

技術報告 「マクロアナライザー」の開発と偏析評価への応用

北村 公一^{*}・川島 捷宏^{*2}・曾我 弘^{*2}・小川 洋之^{*3}
佐伯 敏^{*4}・佐藤 光義^{*5}・金子 治郎^{*5}

The Development of "Macro Analyzer" and Its Application to Steel Analysis

Koichi KITAMURA, Katsuhiko KAWASHIMA, Hiromu SOGA, Hiroyuki OGAWA,
Tsuyoshi SAEKI, Mitsuyoshi SATO and Jiro KANEKO

Synopsis:

Two-dimensional quantitative quick analyzing method has been expected for the accurate evaluation of the segregation and inclusions in steel.

A new electron probe large area mapping analyzer("Macro analyzer"), that permits rapid and accurate two-dimensional analysis of elements even for the large sample(300×100 mm) with the undulation inherent to it, has been developed. This has been achieved by the development of a long-focus electron optics, a broad-view X-ray spectrometer, and a high-speed sample stage. This system was automatically operated with a control computer and at the same time the obtained two-dimensional data were processed with a data processing computer and shown on a color graphic display. By the development of this system, a new quantitative evaluation method of segregation and inclusions in continuously cast slabs and steel materials was established.

In this paper, as an example of the use of this system, quantitative characterization of small segregation spots in a lamellar-tear resistant steel was studied.

1. 緒 言

鋳片および鋼材断面に二次元的に分布する中心偏析は、鋼材の種々の材質特性と密接な関係がある。従来、中心偏析の評価は、サルファプリント法、腐食法、EPMA^{1,2)}等によつて行われておる、これらの分析手法を用いた偏析組織の解析も行われてゐるが³⁾、サルファプリント法や腐食法は定量的あるいは元素別の分析が困難であり、EPMAは大面積の分析に適さないので、いずれも中心偏析の定量評価法としては不十分であつた。

加えて、最近の偏析軽減技術の進歩ならびに鋼材製品特性の高度化に伴い、従来法にかわる新たな定量的偏析評価法の開発がまたれていた。

そこで筆者らは、大断面試料の多元素同時の高速二次元定量分析を目的とする新しい分析装置の開発に着手し、昭和56年に完成させ、この装置を「マクロアナライザー」と名付けた⁴⁾。

本装置は、EPMAと同じく電子線励起・特性X線分析を検出原理としているが、新しい電子光学系やX線分

光系および試料駆動系などの開発により、最大300 mm × 100 mmの試料に対して高精度で再現性のある定量元素分析が高速で実行できるとともに、反射電子の利用により表面割れなどの試料形状検出が可能である。

また、測定システムの設計においては、装置制御用計算機の利用により、各種分析条件に従つて、試料交換、分析、定量、データ蓄積などを連続して自動で実行できるようにした。さらに、制御用計算機と接続したデータ処理用計算機の利用により、分析と並行して元素濃度の二次元画像表示ができるほか、濃度ヒストグラムや粒度解析など従来のEPMAでは困難であった定量データの各種画像処理を可能とした。

本装置の開発および利用技術の研究により、従来困難であつた耐ラメラティア鋼材など高級鋼で問題となるスポット状のミクロ偏析(以下スポット偏析とよぶ。)を含めた偏析評価法を確立したので報告する。

2. マクロアナライザーの開発

2.1 装置開発

2.1.1 大断面試料の迅速分析

昭和56年11月日本会講演大会にて発表 昭和58年10月17日受付 (Received Oct. 17, 1984)
* 新日本製鐵(株)(現: カリフォルニア大学留学中) (California University, on leave from Nippon Steel Corp.)

*2 新日本製鐵(株)第一技術研究所 工博 (R & D Laboratories - I, Nippon Steel Corp., 1-1-1 Edamitsu Yahatahigashi-ku Kitakyushu 805)

*3 新日本製鐵(株)第二技術研究所 工博 (R & D Lab. - II, Nippon Steel Corp.)

*4 新日本製鐵(株)名古屋技術研究部 工博 (Nagoya Technical Research Lab., Nippon Steel Corp.)

*5 セイコー電子工業(株)小山工場 (Oyama Work, Seiko Instruments & Electronics)

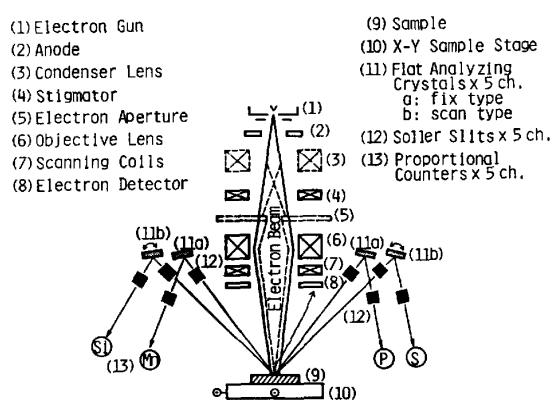


Fig. 1. Schematic diagram of the analysis chamber of Macro Analyzer.

