

# エレクトロンビーム法による鋼中介在物の 分離と評価法の開発

塗 嘉 夫\*・梅 沢 一 誠\*<sup>2</sup>

## Development of Separation and Evaluation Technique of Non-metallic Inclusions in steel by Electron Beam Melting

Yoshio NURI and Kazusige UMEZAWA

### Synopsis :

In order to evaluate amount, size, shape and composition of Non-Metallic Inclusions (NMI) in metal quickly with high accuracy, an Electron Beam (EB) method was developed.

During melting of metal sample by EB, NMI floats on the top surface of the button-shape metal. Suitable irradiation energy which does not change the original form of NMI was made clear. The results by the present EB method were compared with those by conventional evaluation methods of NMI in metals, and this method was found equivalent to microscopic and oxygen analysis methods.

This method was applied to commercial grade steels, and it was found that the EB method was effective for various estimations in steel manufacturing, for example, for studying the effect of decrease of NMI during continuous casting, various phenomena by determining the size, shape and composition of NMI, and quality of ultra high purity metals. Especially, this method was of benefit to aluminum-killed steels.

**Key words :** electron beam melting ; inclusion ; irradiation energy ; continuous casting ; ultra high purity metal.

## 1. 緒 言

最近の二次精錬技術の進歩や、タンディッシュ（以下TDと略記する）、鋳型の連鑄工程における介在物低減技術の向上とあいまって、溶鋼や成品に残存する介在物はますます小型化、少量化してきている。この結果、従来の介在物評価法では、採用した介在物低減対策の効果を精度良く解析することが困難になりつつあるとともに、その定量化にも多大の労力が必要になってきている。

この問題点を解決する一方法として最近、エレクトロンビーム（以下EBと略記する）をメタル溶解の熱源とし、メタル表面に浮上した介在物を定量化する試みがなされている。W.H.SUTTONら<sup>1)</sup>および宮本ら<sup>2)</sup>はスーパーアロイに本方法を適用し、メタルの清浄性測定に有用であるとしているものの、メタル中の介在物を原形のままメタル表面に浮上させる最適照射条件や従来の介在物評価法と比較した特徴、測定能率などについては必ずしも明らかにされていない。本報ではこれらの内容を定

量化するとともに、実用鋼に二、三応用した結果について述べる。

## 2. 試 験 方 法

### 2.1 測定原理 (EB法とは)

Fig. 1 に示したように、メタル試料を高真空下の銅

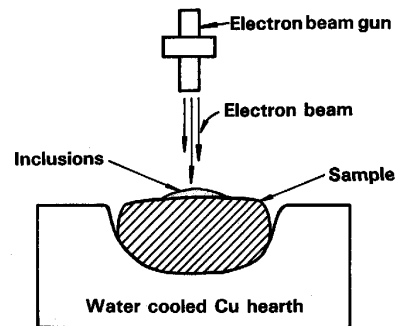


Fig. 1. Basic concept for evaluation of non-metallic inclusions by electron beam.

昭和62年10月本会講演大会にて発表 昭和63年9月5日受付 (Received Sep. 5, 1988)

\* 新日本製鉄(株)広畑技術研究部 (Hirohata R & D Lab., Nippon Steel Corp., 1 Fuji-cho Hirohata-ku Himeji 671-11)

\*<sup>2</sup> 新日本製鉄(株)広畑技術研究部 工博 (Hirohata R & D Lab., Nippon Steel Corp.)

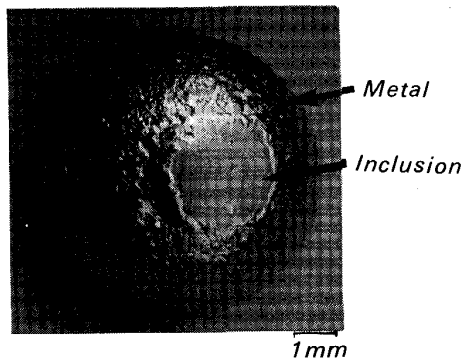


Photo. 1. Macroscopic feature of inclusions on EB button.

製ハース内で EB によりボタン状に溶解するとメタル中の介在物はメタルの上部表面に浮上して集まるので、その量、形態、粒径、組成などを定量化する。Photo. 1 はメタル表面に浮上した介在物の外観を示したものである。

本方法では、高真空下の銅ハース内で溶解するので耐火物や大気酸素などに起因する外来介在物の混入を防止できることから、適切な溶解条件を選定すれば、メタル中の一次脱酸生成物の実態を正確に把握できる。

## 2.2 試験装置

本装置の主な仕様は以下のとおりである。

(1)溶解炉到達圧力;  $10^{-5}$  Pa 台 (溶解時の真空度;  $10^{-4}$  Pa 台), (2)ハース; モーター駆動回転, (3)EB ガン加速電圧; 10 kV, (4)溶解電流; 50~150 mA, (5)ビームの移動範囲; X, Y 方向にそれぞれ  $\pm 10$  mm, (6)真空排気設備; 油回転および拡散ポンプを装備。

