

総説論文

鉄鋼材料中介在物・析出物の分析技術

高山 透,* 佐野 直幸,* 蔵保 浩文,**
遠藤 丈,** 日野谷 重晴**

Characterization and Analysis of Inclusion and Precipitate in Steels

Toru TAKAYAMA† Naoyuki SANO† Hirofumi KURAYASU††
Jou ENDO†† and Shigeharu HINOTANI††

Chemical methods for the isolation and determination, and micro-analytical techniques of inclusions and precipitates in steels are reviewed. The several isolation and determination methods were recommended by the joint research societies (Iron and Steel Institute of Japan and Japan Society for the Promotion of Science) through above 30 years. Recently the quantitative isolation procedure of calcium aluminate ($m\text{CaO} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$), CaS and CaO in Ca-treated steels was carried out in a glovebox with an Ar atmosphere. Then the aqueous soluble inclusions ($m\text{CaO} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$ involved with high ratio of CaO) could be isolated quantitatively. On the other hand, the many micro-analytical techniques were applied to the characterization of inclusions and precipitates in several steels. For example, the distribution of Cu atomic cluster in Cu-added ultra-low carbon steels could be characterized by the atom-probe field-ion microscopy (AP-FIM) with 3-dimensional system.

Key Words : Steel, Inclusion, Precipitate, Isolation, Microanalysis, calcium aluminate, Cu atomic cluster

1. はじめに

建築用材料, ラインパイプ, 自動車, 家電製品などに幅広く使われている鉄鋼材料は, その用途, 必要特性に応じて, 鋼そのものの成分設計が行われ, 種々の加工, 熱処理が施されている。このような鉄鋼材料中には N, O, P, S などの不可避的な不純物元素と合金元素によって生じる非金属介在物や添加元素によって生成する析出物と呼ばれる, マトリックスとは異なる微粒子が内部に分散している。種々の熱処理や加工を経て製品となる鉄鋼材料では, 内在する介在物・析出物は必ずしも平衡相ではなく, 非平衡状態で存在し, 使用環境下で種々変化する場合もある。このため, 介在物・析出物は鉄鋼材料の機械的特性や耐食性などを左右する重要な因子であり, 製造プロセスと材料開発の双方の進歩を支える技術として, 介在物・析出物の分析・解析技術は重要な役割を担っている¹⁾。これまで, このような観点から20世紀後半の30有余年にわたり, 後述する抽出分離分析法においては研究者個別の検討だけでなく日本鉄鋼協会^{2,3)}や日本学術振興会製鋼第19委員会⁴⁾において共同研究が進められ, 数々の推奨法が提案されてきた。一方, 機器分析法

の進歩に伴い, 対象試料に合わせた種々のマイクロ形態分析法が活用されている。こうして分析される介在物・析出物には, 酸化物系介在物, 炭化物, 炭窒化物, 硫化物, 炭硫化物, 窒化物, リン化物, ホウ化物, 金属間化合物などが挙げられる。本稿では鉄鋼材料中の介在物・析出物の分析手法について概説し, 近年の分析事例を紹介する。

2. 分析方法の概要

介在物・析出物を分析するための方法は Figure 1 に示したように主に総量を対象とした抽出分離分析法とマイクロ形態分析法の2つに大別される^{5,6)}。これらの分析法は材料特性と介在物・析出物の形態とを関連付ける上で, とともに補間的な関係にある。したがって, 分析目的に応じてそれぞれを使い分けていく必要がある。これとは別に迅速な介在物・析出物分析を目的とした方法も幾つか提案されているが, これについては最近の動向のところで触れることにする。

2.1 抽出分離分析法

抽出分離分析法は Figure 1 (a) の手順のように, マトリックスを溶解あるいは電解などの手法で除去し, 残留物 (以下, 「残さ」と呼ぶ) として残った介在物・析出物を0.1から0.2 μm の孔径の有機系フィルターなどによって吸引ろ過回収し, その残さを溶液としたのちに, もしくは直接, 化学分析することにより含有する元素を定量するものである。残さ中に目的以外の介在物・析出物が含まれる場合は, これらとの分離を目的に再び特定の溶液などによって処理 (二次処理) し, ろ過したのちに定量分析する。元素分析には, 原子吸光分析法 (AAS) や

平成17年2月11日受付;平成17年2月21日受理

* 住友金属工業 (株) 総合技術研究所

** 住友金属テクノロジー (株) 受託研究事業部

〒660-0891 兵庫県尼崎市扶桑町1-8

† Corporate Research and Development Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd., 1-8 Fuso-cho, Amagasaki, Hyogo 660-0891 Japan

†† Investigation and Research Division, Sumitomo Metal Technology, Inc., 1-8 Fuso-cho, Amagasaki, Hyogo 660-0891 Japan

誘導結合プラズマ発光分析法 (ICP-OES) が多く用いられるが、種々の吸光光度法や蛍光 X 線分析法 (XRF) など使用される。また、抽出分離された残さ中の析出物・介在物の同定には、主に粉末 X 線回折法 (XRD) が用いられるが、赤外吸収分光法 (IR) などが利用されることもある。

その抽出分離する方法には酸分解法、ハロゲン化法、ハロゲン有機溶媒法、水溶液系電解法および非水溶媒系電解法がある。近年、鋼試料の表面に不動態皮膜を生成させることなく、実用電解電位域が広く、また、高い電流密度が得られることから、非水溶媒系電解法の利用頻度が高くなっている^{3,5,9)}。しかし、これとは別に分析目的以外の介在物・析出物を溶解除去するため、直接もしくはマトリックスを電解した後の残さの二次処理にハロゲン有機溶媒法なども適用されている^{3,8,9)}。

なお、吸引ろ過回収するフィルターの孔径よりも小さな析出物も溶液中で凝集するため、ほぼ捕捉可能であると言われており、成分分析結果と概ね合致する。

2.2 ミクロ形態分析法

一方、ミクロ形態分析法は、Figure 1 (b) に示したように、特定の前処理を施した試料に対し、走査電子顕微鏡 (SEM)、透過電子顕微鏡 (TEM)、オージェ電子分光分析法 (AES)、二次イオン質量分析法 (SIMS) などが、介在物・析出物の形態を観察したり、組成を分析したりすることを目的として用いられる。微細な数10nmのクラスターの分析にはアトムプローブ電界イオン顕微鏡 (AP-FIM) なども用いられる。

なお、以下に述べる分析電子顕微鏡 (AEM) とはエネルギー

分散型 X 線検出器 (EDS: Energy Dispersive X-ray Spectrometer) や電子エネルギー損失分光器 (EELS: Electron Energy Loss Spectrometer) を備えた元素分析が可能な TEM を、また、電子線マイクロアナライザー (EPMA: Electron Probe X-ray Micro-analyzer) とは波長分散型 X 線検出器 (WDS: Wavelength Dispersive X-ray Spectrometer) を備えた装置を指すものとする。

3. 近年の分析事例

3.1 抽出分離分析法

(1) 酸化物系介在物の抽出分離

抽出分離分析法では多くの推奨法が提案^{2,3)}されているが、困難な場合もある。例えば、Ca 処理鋼中の Ca 含有率の高い Ca-Al 系酸化物は非水溶媒系電解法を用いても鋼から抽出する時に微量の水分によって分解される。そこで、無水メタノール (H₂O 含有率 0.05% 以下) を用い、鋼試料の分解から残さをろ過するまでの一連の操作を、大気を遮断した Ar 雰囲気グローブボックス中で行うことが提案されている¹⁰⁾。Ca 処理鋼とはラインパイプ材などの耐水素誘起割れ鋼で、後の工程で鋼の加工に伴って延伸して水素誘起割れの起点となる MnS の生成を溶鋼中に Ca を添加することにより抑制する、介在物制御型の鋼材である¹¹⁾。しかし、Ca の添加量によって生成する Ca-Al 系酸化物 ($m\text{CaO} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$) もその組成が変わるため、圧延時に破碎して群落状に広がり、厳しい使用環境下では水素誘起割れの起点になることがあり、高品質化に対応するためには $m\text{CaO} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$ を圧延時に破碎・延伸しにくい形態の介在物と

