

© 1992 ISIJ

論 文

2¼Cr-1Mo および 3Cr-1Mo 鋼の長時間恒温 焼もどし脆化量の推定

高野正義*・勝亦正昭*²

Estimation of Long Time Isothermal Temper Embrittlement in 2¼Cr-1Mo and 3Cr-1Mo Steels

Masayoshi KOHNO and Masaaki KATSUMATA

Synopsis :

Isothermal temper embrittling tests at 425, 450 and 475°C, for 54 000, 20 000 and 5 000 h, respectively, were performed using 2¼Cr-1Mo and 3Cr-1Mo steels with various amounts of Si, Mn, Cu, Ni and impurities. Relationship between long time isothermal embrittlement and step cooling embrittlement is discussed. The results are summarized as follows.

1) The equations, which can accurately estimate the shift in 50% fracture appearance transition temperature and the 40 ft-lb transition temperature by isothermal embrittling at $T^{\circ}\text{C}$ for t h ($\Delta FATT_{iT}$, $\Delta 40TT_{iT}$), are derived from those of step cooling embrittling ($\Delta FATT_{SC}$, $\Delta 40TT_{SC}$) and amounts of impurities defined as $P_{eq.} = (10P + 5Sb + 4Sn + As) \times 10^{-1}$.

2) From the equations, the following facts are found. Embrittlement at 425, 450 and 475°C reach 90% saturation by aging for $380 \sim 652 \times 10^3$, $64 \sim 97 \times 10^3$ and $10 \sim 12 \times 10^3$ h, respectively. Saturated isothermal embrittlement at 425, 450 and 475°C are 2.44, 1.98 and 1.51 times the step cooling embrittlement, respectively. Embrittling rate is slower and saturated embrittlement is greater at lower aging temperatures.

3) Isothermal temper embrittlement at 425°C for 20 years ($\Delta 40TT_{i425 \times 20y}$), which is maximum at this temperature in this study, is calculated to be $2.1\Delta 40TT_{SC}$. So, $40TT_P + 2.5\Delta TT_{SC} \leq 10$ or 38°C , where $40TT_P$ is $40TT$ after PWHT, is reasonable evaluation standard to avoid severe temper embrittlement in long time service.

Key words : 2¼Cr-1Mo steel; 3Cr-1Mo steel; isothermal temper embrittlement; step cooling embrittlement; impurity element.

1. 緒 言

2¼Cr-1Mo 鋼および 3Cr-1Mo 鋼厚肉鍛鋼品は高温で優れた機械的性質と耐水素侵食性を有しているため、重油の直接脱流や水素化分解プラントなどの高温高圧反応装置に広く使用されている。しかし、それらの装置の操業温度は 400~450°C と焼もどし脆化温度域にあたるため、長時間使用による靱性低下が問題となり、この種の鋼の焼もどし脆化に関して多くの研究がなされ^{1)~8)}、各種の対策が取られるようになった。

ところで、使用温度で装置の寿命までの恒温脆化処理を行うのは非常に長時間かかるため、これらの研究における脆化量の評価試験には、高温での比較的短時間の恒

温脆化処理あるいはステップクーリング (Step Cooling, SC) 脆化処理がもちいられており、特に、SC 脆化処理は簡便なために広く採用されている。しかしながら、これらの加速試験では焼もどし脆化感受性の鋼種間の相対比較はできても定量的な評価はできず、また、使用温度での脆化量の推定も困難である。

したがって、プラントの余寿命判決の場合のように、ある温度で長時間使用後の脆化量の定量的評価が要求される時には、SC 処理脆化量から恒温脆化量を推定できるようにしておく必要がある。そこで、2¼Cr-1Mo および 3Cr-1Mo 鋼について、425, 450 および 475°C において、それぞれ、54 000, 20 000 および 5 000 h までの恒温脆化試験を実施し、恒温脆化量の SC 脆化量か

平成 2 年 9 月本会講演大会にて発表 平成 3 年 4 月 3 日受付 (Received Apr. 3, 1991)

* (株)神戸製鋼所高砂鍛鋼工場 (Steel Casting & Forging Plant, Takasago, Kobe Steel, Ltd., 2-3-1 Niihama Arai-cho Takasago 676)

*2 (株)神戸製鋼所鉄鋼技術研究所 (Iron & Steel Research Laboratory, Kobe Steel, Ltd.)

らの推定方法を検討した。

2. 供試材および実験方法

供試材は、焼もどし脆化量の範囲を大きくするため、Si, Mn, Cu, Ni および不純物元素量を変化させた実験室溶解の 90 kg 鋼塊より製造した試験材および 7~190 t 鋼塊より製造した大形鍛鋼品から採取した 2¼Cr-1Mo および 3Cr-1Mo 鋼である。その化学成分を Table 1 に示すが、焼もどし脆化量に関する不純物元素の寄与率を考慮したパラメーター $\bar{X}=(10P+5Sb+4Sn+As)\times$

$10^{2.1})$ も同表に表示した。なお、同表のグループ分けは恒温脆化処理温度により分類したものである。

供試材の熱処理条件を Table 2 に示す。グループ 1~3 の供試材にはシミュレート熱処理を施し、その焼入冷却速度は 20, 42 および 58°C/min (それぞれ、水焼入れされた肉厚 190, 230 および 340 mm 材の 1/4 部の冷却速度に相当) とし、焼入れ後、焼もどしおよび溶接後熱処理 (PWHT) を施した。PWHT 後の冷却は炉冷とした。焼もどしおよび PWHT 量は焼もどしパラメーター $[TP]=(T+273)(\log t+20)\times 10^{-3}$, $T: ^\circ\text{C}$, $t: \text{h}$

Table 1. Chemical composition of tested steels (wt%).

