

討21

圧力容器用 Or - Mo 鋼の強化因子と高温焼入れ

川崎製鉄 技術研究所 水島研究室 ○佐藤新吾 狩野証明
榎並禎一 船越督己

1. 緒 言

高温圧力容器用極厚 Or - Mo 鋼に要求される特性のなかに高温強度と耐応力腐食性、耐水素アタック性がある。鋼種が決定された場合、前者に対してはまず母材強度を高めることが必要となるが、後二者に対しては溶接部の十分な軟化が必要とされている。しかしながら、一般には溶接部の強度は常に母材より高い。極厚材になると母材では焼入硬化組織が得られにくくなり、両者の強度差はますます増大するため、高い母材強度を得たうえで、溶接部も十分軟化できる適正な焼もどし-溶接後熱処理条件の範囲が小さくなっていく。

本報ではこのような熱処理上の問題を解決するために、Or - Mo 鋼の強化因子について検討した。その結果、高温焼入れを行えば強度の上昇がもたらされることがわかり、各種 Or - Mo 鋼に適用し、あわせて靱性におよぼす影響も調査した。

2. 母材硬さおよび溶接最高硬さ

0.060-9 Or - / Mo 鋼の母材硬さ(Hb)および溶接最高硬さ(Hmax)を焼もどしパラメータ(T.P.)に対して図1に示す。母材は950°C、3hrのオーステナイト化後、15°C/minの速度で焼入れたもので、フェライト(F)+マルテンサイト(M)組織であるのに対し、Hmax部はM組織である。Hmaxは常にHbより高い。

そこで、この差が組織の差のみに起因しているかを調査するため、950°C、3hrの γ 化後、急冷したM組織の硬さ(Ho)を測定し、図1に併記した。常にHmax > Ho > Hbであり、HmaxとHbの差を生じた原因は、次の2つに分離できる。第1にHo - Hbに対応する γ 域からの冷却速度の差による組織変化に起因するもの(M効果)、第2にHmax - Hoに対応する γ 化条件の違いによる焼もどし軟化抵抗の差に起因するもの(A効果)である。

M効果は単なる焼入性の問題であり、Or - Mo 鋼では焼入冷却速度、合金元素含有量あるいは γ 粒度などの調整により、とくにF組織を多量に析出させないよう対策がとられている。しかし、A効果は依然として残留するので以下検討した。

3. A 効果

A効果とは、以上に述べたように γ 化条件の違いにより焼もどし軟化抵抗が変化する現象であり、以下述べるように焼入硬さは変らなくても γ 化温度(T_γ)および保持時間(t_γ)が増加すると高温、長時間焼もどし後の硬さは増加し、その程度はOr含有量が増加すると増大するという特徴を示す。

3.1. γ 化条件依存性と γ 化パラメータ

0.120-9 Or - / Mo 鋼を用い、A効果を生じさせる1つの因子である T_γ を変え、急冷したM組織の硬さをT.P.に対して図2に示す。焼入れのままも含めた $T.P. \leq 1.6 \times 10^3$ のほとんど軟化しない領域では T_γ の影響は認められないが、実用焼もどし-溶接後熱処理条件を含む $T.P. > 1.6 \times 10^3$ の軟化領域では常に1200°C焼入材の硬さが高い。

