

論 文

UDC 669.15'26'28-194 : 621.785.72.019 : 669.782 : 669.74 : 669.3 :
669.24 : 669.779 : 669.75 : 539.55 $2^{1/4}\text{Cr-1Mo}$ 鋼の焼もどしぜい化特性高松 利男・乙黒 靖男*²・塩塚 和秀*・橋本 勝邦*Temper Embrittlement Characteristics of $2^{1/4}\text{Cr-1Mo}$ Steels

Toshio TAKAMATSU, Yasuo OTOGURO,

Kazuhide SHIOTSUKA, and Katsukuni HASHIMOTO

Synopsis :

Influences of impurities, alloying elements and grain refining elements were investigated systematically in relation to high temperature strength and temper embrittlement of $2^{1/4}\text{Cr-1Mo}$ steel which was widely used for high temperature chemical equipments such as a desulphurization reaction vessel of heavy oil.

The following results were obtained.

- 1) The degree of the temper embrittlement increased remarkably with increasing the amount of impurities such as P, Sb and Sn. It was also larger with higher C content, cooling rate at quench and strength level. However, relative ratio of their degree of the embrittlement among various impurities was nearly constant.
- 2) Effective element for high temperature strength was generally harmful to temper embrittlement.
- 3) Steels with fine grain size had less susceptibility to temper embrittlement than those with coarse grain size. Accordingly, addition of grain refining elements such as Ti, Nb, Te and Al decreased the susceptibility.
- 4) Rare earth elements lowering the content of P on grain boundaries decreased the susceptibility.
- 5) Both high strength at elevated temperature and less susceptibility to temper embrittlement was obtained with steel containing a combination of Ti, B and REM.

1. 結 言

$2^{1/4}\text{Cr-1Mo}$ 鋼は高温でのすぐれた機械的性質と水素侵食に対する高い抵抗を有しているため、重油の直接脱硫装置のような高温高圧反応装置に広く使用されている。

しかしながら 400~450°C の操業温度で長期間使用されると、この鋼は激しいぜい化を生ずる。このぜい化は本質的には高温焼もどしぜい性であり、旧オーステナイト粒界での P, Sn, As, Sb のごとき微量不純物の偏析による界面エネルギーの減少に起因するものと一般には考えられている^{1)~7)}。

ところで上記のごとき高温高圧装置においては高温強度の点から 250~300 mm にも達する極厚鋼板が要求される。このような極厚鋼板は焼入れても中心部はきわめてゆつくり冷却されるために強度特に高温での強度を確

保することに問題がある。

一方前述の焼もどしぜい性の観点からは、強度を確保するために焼きをよく入れることは悪い影響があり、この二つの性質を両立させることが重要な課題である。

また $2^{1/4}\text{Cr-1Mo}$ 鋼でも用途が違えば操業条件が異なり、比較的板厚の薄いものも使用される。この場合は強度の確保は容易であり、C量も 0.1% 以下で製造されるがC量が変わることによってぜい化の挙動は大きく変化する。

そこで本研究では焼もどしぜい性と高温強度におよぼす熱処理条件、不純物元素、合金元素の影響を組織、破面観察を含め系統的に調査した。

これらのうち効果のある元素を組み合わせた系の鋼については 5 t 鋼塊を溶製し、その確性を行うとともに、プラントテストによりそのぜい化傾向を実際に確認した。

昭和 51 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 54 年 12 月 19 日受付 (Received Dec. 19, 1979)

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

*² 新日本製鉄(株)製品技術研究所 工博 (Products R & D Laboratories, Nippon Steel Corp., 5-10-1 Fuchinobe Sagamihara 229)

Table 1. Chemical compositions of steels used in experiment part I. (wt%)

Steel	Sn	Sb	P	base composition
HC1	0.002	<0.002	0.007	C : 0.145, Si : 0.45 Mn : 0.55, Cr : 2.25 Mo : 1.00, Cu : 0.11 Al : <0.002 N : 0.010
HC2	0.023	<0.002	0.007	
HC3	0.046	<0.002	0.006	
HC4	0.002	0.020	0.006	
HC5	0.002	0.037	0.007	
HC6	0.002	0.002	0.027	
HC7	0.002	<0.002	0.047	
LC1	0.002	<0.002	0.006	C : 0.080, Si : 0.25 Mn : 0.50, Cr : 2.25 Mo : 1.00, Cu : 0.11 Al : <0.002 N : 0.010
LC2	0.015	<0.002	0.006	
LC3	0.046	<0.002	0.006	
LC4	0.002	0.020	0.006	
LC5	0.002	0.039	0.005	
LC6	0.002	<0.002	0.028	
LC7	0.002	<0.002	0.040	

またこの系の鋼についてはオージェ電子分光分析により、不純物元素の挙動もあわせて調べた。

2. 供試鋼と実験方法

不純物元素の影響に関する実験 (I) においては、供試鋼は大気高周波炉で各 10 kg 溶製した。化学組成は Table 1 に示す 14 鋼種で HC 系は極厚鋼板を想定した C 量が上限のもので、LC 系は板厚の薄いものを対象にした 0.08% C の鋼である。不純物元素としては P, Sb, Sn を選び 0.02% および 0.04% 程度添加して、基本組成を含めてそれぞれ 3 水準に変化させた。

熱処理条件は Table 2 に示したが焼入れは板厚 250~280 mm を想定した A 処理と板厚 120 mm 相当の B 処理とした。

焼もどしと応力除去焼なましは別個に行っているが、一般にはこれらを Temper Parameter = $T(C + \log t)$ でまとめて整理している。ここで T は温度、 t は時間、 C は定数 (20) である。

ぜい化処理は本来等温処理で行うべきであるが、通常加速試験法としては step cooling が用いられており、金沢ら⁸⁾によれば 454°C × 3 000 h と同程度のぜい化がえられることが報告されているのでこれによつた。

合金元素の影響に関する実験 (II) においては Table 3 に示すように C, Si, Mn, Cr, Mo をほぼ規格範囲内

Table 3. Chemical compositions of steels used in the experiment part II. (wt%)

	C	Si	Mn	Cr	Mo	others
A1	0.085	0.40	0.53	2.19	0.92	P : 0.007 S : 0.006 Cu : 0.15 Ni : 0.15 Al : <0.02 N : 100ppm
A2	0.150	0.26	0.52	2.19	0.95	
A3	0.162	0.55	0.55	2.21	0.90	
A4	0.167	0.16	0.49	2.22	0.91	
A5	0.169	0.41	0.27	2.19	0.95	
A6	0.164	0.44	0.54	1.88	0.90	
A7	0.156	0.45	0.55	2.50	0.95	
A8	0.164	0.30	0.54	2.17	0.87	
A9	0.151	0.40	0.54	2.22	1.04	

Table 4. Heat Treatments of steels used in the experiment part II.

