

鉄鋼中極微量ガス分析用るつぼおよび保温材

神森大彦* 山口直治* 菅野秀雄*

Ohiko Kammori, Naoharu Yamaguchi and Hideo Kanno : Crucibles and Thermal Insulators for Vacuum Fusion-Mass Spectrometric Analysis of Microamounts of Gases in Iron and Steel (Vacuum Fusion-Mass Spectrometric Analysis of Gases in Iron and Steel, 2nd Report). The detection limits and the precision of vacuum fusion-mass spectrometric analysis of microamounts of gases in iron and steel are considerably affected by both the blank value of crucibles and thermal insulators and the variation of the blank. Therefore, some kind of crucibles and insulators were compared to reduce the blank value.

The insulating method in which the crucible was wrapped by graphite fiber felt and graphite fiber powder was packed between them showed a lower blank value and made it easy to exchange the crucible and to evacuate the furnace.

The blank value of the graphite crucible was reduced by heating the crucible to red and washing in the boiling solution of sulfuric acid or by making many holes in the crucible, but the blank value obtained varied by each treatment. The glassy carbon crucible was found to be suitable only for small amounts of sample. The porous graphite crucible was best suited to the analysis of microamounts of gases in iron and steel : The blank value of oxygen in this crucible was approximately 1.0 $\mu\text{g}/5$ min, and it was proved that 0.5 g of oxygen could be determined by measuring the blank value before each analysis.

(Received February 7, 1967)

I. 緒 言

最近、真空溶解や真空鋳造の技術が進み、酸素量の非常に少ない鉄鋼が製造されるようになったが、これにともない極微量酸素の鋼の性質におよぼす影響の研究のために、その定量分析が必要になった。微量酸素の分析は、従来の真空溶融法⁽¹⁾⁽²⁾や不活性ガス溶融法⁽³⁾⁽⁴⁾では、定量系の感度および方法上の問題などから、酸素量 10 μg 以下の分析は困難であつた。そこで著者らは鉄鋼中の 10 μg 以下の極微量ガス分析のため真空溶融・質量分析装置を試作し、その定量感度が酸素 0.07 μg 、窒素 0.1 μg 、水素 0.005 μg であることを報告した⁽⁵⁾。しかし黒鉛るつぼおよび保温材からと考えられる空試験値が大きく、かつ変動するので極微量ガス分析は困難であつた。そこで空試験値およびその変動を小さくするために種々のるつぼ、保温材および処理法を検討し、ほぼ満足に使用できるるつぼと保温材が得られたので報告する。

II. 装 置

分析装置は著者らが試作した真空溶融・質量分析法鋼中ガス分析装置⁽⁶⁾を用いた。この装置は真空溶融炉から水銀拡散ポンプで抽出したガスを直接ガスために一定時間捕集し、その成分を直結した質量分析計で分析するもので、分

析所要時間は 30 分である。試料溶融部は Guldner 法⁽⁶⁾にしたがい、石英反応管上部のすり合わせ部には真空用グリースを用い、水冷した。

III. 実 験

1. 各種保温材の検討

高周波誘導加熱溶融の際の保温材として一般に黒鉛粉末 (<200 メッシュ) が使用されているが、極微量ガス分析では空試験値のより少ない保温材が望ましく、るつぼの交換、排気が容易であることも必要である。そこで商品化された黒鉛せいのフェルト、綿、粉末、およびガラス状炭素粉末などについて、保温効果、空試験値および取り扱いの容易さなどを比較検討した。

まず保温効果について、400 kC (出力: 1 kW, 電子科学工業 K K 製) と 2.26 MC (出力: 2 kW, 国際電気 K K 製) の高周波発振器を用いて検討した。使用したるつぼ、透明石英カップの大きさ、および雰囲気をも Table 1 に示す。なおフェルトは 400 kC のときは、1 枚を 1 周あるいは 2 周させて巻いたが、2.26 MC のときは、1 枚で巻くとフェルト自身の温度が上つたので、4 片を円周に沿って、一重あるいは二重においた。こうして得られたるつぼの上昇温度を Table 2 に示す。

Table 2 によれば、保温効果は黒鉛粉末が最もよく、ついで黒鉛せい粉末で、綿やフェルトでは非常に悪い。なお黒鉛せい粉末は非常に飛散しやすく、取り扱いおよび排気操作が面倒であつた。綿およびフェルトでは、2.26 Mc のとき、るつぼ温度が 1100°C で、石英カップも少し赤く

(6) W.G.Guldner and A. L. Beach: Anal. Chem., **22** (1950), 366.