Group	Steel	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	Al	Sn	Sb	As	\bar{X}	Ingot
1	A	0.15	0.04	0.52	0.010	0.011	0.03	0.16	2.39	1.04	0.001	0.004	0.0039	0.005	14.1	100 t
	B	0.11	0.22	0.45	0.013	0.012	0.05	0.10	2.35	1.04	0.003	0.005	0.011	0.005	21.0	25 t
	C	0.14	0.31	0.59	0.009	0.009	0.02	0.17	2.45	1.02	0.023	0.004	0.012	0.005	17.1	90 kg
	D	0.12	0.08	0.68	0.009	0.014	0.02	0.18	2.37	1.01	0.004	0.005	0.0080	0.006	15.6	90 kg
	E	0.16	0.01	0.53	0.019	0.013	0.01	0.18	2.01	1.06	0.001	0.002	0.0085	0.005	21.1	90 kg
	F	0.12	0.30	0.57	0.019	0.007	0.02	0.17	2.46	0.98	0.004	0.004	0.012	0.006	27.2	90 kg
	G	0.14	0.57	0.49	0.009	0.012	0.02	0.16	2.43	1.06	0.006	0.007	0.012	0.010	18.8	90 kg
	H	0.15	0.08	0.39	0.009	0.011	0.02	0.03	3.06	0.99	0.032	0.003	0.0012	0.003	11.1	7 t
	I	0.15	0.35	0.51	0.013	0.006	0.03	0.29	3.12	1.03	0.008	0.003	0.0070	0.003	18.0	90 kg
	J	0.09	0.10	0.49	0.009	0.009	0.02	0.04	2.99	0.96	0.004	0.004	0.011	0.005	16.0	90 kg
2	P	0.14	0.22	0.53	0.008	0.007	0.03	0.17	2.35	1.04	0.014	0.003	0.0020	0.002	10.4	180 t
	Q	0.12	0.17	0.55	0.002	0.010	0.01	0.16	2.45	1.03	0.026	0.003	0.0031	0.003	5.0	90 kg
	R	0.13	0.06	0.91	0.007	0.008	0.01	0.16	2.52	1.06	0.009	0.002	0.0012	0.003	8.7	90 kg
3	P1	0.13	0.27	0.49	0.003	0.015	0.01	0.01	2.22	0.97	0.019	0.001	0.0002	0.001	3.6	90 kg
	P2	0.13	0.26	0.48	0.010	0.015	0.01	0.01	2.24	0.98	0.020	0.001	0.0002	0.001	10.6	90 kg
	P3	0.14	0.26	0.49	0.016	0.016	0.01	0.01	2.26	1.00	0.020	0.001	0.0002	0.001	16.6	90 kg
	P4	0.13	0.26	0.48	0.004	0.016	0.01	0.01	2.23	0.99	0.019	0.016	0.0002	0.001	10.6	90 kg
	P5	0.12	0.25	0.47	0.002	0.008	0.01	0.01	2.30	0.96	0.010	0.001	0.0002	0.017	4.2	90 kg
	P6	0.12	0.25	0.46	0.002	0.009	0.01	0.01	2.30	0.97	0.014	0.001	0.0160	0.001	10.5	90 kg
	P7	0.13	0.24	0.46	0.003	0.008	0.11	0.01	2.26	0.97	0.015	0.001	0.0003	0.001	3.7	90 kg
	P8	0.13	0.24	0.47	0.003	0.009	0.20	0.01	2.42	0.99	0.019	0.001	0.0002	0.001	3.6	90 kg
	P9	0.14	0.25	0.49	0.008	0.016	0.01	0.01	2.20	0.99	0.022	0.008	0.0070	0.007	15.4	90 kg
	P10	0.15	0.25	0.48	0.008	0.007	0.08	0.01	2.27	0.98	0.020	0.008	0.0080	0.004	15.6	90 kg
	P11	0.11	0.26	0.50	0.013	0.014	0.20	0.01	2.19	1.00	0.016	0.008	0.0082	0.012	21.5	90 kg
	P12	0.10	0.06	0.48	0.012	0.012	0.20	0.01	2.38	0.98	0.016	0.010	0.0109	0.010	22.5	90 kg
4	a	0.12	0.23	0.44	0.10	0.012	0.06	0.08	2.27	0.98	0.002	0.006	0.0070	0.006	16.5	25 t
	b	0.15	0.05	0.53	0.009	0.012	0.03	0.17	2.41	1.06	0.002	0.004	0.0041	0.005	13.2	100 t
	c	0.14	0.18	0.44	0.006	0.006	0.02	0.06	2.41	1.06	0.002	0.002	0.0017	0.004	8.1	190 t
	d	0.15	0.08	0.39	0.009	0.011	0.02	0.03	3.06	0.99	0.032	0.003	0.0012	0.003	11.1	7 t
	e	0.15	0.09	0.39	0.009	0.006	0.02	0.03	3.05	1.00	0.030	0.003	0.0014	0.004	11.3	7 t

$$\bar{X}=(10P+5Sb+4Sn+As)\times 10^2$$

Table 2. Heat treatment and isothermal embrittling conditions of tested steels.

