

技 術 報 告

アルゴンガス中溶融-ガスクロマトグラフ測定法による
高窒素含有鋼中の窒素迅速定量法*

佐 藤 昭 喜**・館

要**

A Rapid Determination of Nitrogen in High Nitrogen Content
Steel by Inert Gas Fusion-Gas Chromatography

Shoki SATO and Kaname TATE

Synopsis:

Inert gas fusion-gas chromatographic method was applied to the determination of nitrogen in steel.

The flow rate of argon used for inert gas fusion was about 830 ml/min, and the extraction was done at 2000°C for 3 min. The condition for gas chromatograph was as follows; column length: 2m, column temperature: 40°C, flow rate of argon: 100 ml/min, and detector current: 190 mA. The absorbent was activated charcoal.

Reproducibility of analytical results by proposed method has been proved to be excellent; coefficient of variation was 0.44%. Analytical results by this method had the same accuracy as that by JIS method. Time for analysis was about 10 min. As the results, it is possible to use this method for determination of nitrogen in steel during steelmaking process.

(Received Dec. 2, 1968)

1. 緒 言

窒素を規格成分元素として添加した高窒素含有鋼が従来から溶製されており、この鋼の窒素定量には JIS 法による酸分解-水蒸気蒸溜法が広く採用されている。JIS 法による窒素定量法では迅速性を欠き炉前分析に適用することが困難であるため溶製過程における溶鋼中の窒素をコントロールすることができず、かかる鋼の成品の窒素含有量は比較的広い範囲にばらつき、また溶製方法も限定された方法によらねばならないのが実状である。最近、高窒素含有鋼の品質向上の一環として、一般化学成分規格のほかに、炭素+窒素の規格追加、および各種溶製方法の検討などのため溶製過程における溶鋼中の窒素迅速定量法を早急に確立する必要に迫られた。そこで、手持ちの高周波発振器とガスクロマトグラフとを組み合わせた装置を試作し窒素迅速定量法として適用可能か、どうかの実用性について検討を行なった。その結果十分迅速で炉前分析法として実用性のあることが確認できたのでその概要について報告する。

2. 装置および分析方法

2.1 装 置

試作した装置は、高周波誘導加熱抽出炉、抽出ガス捕

集瓶およびガスクロマトグラフの3部からなりその配置図を Fig. 1 に示す。なお、アルゴンガス通路配管には銅管またはガラス管を使用しビニール管はそれらの接続用にのみ使用した。

2.1.1 高周波誘導加熱抽出炉

米国 Leco 社製 537 型高周波発振器 (電源 230V, 出力 4.5kW, 周波数 3.5MC/sec) を使用した。発振器 (866A) は強制空冷式、加熱用誘導コイル (外径 77.8 mm, 内径 65.2 mm, 巻数 12) は水冷式でありこのコイル内にアルゴンガス中溶融-電気伝導度測定法による鉄鋼中の酸素定量に使用している透明石英製反応管、ハリオガラス製試料導入コックなどを装着し、反応管内に黒鉛のつぼ、黒鉛粉末を充填した石英のつぼを挿入した。このほか、アルゴンガス精製用スポンジチタン加熱炉 (約 700°C) を付属させた。

2.1.2 抽出ガス捕集瓶

抽出ガス捕集瓶と封液瓶 2 個で構成しともにガラス製でそれぞれ容量 5 l である。捕集瓶と封液瓶は Fig. 1 に示すようにゴム管で連結し封液瓶を上下することによって捕集瓶内の捕集ガスをガスクロマトグラフに導入また

