

© 1992 ISIJ

## 論 文

不活性ガス融解法による高純度鉄中の極  
微量酸素の定量

高張友夫\*・安彦兼次\*<sup>2</sup>・小鹿原猪一\*<sup>3</sup>・今北 毅\*<sup>4</sup>・針間矢宜一\*<sup>5</sup>  
猪熊康夫\*<sup>6</sup>・猪股吉晴\*<sup>7</sup>・石橋耀一\*<sup>8</sup>・田中清之\*<sup>9</sup>・富山茂樹\*<sup>10</sup>  
森本行俊\*<sup>11</sup>・伴 弘一\*<sup>12</sup>・菊地 正\*<sup>13</sup>・大河内春乃\*<sup>14</sup>・古谷圭一\*<sup>13</sup>

Determination of Micro Trace Oxygen in High Purity Iron with the Inert  
Gas Fusion Method

Tomoo TAKAHARI, Kenji ABIKO, Iichi OGAWARA, Tsuyoshi IMAKITA, Senichi HARIMAYA,  
Yasuo INOKUMA, Yoshiharu INOMATA, Yoichi ISHIBASHI, Kiyoyuki TANAKA, Shigeki TOMIYAMA,  
Yukitoshi MORIMOTO, Koichi BAN, Tadashi KIKUCHI, Haruno ŌKOCHI and Keiichi FURUYA

## Synopsis :

Method of the determination of micro trace oxygen (ppm level) in the high purity iron has been studied cooperatively by 14 member laboratories in the Chemical Characterization Sub-committee, 19th Committee (steel making), Japan Society for Promotion of Science.

The purposes of this study were set in the following focuses,

- 1) Improvement of analytical precision.
- 2) Clarification of detectable limit for oxygen determination with inert gas fusion method.
- 3) Establishment of sample pretreatment technique.

Two types of high purity iron samples (oxygen content : < 3 ppm and 5 ppm ~ 10 ppm) were prepared at the Institute for Material Research, Tohoku University.

Purities of these samples were respectively 99.995% except of carbon used to killing agent.

The oxygen contents in the surface layer of the sample gave an considerable increase to the analytical values for ppm-level analysis.

So, pretreatment method of the samples were mainly studied in details.

As the results, the pickling method with  $H_2O_2 + HF$  aq. solution was established.

The results obtained by the recommended procedure were compared with  $He^{3+}$  particles activation analytical values and the precisions of the both oxygen values in each sample were satisfactory.

The detectable limit of oxygen by the inert gas fusion method was about 1.5 ppm.

**Key words :** inert gas fusion infrared absorption method; high purity iron; trace oxygen determination; pre-treatment method; chemical etching.

平成 3 年 4 月 本会講演大会にて発表 1991 年 5 月 3rd International Conference on Progress of Analytical Chemistry in the Iron & Steel Industry (Luxembourg)にて発表 平成 3 年 8 月 26 日受付 (Received Aug. 26, 1991)

- \* (株)日鉄テクノリサーチ 工博 (Nippon Steel Techno Research Corp., 1618 Ida Nakahara-ku Kawasaki 211)
- \*<sup>2</sup> 東北大学金属材料研究所 工博 (Institute for Materials Research, Tohoku University)
- \*<sup>3</sup> 東京理科大学理工学部 (Faculty of Science and Technology, Science University of Tokyo)
- \*<sup>4</sup> (株)コベルコ科研 (Kobelco Research Institute, Inc.)
- \*<sup>5</sup> 川鉄テクノリサーチ(株) (Kawasaki Steel Techno-research Corporation)
- \*<sup>6</sup> 住友テクノリサーチ(株) (Sumikin Techno-Research, Ltd.)
- \*<sup>7</sup> 太平洋金属 (株)八戸製造所 (Hachinohe Steel Works, Pacific Metals Co., Ltd.)
- \*<sup>8</sup> NKK 中央研究所 (Advanced Technology Research Center, NKK Corporation)
- \*<sup>9</sup> 日新製鋼 (株)鉄鋼研究所 (Steel R & D Lab., Nisshin Steel Co., Ltd.)
- \*<sup>10</sup> 大同特殊鋼(株)特殊鋼研究所 (Special Steel Research Laboratory, Daido Steel Co., Ltd.)
- \*<sup>11</sup> 日本アナリスト(株) (Japan Analyst Corporation)
- \*<sup>12</sup> (株)堀場製作所分析センター (Application Center, Horiba Ltd.)
- \*<sup>13</sup> 東京理科大学理学部 工博 (Faculty of Science, Science University of Tokyo)
- \*<sup>14</sup> 金属材料技術研究所 工博 (National Research Institute for Metals)

## 1. 緒 言

近年、わが国の鉄鋼業の進歩は著しく、炭素、りん、硫黄、酸素、窒素などの鋼中の不純物元素を、それぞれの和で 50 ppm 以下まで除去可能な精錬技術、機械的性質を均質化するための連続鑄造や圧延加工技術などが確立され、優れた特性をもった鉄鋼材料が生産されるようになった。

