

フトの測定, シリコンウェーハの表面汚染元素の SIMS による定量分析, GDOS 分析の 7 WG を設け, WG のリーダーのもとにそれぞれのテーマに最も適した実験計画をねり, 全メンバー参加により共同研究を実行し, 精度向上のための改善策の成案を得た。すでに報告済みの第 1 期成果に加えて, このたび第 2 期の各 WG の研究成果をそれぞれ「鉄と鋼」に発表する運びに至ったことは誠に喜ばしい限りである。直接研究に参画された本委員会の WG リーダー各氏, メンバー各氏, 委員長直属幹事鈴木堅市氏, 歴代協会部会幹事各氏に深甚の謝意を申し上げるしだいである。また, 本委員会の活動を暖かく見守り, 絶えず激励をいただいた前部会長川村和郎氏, および現部会長佐伯正夫氏に御礼を申し上げます。

本共同研究成果が, 鉄鋼材料の表面分析およびひろく表面科学の進展に貢献することを確信して筆をおきたい。

文 献

- 1) 大坪孝至, 広川吉之助, 福田安生, 大橋善治, 薄木智亮, 源内規夫, 石田英明, 吉田鎮雄, 関本靖裕, 鈴木堅市: 鉄と鋼, 73 (1987), p. 259
- 2) 大坪孝至, 広川吉之助, 福田安生, 大橋善治, 薄木智亮, 源内規夫, 石田英明, 吉田鎮雄, 関本靖裕, 鈴木堅市: 鉄と鋼, 73 (1987), p. 437
- 3) T. OHTSUBO, K. HIROKAWA, Y. HUKUDA, Y. OH-HASHI, N. USUKI, N. GEN-NAI, H. ISHIDA, S. YOSHIDA, Y. SEKIMOTO and K. SUZUKI: Trans. Iron Steel Inst. Jpn., 27 (1987), p. 60
- 4) T. OHTSUBO, K. HIROKAWA, Y. HUKUDA, Y. OH-HASHI, N. USUKI, N. GEN-NAI, H. ISHIDA, S. YOSHIDA, Y. SEKIMOTO and K. SUZUKI: Trans. Iron Steel Inst. Jpn., 27 (1987), p. 145
- 5) 鈴木敏子, 広川吉之助, 福田安生, 鈴木堅市, 橋本 哲, 薄木智亮, 源内規夫, 吉田鎮雄, 甲田 満, 堀江 浩, 田中彰博, 大坪孝至: 鉄と鋼, 投稿中
- 6) 源内規夫, 広川吉之助, 福田安生, 鈴木堅市, 橋本 哲, 鈴木敏子, 薄木智亮, 吉田鎮雄, 甲田 満, 堀江 浩, 田中彰博, 大坪孝至: 鉄と鋼, 投稿中
- 7) 広川吉之助, 福田安生, 鈴木堅市, 橋本 哲, 鈴木敏子, 薄木智亮, 源内規夫, 吉田鎮雄, 甲田 満, 堀江 浩, 田中彰博, 大坪孝至: 鉄と鋼, 投稿中
- 8) 薄木智亮, 広川吉之助, 福田安生, 鈴木堅市, 橋本 哲, 鈴木敏子, 源内規夫, 吉田鎮雄, 甲田 満, 堀江 浩, 田中彰博, 大坪孝至: 鉄と鋼, 投稿中
- 9) 橋本 哲, 広川吉之助, 福田安生, 鈴木堅市, 鈴木敏子, 薄木智亮, 源内規夫, 吉田鎮雄, 甲田 満, 堀江 浩, 田中彰博, 大坪孝至: 鉄と鋼, 投稿中
- 10) 堀江 浩, 広川吉之助, 福田安生, 鈴木堅市, 橋本 哲, 鈴木敏子, 薄木智亮, 源内規夫, 吉田鎮雄, 甲田 満, 田中彰博, 大坪孝至: 鉄と鋼, 投稿中
- 11) 鈴木堅市, 新日本製鉄第 1 技研: 日本鉄鋼共同研究会分析部会表面分析小委員会提出資料 (表面-111) (1986 年 5 月)
- 12) 鈴木堅市, 新日本製鉄第 1 技研: 日本鉄鋼共同研究会分析部会表面分析小委員会提出資料 (表面-134) (1987 年 5 月)

