

技術報告

UDC 543.422.4 : 543.063 : 669.784 : 669.14.018

鋼中微量炭素定量に関する二、三の知見*

針間矢宣一**・岡野 輝雄**

Some Studies on the Determination of Trace Amounts of Carbon in Steel

Sen-ichi HARIMAYA and Teruo OKANO

Synopsis:

Some factors affecting the determination of trace amounts of carbon in steel were examined, and the following results were obtained:

- (1) Sucrose was satisfactory as the standard substance for the carbon determination.
- (2) In the case of using a high-frequency furnace, copper accelerator was better than tungsten, because the latter was fused into ferrotungsten with a part of steel sample and then caused the incomplete extraction of carbon.
- (3) Carbon recovery from stainless steel on the determination with a resistance furnace was lower than that with a high-frequency induction furnace.
- (4) Effect of the procedure of sample preparation was also significant on the determination of trace amounts of carbon. Electro-polishing procedure gave the lowest error which was due to surface impurities.

1. 結 言

近年、製鉄技術の進歩と産業界からの高級鋼製造の要請に伴い炭素含有率の微量化がはかられており、微量炭素の定量が重要な問題となつている。金属中の炭素定量には従来電量測定法や導電率測定法などが用いられてきたが、最近では操作の簡便さや迅速性のため赤外線吸収法¹⁾の普及がめざましい。しかし、これらの方法はいずれも標準鋼を基準とした比較法であつて絶対測定法ではない。標準鋼の標準値は多くの場合、過去に製造された同種の標準鋼に基づいて決定されているため、必ずしも基準が明確ではない。特に微量炭素の定量においては、過去の分析法の分析精度に対する問題や極微量炭素用の適当な試料が少ないという問題もあつて、標準鋼の選定の仕方によつては定量値にバイアスを生じるおそれがある。従つてこれら機器分析法においては基準物質²⁾による標準化が重要な意味を持つことになる。ただし、この場合も実際に鋼試料を定量する場合には、鋼種によつて燃焼条件に対する配慮が必要であることはいふまでもない。

この報文では、基準物質としてショ糖を用いて装置校正を行つた電気抵抗加熱炉-導電率法、電気抵抗加熱炉-赤外線吸収法、高周波誘導加熱炉-赤外線吸収法の3方法で低炭素含有標準鋼の定量を行い、その結果得られた

二、三の知見について報告する。また、試料調製法の定量値への影響についても言及した。

2. 試 薬 と 装 置

2.1 試 薬

(1) ショ糖標準溶液

真空デシケーター中に保存したサクロース(NBS 17a)の一定量をはかり取り、酸素を通して二酸化炭素を除去した水に溶解し、メスフラスコで希釈した。

(2) 助燃剤

電気抵抗加熱炉の場合にはすず、銅、高周波誘導加熱炉ではタングステン、銅をそれぞれ使用した。

2.2 装 置

この実験では、炭素定量に次の3装置を用いた。

(1) KA社製 CA-1

電気抵抗加熱型燃焼装置と N/200 水酸化ナトリウム吸収液による導電率測定方式の炭素定量装置から構成されている。

(2) KA社製 CA-10M

電気抵抗加熱型燃焼装置と赤外線吸収方式の炭素定量装置から構成されている。炭素の検出感度は 0.1 ppm である。

(3) LE社製 CS-46D

高周波誘導加熱型燃焼装置と赤外線吸収方式の炭素、

* 昭和 54 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 54 年 7 月 26 日受付 (Received July 26, 1979)

