

(6) 鋼中V化合物の消衰距離法による定量

鉄鋼基礎共同研究会 微量元素部会 V分科会

小 指 軍 夫*

I まえがき

薄膜試料を用いた直接観察による析出物の定量では、析出物の形状、大きさ、個数の決定と、膜厚の測定が必要であり、膜厚については、slip traceによる方法と、薄膜くさび端部あるいは結晶粒界のfringeを利用するいわゆる消衰距離法がある。¹⁾ 消衰距離法は特別な装置や技術を必要とすることなく、比較的簡単に実施できる特徴があるが、このような方法による定量実施例の報告はほとんど見られない。V分科会の共同研究ではこの方法も検討項目のひとつとして取上げ、共通試料(A, B, C, D)を用いて参加各社による定量、検討が行なわれた。本報は川鉄、住金、NKK、神鋼、大同製鋼の定量結果²⁾の概要をとりまとめて報告する。

II 定量方法

適当な研磨方法により薄膜を作成し、次の手順で定量を行なった。

(1) 膜厚の決定

薄膜くさび端または結晶粒界を視野中に置き、回折条件に切換えてBragg条件を満たすように試料を傾動調整し、回折面を決定する。とくに結晶粒界の場合にはひとつの面からのみ回折が生じるように注意する。次に明視野像にしてdark fringeの数(n)を数え、次式により膜厚(t)を決定する。

$$t = (2n + 1) \cdot \xi g / 2 \quad \dots\dots\dots (1)$$

ただし ξg は結晶方位、加速電圧により変化する消衰距離であり、既知の値を内挿して用いることができる。³⁾ 実際の測定では全視野について膜厚を決定することは困難であり、今回の定量では各社とも全視野の膜厚を一定と仮定し、平均値 \bar{t} を用いている。写真1はくさび端と粒界のfringeが等価であることを示している例であり、写真2はA試料についての膜厚決定例である。



写真1 くさび端と粒界 fringe の対応

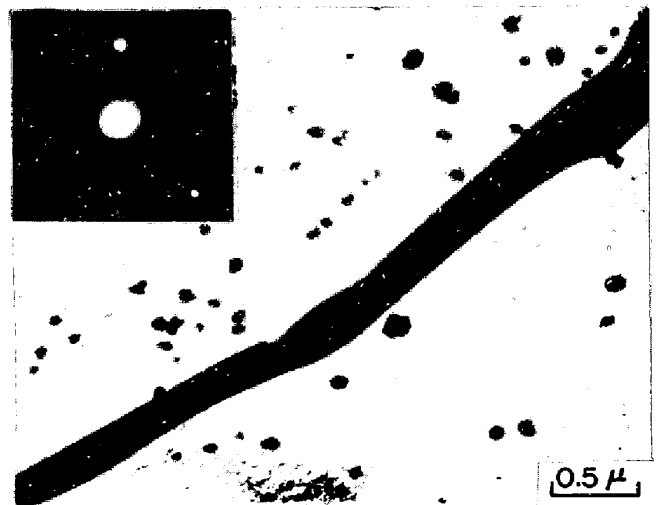


写真2 膜厚決定の例

n = 7 (上), 6 (下), 平均 6.5, (200),
 $\xi g = 454 \text{ \AA}$ (150KV), $t = 3170 \text{ \AA}$

* 日本鋼管(株)技術研究所

(2) 析出物の測定と体積分率の計算

測定はすべて写真上で行なったが、直接倍率×10,000~15,000、最終倍率×20,000~40,000を用いた。測定では級別化した直径 d_i に対する個数 n_i を決定し、明らかに板状析出であるD試料を除いては析出物は球形と仮定し、次式により体積分率 (f_v) を計算した。

$$f_v = \pi \sum d_i^3 \cdot n_i / (6T \cdot S) \dots\dots\dots(2)$$

ただし S は測定面積である。析出物の大きさと膜厚が同じオーダーになると、薄膜の外側に中心を有する析出物に対する補正が必要と云われており、⁴⁾ 一部の定量ではこの補正が行なわれている。

Ⅲ 定量結果

各社の定量の条件および結果を 表1 にまとめて示す。各社の平均膜厚は約1700Å~3000Å でかなりの差があり、また同一決定例の内決定した回折面により、たとえば(200)で $t \approx 3000\text{Å}$ 、(110)面では約2000Åのように系統の変動を示す傾向が見られた。しかし 図1の例に見られるように、slip trace 法と比較してとくに著しい開きはないようである。析出物の粒度分布の例を 図2に示すが、場合により多少の差を生じる可能性があるようである。最終的な体積分率は、化学分析値とほぼ同じオーダーの値を与えているものが多いが、しかし過大なもの(川鉄B, C, D)、過小なもの(神鋼A)があり、この定量法自体にかなり検討すべき点があるようである。また各所から指摘されたように、B試料は析出物量のすくない点から、またD試料は析出物形状の点から、試料としては不適當な面もあったようである。

