

# Readout

HORIBA Technical Reports

特集 元素をはかる

July 1992 ■ No.5

---

## 鉄鋼中極微量炭素の定量分析

### Quantitative Analysis of Trace Carbon in Steel

田中清之・伴 弘一

Kiyoyuki TANAKA, Kouichi Ban

(Pages29-35)

---

株式会社 堀場製作所



## 鉄鋼中極微量炭素の定量分析

## Quantitative Analysis of Trace Carbon in Steel

田中 清之\*・伴 弘一

Kiyoyuki Tanaka, Kouichi Ban

## 要旨

最近鉄鋼業界では高級鋼材の開発にともなって、不純物元素を極微量まで低減し管理する技術が要求されている。炭素についても、鉄鋼中の10mass ppm以下の極微量を正確かつ迅速に定量する分析技術が求められている。現在、鉄鋼中の炭素分析については燃焼-赤外線吸収法が日常の管理分析に広く使われている。この分析法において試料中の炭素の抽出に、電気抵抗加熱方式と高周波誘導加熱方式の二方式がある。本稿ではこの二方式の特徴と、極微量炭素定量にあたって、とくに試料の表面付着炭素の問題をいかに解決したかを中心に述べる。

## Abstract

In recent years, the steel industry has begun to develop extremely high-quality materials. This has resulted in increasing demands for improved technology for reducing and controlling the trace elements that remain as impurities in steel samples. In particular, the industry needs analytical technology that can provide fast, accurate quantitative analysis of trace carbon in steel, down to very low concentration as below 10 mass ppm. At present, the most commonly used method to analyze the carbon content in steel is the combustion/infrared absorption method. With this method, two types of furnaces are used for the extraction of carbon from the sample : the high-frequency induction furnace and the electrical resistance furnace. This paper discusses the properties of these two types of furnaces as they apply to trace amounts of carbon, and in particular to problems arising from carbon adhering to the surface of the sample material.

## 1. はじめに

最近の鉄鋼精錬技術の進歩は、不純物元素を極めて微量まで低減・制御することが可能となり、高級鋼材の製造・供給に道を開いている。たとえば、自動車用鋼材では、深絞り性改善の要求がさらに厳しくなり、鉄鋼中炭素の一層の低減化に向けて、mass ppmレベルの極微量炭素の正確かつ迅速な分析法が必要となっている。

現在、鉄鋼中の微量炭素の分析法としては、導電率法、電量法、赤外線吸収

\* 日新製鋼株式会社鉄鋼研究所

法がJIS<sup>1)</sup>に規定されているが、いずれも炭素含有量10mass ppm以上の試料を対象としたものとなっている。さらに低濃度の極微量炭素を分析するためには、ブランク値の低減、助燃剤の選択、分析試料の調整方法などが重要な課題となってくる。とくに、猪熊<sup>2)</sup>、針間矢<sup>3)</sup>、吉森<sup>4,5,6)</sup>、鞍掛<sup>11)</sup>らは、試料の表面に付着している炭素が、分析誤差の要因として極めて重要であると指摘している。

本稿では、燃焼-赤外線吸収法による極微量炭素分析装置の原理と特徴の紹介にあわせ、分析精度をどのようにして高めているかについて報告する。

## 2. 極微量炭素分析装置の概要

燃焼-赤外線吸収法による鉄鋼中極微量炭素分析装置の概要を図1に示す。まず、燃焼用酸素ガスを、精製器により酸素ガス中の炭素を完全に取り除いてから、燃焼炉に送る。分析試料を所定の助燃剤とともに加熱炉で酸素気流中で燃焼させ、試料中の炭素を二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)および一酸化炭素(CO)に、水素は水(H<sub>2</sub>O)にそれぞれ変える。このうちH<sub>2</sub>Oを除湿器(アンヒドロン)で吸収・除去した後に、CO<sub>2</sub>、COおよびO<sub>2</sub>を非分散形赤外線検出器に送る。検出器の出力は、マイクロコンピュータによってキャリアガス流量、CO<sub>2</sub>濃度、CO<sub>2</sub>積算重量などを演算し、mass ppmまたはmass %として表示される。