Quench	Temper	S.R.	T.P.
930°C × 2hr 60°C/min (800°C → 400°C)	665°C × 5h → A.C.	690°C × 29h → F.C.	20.7

で変動させた鋼を大気高周波炉で 9 種類溶製した。試験材は鍛伸後 Table 4 の熱処理を行った。

次に実験 III においては Table 5 に示す B1~B3 の 3 種類の鋼を用い、焼もどしぜい化におよぼす結晶粒径の影響を調べる目的で Table 6 に示す熱処理を行った。

その結果ぜい化の軽減に細粒化が有効なことが分かつたので実験 IV において Ti, Nb, Te 等の細粒化元素の影響と粒界の性質を変える目的で REM, B の影響を調べた。

供試鋼の化学組成を Table 7 に示す。熱処理条件は Table 4 と同一である。

以上の結果から実験 V において 5 t 電気炉で Table 8 に示す成分の鋼を溶製し、150 mm の極厚鋼板に圧延し、Table 9 の熱処理を施した後、各種確性試験を行うとともに、実装置へ装入するプラントテストでぜい化特性を調べた。

3. 実験結果と考察

3.1 不純物元素の影響

まず不純物元素の影響について炭素量、冷却速度を変えて調べた。

Table 2. Heat Treatments of steels used in experiment part I.

Condition	Quench	Temper	S.R.	T.P.
A	930°C × 2hr 15°C/min (800°C → 400°C)	665°C × 5h → A.C.	690°C × 16h → F.C.	20.4
B	930°C × 2hr 60°C/min (800°C → 400°C)	665°C × 5h → A.C.	690°C × 16h → F.C.	20.4

Table 5. Chemical compositions of steels used in the experiment part III. (wt%)

Steels	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	V	Total Al	Total N	Sn	As	Sb	Remarks
B1	0.156	0.34	0.65	0.009	0.006	0.03	0.19	2.36	0.92	0.01	0.003	0.0093	0.003	0.006	0.001	Commercial steel
B2	0.138	0.34	0.58	0.008	0.008	0.05	0.17	2.25	0.92	0.02	0.003	0.0159	0.008	0.008	0.003	100kg ingot
B3	0.147	0.35	0.59	0.007	0.008	0.05	0.17	2.31	0.93	0.02	0.024	0.0161	0.008	0.008	0.004	100kg ingot

Table 6. Heat Treatments of steels used in the experiment part III.

Norm.	Quench	Temper	S.R.
920°C × 4hr	① 930°C ② 1050°C ③ 1200°C } × 200min	665°C × 5hr	690°C × 30hr
C.R. : 4°C/min	C.R. : 40°C/min	C.R. : 4°C/min	C.R. : 50°C/hr

Table 7. Chemical compositions of steels used in the experiment part IV. (wt%)

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Sol Al	others
C1	0.158	0.38	0.60	0.006	0.006	2.15	1.02	0.004	
C2	0.149	0.40	0.60	0.006	0.005	2.17	0.98	0.004	Cu : 0.31
C3	0.141	0.34	0.61	0.006	0.006	2.17	0.98	0.002	Ni : 0.50
C4	0.145	0.41	1.21	0.005	0.006	2.19	0.96	0.002	
C5	0.175	0.43	0.63	0.006	0.005	2.21	0.97	0.002	Ti : 0.017
C6	0.177	0.38	0.65	0.004	0.007	2.19	0.97	0.002	Ti : 0.045
C7	0.182	0.37	0.58	0.005	0.005	2.16	0.97	0.002	Ce : 0.039
C8	0.180	0.36	0.59	0.006	0.006	2.19	0.95	0.002	Nb : 0.027
C9	0.168	0.39	0.60	0.006	0.006	2.11	0.94	0.002	Te : 0.036
C10	0.170	0.41	0.60	0.006	0.006	2.12	0.98	0.002	B : 0.0028
C11	0.149	0.44	0.65	0.006	0.005	2.19	0.97	0.028	B : 0.0036
C12	0.154	0.44	0.65	0.006	0.005	2.14	1.00	0.079	B : 0.0036
C13	0.166	0.42	0.63	0.005	0.006	2.21	0.92	0.002	Ti : 0.016, B : 0.0033
C14	0.180	0.42	0.63	0.005	0.005	2.17	1.00	0.002	Ti : 0.048, B : 0.0036
C15	0.166	0.39	0.61	0.004	0.005	2.17	0.98	0.012	Ti : 0.050, Ce : 0.060
D1	0.139	0.40	0.48	0.064	0.006	2.258	0.993	0.037	
D2	0.144	0.49	0.48	0.065	0.006	2.274	0.989	0.032	Ti : 0.06, Ce : 0.031

Table 8. Chemical compositions of steel E1 and E2.

	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	Ti	Ce	B	Sol Al	T.N	Sb	Sn	As
E1	0.14	0.48	0.58	0.009	0.007	0.01	0.03	2.35	1.06	<0.01	—	—	0.004	0.0149	0.003	0.002	<0.001
E2	0.13	0.29	0.50	0.008	0.005	<0.01	0.03	2.41	1.07	0.054	0.016	0.0028	0.021	0.0152	0.002	0.002	0.002

ぜい化は step cooling によつてゐるが、その前後の衝撃破面遷移温度の差 ($\Delta vTrs$) からぜい化度を判定している。

不純物元素量と $\Delta vTrs$ の関係を Fig. 1 に示す。Sn, Sb, P のいずれの元素においても含有量とともに $\Delta vTrs$

は増大しており、その傾向は Sn, Sb がほぼ同程度で、P はそれらにくらべ著しくぜい化を助長している。また焼入冷却速度の影響については 60°C の場合で、しかも高炭素レベルの場合が顕著にぜい化している。冷却速度の影響は低炭素レベルの鋼では小さく、特に Sn, Sb に

Table 9. Heat treatments of steels E1 and E2.

