

エキゾーストマニフォールド用ステンレス鋼中 Laves 相の定量

Quantitative Analysis of Laves Phase in Ferritic Stainless Steels for Automotive Exhaust Manifolds

猪瀬 匡生 INOSE Masao JFE スチール スチール研究所 分析・物性研究部 主任研究員(係長)
藤本 京子 FUJIMOTO Kyoko JFE スチール スチール研究所 分析・物性研究部 主任研究員(副部長)・工博
加藤 康 KATO Yasushi JFE スチール スチール研究所 ステンレス鋼研究部 主任研究員(部長)

要旨

高温特性に影響を与えるとされるエキゾーストマニフォールド向けフェライト系ステンレス鋼（以下、エキマニ材）中に存在する Laves 相の量を評価するため、析出物の化学的溶解挙動の差に着目し、過マンガン酸カリウム溶液の選択溶解を利用したエキマニ材中の Laves 相の分別定量法を確立した。エキマニ材から抽出した析出物残渣を、1mass% 過マンガン酸溶液中に浸漬させて Laves 相を選択溶解し、その残留物定量値と全析出物定量値との差分から、Laves 相定量値を求めることができた。

Abstract:

A method for quantitative analysis of Laves phase in ferritic stainless steels for automotive exhaust manifolds has been established. It was found that the Laves phase in precipitates extracted by electrolysis was dissolved selectively with 1 mass% $\text{KMnO}_4/25 \text{ vol}\% \text{ H}_2\text{SO}_4$ solution. The amount and chemical composition of Laves phase was successfully obtained as the difference between the analytical results of this residue and the total amount of precipitates.

1. 緒言

近年、自動車用排気系材料には、耐熱性、耐食性に優れ、薄肉軽量化も可能なステンレス鋼の適用が進んでおり、現在では自動車に用いられるステンレス鋼の半分以上を占めている。中でもエキゾーストマニフォールドは、排気系部品のうちもっともエンジンに近く、高温に曝される部位であり、昨今の排ガス規制強化にともなって、排ガス温度が上昇することへの対応として、より高温特性の優れた材料が求められている。あわせて、エキゾーストマニフォールドの複雑な形状への加工を容易にする成形性の向上が期待されている¹⁾。

エキゾーストマニフォールドに使用されているステンレス鋼は、耐酸化性や熱疲労特性に優れた Nb 添加フェライト系が主流となっている（以下、エキゾーストマニフォールド向けフェライト系ステンレス鋼をエキマニ材と記す）。Nb 添加フェライト系ステンレス鋼は熱履歴によっては Laves 相と呼ばれる金属間化合物が析出し、高温疲労特

性²⁾や靱性³⁾に影響を及ぼすことが報告されている。したがって、フェライト系ステンレス鋼中の Laves 相の量を明確にすることは、エキマニ材を開発・製造する上でも重要である。

ステンレス鋼中析出相定量分析手法としては、各種電解液を用いて定電位もしくは定電流電解によって鋼中の析出物を抽出する方法があるが、この方法では Laves 相以外のすべての析出相が同時に抽出されるため、個々の析出相についての情報を得ることは難しい。

これまで Laves 相と炭化物の形態別定量法として、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や⁴⁾、電解抽出残渣を 0.5vol% 臭素 - メタノール中で処理することにより、Laves 相を選択的に溶解する方法⁵⁾が報告されている。前者は抽出残渣を陽極として使用するため、抽出残渣を全量回収して、グラファイトと銅粉を混合し、ペレット状に成形するなど、操作が非常に煩雑で定常的な分析には適していない。また、後者は 9Cr-1Mo, 8Cr-2W 鋼中の Laves 相と M_{23}C_6 型炭化物との分別に用いられた手法であり、エキマニ材に適用したところ、析出物の組成・形態が異なるためにすべての析出物が溶解してしまい、適

用することができなかった。

本研究では、エキマニ材の高温特性に影響を与える Laves 相の形態別定量法について検討し、Laves 相を選択溶解する二次処理定量法を確立したので以下に報告する。

