

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

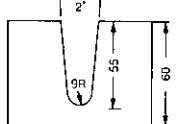
Welding method	Welding consumables	Welding coditions (A) (V) (mm/min)	Heat input (kJ/mm)	Preheating and interpass temp.	Groove geometry
2-electrode SAW (2 runs per 1 layer)	Alloyed wire 4.0 mm ϕ × Agglomerated type flux	L 450 27 T 450 28 500~600	2.4~3.0	150~225°C	

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 $f = (Si + Mn) \times (P + Sn) \times 10^{-4}$ (%)

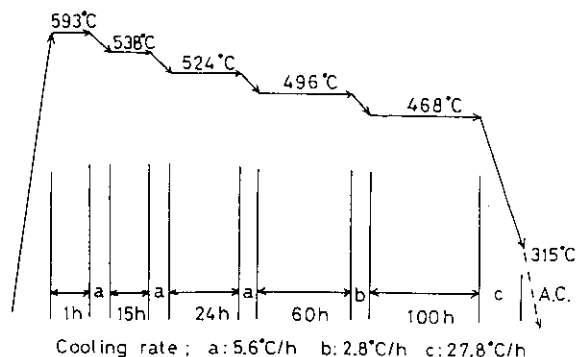


Fig. 1 Conditions of step cooling treatment (SOCAL No.1 type)

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、クリープ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プマスターカーブを作成した。一例として、成分系 C のクリープマスターカーブを 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 クリープ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、クリープ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、クリープ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

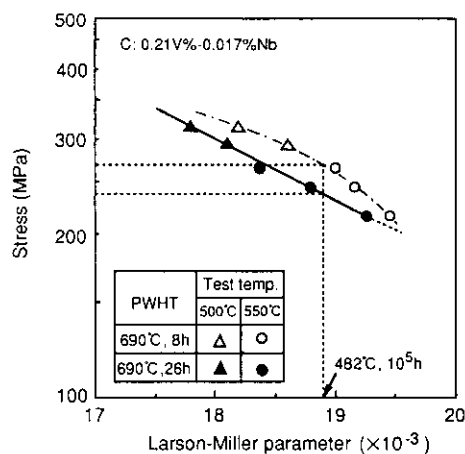


Fig. 2 Creep master curves for 2 ¼Cr-1 Mo-¼V weld metal of C

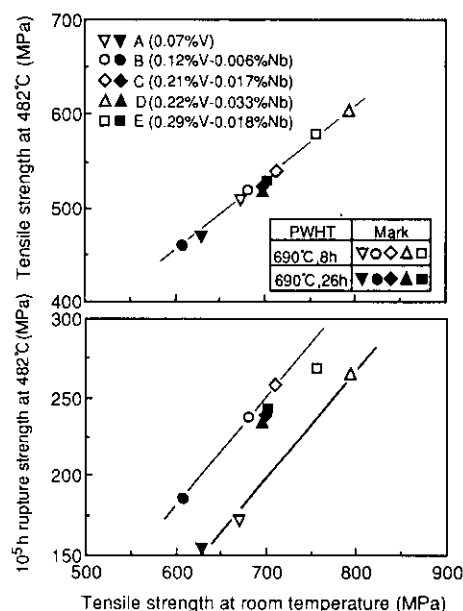


Fig. 3 Plot of tensile and 10⁵ h rupture strengths at 482°C vs tensile strength at room temperature for 2 ¼Cr-1 Mo-¼V weld metals

