

(19) 日本国特許庁(JP)

再 公 表 特 許(A1)

(11) 国際公開番号

W02009/131175

発行日 平成23年8月18日 (2011. 8. 18)

(43) 国際公開日 平成21年10月29日 (2009. 10. 29)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
GO 1 N 15/02 (2006.01)	GO 1 N 15/02 F	
	GO 1 N 15/02 A	

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 18 頁)

出願番号	特願2010-509216 (P2010-509216)	(71) 出願人	000006655 新日本製鐵株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号
(21) 国際出願番号	PCT/JP2009/058072	(74) 代理人	100090273 弁理士 國分 孝悦
(22) 国際出願日	平成21年4月23日 (2009. 4. 23)	(72) 発明者	水上 和実 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 新 日本製鐵株式会社内
(11) 特許番号	特許第4572001号 (P4572001)	(72) 発明者	村上 健一 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 新 日本製鐵株式会社内
(45) 特許公報発行日	平成22年10月27日 (2010. 10. 27)	(72) 発明者	新井 聡 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 新 日本製鐵株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2008-114801 (P2008-114801)		
(32) 優先日	平成20年4月25日 (2008. 4. 25)		
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		

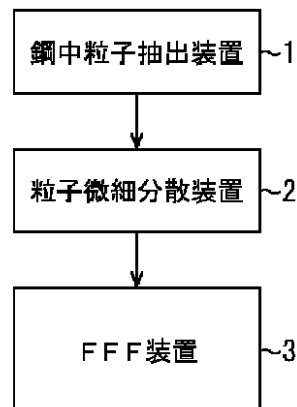
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属材料中微粒子の粒度分布測定方法

(57) 【要約】

本発明は、微粒子抽出手段を用いて、測定対象の金属材料中の微粒子を溶液中で分離抽出する工程と、該分離抽出された微粒子を溶媒に分散させて分散液を作製し、フィールドフローフラクシオネーション装置を用いて、該分散液を所定のサイズ毎に複数の微粒子分散溶液に分離する工程と、該所定のサイズ毎に分離された各微粒子分散溶液にレーザ光を照射し、その反射強度の角度依存性から微粒子のサイズの絶対値を計測すると共に、反射強度の強さから個数密度を計測する工程と、を有する。

図1



1 EXTRACTOR FOR ISOLATING PARTICLES
FROM STEEL
2 DEVICE FOR FINELY DISPERSING PARTICLES
3 FFF DEVICE

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

微粒子抽出手段を用いて、測定対象の金属材料中の微粒子を溶液中で分離抽出する工程と、

該分離抽出された微粒子を溶媒に分散させて分散液を作製し、フィールドフローフラクシヨネーション装置を用いて、該分散液を所定のサイズ毎に複数の微粒子分散溶液に分離する工程と、

該所定のサイズ毎に分離された各微粒子分散溶液にレーザ光を照射し、その反射強度の角度依存性から微粒子のサイズの絶対値を計測すると共に、反射強度の強さから個数密度を計測する工程と、

10

を有することを特徴とする金属材料中微粒子の粒度分布測定方法。

【請求項 2】

前記微粒子のサイズが $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項 1 に記載の金属材料中微粒子の粒度分布測定方法。

【請求項 3】

前記溶媒が有機溶媒であることを特徴とする請求項 1 に記載の金属材料中微粒子の粒度分布測定方法。

【請求項 4】

前記溶媒として界面活性剤を含むものを用いることを特徴とする請求項 1 に記載の金属材料中微粒子の粒度分布測定方法。

20

【請求項 5】

前記微粒子の分離抽出を、非水溶媒系電解法により行うことを特徴とする請求項 1 に記載の金属材料中微粒子の粒度分布測定方法。

【請求項 6】

前記非水溶媒系電解法が非水溶媒系定電位電解法であることを特徴とする請求項 5 に記載の金属材料中微粒子の粒度分布測定方法。

【請求項 7】

前記非水溶媒系電解法による微粒子の分離抽出を、界面活性剤を含む非水溶媒系電解液を用いて行うことを特徴とする請求項 5 に記載の金属材料中微粒子の粒度分布測定方法。

【請求項 8】

30

前記個数密度を計測する工程の後に、更に、前記微粒子の組成分析を行う工程を有することを特徴とする請求項 1 に記載の金属材料中微粒子の粒度分布測定方法。

【請求項 9】

前記個数密度を計測する工程の後に、更に、前記微粒子の結晶構造解析を行う工程を有することを特徴とする請求項 1 に記載の金属材料中微粒子の粒度分布測定方法。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、フィールドフローフラクシヨネーション（FFF：Field Flow Fractionation）法を利用した金属材料中微粒子（析出物及び非金属介在物）の粒度測定方法に関する。

40

【背景技術】**【0002】**

近年、金属材料の高品質化への要求が高まっている。鉄鋼の脱酸過程等で生成する比較的大きな介在物は、鋼材の品質を著しく劣化させる原因である。例えば、アルミナ系酸化物は、自動車用薄板鋼板での表面疵、飲料缶の製缶時の割れ、線材製品の伸線時の断線原因等、多くの弊害を引き起こす。そこで、このような介在物の量及びサイズを低減する多くの努力がなされている。

【0003】

その一方で、人為的に微細析出物の量及びサイズを増減させて、鋼材の品質を更に向上

50

させる多くの努力もなされている。例えば、熱間圧延、冷間圧延、連続焼鈍、歪取り焼鈍、溶接等の多くの熱処理過程において、鋼中に有意な微細析出物を多く析出させたり、鋼材の結晶粒径を微細化させて強度及び溶接部靱性を向上させたりしている。また、微細な析出物を少なくし、結晶粒径を粗大化させて、鉄損を向上させたりもしている。

【 0 0 0 4 】

従って、これらの高品質の鋼を再現性よく産業的に大量生産するためには、従来の成分の分析値だけでは、正確な把握が不足しており、鋼材に含まれる微粒子の量及び大きさを正確かつ再現性よく評価できる微粒子粒度分布測定方法の開発が重要である。