* 昭和43年4月本会講演大会にて発表

昭和43年12月2日受付

** 大同製鋼(株)中央研究所

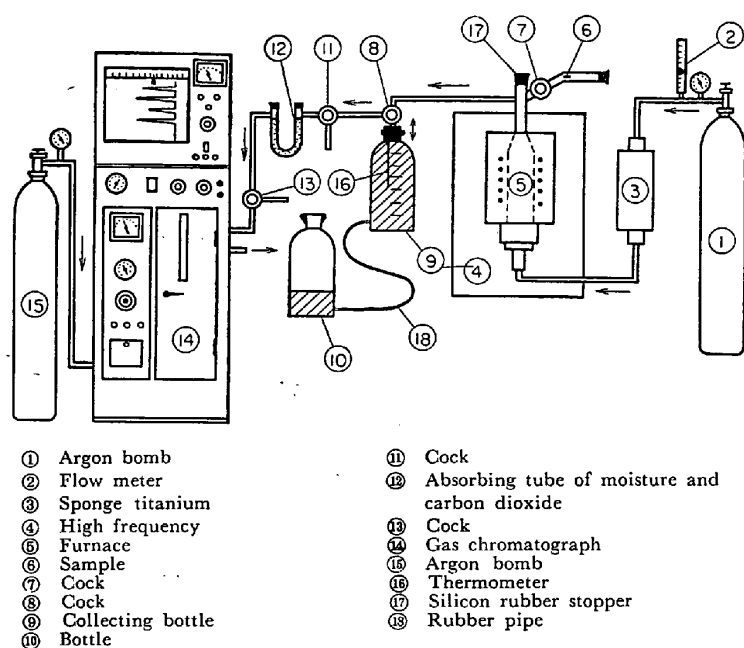


Fig. 1. Schematic diagram of apparatus.

は大気放出できるようにした。なお封液には塩化ナトリウム溶液 (26 W/V%) にメチルレッド指示薬を添加して用いた。

2.1.3 ガスクロマトグラフ

捕集ガスの分離定量に熱伝導度型検出器を有する日立製ガスクロマトグラフ KGL-2 形を用いた。おもな仕様はつぎのとおり。カラム：内径 4 mm のステンレス製，カラム恒温槽可変温度範囲：室温～250°C，記録計のフルスケール：3mV，検出端子：タンゲステンフィラメント。なおカラム充填剤に活性炭，キャリアーガスにア

ルゴンガスを用いた。

2.2 分析方法

アルゴンガス中で約 2000°C に加熱した黒鉛るつぼ中で試料を溶融し，試料から放出した窒素ガスをその他の放出ガスとともにアルゴンガスで搬送して捕集瓶に捕集する。捕集ガスが量一定量に達したのち捕集ガスの一部をガスクロマトグラフに導入し記録計の記録紙上に記録された窒素のピーク高さを測定しあらかじめ作成した検量線より窒素量を求める。

3. 検 討 結 果

3.1 試料溶融時の捕集ガス量（アルゴンガス流量と抽出時間）

アルゴンガス中溶融-電気伝導度測定法による鉄鋼中の酸素定量法¹⁾で採用しているアルゴンガス流量 (250 ml/min) と抽出時間 (6 min) とを参考にして，捕集ガス量 1.5 l，2.0 l，2.5 l および 3.0 l の 4 段階についてアルゴンガス流量と抽出時間とを適当に選択して同一試料を分析し酸分解法による値と比較した。結果をとりまとめて Fig. 2 に示す。この図は，捕集ガス量と抽出時間とを結んだ線上に測定値をプロットしたものである。捕集ガス量 2.5 l の場合の結果をみると，抽出時間 3 min，5 min，7 min のときの測定値はいずれも同程度の値で酸分解法の値ともよく一致しているが，抽出時間 2 min では低値を示している。このように，抽出時間が短いと低値となる傾向は捕集ガス量 1.5 l，2.0 l，3.0 l でも認められさらに，酸分解法による値と一致する抽出時間は捕集ガ

