非水溶媒系電解液定電位電解エッチング法による 鉄鋼中の σ 相の観察と分析*

黒澤 文夫** 田 口 勇** 松本龍太郎**

J. Japan Inst. Metals, Vol. 45, No. 1 (1981), pp. 55~63

Observation and Analysis of Sigma Phase in Steels Using the Non-aqueous
Electrolyte-Potentiostatic Etching Method

Fumio Kurosawa**, Isamu Taguchi** and Ryutaro Matsumoto**

The sigma phase in austenitic stainless steels has been studied using the non-aqueous electrolyte-potentiostatic etching method (the SPEED method) and the potentiostatic isolation method.

The results obtained are summarized as follows.

(1) Three-dimensional observation of sigma phase on grain boundaries in austenitic stainless steel are successfully conducted by the SPEED method.

(2) Sigma phase, carbide (Cr_{23}C_6) and nitride ($\beta\text{-Cr}_2\text{N}$) are found to be stable when the steel matrix is electrolyzed at +100~+300 mV vs SCE in 10% acetylacetone-1% tetramethylammonium chloride-methyl alcohol electrolyte.

(3) The amounts of carbide (Cr_{23}C_6) and nitride ($\beta\text{-Cr}_2\text{N}$) are calculated from carbon and nitrogen contents, respectively, which are obtained from the analytical results of the residues isolated by the potentiostatic method.

(4) The amount of the sigma phase is calculated by subtraction of the carbide and nitride amounts from the total amount of the precipitates isolated potentiostatically.

(5) The precipitation behavior of the sigma phase, Cr_{23}C_6 and $\beta\text{-Cr}_2\text{N}$ as a function of the aging time is clear by the above-mentioned analytical data.

(6) Relationship between sigma phase contents determined by the proposed method and the Charpy impact values is evident and the sigma phase plays a major role in lowering the toughness.

(Received July 21, 1980)

I. 緒 言

超合金、高合金中に析出する金属間化合物、炭化物や窒化物などはそれぞれの合金の機械的性質や物理的・化学的性質などに重要な影響を与えることが知られている。とくに合金中に析出し脆化を引き起こす金属間化合物の σ 相については多くの研究がなされている^{(1)~(10)}。その析出は 1073 K 前後の温度域で長時間時効することにより起こり、合金の硬度、脆性、容積、熱膨張、磁気、電気抵抗などの諸性質を変化させることも知られている⁽¹¹⁾⁽¹²⁾。

本研究で対象としたオーステナイト系ステンレス鋼中に σ 相が析出して問題となるのは靱性の低下であり、これまでに σ 相が多量に析出するステンレス鋼については、光学顕微鏡観察による σ 相の容積率と衝撃値との関係についての検討結果も報告されている⁽³⁾⁽¹³⁾。

しかし、光学顕微鏡で観察できない微量析出の場合やその析出形態などについては十分検討されていない。そこ

で、 σ 相の粒界などにおける析出形態の解明ならびに σ 相の電解抽出分離定量法の検討を行ない、 σ 相が衝撃値に与える影響を定量的に検討することにした。検討方法としては先に報告した非水溶媒系電解液による定電位電解エッチング法^{(14)~(18)} (Selective Potentiostatic Etching by Electrolytic Dissolution: SPEED 法と略記する)によって σ 相の析出形態の解明を行ない、また供試料中に析出している σ 相、炭化物と窒化物の抽出分離量を非水溶媒系電解液定電位電解法で検討し、各析出物の析出形態、析出特性などのいわゆるキャラクタリゼーションを行ない、合金の靱性との関係の解析を試みた。

II. 実験方法

供試料は 13Ni-23Cr-0.25N 系の含窒素オーステナイト系ステンレス鋼であり、化学成分および熱処理条件を Table 1 に示した。本供試料は長時間の時効により σ 相、

** 新日本製鉄株式会社基礎研究所 (Fundamental Research Laboratories, Nippon Steel Corporation, Kawasaki)

* SPEED 法による観察と分析に関する研究 (第 6 報) (1978 年 10 月日本分析化学会第 27 年会で一部発表)

Table 1 Chemical composition (mass%) and heat treatment of the sample.

