

鋼中介在物評価技術の最近の動向

近藤 裕之*

Recent Advances of Evaluation Methods for Non-metallic Inclusions in Steel

Hiroyuki KONDO

Synopsis : Methods for evaluation of inclusions in steel are reviewed in this paper. In characterization of inclusions in steel, it is required to measure their size distribution, composition and morphology as well as their amount. The size and amount of inclusions to be evaluated have been greatly reduced in ultra clean steel. On the other hand, a variety of oxides have to be analyzed in the oxide metallurgy where oxides are utilized as precipitation sites. Conventional methods such as chemical extraction and metallographic microscope observation have been improved or modified to meet these requirements. Applications of high frequency ultrasonic testing and fusion extraction using EB or cold crucible have been reported regarding evaluation volume or speed. Recent developments of other rapid methods including spark-OES, laser analyses and ESZ are also introduced.

Key words: non-metallic inclusion in steel; steel cleanliness; oxides; element analysis of inclusions; particle size distribution.

1. はじめに

鋼中に含まれる酸化物をはじめとする非金属介在物は、成型時の割れや疲労破壊の起点となり、成形性や疲労寿命の劣化を引き起こし、また、圧延時に発生する線状の欠陥の原因ともなる等、製品品質に大きな影響を及ぼす。介在物の粒径は、通常、サブマイクロメートルから数百マイクロメートルにおよぶが、鋼の諸特性は、介在物のなかでも一定以上の大きさのものに左右されることが多い。また、介在物の起源がわかれば、必要なプロセス改善や介在物の制御につながると期待されるが、そのためには介在物の組成や粒径、形態に関する情報が欠かせない。従って、鋼中介在物の評価においては、その量のみならず、化学組成、粒径および粒径分布を正確に測定することが必要とされる。

近年、酸素濃度を極限まで低減させ、介在物量を低下させる高浄化が進み、介在物量の低下とともに粒径が微細化し、従来の手法では正確な評価が困難となってきた。稀にしか存在しない大型介在物を、効率的に捉えることが求められており、このような要求に応えるための評価技術開発が進められている。

一方で、介在物を析出物の析出核として積極的に利用し、材質の向上を図るオキサイドメタラジー¹⁾が提唱されているが、この場合、評価すべき介在物が多種多様となり、このなかには、従来は評価対象として取り上げられなかったものも含まれるため、新たに評価方法や条件の検討が必要となってきた。

介在物評価技術のもう一つの重要な側面として、迅速性

や簡便性が挙げられる。製鋼プロセスにおいて溶鋼または鑄片から採取した試料を迅速に評価できれば、製鋼プロセスやその後の工程の最適化が可能となると期待される。現状では、十分な介在物情報と精度に加えて迅速性を兼ね備えた手法は見当たらないが、部分的な情報に限れば工程管理分析に適用可能な迅速法も開発されつつある。

比較的最近の国内における鋼中介在物評価に関わる研究会等の活動としては、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」(1990~1994年)、日本鉄鋼協会高温プロセス部会「超清浄鋼研究会」(1994~1999年)および日本鉄鋼協会評価・分析・解析部会「鋼中介在物・析出物分析評価」フォーラム(1996年~)がある。本稿では、これら活動の成果を踏まえつつ、上記したような製鋼技術の進展に対応した介在物評価技術の、主として'90年代以降の動向について述べる。

2. 各種介在物評価方法の最近の展開

2.1 化学的分離抽出法および粒径分布測定法

マトリクスから介在物を化学的に抽出・分離する方法は、介在物の量、平均組成を高い代表性で得ることができる唯一の方法であり、各種介在物評価法の妥当性を検証する上で標準となるものといえる。化学的分離抽出法には、酸溶解法、ハロゲン有機溶媒法および電解法がある⁷⁾。酸溶解法は、 Al_2O_3 に代表される化学的に安定な介在物の抽出に用いられる。ハロゲン有機溶媒法は、操作が簡便でありながら抽出可能な介在物の種類が多いことが知られてい

る。電解法では、アセチルアセトンやサリチル酸をFeのキレート剤として配合した有機溶媒系電解液が主として用いられており、比較的化学的に不安定な介在物の抽出にも広く適用される。銅種や抽出すべき介在物に応じた最適な抽出法について共同実験、検討が重ねられ、推奨法が与えられている。

一方、近年では、数 μm 以下の微細な酸化物を積極的に銅中に分散させ、その組成、大きさ、および分散状態を制御することにより、鋼材の特性を向上させることが検討されており、脱酸剤としてAl以外の元素も使用されるようになってきた。これに伴い、微小粒径の酸化物系介在物の抽出や従来未検討であった種々酸化物の抽出について新たに検討が必要となってきた。

溶銅にCaを添加したときに生成するカルシウムアルミネート($m\text{CaO}\cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$)は、CaO比率が低いものは臭素-メタノール法あるいはよう素-メタノール法で抽出できるが、CaO比率が高い場合は定量的な抽出は難しいとされていた²⁾。CaO比率が高い場合、水に溶けやすいことが原因であると考えられるが、無水メタノールを使用し、Ar雰囲気グローブボックス内で抽出操作を行なうことで、臭素-メタノール法における、CaO比率が高い $m\text{CaO}\cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$ の場合でも、その溶失を防ぐことができ、定量的に抽出可能であることが示されている³⁾。また、同様の水分対策を施せば、アセチルアセトン(AA系)電解法で、CaSも定量的に抽出された³⁾。尚、SUS304ステンレス鋼中酸化物系介在物の抽出には、よう素-メタノール法が最適であることが報告されている⁷³⁾。

また、非水有機溶媒系電解液にBaを添加して、化学的に不安定な酸化物系介在物の溶失を防ぐ方法も検討されており、 $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ 、Ceの酸化物、MgO等に対し、Ba添加された2%トリエタノールアミン系電解液を用いた電解抽出法が適用可能であると報告されている⁴⁻⁶⁾。各種介在物に対する抽出法適用性について検討された結果の例をTable 1⁶⁾に示す。Table 1に示された適用性判断では、微細な粒子の抽出が考慮されている。この表にも示されているように、CaOの完全な抽出は、これまでのところまだ報告されていない。

尚、実試料の評価においては、分析目的の酸化物系介在物の他に共存する炭化物等の析出物の混入があり、これを分離・除去する2次処理を要する場合がある。酸化物の種類に応じて、適切な2次処理法の検討が必要となる。

抽出分離した介在物の粒度分布測定法として、超音波分級法⁷⁻¹⁰⁾が知られている。これは、介在物をメタノール中に分散させ、超音波振動を印加しながら吸引濾過して、一定粒度以上のものをニュークリポアフィルター上に回収するものである。しかし、分級の段数を多くすると、繰り返し数が多くなり操作が煩雑で長時間を要するという問題があった。そこで、遠心沈降光透過法¹¹⁾や光回折散乱法¹²⁻¹⁴⁾

Table 1. Comparison of various extraction methods for inclusion particles.

