器分析では、分析される溶鋼試料の調製を自動化しようとする試みがなされている。気送管により搬送された溶鋼試料の切断機への自動装着、切断、研磨についてはすでに実用化がなされていたが¹⁾ さらに図4に示すように研磨された試料が自動的に分析室に搬送され、しかも試料は分配装置により生産工程ごとに分類され、試料テーブルにセットされるようになってきている⁶⁾。

そのほか、銑鉄試料の自動冷却研磨、鋼中ガス試料のポンプ試料からの自動切り出しなどの自動成型機⁶⁾ またドリルとカッターを備えた切削試料の採取位置⁶⁾ 設定な

ど新しい改良が加えられ、従来人手を要した試料調製の自動化にいくつかの考慮が払われている。

(2) 情報システム

機器分析を主体とした情報システムの一例を図5、6に示す。前者は前述の製鉄所³⁾ におけるもので分析機能を1ヶ所に集めた集中管理方式のものであり、後者は最近新たに増設された粗鋼年産300万tの製鉄、製鋼設備に対応するもので、分散管理方式によつている⁶⁾。生産現場からの必要な情報の入力、分析データの処理、生産現場などへの伝送、分析結果の作表などはすでに行われていたが、後者の例ではさらに分析所要時間の管理、対象検量線の自動選択、対標準試料による分析値の誤差管理、レール分析値と目標値の差を用いてのミス防止機能など細部にわたつてのレベルアップがはかられている。

ハード面では各分析機器を電算機で結びすべてのデータ処理、伝送などをこれにて行う方式と、各分析機器にマイコンを内蔵させ、作表、伝送などの共通部分のみを電算機で制御する形式とがある。いずれにしても一長一短があり、そのときにおける設置条件、外部システムの関連および経済的見地から選択されている。

2.3.2 機器分析

(1) 発光分光分析

溶鋼分析は極めて迅速性が必要とされ、その主力機器である発光分光分析では発光装置が高速化され、周波数800 Hz のものが開発された。これによると放電時間が約1/10に短縮され、その結果として予備放電から分析

