

本資料は 年 月 日付けで登録区分、  
2001. 6. 6  
変更する。

[技術情報室]

# 3社分析技術研究会成果報告書

ステンレス鋼の酸素分析

Report of 3 Participating Laboratories Technical Research Committee on Analysis of Reactor Materials

Analysis of Oxygen in Stainless Steel

1978年4月

動力炉・核燃料開発事業団

東海事業所

本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、下記にお問い合わせください。

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村大字村松4番地49  
核燃料サイクル開発機構  
技術展開部 技術協力課

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to:  
Technical Cooperation Section,  
Technology Management Division,  
Japan Nuclear Cycle Development Institute  
4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki, 319-1184  
Japan

© 核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute)  
2001



## 3 社分析技術研究会成果報告書

## ステンレス鋼の酸素分析

## Report of 3 Participating Laboratories Technical Research Committee on Analysis of Reactor Materials

## Analysis of Oxygen in Stainless Steel

実施責任者	栢	明 *
報告者	栢	明 *
	原	寛 **
	仲山	剛 ***

期 間 1974年9月～1978年3月

目 的 炉材料としてのステンレス鋼の3社共同実験による酸素分析法の検討と確立

## 要 旨

動燃事業団、(株)神戸製鋼所および住友金属工業(株)の3社分析技術研究会において、高速増殖炉燃料被覆管材等に用いられるステンレス鋼の酸素分析法を取り上げ、共同で検討実験を行い、分析方法、試料研摩法および分析精度などを検討した結果を集録した。

---

\* 技術部分析課

\*\* (株)神戸製鋼中研

\*\*\* 住友金属(株)中研

## 3 社分析技術研究会の構成

栢 明 (動燃事業団東海事業所技術部分析課長)  
 原 寛 (㈱神戸製鋼所中央研究所分析課長)  
 仲山 剛 (住友金属工業㈱中央技術研究所試験課長)

## 関係者名簿

動燃事業団	㈱神戸製鋼所	住友金属工業㈱
栢 明 (分析課長)	原 寛 (分析課長)	仲山 剛 (試験課長)
中村 久 (前分析課長)	谷口 政行 (前分析課長)	堂谷 栄一 (前試験課長)
堤 健一 (元分析課長)	河村 恒夫 (分析課)	藤原 浜雄 (試験課副長)
大内 義房 (分析課第1係長)	山口 勝 ( " )	楠元 佑児 (試験課)
高橋 俊也 (分析課第1係)	松本 徹 ( " )	東出 秀雄 (前鋼管試験課 参事)
秋山 繁夫 ( " )		老田 昭夫 (鋼管試験課)
落合 健一 (分析課第2係長)		
菅原 薫 (分析課第2係)		

## ま え が き

原子力分野における核燃料・炉材料の分析法開発のため日本原子力研究所に核燃料・炉材料等分析委員会が昭和37年に設立され、現在に至るまで「ジルカロイ分析専門部会」、「炉材料分析専門部会」等で、JIS法で未着手の不純物元素の分析方法の検討、確立、共同分析の実施、標準試料の製作などが行なわれ大きな成果が得られてきた。しかしながら動燃事業団が計画を進めている高速増殖実験炉「常陽」の燃料被覆管等炉材料には「SUS-316」が使用され、その品質保証分析および受入分析が必要となっている。酸素については、特に規格値として決められていないが、参考値を記すことになっている。今後規格に加えられるか否かは現段階では未定である。しかし、現在のところ参考値の報告を義務づけられているということは、当然分析値の正確さが要求される。

本報告書は、住友金属工業(株)中央技術研究所、(株)神戸製鋼所中央研究所および動燃技術部分析課の3社で運営している分析技術研究会において「常陽MK-II」に使用されるステンレス鋼中の酸素分析を共同で検討実験などを行ない、(1)分析許容差 (2)試料研摩方法 (3)分析方法などを検討して得られた成果を収録したものである。

今後さらに検討を加え分析技術の向上を図る考えである。

## 目 次

1. 共同実験	
1-1 第1回共同実験結果	5
1-2 第2回共同実験結果	5
1-3 第3回共同実験結果	7
1-4 第4回共同実験結果	11
1-5 第5回共同実験結果	12
1-6 第6回共同実験結果	14
1-7 第7回共同実験結果	14
1-8 第8回共同実験結果	15
2. 分析方法	
2-1 電解研磨法	17
2-2 真空融解-定容測圧法	18
2-3 インパルス炉融解-熱伝導度法	21
2-4 インパルス炉融解-熱伝導度法(O, N同時定量)	25
2-5 アーク融解-赤外線吸収法	41
2-6 不活性ガス融解-電量測定法	48
3. まとめ	54

## 1. 共 同 実 験

## 1-1 第1回共同実験結果

分析方法や所間の許容差が、どの程度であるかを確認するために、3社独自の試料研摩法、分析方法で第1回共同実験を行なった。その結果を表-1に示す。

表-1 第1回共同実験結果 ( %表示 )

分析所	住 金 中 研*			神 鋼 中 研**		
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 1	№ 2	№ 3
n	5	5	5	5	5	5
$\bar{x}$	0.00215	0.00702	0.00454	0.00366	0.00838	0.00568
$\sigma_{n-1}$	0.00019	0.00054	0.00021	0.00021	0.00016	0.00004
R	0.0004	0.0011	0.0005	0.0005	0.0004	0.0010
C.V	8.90	7.63	4.56	5.66	1.96	0.79
分析方法	アーク融解赤外線吸収法(自家製)			真空融解定容測圧法(離合社製)		
抽出温度	2,000℃(アーク点3000℃)			1,900℃		
抽出時間	40 sec			5 min		
試料調製方法	施盤で長さ約15mmに切断後、鋸で円筒を縦に切り開き、表面をダイヤモンドグラインダ(歯科用)で研摩、アセトンで洗浄、温風乾燥			ヤスリ研摩、石油ベンジン洗浄、温風乾燥		
金属浴	試料1gに対し金属錫30~40mg			Fe(C飽和Si脱酸)10g+Sn2g		

試料の履歴形状

№1, №2, №3 → FBR, R&D用, パイプ状

\* 住友金属工業(株)中央技術研究所

\*\* (株)神戸製鋼所中央研究所

動燃の分析値は、抽出温度が低く、しかも金属浴を使用しなかったために低値を示した。また所内のバラツキは小さいが、2社間の分析値にバイアスがあったために、第2回の共同実験を行なった。

## 1-2 第2回共同実験結果

第1回共同実験の結果、分析所間にバイアスが見られたこと、動燃の結果が報告されな

ったことなどから、第2回共同実験を行なった。またこの際、3社内の社内標準試料、日本鉄鋼協会の鋼中ガス分析機器用管理試料(GS-1a)の分析が可能な場合は、これらも並行分析することとし、他の分析方法についても検討することとした。その結果を表-2に示す。

表-2 第2回共同実験結果

( %表示 )

試料名 分析所 分析方法	住 金 中 研		神 鋼 中 研		動 燃
	アーク融解 赤外線吸収法	インパルス炉融解 熱伝導度法(Leco)	真空融解 定容測圧法	不活性ガス融解 熱伝導度法	真空融解 定容測圧法
No. 1	0.0025 0.0022 0.0027	0.0023 0.0020	0.0030 0.0029 0.0034		0.0025, 0.0020 0.0020, 0.0019 0.0019, 0.0020 0.0019 $\bar{x} = 0.00203$ $R = 0.0006$ $\sigma_{n-1} = 0.00021$ $CV = 10.53$
No. 2	0.0068 0.0067 0.0068	0.0077 0.0080	0.0075 0.0078		0.0092, 0.0096 0.0094, 0.0085 0.0094, 0.0087 $\bar{x} = 0.00913$ $R = 0.0011$ $\sigma_{n-1} = 0.00044$ $CV = 4.78$
No. 3	0.0044 0.0039	0.0044 0.0049	0.0052		0.0062, 0.0058 0.0054, 0.0058 0.0057 $\bar{x} = 0.00578$ $R = 0.0008$ $\sigma_{n-1} = 0.00029$ $CV = 4.95$
GS-1a		0.0076 0.0074	0.0110 0.0099 0.0095	0.0085, 0.0082 0.0093, 0.0095, 0.0090, 0.0084 $\bar{x} = 0.00882$ $R = 0.0013$ $\sigma_{n-1} = 0.00053$ $CV = 5.98$	0.0095, 0.0090 0.0093, 0.0089 0.0093, 0.0094 $\bar{x} = 0.00923$ $R = 0.0006$ $\sigma_{n-1} = 0.00025$ $CV = 2.34$
社内 標準		0.0162 (ドイツ鉄鋼 標準 表示値 0.0175)	0.0363, 0.0386 0.0350, 0.0338 0.0389, 0.0395 $\bar{x} = 0.03702$ $R = 0.0057$ $\sigma_{n-1} = 0.00232$ $CV = 6.29$ (リムド鋼 表示値: 0.0394)		
備考	分析条件, 試料 調整方法等は第 1回共同実験と 同様	試料調整法は左 に同じ 分析条件: 浴は 使用せず 融解→酸化銅で 酸化→過塩素酸 マグネシウムで 水分除去→CO <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> をカラムで 分離	分析条件, 試料 調整方法等は第 1回共同実験と 同様	Fe + Sn浴 Snは試料2個 毎に0.5g添加 融解→Arキャリ ア→NaOH溶 液吸収→導伝率 を測定	試料調整法: パ イプカッターで 約10mmに切断 後, 金鋸で切り 開きアセトン中 超音波洗浄し電 解研磨, アセト ン洗浄, 温風乾 燥 分析条件は神鋼 第1回共同実験 と同様



日本鉄鋼標準試料鋼中ガス分析機器用管理試料GS-1a管理成分含有率を決定する際の分析値

$$\bar{x} = 87.4 \text{ ppm}$$

$$n = 12$$

$$R = 13.5 \text{ ppm}$$

$$\sigma_{n-1} = 4.1 \text{ ppm}$$

$$CV = 4.69\%$$

試料の履歴形状

No. 1, No. 2, No. 3 は表-1 に同じ

GS-1a → 日本鉄鋼標準試料鋼中ガス分析機器用管理試料, 棒状

日本鉄鋼標準試料鋼中ガス分析機器用管理試料GS-1a中の酸素含有率の分析値は、表-2に示される。

表-2の結果から各所で実施された分析法について傾向的な差異が認められるのでないかという意見も出されたが、酸素分析方法の現状から、この程度の差は止むを得ないという意見が大勢を占めた。しかし、3社間で同一の標準試料を使用して分析方法を管理すべきであるという意見が強く試料としてGS-1aが適当と考えられたが、3社および日本鉄鋼協会ともに在庫がほとんどないという実情から至急に他の標準試料の調達、製作について検討することにした。

なお、各分析方法による分析値の差の原因、誤差導入経路等を検討するため、3社で特性要因図を作成した。これを図-1に示す。

この結果、分析方法に問題があるとすれば試料調製法を含めた酸素抽出以前にあるということで意見の一致をみた。

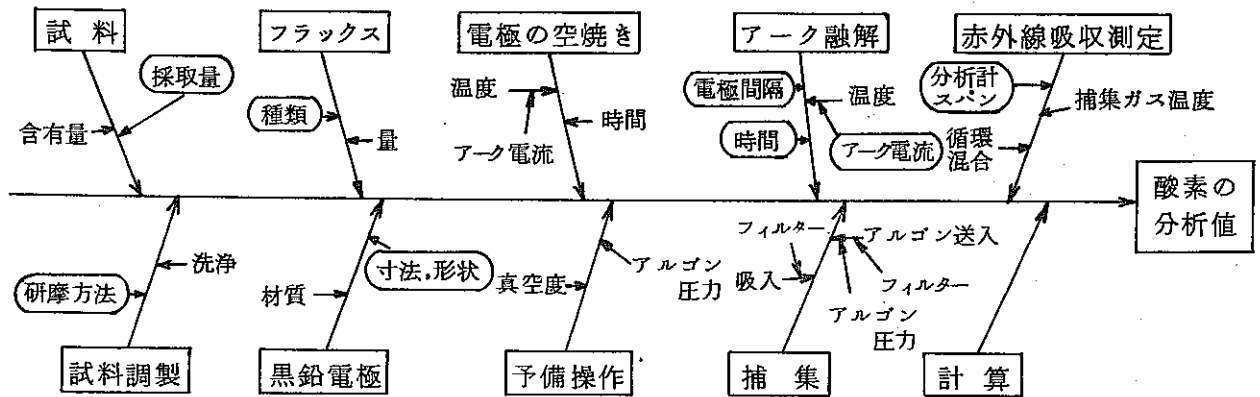
### 1-3 第3回共同実験結果

神鋼中研で偏析試験を行なったブロック状試料に、比較的均一性があったので、この試料と、住金提供試料、動燃提供試料、GS-1aの計4種類の試料について、 $n=2$ で同一日に分析、さらに分析日を変えて3回繰り返すという日間誤差の要因を含めて、第3回の共同実験を行なった。その結果を表-3に示す。

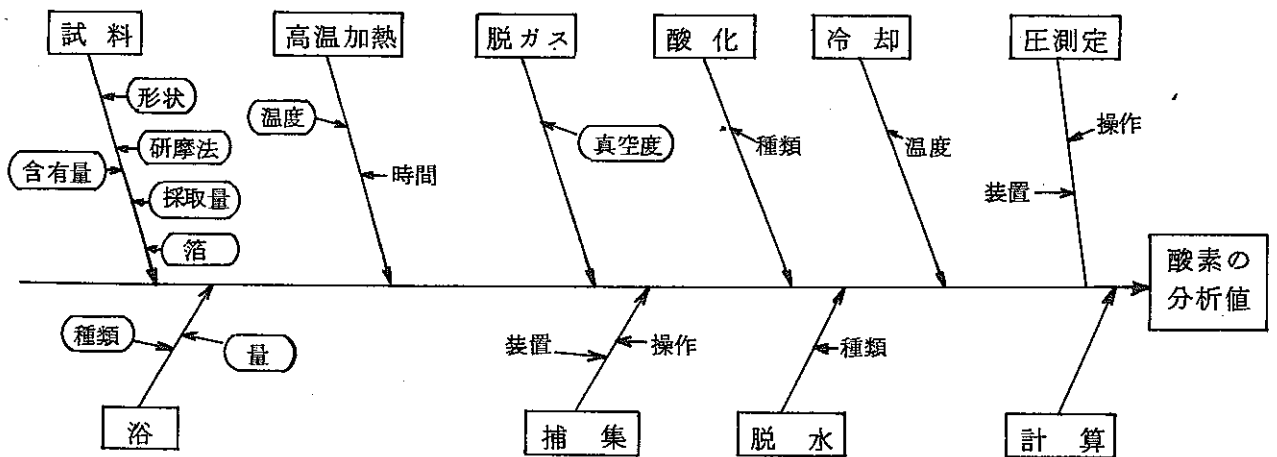
また、今回の分析方法および試料研磨方法を表-4に示す。

分散分析の結果ならびに寄与率を考慮しても、比較的良好な結果であるので分析方法は現行法どおりとし、各所から報告された分析値(表-3)は、あくまでも参考値として取り扱うことにした。

