

© 1992 ISIJ

 ///////////////
 論文
 ///////////////

X線マイクロアナライザーによるクロム系窒化物中の窒素の定量分析

 小野長門*・澤田 滋*²・梶原正憲*³・菊池 實*³

A Quantitative Analysis of Nitrogen in Chromium Nitrides by Electron Probe Microanalysis

Nagato ONO, Shigeru SAWADA, Masanori KAJIHARA and Makoto KIKUCHI

Synopsis:

Homogeneous single phase di-chromium nitrides, ϵ -Cr₂N_{1-x}, with nitrogen concentrations from 9.8 to 11.4 mass% were produced by nitriding pure chromium under different nitrogen gas pressures at temperatures between 1373 K and 1523 K. A correlation between the nitrogen concentrations and NK α intensities was represented as a straight line. This can be used as a calibration curve. A coated multi-layer X-ray dispersion element, specifically designed for NK α , was used as an analyzing crystal. A nitrogen concentration of ϵ phase which appeared as a second phase in a Cr-40Ni-5N alloy equilibrated at 1523 K, was determined by utilizing the calibration curve.

A ZAF correction method developed for light elements by RUSTE and GANTOIS was confirmed to be better suited for nitrogen. Nitrogen concentrations of π phase: a nitride with the metal-atom arrangement of β manganese, which appeared as one of two or three phases in both Cr-40Ni-5N and Cr-35Ni-5Fe-5N alloys equilibrated at 1273 K, were determined by selecting Cr₂N_{0.91} as a standard specimen for nitrogen and applying the ZAF correction by RUSTE and GANTOIS. The nitrogen concentrations of the π phase determined by EPMA were confirmed by average nitrogen concentrations in the specimens determined by an inert gas fusion method.

Key words: quantitative nitrogen analysis; di-chromium nitride; nitride with the structure of β manganese; electron probe microanalysis; coated multi-layer X-ray dispersion element; ZAF correction method.

1. 緒 言

X線マイクロアナライザー(以下、EPMAと略記する。)を用いて窒化物中の窒素濃度を定量する手法の確立は、鋼中の組織成分としての窒化物中の窒素濃度に関する知見として必要であるばかりでなく、単体の窒化物中の窒素濃度分布あるいは窒化物を金属などと接合する場合の反応を知るためにも不可欠である。しかし、EPMAによる窒素を含む軽元素の分析法は金属元素などの場合ほどには確立していない。窒素に関しては、前報¹⁾で述べたように次のような三つの問題がある。すなわち、(1)窒素のNK α 線に対して十分な強度を与える分光結晶がなかったこと、(2)信頼性における標準試料が入手しにくいこと、(3)十分信頼すべきZAF補正法

が確立していなかったことである。この中で窒化物中の窒素の定量に当たっては(2)と(3)に対して前報とは異なる解決策が必要とされる。

第1の分光結晶については、従来窒素に対しても用いられていたSTE(ステアリン酸鉛累積膜)よりもNK α 線の測定に適したコーティング多層膜分光素子(LDE)が最近開発された²⁾。前報¹⁾では、このLDEを用いて鋼中、特にCr-Ni(-Mo)オーステナイト鋼中に固溶した窒素の検量線法による定量分析法を検討し、この方法で0~0.5 mass%の窒素濃度を±0.02 mass%(以下では、特にことわらない限り濃度はmass%で表す。)程度の精度で定量できることを明らかにした。

第2の問題点である標準試料としては、固相中の固溶窒素の分析とは異なり本研究におけるような窒化物の分

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 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.)

*³ 東京工業大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology)

析では十分に窒素濃度の高い標準試料を準備することが望ましい。しかし、窒素は常温・常圧では気体であるため標準試料として純物質を使用することができない。そこで窒化物を標準試料とすることになるが、十分均質で単一相からなり、理論密度をもつ窒化物ということになるとかなり限定される。これを共通の標準試料として配布することは、さらに難しい状況にある。さらに、窒化物については、特別な場合を除き検量線法は採用できない。

そこで、第3のZAF補正法の確立が必要とされる。これについてはRUSTEとGANTOIS³⁾が軽元素用のZAF補正法を提案している。彼らはダイヤモンドを標準試料として、SiC中の炭素濃度がCK α の測定値から求められるように従来の方法を修正している。しかし、RUSTEとGANTOISの方法が窒素にも有用であるという検討結果は報告されていない。

そこで、本研究では前報と同様に分光結晶としてLDEを用い、標準試料として窒素濃度が9.8~11.4%の均質な ϵ -Cr₂N_{1-x}を合成し、ゼロから12%の窒素濃度範囲でRUSTEとGANTOISのZAF補正法が窒素に対しても適していることを明らかにした。さらに、この方法を用いて、 ϵ 相とは異なる窒素濃度を持ち、Cr-Ni-N三元系およびCr-Ni-Fe-N四元系に現れる β -Mn型窒化物 π 相^{4)~6)}の窒素濃度を決定した。

2. 実験方法

2.1 ϵ -Cr₂N_{1-x} および ϵ -(Cr, Fe)₂N_{1-x} 単相試料の作製

Cr₂N および Cr₂N 中の Cr を一部 Fe で置換した (Cr, Fe)₂N はその金属原子配列が最密六方構造を取り、それら金属原子の八面体すきま位置を窒素が占め比較的広い窒素の濃度範囲を持つ侵入型化合物で ϵ 相とも呼ばれる。

