

UDC 621.791.053 : 669.14.018.295 : 620.192.363 : 620.186.8
: 620.192.43 : 669.15'24'26'28-194.2

論 文

高強度低合金鋼溶接熱影響部の 600°C 付近での粒界割れ
感受性におよぼす微量元素の影響藤井 利光*・山本 広一*・上野 正勝*²Effects of Micro-alloying on Susceptibility to Intergranular Fracture
at about 600°C in Heat-affected Zone of High Strength Low Alloy
Steel

Toshimitsu W-FUJII, Koichi YAMAMOTO, and Masakatsu UENO

Synopsis :

Stress-annealing tests (constant load, or constant displacement) on smooth bars which were given a prior treatment to simulate a heat-affected zone in a welded joint were used to characterize the susceptibility to intergranular fracture at about 600°C of various heats of a pressure vessel steel, SA 508-2.

Micro-alloying to cerium or zirconium in the steel proved to have the effect of suppressing the intergranular fracture, whereas phosphorus, arsenic, antimony, or copper did not have any substantial effect on the susceptibility. Remarkable enrichment of sulfur was found on the intergranular facets with an Auger spectrometer, which is quite dissimilar to the grain boundary segregation in temper-embrittle low alloy steels. The extent of the sulfur enrichment proved to reduce with lowering of the quenching temperature in a prior treatment (two step austenitizing), corresponding to the decrease in the susceptibility to the intergranular fracture.

On the basis of these results, a new model is proposed to explain the mechanism that the intergranular fracture is promoted by the enriched sulfur in cavity surfaces.

1. 緒 言

鋼構造物の溶接継手に残留応力が存在することは避けられないが、それは使用上好ましくないので応力除去焼なまし処理 (SR 処理, 溶接後熱処理, 再熱処理) が施されている。ところが高強度の鋼においては、応力が未だ除去されないうちに溶接熱影響部の粗粒化部にしばしば粒界割れ (SR 割れ, 再熱割れ) が生じることが知られている。この割れ発生が高強度鋼の使用を制約することはきわめて不都合であり、割れ防止のために従来から多くの研究¹⁾ がなされている。その主流は主要な合金元素 C, Mn, Cr, Mo, V 等の影響を検討したもの^{2)~4)} であり、鋼の SR 割れ感受性をこれらの元素による整理でかなりうまく説明することに成功している。割れの生成機構としては、高温粒界割れの典型として周知のクリープ破断と類似の機構⁵⁾ が考えられている。

しかしながら、上述の合金元素だけでは鋼の SR 割れ感受性のよく説明できない例も多い。そこで不純物元素の影響に着目した研究^{6)~8)} も近年盛んである。他方、Cr-Mo-V 低合金鋼のクリープ破断についても不純物が影響をおよぼすと報告⁹⁾ されている。ところで低温で生じる粒界破壊では不純物元素の粒界偏析が凍結した状態で粒界き裂が発生するのに対して、高温で低歪み速度の塑性変形を伴う粒界破壊では粒界偏析、粒界空洞 (cavity) の発生、および空洞表面への成分元素の濃縮が同時に進行すると考えられる。しかるに従来の研究報告では、不純物元素の濃縮が生じる温度にのみ着目して、低温粒界破壊と高温粒界破壊との機構の区別をあいまいにした議論が多い。そのせいか、高温粒界破面に不純物元素がどのように濃縮しているかについての報告は著者らの短報⁵⁾¹⁰⁾¹¹⁾ 以外は皆無に等しい。

本報告は ASME SA 508-2 鋼相当組成の鋼におい

昭和 55 年 7 月 28 日受付 (Received July 28, 1980)

* 新日本製鉄(株)基礎研究所 (Fundamental Research Laboratories, Nippon Steel Corp., 1618 Ida Nakahara-ku Kawasaki 211)

*² 新日本製鉄(株)基礎研究所(現: ヒューストン事務所) (Fundamental Research Laboratories, Now Houston Office, Nippon Steel Corp.)

Table 1. Chemical compositions of tested heats. (wt%)

Heat	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Al	N	O	Others
K-1	0.20	0.26	0.75	0.004	0.007	0.80	0.38	0.57	0.034	0.0028	0.0012	—
K-2	0.21	0.26	0.75	0.001	0.005	0.78	0.40	0.60	0.020	—	—	—
K-P	0.20	0.26	0.77	0.029	0.007	0.77	0.40	0.57	0.022	0.0010	0.0009	—
K-As	0.20	0.24	0.72	0.001	0.007	0.73	0.40	0.59	0.028	0.0016	0.0013	0.008 As
K-Sb	0.20	0.25	0.75	0.002	0.007	0.76	0.39	0.60	0.019	0.0023	0.0011	0.010 Sb
K-V	0.21	0.25	0.74	0.002	0.006	0.77	0.41	0.61	0.027	0.0020	0.0012	0.054 V
K-Cu	0.20	0.25	0.76	0.002	0.005	0.75	0.40	0.63	0.020	0.0021	0.0024	0.11 Cu
K-B1	0.21	0.27	0.74	0.003	0.007	0.81	0.39	0.58	0.032	—	—	0.0011 B
K-B2	0.21	0.27	0.74	0.003	0.007	0.81	0.39	0.58	0.032	—	—	0.0018 B
K-Zr	0.22	0.26	0.76	0.003	0.004	0.81	0.42	0.60	0.030	—	—	0.063 Zr
K-3-1	0.20	0.24	0.74	0.001	0.003	0.75	0.45	0.61	0.030	—	—	—
K-3-2	0.21	0.25	0.72	0.002	0.003	0.76	0.45	0.61	0.030	—	—	0.020 Ce
K-3-3	0.21	0.24	0.74	0.002	0.003	0.76	0.45	0.61	0.030	—	—	0.093 Ce
K-S-1	0.20	0.25	0.74	0.001	0.015	0.75	0.46	0.62	0.031	—	—	—
K-S-2	0.20	0.26	0.74	0.001	0.003	0.76	0.44	0.61	0.035	—	—	0.088 Ce
K-B3-1	0.22	0.25	0.75	0.001	0.007	0.76	0.44	0.60	0.029	—	—	0.0015 B
K-B3-2	0.22	0.25	0.75	0.001	0.007	0.76	0.44	0.60	0.029	—	—	{ 0.0015 B -0.052 Ce
K-4	0.25	0.25	0.73	0.031	0.004	0.81	0.44	1.02	0.030	0.0010	0.0010	—

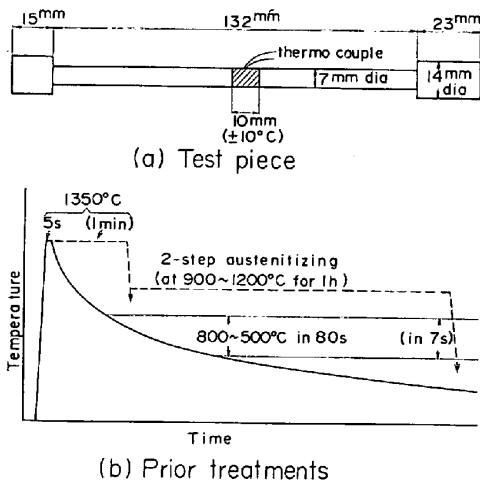


Fig. 1. (a) Test piece for stress-annealing tests (constant load, or constant displacement) in which the central portion of 30 mm in length is induction-heated.

