

技術論文

レーザー誘起プラズマ分光法を用いた鉄鋼の欠陥原因の迅速評価

Rapid Inspection of Defects of Steel by Laser Induced Breakdown Spectroscopy

近 藤 裕 之*
Hiroyuki KONDO相 本 道 宏
Michihiro AIMOTO山 村 英 明
Hideaki YAMAMURA藤 健 彦
Takehiko TOH

抄 録

レーザー誘起プラズマ分光法(Laser induced breakdown spectroscopy, LIBS)による鋼板表面欠陥の迅速評価技術を開発した。QスイッチNd:YAGレーザーをスポット径約1mmに集光して照射することによって、試料の一部を蒸発、原子化し、プラズマを生成し、発光を光ファイバーでポリクロメーターに伝送した。表面欠陥の評価では、正常部と欠陥部の分析結果を比較し、欠陥部で強く検出された特徴的な元素から、アルミナ系、スラグ系、パウダー系の各非金属介在物を原因として特定でき、これらが検出されない欠陥は、残留スケール起因と判定された。試料調整を含めた評価時間は30分程度であった。また、本法による鑄片中心偏析の評価についても検討した。

Abstract

A rapid and simple technique has been developed for inspection of defects of steel using laser induced breakdown spectroscopy (LIBS). Irradiation from a Q-switched Nd:YAG laser was focused onto the sample surface by a plano-convex lens with a spot diameter of about 1mm to ablate a portion of sample and generate a micro plasma. Emission from the plasma was transmitted by a fiber optics to a Paschen-Runge mounting polychrometer. Each sample was analyzed at two points, normal and defect parts and these two analytical results were compared with each other. Typical elements could be detected at defect part with significantly high intensities for different types of inclusion; Al for alumina, Al, Ca, Mg, Si, Na for mold flux and Al, Ca, Mg for slag. Therefore, type of non-metallic inclusion causing the defect could be attributed by LIBS. An evaluation time was within 30 minutes including sample preparation. The developed method was also applied to elemental mapping of central segregation of slabs.

1. 緒 言

鉄鋼材料に発生する欠陥は、製品の品質と歩留まりに影響するため、欠陥原因の迅速評価技術の開発は、表面欠陥や中心偏析制御のための電磁攪拌や電磁ブレーキを応用した連続 casting をはじめとする欠陥防止に関連した設備技術の開発と並んで、鉄鋼の製造工程において極めて重要である。

圧延板の表面欠陥には、ロールきずなどの機械的な欠陥だけでなく、連続 casting 工程でモールド潤滑剤として添加するパウダーが casting 時に混入して生じるパウダー系欠陥、精錬工程において転炉スラグの過酸化、取鍋への流出や、RH(真空脱ガス装置)でのアルミナ浮上不足に起因する鋼中非金属介在物が原因で生じるアルミナ系欠陥、タン

ディッシュでのスラグ巻き込みに起因するスラグ系欠陥といった非金属介在物により生じる欠陥や、加熱炉後のスケール残存、未脱離などによるものがある。これら欠陥の原因を特定し、欠陥の原因がどの製造工程にあるかを迅速に突き止めることが重要である。

これにより、例えば、パウダー系欠陥であればモールドの湯面安定化や電磁攪拌の最適化、アルミナ系欠陥であれば転炉過脱炭防止のほか、スラグの改質やRH脱酸後の適切な環流時間の確保、スラグ系欠陥であればタンディッシュでの適切な浮上時間の確保、スケール系欠陥であれば加熱炉温度の適正化やデスケリング能力向上のための設備検討など、それぞれの原因に応じて迅速な対応が可能になる。

