

鋼中微量酸素定量における前処理法の影響

安原 久雄*・志村 眞*・吉岡 啓一*

Influence of Sample Treatment Methods on the Determination of Trace Oxygen in Iron and Steel

Hisao YASUHARA, Makoto SHIMURA and Keiichi YOSHIOKA

Synopsis : Removing the oxide film from the sample surface is an important process for analyzing trace oxygen in iron and steel.

The depth profiles of oxygen on the surface after electro-polishing in $\text{CH}_3\text{COOH-HClO}_4$, $\text{CrO}_3\text{-H}_3\text{PO}_4$, and chemical polishing by $\text{HF-H}_2\text{O}_2$ were investigated.

As for the high-purity iron, thickness of the oxide layer after electro-polishing in $\text{CrO}_3\text{-H}_3\text{PO}_4$ was thicker than any other pretreatment methods. This is because Fe(III) hydroxide was formed on the surface of sample. This could be removed by rinsing with an acid after electro-polishing.

As for the bearing steel, oxygen containing species were found around carbides on the surface of the sample after pretreatment except that the pretreatment was made by electro-polishing in $\text{CrO}_3\text{-H}_3\text{PO}_4$. Those precipitates influenced the analysis of oxygen.

Analytical value obtained by conventional methods were 1 or 2 mass ppm higher than those obtained by charged particle activation analysis that is not influenced by surface contamination. This difference corresponds to the oxide layer formed on the sample surface.

Key words : element analysis; surface analysis; oxygen; iron and steel; oxidation.

1. 緒言

鋼中酸素は酸化物形成元素として重要であり、その正確な定量が不可欠である。特に近年、不純物濃度レベルが ppm レベルあるいはそれ以下の高純度鉄あるいは清浄鋼の開発が進められており¹⁾、その正確な分析が難しくなっている。

微量不純物を分析する際に問題となることとして、分析方法自体の感度のほかに試料表面に付着した汚染の影響が上げられる。特に酸素分析に関しては試料表面に形成される酸化膜が分析値に影響するため、微量酸素定量時には試料表面の酸化膜の除去が重要となる。

表面汚染の影響を受けない分析法としては、荷電粒子放射化分析が有効である^{2,3)}。しかし、加速器等特別な施設を要するため、日常的に使用することは難しい。

鋼中酸素濃度の定量分析には不活性ガス融解-赤外線吸収法等のガス抽出分析法が一般に用いられている。このとき、表面汚染を除去するための前処理として、電解研磨法あるいは化学研磨法が検討されている^{4,5)}。筆者らはこれらの前処理が酸素定量値に及ぼす影響について調査し、結論として酸化膜を完全に除去できないことを報告した^{6,7)}。一方、このような前処理の他に、酸素定量時に予備加熱して表面酸化膜を除去する方法も検討されている⁸⁾が、酸化膜除去の確認ができない。

今回、試料の前処理法として電解研磨法および化学研磨

法について検討し、微量酸素 (ppm レベル) 定量への影響、および酸化膜生成機構について考察し、さらに両処理法による分析値と荷電粒子放射化分析法による分析値について詳細に比較したので報告する。

2. 実験

2.1 試料

検討試料として、東北大学金属材料研究所で製造された電解高純度鉄、および商用鋼である軸受鋼 (ビレット材) を用いた。さらに放射化分析用として、日本鉄鋼連盟および NIST の標準試料 (管理試料) を用いた。試料の化学組成を Table 1 に示す。なお、空欄は未分析であることを示す。

軸受鋼試料は中心偏析の影響を抑えるため、ビレット中

Table 1. Chemical composition of the samples (mass %).

	C	Si	Mn	P	S	O	N
JSS GS-2b	0.30	0.18	0.73	0.019	0.024	0.0015	0.016
NIST 1095						0.0009	(0.004)
High purity iron	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
Bearing steel	0.8	0.2	0.4	0.02	0.006	<0.001	0.007

Table 2. Conditions of sample polishing procedures.

	Electro-polishing			Chemical polishing
	CH ₃ COOH +HClO ₄	CrO ₃ +H ₃ PO ₄	HCl	HF-H ₂ O ₂
Composition of solution	CH ₃ COOH 100ml +HClO ₄ 10ml	CrO ₃ 170g +H ₃ PO ₄ 500ml	12 mole/l	HF 15ml + H ₂ O ₂ 250ml + H ₂ O 30ml
Voltage	10-20 V	5-10 V	15 V	-
Current density	0.4 A/cm ²	0.5-1.0 A/cm ²	0.6 A/cm ²	-
Temperature	10 °C	60 °C	10 °C	0 °C

Table 3. Analytical conditions of oxygen analysis.

