

小型カソードルミネッセンス装置を用いた鉄鋼材料中の介在物分析法の確立

東北大学金属材料研究所 准教授 今宿 晋

1. 研究背景

鋼中の非金属介在物(Al_2O_3 , SiO_2 , MgAl_2O_4 , MnS , TiN など)は伸線、撚線工程での破断、疲労破壊、水素誘起割れ、表面の傷などの問題を引き起こす[1]ため、介在物分析は鉄鋼生産において重要な工程である。これら問題は介在物の種類、大きさ、形状に依存する[2]ため、介在物分析では種類、大きさ、形状が測定される。一般的に、介在物の分析は、検鏡法と電子プローブマイクロアナリシス(EPMA)を用いて行われている[3]。具体的には、研磨した測定試料を顕微鏡で観察し、鋼種ごとに規定されている大きさ以上の介在物(例えば、自動車用外板では $100\ \mu\text{m}$ 以上)については印をつける。その後、印をつけた介在物を EPMA によって分析を行う[3]というのが鉄鋼生産において行われている一般的な介在物分析である。この分析は1週間程度の時間がかかり、鉄鋼生産において最も時間がかかる工程の一つである[4]。そのため、生産性の向上のため、介在物分析の迅速化が望まれている。この問題を解決する方法の一つがオンサイトによる介在物分析であると考えられる。実際、ハンドヘルド型蛍光 X 線装置が鉄鋼分析に用いられているが、この装置では数~数十 μm の大きさの介在物の組成分析を行うのは難しく、介在物の形状や大きさは識別できない。そのため、オンサイトによる介在物分析を行うためには別の方法を考えなければならない。

これまで、我々は、焦電結晶に真空中で温度変化を与えると電子線が発生する性質[5]を利用して、小型 EPMA[6]や小型カソードルミネッセンス(Cathodoluminescence: CL)装置[7]を開発してきた。これらの小型装置は主に焦電結晶、ペルチェ素子、3 V 程度の直流電源(あるいは乾電池)、クイックカップリング、X 線検出器、光ファイバー、小型分光器、デジタルカメラから構成されている。さらに、焦電結晶上に電解研磨した $\text{Pt}_{0.8}\text{Ir}_{0.2}$ 針を設置し、針の先端以外を絶縁物で覆うことで、電子線のスポットサイズを $40\ \mu\text{m}$ にすることができた[8]。このスポットサイズであれば、介在物分析をある程度行うことができる。また、我々は走査型電子顕微鏡(SEM)を電子源に用いた CL 分析(SEM-CL 分析)を介在物分析に応用する研究を行っている[9,10]。CL 法は、電子線照射によって価電子帯の電子が伝導帯、欠陥準位あるいは不純物準位に励起されることで、価電子帯に正孔が生じ、この電子と正孔が再結合する際に発生する可視光域の光を測定する方法である。したがって、バンドギャップが存在する、絶縁体や半導体は CL 現象を示すが、金属などの導電体はバンドギャップが存在しないために、CL 現象を示さない。したがって、鉄鋼材料では、介在物は発光するが、母材は発光しない。そこで、広い範囲に電子線を照射して、発光を撮影(CL 像)したところ、鉄鋼中に含まれるアルミナとスピネル(MgAl_2O_4)の介在物を検出でき、介在物の形状や大きさも識別できることがわかった[9]。一方、アルミナでも発光色が

異なり、CL 像の発光色だけでは介在物の種類を識別することが困難な場合もあることがわかった[9]。小型 CL 装置を介在物分析に用いた場合も同様の困難が生じると予想される。そこで、小型 EPMA と小型 CL を組み合わせれば、この問題を解決できると我々は考えた。つまり、小型 CL 装置で CL 像を撮影して、介在物の大きさと形状を識別し、その後、それぞれの介在物の組成について小型 EPMA で分析する。これらの装置は同一の電子源を用いて、X 線検出器と光ファイバーを同時に導入できるので、一体化が可能である(小型 EPMA-CL 装置)。この装置を用いれば、オンサイトでの介在物分析が実現できる可能性がある。