— 析 出 物 分 析 小 委 員 会 —

松 村 泰 治*・船 橋 佳 子*²

— Report of Subcommittee on Study of Analysis of Fine Precipitates in High Alloys and Steels —

Yasuharu MATSUMURA and Yoshiko FUNAHASHI

1. 緒 言

鉄鋼協会における鋼中介在物・析出物の抽出分離定量法に関する共同研究は, 昭和 39 年, (故)前川静弥博士のもとに開始された。鋼中酸化物の抽出分離定量法に関する研究¹⁾を経た後, 昭和 45 年に成田貴一博士に受け継がれ, 窒化物, 炭化物²⁾, 硫化物³⁾, 酸化物⁴⁾に関する共同研究が実施された。この間, 20 年余りにわたって,

詳細な分析化学的検討が続けられ, 分析法の体系化, 部会推奨法の確立および標準試料⁵⁾の作製という多大な成果を挙げ, 昭和 61 年にその活動を終了した。

その後, 製鋼技術の進歩と製造鋼種の多様化に伴い, 鋼中の析出物はますます微細化・複合化し, また, 材料研究の対象も高合金・超合金に拡大されるなど新たな析出物についての分析ニーズが高まってきた。

一方, 不況に伴う技術者の不足から, 前述した共同研

* 析出物分析小委員会委員長 川崎製鉄(株)分析・物性研究センター主任研究員 (Analysis and Material Science Research Center, Kawasaki Steel Corp., 1 Kawasaki-cho Chiba 260)

*² 析出物分析小委員会直属幹事 川崎製鉄(株)分析・物性研究センター主任研究員 (Analysis and Material Science Research Center, Kawasaki Steel Corp.)

Key words : analysis ; phase analysis ; nickel-base alloy ; super alloy ; stainless steel ; intermetallic compounds ; σ phase ; γ' phase ; γ'' phase ; δ phase ; Laves phase ; η phase ; carbides ; potentiostatic electrolysis ; extraction.

究で得られた技術の継承を危ぶむ声も挙がってきた。

このような背景から、新たに析出物分析小委員会の設置が提案された。研究テーマ、分析対象、方法についての事前協議を経て鉄鋼分析部会にて承認され、昭和63年1月、析出物分析小委員会が発足、『高合金・超合金中析出物の分析法に関する共同研究』が開始された。対象材料は、ステンレス鋼、高Cr鋼および超合金を含む12種類であり、金属間化合物および炭化物の抽出分離法および形態別定量法に関する研究を実施している。共同研究予定期間は3年間で、平成3年2月までに計5回の共同実験と10回の会議を重ねている。以下、小委員会運営のあらましと平成3年3月までの共同研究の活動概要および成果について述べる。

2. 小委員会の運営

2.1 小委員会参加事業所

日本鉄鋼協会へ加盟していること、共同実験に参加できることを原則とし、以下の9会社1大学より構成されている。

- ①東北大学金属材料研究所
- ②新日本製鉄(株)第一技術研究所
- ③住友金属工業(株)研究開発本部鉄鋼研究所
- ④川崎製鉄(株)技術研究本部鉄鋼研究所
- ⑤(株)コベルコ科研
- ⑥NKK 技術開発本部中央研究所
- ⑦大同特殊鋼(株)研究開発本部
- ⑧日新製鋼(株)呉研究所

⑨愛知製鋼(株)知多工場

⑩(株)日本製鋼所室蘭製作所

出席者数は、各事業所から数名出席することがあるため、常時、14～15名となっている。

2.2 運営方法

テーマ、分析対象、実験スケジュールは、小委員会設置時に決定し、試料の調製、予備・検討実験、共同実験を平行して進めている。予備・検討実験および共同実験方案の作成・まとめは、持ち回り方式とし、問題が提起された場合は自発検討を依頼し、検討結果を小委員会で討議して解決している。

