

討23

669.15'26'28-194: 669.14.018.292: 621.772: 621.785.72.019: 669.111.3
 重油脱硫用圧力容器として350~450°Cで30,000および
 60,000時間使用された2 1/4 Cr-1Mo鋼の焼もどし脆化特性について

(株)日本製鋼所釜山製作所研究所 沃田 進
 渡辺 十郎

1. 緒言

重油脱硫リアクターに用いられる2 1/4 Cr-1 Mo鋼は焼もどし脆化感受性が大きく、操業温度が350~450°Cであるため長時間の操業中には靱性の劣化が生じることが予想される。著者らは直接脱硫用として3年6ヶ月、間接脱硫用として7年間操業後、装置からはずされた2種の材料(2 1/4 Cr-1 Mo)の一部を得たので、異なる条件下で長時間にわたり受けた焼もどし脆化の程度、特性および粒界炭化物の挙動などを中心に種々の調査、試験を行なった。

2. 実験方法

供試材の化学成分を表1に示す。材料(A)は185mm厚の鋼板であり、950°C×5H→A.C., 700°C×10Hの焼準焼もどし後、リアクターとして溶接組立てられ、675°C×50HのPWHTを受けている。その後直接脱硫用リアクター

表1 化学成分 (wt%)

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Cu	Mo	V	Al	As	Sn	Sb
A	.16	.26	.60	.009	.009	.17	2.25	.24	1.08	.01	1r	.018	.027	.0043
B	.13	.24	.57	.011	.011	.17	2.28	.25	.98	.01	.005	.026	.037	.0061

として、350~450°Cの温度、100~150kg/cm²の圧力のもとに約3年6ヶ月使用された。材料(B)は110mm厚であり、熱間曲げ加工後900°C×6H→A.C., 730°C×6Hの焼準焼もどし、溶接組立て後620および700°CのPWHTが施されている。その後、間接脱硫用リアクターとして温度350~380°C、圧力100kg/cm²の条件下で7年間使用された。これらの素材を適当な大きさに切り出し、板厚断面での機械的性質、組織の分布を調べるとともに図1に示した各種の脆化、脱脆化処理を施し、長時間にわたって受けた焼もどし脆化の特性を調べた。即ち、図1中の(i)は脆化した材料を675°Cで短時間加熱急冷することによってどの程度靱性が回復するかを知るための処理であり、(ii)は靱化の度合いが保持温度と時間によって如何に影響されるかを知るための処理である。(ii)に対しては筆者らがすでに報告した高周波加熱方式を利用した⁽¹⁾。(iii)と(iv)は675°Cで一旦靱化した後の冷却過程での程度再脆化するかを知るための処理である。これらの処理を施した後、シャルピー衝撃試験に供し、遷移温度(50%FA T T)の変化を求め、破壊形態や粒界炭化物の形態などを調べた。またE S C AおよびAuger分析により粒界破面の分析を行ない偏析元素量と脆化度との関係を求めた。なお試料はすべてリアクター内面から1/4Tの位置より採取した。

