

不活性ガス融解法における金属の表面酸化皮膜除去におよぼす加熱条件の影響

伊勢知子*1・塗 嘉夫*3・加藤恵之*1・大石隆司*2・松永 久*4

The effect of heating conditions on the removal of oxide film on steel surface by the inert gas fusion method
Tomoko Ise, Yoshio Nuri, Yoshiyuki Kato, Takashi Oishi and Hisashi Matsunaga

Synopsis: This study was carried out to establish an analytical technique for accurate evaluation of bulk oxygen content in ultra-clean steel by using the inert gas fusion method which does not include pre-cleaning such as electrolytic or chemical polishing. This method had a two-step heating pattern, the one was a continuous heating stage to remove contamination, and the other was a high-temperature holding stage to analyze oxide inclusions. In this paper, reduction sites of oxide film and the effect of bulk carbon content are also discussed. The results obtained are as follows:

- (1) The separation of bulk oxygen and contaminant oxygen on the steel surface depended on the heating rate of the steel at heating stage I. The lower the rate was, the clearer the separation was.
- (2) The optimum heating rate of the steel was 1 K/s.
- (3) In the case of high-carbon chromium bearing steel which contained 3.4 ppm of oxygen (calibration standard sample JSS GS-6a), approximately a half of its total oxygen content was estimated to be contaminant oxygen on the steel surface. This agreed well with the value by the charged particle activation analysis method and was found to be reasonable.
- (4) It was found that both the carbon content in the steel and the feed of carbon from the crucible/steel contact surface affected the removal of oxide film.

Key words: oxygen analysis; inert gas fusion; oxide film; reduction; heat condition; charged particle activation analysis; contamination; reduction mechanism; auger electron spectroscopy.

1. 緒言

清浄鋼製造技術の著しい進歩により、溶鋼中の酸素量は鋼種によって若干の差はあるもののシングルppm (Parts Per Million) のオーダーまで低下してきている¹⁾。溶鋼の清浄性をさらに向上させるには、清浄鋼溶製技術の開発はもちろん清浄性を評価する分析技術の開発が現状以上に望まれる。

低酸素領域においては全酸素量に占める金属表面に生成した酸化膜や付着酸素の影響が無視できない。そこで汚染酸素の除去技術の開発が重要となりこれまで多くの研究が精力的に行われてきた¹⁻⁴⁾。金属表面の汚染酸素を除去する方法としては、10%アセチルサルチル酸-1%テトラメチルアンモニウムクロライド-メチルアルコール溶液や4%

スルホサルチル酸-1%塩化リチウム-メチルアルコール溶液などの非水溶媒系電解液などを用いる電解研磨法やフッ化水素-過酸化水素などの溶液中に浸漬する化学研磨法が用いられている^{2,3)}。また、酸化膜除去後の試料を測定装置に投入するまでの再酸化を防止するために、1,10-フェナントロリンをコーティング剤として用いる方法も提案されている⁴⁾。これらの方法による定量精度はほぼ満足できるものであるとされている²⁾が、金属表面汚染酸素量は一定でなく、たとえば研磨溶液、研磨時間などにより除去される量は変化するため、表面汚染酸素量と母材中の酸素量を完全に分離するまでには至っておらず分析値のばらつきも大きい。また上記の方法は試料の前処理が煩雑となり時間もかかるなど未解決の問題点も多い。

著者らは上記の問題点を解決する一方策として、酸化物

*1 技術研究所 プロセス研究グループ
*2 技術研究所 分析課
*3 技術研究所 プロセス研究グループ 工博
*4 顧問 工博

の分解温度の熱力学的知見をヒントにし、電解研磨や化学研磨などの前処理を施すことなく低酸素鋼の母材中の酸素量を迅速かつ精度よく分析する方法を検討した。本報では不活性ガス融解法において、試料表面の酸化膜のみ除去する加熱条件について検討するとともに、酸化膜の還元サイトについても若干検討した。

2. 試験方法

2.1 表面汚染酸化鉄と酸化物系介在物の熱力学的分解温度

不活性ガス融解法を活用して表面汚染酸素と母材中の酸素を分離するには、表面汚染酸素を構成する酸化鉄²⁾と介在物を構成する酸化物の分解温度を知ることが重要である。Fig.1は種々の酸化物が炭素と反応して一酸化炭素を生成する反応について熱力学的計算を行った結果である。計算にはドイツ、アーヘン工科大学において開発された化学計算用ソフト、CHEMSAGE⁵⁾を用いた。計算の対象とした酸化物の種類はFeO, MnO, SiO₂, MgO, Al₂O₃, CaOの単体酸化物と、軸受鋼の疲労寿命に大きく影響するCaO・Al₂O₃, MgO・Al₂O₃系の複合酸化物である。この図から表面酸化膜の組成の一部と推定されるFeOは介在物を構成する酸化物よりも数百度K低い温度で還元されることが分かる。したがって、この酸化物系介在物と酸化鉄の分解温度の差から適正な加熱条件を選定すれば、表面酸化膜を構成する酸素と酸化物系介在物を構成する酸素を分離して抽出できると推定される。

