

論 文

UDC 543.51 : 546.27 : 669.14/.15

IMMA による鋼中ボロン分析

白岩 俊男*・藤野 允克*・村山順一郎*²

Ion Microprobe Mass Analysis of Boron in Steel

Toshio SHIRAJWA, Nobukatsu FUJINO, and Jun'ichiro MURAYAMA

Synopsis:

Ion microprobe mass analyzer has been applied to analysis of boron in high strength steels. It is proved that the analytical technique has sufficient sensitivity and resolution to determine the distribution of boron in precise correspondence with metallographic microstructure. It is also shown that quantitative analysis of boron in solid solution is possible, and that the effect of nitrogen on the amount of solute boron can be detected.

1. 緒 言

鋼中に微量の B を添加することにより焼入性が向上することを利用した高張力鋼が最近開発されている。鋼中での B 添加に対する効果の調査は、従来主として金相学的な研究すなわち金相組織との対応で析出および固溶量と、熱処理との関係を電子顕微鏡、化学分析あるいは抽出物の X 線回折による調査から挙動がほぼ明らかにされている。B 添加の効果を簡単にいうと焼入時にオーステナイト粒界に偏析している B によつて粒界でのフェライト生成を抑制することであり、粒界での B の偏析および固溶 B の直接分析の手段としては、EPMA では感度が低くオージェ電子分光による粒界分析でもほとんど成功した例はない。この面から IMMA は局所分析であること、B に対して極めて高感度であることから有力な手段であると考えられ、すでに Ni ベース耐熱合金中の B の析出に関して WALSH²⁾ が、また 50 ppm 添加低合金鋼について MAITREPIERRE³⁾⁴⁾⁵⁾ らが IMMA による析出物と光学顕微鏡組織およびアルファグラフィとの対応を調査している。本報では ARL 製の IMMA を用い

て重量含有率 85 ppm および 15 ppm の B 添加鋼を対象にし、固溶 B 量および粒界偏析・析出を熱処理を変えたもので金相組織と対応させて直接的に検出し、固溶 B については定量的な測定が得られたので報告する。

2. IMMA の B に対する検出感度

IMMA による鉄鋼中の微量元素に対する検出感度を知らるために、1 250°C × 1 h in Ar → W.Q. の溶体化熱処理を行つた NBS 1167 および 1168 中の元素の検出感度を求めた。測定は試料調整時の表面汚染層（通常の表面汚染層の厚さは約 200 Å）を除去するため O₂⁺ 1 次イオン、10 kV、200 nA で 400 μ × 320 μ 面積を 500 秒間連続してスパッター（このスパッター条件では表面より約 400 Å が除去される。）し清浄面を得たあと行つた。測定条件は 1 次イオンビームを 2 μφ と最小に絞つた場合の検出感度を求めるため、2 次イオン収量が高くなる O₂⁺ 1 次イオンビームを 10 kV で加速し、1 次イオン電流は 2 次イオン強度とビーム径との兼合いより 1.5 nA と設定した。そして計数時間 10 s における検出限界を算出し、EPMA のそれと比較した。検出限界は信号レベル

昭和 50 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 54 年 5 月 2 日受付 (Received May 2, 1979)

* 住友金属工業(株)中央技術研究所 理博 (Central Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd.)

*² 住友金属工業(株)中央技術研究所 (Central Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd., 1-3 Nishinagahondori Amagasaki 660)

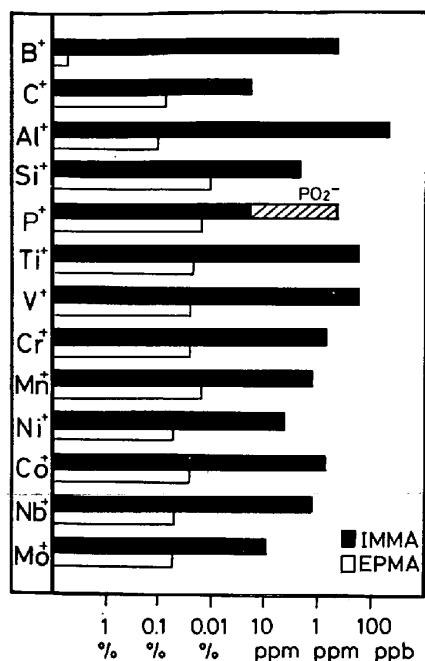


Fig. 1. Detection limits of IMMA and EPMA for trace element in low alloyed steel.