本装置は、EPMA と同じく電子線励起・特性X線分析を検出原理としているが、最大 $300\text{ mm} \times 100\text{ mm}$ の板状試料表面の二次元元素分布を短時間で定量分析できることを特長とし、同時に反射電子強度により表面割れなどの試料形状検出が可能である。

装置本体は、分析室と予備試料室の二室構造とし、それぞれを独立した真空排気系にすることにより、無駄時間のない連続分析を可能にしている。

Fig. 1 に分析室の構成を示すが、電子銃から放出される電子ビームを試料表面に照射し、試料表面から放出されるX線を分光結晶により分光し、比例計数管で検出している。X線分光器は、Fig. 1 に示すように左右にそれぞれ2チャンネルずつ2階建て構造で設置し、さらにC分析用の分光器を電子銃の後方に設置して、合計5チャンネルとした。分析元素は、通常偏析で問題となるS, P, Mn, Si およびCの5元素を対象にしているが、左右の外側のチャンネルを可変型に設計し、グラファイト、ステアレート、ADPなどの結晶の組み合わせによりC以上のすべての元素の分析を可能にしている。

つぎに、大断面試料の高速二次元分析を実現するため本装置で達成したハードウェアの特徴を、電子光学系、X線分光系、試料駆動系にわけて解説する。

2.1.2 電子光学系

電子光学系は、Fig. 1 に示すように、電子プローブの開き角が小さく、走査コイルと試料間の距離が大きい長焦点タイプにすることにより、高速広域走査を可能にしている。最大 $10\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ のステップ的な二次元電子ビーム走査とXY駆動試料ステージの組み合わせにより、最大 $300\text{ mm} \times 100\text{ mm}$ の二次元分析を可能にしている。

ビーム径は、ビーム走査のステップ幅と一致させ、 $50\text{ }\mu\phi$ 以上の時は Fig. 1 中の実線で示すように対物レン

ズのみで絞り、 $50\text{ }\mu\phi$ 以下の時は Fig. 1 中の破線で示すように対物レンズに加えてコンデンサーレンズとアパチャードを使用している。

なお、ビーム径は、使用目的から現在最小 $20\text{ }\mu\phi$ に設定しているが、電子光学系の一部変更により、 $5\text{ }\mu\phi$ まで絞れることを実験により確認している。

電圧は $10\sim30\text{ kV}$ 間を 5 kV ステップで設定可能とし、照射電流はセルフバイアス方式で制御し、S, P, Mn, Si などの元素に対しては、通常 20 kV , 約 $160\text{ }\mu\text{A}$ で分析している。

2.1.3 X線分光系

大断面試料は、EPMA などの試料のように平坦かつ鏡面に仕上げるのが非常に困難であり、加えて試料をステージに平行に固定することが難しい。このことは、試料の二次元分析に伴いX線発生位置が移動することを意味するが、奥村ら⁵⁾の報告によれば EPMA の場合、X線発生位置の移動によってX線強度は大きく変動し、例えば高さ方向に上下 $5\text{ }\mu\text{m}$ すればX線強度は $4\sim5\%$ も減少し、この結果分析誤差を生じる。

そこで本装置においては、平板結晶とソラースリットから成る広視野X線分光器の採用により、X線発生位置の移動に伴うX線強度の低下を防止している。

Fig. 2 は、EPMA とのX線分光方式の違いを図示したものである。EPMA は、ローランド円上に配置したわん曲結晶でX線を分光するため、検出感度を向上させることができるが、X線発生位置が移動すると分光後のX線が大きく検出器をそれてしまう欠点を有するのに対し、平板結晶方式においては、X線発生位置が移動しても分光後のX線は大きく動かない。

平板結晶方式は、わん曲結晶方式に比べて検出感度が低いが、本装置においては、照射電流を約 $160\text{ }\mu\text{A}$ と大電流化すること（大径なので試料に損傷を与えない）、およびグラファイトなど反射効率の高い結晶を採用することから、検出感度の低下の影響を少なくしている。

2.1.4 試料駆動系

試料は、アルミ製の試料パレットに入れ、パレット単

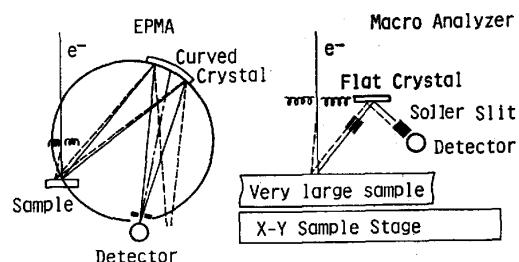


Fig. 2. Comparison between EPMA and Macro Analyzer.

