

金属（鉄鋼）

板橋 大輔, 相本 道宏

1 序 論

1.1 鉄鋼試料と分析精度の重要性

鉄鋼材料は昔から様々な分野で使用されており、今でも我々の日常生活には欠かせない材料となっている。また、鉄鋼は自動車、船舶、鉄道、建築物、橋梁^{きょうりょう}など社会基盤を築いてきた材料でもあり、その機械的特性や機能発現メカニズムの解析には、組成のマクロ・ミクロ的な分析解析技術が重要な役割を果たしてきた。これら鉄鋼材料の製造プロセスでは、原料である鉄鉱石を焼結鉱に加工した後にコークスを用いて高炉で還元し、熔融状態の鉄とす。次の製鋼工程で不要元素を除去して有用元素を添加したうえで鋳込んで形にする。更に、熱処理、圧延、表面処理などの工程において、金属組織や添加元素の存在形態、結晶粒径などを制御することにより、用途に応じた様々な機械的特性を発現させる。そのため、鉄鋼の品質管理や性能向上に対して原料受入分析、工程管理分析、製品出荷分析など分析技術が果たす役割は非常に大きいものとなっている。特に工程管理においては、鋼中に存在する成分に関する様々な情報を把握する必要があり、目的に応じた種々の分析法が利用されている。

近年では材料の使用用途が多岐に渡り、求められる機能が高度化してきていることから、これまで以上に高感度、高精度な分析が必要になっている。例えば、元素分析においては極微量（鋼中濃度でシングル ppm ($\mu\text{g g}^{-1}$)）の分析水準が要求されることもある。しかしながら、分析装置の機能を向上させるだけでは、上記目的を達成することは困難であり、鉄鋼試料を的確にサンプリングし、適切な前処理を施さなければ、正確な分析を行うことはできない。本稿では、鉄鋼試料の元素分析にかかわる試料の取り扱い、主に分析装置に供するための試料前処理の注意点について解説する。

1.2 鉄鋼試料の分類

鉄鋼試料は、鋳鉄、鋼、ステンレス、超合金に大別さ
Proper Methods for Treatment and Handling of Real Samples—
Steel Samples.

れる。以下に各鉄鋼試料について詳細を概説する。

(i) 鋳鉄

鋳鉄は炭素（以下、C）を2.14%以上含む鉄の合金であり、Fe-C（2成分系）状態図の共焦点（炭素含有量：4.2~4.3%）付近で融点が低いという性質を持つ。鋳鉄は硬いが脆いため、鋳型に流し込んで成形し製品化する。

(ii) 鋼

鋼はCを0.007~2%程度（一般的には1.2%以下）含む鉄の合金であり、強靱^{きょうじん}で加工性に優れるという性質を持つことから、最も汎用的に利用されている鉄鋼材料である。含有されるCの濃度で、機械的特性が大きく変化する。C濃度と熱処理時の温度によって、鉄は体心立方（bcc）構造のフェライト、面心立方（fcc）構造のオーステナイト、炭化物のセメンタイトの三つの相に変化する。製造の過程で加熱温度、冷却速度等を制御することにより、様々な相と結晶粒径を有する金属組織を作り込み、ニーズに応じた機械的特性を発現させる。

(iii) ステンレス、超合金

ステンレスは鉄（以下、Fe）を主成分（50%以上）とし、クロム（以下、Cr）を10.5%以上含む錆びにくい合金鋼の総称である。鋼に含有されるCrがFeよりも先に酸素と結びつき、不動態被膜と呼ばれる薄い保護酸化被膜を表面に形成することで、錆びの発生を防止する。

超合金は主に800℃以上の高温域でも耐酸化性、耐食性に優れ、かつ十分な強度を有する合金の総称である。主要成分金属に応じて、ニッケル（Ni）基、コバルト（Co）基、鉄（Fe）基に大別され、ガスタービンやジェットエンジン等、高温といった厳しい条件下において使用されることが多い。

