

© 1992 ISIJ

 ///////////////
 論文
 ///////////////

定電位二次電解法による 9Cr-1Mo 鋼中 Laves 相の形態分析

船橋 佳子*・谷本 幸子*・吉田 直志*
 松村 泰治*・佐々木晃史*

State Analysis of Laves Phase in 9Cr-1Mo Steel by Controlled-Potential Secondary Electrolysis Method

Yoshiko FUNAHASHI, Sachiko TANIMOTO, Naoshi YOSHIDA,
 Yasuharu MATSUMURA and Atsushi SASAKI

Synopsis:

Based on the studies of electrochemical stability of precipitates in 9Cr-1Mo steels, a method for selective separation and state analysis of Laves phase was established.

By use of this method, precipitation behavior of Laves phase and carbides was examined and the effect of Laves phase on the mechanical properties of this steel after long-time aging was studied.

The results are summarized as follows.

(1) Laves phase extracted from 9Cr-1Mo steel was electrochemically less stable than carbides ($M_{23}C_6$), and was selectively decomposed and separated from carbides by controlled-potential electrolysis at +0.8 V vs. SCE in 10% acetylacetone-5% LiCl-methanol (secondary electrolysis).

(2) The amount of Laves phase can be calculated from the total dissolved amount of Fe, Cr, Mo and Si after the secondary electrolysis. The amount of carbides (M as $M_{23}C_6$) can be analyzed from the total amount of Fe, Cr, and Mo in insoluble residues after the secondary electrolysis.

(3) In the steels aged for 1000 h, Laves phase was found at temperatures between 550 and 625°C, the amount was maximum at 600°C, and increased with aging.

(4) Precipitation of Laves phase decreased the Charpy absorbed energy of 9Cr-1Mo steel; when precipitated 0.5 mass% of Laves phase, about 120 J of Charpy absorbed energy decreased.

Key words: state analysis; laves phase; carbides; 9Cr-1Mo steel; potentiostatic secondary electrolysis; precipitation behavior; charpy absorbed energy.

1. 緒 言

9Cr-1Mo 鋼は、高温強度の極めて強い材料であり、ボイラ用加熱器管、再加熱器管として国内外のボイラに適用されている。また、最近では、高速増殖炉用耐熱材料としての研究も進められている¹⁾。しかしながら、この種の鋼は、500°C~600°Cでの長時間時効により靱性が劣化することが指摘されている²⁾。靱性劣化の原因は、炭化物の粗大化、析出物量の増加、時効中における Laves 相の析出などにあるといわれている²⁾³⁾。しかし、統一的な見解は得られておらず、その原因を明らかにするには、長時間時効による析出物の変化を形態別かつ定

量的に解明する必要がある。

著者らの一人は、9Cr-1Mo 鋼中の析出物を 10% AA 系電解法により抽出し、残渣中の金属成分を分析・解析して、長時間時効処理による靱性劣化の原因は旧オーステナイト粒界への Laves 相の析出・粗大化にあると報告した³⁾。しかし、ここで用いた方法では、Laves 相と炭化物が同時に抽出される。このため、分析できるのは Laves 相と炭化物の総量となり、個々の析出物を直接的には定量できなかった。

そこで、本研究では、9Cr-1Mo 鋼中の Laves 相のみを定量し、前述した Laves 相の挙動を明確にするため、Laves 相と炭化物を電気化学的手法を用いて分別・定量

平成 3 年 11 月 12 日受付 平成 4 年 4 月 10 日受理 (Received on Nov. 12, 1991; Accepted on Apr. 10, 1992)

* 川崎製鉄(株)技術研究本部 (Technical Research Division, Kawasaki Steel Corp., 1 Kawasaki-cho Chuo-ku Chiba 260)

Table 1. Chemical composition of steel samples.

Sample	(mass%)											
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Nb	V	Al	N
A	0.085	0.25	0.43	0.006	0.004	8.66	—	0.98	0.068	0.20	—	0.038
B	0.10	0.39	0.39	0.008	0.003	8.46	—	1.01	0.078	0.20	—	0.038
JSS211-1a	0.069	0.005	0.005	0.004	0.005	8.24	—	—	—	—	0.009	0.0023
JSS213-1b	0.055	0.005	0.005	0.004	0.005	—	—	—	—	0.20	0.014	0.0019
JSS220-1a	0.12	0.37	0.38	0.015	0.01	0.03	0.01	—	0.032	—	0.021	0.0054

する方法を検討した。Laves 相および炭化物の分解電位を測定し、その結果をもとに定電位二次電解法⁴⁾の適用を試みた結果、Laves 相のみを選択的に溶解でき、炭化物と分別できた。

確立した方法を用いて長時間時効材を分析し、前報³⁾の Laves 相量と脆化挙動の關係に定量的解析を加えたので報告する。

2. 実験方法

2.1 試薬

(1) 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 (以下 10% AA 系電解液と略記)

(2) 10% アセチルアセトン-5% 塩化リチウム-メタノール (以下 10% AA-LiCl 系電解液と略記)

