

UDC 620.192.49:621.785.72
669.15'24'28:621.772
620.172/178

圧力容器用 Cr-Mo 鋼の焼もどし脆化特性

Temper Embrittlement of Cr-Mo Pressure Vessel Steels

佐藤新吾*

Shingo Sato

榎並禎一*

Teiichi Enami

松居進*

Susumu Matsui

朝生一夫**

Kazuo Asoh

楠原祐司***

Yuji Kusuhara

Synopsis:

An investigation has been made of the influence of silicon, manganese, phosphorus and austenitizing temperature on the temper embrittlement of 2¼Cr-1Mo steel which is well known for its higher susceptibility to the embrittlement among Cr-Mo pressure vessel steels. According to this investigation the following tendency is observed.

- (1) Decrease in silicon, manganese or phosphorus content lowers the susceptibility. However, lowering of silicon or manganese content decreases the strength.
- (2) Though increase in austenitizing temperature promotes the susceptibility, this procedure increases the strength.

It is concluded that Cr-Mo steels with high strength and low susceptibility to temper embrittlement can be obtained by lowering phosphorus content sufficiently or quenching from higher austenitizing temperature under the condition of low silicon, manganese and phosphorus contents.

1. はじめに

圧力容器用 Cr-Mo 鋼においてもっとも重要視される材質特性の一つに焼もどし脆化特性がある。焼もどし脆化は鋼を約 350°C~550°C の温度域に長時間保持するか、あるいはこの温度域を徐冷することにより生じる靱性劣化現象である。また破壊様式からみた特徴は脆性破面に粒界破壊を呈することである。Cr-Mo 鋼の場合には焼もどし脆化温度域で使用されることが多いため、この温度域

で長時間保持されることによる脆化挙動が装置の定期点検など保守上の観点から注目される。

焼もどし脆化については古くから研究がなされ、また近年オージェ電子分光分析など分析技術の発展によりさらに詳細な研究が行われてきているが、そのメカニズムに関しては統一的な解釈はまだなされていないのが現状である。しかし実用面では多くの脆化低減対策がなされ、その効果を発揮している。

当社でも種々の対策を採用し、2¼Cr-1Mo 鋼をはじめとして耐焼もどし脆化特性にすぐれた各種

* 技術研究所水島研究室主任研究員

*** 水島製鉄所管理部厚板管理課課長

〔昭和54年11月2日原稿受付〕

** 水島製鉄所鍛鍛部鍛鍛管理室室長(掛長待遇)

Cr-Mo鋼を製造している。本報告では各種Cr-Mo鋼の脆化特性を示し、このうち脆化感受性の高い2¼Cr-1Mo鋼について脆化特性におよぼす化学組成の影響と、脆化低減対策と強度増加対策のかねあいの観点からオーステナイト化温度の影響について説明する。

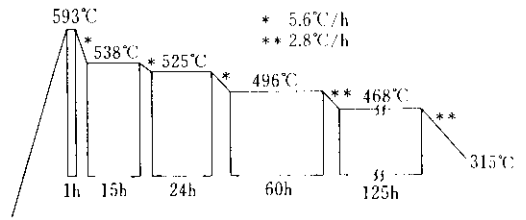


Fig. 1 Step cooling condition for the experiments

2. 各種Cr-Mo鋼の焼もどし脆化特性

実装置におけるCr-Mo鋼の脆化は圧力容器として脆化温度域で長時間使用されることにより生じるものであるが、このような恒温保持のさいの脆化特性を確認するためには非常に長い時間を要する。そこで、脆化特性を短時間で評価するために、種々のステップクーリングと称する加速脆化処理が用いられることが多い。本報ではとくに言及しない限り、脆化処理としてFig. 1に示す条件のステップクーリングを採用した。この処理を施した後のシャルピー衝撃試験における破面遷移温度、 vT_S は、2¼Cr-1Mo鋼について調査するとFig. 2に示すように450°Cで約2000h以上保持した後の vT_S にはほぼ等しい。なおこの場合 vT_S は、2000h以上5000hまでの範囲ではほとんど変化していない。

さて圧力容器用Cr-Mo鋼としてはCr, Mo含有量の異なる種々の鋼種がある。これらの用途はおもに耐水素性^{D)}や高温強度から決定される。したがってすべての鋼種が脆化温度域で使用されると

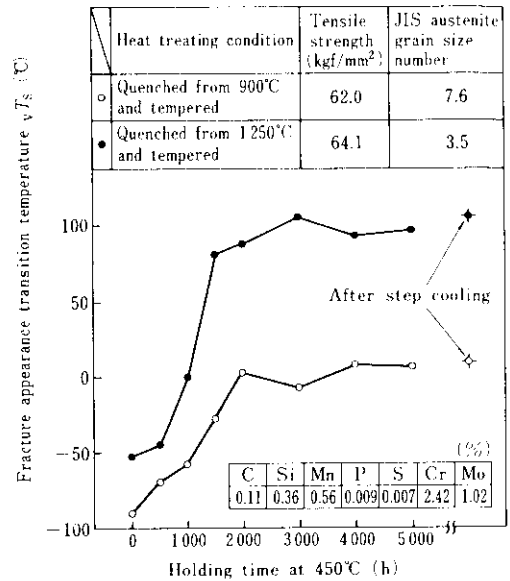


Fig. 2 Change in fracture appearance transition temperature during holding at 450°C by step cooling treatment

