

評価・分析・解析部会シンポジウム

評価・分析・解析部会設立 20 周年 記念シンポジウム 1

平成 29 年 3 月 17 日

一般社団法人 日本鉄鋼協会

評価・分析・解析部会

プログラムおよび目次

座長: 河合 潤 (京大)

09:30~10:00 鋼中非金属介在物評価法 井上 亮(秋田大)

10:00~10:30 文化財における金属の利用と分析 早川泰弘(東京文化財研究所)

10:30~11:00 東大宗宮研の化学分析と東北大後藤研の機器分析:大和建造プロジェクト
の鉄鋼分析と 19 委員会第 1 分科会 古谷圭一(東京理科大)

11:00~11:30 蛍光 X 線分析の高精度化を実現する試料調製と標準試料作製法
中山健一(東北大金研)

11:30~12:00 分析機器・技術の高度化・デジタル化に伴う一冶金研究者の雑感
日野光兀 (東北大)

日時: 2017 年 3 月 17 日 (金) 9:30~12:00

場所: 首都大学東京 南大沢キャンパス 6 号館 4 階 401 教室

(日本鉄鋼協会第 173 回春季講演大会第 17 会場)

参加費: 無料

※資料 (講演概要) は当日会場で配布, 事前申込み不要.

※シンポジウムのみに参加する場合, 鉄鋼協会受付にお立ち寄りいただく必要はありませんので, 直接シンポジウム会場へお越し下さい.

問い合わせ先: (一社) 日本鉄鋼協会 学術企画グループ

TEL. 03-3669-5932(代)

<https://www.isij.or.jp/muo29o3q4>

日本鉄鋼協会 分析・評価・解析部会 20周年記念シンポジウムによせて

日本鉄鋼協会分析・評価・解析部会 部会長 井上 亮

鉄を大量に作り出したのは1901年（明治34年）に官営八幡製鉄所が最初で、日本鉄鋼協会の発足は1915年（大正4年）になります。当初は製鉄所ごとに独自の手法で分析が行われていましたが、昭和初期に海軍が巨大戦艦建造のために日本の製鉄業に強靱な鋼板製造の命令を下したのを機に、東京帝国大学鉄冶金学専攻の俵国一教授が中心になって1934年（昭和9年）に鉄鋼製造に関する共同研究の場として日本学術振興会第19委員会ができました。この第19委員会では第1分科会が分析研究の中心であり、迅速化学分析法に関する研究が精力的に行われました。1938年（昭和13年）には東京帝国大学工業分析化学専攻の宗宮尚行教授を中心に鉄鋼中ガス分析の学振法が制定されました。湿式鉄鋼分析法のバイブルともいえる「鉄鋼迅速化学分析全書上巻」は1951年（昭和26年）、「同下巻」は1952年（昭和27年）に、名古屋大学工業分析化学専攻の平野四蔵教授らによって刊行されました。

第二次世界大戦後の日本鉄鋼業の復活は1955年（昭和30年）頃から始まり、生産性向上のために製鋼工程では純酸素を用いるLD転炉が1957年（昭和32年）9月17日に八幡製鉄株式会社で、1958年2月には日本鋼管株式会社川崎工場稼働を開始しました。平炉なら4時間もあつた製鋼時間が転炉では20分に短縮されたことから、工程管理のスピードアップのために機器による迅速分析が必要になり、米国から発光分光分析装置や蛍光X線分析装置を導入することになりました。この最新技術を我が国に早期に定着させることを目的に、1960年（昭和35年）に日本鉄鋼協会の中に鉄鋼分析部会が設置されました。その後、産学の委員による研究討論の場として化学分析分科会、機器分析分科会、発光分光分析分科会など5つの分科会と小委員会が設置され、平成6年に生産技術部門の中に分析技術部会が、平成9年4月には東京理科大の古谷圭一教授を初代部会長として、学術部会評価・分析・解析部会がスタートしました。皆様のご協力のおかげで評価・分析・解析部会は今年で20年目を迎え、部会長は私で10代目になりました。

諸外国製の鋼材との差別化のためには鋼材の機械的性質向上が常に大目標であり、鋼材組成の新規開発と並行して、高纯净化や鋼組織制御・鋼結晶粒微細化がなされています。これに伴って鉄鋼分析技術は、鉄鋼製造工程管理や鋼材品質保証に留まらず、高品質な鋼材の開発のための強力な分析・評価ツールとなっています。今後も世界をリードする優良な鋼材を大量に生産するためには鋼材の分析・評価技術のさらなる発展が必要不可欠であり、特に迅速性・精緻さの向上への期待は非常に大きいものがあります。分析・評価・解析部会20周年記念シンポジウムは2017年春季講演大会と秋季講演大会で2回にわたって行われますが、今回の第1回では、「鋼中非金属介在物評価」、「文化財における金属の利用と分析」、「評価・分析・解析部会の前史」、「蛍光X線分析の高精度化」、「分析機器・技術の高度化・デジタル化に伴う一冶金研究者の雑感」についてご発表を賜ることになりました。

このシンポジウムが評価・分析・解析部会の益々の発展に寄与することを祈念しまして、ご挨拶とさせていただきます。

Ryo Inoue (Faculty of International Resource Sciences, Akita University, Akita, Japan)

鋼中非金属介在物評価法

Estimation of Nonmetallic Inclusion in Steel

秋田大学 井上 亮

1. はじめに

反応生成物である酸化物や硫化物等、および、スラグ系介在物やパウダー系介在物といった鋼中非金属介在物は鋼の機械的特性や耐食性を損なうことから、その低減や改質が従来の精錬工程の使命であった。非金属介在物評価は清浄鋼製造プロセス開発と密接に関連するため、共同研究^{1,2)}によって種々の推奨法が提案された。近年、微細介在物粒子や析出物(炭化物や窒化物など)を積極的に利用して鋼結晶粒の微細化を図り、強度や靱性の向上を目指す研究がなされている³⁻⁵⁾。この際に評価すべき介在物・析出物は小さく、化学的に不安定なCaO系、MgO系をはじめとする多成分系複合介在物も存在することから、その評価法の検討が課題となっている。本稿では、評価・分析・解析部会の20周年を機に、従来の鋼中非金属介在物評価の流れをまとめた。

2. 非金属介在物分析に関するニーズと研究会

鋼中非金属介在物分析についての産学共同研究は、昭和29～49年の日本学術振興会製鋼第19委員会「鋼中非金属介在物協議会」(坂尾 弘 委員長(名大))が始まりである。

平成2年に学振19委員会において、分析研究に関するニーズアンケートが企業側運営委員になされ、その中で「工程管理に用いられる機器分析手法の高精度化・迅速化」が挙げられたが、非金属介在物評価への要望はまだ少なかった。平成2～6年に日本学術振興会製鋼第19委員会「鋼中非金属介在物小委員会」(佐野信雄 委員長(東大))において介在物分析と介在物センサーに関する研究⁶⁾が、平成7～11年には日本鉄鋼協会高温プロセス部会「超清浄鋼研究会」(水渡英昭 主査(東北大))において介在物の評価・センシングに関する研究⁷⁾がなされている。

平成17年に行われた日本鉄鋼協会製錬フォーラムにおける介在物研究課題アンケートでは、①介在物サイズ分布の統計処理、②圧延での介在物形態変化、③介在物サイズの経時変化 が求められた。また、平成18年の拡大主査会議において、①介在物量・分布・組成を評価し清浄鋼を安定に製造すること、②迅速・大量・高精度での評価、③sol.、insol.の分離、④酸化物量および硫化物量の分析、⑤ナノ分析、⑥全長・全幅を非破壊で製品評価、⑦介在物生成・成長・凝集 に関する研究が望まれたが、製鋼技術者の要望は、非金属介在物評価研究よりも介在物生成機構や改質に向かっていた。これを受けて、平成20～23年の日本鉄鋼協会高温プロセス部会「非金属介在物の固相内組成組織制御研究会」(北村信也 主査(東北大))では、介在物の抽出・評価に関する研究⁸⁾とレーザー励起ICP-MS法による介在物評価法⁹⁾が報告されているものの、非金属介在物の組成制御が主な研究テーマであった。

日本鉄鋼協会において、鋼中非金属介在物の評価に特化した研究は評価・分析・解析部会を中心に行われ、「鋼中介在物・析出物分析評価」フォーラム(平成9～11年、雀部 實 座長(千葉工大))、「鋼中介在物の分析・制御技術の高度化」フォーラム(平成12～17年、月橋文孝 座長(東大))が開催された。介在物研究者への平成18年のアンケートでは、①スラブ等の厚みのある試料中に存在する大型介在物(100 μ m以上)の非破壊検出法、②介在物組成毎の定量を抽出分離することなく定量する方法、③迅速測定法とその分析精度、④新しい電解溶液の開発、⑤新規抽

出法の検討が求められた。平成 18 年の介在物分析研究アンケートでは、①二次元評価の限界、②介在物評価法の確立、③介在物の迅速評価、④介在物の全長評価、⑤大型介在物の検出、⑥一次介在物と二次介在物の分類に関する研究ニーズが明らかになった。これらのアンケート結果を背景に、「鋼中介在物の分析・評価技術」フォーラム（平成 18～20 年、井上 亮 座長(東北大)）と「鋼中介在物評価技術の高度化」フォーラム(平成 21 年、井上 亮 座長(東北大))が開かれた。特に、平成 22～25 年の A 型研究会「鋼中非金属介在物粒子の多面的評価研究会」(井上 亮 主査(東北大))では、①介在物粒子の三次元的直接評価法に関する検討、②迅速評価用機器分析法の開発、③試料の元素分析値を用いた非金属介在物の間接評価 の3グループによって、介在物評価に関する研究が精力的に行われた¹⁰⁾。その成果として特筆すべきは、②の研究で、空間分解グロー放電発光法、電子分光法、レーザー誘導-スパーク放電プラズマ発光法、レーザー誘起プラズマ発光法、X 線小角散乱法、量子ビーム、3 次元 X 線分析法、斜出射 EPMA 法といった新技術が介在物評価に用いられたことである。

3. 機器分析による非金属介在物評価

鋼試料研磨面上に現れた非金属介在物粒子について、その大きさを光学顕微鏡、レーザー顕微鏡、走査電子顕微鏡(SEM)により、組成をX線マイクロアナライザー(EPMA)、二次イオン質量分析計(SIMS)、分析電子顕微鏡(AEM)により測定する方法は、簡便であることから広く用いられている。

一般に用いられている介在物の機器分析法を表1にまとめる。EPMA-EDS法による介在物粒子の定量は長時間を要するのが難点であったが、コンピュータ制御により介在物粒子を自動的に検知しながらその組成を測定する Computer Mapping Analysis (CMA法)¹¹⁾では長時間の無人運転が可能なことから、有効なツールとみなせる。これに対し、スパーク放電一発光分光法による介在物組成^{12,13)}および粒径¹⁴⁾の測定は迅速性に優れているが、放電領域に介在物が1個のみ存在するという仮定に基づいており、むしろ、鋼中酸可溶・不溶成分の同定^{15,16)}に向いているとみなせる。超音波法では 50～100MHzの焦点型高周波探触子を用いることにより数十 μm の介在物粒子が検出されており^{17,18)}、鋼試料表面から1～2mmの範囲しか測定できない、組成分析ができないなどの短所はあるものの、測定範囲を試料量に換算すると数十gとなることから、統計的に代表性の高いデータを迅速に得ることが可能である。

