

管状炉燃焼-赤外線吸収法による鉄鋼中極微量炭素の定量

鞍掛幸広*・市岡友之*・田中清之*・長谷川守弘*²

Determination of Ultra-low Content of Carbon in Steel by Infrared Absorptiometry after Combustion in Electro Resistance Furnace

Yukihiro KURAKAKE, Tomoyuki ICHIOKA, Kiyoyuki TANAKA and Morihiro HASEGAWA

Synopsis:

An analytical method has been developed in order to determine ultra-low content of carbon in steel. In the method the specimen is heated up with relatively slow speed in electro-resistance furnace and the infrared spectrum detector has been linked with data analyzer, so that the combustion behavior of carbon has been able to be detected and analyzed in real time.

By the method CO₂ originated from carbon adsorbed on the surface of a specimen can be separated from CO₂ taken rise from carbon in the specimen.

Thus less than 10 ppm of carbon in steel can be analyzed rapidly with high precision.

Key words: analysis; ultra-low carbon; steel; data analyzer; combustion-infrared absorptiometry.

1. 緒 言

近年、鉄鋼材料に対する品質要求はますます厳しくなり、この要求に対応するため不純物をできるだけ取り除くことも重要な課題となっている。たとえば、自動車用鋼板の場合、深絞り性に対する要求がますます厳しくなり、このため鋼中炭素の極低化による改善が図られている。このような背景から、炭素については ppm オーダーの正確かつ迅速な定量が要求されるようになった。

しかし鉄鋼分析の JIS 法¹⁾において採用されている導電率法、電量法、赤外線吸収法は、いずれも鋼中含有量が 10 ppm 以上を対象にして規定された方法である。上記の方法のうち赤外線吸収法により 10 ppm 以下の定量を行おうとすると、その定量値の信頼性の向上には、ブランク値の低減、助燃剤の選定および分析試料の調製方法の確立などが必要と考えられる。とくに試料の調製に関しては、分析試料表面に付着した炭素の影響が分析誤差の要因として重要であることがこれまでの研究により明らかにされているが^{2)~6)}、極微量炭素を正確に定量する方法は確立されたとはいえない。

今回、電気抵抗管状炉-赤外線吸収法の微量炭素分析

装置と外部にデータ処理機能を持つ計算機を直結した装置を導入した。この分析装置により鋼中極微量炭素の分析法について検討した結果、試料表面の付着炭素と鋼中に存在する炭素を分別して高精度で定量できる方法を確認したので報告する。

2. 分 析 装 置

本実験で使用した炭素分析装置は、(株)堀場製作所製の EMIA-U511 型であり、燃焼部、計測部、酸素ガス精製器およびプリンター、電子天秤から構成されている。またデータ処理装置は、(株)日立製作所製の D-6000 型を採用した。それらのブロックダイアグラムを Fig. 1 に示した。

本装置の特徴は、燃焼部に電気抵抗管状炉方式を採用しているため、試料の昇温速度が緩やかであり、表面付着炭素と試料中の炭素の抽出ピークを分離して検出する点にある。また抽出挙動をリアルタイムに CRT 上でモニターでき、抽出終了後に得られた燃焼抽出波形の解析ができる。

本装置の主な仕様はつぎのとおりである。

(1) 炭素分析装置: EMIA-U511 型

平成 2 年 4 月本会講演大会にて発表 平成 3 年 7 月 8 日受付 (Received July 8, 1991)

* 日新製鋼(株)鉄鋼研究所 (Steel R & D Laboratories, Nisshin Steel Co., Ltd., 11-1 Showa-cho Kure 737)

*2 日新製鋼(株)鉄鋼研究所 工博 (Steel R & D Laboratories, Nisshin Steel Co., Ltd.)

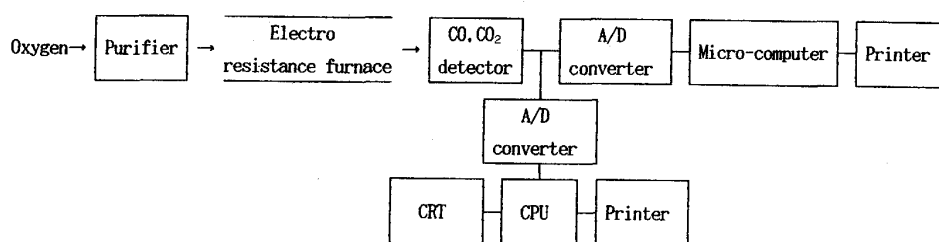


Fig. 1. Block diagram of the apparatus for analysis of carbon in steel.

