

加熱制御を用いた高周波加熱炉燃焼—赤外線吸収法による
鋼中微量炭素の定量

鞍掛 幸広・肥後 裕一

日新製鋼株式会社
日新製鋼技報 No. 83 別冊
平成14年12月

技術資料

加熱制御を用いた高周波加熱炉燃焼－赤外線吸収法による
鋼中微量炭素の定量

鞍掛 幸広* 肥後 裕一**

Quantitative Analysis of Minute Amounts of Carbon in Steel by Infrared Absorptiometry
after High-Frequency Induction Heating Combustion with Heating Control

Yukihiro Kurakake, Yuichi Higo

Synopsis:

In the quantitative analysis of minute amounts of carbon in steel, carbon adsorbed on the surface of a sample causes a non negligible error in determination. The authors have already clarified the accuracy of the analytical technique of analysis by infrared absorptiometry after electric resistance heating combustion, in which the effect of the adsorbed carbon is eliminated, and this technique has subsequently been established in the JIS standards. Although carbon in steel is conventionally analyzed by infrared absorptiometry after high-frequency induction heating combustion, adsorbed carbon cannot be eliminated using conventional apparatus. In recent years, an analysis apparatus with a high-frequency induction heating furnace having a function of heating control has appeared. The authors examined a new technique of carbon analysis using this apparatus, in which carbon in a sample is separated into contained and adsorbed carbon by controlled heating. In this examination, an analysis accuracy of less than 1 ppm was achieved, which is equivalent to that obtained by the technique using electric resistance heating combustion.

1. 緒言

微量域における鋼中炭素の定量分析においては、試料表面に付着した炭素が重大な誤差要因となる。筆者らは、表面付着炭素の誤差要因を除去した微量炭素分析方法として、電気抵抗加熱炉燃焼－赤外線吸収法を検討し、精度良い定量が可能であることを見出した¹⁾。その後この方法はJISに制定されている²⁾。

一方、一般的な炭素の定量分析法としては高周波誘導加熱炉燃焼方式の赤外線吸収法がある。この燃焼方式は、分析作業の簡易性や自動化などの点で電気抵抗加熱炉燃焼方式より優れており、JISにも採用されている方法で

ある。しかし、従来の高周波誘導加熱炉燃焼－赤外線吸収法では、加熱制御機構がないために、表面付着炭素の影響を除去するためには、予備加熱や電解研磨などの前処理操作が必要であった。

近年、加熱制御が可能な高周波誘導燃焼方式の分析装置が開発されている。そこで、加熱制御可能な高周波誘導加熱炉を組込んだ赤外線吸収法による炭素分析装置を用いて、前処理操作を行うことなく表面付着炭素の影響の除去が可能な微量炭素の定量方法を検討した。

2. 従来の高周波誘導加熱炉燃焼-赤外線吸収法

図1に、従来の高周波誘導加熱炉燃焼方式における試料温度の変化を、電気抵抗加熱炉燃焼方式の場合と比較

*技術研究所 鋼材研究部 鋼材第一研究チーム

**技術研究所 鋼材研究部 部長

して示す。

電気抵抗加熱炉燃焼方式の場合、試料と助燃剤を入れ

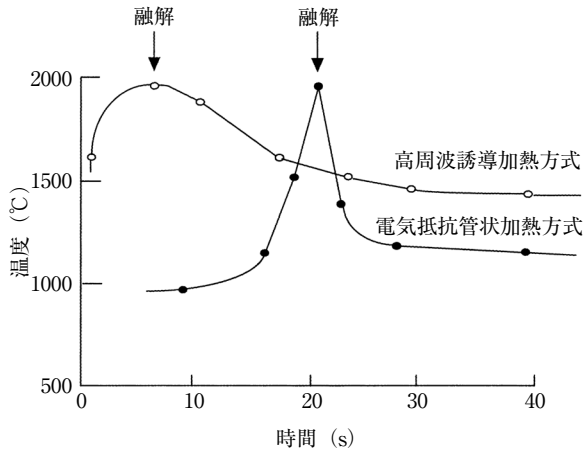


図1 電気抵抗加熱燃焼および高周波誘導加熱燃焼における試料温度の変化

Fig.1 Change in temperature of sample with heating time for electric resistance heating combustion and conventional high-frequency induction heating combustion.