(3) Fe_2Mo , $(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_2\text{Mo}$

高純度 (99.9%) の Fe, Cr および Mo の金属粒子 (1~10 mm ϕ) を所定配合比で混合した後、アルゴン雰囲気中でアーク溶解して作製した。

(4) Cu 粉末: レアメタリック製, 純度 99.99%, 粒径 50 μm 以下

(5) Cu 粒: 三津和化学製, 純度 99.99%, 粒径 1000~2300 μm ϕ

Cu 粉末および Cu 粒は石英管に真空封入し、650°C で焼なまして使用した。

(6) 鱗片状黒鉛: 日本黒鉛商事, 産地スリランカ, 75~250 μm が 60% 以上

2.2 装置・器具

試料の電解には、定電位・定電流電解装置 (藤原製作所, FV-128 型) を、有機質マイクロフィルターの灰化には、低温灰化装置 (柳本製作所, LTA ミニ型, 0~30 W) を使用した。金属成分の分析には ICP 発光分光分析装置 (島津製作所, ICPV-1015W) を使用し、黒鉛電極の成型には、錠剤成型器 (日本分光, 20 mm ϕ) と油圧器 (理研精機, P18 型, Max 20 t/cm²) を用いた。

2.3 試料

供試料の化学組成を Table 1 に、時効条件を Table 2 に示す。試料 A, B は 9Cr-1Mo 鋼で、A は真空溶解

Table 2. Heat treatment condition of steel samples.

Sample	Heat treatment condition
A	N: 1050°C → T: 760°C → 600°C × 3000 hr, AC
B	N: 1050°C → T: 790°C → 550~650°C × 100~10000 hr, AC
JSS211-1a	1050°C × 2 h, WQ → 750°C × 20 h, WQ
JSS213-1b	1050°C × 2 h, WQ → 700°C × 2 h, WQ
JSS220-1a	1250°C × 2 h, WQ → 800°C × 20 h, WQ

N: Normalizing T: Tempering

材 (日本鉄鋼協会析出物分析小委員会の共同実験用試料), 試料 B は製品のパイプ材から採取した。

試料 JSS 211-1a, JSS 213-1b および JSS 220-1a は、炭化物の電気化学的分解挙動を調査するために使用したもので、日本鉄鋼協会炭化物抽出分離定量用標準試料である。JSS 211-1a には $(\text{Cr}, \text{Fe})_{23}\text{C}_6$ が、JSS 213-1b は VC および $(\text{V}, \text{Fe})_3\text{C}$ が、JSS 220-1a には、Nb 化合物 (NbC , NbN), $(\text{Fe}, \text{Mn})_3\text{C}$ のほか少量の AlN および MnS が析出している。

2.4 多孔性黒鉛電極の調製と二次電解方法

抽出残渣をニュークリポアフィルター (孔径 0.2 μm , 25 mm ϕ) でろ過捕集し、 H_2 プラズマ低温灰化法でフィルターを灰化した後、Cu 粉末-黒鉛粉末混合物 (Cu: 黒鉛 = 9:1) 600 mg と良く混合し、このうち 180 mg を分取して円盤状に加圧成型する (Fig. 1-(a))。成型試料を電解液の入った二次電解セル内の試料保持台 (Fig. 2) にセットし、Cu 粒の中央に陽極リード線を載せ、参照電極を近接させて、 N_2 ガスを通気しながら、所定の電位で電解する。電解により Cu 粉末は溶解する。しかし、黒鉛は溶解しないので、多孔性の黒鉛電極 (Fig. 1-(b)) が得られる。残渣は、黒鉛電極内の細孔部に保持される。このため、目的とする残渣を任意の電位で任意の時間電解できる。

2.5 電解残渣中の金属元素の定量方法

電解後の残渣をゲルマンフィルター (孔径 0.2 μm , 47 mm ϕ) を用いてろ過捕集し、残渣をフィルターとともに白金るつぽに入れ、600°C で 2 hr 灼熱灰化する。冷却後、 $\text{LiBO}_2\text{-Na}_2\text{O}_2$ 混合融剤 1.6 g で加熱融解する。融成物は $\text{H}_2\text{SO}_4(1+9)$ ・8% 酒石酸水溶液 25 ml を用いて溶解し、100 ml のメスフラスコに移し、蒸留水で定

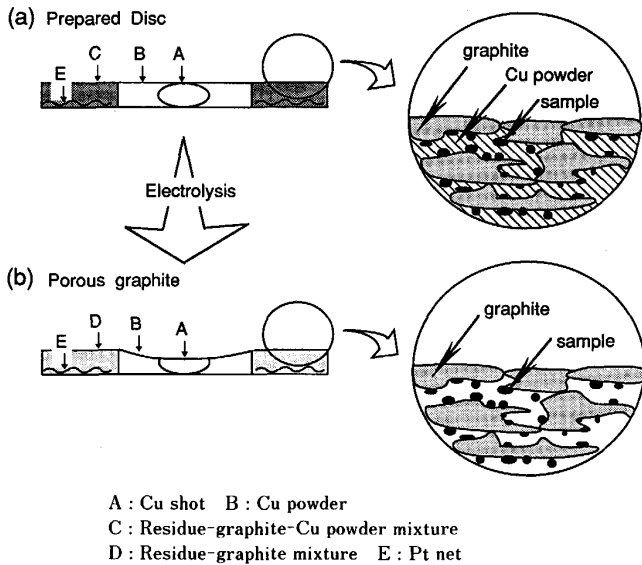


Fig. 1. Porous-graphite electrode.

