Cr-Mo 鋼の再熱割れにおよぼすバナジウム炭化物の影響*

—Cr-Mo 鋼の再熱割れに関する研究 (第10報)—

玉置 維昭**, 鈴木 実平**, 李 明龍***

Influence of Vanadium Carbide on Reheat Cracking of Cr-Mo Steels*

—Study of Reheat Cracking of Cr-Mo Steels (Report 10)—

by Koreaki Tamaki**, Jippei Suzuki** and Min-Long Li***

The authors have confirmed in the previous paper that vanadium increased the reheat cracking sensitivity of Cr-Mo steels by the role of decreasing the stress relaxation. This role of vanadium may be related to the precipitation hardening induced by vanadium carbide. In this paper, the cracking sensitivity of Cr-Mo-V steels was discussed from the view point of the precipitation of various carbide phases. X-ray analysis was carried out on the carbide phases extracted electrolytically from the simulated-HAZ specimen tempered at 973 K. Following experimental results were obtained on the steels of the chemical composition ranges of 0 to 2%Cr, 0.28 to 0.8%Mo and 0 to 0.4%V. (1) The increase of cracking sensitivity brought by the addition of vanadium corresponds closely to the increase of hardness induced by the secondary-hardening. (2) The steels of lower molybdenum content are originally less sensitive to cracking. With the addition of vanadium, vanadium carbide precipitates and it converts the steels secondary-hardenable, and hence, cracking-sensitive. (3) Steels of higher molybdenum content are originally secondary-hardenable; this is brought by molybdenum carbide. In the vanadium-bearing steel, vanadium carbide precipitates replacing molybdenum carbide. However, the original cracking sensitivity is varied little by vanadium, because those two carbides induce the secondary hardening of the same magnitude.

Key Words: Reheat cracking, Cracking sensitivity, Stress relaxation, Influence of vanadium, Vanadium carbide, Molybdenum carbide, Secondary hardening

1. 緒 言

著者らは前報¹⁾においてCr-Mo鋼の再熱割れにおよぼすバナジウムの影響について検討し、次の事項を明らかにした。(1)バナジウムの添加によって割れ感受性が増大する。ただしバナジウムの作用の大きさは基本Cr-Mo組成に応じてそれぞれ異なる。(2)割れ感受性を割れ発生限界応力で表示した。この限界応力は試験片の応力緩和特性と破壊強度の2因子の関数として与えられる。(3)バナジウムの添加による限界応力の低下は、主として応力緩和率の低下による。破壊強度はあまり変化しない。

応力緩和率の低下の原因として、バナジウム炭化物の析出にともなうフェライト結晶粒の硬化が予測される。この場合のバナジウム炭化物の主要な作用として、Cr-Mo鋼に二次硬化現象²⁾を生じさせること、または二次硬化性のある鋼に対し、硬化量をさらに増大させることが考えられる。

本研究は再熱割れにおよぼすバナジウムの影響を、バナジウムによる二次硬化現象と関連づけて、基礎的に検討したものである。

本研究における検討の経過は次のとおりである。(1)焼もどし(再加熱)硬さ曲線を求め、限界応力の低下をバナジウム炭化物の析出にともなう二次硬化現象と対比して検討する。(2)電解分離とX線回折を組合わせた実験³⁾により、バナジウム炭化物の存在量を求め、二次硬化におよぼすこの炭化物の作用を量的にしらべる。(3)以上の検討の際に、既報のCr-Mo基本鋼(バナジウムを添加しない鋼)および0.06%V添加鋼における実験結果^{3,4)}を参照し、0~2%Cr, 0.28~0.8%Moおよび0~0.4%Vにわたる一連の組成領域についてバナジウム炭化物の作用を明確にする。

2. 限界応力の低下におよぼす二次硬化の影響

2.1 試験材

試験材の基本Cr-Mo組成は15種であって、これらは0, 0.5, 1, 1.5および2.0%Crと0.28, 0.5および0.8%Moを組合わせたものである。それぞれの基本組成に目標値として0.1, 0.2, 0.3および0.4%のバナジウムを添加した。これら以外の諸元素の含有量は次のとおりである。

