

高合金・超合金中析出物の抽出分離定量法 (第二報)

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 (II)

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 ; Ni base super alloys ; Fe-Cr-Ni type alloys ; intermetallic compounds ; γ' phase ; γ'' phase ; δ phase ; Laves phase ; carbides ; potentiostatic electrolysis ; extraction.

1. 緒言

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(第1期)では、昭和63年1月から平成3年12月までの間に「高合金・超合金中析出物の分析法に関する共同研究」を実施した。実験には、ステンレス鋼(SUS317L, SUS310S, 22Cr-6Ni), 高Crフェライト鋼(9Cr-1Mo, 8Cr-2W), Ni基超合金(IN 100, NCF 80A, Inconel 718, Inconel 625, Inconel 600)およびFe-Cr-Ni系合金(Incoloy 800, A286)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。平成3年7月までの間に計6回の共同実験を重ね¹⁾²⁾、高合金・超合金中の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³⁾。

上記共同研究のうちステンレス鋼および高Crフェライト鋼に関する活動概要と成果は既に報告⁴⁾した。

本稿では、前報に引き続き、Ni基超合金およびFe-Cr-Ni系合金についてまとめたので報告する。

2. 実験内容

2・1 実験試料

用いた試料のうちNi基超合金は、IN 100, NCF 80A, Inconel 718, Inconel 625およびInconel 600で、Fe-Cr-Ni系合金は、Incoloy 800およびA286である。試料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。Inconel 600, Incoloy 800は真空溶解材、IN 100, NCF 80A, Inconel 625, Inconel 718およびA286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15 cm²以下に統一した。

2・2 実験方法

2・1で調製した試料について、析出物の形態を調査した。また、各種電解液を用い、析出物の抽出分離方法および形態別定量方法を検討した。実験方法に関する詳細は前報⁴⁾にて詳述したので、本報では省略する。

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
Ni基超合金	IN 100	0.17	—	—	—	—	5.51	Bal.	10.21	3.09	—	4.73	0.99	15.62	0.047	—	—	—	—	0.018 Zr/0.066
	NCF 80A	0.09	0.09	0.02	—	—	1.44	Bal.	19.91	<0.01	—	2.51	—	<0.01	0.27	<0.01	—	—	—	—
	Inconel 718	0.049	0.10	0.14	0.0004	0.0005	0.46	Bal.	18.91	3.00	5.01	1.10	—	—	19.12	0.009	—	0.003	—	—
	Inconel 625	0.009	0.31	0.10	0.005	0.005	0.15	Bal.	21.76	8.76	3.52	0.27	—	—	5.1	—	—	—	—	—
	Inconel 600	0.049	0.39	0.32	0.001	0.001	0.13	Bal.	15.86	<0.01	—	0.014	<0.01	0.01	10.11	0.052	—	—	—	Mg/0.013
Fe-Cr-Ni系合金	Incoloy 800	0.051	0.44	0.97	0.001	0.002	0.53	32.5	20.78	<0.01	—	0.42	<0.01	0.41	43.42	0.21	—	—	—	Mg/<0.001
	A286	0.051	0.44	1.13	0.010	0.012	0.20	24.7	14.24	1.31	—	1.96	0.34	—	Bal.	—	—	0.001	0.001	0.008 Zr/0.001

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 2 試料の熱処理条件

合金名		記号	熱処理条件	提供事業所
Ni基超合金	NCF 80A	N	1100℃×8h, WQ→750℃×100h, AC	大同特研
	IN 100	IN	1000℃×2h, AC→750℃×100h, AC	コベルコ
	Inconel 718	I718-A	1100℃×4h, OQ→980℃×4h, OQ	コベルコ
		I718-B	” →930℃×12h, OQ	
		I718-C	” →720℃×8h →620℃×16h, AC	
		I718-D	” →980℃×4h →720℃×8h, FC	
Inconel 625	I-625	1250℃×10h, WQ→850℃×100h, WQ	新日鉄第一技研	
Inconel 600	I6-1	1250℃×2h, WQ→750℃×10h, WQ	住金鉄鋼研	
	I6-2	” →750℃×10h, WQ		
	I6-3	” →750℃×1000h, WQ		
Fe-Cr-Ni系合金	Incoloy 800	IL8-1	1250℃×2h, WQ→750℃×10h, WQ	住金鉄鋼研
		IL8-2	” →750℃×100h, WQ	
		IL8-3	” →750℃×1000h, WQ	
	A 286	A2A A2B	1000℃×2h, AC→750℃×100h, AC ” →740℃×16h, AC	コベルコ

表 3 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
Ni基超合金	IN 100	γ' 相 MC $M_{23}C_6$ $Ni_3(Al, Ti)$; F.C.C., $a_0=3.60$ (Ti, Mo)C; F.C.C., $a_0=4.30$ $Cr_{23}C_6$; F.C.C., $a_0=10.50$	γ' 相: サイコロ状(数 μm)で粒内に析出 MC: 角状・球状(数 μm)で粒内・粒界に析出 $Cr_{23}C_6$: 膜状、列状で粒界に析出
	NCF 80A	γ' 相 MC $M_{23}C_6$ $Ni_3(Al, Ti)$; F.C.C., $a_0=3.564$ TiC; F.C.C., $a_0=4.32$ $Cr_{23}C_6$; F.C.C., $a_0=10.63$	γ' 相: 数10~数100Åの粒子で粒内に析出, $Ni_{2.67}Cr_{0.48}Al_{0.39}Ti_{0.46}$ TiC: 角状(3~5 μm)で粒内、粒界に析出 $Cr_{23}C_6$: 角状・板状で粒界に析出
	Inconel 718	γ' 相 γ'' 相 δ 相 Laves相 MC $Ni_3(Nb, Al)$; F.C.C., $a_0=3.690$ $Ni_3(Nb, Al)$; B.C.T., $a_0=3.61, c_0=7.36$ Ni_3Nb ; Ortho., $a_0=5.11, b_0=4.25, c_0=4.56$ Ni_2Nb ; Hexagonal, $a_0=4.83, c_0=7.87$ NbC; F.C.C., $a_0=4.43$	γ' 相: 極微細粒子(数10Å), $Ni_3(Nb, Al, Ti)$ γ'' 相: 微細粒子(数100Å), $Ni_3(Nb, Al, Ti)$ δ 相: 針状粒子(数 μm), $Ni_3(Nb, Al, Ti)$ Ni_2Nb : 共晶状・板状で粒内・粒界に析出, $(Ni, Cr)_2(Nb, Mo)$ MC: 角状・塊状で粒内・粒界に析出
	Inconel 625	Laves相 δ 相 M_6C $Ni_2(Nb, Mo)$; Hexagonal, $a_0=4.75, c_0=15.56$ Ni_3Nb ; Ortho., $a_0=5.11, b_0=4.25, c_0=4.56$ (Ni, Cr, Mo) $_6C$; F.C.C., $a_0=10.63$	Laves相: 網の目状・共晶状で粒界・粒内に析出 δ 相: 針状・板状で粒内に析出 M_6C : 針状で粒内に析出, その他はTi(C, N)
	Inconel 600	M_7C_3 $M_{23}C_6$ Cr_7C_3 ; Pseudo-Hexagonal, $a_0=13.98, c_0=4.506$ $Cr_{23}C_6$; F.C.C., $a_0=10.6$	Cr_7C_3 : 針状(0.1~1 μm) $Cr_{23}C_6$: 角状・板状(0.1~1 μm)
Fe-Cr-Ni系合金	Incoloy 800	$M_{23}C_6$ TiC TiN $Cr_{23}C_6$; F.C.C., $a_0=10.6$ TiC; F.C.C., $a_0=4.32$ TiN; F.C.C., $a_0=4.24$	$Cr_{23}C_6$: 板状・角状(~0.2 μm)で粒界・粒内に析出 TiC: 角状・球状(0.1~0.2 μm)で粒界・粒内に析出 TiN: " "
	A286	γ' 相 MC $Ni_3(Al, Ti)$; F.C.C., $a_0=3.56$ TiC; F.C.C., $a_0=4.32$	γ' 相: 球状粒子(数10~数100Å)で粒内に析出, $Ni_3(Ti, Al)$ MC: 球状・塊状(数 μm)で粒界に析出

