

討40 燃焼-電導度法及び赤外線吸収法による鉄鋼中微量炭素の定量

住友金属工業(株) 総合技術研究所 ○猪熊康夫 遠藤 丈
鋼管製造所 岡 圭男

1. 緒 言

冷延鋼板及びステンレス鋼等の特性改善のため、高純度化がはかられており、鋼中炭素についても ppm オーダーの正確な分析値が要求されるようになってきた。当社では、微量炭素定量法として、管状炉燃焼-電導度測定法と高周波燃焼-赤外線吸収法の2方法を採用しているが、いずれの方法も相対法のため、検量線の作成には炭素含有率既知の標準試料が必要である。しかし、ppm オーダーに信頼のおける標準試料の入手が困難であったので、上記定量方法を適用するに当たって検量線作成用標準試料の標準値決定を試みた。炭素含有率既知の標準物質にしよ糖を用い、管状炉燃焼-電導度測定法にて純鉄中の炭素含有率を求め、この純鉄としよ糖を用いて検量線を作成して標準試料の炭素含有率を決定し、高周波燃焼-赤外線吸収法による定量法を確立して作業能率の向上をはかった。

2. 炭素分析装置

2.1 管状炉燃焼-電導度測定法 WÖSTHOFF 社製 CARMHOMAT 12 ADG 型炭素分析装置及びその測定セルに DIONEX 社製 M 10 型イオンクロマトグラフ用電導度計を接続して高感度化をはかり、電導度計からの出力信号については、ノイズ成分や A/D 変換時の誤差を減少させるため、WAVE 社製 TALOS-2 型マイクロコンピュータを用いて処理し S/N 比の向上をはかった。

2.2 高周波燃焼-赤外線吸収法 LECO CS-144 型及び 1 R-212 型分析装置で、いずれも炭素分析には高感度の検出器を具備しているものを用いた。

3. 管状炉燃焼法による標準試料中炭素含有率の決定¹⁾

有機物であるしよ糖の単独燃焼の完全化をはかるため、燃焼の緩慢な管状炉燃焼法を採用し、電導度測定のための炭酸ガス吸収液については、S/N 比の向上及び炭酸根の加水分解の抑制をはかるため、水酸化ナトリウムの濃度は 0.0025 N とした。これは標準仕様の $\frac{1}{10}$ の濃度である。更に、燃焼ガス(酸素ガス)の精製、試料ボート及び助燃剤(銅板)の空焼きなどを行い、から試験値の低減をはかった。検量線は、脱炭素処理を行ったガラス繊維ろ紙に各種濃度のしよ糖溶液の一定量(100 μ l)を吸収させた後、100°C の電気乾燥器中で乾燥後、助燃剤(約 0.54 g)と共に燃焼させ、発生した炭酸ガスによる電導度の変化量を測定し、炭素量との関係線を作成して求めた。このときのから試験値は 1.5 μ g 以下であった。純鉄中炭素は、0.500 g をはかり取った後、430°C で5分間酸素気流中で加熱して表面付着炭素を除去後、1380°C で燃焼して定量した。Fig. 1 に示すように、本法においては、表面付着炭素と試料中炭素の2つのピークが得られるので、両者を分離して定量できるところに大きな特徴がある。本法による標準試料の定量結果を Table 1 に示す。

4. 高周波燃焼法による分析

4.1 S/N 比の改善 ppm オーダーの極微量炭素を精度良く定量するため、検出器の吸収パス・レンジを長光路のものに変更して高感度化をはかると共に、から試験値の低減をはかるため、燃焼ガス(酸素)の高純度化及びるつば、助燃剤の空焼きを行った。このうち、測定精度の改善にと

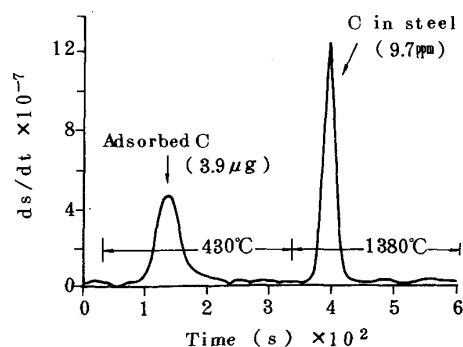


Fig. 1. The differential peaks by adsorbed carbon on sample and carbon in sample.