(b) Prior treatments to simulate a heat-affected zone in a welded joint (solid curve), or to vary the amount of sulfur in solid solution (dashed curve).

て、高温粒界破面への微量元素の濃縮を調べ、その濃縮と高温粒界割れとの因果関係を検討した結果に関するものである。その結果に基づいて、低歪み速度の塑性変形を伴う高温粒界割れの機構について論じる。

2. 実験方法

2.1 供試材

Table 1 に示す化学組成の鋼を真空溶製し、10~20 kg

の鋼塊を熱間圧延で板厚 15 mm の鋼板にして供試材とした。Fig. 1(a) に示す試験片を採取し、その中央の長さ約 30 mm の部分を高周波加熱することによって溶接熱サイクル再現処理を施した。均熱帯長さは約 10 mm ($\pm 10^\circ\text{C}$) である。溶接熱影響部の高温粒界割れ感受性におよぼす微量元素の影響を検討するためには、最高加熱が 1350°C 、5 s で $800\sim 500^\circ\text{C}$ の冷却時間が 80 s の再現処理を施した。(Fig. 1(b) の実線) また、粒界破面への不純物元素 S, P の濃縮の解析と、その濃縮が高温粒界割れ感受性におよぼす影響の検討のためには、最高加熱が 1350°C 、1 min で、冷却時間 ($800\sim 500^\circ\text{C}$) が 7 s の急冷処理を施した。(Fig. 1(b) 破線) その目的は硫化物の溶体化状態をできるだけ一定にし、組織を均一にして初期条件を揃えることにある。さらに一部の試験片には 2 段オーステナイト化処理を施した。その目的は最高加熱温度からの冷却途中の温度に 1 h 保持することによって、組織を変えずに S の状態のみを変えることにある。

2.2 定荷重破断試験および定歪拘束破断試験

高周波加熱によって試験片均熱帯を $550\sim 610^\circ\text{C}$ に再加熱して、油圧試験機によって破断試験を行った。定荷重まま、または負荷後に定歪み拘束して、破断に至るまでの時間で供試材の高温割れ感受性を評価した。破断位置はいずれも試験片の均熱帯中央から 3 mm 以内であり、断面収縮をほとんど伴わず、マクロ破面は引張軸方向に垂直な典型的な粒界破壊の様相を呈していた。

一部の試験片については破断に至る前に、試験片の中心部にマイクロ割れを生じた段階で除荷して、延性粒界破面ならびに粒界空洞 (cavity) の観察、およびオージェ分析に供した。

2.3 オージェ分析

上述の除荷試験片から直径 3.6 mm, 長さ 30 mm のオージェ分析試験片を採取し、分析装置内の 1×10^{-10} Torr 以下の真空中で -100°C 以下の温度で分析試験片を破断して、空気に触れていない破面を分析した。空間分解能は約 3 μm である。(ただし Fig. 5 については約 100 μm である。) スペクトルのピーク高さから濃度への換算は次式によつて行つた。(P, S, Fe 以外は無視した。)

$$C^P = \frac{I_P/5.5}{I_{Fe} + I_P/505 + I_S/3.4}$$

$$C^S = \frac{I_S/3.4}{I_{Fe} + I_P/5.5 + I_S/3.4}$$

ここに、 C^P , C^S はそれぞれ P, S の原子分率, I_P , I_S , I_{Fe} はそれぞれ P, S, Fe (703 eV) のピーク高さである。数値 5.5¹²⁾, 3.4¹³⁾ はそれぞれ I_P , I_S の I_{Fe} に対する相対感度である。

3. 実験結果

3.1 高温粒界割れ感受性におよぼす微量元素の影響

3.1.1 P, As, Sb, V, Cu, および B の影響

Fig. 2 に 610°C での定荷重破断時間におよぼす 0.03%P, 0.01%Sb, 0.05%V, 0.11%Cu, および 0.001~0.002%B それぞれの単独添加の影響を示す。これらの元素を添加していない K-1 に比べて、B を添加した鋼 K-B1 および K-B2 は短時間で破断しているが、その他の元素の添加が破断時間を短くする効果は認められない。

これらの元素および 0.008%As の単独添加が 610°C での定歪み拘束破断時間におよぼす影響を Table 2 に

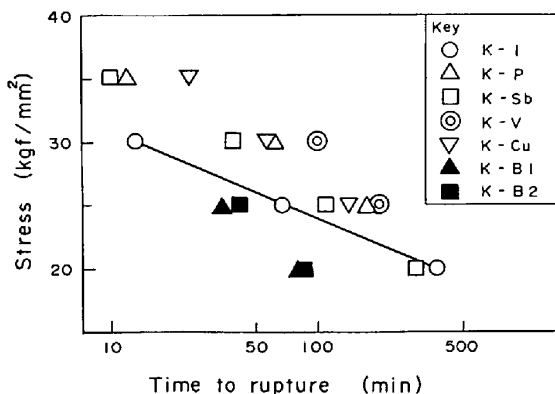


Fig. 2. Effect of micro-alloying elements on the susceptibility to rupture at 610°C. (constant load)

Table 2. Results of a constant displacement test at 610°C.

