

17Cr ステンレス鋼の成分偏析*

沢谷 精**・志谷 健才**

Microsegregation of Cr and C in 17%Cr Stainless Steel

Tadashi SAWATANI and Kensai SHITANI

Synopsis:

The microsegregation of C and Cr in type 430 stainless steel as cast state was investigated with EPMA. Chromium content [Cr] in α -phase was 18.5% and that in γ -phase 17.8%, but carbon content [C] in γ -phase was 10 times more than that in α -phase. The phase boundary where Cr-carbide precipitated was enriched with C and Cr.

These results suggest that Cr does not segregate so much as expected from the equilibrium phase diagram during phase transformation of as cast 17% Cr stainless steel and the thermodynamic unstability of each phase can be offset by C segregation in them.

The analysis of C in stainless steel with EPMA was also discussed.

(Received Apr. 12, 1969)

1. 緒 言

0.05% C の Fe-Cr 系の等 C 濃度断面状態図¹⁾ (Fig. 1) から明らかなように, 17% Cr ステンレス鋼 (0.05 % C 含有) を凝固させると, α と γ 相の二相組織が得られる。

われわれは, エレクトロン・プローブ・マイクロアナライザー (以下, EPMA と略す) を用いて, α 相と γ 相中の成分偏析を検討し, 興味ある結果を得たので報告する。

2. 実 験

2.1 実験試料

用いた実験試料は, 電気炉で溶製した SUS 24 ステンレス鋼を, Table 1 に示す鑄造条件に従って連続鑄造鋼片に注ぎわけたもので, 化学分析結果を Table 2 に示す。試料は, 鑄造ままのブルームから Fig. 2 に示すように, 表面, 中間, および中心部の 3 つの位置から採取し, 光学顕微鏡と電子顕微鏡で組織観察を行なった後それぞれの試料の α 相, γ 相および相境界領域の代表的 5 点をえらんで, EPMA 測定を行なった。

2.2 EPMA 測定

用いた EPMA は, ARL-島津製 EMX 型で, 取出角は 52.5° である。

2.2.1 定性分析

試料はバフ研磨で仕上げた後, ピクリン酸塩酸アルコール液で腐食し, α 相, および γ 相中に含まれる元素の定性分析を $3.390 \sim 9.700 \text{ \AA}$ の波長領域で, 4''-ADP

Ammonium Dihydrogen Phosphate) 分光結晶を用い, 加速電圧 30kV, 試料電流 $0.026 \mu\text{A}$ で測定した。

Cr は 4''-LiF, C は 4''-PbSD (Lead Stearate), いずれも $K\alpha$ 線を用いて, sample scanning を行ない,

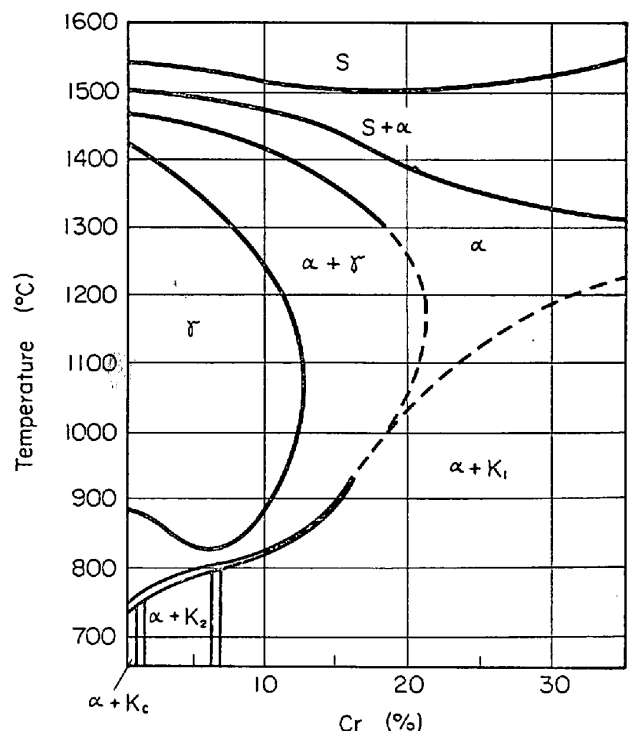


Fig. 1. Phase diagram of 0.05% C Fe-Cr alloy (0.05% C section of Fe-Cr-C system) (after K. BUNGARDT et al., 1958)¹⁾

* 昭和44年4月12日受付

** 八幡製鉄(株)光製鉄所

Table 1. Continuous casting conditons of the experimental heat.

Slab size	118×1035 mm×L
Casting temperature	~1550°C
With drawal rate	1000 mm/min
Water flow of the mould	660 l/min
Water flow of the secondary cooling	4000 l/min

Table 2. The chemical composition of the sample.

