② レーザ顕微鏡による溶鋼表面の 介在物粒子のその場観察*

溝口 庄三**, 中島 敬治***, 鍋島 良径****

In-situ Observation of Non-metallic Inclusions on Molten Steel Surface*

by MIZOGUCHI Shozo**, NAKAJIMA Keiji*** and NABESHIMA Yoshimichi****

キーワード：介在物，アルミナ，チタニア，マグネシア，溶鋼，凝集，接触角，濡れ

溝口 庄三

中島 敬治

鍋島 良径

1. 緒 言

鉄鋼材料に不可避免的に含まれる非金属介在物（以下、介在物）は、多くの場合、製品の品質や性能に悪影響を及ぼし、非常に嫌われる存在である。しかし、例外的ではあるが、快削鋼や珪鋼板では、硫化物や酸化物系介在物を有効に活用している。さらに最近では、結晶の核生成の促進や粒成長の抑制にも介在物が役立つことが認識され、凝固段階に遡って組織制御する考え方が注目されている¹⁾。結局、介在物が有害か有益かは、組成、大きさ、分布など、粒子としての特徴に大きく依存する。しかも、溶融金属中から凝固過程に渡って、それらの特徴が変化するため、逐一、追跡する必要がある。これま

での殆どの研究は、各段階でサンプリングした試料の調査に基づいており、その変化については不明なことが多かった。しかし最近開発されたレーザー顕微鏡のその場観察法によれば、介在物粒子の高温での挙動を詳細に観察でき、しかも、定量的にも粒子速度や相互作用力の実測も可能となった。

これまで江見らの研究グループ²⁻⁸⁾は、この方法を初めて高温の溶鋼系に適用し、非常に興味深い一連の研究結果を報告しており、溶鋼表面や凝固界面における非金属介在物粒子の挙動は、かなり明らかになってきた。例えば Yin ら⁵⁾によれば、溶鋼表面に浮遊するアルミナ介在物粒子は、非常に強い凝集挙動を示す。Shibata ら⁷⁾は、その凝集力を Kralchevsky^{9,10)}らの Capillary Interaction Theory で説明した。一方、木村ら¹¹⁾は移動する凝固界面近傍に浮遊するマグネシア介在物粒子が、酸素の濃度勾配に起因する強いマランゴニ対流に乗って運動する現象を明らかにした。とりわけ後者の現象は、溶接ボンド部プール表面の温度勾配と酸素濃度に応じてマランゴニ対流が誘起され、ビード形状が変化する現象に原

*原稿受付 平成 13 年 6 月 8 日

** 東北大学多元物質科学研究所 IMRAM, Tohoku University

*** 同 IMRAM, Tohoku University

**** 同（現在新日本製鉄㈱）(Prasent: Nippon Steel Corp.)

理的に対応しており、高温でのマランゴニ対流を初めて直接測定した研究である。本報告では、最近の著者らの研究報告¹²⁾の中から、介在物の凝集について述べる。

2. 共焦点走査型レーザー顕微鏡

熔融金属、特に、高温の溶鋼表面を直接観察する場合は輻射光が強すぎるために、通常の光学／電子顕微鏡では微妙なコントラストが見えない。しかし、そこにより強力なレーザー光線を照射し、共焦点光学系を用いてその反射光のみを選択して受光すれば、溶鋼と非金属介在物の微妙なコントラストの違いが検出でき、浮遊する微粒子の挙動を明確に観察できることになる。本研究で用いた実験装置は江見らの装置と全く同じであり、近間ら²⁾、および、柴田ら³⁾は、その測定原理や応用例を紹介しているので、詳細はその報告にゆずる。

図1は装置の構成図である。He-Neレーザー光源(波長 $632.8\ \mu\text{m}$ 、出力 $1.5\ \text{mW}$) から音響光学素子とガルバノミラーを介して導いたビームにより、水平方向 $5.7\ \text{KHz}$ 、垂直方向 $60\ \text{Hz}$ の条件で試料表面を走査する。その反射光は偏光ビームスプリッターを通過させ、CCDイメージセンサーに導く。その際不要な散乱光はピンホールを通過できず除去される。

