



ミニ特集・3

材料分析の高精度化への挑戦

レビテーション融解法を利用した鉄鋼中ガス成分の定量

Determination of Gaseous Elements in Steel by Using Levitation Melting Method

西藤将之
Masayuki Nishifuji新日本製鐵(株) 先端技術研究所
解析科学研究部 主任研究員

1 緒言

近年、鉄鋼精錬技術の進展は著しく、鉄鋼中の不純物、特に鋼材の特性を大きく左右するガス成分は $\mu\text{g/g}$ オーダにまで低減することが可能になってきている。一方、鉄鋼中の微量ガス成分の分析には、表1¹⁾に示すように、試料を適当な雰囲気中で加熱あるいは融解して目的成分を化学的に抽出し、これを検出器に導き測定する方法が広く利用されている。しかし、融解操作で使用するつぼなどの容器が融解した試料により侵食されることによって汚染を発生し、 $\mu\text{g/g}$ レベル以下の低濃度域においては、これが分析値の精度や正確さを悪化させている。さらに、これら容器は一試料の分析毎に交換する必要がある、容器自体のコストがかかるだけでなく、その保管や付着する汚染物質を除去するための前処理などにも手間がかかる。

そこで、著者らは上記の課題を解決する新たな鉄鋼中の微量ガス成分を定量できる分析方法の確立を目的として、ガス成分の抽出に容器などを必要とせず、非接触で試料の加熱・融解が可能なレビテーション融解法を利用する分析方法を検討した。ここでは、鉄鋼中の水素²⁾および窒素³⁾の定量を試みた結果について述べる。

2 レビテーション融解法の原理⁴⁾

レビテーション融解法(levitation melting method)は導電性である金属の浮揚と融解が同時に達成できる技術である。

表1 一般的な鉄鋼中のガス成分の分析法

元素	定量法	原理
C	燃焼-赤外線吸収法	$\text{C} + \text{O}_2 \text{ [燃焼]} \rightarrow \text{CO}_2$
S	燃焼-赤外線吸収法	$\text{S} + \text{O}_2 \text{ [燃焼]} \rightarrow \text{SO}_2$
N	不活性ガス搬送融解-熱伝導度法	$\text{Mm} + \text{Nn} \text{ [融解]} \rightarrow \text{N}_2$
H	不活性ガス加熱抽出-熱伝導度法	$\text{[試料加熱]} \rightarrow \text{H}_2$

図1aのように、被加熱金属を浮揚コイルに挿入し、コイルに高周波電流を通電すると、形成された磁場により金属内にコイル電流と逆向きの電流が誘起される。この誘導電流と磁場との相互作用により、ローレンツ力が試料方表面から試料中心部に向かって働く。このとき、コイルを上部は広く、下部は狭くなるように巻いて、試料に働く力が上部は弱く、下部は強くなるようにすると、試料全体に働く力の合力が上向きとなり金属試料は重力とのバランスを保ちながら浮揚する。

また、同時に誘導電流が金属内を流れる際の抵抗損失によりジュール熱が発生し、金属試料は加熱され融解する(図1b)。この方法は、金属の精錬や融解、凝固などの特性評価、多元系金属の研究などに主に利用されている⁵⁾。

