

© 1983 ISIJ

水素気流中加熱抽出法による鋼中非金属元素状態 分析装置の開発

論文

大坪 孝至*・宮坂 明博*²・安田 浩*²

Development of a Phase Analysis System for Nonmetallic Elements in Steel by Using Hydrogen Hot Extraction Technique

Takashi OHTSUBO, Akihiro MIYASAKA, and Hiroshi YASUDA

Synopsis :

A new technical method has been developed on the analytical system which can provide us with the information about the phase of nonmetallic elements, such as carbon, sulfur and nitrogen, in steel.

When a finely-milled steel sample is isochronally heated in a hydrogen stream, nonmetallic elements react with hydrogen forming hydride-gases. The hydrides are at real-time analysed by a mass-spectrometer in relation to the heating temperature. From the temperature and the amount of gas detected, the phase of nonmetallic elements in steel is analysed.

1. 緒 言

鋼中の C, N, O, S などの非金属元素は、鋼材の機械的性質に大きな影響を及ぼすが、その影響はそれら元素が固溶しているかあるいは析出しているか、さらに析出物の粒度や種類などの存在状態によつて大きく異なる。したがつて、これら各元素の総量だけではなく、おのおの存在状態別の量を知ることが重要であり、従来は主として湿式化学分離により分析されてきた。

著者らは、湿式化学分離操作の際に極微細析出物の溶解やろ過もれによる定量誤差が生じやすいことから、湿式化学分離法に代えて、水素気流中加熱抽出(Hydrogen Hot Extraction, 以下 HHE と略記)法を開発し、鋼中 N の状態分析に適用してフリー N[†] と窒化物 N の分別定量に良好な結果を得、(実用に供してきた)¹⁾。

著者らは、HHE 反応により鋼中 N と共に C, S もそれぞれ水素化物(CH₄, H₂S)を生成することに着目し、分析計として従来のアンモニア検出用クロマトーに代えて四重極型質量分析計を用いて、C, N, S を同時に HHE 法により状態分析できる装置を開発したので以下に報告する。

2. 装 置

鋼中の C, N, S などの非金属元素の気体水素化物を

† フリー N 固溶 N + 転位固着 N + 窒化鉄 N + 窒化マンガン N

短時間で繰り返し、しかも精度良く分析することが可能な分析系として、四重極型質量分析計を用いることを基本として以下の装置を開発した(Photo. 1 参照)。装置は加熱抽出系と分析系の二つに大別され、それぞれの構成概略を Fig. 1 および Fig. 2 に示す。

2.1 加熱抽出系

2.1.1 ガス精製装置

HHE 反応で生成する各水素化物を精度よく定量するためには、使用する水素中にこれら水素化物を含まないだけでなく加熱によりこれらを生成する不純物を含まないよう水素ガスを精製する必要がある。また HHE 分析には長時間(10~20 h)を要する場合もあるため、無人で連続的に水素ガスを精製できなければならない。以上

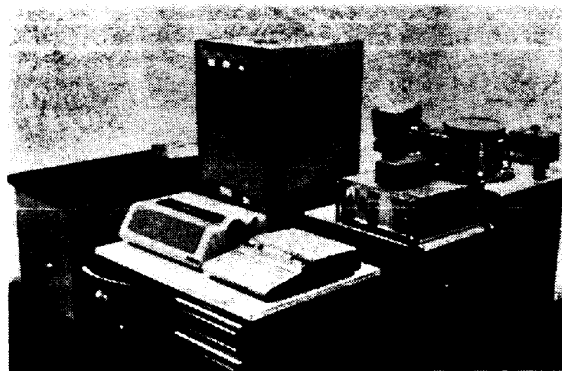
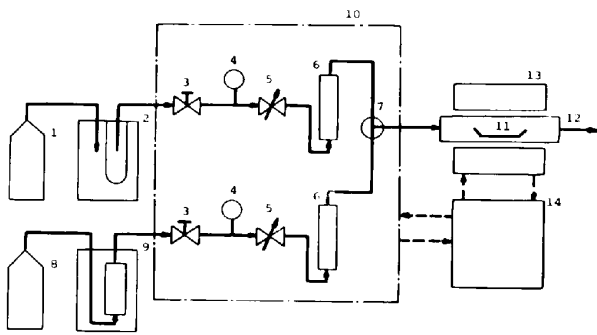


Photo. 1. HHE analyser.

昭和 54 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 56 年 12 月 18 日受付 (Received Dec. 18, 1981)

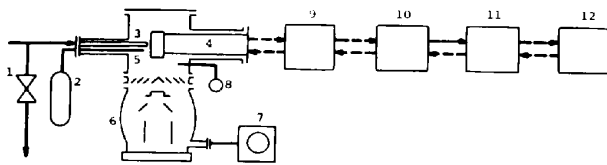
* 新日本製鉄(株)製品技術研究所(現:新日本製鉄(株)基礎研究所) (Products R & D Laboratories, Now Fundamental Research Laboratories, Nippon Steel Corp., 1618 Ida Nakahara-ku Kawasaki 211)

*² 新日本製鉄(株)製品技術研究所(Product R & D Laboratories, Nippon Steel Corp., Now Shimadzu Corp.)



1. Hydrogen gas 2. Purifier for hydrogen 3. Pressure regulator 4. Pressure gauge 5. Needle valve 6. Flow meter 7. Three-way cock 8. Ar gas 9. Purifier for Ar 10. Gas flow control 11. Sample boat 12. Heating tube 13. Heating furnace 14. Heater control

Fig. 1. Outline of hot extraction system.



1. Stop valve 2. Ne gas 3. Glass capillary 4. Quadrupole mass analyser 5. Water cooled baffle 6. Oil diffusion pump 7. Oil rotary pump 8. Ionization Vacuum gauge 9. Mass analyser control 10. Interface 11. Computer 12. Plotting writer

Fig. 2. Outline of measuring system.