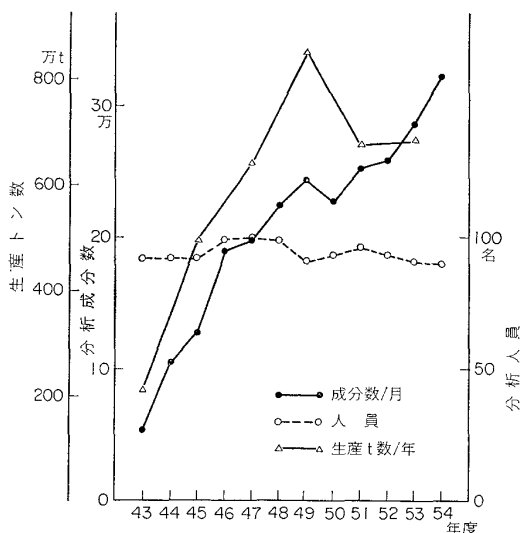
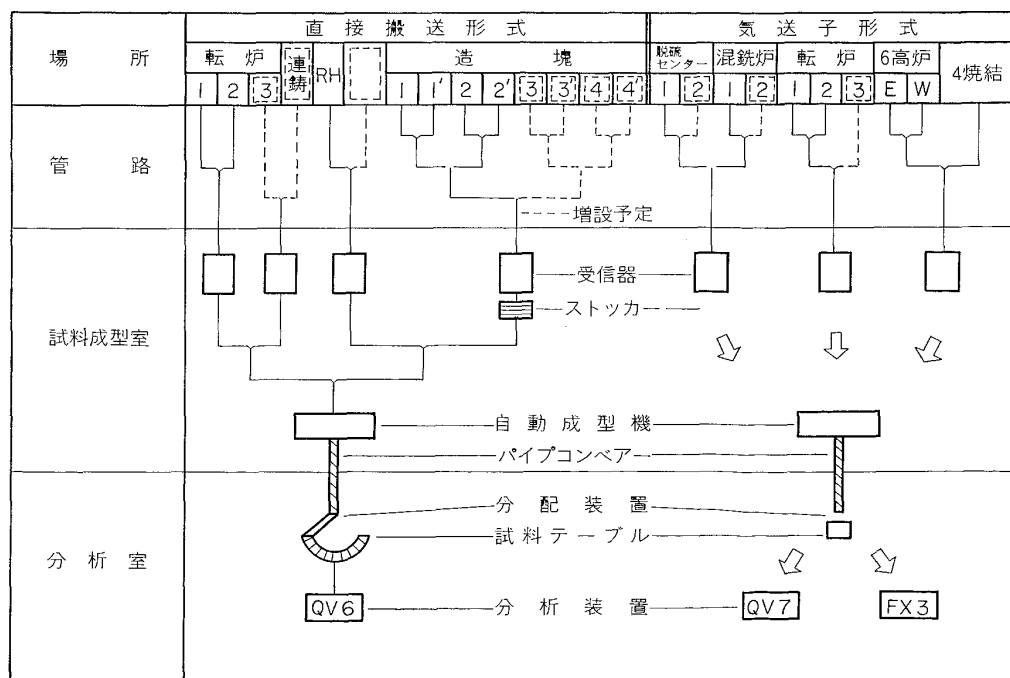
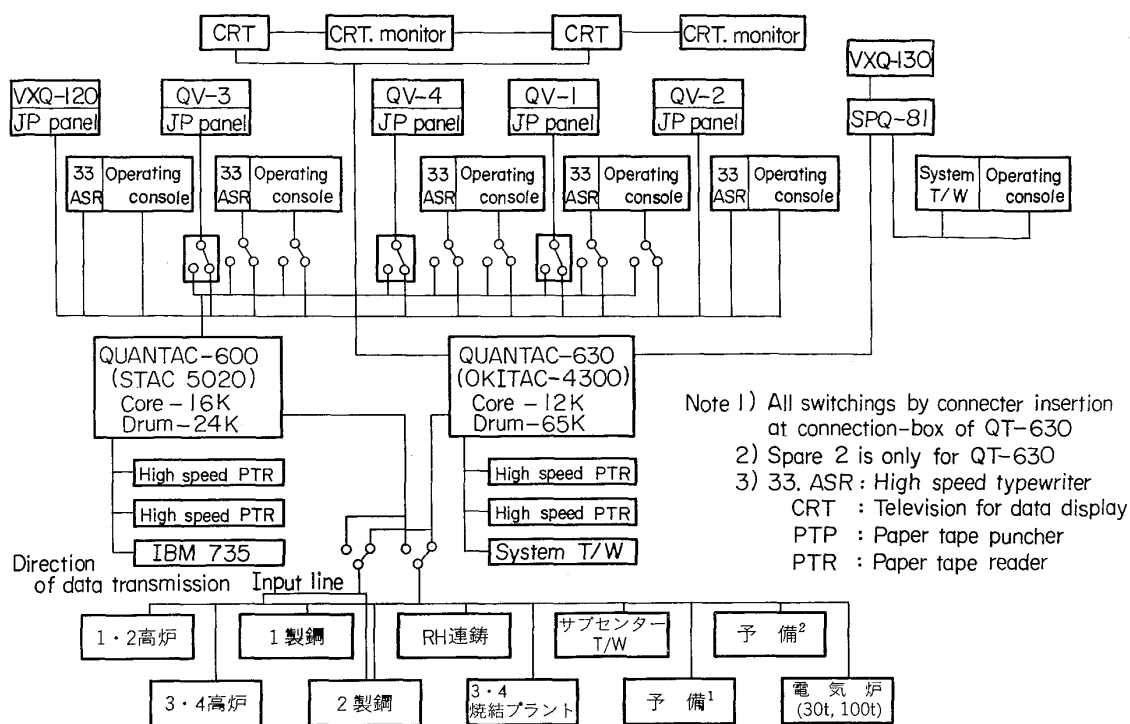
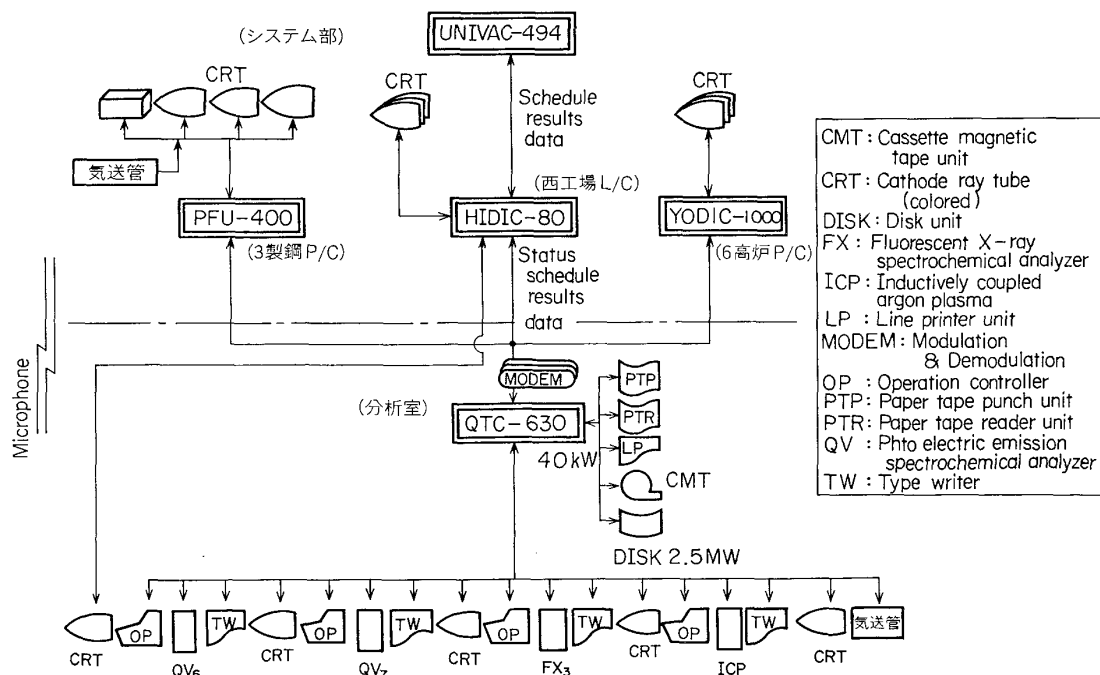