** 川崎製鉄(株)技術研究所 (Research Laboratories, Kawasaki Steel Corp., 1 Kawasaki-cho Chiba 260)

硫黄同時定量装置よりなる。燃焼ガス循環方式で炭素の検出感度は 1 ppm である。

(4) ポートおよびつぼ

磁器ポートには CC 製 (CB6A), 磁器つぼは LEC O 製 (528-018) を使用した。

3. 実験結果と考察

3.1 ショ糖検量線による標準鋼の定量

炭素定量のための基準物質としては、炭酸カルシウム³⁾, 炭酸酸化ビスマス⁴⁾, シュウ酸ナトリウム⁵⁾ およびフタル酸水素カリウム⁶⁾, などが用いられているが、試薬調製の簡便さや燃焼の容易さなどからショ糖⁶⁾ が優れている。ショ糖の基準物質としての利用法としては、ショ糖標準溶液の一定量をマイクロシリンジで白金ポートに取り、乾燥して使用する方法が多くの場合用いられているが、この方法では濃度の異なつた多数の試料を調製することが困難であり、高周波誘導加熱炉には適用できない難点がある。大概⁷⁾ は、加圧成型した純鉄粉やガラス繊維ろ紙に標準溶液を添加する方法を考案し好結果を得ている。この実験では、すずカプセル⁸⁾ に種々濃度の標準溶液一定量を添加し、乾燥したものをを用いた。Table 1 に電気抵抗加熱炉-赤外線吸収法で定量した結果を示した。再現性も良く、直線性も良好である。すずカプセルの使用は、カプセルがやや高価であるが、特別な処理を必要とせず有効な方法である。ブランクは標準溶液調製に使用した水を添加し、同様に処理したものをを用いた。Table 1 の結果ではやや高い値となつてゐるが、乾燥条件などに注意し試料調製後直ちに用いるようにすれば 3 μgC 程度に抑えることができる。

上述のすずカプセル法によるショ糖検量線を用い 2.2 で示した 3 種の装置で低炭素含有標準鋼の定量を行つた。結果を Table 2 に示す。電気抵抗加熱炉の温度は 1350°C である。高周波誘導加熱燃焼法で助燃剤に銅を用いた場合は、電気抵抗加熱燃焼法で得られた定量値と比較的よく一致しているのに対し、タングステンを助燃剤に用いた場合はかなり低値を示している。また、ステンレス鋼 (JSS 209-1, NBS 166C) では高周波誘導加熱燃焼法での定量値が、電気抵抗加熱燃焼法に比べてやや高くなつてゐる。

測定精度は、炭素含有量 10 ppm (KLS 015, 社内標準鋼) の場合で、いずれの方法も変動係数で約 10% である。

3.2 タングステンの問題点

鋼中炭素の定量には、硫黄を定量する場合と違つてそれほど高温での燃焼を必要としないため、一般に電気抵

Table 1. Reproducibility of determination of carbon in sucrose

Carbon taken (μg)	Carbon found		
	Mean (μg)	σ (μg)	CV (%)
0	5.3	1.1	19.4
20	24.6	0.3	1.1
50	54.8	1.7	3.0
80	86.1	0.8	0.9
100	106.0	1.9	1.7
150	155.3	2.6	1.6

No. of detns.: 5

Table 2. Analytical results for carbon in standard sample (ppm)

Sample	St. value	CS46-D W 1.5g	CS46-D Cu 0.5g	CA-10M Sn 1.0g	CA-1 Sn 1.0g
KLS 015	10	4	7	9	12
BAM 044	25	13	24	23	29
NBS131C	29	24	36	33	36
JK1C	42	26	39	37	42
JSS209-1	60	53	68	62	62
JSS200-6	80	63	71	70	72
NBS166C	78	78	84	80	78
KSS 02	100	90	99	99	98

抗加熱炉が使用され、その際の助燃剤⁹⁾ は主として銅とすずが用いられている。最近では省力化、迅速化のため高周波誘導加熱炉による炭素、硫黄の同時定量装置が開発され、助燃剤としてタングステンが用いられるようになり、その優秀さは鉄鋼分析^{10) 11)} のみならず鉱石分析¹²⁾ でも認められている。しかし、前節の実験結果から鋼中微量炭素の定量においては、助燃剤としてタングステンを用いることに難点があることがわかつたので、以下の検討を行つた。

高周波誘導加熱炉-赤外線吸収法で、助燃剤として銅又はタングステンを用い、試料量および助燃剤量を変化させて分析し、炭素定量値に与える影響を調べた。(すずはダストの発生がはなはだしく実用的でないので除外した。) 結果を Fig. 1, 2 に示した。

助燃剤に銅を用いた場合は、試料量、助燃剤の影響をほとんど受けないのに対し、タングステンを使用したときは定量値に安定性がなく、しかも低値を示している。

この原因を調べるため、試料燃焼後のつぼを切断して燃焼状況を調査した。Photo 1 はそのつぼの断面を写したものである。銅を助燃剤に用いた場合は均一に燃焼しているが、タングステンを用いたときは鋼種にかかわらず未燃焼金属が生成している。この残留金属の化学分析結果の一例を Table 3 に示した。主としてタング

