

Y₂O₃ 内標準 X 線回折法による鋼中析出物の
簡易定量法

技術報告

千野 淳*・石橋 耀一*・郡司 直樹*・岩田 英夫*

The Simple Determination Method of Precipitates in Steels by X-ray
Diffraction Technique with Y₂O₃ as Internal Standard Materials

Atsushi CHINO, Youichi ISHIBASHI, Naoki GUNJI and Hideo IWATA

Synopsis:

The simply quantitative state analysis method of precipitates in steels has been established by X-ray diffraction technique with adding constant amount of Y₂O₃ as internal standard material.

The procedure is as follows:

(1) The residues extracted from steels by potentiostatic electrolysis are dispersed in methanol with 100 ml beaker.

(2) 5.0 ml of Y₂O₃ dispersing solution (50 mg/250 ml methanol) is added in above mentioned solution and after that this solution is dispersed by ultrasonic vibration.

(3) This solution is filtrated and the residues are collected on filter.

(4) The X-ray diffraction pattern of residues is measured and its peak intensity ratios of precipitates to Y₂O₃ are calculated. The amount of precipitates are determined from these peak intensity ratios by calibration curves, which are preliminarily made from relation between peak intensity ratio and the amount of precipitates.

This method can simply estimate state of precipitates quantitatively compared with conventional extracted residues decomposition method.

Key words: state analysis; precipitates; X-ray diffraction; internal standard material.

1. 緒 言

鋼中に析出した炭化物や窒化物などの析出物が鋼の特性に大きな影響を与えることはよく知られており、これら析出物の挙動を明確にするため、その分析方法は非常に重要視されている。

この析出物分析法として通常用いられている方法は、電解法によって鋼中より析出物を抽出分離し、その後析出物を酸で溶解して構成成分元素を定量し、定量値から化学量論的に析出物量を決定するという方法¹⁾である。

この方法は析出物の定量方法として非常に精度の高い方法であるが、求まるのはあくまでも各元素量であり各種の析出物が混在するような試料では、それらを個々に定量することは不可能である。

しかしながら、析出物の鋼への影響を完全に把握するためには、どのような析出物がどれだけ析出しているか

という個々の情報が得られることが望ましい。

長時間時効材中の析出挙動を調べるような場合では、特にこのような析出物の個々の情報が必要とされる²⁾。

そこで、本研究では、各種の析出物が混在する試料において個々の析出物を態別して定量する手法として、抽出残渣の X 線回折を利用した析出物の態別定量法について検討を行った。

X 線回折法で定量を行うことは粉末の場合よく行われている³⁾が、その場合最もよく用いられる手法は内標準物質を添加して、内標準物質と測定対象との X 線回折ピークの強度比を利用して定量を行うものである⁴⁾。しかしながら、鋼の析出物の定量に X 線回折を利用した例はあまり見当たらない。測定対象物質が微量であること、及び内標準物質の添加がうまく行えないなどの理由からである。

筆者らは、この方法において、内標準物質の添加方法

昭和 63 年 11 月本会講演大会にて発表 平成 3 年 3 月 14 日受付 (Received Mar. 11, 1991)

* NKK 中央研究所 (Advanced Technology Research Center, NKK Corporation, 1-1 Minamiwatarida-cho Kawasaki-ku Kawasaki 210)

について改良を行った結果、電解抽出残渣中に湿式混合で内標準物質を添加することで、残渣中の析出物を簡便に態別定量できる手法として確立することができたので以下に報告する。

2. 定量法の原理

鋼より電解抽出した残渣に一定量の内標準物質を添加し、内標準物質と測定したい析出物のそれぞれの X 線回折パターンの中から重なりのないピークを選び出し、内標準物質とのピーク強度比を求める。別に、内標準物質と析出物とで内標準物質を一定にし、析出物量を変化させ、その時の X 線回折の強度比の違いから検量線を作成しておく。この検量線を用いて試料中の析出物量を求める。

