
水添脱硫リアクター用 ASTM A387 Gr. D 材について

ASTM A387 Gr. D Steel Plates for Hydrosulphurizing Reactor Pressure Vessels

沢田 昭二 (Shoji Sawada) 松宮 淳平 (Junpei Matsumiya) 野中 一夫 (Kazuo Nonaka)

要旨：

高温強度、耐水素性、硫化物に対する耐食性の点から、水添脱硫リアクター圧力容器用材としては一般に ASTM A387 Gr. D 鋼が使用される。本報告では、まずリアクター用材の問題点、A387 Gr. D 鋼に要求される性質およびリアクター製作過程中的熱履歴について簡単にふれたのち、主として熱処理条件と機械的性質の関係や 140～250mm の A387Gr. D 材の熱処理特性におよぼす鋼板製造法の差異の影響について明らかにしている。Step ageing 処理による脆化について調べた結果、不純物および Mn+Si 量の最も少ない鋼材はほとんど脆化しないことがわかった。最後に 185mm の極厚鋼板を使用した全鋼板製リアクターの製造実績について簡単に述べている。

Synopsis：

The effect of heat treatment condition on mechanical properties of ASTM A387 Gr. D heavy section plates were investigated with relation to fabrication procedure for heavy wall hydrosulphurizing reactor pressure vessels. As the plate material receives high temperature stress relieving for many hours, the high temperature tensile strength of the plate material decreases to low limit specified in ASME Code Section VIII design bass in spite of quenching, strengthening heat treatment. To meet the specification at high temperatures, desirable chemical compositions of A387 Gr. D heavy section plate are to be in the upper range of specification especially in carbon content. The effect of tramp elements on embrittlement phenomena for high temperature operation were investigated, and some relation between tramp element contents and shift of transition temperatures were found. Based on the data from investigations, fabrication procedures have been established for the reactor vessel, and Japan's first reactor vessel made of A387 Gr. D plate has been completed without a problem.

(c)JFE Steel Corporation, 2003

水添脱硫リアクター用 ASTM A387 Gr. D 材について

ASTM A387 Gr. D Steel Plates for Hydrodesulphurizing
Reactor Pressure Vessels

沢田 昭 二*

Shoji Sawada

松 宮 淳 平**

Junpei Matsumiya

野 中 一 夫***

Kazuo Nonaka

Synopsis:

The effect of heat treatment condition on mechanical properties of ASTM A387 Gr. D heavy section plates were investigated with relation to fabrication procedure for heavy wall hydrodesulphurizing reactor pressure vessels. As the plate material receives high temperature stress relieving for many hours, the high temperature tensile strength of the plate material decreases to low limit specified in ASME Code Section VIII design base in spite of quenching, strengthening heat treatment.

To meet the specification at high temperatures, desirable chemical compositions of A387 Gr. D heavy section plate are to be in the upper range of specification especially in carbon content.

The effect of tramp elements on embrittlement phenomena for high temperature operation were investigated, and some relation between tramp element contents and shift of transition temperatures were found.

Based on the data from investigations, fabrication procedures have been established for the reactor vessel, and Japan's first reactor vessel made of A387 Gr.D plate has been completed without a problem.

1. はじめに

わが国において使用されている原油は、比較的イオウ含有量の多い中近東原油のため公害防止の観点より、石油精製工業では、脱硫装置を設備することが一般的になってきた。脱硫法には種々あるが、現在は硫化水素ガスとしてイオウを分離する水添脱硫法の利用が増大している。このプロセスにはリアクター圧力容器があるが、この圧力容器用材として、 $2\frac{1}{4}\text{Cr}-1\text{Mo}$ 材が一般的に使用さ

れている。この場合、使用温度、使用圧力ともに高く、また、水素および硫化水素の濃度も高いため使用環境としては非常にきびしいものがある。

最近プロセスの大型化が進み、リアクター圧力容器の胴部の板厚が100~300mm、直径が2~5m、容器の内高が6~24mとなり、重量でも大きいもので1000t程度まで計画されており、材料、加工の面でも一段と技術的困難さが増大してきた。

水添脱硫リアクター圧力容器（以下リアクターと略記）用材としては、その使用温度および水素が内蔵される点より先にも述べたように $2\frac{1}{4}\text{Cr}-1\text{Mo}$

* バブコック日立(株)呉工場副工場長

*** バブコック日立(株)呉研究所

** バブコック日立(株)呉工場製造部主任技師

(ASTM A387 Gr. D) 材が一般的に使用されるが、板厚の増加に伴ない強度の確保のために、一般に調質し使用されている。しかしこの種材料は熱処理条件により敏感に材料特性が変わる。また製作中に受ける溶接後熱処理（以下 SR と略記する）による材質変化、それに伴う熱処理温度の正確な管理、使用中における材料の脆化¹⁾ など技術的に種々の問題がある。

この報告ではリアクターの製作法と材料の機械的性質について簡単に述べる。

2. リアクターの寸法形状

Fig. 1 にリアクターの寸法形状の一例を示す。内部には安定化ステンレス鋼を使用した内部装置が若干あり、触媒が充填されている。この容器の内部に原油および水素が添加され、硫化水素が形成され脱硫が進行する。この硫化水素雰囲気で十分な耐食性を有するオーステナイト系ステンレス鋼がリアクターの内表面に肉盛溶接されている。

リアクターの使用条件は種々あるが一般的には下のような条件である。

設計圧力 60~230kg/cm² G

設計温度 400~470°C

3. リアクター用材の問題点

3.1 高温強度

リアクター用材は使用温度が 400~470°C と高温であるため、この温度で十分な強度と、長時間の使用にも材質的に安定であることが要求される

ため Cr-Mo 鋼、一般には 2 ¼Cr-1 Mo (A387 Gr. D) 鋼が通常使用されている。2 ¼Cr-1 Mo 鋼板としては、A387 Gr. D の焼鈍材と焼準材、および焼入れされた A542 材がある。A542 材の規格の強度で設計し使用することは使用温度が高温であるため無理である。しかしリアクターの大型化に伴ない、板厚を少しでも減じるために、通常は A387 Gr. D の焼準材の強度レベルで設計され使用されている。最近ではリアクターに使用される鋼板の厚さも 300mm 近くなり、A387 Gr. D 焼準材の規格強度を出すために、焼準時に水冷などの強制冷却（水焼入れ）を行なっているのが通常である。さらに成分的にも炭素当量を高め、強度を出すように配慮されているが、鋼板の極厚化に伴ない水冷処理を行なっても、リアクター完成時の熱処理履歴で、規格の高温強度を保証するのがむずかしいのが現状である。したがって水冷処理後の製作過程に材料が受ける SR による材料の強度低下も重要な問題で、温度および時間、特に温度の管理には十分な配慮が必要である。

使用温度が高温であるため使用中の材質変化も重要で、特に材料の脆化は問題の一つである。この現象については材料の成分、特に微量不純物が大きな影響¹⁾ をおよぼしているとも考えられるため、この点の究明は今後の課題の一つである。

