

UDC 669.15'26'28-194.2 : 669.15'28-194.2 : 539.434 : 669.292 : 620.192.49

論 文

## 鋼のクリープぜい化におよぼす金属学的因子の影響\*

高松利男\*\*・乙黒靖男\*\*\*  
塩塚和秀\*\*・橋本勝邦\*\*

## Effects of Metallurgical Variables on Creep Embrittlement of Steels

Toshio TAKAMATSU, Yasuo OTOGURO,  
Kazuhide SHIOTSUKA, and Katsukuni HASHIMOTO

## Synopsis:

The effects of metallurgical variables on creep embrittlement of steels for use of boiler and chemical reactor vessels were investigated.

The correlation between laboratory studies and failure cases of actual vessels was examined. The following results were obtained.

(1) There existed the lowest creep ductility range for a steel at a certain Larson-Miller's parameter.

(2) Most severe embrittlement occurred in coarse grain region of HAZ (heat affected zone) of weldment.

In order to improve the embrittlement of the HAZ, treatments as stress relief annealing of higher temper parameter or rapid heating similar to heat cycles in fine grain region of HAZ were most effective.

(3) Detrimental effects due to impurities on the creep ductility occurred only in synthetic HAZ specimens for  $1\frac{1}{4}\text{Cr}-1\frac{1}{2}\text{Mo}$  steels. The effect of P on the creep embrittlement was smaller than that of Cu and Sb. The degree of the embrittlement corresponded to notch weakening as for the creep rupture strength.

(4) Examination of a defect found by NDI at the welded joint in a reactor vessel showed that the cracks initiated at the root of the weldment and that the segregation of impurities on the grain boundaries in HAZ was extremely high.

## 1. 緒 言

一般に高温で鋼材を長時間使用すると材質が劣化することはよく知られているが、この問題は重油直接脱硫装置に用いられた  $2\frac{1}{4}\text{Cr}-1\text{Mo}$  鋼にみられる衝撃遷移温度の上昇、すなわち靱性低下のような低温の問題（以下単にぜい化と記す）とクリープ破断試験において破断延性が著しく低下し、切欠き弱化をもたらす高温での問題（以下クリープぜい化と記す）に大別される。

前者は1種の焼もどしぜい化であるといわれており、鋼中の微量不純物の粒界偏析に起因していると考えられている。これに関してはすでに数多くの報告<sup>2)~7)</sup>がある。

後者は低合金鋼、ステンレス鋼、固溶窒素量の高い炭素鋼などにみられる現象であるが、その原因については不純物の粒界偏析、炭化物の析出形態や分散状況の変化など諸説<sup>1)8)~12)</sup>があり、まだ十分に明らかにされていない。

このクリープぜい化現象は  $1\frac{1}{2}\text{Mo}$  鋼においては母材でも顕著に認められるが、高温化学装置用材料として広く利用されることの多い Cr-Mo 鋼では母材でのぜい化は小さい。

しかし実装置では溶接熱影響部に割れが発生する事例が認められ、これとクリープぜい化との関連性が論議されているが、従来溶接部のクリープぜい化の研究が少なく、その原因の解明および対策が十分ではなかつた。

\* 昭和 51 年 10 月, 昭和 53 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 53 年 12 月 1 日受付 (Received Dec. 1, 1978)

\*\* 新日本製鉄(株)製品技術研究所 (Products R & D Laboratories, Nippon Steel Corp., 5-10-1 Fuchinobe Sagamihara 229)

\*\*\* 新日本製鉄(株)製品技術研究所 工博 (Products R & D Laboratories, Nippon Steel Corp.)

Table 1. Commercial boiler tubes and plates used in the experiment I.

Steel	Shape and size	Heat Treatment	No. of charge	
STBA 12	50.8φ×7t, tube	I.A.	4	
A204B	Mn-1/2Mo			
	29t, 51t, plate	N.	2	
	24t, 30t, plate	N.SR.	2	
A302B	Mn-1/2Ni-1/2Mo	56t, 150t, plate	N.T.SR.	2
STBA23	50.8φ×7t, tube	I.A.	3	
A387-11	1 1/4Cr-1/2Mo	50t, plate	N.T.	1
A387-12	1Cr-1/2Mo	76t, plate	N.	1
STBA24	48.6φ×7t, tube	I.A.	4	
A387-22	2 1/4Cr-1Mo			
	28t, 100t, plate	N.T.	2	
	270t, plate	N.T.SR.	2	

I.A.: Isothermal Annealing N.: Normalizing  
T.: Tempering SR.: Stress Relief Annealing

本報告では(I)Mo鋼, Cr-Mo鋼母材のクリープぜい化におよぼす成分と熱処理の影響を検討し, ついで(II)炭素鋼, 1/2Mo鋼, 2 1/4Cr-1Mo鋼の溶接熱影響部各位置のぜい化度を母材と比較して調査した。その結果, 母材にくらべて溶接熱影響部のぜい化が非常に顕著なことがわかったので, (III) 1 1/4Cr-1/2Mo鋼についてぜい化とクリープ破断強度の切欠感受性および不純物元素との関連性を調査し, あわせてオージェ電子分光分析により不純物元素の挙動を調べた。また実際の反応容器に発生したき裂と不純物の粒界偏析状況を調査し, 上述の実験室試験との対応を検討した。

## 2. 実験方法

(I)の熱処理の影響については Table 1 に示す市販のボイラ鋼管およびボイラ鋼板を使用した。クリープ破断試験は平行部 6φ×30mm(G.L.) の試験片を用い, 1/2Mo鋼は 450~500°C, 1Cr-1/2Mo, 1 1/4Cr-1/2Mo鋼は 500~600°C, 2 1/4Cr-1Mo鋼は 500~650°C で最長 10<sup>4</sup> h 行つた。

次に(II)の実験においては Table 2 に示す化学組成の市販の厚板(板厚 30~80 mm) を用いた。各鋼とも溶接熱影響部各位置の性質を明らかにする目的で, 溶接熱サイクル再現装置により各種の熱履歴を与えた。熱サイクル条件は最高加熱温度を 1350°C(粗粒域)~900°C(細粒域)とし, 冷却条件は 800~500°C 間の冷却時間

Table 3. Chemical compositions of steels used in the experiment III.