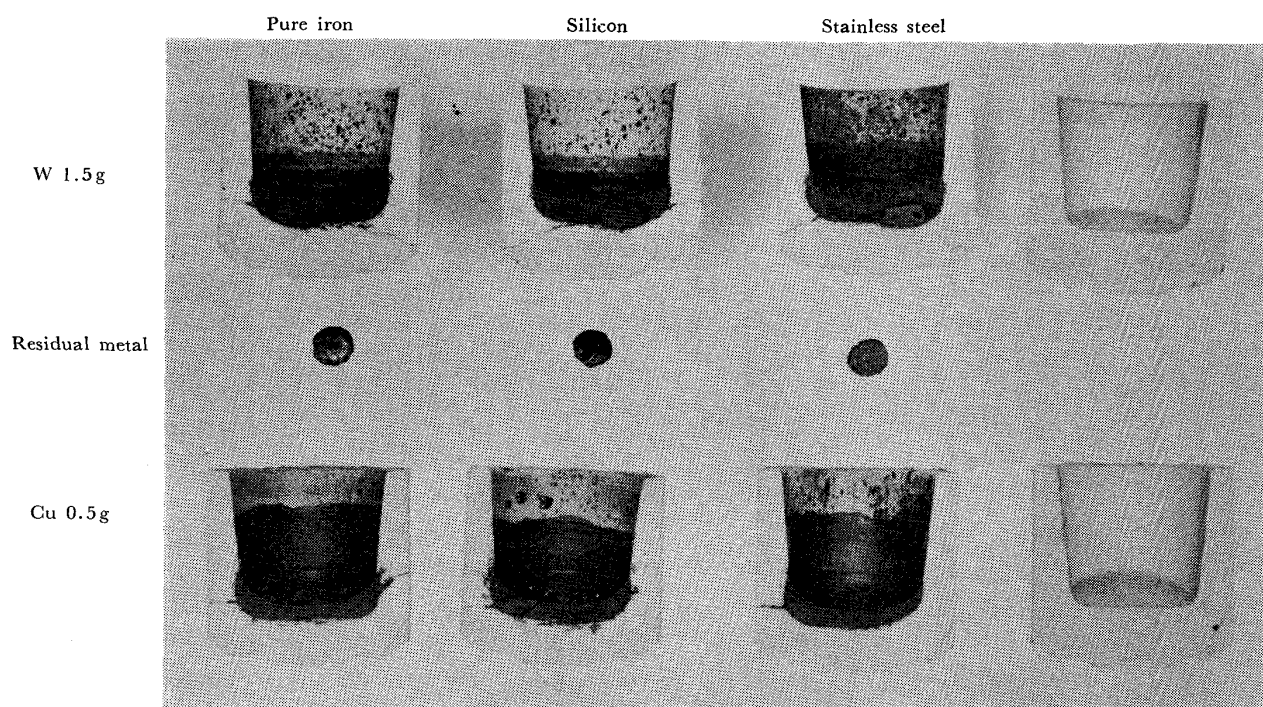


Photo. 1. Sections of the crucibles after combustion.

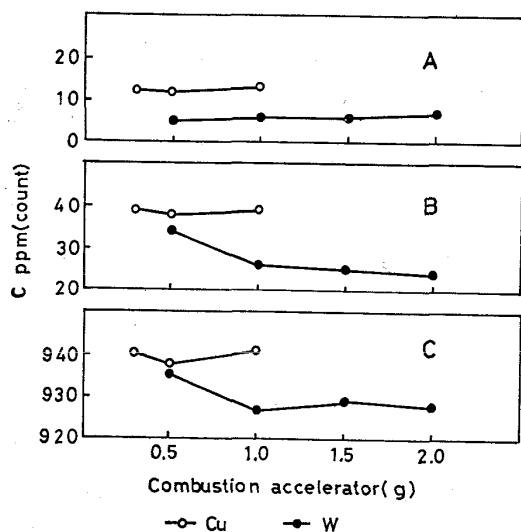


Fig. 1. Effect of combustion accelerator weight on the determination of carbon using a CS-46D.