抽出レプリカ(SPEED法, 10%AA系電解液)

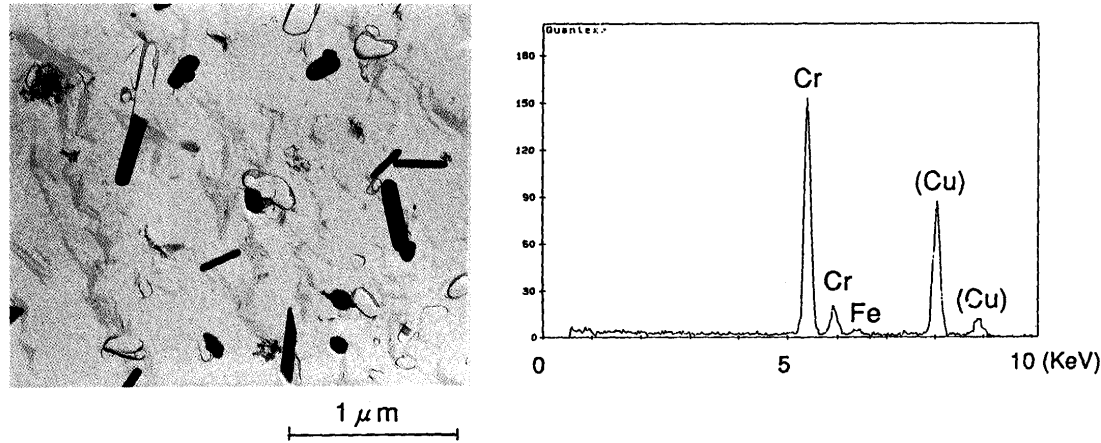
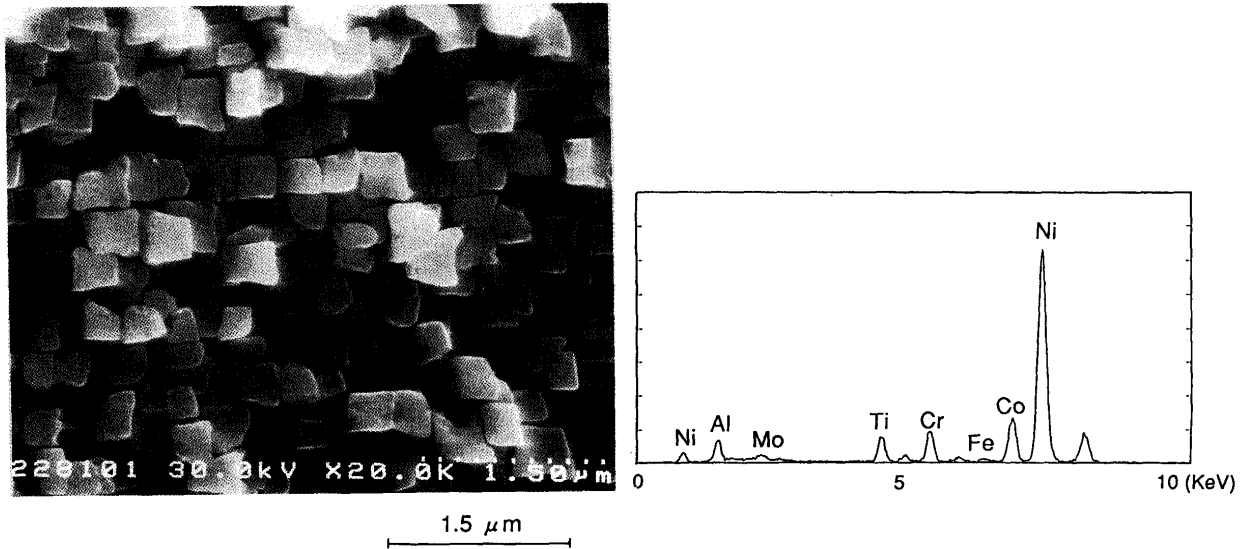


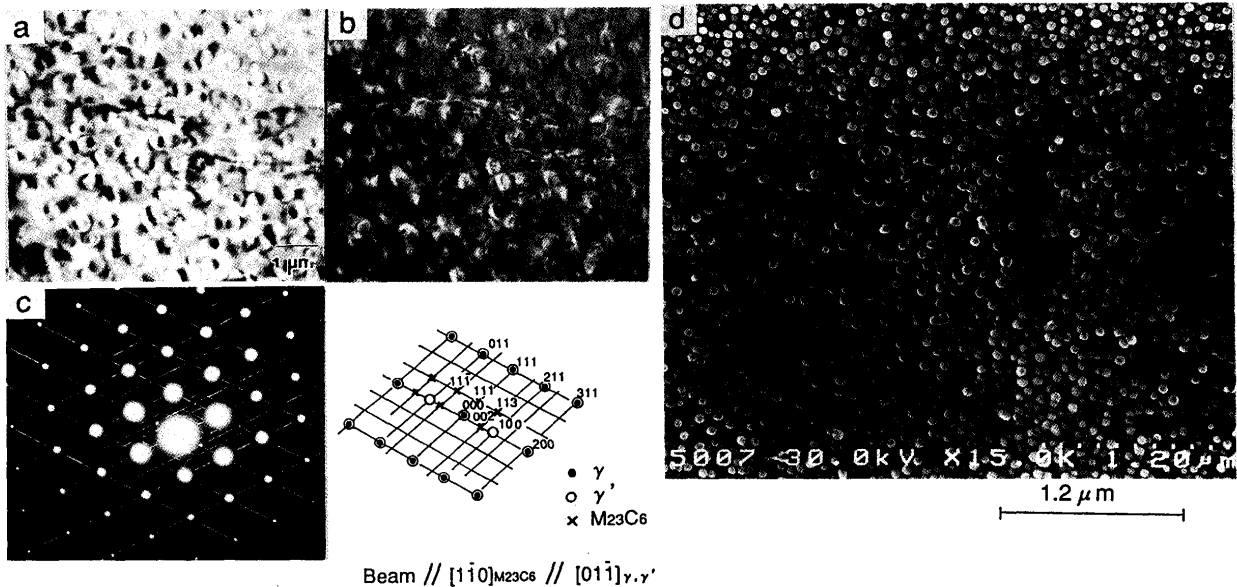
写真 1 Inconel 600中の炭化物の観察例およびEDXスペクトル (針状は $Cr_{23}C_6$, M_7C_3 , 球状は $Cr_{23}C_6$)

