

二次介在物の生成メカニズム解明に向けた新しい解析手法の提案

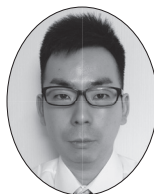
A Novel Analytical Approach to the Formation Mechanism of Secondary Inclusions



博士(工学) 深谷 宏*
Dr. Hiroshi Fukaya



久保 真**
Makoto Kubo



矢野 慎太郎**
Shintaro Yano



鈴木 茂**
Shigeru Suzuki

要 旨

凝固工程で生成する二次介在物の制御は、特に超高清浄度鋼といった高品質な鉄鋼製品を製造する上では非常に重要な技術課題の一つである。二次介在物生成にはマイクロ偏析が重要な影響を及ぼすことが知られているが、介在物とマイクロ偏析とを広範囲かつ定量的に評価する技術手法は確立されていなかった。著者らは、広範囲の介在物情報を網羅的に入手できるSEM-EDS (Scanning Electron Microscope-Energy Dispersive Spectrometry) を用いた自動介在物分析技術と、マトリックスのマイクロ偏析情報を入手できるEPMA (Electron Probe Micro Analyzer) を組み合わせ、広範囲の介在物情報とマイクロ偏析情報とを関連付けることに成功した。この分析技術によって、さらなる二次介在物制御技術の発展や二次介在物生成機構の理解に役立つことが期待される。本稿では開発した本分析技術について解説する。

— Synopsis —

The control of secondary inclusions formed during the solidification process is one of the most important technical issues in the production of high-quality steel products, especially ultra-high cleanliness steels. Microsegregation is known to influence significantly on the formation of secondary inclusions, however, techniques to evaluate inclusions and microsegregation extensively and quantitatively has yet to be established. The authors have succeeded in combining an automated inclusion analysis technique using SEM-EDS (Scanning Electron Microscope-Energy Dispersive Spectrometry) and EPMA (Electron Probe Micro Analyzer), which provides comprehensive information on a wide area of inclusions and matrix microsegregation, respectively, to correlate them each other. This analysis technique is expected to be useful for further development of secondary inclusion control technology and understanding of secondary inclusion formation mechanisms. This article describes the developed analytical technique.

1. 緒 言

鉄鋼材料において介在物は鋼材品質を決定する重要な要素の一つであり、そのため介在物制御は製鋼プロセスにおける重要な技術課題であった。介在物はその生成タイミングによって、精錬工程で生成する一次介在物と凝固工程で生成する二次介在物に分類することができる。一次介在物の低減には大気暴露等の再酸化の抑制や、Ar バブリングや鎮静時間の確保による浮上分離促進な

どの様々な対策が行われている。一方で、凝固中に生成する二次介在物については、溶鋼温度の低下によって精錬工程よりも介在物生成に有利な条件となり、精錬工程で酸素を完全に除去することはできないため、二次介在物の生成を完全に抑制することは不可能である。凝固工程では精錬工程のように介在物浮上のための鎮静時間を十分に確保することができず、凝固組織が介在物の浮上分離や溶鋼流動を阻害するため、二次介在物の除去は困難である。このように二次介在物は生成抑制や浮上除去

*: 東北大学大学院工学研究科 日本製鋼所共同研究部門
JSW Joint Research Division, Graduate School of Engineering,
Tohoku University

** : イノベーションマネジメント本部 マテリアル技術研究所
Material Technology Laboratory,
Innovation Management Headquarters

が困難であるが、二次介在物の形態、分布、組成といった介在物性状を制御することによって、無害化や品質向上に寄与することが可能であると考えられる。

これまでの二次介在物に関する研究^{(1),(2)}から、二次介在物の生成には凝固時のマイクロ偏析が大きく影響することが解析のおよび実験的に示唆されている。しかしながら、介在物が存在する位置と、その位置におけるマイクロ偏析の程度について、定量的に評価するような実験的研究は非常に限定的である。

