

JFE グループの化学分析技術の系譜と今後

Progress and Future of Analytical Techniques in JFE Group

城代 哲史 KINOSHIRO Satoshi JFE スチール スチール研究所 分析・物性研究部 主任研究員 (課長)
花田 一利 HANADA Kazutoshi JFE スチール スチール研究所 分析・物性研究部 主任研究員 (課長)
望月 正 MOCHIZUKI Tadashi JFE テクノリサーチ ソリューション本部 (川崎) 先端有機分析部長・博士 (工学)

要旨

鉄鋼製品の開発、製造プロセスの安定化や効率化、あるいは地球環境保全など、化学分析技術が関わる分野は多岐に渡り、その果たすべき役割は大きい。JFE グループは常に世界最高の分析技術を目指して研究開発に取り組んでいる。本稿では、JFE グループにおける過去のトピックスを通じてその歴史に触れた後、最近の化学分析技術の開発状況を、微量元素分析、析出物/介在物分析、オンライン/オンサイト分析、有機/環境/スラグ分析の 4 分野についてそれぞれ概説する。

Abstract:

Analytical techniques in the steel industry have played important roles in many fields, such as product developments, stable and efficient operation of producing processes, and the global environment conservation. In this paper, the development status of recent analytical techniques in JFE Group is reviewed focused on trace analysis and precipitates/inclusions analysis, online/on-site analysis, and organic/environmental/slag analysis.

1. はじめに

川崎製鉄と NKK の統合にともなって JFE グループが誕生して 10 年余りが経過した。その間、鉄鋼製品や製造プロセスはいっそう高度化した。それに応えるための分析技術も製品や製造プロセスの開発、製造現場での安定操業、品質の管理や保証など多方面で開発を進めてきた。最近では、鉄鋼業をとりまく地球環境保全問題にも目を向けた分析技術開発を行なっている。本稿では、JFE スチールの分析技術について、これまでの系譜を遡及してから、微量元素分析、析出物/介在物分析、オンライン/オンサイト分析、有機/環境/スラグ分析の 4 分野について最近の技術動向をそれぞれ概説する。

また、JFE テクノリサーチは、鉄鋼分析で培った分析技術を世の中のニーズに合わせた方向に強化した高度な分析サービスを提供している。JFE テクノリサーチの分析技術についても紹介する。

2. 化学分析技術の系譜

近代製鉄が始まって以来いつの時代も、化学分析技術は、不可欠な基盤技術として鉄鋼業の製造現場と研究開発を支えてきた。JFE スチールにおける化学分析の技術開発は、1960 年前後に始まった。当時、転炉製鋼法の導入によって

生産性が飛躍的に向上すると、製鉄所で中心となる分析法はそれまでの湿式分析法から迅速な機器分析法へと大きく変化した。これを機に迅速分析法の開発が重要な研究開発課題となり、現在でも高精度で迅速な工程分析法の開発が進められている。一方、研究開発のための化学分析技術としては、析出物/介在物分析と極微量元素分析が中心となった。前者は 1960 年代から始まり 1970 年代から 1980 年代にかけての精錬技術の発展にあわせて活発に研究が行なわれた。当初は湿式評価法が主体であったが、1990 年代になると迅速な乾式評価法による研究も行なわれるようになった。後者は 1980 年頃より行なわれるようになり、1990 年代に入ると前処理技術の高度化と誘導結合プラズマ質量分析装置 (ICP-MS) などの高感度分析装置の登場で飛躍的に進歩した。本項では、歴史を遡って JFE スチールで開発された化学分析技術を回顧し、JFE スチールひいては鉄鋼業の発展に大きく貢献した技術をいくつか紹介する。

鋼中の微量元素分析技術では、1980 年代から開発に着手し、試験管スケールで鉄鋼試料の分解から測定まで行なうユニークな分析操作と、溶媒抽出やクロマトグラフィーを用いたマトリックス分離法を組み合わせた分析技術¹⁻⁵⁾を確立した。この技術は鉄鋼だけでなく、他の金属にも応用可能であり、超高純度金属の開発にも大きく貢献した⁶⁾。さらに、開発した分析技術⁵⁾は 1999 年 (公社) 日本金属学会の技術開発賞を受賞するなど各方面でその有用性を評価され、材料および研究開発に大いに貢献している。