Steel	Time to reapture (min)		Rupture stress (kgf/mm ²)	
K-2	50,	96	25,	26
K-P	80,	130	23,	20
K-As	120,	190	21,	18
K-Sb	27,	78	29,	23
K-V	270		24	
K-Cu	110		24	
K-B1	4		30	
K-Zr	>400		not ruptured	

initial stress 40 kgf/mm²

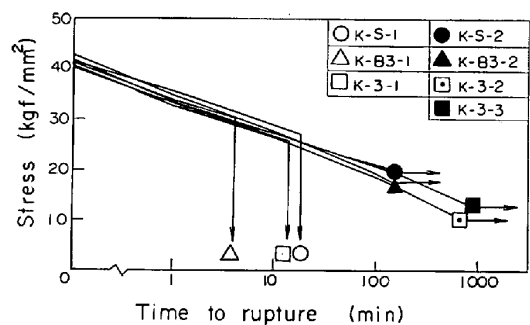


Fig. 3. Effect of cerium on the susceptibility to rupture at 610°C. (constant displacement)

示す。破断時間のばらつきは大きいですが、Fig. 2 と同様の傾向が認められる。応力緩和におよぼす微量元素添加の影響は認められない。なお、供試材の 600°C での 0.2% 耐力は 43 kgf/mm², 引張り強さは 52 kgf/mm² 程度である。

3.1.2 Ce, および Zr の影響

610°C での定歪み拘束破断時間におよぼす 0.02~0.09%Ce の添加の影響を Fig. 3 に示す。Ce を含有しない鋼 (○△□印) に分鑄で Ce を添加された鋼 (●▲▣■印) を対比すると、Ce 添加が破断を抑制する効果が明瞭に認められる。特に、破断を促進する元素 B を 0.0015% 含有していても、Ce 添加による破断抑制効果の方が勝っている。

Table 2 に示すように、0.06%Zr の添加も Ce 添加と同様に破断抑制効果を有する。

3.2 組織および破面

上述の試験片の溶接熱サイクル再現組織はいずれもベイナイトであり、微量元素添加の影響は認められない。

Photo. 1 に示すように、定荷重または定歪み拘束破断試験後もラス (lath) の境界が明瞭であり、転移密度も高い。セメントイトが幾分球状化する傾向は認められるものの、合金炭化物の析出は確認できない。

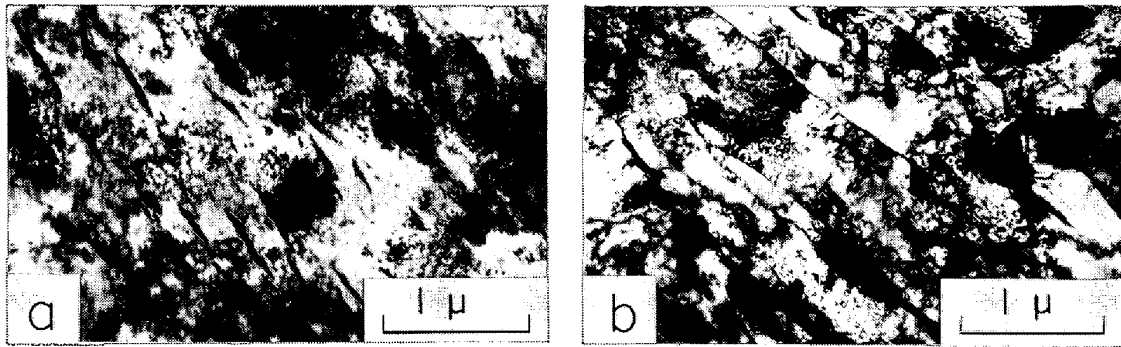


Photo. 1. Transmission electron micrographs: (a) as prior-treated to simulate a heat-affected zone, and (b) annealed with 20 kgf/mm² at 610°C for 380 min to rupture. (Heat K-1)

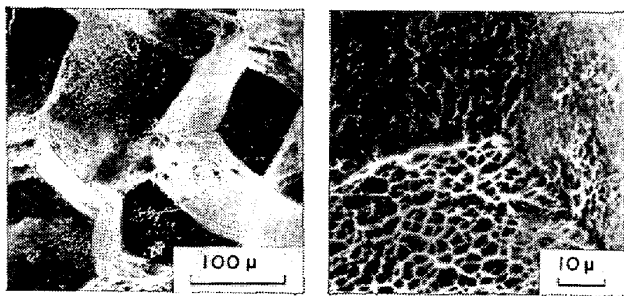


Photo. 2. Scanning electron micrographs for intergranular facets exposed by rupture at 610°C. (Heat K-1)

破断試験片はおおむね粒界破壊しており、粒界破面には Photo. 2 に示すようにディンプル模様 (dimple) が認められる。破断に到る前に除荷した試験片に内在したマイクロ割れの観察結果を Photo. 3 に示す。

除荷後に低温で破断した試験片のへき開破面の中には、Photo. 3(a) に見られるような微細なディンプル模様を伴った粒界破面が散在しているのが認められる。Photo. 3(b) は破断しない試験片の縦断面組織を示したものであり、粒界のセメントタイトに接した微細な空洞の生成が認められる。粒界から粒内へ長く伸びたセメントタイトは直線的であり、粒内と比べて粒界付近に格別な歪み集中は起こっていないことを示している。

なお、後述の急冷熱サイクル再現処理材および 2 段オーステナイト化処理材の組織はマルテンサイトである。

3.3 2 段オーステナイト化処理の効果

上述の Ce や Zr の添加による破断抑制効果は、後に考察するように、最高加熱温度でも溶解し難い強く結合した硫化物の形成によるものと考えられる。そこでこれらの元素を添加しない鋼 K-4 について、MnS の溶解再析出が高温粒界割れ感受性におよぼす影響を検討した。1350°C で 1 min 保持した後、900~1200°C まで急冷し、それぞれの温度に 1 h 保持して、ヘリウムガスを吹

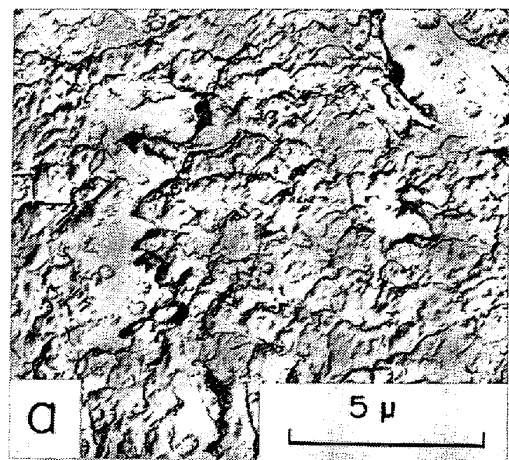


Photo. 3. Electron micrographs of second stage replica: (a) from an intergranular facet exposed by fracture at low temperature (Heat K-P), and (b) from a central longitudinal section (Heat K-Sb). The test pieces were stress-annealed at 610°C and cooled just before rupture.

