



高温・高圧水添圧力容器用鋼材の動向

石 黒 徹*

Current Trends of the Hydrogenation Reactor Materials for High Temperature and Pressure Services

Tohru ISHIGURO

1. はじめに

石油精製用大型水添リアクタはこれまでに $2\frac{1}{4}$ Cr-1Mo 鋼に代表される Cr-Mo 低合金鋼により製作され、高温・高圧水素環境下での長期運転中に検出された安全性にかかわる種々の材料問題が精力的に検討されてきた¹⁾。焼もどし脆性²⁾³⁾、クリープ脆性⁴⁾、水素侵食^{5)~8)}、水素脆性¹⁾およびステンレス鋼オーバーレイ溶接部の水素脆化はく離^{9)~11)}などに関する材料問題の検討結果は、使用材料の選定、設計および製作工程へそれぞれフィードバックされ、機器の信頼性の向上へ寄与してきたものといえる。リアクタの大型化が進み、現在までに 1200 t の単基重量のものが製作されてきたのは、長期にわたる改良技術の集約によるものである。ERWIN¹⁾らはこれらの研究の進捗状況を時系列的にレビューしており参考となる¹⁾。また、最近では長期運転を続けるリアクタの非破壊検査¹²⁾および余寿命評価技術の開発も盛んに行われており、材料の経時変化を考慮した破壊力学的手法による安全性評価技術も整備されつつある¹³⁾。

一方、超重質油分解、石炭液化¹⁴⁾¹⁵⁾などの液体燃料開発プロジェクトと関連し、既存の Cr-Mo 圧力容器材料には将来いくつかの問題点が派生することが予測されている。その背景にはこれらの新しいプロセスが、さらに高温、高圧の水添反応条件¹⁶⁾を指向していることが挙げられる。これらの材料問題に対処すべく、米国および日本において、高温・高圧水添リアクタ用材料の開発プログラムが、ほぼ時期を同じくして 1980 年初期に開始されており、新たなグレードの材料が ASTM および ASME 規格に採用されつつある。本報では将来予測される材料問題と材料開発の動向の概要をとりまとめることとしたい。

2. 材料問題と開発目標

2.1 高温・高圧化と大型化

中長期的にみて世界の原油事情は重質化の方向にあ

り、水素化分解リアクタの使用条件は高温・高圧側へ移行しつつある。また 1990 年代以降の石油代替エネルギー源として開発が進められている石炭液化プロセスでは大容量の液化リアクタを必要とする¹⁷⁾。従来の石油精製プロセスで最も厳しい条件にある直脱リアクタの設計条件は 450°C、150 kgf/cm² であるのに対し、これらのプロセスでは 480°C、200~300 kgf/cm² に達するものと予測されている¹⁸⁾。

リアクタの設計は ASME B & PV Code, Sec. VIII Div. 1 あるいは Div. 2 に順拠し行われることになるが、耐圧設計の基準となる使用材料の設計応力強さ S_m は高温短時間引張強さとクリープ破断強さに安全率を乗じ設定されており、設計温度の上昇にともないクリープ強さ支配へ遷移する。Fig. 1 は代表的 Cr-Mo 鋼の ASME Code における S_m 値と設計温度の関係を図示したものである。Div. 2 の基準ではクリープ支配となる S_m 値を認めないことを前提としているものの、約 450°C を超える高温域での S_m 値の大きな低下はクリ

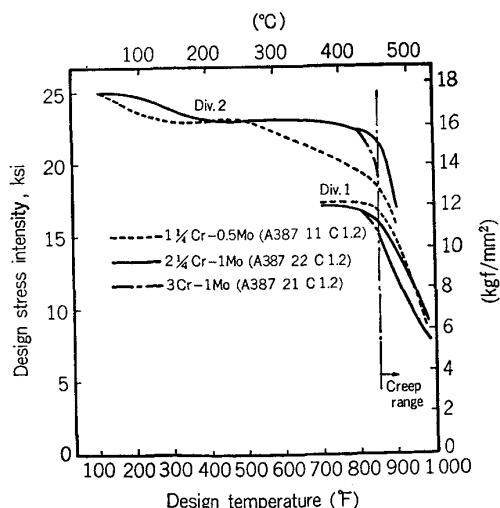


Fig. 1. Design stress intensity values for the Cr-Mo pressure vessel steels specified by the ASME B & PV Code Sec. VIII.

昭和 61 年 4 月 10 日受付 (Received Apr. 10, 1986) (依頼解説)

* (株)日本製鋼所東京研究所 工博 (Tokyo Research Laboratory, The Japan Steel Works, Ltd., 1 Nikko-cho Fuchu 183)

Table 1. A case study on the wall thickness of a large-size reactor vessel used for high temperature and pressure hydrogenation services.