は限らないが、炭素鋼から9Cr-1Mo鋼にいたる鋼の脆化特性を比較するとFig. 3のようになる。ス

Steel	vT_S before step cooling (°C)				vT_S after step cooling (°C)				ΔvT_S (°C)	
	-100	-50	0	50	100	-50	0	50	100	
Carbon steel										
½Mo										
1Cr-½Mo										
1¼Cr-½Mo										
2¼Cr-1Mo	Ferrite + Bainite									
	Bainite									
3Cr-1Mo										
5Cr-½Mo										
9Cr-1Mo										

vT_S : Fracture appearance transition temperature (°C)
 ΔvT_S : Increment of vT_S by step cooling (°C)

Fig. 3 Temper embrittlement of Cr-Mo steels

テップクーリングによる vT_s の上昇量, ΔvT_s に対しては組織なども大きな影響をおよぼすが、おおむね ΔvT_s はベイナイト組織の 2½Cr-1Mo 鋼で大きく、それより低グレードの Cr-Mo 鋼でも高グレードの Cr-Mo 鋼でも減少する傾向にある。一方ステップクーリング後の vT_s はベイナイト組織の 2½Cr-1Mo 鋼, 3Cr-1Mo 鋼および 5Cr-½Mo 鋼では低い値とすることができる。

焼もどし脆化特性は、たとえば ΔvT_s で示される脆化感受性あるいは脆化処理後の靱性によって評価されており、しかたがって脆化前の靱性の向上と脆化感受性の低減を同時にはかることが必要である。

3. 2½Cr-1Mo 鋼の焼もどし脆化特性

焼もどし脆化特性はおもに化学組成と熱処理条

件により決定される。しかし熱処理条件のうちオーステナイト域からの冷却速度は鋼材肉厚によって制約されるし、焼もどしあるいは溶接後熱処理条件は鋼種、鋼材肉厚あるいは要求強度レベルなどによる制約を受けるので熱処理条件の選択の幅は狭い。そこでこの章では比較的脆化感受性の高い 2½Cr-1Mo 鋼を選び、脆化特性に及ぼす化学組成、おもに Si, Mn および P の影響を調査した結果を示す。またとくに鋼材肉厚が増大した場合の脆化低減対策とそれにとまう強度補償対策に関連して、オーステナイト化温度の調整について論ずる。これらの調査には Table 1 に示す高周波真空溶解炉で溶製した 50kg 鋼塊を用いた。

なお以下の説明では強度を評価するために常温強度を用いているが、これは Fig. 4 から明らかのように約 500°C 以下での使用時に重要視される短時間高温強度を代表する値と見なせる。

Table 1 Chemical compositions of steels tested

(%)

Steel	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Al	N	V	Nb
1	0.13	0.02	0.50	0.008	0.006	2.25	1.04	0.010	0.0085	—	—
2	0.12	0.02	0.50	0.014	0.007	2.25	1.07	0.011	0.0083	—	—
3	0.11	0.02	0.49	0.021	0.003	2.16	1.00	0.017	0.0076	—	—
4	0.11	0.16	0.50	0.009	0.003	2.20	1.03	0.014	0.0073	—	—
5	0.12	0.16	0.51	0.015	0.003	2.19	1.05	0.016	0.0080	—	—
6	0.12	0.26	0.51	0.009	0.003	2.22	1.05	0.016	0.0067	—	—
7	0.12	0.25	0.51	0.016	0.007	2.21	1.04	0.014	0.0076	—	—
8	0.12	0.36	0.50	0.005	0.004	2.20	1.04	0.013	0.0077	—	—
9	0.10	0.45	0.54	0.009	0.010	2.58	1.04	0.003	0.0019	—	—
A	0.14	0.07	0.50	0.009	0.004	2.42	1.00	0.013	0.0050	0.014	—
B	0.12	0.07	0.50	0.009	0.004	2.41	1.01	0.012	0.0058	0.052	—
C	0.12	0.07	0.50	0.009	0.004	2.41	1.01	0.012	0.0058	0.083	—
D	0.13	0.27	0.50	0.009	0.004	2.42	1.00	0.012	0.0048	0.014	—
E	0.13	0.26	0.50	0.010	0.003	2.40	1.01	0.012	0.0047	0.015	0.046
F	0.13	0.26	0.10	0.010	0.003	2.42	1.00	0.013	0.0054	0.013	—
G	0.12	0.26	0.30	0.010	0.003	2.42	1.00	0.013	0.0054	0.013	—
H	0.14	0.27	0.69	0.010	0.004	2.40	1.00	0.013	0.0046	0.014	—
I	0.13	0.27	0.97	0.010	0.004	2.40	1.00	0.013	0.0046	0.014	—
J	0.13	0.46	0.11	0.010	0.003	2.41	1.00	0.013	0.0065	0.013	—
K	0.14	0.28	0.49	0.008	0.013	2.29	1.01	0.011	0.0055	0.010	—

