
2-1/4 Cr-1Mo-1/4 V 鋼用サブマージーク溶接材料

Development of Submerged Arc Welding Consumables for 2-1/4Cr-1Mo-1/4V Steel

山浦 晃央(Teruo Yamaura) 山口 忠政(Tadamasa Yamaguchi) 中野 善文(Yoshifumi Nakano)

要旨：

重質油の水素添加直接脱硫リアクターの脱硫効率の向上が計画されており、今後想定される操業条件である 482℃、20.6MPa(210kgf/cm²)H₂ に適用可能な鋼材として 2-1/4Cr-1Mo-1/4V 鋼が注目されている。この厚肉鋼材の狭間先サブマージーク溶接用材料の開発を目的に、溶接金属の引張強さ、靱性およびクリープ破断強さに及ぼす V と Nb 添加量の影響を調べた。(1)溶接金属の引張強さおよびクリープ破断強さは、V および Nb 量とともに上昇するが、靱性は Nb 量が 0.033% になると低下する。(2)V および Nb の添加量がそれぞれ 0.2~0.3% および 0.015~0.025% の範囲で良好な強度と靱性が得られる。(3)電子顕微鏡により溶接金属中の炭化物を観察した結果、開発した溶接金属中には従来鋼に観察される Cr, Mo, Fe および V を含む粗大な炭化物の他に、Cr, Mo, Fe, V および Nb を含む微細な炭化物が認められ、これが引張強さおよび 482℃、10⁵h クリープ破断強さを約 100MPa 上昇させていると考えられる。これらの結果をもとに、2-1/4Cr-1 Mo-1/4 V 鋼サブマージーク溶接用材料を開発した。

Synopsis：

In order to raise the desulphurizing efficiency, 2-1/4 Cr-1Mo-1/4 V steel is expected to be applied to a direct hydrogen desulphurizing reactor operated at a higher temperature and pressure. Narrow gap submerged arc welding consumables for the 2-1/4 Cr-1Mo-1/4 V steel were developed through the investigation of the effects of V and Nb contents in weld metal on tensile strength, toughness and creep rupture strength of weld metal. Tensile and creep rupture strengths of the weld metal increase with increasing V and Nb contents in the weld metal. An excessive Nb addition, however, decreases toughness of weld metal. The optimum V and Nb contents in the weld metal to satisfy both creep rupture strength and toughness are 0.20-0.30% and 0.015-0.025%, respectively. Fine precipitates which contained Cr, Mo, Fe, V and Nb were observed by transmission electron microscopy in the newly developed weld metal containing 0.29% V and 0.018% Nb besides the coarse ones containing Cr, Mo, Fe and V which were observed in the conventional weld metal containing 0.07% V. Due to these fine precipitates, the newly developed weld metal showed about 100 MPa higher creep rupture strength at 482℃

for 100 000h than the conventional one and excellent resistance to hydrogen attack.

(c)JFE Steel Corporation, 2003

本文は次のページから閲覧できます。

Development of Submerged Arc Welding Consumables
for 2 $\frac{1}{4}$ Cr-1Mo- $\frac{1}{4}$ V Steel

山浦 晃史

Teruo Yamaura
技術研究所 鋼材研究
部強度・接合研究室
主任研究員(掛長)

山口 忠政

Tadamasa Yamaguchi
鉄鋼企画・営業本部
溶接棒営業部 主任部
員(部長補)

中野 善文

Yoshifumi Nakano
技術研究所 鋼材研究
部長・Ph.D.

要旨

重質油の水素添加直接脱硫リアクターの脱硫効率の向上が計画されており、今後想定される操業条件である482℃、20.6 MPa (210 kgf/cm²) H₂に適用可能な鋼材として2 $\frac{1}{4}$ Cr-1Mo- $\frac{1}{4}$ V鋼が注目されている。この厚肉鋼材の狭間先サブマージーク溶接用材料の開発を目的に、溶接金属の引張強さ、靱性およびクリープ破断強さに及ぼすVとNb添加量の影響を調べた。(1) 溶接金属の引張強さおよびクリープ破断強さは、VおよびNb量とともに上昇するが、靱性はNb量が0.033%になると低下する。(2) VおよびNbの添加量がそれぞれ0.2~0.3%および0.015~0.025%の範囲で良好な強度と靱性が得られる。(3) 電子顕微鏡により溶接金属中の炭化物を観察した結果、開発した溶接金属中には従来鋼に観察されるCr、Mo、FeおよびVを含む粗大な炭化物の他に、Cr、Mo、Fe、VおよびNbを含む微細な炭化物が認められ、これが引張強さおよび482℃、10⁵hクリープ破断強さを約100 MPa上昇させていると考えられる。これらの結果をもとに、2 $\frac{1}{4}$ Cr-1Mo- $\frac{1}{4}$ V鋼サブマージーク溶接用材料を開発した。

Synopsis:

In order to raise the desulphurizing efficiency, 2 $\frac{1}{4}$ Cr-1Mo- $\frac{1}{4}$ V steel is expected to be applied to a direct hydrogen desulphurizing reactor operated at a higher temperature and pressure. Narrow gap submerged arc welding consumables for the 2 $\frac{1}{4}$ Cr-1Mo- $\frac{1}{4}$ V steel were developed through the investigation of the effects of V and Nb contents in weld metal on tensile strength, toughness and creep rupture strength of weld metal. Tensile and creep rupture strengths of the weld metal increase with increasing V and Nb contents in the weld metal. An excessive Nb addition, however, decreases toughness of weld metal. The optimum V and Nb contents in the weld metal to satisfy both creep rupture strength and toughness are 0.20~0.30% and 0.015~0.025%, respectively. Fine precipitates which contained Cr, Mo, Fe, V and Nb were observed by transmission electron microscopy in the newly developed weld metal containing 0.29%V and 0.018%Nb besides the coarse ones containing Cr, Mo, Fe and V which were observed in the conventional weld metal containing 0.07%V. Due to these fine precipitates, the newly developed weld metal showed about 100 MPa higher creep rupture strength at 482℃ for 100 000 h than the conventional one and excellent resistance to hydrogen attack.

1 緒 言

重質油の水素添加直接脱硫リアクターは、高温高水素圧力条件下で操業されるため、2 $\frac{1}{4}$ Cr-1Mo鋼、また3Cr-1Mo鋼が主に用いられている。これらの材料を高強度化し、操業条件をより高温高水素圧力にすることによる脱硫効率の向上、あるいは設計許容応力の上昇による容器肉厚の減少、すなわち容器の重量軽減などを目的としたCr-Mo鋼の高強度化プログラムが、米国のAPI/MPC (The Materials Properties Council, Inc.) を中心に進められた。このプログラムは三つのPhaseからなり、Phase I、Phase IIでは既存材料の調査および2 $\frac{1}{4}$ Cr-1Mo従来鋼のPWHT条件緩和に

よる高強度化の検討が行われた。しかし、Phase IIで開発されたEnhanced 2 $\frac{1}{4}$ Cr-1Mo鋼は、454℃ (850°F) までの許容応力が設定されたにとどまり、今後想定される使用条件である482℃ (900°F)、20.6 MPa (210 kgf/cm²) H₂には適切でなかった。

Phase IIIでは、482℃、20.6 MPa H₂の条件に適用可能な鋼材の開発を推進した。その結果、Vを0.25~0.35%の範囲で添加した2 $\frac{1}{4}$ Cr-1Mo- $\frac{1}{4}$ V鋼が候補材として選定され¹⁾、1991年にASME Code Case 2098-1として規格化された²⁾。

この鋼材に適した溶接材料の開発も進められ、一部はすでに報告した³⁾。溶接金属は、溶接時の冷却速度が大きいため、鋼材に比較して一般に強度は高いが、クリープ破断強さ向上に効果のある合金成分、例えばV、Nb等を添加すると溶接金属の焼入れ性はさらに高くなり、著しく室温強度が上昇する。そのため溶接金属の靱性低下が問題となる。すなわち、2 $\frac{1}{4}$ Cr-1Mo- $\frac{1}{4}$ V鋼溶接金属の開発

* 平成6年9月7日原稿受付

においては、溶接金属の靱性を低下させることなく、クリープ破断強さを向上させる合金添加量の把握が重要である。

ここでは、2 1/4Cr-1 Mo-1/4V 鋼狭間先サブマージアーク溶接 (SAW) 金属の短時間引張特性、クリープ破断特性等の強度特性および靱性に及ぼす V と Nb の影響およびその耐水素浸食特性について述べる。

2 溶接金属特性の基礎的検討

2.1 開発目標

MPC における 2 1/4Cr-1 Mo-1/4V 鋼母材特性の開発目標値を Table 1 に示す。溶接金属においても、母材と同等の特性を開発目標とした。

Table 1 Aiming values of mechanical property for 2 1/4Cr-1 Mo-1/4V weld metal

Tensile strength at room temperature	YS TS	≥ 415 MPa 585~760 MPa
10 ⁵ h creep rupture strength at 482°C		≥ 203 MPa
Charpy impact toughness	vE_{18}	≥ 54 J
Shift of 54 J transition temperature due to step cooling temper embrittlement	$\Delta_v Tr_{54}$	$\leq \frac{49 - v Tr_{54}}{3}$ (°C)

2.2 実験方法

2.2.1 供試材料と溶接方法

溶接金属の成分のうち、とくに V、Nb のクリープ破断強さおよび靱性に及ぼす影響を明らかにするために、Table 2 に示す板厚 60 mm の ASTM A 387 Gr.22 Cl.2 鋼板を用い、Table 3 に示す溶接条件で予熱およびパス間温度 150~225°C、溶接入熱量 2.4~3.0 kJ/mm の 1 層 2 パス狭間先 2 電極 SAW により溶接継手を製作した。フラックスとして、狭間先 SAW 用高塩基性焼成型フラックス⁹⁾を用いた。得られた 5 種類の溶接金属の化学組成を Table 4 に示す。これらは、従来鋼用高靱性溶接金属である成分系 A、およびこれを基本成分系として V を 0.12%、Nb を 0.006% 添加した成分系 B、V を 0.21%、Nb を 0.017% 添加した成分系 C、V を 0.22%、Nb を 0.033% 添加した成分系 D、および V を 0.29%、Nb を 0.018% 添加した成分系 E の 5 種類である。