Elements	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr
Concentration (%)	0.05	0.53	0.50	0.024	0.012	0.17	17.38

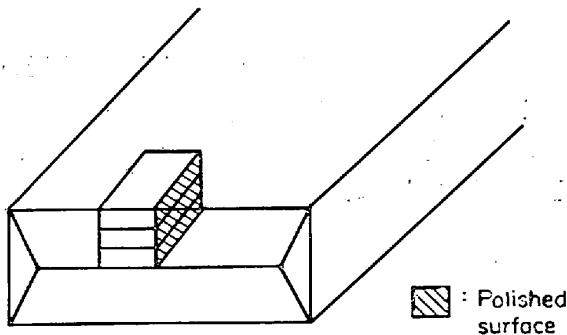


Fig. 2. The samples taken from the bloom(as cast).



The dark squares are diamond-indenter marks used as guides in finding the area of interest. The arrow shows the direction of electron beam in moving over the γ -phase.

Photo. 1. Micrograph of 18-Cr stainless steel.

×500 (1/2)

Cr, および C の二次元的濃度変化を検討した。その際、Photo. 1 に示すように γ 相の両側にビッカース硬度計で圧痕をつけた後、表面をふたたび研磨して scanning を行ない、腐食時に生ずる C のコンタミネーション、および凹凸による幾何学的な誤差をさけるようにした。

Table 3. The chemical compositions of the standard samples.

Elements sample No	C (%)	Si (%)	Mn (%)
1	0.045	0.01	0.18
2	0.036	0.03	0.11
3	0.20	0.23	0.79
4	0.31	0.24	0.78
5	0.31	0.22	0.68
6	0.33	0.26	0.68
7	0.39	0.27	0.68
8	0.46	0.47	0.73
9	0.58	0.28	0.43
10	0.74	0.26	0.83

2.2.2 定量分析

Cr は $4''$ -LiF, Fe は $4''$ -ADP で、いずれも $K\alpha$ 線を用い、加速電圧 30kV, 試料電流 $0.025\mu A$, スポット・サイズ 0.9μ (Fe $K\alpha$ 線測定) で定量分析した。C は $4''$ -PbSD で、 $CK\alpha$ 線を用い、3.3.2 に述べるように種々の実験条件を検討後加速電圧 15 kV, 試料電流 $0.10\mu A$, スポット・サイズ約 10μ (蛍光板上), 測定時間 10sec で行なつた。C の定量分析は、Table 3 に示すような化学組成の $950^\circ C$ より水焼入れしたマルテンサイト組織の炭素鋼標準試料を用いて、検量線法で行なつた。

2.3 組織観察

組織は光学顕微鏡と電子顕微鏡で、レプリカ、抽出レプリカ法、および透過電顕薄膜観察を行なつた。透過電顕薄膜は、クロム酸リン酸電解研磨液で常法に従つて作成した。そのほか、マイクロビッカース硬度測定により相の確認、および point counting 法により γ 相の fraction を測定した。

3. 実験結果、および考察

3.1 17Cr ステンレス鋼 (as cast) の組織

本実験で用いた試料の代表的光学顕微鏡組織を Photo. 2 に示すが、 α 相と高温で γ 相であつた部分の二相組織を有することがわかる。point counting 法により γ 相の fraction を求めたが、試料採取位置によらず約 15% であつた。この γ 相の硬度をマイクロビッカース硬度計で測定すると、450 以上となり、 α 相が 160~190 の範囲にあるのに比べて著しく高い硬度になつている。

透過電顕薄膜で観察した結果を、Table 3 に示すが右下側にマルテンサイト組織がみられ、レプリカ法で観察すると、Photo. 4 に示すように中央の α 相の両側に、凹凸のあるマルテンサイト相がみられ、相境界に炭化物の存在が認められる。これを抽出レプリカ法で抽出して観

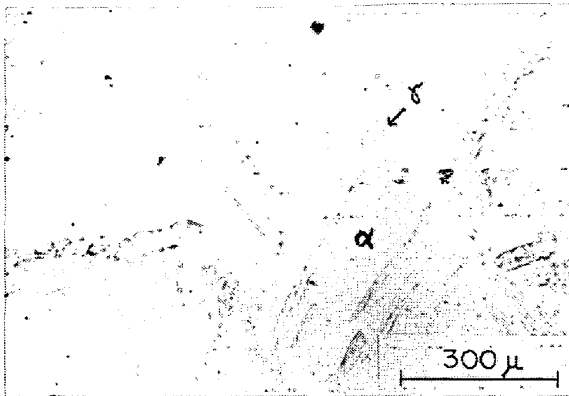


Photo. 2. Micrograph of 17-Cr stainless steel (as cast) etchant : picral + HCl.

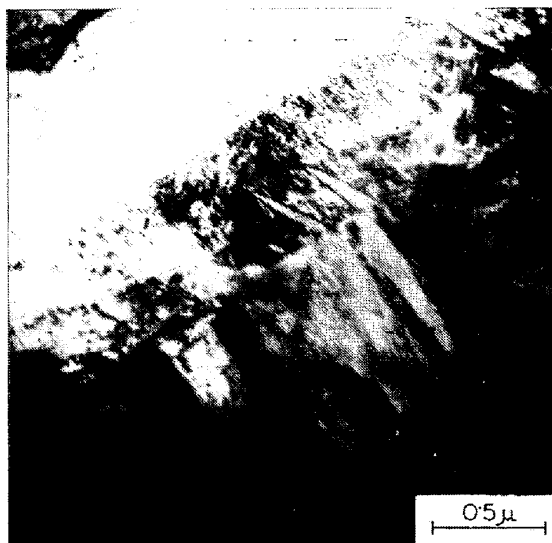


Photo. 3. Electron micrograph of ferrite and martensite (thin film). $\times 40000$ (3/5)

