

© 1990 ISIJ

 論 文
 ////////////////
 ////////////////
 ////////////////

9Cr-2Mo 耐熱鋼の長時間時効による 脆化の機構に関する考察

 細井祐三*・和出 昇*・國光誠司*²・瓜田龍実*³

A Proposal to Mechanism of Embrittlement of 9Cr-2Mo Heat Resisting Steel during Long-term Aging

Yuzo HOSOI, Noboru WADE, Seiji KUNIMITSU and Tatsumi URITA

Synopsis :

A trial has been made on the clarification of mechanism of embrittlement of 9Cr-2Mo dual phase steels during aging in the temperature range from 500 to 600°C. The focus is placed mainly on the relationship between toughness and precipitates of Laves phase and/or carbides.

The precipitation of Laves phase causes a considerable decrease in toughness in rather short-term aging (600°C×100 h for example). In the case of long-term aging (600°C×1000 h), however, the toughness depends mainly on the total amounts of the precipitates including both Laves phase and carbides. The precipitation of the Laves phase is markedly retarded by the decrease of Si content, resulting in excellent toughness. A harmful effect of P-addition on toughness is also observed. It is found, however, that no intergranular fracture is observed at below transition temperature, which probably suggests that the embrittlement is caused by some different mechanism from the so-called temper embrittlement.

Key words : 9Cr-Mo dual phase steel ; toughness ; aging ; Laves phase ; carbides ; silicon ; phosphorus.

1. 緒 言

9Cr-2Mo 鋼は 600°C 付近においてオーステナイト系の SUS304 以上の高温強度を有するフェライト系耐熱鋼として注目されている。また最近では耐 He 脆性、耐スエリング性に優れている¹⁾ため核融合炉第一炉壁構造材の最も有望な候補材の一つと考えられている。しかしながら 9Cr-2Mo 鋼は 500°C から 600°C の温度域の長時間時効により靱性の劣化が生じることが報告されている。第一炉壁としては十分な靱性を保有していることが必要であり、この検討が重視されている。靱性の劣化は時効中にフェライト相中に析出する Laves 相が主原因である²⁾、あるいは Laves 相や炭化物などの析出物の総量が重要な役割をする³⁾ことなどが報告されている。また最近では、析出物の挙動と共に、マルテンサイト組織の下部組織の変化も、脆化を支配する重要な因子であることが指摘されている⁴⁾。

著者ら²⁾は前報にひきつづき、フェライト・マルテン

サイト二相の 9Cr-2Mo 鋼につき、より長時間の時効を行い、靱性の変化を検討した。Laves 相と炭化物の析出挙動と靱性の関係を詳細に検討した結果、時効の初期と長時間時効後では、靱性に与える析出物の影響が異なることを確認した。本研究では、これらの結果を基に、脆化の機構について考察を加えた。また時効による靱性の変化におよぼす、Si, Nb, P の効果についても検討した。

2. 供試材および実験方法

Table 1 に本実験で用いた供試材の化学成分を示す。基準となる CR 材 (9Cr-2Mo 鋼) は核融合炉の第一炉壁の候補材 (JFMS) とほぼ同じ組成である。比較材として、Si を低減し、Mn を添加した CA 材および Si 量を 0~0.7% の範囲で変化させた CA-1~4 材を用いた。また P を添加した BZ 材も用いた。供試材は二重真空溶解し 1150°C で圧延した。なお、低 Si 材は原料で調整した。熱処理は 1050°C で 0.5 h の焼ならし後、775°C で 1 h の焼もどしを行った後空冷した。時効処理

昭和 63 年 11 月日本学術振興会耐熱金属材料第 123 委員会にて一部発表 平成元年 11 月 16 日受付 (Received Nov. 16, 1989)

* 名古屋大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Nagoya University, Furo-cho Chikusa-ku Nagoya 464)

*² 名古屋大学工学部 (Faculty of Engineering, Nagoya University)

*³ 名古屋大学大学院 (現:大同特殊鋼(株)) (Graduate School, Nagoya University, Now Daido Steel Co., Ltd.)

Table 1. Chemical composition of specimens (wt%).

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	V	Nb	Ni
CR	0.05	0.67	0.58	0.009	0.006	9.85	2.31	0.12	0.06	0.94
CA	0.05	<0.001	1.23	0.0007	0.0005	9.23	2.21	0.10	0.02	0.79
CA-1	0.046	0.008	1.19	0.003	0.0006	9.22	2.25	0.092	0.009	0.78
CA-2	0.06	0.11	1.16	0.0017	0.0044	9.44	2.32	0.12	0.04	0.91
CA-3	0.049	0.29	1.24	0.003	0.0006	9.21	2.29	0.10	0.010	0.81
CA-4	0.038	0.66	1.17	0.0007	<0.0005	9.36	2.04	0.096	0.010	0.84
BZ	0.055	0.52	0.50	0.024	0.0009	9.22	2.22	0.11	0.049	0.80

