

© 1986 ISIJ

低合金鋼のクリープ脆化におよぼす微量元素 と水素雰囲気の影響

論文

橋本 勝邦*・乙黒 靖男*²・斎藤 俊明*
武田鐵治郎*・菊竹 哲夫*³

Effects of Impurity Elements on Creep Embrittlement of Low Alloy Steels

Katsukuni HASHIMOTO, Yasuo OTOGURO, Toshiaki SAITO,
Tetsujiro TAKEDA and Tetsuo KIKUTAKE

Synopsis:

The influences of impurity elements on the creep embrittlement were investigated for synthetic heat affected zone (HAZ) of $1\frac{1}{4}$ Cr- $\frac{1}{2}$ Mo and C- $\frac{1}{2}$ Mo steels.

The creep embrittlement, the decrease in creep rupture elongation was greater with larger CEF (Creep Embrittlement Factor), which was proposed by Gooch and his coworkers for the effect of impurity elements on the propagation rate creep cracking.

$$CEF = P + 2.4As + 3.6Sn + 8.2Sb \text{ (wt\%)}$$

Addition of a small amount of rare earth metals or Ca to $1\frac{1}{4}$ Cr- $\frac{1}{2}$ Mo steel decreased remarkably the creep embrittlement of the synthetic HAZ due to decrease of impurity elements segregation to the grain boundaries.

Commercial $1\frac{1}{4}$ Cr- $\frac{1}{2}$ Mo steel added with 0.004% Ca indicated an excellent resistance to the creep embrittlement in the synthetic HAZ. While it maintained the mechanical properties of the original material. Furthermore, the influence of hydrogen atmosphere on the creep embrittlement was investigated for the synthetic HAZ of C- $\frac{1}{2}$ Mo steel. It was found that hydrogen decreased markedly the notch creep rupture strength, another indicator of the creep embrittlement, unless it was subjected to a post weld heat treatment. The decrease was more remarkable increase in hydrogen pressure.

1. 緒 言

高温で鋼材を長時間加熱するといろいろな性質が劣化することはよく知られている^{1)~6)}。その一つとしてクリープ破断試験における低応力長時間側で破断延性が著しく低下し、切欠きクリープ強度が低下するクリープ脆化という現象がある。

これは C- $\frac{1}{2}$ Mo 鋼では母材でも顕著に認められるが、高温反応装置用材料として広く使用されている Cr-Mo 鋼では溶接熱影響部において顕著なことを著者らはすでに報告している⁷⁾。このことは実装置における溶接部の割れと対応するものと考えられている⁸⁾。

クリープ脆化に大きな影響をおよぼす因子としては鋼中の不純物元素および溶接後熱処理温度などがあり、前者の中では Sb の悪影響が強く、後者については不十分な場合に脆化が強く現れることを前報⁷⁾⁹⁾において報告した。

これに対し、脆化を軽減する方法として不純物元素の粒界偏析軽減の観点から検討すると焼もどし脆化における知見¹⁰⁾から希土類元素 (REM) の効果が期待される。

本報告では (I) C- $\frac{1}{2}$ Mo 鋼および $1\frac{1}{4}$ Cr- $\frac{1}{2}$ Mo 鋼のクリープ脆化におよぼす不純物元素の定量的影響度を調査し、ついで (II) 脆化軽減におよぼす REM および Ca の効果を検討した。さらに小林らの研究¹¹⁾でクリープ脆化は雰囲気によっても影響を受けることが予想されたので、(III) C- $\frac{1}{2}$ Mo 鋼について圧力を変えて水素雰囲気での脆化を検討した。

2. 実験方法

(I) の不純物の影響度については Table 1 に示す組成の実験室溶解鋼を用いた。各鋼種とも大気高周波溶解炉で 10 kgf 溶製し、 $\phi 15$ mm の丸棒に鍛造した。これより平行部 $\phi 10$ mm の試験片を採取し、溶接熱サイク

昭和 59 年 4 月 本会講演大会にて発表 昭和 60 年 12 月 26 日 受付 (Received Dec. 26, 1985)

* 新日本製鉄(株)厚板・条鋼研究センター (Plate, Bar, Shape & Wire Rod Research Lab., Nippon Steel Corp., 5-10-1 Fuchinobe Sagamihara 229)

*² 群馬大学工学部工博 (Faculty of Engineering, Gunma University)

*³ 新日本製鉄(株)名古屋技術研究部 (Nagoya R & D Lab., Nippon Steel Corp.)

Table 1. Chemical composition of steels used in the experiment I (wt%).

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Sb	Sn	As
A1	0.16	0.68	0.53	0.005	0.007	1.22	0.54	<0.002	<0.002	<0.002
A2	0.16	0.69	0.56	0.042	0.007	1.23	0.53	<0.002	<0.002	<0.002
A3	0.15	0.67	0.56	0.006	0.007	1.24	0.55	0.022	<0.002	<0.002
A4	0.15	0.67	0.54	0.007	0.007	1.23	0.54	0.042	<0.002	<0.002
A5	0.15	0.71	0.56	0.007	0.005	1.24	0.56	<0.002	0.033	<0.002
A6	0.15	0.68	0.57	0.006	0.005	1.22	0.55	<0.002	<0.002	0.017
B1	0.15	0.24	0.67	0.007	0.006	-	0.54	<0.002	<0.002	<0.002
B2	0.15	0.24	0.65	0.007	0.006	-	0.54	0.019	<0.002	<0.002
B3	0.15	0.26	0.66	0.008	0.005	-	0.53	0.038	<0.002	<0.002
B4	0.15	0.24	0.65	0.008	0.006	-	0.54	<0.002	0.045	<0.002
B5	0.15	0.25	0.67	0.006	0.005	-	0.53	<0.002	<0.002	0.017
B6	0.15	0.24	0.67	0.007	0.005	-	0.55	<0.002	<0.002	0.042