3. 高合金・超合金中析出物の分析法に関する共同研究

3.1 実験方法

(1) 試料

SUS 317L, 22Cr-6Ni, SUS 310S, Inconel 600, Incoloy 800, 9Cr-1Mo, 8Cr-2W, Inconel 625, NCF80A, IN 100, Inconel 718 および A286 (実用材あるいは溶製材から採取・鍛伸した試片) を所定の温度で溶体化処理した後、温度および時間を変えて加熱処理を施し、目的の金属間化合物および炭化物を析出させた。共同実験用試料の熱処理条件および析出相を Table 1 に示す。

(2) 析出物の形態調査

Table 1 に示す試料について析出物の電子顕微鏡観察と電子線回折、抽出残渣のX線回折などを実施し、析出物の形態、分布、大きさ、結晶構造および組成などを解

Table 1. Test samples.

Kind	Annealing conditions	Precipitates	Provided
SUS 317L	1100°C×2 h, WQ → 850°C×100 h, WQ	σ , χ	Kawasaki Steel
22Cr-6Ni	1100°C×2 h, WQ → 850°C×100 h, WQ	σ , Cr ₂ N	Kawasaki Steel
SUS 310S	1100°C×1 h, WQ → 850°C×100 h, WQ	M ₂₃ C ₆	Daido
Inconel 600	1250°C×2 h, WQ → 750°C×10 h, WQ 1250°C×2 h, WQ → 750°C×100 h, WQ 1250°C×2 h, WQ → 750°C×1000 h, WQ	M ₇ C ₃ , M ₂₃ C ₆	Sumitomo Metal
Incoloy 800	1250°C×2 h, WQ → 750°C×10 h, WQ 1250°C×2 h, WQ → 750°C×100 h, WQ 1250°C×2 h, WQ → 750°C×1000 h, WQ	M ₂₃ C ₆ , TiC, TiN	Sumitomo Metal
9Cr-1Mo	1050°C×40 min, WQ → 760°C×90 min, AC → 600°C×3000 h, WQ 1050°C×40 min, WQ → 760°C×90 min, AC → 600°C×10000 h, WQ	Laves, M ₂₃ C ₆	NKK
8Cr-2W	1040°C×40 min, WQ → 740°C×90 min, AC → 600°C×3000 h, WQ 1040°C×40 min, WQ → 740°C×90 min, AC → 600°C×10000 h, WQ	Laves, M ₂₃ C ₆	NKK
Inconel 625	1250°C×10 h, WQ → 850°C×100 h, WQ	Laves, δ , M ₆ C	Nippon Steel
NCF 80A	As Cast 1100°C×8 h, WQ → 750°C×100 h, AC	γ' , M ₇ C ₃ , M ₂₃ C ₆	Daido
IN 100	1000°C×2 h, AC → 750°C×100 h, AC	(γ' , Carbide)	Kobelco
Inconel 718	1100°C×4 h, OQ → 982°C×4 h, OQ 1100°C×4 h, OQ → 930°C×12 h, OQ 1100°C×4 h, OQ → 718°C×8 h → 620°C×16 h, AC 1100°C×4 h, OQ → 982°C×4 h → 720°C×8 h, FC	MC, Laves, γ' , γ'' , δ	Kobelco
A 286	1000°C×2 h, AC → 750°C×100 h, AC 1000°C×2 h, AC → 740°C×16 h, AC	γ' , M ₂₃ C ₆ , M ₆ C, TiC, η ?	Kobelco

Table 2. Composition of electrolyte.