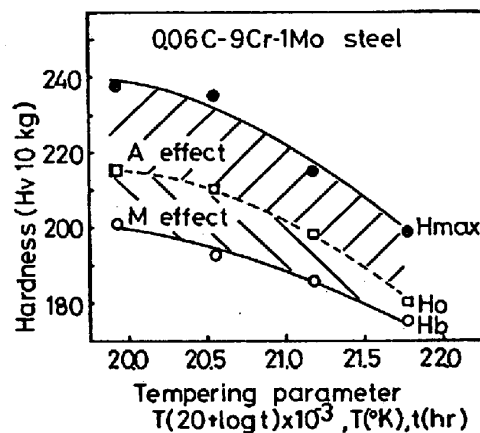


図1 母材硬さおよび溶接最高硬さ

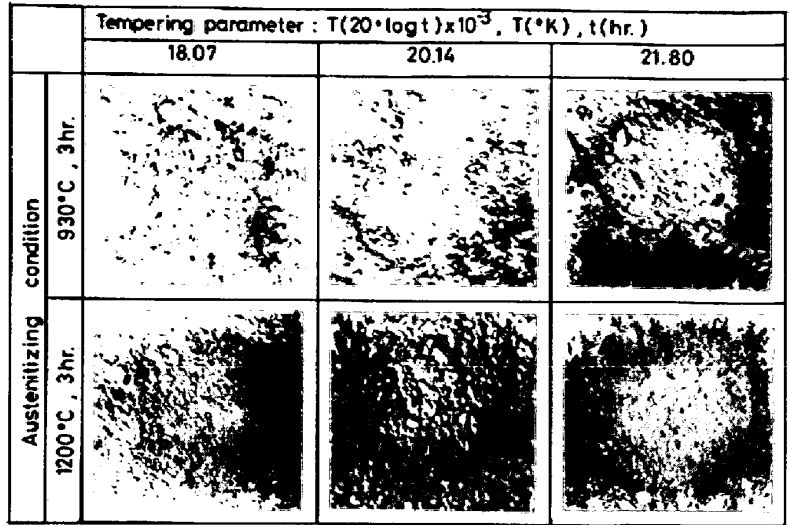
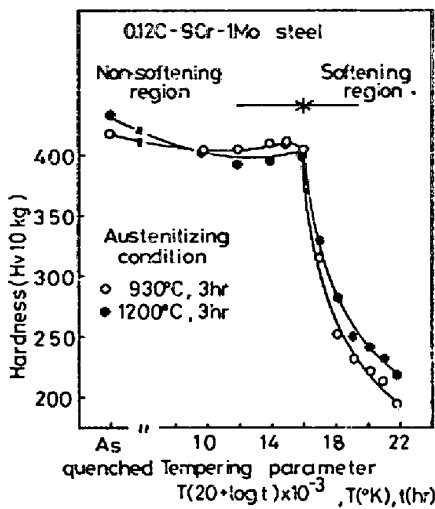


図2 γ 化温度を変えた場合の軟化挙動

写真 / 炭化物の分布状況

5 μ

このときの炭化物の分布を観察した結果が写真 / であり、1200°C 焼入材では粗大な炭化物（主として $Cr_{23}C_6$ ）が少ない。また軟化領域で一定硬さとなる焼もどし温度 (T_T) および保持時間 (t_T) を $1/T_T$ と $1/t_T$ の関係で表わし、その勾配からみかけの活性化エネルギー (Q) を求めると表 / に示すように、 $81 \pm 10 \text{ kJ/mol}$ の値が得られた。この値は α 中での C の拡散の Q より明らかに大きく、Fe あるいは Mo よりも Cr の拡散の Q に近い。

表 / 硬さから求めたみかけの活性化エネルギー (kJ/mol)

Austenizing temp. (°C, 3hr. holding)	Hardness (Hv10kg)	
	290	230
930	85.8	81.1
1200	71.2	90.8

これらのことから、各焼もどし温度での固溶限以上の C は、すべて析出し炭化物の総量は一定であるとすれば、1200°C 焼入材では炭化物の粗大化に必要な Cr の拡散距離が増加するため粗大炭化物が減少し、微細な炭化物が増加して Mean free path が減少し硬化すると考えられる。

次に T_T および t_T を変え急冷した M 組織の焼入硬さと軟化領域の 750°C、5hr 焼もどし後 ($T.P. = 2.18 \times 10^3$) の硬さを測定し、同時に γ 化状態における Cr の均一性を調査した。図 3 に示すように、焼入硬さは γ 化条件によつて一定の傾向を示さないが、焼もどし硬さは前述のように T_T が高く t_T が長いほど高い。Cr の均一性は γ 化前に存在した炭化物（主として $Cr_{23}C_6$ ）の溶解に関連すると考えられる。この Cr の均一性を表わすパラメータとして XMA で Cr の偏析ピーク数 (Ncr) を焼入れのままで測定すると、焼もどし硬さの変化によく対応し、両者の間には図 4 に示すような関係がある。

このようなことから、Ncr が多いほど炭化物の粗大化に必要な Cr の拡散距離が短くてすむものと考えられる。

この Cr の均一性を律速している条件を調査するため $N_{cr} = 8.5$ となる T_T および t_T を用いてみかけの Q を求めると 90.8 kJ/mol が得られた。この値は γ 中での C、Mo あるいは Fe の拡散の Q より大きく、

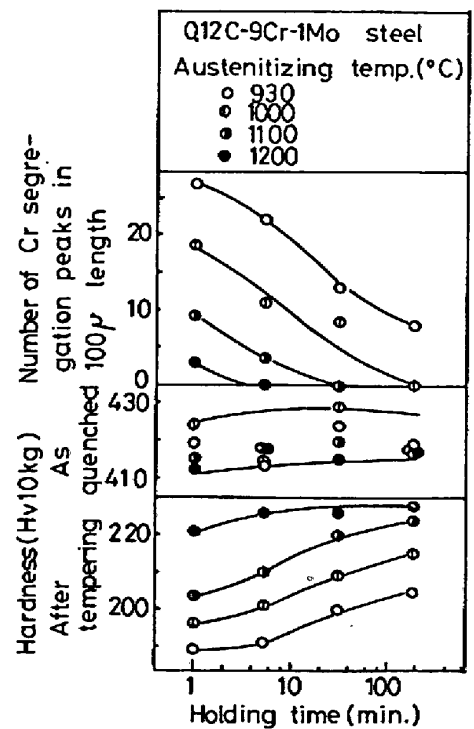


図3 γ 化条件による Cr の偏析ピーク数および硬さの変化

2) 1)
Crの拡散の Q 、 $40.6 \sim 97 \text{ kcal/mol}$ に上限ではあるが近く、したがってCrの拡散が律速しているものと考えられる。