また、鑄片の凝固時に生成する中心偏析は、鋼板の内部

* 先端技術研究所 解析科学研究部 主任研究員 千葉県富津市新富20-1 〒293-8511 TEL:(0439)80-3106

欠陥として製品まで持ち越されてしまう恐れがあるため、鋳片段階で良否判定し、鋳片の用途に応じた振り分けを行うことができれば、余材の削減に有効である。

これまで欠陥の原因解明のため、表面欠陥に関しては光学顕微鏡およびEPMA (Electron Probe Micro Analysis) あるいはEDX (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) による欠陥部断面の観察、また中心偏析に関しては腐食法によるマクロ組織観察²⁾などが行われていた。しかし、切断、研磨などの試料調整が煩雑で時間を要し、かつ試料の断面観察の際に切断箇所によっては原因物質を見落とし、切断時に原因物質が剥離したりして信頼性の点で問題があった。このため、操業への迅速かつ的確なフィードバックが困難であった。

欠陥原因の迅速な評価技術として、レーザーアブレーションICP (Inductively Coupled Plasma) 発光分光法³⁾や、スパーク発光分光分析によるマッピング技術⁴⁾があり、いずれも鋼板表面欠陥の評価には極めて有効であることが報告されている。しかし、レーザーアブレーションICP発光分光法は装置がやや複雑で、操作やメンテナンスが煩雑になり、またスパーク発光分光分析によるマッピング技術は、スパーク放電の性質上、試料形状や組織により放電点の制御に工夫が必要などの欠点がある。

レーザー誘起プラズマ分光法 (Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: LIBS) は、高尖頭出力のレーザー照射により生成した高温プラズマ中で、電子等によって衝突励起された原子が緩和する過程で放出する原子固有の波長の発光を観察することで、目的物質中の元素の情報を得る分析手法である^{5,6)}。LIBSにおいては、特別な化学的前処理を必要としないため、試料調整が簡便であり、試料形状の制約も比較的小さい。さらに、装置は主としてレーザーと分光器の

みの簡略な構成であるので、小型化が容易であり、操作に熟練を必要としない、という特徴がある。

これまでLIBSを用いた元素マッピングの例としては、鋼板のMnSのマッピング⁷⁾、レーザーのラインスキャンによるステンレス鋼板表面上の非金属介在物のマッピング⁸⁾、アルミニウム合金中の介在物のマッピング⁹⁾等がある。また、深さ方向分析例として、めっき層の分析^{10,11)}がみられる。しかし、いずれも欠陥の原因を特定するという視点からなされた研究ではない。本研究では、煩雑な化学的・物理的前処理が不要なLIBSの特徴に着目し、鉄鋼に存在する欠陥の原因の迅速解析および中心偏析評価への適用の可能性を検討した。

2. 実験

2.1 装置

実験装置の概略図を図1に示す。QスイッチNd:YAGレーザー (Continuum Surelite III-10, 波長: 532nm, パルス幅: 12ns, パルス繰り返し周波数: 10Hz) を焦点距離80mmの平凸レンズで集光して試料表面に照射して、試料の一部を蒸発、原子化し微小プラズマを生成した。試料面上におけるスポット径は約1mmであり、パルスエネルギーは100mJであった。プラズマから放射された発光は、光ファイバーによって、パッシブ型ルンゲ型のポリクロメーター (島津製作所, 焦点距離: 500mm) に伝送して分光計測した。検出光強度の積算は、レーザーパルスに対して10μsの遅延時間をとって行った。非金属介在物を構成する元素に、特に注目した。表1に各元素の分析線を掲げる。

本システムにより、鉄鋼認証標準物質を用いて作成したAlの検量線を図2に示す。10~780μg/g Alの範囲で検量線は良好な直線性を示しており、試料中の元素濃度の

