

# 金属材料等における元素分析(ガス成分)方法

知恵 賢二郎\*

Knjiro Chie

金属の精錬・加工の過程で水素、酸素、窒素などのガス成分は金属中に取り込まれて残留する。これらは金属に種々の影響を及ぼし、製品の品質を低下させる場合と、積極的な添加により性能が向上する場合がある。金属中のガス成分は材料特性に密接な関係があることから、分析法の精度向上に古くから関心が寄せられ、多くの研究がなされている。本報では金属中のガス分析方法について業務を通じて得られた知見の一端を紹介する。

キーワード：金属、ガス、溶融法、ガスクロマトグラフ

## 1. はじめに

「金属のガス分析」と言われても、ピンと来ない方が多いと思う。最も馴染みの深い金属のガス分析例は「貴金属」である。「純度 99.99%の金」等の表示をよく目にするが、これは金の含有量を分析するのではなく、不純物を測定し 100%から減じた値であり、不純物として酸素や窒素を分析している。

鉄鋼中のガス成分は鉄鋼のじん性を低下させ、凝固過程での気泡、熱処理における白点（鋼材の破面に現れる白色の光沢をもった斑点）、毛割れ（腐食によって、断面に細く毛状に現れたキズ）の原因となる。酸素、窒素は固溶硬化のほか、焼入れ時効、ひずみ時効の原因となり、固溶限度以上になると酸化物、窒化物あるいは複雑な化合物として析出する。水素の場合は金属原子内に入り込み、遅れ破壊（静的な応力を受けた状態で、ある時間経過後に外見上は殆ど塑性変形を伴わずに

突然、脆性破壊する現象）、水素脆化など種々の劣化・損傷要因となる。しかし、窒素をアルミニウムとともに窒化アルミニウムの極微粒として金属に分散させることにより張力を高められることから IN 鋼が作られるし、窒素含有ステンレス鋼は破断強度が優れ、窒素が材料強度を高めることも見出されている。

## 2. 酸素

酸素は溶融状態の金属中に溶解するが、溶存酸素は凝固の際に酸素、一酸化炭素として揮散し、温度の低下に伴って大部分が酸化物となり、極微量が格子侵入型酸素として残留する。例えば、溶鉄中の飽和酸素溶解度は 1,700℃では 4,600ppm、1,600℃では 2,300ppm であるが、一般の鋼材では 100～300ppm 程度の酸素量となる。

酸素の定量方法は化学的方法、物理的方法に分類されるが、金属材料の酸素分析方法として一般に用いられているのは物理的方法に分類される溶

\* 計測事業部 化学・環境部 博士（理学）

表 2.1 溶融法による酸素分析方法の一覧

ガス抽出方法	分析方法	名称
真空溶融法	微圧測定装置	定容測圧法
	ガスビュレット	ガス容量法
	赤外線吸収装置	ガスクロマトグラフ法（赤外線吸収法）
不活性ガス溶融法	電量測定装置	電量法
	導電率測定装置	導電率法
	赤外線吸収装置	ガスクロマトグラフ法（赤外線吸収法）
	熱伝導度測定装置	ガスクロマトグラフ法（熱伝導度法）
	容量滴定	非水溶媒滴定法

融法である。この溶融法は抽出方法、分析方法によって表 2.1 に分類される。

溶融法には真空溶融法と不活性ガス溶融法がある。真空溶融法は真空中で金属を溶融、酸素を抽出する方法であり、高度な真空技術、大量の試料、非常に長い分析時間を必要とする。一方、不活性ガス溶融法は試料が少なくすみ、また真空を必要としないため、試料の挿入や排出に要する時間が短く、連続分析に適し作業性が良い。そのため、当社では不活性ガス（ヘリウム）溶融－ガスクロマトグラフ法を実施している。装置の写真を図 2.1 に、分析法の概要を図 2.2 に示す。

黒鉛に電流を流した際、ジュール熱が発生する性質を金属溶融に利用する。抽出に黒鉛坩堝（発熱体）と交流インパルス炉（電流供給原）を使用し、不活性ガス雰囲気にて試料を入れた黒鉛坩堝をインパルス炉で昇温、試料を溶融させると、金属中の酸素は黒鉛と反応し、一酸化炭素となる。一酸化炭素は赤外線吸収活性があるため、赤外線吸

