

Fe-10%Cr合金におけるラーベス相析出前の初期時効現象

宮原 一哉*・黄 晷煥*²・下出 幸雄*³

Initial aging Phenomenon before the Precipitation of Laves Phase in Fe-10%Cr Alloys

Kazuya MIYAHARA, Jung-Hwan HWANG and Yukio SHIMOIDE

Synopsis : The precipitation process of Laves phase during aging at 873K was investigated in Fe-10%Cr ferritic alloys containing 2 to 5%Mo and 0 to 2%Si. A small hardening peak at the early aging stage was observed before the considerable hardening due to the precipitation of the bulky Laves phase. By TEM (transmission electron microscope) observation, this small hardening peak is attributed to the precipitation of very small disk like precipitates which are formed on the {100} planes of matrix phase and have coherent strain to the matrix.

Key words : Laves phase ; age-hardening, ferritic stainless steel, precipitation hardening, 10%Cr heat resisting steel.

1. 緒言

Fe-9~12%Cr-Mo(W)フェライト系耐熱鋼は火力発電、化学プラントの高温材料として広く用いられている重要な耐熱鋼である。近年は、原子力プラント、特に高速増殖炉の燃料被覆管あるいは、核融合炉の第一壁構造材料¹⁾としても用いられようとしている。しかし、この9~12%Cr耐熱鋼は高温長時間使用時に金属間化合物であるLaves相が析出し、靱性劣化の原因となることが報告されている^{2)~4)}。この系の耐熱鋼は母相がマルテンサイト相であり、また炭化物とLaves相の析出とが重畳するため、Laves相の初期時効析出挙動が明らかにされていない。本研究では、この系の耐熱鋼の基本成分合金であるFe-10%Crフェライト合金を用いLaves相析出に関わる時効挙動を透過電顕観察により明らかにした。

2. 実験方法

本実験に使用した供試材の化学成分をTable 1に示す。これらは9~12%Cr耐熱鋼の基本成分合金であるFe-10%CrにMo, Siを多めに添加し促進されたLaves相析出挙動を調べることが目的とし、真空高周波溶解により溶製した。熱間圧延後、試料を切り出し、1323Kで1.8ksの溶体化処理後(水冷)、873Kにて3.6ks~360ks(水冷)の時効処理を行った。これらの時効材について、ビッカース硬さ測定(10kg荷重)を行った。Laves相析出に関連した微細組織は透過電子顕微鏡により観察した。また定電位電解法により、電解

Table 1. Chemical composition of the materials used (mass%).

Alloys	Cr	Mo	Si	C	Mn	P	S
2Mo	10.4	1.91	<0.01	<0.01	0.02	<0.01	<0.01
5Mo	10.4	5.00	<0.01	<0.01	0.02	<0.01	<0.01
2Mo-2Si	10.5	1.95	2.10	<0.01	0.04	<0.01	<0.01
3Mo-0.3Si	10.55	3.05	0.30	0.009	0.016	<0.01	0.001

液としてエレクトロライトA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)を用い、電位+100mV(vs SCE)にて2000 Coulombまで電解抽出し、抽出残さをX線回折法により同定した。

3. 実験結果及び考察

Fig. 1に時効処理時における硬さ変化を示す。いずれの材料においても、873K, 3.6ksの時効により硬さのピークが見られる。また、2Mo材以外では、36ks以上の時効においても著しい硬化が認められる。これらの硬さ変化を示す材料の内、2Mo, 3Mo-0.3Si, 5Mo材についての透過電顕観察結果をFigs. 2~5に示す。従来、Laves相析出により硬化することは報告されているが⁵⁾⁶⁾、このような2段階硬化の報告はなく、その原因について調べた。

Fig. 2は3Mo-0.3Si材の微細組織変化を示す。Fig. 2-b, b'は3.6ks時効後の微細組織を示すが、黑白のコントラストを示す整合歪のある微細析出物が認められる。3.6x10²ks時効においては、粗大な塊状あるいは盤状(以下ではバルク状と呼ぶことにする)の析出粒子が見られる。この析出粒

平成6年6月17日受付 平成6年11月4日受理 (Received on June 17, 1994; Accepted on Nov. 4, 1994)

* 名古屋大学工学部 (Faculty of Engineering, Nagoya University, Furo-cho Chikusa-ku Nagoya 464-01)

* 2 名古屋大学大学院生 (Graduate Student, Nagoya University)

* 3 大同工業大学 (Daido Institute of Technology)

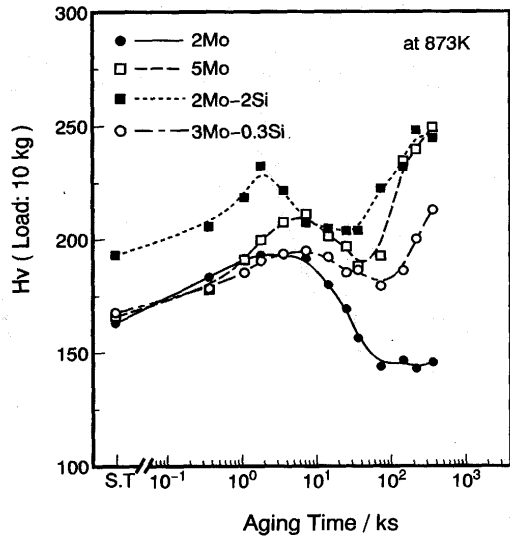


Fig. 1. Age-hardening at 873K in Fe-10%Cr-Mo-Si alloys.