って最も効果が大きかったのは、燃焼ガスの高純度化である。常用酸素ガス（99.7%以上）燃焼による検出ピークはFig. 2のTotal signalのように現われる。Zone (I)は試料の燃焼による検出ピークであり、試料中の炭素によるNet signalのほか、酸素中の炭素源による吸収がプラスされる。このプラス量は、酸素の消費量が多いほど大きくなるので、純度の悪いガスを使用する場合、試料はかり取り量を一定にする必要がある。Zone (II)は試料燃焼後、るつぼの高温による酸素中の有機ガスが二酸化炭素になるためである。分析試料の燃焼時間は鋼種によって変化するので、検出ピークの積分は一般には、30～50秒の間に決められている。今回は、安全を見込んで50秒とした。常用酸素ガスと高純度酸素ガス（99.995%以上）を用いて燃焼させたときの検出ピークはFig. 3のようになり、高純度ガスにおいてから試験値が大幅に軽減されていることがわかった。

それでもなお、若干のブランクが積分されるので、データ処理装置（TALOS 2型 マイクロコンピュータ）を用い、Fig. 2の実線で示したように、Zone (I)のNet signal分のみを積分を行い、測定精度の比較を行った。結果は、Table 2に示すように、燃焼ガスを高純度化することにより、測定値及び再現精度（ $\hat{\sigma}_m$ ）とも小さくなっているが、常用ガスの測定値でも、から試験値の補正を行ってやれば、測定値は若干高い程度で

あり、高純度ガスとほぼ同じ値を示すことがわかった。再現精度は高純度ガスの方が2倍程度優れた結果となったが、この程度の差は10ppm以上を対象とする場合は問題とならない。次に、データ処理を行った結果で比較すれば、酸素ガスの純度に関係なく両者は非常に一致を示し、CARMHOMATの定量値ともよい一致を示した。しかし、分析装置の値とデータ処理の値との比較では1～2ppm程度前者の値が高めとなった。測定精度もデータ処理することにより、更によくなることも明らかとなった。したがって、10ppm以下を正確に定量する場合は、装置性能を理解したうえで十分注意して測定しなければならない。今回の改善法と現行JIS法の室内標準偏差を比較した場合、Table 3に示すように、改善法の

Table 1. Analytical results of commercial CRMs

(wt. ppm)

Sample	Stated Value	430°C	1380°C
Leco pure iron	10	3.7	2.5
BCS 260/4	15	8.4	4.5
BAM 043-1	14	6.5	5.3
BAM 044-1	25	7.0	19.4
JSS 001-1	48	4.5	40.4
JSS 002-1	9	2.2	4.2
JSS 209-2	64	4.2	56.6
JSS 200-7	81	6.4	72.7

LECO pure iron: Pure iron prepared by LECO corp.