2. 実験

2.1 供試材

供試材は、板厚 1.5 mm のエキゾーストマニフォールド用フェライト系ステンレス鋼を用いた。化学組成を表 1 に示す。試料 M は冷延焼鈍まま、試料 Ma は、エキゾーストマニフォールドの実使用環境を考慮した、試料 M の 750°C、100 h 時効処理材である。

2.2 装置および試薬

2.2.1 試薬

試薬は、すべて分析試薬級を用いた。

析出物抽出用電解液：析出物の抽出には 10vol% アセチルアセトン-1mass% 塩化テトラメチルアンモニウム-メタノール（以下、10%AA 系電解液）を用いた。

過マンガン酸処理溶液：関東化学(株)製特級の過マンガン酸カリウムを必要量秤りとり 25vol% 硫酸溶液に溶解したものを用いた。

2.2.2 装置

- (1) ICP 発光分光分析装置：ICPV-1015W ((株)島津製作所)
- (2) 電解装置：‘SPEED’ ANALYZER FV-128 ((株)藤原製作所)
- (3) FE-TEM-EDX：HF2000 ((株)日立製作所)

2.3 実験方法

2.3.1 鋼中析出物抽出分析法

析出物は、鉄鋼試料を 20 × 50 mm の短冊状に切り出し、10%AA 系電解液を用いて定電流電解によって抽出した。抽出残渣のろ過には、X 線回折用にはポリカーボネート製ニュークリポアフィルタ（孔径 0.2 μm、25 mmφ）、定量用にはセルロースアセテート製メンブランフィルタ（孔径 0.2 μm、47 mmφ）を使用した。捕集した残渣はフィルタごと白金るつぽに入れ 580°C で灰化後、0.75 gNa₂O₂ + 0.75 g LiBO₄ を加えガスバーナーで溶融した。融成物は 0.8mass% 酒石酸 /10vol% 硫酸 25 ml を加えて溶解し、純水で 100 ml

表 1 ステンレス鋼試料の化学組成

Table 1 Chemical composition of stainless steel sample (mass%)

| | C | Si | Cr | Mo | Nb | N |
|------------------|-------|------|-------|------|------|---------|
| M, as cold | 0.005 | 0.33 | 14.67 | 1.54 | 0.48 | 0.007 8 |
| Ma, 750°C, 100 h | | | | | | |

に定容後、ICP 発光分光分析装置で定量した。

2.3.2 Laves 相形態別定量のための二次処理法

フィルタ上をろ過捕集した電解抽出残渣を、80°C の 25vol% 硫酸溶液 50 ml 中に分散させて、15 min 浸漬後、1mass% 過マンガン酸カリウム /25vol% 硫酸溶液を 30 ml 添加、80°C で 15 min 浸漬し Laves 相を溶解した。溶解後は、沈殿した MnO₂ が溶解するまで H₂O₂ を添加し、残留物を再度フィルタ（孔径 0.2 μm）上に捕集した。これを溶液化して求めた定量値は Laves 相を除いた値になるので、2.3.1 項の方法によって求めた全析出物定量値との差分から Laves 相の定量値を求めることができる。

