

# フラクタル次元解析で評価した鋼中非金属介在物の形態と溶鋼中の酸素濃度の関係

山下 智司\*・小倉 健\*<sup>2</sup>・石村 園子\*・雀部 実\*

Relationship between Morphology of Nonmetallic Inclusion in Solidified Steel Evaluated by Fractal Dimension Analysis and Oxygen Concentration of Its Molten State

Satoshi YAMASHITA, Takeshi OGURA, Sonoko ISHIMURA and Minoru SASABE

**Synopsis :** Relation between morphology of nonmetallic inclusion in solidified steel and oxygen content in its molten state is examined. The oxygen content in the molten steel is observed by an oxygen sensor with solid electrolyte. It is revealed that morphology of the nonmetallic inclusion can be expressed by fractal dimension and fractal length. The larger oxygen content gives the larger fractal length. The fractal dimension of each nonmetallic inclusion is about 1.2. The fractal dimension is not affected by oxygen content in molten steel.

**Key words :** steel; nonmetallic inclusion; oxygen potential; oxygen sensor; morphology; fractal dimension; aluminum oxide.

## 1. 緒言

鋼中非金属介在物の諸問題は古くから検討されているが、近年では日本学術振興会製鋼第19委員会鋼中非金属介在物小委員会や日本鉄鋼協会超清浄鋼研究委員会などで精力的に研究されてきた。これらの委員会の成果<sup>1,2)</sup>には貴重なものが多いが、その努力にもかかわらず次のような問題点が残されている。

- 1) 非金属介在物の生成機構の詳細が不明。
- 2) 鋼中非金属介在物の表現方法としてJIS G 0555があり、介在物の種類と数量を示すことが可能で、また介在物が占める体積割合を清浄度として定量的に示すことができる<sup>3)</sup>が、介在物の形態を定量的に示す方法がない。

本研究は鋼の製造途上において発生する介在物の形態を製造途上で推定できるかどうかを検討するための基礎研究として、溶鋼中の酸素濃度を固体電解質型酸素センサで測定し、その値と凝固後の非金属介在物の形態との関連性を調べることを目的とした。

溶鋼中の酸素濃度と介在物の形態の関係についての定性的な研究はいくつかある<sup>4)</sup>。

鋼中非金属介在物の粒径を表現する方法として極値統計法の応用が試みられている<sup>5,6)</sup>が、検鏡作業の作業量の多さに問題があるとされている。鱈部ら<sup>7)</sup>や川上ら<sup>8)</sup>はより直接的な方法を提案しているが、いまだ実用の域には達していない。またTozawaら<sup>9,10)</sup>は、顕微鏡視野内で介在物が占める面積に対応する相当円を考え、相当円の直径(相当直径)と介在物数との関係がフラクタルの関係にあること

を見出している。また、複雑な形状の物体を定量的に表現する方法として焼結鉍の形状の特徴をフラクタル次元で表現する試みが、稲角ら<sup>11,12)</sup>によって成功している。

本研究では、酸素センサで測定された溶鋼中の酸素濃度と非金属介在物の形態の関係を定量的に評価する方法として、フラクタル次元解析法を試みた。

## 2. 方法

### 2.1 試料の作製

試料溶解装置の概略をFig. 1に示す。カンタルスーパー発熱体を持つ電気炉中に外径60mm、内径52mmのアルミナ製反応管を設置、この中に上部径38mm、高さ45mm、内容積30mlのアルミナ製コンカルつぼ(C形)をモリブデン線で懸垂した。このつぼ中に電解鉄約90gを入れ溶解した。実験中は反応管内に底部から窒素ガスを1600ml/minの流量で流し続けた。温度は炉内の均熱帯にある溶鉄試料の直上約5mmに保持したアルミナ保護管中の熱電対で測定した。温度は1873Kに保持した。試料温度が保持温度に達すると直ちに酸素センサを溶鉄の中央付近まで挿入して酸素濃度を測定した。この酸素センサは外径4.5mm、内径3mm、長さ28mmの一端を閉塞した固体電解質のジルコニア管に、基準極となるCrとCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の混合物を充填した自作のものである。基準極側リード線には直径0.5mmのモリブデン線を、また作用極側リード線には直径3mm、長さ30mmのモリブデン棒に直径0.5mmのモリブデン線を巻き付けて使用した。酸素濃度測定直後に直径

平成13年11月2日受付 平成14年4月29日受理 (Received on Nov. 2, 2001; Accepted on Apr. 29, 2002)

\* 千葉工業大学 (Chiba Institute of Technology, 2-17-1 Tsudanuma Narashino 275-8588)

\*<sup>2</sup> 千葉工業大学大学院生 (現: トピー工業 (株)) (Graduate Student, Chiba Institute of Technology, now Topy Industries, Ltd.)

