

密閉系・表面酸化膜除去／スズ浴による鋼中の 微量酸素定量法の開発

内原 博*・坂東 篤*・池田 昌彦*・中原 武利*²

Development of Determination of Trace Oxygen in Steel Using Molten Tin after
Removing Surface Oxide under the Closed System

Hiroshi UCHIHARA, Atsushi BANDO, Masahiko IKEDA and Taketoshi NAKAHARA

Synopsis : The trace oxygen analysis in steel is usually measured by infrared method after fusion under inert gas. For the high accuracy analysis of the trace oxygen, it is necessary to remove completely the oxide of the sample surface ahead of the determination. Also it is important to decrease the carbon monoxide gas evolved from the graphite crucible. The sample after the surface oxide is removed is oxidized easily or adsorbs moisture. Therefore, it is necessary to analyze without exposing the sample to atmosphere after the oxide film is removed. Then, to take out the sample in the graphite crucible in the closed system, the mechanism of impulse furnace has been improved. To remove the oxide film of the sample surface, the sample was heated for 60 sec by the inert gas fused furnace of 1000°C. The sample was cooled down to the room temperature in the impulse furnace. The sample was taken out of the graphite crucible with a magnet stick after granule Sn was dropped in the closed system. The sample and the magnet were kept above the upper electrode in the closed system. Afterwards, oxygen in Sn was reduced to carbon monoxide gas and removed by heating at 2400°C of the temperature in which the sample was analyzed. When the base line became a constant, the output signal was initialized. The sample kept with the magnet was dropped and melted. Oxygen was reduced to the carbon monoxide, and measured with the non-dispersion infrared detector. The analytical result of the oxygen of steel sample JSS GS-6b (oxygen concentration $3.4 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) that removed the surface oxygen was $2.9 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, and the standard deviation was $0.05 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. This standard deviation has been improved to past 1/4.

Key words : trace oxygen in steel; surface oxide; tin flux; infrared method after fusion under inert gas; triple introduction mechanism; closed system.

1. 緒言

鉄鋼素材中に介在物が存在すると、鋼材の割れや圧延加工時に切断破壊が発生するため鋼材の高純度化の研究・開発が行われてきた。この介在物とりわけ酸化物の量を $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ レベルで把握するために、鋼中の酸素成分を高感度・高精度で分析する方法および装置化が必要とされている。通常、鉄鋼における酸素分析は不活性ガス融解-赤外線吸収法によって測定されているが、微量酸素を高精度に分析するためには、測定の前に試料表面の酸化膜を完全に取り除くことが必要である。また、使用する黒鉛ルツボ中に含まれる酸素化合物（水分、酸素、二酸化炭素、一酸化炭素など）の含有量を低減させた状態で使用することも重要である。表面の酸化膜が取り除かれた後の鉄鋼は、容易に酸化し酸化膜を形成するか、もしくは水分を吸着すると考えられている^{1,2)}。従って、表面の酸化膜が取り除かれた後の試料を大気中に取り出すことなく微量酸素を測定することのできる分析装置の開発が求められている。我々は、電気炉を用いた炭素還元炉を試作し、不活性ガス（ヘリウム）中で鋼表面の酸化膜の除去を試みた。しかし、加熱還

元された試料は、炭素中の微量に存在する酸素化合物により、不活性ガス中で室温まで放冷する時に、再度鋼表面に酸化膜を形成するため完全に除去することができなかった。近年、不活性ガス融解法のインパルス炉の試料投入部にグロー放電によるスパッタリング前処理装置³⁾やインパルス炉で試料表面の酸化膜を除去後、大気中に取り出し再酸化の一定化を図る方法⁴⁾および不活性ガス融解-赤外線吸収法を用いた予備加熱表面酸化膜除去／スズ添加法⁵⁾などの新しい分析技術の開発も進められている。しかし、グロー放電によるスパッタリングでは、電極接点部分の酸化膜除去の不完全さや装置の大型化などが懸念される。再酸化の一定化を図る方法では、大気中に取り出している時間を短く一定にしなければ分析値にバラツキを生じると考えられる。また、予備加熱表面酸化膜除去／スズ添加法では、金属フラックスのスズおよび黒鉛ルツボから発生する一酸化炭素のブランクによるバラツキが高精度分析を行う上で問題となっていた。今回、表面酸化膜を予備加熱で還元除去した後、密閉状態で黒鉛ルツボ内から試料を取り出し、金属フラックス（スズ）の投入、脱ガス、ゼロ点補正を行った後に、保持していた試料を再投入する不活性ガス融

