

12Cr-Mo 강에서 템퍼링 처리에 따른 탄화물내 금속원자의 치환

Substitution of Metal Atom within Carbide during Tempering Treatment of a 12Cr-Mo Steel

김성호, 송병준, 류우석

한국원자력연구소
대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

12Cr-Mo강의 템퍼링 처리에 따른 탄화물내 금속원자의 화학조성 변화를 연구하였다. M_3C 는 래스 내부에 판상으로 존재하며, 500°C 이하의 낮은 템퍼링 온도에서 생성된 M_3C 내의 Cr과 Fe 함량은 기지의 화학조성과 비슷하였으며, 템퍼링 시간과 온도가 증가함에 따라 M_3C 내에서 Fe 원자가 Cr 원자로 치환되어 600°C에서 2시간 템퍼링하였을 때는 Cr/Fe 비가 1.5 정도로 증가하였다. 반면에 $M_{23}C_6$ 는 템퍼링 온도와 시간이 증가함에 따라 Cr 원자가 Fe 원자로 치환되어 Cr 함량은 점차 감소하고 Fe 함량은 점차 증가하였다. 이것은 계산에 의해 얻은 평형조성의 변화와 일치하는 경향을 나타내었다. 한편 12Cr강에 일부 존재하는 δ -페라이트/마르텐사이트 계면에서는 기지 내에서 다른 석출거동을 보이고 있었다. δ -페라이트 내부의 탄소농도가 마르텐사이트에서 보다 낮으므로, 템퍼링 온도가 낮은 경우에도 M_3C 보다는 안정한 $M_{23}C_6$ 가 석출하고 있었다. 이 $M_{23}C_6$ 의 화학조성은 Cr/Fe 비가 1.5 정도로 Cr 함량이 매우 낮았으며 템퍼링 온도/시간이 증가함에 따라 Cr/Fe 비가 점차 증가하여, 650°C에서 2시간 템퍼링하였을 때부터는 2.5 정도로 마르텐사이트 기지에 석출한 $M_{23}C_6$ 와 비슷한 화학조성을 가졌다.

Abstract

Substitution of metal atoms within the carbide of 12Cr-Mo steel were studied according to tempering treatment. Transmission electron microscopy and energy dispersive X-ray spectroscopy were used to determine types and chemical compositions of precipitates. The dissolution of the $M_{23}C_6$ carbide was occurred by the diffusion of chromium atoms. The chemical composition of M_3C formed at low tempering temperature is similar to the base material, but the enrichment of chromium and depletion of iron in M_3C occur with increasing the tempering time and temperature. On the other hand chromium content decreases and iron content increases in $M_{23}C_6$ carbide with increasing the tempering time and temperature. $M_{23}C_6$ forms at the δ -ferrite/tempered martensite interface regardless of tempering temperatures. The chromium content of $M_{23}C_6$ formed at low temperature is low, but chromium content increases and iron content decrease in $M_{23}C_6$ with increasing the tempering time and temperature.

1. 서 론

Cr-Mo강은 통상 노말라이징과 템퍼링 처리를 하여 사용한다. 오스테나이트 영역에서 노말라이징 처리를 하면 석출하고 있던 탄화물들의 분해가 일어나 합금원소들이 기지 내로 재고용된다. 이후 공기 중에서 냉각하면 오스테나이트가 마르텐사이트로 변태하고 합금원소들은 마르텐사이트 기지 내에 과고용된다. 과고용되어 있던 합금원소들은 템퍼링 처리를 하면 다시 석출한다. 석출하는 탄화물의 종류와 조성은 템퍼링 온도에 따라 변화한다. 전형적인 노말라이징 상태에서의 미세조직을 그림 1에 나타내었다. 상용에서는 노말라이징한 후에 650°C부터 780°C 사이에서 템퍼링한다. 템퍼링후의 광학현미경 조직은 노말라이징한 상태와 거의 유사한 것으로 보이나, TEM으로 관찰하면 미세조직에서 큰 차이가 있다. 템퍼링한 Cr-Mo강은 탄화물이 석출되어 있는 템퍼드 마르텐사이트 조직으로 이루어져 있다.