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	N	Al
0.06	2.0	0.7	0.025	0.003	13.0	23.0	0.70	0.25	0.05
			873 K——36 ks,		-360 ks,	-3.6 Ms			
			973 K——36 ks,		-360 ks,	-3.6 Ms			
			1073 K——36 ks,		-360 ks,	-3.6 Ms			
			1173 K——36 ks,		-360 ks,	-3.6 Ms

Photo.1 Microstructure of samples at various aging temperatures by Murakami's reagent method.

炭化物と窒化物が析出することが予測された。Table 1 に示した熱処理により靱性の低下した試料について先に報告した SPEED 法により σ 相の析出形態の観察ならびに非水浴媒系電解液による定電位電解抽出分離法により各種の析出物の抽出分離分析を行なうための条件を検討した。とくに炭化物、窒化物量は電解抽出分離残さ中の炭素および窒素量から求め、 σ 相は全析出物量から炭化物と窒化物量を差し引いて求める方法などについて検討を行なった。

1. 装 置

SPEED 法および電解抽出分離の実験には以下の装置を用いた。

- (1) 微量電量計付定電位電解装置：田丸電機製 (TYPE 7906) (設定電位： $-2V \sim +2V$ vs SCE, 電量目盛：0.1～9999.9 クーロン)
- (2) 電解槽：藤原製作所製 (容量 400 cm³)
- (3) 走査型電子顕微鏡：日立製作所製 S-700 型 (エネルギー分散 X 線分析計 (EDX) 付)
- (4) 炭素定量装置：Leco 社製 CS44SP
- (5) 誘導結合高周波プラズマ発光分光分析装置 (ICP)：米国ジャーレルアッシュ社製 プラズマアトムコンプ 90-975

2. 試薬など

SPEED 法によるエッチングおよび電解抽出分離の実験

には以下の試薬などを用いた。

- (1) 電解液：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 - メチルアルコール (以下 10% AA と略記する)
- (2) 導電性塗料：藤原化成製ドータイトペイント SHL-3L
- (3) 有機質フィルター：ニュークルポアフィルター (0.2 μm)、ゲルマンフィルター (0.2 μm)
- (4) グラスファイバーフィルター：ワットマン GF/B
- (5) 村上試薬： $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (10g) - KOH (10g) - 蒸留水 (100 cm^3)

III. 実験結果

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。エッチングは村上試薬を使用し、353 K で行なった。Photo.1 に示した観察結果から粒界に析出物が多く、3.6 Ms の時効では 1073 K と 1173 K の場合に粗大化した析出物が存在した。また、3.6 Ms の時効処理した試料の 10% AA 系電解液による電解抽出分離残さの X 線回折結果を **Fig.1** に示した。Fig.1 から本供試料には 1173 K では $\beta\text{-Cr}_2\text{N}$ 、973~1073 K では $\beta\text{-Cr}_2\text{N}$ 、 σ 相、 Cr_{23}C_6 また、873 K では Cr_{23}C_6 の存在が確認された。また EPMA および他の X 線回折結果などから Photo.1 の大きな針状の析出物は $\beta\text{-Cr}_2\text{N}$ であり、1073 K-3.6 Ms の粒界の大きな析出物は σ 相であることが判明した。つぎに供

Fig.1 X-ray diffraction patterns of the residues extracted from samples aged at various temperatures (aging time: 3.6 Ms).

試料の各熱処理におけるシャルピー衝撃試験値の変化を **Fig.2** に示した。Fig.2 から本供試料は 1073 K-3.6 Ms では 49 (J/cm^2) と靱性が低下しており、ミクロ組織の観察結果と対応していることがわかった。しかし、973 K-3.6 Ms の試料は粒界と粒内の析出物量に比較して値がかなり低いことも分った。

Fig.2 Effect of aging temperature and time on Charpy impact value of samples.

