

© 1991 ISIJ

論文

高クロム Ni 基合金中の Cr-rich (bcc) 相と
炭化物の態別定量法千野 淳*・岩田 英夫*・山ノ内直次*²State Analysis for Cr-rich (bcc) Phase and Carbides in High Chromium
Nickel Base Austenitic Alloys

Atsushi CHINO, Hideo IWATA and Naotsugu YAMANOUCHI

Synopsis:

A method of state analysis for α' phase and carbides in high chromium nickel base austenitic alloy has been established. And then, precipitation behavior of the α' phase and carbides and the effect of α' phase on the property of this alloy were investigated by using this method.

The results obtained are summarized as follows.

(1) The α' phase and carbides are quantitatively extracted by potentiostatic electrolysis in 10%HCl-methanol electrolyte.

(2) Only the α' phase in the above mentioned precipitates is dissolved by (1+5)HCl dissolution treatment. Consequently, the amount and composition of the α' phase and carbides can be determined by analysis of this solution and the residues of this treatment, respectively.

(3) The α' phase was bcc chromium phase replaced by a small amount of Mo, Fe and Ni.

(4) In the case of alloys aged for 3000 h at various temperature, the precipitation of the α' phase was found at aging temperature from 923 K to 1073 K.

(5) The creep rupture strength was improved by the uniform precipitation of intragranular α' phase.

Key words: state analysis; α' phase; carbide; high chromium nickel base austenitic alloys; potentiostatic electrolysis; 10%HCl-methanol; (1+5)HCl dissolution treatment; precipitation behavior.

1. 緒 言

火力発電において熱効率を向上させるためには蒸気の温度及び圧力を上昇させる必要があり、そのためボイラの過熱器管用の材料には優れた高温強度と耐食性とを併せ持つ材料が求められている。この要求を満たすため、Crを20~30%程度添加したNi基合金が開発されている^{1)~4)}。この合金はCrを多量に含むため、時効により炭化物(M₂₃C₆)やCr-richのbcc相(α' 相とも呼ばれる。以下 α' 相と記す。)が析出し、これら析出相が合金の高温強度や耐食性に多くの影響を与えると考えられている。そのため、析出相の影響を解明するうえで、 α' 相と炭化物の態別定量法が必要とされている。

Ni基合金中の析出相の定量法としては、 γ' 相の定量法、炭化物の定量法等数多くの研究がなされてい

る^{5)~10)}。また、ステンレス鋼中の δ -フェライト(bcc相)の抽出分離に10%塩酸-3.6%ZnCl₂-エタノール電解液を適用した研究も報告されている¹¹⁾。しかしながら、 α' 相の定量法を研究した例はほとんど見当たらない。

そこで筆者らは、この合金中の α' 相と炭化物をそれぞれ態別して定量する手法について検討を行い、確立した。そして、確立した手法を用いて α' 相の析出挙動の調査を行った。さらに、合金の特性に及ぼす α' 相の影響についても考察した。

2. 試 料

供試料の化学組成及び熱処理条件をTable 1に示した。AはCrを30%含むNi基合金で、高純度金属原料を用い150kg真空誘導炉で溶製した。この試料にTable 1に示した熱処理を施した後、10×10×30mmの

昭和61年4月本会講演大会にて発表 平成2年8月14日受付 (Received Aug. 14, 1990)

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

*² NKK鉄鋼研究所 (Steel Research Center, NKK Corporation)

角材に加工して実験に使用した。また、JSS-102、JSS-211-1B は炭化物の化学的な安定性を調べるために

用いた日本鉄鋼協会炭化物抽出分離定量用標準試料で、JSS-102 には $(\text{Cr}, \text{Fe})_{23}\text{C}_6$ が、JSS-211-1B には

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

Sample	Chemical composition (wt%)											
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Ti	Zr	Al	N
A JSS-102	0.058 0.060 0.069	0.27 0.52 0.005	0.20 0.41 0.005	0.001 0.21 0.004	0.0007 0.005 0.005	50.99 0.12 —	30.52 16.5 8.24	2.11 0.005 —	0.18 0.002 —	0.027 — —	0.14 0.008 0.009	0.0016 0.009 0.0023
JSS-211-1B												

Heat treatment condition

A-1 : 1180°C 0.5 h W.Q. → 500°C 3000 h A.Q.
A-2 : 1180°C 0.5 h W.Q. → 600°C 3000 h A.Q.
A-3 : 1180°C 0.5 h W.Q. → 650°C 3000 h A.Q.
A-4 : 1180°C 0.5 h W.Q. → 700°C 3000 h A.Q.
A-5 : 1180°C 0.5 h W.Q. → 750°C 3000 h A.Q.
A-6 : 1180°C 0.5 h W.Q. → 800°C 3000 h A.Q.
A-7 : 1180°C 0.5 h W.Q. → 900°C 3000 h A.Q.
JSS-102 : 1100°C 2 h W.Q. → 700°C 20 h W.Q.
JSS-211-1B : 1050°C 2 h W.Q. → 750°C 25 h W.Q.