3. 実験方法

実験に供した試料は表1に示すように、基本的には低炭素鋼である。その鋼中の介在物粒子の挙動を比較するため、脱酸剤を変えて脱酸生成物を変化させた。すなわ

図1 実験装置の構成

表1 実験に用いた鉄鋼試料の化学成分

鋼種	C	Si	Mn	P	S	Ti-Al	Ti-Ti	Mg	Ti-O
Al-キルド	0.053	0.01	0.29	0.012	0.01	0.008	tr.	0.0002	0.0072
Ti-キルド	0.0007	tr.	tr.	tr.	tr.	0.002	0.049	tr.	0.0021
Mg-キルド	0.05	0.01	0.21	tr.	0.01	0.001	tr.	0.0001	0.0013

ち、連铸で実施したアルミニウム (Al) 脱酸材を標準として、実験室で試作したチタニウム (Ti) とマグネシウム (Mg) 脱酸材を比較した。介在物の組成は分析の結果、それぞれ、アルミナ ($99\% \text{Al}_2\text{O}_3$)、チタニアアルミネート ($83\% \text{TiO}_2$ - $15\% \text{Al}_2\text{O}_3$ - $2\% \text{ZrO}_2$)、および、マグネシア ($100\% \text{MgO}$) の酸化物系であった。

実験方法は以下の通りである。まず、母試料から切出した小さな円盤 (直径 $4.3\ \text{mm}$ 、高さ $2\ \text{mm}$) を研磨してアルミナるつばに入れ、図1の図中に示す赤外線イメージ炉中で溶解した。試料の加熱は、超高純度アルゴンガス (99.9999%) を 500°C の Mg 炉とガス精製器を通過させ、酸素と水分を除去した雰囲気で行った。試料温度はるつば底部に設置した Pt-Pt/Rh 熱電対で制御した。溶鋼表面温度は別途測定し、両者の温度差を広範囲にわたって検定した。赤外線により上部から加熱されるので、底部指示温度 1500°C の場合、表面温度は約 50°C 高かった。実験中最も注意を用いることは、るつば中の試料全体を完全に溶解せず、周囲に薄い固体シェルを残すよう、炉の出力を精密に調整することである。完全に溶解すると、溶鋼表面に浮遊する介在物粒子はるつばと反応して組成が変化したり、るつば壁に吸収されて消滅するからである。介在物粒子は、倍率 2100 倍、分解能 $0.5\ \mu\text{m}$ のレーザー顕微鏡で観察し、 $1/30\ \text{sec}$ 間隔でビデオテープに記録した。さらに画像信号はパソコンに取り込み、画像解析ソフト (Mac ASPECT LT Ver. 2.17) で解析した。連続したイメージフレームの画面毎に、介在物粒子の投影画像の周長、面積、円相当径、球相当体積や重心位置を測定した。これらのデータと各種の介在物粒子の密度から、粒子の速度、加速度、さらには、相互作用の力を求めることができた。粒子の大きさを決めるには、イメージの明るさを一定の閾値で白黒二値化し、粒子の外周を定義する必要がある。この場合、連続した画面であっても明るさは多少揺らぐので、あらかじめ決めた一定の閾値を用いるとデータがバラつく。しかし、実際には粒子の大きさはフレーム毎に急激には変化しないので、明るさの異なる連続画面で粒子の面積が大きく変化しないように、二値化の閾値をその都度設定して解析した。

介在物の挙動を観察した後は、試料は炉中で急冷し、表面に残留している介在物を SEM、および、EPMA で観察・分析した。

4. 実験結果と解析

図2に溶鋼表面で直接観察したアルミナ、チタニアアルミネート、および、マグネシア介在物粒子の連続イメージを示す。経過時間から明らかなように、アルミナ粒子は極く短時間に凝集体化するが、マグネシア粒子は殆ど凝集しない。チタニアアルミネート粒子は弱い凝集挙動を示す。

そこで、直接観察した連続イメージを画像解析し、粒子の質量と運動の加速度から粒子間の凝集力を求めた。

図2 3種類の介在物の凝集挙動

図3 3種類の介在物の間隔と凝集力の関係

粒子の質量は、投影画像の面積を等しくする円相当径を求めて球に換算し、介在物の密度を与えて求められる。本実験のように複雑な形状の粒子を単純な球の体積に換算する問題点はあるものの、介在物の密度は溶鋼の約1/2であって半分浸漬した状態であるので、投影面積はほぼ最大径を与えており、円相当形に換算する誤差は小さい。このようにして、介在物の種類、サイズ、および、粒子間距離に応じて測定した凝集力を図3中のデータとして示す。明らかに、粒子間距離が小さくなるほど凝集力は大きく、サイズが大きくなるほど凝集力は大きくなるが、同じサイズ同志を比較すれば、アルミナ>チタニア>マグネシアの順に小さくなることが分る。

