
耐水素侵食性にすぐれた高強度 2-1/4~3Cr-1 鋼の開発

High Strength 2-1/4 and 3%Cr-1%Mo Steels with Excellent Hydrogen Attack Resistance

下村 順一(Jun-ichi Shimomura) 谷 豪文(Hidefumi Tani) 郡山 猛(Takeshi Kooriyama) 佐藤 新吾(Shingo Sato) 上田 修三(Syuzo Ueda)

要旨：

クリープ破断強さが高く，耐水素侵食性にすぐれ，900° F，3ksi の高温高圧水素下で操業される圧力容器に使用可能な 2-1/4~3Cr-1Mo 鋼の開発を目的に，基礎および工場試作実験を行った。2-1/4Cr-1Mo 鋼は，0.25~0.30%V，0.015~0.020%Nb および微量の B の添加と Si 量の 0.1%以下への低減により PWHT が $TP=20.6 \times 10^{**3}$ の条件下で MPC/API 提案の目標強度と靱性を十分達成し，また良好な耐水素侵食性を示す。3Cr-1Mo 鋼でも 0.20%V および 0.020%Nb の添加と Si 量の 0.1%以下への低減により，クリープ破断強さと耐水素侵食性が著しく向上する。しかし，両特性とも 2-1/4Cr-1Mo 改良鋼に比べてやや低い。いずれの改良鋼種も PWHT 時の再熱割れ感受性は低い。また，狭開先 SAW 用溶接材料の開発にも成功している。

Synopsis：

To develop 300-mm thick alloy-modified 2-1/4 Cr-1Mo steels for pressure vessels to be operated at 900° F and a hydrogen pressure of 3 ksi, laboratory study and factory-side production trial were carried out. The main results obtained follow : (1) The addition of 0.25~0.30%V, 0.015~0.020%Nb and a small amount of B, and the reduction of Si content to less than 0.1% realizes the modified 2-1/4 Cr-1Mo steel. The steel satisfies the target values of strength and toughness as proposed by MPC and API after PWHT whose tempering parameter is $20.6 \times 10^{**3}$, and also gives good resistivity to hydrogen attack. (2) The addition of 0.20%V and 0.020%Nb and the reduction of Si to less than 0.1% improve creep rupture strength and resistivity to hydrogen attack of the 3Cr-1Mo steels, though both properties are inferior to the modified 2-1/4 Cr-1Mo steel. (3) These modified Cr-Mo steels give low susceptibility to reheat cracking during PWHT and good properties of narrow gapped SAW joints.

(c)JFE Steel Corporation, 2003

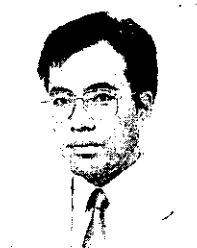
High Strength $2\frac{1}{4}$ and 3% Cr-1% Mo Steels with Excellent Hydrogen Attack Resistance



下村 順一
Jun-ichi Shimomura
技術研究本部 計測・物
性研究センター 主任
研究員(課長)



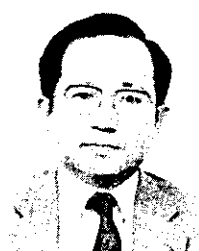
谷 豪文
Hidefumi Tani
水島製鉄所 熱間圧延
部熱延技術室 主査(掛
長)



郡山 猛
Takeshi Kooriyama
水島製鉄所 管理部厚
板・鋼鍛管理室 主査
(課長)



佐藤 新吾
Shingo Sato
技術研究本部 研究企
画部企画開発室 主査
(課長)



上田 修三
Syuzo Ueda
鉄鋼研究所 鋼材研究
部 部長・工博

1 緒 言

石油精製工場の重油脱硫装置は、現在 850°F (454°C)、2 ksi (13.7 MPa) 程度で操業され、それには耐水素侵食性に優れた $2\frac{1}{4}\text{Cr-1Mo}$ 鋼が使用されている。しかし、操業の効率化のため、これらの装置の操業条件は将来 900°F (482°C)、3 ksi (20.6 MPa) 程度まで上昇すると予想されている。このような苛酷な操業に対しては従来の $2\frac{1}{4}\text{Cr-1Mo}$ 鋼は使用できず、合金元素の添加により耐水素侵食性とクリープ破断強度を高めた $2\frac{1}{4}\sim 3\text{Cr-1Mo}$ 鋼が必要となる。この理由から米国の MPC (The Materials Properties Council)/API (American Petroleum Institute) は Alloy-modified $2\frac{1}{4}\text{Cr-1Mo}$ 鋼の規格化のための活動を行ってきた。ASTM では常温 TS を 85~110 ksi に高め、ASME では例えば Sec. VIII Div. 2 で 900°F の設計許容応力値 22.2 ksi を新しく定めることになっている。当社でも早くからこれらの動きに対処するため、V および Nb の添加による高温強度の改良、耐水素侵食性に及ぼす V 添加効果、V 含有

要旨

クリープ破断強さが高く、耐水素侵食性にすぐれ、 900°F 、3 ksi の高温高压水素下で操業される圧力容器に使用可能な $2\frac{1}{4}\sim 3\text{Cr-1Mo}$ 鋼の開発を目的に、基礎および工場試作実験を行った。 $2\frac{1}{4}\text{Cr-1Mo}$ 鋼は、0.25~0.30% V、0.015~0.020% Nb および微量の B の添加と Si 量の 0.1% 以下への低減により PWHT が $TP=20.6\times 10^3$ の条件下で MPC/API 提案の目標強度と靱性を十分達成し、また良好な耐水素侵食性を示す。 3Cr-1Mo 鋼でも 0.20% V および 0.020% Nb の添加と Si 量の 0.1% 以下への低減により、クリープ破断強さと耐水素侵食性が著しく向上する。しかし、両特性とも $2\frac{1}{4}\text{Cr-1Mo}$ 改良鋼に比べてやや低い。いずれの改良鋼種も PWHT 時の再熱割れ感受性は低い。また、狭間先 SAW 用溶接材料の開発にも成功している。

Synopsis:

To develop 300-mm thick alloy-modified $2\frac{1}{4}\text{Cr-1Mo}$ steels for pressure vessels to be operated at 900°F and a hydrogen pressure of 3 ksi, laboratory study and factory-side production trial were carried out. The main results obtained follow:

- (1) The addition of 0.25~0.30% V, 0.015~0.020% Nb and a small amount of B, and the reduction of Si content to less than 0.1% realizes the modified $2\frac{1}{4}\text{Cr-1Mo}$ steel. The steel satisfies the target values of strength and toughness as proposed by MPC and API after PWHT whose tempering parameter is 20.6×10^3 , and also gives good resistivity to hydrogen attack.
- (2) The addition of 0.20% V and 0.020% Nb and the reduction of Si to less than 0.1% improve creep rupture strength and resistivity to hydrogen attack of the 3Cr-1Mo steels, though both properties are inferior to the modified $2\frac{1}{4}\text{Cr-1Mo}$ steel.
- (3) These modified Cr-Mo steels give low susceptibility to reheat cracking during PWHT and good properties of narrow gapped SAW joints.

