

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3553372号

(P3553372)

(45) 発行日 平成16年8月11日(2004.8.11)

(24) 登録日 平成16年5月14日(2004.5.14)

(51) Int.Cl.⁷

F I

GO 1 N 33/20

GO 1 N 33/20

J

GO 1 N 31/00

GO 1 N 31/00

K

請求項の数 2 (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平10-153030
 (22) 出願日 平成10年6月2日(1998.6.2)
 (65) 公開番号 特開平11-344487
 (43) 公開日 平成11年12月14日(1999.12.14)
 審査請求日 平成13年7月17日(2001.7.17)

(73) 特許権者 000180070
 山陽特殊製鋼株式会社
 兵庫県姫路市飾磨区中島字一文字 3007
 番地
 (74) 代理人 100067541
 弁理士 岸田 正行
 (74) 代理人 100067530
 弁理士 新部 興治
 (74) 代理人 100087398
 弁理士 水野 勝文
 (72) 発明者 塗 嘉夫
 兵庫県姫路市飾磨区中島字一文字 3007
 番地 山陽特殊製鋼株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属中の微量酸素分析方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

金属試料を不活性雰囲気中で加熱して炭素源と反応させ、前記金属試料中の酸素が前記炭素源と反応して発生するCOガスを測定・分析して反応酸素量を求め、金属中の酸素量を分析する方法において、前記金属試料として表面に還元剤を真空蒸着した金属試料を用いて分析することを特徴とする金属中の微量酸素分析方法。

【請求項 2】

金属試料表面の還元剤の付着量が 1 mm^2 当たり $1 \times 10^{-8}\text{ g}$ 以上であることを特徴とする請求項 1 記載の金属中の微量分析方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は金属中の微量酸素量をいわゆる不活性ガス搬送融解 - 赤外線吸収法によって分析する分野に属する技術であって、とりわけ、金属中の微量酸素を表面汚染酸素と金属中の酸化物系介在物から構成される酸素に分離して分析する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、酸化物の形態を制御した極低酸素鋼や高純度鉄の開発が進められており、金属中の ppm (百万分率) レベルの微量の酸素濃度を精度よく定量することが要求されている。そこで、金属中の微量酸素の分析時には金属試料表面に生成した酸化膜などの汚染を除去

する必要がある。しかして、この酸化膜などの汚染を除去する酸素分析時の前処理方法としては、電解研磨法あるいは化学研磨法が用いられている。

【0003】

電解研磨法は、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%スルフォサルチル酸 - 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を用いて試料表面に生成した酸化膜などの汚染物を除去する方法である。化学研磨法は分析用金属試料を弗化水素 - 過酸化水素 ($\text{HF} - \text{H}_2\text{O}_2$) などの溶液中に浸漬し、試料表面に生成した酸化膜などの汚染を除去する方法である。(例えば、安原久雄ら: CAMP - I S I J, 10 (1997), p. 709)

ところが、これらの試料表面酸化物として存在する酸素量は一定ではなく、例えば研磨溶液、研磨時間等により除去される表面酸化物の量は変化するため、得られた分析値のばらつきも大きい。また、試料表面を電解研磨または化学研磨する方法は、試料の前処理が煩雑となり時間もかかる。

【0004】

以上のような問題点を解決する方法として、鉄鋼試料表面をグラインダー、ヤスリ等で研磨後、該試料中の微量酸素を加熱抽出して測定する方法において、該研磨処理後の試料を炭素坩堝に入れ900以上1400以下の温度で予備加熱を行ない、試料表面の付着酸素や酸化膜などの汚染酸素と酸化物系介在物から構成される金属中の酸素を分離して分析することを特徴とする鉄鋼中の微量酸素分析方法(特開平6-148170号)が提案されている。

【0005】

また本発明の関連の技術としては、酸化物試薬や製鋼用転炉スラグの還元反応を促進する手段として黒鉛粉末を添加し、Fe, Cr, Mnの酸化物(易還元性酸化物)とTi, Al, Caの酸化物(難還元性酸化物)の抽出ピークの分離性を改善する方法が提案されている(特開平6-148167号)。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

ところが、前記提案の方法(特開平6-148170号)で酸素量の分析を行うと、金属中の炭素量が少ない場合には、表面付着酸素や鉄酸化物などの汚染酸素の還元に時間がかかり、汚染酸素の酸素量を示す第1の波形が酸化物系介在物の酸素量を示す第2の波形に重なり、酸化物系介在物から発生した酸素量のみを正確に分析することが出来ないと言う問題点が明らかになった。

