

技 術 資 料

鉄鋼ガス成分分析法の展望*

神 森 大 彦**

A View on the Method for Analysis of Gas Components in Iron and Steel

Ohiko KAMMORI

1. 結 言

鉄鋼中のガス成分、すなわち酸素、水素、窒素は、微量でも鋼材の性質に著しい影響を与えるので、わが国では学振製鋼第 19 委員会が中心となつて戦前から精力的な研究がつづけられ、その成果は鉄鋼化学分析全書第 8 巻にまとめられている¹⁾。

最近、金属中ガス分析法の進歩として総論に金属中のガスの挙動、ガス分析法の概括²⁾が、つづいて真空溶融法³⁾、同位体希釈法⁴⁾、放射化分析法⁵⁾、不活性ガス溶融法⁶⁾、発光分光分析法⁷⁾が詳述された。これから明かなように最近では鉄鋼中ガス分析にも原理の異なつた各種の方法が開発され、各国で市販される多様な装置が目的に応じて各事業所に直接輸入され使用されている現状である。そこで前記総説との重複を避け、ここでは実用面に重点をおいて市販装置の比較と、標準試料および試料採取法について述べる。

2. 鉄鋼中のガス成分

鉄中の酸素は 1600°C で 0.23% まで溶解するが、凝固時に主として一酸化炭素となつて逃げ鋼材中では 0.01~0.03% 程度となる。この酸素は主として酸化アルミニウム、二酸化けい素、酸化鉄、酸化マンガンなどの非金属介在物として存在し、残余の極微量が格子侵入型固溶体として鉄中に残る。

鉄中の水素は 1600°C で 1 気圧の水素を飽和させた場合 0.0027% まで溶解するが、凝固時に容易に拡散して逃げ鋼材中では 2~10 ppm 程度となる。この水素は原子状で鉄格子中に侵入型として固溶しているが、固定することなく毎秒数格子間を飛行移動している。特殊鋼では約 5ppm 以上の水素が存在すると割れの原因となり、破面に銀灰色の白点がみられる。

鉄中の窒素は 1600°C で 1 気圧の窒素を飽和させた場合 0.045% まで溶解するが、凝固時に窒素を放出し鋼材中には 0.001~0.03% 程度が残る。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ているが、残余は鉄格子中に侵入型として固溶している。

これらの鉄鋼中のガス成分の含有率や形態は、製鋼法、造塊法、分塊圧延方法によつても異なり、また鋼種すな

わち共存元素の種類と量によつても影響をうける場合が多い。一般に鉄鋼中のガス成分は鋼材の性質を劣化させることが多いので、その量を減らす工夫が行なわれ、最近盛んになつた真空脱ガス、真空鑄造もその一つである。また最近では鋼中のガス成分を利用する試みも行なわれ、窒素を添加した IN 鋼は高張力鋼の一つとして市販されており、従来有害とされていた非金属介在物も微細に分散させて鋼の抗張力を増す研究も試みられている。

3. 鉄鋼中の酸素分析方法

3.1 鉄鋼中の酸素分析方法の分類

鉄鋼中の酸素分析方法は、つぎのように形態別分析方法と全酸素分析方法に分けられる。

A 形態別分析方法

- (1) 酸分解法 硫酸法、硫硝酸法など
- (2) ハロゲン(よう素、臭素)アルコール法
- (3) 電解法
- (4) 真空溶融法、塩素法、水素還元法など

B 全酸素分析方法

- (1) アルミニウム還元法
- (2) 真空溶融法
- (3) 不活性ガス溶融法
- (4) 同位体希釈法
- (5) 発光分光分析法
- (6) 放射化分析法

このうち形態別分析方法是、普通には非金属介在物分析方法と呼ばれ、非金属介在物の大きさと組成や鋼塊、鋼材における分布を調べて、その成因、脱酸剤の効果と優劣、鋼材の疵や疲労強度との関係を明かにする目的で実用され、研究が続けられている。学振製鋼第 19 委員会における研究成果は、鉄鋼化学分析全書第 8 巻¹⁾に詳細にまとめられている。また、日本鉄鋼協会共同研究会鉄鋼分析部会では鋼中非金属介在物分析小委員会を設けて、非金属介在物分析方法の標準化、適用鋼種と妨害元素の種類と範囲、分析精度を共同実験によつて確認する作業を行なつており、いずれ報告が出る予定なのでここ

* 昭和42年8月1日受付(依頼技術資料)

** 八幡製鉄(株)東京研究所 工博

表 1 真 空 溶 融 法 鋼

装 置 名 (発 売 元)	加 熱 系	黒鉛るつぼ	排 気 系	分 析 系
学振型 (通称) (離合社)	高周波誘導加熱装置 出力 3kW, 300kC 最高 2400°C 常用 1850°C	外径 26 mm ϕ 内径 20 mm ϕ 高さ 75 mm	油回転真空ポンプ 50 l/min $\times$ 2 水銀 拡散ポンプ 3 段 5 l/sec 水銀滴下ポンプ 3 連	マイクロオルザット方式, 自記兼用ピュレ ット 10 ml, 0.002 ml 刻み, 封液 水銀
Feichtinger Gas Analyzer (Ströhlein (独)) (丸本工業)	二重円筒炭素抵抗発熱体 200 V 12.5 kVA 最高 2250°C 常用 1950°C 炉内常用圧力 1×10^{-4} Torr	外径 30 mm ϕ 内径 20 mm ϕ 高さ 75 mm 内容積 Fe 60 g	油回転真空ポンプ 自動テッペラー型メ ンブランポンプ 0.3 m ³ /hr (大気圧), 水銀拡散ポンプ 3 段 12 l/sec (背圧 10^{-3} – 10^2 Torr)	マイクロオルザット方式 恒温槽付, 分析ガス量 0.1~1.03 ml STP. 読取目盛 0.0005 ml, マイクロメーター使用
定容測圧法 S H O 型 (離合社)	高周波誘導加熱装置 出力 3kW, 300kC, 最高 2400°C 常用 1850~1900°C	外径 26 mm ϕ 内径 20 mm ϕ 高さ 75 mm 内容積 Fe 50 g 空焼 2100~2400°C で 2~6hr	油回転真空ポンプ 50 l/min, 水銀拡散ポンプ 2 段 70 l/sec $\times$ 2 段 5 l/sec $\times$ 2 段 20 l/sec	定容測圧法, オイルマ ノメーター使用自記お よび数値表示式 CO は CuO 酸化アスカ ライト吸収, 水は無水 リン酸吸収, 残余 N ₂
Balzers Exhalograph E A 1 (Balzero (リヒテン シュタイン) 伯東 (株))	円筒炭素抵抗発熱体 380V, 9kW 最高 2200°C 常用 700~2000°C 冷却水 12 l/min (3~6 atm) 常用 10^{-6} Torr	外径 内径 高さ 内容積 Fe 60~80 g	油回転真空ポンプ 1 m ³ /hr $\times$ 2 油拡散ポンプ 3 段 160 l/sec	定容測圧法, CO 赤外 線吸収法, H 熱伝導度 法, N 残余ガス 分析ガス量 1 ml STP 分析値チャート記録方 式
NRC Model 912-D (NRC Equipment Corporation (米)) 日本真空技術(株)	高周波誘導加熱装置 450kC, 3kW	外径 22 mm ϕ 内径 16 mm ϕ 高さ 90 mm	水銀拡散ポンプ テッペラーポンプ 油拡散ポンプ 油回転真空ポンプ	定容測圧法 CuO 酸化, 凝縮気化, マクレオドゲージ測圧 方式
Heralus Vacuum Fusion Analyzer VH6 (W.C. Heraeus GMBH (西独)) (八洲貿易(株))	高周波誘導加熱炉 200V, 10kVA, 300 kC, 常用 1900~2000°C, 冷却水 30 l/min 常用 2×10^{-6} Torr	保温黒鉛粉末使用せ ず, 黒鉛るつぼ, 黒 鉛支持棒付, 石英外 筒は水冷	油回転真空ポンプ 3 m ³ /hr 自動テッペラーポン プ 300 ml 水銀拡散ポンプ 6 l/sec (背圧 10^{-1} ~ 10^{-2} Torr)	ガスクロマトグラフ方 式, アルゴン消費量 3~4 l 1hr 自記式
Leco Model 578-000 (Laboratory Equipment Corp. (米)) 日商株式会社	炭素円筒抵抗炉 2~14V $\times$ 300A. 入 力 230V, 15kW 最高 2300°C 常用 1950°C 冷却水 4 gal/min	外径 内径 高さ 内容積 Fe 32 g	油回転真空ポンプ 油拡散ポンプ 水銀拡散ポンプ $\times$ 2	定容測圧法 CO は Hopcarite 酸化, Ascarite 吸収, H ₂ O は cold trap 捕集

では形態別分析方法については触れないことにする。

以下に全酸素分析方法の各方法についてその特徴を述べ、主な市販装置の仕様の比較を行なう。

3.2 アルミニウム還元による溶鋼中の酸素分析方法

溶鋼の汲みとり試料にアルミニウムを加えて酸素を酸化アルミニウムに変え、湿式化学分析法で酸化アルミニウムを定量して酸素量を算出する方法で、溶鋼以外には適用できない。しかし比較的高価な分析装置を必要としないので、製鋼現場の迅速分析法として利用されている。

学振迅速法としてハーティエ法⁸⁾が採用されており、

操作はつぎのとおりで所要時間は14~22 min間である。

アルミニウム鎮静した試料 4 g を硝酸 (1+1) 60 ml および塩酸 10 ml で分解、遠心分離して上澄み液をすて、残さを吸引ろ過し塩酸 (1+1)、混酸 (塩酸 1, フッ化水素酸 1, 水 8) で洗い、白金るつぼに移し灰化強熱し酸化アルミニウムとして恒量にして秤量する。

さらに簡便な比濁法⁹⁾も試みられており、所要時間は13~17 min 間である。

試料 5 g を三角フラスコ (500 ml) にとり、混酸 (硝酸 45, リン酸 15, 水 40) 80 ml を加えて分解し、過硫酸アンモニウム溶液 (40%) 20 ml を加えて静かに煮沸

中 ガ ス 分 析 装 置

空 試 験 値	試料採取量	定量可能範囲 分 析 精 度	分析所要時間 (min)	そ の 他
0.01~0.05 ml/30 min, 1850°C, 空焼き 2100~2400 °C で 2~6hr	0.1~10 g	0.0053 O ₂ /mm oil 0.00067 H ₂ / " 0.0093 N ₂ / "	空焼き 2~6hr 分析 7~9 min	自記式オイル マンメーター併用
0.1 ml/15 min, 1750~1800°C, (COガスとして0.03 ml/15 min以下)	0.5~2 g 6~8 mm φ	0.001~0.1% O ₂ ±10 ppm	排気 10 脱ガス 80~120 ガス抽出 15 ガス分析 7	
0.01~0.03 ml /30 min	0.1~10 g	0.000670mg H ₂ /mm oil 0.00532 O ₂ /mm oil 0.00931 N ₂ /mm oil	排気 脱ガス 2~6hr ガス抽出 7~9 min	
0.001 ml/min, 1600°C	1~5 g, 8 mm φ			
0.005 ml/10 min (Total gas)	1~5 g		抽出 5 min	
1.5~2時間空焼後空 試験 ガス量0.001~0.005 ml	0.1~1 g	0.0001% O ₂ 0.0001% N ₂ 0.00002% H ₂	脱ガス 8 min	
空焼 2300°C で 1hr 以下	0.1~5 g		分析 13 min	

をつづけ、小気泡に変わつてから流水で冷却する。100 ml のメスシリンダーに移し硝酸(1+100)で 100 ml にうすめて混和し、その一部を 40 mm φ 吸収セルに移し 610mμ 付近の吸光度をはかり、酸素含有率既知の同種の標準鋼を使つて同様に処理して作成した検量線を使つて酸素量を求める。