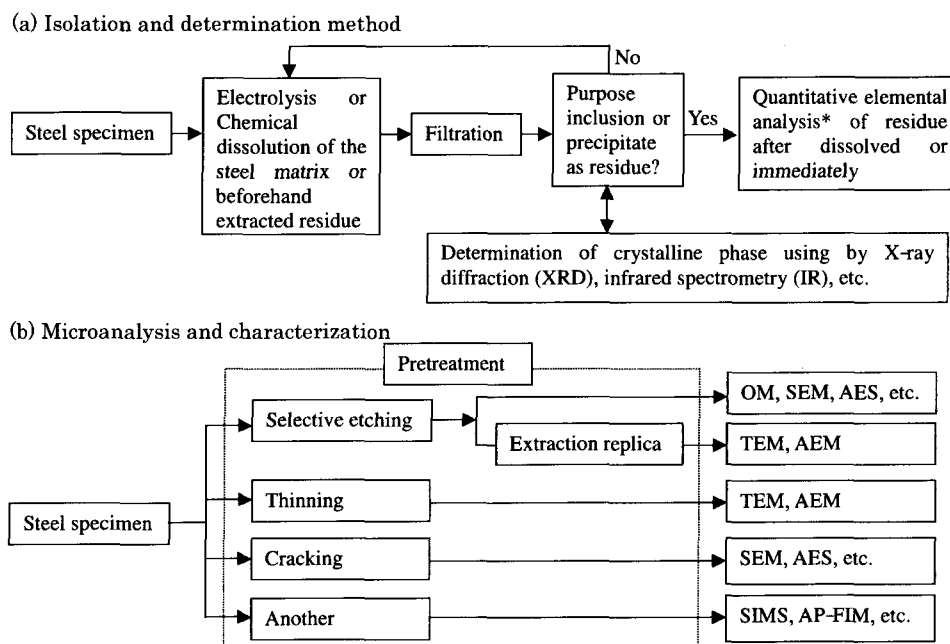


Figure 1 Schematic diagrams of characterization methods for inclusion and precipitate in steel.

*: Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP-OES), Atomic Absorbance Spectrometry (AAS), Absorbance Spectrometry, X-ray Fluorescence Analysis (XRF), etc.

Denotation in (b); OM: Optical Microscope, SEM: Scanning Electron Microscopy, AES: Auger Electron Spectroscopy, TEM: Transmission Electron Microscopy, AEM: Analytical Electron Microscopy, SIMS: Secondary Ion Mass Spectrometry, AP-FIM: Atom-Probe Field-Ion Microscopy.

Table 1 Chemical compositions of Ca-treated steels (mass%).

| sample | C | Si | Mn | P | Ti | sol. Al | N | Ca* | O* | S* |
|--------|-------|------|------|-------|--------|---------|--------|------|------|------|
| A | 0.053 | 0.09 | 1.46 | 0.010 | 0.014 | 0.027 | 0.0052 | 21.5 | 45.0 | 17.0 |
| B | 0.035 | 0.26 | 1.48 | 0.017 | 0.013 | 0.023 | 0.0054 | 24.5 | 18.5 | 10.0 |
| C | 0.059 | 0.23 | 1.43 | 0.009 | 0.007 | 0.018 | 0.0042 | 28.5 | 22.5 | 5.0 |
| D | 0.050 | 0.22 | 1.28 | 0.010 | 0.016 | 0.046 | 0.0030 | 27.0 | 12.0 | 4.5 |
| E | 0.120 | 0.17 | 0.50 | 0.006 | <0.001 | 0.060 | 0.0032 | 95.0 | 20.5 | 9.5 |

* average of plural determinations, $\mu\text{g/g}$.

して制御することが重要である。Table 1 に試料として用いた鋼の化学組成を、また Figure 2 に Ca 処理の状況 (Ca 添加量) によって介在物に変化している例を示す。提案された介在物の抽出分離方法では、CaO 以外の介在物を残さとして得る 10% AA 系電解液 (10% アセチルアセトン-1% 塩化テトラメチルアンモニウム-メタノール) を用いた非水溶媒系電解法 (以下、「10% AA 系電解法」と呼ぶ) および CaO と CaS 以外の介在物を残さとして得る 10% 臭素-メタノール溶解法によって、得られた残さの定量分析値と全酸素濃度、全硫黄濃度から $m\text{CaO}\cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$ 、CaO、CaS の形態別定量分析が可能となった。Figure 3 に本法の概要を示す¹²⁾。また、Figure 4 および 5 に

は各試料の硫化物および酸化物の分析結果の例を示す¹⁰⁾。しかし、本法においても CaO などの水溶性化合物は残さとして得ることができていない。

(2) 炭化物、炭窒化物の抽出分離

炭化物系の析出物は異種形態が多く (MC , M_2C , M_3C , M_6C , M_{12}C , M_7C_3 , M_7C_6 , M_6C など, M: 金属元素), それぞれの化学的性質が似かよっていることから各々を個別に分離することは困難である。そこで、得た残さの XRD 測定を行い、単純に結晶相を同定するだけでなく、各相の回折 X 線ピーク強度から存在量を見積もる方法も試みられている。例えば、オーステナイト系ステンレス鋼の各種熱処理材から 10% HCl-メタノール電