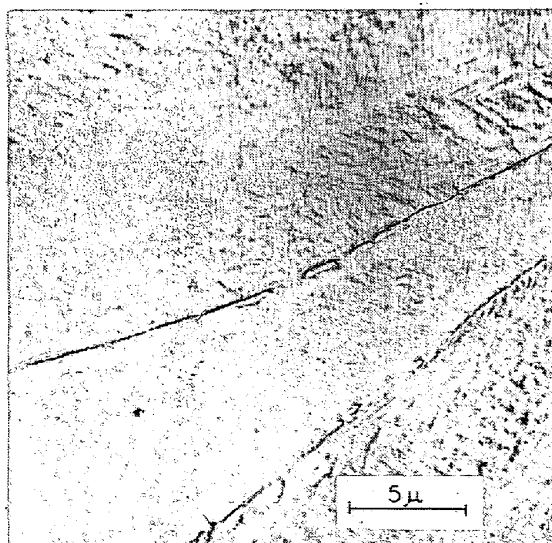


Photo. 4. Electron micrograph of α and γ phase which, in fact, transformed to martensite (replica method). $\times 4000$ (3/5)

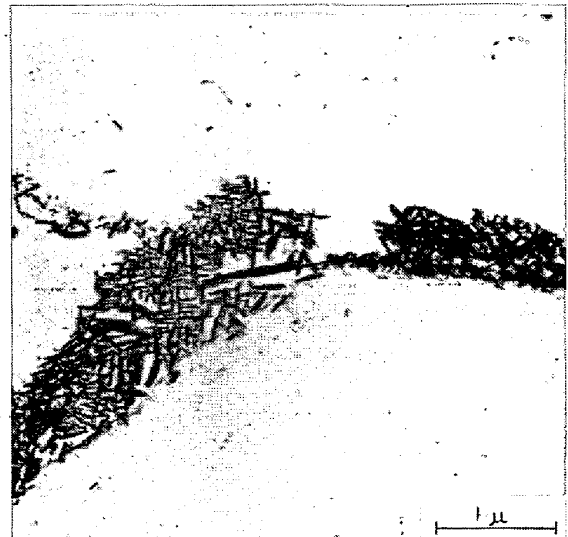


Photo. 5. Electron micrograph of carbide precipitated at grain boundary (Extraction replica). $\times 20000$ (3/5)

察すると, Photo. 5 に示すような炭化物が粒界に析出していることがわかる。

以上の結果から, 高温で γ 相であつた部分はマルテンサイトに変態していることがわかるが, 状態図と対応させて説明の都合上, 仮りに γ 相と統一して呼ぶことにする。

3.2 成分偏析の定性的検討

α 相, および γ 相を別々に, 定性分析の結果, それぞれの相に C, Fe, Cr 以外に微量の Mn と Si も検出されたが, Mn と Si は濃度も低く, 大きく偏析している様子もみられないので, 詳しい検討は省略した。

Fig. 2 に示した領域にある γ 相を, 矢印で示す方向に sample scanning し, α 相, および γ 相中の Cr, および C の成分偏析を検討した結果を Fig. 3 に示す。測定条件も Fig. 3 に一緒に示してあるが, これから γ 相は α 相に比べて C 濃度は高いが, Cr 濃度はわずかであるが低く, また両者の相境界は C も Cr 濃度も高くなっていることがわかる。この相境界における C と Cr 濃度の上昇は, 電顕観察でみられた粒界に析出した炭化物に関係すると考えられる。

3.3 成分偏析の定量的検討

3.3.1 Fe および Cr の定量分析

Fe および Cr の定量分析結果をまとめて Table 4 に示す。測定試料は, 表面, 中間, および中心部の 3 つの位置から採取したが, 試料採取位置による変化はほとんど認められなかつたので, 各試料からの測定値をまとめて平均値で示した。Table 4 に, 100% Fe および Cr を標準試料としてそれぞれの相の測定された相対 X 線強度