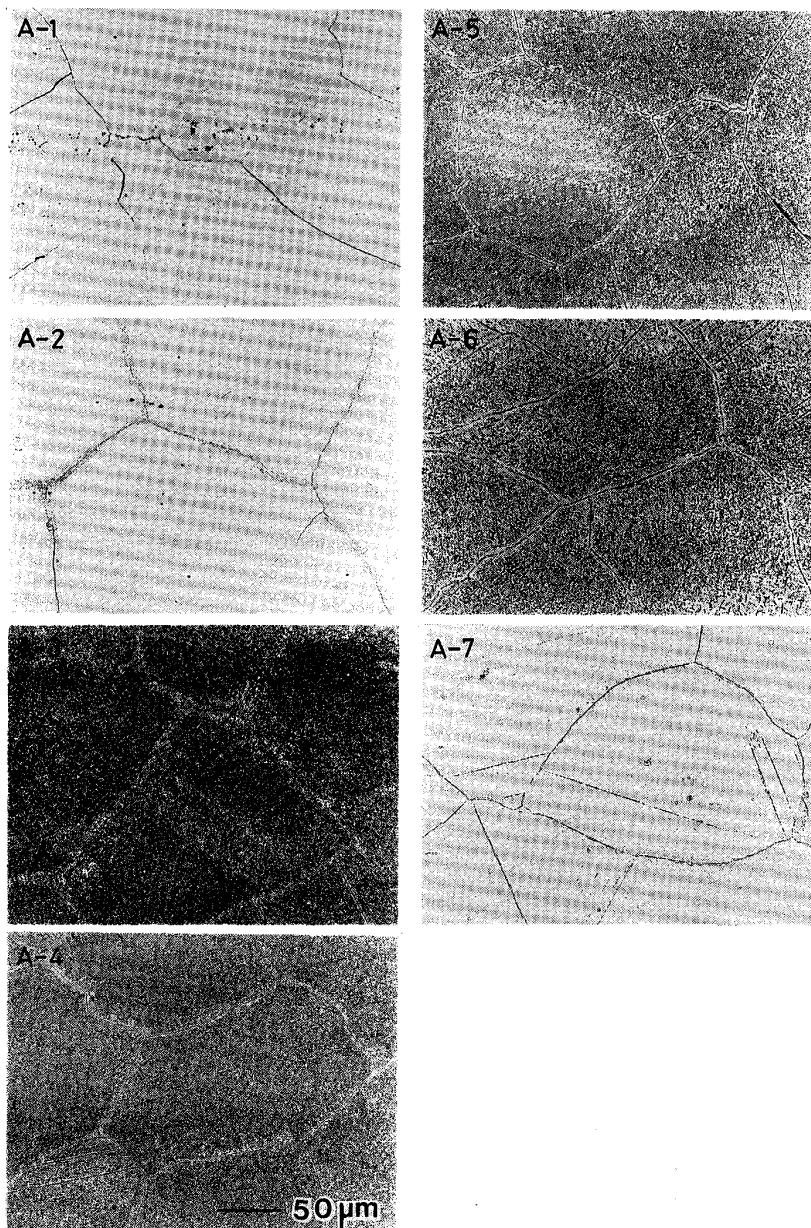


Photo. 1. Optical micrographs of samples aged at 500~900°C for 3000 h.

$(\text{Cr}, \text{Fe})_{23}\text{C}_6$ と $(\text{Cr}, \text{Fe})_7\text{C}_3$ が析出している。この両試料は $10 \text{ mm} \phi \times 50 \text{ mm}$ の丸棒として実験に使用した。

3. 実験結果

3.1 ミクロ組織と析出物

供試料の各熱処理におけるミクロ組織の観察結果を Photo. 1 に示した。エッチングは 10% しゅう酸電解により行った。Photo. 1 から、 500°C ではほとんど析出物が認められず、 600°C では粒界に、 $650\sim800^\circ\text{C}$ では粒界、粒内のすべてに析出物が認められ、特に粒内の析出物はこの温度範囲では温度が低いほど多くなっていることがわかる。 900°C になると粒内析出物は減少し、粒界析出物は少し粗大化している。これら析出物の透過型電子顕微鏡(TEM)観察及びX線回折結果によれば粒内析出物が α' 相、粒界析出物が M_{23}C_6 であった。