測定方式：酸素気流中燃焼-赤外線吸収法

測定範囲：0～200 $\mu\text{g/g}$ (ppm)

感度（最小読取り）：0.01 $\mu\text{g/g}$ (ppm)

分析時間：約 30～120 s

電気抵抗管状炉：燃焼管 2 本（空焼き用，試料燃焼用）

使用温度範囲：673～1 723 K (400～1 450°C)

(2) データ処理装置：D-6000 型

PC：HP, Vectra-ES, 640kb システム RAM

I/F：CPU ボード：HD68B09 CPU (2 MHz), 28 kb

ROM, 32 kb RAM, 256 kb I/O RAM

3. 実験結果と検討

3.1 二酸化炭素の抽出曲線

本装置により得られた二酸化炭素の抽出曲線例を Fig. 2 (a) に示すが、この場合三つのピークが存在する。それぞれのピークの起源を確認するために試料を意図的に汚染させた場合と、試料（燃焼ポート）を挿入せず外気を意図的に燃焼管内へ導入した場合のピーク出現

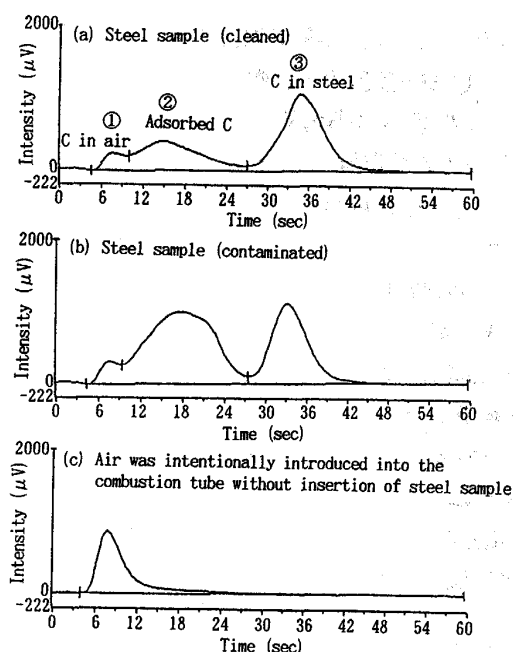


Fig. 2. CO_2 extraction peak patterns.

時間を調査した。その結果をそれぞれ Fig. 2 (b) および (c) に示した。(a) と (b) の比較により、図中②は分析試料の汚染すなわち表面付着炭素に起因した抽出ピークであり、また (a) と (c) の比較により、①は分析試料を燃焼管内に挿入セットする際に生じる外気の巻込みによる抽出ピーク、③は分析試料が融解し抽出された鋼中炭素の抽出ピークであることがわかる（以下、それぞれピーク①、②および③と称する）。この結果より、従来法における炭素分析では、(a) の三つの抽出ピークの全積分値を炭素含有量としていた。すなわち、真の値③に①および②のピークに相当する炭素量が加算されるが、高含有量域ではその影響が小さい。しかし、炭素含有量が微量になるにつれて、①および②が分析誤差の大きな要因となっているといえる。

なお、これまでも表面付着炭素の存在が指摘され、微量炭素の分析法の検討において、試料に前処理を加え表面付着炭素を除去した後定量する研究が行われている^{2)~6)}。しかし、これらの方法は、迅速性に欠け日常分析法として採用することは困難であった。

3.2 表面付着炭素と鋼中炭素の抽出ピークの分離

鋼中の真の炭素量を定量するためには、表面付着炭素の抽出ピークと鋼中炭素の抽出ピークを確実に分離することが必要である。この分離が不可能となる要因として試料削片の大きさ（以下、粒度と称する）の影響、すなわち粒度が小さい場合融解が早く起こり付着炭素の抽出ピークとの重なりが生じることが考えられる。そこで、同一試料を三段階の粒度に調製し各粒度ごとの二酸化炭素の抽出曲線を求めた (Fig. 3)。図より試料粒度が 200 μm 以下では、試料の融解が非常に早く②のピークに③のピークが重なり、両者を分離することは不可能である。しかし、鉄鋼標準試料として市販されている粒度に調製した 250～1 250 μm および 5 mm 角のブロックに成形した試料では②のピークと③のピークが確実に分離されることがわかる。

