

酸素と窒素の形態別分析に関する従来の知見と今後の課題

塗 嘉夫 *1・伊勢 知子 *2

Present and Future of Fractional Analysis for Oxygen and Nitrogen in Steel
Yoshio Nuri and Tomoko Ise

Synopsis: For further development of clean steel production technologies and its cleanliness evaluation methods, the demand for the fractional measurement of oxygen in various oxides is increasing. In this paper, present state of fractional analysis for oxygen and nitrogen in steel by vacuum fusion and the inert gas fusion methods was reviewed. Consequently, the extraction temperature and appearance order of oxygen in various oxides at heating and the precise measurement of bulk oxygen were discussed. The development of experimental apparatus for fractional analysis was also desirable.

Key words: oxide inclusion; nitride; fractional analysis; vacuum fusion; inert gas fusion.

1. 緒言

鋼材の清浄性を評価する手段や方法は多種多様であるが、中でも酸素分析方法の有用性は古今東西を問わず極めて大きいことは論を待たない。最近の鋼材特性におよぼす非金属介在物の量、組成や大きさの影響に関する研究の著しい進歩により、鋼材の用途によって異なるものの、介在物や酸素の総量よりはむしろある特定の組成や大きさの介在物が鋼材の加工性や寿命を決定づける場合の多いことが明らかになってきた。このような技術進歩により、酸素分析にも全酸素量の定量だけでなく、酸化物や窒化物の形態別分析のニーズが高まってきている。

ここでは、真空溶解法と不活性ガス融解法による酸素および窒素の形態別分析技術の従来の知見を整理し、本分野の今後の技術課題を明確にしたいと思う。

2. 酸素の形態別分析

2・1 L.Reeveの研究¹⁾ (1934)

酸素の形態別分析に関する研究は1930年代に見られる。L.Reeveの論文は酸素の形態別分析に着目した本分野の比較的初期の研究の一つと推測される。本研究は溶接金属の物理的性質におよぼす酸素、窒素、水素ガスの影響についてなされた。溶接金属中のFe酸化物とMn酸化物はシリカ、アルミナに比べかなり有害である。このために、これらの酸化物を分離して測定することが望まれるようになった。

FeOの炭素による還元温度は1000℃以下、シリカやアルミナのような酸化物の還元は難しいため、かなりの高温が必要であること、耐火物系酸化物は低温では還元が不完全であることから、1600℃まで近づけて分析することが一般的であった。L.Reeveはこのような知見を基に以下の4種類の鋼中の酸化物系介在物の識別法について、真空溶解法を用いて実験した。

1. 鉄鋼塊
2. アルミニウムで脱酸された鉄鋼塊
3. フェロシリコンで脱酸された鉄鋼塊
4. フェロマンガンを脱酸された鉄鋼塊

得られた結果をTable1に示した。炭素による還元温度はFe酸化物の場合は1050℃、Mn酸化物の場合は1050～1150℃、Si酸化物の場合はこれらの低温でのガス発生はなく1300℃までの急速な分解は見られなかった。酸素のほとんどがアルミナと推定されるアルミニウムキルド鋼塊は1500℃を越える温度までのガス発生量はきわめて少なかった。ほとんどの試料で少量のアルミナを含んでいた。

酸化物の正確な分解温度を確認するため、既知の組成の粉末酸化物を少量、Fig.1に示

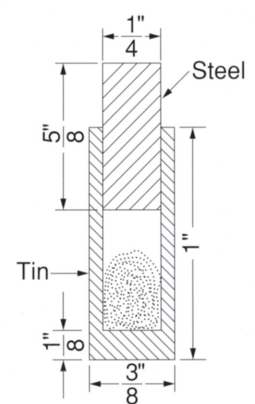


Fig.1. Tin capsule¹⁾.

*1 技術研究所 プロセス研究グループ, 工博

*2 技術研究所 プロセス研究グループ

Table1. Test results of fractional vacuum analysis of steel samples containing known oxide inclusions¹⁾.

Specimen No.	Description*	Temp. of Reduction, Deg. C.	Gases Evolved, Percentages by Weight		
			O ₂	N ₂	H ₂
1	Oxidized ingot iron melt.	1050	0.165		0.00056
		1300	0.002		
		1570	0.010	0.004	0.00054
2	Oxidized ingot iron deoxidized with aluminum.	1050	0.006	0.003	0.0004
		1300			
		1570	0.039	0.002	
3	Oxidized iron deoxidized with ferrosilicon.	1050			
		1200			
		1300	0.058	0.002	0.0006
		1570			
4	Oxidized iron deoxidized with ferromanganese.	1050 to 1150	0.073	0.007	0.0028
		1300	0.008		0.0001
		1570	0.030	0.004	0.0006

CHEMICAL ANALYSIS OF SPECIMENS				
Specimen No.	Percentages			
	C	Si	Mn	Al
1	0.025	0.01	Trace	Trace
2	0.025	0.02	Trace	0.186
3	0.034	0.71	Trace	
4	0.025	0.01	0.35	Trace

*The specimens of oxidized ingot iron mentioned do not refer to specimens from the same melt.