탄화물 형성원소인 Cr, Mo, V등을 함유한 고Cr강은 템퍼링 처리를 함에 따라 생성되는 탄화물의 종류가 변화한다. 일반적으로 고Cr강에서는 Fe 부화 M_3C 가 가장 먼저 석출하고, 이후 Cr 부화 M_2X , 그리고 마지막으로 평형상인 Cr 부화 $M_{23}C_6$ 와 V 부화 MX 가 석출한다¹⁾. 그리고 Nb이 첨가된 강에서는 NbC가 매우 높은 온도에서도 안정하므로 노말라이징 후에도 완전히 분해되지 않고 잔류하여 저온에서의 템퍼링에서도 석출상으로 존재한다. 12Cr강에서 평형상은 $M_{23}C_6$ 와 MX 이고, 준 평형상은 M_3C , $Cr_2(C,N)$ ²⁾이다. 위와 같은 석출순서는 침입형과 치환형 용질원자의 확산에 의해 결정된다. 탄화물의 분해 및 석출은 용질원자의 확산에 의해 일어나므로 탄화물의 분해와 석출이 일어날 때 화학조성이 변화할 것이다. 그러나 탄화물이 분해하거나 석출할 때 일어나는 탄화물의 화학조성 변화에 대한 체계적인 연구는 거의 없는 실정이다.

이에 따라 본 연구에서는 12Cr-Mo강에서 템퍼링에 따른 탄화물의 석출시에 탄화물의 화학조성 변화를 관찰하였다. 그리고 12Cr강에서는 화학조성에 따라 δ -페라이트가 존재하는데, δ -페라이트와 마르텐사이트 기지에서의 용질원자 농도가 다르기 때문에 δ -페라이트/마르滕사이트 계면에서의 탄화물 석출반응이 마르滕사이트 기지 내에서와 다를 것이므로 이에 대해서도 관찰하였다.

2. 실험 방법

시험에 사용된 12Cr-Mo강은 진공유도용해에 의해 제조하였으며, 이후 잉곳을 아르곤 분위기에서 1150°C까지 가열한 뒤 2시간 동안 유지한 후 열간압연하여 최종 두께가 4mm인 판재를 제조하였다. 12Cr-Mo강의 화학조성은 표 1과 같다. 12Cr-Mo강은 Cr 함량을 12wt.%로 하고, 고용강화원소로서 템퍼링 저항성을 향상시키는 몰리브데늄과 텡스텐을 각각 1.0wt%, 0.5wt% 첨가하였다. 그리고 석출강화원소인 바나듐과 나이오븀을 각각 0.3wt%, 0.02wt% 첨가한 합금이다. 열처리는 진공 튜브로를 이용하였다. 우선 노말라이징은 1050°C에서 1시간 하였으며, 노말라이징 후에 공기 중에서 냉각하였다. 그리고 탄화물 석출거동을 관찰하기 위하여 템퍼링은 400°C부터 850°C 까지의 온도범위에서 0.5시간부터 10시간까지 수행하였다. 템퍼링 후에도 마찬가지로 공기 중에서 냉각하였다. Thin foil 및 carbon extraction replica를 만든 후 TEM을 이용하여 열처리 조건에 따른 탄화물 종류 및 형상 등의 변화를 관찰하였으며, TEM에 부착된 energy dispersive spectrometer (EDS)를 이용하여 탄화물의 분해 및 석출시에 탄화물내 화학조성 변화를 각 탄화물에 대해 20회 정도 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

