

研究速報

UDC 699.14.018.44 : 669 15'24'26'28'786-194 : 543.423.8.062 : 620.186.12

25Cr-28Ni-2Mo-0.31N オーステナイト鋼中に析出する β -Mn 構造を有する相の EPMA による観察*菊池 実**・脇田 三郎***・田中 良平**
平田 衡****・奥村 豊彦****Observation of a Phase with the β -Manganese Structure Precipitated in a 25%Cr-28%Ni-2%Mo-0.31%N Austenitic Steel by Electron Probe MicroanalysisMakoto KIKUCHI, Saburo WAKITA, Ryohei TANAKA,
Koh HIRATA, and Toyohiko OKUMURA

Synopsis:

Two types of phases precipitated in a 25%Cr-28%Ni-2%Mo-0.31%N austenitic steel aged for 2 000 hr at 850°C were examined by electron probe microanalysis. One of the phases was identified as a nitride with the β -manganese structure, while the other has been known to be a dichromium nitride, Cr₂N. A clear distinction between the β -manganese type nitride and Cr₂N could be made from the back scattered electron image.

(Received Dec. 1, 1972)

炭素をほとんど含有せず (通常 0.005wt% 以下), 窒素を 0.3wt% 程度添加した高クロム・高ニッケル・オーステナイト鋼を固溶化後, 700 から 950°C の温度範囲で時効すると, よく知られた最密六方型のクロム窒化物, Cr₂N, とともに β -Mn 構造をもつ金属間化合物*が析出する^{1,2)}. このような金属間化合物を鉄合金あるいは耐熱合金の時効組織中に析出相として観察した例は, 著者らの知る限りわれわれの研究が初めてのものである. 著者らは析出相の抽出残渣の X 線回折の結果などから, この金属間化合物は窒化物であると推定してきたが, これが必ずしも窒化物であるとはいえないという反論もあつた³⁾.

本報告では EPMA を用いて, β -Mn 構造をもつ π 相*が窒化物であることを明らかにした結果について述べ, あわせて時効組織中の Cr₂N と π 相との区別には反射電子による組成像が, 両相の分布状態を一目で見ることができるといふ意味で, 非常に有効な手段であること

を示す.

析出相の EPMA による分析の際, 窒素の線分析は加速電圧 15kV, 試料電流 0.043 μ A, 試料の移動速度 3 μ m/min で行なつた. 組成像は加速電圧 25kV で撮影した.

使用した試料の組成を下に示す.

	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	C	N
wt%	24.49	27.84	2.11	1.45	0.34	0.009	0.311

上記組成をもつ 13 mm 角の試料を 1200°C, 1hr 固溶化処理後, 850°C, 2000hr 時効した. 熱処理はいずれの場合も大気中で行なつた. この試料をしゅう酸の飽和水溶液で電解腐食したときの典型的な光学顕微鏡組織を Photo. 1 (a) に示す. 析出はおもに粒界に沿つて起こっており, 析出物の大きさは断面で数 μ m 程度である. この試料を 20% 塩酸, 80% アルコール溶液中で定電位電解して得た残渣中には, Cr₂N と π 相があることはすでに X 線粉末法によつて確かめてある^{1,2)}. Photo. 1 (a)

* 昭和47年12月1日受付

** 東京工業大学工学部 工博

*** 東京工業大学大学院

**** 日本電子(株)

* β -Mn 構造をもつ炭化物, 窒化物の理想化学組成は T₃M₂X と書かれる. ここで T, M はそれぞれ遷移金属元素, 非遷移金属元素を表わし, X は炭素あるいは窒素を表わす. この侵入型化合物の原子配列などについては文献 (4) (5) を参照していただきたい. GOLD-SCHMIDT⁶⁾ は 1957 年にこの種の炭化物 (窒化物) を π 相と呼ぶことを提案している. 以後本文中でもこの金属間化合物を π 相と呼ぶこととする. なお侵入型元素を含まず, 貴金属元素と B 族元素との間に形成される, β -Mn 構造をもつ金属間化合物はしばしば μ 相と呼ばれる⁷⁾.