炭素分析用の標準試料として使用している試料の外観を Photo. 1 に示す。同じ BCS でも 088-1 は、粒度が

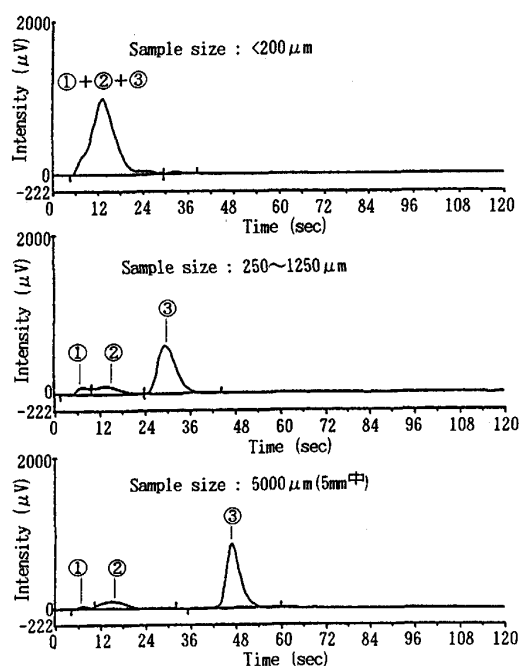
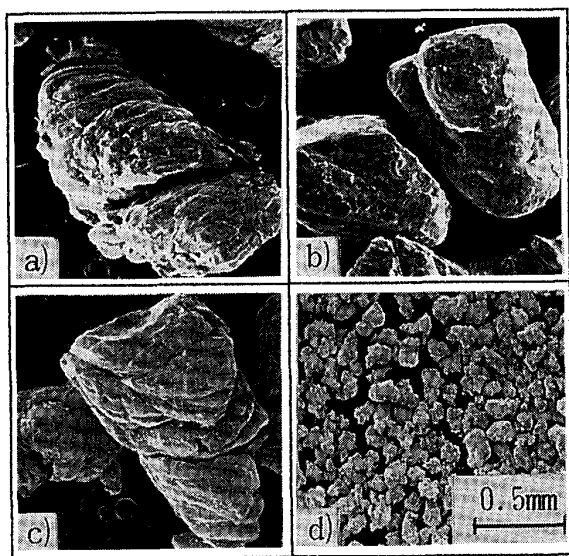


Fig. 3. Effect of sample size on extraction peak patterns.



a) JSS 003-2 b) JSS 200-9 c) BCS 260/4 d) BCS 088-1
Photo. 1. Appearances of standard samples.

非常に小さいが、260/4 は JSS シリーズと同様な粒度に調製されている。この BCS シリーズの二酸化炭素の抽出曲線例を Fig. 4 に示した。図より 260/4 の場合には②のピークと③のピークの分離が可能であった。しかし、粒度の小さい 088-1 は抽出ピークが重なり真の鋼中炭素を定量することができなかった。これらの結果より、ピーク②と③を分離するための試料形状としてブロック状が望ましく、切削試料の場合には 250 μm 以上

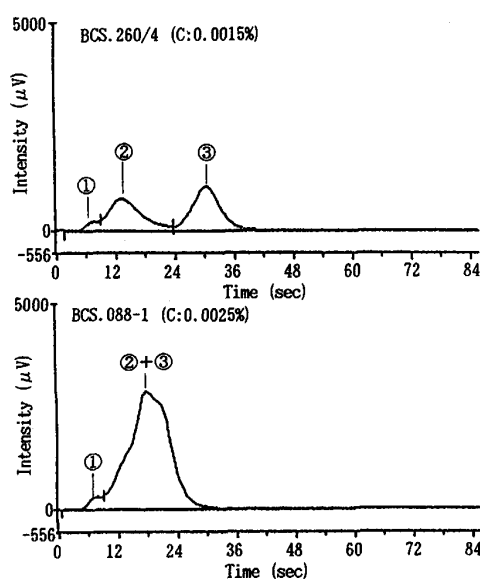


Fig. 4. CO_2 extraction peak patterns from standard samples.