本研究では、小型 EPMA-CL 装置を用いた介在物のオンサイト分析の可能性について調査した。

2. 実験方法

2. 1. 実験装置

図 1(a)に示す装置を用いて CL 測定を行った。タンタル酸リチウム(LiTaO_3)の単結晶(6×6×5 mm)の+z 面を銀ペーストでペルチエ素子に貼り付け、ペルチエ素子を直流電源に接続することで LiTaO_3 結晶に温度変化を与えた。ペルチエ素子表面に貼り付けた熱電対で温度変化を測定できるようにした。測定試料は金属棒にカーボンテープで貼り付けた。試料と LiTaO_3 結晶の距離は 5 mm 程度であった。 LiTaO_3 結晶を 180 °C に 2 分間保持した後、直流電源の極性を入れ替えて 0 °C まで冷却した。冷却中の 80 秒間上述のカメラで石英製のビューポートを通して試料の発光を撮影した。測定中、真空度は 1 Pa に保持した。

元素分析を行う際は、図 1(b)に示す装置を用いた。CL 測定を行った場合と基本的には同じ装置であるが、電子線を絞るために、 LiTaO_3 結晶の-z 面に針を取り付けた。この針は $\text{Pt}_{0.8}\text{Ir}_{0.2}$ 線を電解研磨して作製した。具体的には、直径 0.3 mm の $\text{Pt}_{0.8}\text{Ir}_{0.2}$ 線を飽和 NaCl 水溶液に浸漬し、対極に炭素棒を用いて、交流 7.5 V を 1 秒間印加して(図 2)、 $\text{Pt}_{0.8}\text{Ir}_{0.2}$ 線の表面の酸化被膜を除去した。その後、 $\text{Pt}_{0.8}\text{Ir}_{0.2}$ 線の先端から 1 mm だけを飽和 NaCl 水溶液の水面に浸漬して、交流 25 V を印加し、電流値が 140 mA になると、交流 3 V にして、電流値が 0 になるまで印加し続けた。その後、速やかに、 $\text{Pt}_{0.8}\text{Ir}_{0.2}$ 線を取り出して、80 °C の超純水で洗浄した。図 3 に示すような、先端が尖った $\text{Pt}_{0.8}\text{Ir}_{0.2}$ 線となった。この $\text{Pt}_{0.8}\text{Ir}_{0.2}$ 線を図 4 に示すように LiTaO_3 結晶上に設置し、先端以外を絶縁体(接着剤)で被覆した。分析位置はカメラで確認しながら、手動の xyz ステージで制御した。X 線スペクトルを測定する際は、 LiTaO_3 結晶を 130 °C に 2 分間保持した後、直流電源の入力を切ることによって室温まで冷却し、冷却中の 60 秒間測定した。X 線スペクトルはシリコンドリフト検出器(RES ラボ製)を用いて測定した。