図3 分析成分数と分析人員推移



----- 将来案

図4 試料搬送フロー⁶⁾

図5 分析コンピュータシステム (集中管理方式)³⁾図6 分析コンピュータシステム分散管理方式⁶⁾

値のタイプアウトまで、すなわち分析の所要時間は 20 数元素につき約 10 s で可能となった。

この他発光分光分析の最近の進歩として挙げられるものに、放電ごとの元素の発光強度をパルスに転換しその強度ごとに分類する PDA (Pulse height Distribution Analyzer) 測光法がある。これによりある種の元素の形態分析が可能となった。現在までに報告されたものには

Total Al, Insol. Al (Al_2O_3), Sol. Al (Metallic Al, AlN) の分別定量があり⁷⁾、分析例を図 7 に示す⁷⁾。また PDA を用いて異常パルスを選別することにより定量精度の向上を図ることができる。これには $\text{S}^{8)}$ 、 $\text{B}^{9)}$ 、 Ca 、 $\text{Mn}^{10)}$ などの定量例がある。PDA は現有の発光分光分析装置に付帯させ、他の元素と同時定量ができるので主として溶鋼を対象とした迅速分析に用いられる。Al の

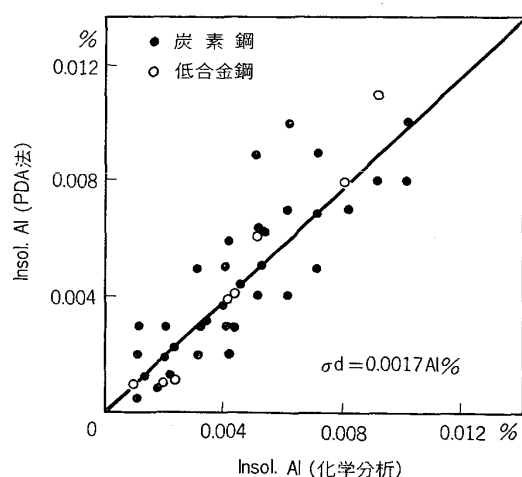


図 7-1 Insol. Al における化学分析との比較

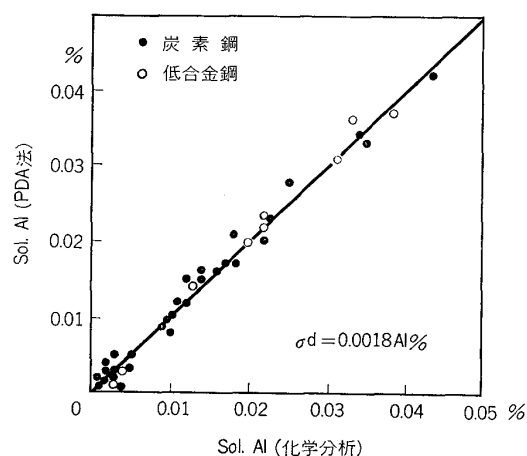


図 7-2 Sol. Al における化学分析との比較

図 7 PDA法による鋼中アルミニウムの形態別分析⁷⁾

形態分析は鋼質の判別に極めて重要なものであり、これの即時分析は製鋼技術の発展に資するところが大きい。

日本鉄鋼協会共同研究会分析部会（以下共研と略す）発光分光分析分科会では発光分光分析法による定量下限の拡大が検討されており、それらの成果¹¹⁾を表2にまとめた。これによれば ppm オーダーの C, P, S から Ni, Ti に至るまで十分な精度をもつて定量が可能である。

一方、発光分光分析法に関する基礎的研究も行われており、未解明であつた種々の現象も究明されている。例えば単に冶金履歴の影響として見逃されていた多くの層別検量線も相乗干渉¹²⁾、介在物の影響などが明らかになるにつれ、これらの現象を体系化することにより検量線の集約化、一元化の試みがなされている。

(2) 蛍光X線

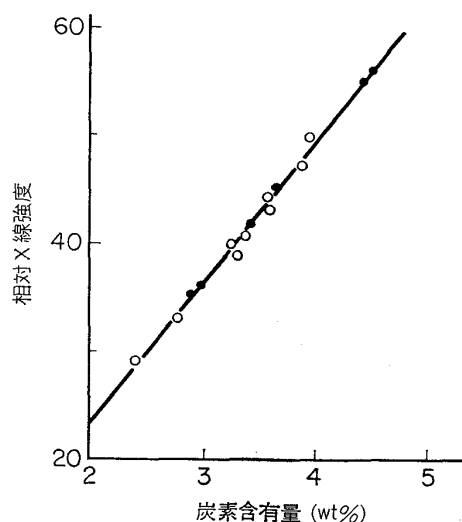
蛍光X線で鉄鋼分析を行う場合、ほとんどの元素は精度よく定量できるにもかかわらず、Cの定量ができない