収法で検出可能である。

不活性ガス溶融酸素分析は一連の流れを自動化した装置が販売されているが、分析条件は金属の種類等によって最適化する必要がある。例えば、チタン合金は酸化物の還元温度が高く、炭素鋼と同条件で分析すると酸素の抽出が不十分となる。抽出を促進するには抽出温度を上げるほかに助燃剤の使用がある。助燃剤は白金、ニッケル等の金



図 2.1 堀場製作所製  
金属中の酸素分析装置 EMGA-520

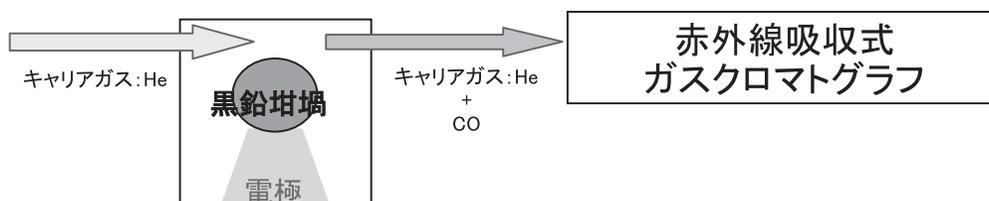


図 2.2 不活性ガス溶融－赤外線吸収測定の概略図

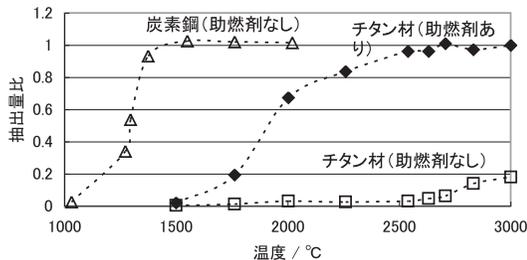


図 2.3 チタン合金、炭素鋼の抽出温度  
—抽出酸素量の関係

(チタン材は助燃剤有で 3,000°C 分析値との比較、炭素鋼は 2,000°C 分析値との比較)

属で、分析対象の金属と合金を形成することにより融点の低下を促す。図 2.3 にチタン合金、炭素鋼の抽出温度－抽出酸素量の関係を示す。

図 2.3 から、チタン合金は炭素鋼に比べ、より高い温度で、かつ助燃剤（本分析ではニッケル）を使用しなくてはならないことがわかる。このように、条件を最適化することがガス分析をより正確に行う第一歩となる。

また、標準酸素ガスと、既知標準試料の双方で検量線を求めると、それぞれには bias（バイアス：開き）がある。これは、溶融状態の金属にいくらかの酸素が吸蔵されるためである。そのため、検量線は標準ガスではなく、標準試料を用いなければ正確な値を算出することができない点にも注意しなければならない。

### 3. 窒素

金属中の窒素は固体窒素および窒素化合物として存在する。窒素と化合物を作りやすい金属は鉄、モリブデン、タングステン、アルミニウム、チタン、ジルコニウム、マンガンなどで、銅やコバルトは窒素化合物を作りにくい。アルミニウムなどと共存させ細粒鋼を作り、機械的強度を高めた鋼、また破断強度を高めたステンレス鋼には添加剤としての窒素が含まれている。

窒素の定量方法も酸素と同じく溶融法が主流であるが、前述したように技術上および時間的な点から真空溶融法はあまり用いられず、不活性ガス溶融法が主流である。当社でも不活性ガス溶融－ガスクロマトグラフ法を実施している。

不活性ガス溶融法は酸素、窒素の双方に用いることができ、酸素分析装置（図 2.1 参照）で酸素、窒素の同時分析が可能である。ただし、分析対象である窒素分子は等核二原子分子で双極子モーメントを持たない赤外吸収不活性分子のため、赤外線吸収法では検出できず、熱伝導度法で検出する。分析法の概要を図 3.1 に示す。

酸素分析と同様、溶融には黒鉛坩堝とインパルス炉を使用する。黒鉛坩堝－インパルス炉の原理は前述したので省略する。

金属中の窒素は高温で熱分解し窒素として抽出される。熱伝導度検出器（Thermal Conductivity Detector、以下 TCD）には選択性が無いため、不