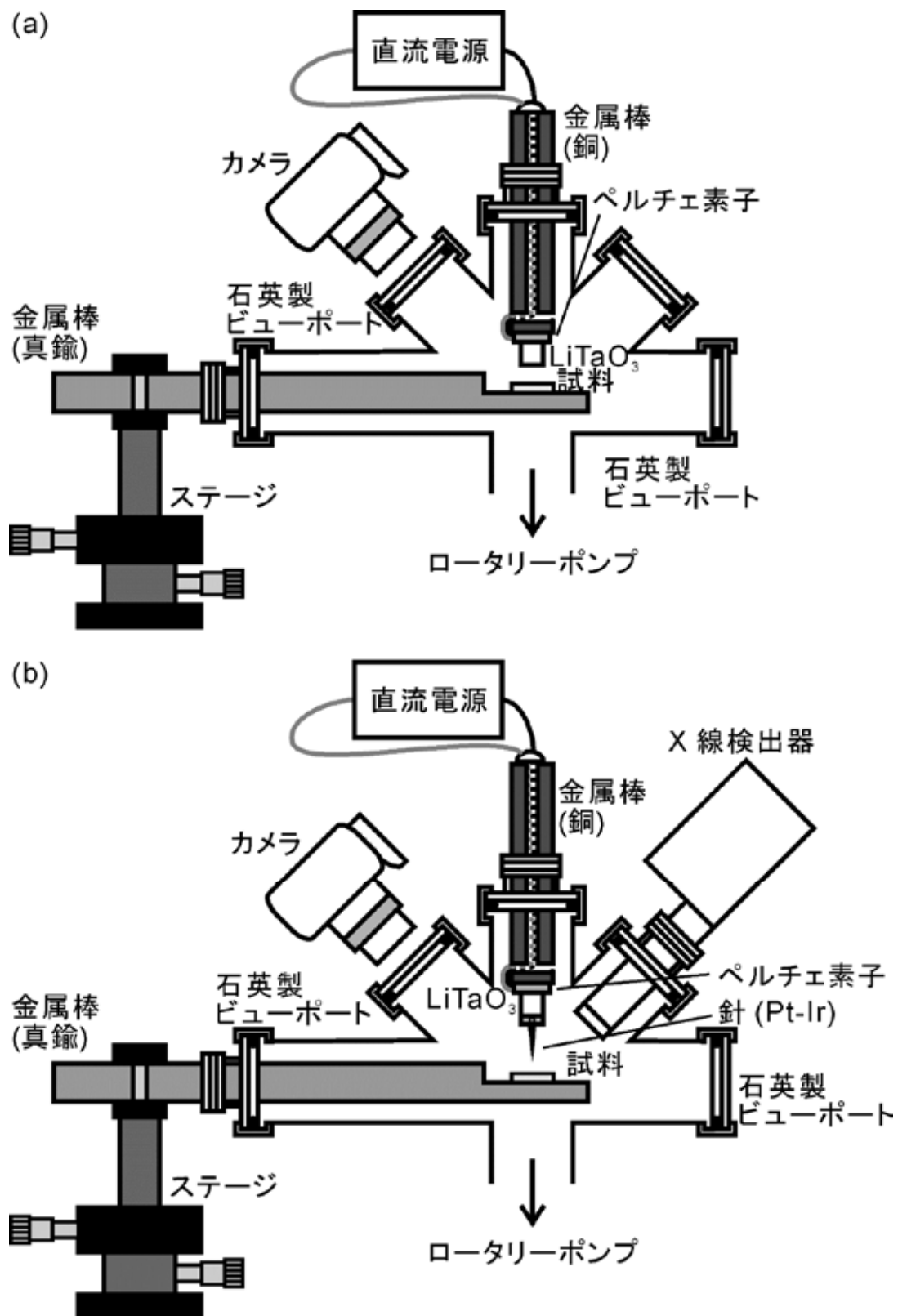


図1 本研究で用いた(a)小型 CL 装置と(b)小型 EPMA の模式図

(S. Imashuku, K. Ono, K. Wagatsuma, Microsc. Microanal., 23, 1143-1149 (2017) の Figure 2 より (Cambridge University Press より許諾を得て転載))

