

- 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 cm<sup>2</sup>、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 30kV、S 以下の軽い元素では 15kV 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<sup>2)</sup>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、

Table 2. Results of X-ray microanalysis of the inclusions.

Inclusion	Ingot No.	Analysed part (homogeneity)	As oxide and sulphur					
			MnO	FeO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	S	Sum*
A	I	Gray (hom.)	77	24	Nil	Nil	Nil	101
		Fine aggregate (inhom.)	76	11	Nil	13	1.0	101
B	II	Fine aggregate (inhom.)	72	13	3.8	7.8	1.8	98
C	II	Dark gray (hom.?)	65	20	2.4	17	Nil	104
		Gray (hom.?)	68	25	Trace	Nil	1.5	94
D	I	Aggregate (inhom.)	60	16	4.3	12	1.0	93
		Aggregate (dark gray, inhom.)	56	14	11	10	Nil	91
		Aggregate (gray, inhom.)	58	16	8.2	Nil	12	88

\* Sum = Oxide(%) + (As - Ao) / As · Sulphur(%) A: atomic weight



a : Reflection b : Transmission c : Transmission, (crossed nicols), Matrix : metal

Photo. 1. Inclusion A. (Ingot I)

x 800 (4/7)

この不均一相の定量結果は、合計値が 98% ときわめて良好である。この場合も介在物 A の共晶部と同じく構成粒子がいずれも微小で一様に混在しているために、よい結果が得られたものと思われる。

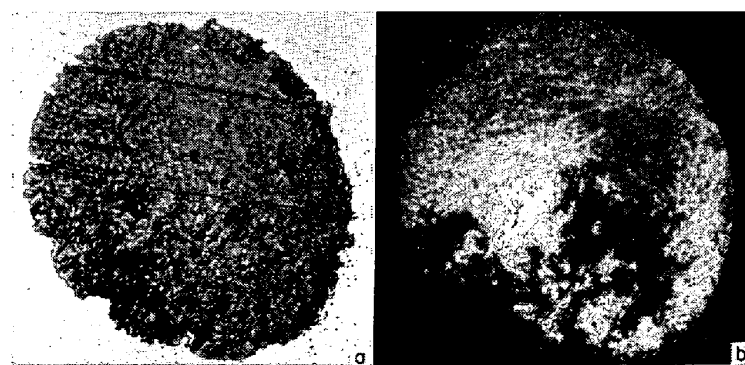
この介在物は (Mn, Fe)O を主体とし、若干の

Spessartite  $3(\text{Mn, Fe})\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$  と少量の (Mn, Fe)S および Tephroite が微細に共存するもので、ほとんど共晶に近い組織と考えられる。

### 3.3 介在物 C

Photo. 3-a でみられるように、 $10\mu$  位の自形の灰色鉱物の粒子が介在物の外殻を形成し、その内側に比較的大きな暗灰色鉱物粒子があつて、最後に中央に各種鉱物の  $2\sim 3\mu$  の微粒が凝集している。透過光で観察すると、灰色鉱物は黄色透明であるが、多くの場所で赤味をおびているので大部分の粒子は暗赤鉱物(硫化物)で包まれていると推定される。一方暗灰色鉱物はすぐ下側に黄色透明鉱物があつて、十分な厚みをもっている部分の大きさは数  $\mu$  程度にすぎないことがわかつた。なおこの鉱物は直交ニコル下で明色を呈するので、複屈折率の大きな鉱物である。

