

(論文)

V改良型2.25Cr-1Mo鋼の恒温長時間時効特性

Long-term Isothermal Aging Behavior of V Modified 2.25Cr-1Mo Steels



家口 浩*(Ph. D.)
Dr. Hiroshi Yaguchi



村上昌吾*
Shogo Murakami



藤網宣之**
Nobuyuki Fujitsuna



新谷智彦*** (工博)
Dr. Tomohiko Shinya



山田雅人***
Masato Yamada

Based on the need to increase temperature and pressure for oil refining pressure vessels, V-modified 2.25Cr-1Mo steels have been developed and are increasingly being used. Long-term isothermal aging experiments proved that V-modified steels have better anti-temper and anti-hydrogen embrittlement properties than conventional steels with the same impurity levels. Possible mechanisms for better properties of V-modified steels are also discussed by paying attention to the type and stability of precipitates.

まえがき = エネルギー源として重要な石油は、採掘された原油そのままの状態では使用することができず、大気汚染となる硫黄分の低減や、ガソリンや軽油などへの転換が不可欠である。これらの反応は、リアクタと呼ばれる鋼製容器の中で、原料の重油と水素ガスを、高温高压条件のもとで触媒を使って反応させることで行われている。当社は、世界最大級の大型鋳鍛鋼の製造設備を有していることを強みとして、1975年から、石油精製用リアクタの製造を開始した。当社リアクタ事業に関わる最近の動向については、参考文献1)を参照いただきたい。

370~450 の範囲の高温に長時間暴露される環境で使われるリアクタには、耐熱特性に優れた 2.25Cr-1Mo や 3Cr-1Mo 鋼が使われているが、焼戻脆性が起こる可能性がある。従って、これらの鋼種などにおいて、焼戻脆性に及ぼす要因、特に不純物元素の影響についての調査が実施されている^{2)~8)}。これまでの検討で、P, Sn, Sb, As が時効中に旧オーステナイト粒界に偏析して、粒界強度を低下させることが最も重要な要因であることが判明している。また、水素の存在が焼戻脆性を助長することも報告されている^{9)~12)}。

使用温度と圧力の増大ニーズに対応するために、V を添加した改良鋼を当社が開発しており、クリープ強度上昇や水素による脆化や損傷に強いことを報告してい

る^{13)~15)}。焼戻脆化に対しても、ステップ冷却実験⁷⁾、および長時間の恒温時効実験¹⁶⁾で、V改良鋼が優れていることが報告されている。ただし、最新の改良鋼は、焼戻脆性を促進させるPなどの不純物レベルも低減されており、焼戻脆性に影響を及ぼす要因も、従来の知見とは異なっている可能性がある。従って、本報告においては、Pと焼戻脆性を助長させると報告されているSi量⁴⁾を変化させたV改良型2.25Cr-1Mo鋼の恒温長時間時効特性を調査し、その影響因子について考察した。さらに、時効処理後の耐水素脆化特性についても調査した。

1. 実験方法

表1に供試材の化学成分を示す。T鋼は実炉溶製されたV添加改良鋼である。V改良型ベースで、PとSi量を変化させたサンプルを150kg真空高周波溶解炉で溶製した(A-1, A-2, A-3, A-4鋼)。さらに、V無添加の従来型2.25Cr-1Mo鋼の実機材(C鋼)も比較鋼として評価した。焼戻脆性に及ぼす不純物や合金元素量の影響を示すパラメータとして広く使用され、 $(Si\% + Mn\%) \times (P\% + Sn\%) \times 10,000$ で示されるJ-factorも表1に示している。ラボ溶製インゴットは、1,200 で100mmの角ピレットに鍛造後、50mm厚の板材に圧延した。オーステナイト化処理を1,020 で実施後、強制空冷を行った。その後、焼