	Normalizing	Quench	Temper	S.R.
Heating rate	100°C/min	100°C/min	100°C/h	100°C/h
Holding time	925°C × 3.3h	925°C × 3.3h	665°C × 5h	690°C × 29h
Cooling rate	4°C/min	15, 30, 60°C/min	4°C/min	50°C/h

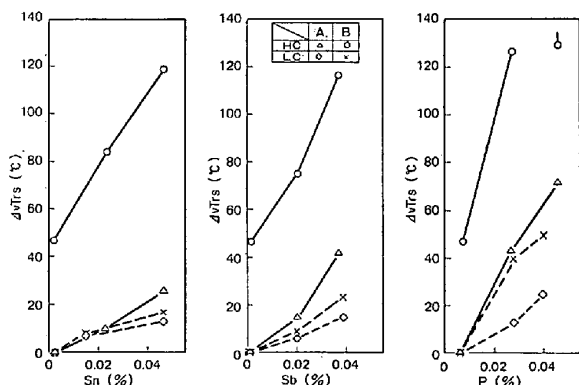


Fig. 1. Effects of the amount of impurities on the degree of embrittlement.

ついでほとんど目立たない程度である。しかるに P の場合は冷却速度が 15°C/min とおそくてもぜい化はかなり著しい。したがってぜい化に対しては P の影響が強いことのほかに炭素量の影響が顕著であり、しかもその影響は冷却速度あるいは他の不純物元素との相乗効果によつて強く現れるようである。

またぜい化度はぜい化処理前後の靱性に左右されるわけであるが、不純物によつて影響の受け方が異なっている。Sb についてのぜい化処理前の傾向は Sb 量の増加に伴い vTrs が下がり靱性が改善されてくるのに対し、ぜい化処理後は 0.02% Sb までは変化なく、0.04% で vTrs が上昇している。したがって ΔvTrs は Sb 量とともに増加することになる。これに対して P はぜい化処理前後いずれでも P 量とともに vTrs はかなり激しく上昇しているが、その増加の程度はぜい化処理後において極めて顕著である。Sn は傾向としてはその中間でぜい化前では冷却速度によつて Sn 量とともに vTrs は上昇する場合も低下する場合もある。ぜい化処理前の Sb, Sn の靱性改善効果の原因は明らかではないが、焼入性向上の効果と関連していると考えられる。

以上の結果を定量的に表示したものが Table 10 であり、表中の数値は不純物元素 0.01% 当たりのぜい化度 (ΔvTrs) を示している。また括弧内の数値は同一成分系、同一熱処理の場合、P のぜい化度を 10 としたときの他の不純物元素の割合を表したものである。この比率は成

Table 10. Shift of ΔvTrs per 0.01 percent of impurities.

	C.R.(°C/min)	Sn	Sb	P
HC	60	16.4 (4.1)	19.4 (4.9)	40.0 (10.0)
	15	5.9 (3.3)	11.7 (6.5)	18.0 (10.0)
LC	60	3.9 (2.6)	6.3 (4.3)	14.7 (10.0)
	15	3.0 (4.0)	4.0 (5.4)	7.4 (10.0)

Number in parenthesis indicates the ratio compared with phosphorus (the ratio of P is 10)

分系、熱処理により多少のばらつきはあるが P : Sb : Sn = 10 : 5 : 4 で BRUSCATO¹⁾が 2¹/₄Cr-1Mo 鋼の溶着金属で求めた (1) 式に示すぜい化係数 \bar{X} 中の各元素の係数とよく一致している。

$$\bar{X} = (10P + 5Sb + 4Sn + As) / 100 \quad (\text{含有量: ppm}) \quad \dots\dots\dots (1)$$

Fig. 2 は ΔvTrs と \bar{X} の関係をプロットしたものであるが、同一成分系、同一熱処理のものは両者の間により相関がみられる。また同図における勾配は成分熱処理によりきまる係数と考えられ、不純物によるぜい化度の変化は (2) 式で表される。

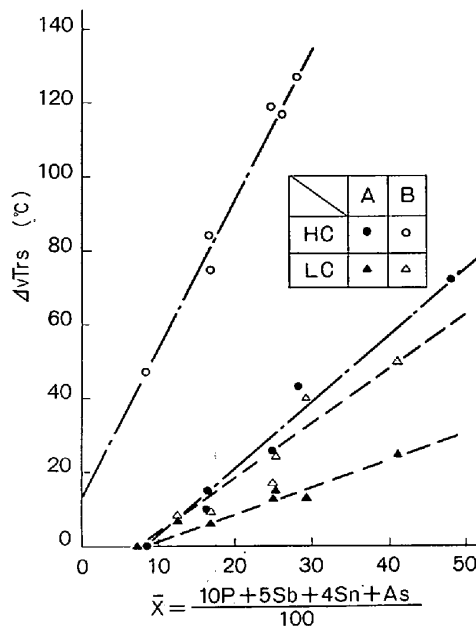


Fig. 2. Relation between embrittlement factor \bar{X} and ΔvTrs.