なお、本装置はボタン状メタル 1 個当たり 1~10 g が炉の真空を破ることなく 150~200 個連続して溶解できる。また、本装置は EB の照射面積と、円形から楕円形までビーム形状の制御が可能であり、溶解用メタルの大きさや形状ごとに適切なビーム条件が選択できる。また、メタル試料は未溶解部が残存しないようにすべて溶解できる。

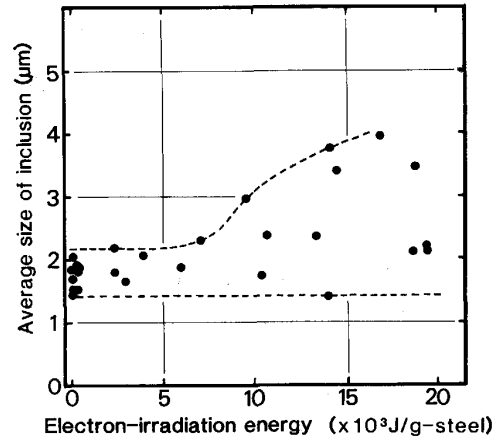
## 2.3 浮上した介在物の調査方法

メタルの表面に浮上した介在物の量、粒径は映像解析装置により測定した。また、介在物の形態と組成は目的に応じて SEM により分析した。

# 3. 試験結果

## 3.1 照射エネルギー

EB はエネルギー密度が大きいため、メタルにエネルギーを照射しすぎるとメタル中に存在する介在物の原形



Energy supply speed=1 000J/s Melted metal weight=10g

Fig. 2. Effect of electron-irradiation energy on average size of inclusion.

Table 1. Chemical compositions of tested metals (wt%).

C	Si	Mn	P	S	Sol. Al
0.035~0.065	<0.034	0.17~0.33	<0.020	<0.022	0.035~0.065

がくずれ凝集体や成分変化を起こす可能性がある。したがって EB を介在物評価に用いる場合、メタルへのエネルギー供給速度とエネルギー供給量が極めて重要となる。

エネルギー供給速度が早すぎると、溶解時にメタルがハースの外に飛び散る現象が観察された。また供給速度が遅すぎると、メタルの均一かつ、完全溶解が困難であった。これらの点を考慮してエネルギー供給速度を検討した結果、 $10^3$  J/s がほぼ適切なることを把握した。次にエネルギー供給量と介在物の形態変化について述べる。

Fig. 2 は Table 1 に示した化学成分からなる Al-キルド鋼を用いた場合のエネルギー供給量と介在物の平均粒径の関係を示したものである。エネルギー供給量が 0J の介在物粒径は溶解前メタルを研磨し 400 倍で顕微鏡観察により測定した値であり、一試料当たりおよそ 500 個の介在物を測定した。また EB 溶解後のメタル表面に浮上した介在物は一試料当たりおよそ 2 000 個を測定した。

Fig. 2 より約 7 200 J/g-steel を超えると溶解前の介在物サイズよりも大きくなる傾向が認められる。Fig. 3, はメタルの EB 溶解前と溶解後の介在物の粒径分布についてエネルギー供給量が 6 100 と 14 400 J/g-steel の例について示したものであるが、エネルギー供給量が大きくなるほど介在物の粒径は大きくなる傾向が知れる。

Photo. 2 はエネルギー供給量ごとに、メタル表面に浮上した介在物の SEM による三次元的観察結果の一例を示したものであるが、エネルギー供給量が大きくなると介在物の凝集、肥大傾向が明りょうに観察される。また、エネルギー供給量が大きくなるとメタル表面にいったん浮上した介在物が溶鋼流動により内部に再び巻き込まれる現象が頻発に観察された。したがって、このような現象が起こると正確な介在物量の評価に当たっては好

ましくないため適度のエネルギー供給量を付与することが重要となる。

以上に述べた結果から、エネルギー供給速度は  $10^3 \text{ J/s}$ 、エネルギー供給量は  $2500 \text{ J/g-steel}$  と決定した。以下のデータはこの条件で実施した。次にメタル中の介在物をできる限り、メタル表面に浮上させ浮上した介在物量のばらつきを小さくするにはメタルの溶解厚みが重要となる。メタル試料の厚みが  $1\sim 2 \text{ mm}$  と薄い場合は浮上した介在物量がばらつきやすい。この理由は 1) 溶解前メタルが少量のため、溶解前のメタル中に存在する介在物量が大きくばらつきやすいこと、2) いったんメタル表面に浮上した介在物がメタルの溶鋼流動により、内部に巻き込まれる頻度が高くなるためであると推定される。また、溶解メタル厚みが  $15 \text{ mm}$  を超えると、溶解前メタル中の介在物量のばらつきは溶解メタル厚みが  $1\sim 2 \text{ mm}$  以下に比べ小さくなるものの、介在物が凝固時の熱対流により凝固シェルにトラップされたり、はなはだしい時にはメタルへの照射エネルギー量によってはメタルの不均一溶解や未溶解部が残存することさえあり、凝固後のメタル表面の介在物量のばらつきの原因になる。以上のことと、本装置固有のビーム特性を勘案すると適切なメタル厚みは約  $5 \text{ mm}$ 、溶解量はおおむね  $1\sim 3 \text{ g}$  程度であった。