表1 供試材の化学成分
Table 1 Chemical compositions of samples

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	V	Nb	Sn	Al	As	Sb	Ca	N	J-factor
C	0.15	0.11	0.56	0.005	0.0020	0.17	2.48	1.10			0.001		0.002	0.0005			40.2
T	0.15	0.07	0.55	0.005	0.0030	0.14	2.48	1.09	0.30	0.038	0.002	0.017	0.002	0.001	0.0005	0.0054	43.4
A-1	0.142	0.15	0.50	0.005	0.0018	0.16	2.44	0.98	0.30	0.030	0.002	0.004	0.002	0.001	0.0025	0.0008	45.5
A-2	0.145	0.08	0.50	0.015	0.0024	0.16	2.45	0.98	0.30	0.031	0.002	0.003	0.002	0.001	0.0020	0.0010	98.6
A-3	0.148	0.16	0.50	0.016	0.0022	0.16	2.45	1.00	0.30	0.030	0.002	0.004	0.002	0.001	0.0025	0.0011	118.8
A-4	0.143	0.20	0.50	0.025	0.0018	0.16	2.44	1.00	0.30	0.031	0.002	0.004	0.002	0.001	0.0025	0.0008	189

$$J\text{-factor} = (Si + Mn) \times (P + Sn) \times 10,000$$

*技術開発本部 材料研究所 **鉄鋼部門 鋳鍛鋼事業部 技術部 ***機械エンジニアリングカンパニー エネルギー・原子力機器本部 高砂機器工場

表2 PWHT 後の硬さ

Table 2 Hardness of samples as-PWHT treated (HV)

C	T	A-1	A-2	A-3	A-4
178	226	228	229	232	231

戻しを 670-680 × 15h で行った後、改良鋼は 705 × 7h、従来鋼は 690 × 7h で PWHT (Post Weld Heat Treatment) 模擬熱処理を行った。PWHT 模擬処理後の全てのサンプルはベイナイト組織を呈していた。硬さを表 2 に示す。

恒温時効処理は、427、454、482 で行い、1,000h、3,000h、10,000h と 30,000h 時効後のサンプルを評価した。2mm の V ノッチ、フルサイズシャルピー試験で脆化特性を評価した。延性脆性遷移温度 (DBTT) は、主に 50% 脆性破面率 (FATT) で評価した。

時効処理後の耐水素脆化特性は、C、T、A-2、A-4 鋼の 454 と 482 で時効処理されたサンプルで評価した。水素チャージは、オートクレーブにおいて、450、200 気圧の水素雰囲気中で 20h 実施した。水素チャージ後シャルピー試験まで、水素の放出を防止するために、サンプルは液体窒素内で保持した。

2. 結果と考察

2.1 焼戻脆化挙動

図 1 に時効時間に伴う FATT の変化を示す。P と Si 量が高く J-factor が高い A-4 鋼を除いては、FATT の時効時間に伴う変化は複雑な挙動を示した。A-4 鋼においてのみ、不純物の偏析理論⁷⁾より推測される時効時間の平方根則に近い挙動を示した。従来、P などの不純物の粒界偏析を起こす拡散が脆化挙動を支配していると考えられ、時効時間に伴い平方根則的に脆化が進行する挙動となるとの説明がなされていた。ただし、参考文献⁷⁾中のサンプルの J-factor は、過半数が 100 以上であり、今回の実験と比較すると高いことが特筆される。従って、不純物量が低い本研究で観察された複雑な挙動は、不純物の拡散以外の要因が存在し、それらの相対的重要度が増加したためであると考えられる。その一つに、時効中の硬さ変化が考えられることを別途報告している¹⁷⁾。

2.2 不純物の影響

図 2 には、PWHT 模擬熱処理後との FATT の差 (FATT) に及ぼす J-factor の影響を示す。予想されたように、FATT は J-factor の増加に伴って一般的には上昇す

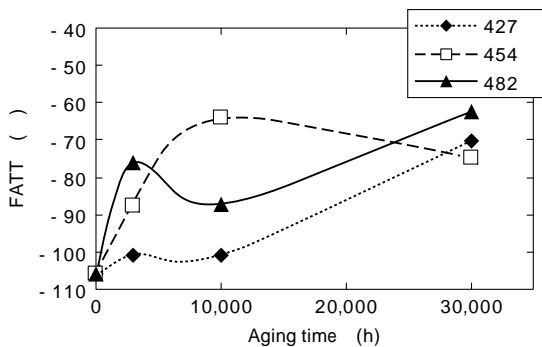


図 1(a) 従来鋼(C 鋼)の時効時間に伴う FATT 変化
Fig. 1(a) FATT as a function of aging time in conventional steel C