固体中炭素分析装置は、試料の燃焼方法により、電気抵抗加熱方式と高周波誘導加熱方式とに分けられる。表1に堀場製作所の極微量炭素分析装置(EMIA-Uシリーズ)の仕様を示す。

| 分析装置     | EMIA-U511                                    | EMIA-U521                                 |
|----------|--|---|
| 分析範囲     | 0~0.02mass%                                  |   |
| 試料重量     | 標準1.0g                                       |   |
| 分析精度     | $\sigma_{n-1} \leq 0.5 \text{ mass ppm}$     | $\sigma_{n-1} \leq 1 \text{ mass ppm}$    |
|          | 信頼性の高い標準試料または当社推奨試料・試薬による<br>ポット、るつぼは空焼処理を実施 |   |
| 感度(最小読取) | 0.01 mass ppm                                |   |
| 分析時間     | 通常30~60秒(燃焼開始後)                              |   |
| 加熱炉      | 電気抵抗炉<br>(400~1450°Cで任意<br>設定可能)             | 高周波誘導加熱炉<br>(周波数 : 18MHz<br>陽極出力 : 2300W) |

表1 極微量炭素分析装置の仕様  
Specifications for Models EMIA-U511 & EMIA-U521 trace carbon analyzers

| 加熱方式  | 電気抵抗加熱方式                 | 高周波誘導加熱方式        |
|-------|--------------------------|------------------|
| 燃焼温度  | 温度設定可能。試料挿入時は低いが、以後比較的安定 | 試料、助燃剤および燃焼過程で変化 |
| 均熱長   | ○                        | △                |
| 助燃剤量  | △                        | △                |
| ダスト発生 | ○                        | △                |
| 分析時間  | ○                        | ○                |
| 前処理   | 必要なし                     | 必要               |
| 自動化   | △                        | ○                |

表2 高周波誘導加熱方式と電気抵抗加熱方式の特徴  
Comparison of high-frequency induction furnace and electrical resistance furnace

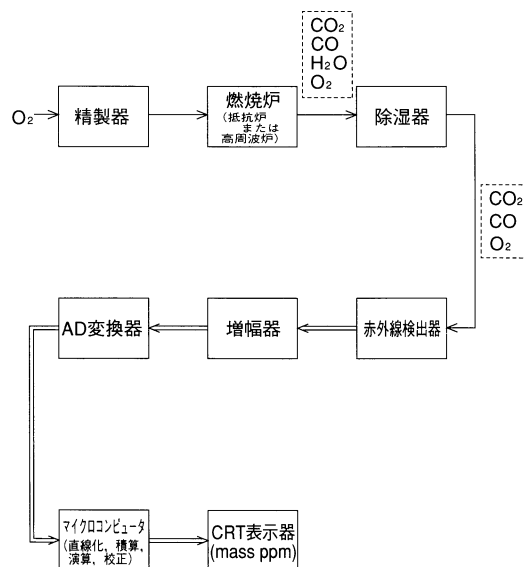


図1 鉄鋼中微量炭素分析装置の構成  
Analytical process for measuring trace carbon in steel

## 3. 抵抗炉と高周波炉の特徴

鉄鋼中の炭素を燃焼して抽出する過程では、助燃剤の選択や分析試料の調整方法だけではなく、分析作業の態様も重要な因子となる。表2に電気抵抗加熱方式(以後抵抗炉)と高周波誘導加熱方式(以後高周波炉)の特徴をまとめた。

### 3.1 燃焼温度

抵抗炉では400~1450℃の範囲で任意の温度に設定することができるが、高周波炉では任意設定は困難である。図2に各燃焼方式による試料温度の変化を示す。

抵抗炉では、試料と助燃剤を磁製ボートにのせ燃焼管所定温度に設定した燃焼管内に挿入すると、最初はゆっくりと昇温し、燃焼開始温度に到達(約20秒後)すると、燃焼熱が加わり急激に昇温する。一方、高周波炉では、試料と助燃剤が直接加熱され、通電開始後5秒前後で急激に燃焼を開始する。なお、両方式の燃焼パターンの相違は、後述するように、試料表面の付着炭素の分析に重要な関わりをもってくる。

### 3.2 加熱炉の均熱長

高周波炉では、試料および助燃剤の高周波誘導を受けた部分だけが高温になっているため、資料の一部が燃焼しない(未燃試料)うちに加熱系外に飛散した場合には、分析値が低く、かつばらつきが大きくなる傾向がある。一方、抵抗炉では、図3に示すように、一定の高温領域(均熱長)が100mmと長いので、未燃試料の飛散の影響は少なく、分析値が安定になる。