Group	Steel	Austenitizing temperature (°C)	CR (°C/min)	[TP]	Embrittling conditions temperature (°C)×Maximum time(h)
1	A B C D E F G	940	58	20.7	54 000 35 000 54 000 425×54 000, 475×5 000 35 000 35 000 54 000
	H~J	930	20	20.9	425×54 000, 475×5 000
2	P~R	940	20	20.7	425×20 000
3	P1 P12	940	42	20.7	450×20 000
4	a	930	320 tWQ	20.7	475×5 000
	b	930	296 tWQ	20.7	
	c	940	265 tWQ	20.7	
	d, e	940	400 tOQ	21.4	

$$[TP]=(T+273)(20+\log t)\times 10^{-3} \quad T: ^\circ\text{C} \quad t: \text{h}$$

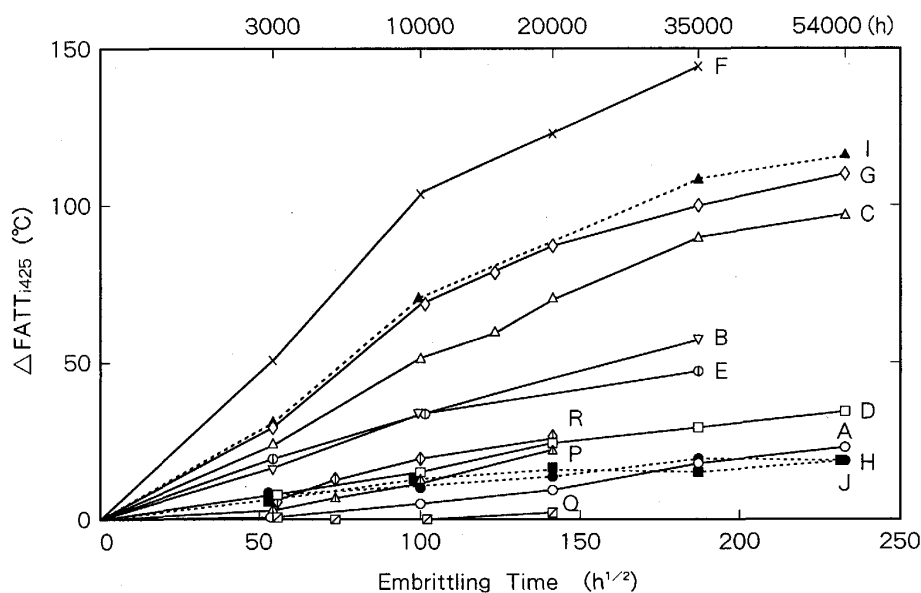


Fig. 1. Variation of $\Delta FATT_{i425}$ with embrittling time at 425°C.

で表示した。また、グループ4の供試材は焼入れ後PWHTを施した大形鍛鋼品の肉厚の1/4部から採取した。

各供試材のPWHT後の引張強さは53.5~61.9 kgf/mm²、50%破面遷移温度($FATT_P$)は-18~-68°C、40 ft-lb 遷移温度(40 TT_P)は-37~-87°Cであった。

焼もどし脆化試験としては、文献6)のFig. 1に示す熱サイクルのSC試験と425、450および475°Cの恒温脆化試験を実施した。恒温処理条件をTable 2に示す。457°Cの場合には、グループ1および4について5000 hまでの恒温処理を行ったが、E、F、H、I、J鋼については5000 hの場合のみ実施した。

各供試材はPWHTまま、SC処理後および恒温処理の各保持時間後2 mm Vノッチシャルピー衝撃試験を行い、それぞれ、 $FATT$ および40 TT を求めた。脆化量はPWHT後の遷移温度からの上昇量 $\Delta FATT$ 、 $\Delta 40TT$ で評価した。ただし、グループ3の供試材については試料が不足したため、恒温脆化処理後の40 TT は求めなかった。

3. 実験方法

各温度(T)における恒温脆化量($\Delta FATT_{iT}$ 、 $\Delta 40TT_{iT}$)と保持時間(t)の関係をFig. 1~3に示す。脆化量は $\Delta FATT_{iT}$ と $\Delta 40TT_{iT}$ ではほぼ同じ値を示したので $\Delta 40TT_{iT}$ の表示は省略した。脆化量は保持時間が短い間は保持時間の1/2乗にほぼ比例して増加するが、その後、脆化速度は遅くなり飽和の傾向を示す。今回の保持時間の範囲では、完全に飽和脆化に達した供試材は認

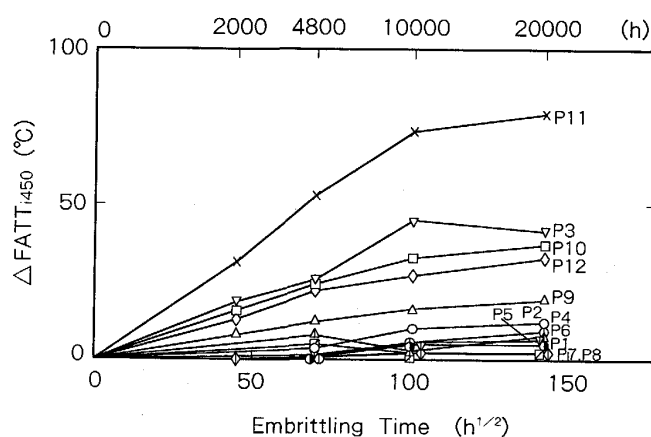


Fig. 2. Variation of $\Delta FATT_{i450}$ with embrittling time at 450°C.

められなかったが、高温側では飽和脆化に近い供試材もあり、 \bar{X} が大きいくほど、また、脆化温度が高いほど飽和までの時間は短かく、脆化速度は早いようである。

恒温脆化量は \bar{X} に大きく影響され、 $\bar{X} \leq 5.0$ の場合には脆化はほとんど認められないが、 $\bar{X} \geq 8.0$ の場合には脆化が認められる。脆化量はSi、Mn、Cu、Ni等の影響も受けるが、恒温脆化におよぼす化学成分の影響については別途検討する予定である。また、同一供試材について、425および475°Cの恒温脆化量を比較すると、低温での飽和脆化量の方が大きいことがわかる。

Fig. 6および7にSC処理による脆化量($\Delta FATT_{SC}$)と $\Delta FATT_{iT}$ の関係を示す。いずれの脆化処理温度においても、保持時間が同じであれば、 $\Delta FATT_{iT}$ は $\Delta FATT_{SC}$ に比例することが明らかである。また、