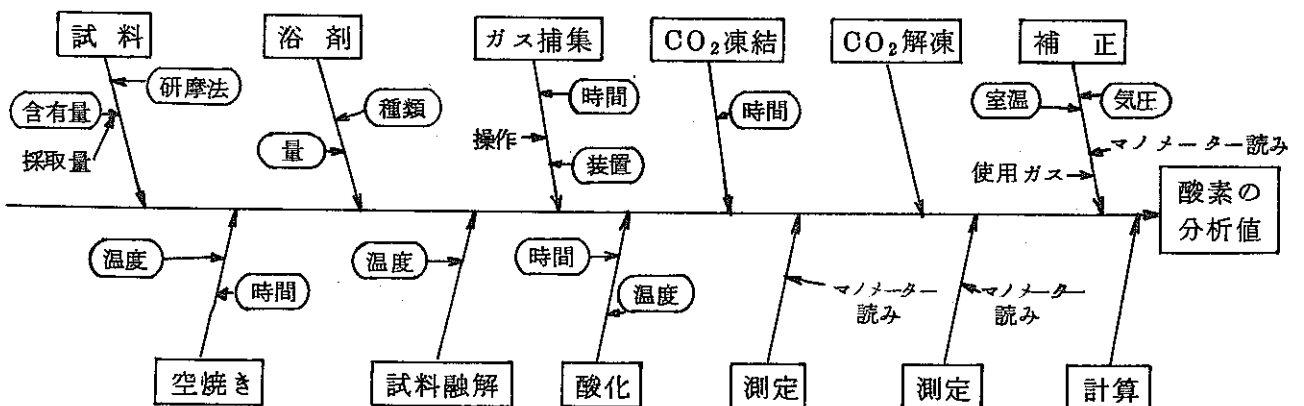
住金中研（アーク融解赤外線吸収法）



神鋼中研（真空融解定容測圧法）



動燃（真空融解定容測圧法）



○：重要と思われる因子

図-1. 特性要因図

表-3 第3回共同実験結果

試料名	分析所	測定日	分析値 (%)		$\bar{x}$	R	$\sigma_{n-1}$	CV (%)
共 I (神鋼提供)	神中鋼研	B <sub>1</sub>	0.0138	0.0127	0.01332	0.0010	0.00054	4.04
		B <sub>2</sub>	0.0130	0.0128				
		B <sub>3</sub>	0.0138	0.0138				
	神神鋼戸	B <sub>1</sub>	0.0142	0.0131	0.01342	0.0011	0.00041	3.07
		B <sub>2</sub>	0.0133	0.0131				
		B <sub>3</sub>	0.0135	0.0133				
	住中金研	B <sub>1</sub>	0.0133	0.0133	0.01347	0.0013	0.00044	3.28
		B <sub>2</sub>	0.0128	0.0141				
		B <sub>3</sub>	0.0136	0.0137				
	住鋼金管	B <sub>1</sub>	0.0124	0.0130	0.01227	0.0017	0.00064	5.20
		B <sub>2</sub>	0.0120	0.0129				
		B <sub>3</sub>	0.0120	0.0113				
動燃	B <sub>1</sub>	0.0130	0.0132	0.01287	0.0009	0.00037	2.85	
	B <sub>2</sub>	0.0128	0.0133					
	B <sub>3</sub>	0.0124	0.0125					
共 II (住金提供)	神中鋼研	B <sub>1</sub>	0.0072	0.0069	0.00722	0.0012	0.00052	7.19
		B <sub>2</sub>	0.0079	0.0067				
		B <sub>3</sub>	0.0068	0.0078				
	神神鋼戸	B <sub>1</sub>	0.0066	0.0071	0.00653	0.0011	0.00044	6.82
		B <sub>2</sub>	0.0063	0.0060				
		B <sub>3</sub>	0.0070	0.0062				
	住中金研	B <sub>1</sub>	0.0064	0.0047	0.00592	0.0022	0.00087	14.70
		B <sub>2</sub>	0.0061	0.0064				
		B <sub>3</sub>	0.0069	0.0050				
	住鋼金管	B <sub>1</sub>	0.0066	0.0066	0.00655	0.0004	0.00017	2.69
		B <sub>2</sub>	0.0068	0.0066				
		B <sub>3</sub>	0.0063	0.0064				
	動燃	B <sub>1</sub>	0.0062	0.0062	0.00630	0.0005	0.00020	3.17
		B <sub>2</sub>	0.0065	0.0062				
		B <sub>3</sub>	0.0066	0.0061				
共 III (動燃提供)	神中鋼研	B <sub>1</sub>	0.0064	0.0059	0.00602	0.0009	0.00034	5.70
		B <sub>2</sub>	0.0059	0.0060				
		B <sub>3</sub>	0.0064	0.0055				
	神神鋼戸	B <sub>1</sub>	0.0057	0.0060	0.00580	0.0004	0.00017	2.88
		B <sub>2</sub>	0.0057	0.0060				
		B <sub>3</sub>	0.0058	0.0056				
	住中金研	B <sub>1</sub>	0.0045	0.0056	0.00550	0.0015	0.00053	9.62
		B <sub>2</sub>	0.0058	0.0060				
		B <sub>3</sub>	0.0057	0.0054				

試料名	分析所	測定日	分析値 (%)		$\bar{x}$	R	$\sigma_{n-1}$	CV (%)
	住金管	B <sub>1</sub>	0.0060	0.0059	0.00607	0.0019	0.00068	11.16
		B <sub>2</sub>	0.0074	0.0059				
		B <sub>3</sub>	0.0055	0.0057				
	動燃	B <sub>1</sub>	0.0049	0.0049	0.00492	0.0006	0.00021	4.34
		B <sub>2</sub>	0.0052	0.0051				
		B <sub>3</sub>	0.0046	0.0048				
共 Ⅳ (GS 1a)	神鋼研	B <sub>1</sub>	0.0084	0.0088	0.00877	0.0008	0.00032	3.65
		B <sub>2</sub>	0.0088	0.0090				
		B <sub>3</sub>	0.0084	0.0092				
	神鋼戸	B <sub>1</sub>	0.0086	0.0087	0.00858	0.0005	0.00019	2.26
		B <sub>2</sub>	0.0089	0.0085				
		B <sub>3</sub>	0.0084	0.0084				
	住金研	B <sub>1</sub>	0.0068	0.0062	0.00727	0.0022	0.00090	12.35
		B <sub>2</sub>	0.0065	0.0076				
		B <sub>3</sub>	0.0081	0.0084				
	住金管	B <sub>1</sub>	0.0082	0.0083	0.00818	0.0003	0.00010	1.20
		B <sub>2</sub>	0.0082	0.0082				
		B <sub>3</sub>	0.0082	0.0080				
	動燃	B <sub>1</sub>	0.0082	0.0081	0.00848	0.0019	0.00076	8.99
		B <sub>2</sub>	0.0079	0.0079				
		B <sub>3</sub>	0.0090	0.0098				

共Ⅰ  $\bar{x} = 0.01307$ 

R = 0.0029

 $\sigma_{n-1} = 0.00065$ 

CV = 4.95

共Ⅱ  $\bar{x} = 0.00650$ 

R = 0.0032

 $\sigma_{n-1} = 0.00064$ 

CV = 9.84

共Ⅲ  $\bar{x} = 0.00566$ 

R = 0.0029

 $\sigma_{n-1} = 0.00059$ 

CV = 10.37

共Ⅳ  $\bar{x} = 0.00826$ 

R = 0.0036

 $\sigma_{n-1} = 0.00075$ 

CV = 9.02

## 試料の履歴、形状

共Ⅰ→窒素標準試料用，神鋼社用標準，ブロック状

共Ⅱ→ピレット切り出し材，ブロック状

共Ⅲ→MK-II製品，パイプ状

共Ⅳ→表-2に同じ

表-4 第3回共同実験の分析方法および試料研磨方法

分析所	分析方法	試料研磨方法
神鋼中研	真空融解 定容測圧法 ( 離 合 社 製 )	ヤスリ研磨 トリクレン洗浄
神鋼神戸	インパルス炉融解熱伝導度法 ( Leco 社 製 )	ヤスリ研磨 トリクレン洗浄
住金中研	アーク融解赤外線吸収法 ( 自 社 製 )	ヤスリ研磨 アセトン超音波洗浄
住金鋼管	不活性ガス融解電量測定法 ( 国 際 電 気 製 )	ヤスリ研磨 ベンゼン超音波洗浄 但し、共Ⅳ試料はC.C系ペーパー研磨後 ベンゼン洗浄
動 燃	真空融解 定容測圧法 ( 離 合 社 製 )	ヤスリ研磨 アセトン超音波洗浄

共Ⅰ試料(神鋼提供試料)について共同実験の結果、均一性が良好と思われる。従って「常陽MK-II」製品に比べて酸素含有率の高い試料であるが、当面共Ⅰ試料をガス分析管理チェック試料として使用可能か否かを再度共同実験によって確認することにした。

#### 1-4 第4回共同実験結果

実験結果を表-5に示す。

第3回共同実験における共-I試料の分析結果と比較して非常に良い結果が得られたので、共-I試料を当面ガス分析管理チェック試料として取り扱うことを確認した。

一方、動燃は神鋼に製作依頼したSUS-316標準試料(SS-1~SS-4)について真空融解一定容測圧法およびインパルス炉融解熱伝導度法で分析した結果、試料の偏析が特に認められず、「常陽MK-II」製品の酸素含有率に近い値を得たので、ガス分析管理チェック試料として使用できるのではないかという提案を行なった。

表-5 第4回共同実験結果

( %表示 )

試料名 分析所	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5	$\bar{x}$	$\sigma_{n-1}$	C.V
住 金 中 研	0.0121	0.0127	0.0127	0.0123	0.0142	0.01284	0.00056	439
	0.0131	0.0127	0.0127	0.0129	0.0130			
住 金 鋼 管	0.0130	0.0126	0.0126	0.0132	0.0134	0.01308	0.00037	284
	0.0131	0.0128		0.0135	0.0136			
神 鋼 中 研	0.0127	0.0123	0.0123	0.0131	0.0134	0.01279	0.00030	235
	0.0127	0.0127	0.0128	0.0129	0.0125			
	0.0128	0.0129	0.0129	0.0132	0.0127			
動 燃	0.0132	0.0124	0.0126	0.0125	0.0127	0.01273	0.00030	231
	0.0130	0.0127		0.0126	0.0130			
	0.0133	0.0126	0.0125	0.0123	0.0130			
	0.0129	0.0124		0.0125	0.0130			
$\bar{x}$	0.01290	0.01261	0.01263	0.01281	0.01313	$\frac{n}{\bar{x}} = 52$ $\frac{\sigma_{n-1}}{\bar{x}} = 0.01283$ $\sigma_{n-1} = 0.00038$ C.V = 2.99		
$\sigma_{n-1}$	0.00033	0.00018	0.00018	0.00040	0.00048			
C.V	2.54	1.45	1.46	3.15	3.68			

試料の履歴, 形状

No. 1 ~ 5 → 表-3, 共-1に同じ

- ・ 1個のピレットを5個に分割しそれを更に分割して各社に配布
- ・ 分析方法は第3回共同実験と同様

## 1-5 第5回共同実験結果

SS-1 ~ SS-4 とパイプ状試料を追加した6試料について第5回共同実験を行なった。その結果を表-6に示す。

分析結果に若干の変動はあるが、酸素分析方法の現状からみて止むを得ない結果と考えられる。今回の共同実験の平均値 ( $n=50$ ) を参考値として、製品分析を行なう際のガス分析管理チェック試料として使用することを確認した。

一方、日本鉄鋼協会、学術振興会等の動向を含めて、今後さらに試料の前処理法および分析方法などについても統一化出来るよう検討したいと考えている。しかしながら、分析方法の統一化といっても特に装置面での統一化が不可能に近いため非常に困難であることから、試料調製方法を取りあえず統一することとし、動燃が4法の試料調製方法について検討を行なった。

表-6 第5回共同実験結果

( %表示 )

分析所 試料名		住金中研	住金鋼管	神鋼中研		動燃	総計
				A法	B法		
SS-1	n	10	10	10	10	10	50
	$\bar{x}$	0.00565	0.00599	0.00695	0.00643	0.00619	0.00624
	R	0.0012	0.0006	0.0003	0.0007	0.0007	0.0019
	$\sigma_{n-1}$	0.00045	0.00023	0.00008	0.00023	0.00024	0.00051
	C.V	8.01	3.83	1.22	3.60	3.84	8.2
SS-2	n	10	10	10	10	10	50
	$\bar{x}$	0.00125	0.00193	0.00212	0.00208	0.00152	0.00179
	R	0.0017	0.0005	0.0003	0.0007	0.0004	0.0019
	$\sigma_{n-1}$	0.00051	0.00015	0.00010	0.00019	0.00014	0.00043
	C.V	40.66	7.74	4.87	9.01	9.20	23.9
SS-3	n	10	10	10	10	10	50
	$\bar{x}$	0.00258	0.00311	0.00363	0.00368	0.00318	0.00324
	R	0.0016	0.0006	0.0004	0.0005	0.0003	0.0020
	$\sigma_{n-1}$	0.00044	0.00020	0.00013	0.00016	0.00011	0.00047
	C.V	16.92	6.51	3.68	4.40	3.57	14.4
SS-4	n	10	10	10	10	10	50
	$\bar{x}$	0.00168	0.00233	0.00271	0.00230	0.00206	0.00222
	R	0.0004	0.0005	0.0004	0.0006	0.0003	0.0015
	$\sigma_{n-1}$	0.00022	0.00018	0.00014	0.00018	0.00012	0.00038
	C.V	13.10	7.85	5.06	7.67	5.70	17.1
SS-A	n	5	5	5	5	3	18
	$\bar{x}$	0.00125	0.00494	0.00256	0.00272	0.00247	0.00279
	R	0.0004	0.0015	0.0003	0.0003	0.0003	0.0047
	$\sigma_{n-1}$	0.00030	0.00060	0.00013	0.00011	0.00015	0.00134
	C.V	23.54	12.85	4.45	4.79	6.19	47.9
SS-B	n	5	5	5	5	5	20
	$\bar{x}$	0.00360	0.00490	0.00500	0.00550	0.00504	0.00481
	R	0.0007	0.0009	0.0003	0.0004	0.0003	0.0025
	$\sigma_{n-1}$	0.00027	0.00047	0.00014	0.00016	0.00011	0.00071
	C.V	7.60	9.68	2.83	2.87	2.26	14.8

試料の履歴, 形状

SS-1~4 → SUS-316 社内標準試料(動燃), ブロック状

SS-A, B → MK-II製品, パイプ状

- ・神鋼中研A法: インパルス炉融解熱伝導度法
- ・神鋼中研B法: 真空融解一定容測圧法
- ・他の分析方法は第3回共同実験と同様

総平均値 (n=50) チェック試料参考値

SS-1 = 0.0062%

SS-2 = 0.0018%

SS-3 = 0.0032%

SS-4 = 0.0022%

試料調製方法として電解研磨法、金ヤスリ研磨法を検討したが、両者に差はみられなかった。またハンドグラインダー（超硬バイト、ダイヤモンド）の2法で研磨した結果については、いずれも50%程度分析値が高い結果となった。

また、日本学術振興会、製鋼第19委員会は、カーボランダム研磨紙研磨法は金ヤスリ研磨法、電解研磨法に比較してやや高い分析値を与え分析精度も悪いので、0.0001~0.003%程度含有する場合の酸素分析結果は、金ヤスリ研磨法または電解研磨法を行なう必要があると報告している。ただし、電解研磨法も鋼種により適当な電解液の選定と適切な操作を行なわなければならないことを明記している。<sup>1)</sup>

#### 1-6 第6回共同実験結果

前回の実験結果から、今回は、電解研磨方法の条件検討と、金ヤスリ研磨方法との比較も併せて行ない統一した研磨方法を決定するため共同実験を行った。

電解研磨方法は以下に示すとおりである。

##### 1) 電解研磨A法

電解液：酢酸+過塩素酸(60%) + 水(5:20:2)の混合溶液

陰 極：白金

陽 極：試料

電解電圧：DC10V

電解電流：0.5A

電解時間：30 sec × 2回

##### 2) 電解研磨B法

電解液：酢酸+過塩素酸(60%)(10:1)の混合溶液

陰 極：ステンレス鋼

陽 極：試料

電解電圧：DC10~15A

電解電流：0.5A

電解時間：4 min × 2回

共同実験の結果、電解研磨A、B法、金ヤスリ研磨ともに顕著な差はみられなかったので、「常陽MK-II」製品の特性から、最終的に研磨方法は簡便な電解研磨A法に統一して、第7回共同実験を行なうことにした。

#### 1-7 第7回共同実験

実験結果を表-7に示す。



表-7 第7回共同実験結果

( %表示 )

試料名		分析所	住金中研	住金鋼管	神鋼中研	動燃	総計
No. 21	n		5	5	5	5	20
	$\bar{x}$		0.00252	0.00114	0.00170	0.00112	0.00162
	R		0.0005	0.0004	0.0003	0.0002	0.0019
	$\sigma_{n-1}$		0.00023	0.00018	0.00012	0.00008	0.00060
	C.V		9.05	15.90	7.20	7.47	37.23
No. 22	n		5	5	5	5	20
	$\bar{x}$		0.00664	0.00686	0.00714	0.00706	0.00692
	R		0.0015	0.0003	0.0003	0.0003	0.0015
	$\sigma_{n-1}$		0.00062	0.00011	0.00013	0.00013	0.00036
	C.V		9.32	1.66	1.88	1.90	5.22
共 I	n		5	5	5	5	20
	$\bar{x}$		0.01320	0.01148	0.01402	0.01378	0.01312
	R		0.0017	0.0010	0.0010	0.0015	0.0035
	$\sigma_{n-1}$		0.00079	0.00045	0.00038	0.00069	0.00116
	C.V		5.99	3.96	2.73	5.01	8.84

