- (6) E. J. Felten : J. Electrochem. Soc., **108**(1961), 490.
 (7) C. Wagner : Z. Elektrochem., **63**(1959), 772.
 (8) R. A. Rapp : Acta Met., **9**(1961), 730.
 (9) 三吉康彦, 門 智 : 日本金属学会誌, **31**(1967), 481.
 (10) 平野賢一, 菱沼章道 : 日本金属学会誌, **32**(1968), 516.
 (11) 平野賢一, 一法師康武 : 日本金属学会誌, **32**(1968), 815.
 (12) 後藤正治, 幸田成康 : 日本金属学会誌, **34**(1970), 319.
 (13) S. G. Epstein, A. A. Bauer and R. F. Dickenson, Battelle Memorial Institute, B. M. I., (1957), 1376.
 (14) P. K. Footner, D. R. Holmes and D. Mortimer : Nature, **216**(1967), 54.

1Cr-1Mo-1/4V 鋼に析出する Mo_2C - V_4C_3 炭化物

小松周一* 中村新一* 中橋昌子*

Shuichi Komatsu, Shinichi Nakamura and Masako Nakahashi : Mo_2C - V_4C_3 Carbides Precipitated in 1Cr-1Mo-1/4V Steel. H-shaped carbides precipitated in Cr-Mo-V steel were studied by electron microscopy and X-ray energy spectrometry. The results show that carbides consist of two different types, granular and needle-like carbides. The former carbide was V_4C_3 and the latter was Mo_2C . The Mo_2C precipitated on {111} habit planes of V_4C_3 with the orientation relationships $(00\cdot1)_{\text{Mo}_2\text{C}} // (\bar{1}11)_{\text{V}_4\text{C}_3}$ and $[10\cdot0]_{\text{Mo}_2\text{C}} // [110]_{\text{V}_4\text{C}_3}$. In this steel, various Mo_2C - V_4C_3 carbides were observed. When V_4C_3 has a pair of the Mo_2C needles, it is H-shaped, because the Mo_2C needles grow in parallel on the opposite {111} $_{\text{V}_4\text{C}_3}$ planes such as $(\bar{1}\bar{1}1)_{\text{V}_4\text{C}_3}$ and $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})_{\text{V}_4\text{C}_3}$. When V_4C_3 has two pairs of the needles, it shows a # -shaped feature because of the two paralleled pairs.

The growing direction of the Mo_2C in the matrix seemed to have some relevance to the extent of the misfit between Mo_2C and matrix.

It was also clarified by the creep rupture test that Mo_2C - V_4C_3 carbides were thermally stable during the creep rupture test.

(Received November 20, 1978)

I. 緒 言

蒸気タービンロータなどに用いられる Cr-Mo-V 鋼には種々の炭化物, たとえば, M_3C , M_{23}C_6 , Mo_2C , V_4C_3 などがそれぞれ特徴的な形状で析出し, これらの挙動が高温強度との関連で研究の対象となっている。著者らは 1Cr-1Mo-1/4V 鋼の高温クリープにおける炭化物反応の際の炭化物の組成変動について研究を行なっているが⁽¹⁾, この場合, この鋼に析出する炭化物の個々の挙動を的確にとらえておく必要がある。ところで, Cr-Mo-V 鋼のクリープ強さなどは V 炭化物の分散状態に大きく依存するといわれているが, これに関連して特徴的な H 型("H-type" または "H-phase" などとよばれているが, ここではこの名称を用いる)の形状を有する炭化物が析出することが知られている。これについてはいくつかの報告がある。たとえば, Goldhoff ら⁽²⁾は, H 型炭化物を (V, Mo)C であるとし, Norton ら⁽³⁾は Mo_2C であるとし, Nutting ら⁽⁴⁾は V_4C_3 から M_6C の *in situ* 変態であると報告している。また, Murphy ら⁽⁵⁾は Mo_2C - V_4C_3 炭化物であると報告してい