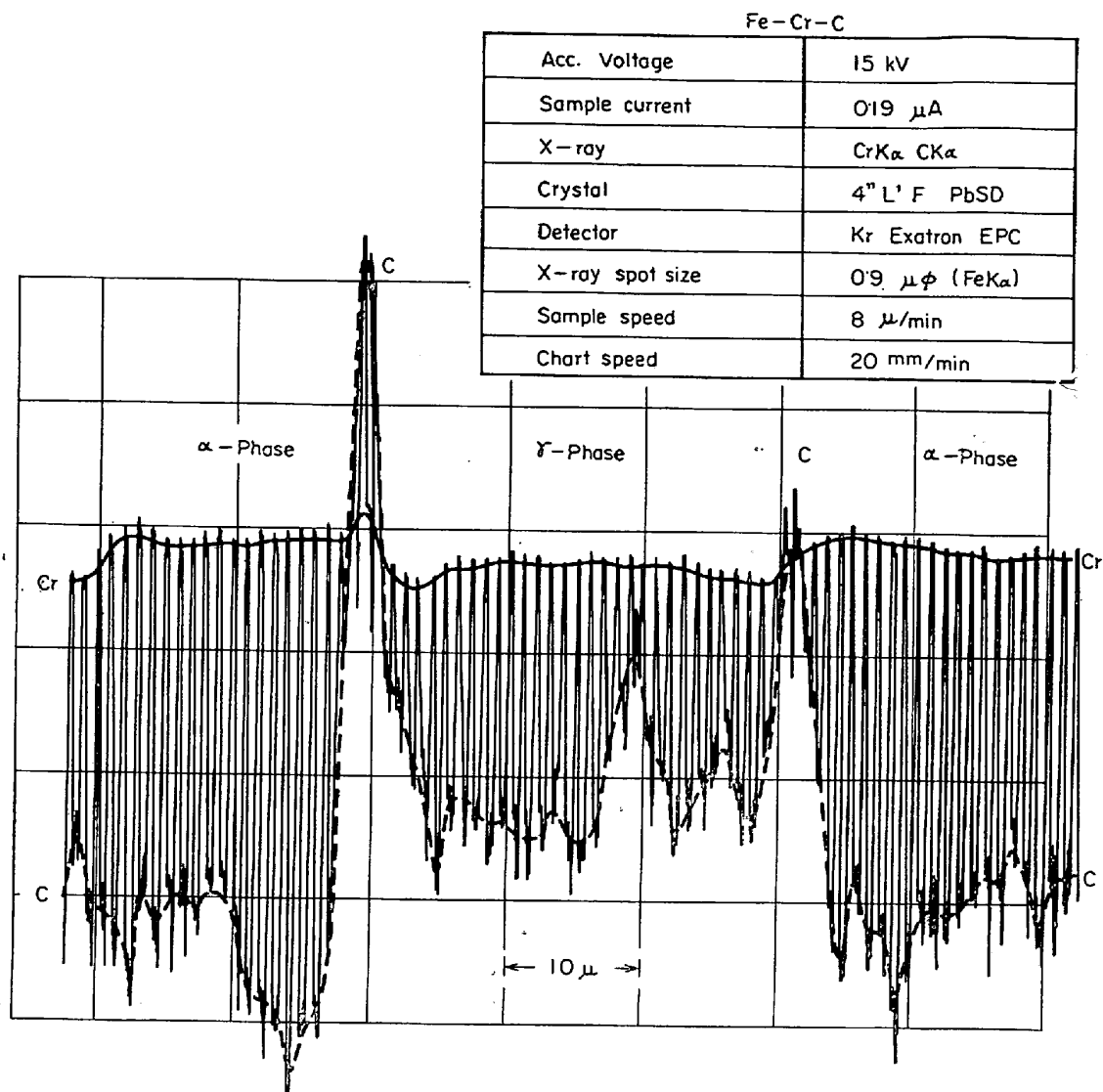


Fig. 3. Concentration profiles of CK α and CrK α for α and γ phases of 17 Cr stainless steel (Sample scanning).

Table 4. EPMA analyses of Fe and Cr in α and γ -phases of 17Cr stainless steel (as cast).

Elements	Fe (wt%)		Cr (wt%)	
	Measured	Corrected*)	Measured	Corrected*)
α -phase	76.8 $\pm$ 0.6	80.0	22.1 $\pm$ 0.1	18.5
γ -phase	77.5 $\pm$ 0.7	80.5	21.9 $\pm$ 0.3	17.8
Phase boundary region	75.9 $\pm$ 0.3	79.3	23.0 $\pm$ 0.2	19.2

※) Fe corrected for absorption and Cr for absorption and fluorescence according to the methods mentioned as under.

および Fe については吸収効果, Cr については吸収効果と特性X線による蛍光励起効果を補正した後の相対X線強度, すなわち, EPMA による定量分析値を示してある。なお, 吸収効果は DUNCUMB と SHIELD が修正した Philibert 法²⁾, また, 特性X線による蛍光励起効果

は, LONG と REED が修正した Castaing 法³⁾を用いて仮想含有量として Table 1 の化学分析値を用いて, 収束するまでくり返し計算することにより, 定量補正計算を行なった。