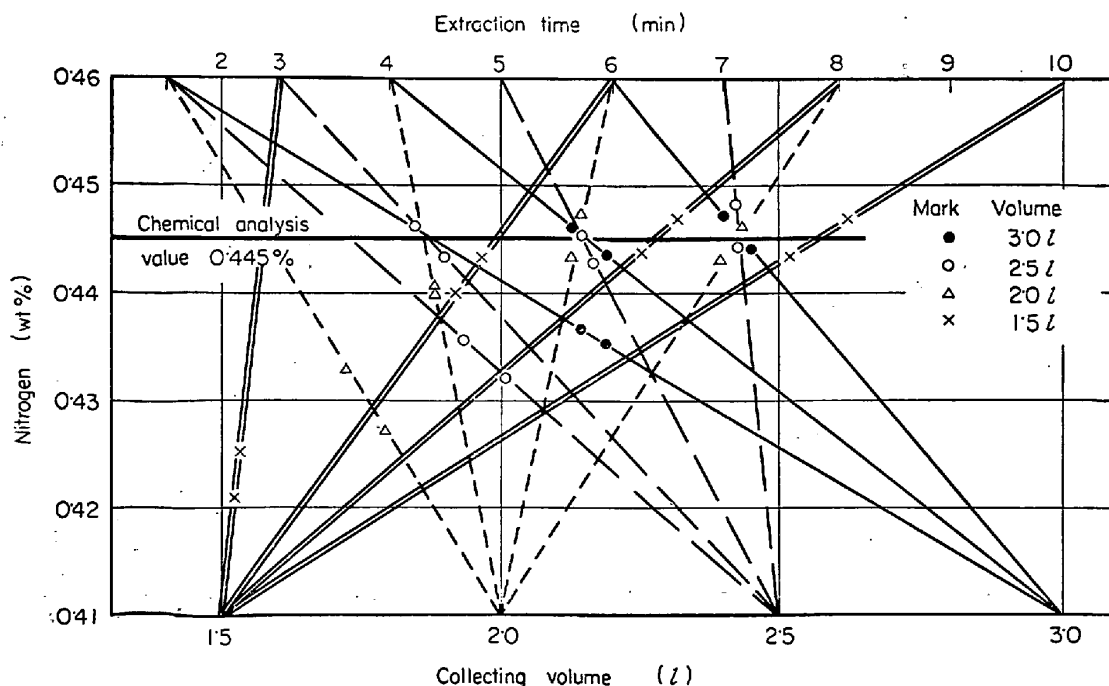


Fig. 2. Influence of collecting volume and extraction time on the nitrogen value.

ス量が多くなるほど短くなっている。これらの結果より抽出時間 3 min, 捕集ガス量 2.5 l (アルゴンガス流量 0.83 l/min) を採用することにした。なお、採用した捕集ガス量は反応管内容積の約 6 倍に相当する量であった。

3.2 試料溶融温度の検討

窒素量のことなる A, B 2 種の鋼試料を用い, 試料溶

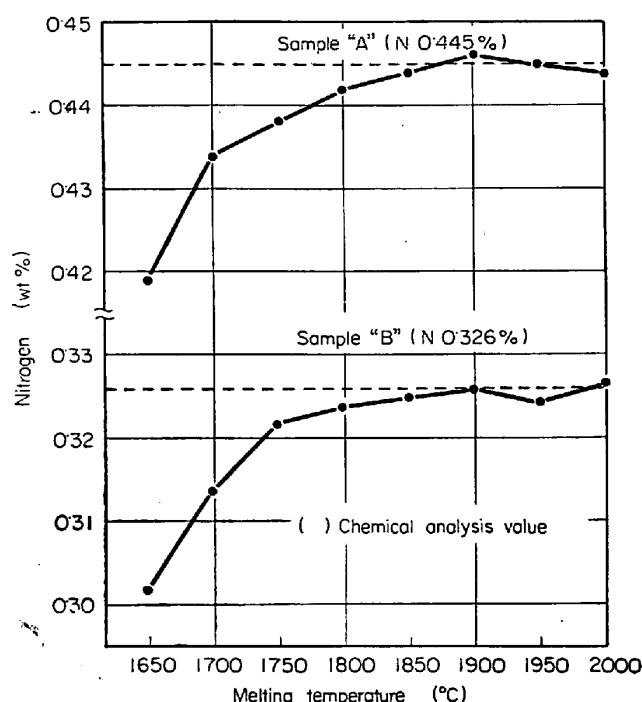


Fig. 3. Influence of melting temperature on the nitrogen value.

Table 1. Relation between analytical order and nitrogen value.

Sample (N %)	Experi- mental order	Nitrogen (wt %)				
		Analytical order			(1)-(2)	(1)-(3)
		(1)	(2)	(3)		
C (0.434 %)	C-1	0.436	0.433	0.421	0.003	0.015
	C-2	0.434	0.431	0.426	0.003	0.008
	C-3	0.435	0.429	0.422	0.006	0.013
D (0.341 %)	D-1	0.341	0.334	0.330	0.007	0.011
	D-2	0.341	0.336	0.324	0.005	0.017
	D-3	0.340	0.335	0.326	0.005	0.014
E (0.256 %)	E-1	0.255	0.249	0.242	0.006	0.013
	E-2	0.254	0.252	0.237	0.002	0.017
	E-3	0.257	0.247	0.236	0.010	0.021
F (0.171 %)	F-1	0.171	0.164	0.159	0.007	0.012
	F-2	0.169	0.166	0.151	0.003	0.018
	F-3	0.166	0.161	0.155	0.005	0.011
Mean					0.005 ₁	0.014 ₁