2. SPEED 法による σ 相の観察

上述した従来の組織観察法では 973 K-3.6 Ms の衝撃値の低下を十分説明することはできなかった。そこで先に報告した SPEED 法を 973 K-3.6 Ms の試料に適用し、観察した結果の一例を **Photo.2** に示した。Photo.2 において σ 相は粒界にそって板状、網状、層状および帯状と種々の形態で析出していることが明瞭に確認することができた。このような形態で粒界に σ 相が析出すれば粒界の強度は低下し、靱性が低下することは容易に推定することができ、衝撃試験値の低下する理由が理解できるものと考えられる。また本供試料のシャルピー試験片の破面を観察した結果を **Photo.3** に示した。Photo.3 においてとくに顕著な変化が確認されたのは 873 K であり、時効初期においては延性破面であるが 3.6 Ms では粒界破面に変化していた。973~1073 K では時効に関係なく粒界破面を示し、1073~1173 K においては粒界破面のほかに $\beta\text{-Cr}_2\text{N}$ によると思われる複雑な破面を示した。

3. 電解抽出分離条件

本供試料中には σ 相、 Cr_{23}C_6 および $\beta\text{-Cr}_2\text{N}$ が析出していることが判明したので、これらの析出物の抽出分離を定量的に行なうことにより、 σ 相の衝撃値に与える影響を定量的に解析することを試みた。はじめに各析出物の電解抽出分離条件設定のため供試料から抽出分離した各析出物の 10% AA 系電解液中における分解曲線の測定を行なった。結果を **Fig.3** に示した。分解曲線の測定は導電性塗料法⁽¹⁹⁾によった。Fig.3 から本供試料中の各種の析出物は +700 mV vs SCE 以下で電解を行なえば分解されることが分った。つぎに、本供試料中の析出物は σ 相、 Cr_{23}C_6 および $\beta\text{-Cr}_2\text{N}$ であるので、電解抽出残さ中の金属元素を定量しても、それぞれの析出物量を求めることは

Photo.2 SPEED observation of sigma phase in sample. (973 K-3.6 Ms)

できない。そこで Cr_{23}C_6 は抽出残さ中の炭素量[†]から、また $\beta\text{-Cr}_2\text{N}$ は抽出残さ中の窒素量[†]から計算により求め、さらに σ 相は抽出残さ中の全析出物量から炭化物と窒化物量を差し引いて求める方法を検討した。検討試料は析出物量をかえ、試料Aは供試材を溶体化処理後 873 K-3.6 Ms 時効し、試料Bは同じく 973 K-7.2 Ms 時効したものである。その結果の一例として、炭化物と窒化物の電解電位依存性について実験し、それぞれ炭素と窒素量で表わした結果を Fig.4 に示した。Fig.4 から炭化物、窒化物の炭素、窒素量は +100 ~ +300 mV vs SCE の範囲ではほぼ一定の値を示し、炭化物、窒化物は十分抽出分離できることが判明した。

なお、炭化物としての炭素量は電解抽出残さをグラスフ

[†] 固溶炭素については陰極から発生するガス中にメタン、エタンなどの炭化水素が確認される場合があるので炭化水素になっていることが考えられる。また固溶窒素については N_2 ガスになると思われる。

ァイバーフィルター (G·F) 上にろ別し、燃焼法で分析して求めた。G·F を使用するにあたり、種々のフィルターについて検討したところ、ブランクが小さいことや残さの回収率がよいなどの点からワットマン GB/F が良好であった。電解抽出残さをフィルター上にろ別した写真を Photo.4 に示した。また窒化物としての窒素量は電解抽出残さをニュークルポアフィルター (0.2 μm) 上にろ別した後、ケルダール法で分析して求めた。以上の方法で炭化物と窒化物量を炭素および窒素量から計算で求められることが判明したので、つぎに電解抽出残さ中の析出物を構成している金属元素の定量方法の検討を行なった。金属元素としては Cr, Fe, Ni, Al, Mo や Mn など 6 元素を分析する必要があるが、従来の化学分析法では分析に時間がかかりすぎる。そこで先に報告した ICP 法⁽²⁰⁾ (誘導結合高周波プラズマ発光分光分析法) で実験したところ良好な結果が得られた。なお、各元素の分析条件を Table 2 にまとめて示した。

Photo.3 Fracture surface of charpy test samples.

Fig.3 Potential-current density curve of sample and potential-current curves of isolated precipitates measured by electric conductive paint method in 10%AA electrolyte.

Fig.4 Effect of potential on amount of isolated carbide & nitride.

Photo.4 Residues extracted on GF papers. (Whatman GF/B). (a) : filter, (b) : residues.

