

技 術 資 料

高温高圧水素による鉄鋼の脆化*

石 塚 寛**・千葉 隆 一***

Embrittlement of Steel by Hydrogen at High Temperature and High Pressure

Hiroshi ISHIZUKA and Ryuichi CHIBA

1. 緒 言

近年化学工業の発展はめざましく、装置は一般に大型化し、さらに操業条件もますます高温高圧化の傾向にある。高温高圧水素による鉄鋼の脆化は古くはアンモニア合成工業の装置構成材料について問題になり、またメタノール合成工業にも関連が深い。

最近では、とくに石油精製装置において水素損傷に対する配慮が重要視されている。すなわち、石油の接触分解、接触改質および脱硫などのプロセスでは高温高圧水素を使用するため、装置材料の選定に当たっては耐クリープ性ととも耐水素性に対する十分な配慮が必要である。

一般に鋼材の水素吸収による脆化を現象的に分けると次の2つに大別される。その1つは単に水素脆化 (hydrogen embrittlement) といわれている現象で、これは鋼中に水素が残留しているときにのみ脆性があらわれるタイプ (一時的な脆化、可逆的) のものであり、吸収水素により引張強さやかたさにはとくに目立つた変化はないが、おもに常温付近において伸びおよび絞りなどの延性が著しく低下する現象である。そしてこれに起因する破壊は一般に遅れ破壊といわれているものである。

水素侵入による脆化のもう1つの現象は水素侵食 (hydrogen attack) として知られているもので、これは高温高圧のもとで鋼中に侵入拡散した水素が不安定な炭化物と反応してメタンを生成し、脱炭と結晶粒界に亀裂を生じ、そのため強度と靱性が著しく低下する現象 (永久的な脆化、非可逆的) である。

水素による鋼の脆化については経験的に広く知られているにもかかわらず、この現象の適確な解釈や説明はいまだになされておらず未解明な点が多いが、本稿では水素による脆化現象のうち、とくに水素侵食の問題について筆者らの研究結果を含めてこれまでの研究内容を通覧し、あわせて問題点についてふれたい。

2. 鉄鋼中への水素の溶解および拡散

鋼中への水素の溶解は通常原子状水素の吸着、吸収および拡散の過程を経て行なわれ、侵入した水素は格子中に固溶して原子状として、また欠陥部に集積して分子状として存在する。

鉄鋼における水素の溶解は endothermic process であり、図1に示すように温度の上昇にともない溶解度が増加し、たとえば α 鉄および γ 鉄の水素溶解度は次のような実験式で示される¹⁾。

$$\log L\alpha = -\frac{1418}{T} + 1.677 \left[\frac{N \text{ cm}^3 \text{ H}_2}{100 \text{ g} \cdot \text{atm}^{0.5}} \right]$$

$$\Delta H\alpha = 6500 \text{ cal}/0.5 \text{ mol H}_2$$

$$\log L\gamma = -\frac{1182}{T} + 1.677 \left[\frac{N \text{ cm}^3 \text{ H}_2}{100 \text{ g} \cdot \text{atm}^{0.5}} \right]$$

$$\Delta H\gamma = 5400 \text{ cal}/0.5 \text{ mol H}_2$$

ただし $L\alpha$ および $L\gamma$ はそれぞれ α 鉄および γ 鉄の水素溶解度である。なお溶解熱 ΔH は α 鉄におけるよりも γ 鉄におけるほうが小さい。また SIEVERTS によると、溶解度と圧力との間には

$$[H] = k \sqrt{P_{\text{H}_2}}$$

のような関係があり、一定温度において水素溶解度 $[H]$ は水素分圧 P_{H_2} の平方根に比例して増加する。1例として図2に水素圧の異なる場合の鉄の水素溶解度²⁾を示す。ただし SIEVERTS の法則は一般に比較的低压高温側では満足するが、高圧低温状態では 1 atm における測定値から外挿した値と一致しない場合が多いようである。

なお鋼中への水素溶解度は成分や組織によつても異なる。たとえば合金元素の影響についてみると、一般に

* 昭和44年2月17日受付 依頼技術資料

** (株)日本製鋼所室蘭製作所研究所 工博

*** (株)日本製鋼所室蘭製作所研究所

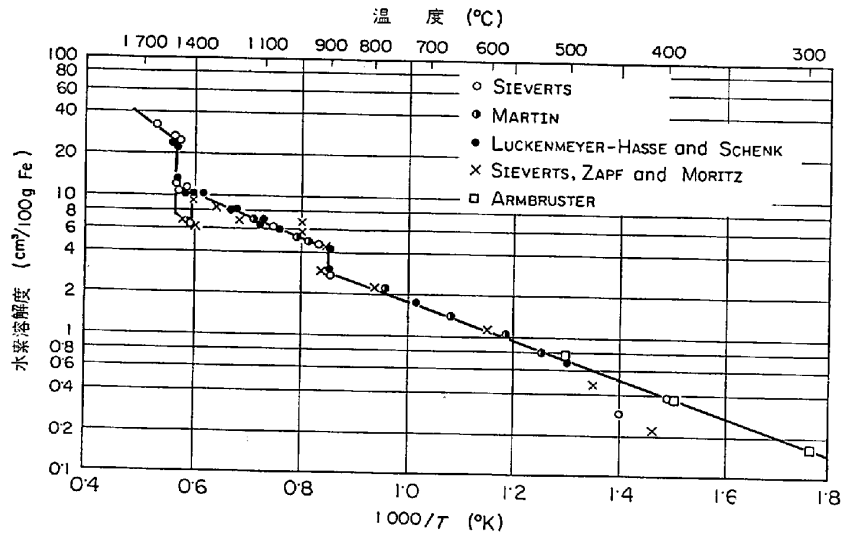


図1 大気圧下での鉄の水素溶解度と温度との関係
 A. SIEVERTS: Z. Physik. Chemi., 60 (1911), p. 169; E. MARTIN: Arch. Eisenhüttenw., vol. 3 (1929/30), p. 407; LUCKENMEYER-HASSE and SCHENK: Arch. Eisenhüttenw., vol. 6 (1932/33), p. 209; A. ZIEVERTS, G. ZAPP, and H. MORITZ: Z. Physik. Chemi., vol. 193 (1938/39), p. 19; M. ARMBRUSTER: J. Amer. Chem. Soc., vol. 65 (1943), p. 1043

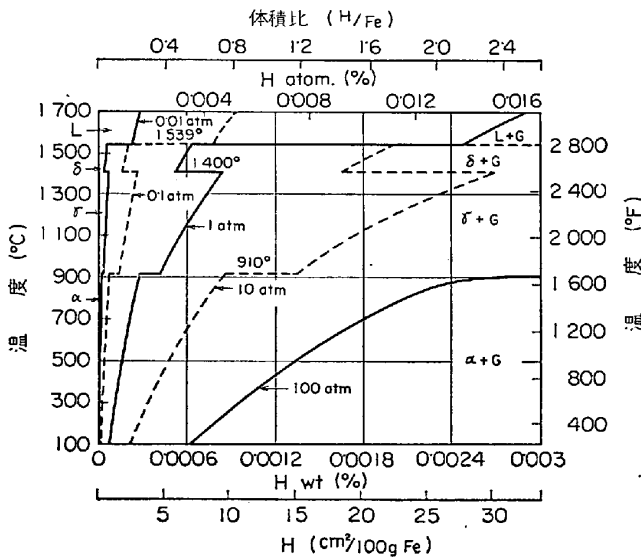


図2 鉄の水素溶解度におよぼす圧力の影響²⁾

Mn, Ni, V, Ti, Nb, Zr, Taなどは溶解度を増加させ、C, Si, Cr, Mo, Wなどは減少せしめるようであるが、この傾向は α 域と γ 域とでは多少異なる。

また鉄鋼中での水素の拡散におよぼす合金元素の影響についても幾多の研究結果が報告されている。1例として F. K. MAUMANN³⁾による各種炭素鋼およびTi鋼についての水素透過試験結果を図3に示したが、透過水素量と水素圧の平方根との間には直線関係がある。またC量の多い鋼ほど透過量が少ない。なお α 鉄および γ 鉄における水素の拡散係数の測定結果¹⁾を図4に示す。純 γ 鉄における拡散速度は純 α 鉄に比べて小さく、たとえば600°Cにおける拡散係数は、 $D_\gamma = 3.5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 、 $D_\alpha = 4 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{sec}$ である。なおSiおよびCr含有量が多くなると拡散速度が低下している。またTi、

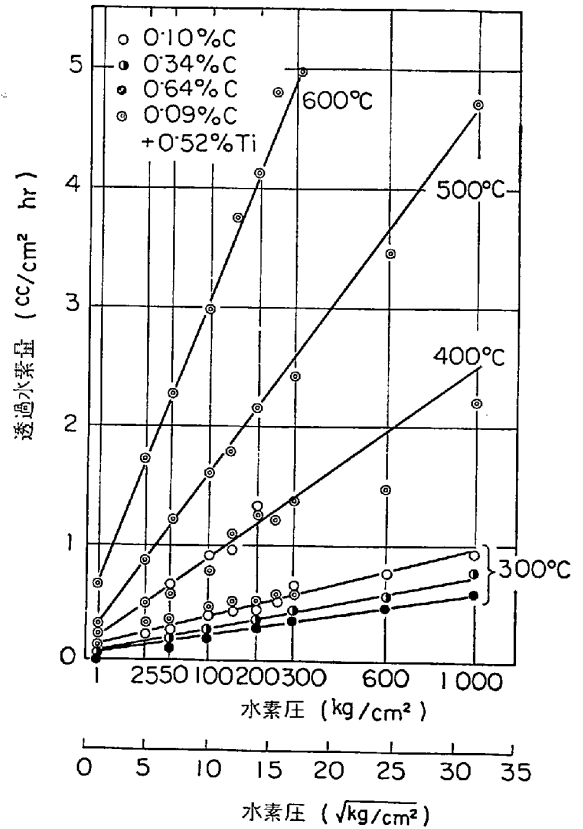


図3 炭素鋼およびTi鋼における水素透過量と水素圧との関係³⁾ (試験時間: 12hr)

