

(技術資料)

高温高压リアクタ用9Cr改良鋼鍛造リングの製造と特性

Fabrication and Properties of Forged Rings made of Modified 9Cr-1Mo-V Steel for High-temperature and High-pressure Reactor



篠崎智也*¹
Tomoya SHINOZAKI



小村哲哉*¹
Tetsuya KOMURA



藤網宣之*¹
Nobuyuki FUJITSUNA



中嶋宏樹*¹
Hiroki NAKASHIMA



山田雅人*²
Masato YAMADA



中西智明*²
Tomoaki NAKANISHI

Recently, a higher temperature process has been developed for more efficient operation of extra heavy oil processing and coal liquefaction processing in the oil industry. This new process will be operated at around 500°C. Therefore, modified 9Cr-1Mo-V steel may be a candidate material because of its high temperature performance. For forged shell rings constructed for the heavy wall reactor, the weight of ingot used may exceed 190tons, and the wall thickness is over 300mm at the time of heat treatment. However, it has been reported that forged products that were manufactured using an approximately 30ton ingot of modified 9Cr-1Mo-V steel were prone to internal defects; in particular, the generation of casting defects becomes a more serious problem as the size of the ingot increases. Therefore, it was necessary to confirm the quality of forged products exceeding 100tons. As a result of an evaluation test, it was confirmed that the mechanical properties meet ASME requirements, and internal defects were not detected. The heavy wall shell ring with modified 9Cr-1Mo-V exhibited good material properties.

まえがき = 原油価格高騰や石油資源の枯渇問題などから、石油精製の高効率化や超重質油の有効利用に対する関心が高まっている^{1), 2)}。そうしたなか、超重質油の分解や石炭液化をより効率よく行うために高温で処理する新プロセスが開発され、その実用化が検討されている。新プロセスのリアクタ運転条件は高温・高压化が要求され、リアクタの設計温度は500°C以上となる。既存プロセス用リアクタの材料は、2.25Cr-1Mo-V改良鋼 (ASME Gr.F22V)³⁾ が主流であるが、米国圧力容器規格⁴⁾ (以下、ASME Section VIII, Division 2という) では、その設計温度上限を454°Cに規定しており、500°C以上の高温リアクタには使用できない。そのため、ASME Section VIII, Division 2で500°C以上の設計許容応力が与えられている9Cr-1Mo-V改良鋼 (ASME Gr.F91) が候補となり、米国石油協会 (API) が発行している技術資料⁵⁾ でも圧力容器用鋼としての可能性が報告されている。

石油精製プラントで使用されるリアクタは一般的に、肉厚が200mmを超え、重量は大きいもので2,000ton近くになる縦型円筒圧力容器であり⁶⁾、大型鍛造シェルを溶接して組み立てられる。このような大型リアクタ用のシェルは、100tonを超える大型鋼塊より製造される。しかしながら、9Cr-1Mo-V改良鋼の30tonを超える大型鋼塊を用いた製造事例は少なく⁷⁾、大型鍛造シェル製造にあたって、大型鋼塊の偏析や質量効果による材料特性を確認しておく必要がある。そこで本稿では、190ton鋼塊より極厚鍛造シェルを試作し、その材料特性を評価した結果を紹介する。

1. 基礎的検討

ASME Section II, SA-336 Gr.F91の材料規格を表1に示す。材料の化学成分、機械的特性および熱処理条件はASMEで規定されている。この規格に定められた9Cr-1Mo-V改良鋼は、米国のオークリッジ国立研究所で開発

表1 SA-336 Gr.F91 (ASME Section II) の材料規格
Table 1 Material requirements of SA-336 Gr.F91 (ASME Section II)

Chemical compositions (%)	
C	0.08 - 0.12
Mn	0.30 - 0.60
P	≤ 0.025
S	≤ 0.025
Si	0.20 - 0.50
Ni	≤ 0.40
Cr	8.0 - 9.5
Mo	0.85 - 1.05
V	0.18 - 0.25
Nb	0.06 - 0.10
N	0.03 - 0.07
Al	≤ 0.02
Ti	≤ 0.01
Zr	≤ 0.01
Mechanical properties	
Tensile strength	585-760 (MPa)
0.2% proof stress	≥ 415 (MPa)
Elongation	≥ 20 (%)
Reduction of area	≥ 40 (%)
Heat treatment (°C)	
Austenitizing temperature	1,040 - 1,080
Tempering temperature	730 - 800