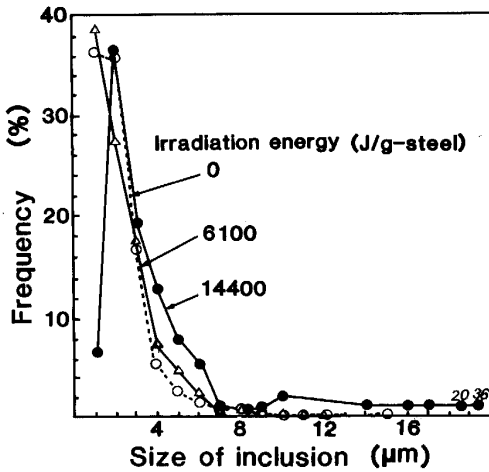


Fig. 3. Size distribution of inclusions in metal before and after electron beam melting.

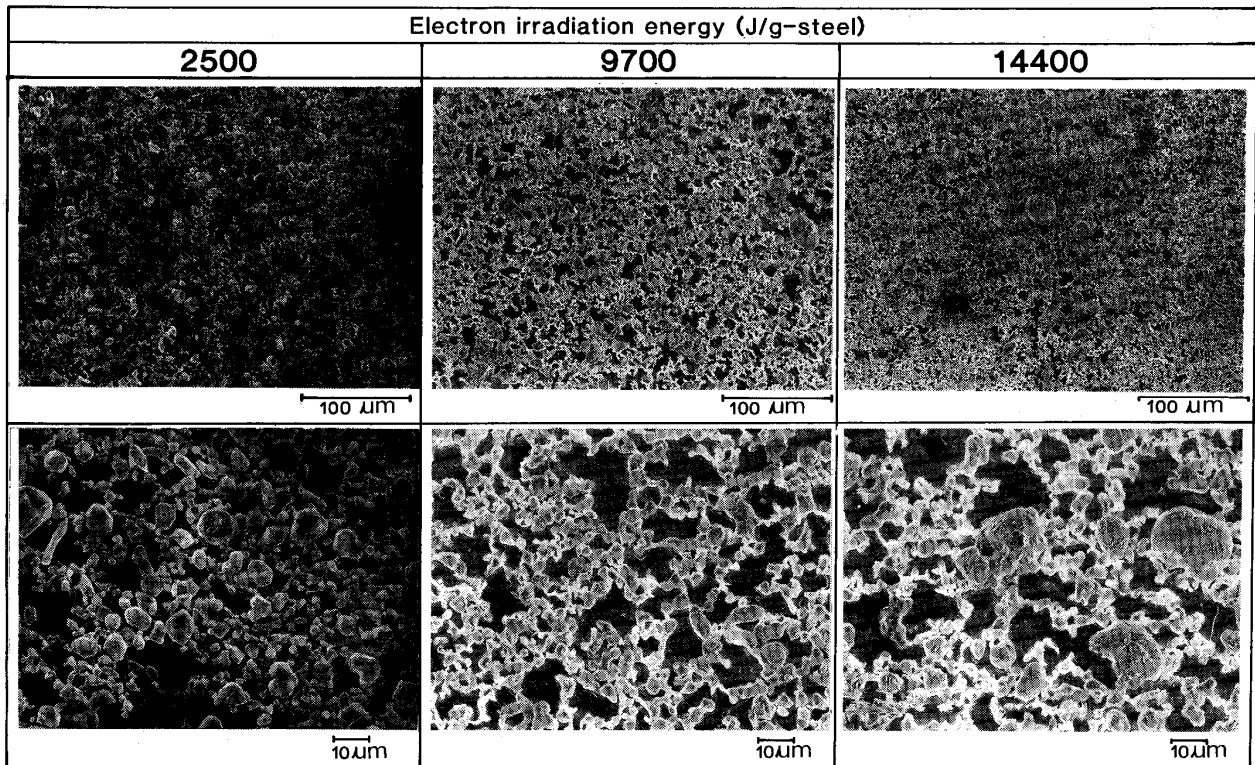
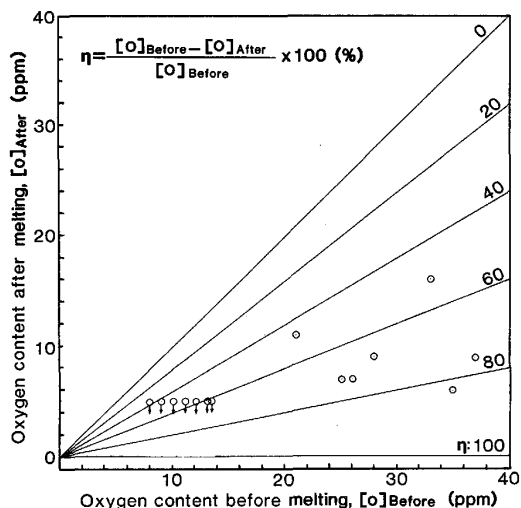