2.2.2 熱処理条件と熱処理後の溶接金属性能試験

溶接後熱処理 (PWHT) は、690°C において 8 h および 26 h の条件で行った。PWHT 後の溶接金属から直径 6 mm、平行部長さ 30 mm の常温および高温引張試験片とクリープ破断試験片を採取した。引張試験は室温と 482°C で、またクリープ破断試験は 500 および 550°C で行い、Larson-Miller Parameter (L.M.P.) と破断応力の関係から、溶接金属の 482°C、10⁵ h のクリープ破断強さを外挿により求めた。

PWHT 後の溶接金属および PWHT 後に Fig. 1 に示す SOCAL No.1 タイプのステップクーリング処理を行った溶接金属について、シャルピー衝撃試験を行い、焼もどし脆化特性を評価した。

2.2.3 STEM-EDX による溶接金属の炭化物観察

代表例として成分系 A と E の溶接金属について、電解抽出レブ

Table 2 Chemical composition of steel plate used

	C	Si	Mn	P	S	Al	Cr	Mo	Sn	Sb	As
A 387 Gr. 22 Cl. 2 $t = 60$ mm	0.14	0.21	0.53	0.005	0.004	0.030	2.39	1.06	0.001	0.001	0.001

Table 3 Welding conditions for narrow gap submerged arc welding

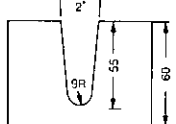
Welding method	Welding consumables	Welding coditions (A) (V) (mm/min)	Heat input (kJ/mm)	Preheating and interpass temp.	Groove geometry
2-electrode SAW (2 runs per 1 layer)	Alloyed wire 4.0 mm ϕ × Agglomerated type flux	L 450 27 T 450 28 500~600	2.4~3.0	150~225°C	

Table 4 Chemical compositions of 2 1/4Cr-1 Mo-1/4V weld metals

	Mark	Chemical composition (%)									$\bar{X}^a$ (ppm)	f^b (%)
		C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	V	Nb		
Conventional	A	0.12	0.15	0.76	0.007	0.003	2.34	0.97	0.07	<0.005	8	73
Trial	B	0.09	0.13	0.71	0.008	0.003	2.49	1.04	0.12	0.006	9	76
	C	0.12	0.17	0.81	0.009	0.004	2.53	1.03	0.21	0.017	10	98
	D	0.13	0.17	0.80	0.007	0.004	2.50	1.01	0.22	0.033	8	78
	E	0.13	0.24	0.81	0.008	0.008	2.54	1.01	0.29	0.018	9	95

^a $\bar{X} = (10 P + 5 Sb + 4 Sn + As) \times 10^{-2}$ (ppm) ^b $f = (Si + Mn) \times (P + Sn) \times 10^{-4}$ (%)

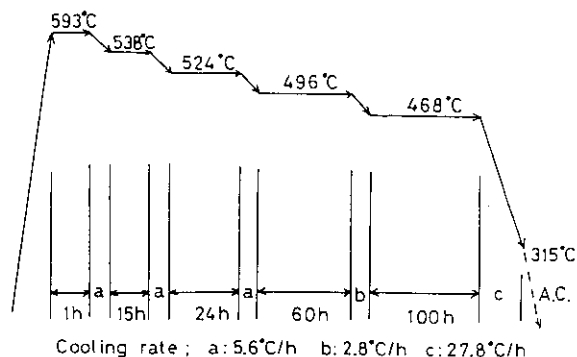


Fig. 1 Conditions of step cooling treatment (SOCAL No.1 type)

リカを採取し、走査型透過電子顕微鏡 (STEM) による観察とエネルギー分散型 X 線分析装置 (EDX) による分析を行い、クリーブ破断強さに及ぼす炭化物の影響を調べた。

2.3 実験結果と考察

2.3.1 溶接金属の強度特性に及ぼす V および Nb の影響

各成分系についてクリーブマスターカーブを作成した。一例として、成分系 C のクリーブマスターカーブを Fig. 2 に示す。

Fig. 3 は、溶接金属の室温と 482°C における引張強さおよびマスターカーブから外挿した 482°C での 10⁵ h クリーブ破断強さの関係を示したものである。室温の引張強さは、V および Nb の添加量とともに上昇する。成分系 C~D では、690°C、8 h の PWHT において、V および Nb の添加量の差による強度の差が大きい。690°C、26 h の PWHT ではその差は小さい。いずれの成分系、PWHT 条件においても、室温引張強さと 482°C 引張強さは良好な直線関係にあり、前者が上昇するにしたがって後者も上昇する。