表1 汎用の非金属介在物機器分析法

	CMA 法	スパーク放電発光分光法	超音波法
1個の介在物が存在すると仮定する直径	0.013-3 μm	1000 μm	150 μm
3次元分析(深さ)	×	×	1-2mm
検出可能な最小介在物粒径	< 1 μm	3 μm	12 μm (125MHz)
介在物組成	◎	△(高濃度のみ)	×
定量不能な元素	・H, B, C, N, F ・S, Mo, Pb が重複の場合		全て
1.5 mm x 1.5 mmの測定に要する時間	>125min	8s x 4 回	1s

4. 非金属介在物抽出法の意義

試料研磨面上で測定した非金属介在物の粒径・個数は二次元の値であり、これを三次元の粒径・個数に換算する際に誤差を生じやすいことが報告されている¹⁹⁻²¹⁾。機器を用いた平面的な非金属介在物測定法と比べ、非金属介在

物抽出法はマトリックスを溶解し非金属介在物粒子のみを取り出して三次元的に観察できるため、正確な粒径測定ができ、複合非金属介在物のマイクロ形態分析に優れている。非金属介在物の抽出では、介在物の種類によっては抽出処理中に溶損してしまうことが難点であることから、酸分解法、ハロゲン有機溶媒法、水溶液系電解液を用いた定電流電解等による介在物の抽出分離が検討された²²⁻³⁶⁾。これらの従来法については千野³⁷⁾、高山ら³⁸⁾によって詳細に紹介されているので、参照されたい。従来報告されている各種介在物抽出法をまとめて表^{2^{39,40)}}に与える。ここで、MS はサリチル酸メチルーテトラメチルアンモニウムクロリド-メタノール系電解液、AA はアセチルアセトン-テトラメチルアンモニウムクロリド-メタノール系電解液、TEA はトリエタノールアミン-導電剤(LiCl, テトラメチルアンモニウムクロリド等)-メタノール系電解液、TEA-Ba はトリエタノールアミン-テトラメチルアンモニウムクロリド-BaO 溶解メタノール系電解液を表す。

非水系電解液を用いた電解法は、介在物を定量的に抽出できて再現性が良いことから、介在物抽出の標準法とみなされ、電解液への炭窒化物³³⁾の溶損が調べられた。吉田ら³²⁾は 2%TEA に 0.1w/v% BaO を入れた 2%TEA 電解液を作成し、この電解液に CaO および CaS がほとんど溶損しないことを示している。BaO の代わりに金属 Ba を 2%TEA に 0.05~0.20w/v% 添加して脱水することにより、純粋な MgO 介在物が安定して抽出されている⁸⁾。蔵保ら⁴¹⁾は 4% MS および 10% AA 電解液中の水分を低く抑えることにより CaO 比率の高い Calcium aluminate 介在物が定量的に電解抽出されることを報告していることから、電解液の脱水は重要である。吉田ら³⁶⁾は、CaS と CaO の分解電位差から、10%AA を用いた定電位電解法により CaS を溶解して CaO を抽出できると述べているが、彼ら³²⁾は 10%AA に CaO 試薬が溶解しやすいことを報告しており、矛盾した結果となっている。また、CaO はハロゲン-アルコール溶液および 4%MS には溶解するが、2%TEA への溶解量は少なく、2%TEA に BaO を添加した電解液へは 3 h でほとんど溶解しないことが示されている³²⁾。

Piper ら⁴²⁾は酸性電解液を用いて 6~8%CaO を含む SiO₂-Al₂O₃系介在物を抽出している。川村ら⁴³⁾はハロゲン(ヨウ素、臭素)-有機溶媒(メタノール、酢酸メチル)抽出法、中性およびアルカリ性電解液を用いた定電位電解法により分離した CaO·SiO₂ および 2CaO·SiO₂ としての Ca 濃度が、鋼の全 Ca 濃度と一致したことを示している。しかし、吉田ら³²⁾の実験結果によれば、合成した CaO·SiO₂+3CaO·2SiO₂混合物はヨウ素-メタノール および 臭素-メタノールに溶解する。成田²²⁾によれば CaO-Al₂O₃系化合物はハロゲン-有機溶媒法により全て抽出できるとされている。これに対し、吉田ら³²⁾は、合成した 3CaO·Al₂O₃+12CaO·7Al₂O₃混合物は臭素-メタノールには溶解するが、ヨウ素-メタノールに溶損しないことを報告している。

CaS は化学的に不安定な化合物であり、表 2 に示したようにハロゲン-アルコール溶媒に溶解することから、非水有機溶媒系電解液を用いた電解抽出が従来から検討されている。4%MS および 10%AA を用いた定電位電解法により Ca 添加鋼から (Ca, Mn)S 介在物の抽出ができると報告されている⁴⁴⁾が、共同分析の結果³⁶⁾からは鋼中の (Ca_{0.9}Mn_{0.1})S を 10%AA により電解抽出する際に溶損が起こるため、4%MS の使用が推奨されている。(Ca_{0.6}Mn_{0.4})S 合成試料 5 mg を 10%AA および 3%MS に 3h 浸漬した実験³⁶⁾では、いずれの場合も 30 %程度溶損することが示されている。また、CaS 試薬 5 mg を非水有機溶媒系電解液に 3 h 浸漬した場合には、CaS は 10% AA および 3%MS に 100%溶損し、2%TEA-0.04 w/v%BaO 電解液には全く溶解していない³⁶⁾。

微細な TiN 粒子が鋼のオーステナイト結晶粒のコントロールに有効である^{45,46)}ことから、TiN の簡便な抽出法が川村ら^{26,31)}によって検討された。彼ら²⁶⁾は合成した Ti の酸化物、炭化物および窒化物約 7 mg を用いて各種酸溶液、臭素-メタノールおよびヨウ素-メタノールへの溶解率を求め、TiN は 70°C の(1+1)HNO₃に 20min で約 40%溶解するが、70°C の臭素-メタノール、ヨウ素-メタノールおよび塩素飽和酢酸メチルに 20 min 浸漬しても全く溶解しないことを示している。また、鋼中の TiN を(1+1)HNO₃で抽出する際の処理温度を検討し、10°C で鋼を 100min 溶解しても TiN はほぼ完全に抽出されることを報告している³¹⁾。

表 2 従来報告されている介在物抽出法^{39,40)}

	Iodine-methanol	Bromine-methanol	Acid	Electrolysis (nonaqueous electrolyte)
Al ₂ O ₃	ok	ok	ok	
3Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂	ok	ok	ok	
B ₂ O ₃ , BN	ok	–	bad	10%AA
CaO	bad	bad	bad	2%TEA-BaO
3CaO·Al ₂ O ₃ , 12CaO·7Al ₂ O ₃	ok	not good	bad	2%TEA-BaO, 3%MS 10%AA
3CaO·2SiO ₂ , CaO·SiO ₂	not good	not good	bad	2%TEA-BaO, 10%AA
Cr ₂ O ₃	ok	–	HCl, HNO ₃	
FeO, MnO, (Fe,Mn)O	not good	×	bad	
(Fe, Mn)O·Al ₂ O ₃	ok			
3(Mn,Fe)O·Al ₂ O ₃ ·3SiO ₂	ok			
(Fe, Mn)O·Cr ₂ O ₃	ok			
FeO·TiO ₂ , FeO·Ti ₂ O ₃	ok			
FeO·V ₂ O ₃	ok			
MgO	bad	bad	bad	
MgO·Al ₂ O ₃			bad	
Nb ₂ O ₅ , NbN, NbC NbCN	ok	–	HCl, H ₂ SO ₄ HNO ₃ , HClO ₄	10%AA
RE-oxide	ok	ok		4%MS
SiO ₂	ok	ok	ok	
TiO ₂ , Ti ₂ O ₃ , TiO	ok	ok	HNO ₃ ,	
V ₂ O ₅	not good	–	bad	
ZrO ₂	ok	ok	cold HNO ₃	
AlN, AlO _x N _y	ok			10%AA
CaS, CaS-MnS	not good	bad	bad	2%TEA-BaO, 4%MS
Cr ₂ N, CrN			HNO ₃ ,	10%AA
(Cr,Fe) ₂₃ C ₆ , (Cr,Fe) ₇ C ₃			H ₃ PO ₄	10%AA
(Fe, Mn) C	not good	not good	not good	10%AA
FeS, MnS	not good	bad	bad	TEA, MS, 10%AA
Mo ₂ C, (Fe,Mo) ₃ C			not good	10%AA
RE-sulfide	not good	not good		4%MS
RE-oxysulfide	ok	bad		4%MS
Si ₃ N ₄	ok			10%AA
TaN	ok			
TiN, TiC, TiCN, TiS	ok	ok	not good	10%AA
VN, VC, VCN	ok	–	HCl, H ₂ SO ₄ , HClO ₄	10%AA
ZrN, ZrCN	ok	ok	cold HNO ₃	10%AA
ZrC, ZrS, Zr ₃ S ₄	not good	not good	cold HNO ₃	4%MS, 10%AA

これらの非水溶媒系電解液を用いた電解法では鋼の溶解許容量が少なく、抽出された介在物の代表性が課題であったが、城代ら⁴⁷⁾および千野ら⁴⁸⁾は無水マレイン酸-テトラメチルアンモニウムクロリド-メタノール(MA)を電解液として用いることにより、電解液 1L で約 100g の鋼を電解できることを報告している。

著者らは酸化物・硫化物・炭化物試薬および高温焼成した複合化合物を各種抽出液に添加し、溶解量および粒度分布の経時変化を調べた。また、実際の介在物の組成、形状、粒度、化学的安定性は試薬と異なっており、

試薬を用いた抽出液の検討結果がそのまま実際の介在物に適用できない^{25,26,49)}と述べられていることから、鉄中の介在物を抽出する実験を以下の方法で行った。融解した純鉄に脱酸元素を添加して急冷した試料を作成し、各種抽出液を用いて酸化物系介在物を抽出して、その量を求めた。この値と、メタル中介在物濃度の計算値(メタル中全酸素濃度分析値から、熱力学計算によって算出した脱酸時の平衡酸素濃度を差し引いたもの)との比較を行った。さらに、急冷したメタル試料を1400℃で再加熱し溶存酸素を全て酸化物系介在物に変化させたものから、各種抽出液を用いて酸化物系介在物を抽出して、その定量値とメタル中全酸素濃度分析値を比較した。これらの方法により、各種抽出液の適性を検討した結果^{8,39,40,50-52)}をまとめて表^{3^{39,40)}}に与えるが、表中で不適(bad)とされた介在物抽出法でも、大型介在物の抽出のみを目的とする場合には適用可能な場合があることに留意すべきである。