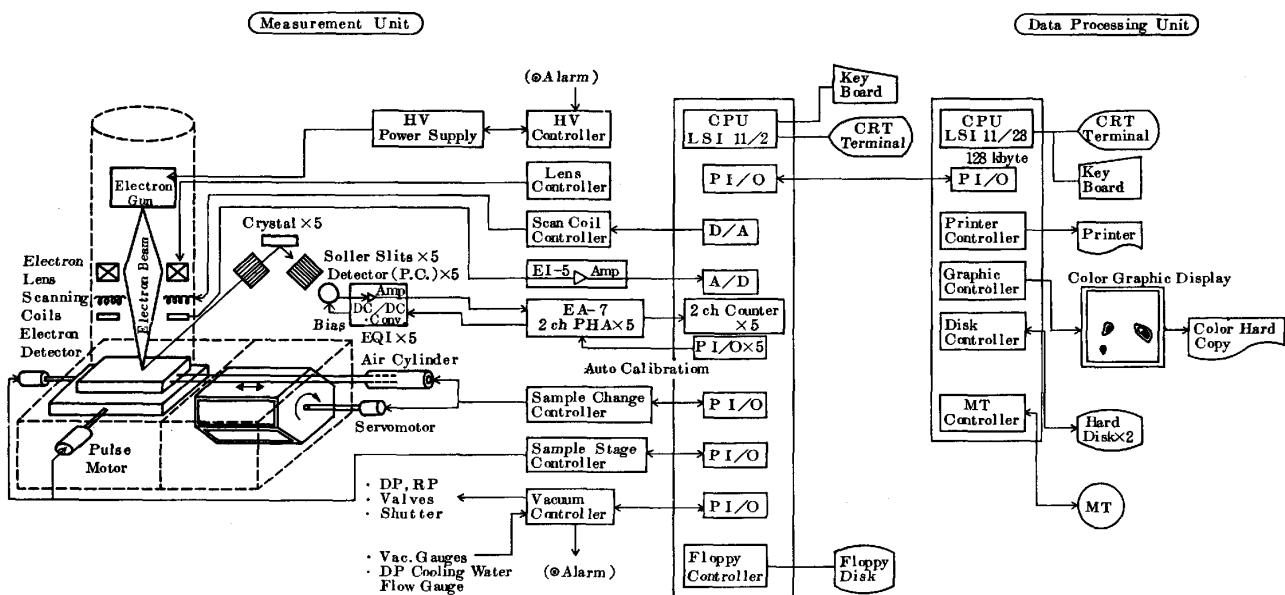


Fig. 3. System diagram of Macro Analyzer.

位で XY 試料ステージにバネで固定する構造にした。XY 試料ステージは、高速パルスモータにより最小 10 μm ステップで高速駆動可能にし、走査コイルによる最大 10-mm × 10 mm 範囲の電子ビーム走査が終了するごとに、自動的に駆動させている。

予備試料室は、サーボモータにて自動回転する 6 角柱ドラムに 6 枚のパレットを固定できる構造とし、分析終了と同時に分析室との間のシャッターを自動開閉し、パレットの自動交換を可能にした。

2.2 測定システムの設計

2.2.1 システム構成

本装置の測定システムは、装置本体、制御・信号処理回路、制御用計算機から成る測定部(Photo. 1)とデータ処理用計算機システムから成るデータ処理部にわかれ、両者間はプロセス I/O により接続している。

全体のシステム構成を Fig. 3 に示すが、分析は測定プログラムにより自動的に実行され、分析範囲、分析ステップなどの分析条件をコマンドテーブルの形でデータ処理用計算機にジョブ単位で最大 20 ジョブまで入力することにより、開始させている。

分析条件は、1 ジョブごとに制御用計算機に転送し、制御用計算機は走査コイル、ステージ、試料交換機構などを制御することにより、入力した分析条件にしたがつて連続して自動分析をおこなうようにした。なお、真空系、機械系など装置の異常時には、自動的に高圧系を遮断して測定プログラムに割り込みをかけるインターロックシステムを採用した。