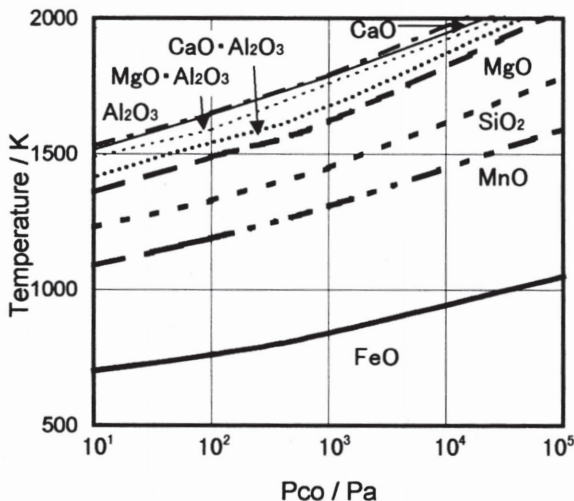


Fig. 1. Thermodynamic decomposition temperature of various oxides calculated using CHEMSAGE.
Pco : partial pressure of CO gas in atmosphere

2.2 試料の加熱条件

Fig.1の酸化物の分解温度から推測されるように、試料の

加熱方法についてはFig.2に示したように表面汚染酸素を分離する第一ステージと酸化物系介在物の酸素を分離する第二ステージの二段階の加熱が考えられる。この場合、第一ステージの加熱速度が速すぎると、鋼試料が溶解しないまでも、酸化物系介在物の一部が分解し、これが表面汚染酸素値に包含される可能性があること、あるいは分析時のPco値によっては、酸化鉄の分解温度が高温側に变化することも考えられる。この点を明らかにするために、第一ステージの加熱速度を0.5,1,3,5,10,15,20および20<K/sに変化させた。第一ステージの加熱終了温度を酸化物系介在物の分解が起こりにくいと推定される1173Kとした。その後、急速に加熱して2973Kの一定温度に65s保持し、ガス抽出を完了させた。

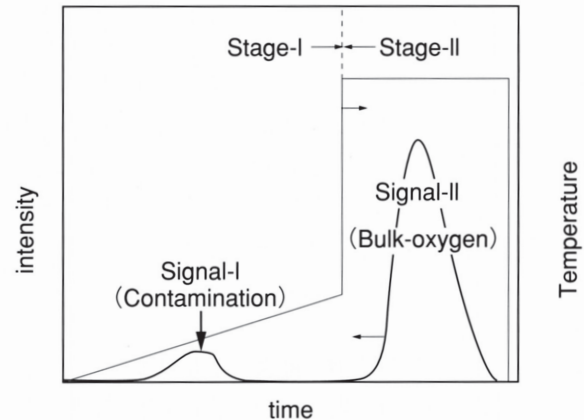


Fig. 2. Schematic presentation of heating pattern and oxygen extraction signal.

2.3 供試材

供試材の主な履歴をTable 1に示す。試料Aは日本鉄鋼協会頒布の標準試料JSS-GS6a ([O]=3.4±0.6ppm)である。第一ステージの加熱速度を試料Aを用いて変化させたのはつぎの理由による。加熱速度の有効性を判断するためには、表面汚染を含まない母材中の酸化物系介在物中の酸素の真の値を知る必要がある。これには荷電粒子放射分析法^{2,6)}が有用である。これは質量数3のヘリウムイオン (³He) 照射により、¹⁶O(³He,p)¹⁸F反応で酸素から放射性核種¹⁸F(半減期110min, β⁺崩壊)を生成させ、その放射能を計測して酸素を定量する方法である。幸いにも、試料Aと同オーダーの高清浄鋼の荷電粒子放射法による酸素値が明らかにされているため、本法の測定結果と比較可能である。また、二段階加熱法と電解研磨法による効果も比較した。電解研磨は4%スルホサルチル酸-1%塩化カリウム溶液中で電解電位1V、電流500mA、電解時間10minで行った。

表面汚染酸化物の還元源は鋼中の炭素およびるつぼの炭素のいずれであるかは不明であるが、本二段階加熱法の鋼

Table1. Experimental conditions and some results.