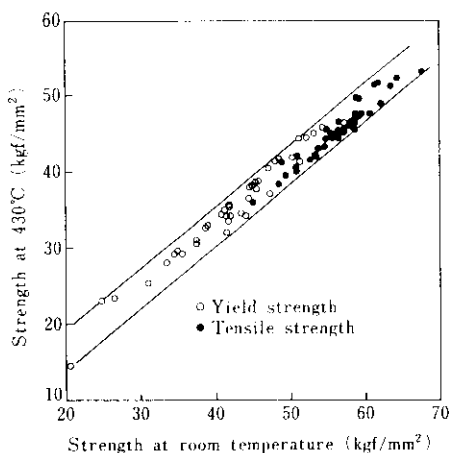


Fig. 4 Relation between strength at 430°C and the one at room temperature for 2 $\frac{1}{4}$ Cr 1Mo steel

3.1 化学組成の影響

3.1.1 Si と P

P, Sn, Sb および As はよく知られた脆化元素であるが, Sn, Sb および As 量は製鋼原料の管理により十分低減できるので, 脆化元素のうち実質的に問題となるのは P である²⁾。

一方 Si は脆化促進元素³⁾ としてよく知られており, 低 Si 化は有力な脆化低減対策の一つとなっている。Si の脆化促進作用について井上⁴⁾ は P の粒界偏析度は Si によって変化しないことを見出し, Si は P の粒界偏析度が同じ場合でも脆化感受性を高めると述べている。

そこで Table 1 の 1~9 鋼を 900°C に加熱後 800°C から 400°C までの平均冷却速度 (以下単に平均冷却速度と略す) を 500°C/min で冷却し, その後 690°C × 17h の焼もどしを行った場合の脆化特性を調査し, Si と P の影響について検討した結果を Fig. 5 に示す。この場合 JIS によるオーステナイト粒度番号が 7.9~9.9 の範囲の細粒で, マルテンサイトが主体の組織である。ステップクーリング前の vT_s はあまり Si あるいは P 量に依存しないのに対し, ΔvT_s あるいはステップクーリング後の vT_s は Si および P 量の増加とともに上昇する。しかし Fig. 5 に示したように 0.008%~0.009% P 鋼と 0.014%~0.016% P 鋼で Si 量を変えた結果によれば, Si が ΔvT_s を増加させる程度はあまり

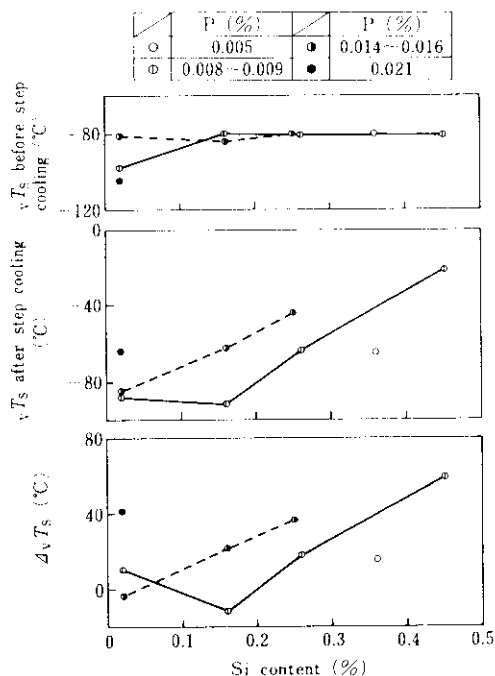


Fig. 5 Influence of silicon and phosphorus on temper embrittlement of 2 $\frac{1}{4}$ Cr 1Mo steel quenched from 900°C with cooling rate of 500°C/min and tempered at 690°C for 17h

P 量に依存しないようである。このように脆化低減対策としては低 Si 化あるいは高 Si 極低 P 化の 2 系列が採用できる。

ところで低 Si 鋼は, クリープ破断強度に対しては, Larson-Miller のパラメータのある条件のもとでは有利に作用する⁵⁾ が, Fig. 6 に示すように常温強度を低下させる。したがって常温あるいは短時間高温強度が重要視される場合には強度補償策を考慮しなければならない。

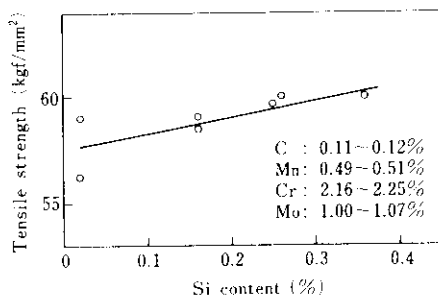


Fig. 6 Influence of silicon on tensile strength at room temperature for 2 $\frac{1}{4}$ Cr 1Mo steel. Heat treating condition used is the same as in Fig. 5

そのための一つの対策として V あるいは Nb の利用が考えられる。Fig. 7 は Table 1 の A~E 鋼を 950°C から 65°C/min および 22°C/min の平均冷却速度で冷却し、その後 690°C × 7.5h の焼もどしを行った場合の強度と脆化特性を V あるいは Nb 量に対して示したものである。V, Nb いずれも ΔT_s を増加させることなく強度を高める効果がある。しかしこれらの元素については溶接性の観点から許容含有量の設定には十分配慮しておく必要がある。

