



入門講座

分析試験法編-4

ガス形成元素分析

古谷圭一

東京理科大学 理学部応用化学科 教授

Keiichi Furuya

Analysis of Gas Forming Elements



1 ガス形成元素とは

ガス形成元素と呼ばれる元素は、水素(H)、窒素(N)、酸素(O)、炭素(C)、硫黄(S)の5元素を挙げるのが普通である。多くの元素分析法では金属元素を中心とした元素が定量されるが、ここに挙げた種類の元素は直接の対象になりにくい。これは、これらの元素がいずれも電気陰性度の大きな軽元素で比較的容易に単体、もしくは化合物としての気体として分離抽出されやすい性質を持つために独立した分析法として取り扱われる。



2 ガス形成元素と鉄鋼材料¹⁾

製鋼工程においてはこれらの元素はいずれもその物性に大きな影響を与える元素でその管理がきわめて重要である。これらの元素は、鉄鋼材料中では固溶体、化合物および単体となって存在する。いずれの元素でも低濃度領域では金属中に固溶しているが、濃度が上昇するにつれ金属元素と結合し、化合物となって異相を形成し、さらに高濃度では気泡や単体の析出物となる。その濃度範囲はそれぞれのガス形成元素の種類や鉄鋼材料中に添加されている元素の種類と濃度によって大きく異なる。軽元素であるH、C、N、Oは侵入型固溶体となって鋼中にとけ込み、動的なひずみや熱によって固相内を移動し、水素脆性、ひずみ時効硬化や青熱脆性などの脆化作用の原因となる。固溶状態の元素はその表面における平衡ガス圧の1/2乗に比例した溶解度をもつ。これをSievert則という。従って、平衡気相中のガス分圧を低下させれば固相中の固溶量は減少することとなる。これを利用した分析法は直接溶解水素分析法がある。

また、N、O、Sは特定の元素と結合して介在物となって鋼中に分散し、機械的変形時にボイドを形成したり、割れの起点となって延性を低下させたり、疲労強度の低下、高

温割れなどの欠陥をもたらす。さらに、Sは粒界に偏析して粒界破断の原因となり、高温割れや焼き戻し脆性などの欠陥をもたらす。

水素の鋼中における溶解度はきわめて大きく、窒素の固溶限界は比較的大きく、 α 鉄よりも γ 鉄において大きい。このため、昇温抽出をする場合には抽出パターンに注意をする必要がある。

窒素と結合しやすい元素を添加して積極的に均一なサイズの窒化物を形成させて材料強度を向上させる技術も用いられている。この場合には、その窒化物の平衡濃度に固溶窒素濃度は保たれる。

酸素は鉄中の溶解度が1600°Cで2300(ppm=mg/kg)と比較的大きいが、これは系内の酸化鉄との平衡濃度で、通常は酸素との結合が強い脱酸剤としてアルミニウム、チタン、ホウ素、炭素、クロム、ケイ素、バナジウム、希土類元素などを溶鉄に投入し固溶酸素濃度を低下させる。製鋼過程においてはこの他に炉材からのけい酸塩が混入して介在物となる場合があるが、この場合には応力割れの原因となる。

炭素は固溶体として鋼の硬度を増大させ、また、炭化物の析出形態を積極的に制御してその特性を発揮させる重要な合金元素のひとつである。それとともに、加工用鋼板の深絞り性、ステンレス鋼の耐食性などに悪影響を及ぼす。

硫黄は通常、鋼中に存在する場合には劣化の原因となる。このため、マンガンを追加し、圧延の際に変形しやすい硫化マンガンを形成させているが、ボイドの発生起点となるので延性や靱性の低下を引き起こすとともに圧延による材質の異方性をもたらす。



3 分析法の原理

2において述べたように、ガス形成元素は鉄鋼材料の性

質、ことにその強度や欠陥に敏感に影響するので、工程管理上信頼性のある分析が必要となる。さらに、これらの元素の低濃度の管理が必要である自動車用銅板、軸受銅などではすでにppm(mg/kg)オーダーの管理が行われている。これに用いられている分析法には、もっとも一般的な加熱融解抽出法のほか放射化分析法、発光分光分析法、化学分析法などがある。