平成 15 年 1 月 16 日受付 平成 15 年 4 月 30 日受理 (Received on Jan. 16, 2003; Accepted on Apr. 30, 2003)

* (株) 堀場製作所分析センター (Application Center, HORIBA, Ltd., 2 Miyahogashi Kisshoin Minami-ku Kyoto 601-8510)

* 2 大阪府立大学大学院工学研究科 (Graduate School of Engineering, Osaka Prefecture University)

解-インパルス炉について開発を行い、鋼中の微量内部酸素を高精度で定量するための分析方法について報告する。

2. 実験

2.1 装置および器具

微量酸素分析装置として、堀場製作所製の不活性ガス融解-赤外線吸収装置(EMGA-U620W)を用いた。試料研磨用の電気ドリルは、日立工機製のFDV-10A変速ドリル(0~1900rpm)を用い、金ヤスリは、幅10mm全長210mmの平ヤスリを用いた。試料切断用の水冷カッターは、平和テクニカ製のFinecut32、刃はdisco製のGC320RB50-0.8(SiC)を用いた。超音波洗浄器は、iuchi製のVS-100(共振周波数50kHz)、化学天秤はエアランド・デー社の電子天秤GR-120、硝酸カリウム溶液の分取用マイクロピペットは、ギルソン製のModel P-100を用いた。

2.2 試薬および試料前処理

酸素分析装置用の試薬は、堀場製作所製の標準付属試薬を使用した。金属フラックスのスズは、堀場製作所製の水素分析計のSn-Shot(直径約2mmφ)を使用した。キャリア用のヘリウムガスは、高千穂化学工業より購入した。内部酸素定量用の試料は、日本鉄鋼認証標準物質の鋼中ガス分析用管理試料のJSS GS-2c(酸素濃度: $17.5 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)、JSS GS-3c(酸素濃度: $34.6 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)、軸受鋼に相当するJSS GS-6b(酸素濃度: $3.4 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)、西進商事より購入した軟鉄SS-4-13($12.0 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)および大同特殊鋼の社内標準試料2種の計6試料を用いた。日本鉄鋼認証標準物質の鋼中ガス分析用管理試料のJSS GS-6bは、石油ベンジンで3回洗浄した後、清浄な石油ベンジン中に保管した。大同特殊鋼の社内標準試料A,Bは、石油ベンジンを含浸させたキムワイプで表面の汚れを拭き取った後、水冷カッターで長さ約14mm(重量約2g)に切断し、直ちにエタノール洗浄-石油ベンジン洗浄を行い清浄な石油ベンジン中に保管した。日本鉄鋼認証標準物質の鋼中ガス分析用管理試料のJSS GS-2c, 3cは、電気ドリルにセットし回転させながら表面を金ヤスリで0.1mm程度研磨した。その後、水冷カッターで長さ約14mm(重量約2g)に切断し、直ちにエタノール洗浄後-石油ベンジン洗浄を行い清浄な石油ベンジン中に保管した。軟鉄SS-4-13(4.7mmφ×6.6mm)はそのまま用いた。ルツボ温度確認用の純金属には、ニラコ製の直径5~6mmφ、純度99.9999%のアルミニウム(m.p.: 660°C)、99.999%の銅(m.p.: 1084°C)、99.99%のニッケル(m.p.: 1453°C)、99.9%の白金(m.p.: 1772°C)、99.9%のネオジウム(m.p.: 2468°C)を長さ14mmに切断し用いた。純度99.9%のタンタル(m.p.: 2996°C)は、厚み0.1mmの箔状で3cm角に切断した後に1/6に折り曲げて用いた。装置校正には、ナカライテスクの特級の99%硝酸カリウムを、 $105\pm 5^\circ\text{C}$ で2時間乾燥しデシケーター中で放冷後、0.85gを電子天秤で

