

新型炭素・硫黄分析装置EMIA-Pro/Expertの開発

Development of Carbon and Sulfur Analyzer at New Model

井上 貴仁

Takahito INOUE

平野 彰弘

Akihiro HIRANO

各種材料中に含まれるガス成分(酸素・窒素・水素/炭素・硫黄)分析は、材料の複合化や製品の品質向上など、近年の材料開発において極めて重要な分析方法である。その中で炭素・硫黄分析方法は、鉄鋼・非鉄金属・セラミックスなどの分野に広く普及している。本分析方法は、酸素気流中燃焼法であり、材料を燃焼酸化過程、発生する酸化物ダスト除去など保守も必要である。この保守頻度を低減し、装置基本性能を踏襲し、ユーザに使いやすい新型炭素硫黄分析装置を開発した。本稿では、それらを実現するための機構部分、使いやすいインターフェースなど特長を主としてアプリケーションを紹介する。

Gaseous elements (Oxygen, Nitrogen, Hydrogen / Carbon, Sulfur) analysis methods contained in the various materials, composite materials, in improving the quality of products, are important in recent years of material development. Carbon and Sulfur analysis method among them, are widely used in areas such as Iron and steel and non-ferrous metals and ceramics. This analytical method, since it is a stream of Oxygen combustion method, it is also necessary equipment maintenance such as removal of the Oxide dust generated. Reduces the maintenance frequency, we have developed a new easy-to-use Carbon-Sulfur analyzer to the user who followed the system basic performance. In this issue, a mechanism part for achieving them, mainly introduced to application features such as intuitive interface.

はじめに

ガス成分(酸素・窒素・水素/炭素・硫黄)分析方法は、戦後日本の復興を支えてきた鉄鋼生産に合わせて、より正確に、より迅速に分析を行うよう進歩を続けてきた。弊社においては、非分散赤外線吸収法が増加した1978年に国際電子株式会社より移管を受け、37年を経た。鉄鋼をはじめとする金属、セラミックスなどの材料において、これらガス成分は不純物でもあり、主成分でもあるため、その濃度範囲はppmから数十%(m/m)を賄う必要がある。また、用途・目的に合わせて材料の品質を確保するため、ガス成分は制御がなされている。この精度を担保できる分析手法は他には存在しない。近年これら分析装置において、二つの流れがある。一つは標準的な性能を維持したうえで保守や分析そのものに割く時間を低減するものであり、もう一つはユーザにて使用される材料に合わせて特注化・高精度化していくものである。

今回炭素・硫黄分析装置(EMIA-20)を開発・製品化をお

こなった。これら機種はこれらの要求を満たすものである。EMIA-Proは、ロングライフメンテナンスと直感的に扱えることに主眼をおいて開発した。以前の装置では、燃焼に伴い発生するダストのため、またダストへのガス吸着防止のためにも比較的短い期間でメンテナンスが必要であった。EMIA-Expertは、-Proの機能に加えて、より高精度な分析を実現するための機能を追加し今後増加する要求を満たすために開発した装置である^[1,2](Figure 1)。



Figure 1 装置外観

ガス成分分析方法の原理と特長

ガス成分分析装置は、鉄鋼をはじめとする金属材料分析においては、不純物分析であり、酸化物・窒化物・炭化物など各種セラミックスにおいては、主成分分析という位置づけである。いずれも研究開発から品質管理まで重要な分析方法である。ガスを発生させる機構として、「燃焼・酸化」と「高温・還元」を使用する。いずれも化学反応をベースとしていて、これら分析方法の特長である (Figure 2)。

各種材料中の炭素・硫黄分析には、酸素気流中燃焼-赤外線吸収法が用いられている。装置は、燃焼抽出部、検出部、データ処理から構成されている。燃焼抽出法として、取扱いの簡便さ、高温燃焼、攪拌効果などから高周波誘導加熱方式が用いられる。高周波誘導電流が磁製のつぼ内に保持した試料表面に誘起され、試料の抵抗により加熱される。加熱にともない酸素による燃焼反応を生じ燃焼熱が発生する。これら二つの作用により試料は高温状態になる。この燃焼を促進するため、材料に合わせて、助燃剤としてタンゲステン、スズ、銅、鉄などが用いられる (Figure 3, 4, Table 1)。高温燃焼により、材料に含まれる炭素・硫黄はガス化され、それぞれ二酸化炭素(一部一酸化炭素)、二酸化