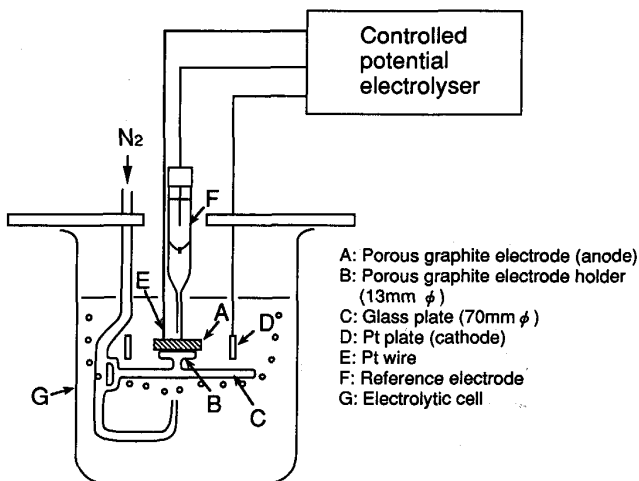


Fig. 2. Apparatus for controlled-potential secondary electrolysis.

容にする。化合物型金属元素の定量には、ICP 発光分光分析法を適用する。

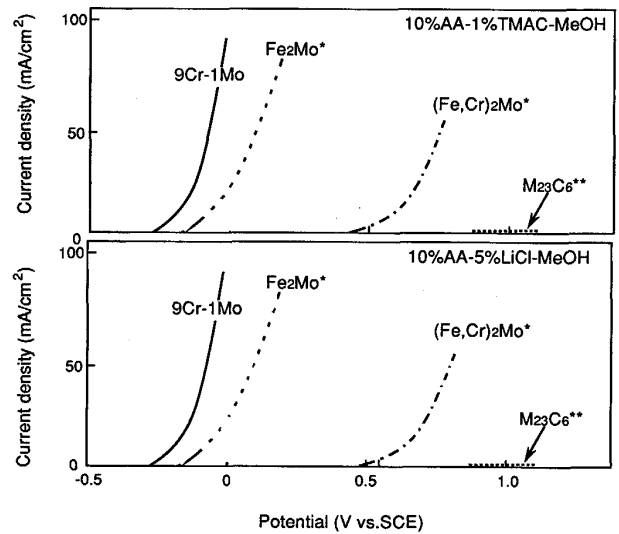
3. 実験結果および考察

9Cr-1Mo 鋼中には、長時間時効により Laves 相および $M_{23}C_6$ 型炭化物が析出するといわれている。また、用いた試料には、Nb および V が添加されているため Nb, V 析出物も存在すると思われる。

本研究では、これら析出物をいったん母材より抽出分離した後、各析出物を電気化学的に分別すればよいと考え、以下、抽出分離条件と分別条件について検討した。

3.1 電位-電流曲線の測定

まず、Laves 相と炭化物が電気化学的に分別できるか



* : Synthetic alloy

** : Residues extracted from sample JSS211-1a

Fig. 3. Potential-current curves of matrix and precipitates.

否かを推定するため、各化合物の電位-電流曲線を測定した。Laves 相は溶製材を、炭化物は、炭化物抽出分離定量用標準試料から抽出した残渣を使用した。電解液には、10% AA 系電解液と 10% AA-LiCl 系電解液（電解質に LiCl を添加すると、二次電解用成型母材として用いる Cu の溶解が早くなる⁴⁾）を使用した。

Fig. 3 に各化合物の電位-電流曲線測定結果を示す。

いずれの電解液を用いた場合にも Fe_2Mo は $-0.2 V$ (vs. SCE, 以下省略) 付近より溶解がはじまる。 $(Fe, Cr)_2Mo$ は、 Fe_2Mo より安定であり、 $+0.5 V$ 付近より溶解がはじまる。炭化物についてみると、 $M_{23}C_6$ は $+1.0 V$ まで電位掃引しても安定で、溶解しない。

Fig. 3 には、9Cr-1Mo 鋼の電位電流曲線も示したが、各化合物の分解電位はいずれもマトリックスである 9Cr-1Mo 鋼より貴側にある。

VC および Nb 化合物は単離できなかったため測定できなかった。そこで、VC および Nb 化合物の分解電位は、後述するように二次電解による分解挙動より推定した。

3.2 析出物の抽出分離

9Cr-1Mo 鋼中の Laves 相および炭化物は、10% AA 系電解法により抽出できるといわれており⁵⁾、分析例^{5)~7)}もいくつか報告されている。そこで、本実験でも 10% AA 系電解法を用いることとし、確認のため定電位電解法による抽出精度を調査した。

長時間時効処理を施した試料 A を対象に 10% AA 系電解液を用いてマトリックスを溶解できる $-0.2 \sim +$

Table 3. Analytical results of residues extracted from sample A.

Anode potential (V vs. SCE)	Residues (mass% in steel)		
	Fe	Cr	Mo
-0.2	0.457	0.919	0.222
-0.1	0.451	0.903	0.223
0	0.449	0.897	0.223
+0.1	0.453	0.902	0.225

Electrolyte : 10% AA-1% TMAC-MeOH
Sample : A, Prepared by Vacuum Induced Furnace

Table 4. The reproducibility of electrolytic extraction of residues from sample A.