ル再現装置で脆化が激しくおこるポンド部相当の熱サイクルを与え、その後、溶接後熱処理 (PWHT) を施した。熱処理条件は Table 2 に示すとおりである。

(II) の実験では Table 3 に示す組成の実験室溶解鋼を用いた。熱処理条件は (I) の実験における 1/4Cr-1/2Mo 鋼と同様である。また Ca 添加については実炉溶解材に適用し、その効果を確認した。化学組成および熱処理条件は Table 4 に示すが、この場合脆化を加速する意味で PWHT を施さない試験片も加えた。

クリープ脆化の評価は前報⁹⁾ に示したように平滑および切欠き (応力集中係数 $K=4$) クリープ破断試験片を用い、550°C での試験により強度および延性によつて行つた。またこれら元素の効果についてその原因を調べるため、クリープ破断試験片を用いて粒界の不純物元素の偏析状態をオージェ分光分析により調べた。

(III) の実験においては Table 5 に示す組成の市販の C-1/2Mo 鋼を用いた。熱処理は 910°C×1h の焼ならし後、上述の溶接熱サイクルを与えた。また PWHT は 650°C×2h の場合と施さない場合とを比較した。クリープ破断試験はこの鋼が使用されることが多い温度域の 370°C で切欠き試験片を用いて行つた。また環境は高压水素中とし、水素圧は 10 kgf/cm² を主として、圧力の影響を調べるため 50 及び 100 kgf/cm² を加え、大気中と比較した。また水素侵食の影響の有無を調べるため走査型電子顕微鏡で破面観察を行つた。

3. 実験結果と考察

3.1 脆化におよぼす不純物元素の影響度

前々報⁷⁾ において 1/4Cr-1/2Mo 鋼のクリープ脆化に

およぼす各種微量元素の影響を調査し、焼もどし脆化に対して最も有害な P はクリープ脆化に対してはさほど影響度が強くなく、かえつて Sb の方が有害性が大きいことを報告した。そこで焼もどし脆化に悪影響を示す他の不純物元素である As, Sn の影響も併せて評価するため、Gooch¹²⁾ らが Cr-Mo-V 鋼のクリープき裂伝播速度に及ぼす不純物元素の効果に対して提案した (1) 式による脆化係数の適用を試みた。

$$CEF(\text{Creep Embrittlement Factor}) =$$

$$P + 2.4As + 3.6Sn + 8.2Sb \dots\dots\dots (1)$$

また、鋼種による差異も考慮して 1/4Cr-1/2Mo 鋼と C-1/2Mo 鋼の 2 鋼種について行つた。クリープ脆化の優劣は 550°C, 1000 h でのクリープ破断伸びで評価した。

Fig. 1 に結果を示すが、縦軸は 1/4Cr-1/2Mo 鋼についてはそれぞれの破断伸びをベース鋼である A1 鋼の破断伸び (47%) で除した値で示し、C-1/2Mo 鋼についても同様にベース鋼である B1 鋼の破断伸び (21%) で除した値、標準化値である。横軸はクリープ脆化係数として Gooch らが提案した係数を用いた。

これによつて整理すると若干のばらつきはあるが鋼種が変わつても比較的よい対応を示すことがわかつた。この場合 1/4Cr-1/2Mo 鋼のベース鋼である A1 鋼より C-1/2Mo 鋼のベース鋼である B1 鋼の伸びの絶対値は低く、クリープ脆化感受性が高いことを示しているが、クリープ脆化係数の増大にともなう伸びの低下傾向が類似しているため、それぞれのベース鋼で標準化した破断伸びはほぼ同一の曲線にのつてくる。その意味で各不純物元素の影響度を示す定数の値は大まかには妥当であると考えられる。しかし As, Sn については鋼種によるばらつきが大きく、これらの定数の値に若干不正確な面があり、より正確なクリープ脆化係数を得るためにはさらに多くの実験が必要である。また本実験のような単独添加の場合と複合添加の場合ではその影響も異なることが予想される。

3.2 REM および Ca の脆化軽減効果

クリープ脆化は焼もどし脆化と同様に旧オーステナイト粒界における微量不純物元素の偏析の影響を受けることは前前報⁷⁾ において報告したが、焼もどし脆化が特定の温度域に加熱中あるいはその温度域を除冷する過程で

	Procedure of treatment	Heat treatment conditions
Base metal	N, T, PWHT	N: 920°C X 2h → Controlled Cooling T: { 720°C X 2h → Air Cooling *1 670°C X 70 min → Air Cooling *2
Synthetic HAZ	N, Simulated Heat cycle, PWHT	PWHT: { 720°C X 2h → Furnace Cooling *1 670°C X 70 min → Furnace Cooling *2

*1: Steel A1~A6 *2: Steel B1~B6
Table 2. Heat treatment conditions for steels used in the experiment I.