1.3 鉄鋼試料の分析概略

鉄鋼試料を分析するに際し、下記のフローが一般的に使用されている（図1）。

対象となる試料や測定元素に応じて、適切な前処理法や分析が選択される。以下の章では、各試料分析操作における分析試料の取り扱いについて解説する。

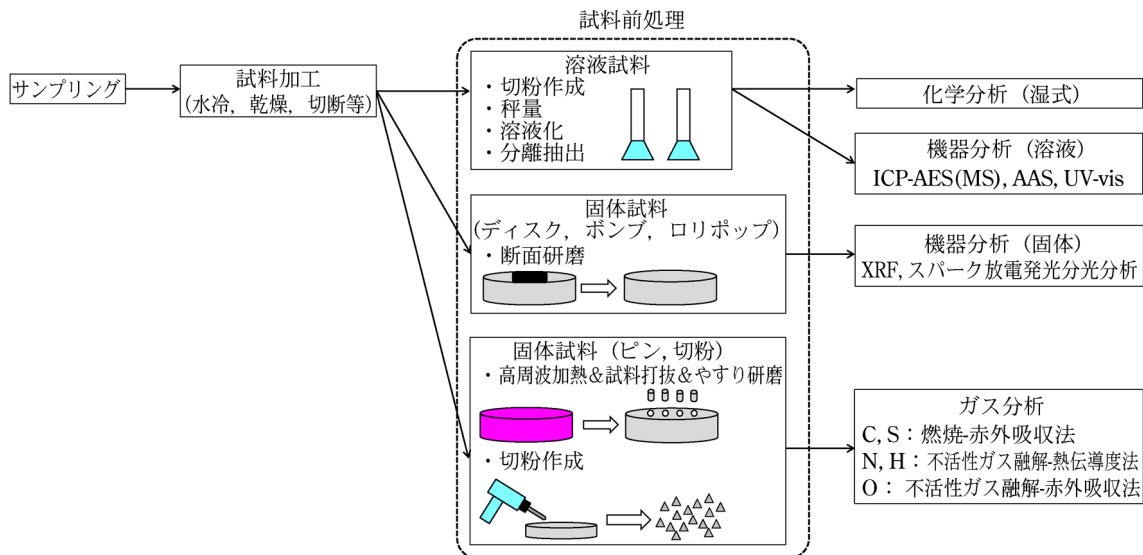


図1 鉄鋼試料の分析フローの概略

2 鉄鋼試料中に含まれる金属成分の元素分析

2.1 概説

鉄鋼試料の元素分析法に関して、試料を溶液化して分析する場合は（湿式）化学分析、固体のまま分析する場合は機器分析（または物理分析）と呼称されることが多い。前者の多くは、原子吸光分析（AAS）法や誘導結合プラズマ発光分光分析（ICP-AES）法などの機器を用いる。ただし、標準物質の値付けや機器の精度管理、製品の品質保証には、重量法や容量法、吸光度法などが使用される場合もある。いずれの方法でも、溶液化をはじめとする試料の前処理が非常に重要な操作となる。しかしながら前処理操作は手間がかかるため、迅速性が求められる場面での利用は少ない。その一方で、後者（機器分析）ではスパーク放電発光分光分析法や蛍光X線分析（XRF）法が、迅速性、多元素同時分析の観点から鉄鋼製造の工程管理分析の主力として利用されている。

2.2 湿式化学分析法における試料の取り扱い

2.2.1 鉄鋼試料の溶液化の注意点

湿式化学分析に試料を供するには、まずは溶液化する必要がある。試料の溶液化は対象試料や分析元素に適した溶液化方法を選択することが、正確さ、精度を担保する上で必要不可欠である。溶液化方法の選定には鋼種、分析元素の存在形態を事前に推定しておくが良い。鋼種、分析元素の存在形態に応じて測定方法を決定し、これらに適した分解方法を選択する。以下に分解方法を選択する上での注意点を述べる。

まず初めに対象の鋼種を特定する。多様なマトリックス組成のものが存在し、鉄以外の主成分組成によって試料に対する溶解性は大きく異なるため、あらかじめその

情報を把握しておくことが大切である。試料の組成等に関する情報が無い場合には、事前にXRFやスパーク放電発光分光分析法を用いて、大まかな組成を特定する。

鋼中に添加した元素は、マトリックスである鉄に固溶するだけでなく、その一部は酸化物、炭化物、窒化物、硫化物、金属間化合物などの介在物、析出物と呼ばれる化合物として存在する。単独で析出するものもあれば、ある介在物を核とし、別の析出物が複合析出する場合もある。そのため、分析する鋼材の化学組成や鋼試料の作り込み方法について可能な限り情報を得ておき、分析元素の存在形態を推定し、完全に溶液化できる方法を選択する必要がある。なお、試料分解の方法の選択には、以下の点に注意する。

(i) マトリックスおよび分析対象元素が完全に溶液化できること¹⁾

鉄鋼試料の溶液化は一般的に酸を用いる。上述の情報から適切な酸を選定し、試料を溶解する。目視により未溶解残渣の有無を判定する。微細な析出物等が存在する場合には目視による判定が困難になることがある。残渣が存在する場合には融解操作により残渣を完全に溶液化する必要がある。このような場合、酸に可溶性成分を酸可溶分（sol.）、酸に不溶性成分を酸不溶分（insol.）と呼び区別することがある。両者は分析対象元素の材料中での存在形態を反映していると想定されることから、分析ニーズによっては分別して定量することもある。