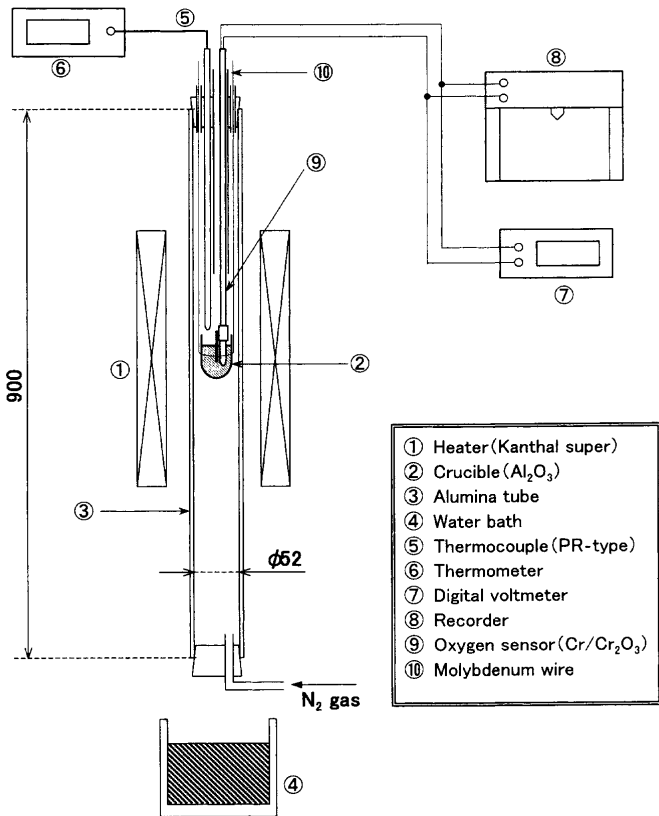


Fig. 1. Schematic illustration of the furnace for melting steel.

5 mm, 高さ 5 mm の Al 粒を数個溶鉄中に投入する。この Al の投入量は鉄試料の質量に対して 0.01, 0.05, 0.1, 0.5 mass% のいずれかになるようにした。金属 Al 粒だけでこの値に合わせられないときには、アルミニウム箔を切って小さくまるめたものを投入して所定の質量に合わせた。Al 投入後アルミナ棒で 1 min 間攪拌した。攪拌後は 2, 10, 30 min いずれかの鎮静時間をおき、再度酸素センサを溶鉄中に挿入して脱酸後の酸素濃度を測定した。酸素濃度測定後、直ちに反応管下部のゴム栓を外し、るつぼを支持しているモリブデン線を切断して試料をるつぼごと水中に落下させて急冷した。こうして高さ約 30 mm の円錐台形試料を得た。

本実験では脱酸前の酸素濃度は 150~500 ppm の範囲内にあり、そのほとんどが 240~250 ppm であった。脱酸剤 Al 投入量 0.5mass% で溶鉄中の酸素濃度は 10 ppm 以下まで低下できた。

2.2 非金属介在物の抽出

凝固した高さ約 30 mm の円錐台形試料の底部から 5 mm, 15 mm, 25 mm の位置でそれぞれ厚さを 2 mm とする円盤を精密切断機で切り出した。さらにこの円盤の中央付近から 5 mm×5 mm×2 mm の立方体を切り出した。これからさらに 0.1 g の大きさに切り出し試験片とした。この試験片を 363K に加熱した (1+3) 硝酸 30 ml + 硫酸 1 ml の混酸に溶解した後、開口径が 0.2 μm のポリカーボネイト製フィルターを用いて吸引ろ過した。フィルターに捕捉された固形

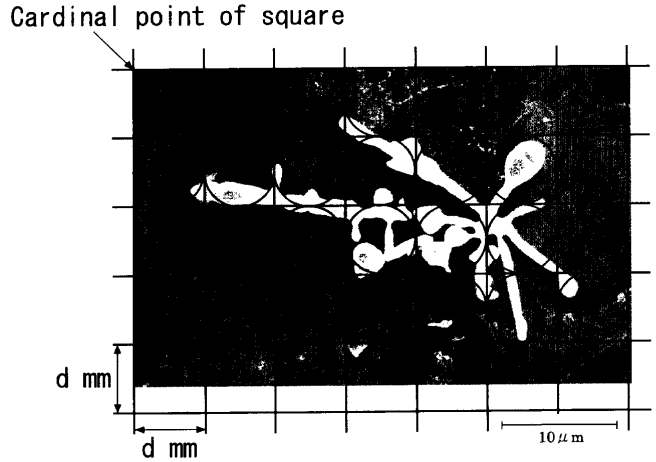


Fig. 2. An explanation of the procedure to obtain a fractal dimension by the box counting method.

