

© 1991 ISIJ

委員会報告

日本鉄鋼協会鉄鋼標準試料委員会

佐伯正夫*・稲本 勇*²Report of Committee on Iron and Steel Certified Reference Materials of
The Iron and Steel Institute of Japan

Masao SAEKI and Isamu INAMOTO

1. ま え が き

日本鉄鋼認証標準物質[†] (JSS: Japanese Iron and Steel Certified Reference Materials) は、(社)日本鉄鋼協会(以下、協会と略す)で製造・頒布され、学識経験者、官公庁研究機関及び鉄鋼会社の分析責任者等で構成された鉄鋼標準試料委員会(以下、委員会と略す)が実行と普及に当たっている。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。また最近では認証標準物質としての国際的な評価も高まってきている。

本稿では、前回報告¹⁾に引き続き昭和50年以降の委員会活動状況の概略、JSSの製造体系や最近の品種の特徴、今後の課題などを中心に述べる。

2. 鉄鋼標準試料委員会の活動状況

昭和50年以降の委員会活動の推移の概略を表1に示す。昭和50年代はJSSの普及拡大期で、第50回委員会開催に当たって記念誌「日本鉄鋼標準試料の歩み²⁾」を、また委員会発足30周年に当たって「日本鉄鋼標準試料の製造に関する技術報告書³⁾」を出版したほか、「日本鉄鋼標準試料の製造から利用まで⁴⁾」を出版するとともに、認証標準物質に関する各種の講演会や懇談会を開催し、更に規程集⁵⁾も2回改訂して、今日の運営の基盤となる活動を行っている。

昭和60年以降になって国際化への対応が重要になってきて、国際標準化機構/標準物質委員会(ISO/

REMCO)国内委員会への登録とその国内委員会への定期的参加や、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が討議されている。一方、委員会業務を効率化することが検討され、品種の見直し、組織の一部変更、素材製造の簡素化、JSSの保管管理・頒布発送業務の外部委託化などを実行している。このため規程集の改訂が必要になり現在その検討を開始している。

この間新品種の製造も活発に行い、表1に示した71品種を新たに頒布した。頒布先は国内はもとより、アメリカ、イギリス、ドイツ、オーストラリアなど広く海外にも輸出されている。現在表2に示す370種が登録されている。なお頒布品種とその認証値^{†2}などに関する最新の情報は、「鉄と鋼」誌に掲載されるほか、協会で年2回発行する「日本鉄鋼認証標準物質一覧」を参考にされたい。

3. 日本鉄鋼認証標準物質の製造体系

JSSの製造は委員会規程、内規及び細則の制定⁵⁾で体系化されている。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成が決められている。認証値の決定の分析には、鉄鋼各社、大学・公的研究機関(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)、中立試験機関及びフェロアロイ製造会社の参加を得て、いっそうの正確さを確保する体制をとっている。

また日本鉄鋼協会共同研究会鉄鋼分析部会の各分科会

[†] 従来の日本鉄鋼標準試料でH.3.9から改称

^{†2} 従来の標準値

平成3年2月28日受付 (Received Feb. 28, 1991)

* 新日本製鉄(株)参与 (Executive Counsellor, Nippon Steel Corp.)

*² 新日本製鉄(株)先端技術研究所 (Advanced Materials & Technology Research Laboratories, Nippon Steel Corp., 1618 Ida Nakahara-ku Kawasaki 211)

Key words : committee on iron and steel certified reference materials; japanese iron and steel certified reference materials; pure iron series CRM; one element determination series CRM; heat resisting super alloy series CRM; TAHAROA iron sand CRM; fluorspar series CRM; blast furnace slag series CRM; setting-up sample for determination of gaseous elements.