N ≤ 0.01%

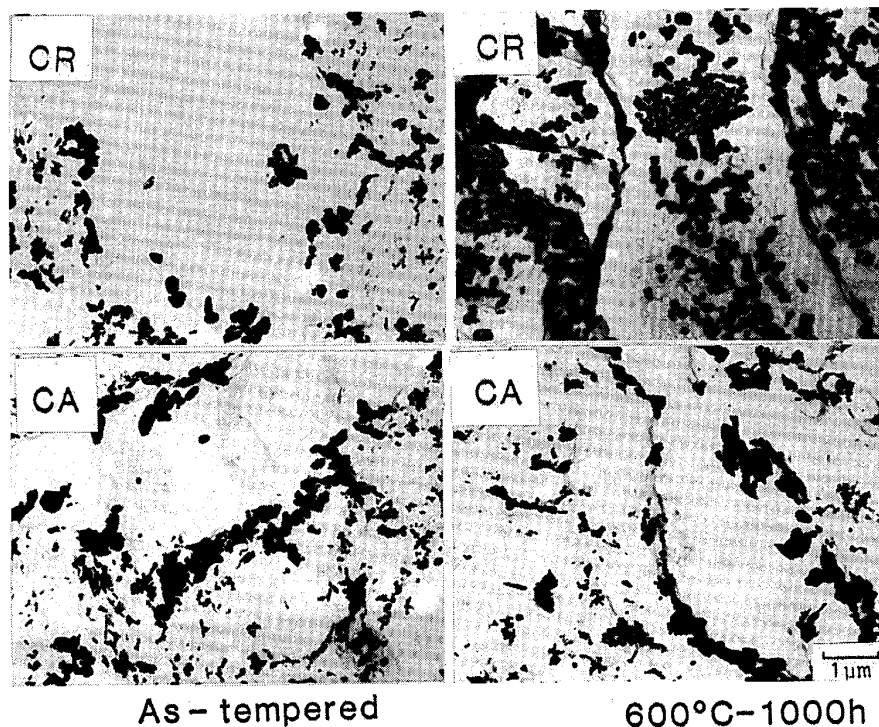


Photo. 1. Microstructural changes for the alloys CR and CA under as-tempered and aged conditions (from extracted replica).

は 500, 600°C の温度で 1000 h まで (CR 材は 3000 h まで) 行った。シャルピー衝撃試験は $5 \times 10 \times 55$ mm の 2mmV ノッチ試験片を用い種々の温度で試験を行い、シャルピー吸収エネルギー (以下衝撃値と言う) と延性-脆性遷移温度 (以下 DBTT と言う) を測定した。微細組織観察はカーボン抽出レプリカ法および透過電子顕微鏡法を用いた。また電子線回折およびエネルギー分散分光法 (EDS) により析出物の同定を行った。抽出残渣は非水溶媒電解液 (10% アセチルアセトン-1% テトラメチルアンモニクロライド-メタノール電解液) を用いる選択的定電位電解法 (SPEED 法)⁵⁾ により採取し、X 線回折法により抽出残渣の同定を行った。

3. 実験結果

3.1 時効による析出物と靱性の変化

焼もどした状態では高 Si の CR 材, 低 Si の CA 材はそれぞれフェライトの相比が 20%, 10% のフェライ

ト-マルテンサイト 2 相である。600°C 時効により CA 材のフェライト相の硬さはほとんど変化しないが, CR 材のフェライト相は硬化することが確認された。焼もどしたままの材料を 600°C で 1000 h 時効した場合のカーボン抽出レプリカの結果を Photo. 1 に示す。時効により CR 材ではフェライト相中に 0.2 μm 程度の微細析出物が認められるが, CA 材にはほとんど認められないという特徴がある。前述のフェライトの硬化はこの析出物の生成によるものと考えられる。この析出物は時効が進むにつれて凝集粗大化が進む (Photo. 2)。また時効による析出物がフェライト相のみならず, マルテンサイト相 (主にラス境界) および旧オーステナイト粒界にも増加しているのが認められる。

電子線回折および EDS 分析の結果, フェライト相中に生ずる析出物は Si, Cr を含む Fe_2Mo を主体とする Laves 相と同定された。またマルテンサイト相中の析出物は M_6C 炭化物, 粒界上の析出物は M_6C および

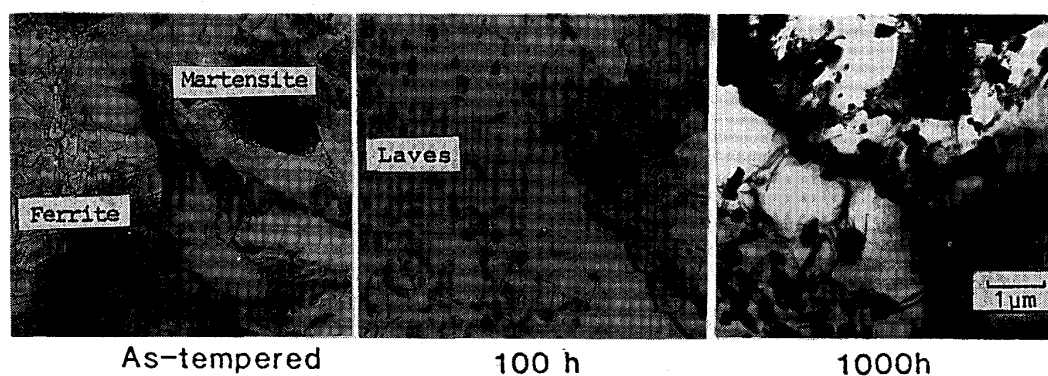


Photo. 2. Transmission electron micrographs showing the change in precipitates during aging at 600°C in the alloy CR.

