

© 1991 ISIJ

委員会報告

日本学術振興会製鋼第 19 委員会
化学計測技術協議会

主査 古 谷 圭 一*

Report of Chemical Characterization Subcommittee, 19th Committee
(Steelmaking) Committee, Japan Society for Promotion of Science

Keiichi FURUYA

1. は じ め に

日本学術振興会製鋼第 19 委員会は日本学術振興会が昭和 9 年に発足した当初から発足したもっとも古い委員会である。もともとこの委員会は製鋼反応に関する基礎的な研究を官民協力して実施する主旨のために組織されたもので、当初の目的は「特殊鋼材の欠陥の原因を究め、その防止法を見出」すことにあった。このため、その設立に当たっては、上記の分析方法を検討する第 1 研究会（後に第 1 分科会と称するようになった）が組織されていた。第 19 委員会の目的は、その後さらに拡大して、製鋼反応およびこれに関連する技術的課題を研究することとなり、製鋼反応の推奨平衡値を発表したり、第 1 分科会（分析）では、鉄鋼中ガス分析法の確立、鉄鋼中の成分元素の迅速分析法、そのためのサンプリング法などいわゆる学振法を制定してきた。この間高度成長の時代となり、初期においては、直接製鋼反応の研究に携わる研究者と、分析化学の研究者が問題点を直接論じあい、協力して研究を行うことができた状況が変化して、製鋼のみでなく製品、環境などにおける分析研究の必要性が増し、また、研究における職掌分化も進行した。このためしだいにそのメンバーも分析部門の研究者に限られるようになり、研究課題も分析部門のより広いニーズに分散されることとなった。

製鋼第 19 委員会の本来の目的に立ってこれを考えるとき、本委員会は、製鋼過程に焦点を合わせた化学計測技術の基礎的研究を行うべきものであり、このためには、製鋼の基礎および技術開発に直接携わる研究者が分析研究担当者と同じ場で協力できることが必要である。

化学計測技術協議会は、以上の諸点に基づいて上記の第 1 分科会（分析）を発展的に組織し直したもので昭和 62 年 8 月 24 日にその第 1 回予備会議を開催し、昭和 63 年 3 月 1 日より 3 年間にわたる第 1 期活動に入り、本年

3 月 1 日にその活動を取りまとめ、現在その第 2 期活動を行っている。

化学計測技術協議会は、これまでの第 1 分科会（分析）がその時々の研究をテーマとしてとり上げ、継続的に研究を行ってきたのとはちがって、3 年間で 1 期として短期的に集中してテーマをとり上げ、それぞれの課題に即応した専門メンバーを製鋼関係および分析関係の双方から組織して研究を行うものであり、その活動について製鋼第 19 委員会の本委員会に相当する第 3 分科会の席上において中間報告を行い、従来欠けがちだった両者間の連絡をより密接なものとしている。

2. 協議会の構成

第 1 期活動の本協議会は、以下の三つの研究グループによって行われた。

第 1 グループ〔責任者 古谷圭一（東理大理）、書記 福島整（東大工）（平成 2 年 3 月まで）、尾張真則（東大生研）（平成 2 年 4 月以降）〕：今後予想される製鋼技術様式の変化に合わせて必要とされる化学計測評価技術の予測をヒアリングまたは委員の分担調査によって明確化し、あらかじめ必要な化学計測評価技術の基礎的研究の方向を明確にする。これとともに、次期以降の研究計画の立案、実験グループ間の調整、構成メンバーの組織化を行うことを目的とする。

第 2 グループ〔責任者 大河内春乃（金材技研）、書記 菊地正（東理大理）〕：現状における鉄鋼中の非金属元素定量法の定量下限、精度の調査、問題点の摘出、および、これらを超えるための技術目標の設定、共同実験を行うことを目的とし、第 1 期は、高純度鉄中の極微量酸素定量、窒化物系セラミックス中のガス成分定量、酸化物系セラミックス中のガス成分定量に関する共同実験を実施した。

第 3 グループ〔責任者 広川吉之助（東北大金研）、

平成 3 年 3 月 15 日受付 (Received Mar. 15, 1991)

* 東京理科大学理学部教授 王博 (Faculty of Science, Science University of Tokyo, 1-3 Kagurazaka Shinjuku-ku, Tokyo 162)

Key words: steel; chemical characterization; oxygen; nitrogen; ceramics; ICP-MS; GD-MS; analytical needs and seeds.