表 1 鉄鋼標準試料委員会の経緯（昭和50年～平成2年）

年次	昭和50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	平成1	2	3
委員長	池野輝夫(新日鉄)								川村和郎(新日鉄)				佐伯正夫(新日鉄)				
直屬幹事	大機 孝(新日鉄)								佐伯正夫(新日鉄)				稲本 勇(新日鉄)				
記事	第五十回委員会記念行事 在京委員会を常任委員会に改称 「日本鉄鋼標準試料の歩み」出版				規程説明会開催 規程集改定二版発行				「日本鉄鋼標準試料の製造から利用まで」出版 日本鉄鋼標準試料講習会開催				国際化対応中長期展望検討開始 「日本鉄鋼標準試料の製造に関する技術報告書」出版 二十周年記念行事 規程集改定三版発行 細則一部改定 ISO/RMCO 国内会議参加開始 標準値決定計算書の計算プログラム変更 臨時協会事業検討委員会への答申検討開始				
新品種	炭素鋼 023,050 057,061 066	炭素鋼 030 高炭素 フェロクロム 731 ローブリバー 鉄鉱石 820 サブブリバー 鉄鉱石 852	窒素専用 鋼 369	鋳物用鉄 鋼 113 炭素専用 鋼 209 硫黄専用 鋼 243	硫黄専用 鋼 244 ガス分析 管理用 2a, 3a, 4a		炭素鋼 065 炭化物抽出 分離用 210~ 222	硫黄専用 鋼 245 ほう素専用 鋼 361,362 363,364 高純度鉄 001	高炭素 フェロクロム 732 フェロバナジ ウム 750 フェロニオブ 755 フェロニッケル 760 鉄鉱石 804 マンガン 鉱石 861	高純度鉄 002 純酸化鉄 009 フェロモリブ デン 745 フェロニッケル 760 KBR 鉄鉱石 805 ヘルー鉄 鉱石 814	耐熱鋼 670 機器用微量 元素C 190~ 195 ガス分析 管理用5a 硫化物抽出 分離用 260~ 265	けい素専用 鋼 280 りん専用 鋼 233 宝石 883	高純度鉄 003 機器用工 具鋼 620~ 625 ガス分析 管理用6a	鉛快削鋼 519 高炉スラグ 900~ 904		炭素専用 鋼 208 タハロア 砂鉄 831	
頒布実績	化学用 4 896 機器用 149 ガス用 —	4 608 171 —	4 222 151 —	4 058 193 —	4 499 224 212	4 117 170 457	4 512 103 199	5 067 116 224	4 300 146 59	4 161 197 86	4 900 197 516	4 149 136 368	4 228 120 221	3 996 129 572	4 618 149 325	4 933 189 409	

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	(91 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)
		122 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 (リリース制)	(166 品種)
		222 品種
ガス分析用 介在物抽出用	鋼中ガス分析用棒状または球状	5 品種
	鋼中炭火物・硫化物抽出用棒状	21 品種
		合計 370 品種

との関連も深く、例えば化学分析分科会における精度・正確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試料の製造が実現したり、介在物抽出分離定量用及び蛍光 X 線分析用二元系三元系試料は、それぞれ鋼中介在物分析分科会、蛍光 X 線分析分科会の協力を得て製造した。

4. 日本鉄鋼認証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されているが、協会事務局と委員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。

4.1 素材製造

素材は年間製造計画に基づいて、あらかじめ品種ごとに定められた各社で製造を担当する。鋼の場合は品種によって異なるが、100~300 kg の素材が商用鋼か特別溶製鋼で用意され、主要成分の分析とサルファープリントで鋼塊の偏析調査を実施し、偏析箇所を取り除いて化学分析用はブロック状で、機器分析用は鍛造工程を経て丸棒状に成型して試料調製会社に送付される。機器分析用は各種成分含有率を変化させた6~8種を1組として製造する。

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の作り方は、送付された素材の偏析部や表面酸化層などを取り除いた後、シーバーで平面切削する。ステンレス鋼製乳鉢で打碎し、ステンレス鋼製の標準ふるいで、250~1190 μm に粒度調整し、更に二分器で混合する。次に、チップはインクリメント縮分しながら清浄なガラス瓶に150 g を詰め、シリカゲル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 工程から認証値決定用及び瓶間変動試験用の分析試料を抜き取る。機器分析用ディスク試料の場合は、丸棒 (35±1 mmφ, 長さ 1 m) を 21±0.5 mm に切断して、刻印と切断面の仕上研磨を行い全面に防錆用ニスを塗布する。認証値決定のためのチップ試料は丸