*¹ 鉄鋼事業部門 鋳鍛鋼事業部 技術開発部 *² 機械事業部門 産業機械事業部 機器本部 機器工場

された材料⁸⁾で、火力発電プラントのボイラ用鋼として広く実用化されている。しかし、100tonを超える大型鋼塊より製造される極厚鍛鋼品への適用は報告されておらず、その製造にあたっては材料特性に及ぼす質量効果を十分に把握しておく必要がある。

9Cr-1Mo-V改良鋼の焼入れ性は良好であることが知られており、板厚が数十mmの圧延鋼板の場合はオーステナイト化後の冷却が空冷でも焼入れ組織（マルテンサイト組織）を得ることができる⁹⁾。しかし、板厚が厚くなるほど中心部の冷却速度が遅くなるため、300mmを超えるような極厚鍛鋼品においても均一な焼入れ組織が得られるのか確認する必要がある。

また、焼入れ後の焼戻しおよび溶接後熱処理（以下、PWHTという）の保持時間は板厚1インチあたり1時間と規定されており、例えば板厚300mmの場合は10時間以上となる。焼戻しやPWHTでの長時間加熱保持は、焼入れによって得たマルテンサイト組織中の転位の回復を促進して材料を軟化させる。そのため、長時間焼戻した場合に、ASMEで規定される機械的特性を確保できるか確認する必要がある。

以上の観点から、9Cr-1Mo-V改良鋼の極厚鍛鋼品への適用可能性を検討するために、真空誘導炉（VIF）にて溶製して熱間鍛造した150kg試験材を用いて、9Cr-1Mo-V改良鋼の材料特性に及ぼす質量効果に関する基礎調査を実施した。

1.1 焼入れ時の冷却速度の影響

直径210mmの150kg鋳塊を板厚65mmに熱間鍛造した試験材を用いて、焼入れ硬さに及ぼす冷却速度の影響を調査した結果を図1に示す。冷却速度が180℃/hよりも遅くなるとフェライト・パーライトが析出するため焼入れ硬さは低下し、60℃/h以下で急激に低下する。180℃/h以上の冷却速度では、マルテンサイト単一組織となり硬さはほぼ一定になる。

板厚300mmの鍛鋼品をオーステナイト化後に空冷（A.C.）した場合の板厚中心（1/2T）の冷却速度は約100℃/hであり、フェライト・パーライトが混在する組織となる。一方、オーステナイト化後に水冷（W.Q.）した場合は、板厚中心（1/2T）の冷却速度は約1,200℃/hであり、均一なマルテンサイト組織が得られる。

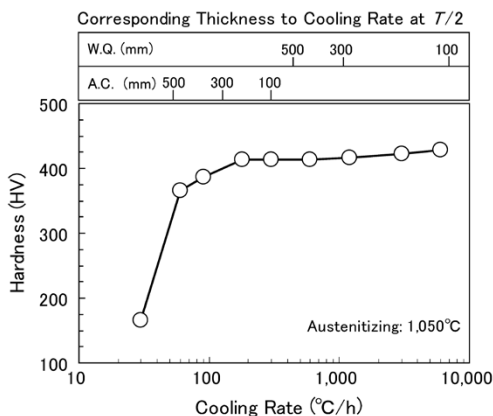


図1 9Cr-1Mo-V改良鋼の焼入れ硬さに及ぼす冷却速度の影響
Fig. 1 Effect of cooling rate on as-quenched hardness of modified 9Cr-1Mo-V steel