とバックグラウンドレベルをほぼ 100% 分離させるために 3σ をとる次式にて与えた⁶⁾.

$$C = \frac{3\sqrt{2} \cdot \sqrt{I_B}}{I} \cdot W$$

ここで C ; 検出限界重量パーセント

I ; 測定カウント数

I_B ; バックグラウンドカウント数

W ; 試料中の成分含有重量パーセント

これによつて求めた結果を Fig. 1 に示す。この結果からも明らかのように B に対しては EPMA では感度が低く数パーセント以上でないと検出できないが、IMMA では ppm オーダまで十分に検出できるので、鋼中に微量添加される B の固溶 B まで分析でき得ると考えられ、また局所分析であることから粒界の偏析がたとえ極めて薄い層であつてもビーム径内での感度としては十分に検出可能と考えられる。

3. 供試料と熱処理

本調査に用いた供試料は Total B=85 ppm と B 含有

量の多いものと、Total B=15 ppm と少ないものの 2 種類の試料についてである。これらの化学分析値を Table 1 に示す。Total B=85 ppm に次の 3 種の熱処理を行つた。

- ① 1250°C×30 min→W. Q.
(添加 B を十分に固溶させる熱処理)
- ② 1250°C×30 min→W. Q.+650°C×1h→A. C
(オーステナイト粒界に Fe₃(C, B) として析出させる熱処理)
- ③ 1250°C×30 min+900°C×1h→W. Q.
(添加 B を完全析出させる熱処理)

なおこれら熱処理を施した試料については電子顕微鏡での薄膜観察により調査されており⁷⁾、B の存在がおのおのオーステナイト粒界への偏析、Fe₃(C, B) としての微細析出、M₂₃(C, B)₆ として析出していることが調査確認されている。Total B=15 ppm 試料 (Sample A) についても同様の目的で次の 3 種の熱処理を施した。

- ① 1250°C×60 min→W. Q.
(オーステナイト域での溶体化熱処理)
- ② 1250°C×60 min→W. Q.+1000°C×60 min→W. Q.+930°C×90 min→W. Q.
(オーステナイト粒界へ偏析させる熱処理)
- ③ 1250°C×60 min→W. Q.+630°C×90 min→W. Q.
(添加 B を完全析出させる熱処理)

なお以上の熱処理はいずれも Ar 雰囲気で行つた。

4. IMMA 測定条件

本調査に用いた装置は ARL 製 IMMA であり測定条件は次のとおりである。

1 次イオン種 ; O₂⁺ イオン

加速電圧 ; +20 kV

ビーム径 ; 2 μφ (Point or Raster)

検出 2 次イオン ; ¹¹B⁺ イオン (ただし CARISMA

計算を行う場合には ¹⁶O⁺, ³²O₂⁺, ⁵⁴Fe⁺, ⁶⁰Ni⁺ も検出した。)

なおこれらの測定条件設定の理由は 2 次イオン収量を高くするために O₂⁺ イオンを用い、オーステナイト粒界

Table 1. Composition of boron bearing steel.

Sample		C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	Sol Al	Total B	Total N
High boron steel		0.19	<0.01	<0.01	0.002	0.005	<0.01	<0.01	<0.01	—	0.034	0.0085	0.007
Low boron steel	A	0.09	0.31	0.90	0.005	0.008	0.24	1.00	0.47	0.46	0.066	0.0015	0.002
	B	0.11	0.29	0.89	0.008	0.010	0.24	1.00	0.46	0.45	0.068	0.0015	0.006