残渣は、フィルター上に付着したまま蒸留水で洗浄し、乾燥して走査電子顕微鏡 (SEM) で形態を写真撮影し観察した。ろ液は全量を回収して ICP 発光分光分析装置により酸可溶アルミニウム (sol.Al) 濃度を求めた。残った方の立方体は炭素抽出赤外線検出法による酸素濃度測定用試料に供した。

2.3 フラクタル次元の決定

SEM での観察写真から正方形細分法<sup>13)</sup>でフラクタル次元を求めた。正方形細分法は、SEM で撮影された非金属介在物写真上に 1 辺  $d$  の正方形の目を持つ網を被せ、非金属介在物の外縁と網目の正方形が何個重なるかについてカウントする方法である。外縁と接してはいるが重なっていない正方形もこの数に加える。1 枚の写真に対して  $d$  が異なる数種類の網を用いてカウントを繰り返した。写真の倍率は常に 3000 倍とした。 $d$  の長さは 1 mm から 30 mm の間において 1~2 mm 間隔で 14 種を選んだ。すなわち一検体に対して  $d$  を 14 種類変更した。

Fig. 2 に計測した例 ( $d=16$  mm) を示す。図中の丸印を付けたマス目が介在物の最外周に重なるマス目である。この正方形のマス目がいくつあるかをカウントしていく。すべての測定において、正方形のマス目は SEM 写真の左上 (観察視野の左上) に合わせ、それを基点とした。これは小さな正方形ではそれほど大きな差はでないが、例えば  $d=16$  mm,  $d=20$  mm といった大きな正方形では、基点の位置が異なれば、図形と重なる正方形の数も異なる可能性があるためである。

フラクタル次元  $k$  は (1) 式で定義される<sup>14)</sup>

$$d^k N = L \dots \dots \dots (1)$$

ここで、 $N$  は非金属介在物の外縁と接したり重なったりする網目の数、 $L$  は定数である。(1) 式の両辺の対数をとれば (2) 式が得られる。

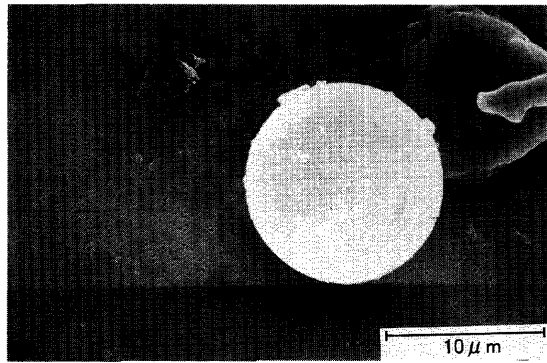


Fig. 3. Single sphere inclusion named I-type.  
(added Al: 0.01 mass%, retention time: 10 min, in middle part of solidified steel)

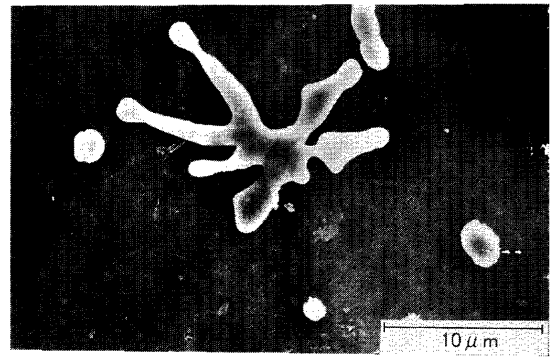


Fig. 5. Emission pattern inclusion named III-type.  
(added Al: 0.05 mass%, retention time: 2 min, in bottom part of solidified steel)