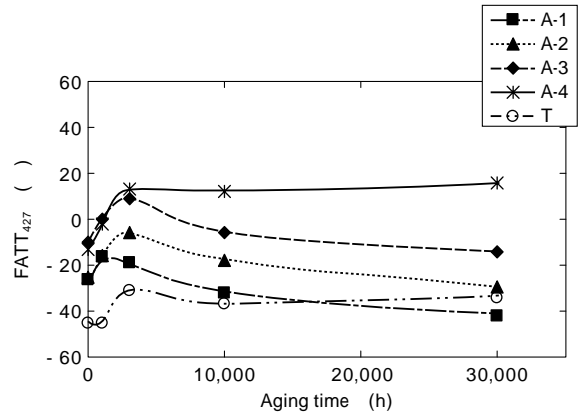


図 1(b) 改良鋼の 427 時効時間に伴う FATT 変化
Fig. 1(b) FATT as a function of aging time in V modified steels at 427

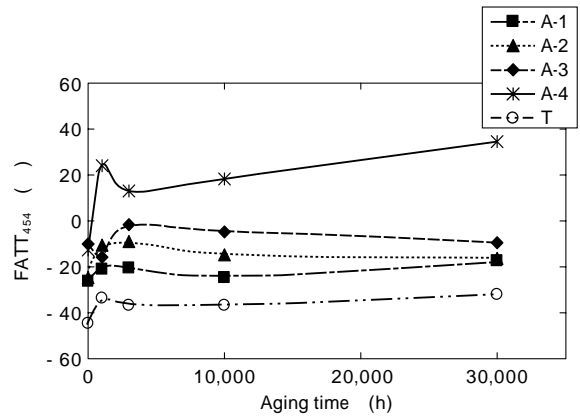


図 1(c) 改良鋼の 454 時効時間に伴う FATT 変化
Fig. 1(c) FATT as a function of aging time in V modified steels at 454

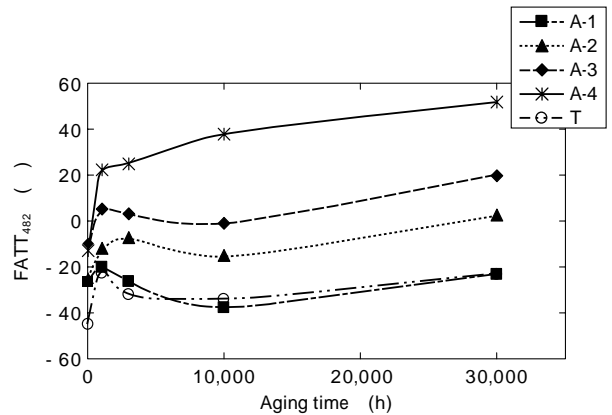


図 1(d) 改良鋼の 482 時効時間に伴う FATT 変化
Fig. 1(d) FATT as a function of aging time in V modified steels at 482

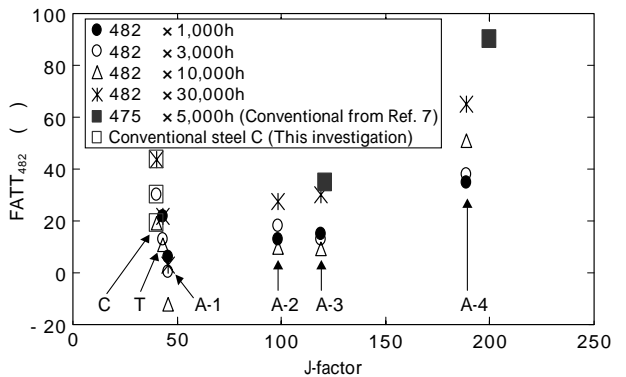


図 2 482 時効での FATT に及ぼす J-factor の影響
Fig. 2 Effect of J-factor on FATT at aging temperature of 482

る。同一不純物量 (J-factor) で比較すると、従来鋼より改良鋼の方が FATT の上昇が小さい (脆化しにくい)。従来鋼の類似条件 (475 × 5,000h) の結果は、参考文献 7) より引用した。この効果は、改良鋼ではシャルピー試験破面に粒界破面が少ないことに起因していると考えられる¹⁷⁾。また、A-2 鋼と A-3 鋼の違いは Si 量のみであるが、図 2 に示すように、時効脆化はほぼ同一である。このことは、J-factor に含まれている Si 量の影響は、従来考えられていたよりも小さく、P の影響が主であることを示唆している。この結果は、Murza と McMahan⁴⁾ の、Si は P が低いときには FATT に影響を及ぼさないという報告と合致しており、P が本質的な脆化要因であることを裏付けている。