3.2 α' 相の電解抽出条件

本供試料中には α' 相及び M_{23}C_6 が析出していることが判明したので、これら析出物を定量的に抽出分離する手法の検討を行った。この内 M_{23}C_6 は各種の電解液を用いる定電位電解法で定量的に抽出できることがよく知られているので、ここでは α' 相を定量的に抽出する条件について検討した。

まず、各種電解液を用いた定電位電解法で α' 相を定

量的に抽出できるか否かについて調べた。その結果を Fig. 1 に示した。ここで、10% AA 系は 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-メタノール系電解液であり、化学的に不安定な析出物まで抽出できる電解液として広く用いられているものである。

Fig. 1 によれば、10% HCl-メタノール系電解液(以下 10% HCl 系と略す)の場合、10% 程度の残さが得られており、その定量値は $-50\sim+200 \text{ mV}$ の間で一定である。これに対し、10% AA 系では $100\sim350 \text{ mV}$ の間で定量値は一定であるがその値は 2.5% と低値を示す。

次に、10% HCl 系、10% AA 系の電解抽出残さのX線回折結果を Fig. 2 に示したが、これによれば 10% HCl 系では α' 相と M_{23}C_6 の回折パターンが認められるの

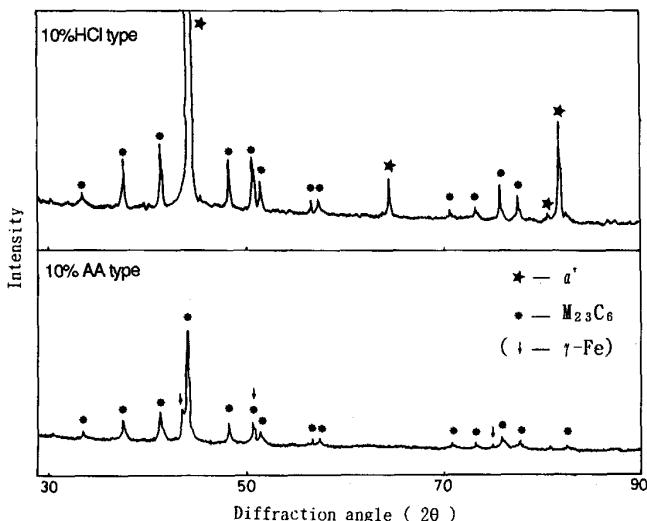


Fig. 2. X-ray diffraction pattern of residues extracted by 10%AA and 10%HCl electrolysis.

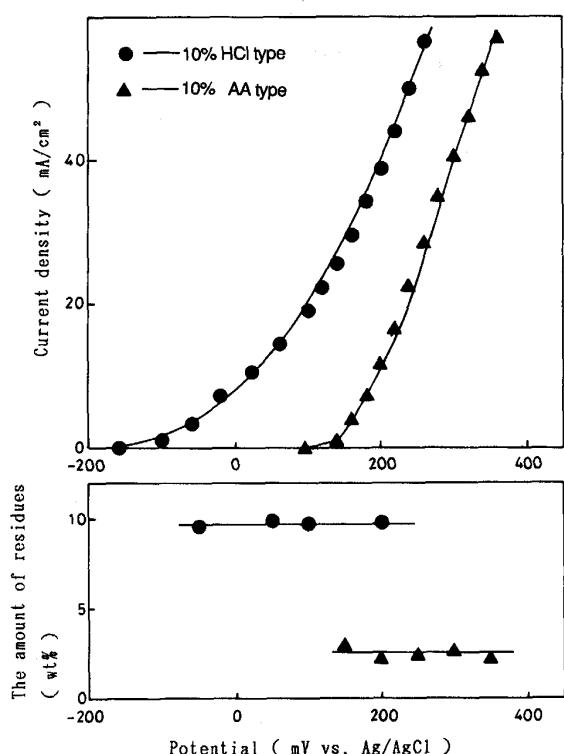


Fig. 1. Potential-current density curves of matrix and influence of potential on extraction of residues.