対象	目的	
鉄鋼	工程管理 品質管理 研究開発	不純物
非鉄金属		主成分
セラミックス		不純物
コークス		不純物

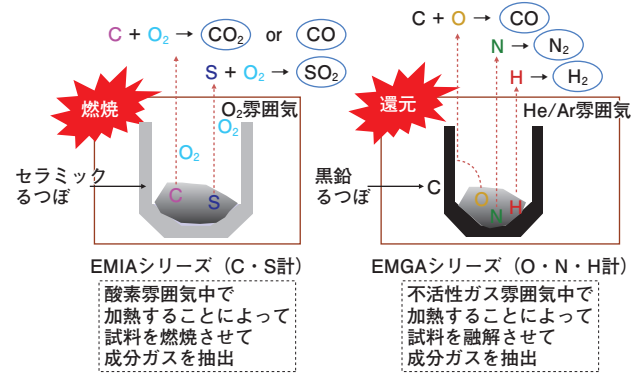


Figure 2 EMIA, EMGA用途および相違

化硫黄として抽出される。抽出したガスは、過剰な酸素により、非分散赤外線検出器へ搬送され、それぞれのガス濃度に変換される。この信号を演算・積算し、最後に試料質量との割り算にて炭素・硫黄濃度を得るものである

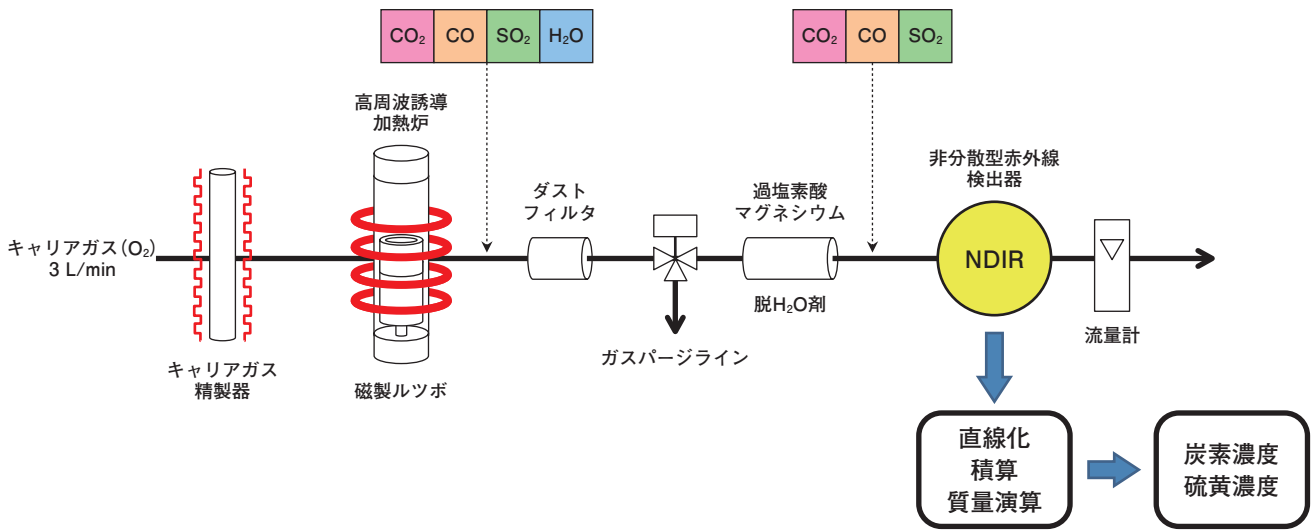


Figure 3 原理

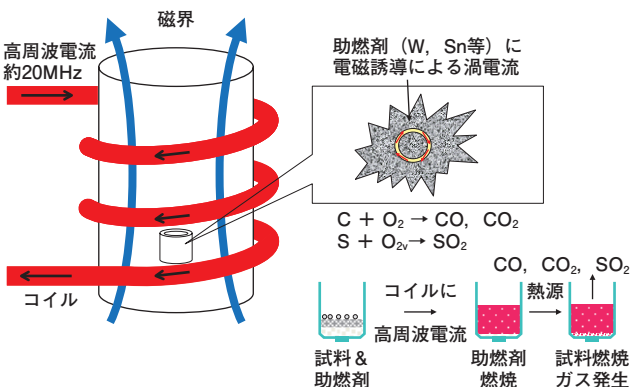


Figure 4 高周波加熱方式

Table 1 助燃剤の発熱

金属	金属酸化物	熱容量 ΔHf (kJ/mol)	融解時粘性 μ × 10 ³ (Pa.s)	役割
W	W ₃ O ₈ /WO ₃	2274/842	—	着火剤, 最初に大きな熱量が発生するが、すぐに温度が下がりやすい
Sn	SnO ₂	580	0.8 (1000°C)	粘性を下げ、流動性を上げ、試料を攪拌する