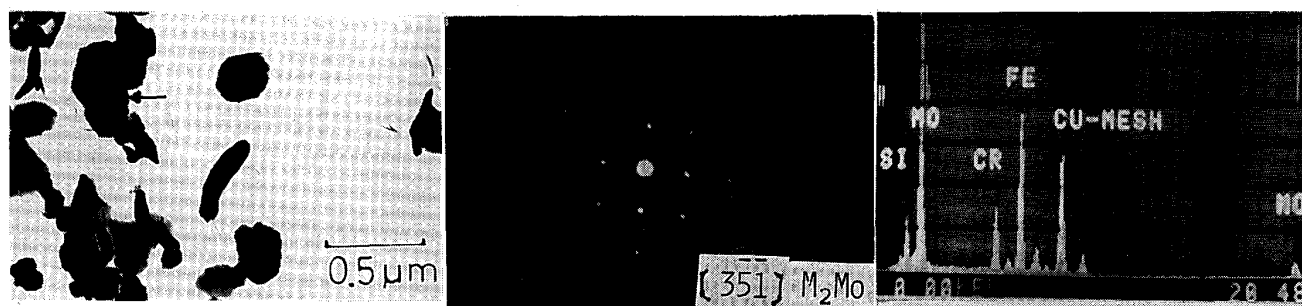


Photo. 3. Intermetallic compounds massively precipitated in ferrite grains in the alloy CR after 100 h aging at 600°C.