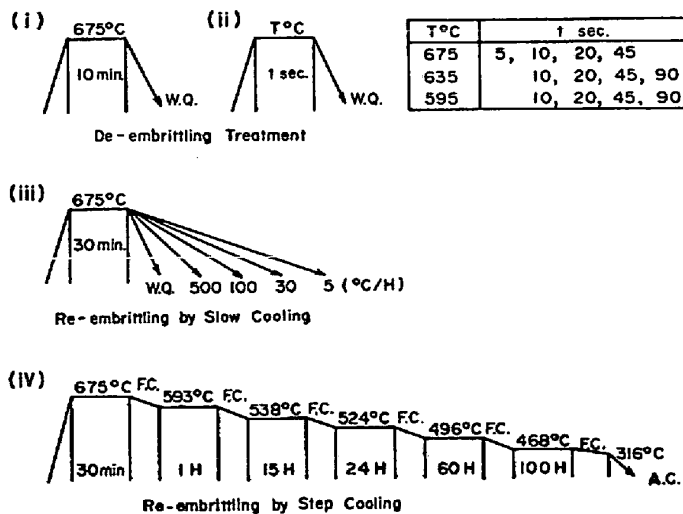


図1. 脱脆化および再脆化処理

3. 実験結果および考察

図2に各材料の板厚断面における引張性質の分布を示す。また図3に受入れままでのシャルピー衝撃遷移温度FATT、靱化処理した場合のFATTおよびそれらの差、 $\Delta FATT$ の板厚方向の分布を示した。板厚および熱処理条件が異なっているため強度は若干B材の方が高く、かつ靱性状態でのFATTもB材の方が低い。顕微鏡組織的にもB材の方が下部ベイナイトを含む上部ベイナイトであり、かつ前オーステナイト粒度も微細(ASTM No. 4~5)であるのに対しA材では板厚中心部ですでにフライトがみとめられ、結晶粒度もやや粗い。(ASTM No. 2~3) A, Bとも長時間の使用で、材力の変化はほとんどなく、FATTのみがAで約100°C, Bで約130°Cの上昇を示した。受入れままでの衝撃試片の靱性破面はいずれの材料でも100%の粒界破壊を起しており、675°Cでの加熱急冷による靱化処理で粒界破壊は完全に消失したため、A, Bとも使用中に可逆性の焼もどし靱化を受けていることが示唆された。

脱靱化挙動を調べるべく、高周波加熱装置を利用して図1の(ii)に示した条件により各々8本のシャルピー衝撃試片に靱化処理を施し、靱化の速度に及ぼす温度と時間の影響を求めた⁽¹⁾。結果を図4に示すが両材とも秒単位の速さで靱化が進行し、その速度は処理温度が高い程大きいことが明らかである。例えば595°Cで20秒保持急冷しても約50%しか回復しないが675°Cではほぼ90%以上回復している。SEMにより各シャルピー破片の破面を観察した結果、いずれも靱化程度に相應の粒界破壊率を示し、靱化の進行によって粒界破壊率も減少した。

焼もどし靱化はPやSnなどの不純物元素が粒界などの界面に平衡あるいは非平衡的に偏析することによって起こることはすでにAuger分析などにより証明されており、また粒界に偏析した不純物の量と靱化度($\Delta FATT$)とは一次の比例関係にあることが明らかにされている⁽²⁾。従って前に筆者らが示したように、FATTの変化を粒界面に偏析した不純物元素の濃度としてとらえることにより次式が成り立つ。⁽¹⁾

$$\frac{\Delta FATT_{de-em}}{\Delta FATT_{AsRcd}} = \text{erf}\left(\frac{L}{2\sqrt{Dt}}\right) \text{----- (1)}$$