Yu と McMahan²⁾³⁾ は、固溶 Mo が、粒界脆化を促進する P の悪影響を抑制すると報告している。改良鋼では、V 添加により固溶 Mo が増加する可能性が考えられたので、析出物中に含まれる各元素量の時効に伴う変化を調査した。析出物を電解抽出し、析出物中の各元素の含有量を測定した¹⁷⁾。表 3 に測定結果を示す。両鋼種とも、析出物中には Cr 量が最も多く、続いて Mo と Fe の順となっていた。改良鋼では V 量が次に続く。過去の文献によると、Cr と Fe は、粗大 (100nm 以上) $M_{23}C_6$ 、 M_6C あるいは M_7C_3 、Mo は比較的微細 (10nm ~ 100nm) で針状の M_2C 、V は微細な (数 10nm) MC が主な形態であると報告されている¹⁸⁾。表 3 によると、析出物中の Fe、Cr と Mo 量は従来鋼の方が一般的に多い。従って、固溶量は、トータル量から析出量を引いた値で表すことが可能と考え、固溶 Cr と Mo 量は、改良鋼のほうが多いと考えられる。固溶 Mo 量と FATT との相関を図 3 に示す。従来鋼と改良鋼の同一条件でのペアを比較すると、固溶 Mo が多いほど FATT は小さい傾向が観察される。以上より、McMahon らが提案しているように²⁾³⁾、改良鋼では固溶 Mo が増加することで、P の悪影響を低減できる可能性が示唆された。ただし、固溶 Mo の効果は、当初 McMahon らが提案した P の粒界への偏析を抑制する効果ではなく、Mo も粒界に偏析して、P の悪影響を低減させる効果であるとも提案されている^{19)~21)}。

さらに、FATT が複雑な挙動を示す原因の一つとして、時効に伴う硬さ変化も考えられるが、硬さ自体も特に従来鋼において複雑な挙動を示すことが判明している¹⁷⁾。従来鋼で硬さ変化が複雑で大きいのは、 M_2C 炭化物の析出とその後の粗大化の影響が大きいことが推測されている¹⁷⁾。それに対して、改良鋼の硬さが比較的安定である理由は、より安定な MC 系炭化物が析出し、 M_2C 炭化物の寄与を小さくするためと考えられる。

2.3 水素脆化

図 4 に水素チャージの有無による FATT の差を示す。従来鋼の C 鋼においては、顕著な FATT の増加、つまり

2.3 水素脆化

図 4 に水素チャージの有無による FATT の差を示す。従来鋼の C 鋼においては、顕著な FATT の増加、つまり

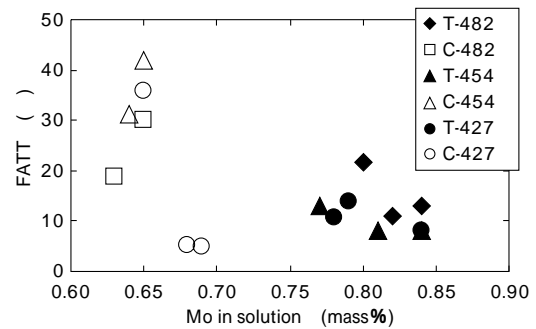


図 3 FATT と固溶 Mo の相関 (固溶 Mo は、トータル Mo 量から析出物に固定された Mo 量を引いて求めた)

Fig. 3 Relationship between FATT and Mo in solution (Amount of Mo in solution is obtained by subtracting measured Mo content in precipitates from total amount)

表 3 抽出残渣で析出物として同定された各元素の割合
Table 3 Chemical compositions of each alloying element extracted as precipitates

Conventional (C)		(mass%)				
Temperature (°C)	Aging time (h)	Fe	Mn	Cr	Mo	
AS PWHT	0	0.43	0.042	0.70	0.43	
427	3,000	0.41	0.038	0.69	0.42	
427	10,000	0.40	0.037	0.67	0.41	
427	30,000	0.43	0.046	0.69	0.45	
454	10,000	0.41	0.039	0.68	0.45	
454	30,000	0.42	0.042	0.71	0.46	
482	3,000	0.43	0.041	0.68	0.45	
482	10,000	0.36	0.037	0.62	0.47	
482	30,000	0.35	0.040	0.63	0.53	