鋼の溶接部再熱割れ性の低減などについて系統的研究を行ってきた。とくに V の耐水素侵食性改良効果については、V の添加による析出物の形態と分布の変化を調べ、その機構を検討してきた。

本報では、これらの基礎的研究結果と、さらにこれらに基づき成分設計、工場試作した V および Nb 添加 $2\frac{1}{4}\sim 3\text{Cr-1Mo}$ 鋼の強度、靱性等の幅広い確性試験、再熱割れ性などの施工性試験結果について述べる。なお、MPC/API task group への当社供試材の成績も一部示し、総合評価に役立てた。

Table 1 Chemical compositions of laboratory steels used

(mass %)

Steel	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	V	Nb	Ti	Al	B	REM*
A	0.13	0.05	0.52	0.004	0.001	2.37	1.09	0.25	0.021	—	0.03	—	—
B	0.13	0.06	0.52	0.004	0.001	2.37	1.09	0.31	0.021	—	0.03	—	0.004
C	0.13	0.06	0.53	0.003	0.001	2.43	1.10	0.35	0.021	—	0.03	—	0.006
D	0.13	0.06	0.51	0.003	0.001	2.33	1.07	0.30	0.021	0.010	0.03	0.0019	0.004
E	0.15	0.06	0.50	0.006	0.001	2.21	1.00	—	—	—	0.01	—	—
F	0.14	0.15	0.50	0.007	0.003	3.10	0.97	—	—	—	0.02	—	—

* Rare earth metals

Table 2 Chemical compositions of industrially produced steels

(mass %)

Steel	Steel making	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	V	Nb	Ti	Al	B	REM	Sn	Sb	As	[S]*1
a 2 ¹ / ₄ Cr-1Mo-V-Nb-B	EF-LRF 33 t	0.14	0.06	0.54	0.003	0.0008	2.39	1.03	0.25	0.013	—	0.044	0.0010	0.006	0.001	0.0005	0.002	—0.00014
b 2 ¹ / ₄ Cr-1Mo-V-Nb-Ti-B	VIM 5 t	0.13	0.09	0.51	0.005	0.0010	2.44	1.01	0.29	0.020	0.011	0.023	0.0014	0.005	0.001	0.0005	0.002	—0.00057
c 3Cr-1Mo-V-Nb	EF-LRF 35 t	0.14	0.07	0.53	0.004	0.0010	3.05	1.03	0.21	0.020	—	0.016	—	—	0.001	0.0004	0.002	0.001

*1 [S]=S- $\frac{32}{40}$ Ca- $\frac{32}{140}$ REM

2 実験方法

2.1 実験材

2.1.1 基礎実験

100 kg 真空溶解製実験材の化学組成を Table 1 に示す。通常の 2¹/₄Cr-1Mo 鋼の基本組成をもち、V を 0.25~0.35%、Nb を 0.02% 含有した鋼 A、B および C と 0.3% V 鋼 B の組成に加えて微量の Ti および B を含有する鋼 D、さらに比較材として通常組成の 2¹/₄Cr-1Mo および 3Cr-1Mo 鋼の鋼 E および F を用いた。いずれも焼もどし脆化の防止とクリーブ破断強さの上昇を目的に Si 量を低く²⁾、また焼もどし脆化および溶接部の再熱割れ性の低減を目的に、それぞれ P および S を低く設定している。板厚 30 mm に熱間圧延し、加熱温度が 950°C で冷却速度が板厚 300 mm の水冷時の板厚中心部に相当する 0.25°C/s の焼入れ処理を行い、続いて 690°C で、24.5 h、すなわちテンパーリング・パラメータ TP=20.6×10³ の PWHT (Post weld heat treatment) を付与した。

2.1.2 工場試作

工場試作材の化学組成を Table 2 に示す。鋼 a および c は EF-LRF で溶製したそれぞれ板厚 300 mm および 350 mm の鍛造・圧延材であり、鋼 b は VIM (Vacuum induction melting) 溶製の板厚 50 mm の圧延材である。いずれについても 950~1050°C 加熱の焼入れ処理に続いて Table 3 に示すテンパーリング・パラメータ TP=20.6×10³ の PWHT 処理を付与した。ただし板厚 50 mm の鋼 b の焼入れは板厚 300 mm の水冷時の板厚中心部の冷却速度をシミュレートして行った。なお、いずれの鋼種も強度、靱性の TP 依存性を明らかにするために、TP 変化材も準備した。鋼 a は 0.25% V、0.013% Nb および B 添加 2¹/₄Cr-1Mo 鋼であり、鋼 b は鋼 a の V

および Nb 量をわずかに高め、さらに微量の Ti を添加したものである。鋼 c は 0.21% V および 0.020% Nb 添加 3Cr-1Mo 鋼である。鋼 a~c とともに P、S、Sn、Sb、As 等の不純物元素の含有量が非常に低いこと、鋼 a および b は REM (希土類元素) を含有していることが特徴である。なお鋼 b は MPC/API task group への供試材である。

2.2 実験方法

2.2.1 基礎実験

常温引張 (ASTM A370, E8)、高温引張 (ASTM A370, E21)、2 mmV ノッチシャルビー衝撃 (ASTM A370, E23)、クリーブ破断 (JIS Z 2272) 試験などにはそれぞれ規定の試験片および試験条件を用いた。水素侵食性の評価はオートクレーブを用い、600°C、49 MPa の水素雰囲気下シャルビー試験片を種々の時間暴露後抽出し、それらの 0°C での吸収エネルギーの変化量により評価した。溶接部再熱割れ試験には斜め Y 形溶接割れ試験片 (JIS Z 3158) を用い、試験ビードの溶接に当たっては 250°C の予熱により低温割れを阻止し、PWHT 後通常の方法で 5 断面における割れ率にて評価した。微視組織の調査では、析出物の形態観察に 200 kV 走査透過電子顕微鏡 (STEM) を、析出物の組成分析にエネルギー分散形 X 線分析装置 (EDX) を用いた。

2.2.2 工場試作

母材の機械的試験および水素侵食試験には 2.2.1 項と同様の方法を適用した。鋼 a および c の常温および高温引張特性、衝撃特性については PWHT 条件を幅広く変化させて調べた。焼もどし脆化試験のための加速脆化処理には G. E. 型のステップクーリング法を用いた。溶接熱影響部の耐水素侵食性については Fig. 1 に示すシンダー型拘束割れ試験法を、また溶接部の耐再熱割れ性については Fig. 2 に示すインプラント試験法を用いて調べた。これら 2 つは MPC/API task group の活動の一部としてのそれぞれ石川島播磨重工業株式会社および AMAX Inc. での試験である³⁾。また、鋼 b および c を用いて溶接継手を狭間先 2 電極 SAW 法により実機の溶接と同一手順 (予熱およびパス間温度 170~200°C、入熱 3.0~3.4 MJ/m) で製作し、溶接金属、さらに鋼 c については継手の特性をも調査した。また鋼 c については高温疲労試験および破壊靱性試験も行った。なお、高温疲労試験は平行部付試験片 (φ10 mm、平行部 30 mm) を用い、軸方向歪制御、三角波、 $\dot{\epsilon}=1 \times 10^{-3}$ /s、482°C の条件で試験を実施した。破壊靱性試験は CT 試験を実施し、 K_{Ic} お

