

銅の低濃度酸素分析での 2 段階加熱の応用

高井章治*，栗本和也*

名古屋大学工学部・工学研究科技術部 プロセス材料技術系

1. はじめに

近年，各種金属において高強度，長寿命などといった新機能創出をめざし高純度化の研究が盛んに行われている。それに伴い，低濃度酸素分析のニーズも高くなり，精度も要求されている。銅中の酸素分析についても同様である。当該研究室では，銅の低濃度酸素の分析について，標準試料の信頼性の検討もさることながら，その分析技術に対して，分析試料の均質性，分析条件，表面処理などに最適条件の検討を重ねている。しかし，信頼性に欠ける要因としては，いまだに特定し難いままでいる。特に，試料の前処理に関しては，現状の表面処理だけでは汚染除去には不十分とする報告¹⁾もあり，繁雑で時間がかかり，作業効率などに問題を抱えている。表面酸化の防止や表面酸化物の除去を考慮して，その解決策の一つとして検討されているのが，不活性ガス融解 - 赤外線吸収法で分析する場合の分析昇温条件として，2 段階加熱を用いた分析法である。

これまでの報告の中には，鉄や銅などに，2 段階加熱条件を用いることによって，低濃度酸素分析の精度に効果を上げている報告²⁾がある。本報告は，前回報告した標準試料の内部性状の乱れによるバラツキの検証もかねて，不活性ガス融解 - 赤外線吸収法を用いて，銅についてこの分析条件を応用し，その結果を報告するものである。

さらに，この結果を基に希土類金属など他の金属への応用も検討し，分析を試みる。

2. 分析方法

2-1 分析装置

本報告における酸素分析の装置は，不活性ガス気流中融解 - 赤外線吸収法を用いた酸素分析装置〔堀場製作所製，EMGA-650(最高分析温度：3000℃，最小感度：0.1wtppm)〕であり，金属，フラックス，セラミックなどの材料中の酸素分析に活用され，数多くの研究で成果を挙げている。本装置における分析法は，簡便，低コストかつ高精度などの点により，最も一般的に用いられている。

分析値に対する誤差は，前回と同様に次の計算式(標準試料 BCR information 参照)を用いて比較している。

$$s = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

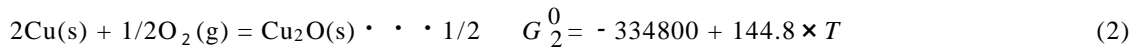
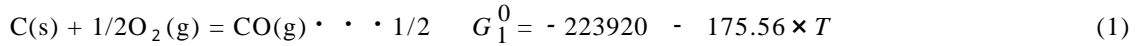
s = standard deviations, \bar{x} = mean values

2-2 分析方法と原理

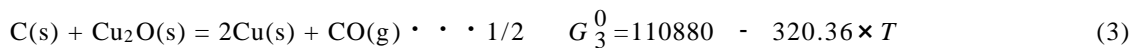
試料を還元雰囲気です温していくと，最初に表面酸化物が分解し酸素が放出され，引き続いて内部酸素が放出されると考えられる。よって，本装置で昇温速度，温度を制御し表面処理(化学研磨)をしない銅試料の表面酸素と内部酸素を分別して抽出する。すなわち，化学研磨などの煩わしい操作無しに，鉄のように低濃度において，精度よく実用性のある方法になり得ることを期待し，分析を試みた。

2-3 熱力学的考察

表面酸化物の除去は、試料そのものが溶ける前に、酸化物が黒鉛ルツボに接触し還元されて CO が発生する反応である。各種酸化物における一酸化炭素を生成する反応について熱力学的計算を行い比較したものを文献¹⁾より引用し、銅の酸化物と一酸化炭素を生成する反応を下記の式より算出³⁾したものを加え、図 1 に示す。横軸は P_{CO} 、縦軸は平衡温度である。



(1) - (2)から



$$K = \frac{a_{Cu}^2 \cdot P_{CO}}{a_C \cdot a_{Cu_2O}} \cdots K = P_{CO}$$

$$\ln K = - \frac{1/2 G_3^0}{8.314 T} \cdots P_{CO} = \exp \left\{ \frac{1/2 G_3^0}{8.314 T} \right\}$$

