

Fig. 4. Result of Fourier analysis.

### 3-4 7 mm厚板におけるマイクロ偏析および熱処理によるマイクロ偏析の変化

7 mm 厚板におけるマイクロ偏析状況および熱処理によるマイクロ偏析の変化を Fig. 3 に示す。表面部のマイクロ偏析は非常に小さく、鋼塊底部側のスラブ試料と同じ傾向を示している。これに対して中心部のマイクロ偏析は 1100°C-30 min および 2hr の熱処理後も残留している。板厚中心部の Mn のマイクロ偏析についてフーリエ解析した結果を Fig. 4 に示すが、周期 50 $\mu$  以下の偏析成分は急激に減少するが、周期 50 $\mu$  以上の偏析成分はほとんど変化しないことが認められた。

### 4. 結 言

ステンレスのマイクロ偏析を X線マイクロアナライザーによつて調査した結果、次のような点が明らかとなつた。

(1) 各合金元素は一般に相似の濃度分布を示すが、オーステナイト生成元素とフェライト生成元素で全く逆の濃度分布を示す領域が認められた。

(2)  $\delta$ -フェライトは Cr および Mo 濃度の高い部分の中にとめられた。

(3) ミクロ偏析の大きさは Mo, Mn, Ni, Cr の順に減少するが、Cr, Mn, Ni のマイクロ偏析は低合金鋼に比べて小であつた。

(4) ミクロ偏析の大きさおよび周期は各位置の凝固速度に依存すると考えられ、表面部は相対的に小である。

(5) 7 mm 厚板の板厚中心部では 110°C-30 min および 2hr の熱処理によつて周期 50 $\mu$  以下の偏析成分は減少するが、周期 50 $\mu$  以上の偏析成分はなお残留する。

### 文 献

- 1) M. C. FLEMINGS: Mod. Castings, 46 (1964) 7, p. 353
- 2) T. Z. KATTAMIS and M. C. FLEMINGS: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 233 (1965) 5, p. 992

## (討-19) マイクロアナライザーによる鉄鋼中の軽元素分析

住友金属工業，中央技術研究所

理博○白岩俊男・藤野允克

Analysis of Light Elements in Steel by Electron Probe Microanalyser.

Dr. Toshio SHIRAIWA and Nobukatsu FUJINO.

### 1. 諸 言

最近のマイクロアナライザーは装置的な開発が進んだことにより、従来困難とされていたいわゆる超軟 X線領域の検出が可能となり、とくに鉄鋼研究において問題となる酸素、窒素、炭素に対してかなり高い検出感度が得られるようになったので、鉄鋼中の析出物、介在物、表面層などの軽元素分析の例について定性的な電子線走査像を報告したり。

今回の報告は炭素、窒素、酸素の定量分析についての結果を例をあげて報告する。

### 2. 測定装置

使用した装置\*は軽元素用の分光器として 4 インチのローランド径をもつ KAP およびステアリン酸鉛を分光結晶として有するものであり、KAP では 6.7~24.8Å, ステアリン酸鉛では 25.0~93.0Å, 元素にすればそれぞれアルミニウムより酸素までおよび窒素よりホウ素までが分析される。検出器はガスフロー比例計数管を使用した。この計数管の窓は 2000Å のニトロセルローズを使用したものである。記録方式は増巾は比例増巾を行なつたのち波高選別器を併用して、スケータまたはレコーダー記録を行なつた。

本装置を用いて著者の得た軽元素についての測定強度例を Table 1 に示す。

鉄鋼研究上の用途として炭化物、窒化物、酸化物の判定を行なう定性分析では上記の強度は十分であり、走査線像を得ることは可能である。さらに炭素および窒素については十分な計数があり、ごくわずかの組成でも分析され、かつ定量分析が可能と考えられる。酸素については本装置では酸素分析の場合 KAP 結晶が X線源より離れた位置にくる関係上、強度が得られないが、酸化物自身の酸素量が多いため分析は容易である。

### 3. 炭素の定量分析

マイクロアナライザーによつて炭素を分析する場合に

注)\* 島津-ARL, EMX-1 型

Table 1. X-ray intensities of ultra soft X-ray region.