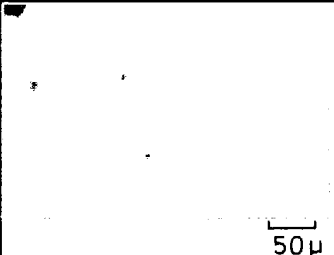
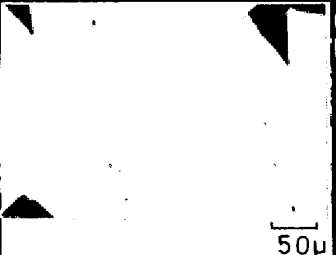

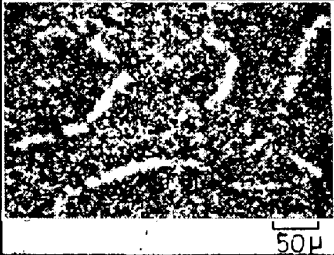
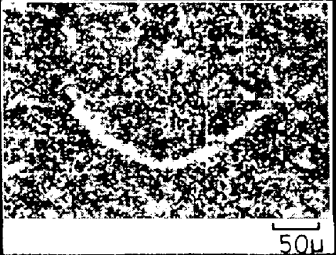
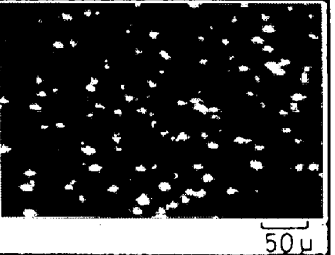
Heat treatment	1250°C x 30min W.Q.	1250°C x 30min W.Q. + 650°C x 1hr → A.C.	1250°C x 30min + 900°C x 1hr W.Q.
(a) Optical Micrograph			
(b) $^{11}\text{B}^+$ image			
(c) Electron microscope	—	$\text{Fe}_3(\text{C}, \text{B})$	$\text{Fe}_{23}(\text{C}, \text{B})_6$

Photo. 1. Microanalysis of boron bearing steel (B=85 ppm).

偏析のような極めて狭い領域を分析するために1次イオン加速電圧を +20 kV, ビーム径を $2\mu\phi$ とし, 粒界や粒内での2次イオン強度を連続して測定する場合には線分析法すなわち1次イオンを Point 静止させ試料を直線駆動させる方法を, また2次イオンの二次元的分布強度の像を得る場合には1次イオンを Raster する面分析法により行つた. また用いた ARL 製 IMMA では1次イオンビームを $2\mu\phi$ と細束するためには $2 \times 10^{-9}\text{A}$ (in Faraday Cup) 以下のイオン電流と制限された. したがってここでは1次イオン電流を $2 \times 10^{-9}\text{A}$ と選定した.

5. IMMA 分析

IMMA による調査は光学顕微鏡で観察した組織と対応させた状態で分析するため, 上記熱処理試料をピクラーでエッチングを行いオーステナイト粒界を出現させた. IMMA 分析では比較的試料表面からの情報が得られるため分析表面はエッチ組織でない方が望ましい. このためマイクロピカースにより目的場所を定めたあと研磨を行つた. 以下 IMMA 分析はこれらの場所で表面汚染層を完全に除去するため約 1000Å Sputter-off する Pre-Sputtering を行つたあと実施した.

(A) Total B=85 ppm 材の IMMA 分析

上記3種の熱処理を行つた試料のオーステナイト粒界エッチング組織写真および同一場所の IMMA による

$^{11}\text{B}^+$ イオン像, それに電子顕微鏡薄膜観察結果を Photo. 1 に示すが, 熱処理①での IMMA $^{11}\text{B}^+$ イオン像は組織写真でのオーステナイト粒界と完全に一致した所で明瞭な B 濃縮が検出された. 電子顕微鏡調査結果からは B の析出物が何ら認められないと報告されていることから, オーステナイト粒界に偏析した B が検出されていると考えられる. (なお IMMA による $^{11}\text{B}^+$ イオン像が粒界で点列状に見えるが, エッチングの影響によるものであつて析出物が存在するためではない.) 熱処理②の試料について同様に調査した結果, $^{11}\text{B}^+$ イオン像は組織写真のオーステナイト粒界と一致した所と一部粒内に析出したものが観察された. IMMA での2次イオン検出では一般に原子濃度が同じでも酸化物や炭・窒化物として存在する場合に2次イオン強度は明瞭に高くなり⁸⁾, 電子顕微鏡調査からこれらの析出物が $\text{M}_3(\text{C}, \text{B})$ 型であると報告されており⁹⁾, IMMA で検出される析出物も同じ存在形態を呈するものと判断された. 熱処理③の試料について調査した結果, IMMA の $^{11}\text{B}^+$ イオン像からは他の結果とは異なり金相組織とは無関係に多数の小さな粒状の析出物が観察された. これについては電子顕微鏡調査で $\text{M}_{23}(\text{C}, \text{B})_6$ であることが同定されている¹⁰⁾.