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

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Sb	REM	Ca
C1	0.15	0.67	0.56	0.007	0.008	1.23	0.55	0.020	-	-
C2	0.15	0.67	0.55	0.007	0.007	1.24	0.56	0.020	0.05	-
C3	0.14	0.71	0.55	0.014	0.006	1.28	0.54	0.016	-	-
C4	0.14	0.70	0.55	0.013	0.005	1.28	0.55	0.015	-	0.001
C5	0.14	0.69	0.54	0.012	0.003	1.28	0.54	0.018	-	0.003

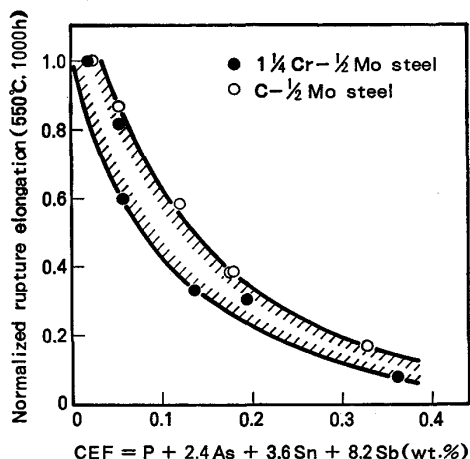


Fig. 1. Relation between creep embrittlement factor and normalized rupture elongation at 550°C, 1 000h. Normalized rupture elongation means the divided value of rupture elongation by standard material's rupture elongation.

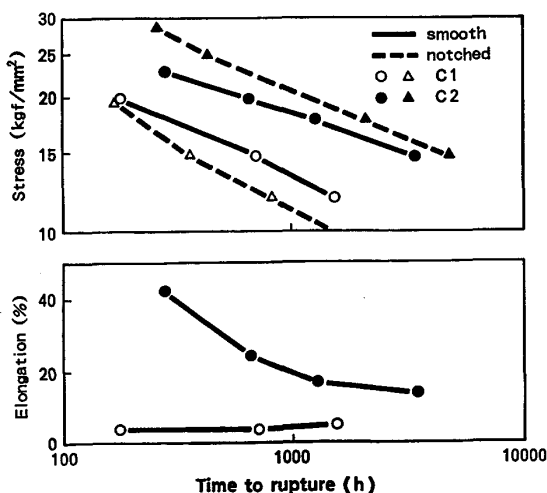


Fig. 2. Creep rupture properties for synthetic HAZ of steels C1 and C2 at 550°C.

旧オーステナイト粒界に不純物元素が偏析することによって生じる粒界強度の低下が低温靱性に影響を及ぼす現象であるのに対して、クリープ脆化は同様の粒界偏析による粒界強度の低下が高温延性ないしは高温強度に影響を及ぼす現象であり、その影響度の違いを前節において述べた。

同じ不純物元素であつても焼もどし脆化に与える影響度とクリープ脆化に与える影響度がかなり異なっている事実は、これらの脆化機構が異なっていることを示唆するものであるが、粒界偏析を軽減する元素が脆化を軽減することは期待できる。そこで著者らが以前に 2 1/4Cr-1Mo 鋼の焼もどし脆化の軽減に対して効果が認められた REM 添加について¹³⁾ クリープ脆化におよぼす影響を検討してみた。試料はその効果を明確に表すために、脆化しやすいように Sb を 0.02% 添加したものをベースとし、REM は 0.05% 添加した。Fig. 2 にベース鋼 (C1) と REM 添加鋼 (C2) の再現 HAZ 試験片による、平滑および切欠きクリープ破断試験の結果を示す。

これから明らかかなように REM を添加した C2 鋼はベースの C1 鋼にくらべて破断延性が著しく高いことがわかる。それに対応して平滑および切欠きクリープ破断強度とも REM 添加した C2 鋼が高い。とくに顕著な相違は C1 鋼が 150 h を経過した時点ですでに切欠き弱化的状態になっているのに対し、C2 鋼は約 5 000 h でもまだ切欠き強化の状態が継続していることである。すなわち、このことは両者の切欠きクリープ強度の差が著しく大きいことを示している。

この原因を調べるためにはほぼ等しい破断時間の (1 000 h 超) 両鋼種の再現 HAZ クリープ破断試験片から分析サンプルを切り出し、粒界断面のオージェ分光分析を行った。その結果を Fig. 3 に示すが、REM を添加しない C1 鋼においては Sb の濃厚な偏析を示す高いピークが見られるのに対し、REM 添加を行った C2 鋼ではほとんど Sb のピークが認められていない。したがって REM 添加は Sb の粒界偏析を抑制してクリープ脆化を軽減することがわかった。REM による不純物の粒界偏析抑制の機構については不純物との化合物を形成するためとの説¹⁴⁾もあるが、著者らが EPMA で調べた結果ではそのような証拠は見出せなかつた。したがって、この

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ca	Heat treatment	
									Base metal	Synthetic HAZ
D1	0.14	0.53	0.59	0.007	0.004	1.41	0.63	-	N: 930°CX60min T: 710°CX30min	Simulated weld thermal Cycle (Peak Temp: 1350°C)
D2	0.14	0.53	0.59	0.007	0.004	1.41	0.63	0.004	PWHT: 690°CX3h	PWHT: 690°CX3h or free

Table 4. Chemical composition and heat treatment conditions for steels produced by Basic Oxygen Process (wt%).

Table 5. Chemical composition of steel used in the experiment III (wt%).

C	Si	Mn	P	S	Mo	Al	N
0.24	0.28	0.84	0.015	0.004	0.55	0.018	0.0072

Table 6. Atom concentration on grain boundaries measured by auger electron emission analysis (at%).

	C	Cr	Mo	P	Sb	Fe
C3	16	1.0	0.6	6.0	10	72
C5	16	2.2	1.1	5.0	0.5	75

Table 7. Mechanical properties of steels D1 and D2.