一方、クリーブ破断強さも室温の引張強さとともに上昇する傾向にある。従来鋼用溶接金属の成分系である 0.07% V 単独添加の成分系 A に比較して、V を 0.21% 以上、Nb を 0.017% 以上複合添加した成分系 C~E では、クリーブ破断強さが著しく向上している。

2.3.2 溶接金属の靱性特性

Fig. 4 に、成分系 E (0.29% V-0.018% Nb) の溶接金属シャルビ

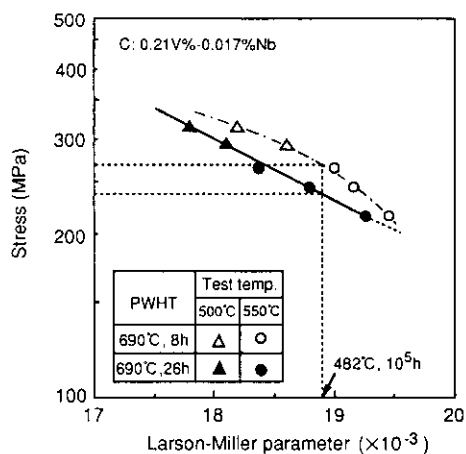


Fig. 2 Creep master curves for 2 ¼Cr-1 Mo-¼V weld metal of C

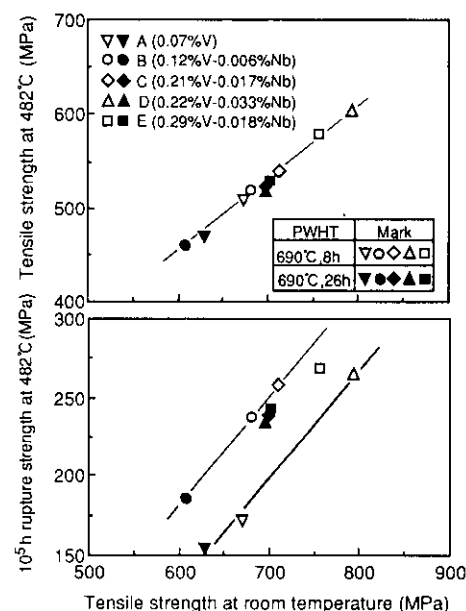


Fig. 3 Plot of tensile and 10⁵ h rupture strengths at 482°C vs tensile strength at room temperature for 2 ¼Cr-1 Mo-¼V weld metals

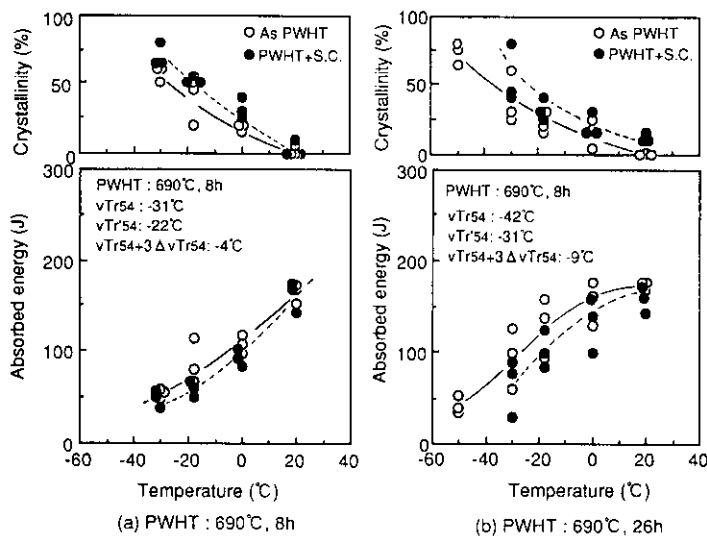


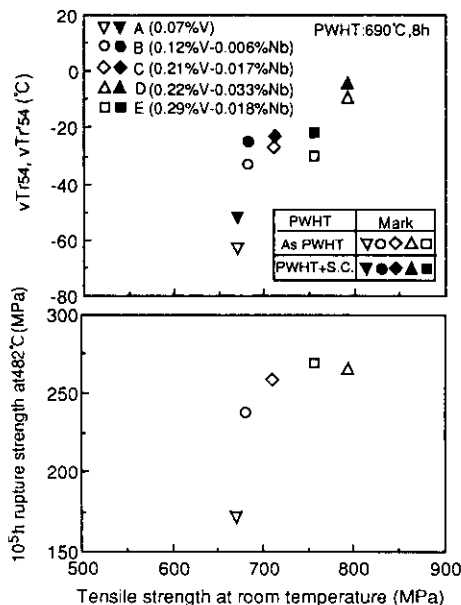
Fig. 4 Charpy impact test result of 2 ¼Cr-1 Mo-¼V weld metal of E

Table 5 Impact properties of 2 1/4Cr-1Mo-1/4V weld metals

Mark	vTr_{54} (°C) ^a	vTr'_{54} (°C) ^b	$vTr_{54} + 3\Delta vTr_{54}$ (°C) ^c
A	-63	-52	-30
B	-33	-25	-9
C	-27	-23	-15
D	-10	-5	5
E	-31	-22	-4