になるように調製することが必要といえる。

3.3 表面付着炭素の除去法と試料形状

通常、炭素分析を行う場合、有機溶剤による超音波洗浄や弱酸性液での電解研磨などの方法により表面汚染物質を除去し分析に供している。これらの方法については数多く検討、報告されているが^{2)~6)}、表面付着炭素を直接測定することによって除去されていることを確認したものは少ない。

そこで前述した表面付着炭素のピーク②を観察することにより、表面付着炭素の除去方法について検討した。

試験溶製材を表面積の最も少ない 5 mm 角のブロック形状に調製し、洗浄方法を変え②のピークの出現状態の差異を調査した結果を Fig. 5 に示す。図よりジエチルエーテルでの超音波洗浄法では表面付着炭素を完全に除去することができないことがわかる。このことは、有機溶剤による簡単な超音波洗浄程度では容易に除去できない重質な有機化合物の存在があることを示している⁴⁾。一方、電解研磨法による前処理では洗浄効果が大きく、ほとんど除去することができた。しかし、切削試料の場合、電解研磨法を行うことは困難である。したがって、極微量炭素の分析においては 5 mm 角程度のブロック形状の試料が望ましいものと考えられる。

3.4 分析精度と正確度に及ぼす各種要因の影響

3.4.1 試料燃焼用ボートの冷却雰囲気

通常、炭素分析に使用する燃焼用ボートは空試験値の低減を目的として分析前にあらかじめ 1250°C で空焼き処理を施した後、室温まで冷却し分析に供している。

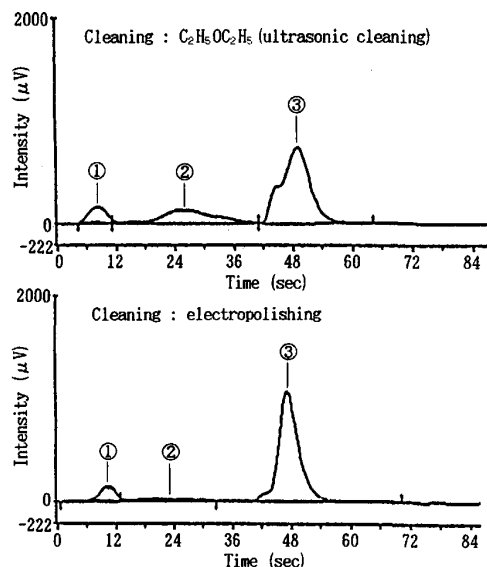


Fig. 5. Effect of cleaning method of sample on extraction peak patterns.

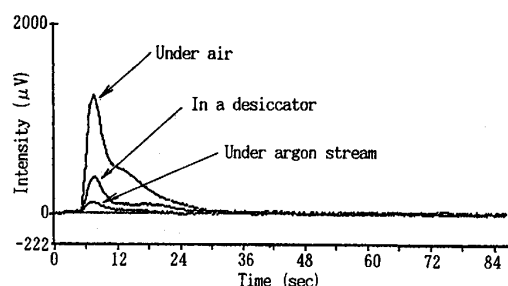


Fig. 6. CO_2 extraction peaks from baked combustion boats after cooling under different atmosphere.

しかし、空焼き後の冷却時の雰囲気再汚染の原因となることが考えられる²⁾⁷⁾⁸⁾。そこで各種雰囲気中で 60 min 冷却したときの燃焼用ボートから放出される二酸化炭素のピーク特性を調査した。Fig. 6 に得られた抽出曲線を示す。Fig. 2 との比較により二酸化炭素のピークは、①に相当するピーク位置に出現していることがわかる。また冷却雰囲気に関しては、アルゴン気流中が最も汚染が少ない。このことは、燃焼用ボートより放出される二酸化炭素は、ボート表面の汚染に起因するものが主でありボート材からのそれではないことを示している。この結果より、燃焼用ボートの空焼き後の放冷は空気を遮断するために清浄なガス気流中で行うべきであり、分析操作のサイクル時間も考慮に入れ、約 10 min 冷却するのが妥当と考えられた。