以上のように IMMA では従来からの知見¹¹⁾ に一致した B 分析が直接的に高感度分析可能なことが実験的に確認された. このことからこれら熱処理の異なる試料での

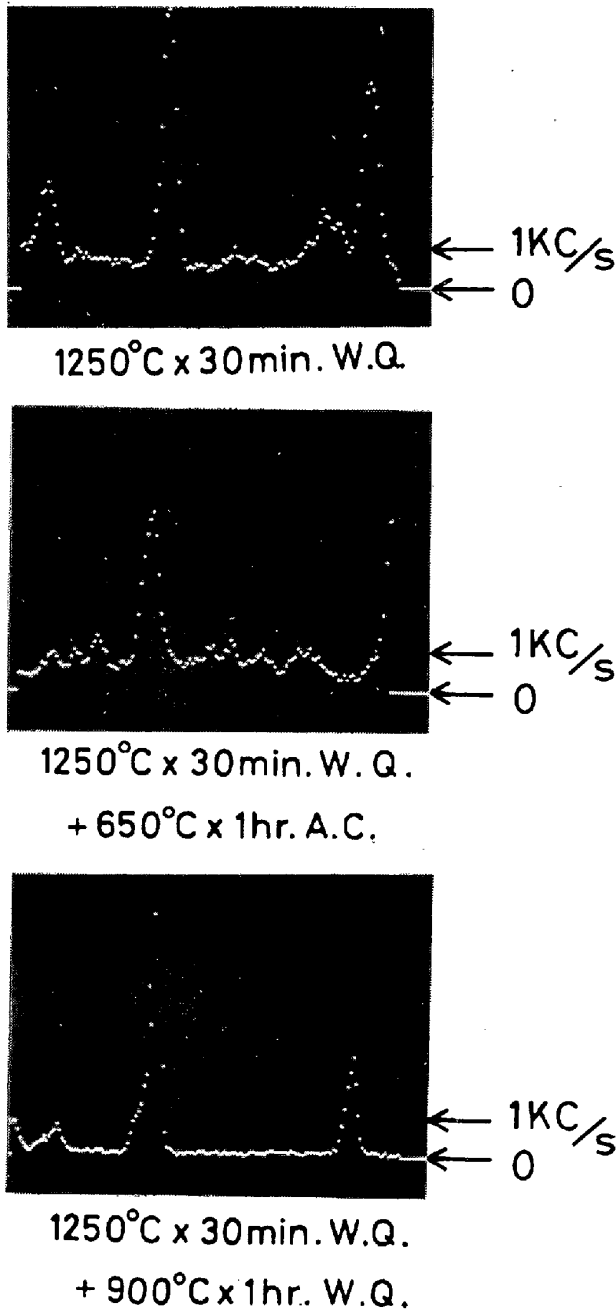


Photo. 2. Step scan analysis of B (B=85ppm).