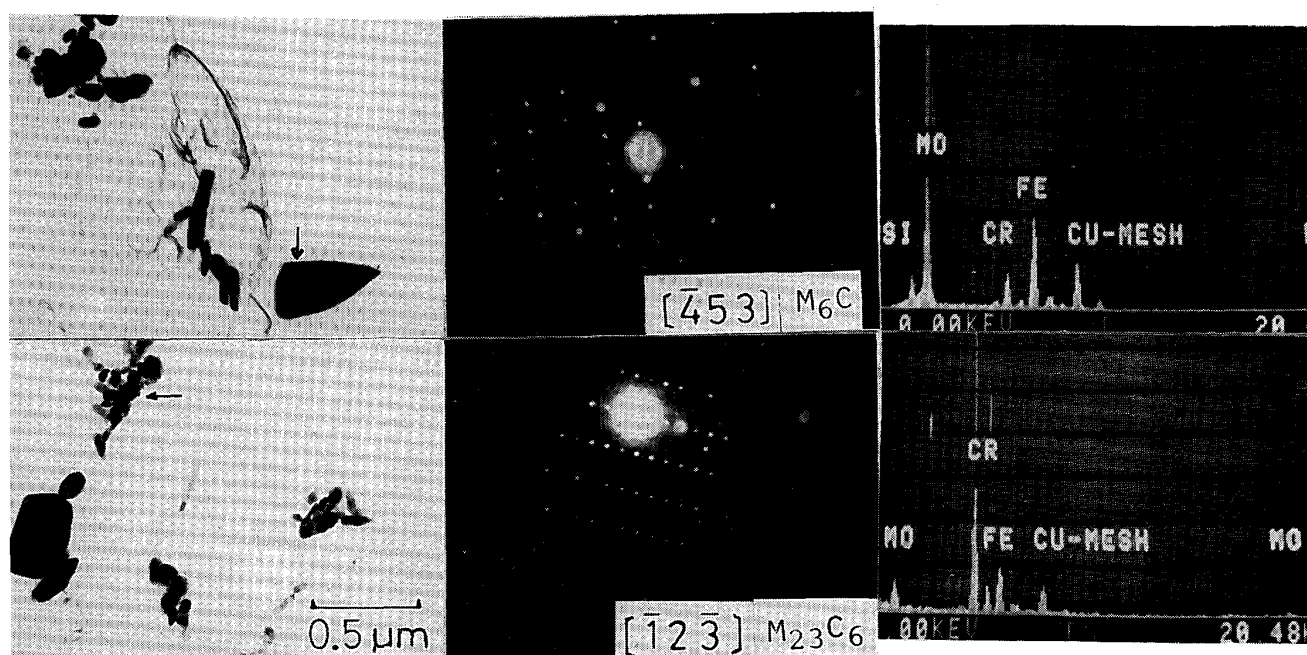


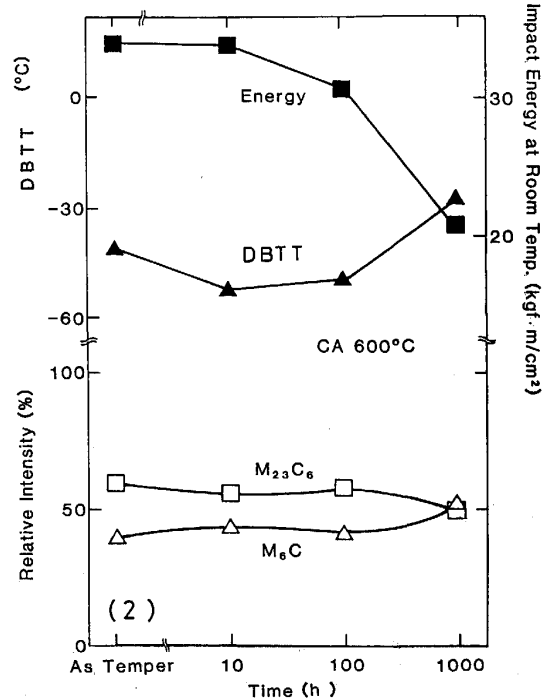
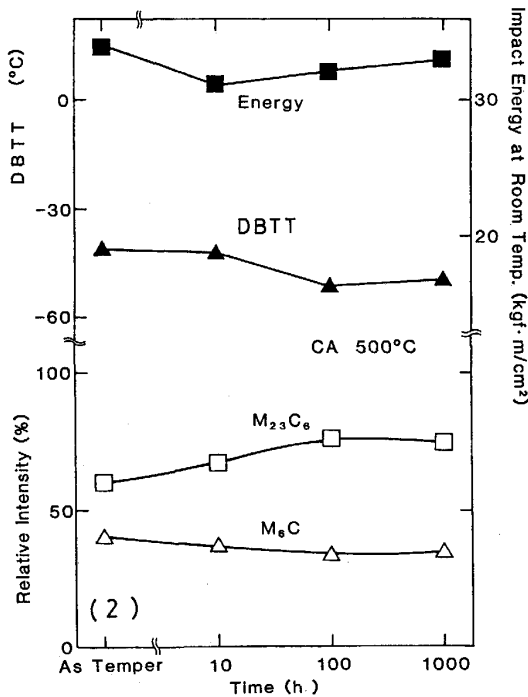
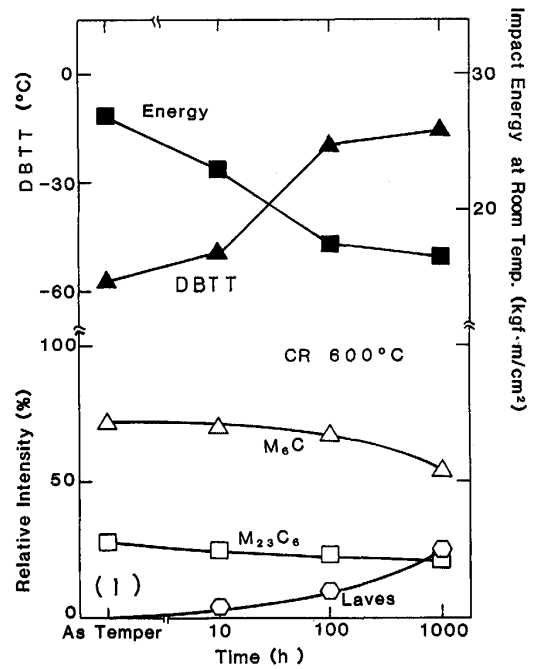
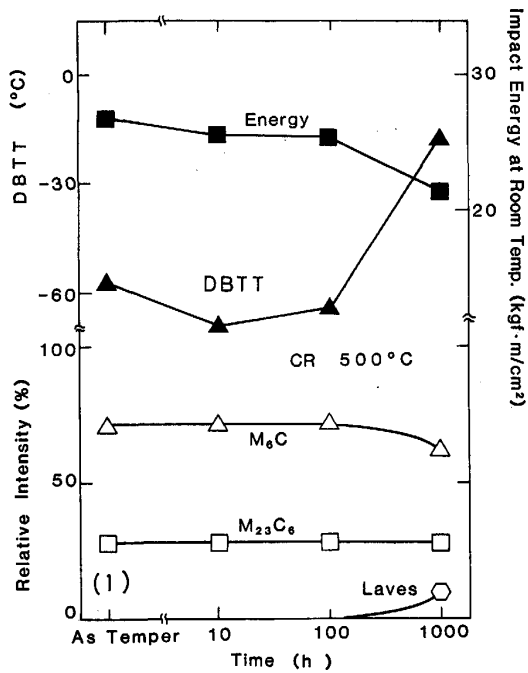
Photo. 4. Two types of carbides precipitated in martensite grains and at ferrite-martensite interfaces in the alloy CR after 100 h aging at 600°C.

$M_{23}C_6$ 炭化物と同定された (CR 材の結果を Photo. 3, および 4 に示す). なお同定した析出物を矢印で示す.

Fig. 1, 2 に 500, 600°C における CR 材と CA 材の靱性と抽出残渣中の析出物の X 線回折の相対強度変化を示す. 500°C 時効では 100 h まで靱性の変化は少なく, 析出物の種類も変わらない. 1000 h に至ると低 Si の

CA 材は焼もどしまとほぼ同じ靱性を保つが, 高 Si 材の CR 材は衝撃値の低下と DBTT の上昇が見られ, 靱性が大きく低下する. この時, CA 材では Laves 相は析出しないが CR 材において認められ, 靱性の低下と Laves 相の析出に密接な関係があることがわかる.

