

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,

$$E_{(A)} = (d\Omega/4\pi) (\omega_K^A/2) (Z_{K\alpha i}^A) \{(\gamma_A - 1)/\gamma_A\} \kappa_A, \kappa_A = 2 \cdot 26 \times 10^{-13} Z_A$$

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

$(d\Omega/4\pi)$ 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^{3d)}, 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: Rapport 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

Table 1. Comparison of mounting media at electron probe microanalysis. (20 kV)

Specimen	Component	Theoretical (wt%)	Electron probe analysis (wt%)	
			Conducting resin	Epoxi resin
α -Al ₂ O ₃	Al	53.0	50.5	49.3
Quartz	Si	46.7	44.3	41.0
TiO ₂	Ti	60.0	55.7	51.9

Table 2. Comparison of thin section and block specimens using conducting medium. (20kV)

Specimen	Component	Theoretical (wt%)	Electron probe analysis (wt%)	
			Thin section	Block
α -Al ₂ O ₃	Al	53.0	45.5	47.4
Quartz	Si	46.7	38.6	42.7
TiO ₂	Ti	60.0	55.7	55.7

が、本報告は既報の現場試験鋼塊の非金属介在物の定量結果および石灰焼結鉱の基礎である CaO-FeO-Fe₂O₃ 系に生成するカルシウムフェライトの同定結果を中心として、いまだ確立されていないこれら酸化物のごとき非電導物質の定量方法につき検討した点を報告する。

2. 酸化物定量の問題点とその対策

さきに著者らは酸化物定量の問題点とその対策について報告³⁾⁴⁾したが、とくに重要な項目をあげれば、1) 試料包埋法、2) 試料表面の蒸着法、3) 標準物質の選択および作製法、4) 定量補正法などである。これらの項目に関する著者らの従来の検討結果を要約すれば、つぎのとおりである。

2.1 試料包埋法

導電性樹脂および銅粉焼結包埋法が良好で前者にはエポキシ 56C (Emarson-Cuming 社, USA) を使用し後者は試料と銅粉 (試薬 1 級) を混合し、プレス成型後 500°C, 1hr 焼結している。Table 1 に慣用のエポキシ樹脂の比較結果を示す。

導電性樹脂は薄片の作製が容易で一般に複雑共生相を形成する自溶性焼結鉱や抽出介在物の組成認定に光学的

測定法を併用し得るので便利である。Table 2 には導電性樹脂包埋、カーボン蒸着によるブロック試料と薄片試料の比較結果を示す。

Table 1 および Table 2 において定量値は PHILIBERT の補正式⁵⁾を用いてもとめたが理論値より多少低値を示す。この理由としては標準物質として純金属を用いたため、上述の 3) 4) の項目の問題点があげられよう。

2.2 試料表面の蒸着法

試料包埋法、プローブ電流と密接な関係があるが、著者らは通常カーボンを用い、シャドー効果による鉱粒端部の導電不良を防止するため、4 方向より蒸着をほどこしている。RIDAL ら⁶⁾はカーボン蒸着では信頼し得る定量結果が得られなかつたとして Cu 蒸着を推奨しているが著者らも後述するカルシウムフェライトの Ca 定量の標準物質として用いた CaF₂ について一方向のカーボン蒸着の場合、CaF₂ 粒の線分析において導電性樹脂に接する部分より中央部の X 線強度は低下するが、一度走査した線上ではコンタミネーションラインが導電状態を良存にするため、中央部の X 線強度の低下が現われず一定強度を示すことを認めている。この現象はとくに粒径の大なる処理鉱石を粉砕せずに定量しようとしたとき、また鋼中の大型介在物の場合も結果の評価に誤りをおかすおそれがあり、注意深く蒸着する必要がある。

