

## 論 文

多孔性黒鉛電極を用いた定電位二次電解法  
による Cr-Mo 鋼中  $M_2C$  の状態分析

© 1986 ISIJ

船橋 佳子\*・神野 義一\*・針間矢宜一\*

State Analysis of  $M_2C$  in Cr-Mo Steel by Controlled-potential Secondary Electrolysis Method by use of Porous-graphite Electrode

Yoshiko FUNAHASHI, Yoshikazu KAMINO and Sen-ich HARIMAYA

## Synopsis :

Based on the studies of electrochemical stability of Mo carbides, a new method for state analysis of  $M_2C$  in Cr-Mo steel was established. By use of this method, the precipitation behavior of carbides during creep rupture test was examined.

Results obtained are as follows :

1)  $M_2C$  in Cr-Mo steel was electrochemically less stable than carbides of  $M_3C$ ,  $M_7C_3$  and  $M_{23}C_6$ , but almost as stable as  $M_6C$ . The electrochemical stability of carbides in Cr-Mo steel is in the following order  $M_2C \approx M_6C < M_3C < M_7C_3 \approx M_{23}C_6$ .

2)  $M_2C$  can be selectively decomposed by the secondary electrolysis of primary electrolytic residues, prepared in the porous-graphite electrode, at the anode potential of +0.65 V vs. SCE in 4% methyl salicylate-1% salicylic acid-2% LiCl-methanol.  $M_6C$  is also decomposed at the same condition.

3) The amount of  $M_2C$  can be determined by the dissolved amount of Mo after the secondary electrolysis. When  $M_6C$  is present in primary electrolytic residues, the amount of  $M_2C$  is calculated by subtracting the amount of Mo as  $M_6C$ , amount of which is calculated from the dissolved amount of Fe (Fe as  $M_6C$ ) after the secondary electrolysis, from the dissolved amount of Mo by the same treatment.

4) The amount of  $M_2C$  precipitated during the creep rupture test is found to roughly correspond to the change in the master rupture strength of the specimens. The creep rupture strength is increased with increasing the precipitation amount of  $M_2C$  in these specimens.

## 1. 結 言

Cr-Mo 鋼は、ボイラー用鋼管、石油精製装置の反応塔や熱交換器など、高温高圧材料として広く用いられている。この種の鋼の高温強度は、いわゆる熱履歴に起因する鋼の組織的な変化や鋼中炭化物の析出状態に影響され<sup>1)~4)</sup>、とりわけ  $M_2C$  (M:Mo) は針状またはひげ状に析出して、クリープ強度の向上に寄与する<sup>3)</sup>と言われている。

Cr-Mo 鋼中に存在する炭化物の形態は数多い。Yuら<sup>5)6)</sup>、行俊<sup>7)</sup>らおよび BAKER<sup>8)</sup>らによれば、 $M_3C$ 、 $M_2C$ 、 $M_7C_3$ 、 $M_{23}C_6$  および  $M_6C$  タイプの炭化物が析出する。これら炭化物の形態は一定でなく、地鉄中の炭化物形成元素を固溶しながら極めて複雑な組成をとる。従つて、各種炭化物の中から  $M_2C$  相のみを分別することは極めてむずかしく、分析化学的立場からの報告は、ほとんどなされていないのが現状である。

そこで、本研究では、Cr-Mo 鋼中に析出した  $M_2C$  を電気化学的手法を用いて分別することを考え、各種炭

化物の分解電位を測定するとともに、鋼から抽出した残さの電解方法、電解条件を検討し、 $M_2C$  のみを選択的に分別する手法を開発した。この方法を用いてクリープ破断試験片の  $M_2C$  を定量し、クリープ強度との関係を明らかにした。

## 2. 実験方法

## 2.1 試 薬

(1) 4% サリチル酸メチル-1% サリチル酸-2% 塩化リチウム-メタノール系電解液 (以下、4%MS-2% LiCl 系電解液と略記)

(2) Cu 粉末: レアメタリック製、純度 99.99%、粒径 50  $\mu\text{m}$  以下

(3) Cu 粒: 三津和化学製、純度 99.99%、粒径 1000~2300  $\mu\text{m}$

Cu 粉末および Cu 粒は、石英管に真空封入し、650  $^{\circ}\text{C}$  で焼なまして用いる。

(4) 黒鉛: 産地スリランカ (日本黒鉛商事)、粒径 250  $\mu\text{m}$  超が 10% 以上、75~250  $\mu\text{m}$  が 60% 以上、

昭和 58 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 60 年 3 月 15 日受付 (Received Mar. 15, 1985)

\* 川崎製鉄(株)鉄鋼研究所 (Iron & Steel Research Laboratories, Kawasaki Steel Corp., 1 Kawasaki-cho Chiba 260)

Table 1. Chemical composition of steel samples.

Sample	(% in steel)								Metal
	C	Si	Mn	P	S	Al	N	O	
A (JSS 211-1b)	0.069	0.005	0.005	0.004	0.005	0.009	0.0023	0.0008	Cr/8.24
B (JSS 212-1)	0.090	0.005	0.005	0.004	0.005	0.019	0.0015	0.0007	Mo/1.36 Ti/0.01
C	0.10	0.021	0.004	0.001	0.001	0.018	0.0064	0.0058	Mo/2.48
D (JSS 221-1b)	0.20	0.20	0.84	0.012	0.002	0.040	0.0119	0.0018	Cr/1.08 Mo/0.04 Ni/0.007
E	0.13	0.26	0.49	0.005	0.006	0.014	0.0073	—	Cr/2.36 Mo/1.00

Table 2. Heat treatment and identified carbides.

