

文 献

- 1) 西原, 八木, 成田, 栗原: 鉄と鋼, 48 (1962), p. 1733
- 2) 加藤: 鉄と鋼, 48 (1962), p. 1659
- 3) Yu. A. SHUL'TE et al: Stal (in English), (1960), p. 37
- 4) 牛島清人, 金属学会報, 1 (1962), p. 381
- 5) R. F. JOHNSON, et al: J. Iron & Steel Inst. (U. K.), 196 (1960), p. 414
- 6) 早矢仕, 胡田: 鉄と鋼, 25 (1939), p. 1035

669, 14, 1620, 192, 45, 620, 187, 22

1543, 422, 8

(130) X線マイクロアナライザーによる鋼中非金属介在物の同定

東北大学選鉱製錬研究所 No. 64292
 工博 三本木貢治・工博 大森 康男
 富士製鉄, 室蘭製鉄所

○沢 井 巖

Quantitative Analysis of Nonmetallic Inclusion of Steel by the Electron Probe Microanalyser.

7P1877~1880
 Koji SANBONGI, Yasuo OMORI and Iwao SAWAI.

I. 緒 言

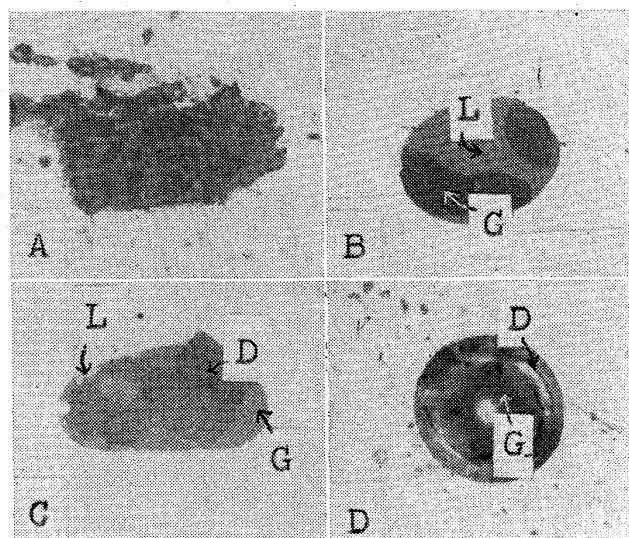
1958 年以降冶金学および鉱物学などの分野において、微小部の分析機器としてX線マイクロアナライザーの利用が重視され、すでに数多くの報告がなされている。当所においても日立製作所製 XMA-4 型マイクロアナライザー（以下 EPMA と呼ぶ）を用い、当所の供試々料の特殊性を考慮した応用試験計画にもとずき各種の測定を行なってきた。この間 i) 10kV までの低加速電圧の採用。ii) 試料電子電流を高めるための電子銃傾斜装置の採用。iii) 同じく電子電流密度を高めるための電子銃および陽極の幾何学条件の改良。iv) 試料微動装置の改良。などを行ない、かなりの性能向上を得ている。本報告はこの試験計画の一環として試みた鋼中非金属介在物の同定結果について述べる。

II. 供 試 々 料

供試々料は富士製鉄室蘭製鉄所より提供された鋼中介

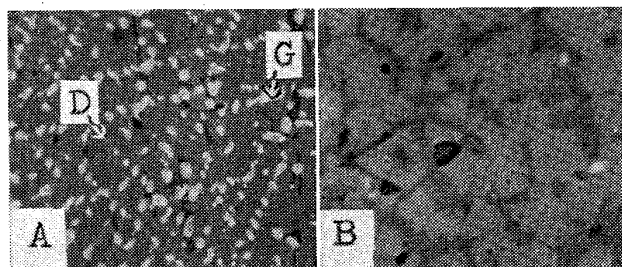
在物とスライム法による抽出介在物で、その大部分は同所の研究報告として本誌に発表されている^{2)~4)}。

試料の製鋼造塊条件を Table 1 に示す。鋼中非金属介在物試料の採取位置は 52A が鋼塊頭部、11-1, 58A, 11B が底部である。これらの試料をエメリー紙およびバフ研磨(アルミナ乳剤)したのち、顕微鏡観察を行なった。その結果 Photo. 1 A~D に示すごとく介在物が認められる。一方スライム法による抽出介在物は INI-5 お



(A) 11-1, (B) 52A, (C) 58A, (D) 11B ×400(1/1)
 L=Light grey phase, G=Grey phase, D=Dark grey phase.

Photo. 1. Non-metallic inclusions in steels.