る。さらに最近, Billi ら⁽⁶⁾は H 型炭化物が転位のピンニングに重要な役割を果していると報告している。しかしながら, この H 型炭化物についてはいまだ完全に解明されたいとは言えない。近年, エネルギー分散形 X 線検出器の発達と試料の調整法の改善により微細炭化物のマイクロ組成分析が可能となった。そこで, H 型炭化物の挙動を明らかにすべく, その結晶構造, 結晶方位関係, 定性的な組成分析などを電子顕微鏡を併用し検討を行なった。

II. 実験方法

1. 試 料

本実験に用いた試料の化学組成および熱処理を Table 1 および Table 2 に示す。試料は実機ロータ材の鋼塊の頂部側にあたる胴部分の外周より採取した。

2. クリープ破断試験

本合金の高温特性の一端を知るとともにクリープ中に起こる炭化物の変化について知るために, Table 3 に示す条件でクリープ破断試験を行なった。試験片は, その軸方

* 東京芝浦電気株式会社総合研究所金属セラミック材料研究所 (Metals and Ceramics Laboratory, Research and Development Center, Toshiba Corporation, Kawasaki)

Table 1 Chemical composition of specimen.
(wt%)

C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	V
0.32	0.29	0.54	0.50	0.94	1.10	0.30

Table 2 Heat treatment of specimen.

1010°C-21 h	→	880°C-7 h	→	A.C.
720°C-60 h	→	F.C.		
955°C-25 h	→	Mist.C.		
670°C-85 h	→	F.C.		

Table 3 Experimental condition of creep rupture test.

Temperature	Stress	Rupture time
550°C	227.4 MN/m ² 196.0	4623.5 h 11451.3
600°C	147.0 98.0	1627.9 7002.8

向がロータの半径方向と一致するように採取した。

3. 炭化物の観察

調質材およびクリープ破断材よりカーボン抽出レプリカおよび薄膜を作製し、電子顕微鏡により炭化物の観察を行った。カーボン抽出レプリカの作製では、試料の腐食に5% ナイタル溶液を用い、カーボン膜のはくりにはピクリン酸-塩酸-アルコール溶液を用いた。一方薄膜は、試料塊より、0.5 mm 程度の薄片を切り出し、これを機械研磨により 100 μm 程度に薄くしたのち、過塩素酸-アルコール電解液にて Twin-Jet 法により作製した。

エネルギー分散形X線検出器によるマイクロ組成分析は電子顕微鏡観察に用いたカーボン抽出レプリカを走査型電子顕微鏡により観察しながら行った。カーボン抽出レプリカを用いたのは、マイクロ組成分析の際母相からの影響を取り除くためである。本分析法は標準試料を用いることにより定量分析が可能であるが本実験では定性分析のみを行った。

III. 実験結果および考察

1. 調質材におけるH型炭化物

調質したロータ材より採取した試料(以後調質材と略称する)を光顕および電顕により観察した結果を **Photo.1** (a) および **Photo.1** (b) に示す。なお、本合金のクリープ強さなどの機械的性質は、この種の合金の標準的な値を示していた⁽⁷⁾。本合金は典型的なペーナイト組織を示しており、塊状あるいは棒状の M_3C 、針状の Mo_2C 、細かい粒状の V_4C_3 などの炭化物の他にH型をした炭化物が粒内にみられる。**Photo.2** に典型的なH型炭化物を示す。このH型炭化物を同定するために、まず、エネルギー分散形X線検出

Photo.1 Standard microstructure of as tempered 1Cr-1Mo-1/4V steel.

(a) optical micrograph, (b) electron micrograph

Photo.2 Typical H-shaped carbides precipitated in 1Cr-1Mo-1/4V steel.

器によりマイクロ組成分析を試みた。結果を **Photo.3** に示す。H型炭化物のうち両側の針状あるいは板状の部分(以下針状部分と略称する)からは多量の Mo が検出され、中心の粒状部分(以下粒状部分と略称する)からは多量の V と少量の Mo が検出されたが、粒状部分で少量の Mo が検出された原因として入射ビームの広がりによる針状部分からの影響が出ている可能性も考えられる。このマイクロ組成分析の結果と **Photo.4** に示した電子回折の結果から、針状部分は、 Mo_2C であり、粒状部分は V_4C_3 であることがわかった。この結果は前述の Murphy らの結果を裏付けたものといえよう。このようにH型炭化物は、1対の針状

Photo.3 Microanalysis of H-shaped carbide composition by X-ray energy spectrometry.