Carrier gas	He (purified)
Degassed temperature	2900°C
Analyzing temperature	2200°C
Flux	Tin 0.5g
Calibration samples	JSS GS 6b, 2b, 3c, 5c

心部を避けて切出した。放射化分析用の丸棒試料は割れが入らないように低圧下率で圧延後、酸および有機溶媒で洗浄し、測定試料とした。

2・2 試料前処理法

電解研磨法として、酢酸-過塩素酸⁴⁾、酸化クロム-りん酸の2法を、化学研磨法として、ふっ酸-過酸化水素⁴⁾について検討した。各前処理方法の条件をTable 2に示す。処理後は、エタノールおよびアセトンで洗浄した。

使用した試薬は下記のとおりである。

- 酢酸 : 試薬特級 (関東化学 (株) 製)
- 過塩素酸 : 試薬特級 (純正化学 (株) 製)
- 酸化クロム : 試薬特級 (和光純薬 (株) 製)
- りん酸 : 試薬特級 (米山薬品 (株) 製)
- ふっ酸 : 半導体用 (弘田化学 (株) 製)
- 過酸化水素 : 試薬特級 (純正化学 (株) 製)

各電解液による鉄の電位-電流曲線、およびPourbaixのダイアグラム⁹⁾から、各条件では溶解領域となっており、電解中には不動態膜等の酸化膜は生成されないことを確認した。

試料は前処理後、直ちに分析あるいは測定を行った。

2・3 分析装置

2・3・1 ガス抽出分析

鋼中酸素は不活性ガス融解-赤外線吸収法 (堀場製作所製EMGA-650) により定量した。分析条件をTable 3に示す。

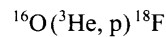
2・3・2 荷電粒子放射化分析

荷電粒子放射化分析は日本電信電話 (株) 所有のサイク

Table 4. Analytical conditions of Auger electron spectroscopy.

Beam voltage	10.0kV
Ion voltage	2.0kV
Sputtering rate	8 Å / min (Estimated by SiO ₂)
Pressure	1.0×10 ⁻⁶ Pa

ロトロンを使用した。日本電信電話 (株) が開発した方法³⁾に従い、下式に示すように、³He 照射 (加速エネルギー 21MeV) により、¹⁶O を ¹⁸F に放射化後、表面約 20 μm を酸処理で除去した。試料は担体 (NaF) とともに HCl+H₂O₂ で溶解し、HClO₄+SiO₂ で SiF₆²⁻ として蒸留分離後、不足当量沈殿法により、LaF₃ として回収した。放射能測定は陽電子消滅放射 511 keV γ線を測定し、減衰曲線を得た。



以後、分析対象となるのは放射化後の ¹⁸F であることから、表面除去後に生成した酸化膜の影響を受けないことが特徴である。

放射能からの換算は、以下に示す飛程 (平均断面積) による近似計算により、鋼中酸素濃度を計算した。

$$C_x = C_s \times A_x / A_s \times I_x / I_s \times R_s / R_x \times S_s / S_x \times 1 / Y$$

- C : 濃度, A : 生成放射能, I : 電流値, R : 飛程,
- S : 飽和係数, Y : 不足当量沈殿率
- s : 比較標準, x : 分析試料

2・3・3 試料表面分析

試料表面の深さ方向分析はオージェ電子分光法 (AES) (ULVAC-PHI 社製 Model-595) により測定した。深さは SiO₂ のスパッタリング速度で換算した。分析条件をTable 4に示す。Narrow領域の分析にはField emissionタイプのオージェ電子分光装置を使用した。

研磨後の試料表面は走査型電子顕微鏡 (JEOL JSM-KCVSEM) で観察した。

3. 結果および考察

3・1 酸化膜生成機構に関する考察

研磨処理後の試料につき、オージェ電子分光法を用いて表面の O, C および Fe について深さ方向分析を行った。その結果、研磨処理法、および試料の化学組成によって酸素の深さ方向分布が異なることを明らかにし、報告した^{6,7)}。すなわち、Fig. 1に示すように、高純度鉄では酸化クロム-りん酸電解法とふっ酸-過酸化水素法、特に前者の方が最も厚い酸化膜を形成していることがわかった。また、軸受鋼では、酸化クロム-りん酸電解以外の前処理で酸素の深さ方向プロファイルがベースラインレベルまで下がりきら