Table2. Reduction of powdered oxides by carbon¹⁾.

Oxide	Temperature of Reduction, Deg. C.	Percentage Yield of Oxygen Collected as CO.
Iron oxide	1000—1050	97.3
Manganous oxide	1150	86.9
Silica	1300	100.0
Alumina	1550—1600	75.0

したような小さな錫カプセルに挿入し鋼プラグで封入した試料を用いて実験した。Table2が実験結果である。Table1の結果と大差ないことが分かる。

さらに、結合形態には言及していないが、上記の酸化物のガス抽出温度毎に窒素と水素も分析している。

L.Reeve¹⁾との類似の研究としてS.L.Hoytら²⁾の研究がある。彼らは上述の四つの酸化物の抽出温度を参考にして、リムド鋼、アルミニウムキルド鋼およびシリコンキルド鋼の酸素の形態別分析を行った結果を報告している。

2・2 H.A.Slomanらの研究^{3, 4)} (1951)

H.A.Sloman^{3, 4)}は非鉄金属、合金や粉末中の酸素、窒素、水素のガス測定の広範な研究を行った。Al₂O₃の実験的ガス抽出温度を1600℃とし、この温度でAl₂O₃と平衡するP_{CO}を2.4mmHgとし、これを基準にして各酸化物 (MoO₂, SiO₂, VO, Al₂O₃, ZrO₂, UO₂, TiO, ThO₂) の平衡温度を熱力学

的計算により算出している。計算結果はTable3に示した通りである。

Table3. Temperatures at which the equilibrium pressure of CO over various oxides is 2.4 mmHg⁴⁾.

Oxide	Temp., °C.
MoO ₂	< 1550
SiO ₂	< 1550
VO	< 1550
Al ₂ O ₃	1600
ZrO ₂	1640
UO ₂	1710
TiO	1770
ThO ₂	1950

2・3 後藤らの研究⁵⁾ (1956)

強力鋳鉄の研究などが進むにつれて、全酸素量のみなら

Table4. Results of oxide analysis in Kamaishi pig iron. [C 2.55%, Si 2.05%, Mn 0.46%, Ti 0.22%, P 0.150%]

Oxide	Fractional vacuum fusion method (%)		Electrolytic method (%)		Chlorination method (%)	
FeO	0.008	0.009	0.014	0.025	0.028	0.034
MnO	0.005	0.004	0.001	0.001	0.004	0.005
SiO ₂	0.008	0.007	0.009	0.009	0.006	0.010
Al ₂ O ₃	0.013	0.014	0.008	0.006	0.008	0.009
Total oxygen	0.013	0.013	0.012	0.014	0.014	0.018

ず個々の酸化物としての量を求めることが要求されてきた。そこで従来我が国にて行われていないL.Reeve¹⁾の分別真空融法に着目し、電解法や塩素処理法などの介在物測定法と比較した。得られた結果の一例をTable4に示した。Sn浴を用いることにより、FeOは1050℃、MnOは1150℃、SiO₂は1450℃、Al₂O₃は1750℃で抽出できる。電解法によるMnO値は低値を与え、塩素処理法によるMnO値は高値を与える。本法（分別真空融法）によるMnO値は満足な値が得られると考えられる。本法の場合にはAl₂O₃の値の中にTiO₂の値が含まれているものと思われる。TiO₂は生成熱より考え1350~1550℃の間で分別抽出を試みたが不可能であった。本法と非金属介在物分析法（塩素法、電解法、温硝酸法）との比較検討により、本法は他の従来法に比較して充分良好なる結果を与え、かつ、それほど時間と労力とを要しない優れた方法であると報告している。

上述の抽出温度をL.Reeve¹⁾の結果と比較すると、FeO、MnOについては同じであるが、SiO₂とAl₂O₃の抽出温度は高いことが分かる。

2・4 金井らの研究⁶⁾ (1980)

金井らは、市販の低分解能四重極型質量分析計を用いイオン源部になんらの改造も行わず、イオン加速電圧をゼロボルトにすることによって、真空融解炉から抽出される窒素、一酸化炭素を同時測定して昇温ガス抽出曲線を求め、金属中窒素、酸素の状態分析への応用を試みてきた。その研究の一環として真空融解炉における窒化物および酸化物の分解抽出反応機構を明らかにすることが必要であった。

真空融解法における窒化物、酸化物と炭素との反応、ならびに溶鉄との溶解反応を明らかにするために粉末試料(α-Si₃N₄, AlN, α-Al₂O₃, α-Fe₂O₃, およびα-SiO₂)を黒鉛カプセルに封入した場合とアルミキルド鋼カプセルに封入した場合の昇温ガス抽出曲線から、各々の窒化物、酸化物の分解抽出温度を求めた。

得られた窒化物、酸化物の分解抽出温度を他の研究者の結果^{4, 7, 8)}とともにTable5に示した。この中、酸化物の分解温度は黒鉛カプセルを用いた場合には、α-Fe₂O₃=1130℃、α-Al₂O₃=1370℃、α-SiO₂=1560℃であり、鋼カプセルを用いた場合には、α-Fe₂O₃=1130℃、α-Al₂O₃=1450℃、α-SiO₂=1650℃であった。

Table5. Decomposition temperature of various nitrides and oxides (°C)⁶⁾.