0.18~0.20%C, 0.2~0.4%Si, 1.0~1.2%Mn, 0.02%P, 0.02%S, 0.006%N (0.006% sol. N)

φ18×50 mmの鍛造状態の試験材を1373 Kに10 sec保持後、油焼入れした。この熱処理は、アーク溶接により入熱量18 kJでシングルビードを置いた場合に得られる、HAZ粗粒域の顕微鏡組織とほぼ同等の組織を試験材に与えるものとして、各種の熱処理条件の中から選定されたものである。

*原稿受付 平成5年3月18日 平成3年7月 IIW 年次大会, IX 委員会 で発表

**正 員 三重大学工学部 Member, Mie University, Fac. of Engineering

*** 三重大学大学院 (現在愛知機械工業㈱) Graduate School of Mie University (Present Address: Aichi Machine Industry)

焼入れ後の試験材を573～973 Kの温度で1時間焼もどして、硬さ測定および炭化物の計測(次章)に供した。

2.2 焼もどしにおける二次硬化現象について

焼もどし時の高温硬さ(焼もどし温度で測定した硬さ)の変化をFig. 1(a)に示す²⁾。温度 T_m の前後の斜線部は M_2C 、 V_4C_3 などの析出によって“軟化の遅滞”がおきる温度範囲である。一方、焼もどし材の硬さを室温で測定した場合、図(b)の硬さ曲線が得られ、同じ温度範囲で

Fig. 1 Hardness curves of a tempered specimen measured at the tempering temperature (a), and at the room temperature (b).
Note: The portions of “the retard of softening” and “the secondary hardening” are shown schematically as the shaded areas, respectively.

斜線部のような二次硬化現象がみられる。

室温硬さの測定は高温硬さの測定にくらべてはるかに迅速かつ容易であり、さらに二次硬化に着目することにより、硬化の程度および硬化温度を的確に求めることができる。この見地から本研究では次のことを仮定して、室温硬さをもって高温硬さを類推することとした。(1)室温硬さが相対的に高い試験片は高温硬さも相対的に高い。(2)二次硬化がおきる温度と軟化の遅滞がおきる温度は一致している。

試験材の二次硬化特性を代表する数値として極大硬さ H_m 、硬さ上昇量 ΔH 、硬化温度範囲 $T_f - T_s$ (または $T_m - T_s$) などがある。実験の結果、これらの数値はいずれも限界応力の変化に対応することが知られたのであるが、ここではもっとも相関の大きかった極大硬さ H_m について述べる。

2.3 極大硬さと限界応力の低下量との関係

基本 Cr-Mo 鋼にバナジウムを添加したときの、極大硬さ H_m (ピッカース硬さ、荷重500 g) の増加曲線と限界応力 $\sigma_{AW-crit}$ の低下曲線とを対比して Fig. 2 に示す。以下各々の Mo% シリーズについて説明する。

(1) 0.28% Mo シリーズの試験材：基本 Cr-Mo 鋼では限界応力が大きい、バナジウムの添加により大きく低下する。とくに 0 から 0.1% V にいたる領域で著しく低下し、以後はゆるやかに低下する (Fig. 2(a1))。極大硬さ曲線には 3 つの区間が見られる。最初に二次硬化を生じない区間 (aa' 線の左側) があり、つぎにバナジウム量とともに H_m が急上昇する区間 (bb' 線の左側) があって、最終区間では勾配がゆるやかになる (Fig. 2(b1))。限界応力が最も大きく低下する区間は図(b1)の aa' 線付近、すなわち非硬化性の鋼に二次硬化性が付与される区間に相当している。

このシリーズの焼もどし硬さ曲線の例 (公称 0.5% Cr-0.28% Mo グループ) を Fig. 3(a) に示す。0.06% V 鋼では二次硬化がみられないが、0.21 および 0.41% V 鋼で二次

Fig. 2 Influence of vanadium on the critical restraint stress ($\sigma_{AW-crit}$) and the maximum hardness of tempered specimen (H_m).