【 0 0 0 5 】

鋼中微粒子の従来の検査方法としては、A S T M法、J I S法、M I C H E L I N社が開発したM I C H E L I N法等の顕微鏡試験法が知られている。例えば、非特許文献1に定められている顕微鏡試験法は、金属試料を研磨した後、顕微鏡の倍率を原則400倍として少なくとも視野数60以上を観察し、介在物等の微粒子が占める面積率より鋼の清浄度を判定するものである。これらの従来の方法では、いずれも光学顕微鏡による目視検査を行うため、検査速度が遅い。また、介在物等と、塵埃、研磨疵、錆等の誤認要因とを分別するための一定尺度が明確でないために誤差が大きく、高い精度で測定を行いにくいという問題もある。

10

【 0 0 0 6 】

特許文献1では、このような顕微鏡観察における個数密度が低いことを補うことを目的とした方法が記載されている。この従来の方法では、先ず、鋼を電解して、抽出した残渣を支持膜上に滴下乾燥させて、極めて多数の残渣粒子を有する試料を作成している。次いで、この試料を光学顕微鏡分析、走査型電子顕微鏡(S E M)分析、透過型電子顕微鏡(T E M)分析等に供することとしている。また、特許文献1には、このような方法の効果として、多数の粒子を含む代表性の高い粒度分布データが得られると記載されている。

20

【 0 0 0 7 】

しかしながら、この方法では、試料に大きな粒子及び小さな粒子が混在する。従って、顕微鏡分析時に各写真から全サイズの粒度分布を測定するためには、数多くの写真撮影及び画像処理が必要とされ、また、人間による個数カウントも必要とされる。このため、検査速度を向上させることができず、また、個人差が出易く高い再現性を得にくい。

30

【 0 0 0 8 】

また、顕微鏡試験法とは異なる別の評価方法が特許文献2及び非特許文献2に記載されている。この評価方法では、金属試料に対して約2000パルスのスパーク放電発光分析を行い、初期数百パルスの予備放電データを除去した放電データから、酸化物粒径を求めている。この評価方法では、酸化物形成元素の非常に強い発光(異常発光)強度は、1個の酸化物が発光するものと仮定している。

【 0 0 0 9 】

非特許文献3には、アルミナ介在物の大きさ及び頻度を求める他の方法が記載されている。この方法では、金属試料に対してスパーク放電発光分析を行い、得られた発光分析データ中、ある閾値を超えたパルスデータのみが介在物等であると仮定して、その強度からアルミナ介在物の大きさ及び頻度を求めている。

40

【 0 0 1 0 】

これらの方法では、発光強度という光学的情報をデータ処理しているため、個人差が少なく、多元素同時発光を利用した組成解析が行えるという利点がある。

【 0 0 1 1 】

しかしながら、特許文献2及び非特許文献2に記載された方法における仮定が正確ではないため、精度が高いとはいえない。つまり、直径が数mmの実際の放電痕跡を観察する限りは「1回のパルス発光は複数個の介在物(酸化物)の発光である」と考えることが自然であり、上記の仮定は不正確である。

【 0 0 1 2 】

また、これらの発光分析法では、発光に寄与する介在物等の微粒子は、原理上、数 μ m

50

より大きなものであるため、このような大きさの微粒子でなければ、マトリックスに含まれる固溶成分とのパルス強度の比較が不可能である。つまり、数 μm より小さな微粒子には発光分析法を適用することができず、正確な分析を行うことができない。

【0013】

このように、金属材料の品質管理を行う上で、金属中の微粒子の粒径、頻度、組成を迅速かつ正確に定量解析することは、非常に重要であるが、従来の技術では、これを実現することができない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0014】

10

【特許文献1】特開2004-317203号公報

【特許文献2】特開平10-300659号公報

【特許文献3】特開2005-62166号公報

【非特許文献】

【0015】

【非特許文献1】JIS-G-0555

【非特許文献2】CAMP-ISIJ、14巻、2001年、813頁

【非特許文献3】ISIJ International、37巻、1997年、No. 6、637頁

20

【非特許文献4】日本金属学会誌、43巻1068頁(1979年11月20日発行)

【非特許文献5】J. P. Wyatt, D. N. Villalpalando, Langmuir, 13 (1997) 3913

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0016】

本発明は、金属材料中に含まれる微粒子のサイズ及び個数密度を迅速かつ正確に定量解析することができ、好ましくは、微粒子の組成及び結晶構造も迅速かつ正確に定量解析することができる金属材料中微粒子の粒度分布測定方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0017】

30

本発明は、上述の問題を解決するためになされたものであり、その要旨は、以下のとおりである。

【0018】

(1) 微粒子抽出手段を用いて、測定対象の金属材料中の微粒子を溶液中で分離抽出する工程と、

該分離抽出された微粒子を溶媒に分散させて分散液を作製し、フィールドフローフラクシオネーション装置を用いて、該分散液を所定のサイズ毎に複数の微粒子分散溶液に分離する工程と、

該所定のサイズ毎に分離された各微粒子分散溶液にレーザ光を照射し、その反射強度の角度依存性から微粒子のサイズの絶対値を計測すると共に、反射強度の強さから個数密度を計測する工程と、

40

を有することを特徴とする金属材料中微粒子の粒度分布測定方法。

(2) 前記微粒子のサイズが $20\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする(1)に記載の金属材料中微粒子の粒度分布測定方法。

