
高周波燃焼-赤外線吸収法による鋼中極微量炭素迅速定量法

Rapid Determination Systems for Ultra Trace Amounts of Carbon in Steel by High-Frequency Combustion Method

満尾 勝(Masaru Mitsuo) 有賀 正幸(Masayuki Aruga) 小石 想一(Souichi Koishi)

要旨：

極微量炭素分析に高周波燃焼・赤外線吸収法を適用し、極低炭素鋼製造の工程管理に有効な、迅速かつ高精度な定量方法を開発した。高温状態（460℃）に保持した燃焼るつぽに分析試料を投入する予備処理方式によれば、短時間で表面汚染の除去が可能であった。また、考案した専用機で試料採取を行うことにより、表面汚染を炭素濃度で2 ppm以下に抑制することができ、調製時間のばらつきも解消された。本法による再現精度は炭素含有率8 ppmレベルで0.14 ppmと良好であり、分析所要時間は150秒であった。

Synopsis：

High-frequency combustion method has been applied to rapid determination of the trace amount of carbon on steelmaking process. Contamination on the surface of analytical samples was removed quickly by combustion in the hot (460℃) crucible. The newly designed automatic equipment for sample preparation avoided contamination during sample cutting and carbon contamination was less than 2ppm. The established method resulted in a reproducibility of 0.14ppm in the analysis of 8ppm level carbon content in steel samples. This method takes less than 150 second in the actual carbon analysis.

(c)JFE Steel Corporation, 2003

本文は次のページから閲覧できます。

高周波燃焼-赤外線吸収法による鋼中 極微量炭素迅速定量法*

川崎製鉄技報
25 (1993) 1, 49-52

Rapid Determination Systems for Ultra Trace Amounts of Carbon in Steel by High-Frequency Combustion Method



満尾 勝
Masaru Mitsuo

川鉄テクノロジーサチ
総合検査・分析センタ
ー水島事業所



有賀 正幸
Masayuki Aruga

水島製鉄所 管理部分
析課 主任 部員(課長
補)



小石 想一
Souichi Koishi

川鉄テクノロジーサチ
総合検査・分析センタ
ー水島事業所

1 緒 言

近年、冷延鋼板の材料特性向上の要求ならびに連続焼鈍プロセスの開発に伴い、極低炭素鋼を素材とした IF (interstitial free) 鋼の製造が増加する傾向にある。極低炭素鋼溶製プロセスにおいては、炭素濃度がシングル ppm オーダーまで低減化され¹⁻⁴⁾、二次精錬工程における炭素定量は、従来以上に迅速性および正確さが要求されるようになった。

迅速性の面では、スパーク放電発光分光分析法が有効であり、最適条件を選択すれば 15 ppm 程度までは定量が可能である⁵⁾。しかし、10 ppm 以下は感度・精度の面で事実上定量できない。正確さの面では、管状炉燃焼-赤外線吸収法⁶⁻⁹⁾により、シングル ppm の濃度において精度よく定量することが可能であり、鉄鋼材料の認証標準物質の認証値決定にも使用されている。しかし、操作性や試料形状の制約等の問題点も残されており、二次精錬工程等の迅速性が要求される定量法としては、必ずしも適切な方法とは言えない。

著者らは、標準物質による校正が必要であるものの、正確さ・迅速性にすぐれる高周波燃焼-赤外線吸収法(高周波燃焼法)を用いるとともに、鑄込試料から迅速で汚染の少ない試料調製法を考案することにより、操業管理分析としてすぐれた定量方法を開発したので報告する。

2 実 験

2.1 分析装置および試薬

本実験に使用した極微量炭素分析装置は LECO 社製 CS-444 で、

要旨

極微量炭素分析に高周波燃焼-赤外線吸収法を適用し、極低炭素鋼製造の工程管理に有効な、迅速かつ高精度な定量方法を開発した。高温状態(460°C)に保持した燃焼るつぽに分析試料を投入する予備処理方式によれば、短時間で表面汚染の除去が可能であった。また、考案した専用機で試料採取を行うことにより、表面汚染を炭素濃度で 2 ppm 以下に抑制することができ、調製時間のばらつきも解消された。本法による再現精度は炭素含有率 8 ppm レベルで 0.14 ppm と良好であり、分析所要時間は 150 秒であった。