A387 Gr. D 材の熱処理と機械的性質の関係については後章で述べる。

3.2 耐水素性

脱硫反応は高温高圧下にて水素と原油中のイオンを反応させ硫化水素として脱硫する関係上、本

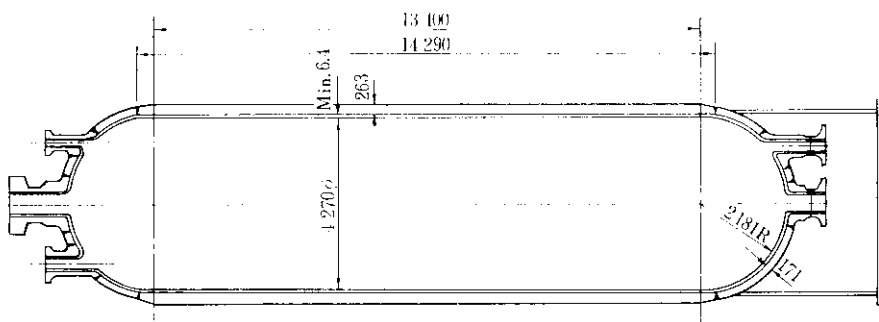
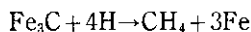


Fig. 1 Shape and dimensions of hydrodesulphurizing reactor

体材は耐水素性を有することが必要である。高温高圧下では水素は鋼中のセメントイトと反応し、次式に示すようにメタンを生成し、脱炭および場合によっては割れを発生する。



G. A. Nelson の実例をもとにした、Cr-Mo 鋼を中心にまとめた Nelson カーブ²⁾を Fig. 2 に示す。一般に炭化物を形成する Mo, Cr, V, Ti, Nb, などは耐水素性を向上させる。Fig. 2 からわかるように、耐水素性材料として、オーステナイト系ステンレス鋼や Cr-Mo 鋼が適している。リアクター内の水素分圧は、最近では 140 kg/cm² G 程度が普通で、したがって使用温度からいって、2 1/4Cr-1 Mo 材がこの点からも適しているといえる。

3.3 硫化物に対する耐食性

高張力鋼の硫化水素による応力腐食割れは過去大きな問題となり、各強度レベルの材料に対し、硫化水素濃度に応じその安全許容応力限界が求められた。リアクターの内容物である硫化水素の濃度は、この基準よりかなり高くさらに水素が共存している。水素アタックについては先節で述べた

ように、オーステナイト系ステンレス鋼および本体に Cr-Mo 鋼を使用することにより防止しているが硫化物の応力腐食割れに対しては、安定化ステンレス鋼を内部装置に、またリアクター内表面に肉盛溶接することにより防止を図っている。しかし最近オーステナイト系ステンレス鋼に対するポリチオン酸応力腐食割れが問題視されている。ポリチオン酸応力腐食割れは、応力および湿分がその要因と考えられており、リアクター内の応力集中部に発生する傾向がある。

ポリチオン酸応力腐食割れは、ハロゲン化物による応力腐食割れと類似しているが、割れの性状がすべて粒界割れである点が若干異なる。この防止法としては、当然引張応力が大きく発生するような構造を避けること、残留応力を低くするよう考慮することと同時に内容物と触れる所の材料は、安定化オーステナイトステンレス鋼の使用が好ましい。安定化オーステナイトステンレス鋼でもこの種応力腐食割れに対し、完全に安全ではなく、応力の低減、フェライトの共存および不純物の少ない成分であることなど今後の検討課題といえる。

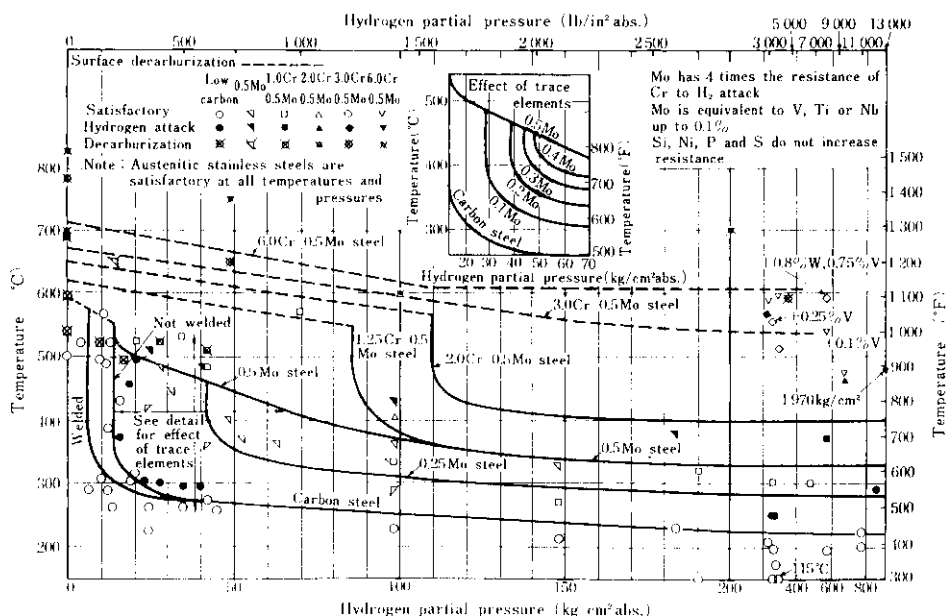


Fig. 2 Operating limits for steels in hydrogen service

4. A387 Gr. D 材に要求される性質

4.1 化学成分

Table 1 に ASTM で要求される材料の成分規格を示す。規格で要求される成分規定以外に、Cu, Ni については制限値があるのが普通で、その値はおおの 0.2% 以下と制限されている。また使用中の脆化を考慮し、P, Sb, Sn, As などの不純物を少なくした方がよいといえよう。V については溶接性および SR 割れ⁹⁾などの点より低くすべきと考える。

規格で認められている合金成分範囲内で先にも述べたように、高温および常温の強度レベルを高めるために、上限値近くを目標に製造されるのが通常である。

4.2 機械的性質

Table 2 に ASME の設計基準より要求される各温度での強度を示す。試験片採取位置は板厚の 1/4 である。リアクターの製造過程に受けると同じ熱履歴を材料に与えた状態での強度保証となるため、常温強度は問題ないが設計温度 450°C 前

後の高温強度は極厚板になると、焼入れした材料でも ASME 規格ごおりの強度レベルを保証することはむずかしい。

5. リアクターの製作過程中的熱履歴

リアクター製作中溶接による割れ防止のために中間 SR が繰返し行なわれる。Fig. 3 にリアクターの製作フローチャートの一例を示す。これは川崎製鉄㈱製 A387 Gr. D 材(板厚185mm)を胴部に使用し、日本で初めて全鋼板製リアクターを製作した時のものである。このリアクターは中型であったがさらに大型になると、板厚も増加し素材寸法も変わるため、製作法も変わり SR 時間の合計は増加する。すなわち、板厚が増し SR 時間が増加するため材料に対しては、さらに過酷な条件となる。

SR 時間、温度の影響は Larson Miller のパラメーター

$$P = T (20 + \log t)$$

T : 温度 (°K)

t : 時間 (hr)

によってよく関連づけられているが、中間 SR のテンパーパラメーターを少しでも小さくするた

Table 1 Chemical compositions required under ASTM (wt%)

	C max.	Mn	P max.	S max.	Si max.	Cr	Mo
Ladle	0.15	0.30~0.60	0.035	0.035	0.50	2.00~2.50	0.90~1.15
Check	⁽¹⁾ 0.15	0.27~0.63	0.035	0.035	0.50	1.88~2.62	0.85~1.15

