

© 1992 ISIJ

 ///////////////
 論文
 ///////////////

X線マイクロアナライザーによるCr-Ni-Mo オーステナイト鋼における固溶窒素の定量 分析

 小野 長門*・田島 至*²・澤田 滋*³
 梶原 正憲*⁴・菊池 實*⁴

A Quantitative Analysis of Solution Nitrogen in Cr-Ni-Mo Austenitic Steels by Electron Probe Microanalysis

 Nagato ONO, Itaru TAJIMA, Shigeru SAWADA,
 Masanori KAJIHARA and Makoto KIKUCHI

Synopsis:

Five 20~25Cr-Ni-Mo austenitic steels were prepared with a nickel concentration range between 5 and 28 mass% and a molybdenum concentration range between zero and 4 mass%. Five series of Cr-Ni-Mo austenitic steels with different nitrogen concentrations ranging from 0.01 to 0.76 mass% were prepared by nitrogenizing under different nitrogen gas pressures at 1523 K without changing the matrix composition. They were used to make calibration curves between the nitrogen concentrations and $NK\alpha$ intensities. A coated multi-layer X-ray dispersion element, specifically designed for measuring $NK\alpha$ intensities, was used as an analyzing crystal. Correlation between the nitrogen concentrations and the $NK\alpha$ intensities was represented by a straight line. Gradients and background intensities for five calibration curves are all the same within the present experimental accuracy. Nitrogen partitioning between ferrite and austenite in duplex stainless steels was determined by utilizing the calibration curves for five Cr-Ni-Mo austenitic steels. Nitrogen in solution both in ferrite and austenite was analyzed with an accuracy of ± 0.02 mass%.

Key words: solution nitrogen; Cr-Ni-Mo austenitic stainless steel; electron probe microanalysis; coated multi-layer X-ray dispersion element; nitrogen partitioning; duplex stainless steel.

1. 緒 言

高濃度の窒素を含むステンレス鋼の開発および実用化が進められている。窒素添加オーステナイト鋼、二相ステンレス鋼、高Crフェライト系高窒素鋼などの窒素の挙動を知るためには、0.1 mass% (以下では、濃度をすべて mass% で表すので単に% と略記する。) 程度の窒素濃度を定量する局所分析法の確立も有用である。X線マイクロアナリシス (以下では、EPMA と略記する。) は、1 μm 程度の局所的領域の有力な分析手法であり材料科学の分野でも広範に利用されている。しかし、軽元素の分析は通常の金属元素などの分析ほど容易ではな

く、とりわけ窒素の分析は炭素の分析ほどは確立していないのが現状である。これは、(1)分光結晶として窒素の $K\alpha$ 線の強度測定に用いられている STE (ステアリン酸鉛累積膜) では炭素に対するほどの強度が得られないこと、(2) 適当な標準試料がないこと、(3) 信頼のにおける ZAF 補正法が確立していないことなどによっている。

分光結晶については、最近 LDE (コーティング多層膜分光素子) が軽元素の $K\alpha$ 線強度を測定するために開発された¹⁾。LDE は、 $NK\alpha$ 線のピーク位置での回折強度が STE に比較して高いのが特長である。

標準試料については、後述するように本研究で問題と

平成3年1月10日受付 (Received Jan. 10, 1991)

* 東京工業大学大学院 (Graduate School, Tokyo Institute of Technology, 2-12-1 Ookayama Meguro-ku, Tokyo 152)

*² 千葉工業大学学生 (Undergraduate Student, Chiba Institute of Technology)

*³ 東京工業大学大学院 (現:住友電気工業(株)) (Graduate School, Tokyo Institute of Technology, Now Sumitomo Electric Industries, Ltd.)

*⁴ 東京工業大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology)

するような低い窒素濃度範囲では検量線法によるのがよい。梶原²⁾は母相金属元素濃度を変化させることなく窒素濃度のみを0~0.54%の範囲で8水準に変化させた25Cr-20Ni オーステナイト鋼を作製し、分光結晶にSTEを用いて検量線を作成し、この検量線を用いて同じ金属組成を持つ25Cr-20Ni-0.59N オーステナイト鋼を時効したときに起こるCr₂Nのセル状析出に伴う未反応母相中の窒素濃度を分析し、0.3%程度の固溶窒素濃度を±0.03%程度の精度で定量できることを示した。しかし、母相組成の異なる試料の窒素分析に際して、その都度標準試料を作製し検量線を求めるのであれば大変複雑なこととなる。

この複雑さはZAF補正法により回避される。ZAF補正については、RUSTEとGANTOIS³⁾は炭素に関する実験を行い、従来の方法に修正を加え、軽元素用のZAF補正法を提案している。小野⁴⁾のEPMAを用いた窒化物中の窒素分析によると、RUSTEとGANTOISのZAF補正は窒素に対しても広い濃度範囲に適用できることが明らかにされている。

ところで、検量線法による場合、検量線の傾きやバックグラウンド強度におよぼすCrやNiなどの合金元素の組成依存性が知られれば、25Cr-20Ni オーステナイト鋼などに対して得られた検量線に適正な補正を施せば、それらの値を組成の異なる鋼に転用することが可能となり、検量線をその都度作成するような複雑さを軽減することができる。そこで、本研究では、Ni濃度を5~28%の範囲で変化させ、Moを4%まで添加した5種類の20~25Cr-Ni-Mo オーステナイト鋼に対して分光結晶としてLDEを用い梶原らと類似の方法で検量線を作成し、検量線の傾きとバックグラウンド強度の母相組成依存性に検討を加えた。また、検量線の傾きについてはZAF補正の必要性の有無も検討した。これらの検討結果に基づいて得られた検量線を用いて、二相ステンレス鋼の α および γ 相における窒素の分配を実測し、 γ

