

## 論 文

Cr-Mo-V-Ti-B 圧力容器鋼材の諸性質に  
及ぼす合金元素の影響

© 1985 ISIJ

石黒 徹\*・大西 敬三\*<sup>2</sup>・渡辺 十郎\*<sup>3</sup>Effects of Alloying Elements on Mechanical and Metallurgical  
Properties of Cr-Mo-V-Ti-B Pressure Vessel Steels

Tohru ISHIGURO, Keizo OHNISHI and Juro WATANABE

## Synopsis:

Recently, larger and thicker reactor vessels have been required in hydrogenation processes in order to search the scale merit and to upgrade the service temperature and pressure. The objective of the present work is to develop a heavy-section Cr-Mo pressure vessel steel with enhanced design stress intensity and higher resistance to hydrogen attack, by conducting a set of experiments with regard to the effect of micro alloying elements.

Effects of Cr, Mo, V, Ti, B and Si were investigated on various properties such as hardenability, tensile strength, impact toughness, creep rupture strength, hydrogen attack susceptibility and weldability. As a results of this alloy modification program, the best composition was found out to be low Si-3%Cr-1%Mo-1/4%V-Ti-B.

## 1. 緒 言

高温・高圧水素環境下で使用する水素添加圧力容器の設計条件は、重質油分解・石炭液化などの新しいプロセスの進展により高温・高圧側へ移行しつつあり、いくつかの材料問題が派生することが予測されている<sup>1)</sup>。ASME Boiler and Pressure Vessel Code Sec. VIII に準拠した圧力容器設計において、設計温度の上昇は、材料の設計応力強さがクリーブ破断強度支配となり低下するため、容器の極厚肉化をもたらし、焼入性に起因する肉厚内部での機械的性質の劣化の原因となり<sup>2)</sup>、また極厚肉材の溶接技術上の問題が生じよう。また耐水素侵食性に関する材料選定指針となる現行の NELSON 曲線<sup>3)</sup>は、140 kg/cm<sup>2</sup> 454°C を超える高温・高圧水素環境で、これまでに運転経験の豊富な 2<sup>1</sup>/<sub>4</sub>Cr-1Mo 鋼<sup>2)4)</sup>の使用を制限している。

これらの情勢の下、既存の Cr-Mo 鋼の焼入性、高温強度、耐水素性をマイクロアロイングにより改良し、極厚肉圧力容器材料を開発する試みが行われている<sup>5)~9)</sup>。WADA らは<sup>5)6)</sup> 3Cr-1.5Mo 系鋼についての研究を報告しており、Ni の効果に注目した MANGANELLO の研究<sup>7)</sup>、Mn, Ni および V の添加による Cr-Mo 鋼の性質

改良を試みた TODD<sup>8)</sup> らの研究、各種合金元素の効果を調査した KOZASU<sup>9)</sup> らの研究など数多い。

筆者らも 2<sup>1</sup>/<sub>4</sub>Cr-1Mo 鋼をベース成分として、Mo, V, Nb および Ti+B 添加の効果を調査し、Cr-Mo-1/4V-Ti-B の化学組成で焼入性、クリーブ破断強度の改善が得られることを既に確認した<sup>10)</sup>。本研究ではさらに、圧力容器材料として必要となる諸性質と V-Ti-B 添加 Cr-Mo 鋼中の各種合金元素含有量の関係について広範囲の検討を行い、450°C を超える高温度域で使用する水添圧力容器材料の化学組成の最適化を試みた。

## 2. 試 験 方 法

水添圧力容器材料の選定に際し、まず考慮されるべき性能として耐水素侵食性を挙げることができ、NELSON 曲線は Cr-Mo 鋼において Cr 含有量の増加にともない耐水素侵食性が向上することを指摘している<sup>3)</sup>。本研究ではこの指針を基礎として、2~5% の範囲で Cr 含有量を変化させた Cr-Mo-V-Ti-B 鋼を対象に合金元素の役割を多角的観点から調査した。

供試材は 50 kg 容量の真空高周波炉により溶製し、25 mm 厚さ、110 mm 幅に鍛造し作成した。Table 1 はその化学組成を示すが、C, Si, Cr, Mo および V 含有量を

昭和 59 年 8 月 6 日受付 (Received Aug. 6, 1984)

\* (株)日本製鋼所材料研究所 (Materials Research Lab., The Japan Steel Works Ltd., 4 Chatsu-cho Muroran 051)

\*<sup>2</sup> (株)日本製鋼所材料研究所 工博 (Materials Research Lab., The Japan Steel Works Ltd.)\*<sup>3</sup> (株)日本製鋼所開発技術本部 工博 (R & D Division, The Japan Steel Works Ltd.)

Table 1. Chemical compositions of the samples.

