

## 技術資料

## 鋼中非金属介在物の同定法\*

佐々木 稔\*\*・田口 勇\*\*

## Identification of Nonmetallic Inclusion in Steel

Minoru SASAKI and Isamu TAGUCHI

## 1. 緒 言

溶鋼の脱酸過程においては、酸化物成分、硫化物成分を含む融体や固体が滴状あるいは粒状に生成し、一部は浮上分離してスカムとして分離されるが、相当数がそのまま残留する。そして、凝固後の鋼塊中に、これらは、酸化物、珪酸塩、アルミネート、硫化物の1種、ないしは2種以上から成る微小な非金属相を形成する。圧延、加工の過程で、個々の非金属介在物は形状や鉱物組成を変え、成品鋼材の中に生成原因の突きとめ難い異物として現われる。

こうしたことから、非金属介在物の同定は非常に重要なものとして考えられ、同定技術の向上、開発に関しては大きな努力が払われてきた。鋼中にあるままの状態では介在物を同定する方法は、長い間鉱物学的手段がその中心を占めていたが、一般の冶金研究者、技術者がこれによつた場合には、同定に絶えず不確かさが残り、かならずしも問題解決の決定的手段とはならなかつた。ついで、X線マイクロアナライザーが介在物の同定に利用されるにおよび、10年近くの比較的短い期間に、同定に関する問題点はほとんど解消したかに見える。しかしながら、一方では自動的な分析装置の発達があり、鋼中の介在物の同定は、成因別、あるいは鋼材の性質との関連で分けられた種別の分析へと発展可能な段階にきている。さらに、化学的方法で抽出した介在物の分析も、化合物の種ごとの分析に変わりつつあり、両者あいまって、介在物の組成分析法の確立に進んでいくのではないかと考えられる。

本稿では、とくに最近数年間のわが国を中心とする関連文献をもとに、著者らの研究所で行なわれた研究結果を紹介しながら、こうした問題について考察してみたい。

## 2. 抽出しない非金属介在物の同定分析

この章では、鉱物学的同定法、X線マイクロアナライ

ザーによる同定技術上の問題点、介在物の“型”別分析の可能性と結果の意味について述べる。

## 2.1 非金属介在物の鉱物学的同定法

光学顕微鏡を用いて非金属介在物を構成する鉱物の光学的性質を調べ、鉱物を同定する方法は、不確かさが残る、あるいは熟練を要するなどの点から、かならずしも高い位置において考えられているとはいえない。しかし、SNOW<sup>1)</sup>も述べているように、それが適切に使われるならば、介在物を同定しておおよその量を推定するのに大きな助けとなり、また、X線マイクロアナライザーでさらに詳しく調べるための、代表的介在物の選択にも役立つものである。

介在物を光学的方法で同定することに関しては従来より多くの文献があるが、これらの大部分は鉱物の光学的性質のはん雑な測定をもとにしているため、一般の冶金研究者、技術者が活用できるものとはいえない。むしろ、光学顕微鏡で介在物を観察する上での要点の解説と、よく整理、編集された介在物の標準写真があれば、その方がはるかに実用的である。

そうした解説論文としては、最近ではSNOW<sup>1)</sup>やSCHRAEDER<sup>2)</sup>のものが挙げられるが、前者が利用する上で便利である。ここでは、著者らの研究所において従来より顕微鏡観察の要項としているものを紹介するとともに、介在物を標準写真化していく上で重要な点についての著者らの考えを述べてみたい。

## 2.1.1 光学顕微鏡による観察法

## イ. 色

鋼中に介在物として現われる鉱物は、反射色と透過色がわかれば、鉱物種はほとんど決めることができる。しかし、透過色が調べられるのは、抽出した介在物ないしは薄片にした介在物においてであり、通常の研磨試料では反射色が観察されるにすぎない。

同定の対象となる酸化物系、硫化物系介在物の構成鉱

\* 昭和46年3月26日受付 (依頼技術資料)

\*\* 新日本製鉄(株)基礎研究所 工博

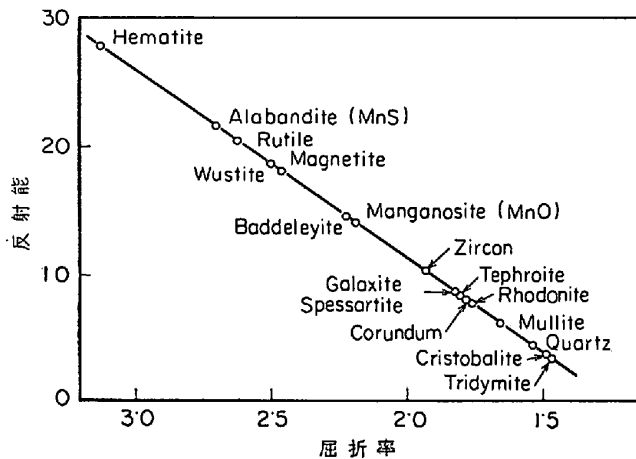
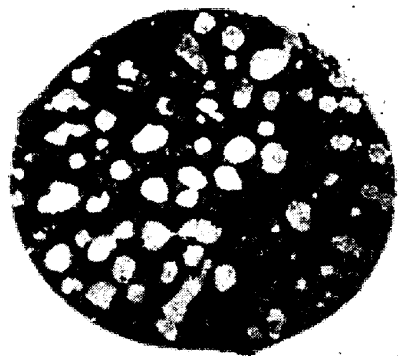
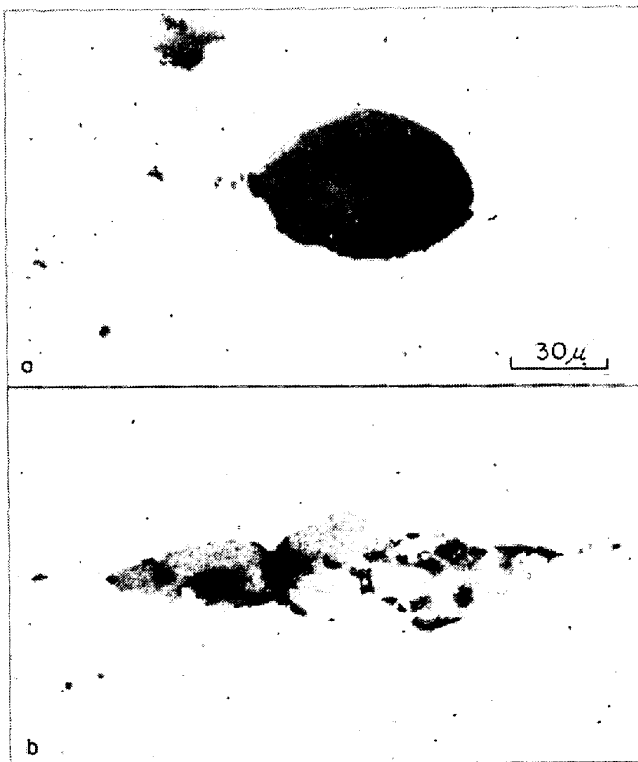


図1 介在物として現われる鉱物の反射能<sup>1)</sup>



暗灰色微粒: galaxite, 灰色粒状: manganosite

写真2 “浮き彫り”の度合にもとづく微粒鉱物の同定



a) MnO 79%, FeO 21%, b) MnO 11%, FeO 50%

写真1 MnO-FeO 固溶体の反射色の変化

物は、一般にはわずか 10 数種である。主要な鉱物の反射能と屈折率の関係は図1に示した。もつとも反射色の明るい鉱物は alabandite MnS であり、反対に暗い鉱物は quartz, cristobalite, tridymite である。しかし、加工材中には非晶質珪酸塩が存在し、これがいちばん暗い灰色を呈する。問題は固溶体をつくる鉱物で、リムド鋼によく見られる MnO-FeO 固溶体は、FeO の固溶量に応じてやや暗い灰色から灰色、やや明るい灰色へと順次変わっていき、最後に白灰色となる。その例を写真1に示した。このほか、MnS-FeS, aluminat-chromate 固溶体などがあるが、前者においては灰色から明灰色

に、後者では暗灰色からやや明るい灰色に変わる。

ロ. 形

ここでいう形は、介在物のそれではなく、介在物を構成する鉱物の結晶の断面の形のことである。介在物融液から生成した初晶の鉱物が、数多くの結晶においていろいろな断面が出ている場合には、その鉱物の結晶系を推定することも可能である。しかし、介在物融液の化学組成や鋼塊、スラブの冷却速度などが条件になって、初晶鉱物が明瞭な晶癖を示さないことが多いので、結晶の断面の形はあくまでも同定の一資料となるにすぎない。

外形を調べる上でいま一つ重要なことは、結晶の混在状態に注意することである。これから介在物を構成する鉱物の晶出順位を把握したあと、状態図を利用して鉱物を同定することができるからである。

ハ. 硬さ

他のいろいろな性質を測定して鉱物を同定しようとする場合には、目的とする鉱物の硬さは、共存する他鉱物との比較において知るだけで十分である。検鏡試料の研磨方法とバフ仕上げの程度を考慮した上で、すでに種類がわかっている周囲の鉱物から、目的の鉱物がどの程度“浮き彫り”にされているかを調べるならば、その鉱物が非常に小さな粒子であっても、正しく同定することができる。写真2に示した、manganosite ならびに珪酸塩鉱物と共存する微粒の galaxite の同定が、その好例である。

ニ. 透明度

顕微鏡下の介在物の厚みが比較的薄い場合には、裏側の地鉄から反射して返ってくる光の明るさから、その鉱物の透明度が高いかどうかを観察することができる。しかし、この観察が重要なのは、反射光下でかなり暗い灰