Sample	Measured		Reported previously
	with graphite capsule	with steel capsule	
α-Si ₃ N ₄	1460	1350	<1550 ⁷⁾ , <1500~1900 ⁷⁾ , 1060 ⁸⁾ ,
AlN	1610	1560	<1550 ⁷⁾ , 1550~1720 ⁷⁾ , 1187 ⁸⁾ ,
α-Al ₂ O ₃	1370	1450	1500~1600 ⁷⁾ , 1600 ⁷⁾ , 1570 ⁴⁾
α-Fe ₂ O ₃	1130	1130	—
α-SiO ₂	1560	1650	1500~1900 ⁷⁾ , <1550 ⁷⁾ , 1320 ⁴⁾

Table6. Decomposition mechanisms of nitrides and oxides³⁾.

(a) Nitrides	
i) 2[MxN]	=2x[M] + (N ₂) =2x {M} + (N ₂)
ii) 2[MxN]	=2x<M>Fe + (N ₂)
iii) 2[MxN] + 2y[C]	=2[MxCy] + (N ₂)
(b) Oxides	
i) [MxO] + [C]	=x[M] + (CO) =x {M} + (CO)
ii) [MxO] + [C]	=x<M>Fe + (CO)
iii) [MxO] + (1+y)[C]	= [MxCy] + (CO)

[] : Solid, () : Gas, { } : Liquid
A Solute metal B in solvent metal A

また、分解抽出反応機構について考察を行い、黒鉛カプセルを用いた場合には酸化物を構成する金属が炭素と反応し炭化物を生成するために一酸化炭素を生成する反応 (Table 6のb-iii) が主反応であることが推定された。鋼カプセルを用いた場合には鋼浴への酸化物金属の溶解反応 (Table 6のa-ii, b-ii) が主反応と考えられるものの、明確な結論を得ることはできなかったと報告している。

2・5 H.Hocquauxの研究⁹⁾ (1988)

H. Hocquaux⁹⁾ は三種のステンレス鋼を用いて酸化物の分

別熱分解の研究を行った。

Table 7 に示したように、鋼材1は顕微鏡観察によると多くの酸化物群が見受けられる。その大部分は球形 (OG) である。鋼材2では珪酸塩だけが検出される (OS)。鋼材3はアルミン酸塩 (OA) と球形酸化物 (OG) の二つの介在物群を含む。分別熱分解試験はFig.2に示した急激な温度上昇とFig.3に示した緩慢な温度上昇 (図の温度の表示が正確でないため加熱速度の推定は困難である) で行った。Fig.3の緩慢な温度上昇の場合の方が鋼種間の抽出波形の差が明瞭であるように思われる。

顕微鏡観察と本法による分析との間には、良い相関関係が存在する。これによって酸化物の還元が始まる温度範囲を定めることが出来る。範囲1はSiO₂と珪酸塩 (OS) の還元開始範囲であり、範囲2はアルミナとアルミン酸塩 (OA) の還元範囲であり、また範囲3は球形酸化物 (OG) の還元範囲である。

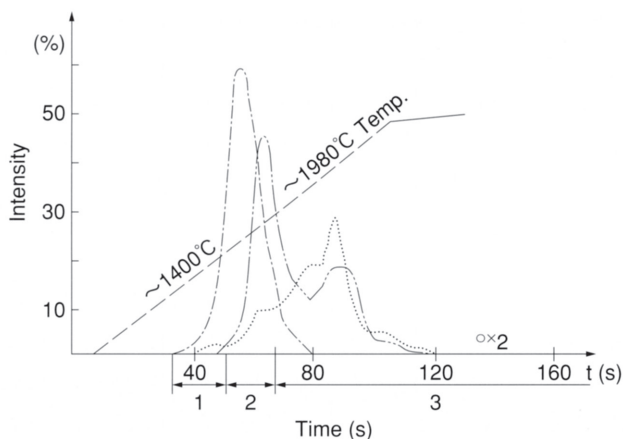


Fig. 2. Analysis of oxygen with step by step thermal decomposition. Quick ramp time⁹⁾.

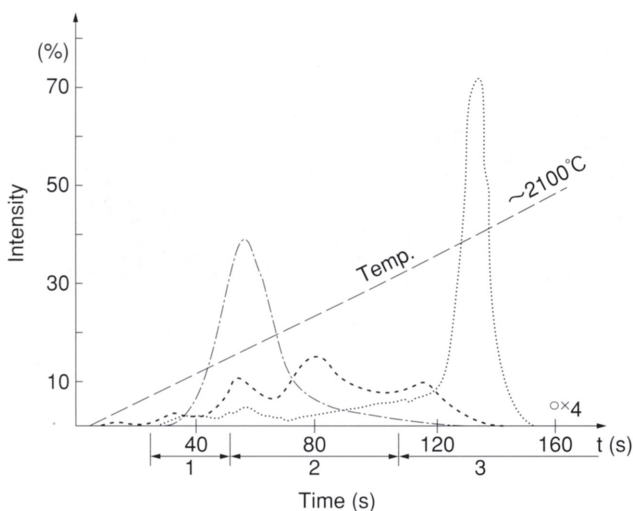


Fig. 3. Analysis of oxygen with step by step thermal decomposition. Low ramp time⁹⁾.

