

高合金・超合金中析出物の抽出分離定量法 (第一報)

日本鉄鋼協会共同研究会鉄鋼分析部会析出物分析小委員会*

Isolation and Determination of Precipitates in High Alloys and Super Alloys (I)

Subcommittee on Study of Analysis of Fine Precipitates in High Alloys and Steels,
Iron and Steel Analysis Committee, The Joint Research Society, The Iron and Steel Institute of Japan

Key words: analysis; phase analysis; stainless steel; high-Cr ferritic steel; intermetallic compounds; σ phase; Laves phase; carbides; potentiostatic electrolysis; extraction.

1. 緒言

日本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共同研究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⁵⁾および標準試料の作製⁶⁾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ともない、分析対象となる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、金属間化合物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、不況にともなう技術者の不足から、前述した共同研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、新たに析出物分析に関する共同研究会の設置が提案された。テーマ、対象合金、対象析出物、方法についての事前協議を経たのち、鉄鋼分析部会に承認され、昭和63年1月、析出物分析小委員会が発足した。参加事業所は、東北大金研、新日本製鐵第一技研、住友金属研究開発本部、川崎製鉄技研本部、コベルコ科研、NKK中研、大同特殊鋼研究開発本部、日新製鋼鉄鋼研、愛知製鋼知多、日本製鋼所室蘭の10事業所で、「高合金・超合金中析出物分析法に関する共同研究」を開始した。実験には、ステンレス鋼 (SUS317L, SUS310S, 22Cr-6Ni)、高Crフェライト鋼 (9Cr-1Mo鋼, 8Cr-2W鋼)、Ni基超合金 (Inconel

600, IN 100, NCF 80A, Inconel 718, Inconel 625) およびFe-Cr-Ni系合金 (Incoloy 800, A286) の12種類の材料を用い、金属間化合物および炭化物の抽出分離定量法および形態別定量法に関する研究を実施した。以来、平成3年7月までの間に計6回の共同実験を重ね⁷⁾⁸⁾、高合金・超合金中金属間化合物および炭化物の抽出分離定量法 (部会推奨法) を確立した⁹⁾。

本報告は、上記共同研究のうちステンレス鋼および高Crフェライト鋼についての活動成果をまとめたものである。

2. 実験内容

2.1 実験試料

共同実験に用いたオーステナイト系ステンレス鋼 (SUS317L, SUS310S)、二相ステンレス鋼 (22Cr-6Ni) および高Crフェライト鋼 (9Cr-1Mo鋼, 8Cr-2W鋼) の化学組成および熱処理条件を表1および表2にそれぞれ示す。

SUS317Lは真空溶解材、SUS310S, 22Cr-6Ni, 9Cr-1Mo鋼および8Cr-2W鋼は実用材で、各試料から切り出した角材につき所定の熱処理を施した後、機械加工により電解試片を作製した。電解試片の形状については特に規定はないが、角状あるいは丸棒とし、表面積は15cm²以下に統一した。

2.2 実験方法

2.2.1 析出物の形態調査

2.1で調製した試料について、試料をそのままあるいは前処理 (SPEED法、抽出レプリカ法、薄膜法、抽出残さ法など) し、試料中に存在する析出物の形状、粒度、組成や分布状態を分析電子顕微鏡あるいはEPMAで観察・分析し

平成4年11月19日受付 平成5年1月8日受理 (Received on Nov. 19, 1992; Accepted on Jan. 8, 1993) (依頼技術資料)

* 析出物分析小委員会委員長 松村泰治 川崎製鉄(株)分析・物性研究センター(現:川鉄テクノリサーチ(株)) (Analysis and Material Science Research Center, Kawasaki Steel Corp., now Kawasaki Steel Techno-research Corporation, Kawasaki-cho Chuo-ku Chiba 260)

表1 供試料の化学組成 (mass% in sample)

合金名	C	Si	Mn	P	S	Al	Ni	Cr	Mo	Nb	Ti	V	Co	Fe	Cu	W	N	O	B	その他
オーステナイト系ステンレス鋼	SUS 317L	0.019	0.51	1.45	0.025	0.003	0.02	13.5	18.6	3.57	—	—	—	Bal.	—	—	0.023	—	—	—
	SUS 310S	0.021	0.36	1.22	0.025	0.004	—	19.3	24.4	0.04	—	—	—	Bal.	0.09	—	—	—	—	—
二相ステンレス鋼	22Cr-6Ni	0.017	0.57	1.47	0.023	0.0013	0.024	5.93	22.4	3.08	—	—	—	Bal.	—	—	0.158	—	—	—
高Crフェライト鋼	9Cr-1Mo鋼	0.085	0.25	0.43	0.006	0.004	0.032	0.047	8.66	0.984	0.068	—	0.2	Bal.	—	0.011	0.038	0.003	—	—
	8Cr-2W鋼	0.098	0.08	0.50	0.001	0.001	0.016	0.008	7.82	—	0.001	—	0.2	Bal.	—	2.113	0.002	0.004	0.003	Ta/0.03

表2 試料の熱処理条件

合金名		記号	熱処理条件	提供事業所
オーステナイト ステンレス鋼	SUS 317L	SL	1100℃×2h,WQ→850℃×100h,WQ	川鉄技研
	SUS 310S	SS	1100℃×1h,WQ→850℃×100h,WQ	大同特研
二相ステンレス鋼	22Cr-6Ni	SD	1100℃×2h,WQ→850℃×100h,WQ	川鉄技研
高Crフェライト鋼	9Cr-1Mo鋼	SM-A SM-B	1050℃×40min,WQ→760℃×90min,AC→600℃×3,000h,WQ "	

表3 電解液の組成

電 解 液		組 成
ハロゲン系	10%AA系	10%アセチルアセトン-1%TMAC-メタノール
	1%HA系	10%アセチルアセトン-1%HCl-メタノール
	10%塩酸系	10%HCl-メタノール
	10%無水マレイン酸系	10%無水マレイン酸-2%TMAC-メタノール
非ハロゲン系	4%MS-HS系	4%サリチル酸メチル-1%サリチル酸-0.5% H_2SO_4 -メタノール
	3%硝酸系	3% HNO_3 -2% HClO_4 -メタノール
	1%酒石酸系	1%酒石酸-1%(NH_4) $_2\text{SO}_4$ -水溶液
	10%りん酸系	10% H_3PO_4 -水溶液

TMAC: テトラメチルアンモニウムクロライド

た。また、制限視野電子線回折、X線回折測定などにより析出物の結晶構造を調べた。

2.2.2 析出物の抽出分離定量法および二次分離法

析出物の抽出分離には定電位電解法を採用した。電解液は、表3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用いた。試料の電位-電流密度曲線、析出物の抽出率におよぼす電解電位の影響などを各種電解液を用いてあらかじめ調査したのち、共同実験を実施した。析出物の抽出分離挙動は抽出残さを秤量することにより、あるいは抽出残さ中の金属元素を分析することにより評価した。また、抽出残さの形態別分離(TCP[†]相とGCP^{†2}相の分離または金属間化合物と炭化物の分離)を目的とした二次分離処理に