試料の履歴，形状

No. 21, 22 → MK-II 製品，パイプ状

共 I → 表-3 共 I に同じ

分析方法は第3回共同実験と同様

酸素含有率の少ない試料について，分析結果に所間の変動がみられたので，特に含有率の少ない試料については，特定の社で電解研磨を行なった後，各社に配布する方法と，3社が夫々同一研磨方法で研磨を実施する方法とを並行して共同実験を行なった。なお上記2方法について研磨してからの経時変化，研磨条件の微妙な点が影響するか否かの点についても十分に考慮しながら検討することにした。

#### 1-8 第8回共同実験結果

実験結果を表-8に示す。

総括的にみて，所間に若干の変動はみられたが，研磨方法それ自体については特定の社で研磨した方法と，各社で研磨した方法との比較ではほとんどその差は認められなかった。

表-8 第8回共同実験結果

( %表示 )

			住金中研	住金鋼管	神鋼中研	動 燃	総 計
№ 21	一斉研摩	n	5	5	5	5	20
		$\bar{x}$	0.00100	0.00156	0.00222	0.00116	0.00148
		R	0.0009	0.0003	0.0002	0.0001	0.0017
		$\sigma_{n-1}$	0.00041	0.00013	0.00008	0.00005	0.00052
		C.V	41.0	8.33	3.60	4.31	35.1
	各社研摩	n	5	5	5	5	20
		$\bar{x}$	0.00102	0.00162	0.00184	0.00110	0.00139
		R	0.0010	0.0002	0.0003	0.0002	0.0014
		$\sigma_{n-1}$	0.00046	0.00008	0.00011	0.00007	0.00042
		C.V	45.1	4.94	5.98	6.36	30.2
SS 1 2	一斉研摩	n	5	5	5	5	20
		$\bar{x}$	0.00076	0.00160	0.00184	0.00138	0.00139
		R	0.0006	0.0003	0.0002	0.0002	0.0014
		$\sigma_{n-1}$	0.00031	0.00012	0.00009	0.00008	0.00044
		C.V	40.8	7.50	4.89	5.80	31.7
	各社研摩	n	5	5	5	5	20
		$\bar{x}$	0.00084	0.00152	0.00174	0.00164	0.00144
		R	0.0006	0.0003	0.0001	0.0001	0.0012
		$\sigma_{n-1}$	0.00029	0.00011	0.00005	0.00005	0.00039
		C.V	34.5	7.24	2.87	3.05	27.9

試料の履歴、形状

№21 → MK-II製品, パイプ状

SS-2 → 表-6, SS-2と同じ

・分析方法は第3回共同実験と同様

## 2. 分 析 方 法

以上、第1回から第8回までの共同実験結果について総括的な評価を行ない分析方法として以下の方法を確認した。

### 2-1 電解研磨法

試料の研磨は、次の条件で行なう。

電解液：酢酸＋過塩素酸（60%）＋水（5：20：2）

陰 極：白金

陽 極：試料

電解電圧：DC 6 V

電解電流：4 A

電解時間：30 sec × 2回

### 2-2 真空融解一定容測圧法

（別添資料参照）

### 2-3 インパルス炉融解—熱伝導度法

（別添資料参照）

### 2-4 インパルス炉融解—熱伝導度法（O，N同時定量）

（別添資料参照）

### 2-5 アーク融解—赤外線吸収法

（別添資料参照）

### 2-6 不活性ガス融解—電量測定法

（別添資料参照）

(別添資料)

2-2 真空融解一定容測圧法

1. 要 旨

試料を真空中で鉄及びすずとともに黒鉛ルツボ中で融解し、試料中の酸素を一酸化炭素とし、抽出し定量する。

2. 適用範囲

本法はステンレス及び高合金鋼中の酸素の定量に適用する。

3. 試薬及び装置

- 1) アルゴン
- 2) 液体酸素
- 3) 鉄(炭素飽和)
- 4) 金属錫
- 5) 酸化銅
- 6) 五酸化りん
- 7) 四塩化炭素, アセトンなど
- 8) 高真空用ワックス及びグリース
- 9) 真空融解一定容測圧酸素分析装置: リゴ一定容測圧式金属中ガス分析装置, S.H.O.-III型: この装置は次の各部より成る。(付図参照)
  - a) ガス抽出系: 出力3KWの高周波誘導加熱装置で真空炉内の黒鉛ルツボを加熱方式であり, 炉管はたて型でパイレックス製のものを使用し, その下部から黒鉛ルツボを収めた石英保護管をさし込んで組立てる。
  - b) 中間ガス捕集系: 容積約400 mlの空間を主体とした中間ガス捕集部に小形ピラニ真空計とその指示により抽出曲線を記録する自動平衡記録計があり, 装置内に空気又は装置校正用標準ガス導入用のコックを用い, ガス抽出炉内の排気程度及び, 空気, ガス導入程度を指示する水銀u字管マンオメーターがある。
  - c) ガス分析系: シリコン油を用いた油マンオメーターによる一定容測圧部と, 酸化銅管, 五酸化りん脱水管, 冷却トラップ及び小形ピラニ真空管からなる。
  - d) 排気系: 排気用ガラス製水銀拡散エゼクターポンプ, 油回転真空ポンプ, 小型ピラニ真空計からなる。

4. 操 作

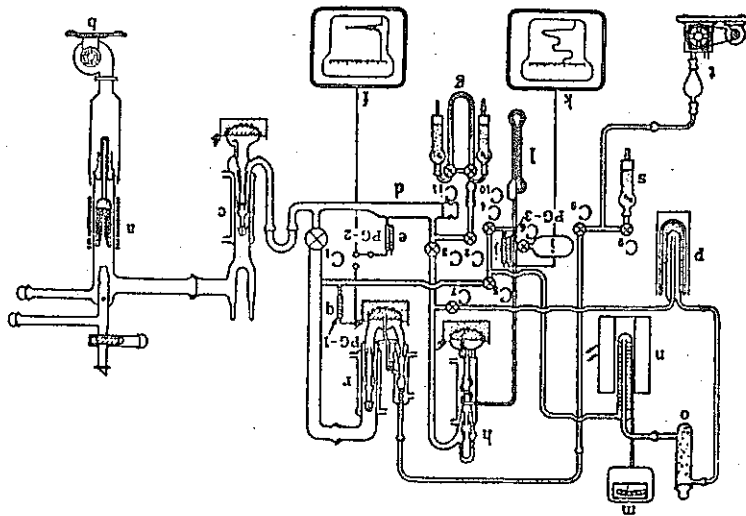
手 順 及 び 操 作	備 考
<p>1. 試料調製</p> <p>1) 電解研摩後, 四塩化炭素, アセトンな</p>	

手 順 及 び 操 作	備 考						
<p>どで洗浄を行い、ドライヤーで乾燥する。</p> <p>2. <u>試料はかり取り</u></p> <p>2) 試料を正確に秤量する。</p> <p>3. <u>脱ガス</u></p> <p>3) ルツボ類及び試料などを充填し、装置内を排気して真空とした後、所定の温度で抽出系の脱ガスを行う。</p> <p>4. <u>測 定</u></p> <p>4) 浴金属 (Fe-Sn) の脱ガスを行い、まず標準試料を分析し装置のチェックを行った後、試料の黒鉛ルツボに投入しガス抽出を行い、酸素を定量する。</p> <p>5. <u>計 算</u></p> <p>5) 空試験値を補正し、つぎの式によって酸素含有率を算出する。</p> $\text{酸素}(\%) = \frac{K_0(P_2 - P_3)}{W} \times 100$ <p><math>K_0</math> : 油マンノメーターの読み (mm Oil) から酸素の重量(g)を求める換算係数 (0 g / mm Oil)</p> <p><math>P_2</math> : 捕集ガス中から水素を除去した後の残ガスの圧力 (mm Oil)</p> <p><math>P_3</math> : 二酸化炭素を凍結固定した後の残ガスの圧力 (mm Oil)</p> <p><math>W</math> : 試料はかり取り量</p>	<p>2) 試料はかり取り量</p> <table border="1" data-bbox="859 465 1339 622"> <thead> <tr> <th>酸素含有率(%)</th> <th>はかり取り量(g)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>0.01 未満</td> <td>1.0</td> </tr> <tr> <td>0.01~0.1</td> <td>0.5</td> </tr> </tbody> </table> <p>3) 黒鉛粉末が噴出しないよう注意しながら徐々に出力を上げて、約 2300℃ 以上で 3~4 時間規定の脱ガス状態に達するまで脱ガスを続ける。</p> <p>4) 抽出温度は約 1900℃ で、抽出時間は酸素含有率、浴の状態により異なるが約 5 分間行う。</p> <p>5) 換算係数 <math>K_0</math> の求め方は小容量のガスピペットにアルゴンガスをはかり取り、これを分析装置内に導入して測定し、標準ガスの量を酸素の重量(g)に換算しておく。</p>	酸素含有率(%)	はかり取り量(g)	0.01 未満	1.0	0.01~0.1	0.5
酸素含有率(%)	はかり取り量(g)						
0.01 未満	1.0						
0.01~0.1	0.5						

## 5. 解 説

- 1) 本法は JIS Z 2613-1973 に基いて作成した。
- 2) Fe-Sn 浴がその機能をじゅうぶん果たすために、また処理能力を増加させることなどから試料数個ごと Sn を添加する。
- 3) 酸素は金属中に固溶しているか、酸化物の形で金属中に存在する。金属を黒鉛ルツボに投入加熱融解すると酸化物は炭素で還元され一酸化炭素を生成する。これを真空中で抽出し定量する。このように金属を黒鉛ルツボで還元する場合、金属によっては高温で酸化物が分解還元されにくいものがあり、抽出に長時間を要する場合がある。ガス抽出機構については鉄浴の場合、 $\langle M_xO \rangle + \langle C \rangle = x[M]_r + CO \uparrow$  の反応によって抽出されると考えられる。浴中に分解溶解したガスを抽出しやすくする方法として、ガスの活量を増す金属を入れる方法が行われる。この時、使用する金属は次の様な性質を有していることが必要である。
  1. 金属浴が試料と合金を形成し、酸素の活量を増大せしめるもの。
  2. 抽出温度で炭素を適当に溶解し、しかも固体の炭化物を形成しないこと。
  3. 蒸気圧が小さくゲッター作用がないこと。

鉄浴は温度 1750~1900℃で、4.5~6.5%の炭素を溶解し、その溶解炭素と試料中の酸化物の酸素と反応するのであるが高温で長時間加熱すると、鉄浴の粘性が増し流動性が悪くなり試料との反応をさまたげる浴硬化の現象がおこる。金属浴に試料を投下してゆくと、一酸化炭素の抽出が低下してゆくことを経験するが、これは上述の現象によるためだけでなく、金属浴と試料との比、すなわち濃度比がある限界以上になると合金作用が減少するためである。従って濃度の許容される限界に十分注意して分析する必要がある。



a : 真空抽出炉, b : 炉管冷却用送風機, c : ガス抽出用水銀拡散ポンプ, d : 中間ガス捕集管,  
 e : ビラニ真空計 (PG-2), f : ガス抽出曲線自動平衡記録計, g : 空気・ガス導入用補助装置  
 h : ガス捕集兼循環用水銀拡散エゼクターポンプ, i : ガスだめ, j : ビラニ真空計 (PG-3)  
 k : ガス捕集曲線およびガス分析曲線自動平衡記録計, l : 回転式U字管油マンノメーター  
 m : 熱電対温度計, n : 酸化銅管および電気炉, o : 五酸化リン管, p : 冷却トラップ, q : ビラニ真空計 (PG-1), r : 排気用水銀拡散エゼクターポンプ, s : シリカゲル管, t : 油回転ポンプ, C<sub>1</sub>~C<sub>11</sub> : 高真空用ガラスコック

付図 1 真空融解定容測圧酸素分析装置

### 2-3 インパルス炉融解—熱伝導度法

#### 1. 要旨

試料をインパルス炉にて加熱溶融し、試料中の酸素を一酸化炭素とし、窒素ガスによって酸化炉に搬送し、二酸化炭素とし、比較キャリアガスとの熱伝導度差を測定する。

#### 2. 適用範囲

本法は鉄及び鋼中の酸素含有率 1% 未満の試料に適用する。

#### 3. 試薬及び装置

- 1) 窒素ガス
- 2) 金属銅
- 3) 酸化銅
- 4) アスカライト
- 5) アンハイドロン
- 6) クロロホルム
- 7) インパルス炉融解—熱伝導度酸素分析装置 : (LECO-RO-16)

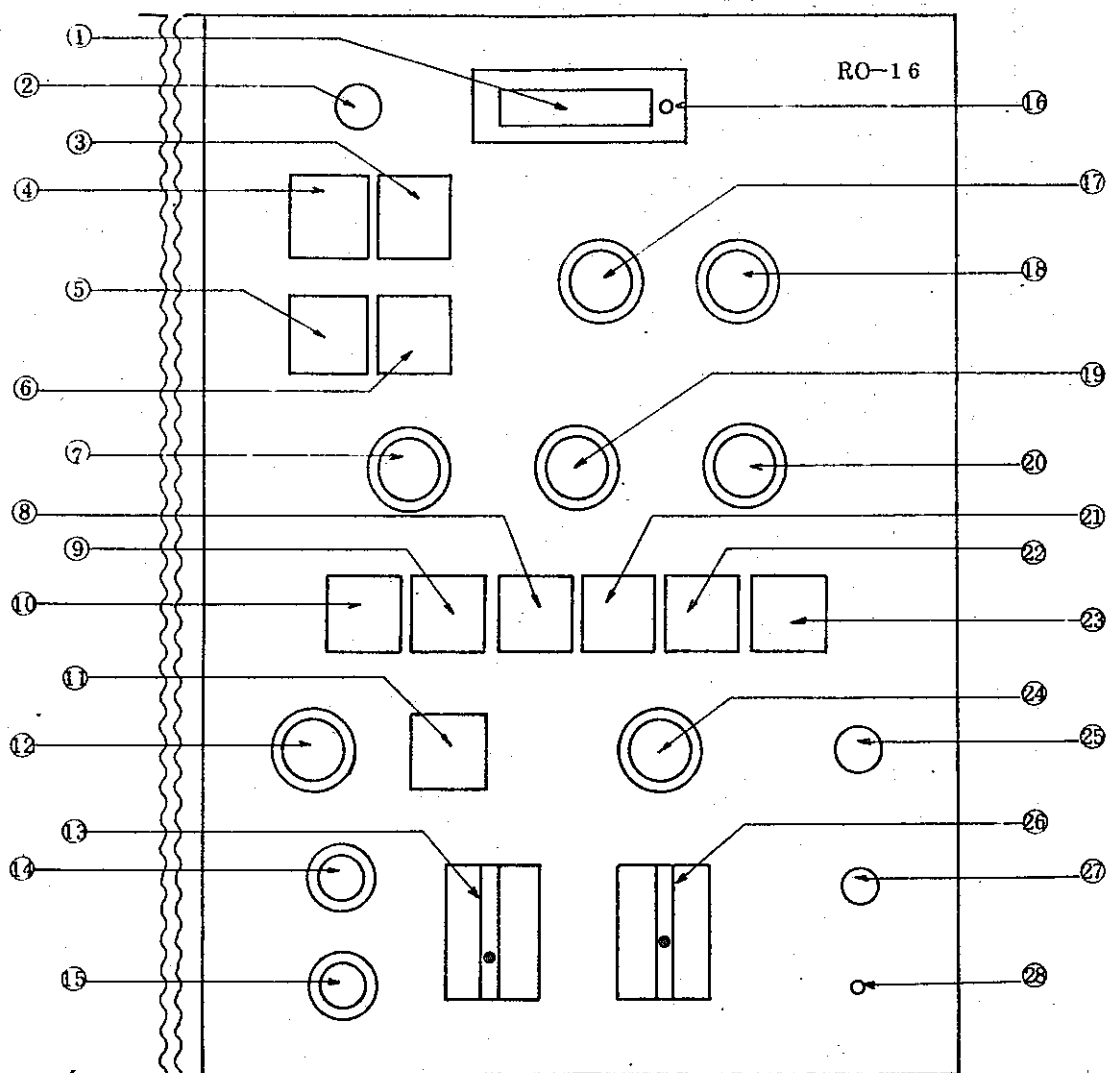
## 4. 操作

手順及び操作	備考
<p><u>1. 装置の始動</u></p> <p>1) 電源を入れ、窒素ガスを流すなど準備を行う。</p> <p><u>2. エレクトロニックチェック</u></p> <p>2) 装置の電氣的なチェックを行う。</p> <p><u>3. ルツボブランク調整</u></p> <p>3) ルツボのブランクの調整を行う。</p> <p><u>4. キャリブレーション</u></p> <p>4) 酸素含有率既知の標準試料を用いて、検量線の設定を行う。</p> <p><u>5. 測定</u></p> <p>5) 試料(0.800~1.999g)をはかり取りルツボに入れる。</p> <p>6) ルツボをインパルス炉中に挿入する。</p> <p>7) 分析結果はデジタルで表示される。</p>	<p>1) 全ての操作は装置の取扱い説明書に従って操作する。</p> <p>3) ルツボは手でさわらないこと。 3回の表示値がいずれも、000,+001であればよい。</p> <p>5) 試料は、クリッパーで適当な長さに切断し研磨し、超音波洗浄を行う。</p>