	C	Si	Mn	Cr	Mo	Others	
E1	0.158	0.68	0.53	1.22	0.54	—	—
E2	0.166	0.68	0.52	1.23	0.54	Al	0.015
E3	0.155	0.69	0.56	1.23	0.53	P	0.042
E4	0.145	0.65	0.54	1.22	0.54	Cu	0.064
E5	0.149	0.69	0.55	1.22	0.54	Cu	0.182
E6	0.153	0.67	0.56	1.24	0.55	Sb	0.022
E7	0.148	0.67	0.54	1.23	0.54	Sb	0.042
E8	0.156	0.66	0.54	1.23	0.54	Ni	0.16
E9	0.154	0.71	0.58	1.23	0.54	Nb	0.02
E10	0.154	0.67	0.55	1.21	0.54	V	0.01
E11	0.151	0.70	0.57	1.22	0.54	Ti	0.02

(P:0.005~0.008% S:0.007~0.011% Al:<0.002%)

を 20 s とした。熱サイクル付与後応力除去焼なまし(以下 SR と記載)相当の熱処理を施した。処理条件を Table 2 に併記する。

クリープ破断試験は 450, 500, 550°C の各温度で最長 10<sup>4</sup> h 行い, 強度ならびに破断延性を母材と比較した。

(III)の実験においては, Table 3 に示すように 1 1/4Cr-1/2Mo鋼に微量元素を添加した鋼を 10kg 高周波溶接炉で溶製し, 鍛造後 Table 4 に示す熱処理を施した。溶接熱サイクルは, 高周波でピーク温度まで加熱し, 800~500°C を 20 s で通過する冷却条件で付与した。クリープ破断試験片は平滑および切欠き試験片を用い, クリープぜい化と切欠き弱化的関係を調べた。

クリープ破断試験は 550°C で約 5×10<sup>3</sup>h まで行い, 10<sup>3</sup>h での破断伸びと 10<sup>3</sup> および 10<sup>4</sup> h の破断応力で比較を行つた。

## 3. 実験結果

### 3-1 低合金鋼の母材のクリープぜい化

母材のクリープぜい化は 1/2Mo鋼において顕著なことがよく知られており, Fig. 1 に示すように板材は 450~550°C で 1000 h 程度で 10% 以下に延性が低下している。クリープぜい化した試験片と延性のある試験片の組織を比べると, 延性のある試験片は結晶粒の変形が大きいのに対し, ぜい化材では粒変形がほとんどなく, 引張り方向にほぼ垂直なフェライト粒界にき裂が生じてい

Table 2. Chemical compositions and SR conditions of steels used in the experiment II.

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	SR.
S1	0.26	0.26	0.84	0.020	0.007	—	—	625°C×56 min, 6 h
S2	0.18	0.27	0.85	0.008	0.007	—	0.49	650°C×70 min, 6 h
S3	0.11	0.22	0.52	0.011	0.006	0.25	0.98	675°C×16 h

Table 4. Heat treatment conditions of steels used in the experiment III.

	Procedure of treatment	Heat treatment conditions
Base metal	<i>N, T, SR</i>	<i>N</i> : 920°C×2h → Controlled cooling <i>T</i> : 720°C×2h → Air cooling <i>SR</i> : 720°C×2h → Furnace cooling
Synthetic HAZ	<i>N, Simulated Heat treat, SR</i>	

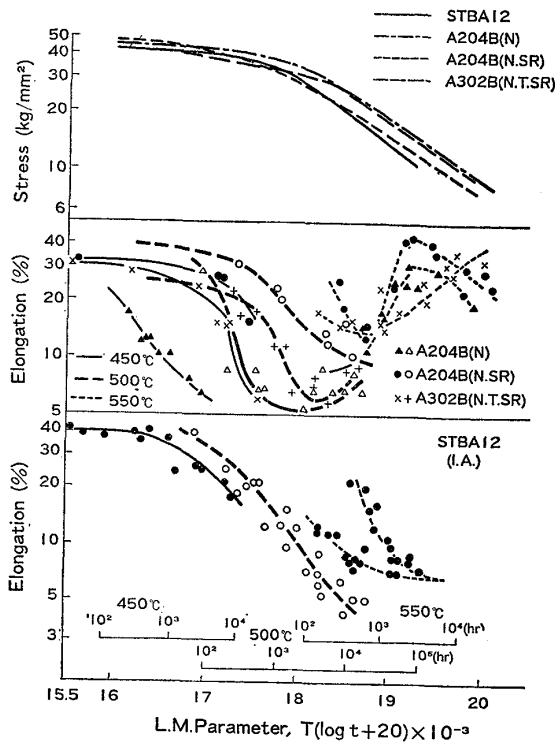


Fig. 1. Relations between creep rupture properties and Larson-Miller's parameter for  $1/2$  Mo and  $1/2$  Mo- $1/2$  Ni steels.

る。

$1/2$ Mo 鋼でも用途によつて若干組成や熱処理が異なつてゐるが、Larson Miller のパラメータ (以下 *T. P.* と表示) で整理したクリープ破断強度のマスターカーブではこれらの違いはほとんど現われない。

しかし延性については、鋼板と鋼管あるいは鋼板でも組成や熱処理によつて傾向が異なり、鋼板は *T. P.* 18 付近に延性の最低点があるのに対し、鋼管の場合は *T. P.* の高い部分での実験点がないが、19~20 のあたりに最低点に移るようである。これは鋼管が等温焼なましを行つてゐるため、粒内と粒界の強度差が減少することによると考えられる。このことは PICKERING の解説<sup>13)</sup>にも述べられていおり、クリープ破断伸びがある *T. P.* で最低値をとることとも関連している。すなわちこの最低値は、応力とそれに対応する破断時間に関係するものである。つまり粒界き裂の生成成長と時間の経過にともなう粒内強度の低下 (当然炭化物の形状、分散とも関連

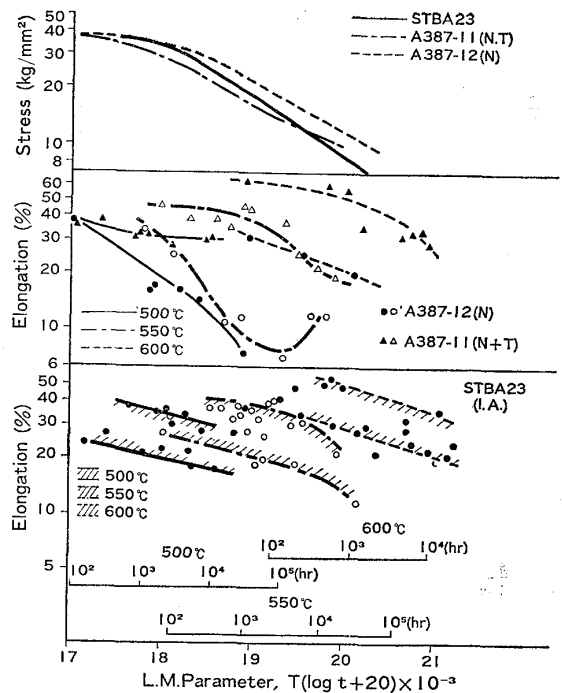


Fig. 2. Relation between creep rupture properties and Larson-Miller's parameter for  $1$  Cr- $1/2$  Mo and  $1 1/4$  Cr- $1/2$  Mo steels.