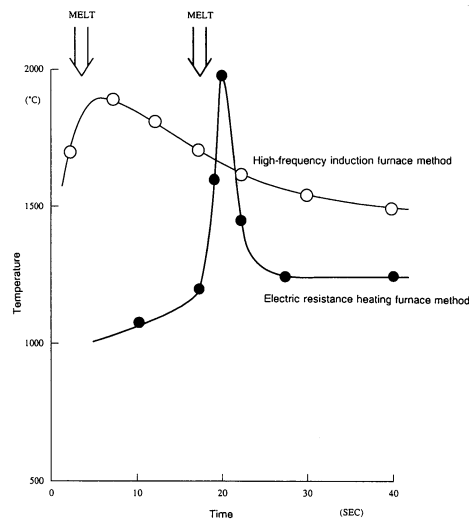


図2 加熱燃焼時の試料温度の変化  
Change in temperature of the sample during heating-combustion

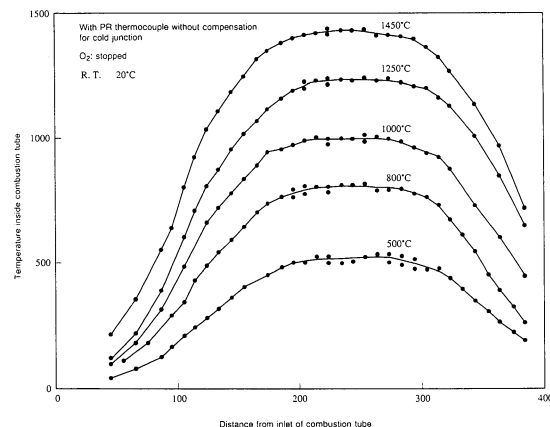


図3 EMIA-U511の燃焼管内部の温度分布  
Heat distribution inside the EMIA-U511 combustion tube

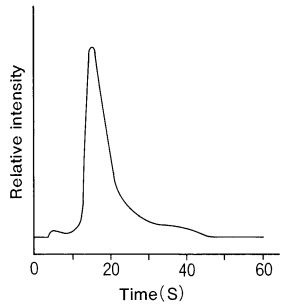
### 3.3 助燃剤

鉄鋼試料の助燃剤としては、抵抗炉では通常スズ(Sn)や銅(Cu)が使われるが、Cuはボートから流れ出しやすいため、Snの方が良いといわれている。<sup>3)</sup>

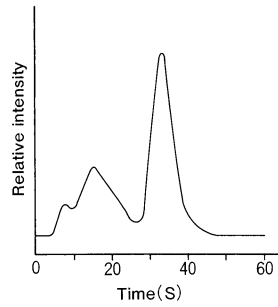
一方、高周波炉では、通常タングステン(W)、Sn、Cuが使われているが、Wの場合には生成するFe-W合金中に炭素が微量残留するために、極微量炭素分析では、400~600℃で前処理したCuを用いることが多い。<sup>3,7)</sup>

### 3.4 ダストの発生

抵抗炉は、緩やかに加熱し、また飛散の原因となるWを助燃剤としないため、燃焼時のダストの発生が少ない。したがって、燃焼し抽出されたガスがこのダストに吸着されることは少なく、安定した分析値が得られる。



(A)高周波炉  
High-frequency induction furnace



(B)抵抗炉  
Electrical resistance furnace

図4 燃焼方式による抽出パターンの違い  
Differences in extraction pattern by the heating-combustion method

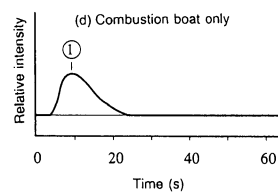
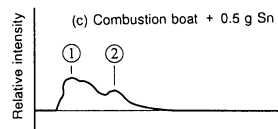
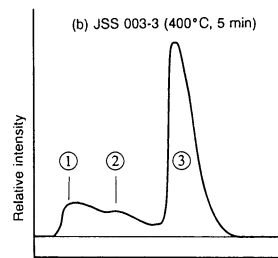
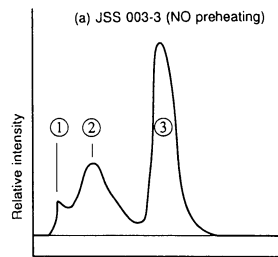


図5 鉄鋼標準試料の抽出パターン  
(EMIA-U511)<sup>11)</sup>  
Extraction patterns obtained by the EMIA-U511 for standard steel samples