2.3 標準物質の選択および作製法

酸化物の定量においてイ) 酸素の定量が確立されていない。ロ) 目的元素が酸素で稀釈されている。ハ) 鉱石の脈石、焼結鉱のスラグ、介在物等の主要構成元素である Si, Al, Mg などの κ - α 線の Fe, O における質量吸収係数、(μ/ρ) が大きく、吸収補正割合が大となる。ニ) 定量補正の基礎となる発生関数、($\varphi(\rho x)$) にも検討の要がある⁷⁾などの問題点があり、被検元素のイオン価を考慮した純酸化物を標準物質とする方法⁸⁾や検量線法⁹⁾などが提唱されている。著者らも研究目的に応じて検量線作製の 2 元もしくは 3 元系酸化物を合成しており、後述する CaO-FeO-Fe₂O₃ 系試料は Fe²⁺, Fe³⁺ の共存する酸化物の定量精度および補正式の適用性を検討したものである。

2.4 定量補正法

X 線の吸収および励起効果に対し、多くの補正式が提唱されているが⁷⁾⁹⁾¹⁰⁾、蛍光励起が無視しうる系では、酸

Table 3. Chemical analysis of ladle and the deoxidation practice of tested ingot.

Sample	Type of steel	Chemical analysis of ladle (wt %)					Deoxidizer for ladle g/t		Deoxidizer Al for mold g/t	Weight of ingots t	Taken position
		C	Mn	Si	P	S	Fe-Mn	Al			
11-1	Rimmed	0.07	0.29	0.08	—	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

化物系の定量補正に PHILIBERT⁵⁾, TONG-THEISEN⁶⁾および BIRKS¹¹⁾の方法が用いられることが多い。これらの補正法はいずれも Castaing and Descamps がもつた発生関数を基礎としており、Congruent な組成をもつ介在物の同定にはさしたる支障はないと考えられるが、狭い範囲で組成を決定する必要がある化合物、たとえば本報告のカルシウムフェライトの同定などには、3) で述べた標準物質の選択および作製により補正の妥当性を評価する必要がある。この場合とくに重要な因子としては相対強度と真濃度の比 (k/c) の加速電圧依存性があげられよう。加速電圧を広く変化させても定量値が一定である補正法が望ましく、本報告では、大略の組成をもとめんとする非金属介在物の定量には BIRKS の補正法を用い、定量精度を要求されるカルシウムフェライトの同定には PHILIBERT 法と TONG-THEISEN 法の比較を行なった。

3. 非金属介在物の定量

試料は富士製鉄室蘭製鉄所より供与されたもので、その大部分はすでに同所の報告^{12)~14)}に詳述されているのでここでは簡略にとどめる。

3.1 供試々料

試料の製鋼、造塊条件は Table 3 に示すとおりで、試料 11-1~11B は鋼中非金属介在物、INI-5 および INI-8 はスライム法による抽出介在物である。

これら試料の顕微鏡組織 (Photo. 省略) より、11-1 より典型的なアルミナ系の 1 相よりなる大型介在物、52A より明灰色と灰色を呈する 2 相の球状介在物、58A より明灰色、灰色、暗灰色の 3 相よりなる比較的大型の介在物、11-B より灰色を呈する結晶質とその周囲の暗灰色を呈する非晶質の 2 相より成る球状介在物を分析点とした。スライム法抽出介在物のうち、INI-5 は 2 kg 高周波炉で溶解した溶鋼に未脱酸のまま 0.5~2.0 mm のシヤモット煉瓦小片を投入後造塊した小鋼塊より分離された球状介在物で、明灰色を呈する樹枝状結晶と灰色を呈する非晶質の 2 相より成る。一方 INI-8 は LD 転炉吹精のちスラブに分塊圧延後分離された竹葉状介在物で暗灰色を呈する多結晶質のものである。

3.3 測定結果および考察

各試料はあらかじめ定性分析を行ない、検出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を行なった。この際 S には標準試料として FeS を使用した。測定条件は加速電圧、15, 20kV, X線取出し角、10°, 試料電流は測定不能であつたが 0.1 μ A 以下、計数法は標準試料、介在物を交互にプローブする定時間法である。