析出物あるいは偏析部以外の固溶B量をIMMAの測定感度をさらにあげて調査した。調査は1次イオンビーム径を $2\mu\phi$ に絞り静止させ、試料を $1\mu/s$ の速度で直線駆動させる線分析で3試料とも同一測定感度において行つた。調査結果をPhoto. 2に示す。熱処理①と②の試料でのマトリックス $^{11}\text{B}^+$ イオン強度はいずれも約 0.8kc/s と十分検出されているが、熱処理③の試料ではマトリックス $^{11}\text{B}^+$ イオン強度は約 0.1kc/s と明らかに少なく、このことから熱処理③では鋼中に添加されたBはほとんどすべて $\text{M}_{23}(\text{C}, \text{B})_6$ として析出してしまっていることが確認された。(ここで用いた kc/s は

$\times 10^3\text{cps/s}$ を意味する。)以上Total B=85ppmとB量の多い材料での熱処理の異なる試料では $^{11}\text{B}^+$ イオン分布像からBの存在状態の違いが、さらに線分析でマトリックス固溶B量の違いが直接的に分析でき得たので、次に実用鋼程度のTotal B=15ppmのものについても同様の調査を行つた。

(B) Total B=15ppm材のIMMA分析

IMMAによる調査はTotal B=85ppm材と同様金相組織と一致する場所で行つた。 $^{11}\text{B}^+$ イオン分布像観察ではB量が少ないために熱処理③でオーステナイト粒界と粒内に多数の小さな析出物が存在することが組織と一致して観察されるのみであつた。このことから金相組織と一致したオーステナイト粒界を含めた個所での線分析(Total B=85ppm調査時と同一線分析)によるB分析を行つた。この結果をPhoto. 3に示すが、熱処理①②ではマトリックス固溶Bが高感度で検出されていると同時にオーステナイト粒界でBが濃化しているのが明瞭に検出された。熱処理①と②の線分析結果を比較した場合、熱処理②の二段焼入材のほうがオーステナイト粒界での偏析量が大きく、マトリックス固溶B量は若干低くなつている結果が得られた。熱処理③での縦軸イオン強度値が高くなつているのは、多数存在する析出物からのBが検出されているため⁹⁾、マトリックス固溶B量は熱処理①、②に比較してほとんど検出されていない。

このようにTotal B=15ppmと実用鋼程度に低い材料のものについても粒界偏析、析出およびマトリックス固溶Bを光学顕微鏡組織と一致対応させて直接的に高感度な分析が可能なが判明した。

(C) 同一B量添加材におけるN量の影響調査

以上のようにIMMAでは鋼中に微量添加されるBを直接的に高感度分析可能なことが、実験により確認されたので、次にTotal B=15ppmと等量のBを添加した材料でN量が増加した場合についてのマトリックス固溶B量の直接分析を試みた。従来よりN量が多いものでは添加BはBNとして析出するため固溶B量は減少し、N量が少ないものではBNとしての析出が減少するため固溶B量が増大し、この結果として前者では焼入性低下、後者は焼入性の向上に連なることが知られている。本調査に用いた試料はTable 1に示したSample A(N量=20ppm)とSample B(N量=60ppm)である。この2試料についてのジョミニー試験結果(As roll $\rightarrow 930^\circ\text{C} \times 30\text{min}$)はFig. 2に示すように高N材では低N材に較べて焼入硬度の低下すなわち焼入性の低下が明瞭に認められている⁹⁾。IMMAでは前述の線分析法による同一感度でのB析出物のない個所でのマトリックス固溶B

