

© 1992 ISIJ

論 文

高 Cr 耐熱鋼中の炭化物, Laves 相の
形態別定量法九津見啓之*・千野 淳*²・石橋 耀一*²Quantitative Analysis of Laves Phase and Carbide in High Cr Heat
Resistance Ferritic Steels

Hiroyuki KUTSUMI, Atsushi CHINO and Youichi ISHIBASHI

Synopsis:

A method for quantitative analysis of Laves phase and $M_{23}C_6$ type carbide in high Cr heat resistance ferritic steel has been established, and precipitation behavior of the Laves phase and carbide in these steels were investigated. The results obtained are as follows.

(1) The Laves phase and carbide are quantitatively extracted by potentiostatic electrolysis in 10% AA-1% TMAC-methanol electrolyte or in 10% HCl-methanol electrolyte.

(2) Only the Laves phase in the residues extracted by above electrolysis can be dissolved in 0.5% Br_2 -methanol solution at 20°C for over 90 minutes. Consequently, the amount and chemical composition of the Laves phase and carbide can be determined by analysis of this treatment solution and the residues respectively.

(3) The amount of the Laves phase increased with an increasing of aging time, while the amount of carbide remained constant.

(4) The chemical composition of the Laves phase and carbide were independent of aging time, and approximately constant.

Key words: quantitative analysis; Laves phase; $M_{23}C_6$; high Cr heat resistance ferritic steel; 10% AA; electrolysis; 0.5% Br_2 -methanol.

1. 緒 言

9Cr-1Mo 鋼, 8Cr-2W 鋼等の高 Cr 耐熱鋼は, 一般に $M_{23}C_6$ 型炭化物の析出による強度向上が期待されるが, 時効処理によっては炭化物の他に, Fe_2Mo や Fe_2W のような Laves 相が析出する. この Laves 相は材料の靱性を著しく低下させることが報告されている^{1)~3)}. このような Laves 相の悪影響や, 炭化物による析出強化の状態を調査するためには, それぞれの析出相の量, 組成等を明確にする必要があり, 個々の析出相を形態別に定量する方法が重要視されている.

従来, これら析出相の化学的な分析手法としては, 各種電解液を用いた定電位電解によって, 鋼中の析出相を抽出分離する方法^{4)~8)}があるが, これらの方法では $M_{23}C_6$ 型炭化物及び Laves 相の両方が抽出されるため, 個々の析出相についての情報を得ることは難しい.

近年, Laves 相と炭化物の形態別定量として, 上記の定電位電解により得られた電解抽出残渣を陽極として, 再び電解することで, Laves 相のみを選択的に溶解する方法が報告されている⁹⁾. しかしこの方法では, 抽出残渣を陽極として使用するため, 試料をペレット状に成形する等, 操作が煩雑であり, 定常的な分析には適していない. そこで著者らはより簡便な形態別定量法として, 電解抽出残渣をハロゲン-メタノール溶液で処理することにより, Laves 相のみを選択的に溶解させる手法について検討し, 確立した.

また, この手法を用いて, Laves 相及び炭化物の析出挙動の調査を行った.

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. なお, 試料 A 及び B は 150 kg VIM 炉で溶解し時

平成 3 年 10 月本会講演大会にて発表 平成 3 年 7 月 25 日受付 (Received July 25, 1991)

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

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

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

Sample	Chemical composition (mass%)										
	C	Si	Mn	Cr	W	Mo	Nb	Ni	V	Al	N
A	0.09	0.25	0.43	8.65	0.01	0.98	0.07	0.05	0.20	0.03	0.038
B	0.10	0.08	0.50	7.83	2.11	Tr.	Tr.	0.01	0.20	0.02	0.002
C	0.10	0.53	0.52	8.50	Tr.	0.89	Tr.	0.06	0.02	Tr.	0.013
JSS 222-1a	0.06	0.52	0.41	16.5	Tr.	0.005	Tr.	0.12	Tr.	0.08	0.009

Heat treatment condition

A-1 : 1 050°C×40 min AC → 760°C×90 min AC → 600°C×3 000 h AC
 A-2 : 1 050°C×40 min AC → 760°C×90 min AC → 600°C×10 000 h AC
 B-1 : 1 040°C×40 min AC → 740°C×90 min AC → 650°C×3 000 h AC
 B-2 : 1 040°C×40 min AC → 740°C×90 min AC → 650°C×10 000 h AC
 C : 930°C → 780°C×120 min AC → 450~700°C×300~30 000 h