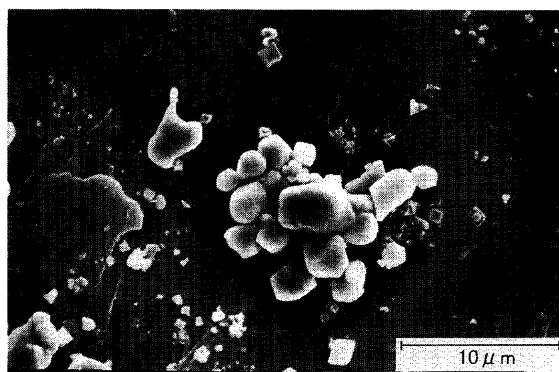


Fig. 4. Inclusion coagulated with sphere and/or cubic particles, named II-type.  
(added Al: 0.05 mass%, retention time: 2 min, in middle part of solidified steel)

$$\log N = -k \log d + \log L \dots \dots \dots (2)$$

網目の1辺  $d$  を変化させて求めた14組の  $\log d$  と  $\log N$  の関係を直線回帰し, その相関係数  $r$  が  $0.95 \leq r \leq 1$  であるとき, その直線の傾きを  $-k$  とした。  $\log L$  は  $y$  軸の切片に相当する。(1)式においてフラクタル次元  $k$  が1のとき  $d^k$  は長さの次元を持つので, このときは  $L$  も長さの次元を持つことになる。そこで  $k$  が1以外の場合も含めて, 定数  $L$  をフラクタル長さと呼ぶことにする。

### 3. 結果および考察

#### 3.1 フラクタル次元解析

観察された介在物の形態を大雑把に以下のように分類する。 Fig. 3に示すような球形のものが単独で存在する場合(以下これをI型と表記する), Fig. 4に示すような小さな球形や角状のものが密集して球形集合体を作っている場合(II型と表記), Fig. 5に示すような放射状のもの(III型と表記), Fig. 6 (IV<sub>1</sub>), (IV<sub>2</sub>), (IV<sub>3</sub>)に示すようなデンドライト状のもの(IV型と表記), Fig. 7に示すような小さい球状が鎖型集合体を作っている場合(V型と表記), の5つに分類できる。

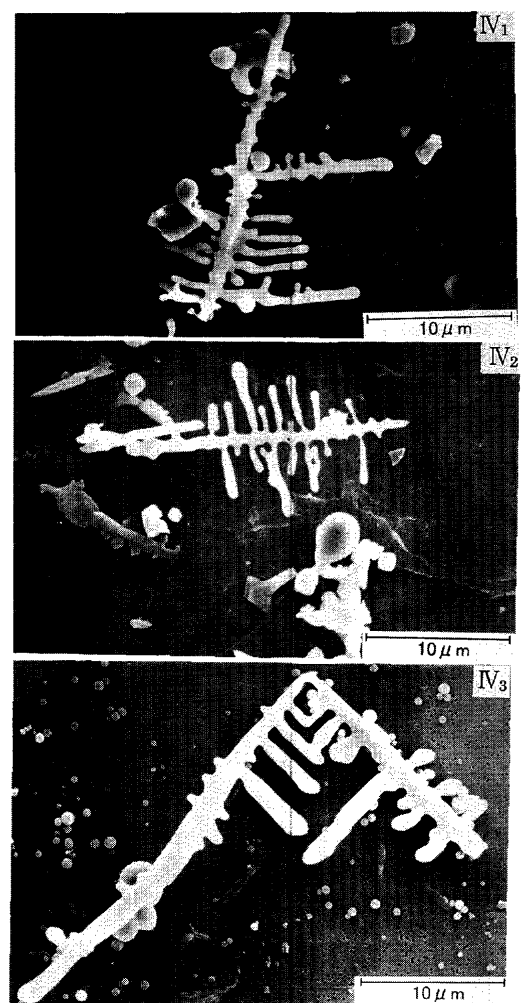


Fig. 6. Example of dendritic inclusion named IV-type.  
(added Al: 0.1 mass%, retention time: 2 min, in middle part of solidified steel)

フラクタル次元を求める過程の一例としてIV型を例にとる。 Fig. 6 (IV<sub>1</sub>), (IV<sub>2</sub>), (IV<sub>3</sub>)のそれぞれの写真について正方形細分法で  $d$  を変化させて  $d$  と  $N$  の関係を求め, (2)式で直線回帰したものが Fig. 8である。3枚の写真から求めたこの直線回帰における相関係数の値  $r$  はいずれも0.98以上であり, 非常によい直線性を示している。

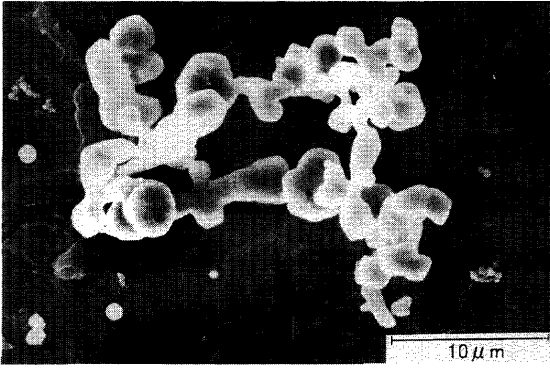


Fig. 7. Chain constructed of sphere particles named V-type. (added Al: 0.1 mass%, retention time: 10 min, in upper part of solidified steel)