子は電子線回折によりLaves相 (Fe_2Mo)であることを確認している。また、X線回折では電解抽出残さはすべてLaves相 (Fe_2Mo)であった。

Fig. 3は2Mo材の微細組織変化を示す。Fig.3-bでは3.6ks時効において、整合歪を有する微細な析出物が認められる。また、Fig.3-dは 3.6×10^2 ks時効において、析出物が凝集するとともに、整合歪により発生したと考えられる転位が

析出物からんでいるのが認められる。

このように、3Mo-0.3Si及び2Mo材のいずれにおいても、3.6ks時効においては整合歪を持つ微細析出物が認められ、この析出物がFig.1に示した3.6ks時効における硬さのピークを生じさせていると考えられる。また、36ks時効においてはFig.2-cに示すような整合歪の消失あるいはFig.3-dに示すように微細析出物の凝集粗大化により硬さが低下すると考えられる。更に、 3.6×10^2 ks時効においては、Fig.2-dに示すようなバルク状のLaves相の析出により再び著しく硬化すると考えられる。

Fig.4に5Mo材の36ks時効時に見られる整合歪がほぼ消失した微細析出物の母相方位との関係を示す。この微細析出物は母相の $\langle 100 \rangle$ 方向に垂直に析出する針状析出物あるいは $\{100\}$ 面上に析出する板状析出物であることが考えられる。また、Fig.5に2Mo材の3.6ks時効時に見られる整合歪を有する微細析出物の母相方位との関係を示す。この微細析出物も母相の $\langle 100 \rangle$ 方向に垂直に析出する針状析出物あるいは $\{100\}$ 面に平行に析出する板状析出物であることが考えられるが、写真中のA~Dに示すような楕円状のコントラストを持つ析出物も見られることから、これらの微細析出物(Fig.4, 5)は針状析出とするより、板状析出物であると考えの方が適切であり、A~Dに見られる楕円状黒点も(001)あるいは(010)面上のdisk状析出物を $[0\bar{1}1]$ 方向から見た場合の像であると考えられる。結局、Figs.4, 5に

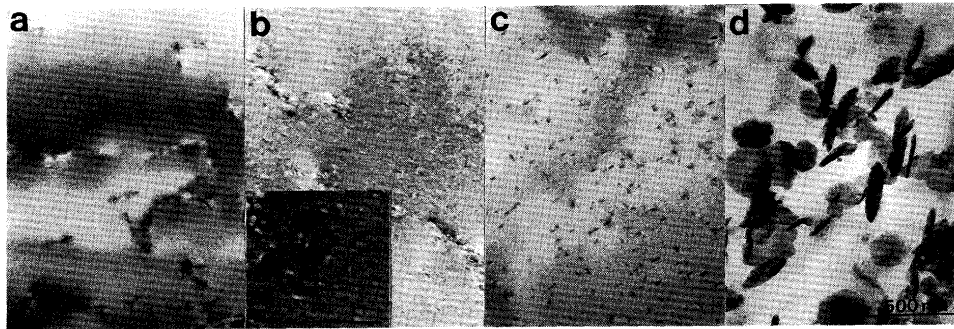


Fig. 2. Precipitation behaviors of the 3Mo-0.3Si alloy during aging at 873K. Aging time; (a) 0ks, (b) 3.6ks, (c) 36ks, (d) 3.6×10^2 ks. Photo.b' is an enlarged image of Photo.b. The line in Photo.b' indicates 200nm.

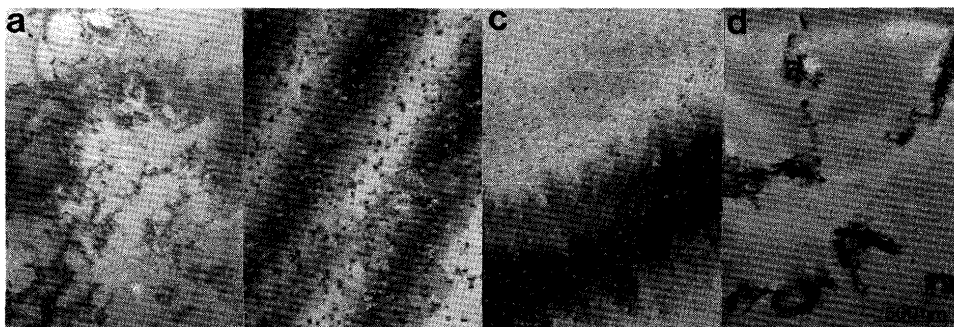


Fig. 3. Precipitation behaviors of the 2Mo alloy during aging at 873K. Aging time; (a) 0ks, (b) 3.6ks, (c) 36ks, (d) 3.6×10^2 ks.