(ii) 溶液化操作の際に揮散や沈殿などが生じないこと

溶液化した分析試料を元の鉄鋼材料の化学組成に合致させるためには、揮散によるロスや沈殿形成に注意しなければならない。例えば、試料を塩酸で溶解する場合、PやSは水素化物、SnやSbは塩化物を形成して揮散することがある。また、硫酸で強熱した際にSiが不溶性のケイ酸として析出してしまい、分析値が低値になる

ことが良く知られている。用いる酸の種類と加熱温度を適切に選択し、分析元素を安定的に溶液化することが重要となる。

(iii) 溶液化に用いた各試薬が分析元素の検出を妨害しないこと

分解に用いた試薬が測定妨害をすることもしばしばある。特に、塩基性融剤には多量のアルカリ元素が含まれていることが多いので注意を要する。また、ICP-AESにおけるイオン化干渉や融解に用いたるつぼからの汚染による空試験値の増大は、微量元素の分析を困難にする要因である。そのため、マイクロ波加圧分解法の利用や、酸の沸点の違いを利用して液組成を変化させる手法が適用される。

酸分解には、塩酸、硝酸、硫酸、過塩素酸およびフッ化水素酸を単独または混酸として用いることが多い。表1に各酸の特性と分析操作上の注意点をまとめた。

上述の酸を用いても不溶性分(残渣)が残る試料では、残渣を汙過回収して汙紙を灰化した後、融解法により残

渣を可溶性の塩に変える。その後、可溶性の塩は酸分解した主液に合わせて分析するか、別に定量分析し、合算する。ここで述べた融解法とは、試料と融剤を高温(数百℃以上)に加熱して熔融状態で化学反応を起こさせて、水や酸に可溶性化合物(塩)に変えて溶液化する方法であり、塩基性融剤と酸性融剤を用いる方法がある。

塩基性(アルカリ)融解は、SiO₂等の酸性酸化物の溶液化に有効であり、炭化物や窒化物の一部も分解できる。塩基性融剤は炭酸塩、水酸化物、ホウ酸塩、過酸化物等が単独あるいは混合させて用いられる。その一方で酸性融解は、TiO₂等の塩基性酸化物やAl₂O₃等の両性酸化物の融解に用いられる。式(1)の反応式で示したとおり、高温で発生する反応性の高いSO₃によって、可溶性の硫酸塩が生じる。それゆえ、SO₃が発生している間でなければ融解反応は進行せず、SO₃発生終了後まで加熱を続けると、一度生成した硫酸塩が再度、不溶性の酸化物となるため注意が必要である。融剤には硫酸水素塩と二硫酸塩があるが、一般的には硫酸水素塩の方が

表1 鉄鋼分析に用いられる各酸の性質と注意点

酸の種類	性質	操作上の注意点
塩酸 HCl	<ul style="list-style-type: none"> 還元性の分解作用を持ち、金属酸化物の分解に適している 	<ul style="list-style-type: none"> H₂よりもイオン化傾向の小さな金属は分解不可 分解時に低沸点の水素化物や塩化物を形成する元素は揮散するため、分析不可
硝酸 HNO ₃	<ul style="list-style-type: none"> 酸化性の分解作用を持ち、塩酸では溶解できないCu, Agのようなイオン化傾向の小さな金属まで溶解可能 塩酸での溶解で揮散が問題となる元素の分解に適している 	<ul style="list-style-type: none"> 濃硝酸等により試料表層に不動態被膜を形成するAl, Cr, Co, Ni等の元素は溶解困難のため適用不可 Cr濃度の高いステンレス鋼、純鉄には適用不可
硫酸 H ₂ SO ₄	<ul style="list-style-type: none"> 酸化還元反応を伴わない溶解が可能 試料中の金属元素をそのままの原子価状態で溶液化 3~5 mol L⁻¹程度の濃度で電離度が増し、分解を促進 高温(約300℃)に加熱すると、白煙が激しく発生し、非常に強い酸化分解を起こし、炭化物、窒化物を分解可能 他の酸に比べて沸点(338℃)が高く、測定や検出を妨害する酸を除去可能 リン酸を添加して強熱すると、ポリリン酸の分解力が加わり、溶解の困難な特殊合金鋼の分解や難分解性のBN, NbC, NbNの分解も可能(硫-リン酸白煙処理) 	<ul style="list-style-type: none"> 硫-リン酸白煙処理では、ガラスや石英を侵食するため、Si, Alなどのガラスに含有される成分の分析には適用不可
過塩素酸 HClO ₄	<ul style="list-style-type: none"> 常温では酸化還元反応を伴わないが、強熱・白煙処理(約200℃)で強い酸化分解作用と脱水作用を示す Crはクロム酸イオンに酸化されるため、ステンレス鋼の溶解に適している 他の酸に比べて沸点(203℃)が高く、測定や検出を妨害する酸を除去可能 	<ul style="list-style-type: none"> 有機溶媒や汙紙などの有機物が共存すると、高温下では爆発的に反応するので、注意が必要
フッ化水素酸 HF	<ul style="list-style-type: none"> 単独ではほぼ用いられず、過酸化水素の添加により鉄鋼試料に適用可能 Nb, Ta, W, Mo等の難溶性化合物を生成しやすい元素と安定なフッ化物錯体を形成 	<ul style="list-style-type: none"> Si, As, Bなどは低沸点のフッ化物を形成して揮散するおそれがある ガラスを溶解するため、PTFEやPP樹脂性の容器や白金器具を用いる
混酸	<ul style="list-style-type: none"> 主に塩酸と硝酸を混合して用いる 分析元素とマトリックス組成によって、混合比率を調整する 	

