

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 μ 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。

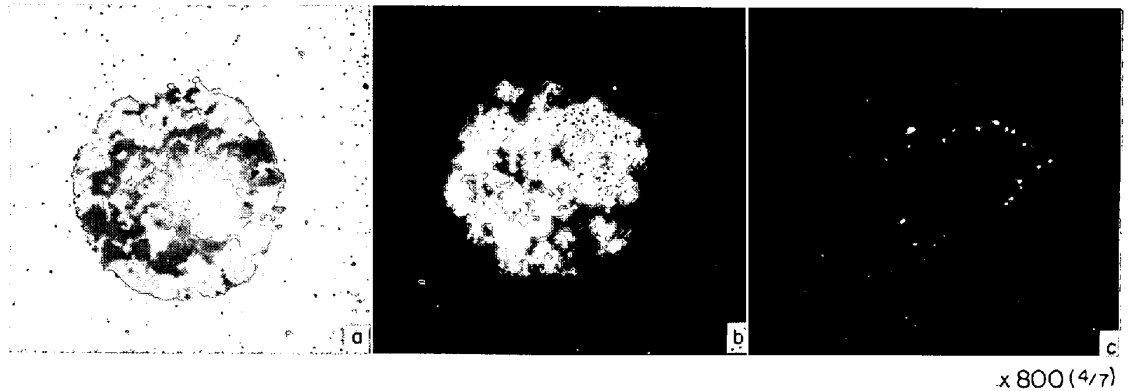
分析の結果を見ると、数 μ 前後の微粒からなる不均一相であるために定量性は悪く、合計値はそれぞれ 91%、88% にすぎない。しかしこれをもとにして、この凝集部の構成鉱物は次のように推定することができる。すなわち暗灰色鉱物を主体とする部分は多量の Spessartite と若干量の (Mn, Fe)O および Galaxite (Mn, Fe)O · Al_2O_3 からなり、灰色鉱物を主体とする部分は (Mn, Fe)O が多く、さらに (Mn, Fe)S および Galaxite を相当量含むものである。

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にはかならず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 μ 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。

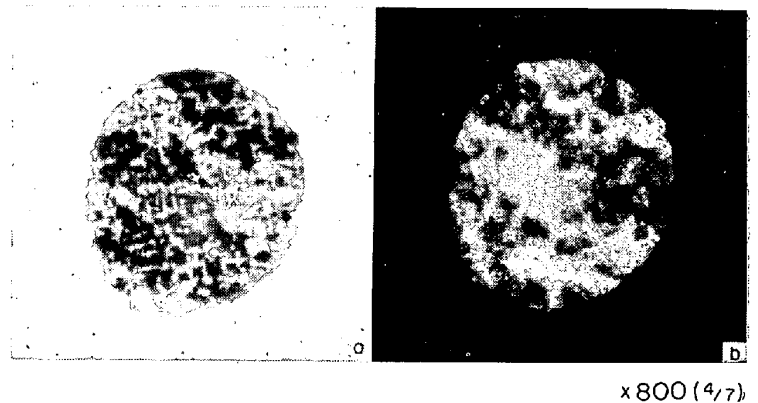
文 献

- 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

在物の多くのものを集めた平均値を求めることになり、顕微鏡下の個々のものの分析はよほど大きなものでない限り不可能である。

つぎに分光分析はなかなかすぐれた方法であり、幅ひろく各種元素の定性的確認と微量の定量分析が可能であるが、元素の種類として S, P, C, N, O などは検出できない。これに対して X 線マイクロアナライザーは分光分析で検出できない S, P, C, N, O などの元素の検出が可能であるのみならず、微量の定量分析にも大きな威力を発揮する。

そこでわれわれは鋼からの抽出物の X 線マイクロアナライザーによる分析の応用の第 1 として、鋼中に分散する極微細な大きさをもつ微小相の分析をとり上げた。

すなわち鉄鋼組織の電子顕微鏡の研究において、非常に微細な析出相のエクストラクションレプリカ法による相の抽出に際して、電子回折による結晶構造の同定と併せて、X 線マイクロアナライザーによる相組成の分析を試みて有力な情報を得ることができた。この際、相の抽出には機械的方法であるジャックハンマーによる抽出法も利用できる。

