

表面酸化物を除いた鋼中微量酸素定量法の開発

伊藤 清孝*・小池 政弘*

Development of Determination of Trace Oxygen in Steel after Removing Surface Oxide

Kiyotaka ITO and Masahiro KOIKE

Synopsis : Removing the oxide from sample surface is important in analyzing clean steel by infrared method after fusion under inert gas. Generally electropolishing or chemical polishing methods are used as sample pretreatment. No method without grow-discharge method could be perfectly eliminated surface oxide. It is because of exposing sample to air, re-oxidation caused easily. The oxide is not negligible to analyze trace oxygen in the bulk. In order to control surface oxide, sample was preheated two times at 1050°C in graphite crucible. After sample was preheated at 1050°C, clean surface was obtained. To transfer the sample from graphite crucible to throw position, first oxide caused easily by exposing to air but it controlled. After the first oxide was analyzed at 1050°C, the same procedure to transfer the sample to throw position was done. Second oxide also caused easily. The oxide and bulk oxygen were together analyzed at 2400°C for total oxygen. Both first and second oxides were same volume and character. So we could calculate bulk oxygen to eliminate second oxide from total oxygen. Analytical curve was made from potassium nitrate method. This development method can be a quantitative analysis. The analytical results obtained from the certified materials are low about 1 ppm from certified value, but the precision is satisfactory. It estimated that surface oxide was included in the certified value.

Key words : infrared method after fusion under inert gas; surface oxide; bulk oxygen; potassium nitrate method; quantitative analysis.

1. 緒言

近年、鋼に対して清浄化の要求が強くなり、介在物の少ない鋼の開発が盛んである。そのため、微量の酸素濃度を精度良く定量することが要求されている。鋼中酸素分析には、JIS Z 2613に規定された不活性ガス融解赤外線吸収法が主として行われている。一般に、酸素分析では試料表面に生成した酸化膜などを除去する必要がある。従来分析前の試料前処理法については湿式法で種々検討がなされ¹⁻³⁾、表面酸素が無いような清浄で均質な表面状態が探求されてきた。しかし、決め手となる方法はなく、酸素含有量が $10 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 以上の分析では、表面の酸化層による酸素はばらつきとして処理された。他方、近年の酸素レベルがシングル $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ になるとこの表面の酸素量も問題にしなければ正確な鋼中酸素分析はできない⁴⁾と考えられるようになってきている。高純度銅⁵⁾や高純度鉄⁶⁾では、表面酸化物の除去法と除去後の再酸化防止法について検討されている。湿式法以外では、低温で予備加熱する方法や二段階加熱による方法^{7,8)}、分析装置の上部にグロー放電の装置を付加する方法⁹⁾などが検討されている。筆者らは、前処理がいかに行われようとも、グロー放電法以外では酸素分析装置に試料をセットするまでに大気中で試料の取扱が行われるため再酸化が起こることに着目し、酸化を防止することは不可能との認識を持った。そこで、表面酸素を酸素分

析装置内で低温加熱することにより除去し、再酸化を防ぐのではなく一定化を図った。

一方、不活性ガス融解赤外線吸収法では、標準試料を用いて検量線を作成する方法が規定されている。近年、鉄鋼標準物質の酸素認証値が化学量へのトレーサブルでないことが問題となっている。そこで、筆者らはガスドーズ法と比較することで化学標準物質でのキャリブレーションが適切と判断した。信頼性のあるトレーサビリティがとれるキャリブレーション方法として、硝酸カリウム試薬検量線法を採用した。

これらの改善により $1 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 以上の酸素が定量できる方法を開発したので紹介する。

2. 開発した方法

酸素分析の不活性ガス融解赤外線吸収法の原理を応用して酸素装置内であらかじめ表面酸素を除去するため、3段階の加熱を分析装置内で行うこととした。その工程のフローをFig. 1に示した。最初に、試料を直接つば内に入れ、準備加熱して表面酸素を完全に除去する。つば内で冷却された試料を装置の試料投入口に運び入れる。このとき、一次酸化が生じる。次に、準備加熱温度と同じ温度で加熱して、一次酸化酸素量を定量する。次に、再びつば内で冷却された試料を装置の試料投入口に運び入れる。こ