(A) INI-5, (B) INI-8 ×400(1/1)
 L=Light grey phase, G=Grey phase, D=Dark grey phase.

Photo. 2. Isolated non-metallic inclusions.

Table 1. Chemical analysis of ladle and the deoxidation practice of tested ingot.

Sample	Type of steel	Chemical analysis of ladle %					Dioxidizer for ladle g/t		Dioxidizer Al for mold g/t	Weight ingots of t	Taken position
		C	Mn	Si	P	S	Fe-Mn	Al			
11-1	Rimmed	0.07	0.29	0.01	—	0.020	2790	10	472	14.2	Bottom of ingot
52A	"	0.068	0.275	0.005	0.007	0.031	3925	105	103	14.6	Top of ingot
58A	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	Bottom of ingot
11-B	Semi-killed	0.12	0.40	0.040	—	0.025	Fe-Mn: 3430 Fe-Si: 588	78.4	120	15.0	"
INI-5	Rimmed	0.03	0.12	0.002	—	—	—	—	—	0.002	Bottom of ingot
INI-8	Capped	0.08	0.34	>0.01	—	0.016	—	Approx. 100	Approx. 100	14.1	Slab

よび INI-8 試料で INI-5 は 2kg 高周波炉で溶解した溶鋼に未脱酸のまま 2~0.5mm のシャモット煉瓦小片を投入後造塊した小鋼塊より分離した介在物, INI-8 は LD 転炉吹製の溶鋼をスラブに分塊圧延後採取した約 6kg の鋼塊から分離した竹葉状の介在物である。スライム法の電解条件は, 電解液 10%FeCl₂ 水溶液, 5~10 V, 10~15A, 通電 25~30day である。抽出介在物は樹脂に埋込み, エメリー紙, ダイヤモンドペースト (3

μ , $1/4\mu$) 研磨を行ない, 超音波洗滌ののち顕微鏡観察を行なった。その結果を Photo. 2 A~B に示した。これら Photo. 1 および Photo. 2 に示した試料の各相について EPMA による定性および定量分析を行なった。

III. 測定条件

各試料はあらかじめ定性分析を行ない, 検出された元素についてその元素の純金属を標準試料として定量分析

Table 2. Results of electron probe microanalysis of non-metallic inclusions in steels.

Class	Sample	Element	% Relative intensity	% Calculated intensity	Corrected composition wt. %			Formula used for deriving the calculated intensity	Relative intensity of minor elements %
					Elements	Compounds	Summary		
Non-metallic inclusion in steel	11-1	Al	30.8	31.6	51.6	97.5(Al ₂ O ₃)	97.5	α -Al ₂ O ₃	
	52A Light grey phase	Fe	10.3	14.1	10.9	17.2(FeS)	75.8	(Fe 0.27, Mn 0.73)S·0.21 SiO ₂	
		Mn	28.3	37.8	30.1	47.7(MnS)			
		S	24.6	32.1	24.6	—			
		Si	1.8	2.1	5.1	10.9(SiO ₂)			
	58A Light grey phase	Fe	10.5	13.4	11.0	17.3(FeS)	80.9	(Fe 0.25, Mn 0.75)S·0.21 SiO ₂	Cr : 0.1
		Mn	31.0	38.6	32.9	52.1(MnS)			
S		30.0	32.1	30.0	—				
Si		1.9	2.1	5.4	11.5(SiO ₂)				
52A Grey phase	Fe	27.5	37.9	26.8	34.5(FeO)	74.5	(Fe 0.50, Mn 0.50)O·0.07 SiO ₂	Cr : 0.6	
	Mn	26.8	37.3	26.2	33.8(MnO)				
	Si	0.8	0.7	2.9	6.2(SiO ₂)				
58A Dark grey phase	Fe	5.4	7.2	5.5	7.1(FeO)	82.4	(Fe ²⁺ , Mn ²⁺ , Ca ²⁺)O·(Al ³⁺ , Cr ³⁺ , Si ⁴⁺) ₂ O ₃		
	Mn	12.9	25.9	8.6	11.1(MnO)				
	Cr	3.6	4.2	3.4	5.0(Cr ₂ O ₃)				
	Ca	2.8	2.8	3.2	4.5(CaO)				
	Si	1.1	1.0	4.0	8.6(SiO ₂)				
	Al	7.8	8.2	24.0	46.1(Al ₂ O ₃)				
11-B Grey phase	Fe	1.7	1.6	1.7	2.2(FeO)	105.7	(Fe ²⁺ , Mn ²⁺)O·(Al ³⁺ , Ti ⁴⁺ , Si ⁴⁺) ₂ O ₃	Cr : 0.2	
	Mn	32.8	30.3	32.3	41.7(MnO)				
	Ti	0.4	0.4	0.5	0.7(TiO ₂)				
	Si	1.8	1.7	6.2	13.3(SiO ₂)				
	Al	7.7	7.8	25.3	47.8(Al ₂ O ₃)				
11-B Dark grey phase	Mn	32.4		32.4	41.8(MnO)	101.0	MnO-SiO ₂ -Al ₂ O ₃	Fe : 0.4 Ti : 0.5 Ca : 0.3	
	Si	7.1		21.3	45.6(SiO ₂)				
	Al	2.4		7.2	13.6(Al ₂ O ₃)				
Isolated non-metallic inclusion	INI-5 Light grey phase	Fe	52.9	54.0	51.8	66.5(FeO)	98.9	(Fe 0.78, Mn 0.22)O _{0.18} ·SiO ₂	Ti : 0.2 Ca : 0.1
		Mn	14.3	15.0	14.0	18.1(MnO)			
		Si	2.0	1.8	6.7	14.3(SiO ₂)			
INI-5 Grey phase	Fe	34.6	35.3	33.8	43.5(FeO)	99.5	2(Fe 0.67, Mn 0.33)O _{1.23} ·SiO ₂	Ti : 0.2 Al : 0.3	
	Mn	16.9	17.0	16.6	21.4(MnO)				
	Si	5.3	5.2	16.2	34.6(SiO ₂)				
INI-8 Dark grey phase	Fe	5.9	5.4	6.0	7.7(FeO)	99.7	(Fe ²⁺ , Mn ²⁺ , Ca ²⁺)O·(Al ³⁺ , Cr ³⁺ , Si ⁴⁺) ₂ O ₃		
	Mn	24.9	21.6	24.9	32.2(MnO)				
	Cr	1.8	2.5	1.7	2.5(Cr ₂ O ₃)				
	Ca	2.8	3.1	3.2	4.4(CaO)				
	Si	0.5	0.4	1.7	3.6(SiO ₂)				
	Al	8.2	8.7	26.1	49.3(Al ₂ O ₃)				