3. 実験結果

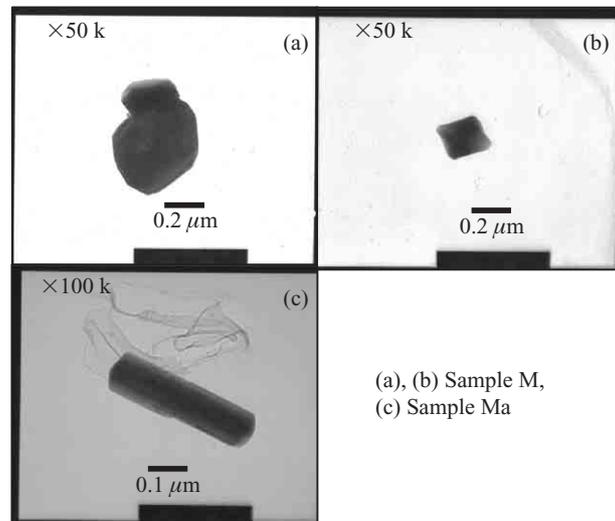
3.1 Laves 相の析出形態および組成

表 2 に供試材中に存在する析出物の形態を X 線回折法により同定した結果を示した。またそれら析出物の析出形態や形状・組成を確認するため、抽出レプリカを作成し、

表 2 X 線回折法による析出物の同定結果

Table 2 Identification of precipitates by X-ray diffraction

| | Precipitates |
|----|--|
| M | (Fe, Nb) ₆ C Nb(C, N) |
| Ma | (Fe, Nb) ₆ C Nb(C, N) Laves phase(Fe, Cr) ₂ (Nb, Mo) |



(a), (b) Sample M,
(c) Sample Ma

| | (atomic%) | | | | |
|---|-----------|----|----|----|----|
| | Fe | Cr | Si | Nb | Mo |
| a | 2 | 2 | 0 | 95 | 0 |
| b | 41 | 7 | 3 | 47 | 2 |
| c | 51 | 9 | 7 | 13 | 20 |

写真 1 試料 M および Ma の抽出レプリカより得られた TEM 像と EDX による化学組成

Photo 1 TEM images and the chemical composition by EDX of extraction replica obtained from sample M and Ma

TEM 観察を行った。結果を写真 1 に示す。試料 M 中には、粒径数百ナノメートル～1 マイクロメートル程度の M_6C 型炭化物 (a) および Nb 炭窒化物 (b) が確認された。EDS による組成分析結果から、Fe および Nb の組成比が 1:1 であるものが $(Fe, Nb)_6C$ 、Nb が 9 割程度を占めるものが Nb(C, N) と判断できたが、粒径、形状からそれらを区別するのは困難であった。なお、時効前の試料 M 中には Laves 相の析出は認められなかった。一方、試料 M を 750℃ で 100 h 時効処理した試料 Ma 中には数百ナノメートル～数マイクロメートルの棒状の析出物 (c) が多量に確認できた。EDS による組成分析結果が $(Fe, Cr) : (Nb, Mo) = 2 : 1$ であることから Laves 相であると考えられる。

3.3 Laves 相定量のための分別処理条件の検討

3.3.1 分別処理法の検討

鋼中金属間化合物の形態別定量法として、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 20vol% HCl 溶液を用いて選択的に溶解させる方法が報告^{6,7)} されている。これらの分別溶解法は操作が比較的簡便であることから、今回目的の Laves 相の高精度定量のためにも、Laves 相とその他の析出物に化学的な処理を施し分離する方法が望ましい。表 2 に示したように、試料中には Nb 炭窒化物、 M_6C 型炭化物および Laves 相が析出しているので、Laves 相形態別定量は、分別処理法によって Laves 相のみを選択溶解し、溶解後の残留物定量値と全析出物定量値との差分から求める方法が最も合理的である。そこで Laves 相の選択溶解にハロゲンメタノール処理、酸化剤、還元剤などの適用を検討した。分別処理の効果は処理前後の析出物残渣の X 線回折結果から判断した。結果を表 3 に示す。

Laves 相以外の析出物をすべて溶解する手法は見出せなかったが、過マンガン酸カリウム処理によって、Laves 相

表 3 化学処理の結果

Table 3 Result of chemical treatment

| Reagent | Temperature | Precipitates | | |
|---|---------------------|--------------|----------|--|
| | | M_6C | Nb(C, N) | Laves phase (Fe, Cr) ₂ (Nb, Mo) |
| 0.5%Br-MeOH | Room temperature | × | × | × |
| 0.5%I-MeOH | | ○ | ○ | ○ |
| 10%HCl-MeOH | | ○ | ○ | ○ |
| 30%HCl-MeOH | | ○ | ○ | ○ |
| H ₂ SO ₄ -H ₂ O ₂ | | ○ | ○ | △ |
| 50%HCl | | ○ | ○ | ○ |
| 25% H ₂ SO ₄ + KMnO ₄ | 80°C | △ | △ | × |