Sample	Heat treatment	Precipitates (Identified by X-ray diffraction)
A	1 050°C × 2 h, WQ → 750°C × 2 h, WQ	* M <sub>7</sub> C <sub>3</sub> , * M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>
B	1 050°C × 2 h, WQ → 700°C × 20 h, WQ	Mo <sub>2</sub> C
C	1 200°C × 5 h, WQ → 700°C × 100 h, WQ	Mo <sub>2</sub> C, *** M <sub>6</sub> C
D	1 100°C × 2 h, WQ → 700°C × 2 h, WQ	** M <sub>3</sub> C
E	930°C × 1 h, WQ → 625°C × 14 h, WQ	** M <sub>3</sub> C, ** M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>
	" → 670°C × 15 h, WQ	Mo <sub>2</sub> C, ** M <sub>7</sub> C <sub>3</sub> , M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> (M <sub>6</sub> C?), *** M <sub>6</sub> C
	" → 720°C × 14 h, WQ	** M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> , *** M <sub>6</sub> C
	" → 720°C × 140 h, WQ	** M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> , *** M <sub>6</sub> C

\*: M=Fe, Cr    \*\*: M=Fe, Cr, Mo    \*\*\*: M=Fe, Mo

75 μm 以下のものが 30% 以下

2.2 装置・器具

鋼試料の電解には、定電位・定電流電解装置（柳本製作所，VE-8 型）を、有機質マイクロフィルターの低温灰化には、低温灰化装置（柳本製作所，LTA ミニ型，0~30 W）を使用した。Cr, Fe, Mn および Mo の分析には、原子吸光分光分析装置（パーキンエルマー，303 型）を使用し、粉体試料の成型には、錠剤成型器（日本分光，20 mmφ）と油圧器（理研精機，P 18 型，Max 20 t）を用いた。

2.3 実験試料

用いた試料の化学組成を Table 1 に示す。試料 A, B および D は、日本鉄鋼協会鋼中炭化物抽出分離定量用標準試料である。試料 C は、高周波真空溶解材，試料 E は、転炉造塊材である。Table 2 にそれぞれの試料の熱処理条件と、析出した炭化物の X 線回折結果を示す。この場合炭化物の抽出には、10% AA 系電解液（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-メタノール）による定電位電解法<sup>9)</sup>（-100 mV vs. SCE）を適用した。

Cr-Mo 鋼（試料 D, E）中では、焼もどしにより、はじめに M<sub>3</sub>C が析出する。その後、M<sub>2</sub>C, M<sub>7</sub>C<sub>3</sub>, M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> が析出し、最後に M<sub>6</sub>C へと変化する<sup>5)</sup>。これら炭化物

Table 3. Carbides in Cr-Mo steel.

Type of carbides	Constituent elements*	Metal composition**
M <sub>3</sub> C	(Fe, Cr, Mo) <sub>3</sub> C	Cr: ~18%
M <sub>2</sub> C	Mo <sub>2</sub> C	—
M <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	(Cr, Fe, Mo) <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	Cr: ~35%
M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	(Cr, Fe, Mo) <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	Cr: ~30-50%
M <sub>6</sub> C	(Fe, Mo, Cr) <sub>6</sub> C → Fe <sub>3</sub> Mo <sub>3</sub> C	Mo: ~50-60%

\*: by M. TANINO et al.<sup>11)</sup>, by J. PILLING et al.<sup>12)</sup>  
 \*\*: by K. KUO<sup>10)</sup>

の化学組成は、各炭化物への合金元素の固溶度から定まるが、母相成分との平衡により一定の組成範囲で変化する。Table 3 に示すように、谷野ら<sup>11)</sup>, J. PILLING らによれば、Cr-Mo 鋼中に析出した M<sub>3</sub>C, M<sub>7</sub>C<sub>3</sub> 及び M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> は、Fe をベースに Cr, Mo 及び少量の Mn を固溶する。また、M<sub>6</sub>C は、Fe をベースに Mo と少量の Cr および Mn を固溶しうる。試料 E に析出した炭化物を EDX を用いて分析した結果、M<sub>2</sub>C とと思われる羽毛状析出物（930°C × 1 h, WQ → 670°C × 15 h, WQ）と、M<sub>6</sub>C とと思われる球状析出物（930°C × 1 h, WQ → 720°C × 140 h, WQ）には、Cr はほとんど固溶してないことが確認された。

2.4 分析操作

(1) 電解残さ中の Cr, Fe, Mn の定量：電解後の

不溶性残さをゲルマンフィルター(孔径  $0.2\ \mu\text{m}$ ,  $47\ \text{mm}\phi$ )を用いてこし分け, 残さをフィルターと共に白金のつぼに入れ,  $700^\circ\text{C}$  で  $1\ \text{h}$  灼熱灰化する. 冷却後,  $\text{LiBO}_2\text{-Na}_2\text{O}_2$  混合融剤  $1.6\ \text{g}$  で加熱融解する. 融成物は,  $\text{HCl}(1+1)\ 40\ \text{ml}$  で溶解し,  $100\ \text{ml}$  のメスフラスコに移し入れ, 水で標線まで薄める. この溶液の一部を原子吸光度計の空気-アセチレンフレーム中に噴霧して, Cr については波長  $357.9\ \text{nm}$ , Fe については  $372.0\ \text{nm}$  および Mn については  $279.5\ \text{nm}$  における吸光度を測定し, 定量する.