相中の固溶窒素濃度はもとより、 α 相に固溶する窒素濃度についても±0.02%程度の精度で定量できることを明らかにした。

2. 実験方法

2.1 窒素分析用標準試料の作製

窒素の検量線を作成するために、5種類のCr-Ni(-Mo)鋼を以下のように準備した。25Cr-28Ni, 25Cr-28Ni-2Mo および 25Cr-28Ni-4Mo の3種類の鋼は、高周波誘導式溶解炉を用いて5kgの铸塊として溶製し、これらの铸塊を13mm角棒に熱間鍛伸した。これらの角棒に1473Kで 8.6×10^4 sの均質化処理を施した。20Cr-10Ni および 25Cr-5Ni の2種類の鋼はアルゴン雰囲気中の非消耗タングステン電極を用いたアーク溶解法により30gのボタン铸塊として溶製した。これらの铸塊を石英管中に真空封入した後、1473Kで 8.6×10^4 sの均質化処理を施した。均質化状態では、25Cr-5Ni鋼はフェライト単相であるが、その他4種類の鋼はすべてオーステナイト単相であった。高周波誘導式溶解炉で溶製した3種類の鋼の化学分析による組成、およびアーク溶解で溶製した2種類の鋼の波長分散法を用いたEPMAによる組成をTable 1に示す。すべての鋼のエネルギ分散法によって定量した金属組成および不活性ガス融解法(Inert Gas Fusion Method; 以下ではIGF法と略記する。)により定量した窒素濃度をTable 1に括弧で示す。

窒素濃度水準の異なる一連の窒素添加Cr-Ni(-Mo)オーステナイト鋼を次のようにして作製した。まず、5種類の均質化試料を $60 \times 15 \times 1.5$ mmの大きさに切断し、これらの板状試料に純窒素ガス中で1523K、 8.6×10^4 sの浸窒処理を施し、浸窒試料を窒素ガス雰囲気中で放冷した。浸窒時間は、この温度で1.5mm厚の試料中心部が雰囲気中の窒素ガス圧力と平衡するのに十分な時間である⁵⁾。窒素濃度の異なる試料を得るために、浸窒

Table 1. Chemical composition of steels (mass%).

Steel	C	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	N
25Cr-5Ni	—	25.44 (25.44)	5.16 (5.16)	—	— (0.22)	— (0.20)	— (0.006)
20Cr-10Ni	—	20.50 (20.50)	10.20 (10.20)	—	— (0.00)	— (0.10)	— (0.018)
25Cr-28Ni	0.002	25.22 (25.40)	27.40 (28.10)	—	1.44 (1.65)	0.58 (0.68)	0.104 (0.113)
25Cr-28Ni-2Mo	0.004	24.70 (25.39)	28.23 (28.52)	1.94 (2.04)	1.49 (1.64)	0.28 (0.49)	0.052 (0.062)
25Cr-28Ni-2Mo	0.002	24.56 (24.63)	28.14 (28.12)	4.11 (4.43)	1.37 (1.84)	0.49 (0.63)	0.125 (0.130)

() EDS for metallic elements and inert gas fusion method for nitrogen

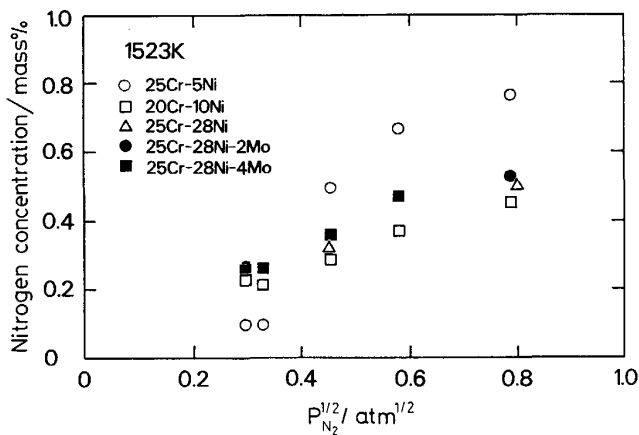


Fig. 1. Nitrogen concentration versus nitrogen pressure during nitriding at 1523 K for 8.6×10^4 s in five Cr-Ni(-Mo) steels.

時の窒素ガス圧力を $0.87 \times 10^4 \sim 6.40 \times 10^4$ Pa の範囲で5段階に変化させた。放冷中に試料表面部に吸収した窒素を均質化することを目的として、それぞれの浸窒試料を別々の石英管中に真空封入した後、1473 K で 8.6×10^4 s の均質化処理を施し、水冷した。これらの均質化試料中の窒素濃度を IGF 法により定量した。高濃度窒素領域における精度の高い検量線を得るために、窒素を 0.387% 含有する 21Cr-4Ni 鋼を標準試料として用いた⁶⁾。Fig. 1 に、1523 K における浸窒時の窒素ガス圧力と均質化後の各鋼における窒素濃度の分析値との関係を示す。この図で、25Cr-5Ni 鋼の 0.096, 0.099 および 0.49% 窒素を含む試料は α と γ の二相、0.67 および 0.76% 窒素を含む試料はオーステナイト単相となった。その他4種類の鋼については、いずれも均一なオーステナイト単相で、窒化物などは存在しなかった。Fig. 1 の平均窒素濃度を見ると、同じ浸窒圧力でも 25Cr-5Ni 鋼で α 相を含む試料の窒素濃度は低い。オーステナイト単相合金では Cr 濃度は高いほど、また Ni 濃度は低いほど同一の窒素ガス圧力での窒素濃度が高い。25Cr-28Ni 鋼では、窒素濃度に及ぼす Mo 添加の影響は明確には認められない⁷⁾。