○: Insoluble △: Slightly soluble ×: Soluble

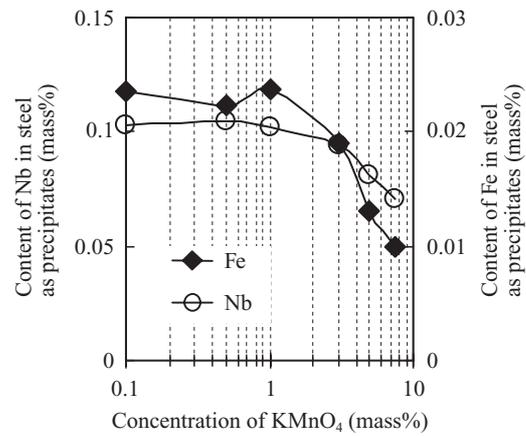


図 1 過マンガン酸カリウム溶液の濃度が処理後の残渣中の Fe, Nb 濃度に与える影響

Fig.1 Content of Fe and Nb in residues after treatment with each concentration of KMnO₄ solution

のみを選択的に溶解できる可能性が見出された。

3.3.2 過マンガン酸カリウム溶液濃度の最適化

硫酸 - 飽和過マンガン酸カリウム溶液を分別処理に用いると、Laves 相は完全に溶解するが、その他の析出物も一部溶解することが確認された。そこで Laves 相のみを選択的に溶解するため、過マンガン酸カリウム溶液濃度の最適化を行った。図 1 は過マンガン酸溶液濃度を変化させた処理液 (80℃) で電解抽出残渣を 15 min 処理した後の析出 Nb および Fe 量を示したものである。

過マンガン酸溶液の濃度が低くなるのにもよる Fe および Nb の量が徐々に増加してゆき、1mass% 以下になるとほぼ一定値を示した。これは過マンガン酸溶液濃度の低下により、Laves 相以外の析出物の溶解が抑制されたためであると考えられる。しかし、濃度が低過ぎると試料によって解け残りが生じ分析値がばらつくことがあったので、過マンガン酸溶液濃度は 1mass% に決定した。

なお、処理時の液温についても常温～80℃の範囲で変化させて同様に残存する Fe, Nb 量を調べたが、80℃が最適であった。

3.3.3 分別処理残渣の同定

1mass% 過マンガン酸カリウム溶液による分別処理の効果を確認するため、試料 M, Ma の分別処理前後の抽出残渣を X 線回折で同定した。結果を図 2 に示す。Laves 相が析出していない試料 M(1) では処理前後で X 線回折パターンおよび強度が良く一致していることから、1mass% 過マンガン酸カリウム溶液による分別処理で抽出残渣中の Laves 相以外は溶解しないことが確認された。

一方、残渣中に多量の Laves 相を含む試料 Ma(2) では、処理によって Laves 相が溶解され、Laves 相の回折ピークは完全に消失していることが確認できた。