● Design condition		
○ ASME B & PV Code Sec. VIII Div. 1 and Div. 2		
○ Design temperature: 482°C		
○ Design pressure: 210 kgf/cm ²		
○ Inside diameter: 4 ^m 877		
● Wall thickness of the vessel		
Materials	Div. 1	Div. 2
○ 2 1/4 Cr-1Mo	(511 mm) ⁽¹⁾	(462 mm) ⁽¹⁾
○ 3Cr-1Mo	648 mm	not applicable ⁽²⁾
	(1) Not applicable by the NELSON curve	
	(2) Div. 2 Criteria not existent	

ープ強さを考慮したものと考えられており、この温度を境としてリアクタの肉厚は厚肉化する。Table 1 は一つのケーススタディとして、将来必要となるものと予測されている商用液化リアクタを既存の Cr-Mo 鋼を用い、設計した場合の圧力容器肉厚の試算例を示した。設計温度が 482°C、内圧が 210 kg/cm² の場合、石油精製用として汎用されてきた 2 1/4 Cr-1Mo 鋼は NELSON 曲線⁵⁾ の制約により使用できない。また、3Cr-1Mo 鋼では現行規格に Div. 2 (安全率 3) の S_m 値が規定されていないため、Div. 1 ベースの設計 (安全率 4) となり、その肉厚は 648 mm にも達する。このような極厚肉化は製造コスト、輸送上の問題のみならず、機械的強度・靱性の不均一性をもたらし、溶接技術、非破壊検査法にも大きな問題を派生させる。450°C を超える大型かつ高圧のリアクタを既存の Cr-Mo 鋼により設計・製作するには以上のような困難をともしない、高温設計応力強さの高い圧力容器材料の開発が将来の重要な課題となるものと認識されている。

2.2 耐水素環境性

現行の圧力容器設計基準は高温・高圧水素環境下での材料の劣化問題に対する配慮を行っておらず、圧力容器の高温・高圧移行に際し、材料の水素損傷抵抗性の評価とその改良は重要な課題として認識されている。

この内、水素侵食は鋼中の炭素または炭化物が高温・高圧下で水素と化学反応し、表面脱炭、バブルもしくはブリストアを形成する非可逆的な永久損傷であり、温度および水素分圧が水素侵食に支配的に作用する環境要因である。これまでに水素侵食による圧力容器の破損が多数経験されており^{18)~21)}、実機損傷事例を整理し材料の使用温度・水素分圧の限界線図⁵⁾が NELSON により作成されている。初期の NELSON 線図は 1951 年に発表され、実装置に損傷事例が発見される都度修正が繰り返されてきた。最近では石油精製リアクタ用として使用されてきた 2 1/4 Cr-1Mo 鋼の限界曲線において、表面脱炭の限界を示す鎖線が 100 kgf/cm² 以上の水素分圧範囲で内部損傷の生じることを示す実線に変更されることが米国石油協会 (API) で決議され、450°C を超える高温域での 2 1/4 Cr-1Mo 鋼の使用が事実上困難となってきた。

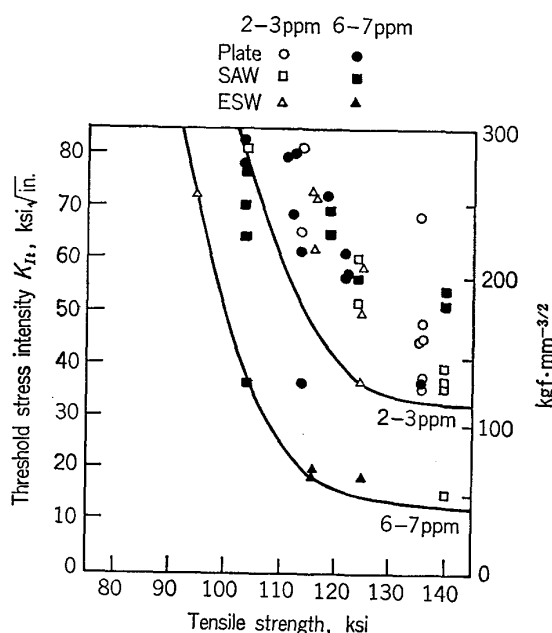


Fig. 2. Effects of the tensile strength and the hydrogen content on the resistance to hydrogen assisted cracking in the 2 1/4 Cr-1 Mo pressure vessel steels.

設計応力強さの向上を目的とした水添圧力容器材料の開発では、水素侵食性の改良も同時になされなければならない。

一方、高温・高圧水素環境から鋼中に侵入した水素はリアクタのシャットダウン時に容器壁内に残留し、水素助長割れを発生させる原因となる²²⁾²³⁾。Fig. 2 は 2 1/4 Cr-1Mo 鋼の水素助長割れの発生する限界の応力拡大係数と鋼中水素濃度および引張強さの関係を示したものである¹⁾。運転条件の高温・高圧化は鋼中水素濃度を増加させる要因であり、水素助長割れを促進する²⁴⁾。また、前述の設計応力強さの向上のためには材料の高強度化が前提条件となるが、高強度鋼の水素脆化感受性は図のように一般的に高い。水焼入れ・焼もどしタイプの高強度 2 1/4 Cr-1Mo 鋼 (ASTM A542 Cl. 2) が水添圧力容器材料として使用されていないのはこのためであり、材料開発に際して十分な配慮が必要である。

