



入門講座

身近な鉄-5

高温圧力容器用鋼

石黒 徹
Tohru Ishiguro

(株)日本製鋼所 鋳鍛鋼事業部 技師長

Pressure Vessel Steel for High Temperature Services

1 はじめに

我々が毎日使用している灯・軽油、ガソリンあるいは石油化学製品は、大型輸送船により運ばれてきた原油を分解・精製し製造される。そのため、高度成長期の始まりから多数の石油精製、石油化学プラントが建設されてきた。世界経済の停滞から新たなプラントの建設計画は現在のところスローダウンしてはいるが、発展途上国はなお強い潜在的石油需要を抱えており、経済環境の立ち直りが強く望まれる分野の一つである。

これらの石油精製・化学工業は高温・高圧下で水素あるいは触媒を有効に利用する技術である。そのプラントは蒸留塔、分解・改質を目的とした反応塔(リアクター)、熱交換器など様々な大型かつ大重量の高圧鋼構造物が林立しており、高温用鉄鋼材料の集合体とみなすことが出来る。現在では飲料水より安価となった液体燃料を生み出すため、プロセスの大容量化が進められる一方、地球環境問題から原油中に存在する硫黄分などの有害物質を取り除くためのプロセス技術開発と設備の新鋭化が図られ、我が国が保有する鉄鋼関連技術はプラントの高効率化とその信頼性に大きな貢献をなしている。

図1には世界でも最も大型と考えられる単基重量1,500トンの高温用圧力容器の概観を示す¹⁾。このリアクターは重質油の水素化分解・脱硫を目的として運転される代表的な高温用圧力容器であり、20年から30年間の長期間運転を前提に、400℃から450℃、150から200kgf/cm²(15~20MPa)の高温・高圧条件に耐える信頼性ある設計・製作が求められるため、使用材料が有する高温強さ、破壊靱性、耐経年劣化抵抗性など多様な材料特性への配慮が重要となる。さらに、容器あるいは配管内の内圧の約80%を水素分圧が占める場合が多いため、使用材料の高温・高圧水素による損傷抵抗性が重要な性質となってくる²⁾。ここでは、これらの

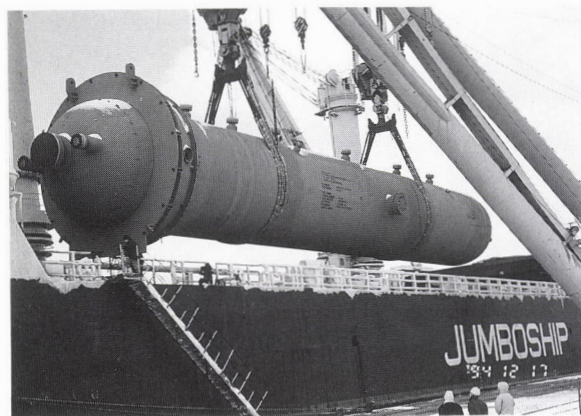


図1 1,500トン重量を有する高温用圧力容器の出荷状況

石油精製工業に使用されるリアクターを主体として高温圧力容器用鋼の特徴とこれまでになされてきた信頼性向上の歩みに触れたい。

2 使用材料と高温設計

高温圧力容器の破壊は火災のみならず重大災害に直結するため、強度設計、材料製造、溶接、品質保証検査、保守管理など広範囲の工業技術を集約し規格化された条件に順じて製作がなされている。このため、使用される鉄鋼材料にも、溶接を含めた製造方法、高温引張強さ、高温クリープ強さ、疲労強さなど高圧機器の信頼性と密接に関連する多様な要因を公的機関が解析し、適切な公的基準が設けられている。これらの規格は、米国機械学会規格(ASME)、英国規格(BS)、ドイツ規格(DIN)、国内ではJIS規格、高圧ガス取締法など、国毎に独自の基準化がなされており、多少煩雑な面が多いが、国内規格は米国ASME規格にほぼ順じて法制度化がなされている。