の条件を満たすものとして、パラジウム合金膜透過方式による水素ガス精製装置を採用した。その仕様を以下に示す。

使用温度 450°C

精製ガス純度 不純物ガス合計 0.1 ppm(v/v) 以下

露点 -70°C 以下

また、HHE 分析に先立ち加熱炉内およびガス配管内の残留空気をアルゴンガスでページできる構造とした。アルゴンガスはゲッター方式の希ガス精製装置により精製して用いた。

2.1.2 ガス流路制御系

水素ガスあるいはアルゴンガスの選択は、加熱抽出系制御盤(後述)からの信号で電磁弁を駆動して、窒素ガスの圧力により三方弁を切り換えて行う構造とした。通常の分析操作での切り換え以外に異常事態が検出されたときにも自動的に電磁弁が駆動されて三方弁が切り換わり、アルゴンガスが流されて加熱抽出系内の水素がページされる。また、両ガスの圧力調整弁、圧力計、流量調整弁および流量計などは、前記三方弁とともに一つの筐体に組み込んだ。なお、水素ガスに対しては必要に応じ加湿器の使用、不使用を手動で切り換えられる構造とした。

2.1.3 加熱炉

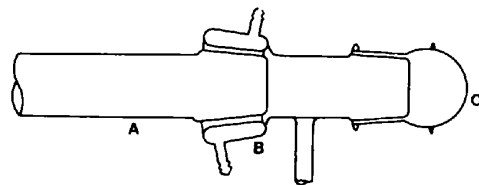
加熱炉は、発熱体としてシリコニットを用いた抵抗加熱炉を使用した。SのHHE反応が十分に行えるように、最高加熱温度は1350°Cとし、最大昇温速度は250 deg/hで、温度制御はPID方式によつた(実測温度は設定値に対し15°C以内であつた)。测温には、PR熱電対は水素化物を生成して劣化し使用できないため、耐熱性、耐水素性に優れたW-Re-5.26(線径0.5mm)を用い、高温部の酸化を防ぐため保護管は使用せず、素線を水素気流中に露出させて使用した。炉心管、試料ポート、熱電対絶縁管などの耐火物には、高温の水素と反応しない材料を用いる必要がある。1350°C以上の耐熱性を有する材料には、ムライト($\text{SiO}_2 \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$)およびアルミナなどがあるが、ムライトは約1100°C以上で一部が還元され、また炭化水素と反応する場合もあるので不適であり、できるだけ純度の良いアルミナを用いることが適切である。本装置では、高純度アルミナ(日本化学陶業製 Al_2O_3 99.5%以上およびDegusa製 Al_2O_3 99.5%以上)を使用した。

炉心管の試料導入部は、Fig. 3に示すような構造とし、加熱管Aと水冷ガラス製継手Bのすり合わせ部は熱可塑性接着剤で、また水冷ガラス製継手BとガラスキャップCのすり合わせ部は高真空用グリースで固定した。ガス流路制御系からのガス配管は、フレキシブル・チューブを介して継手ガラス管Bに接続して振動や衝撃による破損を防止した。夜間や休日における無人運転の際の安全を確保するため、加熱炉は窒素ガスで大気から遮断し、万一、炉心管が破損しても危害が生じない構造とした。

2.1.4 加熱抽出系制御盤

加熱抽出系制御盤には温度制御に用いる昇温プログラム、コントローラ、サイリスタ、温度記録計、異常事態の検知装置などを組み込み、加熱抽出系の集中制御を可能とした。異常事態としては、

(i) 加熱炉の過電流、加熱温度過上昇、水素ガス圧異常



A: Heating tube made of high purity alumina
B: Glass joint tube with water cooled jacket
C: Glass cap

Fig. 3. Introduction of sample into heating tube.

(ii) 地震、火災、漏電、水素ガス漏れを検知する。(i) では計器以外の電源を、(ii) では全電源を遮断し、いずれの場合もガスを水素からアルゴンに切り換えて加熱炉および配管内をバージするなどの保護機能を具備して無人運転を可能とした。

2.2 分析系

2.2.1 分析計

従来、水素気流中などでの加熱抽出法で抽出された気体生成物の分析法としては、電量滴定法¹⁾(NH₃ 用)、電気伝導度法²⁾(H₂S 用)、吸光光度法³⁾(H₂S 用)、イオン選択電極法⁴⁾(NH₃ 用) が主として用いられていた。このほか HHE 法に適用の可能性がある方法は、赤外吸収法、炎光光度法および質量分析法がある。以上の方法のうち、質量分析法以外の方法は単一の非金属元素の気体水素化物のみが選択的に検出されるため、複数の非金属元素水素化物を同時に分析するには、例えば加熱炉出口で試料ガスを二つ以上に分岐しておおのこの流路に各元素に適した検出器を設けるといった複雑な方法が必要となる。また、C を CH₄ として生成せしめて抽出し定量する方法については従来報告されておらず、適当な検出器についての報告もない。

これに対して、質量分析法は原理上多数の気体成分を単一流路で、同時にしかも高感度で分析することが可能で、水素ガス中の各水素化物の濃度変化に対する応答も速い。さらに、CH₄ も含めて、水素化物の化学的性質(酸性、塩基性)に関係なく分析できるという利点を有する。したがって、本装置では検出器として質量分析計を用い、なかでも高速掃引の可能な四重極型とした。

一般に、質量分析計は約 10⁻⁴ Torr 以下の高真空でなければ作動できないので、常用の流量範囲(100~500 ml/min) の試料ガスを全量真空容器内に導入することはできない。従来、このような場合には、1 段あるいは 2 段の予備減圧部を経由して微量の試料ガスを導入する方法が用いられていた。しかし、導入できる試料ガス量がごく少ないため真空容器内のバックグラウンドとして存在するガスに比して S/N が悪く検出下限が高くなる上、構造が複雑になる。