Table 7. Analysis by thermal decomposition of three stainless steels. Comparison with micrographic SEP methods⁹⁾.

Repère	Oxygène sous forme de silicates (OS) (ppm)	Oxygène sous forme d'aluminium (OA) (ppm)	Oxygène sous forme d'oxydes globulaires (OG) (ppm)
Acier 1	2<	10	36
Acier 2	40	—	—
Acier 3	—	40	20

2・6 小松らの研究¹⁰⁾ (1995)

易・難還元性酸化物の分別分析を行う目的で酸化物の分離温度の差異に着目し、その抽出条件を検討した。単層黒鉛るつぼに対して二層黒鉛るつぼは、高温で均一な温度分布が得られること、Fig.4に示したように黒鉛粉末を酸化物粉末に混合することにより、抽出温度が低くなること、および酸化物の種類によって分解する時期が異なることを明らかにした。Siにより還元されるFe, Cr, Mnの酸化物 (易還元性酸化物) の還元温度は約930°C、還元されにくいTi, Al, Caの酸化物 (難還元性酸化物) の還元温度は約1500°Cで、その差が570°Cであり分別定量の可能性を示した。

本法を用いてステンレス製鋼用転炉スラグ中のCO抽出曲線を求めた結果、Fig.5に示したように易還元性酸化物と難還元性酸化物のピーク分離点 (Tv, tv) の存在が確認できた。ピーク分離性は黒鉛粉末の添加により向上した。還元に関与しない温度領域を一気に昇温すれば分析精度をそこなうことなしに、分析時間は7分程度で可能であり、オ

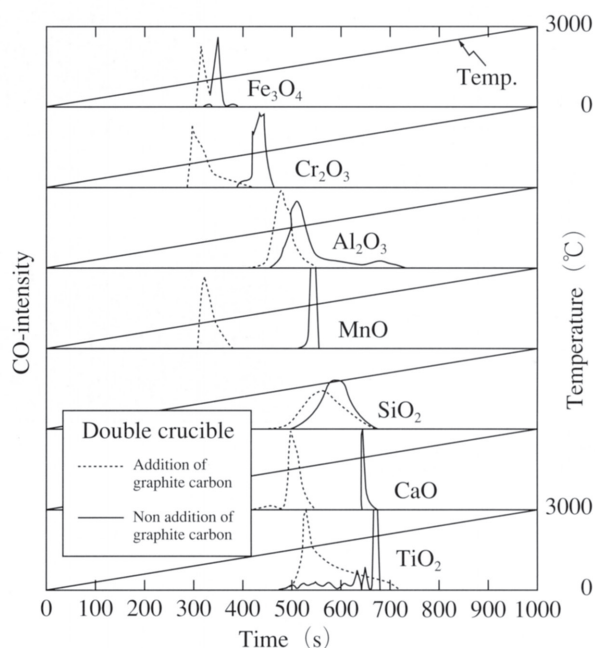


Fig. 4. Difference in CO extraction curve of oxide-sample by addition of graphite carbon powder¹⁰⁾.

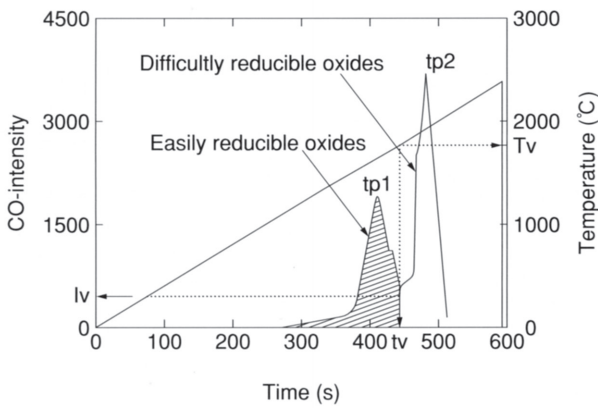


Fig. 5. CO extraction peak pattern of converter slag after decarburization of stainless steel¹⁰⁾.

ンライン分析手法として適用可能である。湿式分析法が6時間程度かかるのに対して大幅な時間短縮になった、など報告している。

2・7 筆者らの研究¹¹⁾ (1997)

筆者らは酸化物の形態別酸素分析技術を確立する研究の一環として、不活性ガス融解法における金属の表面酸化皮膜除去におよぼす加熱条件の影響について研究した。

酸素分析時に化学研磨や電解研磨などの前処理を施すことなく、試料の表面汚染酸素と母材中の酸化物系介在物からなる酸素を分離するため、Fig.6に示したように加熱パターンを低温域で行う加熱段階-Iと高温域で試料を融解する加熱段階-IIに分ける加熱条件について検討した。母材中の正確な酸素量を知るため、表面汚染酸化物の種類と汚染厚みをAESとESCAにより調査するとともに、荷電粒子放射化分析などの知見を参考にして適正加熱条件を明らかにした。Fig.7がその結果である。試料の表面汚染酸素と母材中の酸化物系介在物からなる酸素を分離するための加熱段階-Iの適正加熱速度は1K/s以下であることを明らかにした。

