

X線マイクロアナライザーと光学顕微鏡による

70528

鋼中非金属介在物の分析*

佐々木 稔**・浜田 広樹**・曾我 弘**・神森 大彦***

Quantitative Analysis of Nonmetallic Inclusion in Steel

by X-Ray Microanalyser and Optical Microscope

Minoru SASAKI, Hiroki HAMADA, Hiromu SOGA, and Ohiko KAMMORI

Synopsis:

Oxide inclusions in a Fe-Cr-Ni steel sample were classified in four types; they are those composed of mainly silicate glass, wollastonite and silicate glass, dendritic crystals and silicate glass, and the aggregate of fine crystals. Main constituent phases were analysed by X-ray microanalyser to presume the chemical composition of the inclusions. In addition, a correction method for estimating the actual size distribution of spherical inclusions from that of sectional radii of the inclusions on polished surface of steel was investigated. This method was applied to microscopic analysis of the inclusion of each type in the steel sample.

These analytical results are discussed with relation to the steelmaking conditions.

(Received May 21, 1969)

1. 結 言

最近、X線マイクロアナライザーの鋼中非金属介在物に対する適用が進むにつれて、同一鋼材試料の中で組成が異なるいく種もの介在物の存在が明らかになってきた。こうした中で、それぞれの種の介在物の相組成を決め、さらに、物理的方法によつて種ごとに介在物の断面径あるいは断面積を測定して、介在物の粒度分布や含有率を推定する方法が試みられている^{1)~3)}。この結果は、製鋼要因と介在物の生成ならびに分布との関係を明らかにし、鋼材の品質を安定させる上で非常に役立つことが期待される。

さて、Fe-Cr-Ni系鋼材中の酸化物系介在物は、酸化クロム成分を含むMnO-Al₂O₃-SiO₂系の融液が固化して相生成が行なわれるために、微結晶を析出して組織の微細なものが多く、X線マイクロアナライザーによつて精度よく定量的に分析することが困難であり、また、顕微鏡による組成別分析もかなりむずかしいものとされている。

これを解決するために、本研究においては、鋼材の研摩薄片⁴⁾を用いてX線マイクロアナライザーならびに顕微鏡による非金属介在物の分析を行ない、良好な結果を得ることができた。さらに、測定された球状介在物の断面径分布を、真の粒度分布に近づけるための補正を試みたが、その結果は、著者の一人が先に報告した抽出分離

法⁵⁾による分析値とのかなりよい一致が見られた。以下に、これらの結果について述べる。

2. 実 験 試 料

実験試料は、Table 1に示すような組成のスラブから切り出したものである。これに隣接した切り出し材についての介在物の分離分析結果がTable 2であるが、抽出された小型の介在物には炭化物の混入が多いため、20μ以下のものの組成はここに示していない。分析した試料中の全介在物に対する抽出介在物(20μ以上)の量比については、ここでは一応両者に含まれる酸素量の比で推定することにした。なお、抽出分離物の化学分析は、Caについては原子吸光分析法⁶⁾、他成分は吸光光度法によつた。

3. 実験結果および考察

3.1 介在物の分類

一般に介在物の相組成は、介在物のもとの融液の化学組成と密接な関連をもつものであり、そこに相組成にもとづいて顕微鏡分析することの冶金学的意義がある。このような観点から、本試料で見い出された酸化物系介在

* 昭和43年9月本会講演大会にて発表

昭和44年5月21日受付

** 八幡製鉄(株)東京研究所

*** 八幡製鉄(株)東京研究所 工博

Table 1. Chemical composition of the steel sample.