測定結果を Table 4 に示す。定量値は BIRKS の与えた質量吸収係数、励起効率および強度関数¹¹⁾を用いて BIRKS の補正法によりもとめたが、S に関しては介在物と FeS の $F(\lambda)$ 関数⁷⁾を同一とみなして相対強度を定量値とした。Table 4 より 11-1 は α -Al₂O₃, 52A および 58B の明灰色部は Si を約 5% 含む (Fe, Mn)S, 52A および 58B の灰色部は Si を含む (Fe, Mn)O, 58A の暗灰色部と 11-B の灰色部は Galaxite と Hercynite の M²⁺O · M³⁺O₃ 型の M²⁺ の 1 部を Ca²⁺, M³⁺ の Al の 1 部を Cr³⁺ で置換したスピネルと認定しうる。これら鋼中非金属介在物の結果では、定量値の総和は 100% よりかなり低い値を示す。この理由とし

Table 4. Results of electron probe microanalysis of non-metallic inclusions in steels.

Class	Sample	Element	Corrected composition (wt %)			Relative intensity of minor elements (wt %)	
			Elements	Compounds	Summary		
Non-metallic inclusion in steel	11-1	Al	51.6	97.5 (Al ₂ O ₃)	97.5		
	52A Light grey phase	Fe Mn S Si	10.9 30.1 24.6 5.1	17.2 (FeS) 47.7 (MnS) — 10.9 (SiO ₂)	75.8		
	58A Light grey phase	Fe Mn S Si	11.0 32.9 30.0 5.4	17.3 (FeS) 52.1 (MnS) — 11.5 (SiO ₂)	80.9	Cr : 0.1	
	52A Grey phase	Fe Mn Si	26.8 26.2 2.9	34.5 (FeO) 33.8 (MnO) 6.2 (SiO ₂)	74.5	Cr : 0.6	
	58A Grey phase	Fe Mn Si	23.3 26.9 1.8	30.0 (FeO) 34.7 (MnO) 13.7 (SiO ₂)	78.4	S : 0.9	
	58A Dark grey phase	Fe Mn Cr Ca Si Al	5.5 8.6 3.4 3.2 4.0 24.0	7.1 (FeO) 11.1 (MnO) 5.0 (Cr ₂ O ₃) 4.5 (CaO) 8.6 (SiO ₂) 46.1 (Al ₂ O ₃)	82.4		
	11-B Grey phase	Fe Mn Ti Si Al	1.7 32.3 0.5 6.2 25.3	2.2 (FeO) 41.7 (MnO) 0.7 (TiO ₂) 13.3 (SiO ₂) 47.8 (Al ₂ O ₃)	105.7	Cr : 0.2	
	11-B Dark grey phase	Mn Si Al	32.4 21.3 7.2	41.8 (MnO) 45.6 (SiO ₂) 13.6 (Al ₂ O ₃)	101.0	Fe : 0.4 Ti : 0.5 Ca : 0.3	
	Isolated non-metallic inclusion	INI-5 Light grey phase	Fe Mn Si	51.8 14.0 6.7	66.5 (FeO) 18.1 (MnO) 14.3 (SiO ₂)	98.9	Ti : 0.2 Ca : 0.1
		INI-5 Grey phase	Fe Mn Si	33.8 16.6 16.2	43.5 (FeO) 21.4 (MnO) 34.6 (SiO ₂)	99.5	Ti : 0.2 Al : 0.3
INI-5 Dark grey phase		Fe Mn Cr Ca Si Al	6.0 24.9 1.7 3.2 1.7 26.1	7.7 (FeO) 32.2 (MnO) 2.5 (Cr ₂ O ₃) 4.4 (CaO) 3.6 (SiO ₂) 49.3 (Al ₂ O ₃)	99.7		

て本試験が初期のもので試料電流が不明であり、カーボン蒸着法に注意が払われていないなどの測定条件の不備も 1 因と考えられるが、(Fe, Mn)S および (Fe, Mn)O に Si が検出されることより、本来 2 相共存のものを誤って 1 相として同定したため、いずれも Mn(Fe)-シリケート相を随伴していたと考えるのが妥当であろう。

Table 5. Comparison of theoretical composition and electron-probe analysis of CaO-FeO-Fe₂O₃ samples using PHILIBERT's correction and TONG-THEISEN's correction.