Nb, Zrなども拡散速度を低下させるようである。

3. 化学装置における水素侵食の事故例

水素を取扱う化学機器の操業条件は反応の種類により異なるが、一般に温度はおおよそ200~600°C、水素分

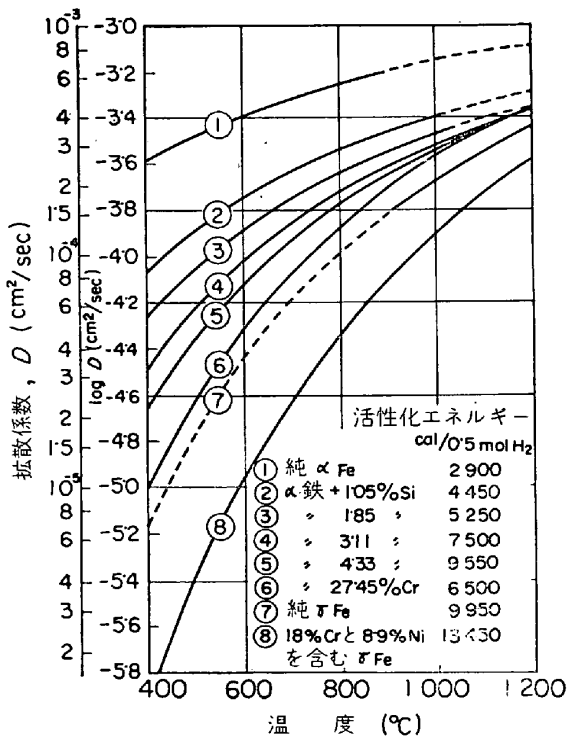


図4 鉄における水素の拡散係数¹⁾

圧はおおよそ 10~600 kg/cm² の範囲にある。このような条件下で運転される機器において、使用材料の種類によつては水素侵食をうけることがある。

写真1は水素侵食により破壊した炭素鋼 (St 45) 製高压水素導管 (内径 200 mm, 厚さ 40 mm) の例で、水素圧 250 kg/cm², 温度 350°C で約 1.5 年経過後に破壊したものである⁴⁾。ほかに炭素鋼製高压導管で水素圧 850 kg/cm², 温度 280~290°C で 8 カ月間使用後に厚さ 18 mm の管内面から深さ約 10 mm まで水素侵食され破壊した例も報告されている⁵⁾。またアンモニア合成筒に厚さ 30 mm の炭素鋼を使用したところ、わずか 80hr 使用後に破壊した例もある⁶⁾。水素圧が低い場合の例では、低炭素鋼製メタノール変性反応筒 (内径 1 455 mm, 厚さ 40 mm, 長さ 6 900 mm) で水素分圧 11.4 kg/cm², 温

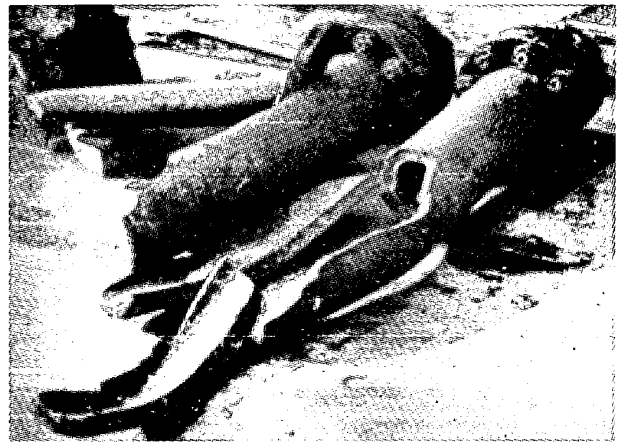


写真1 炭素鋼製高压ガス導管 (内径 200 mm, 内厚 40 mm) の水素侵食による破壊例⁴⁾

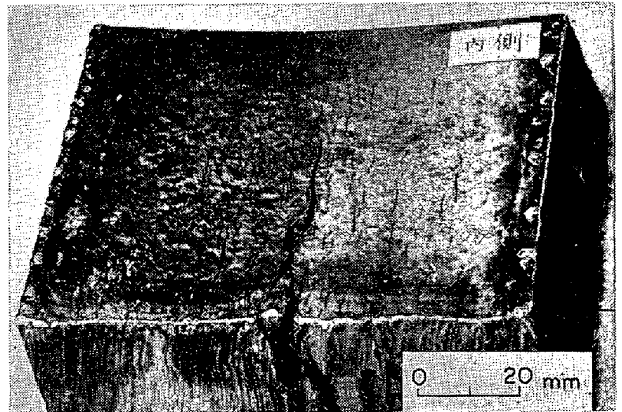


写真2 低炭素鋼製メタノール変性反応筒 (内径 1 455 mm, 肉厚 40 mm, 長さ 6 900 mm) 内面の水素侵食による割れ⁷⁾ 水素分圧 11.4 kg/cm², 温度 410~430°C, 約 4 年間使用

度 410~430°C で約 4 年間使用中に、写真2に示すように、筒内面から無数の亀裂を発生し破壊した事例がある⁷⁾。なお炭素鋼は温度が約 500°C 以上であれば 1 atm の水素分圧下でも水素侵食されるが、200°C 以下では高压下でも通常侵食されないといわれている⁸⁾。しかし温度が 200°C 程度でも、長年月使用したファウザー法アンモニア合成筒内の低炭素鋼製ライナー (内径 700 mm,

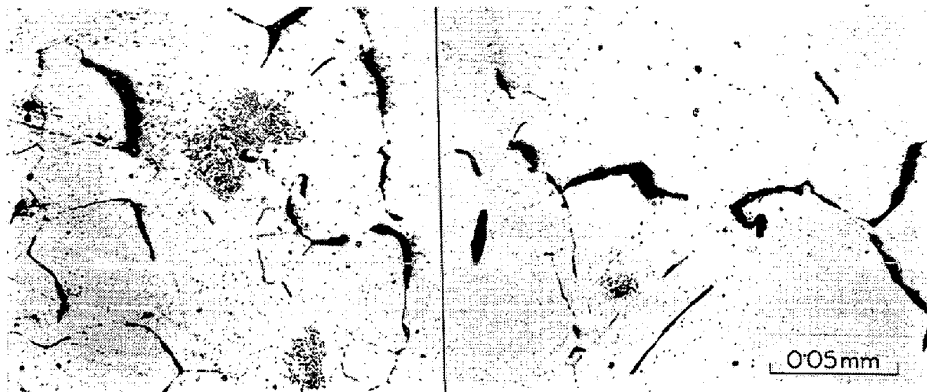


写真3 アンモニア合成筒の炭素鋼製ライナー材の水素侵食による亀裂発生状態⁹⁾ (水素分圧: 120~160 kg/cm², 温度: 150~230°C, 約 40 年間使用)

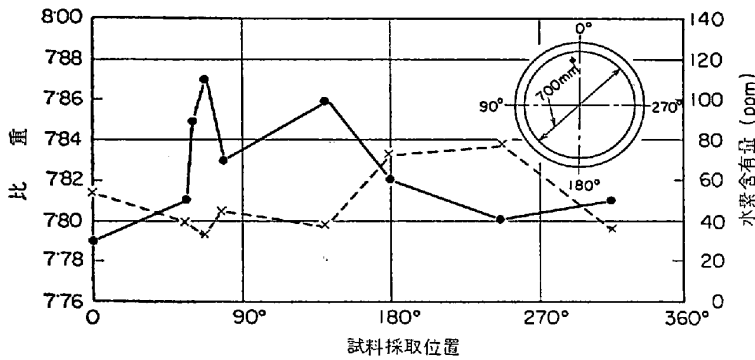


図 5 水素侵食されたアンモニア合成筒の炭素鋼製ライナー材の比重および水素含有量⁹⁾
(水素分圧: 120~160 kg/cm², 温度: 150~230°C, 約40年間使用)

肉厚20 mm) に写真 3 に示すように無数の粒界亀裂を生じ、完全に脆化した事例を筆者らは経験している⁹⁾。この材料の水素含有料と比重を測定したところ、図 5 に示すようにきわめて多量の水素を含有しており、水素量の多い部分は内部亀裂形成のために比重が低下していた。以上は炭素鋼における事故例であるが、Ni 鋼製高压筒においても破壊事故例がある⁹⁾。

炭素鋼および Ni 鋼は水素侵食されやすいが、Cr や Mo を含んだ鋼は耐水素性がすぐれているので、高温高压容器用構成材料としてこの種の鋼材が今日一般に用いられている。しかし Cr-Mo 鋼においてもとくに溶接部の水素侵食事故がしばしば経験されている。たとえば、石油精製の接触改質装置の熱交換器チャンネルの溶接部(溶接金属部)に水素侵食による割れが発生した事例がある¹⁰⁾。この装置は 1¹/₄% Cr-0.5% Mo 鋼製で、水素分圧 26.4 kg/cm², 温度 510°C で 3 年間使用したものであるが、調査の結果、溶接金属部の Cr 量は 0.24%, Mo 量は 0.13% しかなかった。すなわち、これは溶接棒の使用を誤つたために、Cr および Mo 量が不足して水素侵食された例である。