	I-Methanol	Br-Methanol	Acid	Potentiostatic electrolysis (nonaqueous electrolyte)
Al_2O_3	×	×	×	4%MS, 10%AA
CaO	×	×	×	×
$12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$	○	×	×	2%TEA, 10%AA
$3\text{CaO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	○	×	×	2%TEA-Ba, 2%TEA, 10%AA
$\text{CaO}\cdot \text{SiO}_2$	×	×	×	2%TEA, 10%AA
$3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2$	×	×	×	2%TEA
$\text{CeO}_2, \text{Ce}_2\text{O}_3$	× ^{*)}	×	×	2%TEA-Ba, 2%TEA
MgO	×	×	×	2%TEA-Ba
$\text{MgO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	×	×	×	2%TEA-Ba, 2%TEA, 10%AA
SiO_2	×	×	×	4%MS, 10%AA
$\text{TiO}_2, \text{Ti}_2\text{O}_3$	×	×	×	4%MS, 10%AA
ZrO_2	○	×	×	4%MS, 10%AA
CaS	×	×	×	2%TEA-Ba
$\text{CeS}, \text{Ce}_2\text{S}_3$	× ^{*)}	×	×	2%TEA-Ba, 2%TEA
TiN	○	×	×	10%AA

※) Cerium iodate are formed under oxidizing atmosphere.

を、抽出した介在物の粒度分布測定に適用した手法が開発されている。

酸溶解法により極低酸素鋼から抽出したアルミナを、超音波分級法を利用して $5\mu\text{m}$ のフィルターで2分割し、濾液中のアルミナを水またはメタノールを分散媒として遠心沈降光透過法により測定することによって、サブミクロンオーダーまで正確に粒度分布の測定が可能であったと報告されている¹¹⁾。遠心沈降光透過法では、測定可能粒度範囲が $0.01\sim 5\mu\text{m}$ 程度であり、大型介在物の検出能が低いという欠点があるが、これに対して、光回折散乱法では、 $200\mu\text{m}$ までの測定が可能である。光回折散乱法により推定した $10\mu\text{m}$ 以上の介在物の出現頻度と軸受鋼のL10寿命との間に相関が認められたと報告されている¹⁴⁾。

2・2 顕微鏡観察法

2・2・1 極値統計法

タイヤコードの断線や疲労破壊、軸受鋼の転動疲労破壊等は、非延性の Al_2O_3 系介在物を代表とする硬質介在物に起因するとされている。このような鋼種の清浄度評価法として顕微鏡観察が行われ、その測定法は、JIS¹⁵⁾やASTM¹⁶⁾に規定されている。例えばJIS法では、圧延または鍛造された鋼材の圧延方向または鍛錬軸に垂直な面 $15\text{mm}\times 20\text{mm}$ を原則400倍で全面顕微鏡観察して、介在物を数え、清浄度を求める。

現在では、この判定には画像処理技術が導入され、ほとんどの作業は自動化されている。

しかし、鋼の超清浄化の進展に伴い、限られた被検面積の測定から得られた情報と製品の疲労特性との間に相関がとり難くなってきた。このため、画像処理によって得られた各視野における最大介在物径のデータを基に、極値統計法¹⁷⁾による解析を行い、より広い領域における最大介在物径を予測する方法が検討されている。

正規分布や対数正規分布等の基本的な分布に従う量を多

数回観測したとき、各観測における観測データの最大値は、元の分布とは異なる一定の分布を示すというのが極値統計法の基本概念である。そして、その分布として、広く用いられているのが、式(1)に示すGumbel分布¹⁷⁻¹⁹⁾である。

$$G(z) = \exp(-\exp(-(z-\lambda)/\alpha)) \dots \dots \dots (1)$$

式(1)のG(z)は、粒径zまでの累積確率、すなわち最大値がzを越えない確率を与える。ここに、λおよびαは、それぞれ位置、尺度パラメータと呼ばれる分布パラメータである。極値統計法の介在物評価への応用においては、まず、基準面積S₀ (mm²)を決定し、N視野のそれぞれの観察から最大介在物径を介在物が占める面積の平方根、z_i = √area_{max,i}として求める。次にz_iを大きさの順に並べ、i番目の最大値までの累積確率を(2)式から計算する。

$$G(z_i) = i/(N+1) = \exp(-\exp(-(z_i-\lambda)/\alpha)) \dots \dots \dots (2)$$

z_iが(1)式の分布に従うとすれば、z_iに対して -ln(-ln(i/(N+1)))をプロットすると、これらの点は傾き1/αの直線で近似できる。予測面積S (mm²)における最大介在物径は、この直線上で(3)式を満たすzとして求められる。ここに、Tは再現期間であり、(4)式で与えられる。極値プロットの一例を、Fig. 1に示す。

$$(z_i - \lambda)/\alpha = -\ln(-\ln(T-1)/T) \dots \dots \dots (3)$$

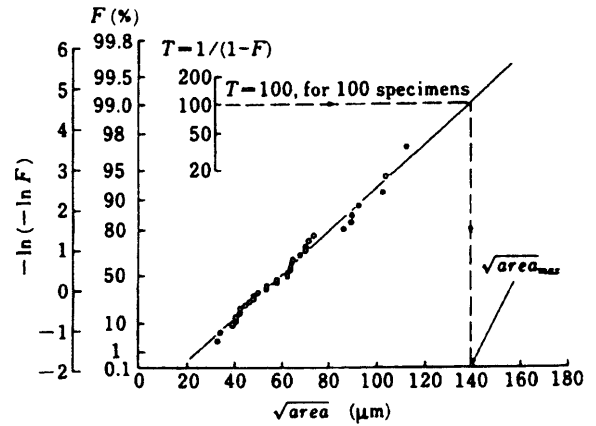
$$T = S/S_0 \dots \dots \dots (4)$$

高硬さ鋼における疲労限度のばらつきの下限值は、最大介在物径√area_{max}で決定され、この√area_{max}の推定には組織の顕微鏡観察の結果から極値統計法を適用できることが示されている^{20,21)}。すなわち、√area_{max}を求めることにより、疲労限度を予測する可能性が示された。

