

© 1986 ISIJ

# 圧力容器用 1/2Mo 鋼の靱性におよぼす Mo および C の影響

論 文

岡田八郎\*・内藤勝之\*\*・山本 寛\*・村上賀國\*\*

## Effect of Mo and C on Toughness of 1/2 Mo Steel for Pressure Vessel

Hachiro OKADA, Katsuyuki NAITOH, Hiroshi YAMAMOTO and Yoshikuni MURAKAMI

### Synopsis:

Effects of Mo and C contents on the impact properties of 1/2Mo steels utilized in the pressure vessel of the petroleum refining equipments, were investigated to improve the toughness.

(1) Molybdenum addition suppresses the formation of ferrite in the steel resulting in the improvement in the toughness. On the other hand, if the microstructure of the specimens is constituted by the same volume fraction of ferrite, pearlite, and bainite, increasing Mo content decreases the upper shelf energy and increases the  $\sqrt{T_{rs}}$ .

(2) Increasing C content from 0.15 to 0.30% in 1/2Mo steels lowers the toughness.

(3) On the basis of the experimental results on the relation between  $\sqrt{T_{rs}}$  and microstructure of steels with 0.15~0.75%Mo, it is found that good toughness is obtained and the variation of which was very small if steel plates had more than 40% bainite in volume. The above condition was realized by the appropriate cooling rate according to the plate thickness.

## 1. 結 言

1/2Mo 鋼†は石油精製関連装置においてはナフサあるいは灯油の水素化精製リアクタなどの圧力容器用鋼として多用されており、その使用の割合は他の低合金鋼に比べて圧倒的に高い。1980年に発生した1/2Mo鋼製リアクタの脆性破壊事故<sup>1)</sup>は使用頻度の高い容器に生じたものとして関係方面に衝撃を与えると共に、その際の調査結果の中から見出された1/2Mo鋼母材の靱性値のばらつきと低靱性の問題は、最終的な脆性破壊発生の決め手となる要素の一つとして改めて見直すべき必要性が認められた。

1/2Mo鋼における靱性のばらつき問題は、上述の破壊容器における例だけでなく、RICHARDS<sup>2)</sup>、GROBNERとSPOMSELLER<sup>3)</sup>によつても指摘されており、また著者らが行つた使用済容器材における調査結果<sup>4)</sup>からも認められている。これは1/2Mo鋼が、元来その高温強度及

び耐水素侵食性という観点から供用されてきたことに一因をなし、いまだ靱性挙動に関する系統的な研究が十分になされていないためと考えられる。

本報告は以上のような現状にある圧力容器用1/2Mo鋼について、その靱性挙動を把握することを目的として、主合金成分であるMoおよびC量が靱性変化に及ぼす影響を実際の圧力容器製作時に履歴する熱処理条件及びそれに伴うマイクロ組織変化と関連づけて検討したものである。

## 2. 供試材および実験方法

本実験に用いた供試材の化学組成をTable 1に示す。供試材A~FはMo量を0~1.0%の範囲(C=0.21~0.23%)で、またG~IはC量を0.15~0.30%の範囲(Mo=0.51%)で変化させたものであり、それぞれの変化が靱性に及ぼす影響を調査する目的に供した。これらの供試材はすべて真空溶解炉で溶製し50kg小型鋼塊とし、厚さ15mm、幅150mmの板状に熱間鍛造後950°C×3h+700°C×5hの条件で焼ならし焼もどし処理を行い加工の影響を除いたのち、Fig. 1に示す条

†本文中では鋼種としての一般的名称の場合は1/2Mo鋼と表し、実験に用いたMo量が0.50%である場合の供試材については0.50%Mo鋼と区別して示した。

昭和59年4月本会講演大会にて発表 昭和60年5月14日受付 (Received May 14, 1985)

\* 千代田化工建設(株)総合研究所 (Research & Development Center, Chiyoda Chemical Engineering & Construction Co., Ltd., 3-13 Moriya-cho Kanagawa-ku Yokohama 221)

\*\* 千代田化工建設(株)総合研究所 工博 (Research & Development Center, Chiyoda Chemical Engineering & Construction Co., Ltd.)

\*\* (株)日本製鋼所鉄鋼重機事業本部 工博 (Steel Product & Fabrication Division, The Japan Steel Works, Ltd.)

Table 1. Chemical compositions of the samples (wt%).

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Cu	Mo	Al	N
A	0.22	0.27	0.71	0.006	0.007	0.01	0.01	0.01	0.01	<0.005	0.0082
B	0.21	0.26	0.70	0.007	0.007	0.01	0.01	0.01	0.15	<0.005	0.0088
C	0.21	0.26	0.73	0.006	0.007	0.01	0.01	0.01	0.32	<0.005	0.0084
D	0.23	0.26	0.72	0.007	0.007	0.01	0.01	0.01	0.50	<0.005	0.0083
E	0.21	0.27	0.71	0.007	0.008	0.01	0.01	0.01	0.75	<0.005	0.0093
F	0.23	0.25	0.72	0.007	0.008	0.01	0.01	0.01	1.0	<0.005	0.0098
G	0.15	0.24	0.71	0.003	0.003	0.01	0.04	0.01	0.51	<0.005	0.0096
H	0.25	0.24	0.71	0.004	0.003	0.01	0.01	0.01	0.51	<0.005	0.0104
I	0.30	0.25	0.69	0.003	0.003	0.01	0.01	0.01	0.51	<0.005	0.0086

