4) 使用中脆化抑制に対するVの効果は、主として粒界脆化元素PおよびMnの粒界への偏析が抑制されることにある。

参考文献

- 1) M. Okumura, M. Kumagai, H. Nakamura, K. Kohira; "Electroslag Welding of Heavy $2\frac{1}{4}$ Cr-1Mo Steel", Wdg. Jnl. Res. Suppl., Vol. 55 (1976), No. 12, 389s~399s
- 2) 奥村, 今井, 中村; "極厚 $2\frac{1}{4}$ Cr-1Mo 鋼のエレクトロスラグ溶接金属の特性" 圧力技術, vol. 16 (1978), No. 1, 16~24
- 3) P. Bastien, H. Varon, C. Roques; "Aciers speciaux résistants à la corrosion sous tension par l'hydrogène sulfuré", Rev. Met., Vol. 55 (1958), 301~317
- 4) 内木, 谷岡, 樋口; "Cr-Mo 鋼材の応力除去焼なまし割れにおよぼすバナジウムの影響", 石川島播磨技報, 第15巻 (1975), 第2号 202~208
- 5) R. Viswanathan, A. Joshi; "Effect of Microstructure on the Temper Embrittlement of Cr-Mo-V Steels", Met. Trans., Vol. 6A (1975), December, 2289~2297
- 6) 奥村, 百合岡, 今井, 中村; " $2\frac{1}{4}$ Cr-1Mo 鋼エレクトロスラグ溶接金属の使用脆化に関する粒界偏析挙動" (本誌投稿中)

$2\frac{1}{4}$ Cr-1Mo 鋼エレクトロスラグ溶接金属の 使用中脆化に関する粒界偏析挙動*

奥村 誠**百合岡信孝**今井 兼敬**中村 治方***

Grain Boundary Segregation of Solute Elements in Embrittled $2\frac{1}{4}$ Cr-1Mo Electroslag Weld Metals*

by Makoto Okumura**, Nobutaka Yurioka**, Kaneyuki Imai** and Harumasa Nakamura***

Thermal embrittlement of $2\frac{1}{4}$ Cr-1Mo electroslag weld metals in high temperature operation was studied in this report, with particular emphasis on grain boundary segregation of solute elements proved by Auger spectrum analysis.

The main conclusions obtained in the study were as follows:

- (1) The embrittlement were mainly caused by grain boundary segregation of phosphorus.
- (2) Silicon and manganese acted as promote the segregation of phosphorus, and also manganese itself did embrittled grain boundaries by segregation like copper and some carbides.
- (3) Small precipitates on grain boundaries, which were supposed chromium and/or molybdenum carbides, gave favorable site for segregation of phosphorus.
- (4) Sulphur in weld metals occupied grain boundaries after welding and postweld heat treatment, being in contrast with no occupation in base metals. This might be main reason why weld metals were much less tough, compared with base metals when fracture occurred in grain boundaries such as thermal embrittlement.
- (5) Segregation of phosphorus and other solute elements increased with holding time in isothermal treatment and reached to a saturated value. Degree of segregation was larger for phosphorus than for carbon, chromium and molybdenum.
- (6) Progress of segregation of solute elements was more rapid than that of embrittling.
- (7) Correlation of embrittlement between step cooling and isothermal treatment was not definite and changed depending on chemistry and thermal history of weld metals.
- (8) C-curves of isothermal embrittlement of $2\frac{1}{4}$ Cr-1Mo welds had an intermediate mode between that of Ni-Cr steel by Jaffe and that of Cr steel by Vidal.