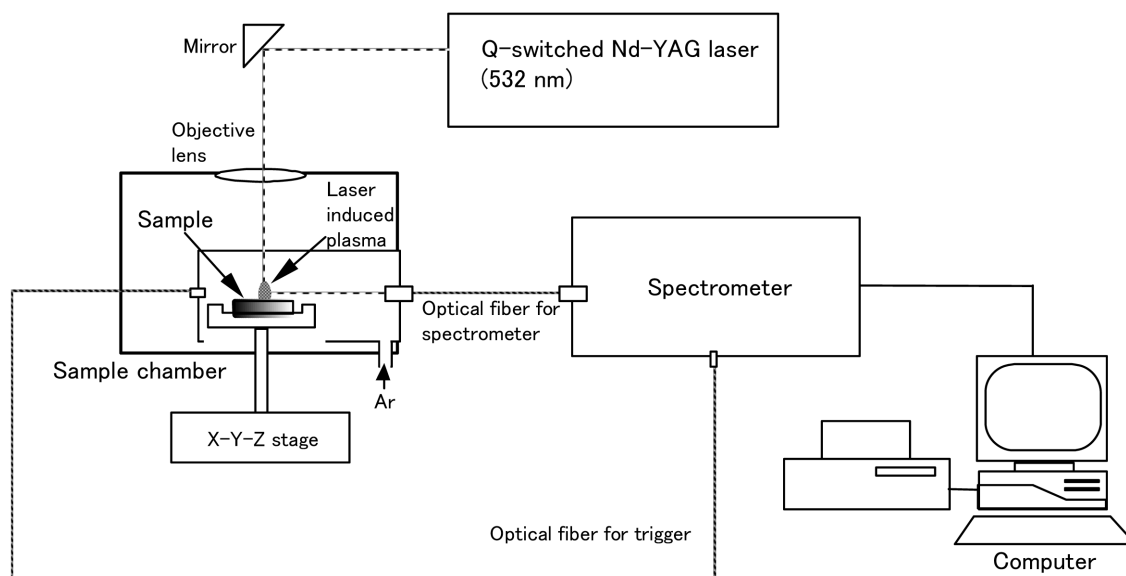


図1 LIBS分析装置の概略図
Schematic diagram of LIBS system

表1 各元素の分析線
Analytical lines

| Element | Analytical line (nm) |
|---------|----------------------|
| Si I | 252.4 |
| Mg II | 279.6 |
| Ca II | 393.4 |
| Al I | 396.2 |
| Al I | 309.3 |
| Na I | 589.0 |
| Zn I | 303.6 |
| Fe I | 310.1 |
| C I | 193.1 |
| S I | 180.7 |

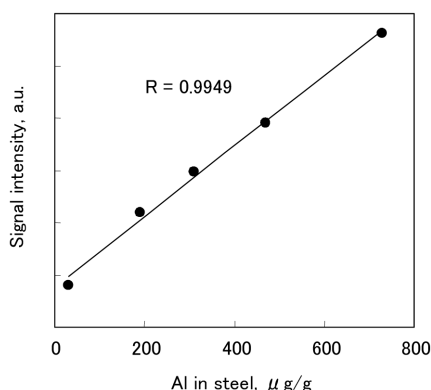


図2 LIBSによる鉄鋼中Alの検量線
Calibration curve of Al in steel by LIBS

差異を定量的に評価可能であることが確認できた。

2.2 試料と分析方法

(1) 鋼材の表面欠陥

目視で表面欠陥が認められた4つの亜鉛めっき鋼板(試料(A), (B), (C)及び(D))を分析した。試料は、発光チャンバー内のX-Yステージ上に固定した。発光チャンバー内を、大気圧Ar雰囲気として分析した。図3に示すように、正常部と欠陥部を分析し、結果を比較した。本法による評価結果の検証のため、欠陥部の断面をEPMA観察し、比較参照した。

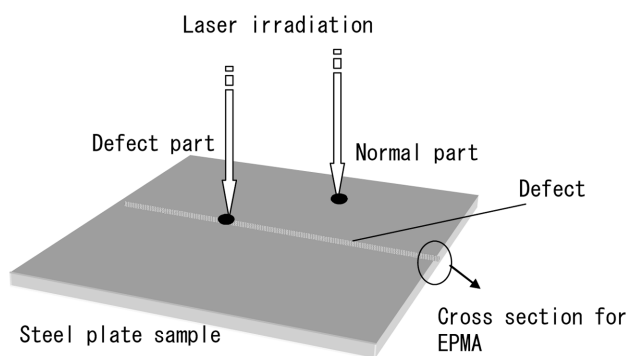


図3 試料とLIBSによる分析点
Sample and laser irradiation positions

(2) 中心偏析試料

低合金鋼の鑄片から、中心偏析を含むように切り出した試料を測定に用いた。試料はあらかじめ腐食法により偏析部分を確認した上で、試料表面をバルダー研磨し、腐食箇所を除去した後、分析に供した。