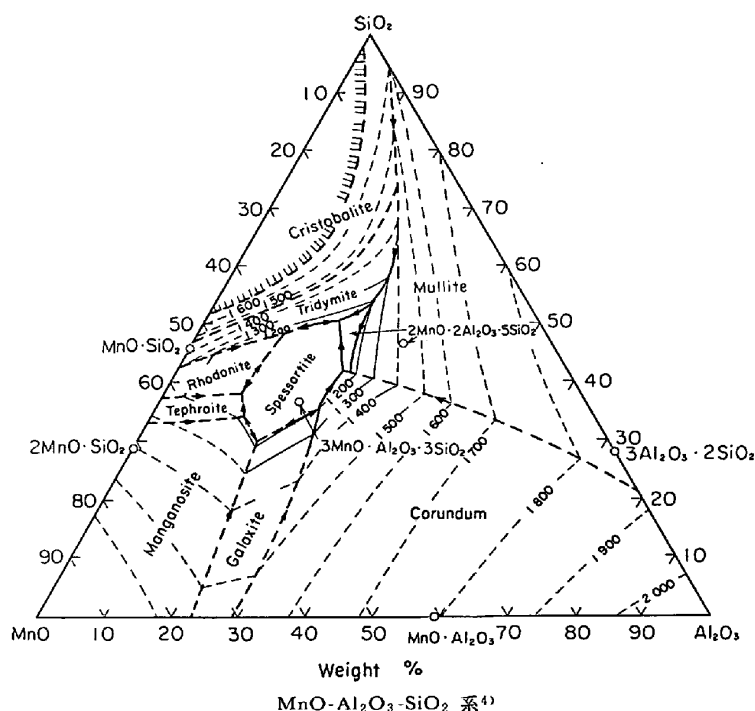


図2 介在物の同定における状態図の利用

色の均一相に見える介在物において、地鉄からはね返る光が弱い、あるいはほとんどない場合である。このような介在物はいく種かの極微粒の鉱物から形成されているので、X線マイクロアナライザーによる分析結果と合わせて同定しなければならない。

ホ. 光学的等方性と不等方性

投射された光の一部が裏側の地鉄で反射して返つてくるとき、反射偏光を観察して光学的に不等方性の結晶を検知できることがある。介在物として現われる鉱物の多くは光学的に不等方性なので、この観察は一般に効果のあるものではないが、結晶の断面の形が不整暗な灰色鉱物がスピネルか珪酸塩なのかを区別するような場合には役立つ。

ヘ. 介在物の外形

圧延材中の介在物で、一つの介在物がただ1種の鉱物より成る場合、あるいは初晶鉱物の1個の粒子でその介在物の大部分が構成されている場合には、その鉱物の変形能が同定の有力な資料となりうる(写真1-a参照)。変形能の大きなものとしてはMnS-FeS固溶体や非晶質珪酸塩、小さなものとしてスピネルやmanganositeなどが挙げられる。ただし、均一相のように見えるが実際は2種以上の極微粒鉱物から成る介在物は、圧延時に大きく変形するから注意しなければならない。

2.1.2 介在物の標準写真化

鋼塊、スラブ、製品に現われる代表的介在物の検討結果は、標準写真化しておくことにより、その後の介在物

の調査をきわめて容易にする。わが国においても、かつて学振製鋼第19委員会によって鋼中の非金属介在物写真集<sup>3)</sup>が出版され、同定技術の普及に大きな貢献をした。

標準写真化していく上で重要な点の一つは、介在物の組織の形成過程が説明されていることである。たとえば写真2の介在物の例では、介在物融液から初晶としてまず少量のgalaxiteが晶出し、ついで、manganositeが生成し、最後にこれらの初晶鉱物粒子の間隙を埋めて共晶部が形成されている。関連する状態図を使つて共晶部の鉱物組成が推定できるだけでなく、もとの介在物融液の組成(これが製錬の上から重要な意味をもつのであるが)が、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>分を少量含んだMnO-SiO<sub>2</sub>系であることがわかる(図2)。

なお、介在物の組織を明確にする上で、薄片にした試料の透過光観察<sup>5)</sup>はきわめて有効である(次節参照)。いく種かの微粒の鉱物が混在していても、透過光で観察すれば、それぞれの鉱物もつ特有の透過色から粒子の混在状態は一目でわかり、組織の形成過程を解析することが非常に容易になる。代表的介在物の標準写真に併せ用いれば、その利用効果をいつそう高めることができると著者らは考えている。

2.2 X線マイクロアナライザーによる非金属介在物の同定

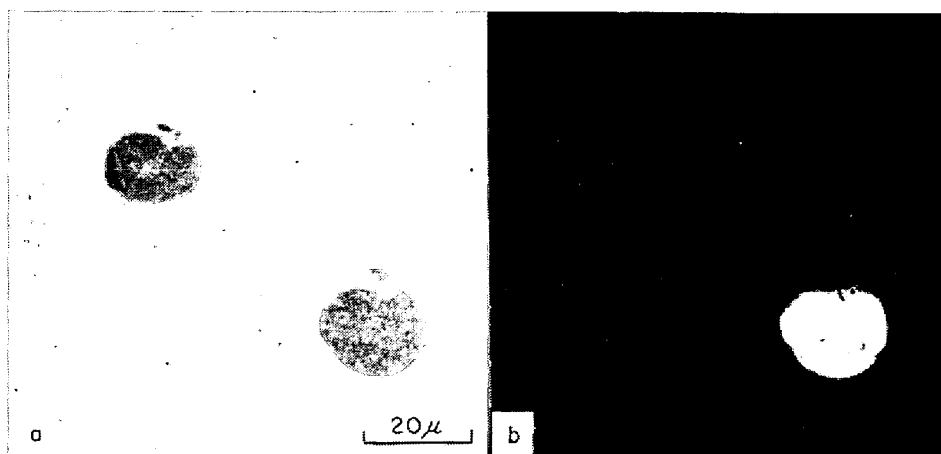
前節で述べたように、介在物の構成鉱物は、ほとんどの場合光学顕微鏡観察によって正しく同定することができる。しかし、X線マイクロアナライザーを使用した場合には、含有元素の分布が視覚化され、構成相の化学組成が決められるので、光学顕微鏡は、どうしてもその補助的な位置におかれざるを得ない。

X線マイクロアナライザーによる介在物の研究は、KIESLING<sup>6)</sup>らの報告が、研究対象の広さと水準の高さからもつともよく知られている。比較的最近では、TENENBAUM<sup>7)</sup>による低炭素鋼の介在物の総括的な研究、BOJARSKI<sup>8)</sup>らの軸受鋼の介在物に関する報告などがある。わが国においては、リムド鋼やステンレス鋼中の介在物の研究結果が、かなり多く発表されている<sup>9)~13)</sup>。

介在物の同定にもつともよく利用されるのは特性X線の走査像であるが、発生する各元素の蛍光をカラー写真に撮影する方法もまた、元素の分布がより効果的に視覚化されているという点で重要である。これに関し、加藤ら<sup>14)</sup>は、さらに、1枚の写真にいく種類もの元素を納める新しい手段を開発している。

表 1 X線マイクロアナライザーによる非金属介在物の分析結果

写真	介 在 物 被 分 析 相	酸 化 物 (%)							
		MnO	FeO	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	S	合 計
3	右 側 粒 子	72	29	—	—	—	—	—	101
	左 側 粒 子	65	43	—	—	—	—	—	108
4	灰 色 部	68	25	—	—	—	—	1.5	94
	暗 灰 色 部	65	20	—	2.4	—	17	—	104
	微 粒 凝 集 部	06	16	—	4.3	—	12	1.0	93
5	(点 分 析 法)	45	—	0.8	1.0	11	31	—	89
	(試 料 走 査 法)	46	—	0.7	0.7	12	31	—	91



a) 反射, b) 透過

写真3 “厚み”の薄い介在物(薄片試料, 厚さ 10 $\mu$ )

さて、X線マイクロアナライザーによる介在物の同定は、最終的には、各構成鉱物の化学組成の決定にまで進まなければならない。定量分析の一般的な注意事項については他の解説論文に譲り、ここでは鋼中の非金属介在物を分析する場合の問題点を述べてみたい。

試料に照射された電子は、試料内に拡散し試料物質を励起して1次X線を発生するが、そのX線源の“有効な大きさ”(試料内で全X線強度の99%が発生する範囲)は、介在物として現われる鉱物では数 $\mu$ と考えなければならない。これは、分析される相が、試料表面直下に少なくとも数 $\mu$ の大きさで存在する必要があるということである。一方、鋼中の非金属介在物はしばしば微小なものが調査の対象となり、また、構成鉱物粒子が小さいことが多い。そのため、分析個所が正しく選定されなかつたり、混在相を分析したりすることがある。こうした場合の分析値をいかに評価すべきか、例を挙げて説明しよう。