Note: Secondary hardening does not occur in the left side of a-a' line.

Fig. 3 Examples of hardness curves of tempered Cr-Mo steels with and without vanadium.

Note: "SH" and "RC"; temperature ranges in which the secondary hardening and the reheat cracking occur, respectively.

硬化を生じている。0.21%V および0.42%V 鋼における Hm はそれぞれ Hv 345 および Hv 390 であり、硬化温度範囲は720~850 K (この間130 K) および670~850 K (この間180 K) である。これらの温度範囲は、再熱割れが発生する温度である770~820 K⁵⁾ を包含している。

以上のことから0.28%Mo シリーズの試験材では、バナジウムの添加により、本来二次硬化性になかった鋼にこの特性が付与されることになり、このために応力緩和が阻害されて、限界応力が低下したと結論される。

(2) 0.5%Mo シリーズの試験材: 0%Cr 鋼における限界応力と Hm の関係は0.28%Mo シリーズの場合と同様である。すなわち aa' 線の付近から二次硬化を生じ、バナジウム含有量の増加とともに Hm が増加し、限界応力が低下する (図(a2))。

一方、0.5%Cr 以上の場合には、0%V から二次硬化が生じ、bb' 線付近まで Hm が急上昇したあと、ほぼ一定値になる。このような二次硬化特性の変化は限界応力の変化によく対応している (図(a2, b2))。公称0.5%Cr-0.5%Mo グループの硬さ曲線の例を Fig. 3(b) に実線で示す。0.24%V の添加により、極大硬さが顕著に増大し、硬化温度範囲が若干拡大されている。

(3) 0.8%Mo シリーズの試験材: このシリーズの鋼の限界応力は、0%Cr 鋼を除き、0%V においてすでに小さい (図(a3))。Hm の値は0%V 鋼においてすでに大きく、限界応力の結果によく対応している (図(b3))。バナジウムの添加にともなう限界応力の低下はわずかであって、Hm の増加量が比較的小さいことに対応してい

る。公称0.5%Cr-0.8%Mo グループの硬さ曲線の例を Fig. 3(b) に破線で示す。バナジウムの添加により、極大硬さが増大するが、その増加量は0.28%および0.5%Mo の場合に比べて小さい。

このシリーズの例外は0%Cr 鋼である。この鋼の限界応力はバナジウム含有量とともに著しく減少し、0.3%V で極端に小さくなる。しかし0%Cr 鋼と0.5%Cr 以上の鋼の Hm には本質的な差異はなく、この鋼の特異性を硬さだけから説明することはできない。

3. バナジウム炭化物の量と限界応力との関係

3.1 炭化物に関する用語について

Cr-Mo-V 鋼中に析出する炭化物相の種類を次の記号で示す²⁾。

M_3C : Fe_3C の Fe が Cr, Mo, V で置換されたもの。

M_2C : Mo_2C の Mo が Fe, Cr, V で置換されたもの。

M_7C_3 : Cr_7C_3 の Cr が Fe, Mo, V で置換されたもの。

M_4C_3 : V_4C_3 の V が Fe, Cr, Mo で置換されたもの。ただしこの場合に限り、 M_4C_3 の意味で V_4C_3 を慣習的に使うこととする。

$M_{23}C_6$: $Cr_{23}C_6$ の Cr が Fe, Mo, V で置換されたもの、または $Fe_{23}Mo_2C_6$ の Mo が Fe, Cr, V など置換されたもの。ただし両者は相互に固溶体を作ると考えられるので、共通の記号として $M_{23}C_6$ を用いる。

焼もどし温度の上昇および時間の経過とともに、次の3つの様式で炭化物相の変化が起きることが知られている^{2,4)}。上から順に[高V, 低Cr, 低Mo], [低V, 低Cr, 高Mo] および [低V, 高Cr, 低Mo] の場合を示す。また左から順に①焼もどしの初期、②中期および③末期の状態を示す。