0.1mgの桁まではかり採り100ml全量フラスコに移し入れ、イオン交換水を標線まで加え酸素濃度4mg/ml溶液を作成した。この溶液10mlを100ml全量フラスコに移し入れ、イオン交換水を標線まで加え酸素濃度0.4mg/mlの硝酸カリウム標準溶液を調製した。

2.3 検量線作成

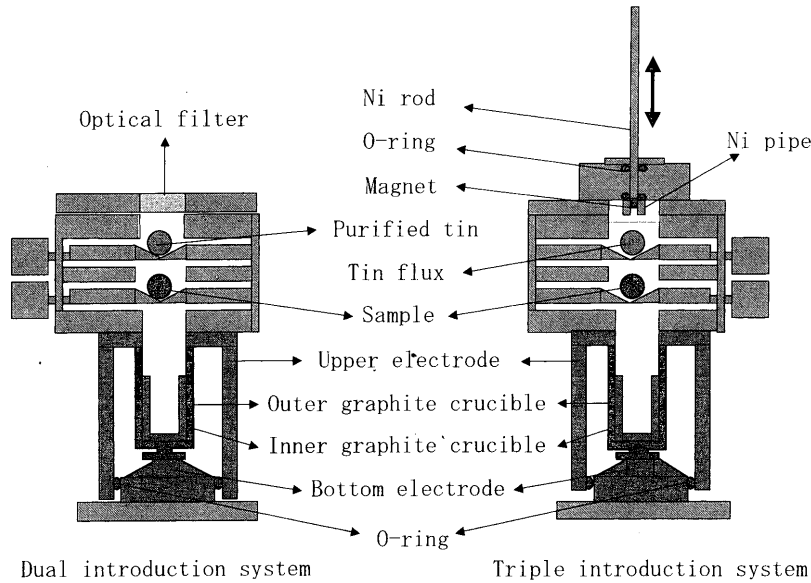
マイクロピペットを用い酸素濃度として0.4mg/ml硝酸カリウム標準溶液から100μl分取し、6mmφ×長さ12.5mmの0.5gのNiカプセルに入れ $90\pm 5^\circ\text{C}$ で2時間乾燥し水分を蒸発させた。マイクロピペットを用いて100μlを分取したときの精確さを電子天秤GR-120にて測定したところ真度は0.17μg、精度は変動係数0.27%であった。酸素濃度として0.4mg/mlを含む、硝酸カリウム標準溶液100μlを乾燥した時に、Niカプセル内には約40μg相当の酸素量が存在することになる。このNiカプセルを小さく押しつぶし成型した後、酸素分析装置で金属フラックスとしてスズ1gを用い 2400°C で繰返し3回測定した。同様に金属フラックスのスズ1gとNiカプセルのみをブランクとして測定し、発生した一酸化炭素の信号強度と酸素理論量より検量線を作成した。

2.4 トリプル投入機構

従来のデュアル投入機構とトリプル投入機構をFig. 1に示す。黒鉛ルツボ中の試料を取り出す機構として、Fig. 1に示すニッケル製の引上げ棒(3mmφ×50mm)を試料投入口の蓋に取り付け、上下2箇所をリング状のパッキングで固定し密閉性を保った状態で上下駆動が可能な構造に改良した。ニッケル製の棒の先端に、3mmφ×4mmのサマリウム・コバルト磁石(3500ガウス)を接着し、この磁石で試料を引上げ保持させた。他に同様な磁力を持つ希土類磁石として、ネオジウム磁石があるが、錆び易く高温で磁力が低下するため、今回の実験ではサマリウム・コバルト磁石を用いた。また、試料を磁石から切り離す構造として、試料投入口の蓋の裏側に内径4.5mmφ、外径6.3mmφのニッケル製のパイプを接着し、磁石部分のみをニッケル製のパイプ内に収納することで、磁石と試料を機械的に離す構造とした。しかし、パイプの長さが10.0mm以下だと3500ガウスの磁力の影響で、試料が引き寄せられたままの状態となり投下できない場合があった。このため、ニッケル製パイプの長さを12.0mmとした。トリプル投入機構のシーケンスをFig. 2に示す。ステップ1として試料を投下し表面の酸化膜を除去する(Fig. 2Bに示す)。ステップ2として、金属フラックスのスズを投下した後、表面酸化膜を除去した試料を磁石で取り出す(Fig. 2Cに示す)。ステップ3として、ブランクの安定した黒鉛ルツボ内に表面酸化膜を除去した試料を再投下する(Fig. 2Eに示す)。3段階の投入方式である。