(1) 0.17% and under for plates having thickness exceeding 152mm

Table 2 Specified strengths of A387 Gr. D (normalized) material at various temperatures⁽¹⁾

Temperature °C (°F)	Room temp.	343(650)	371(700)	399(750)	426(800)	438(820)	454(850)
Tensile strength (kg/mm ²)	52.8~70.3	48.3	48.1	47.9	47.2	46.8	46.0
Yield strength (kg/mm ²)	31.6	---	---	---	31.5	31.2	30.7

(1) Calculated from design base under ASME Sec. VIII, Div. 1 & 11

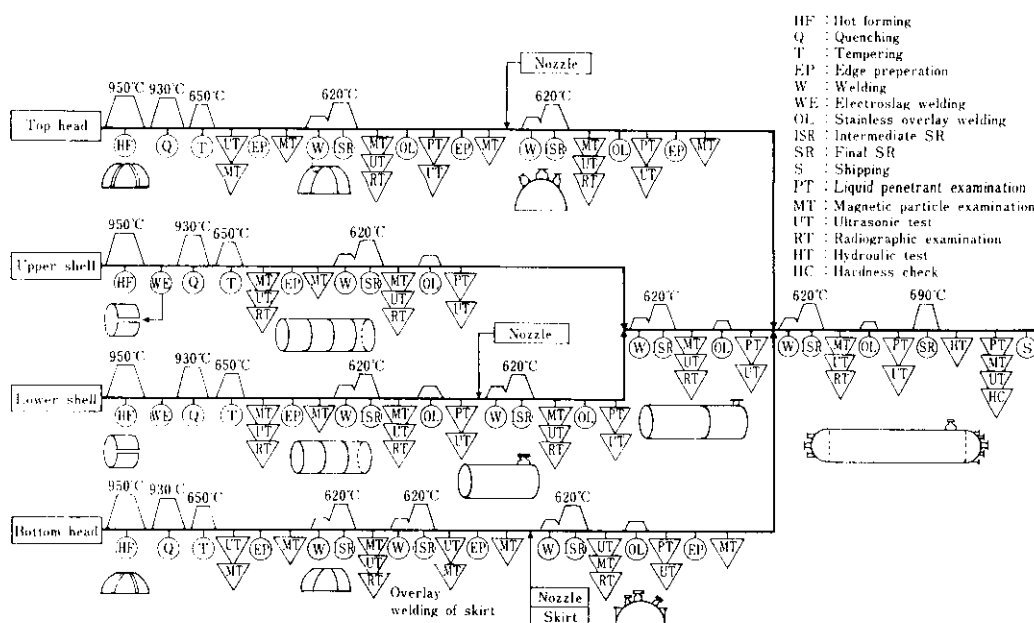


Fig. 3 Manufacturing process of hydrodesulphurizing reactor

め、割れ防止のために行なう中間 SR の温度は低くし時間も短くしている。最終の SR のみ ASME で規定されている、1250°F (677°C) を満足させるように考慮している。

リアクター製作時のテンパーパラメーターは、Fig. 3 のフローチャートの場合、保持温度の誤差を考えると、最大20.73、最小19.86となる。ただし SR のみのテンパーパラメーターでテンパーは含めていない。

6. 熱処理と機械的性質の関係

6.1 機械的性質と焼入れ冷却速度の関係

先にも述べたように、極厚鋼板であるためにその高温強度を高めるため、焼準時の冷却を水冷な

どの強制冷却を通常行なうため、機械的性質と冷却速度との関係を把握しておく必要がある。試験に使用した材料の化学成分を Table 3 に示す。この材料は若干 C 含有量が通常規格の上限を目標とする値にしては低い。焼準時の冷却(以後は焼入れと称する)は水冷を行なっているが、Fig. 4 に各種板厚の大型鋼板の冷却速度を示す。冷却速度測定位置は板厚の $\frac{1}{4}$ のところである。900°C から400°C までの冷却速度は板厚 200mm で 28°C/min、板厚 250mm で 20°C/min 程度である。

A387 Gr. D 材は焼入れ後、焼もどし処理されるが、強度をリアクター完成状態で規格の要求値に満足させるため、焼もどし温度を低くしている。このため通常の調質鋼と異なり、最終 SR 温度より焼もどし温度が低くなっている。

Table 3 Chemical composition of plate used

Material manufacturer	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Cu
B	0.12	0.17	0.67	0.019	0.009	2.42	0.97	0.19	0.13

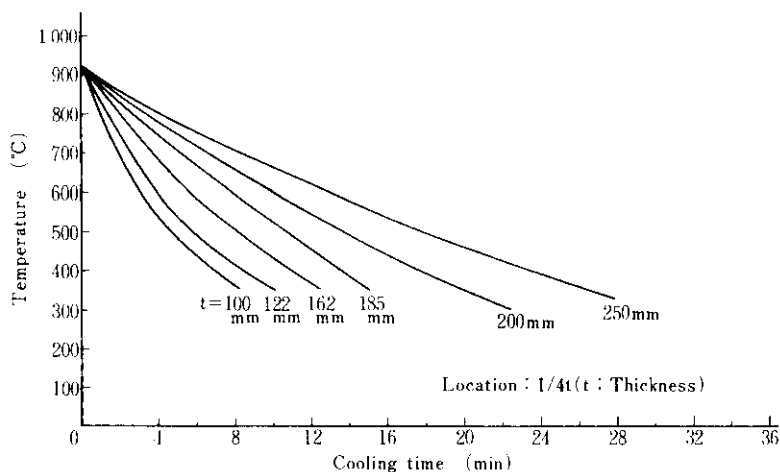


Fig. 4 Cooling curves of plates during water quenching

Fig. 5 に焼入れ、焼もどしおよび長時間SRを行なったあとの機械的性質と焼入れ冷却速度の関係を示す。冷却速度が大になるほど、強度は大になるが、冷却速度 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 以上では大きな差はない。 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ では低い $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で急激に高くなっている。伸び、絞りも冷却速度によって

顕著な差は見られない。

Fig. 6 に同じく衝撃性におよぼす冷却速度の影響を示す。 $35\text{ft}\cdot\text{lb}$ 遷移温度および破面遷移温度とも $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の冷却速度では高温であるが、 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の冷却速度で急激に低温側に変化し、 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 以上の冷却速度では引張特性同様変化はきわめてゆるやかとなる。組織的に調べた結