Abbreviated name	Composition
10% AA	10% Acetylacetone-1% TMAC-Methyl alcohol
1% HA	10% Acetylacetone-1% HCl-Methyl alcohol
5% HCl	5% HCl-Methyl alcohol
10% HCl	10% HCl-Methyl alcohol
10% Maleic anhydride	10% Maleic anhydride-2% TMAC-Methyl alcohol
4% MS-HS	4% Methylsalicylate-1% Salicylic acid -0.5% H ₂ SO ₄ -Methyl alcohol
3% HNO ₃	3% HNO ₃ -2% HClO ₄ -Methyl alcohol
1% Tartaric acid	1% Tartaric acid-1% (NH ₄) ₂ SO ₄ -Dist. water
10% H ₃ PO ₄	10% H ₃ PO ₄ -Dist. water

TMAC: Tetramethylammonium chloride

析した。

(3) 抽出分離定量方法

Table 2 に示す電解液のうち、マトリックスが溶解可能な電解液を選定し、定電位電解法により析出物の抽出分離挙動を調査した。抽出分離条件は、抽出残渣の量および組成分析 (ICP 法, AA 法) 結果で評価した。また、抽出残渣につき塩酸処理や臭素メタノール浸漬処理を施し、TCP[†] 相と GCP^{†2} 相の分別あるいは金属間化合物と炭化物の分別を試みた。

3.2 実験結果

3.2.1 Ni 基合金中の γ' 相の抽出分離

共同研究開始に当たり、参加事業所の分析技術レベルを揃える必要があり、NCF80A (鋳込み材) を用いて技術の修得を目的とした共同実験を実施した。

析出物を観察した結果、この試料には、M₇C₃, M₂₃C₆, TiN および粒径 5~20 nm の極めて微細な γ' 相が存在した。残渣の抽出率は、1% 酒石酸系が最も高く、10% りん酸系、3% 硝酸系の順に低くなり、3% 硝酸系では、顕著なる過もれが認められた。5% 塩酸系および 10% AA 系電解液による定電位電解法では、炭化物のみが抽出できた。また、 γ' 相は、塩酸溶液による加熱処理で溶解することがわかった。

以上の結果から、共同実験では 1% 酒石酸系 (+1 150 mV vs. SCE), 10% りん酸系 (+1 200 mV vs. SCE) および 3% 硝酸系電解液 (+1 450 mV vs. SCE) を使用し、抽出残渣量から γ' 相量を求めた。また、残渣を HCl (1+4) で加熱処理した溶解液を分析し、 γ' 相組成を算出した。

共同実験の結果、試料に著しい偏析が認められ、 γ' 相定量値は大きな所間差を示したが、1% 酒石酸系、10% りん酸系次いで 3% 硝酸系電解液の順に低くなる傾向が認められた。抽出残渣を HCl (1+4) 処理して得られた γ' 相の組成成分比は、Ni_{66.6}Cr_{12.1}Al_{9.7}Ti_{11.6} (at%) で示され、抽出法による差はほとんどないことがわかった。定量結果の一例を Table 3 に示す。

3.2.2 ステンレス鋼中 σ 相の抽出分離Table 3. Analytical results of γ' phase in NCF 80A.

(n = 10, wt%)					
	Amount of γ' phase	Chemical composition			
		Ni	Cr	Al	Ti
$\bar{x}$	8.01	73.04	11.70	4.88	10.39
R max.	10.38	11.23	11.71	0.82	1.33
CV	17.17	4.41	30.9	5.16	3.75
Ni _{66.6} Cr _{12.1} Al _{9.7} Ti _{11.6} (at%)					

Electrolysis: 1% Tartaric acid-1% (NH₄)₂SO₄-Dist. water, +1 150 mV vs. SCETable 4. Analytical results of σ phase in SUS 317L.

(n = 10, wt%)						
	Amount of σ phase	Chemical composition				
		Fe	Cr	Mo	Ni	Si
$\bar{x}$	6.95	49.19	27.31	17.40	5.39	0.79
Rmax.	1.43	1.59	1.45	1.93	0.91	0.67
CV	5.97	1.07	1.71	4.26	6.06	28.72
Fe _{51.6} Cr _{30.8} Mo _{10.6} Ni _{5.4} Si _{1.6} (at%)						

Electrolysis: 10% Acetylacetone-1% HCl-Methyl alcohol, +200 mV vs. SCE

Table 5. Analytical results of σ phase in 22Cr-6Ni.

