

圧力容器用極厚2 $\frac{1}{4}$ Cr-1Mo鋼の熱処理とその溶接継手性能

Heat Treatment of Heavy Section 2 $\frac{1}{4}$ Cr-1Mo Steels for Pressure Vessel and Properties of Its Weldments

In recent years, quenched-tempered or normalized-tempered 2 $\frac{1}{4}$ Cr-1Mo steels have come to be used for heavy wall pressure vessels such as a hydrocracker.

野中一男* Kazuo Nonaka
丸山武志* Takeshi Maruyama

Concerning the construction of these vessels, we conducted a research program to make clear the relation between the heat treatment condition and the properties of the steels and their weldments. In the program reported here, researches were carried out by using a laboratory test specimen to determine the basic properties and structure of the steels in relation to heat treatment conditions. At the same time, the properties of heavy section steel plates and weldments were studied by placing actual size materials under various heat treatment conditions. Also, as to embrittlement caused in the vessels during operation, properties of the steels and weldments were studied by way of the step age heat treatment.

1 緒 言

重油脱硫をはじめとする石油精製向けの水添分解反応容器は、胴板の厚さが150～300mmにも達する大形厚肉容器であり、使用される材料は耐水素性と高温強度から2 $\frac{1}{4}$ Cr-1Mo (ASTM-A387Gr. D)が使用されている。

本材の一般的な性質は、すでにE. L. Foglemanらをはじめとして数多く報告されているが^{(1)～(5)}、このような大形、厚肉の容器では板厚中心部まで十分な焼入効果が得られる熱処理方法、容器製作中に受ける熱処理による材質変化、鋼板の内部性状や方向性、溶接部の健全性などの問題を詳しく把(は)握して品質管理の条件を決めることが必要であり、われわれはこうした問題を系統的に検討してきた。本報はその一連の研究か

ら熱処理と機械的性質の関係を中心にまとめたものである。

2 供試鋼板

供試材には実用規模で製造された板厚95～250mmの2 $\frac{1}{4}$ Cr-1Mo (ASTM-A387Gr. D)鋼を使用した。表1は供試鋼板の製造履歴と化学成分を示すものである。BM1材は造塊後に直接圧延しているために圧下比は他の鋼板に比べて小さい。BM2～4は造塊後にすえ込み鍛造し、クロス圧延されている。基本成分はいずれもASTMの要求にそっているが、BM4材では強度を上げるために0.04%のVが添加されている。

表1 供試鋼板の製造履歴と化学成分 供試材は実用規模で製造された2 $\frac{1}{4}$ Cr-1Mo鋼である。

Table 1 Manufacturing Process and Chemical Composition of Testing Material

記号	製 造 履 歴					化 学 成 分 (%)													
	溶 解	造塊	圧 延 方 法	圧下比	供試鋼板の寸法	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	V	Ni	Cu	Al	Sn	As	Sb
BM1	電気炉	上注	クロス圧延	3.6	2,000×2,000×250t	0.13	0.19	0.50	0.006	0.006	2.35	1.00	0.006	0.11	0.07	0.026	0.008	0.031	nil
BM2	"	上注	すえ込み鍛造 +クロス圧延	9.8	2,000×2,000×200t	0.13	0.27	0.61	0.013	0.007	2.38	0.90	—	0.03	0.04	0.012	0.003	0.004	nil
BM3	"	下注	"	5.5	3,000×2,000×150t	0.12	0.17	0.67	0.019	0.009	2.42	0.97	—	0.17	0.13	0.016	0.015	0.017	nil
BM4	"	下注	"	6.3	800×1,000×140t	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	nil
BM5	"	—	—	—	440×1,030×95t	0.12	0.29	0.44	0.008	0.003	2.42	1.07	—	—	—	—	—	—	—

* バブコック日立株式会社呉研究所

3 実験方法

一般的な熱処理特性は小形試験材によって検討した。BM3材から小形試験材を切り出して実験室的に熱処理を与え、焼入れ冷却速度ならびにSR条件に対する材料の機械的性質を調べた。焼入れはスプレイ式の可変冷却装置を用い、5~100°C/minで室温まで等速冷却した。SR条件に関する検討は焼入れ冷却速度20°C/min以上とし、圧力容器製作時の中間SRと最終SRを想定した熱処理を施し、その影響を調べた。この場合、最終SRの要求が高く、従来行なわれているように焼もどし温度をSR温度よりも高くするやり方では最終的な強度の確保が問題になるところから、SRによる強度低下に対して余裕を持たせるために焼もどし温度は最終SR温度よりも低くし、材料の性質は最終SR条件で調整している。

極厚鋼板の性質は、板厚140~250mmの4種類の鋼板に圧力容器の製作に使用する熱処理炉で焼入れ、焼もどしおよびSRの熱処理を施し、機械的性質の板厚方向での変化、方向性および内部性状などについて調べた。熱処理中の温度は¼tの位置で実測し、設定条件に対して最大±15°Cに温度変動を押えた。

溶接継手については、あらかじめ検討して決めた条件でサブマージアーク溶接とエレクトロスラグ溶接を行ない継手性能を調べるとともに、溶接熱影響部の切欠き靱(じん)性を溶接熱影響部再現材によってSR条件との関係で検討した。

また、設計温度が焼もどし脆(ぜい)化温度領域になるところから、SR後の母材および溶接金属について焼もどし脆化促進熱処理法として一般的に用いられている⁽⁶⁾ Step Age法によって稼(か)動中の焼もどし脆化を調べた。

4 実験結果

4.1 2½Cr-1Mo鋼の熱処理特性

圧力容器の製作では、曲げ加工後の焼入れ、焼もどしあるいは溶接後のSRなど多くの熱処理が施されることになるが、容器完成時において十分な品質を確保するには板厚中心部まで均質な焼入れ効果が得られる冷却速度と、要求される機械的性質を満足できる焼もどしおよびSRの条件を考慮しておくことが重要になる。

図1は機械的性質に及ぼす冷却速度の影響を示すものである。強度および切欠き靱性は約40%の初析フェライトが観察される5°C/minでは劣るが、初析フェライトが数パーセントになる10°C/minでは高レベルになり、均一なベイナイト組織になる20°C/min以上では、冷却速度の影響は少なく安定している。このように機械的性質は初析フェライトの析出によって低下するが、フェライト量が数パーセントまでは影響が少ない。極厚鋼板の板厚方向での機械的性質を均質化するには、板厚中心部においても初析フェライトの少ないベイナイト組織となるような冷却方法を選定しなければならないことがわかる。また、フェライト消失臨界冷却速度はオーステナイト結晶粒度および化学成分などに関係して鋼種間で多少は異なるが、極厚鋼板では焼入れ性に対して十分配慮されているところから、20°C/min以上の冷却速度であれば実用上の問題はないものと考えている。20°C/min以上の冷却速度を得るには、板厚150mm以上の極厚鋼板では水焼入れが必要となる。