Fig. 2 に示す 600°C × 1000 h の時効では CA 材では



(1) CR : 0.67%Si (2) CA : Si-free

Fig. 1. Variations in relative intensity of constituent precipitates and impact properties with aging time at 500°C.

(1) CR (2) CA

Fig. 2. Variations in relative intensity of constituent precipitates and impact properties with aging time at 600°C.

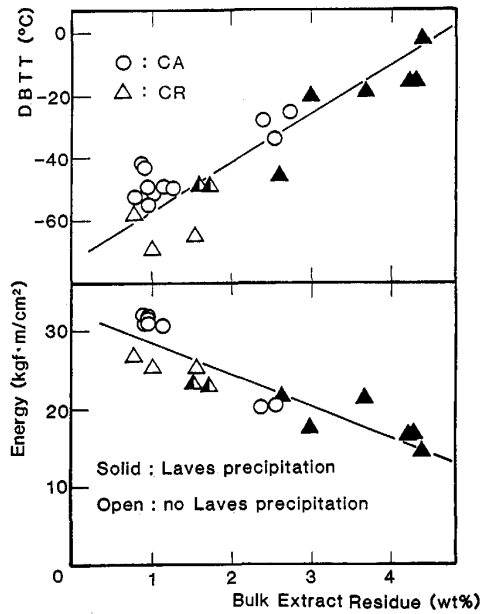


Fig. 3. Dependence of impact properties on amount of extracted residues.

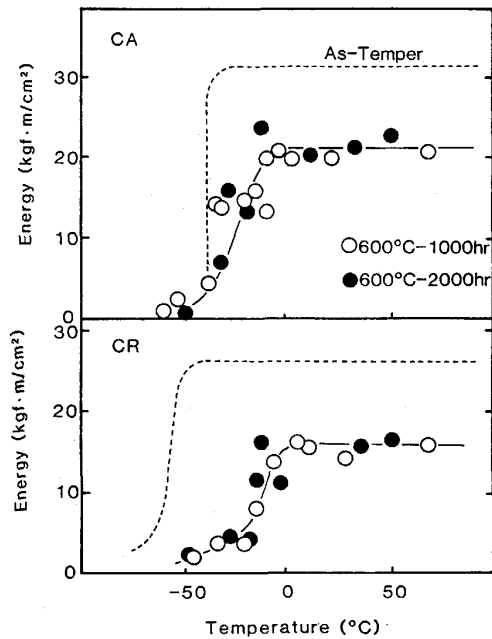


Fig. 4. Energy-Temperature curves for the alloys after long-term aging at 600°C.

Laves 相の析出は認められないが、靱性は低下する。これは後述するように炭化物の析出によるものと考えられる。高 Si の CR 材では 10 h の時効ですでに靱性の低下が起こることがわかる。靱性と抽出残渣量(抽出残渣の総量: Laves 相 + $M_{23}C_6$ + M_6C) の関係をまとめて示すと Fig. 3 が得られる。この図から残渣量の増加とともに、衝撃値(室温)の低下と DBTT の上昇が起

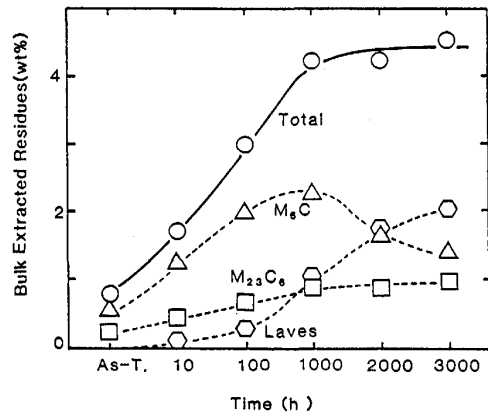


Fig. 5. Effect of aging time on the precipitation of Laves phase and carbides for the alloy CR aged at 600°C.

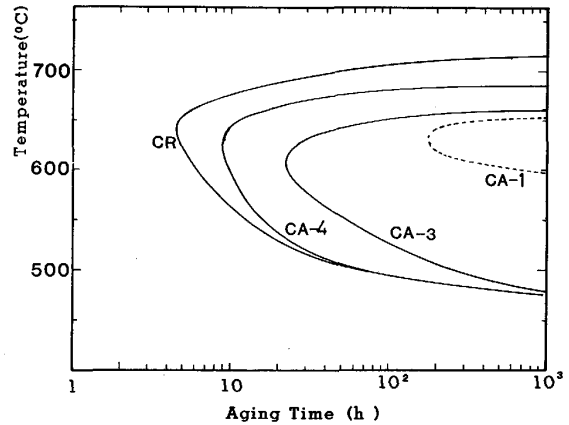


Fig. 6. Time-temperature-precipitation curves of Laves phase for the alloys containing various Si.