そこで、本装置では分析管排気用に大容量の油拡散ポンプを使用して比較的少量の試料ガス導入を可能にした。さらに、試料ガスの導入部に開口径のきわめて小さ

いガラスキャピラリーを使用することによつて、予備減圧なしで大気圧から直接サンプリングできるようにして被測定ガスの濃度変化に対する応答性を良くした。多量の試料ガス導入により各気体水素化物の検出下限は極めて低くすることが可能で (Table 1)、試料中各元素を微量まで分別定量できる。以下に質量分析計および真空排気系の仕様・能力を記す。

質量分析計 (アネルバ(株)製, TE-150 型)

分析可能質量数1~150 a.m.u.
分解能300(M/e=150)
掃引速度0.1~1 000 s
最小検知分圧10 ⁻¹² Torr (対 N ₂)
真空排気系	
排気速度2 400 l/s (対 N ₂)
導入ガス量1~2 ml/min

質量分析計の感度は、イオン電流を増幅する 2 次電子増倍管の感度や温度などで変動するのをはじめとして、さまざまな原因で変動し一定しない。したがって、本装置では、微小リークを介して常に一定流量(約 10⁻⁷ Torr·l/s) の Ne ガスを真空容器内に導入し、Ne の主ピーク (M/e=20) に対する各質量ピークの強度比をデータとして用いて、感度の変動を補正する方式とした。その結果、長時間安定性は、8 h で変動係数 1% 以下という良好な結果を得た。

なお、質量分析計は次に述べるデータ処理部のコンピュータ (CPU) により制御される。

2.2.2 データ処理

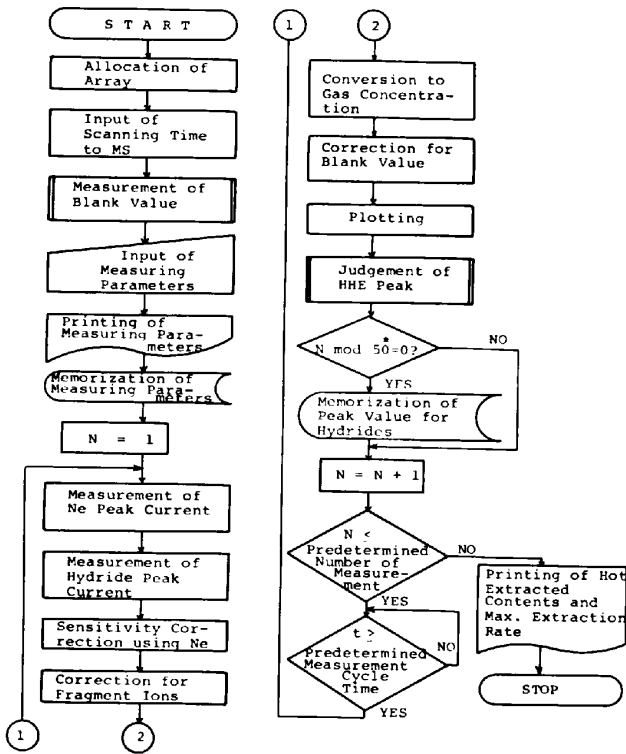
質量分析計を用いて長時間にわたつて繰り返し測定を行う場合に重大な問題となるのはデータの処理である。例えば、測定すべき質量ピークが 10 ピーク/回、測定間隔 36 s (100 回/h)、全測定時間 10 h とすると、1 試料に対し 1×10⁴ 点ものデータが得られる。これらを記録計のチャートに記録したのち各ピーク高さを読みとり、後述するデータ処理を手計算等で行うのは、多大な労力と時間を要し、実用上はほとんど不可能である。したがって、本装置ではパーソナルコンピュータを付属させて、データの取得からデータ処理までを自動化し、測定終了後の処理時間を大幅に短縮した。主な仕様を以下に記す。

パーソナルコンピュータ (YHP 製 9825A)

主記憶容量15 036 バイト
補助記憶装置テープカートリッジ
出力YHP 製 9871A プロセッティング ライター
インタフェイスアネルバ(株)製

Table 1. Detection limit of hydride gases.

(S/N = 1)		(vol. ppm)
CH ₄	H ₂ S	NH ₃
0.27	0.04	0.20



*N mod 50: Residual figure after dividing N by 50

Fig. 4. Flow chart of measuring and data processing.

Table 2. Main peak and fragment peaks.

	12	14	15	16	17	18	20	28	34
CH ₄			P ₁	1	P ₂				
H ₂ S									1
NH ₃				P ₃	1	P ₄			
H ₂ O					P ₅	1			
N ₂		P ₆						1	
CO	P ₇							1	
Ne									1

1: Main peak, P_i: Fragment peaks

全体の流れ図を Fig. 4 に示す。

質量分析計で分析可能な 1~150 a.m.u. の質量数範囲のピークは、すべて CPU からの制御により測定可能であるが、そのうち鋼中非金属元素から HHE 反応により生成されるガスと、その測定に必要な質量数を Table 2 に示す。このうちフラグメントピークは、質量分析計内でのイオン化の際にガス分子が分解したり、他の分子と反応したりして生成され観測されるピークである。各質量ピークは、測定精度の向上のため 5~10 回繰り返して測定し、積算平均処理をおこなう。その後、Ne の主ピーク (M/e=20) の高さとの比をとって感度変動補正をし、さらにあらかじめ測定したバックグラウンド量を差し引いた値をデータとして記憶させておき、全測定終了後にまとめてデータ処理をする。

Table 2 に示すように、いくつかのガスのフラグメン

トピークが互いに重なるため、これを分離する目的で、各ガスのパターン係数 p

$$p = \frac{H_F}{H_M} \dots\dots\dots (1)$$

H_F : フラグメントピーク高さ, H_M : 主ピーク高さを、あらかじめ標準ガスを導入して求めておき、各パターン係数を用いて重なったフラグメントピークを計算により分離する方法を用いた。なお、パターン係数は質量分析計のイオン化電圧やイオン加速電圧などの測定条件によつて変化するため、実際に鋼試料を分析する時と同じ条件でパターン係数を測定した。