【0007】

また、前記特開平6-148167号の方法は製鋼スラグ中の10%以上の高酸素量を対象としたものであり、かつ易還元酸化物からの酸素と難還元酸化物からの酸素とを分離する方法であって、低炭素かつ数ppmオーダーの微量酸素量の金属試料の、金属表面の汚染酸素と金属内の酸化物系介在物から構成される酸素量の分析に適用したところ、ピークが現出せず分析波形の分離は困難であり、低炭素かつ数ppmオーダーの微量酸素量の金属試料へは適用できないことが明らかになった。

【0008】

本発明は、前記の問題点を解決するためになされたもので、金属中の酸素量を分析する方法において、酸化膜などの汚染酸素と酸化物系介在物などから構成される金属中の酸素を精度良く分離して分析する方法を提供することを目的とする。とりわけ分析金属試料中の炭素量および酸素量又は酸化物量が微量であっても、汚染酸素と金属中の酸素を精度よく分離して分析する方法を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明者は金属中の酸素量を分析する方法において、汚染酸素と金属中の酸化物系介在物から構成される酸素とに分離して分析する方法について研究を重ねた。とりわけ、低炭素鋼の、金属表面に生成した酸化膜で汚染された酸素と金属中の酸化物系介在物から構成さ

10

20

30

40

50

れる微量酸素とに分離して分析する場合には、金属試料表面の酸化物の還元で金属中の炭素と坩堝の炭素が複雑に影響するという新しい知見を得、本発明を完成するに至ったものである。

【0010】

すなわち、本発明は上記課題を解決するものであり、その要旨は特許請求の範囲記載の通りである。すなわち、

1) 金属試料を不活性雰囲気中で加熱して炭素源と反応させ、前記金属試料中の酸素が前記炭素源と反応して発生するCOガスを測定・分析して反応酸素量を求め、金属中の酸素量を分析する方法において、前記金属試料として表面に還元剤を真空蒸着した金属試料を用いて分析することを特徴とする金属中の微量酸素分析方法。

10

【0011】

2) 金属試料表面に還元剤の付着量が 1 mm^2 当たり $1 \times 10^{-8}\text{ g}$ 以上であることを特徴とする上記1項記載の金属中の微量酸素分析方法。

【0013】

を要旨とする。

【0014】

まず、本発明は、金属試料を不活性ガス雰囲気中で加熱して炭素源と反応させ、前記金属試料中の酸素が前記炭素源と反応して発生するCOガスを測定・分析して反応酸素量を求める技術を基礎としている。炭素源は特に限定されるものではないが、黒鉛るつぼ、黒鉛粉末、黒鉛カプセルや金属試料中に含まれる炭素などが炭素源として利用可能である。中でも炭素源として黒鉛坩堝を用い、分析試料を黒鉛坩堝中に投入して加熱溶解してCOガスを発生させる手段が実用的である。炭素源として黒鉛粉末を用い、分析試料と混合して加熱する方法でも良い。また、不活性ガス中に抽出したCOガスの測定・分析方法は特に限定されるものではないが、典型的な方法としては赤外線吸収法が挙げられる。いわゆる不活性ガス搬送融解-赤外線吸収法である。

20

【0015】

さて、金属試料表面の汚染酸素の混入源は、1) 空気中から吸着した酸素、2) 金属試料を所定の重量に調整するときに鋸などで切断またはグラインダーなどで研削するとき、金属の表面の温度が上昇しこれが原因で表面が酸化して生成した鉄酸化物としての酸素、などである。この中、後者の鉄酸化物は、切断や研削の温度、時間などにより酸化物の種類とその量は異なるが、その種類をX線光電子分光分析装置によって調査したところ、 FeOOH 、 Fe_3O_4 および FeO などで構成されていることが判明した。