析出物/介在物の分析技術開発の代表的な成果としては、

1980年代に開発された二つの方法が挙げられる。Pは鋼中の凝固偏析率が極めて高く鉄鋼製品にさまざまな悪影響を与える。そこでPの偏析評価技術としてPプリント法が開発された⁷⁾。この方法のポイントは大面積を迅速に評価するための被検面の腐食法と呈色法にあった。Pプリント法によって、鋼材中のP偏析が容易に評価可能となり、特に従来から行なわれているSプリントで難しくなっていた低S鋼の評価で威力を発揮した。もう一つの成果は、鋼中化合物型Nを正確に定量するために開発されたアルカリ融解-電量滴定法である⁸⁾。NはAlやTiと窒化物を形成して鋼の諸特性に影響を及ぼすため、窒化物としてのNすなわち化合物型Nの正確な定量法が必要とされていた。この方法は高く評価され、(一社)日本鉄鋼協会から1989年度俵論文賞を授与された。

工程管理分析でも優れた技術が開発されてきた。1980年代に、迅速かつ高精度で適用範囲の広い新塗膜厚測定法として、めっき層などの工程管理分析に使用される蛍光X線分析装置の一次X線のコンプトン散乱線強度を利用した方法が開発された⁹⁾。この技術により、品質保証上重要な管理項目である塗装鋼板の塗膜厚の測定が簡便迅速に行なえるようになった。さらに、1990年代になると、従来の固体発光法に替わる迅速分析法として、レーザICP発光分光分析法が開発され¹⁰⁾、鑄片オンサイト分析¹¹⁾、冷間圧延鋼板の鋼材表面欠陥迅速評価¹²⁾や製品の自動分析装置¹³⁾などで実用化された。コンプトン散乱X線による塗膜厚測定法とICP発光分光分析法は1989年度と1998年度の俵論文賞をそれぞれ受賞し、後者は1997年度の大河内賞を受賞するなど高い評価を受けた。

3. 最近の化学分析技術

3.1 微量元素分析技術

鉄の高純度化、または鉄へのさまざまな元素添加による特性発現の本質を見極めることは、鉄鋼材料の高機能化を志向する上でますます重要になる。たとえば、高純度鉄は極めてさびにくく、低温においても延性が著しく高いなど、これまでに知られていなかった鉄の特性が明らかになっている。また、製鉄プロセスの進化や商品ニーズの高まりに応じて分析技術開発にも対応が求められる。JFE スチールでは、鋼中微量成分を対象として、前処理技術の確立や多元素同時分析の可能な誘導結合プラズマ発光分光分析装置(ICP-AES)、ICP-MSを適用した分析方法の開発に早くから取り組んできた。特に、溶媒抽出法やクロマトグラフィーを活用した試料前処理方法とICP-MSを組み合わせた鋼中極微量元素分析技術では、多くの元素で $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ レベル以下の定量が可能となった^{14,15)}。JFE スチールで開発した方法による鋼中微量元素の定量下限の一覧を図1に示す。多くの元素で $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 以下の定量を達成している。また、図1に掲

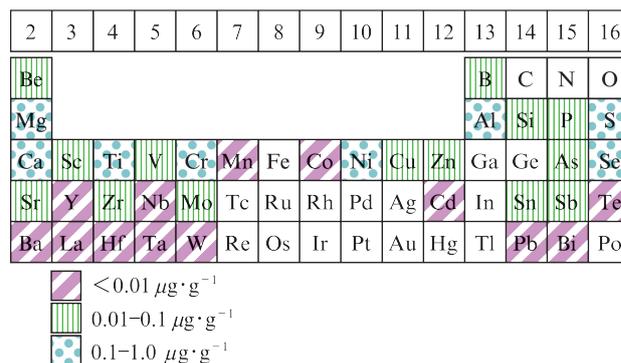


図1 JFE スチールの分析法による鋼中微量元素の定量下限

Fig. 1 Limit of determination of trace elements in iron and steel by JFE Steel methods

示していないハロゲン系元素およびC, N, Oなどのガス形成元素の $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 以下の分析方法の開発にも取り組んでいる。

製鋼工程における溶銑予備処理、精錬方法などの技術革新により、鋼の高清浄度化が進み、特に溶接性、加工性などに悪影響を及ぼすSについては $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ レベルまで低減化されてきた。従来のJIS法による鉄鋼中S分析の適用下限は $5 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ であり¹⁶⁾、上記ニーズには対応できない。JFE スチールでは、従来Sの検出法として用いられてきた赤外吸収法よりも高感度である蛍光法に着目し、高周波燃焼法と組み合わせることで、表1に示すような精度に優れた新しい鋼中微量S定量法(燃焼-紫外蛍光法)を開発した^{17,18)}。本開発法の定量下限は従来法の10分の1となる $0.5 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ であった。製鉄所での長期運用試験を行ない、工程管理分析装置として、十分な安定性を有することを確認している。この新規に開発した燃焼-紫外蛍光法は水分の影響を受けないことから、分析精度およびメンテナンス性の点でも現行法より優れている。

