

Fig. 3. Strain rate dependence of metastable austenite.

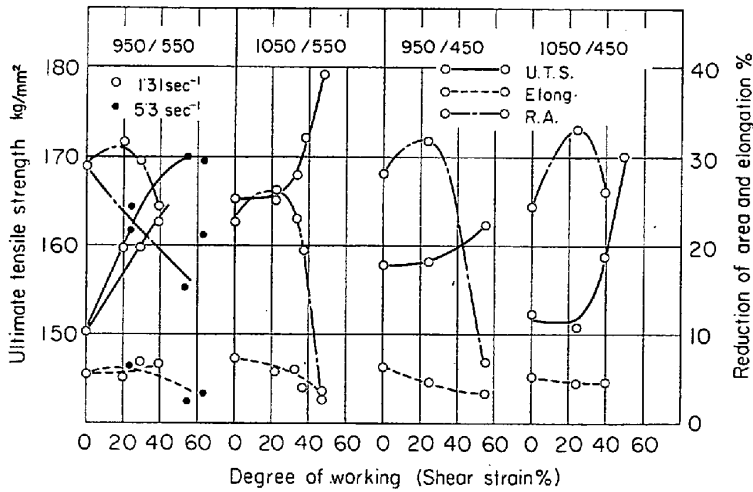


Fig. 4. Results of ausforming. (tensile test)

と矛盾する。オーステナイト化温度 950°C で 30 min の固溶処理では炭化物の溶解が完全に行なわれず³⁾、マルテンサイト中の実質炭素量が低下してその強度が下がる結果であると考えられる。

Fig. 4 の結果と Fig. 1 の振り試験によるオースフォームの結果と比較すると、 $\tau = \sigma/2$ として、引張り強さで 20~30 kg/mm² の差が生じ、変形能は、 $\epsilon = \gamma/2$ とすると真歪で 2~3% の差がある。オースフォームには加工によつて生ずる方向性があるが、振り加工によりオースフォームを行ない、引張り試験をすると加工方向と試験時の変形方向が異なるためこのような相異が生じたものと考えられる。

4. 結 言

断続衝撃振り試験を利用してオースフォーム加工の加工過程を試験片に具現することを試みて、およそつぎのような結論を得た。

- (1) 変形抵抗は変形量が小さいときは、歪速度により影響を受け、歪速度が大きくなれば、変形抵抗増加があるが、大きな変形量のときの変形抵抗はオースフォーム温度によりおよそ一定の値となつた。
- (2) オースフォーム変形能は、歪速度が大きいほど大きい。オースフォーム温度が高ければ、変形は一般に大であるが歪速度が上ではかえつて低下した。
- (3) ねじり変形によつてオースフォームした試料の引張試験を行なつて、オースフォーム加工における加工度、加工温度、加工速度とオースフォーム鋼の強度との関係を試みた。

文 献

- 1) 作井, 中村, 大室: 鉄と鋼, 51(1965), p. 923, Trans. I. S. I. J. 投稿準備中
- 2) 1) のほか C. ROSSARD and P. BLAIN: Rev. Mét., 59 (1962) 223
- 3) W. W. GERBERICH, C. F. MARTIN and V. F. ZACKAY: ASM Trans. Quart., 58 (1965), p. 85
- 4) W. E. DUCKWORTH, P. R. TAYLOR and D. A. LEAK: J. Iron & Steel Inst. (U. K.), 202 (1964), p. 135
- 5) 武井, 島田: 日本金属学会誌, 30(1966) p. 258

IV. X線マイクロアナライザーの鉄鋼への応用

(討-13) X線マイクロアナライザー定量分析における補正について

八幡製鉄, 東京研究所

工博 青木 宏一・○沢谷 精

The Correction Procedures in Quantitative Electron-Probe Microanalysis.

Dr. Koichi AOKI and Tadashi SAWATANI.