30

【0016】

ところで、例えば、不活性ガス搬送融解-赤外線吸収法によって金属中の酸素量を分析する際の黒鉛坩堝内では、 $\text{MO} + \text{C} = \text{M} + \text{CO}$ (M: 金属、O: 酸素、C: 炭素) の反応が起こっていると考えられている。鉄酸化物の分解する温度は酸化物の種類と坩堝内のCO分圧によって異なり、熱力学的平衡計算や実測結果によると、概ね $400 \sim 1100$ の範囲である。一方、酸化物系介在物の熱力学的平衡温度は、これも酸化物の種類、坩堝内のCO分圧によって異なるため一概に論じられないが、一般的には鉄酸化物の分解温度よりも高温側であるが、金属の加熱条件や炭素量によっては酸化物系介在物の炭素による還元が鉄酸化物の還元が起こる低温度でも起こり、COガスが発生するという新しい知見を得た。本発明はこの知見を巧みに活用したものである。

40

【0017】

この酸化物の種類別に抽出された酸素の抽出曲線を図示すると図1のようになる。第1のピークの見られる波形は空気中から吸着した酸素や鉄酸化物から発生した酸素量に相当する抽出曲線であり、また第2のピークの見られる波形は酸化物系介在物から発生した酸素量に相当する抽出曲線である。

【0018】

この二つの酸素抽出曲線が、重なり合うことなく、互いに離れれば離れるほど、空気中から吸着した酸素や鉄酸化物から発生した酸素などの汚染酸素量と金属中の酸化物系介在物

50

から発生した酸素量が精度良く分離出来ることになる。このための方法が本発明の内容である。

【0019】

炭素坩堝内の試料表面の酸化膜の還元サイトは1)金属試料と酸化膜の界面、2)炭素坩堝と酸化膜の界面、である。この1)と2)の還元サイトの酸化膜還元におよぼす寄与率を研究したところ、分析用金属試料中の炭素含有量が高いほど、上記1)の寄与率が高いことが明らかになった。すなわち分析用金属試料の炭素含有量が高ければ、図1に示したような第1の波形と第2の波形が明瞭に分離するが、分析用金属試料の炭素含有量が低過ぎると、第1の波形の出現終了点Bが第2の波形内に出現するようになり、第1の波形と第2の波形の分離性が悪くなる。一例を示せば、図2のようになる。

10

【0020】

この問題点を解決するには分析用試料の加熱条件も重要であるが、本発明は前記還元サイト1)および2)以外に分析用試料表面に還元剤を付与する対策を考え出したものである。用いる還元剤の種類は、還元する温度・雰囲気で酸化膜の組成より酸素との結合力の強い元素が考えられる。熱力学的知見からは、Cr, Al, Ti, Mn, Si, Ceなどの各種の金属元素や炭素が還元剤として活用できる。金属試料表面の酸化膜を上記の金属物質で還元する場合、金属試料中に含まれる酸化物系介在物を構成する金属元素と同じ金属を用いると、金属試料中に含まれる酸化物系介在物と同じ組成の酸化物系介在物が生成し、生成した金属酸化物が図1の酸素抽出時に第2の波形の一部になって出現し、金属試料中に含まれていた真の酸化物系介在物酸素と分離出来なくなる場合がある。従って、金属試料中に含まれている酸化物系介在物を構成する同種の金属還元剤の使用は好ましくない。金属以外の酸化膜の還元剤としては炭素がある。炭素としては、粒状又は粉末状のカーボンブラックやSiC, Cr₃C₂, Cr₇C₃などの各種炭化物等がある。この中、金属試料中に酸化物系介在物として含まれる同種の金属元素を包含する還元剤は上述の理由などによりその利用が限定される。したがって、汎用的にはカーボンブラックなどの炭素単体の物質を用いることが望ましい。

20

【0021】

次に、分析試料用表面を還元剤で被覆する方法は特に限定されるものではないが、簡便な方法の一つは分析用試料と還元剤の粉末を混合する方法である。但し、分析用金属試料の形状や大きさにもよるが、試料の表面を完全に還元剤で覆うためにはその量が多量になる。また、この方法による多数の試料の分析を行っていくと、分析装置内に一部飛散した粉末が装置内を汚染するためか、バックグラウンド値を上昇させたり、用いる還元剤の量によっては試料表面各部の還元剤量の差がある為か酸化物系介在物としての酸素量抽出結果をばらつかせたりすることがある。この現象は、数ppmの微量酸素量の試料を分析する場合には、特に問題となる。