極値統計法による最大介在物径の推定における問題の一つとして、基準面積S₀、視野数Nおよび再現期間T(または予測面積S)のとり方に結果が依存するという点が挙げられる。

基準面積80 mm²中の最大介在物径を40視野にわたって抽出し、極値統計法を適用して得られた推定最大介在物径は、EB溶解試料のラフト部をSEM観察して測定された最大介在物径と良い一致を示したと報告されている²²⁾。ここで、極値統計法における予測面積としては、EB法の試料(約2.5 g)の体積を顕微鏡観察における被検面積に換算して求めた30,000 mm²が選択された。

一方、基準面積として0.508 mm²および100 mm²をとり、各々12視野を検鏡して同一の予測面積30,000 mm²における最大介在物径を推定した結果、前者の小さい基準面積で得られた方が30%以上も小さかったと報告されている²³⁾。また、基準面積を100~1200 mm²の範囲で変化させて予測面積30,000 mm²で最大介在物径を推定した結果、



The material : SKH-51
The unit test volume V₀, i.e. the volume of one specimen is 1 272 mm³

Fig. 1. Cumulative frequency of the values of √area of inclusions found at the center of fish-eye.

推定最大介在物径は、基準面積500 mm²までは、基準面積と共に増加し、500 mm²以上でほぼ一定となった²⁴⁾。さらに、同一の試料を超音波法で評価して得た極値分布との比較から、予測面積は、30,000 mm²でも不十分であることが指摘されている²⁴⁾。

推定値の信頼区間は、視野数の増加に伴い狭くなり、推定精度が高まる。基準面積200 mm²とした測定で、実用的な信頼区間を得るためには、視野数として20以上が必要であると報告されている²⁸⁾。

極値統計法では、各視野において観測された最大介在物径をもとに解析するのに対して、ある粒径(例えば3 μm)以上の介在物の粒径分布を用いて、この閾値を越えた領域での累積分布が(5)式のGeneral Pareto Distributionに従うと仮定して、最大介在物径を予測する方法(以下、GPD法と略記する。)が検討されている²⁵⁻³¹⁾。(5)式において、u、σ'およびξは、それぞれ、閾値、形状パラメータおよび尺度パラメータである。尺度パラメータξ<0の場合、予測面積を大きくしていったときに、予測最大値に上限が存在することが導かれる。実際、同一の観測データを二通りの方法で解析した結果、極値統計法では、予測面積(予測体積)の増加に伴い、予測最大径も増加し続けたが、GPD法では一定値に漸近する傾向を示した²⁵⁾と報告されている。

GPD法においては最大介在物径推定の信頼区間は、介在物検出個数が増加すると急速に狭まるが、検出個数200を越えると十分狭い信頼区間が得られる³¹⁾と報告されている。

$$F(x) = 1 - \{1 + \xi(x-u)/\sigma'\}^{-1/\xi} \dots \dots \dots (5)$$

2.2.2 画像処理による形状解析

極値統計法を適用して求められる最大介在物径は、代表寸法を介在物の投影面積の平方根として算出した特性値で

あると捉えることができる。一方、溶鋼中で介在物、例えばアルミナは、小粒子が合体しいわゆるクラスターを形成しており、球状集合体、放射状、樹枝状等、種々の形状で存在する。溶鋼中で介在物の凝集体や浮上分離の挙動は、クラスターの大きさの他に形状にも影響されるものと考えられる。クラスター介在物の形状を定量的に特徴付けるために、フラクタル次元解析の適用が検討されている。

フラクタル次元を導入して、クラスター径の変化による平均密度変化を考慮した溶鋼中クラスター状介在物の浮上速度式は、特に100 μm以上の大型クラスターの浮上速度が従来の密度一定とした場合に比較してはるかに小さくなることを示し、このフラクタル理論によるクラスター計算モデルによれば、溶鋼中のクラスター介在物の凝集・合体と浮上分離をよくシミュレートできたと報告されている³²⁾。

鋼試料から抽出した介在物のSEM写真上に一辺 d の正方形が2次元に連なった網目を被せ、介在物の最外周に重なる正方形の数 N を数え、正方形の大きさ d を種々変えたとき、 k をフラクタル次元、 L を定数として、

$$d^k N = L \dots \dots \dots (6)$$

の関係があり、溶鋼中酸素濃度が変化してもフラクタル次元 k は大きく変化しないが、上式で表される L は、酸素濃度が低いほど、あるいは脱酸量が多いほど大きくなり、同時にアルミナクラスターの形状は複雑となる傾向があったと報告されている³³⁾。

その他に、画像解析から介在物の大きさと形状を定量化する方法として、光学顕微鏡やSEMで捉えた介在物の画像の投影面積と外周長さを測定しこれから相当直径と真円度を求める方法^{34,35)}や、投影面積、長径および外周長さから介在物の大きさを表すインデックスと複雑さを表すインデックスを定義し、これをもとに評価する方法³⁶⁾が提案されている。

2.3 超音波法

超音波法は、従来、数百 μm の大型介在物の検出に用いられてきた。しかし、近年、50~100 MHz の焦点型高周波探触子を用いた、数十 μm の介在物の検出例が報告されている^{24,38,39)}。Fig. 2 に超音波法の模式図を示す。

介在物の位置と超音波の焦点とのずれおよび減衰の補正を行った反射波強度と検鏡—画像解析および酸溶解抽出—SEM 観察から求めた介在物径とは、Fig. 3 に示すように、10~数十 μm の範囲で直線相関にあることが認められ、検出可能な介在物径の下限は周波数 50, 100 および 125 MHz に対してそれぞれ 25, 17 および 12 μm であり、波長の 1/4 程度であったと報告されている^{24,37)}。気泡の音響インピーダンスは鋼や介在物に比較して非常に小さく、鋼中の気泡からの反射波の位相は反転していることから、反射波の位相を解析すれば、両者を弁別可能であると報告されてい

