

わらない。しかし、緻密な合金層が形成されるので、LTS の場合には耐食性の改良に効果が期待されることを示した。

(討38) 缶用クロムめつき鋼板の溶接性に及ぼす表面性状及び異種めつきの影響

(川崎製鉄(株)鉄鋼研究所 中小路尚匡ほか)

TFS は表層の Cr 酸化物の電気抵抗が大であり、この皮膜を研削除去しなければ溶接できない。本報告は Cr めつきの途中で電気量 $1.5 \text{ クーロン}/\text{dm}^2$ の陽極電解を行うと、下地鋼の結晶方位に影響されずに均一に粒状 Cr が析出し、TFS の溶接性が改良されることを明らかにした。さらに、Cr 上に約 $0.3 \text{ g}/\text{m}^2$ の Sn めつきを施すと、板と銅電極界面、及び板-板界面の接触電気抵抗が著しく小さくなり、溶接性が著しく向上することを示した。

以上 8 件の講演後行われたパネルディスカッションでは、まず淡色果実缶の孔食の問題が取り上げられた。

討33 で 0.75% クエン酸溶液が用いられた理由、実缶との対応性、合金層電位、TSC 値で孔食性を判定可能か、合金層量の増加が洋梨シロップ中で卑な電位になるのはなぜか、鋼中の Mn 量の増加が TSC 値に効果があるのはなぜかなど多くの問題点が提起された。この孔食の問題は鋼成分、ぶりき製造条件及び内容物などの観点より、今後詳細に解明すべきであるということで関係者の意見は一致した。

つぎに塗装缶の腐食に関連し、塗膜のカソード剥離現象は非常に重要であり、その原因究明のため、鋼板表面と塗膜の界面状態の十分な解析の必要性が強調された。

各講演に対して、事前に多くの質問を受けていたが、時間が取れず十分な解答がなされなかつたことを反省すると共に、今後の討論会の参考としたい。

全討議終了後、Rasselstein AG の Dr. TAEFFNER より次のようなコメントがあつた。(1)鉄鋼メーカーだけでなく、製罐メーカーも参加した本討論会で、幅広い意見が聞け非常に有意義であつた。特に、缶の耐食性の評価方法として紹介された新しい試験方法は、実缶試験と並行して、今後取り入れていくべき有効な方法である。(2) Ni めつき鋼板や、Sn めつきした TFS など新しい溶接缶用材料が紹介されたが、コスト的にヨーロッパでは期待される材料でなく、単に薄 Sn めつきした LTS の方が有利と考えている。(3)ヨーロッパでも、TFS がしだいに缶用材料の主流となつてきたが、飲料缶としても TFS の接着缶は有効と考えていない。(4)淡色果実缶の孔食問題は興味のある問題であり、今後、より詳細に検討されるべきであろう。Dr. TAEFFNER のコメントは、世界的な視野で缶用材料の今後の動向を考える上で、有意義であつた。

ついで、東洋製罐(株)技術本部長北村陽一博士より、容器材料としてスチールが、アルミニウム、プラスチック

クなどにたいし優位に競合していくためには、軽薄化は不可欠である。スチールの板厚減少にともなう加工性の低下を、鋼材質面及び製造技術面より検討し、加工性を向上させることが今後の研究課題の一つであると指摘された。更に、スチール表面と有機材料の相互関係を明確にすることが必要である。すなわち、種々の表面分析機器を駆使し、スチール表面と有機材料の界面の状態を解明し、その結果にもとづいて、複合材料の開発がなされなければならないと、示唆に富んだコメントをいただいた。

鉄鋼製品の中で、缶用表面処理鋼板は今後よりいつその発展が期待される分野であり、本討論会で提起されたさまざまな問題点は、鉄鋼メーカーだけでなく、製罐メーカーともども共通の認識の下で、早急に解決されていくことが期待される。

最後に、寒い日であつたが、講演者をはじめ本討論会に参加いただき熱心に討論下さつた各位に深く感謝すると共に、討論に十分な時間が取れなかつたことを陳謝致します。本討論会が缶用材料の今後の方向を考え、発展させる上で、極めて有意義であつたことを重ねて強調し、本討論会の概要報告とする。

VI. 金属材料の極微量分析

座 長 日本鋼管(株)中央研究所

岩 田 英 夫

副座長 川崎製鉄(株)鉄鋼研究所

松 村 泰 治

鉄鋼製品高級化の一つの指向として、不純物元素の極限化及び添加元素の極微量域での制御がある。このために各元素分析法の定量下限への要求がシングル ppm あるいはそれ以下とますますきびしくなつており、高感度分析技術の開発が大きな課題となつている。一方、鉄鋼以外の新素材の研究開発も盛んになつているが、この分野では更にその要望は ppb レベル以下である。