ここで

$\Delta FATT_{de-em}$: t秒靱化処理した場合のFATTと100%靱性状態でのFATTとの差

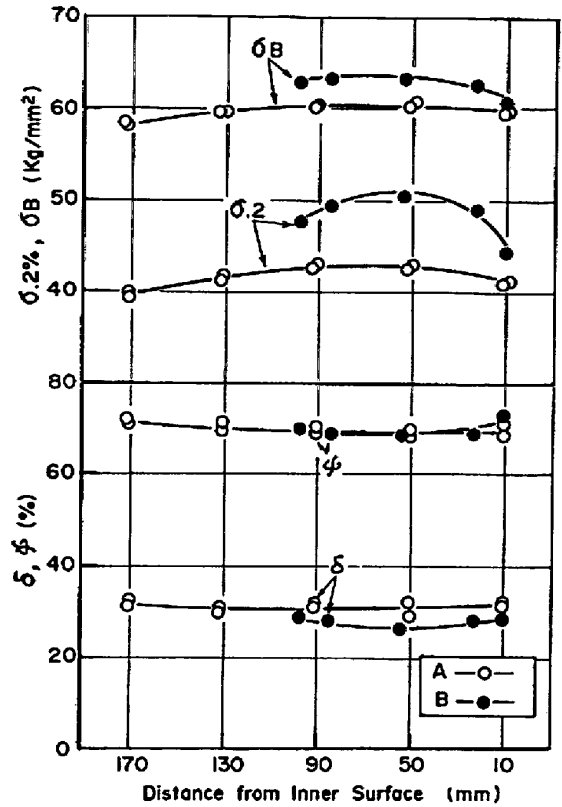


図2. 材料(A/B)の引張性質の板厚方向分布

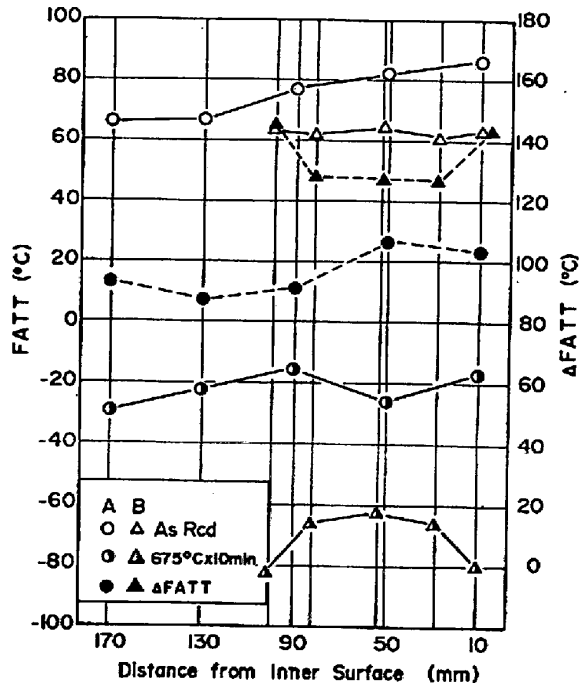


図3 (A/B)の受入れままでのFATTおよび靱化状態でのFATTの板厚方向分布

$\Delta FATT_{AsRcd}$: 最初の脆化状態での FATT と 100% 靱性状態での FATT との差

L: 粒界面からの距離

t: 靱化処理時間

D: 拡散係数

図4に示した結果を用い、 $\text{erf}^{-1}\left(\frac{\Delta FATT_{De-em}}{\Delta FATT_{AsRcd}}\right)$ 対 $1/\sqrt{t}$ をプロットすれば直線関係が得られ、その勾配が $L/2\sqrt{D}$ に相当することになる。図5にその結果(L=30Åと仮定)を示し、図6には図5から求めたDのアレニウスプロットを示した。いずれも良い直線関係にあり、靱性化の過程が脆化寄与元素の粒界から粒内への拡散によって律速されていることを示唆している。図6に示したDはLのとり方によって変り得るが、活性化エネルギーは変わらずA B両材いずれも37 $\frac{\text{Kcal}}{\text{mol}}$ であった。ただ、この値がどの元素の拡散のためのエネルギーであるかは現時点では断定できず、今後のデータの積み重ねが必要であろう。675°Cからの Step Cool および Slow Cool では、675°Cで完全に靱化されているにもかかわらず再脆化がみられ、Step Cool ではほぼ受け入れままの FATT 近くまで、また Slow Cool では冷却速度に応じて FATT が上昇した。(表2) シルビ-衝撃試験の破面観察結果でも FATT 上昇度に応じて粒界破壊率が増加した。従って両供試材の靱化は完全な可逆型であるといえる。

粒界面での不純物元素の量と靱化度との関係を知るべく、ESCAにより(AXB)材の表面分析を行なった。試料は6mm²であり、あらかじめ各処理材より同サイズの試片を作り、粒界破壊率と破壊温度の関係を求めた。Snの分析結果の例を図7に示す。

図中の(a)は受け入れままの状態であり、かなり高いSnの濃度を示しているが、Ar⁺のスプッターにより深さ分析を行なうと、順次このピークが低下し、50ÅのスプッターではほぼBulk濃度に相当するピーク高さまで減少した(b)。比較のため、同程度の粒界破壊率(約90%)を示した試料(595°C×10秒で靱化)の分析例を同図中の(c)に示したが、(a)と比べてピーク高さは低下している。Sn以外の不純物元素については感度の問題でかなり長い分析時間を要するため分析は行なわれなかったが、各処理材のSnのESCAピークを粒界破壊率およびX線の角度補正を行ないながら濃度に換算したところ、ある程度 $\Delta FATT$ と Sn の粒界濃化量に相関がみとめられた。