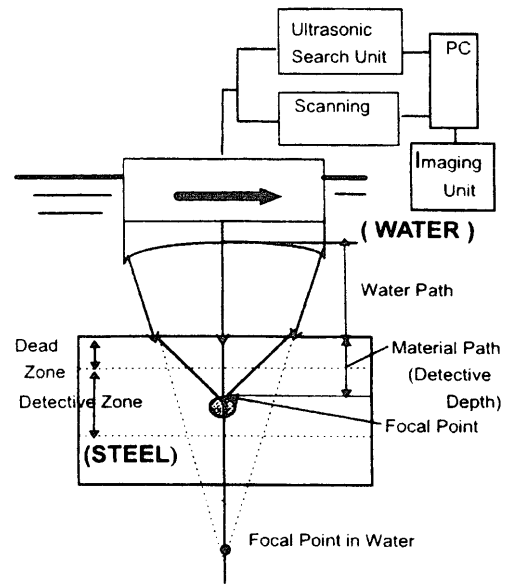


Fig. 2. Immersion transducer and condition of ultrasonic detection.

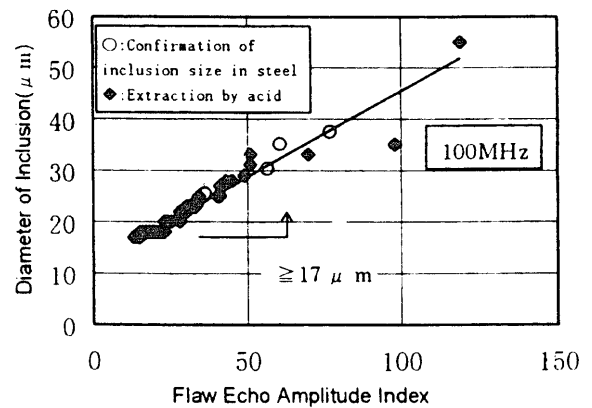


Fig. 3. Relationship between flaw echo amplitude and diameter of inclusion.

る^{40,41)}。

基本的に2次元評価法である顕微鏡観察法では、観測基準面積 100 mm² に対する相当重量が 0.01 g 程度であるのに比較して、超音波法の場合、観測が及ぶ試料量は数十 g のオーダーとなることから、統計的に代表性の高いデータが得られ、出現頻度の低い大型介在物も効率的に検出可能であると考えられる。

2.4 迅速法を中心とするその他の評価法

2.4.1 スパーク放電発光法

スパーク放電発光分析法は、迅速な組成定量法として製鋼工程管理分析の主力として用いられている。アルミナが放電した場合、異常に高い Al 発光強度が観測されることを利用し、放電毎の発光強度の分布を統計的に解析することによって、マトリクスに固溶した Al (sol-Al) とアルミナ (insol-Al) とを分別定量する^{42,50)} PDA (Pulse height Distribution Analysis) 法 (以下 OES-PDA と略す) は、近年、全パルスデータのデジタル高速処理等、装置上の進歩も相俟って、迅速な介在物分析法として新たに注目を集めるように

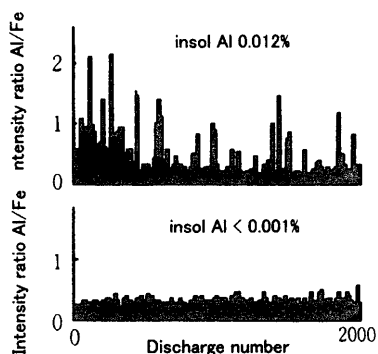


Fig. 4. Intensity ratio Al/Fe obtained by analyzing steel samples with different insol-Al contents by OES.

なってきた。Fig. 4に insol-Al含有率が異なる2つの試料を分析して得られたAl/Fe強度比を比較して示す。

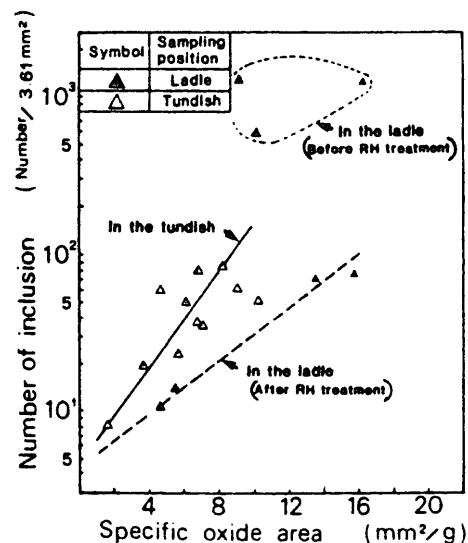
Alの他にCaやMg等の元素も観測した場合、これらのうち複数の元素が同時に高い強度を示すパルスがみられることから、複合酸化物の検出やその組成同定の可能性があることが報告されている^{45,46,53}。脱酸プロセスの違いによる、 Al_2O_3 や $(Al, Ca)_O$ 、 $(Al, Mg)_O$ 等の複合酸化物の各生成割合の差異をOES-PDAにより定量的に評価可能であることが示されている^{51,52}。

O/Fe強度比の分布を解析することによる、Oの形態別定量についての報告⁴⁴がある。しかし、一方で、MnS、AlNおよび Al_2O_3 を含む試料の分析において、MnとSは同時に強く発光するパルスがあったが、AlとOまたはAlとNについては、同時性がほとんどみられなかったとの報告⁴⁷もある。OやNは価電子励起エネルギーが高いため発光挙動が不安定であることや空気等からの汚染もある⁴⁷ことが、発光の同時性の検出に再現性が得られなかった一因と考えられる。他方、酸素の大部分(>90%)がアルミナとして含有されている場合、OES-PDAでAl発光強度を観測して求められたアルミナ介在物量から鋼中酸素含有率が決定できることを、軸受鋼を試料として示されている。OES-PDAと熔融抽出法によるT[O]との間には良好な相関が認められ、 $10 \mu\text{g/g}$ 以下の低含有率においても高い精度(SD $0.5 \mu\text{g/g}$ at $4.2 \mu\text{g/g}$)が得られている^{48,49}。