2.5 トリプル投入機構を用いた定量操作

酸素分析計のホルダー2に鉄鋼試料を、ホルダー1に粒



Dual introduction system Triple introduction system

Fig. 1. Dual introduction system and Triple introduction system.

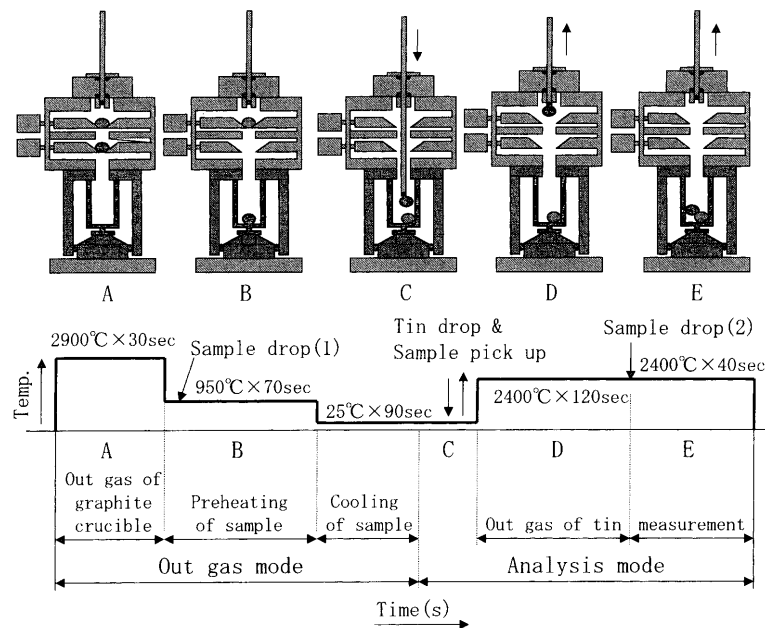


Fig. 2. Sequence of oxygen determination.

状スズ1gをセットした後、7kW (2900°C)を30秒間印加して黒鉛ルツボに含まれている水分および吸着ガス成分の脱ガスをを行った。次に黒鉛ルツボを1.3kW (950°C)に加熱し、温度が安定した10秒後に試料を黒鉛ルツボ内に投下後、引き続き60秒間1.3kW (950°C)で加熱し試料表面の酸化膜を還元除去した。その後、電力を印加せずに50秒間保持し試料を冷却した。ここまでの加熱過程で発生した一酸化炭素は、検出器を経由せずに分析計外に排出した。その後、ガスラインを検出器側に切替えると同時に、粒状のスズ1gを投下し引き続き電力を印加せずに40秒間保持した。ガスラインを検出器側に切替えた後の30±5秒間に、先端に磁石を接着した引上げ棒を黒鉛ルツボ内に降下させ、磁石

で試料を吸引し黒鉛ルツボ中から試料投入口まで引上げ、その状態で試料を保持した。その後、4.2kW (2400°C)の電力を120秒印加してスズ中の酸素を一酸化炭素に還元し除去した。スズ中の酸素が完全に除去され、黒鉛ルツボから発生する一酸化炭素の信号強度が一定値を示す状態になった時点でベースラインのゼロ点調整を行った。その後、直ちに磁石で保持していた試料をスズ浴中に投下し、試料をスズと共に融解させ内部酸素を黒鉛ルツボの炭素で還元し一酸化炭素として抽出した。発生した一酸化炭素を赤外線検出器で検出し、作成した検量線より酸素濃度を算出した。本装置における内部酸素の分析時間は約7分であった。

