

鉄 鋼 の ガ ス 分 析*

須 藤 恵美子**・斎 藤 守 正***

Gas Analysis of Iron and Steel

Emiko SUDO and Morimasa SAITO

1. は じ め に

鉄および鋼中に含有されているガス成分が、その材料におよぼす影響が大であることは周知のとおりである。例えば酸素、窒素は固溶硬化、焼入時効、およびひずみ時効の原因となり、また非金属介在物として析出し、製品の品位を低下させる。水素においても脆性破壊の原因となり、凝固過程の気泡、熱処理における白点、毛割の原因となるなど悪影響を与える。また逆に IN 鋼として市販されている高張力鋼は窒素を添加することにより高張力を示すきわめて良い結果を与えることもある。このように鉄鋼のガス成分と材料との密接な関係より、ガス成分の分析法の必要性は古くより関心もたれ、多くの研究がなされている。鉄鋼のみならず各種金属中のガス成分の分析法の重要性に鑑み“金属材料のガス分析通則”が 1973 年に制定された¹⁾。

鉄鋼のガス分析は日本学術振興会製鋼第 19 委員会ガス分析協議会が中心となり多くの共同実験を行ない、非常に多くの成果をあげ、現在に至っている。これらの歴史的なことは今までの解説にもべられ、重複する点もあるが、現状把握のため一応歴史の流れについて要約し現状を述べることにする。

我が国における鉄鋼のガス分析に関する研究は日本学術振興会製鋼第 19 委員会が設立した 1933 年より、鉄鋼ガス分析協議会を中心として、広範な共同実験が行なわれ、1938 年に鉄および鋼の酸素分析法として“水素還元法”が学振法として制定された。しかしこの方法は精度その他に問題があり現在ではほとんど使われていない。その後真空技術、試料溶解炉の急速な進歩、黒鉛るつぼの材質の向上などにより 1944 年“真空融解法”が制定された。これらの詳細は鉄鋼化学分析全書第 8 巻に記載されている²⁾。真空融解法は精度、正確さの点ですぐれ標準法とされているが、真空技術を必要とし、装置が繁雑で分析に時間がかかるなどの欠点があり、迅速で作業性にすぐれた方法の要求より不活性ガス融解法が開発

された。不活性ガス融解法は酸素のみならず、水素、窒素の定量にも適用され、同時定量の装置も市販され、現在では自動化の装置が、自作または市販され、迅速省力化の方向に改良されてきた。また更に迅速な分析方法としては中性子放射化装置が開発され、製鋼現場に設置、脱酸調製各工程の管理分析に実用されている。

また溶鋼中の酸素定量法については 1941 年学振で迅速法定量として Herty 法が制定された。最近 (1971 年) 固体電解質を利用する方法が開発され、溶鋼中の酸素を 20 秒内で測定できる、きわめて迅速な方法が実用されている³⁾。

また 1967 年鉄鋼中の酸素分析の共同実験を行なった。すなわち硬鋼線材、軟鋼線材、ステンレス鋼などについて、81 実験所で分析した結果、真空融解法、不活性ガス融解法との間に有意差は認められなかつた。そこで 1968 年ごろより微量酸素の共同実験の実施が試みられ、現在鉄鋼の酸素定量法については ppm 程度の微量定量が問題であるがこれらに関して一応の見解を得た。

つぎに水素分析法に関しては 1941 年“真空加熱法”が“学振法”として制定された。その後、迅速法として、不活性ガス分析方法が開発され、1971 年に比較的水素定量法で問題の少ない、オーステナイト系鋼を用いて共同実験を行ない、真空法、不活性ガス法による分析法についてのまとめがこのほどできあがり、それぞれ定量方法の Instruction の作成にとりかかり、それにもとずき最後の共同実験を行なう段階である。

窒素の分析法に関しては 1936 年に容量法第一法が制定され、1954 年には JIS G 1228 が制定された。

鉄鋼の窒素定量方法としては酸分解法、真空融解法、酸化剤融解-熱伝導度測定法、不活性ガス融解-熱伝導度法などがあげられる。JIS で採用されている酸分解法は標準法として精度のよい方法であるが分解に長時間を要

* 昭和49年6月15日受付 (依頼技術資料)

** 金属材料技術研究所 理博

*** 金属材料技術研究所

し、真空融解法は精度の点で問題がある。不活性ガス融解法は、迅速分析が可能で、最近広く実用され、炉前分析にも使われている。しかしこの方法は日が浅く、鋼種による検討、または切粉試料の厚さについての検討など、さらに種々の問題点の検討がのこされている。

また鉄鋼中に酸化物系または窒化物系介在物として存在する酸素、窒素の定量は化学的分析方法により、日本鉄鋼協会・共同研究会、鉄鋼分析部会、鋼中非金属介在物分析小委員会において広範な一連の検討がなされ、酸化物系に関しては分析方法の確立がなされた⁵⁾。

溶鋼試料採取法については鋼中酸素分析用試料採取ならびに調製方法として1961年真空採取法、1962年ひしやく汲出鑄型内鎮静法、ポンプ法、ひしやく内鎮静スポイド吸上法、ひしやく内鎮静鑄込法が学振法として決定された⁶⁾。水素に関しては真空採取法が1964年に決定、翌1965年に汲出鑄込法、スポイド吸上法が決定された⁷⁾。現在これらの方法をもとにし、各所でそれぞれ工夫をこらして使用しているようである。

ここでは鉄鋼の酸素、水素、窒素の定量法に関して一般に使用されている方法を主体として、現状問題点について、簡単に述べる。

2. 酸 素

鉄鋼中における酸素は常温では大部分は酸化物、極く微量は格子侵入型固溶酸素として存在する。酸素の溶解度は共存成分の影響をうけ、酸素含有率は炭素含有率に逆比例する。例えば銑鉄ではほとんど酸素を含まず、一般の鋼材には0.01~0.03%の酸素を含む。溶鉄中の飽和酸素溶解度は1600°Cでは0.23%、1700°Cで0.46%であるが、脱酸剤を添加することによつて、鋼中の酸素は大部分が Al_2O_3 、 MnO 、 SiO_2 などの非金属介在物として存在し、固溶酸素は少ない。なお金属中への酸素の侵入存在状態、影響などに関しては柳沢らの総説がある⁸⁾。

2.1 酸素定量方法

酸素定量方法としては表1に示す各種の方法が考えられる。鉄鋼中の酸素分析に一般に用いられている方法は真空融解法、不活性ガス融解法で、放射化分析法は鋼浴酸素の迅速定量にオンライン装置として脱酸調製、各工程管理に用いられ、試料調製から酸素分析まで4min以内で測定できる⁹⁾。固体電解質法は、溶融金属中の酸素定量が可能で20sec以内で測定でき、結果がその場でわかり最も迅速なフィードバックができる方法である⁴⁾。同位体希釈法¹⁰⁾、発光分光分析法^{11)~12)}、質量分析法などは主として研究に用いられる。水素還元法は1938年

表 1 酸素定量方法

1. 化学的方法	
(1) 溶解法	水素発生法 酸法
(2) 抽出残渣法	化学的方法 置換法 アマルガム法 酸法 電解法 ハロゲン法 ハロゲン化水素法 ハロゲン化アルキル法 物理的方法 真空昇華法
(3) 還元法	水素還元法 硫化水素還元法 アルミニウム還元法 その他 拡散法 Herty法
(4) ハロゲンまたはハロゲン化物を使用する酸素抽出法	ハロゲン-炭素法 ハロゲン化水素-炭素法 フッ化臭素(BF_3)法 その他
(5) 硫黄または硫化物を使用する酸素抽出法	硫黄法 塩化硫黄(S_2Cl_2)法
(6) 燃焼法(酸化法)	
2. 融解法	
(1) 真空融解法	
(2) 不活性ガス融解法	
3. 物理的方法	
(1) 分光分析法	
(2) 同位体希釈法	
(3) 放射化分析法	
(4) 固体電解質法	

学振法として制定されたが現在はほとんど用いられていない。(非鉄関係では使われている。)またAl還元法(Herty法)は1941年学振法として制定された。この方法は特殊な分析装置を必要としないので、現場分析法として現在でも使われている。その他化学的方法は一般に冶金学的方法の一手段として、非金属介在物の定量に用いられている⁶⁾。

2.1.1 融解法

(1) 真空融解法

金属中の酸素は酸素解離圧がきわめて低く、酸化物となつているため拡散による抽出は不可能でCなどの還元によりCOとして抽出し定量する。

ガス抽出機構についてはSLOMAN¹³⁾¹⁴⁾らの考察があり、柳沢ら¹⁵⁾が分析化学会誌に解説しているので省略する。また真空融解法についての歴史的な研究経移についての詳細は中川が鉄鋼化学全書第8巻にまとめられており⁶⁾、柳沢らの進歩総説もある¹⁵⁾。