高純度の Cr(99.99%) および Fe(99.9%) を溶解原料として、純 Cr, Cr-5Fe および Cr-10Fe 二元合金を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 25 g のボタン鑄塊として溶製した。Cr-Fe 二元合金の鑄塊には、水素ガス気流中で 1523 K, 3.6×10^5 s の均質化処理を施した。それぞれの鑄塊から、厚さ 0.7 mm 程度の板状試料を切り出し、これらの板状試料に純窒素ガス中で 1373~1523 K, 最長 3.6×10^5 s の窒化を施し、窒化試料を窒素ガス雰囲気中で放冷した。窒化時間は試料中心部の窒素濃度が雰囲気中の窒素ガス圧と平衡するに十分な時間である⁷⁾。窒素濃度の異なる試料を得るために、窒化時の窒素ガス圧力を 7.1

Table 1. Nitriding and equilibrating conditions of homogeneous single phase di-chromium nitrides, Cr₂N_{1-x} and (Cr, Fe)₂N_{1-x}.

Cr ₂ N _{1-x}	P _{N₂} (10 ⁴ Pa)	Nitriding		Equilibration	
		Temp.(K)	Time(10 ⁵ s)	Temp.(K)	Time(10 ⁵ s)
A	9.2	1523	0.9	1523	1.8
B	9.2	1523	0.9	1523	1.8
C	9.2	1523	0.9	1523	1.8
D	9.2	1523	0.9	1523	2.0
E	9.2	1523	1.0	1523	3.2
F	9.0	1523	1.1	1523	2.4
G	9.1	1523	1.1	1523	3.6
H	9.3	1523	0.9	1523	3.6
I	8.9	1373	3.6	1173	9.4
J	8.7	1534	0.6	—	—
K	7.1	1513	2.5	—	—
L	8.3	1503	1.0	—	—
M*	9.1	1523	1.1	1523	3.6
N*2	9.1	1523	1.1	1523	3.6

* (Cr_{0.89}Fe_{0.11})₂N_{1-x}

*2 (Cr_{0.95}Fe_{0.05})₂N_{1-x}

$\times 10^4 \sim 9.3 \times 10^4$ Pa の範囲で変化させた。窒化試料をシリーズごとに別々の石英管中に真空封入し、1173~1523 K で最長 9.4×10^5 s の均質化処理を行った後、カプセルを破らずに水冷した。Table 1 に、各シリーズの窒化および均質化処理条件を示す。このようにして作製した ϵ -Cr₂N_{1-x} および ϵ -(Cr, Fe)₂N_{1-x} 試料は、いずれも均一な単相試料で、 ϵ 相以外の相は存在しなかった。Fe を含む 2 種類の (Cr, Fe)₂N_{1-x} 試料の金属組成を波長分散法を用いた EPMA によって測定した結果を Table 1 の欄外に示す。

これらの ϵ 相中の窒素濃度をケルダール法および不活性ガス融解法 (Inert Gas Fusion Method; 以下, IGF 法と略記する.) で定量し、窒素分析用の標準試料として以後の実験に供した。IGF 法による窒素濃度の定量には、標準試料としてケルダール法により分析値が知られている C, E および H の試料を用いた。Table 1 中の J, K および L の試料については、MILLS⁸⁾ の実験結果に基づき IYER⁹⁾ が導いた式を用いて、最終平衡窒素圧力から窒素濃度を計算した。これら 3 種類の ϵ 相は窒化処理後、放冷したままの試料であるが、単相であることを確認した。すべての試料について試料断面の表面付近および中心部における NK α 線強度を測定したが、場所による強度変化は観察されず窒素は試料中で十分に均一化されていた。Table 2 に、これらの試料の窒素濃度の分析結果を示す。

2.2 EPMA による NK α 線の強度測定

各試料における構成相中の X 線強度は、波長分散法を用いて測定した。EPMA により窒素濃度を定量しようとするとき、特に、NK α 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かなり吸収され、窒素の測定強度を減少させる¹⁰⁾¹¹⁾。そこで、本研究では、

Table 2. Nitrogen concentrations and NK α intensities of di-chromium nitrides, Cr $_2$ N $_{1-x}$ and (Cr, Fe) $_2$ N $_{1-x}$.

Cr $_2$ N $_{1-x}$	Nitrogen concentration (mass%)			NK α intensity (cps/ μ A)
	Kjeldahl	IGF* ³	Phase equil.	
H	9.8	9.8	—	4 617 \pm 24
A	—	10.8	—	5 060 \pm 45
J	—	—	10.9	5 089 \pm 31
D	—	10.9	—	5 135 \pm 26
E	10.9	10.9	—	5 155 \pm 31
F	10.9	11.2	—	5 242 \pm 42
B	10.9	—	—	5 138 \pm 38
K	—	—	10.9	5 195 \pm 40
C	10.9	10.9	—	5 146 \pm 38
G	—	10.9	—	5 169 \pm 47
L	—	—	11.1	5 283 \pm 53
I	—	11.4	—	5 397 \pm 36
M*	—	10.2	—	4 577 \pm 22
N* ²	—	10.7	—	4 852 \pm 37