Sample No.	C (mass%)	Heating rate at Stage I (K/s)	Temp. and holding time at Stage II		Weight (10 ⁻³ kg)	Size (10 ⁻³ m)	Oxygen content (ppm)			Standard deviation (Stage-II)	
			Temp (K)	Time (sec)			Total	Stage-I	Stage-II	σ (n=3)	R (n=3)
A (JSS-Gs6a)	0.990	0.5	2973	65	1.04	6.35 ϕ (sphere)	3.55	1.80	1.75	0.12	0.31
		1					3.44	1.73	1.71	0.11	0.33
		3					3.69	1.38	2.31	0.04	0.12
		5					3.61	1.22	2.39	0.21	0.51
		10					3.34	0.77	2.57	0.20	0.46
		15					3.19	0.36	2.83	0.17	0.56
		20					3.53	0.14	3.39	0.36	0.61
		20<					3.40	—	3.40	0.32	1.10
Elec.polish		20<				2.22	—	2.22	0.36	0.30	
B	0.300	1	2973	65	1.08	5 ϕ ×7	13.62	1.81	11.81	0.04	1.24
C	0.061	1	2973	65	0.85	5×5×5	22.29	1.71	20.28	0.29	4.48
D	0.020	1	2973	65	1.02	5 ϕ ×6	31.54	1.23	30.31	1.06	3.11
E	0.007	1	2973	65	1.54	5.8×5.8×5.8	7.30	1.39	5.91	0.59	1.18

種適用範囲，すなわち炭素量の影響を明らかにするために用いた試料がB, C, DおよびE材である。各分析試料はメタノール溶液中にて超音波洗浄を5min行い，液を変えてさらに3min超音波洗浄した。洗浄後，試料をメタノール溶液中に保存し，分析直前にメタノール溶液中から取り出し乾燥後，分析に供した。

本研究に用いた不活性ガス搬送—赤外線吸収方式のフローチャートをFig.3に示した。この装置の原理は次のよう

ある。黒鉛るつぼを電極と接触させ大電流を流し，黒鉛るつぼ自体をジュール熱で加熱し，試料を加熱，溶解する。その後酸化物を炭素と反応させてCOを発生させた後，キャリアガスによって運び，赤外線検出器で検出し，酸素量に換算される。本装置は0.01ppmの酸素が分析可能な高感度分析装置である。

2・4 汚染層の調査

試料表面の汚染層厚みとその状態分析には，オージェ分

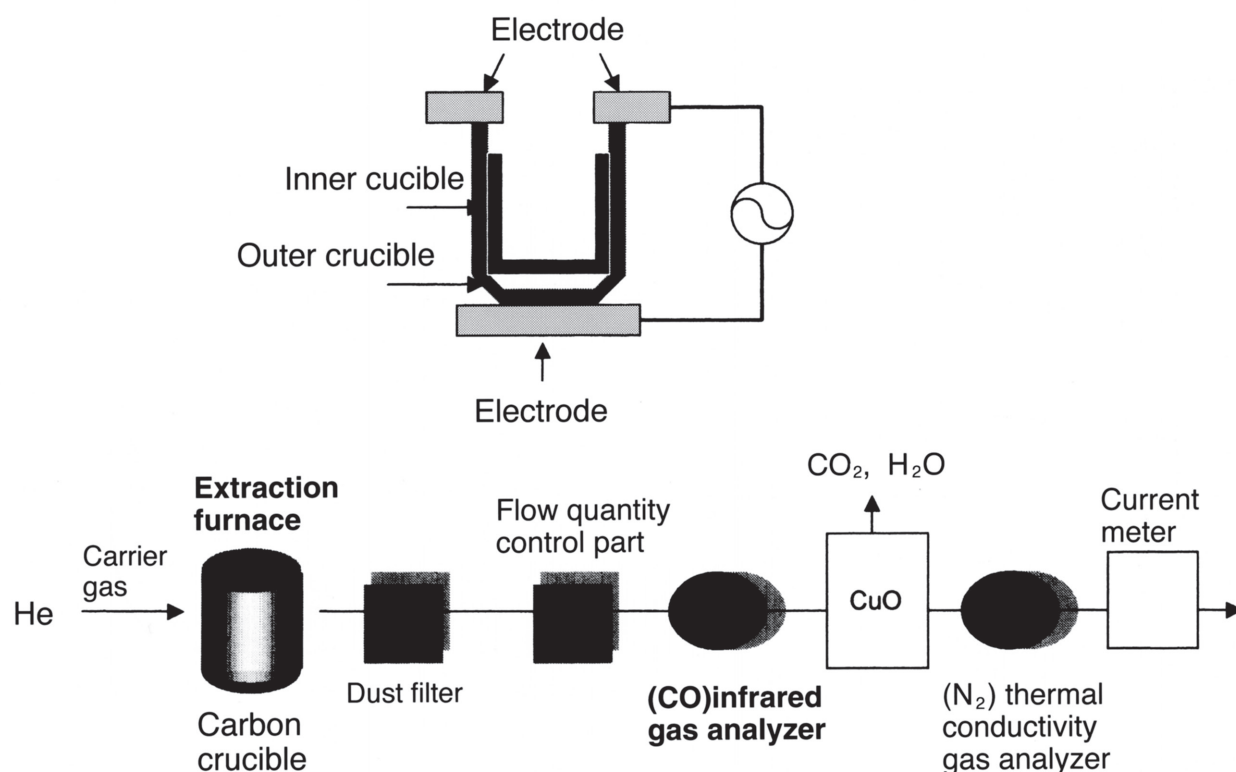


Fig. 3. Schematic diagram for experimental apparatus.