してゐるが) のどちらが優先するかによつて破壊の形式すなわち延性がきまると考えられている。応力がきわめて低く、破断時間が長くなると後者の寄与が大きくなり延性が回復してくる。

また同じ  $1/2$ Mo 鋼でも強度の高い A302B は、*N. T. SR.* を行つてもある *T. P.* で 1 桁の伸びにまで低下する。

次に  $1$ Cr- $1/2$ Mo 鋼 (A387-12),  $1 1/4$ Cr- $1/2$ Mo 鋼 (A387-11, STBA23) のクリープ破断強度特性を Fig. 2 に示すが、破断強度は、A387-12 の焼ならし材が若干高く、破断伸びは逆に低下がかなり急激である。A387-11 と STBA23 は、500~600°C の温度範囲で破断伸びが時間とともにゆるやかに低下している。この A387-12 との違いは若干の成分の違いによるよりはむしろ熱処理の違いにもとづくものと考えられ、前述の  $1/2$ Mo 鋼の場合と同様に焼ならしにくらべ、焼ならし焼もどしあるいは等温焼もどしの方が強度が低いといえる。いずれにしても焼ならしのまま以外の材料では伸びの値そのもの

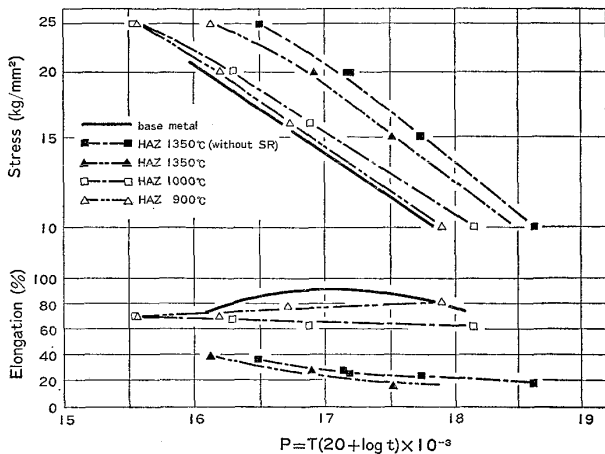


Fig. 3. Relations between creep rupture properties and Larson-Miller's parameter for base metal and synthetic HAZ of steel S1, (625°C×6h SR).

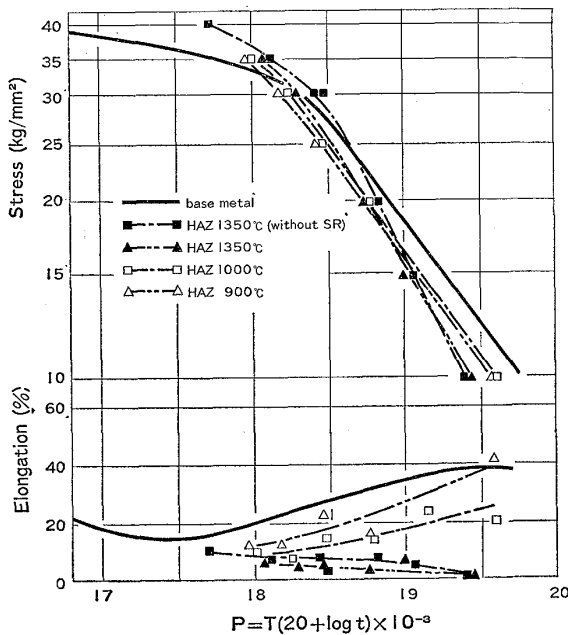


Fig. 4. Relations between creep rupture properties and Larson-Miller's parameter for base metal and synthetic HAZ of steel S2, (650°C×70 min SR).

は十分高いので問題となることはない。

A387-22 については 500~650°C の温度範囲では、高温ほど長時間側で破断延性が低下しているが、いずれの温度でも 20% 以上は確保されており、問題は少ない。

結局破断延性の低下は Mo 鋼よりは Cr-Mo 鋼の方が軽度であり、しかも後者の中でも Cr 量の高い方がぜい化が少ない。

### 3.2 溶接熱サイクルとクリープぜい化

前項において低合金鋼の母材におけるクリープぜい化について述べたが、実装置での事故例は溶接熱影響部

(以下 HAZ と記載) に集中していることから、HAZ のクリープぜい化を調べる方が実用性が大きい。

この場合溶接継手では HAZ 位置の影響が詳細に把握できないため、溶接熱サイクル再現装置で試験片を作成したが、均熱部が狭いため、平行部を 10 mm とした。比較のため母材も同一の試験片を用いている。

炭素鋼 S1 について、再現熱影響部のクリープ破断特性を Fig. 3 に示すが、破断強度は再現熱サイクルのピーク温度が高いほど高い値を示す。破断伸びについては逆の傾向を示し、とくにピーク温度 1350°C の場合は母材にくらべ著しく延性が低下する。これは後述する 1/2 Mo 鋼、2<sup>1</sup>/<sub>4</sub>Cr-1Mo 鋼もまったく同様の傾向であり、TIPLER<sup>14)</sup> の Cr-Mo-V 鋼に関する研究でも報告されている。また 625°C×6 h の SR によつては、1350°C HAZ の延性の改善はまったく認められない。しかし伸びの絶対値は約 20% あり、実質的に問題になるほど低い値ではない。クリープ破断試験前後の顕微鏡組織を観察した結果では破断延性の高い試料は粒の塑性変形と空隙が、また破断延性の小さい試料は鋭い粒界き裂が観察される。

Fig. 4 に 1/2 Mo 鋼の S2 について、母材と HAZ のクリープ破断応力および破断延性と T.P. および再現熱サイクルのピーク温度の関係を示す。破断強度は母材にくらべて全般的に低い傾向を示し、HAZ の弱화가顕著なことを示している。またこの鋼板の場合は N.T.SR 処理のため母材そのものの破断延性が比較的高いが、ある T.P. の点から延性がふたたび増大する現象がみられることは前項で述べたのとまったく同じ傾向である。ピーク温度が 1200°C 以上では延性が 10% 以下と著しく低下するが、ピーク温度が 1000°C 以下と比較的に近い場合は母材と傾向が類似している。

1/2 Mo 鋼の母材および HAZ のクリープ破断試験片の割れ近傍の組織の違いは、母材が粒内変形が大きく空隙が多数見られるのに反して破断伸びがわずかに 1% のピーク温度 1350°C 再現 HAZ 試験片は旧オーステナイト粒界に鋭いき裂が入り、粒の変形をほとんど伴っていない。したがって HAZ のクリープぜい化には旧オーステナイト粒界が主たる役割を果していることがわかる。熱サイクル後の SR の効果については、焼なましの T.P. が 18.5~18.7 程度 (650°C×70 min, 650°C×6 h) ではクリープぜい化のもつとも激しい部分の延性改善に何ら貢献していない。したがって破断後の組織もほとんど変りはなく、旧オーステナイト粒界に沿って割れている。