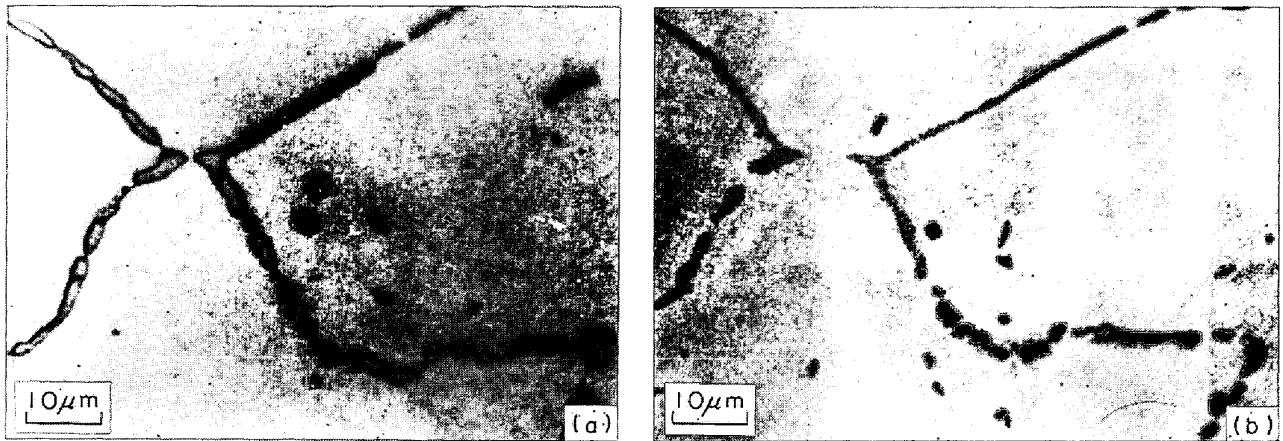


Photo. 1. Optical image (a) and backscattered electron image (b) for a 25Cr-28Ni-2Mo-0.31N austenitic steel aged for 2000hr at 850°C. Two types of precipitates are well distinguished in (b). Gray and black precipitates in (b) are a complex nitride with the β -manganese structure and a dichromium nitride, Cr_2N , respectively.

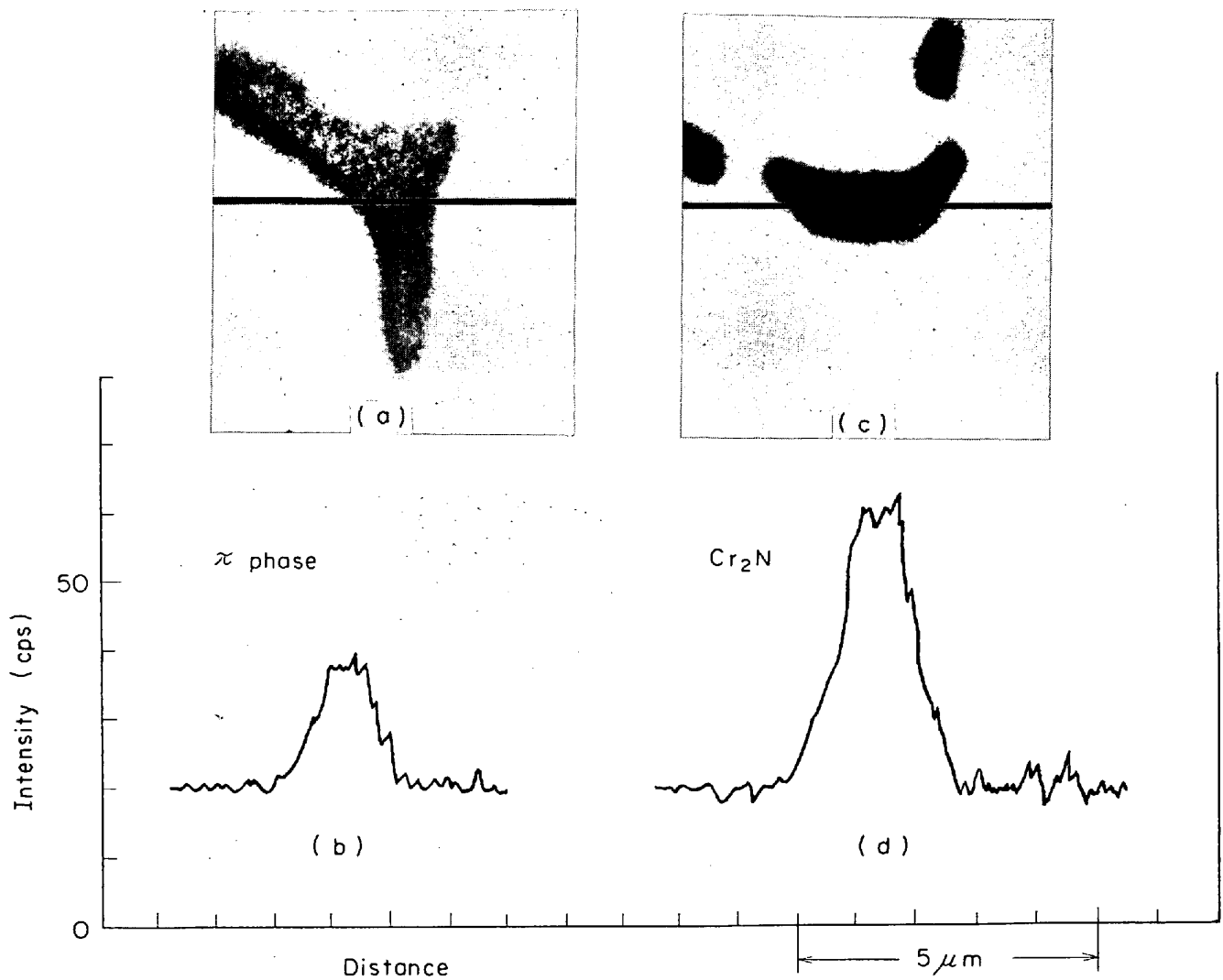


Fig. 1. Concentration of nitrogen in two types of precipitates. Electron microprobe scans for nitrogen K_α radiation are shown in (b) and (d) across gray and black precipitates in the backscattered electron images indicated in (a) and (c), respectively.