템퍼링에 따른 탄화물 석출 거동

노말라이징 처리한 후 온도를 증가시키며 템퍼링 처리를 하여 석출한 탄화물을 TEM/EDS로 써 정성 분석하였다. 550°C에서 2시간 템퍼링하였을 때까지는 마르텐사이트 래스 내부에 판상의 석출물과 구형의 석출물이 존재하는데 구형의 석출물은 노말라이징 후에도 분해되지 않고 잔류하던 NbC였다. 판상 석출물은 Fe-부화 상으로서 M₃C였다. 12Cr강과 같이 Cr함량이 많은 재료에서는 M₃C의 석출구동력이 매우 높아서 낮은 온도에서 템퍼링할 경우나 고온에서 템퍼링할 때는 템퍼링 직후에 M₃C가 석출한다. M₃C는 450°C 정도까지 존재하고 그 이상의 온도에서는 Cr₂(C,N) 등이 석출하는 것으로 알려져 있으나³⁾, 본 연구에서는 Cr₂(C,N)의 석출을 확인하지 못하였고, 대신에 판상의 M₃C 석출물이 600°C에서 2시간 템퍼링할 때까지 석출하고 있어 상당히 높은 템퍼링 온도에서도 M₃C가 안정하게 존재하고 있는 것을 확인하였다. 이 이상의 템퍼링 온도와 시간에서는 M₃C가 모두 분해되어 석출상으로 존재하지 않았다. M₃C의 분해가 어느 온도 범위에서 서서히 일어나는 것이 아니라 특정 온도와 시간 이상에서 급격히 일어나는 것을 알 수 있다. M₃C는 30~50nm 정도의 작은 판상 석출물이 모여서 하나의 석출물을 이루고 있었다. 그리고 550°C에서 10시간 템퍼링 할 때부터 마르텐사이트 래스 경계와 오스테나이트 입계에 M₂₃C₆가 석출하기 시작하였다. 600°C 이상에서 주 탄화물은 M₂₃C₆였으며, 그 외에 700°C에서 2시간 템퍼링 할 때부터 V(C,N)이 일부 석출하고 있었다. 그러나 V(C,N)의 석출량은 매우 적었는데, 이것은 12Cr-Mo강에 첨가된 질소함량이 0.01wt.% 이하로 매우 낮기 때문인 것으로 보인다. V(C,N)은 전위와 마르텐사이트 래스 경계에서 우선적으로 핵생성하거나 석출물/기지 계면에서 생성되기도 한다. 이상의 결과로부터 12Cr-Mo강에서의 탄화물 석출순서는 다음과 같이 나타났다.



M₃C 탄화물 화학조성변화

템퍼링 온도와 시간을 하나의 인자로 나타내기 위하여 Larson-Miller 인자 ($P_T = T[20 + \log(t/\text{hr})] \times 10^{-3}$)를 이용하였다. 그럼 2는 Larson-Miller 인자에 따른 M₃C내 Cr/Fe 변화를 나타낸 것이다. 마르텐사이트를 낮은 온도에서 템퍼링할 때에 가장 먼저 석출하는 M₃C는 핵 생성 없이 변위 기구에 의해 형성된다⁴⁻⁶⁾. M₃C의 석출속도에 비하여 Fe나 다른 치환형 원자의 확산속도가 매우 느리기 때문에 탄소가 적당한 위치로 확산하고, 페라이트 격자에 변형이 일어남으로 인하여 M₃C가 석출한다. 따라서 초기에 생성된 M₃C의 화학조성은 합금의 화학조성과 거의 같다. 즉 M₃C의 Fe 원자에 대한 치환형 용질원자인 Cr의 비가 마르滕사이트 기지에서의 값과 같은데, 이것은 M₃C가 의사평형 상태에 의해 급속히 성장하기 때문이다⁷⁾. 본 연구 결과를 보면, P_T 가 15.7 (500°C에서 2시간)일 때까지는 화학조성의 변화가 거의 없었다. 이때 화학조성은 Fe가 81at.%, Cr이 16at.% 정도로 Cr/Fe비가 0.2정도였다. 초기에 생성된 M₃C는 평형조성을 갖지 못하므로 Cr 함량이 매우 낮다. 이에 따라 템퍼링 온도/시간의 증가에 따라 M₃C와 마르滕사이트 사이에 평형인 방향으로 치환형 용질원자의 재분배가 일어나 M₃C의 화학조성이 크게 변화한다. 그림에서 보면 템퍼링 온도와 시간이 증가함에 따라 Fe 함량이 급격히 감소하기 시작하고 Cr 함량은 증가하기 시작하여 P_T 가 17(600°C에서 2시간) 정도일 때 M₃C내 Cr/Fe 비는 1.5정도의 값을 나타내고 있어 M₃C의 화학조성이 의사평형에서 평형으로 변할 때에 Cr 원자의 부화와 Fe 원자의 방출이 일어난다⁶⁾는 결과와 일치하고 있었다.

