報 文

マイクロ波加圧分解/誘導結合プラズマ質量分析法による 鋼材表層析出物及び介在物の深さ方向分析

猪瀬 匡生^{®1}, 藤本 京子¹, 城代 哲史², 千 野 淳²

鉄鋼材料のめっき不良や材質不良などの原因となる鋼板表層数 μm に存在する析出物・介在物を高精度に定量することを目的として、鋼板表層析出物・介在物の深さ方向分析法を確立した。表層に存在する析出物・介在物のみを抽出するため、抽出分離時の電解量を従来の 10 分の 1 以下である 0.1 g 以下まで減らし、分解時の汚染が少なく、試薬の使用量が少ないマイクロ波加圧分解法と、高感度な誘導結合プラズマ質量分析法を組み合わせることによって鋼板表層に存在する $1 \mu\text{g g}^{-1}$ までの析出物・介在物を検出可能とした。また、キレート試薬（アセチルアセトン）濃度を 0.2% にすることで、化学的に不安定な析出物・介在物も安定に抽出することができた。本法を鋼板試料に適用し、加熱焼鈍処理前後の表層析出物・介在物の深さ方向濃度分布を定量化できた。

1 緒 言

鉄鋼材料中に存在する析出物・介在物の存在形態、化学組成、粒径及び量が、鉄鋼材料の品質特性に大きな影響を及ぼすことはよく知られており、析出物・介在物を利用して新しい鋼の開発を行う研究が盛んに進められている¹⁾²⁾。そのため、鉄鋼材料中の析出物・介在物の量、形態、大きさ、結晶構造などの情報を把握するための分析技術は、極めて重要な要素技術であり、材料開発並びに品質管理の観点からも、その意義は極めて大きい。

なかでも最近、鋼板表層数 μm に存在する析出物・介在物分析へのニーズが高まっている。例えば、ある種のめっき不良や材質不良は析出物・介在物起因であると考えられており^{3)~6)}、とりわけ鋼板表層数 μm に存在する析出物・介在物を定量的に評価できる分析法が求められている。

鋼中析出物・介在物の評価法は電子顕微鏡や電子線マイクロアナライザーなどを利用して個々の析出物・介在物の情報を得るミクロ的な分析法と、析出物・介在物の総量を把握してバルク全体の平均情報を得るための抽出分離分析法に大別される。後者の抽出分離分析法は、析出物・介在物の定量評価手法として代表性が高く、特性との対応を考慮しやすい状態分析法の中でも特に重要である。

抽出分離分析法は、鉄マトリックスを溶解して析出物・介在物を抽出分離し、溶液化した後、その量を求める手法

である。抽出分離法には、酸溶解法や、ハロゲン-メタノール法及び非水溶媒系電解抽出法（電解抽出法）などがあり、用途や目的に応じて使い分けされてきた⁷⁾⁸⁾。特に非水溶媒系電解液であるアセチルアセトン（AA）-塩化テトラメチルアンモニウム-メタノール（AA系電解液）⁹⁾を用いた電解抽出法は、ほとんどの形態の析出物・介在物を安定的に抽出できる手法として現在最もはん用的に用いられている。しかし、現行の電解抽出法は分析感度の制約から、電解量を 0.5～1.0 g 程度必要とするため、表面積約 20 cm^2 程度の鉄鋼試料の場合で、表層から板厚方向に 50～100 μm 程度の深さに存在する析出物・介在物全体の平均値である。そのため鋼板の表層に析出物・介在物が偏在しても、その位置情報と偏在していた析出物・介在物の化学組成を把握することができなかった。そこで、鋼板表層に偏在する析出物・介在物の情報をより正確に得ることができ新しい析出物・介在物形成元素定量技術の確立を目的として検討を行った。

電解深さを浅くするには、試料表面積を大きくする方法と、これまでと同じ試料形状で電解量を少なくする方法が考えられる。前者は従来と同等の電解量で、電解深さを浅くすることが可能となるが、電解に用いる器具・機器を大型化する必要があるが、大型化に伴う作業性の低下が懸念される。一方、後者は従来の分析操作を変える必要が少ないが、電解量が小さくなることに伴う析出物・介在物抽出量の減少により、感度不足を生じる可能性がある。これに対し、従来から析出物・介在物分析の定量法としてはん用的に用いられている誘導結合プラズマ発光分光分析法（ICP-AES）と比較して 2～3 けたほど高感度な誘導結合プラズマ