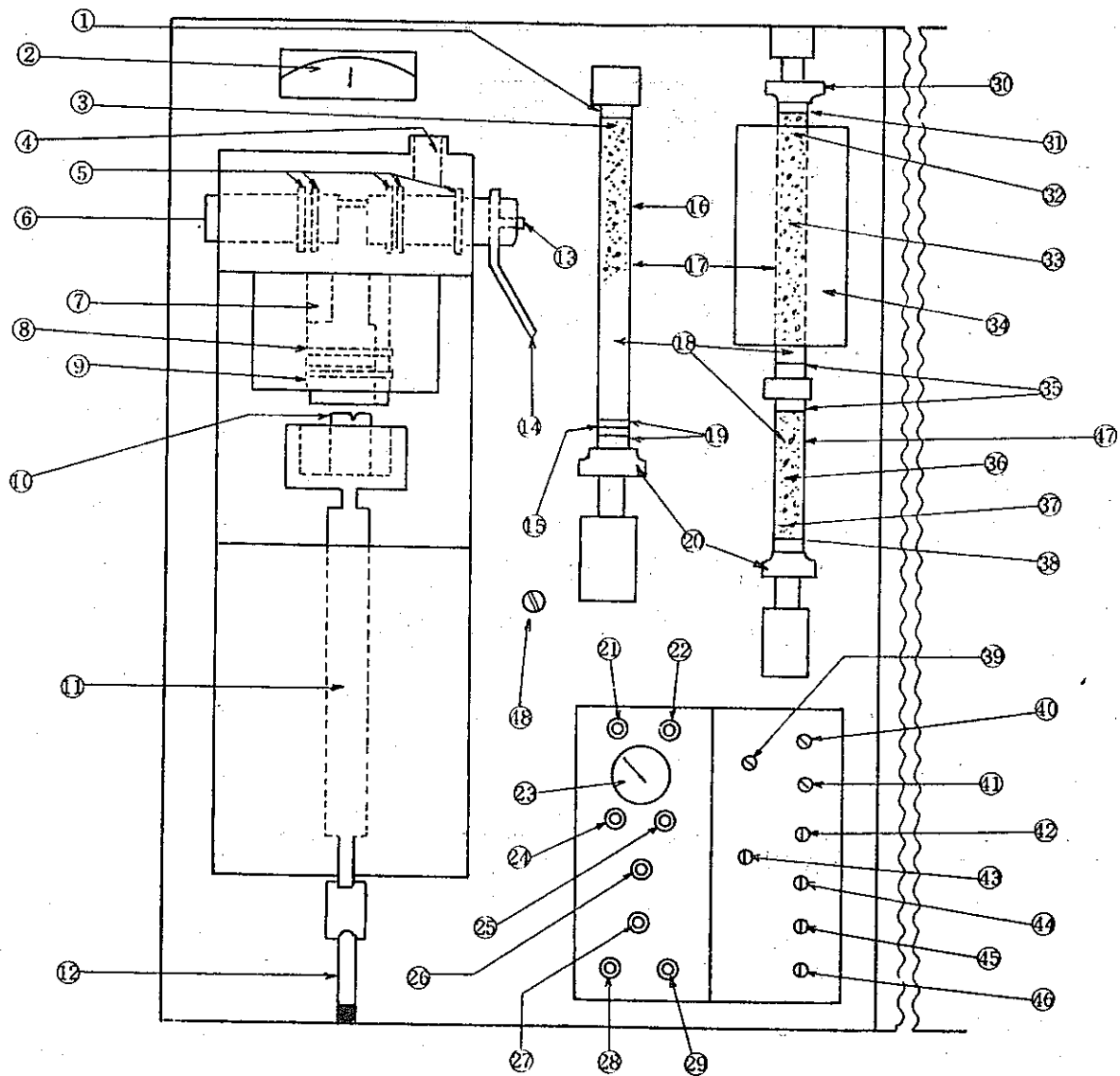
## 5. 解説

- 1) 本法はJISZ2613-1973及び神鋼作業標準に基づいて作成した。





- |                            |                    |
|----------------------------|--------------------|
| ① デジタルボルトメーター ( D.V.M )    | ⑮ 比較ガス圧力調節ツマミ      |
| ② テストジャック                  | ⑯ D.V.M 調整トリマー     |
| ③ AUX. FURN (酸化銅加熱ヒータスイッチ) | ⑰ 検査線調整ダイヤル        |
| ④ パワースイッチ                  | ⑱ ルツボプランク調整ダイヤル    |
| ⑤ ガスブランケットスイッチ             | ⑲ 重量補正ダイヤル         |
| ⑥ リセットスイッチ                 | ⑳ 重量補正ダイヤル         |
| ⑦ 試料重量補正ダイヤル               | ㉑ アナライズスイッチ        |
| ⑧ アウトガススイッチ                | ㉒ 分析終了ランプ          |
| ⑨ パージランプ                   | ㉓ D.V.M ホールドスイッチ   |
| ⑩ スタンバイスイッチ                | ㉔ ファンクション切換スイッチ    |
| ⑪ CYCLE スイッチ               | ㉕ レコーダージャック        |
| ⑫ キャピティスイッチ                | ㉖ キャリアガスフローメーター    |
| ⑬ 比較ガスフローメーター              | ㉗ サーマスタオープンインジケーター |
| ⑭ キャリアガス圧力調節ツマミ            | ㉘ 比較ガス流量調整弁        |



- |       |                 |    |                   |   |              |
|-------|-----------------|----|-------------------|---|--------------|
| ①③⑤⑥⑧ | メタルスクリーン        | ⑮  | ペーパーフィルター         | ⑳ | 酸化銅加熱ヒーター    |
| ②     | 電流計             | ⑯  | アスカライト            | ㉑ | アンハイドロン      |
| ③⑧⑩⑪  | ガラスウール          | ⑰⑱ | ガラスチューブ           | ㉒ | R-1          |
| ④     | 試料投入口           | ㉓  | 金属皿               | ㉑ | INTGBAL調整抵抗  |
| ⑤⑨    | ゴムリング           | ㉒  | BRDG端子            | ㉒ | T/H BAL調整抵抗  |
| ⑥     | ローリングヘッド        | ㉓  | CUR端子             | ㉓ | P/A BAL調整抵抗  |
| ⑦     | 上部電極(炉)         | ㉔  | サーミスタ恒温槽温度計       | ㉔ | R2           |
| ⑧     | テクロンリング         | ㉕  | REG(+15)端子        | ㉕ | BRDG調整抵抗     |
| ⑩     | 下部電極(ルツボセット台)   | ㉖  | PWR(-15)端子        | ㉖ | FACT. ADJ    |
| ⑪     | 炉上下用アーム         | ㉗  | COMMONINT. OUTP端子 | ㉗ | BRDG CUR調整抵抗 |
| ⑫     | 炉上下用ハンドル        | ㉘  | INTCOMMON端子       | ㉘ | キャリアガス流量調整弁  |
| ⑬     | ローリングヘッドハンドル止ビス | ㉙  | COMMON端子          |   |              |
| ⑭     | ローリングヘッドハンドル    | ㉚  | 酸化銅(CuO)          |   |              |

## 2-4 インパルス炉融解-熱伝導度法〔O・N同時定量〕

## 1. 要 旨

試料を黒鉛るつぼに入れ、ヘリウムガス気流中で加熱して融解し、水素、窒素及び一酸化炭素ガスとして抽出する。これらの抽出ガスをヘリウムガスで搬送し、酸化炉を通化させて水素を水に、一酸化炭素を二酸化炭素とし過塩素酸マグネシウムで水を吸収除去したのち、ガスクロ方式で窒素と二酸化炭素を分離し、熱伝導度検出器で電圧に変換して、それぞれのピークの積分値を求め窒素及び酸素量としてデジタルで表示する。

## 2. 適用範囲

本法は、鋼中の窒素、酸素を試料採取量 0.5 g の場合、含有率 0.001% 以上 0.1% 以下の試料に適用する。

## 3. 試 薬

- 1) 過塩素酸マグネシウム (アンヒドロソ) 10~20メッシュ
- 2) 酸化銅 10~20メッシュ
- 3) アスカライト 20~30メッシュ
- 4) 金属銅 0.8φ×3~4mmの線状
- 5) ヘリウム (純度 99.99V/V%以上)
- 6) 窒 素 (純度 99.99V/V%以上)
- 7) 二酸化炭素 (純度 99.99V/V%以上)
- 8) ガラス・ウール (バイレックス・ウールの直径1~5μでやわらかく、窒素、一酸化炭素などが吸着しないもの。)

## 4. 装置及び器具 (図1に装置外観図、図2に装置ガス経路図を示す)

## (1) 窒素・酸素分析装置

## 1) キャリヤガス清掃部

キャリヤガスとして使用するヘリウム中に含まれる酸素、二酸化炭素などを除去し、かつ乾燥することを目的とするもので、短かい線状または粒状の金属銅を充填したステンレス鋼管を約450℃に加熱する小型環状電気炉と、アスカライト及び過塩素酸マグネシウムを詰めたガラス管を連結したもので、分析部側流路とパージ側流路の2系列になっている。

## 2) キャリブレーション部

試料中の窒素、酸素含有率として50、100、200ppmに相当する三種の容積をもった計量容器と、窒素及び二酸化炭素の流量計、流量調節弁及びアスカライト、過塩素酸マグネシウムを詰めたガラス管からなり、インパルス炉のヘリウムガス導入口に接続されていて前面パネルスイッチにより操作する。

## 3) インパルス炉部

銅製の水冷式電極（上，下部）の間に黒鉛るつぼをはさんで炉室を形成し，炉はリング及びテフロン製リングで気密に保たれている。本体に内蔵された電源トランスによって黒鉛るつぼに数ボルトの電流（700～1100A）を流し，短時間に黒鉛るつぼを2500℃以上に加熱する。炉の上部に試料投入コックを有し，空焼きした黒鉛るつぼを大気中にさらすことなしに，試料を投下出来る。黒鉛るつぼの取り替えは，手動レバーによって下部電極を下げて炉を開いて行う。

## 4) 抽出ガス処理部

ダストキャッチャー（ガラスウールを詰めた管），酸化炉（酸化銅を詰めたガラス管を450℃に加熱した環状小型電気炉），脱水管（過塩素酸マグネシウムを詰めたガラス管）の順に連結したもので，ガスクロの分離カラムに入る前に，水素を水に，一酸化炭素を二酸化炭素に酸化し，ガス中のダスト及び水の除去を行う。

## 5) 測定部

シリカゲルを充填した短かい分離カラムと，サーミスタ式熱伝導度検出器からなり，恒温槽に收容されている。抽出ガス処理部で処理された窒素と，二酸化炭素を分離し，それぞれのガスによる熱伝導度の変化により，ブリッジに偏電位を生じさせる。

## 6) 計測，表示部

偏差増巾器，零点自動補正回路，積分回路，試料重量補正回路，窒素及び酸素の感度補正回路，デジタル表示回路によって構成され，検出器の信号を窒素及び二酸化炭素のピークごとに積分して，試料中の窒素及び酸素含有率としてそれぞれデジタルボルトメータにppm表示する。この計測部は記録計用のアナログ出力（0～0.5V）を有し，記録計によってピークの形状，分離状態などの確認が出来る。

## 7) 制御回路

黒鉛るつぼの空焼き，試料の分析及びキャリブレーションなどの操作を自動的に行うためのもので，数枚のプリント基板による電子タイマーとリレー回路で構成され，前面操作パネルのスイッチによって操作され，動作状態がパイロットランプによって表示される。

## (2) 冷却水循環装置

インパルス炉の電極を冷却するためのもので，独立した冷却水槽内の水温の上昇に応じて水道水を供給し，常に水温を35℃程度に保持するように水温検出器と供給水の開閉バルブが連動する仕組みになっている。循環ポンプによって水を循環させ炉を冷却する。このポンプの電源によってインパルス炉の電源はインタロックされており，炉の焼損事故を防止するようになっている。

(3) スタビライザー

- 入力電圧 170 ~ 230 V      50 / 60 HZ
- 出力電圧 230 V ± 1 %
- 応答速度 1.5 秒
- 最大容量 8 KVA

(4) ヘリウム用 2 段式圧力調整器

(5) 窒素用圧力調整器

(6) 二酸化炭素用圧力調整器

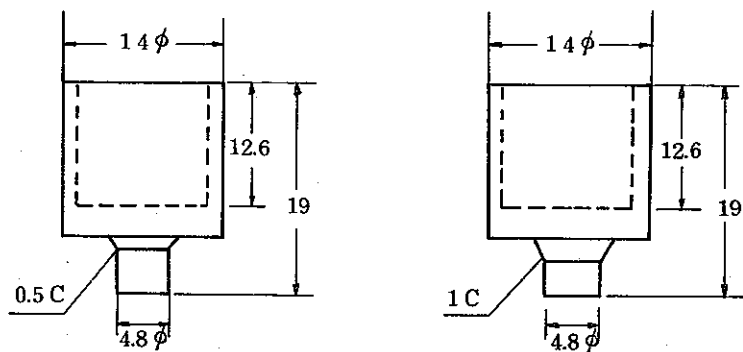
(7) 炉掃除用ブラシ

(8) 電気炉掃除機

下部電極内の清掃に用いるもので、出来るだけ小型のもの。

(9) 黒鉛るつぼ

外径 14 φ × 高さ 19 mm の形状のものを用いる。



(10) 記録計

5. 準備操作

手順および操作	備考
<p>1. 始動準備</p> <p>1) スタビライザー及び本体の電源スイッチを入れる。</p> <p>2) ヘリウムガスのポンベの元せんを開き両方の 2 次圧を調整する。</p>	<p>1) 毎日分析を行う場合は、検出器の安定時間を短縮するために、スタビライザー（定電圧装置）と本体電源（前面パネルの POWER）は常に入れたまま（終夜通電）にしておいてもよい。</p> <p>2) 2 次圧は、2.8 Kg/cm<sup>2</sup> に調整する。 ヘリウムポンベの 1 次圧が 10 Kg/cm<sup>2</sup> 以下になれば、ポンベを取り替える。</p>