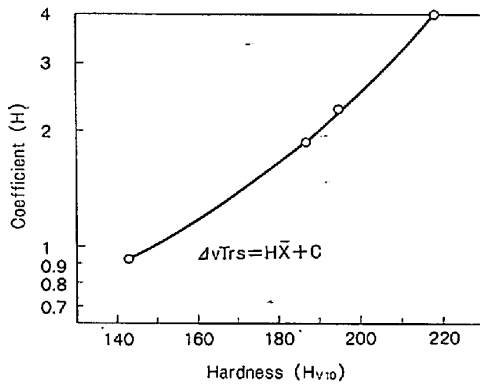


Fig. 3. Relation between hardness and H (coefficient of \bar{X}) in equation (2).

$$\Delta vTrs = H \cdot \bar{X} + C \dots\dots\dots (2)$$

ここで H は成分、熱処理による係数、 \bar{X} は BRUSCATO のぜい化係数、 C は補正項である。

さらに成分、熱処理による係数 H をより一般的なものとして焼入組織あるいは硬さとしてとらえると、係数 H と硬さの関係は Fig. 3 のようになり、このことから硬さが高くなると同じ \bar{X} に対してぜい化度が大きくなること分かる。これは別途行つた応力除去焼なまし条件を変えて硬さを変えた場合の実験において硬さの高い程ぜい化が大きくなる事実と一致している。

この系の鋼の組織は、高炭素系は熱処理 A では一部初析フェライトがあり素地はベイナイトであるが、熱処理 B では初析フェライトはほとんど認められない。しかし低炭素系は熱処理 A では初析フェライトが多く観察され、フェライト地に二次析出物が多く見られる。この系

では冷却速度を速めた熱処理 B でも初析フェライトが一部観察される。不純物元素による組織変化は Sn 添加の場合が初析フェライトが現れやすい傾向があるが、Sb および P 添加の場合は基本組成のものほとんど変わらない。したがって硬さもほとんど変化なく、熱処理条件、炭素量により Table 11 に示すような値をとつている。

衝撃試験片の破面についてはぜい化処理前では熱処理、不純物元素に関係なくへき開破面を呈する。ぜい化処理後の破面についてはその代表例を Photo. 1 a) ~ d) に示す。HCl で熱処理 B の場合は a) に見られるように一部粒界破面が観察されるが、低炭素系の場合は 0.04% Sn を含有する LC3 で熱処理 B の場合でも b) に見られるようにほぼへき開破壊である。P のような影響力の大きい不純物元素が増えると粒界破壊傾向は強まるが (c) 参照)、やはり冷却速度を遅くすると粒界破壊傾向が弱まり、一部へき開破壊が見られるようになる。(d) 参照) このような事実からもぜい化は不純物元素と炭素量、組織の相互作用によるものと考えられる。

3.2 合金元素の影響

Table 12 にぜい化特性におよぼす合金元素の影響を係数化したものを Table 12 に示す。ぜい化処理前の靱性におよぼす合金元素の影響は、各元素とも含有量を増すことにより $vTrs$ が低下する傾向を示すが、その程度を同一含有量の変化で比較すると C が最も影響が大きく、次いで Si, Mn, Mo, Cr の順に効果が軽度となる。一方、ぜい化処理後の靱性は逆にこれら合金元素の含有量が増すことにより $vTrs$ が上昇し、それぞれ靱性に悪い影響をもたらす。この結果として、ぜい化度も合金元

Table 11. Hardness of steels used in the experiment part I.

Steel	HC1~HC7		LC1~LC7	
	A	B	A	B
Hardness	195~202	209~218	143~150	181~189

Table 12. Shift of $\Delta vTrs$ per 0.01 percent of alloying elements.

element	C	Si	Mn	Cr	Mo
coefficient	4.3	1.5	1.3	0.6	0.7

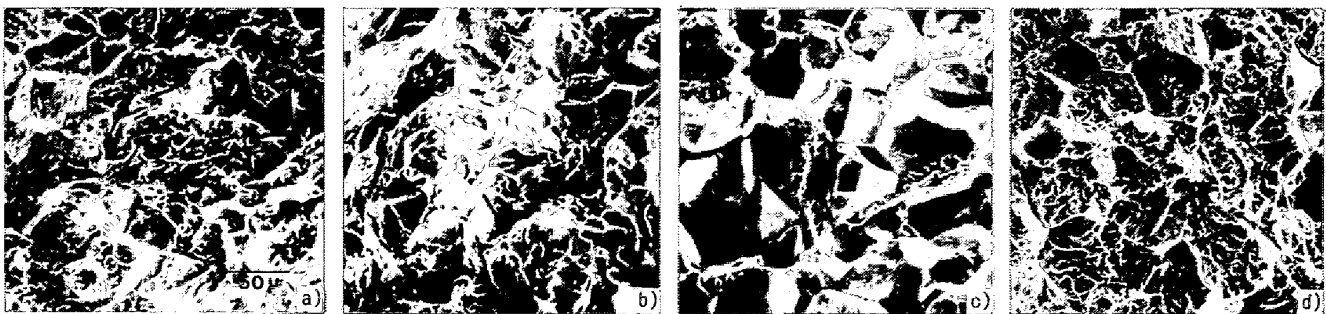


Photo. 1. Scanning electron micrographs of fracture surface of impact specimens embrittled by step cooling.
a) HCl B, b) LC3 B, c) HC7 B, d) HC7 A

素含有量が増すことにより大きくなり、その程度は Si, Mn については 0.01% 含有量の変化に対して 1.3, 1.5°C で、両元素の影響がほぼ等価であるという従来の知見と一致している。他の元素についても同様の評価を行うと、Cr, Mo は 0.6, 0.7°C で Si, Mn の約半分の影響がある。注目すべきは C が 4.3°C で Si, Mn に較べ 3 倍程度の影響があることである。

衝撃試験片の破面はぜい化処理前ではすべてへき開破面を呈し、合金元素による変化は見られない。ぜい化処理後の破面については合金元素の含有量の少ない場合はへき開破面のみで粒界破面は観察されない。しかし、合金元素量が増加しぜい化度が大きくなるに伴い粒界破面が現われ、粒界破面領域が増大する。

その程度は等量の含有量の変化の場合であれば C が最も大きく、Si, Mn, の影響はほぼ等価で C に次ぎ、さらに Cr, Mo の順に小さくなる。

合金元素を変化させた場合のぜい化度についての実測値と計算値の対比および高温引張強さの変化を対比させたものを Fig. 4 に示す。高温引張強さの向上に伴いぜい化度がほぼ直線的に大きくなる傾向があり、合金元素量の調整により高温特性と焼もどしぜい性の両性質を同時に改善することは望み得ない。