Table 3. Composition of residual metal (%)

Sample	W	Fe	Cr	Ni
0.1% C steel	78.8	15.9	0.01>	—
19% Cr steel	77.9	14.2	0.60	8.98
9% Ni steel	79.0	7.0	0.10	—

ステンと鉄の合金であることがわかる。オーステナイト系試料の場合はニッケルも含まれているが、クロムはほとんど含まれていない。X線マイクロアナライザーの分

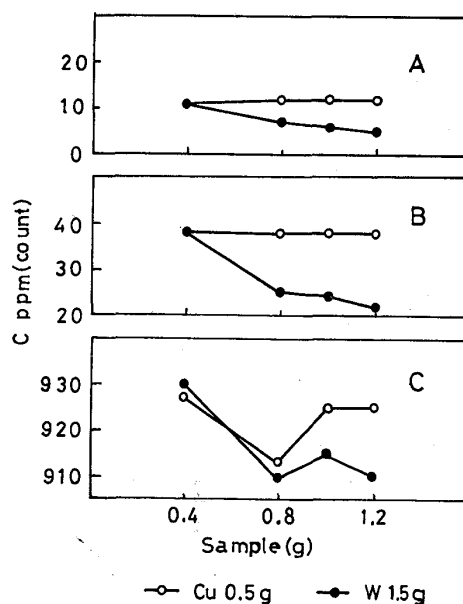


Fig. 2. Effect of sample weight on the determination of carbon using a CS-46D.

析結果でも、これらはいずれも酸化物でないことが確認されている。Table 4はタングステン量 1.5 g に対し、試料量を 0.4~1.2 g と変えて燃焼させ、その際生成した残留金属の重量と残留金属中の炭素定量結果を示している。残留金属は、試料量が増えると生成量も大きくなるが、試料の炭素含有率が高くなると小さくなる傾向にある。炭素含有率 0.1% のC試料の場合、試料量 0.4 g では残留金属はほとんど存在しなかった。残留金属中の

Table 4. Determination of carbon in residual metal.

Sample	Sample weight (g)	Residual metal weight (g)	Carbon found (μg)
A (C : 0.001%)	0.4	0.376	3
	0.8	0.480	4
	1.0	0.623	7
	1.2	0.692	8
B (C : 0.003%)	0.4	0.334	4
	0.8	0.482	10
	1.0	0.552	14
	1.2	0.669	17
C (C : 0.1%)	0.4	—	—
	0.8	0.318	12
	1.0	0.406	12
	1.2	0.528	14

Table 5. Composition of the residue after combustion. (%)

Sample	Combustion accelerator (g)	Furnace	T. Fe	M. Fe	SiO ₂ + Al ₂ O ₃
D	Cu 0.5	Induction	34.6	0.05	33.4
E	Cu 0.5		33.1	0.05	30.1
F	Cu 0.5		27.3	0.02	31.2
D	Sn 1.0	Resistance 1 350°C	30.2	0.05	21.8
E	Sn 1.0		31.5	0.02	25.6
F	Sn 1.0		29.8	0.02	18.9
D	—	Resistance 1 350°C	50.4	0.05	30.3
E	—		46.1	0.05	34.7
F	—		82.2	80.1	—

D : Pure iron, E : Silicon steel, F : Stainless steel

炭素量は試料量が増えると多くなっているが、試料の炭素含有率には関係せずほぼ一定で、タングステン 1.5 g 試料量 1.0 g の場合には 10 μgC 前後の値となつている。従つて微量炭素の定量以外の場合には助燃剤としてのタングステンの使用は問題ないと考えられる。この残留金属の生成を防ぐには試料量を少なくしたり、タングステンと共に少量のすずを添加したりする方法が考えられるが、微量炭素の定量には完全な燃焼が行われる銅を助燃剤に用いるのが適当と考える。

3.3 ステンレス鋼について

Table 2 に示したステンレス鋼 (JSS 209-1, NBS 166C) の定量値に燃焼法の違いによる定量値の差が認められたのでその原因を追求した。差の原因として考えられることは、高周波誘導加熱炉でのるつぼの侵食によるブランク値の差や電気抵抗加熱炉での試料の不完全燃焼などがある。

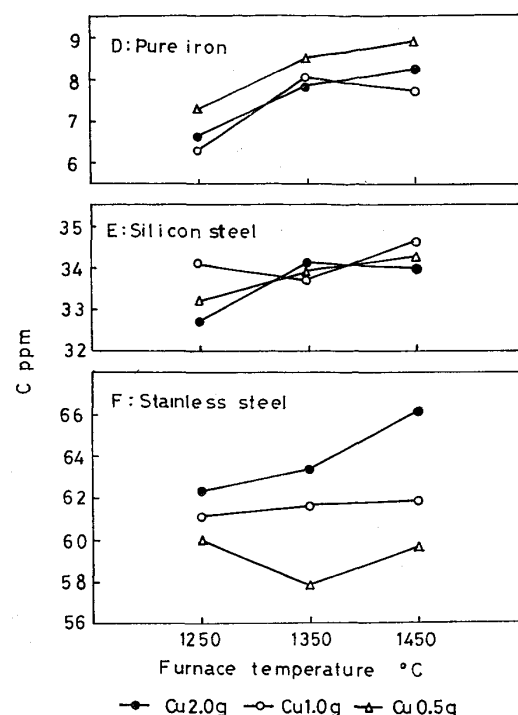


Fig. 3. Effect of combustion conditions on the determination of carbon using a CA-10M.