各チャネルの X 線は、比例計数管で検出し、増幅器

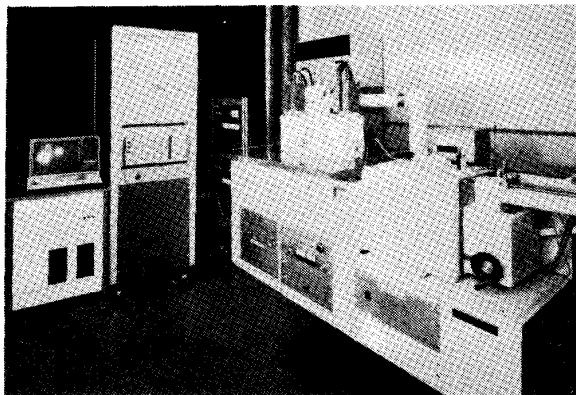


Photo. 1. Macro Analyzer. (measurement unit)

および波高分析器 (PHA) から制御用計算機に転送した後、一定量ずつデータ処理用計算機に転送して、データ処理用計算機に接続したハードディスクにこれらのデータを蓄積している。この際、反射電子強度も同時に制御用計算機に入力させ、試料の存在しないところや試料表面割れのあるところは、X線の計数を中止して次の分析箇所までとぶようにし、分析時間の短縮をはかつた。

データ処理用計算機は、主記憶量 128 k バイトのマルチジョブシステムであり、フロントグラウンドで測定プログラムを動かし、バックグラウンドですでに測定の終了したジョブのデータ処理をおこなうデータ処理プログラムを動かすことにより、測定とデータ処理の並行処理が可能である。

測定プログラムでは、測定中に必要に応じて、測定中の X 線強度を実時間表示したり、現在の測定位置を表示できるほかに、コマンドテーブルの修正もできるように設計している。

二次元分析をおこなうため、データ処理プログラムでは、定量データの各種画像処理が可能で、その結果はカラーグラフィックディスプレイおよびCRTに表示させ、必要に応じてカラーハードコピーやドットプリンターに記録できるようにした。

また、測定データは、各ジョブの終了後に自動的にハードディスクから磁気テープに転送することも可能で、これにより連続自動分析における大量データの蓄積が可能となり、データ保存も容易となつた。

2.2.2 定量方法

本装置の定量は、ビームが大径であることから、標準試料による検量線法を採用した。定量は、オンライン定量とオフライン定量の二通り可能であり、オンライン定量時には、各ジョブに先がけて、試料室内の標準試料ホルダーに固定した2個の標準試料を自動的に分析し、これらの分析値をもとに検量線を作成し、データ処理プログラム内で定量する。オフライン定量では、パレット内に固定した任意の個数の標準試料をオフライン標準試料測定プログラムにより分析してから、最小二乗法による検量線作成プログラムにより検量線の傾きと切片を求めて、データ処理プログラムに入力することによって定量をおこなつている。

また、広視野X線分光器においてのX線分光位置による検出感度ムラや長時間連続測定における装置変動などから生じる測定誤差を補正するために、筆者らはレシオ法とよぶ新しい定量法を実用化した。(もちろん、通常の特性X線強度による定量も可能である。)

レシオ法とは、特性X線強度(N_1)のほかに、同時に分光される高次反射X線強度(N_2)を、2チャンネルのPHAにより入力し、両者の比 $R(=N_1/N_2)$ をもつて定量をおこなう方法である。 N_2 は対象元素量に依存せず、かつ検出感度ムラや装置変動に対しては N_1 に追従することから、データのS/N改善にレシオ法はきわめて効果的である。

2.2.3 データ処理

データ処理は、データ処理プログラムの開発により、いろいろなモードのデータ処理を対話的に行なうことができる。

処理モードとしては、(a) 1元素の濃度別カラー表示 (b) 4元素同時の濃度別カラー表示 (c) 3元素RGBオーバレイ表示 (d) 各元素の濃度ヒストグラム (e) ラインプロット (f) 拡大表示 (g) 濃度の面積平均 (i) 濃度等高線表示 (j) 粒度解析 (k) 濃度2値化表示などが可能で、それぞれの結果をカラーグラフィックディスプレイに表示したりカラーハードコピーに出力できると共に、(h)のプリントモードの指定によりドットプリンターへの出力もできるようにした。

ラインプロットのラインや濃度ヒストグラムの範囲などは、対象とするデータの画像を表示したうえでカーソルにより指定できる。

(j)の粒度解析とは、ある元素の画像を指定した濃度レベルで2値化して残る偏析を、画素のつながりから1個1個認識して、それぞれの偏析の面積、円相当径、X(Y)方向最大長さ、周囲長、重心座標、平均濃度、最大濃度などの値を計算する解析法であり、指定した範囲内に存在する偏析に対してそれぞれの値のヒストグラムを表示したり、偏析の形状と濃度との相関を求めたりすることができ、偏析の評価において非常に有効な解析法である。