1. 結 言

八幡製鉄, 東京研究所においては, 1962年以來 EPMA の鉄鋼の研究に対する応範囲の応用を計つてきたが, これらの経験から, EPMA の定量分析法の確立, および精度向上が痛感され, この分野に関する一連の研究を続けてきた。

EPMA の定量分析法は, X線分光分析法に基礎をおいているが, つぎのような特徴がある: (1) 試料の分析領域が数 μ^3 以下の微小部分である. (2) 標準試料とし

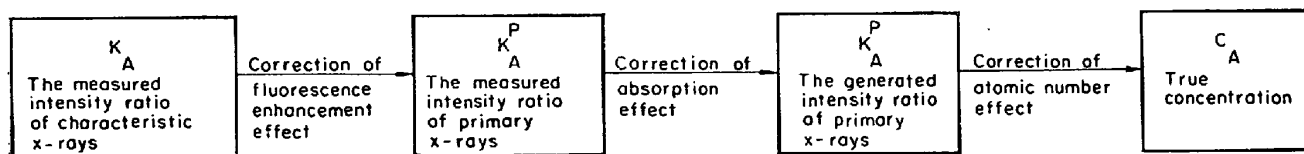


Fig. 1. The correction procedures.

て各元素の単体がそのまま使用できる。この点は、他の分析法にまさる利点であるとししばしば強調されるが、E PMAのような微小部分の分析法に適したμ程度まで均質な標準試料を作成することは、非常に困難であり、とくに多成分系の場合にはまったく不可能の場合もあり、(2)のような方法を使用せざるを得ないともいえる。このため、E PMAの定量分析法では、定量補正法が重要となり、多くの補正法が提案されている^{1)~4)}。それら補正法の原理、方法および精度についての実験的比較検討⁵⁾、また補正法に関する綜説⁶⁾もいくつか報告されている。昨秋は、E PMA研究会を中心として、「定量補正法に関する討論会」も行なわれ、本邦においても、定量補正法に関する考え方がほぼ一致してきている段階にあると考えられる。したがって、本報では、個々の補正法に関する詳細な議論は省略して、筆者らが八幡東研において用いている補正の方法について述べることにする。

2. 定量補正法一般論

定量補正の問題とは、(1) 試料と標準試料とから一定の取出角で検出される全特性X線の相対強度比 k_A^Q から蛍光励起効果を補正して、検出される1次X線の相対強度比 k_A^P を求め、(2) k_A^P から、吸収効果を補正して、試料内部で発生する全1次X線の相対強度比 K_A^P を求め(3) K_A^P から、原子番号効果を補正して、真の濃度 C_A を求めることである (Fig. 1 参照)。

いま一定の取出角θで試料から検出されるA元素の全特性X線強度を

$$I_A^Q = I_A^P + I_A^f + I_A^c \dots\dots\dots (1)$$

と表わす。ここで、 I_A^P は検出される1次線強度、 I_A^f は試料中に共存する他の元素の特性X線によつて蛍光励起された2次X線強度、 I_A^c は連続X線による2次X線強度である。

標準試料からの全特性X線強度を

$$I_{(A)}^Q = I_{(A)}^P + I_{(A)}^c \dots\dots\dots (2)$$

と表わす。 k_A^Q は

$$k_A^Q = (I_A^Q / I_{(A)}^Q) = (I_A^P / I_{(A)}^P) \cdot \frac{[1 + (I_A^f / I_A^P) + (I_A^c / I_A^P)]}{[1 + (I_{(A)}^f / I_{(A)}^P) + (I_{(A)}^c / I_{(A)}^P)]} \dots\dots\dots (3)$$

となる。ここで、 $(I_A^P / I_{(A)}^P)$ は k_A^P 、また [] は蛍光励起効果の補正項を表わす。 k_A^P は、試料および標準試料内部で発生する全1次X線強度を I_A^{OP} 、 $I_{(A)}^{OP}$ で表わせば、

$$k_A^P = (I_A^{OP} / I_{(A)}^{OP}) = (I_A^{OP} / I_{(A)}^{OP}) \cdot [f_A(x_A) / f_{(A)}(x_{(A)})] \dots\dots\dots (4)$$

