

© 1989 ISIJ

論 文

二相ステンレス鋼中の σ 相, 炭化物, 窒化物の
態別定量法及び析出挙動千野 淳*・井樋田 睦*²・岩田 英夫*Determination and Precipitation Behavior of σ -phase, Carbides and
Nitrides in Duplex Stainless Steels

Atsushi CHINO, Mutsumi IHIDA and Hideo IWATA

Synopsis:

A method for quantitative analysis of σ -phase, carbides and nitrides in duplex stainless steel was investigated and the analytical procedure has been established. And then, precipitation behavior of the σ -phase in duplex stainless steel was investigated by using this method.

The results obtained are summarized as follows:

(1) The residues adhered to the sample surface after potentiostatic electrolysis in 1% HCl-10% acetylacetone-methanol electrolyte (1% HA) can not be teared off by only ultrasonic cleaning, and in this case, the residues can be teared off by polishing the sample surface with a wire brush.

(2) Only the σ -phase in the above mentioned precipitates is gradually dissolved by 10% Br₂-methanol dissolution treatment, and consequently the composition of the σ -phase can be analyzed by using this solution.

(3) The precipitates except the σ -phase are quantitatively extracted by galvanostatic electrolysis in 10% tetramethyl ammoniumchloride-10% acetylacetone-methanol electrolyte (10% TMAC), and the amount and composition of carbides and nitrides can be analyzed.

(4) The amount and composition of the σ -phase, carbides and nitrides can be analyzed by using the procedures from (1) to (3) and previous report¹²⁾.

(5) The formation of the σ -phase is very fast at 1073 K, and the amount of the σ -phase is quite larger than that of carbides and nitrides.

Key words: analysis; σ -phase; carbides; nitrides; duplex stainless steel; 1% HA; 10% TMAC; electrolysis.

1. 緒 言

フェライト相とオーステナイト相からなる二相ステンレス鋼は、優れた耐食性及び高強度を示すことから、油井管、ラインパイプ等に広く使用されている。

この二相ステンレス鋼は時効により炭化物、窒化物や σ 相、 χ 相等の金属間化合物が析出しやすく、これら析出物が鋼の性質に重要な影響を与えることが知られている。従って、鋼の性質と析出物の関連については多くの研究がなされており、特に σ 相は脆化を引き起こす大きな原因となるため文献も数多い^{1)~5)}。しかしながら、これらの文献はすべて電子顕微鏡の観察結果もしくは析出物のX線回折結果に基づいて材質と析出物との関係を調べており、析出物を量的に把握してその結果を基に議

論を進めている文献はほとんど見当たらない。従って、二相ステンレス鋼の性質を明確にするためには、 σ 相、炭化物、窒化物の量及び組成を正確に定量できる手法が必要とされている。 σ 相を鋼中より抽出して定量しようという試みは、オーステナイト系ステンレス鋼を対象にしてなされているが^{6)~10)}、これらの手法は、二相ステンレス鋼にそのまま適用することはできない。鋼の電気化学的特性及び析出した σ 相の組成、化学的安定性が二相系とオーステナイト系では大幅に異なるためである。

そのため、筆者らは二相ステンレス鋼中の σ 相を抽出する手法について検討を行い、1% HCl-10% アセチルアセトン-メタノール系電解液 (1% HA 系) による定電位電解法で鋼中の σ 相が精度よく定量できることを見

平成元年 1 月 9 日受付 (Received Jan. 9, 1989)

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

*2 NKK 中央研究所 工博 (Advanced Technology Research Center, NKK Corporation)

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

Sample	Chemical composition (wt%)								
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	N
D4	0.011	0.38	1.45	0.005	0.005	22.1	5.8	3.1	0.19
D7	0.011	0.38	1.44	0.005	0.008	25.1	7.0	3.1	0.17
10U	0.046	0.04	0.27	0.03	0.009	24.3	0.42	0.1	0.148
JSS102	0.06	0.52	0.41	0.21	0.005	16.5	0.12	0.01	0.009
JSS211-1B	0.07	0.005	0.005	0.004	0.005	8.2	—	—	0.002

Heat treatment condition

D4-1 D7-1 : 1 100°C 2 h W. Q. → 700°C 0.3 h W. Q.

D4-2 D7-2 : 1 100°C 2 h W. Q. → 700°C 0.5 h W. Q.