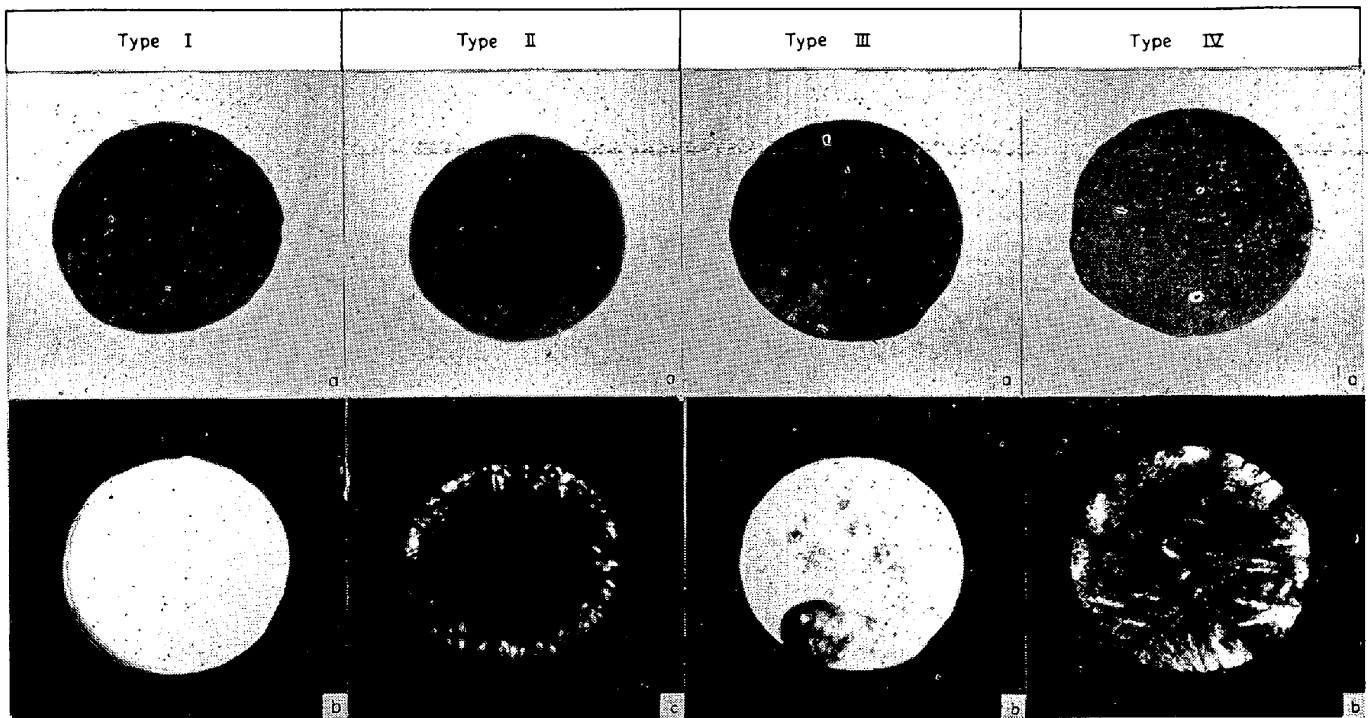
Ni	Cr	Cu	Mn	P	S	Si	C	O
9.0	18.55	0.12	1.08	0.027	0.006	0.76	0.058	0.0104

Table 2. Analytical results of the oxide inclusion by chemical extraction method.

Size (μ)	Chemical composition (%)							Oxygen content* (in steel, %)
	MnO	FeO	CaO	MgO	Cr ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	
>120	43	—	—	1	—	14	42	0.00048
120~70	23	—	16	1	12	10	38	0.00064
70~20	26	11	10	4	18	6	35	0.00113
<20	(Mixed with much of chromium carbides)							0.00815**

* Calculated value from the oxide content

** [Total oxygen] (%)—[oxygen contained in over 20 μ inclusions] (%)



a) Reflected light b) Transmitted light c) Transmitted light (crossed nicols)
Photo. 1. Microstructures of the typical inclusions. $\times 1000$ (1/2)

物の相組成について検討した結果、つぎの4種に分類することができた。

- I. silicate glass から成るもの。
- II. silicate glass の中に結晶質珪酸塩が析出しているもの。
- III. silicate glass の中に微細な樹枝状晶を析出しているもの。
- IV. 2種以上の微結晶が一様に混在するもの。

以下では、それぞれI型、II型、III型ならびにIV型介在物と仮称する。

これら4種の代表的介在物顕微鏡組織は、一括して

Photo. 1 に示した。

3.2 X線マイクロアナライザーによる分析結果

個々の介在物の化学組成の概略を知るためには、介在物中に占める主要な相の化学組成と各相の組成比を調べなければならない。そこで、I、IIおよびIII型では、それぞれ2~3個の介在物を選んで、主要な相であるsilicate glassを分析し、微細な不均一相を形成しているIV型では、介在物の断面をできるだけ広く平均的に分析するようにした。分析結果は、一括してTable 3に示した。

Table 3. Analytical results of the inclusions by X-ray microanalyser (%).