の Mo_2C と粒状の V_4C_3 からなる Mo_2C - V_4C_3 炭化物であることが判明したが、 Mo_2C が V_4C_3 に付随する場合必ず対となって付随することがこの炭化物の形態の特徴である。このような Mo_2C - V_4C_3 炭化物には、1対の Mo_2C によるH型のはかに、2対 Mo_2C と V_4C_3 からなるいわゆる“#げた”状のもの(Photo.8(b))、さらに3対の Mo_2C を付随した複雑な形状のもの(Photo.8(c))も観察された。

H型炭化物における Mo_2C と V_4C_3 の析出順序について考えてみると、Photo.5 から判断されるように、 V_4C_3 が最初に析出し、その後に V_4C_3 と母相の界面に Mo_2C が核生成し、成長するものと考えられる。Nutting⁽⁴⁾ は同様なH型炭化物について M_6C の V_4C_3 からの *in situ* 変態であるとしているが、後述するように、この Mo_2C - V_4C_3 炭化物は高温で長時間経過後もその形態が本質的には変化しないので *in situ* 変態というよりはむしろ上述の2段階の核生成によって生じた Mo_2C - V_4C_3 炭化物と考えた方が妥当であると思われる。

2. Mo_2C と V_4C_3 の結晶方位関係

Mo_2C - V_4C_3 炭化物が特徴的な形状を呈することは、両者の間に特定の結晶方位関係があることを予想させる。そこで Mo_2C と V_4C_3 の間の結晶方位関係を電子線回折によ

Photo.4 Orientation relationship between Mo_2C and V_4C_3 in H-shaped carbide.

(a) bright field image, (b) diffraction pattern, (c) key diagram of diffraction pattern

Photo.5 Growth of Mo_2C at interface of Mo_2C and matrix. Photo.6 Orientation relationship between Mo_2C and V_4C_3 in # - shaped carbide.
(a) bright field image, (b) diffraction pattern, (c) key diagram of diffraction pattern

Mo_2C の長手方向は $[10\cdot0]_{\text{Mo}_2\text{C}}$ であることが推定された。

このようにして決定された Mo_2C と V_4C_3 の結晶方位関係をより明瞭にするために模式図を Fig.1 に示す。ここで Mo_2C の $(00\cdot1)$ と V_4C_3 の (111) の整合性について検討すると、Fig.2 に示すように両者の面ともいわゆる稠密な面であり、 $[10\cdot0]_{\text{Mo}_2\text{C}}$ と $[110]_{\text{V}_4\text{C}_3}$ でのミスフィットを計算すると約 1.35% となり、かなり整合性がよいことがわかる。なお、 Mo_2C および V_4C_3 の格子定数は電子回折より求めた値を用いている。

以上に述べた Mo_2C および V_4C_3 の関係を考慮し、種々の形態の Mo_2C - V_4C_3 炭化物について作製したモデルと実際に本合金に見られた炭化物を比較して Photo.8 に示す。Photo.8(a) は 1 対の Mo_2C が Photo.8(b) は 2 対の Mo_2C が、Photo.8(c) は 3 対の Mo_2C がそれぞれ V_4C_3 に付随したものであり、これによ

り調べた。代表的な結果を Photo.4 に示したが、電子回折パターンの解析の結果、方位関係が解析できた炭化物においては、両者の間に、 $\{00\cdot1\}_{\text{Mo}_2\text{C}} // \{111\}_{\text{V}_4\text{C}_3}$ 、 $\langle 10\cdot0 \rangle_{\text{Mo}_2\text{C}} // \langle 110 \rangle_{\text{V}_4\text{C}_3}$ の関係が必ず成立していた。さらに Photo.6 に示すように 2 対の Mo_2C が付随した“#げた”状炭化物においても Mo_2C と V_4C_3 の間に同じ関係が成り立っていることが確認された。Photo.6 に示した“#げた”状炭化物においては、回折パターンより V_4C_3 の 4 つの $\{111\}$ が紙面にはほぼ垂直となっていることがわかるが、このうち V_4C_3 の 2 つの $\{111\}$ に付随している針状 Mo_2C のなす角は約 70° であり、これは fcc における 2 つの $\{111\}$ のなす角 $70^\circ 5'$ とほぼ等しく、前述の関係を裏付けている。さらに Photo.7 に示すように板状の Mo_2C が $(00\cdot1)_{\text{Mo}_2\text{C}}$ 回折パターンを示していることも上述の結晶方位関係を裏付けるものといえよう。Photo.7 の解析から