#### イ. “厚み”の薄い介在物

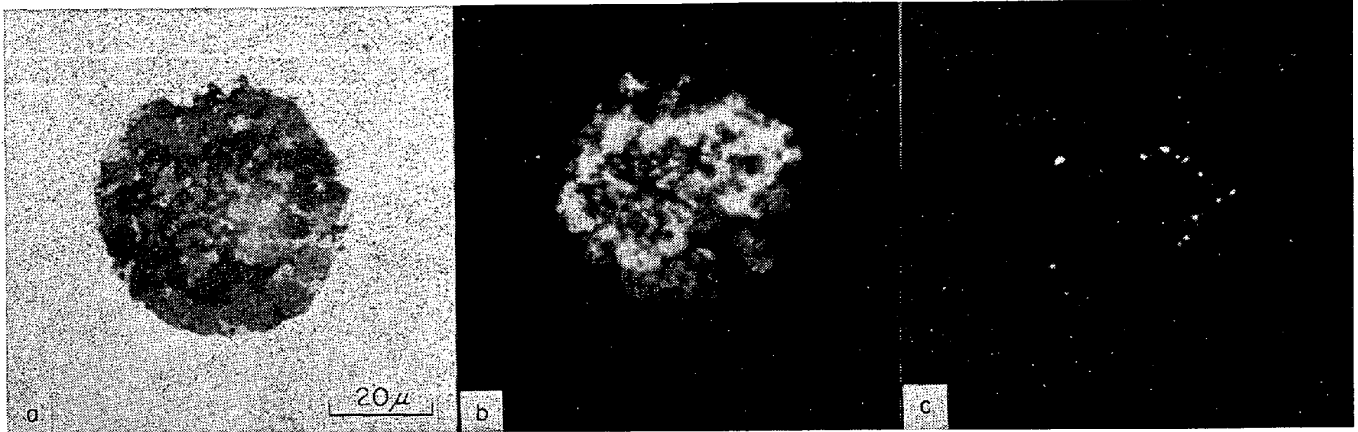
写真3に、厚さ10 $\mu$ の薄片試料の反射、透過写真を示したが、反射で見られる2個の介在物の断面径はほと

んど同じ大きさなのに、左側のものは光を透過していない。これは厚みが10 $\mu$ 以下であることを現わしている。反射灰色鉱物は(Mn, Fe)Oであるが、金属元素のMnとFe(介在物の分析では酸素のような超軽元素の定量分析は通常行なわれない)を分析したあと酸化物に換算した値を、表1に示した。厚みの薄い左側の介在物では、酸化物の合計値が100%を大きく越えている。明らかに、裏側の地鉄と一緒に分析されたもので

ある。十分な厚みのある相、すなわち数 $\mu$ 以上の均一相部分を分析することが、介在物構成相の化学組成を決める上で不可欠の条件である。

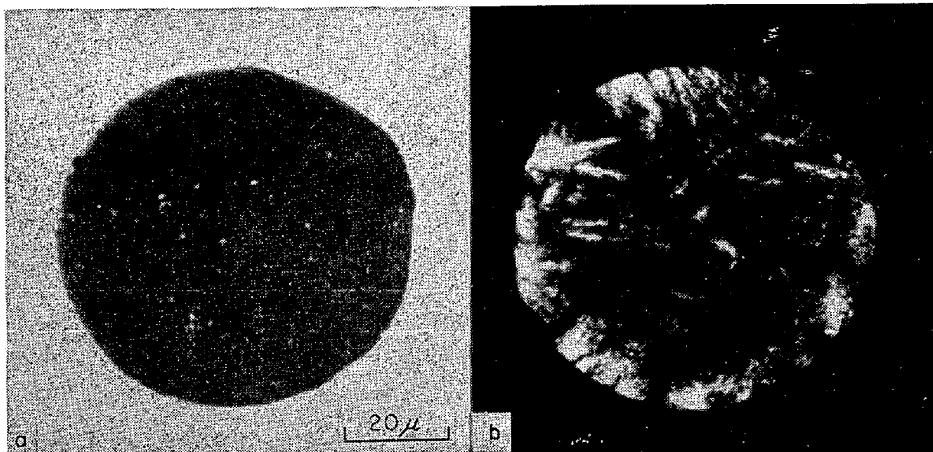
#### ロ. 混在相の分析値の評価(その1)

対象とする介在物中に、適当な分析個所の存在しないことはしばしばあり、他方、構成鉱物の同定のためにあえて混在相を分析しなければならない場合もある。X線マイクロアナライザーによる混在相の定量分析は、特別な場合<sup>15)</sup>を除いて、一般には不可能である。混在相の分析値は非常に有用な情報を与えてはくれるが、分析値の評価には十分な注意を払わなければならない。写真4はリムド鋼塊中の介在物である。参考のために透過の写真も示したが、直交ニコル下の観察で複屈折率の大きな珪酸塩鉱物のあることがわかる。反射光で灰色と暗灰色の鉱物、ならびに中央の微粒凝集部について分析した結果は、表1に示した。灰色鉱物は明らかに(Mn, Fe)Oであるが、Sが同時に分析されている。しかし、これは(Mn, Fe)Oに硫化物が固溶しているのではない。介在物の断面では灰色鉱物粒子はかなり大きく見えるが、粒子の間に硫化物が介在していて(透過光観察ではその



a) 反射, b) 透過, c) 透過直交ニコル

写真4 微粒子の混在相(1)



a) 反射, b) 透過

写真5 微粒子の混在相(2)

状態がよくわかる), 同時に分析されたものである。この分析値からは,  $(\text{Mn}, \text{Fe})\text{O}$  と  $(\text{Mn}, \text{Fe})\text{S}$  の混在していること,  $(\text{Mn}, \text{Fe})\text{O}$  のおおよその化学組成を推定(硫化物の混在量が少ないので)することができるだけである。暗灰色鉱物も, 一見, 定量可能な大きさをもつているように思われる。各成分の定量値の合計も 104% であり, 定量の信頼性もかなり高いように考えられる。しかしながら,  $\text{MnO}$  と  $\text{FeO}$  の和が 85%,  $\text{SiO}_2$  が 17% という値は, 透過直交ニコル下での観察結果から予想される tephroite (理論組成は  $\text{MnO}$  70.2%,  $\text{SiO}_2$  29.8%) の組成とは大きな隔りがある。これも, やはり,  $(\text{Mn}, \text{Fe})\text{O}$  と tephroite の混在相が分析されたものである。最後に, 介在物中央の微粒凝集部は,  $(\text{Mn}, \text{Fe})\text{O}$  と  $(\text{Mn}, \text{Fe})\text{S}$  のほかに, 含  $\text{Al}_2\text{O}_3$  鉱物として galaxite, spessartite, 非晶質珪酸塩のいずれかが混在しているが, 分析値だけでその鉱物種を決めることはできない。このような場合には, 状態図と試料鋼材の履歴が, 同定の有力な助けとなる。まず, tephroite が共存するので, 前

掲の  $\text{MnO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  系状態図(図2)から, galaxite の存在は否定される。Snow は, この系の spessartite 領域にある組成の融液は, 固化する際に非晶質になりやすいことを示しているが, それは圧延材のように急速に冷却された試料で存在するのであり, この鋼塊試料では, 結晶化して spessartite になっていると考えなければならない。混在相の定量分析値は有力な情報をもたらすが, 同定に際しては他の資料も利用して総合的に判断する必要がある。

#### ハ. 混在相の分析値の評価(その2)

いま1つの例を, ステンレス鋼中の介在物について述べてみる。Fe-Ni-Cr 系鋼に現われる酸化物系介在物は, 一般に微結晶から成るものが多く, また, 酸化クロムを含む多成分系の状態図に信頼のおけるものがないため, 構成相の同定が非常に困難である。写真5はスラブ材中の介在物で, 反射光では地鉄との境界面から中心に向かって細長く成長している暗灰色鉱物と, 介在物の大半を占める微結晶混在相が観察される。透過光では, 混在相

は無色ならびに黄色の結晶から成っており、それぞれ光学等方性、光学異方性であることがわかった。この混在相について、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二つを試みた。結果は表1に示されているが、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示すものと考えられる。分析結果から、混在相には珪酸塩が存在し、その珪酸塩鉱物が、初晶の暗灰色鉱物と合わせて、rhodonite  $\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$  であることが容易に同定される。一方、含クロム鉱物が何であるかは、この分析値から直接に決めることはできない。薄片試料の透過光観察でわかった黄色の光学等方性の結晶がそれに相当するので、Mn-Cr-O系で等軸晶系に属する鉱物（たとえば  $(\text{Mn}, \text{Cr})_3\text{O}_4$ ）という推定がなされるだけである。しかしながら、この場合は、介在物の大部分を占める混在相のおおよその組成がわかって、介在物もとの融液の化学組成を知りたいという冶金学的な目相を達したのであるから、これ以上の厳密な同定を行なう必要はないものと思われる。

以上、介在物の同定を目的とした場合、X線マイクロアナライザーはきわめて有効な手段であるが、複雑な相の同定に際しては、それを過信して解析を誤まることのないよう、いくつかの注意すべき点を述べた。

### 2.3 非金属介在物の“型”別分析法

#### 2.3.1 “型”の自動的な判定法

介在物の構成鉱物が正しく同定されたあとは、主要鉱物の種類や鉱物の組み合わせ、さらに加工材においては介在物の外形などから、介在物の“型”を決めることが行なわれる。介在物の含有量と粒度分布を“型”別に知ることにより、はじめて、介在物の生成が製鋼要因との関連において、また、介在物の分布が加工材の機械的性質との関連において、全体的にとらえられる。これは、非破壊で行なう、鋼中の非金属介在物の一種の組成分析である。

このような分析を行なうためには、介在物を“型”別に自動的に判定し、かつ、介在物の偏析の影響が現われないよう、研磨試料の広い面積にわたって早い速度で走査できる分析装置が必要である。装置として商品化されているものには、普通光学方式により投射した光に対して介在物の“型”ごとに反射能が異なることを利用する(QTM顕微鏡<sup>16)</sup>、TI-Higler automatic inclusion classifier<sup>17)</sup>、AMEDA顕微鏡<sup>18)</sup>など)、照射した電子線の反射率の差を利用する(Vickers automatic inclusion classifier<sup>19)</sup>)方法があり、また、同じように電子線を照射して構成元素から発生する一次X線を利用する方法<sup>20)21)</sup>