	Tensile properties (R. T.)				Impact properties	
	T. S. (kgf/mm ²)	Y. S. (kgf/mm ²)	El (%)	R. A. (%)	σE_0 (kgf-m)	σT_{rs} (°C)
D1	58.4	42.1	30	74	18.3	-15
D2	58.3	41.4	32	76	17.6	-20

機構の解明は今後に残された問題である。いずれにしても REM が鋼中に存在していることは分析上明らかであるので、ごく微細な析出物として存在しているか、またはその前段階状態にあつて Sb の粒界への偏析を抑制しているのではないかと考えられる。

次に REM 添加による効果からの類推で Ca の効果を検討してみた。この場合も脆化を加速する目的で Sb を 0.015% 意図的に加えたものをベース材 (C4 鋼) としている。Ca の鉄中への固溶は極めてわずかであるので添加量として 0.001 および 0.003% 加えその効果を調べた。

Fig. 4 に Ca 添加量と 500°C, 1000 h のクリープ破断伸び、平滑および切欠きクリープ破断強度の関係を示す。REM 添加の場合と同様に切欠きクリープ破断強度とクリープ破断伸びの間により対応が見られる。しかし Ca 量の影響については 0.001% と 0.003% ではほとんど差はなく、この結果から少なくとも 0.001% を添加すれば十分効果があることがわかる。

一方 Ca 無添加の C3 鋼と 0.003% 添加の C5 鋼についてクリープ破断特性を比較してみると Fig. 5 に示すように母材についてはクリープ破断強度、破断伸びともに全く同一線上にあるが、HAZ の平滑および切欠きクリープ破断強度はいずれも C5 鋼の方が高く、破断延性の高いことと対応している。とくに HAZ の切欠き強度について Ca 添加の有無による差が顕著であつて、C3 鋼は約 1000 h で切欠き強化から弱化へ遷移するのに対し、C5 鋼は遷移点が 6~7000 h に延長されている

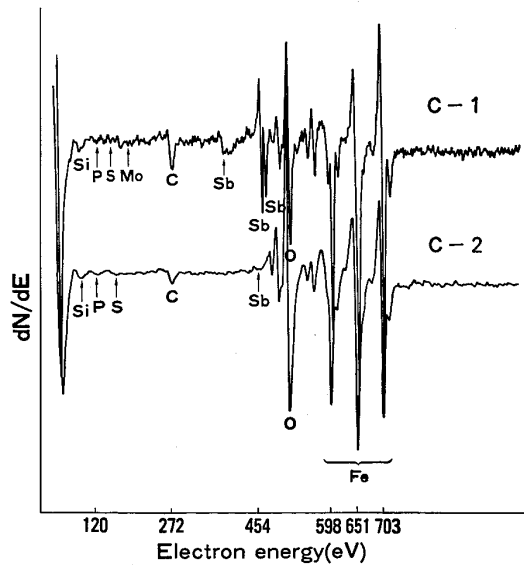
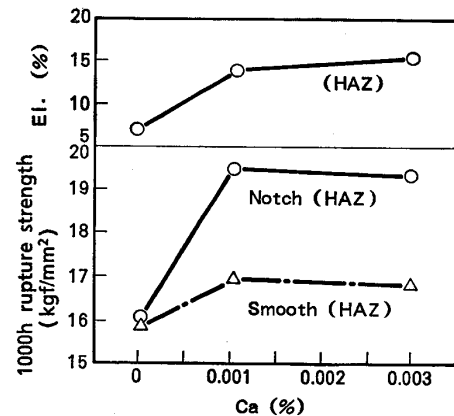


Fig. 3. Auger spectrum of intergranular of fracture surfaces for the creep ruptured specimens of steels C1 and C2.

Fig. 4. Effects of Ca addition on creep rupture properties for synthetic HAZ of 1 $\frac{1}{4}$ Cr- $\frac{1}{2}$ Mo steel at 550°C.

ことがわかる。

これらの試料について粒界における Sb の偏析状態をオージェ分光分析により調べてみた。C3 および C5 鋼について粒界面の原子濃度を測定した結果を Table 6 に示す。C, Cr, Mo および P などについては両鋼種間にほとんど大差ないが、Sb についてのみ Ca 添加することによつて偏析が $\frac{1}{20}$ 程度に少なくなることがわかつた。

このように REM および Ca の添加によつてクリープ脆化が軽減されることが明らかになつてきたが、これを実用鋼材に適用する場合 REM 添加については生成する介在物の比重が大きい場合スラグとして浮上せず、超音波探傷によつて発見される傷として現れる危険が懸念されたので Ca 添加のみを試みた。

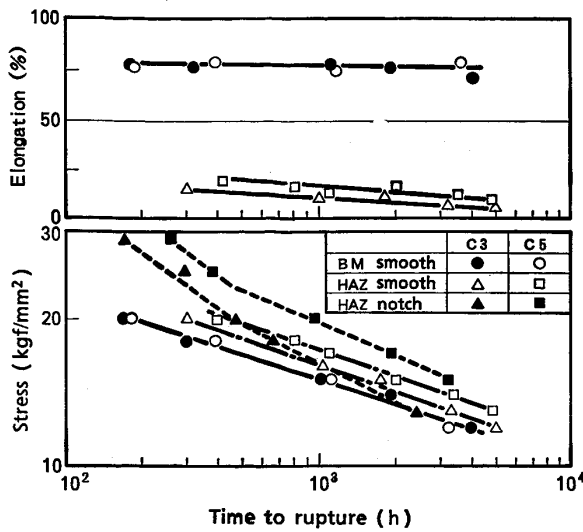
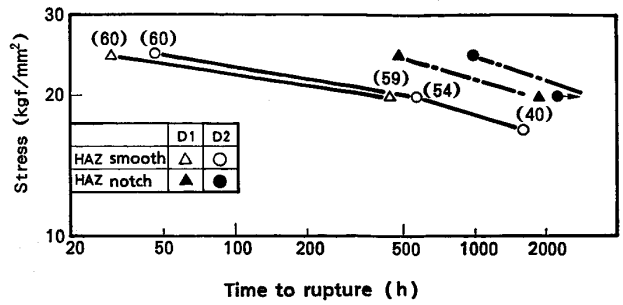


Fig. 5. Creep rupture properties for base metal and synthetic HAZ of steels C3 and C5 at 550°C.