Photo. 2. Effect of the electron irradiation energy on the size of oxide particles on EB specimens.



Melted metal weight=3g Energy supply speed=1 000J/s  
Amount of energy=2 500J/g-steel

Fig. 4. Relationship between the oxygen contents of Al-killed steel before and after EB-melting.

3.2 従来の測定法との比較

3.2.1 介在物の浮上効率(η)

EB溶解前の全酸素量(以下 T.[O]量と略記する)が8~40 ppmのアルミキルド鋼を対象に, EB溶解後のメタル中の残存 T.[O]量から(1)式で定義した介在物の浮上効率, ηを調査した結果を Fig. 4 に示した。

$$\eta = \frac{[O]_{\text{Before}} - [O]_{\text{After}}}{[O]_{\text{Before}}} \times 100(\%) \dots\dots\dots (1)$$

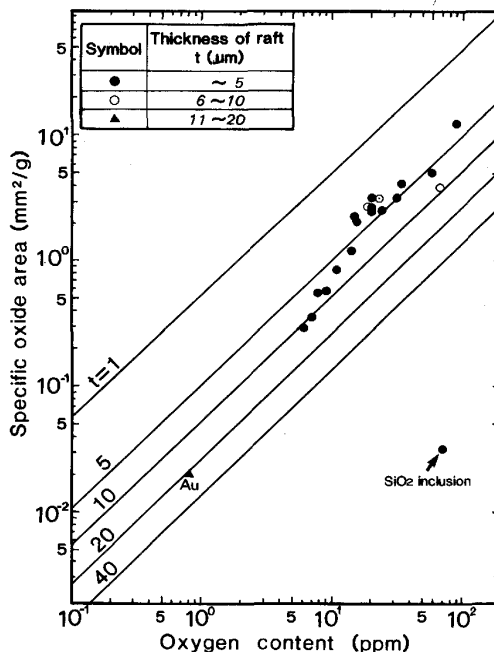
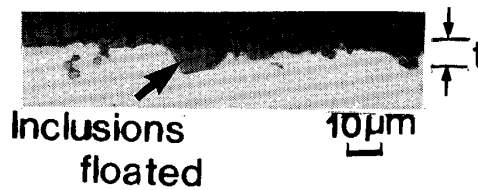
ここで, [O]<sub>Before</sub>: EB溶解前の T.[O]量 (ppm)  
[O]<sub>After</sub>: EB溶解後の T.[O]量 (ppm)

これより, 本法では T.[O]のほぼ6~8割程度がメタル表面に浮上することがわかる。溶解後のメタル内を400倍で顕微鏡観察すると直径1 μm以下の小径介在物がまばらに観察された。また, <Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>>=2Al+3O反応の推奨平衡値<sup>3)</sup>から供試材の Sol. Al 0.055%と平衡する O量を見積もると, 例えば1600°Cで2 ppm程度であり, この O量がメタル溶解後の凝固時に二次脱酸生成物として析出することが考えられる。メタルに残存する小径介在物が一次および二次脱酸生成物のいずれかは区別できないものの, これらが EB溶解後のメタル内の T.[O]を構成しているものと考えられる。

Fig. 4 中 ↓印の EB溶解後の値は, 現状の不活性ガス融解-熱伝導度法による T.[O]量の分析下限は5 ppm以上であると言われていること<sup>4)</sup>から, それ以下と推定される。

3.2.2 T.[O]量との関係

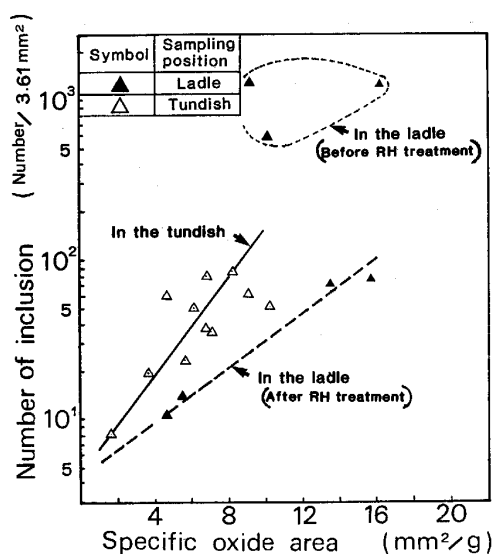
Fig. 5 は溶解前メタルの T.[O]量と EB法で評価し



Melted metal weight=3g Energy supply speed=1 000J/s  
Amount of energy=2 500J/g-steel

Fig. 5. Relationship between oxygen content and specific oxide area of alumina inclusion.