D4-3 D7-3 : 1 100°C 2 h W. Q. → 700°C 3 h W. Q.

D4-4 D7-4 : 1 100°C 2 h W. Q. → 700°C 10 h W. Q.

D4-5 D7-5 : 1 100°C 2 h W. Q. → 800°C 0.3 h W. Q.

D4-6 D7-6 : 1 100°C 2 h W. Q. → 800°C 0.5 h W. Q.

D4-7 D7-7 : 1 100°C 2 h W. Q. → 800°C 3 h W. Q.

D4-8 : 1 100°C 2 h W. Q. → 800°C 10 h W. Q.

10U : 800°C 2 h W. Q.

JSS102 : 1 100°C 2 h W. Q. → 700°C 20 h W. Q.

JSS211-1B : 1 050°C 2 h W. Q. → 750°C 25 h W. Q.

出し既に報告した¹¹⁾¹²⁾。しかしながら報告した方法においては, 炭化物, 窒化物の分離が完全には達成できておらず, そのため求まるのは, σ 相の組成及び全析出物量のみであった。そこで, 本研究では炭化物, 窒化物の分離条件について更に検討を行い, σ 相及び炭化物, 窒化物を完全に態別して定量する手法として確立した。更に, 確立した手法を用いて二相ステンレス鋼の析出挙動を調査したので以下に報告する。

2. 試料及び装置

2.1 試料

供試料は, 22Cr-5Ni 系及び 25Cr-7Ni 系の二相ステンレス鋼であり, 化学組成及び熱処理条件を Table 1 に示した。なお, 試料は熱処理を行った後, 10 mm ϕ × 50 mm の丸棒に加工した。また, Table 1 に示した 10 U, JSS102, JSS211-1B は σ 相と炭化物, 窒化物の化学的性質の差を調べるために用いた試料で, 10 U には Cr_2N , JSS102 には Cr_{23}C_6 , JSS211-1B には Cr_{23}C_6 と Cr_7C_3 が析出している。

2.2 試薬及び装置

検討に用いた試薬はすべて関東化学(株)製の特級試薬である。なお, σ 相の活性化電位を測定するために, 藤倉化学(株)製の導電性塗料 XC-15 を用いた。また, 電解抽出, 定量及び同定には以下の装置を用いた。

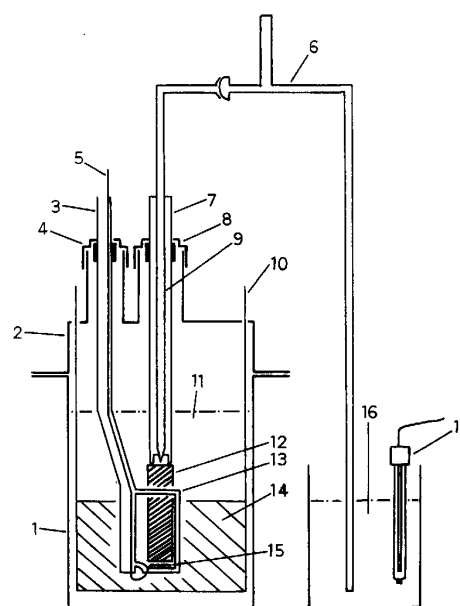
(1) 定電位電解装置: (株)東方技研製

ポテンシオスタット, 対数変換器, クーロメーター, X-Y レコーダー, 及び函数発生器を組み込んだものを使用。

(2) 電解槽: 本研究においては試料の磁力が弱いため Fig. 1 に示すような電解槽を自作して用いた。この電解槽の容量は 500 ml である。

(3) 高周波誘導結合プラズマ発光分析装置: セイコー電子工業(株)製 JY48P

(4) X線回折装置: フィリップス製 PW1700



- 1: Beaker (500 ml)
- 2: Cover
- 3: Inert gas induction tube
- 4: Tube stopper
- 5: Platinum wire (anode)
- 6: Salt bridge
- 7: Sample and capillary holder
- 8: Tube stopper
- 9: Luggin capillary
- 10: Platinum wire (cathode)
- 11: Electrolyte
- 12: Sample
- 13: Sample holder
- 14: Platinum plate (cathode)
- 15: Platinum plate (anode)
- 16: Saturated potassium chloride solution
- 17: Reference electrode

Fig. 1. Schematic diagram of electrolytic cell.