3.1 加熱融解抽出法

加熱融解抽出法は高温で鋼中のガス形成元素を化学反応によって気体とし、これを抽出分離して定量するもっとも日常的に行われている分析法である。鉄鉱石を還元し、鉄鋼を製造する工程は、実は結合しているガス形成元素を分離することである。その意味ではこれよりさらに高度の脱ガス形成元素操作を行い、分離したガス形成元素量を測定することが分析法の基本と言えよう。ただ、その際の生成物は必ずしも金属としての鉄である必要はない。Oを例に取れば(1)式の反応が十分に右に移行すればよい。



この反応が進行するためには、平衡定数が十分大きく、かつ、生成物ガスが系外に運び去られることが必要である。このため真空ポンプやキャリヤーガスが用いられる。

通常、もっとも普通に用いられる方法は高温におけるCによる還元、または、Oによる酸化である。これにより鉄鋼中のHは H_2 ガスに、Nは N_2 ガスに、OはCOに、CはCOに、Sは SO_2 または SO_3 となる。

さらに、これらの反応は、酸素を例にとると、



の2つの反応の熱平衡の問題と考えられ、これにはEllinghamの図と知られる図1を見ると両者の平衡線が交わるところより高温ならば金属酸化物を炭素で還元でき、その理論的温度と圧力を知ることが出来る。

また、窒化物に関しても、



について同様に求めればよい。

実際の分析においては、限られた分析時間内に反応を定量的に行わせる必要があるため、これ以外の要因にも注意を払う必要がある。つまり、上記の反応が試料のすべての部分において進行すると同時に、生じたガス種の固相、液相内の濃度拡散が十分に大きくなければならない。ところが、加熱によって生じる試料の物性が変化する。具体的には、H、N、O分析においては主成分のFe中に多量のCが溶解し、るつば温度の不均一さにより、炭化物や再析出炭素

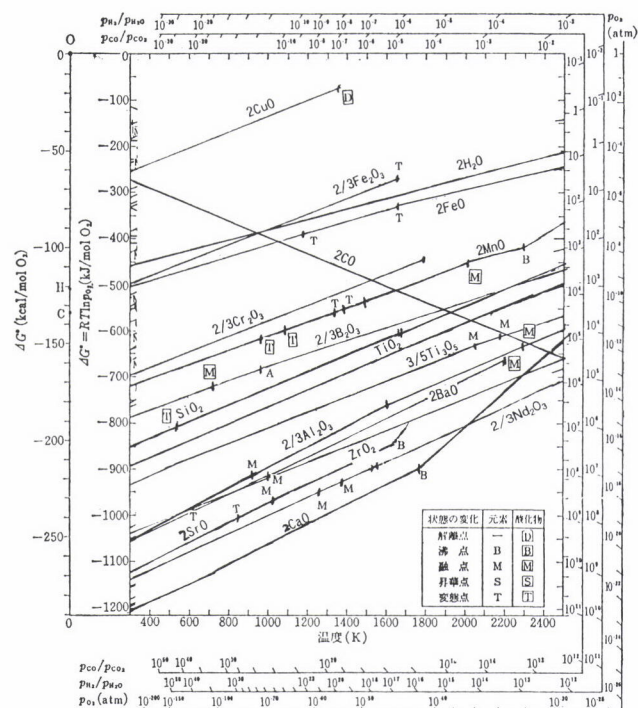


図1 Ellinghamの図

の存在により粘稠になり、ガス抽出が不完全となる。同様に、C、S分析においては燃焼時に試料の一部が飛散したり、生成酸化物中にガスが未反応または封じ込められて分解抽出が不完全となることがある。

また、生成したガス種が系内から抽出され分析系に移動するまでに逆反応や副反応が生じることがある。試料中に存在する揮発性の元素(ことに酸素に対するマンガ)は温度上昇により先に揮発し、低温部に蒸着して発生してくるガス成分を吸着し回収率を低下させることとなる。これらの回収率を向上するためには、ニッケルや白金を試料とともに融解し、炭素の過剰な溶解を抑制して粘性を緩和させ回収率を向上させることがある。

3.2 放射化分析法²⁾

高エネルギーの荷電粒子を試料に照射すると試料中の原子核と衝突して核反応が起こり、特有のエネルギーと半減期をもつ放射性核種ができる。これが放射化の基本原理解であり、したがって、感度が高く、他の放射能と区別しやすい利点があるが、他の元素からできる同一の核種からの放射能があるときには区別できず妨害を受ける。その放射線強度は試料に存在する核種の濃度に比例することを利用して定量分析を行う。