た介在物量の関係を示した。当然のことながら溶解前の T.[O]量の高いメタルほど浮上した介在物量の多いことが知れる。Fig. 5 では介在物量を溶解メタル1g当たりのメタル表面に浮上した介在物の占める面積で表した。この値は当然のことながら, 溶解メタルの T.[O]量が同一でもそれを構成する介在物の粒径分布, 溶解後のメタル表面上に浮上した介在物層の厚みや介在物組成によって異なる。ちなみに, Fig. 5の実線で示した直線は ηが100%とした時のアルミナ介在物の場合について, 浮上した介在物面積(mm²/g)におよぼす溶解前メタルの T.[O]量と介在物層の厚みの計算結果を示したものである。一方, 浮上した介在物面積を測定した後, メタルを縦断し, 浮上した介在物層の厚みを測定し, その結果を Fig. 5 に併示した。実測介在物の厚みは5 μm以下のものが多く(ほとんどが3 μm以下であった), 介在物面積は計算結果よりもやや低い値になっているものが多い。これは前述したように ηが60~80%であることから理解できる。したがって, 本法で得た介在物



Melted metal weight=3g Energy supply speed=1 000J/s  
Amount of energy=2 500J/g-steel

Fig. 6. Relationship between specific oxide area determined by the EB method and number of inclusions determined by the optical microscopic analysis.

面積 (mm<sup>2</sup>/g) はほぼ妥当な値と考えられる。なお、供試メタルの清浄性いかに問わず浮上介在物厚みを一定とする溶解条件が理想ではあるものの、溶解前メタルの介在物量、粒径分布などにより浮上する介在物の厚みは必然的に決まるようであり、これを任意にコントロールすることは困難である。

### 3.2.3 顕微鏡法との関係

Fig. 6 は EB 法による介在物量と顕微鏡法による介在物個数との関係を取鍋内の Al 脱酸前と脱酸後、ならびに TD 内のメタルを対象に調査した結果を示した。

脱酸後の取鍋と TD 内メタルの両測定法の相関は認められるものの、脱酸前メタルについては低級酸化物 (MnO-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 系) がほとんどであるため、メタルの溶解時に浮上した介在物の飛散 (分解) 現象が生じたことが原因して両測定法の相関が認められないと推定される。溶解前メタル中の介在物は顕微鏡-EPMA で同定すると球状の低級酸化物であったが、EB 溶解後のメタル表面に浮上した介在物を SEM で観察すると、塊状のアルミナであった。RH 処理時における脱酸前の溶湯中の T.[O] 量は 100 ppm 以上であり、浮上した介在物量は化学量論的に計算される理論値に比べ 1 オーダー以上の小さな値と推定される。また、介在物の組成のほとんどが SiO<sub>2</sub> であるメタルを EB 溶解した結果の一例を Fig. 5 に併示したが、浮上介在物量は理論的に

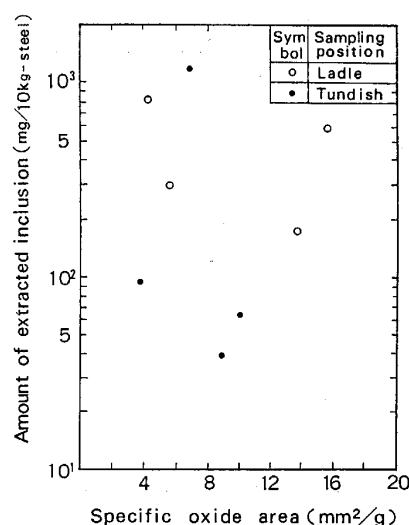


Fig. 7. Relationship between the specific oxide area determined by the EB method and amount of extracted inclusions by the slime method.

推定される値よりも 2 オーダーも小さい値であった。したがって、本法の低級酸化物への適用は好ましくないとと言える。

### 3.2.4 スライム法との関係

スライム法は数 kg 程度のメタルを対象とした大型介在物抽出法として有用であることは広く知られているが<sup>5)</sup>メタルの電気分解と介在物分離にほぼ一か月を要することから極めて非能率的な方法である。EB 法は数 g のメタルの介在物評価法であるが、スライム法と同様、介在物の粒径や組成などの情報も得られることから、スライム法との相関が認められればメリットは大きい。

Fig. 7 に EB 法による介在物量とスライム法による介在物抽出量との関係を示した。期待に反し、両者の間に相関の認められないことがわかる。これはスライム法は 30 μm 以上の大型介在物抽出法であることから、対象とする介在物粒径が EB 法と異なることに起因しているものであろう。

### 3.2.5 EB 法と他の介在物測定法間の測定結果の回帰計算

以上に EB 法による介在物量と従来の介在物測定法のうち光学顕微鏡法、T.[O] 分析法、スライム法との関係を述べたが、これらの相関を回帰計算した結果を Table 2 に示した。これより EB 法は顕微鏡法や T.[O] 分析法との相関の強いことがわかる。

### 3.2.6 測定能率

EB 法は顕微鏡法の測定値との同傾向を示すことから、ここでは顕微鏡法と比較した測定能率について述べる。

Table 2. Results of regression analysis of EB method and conventional evaluation methods of inclusions.