N	Residues (mass% in steel)		
	Fe	Cr	Mo
1	0.443	0.887	0.219
2	0.447	0.896	0.220
3	0.441	0.892	0.216
4	0.455	0.918	0.224
5	0.450	0.907	0.222
\bar{X} σ_{n-1}	0.447 0.0056	0.900 0.0125	0.220 0.0030
C. V. (%)	1.25	1.39	1.38

Electrolysis : 10% AA-1% TMAC-MeOH -0.1 V vs. SCE
Sample : A, Prepared by Vacuum Induced Furnace

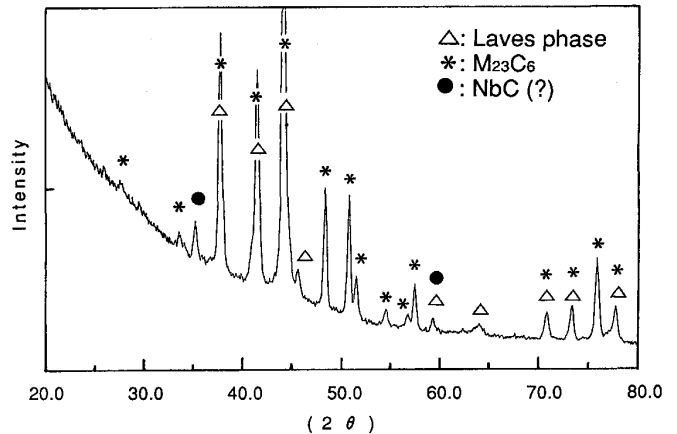
0.1 V の電位域で定電位電解し、残渣中の Fe, Cr, Mo を分析した結果を Table 3 に示す。この結果によれば、化合物型 Fe, Cr, Mo 値は電位にかかわらず一定値を示している。次に、実用的な電流値が得られる電位 0 V における抽出率の再現性を調査した結果 (Table 4)、化合物型 Fe, Cr, Mo 分析値はいずれも C. V. = 1.5% 以下で、良好な結果を得た。

電位-電流曲線測定結果 (Fig. 3) によれば、Laves 相の分解電位は 9Cr-1Mo 鋼より貴側にある。また、Laves 相に Cr が固溶すると分解電位は貴側にシフトし、+0.4 V 以下の電位では分解しないと考えられる。3.3 で述べるように 9Cr-1Mo 鋼中の Laves 相には約 10% の Cr が固溶しているので、Laves 相は、-0.2 ~ +0.1 V の電位域では分解せず、定量的に抽出されているものと判断できる。

Fig. 4 に 10% AA 系電解液による抽出残渣の X 線回折結果を示す。ピークは小さいが Laves 相の回折パターンが認められ、炭化物などとともに Laves 相が抽出されていることが確認できた。

3.3 Laves 相と炭化物の分別

Fig. 3 の電位-電流曲線によれば、 Fe_2Mo および (Fe, Cr) $_2Mo$ は、それぞれ -0.2 V 以上および +0.5 V 以上の電位で分解する。一方、 $M_{23}C_6$ は、+1.0 V 以下の電位では分解しない。このことから、Laves 相および



Sample : A, Prepared by Vacuum Induced Furnace
Target : Cu

Fig. 4. X-ray diffraction pattern of residues extracted from sample A by 10% AA electrolyte.

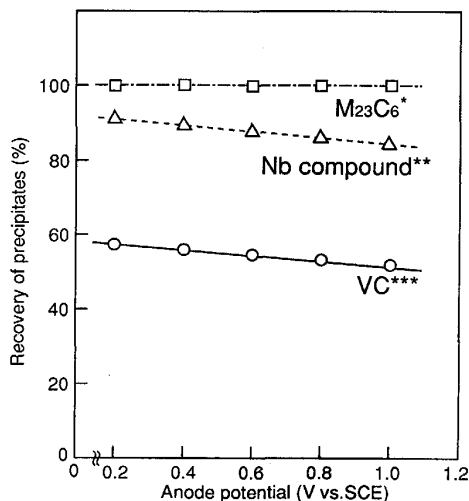
$M_{23}C_6$ が混在する残渣を +0.5 ~ +1.0 V の電位で電解すれば、Laves 相と炭化物が分別できると考えた。

各析出物の二次電解による分解挙動を調査するため試料 JSS 211-1a, JSS 213-1b, JSS 220-1a および試料 A をそれぞれ約 1 g 電解し電解抽出残渣を 2.4 に従い成型し、これを陽極とし、陽極から酸素ガスが発生しない +1.0 V 以下の電位で電解した。残渣の抽出には、10% AA 系電解液を用い、二次電解には、10% AA-LiCl 系電解液を使用した。二次電解の終点は、陽極から発生する Fe キレートの色が見えなくなり、電解電流値が 2 mA 以下になった時点 (電解開始後約 3 時間) とした。二次電解による $M_{23}C_6$, VC および Nb 化合物の分解挙動は、それぞれ試料 JSS 211-1a, JSS 213-1b および JSS 220-1a の二次電解前後の残渣中の Cr, V および Nb を分析し、その定量値から評価した。また、Laves 相の分解挙動は、試料 A を用い、二次電解前後の残渣の金属成分を分析し、その定量値から評価した。結果を Fig. 5 および Fig. 6 に示した。