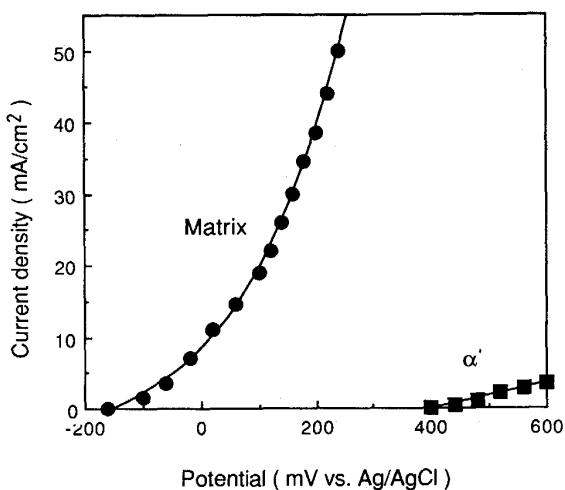


Fig. 3. Potential-current density curves of matrix and α' phase.

に対し、10%AA 系では α' 相のパターンが認められず、 $M_{23}C_6$ と母相であるオーステナイト相が認められている。

また、Fig. 3 には 10%HCl 系電解液中での α' 相の活性化電位測定を導電性塗料法¹²⁾で行った結果を示したが、+400 mV 以下の電位では α' 相は電解されないことも確認された。

以上の検討結果より、 α' 相は 10%HCl 系電解液を用いる定電位電解抽出法で抽出できることが判明した。Table 2 には 10%HCl 系電解抽出の再現性を調べた結果を示したが、C. V. 値で 2.4% 程度と非常に良好な結果が得られている。

3・3 α' 相と炭化物の態別定量法

前節で示したように、10%HCl 系定電位電解では α' 相と $M_{23}C_6$ が同時に抽出されている。そこで、 α' 相と $M_{23}C_6$ を 2 次処理によって分離定量する手法について検討した。

まず、抽出残さを 60°C に保った 10%Br₂-メタノール溶液中で攪拌してみたが、残さは全く溶解せず、この方法による分離は不可能であった。

そこで、次に、A-3, A-4 試料の電解抽出残さを 60°C に保った (1+5)HCl 溶液 50 ml 中で攪拌して残さ量の経時変化を調べてみた。その結果を Fig. 4 に示した。両試料とも攪拌を始めて 1 min 程度で残さの溶解が始まり、溶液は緑色に変化した。そして 15 min 以上の攪拌を続けてもそれ以上残さの溶解は起こらず、残さ量は A-3 で 0.9%，A-4 で 1.0% と一定であった。なお、

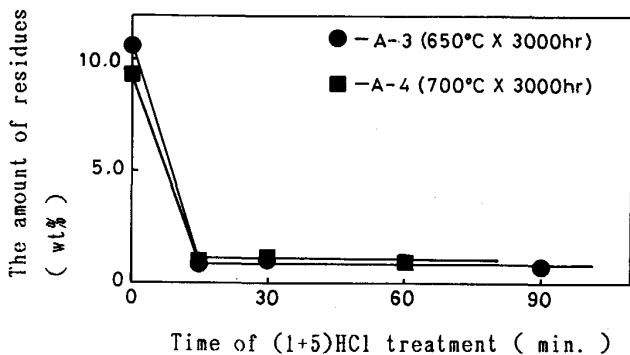
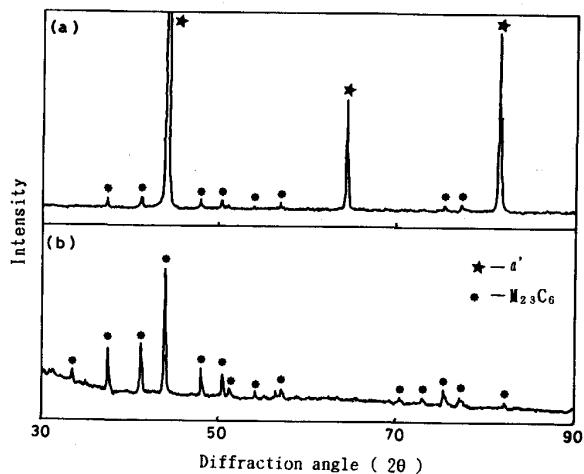


Fig. 4. Influence of time of (1+5)HCl treatment on the decomposition of residues.

室温で同様の実験を行ったところ、残さの溶解はほとんど認められなかった。

Fig. 5 には、(1+5)HCl 处理前後の残さの X 線回折結果を示した。処理前に顕著であった α' 相の回折パターンが処理後は完全に消滅し、代わりに処理前は微弱であった $M_{23}C_6$ のパターンが処理後には顕著に見られるようになっている。

Fig. 6 には、JSS-102, JSS-211-1B を 10%HCl 系



(a) Before (1+5)HCl treatment (b) After (1+5)HCl treatment
Fig. 5. X-ray diffraction pattern of residues before and after (1+5)HCl treatment (Sample : A-3).