このような溶接部の成分不足に起因する事故はほかに

も数例報告されているが¹¹⁾、要するに水素侵食の防止に必要な Cr あるいは Mo などの合金元素量が溶接金属中に規定量ない場合には、当然のことながら水素侵食されやすくなる。したがつてこの種の機器の溶接施工の際には、溶接部の耐水素性が少なくとも母材と同程度になるように留意する必要がある。

溶接熱影響部の水素侵食の事故として、さらに次のような例もある¹²⁾。これは水素分圧 150 kg/cm², 温度 400~500°C で使用していた I G 法アンモニア合成炉内筒の管板用鋼 (0.14% C, 4.4% Cr, 0.76% Mo, 0.62% Ni) の溶接部に使用 6 カ月後に写真 4 に示すように亀裂を生じ、溶接していた管が脱落したもので、調査の結果、溶接熱影響部の最高かたさは Hv 約 450~460 にも達していたこ

のように Cr 含有量の多い材料では溶接熱影響部が硬化しやすく、このような状態では水素の影響を受けやすい。

鋼材の水素侵食はおもに化学工業において問題にされているものであるが、最近ボイラ鋼管にも水素損傷の事故が報告されている^{13)~22)}。すなわち近年ボイラーの操業条件はますます高温高压化のすう勢にあるが、事故をおこしたボイラーは、温度約 580~1 055°F, 圧力は約 450~2 700 psi の範囲で操業されており、損傷は運転を開始してから約 3 カ月から 4 年の間に発見されている。この事故の 1 例として写真 5 に管の溶接部の破壊の状況を示す²⁰⁾。破壊は一般に溶接部近傍に発生しているが、溶接部以外の部分にもみられている。また破壊したボイラー管の調査結果によると¹⁴⁾、管内面には写真 6 のように脱炭と粒界亀裂が生じており、水素侵食の様相を呈している。このボイラーにおける水素侵食の発生過程については次のように考えられている¹⁶⁾。

- (1) まず高温高压のボイラー水は鋼管を腐食させ、次のような反応により水素を発生する。
$$3\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + 8\text{H}$$
- (2) 発生した水素の 1 部は鋼中に侵入拡散し、不安



写真 4 I G 法アンモニア合成筒内の管板 (4.4%Cr-0.76%Mo 鋼) の溶接部の水素損傷による割れ¹²⁾
(水素分圧: 約 150kg/cm², 温度 400~500°C で約 6 カ月使用) ×110 (2/3)



写真5 水素侵食により破壊したボイラー管²⁰⁾
(温度 1010°F, 圧力 1875 psi または 1965 psi で2年間使用)

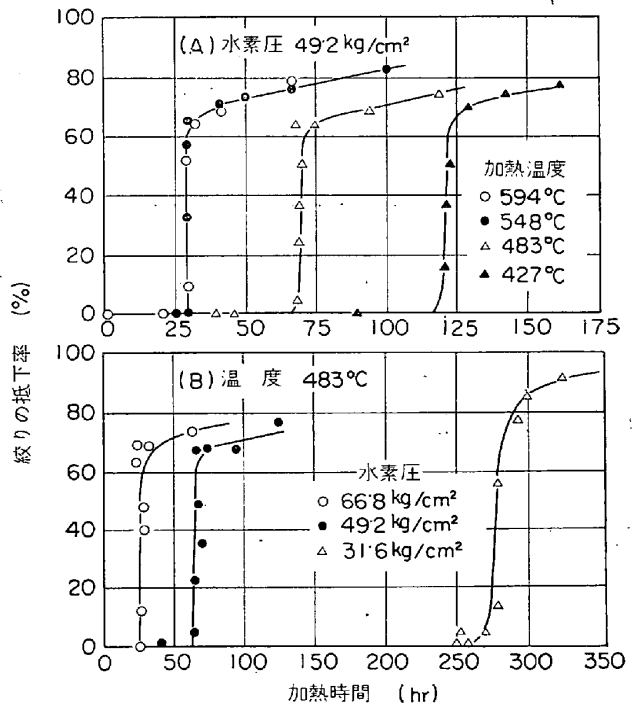


図7 炭素鋼(0.19% C)の水素中加熱による絞り低下率の変化²³⁾

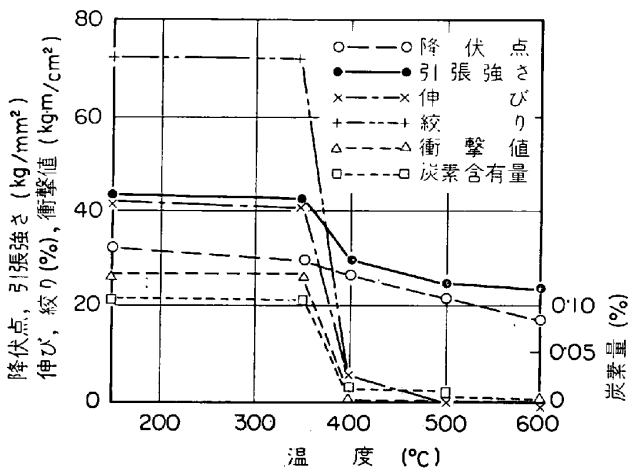


図6 炭素鋼(0.11% C)の水素侵食におよぼす温度の影響⁵⁾
(水素圧: 300 kg/cm², 加熱時間: 100hr)

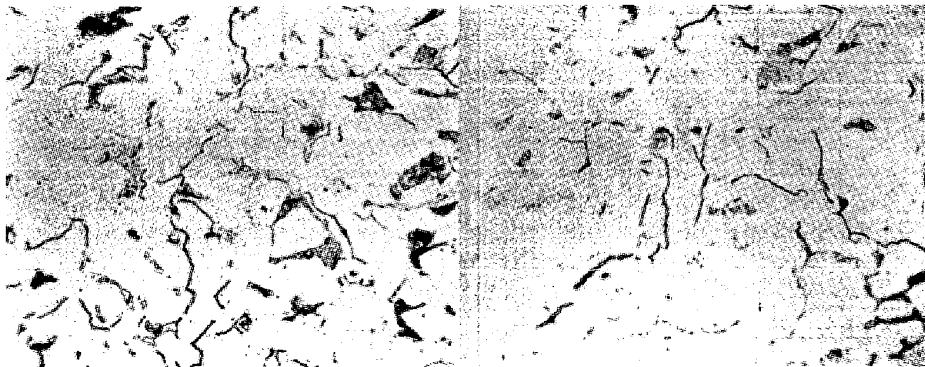
定な炭化物または固溶炭素と反応してメタンを生成する。その結果、脱炭と粒界亀裂がおこる。

4. 鉄鋼の水素侵食の挙動

4.1 温度、水素圧の影響

水素侵食に対して温度および水素圧は大きな影響を与える。たとえば 0.11% C 鋼についての試験例でみると図6は水素圧 300 kg/cm² で種々の温度で 100hr 加熱した場合の機械的性質の変化を示したものであるが⁵⁾, 図に明らかなように温度 350°C まではなんら変化はみられず, 400°C になると水素の影響が著しくなる。このように, 水素侵食には一定の水素圧と加熱時間のもとで耐水素性に対する限界の温度がある。この限界温度はもちろん水素圧が低くなると高温側に移行し, また鋼の成分によつても変わる。

水素侵食による鋼の脆化の時間的な変化を観察する



(A) きわめてわずか過熱した部分 (B) わずか過熱した部分
写真6 ボイラー管内面の脱炭および粒界亀裂発生状態¹⁴⁾
(温度 900°F, 圧力 900 psi で約 4.5 年使用後) ×500 (5/7)

と、脆化開始までに潜伏時間があり、一度脆化しはじめると比較的短時間で著しく脆化が進む。たとえば図7は脆化の時間的な変化をみたもので²³⁾、同図(A)は水素圧を49.2 kg/cm²として温度を種々に変えた場合、(B)は温度を483°Cとして水素圧を変えた場合のそれぞれ引張試験における絞り低下率の変化を示したものである。

水素侵食における潜伏時間の温度依存性については、図8に示すように²³⁾一定水素圧のもとで脆化の潜伏時間の対数と加熱温度(絶対温度)の逆数との間には直線関係がある。なお図中水素圧49.2 kg/cm²の場合に、1100°F以上で潜伏時間が逆に増加しているのは、高温ではメタンが生成しがたいことによると考えられている。次に潜伏時間の水素圧依存については、脆化の潜伏時間は圧力の3乗に逆比例する。換言すると、潜伏過程における反応速度は水素圧の3乗に比例して増大することが報告されている²³⁾。

4.2 合金元素の影響

4.2.1 炭素の影響

鋼の水素侵食は通常C量の多いものほど著しくおこる。たとえばC量異なる種々の炭素鋼を高圧水素中で加熱すると、高炭素鋼ほど脱炭深さが大きくなる⁵⁾。また0.2~0.9%C鋼を種々の水素圧のもとで100hr加熱した場合の引張強さの変化を示すと図9のとおりで²⁴⁾、C含有量の多い鋼ほど水素増加による引張強さの低下の割合が大きいことがわかる。

