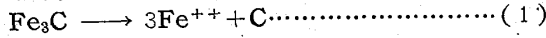


セメンタイトが次に示す式にしたがつて分解しセメンタイト中の C はすべて抽出残渣中に残るが、セメンタイト中の Fe は分解したものだけ溶解するので抽出残渣中の C (%) が高く、Fe (%) が低くなつたものと思われる。



また Table 2 より明らかなように電流密度 2 mA/cm<sup>2</sup> の場合に比較して抽出残渣量が少い。したがつてこの点からもセメンタイトの分解が証明される。以上の結果から電流密度が極めて小さい 2 mA/cm<sup>2</sup> の場合には、これまでの報文<sup>12)</sup>の例に反してかえつてセメンタイトの分解し易いこともあることがわかつた。

この原因としてはつぎのことが考えられる。すなわち Fig. 1 より明らかなように、各試料を電解する場合、同一電流密度でも異なつた表面電位をとる可能性がある。たとえば試料 K のものを 2 mA/cm<sup>2</sup> で電解する場合、表面電位として V<sub>2L</sub> を示す場合と V<sub>2H</sub> を示す場合とが考えられる。表面電位が V<sub>2H</sub> の場合には表面電位が極めて高くセメンタイトの分解電圧（セメンタイトの性状により若干変動する）を越えているので受働態化すると同時にセメンタイトの分解も予想される。また 10 mA/cm<sup>2</sup> で電解する場合にも表面電位として V<sub>10L</sub> を示す場合と V<sub>10H</sub> を示す場合とが考えられる。表面電位が V<sub>10L</sub> の場合にはセメンタイトの分解電圧よりも低いので、セメンタイトの分解はほとんど起らないと考えられる。したがつて Fig. 1 のような特性曲線を示す鋼は受働態化する傾向があり、表面の一部が絶縁被膜でおおわれていることが推測される。かかる場合には、電流密度が低いと絶縁被膜を破壊しきれないので表面電位として高い V<sub>2H</sub> をとり易いが 10 mA/cm<sup>2</sup> 程度電流密度が高くなると絶縁被膜を破壊し活性化状態で溶解するため、表面電位として V<sub>10L</sub> をとり易いのではないと思われる。したがつて 2 mA/cm<sup>2</sup> ではかえつてセメンタイトの分解が起り、高い電流密度 10 mA/cm<sup>2</sup> でセメンタイトの分解が避けられたものと思われる。以上の点から炭化物を抽出する場合、表面電位を低く一定に保持しながら電解する定電圧電解の導入が必要になつてくることがわかつた。なお、抽出残渣中にかなりの銅が認められたが、その大部分は金属銅と考えられる。また場合によつては α-CuI として存在することも考えられる。したがつて銅をかなり含んでいるものは、抽出残渣をすべてセメンタイトと仮定して論ずると大きな誤りをきたすことになる。

### III. 考 察

以上の検討結果から明らかなように普通鋼に存在する炭化物を中性溶液から完全に電解抽出するためには、電流密度を低く一定に保持することよりも、むしろ表面電位を低く一定に保持するような定電圧電解が必要ながわかる。またとくに炭化物が完全に抽出されているかどうかを判定する場合、単に抽出残渣量と残渣中の C 量とを比較するだけでは誤りをきたすので、必ずセメンタイトの主成分たる Fe と C の量を比較して論じなければならぬことがわかる。もちろんセメンタイトに Cr, Mn が多量に固溶してくる場合にはその点も考慮して比較する必要がある。なおセメンタイトの Fe : C の比率が厳密に Fe<sub>3</sub>C の公式通りにならない場合があると考

えられるが、一応の基準としてこの公式に見合う Fe : C の比率で比較検討することは、抽出条件の調査に当つて最良の方法であると思う。また化学組成熱処理の関連から ε-Fe<sub>2</sub>C の析出する可能性のある場合には、Fe : C の比率が 9 : 1 程度になるので X 線解析で ε-Fe<sub>2</sub>C の析出を確認して炭化物の分解がどの程度起つているかを論じなければならない。なお Table 2 より明らかなように試料 R の 2 mA/cm<sup>2</sup> で電解抽出したものの各成分の含量は 100% にほど遠い。この原因はセメンタイトの分解によつて生じた無定炭素が残渣中にあつて、吸着水 (100°C 程度でも飛散しない) の状態で保持しているためと推定される。したがつて、現在 200°C 乃至 300°C で 10<sup>-3</sup> mmHg の真空乾燥後、抽出残渣を秤量できる装置を考案中である。