融温度を変えて分析を行なった。なお試料溶融温度は黒鉛るつぽに試料を投入するまえに光高温計で測定した黒鉛るつぽ温度とし, 試料溶融温度を変えるときは黒鉛るつぽを取り替えた。結果を Fig. 3 に示した。A, B 2 試料とも, 試料溶融温度 1650~1800°C の範囲では試料溶融温度が高くなるほど定量値は高くなっている, 試料溶融温度 1850~2000°C の範囲では試料溶融温度に関係なくほぼ一定の値を示すとともに, 1650~1800°C の温度範囲より高く, かつ酸分解法の値とよく一致した値を示した。これより, 試料溶融温度はできるだけ高温にすることを目標に 2000°C とした。

3.3 試料投入順の検討

窒素量のことなる C, D, E, F 4 種類の試料を用い, 同一試料を黒鉛るつぽに連続投入して分析した結果を Table 1 に示した。試料投入 1 個目, 2 個目, 3 個目の順に低値となる傾向を示し, 1 個目の試料が酸分解法の値と一致した。この試料投入順に低値となる原因として ①黒鉛るつぽ中で溶融する試料重量が増加するにしたがつて試料から窒素ガスの分離放出が阻害されるようになること, ②試料溶融温度が低いこと, ③窒素ガスが金属蒸気などに吸着されることなどがあげられる。①について, 試料重量約 2 g と 1 g の試料を個々の黒鉛るつぽで分析し検討した。結果は Fig. 4 に示すように試料重量約 2 g でも約 1 g でも試料投入順に低値となる傾向を示し, 試料 1 個の重量や, 黒鉛るつぽに累積される試料重量には影響されないようである。②について, 黒鉛るつぽに試料投入ごとに温度を測定した。その結果は Fig. 4 に示すとおりで, 試料を連続 5 個投入したときでも試料溶融温度はあまり低下せず 1900°C 以上であつ

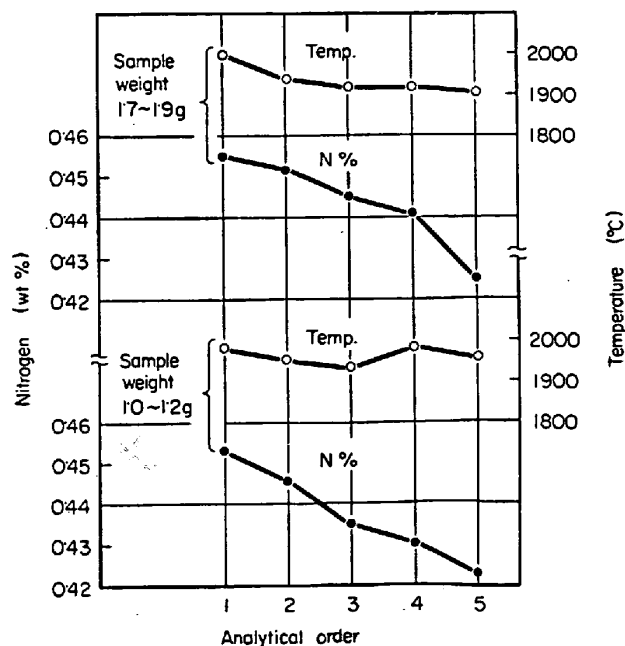


Fig. 4. Relation between analytical order and nitrogen value.

た。①について、鋼中酸素分析でガス吸着防止に用いている金属錫の使用を試みた。その結果金属錫を添加しても、添加しなくても定量値は試料投入順に低値となり金属錫添加の効果が認められなかった。

以上のことから、黒鉛るつぼに試料を連続投入したとき投入順に低値となる原因をつかむことができなかった。そこで本法では黒鉛るつぼ1個で試料1個しか分析できないことになる。しかし、Table 1から試料投入順1個目と2個目の差は比較的バラツキが小さく、2個目の定量値に0.005%を加算することによって実用上差し支えない範囲内で酸分解法の値と一致すると判断し黒鉛るつぼ1個で試料2個分析することにした。

3.4 捕集ガスの均一性

試料からの放出ガスとアルゴンガスとの混合ガス約2.5 l を捕集瓶に捕集後、1 min, 3.5 min, 6 min, 8.5 min および 11 min の各時間静置し捕集瓶の上部より約0.5 l ずつガスクロマトグラフに流通させ窒素ガスのピーク高さを測定し Fig. 10 のA線から濃度を求めた。結

Table 2. The uniformity of nitrogen in collecting gas.