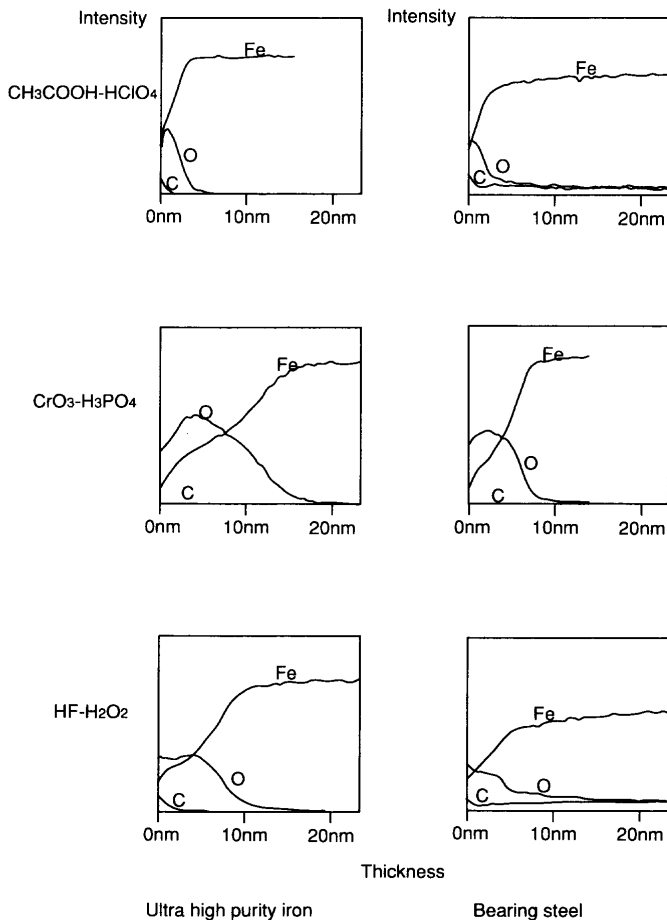
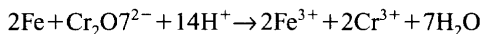


Fig. 1. Depth profiles of sample surface after sample pre-treatments.

なかった。この理由について考察した。

3・1・1 高純度鉄

高純度鉄の場合、酸化クロム-りん酸電解が他の前処理法に比べ、厚い酸化膜を形成していた。この理由として、酸化クロム-りん酸電解では、電解終了後に試料表面近傍において下記の反応によりH⁺が消費され、局所的にpHが上昇し、試料表面に水酸化鉄(III)が生成することが考えられる。



表面に吸着した水酸化鉄を除去するには酸で洗浄する必要がある。このときの酸として、直接鉄を溶解しにくく、かつ電解液に含まれるりん酸を使用した。酸化クロム-りん酸電解処理後、直ちにりん酸(1+10)で試料を洗浄したときのAESによる深さ方向分析結果をFig. 2に示す。表面酸化膜は約2nmと他の前処理法と同等の厚みまで減少していた。つまり、電解処理後、直ちに試料表面を酸で洗浄することにより、この付着酸素の大部分は除去できると考えられる。

ふっ酸-過酸化水素法の場合も同様の理由により、溶解Fe²⁺が過酸化水素で酸化され、このときH⁺を消費するた

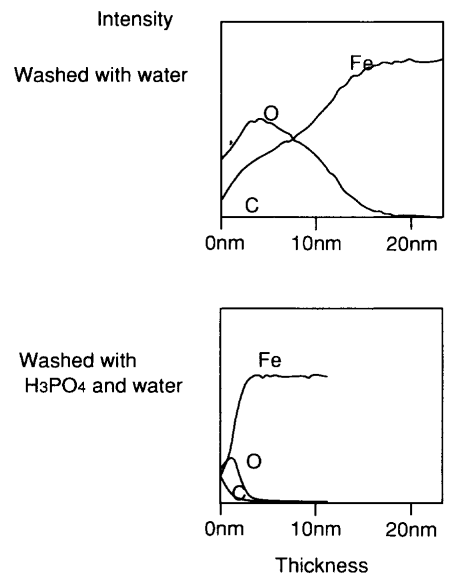


Fig. 2. Depth profiles of sample surface after CrO₃-H₃PO₄ electro-polishing (Ultra high purity iron).