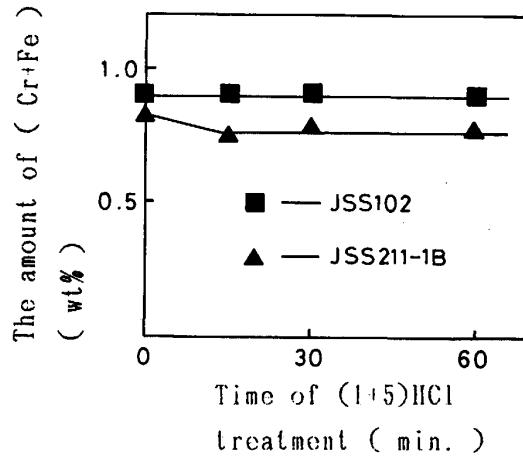


Fig. 6. Influence of time of (1+5)HCl treatment on the decomposition of carbides extracted from JSS samples by 10%HCl electrolysis.

Table 2. The reproducibility of electrolytic extraction.

Sample	The amount of residues (wt%)					\bar{x}	$\hat{\sigma}_{n-1}$	C. V. (%)
A-3	10.71	10.49	10.91	10.40	10.28	10.56	0.252	2.39
A-4	9.43	9.65	9.39	9.33	9.06	9.37	0.212	2.26
A-6	6.48	6.34	6.05	6.25	6.57	6.34	0.203	3.20

で電解し、得られた残さを(1+5)HCl溶液中で所定時間攪拌し、未溶解分を捕集してその中のFe+Crを定量した結果を示した。

JSS-102の抽出残さ中のFe+Cr量は(1+5)HCl処理を1h行っても変化せず、この試料中の炭化物、すなわちM₂₃C₆が(1+5)HCl処理では溶解しないことがわかる。JSS-211-1BのFe+Cr量は最初の15minで若干減少するがその後は一定となっている。ここで、JSS-211-1B中にはM₂₃C₆以外に少量のM₇C₃が含まれていることを考えると、最初の15minでのFe+Cr量の減少はM₇C₃の溶解のためといえる。

これより、M₂₃C₆は(1+5)HCl処理では溶解しないことが確認された。

従って、(1+5)HCl処理後の溶液をろ別しろ液及び

残さをそれぞれ定量することで、α'相及びM₂₃C₆の量及び組成を求めることができる。α'相を10%HCl系電解液で抽出しているながら、(1+5)HCl処理でα'相の溶解が行えるという点は一般的には矛盾するが、これは電解と(1+5)HCl処理における温度の違い[電解:室温(1+5)HCl処理:60°C]によると考えられる。

3・4 確立した分析手法

本研究により確立したα'相とM₂₃C₆の態別定量法のフローチャートをFig. 7に示した。まず、10%HCl系電解液により試料を電解し、試料表面に付着した残さを超音波洗浄により剥離して捕集する。そして、この残さを60°Cに保った(1+5)HCl溶液中で30min攪拌しながら保持しα'相を溶解する。その後この溶液をろ別し、ろ液と残さとに分ける。ろ液中の金属元素を定量す