¹ JFE スチール株式会社スチール研究所分析・物性研究部: 260-0835 千葉県千葉市中央区川崎町 1

² JFE スチール株式会社スチール研究所分析・物性研究部: 210-0855 神奈川県川崎市川崎区南渡田町 1-1

Table 1 Operating conditions for ICP-MS

RF power	1.4 kW
Plasma gas	15.5 L min ⁻¹
Auxiliary gas	1.0 L min ⁻¹
Nebulizer gas	1.15 L min ⁻¹
Sampling depth	5 mm
Data mode	peak jump mode
Integration time	0.3 s mass ⁻¹ × 3 times
Mass	²⁷ Al, ⁴⁷ Ti, ⁵¹ V, ⁵⁵ Mn, ⁶³ Cu, ⁹³ Nb, ⁹⁵ Mo

マ質量分析法 (ICP-MS) を適用することで、電解量を減少させた分析にも対応できる可能性がある。そこで本研究では、少量電解と ICP-MS を組み合わせた鋼板表層析出物・介在物分析法の確立のため検討を行い、確立したので以下に報告する。

2 実 験

2.1 試薬及び装置

2.1.1 試薬 硝酸、硫酸、塩酸及びフッ化水素酸は関東化学製の電子工業用試薬を用いた。その他の試薬はすべて分析試薬特級を使用した。

析出物・介在物の分解条件検討には、高純度化学研究所製 3N グレードの金属炭化物、金属窒化物、金属硫化物、金属酸化物の粉末試料を用いた。

2.1.2 装置 マイクロ波加熱分解装置はマイルストーンゼネラル製マイクロウェーブサンプルプロセッサー ETHOS 1600 に高压分解容器 HPS-100 を装着して用いた。内部容器はポリテトラフルオロエチレン製で耐熱温度 300℃、最高耐圧 11.1 MPa である。

分解後の溶液中微量成分の測定には、ICP-MS (アジレントテクノロジー製 HP4500) を用いた。測定条件を Table 1 に示す。

2.2 供試材

電解液中のアセチルアセトン濃度最適化の検討に用いた高張力鋼板並びに析出物・介在物の深さ方向分析へ適用した鋼板試料の母材成分値を Table 2 に示す。

3 分 析 操 作

3.1 電解法による鉄鋼材料中析出物・介在物の抽出

電解にはアセチルアセトン濃度を 0.2~10% の範囲で変化させた AA 系電解液を使用し、鋼板試料を陽極、白金板を陰極として電解した。電流密度 20 mA cm⁻² で電解厚み (電解量を試料表面積と試料密度で除した値) が 1~5 μm となるように定電流電解し、得られた析出物・介在物を 0.2 μm 孔径のニュークリポアフィルター (47 mmφ) に捕集した。電解時間は電解量 0.1 g (電解厚み: 約 5 μm) のときおよそ 20 分であった。なお、電解量は電解前後の

Table 2 Chemical composition of steel samples/mass%

	C	Mn	Al	Mo	Ti
High tensile strength steel	0.042	1.60	0.046	0.20	0.079
Laboratory sample	0.075	1.95	0.038	0.1	—

鋼板をひょう量してその差分から求めた。

3.2 析出物・介在物のマイクロ波分解法の適用

3.1 で捕集した残査を、分解容器にフィルターごと入れ、9 M 硫酸 8 mL 添加後、マイクロ波を出力 250 W で 5 分間、400 W で 5 分間、500 W で 5 分間、400 W で 20 分間照射して昇温加熱する。放冷後硝酸、フッ化水素酸を 1 mL ずつ添加し、出力 250 W で 5 分間、400 W で 5 分間、500 W で 5 分間、600 W で 5 分間、250 W で 5 分間再度マイクロ波加熱分解を行った。

3.3 析出物・介在物構成元素の定量

3.2 で析出物・介在物を分解した溶液は、100 mL メスフラスコに移し入れ、水で一定量に希釈し測定溶液とした。代表的な析出物・介在物構成元素である、Al, Ti, V, Mn, Cu, Nb 及び Mo を ICP-MS を用いて定量した。