また ICP 法による金属元素分析のための検量線の一例を Fig.5 に示した。

4. 析出物分析法と分析結果

3.の結果をもとに本供試料中の析出物分析法の概要を Fig.6 に示した。本分析法は σ 相, Cr_{23}C_6 および $\beta\text{-Cr}_2\text{N}$ が同時に析出している場合に適用でき, Cr_{23}C_6 および $\beta\text{-Cr}_2\text{N}$ は電解抽出残さ中の炭素および窒素量から計算で求め, σ 相量は全析出物量から Cr_{23}C_6 および $\beta\text{-Cr}_2\text{N}$ 量を差し引いて求める方法である。なお, 炭化物および窒化物

Table 2 Analytical methods for precipitate forming elements in extracted residues.

Element	Method
Cr	ICP method, 267.7 nm
Fe	ICP method, 259.9 nm
Ni	ICP method, 231.6 nm
Al	ICP method, 308.2 nm
Mo	ICP method, 202.0 nm
Mn	ICP method, 257.6 nm
C as carbide	Combustion method
N as nitride	Kjeldahl method

Fig.5 Calibration curves by ICP method.

Fig.6 Analytical method for precipitates.

中の金属元素は電解抽出残さを分散させ, EPMA や EDX で分析したところ Cr 以外の元素は 10%以下であったので全量を Cr 化合物として計算した。本法での 6 回くり返し

Table 3 Analytical results (mass%).

No.	C as carbide		N as nitride		Sigma phase	
	Sample A	Sample B	Sample A	Sample B	Sample A	Sample B
1	0.012	0.045	0.007	0.041	0.099	2.35
2	0.012	0.045	0.007	0.040	0.100	2.33
3	0.013	0.044	0.007	0.041	0.096	2.30
4	0.012	0.045	0.008	0.041	0.102	2.37
5	0.012	0.045	0.008	0.042	0.100	2.34
6	0.013	0.045	0.008	0.041	0.095	2.31
X	0.0123	0.0448	0.0075	0.0410	0.0975	2.333
R	0.001	0.001	0.001	0.002	0.007	0.07

Fig.7 Effect of aging time on amount of Cr_{23}C_6 . Fig.8 Effect of aging time on amount of $\beta\text{-Cr}_2\text{N}$.

分析を行なった結果を **Table 3** に示した。Table 3 から再現性も良好であり、十分使用できるものと考えた。

つぎに本分析法により、各析出物の析出挙動を調べた結果を **Fig.7~9** に示した。Fig.7 は Cr_{23}C_6 の析出挙動を調べた結果であり、時効 36 ks で Cr as Cr_{23}C_6 として

Fig.9 Effect of aging time on amount of sigma phase.

Fig.10 Effect of aging time on amount of isolated precipitates.

973~1173 K では 0.2~0.3% 析出し、973 K では時効とともにさらに増加し、873 K ではほとんど析出が起こらず、3.6 Ms では 1173 K と同じ程度析出することが分った。 $\beta\text{-Cr}_2\text{N}$ については Fig.8 から高温側 (1073~1173 K) で析出しやすく、低温側 (873 K) では析出速度が遅いことが分った。

つぎに σ 相であるが、Fig.9 から 973~1073 K で析出が起こりやすいことが分った。また以上の析出物の全量を **Fig.10** に示した。Fig.10 から、各析出物は時効とともに

に増加し、1073 K 付近における析出量が最も多く、その中で σ 相が 60~80% とかなりの割合をしめていた。また 1173 K では β -Cr₂N が多く、873 K では Cr₂₃C₆ が多いことも分った。

5. σ 相量と衝撃試験値

本分析法で求めた σ 相量と Fig. 2 に示したシャルピー衝撃試験値をプロットした結果を Fig. 11 に示した。Fig. 11 において、少量の σ 相で靱性は急激な低下を示し、0.1% 以上ではなだらかな低下を示した。

Fig. 11 Relation between impact strength and amount of isolated sigma phase.