表 2 発光分光分析における検出限界¹¹⁾

元素	スペクトル線 (Å)	定量限界*1 JIS(%)	検出限界*2 (3b%)	参加事業 所 数
C	1 930.9	0.005	0.0026	5
Si	2 516.1	0.005	0.0028	5
Si	2 124.2	0.005	0.0017	1
Mn	2 933.1	0.01	0.002	5
P	1 782.9	0.001	0.0005	2
P	1 775.0	0.001	0.0007	3
S	1 807.3	0.003	0.0015	5
Ni	2 316.0	0.005	0.0012	3
Ni	2 253.9	0.01	0.0031	2
Cr	2 677.2	0.005	0.0014	5
Cr	2 989.2	0.01	0.0075	1
Mo	2 020.3	0.005	0.001	5
Mo	2 775.4	0.005	0.001	1
Cu	3 274.0	0.01	0.0007	5
V	3 110.7	0.001	0.0006	5
Co	2 580.3	0.002	0.0029	4
Co	2 286.2	0.002	0.0004	1
Ti	3 372.8	0.002	0.0004	2
Ti	3 242.0	0.002	0.0011	4
Al	3 082.2	0.005	0.0025	7
As	1 972.6	0.005	0.0018	6
Sn	1 899.9	0.001	0.0014	4
B	1 826.4	0.001	0.00014	6
Zr	3 392.0	0.005	0.0013	6
Nb	3 195.0	0.005	0.003	4

*1 JIS G 1 253 (1973) の定量限界

*2 精度の回帰式の切片の3倍

図 8 鋳鉄中の炭素検量線¹³⁾

のがこの方法の欠点であつた。これについては薄窓形の Rh ターゲット X 線管球の使用、検出器の窓材にポリプロピレンの採用、特殊分光素子の開発などにより、感度的には発光分光分析には及ばないとしても図8に示すように高炭素域では定量が可能となつた¹³⁾。

また新しい種々の分光結晶が開発され P, S, F, Mg など軽元素の定量精度が著しく向上し、ハード面ではマイコンの内蔵などにより測定条件の選定、各種機能の選択、故障の発見などの自動化が進んでいる。

発光分光分析と同様に共研・蛍光X線分科会でも定量

表3 適用元素及び定量範囲¹⁴⁾

適用元素	定量範囲 (%)	適用元素	定量範囲 (%)
けい素	0.004~4.5	マグネシウム	0.02~0.2
マンガン	0.003~15.0	ニオブ	0.002~7.0
りん	0.001~0.3	タンタル	0.004~1.1
硫黄	0.001~0.5	ジルコニウム	0.002~0.35
銅	0.004~7.0	鉛	0.003~0.4
鉄	0.02~20.0	すず	0.002~0.15
ニッケル	0.008~85.0	亜鉛	0.003~0.1
クロム	0.003~40.0	ビスマス	0.001~0.1
モリブデン	0.002~13.0	アンチモン	0.002~0.1
タングステン	0.005~22.0	ひ素	0.002~0.1
バナジウム	0.003~5.5	セレン	0.002~0.2
コバルト	0.004~40.0	テルル	0.004~0.1
チタン	0.002~6.0	セリウム	0.005~0.3
アルミニウム	0.005~12.0	ランタン	0.003~0.2
カルシウム	0.002~0.1		

範囲の拡大が図られており、表3¹⁴⁾ でみられるように10 ppm オーダーの微量域でも十分定量できる元素もある。

またこの分科会では吸収励起効果、スペクトル線の重なりなどによる共存元素の影響量の補正法が検討され¹⁵⁾ この補正法の確立により正確さは一段と向上した。

分光結晶を用いない非分散の蛍光X線分析法がある。これは半導体検出器 Si(Li) によるエネルギー分散により、各元素を定量する方法で、一つの半導体で多くの元素が定量できる特長があり¹⁶⁾、製鉄所では異材の抽出などに用いられる場合がある。

2.3.3 化学分析

(1) 湿式化学分析 (重量法, 容量法, 吸光光度法)

機器分析の発展により、これらの分析法は限定された成分、特定の濃度において用いられるのみで、一般分析にはほとんど使用されていない。

この分野において最近新しい進展をみた2, 3の例について述べる。

鉄鋼中の硫黄は製鋼技術の進歩により、ppm オーダーのものが出鋼されている。硫黄の定量は発光分光分析あるいは高周波燃焼・赤外吸収法などで迅速に定量できるが、これらの方法は化学量論に基づいた絶対分析法でなく、標準試料との対比による相対的分析法である。ppm オーダーにおける硫黄の定量は今まで信頼できる方法がなく、機器校正用標準試料の標準値を決定するためにもまず分析法の確立が必要となつた。そのため共研・硫黄小委員会では分析法の審議が行われ、新たに H₂S 還元・メチレン青法が取りあげられた¹⁷⁾。この方法は精度、正確さにすぐれており、近く JIS 法としても採用されることになつている。

また製鉄所において最も重要な鉄鉱石中の鉄の定量には SnCl₂ 還元・K₂Cr₂O₇ 滴定法が用いられていたが、この方法は水銀を用いるため環境保全の面から問題があり新たに TiCl₃ 還元・K₂Cr₂O₇ 滴定法が提案され¹⁸⁾ すぐれた結果が得られた。ISO・TC102 (鉄鉱石) ではこの

方法に加えて、Ag カラムで鉄(III)を還元し、K₂Cr₂O₇ で滴定する方法¹⁹⁾ も提案されている。

(2) 原子吸光法

すでに述べたように原子吸光法の導入は従来の分析法に新風を与えた。この方法は鉄鋼、鉄鉱石中の ppm オーダーから数%までの各種元素の定量に広く用いられてきた。ICP など多元素を同時定量できる装置が開発された現在においても、微量域の定量ではむしろ原子吸光法のほうが共存元素の影響が少なく、信頼性が高いので今後ともその利用価値は失われない。