† Topologically Close Packed; 四面体空隙よりなる結晶構造で、析出物としてはσ相、Laves相、δ相などがある。高温・長時間熱処理により析出し、合金を脆化させる。

†2 Geometrically Close Packed; fccやhcpの最密構造をもととした規則構造で、四面体と八面体の2種類の空隙を持つ。析出物としてはγ'相、γ''相などがある。マトリックスとの整合性が良く、合金の強化に重要な役割を果たす。

は、塩酸処理法あるいは臭素-メタノール浸漬処理法を適用した。

なお、抽出分離後の残さあるいは溶解液中の金属元素の定量には、原子吸光分析法あるいは高周波誘導結合プラズマ発光分析法を適用した。

共同実験では、以上のようにして選定した抽出条件あるいは二次分離条件を用い、事業所ごとに2回の繰り返し実験を行ない、抽出残さあるいは溶解液中の化合物構成元素を分析した。また、その結果を統計的に解析し、各方法の精度を調査した。

共同実験に採用した析出物の抽出分離定量法および二次分離法に関する基本操作を以下に示す。

(1) 析出物の抽出分離定量法

1) 定電位電解抽出法

電解試料の表面をエメリー紙で研磨し、メタノールに浸漬して超音波洗浄し、乾燥して秤量する。試料は、あらかじめ350ml以上の電解液を入れた電解槽の中央に白金ハサミ、白金線あるいは専用ホルダーを用いて固定(試料と陰極間

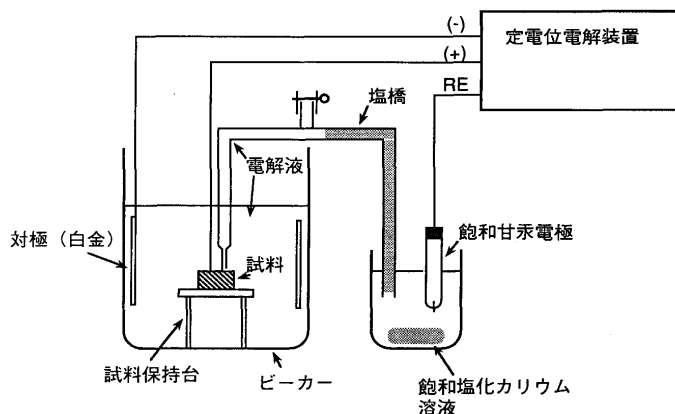


図1 電解装置の一例

の距離は35mmとする)し、電解装置(装置の一例を図1に示す)を用いて所定の電位下で電解する。電解中は、電解液中に不活性ガス(N_2 あるいは Ar)を毎分50~100ml送入する。電解液温は20~25°Cとし、25°Cを超える場合は、適宜流水を用いて冷却する。電解電位の設定には、参照電極(例えば飽和甘汞電極、銀-塩化銀電極など)を使用する。設定電位は試料の静止電位から約100~200mV貴側の電位を指標(電流密度として20~40mA/cm²流れる電位)とし、通電により0.1~0.5gの試料(電解量は、析出物の量に応じて決定する。100mA・1hの通電により約0.1gの試料が電解される)を溶解する。

2) 残さ捕集法

電解試料を電解槽から出して、あらかじめメタノール約70mlを入れたビーカー(200ml)内に移し、超音波によって試料表面に付着した残さを剥離する。剥離後の残さは、メタノールでよく洗浄する。この操作(超音波による残さの剥離およびメタノールによる試料の洗浄)を2回繰り返す。なお、超音波剥離時間は1回1分程度とし、超音波剥離中は、試料をやり動かして均一に剥離できるように注意する(超音波のみで剥離できない残さは、金属製ブラシを用いて剥離する。この場合、試験片は剥離前にあらかじめ乾燥して秤量しておく)。

あらかじめ重量を測定したニュークリポアフィルター(47mmφ、孔径0.2μm)をろ過器にセットし、蒸留水でフィルターを湿らせた後、電解液および超音波による剥離残さを吸引ろ過する。残さは、メタノール(非水溶媒系電解液を使用した場合)あるいは1%酒石酸水溶液(水溶液系電解液を使用した場合)を用いて洗浄する。室温で乾燥後、フィルターごと重量を測定し、あらかじめ測定したフィルター重量を差し引くことにより残さ量を算出する。なお、電解後の試料もメタノールを用いて良く洗浄し、乾燥後秤量する。試料溶解量は、電解前後の重量差から算出する。

3) 残さの分解および元素の定量法

以下に示す混酸溶解法あるいは溶融法を適用する。

混酸溶解法：捕集した残さをフィルターとともに100mlの

ビーカーに移す。これに、混酸32ml(HNO_3 20ml+ $HClO_4$ 5ml+ H_2SO_4 5ml+ H_3PO_4 2ml)を添加して熱板上で加熱分解し、硫酸白煙処理を行う。冷却後、100mlメスフラスコに移し、10%酒石酸水溶液を用いて定容にする。

溶融法：残さを白金るつばに移し、灼熱灰化後、混合融剤1.0g($Na_2B_4O_7$: Na_2CO_3 : K_2CO_3 =4:3:3)と混合して融解(700°C, 5min)、灼熱(900°C, 10min)後、融成物を混酸5ml(HCl : H_2O_2 : H_2O =4:1:5)で溶解する。冷却後、100mlメスフラスコに移し、蒸留水を用いて定容にする。

化合物型金属元素の定量には、原子吸光分析法あるいは高周波誘導結合プラズマ発光分析法を適用する。

(2) 析出物の二次分離法

1) 臭素-メタノール処理方法

残さを捕集したフィルターを、残さ面を下にして200mlのビーカーに入れ、これに所定濃度の臭素-メタノール溶液50mlを加えて、所定温度で所定時間加温する。溶解が終了したらフィルターを取りだし、少量のメタノールを用いてフィルターを洗浄する。溶解液をニュークリポアフィルター(47mmφ、孔径0.2μm)を用いて吸引ろ過し、メタノールで洗浄する。

溶解液は、ホットプレート上で加熱して蒸発乾固させる。これに HCl (1+1)10mlおよび H_2O_2 2mlを加え、ホットプレート上で加温溶解した後、冷却して100mlメスフラスコに移し、蒸留水で定容にする。

2) 塩酸処理方法

残さを捕集したフィルターを残さ面を下にして100mlのビーカーに入れ、これに HCl (1+4)溶液(残さ中にNb析出物が多い場合には、 HCl (1+4)・20%酒石酸水溶液^{†3})20mlを添加し、所定温度で所定時間加熱する。溶解が終了したらフィルターを取り出し、少量の蒸留水でフィルターを洗浄する。この溶解液をニュークリポアフィルター(47mmφ、孔径0.2μm)を用いて吸引ろ過する。蒸留水で洗浄後、100mlメスフラスコに移し、蒸留水で定容にする。