Cu	CuO	155	3.2 (1150°C)	穏やかな燃焼を行なう 長時間熱が保持される
Fe	Fe ₂ O ₃	821	5.6 (1700°C)	長時間熱が保持される 融解が困難な試料の測定時にWと共に使用される場合が多い

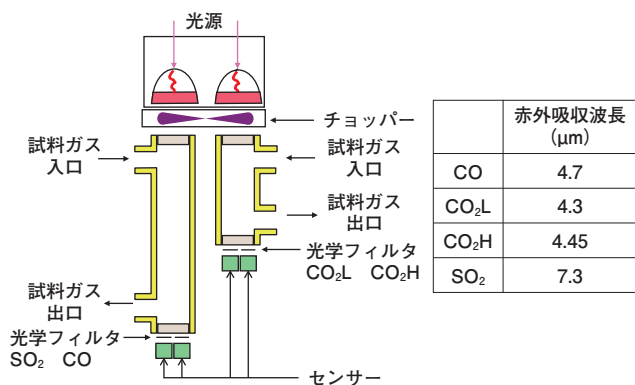


Figure 5 赤外線検出器構造と光学フィルタ

(Figure 5)。非分散赤外線吸収法に使用する検出器・光学フィルタは、長年の技術蓄積により最適化されたものを搭載し、検出感度・安定性に寄与している。

開発の意図とユーザからの意見

今回、炭素・硫黄分析装置EMIAを開発するに当たり、以下の3点に重きをおいた。

- ・ガス分析装置として、どのようなことができるか
- ・どのように使って欲しいか。
- ・過去にいただいている使用者の意見

これらを元に、「誰でも「Pro」レベルの測定が行える」EMIA-Proと、さらに機能向上を図り「Expert」レベルの測定が行えるEMIA-Expertを開発した。

これらの基本共通要素として、1) 燃焼ダストの清掃方法見

Table 2 連続測定後の各エリアのダスト量 (g)