また水素脆性に関連したもう一つの問題点として、ステンレス鋼内面オーバーレイ溶接部の水素脆化はく離を挙げるができる。Photo. 1 はオーバーレイ溶接部境界のはく離割れの典型例を示しているが、圧力容器使用温度の高温化と水素分圧の増大ははく離割れを促進する要因である。割れの機構に関する詳細な検討が大西ら^{9)~11)}により行われており、母材/ステンレス鋼境界での水素の拡散集積が原因と考えられている。

2.3 開発目標

水添圧力容器の高温・高圧移行にともなう材料問題の概略を述べたが、圧力容器用鋼材に要求される性質はさ

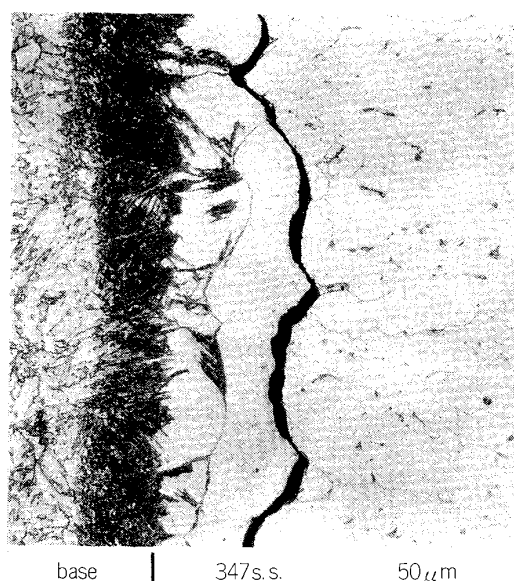


Photo. 1. A typical micrograph of the disbonding cracks at a $2\frac{1}{4}$ Cr-1 Mo/347 stainless steel overlay weldment, caused by hydrogen embrittlement.

Table 2. Objectives of the R & D program on the reactor materials for high temperature and pressure hydrogen services.

1. Increasing design stress intensity value
 - (1) RT tensile strength: 85/110 ksi (59.8/77.4 kgf/mm²)
 - (2) Higher creep rupture strength
2. Good resistance to hydrogen attack
3. Good resistance to hydrogen assisted cracking
4. Good resistance to disbonding at base metal/weld overlaid stainless steel boundaries
5. Good toughness and lower temper embrittlement susceptibility
6. Higher hardenability
7. Good weldability
8. Low cost

らに広範囲におよぶ、 $2\frac{1}{4}$ Cr-1Mo 鋼が石油精製リアクタ用として汎用されてきたのは压力容器において必要とする材料性能を総合的に満たし得るためであり、材料開発に際しては先に述べた設計応力強さ、耐水素環境性のみならず広範囲の性能に対する配慮が重要である。Table 2 は水添压力容器の使用条件の将来の動向をもとに、新しい水添压力容器材料の開発目標を筆者なりにとりまとめたものである。これらの性能が総合的に満たされるとき、将来の材料問題への対処が可能となり、また、現在の使用温度条件の範囲でなお存在するいくつかの問題点¹²⁾も解決することができよう。

3. 材料開発の現状

3.1 アロイモディフィケーション

1980 年、米国/デンバーにおいて「Application of $2\frac{1}{4}$ Cr-1Mo Steel for Thick-Wall Pressure Vessels」をテーマとした ASTM, ASME 共催のシンポジウムが開催され、厚肉压力容器材料の現状と将来の課題が論議

された。このシンポジウムでは、村上ら²⁾による既存の压力容器用鋼材の性能改良研究の現状のまとめ、T. E. Scott²⁵⁾による石炭液化リアクタを対象とした材料の要求性能の解析が示されるとともに、既存の Cr-Mo 鋼をベースとしてマイクロアロイングによる性能改良研究が報告された。R. G. KAR ら²⁶⁾は焼入性・機械的強度の改良を目的として $2\frac{1}{4}$ Cr-1Mo 鋼への Mn, Ni 添加の効果を検討し、また WADA ら^{27)~29)}は 1.5% の Mn を含む 3Cr-1Mo-0.1V 鋼において、高い高温強度と優れた耐水素侵食性を見い出している。著者ら³⁰⁾も $2\frac{1}{4}$ Cr-1Mo 鋼への各種添加元素の効果を調査し、V-Ti-B 添加 Cr-Mo 鋼において Table 2 に示した材料開発目標値が達成し得る可能性のあることを示した。また、MANGANELLO³¹⁾, KOZASU ら³²⁾も同様の性能改良研究を報告している。