次に、図3中の曲線に相当する理論計算値について説明する。すでに Shibata ら⁷⁾は介在物の凝集力は、液体表面のメニスカスの変形に伴う Capillary Interaction であることを明かにしている。本研究でも同様に Kralchevsky らの理論^{9,10)}を用いて三種類の異なる組成の介在物粒子の挙動を解析した。

一般に図4のように、気体／液体の相境界に二つの粒子が浮遊する場合、それらの粒子間に働く相互作用を考える。その詳細は別報¹³⁾に譲るが、図4から定性的に推測できるように、メニスカスの変形が大きいほど相互作用は大きい。そのメニスカスの変形は、粒子と液体表面の接触長さに相当し、粒子の密度、界面張力や接触角な

図4 気液界面に浮かぶ2個の介在物周囲のメニスカスの変形
(a), (c)濡れない系, (b)濡れる系

どに依存するが、中でも接触角の影響が著しく大きい。この接触長さを見積もる場合、Kralchevsky らの理論では完全な球を仮定しているので、その投影画像の円相当径そのものを用いれば良く簡単である。例えば、液体の介在物粒子はほぼ球形であり、投影画像の面積を等しくする等積円相当径から球に換算してメニスカス形状を計算することに何ら問題は無い。しかし、本実験のように、介在物粒子が固体で非球形の複雑な形状をしている場合、単純な投影面積を等しくする等積円相当径から球換算したメニスカス形状では、実態との乖離が非常に大きくなることが予想される。そこで、複雑な形状の粒子にもこの理論を適用する場合、メニスカスの変形状況を表す接触長さを用いることにする。ただし、粒子の質量は等積円相当径から求めることには変わりはない。具体的には、まず、粒子の投影画像の面積を測定し、その面積に等しい等積円相当径(R)を計算する。次に、投影画像の周囲長さを測定し、それと等しい等周長円相当径(R*)を計算する。なお、形状係数(G)はその比で与えられる。

$$R = (S/\pi)^{1/2} \dots\dots\dots(1)$$

$$R^* = L/2\pi = R/G^{1/2} \dots\dots\dots(2)$$

$$G \equiv (R/R^*)^2 = 4\pi S/L^2 \dots\dots\dots(3)$$

ここに、S=粒子の投影画像の面積で、L=粒子の投影画像の周囲長さである。完全な球に対しては、当然のことながら、 $R=R^*$ 、 $G=1$ となるが、球形からずれて複雑になるほど、 $R<R^*$ となり形状係数は小さくなる。表2に、理論計算に用いた各種介在物の物性値と、実験的に求めた形状係数を示す。なお、溶鋼密度は7,000 kg/m³としている。

以上の理論計算の結果は、先に示した図3中の三本の曲線で示してある。いずれの場合も、実際の測定値とかなり近い計算結果が得られており、本実験の粒子の凝集力は、Capillary Interaction Theory で概略の説明がで

表2 介在物の物性値とパラメータ

介在物の種類	密度 ρ (kg/m ³)	表面張力 γ (N/m)	接触角 α (deg.)	形状係数 $G(-)$
アルミナ	3,970	1.4	135	0.13-0.32
チタニア-アルミニウム	3,850	1.4	72	0.14-0.36
マグネシア	3,650	1.4	96	0.14-0.44

図5 介在物の凝集力におよぼす接触角と密度の影響

きることが分る。ただし、複雑形状の粒子に対しては、等周長円相当径を導入しなければ、計算値は2桁小さくなって適用できなくなることには注意すべきである。

ここで、最も影響の大きい接触角を関数として凝集力を計算し、三種類の介在物の実測値と比較した。なお、各介在物の接触角は、アルミナ=135、チタニア=72、マグネシア=96度とした。その結果は図5に示すとおり、測定値はほぼ理論曲線上にある。また、接触角が90度以下の濡れる場合も、90度以上の濡れない場合でも共に凝集力となり、90度から離れるほど大きくなるが、両端に近づくと飽和する。特に、接触角が約90度に近い介在物の凝集力は非常に小さくなる。その理由は、介在物と溶鋼の密度比が約0.5の場合は、接触角が90度の時にメニスカスが直角に接触し、その変形度合いがゼロとなるからである。このような接触角の中立点は、密度比が0.5以上の場合は90度以上に、0.5以下の場合は90度以下にシフトする。