30

【0022】

本願請求項1に記載の発明は、金属試料として表面に還元剤を真空蒸着した金属試料を用いて分析することを特徴とする金属中の微量酸素分析方法、を要旨とするものである。

【0023】

本発明者は、金属試料表面に還元剤を被覆する方法について種々研究した結果、表面に還元剤を真空蒸着した試料を用いて分析すると、上記のような問題が生じないことを見出した。これは、真空蒸着法によれば、例えば還元剤の粉末を混合して分析する方法に比べて、試料表面を完全に還元剤で被覆する事が出来るためと考えられる。

40

【0024】

次に、本願請求項2に記載の発明は、金属試料表面の還元剤の付着量が1mm²当たり1×10⁻⁸g以上であることを特徴とする本願請求項1に記載の金属中の微量酸素分析方法、を要旨とする。

【0025】

金属試料表面の還元剤の付着量を表面積1mm²当たり1×10⁻⁸g以上としたのは次の理由による。分析用試料の表面に付着させる還元剤の量は、厳密には、試料の表面積と

50

酸化膜の組成と厚み、分析試料の炭素含有量および付着物質の種類によって異なる。しかし、酸化膜厚みは概ね100程度であり、試料の表面積 1 mm^2 当たり $1 \times 10^{-8}\text{ g}$ 以下の蒸着量であると表面酸化膜の還元が十分でなかったり、又還元に必要な時間が長くなり、図1に示した波形1の酸素量が波形2の酸素量に包含されたりする。本願請求項2に記載した発明によれば、このような危険を防止することができる。なお、還元剤を真空蒸着する場合の蒸着量と厚みは蒸着装置の電力と蒸着時間で制御出来る。

【0026】

ところで、本発明者等は、別途、黒鉛坩堝中に金属試料を投下、加熱溶解し、その溶解浴からガスを抽出して分析する不活性ガス搬送融解 - 赤外線吸収法によって金属中の全酸素量を複数の波形に分離して分析する方法において、第1の波形出現開始点まで、および第1の波形出現開始点からピーク出現点までを20 / s以下の昇温速度、ピーク出現点から第1の波形出現終了点までを一定温度にして加熱溶解して分析することを特徴とする金属中の酸素を分析する方法（特願平9 - 186273号）を開発している。本発明において、このような温度制御を採用することによって、試料金属中の酸素を表面汚染酸素と金属中の氧化物系介在物の酸素に精度良く明瞭に分離して分析することができる。

【0027】

また、本発明者等は、上記反応の反応温度が氧化物の種類毎に異なることから、分析試料の昇温速度を精密に制御しながら加熱して炭素源と反応させることによって、試料中の氧化物の種類毎にタイミングを分離して反応させCOガスを抽出できることを見出したが、この方法により、タイミングを分離して抽出したCOガスを不活性ガス中に抽出し、逐次計測・分析することによって、あるタイミングに反応した種類の氧化物に由来の酸素量または該種類の氧化物量を算出することもできる。この方法で得られた抽出酸素量（抽出COガス量と対応している）を時系列的に表示したグラフの一例を図示すると図3のようになる。例えば、n種類の氧化物が分析試料中に含有されているとすれば、還元されやすい氧化物の順に第一のピークを有する第一の波形、第二のピークを有する第二の波形、という形でn個のピークを有する波形が得られる。

【0028】

分析試料の昇温速度の制御は、具体的には、徐々に昇温しながら、抽出酸素量または抽出COガス量の第一のピークの出現から第一の波形の終了までを一定温度とし、第一の波形の終了から第二のピーク出現まで徐々に昇温し、さらに、第二のピークの出現から第二の波形の終了までを一定温度とし、第二の波形の終了から第三のピーク出現まで徐々に昇温し、さらに、第三のピークの出現から第三の波形の終了までを一定温度とし、第三の波形の終了から第四のピーク出現まで徐々に昇温する、というように、昇温と一定温度保持の繰り返しパターンが好ましい。

【0029】

【実施例】

つぎに本発明の実施例を比較例と共に表1に示して説明する。各例は不活性ガス雰囲気下で黒鉛坩堝中に金属試料を投下、加熱溶解し、その溶解浴から不活性ガス流中にCOガスを抽出して測定・分析する不活性ガス搬送融解 - 赤外線吸収法によって金属中の酸素量を分析したものである。