り Mo_2C - V_4C_3 炭化物の形態的特徴が明らかになったといえよう。

3. Mo_2C - V_4C_3 炭化物と母相の結晶方位関係

Photo.2 においては、H 型炭化物が一定方向に並んでいる様子が観察されるが、これより H 型炭化物と母相の間にも特定の結晶方位関係が成り立っていることが予想される。そこで V_4C_3 が最初に析出するという観点から電子回折により V_4C_3 と母相の間の結晶方位関係を調べた。解析の結果方位関係を決定できた炭化物はすべて $(001)_{\text{V}_4\text{C}_3} // (0\bar{1}1)_{\text{M}}$ 、 $[110]_{\text{V}_4\text{C}_3} // [111]_{\text{M}}$ の関係が成り立っていた。Photo.9 に代表的な例を示した。これは、従来フェライト中に析出する V_4C_3 と母相の結晶方位関係として知られている Baker-Nutting の関係⁽⁸⁾⁽⁹⁾である $(001)_{\text{V}_4\text{C}_3} // (001)_{\text{M}}$ 、

$[010]_{\text{V}_4\text{C}_3} // [110]_{\text{M}}$ とは異なっているが、この理由はいまだ明らかではない。

Photo.7 H-shaped carbide observed from direction normal to the Mo_2C plate.

(a) bright field image, (b) diffraction pattern

ここで Mo_2C - V_4C_3 炭化物の析出過程について考察すると、前述のように、まず V_4C_3 が母相と特定の結晶方位関係を満足しながら析出し、つぎに Mo_2C が母相と V_4C_3 の界面で核生成し成長しはじめるが、この場合 Mo_2C と V_4C_3 の間にはやはり特定の結晶方位関係が成り立っている。 Mo_2C の成長方向は当然母相との整合性をもっともよい方向であると考えられる。 Mo_2C の成長は必ず対となっ

Fig.1 Schematic expression of orientation relationship between Mo_2C and V_4C_3 .

Fig.2 Misfit at the interface of $(111)_{\text{V}_4\text{C}_3}$ and $(00.1)_{\text{Mo}_2\text{C}}$.

Photo.8 Various Mo_2C - V_4C_3 carbides and their models.

Photo.9 Orientation relationship between V_4C_3 and matrix.
 (a) bright field image, (b) diffraction pattern, (c) key diagram of diffraction pattern

て起こるが、これは V_4C_3 に等価な $\{111\}$ (たとえば $(1\bar{1}1)$ と $(\bar{1}1\bar{1})$) が対で存在し、この2つの面に同時に Mo_2C が核生成し成長するためであろう。調質材においてH型の Mo_2C - V_4C_3 炭化物が多く、特定の方向に並んでいるのは以上のような理由によるものと考えられる。また、“#げた状”となるのは、H型炭化物において別の $\{111\}_{V_4C_3}$ に Mo_2C があらたに對で成長するためである。この場合も Mo_2C は母相ともしっかり整合性のよい方向に成長するものと思われる。

フェライト中に析出する針状の Mo_2C は母相の $\langle 100 \rangle$ に成長することが知られているが⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾、前述の V_4C_3 と母相の結晶方位関係は、 Mo_2C が V_4C_3 との結晶方位関係を満たしながら母相の $\langle 100 \rangle$ に近い方向に成長できうる方位関係である。そこでH型炭化物の Mo_2C の成長方向を調べた所、方位関係が解析できた炭化物のうち多くは $\langle 100 \rangle$ に近い方向であったが、特定の方向に成長していない Mo_2C も存在した。

Photo.10 Microanalysis of H-shaped cabides precipitated in as tempered and creep ruptured specimen.