試料量を確保できない稀少試料や微小試料を精度よく定

表1 紫外蛍光法と赤外吸収法による鉄鋼標準物質の分析精度¹⁷⁾

Table 1 Repeatability error of analytical results of S in certified reference materials (CRMs) by ultraviolet (UV) fluorescence and conventional infrared (IR) absorption method¹⁷⁾

Sample	Cert. value ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Repeatability error (n10), $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	
		UV Fluorescence	IR Absorption
Blank	—	0.05	0.24
JSS001-6	1.5	0.04	0.26
SRM131g	4.255	0.04	0.41
JSS653-14	9.4	0.16	0.55
JSS652-14	13.5	0.07	0.52
JSS244-9	20	0.07	0.52

JSS: Japanese Iron and Steel Certified Reference Material
SRM: Standard Reference Material

量することは困難である。DIN (Direct injection nebulizer) はスプレーチャンバーを介することなく、アルゴンプラズマ内へ試料溶液を直接噴霧する ICP-MS/AES 用のネブライザーである。試料全量をプラズマ内に導入できるため、イオン化効率、検出効率の増大をもたらし、少量試料であっても微量元素分析を可能とする。この DIN を組み込んだ ICP-MS 分析条件を最適化し、冷間圧延鋼板における微小領域の筋欠陥部の偏析相の解析・評価技術を確立した¹⁹⁾。

JFE テクノロジーでは、3 機種 (四重極型、二重収束型およびトリプル四重極型) をクリーンルーム内に設置し、試料前処理から測定までを清浄な空間で実施している。試料に合わせた最適な装置および条件を選定することにより、鉄鋼材料を初め、非鉄金属、電子材料、医療用材料などを中心に、材料中 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ レベル以下の微量元素分析に対応している。2015 年 10 月にはクリーン灰化処理設備を備えたクリーンルームを増設し、電解質膜、触媒、レジストなどの高分子材料や生体、医療・医薬用材料などの極微量元素分析データを、さらに高精度かつ迅速に提供できる体制を構築している。

3.2 析出物/介在物分析技術

鋼中の介在物や析出物は、鋼の諸特性に大きな影響を及ぼす。たとえば、酸化物や硫化物等の介在物は、鋼の延性、靱性などに悪影響を及ぼすため、各種精錬プロセスでそれらの低減が図られている。一方、有用な組織構成要素として炭化物や窒化物などの析出物を、析出強化や組織細粒化などの材料特性向上に利用する研究がなされている²⁰⁾。このため、製造プロセスと材料開発の双方を支える技術として、鉄鋼材料中の析出物/介在物の評価法は重要である。

スラグ系介在物、パウダー系介在物のような、精錬プロセスにおいて偶発的に発生する巻き込み起因の介在物は、CaO が主体で化学的に不安定なものが多く、酸溶解法やハロゲン-メタノール法などの酸化物抽出法では抽出過程で溶けてしまうという問題があった。非水溶媒系電解液を用いた電解抽出法を用いれば、CaO 系介在物も抽出分離可能とされているが、電解できる鋼試料が数グラム程度と少なく、偶発的に発生する巻き込み起因の介在物を評価するには十分な代表性を得ることができなかった。JFE スチールでは、新しい組成の非水溶媒系電解液 (40 mass% 無水マレイン酸-3 mass% 塩化テトラメチルアンモニウム-メタノール) を開発した^{21, 22)}。この電解液は CaO 系介在物を安定的に抽出でき、かつ 1 l でおおよそ 100 g の Fe マトリックスを溶解することができるので、代表性のある介在物評価が可能となった。本法は、鑄造条件の評価やモールドパウダーの巻き込み評価など、さまざまな製造プロセスの開発で活用されている²³⁾。