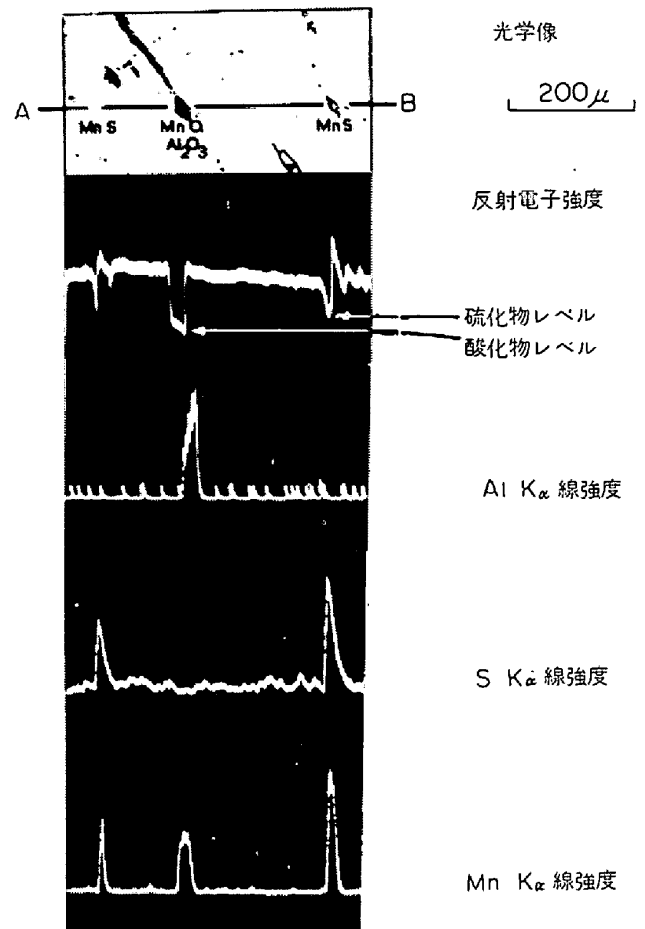


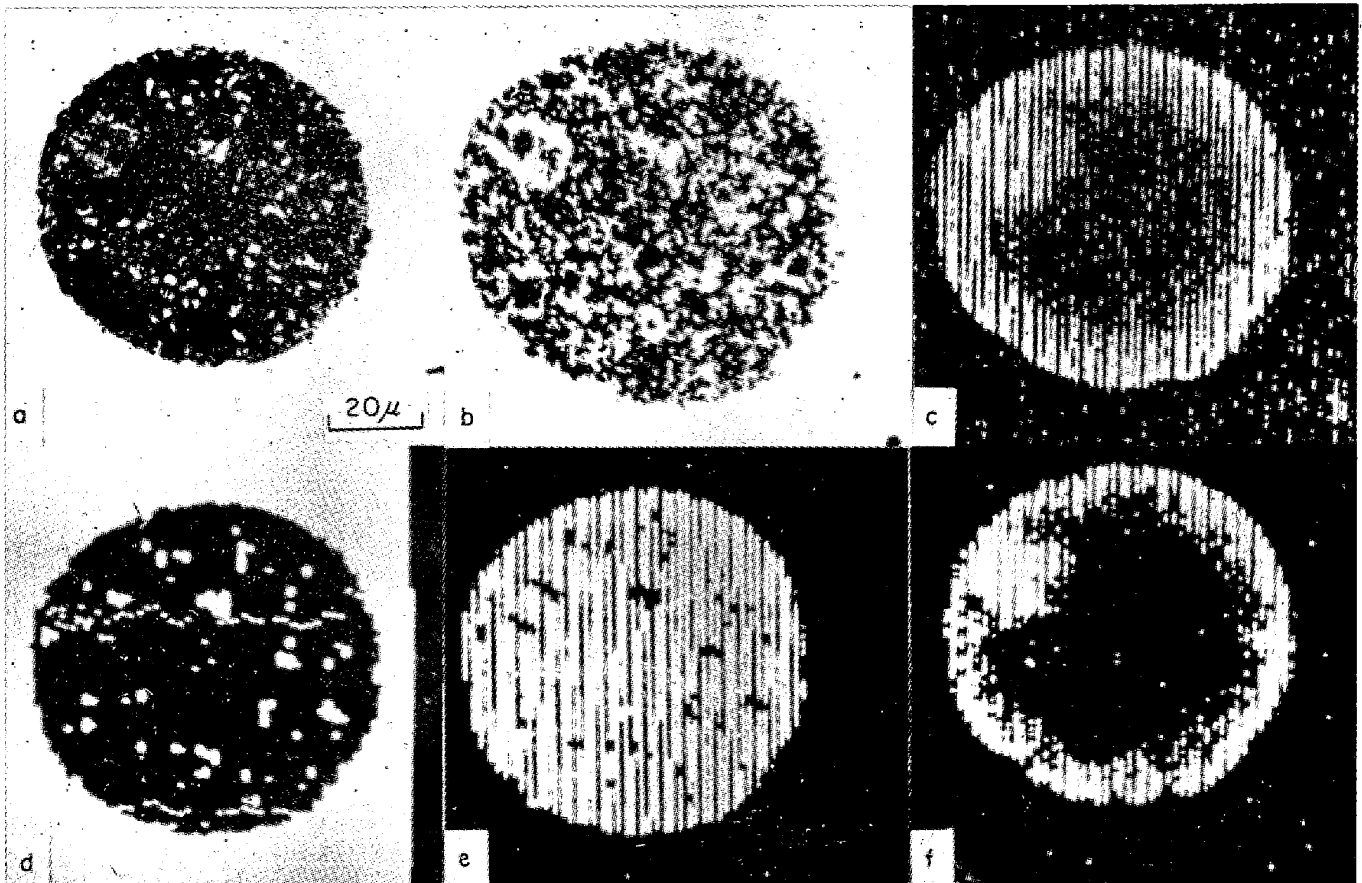
写真6 電子の反射率あるいは含有元素のちがいに  
もとづく介在物の自動的判別法<sup>20)</sup>

も報告されている。

QTM顕微鏡の適用性については多くの検討結果が発表されているが<sup>22)</sup>、わが国においては村上ら<sup>23)</sup>が報告している。いろいろな倍率において、介在物のコントラストが“型”別にシャープに現われるよう調節することが、操作の要点だといわれている。

照射した電子の反射率は物質の平均原子番号に関係するので、たとえば写真6のgalaxiteとalabanditeの場合は、両者の反射電子の強度がちがうことから、自動的に区別することができる。さらに、AlとSの特性X線を利用するならば、2種の介在物の区別はいつそう容易となる。

しかしながら、このような定性分析的な方法で、混在相をなす介在物を判別することはできない。構成相の含有量にもとづいて分類しようとするれば、各相の定量を行なわなければならない。相別の定量は面積率の測定でもつてなされるから、これもまた、コンピューターと結んだX線マイクロアナライザーによつて可能である。それに関連した例として、写真7に、主要元素の含有量に応じて、介在物の“phase image”を求めた結果を示した。



a) 光学像, b) Cr Kα 線走査像, c) Mn Kα 線走査像, d) Cr 含有量 65% 以上の部分, e) 同じく 40% 以下の部分, f) Mn 含有量 2% 以下の部分

写真7 含有元素量のちがいにもとづく介在物構成相の自動的判別法<sup>21)</sup> (X線マイクロアナライザーによる)

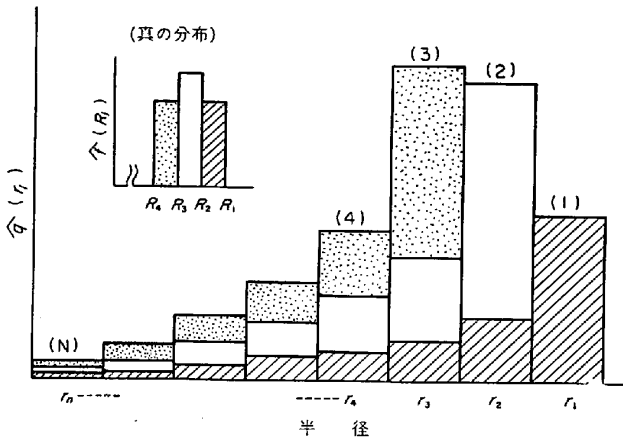


図3 ある断面に現われる球状介在物の観測される半径分布 (断面にかかる介在物の真の半径分布が3本のヒストグラムで表わされる場合)

設定したある基準量以上の Cr, あるいは Mn を含む部分が表示されており, こうした部分の面積率が自動的に計算されるならば, “型” 別の分類が非常に正確になることがわかるであろう。

2.3.2 介在物の“型”別粒度分布の推定

介在物が“型”別に自動的に分類されると, つぎには

介在物の形状をモデル化して考え, 球体ならば半径, 回転楕円体ならば長径あるいは短径を介在物の“型”別に測定して, その分布から介在物の真の粒度分布の推定へと進むことができる。しかし, 圧延材では, 介在物がちぎれていたり, 厚みの薄いパンケーキ状になつたりしているため, 形状のモデル化はかなり検討を要するかもしれない。こうした問題は定量組織学の扱う対象であり, それはまた, 近年発展の著しい分野でもある<sup>24)</sup>。

いちばん簡単な球体の場合の変換式<sup>12)</sup>を考えてみると, 半径  $R$  の球を切つたときに半径  $r_i$  なる断面が現われる確率は, 次のような関数として表わすことができる。

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

さて, 同じ半径の球状介在物が試料鋼材中に一様に分布していて, 試料がある面で切られたときに, その断面に現われる介在物の断面半径の分布を幅が  $\Delta$  のヒストグラムで表わすと, 分布率  $\hat{p}(r_i)$  は次式で定義される。