真空融解法は周知のように精度、正確さの点ですぐれ標準分析法とされているが、しかしAl, Ti, Si, Cr, Mnなどが多い場合には、るつぼ上部の管壁に蒸着膜が生じやすく、そのためCOが吸着し低値を示す原因となる。また定量精度をあげるためブランク値を下げるのに長時間を要する。これらの難点を解決するためのるつぼの形状

を工夫したり¹⁶⁾、排気量を増大したり、Sn 浴など金属浴を使用するなどの考慮がはらわれている。

分析にあつての試料溶解炉の方式については柳沢らの進歩総説¹⁵⁾や刊行物¹⁷⁾に詳述されている。

炭素弧光放電溶融-凝縮気化法では日常鋼種については CO の吸着は無視できるという報告¹⁸⁾、真空溶融-赤外吸収法のパルザス装置では Al 1.23%, Mn 1.30%, Cr 2.25% まで妨害しない、Ni 浴をつかうと許容量は約 2 倍となるという報告¹⁹⁾もある。真空融解-定容測圧法では、Al の蒸着を防止するため黒鉛のつぼを細長型にしている例¹⁶⁾、Mo 板製フードの使用による蒸着の防止¹⁹⁾~²¹⁾、黒鉛カプセルを使用してゲッター作用を小さくし、窒素も同時定量している例²²⁾、酸素、水素定量におけるゲッター作用を調べた報告²³⁾がある。石英管内壁の蒸着金属の位置は温度の低い方が大きくなると考えられるので管を水冷した場合は空冷した場合よりも吸着が多いことを示している²⁴⁾~²⁶⁾。しかし吸着の問題は吸着速度とガス排気速度に関連性があり、排気速度のよいポンプと空冷式を採用している装置ではかなり改善される²⁷⁾。

またゲッター抑制剤としてすず浴がつかわれるが、Pt, Ni などの金属を組み合わるとより効果的な場合がある。金属浴効果に関しては、SLOMAN¹³⁾¹⁴⁾らのガス抽出機構に関する平衡論的考察と、BIRKE²⁸⁾らの反応速度論的考察を参考にされたい。また金属浴に関する文献は柳沢ら¹⁶⁾および刊行書²⁹⁾がある。

金属浴はこのほか、脱ガス時間の短縮に用いる。たとえば Si をゲッター作用などの影響のない範囲量使用すると、脱ガス時間を半分以下に短縮できる³⁰⁾³¹⁾。

鋼中酸化物の還元温度は MnO 1520°C, SiO₂ 1640°C, Cr₂O₃ 1700°C, Al₂O₃ 1710°C なので³²⁾、Al キルド鋼、窒化鋼について 11 カ所で分析し 1600~1900°C で分析結果に影響がないという共同実験の報告³³⁾があり、その後 1800~1850°C が最適であろうといわれている。抽出時間は還元抽出温度、排気ポンプの能力、鋼中酸化物の形態などによつて異なる。

いおうを含有する鋼試料については、黒鉛るつぼ中で溶融するといおうは CS₂ として捕集ガス中に混入し、酸化剤により CO と同時に CS₂ は SO₂ となり酸素分析に正の誤差を与える³⁴⁾~³⁸⁾。その影響の度合は分析方法、装置によつて異なるが、定容測圧法では 0.5% 以上含まれると正の誤差を示す。含いおう快削鋼程度のいおうを含有する鋼中の酸素の定量に関しては、冷却トラップをつけ CS₂ を固定除去することによつて、いおうの影響をのぞくことができる³⁴⁾~⁴⁰⁾。

(2) 不活性ガス融解法

不活性ガス気流中で常圧の状態では金属中の酸化物と黒鉛の反応あるいはガスの拡散抽出が行なわれるので、反応層の表面が常に新しく、ガスの分圧は非常に低く、反応系内は 1 気圧に近いガスが常に存在しているので、金属蒸気の蒸発、蒸着、ガス吸着の問題は真空系に比較して少ない⁴¹⁾。また装置が単純化し、試料の添加、操作が簡単であることから自動化が可能で、現在非常に普及している。この方法に関しては池田ら⁴²⁾の進歩総説がある。

試料溶解炉の方式は高周波加熱法、黒鉛抵抗炉法以外にアーク放電加熱融解法を FASSEL ら⁴³⁾は採用している。最近黒鉛粉末の代わりに黒鉛綿（繊維状の黒鉛）が用いられ、これは脱ガスが速く数回使用できる。

鉄鋼の酸素分析は通常 1700~1800°C で反応させる。高合金鋼、ステンレス鋼の場合は Sn を添加するかまたは 1900°C で融解する⁴⁴⁾⁴⁵⁾。Mn の含有率の高い鉄鋼中の酸素の定量は真空融解法では困難であるが、本法では Sn 浴を用い 1650°C で定量的に抽出できる⁴⁶⁾。最近石英るつぼのかわりに SiN のるつぼを使用している報告がある⁴⁷⁾。

2.1.2 放射化分析方法

製鋼現場に設置され、現在精錬作業における鋼浴酸素の迅速定量法として脱酸調製、各工程管理に実用されている。溶鋼から採取された試料は棒状なので、加工時間が短縮され、試料調製は約 2 min 以内で、試料成型から酸素分析まで 4 min で定量可能である。試料形状、連続分析による信頼性の確認、妨害元素については成田らの報告がある⁹⁾。棒状以外の例えば板材などのような試料は加工に時間を要し、迅速性にかける。例えば厚さ 1 mm 程度の薄板の場合、研磨し、板をプレスにより打抜き積層する方法、または切断片を作りプレス成型する方法が試みられ、これらの場合表面積が増大するとともに切断面に凹凸があるため定量値が高めにできる傾向がある。

14 MeV 中性子発生装置の使用に関するまとめが 1970 年日本原子力産業会議より報告⁴⁸⁾がでている。またアメリカの 6 事業所の共同実験結果⁴⁹⁾、鉄粉末中の酸素の定量⁵⁰⁾、オンラインについての報告⁵¹⁾、または抽出残渣および酸化物の分析つまり非金属介在物中の酸素の定量への利用などもみられる⁹⁾。

2.1.3 固体電解質法

溶鋼中の酸素を迅速に定量する方法として開発され、製鋼現場で実用されている。放射化分析法も迅速な方法であるが、溶鋼から試料を採取調製に時間を要するが、固体電解質法は溶解の状態では測定するので 20 sec 以内で定量可能である。

原理は酸素イオン電導体を電解質に用い、酸素の濃淡

電池をつくり、その平衡起電力より金属中の酸素の定量をする。固体電解質法の冶金への利用としての森山らの解説がある⁵²⁾。井樋田ら⁴⁾⁵³⁾は ZrO_2-CaO 電解質を用い、製鋼現場で実用できる装置を完成し、炉内、レードル、鑄型内の溶解酸素を 20 sec 以内で定量できる方法を開発した。本装置を 2 組同時に溶鋼に浸漬して再現性を調査した結果、同時に採取した試料の溶解法による酸素の分析値を基準にすると変動係数は 5% 以内で非常に良好である。またこの方法で転炉（終点時）の酸素は大部分が溶解酸素として存在していることがわかった⁴⁾。

また電解質の溶鉄へ浸漬させるときのショックを小さくするため、電解質をセラミックスでおおうなどの技術的改良の実用化がなされている^{54)~56)}。また合成成分による酸素の活量の変化の補正⁵⁷⁾電解質内での酸素の通気性におよぼす影響についての報告などがある⁵⁸⁾。

2.1.4 その他の方法

同位体希釈法¹⁰⁾は、真空融解法で蒸着金属のガス吸着の解明など研究面に用いられている。発光分光分析法¹¹⁾によるガス分析は窒素の報告が比較的多く、研究面につかわれている。これらの方法に関してはすでに紹介済みなので省略する。スパークイオン源質量分析法はイオン源の残留ガスや試料表面における分析元素の吸着などにより正確に定量することは困難である。しかしクライオジェニックポンプやソープションポンプの使用によるイオン源の開発⁵⁹⁾⁶⁰⁾や試料の予備放電や長期間のイオン源のベーキング⁶¹⁾、または GaAs の使用などにより微量酸素定量を行なった報告がある⁶²⁾⁶³⁾。いずれも研究的につかわれている現状である。化学的分析法（抽出残渣法）⁶⁴⁾は 1964 年 11 月から 1966 年 9 月までヨウ素-メタノール法について広範な一連の検討がおこなわれ、鉄鋼協会、分析部会法として、分析法が確立された。

2.2 試料採取および試料調製法

鋼浴溶鋼中の試料の採取に関しては、さきに述べたように、1961 年および 1962 年に学振法が制定された⁶⁾。詳細は刊行書⁶⁵⁾にも記載されているので省略する。