純度の高いものを入手しやすい。

また、これらの融解反応には、白金製、ニッケル製、ジルコニウム製、磁製、石英製のつぼ等が用いられる。

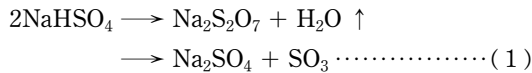


表2に各融剤の性質と代表例、反応例をまとめた。なお、融解法においては、操作上以下の点に注意が必要

表2 各融剤のまとめ

試料	融剤	融剤の代表例	反応例
酸性試料 (Si 酸化物等)	塩基性	Na ₂ CO ₃ , K ₂ CO ₃ : 炭酸塩 NaOH : 水酸化物 Na ₂ B ₄ O ₇ : ホウ酸塩 Na ₂ O ₂ : 過酸化物	M(II)SiO ₃ + Na ₂ CO ₃ → M(II)CO ₃ (酸可溶性) + Na ₂ SiO ₃ (水可溶性)
塩基性試料 (Ti, Cr, Zr, Cu 等の酸化物) 両性試料 (Al 酸化物等)	酸性	Na ₂ S ₂ O ₇ , K ₂ S ₂ O ₇ NaHSO ₄ , KHSO ₄	K ₂ S ₂ O ₇ → K ₂ SO ₄ + SO ₃ Al ₂ O ₃ + 3SO ₃ → Al ₂ (SO ₄) ₃ (水可溶性)

である。

1. 融剤の反応性が強く、溶融するつぼなどの容器が侵されてしまい、試料が汚染されることがある。

2. 融剤に含まれるアルカリ元素が測定に影響を及ぼす。純度の高い融剤を得にくく、入手できるものでは空試験値が高くなることがある。

3. 高温条件で融解させるので、試料の一部が揮散するおそれがある。

なお JIS 規格では、分析元素、対象鋼種、測定方法ごとに、鉄鋼試料の最適な試料分解法、試料調製法ならびに分析方法を定めている。必要に応じて JIS 規格を参照されたい。

2・2・2 溶液化した鉄鋼試料の分離濃縮操作の注意点

微量元素を分析する際、溶液化した後に目的成分を共存するマトリックスから分離し、さらに濃縮する操作がしばしば必要となる。AAS, ICP-AES を用いた分析では溶液中に共存する多量の Fe マトリックスが、測定時にスペクトル干渉やイオン化干渉など様々な干渉を引き起こして妨害する。この影響を取り除くためにマトリッ