近年、析出物を利用して鋼材の特性を向上させる技術が著しく発展し、それに伴って製造工程における析出物の制

御が重要になってきている²⁴⁾。析出強化型高張力鋼板は析出物によって高強度化されているが、最近では鋼板中に含まれる析出物はナノメートルレベルにまで微細化している。そのため、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、電解して鉄マトリックスから抽出した析出物をフィルターで回収する際のろ過漏れや電解液への化学溶解が原因となって、微細な析出物の分析値が実際より低くなるという問題があった。そこで、析出物の化学溶解を防ぐために溶解した鉄を安定化させるとともに析出物の溶解を促進するキレート試薬を限界まで低減した電解液を開発した²⁵⁾。また、フィルターでの回収漏れ対策として、ろ過操作を不要とした簡便迅速な固溶元素定量法を開発した^{26, 27)}。この方法の特長は、電解時に析出物が試料に付着していることを利用して固液分離を行ない、電解後の電解液に溶解した固溶元素を定量することである。図 2 は同一鋼塊から分塊熱間圧延した実験室の熱間圧延試料中の固溶 Ti (固溶元素定量法) と析出 Ti (従来電解抽出法) を分析した結果である。また、従来法において、フィルターを通過したろ液中の Ti 析出物の結果も併せて示した。微細な析出物を含む試料ほどフィルターを通過する析出物量が多く、従来法では析出 Ti 分析値が低値となることが明らかである。そこで、各分析値の合計が Ti 含有率 (0.20 mass%) と一致することを利用して、全 Ti 分析値から固溶元素定量法の Ti 分析値を差引きすることで、析出 Ti 量の正確で簡便な評価を可能とした。さらに、析出物を水系分散媒中に分散させてサイズ別に定量する方法として、エレクトロスプレー (ES) と静電分級法 (DMA) を組み合わせた方法^{28, 29)}、電解量を変化させたときの電解量とフィルター回収量との関係式から推定する方法³⁰⁾を開発した。これらの方法は、JFE スチールの鋼材開発に大きく寄与している。

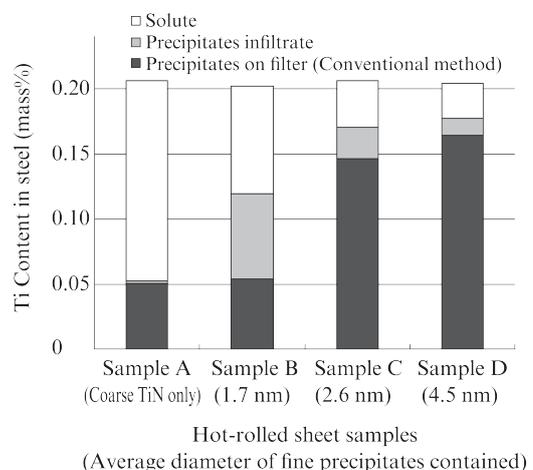


図 2 含有析出物サイズの異なる熱延鋼板中の Ti の形態別定量結果²⁶⁾

Fig. 2 Analytical results classified by form of Ti in steel sheet samples hot-rolled under different temperature²⁶⁾

ステンレス鋼などの高合金鋼で析出する金属間化合物は析出物やマトリックスと化学的性質が類似しているため、化学的な分離抽出が困難であることが多い。しかし、その存在量が機械的特性に影響を及ぼすことから、金属間化合物を定量する必要性は高い。そこで、フェライト系ステンレス鋼中の析出物の化学的な溶解挙動の差に着目して、金属間化合物である Laves 相の形態別定量法を確立した³¹⁾。この方法の特徴は、電解抽出した Laves 相を含む析出物をさらに 1 mass% KMnO₄ 水溶液で二次処理して Laves 相だけを選択的に溶解することで、他の析出物と Laves 相とを分離定量することである。本法を用いて、ステンレス鋼のさまざまな時効処理条件における Laves 相の析出挙動が明らかになっている³²⁾。

3.3 オンライン/オンサイト分析技術

鉄鋼の製造プロセスにおける分析技術の役割は、正確な分析値を可及的速やかに製造現場にフィードバックすることである。JFE スチールでは、特に迅速分析技術に注力して研究開発を行なっている。