Fig. 5 に 2<sup>1</sup>/<sub>4</sub>Cr-1Mo 鋼再現熱サイクル試験片につ

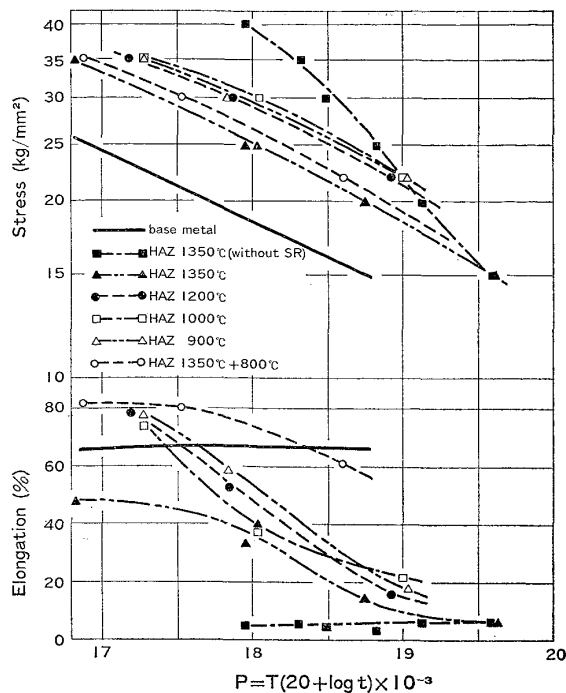
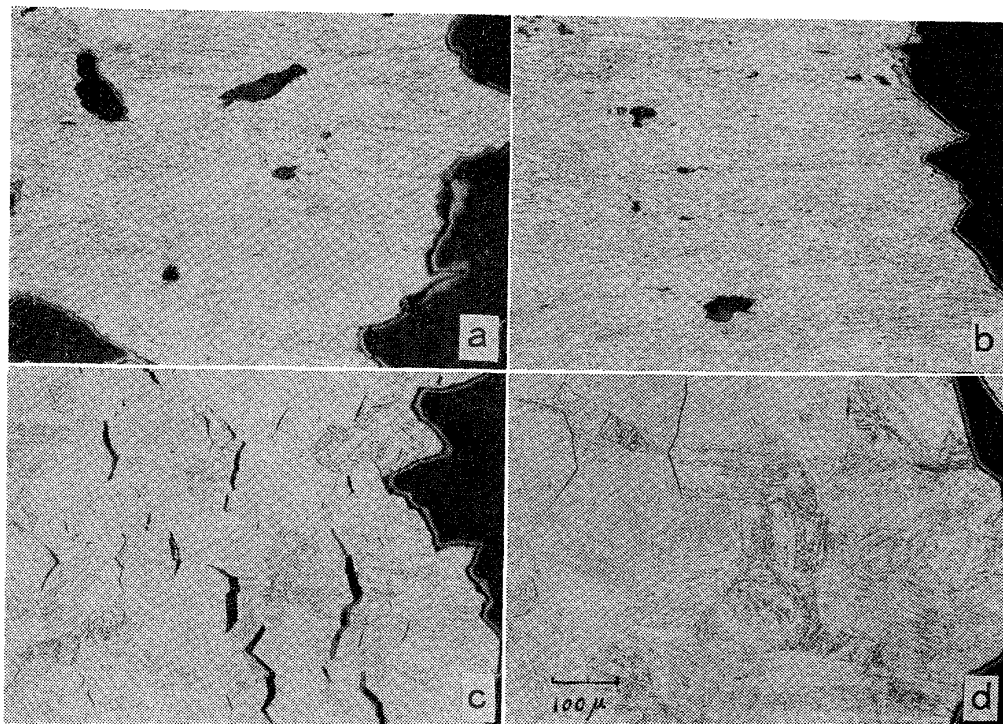


Fig. 5. Relations between creep rupture properties and Larson-Miller's parameter for base metal and synthetic HAZ of steel S3, (675°C×16h SR).

いてのクリープ破断強度および破断伸びと  $T.P.$  の関係を示す。ピーク温度 1350°C の場合は、SR を施さないと  $T.P.$  18(500°C で約 1600h) でも破断伸びは数%に低下してしまう。しかし 675°C×16h の SR を行うと破断伸びが数%まで低下する  $T.P.$  は 19.6 程度まで大きくなり、クリープぜい化の改善に対して SR の効果が認められるようになる。このことは多層盛りを想定した場合の再熱サイクルのピーク温度が 800°C の時、延性が著しく向上することに関連があると考えられる。

したがって 2 $\frac{1}{4}$ Cr-1Mo 鋼ではクリープぜい化を SR によつて改善することが期待できる。1350°C 加熱後の再熱サイクルのピーク温度が 900~1200°C のものではプロットが重複するので省略するが、その温度に 1 回の熱サイクルを与えた場合と同じ程度にまで延性が回復しており、800°C の場合ほどではないが、1 回目の 1350°C の熱サイクルの悪影響を打ち消す効果が認められる。これと同じ傾向は 1 $\frac{1}{2}$ Mo 鋼においても同様に観察されている。すなわち多層溶接の場合には前の溶接ビードによる HAZ は次回以降の溶接ビードによりピーク温度の低い熱サイクルを受けるため、クリープぜい化傾向が軽減されて、実質的に問題となるのは最終層による HAZ と考えられる。

Photo. 1 に 2 $\frac{1}{4}$ Cr-1Mo 鋼のクリープ破断試験片の



- a) Synthetic HAZ (peak temp. 1350°C+800°C),  $\sigma$  22 kg/mm<sup>2</sup>, tr 405h, el. 61%  
 b) Synthetic HAZ (peak temp. 900°C),  $\sigma$  22 kg/mm<sup>2</sup>, tr 1364h, el. 18%  
 c) Synthetic HAZ (peak temp. 1200°C),  $\sigma$  22 kg/mm<sup>2</sup>, tr 1007h, el. 16%  
 d) Synthetic HAZ (peak temp. 1350°C),  $\sigma$  15 kg/mm<sup>2</sup>, tr 6480h, el. 7%

Photo. 1. Fracture profiles of creep ruptured specimens of steel S3, (550°C).