表1は「ボイラ及び圧力容器用鋼」としてJIS規格に基準化されている代表的な高温圧力容器用鋼の化学組成を示す

表1 高温圧力容器用鋼の代表的化学組成

		(質量,%)						
鋼種		C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo
0.5Mo鋼	JIS G 3103 SB 450M	0.25以下※1)	0.15/0.30	0.90以下	0.035以下	0.040以下	—	0.45/0.60
1Cr鋼	JIS G 4109 SCM V 2	0.17以下	0.45以下	0.36/0.69	0.030以下	0.030以下	0.74/1.21	0.40/0.65
1.25Cr鋼	JIS G 4109 SCM V 3	0.17以下	0.44/0.86	0.36/0.69	0.030以下	0.030以下	0.94/1.56	0.40/0.70
2.25Cr鋼	JIS G 4109 SCM V 4	0.17以下	0.50以下	0.27/0.63	0.030以下	0.030以下	1.88/2.62	0.85/1.15
3Cr鋼	JIS G 4109 SCM V 5	0.17以下	0.50以下	0.27/0.63	0.030以下	0.030以下	2.63/3.37	0.85/1.15
5Cr鋼	JIS G 4109 SCM V 6	0.15以下	0.55以下	0.27/0.63	0.030以下	0.030以下	3.90/6.10	0.40/0.70

※1)肉厚により規定がことなる

表2 高温設計許容応力の算出基準

規格	許容応力
ASME B&PV Code Sec.VIII Div.1	(1)常温における規定最小引張強さの1/4 (2)設計温度における最小引張強の1/4 (3)常温における規定最小降伏点又は0.2%耐力の1/1.5 (4)設計温度における最小降伏点又は0.2%耐力の1/1.5 (5)設計温度において1000時間に0.01%のクリープひずみを生じる応力の平均値の100% (6)設計温度において100000時間でのクリープ破断応力の平均値の67% (7)設計温度において100000時間でのクリープ破断応力の最小値の80%
ASME B&PV Code Sec.VIII Div.2	(1)常温における規定最小引張強さの1/3 (2)設計温度における最小引張強の1/3 (3)常温における規定最小降伏点又は0.2%耐力の1/1.5 (4)設計温度における最小降伏点又は0.2%耐力の1/1.5

が、Moを合金化させ、Cr含有量が1から5%まで変化したCr-Mo低合金鋼がこの分野での汎用鋼である。これらの規格には化学組成の範囲のみならず、溶解・精錬法、熱処理法、材料の機械試験法と強度規格がそれぞれ基準化されており、圧力容器の使用者、設計者は容器のサイズ、運転条件に応じて適切な材料を選定することが出来る。使用材料が決定した次のステップでは、圧力容器としての信頼性はまず高温長時間運転中の耐圧性にあるため、温度・内圧荷重条件に応じた容器壁厚などの耐圧設計がなされる。容器の変形、破壊を防止するため、容器壁に作用する応力を各材料が有する耐圧強さより低く設計することが必要であり、長時間運転中に材料が耐え得る許容応力値が各材料毎に基準化されている。この設計許容応力値の設定の仕方には各国毎の差異が認められ、ISOでは統一した国際標準を策定する作業が進められている。現在の国内法規では、米国ASME規格に順じ、表2に示すように材料の有する引張強さ、クリープ強さに安全率を乗じ、その内の最も小さい値を設計許容応力として設定している。ASMEの圧力容器設計規格(ASME B&PV Code、Sec. VIII)では、時間と

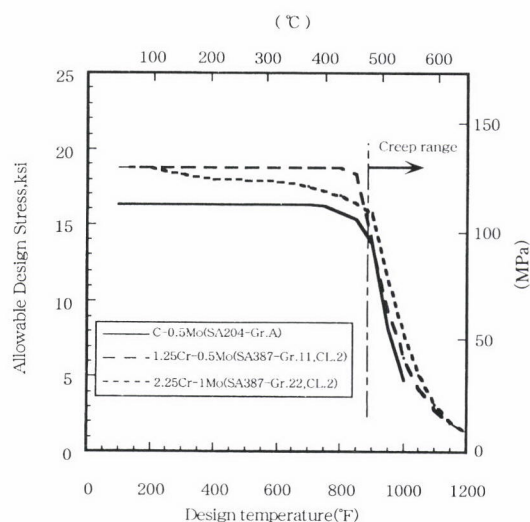


図2 ASME Code Div.1 ベースの設計許容応力値

共に変形が進行する(クリープ変形と称する)高温域までの許容応力値が設計温度毎に図2のように材料毎に規定されており、約450°Cを超える高温域での値の急な低下は、クリープ破断強さが許容応力値を支配するようになるため