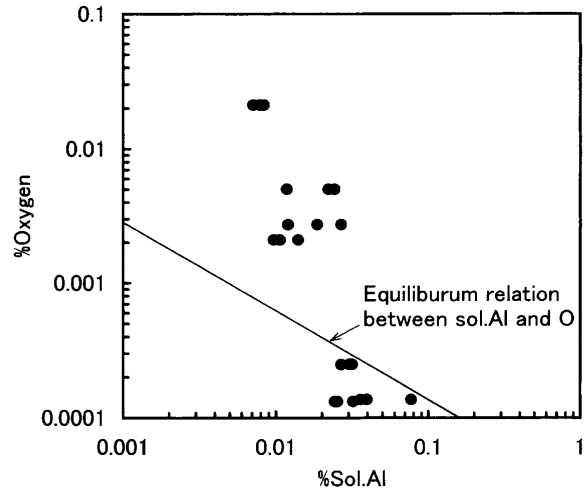


Fig. 9. Relationship between soluble aluminum in solidified steel and oxygen concentration determined by oxygen sensor.

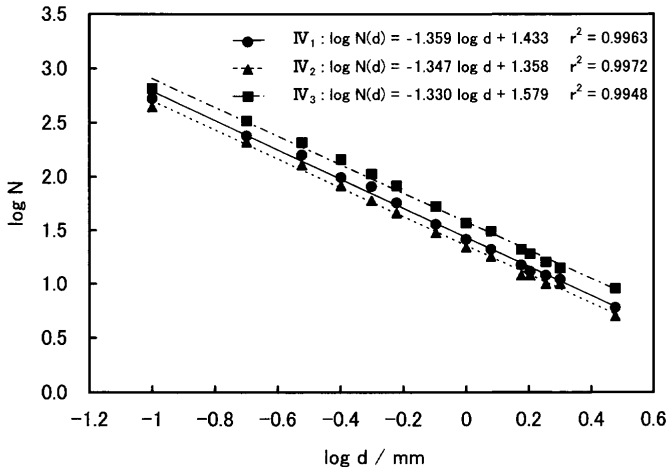


Fig. 8. Relationship between logarithm of sieve size,  $d$ , and logarithm of number of sieve,  $N$ .

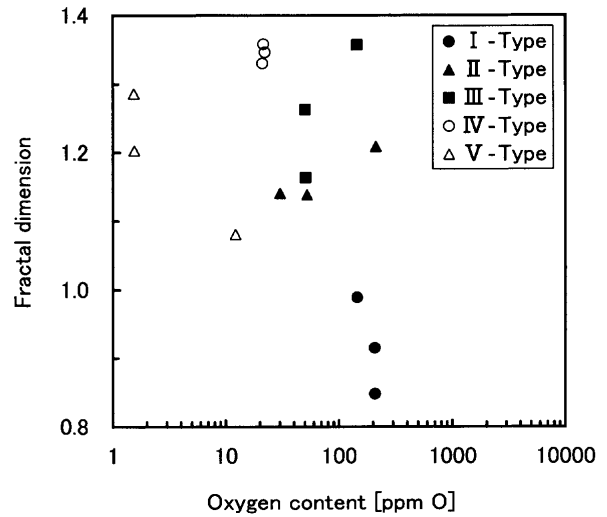


Fig. 10. Relationship between oxygen concentration of molten steel and fractal dimension of nonmetallic inclusion.

解析は各形態ごとに代表的な形と思われるものを任意に3個~5個を選び行った。

3.2 溶鋼中酸素濃度とフラクタル諸量の関係

Fig. 9に酸素センサで測定された酸素濃度と凝固後の酸可溶性アルミニウムすなわち sol.Alとの関係を示す。図中の直線はsol.Alと溶解酸素との間の平衡関係を学振の推奨値<sup>15)</sup>から求めたものである。sol.Alと溶解酸素との間は高酸素濃度側では計算値より高いAl濃度になっているが、Sol.Al 0.02~0.04%の低酸素濃度側では計算値に近い値を示している。この違いの理由についてはわからない。