* 八幡製鉄株式会社東京研究所 (Tokyo Research Institute, Yawata Iron and Steel Co., Ltd., Kawasaki)

- (1) 中川: 鉄鋼化学分析全書, **8**(1963), 29.
- (2) 小鹿原: 実験化学講座, **15**(1958), 350.
- (3) M. Codell and G. Norwitz: Anal. Chem., **30**(1958), 524.
- (4) 水島, 磯部: 学振 19 委 6139 (1961).
- (5) 神森, 山口, 菅野: 本誌, **31** (1967), 679.

なるほど高温になつた。400 kC でのフェルト+粉末 (るつぼを黒鉛せいのフェルト (厚さ: 5 mm) を巻き、その間に試験値を含んだ空焼き直後の空試験値からみると、黒鉛せいの粉末が最も小さく、フェルト+粉末がそれについてい

Table 1 Size of crucibles and supporting cups.

		Materials	Diameter (outside) (mm)	Height (mm)	Thickness (mm)	Induction heater	Atmosphere
Crucibles	A	Graphite	14	30	3	400 kc 1 kW	Vacuum
	B	Glassy carbon	20	30	2		
	C	Graphite	20	48	4	2.26 Mc 2 kW	Argon (1 atm)
	D	Graphite	27	40	5		
Cups	E	Silica	35	55	2	400 kc 1 kW	Vacuum
	F	Silica	44	65	1.5	2.26 Mc 1 kW	Argon

Table 2 Effect of thermal insulation.

1. Induction heater: 400 kc, 1 kW (Vacuum)

Crucibles	Thermal insulators	Anode voltage	Anode current	Temp. of crucible
A	Graphite powder (200 mesh)	3000 (V)	600 (mA)	2300 (°C)
B	Graphite powder (200 mesh)	3000	600	2200
B	Glassy carbon powder (100 mesh)	3000	650	1800
B	Glassy carbon powder (150 mesh)	3000	750	2000
B	Graphite fiber powder (150~250 mesh)	3000	700	2300
B	Graphite fiber cotton	2700	800	1800
B	Graphite fiber felt (wrapped double)	2700	800	1800
B	Graphite fiber felt (outside) + Graphite fiber powder (inside)	3000	800	2200

2. Induction heater: 2.26 Mc, 2 kW (Argon at 1 atm)

D	Graphite powder (200 mesh)	155 (V)	310 (mA)	1400 (°C)
D	Graphite fiber felt	155	330	1280
D	Graphite fiber cotton	155	360	1100
C	Graphite fiber felt (wrapped double)	155	360	1410

Table 3 Blanks after outgassing.

Crucibles	Thermal insulator	Outgassing		Blanks (μ L)		
		Temp. (°C)	Time (hr)	Oxygen	Nitrogen	Hydrogen
Graphite EG5-BF	Graphite powder	2300	6	1.3	0.8	3.5
	Graphite fiber powder + felt	2300	3	0.2	0.4	1.4
Glassy carbon GC-30	Glassy carbon powder	2000	10	0.1	0.6	2.6
	Graphite fiber powder	2200	10	0.1	0.3	0.3
Glassy carbon GC-30 S	Graphite fiber powder	2200	10	0.1	0.1	0.1
	Graphite fiber powder + felt	2200	3	0.1	0.3	0.3

(Extracted at 1700°C, for 5 min)

黒鉛せいの粉末を約 1 mm の厚さにつめたものは保温効果は多少低い、十分使用できた。またこれはるつぼの交換が容易で、排気時の粉末の飛散が少なく、排気が迅速にできるなど作業性が高かつた。

保温材の空試験値は単独には測定できなかつたので、明確な判定はできなかつたが、Table 3 に示したるつぼの空

る。なお各保温材の発光分光分析による定性分析結果を Table 5 に示したが、この不純物元素と空試験値との間には直接の関係はないように思われる。

以上の結果、著者らは極微量ガス分析用として、黒鉛せいのフェルト+粉末を使用することにした。

2. るつぼ

るつぼとしては一般に高純度黒鉛るつぼが使用されており、脱ガス処理は高温(約 2300°C)で長時間継続加熱による。脱ガス処理は高温(約 2300°C)で長時間継続加熱による。灰分の除去が困難なため、高純度品質の粉末を用いなければ、長時間の加熱処理後もなお比較的大きい空試験値を示し続けると考えられている。しかし前節でのべたように、空試験値は保温材中の不純

Table 4 Physical properties of materials of crucibles.