3. 定量法に関する検討

3.1 ミクロ組織の観察結果

まず, 検討に先立ち試料中の σ 相の析出状況を確認するため, 溶体化のまま及び時効後の試料から 10 × 10 × 2 mm の薄片を切り出し, 40% NaOH 溶液で電解エッ

チングして、ミクロ組織の観察を行った。観察結果を Photo. 1 に示した。溶体化のまま (D4) ではフェライト-オーステナイトの二相組織で析出物はほとんど認められないが、時効が進むにつれて σ 相がフェライト相内に析出し、フェライト相が減少していく様子がよく分かる。次に、D4-6 の 1% HA 系電解液による電解抽出残さの X 線回折結果を Fig. 2 に示した。正方晶の σ 相の回折パターンと完全に一致したパターンが得られており σ 相の存在が確認された。

3.2 電解残さの捕集方法

1% HA 系電解液による σ 相の電解抽出においては、塩酸濃度は 1% 以下また電解電位は $-50 \sim +100$ mV (vs. Ag/AgCl) とする必要があることを既報¹¹⁾¹²⁾ で示した。また、二相ステンレス鋼は時効により多量の σ 相が析出する。そのため、電解終了後の試料の超音波洗浄のみでは残さを試料から完全に剥離できない。そこで、試料の超音波洗浄後、試料表面を黄銅製のワイヤブラシで軽く磨き表面に付着している残さを剥離した。Table 2 には超音波洗浄により剥離された分とワイヤ

ブラシにより剥離された分とをそれぞれ分けて示してあるが、超音波洗浄だけでは残さが完全に捕集できておらず、ワイヤブラシにより剥離された分をも含むことにより抽出残さ量の再現性がよくなっていることがよく分かる。

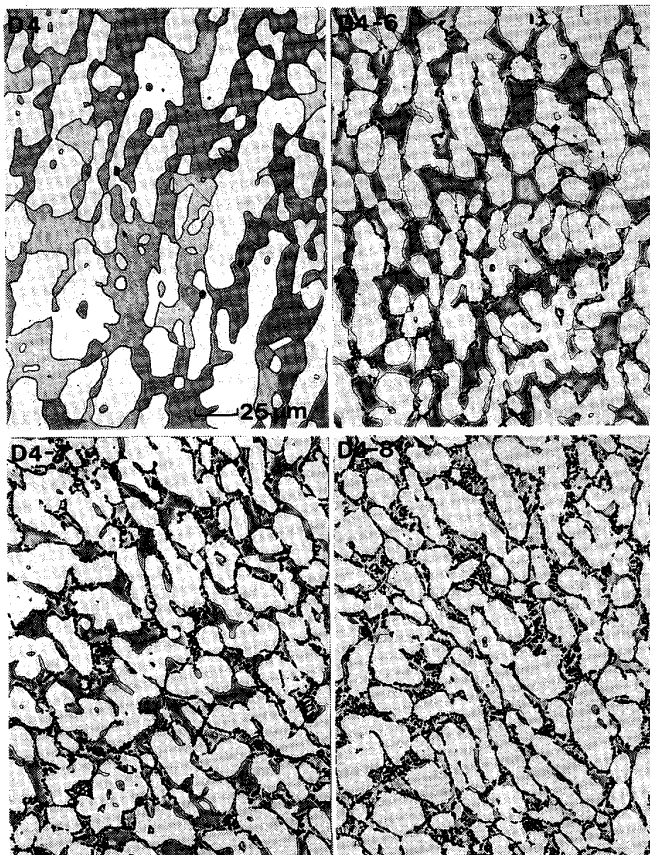
従って、抽出残さ量は次式により求めることとした。

$$\text{抽出残さ量 (wt\%)} = (\text{試料の超音波洗浄により剥離された残さ量} + \text{ブラシで磨く前後の試料の重量差}) \div (\text{電解量} + \text{ブラシで磨く前後の試料の重量差}) \times 100$$