*原稿受付 昭和58年2月28日(全国大会論文発表講演)

**正 員 新日本製鉄(株), Member, Nippon Steel Corp.

***正 員 金属材料技術研究所 Member, National Research Institute for metals
(元新日本製鉄(株))(formerly Nippon Steel Corp.)

1. 緒 言

石油精製プラントを始めとする各種化工機分野では、圧力容器が高温高圧の下で長時間操業されることによ

り, 母材および溶接部の靱性劣化, とくに溶接金属の靱性が劣化する現象が認められ使用中脆化として注目されている。

この代表的な例として, 重油直接脱硫压力容器に用いている極厚 2¼Cr-1 Mo 鋼 (ASTM・A387Gr. 22 鋼) の場合が挙げられる。

従来までの研究結果によると, これは高温焼もどし脆性 (約375℃~575℃の温度範囲で長時間加熱又はこの温度範囲を徐冷させると脆化する) が主因となって生じているものと考えられている。しかし, この焼もどし脆性そのものが現象的に未だ明確にされていない点もあり, 脆化機構に関する解釈にも諸説があり, 統一見解が得られていない。

現実の問題として, 現在市販されている鋼板については, 稼動前に十分高靱性であり, 稼動中の靱性劣化を見込んでも設計寿命内は十分に安全であると言える。溶接金属については, 母材に比べて, ミクロ偏析, 不純物の混入, 組織等において使用中脆化を生じやすく, 压力容器の稼動中の脆化はとくに溶接金属に注目する必要がある。

本報では, 溶接金属の使用巾脆化について, 粒界偏析挙動の観点から検討した結果を報告する。

2. 実験方法

2.1 供試材料

Table 1 に示す供試溶接金属は, 試作ワイヤと市販の中酸化マンガン系フラックスを用いてエレクトロスラグ溶接により作製した。

Table 1 Chemical compositions of weld metals tested

Symbol	chemical compositions (wt.%)										remarks
	C	Si	Mn	P	S	Cu	Cr	Mo	V	$\bar{X}_{\text{atom}}$	
A	0.112	0.26	0.84	0.007	0.005	0.06	2.43	0.96	0.027	10.9	effects of Si, Mn and Cu
B	0.118	0.26	1.15	0.008	0.007	0.08	2.42	1.05	0.015	10.3	
C	0.112	0.26	0.63	0.009	0.012	0.09	2.35	1.04	0.018	12.7	
D	0.118	0.27	0.73	0.006	0.008	0.18	2.39	1.04	0.013	8.0	
E	0.108	0.11	0.77	0.006	0.006	0.07	2.28	1.03	0.013	10.2	
F	0.114	0.36	0.79	0.007	0.008	0.10	2.41	0.97	0.010	9.2	equi-environment curve effects of Cr and Mo
ES	0.100	0.25	0.82	0.006	0.007	0.08	2.35	1.05	0.027	9.3	
—	0.114	0.08	0.72	0.007	0.008	—	1.2	0.88	0.01	—	
—	~0.125	~0.17	~0.80	~0.009	0.008	—	~3.1	~1.08	~0.02	—	
—	0.109	0.29	0.71	0.006	0.006	—	2.32	1.01	0.01	—	
—	~0.114	~0.24	~0.74	~0.007	0.008	—	~2.38	~1.04	~0.02	—	effects of Ti

* $\bar{X} = (10P + 5Sb + 4Sn + As) / 100$ p.p.m.

溶接条件は, 通常, 実機製作の際用いられる標準的な条件であり, 同様に, 熱処理条件も実機製作過程で想定されるごく一般的な熱処理履歴に近似させ, 930℃×4h 焼入れ (平均冷速 10~15℃/min), 665℃×7h 焼もどし (空冷), さらに長時間の SR (応力除去なまし) 処理 695℃×22h (T.P.=20.7, 平均冷速 25℃/h) を施した¹⁾。

2.2 使用中脆化評価試験

使用中脆化を再現させる手法としては, 別報²⁾と同様,

加速脆化熱処理 (G. E. Step Colling) を行うと同時に, 定温長時間保持による脆化処理も併用した。

2.3 オージェ電子分析

粒界偏析挙動の解析に用いた装置は, これも別報と同様²⁾, 走査型オージェ電子分析装置 (SAM) であり, 走査型電顕機構および試片破断機構を有している。試料を装置内 (真空) で破断後, ただちに粒界破面を選びだし破面の極表面における各元素濃度の測定を行なった。

測定条件は, 加速電圧 2 keV (ただし, Si, Cu の測定等は, 測定感度をあげるため, 5 keV で行なっている), 試料電流 2×10^{-6} A, 1 次電子ビーム径約 10 μ で行ない, データ解析には, 測定データを統一するため加速電圧 2 keV 相当に換算した数値を用いた。