3.3 結晶粒径の影響

鋼の靱性におよぼす結晶粒径の影響については古くから多くの研究があり、一般的には旧オーステナイト粒径に依存し、粒径が小さい方が、大きいものより靱性が優れていることが知られている。しかし、2¹/₄Cr-1Mo 鋼の焼もどしぜい性におよぼす結晶粒径の影響についての報告は少ないことから、Al 添加あるいはオーステナイト化温度を変えることにより結晶粒径を調整した鋼につい

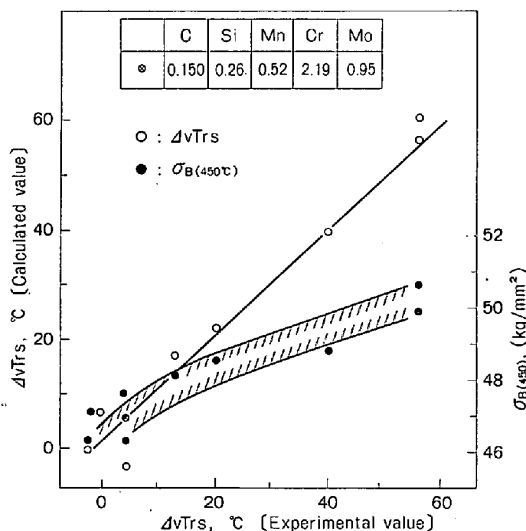


Fig. 4. Relation between ΔvTrs and σ_B at 450°C.

Table 13. Austenite grain size of steels used in the experiment part III.

	930°C	1050°C	1200°C
B1	36 μ	150 μ	290 μ
B2	34 μ	110 μ	180 μ
B3	8 μ	18 μ	210 μ

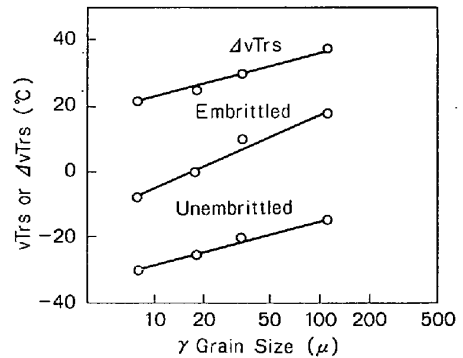


Fig. 5. Relationship between unembrittled vTrs, embrittled vTrs, ΔvTrs and prior austenite (γ) grain size.

て焼もどしぜい性を調べた。

各鋼種のオーステナイト粒界をドデシル・ベンゼン・スルホン酸腐食液で現出し、平均粒径を測定した結果を Table 13 に示す。

オーステナイト結晶粒径とぜい化処理前後の靱性およびぜい化度の関係を Fig. 5 に示す。ぜい化処理前の靱性は従来の知見と同様に、粒径が大きくなるに伴い vTrs が上昇し靱性が悪くなる傾向を示している。一方、ぜい化処理後の靱性もまたぜい化処理前と同様に粒径が大きくなるに伴い vTrs が上昇するが、ぜい化処理前に較べてやや傾斜が大きく、粒径依存性が大きいことが同図から分かる。その結果として、ぜい化度も粒径が大きくなるに伴い直線的に大きくなる傾向を示し、焼もどしぜい性に対しては結晶粒径が小さい方が望ましいことが分かる。

実験に先がけて、粒径調整に付随する組織などの変化の有無を調べた。B3 鋼を 930°C でオーステナイト化処理した最小粒径の場合の組織も B1 鋼を 1200°C でオーステナイト化処理した最大粒径の場合の組織も、一部初析フェライトを含むベイナイトで、初析フェライト量の変化もほとんど認められず、光学顕微鏡観察では粒径調整による組織変化はない。また、硬さについても焼入れ後および応力除去焼なまし後ともピッカース硬さで 15 程度の差異で粒度依存性も認められない。

衝撃試験片の破面はぜい化処理前では結晶粒径に関係なくすべてへき開破面を呈する。ぜい化処理後の破面に

については最小粒径の 930°C 焼入れの B3 鋼の場合は大部分がへき開破面でごく一部粒界破面が観察される程度である。B1 鋼について 930°C 焼入れの場合と 1050°C 焼入れの場合を比べると粒径が大きくなるに伴いへき開破面の占める割合が減り、粒界破壊傾向が強まり、1200°C 焼入れの B1 鋼の場合粒径が極端に大きくなると破面全体が粒界破面となりへき開破面は観察されなくなる。

上記のような焼もどしぜい性は大きく別けて粒界破壊強度と粒界形状からくる粒界破壊のしやすさに支配されると考えられる。不純物元素、合金元素は前者に影響を与えるものであるが、結晶粒径の影響は粒径変化にともなう単位粒界面積当たりの不純物元素濃度の変化と粒界破壊のしやすさが粒度そのものに依存する説⁹⁾の両者に関係していると思われる。

3.4 細粒化元素の影響

細粒化におよぼす元素の影響は Ti, Nb, Te がほぼ同程度の効果で、細粒化元素を含まない鋼の平均オーステナイト粒径約 40 μ に対してこれら元素を添加した鋼は 10 μ 前後となる。また, Al の細粒化効果はこれよりやや弱く, REM, B はほとんど細粒化効果はない。

添加元素により、粒径を変えた鋼についてオーステナイト粒径とぜい化後の $vTrs$ および $\Delta vTrs$ との関係を Fig. 6 に示す。細粒化元素の単独添加によるぜい化度の変化は、細粒化に効果の大きい Ti, Nb, Te 添加が最もぜい化度を小さくし、細粒化元素を含まない鋼のぜい化度が 25°C 程度であるところを、これら元素を添加した鋼では 5~15°C に改善される。また, Al 添加鋼は Al 添加量により多小異なるが、ぜい化度を 10~20°C に改善する。このようにぜい化度におよぼす細粒化元素の影響は、元素の種類による差異よりもむしろこれら元素による細粒化の程度そのものに依存する。すなわち前節で述べたと同様に粒径が小さい方がぜい化度が小さく、この意味から細粒化に効果の大きい元素が焼もどしぜい