効処理を行った後, 8φ×50 mm の丸棒に加工して使用した。また, 試料 C は広範囲な条件 (450~700°C, 300~30 000 h) で時効処理を施し, Laves 相及び M₂₃C₆ の析出挙動の調査に供した。なお, M₂₃C₆ の溶解挙動を調査するために炭化物抽出分離用標準試料 JSS222-1a を使用した。

3. 実験結果

3.1 ミクロ組織と析出相

供試料中に M₂₃C₆ と Laves 相が析出していることを確認するため, 試料を 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 (以後 10% AA 系と略記) 電解液で電解エッチングして抽出レプリカを作成し, 透過電子顕微鏡による形態観察を行った。また, エネルギー分散型 X 線分析装置により, 析出相の組成分析を行った。この結果を Photo. 1 に示した。試料 A では, M₂₃C₆ が粒界に, Laves 相が粒内に析出しているのに対して, 試料 B では, Laves 相が粒界に, M₂₃C₆ が粒内に析出している傾向が見られた。また, エネルギー分散型 X 線分析装置による組成分析の結果, Laves 相及び M₂₃C₆ の化学組成 (at%) は以下に示すような値であった。

Laves 相

Sample A : Fe 53%, Cr 15%, Mo 28%, Si 4%

Sample B : Fe 59%, Cr 18%, W 23%

M₂₃C₆

Sample A : Fe 26%, Cr 66%, Mo 5%, V 3%

Sample B : Fe 24%, Cr 70%, W 6%

3.2 析出相の抽出分離条件

本試料中には Laves 相及び M₂₃C₆ が析出していることが判明したので, これらの析出相を定量的に抽出分離する手法の検討を行った。このうち M₂₃C₆ は各種の電解液を用いる定電位電解法で抽出できることが良く知られているので, ここでは Laves 相を定量的に抽出

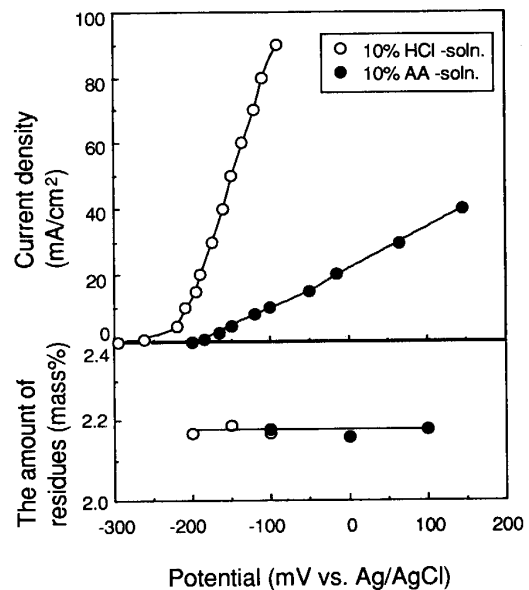


Fig. 1. Potential-current density curves of matrix and influence of potential on extraction of residues (Sample A-1).

する条件について検討した。まず, 10% AA 系及び 10% HCl-メタノール系 (以後 10% HCl 系と略記) 電解液を用いた定電位電解法により Laves 相を定量的に抽出できるか否かについて検討した。この結果を Fig. 1 に示した。Fig. 1 によると, 抽出される残渣量は, 電解液及び電位による依存性は全く見られず, 残渣量は一定であった。

Fig. 2 には 10% AA 及び 10% HCl 系の電解抽出残渣の X 線回折結果を示したが, どちらの電解液の場合も M₂₃C₆ と Laves 相の回折パターンが顕著に現れている。また, 両電解液による電解抽出残渣の再現性を調べた結果を Table 2 に示したが, 両電解液を用いた電解抽出でも C. V. 値で 1.3% 以下と良好な再現性が得られている。なお, 両電解液による抽出残渣の化学組成に顕著な差は認められなかった。