① $M_3C \rightarrow$ ② $V_4C_3 \rightarrow$ ③ V_4C_3

① $M_3C \rightarrow$ ② $M_2C \rightarrow$ ③ M_2C または $M_{23}C_6$

① $M_3C \rightarrow$ ② $M_7C_3 \rightarrow$ ③ M_7C_3 または $M_{23}C_6$

V_4C_3 および M_3C の析出準備段階において二次硬化を生じる。 M_7C_3 が析出するときには二次硬化を生じないと考えられる⁷⁾。

3.2 炭化物の電解分離およびX線回折

$\phi 16 \times 50$ mm の試験片を陽極、銅を陰極 (素焼きの円筒中に設置) とし、0.5 N 塩酸を電解液として、容量1 L の電解槽中で電解を行った。電流密度は10 mA/cm² であり、電解時間は約100時間である²⁾。陽極残渣として抽出された炭化物にはごく微細な粒子が含まれる。そこで残渣の捕収および洗浄処理は濾過法²⁾ではなく、デカンテーション法によった。すなわち残渣を含む電解液を $\phi 25 \times 650$ mm のガラス容器に移し、24時間放置して残渣を沈殿させた後、上澄み液を捨てる。次に精製水を加え十分にかく拌する。この水洗処理を十分にくり返した後、エチルアルコールで洗浄した。残渣 (炭化物) が懸濁したアルコール液を濾紙上に滴下して必要量の炭化物を付着させ、この濾紙をガラス板に貼付して、X線回折実験に供した。X線回折にはクロム・ターゲットを使用した。得られたX線回折像を、著者らによるX線回折データ^{2,8,9)} と対比して炭化物相を同定した。2種類以上の炭化物が共存する場合、X線回折像の回折強度比から個々の炭化物の重量比を求めた。この場合、炭化物の混合比が既知の標準試料により作成した検量線^{8,9)} を使用した。

電解分離実験に用いた試験材の化学組成を Table 1 に示す。炭化物粒子がごく微細で、2種類以上混在する

Table 1 Amount ratio of each carbide phase in each Cr-Mo-V steel tempered at 973 K for 100 hours.

Chemical compositions of steel				Amount ratio of each carbide, %				Total carbide
%C	%Cr	%Mo	%V	V ₄ C ₃	M ₇ C ₃	M ₂ C	M ₂₃ C ₆	
.20	0.00	.28	.15	35	-	-	65	2.1
.19	0.05	.27	.38	100	-	-	-	1.3
.18	0.57	.28	.21	20	-	-	80	2.1
.18	0.58	.28	.41	100	-	-	-	1.2
.19	1.07	.28	.28	25	70	-	5	1.8
.19	1.06	.28	.36	45	50	-	5	1.6
.16	1.50	.28	.14	5	80	-	15	1.8
.19	1.66	.28	.31	20	65	-	15	1.9
.19	2.07	.29	.12	85	-	-	15	2.2
.19	2.07	.29	.42	30	65	-	5	1.8
.22	0.02	.53	.34	80	-	-	20	1.6
.18	0.58	.53	.24	15	50	-	35	2.0
.20	0.57	.53	.49	65	-	-	35	1.7
.21	0.84	.54	.34	35	45	-	20	2.0
.19	1.55	.54	.24	80	80	-	20	2.2
.20	1.58	.53	.39	35	55	-	10	1.8
.18	2.04	.55	.29	10	80	-	10	1.9
.18	2.19	.55	.39	25	65	-	10	1.8
.19	0.00	.77	.34	50	-	40	10	1.8
.20	0.61	.77	.29	25	-	-	75	2.3
.19	0.57	.75	.41	50	-	50	-	1.8
.20	1.07	.77	.26	20	40	30	10	2.2
.20	1.06	.86	.40	45	45	-	10	1.7
.20	1.34	.77	.24	10	70	10*	10	2.2
.20	1.41	.80	.33	25	65	10*	-	2.0
.16	1.93	.72	.26	10	85	5*	-	1.7
.20	2.19	.79	.48	25	60	5*	5	2.1

*M₂₃C₆

場合、少量相からのX線回折像を得にくいため、高温、長時間焼もどしによって炭化物粒をある程度成長させることが必要となる。そこでこの場合の焼もどし温度および時間を973 K、100時間とした。焼入れ温度は前節と同じ1373 Kである。