図2は20°C/min以上で冷却した場合の引張強さについてSRを含むすべての焼もどし処理をパラメータで整理したものである。引張強さは曲線バンドに分布しパラメータの増加とともに低下している。強度の低下はパラメータ36程度までは比

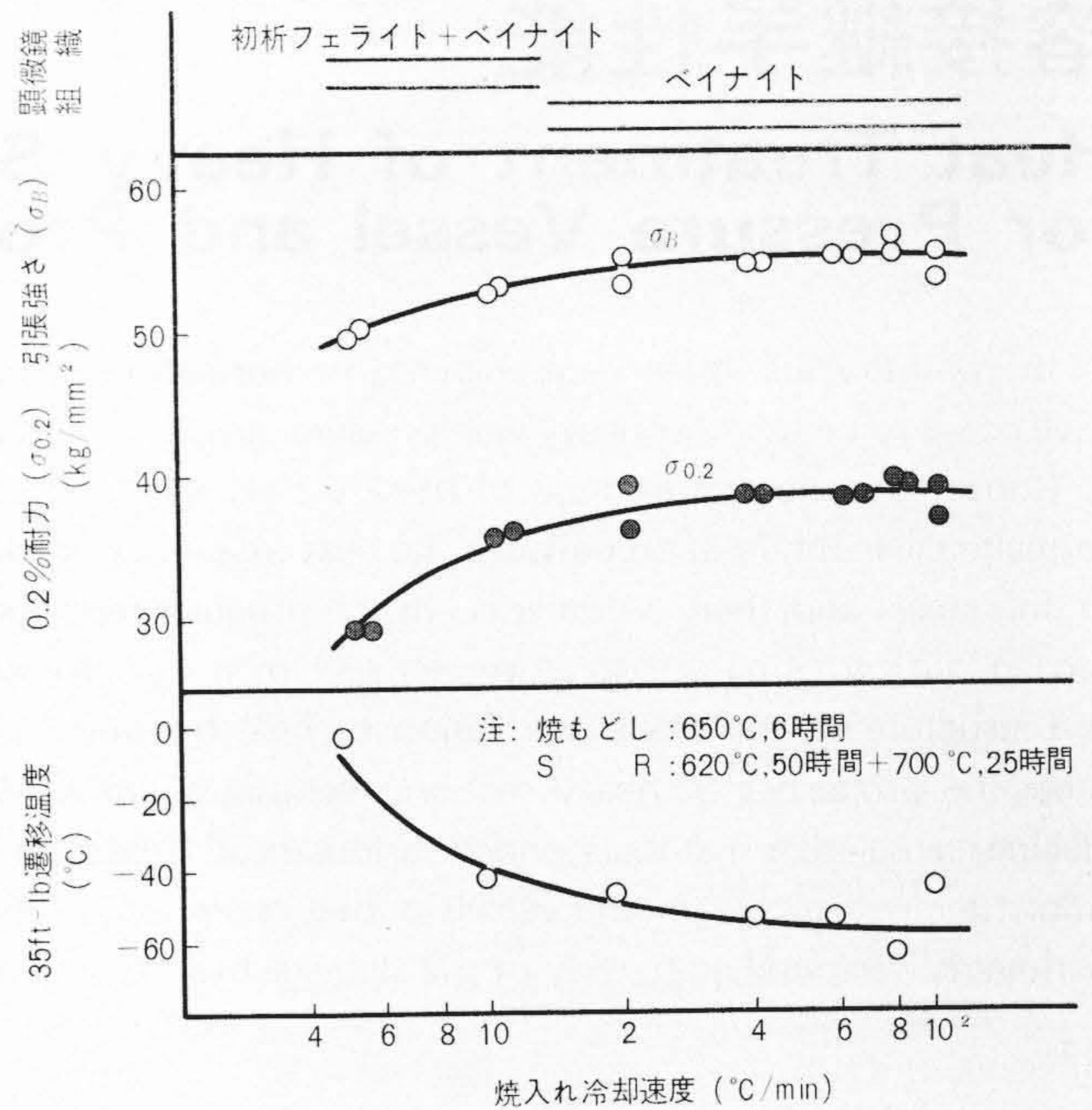


図1 機械的性質に及ぼす焼入れ冷却速度の影響(BM3) 強度、切欠き靱性ともにベイナイト組織となる20°C/min以上では高レベルになっている。

Fig. 1 Effect of Cooling Rate of Quenching on Mechanical Properties (BM3)