Inclusion	Analysed phase	MnO	CaO	MgO	Cr ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Ti ₂ O ₃	SiO ₂	Sum
I A	Silicate glass	10	30	6.0	0.9	15	0.7	33	96
I B	//	19	16	4.2	5.8	7.5	2.5	40	95
I C	//	23	8.5	6.2	6.3	6.3	3.6	41	95
II A	Silicate glass	15	24	5.2	3.5	7.3	1.5	39	95
II B	//	21	20	4.4	4.2	6.8	2.0	38	96
III A	Silicate glass	25	—	—	7.3	24	2.0	36	94
III B	//	23	—	—	7.2	25	1.9	35	92
III C	//	30	3.4	—	6.5	17	1.6	34	93
III D	//	30	—	—	12	14	2.4	40	98
IV A	Aggregate	42	0.7	—	12	—	0.4	35	90
(//)*	(//)	(42)	(0.6)	—	(11)	(—)	(0.4)	(33)	(87)
IV B	//	45	0.8	—	11	1.0	0.4	31	89
(//)*	(//)	(46)	(0.7)	—	(12)	(0.7)	(0.4)	(31)	(91)

* With the sample scanning method

3.2.1 I型介在物

大型の介在物3個を選んで分析したが、Table 3に見られるように、定量の合計値はいずれも95%を越して、良好である。I型はsilicate glassだけから成る単一相であるから、この分析値をもつて介在物の化学組成と見なしてよい。したがって、MnOとAl₂O₃が高い上にCaOとMgOもかなり多く含んでいるから、この種の介在物は、溶鋼中に懸濁しているslagの液滴と脱酸生成物がいろいろな量比で合体して形成されたものと考えられる。なお、10μ以下の微粒のI型介在物の10数個を半定量的に分析してみたが、いずれもTable 3のI Aの組成に近いものであつた。

3.2.2 II型介在物

介在物の周辺から析出している結晶質の珪酸塩を避けてsilicate glassを分析し、いずれもよい定量結果が得られた。このsilicate glassの組成とMnO-CaO-SiO₂系状態図をもとにして、光学異方性の結晶質珪酸塩はwollastonite solid solution (Ca, Mn)O·SiO₂と同定することができる。したがって、II型介在物の化学組成はここで分析されたsilicate glassの組成よりも、CaOとMnOがかなり高いものと考えなければならない。しかし、I型介在物とは成分的に大きな違いがあるわけではなく、CaOとMnOの量的な差が介在物の組織を変えているにすぎない。

3.2.3 III型介在物

分析した4個の介在物のうち、定量の合計値が100%よりかなりへだたつたものがあるが、これはsilicate glassの中に細かく析出している樹枝状晶を完全に避けきれなかつたことが原因と思われる。

樹枝状晶は、その大きさからいつて、X線マイクロ

アナライザーで定量することは不可能である。しかし、それを含む微小な部分からは、silicate glassに比べてCrが高く、またMnとAlは低く検出された。光学的性質を考え合わせるとMnO·Cr₂O₃にMnO·Al₂O₃を若干固溶したものと推定される。

この種の介在物の化学組成は、樹枝状晶がsilicate glassに比べて少量なので、後者の組成で考えてよい。I型およびII型と比較すると、CaOとMgOが減り、Cr₂O₃とAl₂O₃が増えている点に違いが見られる。このIV型介在物は、明らかに脱酸生成物である。

3.2.4 IV型介在物

Photo. 1-4)に示されるように、この介在物は、数μ程度の微結晶が複雑にいり混つたものである。薄片の透過光観察では、光学等方性の黄褐色透明の結晶と光学異方性の無色透明の結晶の2種が見いだされた。

X線マイクロアナライザーで定量可能な広さをもつ均一相部分は、この種の介在物で見当たらないが、介在物を構成している微結晶はほぼ一様に混在しているから、半定量値であつても介在物の化学組成を推定する上では役に立つはずである。そこで、介在物断面の数箇所を点分析して平均値をとる方法と、試料を動かしながら分析する試料走査法の2つを試みた。結果は、Table 3で見られるように、不均一相の分析であるため定量の合計値は100%より大きくへだたつてはいるが、両法による各成分の分析値にはほとんど差がない。これは構成粒子の混在状態の一様性を裏書きしており、この分析値をもとにして介在物の化学組成を推定することの妥当性を示すものである。

