

鉄のハイテク化に貢献する分析

岩田英夫

日本鋼管テクノサービス（株）技術顧問

Hideo Iwata

Chemical Analysis for Steel Production

1 はじめに

鉄鋼は、橋やビルなどの大型構造物、自動車や家庭電化製品、ビールやジュースの缶、水道やガスの配管等々色々な所で使用されている。これは、鉄が色々な性質（強い、硬い、延びる、曲がるなど）を持っているからである。では、これらの性質はどうして発現するのであろうか。それは、鉄の中に含まれる他の元素の種類と量が作用する。その一例を図1に示す。

図1より分かるように元素の種類と量をコントロールすることによって、でき上がる鉄鋼材料の性質を変化させることができる。すなわち、鉄鋼製品の商取引には、用途に応じた成分規格（日本工業規格、国際規格など）がある。その一例を表1に示す。

鉄鋼製造において、分析の対象となる元素数は約30、分

析範囲は、数十%からPPMレベルまでである。

鉄鋼の製造は、転炉や電気炉の中で鉄を溶かし、規格に応じた成分調節を行なう。この所要時間は、転炉の場合で約20分である。その後、温度を下げて鋼の塊としてから所定の形状に圧延して出荷される。この過程で、成分調節が確実にできているかどうかを化学分析によって確認される。従って、正確でかつ信頼性の高い分析値が必要になる。さらに、迅速性も要求される。

鉄鋼製品や製造技術が高度化するにつれて、分析に対する要求（精度、正確度、迅速性、定量下限、新元素など）も厳しくなり、そのときどきのニーズに応じて分析技術の開発が行なわれている。

鉄鋼業における分析対象は、原料、副産物、表面処理、環境関連など幅広いが、本稿では、製鋼プロセスに絞って分析技術の現状と研究開発の状況について解説する。

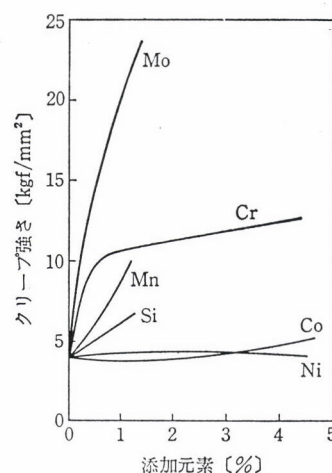
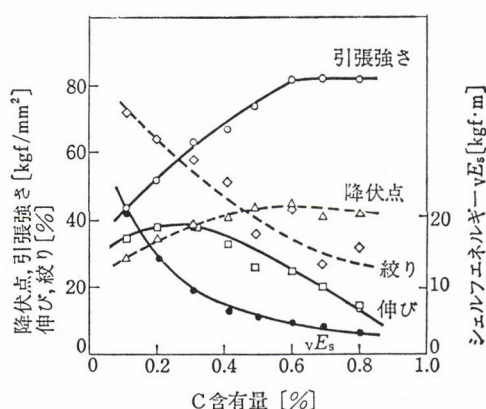


図1 鉄の性質に及ぼす含有元素の影響¹⁾

表1 成分規格（日本工業規格）の一例

単位；%

成分 種類	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	用途
SCM415TK JIS G3441	0.13 ～0.18	0.15 ～0.35	0.60 ～0.85	0.030 以下	0.030 以下	0.90 ～1.20	0.15 ～0.30		自動車部品
SKS5 JIS G4404	0.75 ～0.85	0.35 以下	0.50 以下	0.030 以下	0.030 以下	0.20 ～0.50		0.20 ～0.50	工具
30kg レール JIS E1101	0.50 ～0.70	0.10 ～0.35	0.60 ～0.95	0.045 以下	0.050 以下				レール

2 分析技術の現状

2.1 製造工程における分析

図2に、鉄の精錬から製品出荷に至る工程と分析が必要となるポイントを示す。図2において、転炉や電気炉および取鍋精錬のプロセスで成分コントロールが行なわれ、鑄造の段階で合否判定が行なわれる。さらに、最終製品でも必要に応じて確認のためにチェックが行なわれる。特に、炭素(C)が最も重要な元素であり厳しい管理が行なわれる。