表3 介在物抽出法の再検討結果^{39,40)}

	Iodine-methanol	Bromine-methanol	Hot acid	Recommended electrolysis (nonaqueous electrolyte)
Al ₂ O ₃	not good	not good	bad	2% TEA, 4% MS, 10% AA
CaO	bad	bad	bad	
12CaO·7Al ₂ O ₃	not good	not good	bad	2% TEA, 10% AA
3CaO·Al ₂ O ₃	not good	not good	bad	2% TEA-Ba, 2% TEA
CaO·SiO ₂	not good	not good	bad	10% AA
3CaO·2SiO ₂	not good	not good	bad	2% TEA, 10% AA
CeO ₂ , Ce ₂ O ₃	not good	not good	bad	2% TEA
MgO	bad	bad	bad	2% TEA-Ba, 2% TEA
MgO·Al ₂ O ₃	not good	not good	bad	2% TEA-Ba, 2% TEA, 10% AA, 40% MA
SiO ₂	bad	not good	bad	2% TEA-Ba, 2% TEA
TiO ₂ , Ti ₂ O ₃	bad	not good	bad	4% MS, 10% AA
ZrO ₂	ok	not good	bad	4% MS, 10% AA
CaS	not good	not good	bad	4% MS, 10% AA
CeS, Ce ₂ S ₃	not good	not good	bad	4% MS, 10% AA
TiN	ok	not good	bad	2% TEA-Ba, 2% TEA, 10% AA, 40% MA

近年、析出物を利用して鋼材の特性を向上させる技術が大きく発展している⁴³⁾。析出強化型高張力鋼板中に含まれる析出物は nm レベルにまで微細化しているため、非常に微細な析出物を正確に定量評価する技術が重要となるが、従来の電解抽出法では析出物の電解液への溶解が問題であった。そこで、キレート試薬であるアセチルアセトン限界まで低減した 0.2v/v%AA 電解液を用いて少量の鋼を電解し、抽出した析出物をマイクロ波加圧分解して ICP 質量分析法で定量する方法⁵⁴⁾が開発された。また、水系分散媒中に分散させた析出物を静電分級法によって分別し、ICP 質量分析法で定量する方法⁵⁵⁾が提案されている。これらの方法は、サブミクロン以下の大きさの微細な非金属介在物を抽出する際にも適用できる技術と考えられる。

5. 抽出した非金属介在物粒子の内部評価

複合非金属介在物では粒子内に元素偏析が存在する場合がある。前述の方法で抽出した非金属介在物粒子の観察や定量については以下のように述べられている⁵⁶⁾。EPMAでは入射電子線により励起された物質から発生した特性X線を検出することから、特性X線の脱出深さは電子の浸入深さとほぼ等しくなる。電子の浸入深さをモンテカルロシミュレーションした結果、入射電子線の加速電圧が15kVの場合の電子の浸入深さは0.7~1.0 μ mになると見積もら

れた。このことから、粒径が $1.0\ \mu\text{m}$ 程度の粒子からのEPMAによる情報は、その平均値が得られるに過ぎない。加速電圧を3kVまで減じると、電子の浸入深さは $0.10\sim 0.13\ \mu\text{m}$ となって、微細粒子表面の詳細な分析が可能になる。EPMAに比してオージェ電子分光法(AES)では、原子の電子軌道間のエネルギー差を持った非常に弱いエネルギーのオージェ電子を検出するため、入射電子の加速電圧によらずオージェ電子の脱出深さは数nm程度である。このことから、AESは試料の帯電には極めて弱いものの、微視的な元素偏析が存在する複合非金属介在物の評価には有効な技術である。

非金属介在物粒子内の元素偏析を評価するために、集束イオンビーム(FIB)を用いて $1.0\ \mu\text{m}$ 程度の介在物粒子の断面を顕出させ、AESで定量する方法がとられている⁵⁶⁾。さらに、谷山⁵⁷⁾はFIBによる切削と電界放出型走査電子顕微鏡(FE-SEM)による観察を繰り返して、介在物粒子内部の濃度偏析を立体的に表している。

6. まとめ

高純鋼の製造には、非金属介在物の組成、量、大きさ、鋼中分散状態を知ることが重要である。一方、非金属介在物(や析出物)を鋼粒径微細化に利用する近年の流れでは、検出すべき非金属介在物(や析出物)は複雑で小さくなっている。本稿では、非金属介在物の評価に関する研究ニーズの歴史から始めて、機器分析、介在物抽出法、微細介在物粒子の立体評価までの流れを総じた。今後の非金属介在物評価研究の発展の一助になれば幸いである。

参考文献

- 1) 「日本鉄鋼業における分析技術」, 日本鉄鋼協会鉄鋼分析部会編, 1982.
- 2) 河井良彦, 石橋耀一, 千野 淳, 九津見啓之: 「鋼中非金属介在物研究の最近の展開」, 日本学術振興会製鋼第19委員会鋼中非金属介在物小委員会編, 1994, 206.
- 3) J. Takamura and S. Mizoguchi : The sixth International Iron and Steel Congress, Nagoya, ISIJ, 1990, 591.
- 4) 荻林成章: 新日鐵技報, 32(1994)No.351, 64.
- 5) 児島明彦, 清瀬明人, 植森龍治, 皆川昌紀, 星野 学, 中島隆雄, 石田浩司, 安井洋二 : 新日鐵技報, 42(2004)No.380, 2.
- 6) 日本学術振興会製鋼第19委員会「鋼中非金属介在物小委員会」最終報告書「鋼中非金属介在物研究の最近の展開」, 第6章 介在物センサー・介在物分析, 日本学術振興会.
- 7) 日本鉄鋼協会高温プロセス部会「超純鋼研究会」最終報告書「超純鋼研究の最近の展開」, 第4章 介在物の評価・センシングに関する研究, 日本鉄鋼協会.
- 8) R. Inoue, S. Ueda, T. Ariyama and H. Suito : ISIJ Int., 51(2011), pp.2050-2057.
- 9) A. V. Karasev, H. Suito and R. Inoue : ISIJ Int., 51(2011), pp.2042-2049.
- 10) 日本鉄鋼協会評価・分析・解析部会「鋼中非金属介在物粒子の多面的評価研究会」最終報告書「鋼中非金属介在物粒子の多面的評価」, 日本鉄鋼協会, 2013.
- 11) M. Nuspl, W. Wegscheider, J. Angeli, W. Posch and M. Mayr : Anal. Bioanal. Chem., 379 (2004), 640.
- 12) G. Auclair, R. Meiland and F. Ruby-Meyer : Rev. Metall.-CIT, 93(1996), 119.
- 13) H. Kuss, S. Lungen, G. Muller, U. Thurmann : Anal. Bioanal. Chem., 374 (2002), 1242.
- 14) 松村 孝, 山本 公 : 材料とプロセス, 9 (1996), 784.
- 15) 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), 2002.

- 16) 水上和実, 杉山昌章, 大橋 渡, 水野 薫 :新日鉄技報, (2010)第390号, 67.
- 17) 加藤恵之, 竹本省一, 佐藤海広, 塗嘉夫 : 超清浄鋼研究会最終報告書「超清浄鋼研究の最近の展開, IV3.4, (1999), 403.
- 18) 加藤恵之, 佐藤海広, 塗嘉夫, 竹本省一 :材料とプロセス, 12 (1999), 473.
- 19) J. Takahashi and H. Suito : Acta Materialia, 49(2001), 711.
- 20) J. Takahashi and H. Suito : Mater. Sci. Tech., 18(2002), 103.
- 21) J. Takahashi and H. Suito : Metall. Mater. Transactions A, 34A(2003), 171.
- 22) 成田貴一 : 鉄と鋼, 60(1974), 1820.
- 23) 前川静弥 :鉄と鋼, 55(1969), 381.
- 24) 千野 淳, 岩田英夫, 井樋田 睦 : 鉄と鋼, 77(1991), 2163.
- 25) 本多文洋, 広川吉之助:鉄と鋼, 60(1974), 2013.
- 26) 川村和郎, 渡辺四郎, 内田虎男:鉄と鋼, 57(1971), 94.
- 27) 石井照明, 井樋田 睦:鉄と鋼, 60(1974), 1957.
- 28) 川村和郎, 渡辺四郎, 鈴木節雄:日本金属学会誌, 32(1968), 375.
- 29) 川村和郎, 渡辺四郎, 鈴木節雄:日本金属学会誌, 32(1968), 180.
- 30) 若松茂雄:鉄と鋼, 55(1969), 503.
- 31) 川村和郎, 渡辺四郎, 鈴木節雄:鉄と鋼, 58(1972), 2067.
- 32) 吉田良雄, 船橋佳子, 井 莞爾, 神野義一:川鉄技報, 12(1980), 653.
- 33) 黒澤文夫, 田口 勇, 松本龍太郎:日本金属学会誌, 44(1980), 1288.
- 34) 成田貴一:鉄と鋼, 66(1980), 2119.
- 35) 成田貴一:鉄と鋼, 73(1987), 67.
- 36) 吉田良雄, 船橋佳子, 神野義一:鉄と鋼, 68(1982), 162.
- 37) 千野 淳:日本鉄鋼協会第 55 回白石記念講座「鉄鋼の飛躍をリードする評価・分析技術の最前線」, 2004, 55.
- 38) 高山 透, 佐野直幸, 蔵保浩文, 遠藤 丈, 日野谷重晴:素材物性学雑誌, 17(2005), 23.
- 39) 井上 亮, 水渡英昭:「超清浄鋼研究の最近の展開」, 日本鉄鋼協会高温プロセス部会超清浄鋼研究会編, 1999, 330; 341; 348.
- 40) R. Inoue, M. Hayasaka and T. Nishi: Proceedings of International Conference on Clean Steel 2015, Budapest, Hungary, 8-10 September, 2015, Hungarian Mining and Metallurgical Society, Hungary.
- 41) 蔵保浩文, 高山 透, 日野谷重晴, 城田良康:鉄と鋼, 82(1996), 1017.
- 42) E. Piper, H. Hagedorn, and M. Frohlich:Arch. Eisenhüttenwes., 31(1960), 355.
- 43) 川村和郎, 渡辺四郎, 古川 洸:鉄と鋼, 56(1970), 1268.
- 44) 鈴木節雄, 渡辺四郎, 安田 浩, 佐藤秀之:鉄と鋼, 64(1978), S362.
- 45) 長谷部茂雄:鉄と鋼, 47(1961), 512.
- 46) T. George: J. Aus. Inst. Metals, 13(1968), 94.
- 47) 城代哲史, 千野 淳, 小野隆俊:材料とプロセス, 15(2002), 1364.
- 48) 千野 淳, 城代哲史, 小野隆俊:鉄と鋼, 93(2007), 105.
- 49) 若松茂雄:鉄と鋼, 57(1971), 656.
- 50) R. Inoue, R. Kimura, S. Ueda and H. Suito : ISIJ International, 53(2013), 1906.
- 51) R. Inoue, T. Ariyama and H. Suito : Asia Steel International Conference 2009, S11-16, 1, Busan, May 24-27,

2009, The Korean Institute of Metals and Materials.