25Cr-28Ni-2Mo および 25Cr-28Ni-4Mo 鋼は、高圧窒素溶解炉を用いた窒素ガス雰囲気中で溶製したもので、窒素が 0.1% 程度含まれている。そこで、これら2種類のオーステナイト鋼中の窒素濃度を減少させるために、それぞれ 1.5 mm 厚の均質化試料を 0.25 mm 厚まで冷間圧延した後、 1.8×10^{-3} Pa の真空中で排気を続けながら、1523 K、 7.2×10^3 s の脱窒処理を施し、空冷した。各脱窒試料中の窒素濃度も IGF 法により定量した。このようにして、5種類の鋼に対し、金属成分

の組成を変化させることなく 0.01~0.76% の範囲で窒素濃度の異なる試料をそれぞれ 3~8 個作製した。

2.2 EPMA による $NK\alpha$ 線の強度測定

EPMA により窒素の $NK\alpha$ 線強度を測定しようとする、試料から発生する長波長の $NK\alpha$ 線が素地成分や分光結晶および X 線計数管の窓などに吸収されてしまうために、最終的に得られる X 線強度が著しく低下し、通常の金属成分の特性 X 線と同程度の強度を得ることが困難である。 $NK\alpha$ 線は試料調製時や、電子線の照射に伴う試料表面の炭素汚染により吸収され、測定強度を減少させる⁹⁾¹⁰⁾。そこで、本研究では、特に炭素による影響を避けるために試料の被分析面を清浄にし、かつ電子線が垂直に入射するように試料表面を平滑に仕上げた。すなわち、以下のようにして分析用試料を調製した。まず、窒素の検量線を作成するための試料および後に述べる二相ステンレス鋼の分析用試料を $10 \times 10 \times 1.5$ mm の大きさに切断する。これを、炭素を含む埋込み樹脂の使用を避け、 $22 \times 12 \times 4$ mm の大きさに切断した 25Cr-20Ni オーステナイト鋼の板の間に挟み込む。これらの試料を粒径 $0.02 \mu\text{m}$ のアルミナを用いて最終仕上げ研磨し、メタノールで超音波洗浄した後、熱風により乾燥した。25Cr-20Ni オーステナイト鋼の板の間に挟み込んだ分析用試料には腐食を施さなかった。

窒素による $NK\alpha$ 線強度は、X 線分光素子によっても大きな影響を受ける。軽元素長波長領域の分光結晶としてこれまで使用されてきた STE (ステアリン酸鉛累積膜) は、組成上炭素を多量に含むため、炭素の K 吸収端近傍の短波長側に位置する $NK\alpha$ 線に対して膜自体の吸収が大きく、十分な強度が得られない。そこで、本研究では $NK\alpha$ 線測定用の分光結晶として開発されたコーティング多層膜 X 線分光素子 (LDE)¹⁾ を用いた。この LDE は、W と Si をスパッタリングで交互に積層して作られた多層膜で、炭素を含まないために $NK\alpha$ 線のピーク位置での回折強度が高い。本研究に用いた LDE の X 線散乱層である W とスペーサ層である Si の面間隔は約 3.0 nm で、STE に比べピーク強度、P/B 比および波長分解能のバランスがよい¹⁾。さらに、重元素からの高次線の回折強度が低く、特に、 $NK\alpha$ 線の近くに位置する NiL_2 2次線の 1次線強度に対する相対強度は、STE で測定した時の 1/3 以下となる¹⁾。

実際の測定に際しては、一回に試料室中に挿入できる試料の数が3個以下に限定されるため、試料交換を行ってもそれぞれのシリーズでの測定条件が変わらないように注意した。まず、本研究で用いた試料の中でも窒素濃度が高い 25Cr-28Ni-2Mo-0.53N 鋼に対する $NK\alpha$ 線の

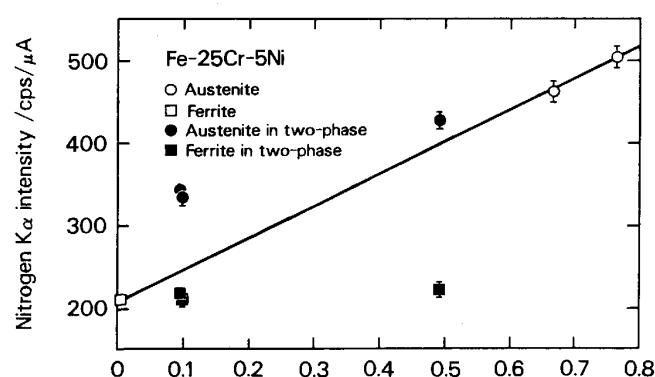
プロファイルから $NK\alpha$ 線のピーク位置を決めた。この位置は試料中の金属組成によって変化しないので、この位置ですべての試料における $NK\alpha$ 線の強度を測定した。加速電圧は P/B 比の最も大きい 10 kV とした。その他の測定条件は次のとおりである。プローブ電流、0.2 μA ; X 線取り出し角, 40°; 計数時間, 20 s.