Sample	Theoretical formula	Theoretical composition (wt%)			Electron-probe analysis (wt%)											
					20 KV						30 KV					
					PHILIBERT			TONG-THEISEN			PHILIBERT			TONG-THEISEN		
					Fe	Ca	O	Fe	Ca	Total	Fe	Ca	Total	Fe	Ca	Total
1	FeO	77.73	—	22.27	76.5	—	98.8	79.6	—	101.9	77.9	—	100.2	79.6	—	101.9
3	Fe ₂ O ₃	69.94	—	30.06	70.0	—	100.1	74.5	—	104.6	72.9	—	103.0	74.5	—	104.6
5	3CaO·FeO·7Fe ₂ O ₃	61.70	8.55	29.45	60.1	7.5	97.1	64.3	8.6	102.4	61.8	7.5	98.8	67.2	9.4	106.1
8	4CaO·FeO·4Fe ₂ O ₃	53.76	17.15	29.09	50.7	16.8	96.6	54.8	19.4	103.3	53.8	18.0	100.9	59.5	21.7	110.3
10	2CaO·Fe ₂ O ₃	41.00	30.00	29.00	38.6	28.2	95.8	42.1	31.8	102.9	40.6	27.6	97.2	45.6	32.3	106.9
11	CaO	—	71.47	28.53	—	55.0	83.5	—	64.0	92.5	—	65.0	93.5	—	73.4	101.9

この判定は慣用のブロック試料では不可能で佐々木ら¹⁵⁾の金属薄片による定量法が有力と考えられる。一方抽出介在物のうち INI-5 の明灰色部は Si 約 7% を含む (Fe, Mn)O, 灰色部は 2(Fe, Mn)O·SiO₂ に相当する組成の Fe(Mn)-シリケート, INI-8 の暗灰色部は (Fe, Mn, Ca)O·(Al, Cr)₂O₃ スピネルと判定され, いずれも定量値の総和は 100% にきわめて近い値を示した。

本測定結果は富士製鉄室蘭製鉄所においてスライム法より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ときわめてよい一致を示している。

4. CaO-FeO-Fe₂O₃ 系の定量

自溶性焼結鉱においては, 石灰石配合量の増加にとともに種々の組成のものが出現し, 焼結鉱の品質, とくに被還元性, 強度, 低温における還元粉化現象とその組成および組織との関係について多くの興味もたれている。著者らの研究室においても, 自溶性焼結鉱の性状に関する一連の研究を進めているが¹⁶⁾, CaO-FeO-Fe₂O₃ 系に生成する 3 元系カルシウムフェライトの認定には, 腐食を含めた顕微鏡観察, X線回折などとともに EPM A 分析が有力手段と考えられるので, 主要な 2 元および 3 元カルシウムフェライトを合成し, その定量精度および補正法の検討を行なった。

4.1 試料および測定条件

試料は Table 5 に示す 6 種類で, Fe₂O₃ および Ca 定量の標準とした CaF₂ は天然の鉱石を用いた。FeO は純鉄と Fe₂O₃ (試薬特級) より溶製したもの, CaO は CaCO₃ (試薬特級) よりアセチレン Torch 法で作製した溶解用 CaO りつぽを粉砕したものを用いた。また 2CaO·Fe₂O₃ は前報¹⁶⁾記載のもの, 3 元系カルシウムフェライトは FeO と CaO·Fe₂O₃ を所定組成に配合し, Pt 箔に包み真空封入法 (石英製) により焼成したものを用いた。2CaO·Fe₂O₃, 3CaO·FeO·7Fe₂O₃, 4CaO·FeO·4Fe₂O₃ は化学分析, X線回折, 顕微鏡観察により所定組成をもつきわめて均一な試料であることを確認している。