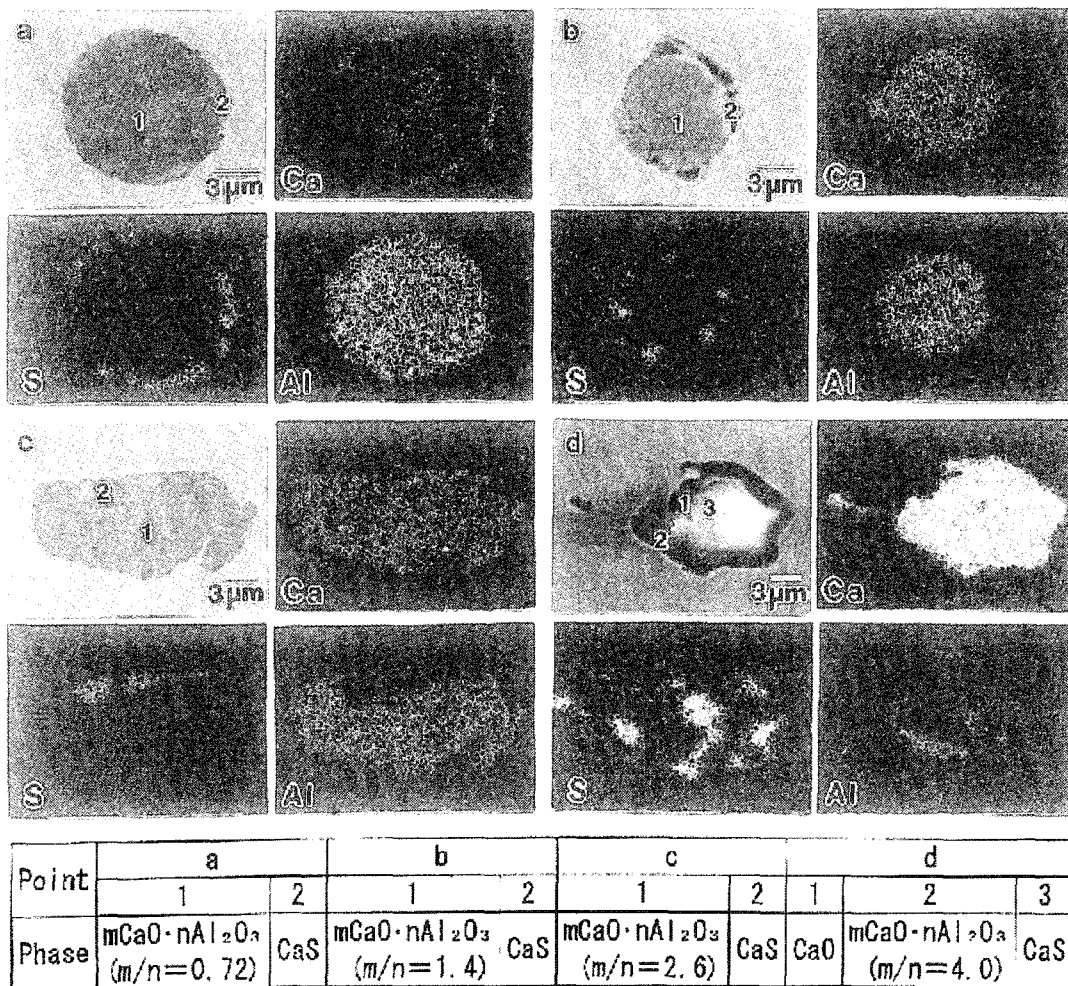


Figure 2 SEM and elemental mapping images of Ca-containing inclusions in (a) specimen A, (b) specimen B, (c) specimen C and (d) specimen D in Table 1¹⁰⁾.

解法もしくは10%AA系電解法によって得た残さ中に Y_2O_3 を内標準物質として分散させて検量線をたてたり¹³⁾、ボイラー用鋼管として用いられる2.25mass%Cr-1mass%Mo鋼に時効熱処理を施した場合に析出した炭化物を10%AA系電解法で抽出し、各炭化物の回折ピークの標準的な相対強度比を用いたり¹⁴⁾、各炭化物が等量の重量比で存在していると仮定して回折ピークの積分強度をリートベルト法によって求めて実測データと比較して定量したりしている¹⁵⁾。さらに、鋼の高精浄化に伴って対象となる析出物が鋼中に数10 $\mu\text{g/g}$ 程度しかなく、抽出される残さが少ないため、通常のXRDでは結晶構造を同定し、量的比較を行うことが困難な場合もある。このような場合は、検出感度を向上させるため、抽出残さの回収に用いたフィルター

上に直接、もしくは平滑な石英製基板などに残さを付着させ、極低角度一定(仰角: $\leq 1^\circ$)でX線を入射し、回折角 2θ のみを走査する斜入射X線回折法(GIXD: Grazing-Incidence X-ray Diffraction)¹⁶⁾が活用されることもある^{17, 18)}。

一方、建材やラインパイプなどに用いられるNb-Ti複合添加高張力鋼では、数 μm 程度の粗大なTiNと $1\mu\text{m}$ 以下の微細な(Ti, Nb)(C, N)が析出する。強度、靱性を左右するのは微細な炭窒化物であり、炭窒化物のみを分離定量できることが望ましい。そこで、10%AA系電解法によって双方を鋼から残さとして抽出したのち、 60°C に加温した10%臭素-メタノールによって二次処理し、炭窒化物のみを溶解除去する方法を用いて熱処理温度にともなう双方の形態別定量分析を行った報告

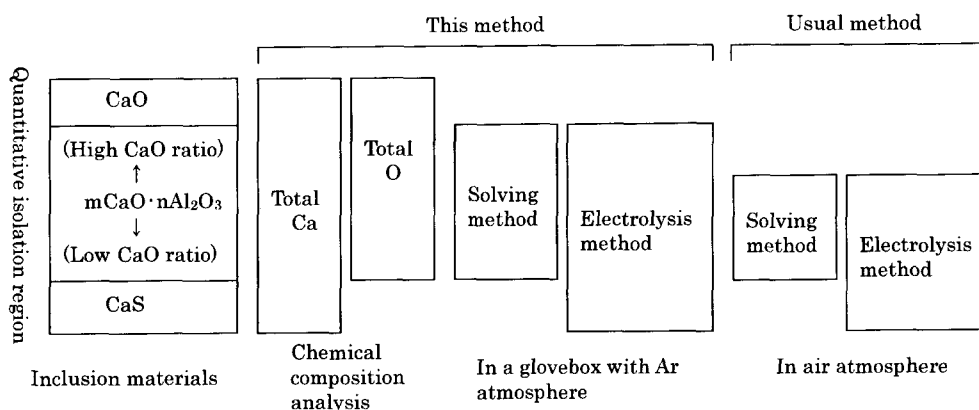


Figure 3 Quantitative isolation of Ca-containing inclusions in Ca-treated steels.

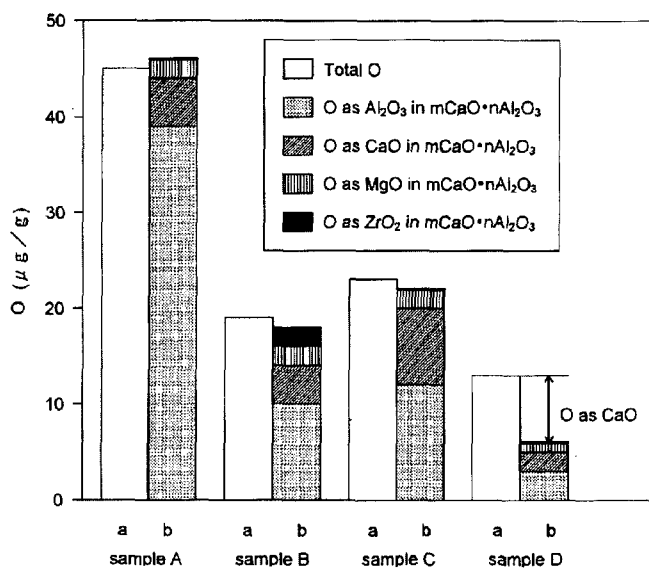


Figure 4 Comparison of (a) total O with (b) O as $m\text{CaO} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$ in Ca-treated steels¹⁰⁾.

[O as $m\text{CaO} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$ is the total amount of oxygen in oxides calculated from the amount of Ca, Al, Mg and Zr in the residue isolated by bromine-methanol method in a glovebox].

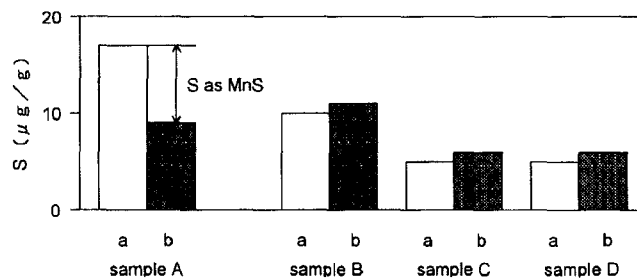


Figure 5 Comparison of (a) total S with (b) S as CaS in Ca-treated steels¹⁰⁾.