3. 実験結果および考察

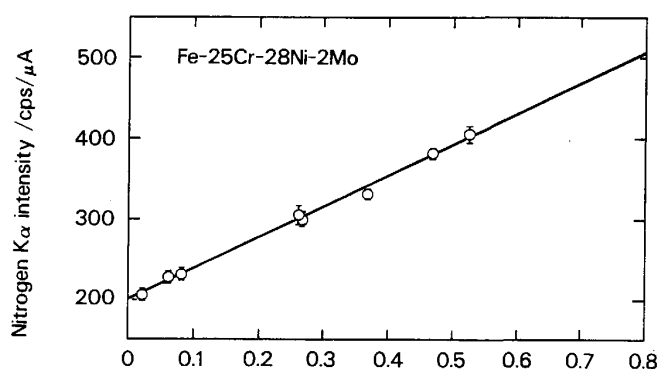
3.1 Cr-Ni(-Mo)-N オーステナイト鋼に対する $NK\alpha$ 線強度と窒素濃度との関係

5 種類の Cr-Ni(-Mo)-N オーステナイト鋼に対する

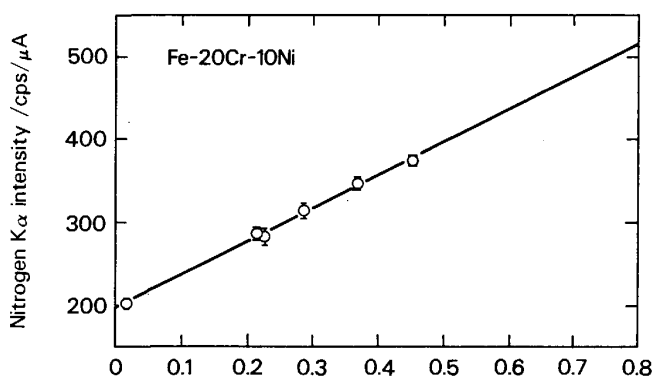
$NK\alpha$ の X 線強度と窒素濃度との関係を Fig. 2(a)~(e) に示す。図中の縦軸は $NK\alpha$ の X 線強度を電子線の照射電流 1 μA 当たり 1 s 当たりの計数値で示し、横軸は窒素濃度を示す。図中の分析点は、それぞれ 10 個の測定値の平均であり、同時に標準偏差も示した。Fig. 2(b)~(e) に示すように、オーステナイト単相である 4 種類の鋼では $NK\alpha$ の X 線強度と窒素濃度とはよい直線関係にある。Fig. 2(a) に示す 25Cr-5Ni 鋼では、窒素を含まない浸窒前の試料はフェライト単相、平均窒素濃度が 0.096, 0.099 および 0.49% の 3 種類の試料は α と γ の二相、窒素濃度が 0.67 および 0.76% の試料はオー



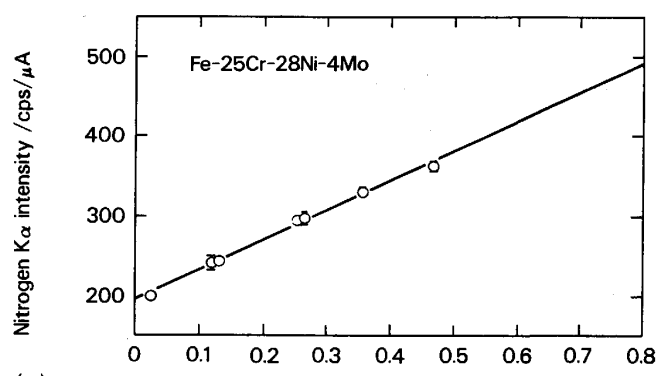
(a)



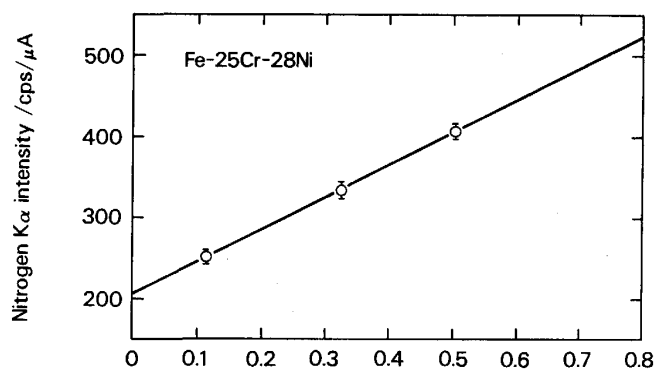
(d)



(b)



(e)



(c)

(a) 25Cr-5Ni (b) 20Cr-10Ni (c) 25Cr-28Ni
(d) 25Cr-28Ni-2Mo (e) 25Cr-28Ni-4Mo

Fig. 2. Calibration curves for nitrogen $K\alpha$ intensities versus nitrogen concentrations in Cr-Ni (-Mo) austenitic steels.

Table 2. Gradients and background intensities of calibration curves for nitrogen $K\alpha$ intensities versus nitrogen concentrations in Cr-Ni (-Mo) austenitic steels.