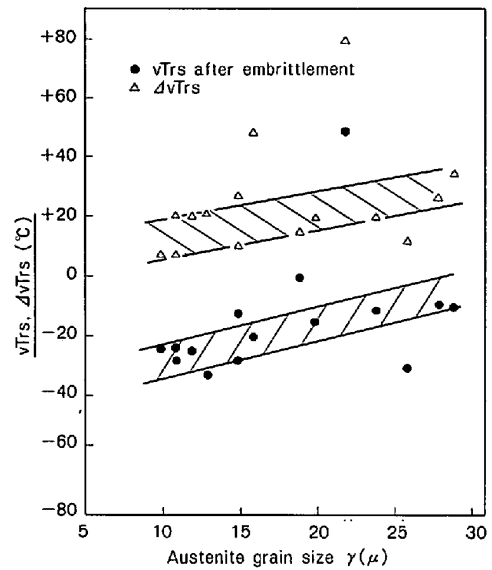


Fig. 6. Relation between $\Delta vTrs$ and austenite grain size for steels used in the experiment part IV.

性にも有効となる。

粒界性状を変える目的で添加した REM, B の影響は, REM, B ともほとんど細粒化に効果がなく, B はぜい化の軽減に全く効果がない。一方, REM はぜい化度を小さくする効果があり, 単独添加および細粒化元素との複合添加のどちらの場合も REM を添加しない場合に較べ 10°C 程度ぜい化度を小さくし, 細粒化元素との組み合わせ添加ではぜい化度が 0°C まで改善し得る。

REM 添加鋼の組織ならびにぜい化処理後の衝撃試験片の破面について調べたものを Photo. 2 a)~d) に示す。REM 添加鋼の組織 b) と REM を添加しない鋼の組織 a) は光学顕微鏡上は全く変わらなく、強度にも差異が認められないことから、焼入性低下などによりぜい化度が改善されたのではないことが分かる。一方破面では REM 添加鋼 d) は比較鋼 c) が大部分粒界破面であるのに対し、ほとんどへき開破面であり、REM 添加は粒

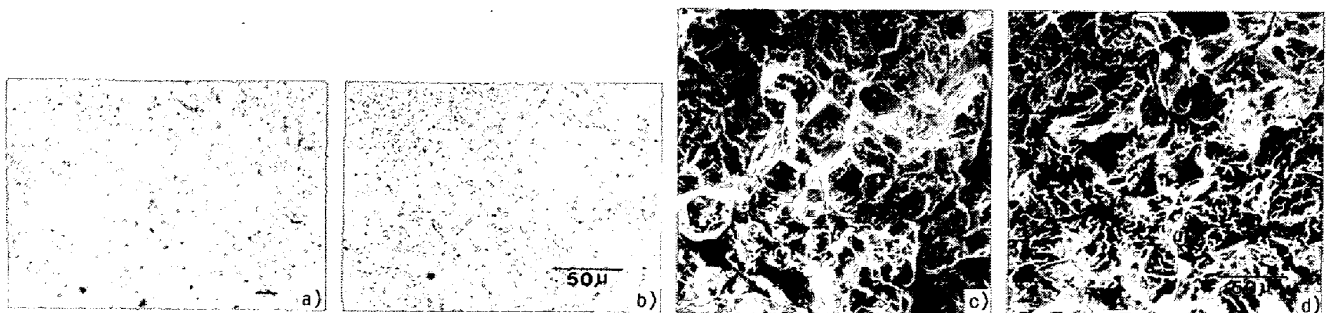


Photo. 2. Microstructures of specimens before step cooling and scanning electron micrographs of fracture surface of impact specimens after step cooling for steels C1 and C7.
a) c) steel C1, b) d) steel C7

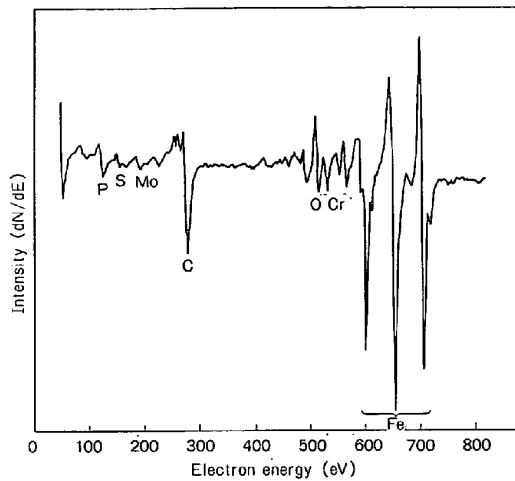


Fig. 7. Auger spectrum of fracture surface of impact specimens after step cooling for steel D2.

Table 14. Results of Auger electron emission analysis (I_X/I_{Fe}).

	D1		D2	
	grain boundary	cleavage surface	grain boundary	cleavage surface
Carbon	0.24	0.22	0.20	0.25
Sulphur	0.04	0.03	0.04	0.03
Oxygen	0.26	0.21	0.26	0.20
Phosphorus	0.20	0.03	0.16	0.04
Molybdenum	0.04	0.02	0.04	0.02
Chromium	0.10	0.03	0.10	0.03

界性状に何らかの影響を与え、粒界破壊強度を改善しているものと推測された。

しかしながら REM を含有した C7 鋼は粒界破面が現れないため、粒界偏析の調査ができない。そこで Table 7 の下段に示した P の高い 2 鋼種 D1, D2 について、オージェ電子分光分析により REM の効果を調査した。

粒界破面のオージェ電子分光分析の結果の一例を D2 鋼について Fig. 7 に示す。スペクトルから P, S, Mo, C, O, Cr 等が検出されたが、これらの元素の粒界偏析状態について REM の影響を見るために Table 14 に D1, D2 鋼の粒界面、へき開面について Fe との相対強度比 I_X/I_{Fe} をまとめてみた。粒界偏析は P, Mo, Cr について認められたがこのうち REM 添加によつて P の偏析が軽減される効果がうかがわれる。

これについて M. P. Seah¹⁰⁾ が REM との燐化物の存在を計算により予測しているが、粒界における P の濃度の低下についてはこのような機構が働いていると考えられる。

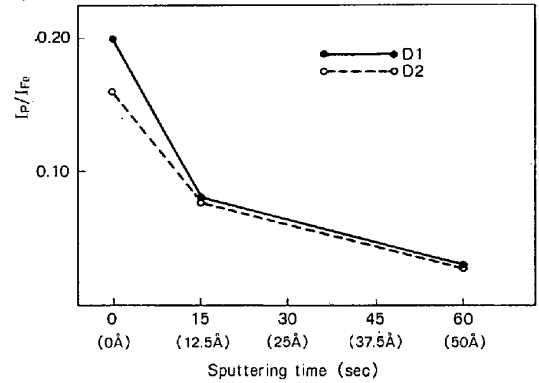


Fig. 8. Normalized Auger peak intensities of P as a function of Ar ion sputtering time for the fracture surfaces of impact specimens after step cooling.