原子吸光法の最近の動向としては直接法から溶媒抽出あるいは沈殿分離操作を併用し、極微量元素を定量しようとする試みがなされている。例えば As, Sb, Sn の定量に水素化物による気化分離法²⁰⁾が、また P の定量にりん・モリブデン酸、有機溶媒による Mo からの間接法²¹⁾あるいは Sn の TOPO-MIBK 抽出による定量法²²⁾などが報告されており、いずれも ppm のオーダーを対象としている。

以上は化学炎によるものであるが、フレイムレス分析法による鉄鋼分析への応用についても検討されている。これによると極微量定量の可能性はあるが、原子化の条件、バックグラウンド、あるいは再現性などの点で、フレイムと比較して未解決の問題が多く、特殊な場合を除いて鉄鋼分析での実用化はさほど期待がもてない。

(3) 化学分析法の位置づけ

製鉄所における化学分析はくり返し述べたように人手を要し非効率であるので、実作業では原子吸光法を含む一般の化学分析法はその特長ある一部の分野のみを残し、効率的な機器分析へ移行する傾向は今後さらに続くものと予想される。しかしながら前述の硫黄の定量でもふれたように機器分析に用いる標準試料の標準値決定あるいは機器分析値のチェックには絶対法としての化学分析での評価が必要である。この意味からも今後の化学分析のあり方は、たとえそれが複雑な方法であつたとしても、化学量論に立脚した絶対法として精度の高い正確性のある方法の確立が必要となろう。これは最近問題とされている微量域の定量において特にその必要性が高い。

(4) 標準試料の評価

分析法の妥当性あるいは分析結果の精度、正確さを確かめるための標準試料の役割は極めて大きい。現在鉄鋼関係の標準試料は世界各国で製造され販売されている。例えば、JSS (日), NBS (米), BCS (英), BAM (独) などはその例である。JSS (日本鉄鋼標準試料) は鉄鋼、鉄鉱石、フェロアロイなど多くの鋼種、銘柄が網羅されており、分析値の信頼性が高く、すぐれた標準試料としての世界的評価があり、ISO における分析法審議のための国際的共同実験にも用いられている。この JSS は新しい分析法の導入、検討、改訂などに著しく寄与し、分析化学の進歩に貢献している。これは共研・標準試料委員会の

表 4 ICP の分析精度と他の方法との対比

(1) 鉄 鋼		(n=10.%)									
成 分		Si	Mn	P	Cu	Ni	Cr	Mo	V	Al	B
$\bar{x}$		0.32	0.85	0.023	0.043	0.75	0.24	0.46	0.082	0.044	0.0052
ICP	σ	0.0023	0.0044	0.0007	0.0017	0.0029	0.0025	0.0025	0.0009	0.00086	0.00009
湿式分析法*	σ	0.0058	0.0073	0.0009	0.0018	0.0053	0.0034	0.0053	0.0022	—	0.00025
原子吸光法**	σ	—	0.0100	—	0.0019	0.0061	0.0029	0.0058	—	0.00099	—

* JIS G 1201 (1969) により算出した。

** JIS G 1275 (1975) により算出した。

(2) 鉄鉱石

(n=5.%)

成 分		SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	Mn	P
$\bar{x}$		5.24	2.13	1.05	0.68	2.03	1.95	0.038
ICP σ		0.041	0.041	0.025	0.011	0.004	0.002	0.0012
ガラスビード法 σ		0.062	0.063	0.028	0.020	0.006	0.006	0.0011
化学分析* σ		0.045	0.040	0.030	0.020	0.005	0.008	0.0020

* JIS M 8202 (1971) により算出した。

功績に負うところが大きい²³⁾。

2.3.4 ガス分析

鋼中のガス分析は近年における高級鋼指向に伴い、とくにその重要性が増してきている。鋼中の酸素、窒素、水素などは脱ガス工程あるいは次工程でのアクションのため即時分析が必要な場合が多く、その含有量も最近では、酸素あるいは窒素が 10 ppm オーダーのものが出鋼されている。

酸素分析では数年前までは 14 MeV による中性子放射化分析法が溶鋼の迅速分析に用いられるところがあったが、トリチウムターゲットの供給の問題あるいは放射性同位元素使用の管理基準の強化のために現状ではほとんど用いられていない。

鉄鋼中のガス分析については須藤らの総説²⁴⁾があるが最近では不活性ガス融解法が一般的に用いられ、融解にはインパルス炉、検出には赤外吸収、熱伝導法が使用されている。これらの方法は操作の簡便性、迅速性においてすぐれ、所要時間は 1～2 分である。鋼中ガス分析装置には上述の方法による二元素同時定量のものも実用化されている。例えば不活性ガス融解・熱伝導度法による酸素と窒素の定量がそれである。

鋼中ガス分析において最も重要な問題として標準化に関するものがある。ガス分析は一般には標準試料の標準値との対比によつて求める相対分析法である。ここで特に注意する必要があるのは実際試料と標準試料とにおいてその成分およびガス組成により構成される介在物（例えば窒化物、酸化物、水素化物）の存在形態の差が抽出率その他に影響して誤差の原因となることである。したがつて標準化に用いる標準試料は実際試料とほぼ組成を同じくするものから選ぶ必要がある。次に ppm オーダーにおける微量域定量における問題点である。現在酸素、窒素ともに ppm オーダーの標準試料は市販されて