Table 3 PWHT conditions of industrially produced steels

Steel (Thickness)	Tempering	PWHT	TP*
a (300 mm)	650°C, 6 h	690°C, 22.0 h	20.6×10 ³
b (300 mm)	650°C, 6 h	690°C, 23.8 h	20.6×10 ³
c (350 mm)	650°C, 7 h	690°C, 24.5 h	20.6×10 ³

* Tempering parameter = $T(K)[20 + \log t(h)]$

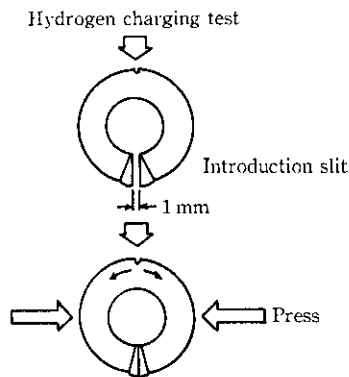


Fig. 1 Hydrogen attack test using cylinder type restraint cracking specimen (IHI¹⁾)

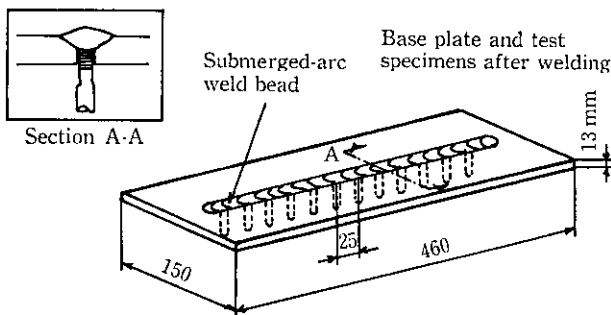


Fig. 2 Welding procedure of reheat cracking test (Implant test, AMAX¹⁾)

および K_{IC} (J) を測定した。 J_{IC} の測定に当たっては複数試験片の R 曲線法を用いた。

3 実験結果および考察

3.1 高強度 2¹/₄Cr~3Cr-1Mo 鋼の成分設計

3.1.1 V および Nb の添加による高温強度の改良

鋼 A~E の常温および 400~500°C における TS を Fig. 3 に示す。V および Nb 添加により常温、高温強度とも向上する。TS は V の添加量の増加にしたがって上昇し、0.30% の添加で最大となり、0.30% を超えると低下する傾向がある。また、0.30% V-Nb 鋼に Ti および B を添加した鋼 D はさらに高い TS を示している。

鋼 A~D のクリープ破断強さをラーソン・ミラー・パラメータで整理した結果を Fig. 4 に示す。同図には通常組成の特性をハッチングで示した。V および Nb の添加により、鋼 A~D はいずれも通常組成鋼よりもすぐれたクリープ破断強さをもつ。TS の場合と同様に Ti および B 添加の鋼 D が最高のクリープ破断強さを示し、482°C (900°F) で 10⁵h (LMP=18.88×10³ に相当) のクリープ破断強さは 235 MPa に達している。Nb は焼入加熱温度の上昇とともに固溶量が増加し、焼入性の向上に大きく寄与する²⁾ うえ析出強化元素でもあり、本実験材においても焼入れ並びに析出強化元素として作用していると考えられる。

3.1.2 耐水素侵食性に及ぼす V 添加の効果

Fig. 5 にシャルピー衝撃試験片を 600°C、49 MPa H₂ へ暴露した後の 0°C での吸収エネルギー (vE_0^*) の暴露前の吸収エネルギー (vE_0) に対する比と水素暴露時間の関係を示す。通常組成の 2¹/₄

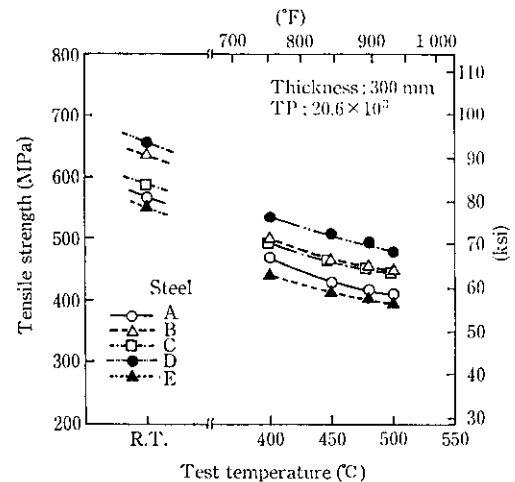


Fig. 3 Tensile strength at elevated temperature of laboratory steel

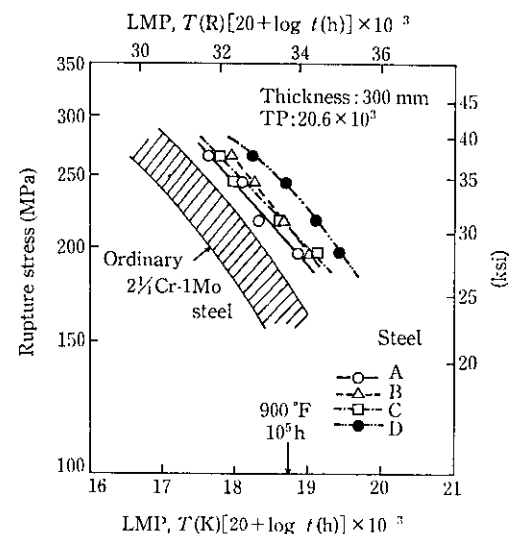


Fig. 4 Relation between creep rupture stress and Larson Miller's parameter in laboratory steel

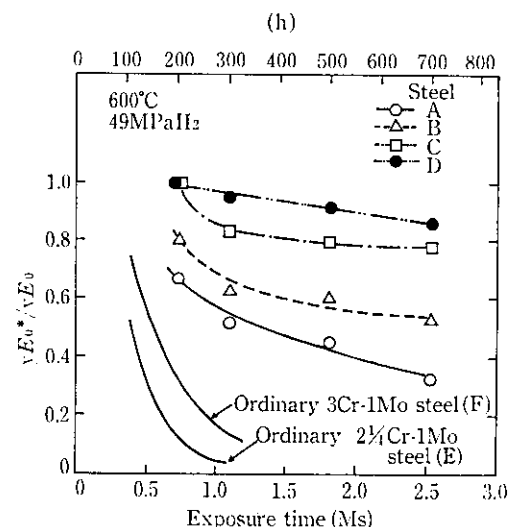


Fig. 5 Effect of exposure time to hydrogen gas atmosphere on absorbed energy at 0°C