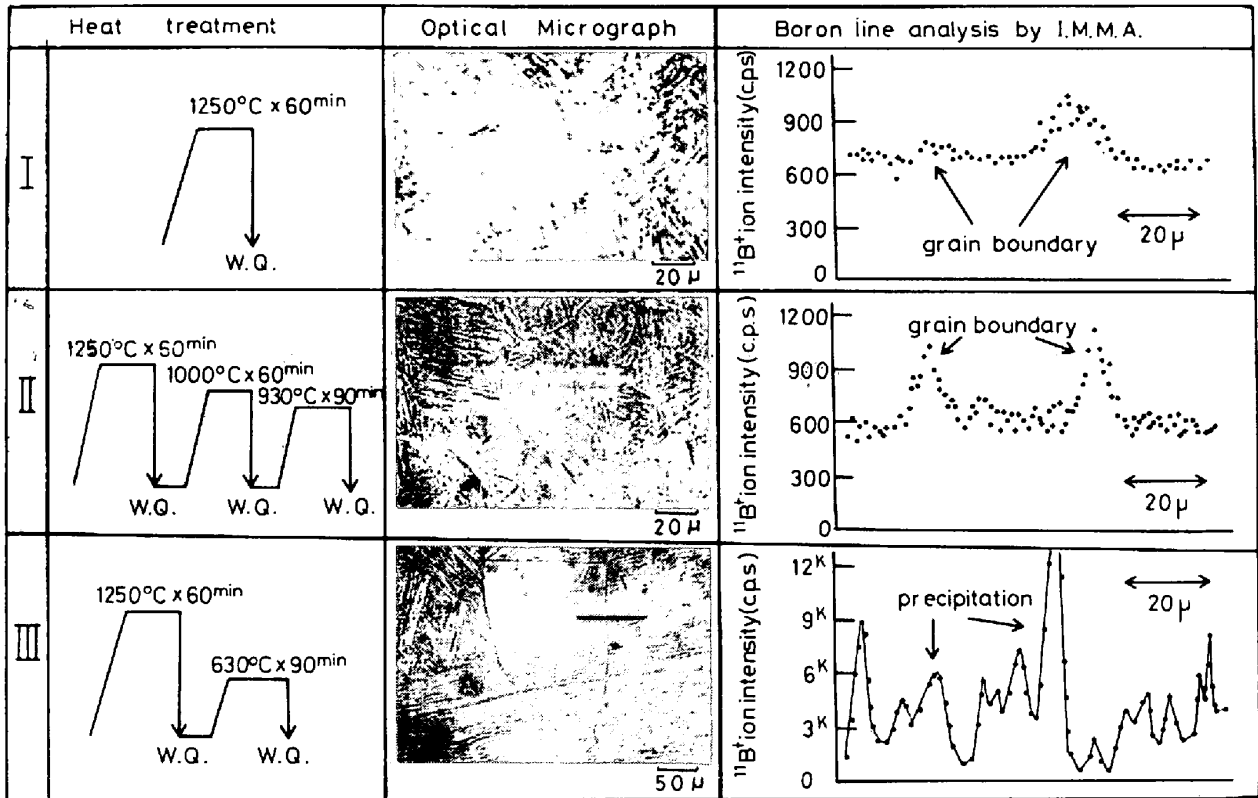


Photo. 3. Step scan analysis of B⁺ (B=15ppm).

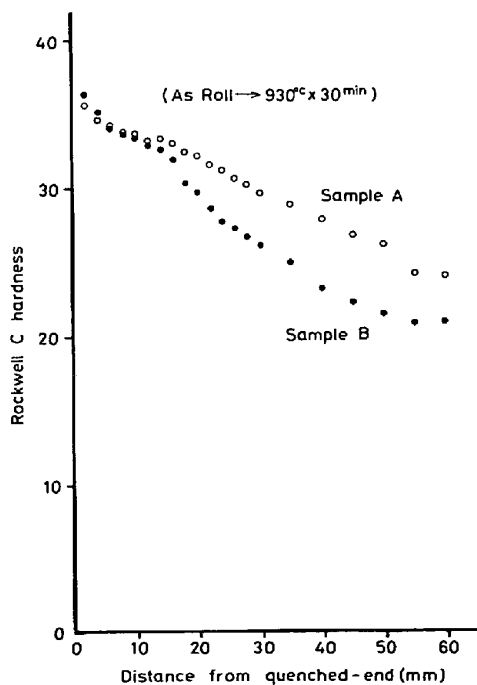


Fig. 2. The result of the Jominy tests.