[S as CaS = {(Ca in the residue isolated by 10%AA electrolysis in glovebox) - (Ca in the residue isolated by 10% bromine-methanol method in glovebox)} \times 32.06/40.08]

もある¹⁷⁾。熱処理温度による微細炭窒化物の形態変化を後述するTEMで観察した例を Figure 6 に、抽出分離分析の結果を Figure 7 に、それぞれ示す。これらの図から塊状の微細炭窒化物は熱処理温度の上昇に伴い、Nb, C成分がマトリックスに固溶し、角状のTiNになっていくことが解る。

(3) 硫化物、炭硫化物の抽出分離

硫化物は非水溶媒系電解法でほぼ抽出分離が可能である。しかし、自動車ボディ用のTi添加極低炭素鋼板のIF (Interstitial-Free) 鋼では熱処理温度にともない複数の析出物Ti₄C₂S₆, Ti₂S₃, MnS, TiC およびTiN が量的に変化する。この析出物の量的変化の挙動はプレス成形性や熱硬化特性を左右するため、それぞれの析出物を形態別に定量分析することが必要となる。

そこで、4%MS系(1%サリチル酸-4%サリチル酸メチル-1%塩化テトラメチルアンモニウム-メタノール)電解法によって全析出物を残さとして抽出後、50℃に加熱したHCl(1+3)溶液洗浄によるMnSの溶解除去、続いて60℃に加熱した10%ヨウ素-酢酸メチル溶液によるTi硫化物の溶解除去など、順次析出物を分離するプロセスが提案されている¹⁸⁾。また、10%AA系電解法とハロゲン有機溶媒法の組み合わせでの抽出分離法も検討されている¹⁹⁾。このような抽出分離法によって得た残さをXRD測定した結果、熱処理温度によって存在量がほとんど変わらないTiNに対する各硫化物の回折X線ピーク強度比から各硫化物の存在比率が概算され、鋼のMn組成と熱処理温度によって各硫化物の存在比率が変化することが示され

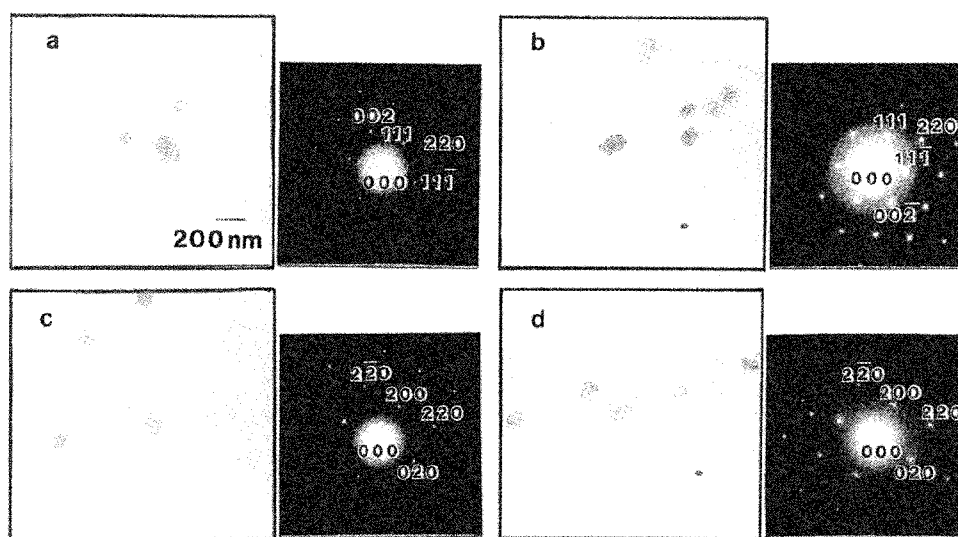


Figure 6 Morphology change of the small precipitates in the 0.043mass%Nb-0.046mass%Ti bearing steel¹⁷⁾. [(a) 1273K, (b) 1373K, (c) 1473K, (d) 1523K heating treatment]

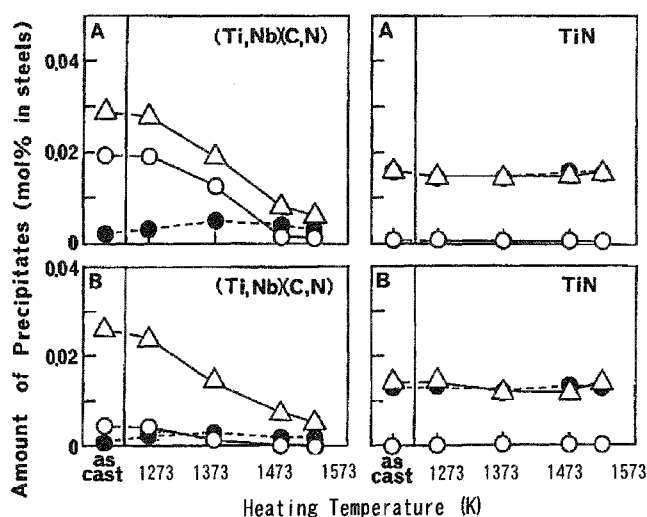


Figure 7 Relationship between the amount of (Ti, Nb)(C, N) and TiN, and heating temperature¹⁷⁾. [(A): 0.043mass%Nb-0.046mass%Ti bearing steel, (B) 0.012mass%Nb-0.045mass%Ti bearing steel, ○: Nb, △: Ti, ●: N]

た¹⁸⁾。

(4) 金属間化合物の抽出分離

高合金鋼などにおいて析出する金属間化合物は、比較的マトリックスと化学的性質が類似しているため、マトリックスから分離することが困難な場合が多い。しかし、その存在量が鋼の機械的特性を左右することが多く、オーステナイト系や二相ステンレス鋼、高Crフェライト鋼の金属間化合物および炭化物の抽出分離分析法が種々検討されている²⁰⁾。例えば、SUS317L鋼中のTCP (Topologically Close Packed) 相である σ 相、 χ 相は1% HA系 (10%アセチルアセトン-1% HCl-メタノール) 電解法により残さとして抽出分離でき、この残さ中の σ 相は10%臭素-メタノール溶液に浸漬処理して溶解できるので、溶解後のろ過溶液を分析すれば σ 相組成が求められる。日本鉄鋼協会の共同研究会で共同実験が実施されたSUS317L鋼および22mass%Cr-6mass% Ni鋼中の σ 相の抽出分離分析結果では、共同実験に参加した事業所の所内 (σ_w) および所間 (σ_B) の精度はともに良好で、Siを除き変動係数 (CV: coefficient of variation) も小さく、ミクロ形態分析法であるAEMによる σ 相の組成分析結果とよく一致した。この他、高Crフェライト耐熱鋼中のTCP相であるLaves相と炭化物の抽出分離法についても、10%AA系電解法によって抽出後、残さを0.5%臭素-メタノール溶液によって二次処理し、Laves相のみを選択的に溶解する方法^{18, 21)}や10%アセチルアセトン-5% LiCl-メタノール溶液中での定電位電解 (+800mV vs S.C.E.) によってLaves相を電解し、炭化物 $M_{23}C_6$ を残さとして得る方法²¹⁾が報告され、Laves相の析出量が増大するにしたがってシャルピー吸収エネルギーが低下することが定量的に明らかにされた。

また、Ni基超合金などで時効析出するGCP (Geometrically Close Packed) 相である γ' 相や γ'' 相と炭化物を形態別に抽出分離するため、10%AA系、1%酒石酸系 (1%酒石酸-1% $(NH_4)_2SO_4$ -水溶液)、3%硝酸系 (3% HNO_3 -2% HCl O_4 -メタノール) および10% HCl系 (10% HCl-メタノール) の各定電位電解法や3%硝酸系改良法 (ろ過漏れを防止するため、3%硝酸系電解ののち、1%酒石酸系電解液への浸漬処理を行う方法) などと塩酸系溶液浸漬処理法などを組み合わせた抽出分離法が行われている²⁰⁾。しかし、特にGCP相は母材と化学的性質が類似しているために抽出が困難であったり、また、多量に析出した場合には電解時に母材が欠落して残さ中に混入したり、逆に析出相が電解後も母材から剥離せず、金属製ブラシで剥離させなければならないなど、定量精度に影響を与える問題もある。