3 鋼中ガス成分の定量

3.1 水素の定量

3.1.1 分析システムおよび操作

本研究では、金属凝固解析用のレビテーション融解装置に自作の分析器具を取りつけ、図2に示すシステムを構築した。

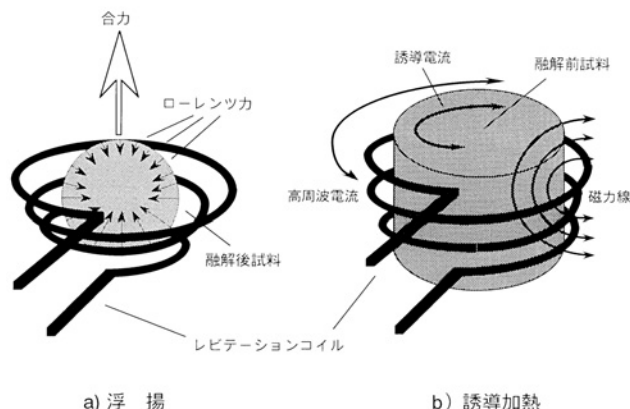


図1 レビテーション融解法の原理

システムは、ガス抽出部（レビテーション融解部）、キャリアガス供給部、検出妨害成分除去部と検出器からなる。

ガス抽出部：鉄鋼水素の抽出は、高周波加熱コイル内側に設置した透明の石英製の抽出セル内で、試料をレビテーション融解して行う。セルは発生したガスの希釈を避けるため、なるべくデッドスペースの無い小型のものとし、ここでは直径16mm、高さ150mmで容積は約40mlのものを使用した。セル内には、浮揚させる前に試料を保持するための試料台を設け、試料浮揚開始後はこれを下げて非接触状態での試料融解を実現する機構とした。

キャリアガス供給部：融解時の雰囲気および抽出したガスを検出器に搬送するためのキャリアガスは窒素ガスを用い、市販の高純度ガスをさらに精製して使用した。

検出妨害成分除去部：試料を窒素ガス中でレビテーション融解する場合、水素以外に一酸化炭素、二酸化炭素、窒素、水が発生する。これらのガスは検出器（TCD：熱伝導度検出器）による水素ガスの検出を妨害するため除去する必要がある。そこで、ガス抽出部の出側にまず一酸化炭素を酸化するための五酸化二ヨウ素、次に二酸化炭素を除去するためのモレキュラーシーブ、最後に水を除去するための過塩素酸マグネシウムを充填したカラムをそれぞれ配し、水素のみが検出器に導入されるようにした。

検出器：水素の検出にはTCDを使用した。検出器の前には、試料が急速に加熱されることによるガス圧の変動を緩衝する

ため、および完全に除去されなかった水素以外の発生ガスを分離するため分離カラムを設けた。

分析操作：鉄鋼試料を抽出セル内の試料台に設置しセル内を窒素で十分に置換する。窒素をセル内に流したまま高周波電流を通電すると、試料は浮揚し始め、これを確認しながら試料台を20mm程度引き下げ、レビテーション融解を行う。試料は融解後、表面張力により球体となり、コイル内の一定位置で安定する。このとき放出される水素をTCDに搬送し、定量する。定量後は、通電を停止し、融解試料を試料台で受ける。

3.1.2 試料の浮揚、温度

鉄鋼中の微量ガス成分の分析において、成分の偏析による影響などを考慮すると試料量は1g程度が適当である。そこで、分析に使用する試料量を1～2gとした。試料形状は浮揚開始時にバランスがとりやすい球体が望ましいが、調整に手間を要することから、円筒形（直径約6mm、高さ約6mm）あるいは立方体（一辺約6mm）とした。試料は融解後、表面張力により瞬時に球体となる。1～2gの試料を石英管中で浮揚させる条件として、高周波電流の出力は、電圧7kV、電流2A（200kHz）が最適であった。この試料の水素の抽出所要時間は、水素の鉄鋼中の拡散速度から1分程度となるが、以後の実験ではレビテーション融解時間は余裕をみて2分間とした。

3.1.3 水素の抽出

図3にレビテーション融解による試料の温度変化と水素濃度6.7 $\mu\text{g/g}$ の試料、および脱水素処理（1,100℃で5時間加熱）をした試料をそれぞれ2分間レビテーション融解したときの水素の検出プロファイルを示す。試料の温度を測定した結果、通電開始後約10秒ほどで融点近傍の1,500℃まで昇温し、さらに10秒で最高の1,620℃まで到達した。このとき、試料中の水素はレビテーション融解後瞬時に放出し始め、そのほとんどが1分以内に終了していることがわかった。脱水素処理した試料の分析では試料からの水素は抽出されていないが、後に述べる理由で生ずるブランクが存在した。同時に抽出される一酸化炭素、水のピークは見られず、カラムによるこれら成分の除去が良好に行われていることも確認された。