SPEED法(3%硝酸系電解液)

写真2 IN 100中の γ' 相のSPEED法による観察例およびEDXスペクトル

薄膜法

抽出レプリカ(SPEED法,3%硝酸系電解液)

写真3 NCF 80A中の微細 γ' 相の観察および同定例

a: 明視野, b: 暗視野, c: 電子回折パターン, d: SPEED法による観察例

3. 共同実験結果

3・1 共同実験試料中の析出物

前記のようにして調製した試料中には、Ni基超合金、Fe-Cr-Ni系合金で確認される代表的なGCP[†]タイプ金属間化合物(γ' 相, γ'' 相), TCP^{†2}タイプ金属間化合物(σ 相, Laves相, δ 相), 炭化物, 窒化物などが析出している(表3)。

[†] Geometrically Close Packed; fccやhcpの最密構造をもとした規則構造で、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。

^{†2} 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。

これら析出物の代表的な電子顕微鏡像を写真1～7に示す。

3・2 析出物の抽出分離定量

3・2・1 Ni基超合金中の γ' 相, γ'' 相, Laves相, δ 相

表3にまとめたように、NCF 80AおよびIN 100中には γ' 相, MC, $M_{23}C_6$ が存在した。4水準の熱処理を施したInconel 718には、 γ' 相, γ'' 相, Laves相, δ 相と考えられる析出物とMCが析出していた。また、Inconel 625には、Laves相, δ 相および M_6C が存在した。

そこで、NCF 80AおよびIN 100については、微細な γ' 相の抽出分離と炭化物との分別定量を目的に、Inconel 718についてはGCP相とTCP相との分別定量を目的に、また、Inconel 625については、Laves相および δ 相の抽出分離を目的に実験した。

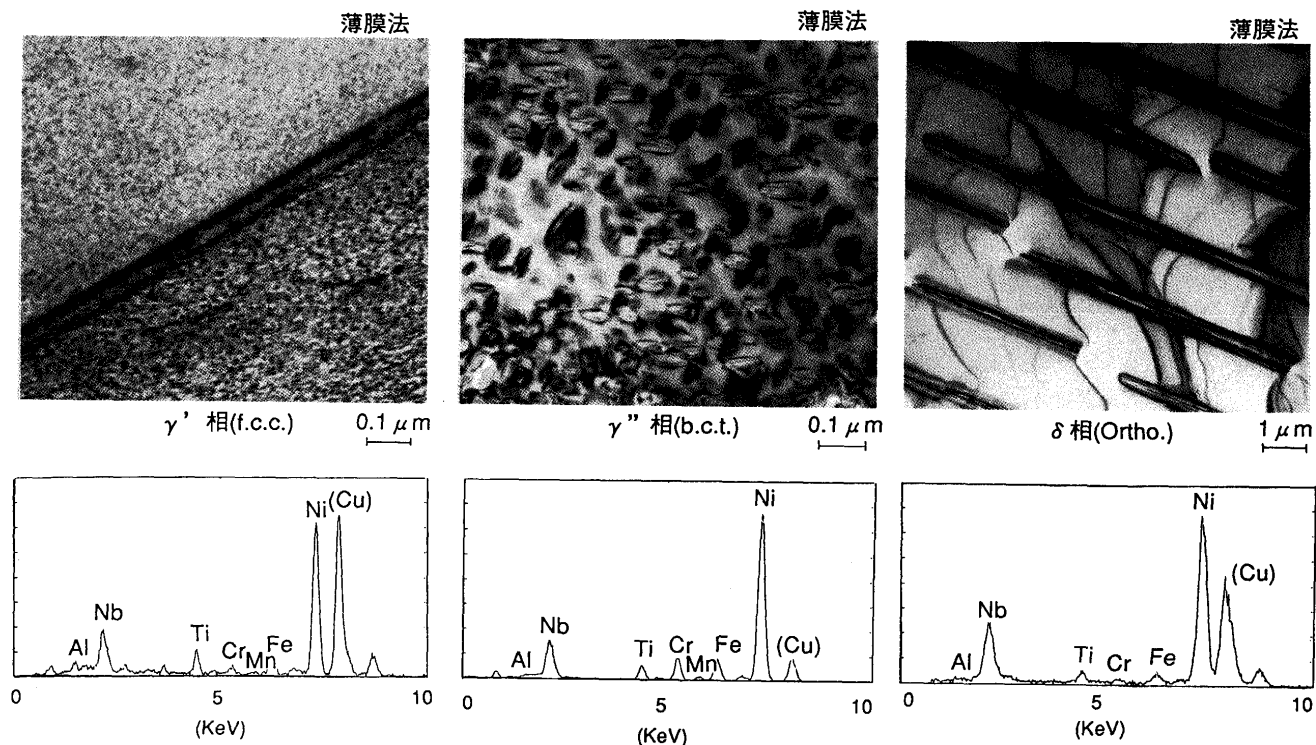


写真4 Inconel 718中の γ' 相 $\{\text{Ni}_3(\text{Nb}, \text{Ti}, \text{Al})\}$, γ'' 相 $\{\text{Ni}_3(\text{Nb}, \text{Ti}, \text{Al})\}$, δ 相 $\{\text{Ni}_3(\text{Nb}, \text{Ti})\}$ の観察例およびEDXスペクトル