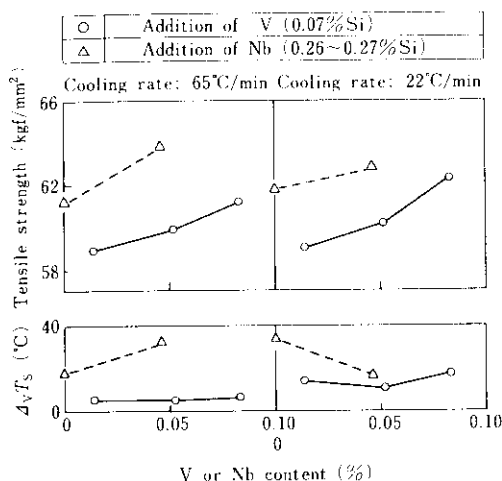


Fig. 7 Influence of vanadium or niobium on tensile strength at room temperature and temper embrittlement of 2½Cr 1Mo steel quenched from 950°C with cooling rates of 65 and 22°C/min and tempered at 690°C for 7.5h

一方高 Si-極低 P 鋼では少なくともこのような問題はない。極低 P 鋼ではたとえば Fig. 8 に示すようなプロセスで達成され、P 量を 0.005% 以下にすることが可能である。このようなプロセスで製造された 0.35% Si-0.003% P 鋼⁶⁾の強度と脆化特性を焼もどしパラメータ、 $T(20 + \log t) \times 10^{-3}$, T (K), t (h), に対して示したのが Fig. 9 である。高い強度とともにすぐれた耐焼もどし脆化特性が得られている。

3.1.2 Mn

Mn も Si と同様に脆化促進元素³⁾としてよく知られている。しかし Mn は Si と異なり焼入性に大きな影響を及ぼすので、低 Mn 化は焼入性の確保、

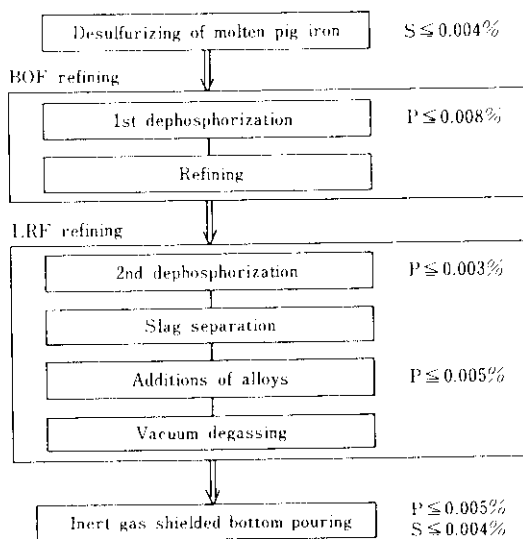


Fig. 8 Refining process of ultra low phosphorus steel using BOF and LRF

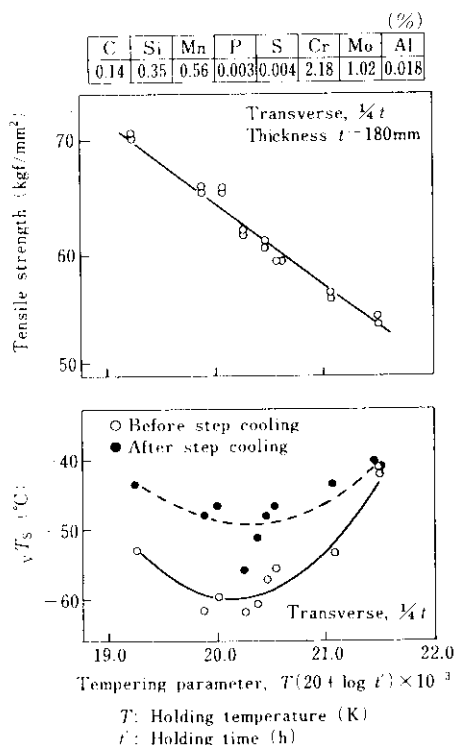


Fig. 9 Changes in tensile strength at room temperature and temper embrittlement with tempering parameter, $T(20 + \log t) \times 10^{-3}$, for 2½Cr 1Mo steel plate with high silicon and ultra low phosphorus content, water quenched from 930°C

すなわちフェライトの生成を防ぐ必要性から鋼材の肉厚が増すにつれおのずから制約される。こ

のような傾向を確認するために Table 1 の A, D, F~J 鋼に Fig. 7 の場合と同条件の熱処理を行い、強度と脆化特性に及ぼす Mn の影響を調査し、また Si と Mn の比較を行った。

強度と脆化特性に及ぼす Mn 量の影響を Fig. 10 に示し、組織への影響を Photo. 1 に示す。フェライトが生成せずベイナイトだけからなる組織の場合には、Mn 量を減少することによる強度低下量は非常に小さい。またこの場合の Mn 量の減少はステップクーリング前の vT_s を若干低下させるとともに ΔvT_s も減少させる。とくに Mn 量を約 0.3% 以下とすることにより ΔvT_s を非常に小さくできる。一方 Mn 量が 0.3% 以下の鋼を 22°C/min の平均冷却速度で冷却した場合のようにフェライトが多量に生成すると、 ΔvT_s は非常に小さいものの著しく強度が低下し、ステップクーリング前の vT_s は上昇する。以上のことから、Mn 量をフェライトの生成を抑制しうる必要最少量とすれば、強度低下をほとんど生じることなく脆化特性を改善できるといえる。