応用の第 2 として、微小相の存在元素の確認という、主として定性分析的な利用を行なった。これにより、抽出物中の主成分元素のほかに微量不純物の存在が把握でき、抽出物のあとの処理に有効な情報をもたらすことができた。以上のごとく鋼からの微量の抽出物の X 線マイクロアナライザーによる分析について実験を進め、興味ある結果を得たので、X 線マイクロアナライザーの鉄鋼への応用の一つとして報告する。

2. 鋼中に分散する微小相の分析

析出硬化鋼の析出相の同定に関連して、エクストラクションレプリカによる抽出物の分析について述べる。

2.1 目的

電子顕微鏡用エクストラクションレプリカを使って鋼中に分散した微小析出相を抽出し、それについて相組成を分析する。

2.2 実験方法

まず、普通のカーボンエクストラクションレプリカ法により、析出相をカーボン膜に抽出した。このエクストラクションレプリカの厚みは $100\sim 200\text{\AA}$ と考えられ、分散した析出相の量からみて 1 枚のみでは X 線マイクロアナライザーによる元素の検出はむづかしいと考えられる。そのため導電性のある金属（今回の実験では純コバルトを使用）の上に抽出したレプリカを適当な大きさに切つて、10 数枚重ねてはりあわせ、X 線マイクロアナライザーにより定性分析を行なった。

2.3 実験結果

実験に供した試料は低 C-Cu-Ni-Al-Mn 系の時効硬化鋼を 525°C で 25hr 時効処理したものを電子顕微鏡で観察のため、析出相をエクストラクションレプリカ法でとつたものである。2 段レプリカ法による析出相の模様を Photo. 1 に、またこれをカーボンエクストラクションレプリカ法で抽出したものの写真を Photo. 2 に示す。写真にみられるように個々の析出相の大きさは $0.05\sim 0.1\mu$ 程度のきわめて小さいものである。この型の鋼における硬化相と考えられるものは ϵ 相、および α'

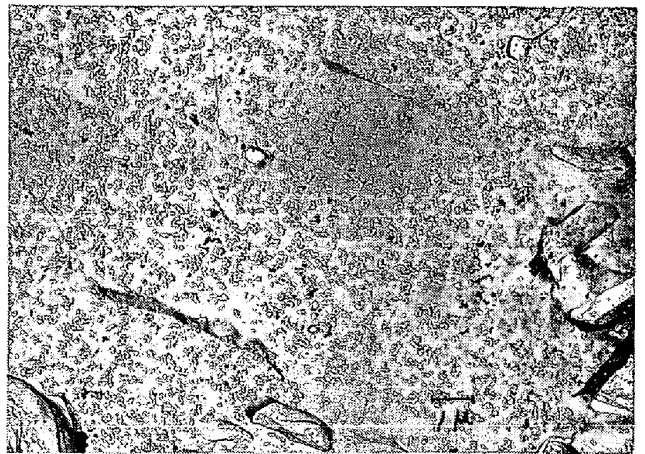


Photo. 1. Electron-micrograph of precipitates by replica method.

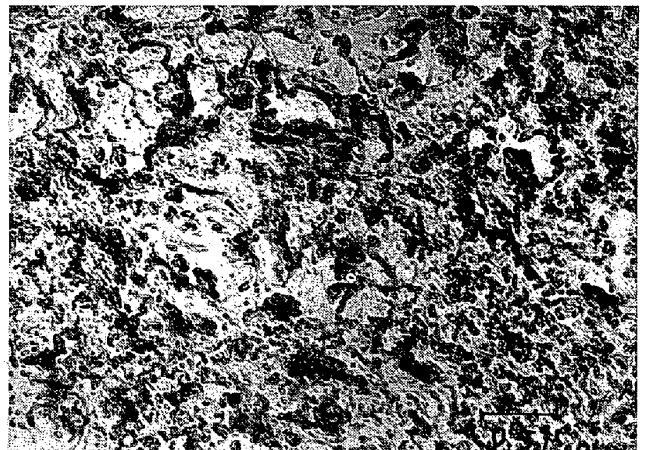


Photo. 2. Electron-micrograph of precipitates by carbon extraction replica.