実験では、X-Yステージを用いて試料を走査することにより、1 mmピッチで18×8ポイントにレーザー(1ポイントあたり300パルス)を照射し、試料表面の元素濃度の半定量的なマッピングを行った。中心偏析部には、特に固液分配係数の低いCやS, Mn, P等の元素が濃化していると考えられることから、本実験では濃化しやすい元素としてC, Sを、また濃化しにくい元素としてSi, Al, Caを分析した。

3. 結果と考察

3.1 鋼材の表面欠陥

試料(A), (B)及び(D)の正常部(○)と欠陥部(×)の分析によって測定された, Si, Al, Caの発光強度をそれぞれ, 図4(i), (ii)及び(iii)に示す。図4の各測定値は, 300パルスの積算強度であり, 正常部を複数回分析して得られた平均値で規格化したものである。図4(i)にみられるように, 試料(A)では, 欠陥部においてCaが強く検出された。また, SiとAlも欠陥部において高めの強度を示した。

この結果から, 試料(A)の欠陥部にはCaOが存在していることが示唆された。CaOは, モールドパウダーとスラグのいずれにも含まれるものである。一方, 図4(ii)をみると, 試料(B)の場合, Caは正常部と欠陥部とで差異がなく, Alのみが欠陥部で強く検出されていることから, 試料(B)の欠陥はアルミナ起因であると推定された。試料(D)に関しては, 図4(iii)に示されるように, Si, Al, Caのいずれも差異がみられなかった。従って, 試料(D)の欠陥は, 酸化被膜の鋼板表面への残留によるスケール系欠陥であると推定された。

試料(A)の正常部と欠陥部にレーザーを照射して測定された, Na, Mg, Al, Si, Ca, Zn及びFeのパルス毎の発光強度をそれぞれ, 図5(i)及び(ii)に示す。欠陥部においては, Na, Mg及びCaが正常部に対して顕著に高い強度で検出されている。これらの元素は, モールドパウダーに特徴的な元素であることから, 試料(A)の欠陥は, 鑄造時に巻き込まれたモールドパウダーが原因であると同定された。尚, 本法では, めっき層がレーザー照射によって除去されるので, 分析に際してめっきの剥離の必要がない。図5(i)から, めっき層と母材との境界は100パルス付近に位置しており, 境界においてFe-Al合金の生成によるAlの濃化がみられる。各分析点の元素の深さ方向プロファイルは, 約60秒で得られ, 1試料当たり120秒で評価することが可能である。

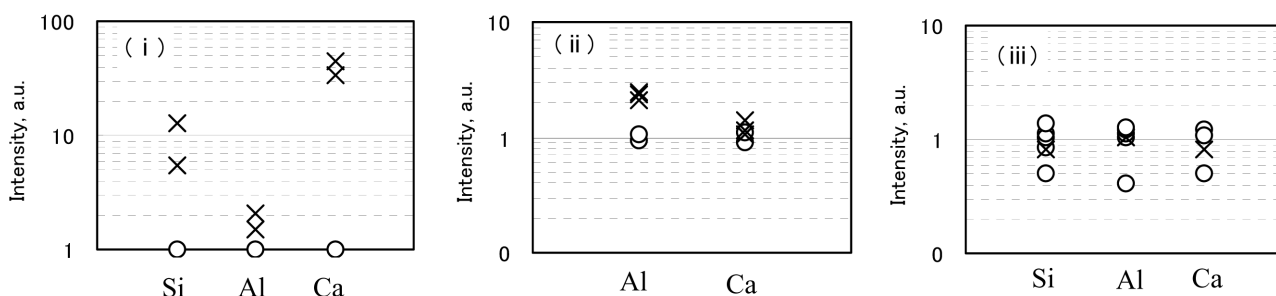


図4 試料(A) (i), (B) (ii) 及び(D) (iii) のLIBSによる分析結果 ○:正常部, ×:欠陥部
Analytical results by LIBS for sample (A) (i), (B) (ii) and (D) (iii) obtained with normal (○) and defect (×) part, respectively