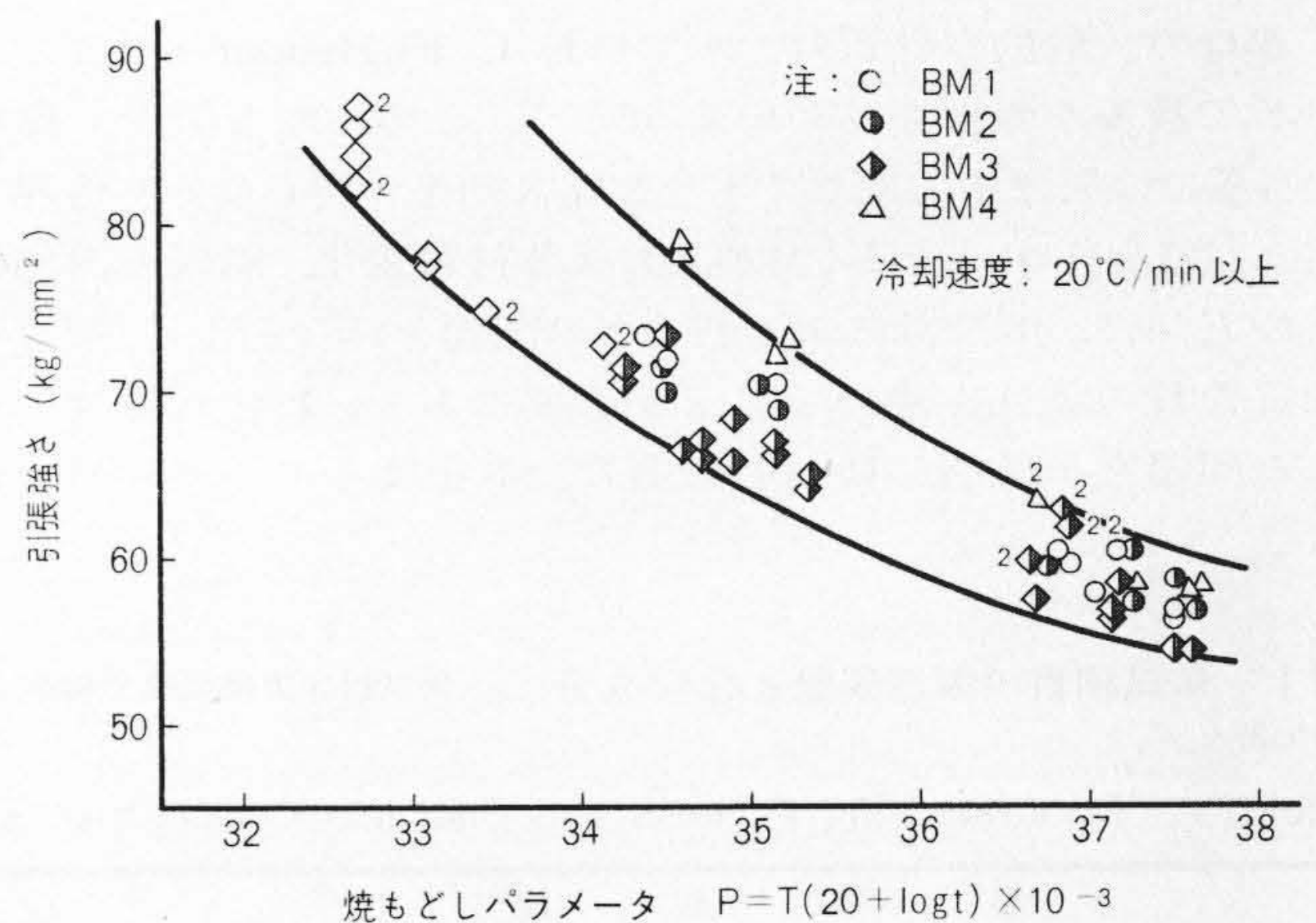


図2 焼もどしパラメータと引張強さの関係 V添加材(BM4)の強度はバンド上限に位置している。

Fig. 2 Relationship between Tempering Parameter and Tensile Strength

較的急激で、これ以上ではゆるやかとなっている。また、低パラメータ側ではV添加のBM4材の強度が標準的な2½Cr-1Mo鋼に比べて高く、Vによる強化効果がみられるが、高パラメータ側ではV効果は少なく、鋼種間での強度差も小さくなっている。

圧力容器の製作では溶接の都度SRするために、容器完成

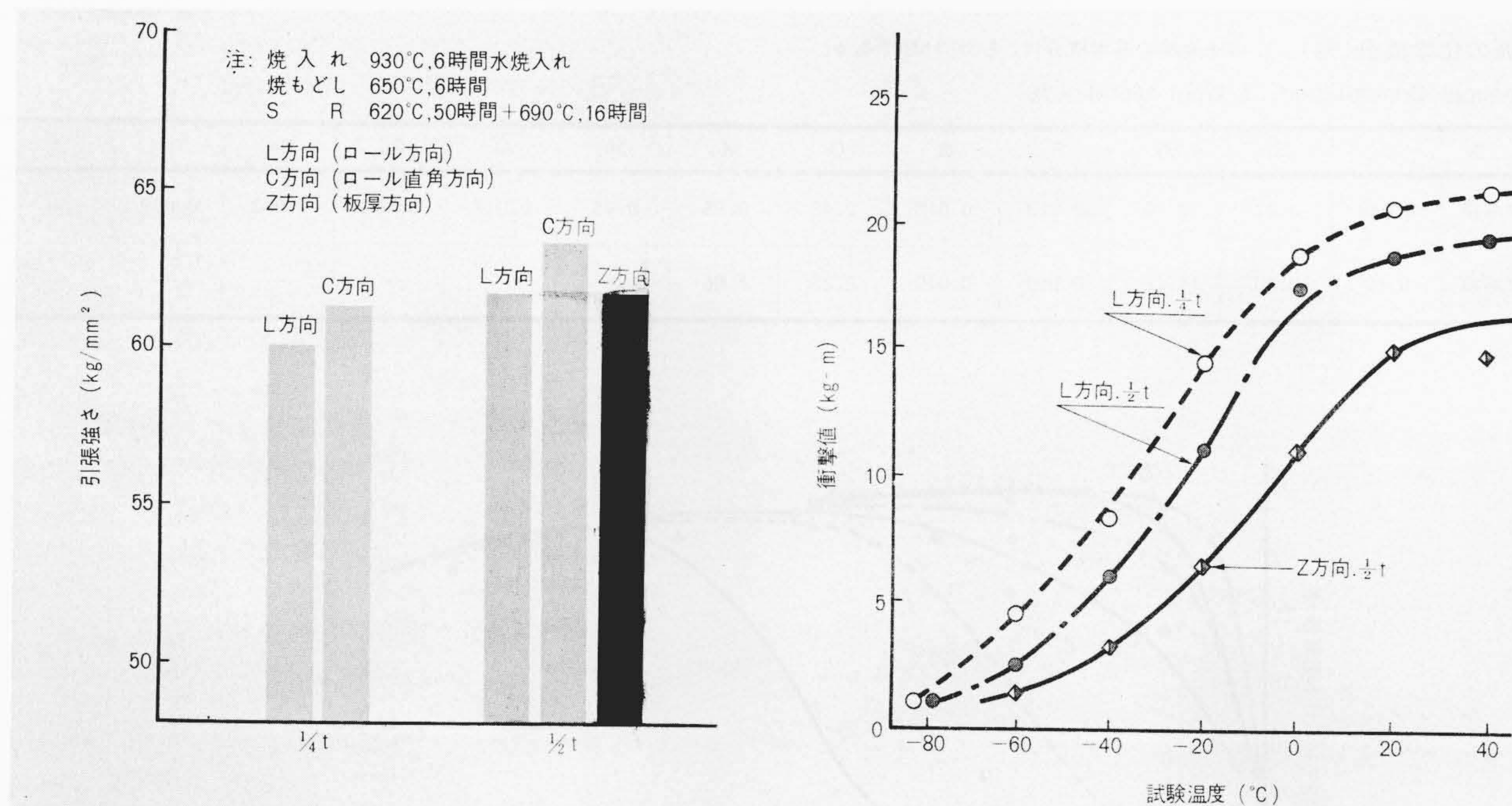


図3 板厚250mm鋼板の機械的性質(BM1) 板厚250mmの極厚鋼板でも板厚中心部まで十分な調質効果を得ている。

Fig. 3 Mechanical Properties of 250mm Thick Plate (BM1)

までに受けるSR時間の総和は非常に長くなる。このためSRによる強度低下も大きくなるので、最終的に満足できる強度特性を得るためには、このようなSRによる材質変化を考慮して焼もどしあるいはSRの条件を選定しなければならない。

4.2 極厚鋼板の性質

2 1/4 Cr-1Mo鋼の熱処理特性を実験室的に把握できたが、極厚鋼板では焼入効果の減少による板厚中心部での機械的性質の低下が問題となるところから、これまでの結果に基づいて設定した圧力容器の製法と同じ条件で極厚鋼板に熱処理を与え焼入効果を中心に調べた。

焼入れは強制循環水そうへの水焼入れとした。得られた冷却速度は板厚250mm 1/4tで27°C/min, 1/2tで25°C/minで前述した機械的性質の変化からみると板厚中心部まで十分な冷却速度が得られている。焼入れ後、胴板厚200mmの圧力容器の製作を想定して板厚140~250mmの4種類の鋼板に同じ条件で焼もどし、SRを施した。熱処理後に板厚方向における顕微鏡組織、かたさ分布および内部性状について調べたが、BM1材の板厚中心部でわずかに初析フェライトが観察されたほかは異常は全く認められなかった。図3は極厚鋼板の板厚方向での機械的性質の一例として板厚250mm鋼板の結果を示している。