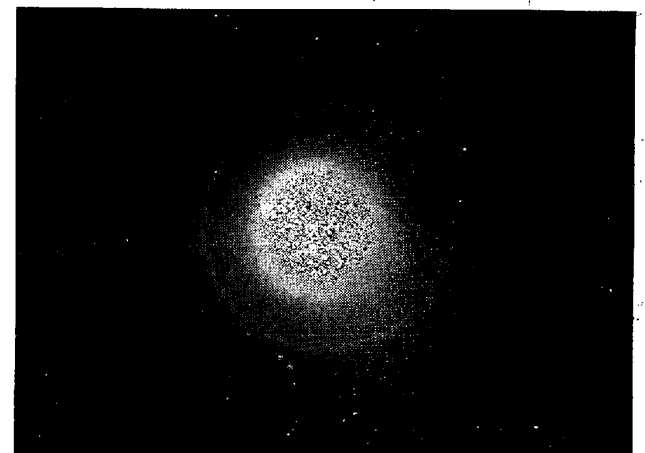


Photo. 3. Electron diffraction pattern for the carbon extraction replica.

相であるが、上記カーボンエクストラクションレプリカ試料を電子回折したところ、Photo. 3のごとく ϵ 相 (F·C·C系の Cu 相) が同定された。これを上述の方法で X 線マイクロアナライザーで調べたところ、Fig. 1のごとく Cu のほかに Ni と Fe が検出され、 ϵ 相は F·C·C系 Cu 相に Ni と Fe などが固溶していることが確認できた。