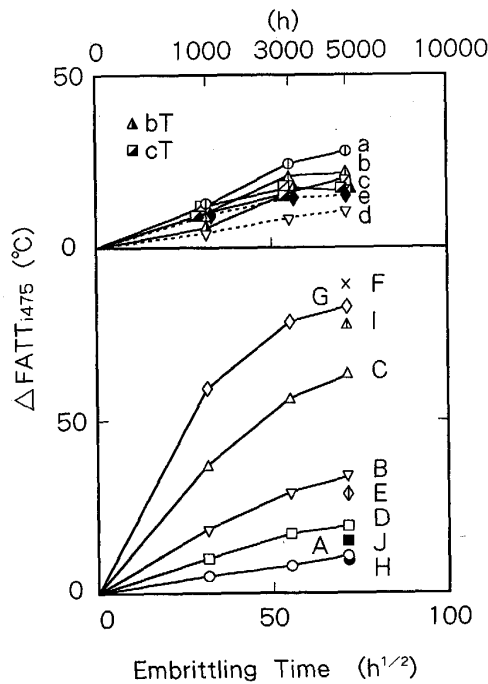


Fig. 3. Variation of $\Delta FATT_{i475}$ with embrittling time at 475°C.

425°C の 35 000 と 54 000 h, 450°C の 10 000 と 20 000 h, 475°C の 3 000 と 5 000 h における脆化量の差は小さく, 脆化は飽和する傾向にあり, 飽和脆化量も $\Delta FATT_{SC}$ に比例するものと推察される. 同一 $\Delta FATT_{SC}$ の供試材で比較すると, 飽和脆量は脆化処理温度が低いほど大きい, 3 000 h 程度の短時間の保持では高温ほど $\Delta FATT_{iT}$ は大きく, 脆化速度は低温ほど遅いことがわかる. なお, 上述の結果は, 2¼Cr-1Mo および 3Cr-1Mo 鋼のいずれについても同様に成立している.

4. 考 察

焼もどし脆化は不純物元素の粒界偏析が原因で起こり, 脆化量は不純物元素の偏析量に比例するといわれている^{7)~10)}. McLEAN は二元合金の平衡粒界偏析の時間依存性を次式のように表している¹¹⁾.

$$\frac{C_{gt} - C_{g0}}{C_{g\infty} - C_{g0}} = 1 - \exp x^2 \operatorname{erfc}(x) \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$x = \frac{2\sqrt{Dt}}{ad} \quad \dots\dots\dots (2)$$

ここで,

- C_{gt} : t 時間後の粒界偏析量
- C_{g0} : $t=0$ 場合の粒界偏析量
- $C_{g\infty}$: $t=\infty$ の場合の粒界偏析量
- D : 偏析元素の母相中での拡散係数
- $\alpha = C_{g\infty}/C_0$

C_0 : 偏析元素の母相中での濃度

d : 粒界の厚さ

$$\operatorname{erfc}(x) = 1 - \operatorname{erf}(x)$$

また, 恒温脆化量は不純物元素の粒界偏析量に比例すると考えると,

$$\frac{C_{gt} - C_{g0}}{C_{g\infty} - C_{g0}} = \frac{\Delta FATT_{iT}}{\Delta FATT_{iT\infty}} \quad \dots\dots\dots (3)$$

ここで,

$\Delta FATT_{iT}$: 温度 T における t 時間後の恒温脆化量

$\Delta FATT_{iT\infty}$: 温度 T における飽和脆化量

なお, 脆化量は $\Delta 40TT$ でも表示できるが, 前述のようにほぼ同じ値となるため, $\Delta FATT$ で代表させた.

さらに, Fig. 4 および 5 の結果より, $\Delta FATT_{iT}$ は $\Delta FATT_{SC}$ に比例するので次式が成立する.

$$\frac{\Delta FATT_{iT}}{\Delta FATT_{SC}} = a(T) \cdot f(t) \quad \dots\dots\dots (4)$$

ここで,

a : 温度によってきまる定数

f : 保持時間によってきまる定数

$t=\infty$ の場合にも (4) 式は成立し, $f(\infty)=1$ と考えれば

$$\frac{\Delta FATT_{iT\infty}}{\Delta FATT_{SC}} = a(T) \quad \dots\dots\dots (5)$$

となる.

したがって, (1), (3) および (5) 式より

$$\Delta FATT_{iT} = a(T) \cdot \Delta FATT_{SC} \times \{1 - \exp x^2 \operatorname{erfc}(x)\} \quad \dots\dots\dots (6)$$

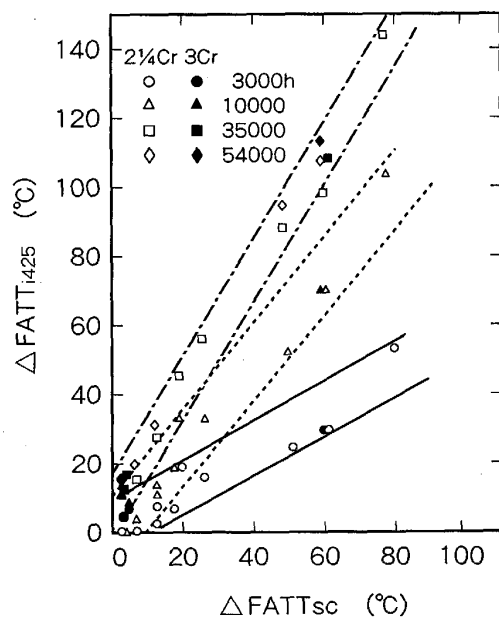


Fig. 4. Relation between $\Delta FATT_{i425}$ and $\Delta FATT_{SC}$.