前述のIII型介在物に比べ、IV型介在物はAl₂O₃がほとんど含まれていないことが大きな違いであり、III型と

は異種の脱酸生成物であることがわかる。

なお、構成鉱物については、上述の光学的性質とX線マイクロアナライザーによる分析結果をもとに、光学等

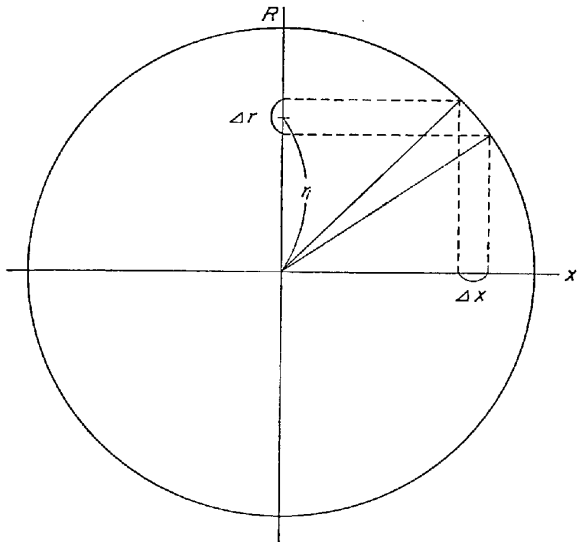
方法の黄色透明鉱物は $MnO \cdot Cr_2O_3$ 、光学異方性の無色透明鉱物は $MnO \cdot SiO_2$ と同定することができる。

3.3 顕微鏡による介在物の粒度分布測定

従来、球状介在物の粒度分布は、試料鋼材の任意の切断面における介在物の断面径分布で表示する方法が広く行なわれている。しかしながら、これが真の粒度分布を示すものでないことは明らかである。そこで、本研究においては、金属組織の研究分野で結晶粒度あるいは球状析出物の粒度分布を測定するために行なわれている線分析法やそのほか提案されているいくつかの方法³⁾⁹⁾を参考にして、含有量が少なく、かつ広い粒度分布を有するという鋼中非金属介在物の特殊性に立脚した方法を検討し、それにしたがって試料鋼材の介在物の断面径測定値を補正した。

3.3.1 球状介在物の観測される断面径分布の補正法

半径 R なる球体の中心に原点をおく XY 座標を考え、この球体を x 軸に垂直に一様に切つたとする。断面径 r_i がある小さな幅 Δr の間に現われる確率 $p(r_i) \Delta r$ は、Fig. 1 からわかるように、 x 軸上の小さな幅 Δx を切る確率に等しい。



R : actual radius, r_i : sectional radius
Fig. 1. Sectional radius of a sphere.