手 順 お よ び 操 作	備 考						
<p>3) ヘリウムガス出口の袋ナットをはずし ガス流量を調整する。</p> <p>4) 酸化炉のスイッチを入れる。</p> <p>5) 装置裏面のヘリウム出口の下にある白 と黒のスイッチを入れる。</p> <p>6) 冷却水タンクに水道から水をいれる。</p> <p>7) 酸化炉の温度が450℃になったらエ レクトロニックチェックに移る。</p>	<p>3) ヘリウムガスの各部の流量</p> <table border="1" data-bbox="859 365 1337 521"> <thead> <tr> <th>流 量</th> <th>流量 (ml/min)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>分析側流路</td> <td>200</td> </tr> <tr> <td>比較側流路</td> <td>50</td> </tr> </tbody> </table> <p>流量調整は、前面パネルのREFERENCE FLOWと、MEASURE FLOWのつまみ で調整する。準備操作1), 2), 3) は、検量 線 (CALIBRATION) に影響を与える ので通常調整は行わない。</p> <p>4), 5), 6) は、通常の準備手順は前面の酸化 炉のスイッチ (AUX, FURN) を入れ、ヘ リウムガスコックの1次側を開き、装置裏 面のヘリウム出口の袋ナットをはずし、白 (  インパルス電源スイッチとサーキットブ レーカー) と黒 (ヘリウムの清浄部の酸化 炉の電源スイッチ) を入れ、冷却水タンク に水を入れる順に行う。</p> <p>酸化炉を最初に入れるのは、出来るだけ 早く適温にするため、次にヘリウムを流 すのはリークまたは逆流によって侵入した 水分、一酸化炭素が、清浄部酸化炉の酸化 銅を還元するのを防ぐためである。また、 冷却水タンクに新しい水を入れなくても装 置は作動するが、タンク内の水温は徐々に 上がり、燃焼中、炉内の冷却水が沸騰し、 燃焼時間が規定時間より短くなったりす るので、必ず水道から新しい水が循環するよ うにする。</p>	流 量	流量 (ml/min)	分析側流路	200	比較側流路	50
流 量	流量 (ml/min)						
分析側流路	200						
比較側流路	50						
<p>2. エレクトロニック、チェック</p> <p>8) デジタルボルトメーター (D.V.M) の 表示を000に合わせ、1分後±1 ppm と000の間を表示しているか確認する。</p>	<p>8) FUNCTION SELECTダイヤル (以 下ダイヤルと略す) をD. V. M. にシメータ ー右下のネジで000に合わせる。</p>						

手 順 お よ び 操 作	備 考
<p>9) ダイアルをOPERATEにし、10~15秒間放置後、ダイアルをINTEG CHECKにし、1分後±1 PPMと000の間を表示しているか確認する。</p> <p>10) ダイアルをOPERATEにし、テレホンプラグをD. V. M.のソケットに差し込み、次に二股のプラグを下記に述べる位置に差し込む。</p> <p>11) テストリードの二股プラグを赤は赤の穴、黒を黒の穴に差し込む。 D. V. M.表示が1455~1545の間になればよい。</p> <p>12) 次に黒穴に赤プラグ、緑穴に黒プラグを差し込む。 D. V. M.が1455~1545の間になればよい。</p> <p>13) 二股プラグを黄の穴に差し込む。 D. V. M.が094~096の間になればよい。</p> <p>14) ダイアルをPRE-AMP-ZEROにしD. V. M.の表示が000になっているかを確認する。</p> <p>15) ダイアルをT/H BLANCEにし、1分間位おいて、D. V. M.が000±001になればよい。</p>	<p>STD-BYが赤く点燈している時は、エレクトロニック チェックが行なわれていることを示している。</p> <p>9) ダイアルをOPERATEの位置にして検出器になにも入っていない時(ブリッジの平衡が保たれている時)の状態を記憶させ、その時にINTEGRATORが0を示すかどうかを確認している。 0にならない場合は装置の安全を持って再度チェックする。</p> <p>11), 12)はブリアンプ、増幅器などの電源の電圧チェックで、 13)はブリッジ電流のチェックである。</p> <p>14) 0に合わない場合は、前面開き(テストポイント)のP/A BALのネジを回して調整する。(ブリッジからの信号を増幅する回路のチェックである。)</p> <p>15) 調整はテストポイントのT/H BLANCE CONTROIを1/4回転時計方向に回し、30秒待ち、D. V. M.が0から放れて行く</p>

手順および操作	備考
	<p>よりなら、1/2回転反時計方向に回し、再び30秒待つ。</p> <p>D. V. M.が0の方に向かうようならば再度時計方向に1/4回して30秒待つ。</p> <p>このようにして、000になるまで調整する。</p> <p>トラップホールドバランスは、積分を開始するにあたって0となる。(基準のベースラインが、温度などの影響で上下するのを補正する回路である。)</p>
<p>16) ダイアルをINTEG. BALにし、D. V. M. が000を表示すればよい。</p>	<p>16) テストポイントのINTEG. BAL. CONTROLのネジを回して調整する。正確に、000を得る事が出来なければ、ややマイナス側に合わせる。</p> <p>INTEG. CHECKはブリッジ、プリンプ、積分計の回路のチェックで、INTEG. BALは、積分計自信のチェックである。</p>
<p>17) ダイアルをBRIDGEにし、D. V. M.が000に近ければよい。</p>	<p>17) 調整は、テストポイントのBRIDGE CONTROLで行う。この調整をBRIDGE CURRENTの調整と混同してはいけない。D. V. Mの値が000に近ければ良いというのは、5)のトラップホールド回路が温度によるベースラインの変動(ブリッジバランスの変動)を、±20の範囲で補正しているからである。故にブリッジのDVM値を±20の間に合わせればよい。</p>
<p><u>3. 検量線 (CALIBRATION)</u></p> <p>18) 標準試料によるキャリブレーションは、装置前面のNITROGEN SLOPEとOXYGEN SLOPEのロックピンを上げロックをはずす。</p>	<p>3. キャリブレーションは、標準試料で行うか、または標準ガスを用いて行う。</p>



手順および操作	備 考
19) 操作は分析試料が標準試料に代わっただけで、分析操作と同じである。	19) SLOPEで調整する標準試料のD.V.M値は、るつぼブランクを加えた値にする。
20) D.V.M表示がカウンターロックされる前に、SLOPEを回し、標準値に合わせる。	20) あらかじめ、積分時間(カウンターロックまでの時間)をストップウォッチで計っておくと、SLOPE調整が容易になる。
21) 窒素、酸素標準試料を用いて3回以上行ない、その時のSLOPEの数値を平均し、その平均した値にSLOPEをロックする。	21) 標準試料は、その日に分析する試料の値に近い値のものを選ぶことが望ましく、また、試料投入コックから入れられるものを(8mm以下、試料重量約0.5gに調整したもの)使用し、切紛試料などは用いてはならない。
22) ガス計量弁によるキャリブレーションは、装置前面のNITROGEN SLOPEと、OXYGEN SLOPEのロックピンを上げ、ロックをはずす。	22) ガス流量弁はストレイライン社製0.305mlのものを用いている。
23) 標準ガスの元コックを開いて、レギュレーターの圧力を1Kg/cm <sup>2</sup> 以下に、流量をローターメーターで500ml/minに調整する。	
24) ガス計量弁を下げ、ガスを計量セルに流す。	24) 計量セルのガス置換時間は、30秒で完了する。
25) 酸素キャリブレーションは、STD-BYの状態からOPERATE緑の状態にし、緑になってからRESETを押し、OUT-GUSが緑になるまで待つ。なお窒素のキャリブレーションはるつぼブランクの測定を行なって、るつぼブランクを抜き取った後のるつぼを炉の中に入れて通常の分析操作と同じように加熱した状態で、ガスを流すので、るつぼブランク測定後、STD-BYを押し、るつぼブランクのD.V.Mを消してからOPERATE	25) るつぼ加熱によって、炉内に圧力の変化が生じる。これによって、Heの流量は減少し、流量変動は加熱offの状態で最大になり、窒素の積分終了時点で正常の流量にもどる。このため窒素については検出器の測定セル内のN <sub>2</sub> /Heが大きくなり、窒素が高値を示すという事がおこる。 上記の理由で窒素はるつぼを炉に入れ、加熱した状態でキャリブレーションを行ない、酸素はその影響を受けない事により、手間を省くため、このように操作を分けて

手順および操作	備考
<p>を緑にし、RESETを押し、OUT-GUSが緑になるまで待つ。</p>	<p>いる。</p>
<p>26) OUT-GUSが緑になったら、計量セルのガスの流れを止め、セルを上げて2~3秒後ANALYZEを押し。</p>	<p>26) 計量弁から装置までの配管の中を流れるのに要する時間は、積分のタイミングに影響するので、レコーダーを使用し、あらかじめ計り、キャリブレーション中もレコーダーにおいてタイミング、ノイズなどのチェックをする。</p>
<p>27) D. V. M.値がカウンターロックされる前にSLOPEを回し、補正計算より算出した標準値に合わせる。</p>	<p>27) ガス計量弁は、再現性が良いので、D. V. M.表示が標準値を示すようになれば良く、標準試料のようにD. V. M.を合わせた時のSLOPEの平均値が合わせるといふ必要がなく、キャリブレーションも正確に行うことが出来る。</p>
<p>28) OXYGENが緑になったら、STD-BYを押し、D. V. M.値を消す。</p>	<p>28) 窒素のキャリブレーションの時に、時間節約の意味で酸素の積分を行なわないで、窒素の積分が終了した時点で、STD-BYを押し、D. V. M.値を消し、次のキャリブレーションを行なうと検出器が完全に0にならない状態で窒素の積分が開始されるので異常値が出る。このため窒素のキャリブレーションの時でも、酸素の積分が完全に終了した後、次のキャリブレーションに移るのが望ましい。</p>
<p>29) この操作を3回以上繰返し、D. V. M.の値を標準値に合わせる。</p>	<p>29) キャリブレーションの操作は、分析操作としては最初に行なわれるので、配管内の置換装置内への空気の逆流などの影響で異常値が出ることもある。3回以上というのはタイミングを計ったり、安定させたりするのに1, 2回キャリブレーションを行った後、安定した値で3回行なわれなければならないという意味であり、安定化に必要</p>

手順および操作	備考									
<p>4 <u>ブランクの測定</u></p> <p>30) 冷却水循環装置のスイッチを入れる。</p> <p>31) ダイアルをOPERATEにする。</p> <p>32) 黒鉛るつぼを電極の下部に、専用ピンセットで乗せる。</p> <p>33) 炉を閉じ、OUT-GUSを押す。</p> <p>34) 電力計が、所定の値を示すようにスライダックで調整する。</p> <p>35) OUT-GUS が終了したら、1分間ポーズする。</p> <p>36) ANALYZEを押し、所定の電力に調整する。</p> <p>37) 窒素及び酸素の空試験値を読み取り記録する。</p> <p>38) この操作を3回以上繰り返して、その平均値をブランクとする。</p>	<p>なキャリブレーションの回数は含まれていない。</p> <p>30) 冷却水循環装置がONになっていないと、炉に電流は流れない。</p> <p>32) るつぼは電極に真すぐに乗るようにする。(接触不良をおこし、規定の電流値が得られない。)</p> <p>33) 試料重量補正ダイアルが0.500になっているか確認する。</p> <p>34) 温度をより正確にコントロールするには、電流よりも電力でコントロールするほうが良い。</p> <table border="1" data-bbox="818 1095 1334 1263"> <thead> <tr> <th>鋼種</th> <th>空焼</th> <th>分析</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>普通鋼</td> <td>4.7 KW</td> <td>4.3 KW</td> </tr> <tr> <td>ステンレス</td> <td>4.8 KW</td> <td>4.5 KW</td> </tr> </tbody> </table> <p>35) OUT-GUS が緑になったら、その状態で1分間待つ。</p> <p>36) 操作 34) 参照</p>	鋼種	空焼	分析	普通鋼	4.7 KW	4.3 KW	ステンレス	4.8 KW	4.5 KW
鋼種	空焼	分析								
普通鋼	4.7 KW	4.3 KW								
ステンレス	4.8 KW	4.5 KW								
<p>5. <u>タイミングのチェック</u></p> <p>39) 標準試料を分析すると同時にレコーダーをスタートさせ、レコーダーに印をつけて、積分のタイミングを確認する。</p>	<p>39) レコーダーのチャートスピードを1-INCH/1-MINにして、NITROGEN ランプがついた時にチェック、NITROGEN ランプが緑についた時にチェック、NITROGEN ランプが緑についた時にチェック、OXYGEN</p>									

手順および操作	備 考
	ランプがついた時にチェック, OXYGEN ランプが緑に付いた時にチェックをすることによってタイミングを確認する。

## 6. 分析操作

手順および操作	備 考						
<p><u>1. 試料はかり取り</u></p> <p>1) 試料重量を正確に測定し, 記録する。</p>	<p>1) 試料はかり取り量</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>成 分</th> <th>試料はかり取り量(g)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>窒 素</td> <td>0.300~0.700</td> </tr> <tr> <td>酸 素</td> <td>0.300~0.700'</td> </tr> </tbody> </table> <p>試料の調整には特に注意し, 電解研磨を行なったものを用いる。</p> <p>窒素のみを分析する場合には錆のない切削試料を用いてもよい。(この場合, 試料をアセトン洗浄したのち用いる。</p>	成 分	試料はかり取り量(g)	窒 素	0.300~0.700	酸 素	0.300~0.700'
成 分	試料はかり取り量(g)						
窒 素	0.300~0.700						
酸 素	0.300~0.700'						
<p><u>2. るつぼの交換</u></p> <p>2) 炉の内部を洗浄する。</p> <p>3) 電極に新しいるつぼを乗せる。</p> <p>4) 炉を静かに閉じる。</p>	<p>2) るつぼを炉に入れたままにしておくと, スプリングが駄目になるので, なるべく使用しない時は除いておく。</p> <p>電極にすすなどが付着していると電流が流れにくくなる。</p>						
<p><u>3. 試料そう入</u></p> <p>5) 試料を試料投入口より装置に入れる。</p>	<p>3) 金属製ピンセット等を用い, 素手で取扱ってはならない。</p> <p>5) 試料投入コックのハンドルを上げたまま右一杯に引き出し, 試料を投入後ハンドルを左一杯に押し込む。</p>						

手順および操作	備考									
<p>6) 試料重量補正ダイヤルを試料のひょう量値に合わせる。</p>	<p>6) 連続して多数の試料を分析する場合は、試料重量補正ダイヤルは、0.500gのままで分析を行ったのち、それぞれの試料重量によって含有率を算出してもよい。</p>									
<p>4. <u>るつぼ空焼き</u></p>										
<p>7) 空焼きスイッチ (OUT-GUS) を押す。</p>	<p>7) 冷却水循環装置の電源を入れておく。 るつぼ空焼き条件</p> <table border="1" data-bbox="799 705 1340 869"> <thead> <tr> <th>鋼種</th> <th>空焼</th> <th>分析</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>普通鋼</td> <td>700~900</td> <td>700~900</td> </tr> <tr> <td>ステンレス鋼</td> <td>700~900</td> <td>700~900</td> </tr> </tbody> </table>	鋼種	空焼	分析	普通鋼	700~900	700~900	ステンレス鋼	700~900	700~900
鋼種	空焼	分析								
普通鋼	700~900	700~900								
ステンレス鋼	700~900	700~900								
<p>8) 電流計を見ながらスライダックを調節して、指定の加熱電力に合わせる。</p>	<p>8) 電流値の代りに電力値によって調節した方がよい。</p> <table border="1" data-bbox="799 1030 1324 1205"> <thead> <tr> <th>鋼種</th> <th>空焼</th> <th>分析</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>普通鋼</td> <td>4.7 KW</td> <td>4.3 KW</td> </tr> <tr> <td>ステンレス鋼</td> <td>4.8 KW</td> <td>4.5 KW</td> </tr> </tbody> </table>	鋼種	空焼	分析	普通鋼	4.7 KW	4.3 KW	ステンレス鋼	4.8 KW	4.5 KW
鋼種	空焼	分析								
普通鋼	4.7 KW	4.3 KW								
ステンレス鋼	4.8 KW	4.5 KW								
<p>5. <u>試料の投入</u></p>										
<p>9) 試料をるつぼ内に落す。</p>	<p>9) 空焼き後、OUT-GUS が緑になってから投入する。</p>									
<p>10) 1分間ページする。</p>										
<p>11) レコーダをスタートさせる。</p>	<p>11) レコーダのチャートスピードは1-INCH/10-MIN で常時動かしておくとも便利である。</p>									
<p>6. <u>加熱抽出</u></p>										
<p>12) 分析スイッチ (ANALYZE) を押す。</p>	<p>12) 試料投入によって、炉内に入った空気を追い出すために、1分間ページする。</p>									
<p>13) 電流計を見ながら、スライダックを調節して指定の加熱電流値に合わせる。</p>	<p>13) 加熱抽出条件</p> <table border="1" data-bbox="791 1870 1324 2033"> <thead> <tr> <th>鋼種</th> <th>加熱電流(A)</th> <th>加熱時間(秒)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>普通鋼</td> <td>600~850</td> <td>20~40</td> </tr> <tr> <td>ステンレス鋼</td> <td>800~1050</td> <td>20~40</td> </tr> </tbody> </table>	鋼種	加熱電流(A)	加熱時間(秒)	普通鋼	600~850	20~40	ステンレス鋼	800~1050	20~40
鋼種	加熱電流(A)	加熱時間(秒)								
普通鋼	600~850	20~40								
ステンレス鋼	800~1050	20~40								