製鋼プロセスでは、過酷な環境下でレーザーを利用したオンライン/オンサイト分析法の開発を進めている。その成果として、LIBS 法 (Laser induced breakdown spectroscopy) を利用し、2つのレーザーパルスを数マイクロ秒間隔で試料に照射して発光強度を高めるダブルパルス法によって、従来のスパーク放電発光分光分析法 (Spark OES) と同等の精度で迅速に分析できる鋼中 C のオンサイト分析技術を確立した³³⁾。LIBS は Spark OES と比べて装置構成がシンプルで試料調製をほとんど必要としないため、適切なレーザー照射条件の確立によって、前処理装置も含めた省スペースなオンサイト装置を実現できた。さらに、原子吸光法による溶鋼中の Mn のオンライン分析技術を開発した³⁴⁾。この方法は、溶鋼から蒸発する Mn 原子を測定対象とした原子吸光法で、溶鋼中の Mn 濃度と蒸発 Mn 量との関係に着目した分析技術である。その特徴は、発光分析法と比較すると原子化温度の変動影響が少ない高精度な原子吸光法を利用したことである。原子吸光法は、原子化方法や光入出力の難度の高さ、低ダイナミックレンジであることが原因で、これまでオンライン/オンサイト分析法として検討された事例はほとんどなかった。そこで、自然蒸発原子の利用、レーザーを用いた光源の高輝度化、溶鋼面光反射による安定光学系の構築、波長可変レーザーによるダイナミックレンジの拡大など、多くの技術開発を重ねて問題を解決し、**図 3** に示したように原子吸光法を用いた溶鋼中の Mn 分析技術を確立した^{35,36)}。

ステンレス鋼の主要元素である Cr は、その濃度が製品の特性を大きく左右するため、厳格に濃度制御されている。Cr は分析精度を確保しやすい蛍光 X 線分析法で測定されていたが、分析時間が長く、分析面の研磨粗度が分析値に影響するという問題があった。そこで、溶鋼から採取した試料

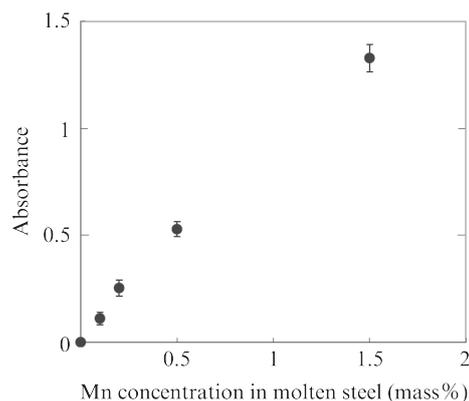


図 3 溶鋼中の Mn 濃度と Mn 吸光度の関係³⁵⁾

Fig. 3 Relationship between Mn concentration in molten steel and Mn absorbance³⁵⁾

を水冷して分析位置の金属組織を制御し、迅速かつ高精度に分析可能な Spark OES 分析法を確立した³⁷⁾。

製品の安定製造に寄与するオンライン/オンサイト分析技術の開発にも取り組んでいる。薄板製品の製造工程では、鋼板表面に形成する酸化層を酸洗除去している。酸洗液は使用に伴い濃度が変化するので、その管理は製品品質の安定化のために非常に重要である。近年、ラインスピードの高速化によって、短時間で酸洗液濃度が大きく変化する傾向が強まっている。従来の化学分析法による濃度管理では結果判明に時間がかかるため、酸濃度の調整が間に合わず、製品不良を生じる懸念があった。そこで、近赤外分光分析法を用いた高速酸濃度分析法を確立した³⁸⁻⁴⁰⁾。本分析法を用いることで、複数成分の濃度が同時かつ迅速に得られ、酸洗工程での厳格な濃度管理が可能になると期待される。また、表面処理工程では、鋼板上に塗布したワックスをオンサイトで定量可能な簡便な分析技術も確立した⁴¹⁾。

JFE テクノリサーチでは、可搬式 Spark OES を用いた金属材料分析装置を活用した出張分析サービス、「GREENFACT[®]」を行なっている⁴²⁾。本技術はモータやボルトのような小さな部品から大型構造物に至るまで、その場で鋼種判別や異材判別を約 1 分の短時間で測定可能としている。

3.4 有機/環境/スラグ分析技術

この 10 年で鉄鋼業を取り巻く環境は大きく変化した。鉄鉱石、石炭を主とした良質資源の枯渇懸念や資源価格の高騰はその最たる例である。このような状況下で、高品質かつ高能率なコークス製造のために石炭をはじめとする原料の解析に取り組んできた。近年、コークス強度因子として明らかになった石炭の一特性である浸透距離現象について、ガスクロマトグラフ/質量分析法やラマン分光分析法を駆使し、浸透物質の特性および影響因子を明確化した^{43,44)}。また、300~600℃という軟化溶融温度付近の石炭が受けた熱履歴がラマン分光測定で得られる特性値と相関があることを見

出した⁴⁵⁾。さらに、低品位石炭の改質と有効利用を念頭に、各種物質を添加したときの石炭粘結性への効果を評価した⁴⁶⁾。将来的な原料品位の変化に対応するために、原材料の評価・解析技術はますます重要となるであろう。