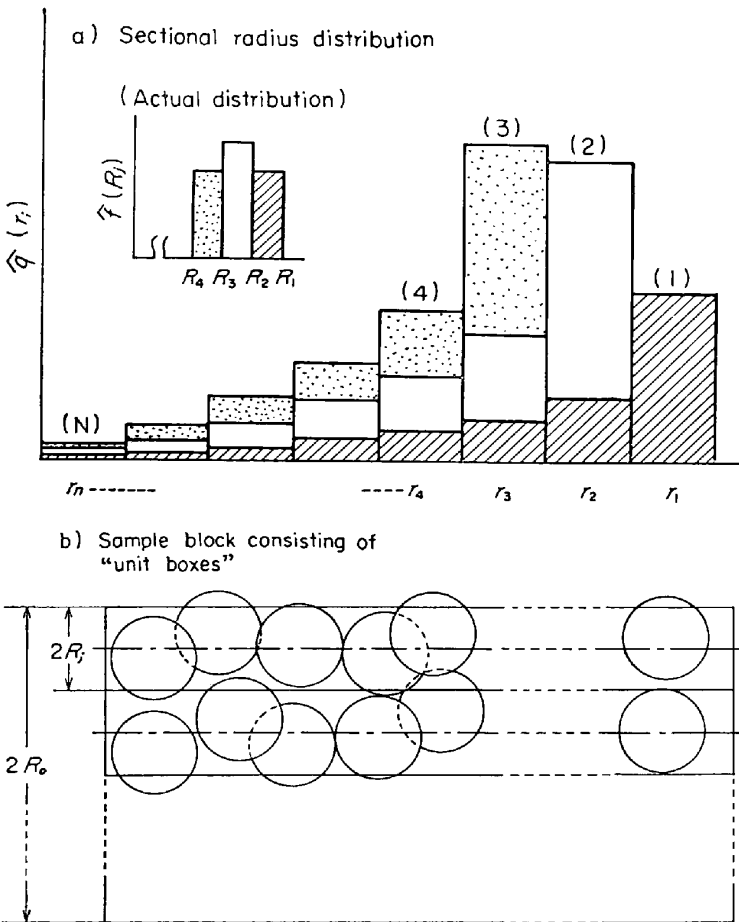


Fig. 2. Sectional radius distribution of the inclusion spheres in a steel sample.

$$p(r_i) \Delta r = \frac{\Delta x}{R}$$

Δx は

$$\Delta x = \sqrt{R^2 - \left(r_i - \frac{\Delta r}{2}\right)^2} - \sqrt{R^2 - \left(r_i + \frac{\Delta r}{2}\right)^2}$$

であるから

$$p(r_i) \Delta r = \frac{1}{R} \left\{ \sqrt{R^2 - \left(r_i - \frac{\Delta r}{2}\right)^2} - \sqrt{R^2 - \left(r_i + \frac{\Delta r}{2}\right)^2} \right\}$$

となる。ここで、 Δr が非常に小さければ、

$$p(r_i) dr = \frac{1}{R} \frac{r_i}{\sqrt{R^2 - r_i^2}} dr$$

と表わすことができる。

半径の分布はヒストグラムで表わすのが実用的なので、分布率を $\hat{p}(r_i)$ 、ヒストグラムの幅を Δ とすれば、 $\hat{p}(r_i)$ は

$$\hat{p}(r_i) = \int_{r_i - \Delta/2}^{r_i + \Delta/2} p(r_i) dr$$

で定義される。

つぎに、いろいろな半径の球状介在物が鋼材中に一様に分布しているときを考えてみる。鋼材のある断面にかかつて切られた介在物の中で、 R_j なる半径を有する介在物の分布率を $\hat{f}(R_j)$ この介在物に属する載円の半径の分布率を $\hat{p}_j(r_i)$ 、断面の全介在物について観測される半径 r_i なる載円の分布率を $\hat{q}(r_i)$ とする。Fig.

-2(a)には、真の分布が3本のヒストグラムで表わされる場合の、観測される断面径分布を示した。これからもわかるように、観測される載円半径の分布の1番目のヒストグラムでは、

$$\hat{q}(r_1) = \hat{f}(R_1) \cdot \hat{p}_1(r_1) \dots\dots\dots (1)$$

$$\therefore \hat{f}(R_1) = \frac{\hat{q}(r_1)}{\hat{p}_1(r_1)} \dots\dots\dots (2)$$

2 第目のヒストグラムでは、

$$\hat{q}(r_2) = \hat{f}(R_1) \cdot \hat{p}_1(r_2) + \hat{f}(R_2) \cdot \hat{p}_2(r_2) \dots\dots (3)$$

$$\therefore \hat{f}(R_2) = \frac{\hat{q}(r_2) - \hat{f}(R_1) \cdot \hat{p}_1(r_2)}{\hat{p}_2(r_2)} \dots (4)$$

同様に、N番目のヒストグラムでは、

$$\hat{q}(r_n) = \hat{f}(R_1) \cdot \hat{p}_1(r_n) + \hat{f}(R_2) \cdot \hat{p}_2(r_n) + \dots\dots\dots + \hat{f}(R_{n-1}) \cdot \hat{p}_{n-1}(r_n) + \hat{f}(R_n) \cdot \hat{p}_n(r_n) \dots (5)$$

であり、この中で $\hat{f}(R_{n-1}) \cdot \hat{p}_{n-1}(r_n)$ まではすでに求められているから、

$$\hat{f}(R_n) = \frac{1}{\hat{p}_n(r_n)} \left[\hat{q}(r_n) - \sum_{k=1}^{n-1} \hat{f}(R_k) \cdot \hat{p}_k(r_n) \right] \dots\dots\dots (6)$$