まず暗灰色粒子の分析結果を見てみると、合計値は 104% であるから、定量性は悪くないように思われよう。しかし上述の光学的性質から考えてこの鉱物は Tephroite であり、 $\text{MnO} + \text{FeO} = 71\%$ 、 $\text{SiO}_2 = 27\%$  でなければならない。ところが測定値はそれぞれ 80%、17% であるから、これは真の組成を示すものではない。この原因は Mn と Fe の分析が裏側の (Mn, Fe)O に相当にかけて行なわれたこと、および Si の場合は励起範囲が浅いために (Mn, Fe)O にあまりかからなかつたことにあると思われる。このように、分析される元素によつて有効 X 線源の深さが違うために、不均一相を定量しても見掛け



a : Reflection b : Transmission, Matrix : metal

Photo. 2. Inclusion B. (Ingot II)

x 800

つぎのように推定される。すなわちこの介在物のもとの融液からまず多量の (Mn, Fe)O が晶出し、ついで少数の (Mn, Fe)S (暗赤色鉱物) と Tephroite  $2(\text{Mn, Fe})\text{O} \cdot \text{SiO}_2$  (柱状結晶) を晶出して、最後にこれら 3 種の鉱物からなる共晶部(微粒凝集部)が形成されたものである。

介在物介在物表面には研磨疵と脱落穴が残っているが反射(Photo. 2-a)で微粒の明灰色粒子と暗灰色粒子が一様に混在しているのがわかる。透過では帯黄色を呈する地の中に  $1\mu$  以下の暗赤色粒子(Photo. 2-b では暗色粒子)が細かく一様に混在しているのが見られる。直交ニコル下では光学異方の微結晶が少数認められた。

上 100% に近い値が得られることがある。つぎに灰色鉱物であるが、(Mn, Fe)O であるにもかかわらず S が分析され、しかも合計値は 94% とあまりよい結果ではない。これも裏側の (Mn, Fe)S にかけて分析されたためと考えられる。最後に微粒凝

集部は、分析の際に観測値は一つひとついちじるしくばらついたが、一応数個所の値を平均したものを補正した。合計値は 93% にすぎず、この 2 ~ 3  $\mu$  の微粒からなる不均一相は定量不能であることを示している。

この介在物の鉱物組織の形成過程は、介在物融液から初晶として (Mn, Fe)O が周囲の地鉄に沿って晶出したあと、(Mn, Fe)S および少量の  $Al_2O_3$  を含む Tephroite を晶出し、最後に介在物の中央でこれら 3 種の鉱物の共晶ができたものと考えられる。

#### 3-4 介在物 D

この介在物はきわめて複雑な組織を示している (Photo. 4) が、ここでは暗灰色鉱物を主体とする微粒凝集部と灰色鉱物を主体とする微粒凝集部に着目して検討した。透過光で観察すると後者には一様に暗赤色鉱物 (硫化物) が混在しているが、前者にはそれが見られない。なお光学異方の結晶は介在物中で認められなかった。

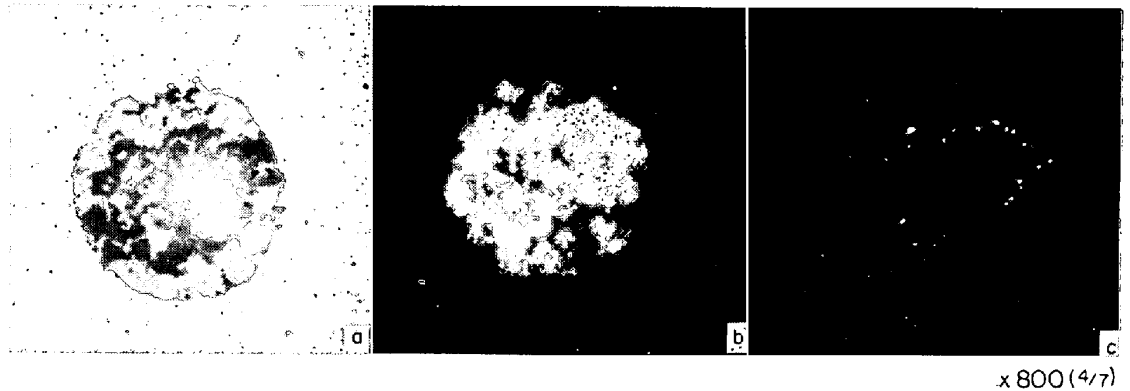
分析の結果を見ると、数  $\mu$  前後の微粒からなる不均一相であるために定量性は悪く、合計値はそれぞれ 91%、88% にすぎない。しかしこれをもとにして、この凝集部の構成鉱物は次のように推定することができる。すなわち暗灰色鉱物を主体とする部分は多量の Spessartite と若干量の (Mn, Fe)O および Galaxite (Mn, Fe)O ·  $Al_2O_3$  からなり、灰色鉱物を主体とする部分は (Mn, Fe)O が多く、さらに (Mn, Fe)S および Galaxite を相当量含むものである。