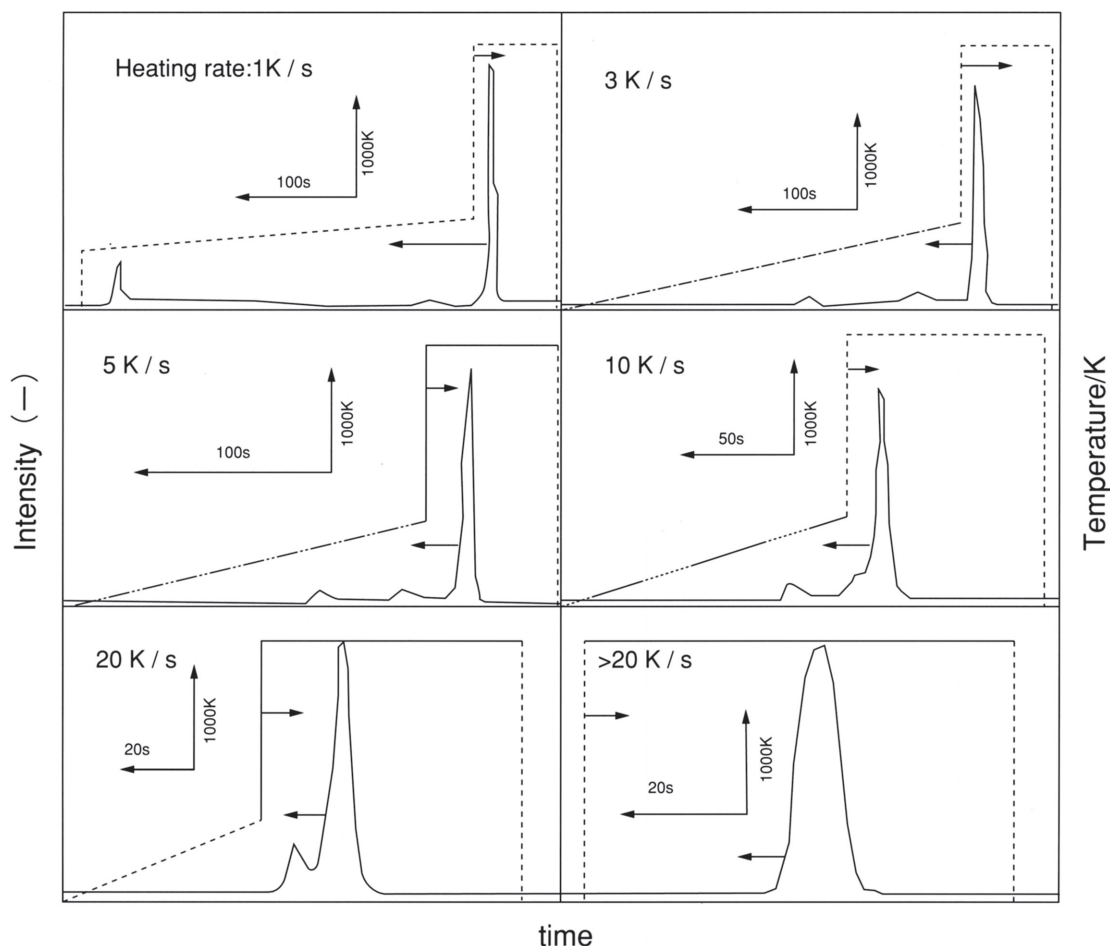


Fig. 4. Effect of heating rate on the appearance time of the oxygen extraction signal.

光分析装置, AES (Auger Electron Spectroscopy) およびX線光電子分光分析装置, ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) を用いた。石油ベンジンで供試試料の超音波洗浄を5分間2回行い, 脱脂してから分析を行った。分析直径はAESの場合, $50 \times 10^{-6} \text{m}$, ESCAの場合, 約 $1 \times 10^{-6} \text{m}$ である。厚み方向分析はAESの場合は 500 \AA まで, ESCAの場合は 200 \AA まで行った。

3. 試験結果

3.1 加熱速度の影響

加熱速度別に得られたガス抽出曲線をFig.4に示す。第一段階の加熱時と第二段階の加熱時にそれぞれの波形が出現している。第一段階の加熱時に出現した波形 I のピーク位置は, 加熱速度が速くなるにつれて高温側に移動している。特に 10K/s 以上の加熱速度になると波形 II に重なり, 波形 I と波形 II の分離が困難になることが分かる。