なお, 粒界破面上に析出する微少粒子の表面偏析については, ビーム径を約 0.3 μ に絞って測定した。

3. 実験結果および考察

3.1 成分の影響

脆化に対する各元素の影響に関しては, 従来より多くの研究報告があり, 脆化不純物元素 (P, Sb, Sn, As 等) と, それと交互作用を有する合金元素の存在が重要であると一般に指摘されている。

Table 2 は, 脆化挙動の異なる代表的な試料を選んで, オージェ電子分析測定を行なった結果である。偏析測定値の測定点 (粒界ファセット) 毎のパラツキは極めて大きい。

Table 2 Results of Auger spectrum analysis of embrittled specimens

Sym- bol	relative Auger spectrum intensity, I_x/I_0 (each value/mean value)										d_0 (R.T.) grain size [μm]	inter-particle fraction [%]	ΔT _{TS} (°C)	FATT after step cooling (°C)
	C	Si × 10 ⁻¹	Mn × 10 ⁻¹	P	Cu × 10 ⁻¹	Cr	Mo	—	—	—				
A	0.039	0.031	0.032	0.11	0.032	0.11	0.039	0.066	57.5	53	43	6		
	0.064	0.029	0.030	0.082	0.032	0.13	0.036	0.057						
	0.051	0.030	0.028	0.035	0.031	0.12	0.053	0.048						
	0.049	0.029	0.028	0.15	0.15	0.11	0.051	0.048						
B	0.098	0.033	0.196	0.17	0.024	0.19	0.074	0.074	57.5	94	100	90		
	0.083	0.045	0.166	0.169	0.049	0.14	0.067	0.067						
	0.110	0.024	0.116	0.17	0.032	0.17	0.078	0.078						
	0.097	0.028	0.116	0.175	0.175	0.17	0.077	0.077						
C	0.076	0.027	0.084	0.29	0.050	0.15	0.085	0.085	56.2	61	60	25		
	0.068	0.021	0.076	0.22	0.068	0.13	0.088	0.088						
	0.090	0.030	0.066	0.278	0.038	0.15	0.090	0.090						
	0.097	0.024	0.080	0.28	0.068	0.14	0.088	0.088						
D	0.051	0.047	0.068	0.17	0.068	0.13	0.051	0.051	57.6	64	40	15		
	0.085	0.057	0.114	0.25	0.094	0.16	0.075	0.075						
	0.076	0.051	0.086	0.210	0.076	0.14	0.073	0.073						
	0.089	0.046	0.078	0.22	0.082	0.13	0.075	0.075						
E	0.043	0.041	0.082	0.096	0.028	0.025	0.093	0.093	52.1	10	8	-20		
	0.038	—	0.082	0.085	0.023	0.085	0.031	0.031						
	0.038	—	0.082	0.085	0.023	0.085	0.031	0.031						
	0.038	—	0.082	0.085	0.023	0.085	0.031	0.031						
F	0.064	0.073	0.128	0.27	0.028	0.15	0.068	0.068	56.3	55	60	36		
	0.070	0.069	0.097	0.26	0.027	0.15	0.065	0.065						
	0.086	0.071	0.120	0.35	0.034	0.17	0.066	0.066						
	0.05	0.055	0.092	0.21	0.034	0.15	0.065	0.065						

* measurement of only two grains

この点は, 中村³⁾等も焼もどし脆化した試料の粒界偏析を測定し, ファセット毎にその値が大きく変動する点を認めている。又, McMahon⁴⁾は統計的に, これ等測定値の変動がワイブル分布を呈するとし, 脆化に関与する粒界ファセットでの最大偏析値を確率論的に推定することを試みている。但し, 著者等の測定では, 測定時間