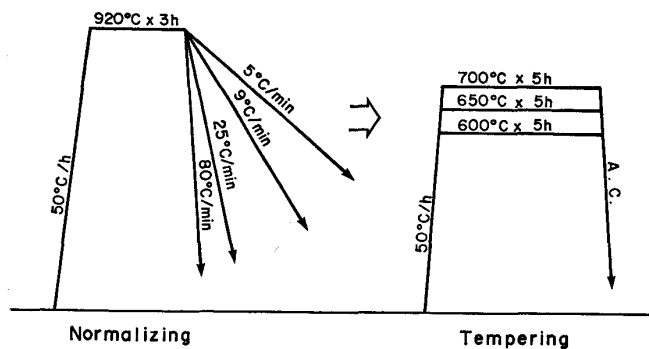


Fig. 1. Heat treatment conditions of the samples.

件で再度焼ならし-焼もどし処理を行い実験に供した。この時の焼ならし温度は、1/2Mo鋼において一般的な920°C (×3h)で行い、その後の冷却速度5, 9, 25及び80°C/minは、大西らの求めたオーステナイト化温度から450°Cまでの平均冷却速度と板厚の関係<sup>5)</sup>を参考に、実压力容器で用いられる可能性のある板厚を基準とし、いくらかの幅を持たせて設定した。また焼もどし条件は、通常用いられる650°Cを基準に600~700°Cの範囲でそれぞれ5h行つた。

以上のような手順で作成した供試材に対し、マイクロ組織観察、靱性挙動の検討等を行つた。压力容器用鋼としての1/2Mo鋼は、一般的にフェライト(F)+パーライト(P)+ベイナイト(B)の三相混合組織を呈しており、その構成比の変化が靱性挙動を複雑にする一つの要因をなしていると思われるため、それぞれの供試材のF, P及びB量を点分析法により計測した。また靱性の調査はシャルピーVノッチ衝撃試験により行つたが、その時の試験片はいずれも鋼板の板厚中心において鍛造方向に直交な方向から採取した。形状はJIS 4号とした。

さらに靱性挙動の考察のために、走査型電子顕微鏡(SEM)による炭化物の析出状態の観察及び非水溶液電解液中で定電流電解分離法により抽出した炭化物のX線回折などを行つた。

### 3. 実験結果及び考察

#### 3.1 Mo及びC量によるマイクロ組織の変化

Fig. 2及び3は、それぞれMo量及びC量変化に伴

うCCT曲線(Formaster-Fにより作成)の変化を示したものである。Fig. 2に見られるようにMoによるフェライト生成抑制効果が認められ、Mo量が増すにつれてF+P組織の生成限界は低冷却速度側へ移行する。たとえば0.51% Mo鋼では2670°C/minという非常に速い冷却速度でもF+Pが生成されるのに対し、1.0% Mo鋼ではその生成限界は約120°C/minとなる。一方ベイナイト変態は、Mo量が増すにつれてその領域がひろがり、0.15% Mo鋼では25°C/minより遅い冷却速度では認められないが、1.0% Mo鋼では1°C/minでも認められるようになる。このようなMo量による顕著なCCT曲線の変化に対し、C量(Mo=0.51%)による変化は小さく、Fig. 3に見られるようにC量増加によりF+P領域がわずかに低冷却速度側へ移行する。

Fig. 4及び5には、衝撃試験片断面のマイクロ組織から点分析法により求めたMo及びC量によるF, P, B構成比の変化を示した。Fig. 4から明らかのようにMo量の増加に伴いマイクロ組織はF+P→F+P+B→F+Bと変化し、B量が順次増加すると共にF及びP量が減少する。また同一Mo量の下ではマイクロ組織は焼ならし温度からの冷却速度により大きく変化し、0.30%を超えるMoを含む鋼では特に顕著となる。C量によるマイクロ組織の変化は、その増加に伴ってB量が増加しF量が減少するが、これらの変化の度合いはC量の増加と共に鈍化し、0.25%と0.30%Cではほとんど差がない。むしろ焼ならし温度からの冷却速度の影響が大きく、1/2 Mo鋼が压力容器用鋼として適用される場合、肉厚あるいは熱処理条件、冷却方法などにより、そのマイクロ組織が大きく異なり得ることを示している。なおこの時、Pは量的にも5%以下と少なく、C量及び冷却速度との良い相関が認められなかつた。

#### 3.2 Mo量による靱性の変化

Fig. 6はMo量増加に伴うVノッチシャルピー衝撃破面遷移温度( $vTrs$ )の変化を焼ならし温度からの冷却速度及び焼もどし温度と関連付けて示したものである。冷却速度が小さい条件ではMo量が増加すると $vTrs$ はまず上昇傾向(この領域を便宜的にI領域と呼ぶ)を示