3.3 真空溶融法³⁾

高真空中で強熱した黒鉛るつぽに試料を投入して鋼を溶融し、その中の酸素と黒鉛の反応によつて生じた一酸化炭素を定量して酸素量を算出する方法である。

高真空中で黒鉛を強熱するため装置が複雑で操作に細心

の注意を必要とする難点があるが、歴史が長く詳しく研究されていて標準分析法として使われている。窒素、水素の同時定量もできる装置が多いが、試料からのガス抽出不完全や蒸発金属によるガス吸着などにより負誤差を生じる場合が多いから注意を要する。

真空溶融法の主なる市販装置の仕様をまとめると表 1 のようである。装置を加熱部とガス分析部に分けると、つぎの様式に分類できる。

加熱部	ガス分析部
(1) 炭素抵抗方式	(1) ミクロオルザット方式
(2) 高周波誘導加熱方式	(2) 乾式炭酸ガス吸収方式

表 2 不 活 性 ガ ス 送 気 法

装 置 名 (発 売 元)	加 熱 系	黒鉛るつぽ	清浄酸化系	分 析 系
国際電気伝導度法 (国際電気)	高周波誘導加熱装置 出力 2kW, 2.3MC 最高 2200°C 常用 1800°C	外径 25 mm ϕ 内径 15 mm ϕ 高さ 40 mm 内容積 Fe 約 20 g	スポンジチタン, 約 500°C 五酸化よう素, 約 150°C, チオ硫酸ナ トリウム	電気伝導度法吸収液 $2N \times 10^{-2}$ Ba(OH) ₂ 150 ml, 8~15mV, 記録紙100目盛 1mV
川鉄計器電気伝導度法 (川崎製鉄)	高周波誘導加熱装置 出力 5kW 最高 常用 1800~1850°C	外径 内径 高さ 内容積 Fe 約 20 g	スポンジチタン 酸化銅酸化	電法伝導度法, 吸収液 $10^{-2}N$ - NaOH
Leco Model 534-300 Oxygen Analyzer	高周波誘導加熱装置 出力 4.5kW 最高 2700°C 常用 1900°C 冷却水 2gal/min	外径 内径 高さ 80 mm (内法) 内容積 25 g Fe	スポンジチタン 五酸化よう素酸化 チオ硫酸ナトリウム 吸収	電気伝導度法 Ba(OH) ₂ 溶液に CO ₂ 吸収
国際電気クーロン 測定法 Coulomatic O (国際電気)	高周波誘導加熱装置 出力 2kW, 2.3MC 最高 2400°C 常用 1850°C	外径 27 mm ϕ 内径 16 mm ϕ 高さ 50 mm 内容 Fe 30 g	スポンジチタン約 500°C, 五酸化よう 素, 約 150°C チオ硫酸ナトリウム	クーロン測定法 Ba(ClO ₄) 吸収液使 用, アルゴン250 ml /min 自記分析値表示
Ströhlein Abresh-Lemn 型 クーロン測定法 (Ströhlein & Co) (丸本工業(株))	炭素円筒抵抗加熱装置 0~27.5V $\times$ 550A 最高 2000°C 常用 1600~1900°C 冷却水 900 l/hr	外径 内径 高さ 小型で毎回または 5 定量毎に取替	アルゴンは 99.99% 以上の純度のものを 用い, CO の酸化に は Schütz reagent 使用	クーロン測定法 Ba(ClO ₄) 吸収液使 用, アルゴン250 ml /min, 自記 分析値表示
Leco Model 734-300 Laboratory Equipment Corp. (米) 日商株式会社	高周波誘導加熱装置 出力 4.5 kW 最高 2700°C 常用 1900°C 冷却水 0.4gal/min	外径 内径 15 mm ϕ 高さ 80 mm (内法) 内容積 25 g Fe	ヘリウムはスポンジ ジルコニウムで精製 CO は酸化銅で CO ₂ に酸化	モレキュラーシーブ でトラップ後 CO ₂ は シリカゲルカラムを 通り, サーミスター 熱伝導度検出器で検 出され, ブリッジ回 路で積分し分析値表 示
炭素弧光放電溶融法 (西進商事(株))	炭素電極弧光放電 1.5kW (35V $\times$ 45A) 常用約 3000°C	黒鉛電極	アルゴンガス	ガスクロマトグラフ 熱伝導度方式

(3) 炭素弧光放電方式 (3) 赤外線吸収方式

(4) 質量分析方式

炭素抵抗方式は、低電圧大電流による炭素抵抗の発熱を利用する方法で、比較的に装置が簡単で正確な温度を保つことができ安価となる長所があるが、昇温に時間がかかり空試験値が高くなる短所がある。

高周波誘導加熱方式は、黒鉛るつぽを誘導加熱する方法で、高周波発生装置を必要とするため高価で、抽出ガスのグロー放電による誤差を生じる短所があるが、昇温が迅速で空試験値を小さくできる長所がある。

炭素弧光放電方式は、炭素電極を黒鉛るつぽとして低電圧大電流による弧光放電で得られる高温を利用する方法で、高温が簡単に得られ空試験値を小さくできる長所があるが、黒鉛の揮散が著しく連続作業に不便な短所がある。

マイクロオルザット方式は、最も古くから用いられている単純で確実なガス分析方法で、最近では封液に水銀を用いガス量が 0.0005 ml まで読取れる精巧なもので市

販されているが、ガス量を常圧で測定するので常圧まで戻す必要がありガス分析に人手がかかる。

乾式炭酸ガス吸収方式は、固体炭酸ガス吸収剤を用いる方法で、減圧のまま使用できるので一定容積内のガス圧力を測定してガス量を求める、いわゆる定容測圧法には欠かせないが、現在のところガス循環が自動化されていないので分析に人手がかかる。

赤外線吸収方式は、非分散型赤外線吸収一酸化炭素ガス分析装置を用いたもので、高価となる欠点があるが減圧のまま使用でき一酸化炭素を酸化する必要がなく自動記録方式のものもあつて作業性がよい。

質量分析方式は、小型質量分析計を使つて抽出ガスを直接測定する方法で、高価となる欠点があるが極微量ガスの分析に適し抽出ガスを刻々分析して記録してガス量の測定が不用な長所がある。

最近では真空溶融法に、ガスクロマトグラフ分析方式を使つた装置が市販されており、アルゴン消費量が少なく自記式で便利のようである。

鋼中ガス分析装置

空試験値	試料採取量	定量可能範囲 分析精度	分析所要時間 (min)	その他
0.0005% O ₂ /g/5 min, アルゴン 150 ml/min, 空試験 値補償回路付	1~5 g, 6 mm ϕ 常用 1 g $\times$ 20	0.001~0.03% O ₂ , ± 5 ppm	空焼き 2200°C 60~120 min 分析 5 min	
		0.0002~0.035% O ₂ /1 g sample 0.0002%/g	空焼き 10 min 分析 5 min	
0.0005% O ₂ /g/5 min, るつぼの空焼き2400°Cで アルゴン500 ml/minで 60~70 min	0.5~5 g, 6 mm ϕ 常用 1 g $\times$ 30	0.001~0.1% O ₂ ± 5 ppm	空焼き 2400°Cで 60~70 min 分析 4~14 min	
0.4 ppm O ₂	0.5~5 g	2×10^{-4} mg O ₂ /0.5 g 0.5 ppm	空焼き約 2000°C でアルゴン 600 ml /min で約 5 min 分析 2.5 min	
0.5 ppm O ₂ 2700°Cで30 min 間 空焼きを行なうのに専 用の高周波誘導加熱装 置が使えるようになって いる	0.5~5 g	0.5 ppm~0.1% O ₂ /1 g sample	空焼き 30 min 間 分析 2.5 min	
約 3000°Cで空焼き, 空試験値は 0.25 mg O ₂ /10 min	0.5~1 g		空焼き 1 min 間 分析約 4 min 間	

3.4 不活性ガス溶融法⁶⁾

不活性ガス溶融法は、高純度のアルゴンまたはヘリウム気流中で黒鉛るつぼを強熱し、これに試料を投入して溶融し、鉄鋼中の酸素と黒鉛との反応によつて生ずる一酸化炭素を定量して酸素量を算出する方法である。

真空を必要としないので装置の気密、連結が簡単となり、試料の連続投入が容易となり、また生じた一酸化炭素を不活性ガスで分析系に運ぶことができるのでポンプ類が不要となり、全体として真空溶融法に比べ装置が単純で取り扱いが容易なのが特徴である。戦後高純度酸素の需要の急激な増大に伴い希ガスも安価で簡単に入手できるようになり、これに応じて不活性ガス溶融法の装置も表2に示すような多種が市販されるようになった。

この場合の加熱系には、真空溶融法の場合と同様に炭素抵抗加熱、高周波誘導加熱、炭素弧光放電の各方式が使われるが、定量系は異なり電気伝導度測定、電量測定、赤外線吸収、ガスクロマトグラフィー、同位体希釈の各方式が使われている。窒素、水素の同時定量も可能であ

るが、本法は歴史が浅く酸素についても特殊な試料では正確度に問題があるくらいなので、窒素、水素については適用に注意を要する。

電気伝導度測定方式は、酸素と黒鉛の反応によつて生じた一酸化炭素を酸化して炭酸ガスとし、これをアルカリ溶液に吸収させて吸収前後のアルカリ溶液の電気伝導度の差を測定する方法で、装置が比較的簡単であるため安価であるが、吸収溶液の温度変化が電気伝導度に鋭敏に響くので、液温に対し $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 以下の恒温を必要とする。

電量測定方式は上の場合と同様にして得た炭酸ガスをアルカリ溶液に吸収させた pH の変化を、元に戻すまで吸収液を電解するのに要する電気量を測定する方式で、吸収液をとり代える必要がなく分析値を数字表示する機構を組みこみやすいので作業性がよいが、やや高価となる難点がある。

赤外線吸収方式は、一酸化炭素のまま非分散形のものと感度よく迅速に測定できるので、試料をそう入するだ

けで後は全自動式の 2.5 min 間で定量できる装置も市販されている。

ガスクロマトグラフ方式は、酸素、水素、窒素の同時定量に適しており、感度も高いが窒素定量の感度を高めるにはヘリウムガスを必要とする。

3.5 同位体希釈法⁴⁾

同位体希釈法は、定量しようとする目的元素すなわち酸素の天然同位体組成と異なつた濃縮同位体をトレーサーとして一定量を試料に添加し、抽出した一酸化炭素中の酸素の同位体組成の変化から試料中の酸素量を算出する方法である。

鉄鋼中の酸素分析には ^{18}O でラベルした鉄粉、酸化水銀または一酸化炭素が濃縮同位体として使われている。ガス抽出には真空溶融法、不活性ガス溶融法のいずれを用いてもよいが、ガス分析には ^{18}O の識別が必要なので、質量分析法か高分散発光分析法などが使われる。

この方法は、ガス抽出が終了しなくても $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 比が一定したらガス量を求めることなく酸素量を求めることができるので、ガス抽出に時間がかかる鋼中窒素分析などに利用すると分析時間の短縮に有効であるが、酸素ではガス抽出が容易なのであまり有効でない。そこで従来は各種鋼中酸素分析方法の定量条件の検討や、分析装置の研究に使われているだけで、濃縮同位体の適当な加工品が市販されない以上、将来も作業分析に実用化される見込みは薄い。

3.6 発光分光分析方法⁷⁾

発光分光分析方法には、鉄鋼試料を電極として放電させ直接酸素スペクトル線の強度をはかるか、黒鉛電極に試料を乗せ真空中または不活性ガス中で放電させて得られる高温によつて試料を溶融し、ガスを抽出して更めて放電させて得られる酸素スペクトル線の強度をはかる方法が使われる。