本法において重要な点は、

- (1) 内標準物質、析出物それぞれについて重なりのない X 線回折ピークが存在すること
 - (2) 定量に用いる回折ピークの位置と内標準として選定したそれとがあまりはなれていないこと
 - (3) 内標準物質を均一に残渣中に分散させること
 - (4) 測定したい析出物の検量線が精度良く作成できること
- の 4 点である。

3. 試料及び実験方法

3.1 試料

本実験で使用した試料の化学組成及び熱処理条件を Table 1 に示した。A 試料はオーステナイト系ステンレス鋼であり、時効により $M_{23}C_6$, (Ti, Nb)C, TiN などが析出する。B 試料は $M_{23}C_6$ の検量線を作成するために用いた試料であり、この試料中の析出物はほとんどが $M_{23}C_6$ である。C 及び D 試料は本研究で確立した定量手法が他成分系へもそのまま適用できるか否かを調べるために用いた試料である。

なお、試料は熱処理を行った後、10 mmφ×50 mm の

丸棒に加工して、実験に用いた。

3.2 実験方法

本手法の分析手順を Fig. 1 に示した。以下、その操作方法について簡単に述べる。

まず、試料を、10% HCl-メタノール電解液（以下 10% HCl 系と略す）もしくは 10% アセチルアセトン-1% テトラメチルアンモニウムクロライド-メタノール電解液（以下 10% AA 系と略す）で、0.5 g を正確に定電位電解し残渣をろ過捕集する。この残渣は 100 ml ビーカー内でメタノール中に分散させておく。内標準物質として Y_2O_3 試薬（純度 99.9%, 平均粒径 0.2 μm）50 mg を 250 ml のメタノール中に分散させた溶液を作製しておく、この溶液から 5 ml を正確に分取し電解抽出残渣を分散させてあるビーカー中に添加する。この Y_2O_3 分散液を加えた溶液を超音波で適当な時間分散させた後、残

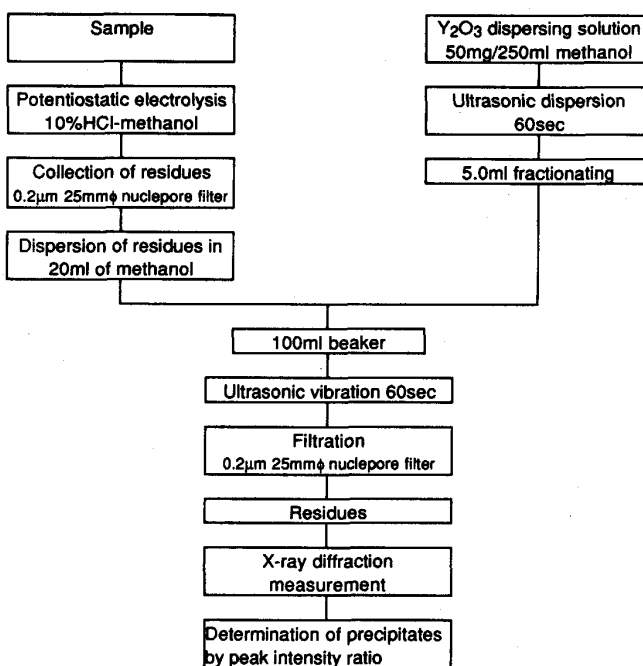


Fig. 1. Analytical procedure for determination of precipitates in steels.

Table 1. Chemical composition and heat treatment condition of samples studied.