3. 共同実験結果

3・1 共同実験試料中の析出物

表1に示した試料中には、ステンレス鋼、高Crフェライト鋼で確認される代表的なTCPタイプ金属間化合物(σ 相、Laves相、 χ 相)、炭化物、窒化物などが析出している。以下に、供試料中に析出した代表的な析出物の析出形態などの解析結果について述べる。

(1) SUS317L中の析出物

10%AA系電解液による電解抽出残さのX線回折結果から、 σ 相(Tetragonal, $a_0=8.79$, $c_0=4.57$)および χ 相

†3 濃塩酸1に20%酒石酸水溶液4を混合した溶液

(b.c.c., $a_0=8.88$)が同定された。それぞれの析出物の抽出レプリカ法によるTEM観察結果を写真1に示す。写真1において、大きな粒子は σ 相であり、針状の粒子は χ 相である。それぞれの粒子のEDXスペクトルと定量分析結果から、 σ 相の組成は $\text{Fe}_{0.53}\text{Cr}_{0.31}\text{Mo}_{0.11}\text{Ni}_{0.05}$ であり、 χ 相は $\text{Fe}_{0.48}\text{Mo}_{0.29}\text{Cr}_{0.19}\text{Ni}_{0.04}$ であり、少量のSiを含有していることなどが判明した。

(2) SUS310S中の析出物

電解抽出残さのX線回折結果から、主析出物は Cr_{23}C_6 (f.c.c., $a_0=10.6$)で、その他に少量の χ 相と σ 相が認められた。写真2に代表的な析出物の観察例とEDXによる分析

例を示す。

(3) 22Cr-6Ni中の析出物

電解抽出残さのX線回折結果から σ 相 (Tetragonal, $a_0=8.79$, $c_0=4.57$)が同定された。代表的析出形態の σ 相のTEM観察結果 (薄膜法) とEDXによる分析結果を写真3に示す。EDXによる分析結果によれば、 σ 相の組成は $\text{Fe}_{0.60}\text{Cr}_{0.35}\text{Mo}_{0.03}\text{Ni}_{0.02}$ を示した。なお、10%AA系電解液を用いた抽出レプリカ法による観察では、 $0.1\mu\text{m}$ オーダーの $(\text{Cr}, \text{V})_2\text{N}$ の析出物も確認できた。

(4) 9Cr-1Mo鋼中の析出物

10%AA系電解液による電解抽出残さのX線回折結果か

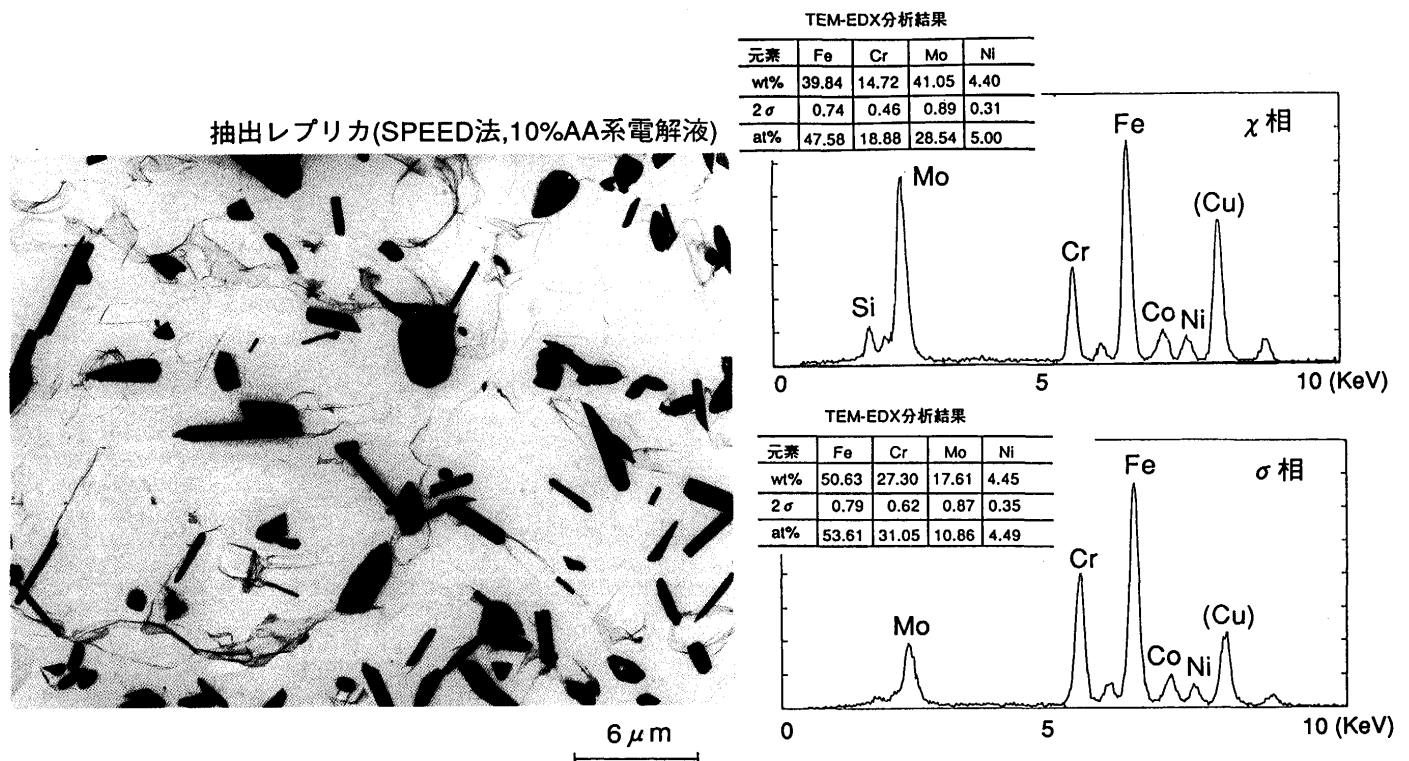


写真1 SUS317L中に析出した χ 相 (針状, 板状) および σ 相 (塊状, 球状) の観察例とEDXによる分析例

抽出レプリカ(SPEED法, 10%AA系電解液)