他のデータ処理としては、C-eqやMn/Sなど元素間の合成画像表示や縮小画像表示を可能にするプログラムの開発もおこなつた。また、画像表示において、試料の存在しないところや表面割れのところは、他と区別して黒く表示し、試料形状の識別を容易にしている。

2.3 装置評価

2.3.1 精度と検出限界

一般に、EPMAなどにおける検出限界(L.D.)は、検量線の傾き A とバックグラウンド強度 B により計算され⁶⁾、定量に用いる検量線の信頼性がある場合、 t 秒間 3σ での検出限界は(1)式より求められる。

$$L.D.(3\sigma) = 3 \cdot \sqrt{B} / A \cdot \sqrt{t} \quad \dots \dots \dots (1)$$

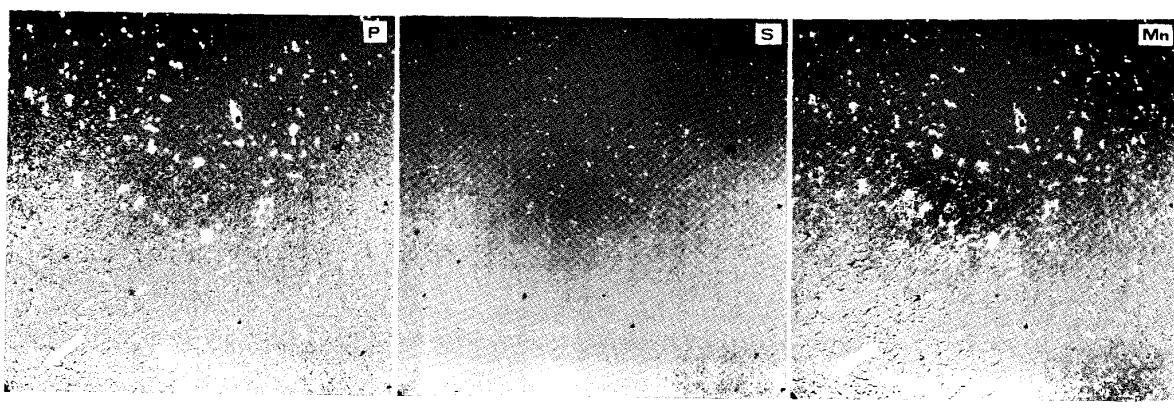
本装置のPの検出限界は、(1)式から0.0046 wt% ($1s 3\sigma$ 、ただし $A=43500 \text{ cps/wt\%}$, $B=4500 \text{ cps}$)となり非常に優れた値をえた。他の偏析主要元素に対しても、S(0.006 wt%), Mn(0.017 wt%), Si(0.02 wt%), C(0.055 wt%)となり、EPMAと同程度あるいはそれ以上の検出限界を示す値がえられた。

本装置は、通常レシオ法を用いて定量をおこなうが、高次反射X線は特性X線に比べて十分に長い時間で平均化しているので、ほとんど検出限界の劣化は生じない。

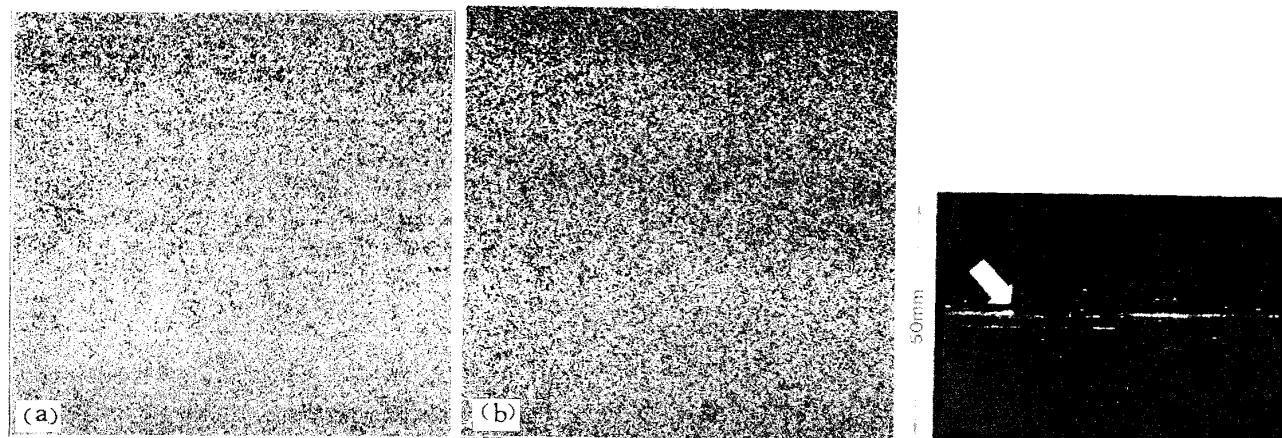
実際に本装置で、濃度の異なる3個の試料について、測定時間を変えながら同一箇所を同一時間で 10^3 回測定したデータの標準偏差を求めたところ、Fig. 4に示す結果が得られた。Fig. 4から実測データの標準偏差は(1)式で計算される検出限界とよく対応し、本装置の測定精度および装置安定性の高さを確認することができた。