Materials	High purity graphite	Porous graphite		Glassy carbon	
	EG 5-BF	YAD	GAD	GC-20	GC-30
Manufacturers	Nippon carbon			Tokai electrode	
Apparent density (g/cc)	1.75	1.60	1.50	1.47~1.50	1.44~1.47
Apparent porosity (%)	18	25	32	1~3	3~5
Flexural strength (kg/cm ²)	350	200~300	200	1000~1200	500~600
Thermal conductivity (kcal/m·hr·°C)	100	110		7~8	13~15
Electrical resistivity (ohm-cm)	1.3 × 10 ⁻³	1.1 × 10 ⁻³	1.2 × 10 ⁻³	4.0~4.5 × 10 ⁻³	3.5~4.0 × 10 ⁻³
Ash (%)	0.002	0.03	0.06	0.1~0.2	0.10

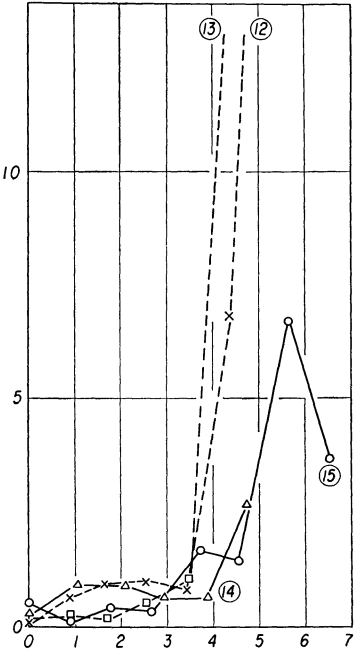
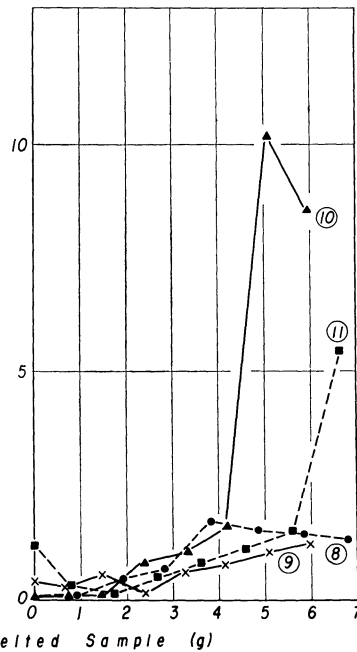
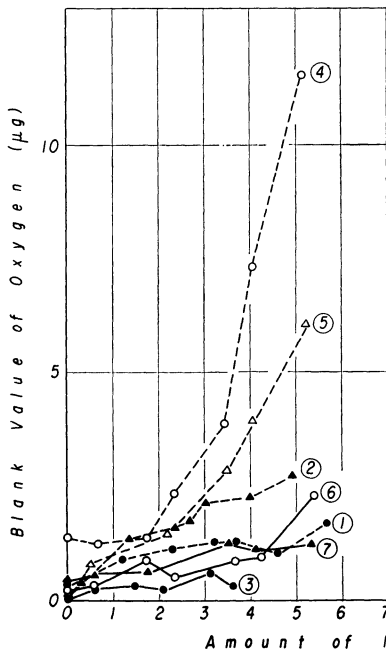


Fig.1 Effect of the amount of melted sample on the blank value of oxygen. Extraction: Temp. 1700°C, Time 5 min.

Samples: Hard steel wire rods
Crucibles: High purity graphite
①② EG 5-BF (A) not pretreated
③ // heated and washed
④⑤ EG 5-BF (B) not pretreated
⑥⑦ // heated and washed
⑧⑨ // drilled
⑩ // drilled and heated
⑪ // drilled, heated and washed

Fig.2 Effect of the amount of melted sample on the blank value of oxygen. Extraction: Temp. 1700°C, Time 5 min.