あり、工業的意味で、このような温度域をクリープ支配温度域と称している。また、クリープが支配的でない温度域に限定して引張強さに乗じる安全率を $\frac{1}{4}$ から $\frac{1}{3}$ に下げた基準(Div. 2)が別に設けられている。この規格により、大型圧力容器の重量を軽減できるが、応力解析が要求されるなど、設計・製作基準はより厳密に規定されている。図1に示したような1,500トン重量の大型リアクターはこのDiv. 2の設計基準により製作されている。

3 考慮すべき経時材料損傷

2節で述べたように高温圧力容器の設計・製作は公的に認定された規格・基準に順じ取りあえず製造することが出来るが、なお、配慮すべき重要ないくつかの材料性質がある。20年から30年の長時間運転中には設計規格段階で考慮していない鉄鋼材料の経年損傷が起り得るためであり、運転温度、水素圧、腐食など各運転条件に対する鉄鋼材料の環境強度への配慮が重要となってくる。

3.1 水素損傷

水素環境で使用される高压容器、配管において材料選定に際し必須の検討対象が水素侵食損傷である。今、圧力容器の運転環境を400℃、150kg/cm²(15MPa)の水素分圧を含むとして、環境中の水素は容易に鋼材内に侵入・移動する性質を有しており、Cr-Mo鋼で製作した容器壁内には(1)式で計算される数ppmの水素が内部環境と平衡して存在することになる³⁾。

$$C=11.2(P)^{1/2}\exp(-3280/T) \dots\dots\dots (1)$$

C：水素濃度(ppm)、P：水素分圧(psi)、T：温度(K)

水素原子は軽いゆえ、質量%で数ppmの水素も原子の数としては極めて多い。一方、鋼は単純化して表現すれば鉄と炭素の混じり合った金属組織であり、高温で多数の水素原子が内在する状態では鋼材中の炭素と水素は化学反応を起し、メタンガスを生成する。このメタンガスは鋼中を動くことができず、メタンバブルと称される気泡を内部に形成する。これが水素侵食損傷であり、気泡内は高压のメタンガスとなるのでこの気泡は鋼材の膨れ、き裂として高压容器の破損をもたらす。図3にはC-0.5Mo鋼製高压容器に認められた水素侵食損傷の例を示すが、メタンバブルは析出炭化物界面に生成している。

このため、米国石油協会(API)は水素侵食損傷の起る限界の運転温度と水素分圧を実運転体験を基に策定する作業を長期間に渡り継続し、Nelson線図と称される材料選定指針を定期的な見直しを繰り返しながら刊行している。図4は1990年に改定されたNelson線図の主要部分を抜粋した