測定した質量ピーク高さを各水素化合物濃度に変換するには次のような方法を用いた。質量分析計ではガスの分圧と質量ピーク高さは比例関係にあるので、既知濃度 C_S の成分ガスを含む標準ガス (水素ベース) を導入したときの質量ピーク高さ H_S を基準として検量線を作成し、次式により、測定したピーク高さ H を水素中のガス濃度 C (vol ppm) に換算する。

$$C = \frac{H}{H_S} \times C_S \dots\dots\dots (2)$$

ガス濃度 C から、さらに (3) 式によつて加熱抽出速度、すなわち単位時間あたりの加熱抽出量が求められる。

$$R = \frac{C \times G}{22400} \times \frac{P}{760} \times \frac{273.2}{T} \times M \dots\dots\dots (3)$$

R : 加熱抽出速度 ($\mu\text{g}/\text{min}$)

G : 水素ガス流量 (ml/min)

P : 気圧 (mmHg)

T : 気温 (K)

M : 分析元素の原子量

さらに、任意の時間範囲にわたって加熱抽出速度を積分すると、その範囲での非金属元素の加熱抽出量が求められる。

HHE 法で得られる加熱抽出曲線は、多くの場合二つ以上のピークが重畳した形になる。したがって、鋼中での各存在状態ごとの量を定量するには、重畳した波形をいくつかの素ピークに分離しそれぞれの積分量を求める必要がある。分離の方法として本装置では次の二つの方法すなわち (i) 谷点分離法、(ii) 曲線適合法を用いている。(i) は Fig. 5 に示すように谷 (極小値) から下した垂線で加熱抽出曲線を分割する簡便法で、各加熱抽出ピークの重なりが少ない場合には精度良くピークを分離できる。(ii) は、各加熱抽出ピークの形状を Gauss 型あるいは Lorentz 型と仮定して、実測値との誤差が最小となるように最小 2 乗法を用いて曲線をあてはめるもので、(i) で分離できない場合にも精度良く分離できる (詳細は補遺参照)。

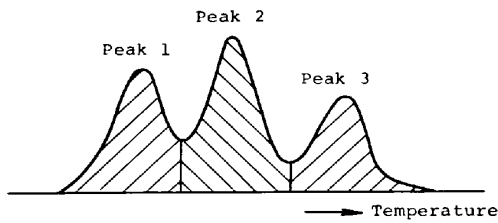


Fig. 5. Separation of peaks at valley point.

3. 測定条件

HHE 法による状態分析の測定条件を選択するにあたっては、鋼試料中の析出物が分解・固溶する反応が加熱抽出反応全体の律速段階となるように試料粒度と昇温速度を選ぶ必要がある。他の素過程のうちで、律速段階となる可能性が最も大きいのは、試料内部で一たん固溶した各元素が内部から表面へと拡散する過程である。拡散律速を避けるには、試料粒度を細かくするかあるいは昇温速度を小さくすれば良い。しかし、あまり試料粒度を細かくしすぎると析出物が鋼マトリックスから脱落して誤差を生じるし、また、400 メッシュ以下の極微細試料の採取はかなり困難である。また、昇温速度をあまり小さくすると分析に長時間を要する欠点が生じる。これらの点に関して、Nについて反応速度論的な考察⁵⁾をおこなった。

実用上の制約も加味すると、C, N, O の分析では試料粒度 74~149 μ(100~200 メッシュ) で昇温速度 100 deg/h, あるいは試料粒度 44~74 μ(200~350 メッシュ) で昇温速度 100~200 deg/h のいずれかを使用することが望ましい。Sは鋼中での拡散が遅いので昇温速度を小さくしなければならないが、その場合分析に長時間を要するので、目的とする硫化物の加熱抽出温度とその温度におけるSの拡散速度を考慮して、その都度適切な昇温速度を選ぶ必要がある。

その他の測定条件を以下に記す。()内は常用条件である。鋼試料重量……0.5~2(1)g 金鋸による切粉
 水素ガス流量……100~500(200) ml/min
 水素ガス圧力……1 atm
 水素ガス露点……-70°C 以下
 測定間隔 ……10~180(36)s., (100 回/h)

既述したように HHE 法では、鋼中 C は CH₄ として、Nは NH₃ として、また Sは H₂S として加熱抽出されるが、加熱温度がさらに高温になるとこれら水素化合物の解離反応や他のガスとの反応も予想される。そこで、Fig. 6 に示す器具を用いて、本装置の加熱炉中心管内に混合ガスを導入して加熱して各温度における回収率を調べた。結果を Fig. 7 に示す。CH₄ や NH₃ の

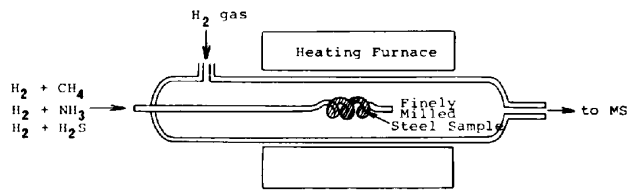


Fig. 6. Determination of recovery of CH₄, NH₃ and H₂S.

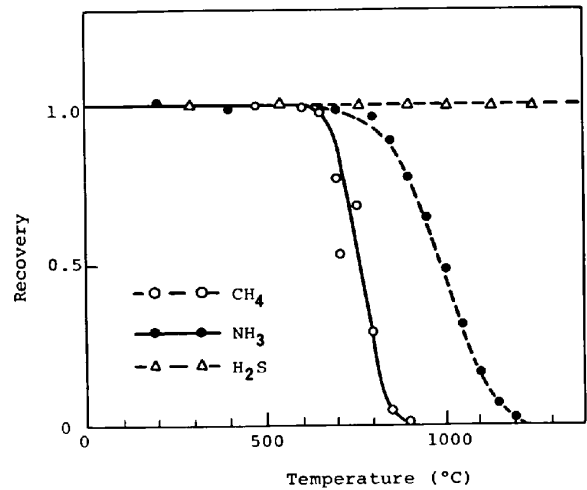
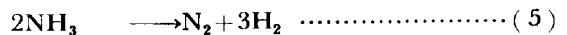


Fig. 7. Temperature dependence of recovery.