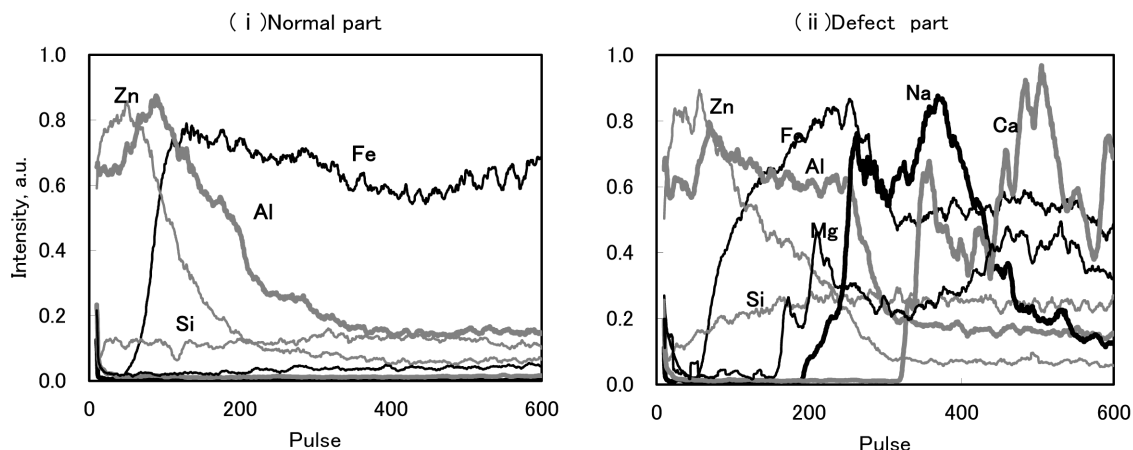


図5 LIBSによって測定された試料(A)の正常部(i)と欠陥部(ii)の深さ方向分析結果
Depth profiles by LIBS for sample (A) obtained at normal part (i) and defect part (ii)

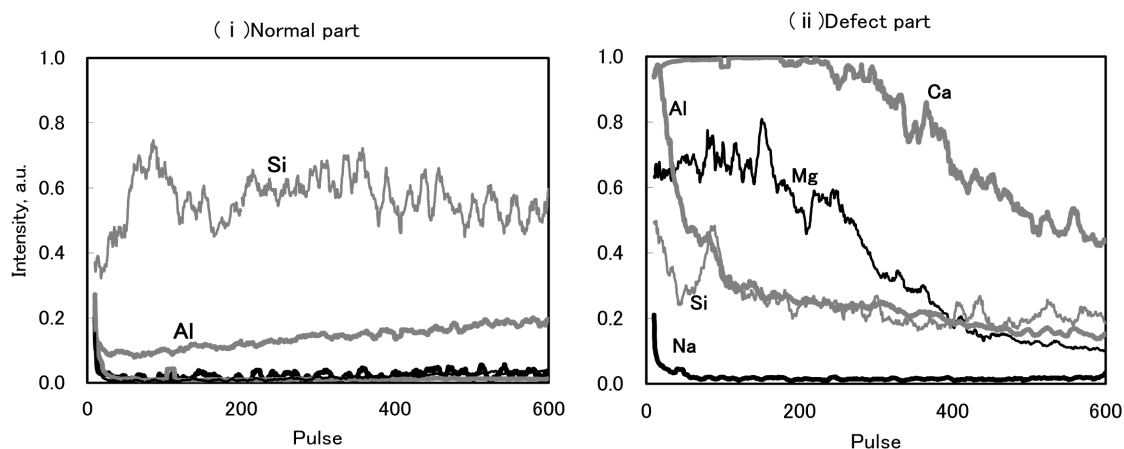


図6 LIBSによって測定された試料(C)の正常部(i)と欠陥部(ii)の深さ方向分析結果
Depth profiles by LIBS for sample (C) obtained at normal part (i) and defect part (ii)