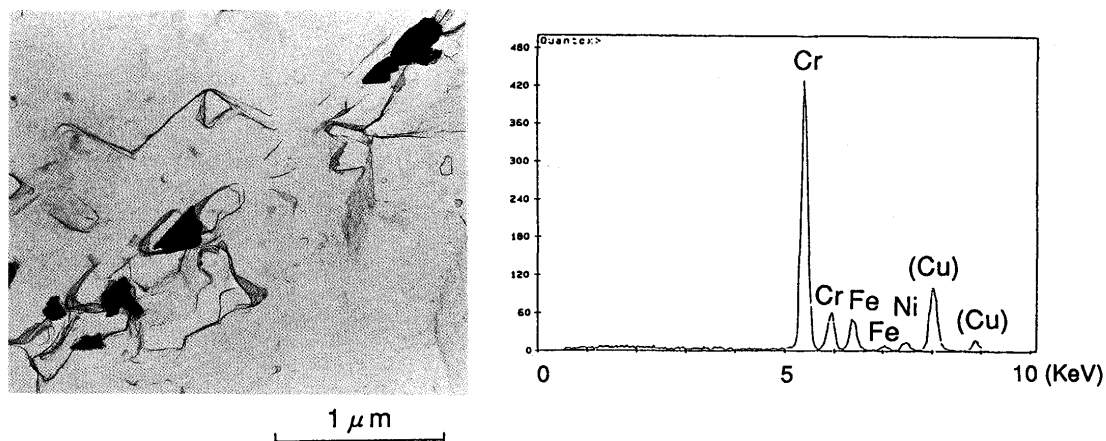


写真2 SUS310S中の析出相の観察例とEDXスペクトル

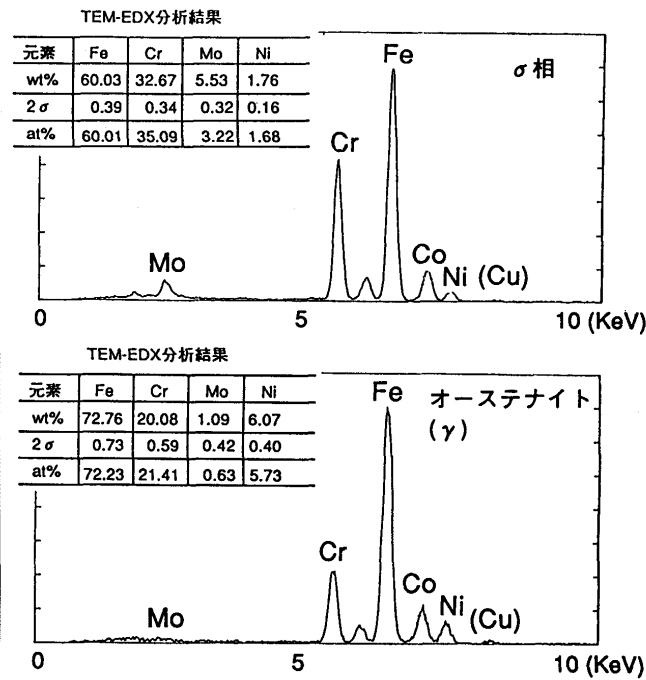


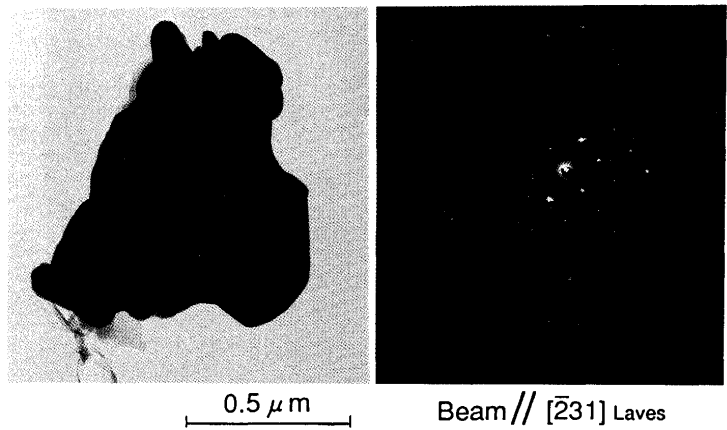
写真3 22Cr-6Ni中のσ相 (暗い部分) の観察例とσ相, 母材 (γ) のEDXによる分析例 (写真において, σ相は暗い部分で, 明るい部分はγ相である)

ら, $M_{23}C_6$ (f.c.c., $a_0=10.6$) および Laves 相 (Fe_2Mo , Hexagonal, $a_0=4.73$, $c_0=7.74$) が同定された。EDX の分析結果から, $M_{23}C_6$ の組成は $(Cr_{0.65}Fe_{0.25}V_{0.05}Mo_{0.05})_{23}C_6$ であり, Laves 相は $(Fe_{0.77}Cr_{0.23})_2Mo$ であった。代表的な Laves

相と炭化物のTEM観察例とEDXによる分析例を写真4に示す。

(5) 8Cr-2W鋼中の析出物
10%AA系電解液による電解抽出残さのX線回折結果が

抽出レプリカ(SPEED法,10%AA系電解液)

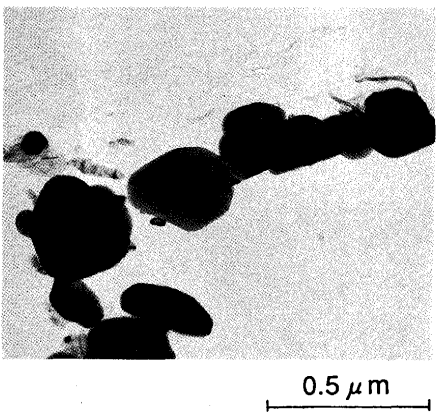


TEM-EDX分析結果

N	元素	Fe	Mo	Si	V	Cr
1		52.9	27.9	3.8	1.3	14.2
2		52.9	28.9	6.0	1.0	11.2
3		51.4	24.2	6.3	2.2	15.9
4		50.5	23.8	1.3	1.7	22.7
5		54.3	31.4	2.6	0.3	11.3
$\bar{X}$		52.4	27.2	-	-	15.1 (at%)

写真4-1 9Cr-1Mo鋼中のLaves相 (Fe_2Mo) の観察例およびEDXによる分析例

抽出レプリカ(SPEED法,10%AA系電解液)



TEM-EDX分析結果

N	元素	Cr	Fe	V	Mo
1		68.1	27.6	0.8	3.6
2		69.2	24.9	0.6	5.3
3		62.7	26.7	5.3	5.3
4		65.9	25.0	3.9	5.1
5		74.2	22.5	2.1	1.4
$\bar{X}$		68.0	25.3	-	- (at%)

写真4-2 9Cr-1Mo鋼中の炭化物 ($Cr_{23}C_6$) の観察例およびEDXによる分析例

ら, $M_{23}C_6$ (f.c.c., $a_0=10.6$) および Laves 相 (Fe_2W , Hexagonal, $a_0=4.727$, $c_0=7.704$) が同定された。TEM-EDX の分析結果から, 粒内に析出した $M_{23}C_6$ の組成は $(Cr_{0.70}Fe_{0.25}V_{0.02}W_{0.03})_{23}C_6$ であり, Laves 相は $(Fe_{0.78}Cr_{0.22})_2W$ であった。代表的な Laves 相と炭化物の TEM 観察例と EDX による分析例を写真 5 に示す。