た磁製ボートを約1250°Cに任意に設定した加熱炉内に挿入すると、試料温度はゆっくりと昇温し、その後燃焼

熱が加わると急激に昇温する。一方、高周波誘導燃焼方式の場合、加熱温度を任意に設定することが困難であり、通電開始後数秒で急激に試料と助燃剤が加熱され燃焼を生じる。

上記の両燃焼方式における炭素抽出曲線(赤外線吸収強度の変化)の測定例を図2に示す。

電気抵抗加熱炉燃焼方式の場合、試料の昇温が緩やかであるため、表面付着炭素の抽出ピークと鋼中炭素の抽出ピークが明確に分離可能であることが分かる。なお、外気の巻き込み抽出ピークは、加熱炉への試料装入時に巻き込まれる大気の影響である。これに対し、従来の高周波誘導加熱炉燃焼方式の場合、急激な燃焼を生じるため表面付着炭素と鋼中炭素とがほぼ一緒に抽出され、その分離が不可能である。

3. 実験方法

3.1 分析装置

本実験で使用した炭素分析装置は、(株)堀場製作所製 EMIA-820型であり、燃焼部、計測部、酸素ガス精製器および電子天秤などから構成されている。図3に分析装置のブロックダイヤグラムを示す。高周波加熱炉に送られた酸素ガスによって、分析試料は助燃剤とともに燃焼

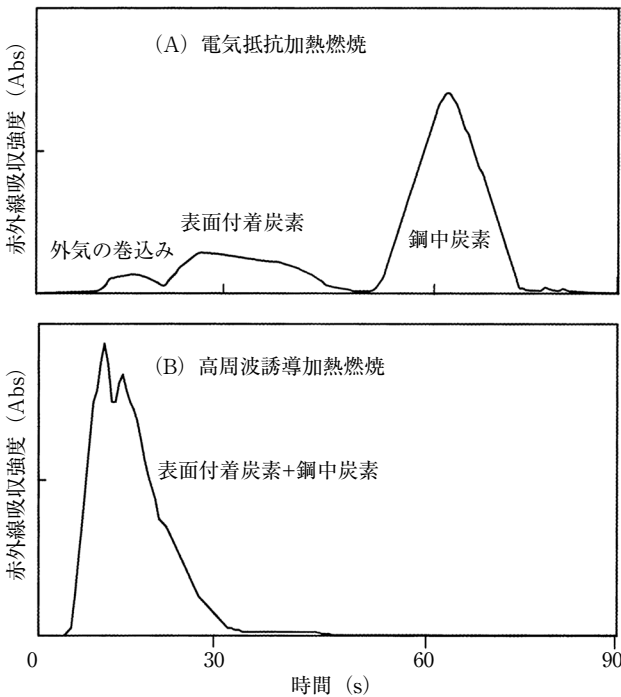


図2 電気抵抗加熱燃焼および高周波誘導加熱燃焼における赤外線吸収強度の変化

Fig.2 Change in absorption intensity with heating time for electric resistance heating combustion and conventional high-frequency induction heating combustion.

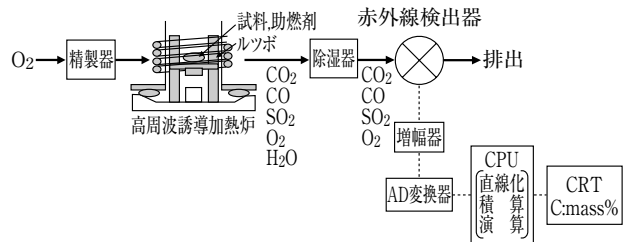


図3 高周波誘導加熱燃焼方式の炭素分析装置の構成

Fig.3 Block diagram of apparatus for analysis of carbon with high-frequency induction heating combustion.

し、発生するCO₂およびCOは、除湿器でH₂Oが除去された後に赤外線検出器に導入される。測定された赤外線吸収強度は、キャリアガス流量等のデータとともに計算機で演算され、鋼中のmass%として炭素含有量が表示される。高周波誘導加熱炉の制御は、従来タイプとは異なり、連続加熱あるいは数段に分けた加熱制御が可能である。

3.2 分析試料

実験には、日本鉄鋼協会標準試料(JSS)を用いると

もに、高周波誘導加熱真空溶解炉によって実験室で溶解した鋼材から採取した試料も用いた。試料の炭素含有量は10~80ppmである。試料重量は約1gを基準としたが、一部ではそれ以下の小片試料も用いた。また試料形状は、JSS試料が円柱状、実験室溶解試料については立方体とした。