(2) Mo の定量: 電解後の不溶性残さをゲルマンフィルター(孔径  $0.2\ \mu\text{m}$ ,  $47\ \text{mm}\phi$ )を用いてこし分け, 残さをフィルターと共にビーカーに入れ,  $\text{HNO}_3\ 10\ \text{ml}$ ,  $\text{HClO}_4\ 5\ \text{ml}$  を加えて加熱分解する. 引き続き加熱し,  $\text{HClO}_4$  白煙を発生させて蒸発乾固する. 塩類は,  $\text{HCl}(1+1)\ 40\ \text{ml}$  および水を加えて溶解し,  $100\ \text{ml}$  のメスフラスコに移し入れ, 塩化アルミニウム溶液 ( $10\ \text{mg Al/ml}$ )  $10\ \text{ml}$  を添加したのち, 水で標線まで薄める. この溶液の一部を原子吸光度計の亜酸化窒素-アセチレンフレーム中に噴霧し, 波長  $313.3\ \text{nm}$  の吸光度を測定し, 定量する.

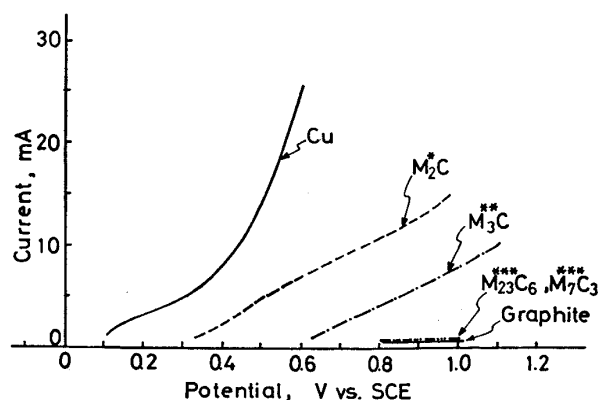
### 3. 実験結果及び考察

#### 3.1 電解による $\text{M}_2\text{C}$ 相の分別

##### 3.1.1 分解電位の測定

Cr-Mo 鋼中には, 各種炭化物が共析するため, 特定の炭化物相を単離することは, 極めてむずかしい. そこで単純系試料より抽出した炭化物を用いて実験した. 試料 A, B 及び D より抽出した残さ ( $\text{Fe}_3\text{C}$  の影響を除くため, 試料 A 及び B については磁気分離後の非磁性残さを使用した.) を黒鉛粉末と混合して錠剤成型器 ( $10\ \text{mm}\phi$ ) により円盤状に加圧成型し, これを陽極として,  $4\% \text{MS-2\%LiCl}$  系電解液中で電解して, 陽極電位と電流値の関係を測定した. その結果を Fig. 1 に示す. この図からわかるように,  $\text{M}_2\text{C}$  の分解電位は  $0.3\ \text{V}$  (vs SCE, 以下省略) 付近に存在する. しかし,  $\text{M}_3\text{C}$ ,  $\text{M}_7\text{C}_3$  及び  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  の分解電位は  $\text{M}_2\text{C}$  より貴側にある.

J. PILLING<sup>12)</sup> らによれば, Cr-Mo 鋼に析出した炭化物のうち  $\text{M}_3\text{C}$ ,  $\text{M}_7\text{C}_3$  及び  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  は, 常に Cr を多量に固溶しており, 焼もどしによる変化はみられない. また,  $\text{M}_2\text{C}$  は Cr をほとんど含まず, 焼もどしにより更に減少する. 従つて, Cr-Mo 鋼中の  $\text{M}_3\text{C}$ ,  $\text{M}_7\text{C}_3$  及び  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  相は Cr を固溶することにより電気化学的に安定化していると考えられ, 陽極電位を制御して電解すれば  $\text{M}_2\text{C}$  相のみを選択的に分解し, その他の炭化物と分



\*: M=Mo, \*\*: M=Fe, Cr, Mo, \*\*\*: M=Cr, Fe

Fig. 1. Potential-current curves;  $4\% \text{MS-1\%SA-2\%LiCl-MeOH}$ .

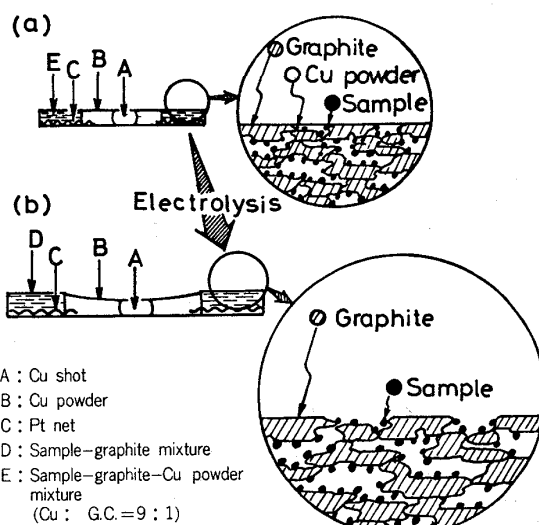


Fig. 2. Porous-graphite electrode (Sectional view).