なお、ワイヤブラシ剥離分の X 線回折結果によれば σ 相のみが同定されており、母相であるフェライト相及びオーステナイト相は認められなかった。

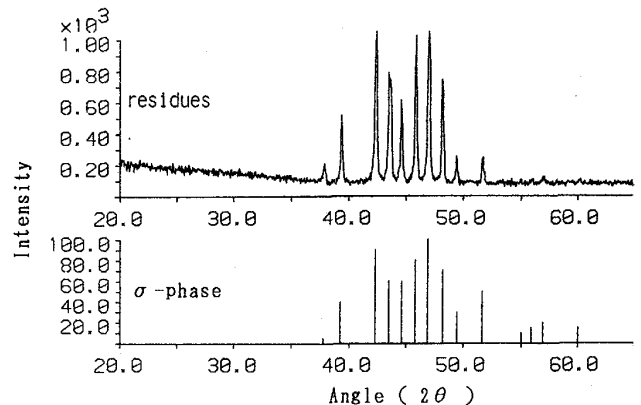
3.3 炭化物、窒化物抽出条件

既報¹²⁾ において、1% HA 系電解抽出残さを 10% Br₂-メタノール溶液で処理することにより σ 相のみを溶解できることを示したが、 σ 相の析出量が多い場合、 σ 相をこの処理で完全に溶解するためには非常に長時間を要する。その様子を Fig. 3 に示した。残さ量が 5 mg



Electropolish : Electrolyte 40% NaOH

Photo. 1. Optical micrograph of duplex stainless steel.



Sample : D4-6

Fig. 2. X-ray diffraction pattern of the residues extracted by 1% HA electrolysis.

Table 2. Effect of brushing on the extraction of residues.

Sample	Amount of electrolysis* (mg) (1)	Amount of residues (mg)		(2) (1) × 100	(2)+(3) (1)+(3) × 100
		Ultrasonic cleaning (2)	Brushing (3)		
D7-5	220.5	31.5	0	14.3	14.3
	234.1	32.2	0	13.8	13.8
	235.4	32.8	0	13.9	13.9
D4-8	264.3	53.9	8.5	20.4	22.9
	265.2	49.9	9.2	18.8	21.5
	262.8	53.1	7.0	20.2	22.3
D7-7	234.9	25.1	100.2	10.7	37.4
	240.7	31.6	98.4	13.1	38.3
	243.1	35.0	95.0	14.4	38.5

* Amount of electrolysis = The weight before electrolysis - The weight after ultrasonic cleaning

程度までは 30 min 以内で σ 相は完全に溶解できているが、10 mg 程度になると σ 相を完全に溶解するのに 3 h 程度を要し、それ以上になると処理に要する時間も直線的に増加する。

そこで、電解時に σ 相と炭化物、窒化物を分ける、つまり炭化物、窒化物のみを抽出するような手法を検討した。そのためには、 σ 相が電解され炭化物、窒化物が電解されないような電解液を見つけることが必要である。ここで、Fig. 4 に示したように、10% AA 系、4% MS 系では高電流密度になると残さが減少しており、残さの定量結果の差から、残さの違いは σ 相の抽出量に起因していることが確認された。両電解液とも電荷移動錯体としてテトラメチルアンモニウムクロライド (TMAC) を使用していることから考えると、この TMAC が σ 相を電解されやすくしていると思われる。そこで、10% AA 系をベースにして TMAC 濃度を変化

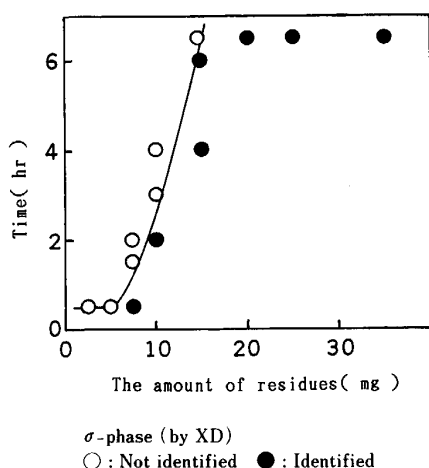


Fig. 3. Relationship between the time for halogen methanol treatment and the amount of residues.

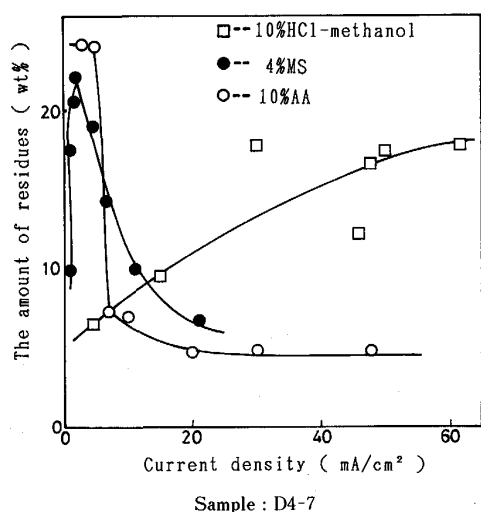


Fig. 4. Influence of current density on extraction of residues.