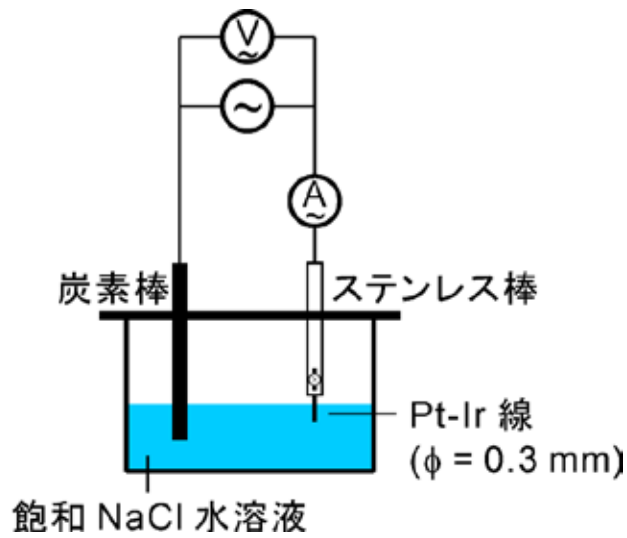


図2 小型 EPMA 用の $\text{Pt}_{0.8}\text{Ir}_{0.2}$ 針の作製に用いた電解研磨装置の模式図

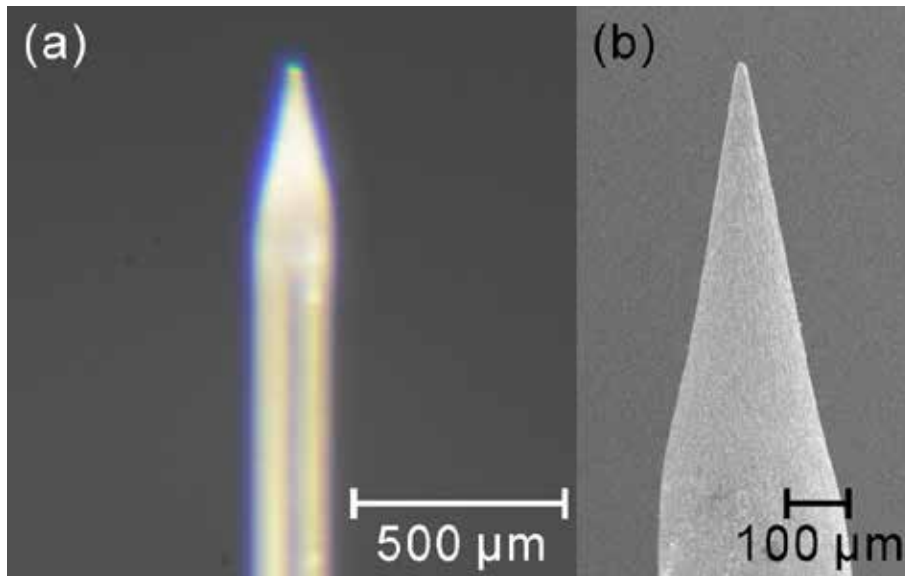


図3 小型 EPMA 用の $\text{Pt}_{0.8}\text{Ir}_{0.2}$ 針の(a)写真と(b)SEM 像

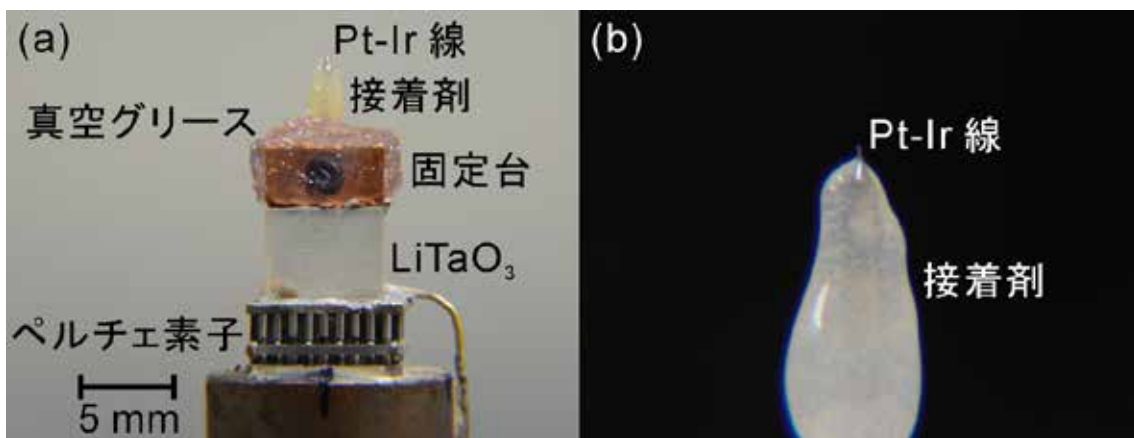


図4 小型 EPMA 用の電子線発生部分

2. 2. 測定試料

測定にはスピネルとアルミナを介在物として含む模擬試料を用いた。スピネルとアルミナは鋼表面の傷や割れを引き起こすだけでなく、連続 casting 用浸漬ノズルへの付着のつまりなど生産ラインにも問題を引き起こすため、これらの介在物を検出することは鉄鋼生産において重要である。試薬のスピネル(純度: 99%、Alfa Aesar)とアルミナ(純度: 99.9%、高純度化学研究所)を質量比で 1:1 の割合で混合し、ふるいを用いて粒径が 20~53 μm になるようにした。この混合粉末と銅粉末(純度: 99.5%、和光純薬)をそれぞれ 0.4 mass%、99.6 mass% となるように再び混合し、500 MPa で圧粉して、ペレット状にした。研磨したペレットの表面を測定した。一部の領域については、走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscopy: SEM)(Mighty-8DXL, テクネクス工房製)による表面観察と、エネルギー分散型 X 線検出器(Energy Dispersive X-ray Spectrometer: EDX)(AXAS-D, KETEK 製)を用いた元素分析を行った。