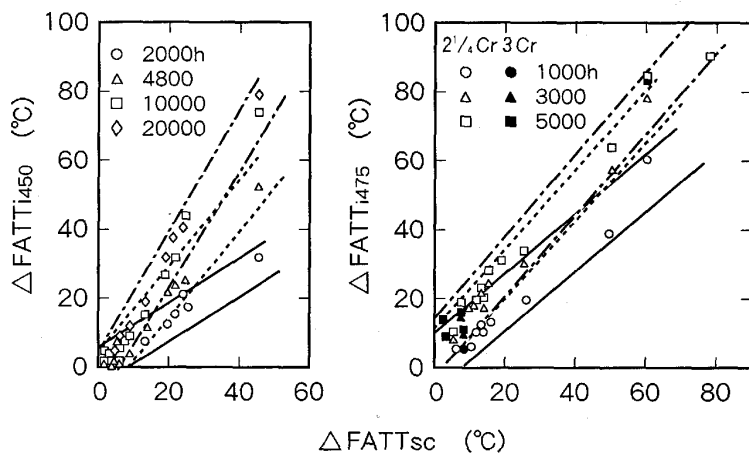


Fig. 5. Relation between $\Delta FATT_{i450}$, $\Delta FATT_{i475}$ and $\Delta FATT_{SC}$.

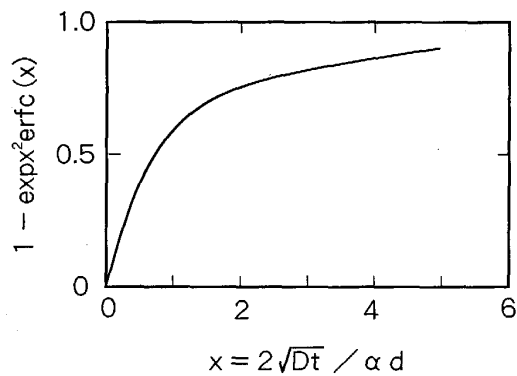


Fig. 6. Relation between $1 - \exp x^2 \text{erfc}(x)$ and x .

が得られる。(4)式と(6)式の比較から、(6)式の $a(T) \cdot \{1 - \exp x^2 \text{erfc}(x)\}$ は(4)式の右辺、すなわち、Fig. 4 および 5 の傾斜を示している。

$1 - \exp x^2 \text{erfc}(x)$ と x の関係は Fig. 6 のように計算できるので、鋼中の不純物元素の D , α が求まれば x が定まり、 $1 - \exp x^2 \text{erfc}(x)$ が計算できる。したがって、さらに、 $a(T)$ の形が定まれば、Fig. 1~3 に示した実験データを重回帰分析することにより(6)式の定数が決定でき、各温度および保持時間における恒温脆化量 $\Delta FATT_{iT}$ が SC 処理脆化量 $\Delta FATT_{SC}$ より推定できることになる。

まず、 D , α を以下のようにして求めた。McLEAN によれば、粒界厚さを 3 原子層と仮定すると、 $C_{g\infty}$ は次式によって表される¹¹⁾。

$$C_{g\infty} = \frac{(1/3)C_0 \exp\{Q/R(T+273)\}}{1 + C_0 \exp\{Q/R(T+273)\}} \dots\dots\dots (7)$$

ここで、

Q : 偏析元素が母相に固溶した時と粒界に偏析した時のエネルギー差

R : ガス定数

したがって

$$\alpha = \frac{(1/3)\exp\{Q/R(T+273)\}}{1 + C_0 \exp\{Q/R(T+273)\}} \dots\dots\dots (8)$$

となる。

焼もどし脆化は不純物元素 P, Sb, Sn および As の粒界への偏析が原因といわれているが、 $2\frac{1}{4}\text{Cr}-1\text{Mo}$ あるいは $3\text{Cr}-1\text{Mo}$ 鋼について、各不純物元素の偏析量と脆化量の関係が定量的に明らかになっていない。しかし、P の効果をもっとも大きいことは明らかであり⁷⁾⁸⁾、BRUSCATO, 高松らは SC 処理脆化量は前述の \bar{X} で整理できることを報告している¹⁵⁾。そこで、厳密には問題があると思われるが、不純物元素を代表する値として等価 P 量 P_{eq} を次のように定義し、 C_0 に P の原子量 $P_{eq} = (10P + 5Sb + 4Sn + As) / 10 \dots\dots\dots (9)$ で計算した P_{eq} の濃度 ($2\frac{1}{4}\text{Cr}-1\text{Mo}$ および $3\text{Cr}-1\text{Mo}$ 鋼の場合、約 $1.79\bar{X} \times 10^{-5}$ となる。), $Q = 10500 \text{ cal/mol}^{12)}$ および $R = 1.98 \text{ cal/k}\cdot\text{mol}$ を(8)式に代入して、 α を計算することができる。

(1), (2) および (3) 式より、 $\Delta FATT_{iT} / \Delta FATT_{i\infty}$, すなわち、 $1 - \exp x^2 \text{erfc}(x)$ と保持時間の関係がわかれば、 D が計算できる。Fig. 1~3 の試験結果より、 \bar{X} が大きいほど脆化速度が早く、飽和脆化量が推定しやすいので、 425°C では F, I 鋼, 450°C では P11, P10 鋼, 475°C では G, C 鋼について、90% 飽和脆化までの $\Delta FATT_{iT}$ と保持時間の関係を推定した。まず、これらの供試材について、 $\Delta FATT_{iT}$ と \sqrt{t} の関係を長時間側に外挿し、飽和脆化量を仮に定め、Fig. 6 の関係から各実験点の $\Delta FATT_{iT} / \Delta FATT_{i\infty}$ を求めた。そしてこれらの点が Fig. 6 の曲線にもっともよく一致するよう試行錯誤を繰り返し、 $\Delta FATT_{iT} / \Delta FATT_{i\infty}$ と \sqrt{t} の関係を求めた。この結果得られた 90% 飽和脆化までの $\Delta FATT_{iT}$ と \sqrt{t} の関係を Fig. 7 に示すが、こ

