

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るけれど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 $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{O}$, $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{S}$, および 58A の $(\text{Mn}, \text{Fe})\text{O}\cdot(\text{Cr}, \text{Al})_2\text{O}_3$ 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 $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{O}$ 型、 $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{S}$ 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) $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{O}$, $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{S}$, 系の介在物には約5%の Si が含まれている。
- (iii) $(\text{FeO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3)$ スピネルの FeO , MnO , の一部は CaO , Al_2O_3 の一部は Cr_2O_3 , SiO_2 ,

TiO_2 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 $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{O}$, (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、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

実験では各方面の応用に先がけ Birks の補正法および金属試料の分析法について検討を行なった。その結果幾つかの知見を得たので、装置ならびに測定条件に関する 2, 3 の検討および応用とともに以下に報告する。

II. 実験装置および測定条件の検討

(1) 実験装置

本実験で使用した装置は日立 XMA-M1 型であり、その構成は以下のとおりである。

(a) 電子光学系: 加速電圧 50kV まで 5kV 間隔, 電子入射角 60°, 第 2 収束レンズ焦点距離 7mm

(b) 試料微動部: 10mm φ × 5mm H の試料 2 個, 2mm φ × 4mm H の標準試料 15 個装入可能

(c) 分光系: 膜厚 7μ のマイラー窓で電子光学系と分離, ローランド半径 250mm 結晶直進型分光器 2 組, 分光結晶: 0.85~3.3Å LiF, 4.5~16Å Mica, 真空外より交換可能, 取り出し角 22.5° および 30°

(d) 検出記録系: 検出器: ガスフローおよびシンチレーションカウンター, パルスハイトナライザー, 記録部: 計数率計および定時, 定数計数装置

(2) 測定条件および基本的性能の検討

X線マイクロアナライザー分析では高分解能がのぞまれるが、X線強度および P/B, すなわち特性 X線強度とバックグラウンド強度との比の点で限定される。本実験では実際条件に応じて測定条件を決定するための基礎データとして、これらの関係を求め、さらに分解能、X線強度、P/B に影響をもつ因子について最適条件を検討した。

(a) 電子光学系

高加速電圧では電子侵入の増大により分解能が低下するので、本実験では 30kV 以下につき重点的に各因子の検討を行なった。その結果、電子銃のバイアスに無関係に X線強度と X線源径間には Fig. 1 のごとき関係があり、さらにこの関係は加速電圧、絞リ、陽極とウエネルト間の距離に非常に大きく影響されることが認められた。

(b) 分光系

分光器の特性を調べるため単位試料電流当りの X線強度および P/B を各元素について測定し、あわせてマイラーの効果を検討した。その結果は、Table 1 のとおりであり、ARL 社装置の性能に比し、Fe では 1/3, Al では 1/60 程度である。なお軽元素側の強度はマイラーを除くことによつて増加できるが、P/B は著しく低下することが認められた。

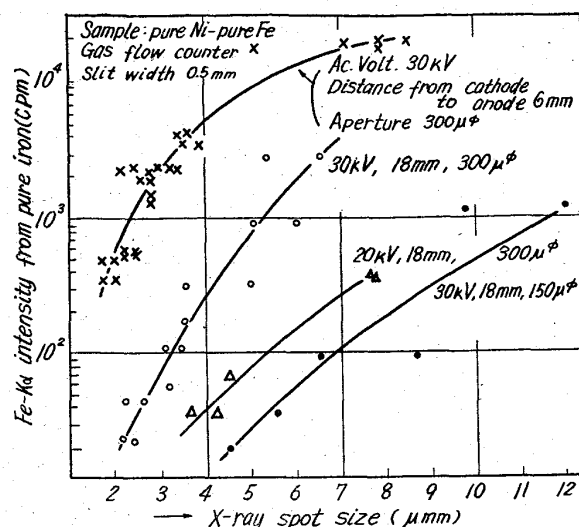


Fig. 1. Relation between X-ray spot and X-ray intensity. Influence of some factors on the relation.

(c) 検出記録系

ガスフローカウンターおよびシンチレーションカウンターの波長特性および P/B を検討した結果、1.45Å 以上では前者、以下では後者が適当であつた。なお数え落しについても検討の結果、検出器の種類に無関係に 4~5μsec 程度の分解能であつた。

以上の結果から本実験の測定条件は (1) 加速電圧 30 kV, (2) 絞リ 300μφ, (3) マイラー装着, (4) タングステンのみシンチレーションカウンター, (5) X線強度 5000 cps 以下, (6) 定時計数 30sec とした。

III. 金属試料の定量分析

(1) 試料および分析方法

試料は鉄またはニッケルを主成分とし、その他に Cr, Mn, Co, W, Mo, Si を含有する分光分析用 NBS, 純ニッケル, 純鉄, 純クロムおよび純酸素を用い、表面研磨後 XMA 分析に供した。X線強度はマイクロ偏析を考慮して、4 回位置を変え、その平均を求めたが、同時に試料電流およびバックグラウンドの補正を行なった。

(2) 測定結果および考察

(a) Ni X線強度比と NBS 標準値を比較した結果は Fig. 2 のとおりであり、第 3 成分の影響が少ない検量線に近似される。また Birks の吸収補正を行なうと Fig. 2 のとおり NBS 標準値にほぼ一致するが、全体

Table 1. X-ray Efficiency and ratio of peak to background.

