機器分析のおとし穴

井 樋 田

睦*

鉄鋼分析は今から十数年前までは現在のように直読式発光分光分析装置(QV)やけい光X線分析装置(FX)がなく、鉄鋼、鉱石、スラグを問わず化学分析に頼っており、いわば手作りの分析値であった。また鋼中のガス成分、酸素、水素、窒素の分析装置はほとんどガラス製で、自ら設計し、製作はとも角、修理改善などは自分で行っていた。

それが今ではQV, FXでは分析試料の切断調製、研摩から分析操作、データー処理、結果の搬送まで一切自動化され、とくに現場分析においてはプッシュボタン式で監視業務が多くなった。過渡期においては未だ分析装置にも欠陥や故障が多く標準試料も整備されていなかったもので、必ずしも精度、正確度において十分なデーターが得られず、化学分析でチェックするなどして不足の点をきめ細かく充足していた。その後、機器メーカーがユーザー側のクレームや発想を取り入れて、性能スピードともに向上したが反面、メーカー側のおしきせといわゆるプッシュボタン方式で分析値が得られるようになるにつれ、分析機器を扱う人の感覚が次第に変化し、分析値の妥当性にあまり疑問を抱かなくなった。一方、データーを利用し解析する側も諦観のようなものが生じ、よほどの疑問が生じない限り原因を追求しようという姿勢がなくなった。しかしQV, FXその他の分析機器は試料の種類や組織、共存元素の影響があったにしてもプログラム通りしか動かず、しばしば誤った情報を与えることがある。幾つかの例を挙げて機器分析の問題点を指摘したい。

1. 直読式発光分光分析(QV)

まず図1を見て頂きたい。これは鋼中のSと低温衝撃値(シャルピー衝撃値)との関係を示したものである。

低温衝撃値と鋼中のS量との間には密接な関係がある

* 日本鋼管株式会社技術研究所
Snare of Instrumental Analysis; Mutsumi Ihida (Technical Research Center, Nippon Kokan K.K., Kawasaki)
1978年12月15日受理

ことがわかるが、図1において従来の未補正のままのデーターでは $S \leq 0.003\%$ で両者の間は無関係になる。QVでは小数点以下4桁目(ppm)まで分析値は表示されるが、それは単に発光強度を分析値に置きかえたに過ぎず、微量域においては両者の相関性に問題が生じることがわかった。すなわちQVのS値は微量域において、その濃度、共存するMn量、熱履歴によって影響を受け、これらを検討し補正すれば図1の○印のように相関線の延長にのることが判明した。機器メーカーによっても差はあるがQVに対し現在までこのような補正方法は行われていないので、QVのS値を直ちに低温衝撃値のインディケーターとすることは誤りを生じる例である。

図1 微量S量と衝撃特性の関係。

2. けい光X線分析(FX)

FX装置を用いて各種試料の定量分析を行なうことはかなり一般的な方法となっておりその利用範囲も広範囲になってきた。装置の完成度も高く利用上の問題点も十分解決されているため、最近では比較的簡単に熟練度もさほど要求されずに分析できるようになっている。しかし検量線を用いけい光X線強度から濃度を求めるときに、測定元素のけい光X線強度は必ず共存元素の影響を受けているということを常に意識して分析しないと

とんでもない誤りをすることがある。鉄鋼関係の分析では共同実験などによって共存元素の影響に関する調査が進み一般化しているが、その考え方を紹介し他分野への応用に際しての参考としたい。

共存元素による影響の1つに、測定元素のスペクトル線に共存元素のスペクトル線が重なり見かけ上濃度が高くなる場合がある。スペクトル線の重なりは装置の分解能を高めたり波高分析器を使用することにより除去できることもあるが、除けない場合には妨害元素量で層別検量線を作成するか、補正計算により求める必要がある。

この例としてPの定量の場合のMoの影響を図2に示す。PK α 線ではPを定量する場合 MoL 線が重なるため、Mo の共存量によりPの強度が見かけ上高くなる。そのため検量線のバラツキが大きくなるが、あらかじめ Mo 濃度による見かけのPの関係を求めておき、その係数で補正すればバラツキの少ない検量線ができる。このようにスペクトル線の妨害に気をつけないと思われぬ高値を与える結果になるので十分注意しなければならない。

図2 Mo 共存時のPの検量線。

FX 分析の場合はスペクトル線の重なるのほかに吸収励起結果と呼ばれる妨害もある。測定しようとするけい光X線は試料表層を通過してくる間に他の共存元素を励起したり(測定元素のけい光X線の吸収)共存元素のけい光X線でさらに励起されたりして強度が変化する。そのため定量に際しては共存元素の量に応じ層別した検量線を準備するか、共存元素の影響量をあらかじめ求めておき補正する必要がある。しかし共存元素量が試料と等しい検量線用試料をすべて準備するのは実際には不可能なので、補正計算により定量するのがよい。この補正定量方法には色々な方法があるが、なかでは JIS に示される方法が装置に左右されず汎用性がある。