- 52) A. Karasev, R. Inoue, A. Tilliander and P.G. Jönsson: ISIJ-VDEh-Jernkontoret Joint Symposium, Osaka, 17-19 April 2013, ISIJ.
- 53) 船川義正, 瀬戸一洋: 鉄と鋼, 93(2007), 49.
- 54) 猪瀬匡生, 藤本京子, 城代哲史, 千野 淳: 分析化学, 56(2007), 93.
- 55) 藤本京子, 城代哲史, 花田一利, 猪瀬匡生: 材料とプロセス, 23(2010), 1347.
- 56) R. Inoue, K. Kiyokawa, K. Tomoda, S. Ueda and T. Ariyama : 8th International Workshop on Progress in Analytical Chemistry & Materials Characterisation in the Steel and Metals Industries (CETAS 2011), 118, Luxembourg, 17-19 May, 2011, Centre for Research in Metallurgy.
- 57) 谷山 明: 材料とプロセス, 23(2010), 471.

文化財における金属の利用と分析

The Use and Analysis of Metals in Cultural Properties

東京文化財研究所 早川泰弘

1. はじめに

日本では弥生時代に青銅器の製作技術が大陸から伝えられ、銅剣・銅鐸・銅矛など数多くの青銅製品が作られた。古墳時代になると鉄器が作られるようになり、それ以降、近世に至るまで（江戸時代まで）わが国で使われてきた金属は銅・青銅（銅－錫合金）と鉄がほとんどで、それ以外には金、銀、鉛が限定的に使われているに過ぎない。

一方、これらの金属製品の材料分析が本格的に行われるようになったのは最近のことであり、使われている金属の組成や構造が解明された文化財はほんのわずかである。現在、様々な機器を用いて文化財の調査が行われるようになっているが、工業製品の分析では通常考えられないような結果が得られることがある。本発表では、文化財に使われている金属の分析例の中から、興味深い実例をいくつか紹介する。

2. 文化財分析の特殊性

文化財を分析する際には、その作品を「今、分析すべきかどうか」を慎重に考える必要がある。文化財の中には、何百年あるいは千年以上経過しているものも少なくない。これらの文化財を、なぜ今分析しなければならないのかを問うことが必要である。分析するためには、作品との間で何らかのエネルギーのやり取りが必要であり、眼に見えないまでも、必ず作品にダメージを与えることになる。分析による影響が今は何も現れていないからといって、百年・千年後に何もダメージが現れないとは誰も断定することはできない。このことを考えると、分析はできる限り先送りすることが望ましいという判断になる。将来には、現在よりも進化した分析機器が開発され、作品へのダメージが少ない分析手法が必ず出現する。そのときを待って分析したのではいけないのかという問いである。「今、分析をする」と判断するからには、その分析によって得られる情報が、作品にダメージを与えるリスクを明らかに上回っていると誰もが納得できなければならない。

実際に文化財を分析するときの問題となるのは、非破壊・非接触分析が基本になるということである。分析のための試料採取はほとんどの場合許されず、しかも作品を動かすことや触ることすら許されない場合も多い。金属の分析では、腐食によって作品から剥離・脱落した鏽でさえ採取が許されないこともある。鏽も文化財の一部と位置付けられているからである。

さらに、分析結果を評価する際に注意しなければならないのは、分析値の代表性の問題である。大量の分析試料がある場合、その中のいくつかを抽出して（サンプリング）分析した結果が試料全体を代表しているのかどうか、また大きな分析試料について、その一部分だけの分析結果が試料全体の代表値になり得るのかどうか、という問題である。文化財の分析では、サンプリング分析が的確な結果を示さないこともいくつかの調査結果で報告されている。

3. 文化財の分析例

3. 1 稲荷山鉄剣の金象嵌¹⁾

稲荷山鉄剣は古墳時代（5世紀後半）の製作と考えられ、全長 73.5cm の鉄製の剣身中央部に表面 57 文字、裏面 58 文字の金象嵌（金線の埋め込み）が施されている。可搬型の蛍光 X 線分析装置を使って、全 115 文字について各文字二箇所以上（X 線照射径 ϕ 2mm）の測定を行い、象嵌材料の化学組成を求めた。測定結果を Fig.1 に示す。分析によって次の事実が明らかになった。

- (1) 金象嵌には Au70%-Ag30% の材料と Au90%-Ag10% の 2 種類の材料が用いられており、表面、裏面ともに上方（切先側）で Au70% の材料、下方（柄側）で Au90% の材料が使われている。
- (2) 表面と裏面では象嵌材料が変わる文字位置が異なっており、表面では第 35 文字目から、裏面では第 47 文字目から下方（柄側）の文字で Au90% の材料が使われている。
- (3) Au90% の材料が使われている文字の中に、Au 含有率 99% 以上の材料が使われている部分が 3 箇所見出された。

稲荷山鉄剣の金象嵌材料については、発見当初（1978（昭和 53）年）に蛍光 X 線分析と放射化分析が行われ、Au72%（残りは Ag）という結果が報告されていた。しかし、このとき測定が行われたのは表面では第 37 文字より上方（切先側）、裏面では第 40 文字より上方（切先側）の文字についてのみである。Au90%-Ag10% の材料が使われている表面第 35 文字～57 文字、裏面第 47 文字～58 文字についてはほとんど分析が行われていなかった。このため、これまでは金象嵌には 1 種類だけの材料が使われていると信じられていたのである。なぜ、下方（柄側）の文字について分析しなかったのかその理由は不明であるが、全数の 3/4 近い文字がほぼ同じ分析値を示したという結果に、残りの文字も同じ材料であろうと判断したとしか考えられない。

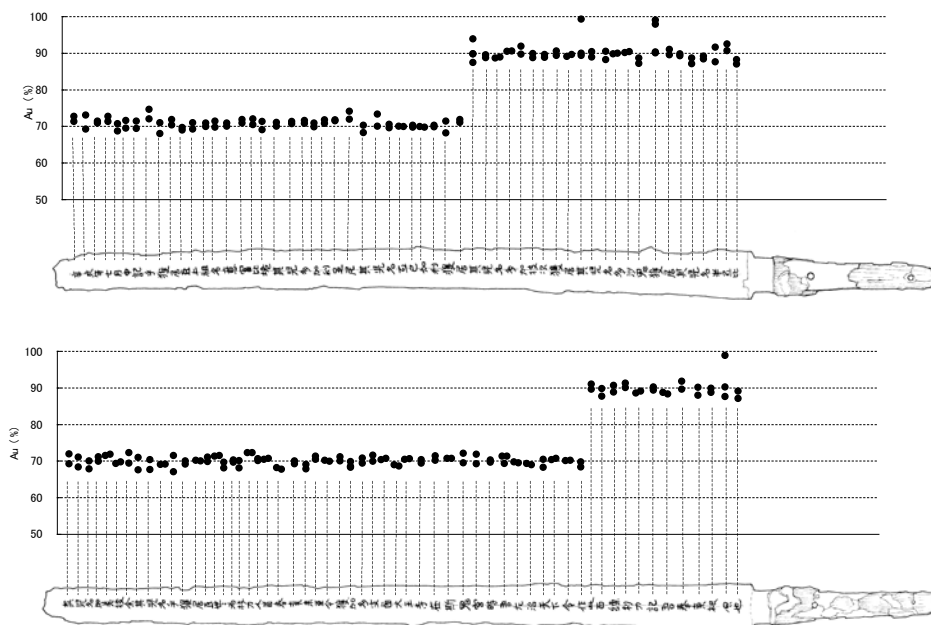


Fig.1 Analytical results of gold inlay in the iron sword excavated from Inariyama tumulus

3. 2 神庭荒神谷遺跡出土の銅剣²⁾

東京文化財研究所では、1980年頃から鉛同位体比を利用した青銅原料の産地推定に関する研究が行われてきた。これまでに日本をはじめ、東アジア地域一帯から出土した青銅製品数千点に関する鉛同位体比データを集積するに至っている。これまでに数多くの成果が報告されているが、その中の一つにサンプリング分析の難しさを物語る分析例がある。出雲神庭荒神谷遺跡出土の銅剣に関する分析結果である。この遺跡からは1984(昭和59)年、358本の銅剣が整然と並んで発見され、大きな話題を呼んだ。その材質調査が東京文化財研究所を中心に行われ、358本すべての銅剣から約1mgの鏝を採取して鉛同位体比の測定が行われた。測定結果をFig. 2に示す。この図からは、A26という銅剣のデータだけが他とは異なる位置にプロットされ、残り357本の分析結果は、やや広がりはあるものの、まとまりのある一群としてプロットされていることがわかる。この分析結果の解釈としては、A26という銅剣一本だけが違う場所で作られ、これをサンプルとして鑄型を作り、別に供給された材料によって357本の銅剣を鑄造したと考える説が唱えられている。

この分析例で重要なことは、358本という大量の分析試料に対して、サンプリング分析ではなく、全数分析を行ったことである。350を超える試料すべてを分析することは並大抵のことではない。これだけ大量の試料を目の前にすると、通常はその中からいくつかをサンプリングして分析し、それらのデータがあるまとまりの中で整理できれば、その平均値を代表値としてしまうことが多い。しかし、この神庭荒神谷遺跡出土銅剣の調査において、サンプリング分析を行っていたならばA26を選び出す可能性は低く、その特異性を見出すことはできなかったと思われる。

文化財の世界では、この例のように、全数分析を行うことで大変重要な結果が得られるケースが少なからず存在している。大量生産の工業製品に対してサンプリング分析が効果をもたらすのとは対照的な、全数分析の重要性を示す実例の一つである。

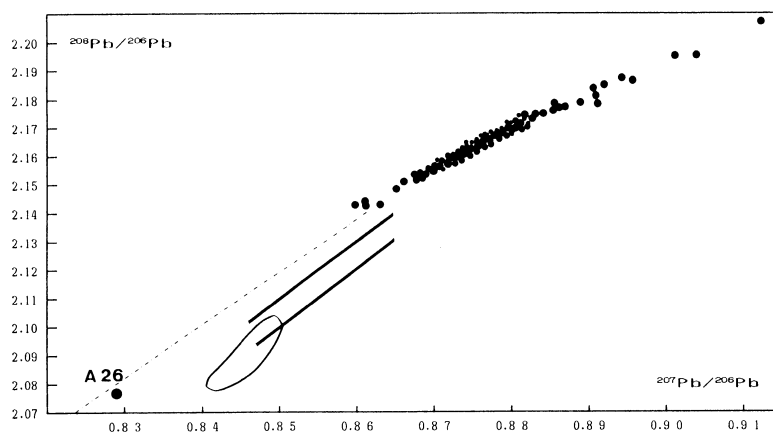


Fig.2 Lead isotope ratios of the bronze swords excavated from the Kanba-Kojindani ruins (参考文献2)より抜粋)