4.2.2 非炭化物形成元素の影響

鋼の水素侵食に対する抵抗性は非炭化物形成元素の添加により改善されない。たとえば、F. K. NAUMANN⁸⁾はSi, NiおよびCuを添加した鋼について、水素圧300 kg/cm²で種々の温度で100hrまで加熱したときの試験結果から、これらの元素を添加しても耐水素性は変わらないことを報告している。また大倉²⁴⁾もSi, Ni, AlおよびPが効果のないことを示している。しかしNiの

影響については異論があり、この元素の添加により耐水素性は逆に阻害されるという説もある⁶⁾²⁵⁾。

筆者らが低炭素1.2%Mn鋼および1.5%Cr-0.5%Mo鋼についてCuおよびNiの影響を試験したところによると、これら元素の存在は耐水素性を阻害する方向に働くが、Cuは約0.4%、Niは約1%程度までの

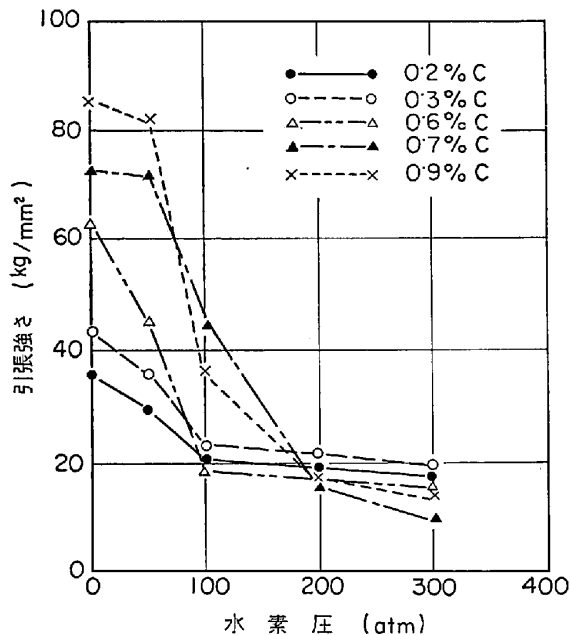


図9 各種炭素鋼の水素中加熱による引張強さの変化²⁴⁾ (温度: 500°C, 加熱時間: 100hr)

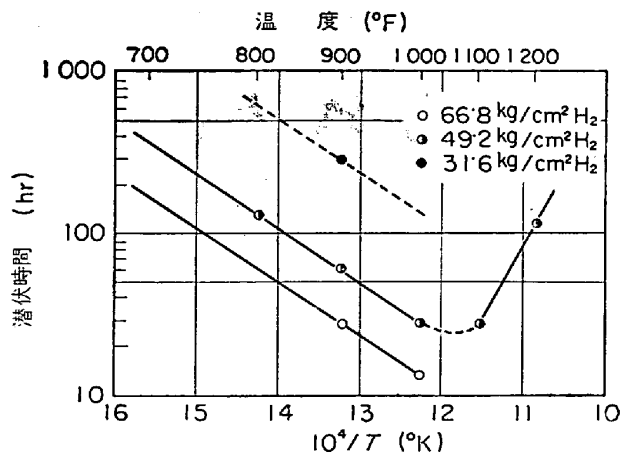


図8 炭素鋼(0.19%C)の水素侵食における潜伏時間と温度(絶対温度の逆数)との関係²³⁾

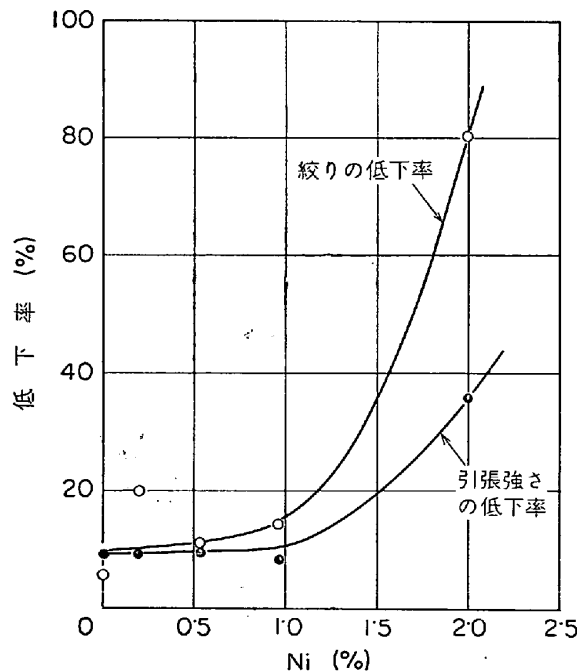


図10 1.5%Cr-0.5%Mo鋼の水素侵食におよぼすNiの影響²⁶⁾
(成分: 0.15%C, 0.38%Si, 0.61%Mn, 1.5%Cr, 0.51%Mo, 水素圧: 500kg/cm², 温度: 550°C, 加熱時間: 360hr)

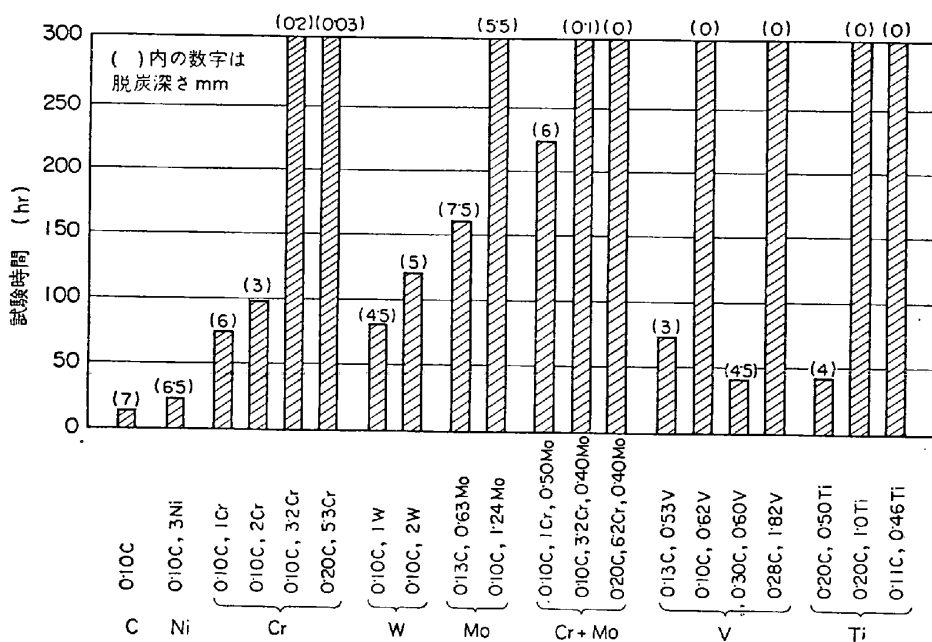


図11 各種合金元素を添加した鋼の高圧水素中加熱による脱炭層の深さ²⁷⁾
(水素圧：300 kg/cm²，温度：600°C，外径：30 mm，内径：12 mmの試験管による)

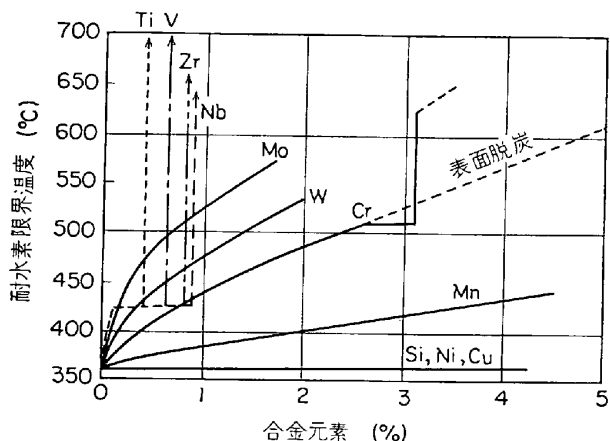


図12 0.1% C 鋼の耐水素限界温度におよぼす合金元素の影響³⁾
(水素圧：300 kg/cm²，加熱時間：100hr)

含有はほとんど影響がないようである²⁶⁾。1例として1.5%Cr-0.5%Mo鋼におけるNiの影響を図10に示す。

4.2.3 炭化物形成元素の影響

Cr, Mo, W, V, Ti, Zr および Nb など炭化物形成元素の鋼への添加は、いずれも耐水素性を改善させるのに効果がある。1例として図11は各種合金元素を添加した内圧円筒試験管の水素圧 300 kg/cm²，温度 600°Cでの内面脱炭層深さを測定した結果を示したものである²⁷⁾。合金元素の種類および添加量によって脱炭深さが著しく相違することがわかる。また図12は0.1% C鋼に各種合金元素を添加したときの耐水素限界温度を求めたものである³⁾。ただし、これは水素圧 300 kg/cm²で100hr加熱した場合の試験結果から得られたものであ

る。同図から Cr, W および Mo の順に耐水素性への効果が大きくなり、Nb, Zr, V および Ti などの強力な炭化物形成元素においてとくにこの効果が著しい。なお図中 Ti, V, Zr および Nb における垂直の線は、それぞれの与えられた合金量によって鋼中の炭素 (0.1%) がすべて結合された状態を意味する。また Cr 量約 3% 付近における急激な耐水素性の増大は、(Fe·Cr)₃C から (Fe·Cr)₇C₃ への変化によるものである。なお Mn は耐水素性に全く効果がないか、あるいはむしろ有害であるとの説もあるが、約 4.5% までは効果が認められている。