書記 奥正興（東北大金研）：機器を含めた新しい高性能評価技術に焦点をあて、今後利用が可能と予測される分析方法および必要とされる新しいキャラクター化の方法を調査し、共同実験によって明確にすることを目的とし、第 1 期は、現在、導入の可能性が考えられている ICP-MS, GD-MS を対象として、その応用上の問題点を討議し、これらを整理することとした。

3. 各グループの活動状況

3.1 第 1 グループの活動

第 1 グループは、その第 1 期計画において第 1 回予備会議を含め合計 11 回の会議を開催し、32 資料が提出され、運営に関する 3 回の世話人会をもった。

このグループは、今後予想される我が国の製鋼技術の変革に対応して必要とされるべき化学計測技術に対する製鋼研究者の側のニーズと、新しく開発されつつある化学計測技術のシーズについての調査を行い、これらをつきあわせて、そのニーズに対応した化学計測技術の展開を図るための基礎的研究テーマの設定とその研究を実施するチームの組織化を行うことを目的としている。このため、各委員による調査の報告、有識者からのヒアリング、アンケート調査およびこれらについての討議を行い、その結果を取りまとめ、さらに第 2 期計画についての提案を行った。

本グループにおいて検討されたニーズの調査においては、外部機関において最近報告された二つの報告書の内容¹⁾²⁾と、委員によって調査された現状の鉄鋼分析と予想されるニーズとの対応をつける作業が行われ、これらを取りまとめ鋼中非金属元素分析について研究開発の緊急度をまとめたのが表 1 である³⁾。

これとともに製鋼作業の進行度に対応した測定値のフィードバックを行えるオンライン分析のニーズが強調された。ことに、RH 真空脱ガス、強攪拌 VOD による SS 脱炭、真空下粉体上吹き脱炭・脱硫、電磁気力攪拌脱炭・脱硫などでは分単位の管理が必要となりつつあり、オンライン直接分析のニーズが指摘され、これについて、本委員会製鋼センサ小委員会からの報告⁴⁾、熔融金属直接分析技術の研究開発状況の調査報告⁵⁾が紹介された。

物性解明のためのニーズとしては、スラグ分析、価数別定量法、多量成分の高精度分析、トランプ元素の定量法などが挙げられている。

他方、現状の分析方法に対するニーズとしては表 2 がまとめられた⁶⁾。

次にシーズの側面からの調査が行われた。これには、1. センサ技術、2. プラズマ計測、3. シンクロトロン放射光・レーザー技術、4. コンピューター（ロボット）システムの情報入力技術が挙げられている。

3.2 第 2 グループの活動

第 2 グループは、高純度鉄中の超微量酸素定量、窒化物系セラミックス中のガス成分定量、酸化物系セラミックス中のガス成分定量の三つの共同実験を行い、おのおのに関する現状で得られる最良の定量条件を決定した。このために、各テーマにそれぞれ世話人を置き、11 回の会議および 10 回の世話人会を行い、125 資料が提出された。

本グループの活動は、まず共同実験に対する各メンバーへのアンケートを実施するとともに、課題となっている鋼中非金属元素定量の現状に対する調査も実施した。

3.2.1 高純度鉄中の超微量酸素の定量⁷⁾⁸⁾

10 ppm 以下の酸素の定量に関しては、これまで本委員会ガス分析協議会においても検討され精度向上に成果があったが、正確さについては研究課題として残されたままであった⁹⁾¹⁰⁾。現在広く利用されている不活性ガス融解赤外線吸収法や同じく熱伝導度法を中心として、酸素定量精度の検討、酸素定量下限の検討、および極微量酸素定量方法の確立を目的とした。このため、検討に用いる試料として 10 ppm 以下の極微量酸素が均一に含まれ、かつ非金属介在物等の含有されていない鉄試料の調製について東北大学金属材料研究所と共同研究契約を結び、同所安彦兼次氏の指導で酸素含有量約 3 ppm と約 7 ppm の 2 水準の試料を作製していただいた。

共同実験は 2 回行った。第 1 回共同実験は、酸洗処理としてふっ化水素酸＋過酸化水素水溶液中で水冷しながら表面を溶解した後、停止液として過酸化水素水を用い、さらに沸騰蒸留水中で洗浄する方法を指定する他は、各事業所において最適と思われる方法で定量を行った。その結果を表 3 に示す。

この結果、各事業所間における定量値の変動が大きく、低酸素試料の定量値が 2 ppm 前後と 3.5 ppm 前後の二つの群に分かれた。また、酸洗い時の液温を厳密に 0°C