実験した板厚140~250mm鋼板では、L方向(ロール方向)、C方向(ロール直角方向)の強度および切欠き靱性は1/4tと1/2tで同じ性質を示し、板厚方向での機械的性質の分布はきわめて均質であった。焼入れ性にすぐれた本鋼種では、板厚250mmの極厚鋼板でも水焼入れによって板厚中心部まで良好な焼入効果が得られることがわかる。また、Z方向(板厚方向)では圧延時の圧下比に関係して遷移曲線の高温側への移行とシェルフエネルギーが低下し、切欠き靱性の低下がみられたが本鋼のようにすぐれた切欠き靱性を示す鋼種では、この程度の低下が実用上の問題になることはない。

4.3 溶接継手の性能

溶接継手では、本鋼特有の現象によりSR中に溶接熱影響部が脆化することを経験している。そこで再現装置によってサブマージアーク溶接継手のボンド部近くの熱影響部が、溶接中に受ける熱サイクルを与えた溶接熱影響部再現材を用い、溶接熱影響部の切欠き靱性とSR条件の関係を詳しく検討するとともに、表2に示した条件でBM2材にエレクトロスラグ溶接(E.S.W.)、BM3材にサブマージアーク溶接(S.A.W.)を行ない継手性能を調べた。表3は溶接金属の化学成分を示すものである。

表2 溶接施工要領 あらかじめ検討して決めた条件である。

Table 2 Welding Condition

溶 接 方 法	ワイヤ	フラックス	極 数	極間距離 (mm)	電 流 (A)	電 圧 (V)	速 度 (cm/min)	予 熱 (°C)
サブマージアーク溶接	初層	CM-106N	—	—	160	—	—	250以上
	二層め以降	US-52I	MF-29A	—	550~650	25~30	25~35	250以上
エレクトロスラグ溶接	ES-52I	MF-25	3	60	450	57	10	なし

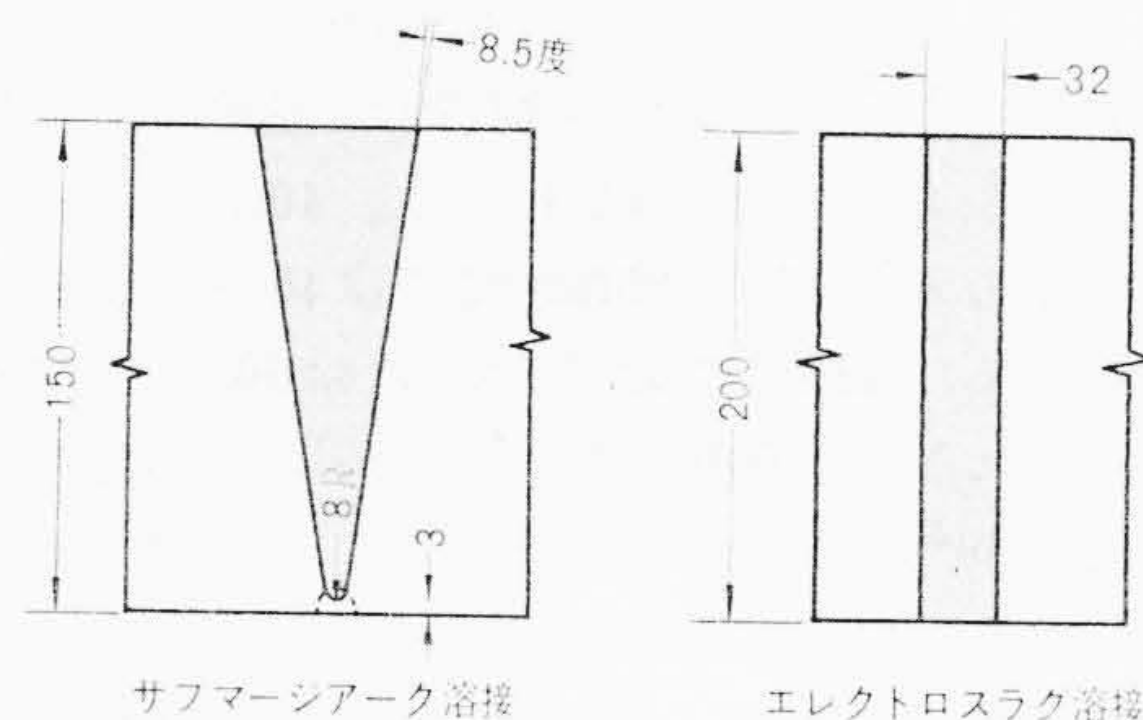


表 3 溶接金属の化学成分(%) 溶接金属の基本成分は2 1/4 Cr-1Moである。

Table 3 Chemical Composition of Weld Metal (%)

溶 接 方 法	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Al	Cu	Sn	As	Sb
サブマージアーク溶接	0.048	0.27	0.70	0.013	0.010	2.42	0.98	0.05	0.017	0.14	0.002	0.008	nil
エレクトロスラグ溶接	0.10	0.20	1.12	0.010	0.010	2.25	1.06	—	—	—	—	—	—