Corresponding Tempering Temperature to holding at 15h

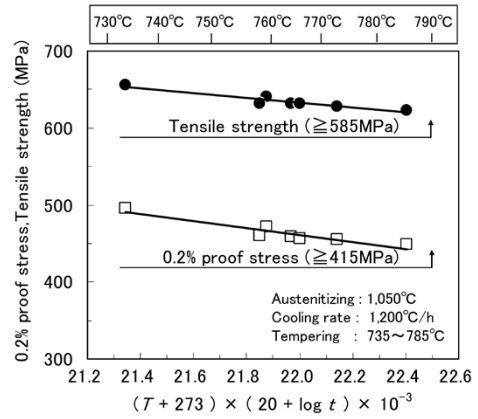


図2 9Cr-1Mo-V改良鋼の強度に及ぼす焼戻し条件の影響
Fig. 2 Effect of tempering condition on 0.2% proof stress and tensile strength for modified 9Cr-1Mo-V steel

以上のことから、極厚鍛鋼品において板厚内部まで焼入れ組織を得るためには、水冷などで冷却を速める必要がある。

1.2 機械的特性に及ぼす焼戻し条件の影響

焼戻し条件（焼戻しパラメータ = $(T+273) \times (20+\log t) \times 10^{-3}$, T : 焼戻し温度 (°C), t : 焼戻し保持時間 (h)) と強度の関係を図2に示す。0.2%耐力および引張強さは、焼戻しパラメータの増加（高温・長時間化）に伴って低下しているが、15時間の長時間焼戻しを実施してもASMEで規定される機械的特性を満たすことができる。

以上の結果から、9Cr-1Mo-V改良鋼を極厚鍛鋼品に適用してもASMEで規定される材料特性を確保することができると考えられる。

2. 大型鍛造シェルリングの試作

大型鋼塊より鍛鋼品を製造した際には、大型鋼塊特有の偏析が材料特性に影響を及ぼすことも考えられる。そのため、190ton鋼塊より中空円筒状の鍛造シェルリングを試作し、材料特性の確認を行った。試作シェルリングの製造工程を図3に示す。それぞれの製造工程の概要を以下に記述する。

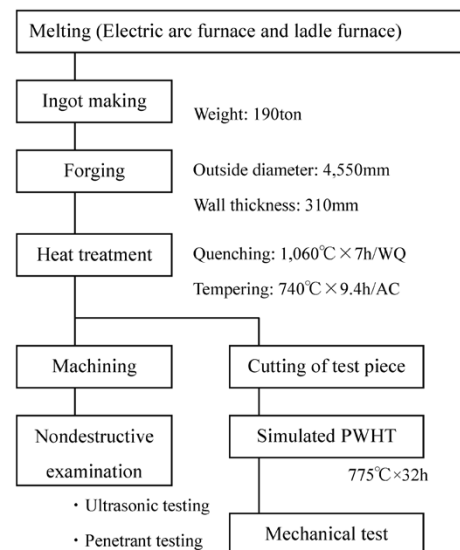


図3 試作シェルリングの製造工程
Fig. 3 Manufacturing process of trial shell ring

(1) 溶解・造塊

100ton電気炉および真空保持炉（VHF）により190ton鋼塊を製造した。本工程では、二重脱ガス法（出鋼脱ガス、真空鑄造）の適用により、酸素、水素および酸化物系介在物を低減している。

(2) 鍛造

鋼塊を加熱して据込みを行った後、中実ポンチで鋼塊中心を孔明け、芯金を通して拡径して外径4,550mm、板厚310mmのシェルリングに鍛造した。

(3) 熱処理

鍛造後、焼入れおよび焼戻しの調質処理を実施した。焼入れは1,060℃に加熱して均熱化した後に水冷し、740℃で焼戻しを実施した。

(4) 非破壊検査

熱処理後は機械加工で所定の形状に仕上げ、超音波探傷試験および浸透探傷試験を実施した。これら非破壊検査では最小検出欠陥径（MDDS）φ0.8mmにおいて欠陥は検出されず、健全な鍛造シェルリングを得ることができた。

3. 試作シェルリングの評価結果

溶接して組み立てられる圧力容器では、溶接によって発生した残留応力の低減を図るため、溶接完了後にPWHTを実施する。材料に要求される機械的特性は、PWHT実施後の状態において満足する必要がある。PWHT後の機械的特性を確認するため、図4に示すように、熱処理後のシェルリング両端のT-T/4およびT