M₂₃C₆ 탄화물 화학조성변화

12Cr강에서 가장 안정하며, 주로 석출하는 탄화물은 M₂₃C₆이다. M₂₃C₆는 마르滕사이트 내에서 핵 생성과 성장에 의해 생성된다. M₂₃C₆는 균일 핵 생성에 의해 석출하지 않고 래스 경계나 오스테나이트 입계 또는 래스 내부에서는 전위 같은 위치에서 우선적으로 석출하는 불균일 핵 생성에 의해 석출한다⁸⁾. 그리고 M₂₃C₆의 성장은 치환형 용질원자의 확산에 의해 일어난다.

그림 3에 Larson-Miller 인자에 따른 $M_{23}C_6$ 의 화학조성의 변화를 EDS로 측정한 결과를 나타내었다. 처음 석출한 $M_{23}C_6$ 내 화학조성은 Cr/Fe비가 2.6정도였다. 템퍼링 온도와 시간에 따른 $M_{23}C_6$ 내 Cr과 Fe의 함량변화는 마치 거울과 같아서 하나의 함량이 증가하면 다른 하나의 함량은 감소한다. 그림에서와 같이 템퍼링 온도와 시간이 증가하면서 $M_{23}C_6$ 내 Cr함량은 점차 감소하고 Fe 함량은 점차 증가하여, $P_T=22.8$ (850°C 에서 2시간)에서 Cr/Fe비가 2.0정도로 낮아졌다.

12Cr강에서 템퍼링 온도와 시간에 따른 $M_{23}C_6$ 의 화학조성 변화에 대한 여러 연구를 보면, 처음 석출한 $M_{23}C_6$ 는 M_3C 와는 달리 평형조성을 가지고 형성되어서 이후의 어닐링시에도 화학조성이 변하지 않는다는 결과^{7,9)}가 있는 반면에 템퍼링 온도와 시간이 증가함에 따라 Cr 함량이 감소하고, Fe 함량이 증가한다는 결과^{10,11)}도 있다. 이와는 반대로 템퍼링 시간이 증가함에 따라 Cr 함량은 증가하고, Fe 함량은 감소한다는 결과¹²⁾등 서로 다른 결과들을 보고하고 있다. 그러나 템퍼링 온도에 따른 $M_{23}C_6$ 의 화학조성 변화를 열역학 계산을 통하여 얻은 결과에서는 템퍼링 온도가 증가함에 따라 $M_{23}C_6$ 내 평형 Cr 농도가 점차 감소하고, 평형 Fe 농도가 점차 증가하는 것으로 나타나고 있다^{2,9)}. 한편 10Cr-MoV강의 경우에 MTDATA로 계산한 500°C 에서의 평형 $M_{23}C_6$ 조성은 $69.8\text{Cr}-4.3\text{Fe}-0.03\text{Mo}-25\text{C}$ (at.%)⁸⁾로 본 연구결과에 비해 Cr 함량이 매우 높고, Fe 함량은 매우 낮았다. 본 연구의 템퍼링 조건에서는 평형에 도달할 정도의 Cr확산이 일어나지 못하므로 석출물 내 Cr 함량이 매우 낮게 되어 석출한 $M_{23}C_6$ 는 평형조성을 갖지는 못하나, 템퍼링 온도와 시간의 증가에 따른 $M_{23}C_6$ 내 Cr과 Fe 함량의 변화 경향은 열역학 계산에서 얻은 평형조성의 변화와 일치하였다.