Steel	Gradient (cps/ μ A \cdot mass%N)	Background (cps/ μ A)
25Cr-5Ni	384 \pm 13	209 \pm 7
20Cr-10Ni	398 \pm 17	197 \pm 5
25Cr-28Ni	397 \pm 24	205 \pm 8
25Cr-28Ni-2Mo	382 \pm 12	200 \pm 4
25Cr-28Ni-4Mo	369 \pm 14	196 \pm 4

ステナイト単相である。二相組織の試料についてはフェライトとオーステナイトの $NK\alpha$ 線強度の計測値を平均窒素濃度について図示した。

Table 2 に、各鋼について作成した検量線の傾きと直線の切片であるバックグラウンド強度を示す。同時に、95% の信頼区間で統計処理を施したときの誤差も示す。各検量線における統計誤差は、傾きが 3~6% で、バックグラウンド強度が 2~4% である。この表で、25Cr-5Ni 鋼については Fig. 2(a) に直線で示すように、単相組織となったフェライトとオーステナイトの 3 種類の測定結果から求めた値である。20Cr-10Ni および 25Cr-28Ni 鋼における検量線の傾きは、25Cr-5Ni 鋼の傾きと同じである。Mo 添加の影響を見た 25Cr-28Ni 鋼における傾きは、一見 Mo 量の増加に伴い減少している。これは Mo の $NK\alpha$ 線に対する質量吸収係数が Fe, Cr, Ni に比べて数倍大きい³⁾ことによると解釈できる。しかし、後述するように 4% の Mo 添加による影響は小さく、Mo 無添加の場合との差は統計誤差とみなすことが自然である。

Fig. 2 に示した各検量線の 0.5% 窒素濃度における P/B 比は 2 程度である。すなわち、 $NK\alpha$ 線の強度に対するバックグラウンド強度は非常に大きい。 $NK\alpha$ 線の位置におけるバックグラウンド強度の金属組成による影響を調べるために、純粋の Fe, Cr, Ni および Mo における $NK\alpha$ 線ピーク位置での X 線強度を測定した。その結果、 $NK\alpha$ 線の位置におけるバックグラウンド強度は、純粋の Fe および Cr についてはいずれも Table 2 における検量線の切片にほぼ等しかったが、純粋の Ni および Mo では 242 \pm 9 cps/ μ A および 233 \pm 4 cps/ μ A であった。合金のバックグラウンド強度は必ずしも純粋元素のその算術平均とはならない。Table 2 に示すように、25Cr-28Ni 鋼に 2 および 4% の Mo を添加するとバックグラウンド強度は一見低下しているように見える。純粋の Mo のバックグラウンドは Fe, Cr などより高いのであるから、観察されたバックグラウンドの差異は統計誤差の中に入っていて Mo の影響によ

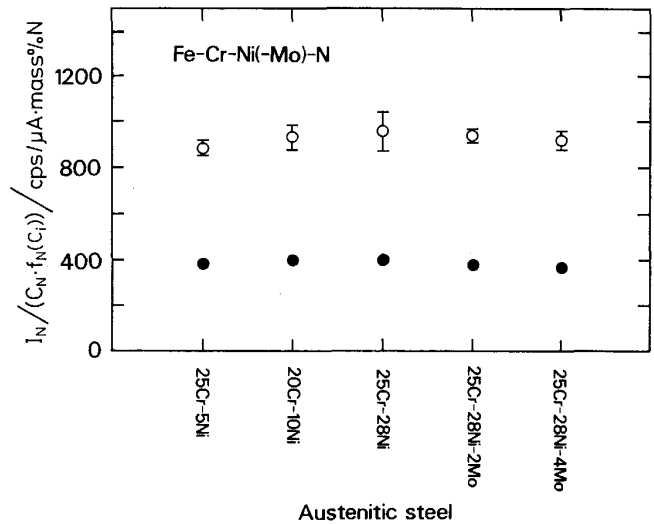


Fig. 3. Ratios of nitrogen $K\alpha$ intensity, I_N , to nitrogen concentration, c_N , with ZAF correction factor, $f_N(c_i)$, are shown as open symbols for five Cr-Ni (-Mo) austenitic steels. Ratios without ZAF correction are also shown as solid symbols.

るものではないと考えるのが自然である。 NiL_2 2次線の位置は $NK\alpha$ 線のピーク位置に近いので、Ni は $NK\alpha$ 線の位置におけるバックグラウンド強度を大きくする可能性がある。そこで、20~76% の範囲の Ni 濃度の異なる Cr-Ni オーステナイト鋼を用いて $NK\alpha$ 線のピーク位置におけるバックグラウンド強度の測定を行った。30% まで Ni が増加しても $NK\alpha$ 線のピーク位置における X 線強度は Table 2 に示した切片の強度の測定誤差範囲内にあった。すなわち、本研究で用いた金属組成の範囲では、各検量線の切片である $NK\alpha$ 線の位置におけるバックグラウンド強度は一定と結論される。

Fig. 3 に、Table 2 に示した 5 種類の Cr-Ni (-Mo)-N オーステナイト鋼における検量線の傾きを黒丸で示す。前に述べたように、母相中の Mo 濃度が増加すると検量線の傾きはわずかではあるが小さくなる傾向が認められる。 $NK\alpha$ 線の強度に対する母相組成の影響は ZAF 補正によって取り除くことができる。ZAF 補正にはいくつかの方法が提案されているが、窒素の広い濃度範囲に対しても RUSTE と GANTOIS が軽元素、特に炭素に対して提案した方法³⁾がその他の方法よりも優れている⁴⁾。そこで、ここでは RUSTE と GANTOIS の ZAF 補正法を用いて母相組成の影響を検討した。合金中の窒素濃度を c_N 、 i 成分の濃度を c_i 、ZAF 補正係数を $f_N(c_i)$ とすると、 $NK\alpha$ 線の強度 I_N を $c_N \cdot f_N(c_i)$ で割った値は合金組成が変化しても一定値を与える。 $c_N = 1\%$ に対する I_N は Table 2 に示す勾配の値である。これを直接ブ