3. 3 屏風の金地背景

日本絵画の中には屏風装に仕立てられているものも少なくない。室町時代以降の作品では、屏風の背景に金箔を張込んでいる金碧障屏画も数多く作られた。狩野派の絵師たちは大画面に大胆な構図の絵画を描き、江戸時代には琳派（宗達・光琳・抱一ら）の絵師たちも金碧障屏画の製作を手掛けている。江戸時代に作られていた金箔は現代の金箔より薄いと言われており、 $0.1\sim 0.2\mu\text{m}$ 程度の厚さと考えられている。

江戸時代中頃に尾形光琳が描いた紅白梅図屏風の金地背景について、金箔・金泥論争が近年起きたことは記憶に新しい。これまで様々な議論がなされてきたが、大変重要な論点が欠落しているように感じる。それは、分析値の代表性の問題である。紅白梅図屏風の大きさは左隻・右隻それぞれが縦156cm×横172cm程度であるのに対し、 ϕ 数mm程度の範囲の分析や観察をいくつか（数十か所程度のデータは提示されているが）行っただけで屏風全体を代表できるのかどうかということである。点の集合が面を形成するならば問題はないが、点分析によって得られた情報と面分析によって得られた情報が異なる結果を示したとき、それをどのように解釈するのかは大変難しい問題である。面としての均一性がどの程度確保されているのかを確かめることが必要である。通常、点分析に用いられる分析手法と面分析に用いられる分析手法は原理も装置も異なるのが普通で、分析結果そのものを直接的に比較できることは少ない。紅白梅図屏風の分析においては、点分析（XRF、XRD、マイクロ観察）の結果だけがクローズアップされ、面分析（蛍光撮影、赤外線撮影、X線透過撮影等）の結果がほとんど議論されていない。

さらに、他の金碧障屏画に関する分析結果がほとんど存在しない中で、紅白梅図屏風の金地背景から得られた結果が金碧障屏画全体に共通する特徴であるのかどうか、という点についても議論がなされていない。比較対照資料（試料）を分析することによって、作品の特異性が顕在化することもある。紅白梅図屏風の金地背景からは特徴的な蛍光反応が得られることが確認されている。

参考文献

- 1) 早川・三浦・大森・青木・今泉：保存科学、42、1(2003)
- 2) 馬淵、江本、門倉、平尾、青木・三輪：「出雲神庭荒神谷遺跡」島根県教育委員会(1996)

東大宮研の化学分析と東北大後藤研の機器分析:

大和建造プロジェクトの鉄鋼分析と 19 委員会第 1 分科会

A Prehistory of the Technical Division of Process Evaluation & Material Characterization

東理大 名誉教授 古谷 圭一

1. 評価・分析・解析部会の前史

現在の日本鉄鋼協会の学術部門ではそれぞれ専門の部会組織を中心として活動が行われている。この形は、西暦 2000 年に向けての協会の組織改革の一環として行われたものである。そのために、生産技術部門では、それまでの分析技術協議会が中心となって「分析技術部会」が組織されることとなっていた。一方、学術部門では、1995(平成 7)年度から 5 部会を発足することとし、「高温プロセス部会」、「社会鉄鋼工学部会」、「計測・制御・システム工学部会」、「創形創質工学部会」、「材料の組織と特性部会」の 5 部会を組織して、会員はこれのいずれかに(複数可)所属を登録することとなっていた。ところが分析関係会員にとって、自分の所属を希望するキーワードは 3 つの部会に分かれていて、協会内の分析関係の活動が分断されることが憂慮された。

1994(平成 6)年 10 月の鉄鋼協会秋季講演大会は福岡の九州大学旧箱崎キャンパスで行われた。その休憩時、当時日本学術振興会の分析関係研究会の企業側幹事であった小野昭紘氏(新日鉄)と石橋耀一氏(鋼管計測)が突然古谷を呼び出し、「高温プロセス部会」準備委員として分析関係メンバーの場を確保するようにとの要請をした。これがきっかけで、「高温プロセス部会」内に「材料・プロセス評価・分析」フォーラムが発足し、その翌年、「材料の組織と特性部会」との共通フォーラムとなり、それを土台として両部会協力の上、現在の「評価・分析・解析部会」として 1997(平成 9)年度から発足することができた。当時、生産部門分析技術部会、学術部門高温プロセス部会および材料と組織の特性部会からも本部会の運営委員が加わる形であったのは、この理由である。この間に、鉄鋼分析関係者のみにとどまらず、両部会関係者や、それまで鉄鋼協会に関係なかった多くの分析関係者がこの新部会に加わり、その後のこの部会の活躍に大きく貢献されていることを感謝したい。

フォーラム名は両部会名を意識して「材料とプロセスの評価および分析」フォーラムとより明確に改称した。部会発足にあたっては、単なる Analytical Chemistry ではなく、Process Evaluation & Material Characterization を意識した「評価・分析・解析」部会という名称を採用した。そのため、部会基本方針として、「本部会は、製鉄、製鋼、材料、加工、表面処理、計測、環境、法規則(標準化)等に関するプロセス評価、化学分析、物理分析、材料解析に関心を有する日本鉄鋼協会会員研究者、技術者の自主的研究活動を推進する」が掲げられている。

Keiichi FURUYA (Tokyo University of Science Kagurazaka, Shinjuku, Tokyo 162-8601, Japan)

2. 東大宗宮研の化学分析と東北大後藤研の機器分析

上記の1994(平成6)年のこの時まで、古谷の活動は、日本学術振興会第19委員会の第一分科会(現製鋼計測化学研究会)に関係した活動を主として行っており、日本鉄鋼協会関係では鉄鋼分析部会があり、東北大学金属材料研究所の広川吉之助教授がリードをとっておられた。

日本学術振興会では、創立以来、東京大学工学部の俵国一教授(冶金学)と宗宮尚行教授(工業分析化学)が中心となって活動されており、分析用試料サンプリング法、鉄鋼中ガス分析法、迅速化学分析法の標準化に貢献された。これらは、当時の日本工業標準JIS-Gに規定されている鋼中化学成分の化学分析法の基礎を提供し、戦後の日本鉄鋼業の鉄鋼製造の原単位向上、品質安定化に大きく貢献した。

一方、戦後1950年代後半になって企業の研究所設立にともなう機器分析の導入は、日本鉄鋼協会内の技術部門では、その共同研究の必要性が高まり、後藤秀弘教授(東北大学金研)を中心として1960(昭和35)年、鉄鋼分析部会が組織され、発光分析法をスタートとして以降X線分析法などの共同研究へと進むこととなった。これらはその後の広川吉之助教授、我妻和明教授に受継がれ、鉄鋼製造技術の進歩に大きく貢献している。

3. 戦艦大和建造プロジェクトと学振第19委員会第1分科会

日本学術振興会は、わが国の学術振興のため、それまでになかった軍官産学の共同研究を行うことにより、特定プロジェクトを強力に開発することを目的として昭和初期の国家財政危機の時代にもかかわらず、皇室下付金を基金として1932(昭和7)年組織されたもので、現在に続く第19委員会は、1934(昭和9)年10月に特殊鋼材の開発を目的として発足した。

特殊鋼材とは、具体的には、当時最高機密であった大和級戦艦の装甲板用高張力鋼を意味していた。当時、この鋼材脆化の原因は、鋼中の水素化物の偏析の可能性が予想されており、鋼中のガス成分、特に水素の信頼性のある分析法の確立が海軍から特に要望されていた。最初に第一小分科会(ガス分析)が設けられたのはこの理由であった。これにはそれまで鉄鋼研究には関係のなかった分析化学関係者の参加が求められ、その研究成果は原則的に部外秘で、その簡単な経過報告のみが「鉄と鋼」に掲載され、研究論文としての報告は極めてわずかな数に留まっている。鋼中ガス分析学振法(窒素、酸素、水素)は1938(昭和13)年末に「鉄と鋼」誌に発表され、これと期を一にして大和建造計画が着工されている。一方、この共同研究は、他の原理や方法による分析値の比較により、それぞれの精度、正確度が明確となり、さらに真値への目標が明確となってより信頼性の高い分析法を開発する極めて大きな効果が得られることが認識されることとなった。

現在の学振第19委員会の共同研究と鉄鋼協会の共同研究の違いは、以上の歴史を振り返って初めて理解できるものといえよう。

蛍光 X 線分析の高精度化を実現する試料調製と標準試料作製法

Sample Preparation for Reliable Analytical Results on X-ray fluorescence Determination by using Synthetized Standards

東北大学 金属材料研究所 中山健一

1. はじめに

蛍光 X 線法は、既に日常的な元素組成分析方法の一つである。据置型や卓上型だけでなく携帯型の装置も入手でき、不定形な固体サンプルであっても、前処理せずにそのまま測定することも可能である。また検量線を作成することなく、ファンダメンタル・パラメーター法を用いた半定量が可能で、(分析化学について何も知識がなくても) 数分以内に分析値を得ることができる。古典的な重量法や滴定法、あるいは誘導結合プラズマ発光分光法を用いた湿式分析と比べるまでもなく、きわめて手軽にサンプルの元素組成の情報を得ることができる点は、特筆すべき特徴といえる。

産業界においても蛍光 X 線法は、材料の元素組成分析方法の一つとして重要である。特にガラスビード法を試料調製に用いた定量は、鉄鉱石¹⁾ やセメント²⁾、耐火物³⁻⁵⁾、石灰⁴⁾の分析方法の一つとして、日本工業規格が存在する。ガラスビード法とは、サンプル粉末を無水四ホウ酸リチウムなどの融剤で融解し、その融成物をガラス化して円板状の測定試料を得る試料調製法である。この試料調製により、蛍光 X 線法でしばしば問題となる、サンプルの物理的な性状(例えば、不均質さや、固体であれば測定面の平滑さ、粉末であれば粒径分布の違いなど)や、共存元素による X 線の吸収や励起の影響を、除去ないし低減できる。ところが、誘導結合プラズマ発光分光法などと比べると蛍光 X 線法は、精確な分析結果を得る目的よりも、迅速な半定量や、その場分析あるいはスクリーニングで用いることが多い印象がある。これは、蛍光 X 線法特有の分析の困難さを、それに応じた「(理論)共存成分効果補正」²⁻⁵⁾ のような独特の技術によって解決してきた結果として、不確かさを評価しにくい手法になったことにも一因があるように思われる。

演者は、高速度鋼中の合金元素を蛍光 X 線法で定量するために、その試料調製と標準試料作製法^{7,8)}を開発した。本法は、湿式分析⁹⁾の考え方でガラスビード法を捉え直したものであり、蛍光 X 線分析の高精度化を実現する試料調製と標準試料作製法であると考えている。