試料の切削は酸化および試料の加熱をさけるためできるだけ切削速度をおとす。また使用する工具類はあらかじめ洗浄溶媒で脱脂する。試料の表面処理はやすり研摩、研摩紙(布)、または電解研摩する。 Al_2O_3 系の研摩紙(布)を用いた場合は異常な高値を与える。 Al_2O_3 の粒子が試料にくい込むため、SiC を用いると比較的lowく、再現性のよい結果が得られる。また研摩材の粒子があらいと高値を示すのでこれらの点に注意を要する。また微量酸素の定量の場合は、やすり研摩または研摩紙(布)研摩した試料は、電解研摩処理の場合と比較して数 ppm 高値を与えるので、電解研摩の必要があるといわれている⁶⁶⁾⁶⁷⁾。純鉄、炭素鋼、ステンレス鋼などの場合は、あらかじめやすりなどで研摩する必要はなく、エメリーソーなどで切断したのち直接電解研摩し良好な結果を得ている⁶⁸⁾⁶⁹⁾。純鉄や炭素鋼の場合には電解研摩のち純水素のふん囲気中で試料を 400~450°C に 1 hr 保持して試料の表面の還元を行なうと、1~4.5 ppm 程度の酸素値の低下が認められるという報告もある^{70)~72)}。

2.3 鉄鋼中の酸素分析共同実験について

鉄鋼のガス分析に一般に用いられている真空融解法、不活性ガス法の装置は自作、市販のもの種々あるが、それぞれの方法の長所、短所、またそれぞれの再現性その他についての報告もあるが、総合的な比較は余りなされておらず、なかなか困難なことである。そこで 1966 年頃より学振鉄鋼ガス分析協議会で鉄鋼中の酸素分析の共同実験が計画された。これらに対する紹介は重複する点もあるが、今までのべてきた方法、すなわち現在の鉄鋼のガス分析法を把握するためにあえて記載する。

標準試料として炭素鋼 4 種、ステンレス鋼 3 種につき 6~8 mm φ の線材の一定間隔ごとに試料を採取し、約 20 cm の長さに切断し、一連番号をつけ、無作為に試料をとり、81 実験カ所で、各自の作業分析に混ぜて各実験カ所で独立 5 回の分析を行なった。試料の組成を表 2 に示し、共同実験のまとめを表 3 に示す。試料の表面処理は SiC 系研摩紙(布)の使用に統一した。試料採取量は

表 2 鋼中酸素分析共同実験用試料一覧表 (単位 %)

試料	鋼種	C	Si	Mn	Ni	Cr	Al	O
A	硬鋼線材	0.69	0.24	0.75	tr.	0.08	0.01	0.003
B	軟鋼線材	0.04	tr.	0.35	tr.	0.02	—	0.038
C	硬鋼線材	0.64	0.26	0.51	0.02	0.03	0.07	0.002
D	軟鋼線材	0.19	tr.	0.47	0.01	0.01	—	0.012
E	ステンレス鋼	0.05	0.61	1.15	9.42	18.7	—	0.014
F	ステンレス鋼	0.08	0.53	0.75	0.61	17.1	—	0.019
G	ステンレス鋼	0.09	0.66	0.45	0.17	16.4	—	0.007

表 3 鋼中酸素分析共同実験結果まとめ

項 目 試 料	A	B	C	D	E	F	G
共同実験	分析回数	66	66	68	68	68	68
	酸素分析値総平均〔ppm〕	36	382	20	126	136	187
	酸素分析値範囲〔ppm〕	97	223	46	63	91	97
	変動係数〔%〕	23	9	20	8	11	10
偏析試験	分析回数	20	20	10	10	11	11
	酸素分析値平均〔ppm〕	33	381	18	125	125	197
	酸素分析値範囲〔ppm〕	3	9	6	12	8	13

共同実験に使用された鋼中酸素分析装置の機種とその使用数 (81 装置の内訳)

機 種	使 用 数	機 種	使 用 数
炭素抵抗炉法 高周波誘導加熱炉法 炭素弧光法 真空熔融法 不活性ガス熔融法	7	マイクロオルザット法 定容測圧法 導電率法 電量法 赤外線吸収法 質量分析法 ガスクロマトグラフ法	15
	69		33
	5		12
	56		6
	25		10
			1
			4

1~2 g が多く (0.2~7 g の範囲), ガス抽出温度は 1750 °C が多く (1700~2500 °C の範囲), 炭素弧光法の場合は約 4000 °C と推定され, 加熱装置の内訳は炭素抵抗炉法 7 カ所, 高周波誘導加熱炉法 69 カ所, 炭素弧光法 5 カ所であった. 分析結果について危険率 5% において有意差検定を行なったが, 装置間, 真空融解法と不活性ガス融解法との間に有意差は認められなかった.

2.4 鋼中微量酸素定量法共同実験経過と現状

学振 19 委員会鉄鋼ガス分析協議会では 1968 年ごろより微量酸素の共同実験を実施することになった. それに先だち微量酸素定量実験の有無を調査したところ, 0.0005~0.001% 付近について, 純鉄に関してのみ数箇所経験があり, Al 脱酸の鋼についての資料はなかった^{73)~75)}.

共同実験用標準試料は硬鋼線材 (5.5 mm φ) で試料地金分析値は C 0.63%, Si 0.21%, Mn 0.41%, P 0.022%, S 0.21%, O 0.0038% である. 第 1 回共同実験結果は所内精度にくらべ所間精度が悪く, 試料の調製はカーボラダム研磨紙法が最も悪く, ついで金やすり研磨, 電解研磨の順であった. これは今回は現状把握のため定量条件を規定しなかつたためと思われる. 第 2 回共同実験では 1 ppm 前後の酸素分析を行なうには (1) 空試験値を 1 ppm 以下にする必要がある. 空試験値の大部分は黒鉛るつぼ, 黒鉛粉末にあるので, 空試験値の低い黒

鉛るつぼ (黒鉛粉末も含む) 数種類を配布して比較実験する. (2) 試料量を増すにつれ空試験値が増す場合があるので, 共通試料を配布して分析ごとの空試験値の変動を調べることになった. 第 2 回共同実験のまとめは, (1) 第 1 回は変動係数は 14.1% あつたのが第 2 回では 9.0% に向上した. (2) 2 種類配布された黒鉛るつぼについて, 酸素空試験値に有意差は認められず, 酸素定量結果では有意差は認められない. (3) 真空融解法と不活性ガス融解法のいずれが正しいかについての判定の基準がない. 第 3 回共同実験は酸素含有率約 0.0005% の試料を用いて検討したところ所内の分析精度が向上しているにもかかわらず所間のバラツキが大きいため分析装置のガス量測定部の補正方法につき検討することになった. 以上のことから, 分析精度の向上は第 1 回, 第 2 回の共同実験でほぼ終わっているが, 第 3 回目の目的である正確さの検定はきわめてむずかしく長時間を要する.

真値のわかっている試料があれば, 検討しやすいが, 適した標準試料がない. 0.0001% 程度の酸素分析について, 鉄鋼ガス分析協議会の研究概要とそれに関する所見⁷⁶⁾がつぎのように要約された.

(1) 試料重量をできるだけ多くとること.

(2) 試料の取り扱いを慎重にし, 試料の表面処理はまず, 電解研磨によること. ただしじゅうぶんに注意して電解液の選定, 操作を適切におこなうこと.

(3) 黒鉛るつぼの材質は現状のものでよいが、脱ガスは工夫し、丁寧におこなえば空試験値の問題はほぼ解決した。

(4) ガス量測定系の感度、精度はほぼよい。現状で分析できないことはない。

(5) 予め脱ガス処理した Sn を併用し、できるだけ低いガス抽出温度でガス抽出すれば誤差の原因、ガス吸着は防止できるようなのである。鋼種については、逆に高いガス抽出温度の方がよい場合もあるかもしれない。

(6) 普通の酸素量の試料の場合と異なつて、負の誤差を考慮する以上に正の誤差について、じゅうぶんに注意する必要がある。

(7) 従来、普通の酸素量の分析を対象としてきたので、どの分析所でも急に 0.0001% 前後の試料について分析がおこなえない現状では、設備とある程度の技術が必要とする。

(8) 共存元素の影響が未解決である。(純鉄についてのみやつたので、Al, Mn, Si の共存についてはやられていない。)

(9) 正確さの検討がじゅうぶんおこなわれていない。

(10) 微来の分析と異なり、試料表面の影響などじゅうぶん注意する。

3. 水 素

鉄は 1600°C で水素 0.0027% 吸収し、冷却、凝固するにしたがつて水素溶解度が減少し、その放出速度は各温度における水素拡散係数 $D(\text{cm}^2\text{sec}^{-1})$ の値によつて決まる。その例を図 1 に示す。鉄鋼における水素の存在形態は、大部分原子状で Fe の結晶格子内に固溶し、一部は析出して存在していると考えられ、その水素は固定することなく毎秒数格子間を移動して空げきがあるとその内面に吸着して水素分子、あるいは CH_4 などの