Table 3 の結果から, α 相の Cr 濃度は γ 相のそれよ

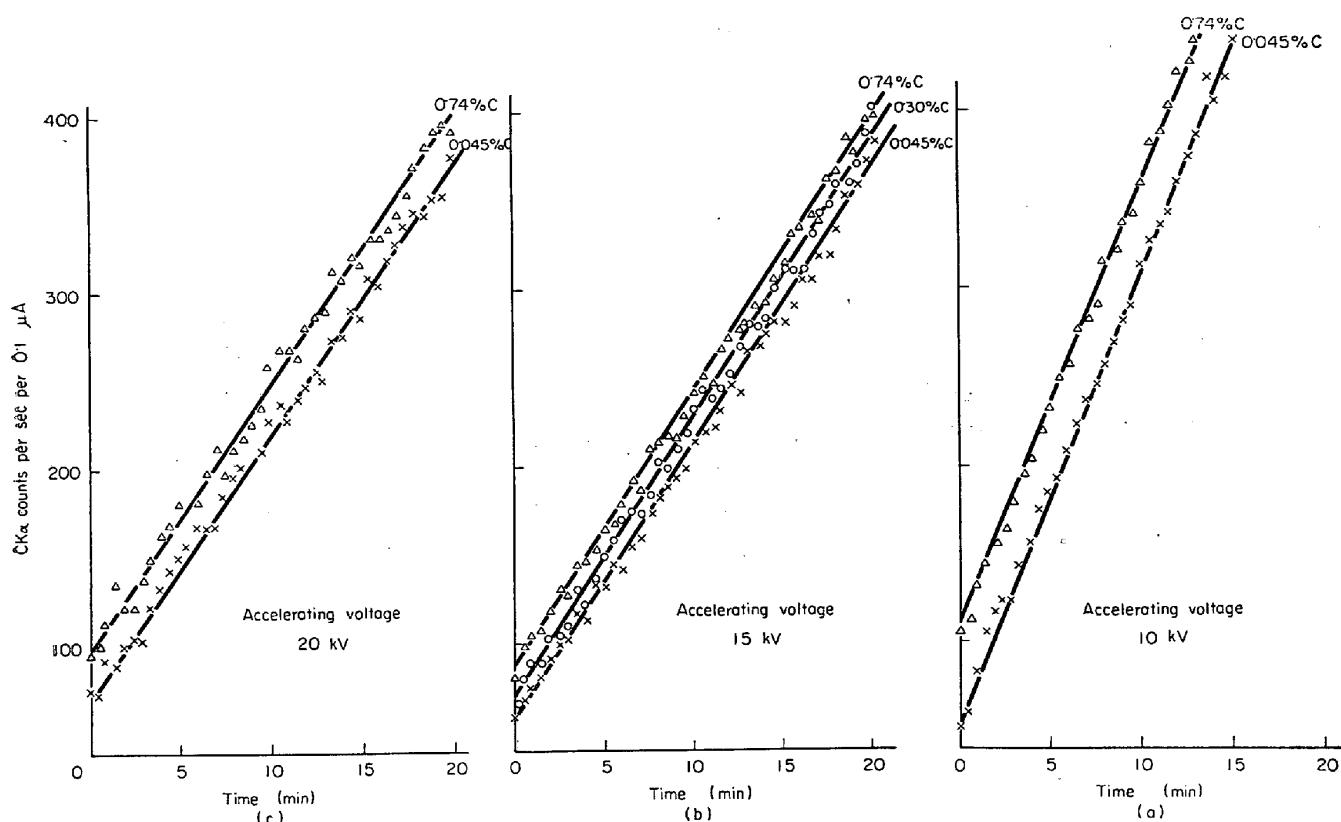


Fig. 4. The influence of contamination on the CK α count from the 0.04, 0.30 and 0.74% C steels. (Accelerating voltage 10, 15 and 20 kV, sample current 0.1 μ A, 2.5×10^{-5} mmHg)

り多少高いが、Fig. 1 の状態図から予想されるほど大きな濃度偏析がないことがわかる。また、相境界領域ではさらに Cr 濃度が高くなっているが、注意すべきは、ここで測定されている境界は、約 1μ の径のエレクトロン・プローブを用いて測定されている境界であつて、いわゆる結晶粒界ではなく、実際の結晶粒界ではもつと Cr 濃度は高くなっている可能性があるが、このような検討には EPMA は限界があり、不適当である。

3.3.2 C の定量条件の検討

(1) コンタミネーションの検討

C の定量分析で最も問題となるコンタミネーションは真空度、加速電圧、および試料電流によつて異なることが示されており⁴⁾⁵⁾、一定の条件で測定する必要がある。われわれは、真空度を 2.5×10^{-5} mmHg、試料電流を炭素上で 0.10μ A と一定とし、加速電圧を 10, 15 および 20 kV、測定試料中の C 濃度を 0.05, 0.30 および 0.74 % と変えて、コンタミネーションの時間変化を測定した。それらの結果をまとめて、Fig. 4 (a), (b), (c) に示すが、この結果、コンタミネーションは加速電圧 10 kV でははげしく増加するが、15 と 20 kV ではあまり大きな差がないことがわかる。またことに 10 kV で明らかに、試料の C 濃度とともにコンタミネーション

は増大する。傾向がみられるが、この差はあまり大きなものではなく、以後の定量分析においてこの効果は無視できるものとして扱っている。

(2) S/N の検討

真空度、試料電流を上と同一にして、100% C で加速電圧による S/N 比の変化を検討した結果を Fig. 5 に示す。この結果、S/N 比の最も大きくなるのが 20 kV

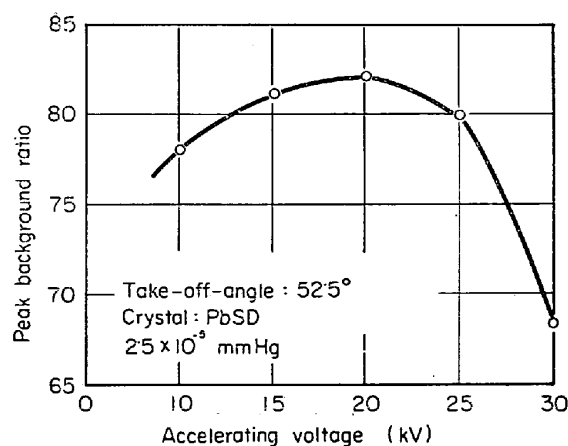


Fig. 5. The practical efficiency of CK α generation in 100% carbon for various accelerating voltages.