従来からあるアルミナ含有率測定の外に、アルミナ粒度分布の測定の検討⁴³⁻⁴⁶もなされている。

また、データ解析法に関する最近の検討例では、パルス強度分布全体を一つの対数正規分布で近似し、この関数の2次微分を用いてアルミナ量を表す指標を求める方法が報告されている⁴⁷。

一般にスパーク放電発光分析では、1分析当たりの測定領域は、5~8mm径で、分析深さは10~50 μm であり、質量にして5mg以下である。従って、存在確率の低い粗大粒の検出能は、高くはないと考えられる。しかし、簡便性、迅速性においては、他の介在物評価手法に比して際立って優位な手法であり、今後も定量性の改善を目的とした改良



Melted metal weight=3g Energy supply speed=1000J/s
Amount of energy=2500J/g-steel

Fig. 5. Relationship between specific oxide area determined by the EB method and number of inclusions determined by the optical microscopic analysis.

が進められていくものと期待される。

2.4.2 熔融抽出法

鋼の高清浄化の進展に伴い、試料表面の観察から代表性のある介在物情報を得ることが困難となり、統計的に有意なデータを得るために必要とされる観察数は増加してきた。このため、評価に要す時間や労力を低減し、かつ精度をより高めることを目的として、試料を再熔融し、介在物を表面に集積させる方法が検討されてきた。

EB法^{51,52,54}では、高真空下で水冷した銅製のつぼ内で試料に電子ビームを照射して熔融する。このとき、試料中介在物は、溶融体の上部表面に浮上して、介在物集積領域(ラフト, raft)を形成する。凝固、冷却後、ラフトをSEM-EDX等を用いて、分析することにより、介在物の量、化学組成および粒径の評価が可能である。1~10gの試料150~200個が真空を破ることなく、連続的に溶解可能な装置が用いられている⁵⁴。

適切な溶解条件を選択することにより、試料中の介在物を60~80%の高効率で集積でき、ラフトの比面積と顕微鏡法との間にFig. 5に示すように、良好な相関が認められている⁵⁴。例えば試料重量を1gとすると、400倍の倍率でその全量を顕微鏡観察することを考えると、35万強の視野数に相当することになり、EB法の信頼性の高さが覗える。一方で、EB法の問題点として、固溶Cと酸化物系介在物との反応⁵³や、その他の熱力学的平衡反応の進行^{55,56}により、介在物組成が変化することがあることや、低融点介在物は凝集・合体し、粒径分布評価に影響がある⁵⁴ことが指摘されている。

EB法が真空中の溶解であるのに対し、コールドクルーシブル溶解は大気中で行なわれる。コールドクルーシブル

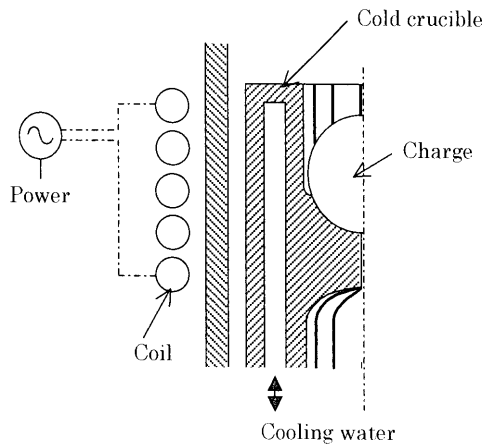


Fig. 6. Schematic diagram of cold crucible.

溶解に用いられる坩堝の概観を模式的に、Fig. 6に示す。高周波電流を流すコイル内にスリットによりいくつかのセグメントに分割されている水冷銅製坩堝が設置されており、コイルに高周波電流を流すと坩堝の各セグメントを介して試料表面に誘導電流と誘導磁場が誘起され、試料表面には試料内部に向かって法線方向に電磁力が誘起される。この電磁力の合力と重力とが釣り合ったときに、試料は坩堝より浮揚する。また、このとき試料表面に流れる誘導電流のジュール熱により、試料は加熱されて溶解し、内部に存在していた介在物は溶鋼の対流に沿って試料表面に浮上する⁵⁷⁻⁶⁰。

コールドクルーシブル溶解を鋼中介在物分析に利用する上での長所として次のような点が挙げられる；

- 1) 試料重量は約100gであり、EB法（ボタン溶解）と比較すると10~100倍大きいのでより高い代表性が得られる、
- 2) 坩堝とはほとんど非接触の状態で溶解するので汚染がない、
- 3) スーパーヒートが数十℃程度であるので、介在物の再溶解が少ない。

コールドクルーシブル溶解試料の表面を電解して介在物を分析することにより、介在物の70%が表面から70 μ mの層に集積すること、アルミナ系およびスラグ系のいずれの介在物もコールドクルーシブル溶解による凝集・合体は顕著ではないこと、またスラグ系介在物の組成変化は認められないことが見出されている^{57,60}。一方、表面に排出された介在物は、曲率を有す試料表面に広く分布しているため、SEMによる評価法は適さない^{57,61}が、蛍光X線で分析することにより、Fig. 7にみられるように、アルミナ系、スラグ系の種類別介在物の存在量指標を迅速に得ることが可能であることが示された⁵⁷。

2.4.3 酸素分析を利用した酸化物系介在物分析

酸素分析は、黒鉛のつぼを用いて不活性ガス流中で試料を溶融したとき、還元反応によって発生するCOを、赤外

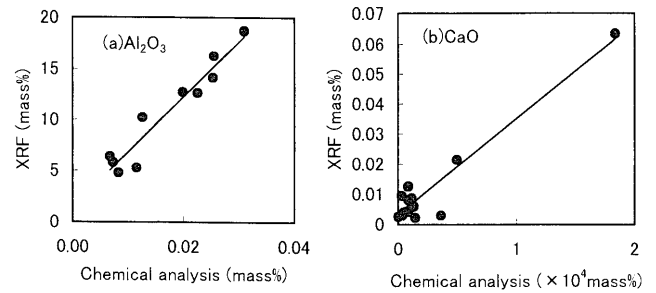
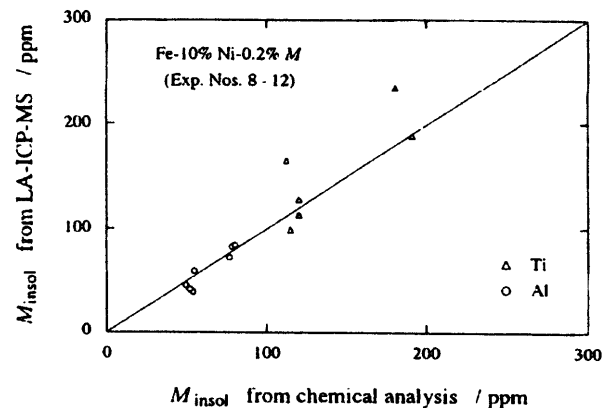
Fig. 7. Analytical results for Al₂O₃ and CaO by cold crucible-XRF.