以上の結果から, 析出相の抽出には 10% AA 系及び

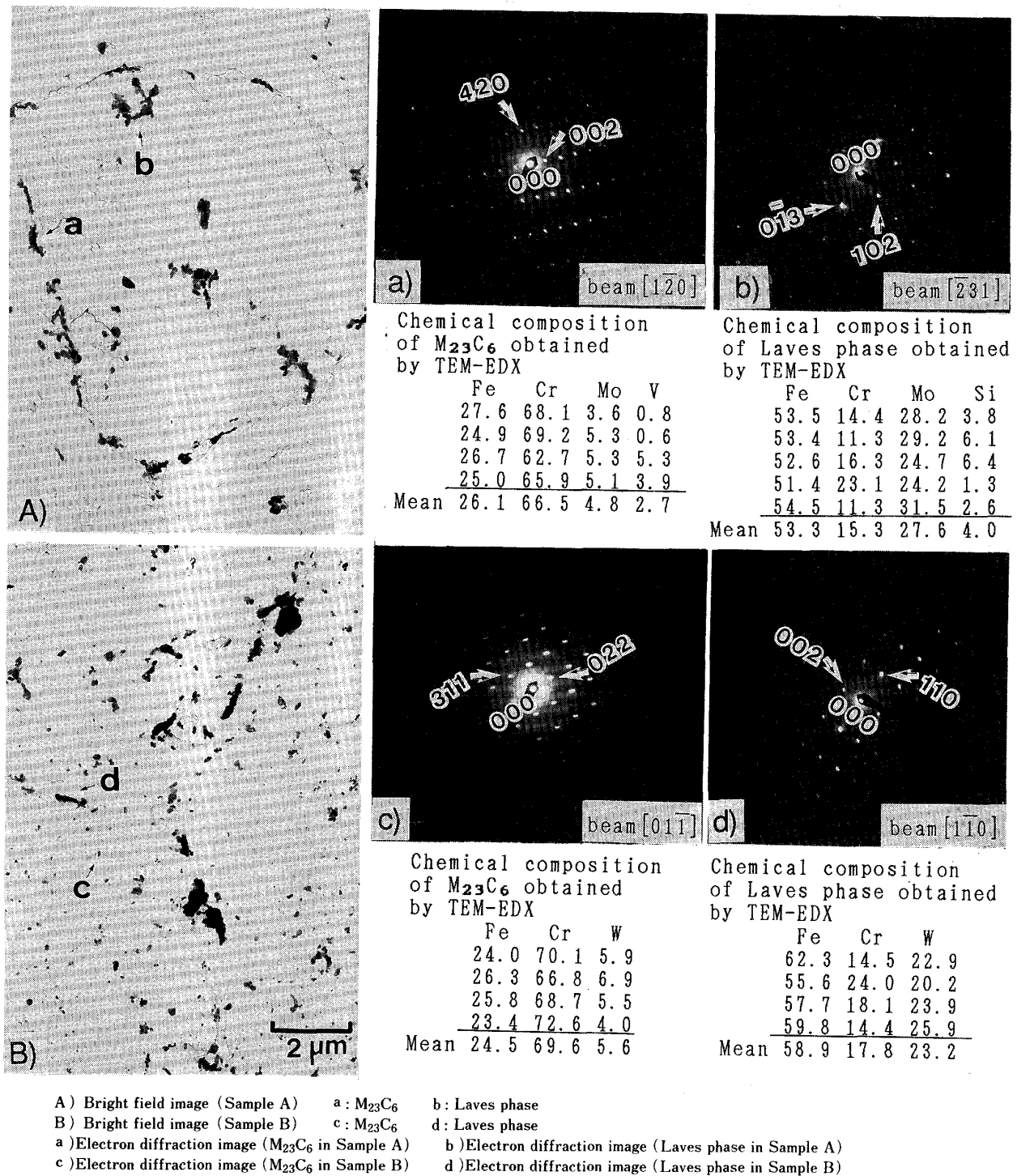


Photo. 1. Transmission electron micrographs of extraction replica obtained from sample A and sample B, electron diffraction image of $M_{23}C_6$ and Laves phase and chemical composition of these precipitates determined by energy-dispersive X-ray spectrometer.

10% HCl 系電解液のどちらも有効であることがわかった。従って後述する形態別定量条件の検討において、析出相の抽出にはすべて 10% AA 系電解液を用いた。

3.3 Laves 相の態別定量条件の検討

前述したように、10% AA 系及び 10% HCl 系電解では、Laves 相と $M_{23}C_6$ の両方が同時に抽出されてい

る。そこで Laves 相と $M_{23}C_6$ とを 2 次処理によって分離定量する手法について検討した。著者らは既報¹⁰⁾¹¹⁾において、二相ステンレス鋼中の σ 相や高クロム Ni 基合金中の α' 相をハロゲン-メタノール溶液や (1+5) HCl 溶液を用いて選択的に溶解させる手法について報告している。従って、ここでもそれらの溶液を用いて、

Table 2. The reproducibility of electrolytic extraction.