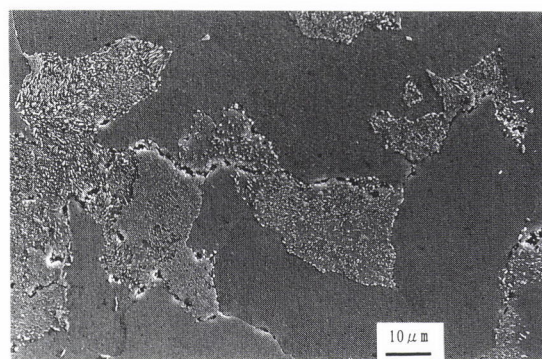


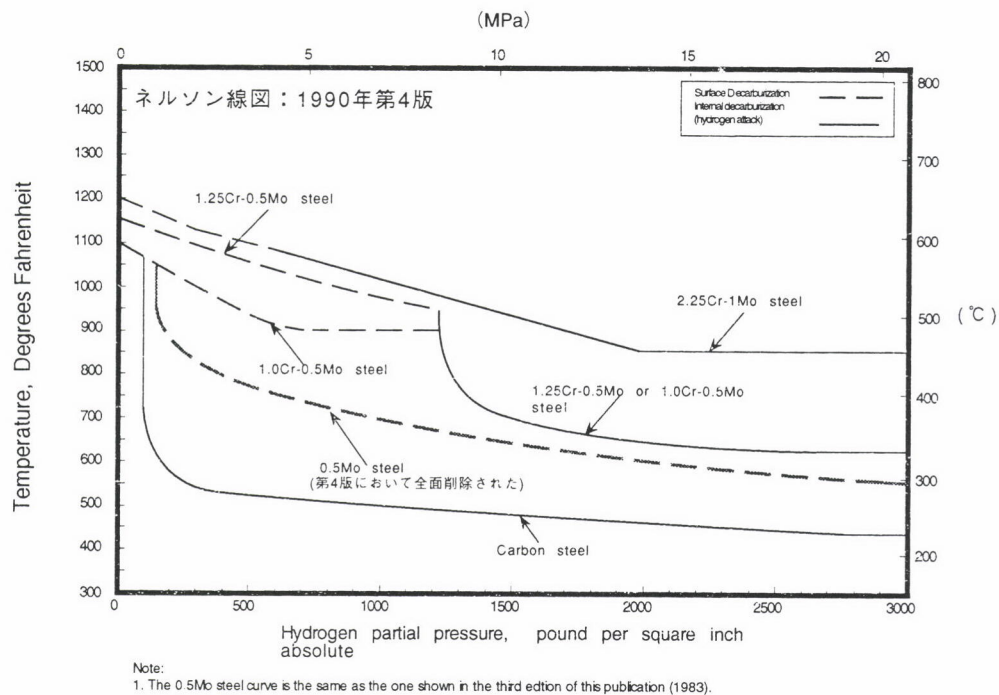
図3 C-0.5Mo鋼圧力容器に認められた水素侵食によるメタンバブル

ものであるが、従来より汎用されてきたC-0.5Mo鋼に多数の損傷が認められたことから、その限界線図が削除され、従来より運転を継続してきた機器の保全管理が重要となっている。最近の研究によれば、C-0.5Mo鋼の水素侵食損傷は主として鋼材の熱処理条件の相違による炭化物組織の違いによることが示されており、運転を継続中の機器の信頼性の非破壊検査による評価が可能となっている⁴⁻⁷⁾。

以上に述べた水素侵食は高温運転中に時間依存型で進行する永久損傷であるのに対し、圧力容器の運転を停止した時点において過飽和状態で容器壁内に残留した水素が室温近傍でき裂の発生と成長を促進する水素脆化現象がある。この場合、水素が鋼外へ放散した後は脆性が回復する可逆性を有している。高温圧力容器における環境側要因は(1)式に示したように、温度と水素分圧であり、材料側要因は溶接個所も含めた材料の硬さであり、適切な溶接後熱処理が重要である。図1に示したような水素化分解・脱硫圧力容器は高温硫化腐食対策として容器内面にステンレス鋼の全面肉盛り溶接が施工されている。肉盛溶接金属は高温割れ防止のため3から7%のデルタフェライトを含むように調整されており、溶接後熱処理によりシグマ相が生成し、運転中の固溶した水素による脆化と重畳し、水素脆化割れが生じる場合がある⁸⁾。また、Cr-Mo鋼母材とステンレス鋼肉盛層界面に高濃度の水素が運転停止時に集積し、剥離割れの原因となることが知られている⁹⁾。このように、水素環境で使用される高压容器では、水素損傷への配慮が設計・製作段階で十分に行われているといえる。

3.2 高温クリープ損傷

ナフサのガソリンへの改質を目的とした接触改質リアクターは、1 $\frac{1}{4}$ Cr-0.5Mo鋼などにより製作されている。この圧力容器は運転温度が500℃を超える高温クリープ支配温度域に相当しており、ノズル取り付け溶接部などの応力集中の存在する溶接熱影響粗粒化部(HAZ部)にクリープボ



Operating Limits for Steels in Hydrogen Service to Avoid Decarburization and Fissuring

図4 水素侵食を考慮した圧力容器用鋼の材料選定指針(Nelson線図の抜粋)

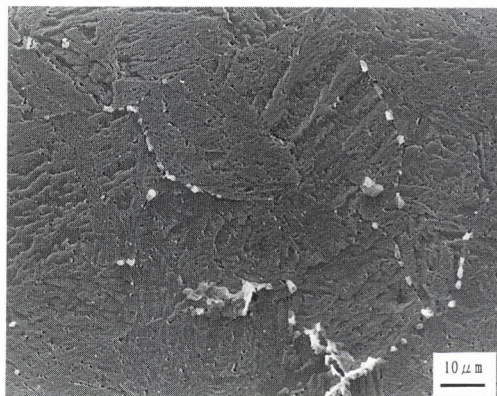


図5 Cr-Mo鋼圧力容器の溶接熱影響部に認められたクリーブボイドのレプリカ観察例

イドが生成し、ボイドの連結によりマクロ的き裂へ成長するというクリーブ損傷問題が体験されている。図5は、HAZに沿って逐次進展したクリーブき裂の典型である。図6は各種Cr-Mo鋼HAZのクリーブ破断性質を実験的に評価した結果であるが、Cr含有量の低いCr-Mo鋼HAZは、クリーブ破断延性が低く、かつ、クリーブ過程で切り欠き弱化現象を呈することが明らかとなり¹⁰⁾、よりクリーブ破断延性に優れた2¼Cr-1Mo鋼への材質変更が進んできた。溶接継ぎ手部という局所に限定されて現れたこれらの損傷体験は、現行の設計基準では考慮されていない材料のクリーブ破断延性の重要性を指摘するものといえよう。供用中機器の寿命管理のため、応力集中の存在する溶接継

