

X線マイクロアナライザーによる鋼中

70593

マルテンサイト相の炭素分析法*

佐々木 稔**・鈴木 堅市**・神森 大彦***

Analytical Method of Carbon in Martensite in Steel
with X-Ray Microanalyzer

Minoru SASAKI, Kenichi SUZUKI, and Ohiko KAMMORI

Synopsis:

Analytical conditions and data treatment method for determining carbon content in martensite in low carbon steel were investigated by using an X-ray microanalyzer. The results were summarized as follows:

1) The influence of polishing method on the X-ray intensity of C $K\alpha$ line was eliminated by careful buffing at finish polishing. In the analysis of martensite phase revealed by etching, abnormal high carbon value was obtained owing to the accelerated carbon deposition on the sample surface. The position of analyzed phase was required to be directed by microvickers indentions.

2) Almost of the coarse grained martensite phase in the steel with 0.1% C contained 0.4~0.5% C. The phase containing 0.2~0.3% C were characteristic in particle shape.

3) In the fine phases of which size were closely to the resolution limit of the used X-ray microanalyzer, the marking of objective phase and the stabilization of experimental equipment were particularly important. To correct the low analytical values which were induced by simultaneous analysis of the ferrite phase surrounding the objective martensite, a trial of data treatment was made.

(Received Dec. 22, 1969)

1. 緒 言

低炭素鋼を A_3 変態点以上に加熱された状態から冷却すると、 A_3 点において γ 相から α 相への変態が起こるが、この変態が進むにつれて、炭素や他の合金元素はまだ変態していない γ 相に集まり、 γ 相中のこれらの元素の濃度は高くなる。この γ 相は比較的安定な相で、急冷された場合には、 α 相にはならずマルテンサイトや他の中間相になる。このマルテンサイト相にはいろいろな度合で炭素が濃縮すると推定されており、さらに、そのようなマルテンサイトは鋼材の機械的性質にも大きな影響を与えると考えられている²⁾。こうした状況から、本研究においては、X線マイクロアナライザーによるマルテンサイト相中の炭素の定量分析を試みた。

さて、X線マイクロアナライザーによる鋼中の1%以下の炭素分析に関しては、鋼を焼入れして全マルテンサイト化した試料の炭素含有量、あるいは鋼中における炭素の偏析を調べた報告^{3)~5)}はあるが、マルテンサイトの微小な相を直接に分析した例はない。本研究においてあつかう試料は、マルテンサイト相の大きさがせいぜい2~3 μ にすぎないものが多く、この成分系におけるX線マイクロアナライザーの解像力の限界に近い。したが

って、微小な相にいかにして正確に電子線ビームを当てるか、目的相からはずれ周囲のフェライト相にかかつて分析された場合の値をいかにして棄却するかが問題となる。これらの点を中心に検討した結果を、以下に述べる。

2. 実験方法

2.1 実験装置

使用した装置は ARL 製 EMX 型 X線マイクロアナライザーである。分光結晶には鉛ステアレートを用いた。検出器はガスフロー型比例計数管で、窓膜はニトロセルロース (2000A)、検出器電圧 2200V、検出器スリット幅 0.32 mm である。使用ガスは P-10 ガスである。

2.2 実験試料

実験に使用した鋼材試料の化学組成ならびに熱処理条件は、Table 1 に一括して示した。Aはマルテンサイト相が比較的大きな試料、Bはそれが微細なもの、C~Hは検量線作成用の純鉄ならびに全マルテンサイト化した

* 昭和44年10月本会講演大会にて発表

昭和44年12月22日受付

** 八幡製鉄(株)東京研究所

*** 元八幡製鉄(株)東京研究所 工博

Table 1. Examined samples.