Sample	Electrolyte	The amount of residues (mass%)				\bar{x}	σ_{n-1}	C. V. (%)
A-1	10% AA-soln. 10% HCl-soln.	1.92	1.90	1.92	1.90	1.91	0.012	0.60
		1.90	1.91	1.94	1.90	1.91	0.019	0.99
A-2	10% AA-soln. 10% HCl-soln.	2.18	2.15	2.18	2.14	2.16	0.021	0.95
		2.17	2.18	2.17	2.14	2.17	0.017	0.80
B-1	10% AA-soln. 10% HCl-soln.	2.52	2.52	2.45	2.49	2.50	0.033	1.33
		2.48	2.49	2.48	2.50	2.49	0.010	0.38
B-2	10% AA-soln. 10% HCl-soln.	2.77	2.80	2.81	2.81	2.80	0.019	1.68
		2.79	2.80	2.79	2.83	2.80	0.019	0.68

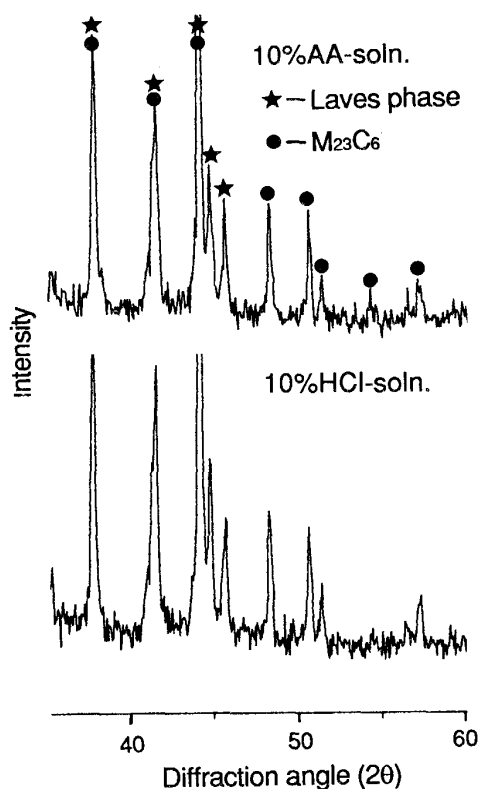
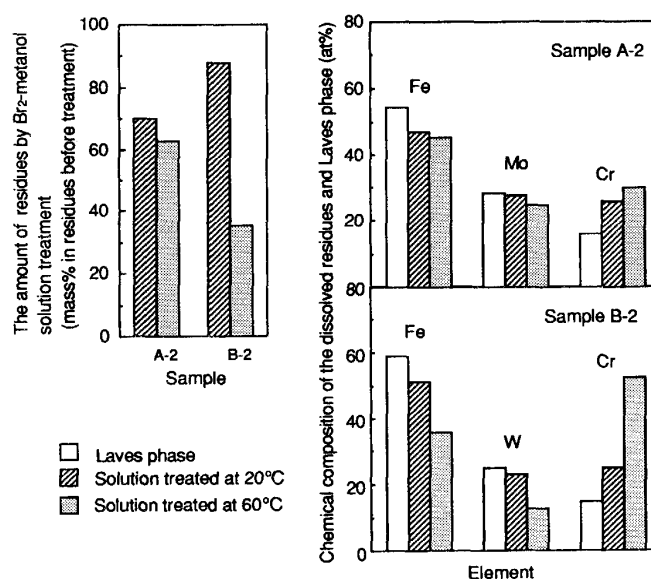


Fig. 2. X-ray diffraction pattern of residues extracted 10% AA and 10% HCl electrolysis (Sample A-2).

残渣中の Laves 相を選択的に溶解させる条件を検討した。

まず、10% AA 系電解抽出残渣（以後は単に抽出残渣と記す）を 60°C に保った (1+5)HCl 溶液中及び 5% I₂-メタノール溶液中で攪拌してみた。(1+5)HCl 溶液処理では残渣がほぼ全量溶解し、5% I₂-メタノール溶液処理では、60 min 浸漬してもわずかししか溶解せず、どちらの溶液も形態別定量法には不適當であった。従って、I₂ に代えて Br₂-メタノール溶液による Laves 相の溶解処理を試みた。

抽出残渣を 20°C 及び 60°C に保った 10% Br₂-メタノール溶液中に攪拌しながら浸漬処理し、未溶解残渣を

Fig. 3. Influence of temperature of 10% Br₂-methanol solution on chemical composition of the dissolved residues.