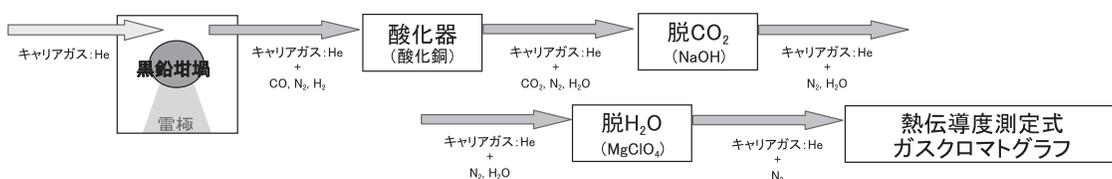


図 3.1 不活性ガス溶融－熱伝導度測定の概略図

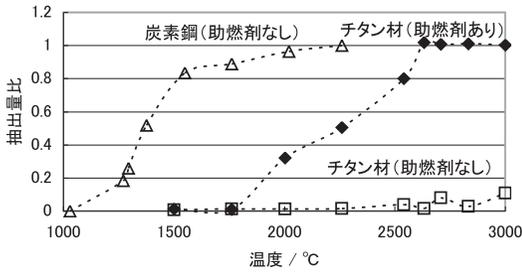


図 3.2 チタン合金、炭素鋼の抽出温度－抽出窒素量の関係

(チタン材は助燃剤有で 3,000°C 分析値との比較、炭素鋼は 2,250°C 分析値との比較)

活性ガス溶融過程で発生するガス（一般にはキャリアガス、水素、二酸化炭素、窒素）から、キャリアガス（キャリアガスとはガスクロマトグラフィーにおける移動相として用いられるガスのことで、一般にヘリウム、窒素、アルゴンなどの不活性ガスが用いられる。）と窒素だけを TCD に送る前処理が必要である。そのため、酸化装置で水素を水へ変換、二酸化炭素を水酸化ナトリウムで除去、水は過塩素酸マグネシウムで除去し TCD へ送る。

金属中の窒素は難溶解性の窒化物（窒化チタンや窒化バナジウム等）を形成しているものがあり、条件の最適化を実施しなければならない。図 3.2 にチタン合金および炭素鋼の窒素分析値－抽出温度の関係を示す。

図 3.2 から、難分解性窒素を含む材料は通常の抽出温度よりも高い温度で、かつ助燃剤を使用し

なければならないことがわかる。試料によってはゲッター作用（活性化された表面が気体分子を吸着する作用）が高温で顕著化するものもあり、温度－助燃剤－抽出時間の最適化は非常に難しい。

#### 4. 水素

金属中の水素はその大部分が原子状で金属の結晶格子間を移動し、空隙があるとその内面に吸着して水素分子、あるいはメタンなどの炭化水素（C-H として）で存在していると考えられている。鉄は 1,600°C で水素を 70ppm 吸収するが、凝固するにしたがって溶解度は低下し、水素を放出する。水素の定量方法も同じく溶融法が主流である。真空溶融法は大型試料で実施することが可能で、装置によっては 100g レベルで溶融でき、微量水素を分析する際に有利である。一方、不活性ガス溶融法は大型試料を用いることはできないものの、



図 4.1 堀場製作所製 金属中の水素分析装置 EMGA-521

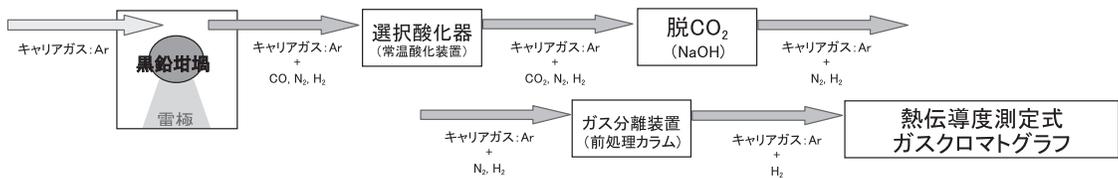


図 4.2 不活性ガス溶融－熱伝導度測定の概略図

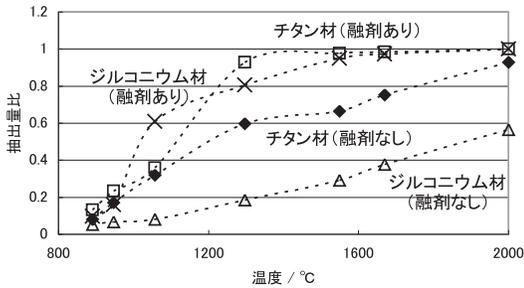


図 4.3 チタン合金、ジルコニウム合金の抽出温度－抽出水素量の関係  
(チタン材、ジルコニウム剤ともに融剤有で 2,000℃分析値との比較)