3.4 鋼板の深さ方向分布測定

鋼板表層の析出物・介在物の深さ方向濃度分布を求めるため、20 × 50 mm の試料を表層から 1 μm ずつ (約 0.02 g ずつ) 0.2% AA 系電解液を用いて電解後、3.1~3.3 の方法に従って析出物・介在物を分解、溶液化して ICP-MS で測定した。

4 結果と考察

4.1 電解抽出条件の検討

これまで鉄鋼材料から析出物・介在物を抽出するための電解液の開発が進められてきた⁸⁾¹⁰⁾が、いずれの電解液にも電解した鉄マトリックスを溶液中に安定に存在させるためにキレート試薬が添加されており、少ない電解液にできるだけ多くの鉄を溶解できる、保持容量の大きいキレート試薬の添加が有効とされてきた。ところが一部の析出物・介在物は化学的に不安定であり、電解液中に化学溶解していることが分かってきている。鉄の保持容量の大きいキレート試薬を多量に共存させると、析出物・介在物の化学溶解が促進されることによると考えられる。

10% AA 系電解液は、ほとんどすべての析出物・介在物を安定して抽出することができるとして、現在最もはん用的な鋼中析出物・介在物抽出用電解液として利用されてい

Fig. 1 Effect of standing time of the precipitates in the electrolyte on the recovery of Mo and Ti in precipitates

electrolyte: 10% Acetylacetone-1% tetramethylammonium chloride-methanol

—■— : Mo, —◇— : Ti

る。滝本らによれば、鉄鋼試料より抽出分離した析出物 (MnS) を、10% AA 系電解液中に一定時間 (3~5 時間) 浸漬した後に定量しても、S は一定した値を示し、10% AA 系電解液中では溶解することなく安定に存在すると報告されている⁹⁾。

一方で鉄鋼試料 (Table 2 の high tensile strength steel) より抽出した Ti, Mo の複合炭化物 $\{(Ti, Mo)C, Ti/Mo = 1.16\}$ ¹¹⁾ の場合、同様に 10% AA 系電解液中に一定時間浸漬後に Ti, Mo を定量する検討を行い、結果を浸漬しなかった際の定量値を 100% と規格化して、Fig. 1 に示したが、浸漬時間が長くなるとともに Ti, Mo とも定量値が減少することが分かった。これは、Ti, Mo 複合炭化物が電解液中では化学的に不安定であり、浸漬中に化学溶解しているものと推測される。このように、析出物・介在物の種類によって電解液への化学的な安定性に違いがあることが分かる。

抽出後 2 時間程度でも溶解が認められたことから、電解抽出時にも析出物・介在物の電解液への溶解が起こる可能性がある。そこで電解液中に溶解する恐れのある化学的に不安定な析出物・介在物を定量的に抽出するため、電解液中のキレート試薬 (AA) 濃度の検討を行った。Fig. 2 に電解液中の AA 濃度を变化させた電解液を用いて鉄鋼試料より抽出した Ti, Mo の複合炭化物中の Ti, Mo の定量値を、10% AA 使用時の定量値を 100% として規格化し、示した。電解液は 300 mL を使い、鉄マトリックスは各々 0.1 g 溶解した。抽出した析出物・介在物は電解終了後、直ちに汜過捕集し分析を行った。AA 濃度が低くなるに従って Ti, Mo 共定量値が上昇していく傾向が認められた。

Fig. 2 Effect of the concentration of AA in the electrolyte on the analytical values of Mo and Ti in precipitates

—■— : Mo, —◇— : Ti

AA 濃度が低くなることで、析出物・介在物の電解液への化学溶解を緩和することができたためと考えられる。なお、AA が 0.4% 以下で Ti, Mo 定量値がほぼ一定となること、AA と Fe (鉄マトリックス) がモル比で 3:1 のキレートを生成することから、電解量が 0.1 g 以下の鉄マトリックスを保持するのに必要な AA 量として電解液中 0.2% と決定した。なお、0.2% AA 系電解抽出によって求めた Mo の析出率 (鋼中に含有する量の内析出物として存在する量の百分率) は、放射光を用いる X 線吸収端微細構造法での解析値¹²⁾とも非常に近い値を得ることができた。