Material	Characteristic X-rays (Wavelength (Å))	Analysing crystal	Observed intensity (cps/0.1 μA)
Graphite	CK α (44.7)	Barium stearate*	6000~4000
Boron nitride	NK α (31.6)	Barium stearate*	1700~ 900
Alumina	OK α (23.6)	KAP**	150~ 100

\* Built-up film on alumium \*\* Pottasium acid phthalate

もつとも考慮せねばならない点はコンタミネーションによる CK<sub>α</sub> 強度の増加である。コンタミネーションの量は装置、試料電流、真空度によつて定まり、また時間に比例して増加することが報告されている<sup>2)</sup>。実験に際して真空度および試料電流を一定に保つことは容易であるので、材料中の炭素自身の影響について検討を行なつた。測定の方法としては、加速電圧 20kV、試料電流 0.26 μA の一定条件で純鉄、0.41% C、0.73% C の炭素量の異なる材料を用い、同一個所を連続照射しながら CK<sub>α</sub> を照射開始より 1 min 間隔で連続 10 sec ずつ測定した。真空度は一定で  $3.5 \times 10^{-5}$  mmHg である。結果は Fig. 1 に図示するが、縦軸は 10 sec 間のカウント数の総計であり、横軸は測定を開始した時間を示している。Fig. 1 より明らかなごとく、コンタミネーションの影響は材料の炭素量に関係せず、時間に比例して一定量である。したがつて炭素の定量を行なう場合には一個一個の試料について照射条件、測定条件を一定にした上で行なう必要がある、これによつて定量は可能である。今回の実験においては、CK<sub>α</sub> を定量するときには、電子ビームを試料に照射すると同時に計数を開始し 10 sec 間の定時間計数値を得る方法である。分析試料は Table 2 に示す組成のそのでありすべて 1000°C より水焼入してある。このようにして得た検量線を Fig. 2 に示す。横軸は炭素量、縦軸は 10 sec 間の CK<sub>α</sub> のカウント数の和を 0.1

μA についてのカウント数で表したものである。

炭素量を定量することが可能になつたので、従来より通説となつている燐の偏析部に炭素が存在せぬという現象を定量的に確認することが可能となつた。これを実験するために P を 0.20% 含む材料を用いて実験を行なつた。この材料を炉冷したものについてはパーライトとフェライトとの明瞭な縞状の偏析を示し、フェライト部に燐が偏析していることを確認した。さらにこの材料を 1000°C で 30 min 保持した上水焼入することによつてマルテンサイト組織を生じた試料では、燐の多い部分と

Table 2. Chemical compositions of the analysed steels quenched from 1000°C.

No.	C	Si	Mn	P	S	Cu	Cr
1	0.73	0.30	0.65	0.020	0.014	0.08	0.05
2	0.49	0.32	0.61	0.021	0.020	0.08	0.06
3	0.41	0.24	0.51	0.018	0.018	0.06	0.05
4	0.35	0.31	0.63	0.021	0.020	0.09	0.04
5	0.29	0.19	0.42	0.014	0.021	0.10	0.02
6	0.21	0.02	0.35	0.016	0.020	0.10	0.02
7	0.001	<0.01	<0.01	0.002	0.002	<0.01	<0.01

