

鉄鋼中の極微量炭素・硫黄・酸素の高精度分析

Development of Accurate Quantitative Analytical Methods to Determine Trace Amounts of Carbon, Sulfur, and Oxygen in Steel

安原 久雄 YASUHARA Hisao JFE スチール スチール研究所 分析・物性研究部 主任研究員(課長)・Ph.D.
宮城知代子 MIYAGI Chiyoko JFE テクノリサーチ 分析・評価事業部 倉敷事業所営業・技術グループ 主査(係長)

要旨

鉄鋼の材用特性に大きな影響を与える微量炭素, 硫黄, 酸素の高精度・迅速分析のための検討を行った。燃焼法による鋼中の微量炭素および硫黄について環境換守 湛 量弧よ塊取筋叙鋼専湛 旗準 & 隨法の吾 劑行たのの材容争W 必ふ健 患風究を除去できることを確認した。

Abstract:

Accurate and rapid quantitative analytical methods for trace amounts of carbon, sulfur, and oxygen in steel which influence material properties directly were investigated. Amount of accelerator was optimized to determine carbon and sulfur by the combustion method simultaneously. And preheating conditions of crucible and accelerator were determined to reduce blank values. A new pretreatment process using ion sputtering has been developed to remove contamination on the sample surface to determine oxygen content in steel. This permits to remove contamination that cannot be eliminated by conventional pretreatment methods such as electro-polishing and chemical polishing.

1. 緒言

近年の精錬技術の発達により, 鉄鋼の生産現場においては, 数十から数 $\mu\text{g/g}$ レベルの微量域まで操業的に精錬が可能となり, これらの元素の分析に対する精度, 正確さの要求は厳しくなっている。特に, 素材特性に影響を与える炭素, 硫黄, 酸素に関しては, 析出物・介在物もしくは固溶状態として存在し, 材料特性や外観など, さまざまな材料特性に影響を与えるため, 微量域での正確な定量が要求されている。

鉄鋼を含めた金属中の炭素・硫黄定量には, 迅速性に優れた燃焼-赤外線吸収法が広く用いられる。一方, 酸素定量には不活性ガス(一般に He) 中で黒鉛のつぼ中に投入した試料を大電流付加によるジュール熱で融解し, りつぼとの反応で発生した二酸化炭素ガスとして抽出する, 融解-赤外線吸収法が用いられる。

鋼中の微量炭素および硫黄を個別に精度良く定量する方

う⁷⁾。本報告では, 効率的な微量炭素および硫黄の同時定量方法の精度向上を目指して, 鋼中微量炭素・硫黄の定量条件について検討した結果を述べる⁸⁾。

また, 鋼中の酸素については, 高浄化技術の進歩による酸素濃度低減により $\mu\text{g/g}$ レベルの微量酸素を正確に分析することが重要で, そのために, 炭素同様, 試料表面に生成する酸化膜などの表面汚染の影響を除去することが不可欠である。本報告では, 微量酸素分析時の正確さ向上のため, イオンスパッタリングにより表面酸化膜を除去し, さらに, 処理後の試料を再汚染させない新しい微量酸素分析前処理法の開発について述べる。

2. 実験

2.1 試料

実験に用いた試料の化学組成を **Table 1** に示す。

炭素・硫黄分析用試料は、真空溶解で作製した銅塊からチップ状にしたものを使用した。酸素分析用試料は、日本鉄鋼協会から市販されている JSS シリーズ (JSS: 日本鉄鋼認証標準物質), 東北大学金属材料研究所で製造された高純度鉄, および, 市販の軸受鋼からブロック状に切り出したものを使用した。

酸素分析用試料は、試料調製時の試料表面の汚染を除去するために、電解研磨 ($\text{CH}_3\text{COOH-HClO}_4$, $\text{CrO}_3\text{-H}_3\text{PO}_4$), あるいは、化学研磨 ($\text{HF-H}_2\text{O}_2$) を施した。処理後は、エタノールおよびアセトンで洗浄した。

助燃剤として用いた Sn はペレット状で、約 0.18 g/個である。

.134243431.213443.2

を観察した。その結果，W：1.0 g 以上の条件ではるつぼ底部に金属光沢のある物質（以下，残留物）が観察された。残留物量は W 量増加にともなって多くなり，電界放射型走査電子顕微鏡 / エネルギー分散型 X 線分光分析および X 線回折測定の結果から，残留物の多くは金属 W，および，W と Fe の酸化物と判明した。この残留物中には炭素および硫黄が存在し，残留物量は助燃剤 W 量が多いほど，また鉄鋼材料中の炭素量が低いほど多くなると報告されてい

AmhT7ca.0054s09(a)18.602.50f08500f95a0109 -1.6536 TD002f.25(249TJ-6.39030

を比較した結果を Fig. 2 に示す。Fig. 2 に示すように，炭素と硫黄のいずれも W 量の増加とともに分析強度と分析精度は低下した。また，W を添加しないと，前述のように硫黄の分析強度が得られない。

W 助燃剤量の増加にともない分析強度が低下する原因を調べるために，燃焼後のるつぼを切断し，るつぼ底部断面

3.1.2 るつぼおよび助燃剤からの空試験値低減と 試料表面汚染の除去

微量の炭素および硫黄の定量時に、磁製るつぼや助燃剤、あるいは、試料表面の汚染に含まれる炭素や硫黄を無視することはできない。

本実験では、るつぼを1110°Cで2h予備加熱した後に冷却し、次いで助燃剤を添加した後に460°Cで15min以上保持し、高温状態のるつぼ中に鉄鋼試料を入れて加熱する方法を検討した。微量炭素定量ではこのような高温るつぼを使用すると、表面汚染が除去できることが確認されている⁵⁾。試料はNo.2を用い、るつぼ、助燃剤、および、試料をそれぞれTable 2に示すA~Eの条件で処理した。試料の表面汚染は、試料を高温るつぼ中嘆き

酸化膜厚さを酸素の最大強度の半分に相当する厚さとする
と、前処理によって生成する酸化膜は 2 nm から 12 nm
で、試料表面積を 2 cm² と仮定して鋼中酸素濃度に換算す
るとおよそ 1 μg/g から 3 μg/g に相当する。

酸化膜相当量と一致し、今回開発した前処理により、表面汚染の影響を完全に除去可能であることを意味する。さら