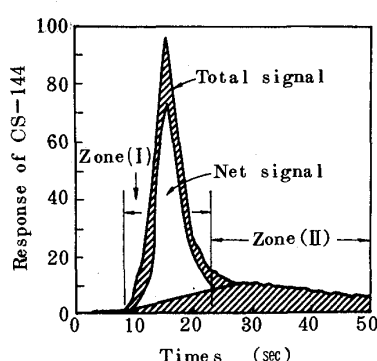


Fig. 2. Peak profile of CS-144

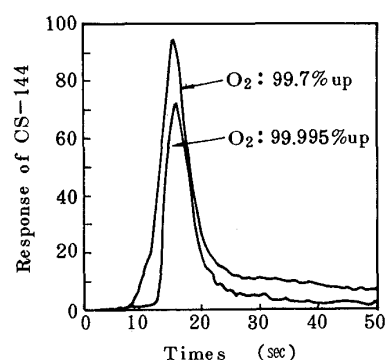


Fig. 3. Peaks obtained by CS-144

Table 2. Comparison of analytical results

O ₂ gas	Aalytical condition		C (wt. ppm)			
			$\bar{X}$	R	$\hat{\sigma}_m$	CV (%)
99.7 % up	Results of CS-144	Bl. contained	14.7 8	3.1	0.99	6.7
		Bl. corrected	5.8 8	3.1	0.99	16.8
	Data treated by μ -cpu	Bl. contained	6.2 6	1.2	0.3 6	5.8
		Bl. corrected	3.6 0	1.3	0.3 7	10.3
99.995 % up	Results of CS-144	Bl. contained	5.7 0	1.1	0.4 5	7.4
		Bl. corrected	4.5 0	1.1	0.4 5	10.0
	Data treated by μ -cpu	Bl. contained	4.0 6	0.5	0.1 6	4.1
		Bl. corrected	3.6 4	0.4	0.1 4	3.7

Bl.: Blank

Sample: LECO pure iron, carbon content determined by CARMHOMAT is 3.2ppm.

測定精度の方が大幅によくなっていることがわかった。

4.2 助燃剤の効果 分析試料の完全燃焼及び二酸化炭素の定量的回収にとって、助燃剤の働きは重要である。検討結果は、Fig. 4 に示すように、銅とタングステン+すずはほとんど同じ測定値を示し、どちらを使用してもよいことがわかった。また、炭素鋼程度であれば、助燃剤なしでも良好な結果の得られることも確認できた。一方、タングステン単独の場合は回収率が極端に低下するが、これは針間矢らの報告³⁾でも明らかにされているように、タングステンの存在により燃焼不十分となるためである。

4.3 分析試料の取扱い

(1) 炭素分析値の意味付け 従来の炭素分析はTable 4 に示すように、鋼中炭素のほか、表面付着炭素も合せて求めていた。また今までの微量分析の場合は、トリクレン等で表面外部の付着炭素を取除く程度で十分であった。しかし、50 ppm以下の微量炭素の定量においては、トリクレン等の脱脂程度では除去できない表面内部付着炭素が分析誤差として無視できなくなってくることが今回の検討により明らかとなった。

(2) 表面付着炭素の除去 表面付着炭素は標準試料の場合と同様、加熱処理によって除去することにした。Fig. 5 に示すように、油及び紙などは完全に除去するには600℃以上で加熱する必要がある、この温度では鋼中炭素が脱炭するおそれがあるので、これらは事前に取り除いておかなければならない。一方、トリクレン脱脂の場合は430℃の加熱で表面炭素は完全に除去されることがわかった。次に、加熱温度と鋼中炭素の脱炭の関係を調べたのがFig. 6 である。

フェライト系ステンレス鋼では800℃でも明確な脱炭は認められなかったが、純鉄では600℃以上で明らかに脱炭が生じた。したがって、それ以下の温度で加熱しなければならないので、430℃で5～10分間加熱することにした。430℃では、純鉄及び炭素鋼とも

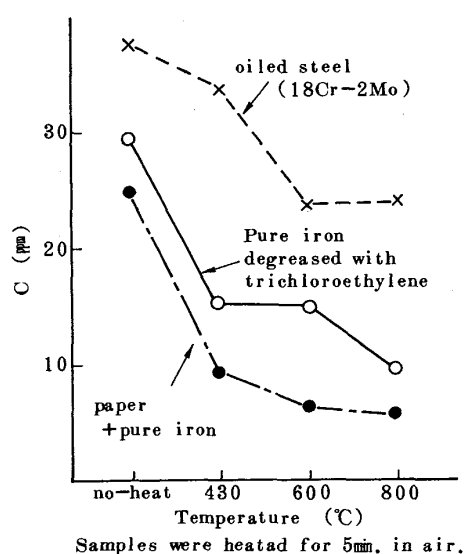


Fig. 5. Effect of heating temperature

Table 3. Comparison of repeatability

(wt. ppm)			
Content	10 ppm	50 ppm	100 ppm
JIS G 1211 ²⁾	11	11	12
Present method	0.4	1.8	1.5