表 2 分析方法に対するニーズ

表 1 鋼中非金属元素分析法に対する評価³⁾

分析法	元素の区別	現状 (1988 年時点)	将来
基準分析法	満足できる元素 やや不満足な元素 研究が必要な元素	C, P, S, B, N, O, H	S, B P, N, H, O C
迅速分析法	満足できる元素 やや不満足な元素 研究が必要な元素	P S, B C	B, P C, S

スパーク放電発光分光法 グロー放電発光分光法 ICP 発光分光法 けい光 X 線分析法 原子吸光法 高周波加熱 IR 法 溶鋼直接分析法 質量分析法 ガス分析法	定量精度、感度、迅速性は限界近い 現在有望視、迅速性、感度向上必要 今後の高感度化高精度化必要 軽元素の定量化、試料調製面汚染の対策 フレイムレス法による高感度化 C, S 高精度化高感度化、表面汚染の除去 再現性・感度向上、真値との対応 耐久性の向上、連続測定、他法との対応 低濃度迅速分析法の開発、高濃度領域の高精度化、参照法の整備 共存効果の除去、分取溶液の定容操作の高精度化
その他	

表 3 第 1 回共同実験結果⁷⁾

	$\bar{X}$ (ppm)	σ (ppm)	R	C. V. (%)	分析所数	n
試料 A	3.0 ₂	0.90 ₀	2.2 ₇	29.8	12	10
試料 B	6.3 ₀	0.64 ₈	1.7 ₃	10.1	12	10

表 4 第 2 回共同実験結果⁷⁾

	ガス融解法 (n=48)			放射化分析法 (n=1)	
	$\bar{X}$ (ppm)	σ (ppm)	R	$\bar{X}$ (ppm)	δ (ppm)
試料 A	2.0 ₂	0.47	1.9	1.22	0.8
試料 B	5.3 ₀	0.53	2.0	4.8 ₀	0.5

以下に抑えて定量した事業所では変動が小さく定量値も低い値となっており, 自主的に行った電解研磨法による定量値は変動も小さく, 指定された表面処理法による値に比して低値が得られていることから, 試料の前処理に問題があることが推定された. この間, 酸素空白値の減少のためのけい素浴, すず浴の検討, 二重ろ過の効果, 化学研磨法の再検討が自主研究で行われ, 第 2 回共同実験は, 試料の前処理法として電解法と化学研磨法において酸洗後試料片の乾燥に沸騰水を用いる方法とアセトンを用いる方法の 3 法について各事業所が分担して検討した. その結果, 酸素定量値およびその精度は, 酸洗後沸騰水乾燥 > 酸洗後アセトン乾燥 > 電解法となった. また, これとともに荷電粒子放射化分析法により表面酸化皮膜の影響を被らない参考値が得られた. 以上の検討の上行われた第 2 回共同実験結果を表 4 に示す. なお, 放射化分析法において定量を行ったデータは 1 回のみのものであり, 表中の δ は, カウント数の自然幅より求めた理論測定誤差である.

以上の検討結果より, 電解研磨法および化学研磨法において処理液の液温は 0°C 以下を厳密に保ち, 処理後の表面水の除去は, 研磨停止後すみやかに蒸留水, エタノール, アセトンで順次洗浄することにより定量精度が向上した. また, 放射化分析法による定量値に比してガス融解法による定量値は若干高めの値となり, 表面酸素の影響が存在する可能性が示された.

3・2・2 窒化物系セラミックス中のガス成分定量¹¹⁾¹²⁾

新素材のひとつとして開発利用されている窒化けい素などの高温高強度構造材料をはじめとするセラミックス材料において, その高純度化や組成の精密な制御を行う上で原料の純度および不純物量の定量はきわめて重要である. また, 製鋼基礎研究においても, 高濃度窒素または酸素の定量の必要性のための参照試料についての研究も少なくセラミックス材料がこれに利用される可能性も明確にしておく必要もある. 近年低濃度から高濃度まで幅広い濃度範囲の分析を可能とするために不活性ガス融解法により抽出したガスをその濃度に応じて制御し, 赤外線および熱伝導度検出器に導入する機構を備えた酸素窒素同時分析装置が開発されセラミックス中のガス分析

にも適用されるようになってきた. このため, この共同実験では, 定量精度の確認, ガス抽出条件の検討, 定量値の正確さの確認を目的とした.