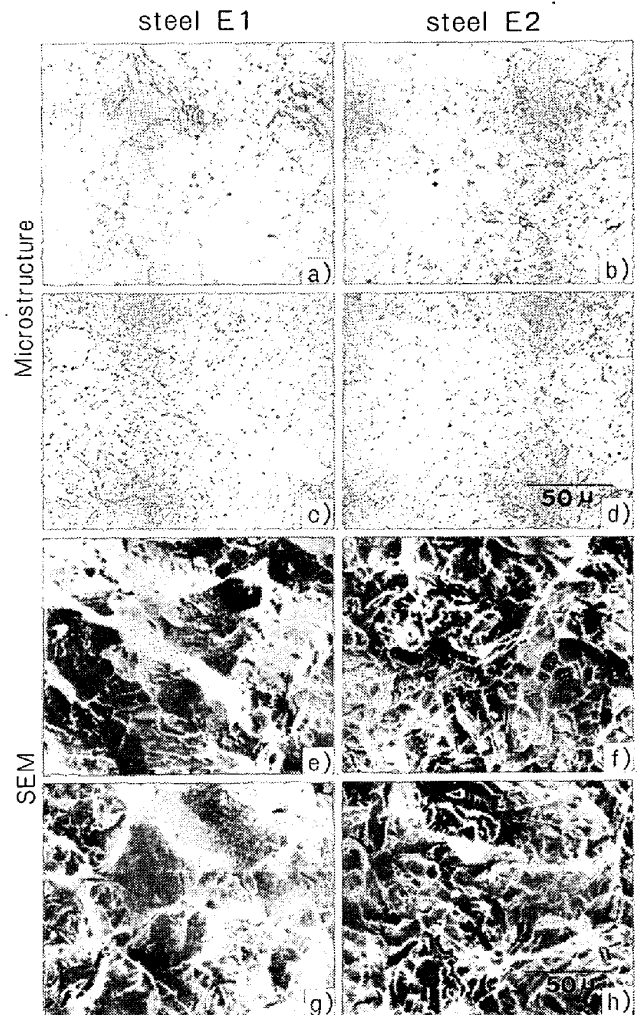


Photo. 3. Microstructures and scanning electron micrographs for steels E1 and E2. (Cooling Rate 15°C/min)
a) b) before plant test, c) d) after plant test e) f) after step cooling. g) h) after plant test

なお粒界から粒内へ向かつてのP濃度の推移を Ar スパッタリングによつて測定した結果を Fig. 8 に示すが、12.5Å 相当の個所で相対比は約 1/2 に下がり両鋼種間に差はなくなる。Mo, Cr については 50Å の位置まではほとんど相対比は変化しないが、へき開面での値はそれぞれ約 1/2, 1/4 であるので非常にゆるい濃度勾配で偏析していると考えられる。しかしいずれにせよ REM の効果を説明できるような Mo, Cr の偏析の差は両鋼種間には認められなかつた。

結局、焼もどしぜい化の観点からは REM と細粒化元素の複合添加が最も有効であるが、高温特性の観点からは細粒化元素の添加は引張強さを下げる悪い影響があり、高温強度を確保するためには B の添加により焼入性を向上させることが必要であると考えられる。すなわち、REM の単独添加ないしは REM+細粒化元素+B の組み合わせ添加が、高温強度を低下させることなく焼もどしぜい性を改善し得る方法と考えられる。特に組み合わせ添加における細粒化元素は B の焼入性効果を効かせる意味から Ti が最もよく、REM+Ti+B の組み合わせがよいと考える。

3.5 5t 電気炉溶製鋼の特性について

前節までの結果から高温強度を従来鋼の水準より低下させることなく焼もどしぜい性を改善する手段として、

Ti, B, REM の添加が有望であることが分かつた。そこでこの確性実験として Ti+B+REM 系鋼を 5t 電気炉で溶製し、各種確性実験を行つた。

供試鋼の組織は Photo. 3 a) b) から明らかなように、比較材 E1 鋼はオーステナイト粒径約 40μ で初析フェライトを含むベイナイト組織である。一方、Ti+B+REM 系の E2 鋼はオーステナイト粒径約 10μ で初析フェライト量は E1 鋼に較べやや少なくなつている。

常温引張ならびに高温引張試験結果、及びぜい化処理前後の靱性、プラントテストの結果を併せて Table 15 に示す。E2 鋼は常温、高温の引張強さにおいて、焼入冷却速度の大きい領域では E1 鋼よりやや強度が低くなつているが E1 鋼が焼入冷却速度が小さくなるに伴い強度が低下するのに対して E2 鋼の強度はほとんど変化を受けないため、極厚材に相当する冷却速度領域では E1 鋼、E2 鋼の強度差はなくなつている。また、0.2% 耐力は冷却速度の大きい領域において両鋼に差がなく、E2 鋼が低冷却速度領域まで強度変化がないのに対して E1 鋼は強度低下が著しく、極厚材に相当する冷却速度 15°C/min では常温で 5 kg/mm² 弱、高温で 3 kg/mm² 強 E2 鋼より低くなる。このように Ti+B+REM 系鋼では従来鋼の強度水準より低下することなく、焼入冷却速度に対して幅広く安定した引張特性が得られることが分かつ

Table 15. Mechanical properties of steels E1 and E2 before and after embrittlement treatments.