工 程 協 会 事 務 局 委 員 会 素 材 製 造 会 社 試 料 調 製 会 社 分 析 所

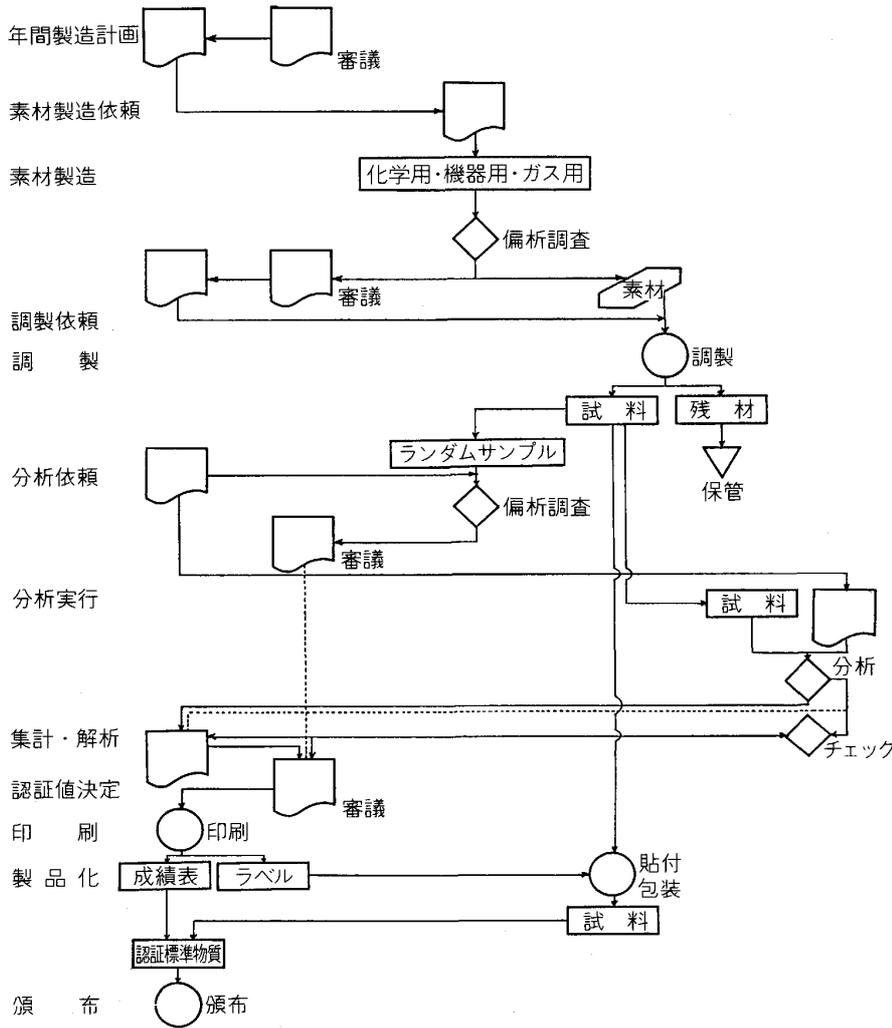


図 1 JSS 製造工程のフローシート

棒の全長の 1/4, 1/2, 3/4 部位から調製する。また試料間変動試験用試料を抜き取り、機器分析で試料間の変動を調べ、認証値決定後に検量線の乗り具合をチェックする。

4.3 分析の実施

JSS は共同実験方式によって認証値が決められる。3章で述べた委員会メンバーから 10~11 か所が選ばれ、原則として JIS に規定されている湿式化学分析方法、あるいは正確さが十分であると委員会で認められた方法が用いられる。JIS に規定されている方法の中でも真値が直接得られる絶対法を指定するか、吸光度法や原子吸光法、誘導結合プラズマ発光分光法を採用するときは、トレーサビリティを良くするために標準試薬で検量線を引くこと、硫黄定量での燃焼法は基準試料（湿式法で硫黄基準値を求めた試料）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限定条件を定めている。依頼された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、認証標準物質を並行分析しながら独立 2 回分析する。