このような材料のいっそうの品質向上のためには、鉄鋼中の微量不純物元素の諸性質に及ぼす効果を明確に把握することが必要である。このために、まず、微量元素を正確かつ迅速に定量する分析法の確立が不可欠であり、強く望まれている。特に、非金属介在物や析出物の量をできるだけ少なくして、高い延性を付加するために、酸素含有量が極めて低い清浄鋼が製造されるに従い、極微量酸素の正確な定量法が必要となってきた。

この鉄鋼中の微量酸素分析法については、以前に学振製鋼第 19 委員会ガス分析協議会で取り上げられたが<sup>1)2)</sup>、当時は、鉄鋼中の酸素が数 10 ppm と多量に含まれていた。しかしながら、近年、酸素量が 10 ppm 程度にまで除去されるにいたり、精度よくしかも正確に微量酸素を定量する技術の確立が重要な研究課題となってきた。

日本学術振興会製鋼第 19 委員会の報告書には、石井<sup>3)</sup>の鉄鋼(酸素含有量 3.5 ppm)及びニッケル基合金中の酸素、窒素、水素定量のための試料洗浄方法、近藤<sup>4)</sup>の試料表面の酸化層除去のため、電解研磨法と水素還元法を比較し、酸素濃度最大 40 ppm まで差はなかったという報告、その他に中性子放射化分析法、真空融解法、キャリアガス抽出非水溶媒滴定法、ガンマ光子放射化法などの方法がある<sup>5)</sup>。一方、重田ら<sup>6)</sup>の、真空融解法で正確に酸素を定量するために、試料表面処理の影響を調べ、汚染の原因について検討した報告、また齊藤ら<sup>7)</sup>の真空融解法の空試験値低減にシリコンを用いて定量し、純鉄中の 1 ppm 酸素を精度良く定量している報告などがある。しかしながら、酸素分析に関する多くの方法は原子炉、真空融解定容測圧装置、非水溶媒滴定装置、加速装置等の装置が必要であり、一般的ではない。

現在では、鉄鋼中の酸素分析には、主として不活性ガス融解赤外線吸収や、同じく熱伝導度法が用いられているのが一般的である。しかし、これらの方法における検出限界や定量精度などについて不明な点が多い。そこで鉄鋼中の酸素分析に関して、日本学術振興会製鋼第 19 委員会化学計測技術協議会第 2 グループにおいて、

### (1) 極微量酸素の定量精度の検討

### (2) 極微量酸素の定量下限の検討

### (3) 極微量酸素定量方法の確立

を目的に共同実験を行うことにした。不活性ガス融解法についての共同実験の詳しい内容は最終報告書<sup>8)</sup>に記載されている。

共同実験参加事業所は以下の 14 か所である；東北大学金属材料研究所、科学技術庁金属材料技術研究所、東京理科大学理学部、東京理科大学理工学部、コベルコ科研、川崎製鉄千葉製鉄所、住金テクノリサーチ、新日本製鉄第一技術研究所(現：先端技術研究所)、大平洋金属八戸製造所、NKK 中央研究所、日新製鋼鉄鋼研究所、大同特殊鋼特殊鋼研究所(第二回共同実験にのみ参加)、日本アナリスト、堀場製作所分析センター。

## 2. 供 試 料

共同実験の主目的は、鉄中の極微量酸素分析法の確立であるため、10 ppm 以下の極微量酸素が均一に含まれ、非金属介在物などが偏析していない鉄試料が必要不可欠である。現在市販されている最も微量酸素濃度の鉄鋼標準試料は、日本鉄鋼協会の JSS GS-6a (3.4 ppm) であるが、合金鋼であるため添加元素や不純物元素量が多いうえに、酸素含有量も比較的多く、定量下限の検討には不十分であった。そのため、東北大学金属材料研究所で試作した高純度鉄を共同実験試料にすることとした<sup>†</sup>。

すなわち、2本の 5 kg 高純度鉄インゴットを溶製し、その内より、酸素含有量が約 3 ppm 以下(試料 A)と 5~10 ppm (試料 B)の二水準の高純度鉄の試作をした<sup>9)</sup>。

安彦<sup>10)</sup>の開発した高純度電解鉄の製法を基に、Fig. 1 に示した工程に従って製造した<sup>11)</sup>。できるだけ純度の良い鉄をつくるには、原料となる電解鉄も高純度でなければならない。このため、市販の電解鉄(東邦亜鉛(株)製)を素材とし、溶解脱炭を行って、溶解するつぼ中であらかじめ装填しておくものと、追加するものと二種類の精製電解鉄を作った。これらの酸素と炭素の含有量は、いずれも 10 ppm 程度であり、純度は約 99.995% であった。

前者の電解鉄 3 kg を 40 mm 角に切断して、市販アルミナるつぼ内壁に特級酸化カルシウムをスタンプして焼成した自家製るつぼの中に装填し、 $10^{-6}$  torr の高真空中において高周波誘導加熱して十分ガスを放出させ、溶解直前に精製高純度アルゴン雰囲気(雰囲気)に切り換えてから完