No.	(wt %)									
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	V	Ti	B
A	0.13	0.02	0.50	0.007	0.008	2.25	1.01	0.25	0.021	0.0021
B	0.13	0.01	0.50	0.004	0.005	2.73	1.00	0.24	0.021	0.0023
C	0.13	0.01	0.50	0.007	0.004	3.14	0.97	0.24	0.019	0.0025
D	0.08	0.01	0.51	0.007	0.006	3.16	0.99	0.25	0.020	0.0018
E	0.10	0.03	0.50	0.006	0.007	3.25	0.99	0.25	0.020	0.0020
F	0.18	0.01	0.50	0.007	0.004	3.19	1.00	0.26	0.019	0.0024
G <sup>(1)</sup>	0.12	0.01	0.50	0.010	0.004	3.12	0.49	0.24	0.019	0.0023
H	0.12	0.01	0.51	0.012	0.005	3.18	1.00	0.25	0.020	0.0025
I	0.12	0.01	0.51	0.013	0.007	3.22	1.56	0.25	0.023	0.0024
J	0.14	0.02	0.50	0.005	0.005	3.19	1.03	0.07	0.026	0.0026
K	0.14	0.02	0.49	0.005	0.005	3.18	1.04	0.15	0.025	0.0025
L	0.14	0.02	0.49	0.006	0.005	3.14	1.01	0.31	0.027	0.0026
M	0.16	0.02	0.53	0.006	0.006	2.26	0.97	0.05	0.024	0.0023
N	0.15	0.01	0.53	0.015	0.005	2.27	1.02	0.10	0.021	0.0018
O	0.15	0.03	0.48	0.005	0.005	2.26	1.00	0.25	0.018	0.0021
P	0.15	0.03	0.48	0.005	0.005	5.01	0.99	0.07	0.018	0.0021
Q	0.15	0.01	0.50	0.006	0.007	4.99	1.00	0.19	0.020	0.0020
R <sup>(2)</sup>	0.16	0.02	0.49	0.004	0.006	5.04	0.98	0.32	0.019	0.0021
S	0.12	0.24	0.49	0.011	0.004	3.12	1.00	0.25	0.021	0.0021

(1) Sn: 0.015%

(2) Sn: 0.017%

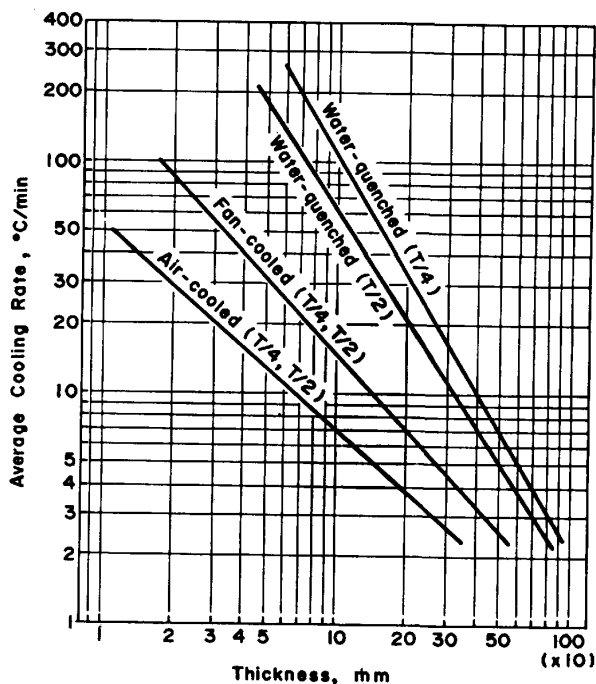


Fig. 1. Average cooling rates between the austenitizing temperature and 450°C during normalizing by various cooling methods.

試験目的に応じ変化させてある。供試材中の Ti+B の複合添加は焼入性の向上を目的としたものであり、Vは主として高温強度の改善を意図したものである。

Fig. 1 は低合金鋼の焼入時の冷却速度と肉厚の関係<sup>2)</sup>を示しているが、本研究では極厚圧力容器材料を対象と

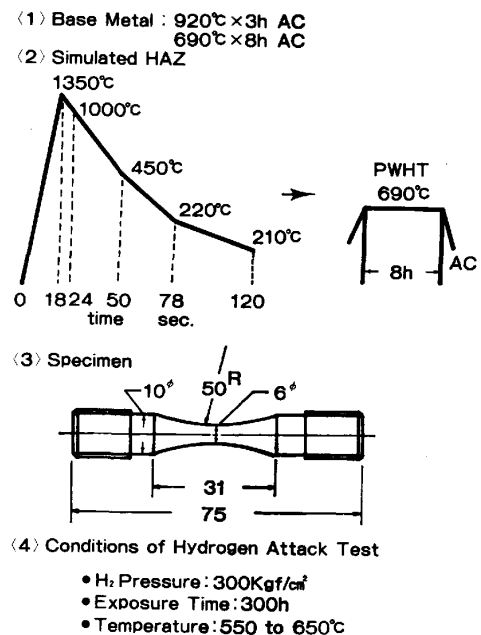


Fig. 2. Procedures of the hydrogen attack test.

しているため、920°C×2hの焼入温度から肉厚400mmの材料の肉厚中央部の冷却速度をFig. 1より7°C/minと読み取り、制御冷却することにより供試材の焼入処理を実施した。また焼もどし熱処理は溶接後熱処理(PW-HT)を想定し690°C×8hを標準条件とした。

Fig. 2 は水素侵食性の評価を目的とした試験要領を示したものである。母材、および高周波加熱溶接熱サイ

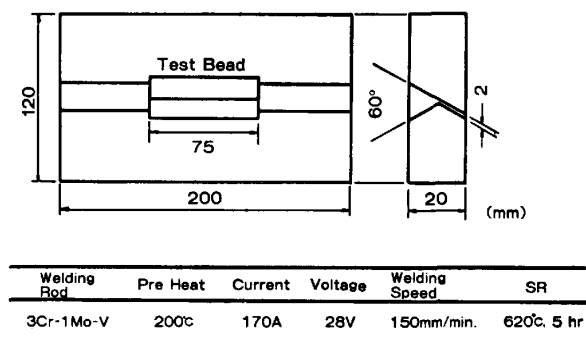


Fig. 3. Procedures of the y-groove constrain welding test.