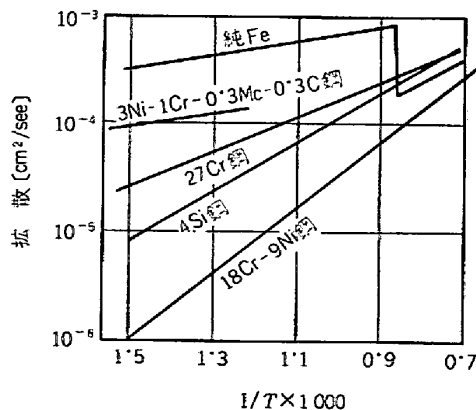


図 1 鉄鋼中の水素の拡散⁷⁸⁾⁷⁹⁾

表 4 水素定量分析法

1. 化学的方法	溶解法
	塩素法
	燃焼法(酸化法)
	窒素法
2. 加熱抽出法	真空加熱法
	不活性ガス加熱法
	真空融解法
	高温融解法
	低温融解法
	不活性ガス融解法
3. 物理的方法	分光分析法
	同位体希釈法

炭化水素として存在していると考えられている⁷⁷⁾⁸⁾。

常温においても図 1 からわかるように炭素鋼や低合金鋼は含有水素の拡散びおよび逸散する量かなりあるが、鑄鉄、オーステナイト系ステンレス鋼などではこの量は小さくなる。特に炭素鋼や低合金鋼など常温でも水素が逸出する試料の水素を定量するにあつては試料の採取、保存、調製方法などの取扱い方が定量値の正確さを左右するなど現在まで盛んに検討されてきた。ここではこの点も含めて水素分析の現状について述べることにする。

3.1 水素定量方法

鉄鋼中の水素には試料処理の方法によつてまとめると表 4 に示すような方法に分類される。この内化学的方法と物理的方法は 3.2 その他の分析方法の項でのべることとし、ここでは一般に用いられている加熱抽出法について述べる。

3.1.1 抽出方法

試料加熱方式にはシリコニットなどの抵抗加熱法、黒鉛抵抗加熱法、高周波加熱法、インパルス加熱法などがある。

試料室からみると真空融解法、真空低温融解法、真空加熱法および不活性ガス法がある。真空融解法は主として金属中の酸素、水素、窒素同時定量に用いられるが、試料調製法、試料量、黒鉛るつぼの高温での水素吸収など使用上の注意が、酸素、水素、窒素でそれぞれ異なるため、正確な水素定量には不向きである。真空低温融解法は Sn を添加して試料の融点以下の合金として融解する方法⁸⁰⁾で、酸素の場合のように黒鉛るつぼを必要とせず試料容器には磁器るつぼ、磁器ポートあるいは石英ポートなど⁸¹⁾が用いられる。現在市販装置はないようであるが、固体加熱法では完全に抽出されない試料には、有効な方法と考えられる。融解には一般には黒鉛るつぼが使用されるが、黒鉛るつぼの水素吸着が考えられるので Sn 浴はもつと使用されてもよい方法と思われる。

試料を固体加熱法 (1 100°C 以下) では完全に水素が抽出されないので融解した方が高い値が得られ正確さの点ですぐれているのではないかという意見⁸²⁾があるが、融解した場合黒鉛のつぼのガス吸着あるいはブランクの変動のため実験的に現在の技術では確かめることは困難であるが、現在のところ試料を融解した場合、融解しない加熱法で行なった場合と両者の値にはそれほど顕著な差がでないので電熱線加熱方法で最高 1 200°C の温度が得られれば十分と思われる⁸³⁾⁸⁴⁾。ただ不活性ガス法などでモレキラシーグ 5A などクロマト分離する場合は、水素、窒素ガスを完全に分離する必要があるので、高温で融解した方が精度がよい^{85)~87)}。真空法と不活性ガス法と比較すると真空法は大型試料を用いることが可能で水素逸出しやすい試料には有利で精度よく定量できるが、抽出時間が長く、真空操作など作業性が一般に悪いが、酸素定量と併用して使用できる装置では比較的作業性がよいものがある。不活性ガス法は迅速性にすぐれているが、ブランクが高い場合があり、かつクロマト分離する場合大型試料が用いにくい欠点がある。

3.1.2 装 置

Pd 管を 400~600°C に加熱すると水素ガスのみを透過するので他のガスと分離定量する Pd 透過法が水素独特のものであるが^{88)~93)}、他は酸素分析に準ずる。現在市販されている分析装置を参考のため表 5 に示す。表 5 には水素分析専用の装置のみを示したが、このほか酸素分析と併用できる離合社、定容測圧式ガス分析装置、バルガス社熱伝導度ガス分析装置 (赤外) も水素の定量ができる。これらの装置は大型試料が使用でき、微量まで精度よくしかも迅速に定量できるが、水素酸素の分析試料数が多い場合は問題がある。そのほか市販されていないようだが真空加熱、Pd 透過法、真空加熱・質量分析法⁹⁴⁾⁹⁵⁾、不活性ガス・電量滴定法^{96)~99)}などの装置があ

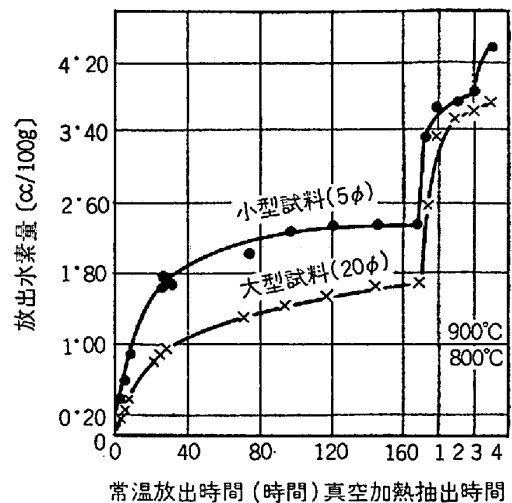


図 2 炭素鋼試料採取後の水素放出と真空加熱法による水素抽出量¹⁰²⁾

り、それぞれ特色をもっている。鉄鋼中水素の水素定量が学振水素小委員会において 1971 年から検討され、オーステナイト系ステンレス鋼など常温では水素が逸出しにくい試料¹⁰⁰⁾¹⁰¹⁾を用いて共同実験を行ない、表 6 に示すような結果を得ている。参加した事業所約 20 カ所、約 7 種類の装置を用いて行なわれた。5~10 mm φ の線材試料で独立 10 回以上の水素分析が行なわれた。マイクロオルザット法は抽出温度 1 000~1 100°C、定容測圧法 1 000~1 100°C、Pd 透過法 1 100°C、不活性ガス融解ガスクロマトグラフ法 1 800°C にそれぞれ統一された。装置別における所内変動係数の平均も悪くて 9.0% 多くは 4~5% で精度がよく、また装置間の有意差は認められなかった。

一般的にいえることはステンレス鋼など水素が逸出しにくい試料の場合は試料の大きさはあまり考慮する必要はなくむしろ小さい方が抽出速度が速いので作業性上有利であるが、常温で水素を放出しやすい試料の場合図 3

表 6 ステンレス鋼中の水素定量装置別共同実験結果

定 量 方 法	試料名および定量値 (平均 x) [ppm]		
	SUS 27	SUS 32 B	SUS 29
真空加熱・マイクロオルザット法	4.16 (n=8)	3.04 (n=8)	12.1 (n=10)
真空加熱・定容測圧法	4.15 (n=5)	2.74 (n=5)	12.8 (n=7)
真空すず浴・熱伝導度法	4.59 (n=2)	3.04 (n=2)	11.3 (n=1)
真空加熱・パラジウム透過法	4.32 (n=2)	3.08 (n=2)	12.7 (n=4)
不活性ガス加熱・パラジウム透過法	4.39 (n=4)	2.84 (n=2)	11.8 (n=4)
不活性ガス融解・ガスクロマトグラフ法	4.53 (n=1)	2.87 (n=1)	11.8 (n=4)
真空加熱・質量分析法	4.29 (n=1)	2.78 (n=1)	

n = 分析所数

からわかるように大形試料を用いることができる装置の方が正確さが高いといえる¹⁰²⁾。

3.1.3 抽出温度

水素定量の抽出温度については種々議論されている。試料を 1600°C 以上の温度で融解した方が 1100°C 以下で加熱した場合より完全に水素が抽出されるのではないかといつた問題があるが、この点に関しては 3.1.1 抽出方法の項に述べたとおりである。真空加熱・マイクロアルザット法の場合、学振法(1938年)として決定したときの温度は 800°C であつたが^{103)~105)}、ステンレス鋼など鋼種によつては水素抽出が不完全な場合があり、しかも抽出に長時間かかる。るつぼ温度 900°C より 1000°C、1000°C より 1100°C の高温の方が高い値が得られることが多く、しかも抽出時間が短縮されるので、この装置の場合ではできるだけ高い温度で抽出する方がよいという報告が多い^{106)~108)}。また真空加熱・定容測圧法の場合、試料を融解することもできるが、1100°C 前後がもつとも精度がよく定量でき、融解するにしても 1250°C がもつとも高い値が得られ、これ以上高い温度では低値を与える¹⁰⁹⁾¹¹⁰⁾。不活性ガス・加熱法の場合鉄鋼では 1100°C で十分水素が抽出されるが、ジルカロイなどの金属では低値を与えることがある^{111)~113)}。不活性ガス融解・ガスクロマトグラフ法は窒素含有量が多い試料の場合水素、窒素の分離が不完全になり窒素の影響がある。最近キャリアガスとして Ar のかわりに窒素ガスを用いてこの点の改良を試みられているが分析部の感度が悪くなる¹¹⁴⁾。またガスクロマトグラフ分離熱電導度法で定量する場合、水素ガスを分取して作成した場合と水素の標準試料を用いて作成した場合で異なる検量線が得られることがあり十分注意する必要がある¹¹⁵⁾。