また抽出残渣中の銅に起因する不純物を除去するために、とくに銅の多い鋼 (Cu; 0.22%) について、不純物の除去方法をいろいろ検討中であるが、KCN 溶液に浸漬して銅を除去する方法では、同時にセメンタイトがかなり分解する。われわれは 5% Na-citrate + 1.2% KBr の電解液を使用して電解抽出後、(1 : 19) 程度のアンモニヤ水で数回洗浄して銅を除去する方法を考案し良好な結果を得たが<sup>9)</sup>、これについてはあらためて報告する予定である。

### IV. 結 言

炭素鋼 3 種について電流密度の変化にともなう炭化物の分解の程度を調査した。その結果、部分的に受働態化しやすい 3 種の鋼では、電流密度が極めて小さいとかえつて炭化物の分解が起り易いことがわかつた。したがつて、炭化物を完全にとりだすためには電流密度を低くすることよりも、むしろ表面電位を低く一定に保持しながら電解する方法を導入しなければならぬことがわかつた。

### 文 献

- 1) 宮内, 田坂他: 住友金属, 11 (1959) 1, p. 14~21.
- 2) 佐藤, 金子他: 日本金属学会誌, 19 (1955) 5, p. 336~339.
- 3) W. KOCH, H. SUNDERMANN: Arch. Eisenhüttenw., 28 (1957), S. 564.
- 4) 瀬川, 島田: 学振第一分科会資料 (1961 年 12 月 11 日).

No. 62/22  
543.422.8  
p. 549~551

(122) 走査型エレクトロンプローブ X 線  
マイクロアナライザーによる応用  
例について  
日本鋼管技術研究所  
工博 加藤 健三・○日下部 俊  
Same Experimental Results with a  
Scanning Electron Probe X-Ray.  
Dr. Kenzo KATO and Takashi KUSAKABE

### I. 緒 言

1949 年 André Gainier の所にいた Raymord

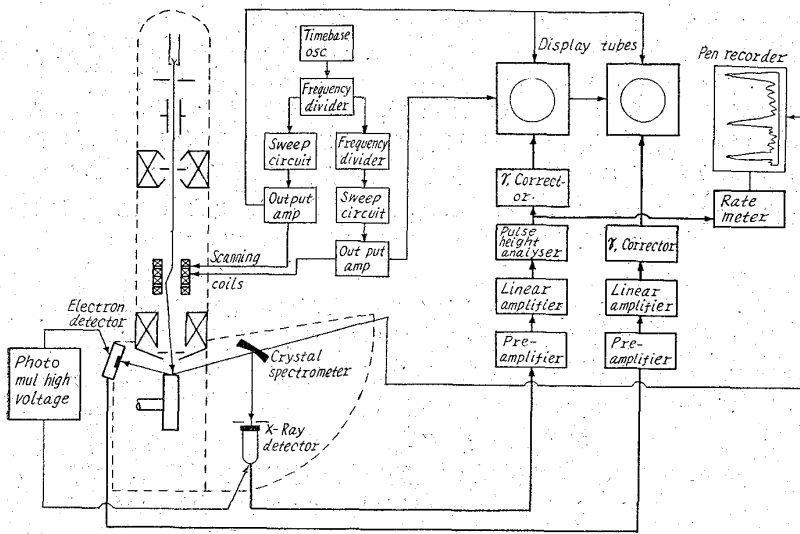


Fig. 1. Schematic diagram of the equipment.

Castaing によつて最初のエレクトロンプローブ X 線マイクロアナライザーが実用されて以来、光学顕微鏡の視野およびそれ以上のミクロ的要素分析が可能となつた。このことは久しく冶金研究にたずさわる者にとって待望されていたもので、これによる応用は枚挙にいとまがないほどである。その後、装置の開発は欧米各国で盛んに研究され、1957 年には英国のケンブリッジにおける Cosslet および Dancumb 等の手による走査型エレクトロンプローブ X 線マイクロアナライザーが出現し新たな段階をむかえるにいたつた。すなわち Casting は 1 次元的元素の分布およびその定量を行なうのに対し、走査型は 2 次元的元素の分布をブラウン管上に像として表示することが可能となり、従来の光学顕微鏡とまったく対応がつく元素像ができたわけである。われわれは Cosslet および Dancumb の研究に刺戟され、1959 年末から走査型マイクロアナライザーの開発研究をしたので紹介を兼ねて報告するものである。なお研究協力関係は名古屋大学理学部、早大応用物理科、明石製作所である。

II. 測定装置

測定装置のブロックダイアグラムは Fig. 1 に記載する。この装置は大別して三つの主要部分に分けられる。

- (1) 電子光学系
- (2) X 線および電子線検出部
- (3) ブラウン管走査系

大体大まかに云えば電子顕微鏡に X 線蛍光分析装置とビデオ装置が付加したものと考えればよい。(1) の電子光学系において測定試料上に  $1\mu\phi$  中の電子スポットを作り、(2) において試料から放射される特性 X 線をゴニオメーターにより分光して X 線用のカウンターにて検出する。一方試料から反射される電子線は直接  $\beta$  線用シンチレーションカウンターにて検出、この両者の信号が増やされ、(3) の CRT display system に同期して X 線像および電子像が二つのブラウン管に独立に描かれる。この