なお、助燃剤にはSnを用い、添加量は0.5gとした。

4. 実験結果

4.1 1段目加熱条件の検討

(a) 連続昇温における炭素抽出曲線

まず連続的に試料を昇温させた場合の炭素抽出曲線を調べた。図4は、160sの間に高周波プレート電流を350mAまで増加した時の赤外線吸収強度の変化を示す。

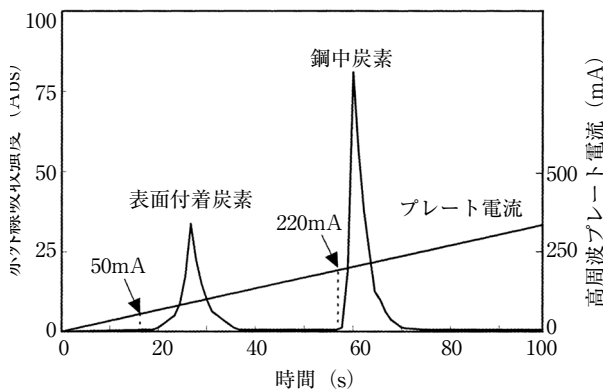


図4 高周波プレート電流を連続的に増加した時の赤外線吸収強度の変化

Fig. 4 Change in absorption intensity with heating time for continuously increase of induction heating output.

炭素抽出曲線には、プレート電流が約50mAおよび約220mAから立ち上がる2つのピークが認められた。前者は表面付着炭素および外気の巻き込みによるピーク、後者は鋼中炭素によるピークと推定され、高周波誘導加熱炉燃焼方式においても、加熱条件を制御すれば、両者の分離は十分に可能であることが分かる。しかし、高周波加熱では、試料形状や粒度によって加熱状態が変化することが予測され両抽出ピークを確実に分離するための境界を明確にしにくいいため、連続加熱ではなく両抽出に対応する条件をそれぞれ明確に設定した方がよい。そこで以下では、1段目の加熱で表面付着炭素を、2段目の加熱で鋼中炭素をそれぞれ分離して抽出する2段加熱法を検討した。

(b) 2段加熱における炭素抽出曲線

2段目の加熱条件をプレート電流値350mA - 保持時間35sの一定条件とし、1段目の加熱条件をプレート電流値140~200mA - 保持時間15~60sで変化させ、炭素抽出曲線を調べた。

図5に各加熱条件における炭素抽出曲線の例を示す。

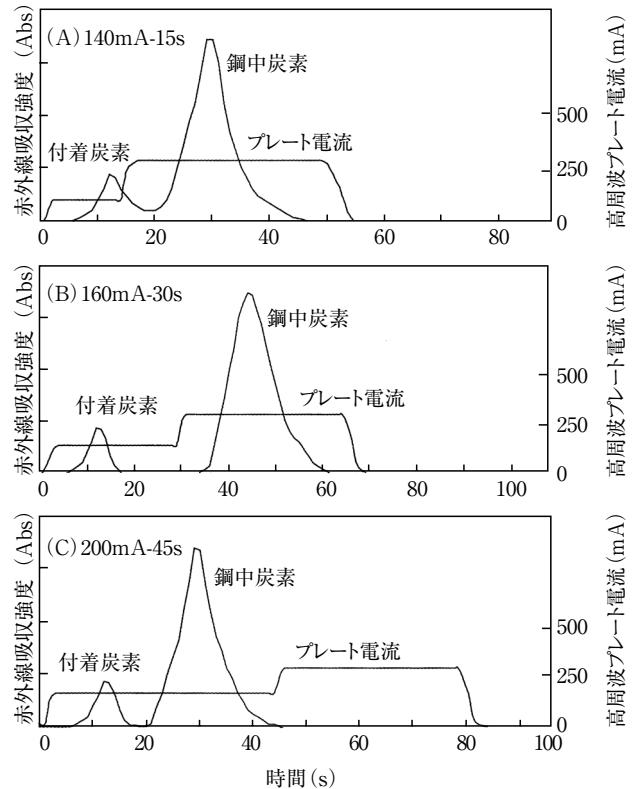


図5 2段加熱における表面付着炭素と鋼中炭素の赤外線吸収強度のピーク

Fig. 5 Peak of absorption intensity from carbon adsorbed on surface of sample and carbon contained in steel on two-stage heating process.