クル負荷装置により溶接熱影響層粗粒化部を再現した試料(再現 HAZ)について、高温、高圧水素オートクレープに曝露後、引張試験を行い水素侵食による損傷を評価した。砂時計型引張試片の採用は高周波加熱時の最高温度部(1350°C)を引張試験時の破断部に一致させるためのものである。また Fig. 3 は二次硬化元素である V を含む供試材の SR 割れ感受性の評価を目的とした試験要領であり、JIS Z3158 に準拠して HAZ 部に検出されるルート割れの深さを測定した。試験ビードは 0.3% の V を含む 3Cr-1Mo 溶接材料を用いた。

### 3. 試験結果と検討

#### 3.1 焼入性

厚肉材内部での初析フェライトの析出は機械的性質を劣化させる要因であり、厚肉圧力容器材料に要求される性能として焼入性は重要である。ここでは焼入性の向上を目的として複合添加した Ti, B の効果を調査した。各供試材に含まれる N 量は一般の低合金鋼と同一レベルの 60±10 ppm にコントロールしてあるが、0.02% のオーダの Ti の添加は B と親和力の強い N を TiN としてほぼ全量固定し得る量に相当している。Fig. 4 は 3Cr-1Mo-1/4V-Ti-B 鋼(供試材 C)のディラトメータによる連続冷却変態曲線の測定結果であり、C 含有量の等しい 3Cr-1Mo 鋼(0.13%C)の結果と比較して示した。Ti+B 添加 3Cr-1Mo 鋼はフェライト・ノーズが長時間側に移行しており、B 添加による顕著な焼入性改善効果が確認された。初析フェライトの析出する限界冷却速度は約 2°C/min であり、Fig. 1 の肉厚と焼入冷却速度との関係図と対比するとき、3Cr-1Mo-1/4V-Ti-B 鋼は水焼入により約 1000 mm の肉厚の中心部までベイナイト単相組織を呈することが推定できる。

#### 3.2 引張強度・靱性

2項に示した条件により熱処理を行った供試材 A~L を対象に室温引張試験およびシャルピー衝撃試験を実施

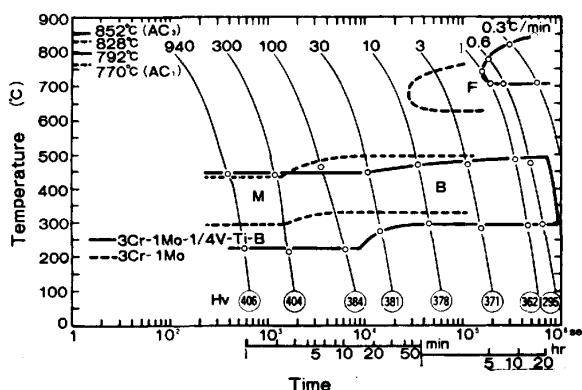


Fig. 4. Continuous cooling transformation diagrams of a 3Cr-1Mo steel and a low Si-3Cr-1Mo-1/4V-Ti-B steel.

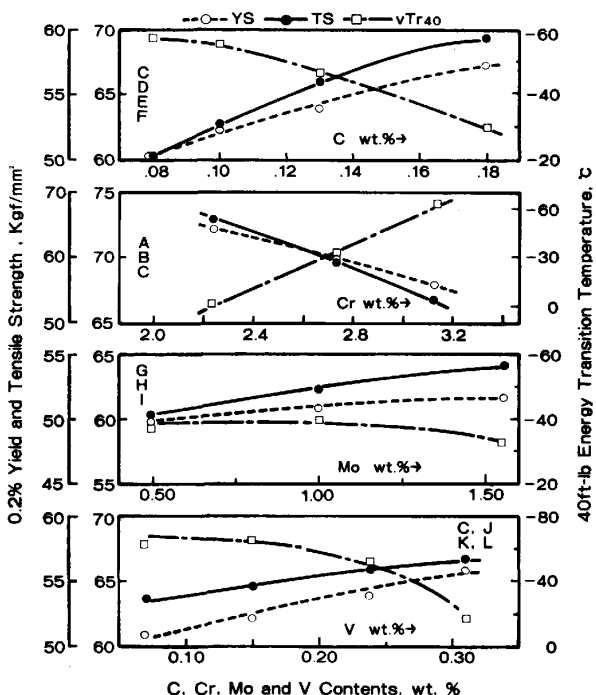


Fig. 5. Effects of alloying elements on tensile and Charpy impact toughness of Cr-Mo-V-Ti-B steels.

し、機械的性質と各合金元素の関係を調査した。各供試材は焼もどしベイナイト単相組織を呈しており、初析フェライトは析出していない。Fig. 5 は 3Cr-1Mo-1/4V-Ti-B 鋼を基本組成とし、C, Cr, Mo および V 含有量を個々に変えた供試材 A~L の機械的性質を各合金元素含有量をパラメータにしてとりまとめた結果である。C, Mo および V 含有量の増加にともない降伏強さ、引張強さは上昇するが衝撃靱性は逆比例して低下する傾向にあり、強度・靱性のバランスを考慮した合金元素の選定が重要となる。Mo 量は後述のごとく 0.5~1.5% の範囲で強度・靱性が大幅に変化しないので既存材料と等しい 1% が妥当と考えられ、また V 量は靱性の大きな低下の生じない 0.3% 以下に添加量を制限することが必要と