3. 実験結果および考察

3. 1. 小型 CL 装置による測定

模擬試料の CL 像を図 5(a)に、電子線照射前の同じ領域の写真を図 5(b)に示す。CL 像(図 5(a))では緑色と青色の発光が観察された。EDX 分析による点分析の結果、緑色および青色に発光している粒子はそれぞれスピネルとアルミナであった。スピネルが緑色、アルミナが青色に発光したことは、過去の研究結果 [9-12] とも一致していた。模擬試料中に含まれるスピネルとアルミナの粒子数はほぼ同じであるにも関わらず、図 5(a)では緑色に発光している粒子の数のほうが青色に発光している粒子の数より多いように見える。これは、スピネルの発光強度がアルミナの発光強度よりも大きいことが原因であると推測される。実際、過去の研究で 100 μm のスピネル粒子とアルミナ粒子の CL 発光強度を測定したところ、スピネルのほうがアルミナより 10 倍程度発光強度が大きかった[9]ので、この推測は正しいと考えられる。

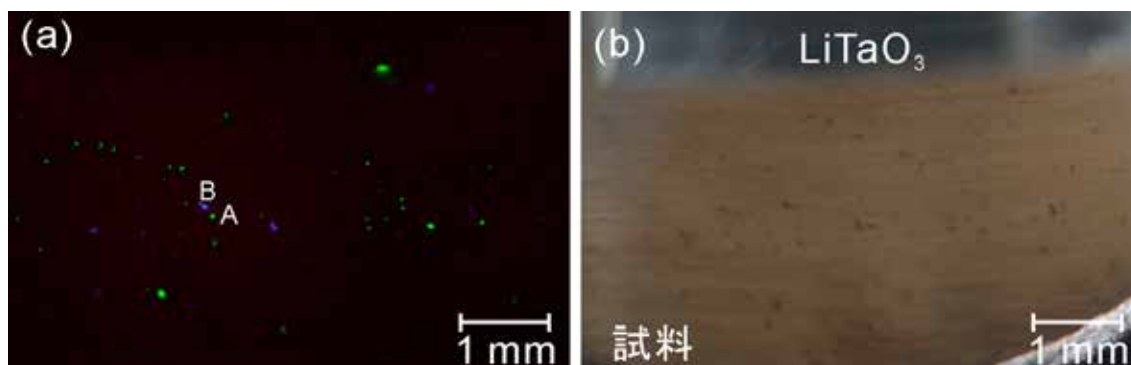


図 5 模擬試料の同じ視野における(a)CL 像と(b)電子線照射前の写真

(S. Imashuku, K. Ono, K. Wagatsuma, *Microsc. Microanal.*, 23, 1143-1149 (2017) の Figure 4 より (Cambridge University Press より許諾を得て転載))