3.4.2 助燃剤の添加量

電気抵抗管状炉燃焼装置では、助燃剤として Cu, Sn が一般的に用いられている。しかし、Cu は燃焼用ボートから流れだしやすいため操作性に問題点があるため、

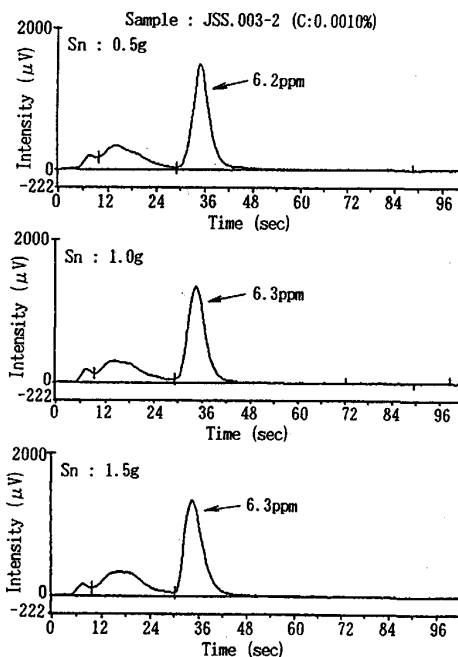


Fig. 7. Effect of amount of combustion accelerator (Sn) on the extraction peak patterns.

助燃剤として Sn を採用し、その添加量の影響を検討した。

分析試料(低炭素鋼)の質量を 1 g と一定にし、Sn の添加量を三段階 (0.5 g, 1.0 g, 1.5 g) 変化させた時の抽出曲線を Fig. 7 に示す。この場合、いずれの添加量においても得られた燃焼抽出波形は再現性があり、鋼中炭素の定量値も 6.2~6.3 ppm と 0.1 ppm の範囲内にあり添加量の違いによる差異は少なかった。したがって、助燃剤 (Sn) は 0.5 g で十分といえる。

3.5 標準化方法の検討

微量炭素分析装置 EMIA-U511 型は、いわゆる機器分析法であり装置の標準化が必要であるが 10 ppm 以下の鉄鋼標準試料がなく基準物質による標準化法を検討した。

炭素を含有する物質として各種の炭酸塩、しゅう酸ナトリウム、フタル酸水素カリウムなどがあるが、試薬調製の容易さと、純度が保証されている物質であり各種分析装置の校正用基準物質として評価が得られていることより、しょ糖を基準物質として採用した²⁾³⁾⁵⁾⁶⁾⁹⁾¹⁰⁾。しょ糖標準溶液の調製方法を Fig. 8 に示した。

炭素の定量範囲が 100 μg 以下と微量のため、濃度の低い一連のしょ糖標準溶液を調製し、その一定量である 50 μl を燃焼用ボートに採取し乾燥させたもので検量線を作成した。この時の乾燥については、空気中の二酸化炭素の吸着を防止する目的でアルゴンガス気流中で行った。

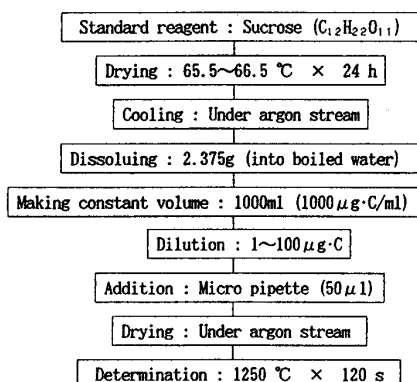


Fig. 8. Preparation flow of sucrose standard solution for calibration.

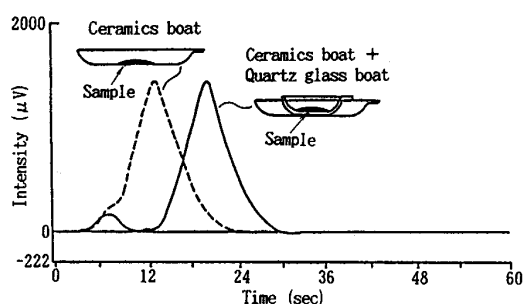


Fig. 9. Extraction peak patterns of CO₂ from sucrose.