Sample	Chemical composition (wt%)									
	C	Si	Mn	Cr	Mo	Ni	W	Nb	Ti	Al
A _{xy}	0.098	0.25	1.37	17.62	1.49	13.88	—	0.22	0.10	0.011
B	0.06	0.52	0.41	16.5	0.005	0.12	—	—	0.002	0.008
C	0.05	0.31	0.22	24.62	2.34	55.73	—	—	0.19	0.18
D	0.05	0.31	0.32	18.7	—	74.3	0.04	—	4.20	1.39

Heat treatment condition

A_{xy}: 1 473 K 0.1 h W. Q. → 873~1 023 K 100~3 000 h A. C. x=1~4 873 K, 923 K, 973 K and 1 023 K
y=1~4 100 h, 300 h, 1 000 h and 3 000 h

B: 1 373 K 2 h W. Q. → 973 K 20 h W. Q.

C: 1 453 K 0.5 h W. Q. → 973 K 1 000 h A. Q.

D: 1 473 K 0.5 h W. Q. → 1 173 K 100 h W. Q.

渣を 0.2 μm 25 mm ϕ のニュークリポアフィルター上に捕集する。この残渣を X 線回折法により測定し、析出物と内標準物質の X 線回折ピークの強度比を求める。

あらかじめ作成しておいた回折ピークの強度比と析出物量の検量線から析出物量を求める。

以下の章において本手法確立のために行った検討結果について述べる。

4. 実験結果及び考察

4.1 内標準物質の選定

内標準物質に求められる条件は既に 2 章において述べてあるが、鋼中の析出物の定量という観点からみるとさらに次の点にも注意を払う必要がある。

(1) 微量の添加でも内標準物質としての役割を果たすことができるもの。

(2) 内標準物質の平均粒径が定量対象の析出物のそれと近いこと。

また、後述するように内標準物質をメタノール中に分散させて添加するため、メタノール中で化学変化を起こさないものでなければならない。

以上のような条件を考慮にいれて検討を行った結果、Y₂O₃ (平均粒径 0.2 μm) を選定した。

Fig. 2 に本研究で対象とする析出物と Y₂O₃ の X 線回折パターンを示してある。それぞれのピークのうちに

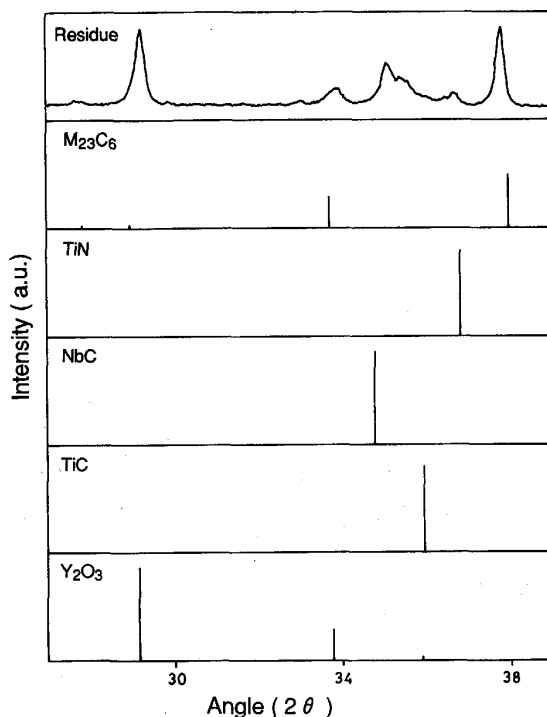


Fig. 2. X-ray diffraction pattern of the residue and each precipitates.

Table 2. Used diffraction peak of precipitates and measuring condition for X-ray diffraction.