著者らは、Fe-36mass%Ni合金を対象として幅広い冷却速度での凝固試験を行い、SEM-EDS自動介在物分析技術を適用し、冷却速度と二次介在物性状(サイズ、数密度、組成)との関係性を詳細に調査した⁽³⁾。その中で、新しい解析手法として、SEM-EDS自動介在物分析によって得られる広範囲の介在物情報と、同じ分析領域のEPMA分析から得られるマトリックスの濃度分布(マイクロ偏析)とを関連付けることで、介在物一つ一つの情報(位置、サイズ、組成など)とその介在物存在位置におけるマイクロ偏析について、広範囲の定量的評価を可能とした。論文⁽³⁾では本手法から得られる情報を基にして熱力学的な平衡論に則った二次介在物生成解析を行っただけであるが、本手法を用いることで二次介在物生成に関する物理現象(駆動力、拡散など)の影響評価や、凝固界面における介在物の捕捉/押し出しのメカニズムについての実証的調査が可能になると考えられ、二次介在物制御技術の発展に寄与することが期待される。本稿では、このSEM-EDS自動介在物分析とEPMA分析とを組み合わせることによって介在物情報とマイクロ偏析情報とを関連付けた新手法について解説する。

2. 分析方法

本手法は、【試料調整】→【SEM-EDS自動介在物分析】→【EPMA分析】→【情報処理】の順に実施した。SEM-EDS自動介在物分析とEPMA分析の順番は逆でも構わないが、本稿では上述の順に沿って解説する。

2.1 試料調整

二次介在物という微細な介在物を分析対象とするため、本手法の適用にはサンプル表面を鏡面に研磨し、洗浄して清浄な分析面を得ることが必要である。研磨方法に特段の指定はないが、論文⁽³⁾においては以下の方法で実施した。導電性樹脂にマウントしたサンプルについて、#220の湿式研磨(SiC)で面出しを実施してから、9 μmと3 μmのダイヤモンドスプレーを用いて鏡面研磨し、最後にアルコール中で超音波洗浄を実施した。

2.2 SEM-EDS自動介在物分析

SEM-EDS自動介在物分析は、反射電子像のコントラストから介在物粒子を検出し、検出した介在物にEDS分析を実施することで、比較的広範囲の分析領域における介在物情報を網羅的に得る技術である。本論文における分析条件は以下の通りである。SEM-EDS (JEOL製、JSM-6610LA)を用い、分析領域を約20 mm² (5 mm × 4 mm)とし、倍率200倍で反射電子像を撮影して、Particle Finder (JEOL製)を用いて自動的に介在物検出とEDS分析を実施した。介在物の最小検出サイズは1 μmに設定し、検出した全ての介在物について反射電子像を目視で確認し、ボイドやコンタミなどの非介在物を除外した。EDS分析では、介在物が微細であるためバックグラウンドであるマトリックス成分も検出される。例えばFe-36mass%Ni合金の場合にはFeとNiも強く検出されるが、これらはEDS分析における定量元素から除外している。なお、著者らは以前に本介在物分析技術を脱酸平衡実験における精度向上のためにも利用しており、分析法の詳細や介在物検出例についても報告⁽⁴⁾している。

2.3 EPMA分析

SEM-EDS自動介在物分析後に、直ちにEPMA分析を実施することが望ましい。介在物情報とマイクロ偏析情報を対応させるためには、両者が同一の試料表面を対象としていることが条件であり、試料表面の再酸化や汚染を防ぐためである。もちろん、試料表面の再研磨は同一表面にはならないため厳禁である。

異なる分析装置で同一の視野を分析するために、例えば試料表面に圧痕を打って分析位置の印をつけるなどの工夫も必要に応じて実施してもらいたい。また、片方の分析視野を広く設定し、もう一方の分析視野がその範囲内に収まるようにすると、後述する情報処理の負担が軽減される。論文⁽³⁾では、SEM-EDS自動介在物分析を広く設定し、EPMA分析領域をその範囲内とした。また、EPMA分析条件は以下の通りとした。EPMA (JEOL製、JXA-8530F)を用い、分析領域4 mm² (2 mm × 2 mm)で分析点は5 μmピッチ(分析点400 × 400)の条件で、Ni, Mn, Si, Al, Oについてマッピング分析を行った。なお、微量元素であるAlとOについてはCount数のみの測定としている。