以上のように炭化物形成元素の添加は水素侵食に対する抵抗性を向上させるが、その添加量は鋼中の C 量との関係から決定しなければならない。すなわち、C をこれら合金元素の安定な炭化物として固定することが必要である。たとえば Cr, V, Ti および Nb の場合、その添加量が C% に対してそれぞれ 15, 6, 4 および 10 倍以上において著しい効果を示すという²⁴⁾。

4.3 熱処理および組織の影響

一般に焼入れ、焼もどしなどにより組織を微細化すると水素侵食に対する抵抗性が向上することが報告されている²⁵⁾²⁸⁾。この点について、筆者らも 0.5%Cr-0.4%Mo鋼 (ASTM-A387 Gr. A 相当) および 1.5%Cr-0.5%Mo鋼 (ASTM-A387 Gr. C 相当) について、それぞれ焼入れ-焼もどし材と焼準-焼もどし材との耐水素性を比較した結果、焼入れ-焼もどし材のほうがその抵抗性が大きいことを確認している²⁹⁾。その1例として、1.5%Cr-0.5%Mo鋼について水素圧 250 kg/cm²，温度 550°C で種々の時間加熱した場合の機械性質の変化を図13に示す。

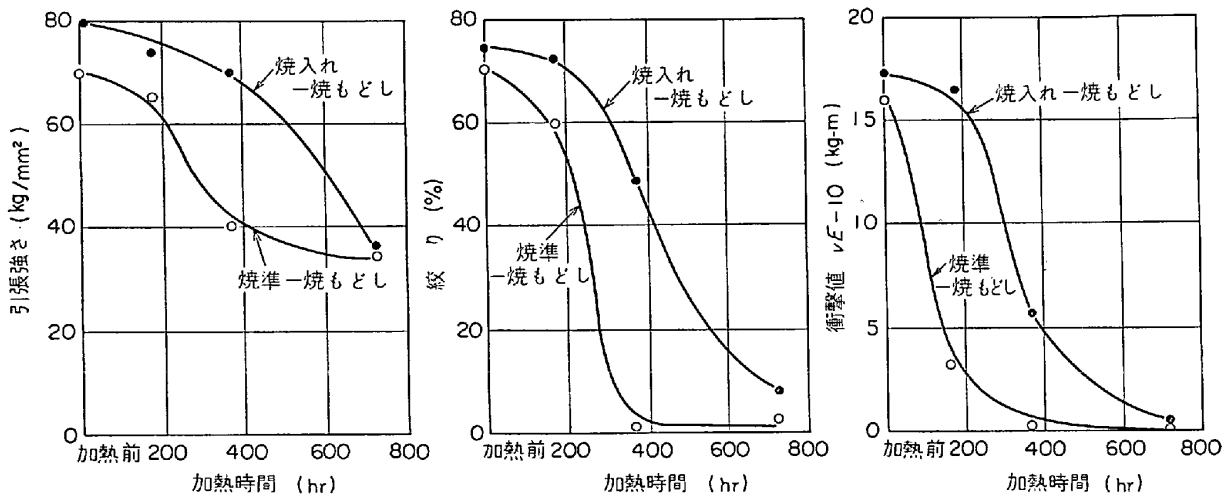


図13 焼入れ-焼もどしおよび焼準-焼もどした 1.5%Cr-0.5%Mo 鋼の高圧水素中加熱による機械的性質の変化²⁹⁾

(加熱条件:水素圧 250 kg/cm², 温度 550°C
化学成分:0.15%C, 0.31%Si, 0.52%Mn, 1.50%Cr, 0.45%Mo)

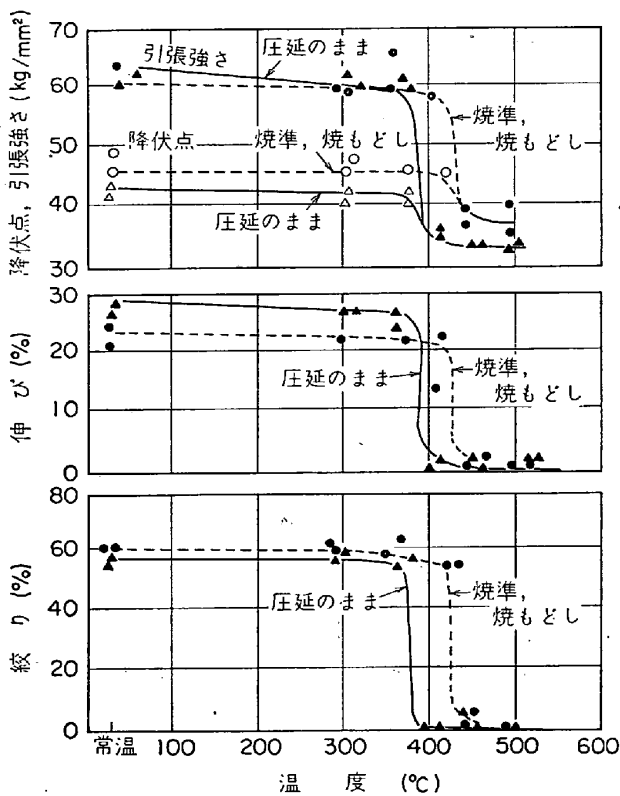


図14 Si-Mn 系高張力鋼の耐水素性におよぼす焼準、焼もどしの影響³⁰⁾ (水素圧: 200 kg/cm², 加熱時間: 100hr)

なお根本ら³⁰⁾は Si-Mn 系高張力鋼の圧延ままと焼準-焼もどし材の耐水素性を試験し、図 14 に示す結果を得ている。同図は水素圧 200 kg/cm² で種々の温度で 100 hr 加熱後の引張試験結果であるが、圧延ままと焼準-焼もどし材のほうが水素に対する抵抗性が大きく、この試験条件下では脆化限界温度は約 50°C 上昇している。

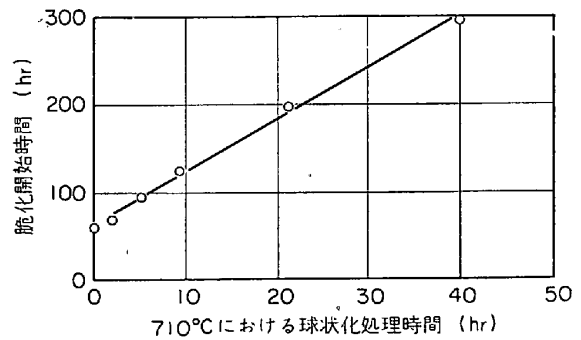


図15 炭素鋼(0.19%C)の水素中加熱における脆化開始時間におよぼす球状化前処理の影響²³⁾ (水素圧: 49.2 kg/cm², 温度: 483°C)

また炭素鋼を熱処理してセメンタイトを球状化すると水素侵食による脆化が抑制されて脆化開始時間が長くなるという²³⁾。図 15 はこの試験結果を示すもので、0.19% C 鋼をあらかじめ 710°C で種々の時間前処理して球状化の程度を変えたものについて、高圧水素中加熱による脆化開始時間の変化を引張試験における絞りの低下から求めたものである。図に明らかなように脆化開始時間と球状化処理時間の間には直線関係があり、球状パーライト組織のものと層状パーライト組織のものとは脆化開始の潜伏時間に大きな差がある。このように球状化すると水素侵食の反応速度が抑制されるのは、セメンタイトの表面積の減少と界面エネルギーの低下による安定性に基づくものと解釈されている。

4.4 冷間加工の影響

鋼を冷間加工すると水素吸収量が多くなり、水素脆化に対する感受性が強くなることはよく知られているが、水素侵食に対する抵抗性も同様に低下する。たとえば図 16 に SAE-1020 鋼についての試験結果³¹⁾を示す。また

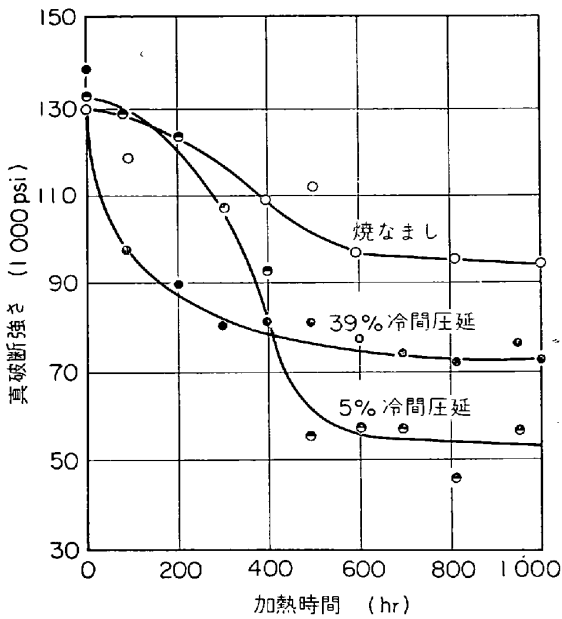


図16 SAE-1020 鋼(低炭素鋼)の水素侵食におよぼす冷間加工の影響³¹⁾
(水素圧：98 kg/cm²，温度：371°C)

最近の報告³²⁾³³⁾によると、5~40% の範囲で冷間加工した軟鋼および Cr-Mo 鋼などについて水素侵食に対する抵抗性を試験した結果、冷間加工によつて脆化限界が著しく低下し、加工度が増すほど脆化しやすくなることが示されている。