Fig. 5 からわかるように $M_{23}C_6$ の分解挙動は、電位-電流曲線の測定結果と良く対応している。すなわち、 $M_{23}C_6$ は、電位 +1.0 V まで安定である。VC および Nb 化合物は、いずれも二次電解により一部が分解し、その分解量は、電位が高いほど多くなる。

一方、試料 A より抽出した析出物についてみると (Fig. 6)、二次電解残渣の化合物型 Fe, Cr, Mo, Nb, V 値は、いずれも一次電解残渣より低値を示している。しかし、化合物型 Fe, Cr, Mo 値と化合物型 V, Nb 値からみた電解電位による分解挙動は異なっている。

すなわち、二次電解残渣の化合物型 Fe, Cr, Mo 値は電位 +0.5 ~ +1.0 V の間では一定値を示している



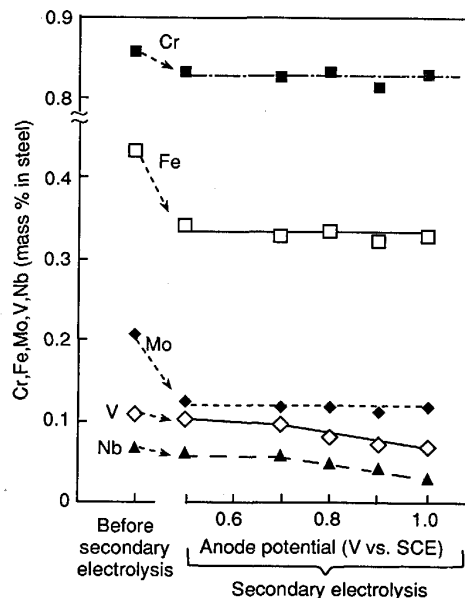
Secondary electrolysis : 10% AA-5% LiCl-MeOH
0.2~1.0 V vs. SCE

* : Residues extracted from JSS211-1a
** : Residues extracted from JSS220-1a
*** : Residues extracted from JSS213-1b

Fig. 5. Effect of anode potential on the recovery of precipitates by the secondary electrolysis.

が、化合物型 Nb, V 値は、電位が高くなるほど低くなる。このことは、試料 A 中の Nb 化合物および V 化合物は Cr, Fe, Mo 化合物と固溶してないことを示しており、これら化合物の分解挙動は、試料 JSS 220-1a 中および試料 JSS 213-1b 中の Nb 化合物および VC と同様の傾向を示すことがわかった。

以上の結果から +0.5~+1.0 V で溶解した Fe, Cr および Mo 化合物は Laves 相に由来し、未溶解残渣中の Fe, Cr, Mo 化合物は $M_{23}C_6$ 型炭化物と考えられる。そこで、二次電解による溶解分と残渣につき、組成比を算出した (Table 5)。溶解分の組成比は、+0.5~+1.0 V の電位域で、Fe : Cr : Mo = 51~56 : 15~22 : 26~30 (at%) を示し、また、残渣の組成比は Fe : Cr :



Secondary electrolysis : 10% AA-5% LiCl-MeOH
0.5~1.0 V vs. SCE

Sample : A, Prepared by Vacuum Induced Furnace

Fig. 6. Analytical results of precipitates in sample A before and after the secondary electrolysis.

Mo = 26 : 69 : 5 (at%) を示した。

TEM による観察結果によれば、試料 A 中には、0.4~3 μm の不定形の析出物と 0.1~0.5 μm の粒状析出物が存在する (Photo. 1)。EDX 分析により不定形析出物には Fe, Mo, Cr, Si と少量の V が検出され、粒状析出物には Cr, Fe, Mo と少量の Si および V が検出された。各析出物の Fe, Mo, Cr 比を算出すると、不定形では Fe : Cr : Mo = 48~59 : 9~38 : 28~32 (at%)、粒状では Fe : Cr : Mo = 23~28 : 66~76 : 4~14 (at%) を示した。EDX 分析値のバラツキは大きいですが、不定形析出物の組成は、二次電解による溶解分組成と、また、粒状析出物の組成は、二次電解による未溶解残渣の組成

Table 5. Analytical results of residue extracted from sample A.

Anode potential (V vs. SCE)		Insoluble residues after the secondary electrolysis			Dissolved residues after the secondary electrolysis		
		Fe	Cr	Mo	Fe	Cr	Mo
0.5	mass% in steel	0.339	0.831	0.123	0.092	0.024	0.084
	at. % ratio	26.0	68.5	5.5	55.2	15.7	29.1
0.7	mass% in steel	0.329	0.826	0.116	0.103	0.030	0.091
	at. % ratio	25.6	69.1	5.3	54.7	17.2	28.2
0.8	mass% in steel	0.334	0.830	0.116	0.098	0.025	0.091
	at. % ratio	25.8	69.0	5.2	55.0	15.2	29.8
0.9	mass% in steel	0.321	0.812	0.111	0.110	0.044	0.096
	at. % ratio	25.5	69.3	5.1	51.7	22.1	26.2
1.0	mass% in steel	0.329	0.828	0.118	0.103	0.028	0.089
	at. % ratio	25.6	69.1	5.3	55.7	16.1	28.2