光顕組織を示す。(d)のピーク温度 1350°C の再現HAZ組織は粗大な旧オーステナイト結晶粒界に鋭いき裂が認められるが、(c)のピーク温度 1200°C の場合は粒度も小さくなり、き裂長さも短かく幅をもつた小さき裂が多数にみられるようになり、粒界に沿つてき裂が進展しにくくなる様相を示す。

さらに低い 900°C のピーク温度の場合には、(b)に示されるように結晶粒がきわめて細かくなり、塑性変形が生じて空隙が認められるようになる。(a)は熱サイクルを 2 回受けた場合 (1350°C + 800°C) で、組織的には (b)と同様に結晶も細かく、空隙の出方もまったく同様であるにもかかわらず、破断延性は 61% と 3 倍も高い。このことは 900°C と 800°C の両温度がそれぞれ  $A_{c3}$  変態点の上下に相当するため、900°C 処理材は焼入状態、800°C 処理材は 2 相域での焼もどし状態にあたることから由来するものと考えられる。つまり前項における母材の場合と違って HAZ のクリープ破断は主として旧オーステナイト粒界で生ずることから、この粒界が連続して残された状態は好ましくないといえる。

再現熱サイクルを受けたクリープ破断試験片の破面は、ピーク温度 1350°C の場合はいずれも粒界破面を呈しているが、その結晶は炭素鋼がもつとも大きい。しかしぜい化傾向は  $1/2\text{Mo}$  鋼、 $2 1/4\text{Cr}-1\text{Mo}$  鋼の方が大きいことから、結晶粒度よりは合金成分の影響が強いことを示している。

### 3.3 $1 1/4\text{Cr}-1/2\text{Mo}$ 鋼のクリープぜい化におよぼす微量元素の影響

以上の結果から合金鋼のクリープぜい化は HAZ 粗粒部においてのみ顕著なことが明らかとなつたので、その 1 例として  $1 1/4\text{Cr}-1/2\text{Mo}$  鋼を用い、不純物元素、細粒化元素のクリープぜい化特性におよぼす影響を検討した。

まず、HAZ 粗粒部ではクリープぜい化がきびしいことから、切欠感受性も高いことが予想されたので、平滑材と切欠材についてクリープ破断試験を行った。

また、HAZ と母材での切欠感受性の相違を比較するために、母材についても平滑材と切欠材のクリープ破断試験も行った。結果の 1 例を Fig. 6 に示す。

一般に延性のある材料においては切欠き材の方が塑性拘束のため平滑材よりも強い、いわゆる切欠き強化の現象が認められるが、ある程度ぜい化が進行すると逆に切欠き材の方が強度が低下する切欠き弱化的状態に移行する。この強化状態から弱化的状態への遷移点の時間を知ることによつてもクリープぜい化の傾向を知ることが可能と考えられる。すなわち Fig. 6 では  $1 1/4\text{Cr}-1/2\text{Mo}$

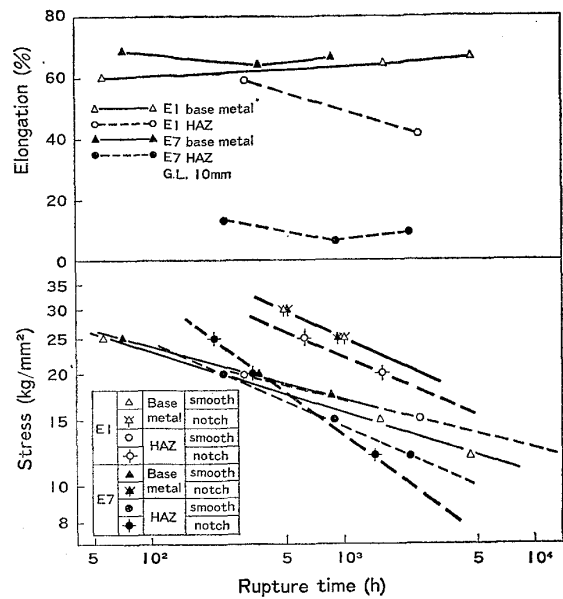


Fig. 6. Creep rupture properties of smoothed and notched specimens for steels E1 and E7, (550°C).

鋼ベース材の E1 鋼とそれに 0.04% の Sb を添加した E7 鋼について、母材と HAZ の平滑および切欠き試験片による 550°C クリープ破断曲線を、平滑試片での破断延性と対応させて示した。

HAZ 平滑材と切欠材のクリープ破断曲線の交点は E7 で約 700 h であるのに対し、不純物の少ない E1 鋼は約 10<sup>4</sup>h まで延長される。この場合支配的な特性は HAZ 切欠き強さであり、平滑材は微量元素を添加してもクリープ破断曲線がほとんど変化しないため、交点の時間は主として切欠き材の勾配によつてきまつてくる。この交点の時間は上のグラフに示された HAZ の伸びと関係しており、一応クリープぜい化の目途となりうると考えられる。母材については E1, E7 両鋼とも切欠き試験片のクリープ破断曲線はまったく一致しており、交点はいずれも 10<sup>5</sup>h 以上となつて不純物の影響は認められない。したがつてこれまでの項でも述べたように、T. SR を受けた Cr-Mo 鋼はかなり不純物の高い鋼であつても、母材ではクリープぜい化がほとんど問題にならない。

ところでクリープぜい化が現実に問題となるのは、それが早期破壊の原因となるためであり、そこで微量元素の影響をクリープ破断伸び以外に切欠き弱化的遷移点や切欠きクリープ破断強度についてもまとめてみた。結果の一部を Fig. 7 に示す。Fig. 7 は HAZ 切欠きと平滑試験片の 550°C, 10<sup>3</sup>h および 10<sup>4</sup>h のクリープ破断強度を示したものである。10<sup>3</sup>h では Sb 0.04% を含む E7 鋼のみが切欠き弱化的を示している。10<sup>4</sup>h でくらべる

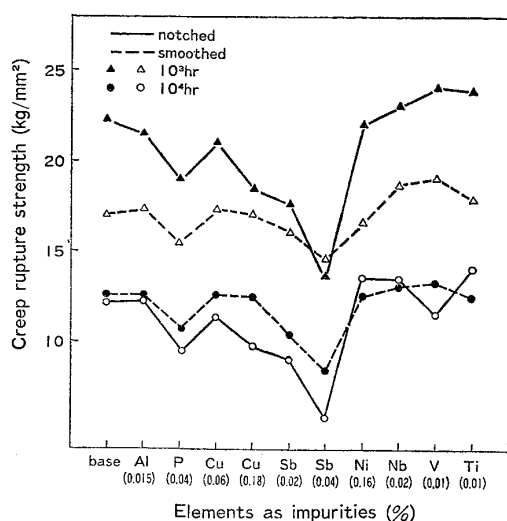


Fig. 7. Effects of impurity elements on creep rupture strength of smoothed and notched synthetic HAZ (1 350°C) specimens of  $1\frac{1}{4}$  Cr- $\frac{1}{2}$  Mo steel, (550°C).

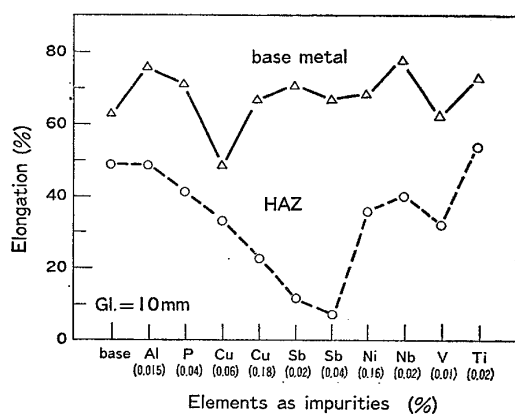


Fig. 8. Relations between creep rupture ductility and impurity elements, (550°C,  $10^3$ h).