(A)は1段目加熱をプレート電流140mA - 保持時間15sとした場合であるが、表面付着炭素の抽出が1段目加熱で完了しないために、2段目加熱における鋼中炭素の抽出ピークとの明確な分離が得られなかった。(B)は、(A)と(C)の中間の加熱条件であるプレート電流160mA - 保持時間30sの場合であるが、1段目と2段目の加熱における表面付着炭素と鋼中炭素の抽出ピークの明確な分離が得られた。一方、プレート電流200mA - 保持時間45sとした(C)では、1段目の加熱中に鋼中炭素の抽出が既に開始しており、両ピークの分離が不完全であった。すなわち、(A)は1段目の加熱が不足しており、(C)は過大と判断された。

表1は1段目の各加熱条件によるピーク分離性を比較して示す。これより、1段目の加熱条件としては、プ

レート電流140~160mA - 保持時間30~60sが適している
と判断される。

表1 1段目の加熱条件による表面付着炭素と鋼中炭素の赤外線吸収ピークの分離性の比較

Table 1 Separation of absorption peaks from carbon adsorbed on surface of sample and carbon contained in steel for various heating conditions of the first stage. (n=5)

保持時間 (s)	1 段目加熱時の高周波電流値(mA)			
	140	160	180	200
15	×	×	×	×
30	○	○	△	△
45	○	○	△	×
60	○	○	△	×

○：分離良好，△：分離不安定，×：分離不良

4.2 試料の形状、重量および個数の影響

次に、炭素抽出曲線におよぼす試料の形状、重量および個数の影響を調べた。

実験は、試料形状が円柱あるいは立方体で、そのサイズ変更で、重量を0.5~1.5gに変化させた場合と、0.5gの
小片試料の個数によって重量を変化させた場合とについて
行った。1 段目加熱の条件としては、保持時間は30s

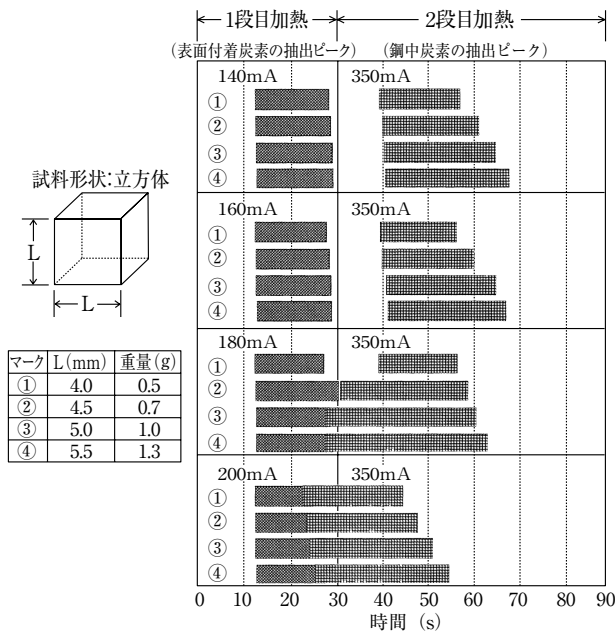


図6 立方体試料の重量変化と2段加熱による各赤外線吸収ピーク出現域の変化

Fig. 6 Variation of the appearance time of each infrared absorption peak in two-stage heating. Sample figure is cubic and sample weight is four varieties.

一定としたが、プレート電流は140~200mAの間で変化させた。また2 段目加熱の条件はプレート電流値350mA - 保持時間35s一定とした。

実験結果を図6~8に示す。図は、1 段目加熱および2 段目加熱で現れるピークの開始と終了の間の範囲を示

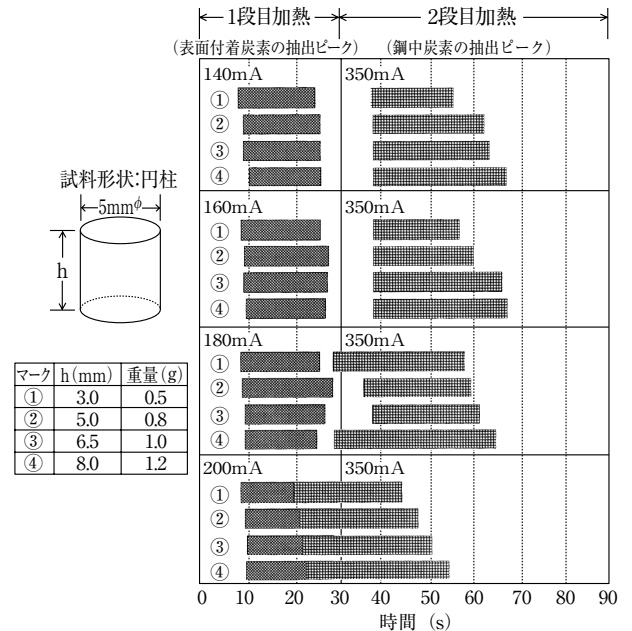


図7 円柱状試料の重量変化と2段加熱による赤外線吸収ピーク出現域の変化

Fig. 7 Variation of the appearance time of each infrared absorption peak in two-stage heating. Sample figure is cylindrical and sample weight is four varieties.