Pの挙動および計測器間の差を調べる目的で供試材(A)の受け入れまま、595°C×10秒、595°C×90秒およびStep Cool処理(図1中の④)の処理を施したものについて Auger 分析を行なった。その結果、Snのピークはノイズレベルとの差が小さく、定量的に論じられるかどうか疑問であるが、受け入れままではレドール分析値の約40倍(約1wt%)の濃化がみとめられた。靱化処理材では0.4wt%まで減少するが、Step Coolによる再脆化処理によって約0.8wt%まで濃化する傾向がみられ、精度上の問題はあるも FATT の変化と一致

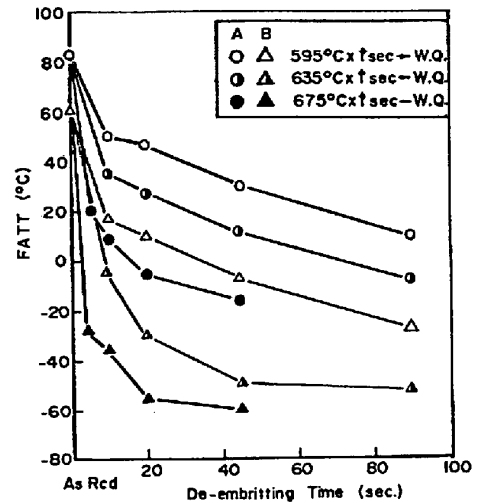


図4. A, B材の各靱化処理によるFATTの変化

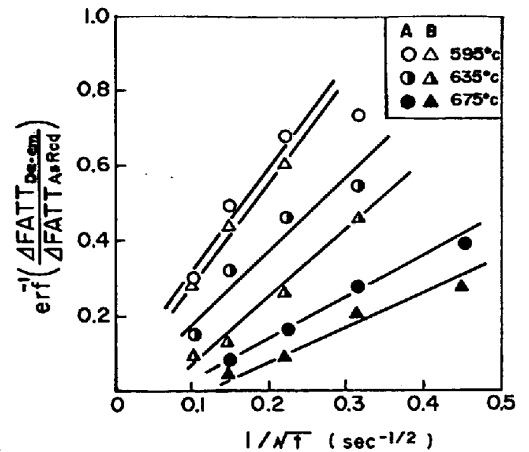


図5 $\text{erf}^{-1}\left(\frac{\Delta FATT_{De-em}}{\Delta FATT_{AsRcd}}\right)$ vs $1/\sqrt{t}$

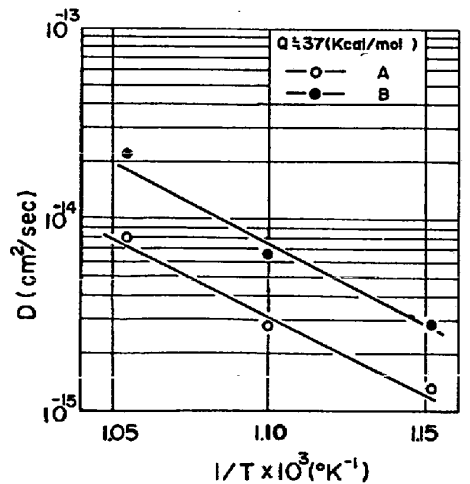


図6 図5より求めたDの温度変化

する様に見受けられた。Pについては受入れままフェードル値の約330倍(約3%)の濃化がみられ、靱化処理によって約1.2%まで濃度が減少したが、Step Coolによる再脆化材では約3.8%まで増加した。

先に述べたごとく、Step CoolによってFATTは受入れままのFATT近傍まで上昇したにもかかわらず、Auger分析結果ではPの濃化量は受入れままより高くあらわれ、測定上の問題点がまだあることが示唆された。

脆化に粒界炭化物が重要な役割を果たしていることはMcMahonらにより指摘された⁽³⁾。本実験の供試材の如く、長時間脆化域にさらされた場合の粒界炭化物の性状、靱化処理および再脆化処理による変化が如何なるものを電解抽出法および電顕で調べた。図8は各処理による電解抽出(35mA, 5%塩酸アルコール溶液)残渣量の変化を示すが、相関は認められない。残渣のX線回折ではいずれもCr₂C₃が主体であり、MoCが混在するのみで試料間による差は認められなかった。またカーボン抽出レアリカによる粒界破面および研成面の析出炭化物量を差等法により比較したがA, B間の差はあるもののFATTとの相関は明らかではなかった。