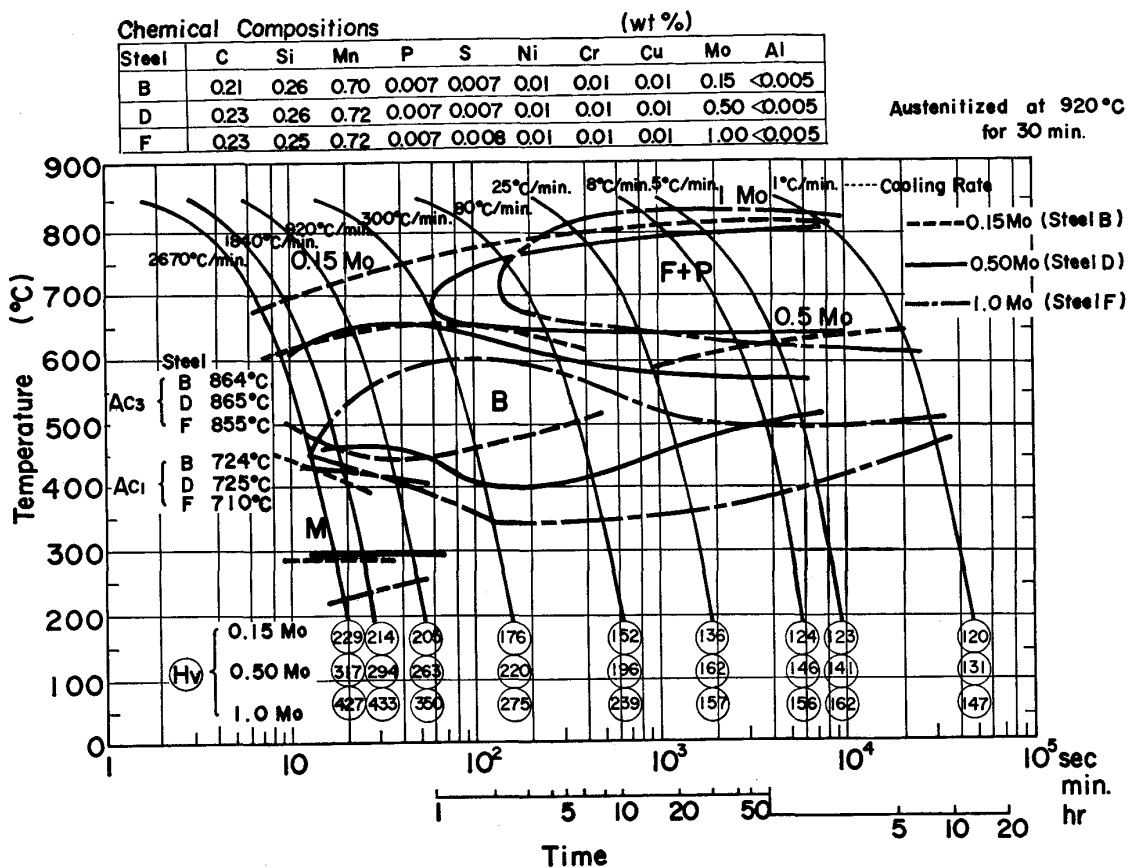


Fig. 2. Comparison of CCT diagrams of 0.15, 0.50 and 1.0%Mo steels.

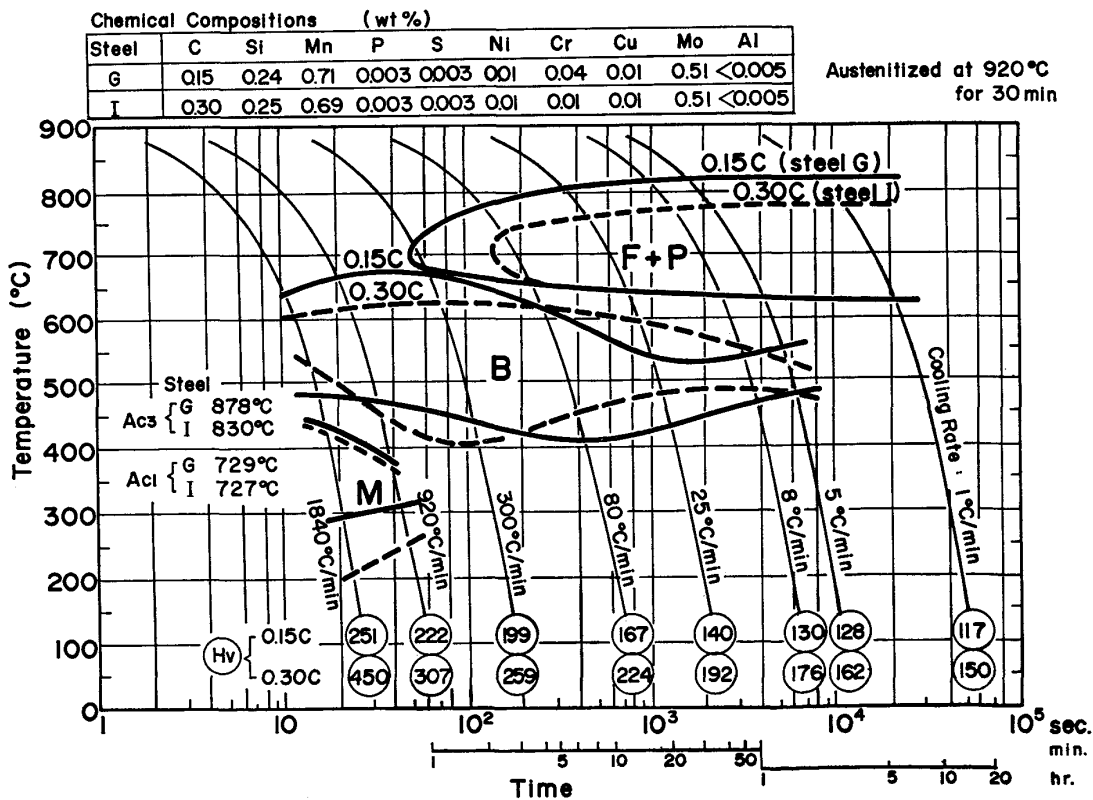


Fig. 3. Comparison of CCT diagrams of 0.15 and 0.30%C steels.