からは 2 種類の異なる析出相を区別することはできない。

Photo. 1 (a)と同じ試料の反射電子像を Photo. 1 (b)に示す。試料表面の仕上げはダイヤモンド・バフ研磨のままである。析出相はオーステナイト母相と比較して、黒色の部分と灰色の部分との 2 種類にコントラストがつき、両者は明確に区別できる。以下に述べるように黒色の部分は Cr_2N であり、灰色の部分は π 相である。

Fig. 1 (a)および Fig. 1 (c)に示す、灰色および黒色の析出相の窒素濃度を、おのおの図中に示した実線に沿って線分析した結果を Fig. 1 (b) および Fig. 1 (d) に示す。この場合母相の窒素濃度は窒化物の析出により低下してはいるが、約 0.2wt% 程度になっているものと考えられる¹¹⁾。しかし母相の部分の X 線強度は、ほとんどすべてバック・グラウンドによるものと考えてよい。Fig. 1 (b)および Fig. 1 (d) から、いずれの析出相中にも窒素が著しく濃縮しており、いずれの析出相も窒化物であることがわかる。この事実と同じ析出物のクロム、ニッケル、鉄、モリブデンなどに関する線分析結果から、黒色の析出相が Cr_2N であり、灰色の析出相が π 相 (窒化物) であることが結論される。なお、 π 相の組成は結晶化学的考察から $(\text{Cr}, \text{Mo})_{12+x}(\text{Fe}, \text{Ni})_{8-x}\text{N}_{4-y}$ であると推察される¹²⁾。

通常入射電子に対する反射電子の割合は平均の原子番号が大きくなると大きくなり、原子番号 30 番のニッケル程度までは、この反射率はほぼ直線的に増加するとされている⁹⁾。本実験の場合、窒素を固溶したオーステナイト母相の平均原子番号は約 26 であるのに対して、窒素が濃縮した窒化物の π 相のそれは約 24^{**)}、さらに窒素濃度の高い Cr_2N のそれは約 22^{**)}であり、この平均原子番号の差が反射電子像のコントラストを与えてい

る。

オーステナイト鋼中などに数種の析出物が数 μm 程度の大きさで析出した場合には、組織中での各相の区別は通常 EPMA による組成分析によつて行なわれる¹⁰⁾。しかしこの方法では析出相の判別は、しばしばおのおの析出物について行なう必要があり、時間がかかるばかりでなく、このような場合には組成分析を行なつた析出物以外の析出物については、いかなる相であるかを正確には判別することはできない。これに対して反射電子による組成像でコントラストがつく場合には、異なる析出相の分布を一目で見ることができ、本報告で述べたように鉄基合金などに現われる、炭素あるいは窒素の含有量が異なる炭化物、窒化物などの区別には、反射電子による組成像がとくに有効な方法となる場合がある。

文 献

- 1) 田中良平, 菊池 実, 脇田三郎: 学振耐熱金属材料研究委員会研究報告, 13 (1971), p. 55
- 2) R. TANAKA, M. KIKUCHI, and S. WAKITA: Proceedings of Japan-U. S. Seminar on the Physical Metallurgy of Heat Resisting Alloys, (1972), p. 34
M. KIKUCHI, S. WAKITA, and R. TANAKA: Trans. ISIJ, 印刷中
- 3) N. J. GRANT: 私信
- 4) H. NOWOTNY and F. BENESOVSKY: in P. S. Rudman et al. ed., Phase Stability in Metals and Alloys, (1967), p. 319 [McGraw-Hill, New York]
- 5) 菊池実, 長倉繁磨, 桶谷繁雄: 鉄と鋼, 57 (1971), p. 1009
- 6) H. J. GOLDSCHMIDT: Metallurgia, 56 (1957), p. 17
- 7) T. B. MASSALSKI and H. W. KING: Prog. Materials Sci., 10(1961), p. 1
- 8) 菊池実, 脇田三郎, 田中良平: 鉄と鋼, 投稿予定.
- 9) J. PHILIBERT: in R. F. Bunshah ed., Techniques of Metals Research, 3 (1970), p. 419 [Interscience Publ., New York]
- 10) B. WEISS, C. W. HUGHES and R. STICKLER: Practical Metallography, 8 (1971), p. 477 and p. 528

***) 現在のところ、 π 相の組成、とくに窒素濃度は不明であるので、ここでは組成式 Mn_3N に対して平均原子番号を求めた。

合金中に析出した Cr_2N 中には、金属元素としてクロム以外の元素も多少含まれている。また Cr_2N には組成範囲があるため窒素濃度も組成式で表わされる値とは多少異なると考えられるが、ここでは Cr_2N に対して平均原子番号を求めた。