3・2 析出物の抽出分離定量

3・2・1 ステンレス鋼中の σ 相

表 4 にまとめたようにステンレス鋼のうち σ 相と χ 相が存在する SUS317L および σ 相と Cr_2N が存在する 22Cr-6Ni を対象に実験した。

ステンレス鋼中の炭化物および σ 相に関しては, 10%AA 系¹⁰⁾, 1%HA 系¹¹⁾¹²⁾, 10%HCl 系¹³⁾ および 2.5% しょう酸-HCl 系電解液¹³⁾ による抽出例がある。いずれの電解液も塩素イオンを含むことから本実験では, 10%AA 系, 1%HA 系および

10%HCl 系電解液を取り上げ, 予備実験を実施した。

電位-電流密度曲線の測定結果の一例を図 2 に示す。

いずれの試料とも静止電位は 10%HCl 系が最も低く, 1%HA 系, 10%AA 系の順に高くなった。電解後の試料の表面状態をみると, SUS317L は比較的滑らかであったが, 22Cr-6Ni は粗く, 表面に残さが固着していた。この残さは, 超音波のみでは剥離できなかったが, 金属製ブラシを用い, 表面を軽くこすれば剥離でき, 定量的に回収できた。このようにして回収した抽出残さ量は, 1%HA 系および 10%HCl 系電解液を用いた場合が最も高いが, 22Cr-6Ni の 10%HCl 系では低電位側で低値を示した。10%AA 系では, 電解電位が高いほど残さ量が減少する傾向がみられた (図 2)。

また, 予備実験の結果から, 抽出残さを 10% 臭素-メタノールで溶解処理すると, σ 相は溶解するが χ 相および Cr_2N は溶解し難いことがわかった。

抽出レプリカ (SPEED 法, 10%AA 系電解液)

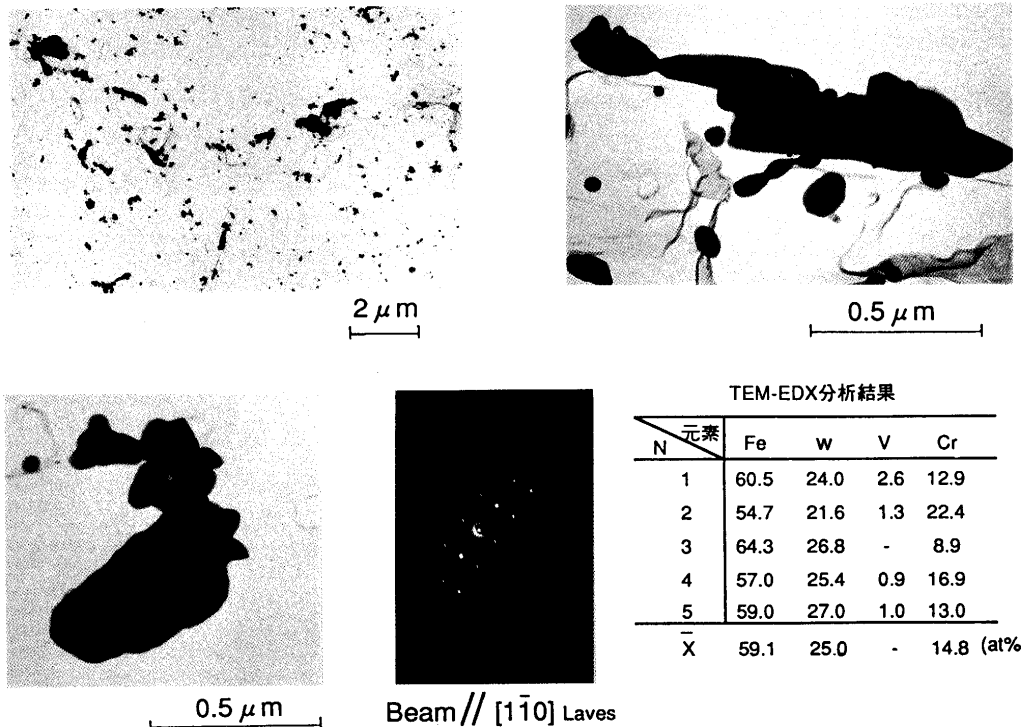


写真 5 8Cr-2W 鋼中の Laves 相 (Fe_2W) の観察例および EDX による分析例

表 4 供試料中に存在する析出物

合金名	析出相	結晶構造	代表的な析出形態および組成など
オーステナイト ステンレス鋼	SUS 317L σ 相	FeCr; Tetragonal, $a_0=8.79$, $c_0=4.57$	σ 相: 大きな粒子 (20~30 μm), $Fe_{0.53}Cr_{0.31}Mo_{0.11}$
	χ 相	FeMoCr; B.C.C., $a_0=8.88$	χ 相: 針状粒子 (2~5 μm) で粒内に析出, $Fe_{0.48}Mo_{0.29}Cr_{0.19}$ 粒界に $Cr_{23}C_6$ が析出
	SUS 310S $M_{23}C_6$	$Cr_{23}C_6$; F.C.C., $a_0=10.6$	板状・角状 (0.1~0.5 μm) で粒界に析出, 少量の χ 相も析出
二相ステンレス鋼	22Cr-6Ni σ 相	FeCr; Tetragonal, $a_0=8.79$, $c_0=4.57$	σ 相: 5~10 μm の粒子で粒界に析出, $Fe_{0.60}Cr_{0.35}Mo_{0.03}$
	Cr_2N	Cr_2N ; Hexagonal, $a_0=4.80$, $c_0=4.45$	Cr_2N : 角状・球状 (0.2~0.4 μm) で粒界・粒内に析出, $(Cr,V)_2(C,N)$
高Crフェライト鋼	9Cr-1Mo Laves 相	Fe_2Mo ; Hexagonal, $a_0=4.73$, $c_0=7.74$	Laves 相: 数 μm の粒子で粒内に析出, $(Fe,Cr)_2Mo$
	$M_{23}C_6$	$Cr_{23}C_6$; F.C.C., $a_0=10.5\sim10.7$	$Cr_{23}C_6$: 棒状 (数 μm) で粒界に析出
	8Cr-2W Laves 相	Fe_2W ; Hexagonal, $a_0=4.727$, $c_0=7.704$	Laves 相: 数 μm の粒子で粒内に析出, $(Fe,Cr)_2W$
	$M_{23}C_6$	$Cr_{23}C_6$; F.C.C., $a_0=10.5\sim10.7$	$Cr_{23}C_6$: 球状・板状 (数 μm) で粒内・粒界に析出