Apparatus	Sample	X-ray efficiency (cpm/10 ⁻⁸ A)		P/B		Note
		With mylar film	Without mylar film	With mylar film	Without mylar film	
Hitachi XMA-M1	Pure Al	6.1 × 10 ³	2.1 × 10 ⁴	970	103	30kV Gas flow counter with PHA
	"/ Fe	14.4 × 10 ⁴	15.7 × 10 ⁴	770	134	
	"/ Cu	12.7 × 10 ⁴	12.7 × 10 ⁴	—	—	
ARL-Report ^{d)}	"/ Al	—	40.0 × 10 ⁴	—	—	4" AOP FPC-Minitron 4" LiF Multi-tron 30kV
	"/ Fe	—	44.4 × 10 ⁴	—	—	

Table 2. Analysis of NBS Standards for Fe.

Number of NBS Standards		445	447	449	450	1186	1187	1188	1191	
Fe wt. %	Standard value*	84.0	62.1	84.9	71.7	50.7	27.4	6.6	2.04	
	Corrected for absorption	a	83	63	86	78	53	31	8.3	2.5
		b	85	63	89	80	53	31	8.1	2.5
	Corrected for absorption and excitation	a	83	63	86	76	52	30	6.8	2.2
b		85	63	89	78	52	30	6.7	2.2	

a : Take off angle 30°

b : Take off angle 22.5°

* : Estimated by subtracting standard values of all components from 100.

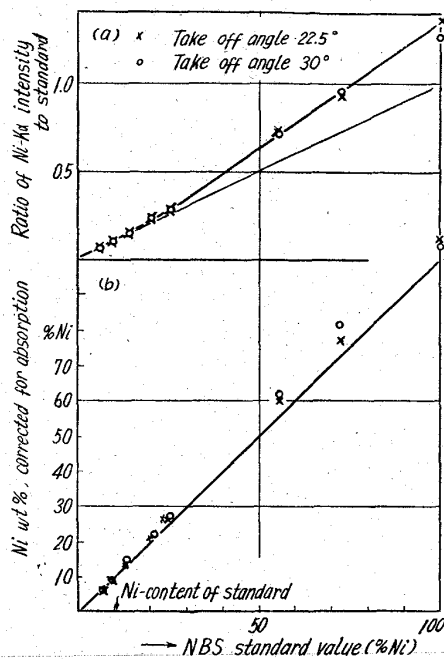


Fig. 2. (a) Relation between Ni-Kα intensity and Ni-content.
(b) Comparison between NBS standard values and corrected values for absorption.

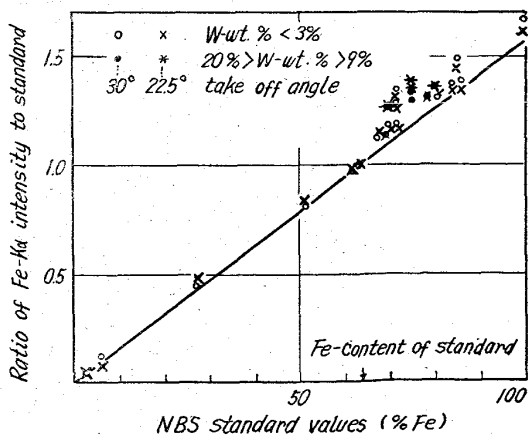


Fig. 3. Relation between Fe-Kα intensity and Fe-content.

Table 3. Analysis of NBS standards for Cr.

Number of NBS standards		444	446	447	449
Cr wt. %	Standard value	20.5	18.4	23.7	5.48
	Corrected for excitation	20	17	23	5.3

Table 4. Composition of sample.