これらの材料開発では焼入性を改良することがまず行われており、Mn, Ni の添加および微量 B の有効活用の二つの考え方が示されている。また、設計応力強さを増大させるため、Mo, V, Nb などの炭化物形成元素を添加し、クリープ強さを改良することが指向されており、これは高温・高圧水素に対し安定な炭化物を形成するため、水素侵食抵抗性をも向上させることが期待されている。実験室規模のこれらの合金設計研究は以下に述べるように実用化研究へと移行し、既に新しい水添压力容器用鋼材が ASTM および ASME Code へ登場しつつある。

3.2 API/MPC プログラム

米国におけるこの分野での材料開発プロジェクトは API (米国石油協会) による既存材料のデータの集積と評価作業を経て 1983 年に「API/MPC Program on Materials for Pressure Vessel Service with Hydrogen at High Temperature and Pressures」として正式に発足した。MPC (Metal Properties Council) は米国の主要な金属生産・消費産業の代表者、AISI ASTM および ASME の代表者で組織された機関であり、金属、合金の工学的データの整備と評価を行い、ASTM, ASME Code へのバックデータを提供する役割を任されている。Table 3 にはその年次計画を示しており、開発費

Table 3. The API/MPC five year research program on the hydrogenation reactor materials.

Phase I	An evaluation and summary of the data on reactor material properties collected by API consultants in 1981-1982.
Phase II	During one year, beginning June, 1983. A study of the properties of $2\frac{1}{4}$ Cr-1Mo steel of 85-110 ksi UTS, and collection of data to support an ASME code case. during three years, beginning June, 1983.
Phase III	A study of higher performance alloy modified Cr-Mo steels for service in H ₂ to 900°F. Tentatively a two-year program, starting date no earlier than 1984.

の6割が API より負担されている。開発計画は三つの Phase に区分されており、Phase I では既存材料の強度・靱性、クリープ破断強度に関するデータが収集・解析され、溶接部の性質を含めたデータ・バンクが作成された。これらは API Publication として刊行される計画である。

Phase II では既存の $2\frac{1}{4}$ Cr-1Mo 鋼の引張強さを熱処理条件を変えることにより 85/110 ksi (従来材は 75/100 ksi) に高強度化し、850°F (454°C) までの設計温度範囲で ASME Code Case による設計規格を取得することを目的としている。熱処理条件の変更点は溶接後熱処理温度を低下させることにあり、従来の規格では 1250°F (675°C) の下限温度を規定しているのに対し、これを 50°F 引き下げ 1200°F (650°C) とし設計応力強さを格上げすることを意図している。研究開発の実施は MPC が民間研究機関へ委託する形式で進められており、1984 年末にはこれらの高強度 $2\frac{1}{4}$ Cr-1Mo 鋼は、A542/A542M Type B としての ASTM 材料規格、Code Case 1960 としての ASME 設計規格が認定された。ただし、取得した設計規格では Div. 2 ベースの設計で 800°F までの設計応力強さしか認められておらず、クリープ破断強度データの再検討が継続し実施されている。一方、高強度化にともなう耐水素侵食性、水素中クリープ、水素助長割れ性などに関する抵抗性の評価も進められており、今後水添圧力容器用鋼材としての信頼性が明らかにされよう。

2 項で述べた水添圧力容器の高温・高圧移行時の材料問題への対処はむしろ Phase III プログラムに相当しており、900°F (482°C) までの高温域で使用する高性能材料の開発が 1985 年に具体的作業を開始した。この計画では $2\frac{1}{4}$ Cr-1Mo-0.25/0.30V の基本組成を MPC が設定し、他の微量元素の添加は自由裁量にまかせ、候補材を募り、材料性能のコンクールを行う方法を採用している。1985 年末までに、0.35V-Nb-Ti-B、0.3V-Nb-Ti-Al-B-Rem.、0.3V-Nb-Ca および 0.25V-Ti-B がそれぞれ添加された $2\frac{1}{4}$ Cr-1Mo 鋼母材と 2 ヒートの溶接材料が MPC へ到着し、クリープ強さ、溶接性などの評価試験が開始されている。この分野での日本の技術レベルは高く、各候補材はいずれも国内のスチールメカにより開発されたものである。 $2\frac{1}{4}$ Cr-1Mo-V ベースが Phase III 材として選定されたのは、3.1 項に示した個々のマイクロロイニング研究のデータを MPC が収集・解析し、クリープ強さが 3Cr-1Mo-V 系より高くなること³⁴⁾を期待したものと考えられるが、Div. 2、900°F (482°C) の設計応力強さが成立するか否かは高温引張強度とのバランスに支配されるため、今後の評価結果を待たねばならない。耐水素性の評価も含め Phase III 材の規格化にはなお 4~5 年の研究期間が必要となるう。