さて、一般にはベイナイト組織よりもフェライトが生成した組織の ΔvT_s は小さくなる傾向にある⁷⁾が、上述の低 Mn 化による ΔvT_s の減少はフ

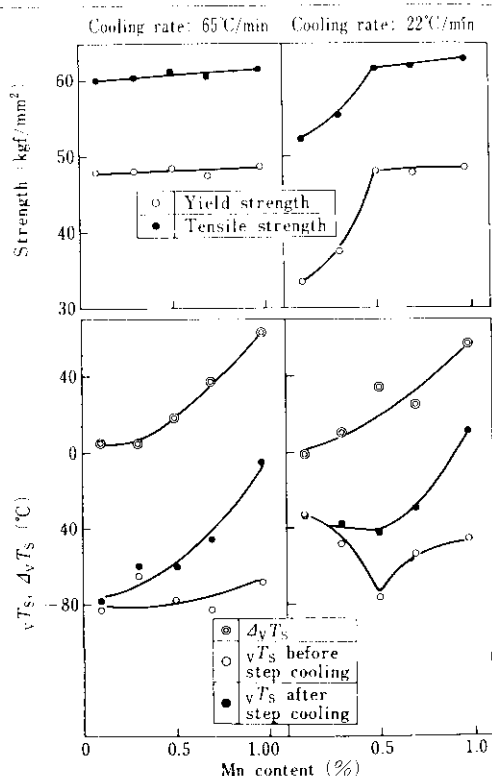


Fig. 10 Influence of manganese on strength at room temperature and temper embrittlement of 2¼Cr-1Mo steel plate quenched from 950°C with cooling rate of 65 and 22°C/min and tempered at 690°C for 7.5h

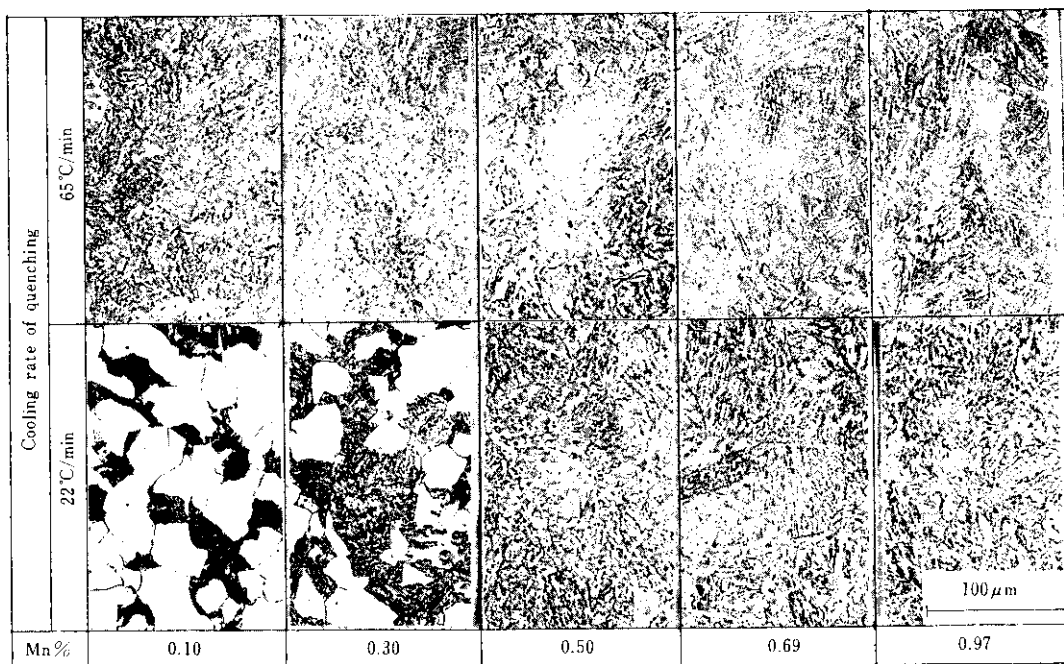


Photo. 1 Optical micrographs of 2¼Cr-1Mo steels with various manganese contents

フェライトの生成によるものではない。Mnの脆化促進作用について、田中ら⁷⁾はMnがPの拡散を促進することを示しているが、Sの形態の変化を介していることも一因として考えられる。すなわちS量の異なるTable 1のD, K鋼にFig. 10の場合と同条件の熱処理を行った場合の脆化特性を示すとFig. 11のようになり、S量を増加するとステップクーリング前の vT_S は上昇するが ΔvT_S は減少するからである。

つぎにSi+Mn量が約0.57%と一定でSi, Mn量を変えた鋼(Table 1のA, G, J鋼)にFig. 10と同条件の熱処理を行った場合の強度と脆化特性を、Mn量に対して示すとFig. 12のようになる。ステ