表 5 ICP による標準溶液の測定精度ならびに検出下限、定量下限²⁶⁾。(n=10, $\sigma \times 10^{-4}$, %)

濃度 元素	0.001% ①	0.005 %	0.10 %	1.0%	検出下限 ① $\times 2\sigma$	定量下限 ① $\times 3\sigma$
Si	0.94	0.94	2.8	42	1.88	2.82
Mn	0.06	0.06	1.0	8	0.12	0.18
P	3.20	3.20	6.0	—	6.40	9.60
Cu	0.90	0.90	11.0	84	1.80	2.70
Ni	0.68	0.68	2.7	13	1.36	2.04
Cr	0.50	0.50	1.4	12	1.00	1.50
Mo	0.44	0.44	2.5	36	0.88	1.32
W	1.60	1.60	3.6	25	3.20	4.80
V	0.28	0.28	2.4	16	0.56	0.84
Co	0.40	0.40	1.3	6	0.80	1.20
Ti	0.24	0.24	4.0	22	0.48	0.72
Al	0.76	0.76	11.0	—	1.52	2.28
As	4.00	4.00	17.0	—	8.00	12.00
Sn	4.00	4.00	6.0	—	8.00	12.00
B	0.70	0.90	(0.01) 1.0	—	1.40	2.10
Nb	0.80	0.80	2.2	—	1.60	2.40
Zr	0.12	0.12	2.0	—	0.24	0.36
Ce	1.70	1.70	1.8	—	3.40	5.10
La	0.36	0.36	2.6	—	0.72	1.08
Ca	0.74	0.74	—	—	1.48	2.22
Mg	0.08	0.10	1.6	—	0.16	0.24
Sb	2.50	2.50	—	—	5.00	7.50
Zn	0.50	0.72	—	—	1.00	1.50

* 1 g 相当濃度(%), Fe 0.5g/100ml

いない。したがつて検量線は外挿法によらざるを得なく、その結果は必ずしも正しい保証がないこと、さらにガス分析においては窒素のケールダル分析法以外には信頼できる絶対法がなく、わずかに現存する真空抽出法も抽出率、精度において問題があることなどである。今後これらについてさらに検討する必要がある。

また溶鋼中の水素定量において黒鉛るつぽを用いると、試料中のクラックなどに介在した水により異常な高値を与えるとの報告もありこの対策についても述べられ

ている²⁵⁾。

2.3.5 化学分析の機器化

最近、化学分析から機器分析に移行したものの例について述べる。

(1) ICP

溶液分析法として極めて将来性のある方法である。この方法の特長はトーチの温度が $7000^{\circ}\sim 8000^{\circ}\text{C}$ と高く、したがって原子吸光法におけるような化学的干渉が少ないこと、操作が簡単で迅速性があること、多元素同時定量ができ、実用鋼を対象とする場合は CS を除いてすべての成分とその濃度範囲が定量できるので、大量の分析処理を行う製鉄所では効率の効果が大きいこと、精度の点からも JIS 化学分析法、原子吸光法と比べて遜色がないことなどが挙げられる。表4に他の方法との精度の比較を、表5にこの方法の検出下限を示す²⁶⁾。

ICP 法の実用化により、従来用いられていた化学分析法の多くはこの方法に移行し、対象も鉄鋼から鉄鉱石²⁷⁾、介在物²⁸⁾などとしてに拡大されるであろう。

一方、この方法は一般に検出下限が ppm オーダーまでであるにもかかわらず、原子吸光と異なり発光現象によるため共存元素の近接線の影響が大きいこと、未知試料では正確なバックグラウンドが得られにくいなどの欠点もあり、微量の定量には今後更に多くの実験が必要とされる。

(2) ガラスビード・蛍光X線法

鉄鉱石、高炉配合原料などの分析は製鉄所においては分析頻度も高く、かつ品質、工程管理には極めて重要である。しかしブリケット法での蛍光X線分析では鉄鉱石の銘柄により結晶組成が異なるため、銘柄別による多数の層別検量線が必要であり、事実上粉体のままでの直接定量は困難である。そのため硼砂などのフラックスを用いて融解し、ビードを作製することによりマトリックス効果をなくし、蛍光X線で定量する方法²⁹⁾が実用化されている。融解装置は高周波によるものや、抵抗加熱によるものが市販されており、融解には白金合金が用いられ、ビードの大きさは $30\sim 40\text{ mm}$ である。共研・蛍光X線分科会ではこの方法による鉄鉱石分析の共同実験が行われており、その結果を表6に示す³⁰⁾。

この分析法は従来複雑な操作が必要とされていた化学分析法に代わるべき方法であり、鉄鉱石のみならず粉体のままでは標準化が困難な他の鉱石、耐火物、特殊スラグなどにも応用でき、大幅な効率化が達成された。

(3) 化学分離・蛍光X線法

化学処理のみでは相互の分離が困難な元素あるいは定量するための目的元素の純粋な化合物が得られないものなどについては、化学分析と蛍光X線のそれぞれの特長をいかすことにより効果が得られる。例えば Zr と Hf ³¹⁾、あるいは La 、 Ce 、 Y 、 Nb ³²⁾などは化学分析では相互の分離は不可能であるが、化学分離により同属の元素を沈