	Nitrogen (vol%)					
	1.0'	3.5'	6.0'	8.5'	1.1'	R
A	0.0210	0.0204	0.0206	0.0207	0.0206	0.0006
B	0.0397	0.0394	0.0393	0.0393	—	0.0004
C	0.0755	0.0756	0.0756	0.0760	0.0755	0.0005
D	0.1445	0.1447	0.1450	0.1444	0.1450	0.0006
E	0.1444	0.1445	0.1444	0.1438	0.1443	0.0007

* Setting time ** Collecting gas

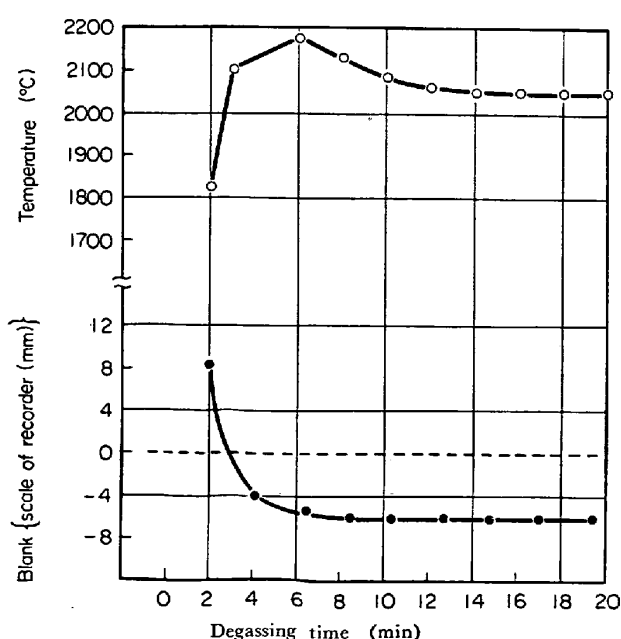


Fig. 5. Relation between degassing time and blank value.

果は Table 2 に示すように、捕集ガス中の窒素は均一に混合していることがわかった。

3.5 黒鉛るつぼの脱ガス

黒鉛るつぼの脱ガス時間を検討するため脱ガス開始後2~3 min 間隔で空値(窒素ガスのピーク高さ)を測定した。その結果を Fig. 5 に示した。黒鉛るつぼ温度は脱ガス開始後約3 min で2000°Cに達し空値は脱ガス5 min後は-6 mm で一定の値となり脱ガス時間は5~6 minで十分であった。

なお空値が負になったのは、反応管に導入したアルゴンガスが高温に加熱された黒鉛るつぼ上を通る間に不純成分濃度が変化し、一方ガスクロに通したアルゴンガスは何の変化も受けず、この両者のアルゴンガスの不純成分濃度変化の差異によって空値が負になったものと思われる。

3.6 ガスクロマトグラフの設定条件

カラム充填剤に変成ガスの定量分析²⁾で使用している活性炭(島津製 60~80 メッシュ、アルゴンガス中で約150°C, 数hr活性化処理)を用い、カラム長さ、カラム恒温槽温度およびアルゴンガス圧力を変化させ窒素ガスの保持時間、相対分離性、ベースラインの安定性について検討した。その結果をとりまとめた Table 3 と Fig.

Table 3. Experimental result of gas chromatography.

	*1 *2 *3 *4	1 m		2 m		6 m	
		40°C		70°C		70°C	
		100°C	150°C	200°C	250°C	300°C	350°C
Retention time of nitrogen		0.5	1.0	1.2	1.3	1.5	2.0
		1'39"	1'28"	3'45"	2'52"	9'58"	8'13"
		49"	40"	1'57"	1'33"	5'00"	4'25"
		40"	33"	—	—	4'10"	3'53"
		—	—	1'30"	1'18"	—	—
		—	—	1'15"	—	3'40"	—
		—	—	1'02"	—	2'45"	—
SI : Separation of H ₂ and N ₂ S2 : Separation of N ₂ and CO		SI	S2	SI	S2	SI	S2
	0.5	○	×	○	×	○	×
	1.0	○	×	○	×	○	×
	1.2	×	×	×	×	○	○
	1.3	—	—	—	—	—	—
	1.5	—	—	—	—	—	—
	2.0	—	—	—	—	—	—
Stability of base line		0.5	1.0	1.2	1.3	1.5	2.0
		○	○	×	×	○	○
		○	×	○	×	○	○
		○	×	○	×	○	○
		—	—	—	—	—	—
		—	—	—	—	—	—

*1 Column *2 Temp. *3 Pressure (kg/cm²)

*4 Kind ○ : good × : no good

6に示す。窒素ガスの保持時間はカラム長さが短いほどカラム恒温槽温度が高いほど、アルゴンガス圧力が高いほど保持時間が短くなっている。窒素ガスと水素ガスおよび一酸化炭素との分離は、カラム長さ1mの場合と、アルゴンガス圧力1.5 kg/cm² 以上の場合に悪く、カラム