<sup>†</sup> 試料 A, B の作製(荷電粒子放射化分析用試料も含む)は、東北大学金属材料研究所の安彦兼次が担当した。

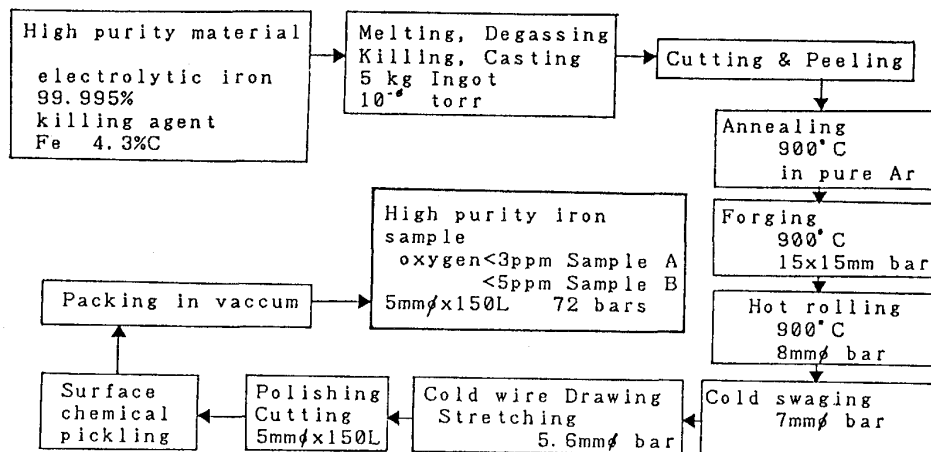


Fig. 1. Manufacturing process for high purity iron sample.

Table 1. Chemical composition of the samples (ppm).

No.	Element	Sample A Oxygen content: Ca. 2 ppm		Sample B Oxygen content: Ca. 5 ppm	
		*I	C	*I	E
1	C	322	340	45	80
2	P	4	5.6	6	5.2
3	S	4		7	
4	N	3	9	4	7
5	Al	2.8		6.9	
6	Co	0.2	0.7	0.6	0.6
7	Cu	2.0	2.0	2.2	2.2
8	As	<1		<1	
9	B	0.5	3.4	1.8	2.7
10	Bi		0.07		0.07
11	Ca		2.3		1.7
12	Mg		0.7		0.7
13	Mn	0.5	0.7	0.4	0.6
14	Ni	0.2	0.4	0.6	0.6
15	Pb	<0.03	0.21	<0.03	0.22
16	Si	4		3	
17	Sn	<1	0.4	<1	0.4
18	Zn		0.22		0.37

\* Name of the analysis section

I: Institute for Materials Research, Tohoku University C: National Research Institute for Metals E: Advanced Materials &amp; Technology Research Laboratory, Nippon Steel Corp.

完全に溶解した。

その溶湯中に、炉内バケツに装填した 15 mm 角に切断した後者の電解鉄 2 kg を投入添加し、さらに酸素含有量の異なる二種類のインゴットを作製するために、同じ市販の電解鉄からつくった自家製の高純度白鉄 (Fe-4.3% C) を炭素含有量が 500 ppm 及び 200 ppm となるように添加、溶湯の雰囲気徐徐に減圧していき、 $10^{-3}$  torr の真空中に保持して十分脱酸した後、水冷銅鑄型に鑄込んで 5 kg インゴットを 2 本溶製した。各インゴットの上部と下部を切断し、鑄型内壁の付着水によるピンホールが無くなるように、側面を切削し 900°C で焼鈍した。鍛造後熱間で圧延し、冷間スエージングした後冷間で線引きを行って矯正し、直径 5 mm 長さ約 1500 mm の丸棒素材とした。さらに、それらの一本より旋盤によって長さ 150 mm の丸棒 9 本を切り出して 3

本ずつ一組とした。各丸棒を 1 本ずつ、テフロン製容器にいたふっ化水素酸 (46.5%) 30 ml + 過酸化水素 (30%) 500 g + 水 60 ml の溶液 (以下、HF + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 化学研磨液と略記) を 0°C に保ちながら 10 min 酸洗いをし、直ちに、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30%) と水を 1:1 で混ぜた溶液 (以下、停止液と略記) に浸し、水で洗浄後十分乾燥した。これらを 3 本ずつ 1 組とし、アルミニウム箔で裏打ちした袋に真空封入した。

共同実験に用いた高純度鉄中の微量不純物元素の定量を行い、その結果を Table 1 に示した<sup>12)</sup>。試料の純度は脱酸剤として用いた炭素を除くと 99.995% である。炭素以外の不純物元素濃度は低く、また、Fig. 1 に示したように、鍛造、圧延、線引などを行っているため、試料間の偏析は少なかった。

### 3. 装置

不活性ガス融解赤外線吸収装置及び熱伝導度装置を主とし、LECO 社製 8 台、堀場製作所製 4 台、その他に離合社製定容測圧式真空融解装置 (1 台) を用いた。これは、酸素定量値の正確さを検証するために用いたものである。