きつけて急冷した。組織を同一にするために、800~500°C の冷却時間は約 7 s とした。

Fig. 4 に 550°C で 35kgf/mm²、および 600°C で 25 kgf/mm² の定荷重破断時間におよぼす 2 段オーステナイト化処理の効果を示す。2 段オーステナイト化処理の焼入れ温度が低いほど破断時間が長くなることが明瞭である。なお後に考察するように、焼入れ温度が低いほど

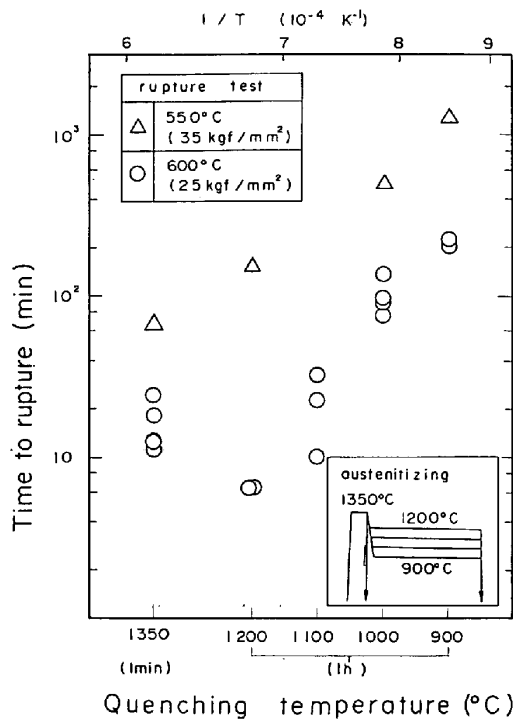


Fig. 4. Effect of two step austenitizing on the susceptibility to rupture at elevated temperatures. (Heat K-4 : constant load)

再析出 MnS 量が多くて固溶 [S] 量は少ないと考えられるが、その他の組織因子は焼入れ温度には依らない。

3.4 オージェ分析結果

3.4.1 粒界破面への S, P の濃縮

610°C で破断に到る前に除荷した試験片に内在するミクロ粒界破面には、Fig. 5 に示すように、S のきわめて著しい濃縮が認められる。Photo. 3(a) と同様に、オージェ分析装置内で低温で破断した鋼 K-P の試験片の破面から、Fig. 5(a) に示すようなスペクトルが得られた。S と P の分析感度は同程度であり、鋼中 S 量 0.007% は鋼中 P 量 0.029% の約 1/4 であるが、S のピーク高さの方が P のピークの高さより大きい。Mn のピーク高さは小さいので S は単独で濃縮していると考えられる。破面から深さ方向へアルゴンイオンで少しずつ削ってオージェ分析した結果を Fig. 5(b) に示す。イオンビームと破面のなす角度が不明なので削られた深さは不確かであるが、深さ数 Å 程度削る間に S のピーク高さは急激に減少している。(S の残存ピーク高さは主としてイオンビームの影の部分の S によるものである。) この結果は S が硫化物としてではなく、固溶状態で濃縮していることを示している。

3.4.2 S, P の濃縮の過程と形態

上述の S 濃縮が前処理ないしは再熱処理のどの時期に

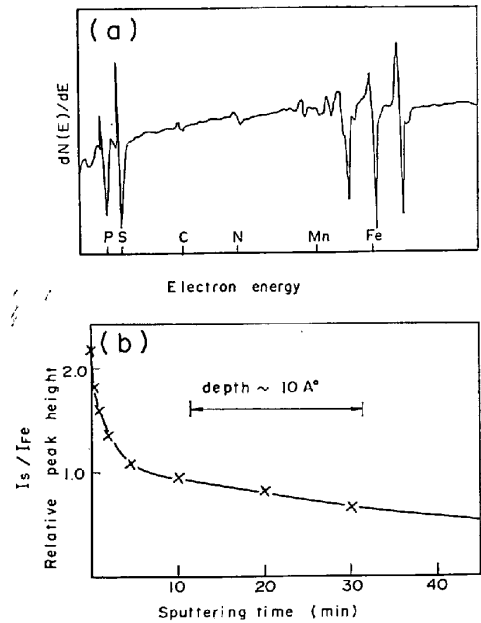


Fig. 5. (a) Auger spectrum from an intergranular facet exposed by fracture in ultra high vacuum. (b) The decrease in its sulfur peak height with sputtering by argon ion. (Heat K-P)

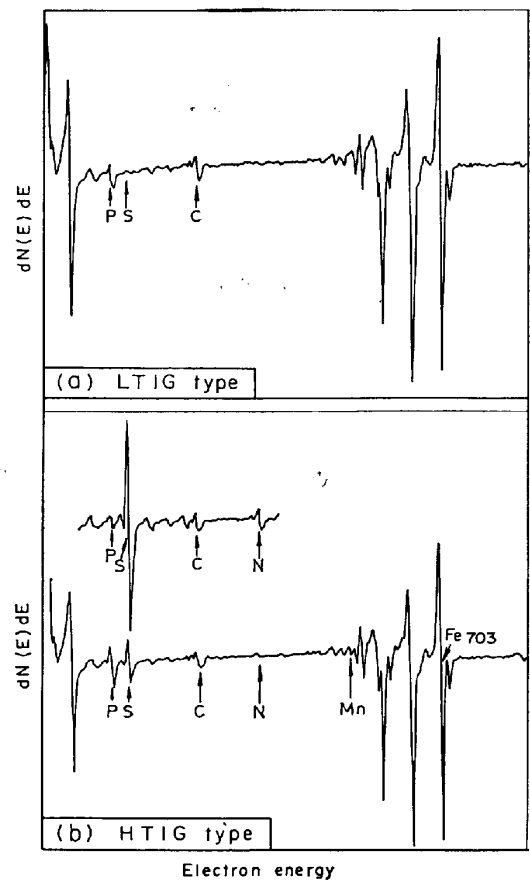


Fig. 6. Auger spectra from intergranular facets. (a) Low temperature intergranular type (LTIG) (b) High temperature intergranular type (HTIG)

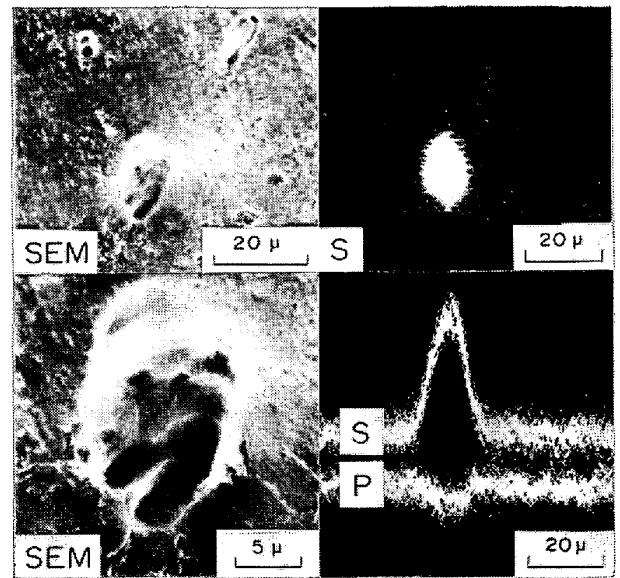
生じるかを明確にするために、鋼 K-4 について検討を行つた。焼入れまま、ないしは無負荷で焼もどしても粒界破壊させ得るように、この鋼にはCおよびMoを増量し、鋼中P量は、鋼中S量の約7倍添加してある。MnSの溶体化のばらつきを極力減少させるよう、1350°Cで1 min 保持してヘリウムガスを吹きつけて急冷した。