一方、鋼中ではないが、鋼板のめっきに用いられる溶融Zn浴中に「ドロス」と呼ばれる種々の金属間化合物が生成している。この金属間化合物をZn塊から抽出分離するため、4%サリチル酸メチル-1%サリチル酸-2% LiI-メタノール溶液中で定電位電解を行い、晶出Al、晶出Fe濃度を分析した例もある²²⁾。また、溶融55mass% Al-Zn合金めっき浴中のドロスを10% NaOH溶液中で定電位溶解 (-1400mV vs S.C.E.) 後、残存する少量のZnを濃硝酸で溶解することにより、精度の高いドロスの組成分析を行った報告²³⁾などもある。

(5) 窒化物などの抽出分離

窒化物、リン化物、ホウ化物などの抽出分離には、多くの場合、10%AA系電解法が用いられる。しかし、TiN、AlNなど

の窒化物は10%臭素-メタノールや10%ヨウ素-メタノールなどのハロゲン有機溶媒法によりマトリックスを溶解除去する方法も利用されている。抽出分離後の残さ中Nの定量分析には水蒸気蒸留-ビスピラズロン吸光度法など、Pの定量分析にはモリブデン黄抽出吸光度法など、また、Bの定量分析にはメチレン青ジクロロエタン抽出吸光度法などがそれぞれ用いられる。いずれも鋼中換算で $2\mu g/g$ よりも低い定量下限で分析が可能である⁷⁾。この他、抽出残さ中のBNをIRにより定量分析するなどの方法も試みられている。

(6) 粒度分布測定

酸溶解法などで抽出分離して得られた残さを溶媒中に分散させ、光回折散乱法や遠心沈降-光透過法などで測定する。鋼中の酸化物系介在物の粒度分布測定法が報告されている^{2, 24)}。粒度測定の範囲は分散、沈降に用いる溶媒にも依存するが、光回折散乱法で0.1から200 μm 、遠心沈降-光透過法で0.01から5 μm 程度である²⁴⁾。これらの粒度分布測定法では粒子を分散させる溶媒によって介在物が凝集を起し、粒度を大きく計数してしまう場合がある。このため、分散溶媒の選定に特に注意を必要とする。光回折散乱法によるアルミナ系介在物の測定には分散溶媒として0.2mass%ヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液などが用いられている。母材の溶解方法によっては、測定対象ではない炭化物や電解時に生成した遊離Cもろ過回収されるため、 $KMnO_4$ を用いて炭化物などの酸化・分解処理を行うこともある。

3.2 ミクロ形態分析法

前述のとおり、介在物・析出物の総量を把握する抽出分離分析法とともに、これらの存在形態や位置などの情報を得ることは、強度、耐食性などの材料特性との関係を明らかにする上で重要である。Figure 1 (b) に示したような介在物・析出物の存在形態、分布状態を調べる種々の機器分析法にはそれぞれ長所、短所があり、目的に応じて使い分けていく必要がある。ここではこうしたミクロ形態分析法として、試料の前処理法を含め、各種分析法の介在物・析出物への適用事例を紹介する。

(1) 試料前処理法

鉄鋼材料中の介在物・析出物の存在形態、分布状態を観察するための前処理方法として、抽出分離分析法にも関連する選択エッチング技術の活用がある。従来から鋼の組織観察のため、鋼種によってピクラル (4から5%ピクリン酸-エタノール)、ナイトール (1から5%硝酸-エタノール)、ピレラ (1%ピクリン酸-5から15%塩酸-エタノール) などの腐食液を用いたエッチング法が使い分けられており、マトリックスの組織観察と介在物・析出物観察の双方を行うために利用されている。一方、定電位電解法により各種電解液でマトリックスだけを選択的にエッチングし、介在物・析出物を鋼試料表面に露出させ、SEM、EPMA、AES、SIMSなどを用いて分布状態、形態観察、組成分析を行う方法も盛んに活用されている。この電解法はSPEED (Selective Potentiostatic Etching by Electrolytic Dissolution) 法⁷⁾と呼ばれる。SPEED法の利点は、介在物・析出物を分解もしくは溶解することなく、立体的に形態観察したり、微小部分を分析できることにある。

一方、TEMやAEMが微細な介在物・析出物の形態観察、組成分析に用いられている。この場合、介在物・析出物をマト

リックスから抽出して TEM 用のレプリカ試料とするため、先に示した腐食液でエッチングしたのち、C 蒸着し、臭素-エタノール溶液に浸漬したり、電解を行って C 膜を剥離させたりして、メッシュで保持する。SPEED 法によりエッチングを施した試料面から抽出レプリカを作製することもある。また、TEM 用の試料ではマトリックスと介在物・析出物の結晶方位関係を調査するなどの目的から、マトリックスを含めて薄膜化する方法が取られることがある。従来から、鉄鋼や金属材料の薄膜化には 5 から 20% 過塩素酸-エタノール、10% 硫酸-エタノール、5% 過塩素酸-酢酸溶液などを用いた電解研磨法を適用することが多い。しかし、近年、Ga イオンを高速 (30kV 程度) で試料に照射して、微細加工することが可能な集束イオンビーム (FIB: Focused Ion Beam) 加工装置が、TEM 用試料の薄膜化のために利用されるようになってきた。FIB 装置は Ar イオンミリング装置のように選択イオンスパッタリングが起こりにくく、異種物質接合面でも比較的均一に断面の薄膜化が可能で、狙った特定の場所を薄膜化できるという利点もある。この FIB 装置を用いて 55mass% Al-Zn めっき鋼板の TEM 用薄膜試料を作製し、合金めっき層中に生成した金属間化合物の TEM による解析²⁹⁾なども行われるようになり、特定の介在物とマトリックスの界面近傍を解析するための試料調製手段として活用が期待される。

(2) SEM, EPMA による形態分析

近年、SEM, AES, TEM などの電子プローブを用いる分析機器において電界放射型電子銃 (FEG: Field Emission Gun) を用いることにより、画像分解能の向上、高輝度化、電子ビームエネルギー幅の高分解能化 (単色化) が図られるようになった。その結果、SEM, EPMA, AES においては $1\mu\text{m}$ 以下の領域へ、AEM においては nm 領域へと、より微細な部分の元素分析を行うことが可能になってきた²⁶⁾。また、SEM の操作性が向上し、光学顕微鏡を扱う感覚で容易に SEM 観察が可能になってきており、 $0.1\mu\text{m}$ 以上の大きさの介在物・析出物の形態観察には最もよく利用される。

SEM の介在物・析出物への適用例としては、NbC 粒子分散 Ni-Cr-Fe 肉盛合金の時効処理による α 相, α' 相, γ 相の形態変化を 10% HCl-メタノール電解法によってエッチングしたのちに観察したり²⁷⁾、鋼中への Si, Al, Ti などの添加量にともない MnS の析出形態がデンドライト状, 角状, 球状などに变化することを鏡面研磨面と 10% AA 系電解面の双方で比較観察したり²⁸⁾するなど、非常に数多くの報告がある。ただし、EPMA や EDS で元素分析を行う場合、電子の加速電圧にも依存するが、入射電子の試料内での散乱領域を反映して分解能は数 100nm 程度が下限である。さらに、得られる特性 X 線スペクトルから定量分析を行う場合、SPEED 法などで凹凸が露呈した介在物・析出物については粗さの影響で精度の高い定量は困難である。

一方、酸化物系介在物を溶接熱影響部の靱性改善に積極的に利用しようとするオキサイドメタラジーなどでは、介在物の分布状況を把握するため、二次元 X 線マイクロアナライザー (CMA: Computer Aided X-ray Micro-analyzer) によって分布解析する²⁹⁾などの方法も行われている。CMA は EPMA を原理とするが、広面積 (およそ $100\text{mm} \times 100\text{mm}$) から微小面積までを元素マッピングの対象とできる。この CMA を用い