となる。すなわち、(6)式は、観測される分布 $q(r_i)$ と真の分布 $f(R_i)$ との関係を示すものである。

さて、上述のある断面にかかる球状介在物の分布率から、鋼材内での分布率を求めるために、それぞれの大きさの介在物ごとに、直径と等しい深さをもつ unit box を考える。たとえば、半径が R_j の介在物については、Fig. 2-(b)に示すように、深さ $2R_j$ なる直方体の box を仮定し、これらが高さ $2R_0$ に積み重ねられているものとする。そして、1つ1つの box について、box を2等分するように底面に平行な面で切つたとすれば、半径 R_j なる介在物球体の載円は、いずれか1つの box の断面にかならず現われることになる。仮定した box の1つの断面に現われる介在物の総数 s 個に対する、半径 R_j なる介在物 $s \cdot j$ 個の比が、すなわち上述の $\hat{f}(R_j)$ であるから、積み重ねた box 全体の中での半径 R_j の介在物の個数 S_j は、 $s \cdot \hat{f}(R_j) \cdot R_0 / R_j$ で表わされる。したがって、ブロック中の全介在物 S 個に対する割合 $\hat{F}(R_j)$ は

$$\hat{F}(R_j) = \frac{S_j}{S} = \frac{\hat{f}(R_j) / R_j}{\sum_{k=1}^n \hat{f}(R_k) / R_k} \dots\dots\dots (7)$$

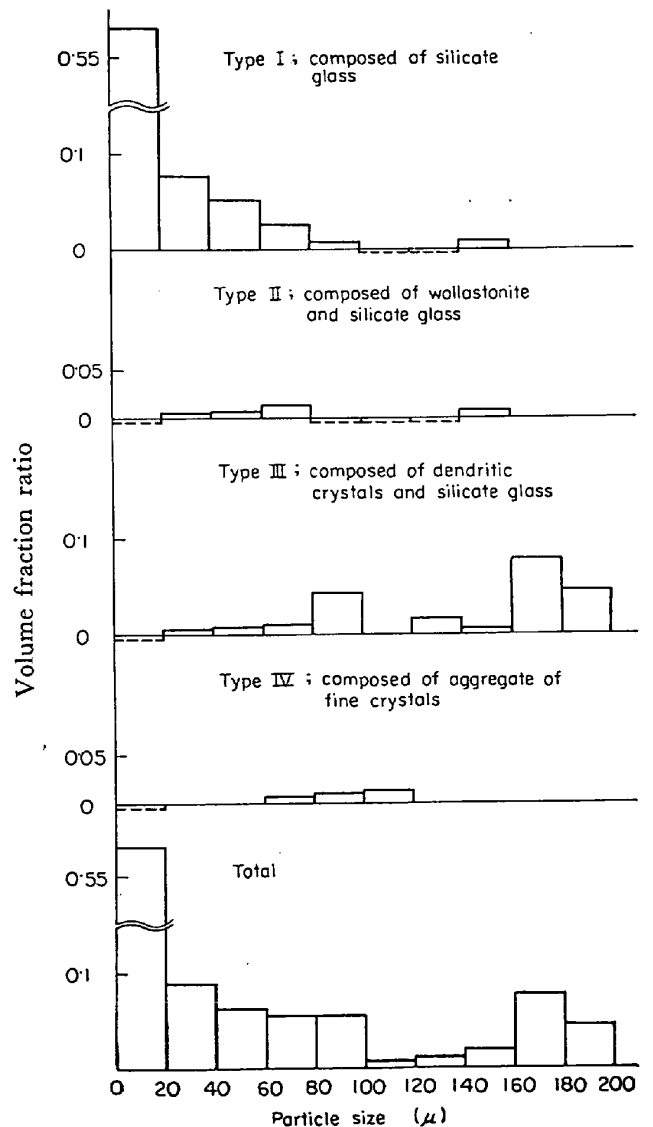
となり、同様にして体積率 $\hat{V}(R_j)$ は

$$\hat{V}(R_j) = \frac{R_j^3 \hat{f}(R_j)}{\sum_{k=1}^n R_k^3 \hat{f}(R_k)} \dots\dots\dots (8)$$