2. 実験

2.1. 試料調製

高速度鋼とは、切削工具等の素材鋼種として、高い耐熱性や耐摩耗性を付与するために、モリブデンやタングステンを添加した特殊鋼の一つである。最高で 20 mass% のタングステンを含有する高速度鋼は、比較的 analysis の難しい鋼種である。例えば誘導結合プラズマ発光分光法の場合、タングステンが沈殿しやすく、安定したサンプル溶液を得にくい。硫酸とリン酸の混酸を用いた白煙処理で安定化するものの、加熱温度の設定や処理時間の長さに注意を要し、また混酸の粘度が高いために酸濃度の違いが発光強度に影響するおそれがある。

本法では、高速度鋼 10–12 mg を白金-金合金製のビード皿に秤量し、フッ化水素酸と硝酸を加えて分解した。ここに四ホウ酸リチウム 4.0 g を加えてメッセルバーナーで加熱して融解し、融成物を混合して均質化した後、空冷・ガラス化してガラスビードを得た。

Kenichi Nakayama (Institute for Materials Research, Tohoku University 2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai 980-8577)

2.2. 標準試料作製

ガラスビード法の利点の一つは、試薬や金属標準液を用いて任意の組成をもつ検量線用の標準試料を作製できることである。本法では、主要成分の鉄と、分析成分のバナジウム、クロム、コバルト、モリブデン、タングステンの標準液を用いた。四ホウ酸リチウム 4.0 g に、マイクロピペットを用いて標準液を滴下し、高速度鋼と同様に融解・ガラス化して検量線用のガラスビードを得た。溶液試料とは異なり、一度作製したガラスビード標準試料は長期保存が可能であり、くり返し測定に用いることができた。

保存中に、吸湿によりガラスビードの表面が不透明になることがある。この場合でも、わずかに散乱 X 線強度が上昇したものの、定量結果への影響は確認できなかった。また、融解し直すことでガラスビードを再生しても、問題なく定量できた。

3. 結果と考察

3.1. 検量線

蛍光 X 線法では「(理論)共存成分効果補正」²⁻⁵⁾ をしばしば用いる。測定試料に X 線を照射すると、分析対象の成分から蛍光 X 線が発生し、この X 線強度が理想的には成分量と比例する。ところが、検出器に届く蛍光 X 線は、サンプル中に共存する成分による吸収を一部が受け、同時に共存する成分から生じた蛍光 X 線で二次的に生じたものも含む。そのため、

「(成分量) = (みかけ成分量) × $\{1 - \sum k \cdot \text{共存物の成分量}\}$; k は共存成分毎の係数」

といった補正を行なう。このような数値計算に基づく解析があるために、誘導結合プラズマ発光分光法のようなトレーサブルな湿式分析に比べて、不確かさを把握し難い。

従来ガラスビード法では、一定量のサンプルを秤量し、それと等倍量 (例えば 10 倍) の四ホウ酸リチウムで融解し、ガラスビード中の成分濃度を一定とする。これに対し、本法では湿式分析と同じ考え方をを用い、ガラスビードを全量フラスコとみため、溶媒の役割をはたす四ホウ酸リチウム 4.013 ± 0.003 g に溶質としての高速度鋼 10–12 mg を希釈融解した試料を作製した。この場合、300 倍以上に希釈しているため、一般的な 10 倍希釈とは異なり共存元素の影響を無視できると仮定した。検量線は、横軸に分析成分の質量 (mg) を、縦軸に蛍光 X 線強度 (kcps) をとり、最小二乗法を用いて求めた。

3.2. 評価

高速度鋼の認証標準物質 4 種を分析し、方法の確からしさを評価した。高速度鋼の秤量値を 10–12 mg としても、本法の定量値は認証値と概ね一致した。また、秤量値と定量値との相関は確認できず、本法では共存元素の影響を無視でき、精確な定量が可能であると結論した。

参考文献

- 1) JIS M 8205: 2000, 鉄鉱石—蛍光 X 線分析方法.
- 2) JIS R 5204: 2002, セメントの蛍光 X 線分析方法.
- 3) JIS R 2216: 2005, 耐火物製品の蛍光 X 線分析方法.
- 4) JIS R 2011: 2007, 炭素及び炭化けい素含有耐火物の化学分析方法.
- 5) JIS R 2013: 1998, アルミナ-ジルコニア-シリカ質耐火物の化学分析方法.
- 6) JIS R 9011: 2006, 石灰の試験方法.
- 7) K. Nakayama and K. Wagatsuma: *Anal. Sci.*, **31**(2015), 851.
- 8) K. Nakayama and K. Wagatsuma: *ISIJ Int.*, **56**(2016), 2330.
- 9) K. Nakayama and K. Wagatsuma: *ISIJ Int.*, **56**(2016), 1114.

分析機器・技術の高度化・デジタル化に伴う一冶金研究者の雑感

A Few Impressions of One Metallurgist on The Advanced Technology and Digitization of Analysis Machinery and Tools

東北大学名誉教授 日野 光元

1. はじめに

講演者が大学在任期間中の、学生から大学院生、助手、助教授時代には、自分自身でガス、メタル、スラグ中の構成成分の定量分析を数多く行ない、教授就任後は、学生の分析指導を直接行なった。更には大学在職中や退職後、鉄鋼生産企業で非常勤職として人材育成・開発研究成果解析の討議を多くの研究員と一緒にやる機会を得た。これらの経験を通して多く感じた、「分析機器・技術の高度化・デジタル化に伴う分析者である学生、企業における技術開発担当研究員による分析依頼法の選定・分析条件設定の不確実性と分析結果の解釈の不誠実性」について、一人の冶金研究者としての雑感を述べたい。

2. 日本学術振興会製鋼第19委員会編「鉄鋼化学分析全書」の発刊

1946年、日本刀の研究で文化勲章を授与された俵國一の鉄冶金工学への最大の功績は、東京大学退職後に、1934年の日本学術振興会製鋼第19委員会創設、並びに1943年の同製鋼第54委員会創設であると氏を知る多くの人々書き残している。1) 俵國一は工学研究の基本理念を「工場研究」と称し、「科学の研究は必要であるが、研究のための研究にとどまってはいけない。どこまでも実際に工業化することを念頭において研究するものでなければ研究の意味がない」と、常日頃述べていたとのことである。この発言の背景には、官営八幡製鐵所操業開始における工業的な大きな意義は、溶鋼大量生産による鉄鋼規格化製品の誕生である。2) しかし実際には、鉄鋼生産の現場で、特に特殊鋼製品において、同規格品を製造しようとしているのに、品質が必ずしも保証できなかったことがしばしばあったとのことで、なぜ種々な欠陥が生じるのか、何にそれが起因しているのかを明らかにすべく各企業が操業法の技術的知識を秘密にしないで、操業資料を持ち寄って協議しようと研究会を立ち上げることにした。これが製鋼第19委員会の創設である。先ず分析、続いて測温の分科会を立ち上げた。爾来、この俵國一の信念・指導の下に、製鋼、製鉄両委員会は運営され、これほど成功している産学連携体制はないという評価を受け、85年間、今日まで継続されてきた。製鋼第19委員会の上記分科会では、学振法として分析・測温法を確立し、その活動成果として出版した1つが「鉄鋼化学分析全書」³⁾である。本書の構成は、重量分析・容量分析、吸光光度分析法・比濁分析方法、炎光分析、発光分光分析などを包含し、詳細に試料中の構成成分について元素毎に夫々定量法を解説している。

講演者は、これまで鉄鋼製・精錬に関する熱力学諸数値の実測を研究生活の主課題としてきた。鉄鋼製・精錬では、鉄鉱石から銑鉄を製造し、これを精錬して鋼を製造し、合金元素を添加して特殊鋼を生産することなどを行っている。この工程で適用する化学反応は、ガス、フラックス、添加材などを利用する酸化・還元反応である。溶剤やコークスを添加して行う焼結・高炉反応、ガスを利用した脱炭、脱酸剤添加による各種脱酸、スラグを利用した脱硫や脱磷などの製鋼反応である。従って、これらの平衡値などの熱力学諸量を求めるためには、混合ガス成分、スラグの構成成分、メタルの構成成分を正確に定量する必要があり、その指南書として利用したのが、「鉄鋼化学分析全書」である。例えば、鉄鋼中やスラグ中の硫黄を重量法で定量する場合、鉄鋼中やスラグ中に共存する妨害成分はどのように除去すればよいかということについて詳細に解説している。これらの記述内容に従い、自身の測定系に記載の妨害成分が含まれていない場合は、その除去操作は省いた分析フローシートを作成し、それに準拠して、何千個もの試料について構成成分の定量を連日行った。この操作では厳重な廃液処理が必要である。

Mitsutaka HINO (Professor Emeritus, Tohoku University, Sendai, Japan)

正確な熱力学諸数値の実測に当たって最も重視されるものは温度測定である。例えば、脱酸平衡値を実測する実験では、Fig.1 に示すように、温度測定を誤れば、他者の同温度での実測値から平行移動した値が得られる。講演者が研究を始めた頃、高温の実験温度測定は光高温計や Pt-Pt・13%Rh 熱電対が使用されていた。しかし、熱電対使用の場合、既知の金属融点による定点補正を行っていなかったり、光高温計使用の場合は、多くの合金系で放射率の測定値が未知であるにも拘わらず、単一金属の融点で補正した補正表を使用したりした研究が多く認められた。1960 年前後に二色高温計の発明がなされ普及化し、高温域における測温が原理的には非常に精度が向上し容易になった。しかし、金属と酸化物の放射率は大きく異なるので、熔融金属表面を脱酸生成物やスラグが覆った場合、夫々の相の温度をどのように行うかなどの測温手法の確立に多くの工夫を要した。

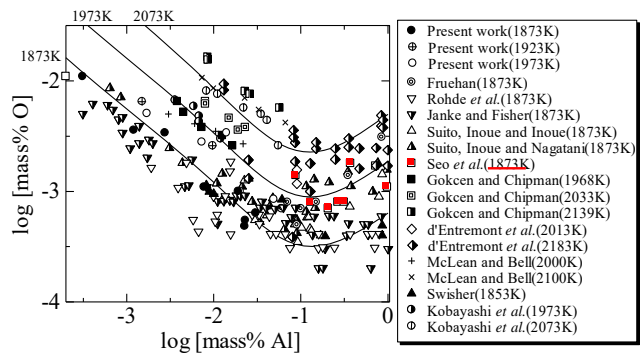


Fig.1 Relation between aluminum and oxygen equilibrium concentration in Al deoxidation of Fe.