となる。ここで、 $(I_A^{OP} / I_{(A)}^{OP})$ は K_A^P 、また [] は吸収効果の補正項を表わす。 K_A^P は

$$K_A^P = (I_A^{OP} / I_{(A)}^{OP}) = C_A [\alpha_A] \dots\dots\dots (5)$$

となる。ここで $[\alpha_A]$ は原子番号効果の補正項を表わす。(3)、(4)、および(5)式をまとめると、 k_A^Q と C_A の間には

$$k_A^Q = [\text{原子番号補正項}][\text{吸収補正項}][\text{蛍光励起補正項}] C_A \dots\dots\dots (6)$$

なる関係があり、各補正項は互に積の形が結ばれていることがわかる。各項は、後述の補正式によりまったく独立に算出できるが、それぞれをまったく独立に実験から求めることはできず、補正法の実験的検討を困難にしている。

各補正項は、(1) 取出角、(2) 加速電圧、および(3) 試料組成の関数である。各効果がこれらの因子でどのように変化するか、簡単にまとめておく。蛍光励起効果は(1) 特性X線によるものと(2) 連続X線によるものがある。前者は、A-B 2元合金中のA元素を分析するとき、K系列では、B元素の原子番号 $Z_B < 22$ では、 $Z_A = Z_B - 1$ 、また $23 \leq Z_B \leq 35$ では $Z_A = Z_B - 2$ のとき、前者は最大となり、 Z_A がそれ以上になれば効果はなく、それ以下になるほど小さくなる。したがって前者が重要になるとき、後者を原子番号効果は無視できる。後者は、試料と標準試料の平均原子番号が大きく違うときのみ重要となる。通例のE PMAにおいては、 $Z > 40$ ではL系列の特性X線を使用すること、および原子番号効果が精度よく評価できぬ現状を考慮すれば、鉄鋼分析において後者は無視してよい^{5d)}。しかし、後者の大きさが定量的に論じられたことは、これまでにないので、本報では、多少詳細に論ずる。蛍光励起効果は、加速電圧および取出角とともに増大する。吸収効果は、加速電圧とともに増大するが、取出角の増加とともに減少する。原子番号効果は、試料を標準試料の原子番号差が大きくなるほど増加するが、加速電圧の増加とともに減少し、取出角には全く無関係である。

定電荷法による定量分析についてふれておく。定時間法で得られる $(k_A^Q)_{\text{time}}$ と定電荷法の $(k_A^Q)_{\text{charge}}$ との間には

$$(K_A^Q)_{\text{time}} = (K_A^Q)_{\text{charge}} \{ (1 - \gamma_A) / (1 - \gamma_{(A)}) \} \dots\dots\dots (7)$$

なる関係がある⁷⁾。ここで、 γ は back scattering coefficient である。定電荷法では、試料の γ を実験的に決定しなければならない。非伝導性試料では、(7)式の関係は成立しなくなる (Table 1)。非金属介在物の同定において、定電荷法で得られる組成は、真の組成と著るしくはずれる (Table 2)。以上の理由から、定量分析に定電荷法は用いないほうがよい⁸⁾。

3. 定量補正法各論

3.1 原子番号効果補正法

この補正項はつぎのように修正した ARCHARD-MULVEY 法を用いて求めている、

$$\alpha_A = \frac{\sum_N \left[\int_0^{\rho x} Q(v) d(\rho x) \right]_A}{\sum_N \left[\int_0^{\rho x} Q(v) d(\rho x) \right]_{(A)}} \dots\dots\dots (8)$$

Table 1. Constant time vs. constant charge method.

Compounds	Element estimated	C _A (%)	(K _A ^P) _{time}	(K _A ^P) _{charge}	(K _A ^P) _{charge} {(1-γ _A)/(1-γ _{CA})}
Al ₂ O ₃	Al	52.9	51.4	46.5	48.1
SiO ₂	Si	46.6	45.6	35.8	37.3
Fe ₂ O ₃	Fe	69.0	69.9	64.6	68.1
(Au-Ag)	Au	50.0	48.4	44.7	48.9

Table 2. Results of quantitative electron-probe microanalysis.