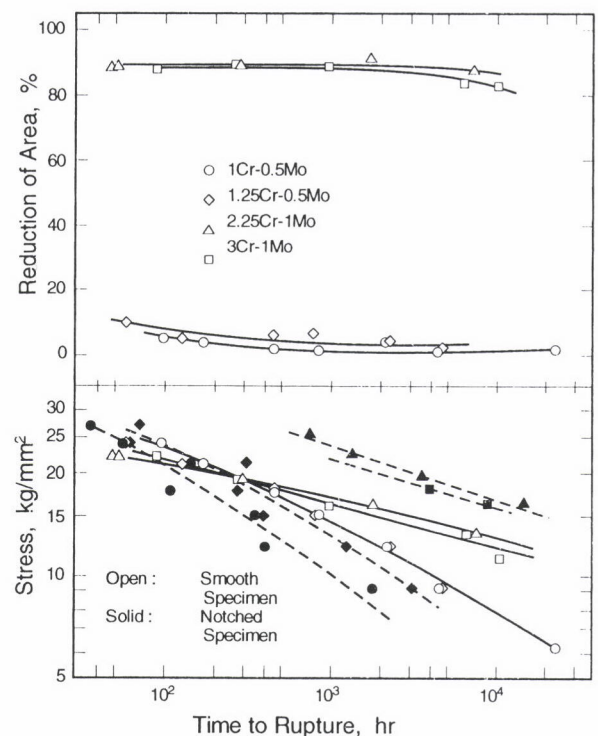


図6 各種Cr-Mo鋼溶接熱影響部のクリーブ破断試験結果

ぎ手をSUMP法で定期的に観察し、ボイド生成の初期段階を検知する試みや、析出炭化物の高温運転中の変化をX線回折による追跡し、寿命消費率を監視していく手法などが提案されている¹¹⁾。

3.3 破壊靱性の経時劣化

2 $\frac{1}{4}$ Cr-1Mo鋼に代表されるCr-Mo鋼を用い製作される高温圧力容器は、製作時点で優れた靱性が付与されている場合でも、長期高温運転中にP、Snなどの鋼中不純物元素が粒界に偏析し、焼戻脆化と称するシャルピー衝撃靱性、破壊靱性 K_{IC} の経時劣化現象が現れる¹²⁾。破壊靱性値は強靱でねばいという鋼本来の性質に相当する重要な材料特性値であり、高压容器の脆性破壊に対する抵抗性を表わす重要な性質である。高压容器の脆性破壊は、製作時に生じた材料の先天欠陥あるいは前項で述べたような損傷により生じたき裂が(2)式に示す限界き裂サイズを超えた時起り得るため、材料の有する破壊靱性値 K_{IC} が長期運転に伴い劣化する場合、許容できる欠陥サイズが逐次減少することを意味している。

$$a_{cr} = K_{IC}^2 Q / (\pi \sigma^2) \quad \dots\dots\dots (2)$$

a_{cr} : 限界き裂寸法 K_{IC} : 破壊靱性値 σ : 応力 Q : 形状係数

従って、製作時の欠陥の残存を避けること、長期運転時に生じる可能性のあるき裂の生成と成長を防止することと共に、破壊靱性値の経時劣化をいかに防ぐかが重要な材料製造業者の課題となる。

図7は、約7年間運転された2 $\frac{1}{4}$ Cr-1Mo鋼の靱性劣化の度合を評価した例であり、シャルピー衝撃試験および K_{IC} 計測試験で求めた靱性遷移温度曲線は、長期間の運転により、高温側へ遷移している。これらの靱性劣化度合は、鋼中に含まれる不純元素濃度の上昇により増大し、下式で示