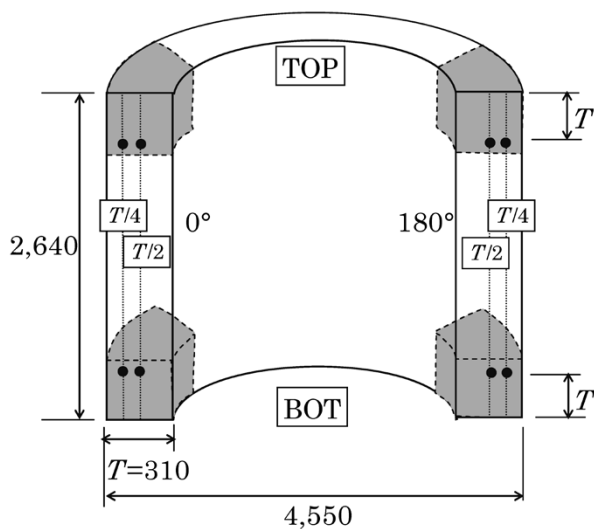


図4 試作シェルリング形状と試験片採取位置

Fig. 4 Shape and dimensions of the trial shell ring and sampling position of test specimen

-T/2（Tはシェルリングの肉厚310mm）位置から試験片を採取して775℃で32時間のPWHTを模擬したシミュレーション熱処理を実施し、材料特性を評価した。以下にその結果を示す。

3.1 化学成分

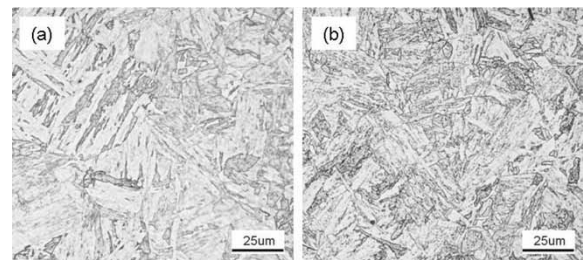
試作シェルリング各位置の化学成分を表2に示す。各位置において成分偏析は認められず、合金元素の均一な分布が確認された。また、PやS等の不純物元素も十分に低減されている。

3.2 ミクロ組織

図5に板厚中心部の光学顕微鏡組織を示す。いずれも均一な焼戻しマルテンサイト単一組織を呈しており、強度や靱（じん）性に有害なフェライトの析出は認められない。図6は、板厚中心部の電子顕微鏡組織を示す。焼戻しおよびPWHTにより転位の回復は進行しているが、いずれもマルテンサイト・ラス組織が観察される。

3.3 機械的特性

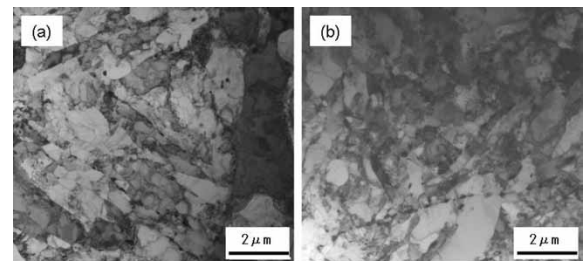
図7に各位置の引張試験およびシャルピー試験の結果を示す。各位置において引張特性は良好な強度および延性を示しており、位置によるばらつきは認められない。また、全ての位置においてASME Gr.F91の規格を満足した。衝撃遷移温度（FATT）は、各位置で-15℃前後となっており、良好な低温靱性を示している。