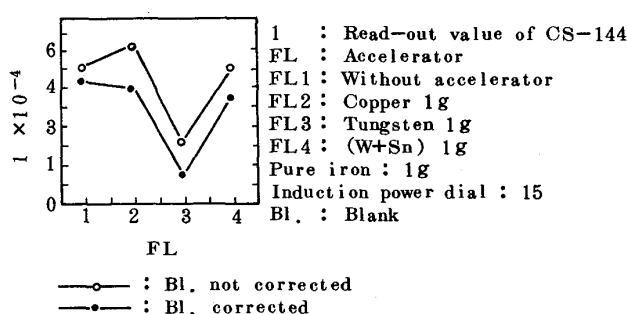


Fig. 4. Effect of accelerator

Table 4. Characterization of carbon in carbon analysis

Outer adsorption carbon	Lubricant, Antirust oil, Dirt from organic matter, Adsorbed CO ₂ and organic gas compounds
Inner adsorption carbon	Organic compounds adsorbed by chemical reaction, Smudge, Black stain
Carbon in steel	Precipitated carbon (Fe ₃ C, TiC, ...)
	Soluble carbon

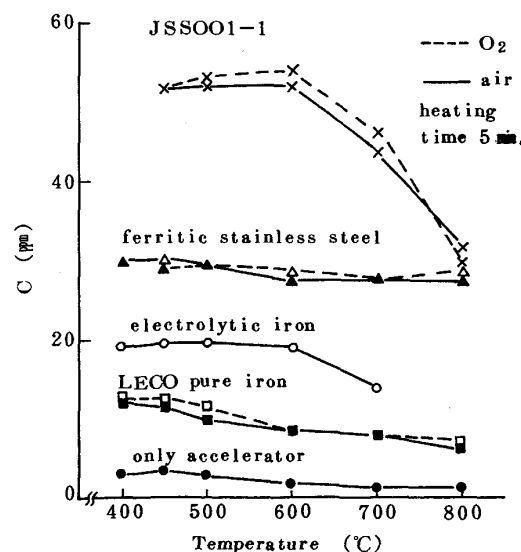


Fig. 6. Effect of temperature in decarburization

20分間加熱しても脱炭はおこらなかった。

(3) 分析精度 高感度型分析計と普及型の装置を用い、同一試料による繰り返し精度を求めた。結果はTable 5に示すように、普及型の装置では標準偏差($\hat{\sigma}_m$)が約1ppmであるのに対し、高感度型では0.3~0.5ppmとなり、検出器の高感度化により測定精度が2~3倍向上することがわかった。次に、管状炉燃焼法と高周波燃焼法による分析値を比較するため、前者の方法で炭素含有率を決定した純鉄としよ糖標準溶液を用い、

CARMHOMATとLECO CS-144(高感度型)で、それぞれ独立に検量線を作成した後、加熱処理(430℃, 5分加熱)を行って表面付着炭素を除去した標準試料の分析を行った。結果はFig. 7に示すように、炭素含有率3~70ppmにおいて、両方法の比較精度は標準偏差($\hat{\sigma}_d$)にして0.68ppmと、非常に良い一致を示し、バイアスのないことがわかった。