Evaluation method of inclusion	Optical microscopic analysis	T. [O] analysis	Slime method	Sampling position of metal
Linear regression	$Y=0.158_6X+2.967_6$	$Y=0.108_2X+1.644_7$	—	Ladle
Correlation coefficient	0.994 <sub>2</sub>	0.977 <sub>9</sub>	—	
Linear regression	$Y=0.055_7X+3.791_2$	$Y=0.116_1X-0.017_5$	$Y=-0.0015X+9.1809$	Tundish
Correlation coefficient	0.587 <sub>7</sub>	0.903 <sub>9</sub>	-0.1415	
Linear regression	—	$Y=0.006_5X+0.135_2$	—	Slab
Correlation coefficient	—	0.744 <sub>3</sub>	—	

Y: Amount of inclusions determined by EB method (mm<sup>2</sup>/g)

X: Number of inclusions determined by optical microscopic analysis (number/3.61 mm<sup>2</sup>), or total oxygen content (ppm), or amount of extracted inclusions by slime method (mg/10 kg-steel)

Table 3. Required time of inclusion analysis by electron beam method and optical microscopic analysis (Number of sample : 30).

Method	Time (min)				Total
	A	B	C	D	
	Preparation (Cutting etc.)	Melting	Polishing	Measuring	
Electron beam	90 (25%)	140 (38.9%)	0	130 (36.1%)	360 (100%)
Optical microscope	330 (17.4%)	0	990 (52.4%)	570 (30.2%)	1890 (100%)

顕微鏡観察は通常、30個程度をひとまとめにして観察する場合の多いことから30個の試料を用い、介在物の量(個数)、粒径を測定するとした。Table 3は一例として溶鋼をサンプリングしこれを用いた場合の両測定法の所要時間を比較したものである。顕微鏡法は測定視野数を確保する必要性から、一般にたこぼ状サンプラーを用い溶鋼を数kg採取し観察用試料を作成する。一方、EB法はシリカチューブを用いて採取したメタルが用いられることから、切断、整形などの試料準備時間が短くてすむ。また、介在物個数や粒径測定は、EB法ではメタル表面のほぼ一か所に集められることから、測定所要時間が極めて短縮されるとともに、眼の疲労などの観察負荷が激減する。このようなことにより、Table 3から明らかのようにEB法は顕微鏡法と比較しておよそ5倍強能率の向上することがわかる。

次に得られる情報量について述べる。

今、ちなみに、一断面が5×5mm<sup>2</sup>の面積のメタル1gを顕微鏡により400倍で観察するとする。1視野当たりの観察面積が0.0361mm<sup>2</sup>とし一断面が観察し終わると研磨して10μm厚みを減じ新たな観察面を現出させまた観察していく。このようにして観察を繰り返し、1gのメタルを観察し終わるには、ほぼ35万強の視野数の測定となる。

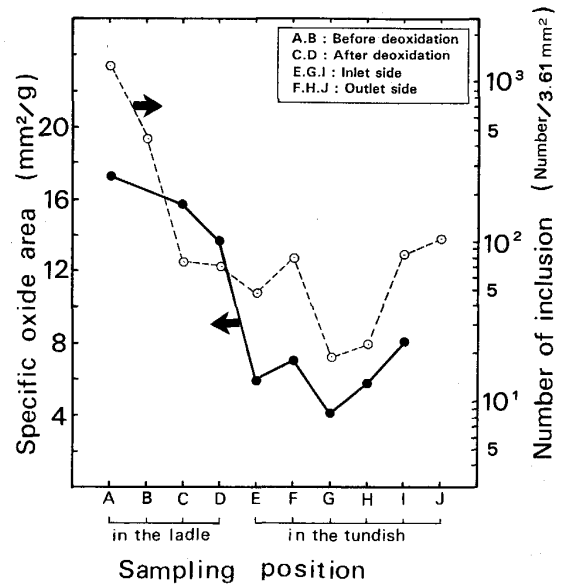


Fig. 8. Comparison of specific oxide area determined by the EB method and number of inclusions determined by the optical microscopic analysis.