Ⅳ 定量上の問題点

定量上の誤差の原因として次のような問題点が提起されている。

(1) 膜厚の決定

測定する各視野中で必ずしも膜厚が決定できないことが多く、平均値を用いざるを得なかったこと、またB、D試料では結晶粒が大きいいため測定可能な粒界がすくなく、他試料の値を流用したことなど

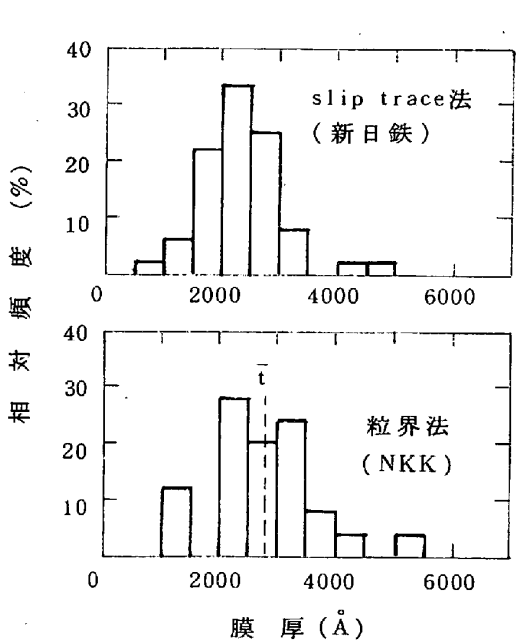


図1 膜厚の測定例

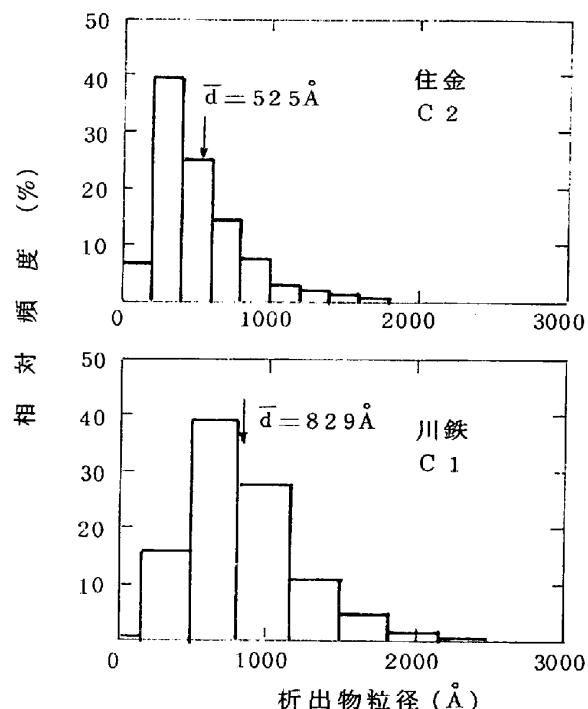


図2 析出物粒径分布の例

表 1 消費距離法による V 化合物の定量結果と関連データ

試験場所	試料	加速電圧	直接倍率 (最終倍率)	膜厚 測定法	平均膜厚 ⁺ (測定数)	定視野数	量 測粒子数	近似形状	補正	平均析出 物サイズ	析出物 体積分率	析出 重量分率
川 鉄 技 研	A 5	200 KV	10,000X (30,000)	粒 界	3000Å (12)	15	7332	球 形	なし	281Å	0.141%	0.082% ※※
	B 5		15,000 (30,000)	薄膜端部	3050(18)	15	289	球 形	あり	980	0.292	0.169 ※※
	C 1		15,000 (30,000)	薄膜端部	3050(18)	41	3436 ※	球 形	あり	829	0.91	0.528 ※※
	D 1		15,000 (30,000)	薄膜端部	3050(18)	25	308 ※	正方形状	一部 あり	2820 ※※※	0.86	0.499 ※※
住 金 中 研	A 4			粒 界	1710			球 形	なし	413	0.149	0.090
	C 2			粒 界	2010			球 形	なし	370	0.177	0.095
NKK 技 研	A 7	150	10,000 (40,000)	粒 界	2800(15)	32	5446	球 形	なし	502	0.271	0.155
	B 7		10,000 (20,000)	粒 界	2800(15)	65	487	球 形	あり	496	0.204	0.119
神 鋼 中 研	A 2	100		薄膜端部	2550(20)		1660	球 形	あり	1870	0.091	0.052
	A 4			薄膜端部	2550(20)		1162	球 形	なし	420	0.036	0.021 ※※
	A 5			薄膜端部	2550(20)		2336	球 形	なし	470	0.045	0.026 ※※
	B 2			薄膜端部	2550(20)		162	球 形	なし	443	0.047	0.027 ※※
	B 4			薄膜端部	2550(20)		146	球 形	なし	1057	0.045	0.026 ※※
	B 5			薄膜端部	2550(20)		239	球 形	なし	900	0.030	0.017 ※※