(n = 10, wt%)						
	Amount of σ phase	Chemical composition				
		Fe	Cr	Mo	Ni	Si
$\bar{x}$	25.46	58.99	30.58	6.72	2.96	0.75
R max.	4.66	1.38	1.43	0.51	0.54	0.40
CV	5.22	0.70	1.31	2.15	5.10	16.86
Fe _{59.0} Cr _{32.8} Mo _{3.9} Ni _{2.8} Si _{1.5} (at%)						

Electrolysis: 10% Acetylacetone-1% HCl-Methyl alcohol, +200 mV vs. SCE

SUS 317L 中には、 σ 相、 χ 相が存在すること、22Cr-6Ni 中には、 σ 相、Cr₂N が存在することがわかった。SUS 310S 中の析出相は、Cr₂₃C₆ が主で、熱処理条件を変えても σ 相は析出しなかった。一方、残渣の抽出率は 1% HA 系および 10% HCl 系が最も高く、10% 無水マレイン酸系、10% AA 系の順に低くなった。また、抽出残渣のうち、 σ 相は、臭素メタノールに溶解するが、 χ 相および Cr₂N は溶解しにくいことがわかった。

以上の結果から、1% HA 系電解液 (+200 mV vs. SCE) を用いて σ 相量を求めた後、残渣を臭素メタノール処理した溶解液を分析し、 σ 相組成を算出することとした。共同実験結果を Table 4 および Table 5 に示す。

Table 4, 5 の σ 相定量値は、所内・所間精度とも良好で、1% HA 系電解液による定電位電解法で σ 相が精度良く分析できることを示している。また、組成分析結果

[†] Topologically close packed^{†2} Geometric close packed

も良好で、 σ 相型元素定量値から算出した σ 相組成成分の化学量論値は、析出物の形態観察結果と良く一致し、臭素メタノール処理により σ 相を選択的に溶解できることがわかった。

なお、別途実験により σ 相の増加は、ビッカース硬度の増大をもたらすことがわかった。

3・2・3 Ni 基合金中およびステンレス鋼中炭化物の抽出分離

析出物の形態調査により Inconel 600 では、 $750^{\circ}\text{C}\times 10\text{ h}$, WQ の熱処理材中に M_7C_3 が存在し、 $750^{\circ}\text{C}\times 100\text{ h}$, WQ, $750^{\circ}\text{C}\times 1000\text{ h}$, WQ の熱処理材に M_7C_3 および M_{23}C_6 が析出していることがわかった。この析出物は、 $0.1\sim 1.0\mu\text{m}$ の塊状および棒状で、Cr 以外の若干量の Fe, Si, Ni を含有している。Incoloy 800 には、角状あるいは不定型の M_{23}C_6 , TiC および TiN が存在し、析出物は加熱時間が長くなるほど粗大化する。また、SUS 310S には膜状で $0.2\sim 0.5\mu\text{m}$ の M_{23}C_6 と、球状で約 $0.3\mu\text{m}$ の MnS が存在し、炭化物析出量は加熱温度 900°C , 850°C , 800°C の順に増大した。

それぞれの炭化物は、10% AA 系および 10% HCl 系の両電解液で抽出でき、電解電位による抽出率の差も認められなかった。

この結果から、10% AA 系 (-50 mV vs. SCE) および 10% HCl 系 (-150 mV vs. SCE) 電解液を用いて電解し、抽出残渣を分析した。

Inconel 600 では、化合物型元素定量値に 2~3 の異常値はあったものの両電解液の平均値は良く一致した。10% AA 系電解液による共同実験結果を Table 6 に示

す。Table 6 の結果からは、加熱時間が長くなるほど Cr, Fe, Ti の定量値、すなわち炭化物量が増加することもわかった。

Incoloy 800 でも電解液による抽出率の差は認められなかった。

SUS 310S では、10% AA 系の抽出率がやや高値であったが、顕著な差ではなかった。

3・2・4 Ni 基合金中 MC 型炭化物, Laves 相, γ' 相, γ'' 相, δ 相の抽出分離

Inconel 718 (熱処理条件 4 水準) について調査した結果、GCP タイプの金属間化合物として Ni_3Nb (FCC, γ' 相) および Ni_3Nb (BCT, γ'' 相) が、TCP タイプの金属間化合物として Ni_2Nb (Laves 相) および板状、棒状の Ni_3Nb (Ortho, δ 相) と考えられる析出物がそれぞれ存在することがわかった。また、炭化物として Nb (C, N), MC が析出していた。