### 4. 分析操作<sup>13)</sup>

#### 4.1 分析試料の調製

##### (1) 試料切断

試料の切断はレジノイドの薄刃カッターで切断した。ただし、冷却に用いられている潤滑油を除去するためにアセトン次いで石油ベンジンで十分超音波洗浄を行った。

##### (2) 脱脂

脱脂は、試料を手で触った時にはアセトン、石油ベン

ジンで洗浄した。

### (3) 化学研磨

HF + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 化学研磨液をテフロン、またはポリプロピレン容器にいれ、恒温槽中で食塩と水で冷却して 0°C 以下（第一回共同実験では 0°C）とした。試料を、この溶液中にテフロンピンセットを用いて浸漬した。100 ml で 2~3 個処理した。発生する泡が均一になってから約 10 min 保持した。なお、試料表面の面方位によっては、研磨表面が荒れることがあるが、酸素分析用試料としては問題ない。

### (4) 反応停止、乾燥

上記試料をテフロンピンセットなどで取り出し、直ちに停止液 200 ml を入れた容器に浸漬して化学研磨反応を停止した。液量は 100 ml で 2~3 個処理する量とした。次いで蒸留水、エタノール、アセトンで洗浄し、熱風乾燥した。〔第一回共同実験では、エタノール、アセトンの代わりに、沸騰している蒸留水に入れて取り出した。この時試料表面が褐色になったら、(3)の液で再化学研磨した。沸騰水中には約 10 s 程度漬け表面が温まる程度とした。沸騰水は、あらかじめ 10 min 程度沸騰させておき、溶存酸素を十分に除いておくことにした〕。

## 4.2 分析方法

試料は化学研磨後、直ちに分析に供した。

(1) 検量線の作成：次の標準試料を用いた。

JSS GS-6a (3.4 ppm), JSS GS-2b (14.6 ppm), JSS GS-3b (38.5 ppm)

(2) 浴金属：試料 1 g に対して Sn 0.5 g [第一回共同実験では、0.1~0.3 g] を使用した。

(3) ガス抽出時間：110 s [第一回共同実験では、指定なし]。

## 4.3 荷電粒子放射化分析法による高純度鉄中の酸素定量方法

高純度鉄中の極微量酸素の正確な定量のために、試料表面の酸化皮膜の種類、厚さに無関係に定量できる <sup>16</sup>O(<sup>3</sup>He, P) <sup>18</sup>F 反応を用いる不足当量荷電粒子放射化分析を NTT 境界領域研究所に依頼して行った<sup>14)</sup>。

荷電粒子放射化分析法により微量酸素を定量分析する際、酸素量が微量であるほど試験片の形状因子がその測定結果に大きく影響を与える。そのため、試料中に含まれる酸素量を変化させずに、所定の分析用試験片を作製しなければならない。基本的な試験片の大きさは 10 mm × 10 mm × 1 mm 以上の大きさで、しかも最も重要な形状因子は試験片表面の平滑度である。そこで、長さ 150 mm、直径 5 mm の丸棒状高純度鉄試料 A 及び B を

50 mm 長さに切り出し、まず長手方向に若干冷間圧延した後、それと直角方向に幅出し圧延を行った。これらの圧延を繰り返し、幅 12 mm、厚さ 1.5 mm、長さ 55 mm の板状とした。その素板から長さ 15 mm に切り出し、冷間圧延による汚染層の除去のため、HF + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 化学研磨液で研磨し、# 800, 1000, 1200, 1500, 2000 のエメリー紙及び 0.25 μm のダイヤモンドスラリーで研磨して鏡面とした。さらに、エメリー紙研磨及びダイヤモンドスラリー研磨による汚染層の除去のため、HF + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 化学研磨液で研磨を行って、不足当量荷電粒子放射化分析法による微量酸素分析用高純度鉄試験片とした<sup>15)</sup>。

試料を放射化し、化学研磨により試料表面の酸化皮膜を 27 μm 厚さまで除去した。NaF 500 mg を担体として添加し、HF + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 水溶液で溶解（溶解時間 10 min 以内）後、水蒸気蒸留で <sup>18</sup>F を分離した。続いて La<sup>3+</sup> 溶液を加えて LaF<sub>3</sub> として不足当量沈殿分離を行った。

比較標準試料には石英（酸素含有量 53.3%，サイズ 20 × 20 × 0.5 mm）を用いた。

## 5. 結果と考察

### 5.1 現状と定量精度

4 章の分析操作の [ ] 内の条件で第 1 回の共同実験を行った<sup>16)</sup>。試料 A に関しては、全体の平均酸素濃度は 3.0<sub>2</sub> ppm、室間精度の標準偏差 σ 0.90 ppm、範囲 R 2.2<sub>7</sub> ppm 変動係数 CV 29.8% が得られた。しかしこれには定容測圧法の結果も含まれていたため、そのデータ 1 個を棄却して計算し直した結果、試料 A の平均酸素濃度 3.0 ppm に対して室内繰返し精度は 0.3<sub>4</sub> ppm、室間精度が 0.8<sub>6</sub> ppm となった。