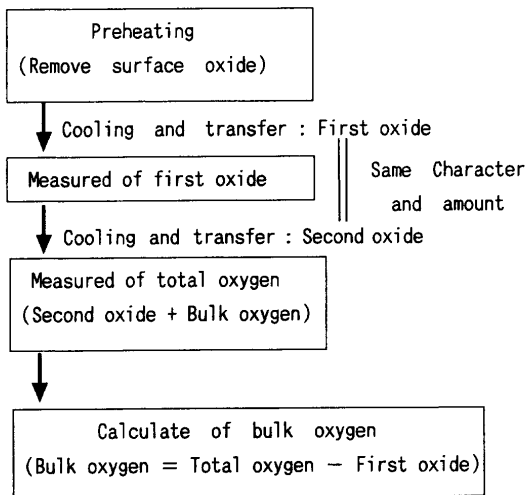


Fig. 1. Flow of this developed method.

のとき、二次酸化が生じる。最後に、金属浴材を添加し、脱ガスしたつばで全酸素量を定量する。この全酸素とは、二次酸化酸素とバルク酸素の合計である。したがって、全酸素量から一次酸化酸素量を引くことによりバルク酸素を求める方法である。

このとき、試料を加熱した後の、大気による一次および二次酸化酸素の性状および量が同じでなければ、バルク酸素は定量できない。そこで、一次および二次酸化酸素量の性状をオージェ電子分光法（以下AES）とX線光電子分光法（以下XPS）により同一性状を確認した。また、一次および二次酸化酸素は同量で低く安定していることを確認した。これにより、バルク酸素（鋼中の正味の酸素）が定量できることとなった。

3. 実験方法

3.1 試薬および供試材

3.1.1 試薬

硝酸カリウム保管溶液(4mg/ml)は、99.9 (m/m %)以上の KNO_3 を100~105°Cで2時間加熱しデシゲーター中で保管したものを、0.8416gを秤り取り、100mlとした。硝酸カリウム希釈保管溶液(0.4mg/ml)は、保管溶液を10ml分取し、100mlに希釈した。硝酸カリウム標準溶液は、希釈保管溶液をそれぞれ0~10ml分取し、100mlに希釈し、7種類の濃度溶液を調製した。水は脱イオン水を使用した。酸素分析装置の試薬類は、メーカーの指示書に従った。

3.1.2 供試材

日本鉄鋼認証標準物質(JSS)の中よりGS-2b, 2cと軸受鋼(SUJ2)に相当する日本鉄鋼認証標準物質(JSS)のGS-6bおよび社内標準試料4種と鉄鋼各社の共同実験で用いられた提供試料2種の8試料により検討を実施した。

3.2 装置

酸素分析装置は、LECO社製の酸素窒素同時分析装置

TC-436を使用した。TC-436では微量領域でのガスドージングができなかったため、ガスドーズ法の検討だけTC-416を用いた。あらかじめAl, Cu, Cr, Nbの純金属を用いて、その融点を利用して印加電力と温度の関係式を求めた。加熱温度は、電力をコントロールして調整した。黒鉛るつぼには、装置に適合した高純度の二重るつぼを用いた。外るつぼには、残留酸素の除去を容易にするため穴(1Φ)を開けた。

3.3 操作

3.3.1 検量線

マイクロピペットを用い、7種類の硝酸カリウム標準溶液をそれぞれ100 μl ずつ、ニッケルカプセルに入れ、90~95°Cにて2時間加熱して乾燥した。これにより硝酸カリウムの酸素重量分より0~40 μg 相当の酸素を含む検量線用カプセル7種類を調製した。これを、酸素分析装置によりニッケルの蒸発温度以下の2400°Cで融解測定した。各検量線用溶液の読取り強度から濃度ゼロ溶液の読取り強度を差し引いて正味の読取り強度とした。この検量線作成方法を、硝酸カリウム法と呼ぶ。