3. 迅速分析法の開発とデジタル化

「鉄鋼化学分析全書」の記述事項に忠実に従って定量することは膨大な時間を必要として、大量の実験を行うことは大変な重労働を伴った。製鋼第 19 委員会の中でも迅速分析法の開発が熱心に行われ、その成果として、「鉄鋼迅速分析法」が 1976 年刊行された。本書では、例えば、鉄鋼中の酸素・窒素定量法としては真空溶融法に替わって、不活性ガスインパルス融解 - 赤外線吸収/熱伝導度測定法、硫黄定量法としては重量法に替わって、燃焼 - 電量法などの開発が確立した。また、微量元素の定量には、沈殿・濾過などの事前処理が不要となった高周波誘導結合プラズマ発光分析(ICP-AES)法などが開発され普及化し、大幅に定量時間が短縮され、オンライン分析にも適用されるようになった。

不活性ガスインパルス融解 - 赤外線吸収/熱伝導度測定法では、極低ガス成分定量の際の試料処理法が問題として浮かび上がってきた。例えば 10massppmO 濃度以下の定量が非常に難しく、強脱酸平衡値が正確に求めることが困難であった。これは分析試料を大気中で Al₂O₃ 粒子を貼り付けたエメリー紙を用いて表面研磨し、ベンジン洗浄後、定量機器に提供していたことに起因していた。この事前処理法を SiC 耐水

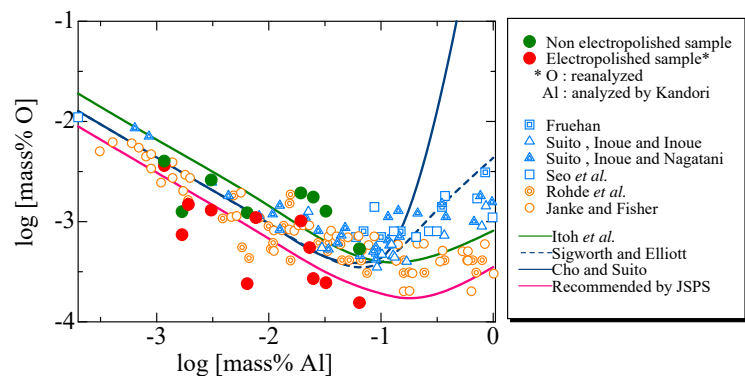


Fig.2 Effect of electrolytic polishing on Al deoxidation equilibrium of Fe at 1873K

研磨紙に切换え、アセトン超音波洗浄後、電解研磨し、再びアセトン中に保持し、定量直前に取出し、乾燥後直ちに定量することで解決できた。その結果の一例を Fig.2 に示す。極低酸素濃度でも正確に定量できるようになった。この分析値は機器のディスプレイにデジタル表示されるようになったため、学生はこの数値が定量値の精度と勘違いし、そのまま論文に記載するという変な社会現象まで見られた。

このような分析機器・技術の高度化に伴い、学生に更なる変化が現れた。「鉄鋼化学分析全書」では、試料を酸又はアルカリで全量分解した後、元素毎に詳細解説してある共存妨害成分の除去方法に準拠し沈殿、濾過などの事前処理をするが、これが非常に複雑で時間を要した。しかし、迅速分析法では、例えば ICP-AES 法では基本的には試料中の目的元素を溶液に溶出すれば、多元素を同時に定量できるようになった。当初、この手段を溶媒抽出と勘違いし、試料は完全に分解しなくとも残渣を濾過した溶液を ICP-AES 法に供出すればよいというような間違いを犯した学生が多くみられた。これは高校でのゆとり教育における科目選択制導入による化学や化学実験の未履修、大学における湿式分析実験の廃止による基礎知識の欠如に起因している。この勘違いを修正した後もデジタル化による弊害があった。ICP-AES 法による多元素同時定量では、利用する波長が元素毎に特定波長に自動設定されている。しかし、溶媒金属中の極微量元素を定量しようとするとき、この自動設定波長では発光強度が弱かったり、第2の発光強度波長を設定すると溶媒金属の波長と重畳し、定量不能となったりすることがある。Fig.3 に示した例は、Fe-Ni 合金中の極微量 Al の定量における選択波長による発光強度を表している。この場合、MIBK を用いた溶媒抽出による脱 Fe を徹底的に実施することで初めて極微量 Al の定量に成功した。⁵⁾ このように、迅速法と謂えども、試料の分解や事前処理は、当然ではあるが基本的には「鉄鋼化学分析全書」記載事項と同様である。このようなピーク重畳への対処方法は、混合ガスの構成成分分析へのガスクロマトグラフ応用時のカラム充填剤の選択でも同様である。

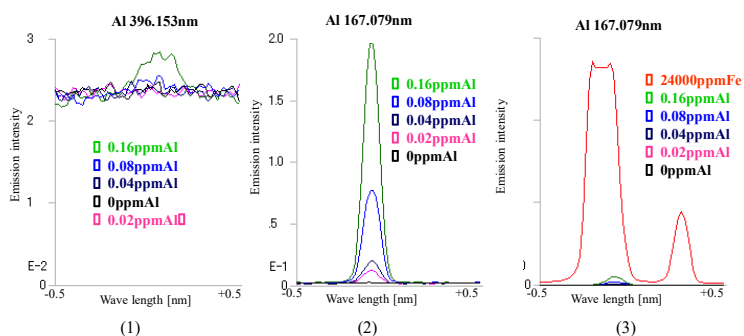


Fig. 3 Emission intensity of Al.

(1)Wave length of Al of 396.153nm.

(2)Wave length of Al of 167.079nm.

(3)Emission intensity of Fe at wave length of Al of 167.079nm.

4. 非破壊定量解析装置の開発

非破壊で定量できる解析装置としては、蛍光 X 線法や X 線マイクロアナリシス(EPMA)法が先ず開発実用化され、固有 X 線検出法により波長分散型分光法(SEM-WDS)に加え、多元素同時分析が可能なエネルギー分散型分光器(SEM-EDS)がある。この分析法は、原理的には体積分析である。従って、照射電子エネルギーやビーム径を幾らに設定するかにより、反射線から得られる体積中に含有される情報は異なっており、例えば、試料研磨面上で介在物の組成分析を試みた場合、照射した介在物からのみの情報とっているとマトリックスの情報をも含んだものとなっている可能性もある。従って、解析条件の設定が重要になる。何れにせよ、開発当初は原子番号や吸収、蛍光、励起補正が必要であったが、これを怠って、不正確な定量が行われた報告もあった。現在は機器のソフトウェアに標準装備され自動化された。しかし、特にエネルギー分散型分光(EDS)法による場合、原子番号差が大きい時は相変わらず更なる厳密な補正が必要である。

このような厳密な定量を行うと、既報での平衡測定値が誤りであったことなどに気付かされることがある。一例として、溶鉄の Mn 脱酸平衡に触れてみたい。実用鋼では 1mass%Mn 前後の濃度で脱酸を行うので、既報では数 mass%Mn 以下の濃度と平衡する O 濃度との関係から脱酸平衡値を求めてきたが、EPMA 法定量により得られた、正確な Fig.4 に示した Fe-Mn 溶液と共存する MnO-FeO 酸化物の相平衡関係から、数 mass%Mn 以下の濃度と平衡する酸化物相は純 MnO ではないことが判る。従って、正確な Mn 脱酸平衡値は、Fig.5 に示したように、5mass%以上の Mn と平衡する O 濃度との関係から求めないといけないことに気付かされる。⁶⁾ その後、極微小体積を確実にする定量する機器として透過型電子顕微鏡に EDS を装備した分析顕微鏡(TEM-EDS)などが開発され実用化されてきている。

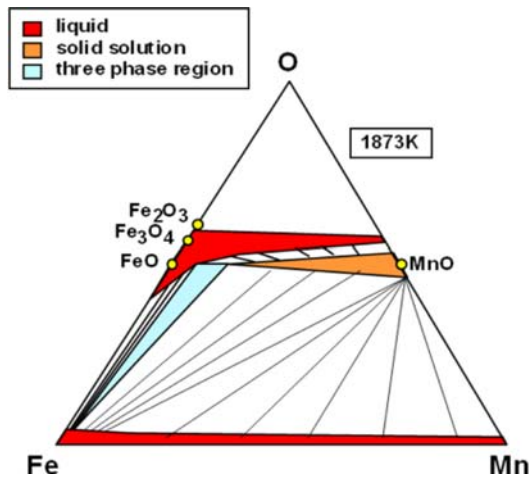


Fig.4 Phase relation between liquid Fe-Mn and MnO-FeO oxide phase at 1873K.

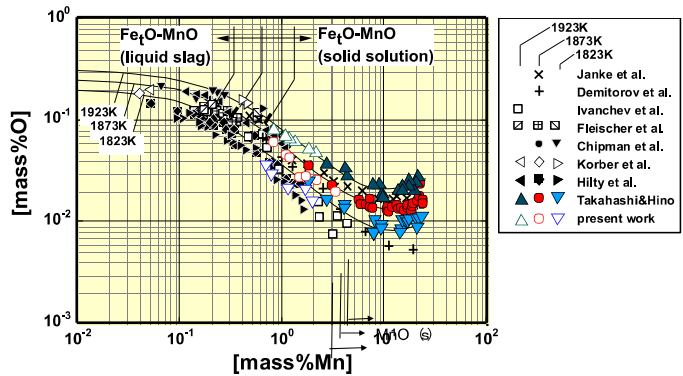


Fig.5 Equilibrium relation between Mn and O in liquid Fe.

ところで、製鉄工程とは鉄鉱石中の鉄酸化物を還元して脈石成分と分離して鉄を製造する工程である。商用鉄鉱石中の酸化鉄含有量は 90mass%以上であり、脈石の主成分は SiO_2 である。これに石灰石とコークスを配合し、空気を吹き込んで加熱して酸化鉄の還元を行い、溶鉄を製造し熔融酸化物と分離する。還元反応は CO 還元が主流である。この工程を、凝縮相のみに注目して状態図で概略を示せば Fig.6 のようになる。従って、還元機構の研究では、鉄の還元状態を解析する必要がある。すなわち、Fe、FeO、 Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 を分別定量する必要がある。前記の「鉄鋼化学分析全書」にはその方法が詳述してあるが操作は極めて複雑で高度の技術を要する。これを EPMA 法で分析しても、全鉄量は定量できても鉄の分別定量は不可能である。しかし不思議なことに多くの研究で EPMA 法での分析結果を基にして、還元機構を論じていることが行われている。鉄のような遷移金属は、複数の価数を有している。

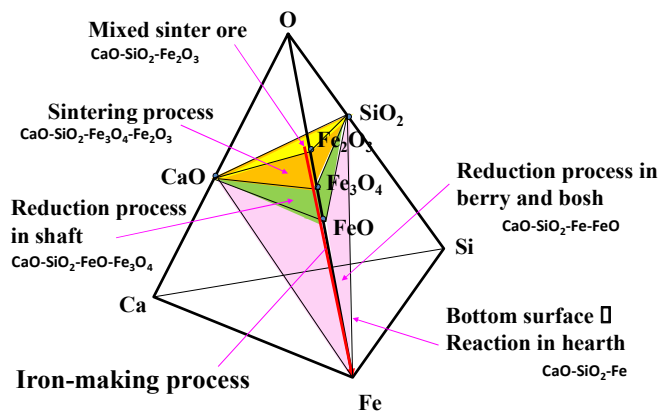


Fig.6 Schematic diagram of iron-making process.