Synopsis:

High-frequency combustion method has been applied to rapid determination of the trace amount of carbon on steelmaking process. Contamination on the surface of analytical samples was removed quickly by combustion in the hot (460°C) crucible. The newly designed automatic equipment for sample preparation avoided contamination during sample cutting, and carbon contamination was less than 2 ppm. The established method resulted in a reproducibility of 0.14 ppm in the analysis of 8 ppm level carbon content in steel samples. This method takes less than 150 second in the actual carbon analysis.

Table 1 Specification of carbon analyzer

Type	CS-444
Range at 1 g	0~0.50%
Sensitivity	0.01 wt ppm
Furnace type	High frequency induction (18 MHz, 2.2 kW)
Detection method	Solid-state infrared absorption
Carrier gas	Oxygen (99.99%), 35 psi

主な仕様は Table 1 のとおりである。分析には、助燃剤として 460°C で加熱処理した粒状銅を使用した。また、燃焼用磁性るつぽ(燃焼るつぽ)は LECO 社製のるつぽ(518-018)を 1350°C で空焼した。助燃剤や分析試料の加熱処理は三田村理研工業製電気マッフル炉を用い、燃焼るつぽの空焼きは、LECO 社製管状電気抵抗炉 TF10 を用いた。試料と助燃剤の重量はそれぞれ 1 g である。

2.2 試料調製および分析操作

溶鋼から金型に採取した分析用試料を冷却・切断する。切断片の一方(鑄型底部)は発光分光分析用試料として用い、もう一方(鑄型頂部)の残試料を自動試料採取装置にセットする。炭素分析用チップ試料は切断面からドリル採取し、秤量後燃焼るつぽに挿入し、

* 平成 4 年 9 月 10 日原稿受付

高周波ユニットで試料を完全燃焼させる。燃焼にともなって発生した CO_2 を赤外線検出器で測定し、試料中炭素濃度を定量する。

3 結果および考察

3.1 高周波燃焼法における空試験値の低減

極微量域の定量に際しては、使用する試薬・器具等からの空試験値を無視することができず、これらを極力小さくかつ安定させることが重要な要素となる。高周波燃焼法では燃焼するつぼと助燃剤を使用するが、いずれも特別なものでないかぎり長期間大気中で保管されているため、空気中の炭酸ガスや有機物等を吸着している場合が多い^{9,10)}。これらの成分をあらかじめ加熱処理し、燃焼・揮散させる方法を検討した。助燃剤の加熱処理時間を決定するために、加熱時間と空試験値の関係を調べた。燃焼温度は分析試料への適用も考慮して、鋼中炭素が脱炭しない 460°C とした。その結果を Fig. 1 に示す。図より 460°C で 20 分以上加熱すれば、空試験値が低いレベル（炭素 1.2 ppm 相当量）で安定することがわかった。なお、加熱後の助燃剤断面の SEM 写真 (Photo 1) より、表面からの酸化層厚みは数 μm にすぎないことがわかった。燃焼するつぼについても助燃剤と同様に加熱処理によって空試験値を低下させることができる。燃焼するつぼは当所における電気炉の最大能力である 1350°C で加熱処理することにした。加熱処理の有無による違いを助燃剤の結果とともに Fig. 2 に示した。図より、加熱処理により空試験値が大幅に低下し、 S/N 比が改善され、特に燃焼するつぼでその効果が大きいこともわかった。

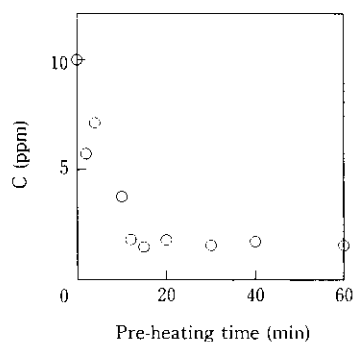


Fig. 1 Effect of pre-heating time of accelerator at 460°C on the analytical value of carbon