このような状況から、微量分析技術の現状を把握し、今後の進むべき方向を討議するために本討論会が企画された。討論の対象はバルク分析とし、技術分野としては化学分析及び機器分析の両者とした。

応募討論は、

純粋な化学分析に関するもの	3 件
機器を用いる化学分析に関するもの	2 件
新しい機器分析に関するもの	4 件

とほぼ全分野にわたつた。

以下に講演及び討論の要旨を記述する。

(討39) 鉄鋼中の微量 C, N, O, P, S の化学分析方法

(日本鋼管(株)中央研究所 瀬野英夫ほか)

各元素とも絶対定量を前提とし、Cは硫酸分解-過酸化水素酸化-非水溶媒滴定法を検討した結果、 $C.V \leq 10\%$ で $10 \mu\text{g}$ C以下の定量が可能である。Nは鋼中空化物分析用に開発したアルカリ融解-電量中和滴定法がブランクが低くかつ安定しており 1 ppm 以下に適用可能である。Oについては一般に用いられている不活性ガス融解-赤外線吸収法は 1 ppm 付近の感度はあるが、サンプリング及び試料調製時の汚染防止が重要であること、また Al 強脱酸鋼においては Al_2O_3 より求めた酸素と全酸素は良く一致し、 Al_2O_3 分析の方がマトリックスよりの分離濃縮が確実であり、妨害要因も少ないと報告した。

Pはモリブデン青吸光度法において、活性アルミナによるPの分離濃縮及び発色・吸光度測定にフローインジェクション技術を利用することにより 0.2 ppm Pの定量が可能である。Sは還元蒸留-メチレン青抽出-吸光度法を検討した結果 0.5 ppm Sの定量が可能であつたと報告した。

(討40) 燃焼-電導度法及び赤外線吸収法による鉄鋼中微量炭素の定量

(住友金属工業(株)総合技術研究所
猪熊康夫ほか)

高周波燃焼-赤外線吸収法において、燃焼用酸素ガスの純度の影響の大きいこと、マイコンによるネットシグナルのみの積分方式により高精度が得られること、 50 ppm 以下の定量においては表面付着炭素が無視できず、この場合、トリクレンによる洗浄だけでは不十分で更に 430°C で $5 \sim 10 \text{ min}$ 加熱処理が必要であると報告した。分析の実験範囲は $3 \sim 80 \text{ ppm}$ であつた。

(討41) B, Si のガス化蒸留分離-高感度吸光度法
(東北大学金属材料研究所 高田九二雄ほか)

Bについてはほう酸メチル蒸留-アゾメチンH吸光度法を検討した結果、分析所要時間も短くかつBの回収率が定量的である。鉄鋼、モリブデン単結晶へ適用し 1 ppm B以下の定量が可能であると報告した。Siはふつ化けい素蒸留-モリブデン青吸光度法について回収条件及び共存元素の影響について検討し、その検出限界は $0.18 \mu\text{g}$ であること、更に鉄鋼、Ga-As, Mond Nickelへの適用例について報告した。

以上の三つの発表に対して、討論はブランクに関するものに集中し、ブランクの絶対量、管理方法の詳細、試薬の精製等について討議された。また目的元素の分離・回収率に関するものも多く、定量操作との関連、共存元素による影響について質疑、討論された。

(討42) 黒鉛炉原子吸光法による金属材料中の極微量元素の定量

(金属材料技術研究所 小林剛ほか)

黒鉛炉原子吸光法で Ni 基超耐熱合金中の微量元素 (Te, Tl, Pb, Bi, Sb, Sn, Ga, In, As) を分析するために、灰化条件、原子化条件、共存元素の影響を検

討し、本法の検出限界は $5 \sim 40 \text{ pg}$ であること及び実試料 ($0.5 \sim 90 \text{ ppm}$) への適用結果を示した。またよりマトリックスの単純な鉄鋼にも十分適用可能であると報告した。

本発表に対してプラットフォーム炉における共存元素抑制の機構、水素化物発生-原子吸光法との優劣、鉄鋼への適用元素等について質疑、討論された。

(討43) マイクロインジェクション法を用いる誘導結合プラズマ発光分析法による鉄鋼及び高純度シリコン中微量元素の定量

(川崎製鉄(株)鉄鋼研究所 岡野輝雄ほか)