Sample : A, Prepared by Vacuum Induced Furnace

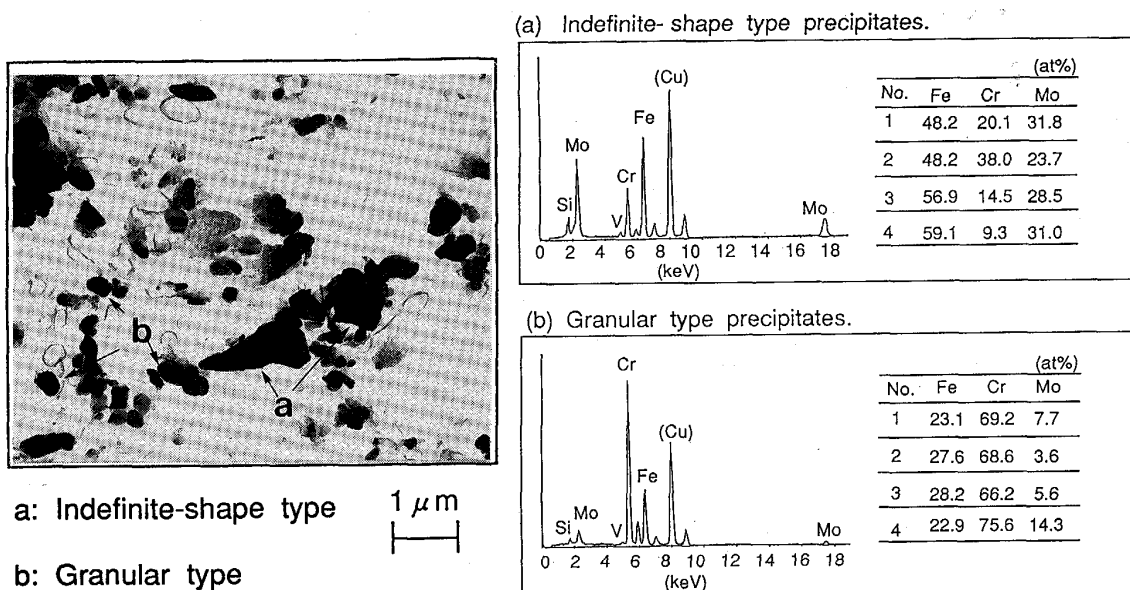


Photo. 1. Observation and analysis of extracted precipitates in sample A by analytical electron microscope.

とほぼ一致している。

これまでに述べた結果から、9Cr-1Mo 鋼中の Laves 相は +0.5 ~ +1.0 V の電位域で定量的に分解し、 $M_{23}C_6$ 型炭化物と分別できることがわかった。また、Laves 相の主構成成分は、Cr、Fe および Mo であり、Si 及び少量の V を含有することがわかった。

しかしながら、EDX 分析による V 定量値は極めて僅かであること、また、二次電解による V 化合物の分解挙動は Fe、Cr、Mo 化合物と異なることから、ここでは、Laves 相構成成分は、Fe、Cr、Mo および Si とし、V は含まないものとした。

3.4 形態別分析法の確立

以上の実験結果より確立した Laves 相と $M_{23}C_6$ 型炭化物の態別定量方法の要点を以下に示す。

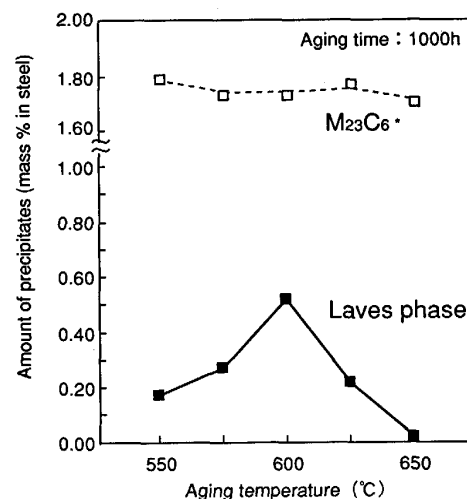
(1) 析出物型 Fe、Cr、Mo、Si 量：試料を 10% AA 系電解液を用いて定電位電解 (-0.1 V) し、残渣 (一次電解残渣) 中の Fe、Cr、Mo および Si を定量する。

(2) $M_{23}C_6$ 型 Fe、Cr、Mo 量：一次電解残渣を Cu 粉末および黒鉛粉末と良く混合し、円盤状に成型する。これを陽極として 10% AA-LiCl 系電解液を用いて定電位電解 (+0.8 V) したのち、未溶解残渣 (二次電解残渣) について Fe、Cr および Mo を定量する。なお、Laves 相算出のため Si も定量しておく。

(3) Laves 相型 Fe、Cr、Mo、Si 量：(一次電解残渣の化合物型 M 量) - (二次電解残渣の化合物型 M 量)

M: Fe, Cr, Mo, Si

ここで Laves 相量は、Laves 相型 Fe、Cr、Mo、Si



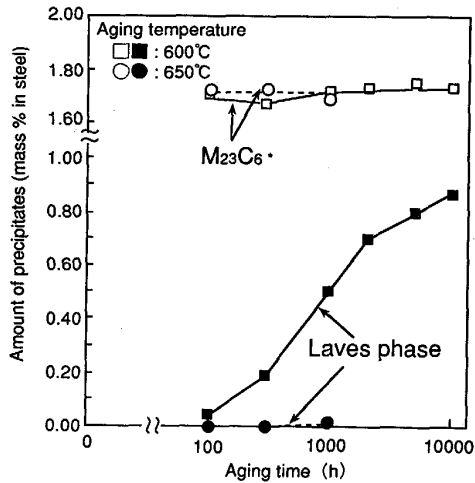
*: Σ (Cr + Fe + Mo) as $M_{23}C_6$

Fig. 7. Influence of aging temperature on the amount of precipitates in sample B.