まず、純鉄、けい素鋼、ステンレス鋼試料を分析し、燃焼後の残さ組成を調査した。結果は Table 5 に示すとおりである。

燃焼残さには二酸化けい素・酸化アルミニウム分がいずれの場合も 20~30% 含まれていて、燃焼方法の差や鋼種の違いによる差は特に認められず、Photo 1 から特にステンレス鋼の場合に侵食が激しいということはない。また、試料はいずれも完全に酸化されていて、金属鉄の残留は考慮する必要のない量である。ただし、電気抵抗加熱炉で助燃剤を使用しない場合には、純鉄、けい素鋼は完全に酸化されているのに対し、ステンレス鋼はほとんど酸化されておらず、やはり燃焼しにくいことを示している。

次に、電気抵抗加熱炉での燃焼条件の定量値への影響を調べるため、燃焼温度と助燃剤量を変えて純鉄、けい素鋼、ステンレス鋼を定量した。Fig. 3 に示すように炭素含有量 10 ppm 程度の純鉄試料の場合、助燃剤添加量の変化が定量値に与える影響は小さいが、燃焼温度が低いと定量値も低くなり燃焼温度の影響が大きい。けい素鋼では、助燃剤量も燃焼温度も定量値にほとんど影響しない。Fig. 3 で省略したが、炭素含有量 100 ppm 程度の純鉄試料の場合も燃焼温度の影響はみられず、極微量炭素試料の場合は燃焼温度が低いと炭素の抽出が完全に行われにくいことを示しているものと考えられた。

また、ステンレス鋼では助燃剤添加量の影響があり、助燃剤量が少ない場合定量値が低くなっている。これは助燃剤を添加しなくても純鉄、けい素鋼は完全に酸化されていたのに対し、ステンレス鋼はほとんど酸化されていなかった Table 5 の結果に対応している。

ステンレス鋼燃焼後のボートを切断してみると気泡の生成も多く、炭素の抽出が不完全なことを示している。従つて、ステンレス鋼の場合、高周波誘導加熱炉では燃焼温度も高く誘導攪拌の作用もあつて炭素の完全な抽出が期待できるのに対し、電気抵抗加熱炉では完全な抽出がむづかしく両者の定量値に差を生じたものと考えられる。

3.4 ブランクについて

電気抵抗加熱炉-赤外線吸収法で試料からの二酸化炭素の抽出の様子を調べた結果を Fig.4 に示した。1350°C で空焼きしたボートにすず 1.0g を添加して燃焼させると(a)のような抽出波形が得られる。最初のピークはボート表面に吸着している二酸化炭素やボート挿入に伴うブランクによるものでほぼ $1\mu\text{gC}$ であり、第2のピークはすず表面の汚染によるもの、第3のピークがすず中に含まれる炭素によるもので全体で約 $2.5\mu\text{gC}$ であつて、これが総ブランク値となる。電気抵抗加熱炉では、助燃剤に銅を用いるとボートから流れ出して燃焼管を汚染することがあり、それがブランクにも影響するの

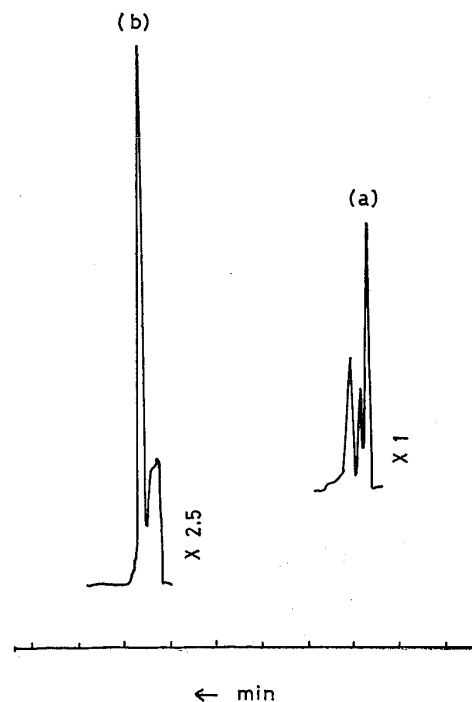


Fig. 4. Extraction curves of carbon dioxide
(a) Sn 1.0g (b) Sn 1.0g + Pure iron
(C : 10 ppm).