### 3.5 試料の前処理

極微量炭素分析においては、試料や助燃剤の表面に付着した炭素が、分析値の正確さや再現性に影響を及ぼす。高周波炉では、前述したように一気に昇温するために、図4(A)に示すように付着炭素と内部炭素とがほとんど一体となって抽出される。このため、正確な分析値を得るためには、試料の前処理を行い付着炭素を取り除いておく必要がある。

一方、抵抗炉では、図4(B)に示すように、炭素の抽出パターンは2つの大きなピークを持ち、これらのピークを分離することにより、特別の前処理をしなくても試料中の炭素を選択的に分析することができる。なお、ピーク分離機能については次章で詳しく述べる。

鉄鋼中極微量炭素の標準的な分析条件を表3にまとめた。

|      | 抵抗炉                  | 高周波炉                        |
|------|----------------------|-----------------------------|
| 試料容器 | 磁製ボート<br>(1250℃にて空焼) | 磁製のつぼ<br>(1000℃にて空焼)        |
| 試料   | 1 g                  | 1 g<br>(400℃, 10分焼成)        |
| 助燃剤  | 粒状 Sn 0.5g           | 粒状 Cu 0.5g<br>(600℃, 10分焼成) |
| 加熱   | 1250℃,               | 電力印加 30秒                    |
| 積算   | 60秒                  | 50秒                         |

表3 鉄鋼中極微量炭素の標準的な分析条件  
Standard analytical conditions for measuring trace carbon in steel

## 4. 微量炭素分析

鉄鋼中の微量炭素を精度よく分析するためには試料の形状や取り扱いが大変重要になる。とくに、試料の表面に付着した炭素や試料の大きさの影響をどのように取り除くかが大きな課題となっている。

### 4.1 鉄鋼中炭素と表面付着炭素の分別測定

猪熊<sup>2)</sup>、市岡<sup>12)</sup>らは、鉄鋼試料を1200℃で燃焼させる前に、あらかじめ400～430℃で加熱処理することにより、試料表面の付着炭素と試料に内蔵する炭素との分別定量分析を行っている。

ところで、これらの実験は、いずれも試料の前処理と燃焼とを別々の炉(2炉方式)を使っているために、分析操作が煩雑になる欠点があった。そこで著者らは、EMIA-U511を用いて両工程を同じ炉内で行う方式(1炉方式)を検討した。

図5に炭素の鉄鋼標準試料(JSS 003-3)の抽出曲線を示す。(d)は磁製燃焼ボートだけの、(c)は同ボートに粒状のSn助燃剤を入れたときの抽出曲線である。ボート単体では1個のピークであるのに対し、助燃剤を添加すると新たなピークがあらわれる。このことから、最初に表れるピーク①は、燃焼炉の蓋を開けて磁性ボートを挿入したさいに生じる空気中のCO<sub>2</sub>の巻込みおよび磁性ボートに吸着した炭素に、また第2のピーク②は助燃剤に起因しているものと判断している。

(b)はあらかじめ400℃で5分間の加熱前処理を施した試料の、(a)は無処理(有姿)試料の抽出曲線である。両者を比較すると、有姿の場合には第2のピーク②が大きくなっている。この結果と、図2に示した抵抗炉の昇温パターンを重ね合わせ、ピーク②は試料表面の付着炭素に起因しているものと判断される。すなわち、所定温度に加熱された燃焼炉に試料と助燃剤の入ったボートを挿入すると、約20秒間の緩慢に昇温する間に、試料表面に付着した炭素および助燃剤中の炭素が抽出されてピーク②として現れる。さらに、試料が燃焼を始めると、酸化反応熱が加わり急激に温度が上昇し、試料内部の炭素が抽出されピーク③として現れるものと考えられている。

このように、EMIA-U511を使うと、表面の付着炭素と内部に含まれる炭素とが明瞭に分離でき、簡単かつ迅速な定量が可能であることがわかる。

#### 4.2 試料の粒度調整

試料の大きさ(粒度)が昇温速度や燃焼開始時間におよぼす影響を検討した。

3段階の粒度にふるい分けした試料の炭素抽出曲線を図6<sup>11)</sup>に示す。粒度が200 $\mu\text{m}$ 以下では抽出ピークの分離が全く認められない。一方、市販されている鉄鋼の標準試料と同程度の粒度(250~1250 $\mu\text{m}$ )に調整した試料、および5mm角に成形した試料では三つの抽出ピークが現れ、とくに加熱開始の初期段階でピーク②と③とが確実に分離されている。これは、粒度の小さい試料は融解、燃焼が非常に速く進み、付着炭素と内部炭素とが一緒に抽出されたものと推定される。