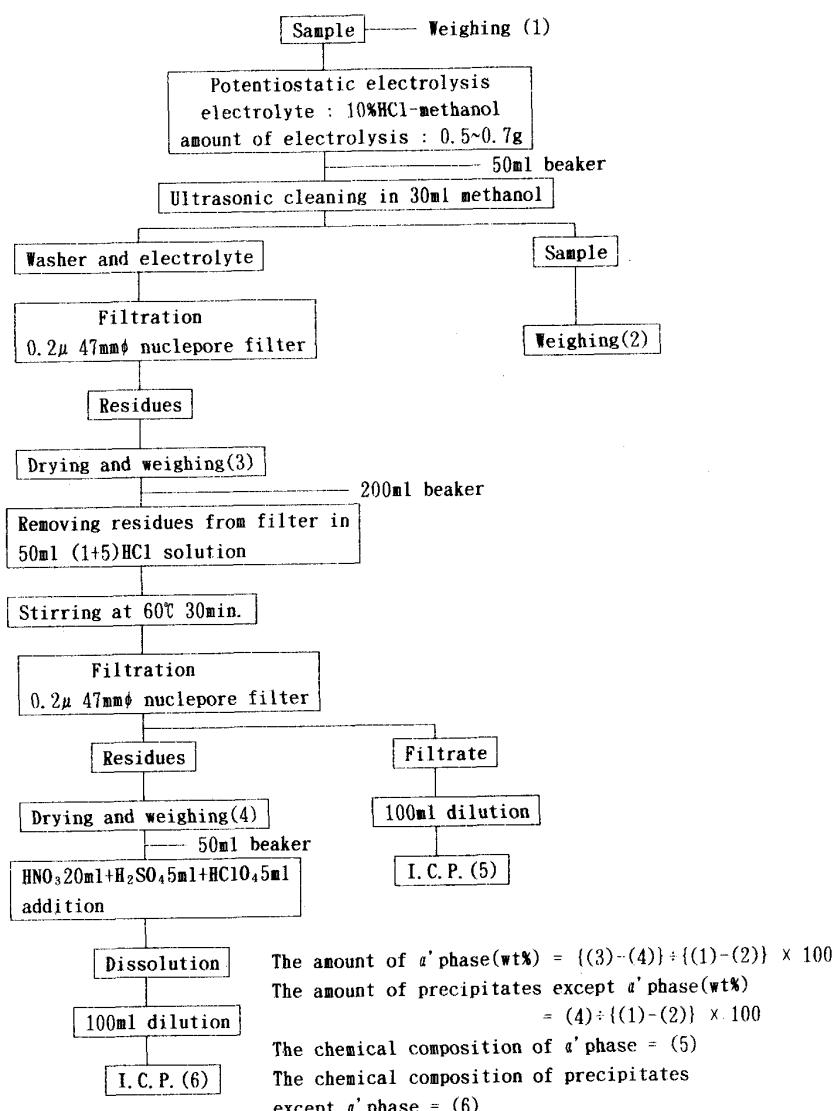


Fig. 7. Analytical procedure for α' phase and carbides in nickel alloys containing high content of chromium.

ることで α' 相の量及び組成が、残さを溶解し金属元素を定量することで $M_{23}C_6$ の量及び組成が求められる。

なお、試料中に窒化物が含まれている場合、それらは残さ側に入ると考えて良い。また、 M_7C_3 が析出している場合この手法は適用できないが、 α' 相が析出している領域では M_7C_3 は $M_{23}C_6$ に変態しており、 α' 相と M_7C_3 は共存しないと考えられるので、問題ないと考えて良い。

Table 3 には、本手法で A-3 中の α' 相の組成分析を行った結果を示してあるが、繰り返し精度もかなり良好であり、 α' 相の組成を正確に定量できることがわかる。

Table 3. The analytical precision for the composition of α' phase.

Element	Determined value (wt%)				\bar{x}	$\hat{\sigma}_{n-1}$	C. V. (%)
Cr	95.84	95.77	95.88	95.96	95.863	0.079	0.08
Mo	2.22	2.30	2.22	2.17	2.228	0.054	2.42
Fe	1.59	1.58	1.55	1.53	1.563	0.028	1.76
Ni	0.35	0.35	0.34	0.34	0.345	0.006	1.67

Sample : A-3

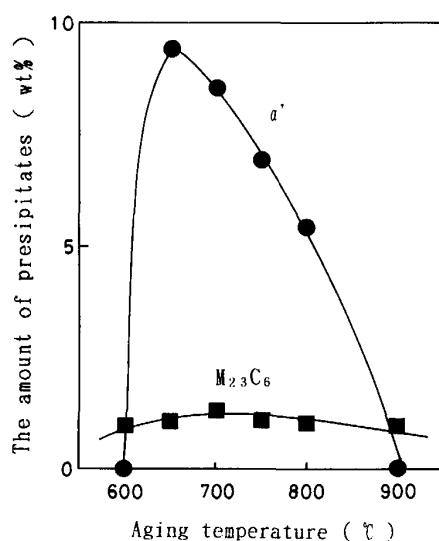


Fig. 8. Influence of aging temperature on the amount of α' phase and $M_{23}C_6$.

4. α' 相及び $M_{23}C_6$ の析出挙動

本研究で確立した手法を用いて、供試料の 3000 h 時効時における α' 相及び $M_{23}C_6$ の析出挙動を調査した。

まず、Fig. 8 に α' 相及び $M_{23}C_6$ の析出量と時効温度との関係を示した。 α' 相の析出量は 650°C において最も多く、約 9.4% に達するが、温度が増加するに従って析出量は減少し、900°C においては α' 相の析出は生じていない。一方、 $M_{23}C_6$ はすべての温度範囲において析出が認められるが、その析出量は約 0.9% 程度でほとんど変化していない。

Table 4 には各時効温度における α' 相の組成分析結果を示したが、これによれば α' 相は Mo, Fe, Ni を固溶した Cr 相ということができる。そして、Mo, Fe, Ni の固溶量は時効温度が高くなるほど多くなる傾向にある。