この方法を発光方法で分類して概説すると、高圧火花放電法では真空分光器を用い OV 629.73 Å の強度が測定され、低圧衝撃放電法では水素または窒素の低圧中で、低圧濃縮火花放電法では真空中でそれぞれ発光が行なわれ遠紫外部の酸素スペクトル強度が測定され、直流アーク放電法では真空中またはアルゴンの低圧中で試料を溶融してガス抽出後 OI 7772 Å/ArI 7891 または 8006 Å で酸素分析が行なわれ、放電管法では真空溶融して得た一酸化炭素ガスを中空陰極放電して生じた帯スペクトルまたは OI 7772 Å の強度を測定して酸素分析を行なっている。発光分光分析値を真空溶融法分析値と比較した例も多く、ほぼ一致するときと一致しないときもある。

この原因として火花放電法による鋼中酸素の直接定量は、局所分析であるため試料の偏析や酸素の化合形態の影響が考えられるが、アーク放電法では試料溶融ガス抽出を行なうのでこの点は問題がないと思われる。

一般に火花放電法は迅速であるが酸素スペクトルの強度測定が遠紫外部で行なわれるため専用の高真空装置を必要とし、アーク放電法は黒鉛電極を使つてガス抽出を行なうのでやや時間がかかるが可視部での酸素スペクトル強度測定が可能なので普通の分光器を使うことができる。以上の理由から近い将来ではアーク放電法の改良研究が進められると思われ、またアーク放電溶融の技術は真空溶融法や不活性ガス溶融法に積極的にとり入れられ

つつある。

3.7 放射化分析方法⁵⁾

放射化分析方法は、速中性子を試料表面に照射して酸素の核反応によつて得られた放射性物質の放射能を計数して酸素量を求める方法である。

放射化に用いられる核反応には、 $^{16}\text{O}(t, n)^{18}\text{F}$ (T_{1/2} 112 min), $^{18}\text{O}(\gamma, n)^{15}\text{O}$ (T_{1/2}, 124 sec), $^{16}\text{O}(n, p)^{16}\text{N}$ (T_{1/2}, 7.35 sec) などがある。このうち (n, p) 反応による場合がイオン加速器が安価小型ですみ、この反応で酸素の変換で生じた ^{16}N は 6~7 MeV の高エネルギーの γ 線を放出して他の反応生成物からの放射線のエネルギーよりも圧倒的に高いので妨害が少なく、 ^{16}N の半減期が短いので中性子衝撃により約 1 min 間で飽和に達するなどの利点があるので、この反応による鋼中酸素分析の研究が多い。

中性子源は $^3\text{H}(d, n)^4\text{He}$ (Q-value=17 MeV) 反応によるものが多く、試料は 12 mm ϕ $\times$ 10 mm (8~9 g) の大きさのものをエメリーペーパー (No. 100~400) で研磨クロロホルム洗浄後表面を中性子衝撃し、ポリエチレン気送管を通じて急速に計数装置に送り、ただちにヨウ化ナトリウム結晶を使つた検出器で 0~30 sec, 30~60 sec の計数を行ない、両者の差を使つて検量線から酸素量を求める。

検量線はサッカロース ($\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}_{12}$) を黒鉛粉末に混ぜて加圧成形したペレットと黒鉛粉末単体のペレットを用い、上と同様にして得た計数値を使つて両者の差から計数値とサッカロース中の酸素量との関係を求めて作成する。

この方法は試料調製後非破壊で 2 min 間以内で分析が可能であり、分析精度も真空溶融法に劣らないが、イオン加速器が必要なので他の鉄鋼ガス分析装置に比べ 2 桁程度高価なことが決定的に作業分析に利用されない理由で、定量下限も (n, p) 反応による場合は 7 ppm 程度である。

本法は(株)神戸製鋼所で試験した報告¹⁰⁾がある。

3.8 鉄鋼中の酸素分析方法における共存元素の影響

溶融法による鉄鋼中の酸素分析方法において、アルミニウム、チタン、けい素、クロム、マンガンなどの量が増すと、その蒸着膜に一酸化炭素が吸着されて低値の原因となることが知られている。これを防ぐには蒸着膜の生成を少なくするように黒鉛るつぼの形状を工夫したり、アルミニウム蒸着の防止にはすずを添加したり、吸着しない間に一酸化炭素を迅速にガスだめに移すよう排気速度の大きい真空ポンプを採用したり各種の対策がとられている。

真空溶融一定容測圧法では、黒鉛るつぼを細長型にしてアルミニウム蒸着を防止¹¹⁾、モリブデン板製フードをつける¹²⁾¹³⁾、すずを加えて一酸化炭素の吸着を少なくする¹³⁾などの工夫がなされているが、フードをつけた場合でもアルミニウム 0.87%, マンガン 1.5% ですでに低値の原因となるという¹³⁾。

炭素弧光放電溶融一凝縮気化法では、高温溶融が行なわれ黒鉛その他の金属の蒸着が著しいが、日常鋼種では一酸化炭素の吸着は無視できるという¹⁴⁾。

真空溶融一赤外線吸収法を採用したバルザスの装置で酸素分析するときは、アルミニウム 1.23%, マンガン

表 3 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)

炭素抵抗炉法	7	マイクロオルサット法	15
高周波誘導加熱炉法	69	定容測圧法	33
炭素弧光法	5	電気伝導度法	12
真空溶融法	56	電量測定法	6
不活性ガス溶融法	25	赤外線吸収法	10
		質量分析法	1
		ガスクロマトグラフ法	4

表 4 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 5 鋼中酸素分析共同実験結果のまとめ

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	68
	酸素分析値総平均 (ppm)	36	382	20	126	136	187	66
	酸素分析値範囲 (ppm)	97	223	46	63	91	97	64
	変動係数 (CV)	23	9	20	8	11	10	14
偏析試験	分析回数	20	20	10	10	11	11	10
	酸素分析値平均 (ppm)	33	381	18	125	125	197	64
	酸素分析値範囲 (ppm)	3	9	6	12	8	13	10

1.30%, クロム 2.25% までの共存は妨害とならず, ニッケル浴を使えば許容量は約 2 倍になるという¹⁵⁾。

以上のように一酸化炭素の吸着については, 現在でも実験が続けられているが, 分析方式や装置によっても差があり, 決定的な研究は見当たらない。

次にいおう快削鋼のようにいおう含有率が高い場合の鋼中酸素分析におけるいおうの影響については, 最近研究が行きとどき真空溶融一定容測圧法では一応の対策がたてられるようになった。

鋼中のいおうは, 黒鉛るつぼ中で試料を融解したとき主として二硫化炭素となつて捕集ガス中に混入し, 一酸化炭素を酸化する際に二硫化炭素も酸化されて炭酸ガスと亜硫酸ガスとなり, 酸素分析に正誤差を与える¹⁶⁾¹⁷⁾¹⁸⁾。真空溶融一定容測圧法では, ガス抽出ポンプとガス捕集ポンプとの間に液体窒素で冷却したトラップを置いて二硫化炭素を固定除去後一酸化炭素を酸化する方法でいおうの影響を除いている。

赤外線吸収法¹⁹⁾や電量測定法²⁰⁾についても, いおうの影響が調べられているが, いずれも原理的に云えば二硫化炭素が酸化されて炭酸ガスを生じたときは正誤差の原因となるから, 上述のようにあらかじめ除去するか二硫化炭素のみの酸化を防ぐことが必要である。

4. 鉄鋼中の酸素分析実施状況

鉄鋼中の酸素分析装置は表 1 および表 2 に示したよう

に多種多様であるが, これらの装置の実用状況や正確度分析精度の比較がわかれば新規増設や使用上に参考となることが多い。幸い学術振興会製鋼第 19 委鉄鋼ガス分析協議会において, 表 3 に示す 81 装置を用い表 4 に示す 7 種の共同実験用試料で比較実験が行なわれたので, 昭和 41 年中に得られた実験結果を, つぎに要約する。

上記共同実験の目的が, 鋼中酸素分析実施状況の調査にあつたので, 試料調製は各社が社内標準試料を作っている方法に準じて行なつた。すなわち 6~8 mm φ の線材の一定間隔毎に試料を採取して偏析試験を行ない, 管理限界内で酸素に偏析が認められないものを選び, 約 20 cm の長さに切断して一連番号をつけ, 無作意に試料をとつて各実験箇所へ送付した。送付された試料は各実験箇所では, 日常作業分析に混ぜて各自の作業分析条件下で独立 5 回の分析を実施した。ただ試料表面の仕上げ研磨だけはカーボランダム系研磨紙を使用するように指定した。したがって試料秤取量は 0.2~7 g にばらついたが 1~2 g の場合が多く, ガス抽出温度も 1700~2300°C (炭素弧光法では約 4000°C) に広がったが 1750°C の場合が多かつた。このようにして得た分析結果をまとめると表 5 のようである。

共同実験用試料として実用鋼を使つたので, 大形介在物の偏在によつて異常値を示す恐れがあり, 装置も各種各様のものを各自の作業条件で使用したので当然相当のばらつきが予想されたが, 表 5 の実験結果は予想以上の

変動係数がみられ特に酸素含有率の小さい場合に変動が著しかった。このため真空溶融法と不活性ガス溶融法および各装置間の有意差検定では、組み合わせの場合も含めて有意差は認められなかった。

今後は有効な検定を可能にするため、可能な範囲で作業条件を規定して共同実験を繰り返すとともに、偏析の少ない優れた標準試料を準備する必要があると思われる。

5. 鉄鋼中の水素分析方法

5.1 鉄鋼中の水素分析方法の分類

鉄鋼中の水素分析方法を分類すると、つぎのとおりである。

- (1) 真空加熱抽出法
- (2) 不活性ガス送気法
- (3) 真空溶融法
- (4) 同位体希釈法
- (5) 発光分光分析法

このうち作業分析に広く使われているのは、真空加熱抽出法、不活性ガス送気法および真空溶融法である。

同位体希釈法は同位体濃縮度既知のガスの一定量を、試料を入れてある真空容器内に入れ、加熱して気相および固相間の同位体交換平衡が成立したとき、気相中の同位体濃度を発光分光分析で求めて試料中の水素量を計算する方法である。同位体濃縮物質として重水素が用いられ、本法による結果は真空加熱抽出法分析値とほぼ一致すると言う。

本法は同位体平衡に達するまでの時間は約 1 hr で足りるが、重水素の入手が簡単でなく、同位体の分離測定には質量分析または高分散発光分光分析が必要であるので、現状では作業分析に実用される見込みは薄い。

発光分光分析法は、真空中または低圧ヘリウムガス中

で銀を対極とし、低圧衝撃放電法または低圧濃縮火花放電法で発光させ、遠紫外部の水素スペクトル線の強度を測定して試料中の水素を直接定量する方法と、低圧アルゴン雰囲気中で直流アーク放電させて試料を溶融し、放出した水素をアルゴン中の不純物として 6563 Å の水素スペクトル線を使つて間接に試料中の水素を定量する方法がある。

本法は酸素分析の場合と同様に、直接法では遠紫外部の水素スペクトル線を使うため専用の分光器が必要で取り扱いも容易でないが、間接法では操作が比較的に容易であるが真空溶融法同様の難点があり、作業分析に実用される見込みは薄い。

放射化分析法は酸素分析には 3.7 に述べたように有効に利用されているが、水素分析については適当な核反応がないので利用される見込みはない。

この他酸素気流中で試料を燃焼させて、水素と反応して生じた水を重量法、滴定法または蒸気圧測定法で定量して水素量を求める方法もあるが、気相中の微量水分定量に伴う困難さがあり、定量装置も市販されていない。市販の鋼中水素定量装置をまとめると、表 6 のようである。