生成開始温度よりもはるかに高温では CH₄ および NH₃ は次の反応



により著しく回収率が低下する。(4)式の H₂O は、考察で述べるように試料中の酸化物介在物や試料表面の酸化皮膜の還元反応で生成されるものである。なお、H₂S は約 1300°C まで分解反応が認められない。

Fig. 6 に示した回収率測定方法では、鋼切粉(鉄触媒)をつめた細管を加熱し、この中に各水素化合物を通すため、実際の HHE 反応で生成した水素化合物の大部分が水素キャリアーにより持ち去られるのとは比べると、はるかに分解が起こりやすい条件下にある。実際の HHE 反応では、Fig. 7 よりももつと高温側でしかも緩慢な回収率低下が起こっていると考えられるが、いずれにしても全温度範囲にわたって水素化合物とその分解生成物とを測定し、分解生成物の量をもとの水素化合物量に換算して補正することにより回収率は 100% に回復する。ただし、(4)、(5)式で生成する CO と N₂ はともに M/e=28 で重なるので、他のフラグメントピークからおのの量を求める必要がある。

質量分析計の測定条件のなかで最も重要なのはイオン化電圧(V_i)であり、これが変化するとフラグメントピークの種類・大きさが変化し、パターン係数も変化す

る。一般に、イオン化電圧を上げていくにしたがつて、フラグメントピークの数が増加しパターン係数も大きくなる。したがって、 V_I を適切に選択して一定に保つことが必要である。Table 3 に主なガスのイオン出現電圧⁶⁾を示す。本装置では、Ne により感度補正を行っているので、 V_I は Ne^+ イオンの出現電圧 21.6 V より小さくはならない。一方、 N_2 と CO を精度良く分別するためには、 V_I は CO^{2+} ($M/e=14$) の出現電圧44V より大きくてはならない。したがって、 V_I は $21.6 < V_I < 44$ (V) であることが必要である。さらに、炉内のパーティに使用する Ar が残留する場合を考慮すると、 V_I は Ar^{2+} の出現電圧 27.8 V よりも小さいことが好ましい。以上のことから、本装置では V_I を 26.0~27.0V にした。この V_I のときの各ガスのパターン係数の例を Table 4 に示す。

4. 測 定 例

本装置によるいくつかの分析例を以下に述べる。ただし、各元素ごとの詳細な検討結果は別途報告を予定しているので、ここではその概要にとどめる。Table 5は、分析に用いた鋼試料の化学組成と熱履歴を示す。

Fig. 8 は、本装置により測定した C, S, N の加熱抽出曲線の一例 (試料A) である。各ピークの同定については、後述 (詳しくは別報の予定) するが、このように

多元素について一度に状態分析できることが本装置の大きな特徴のひとつである。さらに、O についても、現在、分析の可能性を検討中である。したがって、炭窒化物 (Carbo-nitride) を炭化物や窒化物と分別して定量する場合、あるいは酸硫化物 (Oxy-sulfide) を酸化物や硫化物と分別して定量する場合には、特に有効な手段

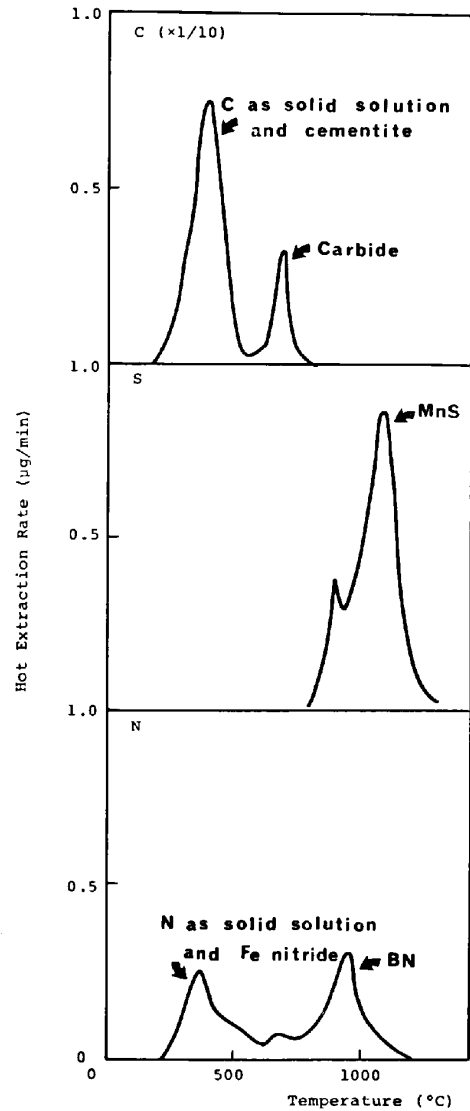


Fig. 8. An example of HHE curve (Sample A).

Table 3. Ionization voltage.

Voltage		Voltage	
$CH_4 \rightarrow CH_4^+$	13.0	$CO \rightarrow CO^+$	14.1
$H_2S \rightarrow H_2S^+$	10.4	$CO \rightarrow C^+ + O$	22
$NH_3 \rightarrow NH_3^+$	11.2	$CO \rightarrow CO^{2+}$	44
$H_2O \rightarrow H_2O^+$	13.0	$Ne \rightarrow Ne^+$	21.6
$N_2 \rightarrow N_2^+$	15.8	$Ar \rightarrow Ar^{2+}$	27.8

Table 4. Pattern parameter.

P_1	0.78304	P_5	0.15769
P_2	0.01550	P_6	0.01786
P_3	0.61955	P_7	0.01211
P_4	0.01130		

Table 5. Chemical composition and heat treatment.