つぎに、粒度の異なる2種類の市販の炭素分析用鉄鋼標準試料の分析を行った。図7<sup>11)</sup>に示すように、同じ鉄鋼分析用標準試料でも、ECRM 088-1の粒度は非常に小さいが、BCS 260/4はJSSシリーズと同程度に調整されている。これらの試料の炭素抽出曲線を図8<sup>11)</sup>に示す。粒度の大きいBCS 260/4はピーク②と③とが分離されている。一方、粒度の小さいECRM 088-1では両者が重なっている。これらの結果から、鉄鋼中の極微量炭素分析を行うためには、試料を250 $\mu\text{m}$ 以上程度に調整することが必要であることがわかった。

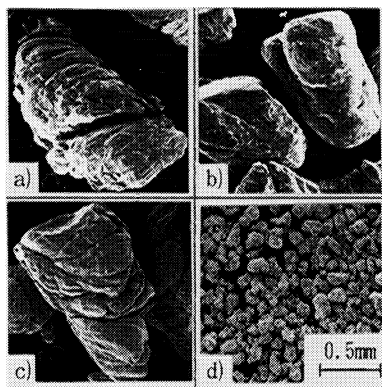


図7 標準試料の光学顕微鏡観察像  
Appearance of standard sample

### 5. しょ糖による標準化

燃焼-赤外線吸収法は機器分析であり、濃度のわかった標準試料を使って濃度校正(標準化)が必要となる。しかし、炭素濃度10mass ppm以下の鉄鋼標準試料は現在ほとんど入手できない。そこで、試薬の調整が容易で、純度が保証

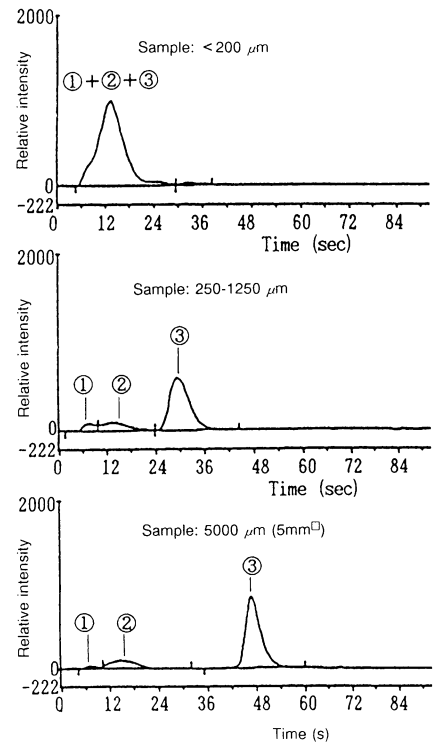


図6 抽出パターンにおよぼす試料粒度の影響  
(EMIA-U511)<sup>11)</sup>  
Effect of sample size on extraction peak patterns

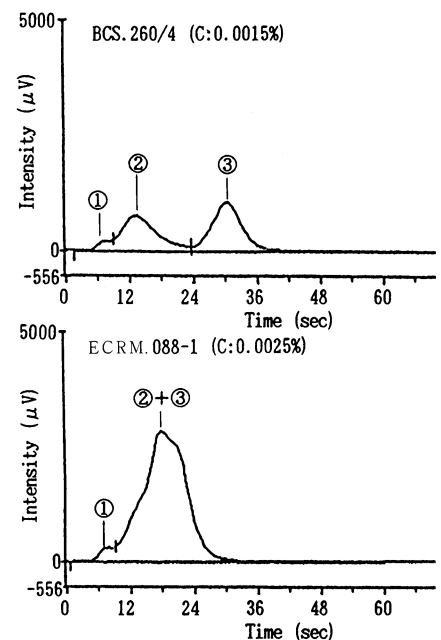


図8 鉄鋼標準試料の抽出パターン  
(EMIA-U511)<sup>11)</sup>  
CO<sub>2</sub> extraction peak patterns from standard samples