程度にあることがわかる。RANZETTA と SCOTT ら⁶⁾は、同じ PbSD 分光結晶で、取出角 20° の装置を用いて、われわれと同様な測定を 100% C 上で行ない、10kV 付近で最大の S/N 比を得ている。特性 X 線の発生強度は加速電圧とともに増大するが、高加速電圧側で S/N 比が再び減少するのは、effective な X 線の発生領域が加速電圧とともに深くなり、試料内での吸収効果により、測定される X 線強度はむしろ高加速電圧側で弱められるためであると考えれば、取出角 52.5° の Fig. 9 の結果が、RANZETTA らの結果よりも高加速電圧側に最大値がくるとも説明できる。したがって、 S/N 比が最も大きくなる加速電圧は、取出角、および試料の $CK\alpha$ 線に対する質量吸収係数によつて変化し、各装置、および測定試料について検討しておくことが必要である。たとえば、Fig. 6 に鋼中 C の加速電圧による S/N 比の変化を示すが、15 kV に最大値が現われている。

われわれは、コンタミネーション、および S/N とから、本実験では加速電圧 15kV、測定時間 10sec を選び測定を行なった。

(3) $CrL\alpha(I)$ の重畳効果の検討

EPMA によつて、C などの長波長領域の元素を定量する場合、各種特性 X 線の高次波の重畳が大きな問題となるが、フェライト系ステンレス鋼中の C の定量を行なう場合には、 $CrL\alpha(I)$ 線 ($CrL\alpha$ の 2 倍波) の重畳が最も問題となる。 $CrL\alpha(I)$ の重畳の様子を Fig. 7 に示すが、100% C の強度に比べて非常に小さい。しかし、われわれが測定する 0.05% C-17%Cr ステンレス鋼では C 濃度が非常に小さく、17%Cr による $CrL\alpha(I)$ の寄与は無視できない。これは、pulse height analyzer によつて、Fig. 8 に示すように選別が可能であるが、このため、 $CK\alpha$ 線の強度も著しく減少してしまう。

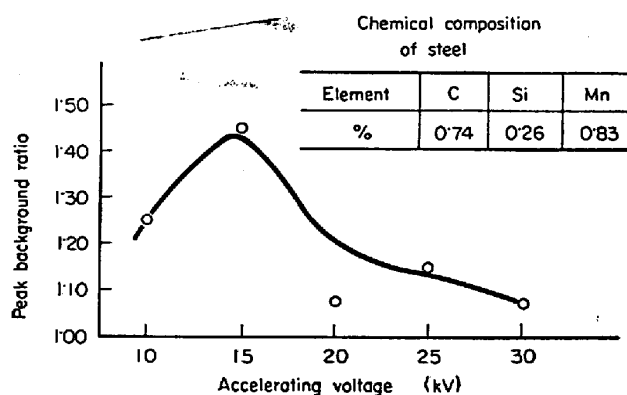


Fig. 6. The practical efficiency of $CK\alpha$ production in steel for various accelerating voltages. (Crystal: PbSD, sample current: $0.10 \mu A$, 2.5×10^{-5} mmHg)

われわれは、今回の試料では α 相、および γ 相ともほぼ 17% の Cr 濃度であることがわかつているので、C を定量する波長 $44.59 \text{ \AA}$ に分光結晶を設定したまま、100% Cr 上で同一測定条件の計数値を求め、その計数値からバック・グラウンドを差引いた値の 17.38% の値を補正

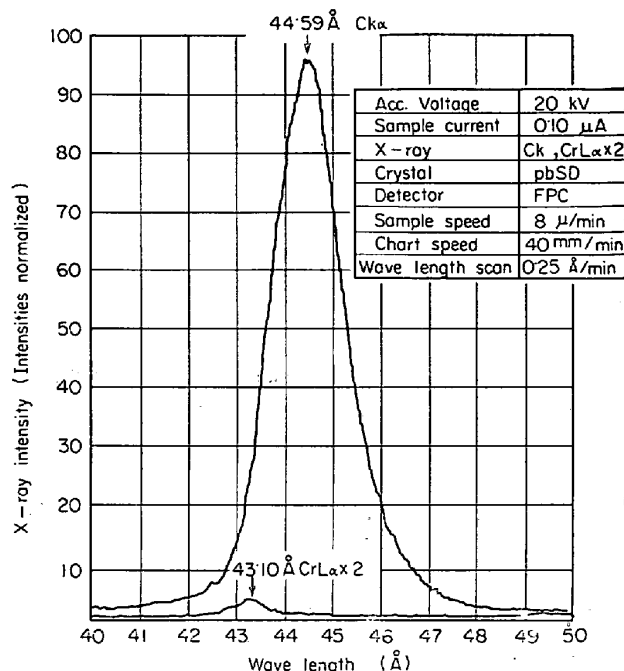


Fig. 7. The spectrum profiles of $CK\alpha$ and $CrL\alpha \times 2$ line.