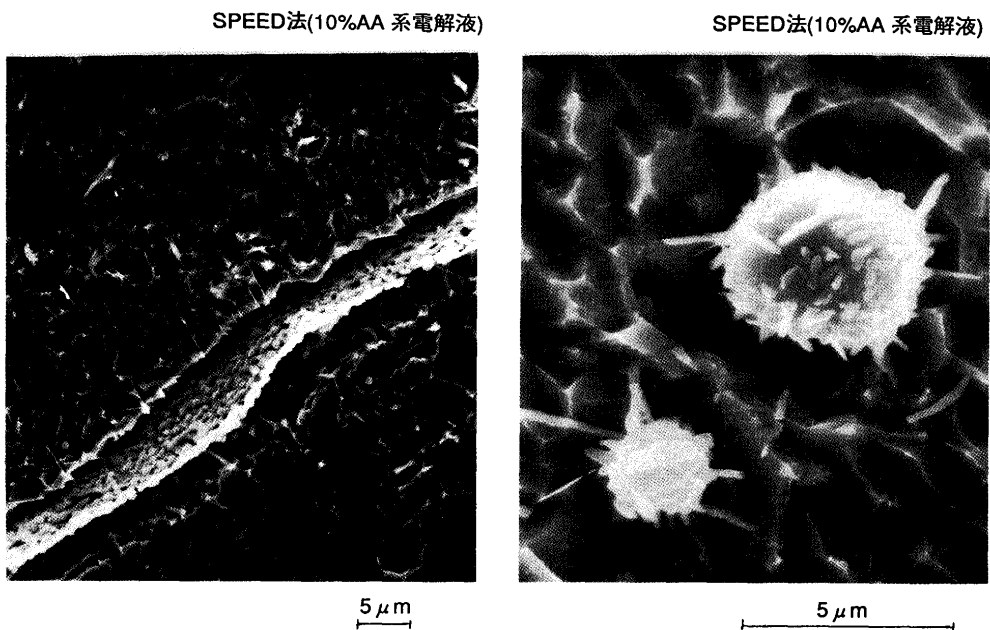


写真5 Inconel 625中の代表的な析出相の観察例
左：粒界析出したLaves相, 右：MC炭化物表面に析出した炭化物

(1) NCF 80AおよびIN 100中の γ' 相

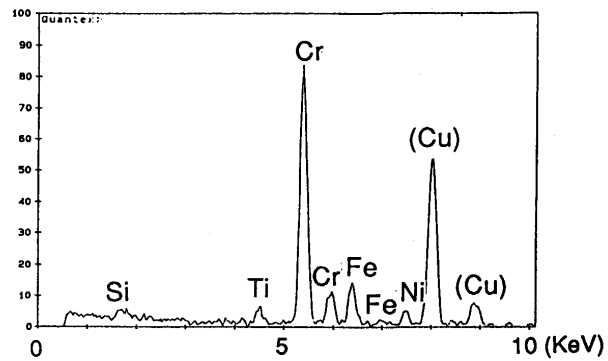
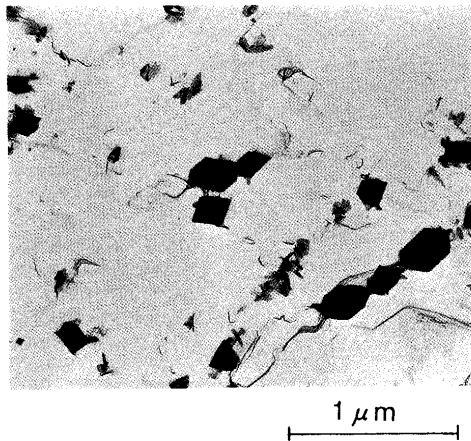
Ni基超合金中の γ' 相が抽出できる電解液の条件としては、使用電解液における試料の静止電位が、+800mV (vs SCE, 以下省略) 以上であること、解離する塩素イオンや臭素イオンを含んでいないことが挙げられ、酸化性ないし非酸化性電解液が共通して用いられる^{5)~8)}。

そこで、予備実験では、10%りん酸系⁵⁾、1%酒石酸系⁶⁾

および3%硝酸系⁸⁾電解液を取り上げ、各電解液中での電位-電流密度曲線の測定と γ' 相の抽出率におよぼす電解電位の影響について調査した。また、塩素イオンの影響を明らかにするため電解液にTMACを用いる10%AA系電解液についても実験した。

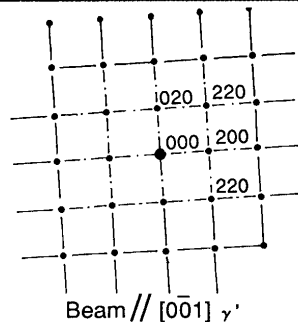
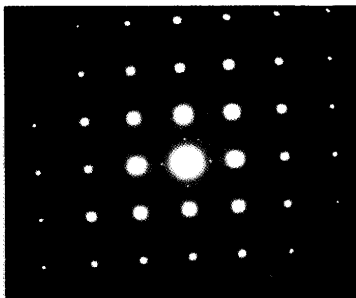
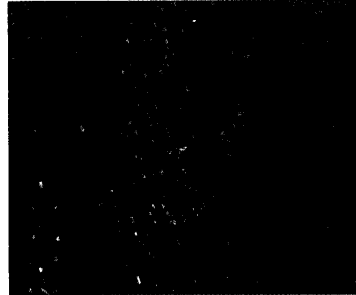
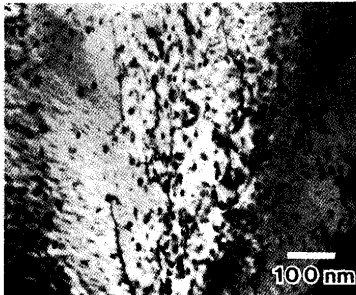
NCF 80AおよびIN 100についての結果の一例を図1に示す。いずれの試料とも静止電位は10%AA系で+200mV付近、

抽出レプリカ(SPEED法,10%AA系電解液)

写真6 Incoloy 800中の炭化物の観察例およびEDXスペクトル(角状の大きな析出相は Cr_{23}C_6)

薄膜法

薄膜法

写真7 A286中の極微細 γ' 相の観察および同定例

左上：明視野，右上：暗視野，左下：電子回折パターン

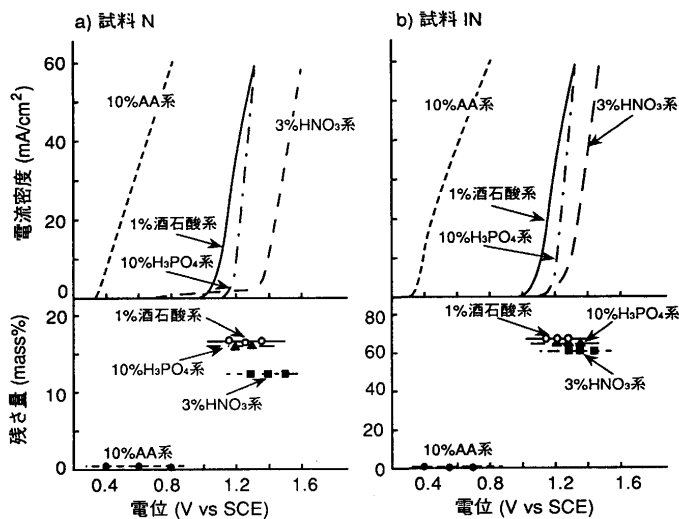


図1 NCF 80A (試料N) およびIN 100 (試料IN) の電位-電流密度曲線と析出物の抽出量におよぼす電解電位の影響

1%酒石酸系, 10%りん酸系および3%硝酸系電解液では+1000mV付近にある。残さの抽出率は, 1%酒石酸系がもっとも高く, 10%りん酸系, 3%硝酸系, 10%AA系電解液(残さ量は極めて少ない)の順に低値を示し, いずれの場合も電位による影響はみられない。また, 3%硝酸系では, 顕著なる過漏れが認められた。

3%硝酸系抽出残さだけがろ過漏れする理由として, メタノール系電解液中では抽出残さが分散しているのに対し, 水溶液系では残さが凝集しやすく, 見かけ上粗大化するためと想定された。そこで, 3%硝酸系抽出残さをろ過・捕集する前に, 1%酒石酸系電解液に浸漬処理する方法を検討した結果, 1%酒石酸系電解液浸漬処理はろ過もれ防止に効果があることがわかった。

また, 残さを $\text{HCl}(1+4)$ 溶液に浸漬処理(60°Cで20min)すると, γ' 相はほぼ完全に分解し, 炭化物は分解せず分離できることがわかった。

以上の結果から、共同実験では供試料中の γ' 相を1%酒石酸系(+1200mV)および3%硝酸系(+1400mV)による定電位電解法で抽出し、抽出残さ量から抽出率を評価した。この場合3%硝酸系電解液では、電解後の試験片に付着した残さを1%酒石酸系電解液に10min浸漬した後、(1)セラフィルター(47mm ϕ , 0.2 μ m)を用いてろ過する方法(改良ろ過法)および(2)残さを電解後の試験片に付着したまま蒸留水の入ったビーカー内で剥離し、ろ過せずに回収する方法(ろ過なし法)を採用した。