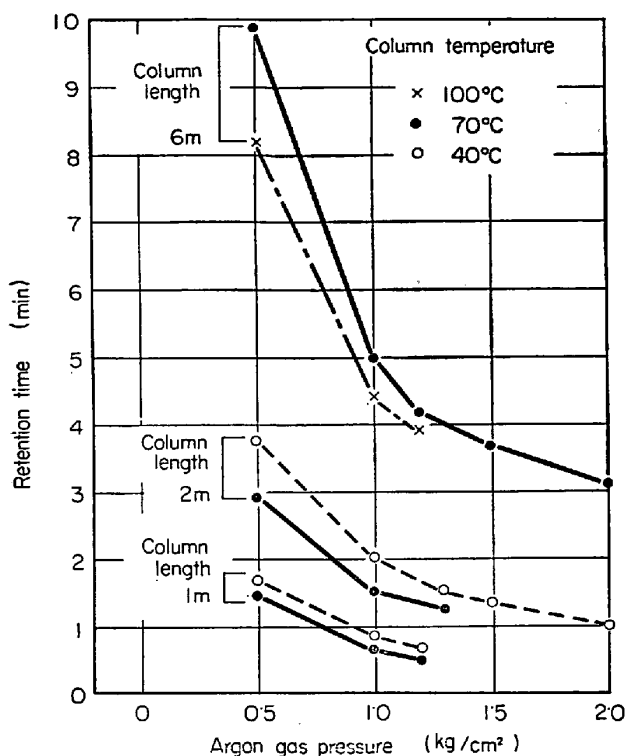


Fig. 6. Influence of column length, column temperature and argon gas pressure on the retention time.

長さ2mと6mでアルゴンガス圧力1.3 kg/cm² 以下のときもつとも分離がよかつた。Fig. 7はカラム長さ1mと2mのカラムを使用したときの窒素ガスの分離を示した一例である。ベースラインの安定性は、カラム恒温槽温度が高くなるほど、アルゴンガス圧力が高くなるほど不安定となり、カラム恒温槽温度40°Cでアルゴンガス圧力1.3 kg/cm² 以下のときもつとも安定性がよかつた。つぎに、ガスクロマトグラフの感度におよぼす検出器電流の影響を調べた。その結果をFig. 8に示す。検出器電流を高くすれば窒素ガスのピーク高さが高くなり感度が向上することがわかる。

以上のことから、窒素ガスの保持時間が短く、相対分離性がよく、ベースラインの安定性がよくさらに感度が高いことおよび装置仕様などを考慮してつぎのごとく設定条件を定めた。

カラム長さ : 2m(カラム内径4 mm)

カラム恒温槽温度 : 40°C

アルゴンガス圧力 : 1.3 kg/cm² (流量として約 100 ml/min)