なろう。これらの結果において特異な現象は Cr の作用に認められ、Cr 含有量の増加にともない明らかな降伏強度、引張強度の減少と衝撃靱性の向上が認められる点である。既存の  $2\frac{1}{4}$ Cr-1Mo 鋼, 3Cr-1Mo 鋼は ASTM 規格にみられるように同一の引張強度基準が設けられており、短時間強度に差のないものと考えられているが、Fig. 5 に認められた Cr の作用は V を含有する Cr-Mo 鋼における特有の挙動と考えられるかも知れない。その理由として、0.25% の V を含有する Cr-Mo 鋼の析出炭化物の形態が Cr 含有量の変化により相異してることが考えられ、第 4 節においてさらに考察することとする。

### 3.3 焼もどし脆化感受性

高温焼もどし脆化温度域が使用温度と一致する水添圧力容器において、焼もどし脆化感受性は容器の信頼性と密接に関連する材料因子となる。これまでに脆化感受性の低減を目的として多くの研究が行われ、P, Sn など不純物元素の低減、真空カーボン脱酸法の採用による Si 含有量の低い材料の製造が進められてきた<sup>2) 4) 11)</sup>。本項では Cr-Mo-V-Ti-B 鋼の焼もどし脆化感受性と Si 含有量との関係を調査することを目的として、ステップ・クーリング法<sup>2)</sup>による脆化感受性の評価を行った。用いた供試材は Table 1 に示した H および S であり、両供試材には P および Sn を実用鋼に含まれるオーダーまで添

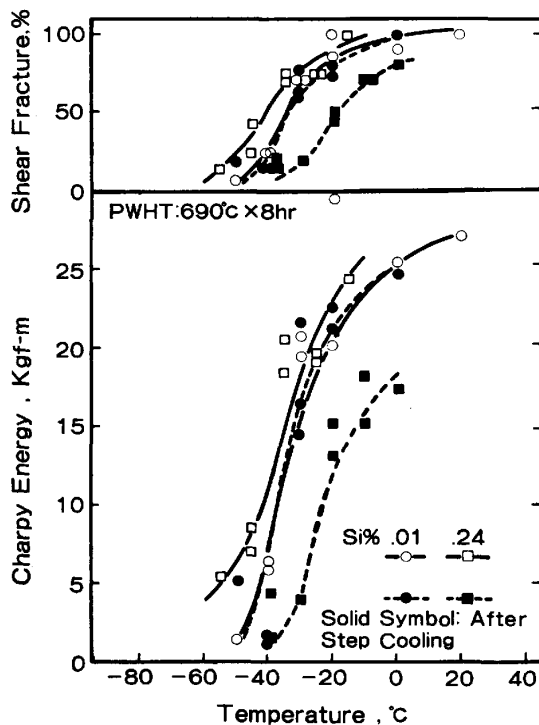


Fig. 6. Results of Charpy impact test for low and high Si-3Cr-1Mo-1/4V-Ti-B steels before and after step cooling.

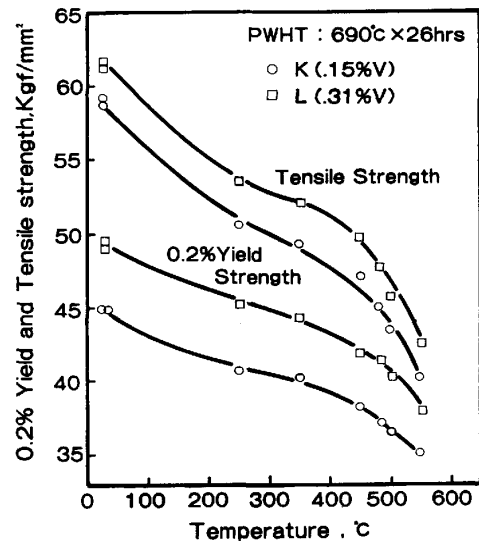


Fig. 7. Tensile Properties of the 3Cr-1Mo-V-Ti-B steels at elevated temperatures.

加してある。

Fig. 6 は第 2 項に示した条件により熱処理を行った供試材 H および S のステップ・クーリングによる脆化処理前後のシャルピー衝撃試験結果を示した。0.24% の Si を含有する供試材 S は脆化熱処理により破面遷移温度、吸収エネルギー遷移温度の高温側への移行が明らかに認められるが、Si 含有量の低い供試材 H における衝撃靱性の変化は小さい。V-Ti-B を添加した Cr-Mo 鋼においても、Si 含有量の低減は焼もどし脆化感受性の軽減に有効であり、真空カーボン脱酸法の適用により脆化感受性の低い材料の製造が可能になることがわかる。

### 3.4 高温強度

圧力容器設計の基礎となる高温設計応力強さは高温引張強度とクリープ破断強度の両者により設定されるため、これらの高温強度の高い材料の使用は圧力容器肉厚の軽減に直接つながってくる。Fig. 7 は供試材 K, L について高温引張試験を行った結果であるが、V 含有量の増加による室温強度の上昇に比例して高温強度も増大しており、設計応力強さの向上に V の添加が有効なことが把握できる。また現行の ASME Code では、450°C を超える温度域において既存の Cr-Mo 鋼の設計応力強さがクリープ破断強度支配となることが知られており、450°C を超える高温域での使用を目的とした圧力容器材料ではクリープ破断強度の改善が特に重要である。Fig. 8 は C 含有量が等しく、かつ Cr, V 含有量の相異なる供試材 (J~R) について、500°C, 27 kgf/cm<sup>2</sup> の条件でクリープ破断試験を行い合金元素の影響を調査した結果である。 $2\frac{1}{4}$ Cr-1Mo, 3Cr-1Mo および 5Cr-1Mo のベース成分を有する供試材において、V 含有量の増加