3.1.4 試料採取方法および試料調製

試料採取方法については学振 19 委員会鉄鋼ガス分析協議会で、1964年に第1法“真空採取法”が、さらに1965年に第2法“汲出鑄込法”第3法“スポイト吸上法”がそれぞれ特色をもち、現場で実用に供しうる有用な方法であると決定された。これらは日本学術振興会の刊行書に詳細が記載されている¹¹⁶⁾¹¹⁷⁾。その後各事業所にアンケートの提出を依頼したところ、各現場ともこれらの方法をもとにそれぞれ工夫をこらして使用しているようであるが、水素の場合酸素の場合より採取法が困難で採取管の径を大きく(5 mm φ 以上)してばらつきを小さくしているのが現状のようである^{118)~121)}。

鋼中の水素量を正確に知るには凝固過程で試料から放出されたガスをガス分析装置に導く必要がある¹²²⁾。また凝固した鋼で水素が放出されやすい場合、ドライアイ

ス・アルコール、あるいは液体窒素中で冷却して保存するか、水銀鐘¹²³⁾、真空容器¹²⁴⁾¹²⁵⁾に入れるかであるが、ドライアイス・アルコールなどで冷却保存する方法が多く用いられている。これらの方法でも完全とはいえず、サンプリング後ただちに大形試料を用いて分析するのが現在のところ一番よいようである。小形試料でも試料調製を低温(-70°C 以下)で行なえば、大形試料を用いた場合と同等の結果が得られるという報告¹¹⁵⁾がある。

試料調製は、切断のとき高温(100°C 以上)にならないよう手動ノコ、油中電動カッターを用いる¹²⁶⁾。表面処理は学振水素小委員会で検討され、未調製、SiC 紙(布)研磨、やすり研磨など比較検討した結果、装置によつて異なる結果が得られるが、金やすり研磨がばらつきが小さいとの報告¹²⁷⁾¹²⁸⁾が多いが、はつきりした結論はでない。

大形試料を用いれば表面処理の影響が小さいが、小さい試料で微量水素 1 ppm 以下を定量する場合影響がありさらに検討する必要がある。研磨後表面に水が吸着していることを確めた報告⁹⁸⁾¹²⁹⁾もあるので、上記表面処理後、エタノール、メタノール、石油ベンジン清浄後、温風ブローアードで乾燥したらただちに分析するのがもつとも良い結果が得られる¹³⁰⁾。

3.1.5 ブランク値について^{131)~135)}

鉄鋼中の水素定量で特に固体加熱法で定量する場合、測定終了時を確認するのがむずかしい。多くは装置からのブランク値とのかねあいがあるからなおさら困難にしている。ブランク値は装置によつて異なつた挙動を示す。

例えば石英るつぼを使用する抽出炉の構造の装置では抽出炉の接合部のグリースからブランクが出たり、試料を入れるとその輻射熱でグリース部が熱せられブランクが高くなつたりする場合などむずかしい問題である。けれどもやむをえず小さい試料で微量水素を定量する以外はほとんどブランクは問題にしないでよさそうである。ブランク値の取り方は種々議論されたが、抽出した試料をもう一度定量しその値をブランク値にする考えもあるが、作業性が悪くよい結果は得られてない。酸素の場合と同様に、水素抽出前後の値からブランク値を定める方がよいと思われる。

黒鉛るつぼを使用した場合脱ガスに十分時間をかける必要がある。酸素分析と併用できる装置で低温(1100°C 前後)で水素を定量する場合でも 2000°C 以上で脱ガスを 2 hr 以上行なつた方がよい。また不活性ガスを使用した場合、不活性ガス中に水などを含む場合があり清浄装置をとりつける必要があるという意見もあるが、これ

を確めたデータはまだないようでありはつきりしていない。

3.2 その他の方法

化学的方法^{136)~138)}としては金属をヨウ素などの溶液に溶解して集まったガスを測定する溶解法や、酸素気流中で 700~1000°C で加熱し、生成した水を塩化物上に通して HCl として吸収滴定する燃焼法などがあるが一般的でなく、ほとんど用いられていない。

発光分光分析法は Ar または空気中で低圧衝撃放電により鋼中の水素を定量し、他の分析法とよく一致したという報告¹³⁹⁾¹⁴⁰⁾、または、スパーク、アーク放電で抽出した水素をガスクロマトグラフなどで分離定量した報告¹⁴¹⁾がある。そのほか研究報告もいくつかあるが¹⁴²⁾¹⁴³⁾、一般的でなく、研究面につかわれている。

質量分析法は加熱抽出した水素を直接ガス質量分析計で測定する方法、重水素を用いる同位体希釈法¹⁰⁾¹⁴⁴⁾¹⁴⁵⁾などの測定に質量分析計が用いられている。スパークイオン源質量分析法は、酸素定量の場合と同じような問題点があるが、ガス成分が同時に測定できるのでガス抽出機構の研究手段として用いられる。またレーザーをイオン源として結晶構造の異なる鋼を分析し H のみならず H₂ も測定できるという報告¹⁴⁶⁾があるが、これらは新しい研究の方向と思われる。微少部分析に偉力を発揮するイオンマイクロアナライザーによる分析は、真空中でのガスの逸出やリース部の残ガスの問題などで実際の定量は大変むずかしいが今後大いに利用される可能性がある¹⁴⁷⁾。

その他、特殊であるが薄片試料の放射化分析の例¹⁴⁸⁾、また水素を吸収した鋼の物理的現象より定量的考察が加えられ、X線回折により若干の格子膨張や、電気抵抗の変化が認められた¹⁴⁹⁾¹⁵⁰⁾。また電解的移動による水素拡散の研究¹⁵¹⁾¹⁵²⁾、さらにマイクロオートグラフ¹⁵³⁾¹⁵⁴⁾、メスバウア効果など新しい分析法¹⁵⁵⁾が今後水素の諸現象の分析手段として大いに利用範囲が広がると思われる。

4. 窒 素

鉄に対する窒素の溶解度は α -Fe は少ないが γ -Fe は急に多くなり、溶鉄はさらに多くなり、それを表 7 に示す。溶鉄中において窒素は V, Cr, Mn などによりその活量が低下させられ、Si, C などは窒素の活量を増大させる。また Ni は余り影響はない。凝固時に窒素を放出し鋼材中には 0.002~0.03% 程度残る。この窒素は窒化アルミニウム、窒化バナジウム、窒化チタン、窒化クロムなどとして析出し、残りが侵入型固溶窒素である。鋼中の窒化アルミニウムは 700~1000°C で安定で、こ

表 7 鉄に対する窒素の溶解度 (常圧)

状 態	温度 [°C]	溶解度 [cm ³ /100g]
α 鉄	750	0.32
	890	1.6
γ 鉄	900	20.0
	1300	17.5
	1390	16.6
δ 鉄	1420	7.9
	1450	8.7
	1500	9.5
液 体	1540	24.5

表 8 窒素の定量方法

1. 化学的方法
 - (1) 酸 法
 - (2) 抽出残さ法
 - (3) 燃焼法
2. 融解法
 - (1) 真空融解法
 - (2) 不活性ガス融解法
3. 物理的方法
 - (1) 分光分析法
 - (2) 同位体希釈法
 - (3) 内部摩擦法

の温度範囲で急冷すると窒化アルミニウムとして残り、900°C 以下や 1000°C 以上に保つと消失する。窒化チタンは広い温度範囲で鋼中に安定である。窒化チタンのように窒素との結合の強いものは熱処理により影響をうけないが、結合の弱い元素に対しては窒素は高温で固溶し、低温で窒化物となつて析出し、材質に種々の影響をおよぼす。すなわち窒素の溶解熱は高温の相ほど大きく、冷却して温度が降下すると窒素を放出しやすくなる。この放出窒素が微細な窒化物を分散し、組織の硬化や結晶の微細化をもたらす、Al を共存させると、機械的強度の強い鋼ができる。IN 鋼として市販されている。このようなことより窒素の迅速定量が要求されることが多くなつた。