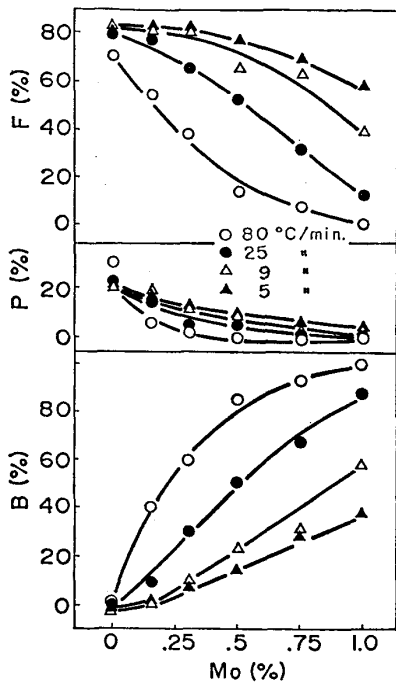


Fig. 4. Effect of Mo contents on volume fraction of ferrite(F), pearlite(P) and bainite (B) in steels cooled at the rate of 5, 9, 25 and 80°C/min after austenitizing at 920°C for 3 h.

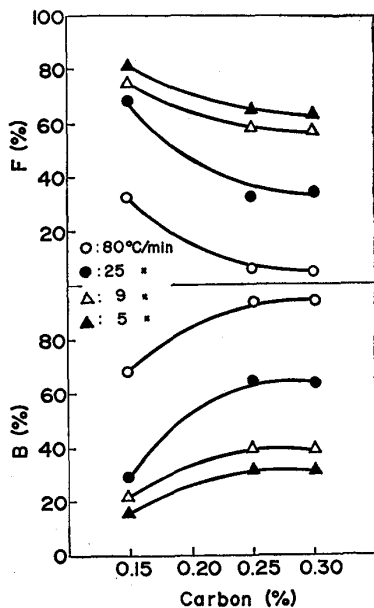


Fig. 5. Effect of C contents on volume fraction of ferrite(F) and bainite(B) in 0.50%Mo steels cooled at the rate of 5, 9, 25 and 80°C/min after austenitizing at 920°C for 3 h.

したのち低下 (II領域) し極小値を示したのち、さらに高 Mo 域になると  $vTrs$  は再上昇 (III領域) する。このような Mo 量の増加に伴って I→II→III領域と靱性が変化する傾向は、DORSCHU と STOUT による実験結果<sup>6)</sup> の中でも認められており、Mo による靱性への影響

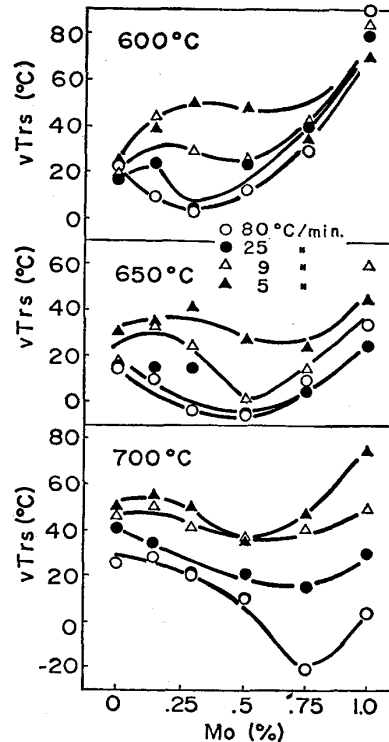


Fig. 6. Relation between  $vTrs$  and Mo contents of the specimens cooled at the rate of 5, 9, 25 and 80°C/min from austenitizing temperature (920°C×3 h), then tempered at 600°C, 650°C and 700°C for 5 h.

はいくつかの要因が相互に関連し合つて作用していることを示しているものと考えられる。そこで、Mo 量と靱性との相関について以下に若干の考察を行った。

フェライト (パーライト)、ベイナイト、マルテンサイトの順に靱性が向上することを示した CINA と JUBB の報告<sup>7)</sup> から Fig. 4 に示した Mo 量の増加が組織中の B 量の増加をもたらすという結果は、靱性改善効果を示すことが予測される。Fig. 6 における B 量増加と共に靱性向上を示す II 領域がこれに対応するものと考えられる。

これに対しマイクロ組織が同等である場合は、固溶 Mo の増加により靱性劣化が生ずる。RINEBOLT と HARRIS が、900°C で焼ならしたパーライト鋼での実験<sup>8)</sup> において示した Mo による  $vTrs$  上昇と上部棚エネルギーを低下させる効果が、その一例を Fig. 7 に示すように B 量の多い領域においても認められる。

また Photo. 1 に示した 0.15, 0.50 及び 1.0%Mo 鋼の炭化物析出状態の観察結果から、Mo 量の増加はベイナイト中の個々の炭化物を相対的に微細化せしめ、結果として焼もどし温度上昇に伴う炭化物の粗大化を抑制する効果を示すが、これは靱性改善要因の一つと考えられる。一方 Mo 量が多い場合は焼もどし温度の上昇に伴