分析所要時間は、試料サンプリングから報告まで5分以内である。分析回数は、一精錬当たり数個から10個程度の試料を分析する。精錬は、一炉当たり数百トン単位で1日約40精錬が行なわれる。生産作業は、24時間連続して行なわれるので、分析作業も日夜連続作業体制をとっている。

2.1.1 分析方法

製鋼プロセスで分析される総成分数の90%以上は、スパーク発光分光分析法(AES)および蛍光X線分析法(XRF)で処理される。これらの方法は、昭和30年代の初めに、製鋼法が平炉法(精錬に8時間位)から精錬時間を大幅に短縮させた転炉法(約20分)に転換したのにもなって、実用化された技術であり、その後の鉄鋼業の発展に大きく貢献してきた。そして部分的改良を加えながら、現在も主力機器として活躍している。

残り約10%の成分は、上記方法では困難なもの(分析装置に適さない形をした試料、N、O、H)であり、これらについては、別の方法がとられる。

(1) スパーク発光分光分析法 (AES)

光の波長が元素に特有であることおよびその強度は量に比例するという物理現象を利用した分析方法である。波長の分離には、光の屈折や回折現象を利用する。さらに、光の強度は、光電子増倍管により電流に変換され測定される。この方法は、同時に多くの元素を1分以内に分析できる。図3に分析原理を示す。

本法による鉄鋼の分析方法は、日本工業規格(JIS G1253)に詳しく規定されている。表2に、本JISの最新版(1995年

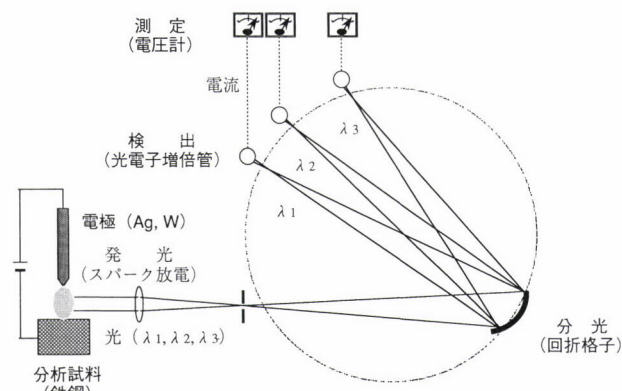


図3 スパーク発光分光分析法の原理

表2 スパーク発光分光分析法による分析元素と定量範囲(JIS G1253-1995)

元素	定量範囲 %	元素	定量範囲 %
炭素	0.001~5.5	ひ素	0.001~0.3
けい素	0.002~6	すず	0.0006~0.3
マンガン	0.003~30	ほう素	0.00005~0.5
りん	0.0005~1.0	鉛	0.001~0.5
硫黄	0.0002~0.5	ジルコニウム	0.001~1
ニッケル	0.002~40	ニオブ	0.001~2
クロム	0.002~40	マグネシウム	0.001~0.2
モリブデン	0.001~10	カルシウム	0.0001~0.01
銅	0.001~6	タンタル	0.02~0.2
タングステン	0.01~25	アンチモン	0.008~0.5
バナジウム	0.001~6	セレン	0.003~0.1
コバルト	0.001~20	テルル	0.003~0.1
チタン	0.0005~3	ランタン	0.002~0.05
アルミニウム	0.001~5	セリウム	0.005~0.05

版)に規定されている分析元素および定量範囲を示す。

AESは、導入以来約35年を経過しているが、この間に色々な改良が行なわれてきた^{2)~4)}。現在では、分析精度、分析速度、分析感度、自動分析などの面で、本法の持つ性能を限界まで発揮させているといえる。

最近では、従来困難であった非金属元素(N、Oなど)のうちNについて分析が可能になりつつある⁴⁾⁵⁾。定量下限も表2のように一部の元素は1PPMレベルまで拡大された。特にCについて、精度・感度が向上した³⁾⁴⁾。

(2) 蛍光X線分析法(XRF)

AESが紫外域(150~450nm)の光を用いるのに対し、XRFはX線(0.1~1nm)を利用する。従って、分析の原理は、X線の特質、すなわち、ブラッグの法則(ある化合物の結晶にX線を入射すると入射角度によって、特定の波長のX線のみが反射され、その他のX線は透過する)による。図3において、電極、回折格子、光電子増倍管の代わりに、X線管、分光結晶、放射線カウンターが用いられる。本法による鉄鋼の分析方法もJIS(G1256)に規定されている。