の制限^{註)}から、1 試料につき測定点は 2～4 点に限定されたので、以下の検討では、測定値の平均と変動巾で示すことにした。

1) りん

Cr-Mo 鋼の焼もどし脆化におよぼす不純物元素の影響に関しては、従来より多くの報告がなされており、Bruscatto⁵⁾ の脆化指数をはじめ種々の指標が提示されている。2 $\frac{1}{4}$ Cr-1Mo 商用鋼の範囲では P の影響がもっとも著しいと一般に認められている。

本実験に用いた試料は、いずれも P が 60～80 ppm とほぼ一定含有量を示すもので、とくに P 量を変動させた試料でない。ただし、Fig. 1 に示すように、P の粒界偏析量 (I_P/I_{Fe}) と脆化処理後の破面遷移温度との関係を見ると、高 Mn 系試料を除き、良好な相関が得られており、エレクトロスラグ溶接金属においても、P の粒界偏析が使用中脆化の一要因であることがわかる。

Fig. 1 Relationship between intergranular concentration of phosphorus and FATT of 2 $\frac{1}{4}$ Cr-1Mo electros slag weld metals after step cooling

2) けい素およびマンガン

Fig. 2 は、粒界の偏析量のみに着目し、P の粒界偏析量と Mn および Si の粒界偏析量との関係を整理したものである。低 Mn、高 Mn 系を別にすると、粒界への Mn、Si の偏析が大きいものは、粒界への P の偏析も大きいという傾向がみられる。すなわち、脆化の主要因の一つである P の粒界偏析量を制御する因子として、Mn、Si の粒界偏析が考えられるわけで、脆化に対する Mn、Si の間接的役割が推定される。

一方、粒界偏析量と供試溶接金属試片中の地の含有量との関係を調べてみると、Si の場合粒界偏析量は供試片の地の含有量に依存しているのに対し、Mn は、必ずしも試片中の地の含有量に依存せず、むしろ、Fig. 2 に示すように、Si の粒界偏析量と良く対応しており、上述の

Fig. 2 Relationship between intergranular concentration of P and of Mn or Si

間接的役割を担う成分としては、Mn は従であると考えるのが妥当と思われる。

なお、Fig. 1 および 2 を比較すると、高 Mn 試料のデータにみるように、P の粒界偏析量は小さいにもかかわらず、Mn の粒界偏析量および脆化量が、極端に大きい点が注目される。すなわち、Mn 量が比較的多い場合には、上述の P の粒界偏析を促進させるという間接的役割 (Si が主、Mn は従) とは別に、粒界に偏析する Mn それ自体が脆化に直接寄与していると推定される。また、Si の粒界偏析に関しても、粒界に偏析した Si が硬化相を形成し、直接、脆化を生じさせると考えることもできるが、著者等は、Si の粒界偏析の役割は、上述のように、主要脆化元素である P の粒界偏析を増大させるというあくまで間接的役割であろうと考えている。

3) 炭素、クロムおよびモリブデン

Fig. 3 は、C の粒界偏析量と脆化処理後の破面遷移温

Fig. 3 Relationship between intergranular concentration of C and FATT of weld metals after step cooling

註) 装置内真空度の能力によるが、本測定に用いた装置では、試料破断後破面表面に吸着する O、C 等が測定値に影響を与えないと考えられる時間は高々 2 時間程度である。

度との関係を示したものであるが、非常に良い相関が得られている。

Fig. 4 は、炭化物形成元素である Cr, Mo と C との相互作用と云った観点で整理したものである。図から明らかなように両者の間に明瞭な直線関係が得られており、粒界に炭化物が析出していると考えられる。

Fig. 4 Intergranular concentration of C versus that of Cr or Mo

従って、Fig. 3 および 4 の結果を合せて考えると、脆化現象と粒界における炭化物析出挙動との関連が示唆される。すなわち、粒界に析出した炭化物は、直接又は間接的に脆化要因の一つとして作用していると思われる。

Fig. 5 は、Cr 量変化と使用中脆化量との関係を示す。低 Si 化の効果により、1% Cr から 2.5% Cr 量までは脆化の程度は非常に小さいが、3% Cr 量になると低 Si 系 (0.15%) でも大きな脆化を示しており、Cr 量が多い領域では、脆化感受性が増大すると云える。