3.1.4 検量線

水素濃度が0.4～6.7 $\mu\text{g/g}$ の3種のステンレス鋼試料を用いて本法により水素の定量を行った。水素濃度と信号強度との関係を検量線として図4に示す。得られた検量線は良好な直線となった（相関係数 $r=0.996$ ）。また、一度分析して水

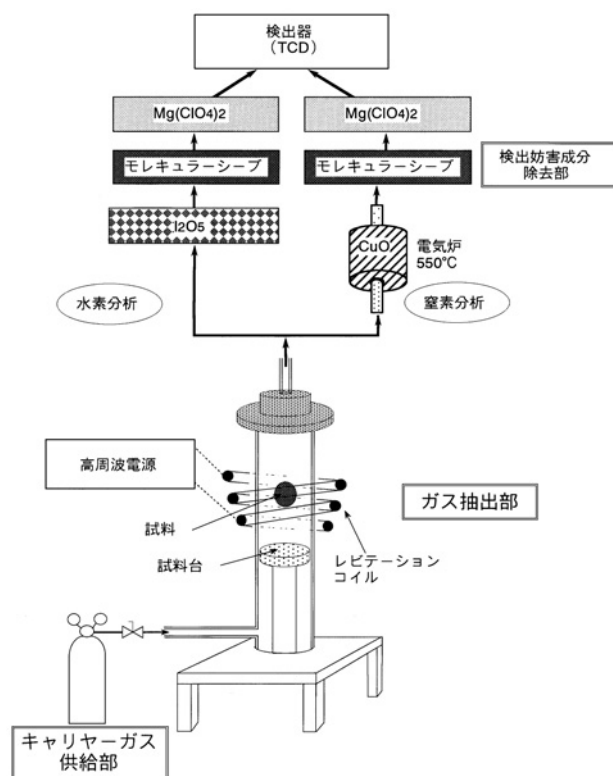


図2 分析システムの概略図

素を抽出した試料を再び本法で分析したところ、検量線のY切片とほぼ一致した ($0 \mu\text{g/g}$ 上の○)。これは、試料中の水素の100%を抽出して分析していることを示している。確認のため、分析を終了した試料を不活性ガス中融解/熱伝導度検出法で測定したところ水素は検出されなかった。このY切片の値は、試料の水素量に換算すると約 $3 \mu\text{g/g}$ に相当するが、抽出セルのから焼き、抽出温度を低下するなどにより低値になる傾向を示した。このことから、ブランクの原因は、加熱された試料の輻射熱により、セルとして使用した石英管壁に付着する水分、あるいは石英内部のOH基の分解により放出された水素であると考えられる。