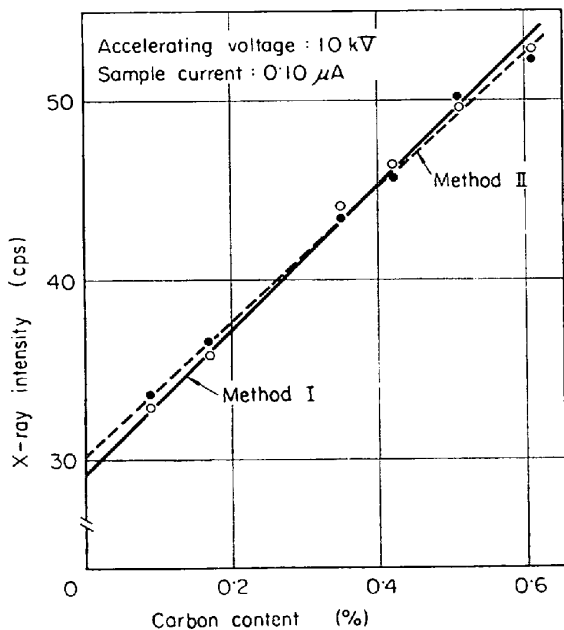
Specimen	Chemical composition (%)				Condition of heat treatment
	C	Si	Mn	Ni	
A	0.10	0.25	1.15	8.85	930°C×30 min → WQ → 600°C×40 min AC → 1 150°C×0 mm → Cooling rate of 100 KJ/cm
B	0.10	0.25	1.15	—	1 350°C×0 min → Cooling rate of 100 KJ/cm
C	<0.001	—	—	—	(Pure iron made by Johnson Matthey & Co.)
D	0.09	0.23	1.05	—	900°C×30 min → BQ
E	0.17	0.20	0.02	<0.01	
F	0.35	0.23	0.69	0.02	
G	0.42	0.28	1.40	—	
H	0.51	0.27	0.80	0.01	
I	0.61	0.31	0.40	0.05	

試料である。

3. 実験結果および考察

3.1 試料の研磨法

X線マイクロアナライザーによる炭素分析においては、電子線照射の過程で生ずる試料表面の汚染物（主として炭素から成る）が、炭素 K_{α} 線のX線強度を増加させるというやつかいな問題がある。この汚染物の付着には、試料表面の凹凸や清浄度が影響するが、颯田ら³⁾によれば試料の研磨法、有機溶媒による洗浄などによってもX線強度が変化すると報告されている。



Method I : #600 of Emery paper→diamond paste→degrease using organic solvent→buff polishing
Method II : #600→#04→buff polishing

Fig. 1 Effect of polishing method of sample on the X-ray intensity of C K_{α} line

しかし、金属試料の研磨では、ダイヤモンドペーストや有機溶媒の使用は一般に行なわれている方法なので、これで調製した試料と、一切有機物を使わないで研磨した試料の2種につき、X線強度の変化を調べてみた。結果は Fig. 1 に示したが、研磨法の違いはほとんど影響を与えていない。したがって、仕上げ研磨は注意して一定の条件で行なえばよいことがわかった。

なお、本分析法では、装置の状態などによって感度が異なるため、検量線はそのつど作成する必要がある。したがって試料の仕上げ研磨は分析する当日に行なうようにした。

3.2 測定条件の検討

Fig. 2-a) に示すように、加速電圧が 5kV と 10kV では検量線の勾配はほぼ同じであるが、バックグラウンドは後者のほうがやや小さい。さらに、電子線ビームの絞りやすさも後者のほうが容易であり、これらの理由から、マルテンサイト相の分析では 10kV を選ぶことにした。

一方、X線強度におよぼす試料電流の影響は、Fig. 2-b) に見られるごとくきわめて顕著であるが、0.15 μ A ではバックグラウンドが高くなりすぎるので、0.10 μ A が適当と考えられた。

なお、電子線照射時間については、10 sec で十分であることを確かめた。

3.3 測定精度

鋼材試料の炭素分析においては、試料の研磨状態、汚染物の付着、バックグラウンドの変動などが、測定精度を大きく左右するが、これらの条件を本分析法で常に一定に保つことは困難である。