焼入れたまま低温で粒界破壊した破面のオージェ・スペクトルには、SおよびPのピークはいずれもわずかに認められる程度である。(高々0.5原子%程度)また、無負荷で600°C、1 h焼もどしても、Fig. 6(a)に示すように、Pのピーク高さは1.3原子%程度になるがSのピーク高さは1原子%未満である。(焼もどし温度が550°Cでも大差はない。)それに対して550~600°Cで20~30 kgf/mm²を負荷し、破断に到る前に除荷して低温で破断させると、粒界破面からFig. 6(b)に示すようなスペクトルが得られる。すなわち、Sのピーク高さが極めて大きく、Pのピーク高さが小さい箇所が粒界破面上に認められる。(0.6原子%P, 17.2原子%S)また、Sピーク高さと同程度に大きい箇所も認められる。(2.3原子%P, 4.1原子%S)ここで便宜的にFig. 6(a)の濃縮をLTIG型(Low temperature intergranular)の濃縮、Fig. 6(b)の濃縮をHTIG型の濃縮(High temperature intergranular)と仮称する。(後に考察するように、LTIG型の濃縮が認められる粒界破面は低温で破断させた際に生じたものであり、HTIG型の濃縮が認められる破面は高温で生じたものであると判定されるからである。)

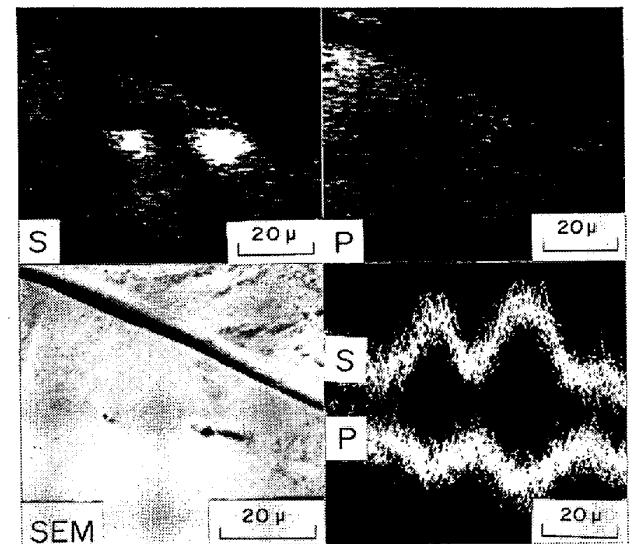
Photo. 4に粒界破面上のSおよびPの濃縮の分布形態を示す。Photo. 4(a)ではほぼ一樣なLTIG型の濃縮が認められる粒界破面の中にHTIG型の濃縮箇所が存在しており、周囲よりPが希薄になつている。その箇所は走査電子顕微鏡像のくぼみ部に対応している。

Photo. 4(b)では、くぼみ部の周囲の粒界破面にもHTIG型の濃縮が認められるが、そこではくぼみ部よりもSの濃縮は少なく、Pの濃縮が多くなつている。線分析の結果はSの濃縮とPの濃縮とが互に逆位相的に分布していることを示している。Pの濃縮とSの濃縮との相関関係をまとめてFig. 7に示す。HTIG型の濃縮ではSとPとの和が5~30%に及んでいるのに対してLTIG型の濃縮では2%未満であり、両者の区別は歴然としている。

なお、HTIG型のスペクトルにはNのピークも認められるが、LTIG型のスペクトルにはNのピークは認められない。



(a)



(b)

Photo. 4. Typical examples of Auger image for sulfur and phosphorus with their line scanning profiles and the corresponding scanning electron micrographs: (a) the enrichment of HTIG type corresponds to a hollow, and (b) the enrichment of HTIG type corresponds to both hollows and the surrounding facet where sulfur and phosphorus are distributed antiphase-wise. (Heat K-4)

3.4.3 S, Pの濃縮におよぼす2段オーステナイト化処理の影響

2段オーステナイト化処理(1000°C焼入れ)を施して、25 kgf/mm²負荷して600°Cで75 min保持した試験片の粒界破面上のS, Pの濃縮の分布形態をPhoto. 5に示す。Photo. 4(b)に比べてSの濃縮の著しい箇所が局在して多数分散しているのが認められ、その周囲ではPの濃縮がいつそう顕著になつている。Fig. 7に◆印で

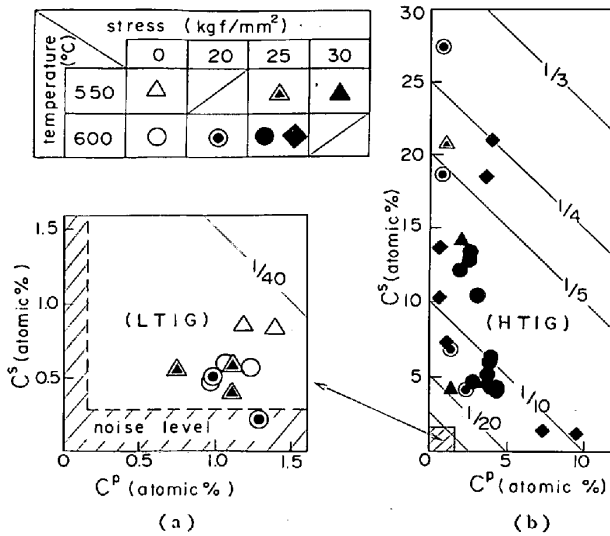


Fig. 7. Concentrations of sulfur and phosphorus calculated from Auger spectra of intergranular facets. The figure (a) is a magnification of the hatched area in the figure (b). Numbers in the figure denote the sum of atomic fractions for phosphorus and sulfur. LTIG and HTIG refer to Fig. 6. (Heat K-4)

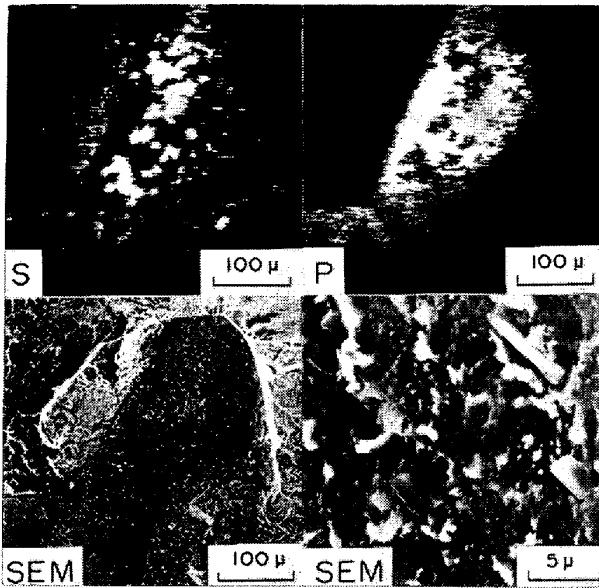


Photo. 5. Auger images for sulfur and phosphorus with the corresponding scanning electron micrographs of intergranular facet in a test piece which was austenitized two-step-wise at 1350°C and 1000°C prior to stress-annealing. (Heat K-4) The higher magnification SEM shows re-precipitated manganous sulfides which are much finer than the extent of the sulfur enrichment.