Sample	C	Si	Mn	P	S	Ti	B	N	Heat treatment
A	0.099	0.28	1.18	0.016	0.011	0.024	0.0096	0.0096	as weld, deposit metal of weldment { 1050°C × 2 h, WQ. 700°C × 20 h, WQ.
B	0.118	0.005	0.005	0.004	0.005	—	—	0.0042	
C	0.051	0.005	0.005	0.004	0.005	0.15	—	0.0024	
D	0.003	<0.01	<0.01	0.004	0.249	—	—	—	as forged as forged
E	0.003	<0.01	0.407	0.004	0.038	—	—	—	
F	0.007	<0.01	<0.01	0.001	0.005	—	—	0.0194	as forged
G	0.014	2.87	0.054	0.004	0.001	—	—	0.0045	{ 1100°C × 15 min, WQ. 750°C × 15 h, WQ.
H	0.096	0.30	<0.01	0.003	0.004	—	(0-0.0026)	0.0010	

WQ : Water quenched

Table 6. Residual contents after HHE(sample B).

(%)		
C	S	N
<0.0005	<0.0001	<0.0005

Table 7. Recovery of elements by HHE reaction (sample A).

	C	S	N
Content in sample (%)	0.099	0.0110	0.0096
Found by HHE (%)	0.097	0.0106	0.0101
Recovery	98%	97%	105%

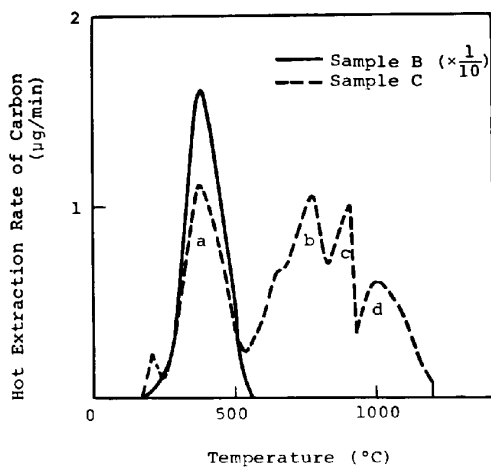


Fig. 9. An example of HHE phase analysis of carbon.

となる。

1350°C まで HHE 反応をおこなわせた後、試料中に残留する C, S, N の含有量を化学分析法で分析した結果の一例(試料 B)を Table 6 に示す。いずれも現在の化学分析法の検出下限に近いので残留率を正確に求められないが、供試料中含含有率に対する相対残留率は C が 0.5% 以下、S が 2% 以下、N が約 10% 以下となっている。

一方、(3)式の加熱抽出速度 R を測定時間だけ積分することによつて、Fig. 8 で抽出された C, S, N のそれぞれの総量を求め、回収率が算出される。結果を Table 7 に示す。Table 7 と前述の残留率 (Table 6) との対比では、C と S についてはほぼ妥当な値であるが、N では両者の和がやや過大となっている。この原因としては、標準ガス分析時と試料分析時とで質量分析計の感度係数が若干変化したことが考えられる。以後、標準ガスによる感度係数変動チェックを定期的の実施することとし、残留量を含めた回収率が常に $100 \pm 5\%$ となるように管理している。

4.1 C 状態分析

Fig. 9 に C 状態分析の例を示す。試料 B は Fe-C 2 元合金であり、C のほとんどがセメンタイト Fe_3C として存在している。C の HHE 曲線にも単一のピークが観測され、これがセメンタイト (微量の固溶 C も含む) の加熱抽出ピークと考えられる。 α 鉄に固溶した C とセメンタイトの C とが HHE では 1 つのピークとして検出される理由は、N に関して固溶 N と窒化鉄の N とが 1 つの HHE ピークとして検出される理由⁷⁾と同様に、自由エネルギーから見ると固溶 C が低温側で抽出される可能性があるが、i) 鋼試料表面の酸化皮膜が約 170°C で還元除去されそれ以降に HHE 反応が始まること、ii) この温度近傍での C の拡散速度が比較的遅いことのために見かけ上一つのピークとして検出されるものと考えられる。試料 C は Fe-Ti-C 3 元合金で、熱処理により C の大部分は TiC として存在している。この HHE 曲線にはいくつかの加熱抽出ピークが見られるが、最も低温側のピーク a はセメンタイトの C に対応し、ピーク b および d は炭化物の c に対応すると考えられる。ピーク c は試料マトリックスが加熱により $\alpha \rightarrow \gamma$ 変態をして C の溶解度が増加し、試料表面への拡散が一時的に非定常になるために不連続が生じたものでピーク c と d は本来的には連続したものと考えべきであろう。ピーク b とピーク d とに対応する炭化物の同定については炭化物と炭窒化物との相違の可能性もあるが詳細は現在検討中である。一般に、約 550°C 以上の合金元素炭化物ピークの温度はその種類によつて異なる。また、各ピークの大きさは、熱処理や合金元素 (Ti, Nb, V, Mo など) の種類で変化⁸⁾し、固溶 C + セメンタイト C との分別に加えて炭化物の種類による分別定量が可能である。

4.2 S 状態分析

Fig. 10 に S 状態分析の例を示す。試料 D は Fe-S 2 元合金で S は FeS として存在しており、一方、試料 E は Fe-Mn-S 3 元合金で S は MnS として存在している

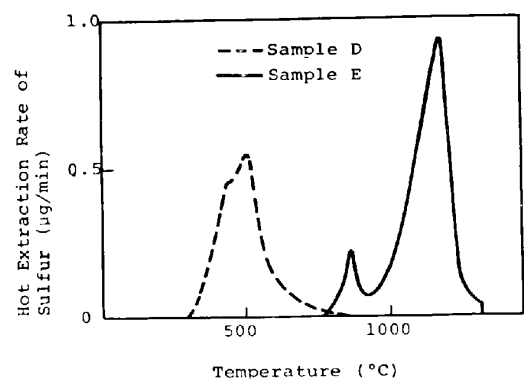


Fig. 10. An example of HHE phase analysis of sulfur.