5.2 真空加熱抽出法

真空加熱抽出法に使われる鋼中水素定量装置を、加熱部およびガス分析部で分類すると、つぎのとおりである。

- | | |
|---------------|----------------|
| 加熱部 | ガス分析部 |
| (1) 電気抵抗加熱方式 | (1) ミクロオルザット方式 |
| (2) 高周波誘導加熱方式 | (2) 定容測圧方式 |
| | (3) 熱伝導測定方式 |

このうち電気抵抗加熱—ミクロオルザット方式は、昭和 9 年頃から学振製鋼第 19 委員会が中心となつて熱心な共同実験が続けられ、戦前に世界に先がけて学振法として決定をみた歴史的な方法であるが、現在でも作業

表 6 鋼中水素分析装置 (酸素、窒素分析兼用の)

装 置 名 (発 売 元)	加 熱 系	排 気 系	清 浄・酸 化 系	分 析 系
真空加熱抽出法、 学振型 (離合社)	ニクロム線加熱電気 炉 最高 1100°C 常用 900°C	水銀滴下 3 連ポンプ 水銀拡散ポンプ 4 段 25 l/sec, 油回転真 空ポンプ 50 l/min	電解酸素を加えて爆 発ピペットで燃焼さ せ減量測定	ミクロオルザット方 式、ピュレット 10 ml, 0.002 ml 刻 み、通常ガス分析 法による
真空加熱抽出法 Leco 型 Laboratory Equipment Corp. (米) 日商株式会社	高周波誘導加熱方式 1.5kW 常用 1200°C	水銀拡散ポンプ 油回転真空ポンプ	酸化銅酸化、過塩素 酸マグネシウム吸収	定容測圧法、水銀回 転マクロードゲージ
アルゴン送気加熱抽 出法 (成瀬機械)	ニクロム線加熱電気 炉 常用 950~1000°C	アルゴン送気 100 ml/min, パラ ジウム管はテッペラ ーポンプ, 油回転真 空ポンプで排気	スポンジチタンおよ び五酸化りん、 水素はパラジウム管 (800°C) で分離	定容測圧法、 水銀マノメーター使 用
アルゴン送気加 熱抽出法 Abresch-Lemm 型 (Ströhlein(独)) (丸本工業(株))	ニクロム線加熱電気 炉 常用約 1150°C	アルゴン送気 約 85 ml/min	水素はパラジウム管 (約 350°C) で分離、 外径 1.4, 内径 1.0 mm φ, 長さ 30 cm のスパイラル管	定容測圧法 排気 2×10 ⁻⁴ Torr

現場の標準分析法として各社で実用されている。

この方法では、真空石英管内に約 100 g の試料を入れ電気炉で 800~1000°C に加熱し、放出した水素を水銀拡散ポンプおよび水銀滴下ポンプで捕集して常圧とし、マイクロオルザットガス分析器で水素を定量する。

ガス捕集の終了が滴下ポンプで観察できること、大形試料を使うので分析精度がよいことなどの長所があるが、装置の内容積が大きいので真空になるまでに時間がかかり大形試料を使うのでガス抽出に 2~3hr を要する難点もある。

高周波誘導加熱一定容測圧方式では、石英ガラスで表面をおおって黒鉛からのガス放出を封じた黒鉛円筒を真空石英管内におき、高周波誘導で黒鉛円筒を 900~1200°C に加熱し、その中央に 1~5 g の試料を投入して放出ガスを水銀拡散ポンプで定容容器内に集めて圧力を測定し、酸化銅で水素を酸化して水とし無水りん酸に吸収させたのち再び圧力を測定し、両者の差から水素量を求めるのが普通である。水素は熱伝導度測定に適しているので、この方法で定容容器内に集めたガス量を測り、同時に熱伝導度法で水素含有率を測定して水素量を求める方法もとられている。

この方法は試料が少量で足り分析所要時間が 10~20 min 間ですみ、試料の連続投入が工夫されている装置もあつて作業性がよい。

5.3 不活性ガス送気法

不活性ガス気流中で試料を 900~1200°C に加熱し、放出したガスを不活性ガスとともに、真空にしたパラジウム管の周囲に送ると水素ガスのみが拡散してパラジウム管内に移るので、その圧力を測定して水素量を求める方法である。

この方法は水素製造用のパラジウム板の開発と、不活性ガスが安価容易に入手できるようになったのに応じて

真空溶融法の装置を除く)

近年開発され諸外国でも実用化が進んでいる。高真空を必要とせず装置が簡単で取扱いが容易で、10~20 min 間で分析できるので、今後作業分析として大いに利用されるようになると思われる。国産品の一例を示すと図 1 のようである。

この装置では、アルゴンガス中の水および酸素を除去するため、約 600°C に加熱したスポンジチタンおよび無水りん酸で精製したガスを毎分約 100 ml の割合で約 35° に傾けた長さ 500 mm、内径 20 mm φ の石英管に送り、長さ 20 mm、直径 7 mm φ 程度の試料を石英管中に入れ 950~1000°C に加熱する。放出した水素はアルゴンとともに約 800°C に加熱した長さ 1000 mm、内径 1 mm φ、壁厚 0.2 mm のパラジウム管に送られ、パラジウム管外は水銀拡散ポンプ、自動テッペラーポンプ (2 サイクル/min、背圧 1.2 mmHg) および油回転真空ポンプ (排気速度 50 l/min) であらかじめ減圧されているので、水素のみが拡散してパラジウム管外に出てガス

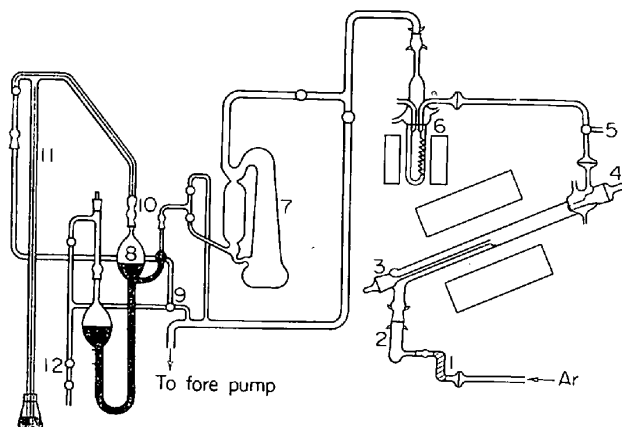


図 1 不活性ガス送気法鋼中水素分析装置の一例

空 試 験 値	試 料 採 取 量	定 量 可 能 範 囲 分 析 精 度	分 析 所 要 時 間 (min)	そ の 他
	50~150 g		2~4hr	大型試料を使うので精度が高い。 分析時間がかかる。
	2~10 g 高真空側の真空を破 らず試料連続投入可 能	0.1ppm 以上	10~15 min	加熱部に工夫があり、 空実験値小
	2~10 g 5~6箇連続投入可能	0.1ppm 以上	25 min	
			30 min 30sampl/8hr	

ために集められその圧力を水銀マンオメーターで測定して水素量が求められる。

本法によれば 0.1ppm 以上の水素が 25 min 間以内で再現性よく定量でき、5~6 箇の試料の連続投入が可能といわれる²²⁾。

5.4 真空溶融法

鋼中水素分析に使われる真空溶融法には 2 通りあつて、1 つは 5.2 の真空加熱抽出法で試料に金属すずを加えて約 1200°C の低温で試料を溶融して水素ガスを放出させる方法で、水素単独の定量を目的とし一般にすず溶融法と呼ばれているもので、他は黒鉛のつぼ中で 1700~1900°C の高温で試料を溶融し酸素、水素、窒素の同時定量を目的としたものである。

したがって前者は真空加熱抽出法の一つの応用で真空溶融法から省いて分類することが多い。後者は鋼中酸素分析を主目的としており、約 1700°C 以上に黒鉛のつぼを加熱するので空試験値も高く、蒸着膜の影響もあつて鋼種によつては正確な分析値が期待できないこともある。

5.5 鋼中水素分析装置の実用状況

1963年に学振製鋼第 19 委員会鉄鋼ガス分析協議会において、鋼中水素分析用試料採取法および定量法について実用状況の調査が行なわれた。その結果、住金と歌山(19委 7226)、日新製鋼(7228)、日鋼室蘭(7229)、住金製鋼(7230)、日本ステン(7231)、川鉄技研神戸(7232)、大同製鋼(7233)、日立造船(7234)、日立勝田(7235)、富士室蘭(7236)、日立亀有(7237)、愛知製鋼(7238)、富士中研(7239)、日立相模原(7241)、富士釜石(7242)、日曹製鋼(7234)、東芝製鋼(7244、7247)、川鉄知多(7245)、川鉄技研千葉(7246)、日本冶金(7248)、住金小倉(7249)、鋼管技研(7250)、関東特殊製鋼(7251)、富士広畑(7252)、住金鋼管(7253)、神戸製鋼(7256)および八幡技研(7387)の 27 箇所から回答が寄せられたが、使用中の装置を分類するとつぎのようである。

真空加熱抽出-マイクロオルザット法(学振型)	21
真空加熱抽出-定容測圧法	1
真空溶融-定容測圧法	3
真空溶融-マイクロオルザット法	2
真空溶融-パラジウム分離法	1
真空溶融-熱伝導度法	1
すず溶融-熱伝導度法	3

なお鉄鋼ガス分析協議会第 1 回~第 26 回会議(1963)の鋼中水素分析についての文献は 19 委 7225 に集めてあり、その後の水素分析方法に関しては金研からアルゴン送気パラジウム分離法(19委 7224)、日特から真空溶融ガスクロマトグラフ法による酸素、水素、窒素同時定量法(19委 7255)、川鉄技研からアルゴン送気熱伝導度法(19委 7257)、日立勝田から真空溶融熱伝導度法(19委 7383)などの報告があつた。

6. 鉄鋼中の窒素分析方法

6.1 鉄鋼中の窒素分析方法の分類

鉄鋼中の窒素分析方法は、酸素分析の場合と同様に、形態別分析方法と全窒素分析方法に分類できる。

鉄鋼中の窒素形態別分析は、窒化物と炭窒化物の分析に分けられる。このうち窒化アルミニウムの分析が、鋼板の深絞り性と関係して最も詳しく研究されており、学

振法として決定をみているのもこの分析方法だけである。窒化アルミニウムは一部が酸に分解するので、つぎのような臭素エステル法が考案されたり。

試料を還流冷却器付きの乾燥容器に入れ、試料 1 g につき臭素約 3 ml と酢酸メチル 6 ml を加えて分解し、試料 1 g につき酢酸メチル 5 ml を追加し 60~70°C の水浴上で数分間煮沸したのち、残さを精製アスベストで吸引ろ過し酢酸メチルでじゆうぶん洗浄し約 100°C で乾燥する。以下これを蒸留装置に入れ、水酸化ナトリウム溶液を加えて水蒸気蒸留し全窒素分析方法に従つて処理して得た窒素量から窒化アルミニウム量を算出する。

この方法は有毒で発煙しやすい臭素を使用しなければならず、酢酸メチルも比較的が高価なので、最近では特定の器具を必要とせず操作も容易な次のよう素アルコール法を使うところが多くなった。

試料を乾燥した 500 ml 三角フラスコに入れ、試料 1 g につきよう素メチルアルコール溶液(1.2%) 50 ml を加えて磁気かくはんしながら溶解し、残さを精製アスベストで吸引ろ過しメチルアルコールでじゆうぶん洗浄し約 100°C で乾燥する。以下臭素エステル法と同様に操作する。

炭窒化物はチタン、バナジウム、ニオブ、モリブデン、クロム、ほう素など炭化物も窒化物も作りやすい元素を相当量に含む鋼の析出物として分析することが多い。これらは炭化物と窒化物の単純な混合物ではなく、炭素の一部が窒素と置換した形で両者の比が連続的に変わることが多いので、現在では確実な化学分析方法は確立されておらず、わずかにチタン、バナジウムなどについて炭化物と窒化物の単純な混合物の場合に分析法が報告されている程度である。

