

620, 192, 45, 543, 422, 8
 (69) X線マイクロアナライザーによる
 非金属介在物の同定のための 2,
 3 の研究

日本鋼管技術研究所

大滝 浩・水野直彦・○榊井 明
 明石製作所

山田幸夫・村上正弘

Some Studies on Identification of
 Nonmetallic Inclusions with an
 Electron-Probe Microanalyser.

Hiroshi OTAKI,
 Naohiko MIZUNO, Akira MASUI,
 Yukio YAMADA and Masahiro MURAKAMI.

I. 緒 言

X線マイクロアナライザー (XMA) が微小部分の元素の検出に役立つことは衆知のことであり、介在物についてもその試験結果が発表されつつある。しかしその組成の定量的意味については多くの問題 (化学成分

の問題: 吸収, 蛍光など, 形状の問題: 凹凸, 介在物の大小など) があり, これらにふれた報告は少ない。本実験では介在物の形状による影響は今後の研究とし, まず介在物を構成する組成に似たスラッグを合成してそれをXMAの試料とし, 定量分析におよぼす介在物の組成の影響を検討した。さらにその合成スラッグの実験により作られた検量線を用いて, 実際に鋼中に含まれる介在物の定量分析を行ない, この合成スラッグによつて出て来た結果の有効性を検討した。

II. 合成スラッグ試料の定量分析

(1) 試料調整および測定条件

Table 1 に示すスラッグを合成し, 約6mm φ × 5mm の樹脂に埋込み, 顕微鏡試料作製と同様にして研磨しXMA試料とした。なお合成スラッグは化学分析, X線回折, 顕微鏡試験をし, 目的にかなつたものであることを確認した。XMAは明石製作所のものを使用し測定条件は次の通りである。

加速電圧……25 kV, プローブ電流……0.2 μA

X線取出角度……10°, 標準試料……それぞれの純金属元素を使用。

Table 1. Chemical analysis of samples.

(wt %)

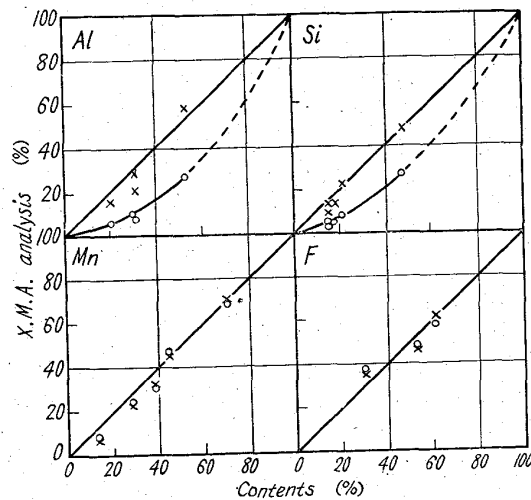
Samples	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MnO	FeO	Others
Al ₂ O ₃	0.03	99.4	—	—	—
SiO ₂	100	—	—	—	—
MnO	—	—	90.5	—	—
MnO·Al ₂ O ₃	—	58.2	35.6	0.2	—
FeO·Al ₂ O ₃	—	56.8	—	39.2	—
MnO·SiO ₂	43.8	—	49.2	—	—
2MnO·SiO ₂	30.8	—	57.2	—	—
MnO·Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂	34.0	38.2	17.4	3.2	—
2FeO·SiO ₂	30.8	0.1	—	68.0	—
MnS	—	—	—	—	Mn=63.3; S=30.0
FeS	—	—	—	—	Fe=61.0; S=37.6

Table 2. Results of X-ray microanalysis.

Elements	Compounds	Chemical content (%)	Relative intensity (%)	Value calculated by birks (%)
Al	Al ₂ O ₃	52.7	26.5	57.5
	MnO·Al ₂ O ₃	30.8	6.9	21.2
	FeO·Al ₂ O ₃	30.1	9.6	29.2
	MnO·Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂	20.2	5.8	15.4
Si	SiO ₂	46.7	26.6	45.2
	MnO·SiO ₂	20.5	8.3	22.2
	2MnO·SiO ₂	14.4	4.5	12.4
	2FeO·SiO ₂	14.4	2.9	9.4
	MnO·Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂	15.9	4.6	12.8
Mn	MnO	70.0	68.5	69.4
	MnO·Al ₂ O ₃	27.6	24.9	24.2
	MnO·SiO ₂	38.1	30.8	30.4
	2MnO·SiO ₂	44.3	47.1	45.4
	MnO·Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂	13.5	9.0	8.8
	MnS	63.3	62.0	63.1
Fe	FeO·Al ₂ O ₃	30.4	38.0	34.9
	2FeO·SiO ₂	52.7	48.0	46.4
	FeS	61.0	58.0	61.9

Table 3. X-ray analysis of nonmetallic inclusions in steel.