表3 鉄鋼分析に用いられる分離・濃縮方法

方法	概要	実用例
溶媒抽出	<ul style="list-style-type: none"> 互いに混じり合わない二つの液体間（例：水と有機溶媒）における溶質の分配挙動の差を利用 電荷を持たない錯体、イオン会合体などの一部として有機溶媒中に抽出 	<ul style="list-style-type: none"> S : 鉄分離-硫酸バリウム重量法 (JIS G 1215-1 : 2010) Cu : ネオクプロイン抽出-吸光光度法 (JIS G 1219 : 1997) P : モリブドリン酸抽出-間接フレーム法 (JIS G 1257-2 : 2013)
クロマトグラフィー (イオン交換分離)	<ul style="list-style-type: none"> イオン交換体のイオン性基に結合している対イオンと溶液中のイオンを可逆的に交換 イオン交換体をカラムに充填し、試料溶液を通液させるカラムクロマトグラフィーが利用されている 陽イオンをイオン交換体に保持する陽イオン交換法と陰イオンを保持する陰イオン交換法に大別される JIS には左記の2法のみ採用、今後さらなる使用拡大が期待される 	<ul style="list-style-type: none"> S : クロマトグラフ分離-硫酸バリウム重量法 (JIS G 1215-2 : 2010) Co : イオン交換分離-電位差滴定法 (JIS G 1222 : 1999)
沈殿分離	<ul style="list-style-type: none"> 高含有成分を不溶性化合物として沈殿させ、そのまま重量法で定量することが多い 微量成分の濃縮には、共沈分離法が適用される マトリックスを沈殿分離して除去することも可能 	<ul style="list-style-type: none"> As : 水酸化バリウム共沈分離-吸光光度法 (JIS G 1225 : 2006) Pb : 硫化鉛沈殿分離-重量法 (JIS G 1229 : 1994) W : シンコニシ沈殿分離酸化タングステン(VI)重量法 (JIS G 1220 : 1994)
気化分離	<ul style="list-style-type: none"> 目的元素を低沸点の化合物に変換し、気体として分離捕集する 多量のマトリックスからきわめて特異的に目的元素を単離可能 	<ul style="list-style-type: none"> S : 硫化水素気化分離-メチレンブルー吸光光度法 (JIS G 1215-3 : 2010) As : 三塩化ヒ素蒸留分離-モリブドひ酸青吸光光度法 (JIS G 1225 : 2006) B : ほう酸メチル蒸留分離-水酸化ナトリウム滴定法 (JIS G 1227 : 1999) N : アンモニア蒸留分離-アミド硫酸滴定法 (JIS G 1228 : 1997)

クスを分離除去することが非常に有効である。また、検量線作成の標準液に高純度のマトリックス試料（例えば、高純度鉄）を等量添加して、マトリックスの影響を揃える方法（マトリックスマッチング法）も適用可能ではある。しかしこの方法では、マトリックス試料中の分析元素が十分に低濃度である必要がある。更に、マトリックス成分の入手が困難な場合もあることから、分離・濃縮操作の方がマトリックスマッチング法よりも優位性がある。

鉄鋼材料からのマトリックス分離法としては、溶媒抽出法、クロマトグラフィー、沈殿分離法、気化分離法などがこれまでに検討、報告されている。表3にその概要と実用例をまとめた。これらの中でも特筆すべきは、4-メチル-2-ペンタノン（MIBK）を用いる溶媒抽出法である。この方法は、多量のFeマトリックスをイオン会合体として有機層に抽出し、Fe以外の大部分の金属元素を水層中に残存させられる利点を有する。この方法をAASやICP-AESと組み合わせれば、同一の溶液を用いた多元素同時分析が可能になる。このため、MIBK抽出法は操作が煩雑ではあるものの、現在でも重宝されているマトリックス分離法である。これらの方法を適切に用いれば、その後の検出系における検出感度やS/N比の改善が可能な前処理を行うことができる。前処理については小熊ら³⁾によってより詳細に解説されている。必要に応じて参照されたい。

2.3 機器分析法における試料の取り扱い

2.3.1 XRFにおける試料の注意点

XRFに供される鉄鋼試料は、試料内の元素分布が均質である必要がある。C, O, Sなどの含有率が高い場合、炭化物、酸化物、硫化物等が試料内に介在物としてしばしば偏在している。通常、X線の照射領域が10~100 μm 程度であることから、これらの介在物はその領域に局在していると、得られる蛍光X線スペクトルの線強度に影響を与え、定量誤差の要因になり得る。例えば、Wの定量において、炭素含有率が一定以上高く、かつ急冷されていない鉄鋼試料では、Wの L_{α} 線の線強度が検量線よりも高くなり、高値バイアスが生じることが報告されている²⁾。これはW炭化物が生成したことに起因するが、この他の炭化物や金属間化合物においても同様の現象が知られている。

また元素分布が均質な鉄鋼試料であっても、試料表面の平滑性を担保することが重要となる。試料表面の粗度の違いは、測定強度の測定誤差に大きく影響する。これは主に①試料表面からの蛍光X線の散乱による減衰、②表面粗度によるX線焦点の不一致、の二つの理由からである。通常、表面の酸化や付着異物を研磨布や砥石で研磨する。可能であれば機械仕上げも推奨される。特に高い割合で含有されている元素の測定ではばらつきが