別できると推定できる.

なお,  $\text{M}_6\text{C}$  については, 単離できなかつたため, 測定できなかつた.  $\text{M}_6\text{C}$  の分解電位は, 後述するように (3.1.3), 二次電解による分解挙動より推定した.

##### 3.1.2 多孔性黒鉛電極の調製と二次電解方法<sup>13)14)</sup>

粉体試料を陽極電解に供するため, 試料を銅粉末とよく混合して円盤状に加圧成型し, これを陽極とする方法は既に報告した. この方法は, 電極母体に銅を用い, 銅の溶解に伴い, 電極表層部に露出した粉体試料を徐々に電解していく手法であり, 銅より分解電位の低い試料を定量的に分解するのに有効である. しかし, 銅より分解電位の高い試料あるいは銅より分解速度の遅い試料については, 銅の溶解が先行して陽極母体より脱落する難点があり, 定量的には分解できない. Fig. 1 に示したように  $\text{M}_2\text{C}$  も銅より分解電位が高いため, 完全には分解できなかつた.

そこで, 成型母体に黒鉛を用いる方法を検討し, Fig.

2 (b) に示すような多孔性黒鉛電極を考案した。この電極は、粉体試料と銅粉末-黒鉛粉末混合物を加圧成型し (Fig. 2 (a)), これを陽極電解して、黒鉛粒子の間に埋め込まれた銅粒子を溶解することにより得られる。

Fig. 2 (a) の成型体において、粉体粒子は、黒鉛粒子と銅粒子の間にはさまれた状態で存在するが、電解後 (Fig. 2(b)) は、電極内細孔部の黒鉛表面に固着される。

多孔性黒鉛電極を用いることにより次の効果が得られる。

i) 成型母体の黒鉛は、電解により溶解することがないため、高電位側で長時間にわたり電解できる。

ii) 電解液は、電極内部の細孔部まで浸透するため、電極内部に埋め込まれた粉体試料は、常時電解液と接することができ、完全に電解される。

iii) 粉体試料は、電極母体に内包されるため、電解途中での脱落はなく、電解反応を完遂させることができる。

実際の電解は、Fig. 2 (a) に示す成型試料を試料保持器 (Fig. 3) の中心部に置き、成型体の中央に陽極リード線をつなぎ、参照電極を近接させて、 $N_2$  ガスを吹き込みながら通電する。

なお、多孔性黒鉛電極の調製には、バインダーは一切使用しない。これは、電極母体である黒鉛と粉体試料との接触不良を避けるためである。この場合の黒鉛は、

i) 成型した時に崩れにくく、電解液に浸漬しても膨潤しないもの

ii) 黒鉛粒子と銅粒子が相互に密着し合い、粒子間に空隙のできないもの

を使用しなければならない。Photo. 1 に示す黒鉛のうち、粒径  $50\sim 400\ \mu\text{m}$  の鱗片状黒鉛 (CB-150, NR2-150S) がこの条件を満足できた。この黒鉛は、粒子が加圧方向に直角に配列するので、隙間にはさまれた銅粒子は、同様に直角に延伸し、空隙のない緻密な成型体が得られる。

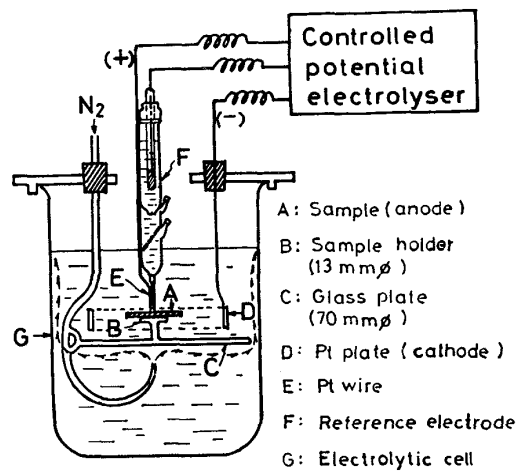


Fig. 3. Apparatus for controlled-potential secondary electrolysis.