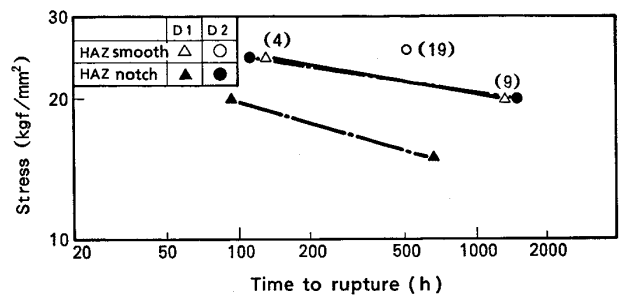
実炉溶製鋼は 160 t 転炉で出鋼し、分注時に注入管から Ca を添加した。鋼塊は分塊圧延、熱間圧延を行い 100 mm の厚板を製造した。まず母材の引張特性ならびに衝撃特性を Table 7 に示すが、Ca 添加の有無による差はほとんど認められず、強度的にも靱性の点からも極めてすぐれた性能を示している。熱処理は Table 4 に示す加速冷却焼ならしおよび焼もどし、母材は 690°C × 3 h の PWHT を施した。再現 HAZ 材はボンド相当（ピーク温度：1350°C）の溶接熱サイクルを与えた後、母材と同じ PWHT を施したものと脆化を加速する意味で PWHT を施さないものを作成した。

このうち再現 HAZ 材について、690°C × 3 h の PWHT を行つた場合と行わない場合のクリープ破断試験結果を Fig. 6 および 7 にそれぞれ示す。実炉溶製鋼は取鍋精錬の NSR (New Secondary Refining) プロセスを用いており、不純物元素が少ないので PWHT を行つた場合は平滑および切欠き試験片ともに強度レベルが十分高く、延性も 40~60% とすぐれている。このため Ca 無添加の D1 鋼および添加した D2 鋼とも 3 × 10³ h 以上でも切欠き強化の状態にあるが、D2 鋼の方が若干強度が高い。

一方、Fig. 7 はクリープ脆化を強調する意味で熱サイクルを与えたままの結果である。このように PWHT を行わないと強度レベルは高くなるが、破断延性はかなり低下しており、Ca 添加鋼でも相当に近い。したがって Ca 添加の有無にかかわらず、いずれも 100 h すでに切欠き弱化的状態に移行しているが、D2 鋼の方が平滑および切欠き破断強度のいずれも高いレベルを保持し、D2 鋼の切欠き破断強度が D1 鋼の平滑破断強度と



Number in parentheses: Elongation
Fig. 6. Creep rupture properties for synthetic HAZ with PWHT (690°C × 3h) of steels D1 and D2 at 550°C.



Number in parentheses: Elongation
Fig. 7. Creep rupture properties for synthetic HAZ without PWHT of steels D1 and D2 at 550°C.

同レベルにある。

このことから実炉溶製鋼においても PWHT を施せば Ca 添加はその他の性質を損なうことなく、クリープ脆化の軽減に有効であることが実証された。

3.3 クリープ脆化におよぼす水素雰囲気の影響

これまで大気中のクリープ破断試験におけるクリープ脆化現象のみを調べてきたが、小林ら¹¹⁾は水素雰囲気における低ひずみ速度引張試験 (SERT) において 2 ¼ Cr-1Mo 鋼が大気中の場合にくらべて大幅に延性の低下することを報告している。このことはクリープ脆化に対しても水素雰囲気が大きく影響をおよぼすことが懸念され、事実、水素雰囲気で使用された C-½Mo 鋼製反応容器の溶接部に、ごく短時間で割れが生じた事例もある。この割れとクリープ脆化とのかかわり合いを検討するため C-½Mo 鋼の再現 HAZ 試験片の水素雰囲気中のクリープ破断試験を行つた。

Fig. 8 は再現 HAZ 試験片の 370°C での大気中および水素雰囲気中のクリープ破断試験結果を示すものであり、水素圧はすべて 10 kgf/cm² の一定条件である。大気中の切欠きクリープ破断寿命は PWHT を施さない場合でも、40 kgf/mm² の高応力で 1000 h 以上を示し、この温度域では母材と同等ないしはそれ以上で、短時間

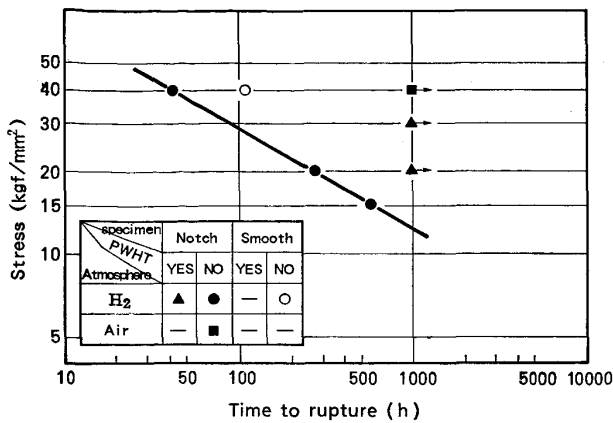


Fig. 8. Creep rupture strength for synthetic HAZ of C- $\frac{1}{2}$ Mo steel in hydrogen (10kgf/cm²) and in air at 370°C.