大きくなるので、注意が必要である。研磨布や砥石の研磨粗度は重要な管理項目である。定量値への影響は蛍光X線の取出し角度が小さいほど大きいので、この影響を低減させたい場合、取出し角度を大きくできる光学系を選択することも一つの手段である。

また、研磨に用いる研磨布や砥石の材質にも十分に注意しなければならない。例えば、Alを分析する際には、アルミナ系砥材の使用は避ける必要がある。分析試料表面に砥材が付着し、微量域での定量誤差の要因となるためである。また、一つ前の分析試料に含有する高含有率元素が研磨布や砥石に付着し、それを用いて、次の分析試料を研磨すると、クロスコンタミネーションの要因になりうるので、分析材質ごとに、研磨布や砥石を区分して使用するような管理が必要である。さらに、研磨後は試料表面に手垢や油類、塵芥などが付着しないように保護することも重要である。測定前には試料表面にピンホールやクラック、異物の混入がないことを確認してから分析操作を行う。

2.3.2 スパーク放電発光分光分析法における試料の注意点

スパーク放電発光分光分析法では、Arガス雰囲気中で、金属試料と放電電極との間にスパーク放電を起こすことにより、試料の一部が表層から蒸発気化し、放電によって生じたArプラズマ中で励起発光する。本分析法は迅速性と感度に優れていることから、主に製鋼工程での品質管理に用いられている。

転炉や脱ガス炉などの高温溶融状態の試料(溶鋼)は、試料採取装置(サンプラー)により炉内の定められた場所・深さから採取され、赤熱状態のまま分析室まで気送管(エアシューター)を用いて送られる。その後、冷却、切断、断面研磨等の前処理工程を経て分析に供されるが、試料表層部や中心部には偏析帯が存在するため、切断研磨位置は厳密な制御がされている。また、発光分光分析後は、試料表面に黒い放電痕が残るのが一般的である。ヘアピンクラック(急冷により生じた細かい亀裂に冷却水等が入り込む)やエア巻き込み(試料表面に研磨屑や切断時のバリが残り、試料と試料台の間に間隙ができて、空気が巻き込まれる)が起これば、放電不良となり、放電痕が白っぽくなる。この場合は、十分な発光強度が得られない可能性が高く、定量値への影響が懸念される。このため、分析後の分析値確認に加え、放電箇所の目視確認が必須である。

溶鋼を連続 casting でスラブに仕上げる工程では、外側から内側に向けて試料が凝固していくため、中心偏析と呼ばれる成分の不均一さが生じる。C, Mn, P, Sは濃化(偏析により濃縮)しやすい元素である。試料代表性を求められるサンプリングでは、通常、分析対象元素が濃化した偏析帯を避ける。経験的には、鉄鋼スラブ厚みを

dとした場合、表層からd/4の部位から採取すれば偏析の影響が小さく、試料代表性を確保できる。これらのサンプリングに関するJIS規格が製品の形状ごとに規定されているため、詳しくはそちらを参照されたい。

スパーク放電発光分光分析法はまた最終製品の品質検査分析にも用いられる。試料調製法は前述と同様であるが、未知試料の場合には、複数箇所を分析して場所による偏析の有無を確認することが望ましい。

3 鉄鋼試料中ガス成分の成分分析

3.1 概説

鉄鋼材料中のH, C, N, O, Sはガス形成元素と呼ばれ、材料の延性、韌性、加工性等の様々な機械的特性に影響を及ぼすことが知られている。従来、これらのガス形成成分は前述の湿式化学分析法により分析されてきた。しかしながら、鉄鋼材料の高機能化により、鉄鋼製造プロセス中における濃度管理が厳格化し、高精度かつ迅速な分析が求められるようになってきたことから、機器分析が用いられるようになった。現在、鉄鋼試料のガス成分分析として、主に用いられている機器分析法は燃焼-赤外線吸収法(C, S)、不活性ガス融解-赤外線吸収/熱伝導度法(O, N)、不活性ガス融解-カラム分離-熱伝導度法(H)の三つである。いずれの方法もシングルppm~数% (Hのみ数千ppm)の広範囲の濃度域をカバーでき、かつ繰り返し再現性の高い非常に優れた分析法であり、分析操作にかかる時間も数分程度と非常に短い。そのため、これらの分析法は鉄鋼製造プロセスにおける現場分析で活躍している。