Fig.5は全抽出酸素量に占める波形 I と II の構成割合を加熱速度別に示したものである。加熱速度が遅いほど, 全抽出酸素量に占める波形 I の酸素量の割合は増加する。加熱速度が 1K/s 以下では, 波形 I と波形 II の両者の構成割合に

変化のないことが分かる。また加熱速度が 20K/s 以上になると波形 I の酸素量が分離できず波形 II に包含されることも分かる。このことより波形 I と波形 II を精度よく分離するには, 試料の加熱速度を 1K/s 以下にすることが望ましい

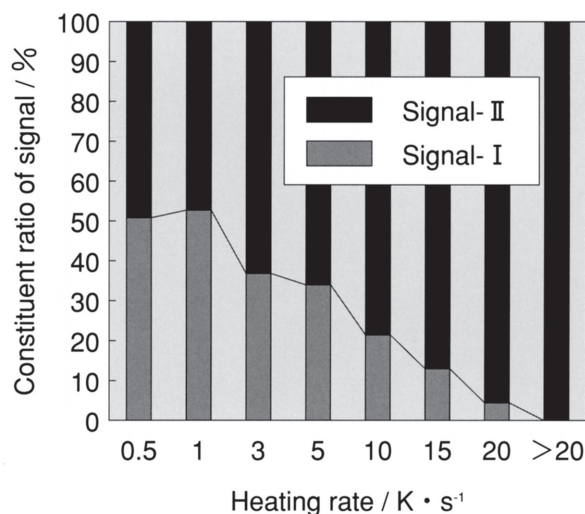


Fig. 5. The constituent ratio of oxygen content obtained from signal I and II for the heating velocity.

と言える。

3・2 表面汚染酸素のAESとESCAによる調査

AESによる試料表面の定性分析結果をFig.6に示す。O, Fe, Cおよび微量のS, Znが検出された。S, Znは試料表面の防錆剤がわずかに残留したために検出されたと思われる。Fig.7は深さ方向の分析結果である。分析は500Åまで行ったが、200Å以降は変化がなかったため、200Åまでの結果を示した。Oは30Å以降、急速に減少しており100Å付近でその勾配が非常に緩やかになっていることがわかる。この結果より酸化膜の厚みはおおむね80~100Åであることがわかる。

ESCAの状態分析によると、酸化膜の組成はFeO, Fe₃O₄, FeOOHが含まれることが分かった。深さ方向では、極く表

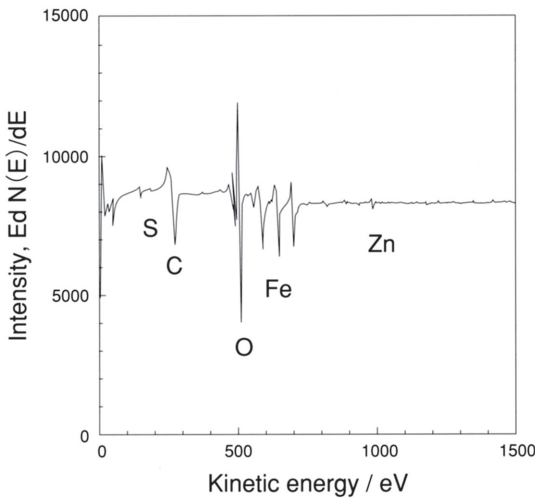


Fig. 6. AES spectrum taken from a specimen A.

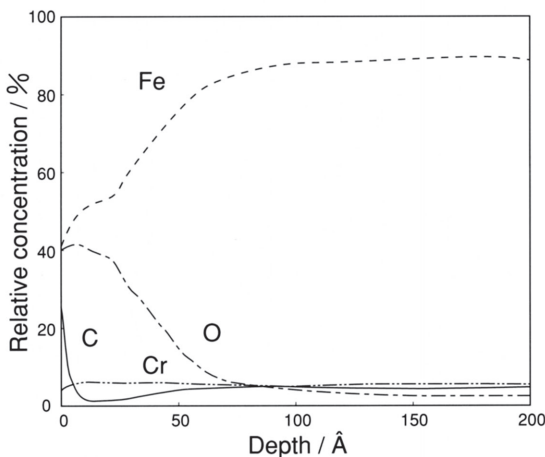


Fig. 7. AES depth profile taken from a specimen A.