試料 (C) の正常部と欠陥部の深さ方向分析結果をそれぞれ、図 6 (i) と (ii) に示す。尚、図が複雑となるのを避けるため、ZnとFeの結果は省略した。図 6 (i) と (ii) との比較から、Al, Mg及びCaが欠陥部で顕著な強度で検出されているが、Naは差異がなかった。従って、試料(C)の欠陥はスラグ起因と同定された。

試料 (A) と (C) の欠陥部の断面EPMA観察結果を、それぞれ図 7 と図 8 に示す。試料(A)では、Ca, Mg, Si及びNaが偏析しており、試料 (C) では、Al, Mg及びCaの偏析がみられるが、これらは、LIBSによって検出部に濃

化が確認された元素と一致した。

3.2 鑄片中心偏析

図 9 に、中心偏析試料の元素マッピング結果を示す。格子状に示した線の交点部分にレーザーを照射した。レーザーの照射間隔は前述の通り 1 mmである。図中の濃淡の濃い箇所が発光強度が大きい、すなわち元素が偏析している部分である。C, Sが偏析しており、Siも若干濃化していることがわかる。Al, Caの分析も行っているが、これらの元素の濃化は確認されなかった。また、マトリクスであるFe

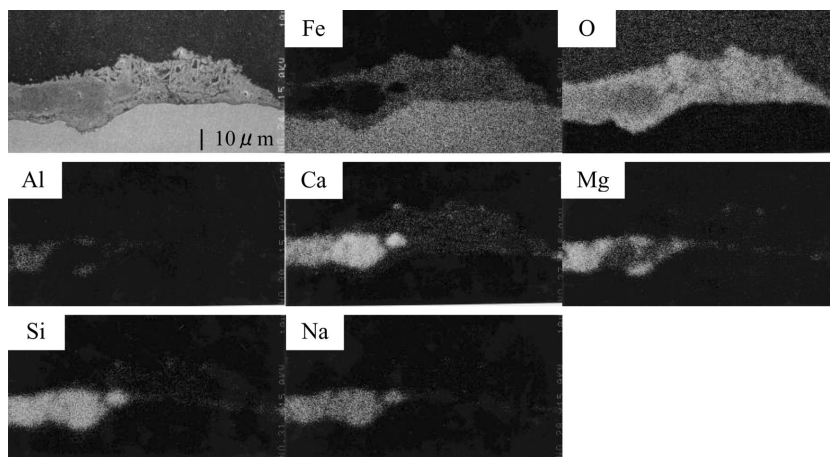


図7 試料(A)のEPMA観察結果(×1 000)
EPMA results for sample (A) (×1 000)

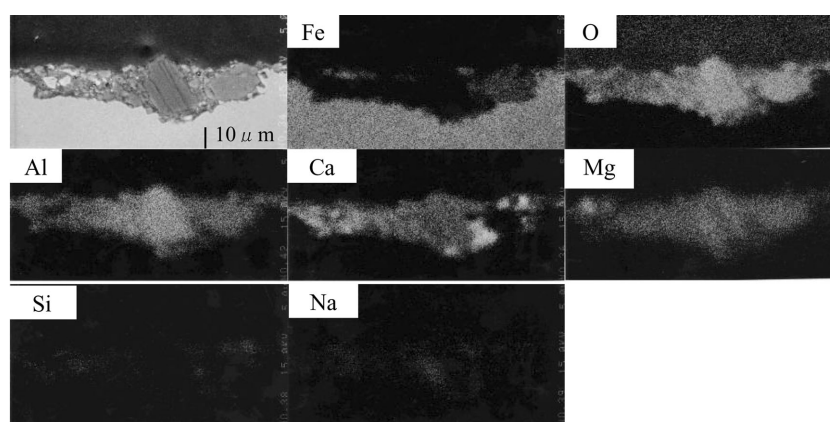


図8 試料(C)のEPMA観察結果(×1 000)
EPMA results for sample (C) (×1 000)