固体に入射した荷電粒子の飛程 R よりも厚い物質の場合、照射によって得られる生成核の放射能 A は標的核の原子数 n 、粒子束 I 、核反応断面積 σ とすると、

$$A = nI \int_0^R \sigma(x) dx \dots\dots\dots (6)$$

$$= nIS \int_{E_0}^0 \sigma(E) \frac{dx}{dE} dE \dots\dots\dots (7)$$

ここで、 S は飽和係数で $1 - \exp(-\lambda t)$ であり、 λ は壊変定数、 t は照射時間、 x は表面からの深さ、 E_0 は照射エネルギー、 E は深さ x における粒子のエネルギー、 dx/dE は阻止能である。ここで、反応確率を P とし、次式を代入すると

$$P = \int_{E_0}^0 (\sigma(E)/S(E)) dE \dots\dots\dots (8)$$

$$A = nISP \dots\dots\dots (9)$$

となり、生成放射能 A は n に比例することがわかる。また、 σ と S はエネルギーの関数であるが、反応確率 P は励起関数と阻止能から数値積分で求めておく。

定量は比較法で行い、目的核種の濃度が既知である参照試料中の標的核 s の原子数を n_s とすれば、分析試料中の標的核 x の原子数 n_x は、

$$n_x = \frac{A_x I_s S_s P_s}{A_s I_x S_x P_x} n_s \dots\dots\dots (10)$$

照射条件と比較参照試料がきまれば、 S 、 P 、 I は一定であるので生成放射能の比にこれらの一定値を掛け合わせた値が n_x として求められる。

表1に実際に求められる各種の照射核種と核反応についてとりまとめた。核反応とは照射粒子、発生放射線粒子を示している。これらの方式の選択は試料中に共存する妨害核種の有無によって行われる。

荷電粒子照射はサイクロトロンなどの加速器によりそれぞれのイオンを直接照射する。高価な加速器を利用するため汎用性には乏しいが、抽出法とは異なる原理を用い、高濃度の標準試料を用いた分析値を外挿して低濃度の定量が可能であり、また、計数直前に表面の汚染を除去すること

表1 ガス形成元素の放射化反応

標的核	核反応	生成核	半減期
^{12}C	$^3\text{He}, \alpha$	^{11}C	20.4m
^{12}C	$^3\text{He}, pn$	^{13}N	10.1m
^{12}C	p, γ	^{13}N	10.1m
^{12}C	d, n	^{13}N	10.1m
^{14}N	$^3\text{He}, \alpha$	^{13}N	10.1m
^{14}N	$^3\text{He}, \alpha pn$	^{11}C	20.4m
^{14}N	p, α	^{11}C	20.4m
^{15}N	α, n	^{18}F	109.8m
^{16}O	$^3\text{He}, p$	^{18}F	109.8m
^{18}O	p, n	^{18}F	109.8m
^{32}S	$^3\text{He}, p$	^{34}mCl	32.4m

により表面汚染の影響を除去できるなどの利点があるため、比較のための分析法として重要な方法である。

3.3 化学分析法

化学分析法は特殊な機器を用いず、時間はかかっても信頼性ある結果を得たり、その他の方法と比較する分析法としていまだに利用されている。ただ対象となる元素は窒素と硫黄のみである。

窒化けい素以外の形態で存在する鉄鋼中の窒素は、酸処理によりアンモニウムイオンとなる。これを水酸化ナトリウム溶液中で水蒸気蒸留によって分離し、アンモニウムイオンの定量をすることにより鉄鋼中の窒素量を求めることが出来る。アンモニウムイオン量は中和滴定法または吸光光度法を用いる。また、硫黄は臭素を共存させた希硝酸または希硝酸+濃塩酸で分解して硫酸イオンとし、これをイオン交換分離後沈殿法で定量する。