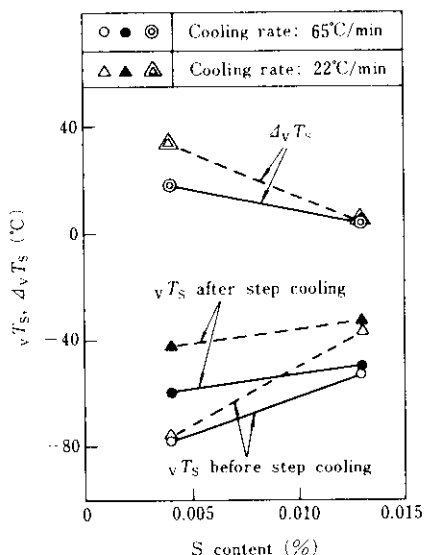


Fig. 11 Influence of sulfur on temper embrittlement of 2 1/4 Cr 1 Mo steel. Heat treating condition is the same as in Fig. 10

ップクーリング前の vT_S はMn量の減少とともに上昇する。この傾向は平均冷却速度が22°C/minの場合に著しい。SiよりMnの焼入れ性向上効果が大きく低Mn-高Si鋼ではフェライトが生成するためである。一方 ΔvT_S はMn量の減少とともにやや増加する傾向にあり、SiよりMnの脆化促進作用は若干小さいといえる。したがってSi+Mnが一定量の場合には、低Si-高Mn化が強度と耐脆化特性のバランスの改善にはやや有利といえる。

以上のように、Si, MnおよびPの脆化特性にお

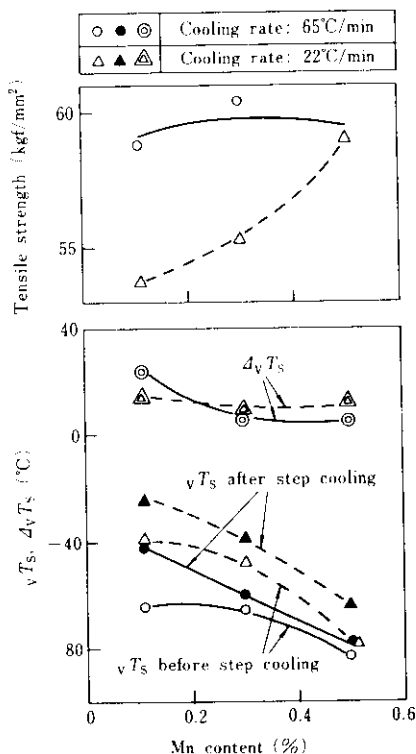


Fig. 12 Influence of manganese on tensile strength at room temperature and temper embrittlement of 2 1/4 Cr 1 Mo steel when the sum of silicon and manganese content is in the range from 0.56% to 0.57%. Heat treating condition is the same as in Fig. 10

よばず影響度はそれぞれ異なる。そこで ΔvT_S に対するこれらの元素の影響度から、 ΔvT_S を表すパラメータとして $(\%P) + 0.03(\%Si) + 0.02(\%Mn)$ を決定した。 ΔvT_S とこのパラメータの間にはFig. 13

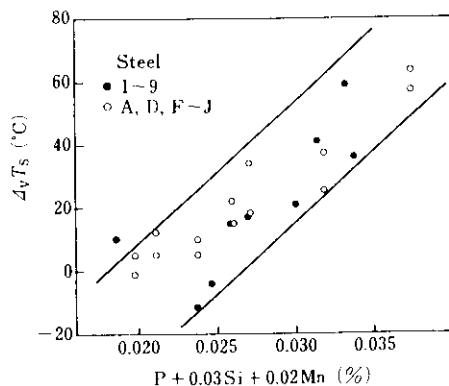


Fig. 13 Influence of phosphorus, silicon and manganese on increment of fracture appearance transition temperature of 2 1/4 Cr 1 Mo steel

に示すようにほぼ直線関係があり、 $\Delta_v T_s$ の減少にはこのパラメータ値を十分小さくしておく必要がある。しかし Si 量の減少は鋼材肉厚によらず強度を低下させるし、Mn 量の減少はとくに極厚材では著しく強度を低下させるので、次節で示すような強度上昇対策が必要となる。

3・2 オーステナイト化温度の影響

オーステナイト化温度を上昇させることは一つの有効な強度上昇対策となりうる。これはオーステナイト粒の粗大化あるいは合金元素の均一化を介して焼入性や焼もどし軟化抵抗を高めるため⁶⁾と考えられる。

Fig. 14 には Mn を 0.10%, 0.30%, 0.50% 含む鋼 (Table 1 の F, G, D 鋼) についてオーステナイト化条件を変えた場合の連続冷却変態特性を示す。オーステナイト化温度を上昇させるとフェライトノーズが長時間側に移行し、たとえば 0.10% Mn 鋼を 1100°C に加熱すれば約 0.4% Mn 鋼を 950°C に加熱した場合と同程度の焼入性が得られる。オーステナイト化温度の上昇による焼入性の向上効果をおもにオーステナイト粒の粗大化によるものとみなすと、フェライトが生成する臨界冷却速度に及ばず影響の点では、JIS によるオーステナイト粒度番号を 1 番変化させることは Mn 量を約 0.3%