* (Cr $_{0.89}$ Fe $_{0.11}$) $_2$ N $_{1-x}$

*² (Cr $_{0.95}$ Fe $_{0.05}$) $_2$ N $_{1-x}$

*³ Inert gas fusion method

前報¹⁾と類似の注意を払って分析用試料を調製した。すなわち、窒素の検量線を作成するための ϵ 単相試料は10 \times 10 \times 0.7 mmに、また、後述するCr-Ni-NおよびCr-Ni-Fe-N合金の各平衡化試料は10 \times 10 \times 1.5 mmの大きさに切断する。ここで、 ϵ 単相試料は硬くて脆いが、十分な注意を払えば平滑面に仕上げることができる。これらの試料を、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。これらを粒径0.02 μ 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。

NK α 線強度の測定には前報¹⁾と同様に分光結晶としてLDE²⁾を用いた。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の測定条件を変えないことが重要である。まず、Table 2に示すGシリーズの ϵ 相に対するNK α 線のプロファイルからNK α 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 α 線の強度を測定した。その他の測定条件は次のとおりである。加速電圧、10 kV; プロブ電流、200 nA; X線取り出し角、40°; 計数時間、20 s。分析はすべてプロブ径約1 μ mで行った。

なお、各構成相中の金属成分の分析については、分光結晶にLiFを用いた。CrK α 、NiK α およびFeK α 線に対する標準試料として純Cr、純Niおよび純Feをそれぞれ用いた。他の測定条件は次のとおりである。加速電圧、20 kV; プロブ電流、2 nA; 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 検量線法による窒素濃度分析

3.1.1 Cr-N二元系の ϵ -Cr $_2$ N $_{1-x}$ に対するNK α 線強度と窒素濃度との関係

Table 2に示す9.8から11.4%の窒素濃度を持つA~Lの12種類のCr-N二元系の ϵ -Cr $_2$ N $_{1-x}$ 試料に対するNK α のX線強度を測定した。これらの試料は窒素濃度が均一な ϵ 相で、それ以外の相は存在しない。それぞれの試料の表面付近および中心部におけるNK α 線強度を測定した結果、強度のばらつきは1%以下であった。しかし、同一試料におけるNK α 線強度の平均値でも試料交換などにより2%程度変化し、必ずしも一定値とはならない。そこで、Table 2における各 ϵ 相のNK α 線強度は、Gシリーズの ϵ 相を標準試料とし、この試料を常に測定することにより規格化した。この結果を1 μ A当たりの計測数としてTable 2の最右欄に示した。また、Table 2の結果をFig. 1に示す。この図で、縦軸はNK α 線強度のプロブ電流1 μ A当たり1 s当たりの計数値、横軸は窒素濃度を示す。図中の各測定値は、それぞれ、10個の計数値の平均であり、各点の測定誤差はTable 2に示すように1%以下である。 ϵ 相中の窒素濃度とNK α のX線強度とは、よい直線関係にある。この直線のNK α 線強度は、 ϵ 相中の窒素濃度を c_N とし、Table 2に示す結果を用いて80%の信頼区間で統計処理を施すと $-155 + 487 c_N \pm 48.2(1/130 + (c_N - 10.8)^2/25.9)^{1/2}$ cps/ μ Aとなる。この直線を検量線として用いると10%の濃度を $\pm 0.1%$ 程度の誤差で定量できる。

Fig. 2に、純Crと12種類の ϵ 相を用いたCr-N二

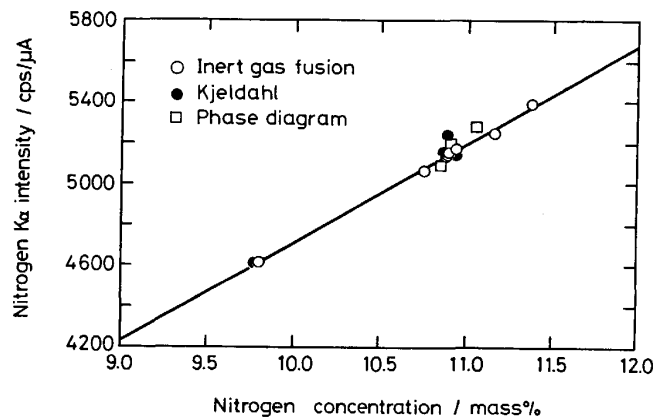


Fig. 1. A calibration curve for nitrogen K α intensities versus nitrogen concentrations in binary Cr-N di-chromium nitrides, Cr $_2$ N $_{1-x}$.