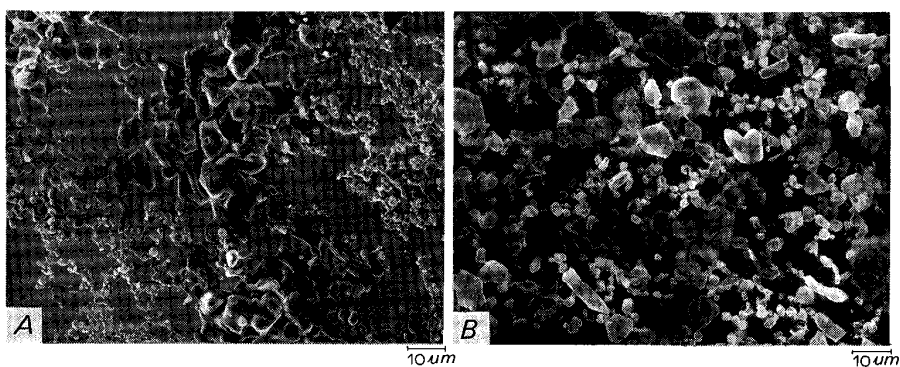
Table 3に示した顕微鏡法は1試料当たり100視野の観察例である。したがってEB法は顕微鏡法の数十万以上の測定視野数と同等の情報を得ることになり、データの信頼性は高いと言える。

以上、EB法の特徴を明らかにするため、顕微鏡法、T.[O]分析法、スライム法などの既存の代表的な介在物測定法と比較した。次に実用鋼に適用した二、三の例について述べる。

### 3.3 実用鋼への応用

#### 3.3.1 取鍋～TDに至る連続铸造時の介在物評価

Fig. 8は連続铸造時の取鍋からTDの入側および出側にかけてのEB法と顕微鏡法の結果を共に示したものである。EB法により、連続铸造時の取鍋、TD内の介在物量が定量的に把握できることがわかる。



A : Molten steel in the tundish (Al-killed steel)

Analysis number	Shape of inclusion	Composition (Oxide, %)	
		Al	Ca
1	Granular	100	0
2	Non-granular	90.7	9.3

B : Tinplate

Analysis number	Shape of inclusion	Composition (Oxide, %)	
		Al	Ca
1	Granular	100	0
2	Non-granular	74.7	25.6

Photo. 3. SEM photographs and the compositions of inclusion on EB specimens.

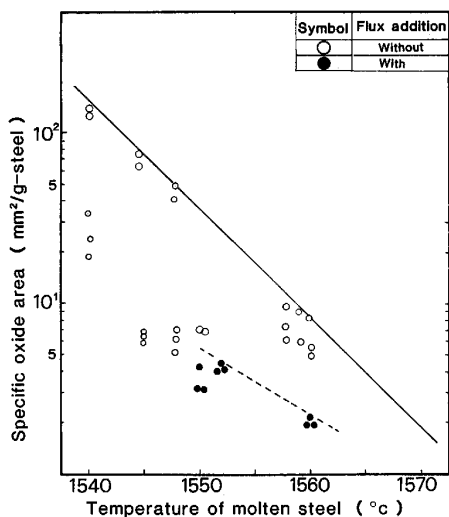


Fig. 9. Effect of temperature of molten steel in the tundish and flux addition on the specific oxide area.

3.3.2 介在物減少対策の EB 法による評価

Fig. 9 は連続铸造時の TD 出側の介在物量におよぼす TD 内の溶鋼温度とフラックス添加の影響を EB 法で調査したものである。溶鋼温度とフラックス添加の影響が EB 法で評価できることがわかる。

3.3.3 介在物の組成, 粒径, 形態解析による現象説明

Photo. 3 はメタル表面に浮上した介在物を SEM により観察した結果の一例を示したものである。介在物の粒径と形態により組成が異なっている。

Fig. 10 は連続铸造時の取鍋から TD に流出するスラグを取鍋スライディングノズル羽口上に配置したフロー

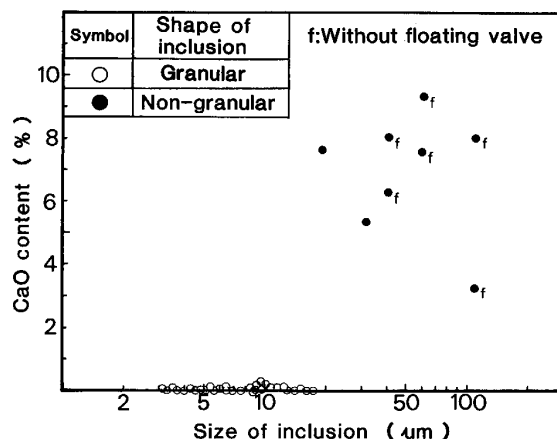


Fig. 10. Relationship between size and CaO content of inclusions of Al-killed steel in the tundish.