Steel	Heat History	Cooling rate (°C/min)	Tensile properties						Impact properties	
			R.T			432°C			vTrs (°C)	vEo (kg-m)
			σ_B	$\sigma_{0.2}$	El	σ_B	$\sigma_{0.2}$	El		
E1	As Rec.	15	57.5	36.1	34	46.4	31.4	19	-10	10.5
		30	58.3	40.3	32	46.8	34.6	19	-15	10.0
		60	59.2	41.3	33	47.3	35.2	20	-18	11.8
	Step cool.	15	—	—	—	—	—	—	+19	5.0
		30	—	—	—	—	—	—	+16	5.2
		60	—	—	—	—	—	—	+21	5.2
	Plant test	15	57.3	38.7	32	44.7	30.8	22	-2	7.5
		60	58.6	41.3	31	45.9	33.8	22	-5	8.1
	E2	As Rec.	15	57.5	40.9	32	46.1	34.8	20	-25
30			57.6	40.9	34	46.1	34.8	20	-30	14.1
60			57.1	40.7	37	45.9	34.4	20	-32	15.1
Step cool.		15	—	—	—	—	—	—	-16	11.6
		30	—	—	—	—	—	—	-13	11.2
		60	—	—	—	—	—	—	-19	13.0
Plant test		15	57.8	40.8	31	45.0	33.6	23	-21	10.8
		60	58.0	40.9	32	45.2	33.8	22	-24	12.5

た。

靱性についてはぜい化処理前はいずれの冷却速度においても E2 鋼が E1 鋼より約 15°C vT_{rs} が低く、優れている。また、ぜい化処理後も E1 鋼の vT_{rs} が +20°C 前後まで上昇するのに対して、E2 鋼の vT_{rs} は -10°C 以下を維持し、約 30°C すぐれている。さらにぜい化度においても E2 鋼は優れ、いずれの冷却速度においても E1 鋼より 20°C 程度 ΔvT_{rs} が小さい値を示し、特に極厚相当の冷却速度 15°C/min の場合にはぜい化度自体が 10°C 以下で極めて優れている。

次にプラントテスト結果（通常の重油直脱装置中）については靱性変化は、はじめの 6 ヶ月間のぜい化の進行が大きく、後半の 6 ヶ月のぜい化は小さくほとんどぜい化が進行しない。プラントテスト結果を Step Cooling 法と較べると両鋼とも靱性低下は小さいが、E1 鋼が 10 ~ 15°C ぜい化して vT_{rs} が 0°C 近傍まで上昇するのに対して E2 鋼のぜい化度は 10°C 以下で vT_{rs} も -20°C 以下を維持し、両鋼の差は明白に出た。このように Ti+B+REM 系鋼は促進試験のみならず、実装置装入試験においても耐ぜい化特性に優れていることが証明された。また、プラントテストによる引張特性の変化は、常温特性にはほとんど変化がなく、高温強度を多少低下させる。しかし、この高温強度の低下は、E1 鋼、E2 鋼ともに同程度であり、特に Ti+B+REM 系鋼としての問題はない。

最後に、プラントテスト前後の組織および step cooling、プラントテスト後のシャルピー破面を Photo. 3 に示す。プラントテスト後の組織は E1 鋼、E2 鋼ともに処理前の組織に較べ、ベイナイト組織がくずれ初析フェライト地の析出物も多くなり、長時間加熱を受けたもの特有の組織を呈している。シャルピー破面は E1 鋼は step cooling 処理後、プラントテスト後とも粒界破面が主体となつているのに対して、E2 鋼は step cooling 処理後に粒界破面が多少観察されるが、プラントテストではへき開破面のみで粒界破面は観察されず、Ti+B+REM 系鋼のぜい化特性のすぐれていることをよく現している。

4. 結 言

重油直脱装置等に使用されている 2¹/₄Cr-1Mo 鋼極

厚鋼板について高温強度および焼もどしぜい化の観点から不純物元素、合金元素、細粒化元素の影響を調べ、最適成分系を確立するための系統的研究を行った。得られた結果の要約は以下のとおりである。

1) 焼もどしぜい化は P, Sb, Sn 等の不純物によつて著しく加速されるが、C 量、焼入冷速、強度レベルの高いほどその影響も強く現れる。しかし各元素の相対的影響度の比はほぼ一定である。

2) 高温強度の点で有効な合金元素は一般に焼もどしぜい化に有害であるが、ぜい化せずに強度を高めうる元素として Ti-B の複合添加が有効である。

3) 焼もどしぜい化におよぼす結晶粒度の影響は細粒ほど感受性が鈍く、したがつて Ti, Nb, Te, Al 等の添加はぜい化の軽減に有効である。

4) 希土類元素は旧オーステナイト粒界の P 濃度を低下させてぜい化を軽減する。

5) 上記の結果からきまつた Ti-B-REM 系の 5 t 溶解材についてプラントテストを行った結果、ベース材にくらべぜい化が少ないことが実証された。

文 献

- 1) R. BRUSCATO: *Welding J.* 49(1970) 4, p. 148 S
- 2) R. A. SWIFT and H. C. ROGERS: *Welding J. Research Supplement*, 52 (1973) 4, p. 145 S
- 3) C. D. CLAUSER, L. G. EMMER, A. W. PENSE, and R. D. STOUT: "Paper for presentation of a session on Refining Piping during the 37 th Midyear Meeting of API", May, 11 (1972)
- 4) R. A. SWIFT and J. A. GULYA: *Welding J. Research Supplement*, 52 (1973) 2, p. 57 S
- 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, 三井田隆: *鉄と鋼*, 59 (1973) 11, p. 259
- 8) 金沢正午, 門 智, 中島 明, 武田鉄治郎, 堀谷貴雄: *鉄と鋼*, 62 (1976) 4, p. 286
- 9) 三村 宏: *鉄と鋼*, 57 (1971) 14, p. 2273
- 10) M. P. SEAH, P. J. SPENSER, and E. D. HONDROS: *Metal Science*, 13 (1979) 5, p. 307