試料 B に関しては、データ棄却せずに全体の平均酸素濃度を求めた結果 6.4<sub>1</sub> ppm が得られた。このときの室間精度の標準偏差 σ 1.5<sub>0</sub> ppm、範囲 R 6.3<sub>7</sub> ppm、変動係数 CV 23.4% であり、試料 A ほどではないが定量値のばらつきはやや大きかった。しかし、K 事業所は 10.1 ppm、定容測圧法で測定した G 事業所は 3.7<sub>2</sub> ppm と明らかに他所に比べてデータが外れているため、この二つを棄却すると、平均酸素濃度は 6.3<sub>0</sub> ppm、室間精度の標準偏差 σ 0.6<sub>5</sub> ppm、範囲 R 1.7<sub>3</sub> ppm、変動係数 CV 10.1% となった。

試料 B の平均酸素濃度 6.3 ppm に対して、室内繰返し精度は 0.5<sub>0</sub> ppm、室間精度は 0.6<sub>5</sub> ppm であった。以上から室内繰返し精度はほぼ良好であるが、室間精度は改善の余地があると考えられた。

G 事業所以外は、不活性ガス融解法を採用してい

る。そのうち赤外線吸収法を 8 事業所が、熱伝導度法を 3 事業所が用いていた。両方法間の比較のため、データを方法別に Fig. 2 に示した。図中の線はデータの範囲 R を示す。

Sn 添加を行った事業所は 8 か所、無添加が 3 か所であった。酸素含有量の低い試料 A では、Sn を添加したほうがばらつきは小さいように思われる。酸素含有量の高い試料 B では差は見られなかった。

分析に最も大きく影響されると考えられた試料の前処理として東北大学金属材料研究所の提案した HF + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 化学研磨液による化学研磨法を採用した。その結果、

- (1) 各事業所間における定量値の変動が大きいこと、
- (2) 低酸素試料の定量値が 2 ppm 前後と 3.5 ppm 前後の二つの群に分かれたこと、
- (3) 化学研磨時の液温度を厳密に 0°C に抑えて定量した C 事業所では、変動が小さく定量値も低い値となっていること、などのことから試料前処理に問題があることが推定された。

5.2 前処理の検討

高純度鉄中の極微量酸素を正確に定量するため、試料

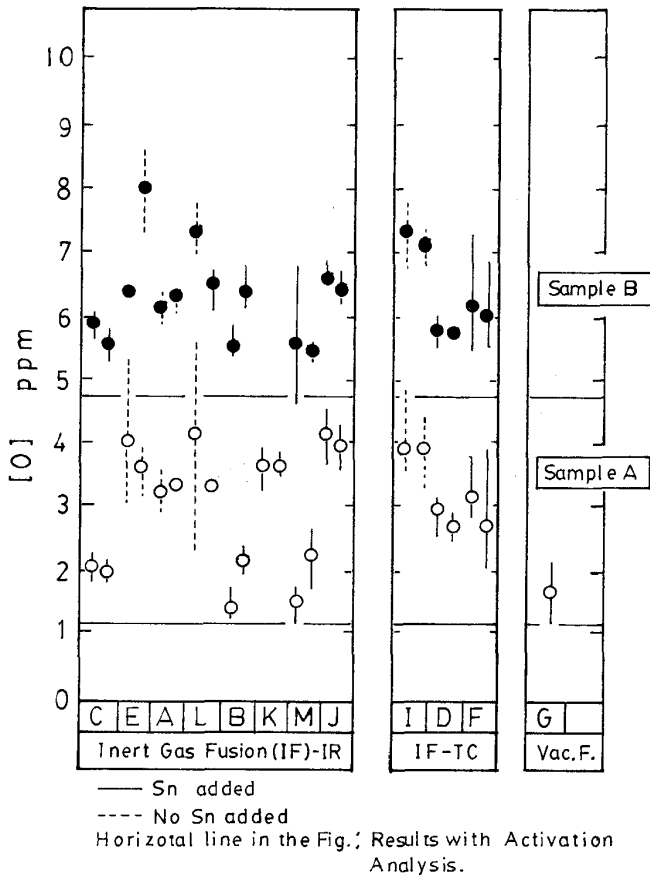


Fig. 2. Results of 1st round-robin analysis.

の前処理法について検討した。前処理法としては、化学研磨後沸騰水またはアセトンで洗浄する方法及び電解研磨法<sup>17)</sup>の三つの方法について検討した。

5.2.1 化学研磨法

(1) 化学研磨時の温度の影響

E 事業所によると、Fig. 3 に示したように、+1.5°C から -13.0°C まで、酸素定量値に温度依存性は見られなかった。これらは浸漬時間 10 min で処理したデータである。図には示していないが、-20°C では 8.5 ppm となり、表面酸化皮膜の溶解反応が抑えられる傾向が見られた。これらの結果は、HF + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 化学研磨液の温度を 0°C 以下に保持し、酸素の定量をすれば良いことを意味している。