3.3.2 表面酸素の除去

試料表面には酸素が付着（酸化層も含む）している。これを表面酸素と呼ぶ。これを除くため、試料をあらかじめ黒鉛るつぼに入れて不活性ガス中にて酸素分析装置の中で1050°Cに加熱した後、そのまま不活性ガス中にて十分冷却した。

3.3.3 一次酸化酸素量の定量

前項の1050°C加熱は、試料を融解しない温度での加熱であった。これにより表面酸素は除去できるが、バルク酸素は定量できない。そこでいったん下部電極を下げ、黒鉛るつぼ内の試料をピンセットでつまみ出し、酸素分析装置の試料投入器に移し替える。その際、大気中に取り出すことにより再酸化が起きる。これを一次酸化酸素と呼ぶ。この試料を1050°Cで加熱しベースラインの安定状態にある酸素分析装置に投入し、得られるピーク強度より一次酸化酸素量を求めた。

3.3.4 全酸素の定量

3.3.3は試料を融解しない温度での加熱であった。これにより一次酸化酸素は除去でき、一次酸化酸素量は定量できた。次に再度下部電極を下げ、再び試料を試料投入器に移し替える。その際、大気中に取り出すことにより2回目の再酸化が起きる。これを二次酸化酸素と呼ぶ。次にスズを添加し脱ガスをした浴で、通常の加熱条件にて分析を行い、得られるピーク強度より全酸素量（バルク酸素と二次酸化酸素との含量）を求めた。

3.3.5 バルク酸素の定量

全酸素量から一次酸化酸素量の値を差し引き、バルク酸素だけの量を求めた。

3.3.6 金属浴剤

硝酸カリウムを用いた検量線では、酸素の抽出率は後述するように100%と考えられた。そこで、試料中の酸素抽出率も100%にする必要がある。したがって、スズを金属浴剤として使用した。

4. 結果と考察

4.1 検量線

4.1.1 硝酸カリウムの抽出率

検討した方法では確実にトレーサビリティがとれる基準法とするために、標準物質を用いて検量線を作成することにした。標準物質には試薬を用いることにし、酸素源として二クロム酸カリウムや硝酸カリウムが考えられたが、扱いやすい硝酸カリウムを選択した。

最初に試薬検量線溶液を入れる金属カプセルのブランクについて検討した。金属カプセルでは、入手しやすいスズとニッケルとで付着酸素量を比較した。結果をTable 1に示したが、スズは酸素量が高くまた個々のばらつきも大きいことがわかった。一方、ニッケルでは、酸素量が低くばらつきの少ないことがわかった。そこで、ニッケルカプセルを用いることとした。

次に硝酸カリウムを用いた場合の酸素抽出率を調べた。この検討だけTC-416を用いてCO₂ガスによるガスドーズ法と比較した。結果をFig. 2に示したが、ガスドージングによる検量線と硝酸カリウムによる検量線とは同じ傾き・同じ相関係数であった。したがって、硝酸カリウムを用いた場合の酸素抽出率は100%であることがわかった。

4.1.2 基準検量線

続いてTC-436を用いて検量線の日間再現性について検討した。基準法とするには、再現性は重要である。酸素量と強度とを $[O] = a \cdot I$ の関係式として求めた。傾き a を4日間繰返して求めた結果と相関係数をTable 2に示した。いずれの数値の再現性も良好であった。

以上の結果より硝酸カリウムを用いれば、トレーサビリティがとれ、基準となりうる検量線ができることがわかった。

4.2 表面酸素の除去

表面酸素を取り除くため不活性ガス気流中の黒鉛るつぼ内で試料を、加熱した。しかし高温にすると試料自体が融解し、バルク酸素が放出される。そこで、表面酸素だけが $C + O \rightarrow CO$ 反応で除去されるよう加熱温度を検討した。900~2500°Cでそれぞれ加熱し、得られるピーク強度より酸素量を求め、最適加熱温度を調べた。その結果、1050°C加熱が最適であることがわかった。結果をFig. 3に示すが、1100°Cを越えるとバルク酸素が一部放出されることもわかった。

Table 1. Contaminant oxygen of capsule.