^a vTr_{54} : As PWHT (690°C, 8h)^b vTr'_{54} : As PWHT (690°C, 8h) + Step cooling^c $\Delta vTr_{54} : vTr'_{54} - vTr_{54}$

一衝撃試験遷移曲線を示す。また Table 5 に成分系 A~E 溶接金属の 690°C, 8h PWHT 後のシャルピー吸収エネルギー 54 J (40 ft·lb) 遷移温度 vTr_{54} および PWHT 後にさらにステップクーリング処理した場合の遷移温度 vTr'_{54} から求められるステップクーリング処理による脆化量 ΔvTr_{54} ($\Delta vTr_{54} = vTr'_{54} - vTr_{54}$) を用いて計算した耐焼もどし脆化特性 $vTr_{54} + 3\Delta vTr_{54}$ を示す。Fig. 5 に、690°C, 8h の PWHT を施した溶接金属の室温引張強さと

Fig. 5 Plot of 54 J transition temperature and 10^5 h rupture strength at 482°C vs tensile strength at room temperature for 2 1/4Cr-1Mo-1/4V weld metals

vTr_{54} , vTr'_{54} およびクリープ破断強さの関係を示す。これらによると、V および Nb の添加量が増加するとともに、室温引張強さおよびクリープ破断強さは上昇するが、室温引張強さの上昇とともに靱性は低下する傾向が認められる。とくに Nb を 0.033% 添加した成分系 D では、室温引張強さが大幅に上昇するが、クリープ破断強さは上昇せず、従来鋼である成分系 A (0.07%V) に比較して靱性低下が大きく、開発目標値を満足できなくなる。すなわち、690°C, 8h PWHT の実験条件範囲では Nb の過剰添加は強度の著しい上昇をもたらす、靱性を大幅に低下させる。

以上より、溶接金属の強度と靱性の両立をはかるためには V, Nb の適量添加が重要であり、0.2~0.3%V-0.015~0.025%Nb において良好な特性が得られ、本検討の開発目標値を満足するじん性が得られる。

2.3.3 溶接金属の耐水素浸食特性

耐水素浸食特性を明らかにするため、Table 4 の成分系 E (0.29%V-0.018%Nb) を用い、690°C, 8h の PWHT 後、オートクレーブ中で 550°C, 49 MPa (500 kgf/cm²) H₂ の条件下で 500 h 暴露したのちシャルピー衝撃試験を実施した。Fig. 6 に、上記条件で暴露した後のシャルピー遷移曲線を示す。暴露による -18°C における脆化量 ($vTr'_{54} - vTr_{54}$) は、690°C, 8h および 26h の PWHT でそれぞれ 11°C および 12°C と小さく、吸収エネルギーの絶対値の低下も小さい。これを Fig. 5 に示したステップクーリング処理の場合と比較すると、両者はほぼ同等の脆化を示している。

このことから、成分系 E (0.29%V-0.018%Nb) においては、水素浸食による脆化は小さく、本成分系の溶接金属は十分な耐水素浸食特性をもつといえる。

2.3.4 STEM-EDX による溶接金属の炭化物観察

STEM-EDX による溶接金属の炭化物観察結果を Photo 1 に示す。成分系 A (0.07%V) 溶接金属では、Photo 1 (a) の矢印 1 で示すような、直径 0.2~0.5 μm の粗大な炭化物が観察される。これは、Cr を主成分とし Fe, Mo および V を含有する M₇C₃ 型の炭化物、または M₂₃C₆ 型の炭化物であった。また長さ 0.2 μm 程度の針状の Mo および Cr を含有する M₂C 型の微細析出物が認められた。

一方、成分系 E (0.29%V-0.018%Nb) においても成分系 A の場合と同様、Cr, Fe, Mo および V を含む直径 0.2~0.5 μm の M₇C₃ 型や M₂₃C₆ 型の粗大な炭化物が認められたが、Photo 1 (a) で観察された針状の M₂C 型の炭化物は観察されなかった。さらに成分系 E では、Photo 1 (b) 矢印 2 で示すような直径 0.1 μm 以下の非常に微細な析出物が観察された。EDX の定量分析によると、