鋼中全窒素分析には次のような方法がある。

- (1) 化学分析法
- (2) 真空溶融法
- (3) 不活性ガス溶融法
- (4) 同位体希釈法
- (5) 発光分光分析法

このうち化学分析法は、残さ処理を必要としないときは 15~20 min 間で定量でき、精度、正確度とも高いので現在でも広く使われている。しかし酸、アルカリに難溶の炭窒化物を含む試料では残さ処理に 1~5hr を要し作業分析の隘路となつている。

真空溶融法は鋼中酸素分析の際に水素、二酸化炭素を除いた残りを窒素として計算する方法で、窒素の追い出しが不完全となりやすく金属蒸着膜による吸着もあつて、化学分析値に比べ低値となるのが普通であるから、単なる参考値と考えるのが安全である。この難点を除くため不活性ガス溶融法が種々研究されており、今後の発展が期待される。

同位体希釈法には ^{15}N が使われており、水素分析の場合と同様に濃縮度既知の ^{15}N でラベルした一定量のガスを真空溶融法の器内に入れ、試料を一定温度まで加熱して同位体交換平衡が成立したとき、質量分析法または高分散発光分光分析法で同位体比を求めて試料中の窒素量を計算している⁴⁾。この方法では交換平衡に達するまでに時間がかかるので、濃縮した ^{15}N を含む窒化物を試料に封入して真空溶融し、発生した窒素ガスの同位体比が

一定となつたとき前と同様にして試料中の窒素を求める方法も試みられている²³⁾。この方法では窒素の抽出が不完全でも、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ので、溶融法の改良手段として将来性がある。しかしこの方法が作業分析に使われるためには、濃縮同位体を含む窒素標準試料の入手が容易となる必要がある。

発光分析法には、試料を電極とし NW765A のスペクトル線強度を直接はかる方法と、試料を低圧アルゴンまたはヘリウム中で弧光放電により溶融して放出した窒素ガスの濃度を N7468A/He7281A または N8216A/Ar8053A のスペクトル線強度比で求める間接法とがある。直接法は専用の分光器を必要とし、間接法は真空溶融法同様の難点があるので、現在では作業分析法として実用できる段階ではない。

放射化分析法は適当な核反応がないので窒素分析には利用できない。

この他切削試料に酸化剤を加え、真空中、空气中または二酸化炭素ガス中で強熱酸化して生じた窒素ガスを定量する、いわゆる燃焼法²¹⁾や、切削試料を水酸化リチウムと混和して加熱し発生するアンモニアガスをほう酸溶液に吸収させ中和滴定する方法²⁴⁾があるが、何れも装置が複雑となりアンモニアガスの器壁への付着などがあつてあまり実用的ではない。

市販の鋼中窒素定量装置（化学分析法を除く）の仕様をまとめると表7のようである。

6.2 化学分析法

化学分析法は、試料を酸で分解して窒素をアンモニウム塩とし、強アルカリ性で水蒸気蒸留してアンモニア水として分離回収する方法で、正確で精度の高い方法として日本工業規格法²⁵⁾にも採用されており、普通鋼では20 min間以内で定量できるので学振法²¹⁾にも規定されている。

蒸留回収したアンモニア水は中和滴定法で定量することが多いが、微量窒素の場合にはネスラー試薬法²¹⁾、フェノール・次亜塩素酸法²⁶⁾、クロラミンT法²⁷⁾などの吸光光度法が、極微量窒素の場合にはインドフェノール抽出吸光光度法が使われる²⁸⁾。

この他に試料を酸で分解し過剰のアルカリを加えて水酸化鉄を沈殿させ、上澄み液を分取してネスラー試薬またはフェノール・クロラミンT吸光光度法で窒素を定量する迅速法も学振法²¹⁾として採用されているが、所要時間は20~40 minで分析精度は高くない。

化学分析法の難点は、酸・アルカリに難溶の炭窒化物を含む試料の場合に、酸分解残さをろ別して硫酸、硫酸カリウム、硫酸銅の混合物で処理分解するのに1~5hrかかることである。現在これに代わる乾式分析法がないので止むを得ず実用されているのが現状である。

6.3 真空溶融法

酸素との同時定量では窒素の抽出が不完全となり、低値を与えることはすでに述べた。抽出不完全となる理由は、試料と黒鉛の接触が不良になると、特に窒化アルミニウムの分解が不完全になるためと云われている。この難点をなくすには70%以上のニッケル浴を使う必要があり、この場合1700°Cで15~25 min間ガス抽出すればアルミニウム1%までの共存は妨害しない

が、すずの添加は効果がないと云う²⁹⁾。しかしこの場合でも正確度、精度になお問題があると云う³⁰⁾。

6.4 不活性ガス溶融法

アルゴンまたはヘリウムガス中で1900°C以上に強熱した黒鉛のつぼ中に試料を投入し、放出ガス中の窒素をガスクロマトグラフ法または熱伝導度法で定量する方法である。

上述のように試料と黒鉛の接触が不十分のときは窒化物の分解が不完全となり、従つて同一のつぼに試料を連続投入すると次第に低値を示すようになる。対策として小型黒鉛のつぼを使つて一定量毎に取りかえるか、二重黒鉛のつぼを使用し定量が終るとるつぼを回転して溶鋼を遠心力で外側のるつぼに移して凝固させ、中のるつぼに次の試料を投入する方法がとられている。

小型黒鉛のつぼを使う例で説明すると、ヘリウム気流中で黒鉛のつぼを約2000°Cに加熱して2~3 min間脱ガスし、試料0.5~2 gを投入しヘリウム流量を約100 ml/minとし、ヘリウム中の窒素を熱伝導度法で測定して自記記録する³¹⁾。この方法では3~4 min間でガス抽出と記録が終り、約0.01%以上の窒素では化学分析値とほぼ一致した結果が得られるが、0.01%以下では低値を与えるので化学分析法で窒素標準値を決めた標準鋼を使つて検量線を作る必要があると云う。

この他に試料に酸化鉛、酸化ほう素、酸化クロムなどの酸化剤を混和し、二酸化炭素ガス気流中で加熱して試料を酸化溶融させ、生じたガスを金属銅に導いて酸素を固定し、過剰の二酸化炭素をアルカリ溶液に吸収させて残りを窒素として容積を測定して窒素を定量する方法³²⁾もあり、これを自記記録式にした装置もある。この酸化剤を加える方法は試料の分解が完全で、窒素の追い出しには問題がないようである。

7. 鉄鋼ガス分析用標準試料

市販されている鉄鋼ガス分析用標準試料は、表8のとおりである。

この他 Leco (Laboratory Equipment Corporation) から検量線作成用にカプセルに酸素標準物質を段階的に入れたものを市販しており、これは炭素標準物質を兼ねている。価格は50カプセル入約1.5万円で、酸素相当量(mg)(カッコ内は炭素相当量(mg))はつぎのとおりである。

0.02(0.030), 0.06(0.090), 0.099(0.149),
0.14(0.210), 0.198(0.298), 0.298(0.447)

上記市販鉄鋼標準試料は、実用鋼で作られているため周知のように試料内の酸素の偏析は避けがたく、そのため試料調製の際の皮むきの程度によつても酸素分析値が違つてくる恐れもあり、また試料自身の酸素量の絶対値を知ることができないので、得られた結果はあくまで相対値を求めているに過ぎない。

これに対し F. COOKE ら³²⁾は、粉末冶金法による次のような鋼中酸素分析用標準試料の製造法を発表した。

約500 gのカーボニル鉄粉に酸素源としてベンゼンに溶解したアルミニウム・イソプロポキサイドの一定量を加えて混和乾燥し、5%の水を含んだアセトンに混和して鉄粉表面に付着したプロポキサイドを加水分解し、再び乾燥後篩別して200mesh以下のものを集める。350

表 7 鋼中空素分析装置 (酸素, 水素分析兼用の)

装 置 名 (発売元)	加 熱 系	排 気 系	清 浄・酸 化 系	分 析 系
Leco Nitrox-6 (Laboratory Equipment Corp. (米) 日商株式会社)	高周波誘導加熱装置 4.5kW, 冷却水 2gal/min 最高 2700°C 常用 2000°C	ヘリウムガス送気	ジルコニウムスポン ジ清浄	モレキコラーシープ でNおよびCOを捕 集後脱着し, ガスク ロマトグラフカラム で分離熱伝導度セル で測定, 分析値表示
ヘリウム溶融法 (国際電気(株))	高周波誘導加熱装置 2kW, 黒鉛るつぼは 内径10mmφ, 高さ 10mm, 厚み2mm	ヘリウムガス送気 100 ml/min	純度 99.99% 以上, CO 酸化はシュルツ 試薬使用	モレキコラーシープ で捕集後脱着し, ガ スクロマトグラフの 熱伝導度セルに送り 記録する
ヘリウム溶融法 Abrech-Lemm 型 (Ströhlein(独)) (丸本工業(株))	黒鉛円筒抵抗加熱装 置, 14kW, 2.5気圧 水冷 常用 1850°C	ヘリウムガス送気	純度 99.99%以上, CO 酸化はシュルツ 試薬使用	モレキコラーシープで 捕集後脱着し, ガス クロマトグラフの熱 伝導度セルに送り記 録

表 8 市販鉄鋼ガス分析専用標準試料

Sample Nos.	Kind	O%	N%	Notes
NBS Standard Sample	1041 Medium-carbon	0.017	0.004	1' φ 3' l
	1042 Bessemer, riming	0.017	0.014	
	1043 Special-low carbon, Al-killed	0.002	0.005	
	1044 Low-carbon, Si-killed	0.009	0.004	
	1045 Medium-carbon, Si-killed	0.007	0.004	
	1046 Open-hearth, riming	0.106	0.005	
	1047 Special-low carbon, Al-killed	0.017	0.004	
	1090 Ingot iron	0.0484	—	1/4' φ × 4' l
	1091 Stainless steel AISI 431	0.0131	—	5/16' φ × 4' l
	1092 Vacuum melt steel	0.0028	—	1/4' φ × 4' l
BAM	02A	0.0175	—	6 mm φ × 100 mm
	03	0.0322	—	
	04	0.0034	—	
	64	0.016	—	

註 1041~1047, 64 は現在発売中止。

°Cにて 3hr の加熱還元を行ない, 冷却後加圧成形し水素気流中で 1000°C で 15hr, 1350°C で 6hr 処理し, 冷却後冷間加工および焼鈍を行なう。

この方法を住友金属工業(株)で追試し, 偏析のない良好な結果を得ている³³⁾。しかし, この方法では一定量のアルミニウム・インプロボキサイドを加えても, 湿式混和であるため混合器内に付着して損失となり, 酸素量既知の試料を作ることが困難である。この難点をなくすため, 八幡製鉄(株)では鉄粉に一定量の酸化アルミニウムを添加し, 乾式混和後粉末冶金を行なう次のような方法を試み成功した³⁴⁾。

電解鉄粉 (100~200mesh) を精製水素気流中で 550°C で 4hr 処理して酸素の空試値を下げたのち, 酸化アルミニウム粉末 (約 10μφ) を酸素として 0.00, 0.03 および 0.06% 加え, 鉄製乳鉢を用いて約 30 min 間よく混和した。これを 5t/cm² で成型し, 精製水素気流中で 1050°C で 6hr 間焼結後放冷し, 圧延後精製水素気流中で 1050°C で 5hr 間焼鈍し, 再び放冷, 圧延, 水素気流中で 1050°C で 6hr 焼鈍後放冷した。