Capsule	Ave.(n=5) ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	σ ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)
Tin	11.5	1.7
Nickel	1.9	0.1

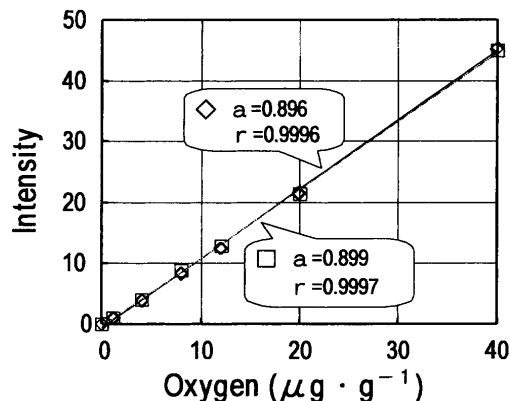


Fig. 2. Comparison analytical curve between gas dose method (\diamond) with potassium nitrate method (\square). a : Slope r : Correlation coefficient

Table 2. Slope and correlation coefficient in case of repeating agent analytical curve for 4 days.

Day	Slope	Correlation coefficient
1	0.469	0.9999
2	0.466	0.9997
3	0.466	0.9999
4	0.470	0.9999

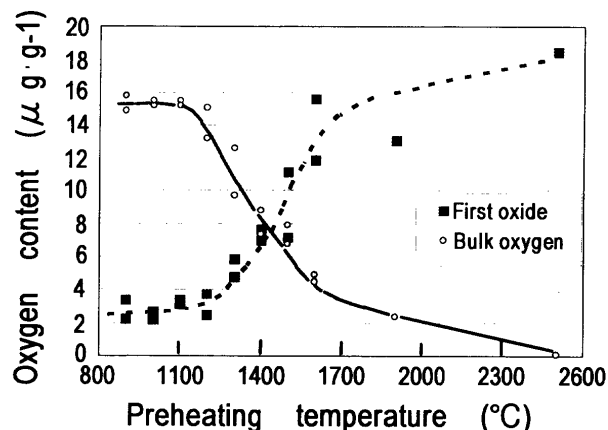


Fig. 3. Effect of preheating temperature on oxygen. Sample: JSS GS-2b. Bulk oxygen: Analyzed at 2400°C after preheating.

4.3 一次酸化酸素と二次酸化酸素

4.3.1 冷却時間と試料到達温度および酸素量の関係

試料は、表面酸素や一次酸化酸素を除去するため不活性ガス気流中の黒鉛るつぼ内で加熱後、冷却される。この際、試料温度は電極の冷却水により急速に降下する。その温度変化を測定したのでFig. 4に示す。250°C以上は放射温度計で、それ以下は、試料に熱電対を当てて測定した。試料温度が高いと一次酸化酸素や二次酸化酸素が多くなると予

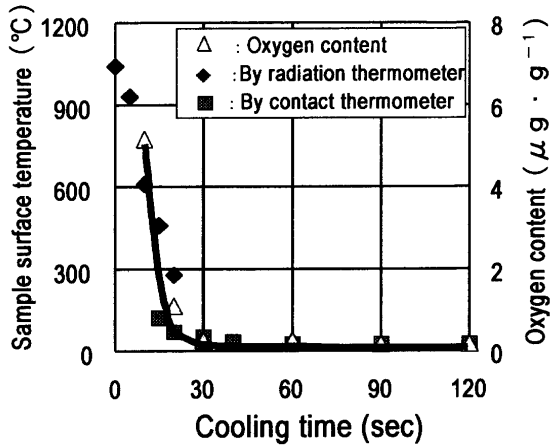


Fig. 4. Relation of cooling time and sample surface temperature (◆ and ■) and quantity of first oxide (△).