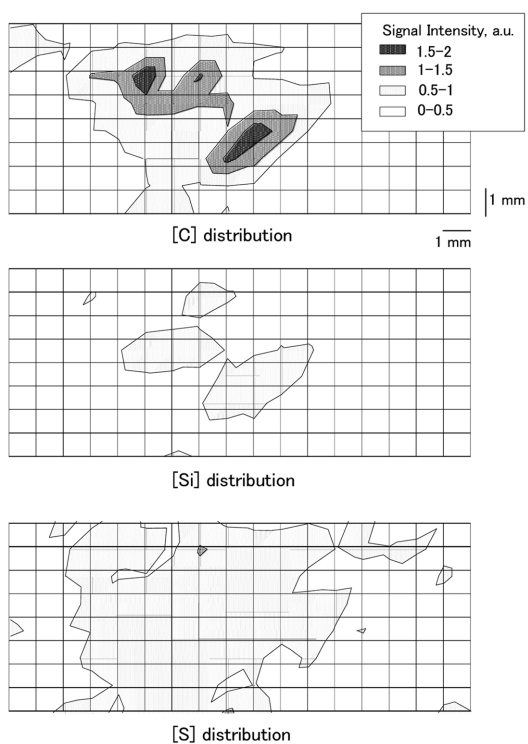


図9 LIBSによる中心偏析の元素マッピング結果
Elemental mapping results of central segregation

は、偏析部でわずかに高値となるものの、全測定点でほぼ一定の信号強度が得られており、対象となる試料の組織や共存元素の影響は見られなかった。本研究では実施しなかったが、MnやP等測定元素を増やしたり、レーザーの集光径を絞って面分解能を向上させることによって、鑄片の偏析状態のより詳細な情報を得ることが可能になると思われる。

4. 結 言

LIBSを用いた、鋼板欠陥原因の迅速評価技術を開発した。正常部と欠陥部の分析結果を比較することにより、アルミナ、スラグ、モールドパウダーのいずれの非金属介在物起因であるか、あるいは残留スケールによるものかの判別が可能である。本報によれば、試料調整を含めて30分以内で評価が可能であるので、製造プロセスにおいて迅速かつ確かなアクションをとることが可能となる。従って、鉄鋼の品質及び生産性の改善に寄与するものと期待される。

参考文献

- 1) 例えば藤健彦:第57回白石記念講座. 日本鉄鋼協会編, 東京, 2006, p.41
- 2) JIS G 0553, 1996
- 3) Mochizuki, T. et al.: CAMP-ISIJ. 9(4,6), 800(1996)
- 4) Meiland, R. et al.: La Revue de Metallurgie. 4, 373(2002)
- 5) Tognoli, E. et al.: Spectrochimica Acta. 57B(7), 1115(2002)
- 6) Wong, D.M. et al.: Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry. 1st ed. Academic Press, Meryland Heights, 2009, 1281p.
- 7) Noll, R. et al.: Spectrochim. Acta. 56B(6), 637(2001)
- 8) Mateo, M. P. et al.: Spectrochim. Acta. 57B(3), 601(2002)
- 9) Cravetchi, I. V. et al.: Spectrochim. Acta. 59B(9), 1439(2004)
- 10) St-Onge, L. et al.: Spectrochim. Acta. 55B(3), 299(2000)
- 11) Balzer, H. et al.: Spectrochim. Acta. 60B(7-8), 1172(2005)



近藤裕之 Hiroyuki KONDO
先端技術研究所 解析科学研究部 主任研究員
千葉県富津市新富 20-1 〒 293-8511
TEL:(0439)80-3106



山村英明 Hideaki YAMAMURA
環境・プロセス研究開発センター 製鋼研究
開発部 主幹研究員



相本道宏 Michihiro AIMOTO
先端技術研究所 解析科学研究部 主任研究員



藤 健彦 Takehiko TOH
環境・プロセス研究開発センター 製鋼研究
開発部 (現 先端技術研究所 数理科学研究部)
主幹研究員