一方、Mo については、鋼種規格の成分範囲内 (1% ± 0.15%) では、ほとんど影響がみられない。しかし、範囲を越えて Mo 量を下げると著しく脆化が軽減され、従来の報告⁶⁾と同様に、エレクトロスラグ溶接金属でも、0.5~0.7%程度が最も脆化感受性を低くすることが、著者らの別の実験で確認されている。

4) 銅

Cu については、鋼材又は溶接ワイヤメッキからの寄与を含め、実用の範囲では、最大 0.3%程度までの範囲でその影響を検討すればよいと考えられる。

Fig. 6 は、Cu の粒界偏析と脆化量の関連について整理した結果を示す。粒界への Cu の偏析量は、溶接金属中に含まれる Cu 量の増加と共に、直線的に増大しており、Cu は P のような脆化不純物元素と同様、粒界エネ

Fig. 5 Effects of Cr on thermal embrittlement of weld metals (low Si type; 0.12C-0.15Si-0.75Mn-0.01V)

Fig. 6 Copper content, its grain boundary segregation and FATT of weld metals

ルギーを低下させ、ひいては脆化を生じさせると考えられる。

5) 微量添加元素 (バナジウム, ニオブおよびチタン)

以上の主要成分の他に、溶接金属の高温強度確保のために、V, Nb, Ti といった析出硬化型元素の微量添加が行なわれることが多い。V は、別報²⁾で述べたように、溶接金属に適正量添加することにより、高強度・高靱性を保つと同時に脆化をほとんど抑えることが可能である。しかし、Nb については、0.01~0.03%の微量添加により、脆化処理前に靱性の低下が大きく、強度上昇の利点を活用しえない成分であることがわかっている¹⁾。一方、Ti は脆化を軽減するという報告⁷⁾があるが、Fig.

7に示すように、 $2\frac{1}{4}\text{Cr}-1\text{Mo}$ 鋼エレクトロスラグ溶接金属では、この点若干異なる結果が得られている。図に示すごとく、極く微量の Ti 添加域において、靱性の改善がみられるが、使用中脆化は軽減されない。Ti をさらに添加していくと、靱性が低下し無添加の場合と比較しさらに悪くなる。顕微鏡組織観察によると、溶接金属中の Ti 量が0.02%以上に増量した時点で、ポリゴナルフェライト相が観察され破面遷移温度上昇（靱性低下）の原因となっており、これが見かけ上の脆化感受性を低減させている。

Fig. 7 Effects of Ti on thermal embrittlement of weld metals at two levels of heat treatment (0.11 C-0.3 Si-0.75 Mn-2.35 Cr-1.05 Mo-0.01 V)

3.2 温度・時間依存性

1) 脆化 C 曲線

$2\frac{1}{4}\text{Cr}-1\text{Mo}$ 成分系で脆化現象が認められている重油直接脱硫圧力容器の稼動温度は、圧力容器の構造およびプロセス等により違いがみられるようであるが、現状では400℃前後が一般的である。一方古くから知られている低合金鋼焼もどし脆化現象の脆化温度域は、約375℃～575℃とかなり広域にわたっており、その温度-時間依存性に関する実験例として L. D. Jaffe 等による Ni-Cr 鋼の脆化 C 曲線が良く知られている⁸⁾。

現在、この焼もどし脆化特性を実験室的に評価する加速脆化試験として用いられている各種 step cooling 法

も、これら実験報告に基づいて設定され、その後改良されてきたものである。従って、step cooling 法による結果によって実際の使用中脆化現象（定温長時間保持の脆化）を評価するということはあくまでも便宜上の手段であって、両者の相関を明らかにしておくことが望まれる。

Fig. 8 は、エレクトロスラグ溶接金属の基本成分系について脆化温度域にある5段階の温度設定で最高5,000～10,000時間保持して等脆化曲線を作成したものである。