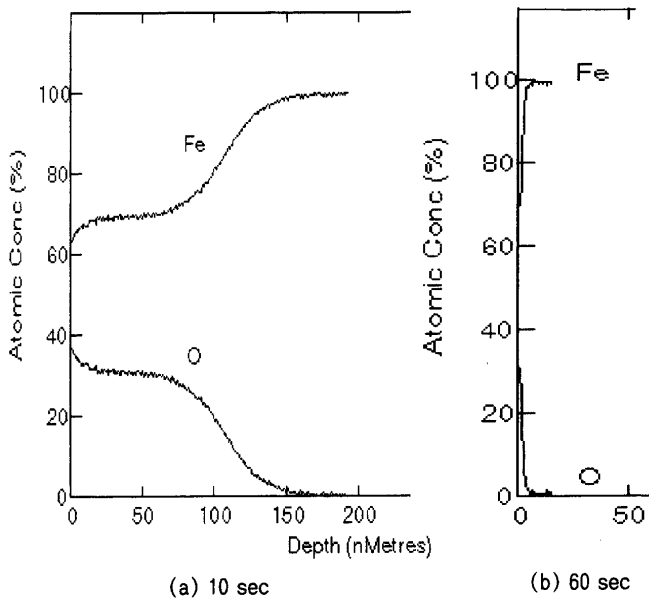


Fig. 5. Depth profiles of surface of different cooling time.

想できる。そこで冷却時間を変化させて表面酸素量を測定し、同じ Fig. 4 に示した。試料温度と酸素量には、相関が見られた。したがって、加熱後の冷却時間を十分とれば、それぞれの付着酸素量はコントロールできると考えた。冷却時間は安全を見て 120 秒を標準とした。

4.3.2 AESによる表層酸素の厚さ調査

黒鉛るつぼ内での冷却時間の違いによる表層酸素の厚さ変化を AES で調査した。その結果を Fig. 5 に示したが、10 秒冷却では約 100 nm、60 秒冷却では 10 nm 以下の酸素の厚さであった。したがって、表層酸素の厚さは冷却時間を長くすることにより薄くできることがわかった。

4.3.3 XPSでの性状調査

冷却時間の異なる試料の表層酸素の性状を XPS で調査した。Fig. 6 に冷却時間 10 秒の結果を示したが、一次酸化酸素は Fe_2O_3 であることがわかった。同様の調査で、二次酸化酸素も性状は同一であることを確認した。

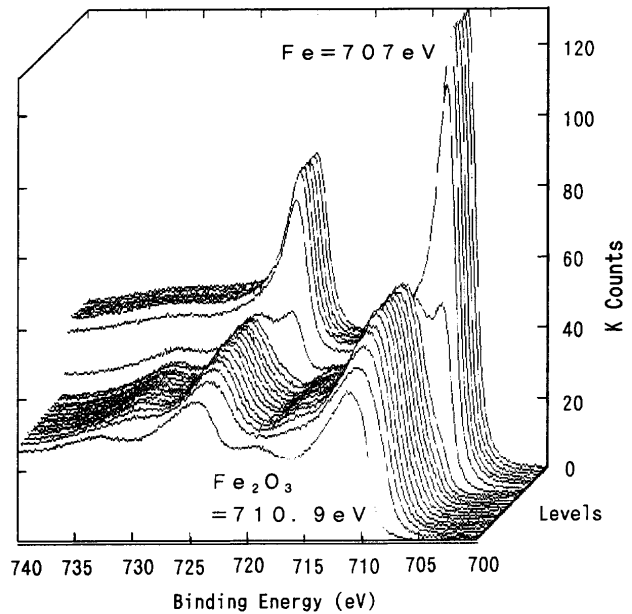


Fig. 6. Result of surface analysis by XPS. Cooling time: 10 sec.

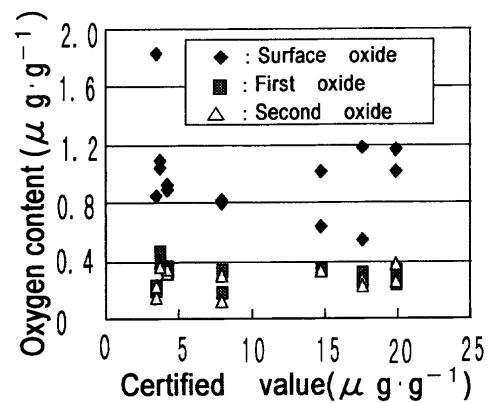


Fig. 7. Analytical result of oxygen of three kinds of surface oxide.