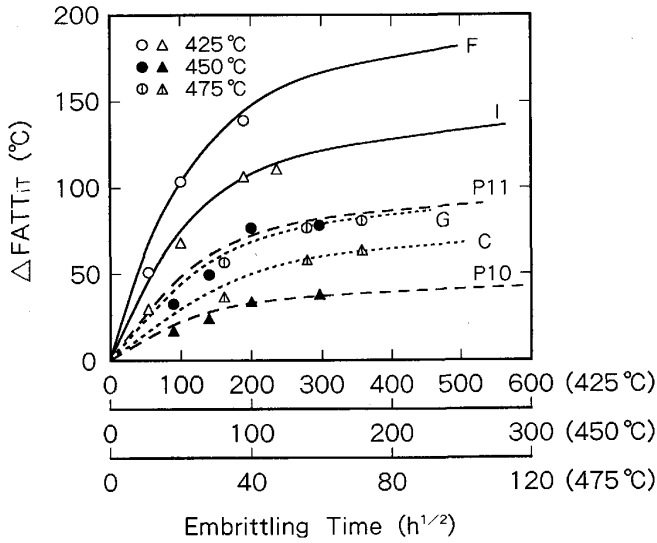


Fig. 7. Estimated relation between $\Delta FATT_{iT}$ and embrittling time until 90% of $\Delta FATT_{iT\infty}$ for F, I, P 10, P 11, C and G steels.

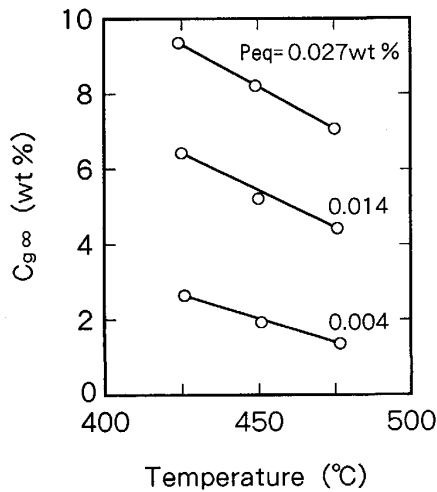


Fig. 8. Relation between $C_{g\infty}$ and temperature.

これらの供試材の実験点は計算値とよく一致していることがわかる。この結果をもとに、 $d=8.5 \times 10^{-8}$ cm として各温度における P_{eq} の見掛け上の D を計算し、最小二乗法により温度との関係を求め、次式が得られた。

$$D = 1750 \exp\{-33200 / (T + 273)\} \dots\dots\dots(10)$$

C_{g0} が $C_{g\infty}$ に比べ小さい場合、 $C_{g\infty}$ は $\Delta FATT_{iT\infty}$ に比例する。化学成分が決まれば $\Delta FATT_{SC}$ が決まるので、(2)式より $a(T)$ は $C_{g\infty}$ に比例することになる。全供試材の P_{eq} の最小、平均最大値である 0.004, 0.014, 0.027 wt% の場合について、(7)式を用いて $C_{g\infty}$ を計算すると Fig. 8 に示すようになる。したがって、この温度範囲では $C_{g\infty}$ すなわち $a(T)$ は温度と直線関係にあることがわかる。したがって、(6)式は次の

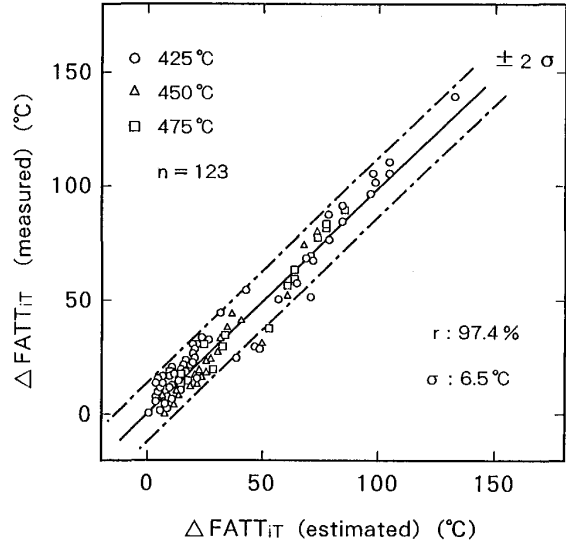


Fig. 9. Relation between measured and estimated $\Delta FATT_{iT}$.

ように表すことができる。

$$\Delta FATT_{iT} = (b + cT)\Delta FATT_{SC} \times \{1 - \exp x^2 \operatorname{erfc}(x)\} \dots\dots\dots(11)$$

ここで、 b, c : 定数

以上の結果、(2)および(6)式の変数が計算できることになったので、恒温脆化試験で得られた $\bar{X} \leq 5$ の試料を除くデータを用いて(11)式について重回帰分析を行い、次式を得た。

$$\Delta FATT_{iT} = (10.5 - 0.0189T)\Delta FATT_{SC} \times \{1 - \exp x^2 \operatorname{erfc}(x)\} \dots\dots\dots(12)$$

$r : 97.4\% \quad \sigma : 6.5^\circ\text{C}$

$$\Delta 40TT_{iT} = (10.3 - 0.0185T)\Delta 40TT_{SC} \times \{1 - \exp x^2 \operatorname{erfc}(x)\} \dots\dots\dots(13)$$