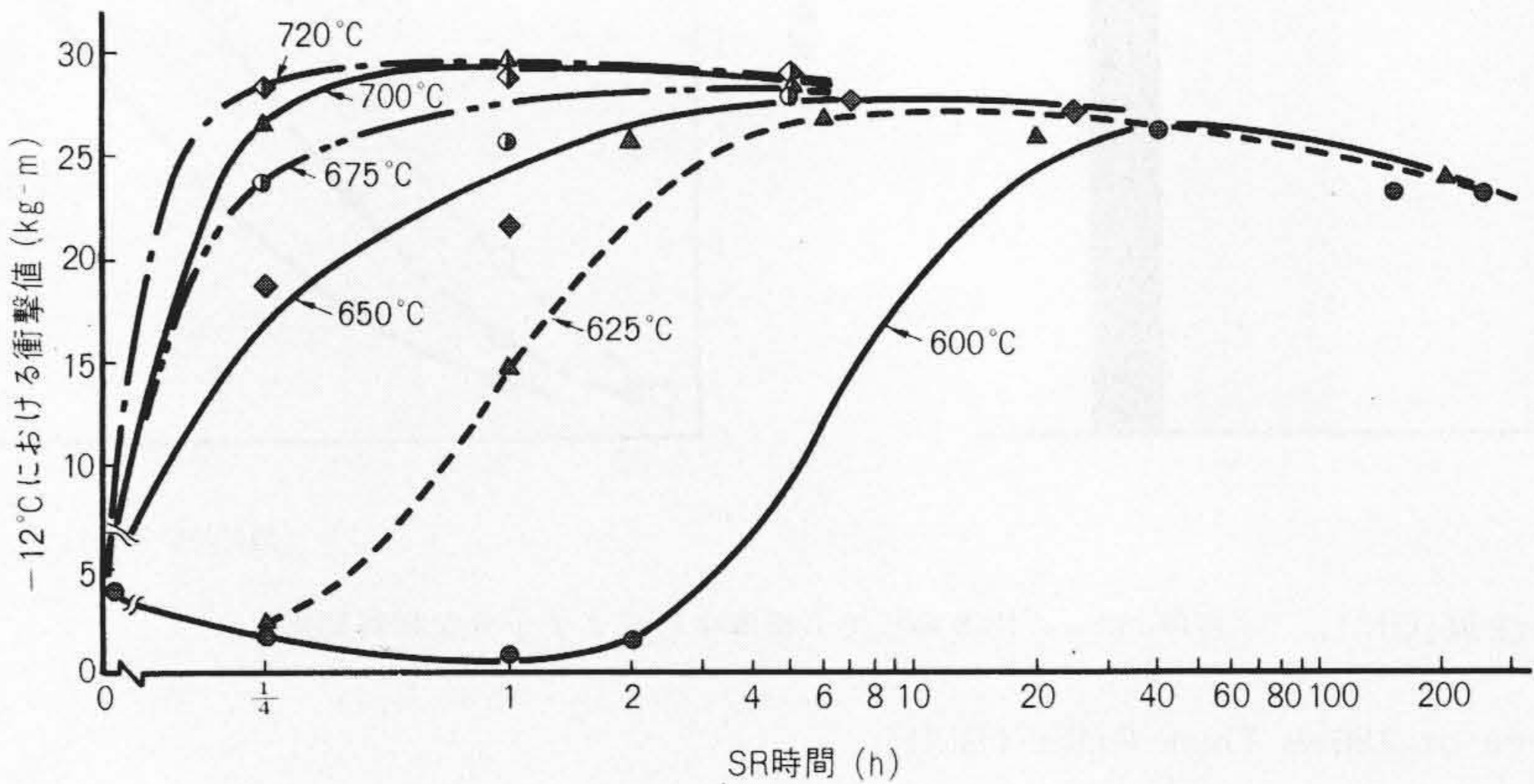


図 4 再現溶接熱影響部の切欠き靱性に及ぼす応力除去焼鈍の影響 600℃、625℃では短時間側に脆化域がみられる。

Fig. 4 Effect of Stress Relieving Condition on the Notch Toughness of Synthetic Heat Affected Zone

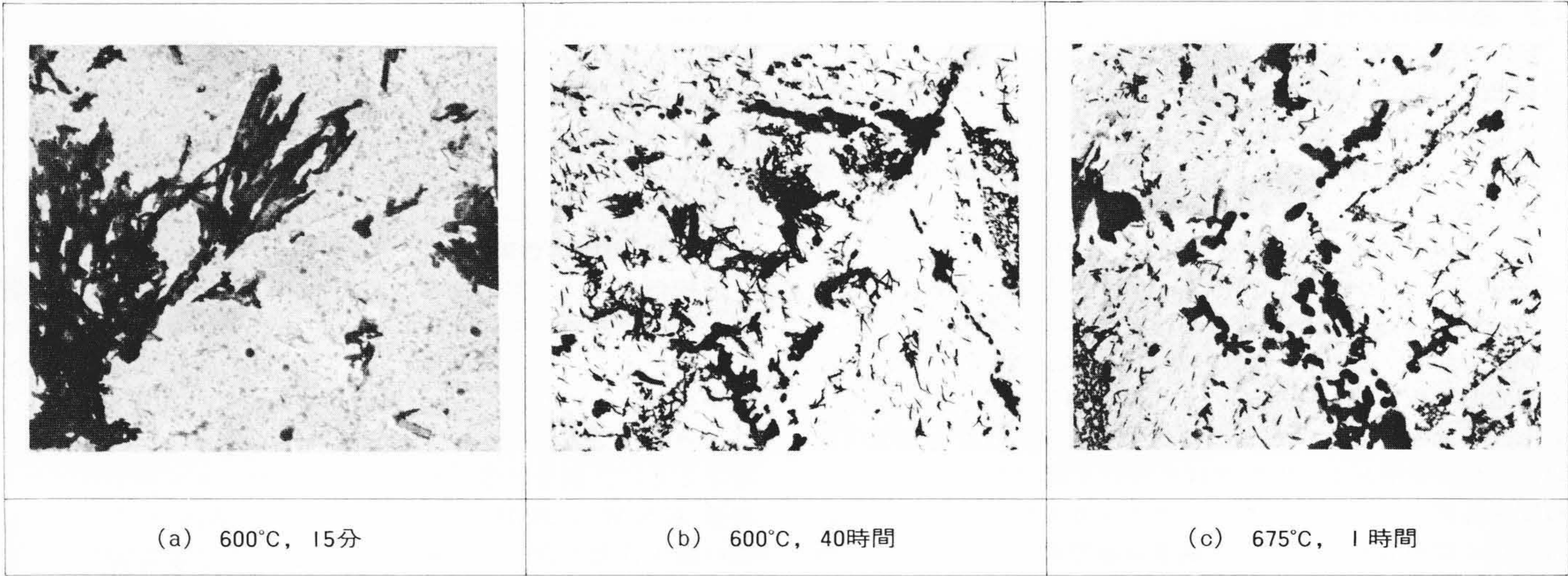


図 5 再現溶接熱影響部の電子顕微鏡組織(×7,800) 脆化領域(写真(a))では粗大炭化物と粒内に均一に分散した微粒子状炭化物がみられる。切欠き靱性が回復する領域(写真(b)(c))では新たに針状炭化物が析出している。

Fig. 5 Electronmicrostructure for Synthetic Heat-Affected Zone

図 4 は溶接熱影響部再現材の衝撃値と S R 条件の関係を示すものである。切欠き靱性は、600℃では15分～2時間で熱サイクルのままより低下する。40時間では十分回復し高レベルになるが、150～250時間では40時間よりも低下する傾向がみられる。625℃では傾向的には600℃と同様であるが、脆化がみられるのは600℃よりも短時間で15分の場合だけであり、切欠き靱性が回復するのに要する時間も6時間で短時間になっている。650～720℃ではいずれの温度でも600℃でみられた脆化は認められず、15分でも切欠き靱性は十分高い値を示して

いる。15分での切欠き靱性は温度が高いほど向上している。

図 5 は抽出レプリカによる電子顕微鏡写真を示すものである。脆化領域(600℃、15分)では粗大炭化物と粒内に均一に分散した微粒子状の炭化物がみられるが、切欠き靱性が回復する領域(600℃、40時間・675℃、1時間)では粗大炭化物の小形化と粒内の微粒子状炭化物の消失がみられ、新たに粒状炭化物と針状炭化物が析出している。微視的な破壊に及ぼす析出炭化物の影響は明らかではないが、実験の範囲内では切欠き靱性の変化と炭化物の析出状況がよく対応している。