ロットしたのが黒丸印で、 $f_N(c_i)=1$ の場合に当たる。母相濃度の異なる5種類の鋼に対して $f_N(c_i)$ を計算し $I_N/(c_N \cdot f_N(c_i))$ を Fig. 3 に白丸印で示す。 $f_N(c_i)$ が 0.4 程度であるために、 $I_N/(c_N \cdot f_N(c_i))$ の絶対値が黒丸で示した値の 2.5 倍程度になっている。 Fig. 3 では、ZAF 補正によって Mo による影響が部分的には補正される。しかし、Fe, Cr などより質量吸収係数の大きい³⁾ Ni の影響は系統的ではなく、補正を施すとむしろ不一致はわずかではあるが大きくなる。そこで、補正を施さない Table 2 に示す値はすべて測定誤差範囲で一定であるとみなすのが自然である。すなわち、本研究における Cr, Ni および Mo の濃度範囲では、金属組成の影響を考慮することなく窒素濃度と $NK\alpha$ の X 線強度との関係を 1 本の検量線として表すことができると結論される。

5 種類の Cr-Ni(-Mo)-N オーステナイト鋼に対するすべての検量線の平均をとった直線の傾きは 386 ± 7 cps/ $\mu\text{A} \cdot \text{mass}\% \text{ N}$ で、バックグラウンド強度は 201 ± 2 cps/ μA である。これらの値を用いると、傾き/(バックグラウンド強度)^{1/2} で定義される感度因子は 27 (cps/ μA)^{1/2}/mass% N となる。本研究における Cr-Ni(-Mo)-N オーステナイト鋼における検量線の感度因子は、ROE と BELL¹¹⁾ による Fe-N 系に対する検量線の傾き 130 cps/ $\mu\text{A} \cdot \text{mass}\% \text{ N}$ 、バックグラウンド強度 360 cps/ μA から得られる 7 (cps/ μA)^{1/2}/mass% N の値の 4 倍、梶原ら²⁾が 25Cr-20Ni オーステナイト鋼に分光結晶として STE を用いて類似の研究で得た検量線の傾き 500 cps/ $\mu\text{A} \cdot \text{mass}\% \text{ N}$ 、バックグラウンド 840 cps/ μA の場合の 17 (cps/ μA)^{1/2}/mass% N の 1.5 倍である。この比較でも知られるように、LDE を使用するとバックグラウンド強度を大幅に下げることができる。いずれにしても、この値が大きいほど検出限界が低くなり、本研究の場合 Cr-Ni(-Mo)-N オーステナイト鋼の検量線による測定感度は高くなる。この検量線を用いると

0.5% の窒素濃度を $\pm 0.02\%$ 程度の精度で定量できる。

3.2 二相ステンレス鋼における窒素の α 相と γ 相間の分配

3.2.1 25Cr-5Ni 鋼

25Cr-5Ni 鋼で平均窒素濃度が 0.096, 0.099 および 0.49% の 3 種類の均質化試料は α と γ の二相となった。これらの各相の組成分析結果を Table 3 に示す。これらの値は 1473 K における Fe-Cr-Ni-N 四元系の α/γ 二相タイラインの組成の組を意味する。各試料の金属組成はエネルギー分散法により分析した。 α および γ 相中の金属組成はそれぞれ 25Cr-4.5Ni および 22.5Cr-6.5Ni ~ 24.5Cr-5Ni であって、平均組成である 25Cr-5Ni に近い。そこで、 α および γ 相の $NK\alpha$ 線強度の実測結果より、 Fig. 2(a) に示す単相組織となったフェライトとオーステナイトの 3 種類の 25Cr-5Ni 鋼に対する窒素濃度と $NK\alpha$ 線強度との関係を検量線として用いてそれぞれの相の窒素濃度を求めた。この結果も Table 3 に示す。これらの窒素濃度を用い、体積率および密度から各試料の平均窒素濃度を計算した。 Table 3 に示すように、3 種類の試料における平均窒素濃度の計算値と IGF 法による分析値はそれぞれよく一致している。 Table 3 において、0.096 および 0.099% の窒素を含む 2 種類の試料では全体の約 80% をフェライトが占める。このため、平均窒素濃度は、0.35% 程度の窒素濃度を含有する γ 相のみでは決まらず、0.02% 程度の α 相中の窒素濃度が全体に占める割合はそれぞれ 21 および 5% に達する。すなわち、もし α 相中の窒素濃度を零と仮定して平均窒素濃度を計算するとそれぞれ 0.072 および 0.088% となり、IGF 法による分析値との相対誤差がそれぞれ 25 および 11% となる。これらの検討からも知られるように、 Fig. 2(a) に示す 25Cr-5Ni 鋼に対する直接関係を窒素の検量線として用いた窒素濃度測定によって、 γ 相中ばかりでなく α 相中の固溶窒素量をこれまでには得られなかった測定精度で決定でき

Table 3. Compositions of ferrite and austenite in 25Cr-5Ni-0.1 ~ 0.5N steels homogenized at 1473 K for 8.6×10^4 s after nitriding.