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

これは, 図3で付図中のヒストグラムが1本の場合に

相当する。

つぎに、介在物がいろいろな半径をもつて分布している場合には、真の半径  $R_j$  なる介在物の分布率を  $\hat{f}(R_j)$ 、ある断面においてこの半径の介在物に属する載円の半径の分布率を  $\hat{p}_i(r_i)$ 、断面に現われた半径  $r_i$  なる載円の分布率を  $\hat{q}(r_i)$  とすれば、図3の観測される1番目のヒストグラムでわかるように、真の半径  $R_1$  なる介在物の分布率は、次式で求めることができる。

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

観測される2番目のヒストグラムからは、半径  $R_2$  の介在物の分布率が

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

で計算できる。以下、順次3番目以降のヒストグラムから、それぞれ真の半径の分布率が求められる。

こうして得られる分布率はある断面に現われる介在物の個数基準の分布率であり、これをさらに3次元的な分布率に変換することによつて、鋼材中での球状介在物の粒度分布を計算することができる。

前に述べたような自動分析装置を使つて測定したものではないが、観測値を変換して求めた介在物の粒度分布が、どのような情報をもたらすのか、参考までに著者らの実験例を紹介したい。

試料はリムド鋼塊からの切り出し材で、介在物の分類基本型は、鉄鋼協会基礎共同研究会非金属介在物部会で確立された分類<sup>25)</sup>をもとにして、顕微鏡分析を簡単にするために、(1) (Mn, Fe)O を主体とするもの、(2) (Mn, Fe)O のほかにかなり多くの (Mn, Fe)S を含むもの、(3) silicate を多く含むもの、(4) galaxite を多く含むものの4種とした。しかし、実際には、これら4種の介在物の間に厳密な差があるわけではなく、顕微鏡下で測定者の直観的な判断で区分せざるを得なかつた。

測定する面積は介在物の断面の大きさで変え、断面径が  $20\mu$  以上のものについては鋼塊試料の断面  $10\text{cm}^2$ 、それ以下では数が多いので  $0.25\text{cm}^2$  とし、単位面積あたりの断面半径分布率を求めた。これより計算した体積基準の粒度分布が、図4である。この試料鋼塊では、(Mn, Fe)O を主体とする介在物と (Mn, Fe)S を多く含むものがほとんど  $30\mu$  以下にあつて、全介在物の体積の70%弱を占め、他の2種は、粗粒域にほぼ一樣に存在していることがわかり、介在物の生成と製鋼要因との関連づけがきわめて容易になる。

一方、この試料に隣接する部分の抽出残さの篩分け分

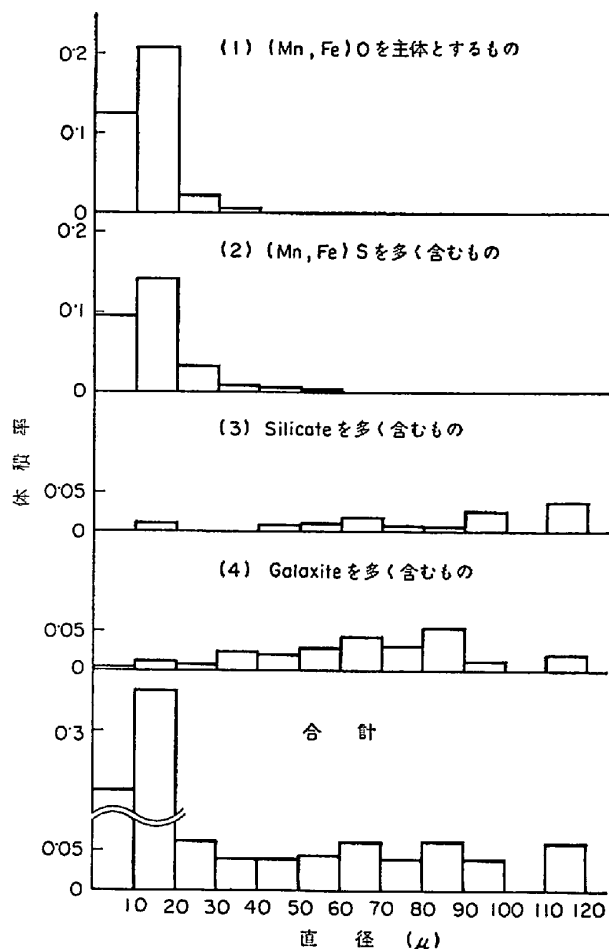


図4 リムド鋼中介在物の“型”別粒度分析への適用例

析結果は、重量基準で  $70\mu$  以上が  $0.203$ 、 $70\sim 30\mu$  で  $0.087$ 、 $30\mu$  以下が  $0.710$  であつた。各型の介在物の見かけ密度が若干異なる点を考慮しなければならないが、顕微鏡分析と抽出分離分析の結果は、非常によく一致しているといえよう。

以上の事柄は、介在物の“型”別分析を自動化された装置で行なうことができるならば、介在物の分布と生成に関して、非常に有用な資料が得られることを示している。今後、非破壊で行なう非金属介在物の分析は、こうした面で大いに発展するものと考えられる。

### 3. 抽出分離した非金属介在物の組成分析

非金属介在物の同定分析は、前章で述べたように非破壊で行なうことが多いが、一方では、鉄マトリックスのみを化学的手段などで選択的に除去して目的とする介在物を分離し、その抽出分離残さの分析を行なつて介在物の組成を知ることにも広く行なわれている。現在、鋼中介在物の総量および平均的組成を知るには、この抽出分離分析法の使用がもつとも適していると考えられており、



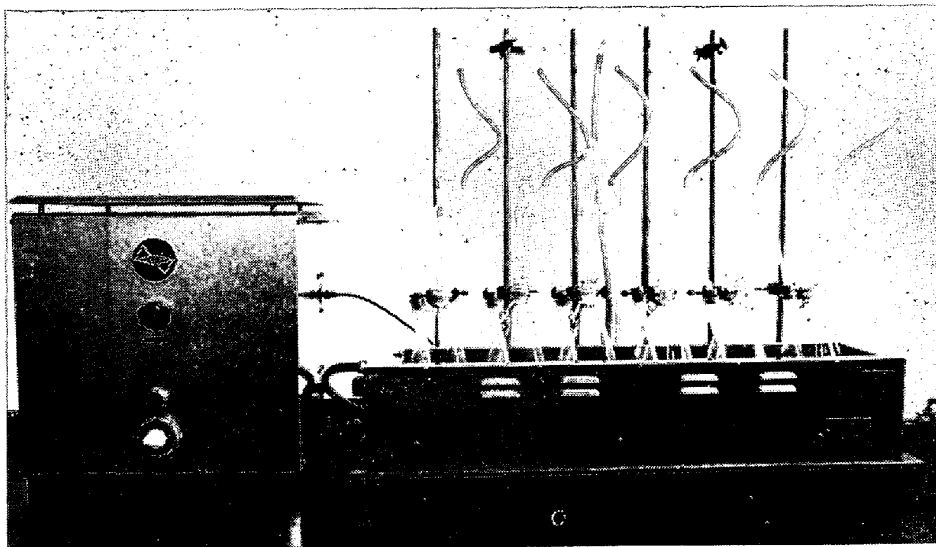


写真 8 6 連式超音波溶解抽出分離装置

かつ抽出分離を行えば鋼中介在物を鉄マトリックスから分離し、濃縮することができるので、結晶構造、粒度、形状などを鋼中におけるよりも容易に調べることができる。しかし、鋼中介在物の抽出分離においては、目的とする介在物を損失することなく、鋼中の存在形態を保つて抽出分離する必要があり、これまでに数多くの研究<sup>26)~29)</sup>が行なわれ、現在、日本鉄鋼協会共同研究会鉄鋼分析部会鋼中非金属介在物分析分科会（以下、分科会と略す）において共同研究が行なわれている。ここでは、抽出分離した介在物の組成分析について、当研究所における最近の研究結果<sup>30)~36)</sup>を主体として述べる。

### 3.1 抽出分離法

現行の抽出分離法は酸法、ハロゲン法および電解法に大別され、目的とする介在物、鋼種などによつて使い分けられる。

#### 3.1.1 酸法

硫酸、硝酸あるいはこれらの混酸を使用するのが一般的である。古くから行なわれている方法で、作業性に富む。しかし、溶解反応が激しいので  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  などの強靱な酸化物の抽出分離にしか適せず、 $\text{FeO}$ 、 $\text{MnO}$  などは著しく損失する。分科会では同会法として温硫酸法と温硫酸法を定めている<sup>37)</sup>。すなわち、鋼試料を硫酸と硝酸（または硫酸のみ）で加温溶解し、遠心分離して得られる残さを、硝酸と過マンガン酸カリウムで処理し、共存する炭化物などを除去する方法である。

#### 3.1.2 ハロゲン法

よう素-アルコール、臭素-アルコール（またはエステル）を使用するのが一般的である。酸法と同様、古くから行なわれている方法で、作業性に富む。とくによう素アルコール法では  $\text{FeO}$ 、 $\text{MnO}$  など分析化学的に比較的

不安定な介在物まで抽出分離できる特徴がある。臭素-アルコール（またはエステル）は溶解反応の激しさの程度において、酸法とよう素-アルコール法の間位置し、高合金鋼中の酸化物の抽出分離には多用されている。分科会では同会法としてよう素-アルコール法を定めた<sup>37)</sup>。すなわち、鋼試料をよう素-メチルアルコール溶液に入れ、マグネティック・スターラーで攪拌しながら鋼中酸化物を抽出分離する方法である。その後、よう素-アルコール溶液中に少量のナトリウム-アルコラートを添加する方法<sup>38)</sup>、マグネティック・スターラー攪拌抽出分離法にかわつて超音波を利用して攪拌抽出分離する方法などが開発され、通常の鋼中酸化物はよう素-アルコール溶液によって定量的に抽出分離できるようになった。写真 8 に当研究所において試作した 6 連式超音波溶解抽出分離装置（振動数：40 kC，最大出力：200W，最高浴温：70°C）を示す。本装置を用いたよう素-アルコール溶液抽出分離操作はつぎのとおりである。