場合、軽元素を測定するには、カウンターはガスフロータイプの比例計数管を用い、ゴニオメーターの結晶は ADP またはマイカを用いる。重元素側ではカウンターは NAI シンチレーションカウンターで、結晶は LiF である。

III. 測定例および考察

(1) Photo. 1 は鍛接管の幽痕に現われる Ni の元素分布状態を示すもので、幽痕部で Ni の濃度が高くなつていことがわかる。この鍛接管は鍛接不良で原因を調査したときのものである、幽痕部に Ni 濃度が高くなる理由は帯鋼を連続加熱中にエッジの部分の Fe が選択的に酸化され母材中に存在するわずかな Ni がこの場所に集中したものと考えられる。Fig. 2 ではペンレコーダーにて記録したもので幽痕を横切つた一直線上の Ni の濃度分布を示すものである。

である。

ここで注意しなければならないのは、ピークの片側で濃度が急激に減少、谷のように現われているが、X 線が幽痕の凸の部分に反射されてしまい見かけ上、濃度が減少したかのように見えるのである。

(2) Photo. 2 は低炭素管用鋼片中に存在していた比較的大きな非金属介在物である。脱酸剤としては Al 0.5 kg/1 t, Ca-Si 1.4 kg/1 t, Fe-Si 0.5 kg/1 t を取鍋添加したもので、介在物の主成分は  $Al_2O_3$  であり、ガラス状の  $MnO-SiO_2$  がつなぎのような状態となつているものと考えられる。

(3) Photo. 3 は FC 20 程度の鑄鉄の針状グラファイトの分布図を示すもので、a は光学像、b は鉄の像、c は炭素の像である。

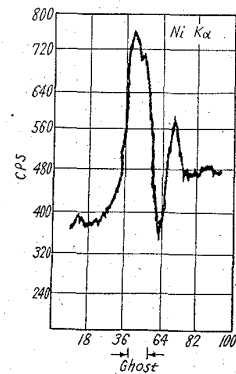
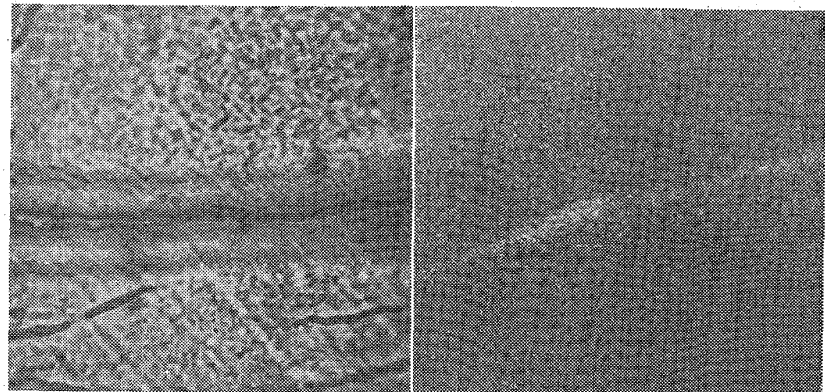


Fig. 2. Linear distribution of Ni across the ghost.



(a) Optical micrograph (b) Nickel  $K\alpha$  image  $\times 200$  (2/3)

Photo. 1. Examination of a Butt-welded pipe ghost.