こることが認められる。

Fig. 4 に CR 材と CA 材を 600°C で 1000 h および 2000 h 時効した場合のシャルピー衝撃試験の結果を示す。時効時間の差による靱性の劣化の程度の差は認められず、600°C では 1000 h 程度で靱性値がそれ以上変化しないことがわかる。抽出残渣量の変化も 600°C では Fig. 5 に示すように飽和しており、靱性値の変化とよい対応を示している。ただし残渣の組成には変化があり 1000 h 以上の保持で Laves 相の割合は増加している。これが M_6C と $M_{23}C_6$ の炭化物の Laves 相への変化を示すのかはさらに詳細な検討を要するが、600°C × 1000 h 以上の時効ではみかけ上析出物の総量が問題であり、各析出相の靱性への影響は特定されなくなる。

3.2 抽出物の挙動におよぼす Si の影響

前項で述べたように、Si を含有した CR 材と Si を低減させた CA 材の Laves 相、炭化物の析出挙動が異

なり、Si を低減すると長時間時効による靱性の劣化を抑制できることが確認された。Si 量の低減により 9Cr-2Mo 鋼の時効による靱性劣化が抑制されることはすでに報告されている⁶⁾が、ここではさらに Si の影響を詳細に検討するために、Si 量を 0.7% まで変化させた試料について時効の実験を行った。

Fig. 6 に Laves 相の温度-時間-析出曲線 (TTP 図) におよぼす Si の効果を示す。Si 量によらず Laves 相のノーズは 640°C 付近にあり、700°C 以上、470°C 以下では析出しない。Si 量の低減により Laves 相の析出は著しく長時間側に移行する (CR:0.67% Si, CA-4:0.66% Si, CA-3:0.29% Si, CA-1:0.008% Si) ことがわかる。

Si が時効後の靱性におよぼす影響を Fig. 7 に示す。図中で黒印は Laves 相の析出を、白印は析出しない状態を示す。おおむね靱性の劣化は Si 量の増加により促進された Laves 相の析出とともに生じているといえる。ただし Fig. 8 に示すように、Si 量の増加により時効析出物自体も増加しており、靱性の劣化は Laves 相以外に炭化物の影響も大きいことがわかる。これは時効により炭化物の凝集粗大化が助長されるためと考えられる。

3.3 Nb および P の影響

高 Si 材 (CA-4, CR) および低 Si 材 (CA-1, CA-2) について、靱性に及ぼす Nb の影響を Fig. 9 に示す。焼もどしままの状態では Nb は DBTT の低下に効果がある。しかし、500°C 時効では Si 量の多少により効果

が異なるものの、全体的には時効により Nb の影響が少なくなる。特に Laves 相が析出した状態では Nb の影響はわずかである。さらに P を 0.024% 富化した BZ 材の靱性を、低 P の CR 材と比較して Fig. 10 に示す。時効により靱性劣化 (DBTT の上昇と衝撃値の低下) の傾向にあり、P 量の増加はさらにこの傾向を強めることが確認できる。さらに破面観察により、P の影響を調べたが、時効により脆化した試料においても破壊は粒内を進行し、へき開破壊であった。また、-196°C でも粒界破壊は認められず、粒界における P の偏析をオージェ電子分光分析により確認することはできなかった。

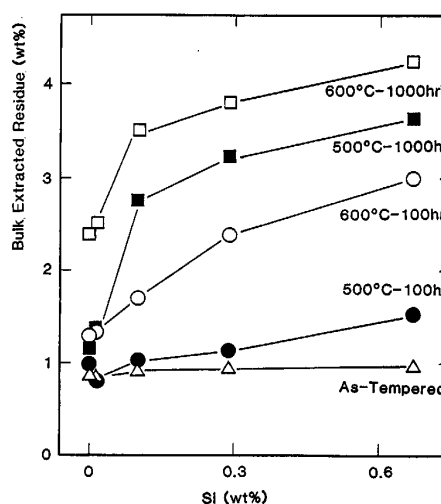


Fig. 8. Effect of Si and aging on total amount of extracted residues of precipitates.

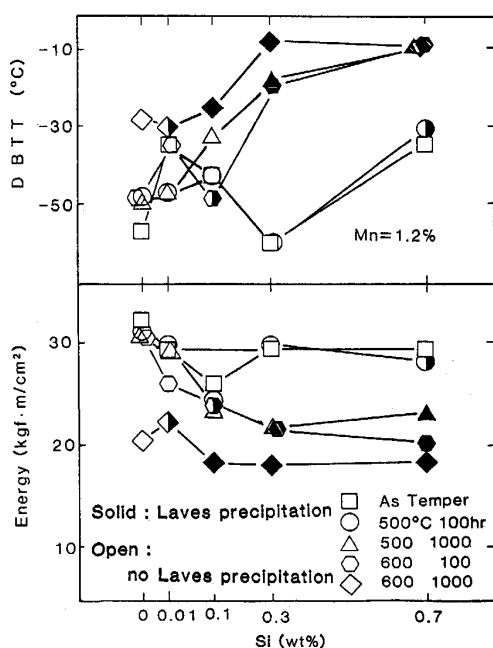


Fig. 7. Effect of Si and aging on impact properties.