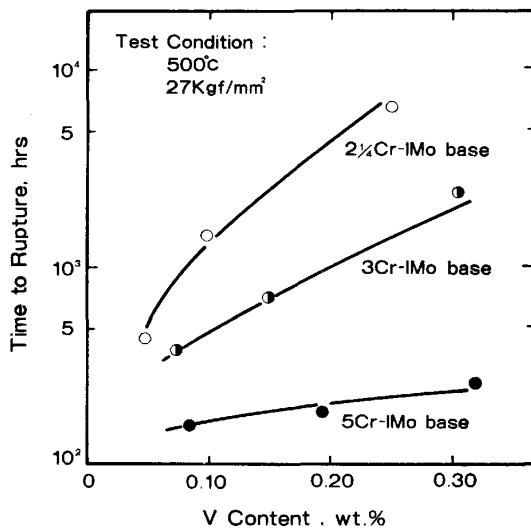


Fig. 8. Effects of Cr and V content on the creep rupture life of Cr-Mo-V-Ti-B steels.

は破断寿命の向上をもたらしているが、Vの効果はベース成分のCr含有量により大きく相異なることが明らかとなった。Cr含有量の高い供試材でV添加による破断寿命の向上度合は低い。これらの結果はFig. 5に示したCrの増加にもなる引張強度の低下傾向と一致しており、VCの析出による強化がCrの増大により減じられることを示している。Cr-Mo-V-Ti-B系の材料においてVによるクリープ破断強度の改善を行うためにはCr含有量を3%程度に制限することが必要であろう。

3.5 水素侵食性

NELSON 曲線の指針に示されているCr含有量の増加にもなる耐水素侵食性の向上がCr-Mo-V-Ti-B鋼においてどのように現れるのかを検討することを目的として、Cr含有量の異なる供試材A、BおよびCを対象にFig. 2の要領で水素侵食性の評価を行った。高温・高圧水素中に300h曝露後の砂時計型試片の引張破断絞りは、母材より再現HAZ試料において顕著な低下を示した。Fig. 9には再現HAZ試料の引張破断絞りとCr含有量の関係をプロットしたが、600および650°Cの曝露温度条件においてCr含有量の低下にもない破断絞りの大きな低下が認められる。またPhoto. 1は再現HAZ試料の水素中に曝露後の金属組織を観察した結果の例である。旧オーステナイト粒界に主として形成された水素侵食による気泡の密度はCr含有量の大きな試料で明らかに低い。耐水素侵食性が析出炭化物の種類・形態と関連するのは周知のとおりであり、Cr含有量の増加は高温・高圧水素に対し安定な炭化物を形成する作用を有しているものと考えられる。

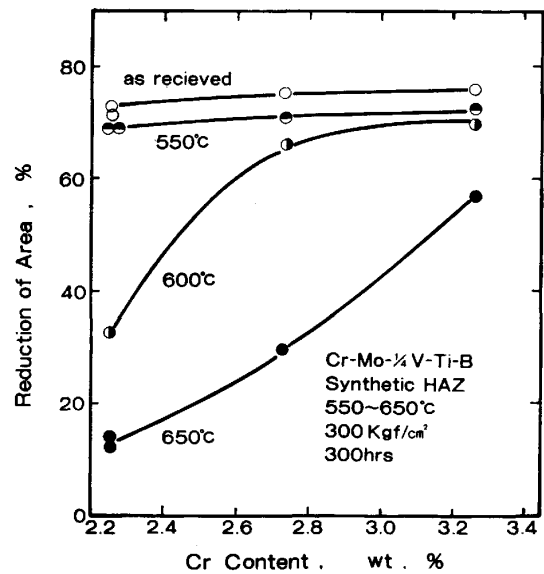


Fig. 9. Effects of Cr content on the hydrogen attack susceptibility of Cr-Mo-V-Ti-B steels.

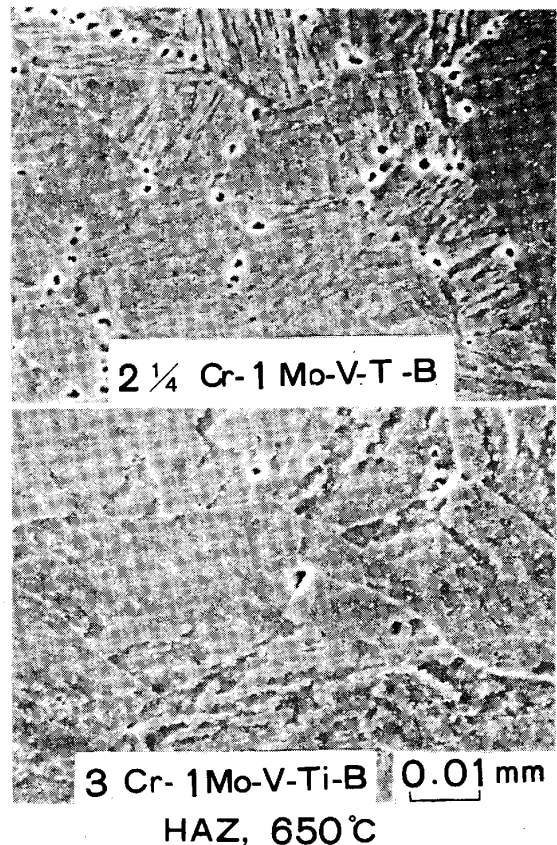


Photo. 1. Micro structure of the heat affected zones in 2 1/4Cr-1Mo-1/4V-Ti-B and 3Cr-1Mo-1/4V-Ti-B steels after exposure to hydrogen.