Cr-1 Mo 鋼(鋼E), 3 Cr-1 Mo 鋼(鋼F) はいずれも短時間の暴露により水素侵食を受け、 vE_0^*/vE_0 が大きく低下する。両者の比較では 2¹/₄ Cr-1 Mo 鋼の方が 3 Cr-1 Mo 鋼に比べ、 vE_0^*/vE_0 の低下が短時間の暴露で生じている。それに対し、V を 0.25~0.30% 添加した鋼 A~D はいずれも通常組成鋼 E および F よりも vE_0^*/vE_0 の変化量が少なく、優れた耐水素侵食性を示している。ネルソン線図によれば将来の操業条件とされている 900°F, 3 ksi H₂ は 3 Cr-1 Mo 鋼の水素侵食に対する安全域にある。したがって、V の添加により 2¹/₄ Cr-1 Mo 鋼も将来の操業条件においても使用可能であることをこの結果は示している。また、鋼 A~D の間でも V 添加量等により水素侵食感受性に差異がみられる。すなわち、V 添加量の多い鋼 C, 鋼 B, 鋼 A の順に水素暴露による vE_0^*/vE_0 の低下量が少なく、耐水素侵食性に優れる。また、0.30% V のほかに Ti, B を添加した鋼 D は、0.35% の V を添加した鋼 C よりも vE_0^*/vE_0 の低下が少なく、V に加えて Ti, B の微量添加も耐水素侵食性の向上に有効であることがわかる。

3.1.3 V 含有鋼の耐再熱割れ性に及ぼす REM 添加効果

通常組成の 2¹/₄ Cr-1 Mo 鋼の PWHT による再熱割れ感受性は、一般に 1¹/₄ Cr-1/2 Mo 鋼などに比べて低いといわれているが、V を含有することによりそれが増加することが懸念される。通常組成鋼の場合、この割れ感受性は S 量に影響され、

$$[S] = \left(S - \frac{32}{40} \times Ca - \frac{32}{140} \times REM \right) \times 10^4$$

の値が負になることが再熱割れ感受性を低減するうえで好ましいとされている。Fig. 6 に Ca または REM 処理を付与した数種の V 添加鋼および V-Nb 添加鋼を用いて斜め Y 形溶接割れ試験を行った結果を示す。V を含有させた場合についても、S 含有量を極力低減し、そのうえ REM または Ca 処理により [S] 値を負にさえすれば、断面割れ率を 0 にすることができるといえる。

3.1.4 V の添加による微視組織の変化と耐水素侵食性

V, Ti, B 添加の鋼 D および通常組成の鋼 E の水素暴露後のシャルピー衝撃試験片破面を Photo 1 に示す。鋼 E は著しく水素侵食を受け、粒界上の隣接するメタン気泡は互いに結合し、平滑な粒界破面を示している。しかし、鋼 D はデンプル破面を示しており、メタン気泡の痕跡は観察されず、ほとんど水素侵食を受けていないといえる。そこで、V 等の添加による強度と耐水素侵食性の改善の機構を明らかにするため、両鋼における析出物の状態を調べた。Photo 2 にカーボン抽出レプリカ試料による析出物の STEM 像, EDX スペ