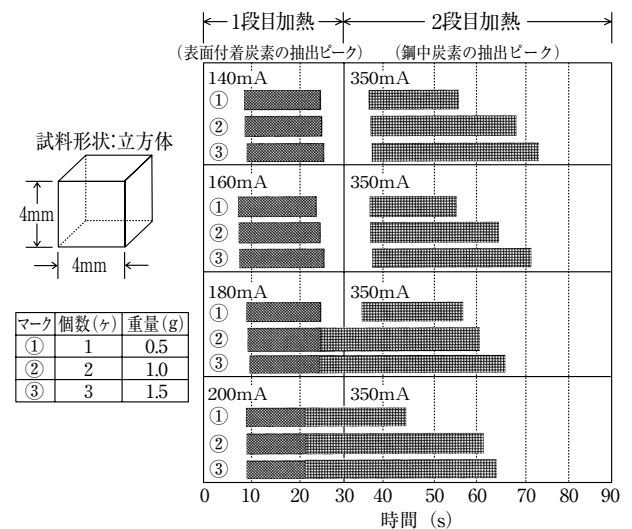


図8 試料個数の変化と2段加熱による赤外線吸収ピーク出現域の変化

Fig. 8 Variation of the appearance time of each infrared absorption peak in two-stage heating. Sample figure is cubic and a number of samples is different.

している。前項で適正と判断された1段目加熱のプレート電流が140～160mAの時、試料の形状と重量および個数によらずピークの分離は良好で、1段目加熱のピーク終了時間および2段目加熱のピーク開始時間に及ぼす影響はほとんどなく、安定した結果を得ることが可能と判断された。

4.3 分析精度

以上の結果をもとに、JSS鉄鋼標準試料を用いて炭素の定量分析を行い、分析精度を調べた。試料は重量約1gの立方体試料であり、1段目加熱をプレート電流160mA－保持時間30s、2段目加熱をプレート電流350mA－保持時間35sの最適条件に設定して定量分析した。また、比較として加熱炉温度1250℃の電気抵抗加熱炉燃焼方式による定量分析も行った。

定量結果を表2に示す。炭素含有量10～80ppmの範囲において、電気抵抗加熱炉燃焼方式による定量結果と同様に、標準値と良く一致し、標準偏差(σ)もほぼ1ppm以下と良好な結果であった。

表2 標準試料の微量炭素の定量分析結果

Table 2 Results of carbon analysis of standard steel samples.
n = 5 (mass ppm)

試料	標準値	高周波誘導加熱燃焼方式		電気抵抗加熱燃焼方式	
		平均値	標準偏差	平均値	標準偏差
JSS. 1005	10	10.0	0.48	10.1	0.30
JSS. 1006	12	11.7	0.27	12.2	0.38
JSS. 1007	24	23.4	0.59	23.4	0.52
JSS. 1008	32	33.1	0.19	32.0	0.24
JSS. 1001	37	37.7	0.54	37.2	0.19
JSS. 1002	83	82.5	1.16	83.0	0.34

5. 結 言

加熱制御が可能な高周波誘導加熱炉燃焼－赤外線吸収法による炭素定量分析装置を用い、鋼中の微量炭素の定量分析方法を検討した結果、以下の結論を得た。

- (1) 加熱条件を適正に制御することにより、表面付着炭素と鋼中炭素による炭素抽出ピークを明確に分離して測定することが可能である。また、試料の形状や重量などの状態が変化してもピークの分離は十分に可能である。
- (2) JSS鉄鋼標準試料を用いた炭素の定量分析において、従来の電気抵抗加熱炉燃焼方式と比べて遜色のない、良好な分析結果が得られた。

参考文献

- 1) 鞍掛幸広, 市岡友之, 田中清之, 長谷川守弘: 鉄と鋼, 78 (1992), p.464
- 2) JIS G1211鉄及び鋼－炭素定量方法 (1995)