表 9 粉末冶金法による鉄鋼標準試料の偏析調査

試料位置	酸化アルミニウム添 加量(酸素%として)	0.00	0.03	0.06
端 {1		0.0014	0.0298	0.0585
2		0.0010	0.0302	0.0558
中 {3		0.0025	0.0316	0.0573
4		0.0010	0.0307	0.0561
端 {5		0.0015	0.0302	0.0581
6		0.0010	0.0306	0.0587
平均		0.0014 ₀	0.0305 ₁	0.0574 ₁

得られた 6 mm φ × 300 mm の棒状試料の両端 25 mm ずつを捨てた端から酸素分析用試料を 2 箇所ずつ, 中央から 2 箇所計 6 箇所採取し, アルゴン溶融電気伝導度法で酸素分析を行ない表 9 のような結果を得た。

表 9 の実試の結果, アルゴン溶融電気伝導度法の分析精度範囲内で試料内の偏析は認められず, 試料断面の顕微鏡観察の結果も偏析は認められなかった。

そこで日本鉄鋼協会鉄鋼標準試料委員会でも, 粉末冶

真空溶融法および化学分析法の装置を除く)

空 試 験 値	試 料 採 取 量	定 量 可 能 範 圍 分 析 精 度	分 析 所 要 時 間 (min)	そ の 他
空 焼 2700°C	0.5~5 g	10ppm~10% N ₂ 1 g sample	窒素のみのとき 6.5 min, 酸素との同時 定量のとき約10 min 間	酸素との同時定量可能, 窒化物を含むときは白 金浴使用
空 焼 2000°C で 2~3 min 間	0.1~3 g	0.01%以上では窒素 ガスで, 0.01%以下 では実際試料で検量 線を作成	分析 3~4 min 間	黒鉛のつぼは毎回取り かえる
		0.1ppm 以上	分析黒鉛ルツボ取替 えを含み 3.5 min 間	

表 10 鋼中酸素分析用標準試料第1回試作品の酸素分析共同実験結果

分析所	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
分 析 装 置	真空溶融定 容測圧法 (離合社)	アルゴン溶 融クーロメ トリー (国際電気)	真空溶融定 容測圧法 (応用理化)	真空溶融赤 外線吸収法 (バルザス) Ni浴使用	アルゴン溶 融電気伝導 度法 (国際電気)	真空溶融 定容測圧 法 (離合社)	アルゴン溶 融電気伝導 度法 (自家製) Sn浴使用	アルゴン溶 融クーロメ トリー (国際電気)	真空溶融 凝縮気化 法 (自家製)	真空溶融 定容測圧 法 (離合社)
試 料 No. 21 酸 素 (ppm)	208 200 201 198 196	281 273 250 250 252	217 223 224 216 220	219 219 217 218 220	204 194 191 194 204	218 212 207 206 209	212 222 217 207 231	252 238 248 266 232	212 216 216 213 207	232 232 222 232 230
試 料 No. 51 酸 素 (ppm)	446 448 423 440 440	537 540 538 515 534	468 473 476 484 477	479 474 469 473 476	440 438 430 441 446	465 449 454 454 450	505 484 477 536 505	481 451 473 476 447	439 421 444 451 434	498 510 498 487 503

金法による鋼中酸素分析用標準試料の製造を考慮することになり、住友金属工業(株)の第1回試作品を各委員に送付して、各社手持ちの装置で自社の作業条件に従って独立5回の酸素分析を行ない表10のような結果を得た。

表10の実験の結果は、分析装置もまちまちで分析条件も規定しなかつたためか所間誤差はかなり大きく、今後研究の余地が認められたが、所内誤差は小さく試料内の偏析は一応ないと推定されたので、標準試料の試作を今後もつづけることに決めた。

表10の例からもわかるように、同じ装置を使つても所間には所内に比べて分析値に相当の開きがあり、ここに鋼中酸素分析のむつかしさがあつた。今後所間誤差を小さくする努力の必要性が痛感されるとともに、このためにも使いやすい鉄鋼標準試料の完成が期待される。

鋼中水素分析用標準試料は現在のところ見当たらない。

鋼中窒素分析用標準試料は化学分析用切削試料が各国から各種鋼種について発売されているが、棒状試料はNBS 1041~1047として発売されたことがあるだけで現

在は発売中止となり市販されているものはない。

8. 試料採取法および調製法

8.1 鋼中酸素分析用試料採取法

溶鋼試料採取法については、昭和28年から学振製鋼第19委鉄鋼ガス分析協議会において、同第1分析、第3製鋼の両分科会で共同実試と討議を重ねて、鋼中酸素分析用試料採取ならびに調製方法として次の5方法確立し、学振法として決定をみている⁸⁶⁾。

- (1) 真空採取法 (昭和36年4月2日決定)
- (2) ヒシヤク汲出鑄型内鎮静法 (昭和37年12月13日決定)
- (3) ボンプ法 (同上)
- (4) ヒシヤク内鎮静スポイト吸上法 (同上)
- (5) ヒシヤク内鎮静鑄込法 (同上)

真空採取法 内部を真空としアルミニウム小片を入れた石英封管(一端を石英粉とガラス粉の混合物で封じて溶鋼でとけやすいようにする)を、直接炉内の鋼浴に浸して溶鋼を管内に吸引し、封管を取り出して水銀中に浸

して急冷し、管内に放出したガスおよび鋼片全量を酸素分析試料とする。

鋼浴に冷たいヒシヤクを押しこむと、周囲が冷却して溶存ガスを放出するので正確なガス分析用試料は採取できないといわれる。この難点を避け、後述の炉外へ取りだしてからの凝固時のガス放出、空気の吸収、鋼滓のまき込み、試料内の偏析による誤差を併せ防止した理想に近い方法であるが、真空石英封管を準備しなければならないのでコストがかかり、試料採取にやや熟練を要し、製錬時期によつては吸引困難な場合も生じる。したがって本法は必要に応じ標準法として使用するのが適當と思う。

ポンプ法 アルミニウム小片を入れてある鑄鉄製ポンプを鋼浴中に押込んで溶鋼を採取し、炉外へ取りだして放冷し、鑄込鋼塊の中央からやや底部の位置から酸素分析用試料を切出す。

鋼浴のボーリングを少なくするため、ポンプは炉内雰囲気で約 600°C に加熱してから鋼浴に押しこむ。この方法では炉外に出しかの酸素の吸収やガス放出は無視できるが、鋼滓の巻込みには注意を要し、鑄込鋼塊内では頭部約 100 mm、底部約 15 mm に酸素の偏析がみられるので使用してはならない。この方法は試料採取にあまり熟練を要せず、比較的正確な値が得られるので製鋼現場では真空採取法に準じて広く使われている。

ヒシヤク汲出鑄形内鎮静法 溶鋼をヒシヤクで汲出し、注ぎ口の鋼滓を除き、あらかじめアルミニウム小片を入れてある鑄型に溶鋼を手早く注入し、放冷後鑄込鋼塊の底部から約 1/3 の高さの中央部から酸素分析用試料を切りだす。

この方法では鋼浴のボーリングを少なくするため、ヒシヤクは炉内雰囲気ですくしておく必要があり、炉外に出してからは空気の吸収やガス放出を避けるため溶鋼を鋼滓で覆っておき、鑄型に注入するとき注ぎ口の鋼滓をはねて鋼滓の巻きこみに注意しながら手早く鑄込む必要があつて操作にやや熟練を要する。

シヤク内鎮静スポイト吸上法 溶鋼をヒシヤクで汲みだし、表面の鋼滓をはねのけて手早くアルミニウムを添加したのち、ヒシヤクの中央部から溶鋼をスポイトで石英管に吸い上げ、水冷後石英管を破り両端各 20~30 mm をすてた残りから酸素分析用試料を切りだす。

溶鋼を炉外に出してから放置すると空気の吸収、ガス放出、鋼滓による酸化が進み、アルミニウム添加後溶鋼をかきまぜると酸化アルミニウムなどの浮上や空気の吸収が進むので、炉外へ出してからはなるべく手早く操作する必要がある。石英管やスポイトの準備が必要である。

ヒシヤク内鎮静鑄込法 溶鋼をヒシヤクで汲みだし、表面の鋼滓を手早くはねのけ、アルミニウムを添加して鑄型に注入し、放冷後鑄込鋼塊の底部から約 1/3 の高さの中央部から酸素分析用試料を切りだす。

この方法はアルミニウム添加後溶鋼を鑄型に注入するとき、空気を吸収することが多いから酸素分析用試料採取法としては好ましくないが、しかし鑄型の形状が自由にできるので、酸素分析用の棒状急冷試料とともに押湯部から化学分析用試料がとれる便利さがある。

酸素分析用試料の採取にはアルミニウム鎮静が必要であるがこれにはアルミニウム線の約 1 mm φ のものを

溶鋼に対し 0.5~1% となるよう長さを決めておいて添加するのが普通で、アルミニウムの純度は 99.9% 以上を指定されているが、この場合の不純物としての酸化アルミニウム量は 0.005% 未満で酸素分析値には影響しない。しかし線材表面の酸化皮膜はカーボランダム系研磨紙で除いてから使用しなければならない。アルミニウムを必要以上に添加すると、酸素分析のとき管壁にアルミニウムの蒸着膜ができて負誤差の原因となるから避けるべきである。

同一鋼浴から前記各方法で試料採取して酸素分析値を比較した一例を示すと、表 11 のようである。

表 11 各種試料採取法による酸素分析値の比較³⁶⁾

鋼 種	C (%)	真空採取法 O (%)	ポンプ法 O (%)	ヒシヤク内 鎮静スポイト吸上法 O (%)	ヒシヤク内鎮静鑄込法 O (%)
炭素鋼	0.55	0.0234	0.0074	0.0259	0.0248
〃	0.43	0.0279	0.0159	0.0351	0.0391
〃	0.33	0.0336	0.0186	0.0357	0.0390
〃	0.27	0.0371	0.0348	0.0442	0.0441
〃	0.19	0.0452	0.0222	0.0429	0.0486
〃	0.07	0.0527	0.0425	0.0564	0.0602
SUS 24	0.05	0.031	0.028	0.031	0.033
〃	0.06	0.031	0.033	0.027	0.032
〃	0.09	0.022	0.025	0.025	0.022
SUS 27	0.06	0.021	0.026	0.026	0.030
〃	0.07	0.016	0.018	0.013	0.016
〃	0.08	0.013	0.017	0.013	0.017

製鋼作業の各時期と各試料採取法との関係を調べた結果の一例を示すと、表 12 のようである。

表 12 製鋼各時期と各試料採取法における酸素分析結果の比較³⁷⁾

時 期	化学成分 (%)			酸素分析値 (%)			
	C	Si	Mn	真空採取法	ポンプ法	鑄型内鎮静法	スポイト吸上法
溶 落	0.85	0.08	0.05	0.004	0.006	0.006	0.008
	0.78	0.05	0.03	0.005	0.002	0.004	0.005
	0.90	0.10	0.06	0.003	0.004	0.008	0.006
酸中 化 期	0.55	0.04	0.02	0.014	0.014	0.012	0.017
	0.47	0.06	0.03	0.008	0.012	0.018	0.010
	0.45	0.07	0.05	0.013	0.010	0.022	0.015
酸末 化 期	0.30	0.06	0.04	0.018	0.014	0.027	0.020
	0.28	0.07	0.04	0.016	0.015	0.010	0.019
	0.26	0.08	0.06	0.018	0.020	0.019	0.017
出 鋼 前	0.025	0.24	0.52	0.012	0.012	0.009	0.015
	0.035	0.20	0.42	0.009	0.008	0.009	0.010
	0.034	0.25	0.40	0.010	0.013	0.018	0.009