鉄では、表面酸化膜 (FeO) は介在物を構成する酸化物よりも低い温度で還元される。なお、酸化鉄は Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 FeO の順に還元される。よって、FeO を還元し試料が溶解しない温度ならば、表面汚染と試料中の酸素値の分離の可能性が考えられる。このことから、鉄の標準試料 JSSGS6a ($[O]=3.4 \pm 0.6 \text{ ppm}$) において、図 2 に示すような結果を報告している¹⁾。ここでは、第 1 段階の加熱終了温度は、図 1 から酸化物系介在物の解離が起こりにくいと考えられる 1173K としている。灰色で示した領域は、表面酸化膜を AES (オージェ分光分析装置)、ESCA (X 線光電子分光分析装置) によって定性、あるいは膜厚を推算し、表面汚染の酸素含有量を 1.4 ~ 2.0ppm と見積もったものである。

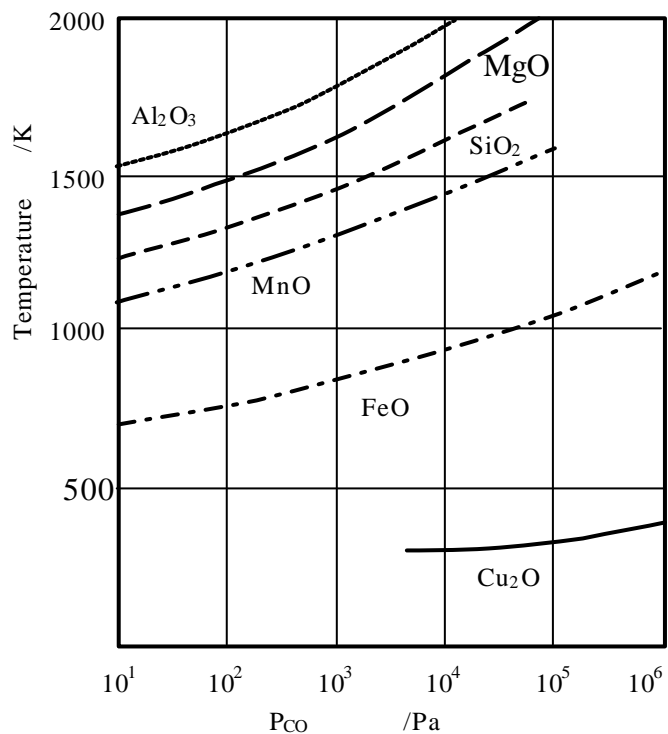


図 1 各種酸化物と P_{CO} との関係

は全酸素量、 は表面汚染酸素量、 は鉄中酸素量である。横軸は、第一加熱段階の昇温速度である。ここでの結果は、昇温速度 1K/sec で、真の酸素値は 1.7ppm と見積もられている。このように低濃度酸素分析では、表面汚染はかなり大きな影響を与えるものと考えられる。今回、銅については、鉄よりも表面酸化の汚染の程度

は低いと考えられるが、酸洗処理、水洗や乾燥などによる表面汚染、再酸化で、表面がある程度汚染されたままでも 2 段階加熱法を利用して分析できると報告している文献²⁾を参考に、酸洗処理を省くことの出来る 2 段階加熱法を利用した分析を試みた。また、銅の第一段階加熱終了温度は、図 1 と 2-5 で示すように鉄の場合と同様 1173K とした。これは、鉄の酸化物の存在を無視すれば、銅の表面汚染酸化物は、十分に還元される温度であり、2-5 の条件も含めて検討し、決定したものである。

2-4 分析試料と前処理を必要とした場合の条件

試料は、市販の一级銅約 500g (キシダ化学(株)99.85%) を大型高周波誘導炉でアルミナルツボ (100mm×180mm) 中に入れ、Ar 気流中で溶解したものを鑄込み、その試料からワイヤー放電加工で切り出したもの(現存データ - 空孔無し: 145±3ppm, 空孔あり: 130±5 or 160±5ppm), 平衡実験より得た標準試料(徐冷後の切り出し試料, 現存データ - 485ppm±2.6ppm) 市販の丸棒材料(ニラコ(株) 5mm×500mm, 99.9%, 現存データ - 41ppm±4ppm), 角棒材料(ニラコ(株)5mm×5mm×50mm 99.8%, 現存データ - 25ppm±14ppm) を用いた。標準試料は、ベルギー BCR-022B (138±7ppm), ベルギー BCR-058 (390±12ppm), 米国 Alpha 社製 AR-149 (310±4ppm), 米国 Alpha 社製 AR-147 (10±1.5ppm) などを用いた。前処理を必要とした場合においては、前回と同様、試料研磨(研磨紙#2000 以上), 指定重量に切断, 1:3 メタノール-硝酸混液で表面を洗浄, メタノール中超音波洗浄, エーテル洗浄, 窒素吹きつけ乾燥の後、酸素分析を行った。