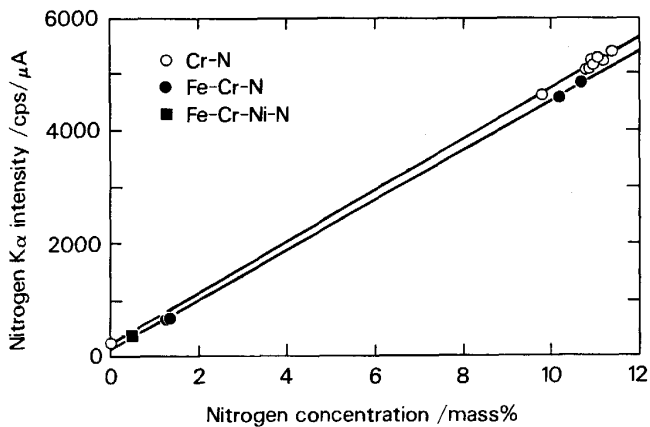


Fig. 2. Calibration curves for nitrogen $K\alpha$ intensities versus nitrogen concentrations from 0 to 12 mass% in binary Cr-N, ternary Fe-Cr-N and quaternary Fe-Cr-Ni-N systems.

元素に対する窒素の検量線を0~12%の濃度範囲について白丸で示す。NK α 線のバックグラウンドを純Crに対する測定値とし、Fig. 2に示すように12%の窒素濃度までの範囲で、窒素濃度とNK α 線強度との関係が直線であると仮定すると、その勾配は 453 ± 2 cps/ μ A \cdot mass% Nとなり ϵ 相の濃度範囲で求めた 487 ± 9 cps/ μ A \cdot mass% Nよりも7%ほど小さな値となる。

Feを含む ϵ 相であるTable 2のMおよびN試料についての値をFig. 2に黒丸で示す。この結果は白丸で示したCr-N二元系の直線上にはのらず、同じ窒素濃度であってもNK α 線の計数値はCr-N二元系の値より小さくなる。Fig. 2には、Fe-30% Cr-1.26~1.34% Nのオーステナイト単相試料の結果も黒丸で示した。この結果もCr-N二元系の直線よりも下方に位置している。さらに前報¹⁾のCr-Ni(-Mo)オーステナイト鋼に固溶した窒素濃度とNK α 線の強度との関係から求めた窒素

濃度0.5%に対する結果を四角印で示した。この値もCr-N二元系の直線より下方に位置する。すなわち、母相のCrにFeおよびNiが添加されるとNK α 線の測定強度は低下する。Cr-N二元系の場合ほど明確な意味はないが、Fig. 2の下限の直線として ϵ -(Cr, Fe) $_2$ N $_{1-x}$ とFe-30Cr-Nの測定結果を結んだ直線も図中に記入してある。

3.1.2 Cr-40Ni-5N三元合金における ϵ 相および π 相中の窒素濃度

(1) ϵ 相中の窒素濃度

アルゴン雰囲気中のアーク溶解法でボタン鋳塊として溶製したCr-40% Ni合金をCrおよびCr-Fe合金の ϵ 相作製の場合と同じように、温度1523 K、時間 1.8×10^5 s、圧力 9.5×10^4 Paの純窒素ガス中で窒化し、同じ温度の1523 Kで 3.6×10^5 sの均質化処理を施した後、水冷したCr-40Ni-5N三元合金の組織をPhoto. 1

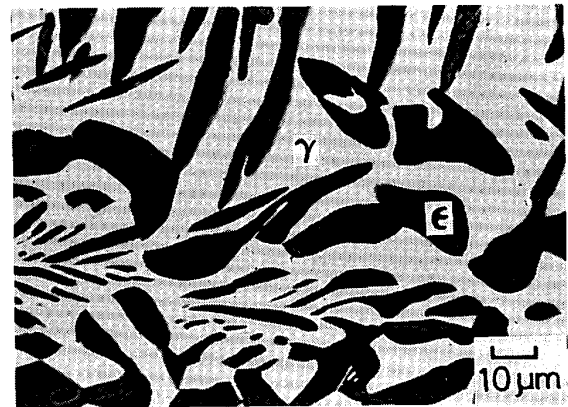


Photo. 1. Back scattered electron micrograph of a Cr-40Ni-5N alloy homogenized at 1523 K for 3.6×10^5 s, after nitriding at 1523 K for 1.8×10^5 s under a pure nitrogen pressure of 9.5×10^4 Pa.

Table 3. Compositions of ϵ and γ phases in a Cr-40Ni-5N alloy shown in Photo. 1.

Analytical method for nitrogen	Phase	Concentration (mass%)	Volume fraction	Lattice parameter (nm)	Average nitrogen concentration (mass%)	
					Calculation* ³	Experiment(IGF)* ⁴
Calibration curve*	ϵ	Ni 1.3 Cr 88.1 N 10.5	0.51	a_0 0.2762 c_0 0.4458	4.8 ₇	4.8 ₈
	γ	Ni 64.0 Cr 34.4 N 0.1 ₄	0.49	0.3575		
ZAF correction* ²	ϵ	Ni 1.3 Cr 88.1 N 10.6	0.51	a_0 0.2762 c_0 0.4458	4.9 ₄	
	γ	Ni 64.4 Cr 34.4 N 0.1 ₉	0.49	0.3575		

* Nitrogen concentration in the ϵ phase was determined by utilizing a calibration curve shown in Fig. 1

*² Nitrogen concentrations were determined by a ZAF correction method developed by RUSTE and GANTOIS³⁾

*³ Calculated from volume fraction and nitrogen concentration for each phase

*⁴ Inert gas fusion method

に示す. この組織は白いコントラストの fcc- γ 相と, 黒いコントラストの $(\text{Cr}, \text{Ni})_2\text{N}_{1-x}$ ϵ 相の二相からなっている⁵⁾. 両相の金属組成を定量した結果を Table 3 に示す.