4・2 析出物・介在物のマイクロ波加圧分解条件の検討

鋼板表層 5 μm 以内に局部的に存在する析出物・介在物を分析するためには、通常の 20 分の 1~10 分の 1 程度に電解量を減らす必要があり、例えば、表層 5 μm までに存在する 1 $\mu\text{g g}^{-1}$ 程度の析出物・介在物を分析するためには、溶液中の濃度として 1 ng mL^{-1} レベルの微量成分を高感度に分析することが必要となる。通常析出物・介在物の分解にはアルカリ融解法が用いられているが、融解法は融剤や器具、操作中の環境からの汚染が大きいだけでなく、多量に使用する融剤は ICP-MS での定量時に物理的、化学的干渉の要因となるため微量分析には適当でない。そのため高純度な酸のみを使用し、外部からの汚染が小さいマイクロ波加圧分解法¹³⁾¹⁴⁾の適用を検討した。鋼中に存在する代表的な析出物・介在物と同組成の化合物 (Al_2O_3 , AlN , TiC , TiN , MnS , CuS , NbC , NbN , VC , VN 及び Mo_2C) を試薬で準備し、分解条件の検討を行った。結果を Table 3 の a), b) に示す。各試薬約 50 mg を 2・1・2 のテ

Table 3 Composition of the proportion of decomposition of precipitates/inclusions by microwave digestion methods

a) One step decomposition

Acid	Heating condition	Compound (upper column)					
		Recovery, % (bottom column)					
HF 1 mL	250 W × 5 min	Al ₂ O ₃	AlN	TiC	TiN	MnS	CuS
HCl 2 mL	400 W × 5 min	22	23	103	102	103	99
HNO ₃ 3 mL	650 W × 15 min	NbC	—	—	—	—	—
	250 W × 5 min	99	—	—	—	—	—

—: no data

b) Two step decomposition

Acid	Heating condition	Compound (upper column)					
		Recovery, % (bottom column)					
Step ①	250 W × 5 min	Al ₂ O ₃	AlN	TiC	TiN	MnS	CuS
H ₂ SO ₄ 4 mL	400 W × 5 min						
H ₂ O 4 mL	500 W × 5 min	102	101	97	100	99	100
	400 W × 20 min						
Step ②	250 W × 5 min	NbC	NbN	VC	VN	Mo ₂ C	
HF 1 mL	400 W × 5 min						
HNO ₃ 1 mL	500 W × 5 min						
	600 W × 5 min	97	102	98	102	95	
	250 W × 5 min						

Table 4 The lower limit of detection of each elements in precipitates/inclusions in steel

Elements	Al	Ti	V	Mn	Cu	Nb	Mo
Lower limit of detection/ $\mu\text{g g}^{-1}$	0.68	0.67	0.021	0.17	0.13	0.024	0.019

The analytical depth of steel sheets was 5 μm .

フロン分解容器にはかり取り，酸を加えてマイクロ波加圧分解を行った後，ICP-MSで金属元素（Al，Ti，Mn，Cu，Nb，V及びMo）を定量して分解率を求めた．分解酸として鉄鋼分析で比較よく使用されるフッ化水素酸，塩酸，硝酸の混酸（1：2：3）を適用した場合にはほとんどの析出物・介在物が完全に溶解できているものの，Al₂O₃やAlNといったアルミニウム系化合物では2割程度しか溶解することができなかった（Table 3 a）．そこで9 M 硫酸8 mLで加圧分解を行い高温高圧下でAl₂O₃を分解した後，硝酸，フッ化水素酸を1 mLずつ添加し，再度加熱分解を行うことによって，検討したすべての析出物・介在物をほぼ完全に溶解することが可能になった．

決定した析出物・介在物のマイクロ波加圧分解条件をTable 3のb）に示す．

本法を用いて30 × 40 mmの鋼板表層5 μm 中の析出物・介在物を分析した場合の検出下限（空試験を10回定量したときの3 σ ）をTable 4に示した．最も高いアルミニウムで0.68 $\mu\text{g g}^{-1}$ であり，検討したすべての元素で鋼板中の1 $\mu\text{g g}^{-1}$ 以下の析出物・介在物を検出可能な結果