P_{N_2} * (10^4 Pa)	Phase	Volume fraction	Concentration (mass%)* ²				Average nitrogen concentration (mass%)	
			Fe	Cr	Ni	N	Calculated value* ³	IGF analysis* ⁴
0.87	α	0.747	69.8	25.3	4.58	0.01	0.093	0.099
	γ	0.253	71.0	22.3	6.45	0.33		
1.08	α	0.807	69.9	25.4	4.64	0.02	0.091	0.096
	γ	0.193	70.9	22.6	6.54	0.35		
2.06	α	0.137	69.2	25.4	4.58	0.03	0.500	0.492
	γ	0.863	69.5	24.7	5.09	0.57		

* Nitrogen pressure during nitriding at 1523 K for 8.6×10^4 s *² Determined by EPMA *³ Calculated from volume fraction and nitrogen concentration determined by EPMA for each phase *⁴ Inert gas fusion method

る。

3・2・2 商用の二相ステンレス鋼

Table 4 に示す化学組成の二相ステンレス鋼 (Zeron 100)⁸⁾ 鍛造材に 1373 K で 7.2×10^3 s の均質化処理を施した後, 1323, 1373, 1423 および 1473 K の各温度で 1.8×10^3 s の平衡化処理を施した。これらの試料の γ および α 相中の金属組成をエネルギー分散法により分析した結果を Fig. 4 に示す。 γ 相に比べ, α 相はいずれの温度においても Cr, Mo および W 濃度が高く, Ni, Cu および Mn 濃度は低くなっている。 γ 相の金属組成は Cr が 25%, Ni が 10%, Mo が 3% 程度であり, Mn, Si 濃度は窒素の検量線作成に使用した 25Cr-28Ni,

25Cr-28Ni-2Mo, 25Cr-28Ni-4Mo 鋼と同じ程度であり, その他の W, Cu 濃度も低く, 3・1 項で実験的に決定した窒素の検量線を用いることができる。一方, α 相中の Cr は 29%, Ni は 6%, Mo は 5% 程度で, γ 相の金属組成と大幅には違わない。 α 相については, 現時点で利用できる窒素の検量線が存在しないが, 金属組成が同じであれば窒素の検量線は γ 相であっても α 相であっても同じと考えられるので, ここでは γ 相に関して実験的に求めた検量線が α 相にも利用できるものと仮定する。

各平衡化試料における γ と α 相は腐食を施さないと反射電子組成像では明確には区別できないため, 一つの試料に対し, 領域を無作為に選び NK α 線強度の測定を少なくとも 40 点行った。この測定結果は, γ 単相領域, α 単相領域そして γ および α 相混合領域からの 3 種類の強度に明確に分類することができる。このようにして, γ および α 両相に対しそれぞれ 10 点程度の NK α 線強度を測定し, それぞれの平均値と標準偏差を得た。これ

Table 4. Chemical composition of a duplex stainless steel (Zeron 100)(mass%).

Cr	Ni	Mo	Mn	Cu	W	Si	N	C	Fe
24.8	8.17	3.75	0.81	0.81	0.58	0.46	0.215	0.028	Bal.

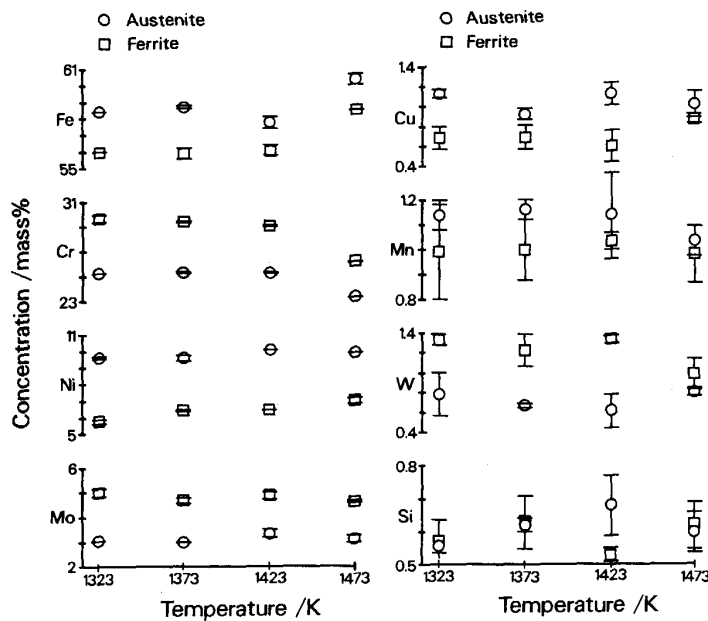


Fig. 4. Compositions of austenite and ferrite in a duplex stainless steel (Zeron 100) equilibrated at 1323, 1373, 1423 and 1473 K for 1.8×10^3 s.

Table 5. Nitrogen partitioning between ferrite and austenite in a duplex stainless steel (Zeron 100).