(3) 前記溶媒が有機溶媒であることを特徴とする(1)又は(2)に記載の金属材料中微粒子の粒度分布測定方法。

(4) 前記溶媒として界面活性剤を含むものを用いることを特徴とする(1)～(3)のいずれかに記載の金属材料中微粒子の粒度分布測定方法。

(5) 前記微粒子の分離抽出を、非水溶媒系電解法により行うことを特徴とする(1)～(4)のいずれかに記載の金属材料中微粒子の粒度分布測定方法。

50

(6) 前記非水溶媒系電解法が非水溶媒系定電位電解法であることを特徴とする (5) に記載の金属材料中微粒子の粒度分布測定方法。

(7) 前記非水溶媒系電解法による微粒子の分離抽出を、界面活性剤を含む非水溶媒系電解液を用いて行うことを特徴とする (5) 又は (6) に記載の金属材料中微粒子の粒度分布測定方法。

(8) 前記個数密度を計測する工程の後に、更に、前記微粒子の組成分析を行う工程を有することを特徴とする (1) ~ (7) のいずれかに記載の金属材料中微粒子の粒度分布測定方法。

(9) 前記個数密度を計測する工程の後に、更に、前記微粒子の結晶構造解析を行う工程を有することを特徴とする (1) ~ (8) に記載の金属材料中微粒子の粒度分布測定方法。

10

【発明の効果】

【 0 0 1 9 】

本発明によれば、金属材料に含まれる微粒子のサイズ及び個数密度を迅速かつ再現性よく定量することができる。このため、粒度分布を正確に測定することができる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 2 0 】

【図 1】図 1 は、本発明の一実施形態に係る金属材料中微粒子の粒度分布測定方法の基本フローを示す流れ図である。

【図 2】図 2 は、鋼中粒子抽出装置 1 の一例を示す図である。

20

【図 3】図 3 は、粒子微細分散装置 2 に用いる溶液の作成法の一例を示す図である。

【図 4】図 4 は、FFF法のサイズ分離原理を示す図である。

【図 5】図 5 は、粒子サイズと個数密度分布との関係の測定結果を示すグラフである。

【図 6】図 6 は、本発明の実施形態と従来の方法との個数密度解析所要日数の比較結果を示すグラフである。

【図 7】図 7 は、ナノサイズごとに篩い分けた微粒子の組成分析結果を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 2 1 】

以下に添付図面を参照しながら、本発明の好適な実施の形態について詳細に説明する。なお、本明細書及び図面において、実質的に同一の機能構成を有する構成要素については、同一の符号を付することにより重複説明を省略する。

30

【 0 0 2 2 】

本発明において重要な事項は、測定対象である金属材料に含まれる微粒子の粒径及び個数密度を迅速かつ正確に定量解析できるようにすることである。従来の官能検査特有の誤差と時間がかかると言う問題点を克服すると共に、発光分析法による推定法では、検知し得ない数 μm 以下の微粒子の個数密度を明確に把握する方法を提供するには、高い再現性でサイズ及び個数密度を測定することができるようにすることが重要である。

【 0 0 2 3 】

微粒子を含んだ顕微鏡写真から、個数をカウントする作業を考えると、非常に大きな粒子と、非常に小さな粒子とが複数サイズ混合されて、一枚の写真に納まっており、個数をカウントするときには、作業者は、各粒子のサイズを一個ずつ測ると共に、最終的にはその数を計測しなければならない。また、試料代表性を考慮すると、一枚の写真の中で、非常に大きな粒子が検出される確率は低く、数多くの視野を撮影する必要がある。一方、非常に小さな粒子の場合は、一枚の写真の中でも数千個以上に及ぶ場合もあり、不必要な負荷をかけて、同一面積中に存在する個数をカウントする必要がある。しかも、サイズによっては nm から数十 μm までの広いダイナミックレンジにわたるため、倍率を変えながら写真撮影をする必要もある。これらの作業を繰り返すなかで、何が最も作業効率を阻害しているのかを考えて突き詰めていった結果、発明者らは、複数サイズの微粒子を一つの写真の中で撮影してカウントすること自体に無理があると考えざるを得ないことに至った。

40

50

【 0 0 2 4 】

即ち、大きなサイズの粒子は、倍率を低くしてより多くの視野を確保しないと、統計的に代表性のあるデータは採取できない。小さな粒子は、より倍率をあげて撮影しないと正確なサイズと個数が判別できないが、大きな粒子の影等に邪魔されて正確な値を得るのが困難となってくる。これらの矛盾点を解決するためには、予め粒子をサイズ毎に分けてから、各々をサイズに合わせた方法で測定評価することが正確かつ迅速に評価する上で、重要であると考えに至った。

【 0 0 2 5 】

そこで、発明者らは、粒子のサイズ毎に篩い分けてから、撮影することを検討した。しかし、従来の金属製篩網であれば、最小でも $20\ \mu\text{m}$ ほどが、現在手に入る一番小さいものであり、これより小さいサイズは、サイズ毎に分けることが困難である。そこで、本発明者らは、測定対象は $20\ \mu\text{m}$ 以下の微粒子を、サイズ毎に篩い分ける方法に特化して研究を重ねた。

10

【 0 0 2 6 】

また、質量数が異なる原子、分子であれば、そのままイオン化して質量分析法にかけたり、イオンクロマトグラフィー法で分離抽出したりすることにより、サイズと量を決定することが可能である。しかしながら、鋼中の微粒子は、生体試料と比べてはるかに大きく、ソフトイオン化するのは困難である。また、イオン化するために溶解すると、サイズに関する情報が消えてしまう。このため、溶解することはできない。また、通常は、溶液中でプラスイオン及びマイナスイオンには明確に荷電していないため、イオンクロマトグラフィー等で分離することも不可能である。

20

【 0 0 2 7 】

GPC（ゲルパーミッシュンクロマトグラフィー）によるサイズ分離法も検討したが、微量の高精度分離には不適である。これは、測定可能な分子量範囲が、数百～数千万と広いものの、実際の金属材料中の微粒子は、数 nm から上は数十 μm までであるために、分子量が数千万オーダーでは低過ぎて、分離することが不可能であり、かつ試料必要量が多いためである。