3.4 発光分光分析法

原子やイオンはプラズマ状態におかれると外殻電子がエネルギーを得て励起され、より外殻の不安定な電子軌道に移移する。この状態の電子が元の安定な基底軌道に戻るとき、そのエネルギー差に相当する波長の光を放出する。この波長の光がその原子またはイオンの発光スペクトル線で元素特有である。このスペクトル線強度 I は次の式で求められる。

$$I = AN \frac{g^*}{g_0} \exp(-E/kT) h\nu sl \dots\dots\dots (11)$$

ここで、 A は遷移確率、 N は分光器が見ているプラズマ中の全原子数、 g_0 、 g^* はそれぞれ基底状態、励起状態の統計力学的重率、 E はスペクトル線の励起エネルギー、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度、 h はプランク定数、 ν はスペクトル線の振動数、 l はプラズマの長さ、 s はプラズマの断面積である。

同一条件で既知濃度の物質中の目的スペクトル線強度とこの強度を比較すればたがいの強度は比例することとなり、検量線法で濃度を知ることが出来る。

軽元素の発光スペクトルはこれまであまり利用されてこなかったが、その最大の原因はこれら軽元素の電子の励起エネルギーが大きいためスペクトル線が極紫外領域にあることであった。最近では極紫外領域での測定を行うことにより、スパーク放電時間分解測光法によってC(I) 165.8nm、S(I) 180.7nmのスペクトル線によりステンレス鋼および鋳鉄についての実用化がなされている。また、H(121.5nm)、O(130.2nm)、N(149.2nm)などのスペクトル線についての検討も始められている。

4 分析装置および設備

4.1 加熱融解法

現在もっとも日常的に利用されている分析法は加熱融解法である。そのうち、不活性ガス融解法はHとN、Oの分析に利用されているが、検出方式が異なるため水素専用機と窒素酸素専用機の2種がある。市販の装置は、水素専用機としてLeco-RHシリーズとHoriba-EMGA水素専用シリーズが、窒素酸素専用機はLeco-TCシリーズとHoriba-EMGAシリーズがある。また、C、Sは酸素ガスをキャリアーとして用いる酸素燃焼分析法として同時分析が可能である。これにはLeco-CSシリーズとHoriba-EMIAシリーズが市販されている。

4.1.1 水素分析装置

図2に水素分析装置の構成の例を示す。

キャリアーガスとしては高純度Arを用い、融解炉中のあらかじめ脱ガスしてある黒鉛のつぼに試料投入器によりすでに秤量してあるピン状試料を投入するつぼに電流を直接印可加熱して試料を融解しガスを発生させる。

発生ガス中のCOは酸化部で酸化されてCO₂となり吸収剤により除去される。また、キャリアーガス中に存在していたH₂Oも吸収剤によって除去され、N₂とH₂はクロマトグラフ分離管によって時間的に分離されて熱伝導度検出器によってH₂のみが検出される。

検量線は一定量のH₂を装置に導入したり、既知H量の参照試料を用いて同一操作条件で分析して作成する。

4.1.2 窒素酸素分析装置

図3に装置の構成の一例を示す。

本装置では感度向上のためキャリアーガスとしてHeを用いる。抽出炉の構造は水素の場合とほぼ同様で、電極で黒鉛のつぼを固定し、上部からすでに秤量してあるピン状

試料をるつぼ中に投入できるようになっている。あらかじめ脱ガス操作を行ってから試料をるつぼ中に投入し、直接通電加熱融解する。発生したガスはキャリアーガスにより分析部に運ばれ、COまたは、酸化部を通過したCO₂として赤外線吸収検出器に入り、酸素量が記録される。一方、酸化されたCO₂とH₂Oは吸収剤により除去され、N₂のみが熱伝導度検出器で検出される。回収率を向上するためにはNiカプセルに試料を封入したり、二重のつぼを用いる場合がある。最近では昇温条件を制御して酸化物、窒化物の状態別抽出を行うことが出来るようになっている。

この基本的な操作はJIS G 1228³⁾に記載されており、鋼種や含有量により融解条件は変化するのでそれぞれの検討が必要である。

4.1.3 炭素硫黄分析装置

鉄鋼中の炭素および硫黄の分析には、850μm以上の粒状または、ドリル切削試料を用い、あらかじめ磁性するつぼの脱ガスを行い、また、ブランクの測定をした後、試料をるつぼとともに秤量し、酸素気流中で融剤や助燃剤とともにるつぼ中で高周波加熱により燃焼させる。ダストフィルターを通過した発生ガスはキャリアー酸素によって脱水管を通過し、赤外線吸収検出器でそれぞれCOまたはCO₂とSO₂として検出定量される。図4に装置構成の一例を示す。