※ 報告データより計算
 ※※ (体積分率) × 0.58 により計算
 ※※※ 析出物板面が電子線に直角なもの
 + 矢印は測定値の転用を示す

slip trace 法による析 出 V 重量分 率 (新日鉄 東研)	A	0.082%
	C	0.184

析 出 重 量 分 率 (化学分析)	A	0.0946%
	B	0.0208
	C	0.133
	D	0.125

が問題として考えられる。また測定数自体も膜厚のパラッキから考えて必ずしも充分でなかった面もある。測定精度自体についても、Bragg条件からのズレ、多重反射などにより、膜厚が過大評価される可能性が指摘される。

(2) 粒径の測定

析出物のまわりに整合歪の存在する可能性のあること、析出物自体のコントラストが反射条件により変化することなどにより、析出物の見かけ上の大きさがかなり変化する。A試料で僅かに試料を傾斜させただけで粒径が1.5倍に変化し、体積としては3.4倍になった例も報告されており、過大評価の可能性のあることが示されている。

(3) 析出物の形状

A, C試料の析出物の形状は詳しく判らないため、いずれも球状として処理されたが、たとえばこれを厚さが半径の $1/60$ とすると、体積分率は約 $1/25$ に減少することが指摘されており、これほどの形状変化がなくともかなりの影響のあることは当然予想されることである。D試料では直径と厚さの比が約1:6の板状析出物であることが判明し、正方板状として処理されているが、この場合でも細部の形状がこれから変化することにより、体積分率が約 $1/2$ になる場合もあることが例として示されており、いずれにしても析出物の形状の影響が非常に大きいことが判る。

(4) 視野によるパラッキ

直接観察の宿命として測定面積が非常に限定され、また析出物の分布も実際にはかなり不均一であるため、できるだけ測定視野数を多くしてやる必要がある。たとえばA試料の例で、各視野ごとの体積分率は0.107~0.538%で大きく変動しているが、95%の信頼度で平均値が±1.0%に入るためには61視野、±5%では240視野が必要と推定される。また視野の選択も完全にランダム化すべきであり、B試料のように析出物がすくない場合にはとくに注意が必要である。

(5) 有限膜厚についての補正

Cromptonらの補正は、上記諸要因ほどの影響はないと思われるが、A試料では補正により25%、B試料では40%程度体積分率が減少し、とくに析出物サイズの大きいBあるいはD試料でその影響の大きいことが判る。

その他考慮すべき事項としては、各測定対象析出物の同定、電子顕微鏡の倍率の正確さなどが挙げられる。

V まとめ

消費距離法により膜厚を決定する析出物の定量法は、化学的定量値に近い結果を与える場合がある一方、1桁に近い過大、あるいは $1/5$ 程度の過小の値を与える場合もあることが判明した。したがってこの方法にただちに化学分析法のような普遍性を与えることはできないと考えられる。これらの変動の消去策として、とくに析出物粒径の正しい決定、析出物形状の考慮などが重要であり、また測定視野数、膜厚決定数をできるだけ多くすることが必要と考えられる。

参 考 文 献

- 1) J.A.Belk & A.L.Davies(ed.): Electron Microscopy and Microanalysis of Metals (1968), p.90, [Elsevier Pub. Co.],
- 2) 鉄鋼基礎共同研究会微量元素部会V分科会報告「鋼中V化合物の定量に関する研究」(1971年2月),
- 3) P.B.Hirsch, et al: Electronmicroscopy of Thin Crystals (1965), p.495-497, [Butterworth & Co.],
- 4) J.M.G. Crompton, et al: Brit. J. Appl. Phys., 17(1966), 1301-1305