【 0 0 2 8 】

このようにして、複数の分離分析手段を実際に試しながら、最終的にサイズ毎に篩い分ける方法として実用化に耐えるのが、フィールドフローフラクショネーション（FFF：Field Flow Fractionation）法であることに辿り着くことができた。

30

【 0 0 2 9 】

本発明では、金属材料中の微粒子の個数密度を迅速かつ再現性よく定量するために、予め微粒子をサイズ毎に、篩い分ける。

【 0 0 3 0 】

図 1 に本発明の一実施形態に係る金属材料中微粒子の粒度分布測定方法の基本フローを示す。本実施形態の実施に用いる微粒子分析装置は、鋼中粒子抽出装置 1 と、粒子微細分散装置 2 と、FFF 装置 3 と、を主に備える。本実施形態に係る粒度分布測定方法では、まず始めに、鋼中粒子抽出装置 1 を用いて金属材料中に含有される微粒子を安定的に抽出する。次に、粒子微細分散装置 2 で、上述した金属材料中の微粒子を溶液中に凝集させることなく微細分散させる。そして、溶液中に微細分散させた金属材料中の微粒子を FFF 装置 3 に入れて、微粒子のサイズ別篩い分けとサイズ測定と個数密度測定を行う。この FFF 装置 3 の作用の例を以下に示す。

40

【 0 0 3 1 】

例えば、非特許文献 5 に示される FFF 法を用いたサイズ別篩い分け法により、溶液中の微粒子を FFF 装置に注入して、フォーカシングでサイズ毎に分けてから、順次、小さな粒子から大きな粒子の順に流出させる。得られた溶液にレーザ光を当てて、その反射強度の角度依存性から、サイズの絶対値を決定し、反射強度の強さから、個数密度の絶対値を決定する。

【 0 0 3 2 】

50

以下、上記知見を踏まえながら、本実施形態に係る金属材料中の微粒子分析方法について、詳細に説明する。

【0033】

鋼中粒子抽出装置1は、金属中から微粒子を安定的に抽出する装置である。図2は、鋼中粒子抽出装置1の一例を示す図である。本実施形態における金属試料中の微粒子の抽出方法は、例えば、酸溶液中で鉄鋼試料の鉄マトリックスを溶解する酸分解法、ヨウ素メタノール混合溶液あるいは臭素メタノール混合溶液中で鉄鋼試料の鉄マトリックスを溶解するハロゲン溶解法、非水溶媒系定電流電解法、又は、非水溶媒系定電位電解（SPEED: Selective Potentiostatic Etching by Electrolytic Dissolution Method）法である。これらの内、SPEED法は、溶媒中に微粒子が分散された際に、組成やサイズの変化が起こり難く、不安定な微粒子でも安定的に抽出できるため好適である。SPEED法の内容は、例えば非特許文献4に記載されている。本実施形態に関して、非水溶媒系定電位電解法（SPEED法）による鉄鋼材料中の微粒子の評価方法を例に取り、説明を行うが、本発明における抽出の方法はSPEED法に限定されるものではなく、また、金属材料は鉄鋼材料に限定されるものではない。

10

【0034】

まず初めに、金属試料4を、例えば、20mm×40mm×2mmの大きさに加工して、表層のスケール等の酸化皮膜等を化学的研磨又は機械的研磨等により除去し、金属層を出しておく。逆に、酸化皮膜層に含まれる微粒子を解析する場合は、そのままの形態で残しておく。

20

【0035】

次に、この金属試料4を、SPEED法を用いて電解する。具体的には、電解槽10に電解溶液9を満たし、その中に金属試料4を浸漬させて、参照電極7を金属試料4に接触させる。白金電極6と金属試料4を電解装置8に接続する。一般的に上記電解法を用いると、金属試料4のマトリックスとなる金属部分の電解電位に比べて、析出物等の鋼中微粒子の電解電位は、高い電解電位を持つ。そこで、電解装置8を用いて金属試料4のマトリックスを溶解し、かつ析出物等の微粒子を溶解しない電解電位の間に、電圧を設定することにより、マトリックスのみを選択的に溶解することが可能となる。電解抽出粒子5が金属試料4の表層部及び電解溶液9中に分散する。

【0036】

30

その後、電解溶液9中に分散した電解抽出粒子5をろ過によって分離捕集し、この電解抽出粒子5を、金属試料4と共に清浄な溶媒中に入れる。そして、これらに超音波照射等を行うことにより、金属試料4の表層部分に付着していた電解抽出粒子5を金属試料4から離脱させる。この結果、金属試料4から抽出された電解抽出粒子5を含む粒子抽出溶液が得られる。溶媒としては、水系、有機溶媒系等問わないが、介在物等の電解抽出粒子5を溶解せず安定的に保持するために、有機溶媒が好ましい。有機溶媒の中でも、特に、アルコール系溶媒、例えば、メタノール及びエタノール等は容易に入手でき、安定性が高い。

【0037】

40

従来の定電位電解法では、例えば、10質量%アセチルアセトン（以降“AA”と称す）-1質量%テトラメチルアンモニウムクロライド（以降“TMAC”と称す）-メタノール溶液、又は10質量%無水マレイン酸-2質量%TMAC-メタノール溶液が電解溶液として用いられている。また、サリチル酸メチル等の金属イオンとキレート錯体を形成するキレート試薬と、テトラメチルアンモニウムクロライド（TMAC）等の電流を流すための電解質を、非水溶媒であるメタノール溶媒に溶かしこんだ電解溶液として用いられることもある。これらの電解溶液は、作業性及び抽出安定性の観点で好ましいため、多用されている。

【0038】

本発明者らは、これらの電解溶液の中に、後述する界面活性剤を主体とする分散剤を更に加えたものを電解溶液9として用いることにより、介在物等の電解抽出粒子5を更に安

50

定的に捕獲することができることを新しく見出した。界面活性剤が添加されていると、金属マトリックスから分離して電解溶液 9 に放出された直後の電解抽出粒子 5 の周囲を、界面活性剤が安定的に保護して包み込む。