通常の分析に使用している磁性ボートに標準溶液を滴下し、燃焼炉温度 1250°C、酸素気流中の条件で燃焼させると燃焼が非常に早く Fig. 9 中の破線で示したように、外気の巻き込みピークと完全に重なってしまいしょ糖中の炭素の抽出ピークが得られなかった。そこで、磁性ボート上に石英ボートを乗せ、標準溶液をその中へ滴下し標準溶液の間接加熱を試みた。その結果、Fig. 9 中の実線で示すように、しょ糖の抽出ピークが外気の巻き込みピークと確実に分離された。したがって以下の検討においては、石英ボートを併用する方法を採用した。

前述した方法により、しょ糖で検量線を作成し上記の方法の再現精度を調査した。その結果を Table 1 に示す。表より 4~50 ppm の範囲での再現精度は σ で 0.1~0.5 ppm であり検量線作成用の基準試薬としてしょ糖は非常に良好なことがわかる。また、0~5 ppm と極微量域での直線性についてチェックした結果を Fig. 10 に示したが、理論値に対して 1:1 の良い相関が得られた。これらの結果より、本方法で抽出された二酸化炭素の検出は 1~100 ppm の範囲で直線性があることが確認され、本分析方法により ppm オーダーの分析が高精度かつ迅速に対応できることがわかった。

Table 1. Reproducibility of determination of carbon in sucrose.

Carbon added (μg)	Carbon found (n=5)			
	Mean (μg)	Range (μg)	σ (μg)	CV (%)
4	4.13	0.26	0.102	2.47
10	9.45	0.42	0.196	2.08
15	14.91	0.71	0.288	1.93
20	19.92	1.27	0.464	2.33
25	25.90	0.96	0.407	1.57
50	51.99	1.25	0.507	0.98
100	100.01	2.16	0.996	1.00

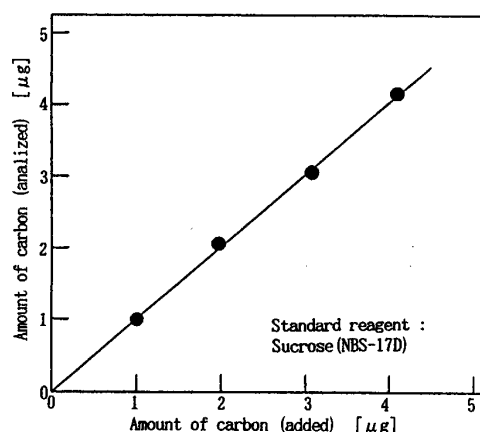


Fig. 10. The accuracy of analysis of trace amount of carbon.

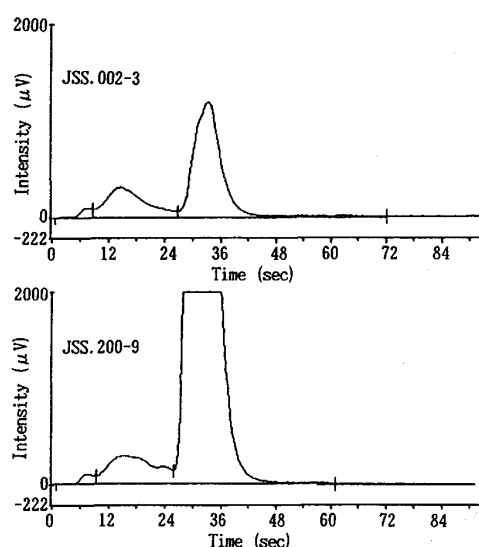
4. 実際試料への適用

実際試料の分析に際し、しょ糖を基準物質として検量線を作成した。この検量線を用い、JSS 002-3 (標準値: 9 ppm), JSS 003-2 (標準値: 10 ppm), JSS 003-3 (標準値: 11 ppm), JSS 200-9 (標準値: 84 ppm) の鉄鋼標準試料の炭素含有量を定量したところ、いずれの試料も標準値より数 ppm 程度低い値が得られた。これらの試料の抽出曲線例を Fig. 11 に示すが、いずれもピーク①、②および③は確実に分離している。また、鋼中炭素含有量の再現精度は、Table 2 に示すごとく σ で 0.3 ppm 以下と良好であり学振 19 委化学計測技術協議会第一期最終報告¹¹⁾の低濃度 (10 ppm 程度) における精度 ($2\sigma = 2$ ppm 程度)、正確度 (2 ppm 程度) が必要であることに対して十分満足させることのできる方法であることを確認した。これらの結果より、低値の原因として燃焼抽出に問題があったとは考えがたい。

しょ糖を基準物質として鉄鋼標準試料を分析した場合、鋼中炭素の定量値に付着炭素を加えても標準値の方が若干高めであったとの報告もあり²⁾、我々の結果も Table 2 に示すように同様であった。したがって、各試料の標準値は鋼中炭素に表面付着炭素を合わせた値であ

Table 2. Analytical results of carbon in standard steel samples (ppm).