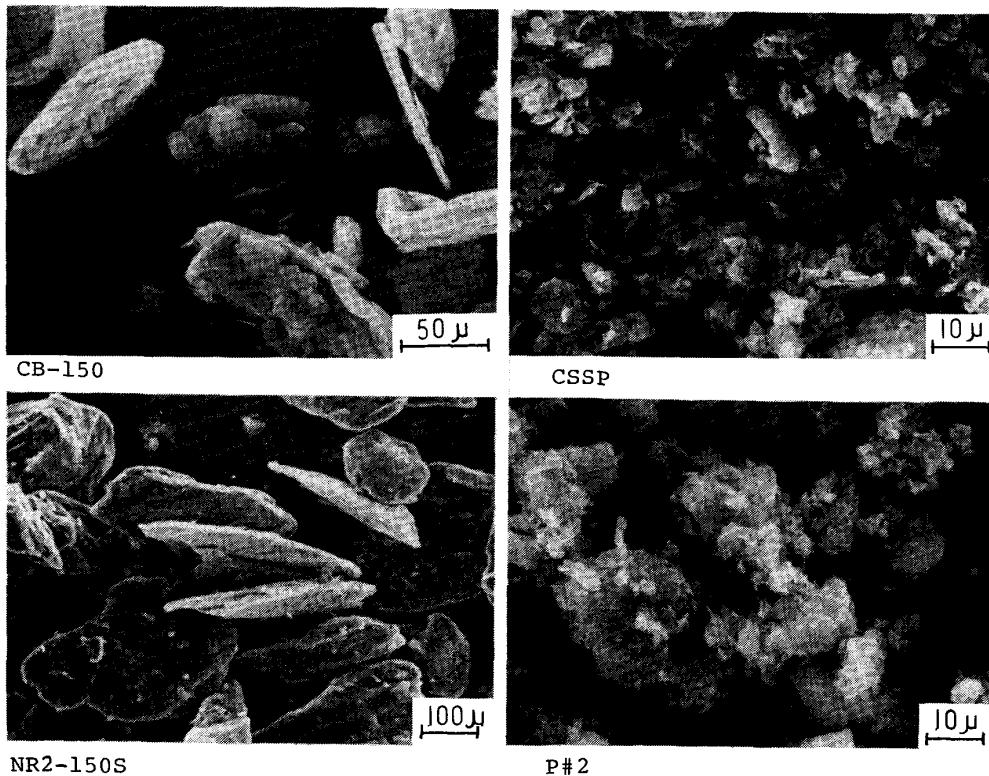
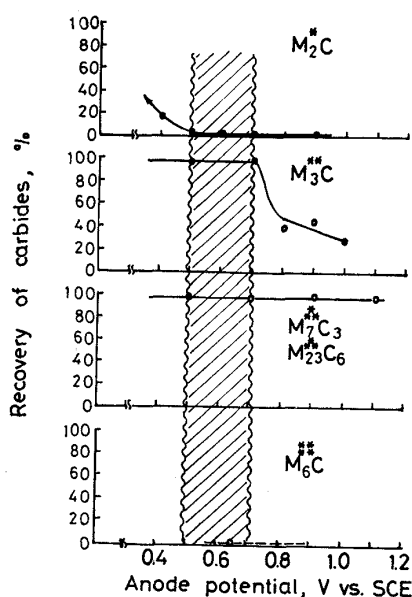


Photo. 1. Scanning electron micrographs of various kinds of graphites.



\* : M=Mo, \*\* : M=Fe, Cr, Mo, \*\*\* : M=Cr, Fe, Mo  
 Fig. 4. Effect of anode potential on the recovery of carbides by the secondary electrolysis.  
 (Electrolyte: 4%MS-1%SA-2%LiCl-MeOH)

### 3.1.3 二次電解の電解電位と炭化物の分解挙動

二次電解時の適正な電解電位を決定するため、次の実験を行った。鋼から電解抽出した炭化物をニュークリポアフィルター(孔径  $0.2 \mu\text{m}$ ,  $25 \text{mm}\phi$ )でろ過捕集し、 $\text{H}_2$  プラズマ低温灰化法<sup>15)</sup>でフィルターを灰化し、残さを 3.1.2 に従い成型する。これを陽極とし、4%MS-2% LiCl 系電解液中で  $0.4 \sim 1.1 \text{V}$  の電位域で二次電解を行い、電解電位と炭化物の不溶解残さとしての回収率を調べた。その結果を Fig. 4 に示す。この図からわかるように、炭化物の分解挙動は、電位-電流曲線の測定結果 (Fig. 1) とよく対応している。すなわち  $\text{M}_2\text{C}$  は  $0.5 \text{V}$  でほぼ完全に分解しているが、 $\text{M}_3\text{C}$  は  $0.7 \text{V}$  まで、 $\text{M}_7\text{C}_3$  および  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  は  $1.1 \text{V}$  まで安定である。 $\text{M}_6\text{C}$  については、 $\text{M}_2\text{C}$  共存のまま実験した。  $0.5 \text{V}$  まで電解した場合、不溶解残さ中に Fe および Mo はなく、 $\text{M}_2\text{C}$  と同様に分解している。以上の結果を総合すると、陽極電位を  $0.5 \sim 0.7 \text{V}$  に保持して電解すれば、 $\text{M}_2\text{C}$  のみを選択的に分解でき、共存する他の炭化物と分別できると考えられる。ただし、 $\text{M}_6\text{C}$  が共存する場合は  $\text{M}_6\text{C}$  も同時に分解するため、別途補正することが必要である。

前述したが、 $\text{M}_6\text{C}$  は  $(\text{Fe}, \text{Mo})_6\text{C}$  と表示できる。また、その組成は、 $\text{Fe}_4\text{Mo}_2\text{C} \sim \text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{C}^{11)}$  であると報告されている。J. PILLING<sup>12)</sup>らは、EPMA を用いて  $2\frac{1}{4}$  Cr-1Mo 鋼中に析出した  $\text{M}_6\text{C}$  を分析し、Fe : Mo の原子比は、焼戻しにより 1 : 1 に近づくと述べている。