Samples: Hard steel wire rods
Crucibles: Glassy carbon
⑫⑬ GC-30
⑭⑮ GC-30 S

つて行なわれている。この方法では、るつぼ中の微量灰分は加熱処理の初期に除かれるが、るつぼの周囲の保温材中

示し続けると考えられている。

しかし前節でのべたように、空試験値は保温材中の不純

物には直接関係があるとはいえず、不純物の多い粉末を用いても、空焼き直後はきわめて低い空試験値が得られてい

一般に用いられている黒鉛るつぼの未処理のもの、つぎの処理を施したものについて、空試験値の試料溶解量に

Table 5 Semiquantitative analysis of crucibles and

Materials		Manufacturers	Al	As	B	Ca	Co	Cr	Cu	Fe	
Crucibles	High purity graphite	EG 5-BF (A)	Nippon Carbon	±		±	+	-	-	±	+
		EG 5-BF (A) washed		±		±	±	-	-	±	±
		EG 5-BF (B)		+			+	-	±	±	+
		EG 5-BF (B) washed		+			±	-	±	±	±
	(For nuclear application)	Hitachi Carbon	±		-	±	-	±	±	+	
	Porous graphite	YAD	Nippon Carbon	+		±	+	-	-	±	+
		GAD		+		±	+	-	-	±	+
	Glassy carbon	GC-20	Tokai Electrode	+			+	±	+	+	+
		GC-30		+			+	-	±	±	+
GC-30 S		+				+	-	±	±	+	
Insulators	Graphite	(Powder)	Nippon Carbon	-	-	-	-	-	-	±	
	Glassy carbon	(Powder)	Tokai Electrode	+	-	-	+	-	-	+	+
		(Powder)		+	-	+	+	±	±	+	+
		(Felt)		+		+	+	-	±	±	+
		(Cotton)		±		+	+	-	-	±	±

る。これらのことから空試験値の直接の原因はるつぼにあると考えられる。

前述のように長時間の脱ガスによつて、空焼き直後の空試験値は相当減少させることができる。しかし、試料をるつぼに投入、熔融し、一定時間ガス抽出を行なった後の空試験値を詳細に調べたところ、るつぼ内の熔融試料量が多くなるにつれて空試験値は不規則ながら増加の傾向を示し、溶解量がるつぼ容量の90%近くで、約20μLに達することもあった。この程度のガス量は酸素含有率が数10ppmの試料ではあまり影響がないが、10ppm以下の微量では大きい誤差となる。

保温材からの空試験値は溶解量には無関係と考えられるので、空試験値増加の原因としては、るつぼおよび試料からのガス抽出不完全が考えられる。

そこでまずるつぼに含まれている不純物の金属酸化物および吸蔵ガスを対象として、るつぼに種々の処理を施し、あるいは新しい種類のるつぼについて検討した。

使用したるつぼの物理的性質およびその不純物の発光分光分析による半定量分析結果をTable 4およびTable 5に示す。

(1) 高純度黒鉛るつぼ

対する変化を調べた結果をFig. 1に示す。

るつぼの処理方法

(a) 黒鉛るつぼを石英皿上で、酸素バーナーにより30分間赤熱し、冷却後、還流冷却器のついた三角フラスコに入れ、硫酸(1+1)で約20時間煮沸する。その後蒸留水で酸性を示さなくなるまで洗浄し、洗浄後再び石英皿に移し、酸素バーナーで約20分間赤熱する⁽⁷⁾。

(b) 黒鉛るつぼに直径1mmのドリルで、できるだけ多くの小孔をあける。

(c) (b)のように小孔をあけたるつぼを酸素バーナー上で約20分間赤熱する。

(d) (b)のように小孔をあけたるつぼを(a)と同じく赤熱、硫酸洗浄する。

Fig. 1の結果からつぎのことがわかった。

(1) 黒鉛るつぼの空試験値およびその試料溶解による増加は、赤熱・硫酸洗浄処理によつて減少させることができる。

(2) 小孔を多くあけたものは、赤熱・硫酸洗浄処理したものと同程度の空試験値となる。小孔をあけ、さらに赤熱、

(7) A. H. Staud and A. E. Ruehle; Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 10(1938), 59.

あるいは赤熱・硫酸洗浄したものも同じであつたが、空気中での赤熱のため、るつぽは犯され、表面がザラザラにな

insulators by emission spectrometry.

Mg	Mn	Mo	Na	Ni	P	Pb	Si	Sn	Ti	V	Zn
±	±					±	+		±	-	
±	-					±	+		±	-	
+	±	-	±	±		±	+	±		-	±
+	±	-	±	-		±	+		±	-	
±	±	-	±	±		±	±	±	-	-	±
+	+	+	+	-			+	-	+	+	±
+	+	±	+	±			+	-	+	+	±
+	+	±	±	±		±	+	+		-	±
+	±	-	±	±		±	+	±		-	±
±	±	-	-	-	-	-	±	-	-	-	-
+	+	-	-	±	-	-	+	-	-	-	-
+	+	-	-	+	-	±	+	±	+	+	±
+	+	-	±	±		-	+	-	+	±	±
±	±	-	±	-		-	+	-	-	-	-

Table 6 Temperature of crucibles by heating with RF induction.