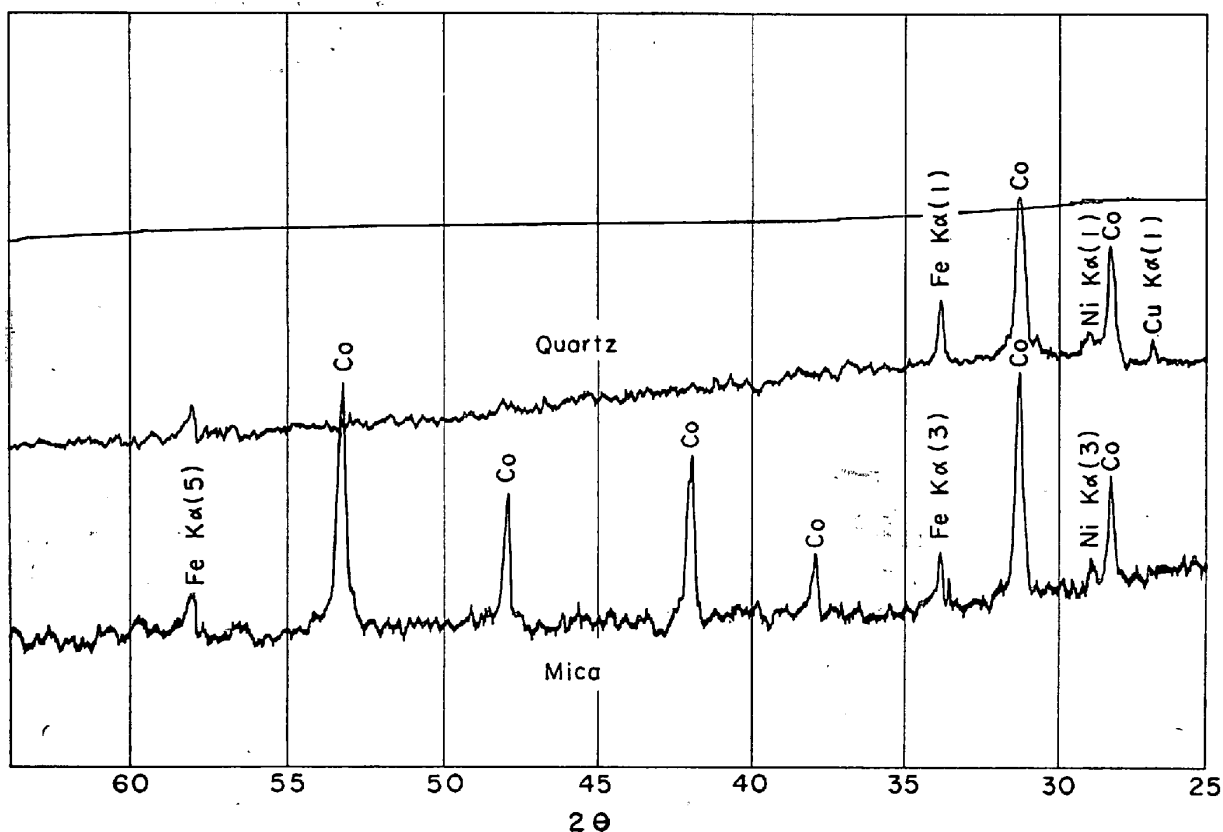


Fig. 1. Electron-probe microanalysis of extraction replica from PH-steel in aged condition at 525°C for 25hr.

3. 鋼から化学的に抽出したものの分析

3.1 目的

ステンレス (SUS 27) 中の酸化物を定量分析するため、まず酸化物を臭素メタノールで鋼から抽出する。ところが酸化物に硫化物などの不純物が共存してくる心配がある。そのため、酸化物の組成分析の前にこの不純物を取りのぞく必要がある。

そこで臭素メタノールで分離抽出したものに何が含まれているかを X線マイクロアナライザーでチェックし、あとの処理の方針決定の資料とする。

3.2 実験方法

試料のステンレス鋼を臭素メタノールで溶解し、残留物を十分に洗滌後、これを純 Cu のブロックの上に散布して乾燥させる。そのまま、X線マイクロアナライザーにより、電子線を照射して定量分析を行なう。

3.3 実験結果

ステンレス鋼から臭素メタノール抽出した残留物の分析結果は Table 1 のごとくであり、つぎのようなことがわかった。

1) 定量の主目的とする酸化物以外に硫化物はほとんど存在しないことがわかった。つまり、硫化物は臭素メタノールで分解したと考えられる。

2) 不純物としての P (燐化物) もほとんど存在しないと考えられる。

3) 定量の目的とする酸化物としては Fe, Cr, Mn, Si, Ti のほか Ca の酸化物の存在が予想される。

4. むすび

一般に鋼中微小相の分析を非破壊で行なうところに X

Table 1. Elements in the isolated residue by Br-methanol solution.

	Fe	Cr	Mn	Ti	Si	Ca	S	P
A	●●	●●●	●●	—	●	—	—	—
B	●●●	●●●	●●●	●	—	●	—	—
C	●●●	●●●	●●	●●	—	●●	—	—

Remarks: Numbers of ● indicates the intensity ratio of characteristic Xray, and — indicates negligible esmall.

線マイクロアナライザーの特徴があるが、本報のように一度、鋼から抽出したものについての分析でもその対象が微小のゆえに X線マイクロアナライザーでも非破壊状態ではとり扱いにくいような場合には適当な方法によりいつたん鋼から抽出してから集合させたものについて、X線マイクロアナライザー分析を応用することは X線マイクロアナライザーの発展的利用の一つと考えられる。

また抽出物の X線マイクロアナライザーによる定性的元素分析は検出元素の種類、検出感度などについて分光分析とその長短を相補つて意義がある。これらの手段、方法については今後なお検討すべき点もあるがひろく応用の道を考えてゆきたい。

文 献

- 1) 梶山, 加藤, 柳田: 学振19委, 7889