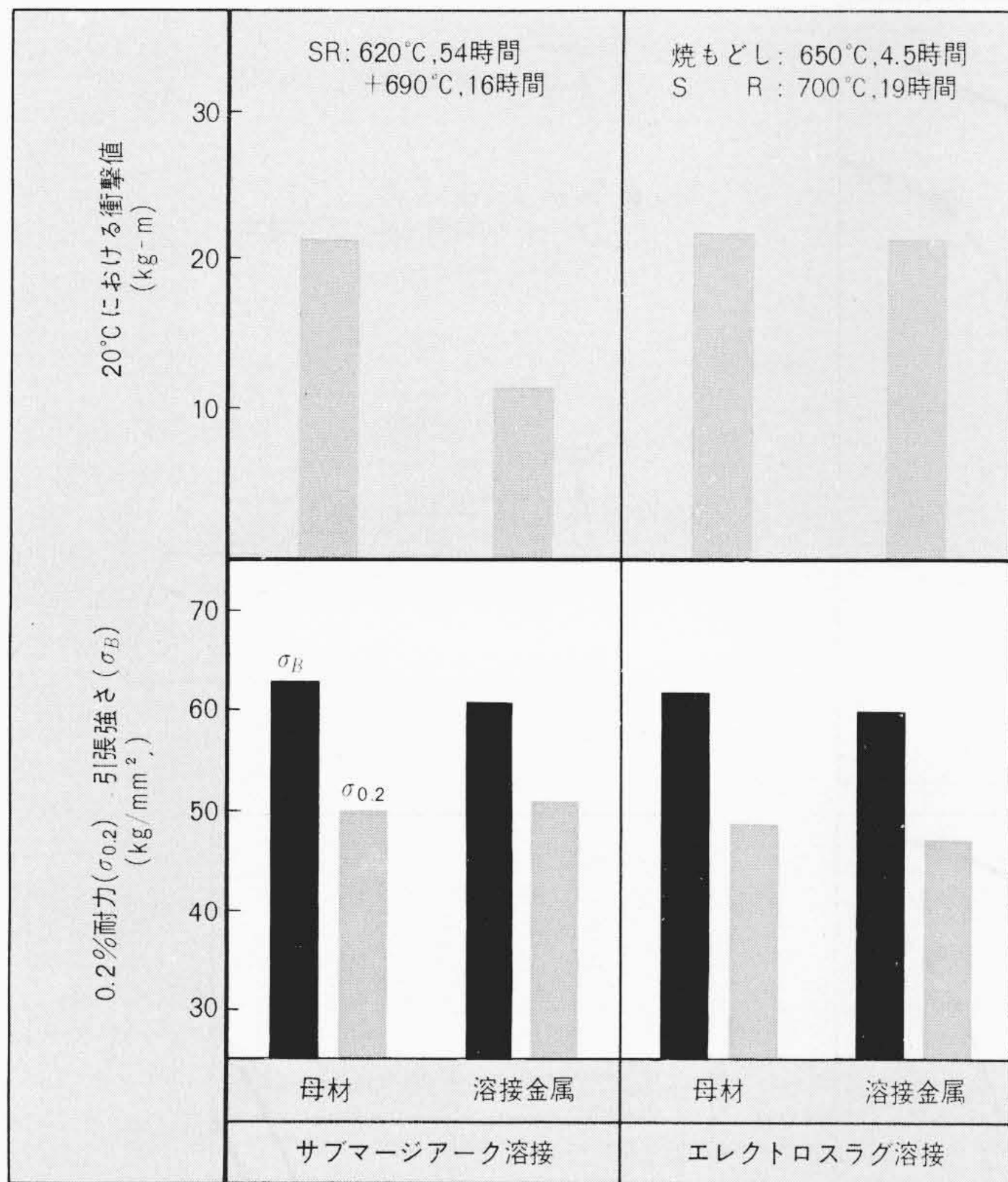


図6 溶接継手部の機械的性質 強度および切欠き靱性は目標値を十分満足している。

Fig. 6 Mechanical Properties of Weld-Joint

図6はS.A.W.とE.S.W.継手の1/4tにおける機械的性質を示すものである。溶接金属の強度はいずれも目標値に対して十分満足できるものであるが、S.A.W.継手では溶接金属の切欠き靱性が母材よりやや劣っている。E.S.W.継手では溶接後に熱処理し溶接部の性質を改善しているところから、溶接金属の機械的性質はきわめて良好である。

図7はS.A.W.継手断面のかたさ分布を示すものである。溶接のままであるボンド近くの熱影響部がHv330と高いが、SR後では急激に低下し、溶接継手のかたさは均一な分布になっている。本圧力容器では応力腐食割れに対する配慮から溶接部の最高かたさはHv220～235以下を目標とすることになるが、SR後においてはこの値は十分満足している。溶接部の曲げ性能、マクロ組織および顕微鏡組織には異常は認められなかった。

4.4 高温強度

図8は異なる強度レベルの母材およびサブマージーク溶接金属の常温と設計温度430°Cでの引張強さ、0.2%耐力の関係を示すものである。この結果、430°Cでの強度は常温での強度レベルに関係なく80%程度になることがわかる。したがって、設計許容値を使用温度での短時間引張強さの1/3とすると、ASME Sec VIII Div 2の要求を満足するには常温での引張強さが57kg/mm²程度以上でなければならないことになる。

4.5 焼もどし脆化

低合金鋼では350～575°Cの温度範囲で焼もどしたり、この領域を徐冷すると遷移曲線が高温側へ移行し、材料が脆化することが知られている。本圧力容器では設計温度がこの脆化領域となるところから、最終熱処理後の母材およびサブマージーク溶接金属についてこの種脆化をStep Age法によって検討した。