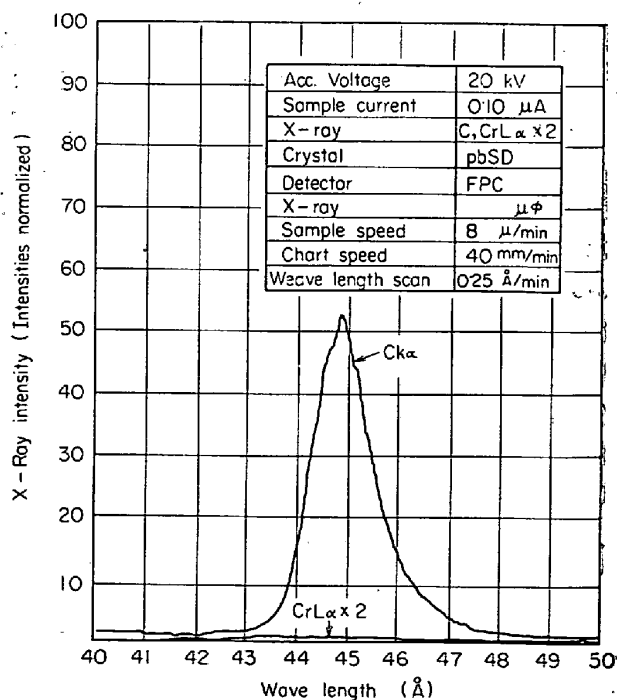


Fig. 8. The changes of the spectrum profiles of $CK\alpha$ and $CrL\alpha \times 2$ lines using the pulse height analyzer in order to remove the $CrL\alpha \times 2$ line.

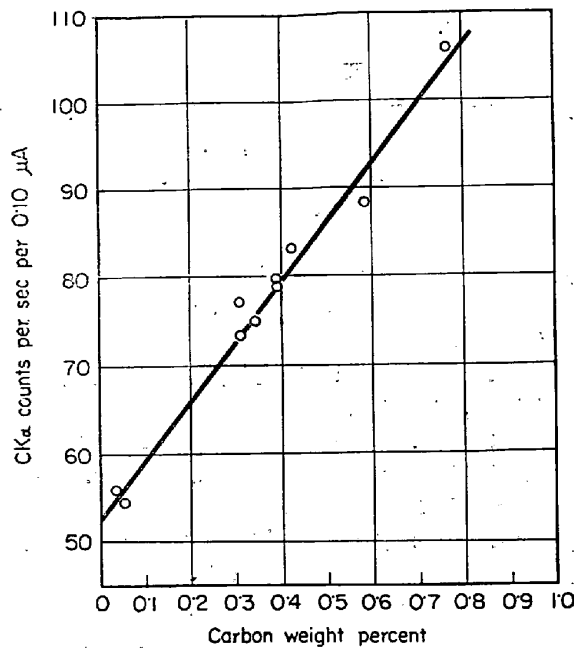


Fig. 9. Relation between carbon content and $CK\alpha$ intensity. Accelerating voltage 15kV, sample current $0.10\mu A$, 2.5×10^{-3} mmHg.

値として、 $CrL\alpha(II)$ の重畳効果を補正した。

3.3.3 α 相、および γ 相中の C の定量分析

このようにして C の定量条件を決定し、Table 2 の標準試料を用いて、Fig. 9 に示す検量線を求め、各相の C 濃度を決定した。それらの計数値、および $CrL\alpha(II)$ の効果を補正した値を含めて、定量分析結果を Table 5 に示す。EPMA 測定は、定時間法で 10sec, 10 回のくり返し測定を行なった。そのときの測定 X 線強度と標準偏差をあわせて示してある。これらの値は、C 含有量 0.036% と 0.045% の標準試料に比べて、 α 相では低く、また γ 相では高く、0.10% の標準試料の強度に近い値となっていることがわかる。いま、Fig. 9 の検量線の $C=0$ の値をバック・グラウンドと考え、前と同様に計算した標準偏差は、 52.5 ± 0.7 となる。よく用いられる標準偏差の 3 倍を検出限界と定義すれば⁹⁾、検出限界 = $52.5 + 3 \times 0.7 = 54.6$ cps となる。したがって、Table 5 の値は一応意味があるものと見なせ、誤差の原因として、X 線の統計変動のみを考えて、検量線から誤差の範囲を求めると、Table 5 に示すような結果となり、 γ 相中には α 相中よりも C が濃縮されており、その程度は約 10 倍であることがわかる。

なお、鋼中 C の定量分析に対しても、吸収効果の補正に DUNCUMB らが修正した Philibert 法を使用することは可能であるが、Fe の $CK\alpha$ 線に対する質量吸収係数

Table 1. EPMA analysis of C in α and γ phase of 17 Cr stainless (as cast) steel.