その他、菊池ら¹²⁾は鋼中の酸化物系介在物の同定法を目的としたものではないが、半導体の配線材料であるニッケイ化モリブデン (MoSi₂) 中の酸素の定量方法を確立する実

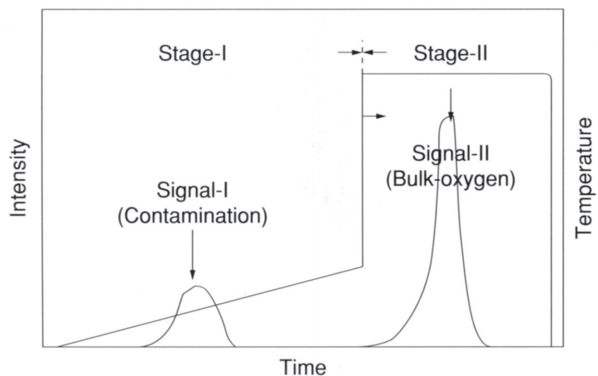


Fig. 6. Schematic presentation of heating pattern and oxygen extraction signal¹¹⁾.

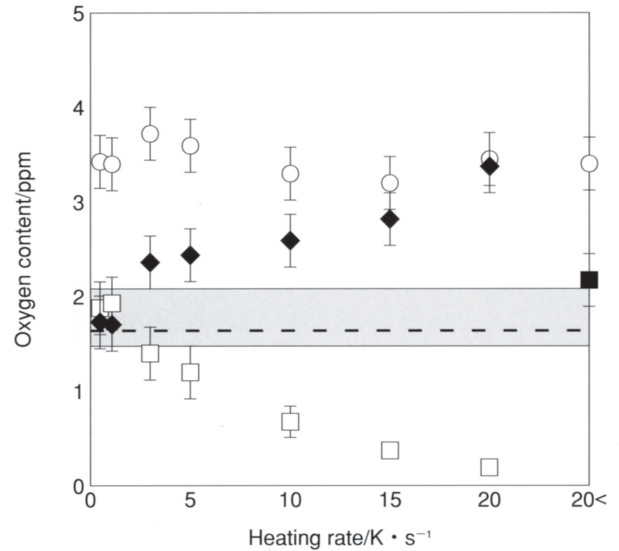
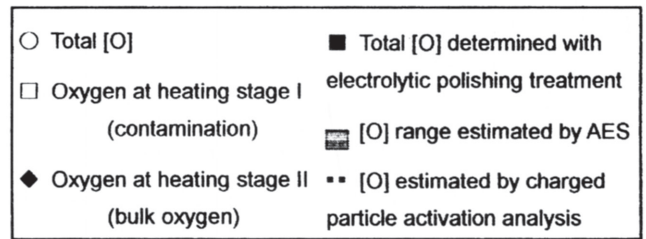


Fig. 7. Effect of heating rate on the extraction oxygen content at heating stage-I and II, and comparison with other determination methods¹¹⁾.

験を行っている。この実験の中でMoSi₂パウダーに種々の酸化物を添加し、昇温ガス抽出曲線を比較している。酸化物の抽出温度の絶対値は記載されていないが、ガス抽出曲線から、MoSi₂パウダー中のSiO₂添加時のガス抽出ピーク温度は1230℃、Al₂O₃添加時のガス抽出ピーク温度は1370℃と推測される。しかし、MoO₂、Fe₂O₃、Cr₂O₃添加材のガス抽出ピーク温度はSiO₂のそれと差異は認められないなど、報告している。

3. 窒素の形態別分析

3・1 H.A.Slomanらの研究³⁾ (1951)

窒素の形態別分析に関する研究は前述した酸素ほど多くない。H.A.Slomanら³⁾は、金属の窒化物から窒素を抽出する反応機構としてTable6-(a)に示した式を考えた。

各窒化物個々の実験的な窒素抽出温度(℃)は、MoN<1550、Si₃N₄<1550、VN<1550、AlN<1550、UN<1550、ZrN=1750、TiN=1800、Th₃N₄=1750であって、前述の酸素分析の原理と同様に計算し、窒化チタンから1800℃で窒素を抽出する時間と同じ時間で窒素を抽出できる窒素分圧P_{N₂}を生じる温度を、logP_{N₂}=ΔG/(4.576T)より計算して求めている。以上の実験的温度に最も近い温度となる反応式は、各窒化物においていずれもTable-6の(a)-ii)式によるもので

あった。

3・2 金井らの研究⁶⁾ (1980)

金井らは酸化物と同様に α - Si_3N_4 と AlN の分解反応抽出機構も検討している。窒化物の分解反応は黒鉛カプセルを用いた場合には炭化物生成反応 (Table6の (a)-iii) が主反応であり、鋼カプセルを用いた場合には窒化物を構成する金属が浴中へ溶け込むことによって窒素を遊離する反応 (Table6の (a)-ii) が主反応であることを推定した。