Compounds	Elements estimated as oxides	C _A (%)	(K _A ^P) _{time}	(K _A ^P) _{charge} {(1-γ _A)/(1-γ _{CA})}
Tephroite (2MnO·SiO ₂)	MnO	70.2	64.1	61.4
	SiO ₂	29.8	30.5	18.8
	Sum	100.0	95.1	80.2
	MnO/SiO ₂	2.36	2.11	3.26

ここで、 \sum_N は 10° ごとに均等に分割した各 diffusion path についての積分値の和、

$$Q(v) = 7.92 \times 10^{-10} \ln(V/V_K) / VV_K \dots (9)_1$$

$$V^{1.7} = \{V_0^{1.7} - \rho x(V_0^{1.7} - V_K^{1.7}) / \rho x_r\} \dots (9)_2$$

$$\rho x_r = 1.277 \times 10^{-5} \{V_0^2 F(V_0) - V_K^2 F(V_K)\} / \sum Z_i \cdot N_i \dots (9)_3$$

$$F(V) = (1/y) (1 + 1/y + 2!/y^2 + \dots + 5!/y^5), y = 2 \ln(174V/Z_A) \dots (9)_4$$

$$\rho x_R = 1.277 \times 10^{-5} V_0^2 F(V_0) \dots (9)_5$$

$$\rho x_d = 12 \rho x_R / (8 + \sum Z_i N_i) \dots (9)_6$$

V₀ は入射電子エネルギー、V_K は限界励起エネルギー、V は試料中の電子エネルギー、ρ は密度、x は電子の試料中への侵入深さ、Z は原子番号、N は原子濃度、ρx_r は有効侵入深さ、ρx_R は全侵入深さ、および ρx_d は完全拡散深さである。筆者らは、(1) ρx_r、ρx_R を“Full Bethe”式((9)₃、および(9)₆) また(2) ρx_d を COSELETTE 式((9)₆) を用いて求めるように修正した。Au-Cu 合金に対する ARCHARD, MULVEY および筆者らの計算値と実験値との比較を示す。(Table 3)。なお、筆者らは、この方法を用いて Ni, Cr, Al, Si, V, Cu, Mo, W, Mn, P, S, Ti, Nb と Fe の 2 元系合金の α_A を計算した。

3.2 吸収効果補正法

(4)式から、明らかなように、吸収効果補正のためには、f(x) 関数を求める必要があるが、DUNCUMB, SHIELDS が修正した PHILIBERT の補正式を用いて求めている、

$$1/f(x) = (1 - \chi/\sigma_c) [1 + \{h/(Hh)\} \chi/\sigma_c] \dots (10)$$

ここで、

$$\sigma_c = 2.39 \times 10^5 / (V^{1.5} / (V^{1.5} - V_K^{1.5}))$$

$$h = 1.2A / (\sum Z_i N_i)^2$$

$$\chi = \sum (\mu/\rho)_A^i \cos \theta$$

(μ/ρ)_Aⁱ は A 元素の特性 X 線の i 元素中の質量吸収係数である。

3.3 蛍光励起効果補正法

(3)式から明らかなように、2種類の蛍光励起効果を一緒にした補正項は、

$$\{1 + (I_A^f/I_A^p) + (I_A^c/I_A^p)\} / \{1 + (I_A^c/I_A^p)\} \dots (11)$$

と表わされる。実際的には、一方が重要なときは、他方

Table 3. The atomic number correction for Au-Cu alloys.

Accelerated voltage = 20k.e.v.

Conc. of Au (%)	α _A (%)		k _A ^{P*} /C _A
	ARCHARD MULVEY ^{4a)}	Authors	
100	100	100	100
90	98.0	97.8	93.1
80	96.5	95.5	90.5
70	94.1	93.1	92.1
60	91.5	90.5	89.4
50	89.3	87.8	88.8
40	87.4	84.8	86.9
30	85.3	81.6	83.0
20	83.3	78.4	82.2
10	81.2	75.0	73.8
0	79.3	71.6	—

* PHILIBERT's absorption correction only

は無視できるので、別々に論ずることとする。

3.3.1 特性 X 線による蛍光励起効果補正法

(11)式から、この効果だけの補正項は、

$$\{1 + (I_A^f/I_A^p)\}$$

であることがわかる。REED, LONG¹¹⁾が修正した Castaing の補正式を用いて (I_A^f/I_A^p) を求めている。

$$(I_A^f/I_A^p) = G_A(Z_A \cdot V) \cdot G_B(Z_B \cdot V) \cdot L(x) C_B \{(\mu/\rho)_B^{(A)}/(\mu/\rho)_B^{(A)}\} \dots (13)$$