面層はFe₃O₄, 3Å程度の深さでFeOが、50ÅになるとFeO, Fe₃O₄に比して金属Feの割合が大きくなり約100Åではほぼ金属Feとなっていることが分かった。

4. 考察

4・1 母材中の酸素量

ここでは母材中の酸素量を表面酸化膜の厚みと組成、および荷電粒子放射化分析法の測定結果から考察する。

4・1・1 表面酸化膜の厚みと組成からの検討

Fig.8に表面酸化膜の組成をFe₃O₄, FeO, FeOOHとしたときの酸化膜厚みとその酸素量の計算結果を示した。酸化膜厚みの増加とともに酸化膜組成間の酸素量の差は大きくなるものの、その絶対値はさほど大きくない。今、前述したAESおよびESCAによる結果から、酸化膜厚みを80~100Åとすると、これに相当する酸素量は約1.28~1.88ppmとなり、試料Aの全酸素量は3.40ppmであるとする、母材中の真の酸素量は約1.52~2.12ppmであると推定される。

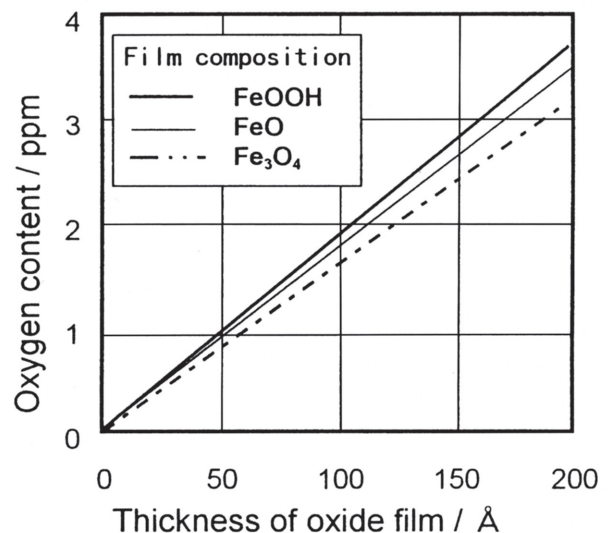


Fig. 8. Relation between calculated oxygen contents and surface oxide film thickness.
Shape of the sample: globular, Conditions for the calculation · Weight (10⁻³kg) : 1.04, Diameter (10⁻³m) : 6.35, Density (10³kg · m⁻³) : Fe₃O₄ 5.2, FeO 5.9, FeOOH 4.28

4・1・2 荷電粒子放射化分析法からの検討

高張ら²⁾は化学研磨法、電解研磨法の前処理を試料に施した場合の分析値は、荷電粒子放射化法で得られた実際の鋼中の酸素値よりも若干高めであることを報告している。その結果をFig.9に示した。本研究に用いた供試材AはFig.9に示した試料の重量、形状や表面積と異なるが、全酸素値3.4ppmの供試材Aの表面汚染酸素量を取り除いた母材中の酸素量をFig.9から求めるとおよそ1.75ppmと推定される。

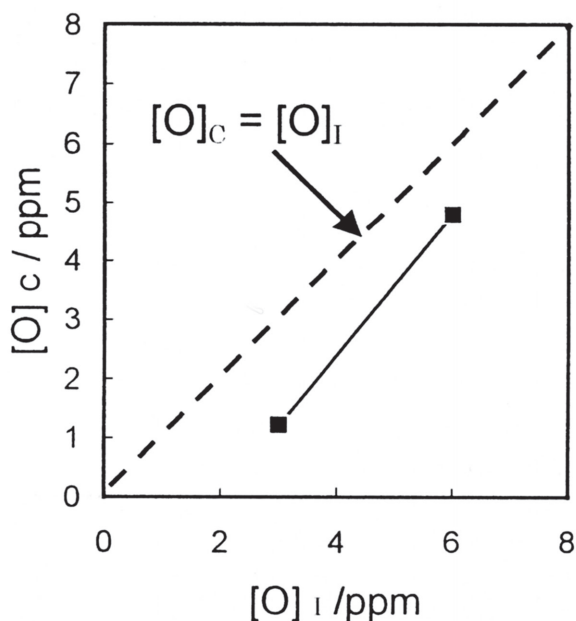


Fig. 9. Comparison with oxygen content determined by charged particle activation analysis and by inert gas fusion method. [O]_i:Oxygen content by inert gas fusion method. [O]_c:Oxygen content by charged particle activation analysis.