$r : 96.6\% \quad \sigma : 7.8^\circ\text{C}$

$\Delta FATT_{iT}$ の推定値と実測値の関係を Fig. 9 に示すが、重相関係数 (r) は 97.4%、標準偏差 (σ) は 6.5°C と非常によい相関関係が得られている。また、Fig. 10 および 11 に、(12)式から求めた各温度における $\Delta FATT_{iT}$ と保持時間の関係を実測値と対比して示す。各温度とも短時間側で一部実測値が低い値を示す例があるが、長時間側ではよく一致している。Fig. 9 の 2σ の範囲からはずれた値はこの短時間側のデータであり、脆化量は短時間側では(1)式の関係より時間の 1/2 乗に比例するとした方がよく合うためと思われる。また、不純物元素の粒界偏析に対し、Si, Mn, Ni が影響するとの報告があるが⁷⁾⁸⁾、ここでは、不純物元素の D にはこれらの元素は影響しないとして取りあつたが、大きな問題はなかったものと考えられる。

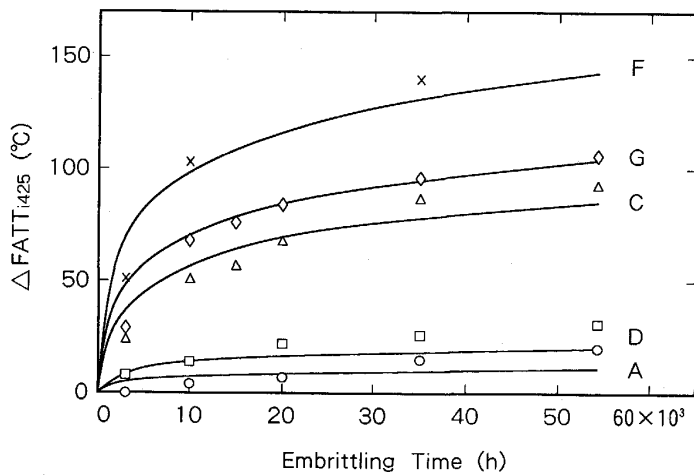


Fig. 10. Comparison of calculated and measured $\Delta FATT_{i425}$.

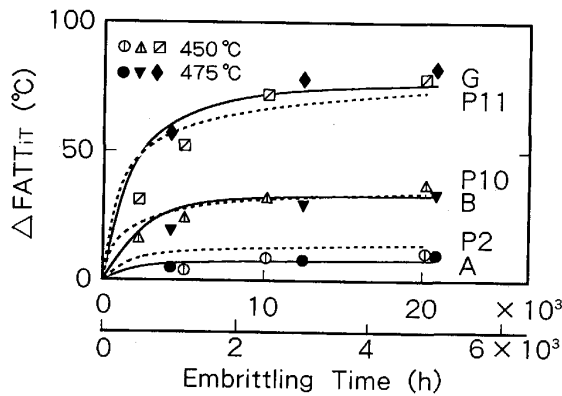


Fig. 11. Comparison of calculated and measured $\Delta FATT_{iT}$ at 450°C and 475°C.

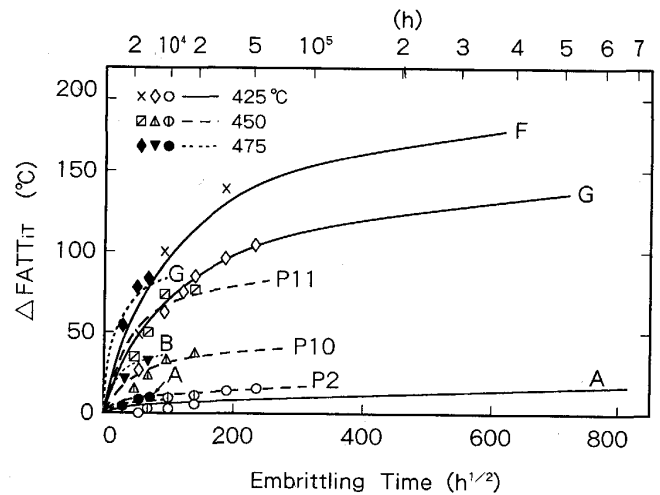


Fig. 12. Relation between $\Delta FATT_{iT}$ and embrittling time until 90% of $\Delta FATT_{iT\infty}$.

各温度での代表的供試材について、(12)式から推定した90%飽和脆化量に達するまでの脆化量と保持時間の関係を Fig. 12 に示す。90%飽和脆化に要する保持時間は、425°Cで $380 \sim 652 \times 10^3$ h、450°Cで $64 \sim 97 \times 10^3$ h、475°Cで $10 \sim 12 \times 10^3$ h となり、低温側で非常に長時間となっている。今回の実験での保持時間は、それぞれの温度で 54, 20, 5×10^3 h が最長であり、また、飽和脆化量との比では、450 および 475°C の場合は 80~85% に達しているが、425°C では 65~72% であり、F, G 鋼では 90% 飽和脆化量と約 30°C の差があるので、精度向上のためにはさらに長時間の恒温脆化試験が必要であろう。また、短時間で飽和脆化に達しやすい不純物元素を多く含有させた試験材による脆化量と保持時間の関係の確認も有効であると思われる。なお、F および G 鋼の 425°C の脆化量は非常に大きい、これは不純物元素および Si 量が高いためである。現在の鍛鋼品の不純物のレベルは A 鋼のそれ以下が通常であり¹³⁾、その場合の脆化量は 90% 飽和脆化に達するまでの期間 (652×10^3 h) 使用しても 14°C とかなり小さいことが明らか