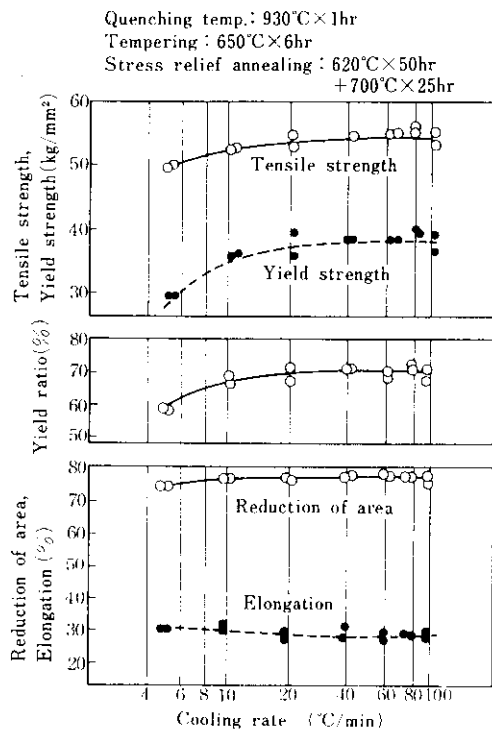


Fig. 5 Relations between cooling rate during quenching and tensile properties

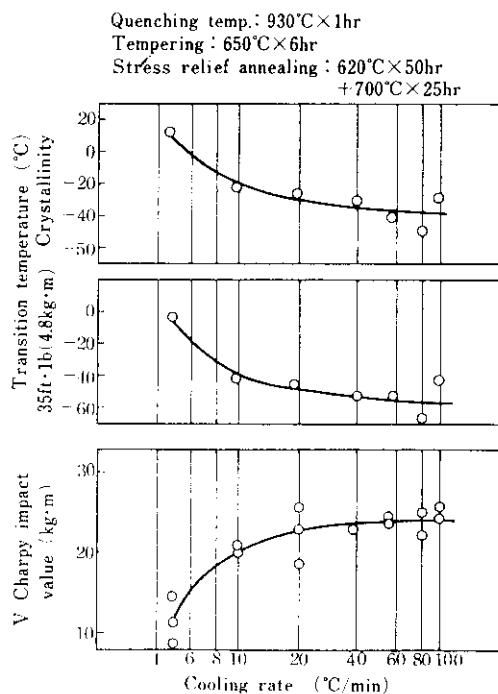


Fig. 6 Relation between cooling rate during quenching and impact properties

果、 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の冷却速度では初析フェライトが析出しており、 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 以上の冷却速度では均一なパーナイト組織となっており引張特性および衝撃特性の変化と対応している。

6.2 機械的性質におよぼす SR の影響

前の項で述べたが、焼もどし温度よりも SR 温度が高いこと、および長時間にわたることより、リアクター完成状態での鋼材の機械的性質は、SR 条件によって大きく影響される。SR 条件は容器の大きさ、鋼材寸法およびそれに伴う製作方法の差により種々変化する。同一容器にあっても、鏡板と胴板では受ける SR 条件が大きく変わる場合がある。この意味から SR 条件と機械的性質の関係を把握しておくことは重要である。

Fig. 7 に引張特性と条件の関係を Larson Miller のテンパーパラメーターで整理し示す。試験材の焼入れ冷却速度は $40^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、焼もどし温度は 650°C で試験温度は室温(20°C)である。Fig. 8 に同じく、 430°C での引張試験結果を示す。室温

での引張強さ、降伏強さは焼入れ、焼もどしの状態でそれぞれ $73.5\sim 79.2\text{kg}/\text{mm}^2$ 、 $61.6\sim 67.7\text{kg}/\text{mm}^2$ と高く規格値に対し非常に余裕があるが、SR を行なうことにより逐次低下する。しかしテンパーパラメーター 20.82 でも引張強さ、降伏強さとも規格値を満足しており、特に降伏強さは十分余裕がある。伸び、絞りとはテンパーパラメーターの増加に伴わずかに増加する。

430°C における引張試験結果では、テンパーパラメーター 20.54 程度で規格値ギリギリである。これからも規格で定められた化学成分中、強度アップに効果のある元素、特に C などは規格の上限値を目標にする必要がある。

母材の衝撃特性におよぼす SR 条件の影響は Fig. 6 でもわかるように、強度を満足させる焼入れが行なわれていれば、十分高い吸収エネルギー値および低温の遷移温度を示す。A387 Gr. D 材はリアクターの製造過程で受ける程度の SR 条件では、長時間側程良くなる傾向があり、いずれにしても問題とはならない。

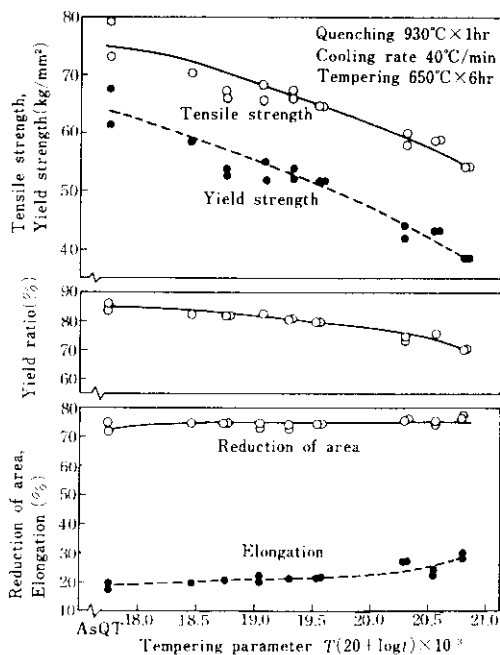


Fig. 7 Effect of SR conditions on tensile properties at room temperature

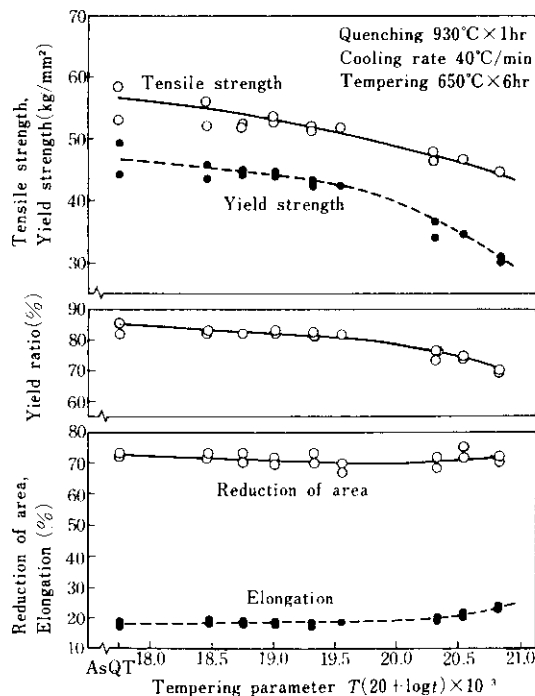


Fig. 8 Effect of SR conditions on tensile properties at 430°C

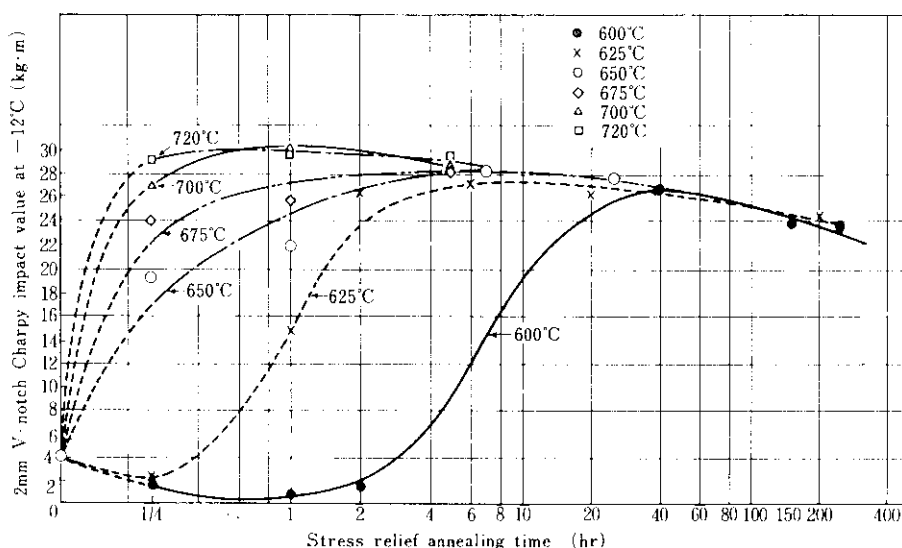


Fig. 9 Relation between impact values of synthetic HAZ and SR conditions

溶接熱影響部の衝撃特性と SR 条件の関係であるが Fig. 9 にその結果を示す。試験材を 930°C より、40°C/min で焼入れし、650°C×6hr の焼もどしをし、その後溶接熱影響部の熱サイクルを溶接熱サイクル再現装置で与えた。さらに各種の SR 条件で SR し、-12°C の吸収エネルギーと SR 条件の関係を求めた。衝撃値は 600°C の SR では 1/4~2hr で溶接熱サイクルまま(溶接まま)よりも低下している。しかし 40hr の保持で 26.4kg·m 程度の高吸収エネルギーレベルに回復し、さらに長時間の保持では若干低下する傾向を示している。