	Measured X-ray int.*)	Corrected X-ray int.**)	C conc. (wt%)
α -phase	55.7 ± 0.7	53.69	0.015 ± 0.02
γ -phase	63.6 ± 0.8	61.61	0.135 ± 0.02

*) Intensity given total counts per sec. $\pm$ standard deviation.

**) Corrected for the overlap of $CrL\alpha \times 2$ intensity according to the method as mentioned above.

が現在あまり精度よく求められていないため、これによる誤差はかなり大きくなるおそれがあること、また、この場合原子番号効果も大きくなると考えられるが、われわれが修正した Archard-Mulvey 法⁷⁾においても、完全拡散深さを求める式を C にまで適用できない、また DUNCUMB と da CASA ら⁸⁾の原子番号補正法でも、C の mean ionization potential の値をそのまま鋼中の C に用いてよいか疑問である。このため、われわれは、鋼中 C の定量分析に定量補正法を使用せず、検量線法を用いて行なった。

3.4 α 相、および γ 相中の成分偏析

Fig. 1 から、Fe-Cr-C 系の 0.05% C 断面で考えると、 γ 相中の Cr 濃度は 13% をこえることはなく、 α 相中のそれは 20% 以上となる可能性があり、 α および γ 相中の Cr 濃度はかなり大きく変化するものと予想される。しかし、以上の実験結果から、Cr は α 相中に多く存在しているが、 α 相、および γ 相中に Fig. 1 から予想されるほど大きく偏析しておらず、また、C は γ 相中に α 相の約 10 倍も多く濃縮されていることがわかった。C の定量結果は、ことに濃度の低い α 相中ではあまり正確ではなく、その絶対値はあまり信頼できないが、 γ 相中への C の濃縮が実験的に確かめられた点が重要である。

BAERLECKEN, FISCHER, LORENZ ら¹⁰⁾は、magnetic susceptibility の測定から Fe-Cr 系合金の γ 量を決定しそれから熱力学的函数を用いて、Fe-Cr-C 系の α 相と γ 相中の C と Cr 濃度をそれぞれ $[C^\alpha]/[Cr^\gamma] = 0.108$ 、および $[Cr^\alpha]/[Cr^\gamma] = 1.073$ と計算しているが、われわれが得た $[C^\alpha]/[Cr^\gamma] = 0.11$ 、および $[Cr^\alpha]/[Cr^\gamma] = 1.039$ と比較的良好に一致していることは興味がある。

17Cr ステンレス鋼の冷却にともなう相変態において、Cr は状態図から予想されるほど α 相と γ 相に大きく偏析せず、その不安定さを拡散速度の速い C の γ 相への濃縮によつて解消しようとする傾向がみられる。

4. ま と め

17 Cr ステンレス鋼を冷却するときに得られる, α 相と γ 相への合金元素の成分偏析を EPMA で検討した結果, Cr は α 相中に 18.5%, γ 相中に 17.8% 含まれ, 両相に大きく偏析していないが, C は γ 相中に α 相よりも10倍程度濃縮されている, また電子顕微鏡観察で炭化物の析出が認められた相境界にはCも Cr も富化されていることがわかった.

この結果, 17 Cr ステンレス鋼の冷却中の相変態において, α 相と γ 相に状態図から予想されるほど大きな Cr の偏析はなく, その不安定さを C の偏析によつて解消しようとする傾向がみられた.

なお, EPMA を用いて成分偏析を分析する場合, 抽出分析法などと比べて, (i) 非破壊で目的の組織を確認しながら分析できる, (ii) 数種類の元素を同時に, また比較的短時間に分析できる, および (iii) 一次元的, あるいは二次元的濃度変化をあわせて知ることができるなどの利点がある.

最後に, 本研究を進めるにあたりご指導いただいた,

光製鉄所金井鋼板技術課長, および大岡研究室長に深く感謝いたします.

文 献

- 1) K. BUNGARDT, E. KUNZE, and E. HORN: Arch. Eisenhüttenw., 29 (1958), p. 193
- 2) P. DUNCUMB and P. K. SHIELDS: The Electron Microprobe, (1966), p. 284 (Johon Wiley & Sons, Inc.)
- 3) S. J. B. REED and J. V. P. LONG: X-ray Optics & X-ray Microanalysis, (1963) 317, (Academic)
- 4) 副島, 伊達, 萱島: 第26回応用物理学会講演 (1965), (北海道)
- 5) 白岩, 藤野: 住友金属, 18 (1966), p. 509
- 6) G. V. T. GANZETTA and V. D. SCOTT: X-ray Optics & Microanalysis, (1966), p. 254 (Paris)
- 7) 沢谷, 室田: 日本金属学会誌, 32 (1968), p. 11
- 8) P. DUNCUMB and da CASA: The 2nd National Conference on EPMA, (1967), 4 (Boston)
- 9) D. M. POOLE and P. M. MARTIN: Metallurgical Rev., 133 (1969), p. 61
- 10) E. BAERLECKEN, W. A. FISHER, and K. LORENZ: Stahl u. Eisen, 81 (1961), p. 768