(4) 実試料の分析 冷延鋼板及び溶鋼金型鑄込試料より採取した切粉試料をトリクレン脱脂のまま測定した分析値と更に加熱処理(430℃, 5分加熱)して測定した分析値とを比較した結果をFig. 8に示す。トリクレン脱脂のみの分析値は全般に高めになっており、極端な場合は20ppm以上も高値となり、トリクレン脱脂のみでは異常高値となる危険性のあることがわかる。異常高値となる原因は油及び手垢などの変質により溶剤に不溶となること、また切粉採取時に高温にさらされるため、変質更には炭化して溶剤に不溶となるためと考えられる。本法の分析値は、製鋼脱炭精錬及び冷延鋼板の時効特性及びプレス整形テストとも良い対応を示し実用に供している。

参考文献

- 1) 猪熊康夫, 落合崇, 蔵保浩文: 鉄と鋼, 71 (1985), p. 1670
- 2) JIS G 1211, 鉄及び鋼中の炭素定量方法 (1980)
- 3) 針間矢宣一, 岡野輝雄: 鉄と鋼, 66 (1980), p. 552

Table 5. Comparison of repeatability

$n = 10, (\text{wt. ppm})$

Sample	IR-212 High sensitivity type			CS-144 Conventional type		
	A	B	C	A	B	C
$\bar{X}$	11.1	26.3	70.5	11.0	26.3	70.6
$\hat{\sigma}_m$	0.53	0.41	0.28	1.06	0.91	1.11
CV (%)	4.8	1.6	0.4	9.6	3.5	1.6

Sample A: LECO pure iron

Sample B: Stainless steel (19Cr-2Mo)

Sample C: Stainless steel (18Cr-8Ni)

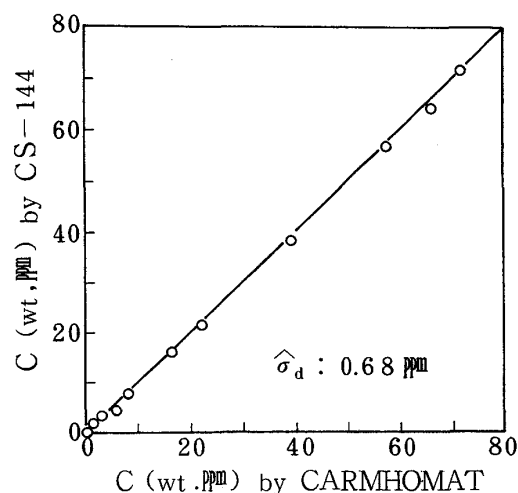
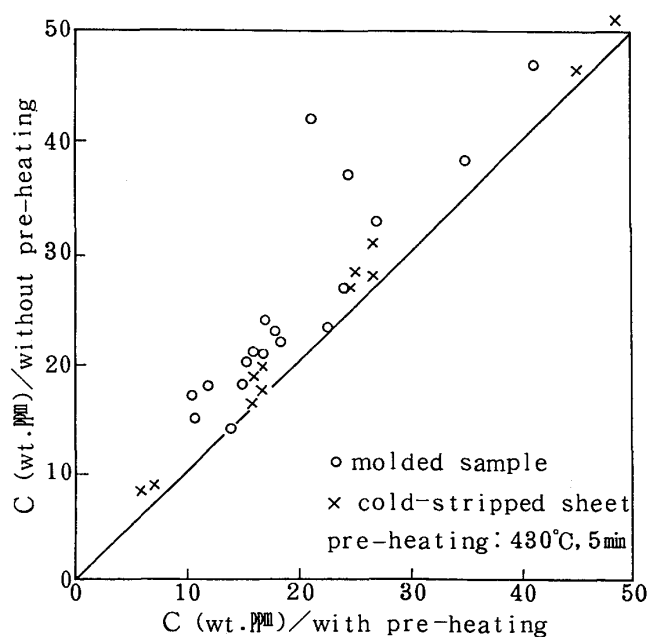


Fig. 7. Comparison of analytical results between CARMHOMAT and CS-144



Samples were degreased with trichloroethylene

Fig. 8. Effect of pre-heating