この方法は図3のように i 元素に対する j 元素の影響量(d_j)をあらかじめ求めておき j 元素の量($W_j\%$)により i 元素の標準値を補正して検量線を作成する。これに

図3 共存元素補をした検量線。

より検量線は共存元素の影響がない場合を想定することができ、成分組成が大きく変わる場合や、装置が異なったり測定条件が変わったりした場合にも定量できるようになった。詳細は JIS-G-1256 または「鉄鋼の工業けい光X線分析方法」を参照されたい。

このように鉄鋼部門では比較的一般化されているが、FX 分析をする場合には共存元素の影響を十分考慮して分析しないと大きな誤りをおかすことがある。

3. 窒素分析

鉄鋼中の窒素分析は、化学分析法〔酸溶解水蒸気蒸留中和滴定(または比色)法〕が基準であり、現在でも標準試料の基準値決定などは化学分析によっているが、10年くらい前から不活性ガス中の黒鉛ルツボで試料を還元溶融し N_2 ガスとして抽出したのちガスクロマトグラフの手法で測定する迅速簡便でプッシュボタン式の分析装置が次第に普及し、現在では日常の全窒素分析法として多くの分析所で利用されている。しかしながら鋼試料を黒鉛ルツボで高温溶融して窒素をガスとして抽出する方式では、窒素を完全に抽出することがむずかしく、また溶融浴の状況や試料の種類によって窒素抽出率は大きく変動するものである。

実際、この乾式分析装置で窒素分析をする場合の基準として純 N_2 ガスを用いた検量線を用いると、単純な鋼試料でも分析値が常に相対値で数%~10% 程度低値を示すので、検量に際しては標準鋼試料を用いその標準値を基準として分析しなければならない。

乾式の分析装置でこのような抽出率に対する認識がなく、ただ手順どおり通常の標準鋼試料を利用して分析していると、高合金や鋳鉄など特殊な試料の場合に大きな誤りをおかすことがしばしば起きてくる。このような例として表1に乾式分析装置を用い鋼と同じ検量線で製鋼用鋳鉄を分析した結果を化学分析値と比較して示した。

表1の結果から鋳鉄の窒素抽出率は鋼にくらべて70~80%と低く、同一検量線で多様な試料を分析するの

表1 銑鉄の窒素分析.

試料	化学分析値(ppm)			乾式自動分 析器		②/①×100 %
	N (可溶性)	N (不溶性)	N (総量)①	N (ppm)②	②	
1	26	56	82	61, 59		73
2	22	51	73	60, 61		83
3	23	58	81	61, 59		74
4	27	59	86	55, 63		69
5	27	64	91	61, 61		67

〔注〕 乾式法の検量線は JSS-N 専用鋼にて作成

は誤った情報を与えるものとなるので、分析試料と同じ材質の標準試料を準備し使用しなければならないことがわかる。

このような誤りは窒素ばかりでなく、酸素、水素等の鋼中ガス成分を今流行の自動分析器で分析する場合も同様であって、被検試料の材質、ガス含有量の高低などによって最も適した検量方式、標準試料、溶融条件(溶融浴種類、温度、時間等)を選択することが必要となる。

4. む す び

機器分析はその迅速性、高能率のために今日の鉄鋼業の進歩発展の基礎となっていることは間違いない事実であるが、機器分析は万能ではなく、利用者のニーズに合わせて今日の水準まで“作られたもの”である。したがってプロセスやプロダクトが進歩向上すると、当然それにつれて機器分析もハード、ソフトともに進歩改善が必要である。

それらの情報をす早くキャッチし、適切なアクションをとることは鉄鋼分析に従事する研究者、技術者の最も重要な任務であると考えられる。あたかもそれはコンピューターを動かすのは人間であり、人間はコンピューターによって動かされるものではないという論議と似ているように見受けられる。

日本金属学会会報第 18 巻第 3 号予告

〔かいせつ〕

超高出力電子ビーム溶接……………荒田吉明

〔解 説〕

表面磁性……………能勢 宏

反応拡散……………大西正己 若松良徳 下崎敏唯

〔研究資料〕

鉄-炭素マルテンサイトにおける変調構造
……………長倉繁磨 豊島美智子

〔技術資料〕

酸化物の摩耗……………杉田忠彰

〔集 録〕

RE 添加による耐熱合金の性能向上……………根本力男

〔トピックス〕

全自動マイクロアナライザーの鋼のマイクロ
偏析調査への応用……………安部忠広 鈴木健一郎
粉末冶金用鉄粉の需要動向……………宮崎四郎

〔新技術・新製品〕

振動減衰効果にすぐれた制振鋼板「パイプレス」
……………佐々木雄貞

〔書籍・文献案内シリーズ〕

軽金属製錬……………谷内研太郎

〔見聞録〕

中国の技術—中国磁性セミナーに参加して
……………金子秀夫