表6 ガラスビード法の精度³⁰⁾

成 分	正 確 度 (σ_d) %	再現精度 (σ_p) %	平均含有率 (%)
全 鉄	0.30	0.040	62.0
け い 酸	0.075	0.068	5.1
マ ン ガ ン	0.007	0.003	0.2
り ん	0.002	0.002	0.081
酸 化 チ タ ン	0.015	0.014	1.0
酸化カルシウム	0.023	0.014	1.5
酸化マグネシウム	0.046	0.048	0.7
酸化アルミニウム	0.048	0.032	1.8
銅	0.004	0.003	0.021

殿させ、その沈殿物を蛍光X線で定量すれば容易に相互の分離定量が可能となる。この場合沈殿物は直接またはガラスビードにし蛍光X線で定量される。

また蛍光X線を用いることにより、目的元素のみ完全に分離していれば他の共存物があつてもその影響を受けない特長もある。これには W を沈殿分離して定量したり、あるいは As を気化分離で定量した例がある³¹⁾。

(4) 化学分析の自動化

既述の(1)～(3)についての機器化は化学分析とは全く異なつた手法を用いてなされたものであるが、化学分析そのものを自動化する試みがなされ、実用化されている。これは鉄鋼中の P 、 Mn 、 Si 分析などの自動化にみられるように、試料を溶解後の分液、試薬の添加、発色、吸光度の測定、分析値のタイプアウトなど設定されたタイムスケジュールにより自動的に行われる³³⁾。処理能力はおおの約 60 件/8h である。

現在市販されているものには上述の成分の外に試料溶解の自動化³⁴⁾あるいは B ³⁵⁾、 Sol. N などがある。

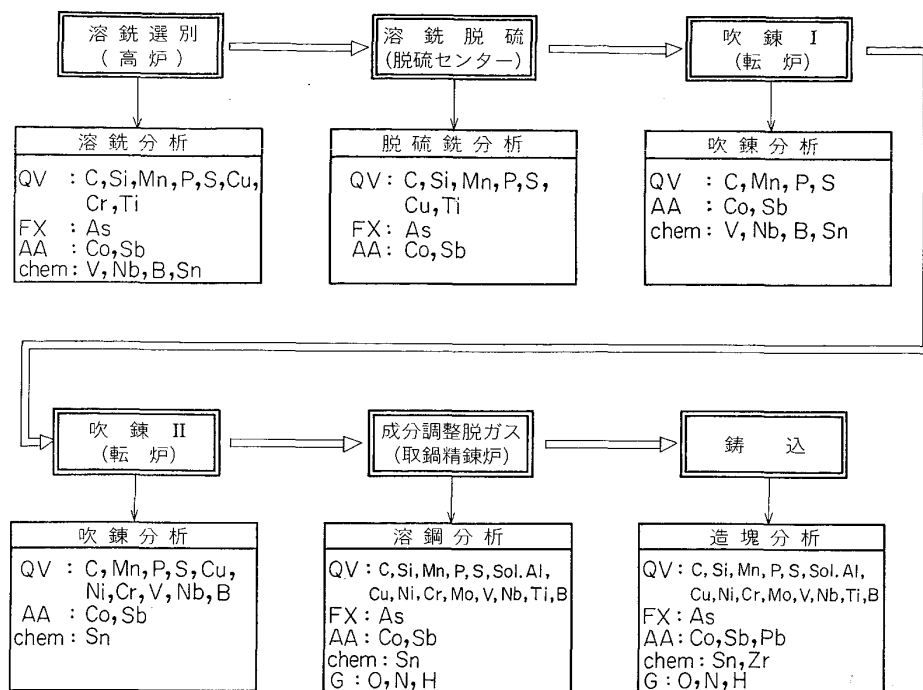
これらの自動装置は能率の点よりもむしろ定量値の個人誤差が少なく、熟練を必要としないところに特色がある。

3. 分析機能の総合化

いままでは主として単一機器あるいは単一分析手法による分析技術の現況と発展について述べた。いうまでもなくこれら個々の分析技術はそれぞれの分野において著しい進歩をみ、製鉄所における生産性、品質の向上、研究開発などに寄与した。

しかしながら、近年における製鋼技術はますます高度化し、個々の単一技術のみでは多様化した生産現場の要求に対応できず、そこには新技術導入の必要性とともに既存のあらゆる分析機器、分析手法の特長をいかした分析法の選択、かつ分析値の妥当性を評価するための総合的な分析技術が必要である。

これについて原子炉用鋼材を一つの具体例として述べよう。原子炉用鋼材はその性格上成分規格は極めて厳しいものとなつている。図9にその製造工程および分析成分とその手法を示した。これよりわかるように溶銑、合



注) QV : カントバック, FX : 蛍光X線分析, AA : 原子吸光分析, Chem : 化学分析, G : 鋼中ガス分析

図 9 原子力材精錬工程と分析手法

金鉄などの材料からも吟味され、徹底した脱りん、脱硫、脱ガスが行われる。そのため各工程においてはppmオーダーの微量成分をはじめ多くの成分を迅速に分析する必要があり、定型的な機器分析では対応できず、化学、蛍光X線、発光分光分析、ガス分析などすべての分析機能が参画し、それぞれの特長がいかされている。特に炉中における精錬は分析結果による依存度が極めて高く、成分適中の成否は分析技術の水準の高さが支配するものである。

さらにこのことは分析機能を生産現場に分散させる分散管理方式では、単一機器のみによる管理分析であるため生産現場の密度の濃い要求にはこたえられにくく、そこには総合的な分析機能の濃化の対策が必要となろう。