【 0 0 3 9 】

このように、非水溶媒電解液である電解溶液 9 の中にも分散剤を予め入れておくことにより、鋼等の金属材料 9 から離れた介在物等の電解抽出粒子 5 が空気と接触する前に分散剤に安定的に取り込まれ、抽出効果が向上する。更に、介在物等の電解抽出粒子 5 をその後溶媒中に再分散する際にも、速やかに単一粒子に分散しやすいという効果も得られる。そのためにも、電解抽出粒子 5 の抽出から、後述の各粒子サイズへの分離までの処理を、電解抽出粒子 5 が空気と接触しないように全て液中で行うことが重要である。

10

【 0 0 4 0 】

この作用により、電解抽出粒子 5 が例えば薬剤及び / 又は水分等に非常に不安定なものであっても、安定かつ効率的に抽出することが可能となる。添加する界面活性剤の濃度は、0.0001 質量 % ~ 10 質量 % であることが望ましい。濃度が 0.0001 質量 % 未満であると薄すぎて作用が弱くなる。また、濃度が濃すぎると、泡が生成しやすくなるため作業上好ましくない。

【 0 0 4 1 】

図 3 は、粒子微細分散装置 2 に用いる溶液の作成法の一例を示す図である。上述のように、超音波照射等を経て作製された粒子抽出溶液 1 3、即ち鋼中粒子抽出装置 1 を用いて金属試料 4 から抽出した電解抽出粒子 5 を含む粒子抽出溶液 1 3 を、溶液保持容器 1 1 に入れ、更に、電解抽出粒子 5 を微細に分散させるために、分散剤 1 2 を添加する。分散剤としては、例えば界面活性剤を用いる。また、ゼータ電位を PH で調整したりすることにより、電解抽出粒子 5 の表面の電位を上げて分散させることも可能である。但し、分散剤として主に界面活性剤を用いる方が効果的である。

20

【 0 0 4 2 】

界面活性剤は、分子内に水になじみやすい部分（親水基）、及び油になじみやすい部分（親油基・疎水基）を備えている。一般的に、溶液中に粒子を分散する場合は、粒子の表面に界面活性剤を付加させて、粒子の周りをプラス又はマイナス電荷に変える。この結果、粒子同士が同じ極性同士の反発力を得るようになり、個々の粒子が分散ようになる。界面活性剤は、親水性部分がイオン性（カチオン性・アニオン性）のものと非イオン性（ノニオン性）のものに大別される。

30

【 0 0 4 3 】

アニオン性界面活性剤は、水中で解離して陰イオンとなり、その親水基の構造としては、カルボン酸構造、スルホン酸構造、及びリン酸構造等が代表的である。カルボン酸系界面活性剤としては、石鹼の主成分である脂肪酸塩及びコール酸塩が代表的であり、スルホン酸系界面活性剤としては、直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム及びラウリル硫酸ナトリウム等が代表的である。

【 0 0 4 4 】

カチオン性界面活性剤は、水中で解離して陽イオンとなり、その親水基としてテトラアルキルアンモニウムを持つものが代表的である。例えば、アルキルトリメチルアンモニウム塩、ジアルキルジメチルアンモニウム塩、アルキルベンジルジメチルアンモニウム塩等が代表的である。

40

【 0 0 4 5 】

そして、これらの多種の界面活性剤の有効性について種々検討を行った結果、アニオン性界面活性剤及びカチオン性界面活性剤の両方とも、分散剤 1 2 として有効であることが判明した。その中でも、比較的入手し易く、生物化学分野等で活用されているラウリル硫酸ナトリウム（ $C_{12}H_{25}NaO_4S$: SDS (sodium dodecyl sulfate)）等の硫酸のモノ長鎖アルキルエステルのナトリウム塩が好ましい。歯磨き粉、シャンプー等の日用品としても使用され、人体に安全で安価なためである。

【 0 0 4 6 】

50

その他、分子内にアニオン性部位とカチオン性部位の両方を持っている両性界面活性剤や、親水部がイオン化しない親水性部分を持つ非イオン性界面活性剤等も分散剤 12 として使用することができる。

【0047】

鋼等の金属材料 4 から抽出した介在物等の電解抽出粒子 5 を含む粒子抽出溶液 13 を、約 1 ml から 20 ml、好ましくは 10 ml ほど試験管等の溶液保持容器 11 に採取して、SDS の濃度が 0.0001 質量% ~ 10 質量%、好ましくは 0.05 質量% 以下の分散液 12 を 2 ml 添加して、超音波を 1 分 ~ 10 分、好ましくは 3 分ほど照射して分散させる。粒子抽出溶液 13 は、非常に濃い密度の場合と非常に薄い密度の場合があり、測定装置に過負荷を与えるため、最適とされる個数密度範囲に収めることが好ましい。そのため、少なくとも 1 ml、多くても 20 ml ほどに収めることが好ましい。SDS の濃度は、電解抽出粒子 5 を分散できる能力を保持できる範囲内であればよいが、できるだけ薄い方が好ましい。但し、0.0001 質量% より薄いと分散効果が低く、濃過ぎると、コストがかかり、泡が発生し易くなる等の弊害も発生する。

【0048】

超音波の照射時間は、出力と液体量によっても変わるが、10 分を超えて放置すると熱を帯びてしまい、粒子抽出溶液 13 及び分散剤 12 の混合液の内容が変化する可能性が高い。一方、1 分未満では、分散が不十分になることがある。

【0049】

このようにして電解抽出粒子 5 が分散した溶液が得られるが、この溶液に含まれる電解抽出粒子 5 のサイズは幅広く、測定方法によっては、粗大な電解抽出粒子 5 が、FFF 装置 3 の内部の小穴をふさいだり、フィルターをふさいだりする可能性がある。このため、事前に粗大な電解抽出粒子 5 を取り除くことが好ましい。例えば、数 μm メッシュのフィルターで事前ろ過してもよい。また、遠心分離装置で数分以上かけて、1 μm 以上の粗大な粒子を下方に沈降させ、得られた液の、上方の上澄み液を採取して、FFF 装置 3 にかけてもよい。