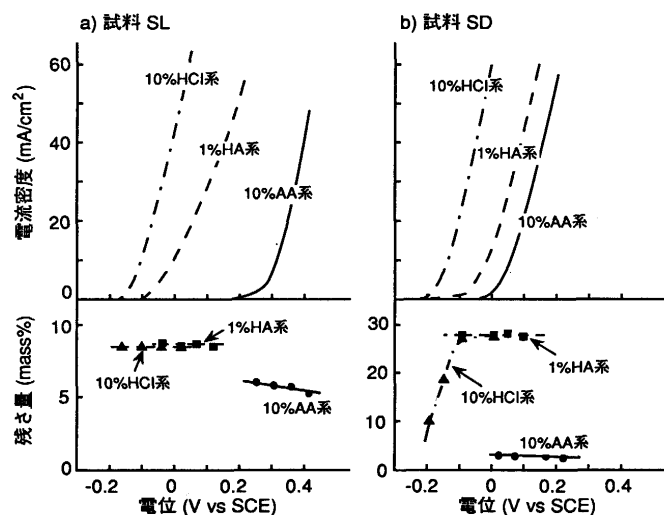


図2 SUS317L (試料SL), 22Cr-6Ni (試料SD) の電位-電流密度曲線と析出物の抽出量におよぼす電解電位の影響

以上の結果から、共同実験では、1%HA系電解液による定電位電解法 (+200mV) を適用し、抽出残さを秤量した。また、1%HA系電解液による抽出残さを10%臭素-メタノール処理 (60°C×60min) し、溶解液を分析することによりσ相の組成を算出した。

共同実験結果の一例を表5に示す。

いずれの試料とも抽出残さは、所内・所間精度ともに良好で、CV値は6%以内であり、σ相は1%HA系電解液による定電位電解法で精度良く抽出できることがわかった。また、10%臭素-メタノール溶解液分析値は、Siを除き、ばらつきは小さく (CV<5%)、σ相組成はSUS317Lで $\text{Fe}_{51.6}\text{Cr}_{30.8}\text{Mo}_{10.6}\text{Ni}_{5.4}\text{Si}_{1.7}$ (at%)、22Cr-6Niで $\text{Fe}_{59.0}\text{Cr}_{32.8}\text{Mo}_{3.9}\text{Ni}_{2.8}\text{Si}_{1.5}$ (at%) と計算された。この値は、TEM-EDXによる分析結果と良く一致した。

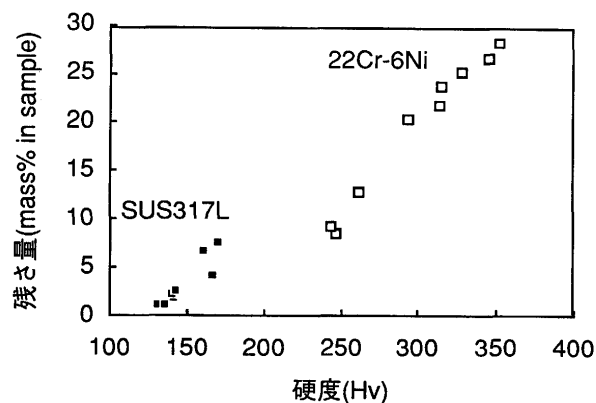


図3 SUS317Lおよび22Cr-6Niの硬度と残さ量の関係

なお、試料のビッカース硬度値は、σ相量が多くなるほど大きくなる結果が得られた (図3)。

3.2.2 ステンレス鋼中の炭化物

析出物の形態調査により、SUS310Sには M_{23}C_6 およびMnSが存在した。

一般にステンレス鋼中の炭化物は非水溶媒系電解液には安定であり、その抽出には、10%AA系電解液が使用²⁾されている。また、超合金中の炭化物については、10%HCl系電解液による抽出例¹⁴⁾がある。そこで本実験では、10%AA系および10%HCl系電解液を用いて試料の電位-電流密度曲線の測定と炭化物の抽出率におよぼす電解電位の影響を調査した。

その結果の一例を図4に示す。

いずれの試料とも電位による抽出残さ量の変化はみられない。また、電解液による差はほとんどない。

そこで、共同実験では、試料を10%AA系 (-50~+200mV) および10%HCl系 (-150~+100mV) 電解液を用いて電解し、抽出残さ中のCr, Fe, NiおよびTiを分析した。

表5 SUS317Lおよび22Cr-6Niの共同実験結果の解析

(n=10)

試料	抽出方法	抽出残さ量 (mass% in sample)		σ相組成 (二次分離溶解液の組成) (mass%)				
				Fe	Cr	Mo	Ni	Si
SUS 317L (試料SL)	1%HA系電解法 (+200mV vs SCE)	$\bar{X}$	6.95	49.19	27.31	17.40	5.39	0.79
		σ_w	0.117	0.169	0.107	0.145	0.072	0.037
		σ_B	0.415	0.415	0.472	0.600	0.243	0.218
		CV	6.0	0.9	1.7	3.4	4.5	27.7
		$\text{Fe}_{51.6}\text{Cr}_{30.8}\text{Mo}_{10.6}\text{Ni}_{5.4}\text{Si}_{1.7}$ (at%)						
22Cr-6Ni (試料SD)	1%HA系電解法 (+200mV vs SCE)	$\bar{X}$	25.46	58.58	30.58	6.72	2.96	0.75
		σ_w	0.200	0.089	0.063	0.050	0.043	0.030
		σ_B	1.330	0.373	0.405	0.149	0.149	0.116
		CV	5.2	0.6	1.3	2.2	5.0	15.5
		$\text{Fe}_{59.0}\text{Cr}_{32.8}\text{Mo}_{3.9}\text{Ni}_{2.8}\text{Si}_{1.5}$ (at%)						

二次分離: 10%臭素-メタノール、60°C×1hr

cv: $\sigma_B \times 100 / \bar{X}$ (%)

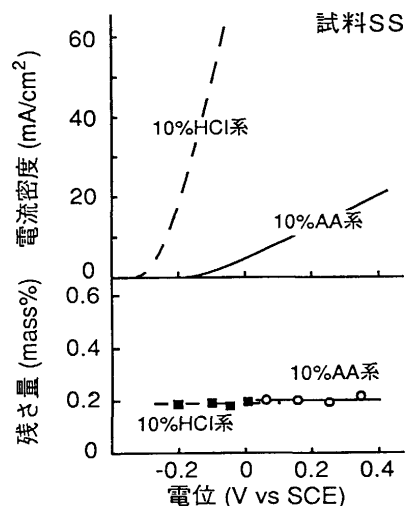


図4 SUS310S(試料SS)の電位-電流密度曲線と析出物の抽出量におよぼす電解電位の影響

実験結果の一例を表6に示す。

SUS310S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(表6)。

以上の実験結果より、SUS310S中のMC、 M_7C_3 、 $M_{23}C_6$ は10%AA系および10%HCl系電解法により抽出できることがわかった。

3・2・3 高Crフェライト鋼中のLaves相

9Cr-1Mo鋼および8Cr-2W鋼には、Laves相と $M_{23}C_6$ が存在する。

9Cr-1Mo鋼および9Cr-2Mo鋼中のLaves相については、10%AA系電解液による抽出例がある¹⁵⁾¹⁶⁾。そこで、本実験では、10%AA系電解液による抽出法を検討した。10%AA系電解液による電位-電流密度曲線と析出物の抽出率に及ぼす電解電位の影響を図5に示す。電位-電流密度曲線は、いずれの試料とも-200mV付近より立ち上がり、電解電位-50~+150mVの範囲では、抽出残さ量に大きな変化はみられない。