図 5 の(a)と(b)は同じ視野を撮影しており、(b)で粒子と思われる黒い部分がすべて(a)で発光していないことがわかる。結晶粒径が小さい粒子ほど発光強度が小さくなるので、図 5(a)で発光していない粒子は結晶粒径が小さいものであると推測される。これは、CL 装置から発生した電子線の照射電流が小さいことが原因であると考えられる。本研究で用いた小型 CL 装置の照射電流を大きくするには、LiTaO₃結晶の加熱温度、冷却速度、測定室内の真空度、LiTaO₃結晶と試料の距離などのパラメータを最適化することが必要であると考えている。

3. 2. 小型 EPMA 装置による測定

次に、図 5(a)の A で示した緑色に発光した領域付近と B で示した青色に発光した領域付近に針の先端を近づけて、EDX による元素分析を行った。得られた EDX スペクトルを図 6 にそれぞれ示す。2つの EDX スペクトルともに、Cu の L 線と K 線および Si K 線が検出された。Si K 線は針に被覆した絶縁体によるものであり、Cu の特性 X 線は模擬試料中の銅によるものである。これらの特性 X 線に加えて、緑色に発光した領域 A は Al K 線と Mg K 線が、青色に発光した領域 B は Al K 線だけが検出された。この結果は、過去の研究結果(緑色の発光はスピネル、青色の発光はアルミナ)と一致していた。領域 A の Al K 線の強度が領域 B の Al K 線の強度の 1/10 程度であったが、この原因は領域 A のスピネル粒子が領域 B のアルミナ粒子より小さかったため、あるいは電子線がスピネル粒子の端に照射されたためと考えられる。今回作製した模擬試料中のアルミナとスピネルの粒径が 20 ~ 53 μm であるので、本装置によって 20 μm 以上の粒子なら EDX による元素分析が可能であると言える。

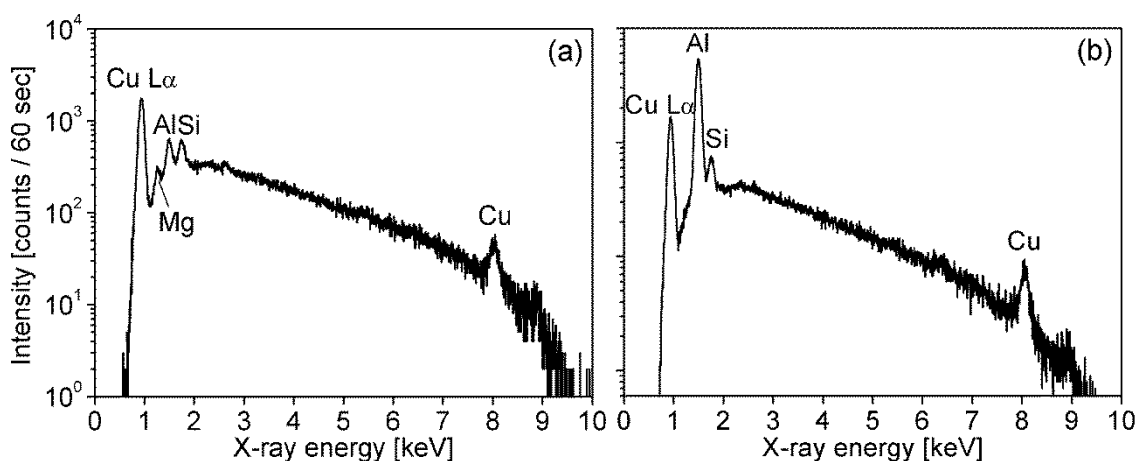


図 6 小型 EPMA によって図 5(a)の(a)領域 A と(b)領域 B 付近に電子線を照射した際の EDX スペクトル

(S. Imashuku, K. Ono, K. Wagatsuma, *Microsc. Microanal.*, 23, 1143-1149 (2017) の Figure 5 より (Cambridge University Press より許諾を得て転載))