4.4 一次酸化酸素量と二次酸化酸素量を比較定量

一つの試料でバルク酸素を求めるには、3回の加熱が必要である。最初に表面酸素を除去する準備加熱、次に一次酸化酸素量を定量する加熱、さらに全酸素を定量する加熱である。このとき、試料を繰返し加熱した後の、大気による一次および二次酸化酸素量が同等でなければならない。そこで、同一試料を繰返し加熱および冷却した後の一次および二次酸化酸素量を比較検討した。JSSと社内試料の計7試料を用い、それぞれ2回測定した。その結果を Fig. 7 に示したが、表面酸素量はばらつきがあるものの、一次および二次酸化酸素量は同量で低く安定していることを確認した (Table 3)。したがって、一次および二次酸化酸素量は同等であった。

以上の結果から、一次および二次酸化酸素は性状および量とも同等であることが確認できた。したがって、バルク酸素は全酸素量 (二次酸化酸素とバルク酸素の和) から一

Table 3. Result of contents of surface oxygen.

Oxide	Ave.(n=14)($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	σ ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)
Surface oxide	0.99	0.30
First oxide	0.31	0.08
Second oxide	0.29	0.08

Table 4. Relative recovery of oxygen on using flux.

Flux	Relative recovery(%)
Sn	100
Ni	36
Cu	92
Fe	73
Sn+Fe	96
Not added	84

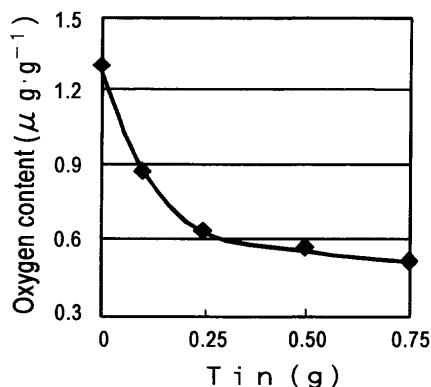


Fig. 8. Influence of tin on the determination of surface oxygen.

次酸化酸素量を差し引いて求められることが確認できた。

4.5 金属浴剤

4.5.1 種類の検討

検量線は、硝酸カリウムを用いた場合の酸素抽出率は100%であった。そこで、試料中の酸素も抽出率も100%にする必要がある。金属浴剤の種類を替えて試料融解時の回収率を検討した。酸素の真値を持った試料がないため、JSS GS-26 ($0.14.6\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)を用いて、抽出のいちばん高い金属浴を100%として回収率を計算し比較した。

その結果をTable 4に示すが、スズを用いた場合の抽出率がいちばん高いので、スズを用いることとした。

4.5.2 表面酸素および一次酸化酸素と金属浴剤

試料が融解しない1050°Cで加熱するとき、スズの量を0~0.75gに変化させて検出される酸素の量を調べた。その結果をFig. 8に示すが、金属浴剤があると表面酸素はかえって抽出されにくいことがわかった。その原因は、上から投入した試料が溶融している浴中に一部が埋まって黒鉛と反応しないためと考えられる。したがって、スズを添加しないで操作しなければならないことがわかった。

4.6 試料の分析結果

以上の検討結果から、3.3に示す操作に従って日本鉄鋼認証物質および社内試料などの酸素を分析した。結果をTable 5に示した。本法での定量結果は、これまでの値より

Table 5. Analytical results of oxygen.

Sample	Certified Value	($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)					Average	d	R4
		Day 1	Day 2	Day 3	Day 4				
JSS GS-2c	17.5	16.4	15.7	16.4	17.1	16.4	-1.1	1.4	
JSS GS-6c	3.4	2.7	2.9	3.2	2.9	2.9	-0.5	0.5	
A	4.2	4.0	3.3	3.6	3.2	3.5	-0.7	0.8	
B	7.9	7.2	6.5	7.1	7.5	7.1	-0.8	1.0	
C	14.8	13.7	14.5	13.6	14.3	14.0	-0.8	0.9	
D	3.7	1.6	1.5	1.8	1.5	1.6	-2.1	0.3	
E	19.9	19.1	18.9	18.7	19.4	19.0	-0.9	0.7	
d=Average-Certified value							Total Average	-0.98	0.8
A,B,C: In-house sample							σ	0.52	0.39
D,E: Cooperative test sample in ISIJ									