と、全般的に切欠弱化に移行している。この間の遷移時間を表示した方がその傾向が明りよくなるので、各元素についてその傾向を調べたところ、P, Cu, Sb などの不純物を含む鋼は切欠弱化への移行が短時間で起こることがわかった。

一方溶接部での破壊挙動を知るには HAZ 切欠試験片のクリープ強度を用いる方が現実的ともいえる。これと微量不純物との関係は、破断時間  $10^3$ h,  $10^4$ h に対応するいずれの応力でもほとんど同じ傾向を示しており、とくに P, Cu, Sb 等の効果は Fig. 8 にみられる破断延性の関係と傾向がまったく一致している。この中でも Sb の影響もつと大きく、ぜい性におよぼす影響については、Gooch<sup>15)</sup> らが Cr-Mo-V 鋼におけるき裂伝播速度の研究で不純物の効果に対する係数を次式で提案してい

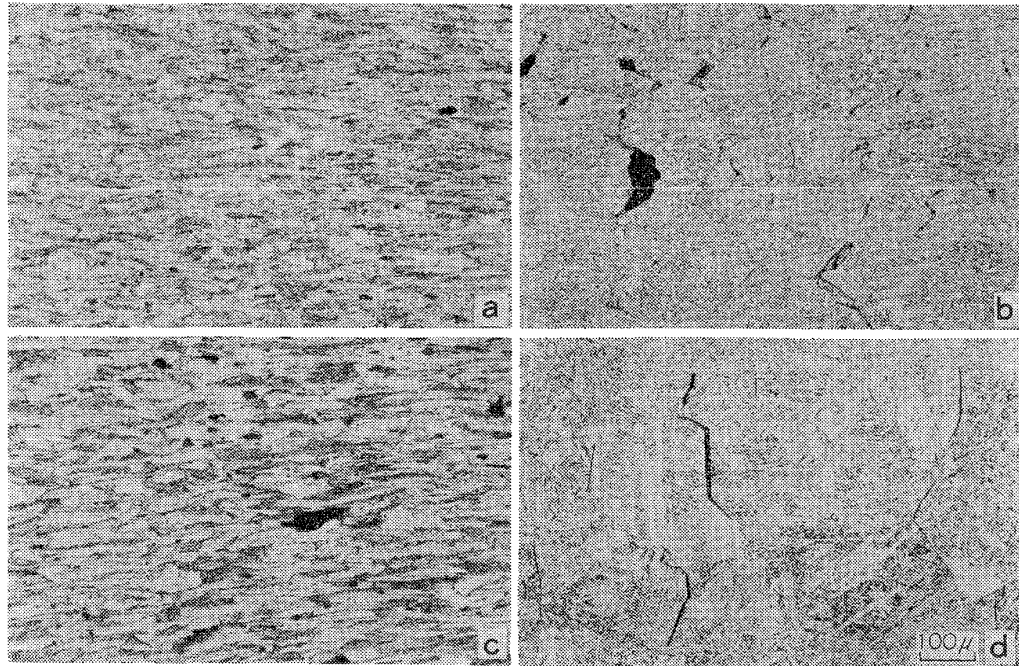
$$P + 2.4As + 2.6Sn + 8.2Sb \text{ (wt\%)}$$

るが、本研究でも同程度の定量的効果と考えられる。Al, Ti のような細粒化元素は延性面で有利に働いている。Al の効果は研究者によつては有害との報告<sup>16~18)</sup>もあるが、組織の変化を伴う Ni, Nb, V などについてはとりに上げる特性によつて若干傾向が変化している。いずれにせよ P, Cu, Sb のような不純物元素の影響に比べれば、その影響はわずかである。

結局 HAZ 試験片については、破断延性、切欠弱化へのクリープ破断時間遷移点、切欠クリープ破断強度の間に全体的な相関性があり、またこれらには不純物の影響が顕著であることがわかった。HAZ のクリープぜい化は母材の場合と異なり、旧オーステナイト粒界の性質に依存し、炭化物の形状、分布などの影響が少ない。したがって旧オーステナイト粒界への偏析が顕著な不純物の影響が強く現れると考えられる。一方母材ではいずれの整理方法でもこの程度の量では微量元素の影響はほとんど見受けられなかつた。ただし Sb 0.04% を添加した E7 鋼のみが切欠強化から弱化への遷移点が短時間側に移り、悪影響が認められた。

次に延性の異なる代表的 2 鋼種 (E7, E11) における HAZ 平滑試験片のクリープ破断試験後のき裂の状況を Photo. 2 に示す。細粒化元素として Ti 0.02% を含有している E11 鋼は、Sb 0.04% を含有している E7 鋼にくらべてオーステナイト粒度も小さい上、粒界き裂が鋭くなく、き裂の伝播に対する抵抗が大きいと予想される。つまり延性の低い鋼はいつたんき裂が発生すると容易に伝播して破壊に達するのに対し、延性のある鋼ではき裂の伝播がおこりにくいため、数多くのき裂が同時に存在する状態になると考えられる。そこで実装置との対応を知るため、事故材の調査結果を Photo. 3(a)~(f) に示す。鋼種は実験材と同じ Table 5 に示した組成の  $1\frac{1}{4}$ Cr- $\frac{1}{2}$ Mo 鋼で、隅肉溶接部における割れの例である。(a)は隅肉溶接部のマクロ写真であり、ボンド部近傍に溶接止端部から発したと見られるかなり大きなき裂が認められ、またそれから発達したと考えられる微細な割れが HAZ と母材の境界付近に観察される。それを拡大したものが(b)でフェライト粒界に沿った割れである。初期割れの内面は厚いスケールに覆われているので割れが発生してからかなりの時間が経過していると考えられる。また(a)(b)のき裂の周辺にはそれぞれ(c), (d)に見られるようなマイクロクラックが散在しており、これはさらに時間が経過すれば(a), (b)のようなクラックに発達していくものと思われる。またそのマイクロクラックの周辺には、(e), (f)に見られるように、もとなつた粒界のポイドが観察される。





- a) E11 base metal,  $\sigma$  12 kg/mm<sup>2</sup>, tr 2 755h, el. 77.5%  
 b) E11 synthetic HAZ,  $\sigma$  15 kg/mm<sup>2</sup>, tr 3 018h, el. 40.5%  
 c) E7 base metal,  $\sigma$  17.5 kg/mm<sup>2</sup>, tr 853h, el. 66.5%  
 d) E7 synthetic HAZ,  $\sigma$  12 kg/mm<sup>2</sup>, tr 2 143h, el. 9.0%

Photo. 2. Microstructures of creep ruptured specimens of steel E7 and E11.