(2) 化学研磨後の乾燥方法の影響

4.1(4) に述べた化学研磨反応停止、洗浄後の乾燥方

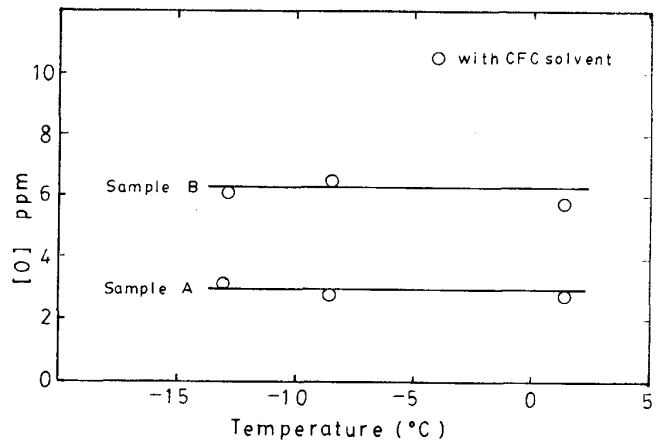


Fig. 3. Effects of pickling temperature on analyzed oxygen value.

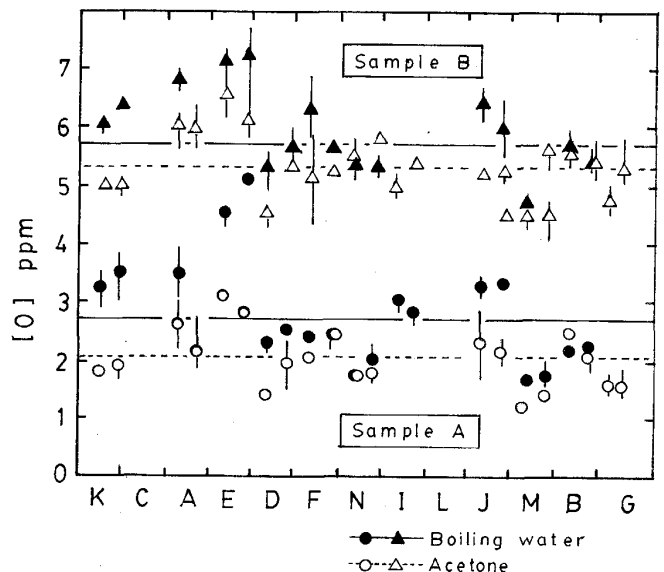


Fig. 4. Comparison of drying methods.

法は、試料表面の酸化皮膜形成および成長の防止のためにも重要である。そこで沸騰水中に浸漬後乾燥した場合と、蒸留水→エタノール→アセトンの順で洗浄し、乾燥した場合との比較を行った。その結果を Fig. 4 に示す。酸素定量値及び分析値の変動幅は沸騰水洗浄よりアセトン洗浄の方が小さかった。

沸騰水洗浄で定量値の変動が大きいのは、化学研磨で試料表面の酸化皮膜を除去しても、沸騰水中で酸化皮膜が形成成長するためと思われる。E 事業所では、アセトンの代わりに純度の良いフロン系の有機溶剤（ダイフロン）を用いて定量したがアセトンを用いた場合と同様の結果が得られた。

### 5.2.2 電解研磨法

#### (1) 電解液組成の検討

K 事業所において、酢酸+過塩素酸混合溶液とアセチルアセトン (10%) + テトラメチルアンモニウムクロライド (1%) のメタノール溶液を用いて、試料を電解し、酸素濃度の定量を行った<sup>18)</sup>。その結果、Table 2 に示したように酸素定量値に有意差は認められなかったが、分析値の変動はアセチルアセトン系の方がやや小さい結果が得られた。酢酸-過塩素酸系電解液を用いた場合は電流効率が低く、電解中の発熱量が大きいため、冷却水による温度制御が必要であるのに対し、アセチルアセトン法は電解効率が高く、電解量も多く取れ、温度制御も不要であるという利点がある。

#### (2) 電解操作の検討

C 事業所では酢酸-過塩素酸系電解液を用いて直流で電解研磨を行っている。電解研磨装置は陰極材料はステンレス容器、陽極材料は軟鋼で電磁石式（電解中の試料は電磁石針部に保持されて、振動電圧によって電極との接点は絶えず移動しているため電極の発熱による影響が少ない）のものを用いているが、それでも 6 min と 2 min にわけて試料の方向を変えることにより、定量値の

Table 2. Effect of electrolytes in the electrolytic polishing on analyzed oxygen value.