このような種々の価数を有する遷移金属酸化物の分別分析機器として、最近、走査型後方電子散乱(SEM-EBSD)法など優れた機器が急速に開発されている。SEM-EBSD 法の特徴を利用して明確化した研究結果の一例を、溶鉄の Ti 脱酸平衡値測定 η を取上げて紹介する。SEM-EBSD 法を利用すると試料の結晶構造を特定できる。遷移金属である Ti には数種類の価数状態がある。製鉄現場では、Ti 脱酸を行った時の脱酸生成物は TiO_2 であると誰もが信じていた。しかし、SEM-EBSD 法で結晶形を測定すると、Fe-Ti 合金と平衡する Ti 酸化物は、Fig.7 に示すように、Fe 中の Ti 濃度により変化することが実測された。この結果より、溶鉄を Ti 脱酸した場合、溶鉄中の夫々の Ti 濃度範囲により脱酸生成物は TiO_2 ではなく、 Ti_3O_5 、 Ti_2O_3 、 TiO と変化するので、Fig.8 に示した、夫々の脱酸生成物と共存する Ti 濃度範囲における Ti と O の平衡濃度関係から、脱酸平衡定数を算出しなければならないことが判る。

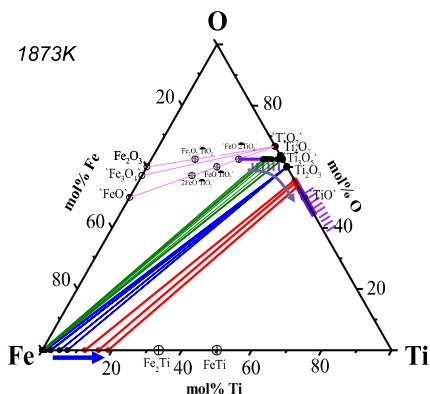


Fig.7 Phase relation between Fe-Ti alloy and Fe-Ti-O oxide phase at 1873K

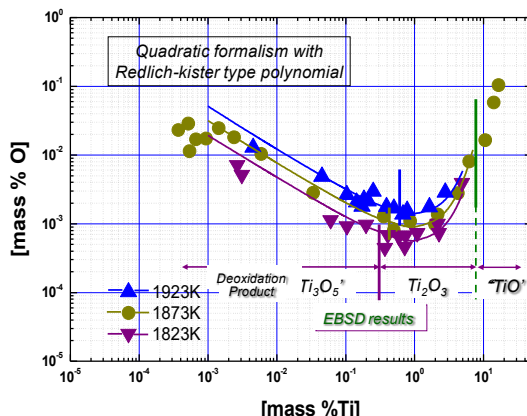


Fig.8 Equilibrium relation between Ti and O in liquid Fe.

5. In Situ 観察機器の開発

製品の生産性向上のためには、生産現場で発現している反応機構を解明する必要がある。その研究方法としては化学工学的なアプローチが一般的である。しかし最近、この反応進行事象を直接 In Situ 観察しようということが試みられて、そのための観察機器の開発が進んでいる。

その一例が、Fig.9 に示した、共焦点走査型レーザー顕微鏡に示差熱分析可能なイメージ加熱炉を具備した顕微鏡⁸⁾の利用などである。本顕微鏡を使用すると、鉄鉱石の熔融還元過程での浸炭挙動や、加熱や降温過程における各種合金の変態挙動などのその場観察が見事鮮明に可能となった。従って、恒温変態曲線(TTT 図)や連続冷却変態曲線(CCT 図)の作成が非常に容易になった。正確な変態曲線作図には試料の正確な温度測定が必須である。通常、測温用熱電対は試料ホルダーの底面に溶接するが、この温度は試料観察面での温度と数十℃違っているため、正確な温度補正が必要である。これは、高温における熱の移動機構は放射伝熱が支配的であるため、僅かな位置の差により大きく温度差が生じてしまうためである。

6. 技能伝承と人材育成

井上義祐の解析⁹⁾によると、戦後の高度成長期に日本の製鉄会社の技術が世界一になれた原因は、社内における各部門の細分化と各部門における技術高度化の追求、並びにそれを担当できる人材育成の徹底であったとのことである。評価・分析・解析部門も同じ変遷を経て、各社とも徹底し、その後分社化まで推進していった。現在、分社化した専門会社内では、高度化した分析機器開発技術伝承のための人材育成が声高に謳われているのは全く理に適っている。

しかし、各社の人材育成と開発研究成果解析の討議に長年協力してきた講演者としては、現在この現状に思わぬ落とし穴が顕在化してきているとの問題意識を持っている。というのは、技術開発担当研究員と評価・分析する担当者が現在は夫々別会社に所属していて、分析依頼書と解析結果報告書の交換だけで済んでいて、直接顔を合わせての打ち合わせがほとんど行われていないことが多い。何を明らかに

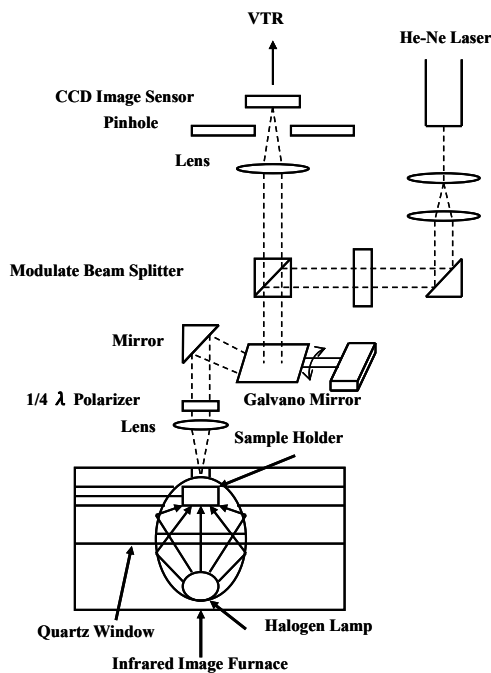


Fig.9 Schematic diagram of confocal laser scanning microscope with infrared image furnace.

したいからどんな分析を依頼するかということが解析担当者に明確に伝わっていない。分析機器が折角高度化しているにも拘らず、技術開発担当者がその情報を殆ど取得しておらず、分析法の選定・分析条件設定などについて不確実のまま分析依頼が行われ、技術開発者による受取った分析・解析結果の解釈が不明確になってしまっていることが残念ながら多く認められている。高校や大学においても、科目選択の自由化により、化学や分析の学生実験を選択する者が少なくなり、化学分析に関する基礎知識や実習未経験の学生が、入社後、技術開発研究を担っている場合が多い。このような現状を踏まえ、是非、企業においては、企業間の隔壁を乗り越えて、技術開発担当者と評価・分析担当者間の定常的な情報交換や解析結果について協同討議を行って頂きたい。大学においても、最近、試料の分析を外注しているところも見受けられ、同様の問題を抱えている。

大学での研究においては、例えば、高温におけるガス-メタル間の平衡実験を行うとき、混合ガスで酸素ポテンシャルを制御する実験を想定してみる。この場合、 CO-CO_2 または $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O}$ の混合ガスを用いて酸素ポテンシャルを制御する場合は、実験温度における平衡酸素分圧は熱解離を考慮して熱力学諸量から算出した値に一致するが、 $\text{H}_2\text{-CO}_2$ または $\text{CO-H}_2\text{O}$ 混合ガスを用いて酸素ポテンシャルを制御しようとしても計算平衡値とは一致しないということを体験している研究者が少なくなっている。また、混合しているガス成分は質量が異なっているので熱分離現象が起き、例え CO-CO_2 または $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O}$ の混合ガスを用いた場合でも、計算平衡値から実験温度での酸素ポテンシャルは偏倚してしまう恐れがある。この熱分離を防止する、混合ガスの調整法、ガス流量の設定、ガスの実験高温域への導入法、更には実験温度測定法、熱電対の設置法や測定温度の補正法などの実験法を会得している研究者も少なくなっている。このような実験技術の未熟者が行って既報の平衡値と異なる測定できたという投稿論文も最近目立ってきている。10数年位前までは、同一反応について10報を超える平衡値の報告があつてお互いを比較でき、信用できそうな値を引用できたが、最近ではこの分野の研究者の激減に伴い、同一反応についての複数の報告は希になってきている。従って、引用する場合は、どのような実験法で、どのような分析条件・機器で定量した結果であるかを先ず慎重に調査し、参考にしたいものである。

7. おわりに

本稿は、講演者が、これまでの50年間、大学での研究生活、大学在職中や退職後、鉄鋼生産企業で行った人材育成や技術相談を通して体験した、いくつかの例を取上げ、分析機器・技術の高度化・デジタル化に伴って実感した、一人の冶金研究者としての雑感を記述したものである。評価分析解析部会設立20周年を迎えた本年に当たり、もし何か感ずることがあるならば、これからの将来に向かっての技能伝承と人材育成のために参考にして頂ければ幸いである。

参考文献

- 1) 俵先生記念出版委員会編、俵國一先生を偲ぶ、[日本鉄鋼協会]、(1959).
- 2) 菅和彦；官営八幡製鐵所創立の産業史的意義について、第26回フォーラム講演会「なぜ、明治期日本の製鉄・製鋼遺産が世界文化遺産候補となったのか」論文集、日本鉄鋼協会、「鉄の技術と歴史研究」フォーラム、(2014)、p.12-24.
- 3) 日本学術振興会製鋼第19委員会編、鉄鋼化学分析全書、[日刊工業新聞社] (1964).
- 4) 日本学術振興会製鋼第19委員会編、鉄鋼迅速分析法、[日本学術振興会] (1976).
- 5) A. Hayashi, T. Uenishi, H. Kandori, T. Miki and M. Hino; ISIJ Intern., **48**, 11(2008), pp. 1533-1541.
- 6) K. Takahashi and M. Hino; High Temperature Materials and Processing, **19**, 11(2000), pp. 1-10.
- 7) W.-Y. Cha, T. Miki, Y. Sasaki and M. Hino; ISIJ Intern., **46**, 7(2006), pp. 987-995.
- 8) K. Ohno, T. Miki and M. Hino; ISIJ Intern., **44**, 12(2004), pp. 2033-2039.
- 9) 井上義祐；日本鉄鋼業における製鐵所管理システムの転換期(1965~1970年頃)-新日鐵・八幡製鐵の本社と八幡・君津両製鐵所および海外勤務体験からの一管見-、日本鉄鋼協会、第38回「歴史を変える転換技術研究会」フォーラム、(2017).

書名（和文） 評価・分析・解析部会設立 20 周年記念シンポジウム 1

非売品

発行日 平成 29 年 3 月 17 日

編集 一般社団法人日本鉄鋼協会 学会部門 評価・分析・解析部会

発行者 一般社団法人日本鉄鋼協会 専務理事 脇本 眞也

発行所 一般社団法人日本鉄鋼協会

〒103-0025 東京都中央区日本橋茅場町 3-2-10 鉄鋼会館 5 階

印刷所 キンコース・ジャパン株式会社

著作権者の許可なく、転載およびコピーを禁じます。