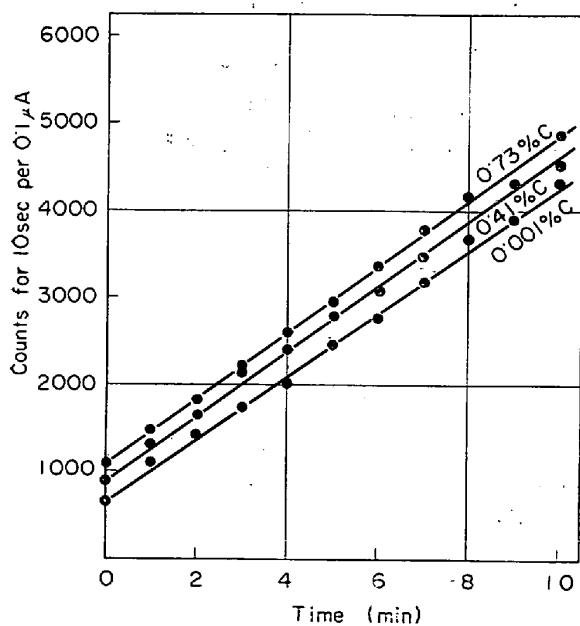


Fig. 1. Influence of contamination on CK<sub>α</sub>. Accelerated voltage 15kV, sample current 0.25 μA, pressure  $3.5 \times 10^{-5}$  mmHg.

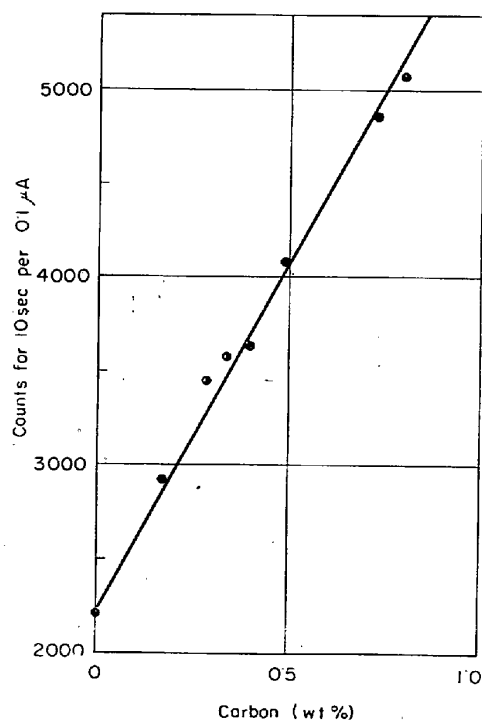


Fig. 2. Relation between carbon contents and CK<sub>α</sub>, accelerated voltage 15kV, sample current 0.26 μA.

Table 3. Chemical compositions of the nitriding layer.

Mark	C	Si	Mn	Cu	Ni	Cr	Mo	Others	N
A	0.004	0.32	0.50	0.13		0.88	0.38		0.54
B	0.004	0.43	0.49	0.12		2.14	0.90		1.05
C	0.003	0.44	0.45	0.11		4.85	0.54		1.57
D	0.004	0.60	0.50	0.12		8.82	0.93		2.78
E	0.003	0.32	0.53	0.12	3.76				0.29
F	0.005	0.33	0.42	0.42	0.40	0.79			0.50
G	0.008	0.42	0.52	0.10		1.05	1.02	Nb 0.82	0.65
H	0.13	0.49	0.61	0.11		1.17	1.03	Ti 0.57	0.74
I	0.15	0.41	0.47	0.10		1.05	1.05	V 0.41	0.74

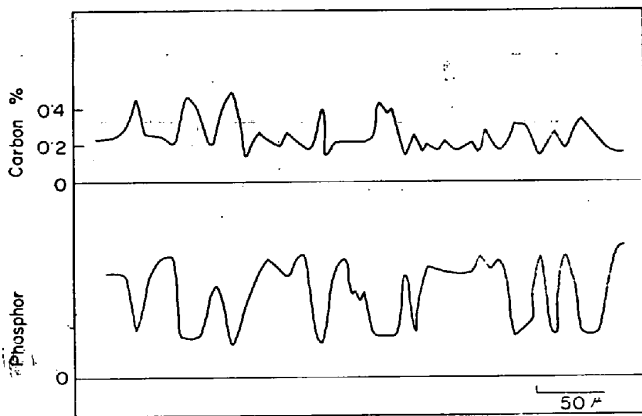


Fig. 3. Segregation of carbon and phosphorus in steel.