625°C の SR でも傾向的には 600°C の時の現象と同じであるが、脆化がみられるのは 600°C よりも短時間側で 1/4hr のみが溶接ままの状態より低下している。また吸収エネルギーが高レベルとなるのに要する時間は約 6hr と短時間側となっている。

650~720°C の SR 温度では 600°C および 625°C でみられた脆化現象は認められず、1/4hr でも吸収エネルギーは十分高い値まで回復している。また最高値に回復するまでの時間は、SR 温度が高い程短時間側である。最高値に達したあとさらに長時間の SR を行なうと、どの温度においても若干低下する傾向を示している。

いずれにしてもリアクター完成時の SR 条件を考えた場合、熱影響部の吸収エネルギーは十分高い吸収エネルギーレベルに維持されており、その値もほぼ母材のそれと同程度で問題ない。

7. 国内外 4 社の材料比較

A387 Gr. D 材の熱処理特性におよぼす鋼板製造法の差異の影響を調べるため国内外 4 社より大型鋼板を製造する製法と同じ方法にて製造された試験材を入手し比較検討した。試験材の板厚は 140~250mm の極厚鋼板で、4 鋼板のうちのひとつは 6 章で使用した鋼板と同一である。

7.1 鋼板の性状

Table 4 に鋼板の製造法を、Table 5 に化学成分を示す。C 材のみ焼入れ性を向上させるために V が添加されている。溶解および精錬は D 材のみ転炉と取鍋精錬炉を併用しているが他はすべて塩基性電気炉にて行なわれている。圧延はすべてクロス圧延である。A 材以外は鍛錬効果を出すため、始めにすえ込鍛造しそのあと圧延している。A 材は直接圧延している。

A 材は Mn および P が低く、Al, As がわずかに

Table 4 Outline of plate manufacture

Maker	Steel making	Rolling	Slab size	Plate size	Rolling ratio
A	EF	R	-	t : 250 w : 2 000 l : 2 000 wt : 7.9	RI=3.6
B	EF	P+R	t : 500 w : 1 600 l : 2 620 wt : 16.3	t : 150 w : 3 000 l : 4 000 wt : 14.1	RI=5.5 RS=3.3
C	EF	P+R	t : 500 w : 1 600 l : 2 660 wt : 16.5	t : 140 w : 2 420 l : 3 170 wt : 8.4	RI=6.3 RS=3.6
D	LF	P+R	t : 400 w : 2 200 l : 3 140 wt : 21.7	t : 200 w : 3 140 l : 4 400 wt : 21.7	RI=9.8 RS=2.0

EF : Electric furnace

R : Rolling

$$RI = \frac{\text{Ingot thickness}}{\text{Plate thickness}}$$

LF : LD converter

P : Forging

$$RS = \frac{\text{Slab thickness}}{\text{Plate thickness}}$$

wt : Weight (t)

w : Width (mm)

t : Thickness(mm)

l : Length(mm)

Table 5 Chemical compositions of test plates obtained from four domestic and foreign manufactures

Maker	Thickness (mm)	Chemical composition (%)														$\bar{X}^{(1)}$	Grain size No.
			C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	V	Ni	Cu	Al	Sn	As		
		Spec.	≤0.15	0.15 ~0.30	0.30 ~0.60	≤0.035	≤0.035	2.00 ~2.50	0.90 ~1.10	—	—	—	—	—	—		
A	250	—	0.13	0.19	0.50	0.006	0.006	2.35	1.00	—	0.11	0.07	0.026	0.008	0.031	2.3	4.0 (3.5~5.0)
B	150	—	0.12	0.17	0.67	0.019	0.009	2.42	0.97	—	0.19	0.13	0.016	0.015	0.017	26.7	5.2 (4.0~7.0)
C	140	—	0.11	0.25	0.57	0.011	0.006	2.32	0.99	0.04	0.09	0.05	0.014	0.008	0.008	15.0	4.0 (3.5~5.0)
D	200	—	0.13	0.27	0.61	0.013	0.007	2.38	0.90	—	0.03	0.04	0.012	0.003	0.004	14.6	4.0 (3.6~5.0)

Note : 1) $\bar{X} = \frac{(10P + 5Sb + 4Sn + As)ppm}{100}$

多く、Al により結晶の微細化を図っていると考えられる。焼もどし脆化感受性を示す係数 $\bar{X}$ はA材が低く2.3で、その他の3鋼板は14.6~26.7でA材に比べ非常に差がある。