量の総和とする。

3.5 9Cr-1Mo 鋼の時効処理後の析出物と衝撃特性

3.5.1 長時間時効処理による析出物の変化について
時効条件の異なる試料 B を用い、3.4 で確立した方法により Laves 相量および $M_{23}C_6$ 量の変化を調査した。時効温度 (時効時間 1000 時間) と析出物量の関係を Fig. 7 に示す。時効時間 1000 時間以下では Laves 相の析出量は、600°C において最も多く、600°C を超えると減少し、650°C では析出はみられない。一方、 $M_{23}C_6$ は、550~650°C で、1.7~1.8 mass% が析出しており、温度による変化はほとんどない。



* : Σ (Cr + Fe + Mo) as $M_{23}C_6$

Fig. 8. Influence of aging time on the amount of precipitates in sample B.

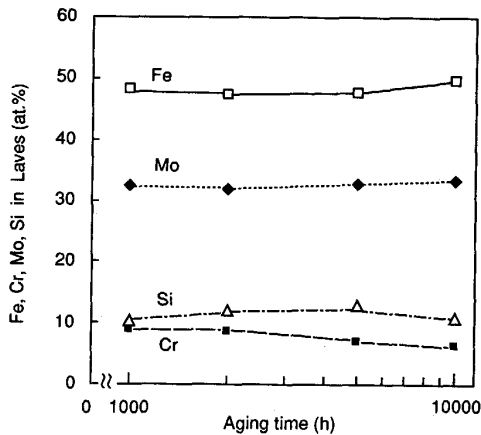


Fig. 9. Relationship between Laves phase composition and aging time for sample B.

次に 600°C および 650°C における時効時間と析出量との関係 (Fig. 8) をみると, $M_{23}C_6$ の析出量は, 時効温度, 時効時間にかかわらずほぼ一定である。一方, Laves 相は, 650°C ではほとんど析出しませんが, 600°C では, 時効時間に伴い徐々に増加しており, 10 000 時間では約 0.9 mass% が析出している。

Fig. 9 には, 600°C における Laves 相組成と時効時間の関係を示した。時効時間が長くなると, わずかではあるが Fe, Mo 含有量が増大し, Cr 含有量が減少している。しかし, その変化はわずかであり, 組成は, $Cr_{7-9}Fe_{48-50}Mo_{32-34}Si_{10-13}$ (at%) を示した。

一般に Laves 相は, A_2B 型の構造を持った化合物である。この場合, 元素 A, B の原子半径の差は, 比較的大きく, 理論的な原子半径比は, $dA/dB = 1.23$ であり, 複雑な組成の場合には, 1.10~1.46 の範囲で生成

することもある⁸⁾⁹⁾。桜井ら⁹⁾の報告に基づき 9Cr-1Mo 鋼の Laves 相構成元素を A 原子群と B 原子群に分類すると, Mo ($d = 1.39 \text{ \AA}$) は B 原子群, Fe ($d = 1.24 \text{ \AA}$), Cr ($d = 1.25 \text{ \AA}$) および Si ($d = 1.17 \text{ \AA}$) は A 原子群となる。そこで, Fig. 9 の平均値から原子比を算出した。原子比は, Fe + Cr + Si (A 原子群) : Mo (B 原子群) = 2 : 1 となり, $(Fe_{0.72}Cr_{0.12}Si_{0.16})_2Mo$ と表示できた。この結果は二次電解による溶解分は A_2B 型化合物, 即ち, Laves 相であることを裏づけるものといえる。

3.5.2 長時間時効処理による衝撃特性の変化と析出物の関係について

一般に, 高温・高圧材料の長時間時効による衝撃特性の変化原因としては, 析出物の形態, 量, 大きさのほか, ミクロ組織の変化, 硬さ (硬度) 変化などが考えられる。しかし, 9Cr-1Mo 鋼においては, 前報³⁾に示したように, 焼きもどしマルテンサイト組織に大きな変化はみられない。また, 硬さもビッカース硬度値で 210~218 Hv の範囲にありほとんど変化しないので, 脆化原因は析出物の変化にあり, 旧オーステナイト粒界を中心に Laves 相が析出・粗大化するためと結論づけられる。一方, 脆化挙動におよぼす Laves 相の影響を定量的に把握する目的で, 同様の試料につき 0°C でのシャルピー吸収エネルギー vE_0 の変化を調査した。 vE_0 値は, 100 h までの時効では大きな変化はないが, 300 h を超えると 550~625°C の温度域において低下し, 1 000 h の時効を施すと 650°C を除きさらに低下することが既に得られているので, ここでは析出量の多い 600°C と析出しにくい 650°C での長時間時効処理材についてその変化を調査した。結果を Fig. 10 に示す。600°C の場合, 100 h 以上では時間の増加とともに vE_0 値は低下し, 2 000 h までの低下量が特に大きい。一方, 650°C では, 1 000 h までの測定結果をみると, vE_0 値の低下はみられない。