IV. 考 察

以上、13Ni-23Cr-0.25N 鋼中の各析出物の観察、分析法、と析出挙動および σ 相量と衝撃値の関係などの検討結果について述べた。各析出物の観察法としては従来のエッチング法は粗大化した析出物の観察法としては実用的であるが、粒界の σ 相などの析出物の形態観察法としては Photo. 2 に示した SPEED 法による *in situ* 観察が有効的であった。各析出物の分析法として本報告で検討した方法は、 σ 相、Cr₂₃C₆ と β -Cr₂N の 3 種の析出物が同時に析出する場合などに適用できるものと考ええる。しかし、類似の組成の金属間化合物、炭化物や窒化物などが 2 種類以上同時に析出した場合などはそれぞれの析出物の物理的性質、化学的性質などに大きな差がないかぎり現状では適用困難と思われる。本法による分析結果から求めた各析出物の析出挙動については析出物の観察結果などとよく対応しており、十分実用的に使用できるものと考ええる。また Fig. 11 に示した σ 相量と衝撃値の関係についてはよく対応がとれているものと思われる。Fig. 11 において 0.1% を境に 2 つの領域に分れた点についてはつぎのように理解できる。すなわち、0.1% 以下は粒界に生成した Cr₂₃C₆ や Cr₂N を核として σ 相が少量生成し、これらの析出物により粒界強度が低下し、それにとまって靱性も析出物量が少ないにもか

かわらず低下する。その結果として Photo. 3 に示した 873 K の観察結果のように破面形態も延性破面から粒界破面へと変わる。また 0.1% 以上については、粒界に析出した σ 相がさらに粒界にそって大きく幅を広げて析出するため靱性も漸次低下するものと考えられる。なお、本供試料は Cook と Brown⁽¹⁾ が検討した状態図にあてはめると 873 K から 1073 K では (γ + σ) 領域であり、長期間の時効により、 σ 相の生成はさけられないが、炭化物や窒化物の制御により、 σ 相を粒界に析出させないための合金設計を行なえば靱性低下を防止できるものと考ええる。

V. 結 言

非水溶媒系電解液定電位電解エッチング法および定電位電解抽出分離法によるオーステナイト系ステンレス鋼中の σ 相の観察と分析の検討を行ない、つぎのことを明らかにした。

- (1) オーステナイト系ステンレス鋼中の粒界に析出した σ 相の 3 次元観察法として SPEED 法は有効であった。
 - (2) σ 相、炭化物 (Cr₂₃C₆) と窒化物 (β -Cr₂N) 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-メチルアルコール電解液中で +100~+300 mV vs SCE の範囲で電解を行なえば安定であった。
 - (3) 炭化物 (Cr₂₃C₆) と窒化物 (β -Cr₂N) の量は定電位電解抽出分離残さ中の炭素と窒素量から計算で求めた。
 - (4) σ 相量は全析出物量から炭化物と窒化物量を差し引いて求めた。
 - (5) σ 相、Cr₂₃C₆ と β -Cr₂N の時効時間に対する析出挙動を上述の方法で明らかにした。
 - (6) 本分析法で求めた σ 相量とシャルピー衝撃試験値の関係から、 σ 相量が靱性低下の主因であることを明らかにした。
- 終りに、本研究を行なうにあたり御指導を賜った当社基礎研究所長 岡田秀弥博士、また終始有益な御助言をいただいた当所 細井祐三博士、榊原瑞夫 課長 研究員に深く感謝の意を表します。

文 献

- (1) A. J. Cook and B. R. Brown : J. Iron Steel Inst., **171** (1952), 345.
- (2) J. I. Morley and H. W. Kirkby : J. Iron Steel Inst., **172** (1952), 129.
- (3) F. B. Foley and V. N. Krivobok : Metal Progress, **70** (1957), 81.
- (4) E. J. Dulis and G. V. Smith : Metal Progress, **62** (1952), 86.
- (5) G. F. Tisinai, J. K. Stanley and C. H. Samans : Trans. AIME, **200** (1954), 1259.
- (6) A. M. Talbot and D. E. Furman : Trans. ASM, **45** (1953), 429.
- (7) M. E. Nicholson, C. H. Samans and F. J. Shortleeve : Trans. ASM, **44** (1952), 601.
- (8) G. T. Guarnieri, J. Miller and F. J. Vawter : Trans. ASM, **42** (1950), 981.