3鋼板のオーステナイト結晶粒度は平均粒度番

号で4.0程度でB材のみが5.2と他に比べやや小さい。

超音波探傷検査結果は、A材に若干欠陥波を検出したが、これとて合格範囲であり、4鋼板とも問題なかった。

7-2 熱処理特性

4鋼板に同一熱処理を与え引張特性を調査した。また運転温度における脆化特性を調べるために加速試験法である Step Ageing¹⁾ 処理を行な

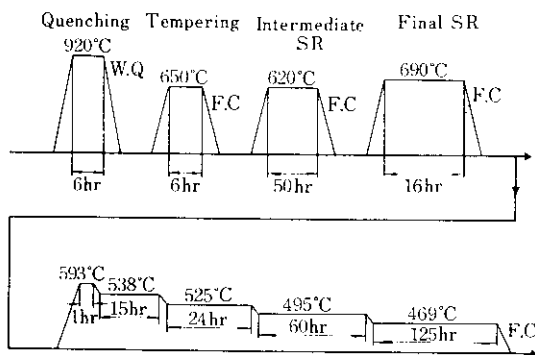


Fig. 10 Outline of heat treatment on test pieces

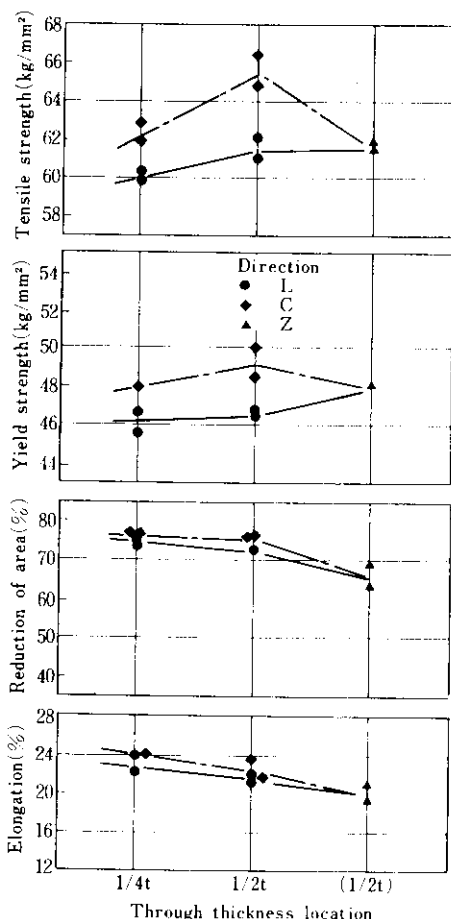


Fig. 11 Tensile properties of A steel plate in through-thickness location

い、遷移曲線の変化を調べた。Fig. 10 に熱処理要領を示す。

試験板は板厚に差があるため、指定の位置より同じ大きさの試験片を切り出し、熱処理し熱処理の差をなくした。

7-2-1 引張試験結果

最終 SR までの熱処理を行なったあと引張試験片を採取し室温で試験した。Fig. 11, Fig. 12, Fig. 13, Fig. 14 に各鋼板ごとの試験結果を示す。引張試験は L, C, Z 方向につき、板厚中心 ($\frac{1}{2}t$) と板厚 $\frac{1}{4}$ の位置につき行なった。

引張強さおよび降伏強さは各鋼板ごとに傾向が若干異なり、A 材および C 材は $\frac{1}{4}t$ より $\frac{1}{2}t$ が若干強度が大で、D 材は差がない。B 材は $\frac{1}{2}t$ が $\frac{1}{4}t$

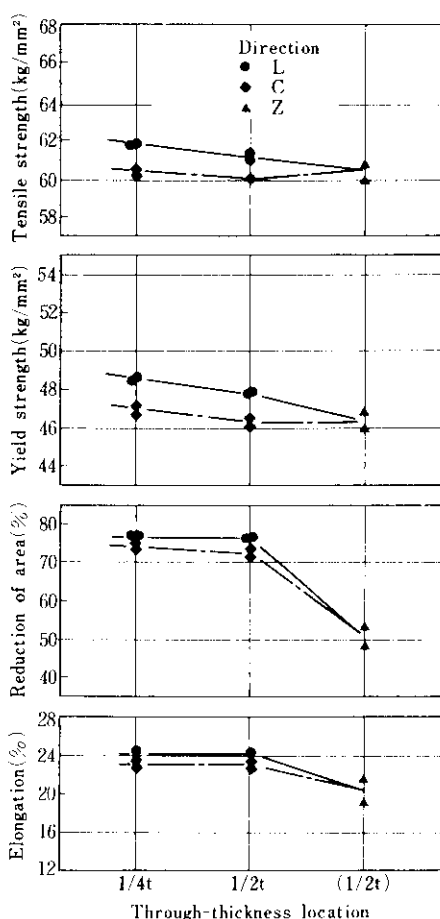


Fig. 12 Tensile properties of B steel plate in through-thickness location

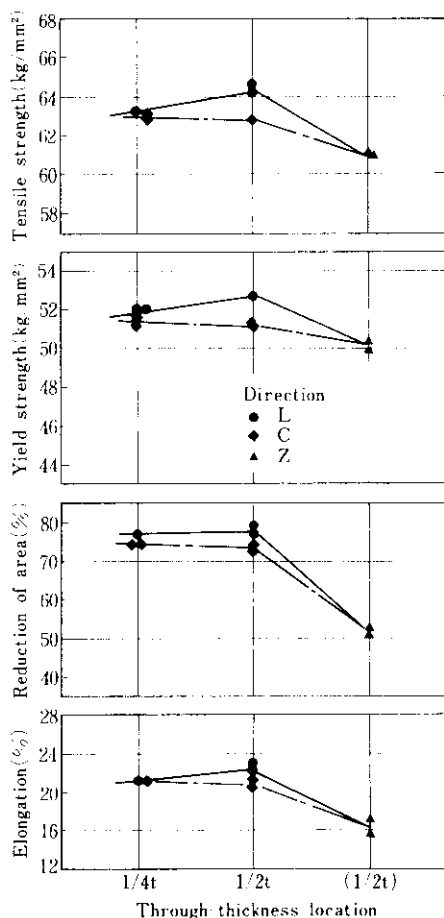


Fig. 13 Tensile properties of C steel plate in through-thickness location

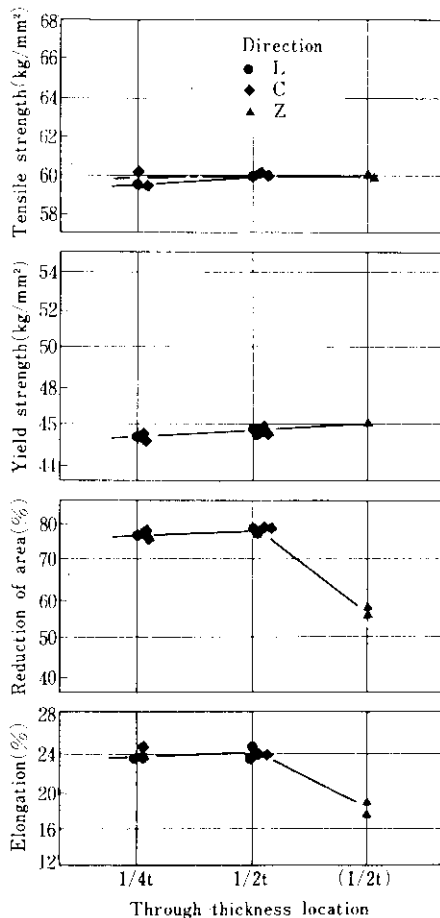


Fig. 14 Tensile properties of D steel plate in through-thickness location

より強度が低い。Z方向の強度もそれ程低くなく、C材以外はC方向とほぼ同程度の強度を有している。

伸び、絞り強度と比較するとZ方向でかなり低下しており、これは4鋼板ともに同じ傾向である。4鋼板中最もZ方向での伸び、絞りの減少の少ないのはA材で、その他の3鋼板はほぼ同程度減少している。これはA材が最も板厚が大で、またすえ込鍛錬を行っていないことが原因であると考えられる。

7・2・2 Step Ageing処理による衝撃値の変化

4鋼板につきFig. 10に示したStep Ageing処理により脆性を加速し、運転温度での脆化につき検討した。2mmV衝撃試験片をStep Ageing処

理前後の試験板の1/4tより採取し、各温度で試験しStep Ageing前後の遷移曲線を求めた。Fig. 15に衝撃試験結果を示す。A材を除き他の3鋼板はいずれもStep Ageing処理によって遷移温度が上昇している。遷移温度の高温側へのシフト量を $\Delta\theta$ とし脆化度とすると、A材は0°C、B材は30°C、C材は38°C、D材は26°Cとなる。

焼もどし脆化には微量不純物元素P, Sb, Sn, As, とMn, Siの相互作用^{4),5)}が大きく影響するといわれている。すなわち $\bar{X} [(10P+5Sb+4Sn+As)\text{ppm}/100]$ とMn+Si量の多い程脆化はげしいといわれている。Table 6にこれらの関連データを示す。 $\bar{X}$ について見るとA材が最も小さくついでD材、C材となりB材が最も大きい。Mn+Si量もA材が0.69%と最少である。他の3