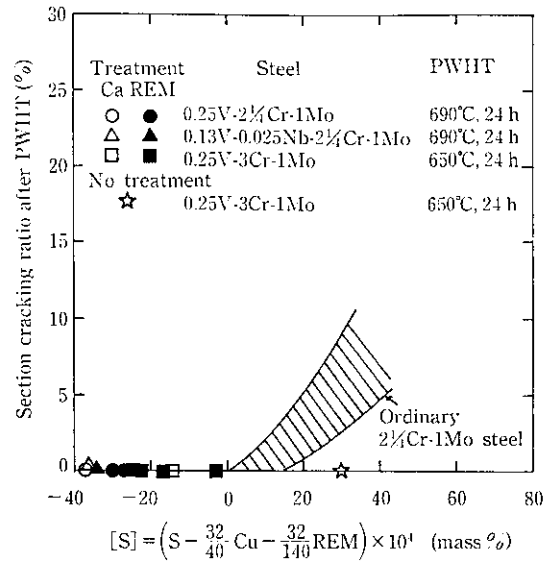


Fig. 6 Results of oblique Y groove restraint cracking test

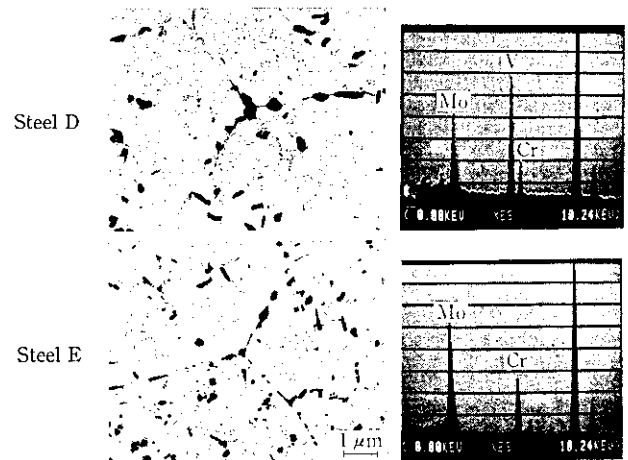


Photo 2 Typical morphologies of precipitates and their compositions

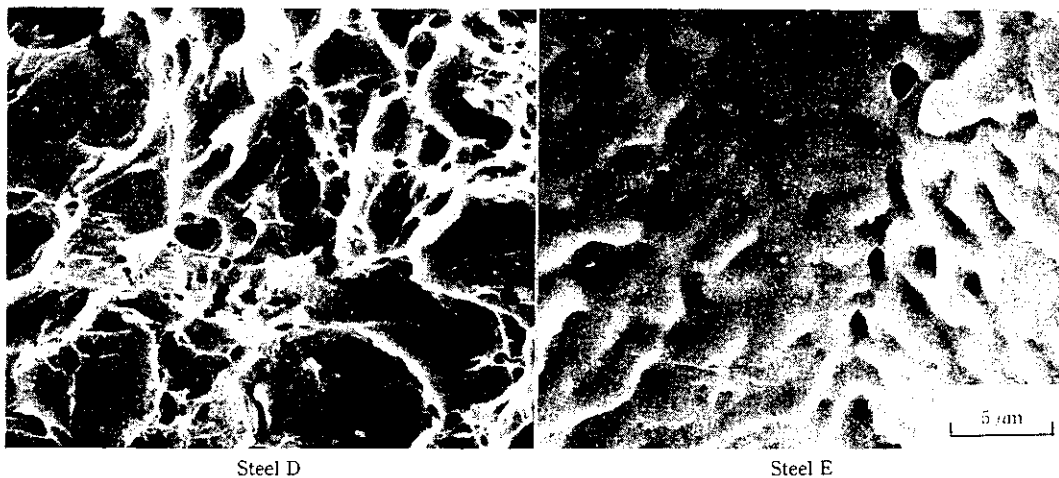


Photo 1 SEM micrographs of fracture surfaces after exposure to hydrogen

クトルを示す。通常組成の鋼 E では、粒内、粒界に析出している幅 0.2~0.4 μm 、長さ 0.3~0.8 μm の粗大な析出物と、粒内だけに析出し、幅 0.01~0.05 μm 、長さ 0.2~0.5 μm の微細で針状の析出物が観察される。前者は、Cr, Fe を主成分とする炭化物であり、 M_7C_3 型あるいは M_{23}C_6 型の結晶構造をもつ。後者は Mo および Cr を主成分とする M_6C 型の結晶構造をもつ炭化物であり、粒界には析出物枯渇帯 (PFZ) が形成されている。一方、鋼 D でも形態の異なる 2 種類の析出物が観察される。一つは粒界、粒内に析出している幅 0.05~0.2 μm 、長さ 0.3~0.7 μm の粗大な炭化物である。これは Cr および Fe を主成分としており、金属成分中の V 含有量は 10 at. % 以下であった。したがって、この炭化物は通常組成鋼 E の粗大炭化物とほぼ同様の性質をもつとみなせる。もう一つの析出物は直径 0.05 μm 程度の微細な粒状析出物で、粒内はもちろん粒界付近にも均一に析出しており、V, Mo および Cr を主成分としている。したがって、この微細粒状析出物は鋼 E 中の Mo と Cr を主成分とする微細針状析出物とは分布状態、形態、組成が著しく異なる。

水素浸食は粒界炭化物と水素の反応によるメタン気泡の形成に起因するものであり、その防止には炭化物の安定化によるメタン生成反応の抑制と、粒界強度の増加によるメタン気泡の成長阻止が有効であると考えられる。上述のとおり両鋼中の粗大な粒界炭化物の組成に大きな差異がみられないことを考慮すると、V の添加の効果は PFZ の形成を回避し粒界近傍に微細析出物を均一に分散させ、粒界強度を増加させたことと密接な関係があると考えられる。V 添加によるクリープ破断強さの向上についても、微細析出物形成による粒界強度の増加が大きな役割を果たしているといえる。

3.1.5 成分設計

2 1/4 Cr-1 Mo 鋼の高温強度、クリープ破断強さの増加には、析出強化をねらった 0.25~0.30% V の添加と、高温焼入処理との組み合わせで焼入性の向上をはかる 0.015~0.020% Nb の添加、さらに B の微量添加が有効である。クリープ破断強さの増加に低 Si 化が寄与すること²⁾も明らかであり、Si 量は 0.1% 以下に設定される。V の多量添加は耐水素浸食性を著しく向上させ、0.3% の添加により従来の 3 Cr-1 Mo 鋼を大きく上まわる特性を付与させる。また、Ti および B も耐水素浸食性の向上を目的に微量添加する。一方、V の多量添加は PWHT 時の再熱割れ感受性を増大させるわけで、これに対しては [S] 値を低 S 化と REM 添加により負にする対策をとり、再熱割れを防止する。また、焼もどし脆化の抑制には、P, Sn, Sb, As 等の不純物の低減と低 Si 化を合わせ用いる。

なお、3 Cr-1 Mo 鋼については 2 1/4 Cr-1 Mo 鋼に比べて Cr 量が 1/4% 多いことにより焼入性が高く、板厚 350 mm の場合でもとくに B の焼入効果を活用する必要はなく、V, Nb 等による強化で十分である。また、Cr 量が多いために再熱割れ感受性は低く V の再熱割れ助長作用も少なく、REM 添加は不要と考えられる。

以上の考察に基づいて、成分設計、工場試作を行った。

3.2 工場試作材の特性

3.2.1 常温・高温引張および衝撃特性と PWHT 条件

PWHT 条件は板厚と溶接施工プロセスに応じて決定される。Fig. 7 および 8 はそれぞれ鋼 a と b および c について広範囲のテンパリング・パラメータの PWHT 条件と常温および 482°C の強度特性の関係を示す。いずれの鋼種も常温および 482°C における TS は MPC の目標値を広いテンパリング・パラメータの PWHT 条件で満足した。また、いずれの条件においても伸び (El) および断面減少率 (RA) にみられる延性は良好である。

鋼 a~c の衝撃靱性すなわち FATT および TT_{54J} と PWHT 条件

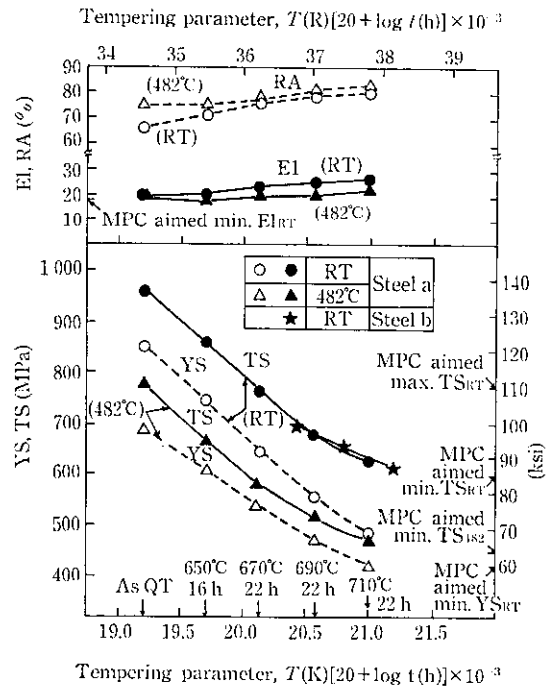


Fig. 7 Relation between tensile properties and tempering parameter in Steel a and b

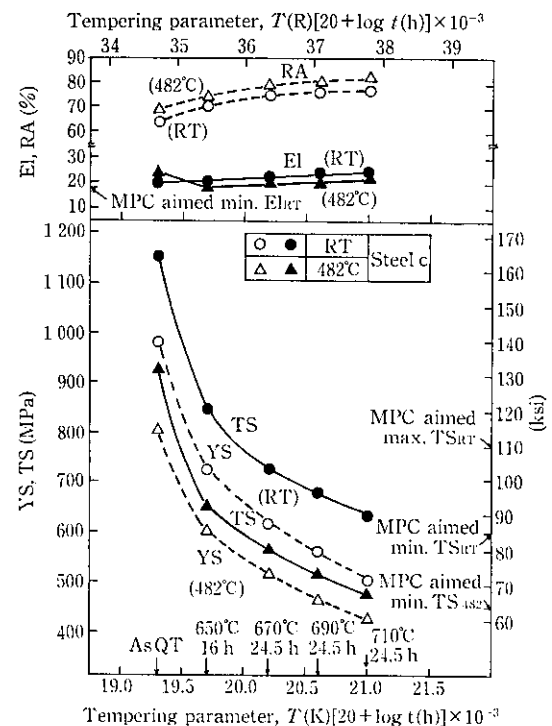


Fig. 8 Relation between tensile properties and tempering parameter in Steel c

の関係を Fig. 9 に示す。ステップ・クーリングによる焼もどし脆化は 2 1/4 Cr-1 Mo 系、3 Cr-1 Mo 系ともに小さく、前者はテンパリング・パラメータで 20.1×10^3 以上、後者は 19.6×10^3 以上で実用上十分な靱性をもつといえる。