手順および操作	備考																					
<p>7. 次の試料の分析準備</p> <p>14) 窒素の分析が終了したら炉を静かに開き、操作 2) ~ 13) に従って操作を行ない次の試料の準備に備える。</p> <p>8. 結果の読み取り</p> <p>15) 窒素及び酸素の測定が終了したら、それぞれの分析値をデジタルボルトメータより読み取る。</p>	<p>電力値による場合</p> <table border="1" data-bbox="821 362 1373 537"> <thead> <tr> <th>鋼種</th> <th>加熱電力(A)</th> <th>加熱時間(秒)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>普通鋼</td> <td>4.5 ~ 5.0</td> <td>20 ~ 40</td> </tr> <tr> <td>ステンレス鋼</td> <td>5 ~ 6</td> <td>20 ~ 40</td> </tr> </tbody> </table> <p>試料が融解しだすと電流値は、100 A 程高くなる。もし高くない時は試料が試料投入装置に詰っている。</p> <p>このように試料が試料投入装置内に詰る恐れのある試料は、次のように操作する。るつぼの空焼き終了後、炉を開き試料をるつぼに直接入れ、炉内のガスを置換(RESET スイッチを押す)後、操作 10) を行う。</p> <p>但しこの場合空試験値がわずかに高くなるので予めその値をチェックしておく。</p> <p>電流値が下がったり、不安定な場合は下部電極を上方に押し上げると良くなることが多い。</p> <p>14) 試料からの抽出ガスはすでに分離カラムに入っているため、るつぼを入れ試料をセットし、OUT-GAS を押して空焼きを行っても酸素の測定値には影響しない。</p> <p>15) 測定条件</p> <table border="1" data-bbox="812 1697 1339 2036"> <tbody> <tr> <td>空焼き電流</td> <td>(A)</td> </tr> <tr> <td>空焼き時間</td> <td>(秒)</td> </tr> <tr> <td>加熱抽出電流</td> <td>(A)</td> </tr> <tr> <td>加熱抽出時間</td> <td>(秒)</td> </tr> <tr> <td>キャリア分析率</td> <td>ml/min</td> </tr> <tr> <td>ガス流量比較率</td> <td>ml/min</td> </tr> </tbody> </table>	鋼種	加熱電力(A)	加熱時間(秒)	普通鋼	4.5 ~ 5.0	20 ~ 40	ステンレス鋼	5 ~ 6	20 ~ 40	空焼き電流	(A)	空焼き時間	(秒)	加熱抽出電流	(A)	加熱抽出時間	(秒)	キャリア分析率	ml/min	ガス流量比較率	ml/min
鋼種	加熱電力(A)	加熱時間(秒)																				
普通鋼	4.5 ~ 5.0	20 ~ 40																				
ステンレス鋼	5 ~ 6	20 ~ 40																				
空焼き電流	(A)																					
空焼き時間	(秒)																					
加熱抽出電流	(A)																					
加熱抽出時間	(秒)																					
キャリア分析率	ml/min																					
ガス流量比較率	ml/min																					

手順および操作	備 考						
	<table border="1" data-bbox="827 300 1298 479"> <tr> <td>カラム温度</td> <td>℃</td> </tr> <tr> <td>空試験値</td> <td></td> </tr> <tr> <td>目盛拡大</td> <td></td> </tr> </table> <p data-bbox="816 517 1365 658">試料重量補正ダイヤルを0.500gにしたままで分析した場合には、次の式から算出する。</p> $C = C_A - \text{ブランク} \times \frac{0.500}{W}$ <p data-bbox="816 797 1365 875">ここで、C：窒素及び酸素の含有率(ppm) ブランク：るつぼブランク</p> <p data-bbox="934 909 1365 994">C<sub>A</sub>：窒素及び酸素のデジタル表示値</p> <p data-bbox="934 1021 1248 1055">W：試料はかりとり量(g)</p>	カラム温度	℃	空試験値		目盛拡大	
カラム温度	℃						
空試験値							
目盛拡大							

7. 運転停止

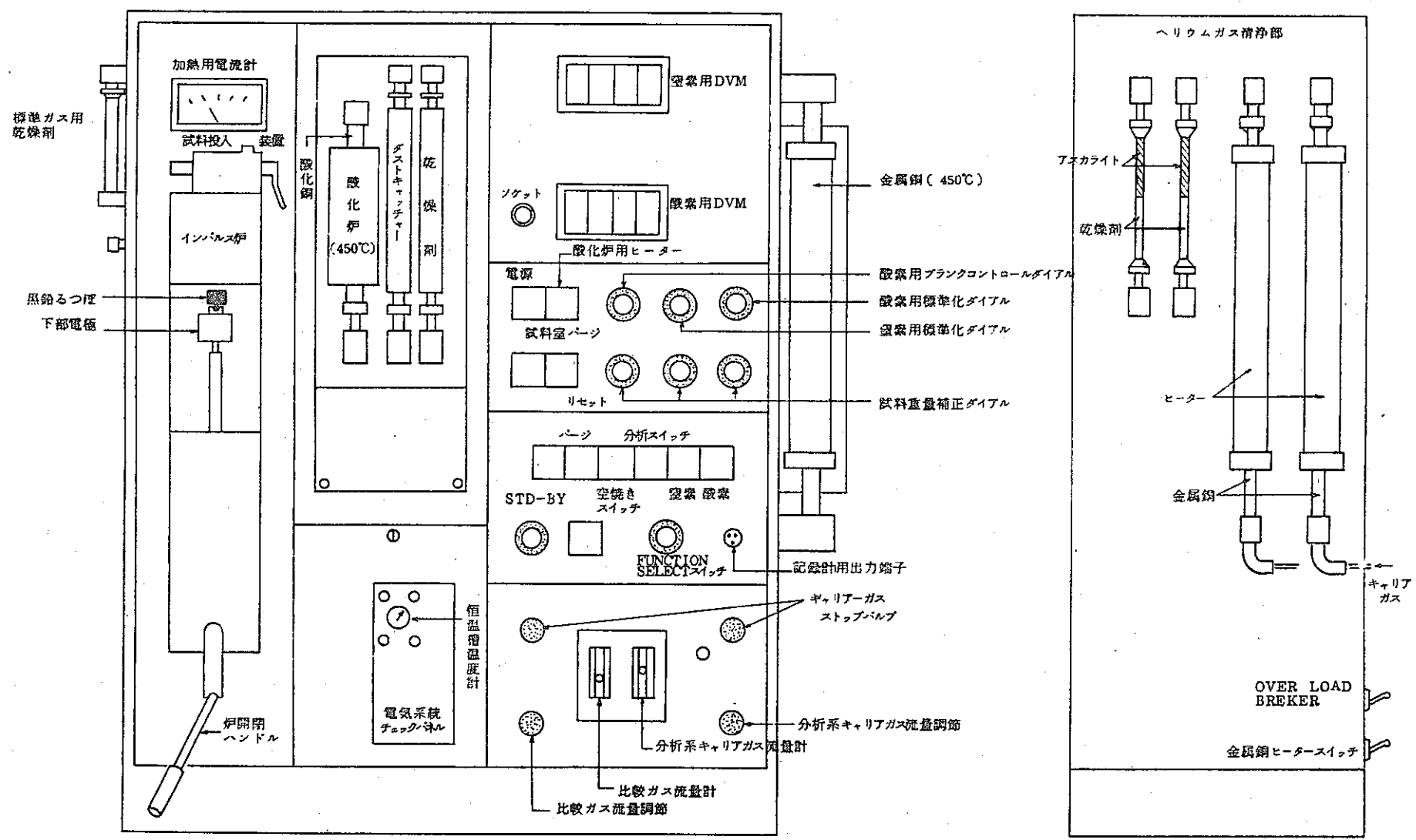
手順および操作	備 考
<p data-bbox="185 1294 354 1328"><u>1. 炉の清掃</u></p> <p data-bbox="216 1350 624 1435">1) 炉を開き、電極を清掃する。 2) 炉を静かに閉じる。</p> <p data-bbox="185 1462 440 1496"><u>2. 冷却水循環停止</u></p> <p data-bbox="216 1518 652 1603">3) 冷却水循環装置の電極を切る。 4) 水道水の元せいを止める。</p> <p data-bbox="185 1630 409 1664"><u>3. 電気炉の停止</u></p> <p data-bbox="216 1686 762 1771">5) 酸化炉のヒーター電源を切る。 6) ヘリウムガス清掃部のヒーターを切る。</p> <p data-bbox="185 1798 495 1832"><u>4. ヘリウムガスの停止</u></p> <p data-bbox="216 1854 762 2051">7) ヘリウムガスボンベの元せいを閉じる。 8) 炉を開き、PURGEにして、2次圧が1.4 Kg/cm<sup>2</sup>になるまで待つ。</p>	<p data-bbox="793 1357 1318 1391">1) Oリングにシリコングリースを塗る。</p> <p data-bbox="793 1861 1357 1946">7) 電気炉停止後、約30分間冷却し、炉が手で触れられるまで冷てから行う。</p> <p data-bbox="793 1973 1357 2058">8) ヘリウムガスの2次圧が1.4 Kg/cm<sup>2</sup>になったらSTD-BYを押し、出口の袋ナット</p>

手順および操作	備考
<p>5. 装置保全</p> <p>9) 長期間使用しないときは、分析装置の電源スイッチ及びスタビライザーの電源スイッチを切る。</p> <p>10) ダイアルはPRE-AMP-ZEROにしておく。</p> <p>11) 過塩酸マグネシウムとガラスウールは可動日数10日毎に交換する。</p> <p>12) 酸化銅や金属銅はブランク値が高くなったら交換する。</p> <p>13) アスカライトは目で確認し、白くなりかけたら交換する。</p>	<p>をしめて、配管内の圧を1.4 Kg/cm<sup>2</sup>に保つ。</p> <p>9) 毎日使用する場合は、恒温槽及びプリアンプの電源を常時入れておくと装置の立ち上がり時間が短縮される。</p>

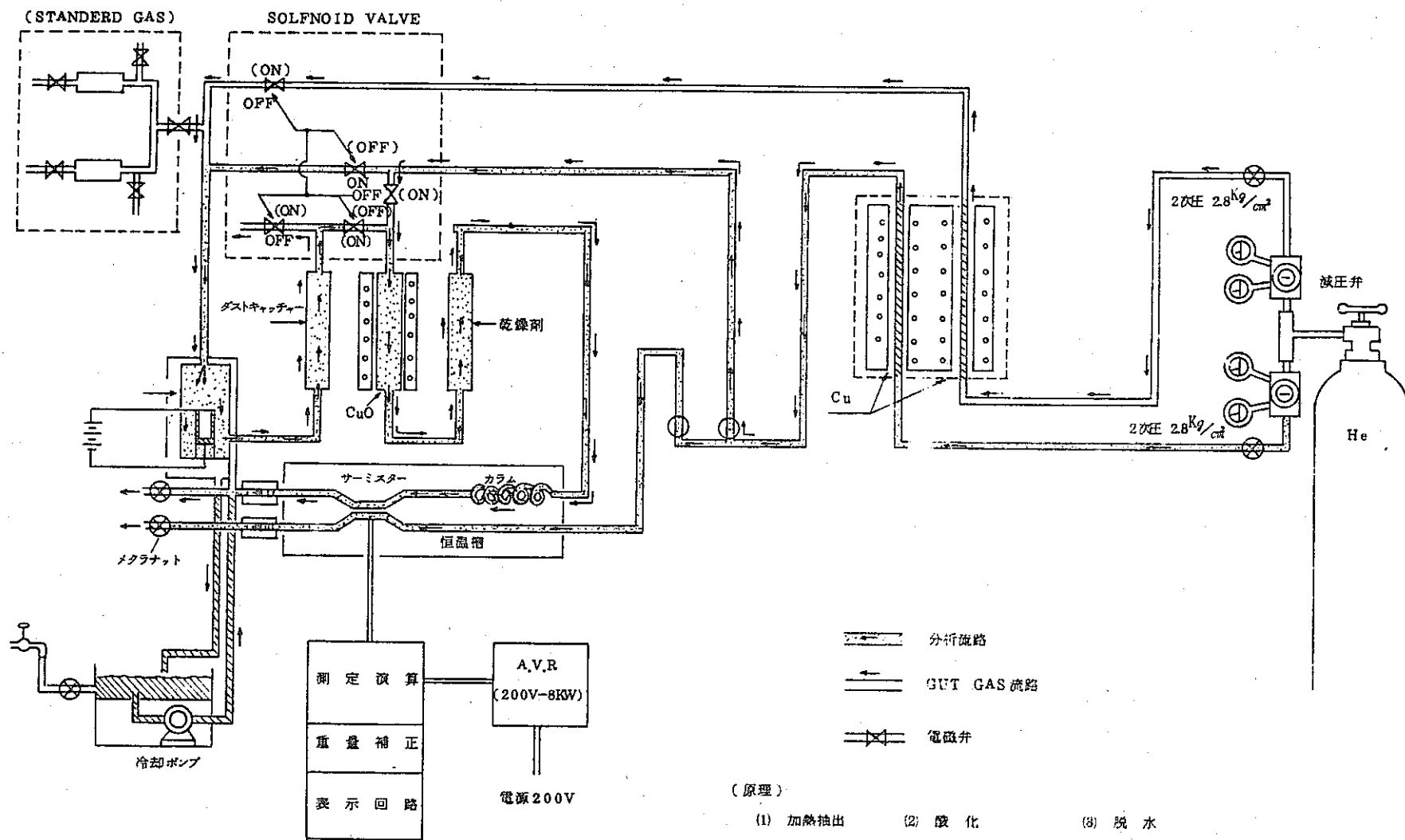
## 8. 解説

- (1) 本法は、インパルス融解-熱電導度測定法により金属中の窒素、酸素を同時に定量できることから近年広く使用されるようになった方法である。





分析装置外観図



(原理)

- |                        |                              |  |
|------------------------|------------------------------|--|
| (1) 加熱抽出               | (2) 酸化                       | (3) 脱水   |
| $O + C \rightarrow CO$ | $CO + CuO \rightarrow CO_2$  | $Mg(ClO_4)_2 + H_2O \rightarrow Mg(ClO_4)_2 \cdot nH_2O$ |
| $N \rightarrow N_2$    | $H_2 + CuO \rightarrow H_2O$ | (4) 分離   |
| $H_2 \rightarrow H_2$  |                              | $CO_2 + N_2 \rightarrow N_2 \dots CO_2$                  |
|                        |                              | (5) 検出: サミスター  |

装置のガス経路図

2-5 アーク融解，赤外線吸収法

1. 要 旨

アルゴン雰囲気中で黒鉛電極上の試料をすずとともにアーク放電により融解し，酸素を一酸化炭素として抽出し，あらかじめ排気してある測定室へアルゴンガスとともに送入する。この一定容積のアルゴンガス中の一酸化炭素濃度を赤外線吸収ガス分析計にて測定し，酸素を定量する。

2. 適用範囲

本法は，ステンレス鋼中の酸素含有率 0.001～0.1% の試料に適用する。

3. 試薬及び装置

- 1) アルゴンガス（純度 99.99% 以上）
- 2) すず板（酸素含有率 0.0005% 以下，直径 6.0 mm，厚さ 0.2 mm の円板（重さ 30～40 mg））。
- 3) 黒鉛電極（試料用）及び対電極。（図 3）
- 4) 標準ガス（一酸化炭素濃度 60～100 ppm，及び 180～200 ppm，アルゴンバランスのものを用いる。
- 5) アセトン
- 6) 酸素標準試料：日本鉄鋼標準試料，ドイツ鉄鋼標準試料の酸素分析用のものを用いる。
- 7) 試料調整用工具：ペンチ，ヤスリ，金切鋸，小型旋盤，小型ダイヤモンドグラインダ
- 8) 分析装置：アーク融解，赤外線吸収ガス分析装置（図 1，図 2）