C%	Mn%	Si%	P%	S%
0.21	0.84	0.02	0.019	0.020

に多少高値を示した。

(b) Fe 検量線は Fig. 3 ごとくほぼ直線であるが、第3成分の影響が大きく、特にWの高い試料では高値を示すことが認められた。またCrによる吸収およびNiによる励起を補正すると、Table 2のごとく、NBS標準値に一致する。

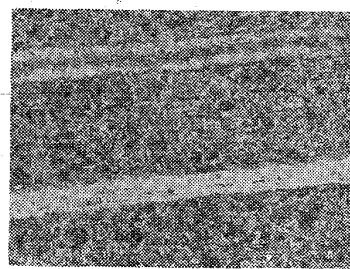


Photo. 1. Micro-structure of ferrite band. ×200(1/2)

励起されるので、励起補正をすると Table 3のごとく NBS標準値に一致する。また検量線は第3成分の影響が少ない直線であり、適当な標準試料から一次的に定量可能である。

(d) Si BIRKSの吸収補正によつて、ほぼNBS標準値に一致するが、なお一定の偏差を示した。また低含有量ではX線強度と濃度は比列するので適当な標準試料を用いて一次補正による定量が可能である。

(e) Co, Mn, W, Mo 低含有量ではSi同様に適当な標準試料から一次補正による定量が可能である。

IV. 応 用

圧延鋼材中にしばしば認められるフェライトバンドについて各元素の挙動を調査した。試料はTable 4に組成を示す圧延鋼材から採取し、圧延方向に対して垂直な面

Table 5. Limmit of detection of the elements in iron.

Elemments	Al (K α)	Si (K α)	Mo (L α)	Ni (K α)	Mn (K α)	Cr(K α)	Cu (K α)
Limmit of Detection (%)	0.50	0.16	0.45	0.01	0.01	0.01	0.01

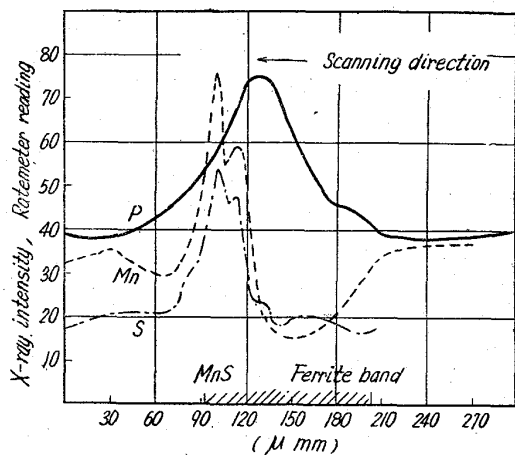


Fig. 4. The distribution of Mn, S and P at the ferrite band.

をアルミナ研磨後、ナイタールで軽く腐蝕し、Photo. 1 に示すバンド部について線分析を行なった。その結果は Fig. 4 のとおりであり、フェライトバンド部では P の含有量が特に高く、これに対して Mn 含有量は逆に低いことが認められた。なお地を標準試料として定量分析の結果、バンド部の Mn 含有量は 0.37% であつたが、P は誤差が大きく 5~8 倍程度の偏析、すなわち 0.10~0.15% 程度であると思われる。またマンガンス化合物の存在がフェライトバンド部に沿つて認められたが、Mn の偏析はこれに対して非対称であり、むしろバンド部に対して対称な傾向であつた。すなわち固体状態において硫化物に拡散吸収されたとは考えられない。したがつて Mn, P の偏析は鋼塊の凝固過程において発生したものであろう。すなわち Mn, P の挙動、硫化物の存在、フェライトバンドの発生位置および大きさから考えて、最終凝固部分に相当すると思われるが、通常の結晶偏析に

よつて起るフェライトバンドとは異なるものと考えられる。

V. 結 言

(1) 原子番号の差が少ない数種の元素から構成されている金属試料では BIRKS の吸収および励起の補正によつて定量が可能であるが、吸収の補正曲線については、なお検討を要する。

(2) 主成分が鉄である金属試料については適当な標準試料から一次補正によつて定量が可能である。この場合、Mo, W, Mn, Ni ではマイクロ偏析が問題となるが、位置を変えて数回測定することにより多くの場合解決できる。

(3) X線源径 4μ 、試料電流 $2.8 \times 10^{-8} A$ 、定時計数 60sec という測定条件では Table 5 に示す微量まで検出可能である。

(4) 本実験で調査したフェライトバンド部は高 P、低 Mn 含有量であり、その他にマンガンス化合物の存在が認められた。また Mn の偏析は硫化物に対して非対称であり、フェライトバンド部に対して対称の傾向があつた。以上の Mn, P の挙動、硫化物の存在、フェライトバンド部の発生位置および大きさから考えて、最終凝固部に相当するが、通常の結晶偏析によつて起るフェライトバンドとは区別されるべきであると思われた。

文 献

- 1) B. R. BANERJEE, W. D. BINGLE and N. S. BLAKE: J. Metals 15 (1963), 12, p. 769~773
- 2) R. CASTING: University of Paris, Pavs, France, (1951)
- 3) L. S. BIRKS: J. Appl. Phys. 32 (1961), 3, p. 387~390
- 4) L. P. O'BRIEN: Advances in X-ray Analysis Vol 6, p. 268~275