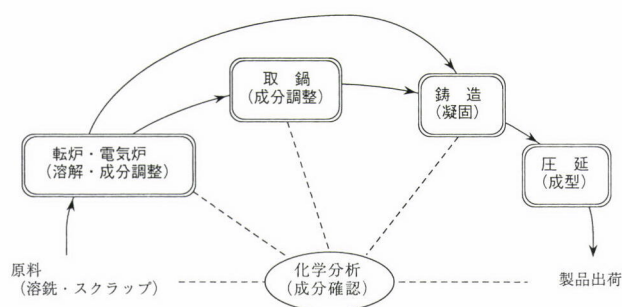


図2 鉄鋼の製造工程と分析ポイント

表3に近々に改正される予定の本JIS原案の分析元素と定量範囲を示す。表3からも分かるようにXRFは、高含有域の分析に適している。逆にC等の軽元素（原子番号11番以下）の分析が困難であるのが弱点である。

本法もAESと同じように、長い歴史の中で改良が行なわれ²⁴⁾技術的完成度が高い。最近の進歩として、本法の弱点であるCについて、銑鉄のような高含有域（4、5%程度）では定量が可能になりつつある⁹⁾。

(3) ガス化分離分析法

AESやXRFで困難な元素（N、O、H）は、試料を不活性ガス中で融解することによって、目的元素をガスとして発生分離してから測定される。分析方法は、NはJIS（G1228）に規定されており、O、Hについては成書⁷⁾がある。

また、Cについては、その重要性よりAESのバックアップ用として、単独分析法が用意されている。分析原理は、試料を燃焼させることによって、CをCO₂ガスとして発生分離してから、そのガスの赤外線吸収率を測定する。分析方法は、JIS（G1221）に規定されている。本法の最近の進歩は、3PPMの濃度まで定量可能となり、本JISの1995年版に盛り込まれたことである。Cの場合、含有量が低くなると試料表面に付着する空気中のCO₂や少しの汚れが分析精度に影響する。その一例を図4に示す。JIS G1221-1995では、この影響を除去すべく方法の改良が行なわれた。

硫黄（S）にも類似した方法があり、JIS（G1215）に規定されている。これの定量下限も最近（1995年版）、5PPMとなった。

以上に述べた方法は、いずれも迅速性がありAESやXRFと同等である。

表3 蛍光X線分析法による分析元素と定量範囲
（近々改正予定のJIS G1256の原案）

元素	定量範囲 %	元素	定量範囲 %
けい素	0.002～10	マグネシウム	0.003～0.2
マンガン	0.001～30	ニオブ	0.001～10
りん	0.001～1	タンタル	0.002～15
硫黄	0.001～0.6	ジルコニウム	0.001～2
銅	0.001～10	鉛	0.002～0.4
鉄	0.003～50	すず	0.002～0.6
ニッケル	0.002～99.5	亜鉛	0.001～0.1
クロム	0.001～50	ビスマス	0.001～0.2
モリブデン	0.001～30	アンチモン	0.002～0.7
タングステン	0.002～25	ひ素	0.002～0.6
バナジウム	0.001～6	セレン	0.001～0.5
コバルト	0.002～60	テルル	0.002～0.2
チタン	0.001～10	セリウム	0.003～0.6
アルミニウム	0.002～12	ランタン	0.002～0.2
カルシウム	0.001～0.1	プラセオジウム	0.002～0.1
		ネオジウム	0.003～0.3

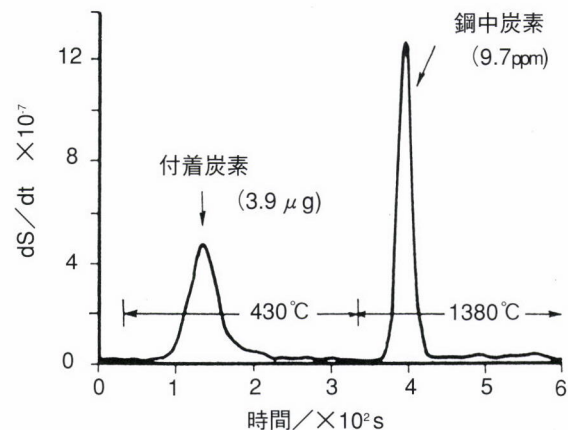


図4 試料に付着する汚染炭素⁹⁾

(4) 酸溶解分析法

製品の段階でチェック分析をしようとする、その試料形状がまちまちのため、AESやXRFで分析できない場合が多い。そこで、時間（数十分～数時間）はかかるが、試料を酸（塩酸、硝酸、硫酸など）で溶解して溶液状態で分析する方法がとられる。