δ -페라이트 계면의 $M_{23}C_6$ 화학조성 변화

그림 4에 마르텐사이트 내에 존재하는 δ -페라이트 조직을 나타내었다. δ -페라이트내는 전위밀도가 매우 낮았는데, 이것은 δ -페라이트가 고온에서 냉각시킬 때 변태를 일으키지 않고 상온까지 존재하기 때문이다. δ -페라이트에서 탄화물 석출위치는 δ -페라이트/ δ -페라이트 계면과 δ -페라이트/마르텐사이트 계면이고, δ -페라이트 내부에는 탄화물이 석출하지 않고 있었다. 그러나 P_T 가 증가함에 따라 δ -페라이트 내부에도 $M_{23}C_6$ 가 석출하고 있었다. Fe-C 이원계에서 페라이트 경우 A_1 온도 (723°C)에서 최대 0.02%의 탄소가 고용되나, 오스테나이트 경우에는 1147°C 에서 최대 고용도가 2.06%이다. 따라서 노말라이징 처리시 페라이트와 오스테나이트 사이에 탄소의 재분배가 일어나 오스테나이트에서의 탄소농도는 높아지고, 페라이트에서의 탄소농도는 낮게 된다. δ -페라이트는 고온에서 존재하던 상이 냉각시 변태를 일으키지 않고 상온까지 존재하는 상이고, 오스테나이트는 냉각시 마르텐사이트로 변태하므로 δ -페라이트 내부의 탄소농도가 마르텐사이트에서 보다 훨씬 낮게 된다. 반면에 마르텐사이트에서는 탄소가 과포화된 상태이다. 따라서 δ -페라이트 내부에는 $M_{23}C_6$ 를 형성하기에는 탄소농도가 너무 낮기 때문에 탄화물이 석출하지 않는다¹³⁾. 그리고 δ -페라이트 내부에는 마르텐사이트 기지 보다 Cr, Mo, W, Nb, V과 같은 페라이트 안정화 원소의 농도가 더 높아서 $(\text{Cr},\text{Mo})_2(\text{C},\text{N})$ 이 δ -페라이트 내부에서 크게 성장하는 것으로 보고되고 있으나^{14,15)}, 본 연구에서는 12Cr-Mo강내 질소함량이 적어 조대한 $(\text{Cr},\text{Mo})_2(\text{C},\text{N})$ 의 생성이 관찰되지는 않았다.

$P_T=17.3$ (550°C 에서 10시간) 이하에서 템퍼링하면 마르텐사이트 기지내에서는 $M_{23}C_6$ 가 생성되지 않고 주로 M_3C 만 석출하였으나, δ -페라이트 계면에서는 $P_T=13.7$ (400°C 에서 2시간)의 낮은 P_T 온도에서도 $M_{23}C_6$ 가 석출하고 있었다. 마르텐사이트 내에서 Cr의 확산계수는 다음과 같다¹⁶⁾.

$$D = 1.5 \times 10^{-4} \exp\left(\frac{-240000}{RT}\right) \text{m}^2\text{s}^{-1}$$

마르텐사이트 내부에서는 템퍼링 온도가 낮은 경우에 Cr의 확산거리가 짧아 Cr 확산보다는 탄소

의 확산에 의해 생성되는 M_3C 가 우선적으로 석출하나, δ -페라이트 내부에는 탄소함량이 낮아 M_3C 의 석출이 어려워 M_3C 석출로 인한 Cr 농도의 감소가 없고, 또한 마르텐사이트에서 보다는 Cr 농도가 높아, 낮은 온도에서 템퍼링할 때에도 마르텐사이트에서 보다는 δ -페라이트/마르텐사이트 계면으로의 Cr 확산이 많게 되고 이후 계면을 따라 쉽게 확산하므로 δ -페라이트/마르滕사이트 계면에서는 준안정상인 M_3C 보다는 안정상인 $M_{23}C_6$ 가 석출하는 것으로 보인다. 이와 같이 δ -페라이트/마르滕사이트 계면에서는 통상 12Cr강에서 나타나는 탄화물 석출순서와는 관계없이 모든 템퍼링 온도에서 $M_{23}C_6$ 만 석출하고 있었다. 그러나 낮은 템퍼링 온도에서 δ -페라이트/마르滕사이트 계면에 형성된 $M_{23}C_6$ 의 화학조성은 마르滕사이트 내에 형성된 것과는 큰 차이를 보이고 있다. 그림 5에는 δ -페라이트/마르滕사이트 계면에서 석출하는 $M_{23}C_6$ 탄화물의 화학성분을 분석한 결과를 나타내었다. 마르滕사이트 기지에서와는 전혀 다르게 $P_T=16.7$ (550°C 에서 2시간)일 때까지는 생성된 $M_{23}C_6$ 내의 Cr 함량이 매우 낮아 Cr/Fe 비가 1.5 이하를 나타내고 있었다. 낮은 온도에서 템퍼링할 때 δ -페라이트/마르滕사이트 계면에 $M_{23}C_6$ 가 형성되기는 하나, 템퍼링 온도가 높지 않아 Cr의 확산이 충분히 일어나지 못하므로 $M_{23}C_6$ 내 Cr 함량이 낮은 것으로 보인다. P_T 가 증가함에 따라 Cr의 확산 거리가 길어지므로 $M_{23}C_6$ 내 Cr 부화가 나타나고 있었다. $P_T=18.7$ (650°C , 2시간)부터는 Cr/Fe비가 2.5정도로 되어 마르滕사이트 내에 석출한 $M_{23}C_6$ 의 화학조성 변화와 거의 유사한 거동을 보이고 있었다. Fe와 Cr 외에 Mo, Nb, V양은 모든 템퍼링 온도에서 약 7-9 at.%로 템퍼링 온도에 따라 거의 차이가 없었으며, 또한 마르滕사이트 기지에 생성된 $M_{23}C_6$ 에서와 비슷한 값을 나타내었다.