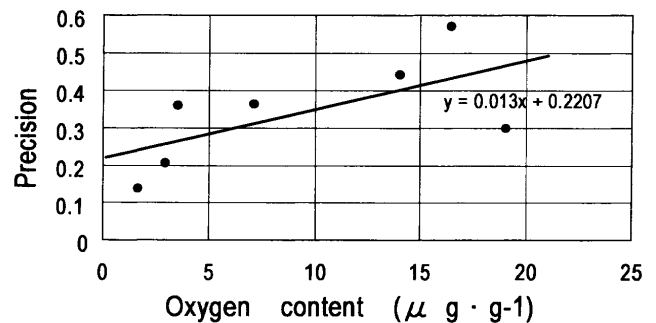


Fig. 9. Precision of between days for determination of oxygen content.

およそ $1\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 低値となった。この原因としては、従来の値には表面酸素分を含んでいたためと推察される。日間再現性は7試料平均 $10.2\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ で $\sigma_{R4}=0.39\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ と良好であった。

この結果より、各試料ごとの平均含有率と日間の σ の関係をFig. 9に示した。回帰を求めると、 $0\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ では $\sigma=0.22$ であり、 $3\sigma=0.66<1\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ となる。したがって、本法では定量下限を、 $1\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ とした。

5. 結言

試料を酸素分析装置内で順次3回加熱し試料表面酸素を除去する方法と、基準法として硝酸カリウムを用いた試薬検量線とを組合わせて、以下に記述するバルク酸素を精度良く求める分析法を開発した。

(1) 試料の表面酸素を除くため、試料をあらかじめ黒鉛のつぼに入れて不活性ガス中で1050°Cに加熱した後、そのまま不活性ガス中で十分冷却する。

(2) 一度大気中に取り出すことにより再び表面が再酸化する。この一次酸化酸素量を定量するため、1050°Cに加熱してベースラインの安定状態にある装置に試料を投入し、一次酸化酸素量を求める。

(3) この試料をもう一度大気中に取り出し、次にスズを添加した浴で、通常の加熱条件のスズ浴法にて分析を行い、全酸素量を求める。

(4) 全酸素量から一次酸化酸素量を差し引き、バルク酸素だけの量を求める。

本法は、日間再現性が平均 $10 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ レベルで $\sigma_{R4}=0.39 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ と良好であり、 $1 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 以上の微量元素分析法として十分活用できる。

なお本検討にあたり日本アナリスト(株)の木曾川英夫氏には貴重なアドバイスを頂いた。感謝の意を表す。

文 献

- 1) 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, 東京, (1991).
- 2) H.Yasuhara, S.Shimura, K.Yoshioka and K.Abiko: *CAMP-ISIJ*, **10** (1997), 709.
- 3) T.Takahari, K.Abiko, I.Ogahara, T.Imakita, S.Harimaya, Y.Inokuma, Y.Inomata, Y.Ishibashi, K.Tanaka, S.Tomiyama, Y.Morimoto, K.Ban, T.Kikuchi, H.Okochi and K.Furuya: *Tetsu-to-Hagané*, **78** (1992), 774.
- 4) H.Yasuhara, S.Shimura and K.Yoshioka: *CAMP-ISIJ*, **10** (1997), 1481.
- 5) Y.Nakamura, Y.Murai and S.Maeda: Proc. of 1st Int. Conf. Ultra High Purity Base Metals (UHPM-94), JIM, Sendai, (1994), 417.
- 6) Y.Murai and M.Masuda: *CAMP-ISIJ*, **10** (1997), 1479.
- 7) T.Ise, T.Ohishi, Y.Kato and Y.Nuri: *CAMP-ISIJ*, **10** (1997), 1480.
- 8) T.Ise, Y.Nuri, Y.Kato, T.Ohishi and H.Matsunaga: *ISIJ Int.*, **38** (1998), 1362.
- 9) H.Yasuhara, S.Shimura, K.Yoshioka, K.Abiko, H.Iwai and T.Araida: *CAMP-ISIJ*, **13** (2000), 663.