検出器電流 : 190mA

ただし、感度調整用ダイヤル位置は最高感度の位置。実際試料の測定例をFig. 9に示す。多数の測定記録からカラム効率³⁾を計算した結果はつぎのとおりであつた。

相対分離度 $\{(R_{CO}-R_N)/R_N\} = 0.27 \sim 0.31$

相対尖鋭度 $(R_N/W) = 6.65 \sim 8.24$

理論段数 $(4R_N/W)^2 = 710 \sim 1090$

分解度 $\{(R_{CO}-R_N)/W\} = 1.79 \sim 2.51$

ここに、 R_N , R_{CO} は窒素ガスと一酸化炭素の保持時間、 W は窒素ガスのすそ幅(時間)。

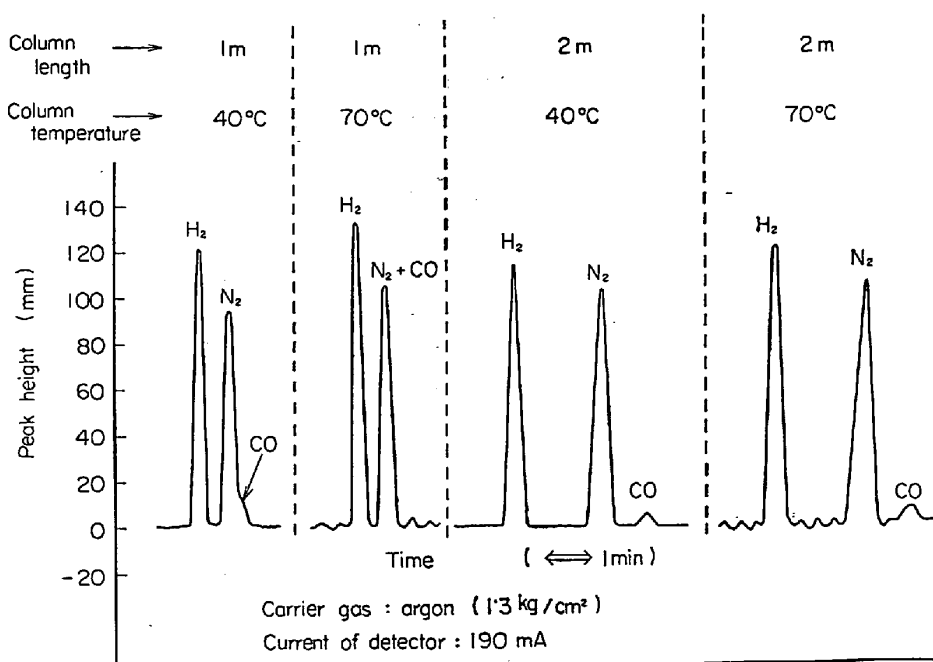


Fig. 7. Example of gas chromatograms.

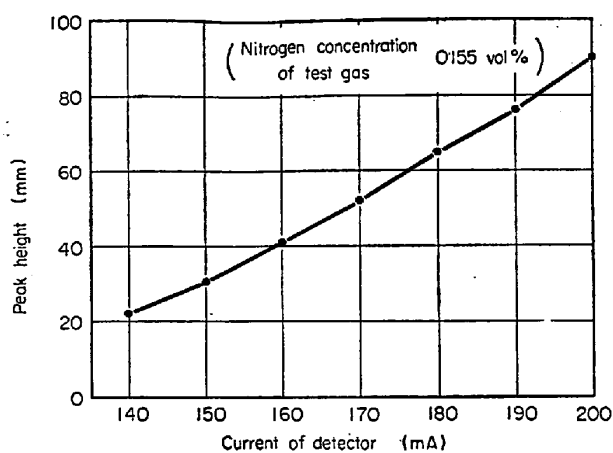


Fig. 8. Relation between current of detector and peak height.

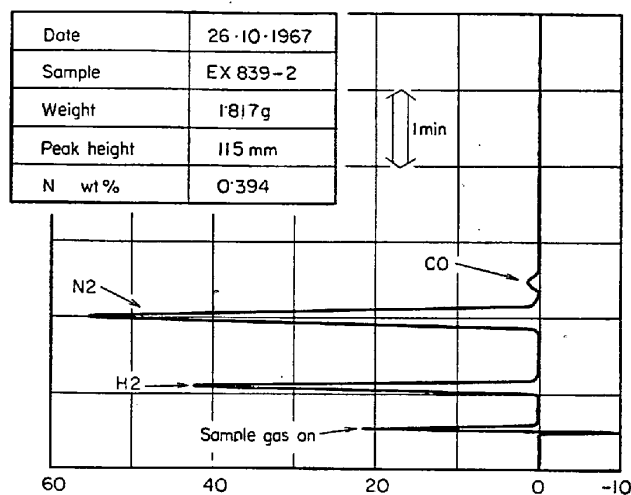


Fig. 9. Example of gas chromatogram in routine work.

Table 4. Reproducibility.

No	Nitrogen (wt%)
1	0.454
2	0.455
3	0.450
4	0.456
5	0.453
6	0.454
7	0.453
8	0.454
9	0.457
10	0.452
$\bar{X}$	0.453 ^s
R	0.007
σ	0.0020
C.V.	0.44