2.3.2 分析所要時間

広域走査電子光学系、高速駆動試料ステージにより、分析における機械的な無駄時間が少なく、分析所要時間は、1ポイントあたりの分析時間および分析面積とステップからきまる分析ポイント数から決定され、例えば



mapping : (P,S) blue ~0.02 wt% green ~0.04, red ~0.06, white 0.06~ (Mn) blue ~1.8 wt%, green ~2.0, red ~2.2, white 2.2~
Photo. 2. Color concentration mappings of segregation in lamellartear resistant steel slab.



as cast
40×40 mm area, 20 ms/point, 100 μm step
mapping : green ~0.02 wt% blue ~0.04 red ~0.06
pink ~0.08 yellow ~0.10 white 0.10~

Photo. 4. Color concentration mappings of phosphorus segregation in lamellartear resistant steel slabs with and without soaking.

soaking (1300°C, 10 h)
70×50 mm area, 20 ms/point, 200 μm step
mapping : red S 0.075 wt%~
green P 0.075 ~
blue Mn 1.9 ~

Photo. 5. Overlay mapping of segregation in lamellatear resistant steel plate.

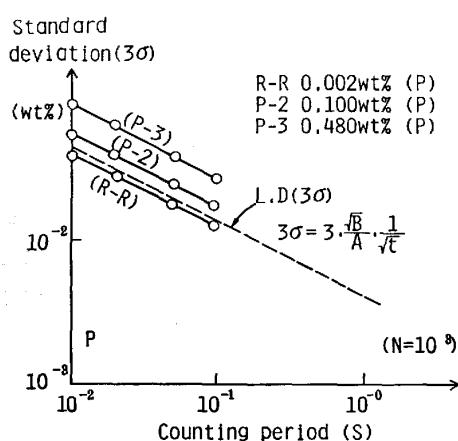


Fig. 4. Relation between the standard deviation of calibrated values of phosphorus by Macro Analyzer and counting periods.

40 mm × 40 mm 範囲を 100 μm ステップ 10 ms/point で

分析するのに、試料交換、標準試料分析などを含めて 40 min 以下で完了する。

2.3.3 試料平坦度

広視野X線分光器、レシオ法の採用により、非平坦な試料に対しても高精度の分析が可能で、80番研磨かつ数 mm のうねりがある試料に対しても誤差の少ない分析が可能であることが実験より確認された⁷⁾。

3. マクロアナライザーによる偏析評価

連鉄片に形成される中心偏析は、鋼材の種々な材質特性と密接な関係にあることが知られている。なかでも圧延比の比較的小さい厚板製品は、中心偏析の影響が大きく、その定量的な評価法の確立が待たれていた。

そこで、本装置による鉄片中心偏析評価の一例として、板厚断面の中での偏析分布と組織との関係を解析

し、あわせて加熱・圧延による偏析分布の変化について定量的な考察をした。

なお、供試材は C 0.12%, Si 0.37%, Mn 1.57%, P 0.017%, S 0.003% を成分とする耐ラメラティア鋼であり、Ca が添加されている。

3.1 鋸片中心偏析の分布と組織との関係

鋸片厚 (245 mm) 全断面の P, S, Mn の分布を、本装置により分析した結果、P と Mn は板厚中心部における偏析が大である一方、S はほぼ全面に分布していることが観察された。

さらに、板厚中心部の 20 mm × 20 mm 範囲を、本装置で細かく分析した結果を Photo. 2. (a)(b)(c) に示すが、これを Photo. 3 に示すミクロ組織 (Photo. 2 (a)(c) 中に示す矢印の部分に対応する) と比較することにより、偏析と組織とを対応させた解析が可能となり、P と Mn の偏析部分に対応する組織は最終凝固位置近傍のベイナイト状組織であり、S はマトリックス中に偏析は見られず硫化物として全面に析出し、特定組織との対応がないことがわかる。