4. 今後の課題

4・1 ピーク出現温度

これまでに調査された酸化物と窒化物のガス発生量が最大になる時の温度 (ピーク温度) を研究者別にまとめて Table 8に示した。これより一例として酸化物種がアルミナの場合のピーク温度を Fig. 8に示した。Fig. 8中、加熱速度は研究者により明らかでない場合、酸素ガス抽出時の試料は一般的に急速加熱で溶解する場合の多いことから、加熱速度は 20K/s と表示した。

Fig.8より酸化物種が同じでも研究者によりピーク温度は異なり、 $1643\sim 2023\text{K}$ の温度範囲に分布しており 380K もの温度差のあることがわかる。この温度差の発生する操作因子は加熱速度、るつぼ内試料が粉末か金属試料かなどの試料の種類、Sn浴やFe浴などの金属浴の有無などである。

Fig. 8によると、加熱速度の影響が見られ、その速度の遅い方がピーク温度は低く出現するようである。

つぎに熱力学による計算温度について述べる。Fig. 8に H.A.Sloman³⁾ による熱力学的計算温度 (●印) を示した。この温度は還元剤が同じであっても還元生成物の種類や反応時のガス分圧によって異なる。還元途中や還元後の反応生成物の同定による反応形態の解明、試料重量や酸化物の種類、酸化物の量に関係する CO 発生量、ガス検出位置と溶解炉内の温度差に基づくガス分圧 P_{CO} の変化、Cの活量

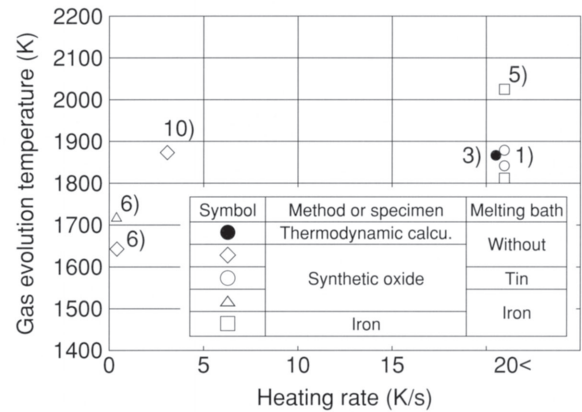


Fig. 8. Relation between gas evolution temperature of alumina oxides and heating rate of specimens.

Table8. Extraction temperature of various type of oxides and nitrides (°C)

Type of oxide and nitride	L. Reeve ¹⁾ (1934)	S. L. Hoyt et. al. ²⁾ (1937)	H. A. Sloman et. al. ⁴⁾ (1951)	M. Kanai et. al. ⁶⁾ (1980)	H. Hocquaux ⁹⁾ (1988)	H. Goto et. al. ⁵⁾ (1956)	A. Komatsu et. al. ¹⁰⁾ (1995)
FeO	1050	1000~1050	1050			1050	
MnO	1050~1150	1150	1170			1150	
SiO ₂	1300	1300	1320	<1550	1560 1650	Difficult to read	1450 1800
Al ₂ O ₃	1570	1550~1600	1570	1600	1370 1450	from reported figure	1750 1600
MoO ₂							
VO			<1550				
ZrO ₂			1640				
UO ₂			1710				
TiO			1770				
ThO ₂			1950				
CaO							2000
MgO							
Fe ₂ O ₃				1130 1130			
Si ₃ N ₄			<1550	1460 1350			
AlN			<1550	1610 1560			
TiN			1800				
MoN			<1550				
VN			<1550				
UN			<1550				
ZrN			1750				
Th ₃ N ₄			1750				
Remark	Iron melt added Sn. Synthetic Oxide Ingot iron deoxidized Sn capsule. with various metal.	Rimming steel Aluminum killed steel Silicon killed steel	Thermodynamic calculation P _{CO} =2.4mmHg (for O) 3.16x10 ⁻³ atm	Synthetic Oxide (Left ; C capsule) Heating rate : 0.3°C/s	SiO ₂ <Al ₂ O ₃ < Globular oxide	Cast Iron	Oxide-sample Heating rate : 3°C/s
Apparatus	The U.S. Bureau of Standards		Japan Vacu, MSQ-150		HORIBA EMGA-620		

変化など、特に不活性ガス融解法時の熱力学的検討による酸化物と窒化物のガス発生温度の解明には重要な因子となる。

このように酸化物還元時のピーク出現温度は種々の操作因子が複雑に影響することから、これらの因子の影響を明らかにする更なる実験と、熱力学的計算の前提となる諸数値の正確な評価により熱力学的知見を有効に活用していく必要がある。

4・2 ピーク出現順位

鋼中に存在する酸化物系介在物の種類は鋼の組成や用いた脱酸剤の種類によって異なるが、ここでは比較的報告例の多いFeO, MnO, SiO₂, Al₂O₃, CaOのピーク出現順位を整理してみる。金属浴がある場合とない場合について各研究者の結果をTable 9に整理して示した。酸化物の出現温度は金属浴のある場合はFeO<MnO<SiO₂<Al₂O₃<CaOの順になるようである。金属浴が存在しない粉末酸化物を用いた場合はAl₂O₃<SiO₂<CaOの順になり、金属浴がある場合に比べ、SiO₂とAl₂O₃の順位が入れ替わっていることが特徴的である。このことは鋼中の酸化物介在物とスラグ中の酸