このような要因にもとづく誤差を総括的に把握するた

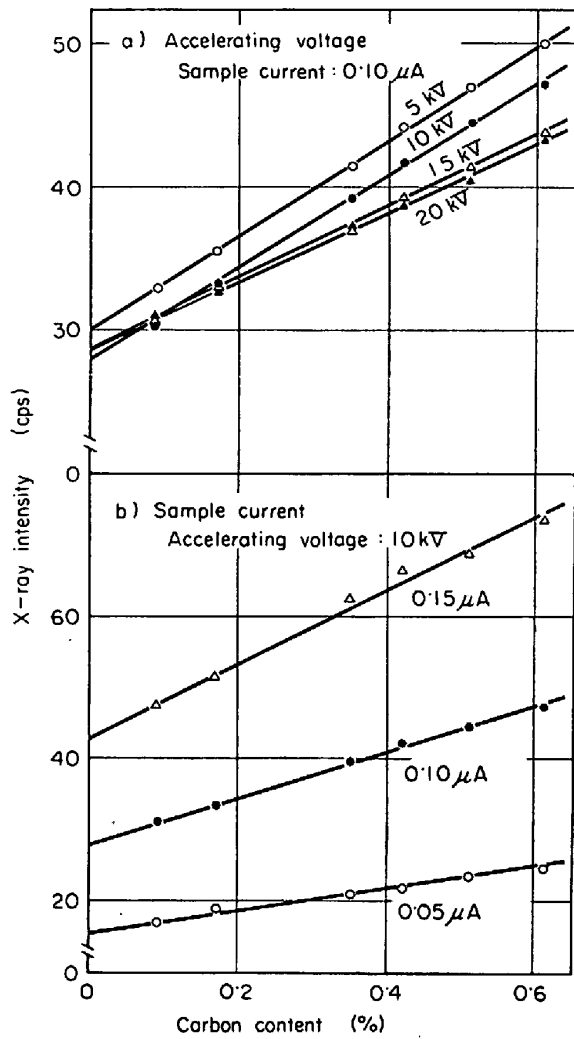


Fig. 2 Dependency of accelerating voltage and sample current on X-ray intensity.

めに、Table 1 に示した標準試料 C~I を用い、電子線照射位置を変えながら、炭素 K_{α} 線の波長における X 線強度を多数回測定した。結果は Table 2 に示した。誤差としてかなり大きいものであるが、本分析法 v ではやむを得ないものと考えられる。ここで、純鉄での $\sigma = 1.08$ に比べると、全マルテンサイト化した試料では、それが 0.68 から 1.40 の間の値にばらついている。この原因

は、試料中に炭素の偏析がわずかながらあるためではないかと思われる。それゆえ、以後の考察においては、一応、純鉄についての精度を基準にして検討することにした。

3.4 マルテンサイト相中の炭素分析

X線マイクロアナライザーでは、一般に電子線ビームを 0.1 数 μ 以下に絞って試料の目的個所を分析するが、試料表面直下に発生する X 線源のサイズは、電子線ビームの径よりも大きくなる。使用した実験装置では、Cu-Ni 対上で測定した X 線源の大きさが、電子線ビームを十分に絞った状態で $2\sim 3\mu$ であった。以下のマルテンサイト相の分析においては、一連の測定を行なう前後に、かならずこの方法で X 線源の大きさを確かめるようにした。

3.4.1 腐食したマルテンサイト相の分析

鋼中のマルテンサイトは、腐食してはじめて顕微鏡で確認できる相であり、微小な相に電子線を正確に当てる上からは、腐食像のままでは分析できることがのぞましい。そこで、まずマルテンサイト相の比較的大きい試料 A を用い、飽和ピクラルで腐食後、分析しようとする相の周囲に刻印を打ち、腐食像を消さない程度に軽くバフ研磨して炭素分析を試みた。この試料の顕微鏡組織は、Photo. 1-A-1) に示した。