8.2 実験室溶解炉鋼中酸素分析用試料採取法

約 10 kg 以下の小型溶解炉からの溶鋼試料採取法について調べた報告は少ないが、鋼中酸素分析用試料については次のような詳細な研究がある⁴⁰⁾。

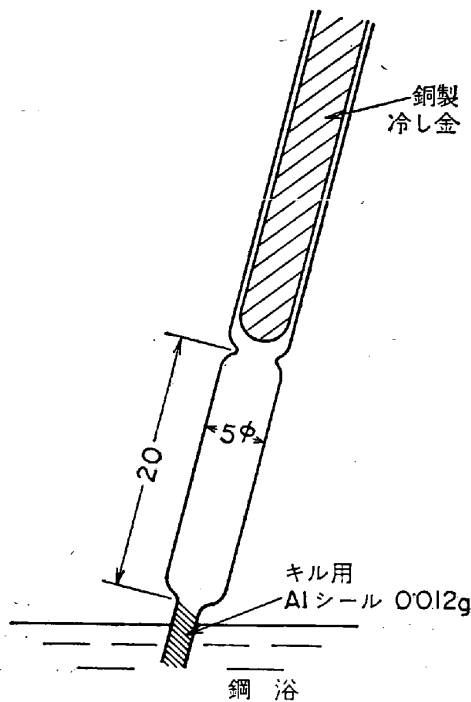


図2 Alシール減圧採取法（採取量2g）

スポイド内キル吸上法（注射器の先に内径2～7mmφ不透明石英管をつなぎ内部に脱酸用アルミニウム線を入れておく）では、得られた約100mmの長さの鋼片から約2gの試料を切り出してファイヒティンガー真空溶融法酸素分析装置で酸素分析すると、4mmφ以下で脱酸なしの場合が低値を示し、鋼片内の位置では無作為に結果がバラツいた。真空採取法では、アルミニウム0.05gを添加して得られた鋼片7～8gを前後、中央の3部分に分けて酸素分析した結果、最後に管内に入った部分が高値を示した。

そこで両者を合わせて図2に示すような管を使ってスポイトで吸上げる方法で溶鋼を採取するのが、最も実用的で、酸素分析値の再現性も表13のように良好であることがわかった。すなわち内径4mmφ不透明石英管の先端を図2のように加工し、脱酸用アルミニウム0.012gを巻いて入れておき、後方には3mmφ銅棒を入れ石英管は注射器に連結したものを準備する。管内をアルゴンガスで置換してから溶鋼を吸上げ、ただちに十分乾燥した水銀中に浸して急冷する。得られた鋼片約2gはそのまま全量を酸素分析用試料とする。用いるアルミニウム線は表面を研磨し、急冷用銅棒は加熱後メチルアルコール少量が入っている容器に入れて時計皿でふたをする方

表13 実験室溶解炉酸素分析用試料の再現性

分析回数	5	5	5	5
酸素分析値平均(%)	0.0041	0.0092	0.0126	0.0179
標準偏差(%)	0.0011	0.0009	0.0031	0.0034
相対誤差(%)	26.8	9.8	24.6	19.0

法で、還元して表面の酸化皮膜を除いておく必要がある。

8.3 鋼中酸素分析用試料調製法

鑄込鋼塊から酸素分析試料を切り出すには、高速薄刃グラインダー切断機を使うと便利で10min間程度で足りる。金鋸機でもよいが鋼種により1～5hrかかる。6mmφ程度の棒状試料をとるには、6mmφの中空錐を使う工具も売出されているが、使用可能な鋼種が割合に少ない。

切断した試料の表面はグラインダーで荒仕上げし、エメリバーで仕上げたのち、ベンゾール、アセトン、アルコールなどで表面を洗い常温で乾燥するのが普通である。しかし、この仕上げ方法は約100ppm以上の酸素を含む試料についてはよいが、約30ppm以下の酸素を分析するときには格別の注意が必要である。

一例として7章で述べた粉末冶金法で鉄粉と酸化アルミニウムを混ぜて作った6mmφの標準試料を約1gずつに切断し、各種研磨方法で仕上げてベンゼンで洗い常温で乾燥したものについて、真空溶融-質量分析法で酸素分析した結果は表14のようである³⁷⁾。

ただし表中の電解研磨は、氷酢酸と過塩素酸を10:1の容量比でまぜ、蛇管で水冷しながら試料を陽極、ステンレス鋼板を陰極として15V、5Aで約5min間電解したもので、水洗、アルコール洗浄後乾燥して分析に供した。

化学研磨は、過酸化水素水(30%)とりん酸を1:1または3:1の容量比でまぜた溶液中に試料を10～20min間浸したもので、水洗、アルコール洗浄後乾燥して分析に供した。

表14からもわかるように、アルミナ研磨紙を使えば明かに高値を示し再現性も悪いが、電解研磨、化学研磨、ヤスリ仕上ではほぼ一致した値を示し再現性も比較的によかつた。なおネズミ銑鉄などはヤスリ仕上げがよいともいわれており、一般の試料についてもヤスリ仕上げが安全のようである。

これを実用鋼について確かめるために、硬度の異なつた4鋼種をえらんで表14の場合と同様の条件で研磨法を比較し表15のような結果を得た。

表15は実用鋼を使つたので大形介在物が存在する場

表14 表面仕上げ方法と酸素分析値の関係（単位、酸素ppm）

研磨方法	くり返し	1	2	3	4	5	6	平均
電解研磨		60.2	64.3	66.0	67.5	61.9	69.8	65.0
化学研磨		65.9	69.0	70.6	62.2	65.2	70.4	67.2
ヤスリ仕上		65.4	61.9	67.2	73.6	72.7	70.1	68.5
カーボランダム研磨紙仕上		82.7	69.4	71.1	75.5	74.5	73.5	74.5
アルミナ研磨紙A仕上		83.9	99.0	86.9	103.8	90.5	92.1	92.7
アルミナ研磨紙B仕上		93.1	109.3	95.6	101.5	111.3	114.8	104.2

表 15 実用鋼材における研磨法の比較 (単位, 酸素ppm)

鋼 種	研磨方法 くり返し					
		電解研磨	ヤスリ仕上	旋盤仕上	カーボランダム研磨紙仕上	アルミナ研磨紙仕上
S P 材	1	0.7	2.1	1.3	3.5	21.4
	2	0.7	2.6	3.7	6.0	23.4
	3	0.9	2.7	3.6	3.7	22.7
硬鋼線材	1	18.6	17.2	18.0	17.1	23.1
	2	18.9	20.0	18.9	17.4	21.8
	3	20.1	21.5	15.3	17.0	21.9
ステンレス 鋼 線 材	1	14.4	18.1	20.9	18.2	42.9
	2	23.4	16.2	21.7	17.7	27.8
	3	19.1	16.9	21.0	25.9	33.5
軟鋼線材	1	115	123	126	113	148
	2	117	120	112	117	130
	3	119	114	120	118	129

所が分析試料に当れば異常高値を与えることがあると思うが、全体的にみてヤスリ仕上の場合が再現性がよく実用的ではないかと思う。最近では 1g 前後の試料で酸素分析を行なうことが多くなったので、大形試料に比べて表面の影響をうける割合が大きいから表面仕上げについては一層の注意が必要である。

8.4 鋼中水素分析用試料採取法

酸素の場合と同様に、学振製鋼第 19 委鉄鋼ガス分析協議会で、共同実験と審議を重ねて次のような 3 方法を確立し、学振法として決定をみている⁸⁰⁾。

- (1) 真空採取法 (昭和39年12月2日決定)
- (2) 汲出鑄込法 (昭和40年4月10日決定)
- (3) スポイト吸上法 (昭和40年4月10日決定)

真空採取法 鋼中酸素分析用試料採取法の真空採取法と全く同一の方法で、アルミニウム小片を入れて真空とした石英製封管を鋼浴中に浸して溶鋼を管内に吸引し、炉外に取り出して手早く水銀中に押込んで急冷して溶鋼を固まらせ、そのあと封管内に放出したガスと鋼片全部を分析試料とする。

この方法は酸素の場合と同様に、鋼浴のボイリングが少なく、試料が固まるとき放出したガスも分析でき、試料内の偏析も考える必要がない理想に近い方法であるが、試料採取にやや熟練を要し石英封管を毎回消耗するので分析費が高くつく。

汲出鑄込法 鋼浴にヒシヤクを押し込んで溶鋼を汲みとり、炉外に取り出して表面の鋼滓をはねのけ、溶鋼の 0.5~1% のアルミニウムを添加し、ただちに鑄型に注入し、溶鋼が固まつたら鑄型から取り出して速かに水冷し、押湯部を取りのぞき、水素捕集ビン中に入れて保存し、放出ガスと試料全量を分析試料とする。

この方法は酸素の場合のヒシヤク内鎮静鑄込法に相当するもので、操作が簡単なためと最も多く使われている学振型鋼中水素分析装置に適した方法なので広く実用されている。酸素の場合のようにアルミニウム添加後空気を吸収して正誤差を与える心配はないが、冷却時に放出する水素を集めるためなるべく手早く捕集ビンに移す必要がある。水素捕集ビンは水銀で満たしてあるが、水銀が高価で有毒であるので、代わる方法としてドライアイ

ス+アルコール、液体窒素、液体空気のいずれかを入れたジウワービン中に試料を保存することも多い。極低温のため水素の拡散がとまりガス放出がないといわれるが、取りだし後の加工に際しガス放出がないよう注意しなければならない。

スポイト吸上法 酸素の場合のヒシヤク内鎮静スポイト吸上法と全く同一の方法で、鋼浴にヒシヤクを押しこんで溶鋼を汲みとり、炉外に取り出して表面の鋼滓をはねのけ、溶鋼の 0.5~1% のアルミニウムを添加後、ただちに中央部にスポイト付石英管を入れて溶鋼を吸いあげ、水中で急冷し石英管を破つて鋼片を取りだし液体窒素中で保存する。長さ80~120mmの両端各 20~30mm はすて、中央部の鋼片を分析試料とする。

約 100g の試料を必要とする学振型鋼中水素分析装置に比べ、最近の市販装置は 1~5g の試料量で足りるものが多いので、この場合にはスポイト吸上法で採取した試料を使うのが便利である。しかし石英管を毎回消耗するので分析費は高くつく。

表 16 鋼中水素分析値と試料採取法の関係

炉種	製鋼時期 そ の 他	真空採取法 水素(ppm)	汲出鑄込法 水素(ppm)	スポイト吸 上法 水素(ppm)
高周波炉	水素添加	15.0(9.7) 10.9(6.8)	2.6 2.2	2.0 —
酸性 平 炉	酸 化 期	5.4(1.8) 4.9(2.4) 6.6(1.8)	2.7 3.7 3.7	1.0 3.0 3.3
		5.2(2.2) 4.7(2.4) 4.7(3.0)	3.7 3.2 3.4	3.4 3.0 3.0
	仕 上 期			
塩基性 平 炉	酸 化 期	7.1(4.3) 7.8(5.1)	4.1 3.7	3.3 3.0
		7.7(2.5) 5.2(2.9) 4.8(2.0)	4.6 3.7 3.7	3.7 3.2 3.6
	仕 上 期			

注 表()内は封管中の放出ガスで内数

鋼溶各試料採取法と鋼中水素分析値の関係を同一鋼浴について調べた結果の一例を表 16 に示す。

8.5 鋼中水素分析用試料調製法

鋼中水素は拡散しやすく、とくに試料採取後数日間は水素の放出が著しく鋼塊中に残る水素量は半分以下になることが多い。そこで試料採取後ただちに水素捕集ビンに移してビン内に集ったガスも同時に分析するのが普通であるが、液体窒素程度の極低温では水素の拡散がとまり水素の放出はないといわれている。

放出しやすい水素を含んだまま鋼塊を加工することは困難で、発熱を防ぐため水冷しながら切断することも行なわれるが、どの程度の効果があるかは疑問である。また試料表面に酸化物があると拡散してきた水素と反応して一部が水となり、負誤差の原因となる。