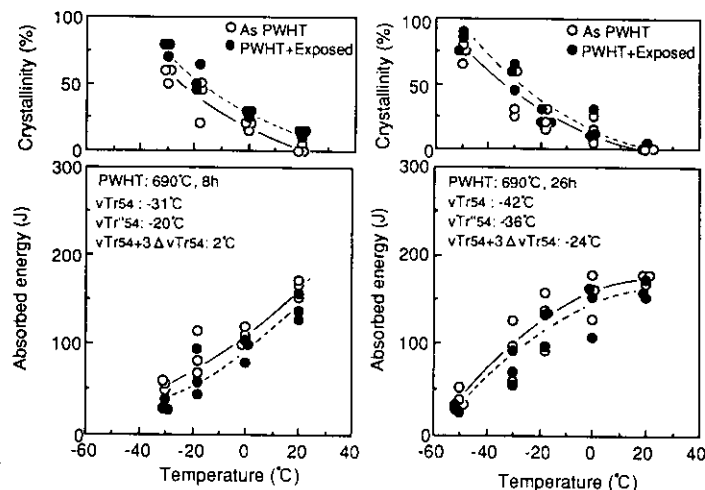


Fig. 6 Resistance to hydrogen attack of 2 1/4Cr-1Mo-1/4V weld metal of E

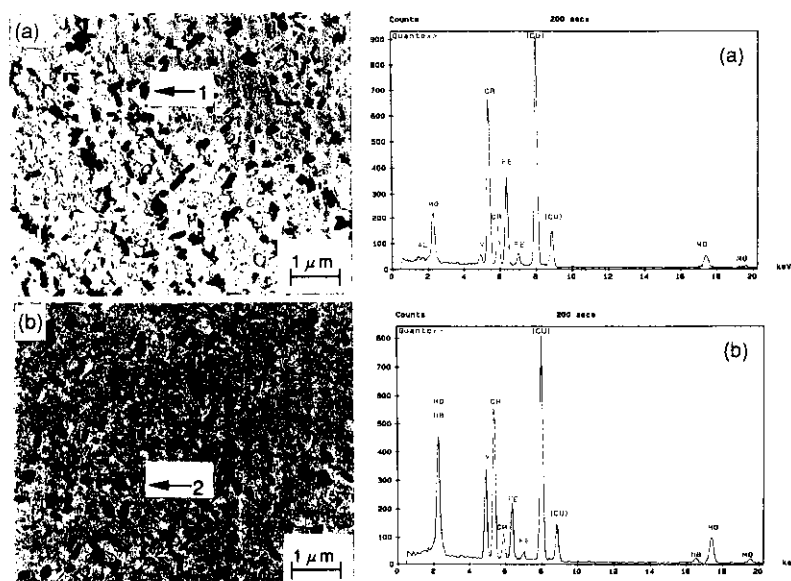


Photo 1 STEM images and EDX spectra of precipitates in conventional 2 ¼Cr-1 Mo weld metal of A (a) and 2 ¼Cr-1 Mo-¼V weld metal of E (b)

析出物はVを20at%程度、Nbを5at%程度含有し、その他Cr、MoおよびFeからなる複合炭化物であることがわかった。これらは、母材において観察^{4,5)}されたと同様のVC型の炭化物であると推察される。また溶接時に固溶したNbが、非常に微細なNbC、またはNb(C, N)として析出していることも十分考えられる。

このようにVおよびNbを複合添加した成分系Eにおいては、VおよびNbを含有する非常に微細な炭化物の析出により、溶接金属のクリープ破断特性が著しく向上したといえる。

Vを含有する微細な炭化物は安定で、耐水素侵食性に有効であり^{5,6)}、本溶接金属の良好な耐水素侵食性は、Photo 1 (b)に見られるような微細なV含有炭化物の析出によると説明できる。

3 2 ¼Cr-1 Mo-¼V 鋼溶接継手の強度

3.1 供試材料と試験方法

上記の溶接金属特性に関する基礎的検討に基づき開発した溶接材料を用い、板厚200mmの2 ¼Cr-1 Mo-¼V鋼を、Table 3に示した溶接条件を用いて、1層2パス狭間先サブマージーク溶接法により溶接した。母材の化学組成および板厚 t 部における溶接金属の化学組成をTable 6に示す。溶接金属のC量はASME Code Case 2098-1の上限の値であったが、これはC量の多い方が靱性確保の面で有利という従来⁷⁾の知見⁸⁾に基づいて設計したためである。

溶接後の試験体について690℃、8~56h(焼もどしパラメータ $TP = T(K) \times (20 + \log t(h)) = 20.13 \times 10^3 \sim 20.94 \times 10^3$)のPWHTを行い、引張試験片、クリープ試験片を採取して試験に供

した。

ASME Code Case 2098-1 Category Aでは、「875°F (468℃)を超えて使用される圧力容器に2 ¼Cr-1 Mo-¼V鋼を縦シーム溶接して用いる場合、クリープ破断試験を必要とし、その際、補修溶接も考慮した最高温度、最長時間でのPWHT後溶接金属硬さはHB205を超えてはならない。その時のクリープ破断強度は、温度538℃、応力206MPaで900h以上必要である。」という規定がある。そこで、Table 6に示した継手を用いて本規定についての試験を行った。

3.2 溶接継手の強度

Fig. 7は、溶接金属、溶接継手および母材の室温引張強さのPWHT時間依存性を、焼もどしパラメータで整理したものであ

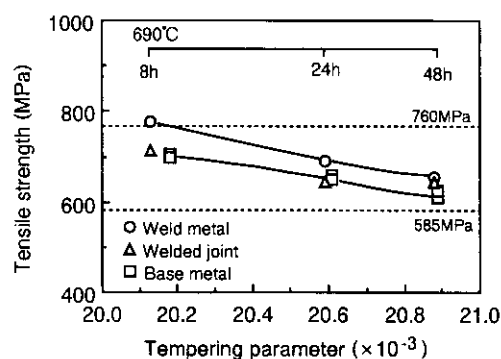


Fig. 7 Dependence of tensile strength on tempering parameter for 2 ¼Cr-1 Mo-¼V welds