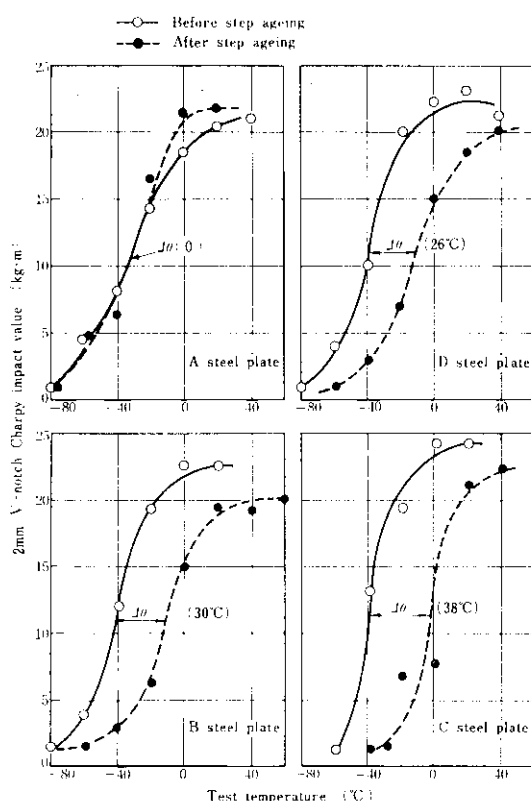


Fig. 15 Shifts of transition curves by step ageing

鋼板は0.82%~0.88%でその差異は少ない。 $\bar{X}$ および Mn+Si 量を Step Ageing 処理前後の遷移温度の変化 $\Delta_v T_{RE}$ と $\Delta_v T_{RS}$ に関連づけて検討すると、A材が脆化の少ないことは関連づけられるが、他の3鋼板につきこれらの因子に対応させ明

確に脆化を評価することはむずかしい。C材はVが添加されておりこれが何か影響しているとも考えられる。

いずれにしても $\bar{X}$ および Mn+Si 量の最も少ないA材が Step Ageing 処理により、ほとんど脆化しなかったことより微量不純物をできるだけ少なくすることは必要なことと考えられる。

8. 川崎製鉄(株)製極厚鋼板による リアクターの製作

昭和47年12月に川崎製鉄(株)より 185mm 厚の極厚鋼板が納入され、その後約9ヶ月を要しM社納めリアクターを完成した。このリアクターは日本で初めての全鋼板製リアクターにもかかわらず、何ら問題もなく良好な成績で完成した。このM社納めのリアクターの製作実績につき簡単に述べる。

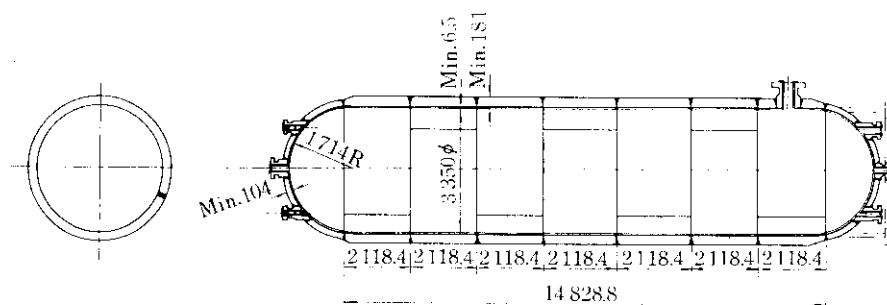
8.1 M社納めリアクターの形状

M社納めのリアクターの寸法形状および板割を Fig. 16 に示す。胴部の設計板厚は 181mm で鏡は 104mm で、材質は ASTM-A387 Gr. D の焼準規格材である。従来リアクターの国内実績は胴部がリング状鍛造材で構成されており、鏡のみ A387 Gr. D 鋼板が使用されていた。今回川崎製鉄(株)のご協力により日本で初めて胴部にも鋼板を使用しリアクターを製作でき、これにより材料も含めた製作工程の短縮および原価低減が図れた。

胴部は7枚の鋼板より構成されており、鏡はそれぞれ6枚のペダルより構成されている。ノズル

Table 6 Relations between chemical compositions and shift of transition temperatures by step ageing treatment

Maker	$\bar{X}$	Mn+Si (%)	Before step ageing		After step ageing		Shift of transition temp.	
			vT_{RE} (°C)	vT_{RS} (°C)	vT_{RE} (°C)	vT_{RS} (°C)	$\Delta_v T_{RE}$ (°C)	$\Delta_v T_{RS}$ (°C)
A	2.3	0.69	-30	-25	-30	-25	0	0
B	26.7	0.84	-42	-37	-12	-5	30	32
C	15.0	0.82	-40	-40	-2	0	38	40
D	14.6	0.88	-38	-33	-12	-5	26	28



Material : SA387Gr.D(N T)

Fig. 16 Segments and dimensions of hydrodesulphurizing reactor vessel delivered to M company

材はすべて鍛造材で、またリアクター内面にはすべてステンレス鋼が平均 8mm 厚さ肉盛溶接されている。

8・2 使用鋼板

使用鋼板は転炉および取鍋精錬炉にて製造された。素材寸法は胴板が 185mm 厚×2 200mm 幅

×11 530mm 長、単重 36.5 t、鏡板が 110mm 厚×2 380mm 幅×7 010mm 長、単重 14.4 t である。鏡板は 3 枚購入し各板を 4 枚に分割し、上下鏡用に各 6 枚の、計 12 枚のペダル用板を採取した。鋼板の合計重量は約 280 t である。

Table 7 に使用した鋼板の化学成分の一例を示す。化学成分は高温強度の規格値を満足させるた

Table 7 An example of chemical compositions of plates used

	Thickness	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Cu	Ni
Shell-plate	185	0.14	0.37	0.55	0.010	0.007	2.36	1.00	0.13	0.15
Head-plate	110	0.13	0.38	0.54	0.010	0.007	2.40	0.97	0.14	0.15
Shell-plate (6 remained)	185	0.14	0.35	0.50	0.010	0.006	2.36	0.99	0.13	0.13
		0.16	0.42	0.59	0.012	0.007	2.41	1.04	0.17	0.18
Head-plate (2 remained)	110	0.13	0.40	0.52	0.010	0.008	2.36	0.99	0.14	0.15
		0.16	0.43	0.56	0.011		2.39	1.02	0.17	0.16

Table 8 An example of mother plate test results (Kawasaki Steel Corp.)