Table 5 には、各時効温度における $M_{23}C_6$ 量及び組成と時効温度の関係を示した。析出量及び組成とも時効温度に関係なくほとんど一定である。

なお、時効時間との関係については詳しい調査を行わなかったが、 α' 相の析出速度は 750°C の場合が最も速く 300 h 程度で析出が観察された。また、時効時間の増加に伴う組成変化は顕著には認められなかった。

5. 破断強度及びクリープ抵抗に及ぼす α' 相の効果

本研究で用いた試料の 700°C 3000 h 時効材中には α' 相が 8.4%， $M_{23}C_6$ が 0.88% 析出している。この時のマトリックスの Cr 含有量は Table 4 及び Table 5 の

Table 4. The analytical results of α' phase.

Sample	Aging temp.	Chemical composition (wt%)			
		Cr	Mo	Fe	Ni
A-3	650°C	95.86	2.23	1.56	0.35
A-4	700°C	95.45	2.32	1.81	0.42
A-5	750°C	94.33	2.62	2.34	0.71
A-6	800°C	93.63	2.75	2.71	0.91

Table 5. The analytical results for residues after (1+5)HCl treatment.

Sample	Aging temp.	Analytical results (wt%)						C_{as} $M_{23}C_6^*$	The amount of $M_{23}C_6$
		Cr	Mo	Ni	Fe	Ti	Zr		
A-1	500°C	tr.	tr.	tr.	tr.	0.001	0.010	0	0
A-2	600°C	0.649	0.050	0.037	0.020	0.001	0.010	0.044	0.80
A-3	650°C	0.652	0.057	0.032	0.016	0.003	0.010	0.044	0.80
A-4	700°C	0.717	0.066	0.034	0.015	0.003	0.011	0.048	0.88
A-5	750°C	0.636	0.063	0.036	0.012	0.003	0.012	0.043	0.79
A-6	800°C	0.622	0.060	0.036	0.012	0.003	0.012	0.042	0.77
A-7	900°C	0.612	0.056	0.036	0.013	0.003	0.010	0.041	0.76

* : C is calculated assuming that M is composed by Cr, Mo, Ni and Fe.

Table 6. Chemical composition of samples.

Sample	Chemical composition (wt%)											
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Ti	Zr	Al	N
A	0.058	0.27	0.20	0.001	0.0007	50.99	30.52	2.11	0.18	0.027	0.14	0.0016
B	0.054	0.31	0.22	0.001	0.0008	55.73	24.62	2.34	0.19	0.036	0.18	0.0021
C	0.004	0.32	0.22	0.001	0.0007	56.19	24.12	2.89	0.20	0.029	0.21	0.0022

Table 7. The amount of precipitates of 700°C aged samples.

Sample	The amount of precipitates (wt%)		
	α' phase	$M_{23}C_6$	C as $M_{23}C_6^*$
A	7.5	0.77	0.041
B	0	0.86	0.045
C	0	0.04	0.002

* : C as $M_{23}C_6$ is calculated from the amount of $M_{23}C_6$.

分析結果を用いて以下の式により求めることができる。

$$\text{Cr content in matrix (wt\%)} = \{30.52 - (8.4 \times 0.9545 + 0.717)\} / (100 - 9.37^*) \times 100 = 24.04$$

* : Total amount of residues

同様にして Fe, Ni, Mo 等のマトリックス中の含有量を求め、このマトリックスと同じ組成を持つ合金、すなわち α' 相や $M_{23}C_6$ が析出しない合金、及び $M_{23}C_6$ のみが析出する合金を溶製し、 α' 相の析出がクリープ強度にどのような影響を与えるかを調べた。この調査に用いた合金の化学組成を Table 6 に示した。A は前節までで用いた合金であり、B は $M_{23}C_6$ のみが析出する化学組成、C は α' 相も $M_{23}C_6$ も析出しないような化学組成となっている。

この 3 種の合金の 700°C 1000 h 時効材の析出相の分析結果を Table 7 に示した。A は α' 相が 7.5% と $M_{23}C_6$ が 0.8% 析出しているのに対し、B には $M_{23}C_6$ のみが 0.9% 析出しており、C にはごくわずかの析出物が認められるのみである。なお、TEM による観察結果では α' 相は粒内に均一に析出しており、 $M_{23}C_6$ はおもに粒界に析出していた。