操 作 手 順	備 考
<p><u>1. 装置調整</u></p> <p>1) 冷却水を流し，油回転真空ポンプ，油拡散真空ポンプのスイッチを入れる。</p> <p>2) 赤外線ガス分析計の電源スイッチを入れアルゴンガスを流す。</p> <p>3) 標準ガス（一酸化炭素 100～200 ppm）を用いて赤外線ガス分析計のスペンチェックを行う。</p>	<p>2) 赤外線ガス分析計はスイッチを入れてから安定するまでに数時間を要するので通常終夜通電をしておく。</p>
<p><u>2. 試料調整</u></p> <p>4) 脱脂した工具で試料を適当な大きさに切</p>	<p>4) 試料の大きさは，6 mm φ × 4.5 mm，</p>

操 作 手 順	備 考
<p>断したのち、小型旋盤またはヤスリ、小型ダイヤモンドグラインダーなどを用いて新しい表面が出るまで研磨する。</p>	<p>0.5 gが標準である。線、薄板管などの場合はヤスリなどで表面を研磨してからペンチを用いて上記の標準形に近い形に成形する。線、薄板管など表面の機械研磨の困難なものは電解研磨したのち、水洗し溶剤による洗浄を行う。</p>
<p>5) アセトンで洗浄し、温風で溶剤を除去する。</p>	<p>5) ヤスリまたはグラインダー、研磨紙(布)を用いて研磨した場合はアセトン中に浸漬するだけでなく、超音波洗浄を行う方がよい。</p>
<p><u>3. 試料の秤量</u></p>	
<p>6) 試料重量を正確に秤量し分析装置に充てんするまでデシケータ中に保存する。</p>	<p>6) 試料重量は0.5 g ± 0.1 gとし、小数点以下4桁まで求める。</p>
<p><u>4. すず板の洗浄</u></p>	
<p>7) すず板は、アセトン中で洗浄、温風乾燥し、ふた付のガラス容器に保存する。</p>	<p>7) 厚さ0.2 mm、直径6.0 mmの円板一枚の重量は30~40 mgである。マンガン、アルミニウムなどによるゲッター作用の影響を防止し、試料中の酸素を完全に抽出するためには、すず重量は試料重量1 gについて30~40 mgあればよい。</p>
<p><u>5. 黒鉛電極の脱ガス</u></p>	
<p>8) アーク炉上部を取りはずし、炉内を清掃したのち、試料用黒鉛電極12個(うち1個は空試験用)を回転円板に取りつける。対電極を上部電極ホルダーに取りつけたのち再び炉を組立てる。</p>	
<p>9) 始めに油回転ポンプ、次に油拡散ポンプで炉内を<math>5 \times 10^{-4}</math> Torr程度に排気する。</p>	
<p>10) 炉と排気ポンプとの間の電磁弁(図2のV3, V5)を閉じ、炉にアルゴンを充てんし、アーク電流4.5 Aで30秒間放電を行う。炉内を排気し再びアルゴンを充てん</p>	<p>10) 試料用電極と対電極との間隔は3~5 mmとし、左の操作を12個の電極について行う。 通常この操作は、最初のアルゴン充て</p>

操作手順	備考
<p>する。</p>	<p>ん後に、操作切換スイッチを「脱ガス」にしてから、スタートの押釦スイッチを押すことにより自動的に行われる。</p>
<p>6. <u>すず板及び試料の充てん</u></p> <p>11) 炉上部の試料そり入孔を開き、脱ガスの済んだ黒鉛電極の上にすず板を一枚ずつ乗せる。</p> <p>12) すず板の上に試料を乗せる。</p> <p>13) 試料そり入孔を閉じた後炉内を排気し、アルゴンを充てんする。</p>	
<p>7. <u>試料の分析</u></p> <p>14) 始に、空試験用電極を対電極の下に移動させて、操作切換スイッチを「分析」にしたのち、スタートの押釦スイッチを押す。</p> <p>15) この空試験を2～3回連続して行い、炉内に空気の混入がないことを確認する。</p> <p>16) 対電極の下に試料の乗った黒鉛電極を移動させ、対電極と試料上部との間隔を約5mmに調節する。</p> <p>17) 分析操作スタートスイッチを押し試料の分析を開始する。</p> <p>18) すず板のみについて、上記と同じ条件で分析操作を行い、すず板の空試験値を求める。</p>	<p>14) 分析操作スタートスイッチを押した後の分析操作は自動的に行れ、結果はチャートレコーダに表示、記録される。</p> <p>16) 間隔が小さいと、試料の融解初期の急激なガス放出により、融解金属球がふくれ上って対電極に付着、ショートする。</p> <p>17) アーク電流とアーク時間は、30A、30秒とする。</p>
<p>8. <u>計算</u></p> <p>19) 記録紙上の、CO濃度を読み取り、すず板及び黒鉛電極の空試験値を差し引いたのち、あらかじめ作成した検量線を用いて、試料の酸素含有率を算出する。</p> $O \text{ ppm} = \frac{A_0 - (A_1 + A_2)}{W} \times f$	<p>19) 検量線は、鉄鋼標準試料(酸素専用鋼)及び標準ガスなどを用いて作成する。</p>

操 作 手 順	備 考
<p><math>A_0</math> : 検量線より求めた試料の測定値 (<math>O \mu g</math>)</p> <p><math>A_1</math> : 検量線より求めた黒鉛電極の空試験値 (<math>O \mu g</math>)</p> <p><math>A_2</math> : 検量線より求めたすず板の空試験値 (<math>O \mu g</math>)</p> <p><math>W</math> : 試料重量 (<math>g</math>)</p> <p><math>f</math> : 赤外線分析計の感度補正係数</p>	

## 解 説

- (1) この方法は Evens 等の報告<sup>1)</sup>を参考にして住友金属, 中央技術研究所で開発したもので,<sup>2)</sup> その信頼性は真空融解法や他の不活性ガス雰囲気融解法に匹敵するものである。<sup>3)</sup>

## 参 考 文 献

- 1) F. M. Evens, V. A. Fassel : Anal. Chem. 35, 1444(1963)
- 2) 新見, 楠元, アーク溶解抽出, 赤外線吸収ガス分析方法による鋼中酸素迅速分析(第1報), 学振19委ガス分析協議会提出資料(19委8909, ガス391)(1969)
- 3) 学振19委ガス分析協議会提出資料, 酸素分析第II回第2共同実験共通試料ステンレス鋼E. F. G中の酸素定量結果まとめ(19委8334, 256)(1966)
- 4) R. K. Wing, V. A. Fassel, Anal. Chem., 41, 1606(1969)

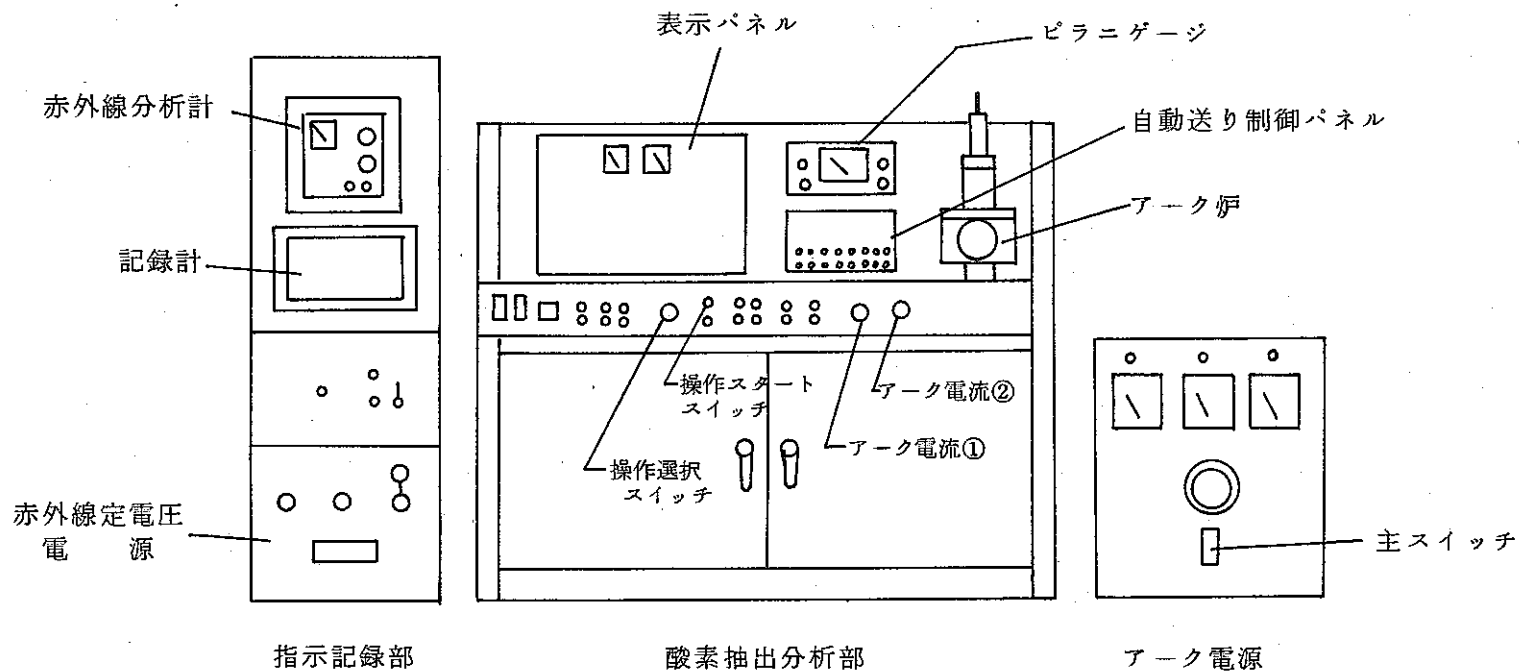


Fig.1 アルゴンアーク - 赤外線吸収酸素分析装置

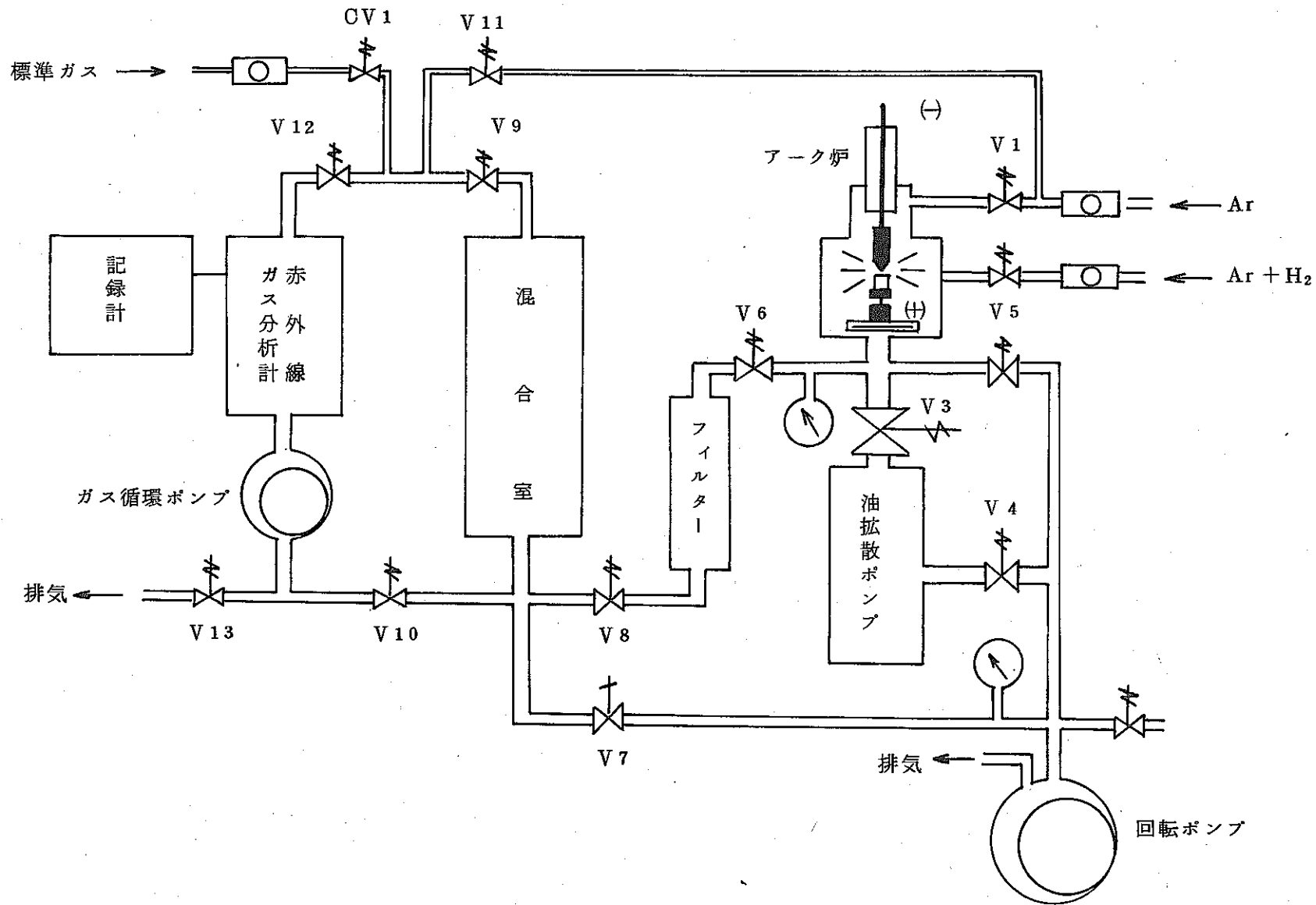
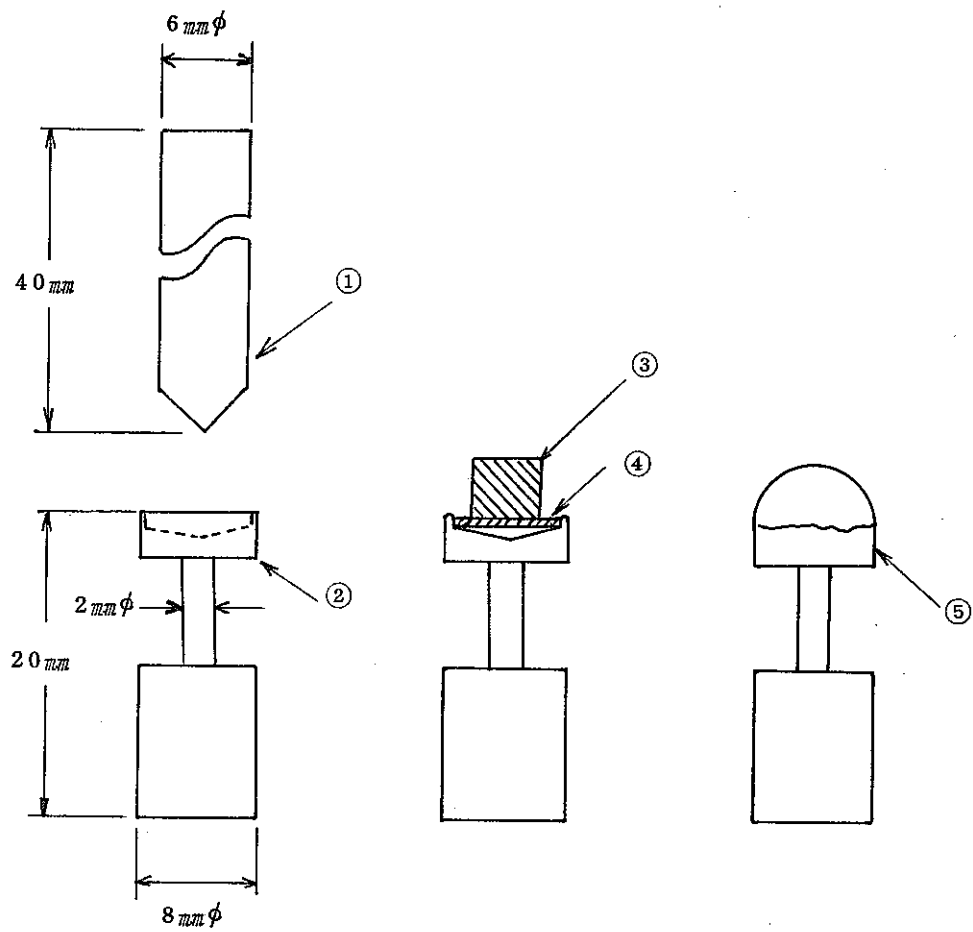