2.4 情報処理

まず、SEM-EDS自動介在物分析とEPMA分析、それぞれの分析座標を重ねる必要がある。これには、SEM-EDS自動介在物分析で検出された比較的大型の介在物と、EPMA分析における介在物組成の元素マッピング

ング(Al_2O_3 系の大型介在物については、EPMA分析のAlとOを使用する)を用いて分析座標を調整するとよい。なお、EPMAの分析ピッチや分析精度の問題から、単一の介在物のみでは分析座標の正確な調整が困難であるため、複数の介在物についてSEM-EDS自動介在物分析による介在物検出座標とEPMA分析による介在物元素のピーク位置が重なるように、分析座標を微調整(XYシフト、回転)させることが好ましい。

次に、介在物存在位置のマトリックス濃度を推算する。このマトリックス濃度はマイクロ偏析の程度(固相率)を求める際の指標とする元素であり、論文⁽³⁾ではNiを選択した。これはNi以外のSi, Mn, Al, Oは介在物にも含まれることから、介在物とマトリックスとを分離して評価することが困難だからである。

ここで、ある介在物を例としてEPMA分析によるNi濃度分布の1次元情報を図1に示す。EPMA分析によるバラつきの他に、介在物存在位置ではマトリックス組成が低く評価されている。そのため、介在物存在位置における濃度減少部位を除外しつつ、分析値のバラつきをスムージング(図中青曲線)することによって、介在物位置におけるマトリックス濃度を算出した。なお、ここでは簡略化のために1次元的に示しているが、実際には2次元的なスムージング処理を行っている。これによって、SEM-EDS自動介在物分析から得られる介在物情報と、その存在位置におけるマトリックス組成を対応させることができた。

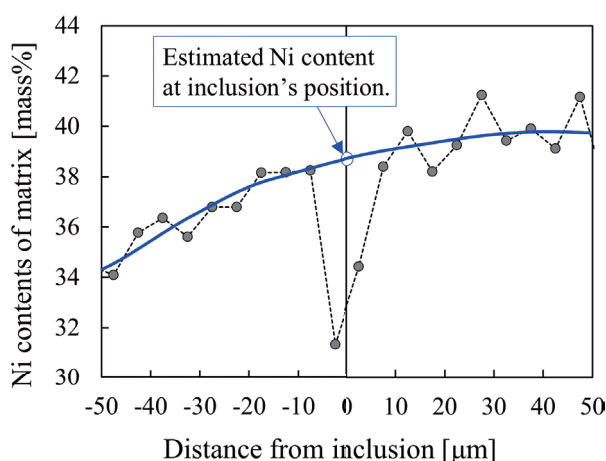


図1 介在物位置におけるマトリックス濃度の推算

次に、マトリックス組成から固相率への変換についてはランダムサンプリング法⁽⁵⁾を採用した。EPMA分析における分析領域において、固相率分布が一様であると仮定し、ある元素(本稿ではNi)の濃度分布の累積相対分布を固相率 f_S として扱った。EPMA分析点($400 \times 400 = 160,000$ 点)の分析値を低い順から高い順に並

(38)

べたとき、ある分析点 i の順位を n_i とすると、点 i における固相率 f_S は式(1)によって定義される。すなわち、Ni濃度の低い領域は固相率の低い初期に凝固が進行した部位であり、Ni濃度の高い領域は固相率の高い末期に凝固した部位となる。なお、本稿にて特定の位置における固相率とは、その位置が凝固した時の固相率を示していることを注記する。

$$f_S = \frac{n_i}{160,000} \quad (1)$$

なお、本稿および論文⁽³⁾ではNi元素のみの濃度順位を考慮したシングルソートであるが、合金系によっては複数元素のマッピング分析結果からWeighted Interval Rank Sort法⁽⁶⁾を用いて固相率推定の精度向上を図ってもよい。