Modified (T)		(mass%)					
Temperature (°C)	Aging time (h)	Fe	Mn	Cr	Mo	V	Nb
AS PWHT	0	0.25	0.032	0.46	0.31	0.19	0.032
427	3,000	0.28	0.027	0.50	0.30	0.20	0.030
427	10,000	0.24	0.023	0.42	0.25	0.19	0.027
427	30,000	0.25	0.03	0.47	0.31	0.18	0.032
454	3,000	0.24	0.022	0.42	0.25	0.19	0.028
454	10,000	0.27	0.027	0.49	0.28	0.20	0.031
454	30,000	0.29	0.029	0.50	0.32	0.19	0.033
482	3,000	0.24	0.024	0.42	0.25	0.19	0.03
482	10,000	0.25	0.025	0.44	0.27	0.18	0.03
482	30,000	0.25	0.026	0.43	0.29	0.19	0.029

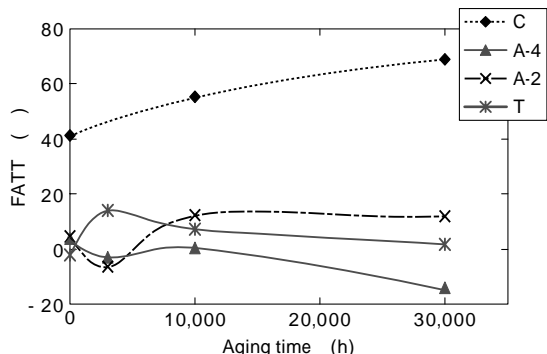


図 4(a) 454 °C で時効後の水素チャージ有無の FATT 差に及ぼす時効時間の影響

Fig. 4(a) Difference in FATT between after hydrogen charging and before as a function of aging time at 454

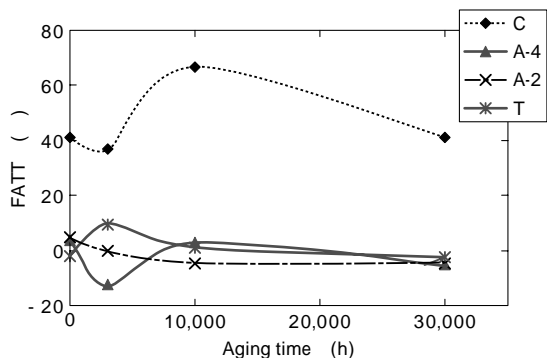


図 4(b) 482 °C で時効後の水素チャージ有無の FATT 差に及ぼす時効時間の影響

Fig. 4(b) Difference in FATT between after hydrogen charging and before as a function of aging time at 482

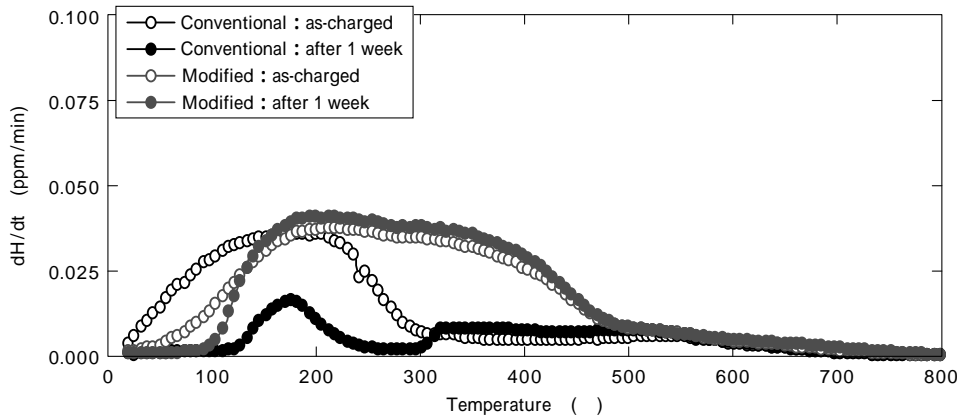


図5 従来鋼と改良鋼の水素チャージ直後と1週間室温で放置後の水素昇温分離測定結果
 Fig. 5 Hydrogen thermal desorption spectroscopy (TDS)
 just after hydrogen charge and after 1-week leave in air for conventional steel C and modified steel T