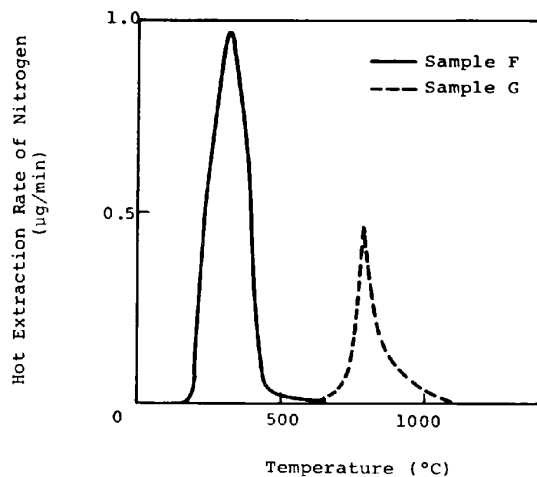


Fig. 11. An example of HHE phase analysis of nitrogen.

ことが、両試料の電気分解残渣のX線回折により確認されている。試料Dでは、約 300°C からSの加熱抽出が始まり約 800°C までに全量が抽出されるのに対し、試料Eでは 800°C から抽出が始まり約 1200°C で抽出が完了する。このように、FeS と MnS を分別できるだけでなく HHE カーブは試料中の REM, Ca などの硫化物形成元素によつて大きく変化し⁹⁾、HHE 法によつて S 状態分析が可能である。

4.3 N 状態分析

N についても同様に、HHE 分析の例を Fig. 11 に示す。試料Fは Fe-N 2元合金であり、N の大部分がフリー窒素として存在している。Fe-C 2元合金のCと同様に、この試料のN抽出曲線にもピークは1つしか観察されない(約 200°C からNが NH₃ として抽出され始め、約 460°C までに全量が抽出される)。これがフリー窒素にもとづくピークである。Nの加熱抽出開始温度もCと同様に、試料表面の酸化皮膜の還元除去温度に対応している。試料Gは Fe-Si-N 3元合金で、Nの大部分は Si₃N₄ として存在することがX線回折で確認されている。この試料では、Nは約 680°C から抽出が始まり約 1070°C で完了する単一のピークが観測される。これが Si₃N₄ の加熱抽出ピークである。Mn を含有する試料ではフリー窒素は 600°C までに抽出され⁷⁾、それ以上で現れる窒化物の HHE ピークの温度は析出窒化物の種類によつて変化するので HHE 法によつて N 状態分析が可能である。

鋼中 N に関しては、クーロメーターを検出端とする HHE 分析をすでに報告⁷⁾したが、本報での結果は雰囲気露点のちがいによる影響(本装置では定量系がドライシステムのため反応雰囲気低露点になつていて反

応開始温度が低くなつている)以外は前報⁷⁾の結果と同じである。

5. 考 察

5.1 加熱抽出開始温度について

各非金属元素が気体水素化物を生成して加熱抽出され始める温度は、試料表面の酸化皮膜が水素によつて還元され始め金属鉄が表面に現出し水素化物生成反応の触媒としての機能を開始する温度に対応している。これについて、すでに熱力学的考察¹⁾を加えたが、本装置では試料上を通過した水素ガス中の H₂O 分圧を分析することが可能となつたため、これを実験的に確認した。すなわち、Fig. 12 に示すように試料(H)上を通過した水素中の H₂O 濃度は約 170°C から上昇し始め 220°C でピークに達し再び減少し約 300°C で常温時と同じに戻り、試料表面の酸化皮膜が完全に還元除去されたことを示している。これに対応してCおよびNの加熱抽出(それぞれの第1ピーク)がはじまつている。Fe-S 系試料のS抽出がC, N に比べて遅れるのは、鋼中Sの拡散係数が約 200°C では $2.9 \times 10^{-23} \text{cm}^2/\text{s}$ と非常に小さいためである。なお、約 850°C で H₂O 濃度が再び大きくなるのは鋼中酸化物の還元、また 1000°C 以上で連続的に増加するのは炉心管(アルミナ)の部分的な還元に由来すると考えられるが詳細は今後検討の予定である。

5.2 HHE 分析の定量下限について

Table 1 に示した質量分析計の検出下限を用いて、

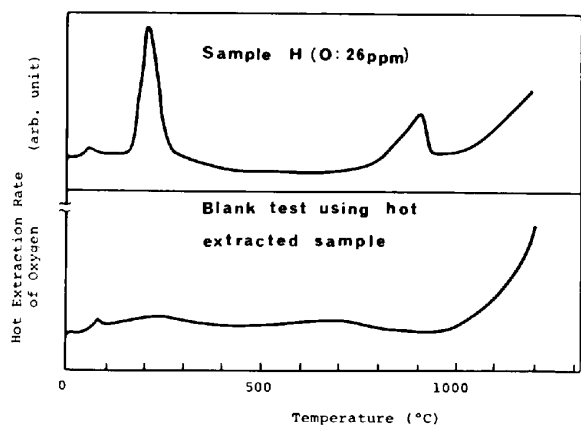


Fig. 12. HHE curve of oxygen.

Table 8. Lower limit of determination and detection limit of extraction rate.