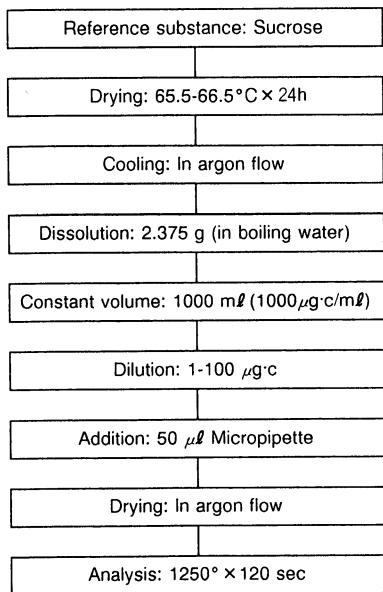


図9 しよ糖標準溶液の調整方法<sup>11)</sup>  
Preparation flow of sucrose standard solution for caribration

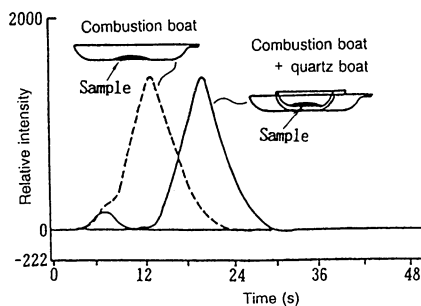


図10 しよ糖(NBS-170)の抽出パターン<sup>11)</sup>  
Extraction peak patterns of CO<sub>2</sub> from sucrose

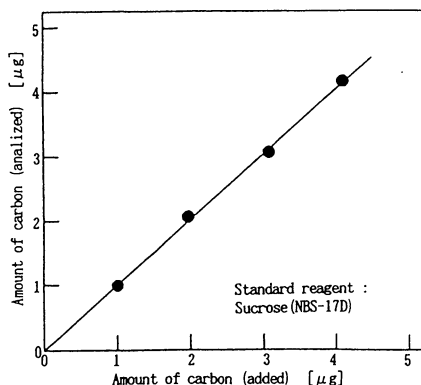


図11 微量炭素の分析精度  
The accuracy of analysis of trace amount of carbon

されていることから、しよ糖を使って標準化が検討されており<sup>2,3,4,6,8,9)</sup>、著者らも図9に示す方法で調整したしよ糖を使って標準化を試みた<sup>11)</sup>。

磁製ボートに直接標準溶液を滴加し、1250°Cで燃焼させたところ、図10の破線のように燃焼が非常に速く進み、空気の巻き込みピークと重なった。磁製ボートの上に石英ボートをのせ、標準溶液をその中に滴下し、間接的に加熱燃焼させると、図10の実線のように、しよ糖の抽出ピークと空気の巻き込みピークとが明確に分離できることを確認した。

また、0~5ppmと極微量域での直線性を確認した結果を図11に示す。理論値に対し1:1の良い結果が得られている。

## 6. 鉄鋼標準試料の分析

以上の結果をふまえて、抵抗炉(EMIA-U511)と高周波炉(EMIA-U521)を使って、鉄鋼標準試料を分析した結果の一例を表4に示す。

| 分析装置           | EMIA-U511<br>(抵抗炉) |                                  | EMIA-U521<br>(高周波炉)                                    |                                  |                    |
|----------------|--------------------|----------------------------------|--|----------------------------------|--------------------|
|                | 試料<br>(標準値)        | JSS 003-3, 1g<br>(C: 11mass ppm) |  | JSS 003-2, 1g<br>(C: 10mass ppm) |                    |
| 助燃剤            | Sn, 0.5g           |                                  | Cu, 0.5g   |                                  |                    |
| 校正物質           | しよ糖                |                                  | JSS 003-2 (C: 10mass ppm)<br>HSS 11 (C: 72mass ppm)(*) |                                  |                    |
| 前処理            | 試料, 助燃剤ともなし        |                                  | 試料: 400°C, 5 min<br>助燃剤: 600°C, 10min                  |                                  |                    |
| 分析時間<br>(積算時間) | 55s                |                                  | 50s  |                                  |                    |
| 分析結果           |                    | 表面 C<br>(mass ppm)               | 鋼中 C<br>(mass ppm)                                     | 表面 C<br>(mass ppm)               | 鋼中 C<br>(mass ppm) |
|                | 1                  | 2.18                             | 7.03   | —                                | 7.41               |
|                | 2                  | 1.63                             | 6.91   | —                                | 7.12               |
|                | 3                  | 1.33                             | 6.76   | —                                | 7.07               |
|                | 4                  | 1.64                             | 7.19   | —                                | 7.10               |
|                | 5                  | 1.46                             | 7.18   | —                                | 7.19               |
|                | 平均                 | 1.65                             | 7.01   | —                                | 7.18               |
| 範囲             | 0.85               | 0.43                             | —  | 0.34                             |                    |
| $\sigma_{n-1}$ | 0.32               | 0.18                             | —  | 0.14                             |                    |