マイクロインジェクション法を ICP 分析に適用するために最適注入量 ($300 \mu\text{l}$) を決めた。鉄鋼分析のために、溶解酸及び鉄量の影響を検討し、実試料の Si, Mn, Ni, Cr, Cu, Co ($2 \sim 90 \text{ ppm}$) への適用結果を報告した。高純度シリコンについてはテフロンミニカップを用いる酸蒸気分解法を開発し、これの揮散率を検討し、実試料の分析 (Al, Ni, Cr, Ca, Mg, Fe, Ti $< 0.01 \sim 1 \text{ ppm}$) を行つた。そして本法は高濃度塩及び微小量溶液に使用可能で、従来法に比べて高感度、高精度、高作業性であると報告した。

本発表に対して、ICP-AES との優劣、テフロンミニカップによる分解時の汚染防止、揮散等について質疑、討論された。

(討44) 誘導結合プラズマ質量分析法の金属中極微量分析への適用

((株)コベルコ科研 河村恒夫)

新しい極微量分析装置として注目されている ICP-MS を用いて高純度鉄中の不純物元素及びジルコニウム合金中のウランを分析した。その結果本法の検出限界は ICP 法より $1 \sim 2$ 桁高感度であること、分解酸は生成分子イオン種の少ない硝酸が最適であること、ジルカロイ中ウランの定量下限は 0.05 ppm であることなどを報告した。

本発表に対して、マトリックスの影響、酸化物イオン・多荷イオンのスペクトル干渉、四重極質量分析計の分解能など応用範囲拡大のための課題が提起された。一方、高純度ジルコニウム中ハフニウムなど化学的性質の類似した元素の定量にも有効で鉄鋼分析での優位性は少ないものの極微量分析法として有望であることなどが討論された。なお装置のハード上の問題点も提起された。

(討45) グロー放電質量分析法の金属試料中極微量元素分析への適用

(新日本製鉄(株)分析研究センター
千葉光一ほか)

鉄鋼中 ppm レベルの微量分析が 10% 以内の精度で可能であり、他の金属材料でも Sub-ppm レベルが分析できることを報告すると共に数千Å単位の薄膜分析にも最適であると示唆した。

本発表に対し、他の機器分析法特に前出の ICP-MS 法及び SIMS 法との比較が討論された。固体直接分析で比較的迅速なこと、相対的な感度特性の変化が少ないなどの利点がある反面、グロー放電条件の影響があり基礎特性を含めて更にデータの蓄積がまたれる。またガス成分でのバックグラウンドの低減、状態分析の可能性、分子イオンの生成などについても質疑がかわされた。

(討46) 放射光 X 線分析

(東京大学工学部 合志陽一)

シンクロトロン軌道放射 (SOR) 光を用いる分析技術のうち蛍光 X 線分析を中心にその原理及び応用例を報告した。すなわち軽元素の高感度分析、深さ方向の分布測定、化学シフトによる状態分析について良好な結果を示すと共にサブミクロンのマイクロアナリシスの可能性を示唆した。

これに対し、高純度シリコン中不純物の定量下限、装置小型化の可能性などについて質疑があり、表面分析への適用も有効との意見が出された。

(討47) 高速イオンビームによる微量分析

(名古屋大学工学部 雨宮 進)

高速イオンビームを用いた粒子励起 X 線分析法、核反応利用分析法 (NRA) の原理と応用例を述べ、特に NRA 法について鋼中炭素が 1 ppm の検出下限でしかも標準試料不要で分析可能と報告した。

本発表に対し、NRA 法による軽元素の定量下限、粉

体試料への適用、深さ分解能などの質疑と共にラザフォード後方散乱法の応用範囲についても討論された。また本報告も SOR 光分析と同趣旨のテーマであつたため、分析法の有用性と共に装置の小型化、市販時期など普及をめざした活発な討論が展開された。

以上 9 件の報告と討論を通じて、化学分析に関しては、目的元素の分離・濃縮及びブランク低減の技術開発により、1/10 ppm レベルは十分に定量分析が可能であることをうかがわせた。また一方ではマトリックス存在のままで定量下限を下げる努力も成果を上げている。今後はこの定量下限を 1 桁、2 桁と下げるためには相当の困難が予想され、抜本的なアイデアが期待されるところであろう。

次に、機器分析について、質量分析法 (ICP-MS, GD-MS) は鉄鋼分野での実用例も重ねられ、いろいろな情報も得られ、実用的な極微量分析法としての期待の高いことをうかがわせた。また鉄鋼分野での実用例の少ない、SOR 光及び高速イオンビームによる分析技術については、その可能性が分かり、今後飛躍的な応用拡大が予想されるところである。

今回の報告された方法が有効に活用され、更に改善・展開されることを期待してやまない。

最後に講演者はじめ本討論会に参加いただいた各位に深く感謝すると共に、本討論会が今後の鉄鋼分析技術発展を加速することを期待して概要報告を終える。