示されているように、Sが20原子%程度濃縮しているもPが4原子%程度濃縮している箇所もあり、Pの濃縮が7原子%以上に達しているところではSの濃縮は2原子%未満になっている。すなわち、全体としてPhoto. 4 (b) よりSの濃縮は減少し、Pの濃縮が増加し

ている。なお、走査電子顕微鏡像にはオージェ電子分析の分解能より微細な凹凸が認められ、再析出した微細なMnSも認められる。

4. 考 察

500~600°C で生じる鋼の高温粒界割れは C, Mn, Cr, Mo, V などの合金元素だけではなく、不純物にも支配されると考えられている。しかし、高温粒界破面への不純物の濃縮については従来全く知見がないままに粒界偏析と同一視され、高温粒界割れと焼もどし脆化との変形破壊機構の差異は軽視されて来た。本研究の結果、高温粒界破面にSの濃縮が認められ、Ce や Zr の添加または2段オーステナイト化処理によつて高温粒界割れが抑制されることが判明した。これらのことから、溶接熱によつて固溶する[S]を10 ppm以下に低減することが割れ抑制に有効であると結論される。以下にその論拠を述べ、発生期の粒界空洞表面への固溶[S]の濃縮が高温粒界割れを促進するという機構を提案する。

(1) 高温粒界破面への S, P の濃縮

Fig. 6, Fig. 7 に示すように、550~600°C で 20~30 kgf/mm² の応力下で焼もどしたときに粒界破面に認められた濃縮 (HTIG 型) と、無負荷で焼もどしはときの粒界偏析 (LTIG 型) との差異は歴然としている。前者では主としてSが4~27原子%濃縮しているのに対して、後者では主としてPが高々1.4原子%濃縮しているに過ぎない。この差異を粒界偏析におよぼす応力の影響と解釈するのは無理である。(活性化体積を考え難いほど大きな値に見積らなければならない。)

さらに、両者は濃縮の分布形態も異なる。(Photo. 4) LTIG 型の濃縮は粒界破面上ほぼ一様であるのに対して、HTIG 型では粒界空洞 (cavity) と思われるくぼみ部でSの濃縮が極めて著しくて、その周囲の粒界破面上のS, Pの濃縮も一様ではない。

上述のことから、HTIG 型の濃縮は粒界偏析ではなくて、550~600°C で生じた空洞ないしは粒界き裂の表面への濃縮であると判定される。その傍証として、LTIG 型ではNの濃縮が認められないのに対して、HTIG 型ではN濃縮が認められる。(一般に、焼もどし脆化材ではNの粒界偏析は認められていない。一方、高温で生じた内部表面のオージェ・スペクトルにはしばしば顕著なNのピークが認められる。)

(2) 固溶Sの挙動

Fig. 3 の Ce 添加鋼中のSは溶鋼中ですらほとんどすべてが CeS となっており¹⁷⁾、溶接熱影響部の固溶[S]量は 1 ppm よりはるかに低くて無視できる。

Table 2 の Zr 添加鋼においても同様である。これらの強硫化物形成元素を含有しない鋼中の S は溶接熱によつて MnS から固溶 [S] に変ると考えられる。E. T. TURKDOGAN の反応平衡式¹⁵⁾

$$\log ([\text{Mn}][\text{S}] f_{\text{S}}^{\text{Mn}}/a_{\text{MnS}}) = -9020/T + 2.929$$

..... (1)

に従つて MnS の活量 $a_{\text{MnS}}=1$, 相互作用係数 $f_{\text{S}}^{\text{Mn}}=1$ として, 0.75%Mn 鋼の S の固溶限を求めると 1350°C で 31 ppm, 1200°C で 9 ppm, 1000°C では 1 ppm 以下 (外挿値) となる。ただし次報で述べるように, O が共存するときには酸硫化物の活量を用いるべきである。また, 最高加熱温度での保持時間が短ければ, 固溶 [S] 量は固溶限よりはるかに低いであろう。要するに, 「実効固溶限」は溶接熱履歴の微妙な差異に依存し, 溶接継手粗粒化部では溶接熱サイクル再現試験片より固溶 [S] 量がかなり高いと推定される。

Fig. 4 で鋼 K-4 を 1350°C で 1min 保持したときの S の体拡散距離¹⁶⁾ \sqrt{Dt} は約 30 μm と見積もられ, その範囲の固溶 S 量は固溶限 30 ppm 程度になつていてと考えられる。なぜなら, マトリックス-MnS 界面での局所平衡において MnS の固溶による固溶 Mn の増量は無視できるからである。2段オーステナイト化処理を施すと Photo. 5 に示すように MnS が再析出し, 1000°C で 1h 保持したときの S の体拡散距離は 10 μm 程度と見積られるから, 粒界からの距離が少なくとも 1 μm 以内の範囲の固溶 S 量はたかだか 1 ppm 程度になると考えられる。

600°C で 1h 保持したときの S の体拡散距離は 0.6 μm と見積られ, 粒界の厚さの 1000 倍程度である。従つて, その範囲の固溶 S 量が 10 ppm 以上であるときには粒界偏析 S 濃度は 1% 程度に達し得るが, 1 ppm 以下であれば 0.1% 以下と推定される。自己拡散の場合と同様に S の粒界拡散定数が体拡散定数の 10^5 倍程度¹⁸⁾であると仮定すると, S の粒界拡散距離 $\sqrt{D_{\text{Bt}}t}$ は 100 μm 以上と見積られる。この距離は粗粒化部の粒径やマイクロ偏析間隔と同程度であるから, S の粒界偏析は均一化されていると考えられる。粒界に空洞ないしはき裂が生じると, その表面に粒界拡散によつて S が濃縮する。それらの表面の粒界に対する占積率が数%であるとき, 粒界 S 濃度が 1% 程度であれば表面 S 濃度は数十%に達し得る。2段オーステナイト化処理によつて粒界 S 濃度が 0.1% 以下になれば, 表面 S 濃度が数%以上の部分の占積率は数%以下になると考えられる。(Photo. 4, Fig. 7, Photo. 5)