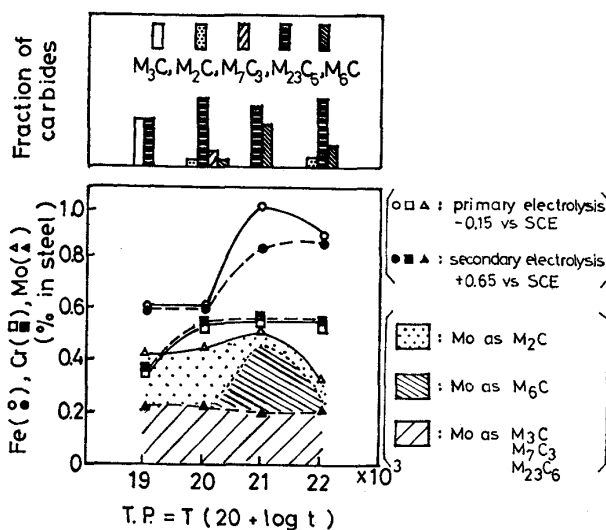


Fig. 5. X-ray diffraction analysis and chemical analysis of electrolytic residues extracted from  $2\frac{1}{4}$  Cr-1 Mo Steel.

以上のことから、ここでは  $\text{M}_6\text{C}$  を  $\text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{C}$  とし、その析出量は、二次電解により溶出した Fe 量 (Fe as  $\text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{C}$ ) より算出することとした。

### 3.2 Cr-Mo 鋼中 $\text{M}_2\text{C}$ の態別定量

試料 E についての実験結果を Fig. 5 に示す。ここでは、4%MS-2%LiCl 系電解液による一次電解残さおよび二次電解残さの Fe, Mo および Cr 分析値と焼もどしパラメーター値 [T.P. =  $T(20 + \log t)$ , T: 焼もどし温度 (K), t: 焼もどし時間 (h)] との関係を示した。なお、一次電解残さの X 線回折結果も併記した。

ここで、二次電解残さの Mo は、 $\text{M}_3\text{C}$ ,  $\text{M}_7\text{C}_3$  および  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  またはそのいずれかのタイプであり、二次電解により溶解した Mo は  $\text{M}_2\text{C}$  型と考えられる。T.P. =  $19 \times 10^3$  および T.P. =  $20 \times 10^3$  の試料では、残さ中の Fe および Cr の分析値は、一次電解と二次電解では差はないが、Mo の分析値は、二次電解により半減しており、化合物型 Mo の約 50% は  $\text{M}_2\text{C}$  であることがわかる。T.P. =  $21 \times 10^3$  および T.P. =  $22 \times 10^3$  の試料では、二次電解により Fe 化合物および Mo 化合物が分解している。X 線回折によれば、いずれの試料にも  $\text{M}_6\text{C}$  が共存しており、分解した化合物は、 $\text{M}_6\text{C}$  および  $\text{M}_2\text{C}$  またはそのいずれかと考えられる。ここでは、二次電解により溶解した Fe 量より  $\text{M}_6\text{C}$  ( $\text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{C}$ ) としての Mo 量を求め、図中に示した。いずれの試料とも、化合物型 Mo の約 50% は、 $\text{M}_3\text{C}$ ,  $\text{M}_7\text{C}_3$  および  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  またはそのいずれかとして析出している。これらの分析結果は、残さの X 線回折結果とよく対応した。なお、T.P. =  $19 \times 10^3$  の試料では、 $\text{M}_2\text{C}$  の回折ピークが得ら

れなかつたが、これは析出した M<sub>2</sub>C が極めて微細であつたためと考えられる。

### 3.3 確立した方法

以上の実験結果に基づき、確立した方法の概要を以下に示す。

(1) M<sub>6</sub>C が共存しない場合

M<sub>2</sub>C 型 Mo : (一次電解<sup>†</sup>残さの Mo 量) - (二次電解<sup>†2</sup>残さの Mo 量)

(2) M<sub>6</sub>C が共存する場合

M<sub>2</sub>C 型 Mo + M<sub>6</sub>C 型 Mo : (一次電解<sup>†</sup>残さの Mo 量) - (二次電解<sup>†2</sup>残さの Mo 量) ..... (a)

M<sub>6</sub>C 型 Fe : (一次電解<sup>†</sup>残さの Fe 量) - (二次電解<sup>†2</sup>残さの Fe 量) ..... (b)

M<sub>6</sub>C 型 Mo : (b) × 1.72 ..... (c)

M<sub>2</sub>C 型 Mo : (a) - (c)

### 3.4 2<sup>1</sup>/<sub>4</sub>Cr-1Mo 鋼のクリーブ破断強度と M<sub>2</sub>C の析出挙動について

Cr-Mo 鋼のクリーブ破断挙動と析出炭化物の形態変化については、多くの研究者<sup>1)3)4)7)</sup>によつて広範囲に調べられており、M<sub>2</sub>C による分散強化が重要な役割を果たすと言われている。しかし、析出する炭化物の形態が複雑なため、定量的に解析された例はない。そこで、この実験では、Mo 化合物を形態別に分析し、M<sub>2</sub>C 析出量とクリーブ強度との対応性を調べた。

#### 3.4.1 供試料

供試料の化学組成を Table 4 に示す。930°C × 1 h, 空冷の焼ならしを行つた鋼板について、680°C × 1 h, 空冷 (試料 T2) あるいは、760°C × 1 h, 空冷 (試料 T4) の焼もどし処理を施し、クリーブ試験に供した。

クリーブ破断試験は、平行部直径 6 mmφ, G. L. 30 mm の試験片を用い、レバー式マルチプル試験機により行つた。試験温度は、450~650°C とした。その破断時間から試験片を LARSON-MILLER パラメーター値<sup>16)</sup>

Table 4. Chemical compositions of steel.