でのクリーブ脆化は生じないことを示唆している。また、PWHT (650°C×2h) を施した場合の水素雰囲気中の切欠きクリーブ破断試験結果は、応力 20 および 30 kgf/mm² とも 1000 h 経過後なんらの損傷もみられず、PWHT を十分に施せばこの程度の温度と水素圧では余り危険がないといえる。

一方、PWHT が行われなかつた場合を想定して行った水素雰囲気中の試験結果は、クリーブ脆化を象徴する切欠き弱体化が 100 h 以内で既に現れていると共に、応力 20 kgf/mm² での切欠破断寿命は 270 h で、前述の PWHT を施した場合の 1000 h 以上と比較して著しく短い。すなわち、溶接 HAZ のクリーブ破断強度におよぼす水素雰囲気の影響は、PWHT を十分に施した場合にはその影響は小さく、PWHT が不十分である場合や施さない場合には影響が大きくなることがわかる。

ちなみに、圧力容器の設計に使用される ASME コード, Sec. VIII Div. 1 の設計許容応力は 370°C で 12.1 kgf/mm² であり、この応力レベルでの破断時間を Fig. 8 から外挿すると約 1000 h にすぎない。このように PWHT が施されずに水素環境下で使用されると溶接部において早期に破壊が生ずることを示唆している。

ところで C- $\frac{1}{2}$ Mo 鋼について 370°C、水素分圧 10 kgf/cm² は水素侵食の観点から考えると Nelson 線図¹⁵⁾ 上では全く安全域である。しかしながら溶接熱影響部でしかも PWHT を施さない場合についてのデータは少なく、断片的なデータからは危険側に移行することが予測される。現在、日本圧力容器研究会議 (JPVRC)、水素脆化専門委員会において共同研究が行われているところであるが、中間報告¹⁶⁾によればこの条件では材質劣化を生じることはない予想される。ただし、応力下の水素侵食という点からの限界線の検討はまだ行われていない

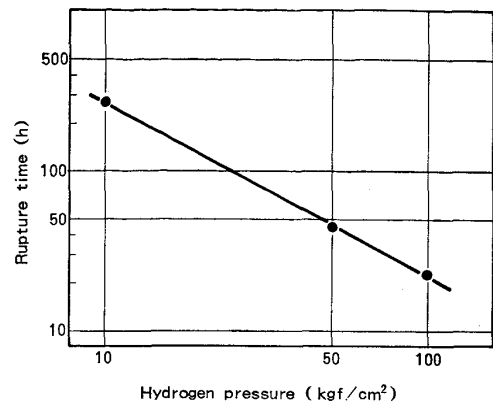


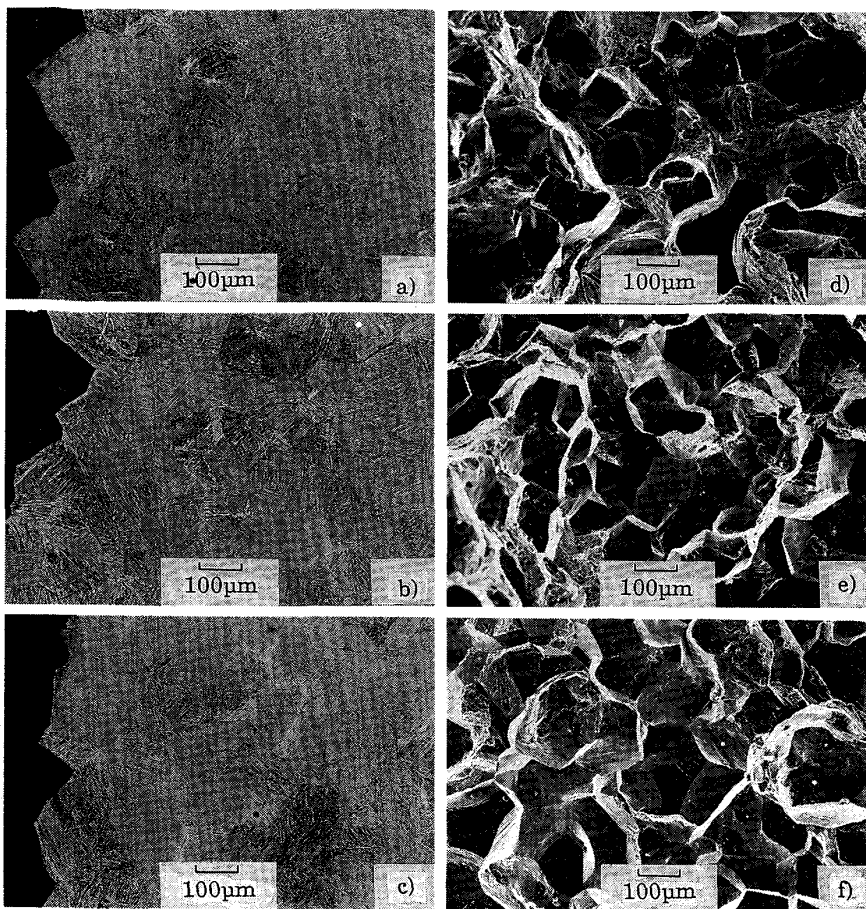
Fig. 9. Effect of hydrogen pressure on creep rupture time of synthetic notched HAZ specimens without PWHT for C- $\frac{1}{2}$ Mo steel at 370°C.