3.3 バナジウム炭化物と共存炭化物の重量比

炭化物相の全量を100としたときの個々の炭化物相の存在量を Table 1 に示す。また鋼の全量を100としたときの炭化物相の全量（計算値）を表裏に併記した。同表をもとに各基本 Cr-Mo 鋼にバナジウムを添加したときの、炭化物相の量比の変化を Fig. 4 に示す。同図では基本 Cr-Mo 鋼を左から右へ Mo%が増加する順、下から上へ Cr%が増加する順に配列してある。なお同図には既報の0.06%V 鋼¹⁾ および基本 Cr-Mo 鋼³⁾ における結果も採用されている。以下同図の結果を各々の Mo%シリーズについて説明する。

(1) 0.28%Mo シリーズ：(図の左列) 基本 Cr-Mo 鋼における炭化物は M₃C のみ(0%Cr)、または M₃C+M₇C₃ であるが、バナジウムの添加により V₄C₃ が現れ、バナジウム含有量に比例して量を増す。しかしクロム含有量の多い鋼ではクロム炭化物 M₇C₃ が多量に析出する傾向にあり、その分だけ V₄C₃ の量が減じる。

(2) 0.5%Mo シリーズ：(図の中列) 基本 Cr-Mo 鋼における炭化物は、0%Cr で M₃C+M₂C であり、0.5%Cr で M₃C+M₂C+M₇C₃ であるが、1.0%Cr 以上では M₂C が消失し、M₂₃C₆ が現れる。この M₂₃C₆ は焼もどしの末期に現れる炭化物であって、中期(二次硬化の時期)

Fig. 4 Influence of vanadium on the amount ratio of each carbide phase in each Cr-Mo steel.

には M₂C および M₇C₃ であつたと考えられる。バナジウム量に比例して V₄C₃ の量が増加する傾向は0.28%Mo シリーズの場合と同様である。

(3) 0.8%Mo シリーズ：(図の右列) 基本 Cr-Mo 鋼における炭化物相は0.5%Mo シリーズの場合と同様である。ただしこの場合は M₂C の量がきわめて多い。さらにこの場合の M₂₃C₆ の前身は主として M₂C と考えられる。すなわち、このシリーズの低バナジウム鋼における高い硬さは主として M₂C 析出時の二次硬化によるものである。バナジウム量が増加すると M₂C に代わって V₄C₃ の量が増すが、硬さはわずかに増加するにすぎない。

さきに Fig. 2(a3) において、0%Cr を除く0.8%Mo シリーズで、0%V においてすでに限界応力が低く、バナジウムを添加してもわずかに低下するにすぎないことを指摘したのであるが、このことは0%V においてすでに M₂C による硬化が生じていること、および V₄C₃ が析出した後も、その硬化作用が M₂C とほぼ同等であるということから説明される。

なお0%Cr 鋼における限界応力の急激な低下 (Fig. 2(a3)) は例外であって、M₂C および V₄C₃ の量的変化および硬さの変化だけでは説明できない。

3.4 V₄C₃ の二次硬化能力についての考察

0.28%Mo シリーズの極大硬さ曲線 (Fig. 2(b1)) について、例えば0.3%V における硬さをクロム量に対してプロットすると Fig. 5(a)の実線のようになる。次に Fig. 4の左列から0.3%V による V₄C₃ の量を同様に求めると同図(b)の実線のようになる。両図によればクロム量の

Fig. 5 Influence of chromium and molybdenum contents on the maximum hardness and the amount ratio of V_4C_3 of the steels containing 0.3%V.