(3) 高温粒界割れの冶金的因子

クリープ破断が粒界での空洞生成によつて起こることは定説になつており, SR 割れはそれより高応力短時間であるがやはり空洞生成が報告されている²⁾。その生因は合金炭化物が粒内に析出して粒界付近に歪み集中が起こるためであるとされているが, その実験的根拠は薄弱で空洞の生成段階に関するものではない。(成長したき裂の先端が試験片の表面近く到達した後のものである。)本研究の結果でも粒界空洞生成が認められたが, 粒界付近に歪み集中の形跡は認められなかつた。(Photo. 3(b)) その空洞生成に際して合金炭化物の粒内析出も認められなかつた。なお, SR 割れ感受性は高温粒界割れ感受性のみならず応力緩和特性にも依存する。金沢ら⁴⁾は合金元素によつて応力緩和特性が異なると報告している。また, 本研究の結果で 0.05%V の添加が高温粒界割れ感受性を高めなかつたのは組織がベイナイトであるためと思われるが, この事実は合金元素の影響を指数の形で画一的には表現できないことを示している。

H. R. TIPLER ら⁹⁾は Cr-Mo-V 鋼のクリープ試験中に生成する空洞の数が鋼の純度に依存すると報告している。本研究で認められた Ce や Zr 添加による高温粒界割れ抑制効果は S が高温粒界割れを助長することを示している。ただし, それは MnS ではなくて固溶 S の影響である。なぜなら, 2段オーステナイト化処理による高温粒界割れ抑制効果は再析出 MnS の増加と高温粒界破面への S の濃縮の減少に対応しているからである。(Fig. 4, Photo. 5) 通常鋼中 S 量は鋼中 Mn 量より 2桁低く, かつ前述の実効固溶限よりは高いので, その範囲で鋼中 S 量が変動しても溶接熱サイクルが同じならば固溶 S 量はほとんど変動しない。従来 S の影響が軽視されて来た²⁴⁾のはそのためと考えられる。

井川ら⁶⁾によれば, 1200°C に急熱急冷した試験片の再熱温度での限界開口変位は P 量の増加とともに低下する。本研究の結果では約 0.03%P の添加は割れ感受性を高めない。(最高加熱温度と歪み速度は異なる。)また, 2段オーステナイト化処理した試験片では P の濃縮が増加しているにもかかわらず, 高温粒界割れ感受性は低下している。低歪み速度の高温粒界割れ感受性の指標として高歪み速度の限界開口変位が妥当か否かの議論はさておいて, 井川らのオージェ・スペクトルでも P のピーク高さが小さく, S のピーク高さの方が大きいことは興味深い。SR 割れが焼もどし脆化と同様の機構によつて起こるとする説⁷⁾もあるが, P の粒界偏析量の差異や塑性変形と破壊の様式の差異 (温度, 歪み速度) についての説明はないように思われる。

本研究で B の添加による高温粒界割れ促進効果が認め

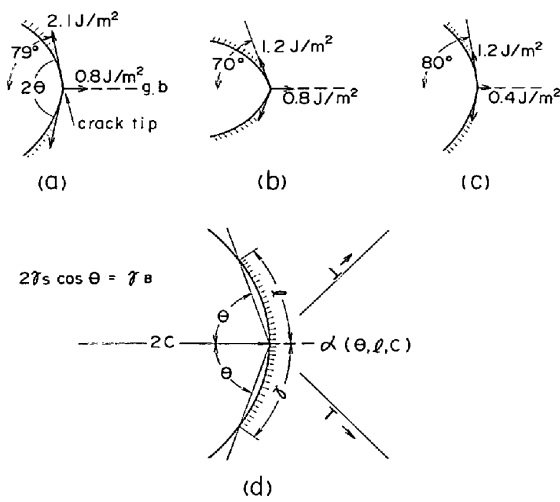


Fig. 8. Schematic drawing to show how the enrichment of sulfur and/or phosphorus affects the cavity tip angle, in extreme cases. (a) No enrichment both on cavity surface and on grain boundary. (b) Full enrichment on cavity surface and no enrichment on grain boundary. (c) Full enrichment both on cavity surface and on grain boundary. (d) A model for an estimation of the stress concentration at the cavity tip.

られたが、組織へのBの影響は認められず、割れ促進の機構を示唆する実験的証拠は得られなかつた。なお、Ce添加鋼ではBを含有していても割れが抑制されることから、Bの影響とSの影響とは相乗的であると考えられる。

(4) Sの濃縮と高温粒界割れの機構

粒界析出物とマトリックスとの界面への不純物偏析が空洞の核生成を促進するという機構が提案されているが²⁰⁾が、本研究の結果にそれを適用することの当否を論じるにはオージェ分析の分解能が不足である。一方、発生期の空洞の表面へのSの濃縮が空洞の成長を促進するという機構²¹⁾も考えられる。

空洞の成長に比べて表面自己拡散が十分速ければ、空洞先端の形は Fig. 8 に示すように表面自由エネルギー γ_s と粒界自由エネルギー γ_B との吊り合いで決まると考えられる。すなわち、 $2\gamma_B \cos \theta = \gamma_s$ 。ここに 2θ は空洞先端角である。鉄2元素合金の融点直下での測定値¹⁴⁾²²⁾を用いて θ を試算すると、不純物の濃縮が皆無ならば Fig. 8(a) のように空洞先端角は鋭い。粒界偏析が少なくて空洞表面へのSの濃縮が著しければ Fig. 8(b) のように先端角は鋭くなる。

拡散クリープの場合には上述の吊り合いの成立条件²³⁾が提案されている。SR 割れのように高応力の場合には塑性緩和による空洞先端の鈍化も考慮する必要があるが、先端付近の平均的角度について上述の吊り合いが近

似的に成立すると考えられる。Fig. 8(d) のように空洞の形を回転楕円体と仮定して応力集中²⁷⁾におよぼす先端角の影響を試算すると、Fig. 8(b) の場合の応力集中係数 α は Fig. 8(a) の場合に対して 1.35 倍となる。さらに、空洞成長に要する物質移動量(マトリックスの塑性変形や自己拡散)も空洞先端の鋭い方が少なく済み、空洞成長が速い。なお、応力集中係数の絶対値 α は θ のみならず、吊り合いが平均的に成立する領域の大きさ l にも依存する。 θ が小さくて初期の応力集中が大きいと、成長が速いため l が小さくなり、空洞形状が扁平になつて応力集中がさらに大きくなるという加速効果もある。