Precipitates	Index (hkl)	d space (Å)	Scanning angle (2 θ)
Y ₂ O ₃	(222)	3.06	28.20~30.30
NbC	(111)	2.58	34.30~35.28
TiC	(111)	2.50	35.28~36.15
TiN	(111)	2.44	36.15~37.00
M ₂₃ C ₆	(420)	2.37	37.00~38.80

Target : Cu $\lambda=1.5405\text{\AA}$ Generator setting : 40 kV, 30 mA
Step size : 0.005 deg Scan speed : 0.02 deg/s

上記(1), (2)を満足するものを選び出すと Table 2 に示すようなピークが適当であった。また、その時の X 線回折測定条件も Table 2 に併せて示した。なお、回折強度比はそれぞれのピークの面積強度から求めた。

4.2 内標準物質添加方法

通常、内標準物質は定量対象物質と乳鉢などで混ぜる乾式混合が一般的である。しかし、鋼中の析出物定量的な場合、その量が非常に少ないため乾式混合は適さない。均一な混合がうまくできない、混合操作中での消失分が無視できなくなるなどの問題があるためである。

そこで、湿式混合で Y₂O₃ と電解抽出残渣とを混ぜることを考えた。このため、まず Y₂O₃ 50 mg を正確に秤量し、メタノール 250 ml 中に分散させた溶液を作製した。この溶液 5 ml を正確に分取した場合の溶液中の Y₂O₃ 量の経時変化及び再現性を調べた結果を Fig. 3 に示した。なお、Y₂O₃ の定量は、分取した溶液を (1+1) HCl 20 ml 中で加温溶解し、この溶液中の Y を I. C. P で定量し、Y の定量値から Y₂O₃ 量を換算することで行った。この結果より、Y₂O₃ 分散溶液の安定性は非常に良く、一定量の Y₂O₃ を添加するのに十分適していることがわかった。

次に、Y₂O₃ 内標準液と鋼の電解抽出残渣の混合方法について検討を行った。その結果を Fig. 4 に示した。

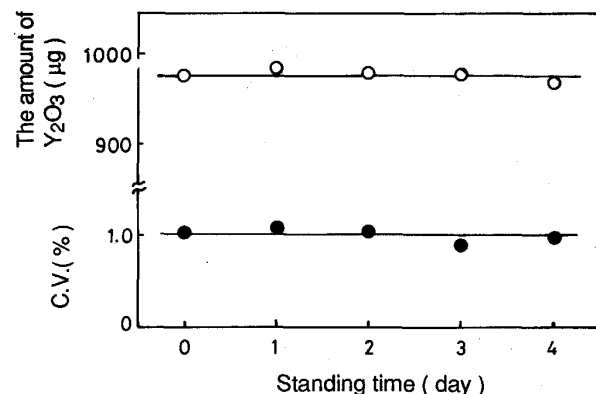


Fig. 3. Influence of standing time on the stability of Y₂O₃ dispersing solution.

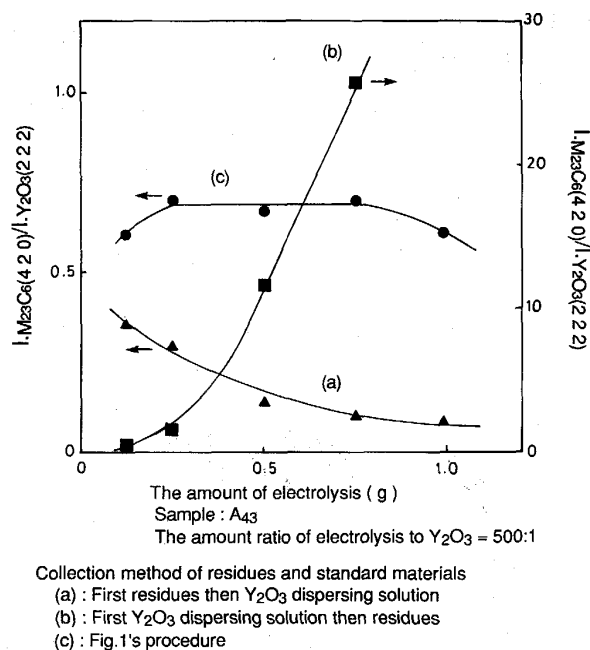


Fig. 4. Influence of collection method of the residues on X-ray diffraction peak intensity ratio between precipitates and standard material.