2-5 昇温条件の検討

第 1 段階加熱終了温度は、まず鉄と同じ温度の 1173K 近傍での検討を行った。(試料によっては、融点以上に設定する方法もある) 図 3 は、鉄の条件を参照に昇温条件は 1~2K/sec で、273K~1273K(融点前)の温度範囲で表面酸化物の分解・還元開始温度を検討したものである。1~2K/sec での違いは、ほとんど認められなかった。両者とも 973

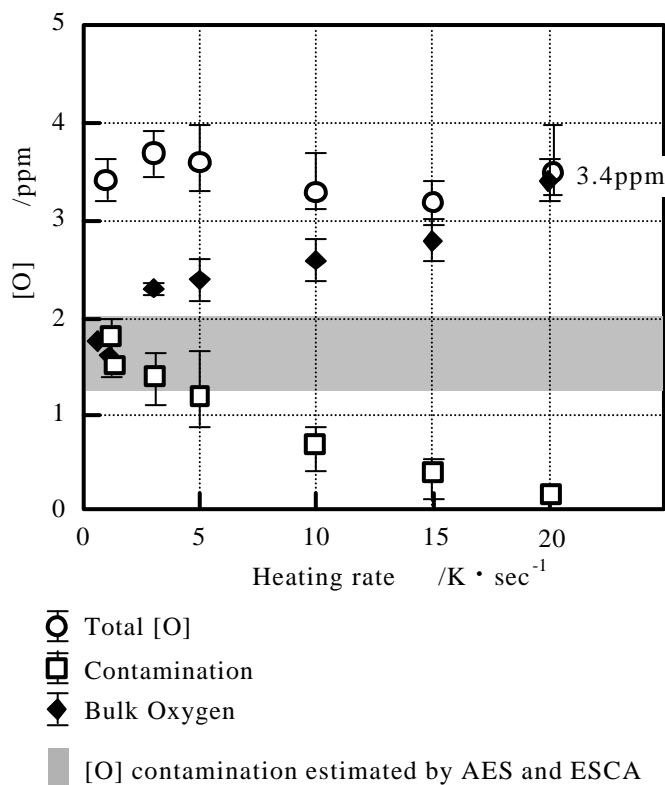


図 2 鉄標準試料 JSSGS6a の分析結果

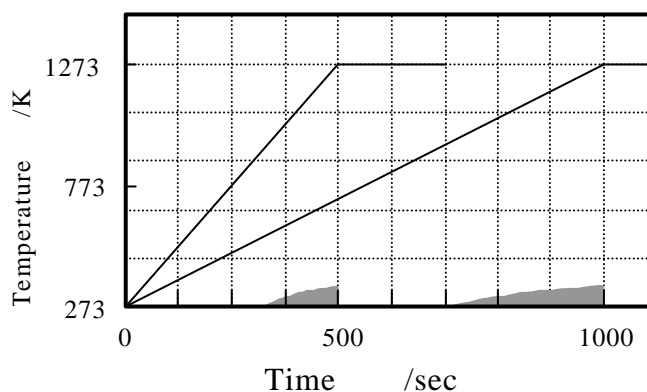


図 3 表面汚染酸化物の分解開始温度

K 近傍より始まりそのままシフト状態が続いた。よって、273K~973K までの昇温は省くこととした。273K からの昇温では、ピークはないが、973K からの昇温では、小さなピークが確認できる。さらに 1073K からの昇温でもピークは得ることができ、分析値も違いがなかった。よって昇温範囲を 100K にとった。図 4 は、この方法により前処理をしない市販の角棒試料を用いて、第 1 段階加熱の開始と終了温度について、比較したものである。C の昇温条件を境にそれ以下の部分では、整ったピークと表面酸化物汚染に相当すると思われる酸素量が得られなかった。昇温条件 C 以上の部分 E では、ピークが下がりきらずそのまま銅中の酸素量まで抽出したような分析値が測定された。D に関しては、銅中の酸素分析値としては、C とほぼ同等であった。