3.2 ガス分析における試料加工

これらの分析における供試料の前処理には、表面の汚れを取り除くための電解研磨や化学処理、そしてベルダーや金やすりを用いる物理的な研磨方法が用いられている。研磨後は切断器具を用いて所定の大きさに切断し、ブロック試料を作製する。ブロック試料から切り粉試料を作製する場合はさらに電動ドリルを用いて0.75~2mmの切削片を作製する。以下に各試料を加工する際の注意点を述べる。

(i) ブロック試料

試料内部に気泡等が存在する場合はしばしばあるため、事前に切断面に気泡に起因する欠陥がないかどうかの観察を入念に行う。水冷カッターを用いる場合は、切り出した角棒状試料の表面に付着している砥石粉と水分を除去するため、エタノールやアセトンを用いた超音波洗浄が必要である。乾燥後、必要に応じて試料表面を研磨し、所定の質量に切断後、石油ベンジンで超音波洗浄する。

(ii) 切り粉試料

電動ドリルで削る際は低速回転でゆっくりと削ること

が重要である。高速回転で試料を削った場合、摩擦の熱により試料が酸化され、酸素や炭素、硫黄の分析に影響を及ぼす。また、ドリルの刃の粉が試料に混入すると、特に微量の炭素分析では高値へのバイアスの要因になる。そのため、ドリルの刃の材質や摩擦状態には十分な注意が必要である。

また、試料加工に用いる工具類は常に清浄な状態に保つことも重要である。表面に錆やペンキ等が塗布されていないか使用前に確認し、特に試料と接触する部分は十分に洗浄して汚染されないようにする。保管は錆を防ぐためにデシケーター中で管理する。洗浄には石油ベンジンやヘキサシランなど水分を含まない溶媒(以下、洗浄用溶剤とする)を用いる。

3.3 ガス分析における試料前処理

ここでは各種試料の代表的な前処理方法について、試料の取り扱い上の注意点を述べる。

(i) やすり研磨

棒状に加工した試料等の表面汚れを除去するために、ベルダーや金やすりを用いて表面を研磨する。ベルダー研磨の場合には、測定元素によっては、研磨ベルトの材質に注意が必要である。例えば、低濃度の酸素を測りたい場合に、酸化物系の研磨ベルトを用いると試料表面に砥粒粉が食い込み、高値へのバイアスの要因となるため、例えば炭化物系(SiC等)の研磨ベルトを用いる。また、ベルダーが高速回転するため、長時間研磨し続けると、試料が熱を持ち、表面酸化や拡散水素の脱離が起こるため、十分に注意する。

金やすり研磨の場合にも、試料表面に熱がかからないようにゆっくりと動かして研磨することが重要である。研磨に用いるやすりの目の違いでも表面の傷や酸化状態が変化し、分析誤差になり得る。特に低濃度の酸素分析では、やすり研磨のやり方で分析値の正確性や再現性に影響を及ぼすため、熟練の技術を要する。また、研磨に用いる金やすりは、試料濃度ごとに使い分け、使用前に洗浄用溶剤で洗浄し、使用後はデシケーター保管することが望ましい。

研磨後の試料は、表面に付着した金属粉を除去するために、洗浄用溶剤中で超音波洗浄し、油圧カッター等で所定の大きさに切断する。試料の両端部は研磨不良となることが多く、分析には供さない。切断後は、バリや研磨粉が試料に再付着することを回避するために、洗浄用溶剤中で超音波洗浄する。

(ii) 加熱処理(微量炭素分析)

微量炭素分析を行う際、試料の表面汚染、使用する器具、試薬からの不純物混入が問題となる。JISには、事前に加熱処理や酸処理する方法⁴⁾が記載されている。助燃剤として用いる銅は450~600℃で10分以上加熱し、スズの場合には塩酸(1+1)で5分間超音波洗浄

した後に十分に純水で洗浄して、乾燥させてから用いる。鉄鋼試料の場合には、 $420 \pm 10^\circ\text{C}$ で5~10分間加熱処理し、表面の汚染物を除去してから分析を行う。分析に用いる磁製燃焼つばや磁製燃焼ポートは事前に1時間以上加熱処理し、グリースなどを塗らないデシケーター中で放冷し、10分以内に使用することが望ましい。通常 1000°C 以上で加熱処理を行った後に分析する。これは加熱処理後10分以上放置すると、試料が大気中の CO_2 を吸着してしまい高値へのバイアスの要因となることによる。微量炭素分析のキャリアーガスに用いる O_2 は事前に CO や炭化水素を酸化除去してから使用する。