	C	S	N
Detection limit of extraction rate (ug/min)	0.027	0.010	0.023
Lower limit of determination (w/w ppm)	1.0	0.01	1.0

(3)式から加熱抽出速度 ($\mu\text{g}/\text{min}$) の検出下限が求められる。さらにこれを定量時間について積分して定量下限 ($S/N=10$ で計算) が求められる (Table 8 参照)。この定量下限は従来法の定量下限に比べると非常にすぐれている。その理由は、主にこれら水素化物に対する質量分析計の検出感度がすぐれていることによつている。このように定量下限が非常に低いため、HHE 法は単に状態分析法としてだけでなく高純度鋼中の極微量非金属元素の定量法として新しい応用が考えられる。

5.3 鋼中 P の HHE 反応について

4章の測定例で述べた C, S, N, O に加えて、鋼中に含まれる非金属元素として P が挙げられる。しかし、これまで本装置を用いておこなつた実験では、P の水素化物であるホスフィン (PH_3) は検出されていない。また HHE 反応前後の試料中の P 濃度には変化が見られない。これは、 CH_4 , H_2S , NH_3 , H_2O などが鋼表面で生成される反応と異なり PH_3 の生成反応に対し、Fe が触媒として全然貢献しない¹⁰⁾ ことに由来していると考えられる。

6. 結 論

水素気流中加熱抽出法による鋼中非金属元素状態分析装置を開発した。その特徴は以下のとおりである。

(1) 微細に切削した鋼試料を水素気流中で、室温から一定の昇温速度で加熱し、鋼中の C, N, S をそれぞれ CH_4 , NH_3 , H_2S として抽出する。

(2) 抽出した各ガスを、ガラスキャピラリーを介して直接、質量分析計に導入する。

(3) したがつて、加熱温度に対応して変化する各水素化物の抽出速度を併行して追跡することが可能である。

(4) 質量分析計を用いることにより、微量に至るまで精度良く分析できる。

(5) コンピュータにより測定とデータ処理を自動化したので分析に熟練を必要としない。

本装置を用いた、鋼中 C, N, S の HHE 状態分析の例をいくつか示した。

補 遺

各ピークの形状を仮定してピーク分離を行う方法¹¹⁾¹²⁾ について簡単に述べる。適合のための誤差判定として最小 2 乗法を用いる。すなわち、変数 x_i の n 個の等間隔分点における観測値を $Y_i (i=1, 2, \dots, n)$ とし、いくつかの波形成分の合成値 $F_1 = F(x_i, P_1, \dots, P_m)$ との誤差

$$Q = \sum_{i=1}^n W_i (F_i - Y_i)^2 \dots \dots \dots (1)$$

を最小にして適合させる。ここで、 $P_j (j=1, 2, \dots, m)$ は各波形のパラメータである。各パラメータに第 1 近似 P_j' を与えて、 $\Delta P_j = P_j - P_j'$ とおき、さらに適合関数を Taylor 展開して線型化すると、次式が得られる。

$$F(X_i, P_1 \dots P_m) = F(X_i, P_1' \dots P_m') + \sum_{j=1}^m \frac{\partial F}{\partial P_j} (X_i, P_1' \dots P_m') \Delta P_j \dots \dots \dots (2)$$

上式を次式のように略記する。

$$F_i = F_i' + \sum_{j=1}^m \left(\frac{\partial F_i}{\partial P_j} \right)' \Delta P_j \dots \dots \dots (3)$$

こうして得られた n 個の式から $\frac{\partial Q}{\partial (\Delta P_j)} = 0$ として m 個の正規式

$$\sum_{j=1}^m \Delta P_j \sum_{i=1}^n W_i \left(\frac{\partial F_i}{\partial P_j} \right)' \left(\frac{\partial F_i}{\partial P_k} \right)' = \sum_{i=1}^n W_i (Y_i - F_i') \left(\frac{\partial F_i}{\partial P_k} \right)' \dots \dots \dots (4)$$

が得られる。この連立方程式を解いて各パラメータの補正量 ΔP_j を求め

$$P_j'' = P_j' + \Delta P_j \dots \dots \dots (5)$$

を第 2 近似として同じ操作を繰り返す。こうして必要なだけ適合誤差が小さくなるまで逐次計算を繰り返し、各パラメータの近似値を決定する。

特に、ピークの波形として Gauss 型を仮定し、簡単のためピークは 1 つだけとすると、

$$F = P_1 \exp \left\{ - \frac{(X - P_2)^2}{P_3^2} \right\} \dots \dots \dots (6)$$

に対し、

$$\frac{\partial F}{\partial P_1} = \exp \left\{ - \frac{(X - P_2)^2}{P_3^2} \right\} = \frac{F}{P_1} \dots \dots \dots (7)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial F}{\partial P_2} &= P_1 \exp \left\{ - \frac{(X - P_2)^2}{P_3^2} \right\} \times \frac{2(X - P_2)}{P_3^2} \\ &= F \times \frac{2(X - P_2)}{P_3^2} \dots \dots \dots (8) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial F}{\partial P_3} &= P_1 \exp \left\{ - \frac{(X - P_2)^2}{P_3^2} \right\} \times \frac{2(X - P_2)^2}{P_3^3} \\ &= F \times \frac{2(X - P_2)^2}{P_3^3} \dots \dots \dots (9) \end{aligned}$$

である。

文 献

- 1) 川村和郎, 大坪孝至, 森 隆: 鉄と鋼, 60 (1974), p. 108
- 2) H. KELLER and K. H. SAUER: Arch. Eisenhüttenwes., 46 (1975), p. 331

-
- 3) 石井照明, 井樋田陸: 鉄と鋼, 57 (1971), p. 86
 - 4) J. B. HEADRIDGE and G. D. LONG: *Analyst*, 101 (1976), p. 103
 - 5) 大坪孝至, 宮坂明博: 鉄と鋼, 69 (1983), p. 163
 - 6) 化学便覧 (日本化学会編) (1958), p. 898 [丸善]
 - 7) 大坪孝至, 宮坂明博, 安田 浩, 吉田育之: 鉄と鋼, 66 (1980), S 399
 - 8) 大坪孝至, 古川 洸, 宮坂明博: 鉄と鋼, 67 (1981), S 1099
 - 9) 大坪孝至, 古川 洸, 宮坂明博: 鉄と鋼, 68 (1982), S 318
 - 10) 触媒便覧, 第II巻 物質の触媒能 (1964), p. 873 [日ソ通信社]
 - 11) S. M. POBERTS, D. H. WILKINSON, and L. R. WALKER: *Anal. Chem.*, 42 (1970), p. 886
 - 12) J. PITHA and R. N. JONES: *Can. J. Chem.*, 44 (1966), p. 3031
-