Table 6 Chemical compositions of base metal and weld metal used

	Chemical composition (%)														$\bar{X}^a$ (ppm)	J^b (%)
	C	Si	Mn	P	S	Al	Cr	Mo	V	Nb	Sb	Sn	As			
Base metal	0.11	0.08	0.56	0.005	0.001	0.032	2.42	0.99	0.31	0.016	0.001	0.001	0.001	6	38	
Weld metal	0.15	0.19	0.74	0.006	0.004	0.006	2.50	1.00	0.27	0.014	0.001	0.001	0.001	7	65	

^a $\bar{X} = (10P + 5Sb + 4Sn + As) \times 10^{-2}$ (ppm) ^b $J = (Si + Mn) \times (P + Sn) \times 10^4$ (%)

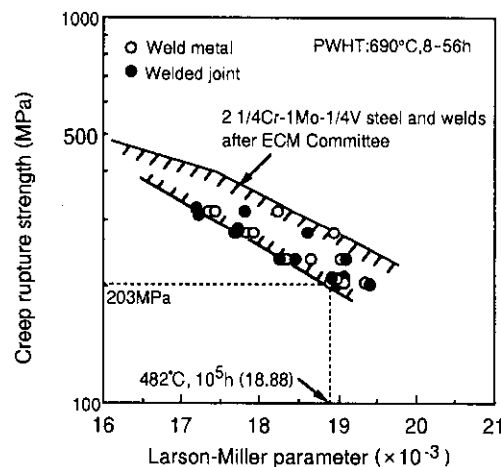


Fig. 8 Creep rupture strength of 2 1/4Cr-1 Mo-1/4V welds

る。いずれの PWHT 条件においても溶接金属の引張強さが最も高く、溶接継手、母材の順となっている。なお、溶接継手の破断位置はすべて母材の熱影響部であった。

溶接継手および母材は、690°C、8~48 h の PWHT 条件、すなわち焼もどしパラメータとして $TP=20.13 \times 10^3 \sim 20.88 \times 10^3$ の範囲で、母材引張強さの目標値である 585~760 MPa (59.8~77.4 kgf/mm²) を十分に満足したが、690°C、8 h PWHT ($TP=20.13 \times 10^3$) での溶接金属室温引張強さは 780 MPa とわずかに高い値を示した。これは溶接金属 C 量が規格上限値であったため、軟化抵抗が大きかったものと推定される。

Fig. 8 は、溶接金属および溶接継手のクリープ破断試験結果を Larson-Miller Parameter で整理したものである。溶接金属、溶接継手とも 2 1/4Cr-1 Mo-1/4V 鋼について日本溶接協会 ECM 委員会がまとめたデータバンド⁷⁾内に位置しており、母材と同等のクリープ破断強さをもつことがわかる。この値は ASME Code Case 2098-1 Div.2 設計基準の下限値、すなわち 482°C で 10^5 h、Larson-Miller Parameter で 18.88×10^3 を与えるクリープ破断強さが 203 MPa 以上という条件を満足している。

この値は、2 1/4Cr-1 Mo 従来鋼のデータバンド⁸⁾に比較しても著しく高く、大幅に強度が向上している。

3.3 溶接金属の硬さ HB 205 とクリープ破断強さ

ASME Code Case 2098-1 Category A で要求されているブリネ

ル硬さ (HB 205) と、それに対応するクリープ破断強さ規定について Table 6 の母材と溶接金属を用いて調べた。Fig. 9 は、焼もどしパラメータと溶接金属ブリネル硬さの関係を示したものである。供試溶接金属で HB 205 以下を満足するためには 690°C で 48~56 h の PWHT、 TP で $20.88 \times 10^3 \sim 20.94 \times 10^3$ が必要である。このときの 538°C、206 MPa におけるクリープ破断時間を Table 7 に示す。ASME Code Case 2098-1 Category A で要求されている 900 h 以上を十分に満足する値が得られている。

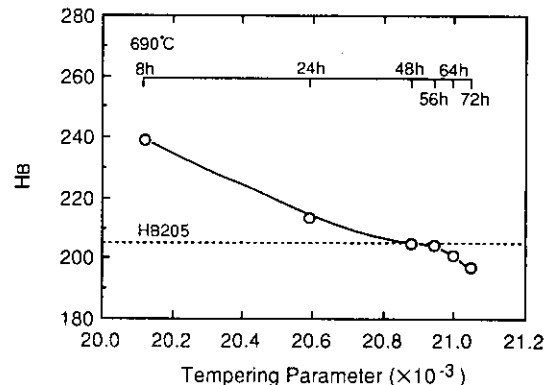


Fig. 9 Effect of temper parameter on weld metal hardness

Table 7 Creep rupture time of welds for ASME Code Case 2098-1 Category A

Specimen	PWHT	Hardness of weld metal (HB)	Conditions	Time to rupture (L.M.P. ^a)
ASME Code Case 2098-1 Category A		≤ 205	538°C, 206 MPa	>900 h (18.62×10^3)
Weld metal	690°C 56 h	203	538°C, 206 MPa	2 343 h (18.95×10^3)
Welded joint	690°C 48 h	206	538°C, 206 MPa	2 713 h (19.00×10^3)