3. 分析結果と応用への期待

本手法を用いた分析例について論文⁽³⁾から引用して図2に示す。本手法を用いることで、このようにマイクロ偏析と介在物情報(位置と組成)を対応させることが可能となり、例えば図2では $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MgO}$ 濃度の高い赤菱形で示した介在物は、Ni濃度の低い青～緑の部位に偏在しており、 $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MgO}$ 濃度の低い白丸で示した介在物は、Ni濃度の高い黄～赤の部位に偏在していることがわかる。

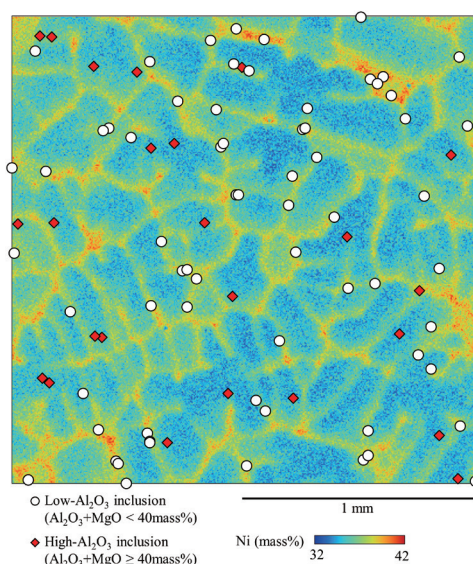


図2 分析例: Ni濃度分布と介在物位置の関係⁽³⁾

さらに、2章で述べた濃度分布から固相率への変換を行うことによって、固相率と介在物組成の関係を図3のように得ることができる。本手法によって、固相率の増加と共に介在物組成が変化していくことが明瞭

に確認できる。これらはマイクロ偏析による溶質濃度変化を考慮した二次介在物生成の熱力学的解析において、その解析精度の評価や、さらなる解析技術の発展に重要な知見となることが期待される。

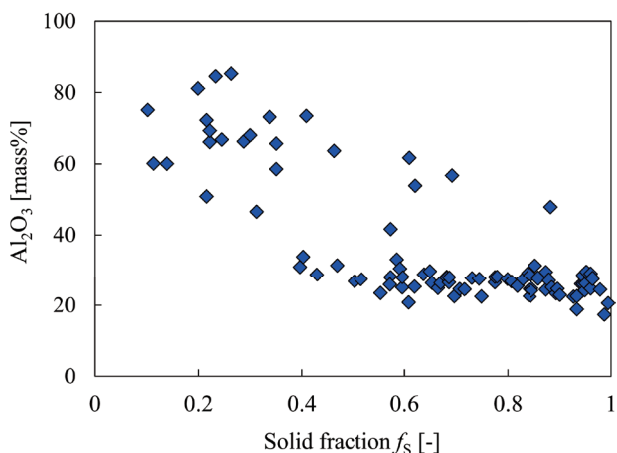


図3 分析例：固相率と介在物組成の関係

また、図4は異なる冷却速度におけるサンプルに本手法を適用し、固相率と介在物数の関係を示したヒストグラムである。図4より、サンプルA（低冷却速度）では高固相率($f_s > 0.8$)にのみ介在物が存在しているのに対し、サンプルB（高冷却速度）では広い固相率範囲に介在物が存在しており、介在物存在位置に冷却速度依存性があることが明瞭に確認できる。このことは固相への介在物の捕捉(Engulfment)と排出(Pushing)に冷却速度が影響することを示唆しており、低冷却速度では凝固前面での介在物の排出によって高固相率域に介在物の偏在が生じたと考えられる。このような介在物の捕捉/排出挙動については介在物制御技術において重要な問題であり、解析的および実験的な手法による解明が試みられてきた。実験的手法としては例えばCSLM (Confocal