	従来機	EMIA-Expert
ダストフィルタ周辺	3.0	0.9
燃焼管内	3.1	2.8
ルツボ台周辺	0.7	0.04
合計	6.8	3.7

直し、2) 迅速な分析、3) より分かり易い操作性をEMIA-Proを盛り込み、高精度分析に対応する機構をEMIA-Expertに追加する構成とした。

特長の説明

燃焼ダスト清掃機構

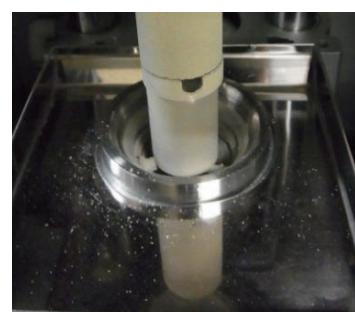
燃焼は高周波燃焼方式において重要な要素であるが、発生するダストは燃焼後の検出ガスを吸着するなどの問題を有している。そのため以前から、分析精度に影響する燃焼炉内清掃はいろいろな方式を試みてきた。従来から用いていた金属ブラシにて燃焼管、ダストフィルタに付着したダストをこそぎ落とす方式を見直し、新たな清掃機構を開発した。新しい清掃機構を用いることでフィルタ部に付着したダストを効率よく除去でき、燃焼炉内の残存ダスト量の低減を実現した (Table 2)。分析に影響するダストを燃焼炉内から排除することができ、「誰でも「Pro」レベルの測定が行える」を実現した。その効果をFigure 6に示す。さらに新たな清掃機構を採用することにより、従来装置に比べ10秒程度時間短縮が可能であり、スループット向上も図っている。



測定開始時



100回測定



200回測定

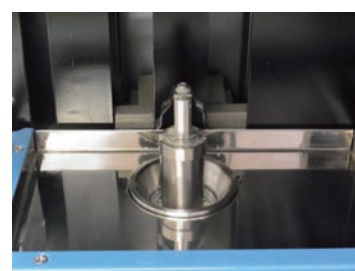
Figure 6



燃焼炉上部



燃焼炉下部



燃焼ダスト排出部

Figure 7 主に保守が必要な箇所

容易な保守

誰でも「Pro」レベルの測定が行える」を実現するためには、簡単・迅速に且つ確実な保守が必要である。従来機での課題、1) 作業個所に手が入らない、2) 作業そのものが多い、3) 工具が必要を踏まえ、これらを排除して装置設計を行い、保守にかかる時間を1/5に短縮した。(Figure 7)

ガス吸着対応

分析精度に影響を与えるガス吸着に対しても基本構造から見直しを実施した。

- 1) ダストとの接触部分の表面積低減
 - ・金属フィルタ面積25%低減
 - ・石英管延長

2) フィルタ加熱機構…Expert専用
炉内清掃後の状態からの硫黄分析において、効果を確認した。Table 3に示すように1 ppm程度の吸着は認められるが従来から1/3に低減している。またフィルタ加熱機構を採用した場合、パラッキ内に含まれ無視できるレベルである。

分かり易い操作性

ソフトウェア開発において、1) 直感的に機能を理解できるアイコン、2) 画面内の情報量を必要最低限で分かり易いことを目的とした。基本画面をFigure 8に示す。使用される場面に応じてタグを切り替えが可能。加えて1) 分析ナビ、2) 保守ナビ、3) トラブルシューティングナビを搭載し、「誰でも「Pro」レベルの測定が行える」を実現している。

高精度分析のために

EMIA-Proでは、基本性能を高める開発を実施したが、より高精度な分析を行うためには、燃焼に使用する酸素ガスも重要な要素である。純度99%~99.99%の酸素ガスボンベでは、炭化水素ガスがおよそ20~30 ppm含まれている。試料燃焼時にこの炭化水素も燃焼し、プラス誤差となって現れる。このため、微量炭素分析においては、99.999%以上の高純度ガスを使用するのが望ましいが、ランニングコストに影響してくる。

高純度炭素分析に重要なことは、炭化水素の除去であり、高純度な酸素を必要としないEMIA-Expertでは、ガス精製器とフィルタ加熱機構を装備し、微量域の炭素・硫黄における高精度分析を実現している。Figure 9に、微量域炭素分析における精製器装着効果を示す。

Table 3 ガス吸着改善効果

EMIA-Pro				EMIA-Expert			
単位: ppm	1サイクル目	単位: ppm	2サイクル目	単位: ppm	1サイクル目	単位: ppm	2サイクル目
	1	11.64	11.93		1	12.02	12.48
	2	12.16	12.31		2	12.16	12.21
	3	12.42	12.13		3	12.56	12.36
	4	11.49	12.42		4	12.57	11.87
	5	11.92	12.06		5	12.78	12.21
	6	12.74	12.31		6	12.41	12.21
	7	12.28	12.23		7	12.53	12.22
	8	12.07	12.20		8	12.11	12.79
	9	12.38	12.06		9	12.59	11.94
	10	12.25	12.00		10	12.66	12.56
X _{N6-10}		12.34	12.16	X _{N6-10}		12.46	12.36
X _S		0.71	0.23	X _S		0.44	-0.12