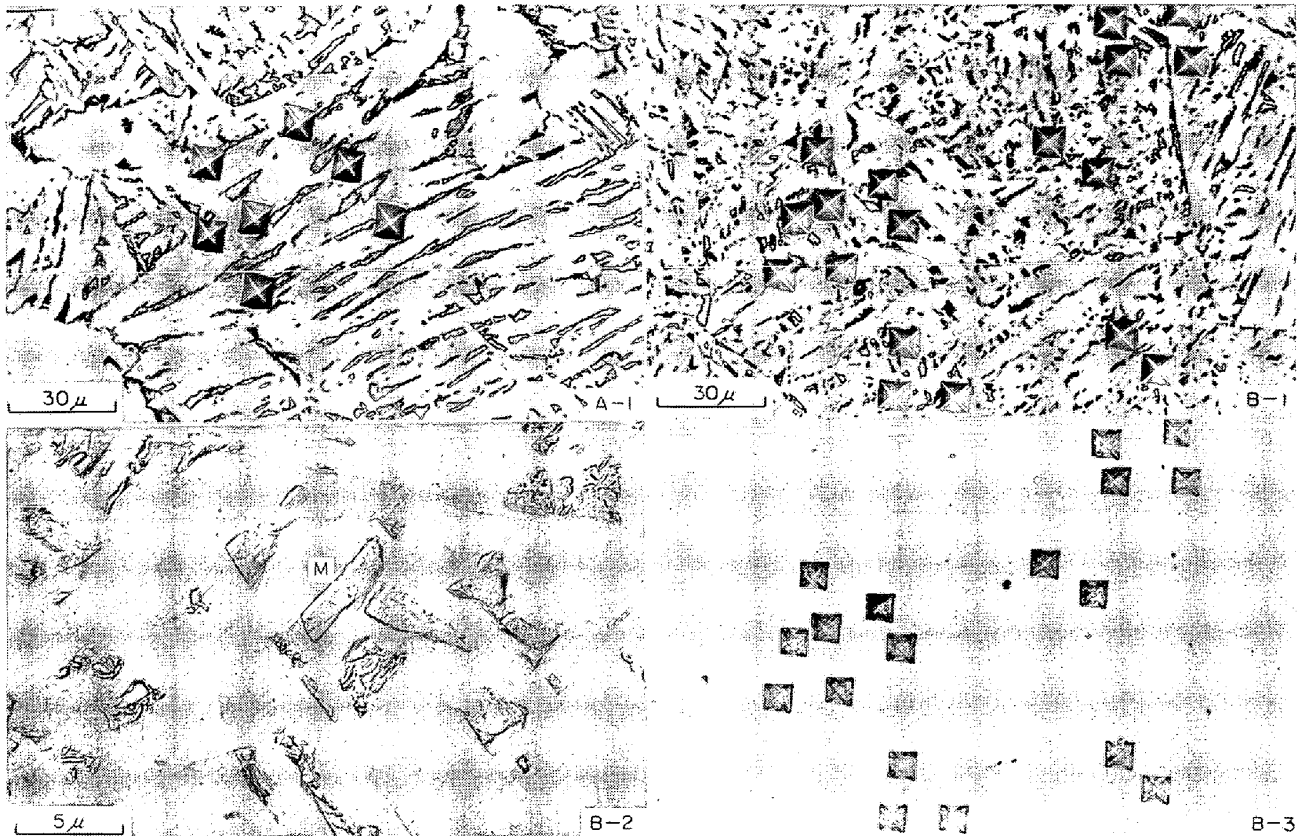
目的とするマルテンサイト相については、1 回の分析を行なつたのち、バフ研磨して表面の汚染物を取り除き、ふたたび分析した。このようにしてくり返し 4 回の分析を行なつた結果の代表例が、Table 3 である。使用した鋼材試料のマルテンサイトの炭素含有量は、状態図上から 0.8% が上限と考えられるが、ここではそれ以上の高値が多く得られており、腐食像分析では汚染物の付着が促進されることがわかる。さらに、分析をくり返した場合には 1% を越える値も現われ、水バフ研磨程度では腐食面に付着した汚染物を除去することができないことを示している。

以上の結果、腐食したマルテンサイト相の炭素分析を行なうのは、不適當であることがわかつた。

Table 2. Data of repeatability*.

Sample	C	D	E	F	G	H	I
\bar{x} (cps)	30.2	27.8	31.5	35.5	38.0	40.0	45.0
R (cps)	4.1	3.2	1.9	2.8	4.8	4.4	4.7
n	60	17	13	13	15	10	13
σ (cps)	1.08**	1.11	0.68	0.83	1.34	1.40	1.10
\sqrt{v} (cps)	1.09	1.14	0.70	0.87	1.39	1.48	1.15

* Analytical condition: 10 kV for accelerating voltage, 0.10 μ A for sample current and 10 sec for irradiation time.
 ** This value corresponds to 0.035% C.