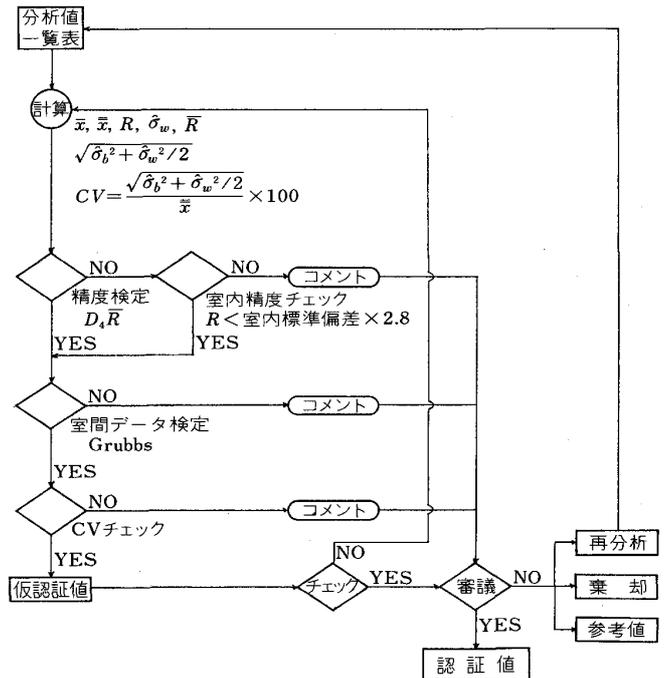


図 2 JSS 標準値の決定手順

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の確認を受けた後、JIS Z 8402⁶⁾に従って統計解析する。次に、棄却検定を行い異常値は棄却するかまたは再分析を実施する。更に室間精度の変動係数を求め、先代試料のデータや成分ごとに過去のデータを累積した基準と比較する。基準を外れた場合は、各分析所の適用した分析方法の技術的妥当性を委員会で十分検討して、認証値ではなく参考値としたり全面的な分析のやり直しを行う。

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、委員長の署名をもって有効とする。成績表は英文を併記し、また素材の化学組成、定量方法なども記載する。認証標準物質の保管管理・頒布は協会からの委託会社で行われる。

5. 最近の認証標準物質の特徴

JSSの製造技術と特徴に関する報告は、鉄鋼協会の成書⁷⁾並びに昭和51年以前の品種については「日本鉄鋼標準試料の歩み²⁾」に、52~59年の品種については「日本鉄鋼標準試料の製造に関する技術報告書³⁾」にまとめられているので、昭和60年以降に製造した主な品種の特徴について概略を述べる。

5.1 高純度鉄シリーズ

鉄鋼分析において検量線作成の際、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、昭和57年にJSS 001を頒布した以後好評で、表3のように品種の拡大と更新を実施している。頒布数は平成2年までに高純度鉄1149本、純酸化鉄269本に達している。原料の電解鉄の品位と溶解技術の向上によって、JSS 002-3では不純物の総量(酸素は除く)が約60 wt ppmという従来にならぬ高純度で均一な認証標準物質も作製できている。分析方法も鉄鋼分析部会化学分析分科会で研究開発した当初の方法⁸⁾から、委員会でまとめた技術集の方法⁹⁾へと、各所の独自の分析方法の研究開発も進んでいる。

高純度鉄シリーズは種類、純度、認証値の信頼性とも

外国の認証標準物質を凌駕するものであるが、真空溶解法での素材製造のため脱酸剤としての炭素の残留や、るつば材からのAl, B, Mgなどのコンタミネーションが避けられない。そこで更に不純物量50 wt ppm以下を目標とした新高純度鉄の製造技術を研究中である。

純酸化鉄 JSS 009-1 は鉄鉱石の化学分析、蛍光 X 線分析の検量線作成用のベースとして使用することができる。

5.2 専用鋼シリーズ

専用鋼シリーズは単元素分析用の認証標準物質で、鉄鋼分析において定量上問題が起りやすい成分や、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 wt%) を平成2年に頒布したが、専用鋼として認証値をより真値に近づけるために、分析所数を15か所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にはISO 9556¹⁰⁾に準拠した基準物質による検量線作成法としたほか、認証標準物質との比較によらない燃焼-ガス容量法も採用している。

また微量のSiの専用鋼 JSS 280 (Si:0.023 wt%) を昭和61年に頒布した。最近では商用鋼で提供される素材がほとんど連続製造によるキルド鋼なので、高純度鉄以外のすべてのSi認証値が0.1 wt%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ている。