ϵ 相中の Ni 濃度は 1.3% と比較的低いため, Fig. 1 に示す Cr-N 二元系における ϵ 相を検量線として窒素濃度を決定できるものと考え. そこで, ϵ 相の NK α 線強度の測定結果から Fig. 1 の関係を検量線として ϵ 相中の窒素濃度を求めた. 結果を Table 3 の上段に示す. 一方, この ϵ 相と平衡する γ 相は Ni 濃度が 64% に達し, Cr よりも多い. そこで, Fig. 2 に示す Cr-N 二元系の上方の直線を検量線とするよりも, Cr-Ni オーステナイト鋼中に固溶する窒素濃度を定量するために準備した結果¹⁾を検量線として用いる方がよいと考え, この方法で求めた結果を Table 3 の上段に示す. ϵ 相および γ 相の窒素分析結果を用い, 両相の体積率および格子定数¹²⁾¹³⁾から計算した密度を用いて試料中の平均窒素濃度を計算すると 4.8% となる. この計算値は, IGF 法による分析値 4.8% とよく一致している. γ 相の窒素濃度は 0.1% 程度であって, その体積率が 50% 程度であっても平均窒素濃度にはほとんど影響しない. すなわち, 平均窒素濃度から ϵ 相の窒素濃度を逆算した値が, Fig. 1 の関係を検量線として用いた分析結果と一致する.

(2) π 相中の窒素濃度

前項で用いた Photo. 1 に示す Cr-40Ni-5N 三元合金に 1273 K で 1.4×10^7 s の平衡化処理を施した試料の反射電子組成像を Photo. 2 に示す. この写真で灰色のコントラストの相は π 相, 白いコントラストの相は γ 相である.

ここで, π 相は β -Mn 型の窒化物である¹⁴⁾¹⁵⁾. π 相と

γ 相の金属組成を分析した結果を Table 4 に示す. π 相中には Ni が 39% 含まれている. このような Cr-Ni 組成合金に対する窒素の検量線は存在しない. そこで, Fig. 2 に示す Cr-N 二元系に関する直線およびその下方に示した Cr-Fe-N 三元系に対する直線を検量線として用いると, π 相中の窒素濃度は 4.06~4.40% となる. この π 相と平衡する γ 相の NK α 線強度は Fig. 2 における検量線の切片であるバックグラウンド強度にほぼ等しく, その窒素濃度はゼロと考える. Table 3 の場合と同様に, 試料中の平均窒素濃度の計算値と IGF 法による分析値 5.0% を比較した結果を Table 4 の上段に示す. γ 相の窒素濃度をゼロとしているので, π 相の窒素濃度が試料の平均窒素濃度を定める. Fig. 2 の直線を検量線として利用して求めた π 相の窒素濃度から計算した平均窒素濃度は 3.87~4.28% となり, IGF 法による分析値 5.0% と比較して 15~23% 低い. これは, π

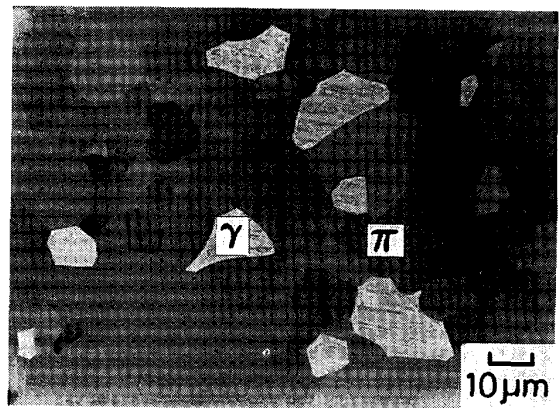


Photo. 2. Back scattered electron micrograph of a Cr-40Ni-5N alloy equilibrated at 1273 K for 1.4×10^7 s, after nitriding at 1523 K for 1.8×10^5 s under a pure nitrogen pressure of 9.5×10^4 Pa.

Table 4. Compositions of π and γ phases in a Cr-40Ni-5N alloy shown in Photo. 2.

Analytical method for nitrogen	Phase	Concentration (mass%)		Volume fraction	Lattice parameter (nm)	Average nitrogen concentration (mass%)	
						Calculation* ³	Experiment(IGF)* ⁴
Calibration curve* ¹	π	Ni 38.7 Cr 57.0 N 4.06~4.40	0.96	0.6323	3.87~4.20	5.02	
	γ	Ni 71.5 Cr 29.8 N 0.0	0.04	0.3567			
ZAF correction* ²	π	Ni 38.7 Cr 57.0 N 5.17	0.96	0.6323	4.93		
	γ	Ni 71.5 Cr 29.8 N 0.0	0.04	0.3567			

* Nitrogen concentration in the π phase was determined by utilizing a calibration curve shown in Fig. 2

*² Nitrogen concentration was determined by a ZAF correction method developed by RUSTE and GANTOIS³⁾

*³ Calculated from volume fraction and nitrogen concentration for each phase

*⁴ Inert gas fusion method

相中に多量に含まれる Ni が $NK\alpha$ 線強度を低下させるためと考える。すなわち、この場合は Fig. 2 に示す直線関係を検量線として用いたのでは十分満足すべき結果が得られない。