ろ別後、処理溶液中の金属成分を定量した。それぞれの処理溶液の化学組成とこの処理による残渣の回収率を比較した結果を Fig. 3 に示した。いずれの場合も処理溶液の化学組成は Laves 相の化学組成とは大きく異なり、Fe、Mo 及び W の割合が低く、Cr の割合が極端に高いことから、Laves 相と同時に M₂₃C₆ が溶解しているものと考えられる。特に、60°C で処理した場合は 20°C で処理した場合に比べてその傾向が顕著になっており、残渣の回収率も 60°C の処理の方が低下している。以上のことから、抽出残渣を 10% Br₂-メタノール溶液中で処理すると Laves 相と同時に M₂₃C₆ が溶解し、高い処理温度ではより多量の M₂₃C₆ が溶解することが判明した。

次に、抽出残渣を 20°C に保った 0.1~5.0% の Br₂ メタノール溶液中で処理し、処理溶液の化学組成と Photo. 1 に示した Laves 相の化学組成と比較した結果を Fig. 4 に示した。試料 A-2、B-2 とともに臭素濃度が

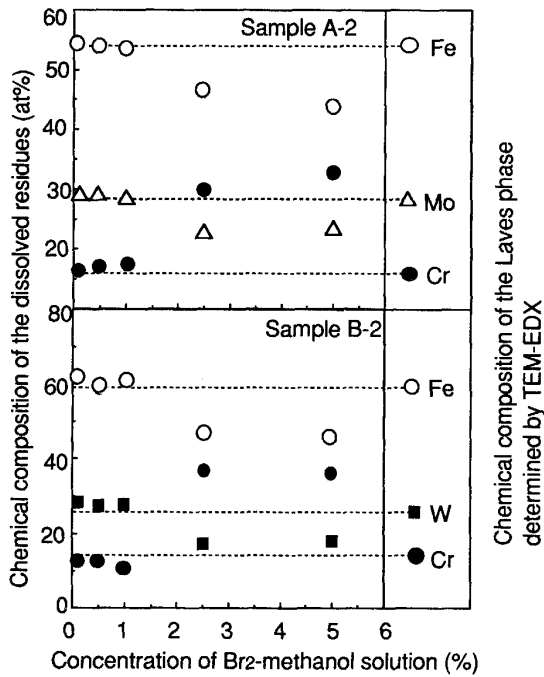


Fig. 4. Influence of concentration of Br₂-methanol solution on the chemical composition of the dissolved residues.

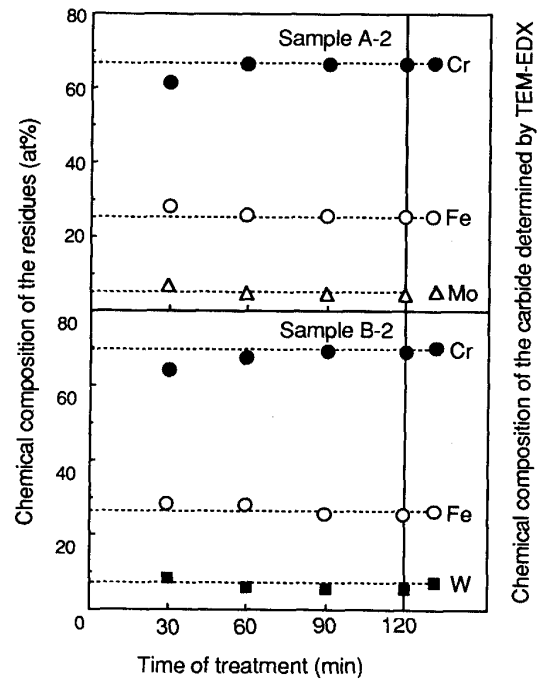


Fig. 6. Influence of time of Br₂-methanol solution treatment on chemical composition of the undissolved residues.