この方法の場合、生成するSO₃のすべてが検出器には到達せず途中でトラップされてしまうので、一定の回収率を前提としている。このため、定量はあくまで同一条件で既知濃度の参照試料と同時に分析を行ってその値を比較して試料中の濃度を求めなければならない。この基本的な操作はJIS G 1211⁴⁾および1215⁵⁾に記載されている。

4.2 荷電粒子放射化分析法

荷電放射化分析に利用される装置設備には、高エネルギーの照射が可能な加速器の設備と迅速な化学処理と計数

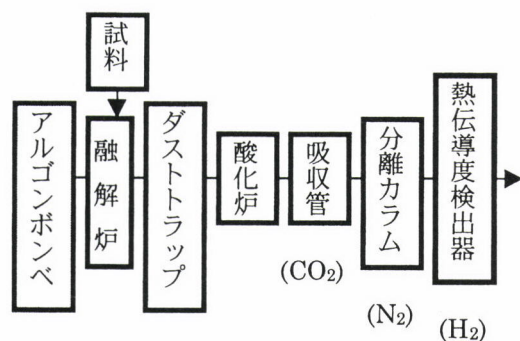


図2 水素分析装置の一例

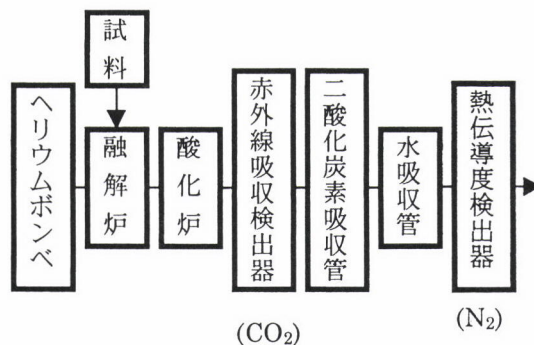


図3 窒素酸素分析装置の一例

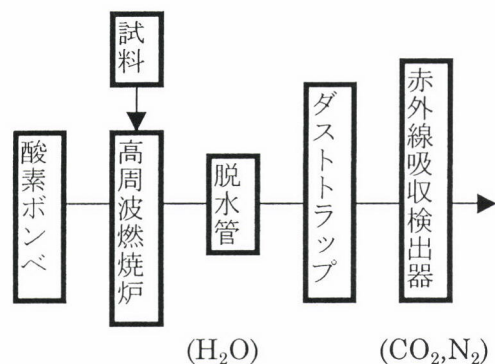


図4 炭素硫黄分析装置の一例

が可能な放射化学実験室と放射能計測室が必要である。加速器は通常小型サイクロトロンが用いられ、加速イオンを供給できるガス容器、これと接続した加速器本体と分析用加速ラインおよび試料を簡単に設置照射できるターゲット部、および照射後ただちに分析室に試料を移送できる搬送用ロボット、照射室から独立しかつ照射後ただちに表面汚染の除去や目的核種の単離を行う放射化学実験室と単離核種の放射能を測定できる測定室を互いに隣接して設置する。放射能の測定には通常の井戸型のNaI(Tl)シンチレーション検出器を用いて波高分析する。

4.3 化学分析法

鉄鋼中の窒素分析法では水蒸気蒸留を行ってあらかじめ酸分解した試料中のNをアンモニアとして分離捕集する。切片状試料を秤量後、三角フラスコ中で塩酸を用いて加熱分解し、反応終了後過酸化水素水を加えて再び加熱、冷却後、ろ紙を用いてろ過する。ろ紙中の残さは、もとの三角フラスコ中で硫酸カリウム、硫酸銅と濃硫酸を用いて加熱分解し、もとの洗液と合わせて水蒸気蒸留をする。このための蒸留装置の例を図5に示す。まず左端の水蒸気発生フラスコに水を入れ、電熱線に通電して水蒸気を発生させる。この蒸気はトラップに入り、水滴をトラップする。さらに蒸気は蒸留フラスコの試料溶液中をバブルして右端のコンデンサに入る。f部から水酸化ナトリウム溶液を入れると強塩基性状態でアンモニアが水蒸気で運ばれコンデンサの下部からしたたり落ちるのでここに受け器を入れて蒸留液を捕集する。この溶液は標準液により滴定したり、発色させて吸光度を測定する。