前記したように脱酸剤Al添加後の鎮静時間は2, 10, 30 minの3水準で行った。その結果2 minでは上部, 中部, 下部の分析値が一定であり, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が浮上するのに十分な時間を与えていないと考えられる。それに対して10 min, 30 minでは上部が高く, 中部, 下部の酸素濃度が低くなっており, 酸素センサの測定濃度に近いものであった。そこで, データは鎮静時間10 minのものを採用した。

溶鋼中の酸素濃度とフラクタル次元およびフラクタル長さの関係を Fig.10と Fig.11に示した。Fig.10からは酸素濃

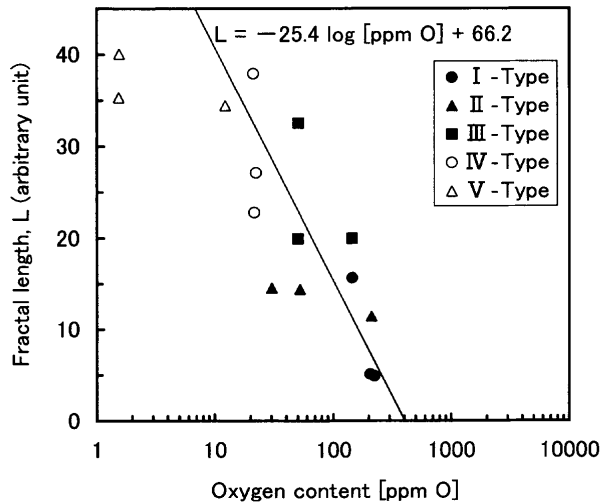


Fig. 11. Relationship between oxygen concentration of molten steel and fractal length of nonmetallic inclusion.

度 [ppm O] とフラクタル次元  $k$  との間に明確な関係を見いだすことはできない。アルミナ介在物形態と酸素濃度の関係を見ると酸素濃度が小さくなるに伴い、球形単分散 (I型) から球形集合体 (II型)、放射状 (III型)、デンドライト状 (IV型) そして球状鎖状集合体 (V型) になる傾向が読みとれる。酸素濃度が小さくなるに伴い、形態の複雑さはより増していく傾向にあるといえる。

一方, Fig.11 から [ppm O] とフラクタル長さ  $L$  の関係が

$$L = -25.4 \log[\text{ppm O}] + 66.2 \dots\dots\dots (3)$$

と記述できることがわかる。しかし, Fig.11 は酸素濃度 10 ppm 以下で  $L$  は一定値になるような傾向を見せている。(3)式を得るにあたっての相関係数は  $r=0.7$  であった。[ppm O] が大きいとき,  $L$  が小さいという現象を考えるために脱酸前後の酸素濃度の差, すなわち脱酸量  $[\Delta \text{ppm O}]$  とフラクタル次元あるいはフラクタル長さの関係を求め Fig.12 と Fig.13 に示す。脱酸量とフラクタル次元との間の明確な関係は見出せなかったが, 脱酸量とフラクタル長さの間に (4) 式で記述される相関性がある。

$$L = 0.38[\Delta \text{ppm O}] - 57 \dots\dots\dots (4)$$

このときも相関係数は  $r=0.7$  であった。(4)式は脱酸量が多いとフラクタル長さが大きくなることを示している。(4)式の適用可能範囲は  $[\Delta \text{ppm O}]$  が 150 ppm 以上である。

さらに, 鎮静時間とフラクタル次元あるいはフラクタル長さの関係は, いずれも明確な関係は見出せなかった。この鎮静時間との間に相関性が見られなかった理由として, 凝固開始前に酸素濃度測定のためにセンサを投入したので溶鋼内を攪拌したためであると考えられる。

以上より凝固開始前の酸素濃度あるいは脱酸量とフラクタル長さに相関性のあることがわかった。すなわち脱酸量が多いとフラクタル長さは長くなった。

これまでの全データのフラクタル次元解析の結果をまとめ介在物の形態別に Table 1 に示した。表中の士は平均値からの最大の変位を示したものである。

いずれの形態でも相関係数  $r$  は 1 に近く, フラクタル次元の考え方を適用できることを示している。本研究における他の例でも相関係数  $r$  が 0.95 より小さくなる例はなかった。

Table 1 から II型や V型のように比較的小きな粒子が凝集してできている介在物はフラクタル次元  $k$  が 1.2 程度であり, III型や IV型のように核を発生点としてその後成長しているように見えるものは, フラクタル次元  $k$  は 1.2 よりやや大きいものであることが読み取れる。また, Fig. 3, 4, 5, 6, 7 の介在物と Table 1 の  $L$  の値を比較すると, 介在物の見た目の大きさが大きくなると  $L$  の値が大きくなっている。したがってフラクタル次元解析で介在物を特徴づける場合,  $k$  の値が一定であるときに,  $L$  の値で介在物の相対