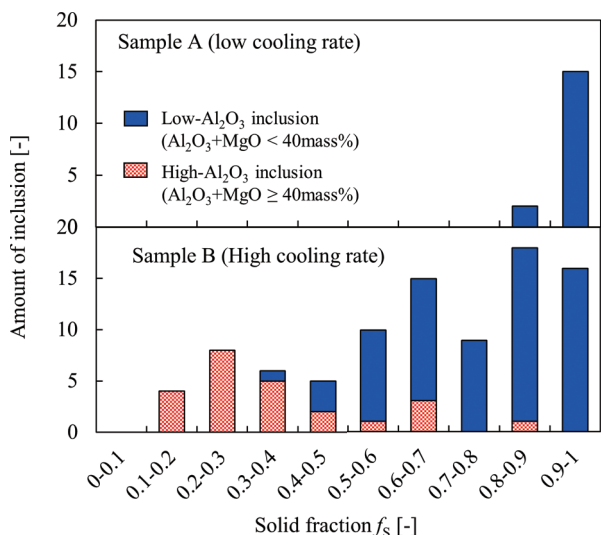


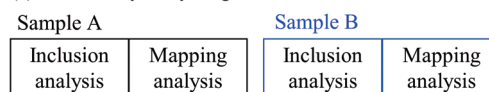
図4 分析例：固相率と介在物数の関係⁽³⁾

Scanning Laser Microscopy)を用いた調査⁽⁷⁾がある。しかしながら、CSLMでは微細介在物($< 10 \mu\text{m}$)の挙動や溶鉄内部の介在物挙動については十分に評価することが困難であった。本手法では微細介在物についても挙動の把握が可能となるため、介在物の捕捉/排出挙動の解明に役立つことも期待される。

以上のように、本技術はマイクロ偏析(およびマイクロ偏析から推算した固相率)と介在物情報(位置、サイズ、組成)を組み合わせることで、二次介在物生成の熱力学的解析から介在物生成の物理現象や介在物の捕捉/排出挙動の解明にも役立つことが期待される。

なお、本手法はSEM-EDSによる介在物分析と、EPMAによるマトリックス分析を組み合わせたものであるが、EPMA単独で介在物分析とマトリックス組成のマッピング分析を両方実施することも可能である。しかしながら、本手法のようにSEM-EDS自動介在物分析とEPMA分析に、それぞれ異なる分析装置を用いることによって分析時間の短縮を図ることができる。例えば、EPMA単独で直列的に介在物分析とマッピング分析を行う場合と、SEM-EDSとEPMAを用いてそれぞれで機能を分割して並列的に分析を行う場合の模式的に図5に示す。このように複数の装置で並列的に分析を行うことで、多数のサンプルを対象とする場合には効率的に分析が可能となる。複数装置を用いる場合には、サンプル着脱の手間と時間が必要となるが、それぞれの分析時間が長期に及ぶような本手法の場合、並列化のメリットは大きい。また、並列化によって装置の占有時間を短縮することで、より柔軟な装置運用が可能となることも実務的には重要な要素となる。

(a) Serial analysis by single device.



(b) Parallel analysis by multiple devices.

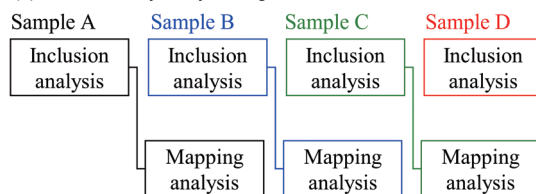


図5 単一装置と複数装置による分析模式図

(a) 単一装置による直列分析、(b) 複数装置による並列分析

また、大型介在物やクラスター介在物の場合、介在物位置の固相率についてさらなる検討が必要となることを最後に解説する。本手法では介在物の中心座標を介在物位置として固相率の推定を行ったが、図6に示すように介在物がメタル液相中で生成し、凝固前面に捕捉される

とした場合、図6(b)で示す最初に凝固前面に触れたときの固相率 f_{S1} と、図6(c)で示す介在物中心位置がメタル固相に捕捉されたときの固相率 f_{S2} は異なる。このことは、本手法で求めた介在物中心位置の固相率が、介在物が捕捉された固相率とは一致しないことを示しており、介在物周囲において最も固相率の低い領域(マイクロ偏析の程度が低い領域)が、介在物が凝固前面へ捕捉された位置(捕捉位置と呼称する)となる。しかしながら、本手法では二次元的な情報しか得られないために、分析面に捕捉位置が存在しない可能性があり、本手法のみでは捕捉位置とその固相率を厳密に求めることはできない。一般的に、マイクロ偏析の分布に比べて単独の二次介在物サイズは小さいため、この捕捉位置と介在物中心の差異による影響は無視できると考えられるが、前述のような大型介在物やクラスター介在物に本技術を適用する場合には注意が必要である。