4.5 応力の影響

高温高压のもとで使用される機器においては、内圧による応力あるいは熱応力などが負荷されているので、水素侵食におよぼす応力の影響を調査することはきわめて重要である。しかしこの点についてはまだ2、3の報告をみるにすぎない。たとえば、J. R. THYGESON ら³⁴⁾は AISI-C 1095 鋼について、水素侵食による脱炭が応力により促進されたという例を示している。すなわち、内圧円筒試験片に 1055 kg/cm² の水素ガスを入れ、内圧による応力を負荷して 500°C で加熱した場合と、円筒試験片の内外部を同じ条件下で水素中加熱した場合の脱炭深さを比較した結果、表1に示すように内圧による応力を負荷したほうが無応力のものよりも脱炭深さが大きい。

また高温用機器などに使われている代表的な2種の Cr-Mo 鋼について、高压水素中とアルゴン中でのクリー

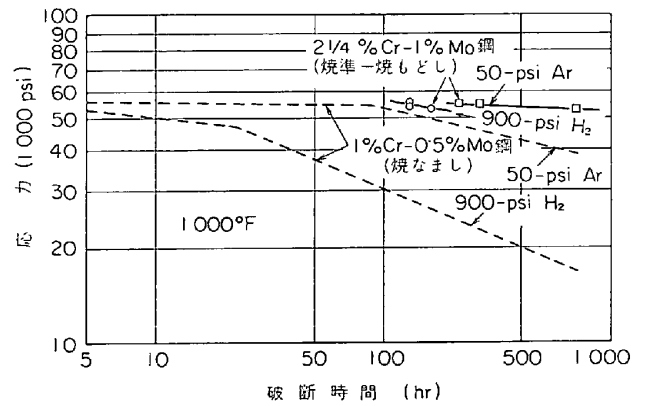


図17 1%Cr-0.5%Mo 鋼および 2 1/4%Cr-1%Mo 鋼の高压水素中ならびにアルゴン中でのクリープラプチャー強さ³⁵⁾

プラプチャー強さを比較した結果を図17に示す³⁵⁾。すなわち、2 1/4%Cr-1%Mo 鋼においてはクリープ強度が高く、また水素に対する抵抗性も大きいために、この試験条件では水素の影響が明瞭に示されていないが、1%Cr-0.5%Mo 鋼では高压水素中での破断強度はアルゴン中比べて著しく低下している。なおこの試験では応力が水素侵食を促進したのかどうかについては明らかにされていないが、最近門間ら³⁶⁾が0.4%C 鋼について水素圧100 atm、温度500°Cの高压水素中でクリープ試験を行なったところによると、図18に示すように、水素侵食は応力負荷によつて著しく促進されることを示している。すなわち同図で、無応力下での脆化(絞りの低下から判定)開始時間に比べて水素中クリープ試験では早期に絞りの低下がおこり、かつ高压水素中ではクリープ強さも低下している。

4.6 脱炭、亀裂およびプリスターの発生

前述のように鋼は高温高压水素に曝されると脱炭し、結晶粒界に割れを生ずる。脱炭層は水素圧や温度が高いほど深くなるが、さきに図11にも示したように、脱炭層形成の難易は鋼の組成によつて左右されることはいうまでもない。

また水素侵食による内部亀裂は主として結晶粒界に発生するが、非金属介在物が存在するとその部分にも亀裂あるいは空隙を生じやすい(写真7)³⁷⁾。したがって介在物の存在は水素侵食を促進するといえる。なお水素の吸収、拡散、放出は介在物と密接な関係があり、水素は介在物の周辺に trap しやすい³⁸⁾³⁹⁾。

表1 脱炭層の深さにおよぼす応力の影響³⁴⁾

	円周方向応力 (kg/mm ²)	軸方向応力 (kg/mm ²)	水素圧 (kg/cm ²)	加熱温度 (°C)	加熱時間 (hr)	脱炭層深さ (mm/hr)
内圧による応力負荷	11.3	3.8	1055	500	2	0.40
応力無負荷	0	0	1055	500	3	0.23

(注) 試験材：AISI-C1095 (0.95%C鋼) 試験片：円筒状 (外径 0.505'', 内径 3/32'')

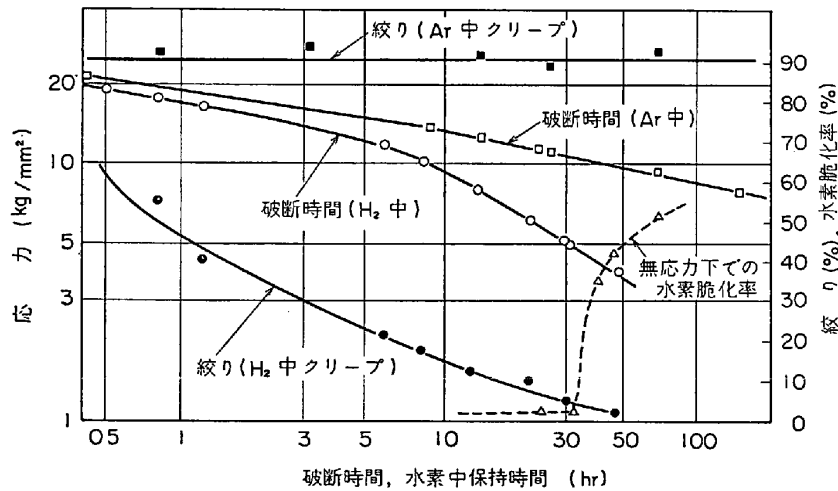


図18 0.4% C 鋼の水素侵食におよぼす応力の影響³⁶⁾
(水素圧: 100 atm, 加熱温度: 500°C)

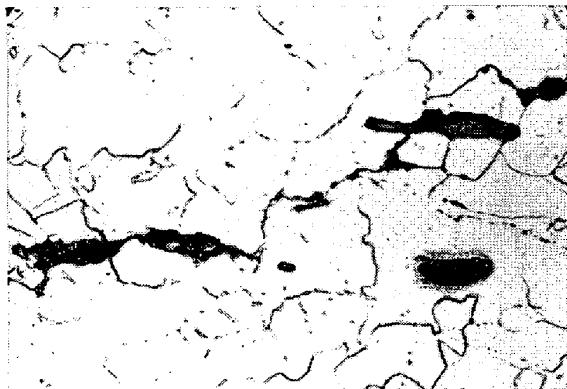


写真7 水素中加熱により発生した介在物周辺の亀裂³⁷⁾
×400 (3/4)
(材料: SB46B 鋼
加熱条件: 水素圧 40kg/cm², 550°C×360hr)

つぎに水素侵食された鋼材の表面にはブリストア(ふくれ)が発生することが多い³⁷⁾⁴⁰⁾。ブリストアはとくに水素侵食されやすい鋼材に出やすく、また圧延材におけるブリストアの発生には方向性が認められ、それは一般に圧延面と平行な面のみ発生し、板厚面には発生しがたい。これは粘性変形した鋼中非金属介在物の分布と関連するもので、この現象は硫化物腐食におけるブリストアや水素割れの発生挙動⁴¹⁾とよく類似している。

4.7 水素侵食におよぼす共存ガスの影響

化学装置材料の水素侵食の抵抗性については、単にそのときの水素分圧温度などの運転条件を基にして判断しているが、水素を取扱う各種化学装置の雰囲気は単純な水素雰囲気ではなく、そのほとんどが他のガスと共存して運転されている。したがって装置の水素侵食の問題に対しては、共存する他のガスの影響についても十分知っておく必要がある。水素侵食におよぼす共存ガスの影響については不明の点が多いが、以下にその 2, 3 を取上げて述べることにしたい。

4.7.1 アンモニアおよび窒素の共存

アンモニア合成の過程では水素とともにアンモニアと窒素が共存するので合成触媒筒などには脆い窒化層が形成される。この場合、水素侵食がアンモニアあるいは窒素の存在により促進されるか否かについては不明であるが、鋼材がこのような雰囲気曝されて水素侵食と窒化とが同時におこる場合には、受ける損傷はますます大きくなるであろう。一般に水素侵食に対しては Cr 含有量の高いものほど抵抗性が強いが、窒化に対しては Cr は有害で、約 2% 以上含有すると窒化されやすくなる⁴²⁾。いま表 2 に示すような各種鋼をアンモニア合成ガス中で曝露試験を行なった結果を示すと図 19 に示すとおりである⁴³⁾。これによると、このような環境では極低炭素鋼や Cr-Ni 系オーステナイト鋼が水素侵食および窒化に

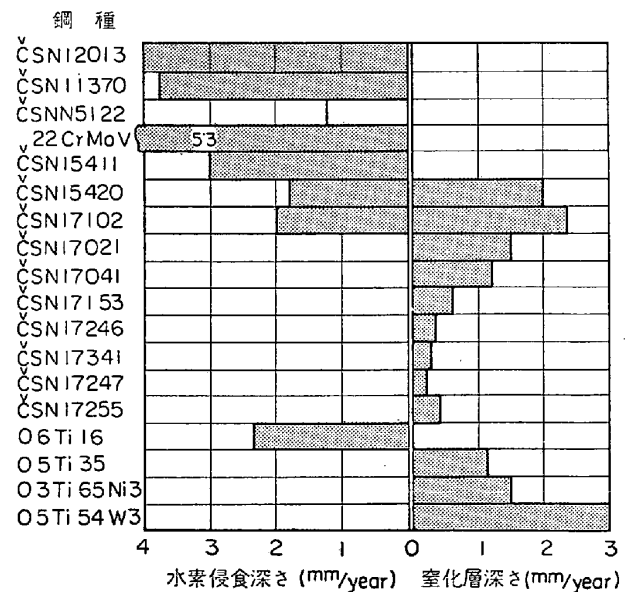


図19 水素、窒素およびアンモニア (3~16%) ガス中での各種鋼の侵食深さ⁴³⁾
(圧力: 325~900 atm, 温度: 450~520°C)
(試験時間: 96~1730hr)