操作 円盤状（直径 10 mm，厚さ 1 mm）の鋼試料約 5 g の表面を金やすりで研磨し、メチルアルコール中で超音波をかけながら洗浄し、温風乾燥したのち秤量する。あらかじめゲルマンフィルター（ $0.45\mu$ ）でろ別したよう素-メチルアルコール溶液（14%）250 ml を入れた専用溶解フラスコ（500 ml）を 6 連式超音波溶解抽出分離装置に設置し、指定温度（通常、40°C）に制御する。超音波を作動させながらフラスコ内に窒素を約 20 min 流通させたのち、上記の鋼試料を投入して溶解抽出分離を開始する。地鉄の溶解を磁石を用いるなどして確認したのち、さらにそのまま約 30 min 溶解操作をつづける。フラスコを取り出し、室温まで放冷し、抽出分離残さをゲルマンフィルター（ $0.45\mu$ ）を用いてろ別す

る。抽出分離残さはメチルアルコールでよう素の色がなくなるまで洗浄する。

本装置を用いた抽出分離操作は従来のマグネティック・スターラーを用いた操作に比較して簡便で、かつ抽出分離率が高い。炭素鋼 5g 中の酸化物を約 30 min で、ステンレス鋼 5g 中の酸化物でも約 2 hr で溶解抽出分離することができる。また、超音波溶解抽出分離法によれば、よう素-メチルアルコール溶液 (14%) 約 5 l を用い、ステンレス鋼の板状試料約 100 g 中の酸化物を約 7 hr で溶解抽出分離することができる。

### 3.1.3 電解法

鋼中介在物を対象とする電解法としては、くえん酸塩系電解液または塩酸-アルコール電解液を用いる定電流電解法が一般的である。電解法は高価な装置を必要とし、抽出分離操作ははん雑で作業性にとぼしいが、抽出分離条件を正確に再現性よく定めることができ、適切な条件下で行なえばもつとも高い抽出分離率が得られる。現在、比較的分析化学的に不安定な鋼中析出物などを対象として研究が進められているが、鋼中硫化物の抽出分離は電解法による以外にない。鋼中酸化物を対象とする場合には、ほとんど前項のハロゲン法で抽出分離できるので、特殊目的 (たとえば鋼試料表面層の酸化物抽出分離) 以外には適用の利点を認めがたい。とくに電解抽出分離残さには目的以外の共存化合物が多く、その除去が問題となる場合が多い。ただ、鋼中酸化物を対象とした電解法で注目すべきはつぎのスライム法<sup>39)40)</sup>である。10 kg ちかい大型鋼試料を塩化第一鉄水溶液を電解液とし、そのまま電解抽出することができ、短時間で多量の抽出分離残さが得られる。FeO, MnO など分析化学的に不安定な酸化物は損失しやすいが、結果の再現性は良好であると報告されている。

### 3.2 二次分離法

抽出分離残さから目的とする介在物を取り出したり、抽出分離残さを粒度別に分離したりするには、抽出分離残さの二次分離が必要である。前者の目的とする介在物の分離について述べる。抽出分離を行なつて鋼中介在物の総量および平均的組成を求める方法としては、後述の元素分析結果による方法のみが現在実用的なので、抽出分離残さ中に目的以外の化合物が共存すれば誤差になる場合があり、あらかじめ除去することが必要である。こうした除去法には化学的方法と物理的方法があり、前者の例としては酸処理法、塩素化処理法などが挙げられ、後者の例としては重液分離法、磁気分離法などが挙げられる。電解法抽出分離残さには、とくに共存化合物が多いので、塩素化処理法が適用されることが多い。しか

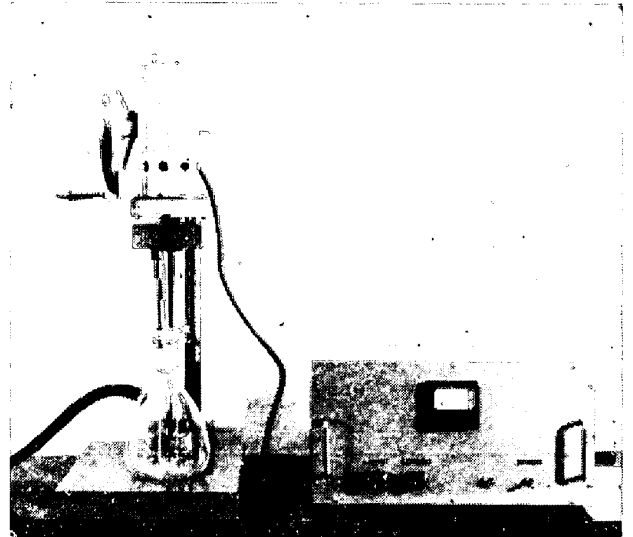


写真 9 超音波ふるいわけ装置

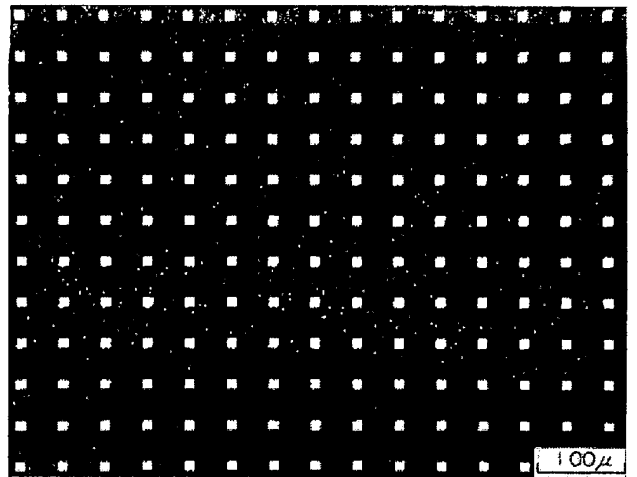


写真 10 金属ふるい (目開き 10μ)

し、現状の除去法は、定量的観点からは未発達で、化学的方法では分離は完全であるが目的とする介在物を損失することが多く、物理的方法では介在物の損失はないが分離が完全に行なわれない場合が多い。したがって、現在の抽出分離定量法においては、適切な抽出分離法を用いて抽出分離を行ない、二次的除去法を省略し、抽出分離残さを直接元素分析して、介在物の総量および平均的組成を求めることが多い。

抽出分離残さの粒度別分離について述べる。当研究所においては、粒度別分離法として超音波ふるいわけ法を開発し、専用装置を試作して実施している。写真 9 に専用装置を、写真 10 に同装置に用いるふるいの一例として試作した金属ふるい (目開き 10μ) を示した。この超音波ふるいわけ装置は抽出分離残さをアルコール中で真粒子まで超音波分散させ、そのまま効率よくふるいかけることが特徴である。金属ふるいは最小目開き 2μ までを試作し、金属ふるい 5 枚までを重ねて一度にふる

いわけることができる。ふるいわけ所要時間はふるい5枚(25, 20, 15, 10, 5各 $\mu$ )を用いた場合で約25 minと迅速である。本装置によれば、ふるいわけ後の重量を測定して、介在物の粒度分布測定を、重量測定後の残さを用いて粒度別分離定量をそれぞれ行なうことができる。本装置によるふるいわけ操作はつぎのとおりである。

**操作** あらかじめ所定の金属ふるいを挿入したテフロン製ふるいホルダーを、上から荒目の順に5枚まで重ね、全体を締め金具で締める。超音波伝達子の先端を最上段のふるい面から約5 mm上に設定したのち、ガラス製ろうと内にメチルアルコール5 mlを入れ、超音波振動を開始する。メチルアルコールがろうと下部に流出しはじめてから、あらかじめメチルアルコール約5 ml中に超音波分散した抽出分離残さをスポイトを用いて徐々に注入する。ろうと内にメチルアルコールを加えながらふるいわけを続ける。ふるいわけ速度が遅い場合には徐々に吸引する。ふるいわけ終了後、メチルアルコールでよく洗浄する。まず、超音波振動をやめ、伝達子をぬき、2~3 min吸引する。締め金具をはずし、各ふるいをホルダーごと取り出す。粒度分布を測定する場合には、取り出したふるい上の抽出分離残さをふるいホルダーごと乾燥器で90°Cで30 min乾燥したのち、デシケーター中で放冷し、そのまま秤量する。あらかじめ秤量してあるふるいとふるいホルダーの重量から、各ふるい上の抽出分離残さ重量を求める。粒度別分離定量を行なう場合には、ふるい上の抽出分離残さをふるいホルダーごと、メチルアルコール約20 mlを入れたビーカーに入れ、下部から超音波をかけて抽出分離残さをふるいとふるいホルダーからはずし、ゲルマンフィルター(0.45 $\mu$ )でろ別捕集して定量する。

### 3.3 分析法

抽出分離残さあるいは抽出分離後二次分離して得られた残さは、分析化学的には一般の少量粉末試料と同様に取扱うことができる。分析は同定分析、定量分析の順に行なわれる。

#### 3.3.1 同定分析

抽出分離残さ、残さ中の個々の介在物粒子などの同定分析には、一般の手法が適用されるが、最近では赤外線吸収スペクトルによる残さ分析<sup>41)</sup>、示差熱測定による残さ分析<sup>42)</sup>、X線マイクロアナライザーによる残さ中の個々の粒子の分析<sup>43)</sup>も行なわれるようになった。抽出分離残さは有機質マイクロフィルターにろ別捕集され、少量である場合が多いので、できるかぎりフィルターからはずさないで、そのまま同定することがのぞましい。有機質