3. 結果と考察

3.1 デュアル投入機構における定量下限

インパルス炉に電力を印加した時の黒鉛ルツボの温度を融点の異なる純金属(Al, Cu, Ni, Pt, Nb, Ta)を用いてその融解温度と電力の関係を装置に入力し実験を行った。デュアル投入機構のインパルス炉を用い試料表面の酸化膜を除去後、金属フラックスのスズを投入する従来の2段階昇温法では、2段目の分析温度で金属フラックスのスズと試料がほぼ同時に融解するため、金属フラックスのスズおよび黒鉛ルツボから発生する一酸化炭素と試料から発生する一酸化炭素の分離およびブランクのゼロ点補正ができなかった。黒鉛ルツボは、ロット内およびロット間で個々に電気抵抗値が異なり、同じ電力を印加しても黒鉛ルツボそれぞれの温度が異なるため、ブランクとして発生する一酸化炭素の量が常に変化する。このバラツキを確認するため、異なる黒鉛ルツボを分析時と同じ温度の2400°Cで5回測定した。この時に発生した一酸化炭素の抽出信号ピークを

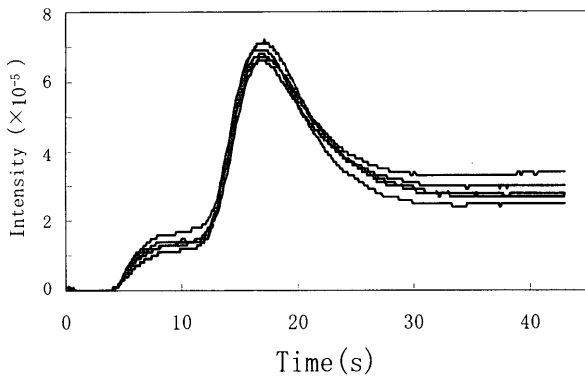


Fig. 3. Repeatability of carbon monoxide evolved from graphite crucible.

Fig. 3に示す。一酸化炭素のブランクは、平均値が約 $3 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 、標準偏差は $0.2 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ であった。この結果より、従来法では、JSS GS-6bの標準偏差を $0.2 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ よりも小さくすることは困難であった。

3.2 トリプル投入機構の効果

トリプル投入機構を用い、従来法の試料分析時に同時に発生しているスズ、黒鉛ルツボおよび試料からの一酸化炭素 (Fig. 4の上段に示す) を、金属フラックスのスズ、黒鉛ルツボから発生する一酸化炭素と試料から発生する一酸化炭素に分離した (Fig. 4の下段に示す)。これにより、表面の酸化膜を除去した試料を投入する前に、金属フラックスのスズと黒鉛ルツボ中の酸素の脱ガスが行え、ベースラインが安定した状態で試料の測定が可能となった。ゼロ点補正は、スズ中の酸素を脱ガスにより完全に除去し、黒鉛ルツボから発生する一酸化炭素の信号強度が一定値を示す状態になった時点から10秒間信号強度を測定し、その積算値をゼロと補正した。この時、ゼロ点補正までの待ち時間すなわちベースラインの安定待ち時間が、100秒以下の場合、発生する一酸化炭素のベースラインの信号強度が一定値になっていないため、ゼロ点を高い信号強度の位置で補正することになり、黒鉛ルツボのブランクを測定すると分析値はマイナスとなった。発生する一酸化炭素のベースラインの信号強度は、100秒以上で一定値を示すが、ゼロ点補正までの待ち時間を200秒以上長くした場合、スズ蒸気が多量に発生し抽出炉内に付着するためバラツキが大きくなった。また、分析時間も長くなるため、ゼロ点補正までの待ち時間 (オートゼロ補正待ち時間) を120秒とし実験を行った。ゼロ点補正までの待ち時間と黒鉛ルツボブランクの分析値の関係を Fig. 5, Table 1に示す。その結果、ブランク値の平均値が $-0.02 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ で、標準偏差が0.01