させた場合、 σ 相の電解されやすさが変わるか否かを調べてみた。その結果を、Fig. 5 に示した。電解抽出される残さ量は、TMAC 濃度及び電流密度が高くなるに従い減少し、TMAC 濃度 10%、電流密度 30 mA/cm² 以上では、濃度及び電流密度に無関係に残さ量は一定となっている。また、10% TMAC-10% AA-メタノール系電解液 (以下 10% TMAC 系と略す) で D7-7 試料を約 0.7 g 電解して得られた残さの X 線回折結果を Fig. 6 に示した。Fig. 6 には参考までにこの試料の 1% HA 系電解抽出残さの X 線回折結果ものせてある。これからわかる

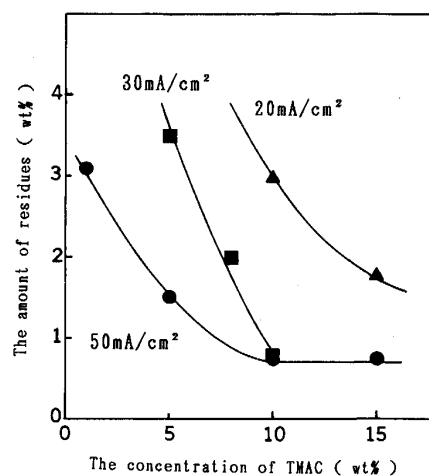


Fig. 5. Influence of concentration of TMAC in electrolyte on extraction of residues.