(\*)堀場製作所管理試料

表4 鉄鋼標準試料中の炭素の分析結果  
Analysis results for carbon in standard steel sample

EMIA-U511では、しよ糖を基準物質として検量線を作成し、鉄鋼標準試料 JSS 003-3(標準値: 11mass ppm)中の炭素を分析した。また、EMIA-U521では、JSS 003-2(標準値: 10 mass ppm)と堀場管理試料HSS 11(管理値: 72 mass ppm)を基準物質として検量線を作成し、JSS 003-2中の炭素を分析した。

いずれの結果も、再現精度は  $\delta_{n-1} < 0.2$  mass ppm と良好で、学振製鋼第19委員会・化学計測技術協議会の第一期最終報告<sup>10)</sup>において提示された指針値である、低濃度(10 mass ppm程度)における精度( $2\delta = 2$  ppm程度)、正確度(2 ppm程度)を十分に満足させることのできる方法だと判断している。



しよ糖を基準物質とした場合、鋼中炭素の定量値に付着炭素を加えても、なお標準値の方が若干高めであったとの報告<sup>2)</sup>があるが、われわれの結果も同様であった。したがって、JIS 003-3の標準値は鋼中炭素と付着炭素の合算値であろうと考えられる。なお、両分析値の合計が標準値よりも低くなっているが、燃焼抽出過程に問題があったとは考えがたく、今後の検討課題である。

## 7. まとめ

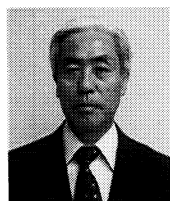
以上、鉄鋼中の10mass ppm レベルの極微量炭素分析装置の紹介に合わせ、鉄鋼試料の分析において現在問題となっている、表面付着炭素と内部炭素の分別定量分析が、抵抗炉を使った抽出ピークの分離により、迅速、かつ極めて高精度にできることを確認した。

一方、鉄鋼分析の現場からの作業の省力化への要求に対しては、高周波炉に試料の自動前処理機構を組み合わせるなど、極微量炭素分析のシステム化が進められている。<sup>13)</sup>

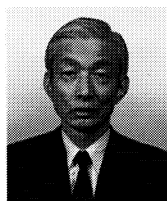
なお、本研究にご協力いただいた、日新製鋼株式会社鉄鋼研究所の各位に深く感謝します。

## 参考文献

- 1) JIS G 1211 鉄及び鋼中の炭素定量法(1981)
- 2) 猪熊康夫, 落合 崇, 蔵保浩文, 鉄と鋼, 71,1670(1985)
- 3) 針間矢宣一, 岡野輝雄, 鉄と鋼 66,552(1980)
- 4) 吉森孝良, 羽山清寿, 分析化学, 31,523(1982)
- 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, 49,144,(1985)
- 6) 吉森孝良, 谷内俊彦, 分析化学, 32,110(1983)
- 7) 稲本 勇, ぶんせき, 1990,328(1990)
- 8) 吉森孝良, 谷内俊彦, 分析化学, 32,547(1983)
- 9) 吉森孝良, 加藤徳雄, 分析化学, 26,275(1977)
- 10) 日本学術振興会製鋼第19委員会: 化学計測技術協議会第1期最終報告書 33(平成3年3月20日)
- 11) 鞍掛幸広, 市岡友之, 田中清之, 長谷川守弘, 鉄と鋼, 78,463(1992)
- 12) 市岡友之, 鞍掛幸広, 日本鉄鋼協会・日本金属学会 中国四国支部講演大会発表(1987)
- 13) 辻 勝也, 平野彰弘, READOUT -Horiba Technical Reports-, 2,73(1991)



日新製鋼株式会社  
鉄鋼研究所 課長  
田中清之  
Kiyoyuki Tanaka



伴 弘一  
Kouichi Ban  
営業本部分析センター 調査役  
1932年7月30日生  
京都大学  
工学部工業化学科卒業