一般的に用いられる方法は、誘導結合プラズマ発光分光分析法（ICP）と原子吸光分析法（AA）である。前者は、溶液の状態で行なう発光分光分析法であり、AES（図3）が電極と試料間の放電で発光させるのに対して、ICPは、高温のプラズマの中に溶液を噴霧して発光させる。図5にプラズマ部を示す。

この方法は、昭和50年代前半に実用化された技術であり、JIS（G1258）に分析方法が規定されている。現在の本JIS（1989年版）は、一部の範囲のみしか規定されていないが、一般的には、広い範囲で使用されている⁹⁾。

AAは、昭和40年代前半に実用化された。太陽の黒線（太陽光線の一部の波長の光が地球に届かない）のように、温度が数千度の状態では、元素は光の自己吸収を起こすことを利用した分析方法である。分析方法は、JIS（G1257）に規定されており、成書¹⁰⁾もある。

その他の方法としては、いわゆる古典的といわれる重量法、容量法、吸光光度法などがある。分析方法は、元素別にJIS（G1212～1229、1232～1237）に規定されている。これらの方法は、秤における基準分銅と同様、基準分析値を決定するうえで重要な役割りを果たす。

以上述べた方法の最近の進歩は、上述の各JISに記載されているが、分析感度の向上すなわち微量域の分析が可能となったことである。JISに規定している元素のうち、定量下限が1PPMレベルのものは、りん、カルシウム、ひ素、ほう素、鉛、テルル、タンタルである。その他は概ね数十PPMレベルである。

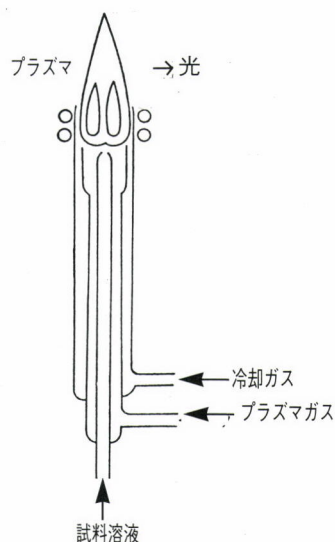


図5 溶液分析用プラズマ発生部

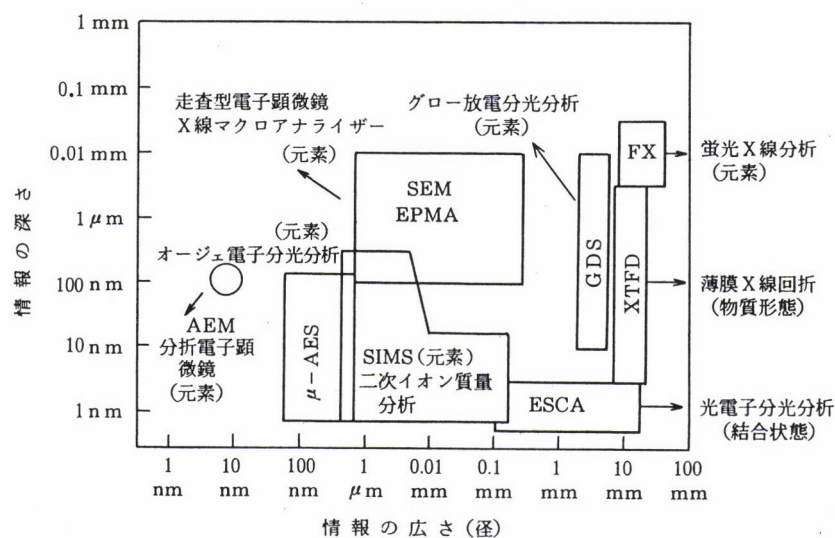
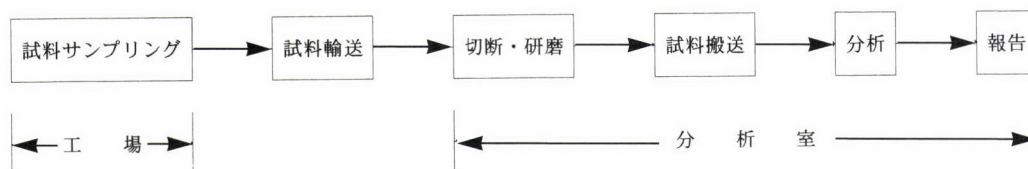
図7 分析領域の比較²²⁾