この 3 種の 700°C 1000 h 時効材の、600°C 30 kgf/mm² でのクリープ試験結果を Fig. 9 に示す。

A, B, C の破断時間はそれぞれ 611, 297, 65 h であり、最小クリープ速度はそれぞれ $1.5 \times 10^{-4} \text{ h}^{-1}$, $3.5 \times 10^{-4} \text{ h}^{-1}$, $18.5 \times 10^{-4} \text{ h}^{-1}$ であった。C に比べ A, B においては α' 相による粒内析出分散強化と $M_{23}C_6$ による粒界析出強化が働いて C よりも優れた破断強度を示したと考えられる。A と B の差はその大半が $M_{23}C_6$ と α' 相の強化量の差とみなすことができる。B に比べ A は破断強度及びクリープ抵抗ともに高い。

従って、 α' 相による粒内析出分散強化の効果は非常

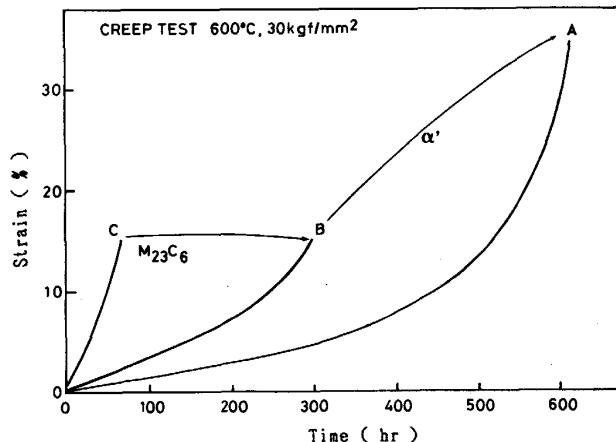


Fig. 9. Creep curves at 600°C-30 kgf/mm² for samples aged at 700°C for 1000 h.

に大きいといえる。

6. 結論

本研究により、以下の結論を得た。

(1) 10% HCl-メタノール系電解液を用いる定電位電解法で高クロム Ni 基合金中に析出した α' 相を定量的に抽出分離することができる。なお、この電解液では $M_{23}C_6$ 等の炭化物も同時に抽出される。

(2) 電解抽出残さを 60°C の (1+5)HCl 溶液中で処理することにより、 α' 相のみを溶解することができる。従って、溶液中の金属元素の定量を行うことで α' 相の量及び組成を、未溶解残さ中の金属元素の定量を行うことで α' 相以外の析出物 ($M_{23}C_6$ 等) の量及び組成を、それぞれ態別して求めることができる。

本研究で確立した手法を実験に用いた試料に適用して得られた結果は以下のとおりである。

(3) α' 相は 650~800°C の温度領域で析出しており、この温度範囲では温度が低いほど析出量が多い。また、その組成は Mo, Fe, Ni を少量固溶した Cr 相であり、Mo, Fe, Ni の固溶量は高温ほど多くなる。

(4) 試料中に析出した $M_{23}C_6$ については調べた範囲内においては量及び組成はほとんど変化していない。

(5) 本手法から得られる情報をもとに作製した試料で α' 相の材質に対する影響を調べた結果、 α' 相の粒内均一析出は、合金の破断強度の向上及びクリープ抵抗の向

上に大きな効果がある。

文 献

- 1) G. G. FOSTER and L. H. TOFT: J. Inst. Fuel, **25** (1962), p. 28
- 2) 田村 学, 山之内直次: 鉄と鋼, **71** (1985), S 1290
- 3) 田村 学, 山之内直次, 遠山 晃, 白石 隆, 村瀬定彦, 松尾興二: 日本钢管技報, **116** (1987), p. 33
- 4) 山之内直次, 烏田 透, 田村 学, 松尾 孝, 菊池 實: 鉄と鋼, **76** (1990), p. 1179
- 5) C. ILSCHNER-GENSCH: Arch. Eisenhüttenwes., **31** (1960), p. 97
- 6) R. B. GOLUBTSOVA: Zavodoskaya. Lab., **32** (1966), p. 1425
- 7) O. H. KRIEGE and C. P. SULLIVAN: Trans. ASM, **61** (1968), p. 278
- 8) O. H. KRIEGE and J. M. BARIS: Trans. ASM, **62** (1969), p. 195
- 9) 黒澤文夫, 田口 勇, 松本龍太郎: 日本金属学会誌, **44** (1980), p. 1187
- 10) 千野 淳, 石橋耀一, 郡司直樹, 岩田英夫: 材料とプロセス, **2** (1989), p. 571
- 11) 水上和実, 黒澤文夫, 阿部雅之: 日本金属学会第 101 回講演予稿集 (1987), p. 604
- 12) 神森大彦, 田口 勇, 小野昭絵: 日本金属学会誌, **33** (1969), p. 403