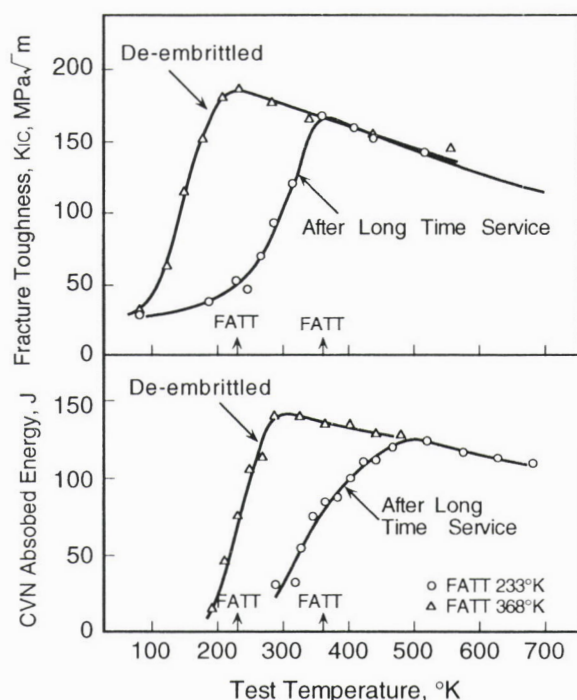


図7 2 $\frac{1}{4}$ Cr-1Mo鋼圧力容器の破壊靱性の経時変化の例 (7年間運転)

されるJファクターにより概略表現できる。

$$J \text{ ファクター} = (Si + Mn) \times (P + Sn) \times 10^4 \quad \dots\dots\dots (3)$$

Si、Mn、P、Sn: 質量%

使用材料の不純元素濃度レベルを表わすJファクターをパラメータとして、2 $\frac{1}{4}$ Cr-1Mo鋼の長時間運転後の延性-靱性破面遷移温度FATTを整理したのが図8である。溶接継ぎ手部を含め10万時間を超えた実データの蓄積がなされており、使用材料の不純元素濃度を知ることにより、長時間運転後の経時靱性劣化度合を保守的な意味で推測することが可能である。これらのシャルピー遷移温度FATTの予測値をもとに、破壊靱性 K_{IC} を予測し、破壊安全解析を行う手順が一般的に用いられている¹²⁾。

一方、これらの経時靱性劣化を防止するため、鋼材製造段階では高純度鋼精錬技術の革新が長期間にわたり精力的に行われて来た。図9は筆者が所属する製鋼所が製造した

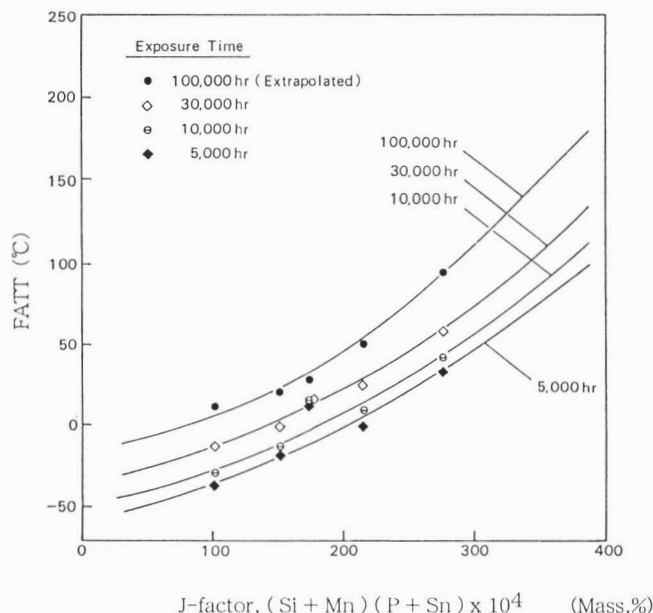


図8 Jファクターをパラメータとして靱性値の経時変化 (2 $\frac{1}{4}$ Cr-1Mo鋼)