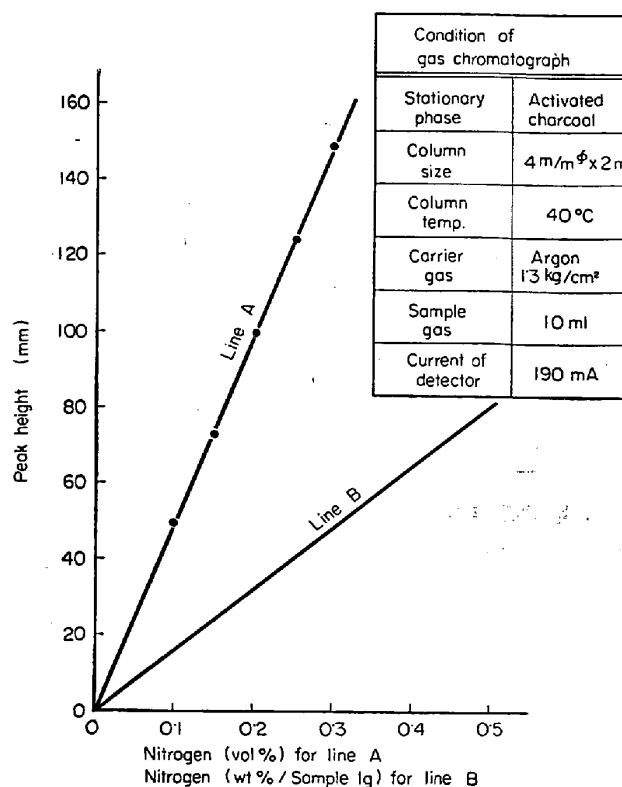


Fig. 10. Calibration curve of nitrogen by gas chromatograph.

Table 5. The comparison of results of nitrogen by this method and chemical analysis.

Charge No	Sampling period	Nitrogen (wt%)	
		This method	Chemical analysis
Z 5709	Ladle	0.408	0.407
Z 5711	"	0.438	0.439
Z 5712	"	0.413	0.415
Z 5716	"	0.442	0.441
Z 5717	"	0.430	0.427
E 6800	Reducing period	0.362	0.362
"	Ladle	0.439	0.441
E 6801	Reducing period	0.337	0.336
"	Ladle	0.440	0.446
E 6802	Reducing period	0.361	0.365
"	Ladle	0.448	0.445
E 7846	Reducing period	0.326	0.331
"	Ladle	0.432	0.432
E 7847	Reducing period	0.220	0.215
"	Ladle	0.445	0.448
E 7850	Reducing period	0.338	0.344
"	Ladle	0.460	0.464

Table 6. The time required for this analysis.

Operation	Time (min)
Polishing, cutting and weighing of sample	1.5~2.0
Loading and melting of sample collecting of gas	3.5~4.0
Analysis of nitrogen by gas chromatograph	2.5~3.0
Measurement of peak height calculation	1.0~1.5
Total	8.5~10.5

3.7 検量線の作成

窒素ガス濃度 0~0.3% の範囲に調製したアルゴンガスをガスクロマトグラフに導入し窒素ガス濃度とピーク高さとの関係線を求め Fig. 10 の線 A で示した。両者の間にはよい直線関係にあることがわかる。この A 線から試料 1 g, 捕集ガス量 2.5 l に換算し実際試料分析時の検量線 (Fig. 10 の B 線) を作成した。この検量線からピーク高さ 1 mm は約 0.006% の窒素含有量に相当しピーク高さ 10 mm を定量下限とすれば 0.06% 以上の高窒素含有鋼に適用可能である。

なお検量線は窒素含有量既知の鋼試料でチェックしてから未知試料の分析を行なうようにした。

4. 分 析 結 果

4.1 分析精度

同一試料を繰り返し分析して再現性を調査した結果を Table 4 に示す。再現性は変動係数 0.44% で良好な値である。また酸分解法との比較分析結果を Table 5 に

示す。両法よく一致した値を示した。

4.2 炉前分析の実施

本法を昼夜勤務で約 1 年間炉前分析に実用した。その間何らのトラブルもなく順調に炉前分析を実施することができた。Table 5 は炉前分析結果の一例で, Table 6 に炉前分析所要時間を示した。分析所要時間約 10 min で炉前分析実施が可能であることが確認できた。

5. 結 言

アルゴン中溶融—ガスクロマトグラフ測定法による鋼中窒素迅速定量装置を試作しその実用性について検討を行ないつぎの結果を得た。

- (1) 試料溶融条件およびガスクロマトグラフの設定条件などを決定し分析諸条件を確立した。
- (2) 装置に導入した窒素量とピーク高さの間にはよい直線関係があり, 0.06% 以上の鋼の分析に適用できる。
- (3) 再現性は変動係数として 0.44% であり, 酸分解法ともよく一致した値が得られた。
- (4) 分析所要時間は約 10 min で炉前分析法として実用可能である。

終わりに, 本実験の遂行にあたり終始ご指導いただいた大同製鋼(株)中央研究所研究部分析研究室長足立敏夫氏, ならびに直接実験に協力された方々に厚く感謝いたします。

文 献

- 1) 佐藤, 加藤: 電気製鋼, 35 (1964) 6, p. 314
- 2) 保田: 電気製鋼, 34 (1963) 1, p. 32
- 3) 高山: ガスクロマトグラフ法の手ほどき (1964), p. 104, 南江堂