図6 分析作業の流れ

2.1.2 分析作業システム

日常の製造工程では、図6のような手順を経て分析作業が行なわれる。一般的に製鋼工場と分析室は数百メートル離れており、この間の試料輸送には、気送管が用いられる。この分析作業には、ロボットやコンピューターなどがフルに使われ、殆ど無人で分析が行なわれる¹¹⁾⁻¹³⁾。

最近では、一層の品質の向上と製造コスト低減のために、分析待ちによるロスを少なくすべく分析設備をコンパクト化して工場の炉の傍に配置する、いわゆる、オンサイト化が進んでいる¹¹⁾¹²⁾¹⁴⁾。

2.2 研究開発を支援する分析

新製品や新製造プロセスを研究開発する段階では、当然、日常分析とは異なった要求がでてくる。その主なものは、鋼中に含まれる介在物・析出物の分析、製品の表面や局所の分析、超微量元素の分析などである。

2.2.1 介在物・析出物の分析

図1に鋼の性質と元素の関係を示したが、もう少し詳しくいうならば、これらの元素同士の化合物が物性に影響する。従って、元素の分析はもちろんであるが、これらの元素がどの元素と結合しているかを知る必要がある。

この分析には、各化合物が化学薬品に対して、あるものは溶けるが他のものは溶けないという溶解性の差が利用される。分析方法や技術の発展については、成書¹⁵⁾や報告

²¹⁶⁾⁻²⁰⁾がある。これらによれば、最近の進歩としては、微細かつ微量の介在物・析出物分析が可能となったことおよび生産管理に活用されるようになったことである。

2.2.2 表面・局所分析

鉄鋼製品の物性をさらに解明しよりよい製品を創りだすために、製品全体ではなくて、ある特定の部分とか極表面だけの化学成分と物性の関係が調べられる。局所を分析するためには、電子、イオン、X線などを細く絞って、分析したい所だけに照射する方法がとられる。よく用いられる方法は、二次イオン質量分析法 (SIMS)、X線光電子分光法 (ESCA)、オージェ電子分光法などである。図7に各種分析法の分析領域の比較を示す。最近では、nmレベルの局所分析ができる。分析方法や発展状況について、いくつかの報告がある²¹⁾⁻²⁷⁾。

2.2.3 超微量元素の分析

元素の量を極限まで下げたときの物性の研究などのために、日常の分析範囲よりもはるかに少量の分析が必要である。そのために、2.1で述べた方法の応用以外に、別の方法が用いられる。主なものとして、試料中の元素をイオン化してその質量を測る質量分析法 (MS) が利用される。MSには、イオン化の方法によって色々な種類があるが、ICP-MS、GD (グロー放電)-MSがニーズに応じて使われる。

その他、AAにおいて、試料の励起をバーナーではなくて黒鉛炉や金属炉で行なうフレームレスAAも用いられる。

このような方法によれば、PPBレベルの分析が可能である。技術の発展について、いくつかの報告がある^{2)8)27)~33)}。

3 分析技術研究の状況

鉄鋼製品や製造プロセスの高度化は、分析に対して、分析時間を限りなくゼロ（オンライン連続分析）にすることおよび一層の分析感度の向上を要求している。このために、鋭意分析技術の研究が実施されている。

3.1 溶鋼直接分析

2.1.2に述べたような分析システムではなくて、試料のサンプリングをしないで、炉内で溶けた鉄を直接分析しようとする研究が行なわれている²⁾¹¹⁾¹²⁾³⁴⁾³⁵⁾。日本では、10年位前から試みられているが、まだ実用化に至っていない。一部の元素について実炉試験を行なったという報告がある。それは、Mnの分析であり、その分析原理を図8に示す。これは、溶けた鉄に精錬用の酸素を吹き付けるときに生じる発光を利用する³⁶⁾。同じくMnについて、炉内で発生する蒸発微粒子を再加熱して原子吸収を測定する報告もある³⁷⁾。