化物では組成が同じでもその出現順位が異なることを意味する。

金属浴の有無による酸化物の還元温度の違いの生じる理由については言及された報告は少ない。熱力学的には金属浴の有無により還元機構が異なることによるCの活量や自由エネルギー変化が考えられる。ちなみに熱力学ソフト(CHEMSAGE¹³⁾)を活用した試算を行った結果をFig. 9に示した。金属浴の有無による反応生成物を考慮することによりTable 9に示したガス出現順位の理解が可能であることが示唆される。またTable 9には測定例がないが軸受鋼の疲労寿命に密接な影響をおよぼすMgO系介在物¹⁴⁾の出現順位も熱力学知見の活用による推定が可能であることもFig. 9から示唆される。

一方、実用鋼中の酸化物は上述した単体酸化物よりもむしろ複合酸化物が多い。これらの還元現象、還元温度も熱力学的には推定可能である。実用鋼のガス抽出時には加熱溶解条件によっては酸化物同士の相互反応により、素材中の酸化物の形態変化が懸念される。形態変化の起こらない加熱、ガス抽出条件の解明が酸化物を形態別に分析する場合の重要課題となる。

4・3 母材の真の酸素値

鋼中の全酸素量は母材中の酸素と表面汚染酸素から構成される。酸化物の形態別分析技術の確立に当たっては当然のことながら母材中の酸素量を正確に知る必要がある。母材中の酸素量を正確に知る主な方法としては、1) 荷電粒子放射法¹⁵⁾、2) 表面積変化法^{16, 17)}、3) 二段階分析法¹¹⁾、などがある。

1) は試料に熱中性子または荷電粒子を照射して特定の元素を放射性核種に転換させ、その後γ線等のエネルギー等から定量分析する手法である。原子炉等の特殊な装置が必要でどこでも分析できるというわけにはいかないが、酸化物介在物中の酸素量分析、超微量分析には大きな力を発揮する分析方法である。

2) は試料の表面積を3cm²/g程度まで変化させ分析を行う方法である。汚染面積の増加とともに酸素値も増えるが、表面積が0cm²/gのときの酸素値、すなわちY切片の値が汚染のない母材中の酸素値になる。

3) の方法は2・7に記述した通りである。

酸素の形態別分析技術の研究の発展には、これらの技術を有効に活用することはもちろん、真酸素値が評価でき、手間のかからない正確な測定技術の研究が今後とも望まれる。

4・4 装置の改善

酸素の形態別抽出波形は測定条件によって異なるが、例えばFig. 5に見られるように複数の波形が重なることが多い。このような複数の波形を明瞭に分離する対策が必要である。

出現波形の分離性を向上させる具体的対策としては第1

Table9. The appearance order of extraction temperature of the oxide evaluated by each researcher.

Researcher	Metallic bath	
	With	Without
L. Reeve ¹⁾	FeO<MnO<SiO ₂ <Al ₂ O ₃ (Iron melt) FeO<MnO<SiO ₂ <Al ₂ O ₃ (Sn capsule)	
H. A. Sloman et. al. ³⁾	SiO ₂ <Al ₂ O ₃	
M. Kanai et. al. ⁶⁾		Al ₂ O ₃ <SiO ₂
H. Goto et. al. ⁵⁾	FeO<MnO<SiO ₂ <Al ₂ O ₃ (Iron melt)	
A. Komatsu et. al. ¹⁰⁾		Al ₂ O ₃ <SiO ₂ <CaO

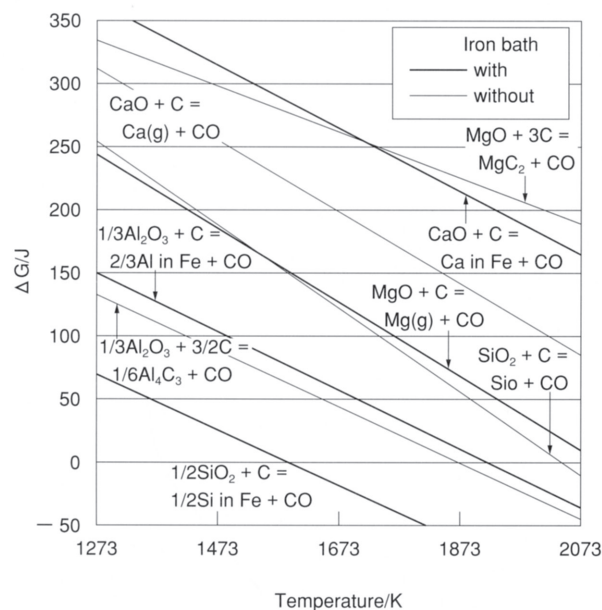


Fig. 9. Free energy change versus decomposition temperature of oxides calculated using CHEMSAGE.