3.2 ZAF 補正法による窒素の定量

3.2.1 ZAF 補正法の選択

窒化物中の窒素濃度を EPMA で定量する場合、どのような標準試料を選択するかが問題となる。当然、この場合は純物質を標準試料とすることができないので窒化物を標準試料とすることになるが、実際的には対象とする窒化物と同程度の窒素濃度を含有する窒化物が望ましい。本研究では、Table 1 および 2 に示した G 試料の ϵ - $Cr_2N_{0.91}$ を標準試料とした。

さて、標準試料および分析試料の窒素濃度を s_{c_N} , c_N , $NK\alpha$ 線の計数値を s_{I_N} , I_N とし、ZAF 補正係数を $f_N^s(s_{c_i})$, $f_N(c_i)$ とすると、

$$I_N/s_{I_N} = (c_N/s_{c_N}) \cdot (f_N(c_i)/f_N^s(s_{c_i}))$$

となる。ここで、 s_{c_i} および c_i は標準試料および分析試料の i 成分の濃度である。そこで、一般に異なる試料 1, 2 の間には、

$${}^1I_N/({}^1c_N \cdot {}^1f_N({}^1c_i)) = {}^2I_N/({}^2c_N \cdot {}^2f_N({}^2c_i))$$

の関係が成り立つ。補正が必要でなく補正係数が 1 であれば、当然、計数値と濃度の比は一定となる。ZAF 補正係数の具体的な求め方にはいくつかの方法が提案されている。RUSTE と GANTOIS³⁾ は、これまで一般的に用いられてきた方法が軽元素に対しては必ずしも満足できる結果を与えないので、特に軽元素用に適用できる方法を

提案した。そこで、ここでは一般的に用いられている ZAF 補正係数の代表として HEINRICH¹⁶⁾ の方法を取り上げ、それと RUSTE と GANTOIS の方法の比較を行った。

Fig. 3 は、 $Cr_2N_{0.92}$ および $(Cr, Fe)_2N_{0.85,0.89}$ の ϵ 相ならびに、Fe-30Cr-1.3N および Fe-25Cr-28Ni-0.5N オーステナイト鋼の各単相試料に対し、実測した $NK\alpha$ の X 線強度 I_N から求めた $I_N/(c_N \cdot f_N(c_i))$ の値と窒素濃度との関係をプロットしたものである。測定は 3 回に分けて行い、同時に測定したシリーズでの実測点は同一記号により区別して示した。その差はわずかではあるが、同一の試料を用いてもシリーズごとに計数値は異なっている。Fig. 3 の最下段に十字をつけた記号で示すように、 $f_N(c_i) = 1$ とした補正を施さないシリーズについては I_N/c_N の値は窒素濃度が高いほど大きくなる傾向があり、ZAF 補正が必要であることを示している。HEINRICH の方法で補正したものはぬりつぶした記号で示すが、補正を施さない場合に比べて一定性は改善されている。RUSTE と GANTOIS の方法で補正を行うと、 $I_N/(c_N \cdot f_N(c_i))$ の一定性はさらに改善される。RUSTE と GANTOIS は、軽元素として炭素を取り上げ SiC 中の炭素濃度の実測値が補正計算と一致するように従来の補正係数に関するパラメーターを修正している。この方法が炭素と同じような軽元素である窒素の分析にも有用であると結論される。以上のことから、以下では、RUSTE と GANTOIS の提案に基づいた軽元素に対する ZAF 補正法を用いて窒化物の窒素濃度の定量を試みた。

3.2.2 Cr-40Ni-5N 三元合金における ϵ および π 相中の窒素濃度

Table 3 に示す Cr-40Ni-5N 三元合金中の ϵ 相の窒素濃度を、標準試料として Table 2 に示す G シリーズの ϵ - $Cr_2N_{0.91}$ を用いた ZAF 補正法により求めた。また、 γ 相の窒素濃度は 25Cr-28Ni オーステナイト鋼中に固溶する窒素の検量線から得た窒素濃度に ZAF 補正を施して求めた。その結果を、Table 3 の検量線法による結果の下段に示す。3.1.2 項で述べたように、 ϵ 相中の Ni 濃度は 1.3% と低いため、ZAF 補正法を施しても検量線法により求めた ϵ 相中の窒素濃度とほとんど変わらない。一方、ZAF 補正法による γ 相中の窒素濃度は検量線法によるものに比べ、Ni に対する補正が大きいために多少大きくなっている。いずれにしても、ZAF 補正法による結果に基づき計算した試料の平均窒素濃度は、3.1.2 項で述べた検量線法を利用した場合と同様に IGF 法による分析結果と満足すべき程度に一致する。