鋼 a および c を用いて板厚方向の強度および靱性特性を調べた結果を Fig. 10 に示す。鋼 a, c とも常温における強度、延性は板厚方向でほとんど変化せず、均一である。一方、FATT および TT_{54J} は

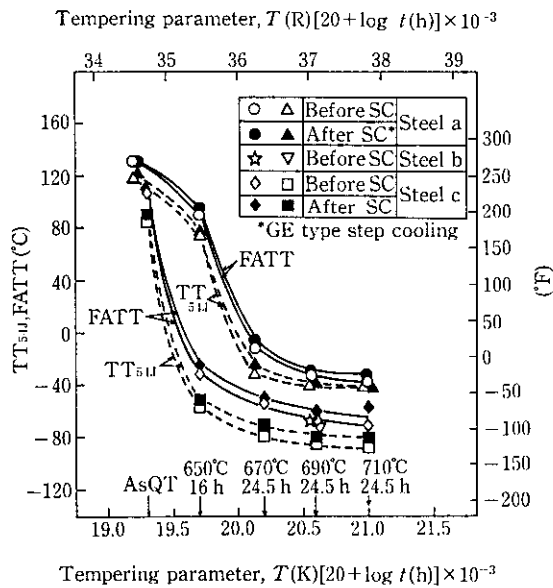


Fig. 9 Relation between toughness and tempering parameter in Steel a~c by 2 mmV notch Charpy impact test (FATT, fracture appearance transition temperature; TT_{54J}, 54J-absorbed energy transition temperature)

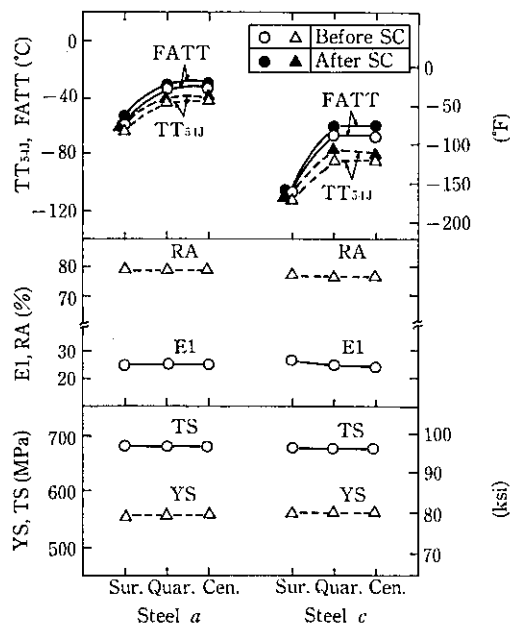


Fig. 10 Variation in mechanical properties with through-thickness location (Steel a, $t=300$ mm, 690°C 22 h, $TP=20.6 \times 10^3$; steel c, $t=350$ mm, 690°C , 24.5 h, $TP=20.6 \times 10^3$)

いずれの鋼種も板厚の 1/4 および 3/4 部では全く差がないが、表層部では著しく改良されている。鋼 b も鋼 a と同様の特性をもつと考えられる。

3.2.2 高温引張およびクリープ破断強さ

鋼 a~c の引張強さと試験温度の関係を Fig. 11 に、クリープ破断特性とラーソン・ミラー・パラメータの関係を Fig. 12 に示す。いずれの図にも従来の ASME Sec. VIII Div. 2 の設計基準値と MPC の Alloy modified 2 1/4 Cr-1Mo 鋼の目標値を示し、さらに Fig. 12 には従来鋼の実績値を付記した。鋼 a~c は、高温引張強さ、クリー

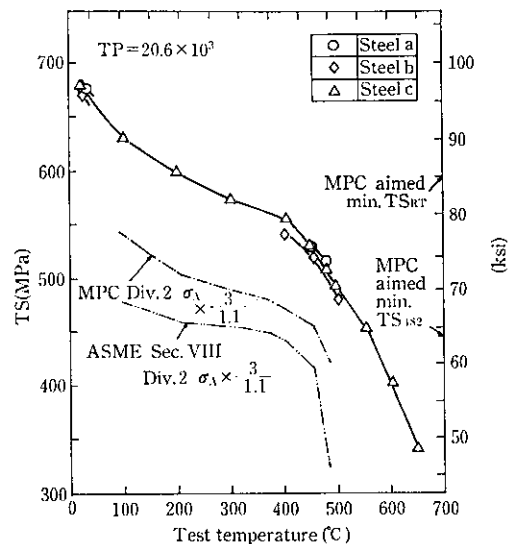


Fig. 11 Tensile strength at elevated temperature in steel a~c

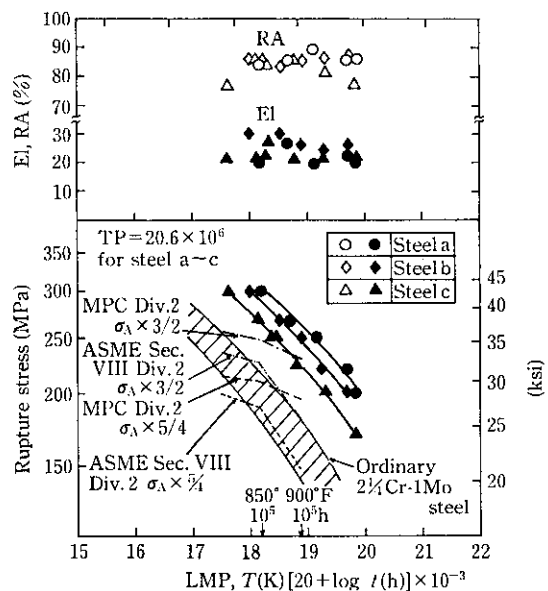


Fig. 12 Relation between creep rupture properties and Larson Miller's parameter in Steel a~c

プ破断強さとも MPC の目標値を達成しているといえる。鋼 c は鋼 a および b に比べてクリープ破断強さが低いだが、これは V 量が少ないためであり、V 量を 0.30% まで増量すれば鋼 b のレベルまで向上すると考えられる。