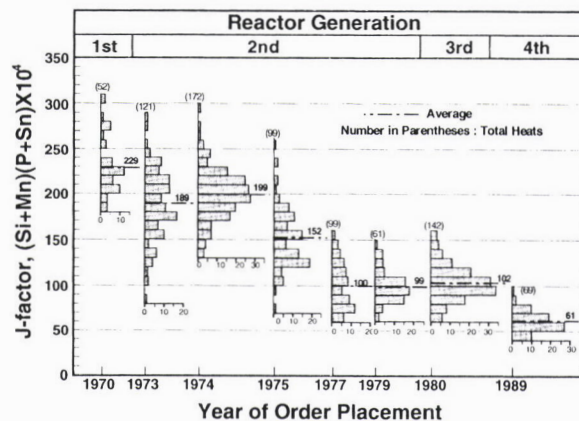


図9 2 $\frac{1}{4}$ Cr-1Mo鋼圧力容器のJファクターの製造年次毎推移

2 $\frac{1}{4}$ Cr-1Mo鋼圧力容器用鋼のJ-ファクターの製造年次推移を示した結果である。現在では高温運転中の靱性劣化をほぼ無視して良い高純度鋼の製造が可能であり、高温圧力容器用鋼は主要合金組成が同一の場合でも、25から30年以前に製造されたものとは大きく改善された性質を有している¹³⁾。従って、現在の注目点は長期稼動を継続中の旧来の機器の信頼性評価が主体となっている¹²⁾。

4 高強度圧力容器用鋼の実用化

1980年代初期から、新しい高強度高温圧力容器用鋼の開発研究が盛んに行われた。これはプラントの大容量化、プロセスの高効率化のニーズに対処するためであり、引張強さ、クリープ強さを改良した合金設計を行い、設計許容応力値の高い高温圧力容器用鋼を開発することにあつた。プロセスの大型化と高温化は大重量の高温圧力容器を要求し、既存材料を用いた製作では容器壁厚さが増加し、工場で製作した圧力容器をプラント立地場所まで輸送することが陸送ルートの重量制限のため困難視されたためである。この材料開発過程では既に述べた水素侵食、水素脆性、焼戻脆性などの経時高温損傷に対する十分な配慮が行われた。

当時国内ではNEDO(新エネルギー総合開発機構)によりサンシャイン計画の枠内で石炭液化プロセス開発がスタートし、大容量の大型石炭液化反応器材料の開発が行われた^{14,15)}。このプロセスは高温高压の水素下で触媒を利用し液化反応を促進させる点で圧力容器材料に要求される性質は石油精製プロセスより厳しい。この材料開発プロジェクトでは、3Cr-1Mo- $\frac{1}{4}$ V-Ti-Bの合金組成を有する大型圧力容器用鋼が開発され、国内の石炭液化パイロットプラントに供用されると共に、ASMEの材料・設計規格材として認定を取得した後、国内外の石油精製プラント向けに1,000トン重量級の大型リアクターが計38基製造されている。図1に示した最大規模重量の大型リアクターはこのNEDO開発研究により誕生した圧力容器用鋼が適用されたものである。

一方、米国でもほぼ時を同じくして、MPC(Materials Properties Council)が主体となり、米国石油協会(API)、国際石油資本、日本の鉄鋼会社などがスポンサーとなり、高強度圧力容器用鋼の開発が行われた。このプロジェクトでは、482°C(900F)までのDiv.IIベースの設計が可能で2 $\frac{1}{4}$ Cr-1Mo-V鋼が開発され、同様にASMEでの規格化後に大型圧力容器への適用が始まっている。表3および図10はこれらの材料開発プロジェクトから誕生した高強度高温圧力容器用鋼の化学成分とASME、Div.1ベースの設計応力値を示すが、従来より汎用されてきた2 $\frac{1}{4}$ Cr-1Mo鋼と比較してほぼ10%程度の容器重量の軽減と優れた経時高温損傷抵

表3 高温設計許容応力値を改良した高強度圧力容器用鋼の合金組成

	C	Si	Mn	Cr	Mo
SA336-Gr.F3V	0.10/0.15	Max.0.10	0.30/0.60	2.7/3.3	0.90/1.10
SA336-Gr.F3VCb	0.10/0.15	Max.0.10	0.30/0.60	2.7/3.3	0.90/1.10
SA336-Gr.F22V	0.11/0.15	Max.0.10	0.30/0.60	2.00/2.50	0.90/1.10
	V	Ti	B	Ca	Cb
SA336-Gr.F3V	0.20/0.30	0.015/0.035	0.001/0.003	—	—
SA336-Gr.F3VCb	0.20/0.30	Max.0.015	—	0.0005/0.0150	0.015/0.070
SA336-Gr.F22V	0.25/0.35	Max.0.030	Max.0.0020	Max.0.015	Max.0.07