3.6 溶接性

Vは溶接熱影響部において溶接後熱処理中に炭化物として析出しSR割れを助長する元素であり、ここでは

Table 2. Chemical compositions of the Y-groove test samples.

	(wt %)							
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	V
1Cr base	0.15/0.16	0.02/0.03	0.53/0.56	0.004/0.005	0.003/0.005	0.98/1.02	0.98/1.05	0.01/0.31
2Cr base	0.14/0.15	0.02/0.03	0.56/0.57	0.004/0.005	0.004/0.005	2.05/2.18	0.99/1.05	0.01/0.31
3Cr base	0.14/0.15	0.01/0.03	0.53/0.59	0.004/0.007	0.004/0.006	2.94/3.12	0.95/1.07	0.01/0.29
4Cr base	0.14/0.15	0.02/0.03	0.52/0.55	0.006/0.007	0.005/0.006	4.04/4.13	0.97/1.03	0.01/0.39
5Cr base	0.14/0.15	0.02/0.03	0.53/0.55	0.007/0.008	0.006/0.007	5.01/5.13	1.01/1.05	0.01/0.31

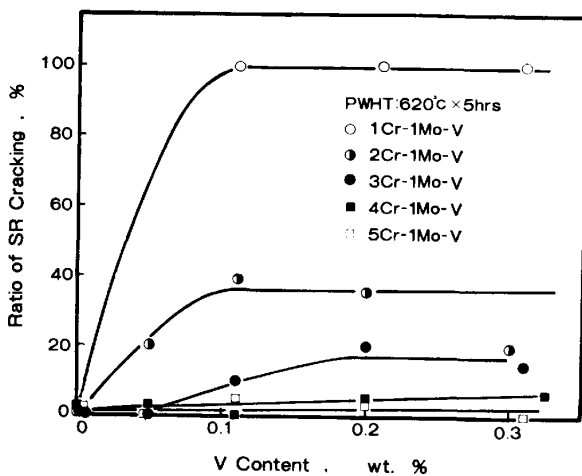


Fig. 10. Effects of Cr and V content on SR cracking Susceptibility of Cr-Mo-V steels.

SR 割れ感受性と V, Cr 含有量の関連性を調査した。

Table 2 は溶接性評価試験に供した試料の化学組成範囲であり、2項で述べた要領で Y 型拘束割れ試験を行った。試験ビードを溶接後、620°C、5h の SR を行い、試片断面を 5 分割し、光学顕微鏡により HAZ 部に現出した割れ深さを実測した。Fig. 10 は HAZ 部の割れ率と Cr, V 含有量の関係をとりとまとめたものであり、V を含まない Cr-Mo 鋼において HAZ 部の割れは検出されないが、V の増加にともない割れ率は増大する傾向を呈している。しかしながら、Cr 含有量の増加により、V の添加による SR 割れ感受性の増大は大きく軽減されており、Cr 含有量の増加により SR 割れの防止が可能なが把握された。これらの現象は 3.2 項、3.4 項で把握した Cr 含有量の増加にともない引張強度、クリープ破断強度の低下現象と類似した機構によることが考えられ、溶接後熱処理中の HAZ 部での炭化物析出挙動が Cr 含有量により相異なることによるものであろう。

#### 4. 考 察

Cr-Mo-V-Ti-B を基本組成とする鋼種を対象として

厚肉圧力容器材料として要求される諸性質と合金元素との関連性を調査し、Ti+B の複合添加による焼入性の改善、V 添加による引張強度、クリープ破断強度の向上、Si 含有量の低減による焼もどし脆化感受性の改善および Cr 含有量の増加による靱性、水素侵食性、溶接性の向上を確認した。これらの知見をもとに水添圧力容器材料としての化学組成の最適化を行うとき、V の存在下で Cr 含有量の相異により引張強度、靱性、クリープ破断強度および SR 割れ感受性がいずれも変化する機構を金属組織的観点から検討してみる必要がある。Cr の増加にともない衝撃靱性の向上は Cr の焼入性増大作用によることも考えられるが、引張強度、クリープ破断強度、SR 割れ感受性などへの Cr の影響はむしろ析出炭化物の種類、形態と密接に関連するものであろう。

従つてここでは、Table 3 に示す組成を有する供試材を 2 節で述べたと同様の要領で作成し、母材および再現 HAZ の両者について電解抽出残渣の採取、定量化学分析および X 線回折による炭化物の同定を行った。Fig. 11 は母材および HAZ の電解抽出残渣の Fe, Cr, Mo および V の分析値をバルクに対する百分率で表し各試料の Cr 含有量をパラメータとしてとりまとめたものである。炭化物として固定された各合金元素は供試材の Cr 含有量の増加にともない変化しており、母材、再現 HAZ とも炭化物中の Cr 濃度の増加と Mo, V 濃度の減少が認められる。これらの結果は Cr-Mo-V-Ti-B 系の材料において、Cr 含有量の増加が Mo および V 炭化物の析出を抑制する効果を有することを示しており、Cr 含有量により析出炭化物の種類、形態が大きく相異なることを示している。また Fig. 12 は X 線回折結果を示したものであり、回折線強度を 3 段階に区分し、供試材の Cr 含有量をパラメータとしてデータを整理した。1% のオーダの Cr を含有する供試材 V1 において析出炭化物は  $Fe_3C$ ,  $Mo_2C$ , VC および  $M_7C_3$  と同定されるが、Cr 含有量の増加にともない  $Fe_3C$ ,  $Mo_2C$ , VC の減少

Table 3. Chemical compositions of the samples used for X ray diffraction analysis.