を行なつた。この際 S については FeS を標準試料として用いている。測定条件はつぎのとおりである。

- 加速電圧……………15kV, 20kV
- X線取出し角度……10°
- X線計数法……………標準試料, 介在物を交互にプローブする定時間法

IV. 測定結果および考察

鋼中非金属介在物および抽出介在物の測定結果を Table 2 に示す。Table 2 において相対強度 (relative intensity) は castaing の 1 次近似値⁵⁾, 計算強度 (calculated intensity) は Birks の補正式⁶⁾により L. S. Birks の与えた質量吸収係数, 励起効率および強度函数を用いて算出せる相対強度で, 繰返し計算により推定した第 8 欄の Formula より求めたものであり, 第 5 欄および第 6 欄の測定値 (corrected composition) は吸収蛍光補正後の定量値を表わす。ただし計算強度を算出するのに必要な強度函数 (intensity function) の 1 部は外挿値を用いた。S の値に関しては介在物と標準物質として用いた FeS の α 因子⁵⁾ とが同一と見做しうるので相対強度を測定値とした。なお各介在物に微量検出された元素は補正の対象とせず第 9 欄に相対強度のみを示した。Table 2 より Photo. 1 A に示した介在物は α -Al₂O₃, B および C の明灰色部は Si を約 5% 含む (Fe, Mn)S, B および C の灰色部は Si を含む (Fe, Mn)S, C の暗灰色部は Galaxite (MnO·Al₂O₃) と Hercynite (FeO·Al₂O₃) の M²⁺O·M³⁺O₃ 型固溶体の M²⁺ の一部を Ca²⁺, M³⁺ の Al の一部を Cr³⁺ で置換したスピネルと判定し得る。鋼中非金属介在物の測定では formula より補正した強算強度と実測の相対強度には差違が認められ, したがつて測定値の総和は 100% よりかなり低い値を示す。一方スライム法による抽出介在物のうち Photo. 2 A に示した樹枝状の明灰