3.2.3 耐水素侵食性

Fig. 13 に鋼 a~c および通常組成の 3 Cr-1 Mo 鋼について水素暴露時間と 0°C におけるシャルピー吸収エネルギーの関係を調べた結果を示す。鋼 a, b とも良好な耐水素侵食性を示し、V および Nb 添加 2 1/4 Cr-1 Mo 鋼が鋼 c の V および Nb 添加 3 Cr-1 Mo 鋼より水素侵食に対する抵抗が大きいことがわかる。また、3 Cr-1 Mo 鋼も V-Nb 処理により通常組成の 3 Cr-1 Mo 鋼よりも耐水素侵食性が大きく改良されている。

Fig. 1 に示した再現 HAZ 熱処理材の水素侵食試験方法による鋼 b の試験結果を通常組成の 2 1/4 Cr-1 Mo 鋼の結果と合わせて Table 4 に示す。鋼 b は通常組成鋼に比べ耐水素侵食性が著しく改良されていることがわかる。鋼 a および c も同様の HAZ 特性をもつこと

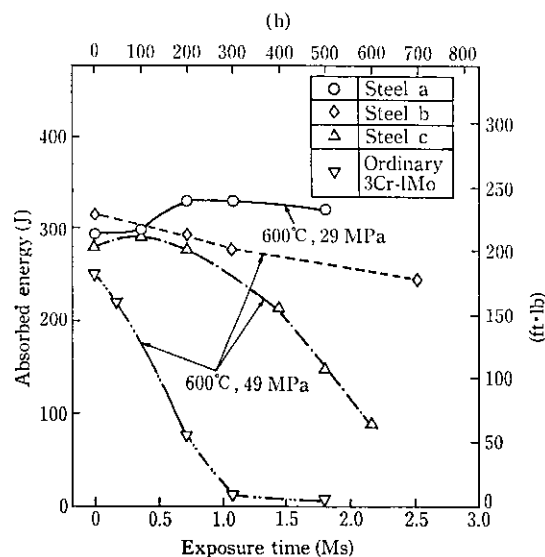


Fig. 13 Effect of exposure time to hydrogen gas atmosphere on absorbed energy at 0°C in 2 mm V-notch Charpy test

Table 4 Results of hydrogen attack tests of synthetic HAZs (IHI¹⁾)

Hydrogen charging Result Materials	500°C, 20 MPa (932°F) (2 857 psi)				550°C, 49 MPa (1 022°F) (7 142 psi)	
	400 h		1 300 h		500 h	
	Result	Crack length (mm)	Result	Crack length (mm)	Result	Crack length (mm)
Steel b	N	0	N	0	C	0.5
	N	0	N	0	C	0.6
Ordinary 2 1/4Cr-1Mo steel	N	0	N	0	C	1.8
	N	0	N	0	C	2.0

Note 1) N: Not cracked, C: Cracked

2) Heat treatment (1 300°C×300 s)+(700°C×15 h)

が推察される。

3.2.4 溶接部の再熱割れ感受性

Fig. 14 に Fig. 2 に示したインプラント・テスト法により鋼 b の溶接部の PWHT 時の再熱割れ感受性を調べた結果を示す。REM 添加や低 S 化をはかった鋼 b は V を 0.29% 添加しているにもかかわらず、通常組成鋼より高応力まで割れ阻止力があり、再熱割れ感受性は低いといえる。また、斜め Y 形溶接割れ試験により鋼 a~c の溶接部の PWHT 時の再熱割れ感受性も調べたが、いずれも割れは認められず、再熱割れ感受性の小さい材料であることを確認している。

3.2.5 溶接継手特性

鋼 b および c を用いて製作した溶接継手について、溶接金属の化学組成を Table 5 に、機械的性質を Table 6 に示す。溶接金属は常

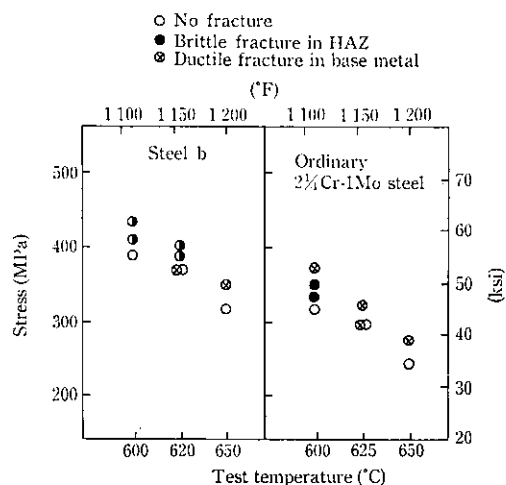


Fig. 14 Results of implant test (AMAX¹⁾)

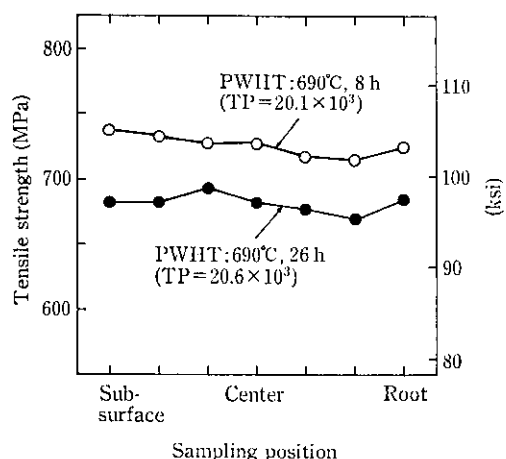


Fig. 15 Tensile strength of 350-mm thick weld joint (Steel c)

温における強度、延性および靱性とも MPC の目標値を上まわっており、さらに鋼 b を用いて製作した溶接継手の溶接金属についてはクリープ破断強さも MPC の目標値を達成している。鋼 c を用いて製作した溶接継手 ($t=350$ mm) 部の引張強さおよび靱性を Fig. 15

Table 6 Mechanical properties of weld metals

	TP*	YS (MPa)	TS (MPa)	El (%)	Rupture stress 480°C, 10 ⁵ h (MPa)	vE at -18°C (J)	TT_{54J} + $3\Delta TT_{54J}$ (°C)
Goals of MPC	—	≥413	586 ~758	≥18	≥234	≥54	≤48.9
Steel b	20.6×10^3	600	698	19	234	98	-26
Steel c	20.6×10^3	546	663	23	—	—	-28

* Tempering parameter = $T(K)[20 + \log t(h)]$

Table 5 Chemical compositions of weld metals

(mass %)

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	V	Nb	Ti
Steel b	0.12	0.17	0.81	0.009	0.004	—	2.53	1.03	0.21	0.020	—
Steel c	0.14	0.21	0.71	0.005	0.003	—	3.14	1.02	0.13	0.008	0.013