この場合の割れが HAZ 粗粒部で、しかも形状的に切欠のある溶接止端部に発生していることから、HAZ 切欠試験片のクリープ破断試験と同様な状況が再現されたと考えられ、実験室試験の結果と良い対応を示している。しかし実装置ではおそらく実験のように一定の応力ではなく、温度変動、温度勾配にもとづく熱応力が付加されていると考えられる。一般に熱疲労が加わった場合の方が破壊は速くおこり、設計時に想定した寿命より短時間で割れたりする一つの要因となつている<sup>19)</sup>。この溶接部での割れは旧オーステナイト粒界割れであるという点で SR 割れも予想されたが、装置完成後磁粉探傷で全溶接線の無欠陥を確認している。

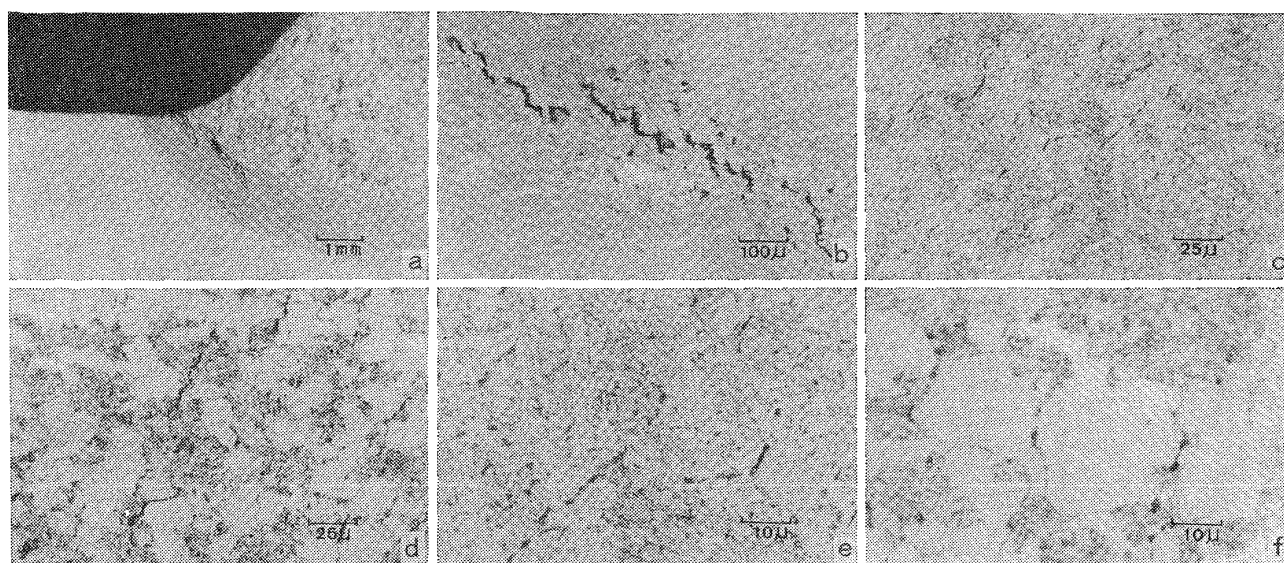
ところで前述のように、クリープぜい化においては、焼もどしぜい化と同様に旧オーステナイト粒界での不純物元素の偏析が大きな影響を与えているといわれている<sup>1)</sup>。

そこで Sb を 0.04% 含有している E7 鋼で、再現熱サイクル後 550°C、12kg/mm<sup>2</sup> の応力下 1 400 h で破断した試験片と、実装置から切り出した 1<sup>1</sup>/<sub>4</sub>Cr-1<sup>1</sup>/<sub>2</sub>Mo 鋼の母材と HAZ について、オージェ電子分光で各種元素を分析した結果を Fig. 9~10, Table 6 に示す。Fig. 9 は E7 鋼の粒界、または劈開面から内部へ向つての P, Sb の偏析状態を Ar スパッタリングによつて測定した結果であるが、劈開面では不純物元素の偏析は認められ

ない。粒界にはかなりの濃度の P が検出され、界面から約 12.5 Å 相当の個所では相対比が 1/2~1/3 と急激に減少し、さらに内部に入るにしたがい濃度は低減している。これに対して Sb は高電子エネルギー領域にあつて、精度が落ちるためもあり、あまり顕著に濃度差は認められないが、粒内の 2~3 倍程度の偏析はあると考えられる。しかし前出のクリープぜい化のデータと比較して、粒界の偏析度の非常に高い P は著者らの実験<sup>20)</sup>では焼もどしぜい化にはきわめて有害であつたが、クリープぜい化にはそれほど大きな影響はおよぼしていないことがわかる。これに対して Sb はきわめて大きな影響がある。クリープぜい化と不純物の粒界偏析との関係は BRUSCATO<sup>1)</sup>も指摘しているところであるが、偏析の顕著な元素が必ずしも悪影響が強いとはいえない。

Fig. 10 は前出の実装置よりの切出しサンプルでの母材と HAZ 粒界破断面のオージェ電子分光分析の結果である。いずれも P, Mo, C, Cu が検出されているが、その強度は明らかに HAZ において大きい。とくに P, C, Cu の粒界での偏析は Table 6 に示すように母材にくらべて 4~5 倍の開きがある。Sb, As, Sn などについては微量のため HAZ、母材の差は識別できない。しかし Fig. 10 において偏析の傾向が認められているので、HAZ のクリープぜい化に有害に作用していると考えられる。Cu は低融点金属でもあり、Fig. 7.8 の結果を参照して





- a) Macrostructure of weldment  
 b) Crack propagation into HAZ/base metal boundary  
 c) Microcracks around main crack in HAZ  
 d) " " in HAZ/base metal boundary  
 e) Void formed around microcracks in HAZ  
 f) " " in HAZ/base metal boundary

Photo. 3. Macrostructure and microstructures of weldment in the reactor vessel made of  $1\frac{1}{4}\text{Cr}-1\frac{1}{2}\text{Mo}$  steel which had been used for 8 years at about  $500^\circ\text{C}$ .

Table 5. Chemical compositions of steel used for Auger electron emission analysis, (wt%).

C	Si	Mn	P	S	Cu	Cr	Mo	As	Sn	Sb
0.14	0.72	0.53	0.015	0.010	0.18	1.24	0.52	0.021	0.018	0.004

も有害であることは明白であり、Cも Table 6 の分析値から粒界炭化物の存在を示唆する点で HAZ のクリープぜい化には不利な作用のあることが推測される。

#### 4. 結 言

炭素鋼、低合金鋼のクリープぜい化について、母材、溶接部を含めて調査した。このうち問題の大きい溶接熱影響部に関しては、再現熱サイクルを用いて加熱ピーク温度、再熱サイクルの影響を明らかにした。また化学装置に使用されることの多い Cr-Mo 鋼については、 $1\frac{1}{4}\text{Cr}-1\frac{1}{2}\text{Mo}$  鋼を選んで HAZ のクリープぜい化と微量元素の関係をオージェ電子分光を用いて調べ、実装置事故材との関連性も併せて調査した。得られた結果の要約は以下のとおりである。