め、試料表面に水酸化鉄が生成すると考えられる。

3・1・2 軸受鋼

Fig. 1に示したように、軸受鋼での酸化膜生成において、酸化クロム-りん酸電解以外の前処理では酸素の深さ方向プロファイルがベースラインレベルまで下がりきらなかった。

前処理後の試料表面を電子顕微鏡で観察した結果、Fig. 3に示すように、酸化クロム-りん酸電解研磨以外の研磨処理後の試料表面に直径1μm前後のFe-Cr系の球状炭化物が観察された。

このことから、酸素の深さ方向プロファイルがベースラインレベルまで下がりきらない理由として、地鉄の溶解によって表面に露出した炭化物の周囲に酸素含有物が残っていることが考えられる。

そこで、FE-AESを用いて炭化物を避けて地鉄部分のみの深さ方向測定を行った。酢酸-過塩素酸電解処理後の試料について測定した結果をFig. 4に示す。炭化物を避けて分析すると酸素の深さ方向プロファイルはベースラインレベルまで下がり、酸素検出厚みは2~3nm程度で大気酸化膜と同等の厚みになっている。このことから、酸化クロム-りん酸電解以外の、炭化物が表面に残る電解法では、地鉄表面よりむしろ炭化物の周囲に酸素含有物が残留し、この影響で酸素の深さ方向プロファイルがベースラインまで下がりきらないと推測される。

酸化クロム-りん酸電解の場合は試料表面の炭化物が溶解しているため、上記のようなことは起こらないと考えられる。

このように前処理後に析出物などが試料表面に残留する場合は表面汚染の影響も大きく、酸素分析値への影響も大きいことがわかった。

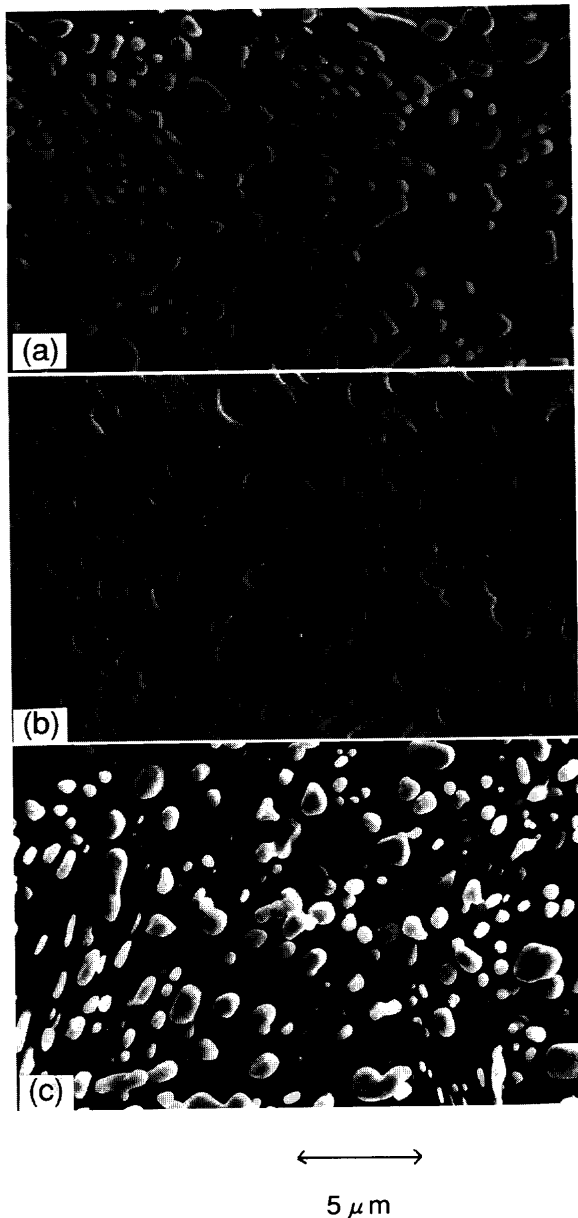


Fig. 3. Micrograph of sample surface after sample pre-treatments by SEM observation (Bearing steel).