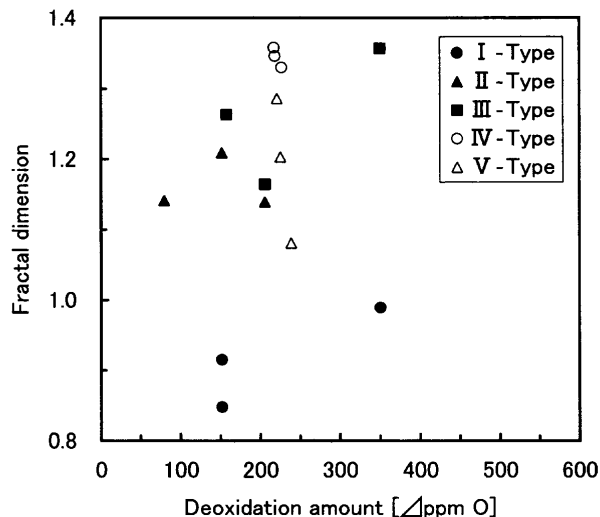


Fig. 12. Relation between deoxidation amount and fractal dimension.

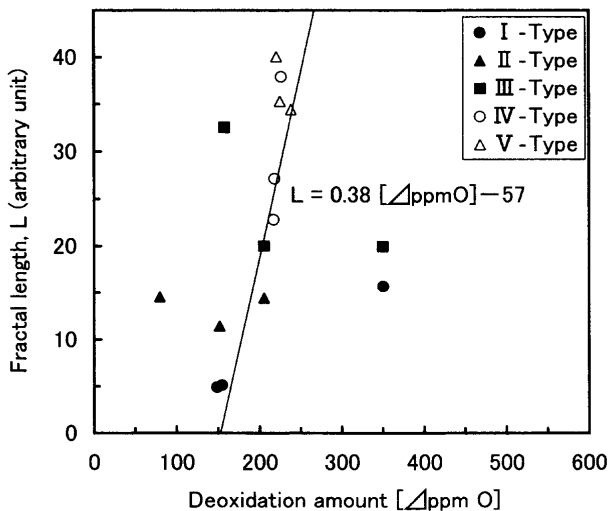


Fig. 13. Relation between deoxidation amount and fractal length.

Table 1. Results of fractal dimension analysis for non-metallic inclusion.

Type of inclusion	Fractal dimension $k$	Fractal length $L$	Correlation coefficient $r$
I-Type	0.92 ± 0.07	8.56 ± 7.11	0.987 ± 0.09
II-Type	1.16 ± 0.05	13.5 ± 2.0	0.997 ± 0.01
III-Type	1.26 ± 0.10	24.2 ± 8.4	0.997 ± 0.01
IV-Type	1.34 ± 0.18	29.3 ± 8.6	0.998 ± 0.01
V-Type	1.19 ± 0.10	36.3 ± 3.5	0.997 ± 0.01

I-Type : Single sphere  
 II-Type : Coagulated with sphere and/or cubic particles  
 III-Type : Emission pattern  
 IV-Type : Dendritic pattern  
 V-Type : Chain with sphere particles

の大きさを表現することが可能であるといえる。

Tozawa ら<sup>9,10)</sup>の研究では, 介在物のフラクタル次元はおおよそ 1.8 となっており, この値はランダムウォーク理論をモデルとするコンピューターシミュレーションで求まるトポロジカル次元 3 の場合におけるモデルの解析結果の

1.78±0.05に近い値であることを報告している。この値は本研究結果より大きい値である。Tozawaらの研究は平面上に投影された介在物クラスタ像に代表円の考えを適用し、半径 $R$ の代表円内に存在する粒子数を求め、この代表半径 $R$ の代表円から代表球を考え、円内の粒子数を球内の粒子数に換算した後、フラクタル次元 $D$ を求めている。用いているフラクタル次元の定義は(5)式である。

$$M = \rho(R/r)^D \dots \dots \dots (5)$$

ここで、 $M$ は代表球にとり込まれている粒子の数、 $\rho$ は定数、 $r$ は粒子の半径である。 $D$ を求めるにあたって

$$M = M_A^{3/2} \dots \dots \dots (6)$$

としている。 $M_A$ は代表円内の粒子数である。すなわち、トポロジカル次元2の下で得られたデータをトポロジカル次元3に換算した後にフラクタル次元を求めている。一方、本研究はトポロジカル次元2のままのデータで議論を進めた。Tozawaらの研究データをトポロジカル次元2のままとしてフラクタル次元を求めたとすると得られる値は2/3倍のものとなる。すなわちフラクタル次元 $D$ は1.2となる。この数値と本研究で求めたフラクタル次元約1.2とはよい一致である。そこで、両研究は同じ現象をフラクタル次元で表現したといっても誤りとはならない。また、(5)式の定数項 $\rho$ は本研究で提唱したフラクタル長さという呼称に対比させれば、フラクタル密度と呼んでよいものであろう。

