

JSS 200-11 (炭素定量専用鋼)

鉄鋼標準試料委員会

1. ま え が き

最近、極低炭素含有鋼材の生産が増加してきて極微量炭素含有率の定量分析が非常に重要となってきた。そこで登場してきたのが極低炭素含有率域における最も高濃度のポイントを押さえる標準試料としての炭素定量専用鋼 JSS 200 である。もともとこの種の標準試料は、炭素含有率 0.01 ppm を目標（実際的には 80~90 ppm）に製造されてきたが、1988 年に製造された JSS 200-10 の代で素材の都合で約 60 ppm の炭素を含む試料に変更された。このあたりも時代の要求に合致した炭素定量専用鋼標準試料として歓迎された。しかし、この炭素含有率のわずか 20 ppm 程度の差に大きな問題がかくされていたのである。分析技術の進歩がその問題点を捕らえてくれた。JSS 200-10 (C: 0.0060 ppm) を実用に供している間に生じた炭素含有率認証値の疑問を鉄鋼標準試料委員会が解決すべく研究を開始して一応の成果を得たので報告する。

2. 疑問点の発見

通常、極低炭素鋼を定量する際に問題となる表面付着炭素含有率はせいぜい 2~3 ppm であり、約 60 ppm を含むこの種の試料では許容誤差の範囲内に入ってしまう、それほど問題にすることはないと 1988 年時点では考えられていて特に注意は払われなかった。しかし技術の進歩はそれを見逃してはいなかった。上述のように極低炭素含有率を定量する際のもっとも基準となるこの点（極微量域における最高濃度点）は、表面付着炭素を考慮しないわけにはいかなかった。川鉄テクニソーチ（株）の針間矢委員がこの点にいち早く注目して JSS 200-10 の一般頒布試料中の表面付着炭素含有率を含めた全炭素含有率を注意深く定量した結果、この試料中の鋼中炭素含有率は 0.0060 ppm よりも低いという事実をつかんだ。ついでに、針間矢委員は、この原因を追究するため、認証値決定の際に配布された試料中の表面付着炭素の含有程度を調査したところ、図 1 に示したように有意に高い表面付着炭素[†]が含有していることを発見した。このような異常な試料の影響で見掛け上鋼中の炭素含有率が若干高目の表示となっていたことを確認した。

[†] 表面付着炭素とは、分析試料を調製中、または調製した後、大気、または/及び何らかの影響によって試料表面に付着した有機物で、430~450°C で燃焼して二酸化炭素となって、通常の炭素定量方法では鋼中の炭素含有率の中に合算される。

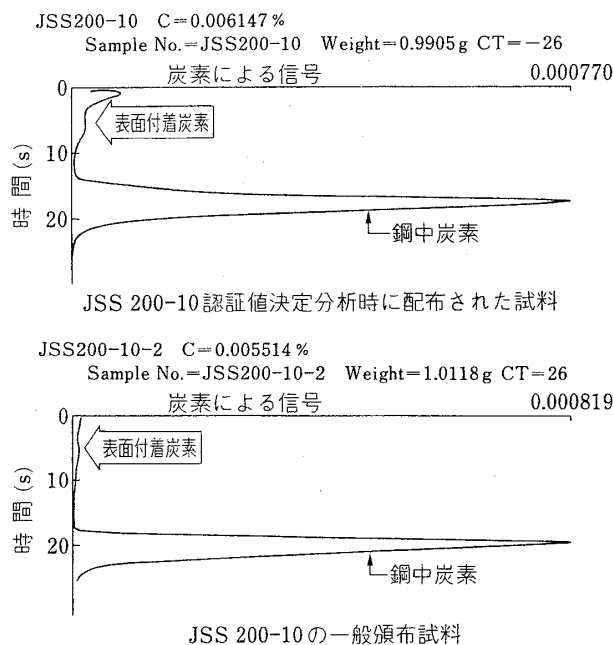


図 1 炭素定量時における二酸化炭素発生の時間的変化

3. 瓶内試料の粒度分布と炭素含有率

JSS 200-10 として調製した約 350 本 (150 g/本) の中から無作為に試料瓶 1 本を抽出してその中の試料の粒度分布を調査した。また粒度ごとの炭素含有率を定量した。その結果を表 1 に示した。

表 1 の結果から、約 95% に及ぶ試料は針間矢委員の実験結果のように JSS 200-10 に表示されている 0.0060 ppm ではなく、もっと低い値であることが分かった。また、ごくわずか (約 5%) ではあるが、粒度の小さい部分にはやや高い濃度の炭素が含まれていることも判明した。更に、 $-250\mu\text{m}$ の微粉部分 (試料全体の 0.04% に相当する部分) には、極端に高含有の炭素を含んでいた。試料粒度の小さい部分にこのような傾向がある事実は、この種の試料に限ったことではなく一般的に観察されているが、炭素含有率の低い試料だけに影響を与える割合が大きい。