また、それぞれの抽出残さをHCl(1+4)溶液に浸漬して、溶解液中の金属成分を定量することにより γ' 相の組成を算出した。HCl(1+4)処理残さについては、金属成分を定量し、10%AA系抽出残さの分析結果と比較した。

共同実験結果の一例を表4および表5に示す。

1%酒石酸系電解法および3%硝酸系電解-改良ろ過法を比較すると、いずれの試料とも抽出残さ量は良く一致した。3%硝酸系抽出-ろ過なし法では、残さ量が他の2方法に比べて低値を示した。抽出残さをHCl(1+4)処理して得られた γ' 相の組成(二次分離溶液の組成)は、NCF 80Aで $\text{Ni}_{73.6\sim74.1}\text{Cr}_{3.6\sim4.5}\text{Fe}_{0.2\sim0.3}\text{Al}_{10.0\sim10.4}\text{Ti}_{11.6\sim11.9}$ (at%)、IN 100では $\text{Ni}_{64.7\sim65.1}\text{Cr}_{2.6\sim3.0}\text{Fe}_{0.0\sim0.1}\text{Co}_{8.9\sim9.1}\text{Mo}_{1.0}\text{Al}_{14.1\sim14.7}\text{Ti}_{6.6\sim6.7}\text{V}_{1.1}\text{Zr}_{0.0\sim0.1}$ (at%)を示し、抽出法による差はほとんど認められなかった。

一方、二次分離後の未溶解残さと10%AA系電解抽出残さの定量値を比較すると、二次分離残さでは化合物型Cr値および化合物型Ti値が低値を示した。10%AA系で抽出される析出物はいずれの試料においても M_7C_3 、 M_{23}C_6 およびMC型

炭化物であり、それ以外の析出物はほとんど認められないことから、炭化物(M_7C_3 、 M_{23}C_6 およびMC)は、上記HCl(1+4)処理により一部溶解するものと考えられる。しかし、炭化物析出量はわずかなので、HCl(1+4)による溶解量は極めてわずかであり、その影響は少ないことがわかった。

以上の結果より、NCF 80AおよびIN 100中の γ' 相の抽出分離には、1%酒石酸系電解法もしくはろ過法を改良した3%硝酸系電解法(残さを電解後の試験片に付着したまま1%酒石酸系電解液に浸漬した後、セラフィルターを用いてろ過する方法)が適用できることがわかった。また、これらの電解残さをHCl(1+4)溶液中で、60°C $\times$ 20min加温し、溶液中の金属元素を定量することで γ' 相の組成が求められることがわかった。

(2) Inconel 718中の γ' 相、 γ'' 相、 δ 相、Laves相

NCF 80AおよびIN 100についての実験の結果によれば、Ni基超合金中の金属間化合物は3%硝酸系あるいは1%酒石酸系電解液により抽出できる。しかし、析出物が微細な場合、3%硝酸系電解液では熱処理温度の低い試料はろ過漏れする問題があるため、1%酒石酸系電解液を中心とする抽出分離法を検討した。また、炭化物の抽出を目的として10%AA系電解液についても検討した。

1%酒石酸系および10%AA系電解液による電位-電流密度曲線測定結果と電位による抽出残さ量の変化の一例を図2に示す。1%酒石酸系電解液の場合、残さ抽出量は、試料I718-A、B、D、Cの順に多くなる。残さの抽出量は、試料I718-C、Dでは高電位側で低くなり、試料I718-Bでは大き

表4 NCF 80Aの共同実験結果の解析

抽出方法	抽出残さ量 (mass % in sample)		γ' 相組成 (二次分離溶液の組成) (mass %)				
			Ni	Cr	Fe	Al	Ti
1%酒石酸系電解法 (+1200mV vs SCE) (n=10)	$\bar{X}$	16.69	79.95	4.31	0.28	5.02	10.27
	σ_w	0.553	0.150	0.105	0.022	0.025	0.098
	σ_B	0.787	0.492	0.341	0.102	0.230	0.272
	CV	4.7	0.6	7.9	36.0	4.6	2.7
			$\text{Ni}_{73.6}\text{Cr}_{4.5}\text{Fe}_{0.3}\text{Al}_{10.1}\text{Ti}_{11.6}$ (at%)				
3%硝酸系電解- 改良ろ過法 (+1400mV vs SCE) (n=5)	$\bar{X}$	16.65	80.39	3.54	0.25	5.20	10.62
	σ_w	1.005	0.131	0.068	0.007	0.069	0.071
	σ_B	2.544	0.744	0.304	0.048	0.082	0.424
	CV	15.3	0.9	8.6	19.1	1.57	4.0
			$\text{Ni}_{73.8}\text{Cr}_{3.7}\text{Fe}_{0.2}\text{Al}_{10.4}\text{Ti}_{11.9}$ (at%)				
3%硝酸系電解- ろ過なし法 (+1400mV vs SCE) (n=5)	$\bar{X}$	14.10	80.62	3.47	0.34	5.01	10.57
	σ_w	0.182	0.107	0.119	0.049	0.029	0.045
	σ_B	1.290	0.136	0.254	0.112	0.133	0.115
	CV	9.2	0.4	7.3	33.4	2.7	1.1
			$\text{Ni}_{74.1}\text{Cr}_{3.6}\text{Fe}_{0.3}\text{Al}_{10.0}\text{Ti}_{11.9}$ (at%)				

二次分離: HCl(1+4), 60°C $\times$ 20min
CV: $\sigma_B \times 100 / \bar{X}$ (%)

表5 IN 100の共同実験結果の解析

抽出方法	抽出残さ量 (mass % in sample)		γ' 相組成 (二次分離溶解液の組成)								(mass %)	
			Ni	Cr	Fe	Co	Mo	Al	Ti	V	Zr	
1%酒石酸系電解法 (+1200mV vs SCE) (n=10)	$\bar{X}$	63.28	71.06	2.93	0.05	9.81	1.78	7.31	5.95	1.07	0.08	
	σ_w	0.556	0.205	0.033	0.022	0.052	0.015	0.047	0.052	0.011	0.004	
	σ_B	5.157	0.404	0.050	0.024	0.248	0.049	0.231	0.047	0.035	0.013	
	CV	8.2	0.6	1.7	47.6	2.5	2.8	3.2	0.8	3.3	16.5	
			Ni _{64.7} Cr _{3.0} Fe _{0.1} Co _{8.9} Mo _{1.0} Al _{14.5} Ti _{6.6} V _{1.1} Zr _{0.1} (at%)									
3%硝酸系電解 一改良ろ過法 (+1400mV vs SCE) (n=5)	$\bar{X}$	63.05	71.39	2.54	0.02	9.84	1.74	7.42	5.91	1.07	0.08	
	σ_w	1.494	0.154	0.017	0.000	0.047	0.013	0.039	0.049	0.008	0.000	
	σ_B	3.102	0.365	0.057	0.011	0.294	0.019	0.213	0.125	0.044	0.004	
	CV	4.9	0.51	2.2	47.5	3.0	1.1	2.9	2.1	4.1	5.6	
			Ni _{65.0} Cr _{2.6} Fe _{0.0} Co _{8.9} Mo _{1.0} Al _{14.7} Ti _{6.6} V _{1.1} Zr _{0.1} (at%)									
3%硝酸系電解 一ろ過なし法 (+1400mV vs SCE) (n=5)	$\bar{X}$	57.72	71.26	2.65	0.06	10.00	1.74	7.11	6.04	1.03	0.07	
	σ_w	0.595	0.132	0.034	0.008	0.029	0.015	0.055	0.037	0.010	0.004	
	σ_B	14.91	0.436	0.113	0.038	0.165	0.040	0.322	0.125	0.010	0.041	
	CV	25.8	0.61	4.3	61.2	1.6	2.3	4.5	2.1	1.1	62.4	
			Ni _{65.1} Cr _{2.7} Fe _{0.1} Co _{9.1} Mo _{1.0} Al _{14.1} Ti _{6.7} V _{1.1} Zr _{0.0} (at%)									