【0050】

図 4 を用いて、FFF 法のサイズ分離原理を説明する。FFF 装置 3 の溶離流出液としては、界面活性剤を含む分離溶液を用いて、最初、クロスフロー 14 と呼ばれる液の流れをセルの上方から下方セルに向かって生じさせながら、分離セル 16 の左側と右側からも液を流し、その間に微粒子を含むサンプル溶液 15 を添加する。すると、下方の分離膜 21 には大きなサイズの大粒子 20 がクロスフロー 14 の流れによって押し付けられて張り付く、一方で、比較的サイズが大きな中粒子 19 及び小さな小粒子 18 は、クロスフロー 14 の流れに打ち勝つだけのブラウン運動を起こすため、分離セル 16 の下側に位置する分離膜 21 に押し付けられることなく、分離セル 16 の中にサイズ毎に浮遊する状態になる。これをフォーカシングと呼ぶ。この状態にすることで、分離セル 16 の中に粒子がサイズ毎に並び替えられることとなる。その後、分離セル 16 の左右から押し付けていた流れを変えて、チャンネルフロー 17 により、例えば図 4 の左から右に向かって分離セル 16 に存在する粒子を右側に押し出していく。

【0051】

このとき、上から分離膜 21 に向かって押さえつける役割のクロスフロー 14 の圧力を徐々にゼロまで減らしていくと、分離膜 21 に押さえつけられていた粒子が、徐々に小さな粒子から大きな粒子の順で右側から排出される。

【0052】

なお、ここでは、分離するためにクロスフロー液による押さえつけ力とブラウン運動とを組み合わせることにより、サイズ分離する例を示したが、FFF の分離原理としては、この他にも、重力、電場、磁場、温度勾配等がかかることにより、より精密に粒子を分離することができる。

【0053】

サイズ毎に分離された液は、そのまま FFF 装置 3 の内部に配置されたレーザ光照射検

10

20

30

40

50

出部に導かれ、複数角度に設置された光検出器より、レーザ光散乱された光強度を得る。小さな粒子の場合は、角度依存性が非常に少なく全方位散乱現象を示す。一方、粗大な粒子になるにつれて、前方散乱現象が強くなるため、この角度依存性の傾きを取ることで電解抽出粒子 5 のサイズを一義的に決定できる。

【0054】

より詳細には、例えば、Zimmプロット法を利用して、角度依存性から電解抽出粒子 5 のサイズを算出することが可能である。以下に、Zimmプロット法について、簡単に説明する。散乱角度、濃度、分子量及び粒子の分散状態を示す第二ビリアル係数の関係は、以下のレイリーの式で表される。

【0055】

$$K C / R_a = (1 / M + 2 A_2 \cdot C) P(\theta)$$

K：光学定数

C：濃度

R_a：溶媒のレイリー比

M：分子量

A₂：第二ビリアル係数

P(θ)：角度に依存する関数

10

【0056】

この式は、上記のように、濃度及び角度に関する変数を有しており、濃度を固定した場合には、比例式となる。ここで、濃度と散乱角度変化による散乱光量変化を測定した場合には、角度 0 度、濃度 0 の値が分子量を示し、これらの値をプロットしたものを、Zimm-Berryプロットと称する。

20

【0057】

本実施形態に係る粒度測定方法では、濃度一定で角度 θ を 0 に外挿した点が、分子量の逆数となり、プロットの傾きが、自乗平均慣性半径を表すこととなる。これより、角度依存性の傾きを取ることで、電解抽出粒子 5、即ち金属材料 4 中の微粒子のサイズを一義的に決定できる。

【0058】

また、反射してくる散乱強度は、含まれる電解抽出粒子 5 の個数密度に比例して高くなることが分かっているため、予め散乱強度と個数密度の関係式を作成しておけば、容易に溶液中の個数密度を知ることができる。

30

【0059】

なお、FFF装置 3 の適用サイズの下限値は、例えば 1 nm である。これよりも小さな粒子の場合は、電解抽出粒子 5 と溶液とを分離する再生セルロース膜の分離性能と近くなり、再生セルロース膜を通過する可能性が多くなるため、適用は難しくなる。

【0060】

さらに、本実施形態に係る粒度測定方法では、粒度測定が行われた、サイズ毎に分離された溶液に対して、更に電解抽出粒子 5、即ち金属材料 4 中の微粒子の組成分析を行うことが可能である。微粒子の組成分析を行う方法として、例えば、種々の質量分析法、分光分析法、及び化学的な分析方法等の任意の方法を適用することが可能である。粒度測定後の溶液に対して組成分析を行うことで、測定された粒度を有する微粒子が、金属材料 4 中のどの成分に由来するものであるかを明らかにすることが可能となる。

40

【実施例】

【0061】

次に、本発明の実施例について説明をする。但し、本発明は実施例で採用した条件に限定されるものではない。

【0062】

図 1 に示すフローに従って、鉄鋼材料中の微粒子を抽出して溶液中に分散した後、FFF装置により、本実施形態に係る微粒子分析方法でサイズと個数密度を測定した。

【0063】

50

高Si系鉄鋼試料(Si:3質量%、Mn:0.1質量%、S:0.03質量%、Al:0.03質量%、N:0.01質量%)を20mm×40mm×0.3mmの大きさに加工して、表層のスケール等の酸化皮膜等を化学的研磨により除去し、金属層を出した。このとき、高Si系鉄鋼試料は、製造工程における加熱温度を、通常温度(1000)と、通常より約100 高い高温(1100)とした条件で製造した鋼材からそれぞれサンプリングし、2種類の製造条件の異なる金属試料片を作成した。