Sample (St'd Value)	JSS 002-3 (C : 9 ppm)		JSS 002-3 (C : 10 ppm)		JSS 002-3 (C : 11 ppm)		JSS 002-3 (C : 84 ppm)	
	Adsorbed C	C in steel	Adsorbed C	C in steel	Adsorbed C	C in steel	Adsorbed C	C in steel
1	2.23	3.77	1.76	4.67	1.90	6.63	2.59	75.72
2	1.96	3.74	1.87	4.73	1.78	6.58	2.41	75.18
3	1.87	3.85	2.19	4.58	1.64	6.21	1.98	74.98
4	1.93	3.86	1.83	4.87	1.65	6.15	2.02	75.36
5	2.00	3.62	1.81	4.22	1.83	6.37	2.48	75.13
Mean	2.00	3.77	1.89	4.61	1.76	6.39	2.30	75.27
Range	0.36	0.24	0.43	0.65	0.26	0.48	0.61	0.74
σ	0.138	0.097	0.171	0.244	0.113	0.215	0.278	0.284
CV(%)	6.90	2.58	9.06	5.30	6.44	3.36	12.09	0.38

Fig. 11. CO₂ extraction peak patterns from standard samples.

ることが指摘され、この問題点の検討が今後の課題と考えられる。

5. 結 言

鉄鋼中の極微量炭素を正確に分析するにおいて、電気抵抗管状炉-赤外線吸収法の分析装置にデータ処理装置を直結した装置を導入した。この装置は、試料の燃焼抽出中に現れる二酸化炭素のピークを分離し記録しうる。本装置により得られた抽出ピークの解析を行い、真の鋼中炭素を分別して定量するための条件を検討した。その結果、以下の知見を得た。

(1) 電気抵抗管状炉の場合、炭素の抽出燃焼時間差に

より抽出ピークが分離して得られる。これらピークをもとに鋼中炭素と表面付着炭素および外気の巻込みに起因する炭素を分別定量できる。

(2) 鋼中の炭素と表面付着炭素のピークを確実に分離するためには、試料形状としてブロック状が望ましく、切削試料の場合、粒度の調整が重要である。

(3) 分析値に対する試料挿入時の外気の巻込み、および燃焼用ボートの汚染の影響は大きく、ボートの取扱い方法が分析精度の向上に対し重要である。

(4) 極微量炭素を安定して燃焼させるには、助燃剤が必要であり、助燃剤として約 0.5 g の Sn が適当である。

(5) 検量線作成用の基準物質としてショ糖が適当であり、鋼中炭素濃度 1~100 ppm の範囲で良好な直線性が得られた。

(6) 鉄鋼用標準試料に本分析法を適用した結果、いずれの試料においても表面付着炭素が存在することがわかった。

文 献

- 1) JIS G 1211 鉄及び鋼中の炭素定量方法 (1981)
- 2) 猪熊康夫, 落合 崇, 蔵保浩文: 鉄と鋼, **71** (1985), p. 1670
- 3) 針間矢宜一, 岡野輝雄: 鉄と鋼, **66** (1980), p. 552
- 4) 吉森孝良, 羽山清寿: 分析化学, **31** (1982), p. 523
- 5) 吉森孝良, 谷内俊彦, 石和浩次, 上村 豊, 九津見啓之: 日本金属学会誌, **49** (1985), p. 144
- 6) 吉森孝良, 谷内俊彦: 分析化学, **32** (1983), p. 110
- 7) 川村和郎, 渡辺四郎, 内田虎夫: 鉄と鋼, **55** (1969), p. 196
- 8) 吉森孝良, 加藤徳雄, 小池 厚: 日本金属学会誌, **41** (1977), p. 1236
- 9) 吉森孝良, 谷内俊彦: 分析化学, **32** (1983), p. 547
- 10) 吉森孝良, 加藤徳雄: 分析化学, **26** (1977), p. 275
- 11) 日本学術振興会製鋼第 19 委員会: 化学計測技術協議会第一期最終報告書 (平成 3 年 3 月 20 日)