ここで、

$$G_A(Z_A \cdot V) = ((\gamma_A - 1)A_A/\gamma_A) \{U_A \ln U_A - (U_A - 1)\}, U = V/V_K$$

$$G_B(Z_B \cdot V) = W_K^B \{U_B \ln U_B - (U_B - 1)\} / 2A_B$$

$$L(x) = \ln(1+x_1)/x_2 + \ln(1+x_2)/x_2, x_1 = \chi_A / (\mu/\rho)_A^{sample}, x_2 = \sigma / (\mu/\rho)_A^{sample}$$

A は分析する被励起元素、B は励起元素、γ_A は A 元素の吸収端における Jumping ratio、ω_K^B は B 元素の K 系列の fluorescence yield、および σ は Lenard 定数である。

筆者らは、各加速電圧における各元素の G_A、および G_B の値を表に、また L(x) = ln(1+x)/x 関数のグラフを作成し、(13)式のそれぞれの値を求め補正を簡単に行なえるようにしている。

3.3.2 連続X線による蛍光励起効果補正法

(11)式から, この効果だけの補正項は

$$\{1 + (I_A^{fc}/I_A^{pc})\} / \{1 + (I_A^{fc}/I_A^{pc})\} \dots\dots\dots (14)_1$$

$$= \{1 + (I_A^{fc}/I_A^{pc}) (I_A^{fc}/I_A^{pc}) / (I_A^{pc}/I_A^{pc})\} / \{1 + (I_A^{fc}/I_A^{pc})\} \dots\dots\dots (14)_2$$

であることがわかる. I_A^{fc} , I_A^{pc} は HENOCら³⁾の式で求められる.

$$I_A^{fc} = E_{(A)} [\phi(\lambda_K) - \phi(\lambda_0)]_{(A)} \dots\dots\dots (15)$$

ここで,

$$E_{(A)} = (d\Omega/4\pi) (\omega_K^A/2) (Z_{K\alpha i}^A) \{(\gamma_A - 1)/\gamma_A\} \kappa_A, \kappa_A = 2.26 \times 10^{-13} Z_A$$

$$\phi(\lambda) = [(\lambda^3/3\lambda_0 - \lambda^2/2) \ln(1 + \lambda_0^3/\lambda^3) + \lambda_0^3(\lambda^3/3 + \lambda_0^2/2) \ln(\lambda + \lambda_0) + \lambda_0^3(\lambda^3/3 - \lambda_0^2/4) \ln(\lambda^2 - \lambda_0\lambda + \lambda_0^2) - \sqrt{3}\lambda_0^2 \arctan\{(\lambda/\lambda_0 - \lambda_0/2)/(\sqrt{3}\lambda_0/2)\} / 2] / \nu_A^3 \lambda_0^3, \nu_A^3 = \chi_A / (\mu/\rho) \lambda_A^A$$

$(d\Omega/4\pi)$ は取出角 θ で検出される2次X線強度の割合, $Z_{K\alpha i}^A$ はK系列における i 番目の特性X線の相対強度, λ_0, λ_K は電子エネルギーが V_0, V_K のときの連続X線の波長である. I_A^{fc} もまったく同様にして

$$I_A^{pc} = E_A [\phi(\lambda_0) - \phi(\lambda_K)]_A \dots\dots\dots (16)$$

から求められるが, E_A は

$$E_A = E_{(A)} C_A \{(\mu/\rho)_{\lambda_0}^A / (\mu/\rho)_{\lambda_0}^{sample}\}$$

となる. I_A^{pc} , I_A^{fc} は(8)式から求まるから, (14)₁式を用いて, この効果の補正項を理論的に評価できるようにしている. 他に, (14)₂式にしたがつて, 特性値である (I_A^{fc}/I_A^{pc}) , (I_A^{fc}/I_A^{pc}) を実験的に決定して求める方法^{5d)}, また2次X線に対する $f(x)$ 関数を理論的に求めて, 補正を計算する方法¹²⁾もある.