4. 試料瓶間中の炭素含有率の変動状況調査

試料瓶 (150 g 入り) 約 70 本入り 5 ケースの中から、ケース当たり 2 本ずつ無作為に 10 本を抽出し、その中から 10 g ずつを注意深く小分けして 3 分析室に送って炭素含有率を定量してもらった。なお、3 分析室に送っ

た 10 本分に当たる試料はそれぞれ対応があるようにしておいた。その結果を図 2 に示した。この結果から、試料瓶間には炭素含有率に有意な変動はなく、また、分析室間にも特別な傾向は見当たらなかった。

ラボ B 及びラボ C に送った試料について表面付着炭素含有率を定量した結果、いずれも無視できる量であった。

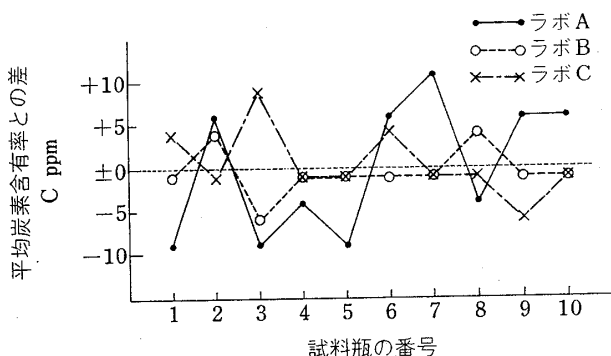


図 2 試料瓶間における炭素含有率の変動状況

表 1 JSS 200-10 (炭素定量専用鋼試料) の粒度分布と炭素含有量

粒度 (μm)	粒分百分率 (%)	炭素含有率 (ppm)	炭素含有量 (μg/試料)
-1 200	14.86	0.0055	8.173
-1 000	79.93	0.0055	43.962
-500	4.01	0.0065	2.606
-350	1.16	0.0081	0.940
-250	0.04	0.0373	0.149
計			55.830

表 2 JSS 200-11 (炭素定量専用鋼試料) の炭素含有率認証値決定分析値と解析結果

分析室	炭素含有率 (ppm)			
	w_1	w_2	$\bar{w}_{12}$	R
A	0.0058	0.0053	0.00555	0.0005
B	0.0053	0.0054	0.00535	0.0001
C	0.0057	0.0056	0.00565	0.0001
D	0.0056	0.0055	0.00555	0.0001
E	0.0058	0.0059	0.00585	0.0001
F	0.0057	0.0055	0.00560	0.0002
G	0.0054	0.0055	0.00545	0.0001
H	0.0058	0.0058	0.00580	0.0000
I	0.0060	0.0060	0.00600	0.0000
J	0.0054	0.0055	0.00545	0.0001
K	0.0058	0.0056	0.00570	0.0002
$\bar{w}$			0.00563	R 0.00013
σ_w			0.000133	
σ_z			0.000194	

w_1 : 独立 2 回分析の 1 回目の測定値 R : 各分析室の範囲

w_2 : 独立 2 回分析の 2 回目の測定値 R : 範囲の平均

$\bar{w}_{12}$: 独立 2 回分析の平均値 $\bar{w}$: 総平均値

σ_w : 室内標準偏差 σ_z : 室間標準偏差

5. 炭素含有率認証値の決定

以上の確認結果から、無作為にサンプリングした試料瓶が入っていた 5 ケース内の試料は標準物質として適当であると判断して、鉄鋼標準試料委員会規程の内規、細則 5~7 に従って炭素含有率の認証値決定作業に入ることとした。その結果を表 2 に示した。

表 2 に示した総平均値から、当委員会は、この標準物質を JSS 200-11 と付番を変更して炭素含有率認証値を 0.0056 ppm と決定した。

なお、各所が適用した炭素定量方法は、ラボ A が燃焼・電量法 (JIS G 1211 (1981)) で、その他はすべて燃焼・赤外線吸収法 (JIS G 1211 (1981)) であった。

6. あとがき

今後ますますハイテクノロジー化が要求される鉄鋼界にあって、鋼中の極低炭素定量方法の重要性が増大してくる中、この種の標準物質の認証値が再確認されてより真の値に近づいたことは喜ばしい限りであるが、当委員会としては更なる完璧な標準物質を世に送り届けるためにいっそうの研究と注意深い配慮が必要であることを痛感した。また、この種の標準物質を使用する需要家の方々も使用に当たっては以下の注意事項を遵守されることを希望する。

(1) はかりとり試料を取るための試料瓶の開封時間はできるだけ短くすること。

(2) 使用した後は、試料瓶の蓋を確実に閉めておくこと。

(3) はかりとり試料を取る際、試料瓶の中にスパチュラーなどを入れないこと。

(4) 一度瓶の外に出した試料は瓶内には戻さないこと。

(5) はかり取るチップはできるだけ大き目のものを使用すること。はかり取る量を微細に調節するために小さ目のチップを取るようなことはしない。

(6) 瓶底に残った微細粉は使用しないこと。

(7) いったん開封した試料瓶内の試料は、速やかに使用すること。長期間保存したものは新規に購入したものと比較して表面付着炭素含有率が増加していないことを確認する。