予備実験の結果、3% 硝酸系電解液では、熱処理温度の低い試料はろ過もれする、4% MS 系および 10% HCl 系電解液では、ばらつきが大きいなどの問題があり、1% 酒石酸系電解液を中心とする抽出分離法を検討した。

その結果、1% 酒石酸系では、MC, γ' 相, γ'' 相, δ 相, Laves 相が抽出されること、HCl(1+4)・20% 酒石酸浸漬処理により γ' 相, γ'' 相は比較的容易に溶解するが、MC, Laves 相は溶解せず、 δ 相も一部未溶解で残存すること、また、10% AA 系では、MC, Laves 相とともに一部の δ 相も抽出され、塩酸にもほとんど溶解しないことがわかった。そこで、Fig. 1 に示す抽出分離法を組み立て、共同実験を実施した。定量結果の一例を Table

Table 6. Analytical results of carbides in Inconel 600.

	$750^{\circ}\text{C}\times 10\text{ h}$				$750^{\circ}\text{C}\times 100\text{ h}$				$750^{\circ}\text{C}\times 1000\text{ h}$			
	Cr	Fe	Ni	Ti	Cr	Fe	Ni	Ti	Cr	Fe	Ni	Ti
$\bar{x}$	0.415	0.008	0.010	—	0.427	0.008	0.009	—	0.469	0.018	0.016	0.002
R max.	0.041	0.002	0.005	—	0.080	0.015	0.005	—	0.048	0.041	0.013	0.001
CV	3.21	8.33	21.6	—	4.84	37.4	11.2	—	2.39	73.1	21.6	18.6

Electrolysis : 10% Acetylacetone-1% TMAC-Methyl alcohol, -50 mV vs. SCE

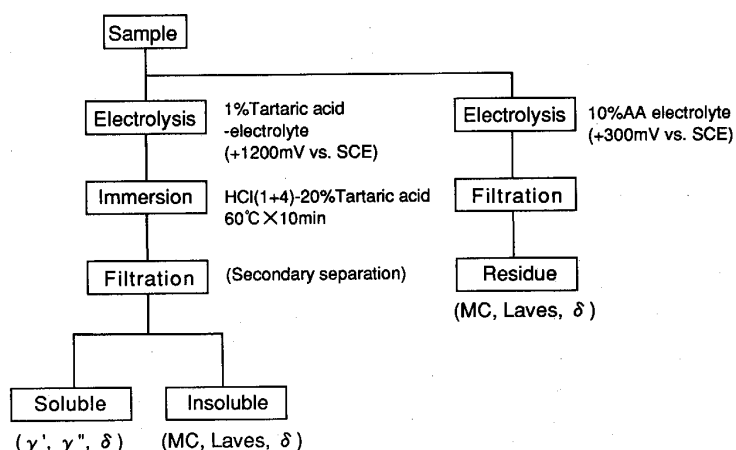


Fig. 1. Separation procedure of MC, γ' , γ'' , Laves and δ phases in Inconel 718.

Table 7. Analytical results of precipitates in Inconel 718.

(Heat treatment : 1100°C×10 h, OQ→982°C×4 h→720°C×8 h, FC)

(n=10, wt%)

	Soluble after secondary separation							Insoluble after secondary separation						
	Cr	Ni	Mo	Nb	Ti	Al	Fe	Cr	Ni	Mo	Nb	Ti	Al	Fe
$\bar{x}$	0.301	8.981	0.126	2.497	0.738	0.229	0.201	0.081	1.764	0.098	1.200	0.143	0.008	0.095
R max.	0.174	1.402	0.030	0.341	0.175	0.040	0.054	0.037	0.533	0.026	0.260	0.047	0.013	0.028
CV	19.28	3.66	7.77	4.26	6.46	4.97	6.85	12.46	6.76	6.46	6.08	7.38	41.02	8.20