ので今後の検討課題であるが、水素の拡散は自由に行われており、ボイド生成以前の段階として粒界に水素が偏析する時期が存在するものと考えれば、PETCH¹⁷⁾ が示したように水素によつて界面エネルギーが低下して粒界破壊を生じやすくしていると考えられる。

一方水素圧を変えて HAZ 切欠き試験片 (PWHT なし) の応力 20 kgf/mm² でのクリーブ破断試験の結果を Fig. 9 に示す。両対数で破断時間と水素圧の関係をプロットするとほぼ直線関係になり、しかもその傾きは約 1 で、破断時間は水素圧に反比例することを示している。水素侵食の潜伏期間は通常水素圧の 2~3 乗に逆比例するという報告^{18) 19)}から考えてもやはり水素侵食と直接には結びつかない。

次に組織の観点からこれらの実験結果を考えてみる。Photo. 1 に水素圧 10 kgf/cm² で、応力を変えた場合のクリーブ破断試験片の破断部近傍の顕微鏡組織と走査型電子顕微鏡による破面観察の結果を示す。破断時間の短い応力 40 kgf/mm² の場合には粒界破面の他に Dimple パターンもある程度認められるが、応力 15 kgf/mm² で破断時間 680 h になるとほとんど粒界破面となり、光学顕微鏡では粒界に若干の脱炭が見られる。応力 20 kgf/mm² の場合には前述の 2 試料の中間の状態にある。

一方応力 20 kgf/mm² で水素圧を変えた場合の傾向は Photo. 2 に示すように水素圧が高くなるほど粒界き裂の開きの程度が顕著になつている。このことから鋼中に溶解した水素量の増大は粒界の界面エネルギーをいつそう低下させて粒界割れを促進することがわかる。また脱炭については高水素圧ほど短時間で破断するので、水素圧 100 kgf/cm² の場合は全く生じていない。それに対して 10 kgf/cm² の場合は長時間破断ではあるが、圧力が低いためにほんのわずかしき脱炭していない。また中



a), d) Applied stress : 40 kgf/mm²
 b), e) Applied stress : 20 kgf/mm²
 c), f) Applied stress : 15 kgf/mm²

Photo. 1. Optical micrographs of rupture portion, and scanning electron micrographs of fracture surface for synthetic notched HAZ specimens without PWHT tested under hydrogen pressure of 10 kgf/cm² at 370°C.

間の 50 kgf/cm² では旧オーステナイト粒界にそつて脱炭が明瞭に認められる。すなわち脱炭は水素圧と時間に関連しているが、直接強度とは結びついていない。

破断部近傍の脱炭現象は水素侵食の結果ないしは粒界キャビティが表面までつながつた結果のいずれかで生じたものと推定されるが、粒界割れの脱炭が顕著であるうえに大多数の試験片において粒界面にメタンバブルが観察されないことから後者が主因と考えられる。結局、前述の水素圧-破断時間直線の傾きが水素侵食の場合とかけはなれていることとも考え合わせて、粒界割れと水素侵食の関係はうすく、水素による界面エネルギーの低下によるものと考えられる。

4. 結 論

1 ¼Cr-½Mo 鋼および C-½Mo 鋼の溶接熱影響部 (HAZ) のクリープ脆化について、微量不純物元素の悪影響の度合い、REM, Ca による軽減効果、さらに雰囲気として水素の影響を調査した。得られた結果を要約すると以下のようになる。

1) 1 ¼Cr-½Mo 鋼と C-½Mo 鋼の HAZ のクリープ脆化におよぼす微量不純物元素の影響は Googh ら

がクリープき裂伝播速度に及ぼす不純物元素の影響に対して提案した式で表現でき、クリープ脆化係数はほぼ次式で表示できる。

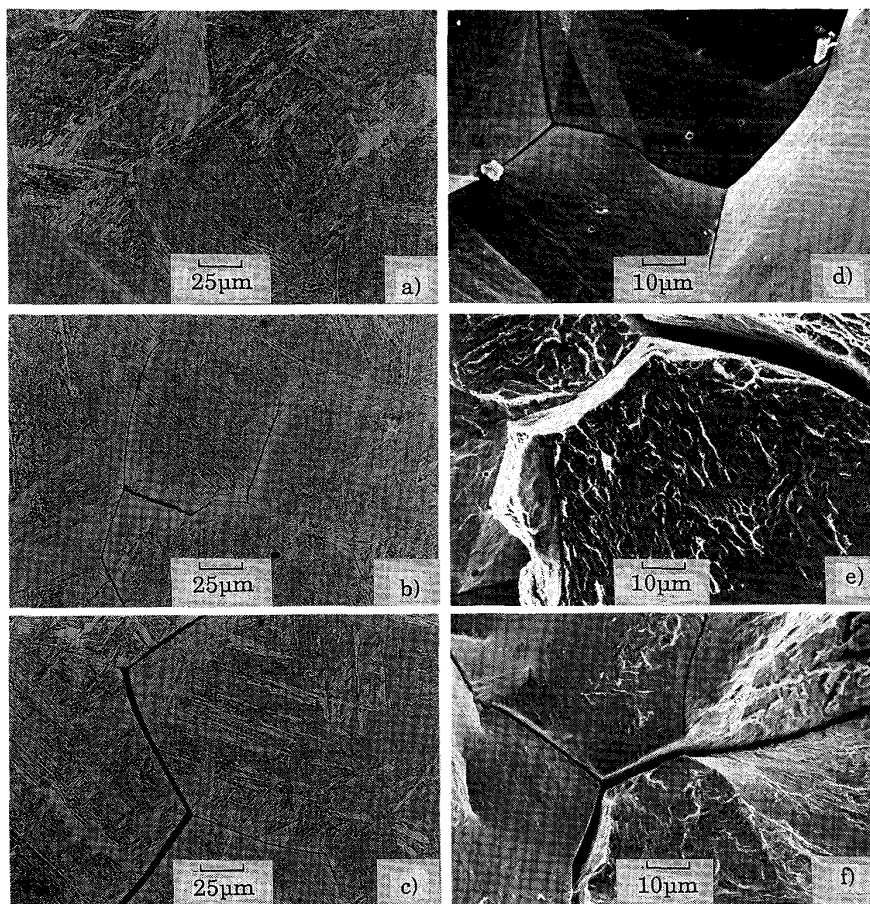
クリープ脆化係数 (CEF) = $P + 2.4As + 3.6Sn + 8.2Sb$ (wt%)