にフーリエ波形解析の応用と装置への組み込みが求められる。これにより出現した複雑な波形の分離精度が高まると思われる。第2は分圧変更対策である。熱力学的知見から明らかなように、酸化物の分解温度はCO分圧によって変化する。したがって、酸化物が分解する時のCO分圧によっては酸化物の種類が異なっても酸化物の分解温度が同温度を示す場合があり、このような場合にはそれぞれの波形が重なってしまい酸化物の種類を同定することが出来ない¹¹⁾。この解決策として分析時のCO分圧が任意に制御出来れば、抽出波形の分離性が改善出来るであろう。不活性ガス融解法の場合、雰囲気Heガスの流量制御により達成できると考えられるが、制御可能な装置開発、分析精度におよぼす影響とその効果の確認も今後の研究課題の一つであろう。またガス抽出量が少ない場合、これを検知する赤外線吸収検知精度の向上も必要である。これらの技術開発により新しい酸素分析技術の発展が期待できることから、装置開発は装置メーカーに特に要求したい点である。

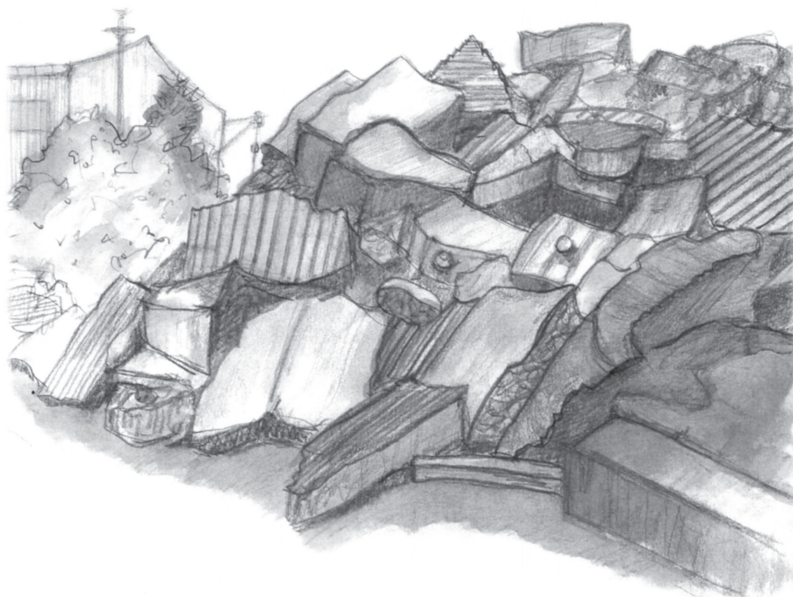
5. 結言

清浄鋼溶製技術の更なる進歩には、清浄性を評価する新しい測定技術の開発がなくてはならない。本稿ではガス分析による形態別分析、主として酸素の分別定量技術に視点を当てこれまでの主な研究を整理するとともに、今後の技術開発課題の抽出を試みた。その結果、ガス出現温度、出現順位の解明、表面汚染とバルク酸素の分別分析技術の発展、分析ニーズに応える新機能を備えた装置開発などが重要であることを明らかにした。

最後に、紙面の制約を考慮しつつ本課題に関する重要文献は引用したつもりであるが、見落としている可能性があると思う。御教示いただければ幸いである。

文 献

- 1) L.Reeve : Trans. A.I.M.E., 113 (1934), 90.
- 2) S. L. Hoyt and M. A. Scheil : Trans. AIME, 125 (1937), 313.
- 3) H.A.Sloman : J. Inst. Metals, 71 (1945), 391.
- 4) H.A.Sloman and C.A.Harvey : J. Inst. Metals, 80 (1951~2), 391.
- 5) 後藤秀弘, 鈴木 進, 木村 仁, 大沼 明 : 鉄と鋼, 42 (1956), 49.
- 6) 金井正博, 菊池 正, 古谷圭一 : 分析化学, 29 (1980), 694.
- 7) 柳沢三郎, 井樋田睦, 加藤栄一, 阿部吉彦 : 分析化学, 15 (1966), 1277.
- 8) G. W. Goward : Anal. Chem., 37 (1965), 117R.
- 9) H.Hocquaux : La Revue de Metallurgie-CIT, 85 (1988), 995.
- 10) 小松昭人, 鞍掛幸広, 八島幸雄, 福田富也, 市岡友之, 中島義夫 : 日新製鋼技報, No.74 (1996), 9.
- 11) T. Ise, Y. Nuri, Y. Kato, T. Ohishi and H. Matsunaga : ISIJ International, 38 (1998), 1362.
- 12) 菊池 正, 古谷圭一 : 分析化学, 36 (1987), 462.
- 13) 田中敏宏, 飯田孝道 : Netsu Sokutei, 18 (1991), 174.
- 14) 加藤恵之, 塗 嘉夫 : 山陽特殊製鋼技報, 4 (1997), 63.
- 15) 鹿野弘二, 重松俊男 : 日本セラミックス協会学術論文誌, 96 (1988), 455.
- 16) K. W. Guardipee : Anal. Chem., 42 (1970), 469.
- 17) K. Shigeta, T. Kikuchi and K. Furuya : Mikrochimica Acta [Wien], II (1985), 347.



スクラップヤード