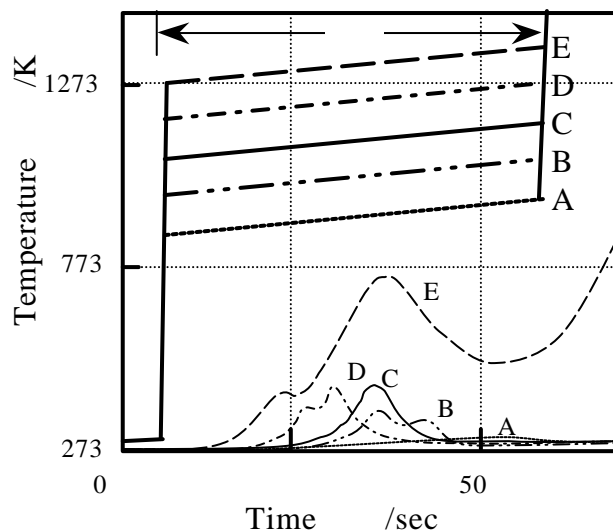
よって、銅について本分析法の第 1 段階加熱の最適条件は、分解・還元温度 1073K ~ 1173K を 2K/sec の昇温速度で加熱し、分析温度 2873K、分析時間 45sec という条件を得ることができた。写真 1 は、試料の第 1 段階加熱前後の表面の比較である。明らかに還元されていることがわかる。

3. 各種分析結果

各種銅の分析試料について従来の方法による分析法と本法による分析値を比較したものを、表 1 に示す。

表 1 従来の分析法と本法との比較

No	分析試料	推奨値 (ppm)	表面状態	従来法 (ppm)	本法 (ppm)
A	自作試料 1	130 ~ 160	研磨無, 空孔など存在試料	145 ± 12	146 ± 5
B	自作試料 2	395 ± 15	機械研磨	485 ± 2.6	479 ± 2.6
C	市販丸棒		研磨無, 形状のまま切断	41 ± 4	17.6 ± 2.3
D	市販角棒		研磨無, 形状のまま切断	25 ± 14	18.5 ± 2.1
E	BCR-022B	138 ± 7	研磨無, 形状のまま切断	149 ± 5	146.3 ± 2.8
F	BCR-058	390 ± 12	研磨無, 形状のまま切断	402 ± 7	394.6 ± 4.2
G	AR-149	310 ± 4	Ni 被覆有り	310 ± 1	297.6 ± 12.9
H	AR-149	310 ± 4	化学研磨, Ni 剥離	310 ± 1	310 ± 1.5
I	AR-147	10 ± 1.5	化学研磨, Ni 剥離	8.9 ± 1.9	14.0 ± 1.2
J	自作試料 3	21 ± 5	機械研磨	38 ± 3	31.0 ± 2.2



Sample : 市販角棒 : 2K/sec
 A : 873 ~ 973K B : 973 ~ 1073K
 C : 1073 ~ 1173K D : 1173 ~ 1273K
 E : 1273 ~ 1373K

図 4 表面酸化物分離温度の検討



写真 1 表面状態の比較

A, B, E, F, H については, 同等の値が得られているが, 誤差が縮小していることから本法の方が, 分析値が安定していることが判る。

C については, 第 1 段階加熱で試料が溶解してしまい本法の方が低い値になってしまった。後に 973K~1073K という条件で, $37.7 \pm 3.5\text{ppm}$ という結果を得た。

D については, 分析値の安定度から見て, 本法の方が信頼できると考えられる。

G については Ni 被覆の影響が, 確認できた。写真 1 により, 試料が溶解し表面汚染以上の酸素が, 測定されたものと考えられる。

図 5 に Ni 被覆の有無における本法での酸素分析値を示す。各種重量における誤差は, 分析値 $\pm 3\text{ppm}$ 程度であった。H については, 図 6 に代表的な分析パターンとして示す。

I の標準試料については, 安定した値は得ているが, 分析値は従来法より高い。ただし, 前回⁴⁾の値は低濃度域の検量線で測定された値であるが, 本法での分析については, すべて一定の検量線を用いた結果ある。

J の自作した試料は, 前回⁴⁾で報告した方法(目的濃度になるように熱力学的に計算し, 溶銅中に CO/CO₂ 混合ガスを吹き込んで平衡させ, 除冷)で製作したものである。本法の方が安定した良好な結果が得られた。

異形の試料で表面が明らかに酸化や酸化物で汚染されているものでは, 機械研磨・化学研磨をできる限り行わないと, 酸化膜の厚み, 酸化物量などの問題が絡み通常より高くでてしまう。