Cr-40Ni-5N 三元合金中の π 相の窒素濃度を G シ

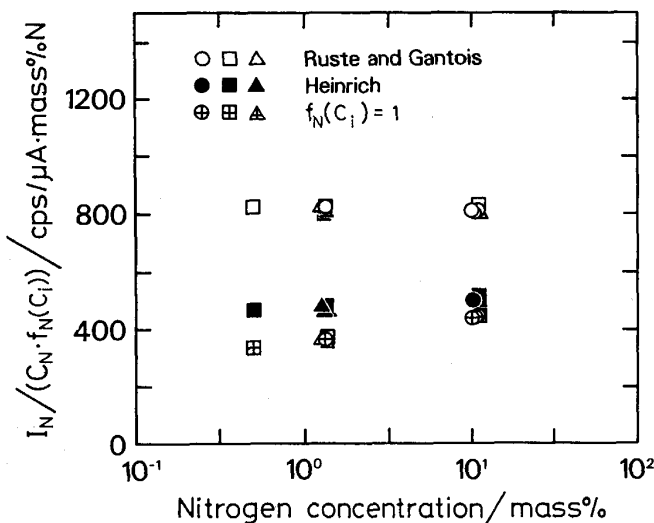


Fig. 3. Ratios of nitrogen $K\alpha$ intensity, I_N , to nitrogen concentration, c_N , corrected by three types of ZAF correction factors, $f_N(c_i)$, are shown in a nitrogen concentration range between 0 and 12 mass%.

リーズの ϵ 相を標準試料として ZAF 補正を施して求めた結果を、Table 4 の下段に示す。Fig. 2 の結果を検量線として用いて求めた π 相中の窒素濃度は 4.0₆ ~ 4.4₀% であったのに対し、ZAF 補正法により算出した窒素濃度は 5.1₇% となる。この値は、IGF 法による試料の平均窒素濃度の分析値から逆算した π 相の窒素濃度 5.2₆% と相対誤差 2% の範囲で一致する。現時点では、この 5.2₆% がより信頼できる値といえるが、EPMA による定量誤差が 2% 程度あることも考慮すると、Cr-Ni-N 三元系に現れる π 相中の窒素濃度は、標準試料として ϵ -Cr₂N_{1-x} 単相試料を用いた ZAF 補正法により重量濃度で $\pm 0.1\%$ の定量精度で求めることができるかと結論される。

3.2.3 Cr-35Ni-5Fe-5N 四元合金における π 相中の窒素濃度

アルゴン雰囲気中のアーク溶解法でボタン鑄塊として

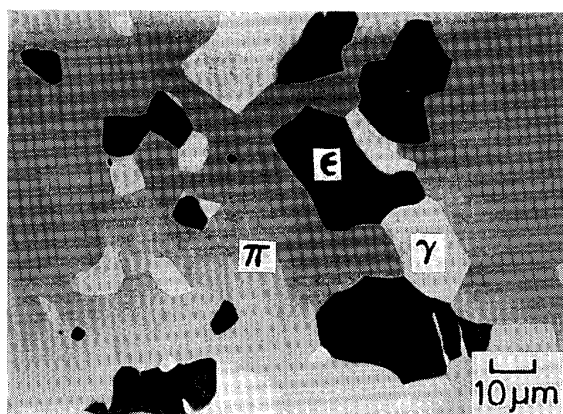


Photo. 3. Back scattered electron micrograph of a Cr-35Ni-5Fe-5N alloy equilibrated at 1273 K for 8.7×10^6 s, after nitriding at 1523 K for 1.1×10^5 s under a pure nitrogen pressure of 9.5×10^4 Pa.

溶製した Cr-35% Ni-5% Fe 合金を 3.1.2 項で述べた Cr-Ni 合金と同じような方法で窒化し、窒素を 5% 添加した試料を作製した。これに 1273 K で 8.7×10^6 s の平衡化処理を施した試料の反射電子組成像を Photo. 3 に示す。この試料は、白いコントラストの fcc- γ 相、灰色のコントラストの π 相および黒いコントラストの (Cr, Fe, Ni)₂N_{1-x} ϵ 相の三相からなる。各相の金属組成および Cr-40Ni-5N 三元合金における場合と同様に ZAF 補正法を用いて求めた窒素濃度を Table 5 に示す。 ϵ および π 相に対する窒素の標準試料には、Table 2 に示す G シリーズの ϵ 相を用いた。また、 γ 相については 25Cr-28Ni オーステナイト鋼中に固溶する窒素の検量線から求めた窒素濃度に ZAF 補正を施した。各相の窒素濃度、体積率および格子定数¹²⁾¹⁷⁾¹⁸⁾ から計算した密度を用いて試料の平均窒素濃度を計算すると Table 5 に示すように 5.2₆% となる。 ϵ 相中の Fe および Ni 濃度はともに約 1% と低いため、その窒素濃度は Fig. 1 における直線を検量線とし求めてもほとんど変わらない。 γ 相中の窒素濃度は 0.2% 以下で、体積率も 17% と一番小さい。 π 相中には、Cr および Ni に加えて Fe が 3.4% 含まれている。Table 5 に示すように、体積率および密度を用いた平均窒素濃度の計算値は IGF 法による分析値 5.2₄% とよく一致している。以上の結果から、Cr-Ni-Fe-N 四元系に現れる π 相の窒素濃度も Cr-Ni-N 三元系の場合と同様な ZAF 補正法を用いて十分信頼のおける値を求めることができる。

4. 結 言

EPMA を用いた窒化物中の窒素を含む広い濃度範囲における窒素の定量分析法を確立することを目的として、まず、Cr-N 二元系の ϵ -Cr₂N_{1-x} 単相試料に対す

Table 5. Compositions of ϵ , π and γ phases in a Cr-35Ni-5Fe-5N alloy shown in Photo. 3. Nitrogen concentrations were determined by a ZAF correction method developed by RUSTE and GANTOIS³⁾.