- (9) J.J.Gilman, P.K.Koh and O.Zmeskal : Trans. ASM, **41** (1949), 1371.
 (10) A.J.Lena and W.E.Curry : Trans. ASM, **47** (1955), 193.
 (11) 熊田健三郎 : 日本金属学会会報, **2** (1963), 261.
 (12) D.W.McDowell : 鉄と鋼, **51** (1965), 2233.
 (13) 小畑英一, 伊藤一夫, 飯久保知人 : 電気製鋼, **49** (1978), 242.
 (14) 黒澤文夫, 田口 勇, 松本龍太郎 : 日本金属学会誌, **43** (1979), 1068.
 (15) 黒澤文夫, 田口 勇, 松本龍太郎 : 日本金属学会誌, **44** (1980), 539.
 (16) 黒澤文夫, 田口 勇, 谷野 満, 松本龍太郎 : 日本金属学会誌, **44** (1980), 677.
 (17) 黒澤文夫, 田口 勇, 松本龍太郎 : 日本金属学会誌, **44** (1980), 1187.
 (18) 黒澤文夫, 田口 勇, 松本龍太郎 : 日本金属学会誌, **44** (1980), 1288.
 (19) 神森大彦, 田口 勇, 小野昭紘 : 日本金属学会誌, **33** (1969), 403.
 (20) 田中 勇, 黒澤文夫, 佐藤公隆, 大槻 孝 : 鉄と鋼, **65** (1979), S 362.

日本金属学会誌 第 45 巻 第 1 号 (1981) 63~71

非水溶媒系電解液定電位電解エッチング法による 鉄鋼中の窒化物の観察と分析*

黒澤文夫** 田口 勇**
谷野 満** 松本龍太郎**

J. Japan Inst. Metals, Vol. 45, No. 1 (1981), pp. 63~71

Observation and Analysis of Nitrides in Steels Using the Non-aqueous
Electrolyte-Potentiostatic Etching Method

Fumio Kurosawa**, Isamu Taguchi**, Mitsuru Tanino** and Ryutaro Matsumoto**

Nitrides in carbon steels and stainless steels were observed and analyzed using the non-aqueous electrolyte-potentiostatic etching method (the SPEED method).

The results obtained are summarized as follows :

(1) Polarization curves of nitrides were measured by the electric conductive paint method in 10% acetylacetone-1% tetramethylammonium chloride-methyl alcohol electrolyte. Nitrides such as AlN, BN, β -Cr₂N, Z-phase and TiN are found to be stable when the steel matrix is etched at potentials lower than +800 mV vs SCE.

(2) *In situ* observation and analysis of the nitrides, especially film-like nitrides and duplex nitrides in steels were successfully conducted by the SPEED method.

(3) The precipitation behavior and the morphology of the following nitrides were made clear by the SPEED method.

(a) Fine AlN in low carbon steel heat-treated in a high temperature region (1100~1500 K),

(b) Z-phase in highly purified ferritic stainless steel (19%Cr-2%Mo-0.09%Nb) heat-treated in the temperature range of 650~1300 K,

(c) Dice-shaped Ti(C,N) in ferritic stainless steel (17%Cr-0.42%Ti).

(Received July 21, 1980)

I. 緒 言

鉄鋼中に析出する窒化物は鉄鋼材料の諸性質に種々の影響を与えることが知られており、代表的な窒化物については結晶構造や諸性質なども集録されている^{(1)~(3)}。また AlN, Cr₂N など 2~3 の窒化物の析出挙動についての詳細な検討結果も報告されている^{(4)~(8)}。しかし、多くの窒化物

についての析出形態、析出挙動などに関しては不明確な部分が多い。とくに最近の製鋼技術の進歩にともなって清浄鋼が製造されるにいたり、鋼中に析出する窒化物の析出形態も変わりつつある。また、ステンレス鋼などでは耐熱性、耐食性、耐酸化性などの面から低炭素、高窒素系の各種ステンレス鋼が製造されており、それらに析出する窒化物の析出形態、析出挙動などについては十分解明されてい

** 新日本製鉄株式会社基礎研究所 (Fundamental Research Laboratories, Nippon Steel Corporation, Kawasaki)

* SPEED 法による観察と分析に関する研究 (第 7 報)