測定条件は加速電圧, 20, 30kV, X線取出し角, 10° 標準試料, 純鉄および CaF₂, 計数法は純鉄の試料電流 0.0500 μA における定時間法である。

4.2 測定結果および考察

測定結果を Table 5 に示す。定量値は BIRKS の与えた質量吸収係数を用いて PHILIBERT の補正法はいわゆる原子番号効果を含む吸収補正により, TONG-THEISEN の補正法はその著者らの提案した近似式¹⁷⁾によりもとめた。

Table 4 より TONG-THEISEN によりもとめた定量値は高値を示し, とくに 30kV では顕著となる。PHILIBERT による補正値は 20, 30 kV のいずれも良好な値を示し, とくに理論値の酸素濃度を加算した 30 kV の総和は 100% に近い。例外として CaO の低値が指摘されるが, これは試料作製の困難さに由来すると考えられる。

以上の結果から自溶性焼結鉱の出現するカルシウムフェライトの同定はつぎの条件

i) 標準試料として純鉄および CaF₂ を用いる。

ii) k/C と組成の関係は 2 元系カルシウムフェライトでは 2CaO·Fe₂O₃ より Fe₂O₃ 3 元系では CaO·Fe₂O₃ より FeO まで直線で表示されるゆえ, 2CaO·Fe₂O₃ と CaO·Fe₂O₃ を標準試料とする。

iii) 加速電圧 20~30 kV において定量値の加速電圧依存性を検討する。

により ±2% の精度内で可能となる¹⁷⁾

著者らの研究室ではこの結果をさらにほかの 2 元および 3 元系カルシウムフェライトに利用していたと考えている。

5. 結 言

1) EPMA により鉄鉱石類および非金属介在物の定量に関する問題点およびその対策について考察し, 著者らの測定方法を述べた。

2) 現場の主としてリムド鋼の鋼中非金属介在物およびスライム法によつて抽出した非金属介在物の定量を行なった。

3) 自溶性焼結鉱に出現するカルシウムフェライトを ±2% 以内の精度で定量する条件を示した。

文 献

- 1) 三本木, 南部, 大森, 加藤: 選研彙, 19(1963)2, p. 127
- 2) 三本木, 大森, 沢井: 鉄と鋼, 50 (1964) 11, p. 1877
- 3) 三本木, 大森, 沢井: 学振19委-8044, (1966)

- 4) 三本木, 大森: 金属学会会報, 5(1966)2, p. 115
- 5) J. PHILIBERT: X-ray Optics and X-ray Microanalysis, (1963), p. 379
- 6) K. A. RIDAL, T. K. JONES and R. CUMMINS: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 203 (1965), p. 995
- 7) 三本木, 大森: 選研彙, 21 (1965) 2, p. 172
- 8) 郡司, 大久保, 梶井, 徳永: 鉄と鋼, 50 (1964) 3, p. 485
- 9) 沢谷: 製鉄研究, 253 (1965) (印刷中)
三本木, 大森: 選研彙, 22 (1966) 1,
- 11) L. S. BIRKS: Electron Probe Microanalysis, (1963), p. 88
- 12) 森永, 北川, 佐藤, 林, 広谷: 鉄と鋼, 49(1963) 8, p. 1072
- 13) 森永, 大庭, 伊藤: 鉄と鋼, 49 (1963) 11, p. 1663
- 14) 森永, 北川, 佐藤, 泉, 広本: 鉄と鋼, 49(1963) 12, p. 1773
- 15) 佐々木, 草鹿, 浜田, 室田: 鉄と鋼, 51 (1965) 7, p. 1267
- 16) 三本木, 大森, 戸板, 浅田: 鉄と鋼, 50 (1964) 11, p. 1575

(討-15) X線マイクロアナライザーによる鋼中非金属介在物の微細組織の研究

八幡製鉄, 東京研究所

○佐々木稔・高張友夫・浜田広樹

Study on the Microscopic Structures of the Non-Metallic Inclusions in Steel by X-Ray Microanalyser.

Minoru SASAKI, Tomoo TAKAHARI and Hiroki HAMADA.