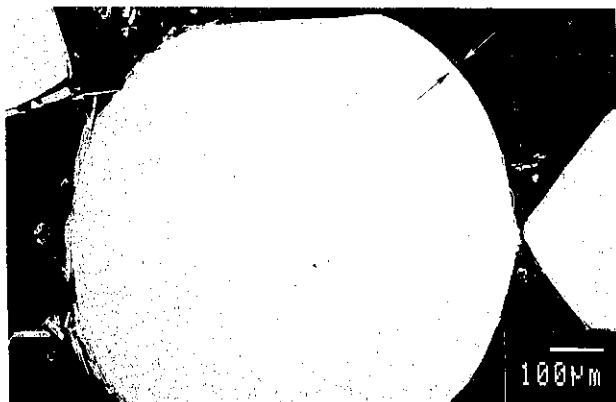


Photo 1 Scanning electron micrograph of accelerator after pre-heating at 460°C

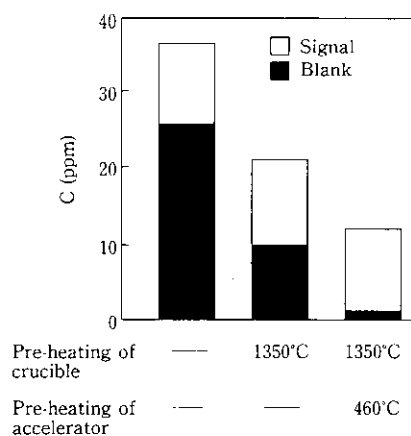


Fig. 2 Effect of pre-heating of crucible and accelerator on the analytical value of carbon (Sample: JSS003-3)

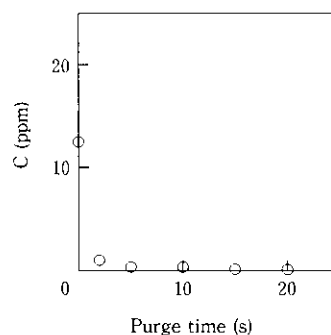


Fig. 3 Effect of purge time on the analytical value of carbon

3.2 測定条件の最適化

実験に用いた高周波燃焼タイプの装置の特徴は、燃焼するつぼを装置に挿入する際に巻き込む外気を、キャリアガスで燃焼管および検出器内部から置換除去させたのち、高周波出力をかけるので、外気による炭素汚染を除去した定量値が得られることである。

高周波出力の印加までのガス置換時間を決定するために、次の検討を行った。燃焼管の開口部を開閉し、意図的に外気を巻き込ませ、測定系のガス置換時間と測定信号値の関係よりガス置換時間の最適条件を調べた。Fig. 3 より、置換時間を 5 秒以上に設定すれば、外気巻き込みの影響を完全に除去できることがわかった。実際の測定においては、分析時間短縮のためにガス置換時間を 5 秒に設定した。

3.3 分析試料表面の汚染除去法

極微量域の炭素定量では、試料調製段階の汚染を除去し、鋼中に存在する炭素のみを定量することが重要であり、これまで多くの検討結果が報告されている⁶⁻⁹⁾。一般的には、電解研磨による方法が最適とされている^{6,11)}が、操作に 5~10 分間必要であり、かつ作業性が悪い。一方、猪熊らは、分析前に高温加熱で炭素汚染を除去して、常温で保持した燃焼ポートに分析試料を入れ、脱炭が起きない比較的低い温度で分析試料を加熱処理することにより、表面汚染が除去できることを報告⁷⁾している。この方法は、汚染除去法のなかでは操作が簡単であり、処理時間も 5 分程度であることから、迅速定量法としては適当な方法と考えられた。