Fig. 2 アルゴンアーク融解 - 赤外線吸収分析法の原理図





- ① 対電極（黒鉛）
- ② 試料電極（黒鉛）
- ③ 分析試料
- ④ すず板
- ⑤ 分析後の状態

Fig. 3 黒鉛電極及び試料ののせ方

## 2-6 不活性ガス融解 — 電量測定法

## 1. 要 旨

アルゴン気流中で試料を黒鉛るつぼに入れ加熱融解し、試料中の酸素を一酸化炭素として抽出する。この一酸化炭素を五酸化よう素で酸化して二酸化炭素とし、これを弱アルカリ性の過塩素酸バリウム溶液中に導入し、二酸化炭素の吸収による溶液の水素イオン濃度 (pH) の増加分を電気分解によって、元の pH にもどす。このとき電気分解に要した電気を測定して、酸素含有率を求める。

## 2. 適用範囲

本法は鋼中の酸素定量に適用する。

## 3. 試薬及び装置

- (1) 高純度アルゴン (99.999%以上)
- (2) 五酸化りん
- (3) 五酸化よう素
- (4) チオ硫酸ナトリウム
- (5) 炭酸バリウム
- (6) 過塩素酸バリウム吸収液

過塩素酸バリウム 2.5 g を水 500 ml に溶解し、イソプロピルアルコール 15 ml を加える。

## (7) 陽極液

過塩素酸バリウム 2.0 g を水に溶解して 100 ml とする。

## (8) 基準電極液

吸収液 100 ml に塩化ナトリウム 2.5 g を溶解する。

## (9) 金属すず

## (10) シリコングリス

## (11) エーテル, アセトンなど

## (12) 電解研摩装置

## (13) 酸素分析装置

本装置は、抽出炉、ガス回路部、セル部、計測部より構成される。(付図 1, 2 参照)

## 1) 抽出炉

炭素発熱体を使用した小型炉で、降圧された交流により直接加熱する方式である。従って、るつぼはカーボンパウダーその他の保温材なしに炉中で強熱される。炉全体は金属製で水冷されている。また、るつぼの交換は炉の下部をモーターにより開閉して行い、この時はアルゴンガスを多量に流して空気の流入を防止している。

## 2) ガス回路部

キャリアーガスを脱水するための五酸化りん管，抽出ガスのダストフィルター管，酸化剤としての五酸化よう素と五酸化よう素吸収用のチオ硫酸ナトリウム管及びキャリアーガス流量，パージガス流量，分流時の補助キャリアーガス流量を各々調製できる流量計が，また，ガス圧力監視用圧力計，五酸化よう素用温度計，各ガス回路切替用スイッチと電源スイッチが配置されている。

## 3) セル部

キャリアーガス中の二酸化炭素を吸収する溶液があり，液の pH を検出し，元の pH にもどすためにパルス電流による電解滴定を行う。

## 4) 計測部

セル吸収液の pH 設定を行い，炭酸ガス吸収に基づく pH 変化による発生電位を基準電極電位と比較し，その差を増幅する。pH 変化を復帰するためパルス電流による電気分解を行い，そのパルス数を計算表示する。

## 4. 準備操作

手順及び操作	備考
<p><u>1. 炉体部清掃</u></p> <p>1) 炉体部のジャケット内，るつぼ受け，接合部等の各部をエーテルを含ませた脱脂綿で清掃する。</p> <p><u>2. ガス回路部清掃</u></p> <p>2) 試料投入器内，パージ切替コック内，ダストフィルター周辺の掃除をする。</p> <p><u>3. リークテスト</u></p> <p>3) アルゴンガスを流し，ガス圧を 80 mm Hg に調節し，ガス洩れを調べる。</p> <p><u>4. アルゴン流量設定</u></p> <p>4) ガス回路部の電源スイッチを入れ，各部のアルゴン流量を調節する。</p>	<p>1) Oリングにはシリコングリスを塗り取り付ける。</p> <p>2) Oリング類にはシリコングリスを塗り，また，円筒ろ紙は新しいものと交換する。</p> <p>3) 5 mm Hg / 5 min 以下であればよいが，これ以上の圧力低下があればガス回路のガス洩れ部を捜し修理する。</p> <p>4) 各部の流量は次の通り</p> <p>CARR-1    500 ml/min</p> <p>PURGE     450 ml/min</p> <p>CARR-2    250 ml/min</p>

手順及び操作	備考
<p>5. <u>五酸化よう素ヒーター温度計校正</u></p> <p>5) 温度計感温部の指針を2000℃に合わせる。</p> <p>6. <u>計測部及びセル部稼動</u></p> <p>6) 電源スイッチ, セルかく拌モータースイッチ, 放電スイッチを入れる。</p> <p>7. <u>冷却水を流す</u></p> <p>7) 冷却用ポンプのスイッチを入れる。</p> <p>8. <u>抽出炉の昇温</u></p> <p>8) ヒーターのスイッチを入れ, 電圧設定器で炉温が2000℃になるように調節する。</p> <p>9. <u>pH設定</u></p> <p>9) pH設定ダイヤルで所定の日盛に調節する。</p>	<p>5) 分析時の五酸化よう素ヒーター温度は130~140℃にする。</p> <p>6) 吸収液は分析日の前日に交換しておく。各スイッチを入れたのち30分間放置し, 吸収液及び装置を安定させる。</p> <p>7) この操作はガス回路にアルゴンガスを流して10分以上経過したのち行う。</p> <p>8) 2000℃になったら30分~1時間放置し, 全装置を安定させる。</p>

## 5. 分析操作

手順及び操作	備考
<p>1. <u>試料秤量</u></p> <p>1) 0.5~1.2gの範囲で試料をはかる。</p> <p>2. <u>るつぼ交換</u></p> <p>2) ピンセットを用い新しいるつぼと交換する。</p> <p>3. <u>るつぼの空焼き</u></p> <p>3) 電圧を調節し約2000℃に昇温し, 3分間空焼きを行う。</p>	<p>1) 試料はヤスリまたは電解研磨したのち, 水, アルコール, アセトンの順で洗浄し乾燥する。</p> <p>2) 連続投入可能な鋼種(アルミニウム0.01%以下の炭素鋼及び低合金鋼)は試料4gまで連投できる。</p>

手順及び操作	備 考
<p>4. 試料装てん</p> <p>4) 試料及びフラックスを投入器内に装てんする。</p> <p>5. ブランク測定</p> <p>5) るつぽ温度を分析温度の1800℃に下げ、1分間のブランク値を測定する。</p> <p>6 分 析</p> <p>6) 試料をるつぽに投入し、2分間のカウント値を読み、その後1分毎にカウント値を読みとる。</p> <p>7. 計 算</p> <p>7) 次式により酸素(%)を求める。</p> $O(\%) = (A - tB - Bf) \times \frac{0.5 \times 10^{-4}}{W}$ <p>ここで</p> <p>A = 最終カウント数</p> <p>t = 分析時間 (カウント時間)</p> <p>B = ブランク (1分間当りのカウント数)</p> <p>Bf = フラックスのブランク (カウント数)</p> <p>W = 試料重量(g)</p>	<p>4) フラックス添加量</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>○アルミニウム 0.01%以上またはチタン含有鋼；すず約2g</li> <li>○その他；すず0.4g</li> </ul> <p>5) ブランク値10カウント/min以下であれば装置は正常とみる。</p> <p>6) 毎分のカウント差が一定になれば滴定終了とする。</p>
6. 装置の停止操作	

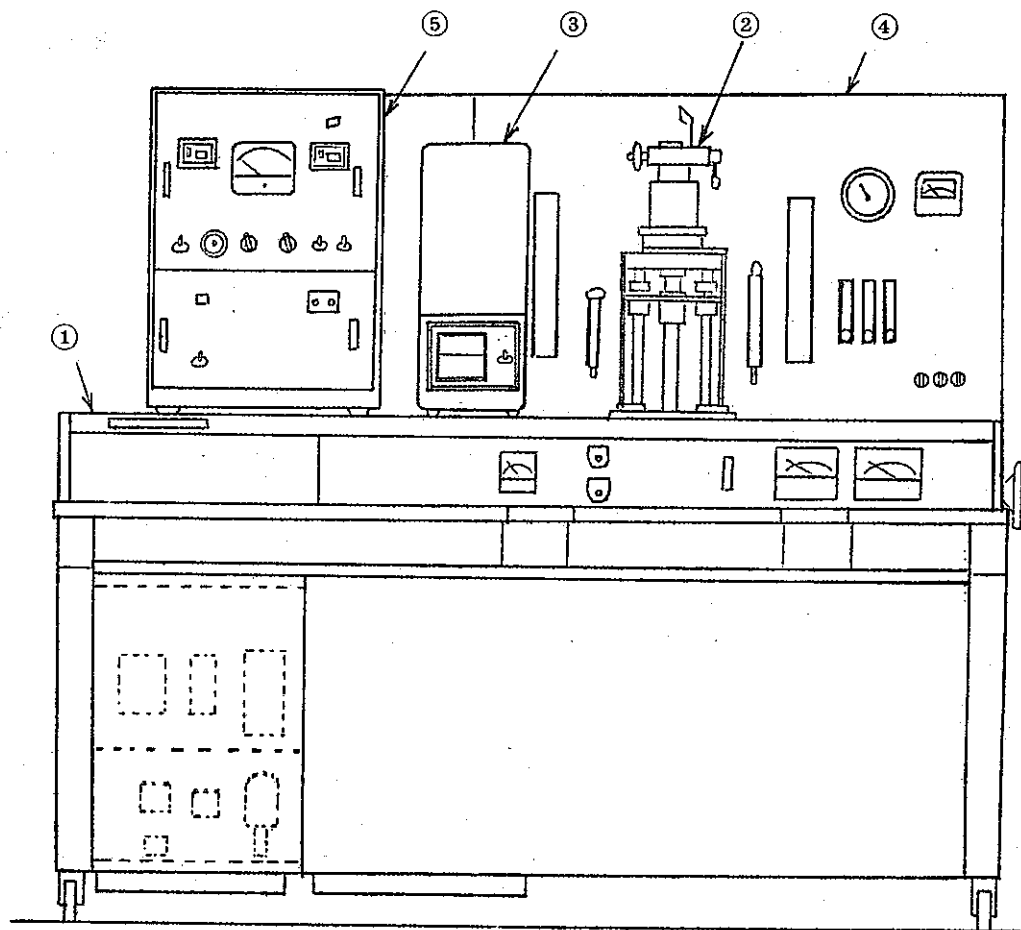
手順及び操作	備 考
<p>1. 装置停止</p> <p>1) 電圧設定器、ヒーター、冷却用ポンプの各スイッチ及び放電スイッチ、セルモータースイッチ、各部電源スイッチを切</p>	<p>1) ヒーターの急冷はさけ徐々に温度を下げる。</p>

手順及び操作	備 考
る。 2) アルゴンガスを止める。	

7. 解 説

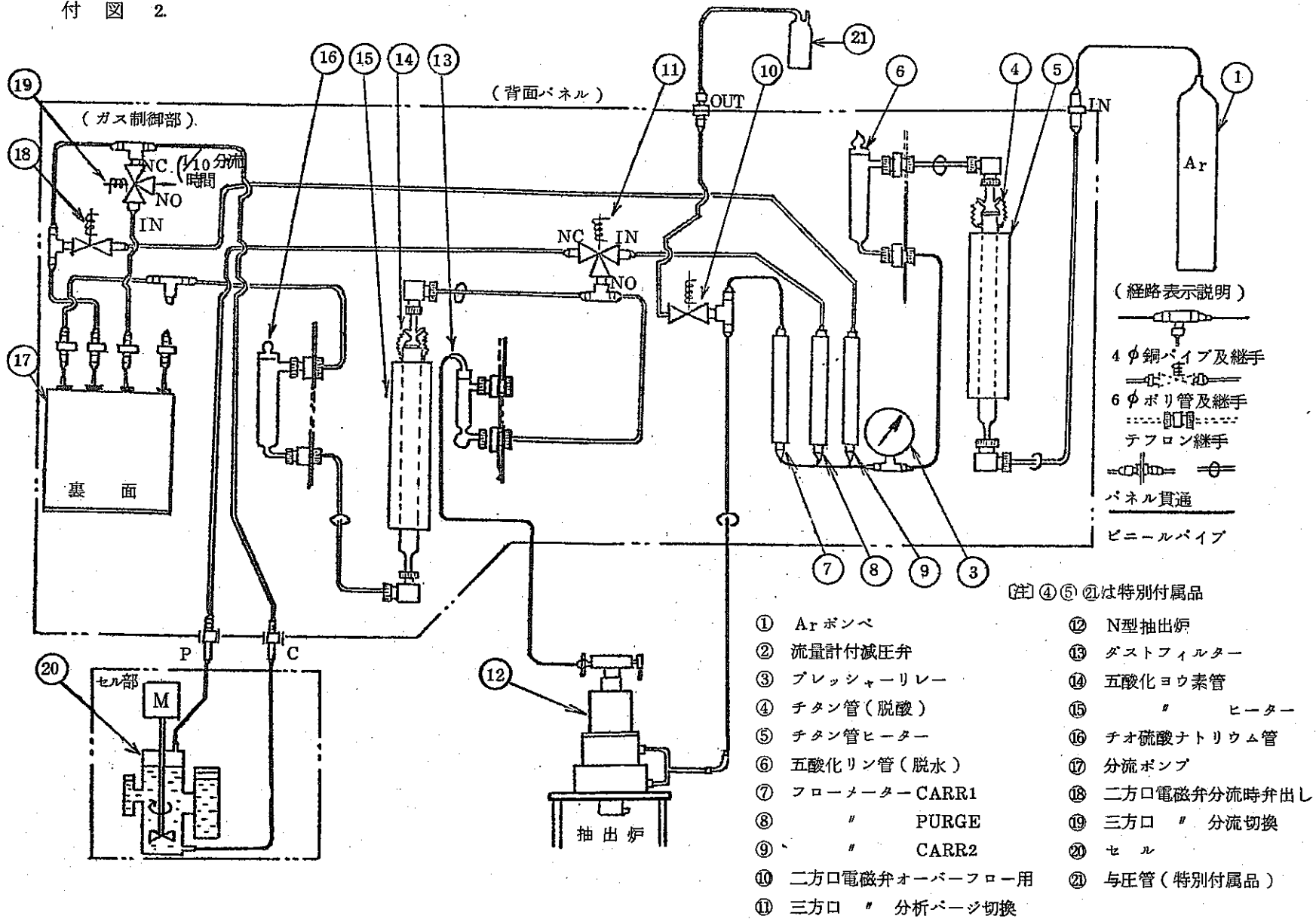
本法はJISZ2613-1976及び住金、鋼管作業標準に基づいて作成した。

付 図 1.



- ① 操 作 台
- ② 抽 出 炉
- ③ セ ル 部
- ④ ガス回路部
- ⑤ 計 測 部

付 図 2.



### 3. ま と め

第1回～第8回にわたるSUS-316中の酸素分析に関する共同実験結果を総括的に評価すると、次のとおりである。

酸素含有率の低い場合の試料(原子炉材料等)の分析を行なう場合には、試料はできるだけ多く採取し、試料の表面研磨については電解研磨法が優れているが、その取扱いは慎重に行なう必要がある。一方分析操作上においては、共存元素成分の影響、鋼種別による融解溶剤、ガス抽出温度などまだ問題点が多く残され、また正確さの検討も十分行なわれていない<sup>2)</sup>ことなどから、今回の3社共同実験で得られた結果についても、この程度の変動は止むを得ないものと考えられる。しかしながら今後も3社分析技術研究会で絶えず情報交換を行ない、技術向上の研鑽に努めるとともに、分析方法(装置も含め)の統一化がなされた時点で再度共同実験を行ないたいと考えている。

以上、酸素分析における結論は、表示下限0.0001%、分析許容差は、0.0020%と決定した。しかし常陽MK-IIなどに用いる被覆管材料は、酸素含有率が低いので許容差はもう少し小さいものと考えられる。なお分析供試料は製品で行ない、試料の表面研磨については、電解研磨A法を用いることに決定した。

#### 参 考 文 献

- 1) 新見. 楠元: 学振19委 8728 (1968)
- 2) 小 鹿 原: 学振19委 9146 (1970)