Electrolyte	Condition		Sample A		Sample B	
Acetic acid (10%) +HClO <sub>4</sub> (1)	1.5 A 3.5 min. × 2	1	1.9	1.8	5.3	5.3
		2	1.8	2.1	5.0	5.6
		X	1.9	2.0	5.2	5.5
		R	0.1	0.3	0.3	0.3
Acetylacetone (10%) +TMAC (1%)* +MeOH	0.15 A 2.5 min. × 2	1	2.2	2.2	5.2	5.0
		2	2.1	2.0	5.3	5.2
		X	2.2	2.1	5.3	5.1
		R	0.1	0.2	0.1	0.2

\* Tetra Methyl Ammonium Chloride

変動が小さくなった。試料と電極の接点が移動しない場合には電極に接触した部分の試料表面に帯状に曇りが生じ、化学研磨法のように均一な鏡面を作ることが難しかった。これから電解を 2 回に分けて試料の方向を変えて処理する必要があると考えられる。

#### (3) 電解研磨後の放置時間の検討

C 事業所において、試料 A について電解研磨後の放置時間を 1.5 min から 30 min まで変えて酸素を定量した。定量値はほとんど一定値を示し、放置時間の影響は無かった。

### 5.3 ガス抽出時間の検討<sup>19)</sup>

C 事業所では、ブランクの発生量の多い二重のつばのアウターつばに Si を入れ、約 100 s 加熱することにより、ブランクをゼロにすることを可能とした<sup>19)</sup>。このとき酸素は SiO<sub>2</sub> や CO となって揮散するが<sup>20)</sup>、ほとんどはつばに浸透して炭化けい素となり Si によるGetter作用の影響は認められなかった。その条件で、LECO 社製 No. 501-550 (酸素量: 26 ± 3 ppm) 及び No. 502-075 (酸素量: 4 ± 2 ppm) の試料を用いて分析した。ガス抽出が完全に終了し、酸素ブランク値がゼロに戻るには 26 ppm の試料では 80 s、4 ppm の試料では 100 s かかり、酸素含有量の少ない試料ほど、完全にガスを抽出するのに時間を要することが分かった。

これから微量酸素を精度よく定量するには、90~100 s のガス抽出を行う必要があることを見いだした。

### 5.4 酸素定量値に及ぼす表面酸化皮膜の影響

定量値のばらつきの原因の一つとして、分析前の表面酸化皮膜除去のための前処理法に問題がある。そこで、酸化皮膜の影響及び化学研磨時の化学反応について考察した<sup>21)</sup>。高純度鉄は、その表面を酸化皮膜で覆われている。酸化皮膜の形態は明らかではないが、FeOOH, FeO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等が考えられる。棒状の分析試料 1 g を使用した場合の表面酸化皮膜厚と皮膜も含めた試料の酸素濃度の関係を計算で求めた。結果を Table 3 に示す。ただし、鉄試料本体中にふくまれる酸素濃度及

Table 3. Oxygen contents calculated in the surface oxide layer of the sample.

Thickness (Å)	Calculated oxygen value (ppm)			
	Film component	FeOOH	FeO·Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
10		0.2	0.2	0.2
100		2	2	2
500		11	10	11
1000		22	20	21

Conditions for the calculation :

Shape of the sample; bar Weight (g); 1.0 Diameter (cm); 0.5 Density (g/cm<sup>3</sup>); Fe 7.87, FeOOH 4.28, FeO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5.2, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5.12

び表面に吸着している酸素はゼロとした。これから、酸化皮膜中に含まれている酸素は、極微量酸素の定量では無視できないことが分かる。また、分析用の試料表面の酸化皮膜の厚さは、多くても 10 Å 以下にする必要があることが分かった。表面酸化皮膜中の酸素量は、FeOOH, FeO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のいずれの場合も、ほぼ同じ値が得られた。なお、表面酸化皮膜の厚さは表面に色がついていないことから、100~500 Å であると思われる。

### 5.5 正確さと定量精度

不足等量法による荷電粒子放射化分析法は、表面酸化皮膜の影響無しに定量ができるため、最も正しい値を示す可能性が高い。このため、各前処理による定量値と、以下に示すこの方法の定量値との差をとり比較した。

荷電粒子放射化分析法の定量結果は、試料 A 1.22 ± 0.04 ppm, 試料 B 4.8 ± 0.1 ppm (±の値は放射能係数誤差)<sup>22)</sup>であった。

試料 A では沸騰水法の値よりアセトン法の値のほうが小さく、さらに電解研磨法ではアセトン法の約 1/2 の値が得られた。試料 B でも沸騰水法よりアセトン法の方が小さい値となったが、電解研磨法の定量値はアセトン法と同一レベルであった。これから、放射化分析値 1.2 ppm のものは電解研磨法が、4.8 ppm の試料は電解研磨法でもアセトン法でもほぼ正しい値の得られることが分かった。しかし、両方法とも放射化分析値とは一致せず、なお試料表面に酸化皮膜が若干残っているものと思われる。

4 項の分析操作により、第 2 回目の共同実験を行っ

Table 4. Accuracies of the oxygen analysis (ppm).

Sample	Method	Mean value	Difference**
Sample A	Chemical etching*	2.0	0.81~0.82
	Electrolytic polishing	1.9	0.72~0.76
Sample B	Chemical etching*	5.3	0.44~0.57
	Electrolytic polishing	5.3	0.78~0.98

\* Chemical etching: Rinsing method with de-ionized water followed by ethanol and acetone successively for the etched sample.

\*\* Difference: Mean value - value with the particle activation analysis.

Table 5. Reproducibilities of the oxygen analysis (ppm).