(wt %)

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	V	Ti	B
V1	0.14	0.03	0.47	0.003	0.004	1.04	0.99	0.25	0.018	0.0023
V2	0.15	0.02	0.45	0.004	0.004	2.26	1.01	0.25	0.019	0.0023
V3	0.15	0.02	0.47	0.004	0.005	3.20	0.98	0.24	0.022	0.0025
V4	0.15	0.01	0.47	0.004	0.005	5.03	0.98	0.25	0.023	0.0022

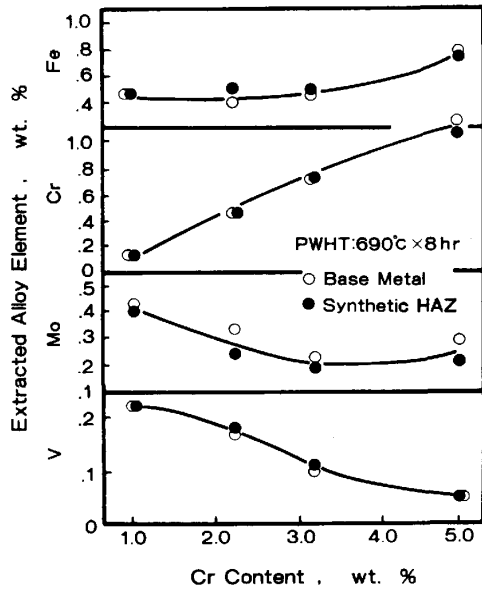


Fig. 11. Results of the chemical analysis of the extracted deposit in the Cr-Mo and Cr-Mo-V-Ti-B steels.

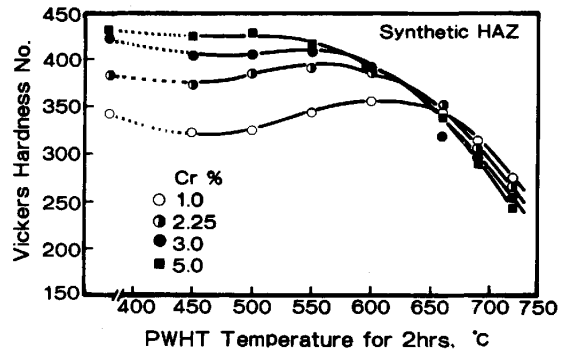


Fig. 13. Effect of Cr content on the secondary hardening of the Cr-Mo-V-Ti-B synthetic HAZ samples.

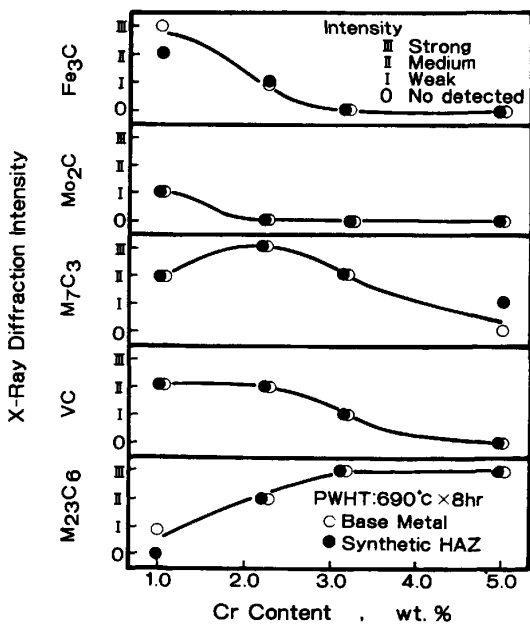


Fig. 12. X-ray diffraction analysis of Cr-Mo-V-Ti-B steels with various Cr contents.

と  $M_{23}C_6$  の大幅な増加が確認できる。2 $\frac{1}{4}$ % の Cr を含有する供試材 V2 において  $M_7C_3$  型炭化物の回折強

度がピークを呈しているのは、さらに高 Cr 側で炭化物は  $M_7C_3$  型から  $M_{23}C_6$  型へ遷移することによるものと考えられる。また Cr 含有量の増加により  $Fe_3C$  の回折線強度が減少し 3% の Cr 含有量において  $Fe_3C$  が同定されなくなるにもかかわらず Fig. 11 の定量分析結果になお Fe が検出されているのは  $M_7C_3$ ,  $M_{23}C_6$  炭化物中に Fe を含むためと考えられ、5% の Cr を含有する試料での Fe および Mo 濃度のわずかな上昇は炭素原子 1 個を固定するに要する合金元素個数が同定された炭化物中最も多い  $M_{23}C_6$  が析出炭化物の主体を占めていることによるものであろう。

これらの炭化物に注目した検討結果と 3 節で把握した Cr-Mo-V-Ti-B 鋼の諸特性を対比させるとき、V の存在下での Cr の作用が明瞭に把握できる。一般の Cr-Mo および Cr-Mo-V 系低合金鋼において析出強化への寄与の大きい炭化物は微細に分散することを必要とし、Fig. 11 の Cr 含有量の低い側で認めた  $Mo_2C$ , VC はこの条件を満たすものと考えられている<sup>12)~14)</sup>。Cr 含有量の増加にともなう VC,  $Mo_2C$  の減少と  $M_7C_3$ ,  $M_{23}C_6$  の増加は引張強度、クリーブ破断強度の低下と直接関係するものと考えられる。

これらの析出炭化物の形態変化は SR 割れ感受性とも密接につながろう。Fig. 13 は Cr 含有量の異なる供試材の再現 HAZ 試料の焼もどし軟化挙動を調査した