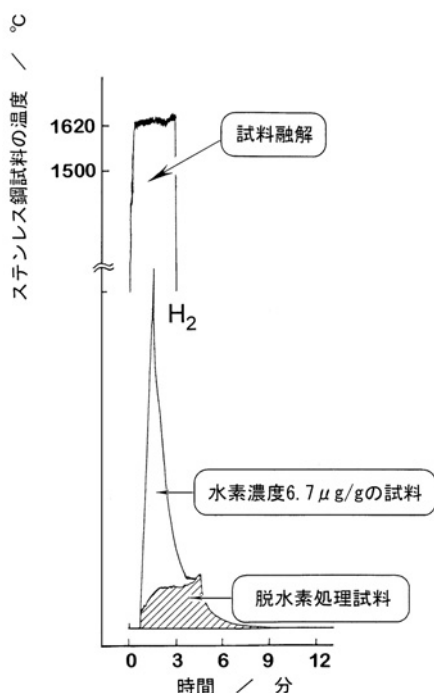


図3 試料の温度変化と水素の抽出プロファイル

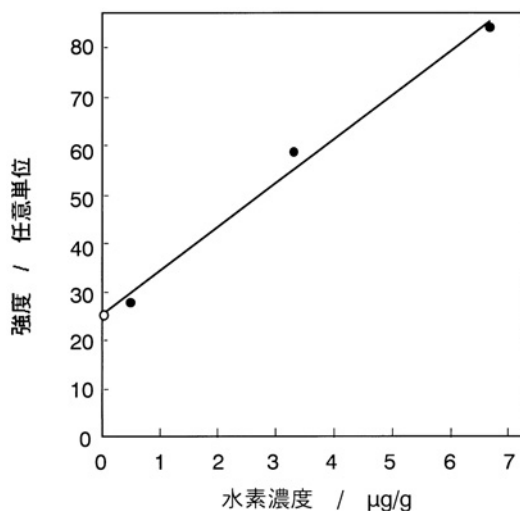


図4 試料中の水素濃度と水素検出強度との関係

3.1.5 鉄鋼中水素の定量

本法により水素濃度標準値 $1.2 \mu\text{g/g}$ のステンレス試料中の水素を定量した結果を表2に示す。定量値は不活性ガス融解熱伝導度法とほぼ一致し、相対標準偏差は約13%と良好であった。抽出セルの構造材質の最適化、搬送経路の短縮、から焼きなどの前処理など、ブランク値の低減を図ることにより、分析精度はさらに向上するものと期待できる。

3.2 窒素の分析

3.2.1 分析システム

窒素の分析に使用したシステムは、水素の分析で使用したものと同様であるが、窒素測定のために雰囲気にはヘリウムガスを用いた。試料形状や分析操作は水素分析の場合と同じである。また、検出妨害成分の除去は、水素に対しては 550°C に加熱した酸化銅に通してこれを酸化して水に変換し、一酸化炭素、二酸化炭素とともに水素の分析と同様のカラムによる除去機構を設けた (図2)。

3.2.2 窒素の抽出

窒素の抽出挙動を調べるために、窒素標準ガスを系内に注入したとき、および鉄鋼試料を5分間レビテーション融解したときの窒素抽出挙動の一例をそれぞれ図5に示す。このときの試料の加熱パターンは水素分析の場合と同様である。検出されたピークはブロードとなり、テーリングを伴う形となった。これは、以下のような理由によるものと推察できる。すなわち、水素の場合は、試料より抽出した水素および標準ガスの水素のピーク形状はほぼ同じであったが、これは水素

表2 ステンレス鋼試料の水素定量結果 (単位: $\mu\text{g/g}$)