Crの拡散が律速であるとする、その均一化過程は(1)式のように表わせるので、 $Dt = D_0 \exp(-Q/RT) \cdot t$ で均一性が決定される。したがって、図4の結果もあわせて考えると、軟化領域での硬さは $t \cdot \exp(-Q/RT)$ あるいはその対数をとつた $\log t - 0.434 Q/RT$ なる γ 化パラメーター(P_T)で整理できることが予想される。

$$C(r, t) - C_0 = \frac{N}{(4\pi Dt)^{3/2}} \exp\left(-\frac{r^2}{4Dt}\right) \quad (1)$$

ここで $C(r, t)$: γ 化 t sec後、Crの偏析中心からの距離 r cmでのCr濃度 (cm^{-3})

C_0 : マトリックスのCr濃度 (cm^{-3})

N : 偏析部のCrの全量

D : γ 中でのCrの拡散定数 ($\text{cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$)

その確認のため上記の Q 、 90.8 kcal/mol を用いると P_T として(2)式が得られ、焼もどし硬さは図5に示すように T_T および t_T が変化しても P_T でよく整理できる。 $P_T \leq -1/3$ では P_T の増加とともにCrの均一化が進行し焼もどし硬さは上昇するが、 $P_T > -1/3$ となるとCrの均一化はほぼ完全に達成され焼もどし硬さはほとんど変化しない。

$$P_T = \log t_T - \frac{19840}{T_T} \quad (2)$$

ここで t_T : (min), T_T : ($^{\circ}\text{K}$)

3.2 成分依存性

以上のようなCrの均一性の差により生ずると考えられるA効果の成分依存性を調査するため各種Cr-Mo鋼を用い、A効果として $P_T = -1/1.5$ / および $-1/4.27$ に相当する 1200°C および 950°C で90 minの γ 化後、急冷したM組織の焼もどし後の硬さの差を求めた。図6に示すようにA効果の程度はMo含有量には、ほとんど依存せず主としてCr含有量のみにより決定される。

したがって、A効果の発生には炭化物形成元素で、しかも γ 中での拡散が遅いという特性を同時に有するCrの存在が必要不可欠であるといえる。Cr含有量が減少すると(1)式の N が減少し、Crの偏析量が減少するとともにその均一化も早く達成されるためA効果が減少するものと考えられる。

次にC含有量を変えた9Cr-1Mo鋼を用い、 $P_T = -1/2.97$ 、 $-1/5.0$ に相当する 1100°C および 930°C で30 minの γ 化後、急冷したM組織の焼もどし硬さの差を調べた。図7に示すように、

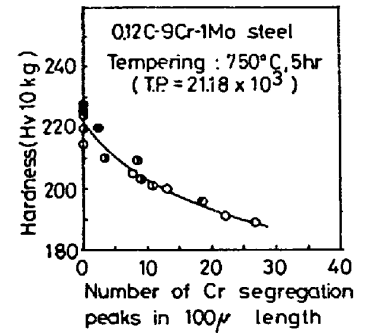


図4 Crの偏析ピーク数と焼もどし硬さの関係 (記号は図3に同じ)

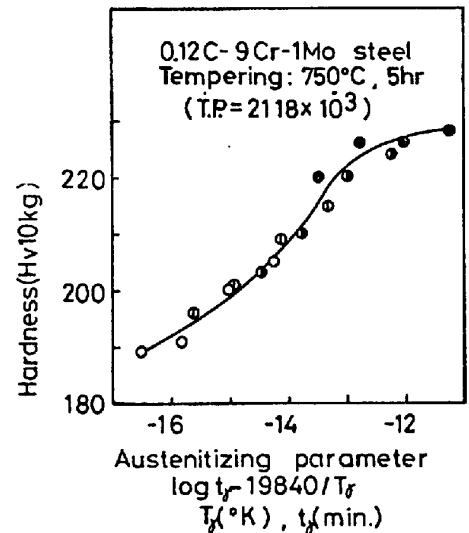


図5 γ 化パラメーターと焼もどし硬さの関係 (記号は図3に同じ)