結果である。PWHT 前の硬度値は Cr の焼入性向上作用により Cr 含有量の大きな試料で下部ベーナイトあるいはマルテンサイト組織が得られるため大きい。SR 割れの原因となる二次硬化<sup>15)</sup>はむしろ Cr 含有量の低い試料で顕著である。二次硬化を呈する Mo<sub>2</sub>C、VC の減少は Cr 含有量の増加にともなう SR 割れ感受性の低減の主因と考えられる。また Cr 含有量の増加にともなう水素侵食抵抗性の向上は高温・高圧水素に対し不安定な Fe<sub>3</sub>C、Mo<sub>2</sub>C<sup>16)17)</sup>の減少によるものと考えることが容易である。

これらの考察から、V、Ti、B を添加した水素添加圧力容器材料の化学組成の最適化を行うとき、析出炭化物に強い影響力を有する Cr 含有量の選定が特に重要なことが明らかとなった。靱性、溶接性および耐水素侵食性は Cr 含有量の増加に比例して改善されるが、短時間引張強度、クリープ破断強度は逆に低下する。これらの諸性質を考えると、3% の Cr 量が適正な添加量となる。

本研究における最終の目標はこれらの改良材を実用化する際の前提となる ASTM 規格を取得することであり、このためには既存の材料との大幅な化学組成の相異を避けることが望ましく、強度、靱性の点から 0.5~1.5% の範囲の Mo 量では大きく変化しないので Mo 含有量は 2<sup>1</sup>/<sub>4</sub>Cr-1Mo 鋼と等しい 1% が妥当なものと考えられる。また 0.3% を超える V の添加は衝撃靱性の大きな低下をとまうし、V を含む既存の低合金耐熱鋼では 1Cr-1Mo-<sup>1</sup>/<sub>4</sub>V 鋼にみられるように 0.25% の V が一般に添加されている。このため本研究では 0.25% の V を選定することとし、最終的に低 Si-3Cr-1Mo-<sup>1</sup>/<sub>4</sub>V-Ti-B 鋼を最適材として選択した。

## 5. 結 言

V-Ti-B をマイクロ・アロイングした Cr-Mo 鋼を対象に、水添圧力容器材料に要求される諸性能と合金元素との関係を多角度的観点から検討し、以下の結果を得た。

(1) Ti+B の複合添加は CCT 曲線におけるフェライト・ノーズを長時間側へ移行させ、焼入性を増大させることを確認した。

(2) Cr-Mo-V-Ti-B 鋼においても焼もどし脆化感受性の低減に Si 含有量の低下が有効である。

(3) 引張強度、クリープ破断強度の V による強化作

用はベース成分に含まれる Cr 含有量により強く影響され、Cr の増加は VC 炭化物の析出を抑制し V による強化度合を減ずる。

(4) Cr 含有量の増加により Fe<sub>3</sub>C、Mo<sub>2</sub>C 炭化物が減少し耐水素侵食性が改善される。

(5) V 含有 Cr-Mo 鋼において Cr 含有量の増加は VC、Mo<sub>2</sub>C の微細析出による二次硬化の度合を減じ SR 割れ感受性を減少させる。

(6) 上記の結果をもとに、高温・高圧水添圧力容器材料の最適化学組成として、低 Si-3%Cr-1%Mo-<sup>1</sup>/<sub>4</sub>V-Ti-B の組成を選定した。

おわりに本研究は新エネルギー総合開発機構よりの委託研究として石炭液化反応器材料の開発を目的に進めたことを付記し、感謝申し上げます。

## 文 献

- 1) D. A. CANONICO: Structural Integrity of Vessels for Coal Conversion Systems, ORNL/TM 6969 (1979) Sep. [ORNL]
- 2) Y. MURAKAMI, T. NOMURA and J. WATANABE: ASTM STP 755 (1982), p. 383 [ASTM]
- 3) API Publication 941, 2nd ed.: Refining Department (1977) [API]
- 4) W. E. ERWIN and J. G. KERR: WRC Bulletin 275 (1982) Feb. [Welding Research Council]
- 5) T. WADA and T. B. COX: ASME Publication MPC-18 (1982), p. 111 [ASME]
- 6) T. WADA and T. B. COX: ASME Publication MPC-21 (1984), p. 77 [ASME]
- 7) S. J. MANGANELLO: ASME Publication MPC-18 (1982), p. 153 [ASME]
- 8) J. A. TODD, D. W. CHUNG and E. R. PARKER: ASME Publication MPC-18 (1982), p. 179
- 9) I. KOZASU, H. SUZUKI, M. YAMADA and H. TAGAWA: ASME Publication MPC 21, (1984), p. 53 [ASME]
- 10) T. ISHIGURO, Y. MURAKAMI, K. OHNISHI and J. WATANABE: ASTM STP 755, (1982), p. 129 [ASTM]
- 11) K. SUZUKI, K. TANIGUCHI and J. WATANABE: The 7th International Vacuum Metallurgy Conference on Special Melting and Metallurgical Coatings, San Diego, California (1979)
- 12) E. SMITH and J. NUTTING: JISI, 187 (1957), p. 314
- 13) R. G. BAKER and J. NUTTING: JISI, 192 (1959), p. 257
- 14) 田野崎和夫: 鉄と鋼, 57 (1971), p. 169
- 15) L. G. EMMER, C. D. CLAUSER and J. R. LOW, Jr.: WRC Bulletin 183, (1973) May [Welding Research Council]
- 16) F. D. RICHARDSON: JISI, 175 (1953), p. 33
- 17) 根本 正, 正岡 功, 田野崎和夫: 溶接学会誌, 34 (1965), p. 773