3.3 NEDO プログラム

国内におけるエネルギー事情の特殊性から通産省/工技院サンシャイン計画は石炭液化プロセスの開発を推進中であり¹⁵⁾¹⁶⁾、推進母体である新エネルギー総合開発機構 (NEDO) は液化プロセスに使用する高温・高圧水添リアクタ用材料の開発を著者が所属する(株)日本製鋼所に委託した。この計画は 480°C、200~300 kgf/cm² の条件の大型圧力容器の製作技術基盤を材料・製造技術を含め総合的に確立することを目的としたものであり、API/MPC プログラムの Phase III と等しい。1981 年 8 月に開始した約 5 か年間の開発計画は、合金設計基礎研究³⁴⁾、試作研究³⁵⁾ および設計・環境強度評価研究^{35)~38)} の 3 段階に区分し進められ、3Cr-1Mo-1/4V-Ti-B の合金組成を有する厚肉圧力容器用材料が開発された。試作研究では、80 t および 250 t の実物規模鋼塊より 400 mm および 450 mm の肉厚の大口径鍛造シェルが試作され、新たに開発された 3Cr-1Mo-V 系溶接材料³⁵⁾を用いた周継手溶接と 347 ステンレス鋼を用いた内面オーバーレイ溶接が施行された。これらの商用規模ヒートを対象として設計強度基準の策定を目的とした高温強度データの集積と耐水素環境性の実証が進められ、Table 2 に示した開発目標が達成されたことが確認されている。Fig. 3 は開発材のクリープ破断試験結果を既存の 3Cr-1Mo 鋼と比較したものであるが、V 添加による高温強度の向上は設計応力強さの向上に寄与している³⁵⁾。これらの評価データを基礎として ASTM および ASME Code への規格化が申請され、A542/A542 Type C および A832/A832 M-84 の ASTM 材料規格と、ASME Code Case 1961 の設計規格が共に成立した。

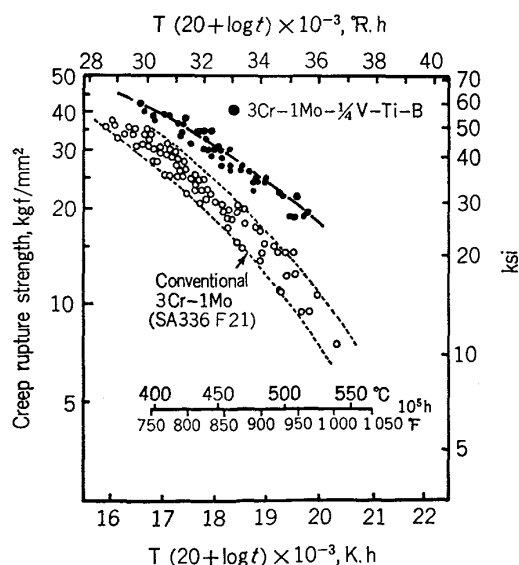


Fig. 3. Creep rupture strength of the 3Cr-1Mo- $\frac{1}{4}$ V-Ti-B pressure vessel steels compared with conventional 3Cr-1Mo steels.

4. 新規格材の性質

4.1 規 格

Table 4 は二つの材料開発プログラムから開発された新しい水添圧力容器用鋼材の化学組成規格を示したものである。高強度 2¼Cr-1Mo 鋼では既存の 2¼Cr-1Mo 鋼と比較して、炭素含有量の規格下限が設けられ、かつ P, S, Cu などの不純元素の許容値が低めにおさえられている。また、V-Ti-B 添加 3Cr-1Mo 鋼でも焼もどし脆化感受性の低減を目的として Si 含有量の上限が低くおさえられている。Table 5 は引張強度規格を示しているが、既存の 2¼Cr-1Mo 鋼と比較し 10 ksi (7 kgf/

Table 4. Chemical compositions for the newly developed pressure vessel steels specified by the ASTM Standard.

Element	Conventional ⁽¹⁾ 2¼Cr-1Mo	Enhanced ⁽²⁾ 2¼Cr-1Mo	3Cr-1Mo-V-Ti-B ⁽³⁾
Carbon	0.15max.	0.11/0.15	0.10/0.15
Manganese	0.30/0.60	0.30/0.60	0.30/0.60
Phosphorus	0.035max	0.015max	0.025max
Sulfur	0.035max	0.015max	0.025max
Silicon	0.50max	0.50max	0.10max
Chromium	2.00/2.50	2.00/2.50	2.75/3.25
Molybdenum	0.90/1.10	0.90/1.10	0.90/1.10
Copper	—	0.25max	0.25max
Nickel	—	0.25max	0.25max
Vanadium	—	0.02max	0.20/0.30
Titanium	—	—	0.015/0.035
Boron	—	—	0.001/0.003

(1) A387 G1.22 (2) A542/ A542M Type B

(3) A542/ A542M Type C, A832/ A82M-84

Table 5. Tensile properties for the newly developed pressure vessel steels specified by the ASTM Standard.

	Conventional 2¼Cr-1Mo	Enhanced 2¼Cr-1Mo	3Cr-1Mo- ¼V-Ti-B
TS, ksi (kgf/mm ²)	75/100 (52.8/70.4)	85/110 (59.8/77.4)	85/110 (59.8/77.4)
0.2% YS, ksi (kgf/mm ²)	45 min (31.7 min)	55 min (38.7 min)	60 min (42.2 min)
EL, %	18 min	20 min	18 min

Table 6. Design criteria of the newly developed pressure vessel steels specified by the ASME B & PV Code 1960 and 1961.