テングバルブ<sup>6)</sup>によりスラグの流出を防止した溶鋼, ならびにバルブを使用せず注入した溶鋼を TD 出側で採取し, 介在物を EB 法で評価した結果を示したものである。介在物粒径が 10 数 μm 以上になると, 小径の介在物と形態が異なりその組成も CaO リッチになっている。したがって, これらの塊状または不定形状の粒径の大なる介在物は取鍋内スラグ起因の可能性が大きいと推定できよう。

このように EB 法による介在物の粒径や形態を詳細に解析することにより, 介在物減少対策の効果を従来以上に分離できる可能性があり, 今後, これらの分野への新たな解析手段として活用が期待できる。

3.3.4 超清浄鋼の介在物評価

EB 法は前述したように, 顕微鏡測定法の 10<sup>5</sup> を超え

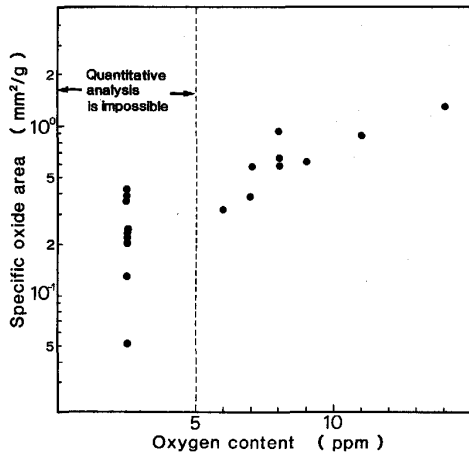


Fig. 11. Relationship between specific oxide area determined by the EB method and total oxygen content in steel before EB melting.

る測定視野数と同等の情報量の得られる可能性がある。したがって、顕微鏡法や T.[O] 分析法で定量化の極めて困難な超清浄鋼の清浄性評価の有用な手段として期待できる。ここでは T.[O] 量が 5 ppm 以下の超清浄鋼の介在物定量の可能性を検討した。

Fig. 11 は SUJ-2 (高炭素クロム軸受鋼鋼材) 鋼の介在物評価結果である。T.[O] 量が 5 ppm 以下の低酸素域の分析は極めて困難とされているが、Fig. 11 に示した結果から、この低酸素域を EB 法の介在物量で評価すると素材中の清浄性の差を精度良く見出される可能性がある。したがって EB 法は超清浄鋼溶製時の採用した介在物減少対策の効果を定量的に評価できると期待される。

なお、本法は Fe 分野以外の付加価値の高い素材の清浄性評価にも有益である。Fig. 6 に半導体用ボンディングワイヤーの素材の一つである Au 原料中の介在物量の EB 法による測定結果を併示した。介在物の組成と浮上厚みの測定値から T.[O] 量を推定すると、およそ 0.8 ppm の値を得る。このように、現状の分析法では測

定困難な極低 [O] 量の推定も可能であろう。

#### 4. 結 言

メタルを EB を熱源として溶解し、メタル中に存在する介在物をメタルの上部表面に浮上させ、浮上した介在物の量、形態、組成などを迅速かつ精度良く評価する EB 法について検討し、以下の結果を得た。

1) アルミナ系介在物を原形のまま、メタル表面に浮上させるに適切なエネルギー供給量は 7 200 J/g-steel 以下である。

2) メタル表面に浮上する介在物量は、T.[O] 量を基準にすると全量のおよそ 60~80% である。

3) EB 法と顕微鏡法、T.[O] 分析法、スライム法間で測定結果の相関を回帰分析すると、EB 法は前二者との相関が強い。

4) EB 法の測定能率は顕微鏡法のおよそ 5 倍強である。

さらに、本法を実用鋼に応用し、以下の介在物評価手段として有益であることを明らかにした。

- i) 介在物減少 (製鋼) 対策の効果
- ii) 介在物の粒径、形態、組成解析による現象解明
- iii) 超清浄鋼の介在物評価

終わりに、EB 評価装置の設計に御協力いただいた日本電子株式会社小川博之博士に感謝いたします。

#### 文 献

- 1) W. H. SUTTON, G. E. MAURER, J. A. DOMINGUE and I. D. CLARK: 29th Annual Meeting of the Investment Casting Institute, Scottsdale, AZ (1981 年 10 月), p. 16:01
- 2) 宮本 醇, 稲岡勝彦, 古川憲治, 谷口政行, 牧野武久, 成田貴一: 鉄と鋼, **69** (1983), S296
- 3) 日本学術振興会, 製鋼第 19 委員会: 製鋼反応の推奨平衡値 (1984), p. 38
- 4) 須藤恵美子, 斎藤守正: 鉄と鋼, **60** (1974), p. 1805
- 5) H. HOFF, H. LESSING and G. MASING: Stahl Eisen, **76** (1956), p. 1442
- 6) 妙中隆之, 横井真一, 溝口良平, 伊藤 良, 原田 武, 藤井博務, 縫部 綴: 鉄と鋼, **72** (1986), S259