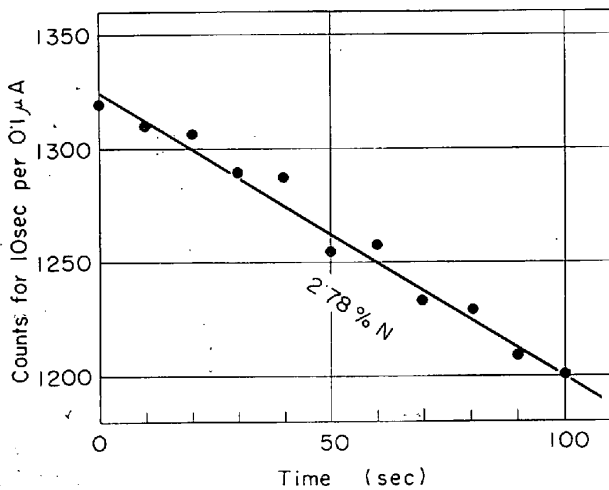


Fig. 4. Influence of contamination on  $NK\alpha$ . Accelerated voltage 15kV, sample current  $0.25\mu A$ .

炭素の少ない部分との対応が示された。この結果を Fig. 3 に示す。

#### 4. 窒素の定量分析

窒素をマイクロアナライザーによつて定量分析するための検量線を作成するための試料群は、炭素の場合のごとき適当なものを作製することが困難であるため、窒化試験に使用した材料の窒化層を利用することにした。この窒化層の分析値を Table 3 に示す。これらの材料中で窒素はいずれも窒化物として析出しており、マルテン

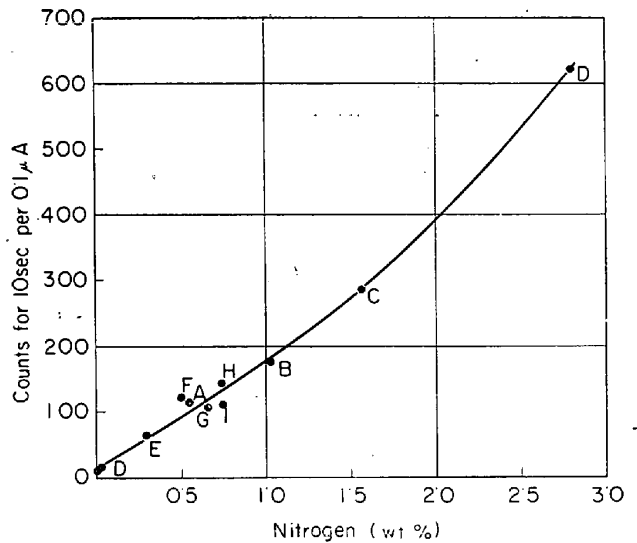


Fig. 5. Relation between nitrogen contents and  $NK\alpha$  intensities deducted each background counts. Accelerated voltage 15kV, sample current  $0.26\mu A$ .

サイトあるいは固溶の場合と異なり、厳密な意味での均質な状態ではない。しかしながらこの析出物を電子顕微鏡によつて観察した結果、きわめて微細であり、マイクロアナライザーでは分離して分析はできず平均的な分析となるものである。しかし、真に固溶したものの分析とは異なることは予想される。

この実験についてもコンタミネーションによる影響を知るため、炭素の場合と同様の実験を行なつた。この結果を Fig. 4 に示す。影響はあまり大ではないが、測定に対する影響を避けるために電子ビーム照射と同時に 10 sec 間の定時間計数を行なうことにした。この方式で Table 3 に示された試料の  $NK\alpha$  を測定した結果を Fig. 5 に示す。縦軸はバックグラウンドを除いたあとの値を 10sec 間のカウント数を  $0.1\mu A$  あたりで示したものである。なおこれらの試料はバックグラウンド自身が材料によつて異なっており、それぞれの試料について  $NK\alpha$  のピーク位置とピーク近傍とについて測定を行なつた。この原因については目下検討中である。Fig. 5 はバックグラウンドは除いてある。この検量線を用いてタフトライズドした鋼の窒化層の窒素量を定量した結果を Fig. 6 に示す。