4. 実際の補正計算法

これまで述べた補正式の中には, 試料の組成の関数であるような因子が含まれている(例えば, 試料の質量吸収係数). したがって, 補正計算を行なうまえに, あらかじめ組成を推定しなければならない. それができない場合は, k_A^0 を仮の組成とみなして, 逐次近似法で C_A を求めなければならない.

その他に便法として, (1) 補正の変化の方向を可能な組成について調べ, いくつかの組成について内挿法により k_A^0 から C_A を求める, また (2) ある組成の合金のいくつかの濃度の k_A^0 を計算して, k_A^0 と $\Delta C_i = C_i - k_A^0$ の関係を表わす理論的標準曲線を求めておいて, 実際に測定される k_A^0 から容易に補正 ΔC_i を求める方法がある.

文 献

1) 吸収効果補正法: a) J. PHILIBERT: X-ray Optics and X-ray microanalysis, (1963), p. 379 [Academic], b) R. THEISEN: Quantitative electron micro probe analysis, (1965), 12 Springer
2) 特性X線による蛍光励起効果補正法: a) R. CASTAING: Thesis, University of Paris (1951) b) D. B. WITTRY: University of Southern Calif. Engin. Center Report 84-204(1962), c) S. J. B. REED: Brit. J. Appl. Phys., 16, (1965), p. 913
3) 連続X線による蛍光励起効果補正法:

J. HENOC, F. MARRIGE and A. KIRIANENKO: Rappot CEA-R 2441 (1964)

4) 原子番号効果補正法: a) C. D. ARCHARD and T. MULVEY: Brit. J. Appl. Phys., 14, (1963), p. 626, b) D. M. POOLE and P. M. THOMAS: X-ray optics and X-ray microanalysis, (1963), p. 411 [Academic], c) P. M. THOMAS: Brit. J. Appl. Phys., 14, (1963), p. 397. d) T. O. ZIEBOLD and R. E. OGILVIE: Anal. Chem., 36, (1964), p. 322
5) 実験的比較検討: a) T. O. ZIEBOLD and R. E. OGILVIE: Anal. Chem., 35, (1963) p. 621 b) J. W. COLBY: Paper presented at Washington, D. C., Meeting of Electrochem. Soc., (1964). c) 青木, 沢谷: 製鉄研究, (1965) No. 253. d) 青木, 沢谷: ibid, (1966) No. 254. (投稿中)
6) 綜説: a) 篠田: 応用物理, 34, (1965), p.380 b) 市ノ川: 34 (1965), p. 858. c) 三本木, 大森: 日本金属学会会報, 5 (1966), p. 115. d) 三本木, 大森: 東北大学選研彙報, 21(1965), p. 171
7) D. M. POOLE and P. M. THOMAS: J. Inst. Metals, 90 (1962), p. 228
8) 沢谷, 室田: 第25回応用物理学会講演 (1964) 147 (大阪大学)
9) V. E. COSSLETT: Brit. J. Appl. Phys., 15(1964) p. 105
10) P. DUNCUMB and P. K. SHIELDS: Paper presented at Washington, D. C. Meeting of Electrochem. Soc., (1964)
11) S. J. B. REED and J. V. P. LONG: X-ray Microanalysis, (1963), p. 317 [Academic]
12) M. GREEN: Proc. Phys. Soc., 83 (1964), p. 435

(討-14) X線マイクロアナライザーによる鉄鉱石類および非金属介在物の定量について

東北大学, 選鉱製錬研究所

工博 三本木貢治・工博○大森康男・佐藤史生
The Electron-Probe Microanalysis of Iron Ores and Oxide Inclusions in Steel.

Dr. Koji SANBONGI, Dr. Yasuo OMORI and Toshio SATO.

1. 緒 言

1958年以降冶金学および鉱物学の分野において, EPMAの利用が急速に高まり, 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 YMA-4 型が1962年3月に設置され, 以来4カ年を経過している. その間当所の供試々料の特殊性を考慮した試験計画にもとづき, 鉱石鉱物, 処理鉱石の同定¹⁾, 金属および合金中の偏析析出物, 鋼中介在物の定量²⁾などの測定を行なってきた