一方、自発検討により9Cr-1Mo鋼中のLaves相は、二次電解法あるいは0.5%臭素-メタノール処理(20~25℃×60min)により選択的に溶解し、 $M_{23}C_6$ と分離できることがわかった。そこで、共同実験では試料を10%AA電解液で電解(-100mV)し、残さ中のCr、Fe、Mo、V、Nb、Mn、Si、

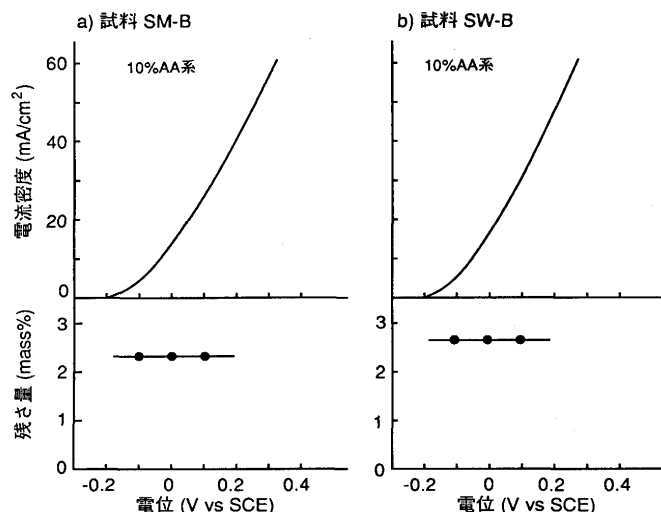


図5 9Cr-1Mo鋼(試料SM-B)および8Cr-2W鋼(試料SW-B)の電位-電流密度曲線と析出物の抽出量におよぼす電解電位の影響

Al(9Cr-1Mo鋼)あるいはCr、Fe、W、Mn、Si、Al(8Cr-2W鋼)を分析した。また、9Cr-1Mo鋼については、Laves相と炭化物の分離を行なうこととし、作業性を考慮して0.5%臭素-メタノール処理法を取り上げた。

共同実験における化合物型元素定量結果(表7)は、化合物型SiおよびAl値を除き所内・所間精度ともに良好であり、Laves相および $M_{23}C_6$ は10%AA系電解法により精度良く分析できることがわかった。時効時間との関係を見ると、9Cr-1Mo鋼では時効時間が長いほど化合物型Cr、FeおよびMo値が増加している。また、8Cr-2W鋼では化合物型FeおよびW値が増加しており、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。

一方、9Cr-1Mo鋼(試料SM-B)の形態別定量結果(表8)についてみると、Laves相析出量は0.50mass%(in sample)、組成は $Fe_{50.7}Cr_{11.0}Mo_{32.4}Si_{5.9}$ (at%)を示した。この値は二次電解法¹⁷⁾によるLaves相量0.57mass%(in sample)、および組成 $Fe_{50.5}Cr_{18.0}Mo_{31.5}$ (at%)(Siは未分析)とほぼ一致した。

なお、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。

表6 SUS310Sの共同実験結果の解析

(n=10, mass% in sample)

試料	抽出方法	元素	Cr	Fe	Ni	Ti
SUS 310S (試料SS)	10%AA系電解法 (-50mV vs SCE)	$\bar{X}$	0.196	0.031	0.001	0.004
		σ_w	0.0147	0.0036	0.0021	0.0007
		σ_B	0.0021	0.0079	0.0024	0.0005
		CV	1.1	25.7	25.3	13.2
	10%HCl系電解法 (-150mV vs SCE)	$\bar{X}$	0.186	0.027	0.009	0.004
		σ_w	0.0089	0.0030	0.0014	0.0006
		σ_B	0.0148	0.0056	0.0021	0.0005
		CV	8.0	21.0	25.4	13.0

CV: $\sigma_B \times 100 / \bar{X}$ (%)

表7 9Cr-1Mo鋼および8Cr-2W鋼の共同実験結果

(n=10, mass% in sample)

試 料		抽出方法	元素	Cr	Fe	Mo	W	V	Nb	Mn	Si	Al
9Cr-1Mo鋼	試料SM-A	10%AA系電解法 (-100mV vs SCE)	$\bar{X}$	0.866	0.439	0.218	—	0.112	0.064	0.019	0.007	0.013
			σ_w	0.0031	0.0066	0.0020	—	0.0007	0.0014	0.0003	0.0025	0.0016
			σ_B	0.0428	0.0248	0.0257	—	0.0060	0.0079	0.0012	0.0038	0.0033
			CV	4.8	5.6	11.8	—	5.4	12.5	6.2	56.2	25.5
	試料SM-B	10%AA系電解法 (-100mV vs SCE)	$\bar{X}$	0.934	0.521	0.355	—	0.095	0.063	0.023	0.017	0.025
			σ_w	0.0084	0.0054	0.0042	—	0.0017	0.0017	0.0004	0.0016	0.0009
			σ_B	0.0539	0.0267	0.0435	—	0.0056	0.0075	0.0013	0.0054	0.0040
			CV	5.8	5.1	12.3	—	5.9	11.8	5.8	31.4	15.9
8Cr-2W鋼	試料SW-C	10%AA系電解法 (-100mV vs SCE)	$\bar{X}$	1.072	0.555	—	0.629	0.018	—	0.022	0.008	0.005
			σ_w	0.0180	0.0109	—	0.0107	0.0006	—	0.0004	0.0024	0.0012
			σ_B	0.0542	0.0268	—	0.0319	0.0016	—	0.0011	0.0023	0.0031
			CV	5.1	4.8	—	5.1	8.9	—	5.1	28.6	59.6
	試料SW-D	10%AA系電解法 (-100mV vs SCE)	$\bar{X}$	1.081	0.676	—	0.855	0.019	—	0.024	0.011	0.006
			σ_w	0.0171	0.0089	—	0.0138	0.0004	—	0.0005	0.0020	0.0019
			σ_B	0.0477	0.0275	—	0.0466	0.0014	—	0.0010	0.0038	0.0030
			CV	4.4	4.1	—	5.5	7.4	—	4.2	35.9	52.7

CV: $\sigma_B \times 100 / \bar{X} (\%)$

表8 9Cr-1Mo鋼中のLaves相分析結果

(n=10)