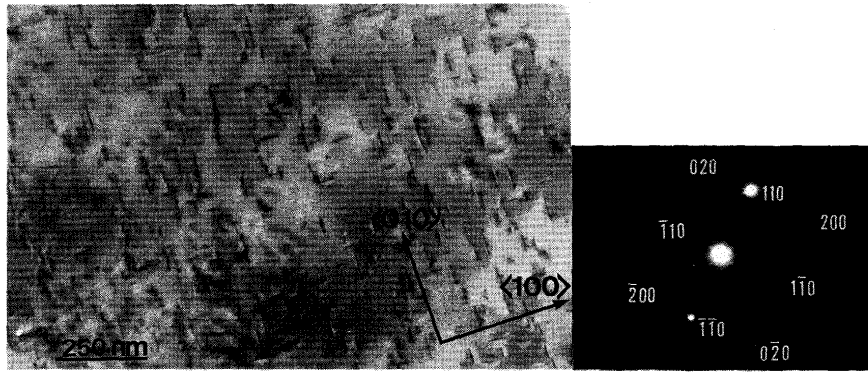


Fig. 4. Directional relationship between the precipitates and matrix in the 5Mo alloy aged for 36ks at 873K. (Beam//[001])

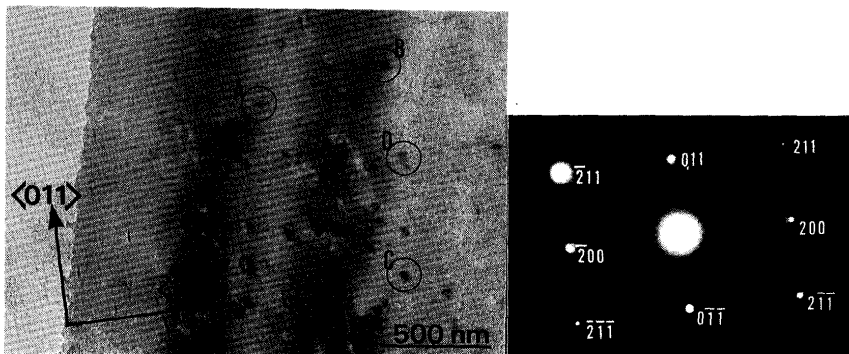


Fig. 5. Directional relationship between the precipitates and matrix in the 2Mo alloy aged for 3.6ks at 873K. (Beam//[011])

示すこれらの微細析出物は母相の $\{100\}$ 面上にあるdisk状析出物であると推定される。この場合、Fig.2-bに見られる析出物周辺の黒白のコントラストもdisk状析出物周辺の母相の歪コントラスト⁷⁾として説明できる。

このようなdisk状の微細析出物がバルク状Laves相の析出硬化の前に形成されること、また、それが硬化を引き起こすという報告はないが、微細析出物形成に関しては、Satoら⁸⁾はFIM (field ion microscope) およびアトムプローブを用いて873Kにて3.6ks時効処理したFe-19at%Cr-1%Moフェライト合金中に同様な微細析出物を観察し、これは母相の $\{100\}$ 面上に1原子層のクラスター状にMoが析出しているものであることを解析している。また、それをMoのGP zoneと称している。本研究で観察されたdisk状微細析出物もバルク状のLaves相が析出する前に観察される不安定な析出相であることから、Satoらが提案しているMo GP zoneと同様なものであると考えられる。

4. 結論

Fe-10%Cr-Moフェライト合金の時効後の微細組織観察

及び硬さ測定から、バルク状のLaves相析出による著しい硬化の前に、小さな硬化ピークが存在することを見出した。また、それは、整合歪を有し、且つ母相の $\{100\}$ 面に析出した微細disk状析出物による硬化であることが明らかになった。

文 献

- 1) 諸住正太郎：昭和60年度文部省科学研究費補助金研究成果報告書、核融合炉材料としてのフェライト系ステンレス鋼の適性、(1986), p.7
- 2) 朝倉健太郎, 河淵 靖, 藤田利夫：鉄と鋼, **75** (1989), p.1209
- 3) 伊勢田敦郎, 寺西洋志, 吉川州彦：鉄と鋼, **76** (1990), p.2190
- 4) 細井祐三, 和出 昇, 國光誠司, 瓜田龍実：鉄と鋼, **76** (1990), p.1116
- 5) G.R.Speich : Trans of AIME, **224** (1962), p.850
- 6) R.H.Jones, V.F.Zackay, and E.R.Parker : Met. Trans., **3** (1972), p.2835
- 7) P.B.Hirsch *et al* : Electron Microscopy of Thin Crystals, (1965), p.327 [Butterworths, London]
- 8) S.Sato, O.Nishikawa, and N.Igata : J.de Physique, **11** (1987), c6-441