(%) in steel)								
C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Cu
0.10	0.26	0.46	0.010	0.011	2.23	0.99	0.05	0.05

† 鋼試料を 4%MS-2%LiCl 系電解液を用いて定電位電解 (-0.15V) する。

†2 鋼試料の一次電解残さをゲルマンフィルター (孔径 0.2μm, 25mmφ) でろ過捕集して、石英るつぼに入れる。低温灰化処理 (H<sub>2</sub> 流量 5m<sup>3</sup>/min, 真空度 5 torr, 出力 15W × 3h, 更に 30W × 2h) してフィルターを灰化した後、めう乳鉢を用いて銅粉末-黒鉛粉末混合物 (配合比 銅:黒鉛=9:1) 600 mg とよく混合し、このうち 180 mg を分取して加圧成型する (Fig. 2 (a))。これを陽極として 4%MS-2%LiCl 系電解液を用い、定電位法により二次電解 (+0.65V) を行う。

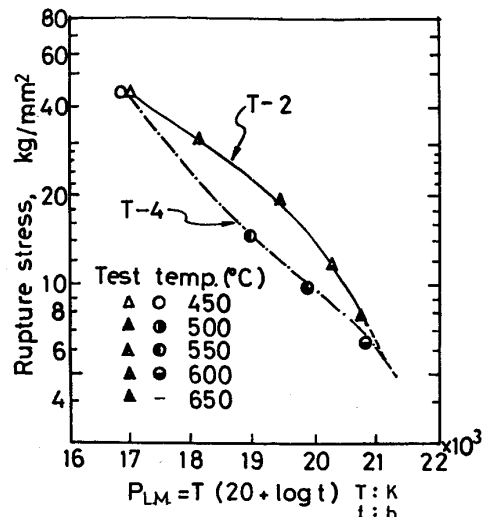


Fig. 6. Plots of rupture stress vs. LARSON-MILLER parameter, P<sub>L.M.</sub>, for the specimens tempered under different T.P. conditions.

[P<sub>L.M.</sub> = T (20 + log t<sub>r</sub>), T : クリーブ試験温度 (K), t<sub>r</sub> : 破断時間 (h)] を計算し、Table 5 に示した。

#### 3.4.2 炭化物の析出状態とクリーブ破断挙動

Table 5 に示すクリーブ試験結果を応力-P<sub>L.M.</sub> 値で整理し、Fig. 6 に示す。

Fig. 6 の結果によれば、試料 T4 (T.P. = 20.7 × 10<sup>3</sup>) の曲線は試料 T2 (T.P. = 19.1 × 10<sup>3</sup>) の曲線より低 P<sub>L.M.</sub> 側で低応力側にずれている。P<sub>L.M.</sub> = 20.7 × 10<sup>3</sup> 以上では、双方の曲線は重なり、破断強度はほぼ等しい。

このクリーブ試験片の分析結果を Fig. 7 に示す。

炭化物の形態は、いずれの試料とも低 P<sub>L.M.</sub> 側では、M<sub>2</sub>C と Cr を固溶した炭化物 (M<sub>3</sub>C, M<sub>7</sub>C<sub>3</sub> および M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> またはそのいずれか) であり、高 P<sub>L.M.</sub> 側 (P<sub>L.M.</sub> = 19.0 × 10<sup>3</sup> 以上) で M<sub>6</sub>C の析出が認められる。クリーブ変形中の M<sub>2</sub>C の析出量は、焼もどし条件により異なり、焼もどし温度の低い試料 T2 では、析出量は極めて多い結果が得られている。

この結果を応力-P<sub>L.M.</sub> 曲線と対応させると、M<sub>2</sub>C の析出量が多いとクリーブ強度は強くなる (特に低 P<sub>L.M.</sub> 側)。析出物の形態・量ともに類似する高 P<sub>L.M.</sub> 側では、試料間のクリーブ強度もほぼ等しい。

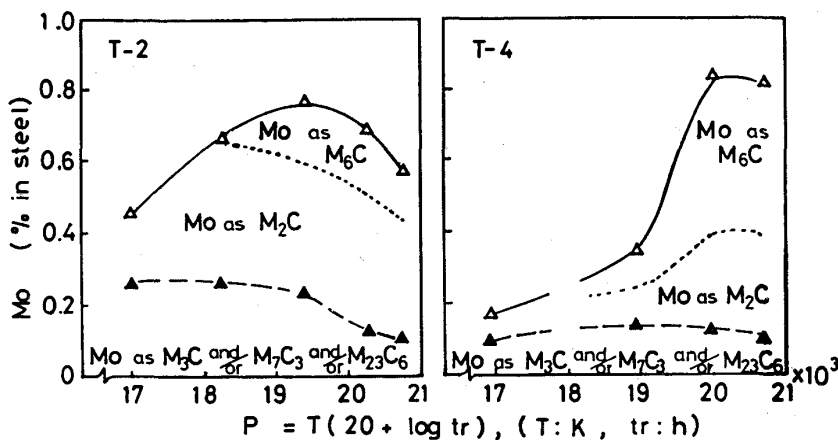
粒界に微細に分散した M<sub>2</sub>C は、P<sub>L.M.</sub> 値が増すにつれ、次第に凝集粗大化すると推定でき、高 P<sub>L.M.</sub> 側でクリーブ強度が徐々に下がっているのは、M<sub>2</sub>C が粗大化したためと考えられる (Fig. 6 参照)。