3.2 加熱・圧延による偏析分布の変化

前節で示した鋸片 (Photo. 2) と同一の鋸片のさらに広い領域 (40 mm × 40 mm) を本装置で分析した P の偏析分布の結果を Photo. 4 (a) に示す。またこれを 1300 °C で 10 h 熱処理した試料を分析した結果を Photo. 4 (b) に示す。

さらに、Fig. 5 はこれらの分析結果に対して、粒度解析データ処理により求めた Mn スポット偏析のヒストグラム (2 値化レベル 2.1 wt%) および P スポット偏析の最大濃度のヒストグラム (2 値化レベル 0.1 wt%) である。

これらから、熱処理によって Mn スポット偏析の分布は大きく変化しない一方、P スポット偏析の最大濃度は大きく低減することがわかる。

各偏析元素の最大濃度を評価することは、成品特性上

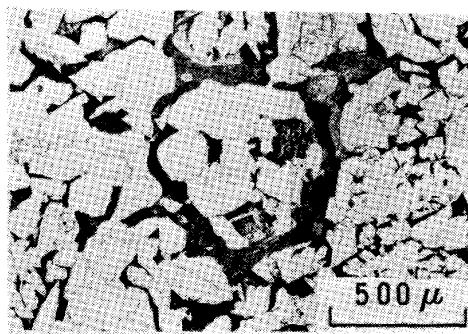


Photo. 3. Microstructure of the area indicated by the arrow in Photo. 2.

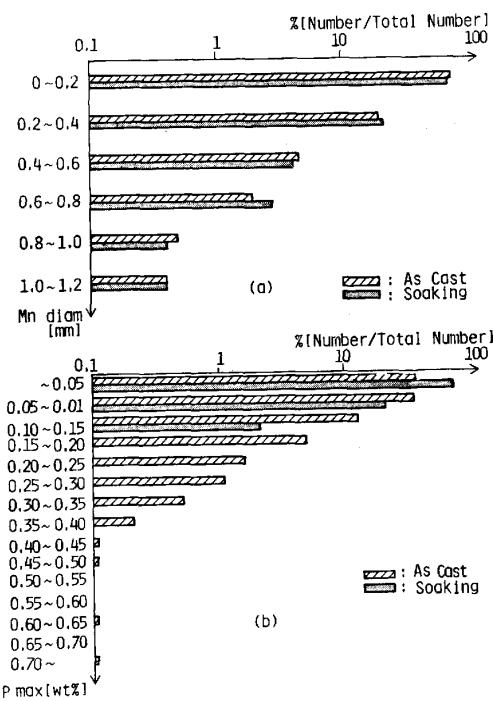


Fig. 5. Histograms of the diameter of manganese segregation (a) and the maximum concentration of phosphorus segregation (b) to show the effect of soaking.

きわめて重要であるが、本装置による偏析評価面は試験材全体からみれば一部分にしかすぎないため、次に極値統計データ処理⁸⁾による最大濃度の推定をおこなつた。これは、本装置による測定面を板厚方向に等間隔でラインプロットし、それぞれのライン上の偏析ピーク値を取り出し、それらの集合から各元素の最大濃度を推定する統計手法であり、本法によつて圧延工程における偏析最大濃度の変化を評価した結果を Fig. 6 に示す。

Fig. 6 より、Mn スポット偏析の最大濃度は加熱・圧延によりあまり変化しないのに対して、P スポット偏析の最大濃度は加熱・圧延により変化し、加熱・圧延の条件によつてその効果に違いがあることがわかる。

また、本装置によつて測定した圧延材 (50 mm 厚) の偏析分布を Photo. 5 (3 元素 RGB オーバレイ表示でありライトブルーのところは P と Mn の共存をあらわす) に示し、Photo. 5 中矢印部の組織を Photo. 6 に示すが、これらより、鋸片における P, Mn の偏析部に対応した組織は圧延後にしま状組織中のベイナイト状組織に変化し、同組織の中には P, Mn の偏析が残ることが観察される。

4. マクロアナライザによるスポット偏析評価についての考察

本装置によりスポット偏析の大きさや濃度を解析する

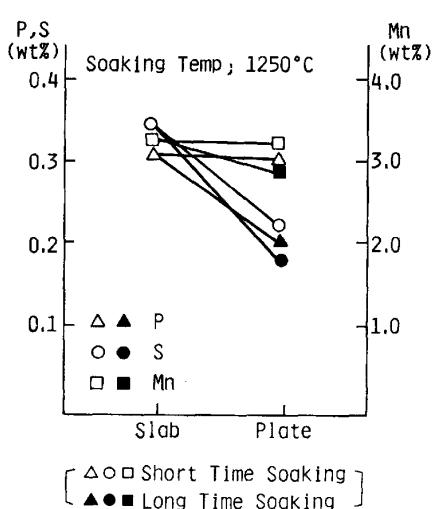


Fig. 6. Dependence of maximum concentration of segregation on the process variables.