Jaffe の実験例は、Ni-Cr 鋼であり、成分および熱処理履歴等異なっているため、等脆化曲線（C 曲線）の鼻（nose）の位置は当然違っているが、nose が右下りの傾向を呈する等、類似点もみられる。G. Vidal⁹⁾ は、Cr 鋼を用いて同様の実験例を報告しているが、著者らの結果は、Vidal の等脆化曲線とも類似点がみられ、両者（Jaffe および Vidal の等脆化曲線）の中間的形状を呈していると言える。なお、図内に太実線として step cooling による脆化量に相当する仮定の等脆化曲線を示してあるが、重油直接脱硫プロセスの稼動温度の上限450℃の線上でみると、基本成分系では、step cooling による脆化度は450℃、約2,000 h 保持の脆化度に対応している。ただし、この結果は化学組成その他因子を固定した場合で、化学組成および熱処理履歴等の因子が変ることにより脆化感受性が異なると、この相関はかなり変動し明瞭ではない。

Fig. 8 Temperature-time curves in thermal embrittlement of $2\frac{1}{4}\text{Cr}-1\text{Mo}$ electros slag weld metals

Fig. 9 は、その状況を示した一例である。Si を高目にし、脆化感受性を増大させると、450℃×2,000h 処理の方が、step cooling より苛酷になるが、Si を低目にし、脆化感受性を抑制すると、むしろ step cooling の方が苛酷になる。この相関は、試料の履歴（とくに熱処理履歴）によっても異なり、大型継手形式で試料を作製した

Fig. 9 Relationship between an isothermal and an accelerated embrittling treatment

場合は、一般的に step cooling は定温保持よりも苛酷な結果を与えることがわかる。

2) 粒界偏析 (オージェ電子分析)

使用中脆化に関する温度・時間依存性を粒界偏析挙動の観点から検討するため脆化処理前後にみられる粒界破面に対しオージェ電子分析測定を行なった。測定結果によると、予想通り P, Cr, Mo 等のオージェピークは、脆化処理時間が長い程大きくなっており、粒界偏析と脆化との定性的対応が観察される。

Fig. 10 は、主要脆化元素である P の粒界偏析量と破面遷移温度の経時変化を比較して示したものである。脆化量の増加（破面遷移温度の上昇）と粒界偏析 P 量の増加はほぼ同じ挙動を呈しているようにみえるが、詳細にみると、脆化の進行に先立って、粒界偏析が早く進行しており、とくに 500 °C 保持においてその傾向が著しい。この点は、P の粒界偏析の他に、3.1 項で述べたような脆化の副次的要因が介在していることを示唆している。

Fig. 11 は、C, Cr, Mo 等の炭化物形成元素について

Fig. 10 Intergranular segregation behavior of P and change of toughness at several temperature

Fig. 11 Intergranular segregation behavior of C, Cr and Mo at several temperature

粒界偏析量の経時変化を比較して示したものである。P に比べると変化量は小さいが、定性的に脆化量の変化と対応しており、又脆化の進行に比べ、偏析の進行の方が早いといった傾向も同様に観察される。Cr, Mo の測定結果は、主として溶質原子状態での粒界偏析量の変化と考えられるが、一部は炭化物等の粒界析出も含まれている筈であり、保持時間の増加とともに析出量の変化も想定される。

脆化後の粒界破面を拡大観察すると、Fig. 12 (a) に示すごとく大小の粒子が粒界面上に存在することがわかる。更に Fig. 12 (b) は光学顕微鏡による組織観察試片を拡大してみたものであるが、粒内にみられる粒子とは別に、明らかに旧オーステナイト粒界上に連なる粒子が観察される。そこで、これ等粒子（析出物）の存在が粒界偏析挙動におよぼす影響を検討するため、オージェ電子

Fig. 12 Precipitates at prior austenite grain boundaries a) scanning electron micrograph b) optical micrograph