4・2 適正加熱速度

Fig.10に試料の加熱速度と波形 I および II から測定された酸素量との関係を示した。加熱速度が遅くなるほど、加熱段階 I で得られた酸素量は増加し、加熱段階 II で得られた酸素量は減少する。加熱速度が1K/s以下になるとほとんど変化のないことが分かる。このように、加熱速度が遅いほど、波形 I と波形 II の分離性は向上する。

同図には前述したAESとESCAの表面測定結果から推定した母材中の酸素量の範囲および、荷電粒子放射化分析法から推定した母材中の酸素量を併示した。加熱速度別の測定値と比較すると1K/s以下の結果がAESの表面測定や荷電粒子放射化分析法による推定結果とよく一致していることが分かる。また電解研磨を施した試料の分析値もFig.10に示した。電解研磨法による結果は電解研磨を施さなかった分析結果より低値を示すものの、上述の方法により推定された鋼中酸素値よりも若干大きな値を示している。電解研磨後の試料表面は約 2×10^{-6} m研磨されており、表面酸化膜は十分除去されているはずであるが、この汚染酸素が残存するのは、研磨後の試料表面の再酸化⁴⁾が原因ではないかと推定される。

以上の結果から昇温段階 I と II の波形を精度よく分離するには、昇温段階 I の昇温速度は1K/s以下が適正であることが分かる。また、Fig.2に示した昇温段階 I で得られた波形を構成するのは表面汚染酸素であり、昇温段階 II の波形は酸化物系介在物からなる母材中の酸素であると結論づけられる。

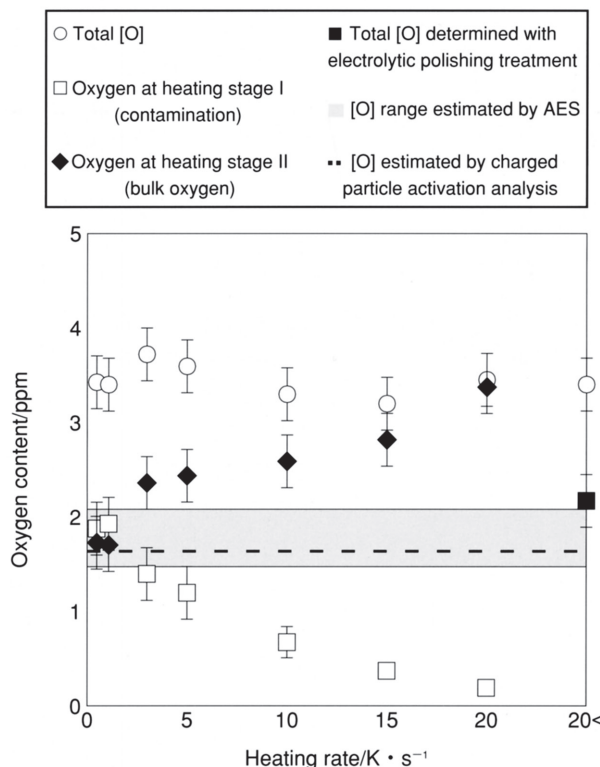


Fig. 10. Effect of heating rate on the extraction oxygen content at heating stage I and II, and comparison with other determination methods.

4・3 酸化膜の還元源と還元機構

ここでは炭素のつば内の酸化膜の還元源と還元機構について検討を加える。

厚さ100Åの酸化鉄が炭素で還元される場合に必要な化学量論的炭素量はおよそ 1.2×10^{-9} kgである。試料Aの0.99mass%C、 1.04×10^{-9} kgの母材中の全炭素量はおよそ 1.03×10^{-9} kgであるから、この炭素量がすべて厚さ100Åの酸化鉄の還元に関与するとすれば、還元に必要な化学量論的炭素量より4桁も多いことになる。しかし、加熱段階での還元に寄与する炭素量は酸化膜近傍の炭素と酸化膜へ拡散してくる炭素であり、これらの母材中の炭素量のみで還元が十分に起こるのかは不明である。

Fig.11に炭素のつば内の酸化膜の還元サイトを示した。還元サイトはつぎの三箇所が考えられる。

- 還元サイト I --- 母材と酸化膜の界面
- 還元サイト II --- 炭素のつばと母材酸化膜の界面
- 還元サイト III --- 雰囲気中の酸化膜の表面

この内、還元サイト I の寄与率を明らかにするため、炭素のつばの内側にCuのつばを装着させその中に試料を挿入してガス抽出を試みた。このことにより還元サイト I の寄与を明らかにすることが出来ると考えられる。Table 2にガス抽出結果を示した。これから炭素のつばと接触させた場合に比較して、接触させない場合には波形 I の抽出ガス量の少ないこと、およびその影響は母材炭素量が低いほど顕

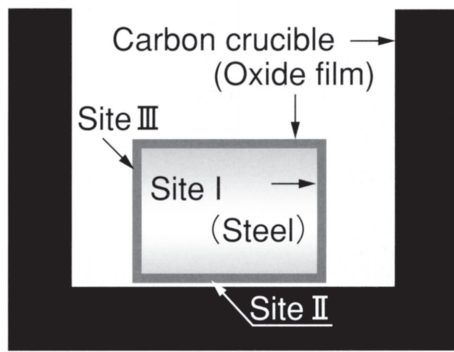


Fig. 11. Reduction sites of oxide film in the carbon crucible.