【0064】

図2に示す鋼中粒子抽出装置を用いて、この金属試料片をSPEED法で電解した。電解液としては、硫化物系を安定的に電解できる3質量%サリチル酸メチル+1質量%サリチル酸+1質量%TMAC+0.05質量%SDS分散剤系を用いた。電解後に金属試料片を軽くメタノールで洗浄して、別の清浄なメタノールを入れたビーカーの中に静置した。電解溶液をフィルターでろ過し、得られたフィルターも上記ビーカーの中に入れて超音波を約1分照射して、金属試料片の表層に析出していた微粒子をメタノール溶液中に分散させた。

10

【0065】

図3に示す微細分散用の溶液保持容器に、上記で作製した溶液を8ml入れ、0.05質量%SDS分散溶液を2ml添加して、超音波で約5分間照射して分散を行った。

【0066】

図4に示すFFF装置に、分散した溶液を100μl添加して、FFFで測定を行った。結果を図5に示す。図5の横軸は粒径を示し、縦軸は個数密度を示す。図5に示すように、試料の加熱温度を通常と高温の2種類で比較した結果、通常材は、50nm以下に微細な粒子が数多く生じているのに対して、高温で処理した材料は、温度が高過ぎたために、50nm以下の微細な粒子が合体成長して粗大化してしまっていることが判明した。

20

【0067】

同じ溶液を用いてTEM観察して実際に、粒度分布グラフを作成した結果、図5の測定結果が正しいことが裏付けられた。

【0068】

図6は、微粒子のサイズ、個数密度分布関数を測定するのに必要な時間を比較した結果を示す。従来の顕微鏡観察して写真判定から個数密度分布を測定する方法は、約30日必要であり、作業を担当する人間には、高度なTEM観察操作能力が必要であった。これに対し、上記の実施形態で行った場合の時間は、溶解作業も含めて約1日であった。

30

【0069】

図7は、FFF装置でサイズごとに分離してサイズ、個数密度計測を終わった後に排出される溶液を、通常のICP(inductively coupled plasma)質量分析装置を用いて成分分析を行った結果の例を示す。横軸は微粒子のサイズを示す。図7に示すように、約10nmピッチごとに、Al、Cu、Mnの成分変化が起きていることを明瞭に把握することができた。また、ここで得られたサイズごとの排出溶液は、溶液を乾燥した後に、通常のX線結晶構造解析装置(XRD)にて解析すれば、同じくサイズごとに抽出された微粒子の結晶構造に関して情報を得ることができる。

40

【0070】

以上説明したように、本発明により、鋼材に含まれる微粒子の個数密度分布を精度よく、かつ迅速に得ることが可能となる。よって高品質鋼の作り込みや、工場操業条件における好ましい微粒子の密度、サイズを迅速にフィードバックすることが可能となる。そして、新商品の大量生産プロセスを実機化する場合や、通常の解析法では、多大な労力、コストがかかる場合でも、本発明の適用により迅速で安価な材料評価をすることができる。よって、本発明は、産業上の利用価値が大きいものである。

【0071】

更に、予め分析条件を決めておけば、作業を標準化でき、作業効率を大幅に向上することができる。また、従来の方法では、人によりカウント方法に差異が出る等、官能試験特有の個人差が発生しやすいが、本発明によれば、分析条件さえ決定されていれば、このよ

50

うな個人差が生じ難く、粒度分布解析結果を再現性よく得ることができる。従って、金属材料中の微粒子の分析を必要とする多くの分析箇所に技術トランスファーすることが可能である。

【 0 0 7 2 】

以上、添付図面を参照しながら本発明の好適な実施形態について説明したが、本発明はかかる例に限定されないことは言うまでもない。当業者であれば、特許請求の範囲に記載された範疇内において、各種の変更例または修正例に想到し得ることは明らかであり、それらについても当然に本発明の技術的範囲に属するものと了解される。

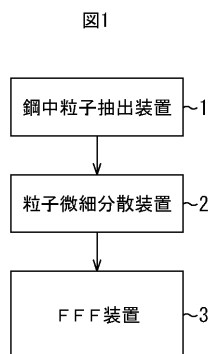
【産業上の利用可能性】

【 0 0 7 3 】

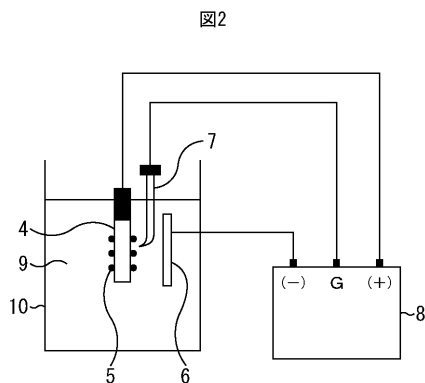
本発明は、例えば、金属材料の品質管理用試験、及び工場の操業条件の適正化の検査等に好適な測定技術として産業上の価値が極めて高い。