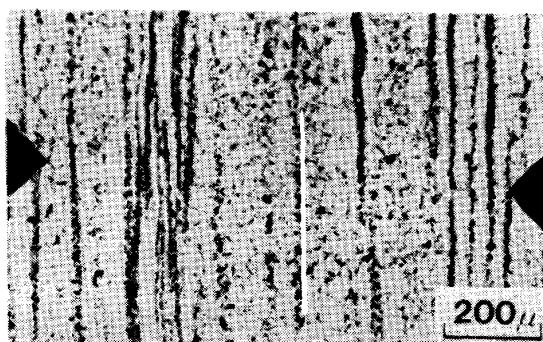


Photo. 6. Microstructure of the area indicated by the arrow in Photo. 5.

場合に、1個1個のスポット偏析の認識の方法が非常に重要な問題となる。

濃度が画素単位で連続的に変化する二次元偏析画像から1個1個のスポット偏析を認識するためには、原画像をある濃度レベルで2値化することが必要であるが、この際に、測定時間から決定される定量精度に対して2値化レベルが十分高い場合は問題がないが、それ以外の場合はX線の統計変動による細かい点までスポット偏析として認識されるという問題を生じる。また、非常に高いレベルで2値化した場合は、本来1個として認識すべきスポット偏析を何個かに分けて認識する可能性が生じる。

このような問題を解決するために、粒度解析などのデータ処理の前処理として、画像のスムージングを選択できるソフトウェアを開発した。

これは、画素の縮退・伝播および伝播・縮退^⑨を任意ステップ実行する画像処理であり、原画像に対し縮退・伝播をおこなえば原画像の小さなスポット偏析は消滅し、一方伝播・縮退をおこなえば原画像のスポット偏析

中の小孔が消滅すると共に近接した独立のスポット偏析が1個にまとまる。

従つて、測定時間が短い場合でも、低いレベルで2値化してから縮退・伝播をおこなつたり、逆に高いレベルで2値化してから伝播・縮退をおこなうことにより、スポット偏析の妥当な認識が可能となる。

なお、細かくてかつ濃度が低いスポット偏析まで問題にする場合は、スムージングは意味をもたないため、必要とする2値化レベルを考慮して測定時間を決定することが前提となる。

しかし、前述したように、本装置は非常に優れた検出限界を示すため、例えはPにおいて0.1 wt%で2値化する場合、20 ms/pointの測定時間でも1画素単位の小さなスポット偏析に対して十分有意な認識が可能である。

5. 結 言

マクロアナライザの開発ならびに利用技術の研究により、従来困難であった大断面試料の定量評価が可能となつた。また、本装置は粗研磨・非平坦の大断面試料に対しても高速高精度の二次元分析が可能で、データ処理についても高度な画像処理計算ができるため、鋳片断面に広く二次元的に分布する偏析を評価するうえで、きわめて効果的な装置であり、従来定量評価が困難であった鋼種に対してもその鋳片ならびに成品断面の元素別偏析定量評価が容易におこなえることが確認された。

本報では、本装置の利用例として、耐ラメラティア鋼の偏析挙動を定量評価したが、他にも本装置を利用して偏析と組織との関係や偏析の大きさと濃度との関係などを研究することにより、いろいろな冶金的知見がえられつつある。

文 献

- 1) L. S. BIRKS: Electron Probe Microanalysis (1963) [Interscience Publishers Inc.]
- 2) 内山 郁, 渡辺 融, 紀本静雄: X線マイクロアナライザ (1972) [日刊工業新聞社]
- 3) 三隅秀幸, 田中重典, 小椋 功, 荒木正義, 溝口 庄三, 堀口 浩: 鉄と鋼, 67 (1981), S 844
- 4) 日本鉄鋼協会共同研究会: 第80回計測部会 (1982年3月) 新日本製鉄(株) (私信)
- 5) 奥村公男, 曽屋龍典, 河内洋佑: X線分析の進歩 VI (1974), p. 45
- 6) 鎌田 仁, 宇井伸二: Japan Analyst, 13 (1964), p. 1161
- 7) 北村公一, 川島捷宏, 曽我 弘, 小早川勲, 渡辺 準之: 鉄と鋼, 68 (1982), S 320
- 8) E. J. GUMBEL: 極値統計学 (1978) [生産技術センター新社]
- 9) A. ROSENFIELD and A. C. KAK: Digital Picture Processing (1976) [Academic Press]