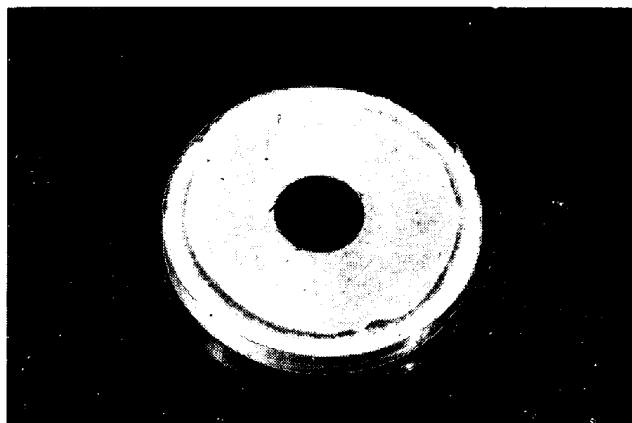


写真 11 アルミニウム製リング（内径 30 mm，高さ 5 mm）にはりつけたニュークルポアフィルターと抽出分離残さ

マイクロフィルターにはミリポアフィルター、ゲルマンメンブランフィルター、ニュークルポアフィルター、東洋メンブランフィルターなど各種のものがあ、目的によつて使い分けられるが、いずれも乾燥時には若干収縮する。したがつて抽出分離残さをろ別捕集後、ぬれた状態で金属製リングなどにはりつけると乾燥後にはフィルター面が張つて平面となり、そのまま残さのX線回折分析などができて便利である。乾燥後、残さが飛散するおそれがある場合にはあらかじめ適当な接着剤を用いる。写真 11 にアルミニウム製リングにはりつけたニュークルポアフィルターとその上の抽出分離残さを示した。このリング上の残さは、そのまま蛍光X線分析することも、また後述のように化学分析することもできる。なお、抽出分離残さを有機質マイクロフィルターから定量的にはずして同定分析するには、あらかじめフィルターとして、ニュークルポアフィルター（スクリーンフィルター、目孔径 0.1 $\mu$ まで）を選定して用いるのがよい。残さをのせたフィルターを少量のアルコール中に浸し、超音波をかけて残さを分離し、アルコールを風乾する。

#### 3.3.2 定量分析

抽出分離残さあるいは抽出分離後二次分離した残さから、鋼中介在物量を求めるには、現在、同定分析結果などから介在物形を定め、残さの元素分析値を換算する方法が行なわれている。残さの元素分析法は、微量を対象とするので吸光光度法、原子吸光法が一般的であるが、発光分光法、蛍光X線法によつても行なわれている。鋼中酸化物について述べれば、抽出分離残さ中の Si, Al, Fe, Mn, Cr について定量するのが一般的であるが、Ca, Mg あるいはとくに添加した酸化物形成元素について定量される場合がある。定量結果はそれぞれ SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeO, MnO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> などに換算され、さらに鋼

中換算値 (%) で表示されるのが一般的である。したがって、分析結果を利用する場合には留意する必要がある。なお、上記の酸化物形から求めた鋼中酸素計算値と鋼中酸素実測値とを比較して、抽出分離率を調べることも行なわれている。鋼中硫化物について述べれば、抽出分離残さ中のいおうについて定量し、硫化物形いおうとして鋼中換算値 (%) で表示するのが現状ではのぞましい。FeS, MnS の分別定量については多くの報告<sup>44)45)</sup>があるが、まだ統一されているとはいえない。

有機質マイクロフィルターでろ別捕集した抽出分離残さは、前項と同様、はずすことなく、有機質マイクロフィルターの空試験値が低いことを利用して、一緒に加熱分解して定量する。酸化物抽出分離残さの場合にはフィルターごとと白金のつぼに入れ、灰化し、炭酸ナトリウム-ピロ硫酸カリウム二段融解法で溶液化し、吸光光度法または原子吸光法で定量する。硫化物形いおうを求めるには、フィルターとしてニュークルポアフィルターを用い、高周波燃焼中和滴定法により、フィルターごと燃焼させて定量する。

上記のように、抽出分離分析法によつて鋼中介在物量を定量するには、現在のところ元素分析による方法のみが実用的であるが、元素分析結果によらず、直接的に化合物形のまま定量することも試みられており、今後、この面での研究が大いに発展するものと考えられる。

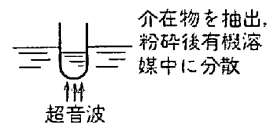
#### 4. 機械的に抽出した非金属介在物の組成分析

非金属介在物を正しく同定することは、これまで述べてきたような鋼塊や鋼材の品質向上の面から必要とされるだけでなく、不良製品の発生と関連して、その原因究明の面からも強く要求される。鋼材の割れや疵の原因となつた介在物は検鏡試料を作ることがむずかしく、またかりに介在物のごく一部を微視的に調べることができたとしても、成因を誤まつて判断する危険性もある。本章では、こうした介在物の同定法について扱かつてみたい。

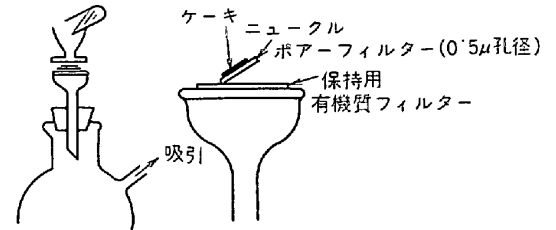
##### 4-1 抽出法ならびに抽出物の処理法

鋼材の割れや疵の部分にある非金属介在物は、かなり多量に存在する場合もあるが、最近では量的に少ないことがほとんどである。鋼材の欠陥部から  $\mu\text{g}$  オーダーの少量の物質を機械的に抽出するのに容易な方法はなく、やはり、十分な注意を払つて行なう以外にはない。抽出装置としてはジャックハンマーが一般に知られているが、これは目的とする物質の存在状態や量によつて使用がかなり制限されるので、むしろ、肉眼あるいは実体顕微鏡下でナイフやピンを用いて抽出する方法が実用的と

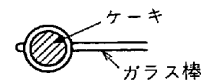
##### 1) 分散



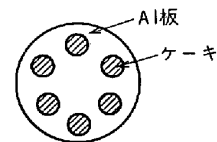
##### 2) ろ過



##### 3) X線回折分析



##### 4) X線マイクロアナリシス



ケーキを数個Al板上にのせ、導電性塗料でケーキとAlを導通させ、炭素蒸着を厚目に行なつて分析

図5 機械的に抽出した介在物の処理ならびに分析法 ( $\mu\text{g}$  オーダーの少量試料)

考えられる。

抽出した介在物試料は粉末状であるが、これはつぎの分析を行なうために、粉碎・混合する必要がある。介在物は砕けやすいものが多いが、コランダムのような硬い物質が混在するときもある。しかし、その場合でも、乳鉢の破片が混入しないよう、強い力を加えてすりつぶしてはならない。

介在物試料を、X線回折だけでなく、含有元素の定量分析まで行なうときには、粉末を有機溶媒中に分散させたあと吸引ろ過して、フィルター上に均一なケーキとして集める方法をとるのがよい。X線回折法で分析してから、フィルターケーキは導電処理をし、X線マイクロアナライザーを使つて分析することができる<sup>46)</sup>。フィルターケーキとして分析する場合の試料調製法ならびに分析法の概略は、図5に示した。

##### 4-2 抽出物の組成分析法

$\mu\text{g}$  オーダーの少量の粉末試料のX線回折分析には、バックグラウンドの低い試料ホルダーを使う必要がある。単結晶物質の特定の結晶面、たとえばシリコンの(510)面に沿つて切り出した無反射試料板<sup>47)</sup>がこの目的によく合致している。これを使用するときは、試料粉末を板上に均一に撒き、適当な有機溶媒を噴霧して固着させ、測定を行なう。一方、フィルターにのつたままでケーキを

表 2 熱延板欠陥部から抽出した介在物の組成分析  
(試料量: 100 $\mu$ g)

(1) X線回折分析			(2) X線マイクロアナリシス	
d(Å)	I	同定	成分	分析値(%)
2.90	s	G	MnO	24
2.55	w		FeO	10
2.47	s	G	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	57
2.05	m	G	SiO <sub>2</sub>	4
1.67	w	G	合計	95
1.58	m	G		