3.2 レーザー利用分析

2.1.1 (1) で述べたAESは、その試料励起にスパーク放電を用いるが、分析感度および精度の点で限界にきているといえる。そのために、新しい励起源の検討が行なわれている³⁾。最近、レーザーを励起源に用い発生する蒸発微粒子をICPで分析する新技術が報告されている³⁸⁾。それによると分析感度も改善されるが、それよりもオンサイト分析や圧延工場でのオンライン分析に使用できるとしている¹⁴⁾³⁹⁾。分析原理とオンライン分析イメージを図9に示す。

4 おわりに

鉄鋼製造プロセスにおける分析技術の現状と研究の状況を述べた。日本鉄鋼業の量産時代を支えたスパーク発光分光分析法と蛍光X線分析法は、現在も改良を加えながら、分析技術の中心として生産管理に貢献している。

一方、今後の鉄鋼材料や製造プロセスの高度化は、これまでの分析システムの限界を感じさせ、新たな発想で分析技術の研究が遂行されている。21世紀は、約40年にわたって成果をあげてきた現状システムに代わる新世代システムが生まれることになるのであろうか。

最後に、分析技術全体の最近の動向をまとめた資料を紹介する。参考に供せられたい。

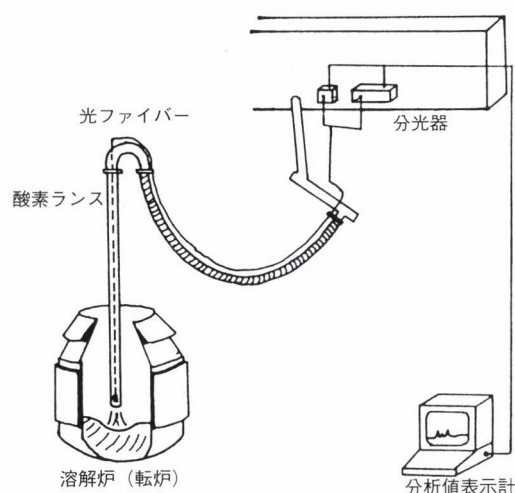


図8 溶鋼の直接分析³⁶⁾

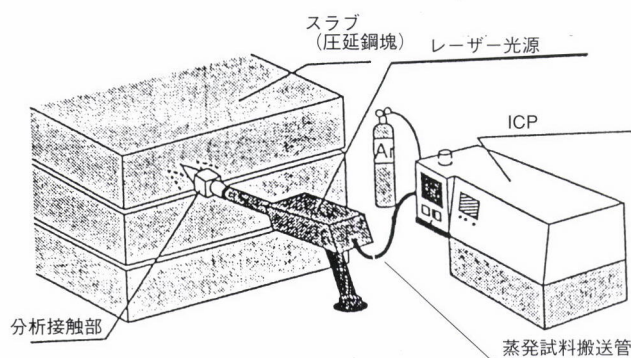
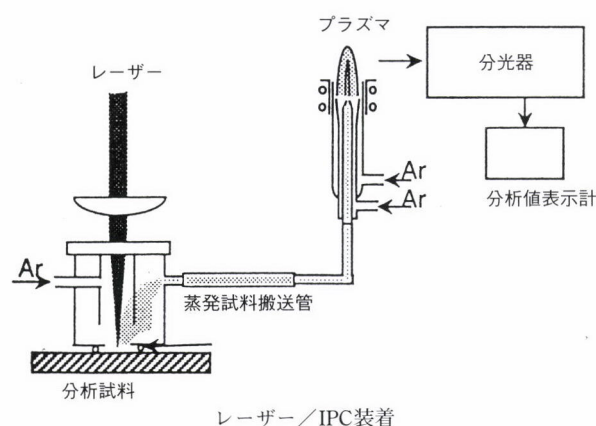