図9はStep Age法による遷移曲線の変化を示すものである。

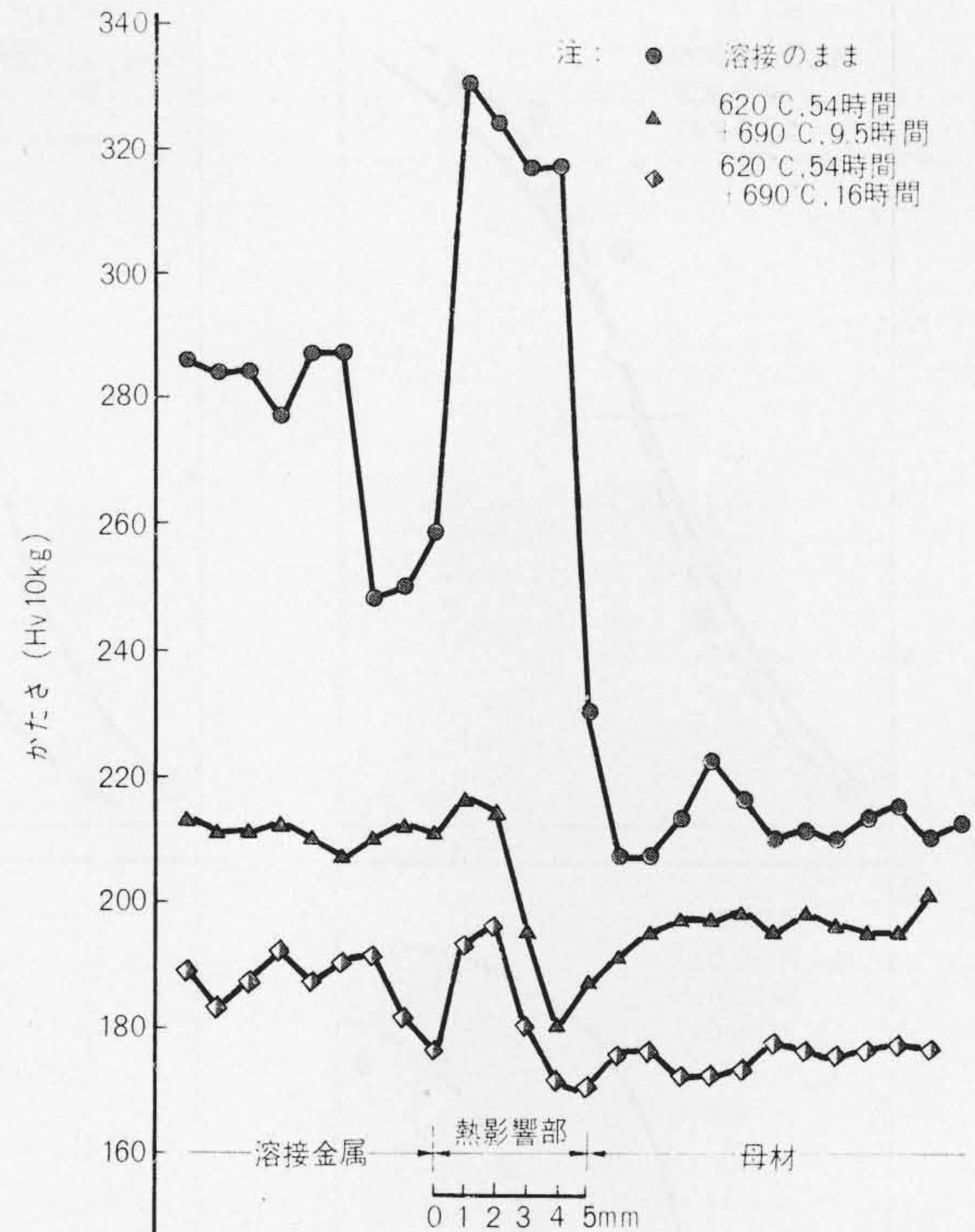


図7 サブマージーク溶接継手のかたさ分布(1/4t) 熱処理後のかたさは均一な分布になっている。

Fig. 7 Hardness Distribution of Submerged Arc Welding-Joint (1/4t)

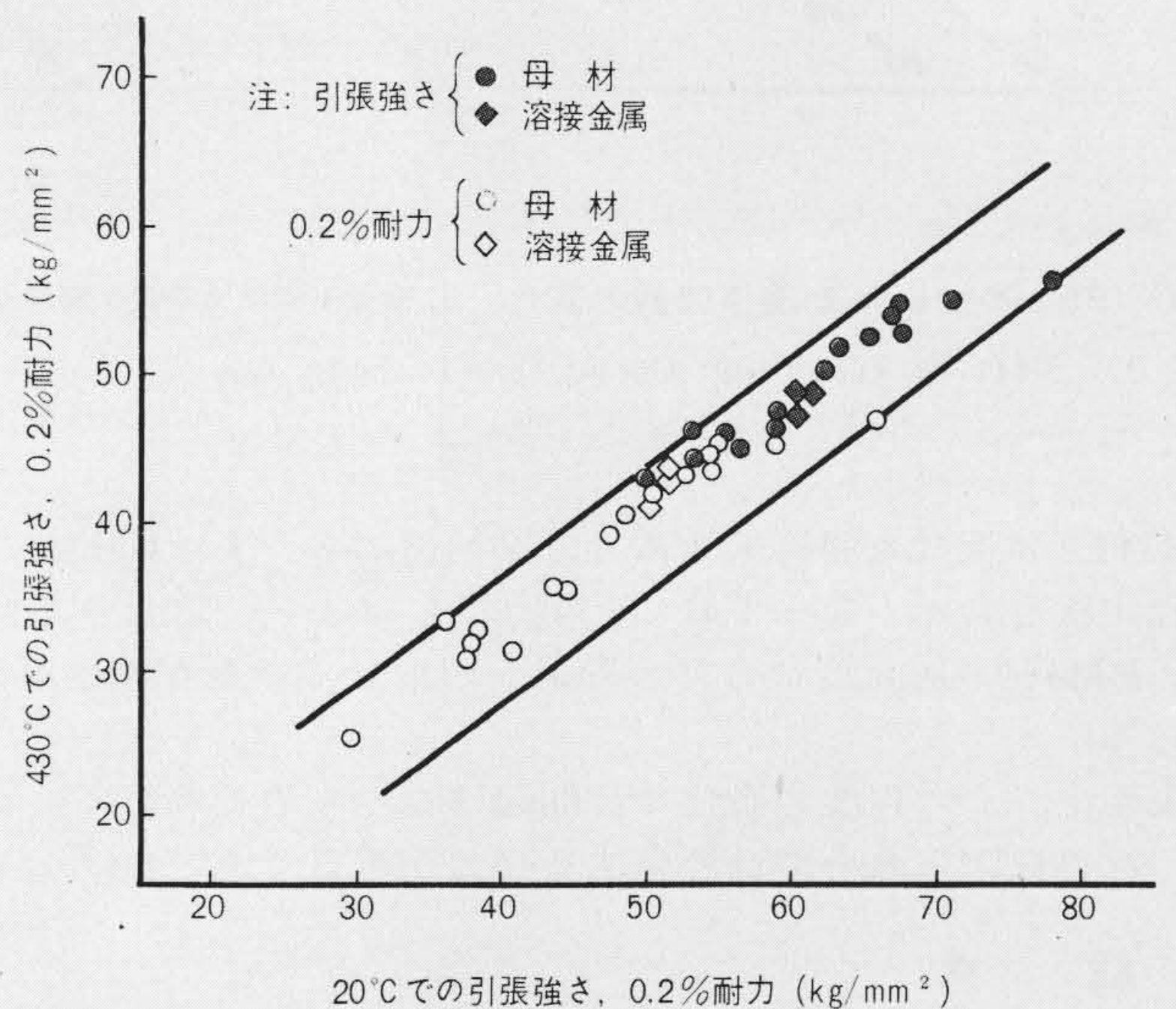


図8 常温強度と高温強度の関係 430°Cの強度は常温強度の80%程度になる。

Fig. 8 Relationship between Tensile Properties at 20°C and 430°C

この結果、遷移曲線はStep Ageによって母材で3～36°C、溶接金属で13°C高温側へ移行し、材料が脆化することが明らかになった。2 1/4 Cr-1Mo鋼のこの種脆化についてはRobert Bruscatto⁽⁷⁾が成分元素の影響を詳しく検討し、P, Sn, As, Sbなどの不純物元素およびMn, Siの相互作用が影響することを明らかにしているが、われわれの結果も不純物元素の少ない