この検討で、電解量に対する内標準物質の割合は一定になるようにした。

Fig. 4 からわかるように残渣と内標準溶液を順にろ過する方法 ((a), (b)) では強度比が安定せず、両方を一緒に混ぜて超音波で分散を行わせてから捕集したもの (c) のみが強度比が安定している。これは、回折強度の吸収効果による影響が (a), (b) のような捕集方法では無視できなくなるためである。すなわち、(b) の方法では Y₂O₃ がフィルター下部にあるため、下層の Y₂O₃ からの回折強度は上層の M₂₃C₆ によって吸収を受けるため減少する。従って、回折強度比から考えると見掛け析出物 (ここでは M₂₃C₆) が増えたような結果となる。(a) ではその逆のことが起きている。(c) の方法ではフィルター上に捕集された残渣中での Y₂O₃ の分散が均一になっており、そのため (a), (b) のような不均一系で生ずる吸収効果を考慮する必要がないため、対象析出物と内標準物質との回折ピークの強度比は一定になるものと考えられる。

このことから、残渣と内標準物質の混合は (c) の方法が適していることが判明した。Table 3 には電解抽出-内標準物質添加を繰返し行って単位電解量 (0.500 g) 当たりの析出物と内標準物質との強度比を求め、この方法の再現性を調べた結果を示したが、相対標準偏差 (R. S. D.) は 8% 以内であり、(c) の方法が再現性のある内標準物質添加方法であることを示している。

Table 3. The repeatability of this method.

Exam. No	I _{M₂₃C₆} /I _{Y₂O₃}		I _{(Ti,Nb)C} /I _{Y₂O₃}		I _{TiN} /I _{Y₂O₃}	
	A ₂₃	A ₂₄	A ₂₃	A ₂₄	A ₂₃	A ₂₄
1	0.541	0.820	0.205	0.378	0.120	0.121
2	0.516	0.744	0.178	0.333	0.117	0.120
3	0.539	0.792	0.197	0.326	0.108	0.125
4	0.517	0.802	0.177	0.366	0.111	0.132
5	0.533	0.765	0.210	0.340	0.121	0.126
Ave.	0.529	0.785	0.193	0.349	0.115	0.125
σ _{n-1}	0.012	0.030	0.015	0.022	0.006	0.005
R. S. D. (%)	2.26	3.85	7.89	6.41	4.92	3.82

R. S. D. : Relative standard deviation

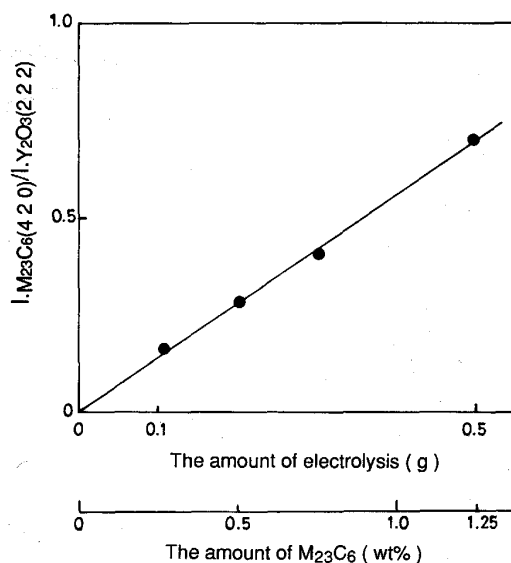


Fig. 5. Calibration curve for determination of M₂₃C₆ in steels.