ると介在物・析出物の分布状態などを把握でき、定量的な解析も可能である。ただし、CMA を用いても特性 X 線を検出する以上、分析領域 (分解能) は EPMA と同等である。

また、ステンレス鋼の溶金中に析出した Cr 窒化物と母材との結晶方位関係を調査する目的で、入射電子の後方散乱回折強度を検出する電子チャネリングパターン (ECP: Electron Channeling Pattern) 装置を SEM に組み込んで用いた報告がある³⁰⁾。さらに、近年、ECP を画像化することができる電子後方散乱回折パターン (EBSP: Electron Back Scatter Diffraction Pattern) 解析装置も実用化され、今後、後述する TEM とともに介在物・析出物と母材との結晶方位関係の調査への活用が期待される。

(3) AES による元素分析

SEM 同様、FEG の利用により像分解能が向上した AES を介在物・析出物に適用する試みも多い。特に、分析領域が微小で SEM に組み込んだ EDS や EPMA では分析が困難な場合や微量軽元素の検出に対して有効である。例えば、微量の P, S, Al などを鋼に添加し、S の粒界偏析挙動と生成する微細酸化物による S 固定効果を調査する目的で、AES により鋼中の Al-O-S 複合体粒子が分析されたりしている³¹⁾。高分解能の AES を用いると $0.1\mu\text{m}$ 程度の画像分解能で分析が可能で、Al 酸化物中に Mg が検出され、その粒子の外周上には幅 $0.1\mu\text{m}$ の S の濃化領域、すなわち硫化物と判断される析出物が確認された。この試料を電解水素チャージ処理して粒界破壊を起こしやすくし、衝撃破断した粒界破面の AES 分析を行った結果、この酸化物系介在物の分散により、母材粒界への S 偏析が抑制されることが明らかにされている。

しかし、AES を介在物・析出物のマイクロ分析に適用する場合、極表面の分析を行うことが可能な反面、表面汚染などが分析結果に大きく影響する。このため、研磨やエッチングを施した試料表面を分析する場合は、Ar イオンスパッタリングなどの方法を用いて、表面の清浄化処理を実施する必要がある。

(4) TEM, AEM による形態分析

$1\mu\text{m}$ 以下の析出物・介在物の形態分析には TEM, AEM が多く用いられる。例えば、FEG を備えた AEM を用いて、薄膜化した鋼中に析出した幅約 1nm、長さ約 8nm の V (C, N) の存在を確認した報告がある²⁶⁾。この場合、EDS では軽元素に対する感度が不足なため、EELS により C, N の存在を明らかにしている。この他、IF 鋼から抽出レプリカによって採取した幅 30nm、長さ 100 から 300nm 程度の棒状析出物の AEM によるマイクロ分析の結果、Ti-S 系の析出物が中心で、端部に MnS が存在していること³²⁾、EELS を用いて TiC に含有される C を分析し、化学量論値から推定された組成であると報告した事例³³⁾などもある。析出物と母材との結晶方位関係を調査するためには、制限視野電子回折法が用いられるが、FEG を備えた TEM では nm オーダーの電子ビームを使用することが可能であるため、微小な結晶相のみから回折パターンを得られる微小域電子回折法も行われることがある。

これまで、こうした AEM での分析は EDS によるものが主であった。しかし、近年、薄膜試料を透過した電子ビームを EELS によって分光分析するだけでなく、二次元的な像として表すことができるような装置 (イメージングフィルターもしくはエネルギーフィルターと呼ばれる) も開発されている。こ

れによって304ステンレス鋼中の粒界Cr炭化物とその近傍のCr欠乏層を画像の上でとらえることも可能になった³³⁾。また、従来からX線の検出に用いられてきたイメージングプレートも電子回折パターンの定量的解析に応用されはじめており、微細な介在物・析出物の結晶構造解析においてもTEM, AEMはますます重要な解析手段となるものと期待される。

(5) SIMSによる元素分析

SEMやAESと同じように析出物・介在物の分析をSIMSによって行うこともある。これはSIMSがESDによる分析に比べてBなどの元素に対する検出感度が高いという利点のためである。例えば、Tiオキサイド鋼の粒内フェライト変態におよぼすBの効果を調査する目的で、Ti酸化物について酸素イオンビームを用いたSIMSで調査した報告³⁴⁾がある。その結果、水焼入れ材ではBは母材にほぼ均一に分散しているが、溶接再現熱サイクル処理(冷却速度1.9K/s)を施すとSIMSのイオン像を比較した場合、TiとBの像が高い頻度で重なり、イオンスパッタリングによる深さ方向分析の結果でもその重なりは一致し、BはTi酸化物内に多量に拡散浸透していることが明らかにされている。この他、FIBのGaを一次イオンビームとして用いた高分解能SIMSによって、後述するEB(Electron Beam)溶解法で集めた介在物について、1 μ m以下の分解能で三次元の元素分布分析などを行った報告もある³⁵⁾。

(6) AP-FIMによる形態分析

AP-FIMは原子の配列を観察することができ、また、飛行時間型(time of flight)の質量分析が可能であることから、10nm以下の析出物の深さ方向分析、分布解析などに用いられる。その測定原理上、試料は電解研磨などにより針状に成形する必要があるため、試料調製が困難な場合もある。しかし、特

に従来の方法では困難であった鋼中の微小なクラスターなどの解析には有力な手段となっている。例えば、時効硬化が生じる1.4mass% Cu添加極低炭素鋼におけるCu析出の初期段階を調査するため、703から823Kの等温時効処理後に水冷した試料について、TEMにより母材構造欠陥の導入を観察する一方で、AP-FIMを用いてCu濃度の深さ方向分析を行った報告がある³⁶⁾。この場合の針状試料の原子配列を反映した電界イオン顕微鏡像の一例をFigure 8に、深さ方向のCu濃度の分析結果をFigure 9に、それぞれ示す。Figure 9(c)に見られる703Kで61ks時効した試料において現れたCuの濃化部はCu析出

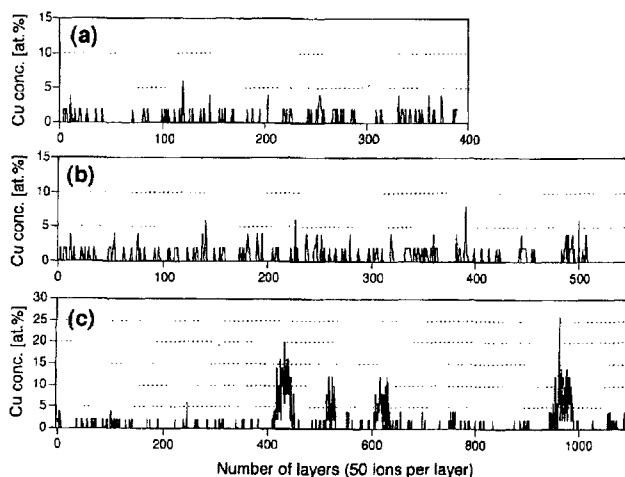


Figure 9 Cu-concentration profiles with using AP-FIM in 1.42mass%Cu-added steel specimens, (a) as-quenched, (b) aged at 703K for 1ks, and (c) aged at 703K for 61ks³⁶⁾.



Figure 8 Field ion micrograph with using AP-FIM in the as-quenched 1.42mass%Cu-added steel specimen, imaged with Ne gas at 50K³⁶⁾.