(a)TOP (b)BOT

図5 板厚中心部の光学顕微鏡組織

Fig. 5 Optical microstructure at center position of wall thickness



(a)TOP (b)BOT

図6 板厚中心部の電子顕微鏡組織

Fig. 6 TEM micrographs at center position of wall thickness

表2 試作シェルリングの化学成分
Table 2 Chemical composition of trial shell ring

Position		C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	V	Nb	N	Al	Ti	Zr	
TOP	T/2	0°	0.11	0.26	0.50	0.010	0.001	0.33	8.87	0.95	0.22	0.07	0.05	0.003	0.002	0.001
		180°	0.10	0.26	0.51	0.010	0.001	0.33	8.88	0.95	0.22	0.07	0.05	0.002	0.002	0.001
	T/4	0°	0.11	0.26	0.50	0.010	0.001	0.33	8.88	0.95	0.22	0.07	0.05	0.003	0.002	0.001
		180°	0.10	0.26	0.51	0.010	0.001	0.33	8.92	0.96	0.22	0.07	0.05	0.003	0.002	0.001
BOT	T/2	0°	0.10	0.26	0.50	0.009	0.001	0.33	8.89	0.94	0.22	0.07	0.05	0.003	0.002	0.001
		180°	0.10	0.26	0.51	0.010	0.001	0.33	8.93	0.96	0.22	0.07	0.05	0.002	0.002	0.001
	T/4	0°	0.11	0.26	0.51	0.010	0.001	0.33	8.92	0.96	0.22	0.07	0.05	0.002	0.002	0.001
		180°	0.10	0.26	0.51	0.010	0.001	0.33	8.92	0.96	0.22	0.07	0.05	0.003	0.002	0.001

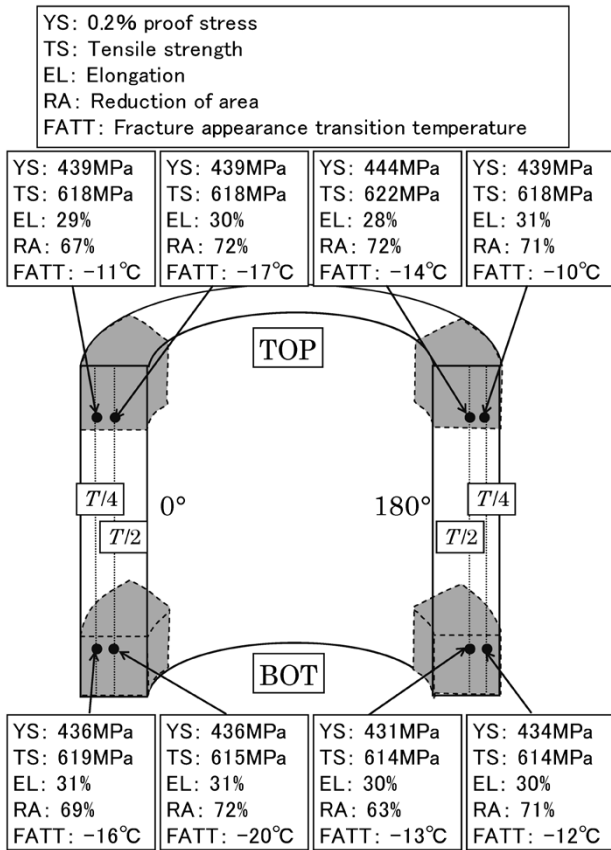


図7 試作シェルリング各位置の機械的特性
 Fig. 7 Mechanical properties of trial shell ring at each position

むすび = 190ton鋼塊より9Cr-1Mo-V改良鋼鍛造シェルリングを製造し、試作シェルリングの材料特性を紹介した。電気炉溶製・造塊・鍛造プロセスで製造したシェルリングは超音波探傷によって発見される欠陥もなく、良好な材料特性が得られることを確認した。今後も、製造技術の向上、品質向上に努め、ユーザのニーズに応えるべく研究開発に取り組んでいく所存である。

参考文献

- 1) Mohan S. Rana et al. Fuel. 2007, Vol.86, p.1216-1231.
- 2) Yuandong Liu et al. Recent Patents on Chemical Engineering. 2009, Vol.2, p.22-36.
- 3) Shiro Nose et al. ASME PVP. 1998, Vol.380, p.301-314.
- 4) ASME boiler and pressure vessel code. Sect. VIII, Div.2, 2007 Edition.
- 5) API Technical Report 938-B. First Edition, 2008.
- 6) 山田雅人ほか. R&D神戸製鋼技報. 2013, Vol.63, No.2, p.40-43.
- 7) Y. Yamamoto et al. The Proceedings of 15th International Forgemasters Meeting. 2003, p.282-289.
- 8) P. Patriarca. Modified 9Cr-1Mo Steel Technical Program and Data Package for Use in ASME Section I and VIII Design Analyses. ORNL, 1982.
- 9) 土田 豊ほか. 鉄と鋼. 1994, Vol.80, p.723-728.