## 4. ま と め

Cr-Mo 鋼中に存在する Mo 化合物の電気化学的分解挙動を解明し、この結果にもとづき M<sub>2</sub>C の状態別分析

Table 5. Heat treatments and creep rupture test condition of specimens.

Specimen	Heat treatment	Creep rupture test condition			
		Temp. (°C)	Stress (kgf/mm <sup>2</sup> )	Time to rupture (h)	$R_{LM} = T \times (20 + \log t_r)^*$
T-2	930°C × 1 h, AC → 680°C × 1 h, AC (T. P. = 19.1 × 10 <sup>3</sup> )	450	45	3 358	17.01 × 10 <sup>3</sup>
		500	30	3 792	18.23 × 10 <sup>3</sup>
		550	20	3 338	19.36 × 10 <sup>3</sup>
		600	12	1 738	20.29 × 10 <sup>3</sup>
		650	8	314	20.76 × 10 <sup>3</sup>
T-4	930°C × 1 h, AC → 760°C × 1 h, AC (T. P. = 20.7 × 10 <sup>3</sup> )	450	45	2 379	16.90 × 10 <sup>3</sup>
		550	15	1 066	18.95 × 10 <sup>3</sup>
		550	10	17 492	19.95 × 10 <sup>3</sup>
		600	6.5	5 106	20.70 × 10 <sup>3</sup>

\* T: K,  $t_r$ : h

△: Residue after the primary electrolysis.

▲: Residue after the secondary electrolysis.

Fig. 7. Change in the precipitation behavior of carbides during creep rupture test.

方法を開発した。本法を用いてクリープ破断後の試験片を分析し、炭化物の析出挙動とクリープ強度との対応性を調べた。得られた結果は、以下のとおりである。

(1) Cr-Mo 鋼中炭化物の電気化学的分解電位 (4% MS-2% LiCl 系電解液) は、それぞれ異なり、電位の低い方から  $M_2C \approx M_6C < M_3C < M_7C_3 \approx M_{23}C_6$  の順になる。

(2) 電解残さを銅粉末および黒鉛粉末と混合して加圧成型し、これを陽極として、4% MS-2% LiCl 系電解液中で定電位電解 (+0.65 V) すれば、 $M_2C$  を選択的に溶解し、その他の炭化物と分別できる。この二次電解において  $M_6C (= Fe_3Mo_3C)$  も同時に溶解するが、 $M_6C$  の溶解量は、二次電解における Fe 溶解量から求められる。

(3) 多孔性黒鉛電極の調製に使用できる黒鉛は、粒径 50~400  $\mu m$  の鱗片状のものがよい。

(4) クリープ破断挙動は、本法により分析した Mo 化合物の分析結果とよく対応する。同一組成、同一組織の試験材では、 $M_2C$  析出量が多いものほど、クリープ強度は強くなる。

#### 文 献

1) 行俊照夫, 西田和彦: 鉄と鋼, 59 (1973), p. 113

- 2) M. G. GEMMILL and G. M. BRANCE: JISI, 209 (1971), p. 546
- 3) 佐藤信二, 川崎龍夫, 岡部律男, 小野 寛: 鉄と鋼, 65 (1979), p. 861
- 4) 鈴木克己, 西 医, 牟田 徹: 材料, 19 (1970), p. 188
- 5) J. YU and C. J. MCMAHON Jr: Metall. Trans., 11A (1980), p. 277
- 6) J. YU and C. J. MCMAHON Jr: 同上, 11A (1980), p. 291
- 7) 行俊照夫, 西田和彦: 材料, 21 (1972), p. 204
- 8) R. G. BAKER and J. NUTTING: JISI, 193 (1959), p. 259
- 9) 滝本憲一, 田口 勇, 松本龍太郎: 日本金属学会誌, 40 (1976), p. 834
- 10) K. Kuo: JISI, 173 (1953), p. 363
- 11) 谷野 満, 青木宏一: 製鉄研究 (1968) 262, p. 8172
- 12) J. PILLING and N. RIDLEY: Metall. Trans., 13A (1982), p. 557
- 13) 吉田良雄, 船橋佳子, 神野義一: 鉄と鋼, 68 (1982), p. 162
- 14) 船橋佳子, 神野義一, 針間矢宣一: 鉄と鋼, 68 (1982), S 316
- 15) 吉田良雄, 船橋佳子, 神野義一: 鉄と鋼, 64 (1978), p. 640
- 16) F. R. LARSON and J. MILLER: Trans. ASME, 74 (1952), p. 765