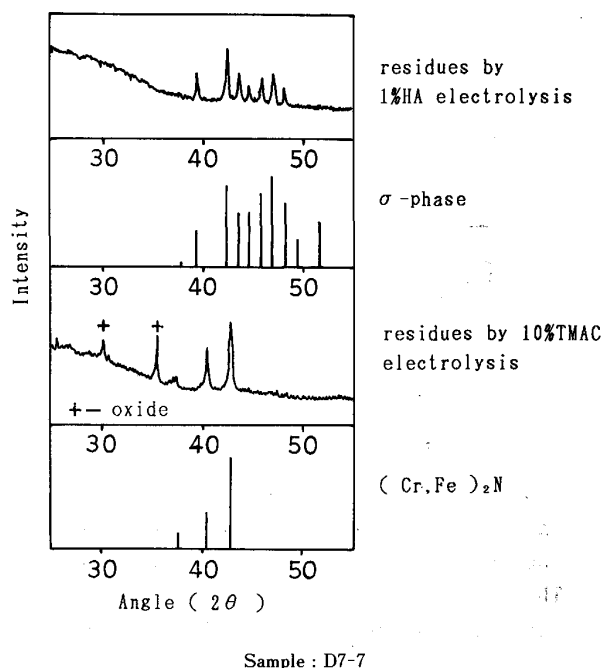
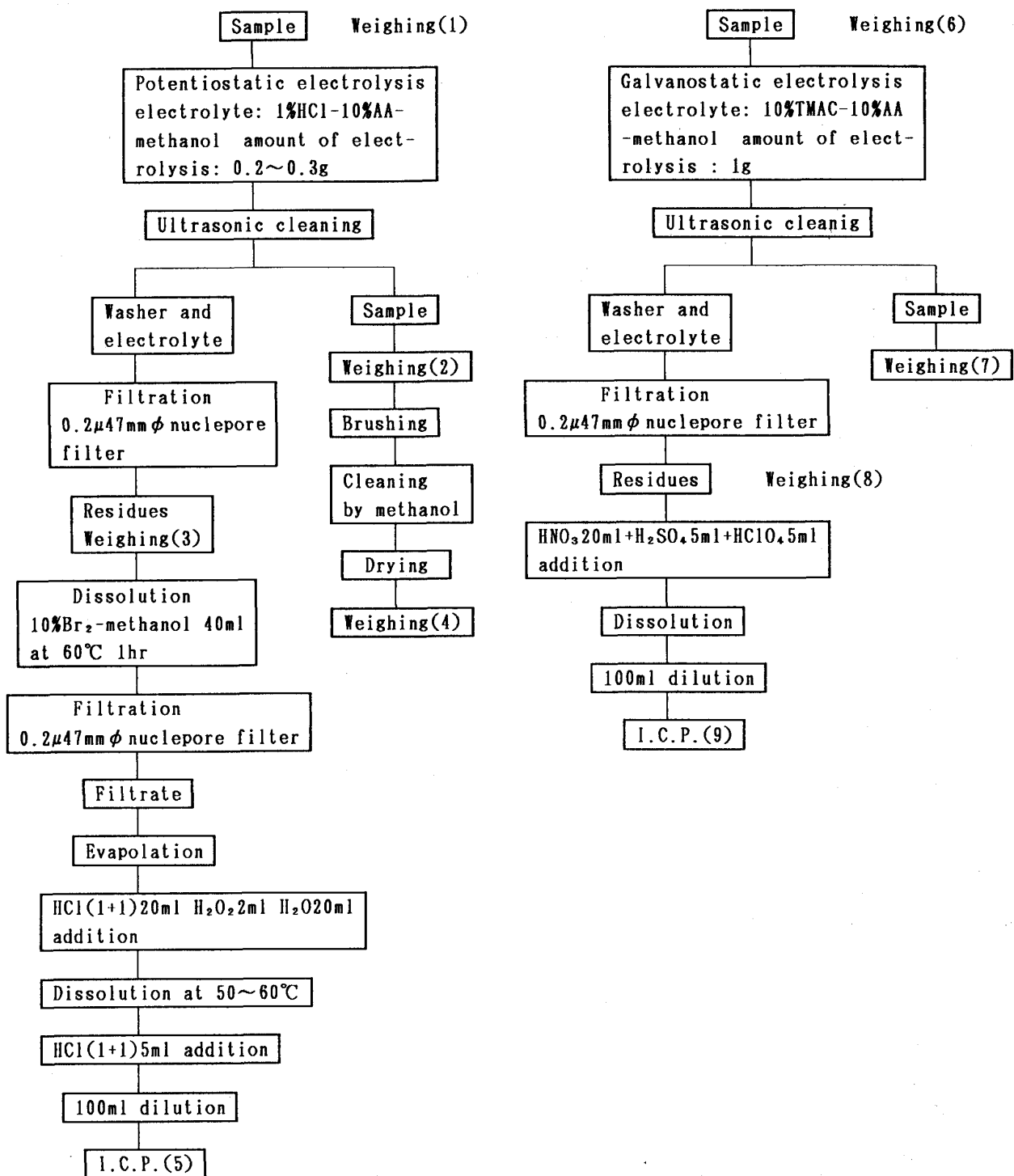


Fig. 6. X-ray diffraction pattern of the residues.



AA : acetylacetone TMAC : tetramethylammoniumchloride

The amount of precipitates = $[(3) + \{ (2) - (4) \}] \div [\{ (1) - (2) \} + \{ (2) - (4) \}] \times 100 (\text{wt}\%)$ (A)

The amount of precipitates except σ -phase = $(8) \div \{ (6) - (7) \} \times 100 (\text{wt}\%)$ (B)

The amount of σ -phase = (A) - (B) (wt%) (C)

The chemical composition of σ -phase = (5)

The chemical composition of carbides and nitrides = (9)

Fig. 7. Analytical procedure for the σ -phase, carbides, and nitrides.

ように, 10% TMAC 系で電解を行うと, σ 相は完全に電解され, Cr_2N の回折パターンのみが確認されるようになる. Table 3 には, 10 U, JSS-102, JSS211-1B を, 1% HA 系と 10% TMAC 系で電解して得られた残さを示した. これらの試料中には σ 相が析出していないため, 両電解液で電解抽出される残さが一致すれば, 10% TMAC 系で炭化物, 窒化物が定量的に抽出できるといえる. Table 3 の結果からわかるように, 両法の結果はほぼ一致しており, 10% TMAC 系が σ 相を電解し, 炭化物, 窒化物を電解しない電解液であることが確認された.