近年の環境への意識の高まりは著しい。製鉄所における環境管理物質の一つにベンゼン、ダイオキシン類がある。ベンゼンの環境基準値は年平均値 $3 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ と設定されている。この濃度レベルのベンゼンを直接分析するのは困難である。そこで、試料を大気圧下で導入でき、高いイオン化効率が期待できる大気圧化学イオン化/質量分析法 (APCI-MS) による大気中微量ベンゼンの分析方法を開発し、製鉄所環境管理技術の高度化に至った⁴⁷⁾。

ダイオキシン類などの、環境負荷物質測定には多大な人手と時間を要する。そこで、JFE テクノリサーチでは、ダイオキシン類の迅速な簡易分析技術として、ダイオキシン類濃度と相関性の高い指標物質測定法や、抗原抗体反応を用いたイムノアッセイ法を見出し、ダイオキシン類濃度の迅速分析方法を確立した⁴⁸⁻⁵²⁾。現在では、これら簡易法に加え公定法のプロセスの自動化・迅速化を行ない、最短納期3日での結果報告を実現している。

製鉄プロセスで副生される鉄鋼スラグは、セメントやコンクリート骨材、路盤材などの社会のインフラ基盤として、スラグの膨張挙動を十分に考慮した上で利用されている。スラグの膨張は、遊離酸化カルシウム (free-CaO) や遊離酸化マグネシウム (free-MgO) などの酸化物の水和が主要因とされる。スラグの膨張挙動を把握するには、スラグに含まれる free-CaO および free-MgO を定量することが重要となる。エチレングリコール (EG) 抽出法はスラグ中の free-CaO の定量に広く用いられるが、EG への CaO 以外の Ca 化合物の溶解挙動が明確でないことや、分析値の変動が大きいなどの課題があった。そこで EG 抽出法を再検討し、Ca 化合物や free-CaO 分析における分析値変動要因について明らかにした⁵³⁾。また、スラグ中 free-MgO と $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の溶解には、 I_2 -アルコール-EG 溶液が有効であることを見出した。 I_2 -アルコール-EG による溶解と熱重量測定を併用したスラグ中の free-MgO 定量方法を確立した⁵⁴⁻⁵⁶⁾。

鉄鋼スラグの利用促進、利用拡大のためにスラグの品質安定化と高付加価値化が期待されている。スラグの高付加価値化および改質を目指し、高温高压水による鉄鋼スラグの水熱処理装置を試作した⁵⁷⁾。その結果、水のイオン積が最大となる 250°C で処理液の反応性が上がり、最も効果的な水熱処理が可能であることを見出だした。この水熱処理は、製鉄スラグおよび高炉徐冷スラグからの S 成分の溶出に有効であることがわかった^{57, 58)}。高温高压水を用いるスラグ処理はスラグの改質だけでなく、エージング条件下における加速試験としても適用できるものと期待される。なお、化学的評価に加え、生物学的観点からもスラグの安全性評価を行なっている⁵⁹⁾。

鉄鋼製品だけでなく、原料、副生物、環境管理物質などの分析・解析・評価を通じて、今後とも分析技術の深化を図っていく。

4. 今後の展開

JFE グループの分析技術の系譜と最近の進歩について概説した。分析技術は製品の高付加価値化や製造プロセスの進化に伴って発展してきた。今後もさらに迅速で高精度な分析技術の開発に努めていく必要がある。特に製造プロセスに関わる迅速分析の要求はさらに強くなり、オンライン/オンサイト分析技術の必要性がますます高まるであろう。製造現場の過酷な環境下でいかに安定的な分析を行なうか、この難題の解決が急がれる。

また、鉄鋼材料の高機能化や製鉄プロセスの技術開発に伴い、鋼中の微量元素をコントロールする技術とその正確で高精度な分析技術が重要となる。とりわけ微量元素分析を含む湿式化学分析は、すべての分析技術の基準であり、その重要性が再認識されるものと思われる。湿式化学分析は、熟練技術者の減少が懸念されているが、鉄鋼プロセスおよび研究開発を支える上で確実に技能伝承していかねばならない技術である。さらに技術の発展のためには、最先端の分析技術や異分野で用いられている手法を積極的に取り入れる必要がある。

鉄鋼業において分析技術の関わる領域は広範である。これまで述べてきたように分析技術は、研究開発から製造現場、原料から製品だけでなく副産物まで、ありとあらゆる場面で必要とされ、その理念は正確な分析値を迅速にフィードバックまたはフィードフォワードすることであり、それは昔も今も変わっていない。そしてこれからも変わることはないであろう。JFE グループは、分析技術の次の10年のため、世界最高の分析技術の維持向上を目指して、たゆまぬ努力を続けていく。