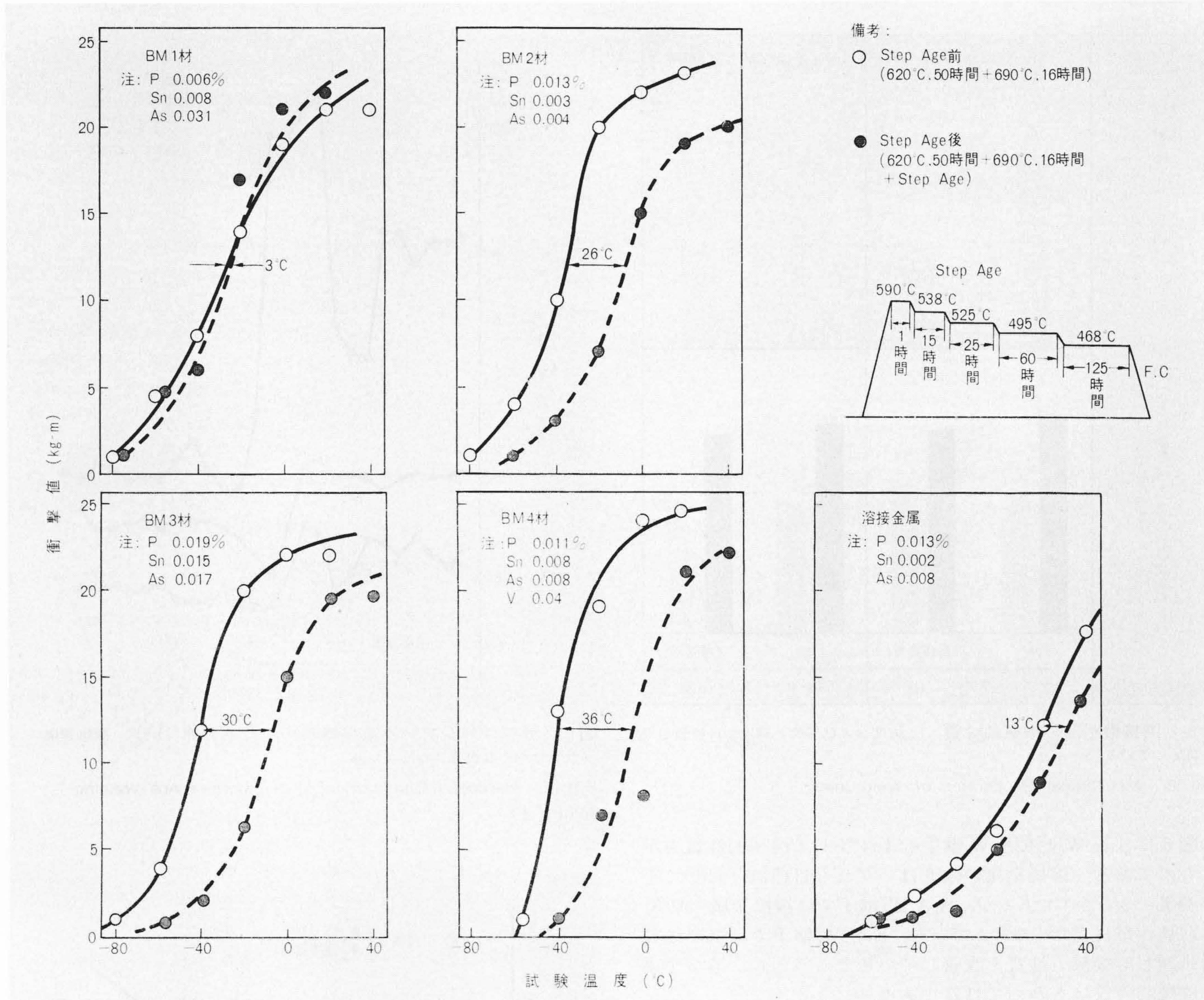


図9 Step Ageによる遷移曲線の変化 微量不純物元素量に関係して脆化度が異なっている。

Fig. 9 Shift in Transition Curve Due to Step Age

BM1材では脆化がほとんどなく、不純物元素の多いBM3材では脆化度も大きくなっており、傾向的にはよい一致をみている。BM4材の脆化度にはVの効果相乗しているものと考えられる。

実用上、この程度の脆化では問題はないものと考えているが、材料発注においては考慮する必要がある。

5 結 言

板厚250mmに至る極厚鋼板によって、2 $\frac{1}{4}$ Cr-1Mo鋼の熱処理と溶接継手性能に関する検討結果を述べた。石油精製向けの反応容器はさらに板厚が増し、300mmを越すものが要求されているが、こうした容器に対しわれわれは板曲げによる製法方法によってASTM-A387Gr.Dの要求強度に十分対応できる体制にある。

本研究に際しては、国内外4社の材料メーカーより実用規模で製造した供試材の提供を受けた。また社内では、バブコック日立株式会社呉工場吉岡工場長、沢田副工場長および呉研究所林所長にご教示ならびにご援助をいただいた。実験に際しては清水義右氏、横野智美氏、森 繁氏および伊津野 功氏のご協力をいただいた。以上の関係各位に対してここに深く

謝意を表する。

参考文献

- (1) E.L.Fogleman, R.H.Sterner: "Use upgraded Cr-Mo steel for hydrocrackers" Hydrocarbon processing, 44, 12, 123~128 (1965)
- (2) 氏家, 佐藤, 浜田, 西田: 「石油精製用2 $\frac{1}{4}$ Cr-1Mo鋼材の調質グレードアップに関する研究」 三菱重工技報, 5, 387~395 (1968-4)
- (3) 宮野, 足立, 中野: 「高温用2 $\frac{1}{4}$ Cr-1Mo鋼の研究」 日本製鋼所技報, 23, 3~10 (1971)
- (4) 佐藤, 榎並, 楠原, 林: 「ASTM A387Gr.D極厚鋼板について」 川崎製鉄技報, 4, 375~405 (1972-3)
- (5) 「化学容器用Cr-Mo鋼(A387Gr.D)の溶接試験」 石川島播磨技報, 12, 3 259~268 (47-5)
- (6) J.R.Low Jr, D.F.Stein, A.M.Tukalo, R.P.Laforce: "Alloy and impurity effects on temper brittleness of steel", Transactions of the metallurgical society of AIME, 242, 14~24 (1968)
- (7) Robert Bruscati: "Temper embrittlement and creep embrittlement of 2 $\frac{1}{4}$ Cr-1Mo shielded metal-arc weld deposits", Welding research supplement, 148S~156S (April 1970)