表2 水素、窒素およびアンモニアガス中での侵食試験供試鋼の化学組成 (%)⁴³⁾

鋼種符号*	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Cu	Mo	Nb	Ti	V	W
CSN 12013	0.038	0.25	0.10		0.02								
CSN 17370	0.15	≤0.05	≤0.05										
CSN N5122 22Cr-MoV	0.12 0.22	0.32 0.31	0.57 0.79	0.011 0.022	0.01 0.02	0.11 0.12	0.46 1.44	0.13 0.22	0.91 0.25			0.20	
CSN 15411	0.08	1.40	0.52	0.010	0.01		1.57	0.18	0.26			0.32	
CSN 15420	0.24	0.49	0.38	0.015	0.01		3.01		0.37			0.77	0.57
CSN 17102	0.15	1.00	1.00	≤0.035	≤0.03		4.0 ~6.0		0.35 ~0.70				
CSN 17021	≤0.15	≤0.70	≤0.90	≤0.035	≤0.035		11.5 ~14.5						
CSN 17041	≤0.15	≤0.70	≤0.90	≤0.035	≤0.035		15.5 ~18.5						
CSN 17153	≤0.20	1.50	≤1.00	≤0.035	≤0.035	≤2.0	23.0 ~27.0						
CSN 17246	≤0.12	≤1.00	≤2.00	≤0.035	≤0.035	8.0 ~11.0	17.0 ~20.0				0.50		
CSN 17341	0.12	0.50	0.50			12.0	13.0				0.70		1.25
CSN 17247	0.08	0.75	0.95			9.0	18.0			0.80			
CSN 17255	≤0.25	≤2.00	≤1.50	≤0.035	≤0.035	~21.0	17.0 ~26.0						
06 Ti 16	0.06	0.25	0.24	0.015	0.030						0.16		
05 Ti 35	0.05	0.10	0.28			0.30	0.10	0.50			0.35		
03 Ti65Ni3	0.035	0.15	1.10			3.68					0.61		
05 Ti54W3	0.05	0.35	0.48	0.021	0.042	0.14					0.54		2.97

* チェコスロバキアの規格による

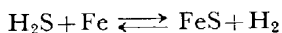
に対する抵抗性が強い。

4.7.2 一酸化炭素の共存

メタノール合成工業では水素と一酸化炭素とが共存する。鋼は一酸化炭素に曝されると、いわゆるカーボニル侵食といわれている損傷をうける。この場合、カーボニル侵食が問題となる温度範囲は、水素侵食のおこる温度限界よりも低く、200~250°C で最もおこりやすい⁴²⁾。しかし水素侵食がおこるような高い温度では一酸化炭素による浸炭現象がおこり、そのために水素による侵食作用が抑制される方向に働くことになる。

4.7.3 硫化水素の共存

石油の接触分解や水添脱硫工程では水素とともに硫化水素が共存するが、高温硫化水素の影響はきわめて重要である。すなわち硫化水素は非常に active な硫黄化合物であるために、これが存在するとたとえば



のように腐食が容易に進行し、鋼材表面に硫化鉄スケールが付着する。このスケールが tight に密着していれば鋼材表面の活性が失われるために鋼表面への水素の吸着と侵入がむしろ妨げられるのではないかと推察される。しかしこの硫化鉄スケールは高温高圧水素が存在する場合には多孔質になり、かつスケールへのカーボンの deposit を妨ぐために崩れやすい状態になり、そのためスケールは剝離しやすくなる。したがって鋼中への水素侵入にはとくに大きな影響は与えないことになろう。またスケールの剝離がおこると活性な鉄表面が露出するた

めに、再び高温硫化水素による腐食が繰返されることになる。したがって水素中に硫化水素が共存する場合、水

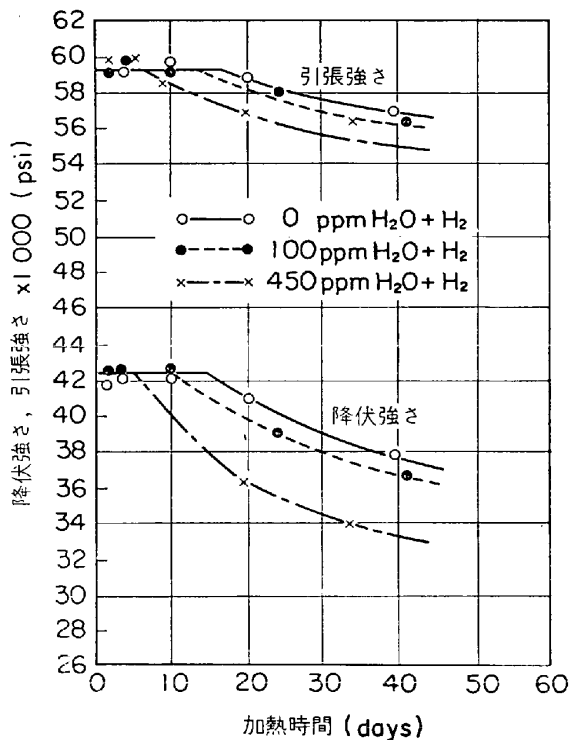


図20 AISI-C1020鋼(0.20% C)の引張性質の変化におよぼす水素中の水分の影響⁴⁴⁾
(圧力: 1 000 psi, 温度: 850°F)

表 3 圧力容器用鋼材の ASTM 規格(低合金鋼).

ASTM-No	鋼 種	化 学 成 分 (%)						
		C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr
A204Gr. A	C-1/2Mo	<0.25	0.13/0.32	<0.90	<0.035	<0.04	—	—
〃 Gr. B	〃	<0.27	〃	〃	〃	〃	—	—
〃 Gr. C	〃	<0.28	〃	〃	〃	〃	—	—
A302Gr. A	Mn-1/2Mo	<0.25	〃	0.90/1.35	〃	〃	—	—
〃 Gr. B	〃	〃	〃	1.10/1.55	〃	〃	—	—
〃 Gr. C	Mn-1/2Ni-1/2Mo	〃	〃	〃	〃	〃	0.37/0.73	—
〃 Gr. D	Mn-Ni-1/2Mo	〃	〃	〃	〃	〃	0.67/1.03	—
A387Gr. A	1/2Cr-1/2Mo	<0.21	〃	0.51/0.84	〃	〃	—	0.46/0.85
〃 Gr. B	1Cr-1/2Mo	<0.17	〃	0.36/0.69	〃	〃	—	0.74/1.21
〃 Gr. C	1 1/4Cr-1/2Mo	〃	0.44/0.86	〃	〃	〃	—	0.94/1.56
〃 Gr. D	2 1/4-1Mo	<0.15	0.13/0.32	0.27/0.63	〃	<0.035	—	1.88/2.62
〃 Gr. E	3Cr-1Mo	〃	〃	〃	〃	〃	—	2.63/3.37
A517Gr. A	Cr-Mo-Zr	0.13/0.23	0.34/0.86	0.75/1.15	〃	<0.040	—	0.46/0.84
〃 Gr. B	Cr-Mo-V-Ti	〃	0.18/0.37	0.65/1.05	〃	〃	—	0.36/0.69
〃 Gr. C	Mn-Mo	0.08/0.22	0.13/0.32	1.05/1.55	〃	〃	—	—
〃 Gr. D	Cr-Cu-Mo-Ti	0.11/0.22	0.18/0.37	0.36/0.74	〃	〃	—	0.79/1.26
〃 Gr. E	〃	0.10/0.22	〃	〃	〃	〃	—	1.34/2.06
〃 Gr. F	Ni-Cr-Cu-Mo-V	0.08/0.22	0.13/0.37	0.55/1.05	〃	〃	0.70/1.00	0.36/0.79
〃 Gr. G	Mn-Cr-Mo-Zr	0.13/0.23	0.44/0.96	0.75/1.15	〃	〃	—	0.46/0.94
〃 Gr. H	Ni-Cr-Mo-V	0.10/0.22	0.18/0.37	0.90/1.35	〃	〃	0.30/0.70	0.36/0.69
〃 Gr. J	Mn-1/2Mo	0.10/0.23	〃	0.41/0.74	〃	〃	—	—
〃 Gr. K	〃	0.08/0.22	0.13/0.32	1.05/1.55	〃	〃	—	—
〃 Gr. L	Mn-Cu-Mo-Ti	0.11/0.22	0.18/0.37	0.36/0.74	〃	〃	—	—
A542 Class 1	2 1/4Cr1Mo	<0.15	0.13/0.32	0.27/0.63	〃	<0.035	—	1.88/2.62
〃 Class 2	〃	〃	〃	〃	〃	〃	—	〃
A543Gr. A	Ni-Cr-Mo-V	<0.23	0.18/0.37	<0.40	〃	<0.040	2.93/4.07	1.44/2.06
〃 Gr. B	〃	〃	〃	〃	<0.020	<0.020	〃	〃