本法			参考値	相對標準偏差(%)
定量値		平均		
0.85	0.97	1.12	1.06	1.2
1.17	1.18			13.5

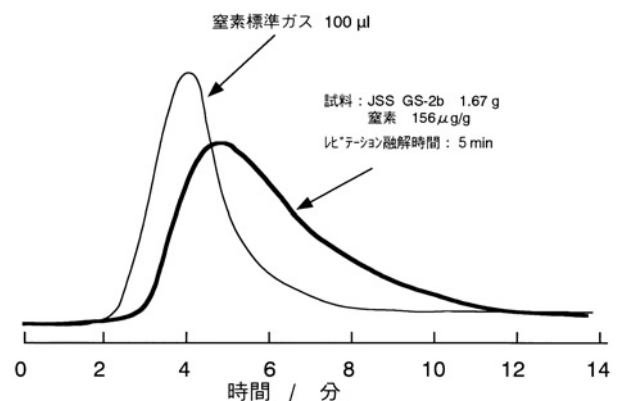


図5 窒素の抽出プロファイル

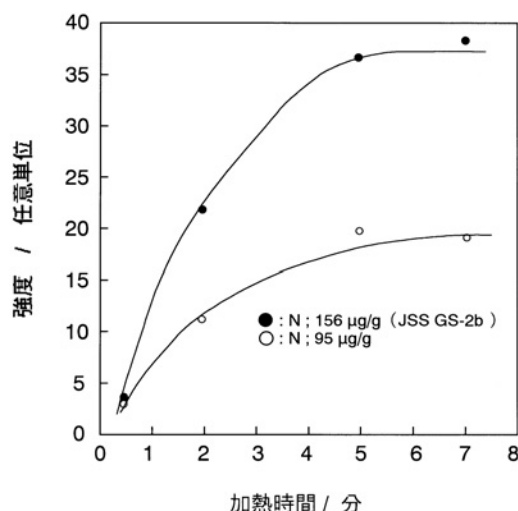


図6 窒素抽出に及ぼすレビテーション融解時間の影響

が溶鋼中において極めて拡散が速く、試料が溶解したときに直ちに放出されているためであると考えられる。一方、窒素の抽出では、溶鋼中の拡散が水素に比べ遅いのに加え、高温で安定な窒化物（窒化アルミ、窒化クロムなど）として存在する窒素の抽出も必要で、これらの影響により抽出挙動が図5のようになったものと考えられる。そこで、窒素の濃度が異なる2種類の試料を用いて、レビテーション融解時間の窒素抽出に与える影響を調べた。結果を図6に示す。5分間のレビテーション融解で窒素抽出量は一定となったことから、本研究では窒素の抽出には5分間のレビテーション融解を行うこととした。

3.2.3 検量線およびブランク値

窒素含有率の異なる鉄鋼試料について、本法により窒素定量を行った。窒素含有率と信号強度との関係を図7に示す。これらの関係は良好な直線となり、相関係数は0.95を得た。また、窒素を十分に除去した試料を用いて本実験でのブランク量を調べたところ、鉄鋼試料に換算してわずかに約0.5 µg/g相当であった。

3.2.4 鉄鋼中窒素の定量

本法により鉄鋼標準試料（JSS GS-5a）中の窒素を定量した結果を表3に示す。定量値は認証値と良く一致し、相対標準偏差も6.5%と良好であった。

4 結言

レビテーション融解法を用いて鉄鋼中のガス成分を定量する新たな分析方法を検討した。本法では、非接触で試料を融解できるレビテーション融解法を利用し、従来法で使用する

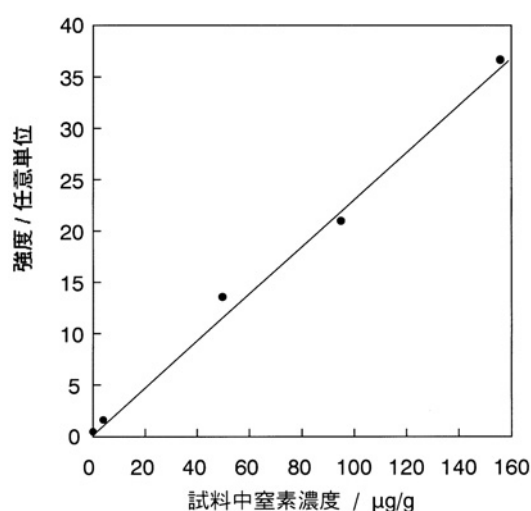


図7 試料中の窒素濃度と窒素検出強度との関係

表3 鉄鋼標準試料（JSS GS-5a）の窒素定量結果（単位：µg/g）

本法				認証値	相対標準偏差（%）
定量値	平均				
15.7 16.9 18.1	17.5±1.1			17.0	6.5
18.2 18.4					

るつぼなどの容器は必要としない。このため、るつぼなどから発生する汚染はなく、高精度かつ正確な定量値を得ることが可能である。さらに、前処理や保管、費用などるつぼの使用に関わる煩雑さを取り除くことも可能である。

本研究では、鉄鋼中の水素および窒素の定量について基礎的な検討を行った。その結果、装置内部からのブランクがまだ存在するものの、現状の分析手法とほぼ同じレベルの分析が十分可能であることが確認でき、レビテーション融解を用いたガス成分分析の有効性が示された。装置の完成度をさらに向上して、ブランク低減などの検討を行うことにより、分析精度の向上が期待できる。

さらに、本法は炭素や硫黄など他のガス成分の分析への適用も可能であり、これらは今後の課題として挙げられる。

引用文献

- 1) 稲本 勇：ぶんせき，(1990)，40.
- 2) M. Nishifuji, A. Ono and K. Chiba：Analytical Chemistry, 68 (1996), 3300.
- 3) M. Nishifuji, M. Fujinami, A. Ono and K. Chiba：Analytical Chemistry, 70 (1998), 2866.
- 4) J. K. Richard Weber, S. Krishma and P. Nordin：J. Met, 43 (1991), 8.
- 5) 佐々健介，浅井滋生：熱処理，30 (1990)，80.

(2001年2月20日受付)