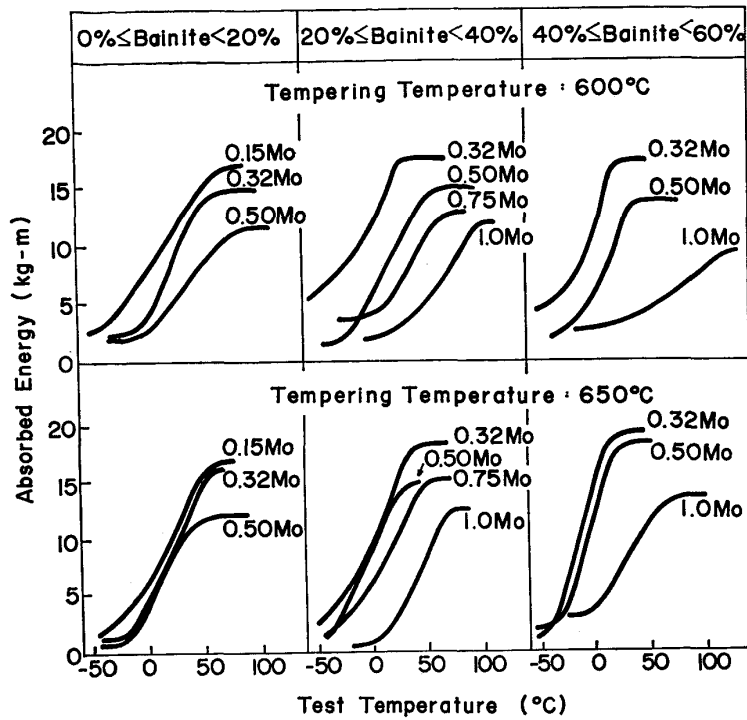
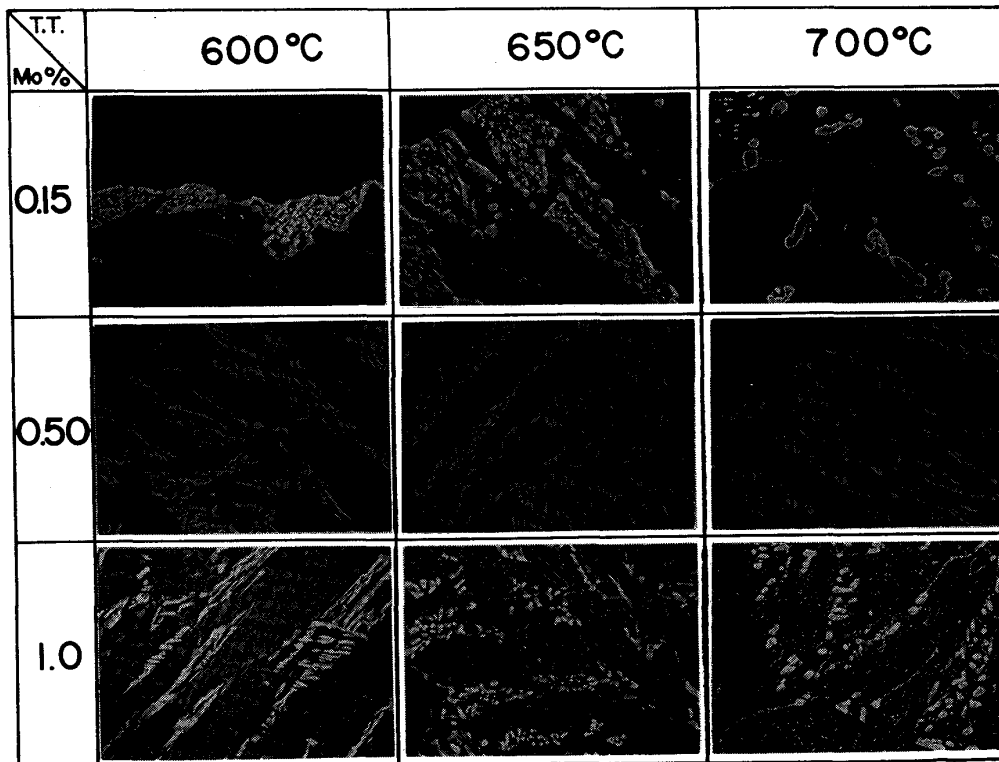


Fig. 7. Effect of Mo on the Charpy absorbed energy curves.



Cooling Rate = 25°C/min

5 μ

Photo. 1. Variations in carbide precipitation morphology with increase in tempering temperature in 0.15, 0.50 and 1.0%Mo steels.

つてマトリックス中に微細な炭化物が析出する。たとえば 1.0%Mo 鋼においては 650°C 以上の焼もどしにより顕著に認められるようになる。この微細炭化物は、

Table 2 に示す X 線回折結果及び CHIBA らの実験結果<sup>9)</sup> から Mo<sub>2</sub>C と同定され、その析出による二次硬化<sup>10)11)</sup> が靱性の低下をもたらすことが知られている。しかし、

Table 2. Carbides identified in residues extracted from 0.15, 0.50 and 1.0%Mo steels austenitized at 920°C and tempered at 600, 650 and 700°C. Figures in this table show relative intensities.