Tozawaら<sup>9,10)</sup>の方法と本研究結果を比較すると、Tozawaらの方法、すなわち顕微鏡視野内の介在物クラスタの占有面積から求められる相当直径と相当直径内に存在する介在物数を数える方法は、介在物が鋼中に占める体積率を求めることに適した方法である。一方、本研究で用いた正方形細分法、すなわち撮影された1個の介在物の外縁を正方形で覆って数える方法は、複雑な形態の介在物の見かけの大きさを表示することに適している方法である、といえる。両者の共通点をまとめると、介在物の評価方法にフラクタル次元解析法を適用することは、有用な方法であるといえる。

#### 4. 結言

酸素センサで測定した溶鋼中の酸素濃度と凝固後の鋼中

に存在する非金属介在物の形態との関係を調べた。その非金属介在物の形態を評価する一つの手段として、ここでは観察された $Al_2O_3$ 介在物の形態を数値化表現するために正方形細分法によるフラクタル次元を導入した。その結果次の点が明らかになった。

(1) 介在物の形態の定量的表現を求める方法としてフラクタル次元解析が利用できる。

(2) 溶鋼中の酸素濃度にかかわらず介在物のフラクタル次元はほぼ1.2と一定であった。

(3) この酸素濃度とフラクタル次元解析における定数項(本稿ではフラクタル長さと呼び、介在物の相対的大きさを表現する)との間には相関性が見られた。

(4) 本研究で得られたフラクタル次元1.2はトポロジカル次元2の下で得られたものである。この値をトポロジカル次元3で求めた他の研究者の値と比較したが矛盾はなかった。

おわりに、介在物抽出法について、NKK基盤技術研究所の千野 淳博士の助言を得た。記して謝意を表す。

#### 文 献

- 1) 鋼中非金属介在物研究の最近の展開, 日本学術振興会製鋼第19委員会鋼中非金属介在物小委員会編, 日本学術振興会, 東京, (1994).
- 2) 超清浄鋼研究の最近の展開, 日本鉄鋼協会高温プロセス部会超清浄鋼研究会編, 日本鉄鋼協会, 東京, (1999).
- 3) 第3版鉄鋼便覧IV, 日本鉄鋼協会編, 丸善, 東京, (1984), 432.
- 4) 国定京治: 鋼中非金属介在物研究の最近の展開, 日本学術振興会製鋼第19委員会鋼中非金属介在物小委員会編, 日本学術振興会, 東京, (1994), 298.
- 5) 草野祥昌: 私信(1998).
- 6) 加藤恵之: 私信(1998).
- 7) Y.Wanibe, T.Itoh, K.Umezawa, H.Nagahama and Y.Nuri: *Steel Res.*, **4** (1995), 1727.
- 8) M.Kawakami, E.Nakamura, S.Matsumoto and S.Yokoyama: *ISIJ Int.*, **36** (1996), S113.
- 9) H.Tozawa, Y.Kato and T.Nakanishi: *CAMP-ISIJ*, **10** (1997), 105.
- 10) H.Tozawa, Y.Kato, K.Sorimachi and T.Nakanishi: *ISIJ Int.*, **39**, (1999), 426.
- 11) T.Inazumi, T.Kasama, K.Itoh, T.Nakano and H.Mizushima: *Bull. Jpn. Inst. Met.*, **3** (1992), 440.
- 12) T.Inazumi: *Met. Technol. (Jpn.)*, **63** (1993) No. 2, 4.
- 13) S.Ishimura: *Rep. Chiba Inst. of Tech.*, No. 7 (1991), 3.
- 14) T.Vicsek 著, 宮島佐介訳: フラクタル成長現象, 朝倉書店, 東京, (1992), 11.
- 15) *Steelmaking Data Sourcebook*, Revised ed., ed. by The Japan Society for the Promotion of Science, The 19th Committee on Steelmaking, Gordon and Breach Science Publishers, New York, (1988), 45.