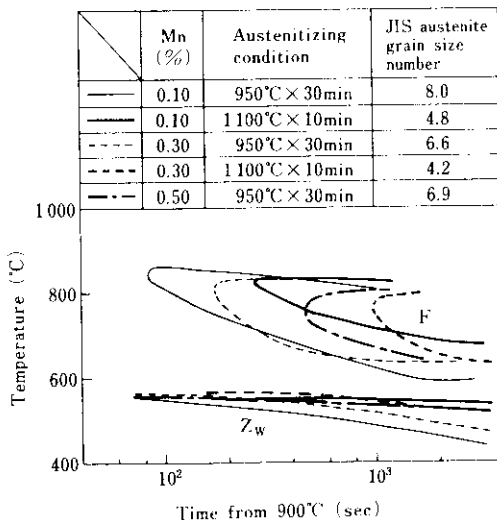


Fig. 14 Change in transformation characteristics with the change of manganese content and austenitizing condition for 2 1/4 Cr 1 Mo steel plate

変化させることに相当するという結果が得られた。

つぎに Fig. 15 には Table 1 の 3-8 鋼を 1200°C から 500°C/min の平均冷却速度で冷却し、Fig. 6 と同条件の焼もどしを行った場合の強度を Fig. 6 の結果と比較して示す。いずれもマルテンサイトを主体とする組織であるが、1200°C 加熱材は焼もどし軟化抵抗が高く焼もどし後の強度が高い。

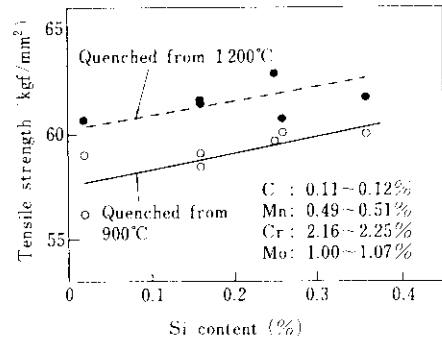


Fig. 15 Influence of austenitizing temperature prior to quenching on tensile strength at room temperature for 2 1/4 Cr 1 Mo steel of Quenching cooling rate and tempering conditions are the same as in Fig. 5

0.02% Si 鋼でも 1200°C に加熱すれば約 0.3% Si 鋼を 900°C に加熱した場合と同程度の強度を示す。

このようにオーステナイト化温度を上昇させれば、脆化対策として低 Mn 鋼とした場合にはおもに焼入性を高めることにより、また低 Si 鋼とした場合にはおもに焼もどし軟化抵抗を高めることにより、いずれの場合も強度を高めることができる。

さて焼もどし脆化特性に対しては、オーステナイト化温度の上昇はオーステナイト粒を粗大化させるので好ましくない。オーステナイト粒が粗大化すると脆化しやすくなることは Fig. 2 でも明らかであるが、その原因としてはつぎの 2 点が考えられる。

- (1) 粗粒になるにつれて一定の脆化処理によって粒界に偏析する脆化元素の量が増加する。
- (2) 粒界の脆化元素の量が同じ場合でも粗粒の場合には粒界で破壊しやすい。

そこで Fig. 2 の脆化処理後の試験片について、P の粒界偏析度を知るためにオージェ電子分光分析で Fe に対する P のピーク高さの比、 I_P/I_{Fe} の最大値を測定した。Fig. 16 には $\Delta_v T_s$ および粒界

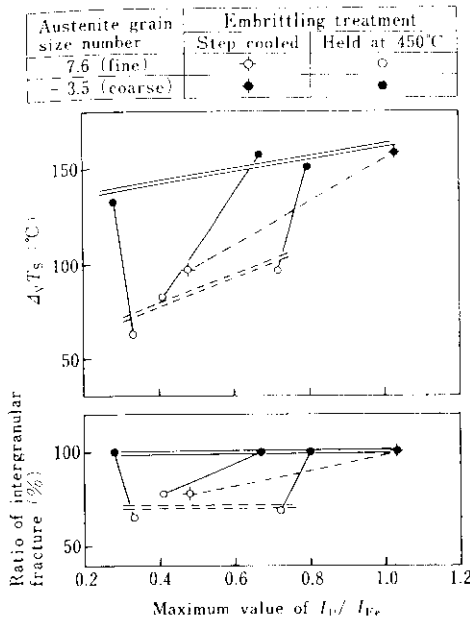
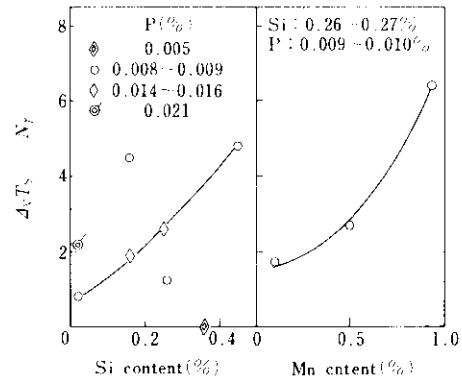


Fig. 16 Relation between ΔvT_S , intergranular fracture and segregation of phosphorus at boundary of fine and coarse austenite grain. Steel used is the same as in Fig. 2. ΔvT_S includes increment of fracture appearance transition temperature not only by step cooling but also by holding at 450°C. This case is limited only to this figure.