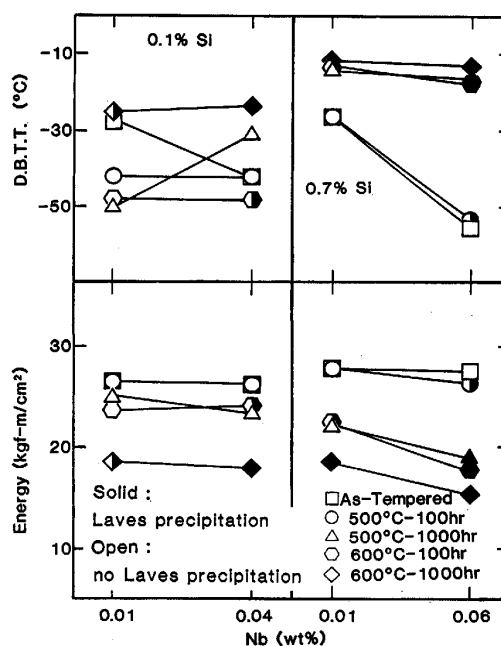


Fig. 9. Effect of Nb on impact properties.

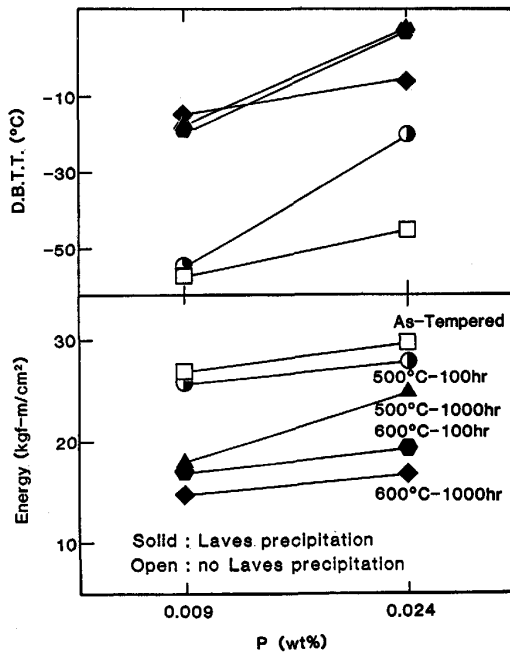


Fig. 10. Effect of P on impact properties.

したがって 9Cr-2Mo 鋼の場合、P は旧オーステナイト粒界への偏析による通常の焼もどし脆性の場合とは異なり、Laves 相と炭化物の析出の促進ならびに粗大化に寄与し、脆化を促すものと考えられるが、さらにより詳細な検討が必要である。

4. 考 察

9Cr-2Mo 鋼は 500~600°C の温度域での長時間時効により、著しい靱性の劣化が起こることを示した。靱性の劣化は Laves 相の析出により生じ (Fig. 1, 2), Si の低減により Laves 相の析出が抑制されると良好な靱性が保たれると考えられる (Fig. 6)。

しかしながら Si を低減させた場合 (Laves 相が析出しない) でも、600°C × 1000 h 時効では靱性が劣化する。これは長時間時効により炭化物が粗大化した (Photo. 1, 2) ためと考えられる。また CR 材 CA 材ともに 600°C × 2000 h 時効しても 1000 h 時効後の靱性値とほぼ同じである (Fig. 4)。さらに抽出残渣量も 1000 h ではほぼ飽和している。したがって、9Cr-2Mo 鋼の靱性は 600°C × 1000 h 以上の時効ではみかけ上析出量によって支配され、析出量が飽和すると靱性の劣化も飽和に達すると考えられる。

前報²⁾において時効による靱性の低下は Laves 相析出によることを特定したが、本実験にみるように、より長時間の時効における析出物の挙動の解析から、上記のように長時間時効後は、みかけ上、析出物の総量が靱性

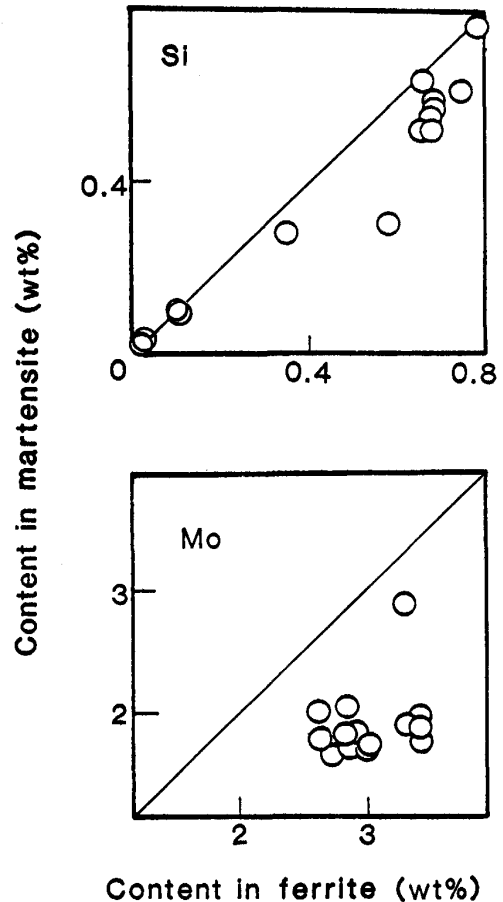


Fig. 11. Concentration of Si and Mo in ferrite and martensite for the as-tempered alloys.