分析のビームを 0.3μ 前後に絞って測定した。

Fig. 13 に、粒界破面上にみられる析出物表面 ($\theta-\gamma$ 界面) と析出物のない粒界表面 ($\gamma-\gamma$ 界面) について測定した結果を整理して示す。P, Cr, Mo とともに $\gamma-\gamma$ 界面に比較し、 $\theta-\gamma$ 界面に偏析富化がみられ、脆化処理時間の増加に伴ない、両者の偏析量の違いはさらに強調されていることがわかる。すなわち、破面上で粒界析出物の存在する部分は、そうでない部分に比較すると、Cr, Mo を伴ないながら P 等の脆化不純物元素がより多く集積し、粒界析出物と粒界との界面 ($\theta-\gamma$ 界面) に部分偏析を形成すると考えられる。さらに言えば、粒界析出物の存在する部分には C も富化しており、粒界析出物は Cr および Mo の単独または複合炭化物と推定される。したがって、逆に、粒界析出物 (炭化物) を制御すれば (例えば粒界析出物の減少)、脆化元素の平均粒界偏析濃度は減少し、脆化を抑制することも可能であると推定される²⁾。

Fig. 13 Summary of micro-Auger spectrum analysis at particular location of fractured surface after a few isothermal treatment

なお、ここで対象にしている供試試片では、脆化処理前に観察できる脆性破面様式は、すべて粒内貫通破面であり、粒界破面は通常観察されない。したがって、一般的な方法では、脆化処理前の段階で、粒界にどの程度各元素が存在しているのかを測定することができず、偏析挙動の原点を明らかにすることができない。この点を解決するため、水素脆化現象を利用し、脆化処理前 (Q, T + SR) の試片を 0.1 N 苛性ソーダ水溶液中で、 300 mA 48 h の電解チャージにより水素添加を行ない、粒界破面を現出させた。

Fig. 14 に同一試料について脆化処理前と脆化処理後の粒界偏析量変化の測定結果を示す。各成分とも脆化処理前の熱処理により、すでに若干の偏析を呈しており、それが脆化処理によってさらに偏析富化されていることがわかる。

Fig. 14 Intergranular segregation of each element before and after step cooling

ここで注目されることは、脆化処理前および脆化処理後のいずれにおいても、ばらつきは大きい、かなりの量の S の存在が認められることである。しかしながら、P, Cr, Mo といった元素に比較すると、脆化処理前後における S の量的変化はみられないので、使用中脆化に対し S の影響はないと考えられる。一般に、オージェ電子分析で S のピークが認められることは溶接金属特有の現象であることを考えると、溶接金属ではすでに脆化処理前に S の粒界偏析が形成されており、粒界の破壊靱性値を下げていると言える。すなわち溶接金属が母材 (鋼板) に比較して靱性が低く、実用的な意味で使用中脆化に対する許容度が小さいのはこの点が大きな要因ではないかと考えられる。

4. 結 論

$2\frac{1}{4}\text{Cr}-1\text{ Mo}$ 鋼エレクトロスラグ溶接金属の使用中脆化に関し、脆化要因および粒界偏析挙動の検討を行なった結果、以下に示す結論を得た。

(1) 各成分元素の影響について、主要成分および微量元素の使用中脆化に対する寄与を明らかにした。

a) 使用中脆化に対する主要因は、P の粒界偏析にある。

b) Si, Mn は、P の粒界偏析を助長するといった間接的な働きのほか、Mn はそれ自身粒界偏析することによって直接脆化に寄与している。いずれにしても、Si, Mn の含有量を低くすることが望ましい。

c) 粒界に析出した炭化物は、直接又は間接的に脆化の一因として作用している。

d) $2\frac{1}{4}\text{Cr}-1\text{ Mo}$ 系に比べ、 $3\text{Cr}-1\text{ Mo}$ 系は脆化感受性が著しく大きくなる。一方、 $1\frac{1}{4}\text{Cr}-1\text{ Mo}$ 系は脆化感受性が低い。

e) Cu の添加は脆化感受性を増大させる

f) 強度確保を目的として微量添加される V, Nb, Ti

のうち Nb, Ti は, 靱性低下のため実用的に不可であり, 使用中脆化の軽減, 適正強度および靱性の確保といった観点から V 添加が最もすぐれている。

(2) 基本成分系の溶接金属について等脆化曲線を求め, 粒界偏析挙動との関係を検討し以下の知見を得た。

a) $2\frac{1}{4}\text{Cr}-1\text{Mo}$ 鋼エレクトロスラグ溶接金属の等脆化曲線は, nose のある C 曲線を示し, その形状は, Ni Cr 鋼 (Jaffe) と Cr 鋼 (Vidal) の場合の中間の形状を呈する。