以上の結果から内標準物質添加方法としては、(c) の方法を取ることとした。

Fig. 5 には、B 試料を用い、内標準物質添加量を固定して、電解量を変化させたときの M₂₃C₆ と Y₂O₃ の X 線回折強度比の関係を調べた結果を示してある。きれいな直線関係にあることが良くわかる。Fig. 5 において、電解量の増加はそのまま M₂₃C₆ 量の増加に対応している。

この試料中の M₂₃C₆ 量は残渣溶解定量値から求められており、この直線関係はそのまま析出物量を求める検量線となる。従って、この検量線で試料中の M₂₃C₆ 量を、残渣を溶解することなく求めることができるといえる。

(Ti, Nb)C, TiN についても同様の関係が成立することを確認した。

Table 4 には、組成の異なる鋼中の M₂₃C₆ の定量に Fig. 5 の検量線を適用した結果を示した。この場合でも、残渣定量値からの推定値と本法の結果はそれほど異なっておらず、本法で作成した検量線で他成分系の試料

Table 4. Determined value of M₂₃C₆ in other alloys by this method.

Sample	Analytical results of extracted residues (wt%)			Form of M ₂₃ C ₆	The amount of M ₂₃ C ₆ (wt%)	
	Fe	Cr	Mo		Chemical analysis	X-ray diffraction
B	0.187	0.662	—	Cr ₁₈ Fe ₅ C ₆	0.899	0.890
A ₃₃	0.182	0.847	0.145	Cr _{17.8} Fe _{3.6} Mo _{1.6} C ₆	1.240	1.320
C	—	0.576	0.055	Cr ₂₂ Mo ₁ C ₆	0.667	0.760
D	—	0.591	—	Cr ₂₃ C ₆	0.627	0.615

中の M₂₃C₆ 量もある程度測定できることがわかる。特に、金属間化合物（例えば σ 相や x 相など）が析出しているような場合には、Fr, Cr などが M₂₃C₆ 及び金属間化合物のどちらにおいてもその構成元素となっているため、残渣定量値からの M₂₃C₆ 量の推定が行えず、このような場合には本手法は非常に有利な方法になると考えられる。

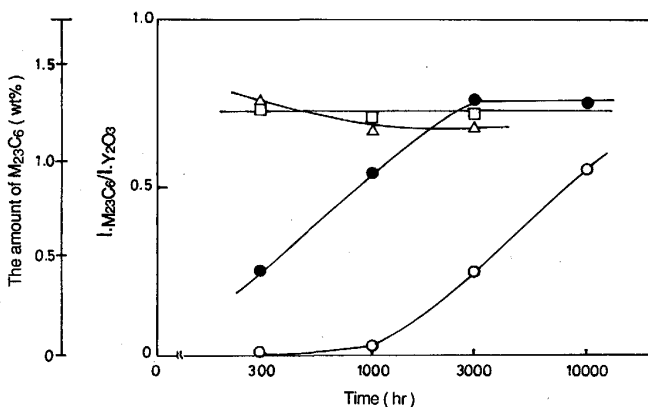
Table 5 には、この検量線を用いて A 試料熱処理材中の M₂₃C₆ の定量を行った結果と残渣溶解-定量値からその量を推定した結果との比較を示したが、両法の結果は良く一致しているといえる。

4.3 析出挙動調査への適用

本法は長時間時効材中の炭化物や窒化物などの析出挙動を調査する上で最も有効な手法となり得る。そこで、A 試料について M₂₃C₆, (Ti, Nb)C 及び TiN の析出挙動を本法で調査した。その結果を Fig. 6~Fig. 8 に示

Table 5. The comparison of determined value of M₂₃C₆ between X-ray diffraction method and chemical analysis method(wt%).

Sample	X-ray diffraction method	Chemical analysis method
A ₁₄	0.43	0.45
A ₂₃	0.95	0.93
A ₃₃	1.32	1.24
A ₃₄	1.23	1.22
A ₄₃	1.16	1.17
A ₄₄	1.18	1.26



△ 1023 K □ 973 K ● 923 K ○ 873 K

Fig. 6. Relationship between the amount of M₂₃C₆ and aging time and temperature.