4. 결론

12Cr-Mo강의 템퍼링 처리에 따른 탄화물의 석출거동을 연구하여 탄화물의 화학조성 변화에 대한 다음의 결론을 얻었다.

1. M_3C 는 래스 내부에 판상으로 존재하는데 500°C 이하의 낮은 템퍼링 온도에서 생성된 M_3C 의 Cr/Fe비는 기지의 화학조성과 비슷하여 0.15 정도이며 템퍼링 시간/온도가 증가함에 따라 M_3C 내에서 Fe 원자가 Cr 원자로 치환되어 600°C 에서 2시간 템퍼링하였을 때 Cr/Fe 비가 1.5 정도로 증가하였다.
2. 반면에 $M_{23}C_6$ 는 템퍼링 온도와 시간이 증가함에 따라 $M_{23}C_6$ 내 Cr 함량은 점차 감소하고, Fe 함량은 점차 증가하는 경향을 보여 계산에 의해 얻은 평형조성의 변화경향과 일치하였다.
3. δ -페라이트 계면에서는 낮은 템퍼링 온도에서도 $M_{23}C_6$ 가 석출하고 있었으나, 이 $M_{23}C_6$ 의 화학조성은 Cr/Fe 비가 1.5 정도로 Cr 함량이 매우 낮았으며 템퍼링 온도와 시간이 증가함에 따라 Cr/Fe 비가 점차 증가하여, 650°C 에서 2시간 템퍼링하였을 때부터는 2.5 정도로 마르滕사이트 기지에 석출한 $M_{23}C_6$ 와 비슷한 화학조성을 가졌다.

후기

본 연구는 과학기술부에서 시행한 원자력연구개발중장기연구개발사업 중 원자력재료기술개발/노심재료 및 종합데이터 베이스 구축 과제의 일부분으로 수행한 것입니다.

REFERENCES

1. K.J. Irvine, D.J. Crowe and F.B. Pickering : J. Iron and Steel Inst., **195**, 386 (1960)
2. J. Hald and Z. Kubon : Microstructural Development and Stability in High Chromium Ferritic Power Plant Steels, A. Strang & D.J. Gooch(Ed.) The Institute of Materials, 159

(1997)

3. F.B. Pickering : Microstructural Development and Stability in High Chromium Ferritic Power Plant Steels, A. Strang & D.J. Gooch(Ed.) The Institute of Materials, 1 (1997)
4. P.J. Sandvik : Metall. Trans. A, **13A**, 789 (1982)
5. H.K.D.H. Bhadeshia : Mater. Sci. Tech., **5**, 131 (1989)
6. J. Chance and N. Ridley : Metall. Trans. A, **12A**, 1205 (1981)
7. J.D. Robson and H.K.D.H. Bhadeshia : Microstructural Development and Stability in High Chromium Ferritic Power Plant Steels, A. Strang & D.J. Gooch(Ed.) The Institute of Materials, 179 (1997)
8. J.D. Robson and H.K.D.H. Bhadeshia : Mater. Sci. Tech., **13**, 631 (1997)
9. R.C. Thomson and H.K.D.H. Bhadeshia : Metall. Trans. A, **23A**, 1171 (1992)
10. J. Beech and D.H. Warrington : J. Iron and Steel Inst., **204**, 460 (1966)
11. A. Strang and V. Vodarek : Microstructural Stability of Creep Resistant Alloys for High Temperature Plant Applications, A. Strang, J. Cawley and G.W. Greenwood(Ed.) The Institute of Materials, 117 (1998)
12. S. Saroja, P. Parameswaran, M. Vijayalakshmi and V.S. Raghunathan : Acta Metall., **43**, 2985 (1995)
13. F. Abe, H. Araki and T. Noda : Mater. Sci. Tech., **6**, 714 (1990)
14. E.A. Little, D.R. Harries and F.B. Pickering : Pro. Inter. Conf. Ferritic Steels for Fast Reactor Steam Generator, S.F. Pugh and E.A. Little(Ed.) BNES, London, 136 (1978)
15. F. Abe, H. Araki and T. Noda : Metall. Trans. A, **22A**, 2225 (1991)
16. J. Fridberg, L.E. Torndahl, and M. Hillert, Jerkontorets Ann., **153**, 263 (1969)