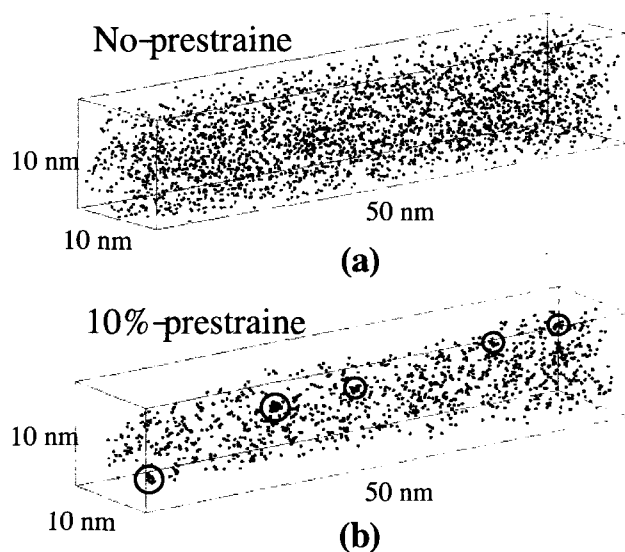


Figure 10 3D atom mapping of Cu observed in an Fe-1.5mass%Cu alloy aged at 573K for 1.2 ks, a) without prestrained and b) 10% prestrained before the aging. \circ indicates the presence of nano-sized Cu clusters³⁸⁾.

物を示している。こうしたCu添加鋼中のCuクラスターの存在を高分解能TEMやAP-FIMによって観察することが多数行われ、Cuが約4nmの微細な非平衡b.c.c.相として鋼中に析出し、f.c.c.相に変態したのちに ϵ -Cu相になることが時効硬化の要因と考えられている。最近では二次元位置検出器と組み合わせた三次元AP-FIMも開発され、耐熱構造用のPH17-4ステンレス鋼(17mass%Cr-4mass%Ni-3mass%Cu鋼)の長時間時効によりCu濃化相がマルテンサイト相中に析出する様子を立体的に観察した報告³⁷⁾もある。また、先のCu添加鋼中のCuクラスターに関しては、その生成が時効前の予歪みによって促進されることが、三次元AP-FIMによる解析から検証されている³⁸⁾。Figure 10はFe-1.5mass%Cu鋼を溶体化処理後、573Kで1.2ks時効する前に10%の引張り予歪みを与えた時にナノサイズのCuクラスターの形成が促進されていることを示す。こうした状態は、b.c.c.相Cuの大きな時効硬化に比較すれば小さいものの、微小硬度測定においては、わずかな硬度上昇($\Delta H_v \sim 20$)として観測される³⁸⁾。

(7) 清浄度評価法

非金属介在物の粒度分布測定に関連するが、鋼の清浄度の評価方法にも種々の改善の試みがある。すなわち、鋼の清浄鋼化が進み、従来の光学顕微鏡による清浄度の評価方法であるJIS点算法(検鏡法)³⁹⁾では普遍的な評価が困難になってきている。そこで、極めて清浄な軸受鋼中の介在物を計数する場合に統計的に有効な評価を行うことが困難であるため、軸受鋼の転動疲労特性に影響を及ぼす最大介在物径を少量の介在物観察データから推定できる極値統計法を用いたり⁴⁰⁾、介在物の粒度(等面積相当円径)と形状(円形度)を測定し、統計的に介在物の種類と対応させるような新たな介在物評価法を試みたり⁴¹⁾した報告がある。これらの方法は必ずしもマイクロ形態分析法とは言えないマクロな手段であるが、各評価法にSEMやEPMAを用いるなどの組み合わせも試みられており、ここに付け加えておく。

4. 最近の動向

こうした介在物・析出物の分析は鋼種ごと、試料ごとに適用できる場合と困難な場合がある^{2,3)}。述べてきたように、抽出分離分析ではマトリックス成分と化学的性質が類似した金属間化合物の抽出分離は困難な場合が多く²⁰⁾、今後もさらなる検討が必要であろう。一方、介在物の総量を分析するために、迅速評価の観点から抽出分離するのではなく、スパーク発光などの発光分析法⁴²⁾やレーザーアブレーションICP質量分析法(LA-ICP-MS: Laser Ablation ICP Mass Spectrometry)^{42,43)}などを活用しようとする試みもある。また、EB溶解法²⁴⁾やコールドクルーシブル浮揚溶解法⁴⁴⁾の適用により、鋼試料中の介在物を表面に短時間で集めて分析することも試みられている。EB溶解法とは真空中で鋼試料を電子ビーム溶解して介在物を試料表面に浮上集積させる方法で、局部的な溶解となる。これに対して、コールドクルーシブル浮揚溶解法は鋼そのものを磁場浮揚させて試料全体を熱溶解し、試料表面に介在物を浮上させる方法でさらに多くの介在物を集積できる。後の分析には蛍光X線分析などが用いられている⁴⁴⁾。こうした鋼の直接溶解の場合、介在物の大きさ、安定性の問題からAl-O系介在物に適用が限られているのが現状のようである。

マイクロ形態分析法ではGaイオンを用いた高分解能SIMS、TEMに装備するイメージングフィルター、先述の三次元AP-FIMなどの新しい解析技術が種々提案され、介在物・析出物分析に適用されている³⁾。今後もこうした新しい解析手法が介在物・析出物分析に広く用いられていくものと思われる。

5. まとめ

鉄鋼材料は均質な素材ではない。溶鋼からの凝固過程での介在物集積や中心偏析はもちろんのこと、種々の工程で粒界偏析や特定元素の欠乏または富化領域などが生成する場合がある。また、浸炭や窒化処理などの表面改質では、鋼表面を強化する目的で内部とは異なる化学組成にする。したがって、抽出分離分析やマイクロ形態分析を行う場合、試料がどのような位置から採取されたものか、どのような工程を経てきたものか、明確でなければ誤った結果を導き出すことになりかねない。試料履歴を明確にし、抽出分離分析法などによるマクロな分析とTEMなどによるミクロな分析を補い合って用いることで、鉄鋼材料特性と関連付けることのできる高いレベルの介在物・析出物の分析・解析が可能になる。

参考文献

- 1) 佐伯正夫, 広川吉之助, 川崎宏一, 岩崎博, 源内規夫, 日野谷重晴, 小野昭紘, 大野義信, 山本公, 岩田英夫: 「21世紀に向けて・鉄鋼技術10年の軌跡 7.分析評価・解析技術」, 鉄と鋼, **81** (1995), p.424.
- 2) 「日本鉄鋼業における分析技術」(日本鉄鋼協会編)(1982), p.163およびp.425.
- 3) 「鉄鋼の製造のための分析解析技術」(日本鉄鋼協会編)(2002), p.156.
- 4) 「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)(1994), p.206.
- 5) 高山透, 日野谷重晴: 「鉄鋼分析—鉄鋼の状態分析—」, ぶんせき, (1995), p.996.
- 6) 高山透: 「試験・分析技術の進歩動向 II.分析方法の特徴と使い分け 2.介在物・析出物分析」, 特殊鋼, **48** (1999), vol.5, p.14.
- 7) 黒澤文夫, 佐伯正夫: 「鉄鋼材料の状態分析の将来」, 鉄と鋼, **76** (1990), p.483.
- 8) 安原久雄: 「入門講座・分析試験法編-11 介在物・析出物を分析する」, ふえらむ, **4** (1999), p.216.
- 9) 「鉄鋼の飛躍をリードする評価・分析技術の最前線」(日本鉄鋼協会編, 第55回白石記念講座)(2004), p.55.
- 10) 蔵保浩文, 高山透, 日野谷重晴, 城田良康: 「Ca処理鋼中Ca系介在物の形態別定量」, 鉄と鋼, **82** (1996), p.1017.
- 11) 池田隆果, 藤野允克, 市橋弘行: 「Caによる非金属介在物の形態調整機構」, 鉄と鋼, **66** (1980), p.2040.
- 12) 蔵保浩文, 高山透, 日野谷重晴, 城田良康: 「Ca系介在物の形態別定量方法の開発」, まてりあ, **36** (1997), p.391.
- 13) 千野淳, 石橋輝一, 郡司直樹, 吉田英夫: 「Y₂O₃内標準X線回折法による鋼中析出物の簡易定量法」, 鉄と鋼, **77**