	Thickness (mm)	Test temp. 438°C		Test temp. Room temp.			Impact value (kg·m) (20°C)
		Yield strength (kg/mm ²)	Tensile strength (kg/mm ²)	Yield strength (kg/mm ²)	Tensile strength (kg/mm ²)	Elongation (%)	
Shell-plate	185	36.1	47.8	44.0	60.5	29	19.2 16.8
Head-plate	110	38.6	49.1	45.6	61.9	30	18.8 19.3
Shell-plate (6 remained)	185	36.7~42.2	47.4~52.8	44.3~50.3	60.8~64.6	23~29	6.9~18.1
Head-plate (2 remained)	110	34.7~37.0	47.3~48.3	43.4~50.3	60.9~64.7	26~29	9.0~19.2

SR condition after quenching and tempering

Tempering parameter $T (20 + \log t) \times 10^{-3}$: 20. 73

めに合金元素の含有量は規格の範囲の上限を目標に製造された。鋼板ごとの成分のバラツキは少なかった。

Table 8 に川崎製鉄㈱で行なわれた母材の試験結果の一例を示す。焼もどし後のテンパーパラメーターは、20.73 である。常温および心配された高温強度も規格値 46.8kg/mm^2 を満足し成績としては良好であった。超音波探傷検査も板全面につき行なったが欠陥もなく良好であった。

8-3 リアクターの製作法

リアクターの製作手順は Fig. 3 に示したが、胴板はベンディングロールにて1リングに熱間にて曲げ、その長手溶接にはエレクトロスラグ溶接法を適用した。したがって長手溶接後に焼入れ、焼もどし熱処理を実施した。長手溶接部の化学成分はほぼ母材と同一成分になるようにした。Photo. 1 にベンディングロールによる熱間曲げの状況を、Photo. 2 に焼入れ状況を示す。胴体リングの焼入れは1リングごとに行ない、各リングには熱処理後の機械的性質を調べるために試験板を取付けた。試験板は胴体リングと同時に焼入れ、焼もどしされたあと本体より切離され、そのあと胴体が完成するまでに受けると予想されるSRを加え、各種の試験に供された。

鏡板は先にも述べたように6枚のペダル板よりそれぞれ構成されているが熱間でプレスにて成形後ペダル単品の状態で焼入れ、焼もどし熱処理を行なった。鏡板ペダルも胴体リングと同様に試験板を取付け熱処理された。鏡板については熱処理



Photo. 1 Hot forming of plate by bending roll

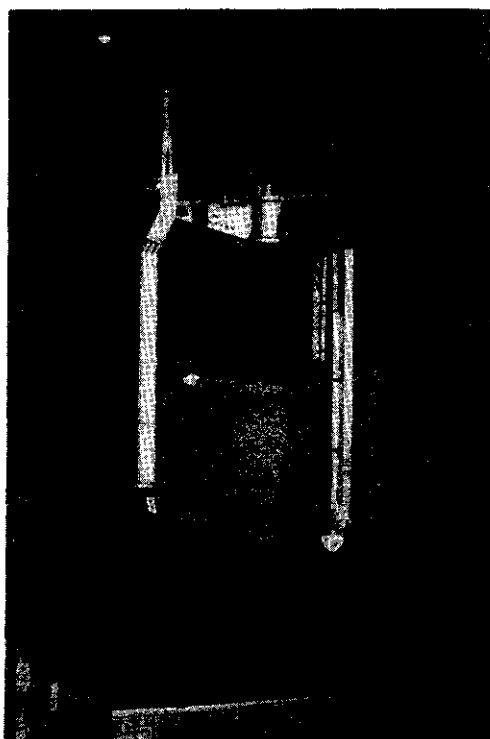


Photo. 2 Quenching of shell plate

後の母材試験に合格して初めて、鏡内の板継ぎ開先加工を行なった。板継ぎ溶接は自動溶接機で行なった。本体に取付け同時に熱処理した試験板による母材試験結果を Table 9 に示す。Table 8 に示した川崎製鉄㈱で行なった母材試験結果より強度が高いのは、テンパーパラメーターを20.38とリアクターが受ける実際の熱履歴の平均値で試験板の熱処理を実施したためである。

鋼板は焼入れ、焼もどし熱処理後、成形された状態で全面超音波探傷検査が、また内外全表面に対し磁粉探傷検査が行なわれたが欠陥は皆無で何ら問題なかった。溶接の開先面は溶接前にすべて磁粉探傷検査が実施されたが、ラミネーション、欠陥は皆無であった。

ステンレスの肉盛溶接は鏡の形状になってから、また胴については3～4本周継ぎが完了してから行なった。溶接部への肉盛はかならずその溶接部に対する検査がすべて完了し合格して初めて行なった。板継ぎ溶接の場合は中間SR後室温に冷却したが、ステンレスの肉盛溶接に対しては中

Table 9 An example of mother plates test results after heat treatment at Kure Works

	Thickness (mm)	Test temp. 438°C		Test temp. Room temp.			Impact value (kg·m) (20°C)
		Yield strength (kg/mm ²)	Tensile strength (kg/mm ²)	Yield strength (kg/mm ²)	Tensile strength (kg/mm ²)	Elongation (%)	
Shell-plate	185	39.5	48.7	47.8	62.7	25.9	13.8
		37.9	48.3	47.6	62.2	26.7	17.8 16.7
Head-plate	110	39.6	50.6	47.5	63.8	29.1	16.1
		38.3	49.1	47.3	63.4	30.3	17.0 16.1
Shell-plate (6 remained)	185	38.3 }	48.2 }	47.3 }	62.7 }	24.0 }	11.8 }
		43.9	52.3	49.4	64.9	30.3	19.7
Head-plate (2 remained)	110	33.3 }	49.0 }	47.7 }	63.2 }	26.7 }	16.7 }
		41.4	52.6	53.1	67.5	29.8	20.5

SR condition after quenching and tempering

Tempering parameter $T(20 + \log t) \times 10^{-3} : 20.38$

間 SR を実施せずに室温に冷却した。

胴体の組立順序としては鏡を最終的に胴に取付け、その後の最終 SR は全体を炉内に入れ行なった。水圧試験前にすべての溶接部は熱影響部も含め超音波探傷検査を、表面検査としては磁粉探傷または染色探傷検査を実施したが良好な結果で問題なかった。水圧試験後も同様の検査が行なわれたがこれも問題なかった。**Photo. 3** にリアクター完成時の外観を示す。

**Photo. 3** Hydrodesulphurizing reactor pressure vessel in completion

9. ま と め

水添脱硫リアクター用 A387 Gr. D 鋼板の熱処理特性、各メーカーの鋼板比較ならびにリアクターの製作実績につき簡単に述べた。

リアクターはますます大型化しており現在 270mm の超極厚鋼板を使用しリアクターを製作中であるが、今後板厚 300mm を超えるさらに大型のリアクターの出現も予想されるため、さらに大型の極厚鋼板の製造技術の確立が望まれる。

今回川崎製鉄㈱のご協力により日本で初めて胴部を鋼板の板曲げで構成するリアクターを無事完成させたことは、今後この種リアクターが増設されることを考えると国家的にも非常に有益であったと考える。

しかしまた高温で使用される材料の運転中の材質変化につき未知の点があると思われるので、ミクロ的な材料の検討を行ない、より良質の材料の製造法の確立に努力願いたい。

参 考 文 献

- 1) J. R. Low, Jr. D. F. Stein, A. M. Tukalo, R. P. Laforce : Alloy and Impurities Effects on Temper Embrittlement of Steel, Trans. Met. Soc. AIME, 242 (1968), 14

- 2) G. A. Nelson : Hydrocarbon Processing, 45 (1966) 5, 203
- 3) 内木, 岡林 : 応力除去焼なまし時の割れについて, 高圧力, 8 (1970) 2, 21~28
- 4) R. A. Swift, H. C. Rogers : A Critical Review of Weldmetal Embrittlement : Welding Research Supplement, (1971), 357s~372s
- 5) Robert Bruscatto : Temper Embrittlement and Creep Embrittlement of $2\frac{1}{4}$ Cr-1Mo Shielded Metal-Arc Weld Deposits : Welding Research Supplement, (1970 4), 148s~156s