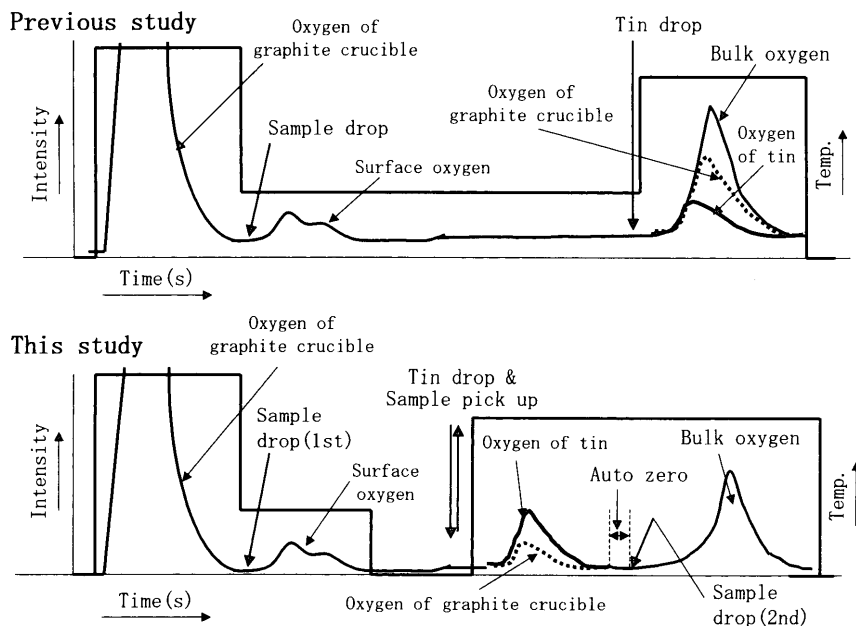


Fig. 4. Comparison of sequences of previous study and this study.

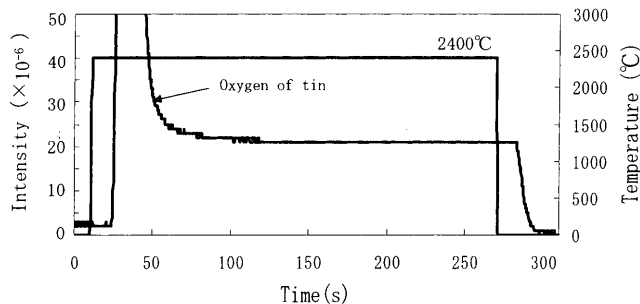


Fig. 5. Evolved oxygen from tin and stability of base line.

Table 1. Waiting time for measurement and stability of base line.

Wait time*	$(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$						
	0s	50s	75s	100s	125s	150s	200s
Ave.	2.95	-0.35	-0.02	0.01	0.01	0.01	0.02
σ	0.16	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01	0.02
R	0.39	0.04	0.05	0.03	0.02	0.02	0.05

*Wait time : Start timing of zero point adjustment
n=5

$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ となり、標準偏差が従来法の1/20に改善できた。

3.3 ヘリウムガス中不純物の影響

本装置では、ヘリウムガス精製器によりヘリウム中の酸素は450°Cに加熱した還元銅で除去し、一酸化炭素は450°Cに加熱した酸化銅で二酸化炭素に酸化後、脱二酸化炭素剤のアスカライト、脱水剤の過塩素酸マグネシウムを用いて除去した。通常、ヘリウム中には、酸素、窒素、一酸化炭素、二酸化炭素、水分、 hidrocarbonが含まれておりこれらが十分に除去できていない場合、この不純物中の酸素が、黒鉛ルツボを加熱時に炭素により還元されて一酸化炭素となって発生してくる。このため、キャリアガスに使用するヘリウム純度が、99.995%、99.999%、99.99995%と異なる3種類のヘリウムを用い、黒鉛ルツボを加熱時に発生する一酸化炭素のブランク値を確認した。各純度のヘリウムを用い実験を行ったところ、99.995%のヘリウムでは $1.0\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 、99.999%のヘリウムでは、 $0.8\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 、99.99995%では、 $0.6\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ と若干ではあるが、ヘリウム純度が良くなるにつれてブランク値が低値となった。しかし、標準偏差はいずれも $0.02\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ であったため、コスト面などを考慮して実験は99.995%の純度のヘリウムを使用することにした。