2) 1 ¼Cr-½Mo 鋼 HAZ のクリープ脆化軽減には 0.05% の REM, または 0.001% 以上の Ca 添加が有効である。この原因としては REM, Ca の添加により粒界における微量不純物元素の偏析が著しく軽減されることがオージェ分光分析の結果明らかになった。

3) Ca 添加を 1 ¼Cr-½Mo 鋼の実炉溶製鋼に適用したところ、通常の機械的性質には全く影響を与えることなく、特に PWHT 後の再現 HAZ 試験片のクリープ破断延性および切欠きクリープ破断強度を著しく向上させた。

4) C-½Mo 鋼の再現 HAZ 試験片のクリープ脆化におよぼす水素雰囲気の影響は PWHT を十分に行つた場合は実験範囲内では全く認められなかつたが、PWHT を施さない溶接ままの状態ではクリープ破断強度の低下が著しく、大幅な寿命低下をもたらすことがわかつた。

5) 水素中でのクリープ脆化は水素圧の増加とともに



a), d) P_{H_2} : 10 kgf/cm²
 b), e) P_{H_2} : 50 kgf/cm²
 c), f) P_{H_2} : 100 kgf/cm²

Photo. 2. Optical micrographs of rupture portion, and scanning electron micrographs of fracture surface for synthetic notched HAZ specimens without PWHT tested under various hydrogen pressure at 370°C.

顕著となり、破断時間は圧力の1乗に逆比例する。このことと粒界破面にメタン・バブルが観察されないことから、水素中におけるこの脆化は水素侵食との関連性は低く、水素による粒界の界面エネルギーの低下が主原因と考えられる。

文 献

- 1) R. BRUSCATO: *Welding Journal*, 49 (1970) 4, p. 148S
- 2) R. A. SWIFT and H. C. ROGERS: *Welding Journal*, 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 American Petroleum Institute (1972年5月11日)
- 4) R. A. SWIFT and J. A. GULYA: *Welding Journal*, 52 (1973) 2, p. 57S
- 5) K. MIYANO and T. ADACHI: *Trans. ISIJ*, 11 (1971) 1, p. 54
- 6) S. KANAZAWA, Y. OTOGURO, T. HORIYA, H. NAKAO, N. TANAKA and R. YAMABA: *Proceeding of the 3rd International Conference on Pressure Vessel Technology, Tokyo, Japan (1977年4月19日~22日) Part II*, p. 1003
- 7) 高松利男, 乙黒靖男, 塩塚和秀, 橋本勝邦: *鉄と鋼*, 65 (1979), p. 852
- 8) 渡辺竹春, 藤咲 衛: *溶接学会誌*, 48 (1979) 3, p. 153
- 9) 高松利男, 乙黒靖男, 塩塚和秀, 橋本勝邦: *鉄と鋼*, 67 (1981), p. 774
- 10) 高松利男, 乙黒靖男, 塩塚和秀, 橋本勝邦: *鉄と鋼*, 67 (1981), p. 178
- 11) 小林義雄, 石橋保博, 竹本 惺, 進藤重利: *石油学会装置部会研究討論会論文集 (1983年12月8日~9日)*, p. 25
- 12) D. J. GOOCH, J. R. HAIGH and B. L. KING: *Metal Science*, 11 (1977) 11, p. 545
- 13) 高松利男, 乙黒靖男, 塩塚和秀, 橋本勝邦: *鉄と鋼*, 67 (1981), p. 178
- 14) M. P. SEAH, P. J. SPENCER and E. D. HONDROS: *Metal Science*, 13 (1979) 5, p. 307
- 15) API: *Steels for Hydrogen Service at Elevated Temperature and Pressures in Petroleum Refineries and Petrochemical Plants*, API Publication 941, Third Edition (1983年5月)
- 16) JPVRC Subcommittee on Hydrogen Embrittlement, Task Group IV: *Interim Report presented at the API Fall Meeting Philadelphia, Pennsylvania (1985年10月9日~10日)*
- 17) N. J. PETCH: *Phil. Mag.*, 1 (1956), p. 331
- 18) G. SUNDARARAJAN and P. G. SHEWMON: *Metall. Trans.*, 11A (1980) Mar., p. 509
- 19) L. C. WEINER: *Corrosion*, 17 (1961), p. 109