図9 レーザー利用分析^{14) 39)}

日本鉄鋼業における分析技術（日本鉄鋼協会発行、1982）
最近の分析・解析技術の進歩（第19回白石記念講座、日本鉄鋼協会編、1990）

分析評価・解析特集号（鉄と鋼、Vol.77, No.11, 1991）
創立80周年記念特集号（鉄と鋼、Vol.81, No.4, 1995）

引用文献

- 1) 鉄鋼便覧Ⅳ第3版, 日本鉄鋼協会編, (1981), p.23, p.87, 丸善
- 2) 日本鉄鋼業における分析技術, 日本鉄鋼協会編, (1982)
- 3) 小野昭絃: 鉄と鋼, 77 (1991), p.1765, p.1809
- 4) 稲本勇: ぶんせき, 1994 (1994), p.26
- 5) 千葉光一, 山路守: 材料とプロセス, 6 (1993), p.1282
- 6) 杉本和巨: 材料とプロセス, 6 (1993), p.1306
- 7) 鉄鋼化学分析全書第8巻, 学振製鋼第19委員会編, (1963), 日刊工業新聞社
- 8) 猪熊康夫: 第19回白石記念講座, 日本鉄鋼協会編, (1990), p.17
- 9) 日本鉄鋼協会共同研究会鉄鋼分析部会化学分析分科会資料, 化学-461, (1993)
- 10) 鉄鋼及び原材料の原子吸光分析法, 日本鉄鋼協会編, (1975)
- 11) 石橋耀一: 第19回白石記念講座, 日本鉄鋼協会編, (1990), p.35
- 12) 岩田英夫, 石橋耀一: 鉄と鋼, 77 (1991), p.1859
- 13) 大野義信, 浅沼吉郎, 森敦, 村松匠, 香川陽, 内田貴之: 材料とプロセス, 8 (1995), p.816
- 14) 石橋耀一, 秋吉孝則, 千野淳: 材料とプロセス, 8 (1995), p.820
- 15) 最新の鉄鋼状態分析, 鎌田仁編, (1979), アグネ
- 16) 黒沢文夫: 鉄と鋼, 76 (1990), p.483
- 17) 黒沢文夫: 第19回白石記念講座, 日本鉄鋼協会編, (1990), p.89
- 18) 松村泰治, 船橋佳子: 鉄と鋼, 77 (1991), p.1774
- 19) 松村泰治: 鉄と鋼, 79 (1993), p.628, P.897
- 20) 千野淳: ぶんせき, 1995 (1995), p.20
- 21) 源内規夫: 第19回白石記念講座, 日本鉄鋼協会編 (1990), p.53
- 22) 清水真人: 第19回白石記念講座, 日本鉄鋼協会編 (1990), p.69
- 23) 大坪孝至: 鉄と鋼, 77 (1991), p.1770
- 24) 広川吉之助: 鉄と鋼, 77 (1991), p.1965
- 25) 日野谷重晴: 鉄と鋼, 77 (1991), p.2033
- 26) 広川吉之助: ぶんせき, 1993 (1993), p.443
- 27) 源内規夫, 笹川薫, 角谷安彦, 豊田忠: 材料とプロセス, 8 (1995), p.838
- 28) 大河内春乃, 小林剛, 伊藤真二: 鉄と鋼, 77 (1991), p.1889
- 29) 千葉光一: ぶんせき, 1992 (1992), p.711
- 30) 広川吉之助: まてりあ, 33 (1994), p.81
- 31) 高田九二雄: まてりあ, 33 (1994), p.84
- 32) 佐伯正夫: まてりあ, 33 (1994), p.88
- 33) 高田九二雄: ぶんせき, 1995 (1995), p.640
- 34) 石橋耀一, 岩田英夫: 鉄と鋼, 77 (1991), p.46
- 35) 千葉光一, 小野昭絃: 材料とプロセス, 8 (1995), p.826
- 36) 千葉光一, 小野昭絃, 佐伯正夫, 大野剛正, 山内雅夫, 金本通隆: 新日鉄技報, 347 (1992), p.63
- 37) 辻猛志, 望月正, 石橋耀一, 郡司直樹, 秋吉孝則, 新井学, 岩田英夫: 鉄と鋼, 77 (1991), p.1868
- 38) 秋吉孝則, 坂下明子, 石橋耀一, 望月正, 城代哲史: 材料とプロセス, 8 (1995), p.579, p.984
- 39) 望月正, 佐藤重臣, 吉岡豊, 坂下明子, 秋吉孝則, 石橋耀一: 材料とプロセス, 8 (1995), p.983

(1995年11月27日受付)