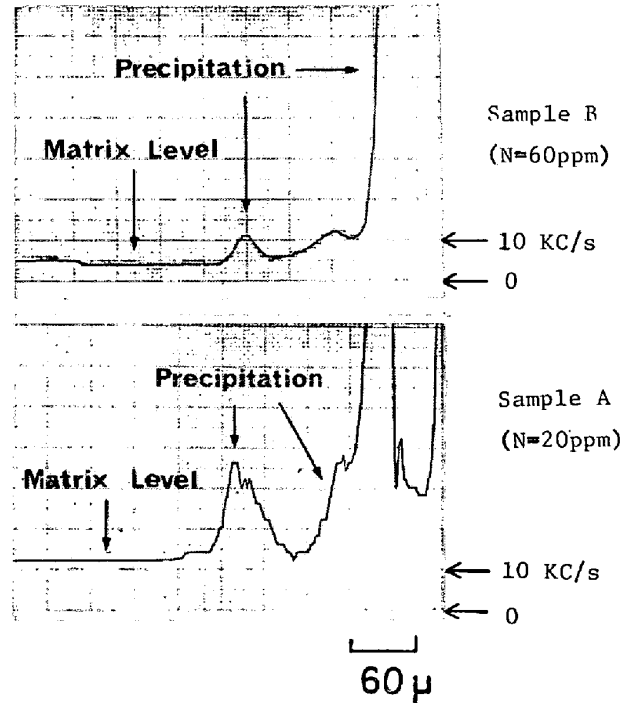


Photo. 4. Matrix level of B⁺ in steel (B in steel (B=15ppm) compared with hardenability).

量を比較調査したところ Photo. 4 に示すように高N材では低N材に較べて固溶B量が明らかに少ない結果が得られ従来からの知見¹⁾に一致した情報が直接的に求めた。このことから今後このようにマトリックス固溶B

量を直接分析することにより焼入性、機械的性質との対応が直接に解明可能と考えられる。

Table 2. IMMA measurement of B⁺ from various heat-treated steels.

	Matrix (2μφ)	Area (200μ×160μ)
I	2.7×10 ⁴	3.9×10 ⁴
II	2.9×10 ⁴	3.0×10 ⁴
III	0.36×10 ⁴	11.9×10 ⁴

(D) Bの定量的測定

a. Total B と固溶Bの定量的測定

次に Total B と固溶Bの定量的測定を前述の Total B=85 ppm の熱処理を変化した試料について調査した。結果を Table 2 に示すが材料の平均的なB量を測定するために測定面積を 200 μ×160 μ と広げ、偏析・析出物を含めた面積でのBのイオン強度を測定すると Total B量が同じであっても必ずしも同じ測定値とはならず、添加Bをほとんどすべて析出させる熱処理③を行つたものでは、熱処理①、②での測定値より3~4倍高くなつている。

IMMA では例えば鋼中の炭素を分析する場合にも析出物からの2次イオン強度が高く検出される傾向があり⁸⁾、従つて化合物の存在形態により2次イオン強度が大幅に変化する。このためこのように測定面積を広げて平均的なB量を比較測定しようとする場合には、熱処理を同じにして存在形態を揃えた上で比較測定することが必要である。1次イオンビームを2μφと細く絞つて偏析・析出のない個所でのマトリックス固溶Bを測定する場合には熱処理③でのBイオン強度は熱処理①、②に較べて約1桁低い値が得られ、したがつて固溶Bの差は熱処理状態が異なる試料間でも直接的な量の比較が可能である。

b. CARISMA による定量

IMMA での定量補正計算プログラムとして局所熱平衡プラズマを仮定した CARISMA があり、ほとんどの元素定量についてオーダー的に合うと言われている¹⁰⁾。我々もこのプログラムを有していることから、Total B=85 および 15 ppm 熱処理材でのマトリックス固溶B量の定量計算を試みた。結果を Fig. 3 に示すが、横軸、縦軸はおのこの化学分析、CARISMA による固溶Bの定量結果を示したものである。この結果からも明らかのように CARISMA での定量値は化学分析とは直線関係が得られているが、絶対量については5~6倍一定に高くない。この要因については CARISMA 計算での内標準元素の選択、1次イオン加速電圧、電流密