著であることが分かる。ちなみに0.99mass%Cの場合、全ガス抽出量に占める還元サイト I の寄与率はおおよそ71%と見積もられる。

また、Table 3 は0.30mass%C鋼を用いて試料と黒鉛をつぼの接触面積を変化させガスを抽出し、還元サイト II の影響を評価した結果である。抽出波形から測定される還元所要時間は接触面積が大きくなるほど短くなることが分かる。

このように、酸化膜除去には鋼中の炭素と、つぼと試料の接触状態の両因子が複雑に影響していると言える。しかし還元サイト II と還元サイト III の寄与率を明らかにすることはできなかった。また本分析技術はTable 1 に示したように種々の炭素量の試料に適用できることが分かる。

5. 結論

酸素分析時に化学研磨や電解研磨などの前処理を施すことなく、試料の表面汚染酸素と母材中の酸化物系介在物の酸素を分離するため、加熱パターンを低温域で行なう加熱段階-I と高温域で試料を融解する加熱段階-II の二段階に分ける加熱条件について検討した。また表面酸化膜の還元源と鋼中炭素量の影響についても検討し、以下の知見を得た。

- (1) 熱力学計算の結果、試料表面汚染の原因となる酸化鉄の炭素還元温度は、鋼中介在物を構成する酸化物の炭素還元温度より数百K低温側にあることが分かった。
- (2) 加熱段階-I での昇温速度が速いほど波形 I と波形 II のガス抽出曲線は近づき、分離性が悪くなった。
- (3) 表面酸化膜の厚みと組成をAESとESCAにより調査した結果、酸化膜厚みは約80~100Åであり、その組成は Fe_3O_4 , FeO, FeOOHであることが分かった。
- (4) 上記の結果より、日本鉄鋼協会頒布の標準試料、高炭素クロム軸受鋼JSS-GS6a ([O]= 3.4 ± 0.6 ppm) の汚染酸素値は約1.28~1.88ppm、鋼中酸素値は約1.52~2.12ppmと見積もられた。この結果は荷電粒子放射法によって測定された結果と比較しても妥当な値であった。
- (5) 試料の表面汚染酸素と母材中の酸化物系介在物からなる酸素を分離するための加熱段階-I の適正加熱速度は1 K/s以下である。
- (6) 酸化膜除去には黒鉛をつぼと試料の接触状態、および鋼中の炭素量の両因子が複雑に影響する。母材中の炭素量が多いほど、表面汚染酸素抽出量に占める母材と酸化膜界面の還元サイトの影響が大きかった。

Table2. Effect of bulk carbon content on the contribution ratio of reaction at bulk Fe/oxide film interface.

Steel	C (mass%)	Oxygen value at Stage (ppm)		Contribution ratio of bulk carbon content (%) ② / ① × 100
		①Carbon crucible	②Copper crucible	
A	0.99	1.70	1.21	71.2
B	0.30	1.80	1.02	56.7
D	0.020	1.20	0.02	1.7

Table3. Effect of contact area on the reduction time of oxide film for steel contained 0.3mass %C.

Steel	Weight (10^{-3} kg)	Size (10^{-3} m)	Contact area (10^{-6} m ²)	Oxygen value at stage I (ppm)	Reduction time (s)	Unit reduction time at stage I (s/ppm)
F	1.04	5φ×7	19.6	1.35	79	58.5
G	0.99	4×3×11	12.2	1.44	97	67.4
H	1.05	1.5×6×15	9.0	1.79	123	68.7

追記：本論文はTomoko Ise, Yoshio Nuri, Yoshiyuki Kato, Takashi Oishi and Hisashi Matsunaga：ISIJ International,38 (1998) ,1362.掲載の“The effect of heating conditions on the removal of oxide film on steel surface by the inert gas fusion method”を和文化したものである。

日本鉄鋼協会許諾No.98著第35号 平成10年10月23日

文 献

- 1) 加藤恵之, 塗 嘉夫：大量生産規模における不純物元素の精錬限界-鋼中酸素の低減技術の現状と今後の展望, 日本鉄鋼協会高温プロセス部会, 精錬フォーラム-日本学術振興会製鋼第19委員会反応プロセス研究会編, 東京, (1996) ,26.
- 2) 高張友夫, 安彦兼次, 子鹿原猪一, 今北 毅, 針間矢宜一, 猪熊康夫, 猪股吉晴, 石橋耀一, 田中清之, 富山茂樹, 森本行俊, 伴 弘一, 菊池 正, 大河内春乃, 古谷圭一：鉄と鋼, 78 (1992) ,774.
- 3) 安原久雄, 志村 眞, 吉岡啓一, 安彦兼次：材料とプロセス,10 (1997) ,709.
- 4) 村井幸男, 増田真由子：材料とプロセス,10 (1997) ,1479.
- 5) 田中敏宏, 飯田孝道：Netsu Sokutei, 18 (1991) ,174.
- 6) 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) ,455.