3.4 ガス分析における分析時の試料取扱いの注意点

3.4.1 C, S 分析における注意点

ガス分析における最適操作条件は、試料によって異なるため、十分な検討が必要である。詳細は割愛するが、試料の燃焼がスムーズに行われ、検出される燃焼波形(抽出ピーク)がひとつの対称性の高い形状として常に得られるような条件を検討すれば良い。

燃焼しにくい試料の場合、燃焼温度の向上もしくは助燃剤の添加、あるいはその併用を検討する。また、試料が飛散するほどの激しい燃焼を起こす場合は、ポートカバーや専用のサルファーキャップを使用し、助燃剤の種類や試料と助燃剤の比率等を検討することが必要となる。ここで、助燃剤に Cu , W , Sn 等を併用する場合には、試料の燃焼に影響を及ぼす場合もあるため、添加する順番にも十分に注意する。

また、燃焼に伴い大量の水分が発生するため、試料管、ダストフィルター管に脱 H_2O 剤を詰めて水分を捕集する。この際には1分析ごとに捨て分析を実施し、発生した水分を脱 H_2O 剤に吸着させておくことも重要である。鑄鉄試料等の炭素分が高い試料の場合には、炭素の欠落が起こるので、試料瓶を振らないように注意する。

3.4.2 O, N, H 分析における注意点

C, S 分析と同様に正確な抽出ピークが得られるような分析条件を検討する。抽出効率を上げるためにしばしばフラックスの添加が行われる。 Ni , Sn 等のフラックスは、試料と合金化して融点を下げ、O, N, H の金属化合物を分解しやすくする役割を持つ。極微量域の酸素分析では、不純物として含まれる Mn 等の蒸気により、発生した CO がトラップされることもあり、その対策としてフラックスとして Sn を添加するが、その場合には N_2 の抽出が不十分となるため、注意が必要である。また、これらのフラックスを適用する場合には、分析前に

黒鉛をつば内で脱ガスを行い、フラックス中のブランク成分を除去することも必要である。

4 結 言

本稿では、鉄鋼試料の元素分析における試料の取り扱いについて解説した。今回は割愛したが、鉄鋼試料中の化合物(析出物、介在物)に関する元素分析は、電気分解抽出(SPEED法⁵⁾)と、今回解説した湿式化学分析を組み合わせ、鉄鋼試料中の元素を形態別に分析することができる。これまでに日本鉄鋼協会や日本学術振興会・製鋼第19委員会において、長年共同研究が行われてきており、多くの推奨法が提案されているので、必要に応じて参照されたい⁶⁾。また、析出物、介在物を観察するために電子顕微鏡などの表面分析に供する場合には、表面汚染を防ぐ試料加工方法や保管方法を適用する必要がある。

鉄鋼分析では様々な試料、分析方法を取り扱うため、それら試料の正しい取り扱い方法を習得するには、熟練の技能、ノウハウが必要であり、一朝一夕で行うことは難しい。これらをすべて自動化することは難しく、分析操作における技能伝承が重要であることは今後も変わらないと考えられるため、本稿が鉄鋼試料の分析に関心がある方々の一助になれば幸いである。

文 献

- 1) 松本 健: ぶんせき, **2002**, 60.
- 2) M. Ito, S. Sato, M. Narita: X-Ray Spectrom., **12**, 23 (1983).
- 3) 小熊幸一, 上原伸夫: 鉄と鋼, **100**, 818 (2014).
- 4) JIS G1211-4, 鉄及び鋼-炭素定量方法, (2011).
- 5) 滝本憲一, 田口 勇, 松本龍太郎: 日本金属学会誌, **40**, 834 (1976).
- 6) 日本分析化学会編: “試料分析講座 鉄鋼分析”, (2011), (丸善出版).



板橋大輔 (Daisuke ITABASHI)

日本製鉄株式会社技術開発本部 (〒293-8511 千葉県富津市新富 20-1)。東北大学大学院工学研究科博士課程前期課程修了。(修士)。《現在の研究テーマ》鉄鋼材料中微量元素の分析方法の開発。《趣味》マラソン。

E-mail: itabashi.53b.daisuke@jp.nipponsteel.com



相本道宏 (Michihiro AIMOTO)

日本製鉄株式会社技術開発本部 (〒293-8511 千葉県富津市新富 20-1)。東北大学大学院環境科学研究科博士後期課程修了。博士(環境科学)。《現在の研究テーマ》鉄鋼製造工程管理分析法・副生物化学構造評価法の開発。《趣味》位置情報ゲーム。

E-mail: aimoto.d7k.michihiro@jp.nipponsteel.com