^a L.M.P.: Larson-Miller Parameter

4 結 言

重質油の水素添加直接脱硫リアクター用材料として、将来の操業条件である温度 482°C、圧力 20.6 MPa H₂ における適用が期待される 2 ¼Cr-1 Mo-¼V 鋼溶接金属の室温並びに高温引張強さ、クリープ破断強さと靱性に及ぼす V および Nb の影響を調査した。これらの結果をもとに溶接材料の開発を行った。得られた主な結果を以下に示す。

- (1) 従来鋼溶接金属を基本成分系として、V および Nb 量を種々変化させた溶接金属の室温並びに高温引張強さは、V および Nb の添加量とともに上昇し、室温と 482°C の引張強さには良好な直線関係が得られた。
- (2) クリープ破断強さは、室温引張強さの上昇とともに増加した。V を 0.07% 含有する従来鋼の溶接金属に比較して、V を 0.21% 以上、Nb を 0.017% 以上複合添加したものでは、482°C、10⁵ h 破断強さは 70~100 MPa 上昇し、クリープ破断強さは著しく改善された。
- (3) 溶接金属の靱性は、V および Nb の添加量とともに低下した。Nb を 0.033% 添加した 0.22%V-0.033%Nb 系溶接金属

は 690°C、8 h PWHT 条件では、室温引張強さが上昇し、靱性が大きく低下した。0.2~0.3%V-0.015~0.025%Nb 系溶接金属において、良好な強度および靱性が得られた。

- (4) 0.29%V-0.018%Nb 系溶接金属の耐水素浸食特性は良好であり、水素浸食試験後のシャルピー吸収エネルギーの低下は小さく、脆化量は焼もどし脆化における場合と同等であった。
 - (5) STEM および EDX により 0.29%V-0.018%Nb 溶接金属の炭化物観察を行った結果、従来鋼溶接金属にも観察される直径 0.2~0.5 µm で Cr、Mo、Fe および V を含む粗大な M₇C₃、M₂₃C₆ 型の炭化物の他に、V および Nb を含有する直径 0.1 µm 以下の非常に微細な炭化物が観察された。この微細炭化物の析出によりクリープ破断強さが著しく向上し、優れた耐水素浸食特性を示すと考えられる。
 - (6) 以上の結果に基づき開発した溶接材料の適用による 2 ¼Cr-1 Mo-¼V 鋼溶接金属および溶接継手の 690°C、8~56 h の PWHT におけるクリープ破断強さは、母材のデータバンド内に位置し、母材と同等の高温特性を有した。
- したがって、本溶接材料は、V-mod. 2 ¼Cr-1 Mo 鋼母材と同等の、十分な機械的性能をもつと言える。

参 考 文 献

- 1) Materials Properties Council Inc. (USA): "Progress Reports on Materials for Pressure Vessel Service with Hydrogen at High Temperature and Pressures," HPV-37, Oct. (1986)
- 2) Materials Properties Council Inc. (USA): "Progress Reports on Materials for Pressure Vessel Service with Hydrogen at High Temperature and Pressures," HPV-41, Oct. (1987)
- 3) Materials Properties Council Inc. (USA): "Progress Reports on Materials for Pressure Vessel Service with Hydrogen at High Temperature and Pressures," HPV-42, Apr. (1988)
- 4) ASME Code Case 2098-1: Modified 2 ¼Cr-1 Mo-¼V Materials
- 5) 山浦晃央, 山口忠政, 志賀千見, 上田修三: 「V 添加 2 ¼Cr-1 Mo 鋼用溶接材料の開発」, 圧力技術, 28(1990)2, 61-70
- 4) M. Tokuhisa, Y. Hirai, and N. Nishiyama: "Improvement in Notch Toughness of Narrow Gap Submerged Arc Weld Metal for Cr-Mo Steel," Narrow Gap Welding, The Japan Welding Society, (1986), 161-170
- 5) 下村順一, 杉江英司, 中野善文, 上田修三: 「V 添加 2 ¼Cr-1 Mo 鋼における耐水素浸食性向上の機構」, 圧力技術, 27(1989)2, 22-30
- 6) 酒井忠迪, 浅見 清, 近藤豆生, 林富美男: 「2 ¼Cr-1 Mo 鋼の水素浸食および水素脆化におよぼす炭化物形成元素の影響」, 鉄と鋼, 70(1987)2, 372-379
- 7) 日本溶接協会鉄鋼部会 ECM 委員会: 「高強度 Cr-Mo 鋼技術基準調査委員会報告書」, (1992)
- 8) National Research Institute for Metals: "Creep Data Sheet No. 11 A", (1980), 1-14