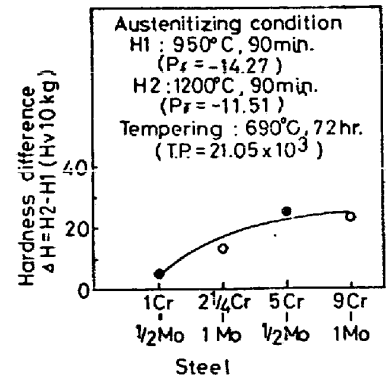


図6 各種Cr-Mo鋼におけるA効果

A効果はC含有量には依存しない。

4. 高温焼入れの適用

以上の結果から、Cr-Mo鋼の強度上昇に対しては、焼入れ前のCrの均一化すなわち高温焼入れが有効であることがわかった。ここでは各種Cr-Mo鋼について焼入れ冷却速度が20°C/minの場合(肉厚250mm水冷時中心相当)強度と靱性が、高温焼入れ(1200°C, 90min)により、どのように変化するかを通常焼入れ(950°C, 90min)と比較して調査した。結果を図8に示す。

この冷却速度では、通常および高温焼入れ材ともに9Cr-Moおよび5Cr-1/2Mo鋼ではM組織、2 1/4Cr-Moおよび1Cr-1/2Mo鋼ではベイナイト組織となり、高温焼入れによる大きな組織変化は生じなかつた。

高温焼入れの影響は以下のように要約される。

- ① 1Cr-1/2Mo鋼では強度の上昇は小さく、 γ 粒粗大化による靱性劣化が大きい。
- ② 2 1/4Cr-Moおよび5Cr-1/2Mo鋼では、主として炭化物の粗大化により生ずると考えられる高温、長時間焼もどし後の靱性劣化が抑制される。9Cr-Mo鋼では本実験範囲内で、焼もどしが高温、長時間になるほど靱性が向上する。
- ③ したがって、2 1/4Cr-Mo鋼以上の高Cr-Mo鋼では、 γ 粒が粗大化するにもかかわらず高温、長時間焼もどし後の靱性は、通常焼入れ材と比較して大きくは劣化せずかつ高い強度が得られる。

また、高温焼入れによる焼入れ性向上効果が大きく生じる冷却速度の場合には、さらに大きな強度上昇効果が期待できる。

5. 結 言

Cr-Mo鋼の焼もどし硬さは、焼入れ硬さと焼もどし軟化抵抗に依存するものに分離できる。前者は焼入れの問題となる。後者はCr炭化物の γ 化時の溶解過程に関連したCrの均一性に支配され、均一化が不完全なほど焼もどし時にCrの拡散距離が少なくてすむため、Cr炭化物の粗大化を生じやすく硬さが低下するものと推定される。

この結果から示唆される高温焼入れによる強度上昇効果を肉厚250mmを想定した各種Cr-Mo鋼で調査した結果、2 1/4Cr-Mo鋼以上の高Cr-Mo鋼では、高温、長時間焼もどし後において、大きな靱性劣化を生ずることなく高い強度が得られた。

参考文献

1) P.L.Gruzin : Dokl. Akad. Nauk SSSR, 94(1954), P681
 2) T.Heumann and H.Böhmer : Arch.Eisenhüttenw., 31(1960), P749

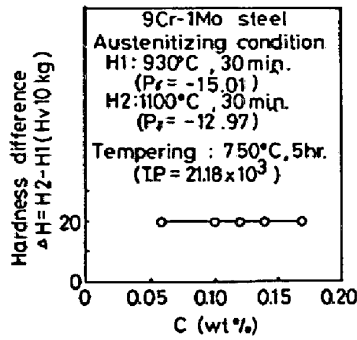


図7 9Cr-1Mo鋼のC含有量とA効果の関係

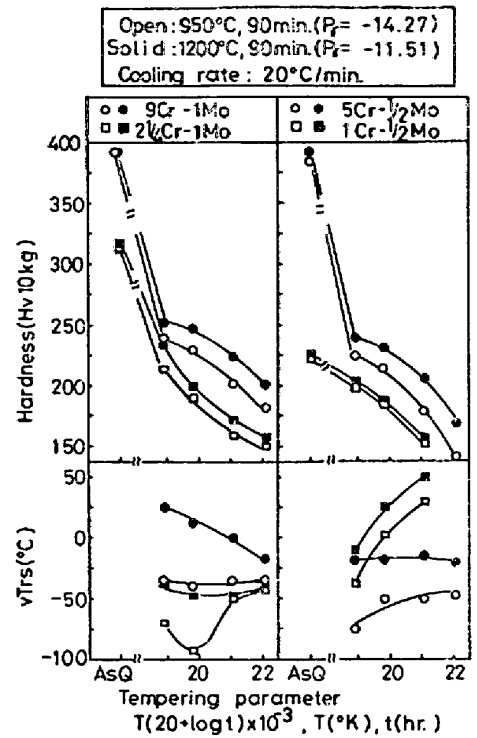


図8 各種Cr-Mo鋼の強度と靱性および高温焼入れの影響