## G) galaxite

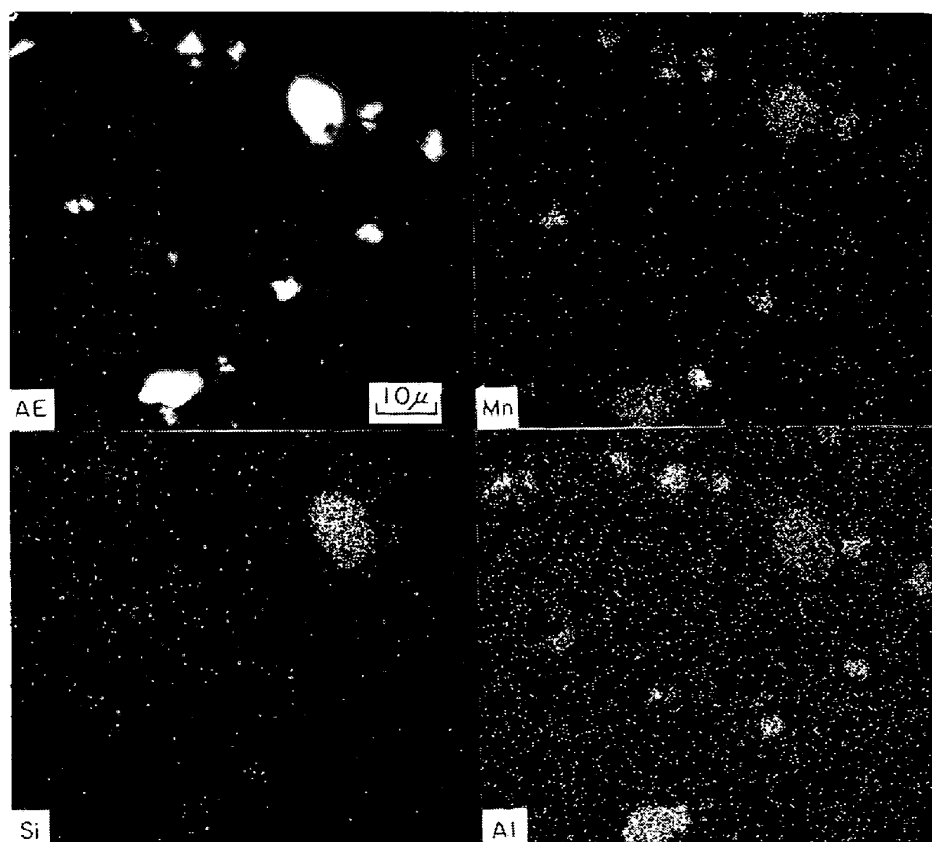
分析する場合には、フィルターからの回折線が重なるので、介在物の同定に支障とならないフィルターを使う必要がある。この条件を完全に満たすものはないが、ニュークポアフィルターが、まず使用可能と考えられる。

ケーキ試料は、フィルターの単位面積あたり一定量(10 $\mu$ g/mm<sup>2</sup>)を越すように作り、ケーキの組成に近い物質を標準にして、X線マイクロアナライザーで定量する。数 $\mu$ gに満たない試料量であれば、試料を炭素粉末で稀釈してケーキをつくり、半定量分析を行なうことも可能である。これとは別に、非晶質物質や混在量の少ない化合物を同定するためには、ケーキの一部を削りと

り、粉末粉子をベリリウム板上に分散させ、X線マイクロアナライザーで元素の分布状態を調べるのがよい。

鋼材欠陥部から採取した介在物試料の分析例をつぎに紹介する。

熱延鋼板の圧延割れが起こった部分に灰黄色の物質が認められたので、ナイフで削りとつて約100 $\mu$ gを採取し、粉砕してからフィルターケーキをつくつた。X線回折分析では、表2-(1)に示されるように、galaxiteが検出されるだけである。表2-(2)のX線マイクロアナライザーによるケーキの含有元素の定量結果からは、galaxiteのほかに、マンガンの酸化物と珪酸塩鉱物の存在が推定される。そこで、ケーキの一部をかきとつて粉末粒子の含有元素を調べてみたところ、写真12に示したごとく、MnとAlが出ているgalaxite粒子のほかに、Mnだけが検出される粒子ならびにMn、Al、Siの一致する粒子が認められた。これによつて、manganositeとMnを含んだ非晶質のaluminosilicateの存在を確認することができた。これらの結果から、試料介在物のおよそ9割をgalaxiteが占めており、Si-Mn合金とshot Alで溶鋼を脱酸したときに生成する介在物であることがわかつた。



AE) 吸収電子像

写真 12 ベリリウム板上に分散させた粉末粒子の XMA 走査像 (熱延板欠陥部から抽出した介在物試料)

非金属介在物が製品の大きな欠陥の原因となる場合は決して少なくなく、その対策を立てる上から、割れや疵の原因となつた介在物の正確な同定が、まず最初に必要とされる。こうした分野の同定法の開発は十分に進んでいるとはいえないが、ここでは著者らの研究所で行なわれている方法を紹介した。

## 5. 結 言

非金属介在物の同定技術の現水準を説明し、今後発展すべき方向について著者らの見解を述べた。

鉱物学的方法のように古いものでも、やはり効果的に活用すべきこと、同定の武器として決定的なX線マイクロアナライザーも、過信せず正しく使用することを、著者らの研究の経験にもとづいて説明した。また、介在物の自動分析の適用範囲は、たんに介在物総量の把握にとどまらず、製鋼要因あるいは鋼材の性質との関連において介在物を評価するための“型”別粒度分析にまで拡張して考えるべきことを指摘した。介在物の全体的な組成を知るための化学分離抽出法も、残さの組成分析へと進みつつある現在、それはとくに必要である。

さらに、従来、技術的に立遅れていた、製品鋼材の欠陥部に見出される介在物の同定法に関しても、発展のための一つの方向を示した。

## 文 献

- 1) R. B. SNOW: J. Metals, 20 (1968), p. 55
- 2) H. J. SCHRADER: Prakt. Metallogr., 4 (1967), p. 457
- 3) 学振製鋼第 19 委編「鋼中非金属介在物写真集」(1964), [日刊工業新聞社]
- 4) R. B. SNOW: J. Amer. Ceram. Soc., 20 (1943), p. 11
- 5) M. SASAKI, R. KUSAKA, and K. ARAKAWA: Tetsu-to-Hagané Overseas, 5(1965), p. 324
- 6) R. KIESLING and N. LANGE: Iron and Steel Institute, London, Special Report, No 90 および 100
- 7) M. TENENBAUM: Trans. AIME, 245 (1969), p. 1675
- 8) Z. BOJARSKI, et al.: Iron Steel, 40(1967), p. 304
- 9) 三本木, 大森, 佐藤: 鉄と鋼, 52 (1966), p. 1700
- 10) M. SASAKI, T. TAKAHARI, and H. HAMADA: Trans. ISIJ, 8(1968), p. 230
- 11) 今井, 齋藤, 清水, 高橋, 鋸屋, 榮, 吉田: 日本ステンレス技報, 8 (1968), p. 1
- 12) 佐々木, 浜田, 曾我, 神森: 鉄と鋼, 56 (1970), p. 80
- 13) 阿部, 後藤, 土橋, 小沼: 三菱製鋼技報, 4 (1970), p. 36
- 14) 加藤: 金属, 40 (1970), No 4, p. 75
- 15) 織田, 颯田: 応用物理, 38 (1969), p. 561
- 16) T. R. ALLMAND and J. R. BLANK: Iron Steel Inst. Spec. Rep., 112 (1968), p. 47
- 17) D. M. COTTINGHAM, D. M. MARSH, and K. R. WHITTINGTON: 同上誌, p. 31
- 18) J. L. BAYER, G. H. DENTON, and R. E. HASSEL: ASTM Spec. Tech. Publ, 430 (1968), p. 118
- 19) K. A. RIDAL: Iron Steel Inst. Spec. Rep., 112 (1968), p. 40
- 20) D. A. MELFORD and K. R. WHITTINGTON: "Optique des Rayons X et Microanalyse" Ed. by R. Castaing, (1966), p. 497 [Hermann]
- 21) G. DÖRFLER and E. PLÖCKINGER: 同上書 p. 506
- 22) たとえば A. G. FRANKLIN: JISI, 207 (1969), p. 181
- 23) 村上, 副島, 神田, 一戸: 鉄と鋼, 54 (1968), S 636
- 24) R. T. DEHOFF and F. N. RHINES: "Quantitative Microscopy" (1968), [McGraw-Hill Inc.]
- 25) 鉄鋼基礎共同研究会非金属介在物部会: 41年 8 月提出資料
- 26) 瀬川: 鉄と鋼, 52 (1966), p. 967
- 27) 田尻, 島田: 金属学会報, 2 (1963), p. 622
- 28) W. KOCH and H. SUNDERMANN: JISI, 190 (1958), p. 373
- 29) R. G. SMERKO and D. A. FLINCHBAUGH: J. Metals, 20 (1968), p. 43
- 30) 神森, 田口, 有浦, 滝本: 金属学会誌, 32 (1968), p. 773
- 31) 神森, 田口, 滝本, 小野: 金属学会誌, 33 (1969), p. 493
- 32) 神森, 田口, 滝本: 金属学会誌, 33 (1969), p. 669
- 33) 神森, 田口: 鉄と鋼, 57 (1971), p. 158
- 34) 神森, 田口, 吉川: 日本化学会講演概要 (第 21 回, 大阪), (1968), p. 929
- 35) 田口, 小野: 日本金属学会講演概要 (第 66 回, 東京), (1970), p. 94
- 36) 松本, 佐々木, 卯月: 日本分析化学会講演概要 (第 19 回, 名古屋), (1970), B 231
- 37) 前川: 鉄と鋼, 55 (1969), p. 381
- 38) 島田, 大羽, 武井: 鉄と鋼, 55 (1969), p. 189
- 39) 森永, 池野, 大庭, 伊藤: 鉄と鋼, 47 (1961), p. 1520
- 40) 浅野, 大橋, 塗: 鉄と鋼, 53 (1967), p. 365, p. 368
- 41) 本多, 広川, 武山, 後藤: 金属学会誌, 34 (1970), p. 963
- 42) 白岩, 藤野, 松野: 鉄と鋼, 55 (1969), S 533
- 43) 松原, 田海: 鉄と鋼, 56 (1970), S 153
- 44) 前川, 志賀: 鉄と鋼, 55 (1969), p. 1263
- 45) 井樋田, 石井: 鉄と鋼, 55 (1969), S 692
- 46) 佐々木, 鈴木, 卯月: 鉄と鋼, 57 (1971), No. 12
- 47) 高津, 鹿内: 分析機器, 8 (1970), p. 709