Electrolysis : 1% Tartaric acid-1% (NH₄)₂SO₄-Dist. water, +1 200 mV vs. SCE

Secondary separation : HCl(1+4)·20% Tartaric acid, 60°C×10 min

7 に示したが、まずまずの精度が得られている。それぞれの定量結果から化合物型元素量を形態別に算出し、解析⁶⁾した結果、1% 酒石酸抽出-HCl(1+4)·20% 酒石酸処理溶解液から算出した γ' 相または γ'' 相の組成は、 γ' 相量の少ない試料で Ni₃(Nb_xTi_yAl_z) となり、 γ' 相量の多い試料で Ni_{2.5}(Nb_xTi_yAl_z)(x, y, z : 分析結果の平均値) となった。この結果は、1% 酒石酸抽出-HCl(1+4)·20% 酒石酸浸漬処理により γ' 相、 γ'' 相がほぼ選択的に溶解されることを示している。試料のビッカース硬度値は、この方法により求めた γ' 相量または γ'' 相量が多いほど大きくなる結果が得られている。

なお、10% AA 系抽出残渣の化合物型元素定量値は、1% 酒石酸抽出-HCl(1+4)·20% 酒石酸浸漬処理残渣のそれと大きく異なり、各化合物の抽出率は、それぞれの方法で異なることがわかった。

3・2・5 Ni 基合金中の Laves 相の抽出分離

Inconel 625 について調査した結果、850°C×100 h, WQ の熱処理材中には Laves 相, M(N, C), M₆C および δ 相が析出していることがわかった。

予備実験の結果、炭化物および Laves 相の抽出には 10% AA 系電解液が使用でき、 δ 相の抽出には 3% 硝酸系電解液が使用できた。1% 酒石酸系は、固溶 Nb が電解抽出過程で加水分解するため使用できなかった。

そこで、10% AA 系電解液 (+200 mV vs. SCE) および 3% 硝酸系電解液 (+1 000 mV vs. SCE) を用いて電解し、抽出残渣の Ni, Cr, Mo, Nb, Fe, Ti および Al を分析した。例として、3% 硝酸系電解液による実験結果のまとめを Table 8 に示す。

Table 8. Analytical results of precipitates in Inconel 625.

(n=10, wt%)

	Chemical composition						
	Ni	Cr	Mo	Nb	Fe	Ti	Al
$\bar{x}$	0.140	0.052	0.119	0.090	0.010	0.058	0.007
R max.	0.249	0.109	0.272	0.170	0.030	0.096	0.011

Ni_{34.5}Cr_{13.4}Mo_{16.2}Nb_{13.6}Fe_{2.3}Ti_{17.3}Al_{2.8}(at%)Electrolysis : 3% HNO₃-2% HClO₄-Methyl alcohol, +1 000 mV vs. SCE

共同実験結果は所間差が大きく、この試料は大きく偏析していることがわかった。しかし、組成比の所間差は小さく、析出物の組成変化は少ないものと考えられる。10% AA 系および 3% 硝酸系電解液による抽出残渣の組成は、それぞれ Ni_{27.8} Cr_{18.4} Mo_{25.6} Nb_{12.1} Fe_{2.9} Ti_{14.2} および Ni_{34.5} Cr_{13.4} Mo_{16.2} Nb_{13.6} Fe_{2.3} Ti_{17.3} Al_{2.8} (at%) を示し、10% AA 系残渣の組成は Cr, Mo が高めで、3% 硝酸系では、Ni, Ti, Al が高めの傾向を示した。

3・2・6 9Cr-1Mo 鋼, 8Cr-2W 鋼中 Laves 相の抽出分離

析出物観察結果によれば、9Cr-1Mo 鋼, 8Cr-2W 鋼中には、不定形の Laves 相と M₂₃C₆ タイプの炭化物が存在した。これら析出物は、10% AA 系電解液による電解抽出法により抽出できた。

そこで、共同実験では、10% AA 系電解液 (-100 mV vs. SCE) による抽出残渣中の Cr, Fe, Mo, V, Nb, Mn, Si, Al(9Cr-1Mo 鋼)あるいは Cr, Fe, W, Mn, Si, Al(8Cr-2W 鋼)を分析した。

Table 9. Analytical results of precipitates in 9Cr-1Mo.