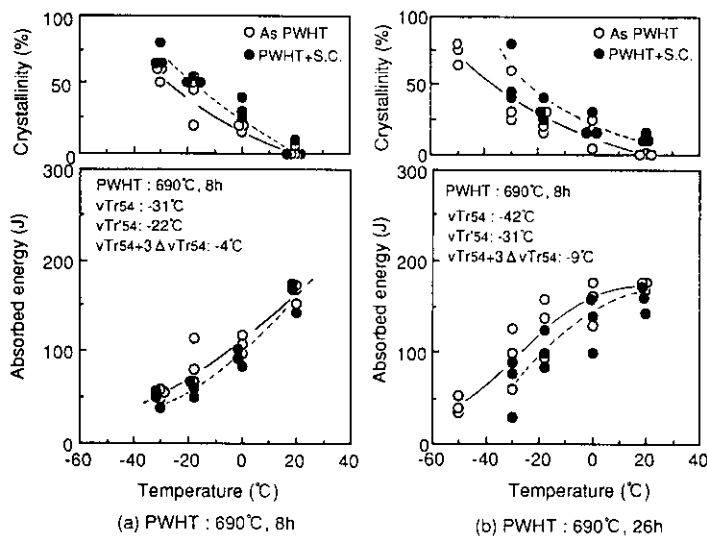


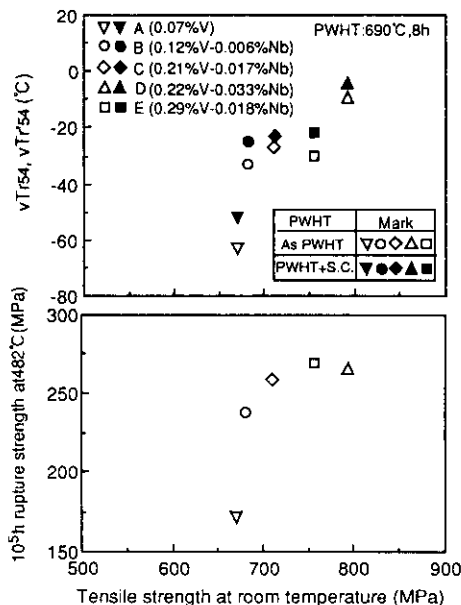
Fig. 4 Charpy impact test result of 2 ¼Cr-1 Mo-¼V weld metal of E

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 μ m 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 M_7C_3 型の炭化物、または $M_{23}C_6$ 型の炭化物であった。また長さ 0.2 μ m 程度の針状の Mo および Cr を含有する M_2C 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 μ m の M_7C_3 型や $M_{23}C_6$ 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 M_2C 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 μ m 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、

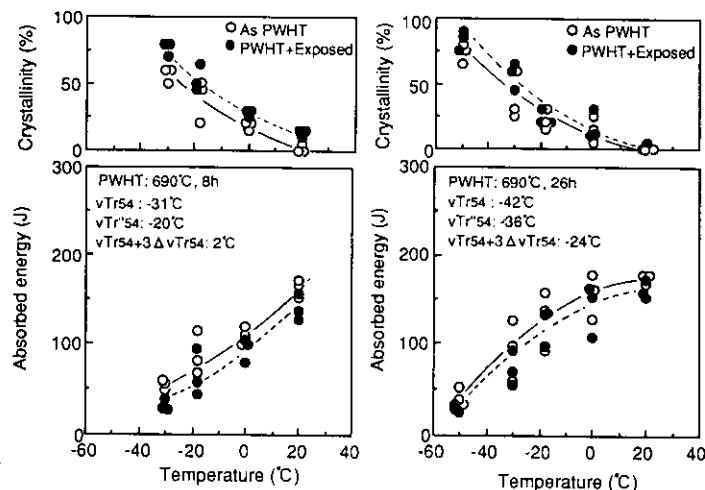


Fig. 6 Resistance to hydrogen attack of 2 1/4Cr-1Mo-1/4V weld metal of E

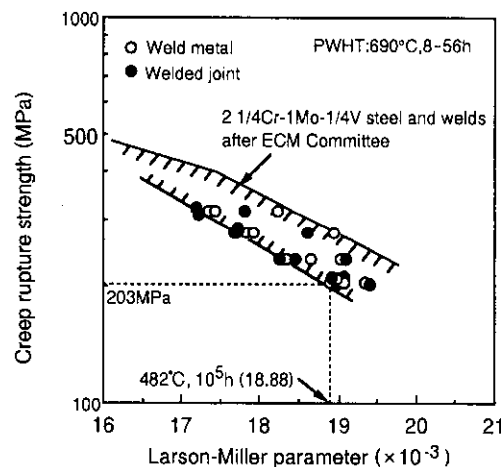


Fig. 8 Creep rupture strength of 2 1/4Cr-1 Mo-1/4V welds

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。

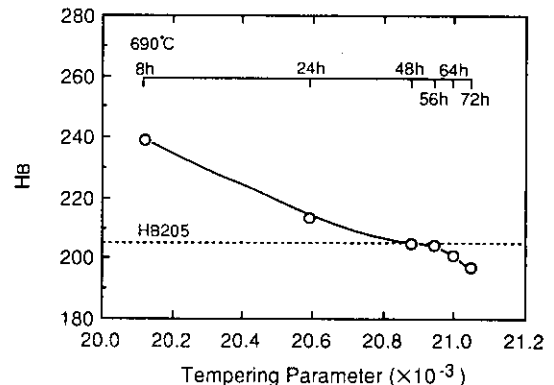


Fig. 9 Effect of temper parameter on weld metal hardness

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℃、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℃ 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℃、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℃、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℃、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