である。

2¼Cr-1Mo 鋼あるいは 3Cr-1Mo 鋼の焼もどし脆化の判定基準として、

$$\left. \begin{aligned} 40TT_P + 1.5 \Delta 40TT_{SC} \leq 10 \text{ または } 38^\circ\text{C} \\ 40TT_P + 2.5 \Delta 40TT_{SC} \leq 10 \text{ または } 38^\circ\text{C} \\ 40TT_P + 3.0 \Delta 40TT_{SC} \leq 10 \text{ または } 38^\circ\text{C} \end{aligned} \right\} \dots\dots(14)$$

のいずれかが用いられる場合がある¹³⁾¹⁴⁾。(14)式の左辺を長時間使用後の靱性値と考えれば、左辺の第2項は使用中の脆化量であり、(14)式の左辺第2項と(13)式は同義である。そこで、(14)式の左辺第2項の係数について評価した。P_{eq.} が 0.004, 0.014, 0.027 wt% の場合のいくつかの条件について、(12)式の $\Delta 40TT_{SC}$ の係数である、 $(10.3 - 0.0185 T) \{1 - \exp x^2 \text{erfc}(x)\}$ を計算し Table 3 に示す。この結果より、425, 450, 475°C で飽和脆化量の 90% に達するまで使用した場合、(14)式の $\Delta 40TT_{SC}$ の係数は各温度で 2.2, 1.8, 1.4 が適当であろう。また、装置の寿命を 20 年間 (175×10^3 h)

Table 3. Coefficient of $\Delta 40TT_{SC}$ in equation (13) at various embrittling time.

T (°C)	P _{eq.} (wt%)	Full saturation	90% saturation		After embrittling for 20 years (175×10 ³ h)
				Time(h)	
425	0.004	2.44	2.20	1 127×10 ³	1.80
	0.014			627	1.93
	0.027			375	2.05
450	0.004	1.98	1.78	132×10 ³	1.80
	0.014			85	1.86
	0.027			53	1.88
475	0.004	1.51	1.36	17×10 ³	1.51
	0.014			12	1.51
	0.027			8	1.51

と仮定すれば、寿命の末期でも 425°C では脆化の途中であるが、450°C ではすでに 90% 飽和脆化に、475°C では飽和脆化に達しており、不純物元素が非常に多い $P_{eq.}=0.027\%$ の場合において、 $\Delta 40TT_{SC}$ の係数は各温度で 2.1, 1.9, 1.5 程度となる。したがって、この係数は使用温度によって異なってくるが、もっとも脆化の大きい 425°C の場合を考えても 2.5 で十分安全側であり、適切であろう。

5. 結 言

各種化学成分を有する 2¼Cr-1Mo および 3Cr-1Mo 鋼について、425°C で 54 000 h, 450°C で 20 000 h, 475°C で 5 000 h までの恒温脆化および SC 脆化試験を行い、恒温焼もどし脆化量を SC 脆化量から推定する方法を検討した結果、次の結論を得た。

1) 恒温脆化処理において保持温度が低いほど脆化速度は遅いが、飽和脆化量は大きいことが確認された。また、不純物元素が多いほど脆化速度は早く、各温度での恒温脆化量は SC 脆化量に比例することが認められた。

2) 425~475°C の各温度、保持時間における恒温焼もどし脆化量 $\Delta FATT_{iT}$, $\Delta 40TT_{iT}$ は SC 脆化量

$\Delta FATT_{SC}$, $\Delta 40TT_{SC}$ および不純物元素量を表す等価 P 量 $P_{eq.}$ より(12), (13)式をもちいて精度よく推定できる。

3) (12), (13)式によると、飽和脆化量の 90% に達するまでに要する時間は、425°C で 380~652×10³ h, 450°C で 64~97×10³ h, 475°C で 10~12×10³ h と低温側で非常に長時間であり、飽和脆化量はそれぞれの温度で SC 脆化量の 2.44, 1.98, 1.51 倍と低温ほど大きくなる。

4) 装置の寿命を 20 年間と仮定すると、もっとも脆化の厳しい 425°C の場合でも 20 年間使用による脆化量は $2.1 \Delta 40TT_{SC}$ であり、SC 試験による判定基準は $40TT_P + 2.5 \Delta 40TT \leq 10$ または 38°C が適切であろう。

文 献

- 1) R. BRUSCATO: Weld. J., **49** (1970), p. 148S
- 2) R. A. SWIFT and J. A. GULYA: Weld. J., **52** (1973), p. 57S
- 3) 宮野樺太男, 足立孝夫: 鉄と鋼, **56** (1970), p. 153
- 4) T. WADA: Climax Molybdenum Company Progress Report No. 32-47-03 (1975)
- 5) 高松利男, 乙黒靖男, 塩塚和秀, 橋本勝邦: 鉄と鋼, **67** (1981), p. 178
- 6) M. KOHNO, M. MAKIOKA, S. KINOSHITA and A. SUZUKI: ASTM STP 755 (1982), p. 208
- 7) J. C. MURZA and C. J. McMAHON, Jr.: J. Eng. Mater. Tech., **102** (1980), p. 369
- 8) C. J. McMAHON, Jr., J. C. MURZA and D. H. GENTER: J. Eng. Mater. Tech., **104** (1982), p. 241
- 9) A. K. CIONELLI, H. C. FENG, A. H. UCISIK and C. J. McMAHON, Jr.: Metall. Trans. A, **8** (1977), p. 1059
- 10) A. JOSHI and D. F. STEIN: ASTM STP 449 (1971), p. 70
- 11) D. McLEAN: Grain Boundary in Metals (1957), p. 116 [Oxford Univ. Press]
- 12) M. P. SEAH: Acta Metall., **25** (1977), p. 345
- 13) 高野正義, 柴田 勉, 牧岡 稔, 中尾勝英: 神戸製鋼技報 R&D, **33** (1983)4, p. 12
- 14) R. J. OLSEN: SOCAL Technical Report T-205.01 (1973)