【0030】

比較例1の分析試料は炭素含有量が1.0 mass %からなる軸受鋼で試料表面の炭素の蒸着は行わなかった。試料1gを図1に示した試料の加熱開始点0から第1の波形出現終了点Bまでの昇温速度を30 / s、第1の波形出現終了点Bより後は急速に加熱し、2700の一定温度に保持して分析した。表面付着酸素や鉄氧化物から発生した酸素量に相当する第1波形と氧化物系介在物から発生した酸素量に相当する第2波形の分離は困難であり、全酸素量は4.5 ppmであった。

【0031】

本発明の実施例1の分析試料は比較例1と同一の炭素量と酸素量を含有する軸受鋼である。分析装置に試料を投入する前に真空蒸着装置で、蒸着室の真空度を $3 \times 10^{-4}\text{ Pa}$ 、

10

20

30

40

50

炭素蒸着源の電圧、電流、蒸着時間を制御して、試料の表面に炭素を試料表面積 1 mm^2 当たり $2 \times 10^{-8} \text{ g}$ 蒸着させた。他の昇温条件は比較例 1 と同じである。その結果、波形 1 と波形 2 が明瞭に分離し、波形 1 に相当する酸素量は 1.8 ppm 、波形 2 に相当する酸素量は 2.7 ppm 、合計 4.5 ppm の酸素値を示した。なお、比較例 1 では実施例 1 に相当する波形 1 が出現しなかったが、比較例 1 の波形 1 の出現終了点 B の温度または時間は実施例 1 の結果から推定して試験した。

【0032】

比較例 2 の分析試料は炭素含有量が $0.30 \text{ mass \%}$ からなる機械構造用炭素鋼で試料表面の炭素の蒸着は行わなかった。試料の昇温方法は比較例 1 と同じである。比較例 1 と同様、表面付着酸素や鉄酸化物から発生した酸素量に相当する波形 1 と酸化物系介在物から発生した酸素量に相当する波形 2 の分離は困難であり、全酸素量は 9.3 ppm を示した。

10

【0033】

本発明の実施例 2 の分析試料は比較例 2 と同一の炭素量と酸素量を含有する機械構造用炭素鋼である。分析装置に試料を投入する前に真空蒸着装置で、蒸着室の真空度を $3 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 、炭素蒸着源の電圧、電流、蒸着時間を制御して、試料の表面に炭素を試料表面積 1 mm^2 当たり $2 \times 10^{-7} \text{ g}$ 蒸着させた。他の昇温条件は比較例 2 と同じである。波形 1 と波形 2 が明瞭に分離し、波形 1 に相当する酸素量は 2.2 ppm 、波形 2 に相当する酸素量は 7.1 ppm 、合計 9.3 ppm の酸素値を示した。

【0034】

20

比較例 3 の分析試料は炭素含有量が $0.007 \text{ mass \%}$ からなるステンレス鋼で試料表面の炭素の蒸着は行わなかった。試料の昇温方法は比較例 1 と同じである。比較例 1 と同様、表面付着酸素や鉄酸化物から発生した酸素量に相当する波形 1 と酸化物系介在物から発生した酸素量に相当する波形 2 の分離は困難であり、全酸素量は 8.9 ppm を示した。

【0035】

本発明実施例 3 の分析試料は比較例 3 と同一の炭素量と酸素量を含有するステンレス鋼である。分析装置に試料を投入する前に真空蒸着装置で、蒸着室の真空度を $3 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 、炭素蒸着源の電圧、電流、蒸着時間を制御して、試料の表面に炭素を試料表面積 1 mm^2 当たり $1 \times 10^{-6} \text{ g}$ 蒸着させた。他の昇温条件は比較例 1 と同じである。波形 1 と波形 2 が明瞭に分離し、波形 1 に相当する酸素量は 1.6 ppm 、波形 2 に相当する酸素量は 7.3 ppm 、合計 8.9 ppm の酸素値を示した。

30

【0036】

なお、波形 1 と波形 2 の分離性は波形 1 の出現終了点 B までの昇温速度を小さくするほど向上する。

【0037】

以上に示したように、本発明の方法による金属中の微量酸素の分析方法は、分析試料中の炭素の含有量に関係なく、高純度鋼の金属の表面付着酸素や鉄酸化物から発生した汚染酸素量と金属中の酸化物系介在物から発生した酸素量を精度よく分離して定量化出来る。