4. 結言

- (1) 両材とも長時間使用中にかなり脆化している。
- (2) 短時間の靱化処理によって完全に回復する。
- (3) 靱化の過程は脆化寄与元素の粒界から粒内への拡散により律速されている。
- (4) 再脆化処理によって容易に脆化する。
- (5) 脆化材の粒界面にはSn, Pが濃化しており、FATTの変化とある程度一致するが、計測器と方法の検討が必要である。
- (6) 粒界炭化物の靱化処理、再脆化処理による差は本実験方法による限り認められない。

(参考文献)

- (1) 沢田, 大橋: 鉄と鋼, Vol. 62, No. 6 (1976) PP. 644
- (2) A. Joshi and D.F. Sten: ASTM, STP 499, (1971) PP. 70
- (3) J.R. Rellick and C.J. McMahon Jr: Met, Trans. 5 (1974) PP. 516

表2. 再脆化処理によるFATTの上昇

	50% FATT (°C)	
	A	B
As Rcd	+82	+65
675°C-WQ	-25	-66
500°C/H	-12	-43
100°C/H	+2	-26
30°C/H	+11	-9
5°C/H	+45	+26
Step Cool	+68	+63

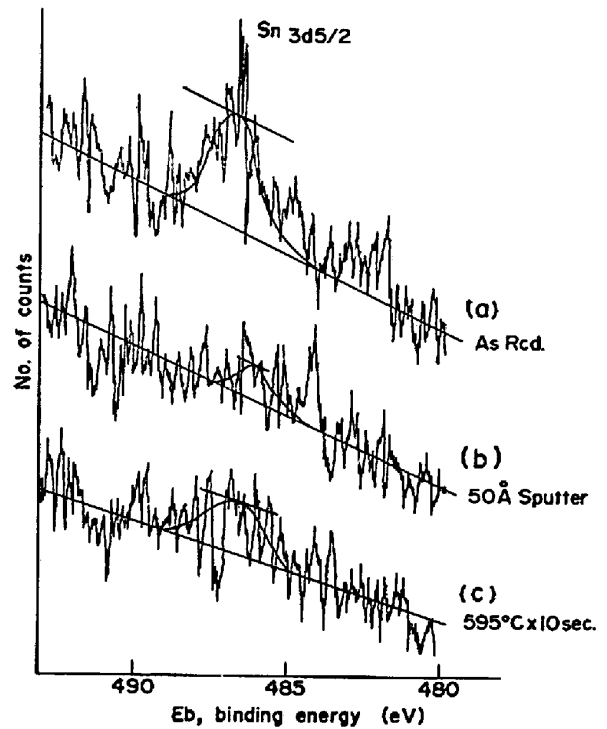


図7 粒界破面のSnのESCA分析結果(供試材A)

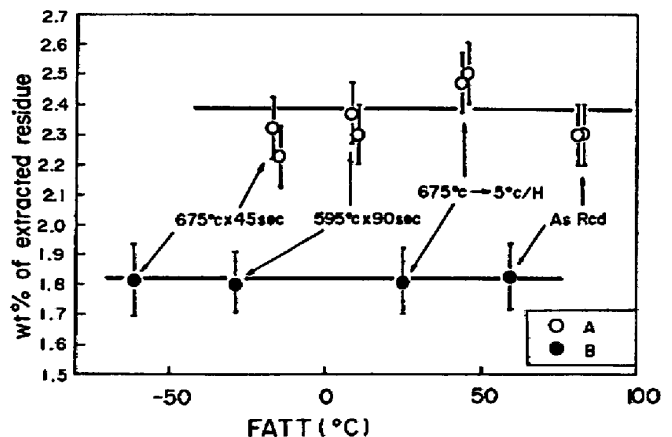


図8 各処理材の電解抽出残渣量とFATTの関係