*1	*2	*3			80°C/min			25°C/min			5°C/min		
		600	650	700	600	650	700	600	650	700	600	650	700
0.15Mo	Fe <sub>3</sub> C	25	40	45	39	55	35	47	59	53			
	Mo <sub>2</sub> C												
	M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>												
0.50Mo	Fe <sub>3</sub> C	28	34	51	15	44	43	15	32	28			
	Mo <sub>2</sub> C			W			W			W			
	M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>												
1.0Mo	Fe <sub>3</sub> C	28	43	68	20	49	63	37	46	62			
	Mo <sub>2</sub> C		20	36		21	34		16	39			
	M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>			W			W			W			

\*1 Sample, \*2 Tempering temp(°C), \*3 Cooling rate  
100=1 000 cps, W: ≤15

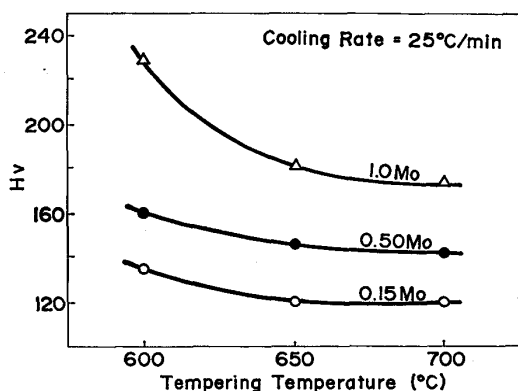


Fig. 8. Effect of tempering temperature on the vickers hardness.

本実験における 600~700°C の焼もどし温度の範囲においては, Fig. 8 に示すように, すでに硬さ低下域に入っており, 靱性への影響は確認されなかつた.

さらには, Fig. 2 に示される Mo 量増加に伴うベイナイト変態域の低温側への移行は, 大森らの報告<sup>12)</sup>によるベイナイト変態温度が低下すると  $vTrs$  が低くなる結果と対応して靱性向上要因の一つと数えられよう.

以上のように Mo 量による靱性への影響は, その改善効果と低下効果が混在しており, それが Fig. 6 における I→II→III 領域への複雑な靱性変化をもたらしているものと考えられる. ここで I, II 及び III 領域形成のそれぞれの主要因について考えてみる. I 領域は主として Mo の固溶による靱性低下効果が寄与しているものと思われる. II 領域は, Mo によるフェライト生成抑制効果により B 量が 23~60% に増加すること, および炭化物の微細化などの靱性改善効果が Mo 固溶などによる靱性低下効果を凌駕した領域と考えられる. さらに III 領域は, 25°C/min 以上の高冷却速度域で焼もどし温度の上

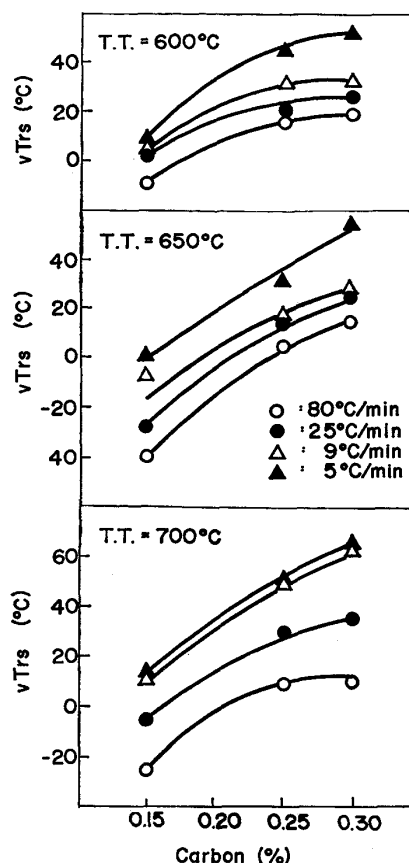


Fig. 9. Relation between  $vTrs$  and C contents of the specimens cooled at the rate of 5, 9, 25 and 80°C/min from austenitizing temperature (920°C×3 h), then tempered at 600°C, 650°C and 700°C for 5 h.

昇に伴って II 領域が拡大し III 領域が高 Mo 側へ移行することから, 焼もどし不足による靱性の未改善が認められる. また低冷却速度側での 0.50%Mo を変曲点とする靱性低下傾向から, 炭化物の析出形態の変化も靱性低下の一因となつているものと考えられるが, 先に述べたように, たとえば Mo<sub>2</sub>C の析出の影響等については, 本実験結果からは確認されなかつた.

### 3.3 C 量による靱性の変化

Fig. 9 は, 0.51%Mo 鋼における C 量と  $vTrs$  の関係を, 焼ならし温度からの冷却速度と焼もどし温度に関連付けて示したものである. 図からわかるように, C 量の増加は  $vTrs$  の上昇をもたらす. 焼ならし温度からの冷却速度が小さい方がより高い  $vTrs$  を示す. 同等の C 量である場合には, 冷却速度が小さい方がマイクロ組織中の F 量が多く, B 量が少ないことが Fig. 5 により示されているが, 両図の対応は, C 量及び冷却速度による  $vTrs$  の変化が, B 量の多少, 及び炭化物の析出状態に大きく依存することを示しているものと考えられる. Fig. 10 は, 650°C で焼もどした場合の B 量と  $vTrs$  の相関を