純鉄中の固溶窒素の最も正確な溶解度は内部摩擦法によつて求められる¹⁵⁶⁾。

金属への窒素の侵入、存在状態および影響に関する総説がある⁶⁾。

4.1 窒素定量方法

定量方法を表 8 に示す。鉄鋼中の窒素の分析は全窒素定量と、形態別分析がある。全窒素分析は溶製過程の窒素を迅速に測定することが要求され、不活性ガス分析法

が開発された。現在管理分析に盛んに用いられるようになった。窒素の標準分析法は化学分析法¹⁵⁷⁾であるが、Si 3.7% または 4% のけい素鋼の場合は JIS 法では低値を示し¹⁵⁸⁾¹⁵⁹⁾、むしろ真空融解法による値の方が正しいと思われる場合もある。真空融解法は酸素、水素、窒素の同期定量ができるという利点もあるが、精度、正確さの点で問題があり、日常分析には余りつかわれない。また He 気流中で酸化鉛などの酸化融剤と溶融させ、熱伝導度などで測定する方法は、鉍酸で分解しにくい鉄鋼または鉄合金などの定量に有効で、迅速分析が可能で炉前分析にも使用できる。

4.1.1 真空融解法

全抽出ガスより酸素、水素量を測定し残量より窒素の含有量を求める方法なので、前にも述べたように、同時定量が可能であるという利点と、精度、正確さに問題があるという欠点がある。また金属蒸着膜によるガス吸着など、完全にガス抽出が困難であること、酸素、水素に比して窒素の抽出に時間がかかり、るつぼ内の試料が増加するとブランクが増大するなど低値を示すことが多い。しかし蒸着金属による吸着を防ぐための装置の改良や、また適当な金属浴の使用により抽出効果をあげ、精度、正確さの問題を解決する努力がはらわれている^{158)~160)}。低炭素鋼について真空融解後に残留した窒素量は 0.001~0.003% であると報告¹⁶¹⁾されている。18-8 ステンレス鋼、クロム鋼、または Cr, V などを多量に含む鋼など空試験値が増大し、抽出困難となる¹⁹⁾¹⁶⁰⁾。Al を多量に含む試料についてのガス吸着の報告がある¹⁵⁹⁾¹⁶¹⁾。しかし前に述べたようにけい素鋼については真空融解法の方が真値に近い場合もある¹⁵⁸⁾¹⁵⁹⁾。英国鉄鋼協会では各鋼種 30 試料について蒸留法と真空融解法の比較について報告¹⁵⁸⁾され、一般に共存元素の影響は窒素量の少ないものに大きく、窒素量の多い試料は少ないといわれている。真空融解法による窒素定量の問題点に関しては井樋田の詳細な報告がある¹⁶²⁾。

4.1.2 不活性ガス融解法

真空融解法の欠点を解決し、作業性のよい迅速分析法として開発され、管理分析につかわれるに至っている。装置は各所でそれぞれ自作されているが、自動化され、酸素、窒素同時定量自動化の装置も市販されている。

不活性ガス融解法による窒素の定量に関しては、鋼に関する報告が多くみられる。鋼に関しては精度、正確さの点はよいが、銑鉄については精度は化学分析よりよいが、正盛さにはバイヤスがあり補正を要する¹⁶³⁾。約 0.01% 以上の窒素は化学分析値とほぼ一致した結果が得ら

れたが 0.01% 以下では低値を与えるので化学分析法で定量した標準値を求めて、補正する必要があるという報告¹⁶⁴⁾がある。またナイトロマットの鉄鋼中作業分析に採用した場合の問題点についての報告¹⁶⁵⁾、または切粉試料の厚さの影響について検討した結果、つまり厚さが減るほど化学分析値に比して高値を示し、例えば 0.5 mm 以上の厚さの切粉がよく、さらに切粉よりブロック試料の方がよく、この場合は化学分析値との差は 0.0004% 以内であるという報告がある¹⁶⁶⁾。また削り試料の空気酸化の影響を調べ、600°C 以上になると高値を示すという報告がある¹⁶⁶⁾。再現性については変動係数 1.3~3.3% で低窒素含有鋼では 6.6%、分析所要時間も短かく炉前分析に適用可能である¹⁶⁷⁾。また炭素鋼および合金鋼中の定量の場合、黒鉛るつぼの内壁にマグネシヤ粉末をライニングすることにより好結果を得たという報告がある¹⁶⁸⁾。

FASSEL らの不活性ガス融解法による金属中の酸素、窒素同時定量の詳細な報告がある¹⁶⁹⁾。

上述にのべた不活性ガス融解法は、今後、さらに鋼種について検討の必要がある。

4.1.3 酸化融解-熱伝導度法¹⁷⁰⁾¹⁷¹⁾

化学分析において酸不溶解物がある時は分解に長時間を要し、または分解困難な場合がある。真空融解法においてもさらに述べたように種々の欠点がある。上述の不活性ガス気流中で、黒鉛るつぼを用いて高温加熱融解による方法においても抽出不完全な場合がある。これに対して酸化鉛、酸化ホウ素、酸化クロムなどの酸化剤を用いて、試料を真空中¹⁷²⁾または CO₂ 気流中¹⁷³⁾¹⁷⁴⁾で融解し、窒化物を分解して遊離窒素として測定する方法が研究されている。

試料の溶解に黒鉛るつぼを用いず、磁性るつぼを用いて、He 気流中で試料に酸化鉛などの酸化剤を加えて溶融し、分解生成ガス中の酸素、水素および炭酸ガスなどを除去した後、熱伝導度法で測定する。この方法は分析操作が簡単で、窒化物はほぼ完全に分解、抽出され、ほとんどの鋼種について化学分析値とよい一致を示し、再現性は偏動係数で 3~5%、定量下限は 10 ppm、分析所要時間は 1 試料あたり 10 min で、日常作業分析および炉前分析にもむく方法とされている。

4.1.4 その他の分析方法

同位体希釈法は酸素や水素の場合と同様に、溶融法の研究に用いられている。この方法は窒素の抽出を完全に行なう必要はなく、その同位体比が一定になれば窒素量を正確に求めることができる点を利用して溶融法の改良の手段に用いられる。

発光分光分析法¹¹⁾¹²⁾は、ガス分析の研究では比較的窒

素に関する報告が多い。発光分光分析法には試料に直接放電を行ない、ガス成分元素を蒸発励起させる直接発光法と、不活性ガスふん囲気中または真空中で試料中のガス成分を抽出し、これを放電させスペクトル線を得る間接発光法がある。

スパークイオン源質量分析法⁶⁷⁾⁶⁸⁾も実用には使われてはならないが、研究に用いられている。

以上各方法の詳細について省略する。

抽出残渣法¹⁷⁵⁾は鋼中の特定の窒化物と鋼の特性、すなわち結晶粒度、クリープ特性、耐食性および低温脆性などとの関係についての研究に必要な手段で、多くの抽出残渣法の研究がなされている。Cr, Ti, Zr, V, Nb, Taなどの窒化物や、炭化物の定量、窒化ほう素 (BN) や窒化けい素 (Si₃N₄など) の分析などの報告があるがこれらは非金属介在物の項にゆずる。

5. 標準試料

酸素、窒素の標準試料の作成が比較的容易であったので早くから市販され、装置のチェックに使用されるなど定量法の発展に寄与することが大であった。しかし要望の強い水素、特に微量水素含有量の鉄鋼標準試料は安定な水素化物を形成させねばならないので作成が困難で、イギリス鉄鋼協会から市販されているのみであったが、現在日本鉄鋼協会から、鋼中ガス分析機器用管理試料として市販されている。

標準試料に関しては日本鉄鋼協会から市販されている標準試料は巻末を参照されたい。また外国のものに関してはすでに紹介されているので重複をさけ省略する^{177)~179)}。

6. 結 言

酸素定量では、一般に用いられている真空融解法、不活性ガス融解法、あるいは放射化分析法などはそれぞれ精度には遜色なくほぼ完成した方法となっているが、放射化法は 10 ppm 以下の微量酸素の定量には問題があり、融解法の場合は 4 ppm 以上の場合には問題は少ないがそれ以下の微量酸素定量には表面処理の問題があり、精度、正確さともに問題が残っているが、注意深く分析すれば 2 ppm まで定量できる。また微量酸素の場合 Al, Mn, Si などの脱酸剤の影響があり、その影響する含有量についてもまだはつきりしておらず、今後検討する必要がある。放射化分析法は溶鋼酸素の脱酸調製にオンライン装置として有効に活用されている。固体電解質法は溶鋼中の酸素迅速定量として偉力を発揮し、本法はさらに炭素と同時定量できる熱電極消耗型と組合わせたも