この方法は、設定温度の異なる二つの管状炉を用いているが、高周波燃焼法に適用するために、箱型電気炉を用いて上記実験を追試

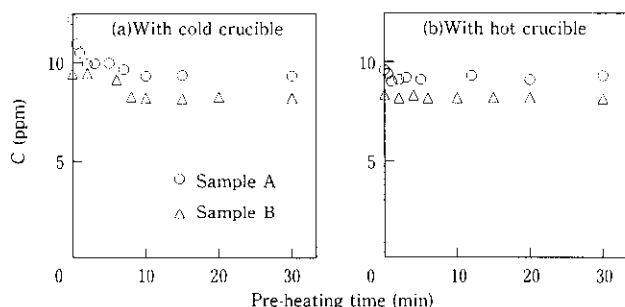


Fig. 4 Effect of pre-heating time at 460°C on the analytical value of carbon

した。空焼きした燃焼るつぽを大気中で常温まで冷却し、分析試料を入れ、電気炉内で加熱処理 (460°C) した後分析した。処理時間と分析値の関係を Fig. 4(a) に示す。試料により若干異なるが、ほぼ 10 分以上で、分析値が一定の値を示し、表面汚染炭素が除去されたと判断できる。この結果は、猪熊らの結果とやや異なるが、るつぽの材質・加熱条件が異なることが原因と考えられる。

分析試料の加熱は、雰囲気からの輻射熱および試料と接触している容器からの熱伝達により起こり、常温状態のるつぽに分析試料を投入し加熱処理する方法においては、輻射熱による加熱が主体と考えられる。このため、試料表面に付着した汚染炭素の燃焼・揮散に 5~10 分間必要であると考えられる。そこで、迅速化を目的として、分析試料の加熱を接触容器からの熱伝達による効果が主体となるように、あらかじめ昇温・保持させた容器に分析試料を投入する方法を検討した。

1350°C で処理した燃焼るつぽを 460°C に設定した電気炉内に挿入し、460°C に保持させる。この燃焼るつぽに分析試料を投入保持し、電気炉内で表面汚染を除去する。保持時間と分析結果の関係を Fig. 4(b) に示す。その結果、電気炉内で試料を加熱しなくても定量値が汚染炭素を除去したレベルになることがわかった。このことは、試料表面の汚染炭素の燃焼・揮散が、高周波出力印加までの 20 秒間 (るつぽの移動、シリンダー上下、ガス置換等) でほぼ完了しているためと考えられる。

以上の結果より、高温状態 (460°C) に保持した燃焼るつぽに、分析試料を投入する方法 (高温るつぽ法) によれば、電気炉内での加熱を必要とせず、試料表面の汚染を迅速に除去できることがわかった。

3.4 高温るつぽ法の評価

高温るつぽ法による定量結果が、表面汚染の影響を受けないことを確認するため、電解研磨による試料調製法と比較した結果を Table 2 に示す。本法による分析値と電解研磨による分析値がよく一致したことから、本法により表面汚染は完全に除去できるといえる。

さらに、試料形状による影響を調べるため、同一試料から各種形状の試料を採取して、本法により定量した。その結果を Table 3 に示す。いずれの形状に対しても同一の定量値が得られたことから、本法は、試料形状の影響を受けない方法であることがわかった。

3.5 自動試料採取装置

鋳込み試料から分析用試料を採用するには、一般的に、3~5 mm の厚みに試料をスライス切断し、打ち抜きによりブロック試料を得る方法、または、ドリル、シェーパー等の切削によるチップ試料採

Table 2 Comparison of analytical results of carbon between proposed method and electro-polishing method

Sample	Proposed method		Electro-polishing method	
	$\bar{X}$	σ	$\bar{X}$	σ
a	17.0	0.22	16.9	0.46
b	9.2	0.49	9.8	0.37
c	10.8	0.62	11.2	0.54
d	10.0	0.41	10.0	0.64
e	9.8	0.43	9.4	0.25