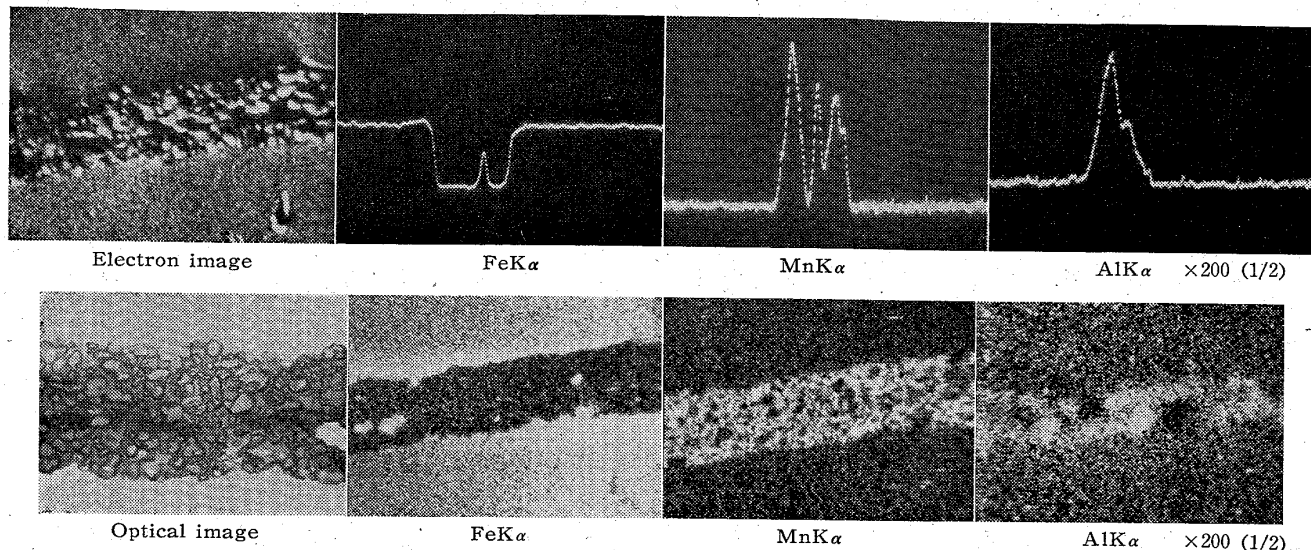


Photo. 2. Nonmetallic slag inclusions in low-carbon steel.

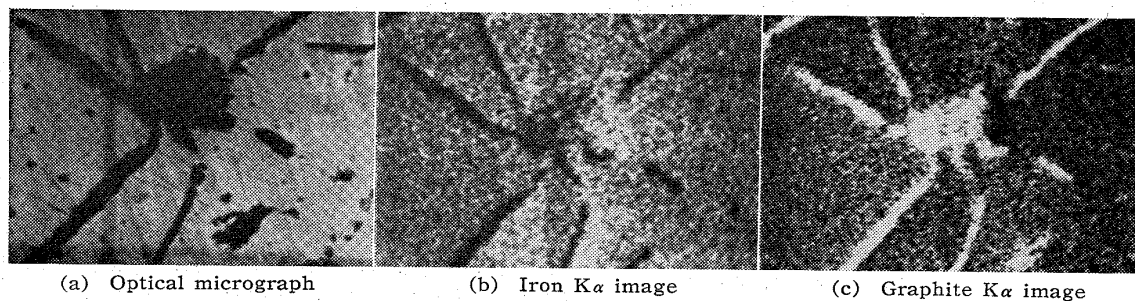


Photo. 3. Graphite in a cast iron sample.

従来X線マイクロアナライザーは軽元素の測定は非常に困難であり、分析可能な範囲は Mg~U までであったが、軟X線の検出に特別な配慮がなされ成功したものである。すなわちカウンターは PR ガスを用いたフローカウンターで、X線の窓は厚さ 0.5 $\mu$  のポリカーボネートを用い、カウンターの印加電圧を適当に撰んで炭素以外の入力パルス全部飽和させて測定した。なおこの場合ゴニオメーターは使用せず、パルスハイツアナライザーのみによつて分けられる。ここで問題にされることは純粋に近い炭素の検出は可能となつたが、冶金学で必要なカーバイトの検出にはいまだ成功してゐなく、今後の研究課題となるものとする。

IV. 結 言

数例でしか説明できなかつたが、しかしながらこの装置は冶金学での応用において非常に広い分野をもつてゐることは明らかである。分析能力は全然別にしても、とにかく試料 1 $\mu$ g の部分に対して新しい情報を与えてくれ、しかも光学的光相学と非常によく対応するものである。これだけでも冶金研究にたずさわるものにとつて有意義なことである。また炭素の検出の可能性が生じた現在、その利用範囲はさらに増大するものと期待される。

(123) 冷間圧造用線材の球状化  
焼なましについて

(球状化に必要な適正温度および時間)

東京工業大学 山本 晃  
工博 横山 均次・工博 山本 晃  
○山本 襄

Annealing for Spheroidization of Wire  
Rods for Cold Forming.

(Adequate annealing-temperature and time  
for spheroidization)

Dr. Kinji YOKOYAMA, Dr. Akira YAMAMOTO  
and Jyo YAMAMOTO

I. 緒 言

冷間圧造用線材の球状化焼なましとその効果についてはすでに発表した<sup>1)2)</sup>。これらの研究においては球状化に必要な温度と時間について概ね適正と思われる値または線引工場で現場的に実施しうるのが選ばれている。

本報告は前報と同じく中強度冷間圧造ボルトに用いられる炭素鋼線材を用い、焼なましの温度および時間を球状化に不適と思われる範囲まで拡大した熱処理を行ない、それらの組織、機械的性質および圧縮試験における割れ疵の発生との関係をしらべ、工場において球状化焼なましを行なおうとするさい、無駄な加熱を避け、合理的な球状化焼なまし方法を確立する基礎資料をうることを目的として行なつたものである。