を得ることができた．

4.3 鋼板表層析出物・介在物分析への適用

0.2% AA系電解/マイクロ波加圧分解/ICP-MSを鋼板表層析出物・介在物の深さ方向分析に適用した．試料にはTable 2の鋼板（laboratory sample）を加熱焼鈍処理によって表層の析出物・介在物量を変化させた実験材を用い，焼鈍処理前後の析出物・介在物の深さ方向分布の変化を調べた．析出Al，析出Mnの分析結果をFig. 3に示した．焼鈍前の試料（as rolled）と焼鈍後の試料（as annealed）とでは鋼板表層の析出量と濃度勾配に大きく差が生じていることが認められる．Mnについては焼鈍前には析出量は少なく，濃度勾配もほとんど認められないが，焼鈍後には表層に酸化物と思われる顕著な析出が認められ，鋼板内部に向かって急激に析出量が減っていることが分かる．一方，Alは焼鈍前では後半内部に向かって析出量が減少しているが，焼鈍後では表層から鋼板内部に向かって析出量が徐々に増えていることが確認できる．この結果から本法は鋼板表層析出物・介在物の深さ方向分析として有効であ

Fig. 3 The depth profile of elements in precipitates on surface of steel sheet

—◆— : as annealed, —○— : as rolled

ることが確認できた。

今後、製品欠陥・材質不良等の原因解明のために活用することができると考えられる。

文 献

- 1) 牧 正志: ふえらむ, **3**, 781 (1998).
- 2) 紅林 豊: 電気製鋼, **67**, 26 (1996).
- 3) 広瀬祐輔, 戸川 博, 住谷次郎: 鉄と鋼, **68**, 665 (1982).
- 4) 西本昭彦, 稲垣淳一, 中岡一秀: 鉄と鋼, **68**, 1404 (1982).
- 5) 藤林亘江, 飛山洋一, 京野一章: 材料とプロセス, **10**, 609 (1997).
- 6) 伊藤武彦, 広瀬祐輔, 公文史城, 長谷川雅司: 日新製鋼技報, **37**, 13 (1977).
- 7) 田口 勇: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **22**, 359 (1973).
- 8) 黒澤文夫, 佐伯正夫: 鉄と鋼, **76**, 483 (1990).
- 9) 滝本憲一, 田口 勇, 松本龍太郎: 日本金属学会誌, **40**, 834 (1976).
- 10) 松村泰治, 船橋佳子: 鉄と鋼, **77**, 1774 (1991).
- 11) Y. Funakawa, T. Shiozaki, K. Tomita, T. Yamamoto, E. Maeda: *ISIJ International*, **44**, 1945 (2004).
- 12) M. Nagoshi, T. Kawano, K. Sato, M. Funakawa, T. Shiozaki, K. Kobayashi: *Physica Scripta*, **T115**, 480 (2005).
- 13) 小島 功: ふんせき (*Bunseki*), **1992**, 14.
- 14) K. J. Lamble, S. J. Hill: *Analyst*, **123**, 103R (1998).

Depth Profile Analysis of Precipitates and Inclusions Existing in the Surface of the Steel by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry with Microwave Decomposition

Masao INOSE¹, Kyoko FUJIMOTO¹, Satoshi KINOSHIRO² and Atsushi CHINO²

¹ Analysis & Characterization Research Dept., Steel Research Laboratory, JFE Steel Corporation, 1, Kawasaki-cho, Chuo-ku, Chiba-shi, Chiba 260-0835

² Analysis & Characterization Research Dept., Steel Research Laboratory, JFE Steel Corporation, 1-1, Minamiwatarida-cho, Kawasaki-ku, Kawasaki-shi, Kanagawa 210-0855

(Received 5 October 2006, Accepted 21 November 2006)

An analytical method of precipitates/inclusions existing a few μm from the surface in steel sheets has been established. Less than 0.1 g of a steel surface was electrolyzed, and the extracted precipitates/inclusions were decomposed with 2-step microwave digestion (1st step with H_2SO_4 and 2nd step with HF-HNO_3). Al, Ti, Mn, Cu, Nb, V and Mo in the sample solution was determined by ICP-MS. The lower limits of detection in the surface of the steel sample were less than $1 \mu\text{g g}^{-1}$ for all elements that formed precipitates/inclusions. Furthermore, the concentration of the chelating agent (acetylacetone) in the electrolyte was reduced to 0.2%, which enabled us to quantitatively extract precipitates/inclusions that were unstable in the conventional 10% AA electrolyte. The procedure was applied to steel samples before and after annealing, and depth profiles of the precipitates/inclusions were obtained.

Keywords : ICP-mass spectrometry; precipitate; inclusion; determination; electrolysis.