で示すことができる。

3.3.2 介在物断面径の測定と補正結果

さて、顕微鏡下で介在物の断面径を測定する場合、介在物の偏析の影響を少なくするために、試料鋼材のどれだけの面積について、どれだけの個数を測定するか、ということが問題になる。しかし、いく種かの鋼材について検討した結果では、それに関しての一般的な測定基準は求め難く、それぞれの試料鋼材における介在物の分散状態と粒度分布の形に応じて決めるしかなかつた。本試料では、介在物の粒度分布が微粒側に著しく片寄っており、また、中粒と粗粒の介在物は試料中での偏析が大きいので、種々検討の結果、 20μ 以上のものは板状試料の片面全部 (24cm^2) について約 450 個を、 $20 \sim 10 \mu$ のものは 5cm^2 について約 130 個を測定した。 10μ 以下は、JIS 法に準じ 400 倍で 60 視野を調べた。その個



(Dotted line: negative value originated from the inaccuracy in classifying the inclusions)

Fig. 3. Results of microscopic analysis of the four types inclusions in the steel sample.

数は約 400 個であった。

測定された断面径分布を、付記に述べる方法で補正した結果が Fig. 3 である。図中に点線で表わしたヒストグラムは、介在物の種が厳密に分類して測定されないことに基因する、負の計算値であるが、いずれも 0.005 以下の小さな値にすぎない。

この結果を見ると、I 型介在物が圧倒的に多く、しかも微粒側に著しく片寄った分布をしているのに対し、II、III および IV 型は、20~100 μ の間に少量存在するにすぎない。しかし、120 μ 以上には、III 型介在物を主体とした高い山が見られ、脱酸生成物である III 型介在物が測定断面に偏在していたことを現わしている。一方、隣接した切り出し試料の分離分析における粒度別の酸素量 (Table 2 参照) と比較すると、120 μ 以上の大型介在物の偏析を考慮すれば、粒度分布の傾向は両者よく一致するといえよう。また、粒度別の組成を検討すると、抽出分離分析において、120 μ 以上の分離残査が少量のために含有量の少ない Cr_2O_3 は定量されなかつたこと、70~20 μ では介在物の silicate glass に析出している金属鉄が同時に分析されたことを考えれば、各種介在物の XMA 分析値から推定される粒度別の化学組成は、分離分析値と矛盾しない。

以上のごとく、介在物の分布と生因を検討して行く上で、X線マイクロアナライザーを併用した組成別の顕微鏡分析は、非常に有効であることが明らかになった。

4. 結 言

(1) Fe-Cr-Ni 系鋼試料中の非金属介在物をその微視的組織の特徴にもとづいて分類するとともに、主要な構成相を X線マイクロアナライザーで分析してそれぞれの介在物の化学組成を推定し、分類した介在物と製鋼要因との関連性を明確にした。

(2) 鋼材の任意の断面に現われる球状介在物の断面径分布から、真の粒度分布を推定する方法を検討し、本試料中の介在物の顕微鏡分析に適用した。得られた結果は、抽出分離法による介在物の粒度分布ならびに粒度別化学組成とのよい対応を示した。

文 献

- 1) D. A. MELFORD and K. R. WHITINGTON: "Optique des Rayons X et Microanalyse" Ed. by R. CASTAING, (1966), p. 497 [Hermann]
- 2) J. A. BELK: J. Iron Steel Inst., Special Report, No 77 (1963), p. 25
- 3) G. A. RATZ: Metal Progress, 94 (1968) 2, p. 153
- 4) M. SASAKI, T. TAKAHARI, and H. HAMADA: Trans. ISIJ, 8 (1968), p. 230
- 5) 神森, 田口, 滝本: 日本金属学会講演概要 (第61回, 札幌), (1967), p. 241
- 6) 神森, 田口, 吉川: 日本化学会講演予稿集 II (第21回, 大阪), p. 929
- 7) F. P. GLASSER: J. Amer. Ceram. Soc., 45 (1962), p. 245
- 8) 近藤: 金属学会誌, 11 (1947) 9, p. 17
- 9) M. F. ASHBY and R. EBELING: Trans. AIME, 236 (1966), p. 1396