した。

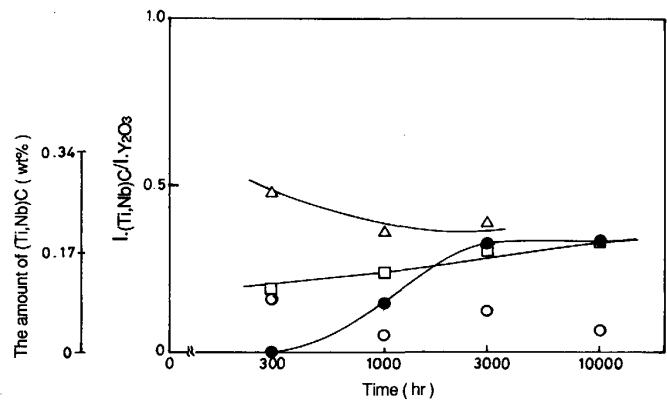
この結果より以下の事実が明確に把握できる。

(1) M₂₃C₆ の析出は 873 K では 10 000 h 時効を行ってもまだ平衡に達していない。

(2) 923 K 以上の時効では、M₂₃C₆ の析出量は平衡に達した場合ほぼ等しい。

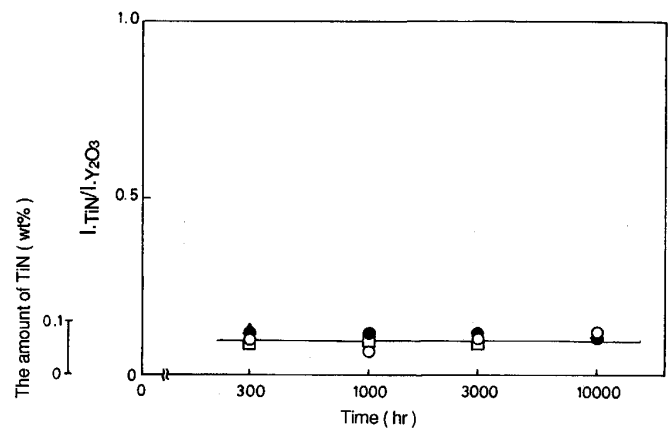
(3) (Ti, Nb)C の析出は 873 K では時効時間を長くしてもあまり顕著には起こらない。923 K 以上の時効では析出挙動は M₂₃C₆ のそれと類似している。

(4) TiN は時効温度、時間に関係なく初期に析出し



△ 1023 K □ 973 K ● 923 K ○ 873 K

Fig. 7. Relationship between the amount of (Ti, Nb)C and aging time and temperature.



△ 1023 K □ 973 K ● 923 K ○ 873 K

Fig. 8. Relationship between the amount of TiN and aging time and temperature.

終わり, その後の析出は起きない.

従来, このような析出挙動の調査は電解抽出残渣を溶解して金属元素をすべて定量し, その結果から推定して行っていたが, 本法によれば着目する析出物と内標準物質との X 線回折強度比を求めるだけで, Fig. 6~8 に示したような析出挙動を簡単に求めることができる.

5. 結 論

鋼の電解抽出残渣に, 内標準物質として Y_2O_3 を一定量添加し, 析出物と内標準物質の X 線回折強度比を調べることで, 鋼中の析出物をそれぞれ態別して定量する手法を確立した.

本法は従来の電解抽出-残渣溶解定量法に比べ, 簡単に個々の析出物の量を求めることができる.

本法をオーステナイト系ステンレス鋼時効材中の析出物の定量に適用し, この手法が有効であることを証明した.

文 献

- 1) 最新の鉄鋼状態分析 (鎌田 仁編) (1979) [アグネ]
- 2) Y. MINAMI, H. KIMURA and Y. IHARA: Mater. Sci. Technol., **2** (1986), p. 795
- 3) カリテイ著, 松村源太郎訳: X 線回折要論 (1961) [アグネ]
- 4) J. K. L. LAI and I. F. GALBRAITH: J. Mater. Sci., **15** (1980), p. 1297