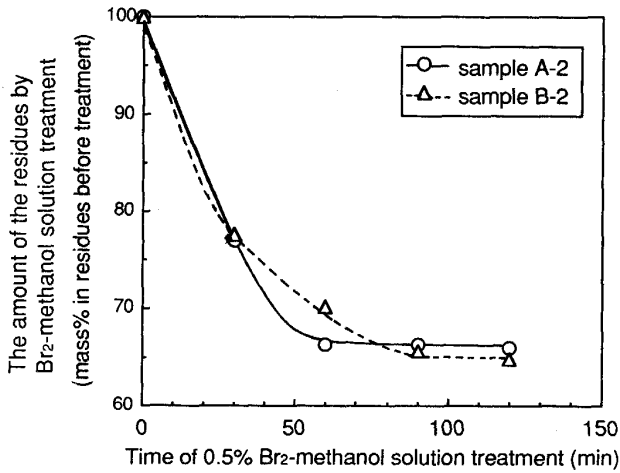
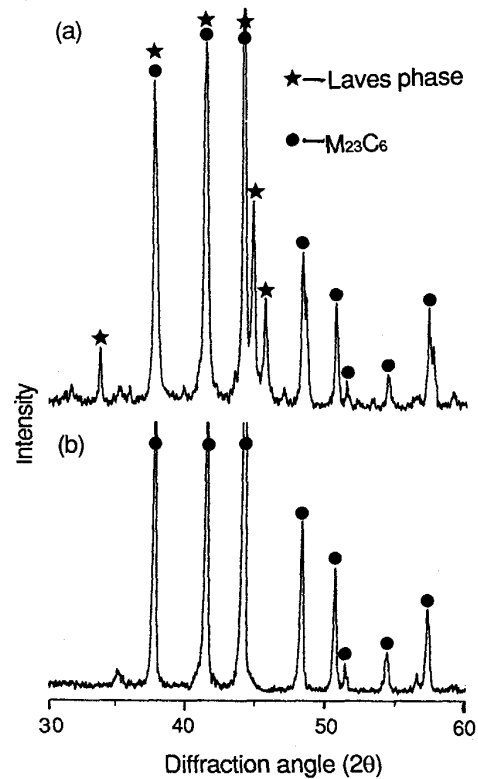


Fig. 5. Influence of time of 0.5% Br₂-methanol treatment on the dissolution of the residues.

2.5% 以上では Laves 相の化学組成と異なるが、1% 以下では Laves 相の組成とほぼ一致した。従って、Br₂ 臭素濃度が 1% 以下の Br₂-メタノールを用いると M₂₃C₆ はほとんど溶解せず、Laves 相のみが溶解するものと考えられる。以上の結果と安全性を考慮し、以後の検討には Br₂ 濃度を 0.5% とした。

Fig. 5 には 0.5% Br₂-メタノール溶解処理後の残渣の回収率を示した。試料 A-2 では処理時間 60 min 以上、試料 B-2 では 90 min 以上で残渣回収率は安定している。また、未溶解残渣の化学組成も Fig. 6 に示した



(a) Before 0.5% Br₂-methanol treatment
(b) After 0.5% Br₂-methanol (90 min) treatment

Fig. 7. X-ray diffraction pattern of residues before and after 0.5% Br₂-methanol treatment (Sample B-2).

ように、試料 B では 60 min、試料 D でも 90 min で炭化物組成に一致している。また、Fig. 7 には 0.5% Br₂-メタノール溶液中で 90 min 処理した前後の残渣の X 線回折パターンを示したが、処理前に見られる Laves 相の回折パターンが消失しており、Br₂-メタノール溶液によって Laves 相がほぼ溶解していることが確認できた。更に、炭化物抽出分離用標準試料 JSS222-1a の電解抽出残渣を用いて、この手法によ

て M₂₃C₆ が溶解しないことを確認した。

以上の結果から、10% AA 系電解抽出残渣を 0.5% の Br₂-メタノール溶液中で 20°C で 90 min 以上溶解処理することにより、Laves 相のみを選択的に溶解できることが明らかになった。