Crucibles	Frequencies capacities	Atmospheres	Insulators	Voltage of anode	Current of anode	Temperature
EG 5-BF	2.26 Mc 2 kW	Argon	Graphite powder	220 V	310 (mA)	1900 (°C)
YAD					360	1800
EG 5-BF	400 kc 1 kW	Vacuum	Graphite powder	3 kV	600	2300
YAD						2300
EG 5-BF	400 kc 1 kW	Vacuum	Graphite fiber felf + Graphite fiber powder	3 kV	600	2200
YAD						2200
GAD						1900

ると同時に壁も薄くなり、溶融量が多くなると試料は外へ流れ出て、空試験値は高くなつた。

(3) 黒鉛るつぽの空試験値およびその溶融量に対する変化は製造ロットによつて異なる。

赤熱・硫酸洗浄したものは Table 5 に示すように不純物は減少しているが、それと不純物に対しては無処理で小孔を多くあけたるつぽがほとんど同じ空試験値であるということから、空試験値の原因は不純物のみとは考えられない。むしろ空気中での赤熱のため、表面層が犯されると同

時に、内部も多少犯され、多孔性を増し、内部のガスが脱けやすくなつたため、空試験値は黒鉛の純度より気孔率に関係するものと思われる。

(2) ガラス状炭素るつぽ

試料溶融量に対する空試験値の変化を Fig. 2 に示すが、投入試料数が 5~6 個 (溶融量 3~4g) までは黒鉛るつぽと比較して空試験値は小さく、その変化も少ない。しかしそれ以上になると急激に増加する。

ガラス状炭素るつぽの空焼きによる空試験値の変化を観察すると、わずか 1 時間でほとんど十分に脱ガスが行なわれ、それ以上空焼き時間が長くても空試験値はわずかに減少する傾向を示すのみで、不規則な変化を示した。空焼き後のるつぽの断面を観察すると、1 時間では表面層に薄く結晶が生じはじめ、時間が長くなるにつれて黒鉛化が進み、24 時間ではほとんど全部が黒鉛化されていた。

以上のことから、無定形のガラス状では、表面に吸着されているガスのみが容易に脱着され、内部に吸蔵されているガスや酸化物の還元によつて生成されたガスはほとんど外部へ放出されないの、短時間で空試験値は小さくなる

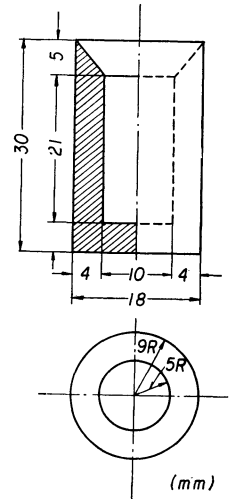


Fig. 3 Porous graphite crucible.

と考えられる。しかし、時間とともに黒鉛化が進めば、ガラス状より多孔性が増し、吸蔵ガスや生成ガスが徐々にるつぽ表面に出てくるので、空試験値は空焼き時間に対して不規則になると考えられる。また、ある試料溶融量に達したとき、急激に空試験値が増すのは、このるつぽが黒鉛化されても非常に密度が高いので、内部のガスは容易に脱けきらず、溶融試料による侵食が進み、この脱ガスされていない層に達したときと考えられる。しかし、ガラス状炭素るつぽは、短時間で十分低い空試験値が得られるので、少

数試料の迅速分析に適している。

(3) 多孔性黒鉛るつぼ

高純度黒鉛るつぼおよびガラス状炭素るつぼの実験から、空試験値はるつぼの純度より気孔率に関係すると考え、より多孔性の黒鉛製品で実験を行なった。Table 4 および 5 の YAD, GAD は水銀整流管の陽極材料として一般に用いられているが、それで Fig. 3 のようなるつぼを作った。これらは電気比抵抗が小さいので、高周波誘導加熱で十分高温に加熱できるかどうかを検討した。Table 6 に示すように、GAD は 1900°C までしか加熱されなかつたが、YAD は従来のるつぼとほとんど同じに加熱できた。