3.4 確立された分析手法

3.2~3.3 章の検討結果及び既報¹¹⁾¹²⁾ を組み合わせることにより, 二相ステンレス鋼中の σ 相と炭化物, 窒化物を態別定量する方法が確立された. その手法の概略を Fig. 7 に示す. まず, 1% HA 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. その後, 試料を乾燥して重量を求め, 黄銅製のワイヤーブラシで表面を軽く磨き超音波洗浄で剥離できなかった分を剥離し剥離前後の重量差を求める. すべての析出物量は (A) 式により求める. そして, 超音波洗浄により剥離した残さを 10% 臭素-メタノール溶液で溶解し溶液中の金属元素を定量する. これにより, σ 相の組成が求まる (5). 次に, 試料を 10% TMAC 系電解液により電解し, 炭化物, 窒化物の量と組成を求める (B および 9). σ 相量は, (C) 式により求めることができる. この手法に従って D4-8, D7-7 を分析した結果を Table 4 に示した. 良好な精度で結果が得られている.

Table 3. The amount of residues by electrolytic extraction.

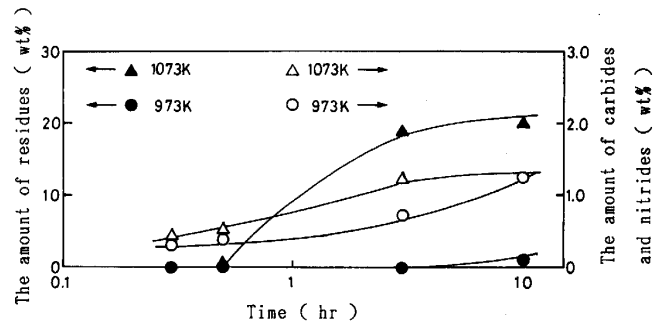
Sample	The amount of residues (wt%)	
	1% HA	10% TMAC
10U	1.25	1.23
JSS102	1.01	1.04
JSS211-1B	0.90	0.88

4. 二相ステンレス鋼の析出挙動

本研究で確立した手法を用い, 実験に使用した D4, D7 を使って, 析出挙動の調査を行った.

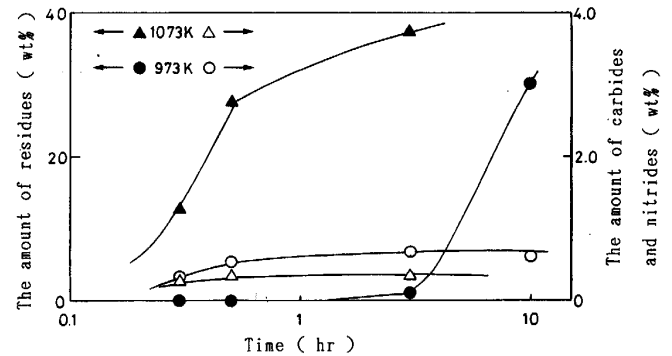
Fig. 8, Fig. 9 に D4 鋼, D7 鋼それぞれについて, 時効時間に対する σ 相及び炭化物, 窒化物の析出量の関係について調べた結果を示した.

σ 相の析出は, D4, D7 鋼とも時効温度 1073 K の場合が 973 K の場合よりも早く, D4 鋼では 1073 K で 30 min, D7 鋼では 18 min 以内に析出が始まっている. また, その析出量は炭化物, 窒化物量よりもはるかに多く, D4 鋼では 1073 K 10 h で約 20%, D7 鋼では 1073 K



Sample : D4

Fig. 8. Relationship between the amount of σ -phase, carbides and nitrides and aging time and temperature.



Sample : D7

Fig. 9. Relationship between the amount of σ -phase, carbides and nitrides and aging time and temperature.

Table 4. Analytical results of this method.