りん専用鋼では最近の鉄鋼製品の高純度化に対応できるよう微量P専用鋼 JSS 233 (P:0.0069 wt%) を頒布した。

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の製造をすることとし、NCF 800及びNCF 600を先代にできるだけ近い成分系に調整したが、鍛造割れ防止のためP, Sを低減しMgを添加している。認証値は13成分を決定している。

表3 高純度鉄の製造実績

JSS 番号	頒布年月	鉄純度 (%) [*]	認 証 値 (wt ppm)																		
			C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu	V	Co	Al	N	B	Ti	As	Ca	Mg	Zn
001-1	S.57.12	99.96	48	40	91	12	(2)	17	8	<2	11	<2	30	86	17	<1	<1	<2	<2	<2	<3
001-2	S.59.12	99.96	47	40	90	12	(2)	16	8	<2	10	<2	30	86	17	<1	<1	<2	<2	<2	<3
002-1	S.59.01	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	S.62.02	99.991	10	8	3	2	(1)	5	(2)	<2	14	<2	29	(4)	6	0.5	<1	<2	<2	<5	<2
002-3	H.01.11	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
003-1	S.62.02	99.98	11	34	18	11	4	33	13	4	18	<2	25	(3)	31	<1	<1	<1	<2	<2	<2
003-2	S.63.10	99.98	10	34	18	11	4	34	13	5	17	<2	25	(3)	30	<1	<1	<1	<2	<2	<2
003-3	H.03.03	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 (純酸化鉄)	S.59.11	69.9 (T.Fe)	—	—	4	—	29	5	11	—	(1)	<2	<1	20	—	—	<2	—	(3)	(1)	<2

* 酸素を除く()は参考値

5.4 タハロア砂鉄

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。そこでこの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 を製造し、平成 2 年に頒布した。この結果、鉄鉱石シリーズにおける TiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 及び Cr 認証値の上限が、それぞれ 6.33 wt% から 7.77 wt%、2.93 wt% から 3.69 wt%、2.15 wt% から 3.28 wt%、0.018 wt% から 0.024 wt% に広がり、蛍光 X 線分析の定量範囲が拡大している。なお国際化への対応の具体化として、主成分の認証値決定には ISO/TC 102 TCR-2¹¹⁾ に従った 2 ボトル方式 (1 分析所が無作為に選んだ 2 本を認証値の決定に用いる) を初めて採用し、また成績表には ISO 分析法と同一分析法の場合は、その旨を記載している。

5.5 鋼中硫化物抽出分離定量用試料

昭和 55 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並びに析出物の抽出分離定量法の体系化のなかで作製した認証標準物質である。試料には MnS 、 TiS 及び Zr_3S_4 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 種である。形状は $18\text{ mm}\phi \times 60\text{ mm}$ 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付けている。製造技術及び標準値の決定方法の詳細は、委員会報告¹²⁾に記載されている。

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¹³⁾の 1989 年の全面改正にともなって、新たに作製した認証標準物質である。特に旧法では CaF_2 と CaCO_3 の定量方法の原理は、酢酸での不溶性 Ca と溶解 Ca を求めるあいまいな方法だったので、それぞれ F、 CO_2 を定量する方法に変更され、より正確な認証値を決定できている。

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。一群の認証標準物質で蛍光 X 線の検量線作成ができるように、主成分含有率に幅を持たせた 5 種類を作製したところに特徴がある。また認証値あるいは参考値を決定した成分の多いことや、分析精度の点でも外国認証標準物質より優れている。蛍光 X 線の検量線の直線性も良好な結果を得ている。なお製造技術と認証値の決定方法に関する詳細は技術資料¹⁴⁾に報告されている。

5.8 鋼中ガス分析用管理試料 (GS-6a)

従来のガス分析用管理試料は $5\text{ mm}\phi \times 250\text{ mm}$ 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。一方、スウェーデン、中国などには、常に質量が一定で、かつ長期間保管しても表面の変質を受けにくい球形の酸素分析用試料があり、国内でも作製が望まれ