第 1 回目の共同実験は, 酸素は不活性ガス融解法, 窒素は, 不活性ガス融解法と湿式分解法をもちい, 共同実験試料は, 窒化けい素 4 種類, 窒化アルミニウム 1 種類, 窒化チタン 1 種類を用い, 参加事業所は, 不活性融解法が 10 事業所, 湿式分解法が 5 事業所であった. その結果, 酸素分析値の所間平均値にはバイアスが認められ, これは不活性ガス融解法の分析装置校正に用いた校正用標準試料の違いが主な原因であると推定された. また窒素に関しては, 不活性ガス融解法による結果と湿式分析法による結果はほぼ一致し正確さとしてはほぼ満足できた.

第 1 回目の共同実験結果を参考にして分析条件を統一し, 装置校正用酸素標準試料を高純度酸化イットリウム試薬に統一して第 2 回目の共同実験を行った. その結果, 酸素定量値に関しての事業所間のバイアスは解消した. また平行して行われた荷電粒子放射化分析による結果は約 10% 低めの値が得られたが, 日本セラミックス協会標準試料 (JCRM) を用いた場合, 酸素の分析値は標示値とよく一致した. 窒素に関しては, 湿式分析法との一致は第 1 回目の結果よりも良好で第 2 回共同実験の分析条件を用いれば不活性融解法による正確な定量ができることがわかった.

3・2・3 酸化物系セラミックス中のガス成分定量¹³⁾¹⁴⁾

窒化物系セラミックス中のガス分析の場合と同様に酸化物系セラミックスとして酸化ジルコニウム試料 1 種および酸化アルミニウム試料 1 種について共同実験を行った. 本共同実験では 3 回の実験を行ったが実用的な分析法として精度を向上させることはできなかった. 分析方法としては不活性ガス融解法を中心に, 一部の事業所では真空融解・定容測圧法の検討も行った. また窒素に対してはこのほか加圧酸分解 (蒸留中和滴定法または吸光光度法), アルカリ融解中和滴定法を用いた事業所もあった.

第 1 回目の共同実験は, 酸素に関して酸化ジルコニウム中の酸素値は 10 事業所について総平均 25.9%, 所内精度 0.15%, 所間精度 0.44% であったが, 酸化アルミニウムについては, 所間のばらつきがきわめて大きく酸素値は理論値と比してかなり低く, 分析機種の特性把握と分析基礎条件の検討が必要であった. 窒素分析については湿式化学分析法による酸化ジルコニウムの窒素値は, いずれも不活性ガス融解法による結果に比して極端に低かった. また, 加圧酸分解法による酸化アルミニウムの窒素値は所間差が非常に大きかった.

このため, 第 2 回共同実験は, 酸素定量法の確立をまず目指し, 酸素標準試料として純度 99.999% (酸素含有率 21.26%) の酸化イットリウムを 1000°C, 2 h 灼熱し

表 5 酸化アルミニウム中の酸素値とその精度¹³⁾

	事業所数	不活性ガス融解法		
		酸素値(%)	σ_w (%)	σ_b (%)
第 1 回実験	7	45.7 ₉	0.5 ₁	1.0 ₂
第 2 回実験	10	46.5 ₈	0.9 ₁	0.3 ₂
第 3 回実験	SiC 添加	46.7 ₁	0.1 ₄	0.2 ₇
	Si ₃ N ₄ 添加	47.0 ₆	0.2 ₉	0.5 ₈
	黒鉛粉添加	46.1 ₈	0.3 ₄	0.9 ₂

酸化アルミニウム中酸素理論値 47.07%

たものを共通に用いることとし、機種ごとの予備実験にもとづいて試料採取量、浴用金属、添加剤についてある程度しほりこんだ条件で行うこととした。その結果、酸化ジルコニウムの結果は総平均 26.02%，所内精度 0.09%，所間精度 0.19% となり，また，酸化アルミニウム（理論値 47.07%）では，総平均 46.58%，所内精度 0.19%，所間精度 0.32% となり，浴用金属（ニッケル，すず）の他に炭化けい素，窒化けい素または黒鉛粉を適量添加することにより酸素回収率が向上した。

第 3 回共同実験は添加剤の効果が確認されたので，用いる添加剤の銘柄，浴用金属条件，検量線作成条件をできるだけ統一して酸化アルミニウム中の酸素定量を行った。また一部の事業所では黒鉛カプセルを利用した。

これらをまとめた結果を表 5 に示す。

なお，真空融解定容測圧法において黒鉛カプセルを用いた場合，黒鉛カプセル内に試料粉末をはさんだニッケル箔を入れると 1950°C までの昇温により 9 回の測定で酸素値は 47.1₅% ($\sigma_{n-1}=0.32\%$)，黒鉛カプセル内に黒鉛栓を押しつめて昇温することによって 5 回の測定の結果，酸素値は 47.1₉% ($\sigma_{n-1}=0.13\%$) で酸素をほとんど回収できることが報告されている。