上述のモデルによれば空洞表面へのSの濃縮が高温粒界割れを促進することをうまく説明できる。ところで、Sの実効固溶限が極微量のときにはSの代わりにPの濃縮の影響が現れると考えられる。Pの粒界偏析が1原子%程度の場合には、Sと同様にPの空洞表面への濃縮が高温粒界割れを促進すると考えられる。一方、Pの粒界偏析が極めて著しくて偏析による γ_B の低下が大きい場合は、粒界に生成した空洞表面の γ_s の低下率は γ_B の低下率と同程度であろう¹⁴⁾。き裂先端角は Fig. 8(c) のようになり、Fig. 8(b) に比べて鈍く、Fig. 8(a) と同等になる。すなわちPの粒界偏析が極めて著しい場合は粒界偏析が極微量の場合と同等であり、粒界偏析が中程度の場合より高温粒界割れが起りにくいことになる。低P鋼と高P鋼のいずれが高温粒界割れ感受性が高いかは鋼中P量、熱履歴、試験条件(温度、時間)などに依存するであろう。高温粒界割れにおよぼすPの影響についての報告の不一致⁶⁾⁷⁾²⁵⁾²⁶⁾はそのせいかも知れない。

5. 結 言

Mn-Ni-Cr-Mo 低合金鋼 (ASME SA 508-2 相当組成) の 1350°C の溶接熱サイクル再現処理材について、20~35 kgf/mm² の応力下で 550~610°C の温度での定荷重または定歪み拘束破断試験を行い、高温粒界割れ感受性におよぼす微量元素の影響を検討した。さらに、高温粒界割れの発生過程ならびに高温粒界破面への微量元素の濃縮を調べた。結果を要約すると下記のとおりである。

- (1) 高温粒界破面のオージェ分析の結果、Pの濃縮よりも著しいSの濃縮が認められる。(溶接熱サイクル再現のまま、もしくは無負荷で焼もどした粒界には、このようなSの濃縮は認められず、Pの濃縮もわずかである。)
- (2) Ce、または Zr の添加は高温粒界割れを抑制する。

(3) 2段オーステナイト化処理 (最高加熱 1350°C, 焼入れ 900~1200°C) を施すと, MnS が再析出し, 高温粒界破面上の S の濃縮箇所は局在化して P の濃縮が著しくなる. それに対応して高温粒界割れ感受性が低下する. (焼入れ温度が低いほど割れ感受性が低い.)

(4) ペイナイト組織材の粒界割れに先行して, 粒界セメントタイトに接して空洞 (cavity) の生成が認められる. その際, 粒界付近に歪み集中の形跡は認められない. また, 破断試験片の粒内に合金炭化物の析出は認められない. (0.05%V 添加鋼でも認められない.)

(5) 0.03%P, 0.008%As, 0.01%Sb, 0.05%V, または 0.11%Cu の添加は熱サイクル再現処理材 (ペイナイト組織) の高温粒界割れ感受性を高めない.

0.001~0.002%B の添加は割れ感受性を高めるが, Ce もともに添加すると割れは抑制される.

(6) これらの実験結果を統一的に説明するために, 粒界に発生した空洞 (cavity) の成長機構についてのモデルを提案した. すなわち, 溶接熱によつて固溶した [S] が空洞表面に濃縮し, 空洞先端角を鋭くすることによつて空洞成長を促進すると考えられる. 従つて, 固溶 [S] を減らせば高温粒界割れは抑制される. (Ce や Zr の添加による安定硫化物の形成や, 2段オーステナイト化処理による MnS の再析出.)

文 献

- 1) A. DHOOGHE, R. E. DOLBY, J. SEBILLE, R. STEINMETZ, and A. G. VINCKIER: *International J. Pres. Ves. & Piping*, 6 (1978) 5, p. 329
- 2) 内木虎蔵, 岡林久喜, 条 亮一: *溶接学会誌*, 33 (1964), p. 718
- 3) 伊藤慶典, 中西陸夫: *溶接学会誌*, 40(1971), p. 1261
- 4) 金沢正午, 山戸一成, 武田鉄治郎: *溶接学会誌*, 46(1977), p. 591
- 5) 渡辺利光, 山本広一, 南雲道彦, 上野正勝: *鉄と鋼*, 61(1975), S 730
- 6) 井川 博, 中尾嘉邦, 中村 稔: *溶接学会誌*, 49 (1980), p. 136
- 7) 菊地俊郎, 大西 巖: *溶接学会誌*, 48(1979), p. 961
- 8) C. J. McMAHON, Jr., R. J. DOBBS, and D. H. GENTNER: *Mat. Sci. Eng.*, 37 (1979), p. 179
- 9) H. R. TIPLER and B. E. HOPKINS: *Metal Sci.*, (1976), p. 49
- 10) 渡辺利光, 山本広一: *鉄と鋼*, 62(1976), S 373
- 11) 南雲道彦, 藤井利光: *粒界の偏析と鋼の諸性質 (鉄鋼基礎共同研究会)*, (1979), p. 108
- 12) 鈴木洋夫: *日本金属学会会報*, 14(1975), p. 173
- 13) L. E. DAVIS, N. C. McDONALD, P. W. PALMBERG, G. E. RIACH, and R. E. WEBER: *Handbook of Auger Electron Spectroscopy*, (1976), Physical Electronics Ind., Inc.
- 14) M. P. SEAH, E. D. HONDROS: *Proc. Roy. Soc.*, 335 (1973), p. 191
- 15) E. T. TURKDOGAN, S. IGNATOWICZ, and J. PEARSON: *JISI*, (1955), p. 349
- 16) 平野賢一: *金属データブック (日本金属学会編)* (1974): p. 25, [丸善]
- 17) 江島彬夫, 鈴木健一郎, 原田信男, 三本木貢治: *鉄と鋼*, 61(1975), p. 2784
- 18) D. W. JAMES, G. M. LEAK: *Phil. Mag.*, 12 (1965), p. 491
- 19) たとえば, 渡辺忠男: *日本金属学会報*, 12 (1973), p. 883
- 20) R. RAJ and M. F. ASHBY: *Acta Met.*, 23 (1975), p. 653
- 21) T. J. CHUANG and J. R. RICE: *Acta Met.*, 21 (1973), p. 1625
- 22) E. D. HONDROS: *Proc. Roy. Soc.*, A286 (1965), p. 479
- 23) T. J. CHUANG, K. I. KAGAWA, J. R. RICE and L. B. SILLS: *Acta Met.*, 27 (1979), p. 265
- 24) J. M. BREAR and B. L. KING: referred to by (1) A. DHOOGHE, et al. and (2) C. J. McMAHON, Jr., et al.
- 25) 高松利男, 乙黒靖男, 塩塚和秀, 橋本勝邦: *鉄と鋼*, 65(1979), p. 851
- 26) 安彦兼次, D. P. POPE: *鉄と鋼*, 64(1978), S 311
- 27) 西田正孝: *応力集中*, (1967), p. 530, [森北出版]