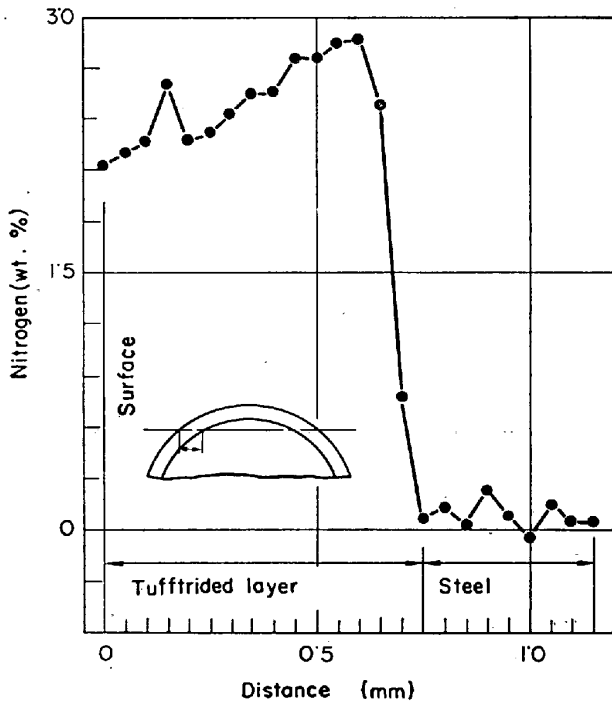


Fig. 6. Nitrogen distribution in the nitriding layer of Tufftrided steel.

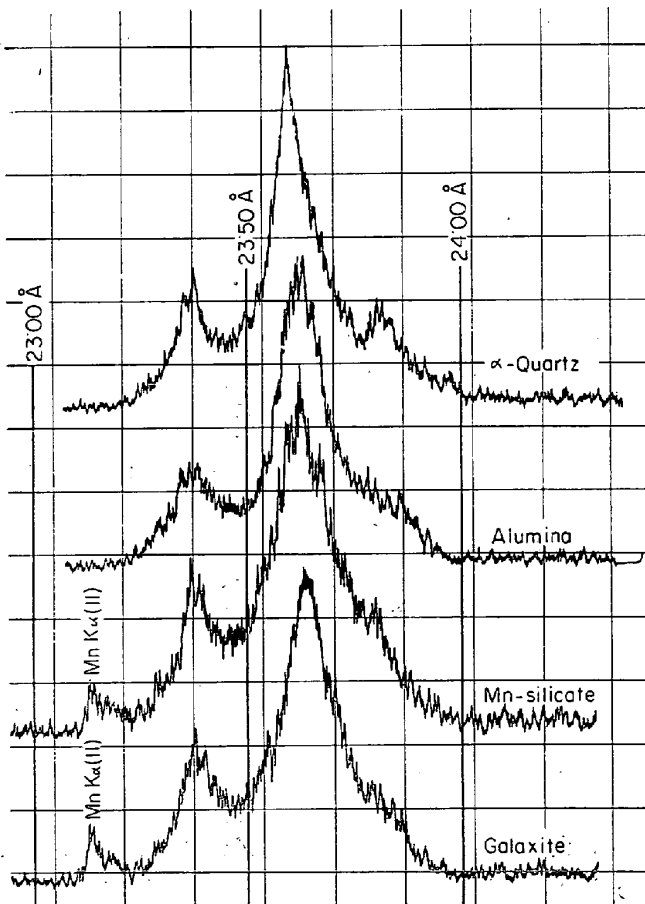


Fig. 7. Profiles of  $OK\alpha$  X-ray lines.