Temperature not exceeding °F (°C)	Conventional ⁽¹⁾ 2¼Cr-1Mo	Design stress intensity value, ksi		
		Conventional ⁽²⁾ 3Cr-1Mo	Enhanced 2¼Cr-1Mo	3Cr-1Mo-¼V-Ti-B
100 (38)	(25.0)	(25.0)	21.3 (28.3)	21.3 (28.3)
200 (93)	(25.0)	(25.0)	21.3 (28.3)	21.3 (28.3)
300 (149)	(24.5)	(24.5)	21.3 (28.3)	20.4 (27.2)
400 (204)	(24.1)	(24.1)	21.2 (28.2)	19.8 (26.4)
500 (260)	(23.9)	(23.9)	20.8 (27.8)	19.4 (25.8)
600 (316)	(23.8)	(23.8)	20.5 (27.3)	19.1 (25.4)
650 (343)	(23.6)	(23.6)	20.2 (27.0)	18.9 (25.2)
700 (371)	17.5 (23.4)	17.5 (23.4)	20.0 (26.6)	18.7 (25.0)
750 (399)	17.2 (23.0)	17.2 (23.0)	19.6 (26.2)	18.5 (24.6)
800 (427)	16.9 (22.5)	16.9 (22.5)	19.3 (25.7)	18.2 (24.3)
850 (454)	16.4 (21.8)	16.4 (19.0)	18.7 (—)	17.9 (23.8)
900 (482)	15.8 (17.0)	13.1 (—)	— (—)	17.5 (—)

(1) A387 Gr. 22 (2) A387 Gr. 21 () Div. 2 Criteria

mm²) の高強度化がなされている。また、Table 6 には ASME Code Case での設計応力強さを既存の Cr-Mo 鋼と比較し示してあり、設計応力強さの向上率とほぼ等しい割合で容器肉厚の軽減が可能である。Code Case 1961 材の 900°F, Div. 1 における設計許容応力値は既存の 3Cr-1Mo 鋼より約 33% 高い値に設定されており、石炭液化など 450°C を超える温度で設計される水添リアクタの肉厚の軽減が可能となつた。今後、900°F, Div. 2, Sm の取得のため、データの集積が継続して進められる。

4.2 耐水素環境性

圧力容器の破壊安全性に関し耐水素環境性が重要なことを繰り返し述べてきたが、API プログラムにおいても継続して評価研究が進められる。ここでは筆者らが進めてきた Code Case 1961 材について得られた主要な結果を述べることにしたい。

まず、Cr-Mo 鋼の耐水素侵食性に関し、Cr 含有量お

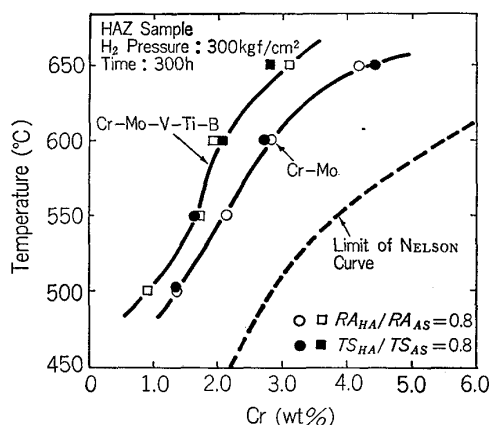


Fig. 4. Relationship between hydrogen attack susceptibility and Cr content in the Cr-Mo and Cr-Mo-V-Ti-B steels. (The reduction of area, RA and tensile strength, TS before and after the exposure are denoted by AS and HA, respectively.)

よびV添加の効果が系統的に調査され、析出炭化物の重要性が指摘された。Fig. 4は300 kgf/cm²の水素圧下で溶接 HAZ 再現試料を300 h 暴露後に引張強さ、破断紋りが暴露前の値の80%に低下する温度とCr含有量、V-Ti-B添加との関係を整理したものある³⁶⁾。Cr含有量の増加にともない耐水素侵食性はNELSON曲線の材料選定指針とほぼ同一の傾向で増大し、V-Ti-B添加鋼の抵抗性は約50°C高い。X線回折結果によれば、Crの増加にともない析出炭化物がFe₃C、Mo₂CからM₇C₃、M₂₃C₆型の安定炭化物へ遷移しており、またV-Ti-B添加鋼では安定なVC炭化物が同定され、耐水素侵食性の向上の原因となつてることが推測された。Vの添加はクリープ強さと耐水素侵食性の改良に寄与しており、API/MPC プログラムで指向する2¼Cr-1Mo-V系鋼でもその効果が期待できる。水素侵食損傷は時間依存型の損傷であるため、その安全性評価には長時間データの集積が必要となるが、Code Case 1961材では先に述べた実物規模試作材を対象に550°C、300 kg/cm²の水素圧条件で10⁴ hを超えるオートクレープテストが溶接部をも含め実施されており、水素侵食による性能の経時変化は検出されていない。480°Cまでの運転条件では十分な抵抗性を有するものと考えられる³⁶⁾。