Fig. 8. Comparison of insoluble M content obtained from LA-ICP-MS and that from chemical analysis.

線吸収法によって定量するものである。ここで、昇温速度を適当に調節すれば、各酸化物はその熱力学特性に応じて、順番に還元される。この原理を利用した形態別酸化物定量の検討について、いくつか報告されている^{51,62-64}。例えば、1450℃でシリカ・アルミナ系複合酸化物やMnOが、1600℃でAl₂O₃が、さらに1900℃でCa-rich Al₂O₃等が還元される。しかし、これら還元温度は、試料マトリクスの影響を強く受ける。また、昇温速度にも依存し、昇温速度が大きいほど、各種酸化物に対応するガス抽出曲線のピークの間隔は狭くなることから、分離に有効な昇温速度は3K/sec以下が適正であると報告されている⁶⁴。本法によって得られる結果の解釈における信頼性をより高めるために、介在物の粒径効果等を考慮した速度論的な検討の必要性が指摘されている^{52,62}。

2.4.4 レーザ利用分析法

集束したパルスレーザを試料に照射して発生した微粒子を不活性ガス流によってICPに搬入し、質量分析を行う。レーザアブレーション/ICP-MSの介在物分析への適用が検討されている。試料上にレーザを走査させながら、介在物を構成する元素の信号強度を記録したとき、ピークが観測されるが、このピークが介在物の検出によるものとみなし、ピーク面積の総和とこの元素のinsol含有率とを比較すると両者の間には、Fig. 8にみられるように、良好な相関が得られ、また、複合酸化物の組成の特定も可能であったと報告されている⁶⁵。さらに、各ピーク強度が個々の介在物

の粒径を反映していると考え、粒度分布測定の可能性も示されている⁶⁶⁾。

レーザ照射時に発生するプラズマを直接分光分析する手法による介在物の検出・評価についての報告もみられる。レーザをスポット径5 μm に絞って、20 μm 間隔で試料面上を走査させることにより、鉄鋼試料中介在物の面分布が測定されている⁶⁷⁾。10mm \square の領域の全分析時間は16分以内であった。MnとSの発光強度の各平均値に対して5 σ 以上の強度を示した点を抽出すると、両元素が同時に高強度を与える点が多くみられた。これらの点はMnSの分布を示していると考えられる。この他に、レーザをシリンダカルレンズで線状に集光して走査させることによる、面分析の検討例も報告されている⁶⁸⁾。

レーザマイクロプローブ質量分析法(LAMMS)は、レーザ照射によって発生したイオン種を質量分析するものであり、介在物の組成の他、状態についての情報が得られる。Ti添加したIF鋼中の、主として Al_2O_3 から構成される介在物の分析において、EDXの検出限界を越えた微量のTiやZrが検出され、元素検出能が高いことが示されている。しかし、TiNを分析しても酸化物起因のイオンピークのみ検出され、窒化物起因のものは検出されなかったことから、介在物の状態を推定する上でスペクトルの解釈には注意を要する⁶⁹⁾。

2.4.5 溶鋼中介在物の直接検出

ESZ (Electric Sensing Zone)法⁷⁰⁻⁷²⁾は、オリフィスを設けたプローブを溶鋼に浸漬し、非金属介在物がこのオリフィスを通過する際の電気抵抗変化を検出する。非金属介在物が、オリフィスを通過すると、その粒径に応じてオリフィスの有効断面積が変化し一定電流を保持するため電圧が上昇し、ピークとして検出される。このピーク高さは、介在物粒径と一定の関係にあることが知られており、粒径分布情報を得ることができる。ESZは、アルミニウム精錬においてすでに実用に供されているが、製鋼プロセスにおける

使用に際しては、溶鋼温度に対するプローブの耐性、コストが重要なポイントとなると考えられる。

3. おわりに

Table 2に、各種評価法の特徴をまとめた。また、Fig. 9に、粒径情報を与える代表的な手法について、評価可能な粒径範囲と被検重量の観点から各手法の位置付けを示した。尚、各種介在物評価法の適用性は、鋼種毎に異なる。一般に、低炭アルミキルド鋼中のアルミナの評価においては、多くの手法について適用性が示されているが、炭素含有率の高い鋼種やステンレス鋼等の場合、目的に応じて最適な手法およびその分析条件を検討する必要がある⁷³⁾。

現状では、単一の手法で介在物の量、組成、粒径、形状といったすべての情報を高精度で得られるものは無く、必要に応じて複数の手法を組み合わせて評価することが一般に行われている。ここに紹介した技術も、汎用化されているものは、多くはなく、今後もさらなる改善や共同実験等実用化に向けた努力が必要とされている。

豊富な情報を精度良く得ようとする、顕微鏡観察や化学的抽出分離のように数時間から数週間オーダーの長時間を要する。今後、このような手法の簡便化あるいは革新的

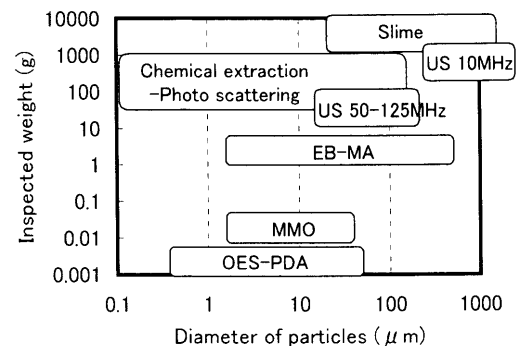


Fig. 9. Comparison of methods in terms of investigated volume and particle size.