二次分離: HCl(1+4), 60°C×20min

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

くばらついた。

抽出残さを解析した結果, 1%酒石酸系では, MC, γ' 相, γ'' 相, δ 相, Laves相が抽出されること, また, 10%AA系では, MC, Laves相とともに一部の δ 相も抽出されることがわかった。また, GCP相とTCP相との分別を目的として, 1%酒石酸系電解抽出残さをHCl(1+4)・20%酒石酸浸漬処理した結果, 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がわかった。

そこで, 共同実験では, 試料中のMC, γ' 相, γ'' 相, δ 相およびLaves相を1%酒石酸系電解法(+1200mV)で抽出し, 残さをHCl(1+4)・20%酒石酸溶液に浸漬処理

(60°Cで20min) し, 溶解液および残さ中の金属成分を定量した。試料I718-CおよびI718-Dについての定量結果の一例を表6に示す。HCl(1+4)・20%酒石酸浸漬処理による溶解液分析値は, 化合物型Crを除きCV値($\sigma_B \times 100 / \bar{X}$)で4~8%を示し, まずまズ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, 解析した結果, 1%酒石酸系電解抽出-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' 相が少ない試料I718-Cでは($Ni_{0.96}Cr_{0.04}$)₃($Nb_{0.49}Ti_{0.28}Al_{0.17}Fe_{0.07}$)となり, γ' 相量の多い試料I718-Dでは, ($Ni_{0.92}Cr_{0.05}Mo_{0.01}Fe_{0.02}$)₃($Nb_{0.57}Ti_{0.28}Al_{0.15}$)となった。この値は, 各試料のTEMによる微細析出物分析結果と良く一致してお

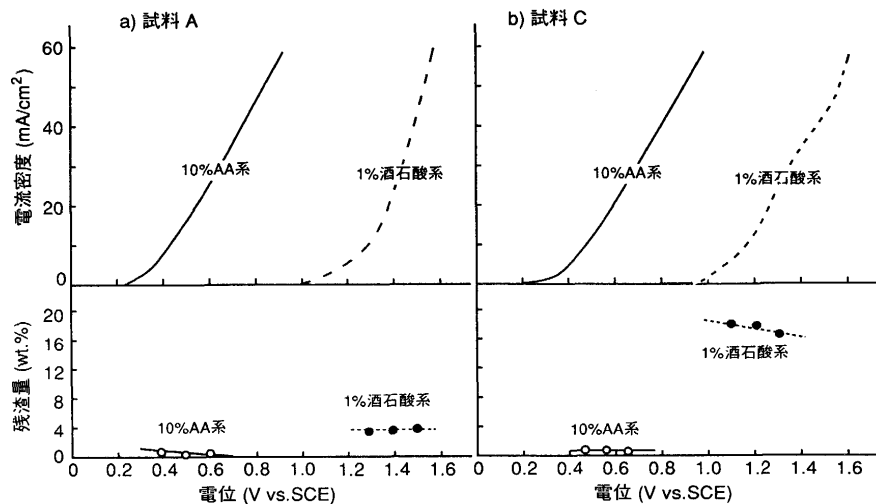


図2 Inconel 718 (試料A, C) の電位-電流曲線と析出物の抽出率におよぼす電解電位の影響

表6 Inconel 718の共同実験結果の解析 (n=10, mass% in sample)

試料記号	二次分離-溶解液の組成 (γ'相+γ''相)								二次分離-残さの組成						
	元素	Cr	Ni	Mo	Nb	Ti	Al	Fe	Cr	Ni	Mo	Nb	Ti	Al	Fe
I718-C	$\bar{X}$	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
	σ_w	0.0142	0.2207	0.0036	0.0660	0.0090	0.0029	0.0054	0.031	0.0866	0.0038	0.0457	0.078	0.0013	0.0039
	σ_B	0.0580	0.3289	0.0098	0.1065	0.0467	0.0114	0.0138	0.0101	0.1193	0.0063	0.0729	0.0106	0.0033	0.0078
	CV	19.3	3.7	7.8	4.3	6.5	5.0	6.9	12.5	6.8	6.5	6.1	7.4	41.0	8.2
I718-D	$\bar{X}$	0.387	7.596	0.144	2.787	0.693	0.213	0.170	0.059	0.234	0.049	0.554	0.053	0.007	0.056
	σ_w	0.0144	0.1026	0.0035	0.0390	0.0063	0.0037	0.0111	0.0066	0.0260	0.0047	0.0446	0.0084	0.0019	0.0048
	σ_B	0.0296	0.3512	0.0112	0.1063	0.0444	0.0119	0.0139	0.0123	0.0684	0.0068	0.0697	0.0072	0.0047	0.0126
	CV	7.7	4.6	7.7	3.8	6.4	5.6	8.1	20.8	29.2	13.67	12.6	13.7	68.5	22.7

抽出方法(一次分離)：1%酒石酸系電解法(+1200mV vs SCE)
二次分離：HCl(1+4)-20%酒石酸液水溶液, 60°C×20min
CV： $\sigma_B \times 100 / \bar{X}$ (%)

り、1%酒石酸系電解抽出-HCl(1+4)・20%酒石酸浸漬処理によりGCP相がほぼ選択的に溶解したことを示している。

一方、試料I718-AおよびI718-Bについてみると、HCl(1+4)・20%酒石酸浸漬処理による溶解液および残さの分析値は大きくばらついた。これらの試料の抽出残さ量は少なく、また、析出物は大部分がδ相とMC型炭化物であることを考慮すると、この処理によりδ相と炭化物の分別はできないものと考えられる。

表7には、GCP相量と試料のビッカース硬度値を示した。GCP相量が増大すると、ビッカース硬度値も大きくなることがわかる。試料I718-Dでは、試料I718-CよりGCP相量が少ないにもかかわらず高いビッカース硬度値を示したが、これは、試料I718-D中の析出物が試料I718-Cに比べて極めて微細なため(写真4)と考えられる。

(3) Inconel 625中のLaves相およびδ相

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、また、δ相の抽出には3%硝酸系電解液が使用できた(図3)。なお、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、共同実験では、10%AA系(+200mV)および3%硝酸系電解液(+1000mV)を用いて電解し、抽出残さ

のNi, Cr, Mo, Nb, Fe, TiおよびAlを分析した。

共同実験結果をみると、10%AA系電解法および3%硝酸系電解法ともに化合物型元素定量値の所間差は大きく、この試料中の析出物は偏析していることがわかり、分析結果を解析することはできなかった。しかし、組成比をみると所間差は小さく、組成平均値は、10%AA系でNi_{27.8}Cr_{18.4}Mo_{25.6}Nb_{12.1}Fe_{2.9}Ti_{14.2}(at%)、3%硝酸系でNi_{34.5}Cr_{13.4}Mo_{16.2}Nb_{13.6}Fe_{2.3}Ti_{17.5}Al_{2.8}(at%)を示した。