Samples	Measured (%)						Corrected (%)					
	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MaO	FeO	CaO	Total	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MnO	FeO	CaO	Total
1	7.6	16.5	29.6	2.6	0	56.3	26.4	44.9	29.6	2.6	0	103.5
2	17.6	8.8	29.0	2.5	1.8	59.7	53.0	30.0	29.0	2.5	1.8	116.3
3	42.2	1.8	7.3	1.5	0	52.8	87.5	4.3	7.3	1.5	0	106.0
4	32.3	0	2.2	0.9	37.8	73.2	77.5	0	2.2	0.9	37.8	118.4



○...Measured ×...Calculated
(Beam voltage: 25 kV Take-off angle: 10°)

Fig. 1. Calibration curves of Al, Si, Mn and Fe.

(2) 結果および考察

Table 2 に各試料についての XMA 測定値および Birks⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾による計算値を示した。

Birks の補正計算を行なうさい、本実験では化合物構成元素はすべて合金構成元素と同様に扱った。この扱い方には問題があるが、Table 2 の結果をみると、大きな影響は示していない。

Fig. 1 から Al, Si は 45° の対角線から大きな偏りを示しているが、Mn, Fe はほとんど 45° の対角線に近い所に来ている。これは Al, Si の特性 X 線の純元素内による吸収とスラッグ内での吸収が大きく異なるためこのような傾向を示すが、Mn, Fe はその差が小さいのでほとんど補正を必要としていないと考えられる。化学成分と補正值との差をその誤差と考えるなら、その絶対誤差については ±5% 以内でほぼ止められるが、相対誤差を考えると低濃度では非常に大きなものとなる。その理由として、Fig. 1 の検量線からも判る通り、低濃度の所では相対強度の誤差は濃度に変換するさい非常に大きな誤差として表わされることと、実験誤差によるものと考えられる。その他、蛍光作用による補正も行なえば多少誤差は小さくなるであろう。

以上のことから、Al, Si については Fig. 1 の検量線で非金属介在物の定量分析を行なうことは多少の誤差を許すことにより可能であり、Mn, Fe については相対強度を濃度としても大きな誤差はないことが判る。

以上かなり大きな誤差まで許す定量分析について述べ

て来たが、さらに誤差を少なくするためには、実験誤差を少なくすることは勿論であるが、その他では加速電圧を変える（低くする）ことによりさらに吸収、蛍光などの影響を除くことができ、検量線の下たるみの偏りも小さくなり、低濃度における誤差も少なくできると考えられるが、これは今後の研究としたい。

III. 鋼中非金属介在物の定量分析

前項で一般の介在物を構成している Al, Si, Mn, Fe については XMA によりほぼ正確な値を求め得ることが判つたので、それぞれの検量線を用いて実際に鋼中に存在する大形の非金属介在物について定量分析を行なつた。この結果を Table 3 に示す。

これで見ると検量線により補正した値の総計は 100% から若干はづれたものも出たが、その成分割合は製鋼反応の見地からは納得のゆくものであり、検量線による補正が有効であることが立証された。なお Ca の特性 X 線の吸収は Mn と似ていると考えられるので、Mn 同様に補正を行なわずそのままの値を用いた。

IV. 結 言

XMA による鋼中非金属介在物の定量的同定を確実にする目的で介在物の組成に似たスラッグを合成し、これを XMA により測定し、介在物に関する検量線を求めた。また参考のために Birks の補正をこの試料で検討した結果、この補正によつてもある程度実用可能な値が得られることが判つた。

つぎに鋼中に存在する大形の介在物について測定し、検量線による補正を行なつた結果ほぼ正確と思われる値が得られ、検量線の鋼中に存在する大形介在物に対する有効性が実証された。

文 献

- 1) L. S. Birks: Journal of Applied Physics, 31 (1960) 7, p. 1297~1298
- 2) L. S. Birks: Journal of Applied Physics, 32 (1961) 3, p. 387~390
- 3) L. S. Birks: Journal of Applied Physics, 33 (1962) 1, p. 233