Table 2. Comparison of methods for the characterization of non-metallic inclusions in steels.

Method	Time for assessment	Inspected volume	Size	Chemical information	Advantages	Drawbacks
MMO	4-10 h	10-100mg	Yes(2D)	No	Large quantity of information Quantitative	Time consuming
Slime	1month	100g-1kg	Yes	No	High representativity	Time consuming
Chemical extraction-Photo scattering	several hours	100g	Yes	yes (total)	Size distribution of 0.1-200 μm in a short time	Time consuming in extraction
US 50-125MHz	several hours	40-80g	Yes	Gas/Solid	Size distribution with high representativity	Affected by heat treatment for sample
EB	1hr	2g	by SEM	mainly Al_2O_3	Accurate inclusion amount measured	Low-melting-point inclusions easily fuse and agglomerate
Cold Crucible-XRF	15min	100g	No	Yes	Quick High representativity	No size distribution
FTD	15min	2g	No	Yes	Quick	No size distribution
OES-PDA	5min	1-10mg	Yes(?)	Yes	Quick	Less representative
ESZ	real time	-	Yes	No	On-line	Durability of probe

な介在物検出技術の出現が期待される。また、EB法やOES-PDA法のような迅速法は、適用鋼種の拡大やさらなる迅速化、高精度化が必要とされている。さらに、迅速法の究極は溶鋼中介在物の直接分析であり、このような目的に向けて、ESZ法の今後の展開および化学組成情報も付加した新技術の出現が期待される。