b) Step cooling による結果と定温長時間脆化処理による結果との比較で, 両者の相関は成分系, 熱処理履歴等で大巾に異なる。

c) P をはじめ各成分とも, 保持時間の増加とともに偏析量が増え, ある飽和量に達する傾向がみられる。とくに, P 偏析量の経時変化は, C, Cr, Mo といった析出物形成元素に比べて大きい。

d) 各成分の粒界偏析は, 脆化が進行するよりも早く飽和量に達している。

e) 粒界微小析出物は Cr および Mo の単独もしくは複合炭化物と推定され, これが偏析サイトとして働いて P がその近傍に選択的に偏析する。

f) 使用中脆化に対し, S の寄与はみられないが, 溶

接金属では脆化処理前にかんりの量の S の粒界偏析が形成されている。これが粒界破壊形態をとった場合の溶接金属靱性が母材に比べて低い一因と推定される。

参 考 文 献

- 1) M. Okumura et al.; "Electroslag Welding of Heavy $2\frac{1}{4}\text{Cr}-1\text{Mo}$ steel", Wdg. Jnl. Res. Suppl., Vol. 55 (1976) No. 12, 389s~399s
- 2) 奥村, 今井, 中村; "2 $\frac{1}{4}\text{Cr}-1\text{Mo}$ 鋼エレクトロスラグ溶接金属性能におよぼすバナジウムの影響" (本誌投稿中)
- 3) 中村, 篠田, 渡辺; "Cr-Mo 鋼中の粒界偏析とそれによる脆化", 鉄と鋼, 第65年 (1979), 第13号, 102~111
- 4) J. Kameda, C.J. McMahon, Jr.; "Solute Segregation and Brittle Fracture in an Alloy Steel", Met. Trans. Vol. 11A (1980), January, 91~101
- 5) R. Bruscato; "Temper Embrittlement and Creep Embrittlement of $2\frac{1}{4}\text{Cr}-1\text{Mo}$ Shielded Metal Arc Weld Deposits", Wdg. Jnl. Res. Suppl., Vol. 49 (1970) No. 4, 148s~156s
- 6) 日本鉄鋼協会, 材料研究委員会; 鋼の焼もどし脆性に関する研究
- 7) H. Ohtani et al.; "New Information on the Mechanism of Temper Embrittlement of Alloy Steels", Metallurgical Transactions Vol. 5A (1974), February, 516~518
- 8) L.D. Jaffe et al.; "Isothermal Temper Embrittlement", Trans. ASM, Vol. 42 (1950), 604~618
- 9) G. Vidal; "Sur la fragilité de revenu des aciers au chrome, au Molybdène, au Tungstène", Rev. de. Metallurgie 42 (1945), 149~155

再熱割れにおよぼす V 及び Ti の影響*

—Cr-Mo 鋼の再熱割れに関する研究 (第4報)—

玉 置 維 昭**, 鈴 木 実 平**

Influence of V and Ti on the Reheat Cracking*

—The Study of Reheat Cracking of Cr-Mo Steels (Report 4)—

by Koreaki Tamaki** and Jippei Suzuki**

Influences of V and Ti on the reheat cracking sensitivity of Cr-Mo steels were investigated using 13 synthetic 0.06%V-bearing and 9 synthetic 0.07%Ti-bearing Cr-Mo steels, which contained 0 to 2%Cr and 0.25 to 0.8% Mo. Cracking sensitivity was evaluated in term of the critical restraint stress; σ_{AW} -crit obtained by the implnat type reheat cracking test. The results are summarized as follows. (1) 0.06%V addition increases the cracking sensitivity especially in the content region of low Mo. (2) 0.07%Ti addition increases the cracking sensitivity especially in the content region of low Cr and high Mo. (3) Two important factors which dominate the critical restraint stress are the stress relaxation; R and the grain

*原稿受付 昭和58年2月28日 (全国大会論文発表講演)

**正 員 三重大学 Member, Mie University