Temperature (K)	Phase	Volume fraction	Nitrogen concentration (mass%)	Average nitrogen concentration (mass%)	
				Calculated value*	Chemical analysis
1323	α	0.375	0.05	0.216	0.215
	γ	0.625	0.31		
1373	α	0.425	0.05	0.215	
	γ	0.575	0.33		
1423	α	0.500	0.07	0.213	
	γ	0.500	0.35		
1473	α	0.540	0.08	0.216	
	γ	0.460	0.37		

* Calculated from volume fraction and nitrogen concentration for each phase

らの計数結果に基づき、5種類の Cr-Ni(-Mo)-N オーステナイト鋼について平均化して得られた検量線を用いて γ および α 相中の窒素濃度を求めた。その結果を Table 5 に示す。それぞれの γ および α 相中の窒素濃度に対する定量精度を見積もると絶対値で $\pm 0.02\%$ 程度である。

各平衡化温度における試料中の平均窒素濃度を γ および α 相中の窒素濃度、体積率¹²⁾ および密度から計算した。Table 5 には、これらの平均窒素濃度の計算値を化学分析結果である 0.215% と合わせて示した。すべての温度の平衡化試料において、平均窒素濃度の計算値と化学分析値とはよく一致している。この計算では、 γ 相中の窒素濃度が試料の平均窒素濃度の大半を決めるが、Table 5 に示すように 0.1% 以下の窒素濃度の α 相も体積率が大きいため平均窒素濃度の $8\sim 19\%$ を占める。例えば、 1473 K の平衡化試料においては α 相の体積率は 54% である。この試料で、もし α 相中の窒素濃度を零と仮定すると、試料の平均窒素濃度の計算値は 0.176% になる。この値を化学分析値 0.215% と比較すると 20% の相対誤差に当たる。このことから、本研究で作成した Cr-Ni(-Mo)-N オーステナイト鋼に対する窒素の検量線を用いることにより、Zeron 100 においても γ 相中のみならず α 相中に固溶する窒素濃度をこれまで報告がなかった精度で定量できることが示された。

4. 結 言

EPMA を用いた窒素の定量分析法を確立することを目的として、まず、5種類の Cr-Ni(-Mo)-N オーステナイト鋼に対する $NK\alpha$ 線強度と窒素濃度との関係性を求めた。この関係を検量線として用いることにより、二相ステンレス鋼における窒素の α と γ 相間の分配を調べ、以下のような結論を得た。

(1) 5種類の Cr-Ni(-Mo)-N オーステナイト鋼における $NK\alpha$ 線強度はすべて、 $0\sim 0.8\text{ mass}\%$ の範囲で窒素濃度とよい直線関係にある。

(2) 5種類の鋼について得られた検量線の傾きおよび検量線の切片であるバックグラウンド強度は、測定誤差の範囲で一定である。

(3) 本研究の組成範囲でバックグラウンド強度が一定となることを、純粋の Fe, Cr, Ni および Mo ならば

に数種の Cr-Ni オーステナイト鋼の $NK\alpha$ 線の位置における X 線を実測することにより確かめた。

(4) 検量線の傾きに対する ZAF 補正係数比は 1 から 3% 程度ずれるにすぎず、本研究の組成範囲では ZAF 補正を施す必要性はない。

(5) (3) および (4) の結果に基づき、本研究における Cr, Ni および Mo の濃度範囲では、金属組成の影響を考慮することなく、窒素濃度と $NK\alpha$ 線強度との関係を 1 本の検量線として表すことができる。

(6) (5) で得られた Cr-Ni(-Mo)-N オーステナイト鋼における窒素濃度と $NK\alpha$ 線強度との関係を示す直線を検量線として用いることにより、二相ステンレス鋼における γ 相中に固溶する窒素濃度ばかりでなく α 相中の固溶窒素濃度も $\pm 0.02\text{ mass}\%$ 程度の定量精度で求めることができる。

不活性ガス融解法による窒素濃度の定量は、東京工業大学原子炉研究所ニュークリアセラミックス実験室で行ったものです。この設備の利用の便宜を与えられた井関孝善教授、矢野豊彦博士に感謝いたします。LDE 分光結晶は日本電子(株)から提供いただいたものです。また、二相ステンレス鋼はマンチェスター材料科学センターの LORIMER 教授から提供を受けたものです。本研究の一部は文部省科学研究費の支援を受けたものです。以上を記して感謝の意を表します。

文 献

- 1) JEOL Product Information XM 24 (1986)
- 2) M. KAJIHARA, S. K. CHOI, M. KIKUCHI, R. TANAKA, Y. SEO, T. OKUMURA and Y. KONDOH: *Z. Metallkd.*, **77** (1986), p. 515
- 3) J. RUSTE and M. GANTOIS: *J. Phys. D, Appl. Phys.*, **8** (1975), p. 872
- 4) 小野長門, 澤田 滋, 梶原正憲, 菊池 實: 鉄と鋼, **78** (1992), p. 186
- 5) 占部耕児: 東京工業大学修士論文 (1989)
- 6) 濱上和久: 東京工業大学学士論文 (1974)
- 7) 濱上和久: 東京工業大学修士論文 (1976)
- 8) F. H. HAYES, M. G. HETHERINGTON and R. D. LONGBOTTON: *Mater. Sci. Technol.*, **6** (1990), p. 263
- 9) G. RUNNSJÖ: *Scand. J. Metall.*, **9** (1980), p. 199
- 10) G. RUNNSJÖ: *Scand. J. Metall.*, **9** (1980), p. 205
- 11) B. G. F. ROE and T. BELL: *Developments in Electron Microscopy and Analysis*, ed. by J. A. VENABLES London/New York/San Francisco (1976), p. 149 [Academic Press]
- 12) R. D. LONGBOTTON: Master of Science Thesis, University of Manchester (1988)