5. 結 言

共焦点レーザー顕微鏡を用いて、溶鋼表面の酸化物系介在物粒子の挙動を直接観察し、その画像解析により、粒子間に働く凝集力を測定した。その結果をまとめると以下の通りである。

- (1) 凝集力は介在物の種類と大きさにより変化する。
同サイズの凝集力の順序は以下の通りである。
アルミナ>チタニアアルミニウム>マグネシア
- (2) 凝集力に最も影響をおよぼす粒子の物性値は溶鋼

との接触角であり、90度に近いほど小さくなる。アルミナの接触角が最も90度より遠いので凝集しやすく、マグネシアの接触角が最も90度に近いので凝集しにくい。

- (3) この凝集力は、粒子の周囲におけるメニスカスの変形に起因する、Capillary Interactionで説明できるが、複雑な形状の粒子に対しては、等周長円相当径を用いる必要がある。

参 考 文 献

- 1) 溝口庄三：凝固に始まる材料組織制御，「ふえらむ」，(2001)，No 8，599-602.
- 2) 近間大志，柳正熙，柴田浩幸，鈴木幹雄，江見俊彦：共焦点レーザー顕微鏡の材料工学への応用，東北大学素材工学研究所集報，51 (1995)，35-40.
- 3) 柴田浩幸，江見俊彦：共焦点走査型レーザー顕微鏡による金属や介在物・析出物のその場観察法，まてりあ（日本金属学会会報），36 (1997) No.8，pp.809-813.
- 4) H. Chikama, H. Shibata, T. Emi and M. Suzuki: In-situ Real Time Observation of Planar to Cellular and Cellular to Dendritic Transition of Crystals Growing in Fe-C Alloy Melts, Mater. Trans., JIM, 37 (1996), 620-626.
- 5) H. Yin, H. Shibata, T. Emi and M. Suzuki: In-situ Observation of Collision, Agglomeration and Cluster Formation of Alumina Inclusion Particles on Steel Melts, ISIJ Int., 37 (1997), 936-945.
- 6) H. Yin, H. Shibata, T. Emi and M. Suzuki: Characteristics of Agglomeration of Various inclusion Particles on Molten Steel Surface, ISIJ Int., 37 (1997), 946-955.
- 7) H. Shibata, H. Yin and T. Emi: The capillary effect promoting collision and agglomeration of inclusion particles at the inert gas-steel interface, Phil. Trans. Royal Society, London, A, 356 (1998), 957-966.
- 8) H. Shibata, H. Yin, S. Yoshinaga, T. Emi and M. Suzuki: In-situ Observation of Engulfment and Pushing of Nonmetallic Inclusions in Steel by Advancing Melt/Solid Interface, ISIJ Int., 38 (1998), 149-156.
- 9) P.A. Kralchevsky, V.N. Paunov, N.D. Denkov, I.V. Ivanov and K. Nagayama: Energetical and Force Approaches to the Capillary Interactions between Particles Attached to a Liquid-Fluid Interface, J. Colloid and Interface Science, 155 (1993), 420-437.
- 10) V.N. Paunov, P.A. Kralchevsky, N.D. Denkov and K. Nagayama: Lateral Capillary Forces between Floating Submillimeter Particles, J. Colloid and Interface Science, 157 (1993), 100-112.
- 11) S. Kimura, Y. Nabeshima, K. Nakajima and S. Mizoguchi: Behavior of Nonmetallic Inclusions in front of the Solid-Liquid Interface in Low-Carbon Steels, Metall. Materials Trans. B, 31 B (2000), 1013-1021.
- 12) S. Mizoguchi, K. Nakajima, Y. Nabeshima, H. Hasegawa and S. Kimura: Fundamental Aspects on the Positive Roles of Nonmetallic Inclusions in Steels, "Oxides Metallurgy", ICS 2001, The 2nd International Conference on the Science and Technology of Steelmaking, IOM, Swansea, April 10-11, (2001), 219-233.
- 13) K. Nakajima and S. Mizoguchi: Capillary Interaction between Inclusion Particles on 16Cr Stainless Steel Melt Surface, Metall. Materials Trans. B, 32 B (2001), No.8 in print.