また試料 Ma 中の Laves 相を抽出レプリカ法で TEM-EDS 分析した際の元素組成比と、1mass% 過マンガン酸カ

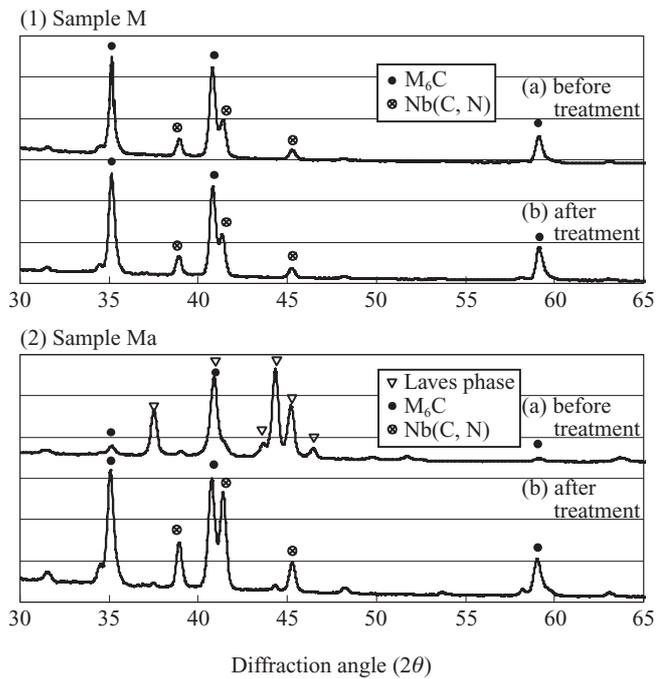


図2 過マンガン酸カリウム溶液処理前後の析出物の X 線回折パターン

Fig.2 X-ray diffraction pattern of precipitates before and after chemical treatment by KMnO_4 solution

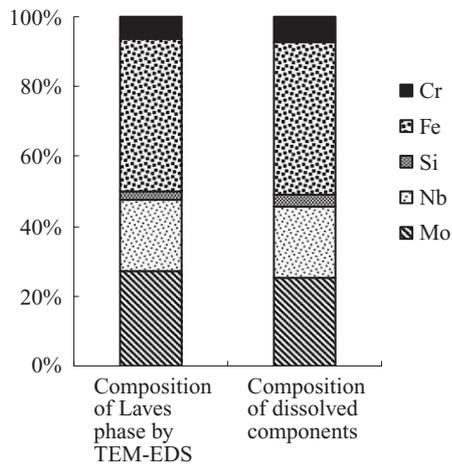


図3 Laves 相の化学組成の比較

Fig.3 The comparison of the chemical composition of Laves phase in ferritic stainless steel

リウム処理によって溶解した物質の組成比を比較した結果を図3に示す。Laves 相の組成と、分別処理によって溶解した物質の組成はよく一致した。

以上の実験結果から、

- (1) 1mass% 過マンガン酸カリウム溶液による分別処理によって抽出残渣中 Laves 相の X 線回折ピークが完全に消失する。
 - (2) 分別処理は Laves 相を含まない抽出残渣へは影響を及ぼさない。
 - (3) 分別処理によって溶解した物質の組成と、TEM-EDX で定量した Laves 相の組成が一致する。
- ということが明らかになった。この実験事実により、1mass% 過マンガン酸カリウム溶液による分別処理によって、Laves 相の選択溶解が可能であることが確認できた。

4. 結言

エキゾーストマニフォールド用フェライト系ステンレス鋼中に存在する Laves 相定量のため、化学的溶解挙動の差を利用した分別処理法について検討を行い、1mass% 過マンガン酸カリウム /25vol% 硫酸溶液による分別量法を確立した。エキマニ材から抽出した析出物残渣を、1mass% 過マンガン酸溶液中に浸漬させ Laves 相を選択溶解し、その残留物定量値と全析出物定量値との差分から、Laves 相定量値を求めることができる。本法により、さまざまな時効条件下におけるエキマニ材中の Laves 相析出量を把握することが可能となり、高機能エキマニ材開発に大いに活用されることが期待される。

参考文献

- 1) 井上宣治, 菊地正夫. 新日鉄技報. 2003, no. 378, p. 55.
- 2) MIYAZAKI, Atsushi.; TAKAO, Kenji.; FURUKIMI, Osamu. ISIJ International. 2002, vol. 42, no. 8, p. 916.
- 3) 富田壮郎, 奥学. 日新製鋼技報. 2006, no. 87, p. 11.
- 4) 船橋佳子, 谷本幸子, 吉田直志, 松村泰治, 佐々木見史. 鉄と鋼. 1992, vol. 78, p. 1492.
- 5) 九津見啓之, 千野淳, 石橋耀一. 鉄と鋼. 1992, vol. 78, p. 594.
- 6) 千野淳, 井樋田睦, 岩田英夫. 鉄と鋼. 1989, vol. 75, p. 1936.
- 7) 千野淳, 岩田英夫, 山ノ内直次. 鉄と鋼. 1991, vol. 77, p. 590.



猪瀬 匡生



藤本 京子



加藤 康