ていた。更に鋼製造での脱ガス技術が進み、鋼中の酸素が低くなっているため、酸素 10 wt ppm 以下の管理試料の作製も強く望まれていた。この要望に応えたのが 62 年に頒布した GS-6a で、1%C-1.5%Cr の $4.5\text{ mm}\phi$ 鋼線からプレス・研磨工程で 1/4 inch 鋼球に仕上げたものである。鋼球間の質量の精度は高く、1 個あたりの質量は 1.04 g で、個々の質量は 1 mg のけたまで一定している。また表面は特殊防錆油を塗布してあり、密封状態で保管すれば長期間安定であることを確認している。推奨値は $3.4 \pm 0.6\text{ wt ppm}$ である。

6. 今後の課題

このように JSS は製造技術の向上と標準化、品種の拡大などによって、欧米の認証標準物質と比肩できるところまで発展してきたが、今後の課題として基本に触れるものとして国際化に対する課題が重要である。

JIS K 0501¹⁵⁾による標準物質に関する規定では「日本工業規格に規定された方法によって組成が確定された物質」と定義され、JSS の認証値も適用する分析方法を JIS に限定して決定している。一方、ISO/REMCO のガイドブック (Guide 30, 31 及び 35) では標準物質に関する用語や定義、認定書の内容、標準物質の認証に関する通則が決められており、基本的に異なるものとなっている。最近 JIS の分析方法と ISO/TC 17 (鉄鋼) 及び TC 102 (鉄鉱石) の分析方法とを整合させていく動きが高まり、また 2 章で述べたように、ISO の分析方法を採用していくことが討議されているが、根本的には JSS も認証標準物質 (CRM) の一つとして、国際的な体系の中で位置づけられるように体制を整備していくべきであろう。例えば、現在各国が製造している認証標準物質を集約して、各国が製造を分担し、共同で認証値を決定する方式 (欧州での EURO-CRM がその例) を世界的に広げることが考えられる。

JSS の技術的問題としては、従来の機器分析用認証標準物質や表面分析・質量分析用の開発の立ち遅れがある。また球形のガス分析用管理試料を自在に製造できる技術も保有していない。更に鉄鋼業が複合経営化している現在、鉄鋼以外の認証標準物質の頒布も課題として残る。鉄鋼各社の分析部門が独立した分析会社の形態をとり始めたため、以前の蛍光 X 線分析用認証標準物質や鋼中析出物介在物抽出分離用認証標準物質のように、膨大な開発費の投資が困難になってきて、近い将来、新品种の製造は商用鋼に限定される可能性が強い。また分析技術の点では認証値の決定の基礎になる湿式化学分析法の技術継承と研究が企業の中で今後も継続できるかの問題もある。これらの課題を解決していくためには、現在の委員会が企業 (業界) 依存型の活動から、国立研究機関を設置し、そこを中心とする体制への転換によって、

(1) 国立研究機関を中心とした共同実験による保証さ

れた認証値の決定とトレーサビリティ体系の確立

(2) 公的費用(受益者負担以外)による製造技術の研究開発, 試料調製と供給体制の確立が早期に必要と思われる。

文 献

- 1) 池野輝夫, 大槻 孝: 鉄と鋼, **60** (1974), p. 1768
- 2) 日本鉄鋼標準試料の歩み (日本鉄鋼協会編) (1977)
- 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製造から利用まで (日本鉄鋼協会編) (1982)
- 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 8402-1974: 分析・試験の許容差通則
- 7) 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) (1983)
- 8) 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 (日本鉄鋼協会共同研究会鉄鋼分析部会編) (1983)
- 9) 高純度鉄分析方法 (鉄鋼標準試料委員会編) (1990)
- 10) ISO 9556: Steel and Iron-Determination of total carbon content-Infrared absorption method after combustion in an induction furnace
- 11) ISO/TC 102 Technical Committee Report No. 2: Recommendations for the preparation of certified reference materials (CRM's) of iron ores for chemical analysis, ISO/TC 102 N 345 E (1983)
- 12) 成田貴一: 鉄と鋼, **72** (1966), p. 24
- 13) JIS M 8514-1989: 鉄鋼用はたる石の分析方法
- 14) 稲本 勇, 佐伯正夫: 鉄と鋼, **75** (1989), p. 1824
- 15) JIS K 0501-1974: 化学標準物質通則