4. クリープ破断材における Mo_2C - V_4C_3 炭化物

Mo_2C - V_4C_3 炭化物のクリープ中の安定性を調べるために種々の条件でクリープ破断させた試料における Mo_2C - V_4C_3 炭化物を観察した。その結果、高温、長時間で破断した試料ほど Mo_2C の粗大化、粒状化がみられ、“#げた” 状あるいは 3 対の Mo_2C を付随した炭化物の増加が観察された。しかし、このような若干の形態的变化はあるものの Mo_2C と V_4C_3 から炭化物を形成しているという点での変化はみられなかった。また、Photo. 10 に代表的に調質材と 600°C, 7000 h クリープ破断材の例を示したように、 Mo_2C - V_4C_3 の組成にも大幅な変動はみられなかった。したがって、本実験の範囲では、 Mo_2C - V_4C_3 炭化物は、一度それが形成されると若干の形態的な変化はともなうもののその複合構造が温度、時間および応力には影響されず、安定な炭化物であると考えられる。

IV. 結 言

蒸気タービンロータ材 (1Cr-1Mo-1/4V 鋼) に析出する H 型炭化物についてその挙動を明らかにするために、電子顕微鏡、エネルギー分散形 X 線検出器などにより検討した結果、以下の知見を得た。

(1) H 型炭化物は針状あるいは板状の 1 対の Mo_2C と中心部分の粒状の V_4C_3 からなることがわかった。さらに、このような Mo_2C - V_4C_3 炭化物には、H 型のはかに 2 対の Mo_2C と V_4C_3 からなる“#げた” 状炭化物や、3 対の Mo_2C と V_4C_3 からなる複雑な形状の炭化物も存在することが判明した。

(2) Mo_2C と V_4C_3 の間には $\{00\cdot1\}_{\text{Mo}_2\text{C}} // \{111\}_{\text{V}_4\text{C}_3}$, $\langle 10\cdot0 \rangle_{\text{Mo}_2\text{C}} // \langle 110 \rangle_{\text{V}_4\text{C}_3}$ の結晶方位関係が成り立っている。

(3) V_4C_3 と母相の間には $(00\cdot1)_{\text{V}_4\text{C}_3} // (0\bar{1}1)_{\text{M}}$, $[110]_{\text{V}_4\text{C}_3} // [111]_{\text{M}}$ の関係が成り立っているものが多く認められた。

(4) Mo_2C - V_4C_3 炭化物は、一度それが形成されると、その複合構造が温度、時間および応力には影響されず安定な炭化物であると考えられる。

最後に本研究にあたり種々の面で御援助をいただいた科学技術庁金属材料技術研究所 横井 信氏、新谷 紀雄氏に謝意を表する。

文 献

- (1) 中橋昌子, 伊藤昌行, 中村新一, 小松周一, 中山義夫: 耐熱金属材料委員会研究報告, **18** (1977), 89.
- (2) R.M. Goldhoff and H.J. Beattie, Jr.: Trans. Met. Soc. AIME, **233** (1965), 1743.
- (3) J.F. Norton and A. Strang: J. Iron Steel Inst., **207** (1969), 193.
- (4) J. Nutting: J. Iron Steel Inst., **207** (1969), 872.
- (5) M.C. Murphy and G.D. Branch: J. Iron Steel Inst., **207** (1969), 1347.
- (6) B. Billi, D. D'angelo, M. Livraghi and G. Maciga: *Proceedings of Residual Lifetime of Construction Operating at High Temperature*, Hague, (1977), 141.
- (7) 田中千秋, 横井 信, 門馬義雄, 新谷 紀雄: 耐熱金属材料委員会研究報告, **11** (1970), 97.
- (8) G. Baker and J. Nutting: ISI Spec. Rept. No. 64 (1959), 1.
- (9) 西田卓彦, 谷野 満: 日本金属学会誌, **29** (1965), 728.
- (10) L.M.T. Hopkin and E.A. Jenkinson: J. Iron Steel Inst., **202** (1964), 929.
- (11) 谷野 満, 西田卓彦, 青木宏一: 日本金属学会誌, **30** (1966), 894.