1) Etching figure (optical microscope), 2) Etching figure (electron microscope),
3) Analytical sample for XMA, M) Martensite

Photo. 1. Etching figures of martensite in the specimen A and B.

Table 3. Analytical results of carbon in martensite particles after etching (specimen A).

Particle No	Number of repetition time in analysis (%)			
	I	II	III	IV
3	0.89	0.52	0.37	>1.0
8	0.48	0.86	0.45	<0.10
10	0.46	>1.0	<0.10	0.45
14	0.69	0.98	0.84	0.33
17	0.72	>1.0	>1.0	0.39
18	0.59	>1.0	>1.0	0.43
22	<0.10	0.46	0.16	>1.0
28	0.46	0.95	0.98	>1.0
35	0.71	0.85	>1.0	0.22
40	0.51	0.87	0.67	0.18

Table 4. Analytical results of carbon in coarse particles of martensite (specimen A).

Particle No	Number of repetition times in analysis (%)			Alloying element (%)	
	I	II	III	Ni	Mn
51	0.29	0.45	0.41	0.66	1.44
52	0.46	0.43	0.48	0.64	1.20
53	0.36	0.35	0.38	0.77	1.34
54	0.41	0.47	0.41	0.94	1.33
55	0.42	0.43	0.50	0.94	1.18
59	0.43	0.52	0.57	0.78	1.22
65	0.27	0.50	0.48	0.86	1.31
67	0.42	0.25	0.47	0.96	1.46
68	0.31	0.26	0.25	0.87	1.41
90	0.20	0.23	0.18	0.81	1.33

3.4.2 腐食しないマルテンサイト相の分析

前項と同じく、試料Aを研磨後腐食し、目的のマルテンサイト相に近接して刻印を打ち、顕微鏡写真を撮つてから軽く研磨して腐食像を消す。実際の分析においては、装置に付属する顕微鏡下で、刻印を頼りに目的相のある場所を推定して電子線の照射位置を決めるが、その際腐食組織写真を参考にしながら行なつた。

結果の若干例は、Table 4に示した。3回のくり返し分析値のうち、2回以上は近接した値になっている。炭

素含有量としては0.5%前後のものが多く、試料全体の炭素量0.1%に比べ、マルテンサイト相にはかなりの炭素が濃縮されていることがわかる。なお、分析した相によつては、0.2~0.3%のそろつた値しか示さないものも若干あるが、これらは相の形状(腐食組織での)にはつきりした特徴が見られた。

さて、本分析法では、波高分析器を使用していないため、妨害元素が影響する可能性がある。X線マイクロ

ナライザーによる炭素の定量分析では、重元素の高次線や系列の異なるX線の重量がある40.0%程度の微量の炭素分析においては、これらの元素の含有量が比較的少なくても、影響する割合は大きいと考えられる。試料Aでは、全体として0.86%のNiが含有されているが、炭素分析値に影響するほどのNiがマルテンサイト相中に濃縮されているかどうかを検討してみた。Table 4のNiの分析値は、各相を連続して4回分析し、その平均値の吸収効果補正を行なったものである。この結果では、Niがとくに濃縮しているとはいえない。1%弱のNiは炭素分析に影響を与えるものではなく、本試料では問題ないことがわかった。なお、マルテンサイト相中のMnも同時に分析してみたが、これについては明らかに濃縮が認められた。

3.4.3 微小なマルテンサイト相の分析

つぎに、試料Bでは、Photo. 1-B-1)に見られるように、マルテンサイト相の大きさはたかだか2~3 μ にすぎず、使用した分析装置の解像力の限界に近い。この試料も、前項と同様に腐食像を消し、刻印(Photo. 1-B-2)を頼りに分析した。Table 5には、それぞれ1個のオーステナイト結晶粒から生成したマルテンサイト集団につき、2~3 μ の大きさのものを10個前後(大きさならびに刻印を打つ関係からこの程度の数に限界であった)を選んで、くり返し分析した結果が示されている。この表で、個々のマルテンサイト相の分析値をみると、くり返し分析の中で分析値が一致しているものが少ない