以上の理由から、鋼中水素分析用試料の採取には、後で加工しなくてすむように、表面の酸化皮膜は作らないように初めから工夫しておく必要がある。

8.6 鋼中窒素分析用試料の採取と調製

鋼中窒素分析用試料採取法は特に規定はない。これは窒素分析がほとんど化学分析法によっているためで、したがってこの場合は一般の化学分析用試料採取法に準ずればよい。すなわち酸素または水素分析用試料採取法のうちヒシヤク汲出鑄込法またはヒシヤク内鎮静鑄込法に従えばよい。この場合アルミニウムを添加した溶鋼は空気を吸収して窒化アルミニウムを作り、正誤差を招きやすいから、試料調製の際は空気にふれやすい頭部を使わないよう注意しなければならない。

6.1 で述べたように、窒化アルミニウムは酸に難溶でもアルカリには溶けやすいので、上述の試料採取法に従って採取した試料は、普通鋼でも酸分解時に残さを認めることが多いが、そのまま蒸留フラスコに移してアルカリを加えて水蒸気蒸留すれば容易に分解する。クロムなど炭窒化物を作りやすい元素を含む合金鋼では、溶鋼に加えるアルミニウム量を2%まで増せば大部分は窒化アルミニウムに変わり、硫酸+硫酸カリウムによる残さ処理が省略できるという。

溶融法で窒素を分析するときは、窒化アルミニウムの存在が窒素の放出を遅らせ、過剰のアルミニウムは蒸着膜を作つて窒素の一部を固定し負誤差の原因となる。

9. 鉄鋼ガス分析方法の今後

9.1 鉄鋼中酸素分析方法の今後

4. の酸素分析の現況のところで述べたように、現在では多種多様の酸素分析装置が各社に設置されて稼働しているが、分析所内精度に比べて分析所間精度ははなはだ悪い。操作に不馴れな箇所も少しはあるように思うが、装置間の比較が十分になされていないのが大きな理由と思う。これには偏析のない使いやすい鋼中酸素分析用標準試料を供給することが先決で、学振 19 委および鉄鋼標準試料委員会の一層の努力を待ちたい。

各方法については、先ず真空溶融法は基準の方法であるから蒸着膜などの影響をさらに詳細に調べて、高合金鋼やフェロアロイ中の酸素が一層正確に定量できるようにすることが望ましく、他の方法は真空溶融法と比較して差が生じることがあればその原因を究明し、多くの鋼種に安心して使えるようデーターの蓄積が必要である。

また近時真空脱ガスや真空鑄造の技術が次第に広く使われるようになり、これらの方法で製造された鋼中微量酸素の分析が要求されるようになった。そこで学振製鋼第 19 委員会鉄鋼ガス分析協議会では、昭和 39 年に鋼中微量酸素分析の目的、経験、装置および問題について調査した結果、現在の鋼中酸素分析装置を使用し試料はかりとり量だけを 5~10 倍に増して実施した経験がある程度で、微量酸素分析装置の開発を希望する声が強かった。普通の条件では現在の装置は約 5ppm が定量下限であるから、1ppm まで普通の条件で測定できるような装置および定量条件の確立が必要と思われる。

9.2 鋼中水素分析方法の今後

鋼中水素分析については適当な共通試料または標準試料が得られないので、装置間の比較や分析所間の比較実験はほとんど行なわれていない。5.5 の鋼中水素分析の現況のところで述べたように、現在わが国では学振型の真空加熱抽出-マイクロオルザット法の装置が圧倒的に広く使われており、したがって装置間の分析値の比較がなくてもあまり問題が起こらないが、将来酸素分析の場合と同様に多種多様な装置が広く使われるようになったときには比較が必要と思う。

9.3 鋼中窒素分析方法の今後

鋼中窒素分析は殆んど化学分析法で実施されている現状であるが、酸素分析以上に分析頻度が多いので機器化による迅速化が望まれており、特に合金鋼における残さ処理を省略できることが必要である。このため真空溶融法や不活性ガス溶融法の研究が盛んであるが、黒鉛をつぼを毎回取りかえる方法でも窒素を完全に追出すことが困難で、ニッケル浴や白金浴を使えばよいともいわれており、この点の究明および対策が必要である。一方平衡状態のまま窒素を完全に追出さなくてもよい同位体希釈法や、完全追出しを目標とする酸化溶融法も試験されているので併せ検討が進められるものと思う。

9.4 鋼中ガス分析の連続化

現在鋼中酸素分析法で最も迅速と考えられる放射化分析法を用いた場合でも、高速切断研磨 2 min、分析 2 min 計 4 min 間が必要で、現場持込みが困難な高価な大型機器であるため試料採取後気送する時間もある。

この程度の所要時間なら、出鋼前の鋼浴の酸素量を測つて脱酸剤の添加量を定めることは可能と思われるが、出鋼時および造塊時に空気を吸収して鋼塊中の酸素量は鋼浴の 1~5 割増しになるのが普通で、炉前分析ができてその後の酸素量の増加が追跡できない限り炉前分析の意義が半減する。酸素の他に窒素も鋼浴中より鋼塊中の方が増えるので、実際の炉前作業では取鍋に少な目のアルミニウムを投入しておき、造塊時に 1 本目の鑄型には試験注入として見当量のアルミニウムを投入して鋼塊頭部のふくれあるいは引け具合をみて、2 本目以降の鑄型へのアルミニウム添加量を決めている。

このような作業に追従するには、最早試料採取しガス分析をしていたのでは間に合わないので、熱電対のように溶鋼に浸しただけで目的成分が指示できることが望ましい。この一つの試みで起電力測定法による鋼浴中の酸素測定が熱心に研究されている。すなわち

溶鋼(Fe, O)|MgO|溶銑(Fe C sat. O)

系セルの起電力を測定して溶鋼中の酸素量を求める方法^{39)~42)}が研究され、引きつづき MgO の代わりに ZrO_2 を使う方法について詳細な基礎研究が行なわれた⁴³⁾。これらの方法は第 3 元素の影響や連続測定においては電極の消耗などの問題があつて実用段階ではないが、工業化の研究が熱心に続けられているので製鋼炉に取りつけて連続酸素分析が行なわれるのも遠くないだろう。

一方真空脱ガス、真空鑄造では、残留ガス量を知ることが一層必要になるであろうが、溶鋼中の酸素量を直接測定しなくても排ガス中の酸素量または一酸化炭素ガスを測定して間接に溶鋼中の酸素量を推定することも可能なので、排ガスの連続分析から溶鋼中の酸素量を管理する技術も併せ開発されるだろう。

10. 結 言

鋼中の酸素、水素、窒素各分析方法についてはすでに詳しい成書や総説があるので、それぞれの方法を概説し特長を述べるに留め、その後の発達があつたもののみやや具体的に述べた。

鋼中酸素分析用標準試料、溶鋼中酸素および水素分析用試料採取法については、学振製鋼第 19 委鉄鋼ガス分析協議会を中心に詳しい実験検討が進められているが、公刊物としては発表されてないのでやや詳しく説明した。

鉄鋼中のガス分析方法も、他の元素の分析方法同様に試料採取および調製に時間がかかりすぎる程度まで迅速化されており、今後は試料採取を必要としない直接連続分析方法の開発に進む傾向があり、すでにその芽生えもみられる。しかし従来の分析値との比較をつづけながら自動化が進むので、現在の各種ガス分析法は一層詳細に検討していずれの方法によつても正確で精度の高い結果が得られるよう努力するのはわれわれの任務と思う。

終わりに種々ご指導をいただいた学振製鋼第 19 委鉄鋼ガス分析協議会主査宗宮尚行博士に深甚の感謝を表します。

文 献

- 1) 学振製鋼第 19 委員会編：鉄鋼化学分析全書，第 8 巻，(日刊工業新聞社)，(1963)
- 2) 柳沢，白井：分析化学，15 (1966) 10, p. 1161~1174
- 3) 柳沢，井樋田，加藤，阿部：同上，15(1966)11, p. 1277~1290
- 4) 鎌田，古谷：同上，15 (1966) 12, p. 1387~1393
- 5) 藤井：同上：16 (1967) 1, p. 56~66
- 6) 池田，鹿島，須藤：同上，16 (1967) 2, p. 135~141
- 7) 古谷，鎌田：同上，16 (1967) 3, p. 266~273
- 8) 宗宮，佐藤：鉄鋼迅速分析法，(1956)，p. 257 [丸善]
- 9) 池上，神森，今田：八幡製鉄所技術研究所報告，昭和 28 年度第 41 号 (1953)
- 10) 高尾，成田，谷口，久次：学振 19 委 7388 (1963)

- 11) 柳沢，中尾，宿谷，姫野：学振 19 委 8193 (1966)
- 12) 小泉，津金，鎌倉：鉄と鋼，50 (1964) p. 787, 925
- 13) 安永，北山，西田：学振 19 委 7815 (1965)
- 14) 吉井，加島，藤江：学振 19 委 8398 (1967)
- 15) 阿部，田村：学振 19 委 7817 (1965)
- 16) 曾我野，内田：学振 19 委 7384 (1964)
- 17) 平野，津金，鎌倉：学振 19 委 7390 (1964)
- 18) 日下，津金，鎌倉：学振 19 委 7505 (1964)
- 19) 宗宮，鎌田，小鹿原，間所：学振 19 委 8004 (1966)
- 20) 阿部，田村，高沢：学振 19 委 8005 (1966)
- 21) 根本，矢島：学振 19 委 7816 (1965)
- 22) 後藤，池田，細田：金属学会誌，28 (1964) 11, p. 764
- 23) 古谷，奥山，立川，鎌田：分析化学討論会 (名古屋) 4C04 (1967)
- 24) S. R. SYARTSILLS and A. M. NIKOLSKAYA: Zavodskaya Lab. 29 (1963) 7, p. 806
- 25) JIS G1228-1963
- 26) 武井：分析化学，5 (1956) 5, p. 261~264
- 27) 後藤，柿田，並木：学振 19 委 7183 (1963)
- 28) 神森，檜山，堀田：金属学会誌，29 (1965) 2, p. 126~129
- 29) 今井，大井，江兄，岸本：学振 19 委 7665 (1964)
- 30) 柳沢，中尾，宿谷，東：学振 19 委 8007 (1965)
- 31) 後藤，大沼，細谷：学振 19 委 8337 (1966)
- 32) F. COOKE, S. HALL and C.E.A. SHANAHAN: JISI, 203 (1965), p. 186
- 33) 新見，堂谷，楠元，藤山，柳生：学振 19 委 8192 (1966)
- 34) 水島，山口，鈴木：学振 19 委 8097, 8191 (1966)
- 35) 日本鉄鋼協会鉄鋼標準試料委員会，資料 33 (1966)
- 36) 日本學術振興会：学振 19 委 7670 (1964)
- 37) 神森，山口：未発表
- 38) 日本學術振興会：学振 19 委 7934 (1965)
- 39) 大谷，三本木：鉄と鋼，44 (1958), p. 1031; 48 (1962), p. 534, 49 (1963), p. 22
- 40) 後藤，松下：鉄と鋼，50 (1964), p. 1821
- 41) V. I. YAVOISKII, A. F. VIOHKAREV and V. D. LUZGIN: Teor. Prakt. Intensifik. Protssessov Konoerterakh Martenovsk Pechakh 1965, p. 7~14; C. A. 66 (1967) 13139
- 42) 中川，志賀：鉄と鋼，53 (1967), p. 549
- 43) W. A. FISCHER and W. ACKERMAN: Arch. Eisenhuttenw., 36 (1965) (9) p. 643~8; 36 (1965) (10) p. 695~9; 37(1966) (1) p. 43~7
- 44) 藤木，田尻，武井，松尾，徳部：学振 19 委 7506 (1964)