- (1991), p.2027.
- 14) 「鋼中析出物の析出挙動と定量分析」, 日本鉄鋼協会共同研究会鉄鋼分析部会析出物分析小委員会編, (1995).
 - 15) 田中千津子, 橋本 哲: 「リートベルト法による鋼中析出物の形態別定量分析法」, 材料とプロセス, **16** (2003), p.714.
 - 16) 高山 透, 松本義朗: 「視斜角入射 X 線回折法の微量粉末試料への応用」, X 線分析の進歩, **22** (1991), p.253.
 - 17) 高山 透, 日野谷重晴, 石黒三岐雄, 黒澤文夫, 安原久雄, 源内規夫, 千野 淳, 久津見啓之, 儀賀義勝, 助信 豊, 内山雅夫, 石井 実: 「Nb-Ti 添加高張力鋼の析出物分析法と析出挙動」, 鉄と鋼, **82** (1996), p.147.
 - 18) Hinotani, S., Endo, J., Takayama, T., Mizui, N., Inokuma, Y.: "Isolation and Determination of Sulfides in Ti-bearing Ultra Low Carbon Steels", *ISIJ Int.*, **34** (1994), p.17.
 - 19) 石黒康英, 村山尚志, 千野 淳, 佐藤 馨, 島 芳延, 木戸章雅, 森田正哉: 「Ti 添加 IF 鋼における析出物高精度分析」, 鉄と鋼, **83** (1997), p.479.
 - 20) 「高合金・超合金中析出物の分析法に関する研究」, 日本鉄鋼協会共同研究会鉄鋼分析部会析出物分析小委員会編, (1991) および「高合金・超合金中析出物の抽出分離定量法 (第一報), (第二報)」, 鉄と鋼, **79** (1993), p.628, p.897.
 - 21) 船橋佳子, 谷本幸子, 吉田直志, 松村泰治, 佐々木晃史: 「定電位二次電解法による 9Cr-1Mo 鋼中 Laves 相の形態分析」, 鉄と鋼, **78** (1992), p.1472.
 - 22) 高村日出夫, 加藤千昭, 望月一雄, 森戸延行: 「溶融 Zn 浴中ドロスの存在状態」, 鉄と鋼, **81** (1995), p.815.
 - 23) 藤本京子, 志村 眞, 吉岡啓一, 船橋佳子: 「溶融 55mass %Al-Zn 合金めっき浴中ドロスの抽出分離定量」, 鉄と鋼, **83** (1997), p.187.
 - 24) 千野 淳: 「鋼中介在物の評価法」, ぶんせき, (1995), p.20.
 - 25) 前田千寿子, 星 亨, 松浦朋裕, 下村順一, 磯部 誠, 佐藤昭一: 「55Al-Zn めっき鋼板の相解析」, 材料とプロセス, **8** (1995), p.992.
 - 26) 佐藤雄司, 植木泰光: 「電子ビームによる微小部分分析」, ぶんせき, (1992), p.847.
 - 27) 富田友樹, 高谷泰之, 橋詰源蔵, 原田良夫: 「NbC 粒子を分散させた Ni-Cr-Fe 肉盛合金の時効析出」, 日本金属学会誌, **56** (1992), p.1013.
 - 28) Oikawa, K., Ohtani, H., Ishida, K., Nishizawa, T.: "The Control of the Morphology of MnS Inclusions in Steel during Solidification", *ISIJ Int.*, **35** (1995), p.402.
 - 29) 若生昌光, 澤井 隆, 溝口庄三: 「低硫鋼での MnS 析出に及ぼす鋼中酸化物の影響」, 鉄と鋼, **78** (1992), p.1697.
 - 30) Kokawa, H., Tsory, E., North, T.H.: "Nitride Precipitation in Duplex Stainless Steel Weld Metal", *ISIJ Int.*, **35** (1995), p.1277.
 - 31) 山本広一, 井上 泰: 「純鉄における酸化物によるイオウの粒界偏析と粒界脆性破壊の抑制」, 日本金属学会誌, **58** (1994), p.872.
 - 32) 山田克美, 新倉正和: 「Ti 添加極低炭素鋼における Ti 系炭硫化物の析出挙動」, 鉄と鋼, **81** (1995), p.197.
 - 33) Kimoto, K., Hirano, T., Usami, K.: "Elemental Mapping Using a Field Emission Transmission Electron Microscope with an Imaging Filter", *J. Electron Microsc.*, **44** (1995), p.86.
 - 34) 山本広一, 長谷川俊永, 高村仁一: 「含 Ti オキサイド鋼における粒内フェライト変態におよぼす B の効果」, 鉄と鋼, **79** (1993), p.1169.
 - 35) 富安文武乃進, 稲見晃宏, 阿部雅一, 二瓶好正: 「サブミクロン二次イオン質量分析装置を用いた鋼中非金属介在物粒子の粒別分析」, 鉄と鋼, **81** (1995), p.977.
 - 36) 佐野直幸, 前原泰裕: 「Cu 添加極低炭素鋼における Cu 析出の初期段階」, 日本金属学会誌, **60** (1996), p.261.
 - 37) 村山光宏, 宝野和博, 片山義紀: 「PH17-4 ステンレス鋼の中温度領域における時効による相分離と析出」, 材料とプロセス, **11** (1998), p.527.
 - 38) Takaki, S., Fujioka, M., Aihara, S., Nagataki, Y., Yamashita, T., Sano, N., Adachi, Y., Nomura, M., Yaguchi, H.: "Effect of Copper on Tensile Properties and Grain-Refinement of Steel and its Relation to Precipitation Behavior", *Mater. Trans.*, **45** (2004) p.2239.
 - 39) JIS G0555-1977, 「鋼の非金属介在物の顕微鏡試験方法」, (1977), [日本工業規格].
 - 40) 村上敬宜, 鳥山寿之: 「JIS 点算法の問題点と極値統計法による介在物評価とその応用」, 鉄と鋼, **79** (1993), p.1380.
 - 41) 杉本和巨, 厚東直樹, 永田昌嗣, 千野 淳, 吉川裕泰, 船曳佳弘: 「発光分析法による鉄鋼中のアルミナ介在物の定量条件の検討—発光分析法による鉄鋼中のアルミナ介在物の定量 第 1 報—」, 材料とプロセス, **7** (1994), p.1292.
 - 42) 秋吉孝則, 坂下明子, 前川俊哉, 石橋耀一, 城代哲史, 望月 正: 「レーザー ICP 法の鉄鋼分析への適用」, 鉄と鋼, **83** (1997), p.42.
 - 43) Karasev, A.V., Inoue, R., Suito, H.: "Quantitative Analysis of Total and Insoluble Elements and Inclusion Composition in Metal by Laser Ablation ICP-MS Method", *ISIJ Int.*, **41** (2001) p.757.
 - 44) 近藤裕之, 藤 建彦, 植森龍治, 鈴木節雄, 千葉光一, 山村英明, 若生昌光, 竹内栄一: 「コールドクルーシブル浮揚溶解法を用いた鋼中介在物迅速評価」, 鉄と鋼, **89** (2003), p.1000.