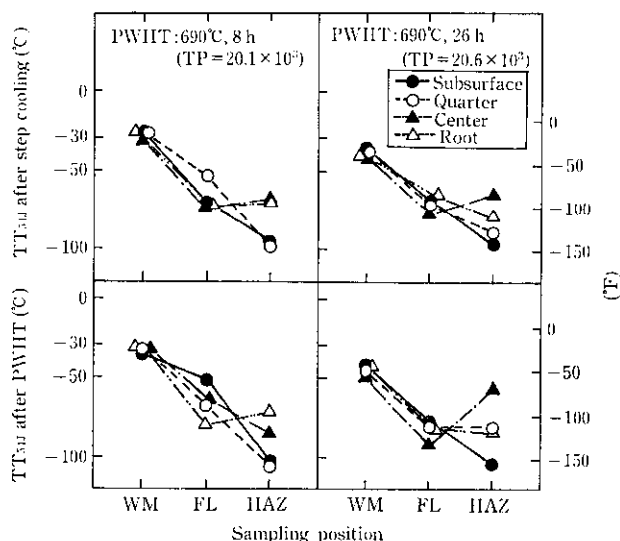


Fig. 16 Toughness after PWHT and stepcooling of 350-mm thick weld joint (Steel c)

および 16 に示す。テンパリング・パラメータ 20.6×10^3 で TS が 670~690 MPa, $TT_{30} + 3.4TT_{30}$ が -20°C 以下を示し、いずれも MPC の目標特性を上まわっている。

3.2.6 高温疲労特性

鋼 c の PWHT 条件 2 水準 (650°C, 16 h および 690°C, 24.5 h) における 482°C での疲労試験結果を Fig. 17 に示す。全歪範囲 (ϵ_{IR}) と破断寿命 (N_f) の関係で両者を比較すると、引張強さおよびクリープ破断強さの高い 650°C, 16 h 材がそれらの低い 690°C, 24.5 h 材より長い疲労寿命を示している。高温疲労寿命に対して、クリープ損傷、雰囲気損傷の影響も重要な因子であることから、クリープ温度域ではすぐれたクリープ特性をもつ材料ほど長寿命になることを示唆している。

3.2.7 破壊靱性 (K_{IC})

鋼 c において 2 水準の PWHT 条件 (650°C, 16 h および 690°C, 24.5 h) での破壊靱性 (K_{IC}) 試験結果を Fig. 18 に示す。650°C, 16 h 材での K_{IC} は $-50 \sim 300^\circ\text{C}$ で約 $90 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ 以上、690°C, 24.5 h 材での K_{IC} は $-50 \sim 300^\circ\text{C}$ で約 $230 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ 以上であり、鋼 c はいずれの PWHT 条件においても十分な破壊靱性を示す。

4 結 言

900°F (482°C), 3 ksi (20.6 MPa) の高温高圧水素下で使用できるクリープ破壊強さが高く、耐水素侵食性のすぐれた板厚 300 mm の圧力容器用 Alloy modified 2 1/4~3Cr-1Mo 鋼の開発を目的に、基礎および工場試作実験を行った結果、次のことが明らかになった。

(1) 2 1/4Cr-1Mo 鋼は 0.25~0.30% V, 0.015~0.020% Nb および微量の B の添加と Si 量の 0.1% 以下への低減により、TP = 20.6×10^3 の PWHT 条件下で MPC/API 提案の目標強度を十分達成し、また良好な耐水素侵食性を示す。この場合の V 添加

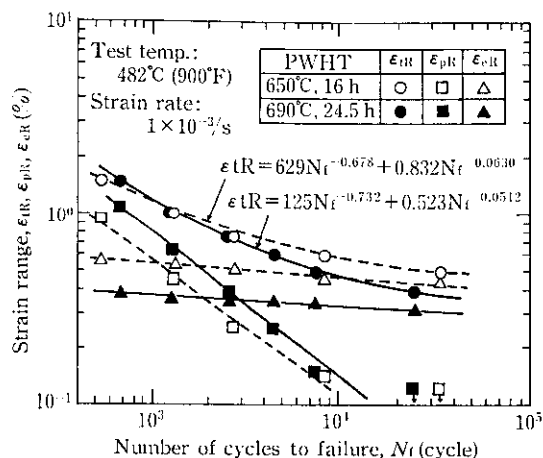


Fig. 17 Relation between strain range and number of cycles to failure (Steel c)

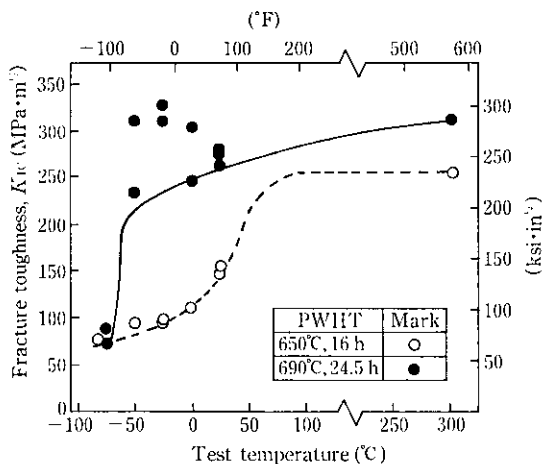


Fig. 18 Relation between fracture toughness (K_{IC}) and temperature (Steel c)

による PWHT 時の再熱割れ感受性の増大は低 S 化と微量の REM の添加により回避できる。

- (2) 3Cr-1Mo 鋼もまた 0.20% V および 0.020% Nb の添加と Si 量の 0.1% 以下への低減により、クリープ破断強さと耐水素侵食性が著しく向上する。しかしいずれの特性も 2 1/4Cr-1Mo 改良鋼に比べて低い。
- (3) 2 1/4Cr-1Mo 改良鋼および 3Cr-1Mo 改良鋼はそれぞれ PWHT の TP が 20.1×10^3 以上および 19.6×10^3 以上で実用上十分な靱性をもち、G.E. 型ステップ・クーリング処理による焼もどし脆化はきわめて小さい。
- (4) 2 1/4Cr-1Mo 改良鋼および 3Cr-1Mo 改良鋼に適する狭開先 SAW 用溶接材料の開発に成功し、溶接金属の良好な諸特性を確認した。継手性能についても十分期待できる。
- (5) 2 1/4Cr-1Mo 鋼への V 添加による耐水素侵食とクリープ破断強さの著しい改良は、粒界域へのち密な微細 V-Cr-Mo 析出物の形成に基づく粒界強度の上昇により説明できる。

参 考 文 献

- 1) "Materials for pressure vessel service with hydrogen at high temperatures and pressures", Minutes of October 7 and 8, 1987, Material Properties Council, Inc., N.Y.
- 2) 佐藤信二, 小野 寛: 川崎製鉄技報, **12** (1980) 1, 115-127
- 3) 佐藤新吾, 今中拓一, 腰塚典明, 佐藤信二, 朝生一夫, 松居 進: 鉄と鋼, **69** (1983) 12, S1426
- 4) 今中拓一, 佐藤新吾: 鉄と鋼, **70** (1984) 13, S1481