3.4 抽出炉の開放時間の影響

不活性ガス融解-赤外線吸収法では、分析後に抽出炉内の黒鉛ダストを取り除くためにクリーニングが必要であるが、そのクリーニングは抽出炉を大気開放で行うため、大気中の酸素、水分、二酸化炭素などが抽出炉内に混入し、極微量酸素を分析時にブランク値の上昇およびバラツキの原因になる可能性が考えられた。この影響を確認するため、抽出炉の開放時間を変化させ抽出炉内への大気の巻き込み影響を調べた。抽出炉の開放時間を30秒、60秒、120秒と変化して実験を行った結果、パーシ流量が標準仕様の

Table 2. Analytical results of oxygen.

Sample	Certified Value	Measured Value*1	$(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$		
			Proposed method*2		R
			Ave.	σ	
GS-6b	3.4	4.0	2.9	0.05	0.11
GS-2c	17.5	18.3	16.8	0.10	0.13
GS-3c	34.6	34.5	33.8	0.10	0.23
SS-4-13	12.0	12.2	10.5	0.13	0.37
A	4.2	3.6	2.5	0.10	0.26
B	7.9	7.8	6.8	0.12	0.29

*1 : Analytical value with oxygen film on surface of sample

*2 : Analytical value without oxygen film on surface of sample
n=5

1300 ml/minであれば、いずれの開放時間においても分析値は $0.02\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 以下でバラツキも $0.01\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ と小さく、開放時間による影響がないことを確認した。

3.5 供給電圧の影響

装置へ供給する電源電圧の変動が、黒鉛ルツボから発生する一酸化炭素量にどの程度影響を与えるかを調べるために、定電圧装置を取り付け $200\text{V}\pm 10\%$ の範囲で供給電圧を変化させ実験を行った。供給電圧が180Vの場合、最大電力の8kWを印加しても、黒鉛ルツボの脱ガス時に温度が 2600°C 以上に上がらず黒鉛ルツボ中のガス成分である酸素、一酸化炭素、二酸化炭素および水分などの除去が不十分となり、黒鉛ルツボからブランクとして発生する一酸化炭素量の平均値が $1.6\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 、標準偏差は $0.3\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ で200V以上の供給電力と比較して平均値が40%増加した。このため、今回の実験では、定電圧装置を用い電源変動を考慮して $205\text{V}\pm 5\text{V}$ で電力を供給することとした。

3.6 棒状試料研磨量の影響および試料間偏析の確認

棒状試料は、中心部に介在物が多く存在していることが知られており、試料の研磨程度の違いにより分析値にバラツキを与える場合がある。これを確認するために、JSS GS-2cを用いて研磨量による分析値への影響および試料間の偏析を調べた。試料を電気ドリルにセットし回転させながら金ヤスリで表面から研磨量を0.1mmずつ変えて1.0mmまで研磨後、内部酸素を測定した結果、研磨量が0.1mmから1.0mmまでの平均値は $16.9\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ で、標準偏差が $0.05\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ となり分析値に差はなかった。よって、試料は表面から0.1mm研磨することとした。また、5箱のJSS GS-2cからそれぞれ1本ずつ使用して試料間による内部酸素濃度の違いを調べたところ平均値が $16.9\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ で、標準偏差が $0.2\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ であった。