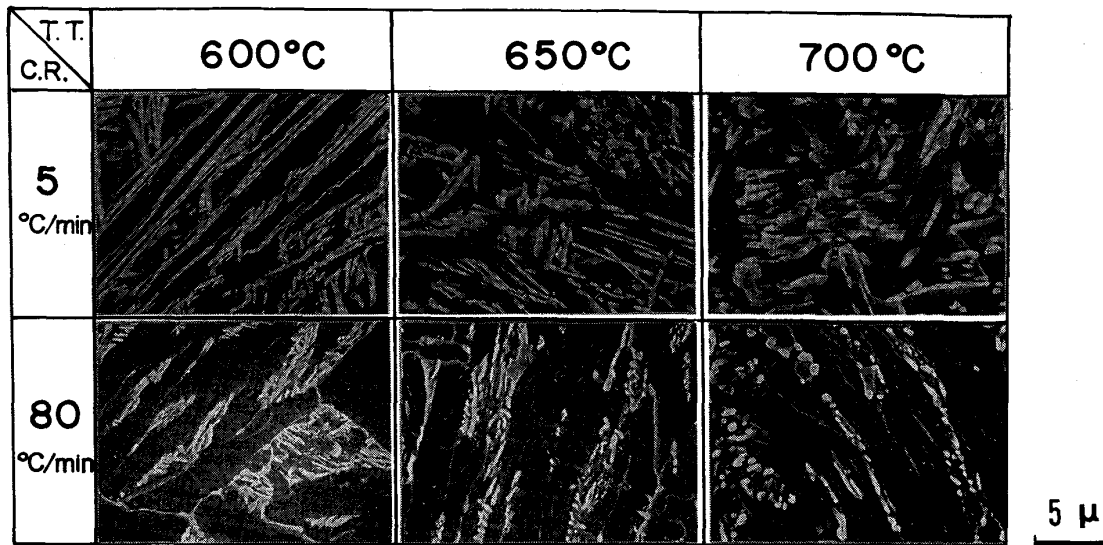


Photo. 2. Variations in carbide precipitation morphology with increase in tempering temperature in 0.51%Mo-0.25%C steels.

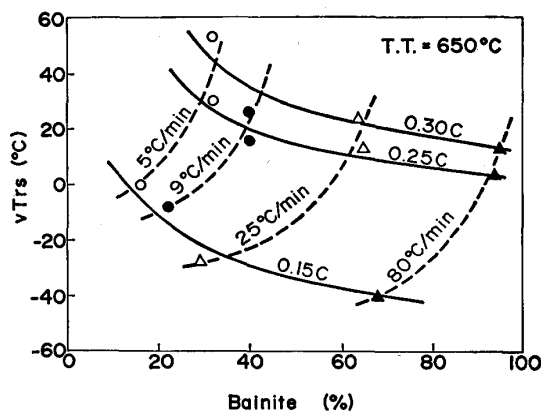


Fig. 10. Relation between  $vTrs$  and volume fraction of bainite(%) in 0.50%Mo steels tempered at 650°C.

C量と関連付けて示したものである。同図からC量が同等の場合、B量の増加が靱性を改善するが、一方B量が同等である場合には、C量の増加が  $vTrs$  の上昇をもたらすことがわかり、C量による炭化物の体積率の増加が  $vTrs$  の上昇をもたらすことが確認される。

炭化物の体積率の他に、炭化物の大きさが靱性に大きな影響をおよぼすことが知られている。フェライト系鋼では、巨大炭化物が割れ、そこからへき開クラックが生じていることが示されており<sup>13)</sup>、また、炭化物の寸法が増すと急激に靱性が低下することが報告されている<sup>14)</sup>。

炭化物の大きさの変化は、SEMにより明瞭に観察される。Photo. 2は、0.51%Mo-0.25%C鋼における焼もどし温度による炭化物形状の変化を、焼ならし温度からの冷却速度が5°C/minと80°C/minの場合で比較したものである。焼ならし温度からの冷却速度の大小

は、炭化物の大きさに顕著な差を生じ、冷却速度が小さい場合はかなり粗大なものとなる。また、焼もどし温度が600°Cの時、ベイナイト中の炭化物は板状を呈しているが、焼もどし温度の上昇に伴い粒状化し、700°Cの焼もどしでは粗大化するとともに、粒界への析出も目立つようになる。このような熱処理条件による炭化物形態の変化傾向の中で、C量の増加は炭化物の体積率を増加させ、特に低冷却速度側での焼もどし温度上昇に伴う炭化物の粗大化を助長させることが認められている。

Photo. 2とFig. 9の対応から、焼ならし温度からの冷却速度の小さい方、すなわち、B量が少なく、かつ炭化物の寸法の大きい方が、高い  $vTrs$  を示す。さらに、C量による炭化物粗大化の影響も認められ、炭化物の寸法のより大きい冷却速度の低い領域において、C量の増加による  $vTrs$  上昇の傾向がより顕著に認められる。また、焼もどし温度による炭化物形状の変化と  $vTrs$  との対応は、粒状化が認められるようになる650°Cの焼もどし温度条件下で最も低い  $vTrs$  を示し、粗大化がすすむ700°Cの焼もどしにより  $vTrs$  の上昇が認められるが、炭化物の寸法が比較的小さい80°C/minの冷却速度の場合は、焼もどし温度による  $vTrs$  の変化の幅は小さい。

一方、0.50%Mo鋼において微細な炭化物としてTable 2から700°Cの焼もどしにより  $Mo_2C$  が同定されている。 $Mo_2C$  の析出は、500°C程度の焼もどしにより析出することが報告されており<sup>10)</sup>、本実験の600、650°Cの焼もどし温度下では、X線回折によつては同定されないものすでに析出しているものと考えられるが、靱性への影響については確認されなかつた。

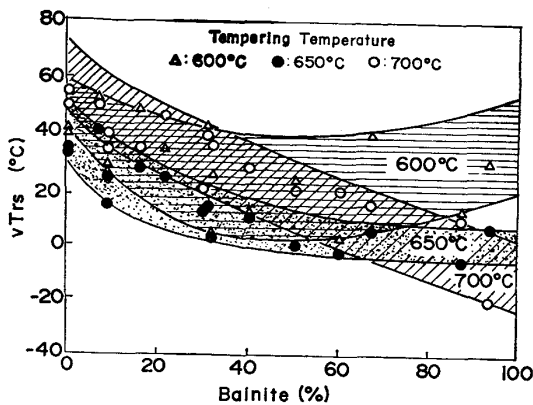


Fig. 11. Relation between  $vTrs$  and volume fraction of bainite in 0.15-0.75%Mo steels.