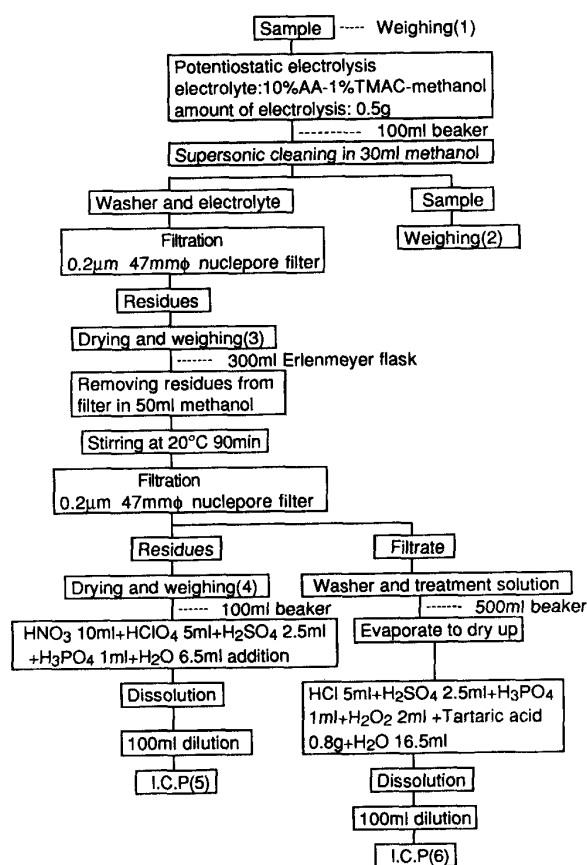
3.4 確立した分析手法

本研究により確立した Laves 相と炭化物の態別定量法の概要を Fig. 8 に示した。まず 10% AA 系電解液で試料を電解し、試料表面に付着した残渣を超音波剥離し、捕集する。この残渣を 20°C の 0.5% Br₂-メタノール中で攪拌しながら 90 min 浸漬し、Laves 相を溶解する。溶解後、この処理溶液をろ別し、ろ液と残渣とに分離する。このろ液中の金属成分を定量することで Laves 相の化学組成及び析出量が算定できる。また、未溶解残渣を溶解して、定量することによって M₂₃C₆ の化学組成及び析出量が求められる。Table 3 には、この方法により試料 A-2 及び B-2 中の Laves 相及び M₂₃C₆ を定量した結果を示したが、かなり精度良く定量できることがわかる。

4. Laves 相及び M₂₃C₆ の析出挙動

本研究で確立した手法を用いて、試料 C 中の Laves 相及び炭化物の析出挙動を調査した。Fig. 9 に時効時間、時効温度と Laves 相及び M₂₃C₆ の析出量の関係を示した。Laves 相の析出量は時効温度 500~600°C で時効時間の増加に伴って増加する傾向が見られるが、650°C 以上ではほとんど析出していない。一方、M₂₃C₆ の析出量は 300 h 程度の時効処理で平衡に達しており、それ以上の時効時間ではほとんど変化が見られない。

Fig. 10 には Laves 相及び M₂₃C₆ の各析出量とシャルピー吸収エネルギーの関係を示した。シャルピー吸収エネルギーは Laves 相の増加に伴って減少するが、M₂₃C₆ の析出量とは何の相関も得られなかった。このことから、9Cr-1Mo 鋼の靱性低下には、時効に伴う Laves 相の析出量が重大な影響を及ぼしていることが判明した。



AA : acetylacetone TMAC : tetramethylammonium chloride
 The amount of the Laves phase (mass%) = $\{ (3)-(4) \} / \{ (1)-(2) \} \times 100$
 The amount of precipitates except the Laves phase (mass%) = $(4) / \{ (1)-(2) \} \times 100$
 The chemical composition of the Laves phase = (6)
 The chemical composition of precipitates except the Laves phase = (5)

Fig. 8. Analytical procedures for the Laves phase and M₂₃C₆ in high Cr heat resistance ferritic steels.

Table 3. Determination of Laves phase and M₂₃C₆ by this method.

Sample	No. of determinations	The amount of precipitates			The chemical composition (wt%)					
		Precipitates	\bar{x}	σ_{n-1}	Fe	Cr	V	Mo	Si	W
A-2	5	Laves phase	0.62	0.036	42.31	13.94	N. D.	40.71	3.21	N. D.
		M ₂₃ C ₆	1.41	0.024	21.77	62.76	6.53	8.93	N. D.	N. D.
B-2	5	Laves phase	0.87	0.026	35.11	10.31	N. D.	N. D.	N. D.	54.85
		M ₂₃ C ₆	1.76	0.033	23.01	59.20	N. D.	N. D.	N. D.	17.80

N. D. : Not Detected

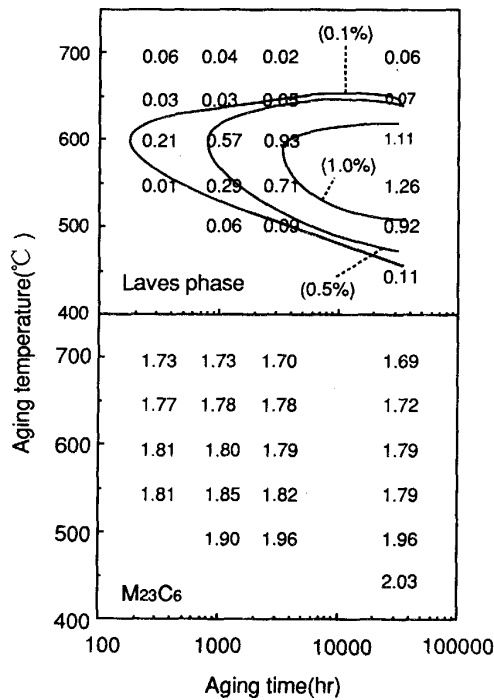


Fig. 9. TTP diagram for Laves phase and $M_{23}C_6$ (Sample C).