色部は Si 約 7% を含む (Fe, Mn)O, 灰色部は 2(Fe, Mn)O·(SiO₂ に近い組成の Fe(Mn)-シリケート, B の暗灰色部は (Fe, Mn, Ca)O·(Al, Cr, Si)₂O₃ スピネルと判定しうるが, いずれも測定値総和は 100% に極めて近い値を示し, 計算強度と相対強度にはよい一致が認められる。本試料については, 富士製鉄室蘭製鉄所よりスライム法によつて抽出した介在物についての X 線回折, 化学分析および腐食による顕微鏡観察などによる同定結果が報告されているが, その結果を Table 3 に示す。Table 3 を本試験の Table 2 と比較すると前者が 52A の明灰色部に対して判定した (Fe, Mn)S および 52A と 58A の灰色部に判定した (Fe, Mn)O にはいずれも Si を含む。前者はスライム法によつて分離した Photo. 1 B のごとき介在物には時折暗灰色の Tephroite (2MnO·SiO₂) が存在することを腐食試験 (5% HCl アルコール溶液および 5% HF 水溶液) と X 線回折により確認しているが, 著者らの結果では Tephroite の認められぬ相にも Si が検出されている。これについて R. KIESSLING⁷⁾ も Mn, Cr の硫化物中に Si を検出し, シリケートまたは酸化物相の微小分散を考慮しつつも一応 SiO₂ として定量を行なつていたので著者らも Si は SiO₂ として存在するものと見做したが本試験の検鏡結果では微小分散相は確認されない。

58A の暗灰色については両者ともよい一致を示しているが, 本試験では FeO, MnO の一部を CaO, Al₂O₃ の一部を Cr₂O₃ が置換しており, この置換は同種試料について検鏡的に同一視しうる他の介在物の試験においても認められた。なおかかるスピネルによく認められる 2 価の金属イオンにおける Mg²⁺ の置換は認められなかつたが 3~5 価の金属イオンに対して Si⁴⁺, Ti⁴⁺ の 1 部置換が認められた。また抽出非金属介在物ではいずれも A の明灰色部に対して FeO/MnO 比の高い酸化物

Table 3. Identification of non-metallic inclusions by Muroran Works, Fuji Iron & Steel Co., Ltd.

Class	Sample	Identification	Research method
Non-metallic inclusions in Steel	11-1	α -Al ₂ O ₃	X-ray diffraction, Microhardness
	52A Light grey phase	(Fe, Mn)S	X-ray diffraction, Chemical analysis, Whiteley test
	52A Grey phase	(Fe, Mn)O	X-ray diffraction, Chemical analysis, Microhardness, Corrosion test with 5% HCl solution and 5% HF aquaous solution
	58A Grey phase	(Fe, Mn)O	Ibid
	58A Dark grey phase	(Fe, Mn)O·Al ₂ O ₃	X-ray diffraction, Microhardness
	11B Grey phase	(Fe, Mn)O·Al ₂ O ₃	Ibid
Isolated non-metallic inclusions	INI-5 Light grey phase	(Fe, Mn)O	X-ray diffraction, Chemical analysis
	INI-5 Grey phase		
	INI-8 Dark grey phase	(Fe, Mn)O·Al ₂ O ₃	X-ray diffraction, Chemical analysis, Microhardness

相と判定している。これは同試料が未脱酸のまま造塊したものであることから妥当な結果といえる。同様に灰色部も Tephroite よりは Faylite に近い組成の $2\text{Fe}(\text{Mn})\text{O}\cdot\text{SiO}_2$ となる。

以上両者の比較から個々において若干異なる点はあつても主要な点においては良好な一致を示している。EPMA による鋼中非金属介在物の同定には KIESSLING^{7)~8)}らの先駆的研究があり、彼等は機器分析の信頼性はその機器になすべき補正後の測定値の総和が 100%に近いことにより評価すべきだと述べており、事実彼等の結果は 100%に近い。本邦においても大滝らの同様な結果がある¹⁰⁾¹¹⁾。これに反し著者らの結果では $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ および 11-B のスピネルにおいて 100%を示したが (Fe, Mn)O, (Fe, Mn)S, および 58A の (Mn, Fe)O·(Cr, Al)₂O₃ ではほぼ 75~80%の範囲にある。同様の結果は草鹿ら¹²⁾により報告されている。特に草鹿らの同定したスピネルの組成は本試験の鋼中介在物 58A の暗灰色部および抽出介在物 INI-8 に極めて近い。本試験における 2相は本質的に同一組成と見做しうることを考えれば草鹿らが行なつた、介在物を含む鋼材を 7~8 μ 程度の薄片に研磨した試験の場合にも必ずしもマトリックスの影響を避けえなかつたものと考えられる。