だけでなく、分析値自体もフェライト相にかかつたと思われる低値が多い。しかし、分析のこれ以上のくり返しは、研磨を重ねて目的相を一層小さくし、さらに、目的相の位置判定に重要な刻印を削つて不鮮明にするので、正確な値を得ることにはならない。

さて、マルテンサイトは急速に冷却される過程でオーステナイト相から析出するものであるから、ある1個のオーステナイト結晶から生成した微小な多数のマルテンサイト相は、炭素含有量がほとんど同じとみなしてよい。Table 5において、各マルテンサイト集団のそれぞれ20数個の分析値の中には、マルテンサイト相に電子線ビームが正しく当たつて分析された値が高値側を構成しているはずであり、なんらかの方法でそれらを選び出せるならば、上述の考えにもとづいてマルテンサイト相の炭素含有量を推定することも可能となる。この選別法に関し、統計学的手法を借りて、以下のような検討を行なつてみた。

一般に、管理された状態にある機器によつて得られた測定値は正規分布をする場合が多いが、本分析法においても、同一炭素量のマルテンサイト相に電子線ビームが正しく当たつて多数個が分析された場合には、観測値はFig. 3に点線で示すような分布になるであろう。真の分布における平均値を μ 、測定精度を σ とすれば、観測値は統計学的に $\mu \pm 2\sigma$ の範囲内に全体の95.4%が、 $\mu \pm 3\sigma$ には99.7%が分布することになる。これに対し、実際の分析では周囲のフェライト相にかかつて分析され

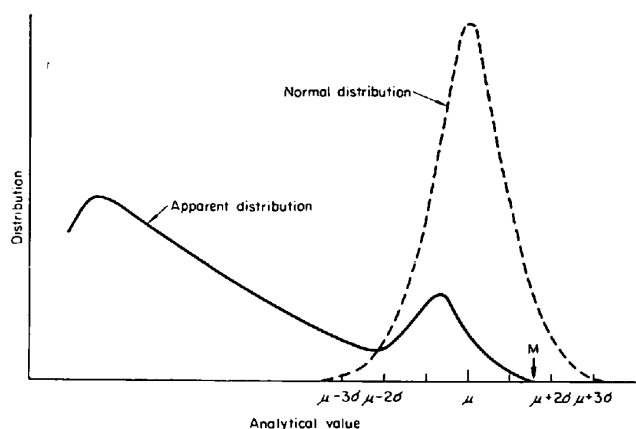
Table 5. Analytical results of carbon in fine particles of martensite (specimen B).

Particle No	(Analytical value, %)											Mean value in the range of		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	$M^{**} \sim M-4\sigma^{***}$	$M \sim M-6\sigma^{***}$	
a	0.38 0.48 0.48	0.47 0.26 0.26	0.12 <0.10	0.22 0.27 0.25	0.41 0.15 <0.10	0.25 <0.10	0.28 0.10 0.25	0.32 0.11 0.45	0.23 0.30 <0.10				0.45	0.38
b	<0.10 <0.10 <0.10	0.12 <0.10 0.24	<0.10 0.39 <0.10	<0.26 0.18 <0.10	0.16 <0.10 <0.10	0.47 <0.10	0.21 0.25 <0.10	0.31 0.46					0.44	0.38
c	0.42 0.45	0.52 0.55	0.20 <0.10	<0.10 0.48	0.19 <0.10	0.29 0.29	0.36 0.38	0.20 0.11					0.48	0.45
d	0.47 0.22	0.22 0.28	0.29 0.20	0.22 0.44	0.12 0.30	<0.10 0.31	0.18 0.23	0.18 0.23	0.12 0.20	0.10 0.18	<0.10 <0.10		0.46	0.34
e	<0.10 0.21 0.36	0.14 0.29 0.20	0.43 0.10 <0.10	0.28 0.37 0.33	0.21 <0.10 0.26	0.12 <0.10	0.13 0.45 0.20						0.39	0.34

* A group of martensite particles formed from an grain of austenite.