試料	抽出方法 (一次分離)	Laves相量 (mass% in sample)		Laves相組成 (二次分離溶解液の組成) (mass%)				
				Fe	Cr	Mo	V	Si
9Cr-1Mo鋼 (試料SM-B)	10%AA系電解法 (-100mV vs SCE)	$\bar{X}$	0.50	41.75	8.67	45.00	1.63	2.58
		σ_w	0.010	0.6577	0.395	1.012	0.186	0.207
		σ_B	0.080	1.054	1.63	3.366	0.608	1.43
		CV	16	2.5	18.8	7.5	37.3	55.4
				Fe _{50.7} Cr _{11.0} Mo _{32.4} Si _{5.9} (at%)				

二次分離: 0.5%臭素-メタノール、20~25℃×60min

CV: $\sigma_B \times 100 / \bar{X} (\%)$

4. まとめ

以上の共同実験結果よりステンレス鋼および高Crフェライト鋼中析出物の抽出分離定量法(推奨法)をまとめ、表9に示した。結果を要約すると以下のとおりである。

(1) ステンレス鋼中のTCP相(σ 相, χ 相)は、1%HA系電解法により抽出できる。このうち σ 相は10%臭素-メタノール溶液に溶解するので、電解抽出残さを10%臭素-メタノール溶液に浸漬処理し、溶解液を分析すれば、 σ 相組成が求められる。

ール溶液に溶解するので、電解抽出残さを10%臭素-メタノール溶液に浸漬処理し、溶解液を分析すれば、 σ 相組成が求められる。

(2) ステンレス鋼中の炭化物は、1%HCl系あるいは10%AA系電解法により抽出できる。

(3) 高Crフェライト鋼中のTCP相(Laves相)と炭化物は、10%AA系電解法により抽出できる。Laves相は、0.5%

表9 高合金・超合金中析出物の抽出分離法および形態別分離法

合金名		析出相	抽出分離法(一次分離)		形態別分離法(二次分離)		
			金属間化合物	炭化物	処理方法	可溶析出物	難溶析出物
オーステナイト系 ステンレス鋼	SUS 317L	$\sigma, \chi, M_{23}C_6$	1%HA系電解法 (+200mV vs SCE)	—	10%臭素-メタノール 60℃×60min	σ	$M_{23}C_6$ χ
	SUS 310S	$M_{23}C_6$	—	10%AA系電解法 (-50mV vs SCE)	—	—	—
二相ステンレス鋼	22Cr-6Ni	σ, Cr_2N	1%HA系電解法 (+200mV vs SCE)*	—	10%臭素-メタノール 60℃×60min	σ	Cr_2N
高Crフェライト鋼	9Cr-1Mo鋼	Laves, $M_{23}C_6$	10%AA系電解法 (-100mV vs SCE)	10%AA系電解法 (-100mV vs SCE)	0.5%臭素-メタノール 20~25℃×60min	Laves	$M_{23}C_6$
	8Cr-2W鋼	Laves, $M_{23}C_6$	10%AA系電解法 (-100mV vs SCE)	10%AA系電解法 (-100mV vs SCE)	—	—	—

分離操作: 試料 → 電解抽出 → ろ過 → 残さ → 臭素-メタノール浸漬処理 → ろ過 → 残さ (炭化物) / ろ液 (金属間化合物(TCP相))

*: 電解後、超音波のみで残さが剥離しない場合には、金属製ブラシを用いて剥離する。

臭素-メタノール溶液に溶解するので、電解抽出残さを0.5%臭素-メタノール溶液に浸漬処理し、溶解液を分析すれば、Laves相組成が求められる。

5. 結言

析出物分析小委員会における第1期活動(1988.1~1991.12)のうち、ステンレス鋼および高Crフェライト鋼についての共同研究成果をまとめ、第1報として報告した。本報告では、各種抽出法の問題点と適用範囲を明らかにし、小委員会としての推奨法を提唱した。金属間化合物は、結晶構造が同一でもマトリックスにより組成が異なるため化学的・電気化学的性質が大きく異なり、推奨法には精度上の曖昧さが残されているが、抽出分離定量技術の現状を鑑みて、ほぼ満足できる成果がえられたものと考えている。

小委員会メンバー

委員長 松村泰治(川崎製鉄㈱ 現:川鉄テクノリサーチ㈱)
 直属幹事 船橋佳子(川崎製鉄㈱分析・物性研究センター)
 委員 広川吉之助・石黒三岐雄(東北大学金属材料研究所)
 黒澤文夫・薦田光徳(新日本製鉄㈱先端技術研究所)
 日野谷重晴(住友金属工業㈱鉄鋼技術研究所)
 遠藤 丈(住友金属工業㈱鉄鋼技術研究所 現:住友金属テクノロジー㈱)
 河村恒夫・間嶋エミ子(㈱コベルコ科研)
 千野 淳(NKK京浜製鉄所)
 九津見啓之(NKK基盤技術研究所)
 成田正尚・儀賀義勝(大同特殊鋼㈱研究開発本部)
 田中清之・助信 豊(日新製鋼㈱鉄鋼研究所)
 和田俊雄・森本 求・余語英俊(愛知製鋼㈱知多工場)
 小沢幸男・石井 実(㈱日本製鋼所鉄鋼研究所)

文 献

- 1) 前川静弥:鉄と鋼, 55(1969), p.381
- 2) ㈱神戸製鋼所(私信) 1977年5月
- 3) 成田貴一:鉄と鋼, 73(1987), p.67
- 4) ㈱神戸製鋼所, ㈱コベルコ科研(私信) 1987年1月
- 5) 成田貴一, 宮本 醇:日本鉄鋼業における分析技術(日本鉄鋼協会編), (1982), p.425
- 6) ㈱神戸製鋼所, ㈱コベルコ科研(私信) 1987年1月
- 7) 松村泰治:材料とプロセス, 4(1991), p.391
- 8) 松村泰治, 船橋佳子:鉄と鋼, 77(1991), p.1771
- 9) 川崎製鉄㈱(私信) 1991年12月
- 10) 黒澤文夫, 田口 勇, 松本龍太郎:日本金属学会誌, 45(1981), p.55
- 11) 千野 淳, 井樋田睦, 岩田英夫, 高橋隆昌:鉄と鋼, 69(1983), S1047
- 12) 千野 淳, 井樋田睦, 岩田英夫:鉄と鋼, 75(1989), p.1936
- 13) J. Barcik:Metall, Trans. A, 14(1983), p.635
- 14) M. J. Donachie, Jr. and O. H. Kriege:J. Materials, 7(1972), p.269
- 15) 細井祐三, 和出 昇, 國光誠司, 瓜田龍実:鉄と鋼, 76(1990), p.1116
- 16) 九津見啓之, 千野 淳, 石橋耀一:材料とプロセス, 4(1991), p.1441
- 17) 船橋佳子, 松村泰治:材料とプロセス, 4(1991), p.383