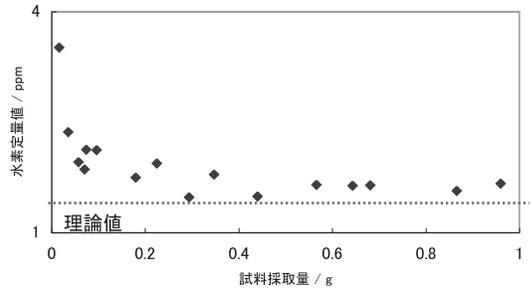


図 4.4 アルミニウム合金の採取量－水素分析値  
(試料採取量と測定値から濃度を定量)

短時間で多くの分析数を処理でき作業効率が良い。当社では不活性ガス溶融－ガスクロマトグラフ法を実施している。装置の写真を図 4.1 に、不活性ガス溶融－ガスクロマトグラフ法の概略を図 4.2 示す。

水素は酸素や窒素と異なり、金属と強固な化合物を形成していないため、抽出は 2500℃ 以上の高温を必要としない。当社の水素分析では溶融剤としてスズを使用して分析している。図 4.3 にチタン合金、ジルコニウム合金の抽出温度－抽出水素量の関係を示す。

図 4.3 から、水素は窒素や酸素抽出時（約 2,700℃）より低温で抽出できることがわかる。

酸素分析と同様、溶融には黒鉛坩堝とインパルス炉を使用する。黒鉛坩堝は還元性質を持ち試料中の水分をも還元し、水素まで変換する。水素を分析する時は試料に水分が残らない前処理を施さなければ、分析値が高くなるため注意が必要である。

検出器は窒素分析と同様、TCD を使用する。注意しなければならない点は、TCD は「キャリアガスとの熱伝導度の違いを検出する装置」ということである。気体熱伝導の詳細は省略するが、熱伝導度は分子量に大きく依存する。窒素分析時

のキャリアガスは一般にヘリウムだが、水素分析でヘリウムを使用すると水素分子とヘリウムの分子量が近すぎ、TCD では分析に必要な感度を得ることができない。そのため、キャリアガスにはアルゴンや窒素などを用いなければならない。

近年、高性能材料が広く普及し、それに伴って極微量の水素分析の要求もある。ここで問題となるのが TCD の「選択性の無さ」である。TCD はその性質上、「特定成分のみを分析」することはできない。水素濃度が低くなると、それだけ除去できなかった共存ガスの影響が大きくなり、結果として正しい分析値を出すことができなくなる。図 4.4 にアルミニウム合金の採取量－水素分析値を示す。

図 4.4 から、採取量が少なくなると、分析値が理論値から離れることがわかる。片寄りが大きくなるのは、水素ガスに対して共存ガスの割合が大きくなり、TCD の測定値に共存ガス（バックグラウンド）の影響が大きくなるためである。測定者は装置の性能を知り、定量下限値がどの程度かを事前に把握しておく必要がある。すなわち、装置の性能を満たすために必要な水素絶対量から、その必要量に相当する試料量を逆算し、要求されている定量下限が満足できるかを考えなくてはなら

ない。例えば、図 4.4 から 1.6ppm の水素定量には 0.6g 程度の試料が必要であることがわかる。「0.5ppm レベルで水素を定量したい」時には「2g の試料が必要」となり、装置に 2g の試料をセットできない場合（アルミの 2g は容量的に大きいため注意が必要）、その要求は満足できない。

## 5. おわりに

以上、金属のガス分析について概要を紹介した。どの分析でも言えることであるが、どのような試料にも適用できる万能の試験方法、分析条件はない。何をどう分析するのかを把握し、最適な手法や条件を検討の上、選定することにより正確な分

析ができることを意識しておかねばならない。また、装置の構造や基本原理を頭に入れ、どのような方法で結果がアウトプットされているかを理解しておくことも重要である。

## 参考文献

チタニウム協会：金属材料の標準ガス分析方法（丸善出版）、1974

須永寿夫：ステンレス鋼の損傷とその防止（日刊工業）、1977

日本規格協会：JIS ハンドブック・金属分析、2008



計測事業部 化学・環境部  
博士（理学）  
知恵 賢二郎

TEL. 045-784-6812  
FAX. 045-784-6826