Table 6. Effect of the method of sample preparation on the determination of carbon (ppm)

Sample	Chips	Block	
		Mechanical	Electropolishing
Stainless steel	20	20	7
Silicon steel	43	33	30
Pure iron	92	84	75
Pure iron	174	171	167

ですずを用いる方がよいと考えられた。

鋼試料を燃焼した場合は(b)に示すように主として2本のピークを示す。最初のピークはボートや助燃剤および試料表面に吸着生成した炭酸塩によるものと考えられ、2番目のピークが試料中の炭素の燃焼によるものである。

ボートの侵食によつて生ずるブランクについては、極微量炭素試料やステンレス鋼以外では、燃焼温度や助燃剤量の変化による侵食の程度の違いが定量値に影響する度合は比較的小さくあまり考慮する必要はないと考えられる。高周波誘導加熱炉では、るつぼの空焼きが不十分だと助燃剤だけの場合、あるいは鋼試料の場合も鋼種によつて燃焼温度が異なりブランクに差を生じるので、1300°C 以上での空焼きが必要である。

3.5 試料調製法について

微量炭素定量に際しては試料表面の汚染についても十分考慮する必要がある。試料調製法の違いによる炭素定量値への影響について調査した結果を Table 6 に示した。機械研磨法では金やすりを用い、電解研磨法では電解液としてりん酸-酸化クロム溶液を用いた。

チップ状試料とブロック試料(約1g)では、ブロック試料の方が定量値が低くなつていて、これはブロック試料の場合に表面汚染の影響が小さいためと考えられた。また同じブロック試料で研磨法を比較すると電解研磨試料の方が定量値が低くなっている。KOCHETOV ら¹³⁾も電解研磨試料の定量値は放射化分析法で得られた値と一致すると述べており、電解研磨法で得られた定量値が汚染の影響も小さく真値に近いと考えられる。

4. 結 言

鋼中微量炭素定量の基準化について、三種の定量装置を用いて検討した結果から得られた知見は、次のように要約される。

- 1) 標準化に基準物質としてショ糖を用いる方法は有効である。
- 2) 高周波誘導加熱法で助燃剤にタングステンを使用

すると鋼試料の一部がタングステンと合金を生成し、この合金中に炭素が残留するので、助燃剤としては銅が適当である。

3) ステンレス鋼試料の場合、電気抵抗加熱炉では炭素の完全抽出がむつかしく、高周波誘導加熱炉の使用が望ましい。

4) 微量炭素の定量に際しては、試料調製法にも注意する必要がある。電解研磨法では、汚染の影響も小さく真値に近い値が得られると考えられる。

文 献

- 1) 遠藤芳秀, 大島英男, 坂尾則隆: 分析機器, 11 (1973), p. 449
- 2) 吉森孝良: 分析化学, 23(1974), p. 1431
- 3) R. F. JONES, P. GAIE, P. HOPKINS, and L. N.

POWEL: Analyst, 90(1965), p. 623

- 4) F. G. RÖMER, P. H. van ROSSUM, and B. GRIE-PINK: Mikrochimica Acta, (1975), p. 345
- 5) 神森大彦, 鈴木堅市: 分析化学, 15(1966), p. 1374
- 6) 吉森孝良, 加藤徳雄: 分析化学, 26(1975), p. 275
- 7) 大槻 孝, 井幡 忠: 特開昭 54-1089
- 8) 川村和郎, 渡辺四郎, 内田虎男: 鉄と鋼, 55 (1969), p. 196
- 9) W. TOMICH: Gieß Vorsch., 21(1969), p. 195
- 10) 大沼 明, 伊原 卓, 小口栄一: 学振 19 委-9847
- 11) W. TOMICH: Arch. Eisenhüttenw., 49(1978), p. 385
- 12) S. TERASHIMA: Anal. Chim. Acta., 101 (1978), p. 25
- 13) A. I. KOCHETOV, K. Yu. NATANSON, and R. V. IVANOVA: Indust. Lab., 42(1976), p. 839