(n=10, wt%)

Heat treatment		Chemical composition							
		Cr	Fe	Mo	V	Nb	Mn	Si	Al
600°C×3 000 h	$\bar{x}$	0.886	0.439	0.218	0.112	0.064	0.019	0.007	0.013
	R max.	0.148	0.100	0.085	0.020	0.029	0.003	0.018	0.011
	CV	4.84	5.64	11.81	5.35	12.46	6.15	56.20	25.50
600°C×10 000 h	$\bar{x}$	0.934	0.521	0.355	0.095	0.063	0.023	0.017	0.025
	R max.	0.192	0.096	0.144	0.020	0.029	0.004	0.021	0.012
	CV	5.77	5.12	12.26	5.91	11.81	5.80	31.44	15.88

Electrolysis : 10% Acetylacetone-1% TMAC-Methyl alcohol, -100 mV vs. SCE

Table 10. Analytical results of precipitates in 8Cr-2W.

(n = 10, wt%)

Heat treatment		Chemical composition						
		Cr	Fe	W	V	Mn	Si	Al
600°C×3 000 h	$\bar{x}$	1.072	0.555	0.629	0.018	0.022	0.008	0.005
	Rmax.	0.221	0.105	0.124	0.005	0.003	0.009	0.013
	CV	5.06	4.83	5.06	8.88	5.08	28.59	59.66
600°C×10 000 h	$\bar{x}$	1.081	0.676	0.855	0.019	0.024	0.011	0.006
	Rmax.	0.193	0.129	0.180	0.005	0.003	0.012	0.013
	CV	4.41	4.07	5.45	7.44	4.21	35.89	52.73

Electrolysis : 10% Acetylacetone-1% TMAC-Methyl alcohol, -100 mV vs. SCE

共同実験結果 (Table 9, 10) は, 所内・所間精度とも良好で, Laves 相および $M_{23}C_6$ 型炭化物が, 10% AA 系電解液による定電位電解法により精度良く分析できることを示している。

加熱時間との関係を見ると, 9Cr-1Mo 鋼では, 熱処理時間が長いほど残渣中の Cr, Fe および Mo 量が増加している。また, 8Cr-2W 鋼では Fe および W 量が増加しており, この結果は, それぞれ Fe_2Mo および Fe_2W が増大していくことを示している。

なお, 自発検討により, 9Cr-1Mo 鋼中の Laves 相と炭化物は二次電解法により分別できること, Laves 相量が増加するとシャルピー吸収エネルギーは低下することが明らかになっている。

以上, 平成 3 年 2 月までの共同研究結果の概要をまとめた。

4. 結 言

当小委員会の活動状況とその成果の概要について述べ

た。上述のごとく, 当小委員会では, 10 種 19 試料についての共同研究を終了させた。計画では 3 種 4 試料が残されているが, 引き続き共同研究を進め, 部会推奨法を確立したいと考えている。さらに, 特定析出物の析出量と材料特性との相関を調査していくことにより, 材料特性を支配する因子の明確化に寄与したいと考えている。

文 献

- 1) 前川静弥: 鉄と鋼, **55** (1969), p. 381
- 2) 鋼中炭化物の抽出分離定量法, 鋼中非金属介在物分析分科会提出資料 (1977 年 5 月)
- 3) 鋼中硫化物系介在物の抽出分離定量法, 日本鉄鋼協会共同研究会鉄鋼分析部会提出資料 (1984 年 5 月)
- 4) 鋼中酸化物系介在物の抽出分離定量法, 日本鉄鋼協会共同研究会鉄鋼分析部会提出資料 (1987 年 1 月)
- 5) 鋼中炭化物の抽出分離定量用標準試料について, 日本鉄鋼協会共同研究会鉄鋼分析部会提出資料 (1987 年 1 月)
- 6) 第 4 回共同実験結果 (析小委-77) (1990 年 7 月)