#### 4. 結 言

大型リムド鋼塊コア部の代表的ないくつかの非金属介在物について、X線マイクロアナライザーと鋼材の研磨薄片を併用して調べることにより、その微細な鉱物組織を正確に決定することができた。同時にこの中で、X線マイクロアナライザーで介在物の各構成鉱物を定量分析する際にはかならず不均一相部分を正しく選定しなければならないこと、しかし不均一相であつてもほぼ 1  $\mu$  以下の微粒凝集体であれば良好な定量結果が得られることを明らかにした。

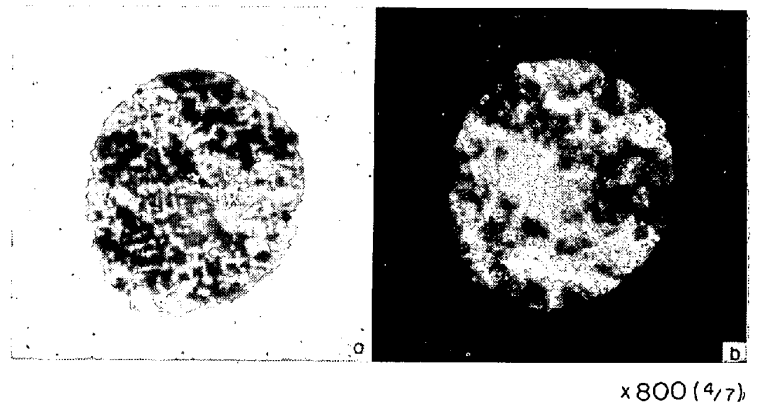
#### 文 献

- 1) M. SASAKI, et al.: Tetsuto-Hagané Overseas, 5 (1965), p. 324



a : Reflection b : Transmission c : Transmission (crossed nicols), Matrix : metal

Photo. 3. Inclusion C. (Ingot II)



a : Reflection b : Transmission, Matrix : metal

Photo. 4. Inclusion D. (Ingot I)

2) 沢谷: 製鉄研究 No. 254 (1966. 3) に掲載予定

#### (討-16) 鋼から抽出した微小相の X 線マイクロアナライザーによる分析

大同製鋼, 中央研究所

○吉田鎮雄・野崎善蔵・工博 梶山太郎  
工博 加藤剛志・渡辺敏幸

Analysis of Minor Constitutes Isolated from Steel by Electron Probe Microanalyzer.

Shizuo YOSHIDA, Zenzo NOZAKI,  
Dr. Tarō SUGIYAMA, Dr. Gōshi KATŌ  
and Toshiyuki WATANABE.

#### 1. ま え が き

鋼中に析出した第 2 相や非金属介在物などの微小相を鋼から分離する方法としては化学的、電気化学的方法、ジャックハンマーによる機械的方法、あるいはエクストラクションレプリカ法などが考えられる。

これらの方法を利用して鋼から分離された抽出物について、その相、結晶構造などの調査は電子回折、X線回折などにより行なわれるが、組成分析についてはいろいろと問題がある。まず化学分析では広い範囲の元素分析に対しては一般に量的に抽出物が不足することが多く、十分な調査を行なうことがむずかしい上に、第 2 相や介