硫黄吸着量(X_S)は以下の計算式により、算出する。

$$X_S = X_{N6-10} - X_1$$

X_{N6-10}: N=6からN=10までの平均値

X₁: N=1の測定値

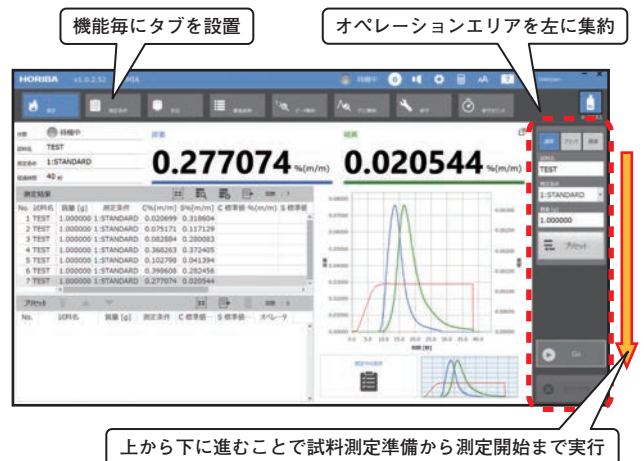


Figure 8 基本画面

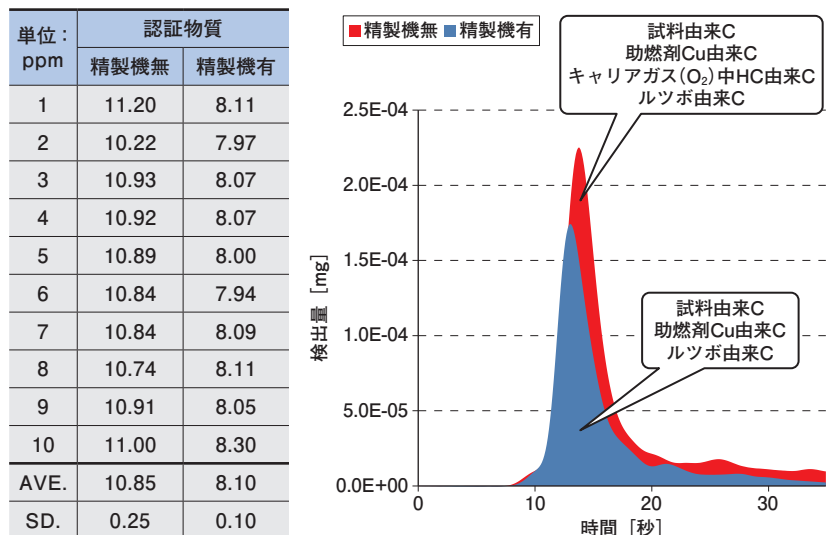


Figure 9 微量域炭素分析における精製器装着効果

おわりに

新型炭素・硫黄分析装置EMIA-Pro, Expertを開発した。今回、①分析できない時間をなくす。②使用者が使い方で悩まない。③使用者の意見を一層取り込む。を基本コンセプトとして開発した。本装置はスタートラインに立ったばかりと考えている。今後も継続的に意見をいただき、ラインナップの拡張とともに、いただいた要求に特化して対応できるアプリケーション開発につなげていきたいと考える。

参考文献

- 【1】 辻勝也, 平野彰弘, *Readout (HORIBA Technical Reports)*, **2**, 73(1991)
- 【2】 井上貴仁, *Readout (HORIBA Technical Reports)*, **37**, 56(2010)
- 【3】 駒谷慎太郎, *Readout (HORIBA Technical Reports)*, **20**, 49 (2000)



井上 貴仁

Takahito INOUE

株式会社 堀場製作所
開発本部 アプリケーション開発センター
科学・半導体開発部



平野 彰弘

Akihiro HIRANO

株式会社 堀場製作所
開発本部 アプリケーション開発センター
科学・半導体開発部
マネジャー