4. まとめ

粒径が 20~53 μm のスピネルとアルミナを含む模擬的に介在物を含む試料を作製し、小型 CL 装置を用いて、CL 像を撮影したところ、試料中に含まれるスピネルとアルミナの発光を検出することができた。発光した粒子について小型 EPMA を用いて元素分析を行ったところ、スピネルとアルミナを識別することができた。小型 CL 装置と小型 EPMA を組み合わせれば、CL 発光を示す介在物については、発光色や発光スペクトルに関する情報なしで識別が可能と言える。つまり、まず、小型 CL 装置で CL 像を撮影し、発光した部分を小型 EPMA で元素分析すれば、介在物の識別が可能となる。この小型 EPMA-CL は欠陥品の鉄鋼に含まれる介在物を現場でスクリーニングするなどのオンサイト分析に利用できる可能性がある。ただし、CL 発光を示さないあるいは CL 発光強度が小さい介在物については、小型 EPMA-CL での識別は難しいと思われる。

また、電子線の代わりに X 線を用いても CL と同じ現象 (X 線励起ルミネッセンス, X-ray excited optical luminescence: XEOL) が起こることが知られている。今回の研究で用いた模擬試料を用いて XEOL 像を撮影したところ、今回の結果と同様に、スピネルが緑色に、アルミナが青色に発光した[14]。空冷式の数 kW の X 線管を用いれば、XEOL 装置も小型 EPMA-CL 装置と同様に小型化が可能である。XEOL 分析は大気中での測定が可能のため、鉄鋼生産ラインに導入すれば、オンラインで介在物を識別できる可能性がある。ただし、介在物を識別するためには、各介在物の発光色や発光スペクトルに関する情報が必要となる。

5. 謝辞

本研究は、公益財団法人 JFE21 世紀財団 2016 年度技術研究助成の助成によって行ったものである。ここに謝意を表します。

6. 参考文献

- [1] H. Suito, R. Inoue, *ISIJ Int.*, 36, 528-536 (1996).
- [2] P. Rocabois, J. N. Pontoire, J. Lehmann, H. Gaye, *J. Non-Cryst. Solids.* 282, 98-109 (2001).
- [3] M. Fernandes, J. C. Pires, N. Cheung, A. Garcia, *Mater. Charact.*, 51, 301-308 (2003).
- [4] H. V. Atkinson, G. Shu, *Prog. Mater. Sci.*, 48, 457-520 (2003).
- [5] J. D. Brownridge, *Nature*, 358, 287 (1992).
- [6] S. Imashuku, A. Imanishi, J. Kawai, *Anal. Chem.*, 83, 8363-8365 (2011).
- [7] S. Imashuku, N. Fuyuno, K. Hanasaki, J. Kawai, *Rev. Sci. Instrum.*, 84, 126105 (2013).
- [8] S. Imashuku, K. Wagatsuma, *Rev. Sci. Instrum.*, 88, 023117 (2013).

- [9] S. Imashuku, K. Ono, R. Shishido, S. Suzuki, K. Wagatsuma, *Mater. Charact.*, 131, 210-216 (2017).
- [10] J. Ponahlo, Cathodoluminescence as a Tool in Gemstone Identification, in: M. Pagel, V. Barbin, P. Blanc (Eds), *Cathodoluminescence in Geoscience*, Springer Berlin, pp. 479-500 (2000).
- [11] M. Gaft, R. Resfeld, G. Panczer, *Modern Luminescence Spectroscopy of Minerals and Materials*, Springer, Berlin, (2005).
- [12] C. M. MacRae, N. C. Wilson, *Luminescence database I—minerals and materials*, *Microsc. Microanal.* 14, 184-204 (2008).
- [13] 中島篤之助, 河口広司, 高島教一郎, 大内義彦: *分光研究*, 18, 210-217 (1969).
- [14] S. Imashuku, K. Ono, K. Wagatsuma, *Microsc. Microanal.*, 23, 1143-1149 (2017).