3・2・2 Ni基超合金およびFe-Cr-Ni系合金の炭化物

析出物の形態調査により、Inconel 600の750°C×10h, WQの時効材中にはM₇C₃が存在し、750°C×100h, WQおよび750°C×100h, WQの時効材中にはM₇C₃およびM₂₃C₆が析出していることがわかった。また、Incoloy 800には、M₂₃C₆, TiCおよびTiNが存在し、SUS310SにはM₂₃C₆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⁹⁾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。

表7 Inconel 718の硬度試験結果と電解抽出残さの二次分離結果

試料記号	$\Sigma(\bar{X}Cr + \bar{X}Ni + \bar{X}Mo + \bar{X}Nb + \bar{X}Ti + \bar{X}Al + \bar{X}Fe)$ (mass% in sample)		硬度 (Hv)
	二次分離-溶解液	二次分離-残さ	
I718-A	0.25	2.56	196
I718-B	0.55	5.32	221
I718-C	13.07	3.31	370
I718-D	11.96	1.01	440

抽出方法(一次分離)：1%酒石酸系電解法(+1200mV vs SCE)
二次分離：HCl(1+4)・20%酒石酸系水溶液, 60°C×20min
 $\bar{X}$ ：共同実験結果の平均値(表6より引用)

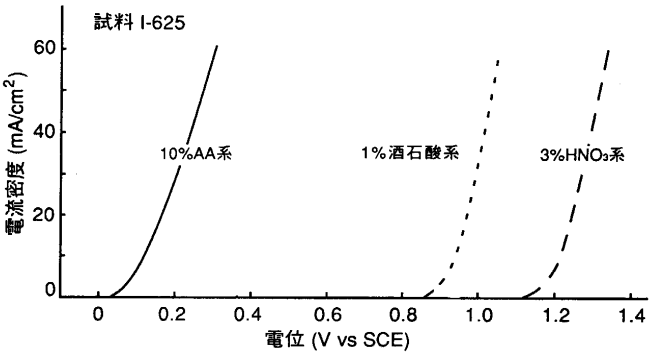


図3 Inconel 625(試料I-625)の電位-電流密度曲線

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～+200 mV）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。

実験結果の一例を表8および表9に示す。

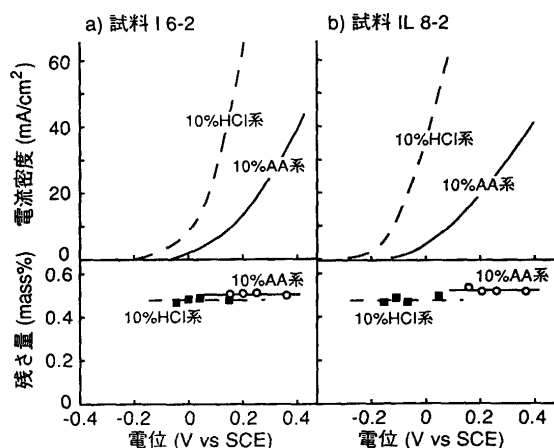


図4 Inconel 600(試料I 6-2)およびIncoloy 800(試料IL 8-2)の電位-電流密度曲線と析出物の抽出量におよぼす電解電位の影響

Inconel 600では、2～3の異常値があったものの化合物型Cr定量値は、良く一致(CV<4%)し、両電解液による平均値は良く一致した。また、時効時間が長くなるほど化合物型Cr, Ti, Feの定量値が高くなることがわかった。この結果は、時効時間が長くなるほど炭化物量が増大することを示している。

Incoloy 800においてもInconel 600と同様の傾向を示し、電解液による抽出率の差は認められなかった(表9)。

以上の実験結果より、Inconel 600およびIncoloy 800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 Fe-Cr-Ni系合金中の γ' 相と炭化物

A286中には、 γ' 相、MCと少量の M_6C , $M_{23}C_6$ および他の試料にはないTi系のりん化合物が存在した。予備実験によれば、A286のマトリックスは1%酒石酸系および3%硝酸系電解液では試料表面が不動態化し、電解が進まない。一方、10%AA系および4%MS-HS系電解液では溶解するが(図5)、4%MS-HS系の場合、抽出残さ量は電位あるいは電流密度に大きく依存し、安定な値は得られなかった。そこで、共同実験では、10%AA系電解法(0 mV)を採用し、析出物の抽出精度を調査した。

共同実験結果(表10)によれば、化合物型元素定量値は、

表8 Inconel 600の共同実験結果の解析

(n=10, mass% in sample)

抽出方法	試料記号 定量 元素	I6-1				I6-2				I6-3			
		Cr	Fe	Ni	Ti	Cr	Fe	Ni	Ti	Cr	Fe	Ni	Ti
10%AA系 電解法 (+200mV vs SCE)	$\bar{X}$	0.415	0.008	0.010	—	0.427	0.009	0.009	—	0.465	0.012	0.015	0.002
	σ_w	0.0070	0.0004	0.0013	—	0.0076	0.0028	0.0014	—	0.0076	0.0028	0.0014	0.0003
	σ_B	0.0133	0.0006	0.0021	—	0.0183	0.0033	0.0011	—	0.0062	0.0088	0.0037	0.0006
	CV	3.2	8.6	21.6	—	4.3	38.3	13.4	—	1.4	72.4	25.0	31.6
10%HCl系 電解法 (+100mV vs SCE)	$\bar{X}$	0.407	0.007	0.008	—	0.424	0.006	0.009	—	0.472	0.010	0.014	0.002
	σ_w	0.0090	0.0006	0.0006	—	0.0073	0.0002	0.0012	—	0.0079	0.0019	0.0027	0.0004
	σ_B	0.0111	0.0010	0.0014	—	0.0113	0.0024	0.0029	—	0.0164	0.0043	0.0039	0.0003
	CV	2.7	14.3	17.2	—	2.7	39.9	32.3	—	3.5	39.2	27.0	15.8

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

表9 Incoloy 800の共同実験結果の解析

(n=10, mass% in sample)

抽出方法	試料記号 定量 元素	IL8-1				IL8-2				IL8-3			
		Cr	Fe	Ni	Ti	Cr	Fe	Ni	Ti	Cr	Fe	Ni	Ti
10%AA系 電解法 (+100mV vs SCE)	$\bar{X}$	0.106	0.019	0.007	0.052	0.247	0.030	0.012	0.126	0.296	0.026	0.014	0.121
	σ_w	0.0019	0.0008	0.003	0.0008	0.0050	0.0023	0.0015	0.0020	0.0039	0.0039	0.0016	0.0021
	σ_B	0.0067	0.0024	0.0015	0.0067	0.0114	0.0027	0.0027	0.0051	0.0118	0.0118	0.0064	0.0021
	CV	6.3	12.8	20.3	13.8	4.6	9.0	21.7	4.0	4.0	44.9	45.7	1.7
10%HCl系 電解法 (-50mV vs SCE)	$\bar{X}$	0.102	0.017	0.006	0.052	0.248	0.031	0.012	0.122	0.290	0.022	0.015	0.119
	σ_w	0.0013	0.0006	0.0016	0.0006	0.0068	0.0039	0.0007	0.0033	0.0056	0.022	0.011	0.0024
	σ_B	0.0084	0.0024	0.0017	0.0062	0.0224	0.0075	0.0040	0.0060	0.0176	0.0076	0.0012	0.0059
	CV	8.2	13.8	27.1	12.1	9.0	24.1	29.4	4.9	6.1	33.9	7.8	5.0