4. 結論

本報告による銅の分析法では, 次のような結果が得られた。

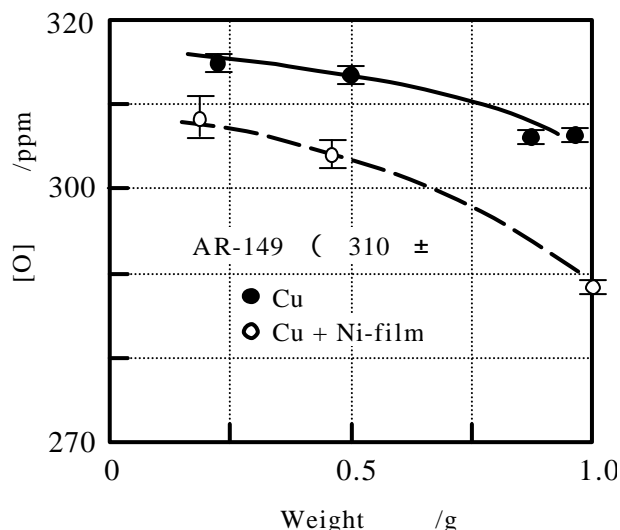


図 5 Ni 被覆の助燃効果

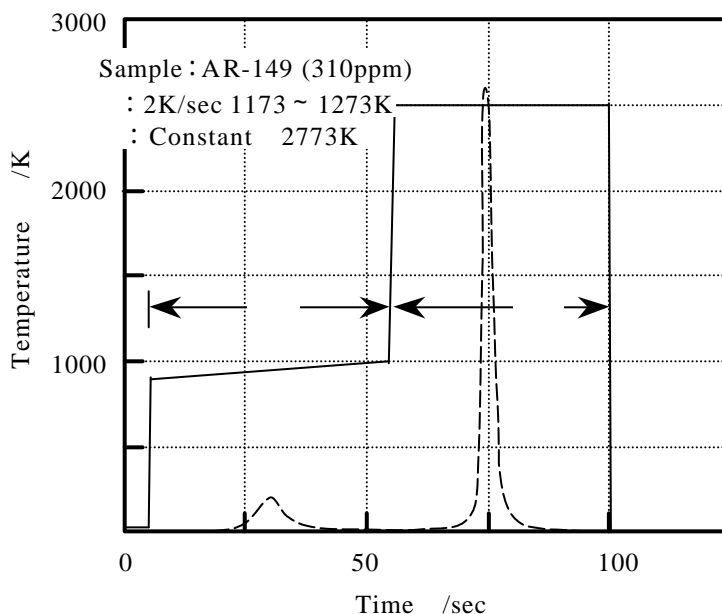


図 6 標準試料の本法による分析パターン

?? 従来の分析法のような化学研磨処理をして分析を行うような煩わしい操作を省くことが出来た。

?? 精度においては，従来のものよりやや安定度も高く信頼性があると思われる。

?? 第 1 段階加熱条件を試料の種類毎に調査・検討する必要がある。

?? 極端な表面酸化や酸化物の存在下では，表面酸化の除去の判定が難しく，ある程度の機械研磨は，やはり必要である。

?? 現在，標準試料の自主作製の検討を同時に進めているが，表 1 の高濃度の標準試料（B）と低濃度の標準試料（J）の推奨値は，両者とも吸い上げ急冷した試料を分析した時のものである。吸い上げ急冷した場合の方が除令した試料よりも熱力学的平衡の計算値に近い値で得られるが，分析値が安定しない。しかし，どちらの試料も除令した試料に関しては，本分析法で誤差の小さい安定した分析値が得られた。

?? 銅の標準試料の自主作製法として，前回⁴⁾ 紹介した固相 - 液相平衡の実験から，除令した試料の濃度を信頼できる標準試料で分析したり，推算できるようにすれば，この作製法が十分有効であることが推察できた。

以上の結果と検討をもとに希土類金属である Nd などについて，現在本法の応用を検討している。

Nd など融点が低く表面が酸化されやすい金属は，酸化物が試料そのものの融点より高い温度で，分解・還元される場合が多い。よって，表面汚染の酸化物と試料中の酸素，酸化物系介在物など明確に分離分析することは，現段階では難しいことが予測される。しかし，従来の方法と別法（数秒融点以上に加熱して表面の酸化物を還元する。その後通常分析をする）とによって第 1 段階の加熱法や助燃剤の投入法などの検討を行い，分析の可能性を探っている。

5. 参考文献

- 1) 加藤ら，日本鉄鋼協会高温プロセス部会超清浄鋼研究会報告 9-10（1998）
- 2) 村井ら，日本工業(株)研究開発本部
- 3) 非鉄金属精錬（製錬編 2）日本金属学会
- 4) 高井ら，機器・分析技術研究会報告 P-7，報告集 p.177-122（2000）