高い鋼では低い鋼にくらべて少量の V_4C_3 で高い硬さを生じている、このように V_4C_3 がフェライトを硬化させる能力は単純ではなく、共存するクロムの影響を強くうけることが知られる。この場合のクロムの役割は明らかではないが、例えば、① V_4C_3 単位量当たりの二次硬化能力を増大させる、② V_4C_3 のうちで二次硬化に寄与するものの比率（活量）を増大させる、③焼入れ硬さを増加させることにより、各焼もどし温度における焼もどし硬さを増加させる、④固溶強化により基地の硬さを増大させる、などの作用が想定される。

0.5%Mo シリーズについて、0.3%V における極大硬さ (Fig. 2(b2)) と V_4C_3 の量 (Fig. 4 の中列) の関係を求めると、Fig. 5 の破線のようになる。この場合、 M_2C は現れない。同図から、0.28%Mo の場合とほぼ等量の V_4C_3 でより高い硬さが得られることが知られる。この場合の Hm の増加は0.22%の Mo (0.5-0.28%) の増量により生じたものであり、この場合のモリブデンおよび M_2C の役割として、上記の①~④と同じことが想定される。

4. 結 言

前報において、Cr-Mo 鋼の再熱割れ感受性におよぼすバナジウムの影響について検討し、バナジウムの添加により割れ感受性が增大すること、その主たる原因が応力

緩和率の低下にあることを指摘した。この場合の応力緩和率の低下はバナジウム炭化物 V_4C_3 の析出にともなう二次硬化に起因することが予測された。このことを確認するために、焼もどし硬さと炭化物の析出挙動に関する一連の実験を行い、以下の結論を得た。

(1) 割れ発生の限界応力の低下と極大硬さの上昇とはよく対応している (Fig. 2)。例えばバナジウム添加によって限界応力が著しく低下する0.28%Mo シリーズでは、極大硬さが顕著に上昇する。限界応力の変化が少ない0.8%シリーズでは極大硬さの上昇も少ない。

(2) 0.28%Mo シリーズでは本来、クロム炭化物 M_7C_3 だけが析出しており、二次硬化はおきない、この鋼にバナジウムが添加されると M_7C_3 にかわって V_4C_3 が析出するため、二次硬化がおきるようになる。

(3) 0.8%Mo シリーズでは本来、モリブデン炭化物 M_2C の析出だけで二次硬化がおきる。この鋼にバナジウムが添加されると M_2C にかわって V_4C_3 が析出する。しかしこの場合の炭化物の交替による硬さの増加はわずかである。

(4) V_4C_3 が極大硬さを上昇させる能力は、Cr-Mo 組成によりそれぞれ異なる。一般にクロムおよびモリブデン含有量の増加とともにこの能力が増大する。

本研究の実施にあたり、三重大学工学部小嶋昌俊助教、丸井賦氏ならびに同学生石部文和君のご協力を得たことを記し、感謝します。

参 考 文 献

- 玉置, 鈴木, 増田: Cr-Mo 鋼の再熱割れにおよぼすクロム, モリブデンおよびバナジウムの複合作用, 溶接学会論文集, 11-3 (1993), 444-448.
- 玉置, 鈴木, 中世古: 再熱割れにおよぼす炭化物の影響について, 溶接学会誌, 52-2 (1983), 132-140.
- 玉置, 鈴木: 鋼の再熱割れ感受性におよぼすクロムとモリブデンの影響, 溶接学会誌, 51-9 (1982), 796-801.
- 玉置, 鈴木: 再熱割れにおよぼす V 及び Ti の影響, 溶接学会論文誌, 1-2 (1983), 152-160.
- 玉置, 鈴木, 小嶋: Cr-Mo 鋼の再熱割れの発生時期について, 溶接学会論文集, 2-1 (1984), 47-54.
- 佐藤, 西沢, 玉置: モリブデン鋼中の炭化物について, 日本金属学会誌, 24-6 (1960), 395-399.
- 西澤他: 金属工学標準教科書「金属組織学」, 丸善, (1970), pp. 188-189.
- K. Tamaki, J. Suzuki, Y. Nakaseko, M. Tajiri: Effect of Carbide on Reheat Cracking Sensitivity, Trans. Japan Welding Soc., 15-1 (1984), 8-16.
- K. Tamaki, J. Suzuki: Precipitation of Carbide during Tempering of Cr-Mo Steels, Res. Rep. Fac. Eng. Mie Univ., 7 (1982), 39-52.