空試験値の試料溶解量に対する変化を Fig. 4 に示す。

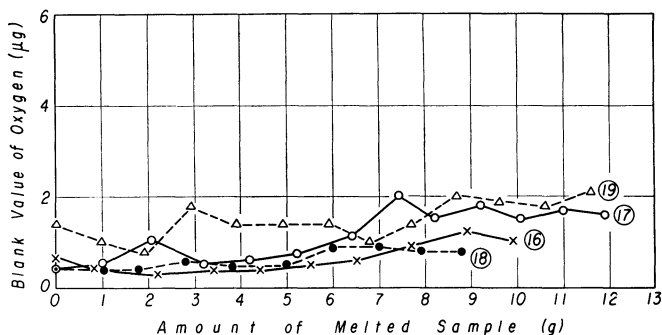


Fig. 4 Effect of the amount of melted sample on the blank value of oxygen.

Extraction: Temp. 1700°C, Time 5 min.

Samples: Hard steel wire rods, Mild steel wire rods

Crucibles: Porous graphite

(16)(17) YAD (18)(19) GAD

YAD および GAD は他のるつぼに比較して不純物が多いにもかかわらず、空試験値の変化はあまりみられなかつた。この場合の空試験値 (1700°C, 5 分間抽出) の平均は酸素: 1.0 µg, 窒素: 1.4 µg で、その標準偏差はそれぞれ 0.3 µg

Table 7 Determination of oxygen in steel.
(% by wt)

Exp.No.	Hard steel wire rods	Stainless steel	Cold rolled steel sheet
1	0.0010	0.0065	0.00021
2	0.0011	0.0064	0.00026
3	0.0013	0.0061	0.00027
4	0.0011	0.0076	0.00033
5	0.0013	0.0057	0.00026
Mean value	0.0012	0.0065	0.00027
Mean value* on cooperative study	0.0020	0.0066	

Extraction: Temp. 1700°C, time 5 min.

Sample weight: approx, 1g

* By results of cooperative study at the 9th committee of Japan Society for the Promotion of Science

および 0.7 µg であつた。

試料は熔融したときの空試験値が、空焼き時間によつて変化するかどうかを 3 時間と 10 時間空焼きしたるつぼで検討したところ、窒素は 10 時間の空焼きでほとんどなくなつたが、酸素はほとんど差がなく、作業能率の点から 3 時間で十分と考えられた。

IV. 分 析 例

以上の実験から極微量ガス分析には YAD および GAD が適当であると考え、微量ガス試料について YAD および GAD るつぼを用いて酸素分析を行なった。その結果の一部を Table 7 に示す。共同実験試料の硬鋼線材の分析値に差が見られるが、他所の分析装置の定量下限が約 10 ppm であるので、本実験の結果が誤りとはいえない。S.P 材の分析では 2 ppm 前後の試料を精度よく分析できた。

V. 結 言

以上、鉄鋼中極微量ガス分析においては、空試験値が定量精度に大きい影響をおよぼすので、空試験値を減少させるため、種々の保温材およびるつぼについて検討した。

保温材からの空試験値はそれほど大きくなく、保温材の純度とは直接の関係はみられなかつた。種々の保温材でほとんど差がなかつたが、るつぼを黒鉛せいのフェルトでまき、

るつぼとフェルトの間に黒鉛せいの粉末をつめた保温法が空試験値も低く、るつぼの交換、排気が迅速にでき、作業性のよいことがわかつた。

るつぼの空試験値についてつぎの結果が得られた。

(1) 空試験値は試料溶解量の増加にともなつて増加するが、黒鉛るつぼ中の不純物量とは直接の関係はない。

(2) 黒鉛るつぼを赤熱・硫酸洗浄あるいは小孔をあけることによつて空試験値およびその増加を小さくすることができる。

(3) ガラス状炭素るつぼは試料量の少ない場合の空試験値は小さいが、現在のところ 3~4g 以上になると空試験値が大きくなり使用できない。

(4) 多孔性黒鉛るつぼは空試験値も小さく、試料溶解量による変化も小さいので、極微量ガス分析に最も適している。酸素の空試験値は約 1.0 µg/5 min で、試料ごとに空試験値を測定すれば 0.5 µg の酸素を相対誤差 30% 以内で分析できる。

なお高純度黒鉛を用いて気孔率の高いるつぼを作れば、さらに空試験値は小さくなり、装置の感度と相まつてさらに微量のガス分析ができると考えられる。