Table 1 Chemical composition of 12Cr-Mo steel

	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	V	Nb	W	N
12Cr-1MoVW	0.19	0.36	0.59	0.53	11.79	0.99	0.31	0.02	0.49	<0.01

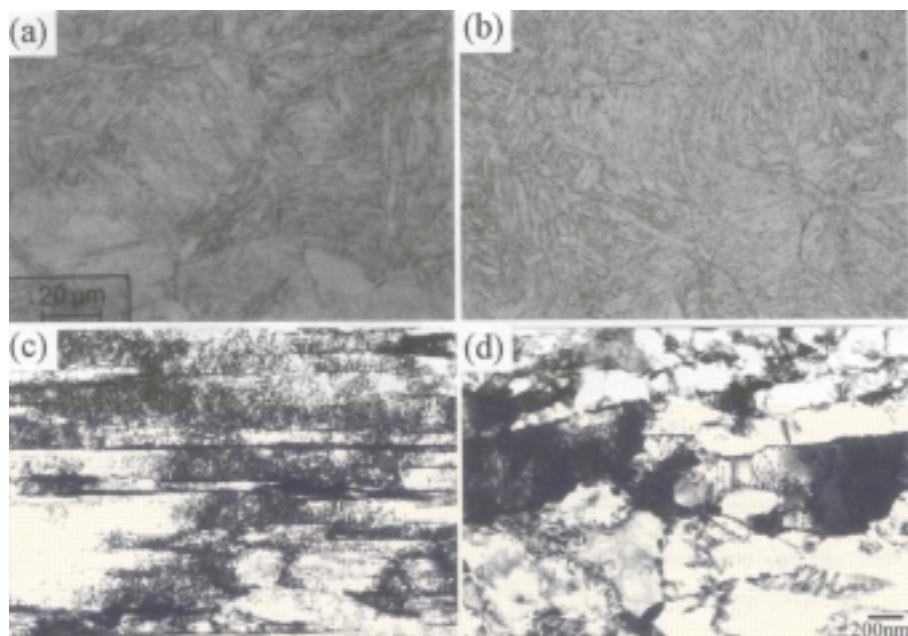


Fig. 1 Optical microstructure(a, b) and TEM microstructure (c, d) after normalizing at 1050°C (a, c) and normalizing at 1050°C + tempering at 750°C (b, d)