本試験結果より、介在物の定量分析の際留意すべき諸点として、

- (i) 電子線スポット、介在物の大きさによる X線源の大きさおよびその吸収路に対する考慮
- (ii) X線吸収および蛍光の補正式に必然的に含まれる質量吸収係数、励起係数、強度函数などの誤差
- (iii) 荷電状態における軽元素 $K\alpha$ 線の波長変化¹³⁾
- (iv) 定量分析に先立ち必然的に行なう定性分析どきのコンタミネーションによる強度減衰¹⁴⁾
- (v) 試料研磨法にもとづく介在物表面の凹凸の影響などが挙げられる。以上のごとき問題点が残されているにせよ、富士製鉄室蘭製鉄所と当所の同定結果はよい一致を示しており、EPMA が非破壊かつ迅速分析法として有力であることは言をまたない。また本試験より抽出介在物においては EPMA によつてかなり精度のよい同定が可能と考えるが、鋼中介在物では EPMA のみによる同定は極めて困難と考える。なお当所では現在 (i) 軽元素用分光結晶として KHP の採用、(ii) 非分散法増設のためエネルギー分散能の高いカウンターの設置、(iii) マルチチャンネル波高分析器の設置などを計画し、定量分析の精度向上を試みている。

V. 結 言

EPMA により主としてリムド鋼の鋼中介在物およびスライム法による抽出介在物の定量を行ないつぎの結果を得た。

- (i) 定量分析結果は (Fe, Mn)O 型、(Fe, Mn)S 型、およびスピネルのいずれも富士製鉄室蘭製鉄所において行なつた諸同定法による判定結果と良い一致を示した。
- (ii) (Fe, Mn)O, (Fe, Mn)S, 系の介在物には約 5%の Si が含まれている。
- (iii) (FeO·Al₂O₃-MnO·Al₂O₃ スピネルの FeO, MnO, の一部は CaO, Al₂O₃ の一部は Cr₂O₃, SiO₂,

TiO₂ により置換されている。

(iv) 鋼中介在物の測定値の総和は $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ において 100%を示したが他の MO 型, MS 型およびスピネルでは 75~80%である。一方抽出介在物の測定値は (Fe, Mn)O, (Fe, Mn) シリケート, スピネルとも 100%を示した。

文 献

- 1) 三本木貢治, 南部松夫, 大森康男, 加藤清一: 選研彙, 19 (1963), p. 127~139
- 2) 森永孝三, 北川一智, 佐藤進, 林高朗, 広谷宏: 鉄と鋼, 49 (1963), p. 1072~1078
- 3) 森永孝三, 大庭淳, 伊藤幸良: 鉄と鋼, 49 (1963), p. 1663~1668
- 4) 森永孝三, 北川一智, 佐藤進, 泉総一, 広本健: 鉄と鋼, 49 (1963), p. 1773~1780
- 5) R. CASTAING and J. DESCAMPS: J. Phys. Radium, 16 (1955), p. 304
- 6) L. S. BIRKS: Electron Probe Microanalysis, (1963), p. 88~92
- 7) R. KIESSLING, S. BERGH and N. LANGE: J. Iron & Steel Inst. (U. K.), 200 (1963), p. 914~921
- 8) R. KIESSLING, S. BERGH and N. LANGE: J. Iron & Steel Inst. (U. K.), 201 (1963), p. 509~515
- 9) R. KIESSLING, S. BERGH and N. LANGE: J. Iron & Steel Inst. (U. K.), 201 (1963), p. 965~967
- 10) 大滝浩, 水野直彦, 大久保益太, 榎井明, 徳永寿己: 鋼管技報, No. 28 (1963), p. 43~49
- 11) 郡司好喜, 大久保益太, 榎井明, 徳永寿己: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 485~488
- 12) 草鹿履一郎, 佐々木稔, 浜田広樹: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 494~496
- 13) D. B. WITTRY: Treatise on Analytical Chemistry, Part I, Vol. 5, p. 3173
- 14) 内山郁: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 794~812

543422.8: 669.71: 669.3

669.1

(131) X線マイクロアナライザーによる金属試料の定量分析法とその応用

No. 64293

八幡製鉄, 技術研究所

工博 武井 格道・松尾 輝夫

○ 宮村 紘・番野 郁男

The Quantitative Analysis of Metallic Samples by X-Ray Micro-Analyser and Its Application. pp 1880~1883

Dr. Tadamichi TAKEI, Teruo MATSUO,

Kō MIYAMURA and Ikuo BANNO.

I. 結 言

近年エレクトロンビームスキヤニング¹⁾法の発達により定性的応用分野が拡るがつつあるが、なお定量分析はさしせまつた問題である。X線マイクロアナライザーによる定量分析法は CASTING²⁾によつて基礎が確立され、さらに BIRKS³⁾により改善実用化されているが、本