10

【 図 1 】



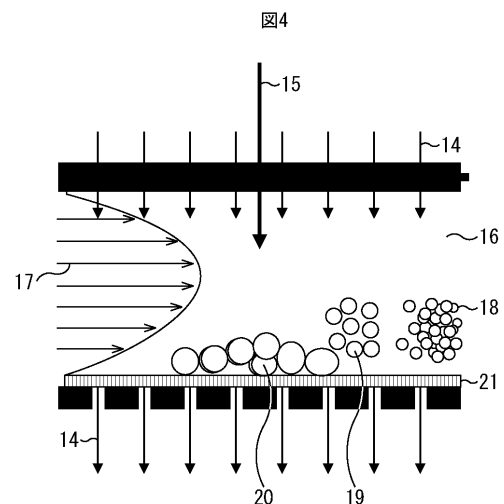
【 図 2 】



【 図 3 】

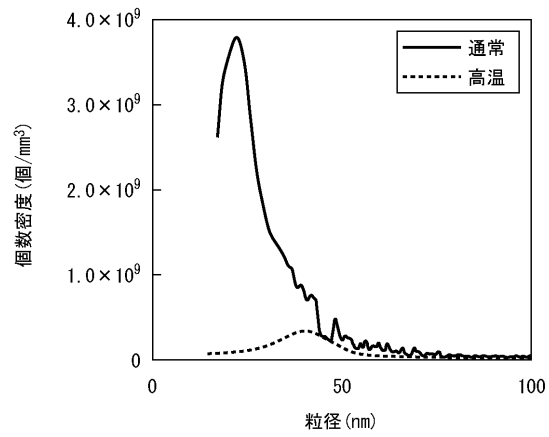


【 図 4 】



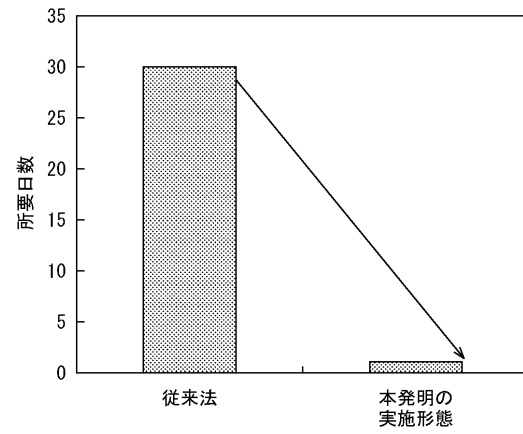
【 図 5 】

図5



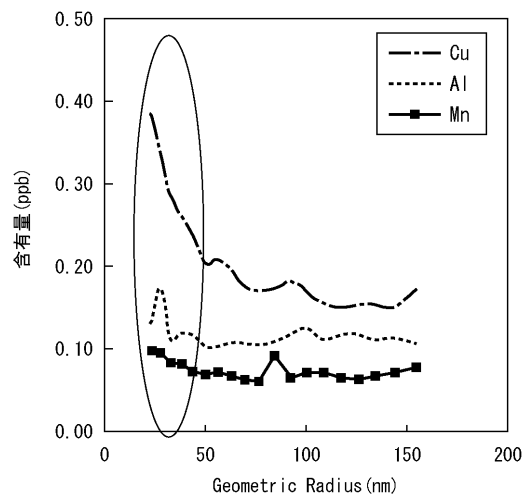
【 図 6 】

図6



【 図 7 】

図7



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2009/058072
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER G01N15/02 (2006.01) i According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) G01N15/00-15/14 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2009 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2009 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2009 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) WPI, JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamII)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 5-346387 A (NKK Corp.), 27 December, 1993 (27.12.93), Par. Nos. [0011] to [0013] (Family: none)	1-9
A	JP 2008-39539 A (Shimadzu Corp.), 21 February, 2008 (21.02.08), Par. No. [0002] & US 2008/0285032 A1 & EP 1884762 A2 & CN 101118210 A	1-9
A	JP 10-26618 A (Nippon Steel Corp.), 27 January, 1998 (27.01.98), Full text; all drawings & US 5985674 A & EP 760480 A1 & WO 1996/028729 A1	1-9
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 22 July, 2009 (22.07.09)		Date of mailing of the international search report 04 August, 2009 (04.08.09)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/058072

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2008-724 A (Shimadzu Corp.), 10 January, 2008 (10.01.08), Full text; all drawings (Family: none)	1-9
P,A	WO 2009/005111 A1 (JFE Steel Corp.), 08 January, 2009 (08.01.09), Full text; all drawings & JP 2009-31270 A	1-9
P,A	JP 2009-19956 A (JFE Steel Corp.), 29 January, 2009 (29.01.09), Full text; all drawings (Family: none)	1-9
A	Atsushi CHINO et al., "Kyokutei Sanso Hagane Chu no Alumina Kaizaibutsu no Ryudo Bunpu Sokuteiho", Journal of the Iron & Steel Institute of Japan, 1991, Vol.77, No.12, pages 95 to 102	1-9

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP2009/058072	
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. G01N15/02 (2006.01)i			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. G01N15/00 - 15/14			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2009年 日本国実用新案登録公報 1996-2009年 日本国登録実用新案公報 1994-2009年			
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) WPI, JSTPlus/JWEDPlus/JST7580 (JDreamII)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	
A	JP 5-346387 A (日本鋼管株式会社) 1993.12.27, 【0011】～【0013】 (ファミリーなし)	1-9	
A	JP 2008-39539 A (株式会社島津製作所) 2008.02.21, 【0002】 & US 2008/0285032 A1 & EP 1884762 A2 & CN 101118210 A	1-9	
A	JP 10-26618 A (新日本製鐵株式会社) 1998.01.27, 全文全図 & US 5985674 A & EP 760480 A1 & WO 1996/028729 A1	1-9	
☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献			
国際調査を完了した日 22.07.2009		国際調査報告の発送日 04.08.2009	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 渡▲辺▼ 純也	2J 3606
		電話番号 03-3581-1101 内線 3252	

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 0 9 / 0 5 8 0 7 2
C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2008-724 A (株式会社島津製作所) 2008.01.10, 全文全図 (ファミリーなし)	1-9
P, A	WO 2009/005111 A1 (JFE スチール株式会社) 2009.01.08, 全文全図 & JP 2009-31270 A	1-9
P, A	JP 2009-19956 A (JFE スチール株式会社) 2009.01.29, 全文全図 (ファミリーなし)	1-9
A	千野淳 他, 極低酸素鋼中のアルミナ介在物の粒度分布測定法, 鉄 と鋼, 1991, 第77巻 第12号, p95 - p102	1-9

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

- (72)発明者 森重 宣郷
東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 新日本製鐵株式会社内
- (72)発明者 久保 祐治
東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 新日本製鐵株式会社内
- (72)発明者 本間 穂高
東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 新日本製鐵株式会社内
- (72)発明者 難波 英一
東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 新日本製鐵株式会社内

(注) この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。