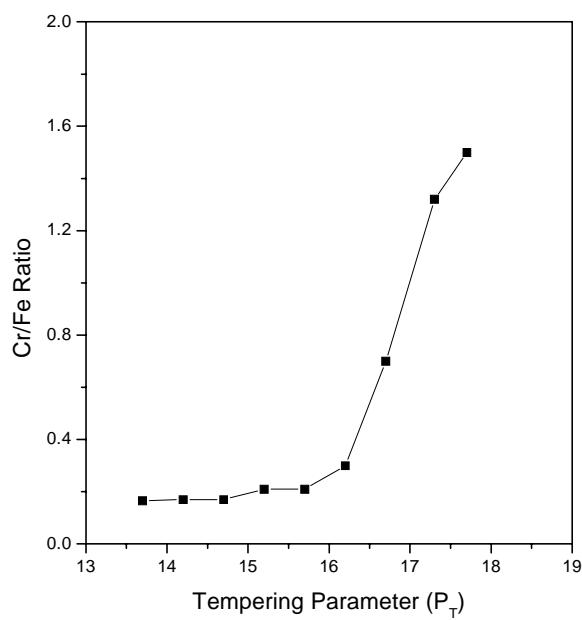


Fig. 2 Cr/Fe ratio of M_3C carbide as a function of Larson–Miller parameter

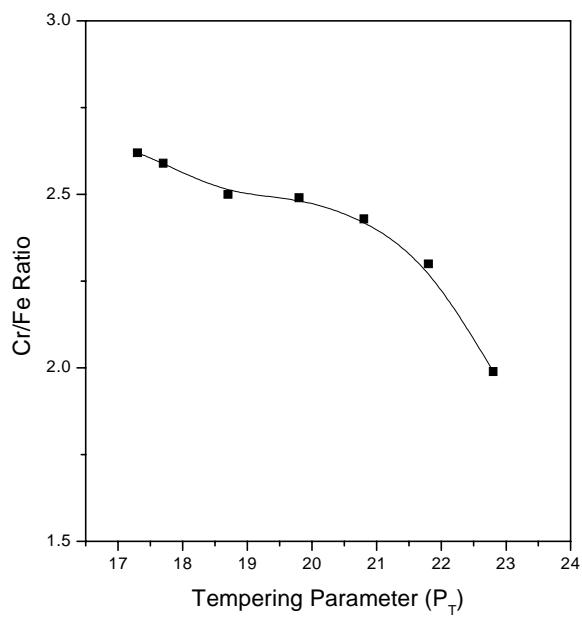


Fig. 3 Cr/Fe ratio of $M_{23}C_6$ carbide as a function of Larson–Miller parameter

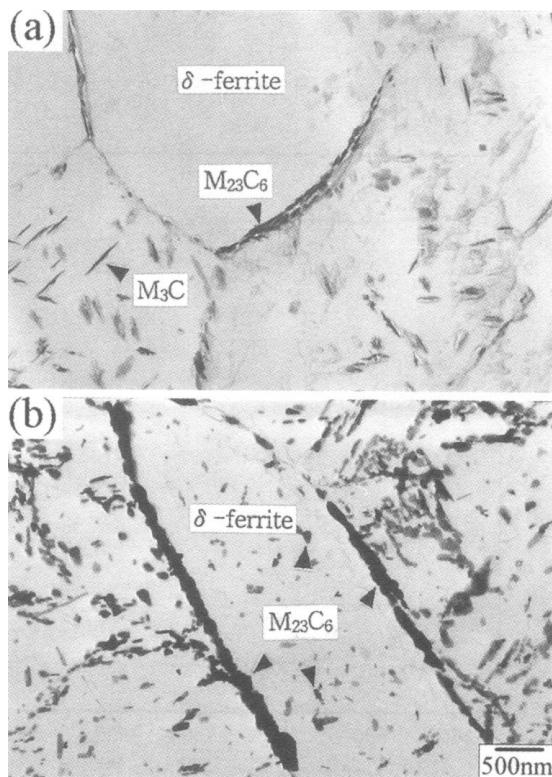


Fig. 4 Carbide morphology along δ -ferrite/martensite interface : tempered at (a) 550°C for 0.5hr and (b) 700°C for 2hrs

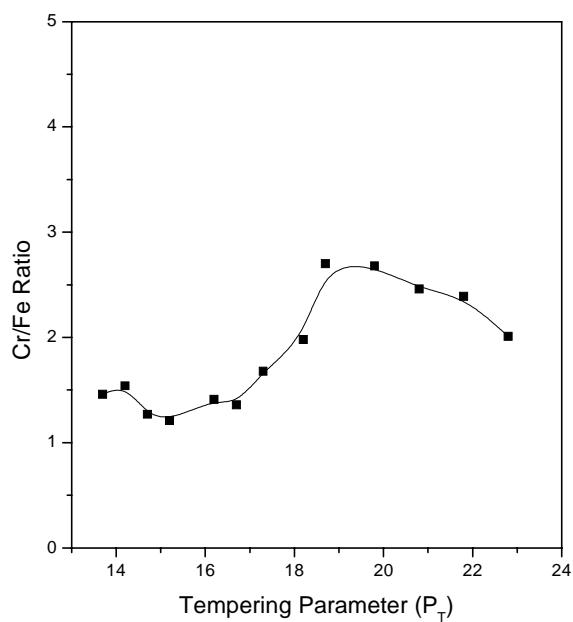


Fig. 5 Cr/Fe ratio of $M_{23}C_6$ carbide precipitated at δ -ferrite/martensite interface