4. ま と め

製鉄所においては今後とも製銑、製鋼技術のたゆまない発展に伴い生産部門、研究部門などから分析部門への精度、迅速性、分析コストに対する要請はますます強くなるものと予想され、分析の重要性もさらに増加するであろう。これからの分析はさらに機器化が促進されるとともに、多様化する生産現場の要求を満すための分析機能の総合化、レーザー光線などによる溶鋼の直接分析法などが検討されるであろう。

おわりに本稿をまとめるに当たり、この報告は日本鉄鋼協会・共同研究会・鉄鋼分析部会、各分科会の資料によるところが大であり、この会の委員各位に対し感謝の意を表します。

追 記

本稿脱稿後、“鉄鋼分析における最近の進歩”と題し、本会技術講座が開催されている³⁶⁾。これには鉄鋼分析各分野における技術動向の詳細がまとめられており、参考となるところが極めて大きいと考えられる。合せて参照せられたい。

文 献

- 1) たとえば遠藤芳秀, 白浜 浩: 第 16 回西山記念講座, (1972), 日本鉄鋼協会
- 2) 鉄鋼分析特集号: 鉄と鋼, 60(1974), p. 1727
- 3) Y. ENDO, T. HATA: Trans. ISIJ, 12(1972), p. 52
- 4) 遠藤芳秀, 中原悠紀: 鉄と鋼, 60(1974), p. 1787
- 5) 遠藤芳秀, 坂尾則隆: 鉄と鋼, 59(1973), S 564
- 6) 田村耕治, 近藤喜代太: 川鉄技報, 10(1978), p. 240
- 7) 小野寺政昭, 佐伯正夫, 西坂孝一, 坂田忠義, 小野準一, 福井 勲, 今村直樹: 鉄と鋼, 60(1974), p. 2002
- 8) 小野準一, 福井 勲, 今村直樹: 島津評論, 35(1978), p. 15
- 9) 佐藤昭喜, 伏田 博, 成田正尚, 伊藤照夫: 鉄と鋼, 64(1978), S 359
- 10) 伊藤六仁, 佐藤昭喜, 伏田 博, 成田正尚: 鉄と鋼, 64(1978), S 514
- 11) 井樋田睦: 鉄と鋼, 62(1976), p. 749
- 12) 遠藤芳秀, 杉原孝志, 斎藤啓二, 松村泰治: 鉄と鋼, 62(1979) 12, p. 1774
- 13) 新田智也: 特殊鋼, 27(1978), p. 33

- 14) 共同研究会・鉄鋼分析部会・蛍光 X 線分科会資料, F X. 489(1978)
- 15) 鉄鋼の工業用光線分析方法, (1973), [日本鉄鋼協会]
- 16) 白岩俊男, 藤野允克, 小田泰雄, 山中和夫: 鉄と鋼, 60(1974), p. 1910
- 17) 大槻 孝, 徳部春雄, 山田 大: 製鉄研究, 287(1976), p. 41
- 18) 佐伯正夫, 西坂孝一, 岩本元繁, 安達 晃: 鉄と鋼, 60(1974), p. 2045
- 19) ISO 鉄鉱石分析専門委員会資料, ISO 分 2729, (1978)
- 20) 辻野隆三, 山本秀彦, 上田貞夫, 須藤 徹, 沢崎陽次: 分析化学, 23(1974), p. 1378
- 21) 猪熊康夫, 遠藤 丈: 鉄と鋼, 63(1977), p. 1026
- 22) 共同研究会・鉄鋼分析部会・化学分析分科会・鉄鉱石分析小委員会資料: 鉄分小委-97, (1978)
- 23) 池野輝夫, 大槻 孝: 鉄と鋼, 60(1974), p. 1768
- 24) 須藤恵美子, 斎藤守正: 鉄と鋼, 60(1974), p. 1805
- 25) 遠藤芳秀, 松村泰治, 坂尾則隆: 鉄と鋼, 63(1977), p. 2391
- 26) 遠藤芳秀, 坂尾則隆: A & R, 17(1979), p. 105
- 27) 遠藤芳秀, 坂尾則隆: 共同研究会・化学分析分科会, (1979), CA-1470
- 28) 田中 勇, 黒沢文夫, 佐藤公隆, 大槻 孝: 鉄と鋼, 65(1979), S 362
- 29) 川村和郎, 渡部 弘, 内田虎男, 山口春雄: 鉄と鋼, 60(1974), p. 1892
- 30) 佐藤秀之: 鉄と鋼, 63(1977), p. 1200
- 31) 遠藤芳秀, 松村泰治, 杉原孝志: 鉄と鋼, 65(1979), p. 120
- 32) 松村哲夫, 諸岡鍊平, 山谷直美, 五藤 武: 鉄と鋼, 59(1973), p. 1159
- 33) 田口 勇, 小野昭紘, 松本龍太郎: 鉄と鋼, 60(1974), p. 2035
- 34) 川村和郎, 渡辺俊雄, 森田矩夫: 鉄と鋼, 60(1974), p. 2027
- 35) 川村和郎, 大坪孝志, 古川 洸: 鉄と鋼, 60(1974), p. 2018
- 36) 第61回, 62回西山記念講座(1979): 日本鉄鋼協会