3.7 試料の分析

以上の検討結果を基に2.5の定量操作に従って日本鉄鋼認証標準物質の鋼中ガス分析用管理試料のJSS GS-2c, 3c, 軸受鋼に相当するJSS GS-6b, 西進商事より購入したSS-4-13および大同特殊鋼の社内標準試料2種の合計6試料について内部酸素の分析を行った。繰返し回数5回で分析した結果をTable 2に示す。酸素濃度が $3.4\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ のJSS GS-6bでは、内部酸素が $2.9\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 、標準偏差は、 $0.05\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ であり、酸素濃度が $17.5\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ および $34.6\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ のJSS GS-2c,

3cでは、内部酸素が $16.8 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ および $33.8 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ で標準偏差は、いずれも $0.1 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ であった。

3.8 表面酸素の還元機構

鋼表面の酸化膜の還元機構について検討した。黒鉛ルツボ内での酸化膜の還元源に関してIse⁶⁾らが検討を行っているが、黒鉛ルツボと酸化膜の接触部分から炭素の拡散による還元反応か加熱時に発生する黒鉛による還元反応かは明らかにされていなかった。今回、黒鉛ルツボと試料を非接触状態にするため、黒鉛ルツボ中にタンタル製リングを置き、その上に試料を乗せ加熱し、表面酸化膜の除去状況を確認した。試料は、大気中 300°C で20分間酸化して青色に変色したJSS GS-6b(炭素濃度： $0.99 \text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)を用いた。この大気中で酸化したJSS GS-6bのトータル酸素量および内部酸素を本法で測定し、表面の酸素濃度を求めると $5.8 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ であった。この表面の酸素量すべてが酸化鉄(Fe_2O_3)由来と仮定した場合、酸化膜厚は30nmとなる。この試料をタンタル製リング上に乗せ 950°C で加熱を行ったところ青色は完全になくなり金属光沢となった。タンタル製リングの有無による表面酸素除去量の違いを確認したところ、内部酸素の分析値はいずれも $2.9 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ で差はなかった。この結果より、JSS GS-6bの表面酸化膜の還元源としては、鋼試料と黒鉛ルツボとの接触面からの炭素の浸炭による影響は少ないと考えられ、鋼中の内部炭素の表面への拡散による還元反応や、黒鉛ルツボを 950°C で加熱した時に発生する炭素による還元反応などの因子が影響しているものと考えられる。

4. 結言

鋼中の微量内部酸素を高精度で定量するためにトリプル投入機構を開発した。表面酸化膜を除去した試料をマグネット黒鉛ルツボから取り出した後、金属フラックスのスズと黒鉛ルツボを再度加熱して発生する一酸化炭素が低値で安定した時点で、ゼロ点の補正を行いその直後に表面酸化膜を除去した試料を投入し高精度化を図った。本法による鋼中の微量内部酸素の測定結果は、酸素濃度 $3.4 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ のJSS GS-6bでは、内部酸素 $2.9 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 、標準偏差 $0.05 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ となった。この標準偏差は、従来法^{4,5)}の1/4である。また、鋼表面の酸化膜の還元機構は、鋼中の内部炭素の表面への拡散による還元反応や黒鉛ルツボを 950°C で加熱した時に発生する炭素による還元反応に起因していると考えられる。本法での、オーステナイト系ステンレスなどの非磁性鋼への適用は今後の課題と考えている。

本研究にあたり、鋼中微量酸素分析用の試料を提供頂いた大同特殊鋼(株)技術開発研究所の伊藤 清孝氏に感謝の意を表す。

文 献

- 1) 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.
- 2) 高張友夫(私信), (1990).
- 3) H.Yasuhara, M.Shimura, K.Yoshioka, K.Abiko, H.Iwai and T.Niida: *Phys. Status. Solidi. (a)*, **189** (2002), 133.
- 4) K.Ito and M.Koike: *Tetsu-to-Hagané*, **87** (2001), 30.
- 5) H.Uchihara, A.Bando, M.Ikeda and T.Nakahara: *Bunseki Kagaku*, **52** (2003), 27.
- 6) T.Ise, Y.Nuri, Y.Kato, T.Ohshi and H.Matsunaga: *ISIJ Int.*, **38** (1998), 1362.