Sample	The amount of precipitates (wt%)			The chemical composition (wt%)				
	Precipitates	\bar{x}	$\bar{\sigma}_{n-1}$	Fe	Cr	Ni	Mn	Mo
D4-8	σ -phase	21.76	0.658	59.37	30.76	2.53	1.26	6.08
	Others	0.62	0.032	17.40	71.55	tr.	3.87	7.18
D7-7	σ -phase	37.12	0.956	54.85	34.76	4.06	1.36	4.97
	Others	0.82	0.035	12.99	79.10	tr.	3.96	3.95

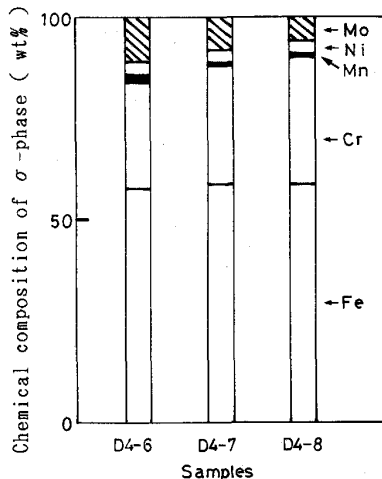


Fig. 10. Influence of aging time on chemical composition of σ -phase (D4).

3 h で約 38% の σ 相が析出している。これらの結果より、Cr, Ni の増加は σ 相の析出速度及び析出量を増加させる傾向があることが推察される。

これに対し、炭化物、窒化物は、D4 鋼においては 973 K, 1073 K とともに時効時間の増加と共に、徐々に増加するがその量は 1% 程度である。また、D7 鋼では、炭化物、窒化物量は調べた時効時間内では顕著な変化を示さず約 0.4~0.8% 程度で一定であった。なお、X線回折結果によれば試料中には炭化物は認められず、ほとんどは (Cr, Fe)₂N のみであった。また、時効に伴う組成変化もほとんど認められなかった。試料中に炭化物が認められないのは、両鋼種とも N 含有量が C 含有量に比べて著しく高いためと考えられる。

Fig. 10 には、D4 鋼中の σ 相の組成に及ぼす時効時間の影響を調べた結果を示した。Cr 含有量が時効時間の増加と共に増加し、Mo 含有量が減少していることがわかる。また、他の元素はほとんど変化していない。D7 鋼中の σ 相の組成は調べた時効時間においてはほとんど変化しなかった。

5. 結 言

本研究により、以下の結論を得た。

1) 1% HA 系電解液による電解後、試料表面に付着した残さは超音波洗浄のみでは完全に剥離されない。この場合、ワイヤーブラシで試料表面をみがくことで付着した残さを剥離できる。従って、抽出残さ量は以下の式により求められる。

抽出残さ量 (wt%) = (試料の超音波洗浄により剥離された残さ量 + ブラシでみがく前後の重量差) ÷ (電解量 + ブラシでみがく前後の重量差) × 100

2) 10% アセチルアセトン-10% 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 30 mA/cm² 以上の電流密度で試料を定電流電解することにより、二相ステンレス鋼中の炭化物、窒化物のみを抽出することができる。

3) 1)~2) の手法および既報¹¹⁾¹²⁾ を組み合わせることにより、 σ 相、炭化物、窒化物をそれぞれ態別して定量することができる。

4) 本法を用いて、二相ステンレス鋼の析出挙動の調査を行い、種々の知見を得た。

文 献

- 1) H. D. SOLOMON and T. M. DEVINE: ASTM Special Technical Publication No. 672 (1979), p. 430
- 2) V. BISS, G. N. KIRBY and D. L. SPONSELLER: Metall. Trans. A, **7** (1976), p. 1251
- 3) 田村今男, 磯上勝行, 牧 正志, 藤原正二: 日本金属学会誌, **40** (1976), p. 353
- 4) P. D. SOUTHWICK and R. W. K. HONEYCOMBE: Met. Sci., **16** (1982), p. 475
- 5) 橋爪修司, 千野 淳, 酒井潤一, 松島 巖: 鉄と鋼, **73** (1987), A95
- 6) J. BARCIK: Metall. Trans. A, **14** (1983), p. 635
- 7) J. K. L. LAI: Mater. Sci. Eng., **58** (1983), p. 195
- 8) J. BARCIK and B. BRZCKA: Met. Sci., **17** (1983), p. 256
- 9) J. M. LEITNAKER and J. BENTLEY: Metall. Trans. A, **8** (1977), p. 1605
- 10) 黒沢文夫, 田口 勇, 松本龍太郎: 日本金属学会誌, **45** (1981), p. 55
- 11) 千野 淳, 井樋田陸, 岩田英夫, 高橋隆昌: 鉄と鋼, **69** (1983), S1047
- 12) A. CHINO, M. IHIDA and H. IWATA: International Conference on Progress of Analytical Chemistry in the Iron and Steel Industry, Proceedings (1987), p. 263