参考文献

- 1) 岡野輝雄, 松村泰治. 鉄と鋼. 1991, vol. 77, p. 1951-1958.
- 2) 藤本京子, 志村真, 吉岡啓一. 鉄と鋼. 1999, vol. 85, p. 114-118.
- 3) 花田一利, 藤本京子, 志村真, 吉岡啓一. 分析化学. 1997, vol. 46, p. 749-753.
- 4) Hanada, K.; Fujimoto, K.; Shimura, M.; Yoshioka, K. Phys. Stat. Sol. (a), 1998, vol. 167, p. 383-388.
- 5) 藤本京子, 花田一利, 志村真, 吉岡啓一. あたりあ. 1999, vol. 38, p. 163-165.
- 6) 角山浩三. 日本金属学会講演要旨集. 2011, vol. 148, p. 114.
- 7) 船橋佳子. 日本金属学会会報. 1987, vol. 26, p. 517-519.
- 8) 千野淳, 井樋田睦, 岩田英夫. 鉄と鋼. 1988, vol. 74, p. 2041-2046.
- 9) 秋吉孝則, 岩田年一, 竹内力. 鉄と鋼. 1989, vol. 75, p. 2083-2089.
- 10) 秋吉孝則, 坂下明子, 前川俊哉, 石橋耀一, 城代哲史, 望月正. 鉄と鋼. 1997, vol. 83, p. 42-47.
- 11) 藤田浩起, 日野忠昭, 真鍋俊樹, 山本裕則, 池田正文, 小林周司. CAMP-ISIJ. 1997, vol. 10, p. 1476.
- 12) 望月正, 佐藤重臣, 吉岡豊, 坂下明子, 秋吉孝則, 石橋耀一. CAMP-ISIJ. 1995, vol. 8, p. 983.