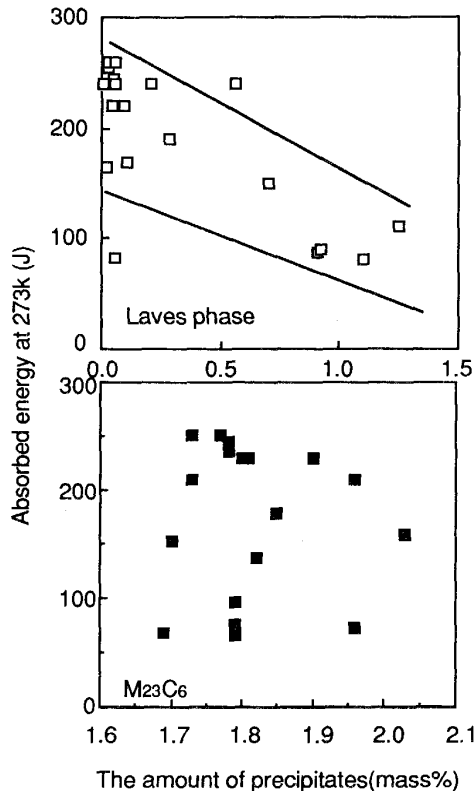


Fig. 10. Influence of amounts of precipitates on toughness of 9Cr-1Mo steel.

5. 結 言

本研究により以下の結論が得られた。

(1) 10% AA 系電解液及び 10% HCl 系電解液を用いる定電位電解法で高 Cr 耐熱鋼中の析出相を定量的に抽出分離することができるが、どちらの電解液を用いても Laves 相と $M_{23}C_6$ が同時に抽出される。

(2) 電解抽出残渣を 20°C の 0.5% Br_2 -メタノール溶液中で処理することにより、Laves 相のみを選択的に溶解することができる。この溶液中の金属元素を定量することで Laves 相の量及び組成を、また未溶解残渣中の金属元素を定量することで $M_{23}C_6$ の量及び組成をそれぞれ形態別に求めることができる。

(3) Laves 相は 500~600°C では時効時間の増加に伴って顕著に増加する。また、 $M_{23}C_6$ の析出は 300 h の時効処理ですでに平衡に達しており、さらに長時間の時効処理を施してもその析出量は変化しない。

(4) Laves 相の析出量が増加するとシャルピー吸収エネルギーは減少するが、 $M_{23}C_6$ の析出量とシャルピー吸収エネルギーとは何の相関も得られなかった。

文 献

- 1) 澤谷 精, 南野 繁, 森川博文: 鉄と鋼, **65** (1979), p. 1194
- 2) 乙黒靖男, 橋本勝邦, 小野山征生, 樺沢 彌, 小川忠男, 財前 孝, 藤田利夫: 製鉄研究 (1983) 311, p. 54
- 3) M. TAMURA, H. HAYAKAWA, A. YOSHITAKE, A. HISHINUMA and T. KONDO: *J. Nucl. Mater.*, **155-157** (1988), p. 620
- 4) J. K. L. LAY and M. MESHKAT: *Met. Sci.*, **9** (1978), p. 415
- 5) T. FUJITA, K. ASAKURA and T. SATO: *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.*, **19** (1979), p. 605
- 6) J. BARCIK: *Metall. Trans. A*, **14** (1983), p. 635
- 7) E. L. BROWN, M. E. BURNET, P. T. PURTSCHER and G. KRAUSS: *Metall. Trans. A*, **14** (1983), p. 791
- 8) J. K. L. LAY: *Mater. Sci. Technol.*, **1** (1985), p. 97
- 9) 船橋佳子, 松村泰治: 材料とプロセス, **4** (1991), p. 383
- 10) 千野 淳, 井樋田睦, 岩田英夫: 鉄と鋼, **75** (1989), p. 1936
- 11) 千野 淳, 岩田英夫, 山ノ内直次: 鉄と鋼, **77** (1991), p. 590