一方、リアクタのシャットダウン時に問題となる水素助長割れ抵抗性に関しても試作材を対象として評価が行われた。Fig. 5は1T-CT試片を用い広範囲の変位速度条件下で水素助長割れの生ずる限界の応力拡大係数 K_{IH} を求め、引張強さレベルとの関連性をみた結果である。図中のデータのばらつきは変位速度条件に起因したもので、変位速度の低下にともない K_{IH} が低下するためである。これらの試験において水素添加条件は2¼Cr-1Mo鋼に対して482°C、100 kgf/cm²、Code Case 1961材について482°C、200 kgf/cm²であり、前者では約4 ppm、後者では約6 ppmの水素が吸蔵されている。しかしながら、 K_{IH} の測定結果は明らかにCode Case 1961材において高い。また、両鋼種とも

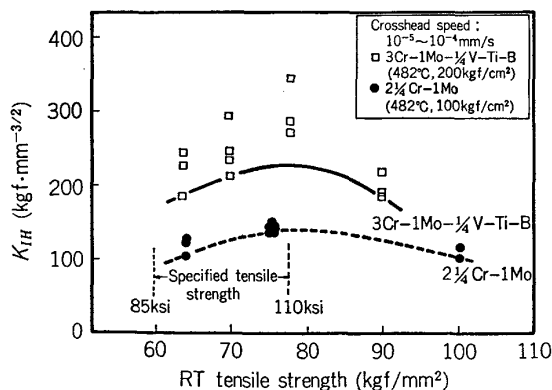


Fig. 5. Threshold stress intensity values K_{IH} obtained by rising load test on hydrogen charged 2¼Cr-1Mo and 3Cr-1Mo-¼V-Ti-B steels.

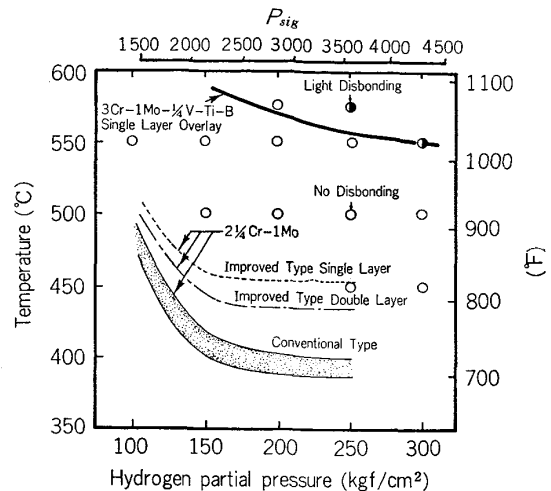


Fig. 6. Results of autoclave tests for evaluating disbonding susceptibility of 3Cr-1Mo-¼V-Ti-B/347 weld overlay boundaries, compared with 2¼Cr-1Mo/347 weldments.

80 kg/mm²までの範囲で引張強さの増加にともない K_{IH} 値が向上する傾向を呈している。Code Case 1960および1961材でTable 4に示したように引張強さ上限規格が110 ksi (77 kgf/mm²)に制限されているのは妥当なものといえる。

また先に高温、高圧化にともなう問題点の一つとして指摘したステンレス鋼オーバーレイ部の水素脆化はく離抵抗性を250 t鋼塊から試作した厚肉鍛造シェルのオーバーレイ部を対象に評価した。Fig. 6はオートクレープテストによりはく離割れの発生する限界の温度・水素分圧条件をとりまとめたものであるが、3Cr-1Mo-¼V-Ti-B鋼/347ステンレス鋼オーバーレイ部のはく離抵抗性は既存の2¼Cr-1Mo鋼と比較して極めて高い。これらの評価結果は実機圧力容器のはく離抵抗性をそのまま示すものではないが、Code Case 1961材においてはく離割れに関する問題は解決し得ることを示している。

水素助長割れおよびオーバーレイ部のはく離抵抗性は多種の金属組織的要因に支配されるが、V-Ti-B添加3Cr-1Mo鋼に認められた性質の改良には、高温・高圧水素下で材料に侵入した水素が、割れが発生する室温近傍で鋼中に微細に分布したVC炭化物にトラップされ、移動速度が減じられるためと推測されている^{37)~39)}。従って焼もどし温度条件により水素の移動速度は影響を受け、Fig. 5に示したように引張強さに対する特異な依存性を呈するものと考察されている⁴⁰⁾。低合金鋼の高強度化のためのVの添加は特に新しいことではないが、これらの水素脆化感受性の改良に有効であるとの実験結果は最近の新しい知見といえよう。