のが市販されているが、さらに今後改良され利用範囲が広まるものと思われる。

水素定量ではよい標準試料が少ない。日本鉄鋼協会より管理試料として市販されているが、1 ppm 前後の水素含有量の標準試料の作成の要望が強い。(酸素においても同様の要望がある。) 抽出温度、ブランク値の問題、ガス量終点の確認点、表面処理法など問題が残っているが、2 ppm 前後の水素含有量の試料で変動係数にして 10% 以内の精度でできるようになった。しかし水素は常温で試料から逸出しやすいので、溶鋼からサンプリングして分析測定する場合、精度、正確さの点に問題があり、サンプリングの問題も含めて今後大いに検討する必要がある。

窒素定量に関しては融解法で測定する場合、酸素と同時定量できる装置で窒素を測定した場合抽出率が一般に低いが、金属浴などの使用によつてほぼ定量できるようになった。不活性ガス法による方法による研究が盛んにおこなわれ、大いに活用されるに至ったが今後、鋼種による検討、試料の大きさなどについて更に研究する必要がある。また酸化融解法は、窒素の標準分析法といわれる湿式分析で、試料が溶解しにくいものの全窒素量の定量に、迅速、有効な方法である。

文 献

- 1) JIS Z 2613-1973
- 2) JIS Z 2614-1973
- 3) 学振製鋼第 19 委員会編: 鉄鋼化学分析全書, 第 8 卷 (日本工業新聞社) (1963) p. 30
- 4) 井樋田, 河井: 学振 19 委 9315 (1971)
- 5) 前川: 鉄と鋼, 55, (1969), p. 381
- 6) 日本学術振興会: 学振 19 委, 7670 (1964)
- 7) 日本学術振興会: 学振 19 委, 7934 (1965) (酸素関係)
- 8) 柳沢, 白井: 分析化学, 15 (1966), p. 1161
- 9) 成田, 松村, 長田: 鉄と鋼, 59 (1973), p. 500
- 10) 鎌田, 古谷: 分析化学, 15 (1966), p. 1387
- 11) 松本: 分光研究, 15 (1966), p. 193
- 12) 古谷, 鎌田: 分析化学, 16 (1967), p. 266
- 13) H. H. SLOMAN: J. Inst. Metals, 71 (1945), p. 391
- 14) H. H. SLOMAN and C. A. HARVEY: *ibid.*, 80 (1951~1952), p. 391
- 15) 柳沢, 井樋田, 加藤, 阿部: 分析化学, 15 (1966), p. 1277
- 16) 柳沢, 中尾, 宿谷, 姫野: 学振 19 委, 8193 (1966)
- 17) 柳沢: 分析機器, 4 (1966), p. 49
- 18) 吉井, 加島, 藤江: 学振 19 委, 8398 (1967)
- 19) 阿部, 田村: 学振 19 委, 7817 (1965)
- 20) 小泉, 津金, 鎌倉: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 787,

- p. 925
- 21) 安永, 北山, 西田: 学振 19 委, 7815 (1965)
 - 22) 阿部, 高沢: 鉄と鋼, 57 (1971), p. 1350
 - 23) V. A. DANIKIN: C. A., 76 (1972) 80680
 - 24) 沢: 学振 19 委, 2323 (1951)
 - 25) W. G. GULDNER and A. L. BEACH: Anal. Chem., 22 (1950), p. 366
 - 26) W. S. HERTON and J. BRODY: *ibid.*, 25 (1953), p. 1891
 - 27) 宗宮, 平野, 小鹿原: 学振 19 委, 5414 (1959)
 - 28) M. BIRKS and D. BOOTH: JISI, (1936), p. 340
 - 29) チタニウム協会編, 金属材料の標準ガス分析方法 (丸善) (1974), p. 54
 - 30) 斎藤, 須藤: 日本金属学会第 67 回講演予稿集 (1970), p. 178
 - 31) 鹿島, 山崎: 分析化学, 15 (1966), p. 9
 - 32) 米田, 徳部: 学振 19 委, 3318 (1954)
 - 33) 宗宮: 学振 19 委, 3721 (1955)
 - 34) 曾我野, 内田: 学振 19 委, 7384 (1964)
 - 35) 平野, 津金, 鎌倉: 学振 19 委, 7390 (1964)
 - 36) 日下, 津金, 鎌倉: 学振 19 委, 7505 (1964)
 - 37) 宗宮, 鎌倉, 小鹿原, 間所: 学振 19 委, 8004 (1966)
 - 38) 阿部, 田村, 高沢: 学振 19 委, 8005 (1966)
 - 39) 津金, 鎌倉: 学振 19 委, 7816 (1964)
 - 40) 津金, 鎌倉: 鉄と鋼, 57 (1971), p. 1543
 - 41) M. M. Hanin, E. Jaudon: Rev. Met., 62 (1) (1965), p. 37
 - 42) 池田, 鹿島, 須藤: 分析化学, 16 (1967), p. 135
 - 43) V. A. FASSEL, and F. M. EVANS: Anal. Chem., 35 (1963), p. 1444
 - 44) 後藤, 池田, 大沼: 金属誌, 27 (1963)
 - 45) 津金, 鎌倉: 学振 19 委, 7813 (1965)
 - 46) 後藤, 池田, 大沼: 分析化学, 13 (1964), p. 880
 - 47) 武山, 細谷, 戸沢: 学振 19 委, 9711 (1974)
 - 48) 日本原子力産業: 学振 19 委, 9057 (1970)
 - 49) D. BOOTH: C. A., 74 29664
 - 50) A. ADAMEK: *ibid.*, 76 80663
 - 51) J. PERDIZON: Talanta, 17 (1970), p. 775
 - 52) 森山, 後藤, 金属学会報, 10 (1971), p. 28
 - 53) 井樋田, 河井: 学振 19 委, 9314 (1971)
 - 54) G. R. FITTNER: U. S. Patents, (1971), p. 361, p. 938, p. 109
 - 55) I. R. S. I. D: Fr. Add., (1971), 2958746
 - 56) U. HETCHINSON: Ger. Offen, (1970) 1932979
 - 57) V. A. FISCHER, et al.; Arch. Eisenhüttenw., 41 (1970), p. 361
 - 58) P. A. CERKASOV, et al.; *ibid.*, 43 (1970), p. 873
 - 59) A. J. SOCHA, and R. K. WILLARDSON; 14 th Annual Conf. on Mass Spectrometry and Allied Topics Paper 127, Dallas, (1966)
 - 60) M. DESJARDINS: "Advances in Mass Spectrometry", 4 (1968), p. 439 [The Institute of Petroleum]
 - 61) 織田, 大橋, 古谷, 鎌田: 分析化学会第 19 年会講演要旨集 (1970)
 - 62) 小西, 中村: 質量分析学会第 19 年回講演要旨集 (1969)
 - 63) 小西, 中村: 第 6 回スペクトロメトリー東京討論会講演要旨集 (1970)
 - 64) チタニウム協会編: 金属材料の標準ガス分析方法 (丸善) (1974), p. 188
 - 65) チタニウム協会編: 金属材料の標準ガス分析方法 (丸善) (1974) p. 40
 - 66) 神森, 山口: 学振 19 委, 8579 (1967)
 - 67) 新見, 楠元: 学振 19 委, 8728 (1968)
 - 68) 鎌倉, 青山: 学振 19 委, 8731 (1968)
 - 69) 津金, 鎌倉, 青山: 学振 19 委, 8910 (1969)
 - 70) 鎌田, 古谷: 学振 19 委, 8575 (1967)
 - 71) 鎌田, 古谷: 学振 19 委, 8729 (1968)
 - 72) 鎌田, 古谷: 学振 19 委, 8826 (1968)
 - 73) 宗宮, 鎌田, 小鹿原: 学振 19 委, 7818 (1965)
 - 74) 神森, 山口: 学振 19 委, 8195 (1966)
 - 75) 宗宮: 学振 19 委, 8406 (1967)
 - 76) 小鹿原: 学振 19 委, 9146 (1970)
(水素関係)
 - 77) 大谷: 鉄と鋼, 60 (1974), p. 304
 - 78) W. GELLER, Tak-Ho-Sun: Arch. Eisenhüttenw., p. 21 (1950)
 - 79) J. D. HOBSON: JISI, 189 (1958), p. 375
 - 80) D. J. CARNING, T. CHIPMAN, and N. T. GRANT: J. Met., 397 (Trans. AIME, 188 (1950), p. 397
 - 81) J. KASHIMA and T. YAMAZAKI: Rept. Casting Research Lab. Waseda Univ., 12 (1962), p. 21
 - 82) 盛: 学振 19 委, 9389 (1972)
 - 83) 宗宮: 学振 19 委, 9456 (1972)
 - 84) 水素定量小委員会: 学振 19 委, 9457 (1972)
 - 85) 星野, 伊原: 学振 19 委, 9058 (1970)
 - 86) 後藤, 細谷: 日本金属学会誌, 35 (1971), p. 16
 - 87) 後藤, 池田, 細谷: 日本金属学会誌, 28 (1964), p. 764
 - 88) C. E. RANSLEY: Analyst, 72 (1947), p. 504
 - 89) 小鹿原, 学振 19 委, 9460 (1972)
 - 90) 川本, 松本, 永山: 学振 19 委, 7383 (1963)
 - 91) 日下: 学振 19 委, 8912 (1969)
 - 92) 吉井, 会田: 北大工研, 18 (1958), p. 35
 - 93) 加藤: 鉄と鋼, 49 (1963), p. 461
 - 94) 池上, 神森, 山口: 学振 19 委, 8195 (1966)
 - 95) M. L. ASPINUL: Proceeding of the International Vacuum Metallurgy Conference (1955), p. 215
 - 96) W. G. GULDNER: Talanta, 8 (1961), p. 191
 - 97) T. YOSHIMORI: Talanta, 17 (1970), p. 349
 - 98) 吉森: 金属学会誌, 35 (1971), p. 808
 - 99) F. GIEGERL: Arch. Eisenhüttenw., 33 (1962), p. 453
 - 100) 望月: 学振 19 委, 9356 (1971)
 - 101) 岩島: 学振 19 委, 9611 (1972)
 - 102) 小出, 相山, 加藤: 学振 19 委, 3090 (1953)
 - 103) 学振 19 委小委報告: VIII (1939)
 - 104) 宗宮, 中村, 白石: 鉄と鋼, 27 (1941) p. 301