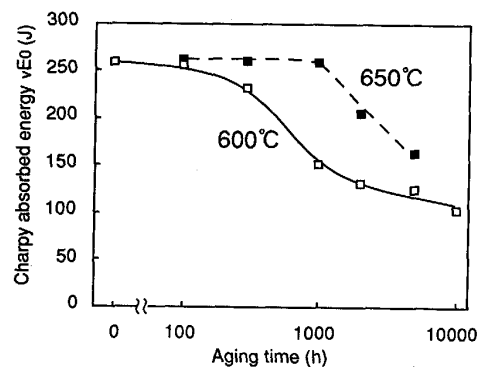


Fig. 10. Relationship between Charpy absorbed energy and aging time and temperature for sample B.

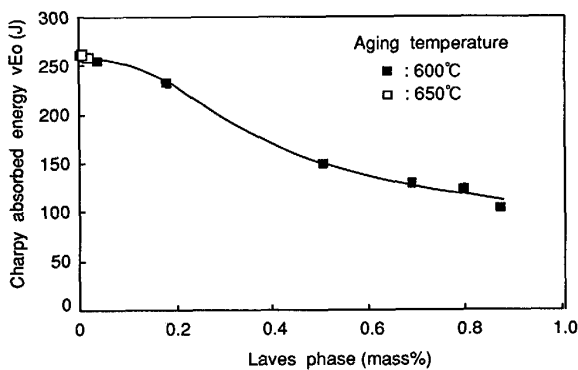


Fig. 11. Relationship between Charpy absorbed energy and the amount of Laves phase precipitated in sample B.

そこで、 vE_0 値と二次電解法で求めた Laves 相量 (Fig. 8) との関係プロットした。

結果を Fig. 11 に示す。Laves 相が 0.5 mass% 程度析出すると、 vE_0 値は、120 J ほど低下し、以後、析出量の増大に伴い徐々に低下し、0.9 mass% の析出で 150 J の低下がみられた。

本研究により Laves 相量を正確に求めることができ、Laves 相量とシャルピー吸収エネルギーとの相関を定量的に把握できた。なお、本実験に用いた 9Cr-1Mo 鋼は、Laves 相が 0.9 mass% ほど析出して vE_0 値は 100 J 強を示しており、高温・高圧材料としての強度は十分確保できていることから、Laves 相の析出量がこの程度であれば実用上は問題ないこともわかった。

4. ま と め

9Cr-1Mo 鋼中の Laves 相は、 $M_{23}C_6$ 型炭化物より電気化学的に不安定であり、10% AA-LiCl 系電解液中で

定電位二次電解 (+0.8 V) すれば Laves 相は分解するが、 $M_{23}C_6$ は残留する。この方法を適用して Laves 相と、 $M_{23}C_6$ 型炭化物の分別定量方法を確立した。また、確立した方法を用いて長時間時効処理材の析出物を分析し、以下のことがわかった。

(1) Laves 相の構成成分は、Fe, Cr, Mo で若干量の Si を固溶し、 $(Fe_{0.72}Cr_{0.12}Si_{0.16})_2Mo$ と表示できる。時効時間による組成の変化はほとんどない。

(2) Laves 相は 550~625°C の温度領域で析出するが、析出量は 600°C において最も多く、時効時間が長くなるほど増大する。

(3) 実験した温度範囲の 550~625°C の長時間時効では $M_{23}C_6$ の析出量にほとんど変化はみられない。

(4) Laves 相が析出するとシャルピー吸収エネルギーは低下する。低下量は、Laves 相量 0.5 mass% の析出で約 120 J であった。

文 献

- 1) 二瓶 勲: 第 133 回西山記念技術講座 (日本鉄鋼協会編) (1990), p. 211
- 2) 受託研究報告書 (改良 9Cr 鋼材料データの評価研究) (1991, 3) (社)日本溶接協会 原子力研究委員会 FME 小委員会
- 3) 佐々木晃史, 小林邦彦, 山浦晃央, 粕谷利昭, 増田敏一: 川崎製鉄技報, **22** (1990) 4, p. 257
- 4) 船橋佳子, 神野義一, 針間矢宣一: 鉄と鋼, **72** (1986), p. 264
- 5) 九津見啓之, 千野 淳, 石橋耀一: 材料とプロセス, **4** (1991), p. 1441
- 6) 細井祐三, 和出 昇, 國光誠司, 瓜田龍実: 鉄と鋼, **76** (1990), p. 1116
- 7) 伊勢田敦朗, 寺田洋志, 吉川州彦: 鉄と鋼, **76** (1990), p. 2190
- 8) 山口正治, 馬越佑吉: 金属間化合物 (1986) 4 [日刊工業新聞社]
- 9) 桜井 隆, 山田人久, 北村和夫, 竹之内朋夫: 鉄と鋼, **72** (1988), p. 2286