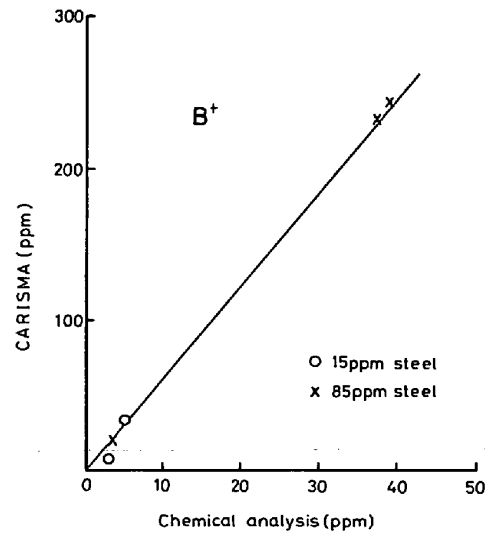


Fig. 3. Calibration curve of B⁺ corrected by CARISMA (internal standard Fe and Ni).

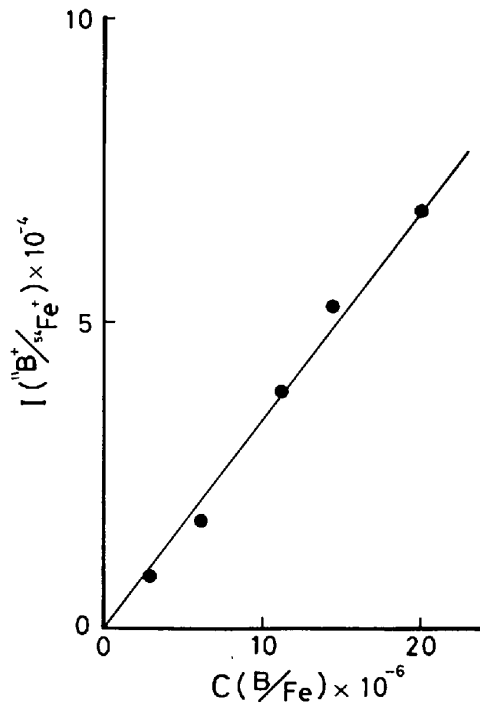


Fig. 4. Calibration curve of boron in steel by IMMA (Pri. ion; O₁⁺ 20 keV).

度の影響などが考えられる。これらの絶対値のずれについてはB以外の元素についても一般的に認められ実用的には原子濃度比 [C(x/Fe)] vs 2次イオン強度比 [I(x/Fe)] より求まる検量線を用いた定量分析が精度的にも有効である。Fig. 4 にBの検量線を示すが直線性はきわめて良好である。

6. 結 言

以上 ARL 製 IMMA を用いて鋼中の微量 B の存在形態、固容量の差およびオーステナイト粒界偏析した B を金相組織と対応させて局所分析を行い、IMMA ではこれらの直接的な高感度分析が可能なこと、さらには定量的な測定が可能なことを見出した。これにより今後冶金学上の問題との対応により、B の効果・影響などが直接的に測定可能であると考ええる。

終わりにあたり本研究を達成するための多くの有益なご指導および材料の提供を賜わった住友金属工業(株)中央技術研究所の各位に対して感謝の意を表します。

文 献

1) Y. OHMORI: Trans. ISIJ, 11(1971), p. 339

- 2) J. M. WALSH and B. H. KEAR: Met. Trans., 6A (1975), p. 226
- 3) P. MAITREPIERRE, D. THIVELLIER, and R. TRICOT: Met. Trans., 6A (1975), p. 287
- 4) B. S. CARPENTER: Anal. Chim. Acta, 81 (1976), p. 409
- 5) T. FUNAKOSHI: Trans ISIJ, 17 (1977), p. 419
- 6) ASTM STP No. 485 p. 167
- 7) 白岩俊男, 藤野允克, 村山順一郎: 住友金属, 26 (1974) 4
- 8) 角山浩三, 大橋善治, 鈴木敏子: 川崎製鉄技報, 7(1975), p. 1
- 9) 渡辺征一, 大谷泰夫: 鉄と鋼, 62(1976), p. 75
- 10) C. A. ANDERSEN and J. R. HINTHON: Anal. Chem., 45 (1973)
- 11) K. YAMANAKA and Y. OHMORI: Trans. ISIJ, (1980), p. 404