** Largest value among the analytical ones.

*** 4σ is equivalent to 0.14% C and 6σ to 0.21% C.



M : the largest value in apparent distribution
 μ : mean value in normal distribution

Fig. 3 Distribution of analytical values of carbon in martensite particles.

るため、ある1つのマルテンサイト集団における分析値は、Fig. 3の実線で示すような分布になる。ここで、分析値の中の最高値 M が、実線で示される分布のどこに落ち込む可能性が強いかを考えてみると、正しく分析された値が数個程度にすぎない場合には、 $\mu + 3\sigma$ を大きく越えるような M が現われることは少なく、 $\mu + 3\sigma$ あるいは $\mu + 2\sigma$ に近接した値になる可能性が強いであろう。 M が $\mu + 3\sigma$ の近傍にある場合には、 M から 6σ の範囲にある分析値をとり、それらの平均値を求めれば、 μ に近い値を得ることができる。 M が $\mu + 2\sigma$ に近いときは、同様、 4σ の範囲にある値をとればよい。もちろん、 M が $\mu + 3\sigma$ 、あるいは $\mu + 2\sigma$ よりずっと大きい値をとる可能性もあるわけで、その場合は、棄却すべきでない値をすてる危険率として、それぞれ $(0.3/2)\%$ 以下、 $(4.6/2)\%$ 以下が考えられよう。

以上の考察にもとづき、実際の分析値からマルテンサイト相の炭素含有量を推定する目的で、最高値から 4σ ならびに 6σ の範囲にある値を平均したものを、Table 5の右側の欄に示した。ここで、 σ は純鉄で測定した値 $(0.035\%C)$ に相当)を使つてある。マルテンサイト集団a~dでは、最高値から 4σ の範囲でとつた場合に、平均値は $0.44\sim 0.48\%$ とよくそろつた値になり、また、化学組成が同じ試料Aにおける粗粒マルテンサイト相の分析値にも近い。これに対し、 6σ でとつた場合には 0.3% 台の数値が多く、予想される炭素含有量よりもか

なり低い。本分析法における最高値からの選別の範囲は、測定回数やマルテンサイト相の大きさなどにも関係するので一義的に定めることはできないが、こうした結果からみて、 6σ のように広くとる必要はなく、 $3\sim 4\sigma$ 程度が適当と考えられる。

4. 結 言

X線マイクロアナライザーによる低炭素鋼中のマルテンサイト相の炭素分析法を検討し、以下のことを明らかにした。

(1) 試料の仕上げ研磨を十分に行なえば、炭素 $K\alpha$ 線のX線強度に研磨履歴が影響することはない。マルテンサイト相の分析にあたって、腐食像をそのまま分析するのは電子線照射過程での試料汚染を促進するため不相当であり、目的相の位置を刻印で明確にしてから腐食像を消し、分析する必要がある。

(2) 実験に供した炭素量 0.1% の粗粒マルテンサイト試料において、炭素は明らかにマルテンサイト相に濃縮しており、その濃縮の度合は $4\sim 5$ 倍程度のものが多かった。

(3) 使用した分析装置の解像力の限界に近い $2\sim 3\mu$ の微粒マルテンサイト試料では、生成の起源を同じくする集団から選んでくり返し $2\sim 3$ 回分析して得た20数個の分析値から、目的相にほぼ正しく当たつて分析されたとみられる数値を選び出して集団中のマルテンサイト相の炭素含有量を推定する、データ処理の一つの試みを行なつた。

文 献

- 1) P. S. PROZZO and G. E. RELISSIER : Application of Fracture Toughness Parameters to Structural Metals, Ed. by H. D. GREENBERG (1966), p. 281 [Gordon and Breach Science Publishers]
- 2) 鈴木, 山下 : 三菱重工技報, 3 (1966), p. 279
- 3) 堀田, 織田 : 第2回XMA懇談会テキスト (1968) p. 27 [島津製作所]
- 4) 白岩, 藤野 : 住友金属, 18 (1966) 4, p. 211
- 5) 細木, 岡野, 佐藤, 大森, 三本木 : 第16回応用物理学関係連合講演会予稿集4, (1969) p. 123
- 6) 神森, 佐々木, 高張, 室田 : 分析化学, 18 (1969) p. 333