新しい蒸留装置を使用する場合やしばらく使用しなかった場合にはあらかじめ蛇管冷却器に水を通さずに2-3時間水蒸気を通して洗浄することが必要である。

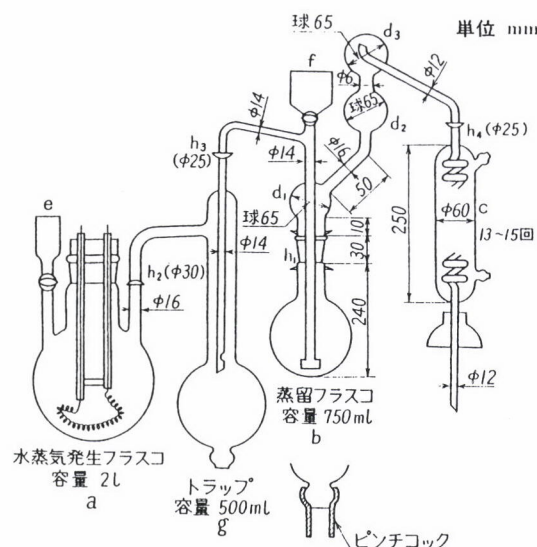
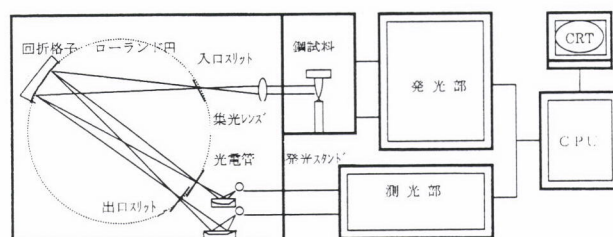
図5 水蒸気蒸留装置の例⁶⁾

図6 スパーク発光分析装置

4.4 発光分光分析装置

図6にスパーク発光分析装置の構成を示す。

固体鋼試料にスパーク放電を起こさせると局部的に高密度の電子により電極表面はスパッターされて電極原子が気化し、衝突によって発光する。この発光スペクトル線を分光器により分光し特定波長の光強度をスパークのパルスごとに記憶させ、その強度とパルス数を測定する。1回のスパーク放電は約150μ秒の間に3段階の放電が起こるが、元素によって放電発光のタイミングが違うのでその時間差に相当するスペクトル発光のみを測定することによって妨害の少ないスペクトル強度を得る。これが放電時間分解測定法である。また、鋼表面のAl₂O₃粒子にスパークスポットがあたった場合にはAlスペクトル強度は大きく、固溶部分にあたった場合にはスペクトル強度は小さい。多数回のスパークパルス照射を行ったときの大きなパルスの数と小さなパルスの数がそれぞれ酸不溶性アルミニウムと酸可溶性アルミニウムの量を表すことになる。この原理を使った方法がパルス分布測定法(PDA法)である。

最近では、アルゴン低圧下のグロー放電により試料を発光させ定量を行うグロー放電発光分析法(GD-ES)が開発され、その応用が期待されている。

5 操 作

5.1 試料採取

溶鋼からの試料採取は、Hについては石英管吸い上げ法や真空石英管採取法が用いられる。Hは採取後しばらくの間は移動性のHが冷却による溶解度の減少に伴って遊離する。このため、採取後ただちに水冷する。その他のガス形成元素についてはこのような性質はないので石英管吸い上げ法や金型ポンプくみ取り法が用いられるが、冷却に伴う偏析を防ぐためには金型のデザインが大切である。

固体試料はベルトカッターを用いて切断するが、水素分析には熱の影響を避けるためにドライアイスや液体窒素で冷却して切断する。

5.2 試料調製

試料調製にあたっては対象とする元素は大気中にも存在し O_2 や水分、有機物、酸蒸気、アンモニアなどの吸着により表面が汚染されやすい。表面の研磨は研磨剤の粒子が食い込むし、電解研磨では水素の侵入や表面の活性化による汚染も生じる。これらを使い分けて目的元素の汚染を排除する。