3・2 荷電粒子放射化分析法との比較

以上のように、現行前処理法では、試料表面の酸化膜を除去するのは困難である。

この表面汚染の影響を確認するため、表面汚染の影響を受けない荷電粒子放射化分析法と、表面酸化膜の影響が少ない酢酸-過塩素酸電解前処理を行った不活性ガス融解-赤外線吸収法の鋼中酸素分析値を比較した結果を Table 5 に示す。不活性ガス融解-赤外線吸収法による分析値に比べて放射化分析法は1~2 mass ppm 低値を示している。

高純度鉄の表面酸化膜のSiO₂のスパッタリング速度による換算厚みは約2 nm で^{6,7)}、試料表面積から酸素濃度に換算すると、約0.6 ppmに相当する。実際には試料表面は凹凸があるため、酸化膜の影響もこの数倍あると考えられる。この酸素濃度換算値の差が Table 5 での荷電粒子放射

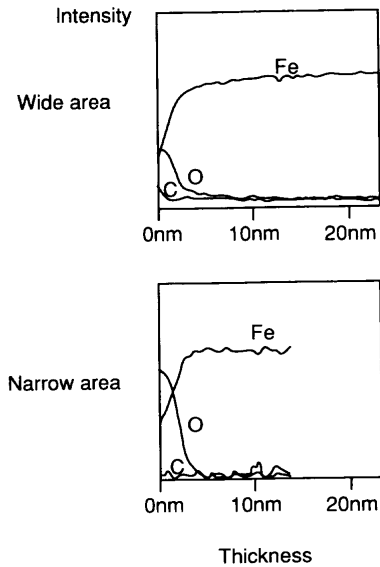


Fig. 4. Depth profiles of sample surface after CH₃COOH-HClO₄ electro-polishing (Bearing steel).

Table 5. Comparison of analytical values obtained by conventional methods and charged particle activation analysis method (mass ppm).

Sample	Certified value (Analytical value of conventional methods)	Analytical value of charged particle activation analysis method
JSS GS-2b	14.6	11.5
NIST 1095	9	5.4
Bearing steel	3.6	2.2
High purity iron	4.2	2.2

化分析法の酸素分析値の差に相当すると推定される。

4. 結言

ppmレベルの鋼中微量酸素を正確に定量するために、酸化膜除去試料前処理法(2電解研磨法, 1化学研磨法)における酸化膜生成機構について考察した。

さらにその影響を確認するため、表面汚染の影響を受けない荷電粒子放射化分析法との分析値の比較を行った。

(1) 高純度鉄の場合、酸化クロム-りん酸電解が他の前処理法に比べ、厚い酸化膜を形成している理由として、酸化クロム-りん酸電解では、電解終了後に試料表面近傍においてH⁺が消費され、局所的にpHが上昇し、試料表面に水酸化鉄が生成するためと考えられる。この付着酸素は、電解処理後、直ちに試料表面を酸で洗浄することにより除去可能である。

(2) 軸受鋼において、酸化クロム-りん酸電解以外の、炭化物が表面に残る電解法では、炭化物の周囲に酸素含有

物が残留し、この影響で酸素の深さ方向プロファイルがベースラインまで下がりきらないと推測される。

(3) 試料表面の汚染の影響を受けない荷電粒子放射化分析による分析値と比較した。表面酸化膜の影響が少ない酢酸-過塩素酸電解前処理を行った不活性ガス融解-赤外線吸収法の分析値を比較した結果、不活性ガス融解-赤外線吸収法による分析値に比べて放射化分析法は1~2 mass ppm 低値を示している。この差が表面酸化膜に相当すると考えられる。

文 献

- 1) K.Abiko: *Phys. Status Solidi (a)*, **160** (1997), 285.
- 2) S.Suzuki: *Bunseki*, (1996), 906.
- 3) T.Shigematsu, H.Yonezawa and K.Shikano: *The J. Accelerator Sci. Technol.*, **2** (1988), 109.
- 4) 化学技術協議会第1期最終報告書, 日本学術振興会製鋼第19委員会, (1991).
- 5) T.Takahari, K.Abiko, I.Ogahara, T.Imakita, S.Harimaya, Y.Inokuma, Y.Inomata, Y.Ishibashi, K.Tanaka, S.Toyama, Y.Morimoto, K.Ban, M.Kikuchi, H.Okochi and K.Huruya: *Tetsu-to-Hagané*, **78** (1992), 774.
- 6) H.Yasuhara, M.Shimura and K.Yoshioka: *CAMP-ISIJ*, **10** (1997), 709.
- 7) H.Yasuhara, M.Shimura and K.Yoshioka: *Phys. Status Solidi (a)*, **160** (1997), 575.
- 8) T.Ise, T.Ooishi, Y.Kato and Y.Nuri: *CAMP-ISIJ*, **10** (1997), 1480.
- 9) Pourbaix: *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, Pergamon Press, New York, (1966).