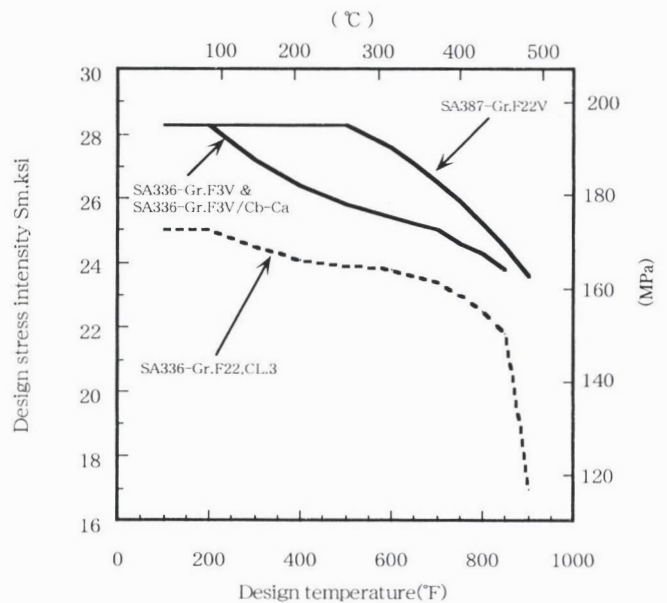


図10 ASME Code Div.2に新たに規格化された高強度圧力容器用鋼の設計応力強さ

抗性の付与が可能となった。これらの材料開発は、長期間高温運転時の信頼性の確認が重要となるため、長時間クリープ破断試験データの集積など実用化には長い研究期間が必要であり、実際には研究開発着手から10ヶ年程度の歳月が実用化まで要したことになる。

5 まとめ

石油精製・化学工業などの主要機器となる高温圧力容器に使用される代表的鋼材について設計、製作、運転の観点から概説した。長期間運転時に体験したいくつかの材料問題は鋼材性質の改良、材料開発へとフィードバックされ、高压機器の高信頼化に貢献している。経時劣化を的確に評価し、破壊安全性解析を行うためのデータベースも蓄積が進みつつあり、寿命診断のさらなる高精度化が今後とも求められよう。

参考文献

- 1) 田原隆康, 石黒 徹, 伊賀洋志, 長谷川龍雄: 日本製鋼所技報, 51 (1995)
- 2) 木村公俊, 石黒 徹, 川野浩二, 服部恭司: 非破壊検査, 46 (1993), 172.
- 3) A. J. Bagdasarian, E. L. Berezky, T. Ishiguro, K. Kimura and T. Tahara: Second International Conference on Interaction of Steel with Hydrogen in Petroleum Industry Pressure Vessel and Piping Service, MPC, Vienna, Austria, October (1994), 1.
- 4) API Publication 941, 4th Edition, API, April (1990)
- 5) 木村公俊, 石黒 徹, 田原隆康, 川野浩二: 鉄と鋼, 80, (1994) 12, 926.
- 6) 木村公俊, 和田洋流, 茅野林造, 石黒 徹, 服部恭司, 川野浩二: 鉄と鋼, 85 (1999), 332.
- 7) 木村公俊, 石黒 徹, 茅野林造, 服部恭司, 川野浩二, 山本 寛: 鉄と鋼, 85 (1999), 735.
- 8) 渡辺十郎, 大西敬三, 千葉隆一: 圧力技術, 18(1980), 31.
- 9) 内藤勝之, 岡田八朗, 渡辺十郎, 大西敬三, 千葉隆一: 圧力技術, 18 (1980), 47.
- 10) 石黒 徹, 村上賀国, 附田之欣, 大西敬三: 鉄と鋼, 70 (1984), 1421.
- 11) 増山不二光, 西山宣彦: 日本金属学会会報, 27(1988), 287.
- 12) T. Hasegawa, K. Sakamoto, T. Tahara and T. Ishiguro: Fitness-for-Service in Petroleum Industry Applications at the ASME Pressure Vessel and Piping Conference, ASME, Hawaii, USA, July 23-27 (1995)
- 13) 田中泰彦, 石黒 徹: まてりあ, 33 (1994), 29.
- 14) 石黒 徹: 鉄と鋼, 73 (1987), 34.
- 15) T. Ishiguro, K. Ohnishi, Y. Murakami, S. Mima and J. Watanabe: Research on Chrome-Moly Steels, MPC-21, ASME, ed by R. A. Swift, (1984), 43, (1999年11月30日受付)