5. 酸素の分析

微量酸素の分析は強度上困難が予想されるので各種酸化物についての定量を試みたが、すでに一部報告されて

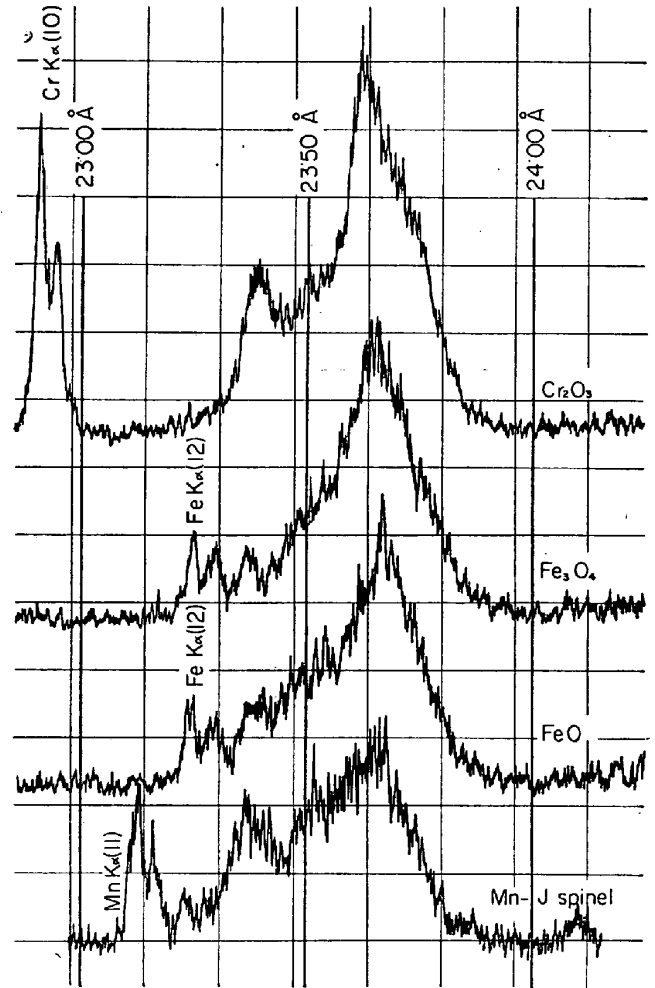


Fig. 8. Profiles of  $OK\alpha$  X-ray lines.

いるように<sup>3)</sup>  $OK\alpha$  のプロファイルの異なること、補正の問題などによって広範囲にわたる定量には至っていない。

Fig. 7 に水晶 ( $SiO_2$ )、アルミナ ( $\alpha-Al_2O_3$ )、マンガンシリケート、ガラクサイト ( $MnO \cdot Al_2O_3$ )、Fig. 8 に酸化クロム ( $Cr_2O_3$ )、マグネタイト ( $Fe_3O_4$ )、ヴィスタイト ( $FeO$ )、マンガンヴァナヂェンスピネル ( $(Mn, V)_3O_4$ ) の  $OK\alpha$  のプロファイルを示す。

6. 結 言

マイクロアナライザーを使用して鉄鋼中の炭素、窒素、酸素の定量分析を試み、炭素についてはマルテンサイト中の 0.8% までについてほぼ直線の検量線を得た。これを用いて、マルテンサイト中の燐の偏析部における炭素の偏析を定量的に知ることができた。窒素については窒化層の窒素量を 2.78% まで測定し検量線を求めることができた。酸素については広範囲に対する定量には至っていない。

文 献

- 1) 白岩, 藤野: 日本金属学会, 昭和40年度秋期大会講演
- 2) 萱島, 伊達, 副島: 応用物理学会第26回講演
- 3) 鎌田, 宇井: X線マイクロアナライザー研究会  
若林, 副島: 第13回応用物理学関係連合講演会