また、本手法では二次元的な情報しか得られないが、Serial Sectioning 法を適用した三次元的分析への拡張も期待したい。この拡張には作業者の負荷と分析時間の延長が非常に大きな課題となるが、どのような情報が得られるか非常に興味深いところである。

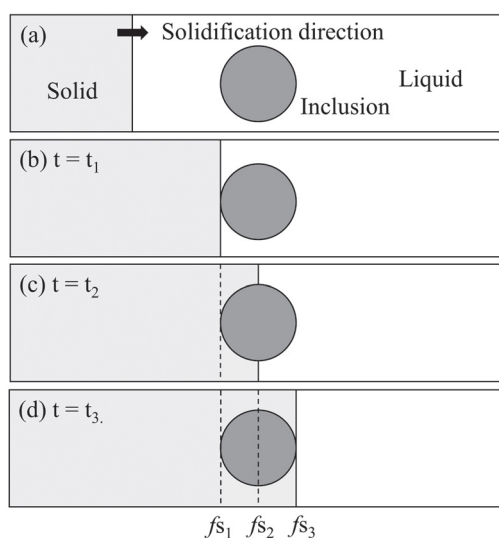


図6 介在物捕捉の模式図

4. 結 言

凝固中に生成する二次介在物制御技術の確立を目指した基礎研究⁽³⁾を通じ、SEM-EDS 自動介在物分析技術と EPMA によるマッピング分析を組み合わせることにより、介在物情報とマイクロ偏析情報の関連付けを達成した。この手法を用いることにより、介在物が凝固前面に捕捉された際の固相率と、介在物情報(位置、サイズ、組成)の推定が可能となり、二次介在物生成の熱力学的解析や介在物の生成、捕捉/排出に関わる物理現象の解明の手助けとなることが期待される。

参 考 文 献

- (1) H. Goto, K. Miyazawa, K. Yamaguchi, S. Ogibayashi, and K. Tanaka: "Effect of cooling rate on oxide precipitation during solidification of low carbon steels", *Tetsu-to-Hagané*, vol. 79 (1993) No. 9, pp. 1082-1087.
- (2) T. Matsumiya: "Mathematical Analyses of Segregations and Chemical Compositional Changes of Nonmetallic Inclusions during Solidification of Steels", *Mater. Trans. JIM*, Vol. 33 (1992) No. 7, pp. 783-794.
- (3) H. Fukaya, J. Gamutan, M. Kubo, S. Yano, S. Suzuki, and T. Miki: "Formation Mechanism of Secondary Inclusions in Fe-36mass%Ni Alloy Using a Novel Combination Analysis Technique", *ISIJ Int.*, Vol. 63 (2023) No. 6, pp. 970-980.
- (4) H. Fukaya, K. Kajikawa, A. Malfiet, B. Blanpain, and M. Guo: "Aluminum Deoxidation Equilibrium of Fe-Ni Alloy at 1773 K and 1873 K", *Metall. Mater. Trans. B*, Vol. 49 (2018), pp. 2389-2399.
- (5) M. N. Gungor: "A statistically significant experimental technique for investigating microsegregation in cast alloys", *Metall. Trans. A*, Vol. 20 (1989), pp. 2529-2533.
- (6) M. Ganesan, D. Dye and P. D. Lee: "A technique for characterizing microsegregation in multicomponent alloys and its application to single-crystal superalloy castings", *Metall. Mater. Trans. A*, Vol. 36 (2005), pp. 2191-2204.
- (7) H. Shibata, H. Yin, S. Yoshinaga, T. Emi, and M. Suzuki: "In-situ Observation of Engulfment and Pushing of Nonmetallic Inclusions in Steel Melt by Advancing Melt/Solid Interface", *ISIJ Int.*, Vol. 38 (1998) No. 2, pp. 149-156.