破面率と I_P/I_{Fe} の最大値の関係を細粒および粗粒の場合について示す。細粒の場合には完全に粒界破壊を生じていないので実際の P の粒界偏析度は測定値より大きいと思われる。脆化処理としてステップクーリングを行った場合には、たとえば細粒材については I_P/I_{Fe} の最大値を粒界破面率で除した値を P の粒界偏析度としても粗粒材より小さく、前記(1)の傾向がうかがえる。しかし 450°C での等温脆化処理を行った場合には、粗粒材の I_P/I_{Fe} の最大値は細粒材の I_P/I_{Fe} の最大値(実測したままの値)とほぼ同程度であるにもかかわらず、粒界破面率が多く ΔvT_S も大きいことから、前記(2)の寄与の方がより大きいのではないかと考えられる。このようなことからいずれにしてもオーステナイト粒が粗大化した場合でも脆化を抑制する成分設計が必要となる。

そこで Table 1 の代表的な鋼について、オーステナイト化温度を変えることによりオーステナイト粒度を変えた場合の ΔvT_S を測定し、これをもとに 1 次近似して ΔvT_S に対するオーステナイト

粒度の影響度を求めた。この影響度を表す値、 $\Delta vT_S/(-N_\gamma)$ は Fig. 17 に見られるように常に正值となるが、Si, Mn および P 量いずれを減少しても小さくなる。ここで N_γ は JIS によるオーステナイト粒度番号である。したがって Si, Mn および



N_γ : JIS austenite grain size number

ΔvT_S : Increment of fracture appearance transition temperature by step cooling

Fig. 17 Influence of manganese, silicon and phosphorus on ΔvT_S due to coarsening of austenite grain in 2¼Cr-1Mo steel

P 量を減少させればオーステナイト粒が粗大化しても ΔvT_S の増加を抑制でき、オーステナイト化温度を適正に設定すれば強度と耐脆化特性のともにすぐれた極厚鋼材の製造が可能となる。

このような検討結果に基づいて 0.06% Si-0.38% Mn 鋼を 1250°C で鍛造後直接焼入れを行い、強度と脆化特性を 940°C から焼入れした場合と比較した。その結果を Fig. 18 に示すが、直接焼入れ材では高い強度とともにすぐれた耐脆化特性が得られている。

4. むすび

焼もどし脆化の低減のために種々の対策が考案され、今日では脆化感受性の非常に低い Cr-Mo 鋼の製造が可能となっている。しかしこれらの脆化低減対策は他特性との両立という点で制約をうけることも少なくない。本報告では脆化低減対策と強度上昇対策の両立という観点から Si, Mn および P 量の低減とオーステナイト化温度の上昇について述べた。

これらの結果から得られた知見に基づいて、当

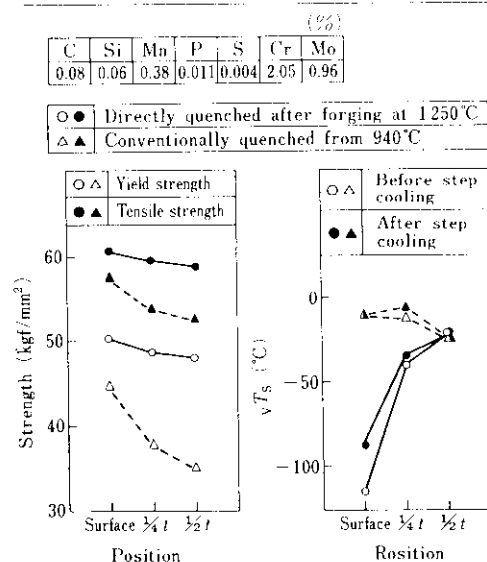


Fig. 18 Strength at room temperature and temper embrittlement of 2 1/4 Cr-1 Mo steel with low silicon and manganese contents directly and conventionally quenched and tempered at 690°C for 15h

社では耐焼もどし脆化特性と強度の両特性にすぐれた圧力容器用超厚 Cr-Mo 鋼を製造している。

参 考 文 献

- 1) G.A.Nelson: Interpretive Report on Effect of Hydrogen in Pressure Vessel Steels, WRC Bulletin 145 (1969), 33
- 2) 佐々木, 小桜, 関根, 楠原: 川崎製鉄技報, 6 (1974) 2, 87
- 3) W. Steven and K. Balajiva: JISI, 193 (1959), 141
- 4) 井上, 山本: 日本金属学会秋期シンポジウム講演予稿 (1977), 126
- 5) 佐藤, 小野: 川崎製鉄技報, 12 (1980) 1, 115
- 6) 楠原, 難波, 関根, 腰塚, 西山: 鉄と鋼, 65 (1979) 11, S 968
- 7) 田中, 大内, 大須賀: 鋼の強靱性 (1971), 70
- 8) 佐藤, 狩野, 榎並, 船越: 鉄と鋼, 63 (1977) 9, A 151