Sample	Method	Mean value	$\sigma$	R
Sample A	Chemical etching*	2.0	0.47	1.9
	Electrolytic polishing	1.9	0.27	0.7
Sample B	Chemical etching*	5.3	0.53	2.0
	Electrolytic polishing	5.3	0.31	1.0

\* Chemical etching method: Refer to Table 4

た<sup>23)24)</sup>。その結果、得られた定量値の正確さを、各所の分析値から荷電粒子放射化分析値を差引きした値で表し、これを Table 4 に示した。ただし、高濃度試料の電解研磨法の定量値は、特に高い値を出した 1 事業所を除くと差は 0.14<sub>5</sub>~0.6<sub>8</sub> ppm となり、かなり正確な定量が可能である。繰返し精度を Table 5 に示した。「各方法別酸素濃度の平均値」を、小数点以下 1 桁で丸めたものである。この Table から繰返し精度のよい結果が得られていることが分かった。しかも 2 ppm 程度の極微量酸素も精度よく定量できることを確認した。

### 5.6 定量下限

試料 A の標準偏差値  $\sigma_R$  0.47 を用い、1 ppm(X) における変動係数 (CV) を 32% として次式から逆算すると、微量酸素定量下限は、1.5 ppm 程度であった。

$$CV_R = \frac{\sigma_R}{X} \quad X \cdot 100 = 32$$

## 6. 結 論

(1) 極微量酸素を含む高純度鉄を溶製し、その定量に関する共同実験および極微量酸素分析用試料の前処理と、1 ppm オーダーの極微量酸素の定量方法を確立した。

(2) 正確さ及び定量精度はほぼ満足できるものであった。

本研究を実施するに際し、優れた技術により、他所では得られない貴重な共同実験用高純度鉄を作製し、東北大学金属材料研究所と学振との間の共同研究に御理解下さいました金属材料研究所の平林 真前所長、木村 宏教授並びに技術部門の方々に深甚なる感謝の意を表します。更に、高純度鉄作製にあたり、試料 A, B の溶解素材として、高純度電解鉄をご提供下さいました東邦亜鉛(株)に心から感謝申し上げます。高純度鉄中微量不純物の定量に際しましては、東北大学金属材料研究所 広川吉之助教授並びに「分析技術開発班」の多大なる御協力をいただきました。ここに深く謝意を表します。また、NTT 境界領域研究所重松俊男博士並びに鹿野弘二氏におかれましては、荷電粒子放射化分析法を用いて、高純度鉄中極微量酸素の正確な定量値を御提供下さいました。ここに厚く御礼申し上げます。

## 文 献

- 1) 小鹿原猪一: 学振 19 委-No. 9201 (昭和 45 年 11 月)
- 2) 鈴木敬彦, 富山茂樹, 村瀬 昇: 電気製鋼, 58 (1987), p. 190; 学振 19 委-No. 10881 (昭和 63 年 3 月)
- 3) 石井小太郎: 学振 19 委-No. 10880 (昭和 63 年 3 月)
- 4) 近藤隆明: 学振 19 委-No. 10922 (昭和 63 年 5 月)

- 5) 石井小太郎: 学振 19 委-No. 10924 (昭和 63 年 5 月)
- 6) 重田喜太郎, 菊地 正, 古谷圭一: 鉄と鋼, **68** (1982), S1039
- 7) 斉藤守正, 須藤恵美子: 日本金属学会誌, **51** (1987), p. 70
- 8) 高張友夫: 学振 19 委-No. 10920 (昭和 63 年 5 月)
- 9) 日本学術振興会製鋼第 19 委員会: 学振 19 委-No. 11256 (平成 3 年 7 月)
- 10) 安彦兼次: 学振 19 委-No. 11067 (平成元年 10 月)
- 11) 安彦兼次: 学振 19 委-No. 11023 (平成元年 5 月)
- 12) 安彦兼次: 学振 19 委-No. 11065 (平成元年 10 月)
- 13) 安彦兼次, 高張友夫: 学振 19 委-No. 10994 (平成元年 3 月)
- 14) 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), p. 455
- 15) 安彦兼次: 学振 19 委-No. 11120 (平成 2 年 5 月)
- 16) 安彦兼次, 高張友夫: 学振 19 委-No. 11024 (平成元年 5 月)
- 17) 森田有彦: 学振 19 委-No. 11188 (平成 2 年 9 月)
- 18) 石橋耀一: 学振 19 委-No. 11132 (平成 2 年 5 月)
- 19) 大河内春乃, 吉岡孝之, 清川政義: 学振 19 委-No. 11026 (平成元年 5 月)
- 20) 斉藤守正, 須藤恵美子: 日本金属学会誌, **51** (1987), p. 673
- 21) 高張友夫: 学振 19 委-No. 11097 (平成 2 年 3 月)
- 22) 高張友夫: 学振 19 委-No. 11096 (平成 2 年 3 月)
- 23) 安彦兼次, 高張友夫: 学振 19 委-No. 11066 (平成元年 10 月)
- 24) 安彦兼次, 高張友夫: 学振 19 委-No. 11098 (平成 2 年 3 月)