水素脆化が観察された。しかし、改良鋼については、不純物レベルが最も高いA-4鋼においても、時効時間が最長の30,000hでも水素脆化は全く観察されなかった。

V添加改良鋼で水素脆化が観察されなかった理由は、酒井ら¹¹⁾¹²⁾の報告のように、VやNb含有析出物による水素トラップ効果によると考えられる。図5に、水素チャージ直後と、室温で1週間放置後の水素昇温分析(TDS分析)結果を示す。水素チャージ直後においては、トータル水素量は、V添加改良鋼が1.08ppmと従来鋼の0.76ppmより多い。しかし、1週間放置後の挙動においては両鋼種の間で大きな違いが見られる。V添加改良鋼では、トータル水素量、TDS分析プロファイルの両方においても、水素チャージ直後と1週間放置後においても差は見られなかった。しかし、従来鋼においては、顕著な水素量の低下が観察された。この結果は、従来鋼では拡散性水素が多く1週間放置中に多量の水素が放出したことを示している。逆に、V添加改良鋼ではVやNb含有析出物により水素がトラップされ、長時間の恒温時効後も拡散水素量は減少したままであることを示している。長時間時効後も水素トラップ効果が失われないことは、微細なMCタイプ析出物が時効中に粗大化しないためと考えられる。

むすび = V改良2.25Cr-1Mo鋼の恒温長時間時効による焼戻脆性の挙動とそのメカニズムについての検討を行った。近年、V改良鋼は高温高圧水素環境で使用される反応器への使用が急増しているが、以下の結果により、V改良鋼の優位性が、その金属組織学的な裏付けも含めて明らかになった。

- 1) V改良鋼と従来鋼を同一不純物量(J-factor)で比較すると、延性脆性遷移温度は、V改良鋼の方が低い。V添加により固溶Moが増加し、Pの影響を低減させ

ること、ならびに微細なMC炭化物が安定になり、その結果硬さも安定になることが理由の少なくとも一部であると推測される。

- 2) 時効処理後に水素チャージを行ったサンプルのシャルピー試験で評価した水素脆化挙動において、改良鋼は、不純物量が多い鋼種や溶接金属部においても、耐水素脆化挙動の劣化は全く観察されなかった。VやNb含有微細析出物が時効処理中にも粗大化せず、水素トラップ能力が維持されたためと推測される。

参考文献

- 1) 能勢士郎ほか：R&D 神戸製鋼技報，Vol.50, No.3(2000) p.95.
- 2) J. Yu et al. : Met. Trans. A, Vol.11A (1980) p.277.
- 3) J. Yu et al. : Met. Trans. A, Vol.11A (1980) p.291.
- 4) J. C. Murza et al. : J. Eng. Mat. Tech., Vol.102 (1980) p.369.
- 5) C. J. McMahon, Jr. et al. : J. Eng. Mat. Tech., Vol. 104 (1982) p.241.
- 6) C. D. Buscemi et al. : J. Eng. Mat. Tech., Vol.113(1991) p.329.
- 7) 高野正義ほか：鉄と鋼，Vol.78, No.2 (1992) p.296.
- 8) T. Sakai et al. : ASME-PVP, Vol.411 (2000) p.241.
- 9) L. Coudreuse et al. : Hydrogen Transport and Cracking in Metals, Ed. By A. Turnbull, University Press (1995) p.227.
- 10) K. Yoshino et al. : Met. Trans. A, Vol.5A (1974) p.363.
- 11) 酒井忠迪ほか：鉄と鋼，Vol.72, No.9 (1986) p.1375.
- 12) 酒井忠迪ほか：鉄と鋼，Vol.73, No.2 (1987) p.372.
- 13) M. Yamada et al. : ASME-PVP, Vol.315 (1995) p.385.
- 14) S. Nose et al. : ASME-PVP, Vol.380 (1998) p.301.
- 15) M. Kohno et al. : KOBELCO Technology Review, No.15 (1992) p.15.
- 16) H. Yaguchi et al. : ASME-PVP, Vol.490 (2004) p.161.
- 17) 家口 浩ほか：鉄と鋼，Vol.91, No.12 (2005) p.888.
- 18) R. G. Baker et al. : J. Iron Steel Inst., Vol.192 (1959) p.257.
- 19) D. Y. Lee et al. : Met. Trans. A, Vol.15A (1984) p.1415.
- 20) L. P. Sagert et al. : Phil. Mag. B, Vol.77 (1998) p.871.
- 21) S. H. Song et al. : Mat. Sci. Tech., Vol.20 (2004) p.117.