- 105) 的場, 不破: 学振19委, 9552 (1973) (再)
- 106) 水素定量小委員会世話人会: 学振19委水素小委 No 178 (1973)
- 107) 鈴木, 畔越: 学振19委水素小委, No 108 (1972)
- 108) 小鹿原, 石川: 学振19委水素小委, No 110 (1972)
- 109) 古谷, 菊地: 学振19委水素小委 No. 109(1972)
- 110) 小鹿原, 石川: 学振19委, 9549 (1973)
- 111) 井樋田: 学振19委, 9390 (1972)
- 112) 宗宮ほか: 学振19委水素小委, No. 74 (1972)
- 113) 宗宮: 学振19委水素小委, No. 76 (1972)
- 114) 細谷: 学振19委水素小委, No. 174 (1973)
- 115) 浅田, 佐藤: 学振19委, 9712 (1974)
- 116) 学振製鋼19委員会: 鋼浴溶鋼水素定量用試料採取ならびに調製方法付解説 (1965) (丸善)
- 117) 日本學術振興会編: 鉄鋼迅速分析法 (続) (1966) [丸善]
- 118) 大竹, 山口: 学振19委, 9087 (1965)
- 119) 古谷: 学振19委, 9143 (1965)
- 120) 鎌田, 古谷: 学振19委, 9088 (1965)
- 121) 沢, 森, 積田: 鉄と鋼, 49 (1963), p. 643
- 122) チタニウム協会編: 金属材料の標準ガス分析方法 (1974), p. 129 [丸善]
- 123) 小田: 学振19委, 7226 (1963)
- 124) 日本特殊鋼: 学振19委, 4403 (1956)
- 125) 小鹿原: 学振 19 委, 9070 (1970)
- 126) 小鹿原, 石川: 学振 19 委水素小委, No. 173 (1973)
- 127) 小鹿原, 石川: 学振19委水素小委, No. 175(1973)
- 128) 水素定量小委員会世話人会: 学振19委, 9546 (1973)
- 129) 斎藤, 須藤: 未発表
- 130) 小鹿原, 石川: 学振19委, 9548 (1973)
- 131) 水素小委世話人会: 学振19委, 9540 (1973)
- 132) 鈴木, 藤森: 学振19委, 9541 (1973)
- 133) 井樋田, 土田: 学振19委, 9543 (1973)
- 134) 大同製鋼: 学振19委, 9544 (1973)
- 135) 加島: 学振19委, 9391 (1972)
- 136) 日本學術振興会編: 鉄鋼化学分析全書下巻 (1952) p. 384 [日刊工業新聞社]
- 137) 鎌田: 分析化学, 2 (1956) p. 36
- 138) 柴田, 前川, 柳沢: 学振19委報告, VIII (1939), p. 98 [岩波書店]
- 139) E. S. KUDELZA, and O. P. RYABASHKO: Anal. Khim., 12 (1960), p. 288
- 140) E. S. KUDELZA, and O. P. RYABASHKO; Automat. Suarka, I. No. 5 (1958) p. 12
- 141) 鹿島, 山田: 鑄物, 39 (1964), p. 360
- 142) S. B. SZKHENK, A. B. SHAEVICH, and V. G. DEMENTÉVA: Zavodsk. Lab., 29 (1963), p. 552
- 143) A. N. ZAIDELL: Zavodsk. Lab, 22 (1956), p. 923
- 144) M. L. PEARCE, and C. R. MASSON: Iron Steel Inst. Spec. Rept., No 68 (1960) p. 121
- 145) H. GRAY: Corosion-NACE, 28 (1972) p. 47
- 146) V. I. YAVORSKY, L. B. KOSTEREV, V. L. SAFONOV, and M. I. AFANASJIV: The Forth Japan-USSR Joint Symposium on Physical Chemistry of Metallurgical Processes (1973) 14-1 [日本鉄鋼協会]
- 147) 染野, 小林: 固体質量分析法の鉄鋼業への応用分2 (日本鉄鋼基礎共同研究会) (1974), p. 78
- 148) B. L. COHEN, C. L. FINK, and T. H. DEGNAN: T. Appl. Phys., 43 (1972), p. 19
- 149) D. P. SMITH: Hydrogen in Metals, (194) [University of Chicago Press]
- 150) S. YANAGISAWA: Stahl u. Eisen, 78 (1958), p. 50
- 151) C. R. CUPS: Progress in Metal Physics, 4 (1953) (1953), p. 105 [Pergeman Press]
- 152) 柳沢三郎: Das Verhalten von Wasserstoff in Stal, 慶応大学創立百年記念論文集 (1959), p. 658
- 153) S. P. RIDEOUT, M. R. LOUTHAN, and Jr. C. L. SELLY: ASTM Spec. Tech. Publ. No 395 (1966), p. 139
- 154) C. B. GILPIN, P. H. PAUL, S. K. ASUNMAA, and N. A. TINER: ASTM Spec. Tech. Publ. No 396 (1976), p. 6
- 155) 莊村, 藤田: 日本金属学会第73大会講演集, (1973), p. 35 (窒素関係)
- 156) J. L. SNOEK: Physica, 8 (1941), p. 771: 9 (1942), p. 862
- 157) JIS G 1228 (1968)
- 158) British Iron and Steel Research Association: Determination of Nitrogen in Steel, Special Report, No. 62 (1958) London)
- 159) 大井, 江見, 岸本: 学振19委, 7665 (1964)
- 160) 小鹿原, 岡本, 松本: 鉄と鋼, 47 (1960), p. 300
- 161) 井樋田, 分析化学, 8 (1956), p. 786
- 162) 井樋田: 分析化学, 15 (1966), p. 1277
- 163) 遠藤, 畑, 高木: 学振19委, 8969 (1969)
- 164) 大沼, 細谷: 学振19委, 8337 (1966)
- 165) 遠藤, 中原: 学振19委, 9312 (1971)
- 166) 大塚, 岸: 学振19委, 9199 (1970)
- 167) 浅田: 学振19委, 9713 (1974)
- 168) 後藤, 細谷: 日本金属学会誌, 32 (1968), p. 1035
- 169) E. DOLLMANN, and V. A. FASSEL: Anal. Chem., 39 (1967) p. 133R
- 170) 神森, 山口: 学振19委, 8578
- 171) 佐藤, 館: 学振19委, 9059 (1970)
- 172) 土屋正彦: 分析化学, 8 (1957) p. 723, p. 728
- 173) J. COULOMBEAU and E. JAUDON: Chem. Anal., 42 (1960) p. 61
- 174) P. BOILLLOT, R. BOULIN, and E. JAUDON: ibid., 47 (1965) p. 120
- 175) チタニウム協会編: 金属材料の標準ガス分析方法 (1974), p. 196 [丸善]

(標準試料関係)

- 176) 鉄鋼標準試料委員会: 鉄と鋼, 59 (1973) P. N
179
- 177) チタニウム協会編: 金属材料の標準ガス分析方法
(1974), p. 180 [丸善]
- 178) 上杉: 学振19委, 9511 (1973)
- 179) チタニウム協会編: 金属材料の標準ガス分析方法
(1974), p. 182 [丸善]
-