なお，第 2 グループでは，以上三つの共同実験の成果の上に，第 2 期における実行可能な研究課題に関するアンケート調査を行い，その結果は，第 1 グループにおける第 2 期計画の立案に大きな寄与をしている。

3.3 第 3 グループの活動¹⁵⁾

第 3 グループは，近い将来広く応用される可能性のある新しい分析方法として ICP-MS（誘導結合プラズマ質量分析法）と GD-MS（グロー放電質量分析法）の二つを対象とし，まずアンケート調査を行い，ICP-MS についてこれの利用にあたっての問題点，疑問点の整理を行った。そのポイントを大きくまとめると，イオン化と感度，イオン化並びに測定過程で生じる諸問題すなわち生成化学種やバックグラウンドなどについて，装置とその将来についてに分けられた。また，GD-MS については試料の溶液化が不必要な微量分析法として装置が市販化されはじめ，その再現性のよい点，イオン化率，相対感度係数などに元素ごとの差が少ないことなどの点から注目をあつめ，プラズマガスについて，試料およびキャリアレーションについてなどの質問が出された。これらに関する回答および討議の結果は，その最終報告にまと

められている。

4. 第 2 期活動について

化学計測技術協議会の第 2 期計画については，その基本方針が平成 3 年 2 月の製鋼第 19 委員会運営委員会において承認され，その活動は，本年 5 月から発足している。

第 2 期計画は，二つのグループ，すなわち理念・総括グループ（責任者 古谷圭一），非金属元素グループ（責任者 大河内春乃）よりなり，新しくその活動目的に参加の意志を表明した事業所，中立の委員によって組織されている。このため，本年 3 月アンケートにより参加者を応募し，理念・総括グループは，第 1 期計画において未調査のシンクロトン放射光の利用技術，超微量元素定量技術に関する調査，溶鋼試料サンプリング法の現状調査を手始めにその活動を開始している。また非金属元素グループは，アンケートにより鉄鋼中微量元素定量法および微量炭素定量法の現状把握を行い，これらについての共同実験を行うことを予定している。

終わりに，第 2 グループの試料の調製につきご協力いただいた東北大学金属材料研究所 平林 真所長，木村 宏教授，安彦兼次助教授に厚く感謝する。

文 献

- 1) 製鉄・製鋼プロセスにおけるセンサニーズアンケート調査報告書（日本学術振興会製鋼第 19 委員会製鋼センサ小委員会編）（1988）
- 2) 鉄鋼業におけるセンサ技術—小委員会報告書（日本鉄鋼協会研究委員会センサ小委員会編）（1988）
- 3) 丸川雄雄，城田良康：学振 19 委-No. 11061（平成元年 10 月）
- 4) 製鋼用センサの新しい展開—固体電解質センサを中心として—（日本学術振興会製鋼第 19 委員会製鋼センサ小委員会編）（1989）
- 5) 石橋耀一，岩田英夫：鉄と鋼，77（1991），p. 46
- 6) 石井小太郎，猪股吉晴：学振 19 委-No. 11000（平成元年 3 月）
- 7) 化学計測技術協議会第 1 期最終報告書（日本学術振興会製鋼第 19 委員会化学計測技術協議会編）（1991），p. 64
- 8) 化学計測技術協議会第 2 グループ，高張友夫，安彦兼次：材料とプロセス，4（1991），p. 411
- 9) 小鹿原猪一：学振 19 委-No. 9201（昭和 45 年 11 月）
宗宮尚行，小鹿原猪一：学振 19 委-No. 9262（昭和 46 年 2 月）
- 10) 鈴木敬彦，富山茂樹，村瀬 昇：学振 19 委-No. 10881（昭和 63 年 3 月）
- 11) 化学計測技術協議会第 1 期最終報告書（日本学術振興会製鋼第 19 委員会化学計測技術協議会編）（1991），p. 152
- 12) 化学計測技術協議会第 2 グループ，石橋耀一：材料とプロセス，4（1991），p. 412
- 13) 化学計測技術協議会第 1 期最終報告書（日本学術振興会製鋼第 19 委員会化学計測技術協議会編）（1991），p. 188
- 14) 化学計測技術協議会第 2 グループ，合田明弘，針間矢宣一：材料とプロセス，4（1991），p. 413
- 15) 化学計測技術協議会第 1 期最終報告書（日本学術振興会製鋼第 19 委員会化学計測技術協議会編）（1991），p. 46