不活性融解法の場合には、通常は、試料をベルトカッターで切断し、所定の大きさにしてから表面を金やすりや窒化けい素研磨紙で研磨(酸素分析の場合)後、表面の油脂や油を清浄な石油ベンジン、アセトンまたはエタノールで超音波洗浄して分析する。微量酸素試料の場合には過塩素酸+酢酸溶液中で電解研磨し、中和後水洗熱風乾燥して分析するが、1g程度のピン状試料で表面には数 μg の酸素がついている。

N(化学分析法)とC、Sの分析では、試料をバイト切削、またはドリル穿孔して得られる切削片を用いる。同じく切削後に清浄なアセトンやエタノールで洗浄後、乾燥して用いる。最近必要となっている低炭素試料の分析においては試料表面に大気中に存在している有機炭素成分が付着し、分析の際の妨害となるので400°Cであらかじめ燃焼除去し、ついで高温で加熱し試料を燃焼する。この際、予備加熱の温度が高すぎると脱炭が起って定量値が低めになる危険性がある。るつば、助燃剤、キャリアガス中の残存成分の脱ガスも十分に行う必要がある。

5.3 参照試料

化学分析法を除く多くの分析法は、装置における測定値の最終出力は電気信号であり、その大きさがただちに目的成分の濃度を示すものではない。このため、あらかじめその成分量が既知である同種の試料を同一の条件で測定して

その濃度に対する出力信号の大きさの目盛づけをする。これを比較法という。また、数点の濃度既知の試料を用いて検量線を書き精度を高める。このために用いる濃度既知の試料を参照試料(Reference sample)という。このための基本となる物質として、権威ある機関が特に製造頒布している認証標準物質(Standard material または Certified reference material)がある。これはその機関が製造を委託し、偏析および存在状態の十分なチェックを行った試料を複数の分析法および複数の分析所において分析し、その値が妥当であると認証したもので、ガス形状元素分析用の試料としてNIST(米国)、JSS(日本鉄鋼連盟)、BAM(ドイツ)、BAS(イギリス)などが入手できる。N、C及びSに関しては、各種の鋼種について豊富な試料があるが、HについてはNISTにはなく、JSSには1種(1.6mg/kg)、Oについては、NISTでは10種(491-4.5mg/kg)、JSSでは推奨値をもつ管理試料として5種(125-3.4mg/kg)である。なお、これらの値は酸素、炭素に関しては表面付着分を含んだ値である。この値が正式に認証されていない値を持つものは管理試料と呼ばれており、別に市販もされている。

5.4 操 作

測定操作は、それぞれの方法のマニュアルに従って行うが、いずれの場合にも、汚染を可能な限り防ぎ、バックグラウンドを十分に低下させてから実験にとりかかるべきである。操作の間にその値が変化する場合もあるので定期的に測定し直すことも大切である。加熱燃焼法の場合には、このバックグラウンド値によって装置のゼロ点をきめる操作を行う。それがずれてしまえば結果にカタヨリをもたらすことになる。次に、参照試料を用いて分析を行い、そのときの出力値を参照試料の表示濃度に設定する。プリントアウトされてくる数値はそれ以降この2点間の直線性を前提として濃度が直接示されるので、この操作が正しい加減であると得られるすべてのデータがカタヨリを持つことは初心者として十分に気を付けるべきことである。

(次回「グロー放電発光分光分析」)

参考文献

- 1) 牧 正志：鋼の不純物元素低減に伴う諸特性の変化，大量生産規模における不純物元素の精錬限界シンポジウムテキスト，日本鉄鋼協会，(1996)，19-25.
- 2) 重松俊男：荷電粒子放射化分析法，「分析技術」，保母敏行編，高純度化技術大系，第1巻，フジテクノシステム，(1996)，620.
- 3) JIS G 1228-1997 鉄及び鋼—窒素定量方法
- 4) JIS G 1211-1995 鉄及び鋼—炭素定量方法
- 5) JIS G 1215-1995 鉄及び鋼—硫黄定量方法
- 6) 日本鉄鋼認証標準物質一覧，日本鉄鋼連盟，No.113，(1996)
- 7) NIST Standard Reference Materials Catalog, 1998-1999, NIST Special Pub. 260, US Dept. Commerce.

(1998年4月13日受付)