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

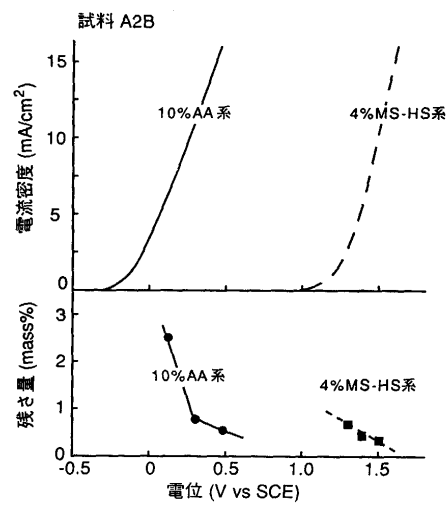


図5 A286(試料A2B)の電位-電流密度曲線と析出物の抽出量におよぼす電解電位の影響

表10 A286の共同実験結果の解析 (n=10, mass% in sample)

抽出方法	試料記号 定量 元素	A2A							A2B						
		Al	Ni	Cr	Ti	Fe	V	Mo	Al	Ni	Cr	Ti	Fe	V	Mo
10%AA系電解法 (0mV vs SCE)	$\bar{X}$	0.002	0.004	0.014	0.221	0.019	0.004	0.037	0.002	0.004	0.014	0.221	0.015	0.004	0.036
	σ_w	0.0009	0.0016	0.0018	0.0099	0.0036	0.0004	0.0019	0.0007	0.0016	0.0019	0.0087	0.0034	0.0004	0.0020
	σ_B	0.0011	0.0016	0.0025	0.0128	0.0065	0.0015	0.0071	0.0009	0.0018	0.0021	0.0183	0.0055	0.0015	0.0073
	CV	51.1	37.4	17.1	5.79	34.7	39.4	19.2	42.0	44.7	15.1	8.3	36.4	38.8	20.1

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

表11 高合金・超合金中析出物の抽出分離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
Ni基超合金	IN 100	1%酒石酸系電解法 (+1200mV vs SCE) 3%硝酸系改良法 (+1400mV vs SCE)*	10%AA系電解法 (+200mV vs SCE)	HCl(1+4) 60°C×20min	γ'	$M_{23}C_6$, MC
	NCF 80A	1%酒石酸系電解法 (+1200mV vs SCE) 3%硝酸系改良法 (+1400mV vs SCE)*	10%AA系電解法 (+200mV vs SCE)	HCl(1+4) 60°C×20min	γ'	$M_{23}C_6$, MC
	Inconel 718	1%酒石酸系電解法 (+1200mV vs SCE)	10%AA系電解法 (+300mV vs SCE)	HCl(1+4)・20% 酒石酸水溶液 60°C×20min	γ' , γ''	δ , Laves
	Inconel 625	3%硝酸系電解法 (+1000mV vs SCE)	10%AA系電解法 (+200mV vs SCE)	—	—	—
	Inconel 600	$M_{23}C_6$, M_7C_3	10%AA系電解法 (+200mV vs SCE) 10%HCl系電解法 (+100mV vs SCE)	—	—	—
Fe-Cr-Ni系合金	Incoloy 800	$M_{23}C_6$, TiC, TiN	10%AA系電解法 (+100mV vs SCE) 10%HCl系電解法 (-50mV vs SCE)	—	—	—
	A286	γ' , TiC	現状では適切な方法 はない	10%AA系電解法 (0mV vs SCE)	—	—

分離操作 : 試料 → 電解抽出 → ろ過 → 残さ → 塩酸系溶液浸漬処理 → ろ過 → 残さ(炭化物) → ろ過(金属間化合物(GCP相))

* : 残さが付着した電解試片を1%酒石酸系電解液に10分間浸漬処理した後、セラフィルター(47mmφ、0.2μm)を用いてろ過する。

4. まとめ

以上の共同実験結果より推奨できる高合金・超合金中析出物の抽出分離定量法をまとめ表11に示した。結果を要約すると以下の通りである。

(1) Ni基超合金中のGCP相 (γ' 相, γ'' 相) は, 1%酒石酸系電解法あるいはろ過方法を改善した3%硝酸系電解法により抽出できる。Ni基超合金中のGCP相は, HCl (1 + 4) 溶液に溶解する。そこで, 電解抽出残さをHCl (1 + 4) 処理 {残さ中にNb析出物が多い場合にはHCl (1 + 4)・20%酒石酸浸漬処理} し, 溶解液を分析すれば, GCP相の組成が求められる。

(2) Ni基超合金およびFe-Cr-Ni系合金中の炭化物は, 1% HCl系あるいは10% AA系電解法により抽出できる。

(3) Fe-Cr-Ni系合金は, 1%酒石酸系および3%硝酸系電解法では溶解しないので, Fe-Cr-Ni系合金中のGCP相は, 抽出分離定量できない。

5. 結言

析出物分析小委員会第1期活動(1988. 1 ~ 1991. 12)のうちNi基超合金およびFe-Cr-Ni系合金についての活動成果をまとめ, 第2報として報告した。第1報にも述べたように第1期活動の目的は高合金・超合金中析出物の抽出分離法とその形態別定量法の確立であり, 部会推奨法の提案により所期の目標を達成したといえる。また, 部分的ではあるが, 抽出分離定量の確立に止まらず材料特性との相関を例示するに至ったことは共同研究の成果をいや増すものと考えている。4年におよぶ共同研究において, 緻密な共同実験を実施し, アイデアを提供されたメンバー各位に敬意と感謝を捧げるとともに, 活動を支援していただいた部会長佐伯正夫氏と歴代の協会幹事に謝意を表します。

最後に本共同研究の成果が材料研究の基盤技術として鉄鋼をはじめとする金属材料の開発・改良に貢献すること, 第2期以降の活動を通じて継承・レベルアップされることを確信して活動報告を結びたい。

文 献

- 1) 松村泰治: 材料とプロセス, 4 (1991), p.391
- 2) 松村泰治, 船橋佳子: 鉄と鋼, 77 (1991), p.1771
- 3) (私信) 1992年12月
- 4) 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: 鉄と鋼, 79 (1993), p.628
- 5) C. Ilschner-Gensch: Arch. Eisenhüttenw., 31 (1960), p.97
- 6) O.H.Kriege and C.P.Sullivan: Trans. ASM, 61 (1968), p.278
- 7) R.B.Golubtsova: Zavodskaya.Lab., 32 (1966), p.1425
- 8) 黒澤文夫, 田口 勇, 松本龍太郎: 日本金属学会誌, 44 (1980), p.1187
- 9) M.J.Donachie, Jr. and O.H.Kriege: J. Materials, 7 (1972), p.269
- 10) 仲山 剛, 遠藤 丈, 岡田康孝: 鉄と鋼, 69 (1983), S301

小委員会メンバー

委員長 松村泰治 (川崎製鉄㈱ 現: 川鉄テクノロジーサーチ㈱)

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)