5. おわりに

水添圧力容器の設計・運転条件の高温・高圧移行に対

処するための材料開発の最近の動向を述べた。クリープ強さ、水素侵食などの時間依存型の性質が圧力容器の安全性と密接にかかわるこの種の材料開発では長期的展望に立つた取り組みが進められており、既に新しい規格の鋼材も誕生した。材料性質に関する言及の不足などは引用文献をそれぞれ参照いただくとして、これらの材料開発が将来の石炭液化などの石油代替エネルギー開発の一助となることを期待したい。

文 献

- 1) W. E. ERWIN and J. G. KERR: WRC Bulletin 275 (1982 年 2 月)
- 2) Y. MURAKAMI, T. NOMURA and J. WATANABE: ASTM STP755 (1982 年 1 月), p. 383
- 3) 三村 宏: 鉄と鋼, 57 (1971), p. 2273
- 4) 石黒 徹, 村上賀国, 附田之欣, 大西敬三: 鉄と鋼, 70 (1984), p. 1421
- 5) API Publication 941, Third Edition, Refining Department, API (1983 年 5 月)
- 6) JPVRC Report No. 2, JPVRC (1979 年 5 月)
- 7) 酒井忠迪, 梶 晴男: 鉄と鋼, 66 (1980), p. 1133
- 8) J. WANAGEL, T. HAKKARAINEN and Che-Yu LI: ASTM STP 755 (1982), p. 93
- 9) 渡辺十郎, 大西敬三, 千葉隆一: 圧力技術, 18 (1980), p. 255
- 10) 内藤勝之, 岡田八郎, 渡辺十郎, 大西敬三, 千葉隆一: 圧力技術, 18 (1980), p. 263
- 11) 内藤勝之, 岡田八郎, 渡辺十郎, 大西敬三: 圧力技術, 18 (1980), p. 271
- 12) 坂本紘一, 斉藤拓史: 日本製鋼所技報 (1978) 38, p. 89
- 13) T. IWADATE, J. WATANABE and Y. TANAKA: Trans. ASME, 107 (1985), p. 230
- 14) 三島良直: 鉄と鋼, 66 (1980), p. 1557
- 15) 坂部 孜, 寿原康紘: 鉄と鋼, 70 (1984), p. 299
- 16) 神谷佳男: 鉄と鋼, 71 (1985), p. 157
- 17) P. E. DEMPSY and G. TUNNELL: The Challenges of Gigantic Pressure Vessels, presented to AWS at Colorads School of Mines (1979 年 4 月 27 日)
- 18) 長谷川正義, 藤永昭三: 鉄と鋼, 46 (1960), p. 303
- 19) R. W. MANUEL: Corrosion, 17 (1961), 435 t
- 20) G. SORELL and M. J. HUMPHRIES: Material Performance (1978 年 8 月), p. 33
- 21) 小倉信和: 圧力技術, 21 (1983), p. 48
- 22) 大西敬三: 日本金属学会会報, 8 (1969), p. 576
- 23) T. P. GROENVELD and A. R. ELSEA: American Petroleum Institute Publication 956, API, (1978 年 3 月)
- 24) B. A. GRAVILLE: British Welding Journal, 15 (1968), p. 191
- 25) T. E. SCOTT: ASTM STP 755 (1982 年 1 月), p. 7
- 26) R. J. KAR and J. D. TODD: 同上, p. 228
- 27) T. WADA, P. J. GROBNER and D. L. SPONSELLER: ASME Publication MPC-10 (1979), p. 81
- 28) T. WADA and T. B. COX: ASME Publication MPC-18 (1982), p. 111
- 29) T. WADA and T. B. COX: ASME Publication MPC-21 (1984), p. 77
- 30) T. ISHIGURO, Y. MURAKAMI, K. OHNISHI and J. WATANABE: ASTM STP 755, ASTM (1982), p. 129
- 31) S. T. MANGANELLO: ASME Publication MPC-18 (1982), p. 179
- 32) I. KOZASU, H. SUZUKI, M. YAMADA and H. TAGAWA: ASME Publication MPC-21 (1984), p. 53
- 33) MPC Report, HPV-27 (1985 年 8 月)
- 34) 石黒 徹, 大西敬三, 渡辺十郎: 鉄と鋼, 71 (1985), p. 986
- 35) T. ISHIGURO, Y. MURAKAMI, K. OHNISHI, S. MIMA and J. WATANABE: ASME Publication, MPC-21, ASME (1984), p. 43
- 36) 石黒 徹, 大西敬三, 渡辺十郎: 鉄と鋼, 72 (1986), p. 70
- 37) 石黒 徹, 大西敬三: 鉄と鋼, 71 (1985), S 1304
- 38) 石黒 徹, 大西敬三: 鉄と鋼, 71 (1985), S 1305
- 39) 酒井忠迪, 高木 勇, 浅見 清: 鉄と鋼, 71 (1985), S 1308
- 40) 野村 徹, 石川 昇, 岩館忠雄, 大西敬三: 鉄と鋼, 71 (1985), S 1303