1. 緒 言

実用鋼中の非金属介在物は、それが鋼塊あるいは圧延材のいずれに存在するものであつても、幾種かの微小な鉱物の共生体をなしているのが普通である。このような微細で複雑な鉱物組織を解明する上で、X線マイクロアナライザーが強力な武器になることは疑いもない。しかしこれを鋼中の非金属介在物に適用する場合には、電子線ビームをあてて生ずる“有効な”X線源の大きさに見あつた均一相部分を、複雑な構造をもつ介在物の中に探し出さなければならないという困難な問題に直面する。これを解決するために、われわれは介在物を含む鋼材試料の研磨薄片を作つて鉱物顕微鏡で観察し、構成鉱物のひとつひとつについて適当な大きさをもつ均一相部を選定したあと分析する方法を試みているが、この方法をリムド鋼塊中の複雑な介在物の鉱物組織の研究に適用して非常によい結果を得ることができた。

しかしながら、介在物によつては分析するのに適当な均一相部分がまったくなかつたりするので、不均一相部

Table 1. Chemical composition of ingot samples.

Sample	C	Mn	S	O	P
I	0.085	0.42	0.016	0.043	0.018
II	0.060	0.32	0.017	0.013	0.075

をやむを得ず分析する場合がある。X線マイクロアナライザーによる不均一相部の分析は原理的には不可能であるが数多くの例について検討する中で、不均一相部を構成する鉱物粒子がある程度以上に小さければ、均一相を分析したのとまったく同様の良好な定量値が得られることがわかつた。

ここでは以上の問題につき、リムド鋼塊中の代表的な介在物の鉱物組織を明らかにする中で、あわせ述べることにしたい。

2. 実験方法

2.1 供試材および介在物試料の研磨薄片

介在物試料は、Table 1 に示すような化学組成をもつ12 t 大型鋼塊のコア部から切り出したものである。

この切り出し材から、さらに面積約1 cm²、厚さ1 mm程度の板状片を数枚切り取り、この片面を鏡面に仕上げたあと接着剤を使つてスライドガラスに貼りあわせ、エメリー紙で研磨して薄くし、最後にパフ仕上げして研磨薄片とした。薄片の厚さは10~13 μである。この薄片中の介在物は鉱物顕微鏡を使つて反射および透過の観察を行なつた。

2.2 X線マイクロアナライザーによる分析

研磨薄片はカーボン蒸着し、そのまま分析試料とした。電子線の加速電圧は、Mn と Fe では30 kV、S以下の軽い元素では15 kVとした。観測値の吸収補正はPHILIBERTの式、蛍光励起効果補正はModified Castaingの式²⁾によつた。

3. 実験結果および考察

以下に二つの鋼塊コア部で見られた代表的な4種の介在物をあげてその鉱物組織およびその組織の形成過程を明らかにするとともに、X線マイクロアナライザー適用上の問題点について考察を加えることにしたい。なお定量の結果は、一括してTable 2 に示した。

3.1 介在物A

Photo. 1 にこれを示したが、この種の介在物はリムド鋼中でもつとも数多くみられるものである。反射では球形に近い灰色の鉱物と、その間隙を埋めて存在する微粒凝集部が見られるが、この微粒は大きさが1 μ前後で2種以上の鉱物からなるものと観察された。透過光では前者は澄んだ黄色、後者は赤く濁つた帯黄色である。しかも後者には小豆状の暗赤色鉱物(Photo. 1-b)と、柱状で複屈折率の高い結晶(Photo. 1-c)が内包されている。

さてX線マイクロアナライザーによる分析結果をみると、灰色鉱物および微粒凝集部(暗赤色鉱物と柱状結晶を内包する場所は避けて分析した)はともに合計値が100%に近く、定量性は良好である。後者が2種以上の鉱物からなる不均一相であるにもかかわらずこのようによい定量値が得られるのは、構成鉱物粒子のどれもが1 μ前後の微粒であつて均一相に近いと考えられる。

以上の結果からこの介在物の鉱物組織の形成過程は、