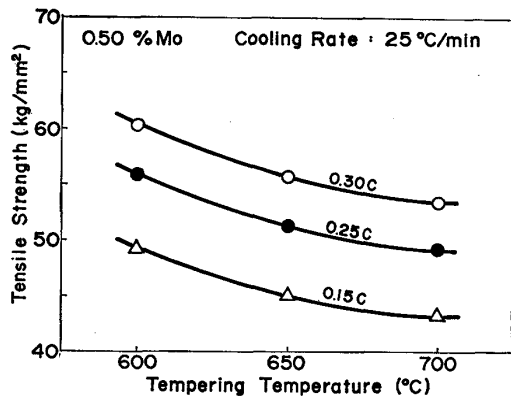


Fig. 12. Changes in the tensile strength with tempering of 0.50%Mo steels.

### 3.4 1/2Mo 鋼における靱性向上のための条件

以上の実験結果及び考察から、1/2Mo 鋼における靱性向上の方向は、F、P の析出を抑える条件でマイクロ組織を調整し、かつ適切な温度で焼もどすことが重要であることが知られた。そこで本項では、実用压力容器用鋼としての観点から 1/2Mo 鋼の靱性改善策を検討してみた。

Fig. 11 は、0.15~0.75% の Mo (C=0.21~0.23%) を含む鋼における  $vTrs$  と B 量との相関性を示したものである。この整理から、靱性を向上させる条件として、B 量をできるだけ多く含む組織にし、650~700°C で焼もどすと良いことがわかるが、压力容器用 1/2Mo 鋼として 100% の B 量を示す組織を得ることは肉厚と冷却方法の関係からかなりの困難を伴う。さらに 700°C という高い焼もどし温度は、Fig. 12 に示すように材料強度を低下させすぎる懸念もある。したがって压力容器用鋼としての安定な靱性を確保するには、マイクロ組織中の B 量が 40% 以上となるように焼ならし条件を制御し、650°C 近傍の温度で焼もどすことが最適であるとの結論を得た。

## 4. 結 言

Mo 及び C 量を変化させた供試材を用い、Mo、C 量がマイクロ組織及び靱性に及ぼす影響を検討した結果、次の知見を得た。

(1) Mo はマイクロ組織中の F の生成を抑制する意味で靱性を向上させる効果をもつが、一方 Mo 自身は含有量の増加と共に靱性を低下させる効果を有する。すなわち、マイクロ組織が同等である場合、Mo 量が多いほど、低い靱性値が示される。

(2) C 量を極力低く抑えることが靱性の向上につながる。ただし、その場合、強度とのバランスを配慮して含有量を設定する必要がある。

(3) 1/2Mo 鋼の靱性はマイクロ組織と焼もどし温度を適切に設定することにより安定かつ向上する。本実験結果から、B 量が 40% 以上となるように焼ならし温度からの冷却速度を制御し、650°C 近傍の温度で焼もどすことが靱性改善条件として有効である。

おわりに、本実験を通じて有益かつ貴重な御助言をいただいた(株)日本製鋼所材料研究所長大西敬三博士、並びに同室蘭製作所坂本紘一氏に深甚なる感謝の意を表する。

## 文 献

- 1) 第二接触水添脱硫装置反応塔事故調査報告書、高圧ガス、17 (1980)、p. 622
- 2) J. F. RICHARDS: Hydrocarbon Processing, 47 (1968) 11, p. 203
- 3) P. J. GROBNER and D. L. SPONSELLER: API Proceedings-1973, p. 389
- 4) 岡田八郎: 千代田化工建設(株)社内報告 (1982) (私信)
- 5) 大西敬三、塚田尚史、島崎正英、鈴木公明: 鉄と鋼、62 (1976)、p. 1744
- 6) K. E. DERSCHU and R. D. STOUT: WRS (1961) Mar., p. 97-S
- 7) B. CINA and P. JUBB: JISI, 193 (1959), p. 329
- 8) J. A. RINEBOLT and W. J. HARRIS, Jr.: Trans. ASM, 43 (1951), p. 1175
- 9) R. CHIBA, K. OHNISHI, K. ISHII and K. MAEDA: Corrosion, 84 (1984), paper No. 134
- 10) E. C. BAIN and H. W. PAXTON: Alloying Elements in Steel (1961) [ASM]
- 11) D. RAYNOR, J. A. WHITEMAN and R. W. K. HONEYCOMBE: JISI, 204 (1966), p. 349
- 12) 大森靖也、大谷泰夫、邦武立郎: 鉄と鋼、58 (1972)、p. 1076
- 13) C. J. McMAHON, Jr. and M. COHEN: Acta Metall., 13 (1965), p. 591
- 14) F. B. PICKERING: Conference on Toward Improved Ductility and Toughness (1971) Oct., p. 9