文 献

- 1) M.Wakoh: *Materia Jpn.*, **35** (1996), 1311.
- 2) 私信, (1987).
- 3) H.Kurayasu, T.Takayama, S.Hinotani and Y.Shirota: *Tetsu-to-Hagané*, **82** (1996), 1017.
- 4) M.Kawakami, S.Yokoyama, T.Takenaka and M.Ishizaka: *CAMP-ISIJ*, **11** (1998), 876.
- 5) 井上 亮, 水渡英昭: 超清浄鋼研究会最終報告書, 超清浄鋼研究の最近の展開(IV-1.3), **9511** (1999), 341.
- 6) 井上 亮, 水渡英昭: 超清浄鋼研究会最終報告書, 超清浄鋼研究の最近の展開(IV-1.4), **9511** (1999), 348.
- 7) I.Taguchi: *Seitetsu Kenkyu*, **289** (1976), 99.
- 8) O.Kamimori, I.Taguchi and K.Taguchi: *J. Jpn. Inst. Met.*, **32** (1968), 773.
- 9) O.Kamimori, I.Taguchi, Y.Ariura and K.Takimoto: *J. Jpn. Inst. Met.*, **33** (1969), 669.
- 10) M.Takahashi, A.Chino and M.Ihida: *Tetsu-to-Hagané*, **68** (1982), S296.
- 11) A.Chino, H.Iwata and M.Ihida: *Tetsu-to-Hagané*, **77** (1991), 2163.
- 12) A.Chino, Y.Ishibashi, N.Gunji and H.Iwata: *CAMP-ISIJ*, **4** (1991), 387.
- 13) A.Chino, K.Sugimoto, M.Nagata, H.Yoshikawa, T.Kubo and K.Ibuki: *CAMP-ISIJ*, **5** (1992), 1428.
- 14) A.Chino and Y.Ishibashi: *Materia Jpn.*, **35** (1996), 424.
- 15) JIS G0555.
- 16) ASTM-E45.
- 17) E.J.Gumbel著, 河田龍夫, 岩井重久, 加瀬滋男訳: 極値統計学 (1963), 1.
- 18) 村上敬宣著: 金属疲労 微小欠陥と介在物の影響, 養賢堂, (1993).
- 19) T.Shibata: *Sanyo Tech. Rep.*, **3** (1996), 8.
- 20) 村上敬宜, 宇宿尚史: 日本機械学会論文集A, **55** (1989), 213.
- 21) Y.Murakami: *Tetsu-to-Hagané*, **75** (1989), 1267.
- 22) H.Narai, T.Abe and K.Furumura: *CAMP-ISIJ*, **4** (1991), 1178.
- 23) 草野祥昌: 超清浄鋼研究会最終報告書, 超清浄鋼研究の最近の展開(IV-3.5), **9511** (1999), 414.
- 24) Y.Kato, K.Sato, K.Hiraoka and Y.Nuri: *ASTM STP*, (2002), 176.
- 25) G.Shi, H.V.Atkinson, C.M.Sellars and C.W.Anderson: *Acta Mater.*, **47** (1999), 1455.
- 26) G.Shi, H.V.Atkinson, C.M.Sellars and C.W.Anderson: *Ironmaking Steelmaking*, **26** (1999), 239.
- 27) H.V.Atkinson, G.Shi, C.M.Sellars and C.W.Anderson: *Mater. Sci. Technol.*, **16** (2000), 1175.
- 28) C.W.Anderson, G.Shi, H.V.Atkinson and C.M.Sellars: *Acta Mater.*, **48** (2000), 4232.
- 29) G.Shi, H.V.Atkinson, C.M.Sellars and C.W.Anderson: *Ironmaking Steelmaking*, **27** (2000), 355.
- 30) G.Shi, H.V.Atkinson, C.M.Sellars and C.W.Anderson: *Ironmaking Steelmaking*, **27** (2000), 361.
- 31) G.Shi, H.V.Atkinson, C.M.Sellars, C.W.Anderson and J.R.Yates: *Acta Mater.*, **49** (2001), 1813.
- 32) H.Tozawa, Y.Kato, K.Sorimachi and T.Nakanishi: *ISIJ Int.*, **39** (1999), 426.
- 33) S.Yamashita, T.Ogura, S.Ishimura and M.Sasabe: *Tetsu-to-Hagané*, **88** (2002), 444.
- 34) M.Kawakami, E.Nakamura, S.Matsumoto and S.Yokoyama: *ISIJ Int.*, **36** (1996), S113.
- 35) M.Kawakami, T.Nishimura, T.Takenaka and S.Yokoyama: *ISIJ-Int.*, **39** (1999), 164.
- 36) Y.Wanibe, T.Itoh, K.Umezawa, H.Nagahama and Y.Nuri: *Steel Res.*, **4** (1995), 172.
- 37) 加藤恵之, 竹本省一, 佐藤海広, 塗 嘉夫: 超清浄鋼研究会最終報告書, 超清浄鋼研究の最近の展開(IV-3.4), **9511** (1999), 403.
- 38) T.Shirai and J.Murai: *CAMP-ISIJ*, **13** (2000), 1440.
- 39) Y.Kato, K.Sato, Y.Nuri and S.Takemoto: *CAMP-ISIJ*, **12** (1999), 473.
- 40) 村井純一, 井田隆志, 白岩俊男: 非破壊検査, **47** (1998), 498.
- 41) T.Matsuzaki, H.Tanaka, H.Nakamura, K.Uchino and H.Kobayashi: *CAMP-ISIJ*, **5** (1992), 290.
- 42) M.Onodera, M.Saeki, K.Nishizaka, T.Sakata, J.Ono, I.Fukui, and N.Imamura: *Tetsu-to-Hagané*, **60** (1974), 2002.
- 43) T.Matsumura and A.Yamamoto: *CAMP-ISIJ*, **9** (1996), 784.
- 44) W.Tanimoto, A.Yamamoto and H.Manda: *CAMP-ISIJ*, **11** (1998), 1352.
- 45) W.Tanimoto and A.Yamamoto: *CAMP-ISIJ*, **14** (2001), 813.
- 46) A.Yamamoto, W.Tanimoto, S.Satou and K.Yoshioka: *Materia Jpn.*, **40** (2001), 79.
- 47) H-M Kuss, S.Lungen, G.Muller and U.Thurmann: *Anal. Bioanal. Chem.*, **374** (2002), 1242.
- 48) F.Reinholdsson, A.Lind, R.Nilsson, P.Sjodin and P.Jonsson: *ISIJ Int.*, **37** (1997), 637.
- 49) M.Goransson, F.Reinholdsson and K.Willman: *Iron Steelmaker*, **26** (1999), 53.
- 50) H.Falk and P.Wintjens: *Spectrochim. Acta B*, **53B** (1998), 49.
- 51) G.Auclair, R.Meillard and F.Ruby-Meyer: *Rev. Metall.-CIT*, **93** (1996), 119.
- 52) G.Auclair, F.Ruby-Meyer, R.Meillard and P.Rocabois: *ASTM STP 1327, Bearing Steels: Into 21st Century*, J.J.C.Hoo and W.B.Green, Eds., ASTM Philadelphia, (1998), 39.
- 53) P.Eggmann: *Steel Times Int.*, **23** (1999), 46.
- 54) Y.Nuri and K.Umezawa: *Tetsu-to-Hagané*, **75** (1989), 1897.
- 55) 西 隆之, 眞目 薫, 岡 圭男, 石坂行雄: 超清浄鋼研究会最終報告書, 超清浄鋼研究の最近の展開(IV-1.5), **9511** (1999), 359.
- 56) 三嶋節夫: 超清浄鋼研究会最終報告書, 超清浄鋼研究の最近の展開(IV-1.6), **9511** (1999), 370.
- 57) H.Kondo, T.Toh, R.Uemori, T.Suzuki, K.Chiba, H.Yamamura, M.Wakoh and E.Takeuchi: *Tetsu-to-Hagané*, **89** (2003), 1000.
- 58) K.C.Mills, P.N.Questede, R.F.Brooks and D.M.Hayes: *Turkdogan Symp. Proc.*, Iron and Steel Society of AIME, Warrendale, PA, (1994), 105.
- 59) T.Toh, M.Wakoh and K.Okazawa: *Materia Jpn.*, **33** (1994), 570.
- 60) T.Toh, T.Inomoto, Y.Kon-no, H.Kondo, H.Yamamura, M.Wakoh, E.Takeuchi and A.Itoh: *CAMP-ISIJ*, **14** (2001), 13.
- 61) L.Barnard, R.F.Brooks, P.N.Quested and K.C.Mills: *Ironmaking Steelmaking*, **20** (1993), 344.
- 62) H.Hocquaux and R.Meillard: *Rev. Metall.-Cah. Int. Tech.*, **12** (1992), 193.
- 63) Y.Kurakake and K.Sera: *CAMP-ISIJ*, **8** (1995), 988.
- 64) T.Ise, Y.Kato and Y.Nuri: *CAMP-ISIJ*, **12** (1999), 1481.
- 65) A.V.Karasev, R.Inoue and H.Suito: *ISIJ Int.*, **41** (2001), 757.
- 66) A.V.Karasev and H.Suito: *CAMP-ISIJ*, **16** (2003), 712.
- 67) R.Noll, H.Bette, A.Brysch, M.Kraushaar, I.Monch, L.Peter and V.Strum: *Spectrochim. Acta B*, **56B** (2001), 637.
- 68) M.P.Mateo, L.M.Cabalin, J.M.Baena and J.J.Laserna: *Spectrochim. Acta B*, **57B** (2002), 601.
- 69) T.Saitoh, T.Kikuchi and K.Furuya: *ISIJ Int.*, **36** (1996), S121.
- 70) S.Kuyucak and R.I.L.Guthrie: "Second international symposium on the effects and control of inclusions and residuals in steels", August 17-20, 1986, 25th Annual Conference of Metallurgists, Toronto '86. Published by Canadian Institute of Mining and Metallurgy, Toronto.
- 71) R.I.L.Guthrie and H.C.Lee: 75th Steelmaking Conf. Proc., ISS, Warrendale, PA, (1992), 799.
- 72) M.Koga, D.Izu, Y.Yazawa, H.Nakajima, Y.Terauchi, K.Hanazaki and T.Katogi: *CAMP-ISIJ*, **16** (2003), 1624.
- 73) A.Chino, Y.Kawai, H.Kutsumi and M.Kawakami: *ISIJ Int.*, **36** (1996), S144.
- 74) 日本鉄鋼業における分析技術, 日本鉄鋼協会共同研究会, 鉄鋼分析部会編, 日本鉄鋼協会, 東京, (1982), 163.