1)  $1\frac{1}{2}\text{Mo}$  鋼から Cr-Mo 鋼までクリープ破断時間とともにクリープ破断延性は低下するが、一般的な傾向としてもつともぜい化の激しいクリープ温度が存在し、また  $1\frac{1}{2}\text{Mo}$  鋼のようにぜい化の顕著な鋼は低応力、長時間破断の場合に延性が回復する。

2) 再現 HAZ 試験片のクリープ破断延性は加熱ピーク温度が高いほど低く、とくにボンド近傍に相当する粗粒部では著しい。母材でのクリープぜい化が生じない炭素鋼においてもかなりのぜい化が生じる。 $1\frac{1}{2}\text{Mo}$  鋼や Cr-Mo 鋼では、HAZ 粗粒相当部でのぜい化は激しいが SR 条件あるいは  $800^\circ\text{C}$  近辺への再熱サイクルによつてかなり改善される。

3)  $1\frac{1}{4}\text{Cr}-1\frac{1}{2}\text{Mo}$  鋼のクリープぜい化におよぼす微量元素の影響については、母材ではまったく認められず、HAZ のみにおいて Sb, Cu, P のような不純物の有害性が認められた。P はオージェ電子分光分析では粒界偏析が明りようであるが、Sb にくらべてクリープぜい化に対する作用が著しく弱い。

4) HAZ のクリープぜい化は、破断延性の低下、切欠きクリープ強度の低下、切欠強化から弱体化への早期移行として現われるが、いずれも不純物元素の影響に関してよい対応が見られた。

5) 実装置事故材の割れ観察の結果、き裂は溶接止端部から HAZ 粗粒部に沿つて進行していた。HAZ と母

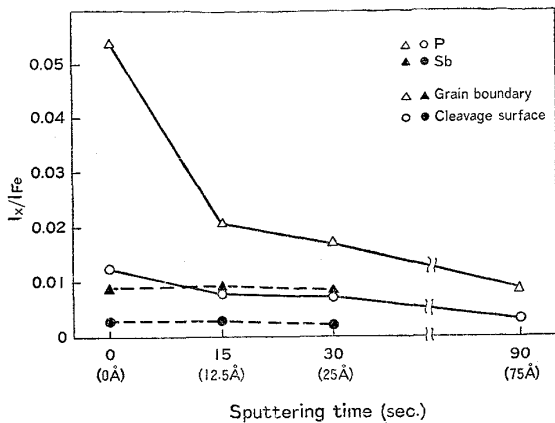


Fig. 9. Normalized Auger peak intensities of Sb and P as a function of Ar ion sputtering time for the fractured surface of steel E7 which was embrittled at 550°C for 1 437 h under the stress of 12 kg/mm<sup>2</sup>.

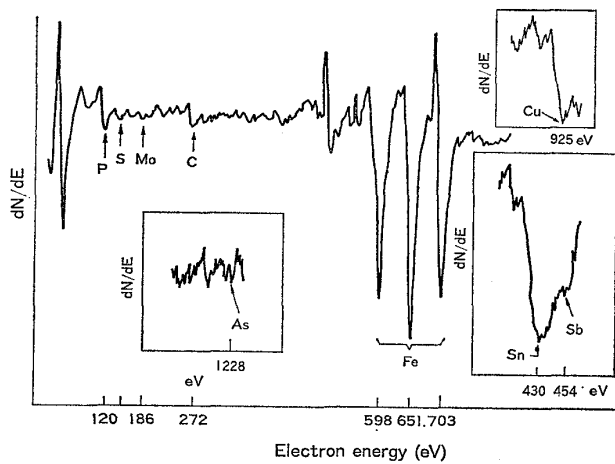


Fig. 10. Auger spectrum of fracture surface of specimen cut from HAZ region in the weldment of the reactor vessel.

Table 6. Results of Auger electron emission analysis, ( $I_X/I_{Fe}$ ).

	Base metal		HAZ	
	grain boundaries	cleavage surface	grain boundaries	cleavage surface
Carbon	0.034	0.042	0.135	0.080
Phosphorous	0.032	0.013	0.164	—
Copper	0.005	0.007	0.033	—
Molybdenum	0.027	—	0.043	—
Antimony	0.003	0.002	0.003	0.005
Arsenic	0.002	0.008	0.005	0.007
Tin	0.008	—	0.008	—

材での不純物元素の偏析度の相違は P, C, Cu などについて認められ、鋼材の生れが重要であることが窺われた。

これらの実装置での調査結果は実験室試験で得られた結果とよく対応していた。

文 献

- 1) R. BRUSCATO : Welding J. 49(1970)4, p. 148S
- 2) R. A. SWIFT and H. C. ROGERS : Welding J. Research Supplement, 52(1973)4, p. 145S
- 3) C. D. CLAUSER, L. G. EMMER, A. W. PENSE, and R. D. STOUT : "Paper for presentation at a session on Refining Piping during the 37th Midyear Meeting of API", May, 11(1972)
- 4) R. A. SWIFT and J. A. GULYA : Welding J. Research Supplement, 52(1973)2, p. 57S
- 5) 宮野樺太男, 足立孝夫: 鉄と鋼, 56 (1970) 11, p. 153
- 6) K. MIYANO : Paper for presentation of the API Task Group Meeting in Chicago, Feb. 20/21(1974)
- 7) 金沢正午, 中村治方, 乙黒靖男, 鈴木健夫, 橋本勝邦, 三井田 陸: 鉄と鋼, 59 (1973)11, p.259
- 8) L. M. T. HOPKIN and E. A. JENKINSON : JISI, 200(1962)5, p. 356
- 9) F. BENES and P. SKVOR : Proc. 4th Int. Symposium Heat Resisting Metallic Materials, Vratna Polina, 1971, p. 50
- 10) H. R. TIPLER and B. F. HOPKINS : Metal Science, 10(1976)2, p. 47
- 11) C. ROPER : Lukens Steel Company, RDR 68-12, June (1968)
- 12) C. ROPER : Lukens Steel Company, RDR 69-2, Jan. (1969)
- 13) F. B. PICKERING : Iron Steel, 41(1968)4, p. 148
- 14) H. R. TIPLER, L. H. TAYLOR, G. B. THOMAS, J. WILLIAMSON, G. D. BRANCH, and B. E. HOPKINS : Metals Technology, 2(1975)5 p. 206
- 15) D. J. GOOCH, J. R. HAIGH, and B. L. KING : Metal Science, 11(1977)11, p. 545
- 16) J. L. RATLIFF and R. M. BROWN : Trans. ASM, 60(1967)2, p. 176
- 17) R. VISWANATHAN and A. D. WILSON : Paper presented at the 6th Annual Spring Meeting of AIME, May, 1974 Pittsburgh Pa.
- 18) W. E. TRUMPLER : ASME Paper 67 WA MET-12, 1967
- 19) 宮川松男: 日本機械学会誌, 76 (1973) 658, p. 92
- 20) 金沢正午, 門 智, 乙黒靖男, 塩塚和秀, 橋本勝邦: 鉄と鋼, 62 (1976) 4, p.284