Note: $n=5$

Table 3 Effect of sample shape on determination of carbon

Sample shape	Carbon in steel		Adsorbed carbon		Total carbon	
	$\bar{X}$	σ	$\bar{X}$	σ	$\bar{X}$	σ
Chips (under 1.0 mm)	22.0	0.75	2.3	—	24.3	0.77
Chips (1.0~3.0 mm)	22.1	0.93	1.3	—	23.4	0.80
Block (0.5 mm)	22.0	1.11	1.3	—	23.3	0.81

Note (1) $n=5$

(2) Absorbed carbon = (Total carbon) - (Carbon in steel)

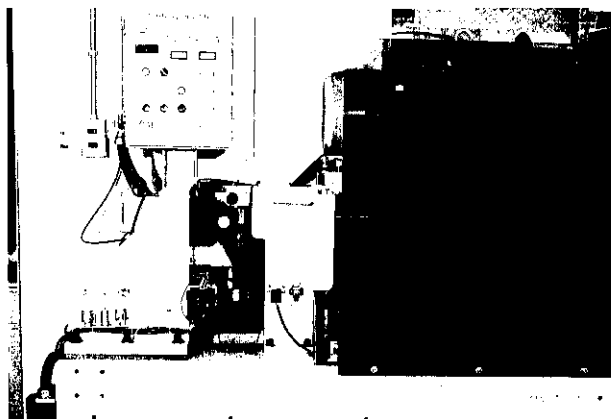


Photo 2 View of automatic equipment for sample preparation

取法などがある。このなかで、ドリル切削法は、比較的簡単に試料が採取できるとともに、採取試料の表面清浄度が良好な点に着目し、試料採取の専用自動装置を開発することにした。

極微量炭素分析用試料採取装置として開発した装置の外観写真を Photo 2 に示す。本装置における動作は、ボール盤のドリルユニットが試料に触れるまでに前進し、接触以後はドリルが揺動しながらチップ試料を採取する方式である。本装置における特徴を以下にまとめる。

- (1) ボール盤を模型にすることにより、採取チップが円滑に回収され、迅速化できた。
- (2) 予備切削で切断面を自動的に削り捨て分離するため、汚染されていない鋳込試料内部から分析試料が採取できる。
- (3) ドリル接触後の切削距離をセンサーで検知しているため、常に一定量の切削試料が得られる。

- (4) ドリルの送り速度および戻り速度を変更することにより、任意の大きさの切削試料が得られる。

3.6 自動試料採取装置の評価

開発した自動試料採取装置で得られた分析試料表面の付着炭素を、分析試料の予備加熱の有無により得られた定量値の差で評価した。Table 4 の結果から、本装置で得られた分析試料の表面付着炭素は 2 ppm 以下であることを確認した。

Table 4 Analytical results of adsorbed carbon with the automatic equipment (wt ppm)

Sample No.	Adsorbed carbon*	With pre-heating (Carbon in steel)	Without pre-heating (Total carbon)
001	0.3	15.3	15.6
002	1.0	18.8	19.8
003	0.1	17.1	17.2
004	0.2	15.3	15.5
005	0.6	15.8	16.4
006	0.1	20.8	20.9
007	0.7	22.6	23.3
008	2.1	22.2	24.3
009	1.5	18.4	19.9
010	0.5	22.6	23.1
$\bar{X}$	0.71		
σ	0.66		

* Adsorbed carbon=(Total carbon)-(Carbon in steel)

3.7 再現精度および正確さ

確立した方法での再現精度を確認するため、JSS 認証標準物質および市販の高純度鉄を分析した(Table 5)。本法における再現精度は 10 ppm 以下のレベルで相対標準偏差が 3% 以内と良好であった。表中 JSS003 の定量値が低値を示したのは、認証値が表面付着炭素を含んだ値であり⁹⁾、表面付着炭素の差が表れたものである。この結果より、標準物質の表面付着炭素は 2 ppm であることもわかった。

また、実際試料を、しよ糖により標準化した管状炉燃焼-赤外線吸収法と比較した。Fig. 5 に示したように両者の分析値はよく一致し、標準化が正しいことが確認できた。