【0038】

40

【表 1】

項 目		比較例 1	比較例 2	比較例 3	実施例 1	実施例 2	実施例 3
試料の炭素蒸着		無し	無し	無し	有	有	有
試料の炭素蒸着量(g/mm ²)		0	0	0	2×10^{-8}	2×10^{-7}	1×10^{-6}
試料の炭素含有量(ppm)		1.0	0.30	0.007	1.0	0.30	0.007
試料の加熱開始点0から第1の波形出現終了点Bまでの昇温速度(°C/s)		30	30	30	30	30	30
波 形 の 数		1. (第1波形と第2波形の分離出来ず)					
酸 素 量 (ppm)	波形1	(4.5)	(9.3)	(8.9)	1.8 2.7	2.2 7.1	1.6 7.3
	波形2						
鋼 種		軸 受 鋼	機械構造用炭素鋼	ステンレス鋼	軸 受 鋼	機械構造用炭素鋼	ステンレス鋼

【0039】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明の金属中の微量酸素の分析方法によれば、金属中の酸素を表面汚染酸素と金属中の酸化物系介在物から構成される酸素に精度よく分離して分析することが可能となった。

10

20

30

40

50

【図面の簡単な説明】

【図 1】表面付着酸素、鉄酸化物から発生した酸素などの汚染酸素量を示す第 1 の波形と試料金属中の酸化物系介在物から発生した酸素量を示す第 2 の波形を示す酸素の抽出曲線を示す図である。

【図 2】表面付着酸素、鉄酸化物から発生した酸素などの汚染酸素量を示す第 1 の波形と試料金属中の酸化物系介在物から発生した酸素量を示す第 2 の波形が分離できなかった場合の酸素の抽出曲線を示す図である。

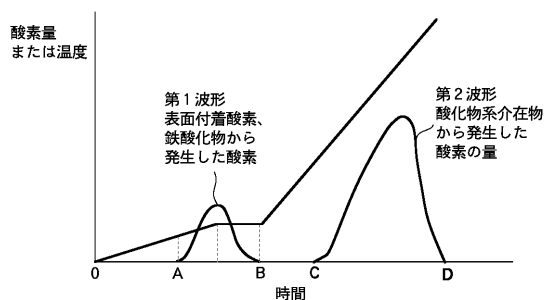
【図 3】酸化物の種類毎にタイミングを分離して抽出した酸素量を時系列的に表示したグラフの一例を示す図である。

【符号の説明】

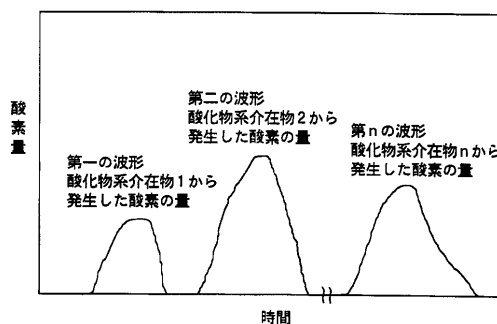
10

- A ... 表面付着酸素や鉄酸化物から酸素が発生し始める温度または時間
 B ... 表面付着酸素や鉄酸化物からの酸素の発生が完了する温度または時間
 C ... 酸化物系介在物からの酸素が発生し始める温度または時間
 D ... 酸化物系介在物からの酸素の発生が完了する温度または時間

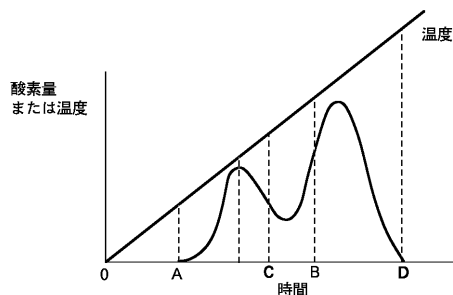
【図 1】



【図 3】



【図 2】



フロントページの続き

- (72)発明者 伊勢 知子
兵庫県姫路市飾磨区中島字一文字 3 0 0 7 番地 山陽特殊製鋼株式会社内
- (72)発明者 加藤 恵之
兵庫県姫路市飾磨区中島字一文字 3 0 0 7 番地 山陽特殊製鋼株式会社内

審査官 竹中 靖典

- (56)参考文献 特開平 0 6 - 1 4 8 1 6 7 (J P , A)

- (58)調査した分野(Int.Cl.⁷, D B 名)

G01N 33/20

G01N 31/00