Phase	Concentration (mass%)		Volume fraction	Lattice parameter (nm)		Average nitrogen concentration (mass%)	
						Calculation*	Experiment(IGF* ²)
ϵ	Fe	0.7	0.22	a_0	0.2760		
	Ni	1.6					
π	Cr	88.3	0.61	c_0	0.6335	5.2 ₆	5.2 ₄
	N	10.8					
	Fe	3.4					
	Ni	33.8					
γ	Cr	58.7	0.17	0.3587			
	N	5.0 ₉					
	Fe	12.3					
	Ni	57.9					
	Cr	30.7					
	N	0.1 ₇					

* Calculated from volume fraction and nitrogen concentration for each phase

*² Inert gas fusion method

る $NK\alpha$ 線強度と窒素濃度との関係を求めた。この関係を検量線として用いることにより、Cr-Ni-N 三元系における多相試料に現れる窒化物中の窒素濃度を直接決定した。さらに、 ϵ 単相である $Cr_2N_{0.91}$ 試料を標準試料とした ZAF 補正法による窒化物の窒素濃度の定量を試み、以下のような結論を得た。

(1) 高窒素濃度分析用の試料として $\epsilon-Cr_2N_{1-x}$ 単相試料のケルダール法および不活性ガス融解法による窒素濃度と $NK\alpha$ 線強度はよい直線関係にある。

(2) (1)における直線関係を検量線として用いることにより、Cr-40Ni-5N 三元合金に 1523 K で 3.6×10^5 s の窒化状態で現れる ϵ 相中の窒素濃度を精度よく定量することができる。この窒素濃度は、 $\epsilon-Cr_2N_{0.91}$ 単相試料を標準試料とし ZAF 補正を施して求めた値とほとんど変わらない。

(3) 軽元素に対して RUSTE と GANTOIS が提案した ZAF 補正法は、広い窒素濃度範囲に対して、従来一般的に用いられている補正法よりも正しい結果を与える。

(4) Cr-40Ni-5N 三元合金および Cr-35Ni-5Fe-5N 四元合金における平衡化試料に現れる、5 mass% 程度の窒素を含有する π 相中の窒素濃度は、標準試料として $\epsilon-Cr_2N_{0.91}$ 単相試料を用いた ZAF 補正法により十分の定量精度で求めることができる。この窒素濃度は、不活性ガス融解法による試料全体の平均窒素濃度の分析結果により確認することができた。

$\epsilon-Cr_2N_{1-x}$ のケルダール法による分析の労をとられた新日本製鉄(株)第一技術研究所解析科学研究センターの方々に感謝いたします。また、不活性ガス融解法による分析は東京工業大学原子炉工学研究所ニュークリアセラミックス実験室の設備を利用したもので、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。この研究の一部は文部省科学研究費によって行われたものであることを記して謝意を表します。

文 献

- 1) 小野長門, 田島 至, 澤田 滋, 梶原正憲, 菊池 實: 鉄と鋼, **78** (1992), 178
- 2) JEOL Product Information XM24 (1986)
- 3) J. RUSTE and M. GANTOIS: J. Phys. D, Appl. Phys., **8** (1975), p. 872
- 4) M. KAJIHARA, N. ONO and M. KIKUCHI: Proc. Tokyo Inst. Tech.-Harbin Inst. Tech. Symp. Materials Science (1988), p. 12
- 5) N. ONO, M. KAJIHARA and M. KIKUCHI: Metall. Trans. A, 印刷中
- 6) M. KIKUCHI, M. KAJIHARA and K. FRISK: Proc. Inter. Conf. High Nitrogen Steels (The Institute of Metals 編) (1989), p. 63
- 7) 澤田 滋: 東京工業大学修士論文 (1990)
- 8) T. MILLS: J. Less-Common Metals, **26** (1972), p. 223
- 9) S. K. IYER: Scr. Metall., **7** (1973), p. 693
- 10) G. RUNNSJÖ: Scand. J. Metall., **9** (1980), p. 199
- 11) G. RUNNSJÖ: Scand. J. Metall., **9** (1980), p. 205
- 12) K. SCHWERTFEGER: Trans. TMS-AIME, **239** (1967), p. 1432
- 13) W. B. PEARSON: A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys, London, **1** (1958), p. 552, **2** (1967), p. 838 [Pergamon Press]
- 14) H. J. GOLDSCHMIDT: Metallurgia, **56** (1957), p. 17
- 15) W. JEITSCHKO, H. NOWOTNY and F. BENESOVSKY: Mh. Chem., **95** (1964), p. 1212
- 16) K. F. J. HEINRICH: Second. Conf. Electron Microprobe Analysis, Boston (1967)
- 17) 菊池 實, 関田貴司, 脇田三郎, 田中良平: 鉄と鋼, **67** (1981), p. 1981
- 18) 松尾 孝, 篠田隆之, 田中良平: 鉄と鋼, **63** (1977), p. 980