劣化に支配的に働くと考えられる。

さらに 600°C × 1000 h 時効により脆化した CR 材を 775°C (焼もどし温度) で 1 h 保持すると、靱性は焼もどし状態まで回復することを確認した。同様の現象は朝倉³⁾⁴⁾らによっても見いだされている。この時 Laves 相は完全に固溶するが、炭化物は一部残存している。このことからこの場合の靱性の回復は主として Laves 相の固溶によるものであると考えられる。それゆえ 9Cr-2Mo 鋼の時効による靱性の劣化の機構は以下の過程により起こるものと考えられる。

(1) 短時間の時効 (600°C × 100 h 程度) では主に Laves 相の析出により靱性が劣化する。

(2) 長時間時効では析出物 (Laves 相 + 炭化物) の総量により靱性が支配される。

ところで Laves 相の析出挙動は Si 量に大きく影響を受け、Si 量の低減により Laves 相の析出は著しく抑制される (Fig. 6)。さらに Si の低減は靱性劣下の抑制に非常に効果があり、焼もどし、あるいは時効初期状態では特に 0.1% 以下でその効果が著しい (Fig. 7)。

Laves 相の生成機構についてはいくつかの報告がある^{7,8)}。WALLWORK ら⁹⁾は原子半径と平均電子濃度が Laves 相の安定性を決定するとしている。そして Si は平均原子濃度を減少させ、かつ Si の有効原子半径が 1.16~1.20 Å と小さいため析出を促進する¹⁰⁾と考えられている。伊勢田ら¹¹⁾は 9Cr-2Mo 鋼において Laves 相の析出量におよぼす Mo の固溶量を検討し、低 Si 化により Mo の平衡固溶量が増加することを報告している。焼ならし-焼もどし状態での各試料のフェライト相中とマルテンサイト相中の Si 量と Mo 量を EPMA で測定した結果、Fig. 11 が得られた。Si は多少フェライト相中に富化し、しかも試料の Si 量と共に増加している。これに対し、Mo はフェライト相中への濃化が大きく、ほぼ 3% である (試料としての Mo 量は 2.0~2.3%)。それゆえ Si の低減により、時効温度における Mo の固溶量が増加しているとすれば、時効により Laves 相の析出も抑制されると考えられる。しかし、Si の低減による Laves 相の析出抑制効果については今後さらに詳細な検討が必要である。またこのようなフェライト相中への Mo の濃化は、時効中にフェライト相中に優先的に Laves 相が析出する原因の一つであろう。

5. 結 言

500°C から 600°C の温度範囲で 9Cr-2Mo 鋼の長時間による脆化機構を調べ、以下の結果を得た。

(1) 時効の初期段階 (600°C × 100 h 程度) では韌性の劣化は Laves 相の析出により生じる。

Si の低減は Laves 相の析出を抑制し、時効の初期段階では韌性劣下の抑制に寄与する。

(2) 長時間時効 (600°C × 1000 h 程度) では韌性の劣化は析出物の総量によって支配され、析出物量の増加

により韌性が劣化する。

(3) 時効による韌性の劣化は 600°C × 1000 h 以上では飽和する。同時に総析出量も飽和する。

(4) Nb は焼もどし状態では DBTT を低下させるが、時効によりその影響が少なくなる。P 添加により韌性の劣化が進む。シャルピー衝撃破断面には粒界破壊は認められず、P の影響は通常認められる焼もどし脆性の機構とは異なるものと考えられるが、詳細は今後検討する。

本研究遂行にあたり、透過電顕観察と解析に協力をいただいた新日本製鉄(株)第一技術研究所の谷野満、小松肇氏に感謝の意を表す。また本研究は文部省科学研究費、エネルギー特別研究(核融合)の分担研究として行ったことを記して謝意を表す。

文 献

- 1) D. S. GELLES: *J. Nucl. Mater.*, **122** (1984), p. 207
- 2) Y. HOSOI, N. WADE, T. URITA, M. TANINO and H. KOMATSU: *J. Nucl. Mater.*, **133 & 134** (1985), p. 337
- 3) 朝倉健太郎, 藤田利夫: 日本学術振興会耐熱金属材料第 123 委員会研究報告, **26** (1985), p. 467
- 4) 朝倉健太郎, 河淵 靖, 藤田利夫: 鉄と鋼, **75** (1989), p. 1209
- 5) 黒沢文夫, 田口 勇: 日本金属学会誌, **43** (1979), p. 1068
- 6) 朝倉健太郎, 藤田利夫, 乙黒靖男: 日本学術振興会耐熱金属材料第 123 委員会研究報告, **26** (1985), p. 247
- 7) R. P. ELLIOT and W. ROSTOKER: *Trans. ASM*, **50** (1958), p. 617
- 8) D. I. BARDOS, K. P. GUPTA and P. A. BECK: *Trans. AIME*, **221** (1961), p. 1087
- 9) G. WALLWORK and J. GROLL: *Review on High-Temperature Materials*, **3** (1976), p. 69 [Freund Publishing House]
- 10) A. M. BARDOS, D. I. BARDOS and P. A. BECK: *Trans. AIME*, **227** (1963), p. 991
- 11) 伊勢田敦朗, 寺西洋志, 吉川州彦: 鉄と鋼, **71** (1985), S 1343