本法の分析所要時間は試料調製を含めて 150 秒であり、スパーク放電発光分光分析(約 100 秒)に比べて若干時間を要するものの、清浄な試料の採取法ならびに正確さの高い分析方法としては十分に迅速であり、製鋼操業上有効な定量方法として適用できる。

Table 5 Reproducibility in carbon analysis of the certified reference material and high purity iron with the newly developed determination system

Sample	JSS003-3 (Standard value: 11 wt ppm)	High purity iron
$\bar{X}$	9.05 wt ppm	7.57 wt ppm
σ_{n-1}	0.26 wt ppm	0.14 wt ppm
R.S.D.	2.76%	1.84%

Note: $n=10$

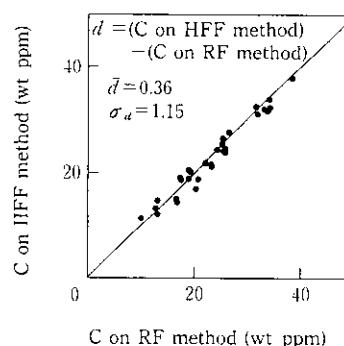


Fig. 5 Comparison of the analytical value of carbon between the resistance furnace method and the high-frequency furnace method

4 結 言

高周波燃焼-赤外線吸収法による鉄鋼中極微量炭素定量を検討し、以下の結果を得た。

- (1) 高周波燃焼法における分析条件の最適化により、外気の巻き込みの影響を除去することができる。
- (2) 分析試料表面に付着した汚染炭素は予備加熱で除去でき、あらかじめ高温(460°C)にした燃焼るつぽに、試料を投入する方法により、予備加熱時間を短縮することができる。
- (3) 本法は、分析試料表面に付着した汚染物質の影響を受けずに定量でき、試料形状の影響も受けない。
- (4) 極微量炭素分析用に開発した自動試料採取装置は、表面汚染が少なく一定量の試料が迅速に採取できる。
- (5) 本法における再現精度は炭素含有率 8 ppm レベルで $\sigma_{n-1}=0.14$ ppm と良好であり、管状炉燃焼-赤外線吸収法による結果とよく一致した。
- (6) 試料調製を含めた分析所要時間は 150 秒であった。

本法の製鋼操業管理分析への適用は、1991 年 2 月より開始し、特に二次精錬操業において、極微量炭素が迅速に精度がよく定量されることにより、炭素量目標到達基準時間が精度よく設定でき、副原料投入量の精密制御等の操業自動化^{3,9)}に大きく貢献することができた。

参 考 文 献

- 1) 加藤嘉英, 中戸 参, 藤井徹也, 大宮 茂, 末次精一, 水藤政人, 西川 廣: 材材とプロセス, **3** (1990) 1, 160
- 2) 野口勝弘, 馬田 一, 数土文夫, 吉田政弘: 材材とプロセス, **4** (1991) 1, 162
- 3) 末次精一, 野口勝弘, 馬田 一, 永井亮次, 浜西伸之, 山根 明: 材材とプロセス, **4** (1991) 1, 163
- 4) 岸本康夫, 山口公治, 桜谷敏和, 藤井徹也: 鉄と鋼, **78** (1992) 6, 886
- 5) 杉原孝志, 有賀正幸, 斉藤啓二, 小石想一: 鉄と鋼, **77** (1991) 11, 1817
- 6) 針間矢宣一, 岡野輝雄: 鉄と鋼, **66** (1980) 5, 552
- 7) 猪熊康夫, 落合 崇, 蔵保浩文: 鉄と鋼, **71** (1985) 14, 1670
- 8) 猪熊康夫, 遠藤 丈, 岡 圭男: 鉄と鋼, **73** (1987), A151
- 9) 鞍掛幸広, 市岡友之, 田中清之, 長谷川守弘: 鉄と鋼, **78** (1992) 3, 463
- 10) 千谷利三: 「無機化学(上巻)」, (1979), 139, [産業図書]
- 11) A. I. Kochetov, K. Yu. Natanson, and R. V. Ivanov: *Indust. Lab.*, **42** (1976) 6, 633