- 13) 城代哲史, 金子薫也, 小野田正文, 杉本和巨, 堀籠秀和, 真鍋俊樹. CAMP-ISIJ. 1997, vol. 10, p. 1474.
- 14) 藤本京子, 花田一利. 日本金属学会講演要旨集. 2011, vol. 148, p. 115.
- 15) 花田一利, 猪瀬匡生, 藤本京子. 分析化学討論会講演要旨集. 2015, vol. 75, p. 115.
- 16) JIS G 1215-4: 2010. 鉄及び鋼—硫黄定量方法—第 4 部: 高周波誘導加熱燃焼—赤外線吸収法.
- 17) Kinoshiro, S.; Fujimoto, K.; Sato, K.; Inose, M.; Yoshimoto, O. ISIJ Int. 2015, vol. 10, p. 2166-2172.
- 18) 城代哲史, 佐藤馨, 藤本京子, JFE 技報. 2016, vol. 37, p. 37-40.
- 19) 猪瀬匡生, 野呂寿人, 山下孝子. CAMP-ISIJ. 2009, vol. 22, p. 677.
- 20) 山田克美, 井上亮. 鉄と鋼. 2014, vol. 100, p. 867-872.
- 21) 城代哲史, 千野淳, 小野隆俊. CAMP-ISIJ. 2002, vol. 15, p. 1364.
- 22) 千野淳, 城代哲史, 小野隆俊. 鉄と鋼. 2007, vol. 93, p. 105-110.
- 23) Watanabe, K.; Tsutsumi, K.; Suzuki, M.; Fujita, H.; Hatori, S. ISIJ international. 2014, vol. 54, p. 865-871.
- 24) 船川義正, 瀬戸一洋. 鉄と鋼. 2007, vol. 93, p. 49-56.
- 25) 猪瀬匡生, 藤本京子, 城代哲史, 千野淳. 分析化学. 2007, vol. 56, p. 93-98.
- 26) 城代哲史, 石田智治, 猪瀬匡生, 藤本京子. 鉄と鋼. 2013, vol. 99, p. 362-365.
- 27) 田中裕二, 城代哲史, 仲道治郎, JFE 技報. 2016, vol. 37, p. 31-36.
- 28) 藤本京子, 城代哲史, 花田一利, 猪瀬匡生. CAMP-ISIJ. 2010, vol. 23, p. 1347.
- 29) 花田一利, 藤本京子. 日本分析化学会第 59 年会. 2010, vol. 59, p. 221.
- 30) 城代哲史, 藤本京子, 猪瀬匡生, 石田智治. CAMP-ISIJ. 2011, vol. 24, p. 413.
- 31) 猪瀬匡生, 藤本京子, 加藤康. CAMP-ISIJ. 2007, vol. 20, p. 1355.
- 32) 加藤康, 平野正大, 宇城工. JFE 技報. vol. 20, p. 33-37.
- 33) 白井幸夫, 石田智治, 藤本京子. 鉄と鋼. 2011, vol. 97, p. 76-80.
- 34) 石田智治, 秋吉孝則, 鷺見郁宏, 川畑涼, 千野淳, 城代哲史. 鉄と鋼. 2009, vol. 95, p. 690-694.
- 35) Ishida, T.; Akiyoshi, T. ISIJ Int. 2015, vol. 55, p. 611-615.
- 36) 石田智治, 城代哲史, 白井幸夫, JFE 技報. 2016, vol. 37, p. 45-49.
- 37) 松島朋裕, 城代哲史, 安原久雄. CAMP-ISIJ. 2008, vol. 21, p. 666.
- 38) 松島朋裕, 猪瀬匡生, 相澤重行, 田原和憲. CAMP-ISIJ. 2013, vol. 26, p. 1056.
- 39) 猪瀬匡生, 松島朋裕, 城代哲史, 田原和憲, 相澤重行, 田中秀子, 大原寿樹, 鉄と鋼. 2016, vol. 102, p. 68-73.
- 40) 猪瀬匡生, 松島朋裕, 田原和憲, JFE 技報. 2016, vol. 37, p. 41-44.
- 41) 花田一利, 吉田直志, 白井幸夫. CAMP-ISIJ. 2007, vol. 20, p. 1349.
- 42) 千野淳, 佐藤重臣, 卜部正一, 永嶋仁, 山下正明. 日本分析化学会年会講演要旨集. 2008, vol. 57, p. 5.
- 43) 花田一利, 前田佳子, 土肥勇介, 深田喜代志. CAMP-ISIJ. 2014, vol. 27, p. 633.
- 44) 土肥勇介, 深田喜代志, 松井貴, 山本哲也, 花田一利. CAMP-ISIJ. 2014, vol. 27, p. 634.
- 45) 花田一利, 白井幸夫, 藤本京子. CAMP-ISIJ. 2012, vol. 257, p. 1265.
- 46) 前田佳子, 花田一利. CAMP-ISIJ. 2014, vol. 27, p. 632.
- 47) 志村真, 花田一利, 藤本京子, 溝上員章. CAMP-ISIJ. 2009, vol. 22, p. 1446.
- 48) 永野英樹, 岩崎敏彦. CAMP-ISIJ. 2011, vol. 24, p. 412.
- 49) 林沙織, 後藤聡史, 平野聖吉. 環境化学討論会講演要旨集. 2007, vol. 162, p. 354.
- 50) Hayashi, S.; Goto, S.; Hirano, M.; Ohtsuka, K.; Furuno, N. Dioxin2007, vol. 69, p. 1102-1105.
- 51) 林沙織, 大塚健次, 古野直樹, 川井得吉, Robert O. Harrison. 月刊「環境浄化技術」2007, vol. 7, p. 15.
- 52) 大塚健次, 林沙織, 平野聖吉, 川井得吉, 佐々木裕子, 東野和雄, Harrison, Robert O. 環境化学討論会講演要旨集. 2008, vol. 163, p. 432.
- 53) 猪瀬匡生, 藤本京子, 野呂寿人, 山口公治. CAMP-ISIJ. 2010, vol. 23, p. 481.
- 54) 猪瀬匡生, 藤本京子. CAMP-ISIJ. 2014, vol. 27, p. 994.
- 55) 花田一利, 猪瀬匡生, 佐藤栄, 渡辺圭児, 藤本京子. 鉄と鋼. 2016 vol. 102, p. 24-28.
- 56) 花田一利, 猪瀬匡生, 藤本京子. JFE 技報. 2016, vol. 37, p. 50-54.
- 57) 上原伸夫, 藤本京子, 花田一利, 渡辺圭児. 鉄と鋼. 2014, vol. 100, p. 1014-1020.
- 58) 藤本京子, 花田一利, 渡辺圭児, 上原伸夫. CAMP-ISIJ. 2012, vol. 25, p. 339.
- 59) 八尾泰子, 井澤智生. JFE 技報. 2016, vol. 37, p. 55-59.



城代 哲史



花田 一利



望月 正