表 4 供試鋼の化学組成 (%) および機械的性質⁴⁵⁾

鋼 種	熱 履 歴	C	Si	Mn	P	S	Ni
S B 46 B	圧延まま	0.21	0.19	0.60	0.012	0.011	0.12
Mn 系高張力鋼 (HT60)	(圧延)焼入れ-焼もどし	0.11	0.35	1.10	0.023	0.014	0.23
Mn-Ni-Cr-Mo系高張力鋼 (HT70)	(圧延)焼入れ-焼もどし	0.11	0.37	0.81	0.017	0.016	0.88
Mn-Cr-Mo系高張力鋼 (2HCr)	(圧延)焼入れ-焼もどし	0.11	0.33	0.97	0.013	0.009	0.14
ASTM-A302 Gr. B	(圧延)焼準-焼もどし	0.18	0.26	1.37	0.016	0.008	0.15
ASTM-A302 Gr. D modify	(鍛造)焼準-焼もどし	0.14	0.44	1.27	0.021	0.015	0.85
ASTM-A387 Gr. B	(圧延)焼準-焼もどし	0.12	0.25	0.49	0.017	0.019	0.19
ASTM-A387 Gr. D	(圧延)焼準-焼もどし	0.11	0.15	0.46	0.012	0.014	0.21

素侵食におよぼす硫化水素の影響よりも、むしろ水素が硫化水素による腐食を促進させるという作用を重視すべきであろう。

4.7.4 水蒸気の共存

水素ガス中に水分が存在すると脱炭および亀裂が生じやすい。たとえば図 20 は AISI-C 1020 鋼(0.2% C) を水素圧 1000 psi, 温度 850°F で種々の時間加熱した場合の機械的性質の変化を示したもので⁴⁴⁾, 水素ガス中に水分が多く存在するほど強度の低下が大きく、水素侵食を受けやすい。また写真 8 は同じ条件下で水素中加熱したあとの内圧円筒試験片の断面の状態をみたものである。乾燥水素の場合には亀裂は全く生じていないが、湿

水素の場合には多数の亀裂が発生しており、水分の影響が明瞭にあらわれている。

5. 高温用耐水素性鋼とその使用限界

5.1 現用鋼の耐水素性

現在化学工業における圧力容器や配管などには、その使用条件に応じて炭素鋼や各種の低合金鋼あるいは高 Cr 鋼またはオーステナイト系ステンレス鋼などが用いられているが、とくに高温高圧水素を取扱う機器については、高温強度とともに水素に対する十分なる配慮が必要であることはいままでもない。

さきに述べたように、Cr とか Mo あるいは Ti, V.

Cu	Mo	V	Ti	Zr	B	引張性質		
						降伏点 (psi)	引張強さ (psi)	伸び G L 2 in (%)
—	0.41/0.64	—	—	—	—	> 37 000	65 000/77 000	> 23
—	//	—	—	—	—	> 40 000	70 000/85 000	> 21
—	//	—	—	—	—	> 43 000	75 000/90 000	> 20
—	//	—	—	—	—	> 45 000	75 000/95 000	> 19
—	//	—	—	—	—	> 50 000	80 000/100 000	> 18
—	//	—	—	—	—	//	//	> 20
—	//	—	—	—	—	//	//	> 20
—	0.40/0.65	—	—	—	—	> 33 000	55 000/80 000	> 22
—	//	—	—	—	—	//	//	//
—	0.40/0.70	—	—	—	—	> 35 000	60 000/85 000	//
—	0.85/1.15	—	—	—	—	> 30 000	//	> 18
—	//	—	—	—	—	//	//	//
—	0.15/0.31	—	—	0.04/0.16	< 0.0025	> 100 000	115 000/135 000	> 16
—	0.12/0.28	0.02/0.09	0.01/0.04	—	0.0005/0.005	//	//	//
—	0.17/0.23	—	—	—	0.001/0.005	//	//	//
0.17/0.43	0.12/0.28	—	0.03/0.11	—	0.0015/0.005	//	//	//
//	0.36/0.64	—	//	—	//	//	//	//
0.12/0.53	//	0.02/0.09	—	—	0.002/0.006	//	//	//
—	//	—	—	0.04/0.16	< 0.0025	//	//	//
—	0.17/0.33	0.02/0.09	—	—	> 0.0005	//	//	//
—	0.46/0.69	—	—	—	0.001/0.005	//	//	//
—	0.42/0.58	—	—	—	//	//	//	//
0.17/0.43	0.22/0.43	< 0.03	0.03/0.11	—	0.0015/0.005	//	//	//
—	0.85/1.15	—	—	—	—	> 85 000	105 000/125 000	> 14.0
—	//	—	—	—	—	> 100 000	115 000/135 000	> 13.0
—	0.41/0.64	< 0.03	—	—	—	> 85 000	105 000/125 000	> 14.0
—	//	//	—	—	—	//	//	//

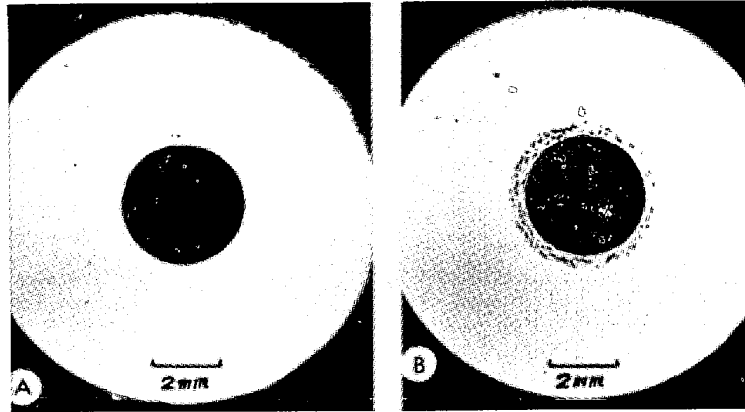
Cr	Cu	Mo	0.2% 耐力 (kg/mm ²)	引張強さ (kg/mm ²)	伸び (%)	絞り (%)
0.05	0.17	0.03	33.8	49.8	36.8	62.4
0.14	0.29	0.08	51.9	60.7	29.2	76.1
0.33	0.21	0.31	68.5	73.2	26.8	73.4
0.50	0.18	0.33	57.9	68.3	27.2	68.7
0.10	0.23	0.48	38.2	53.8	36.6	66.5
0.49	0.26	0.46	40.8	56.5	34.8	71.6
0.87	0.23	0.45	37.7	51.2	38.6	64.6
2.00	0.21	0.94	32.5	47.8	41.4	81.7

Nb などの炭化物形成元素を含有した鋼は水素に対する抵抗性が強いことから、耐水素性高温用鋼としては一般にこれらの元素を添加したものが用いられている。1例として表3に ASTM 規格の圧力容器用鋼材の成分とその機械的性質を示す。

筆者らは圧力容器などに用いられている各種現用鋼の耐水素性について種々の試験を実施しているが⁴⁵⁾、次にその1例として表4に示した各種鋼の水素圧 40~250 kg/cm²、温度 450~550°C での水素中加熱による機械的性質のうち、とくに絞りの変化のみをとりまとめて示すと図 21 のとおりである。また各鋼の表面脱炭を比較するために、水素圧 120 kg/cm²、温度 500°C で 360

hr 加熱した場合の試料表面の C 分析結果を示したのが図 22 である。

これらの結果から各鋼の水素に対する抵抗性を比較することができるが、組織変化や各種機械的性質の変化の詳細な観察結果を総合して耐水素性の順位をつけてみると、SB46B<HT70<HT60<302Gr.B<2HCr<387Gr.B<302Gr.D mod.<387Gr.D のようになる。なおこの順位は必ずしもその化学組成から予想されるとおりのではない。たとえば、302Gr.D mod.鋼がすぐれた耐水素性を示したのは鍛造材のためと考えられ、事実圧延材とでは水素による脆化現象に差異のあることを確認している。



Oppm H₂O(10日間加熱) 450 ppm H₂O(9日間加熱)
 写真 8. AISI-C1020鋼(0.2% C)の水素侵食におよぼす水素ガス中の水分の影響⁴⁴⁾
 (水素圧: 70kg/cm², 温度: 454°C)

また ASTM-A387 Gr.A~E の各種 Cr-Mo 鋼 (表 3 参照) は今日化学装置などに最も多く使用されているが、いまこれらの鋼種の耐水素性を水素圧 300 kg/cm² 温度 450~600°C で試験し、図 23 に示すような結果を得ている⁴⁶⁾。これらの鋼のこの試験条件下での定性的な脆化限界温度を比較することができる。

つぎに化学機器類はそのほとんどが溶接構造化されているが、一般に溶接材は熱影響部、とくにボンド部近傍が水素侵食されやすい。したがって溶接継手材は母材に比べて耐水素性が劣るという問題がある。たとえば写真 9 は水素中加熱前と、水素圧 40 kg/cm², 温度 550°C で 744hr 加熱後の SB46B 鋼 (0.2% C) の溶接継手引張試験片の破断状態を比較したものであるが、水素中加熱後の破断位置はボンド部である。次に図 24 は 2¹/₄%Cr-1%Mo 鋼の母材と溶接継手材の水素圧 300 kg/cm², 温

度 500~600°C で 360hr 加熱後の引張強さと絞りの変化を比較したものである⁴⁷⁾。母材に比べて溶接継手材は脆化しやすいことがわかる。この場合、溶接継手材においてはとくに溶接ままの状態において最も脆化が著しく溶接後熱処理を施すと耐水素性は一般に改善される傾向がある。ただしこの場合においても母材の持つ耐久限までは回復しない。なお溶接後熱処理の効果は鋼種、溶接条件などによつて多少異なるようである。つぎに溶接継手材の熱影響部の亀裂の発生状態をみると、写真 10 に示すようにボンド部近傍の熱影響部の粗粒域に亀裂が発生し、そのため溶接継手材は母材に比べて耐水素性が劣る原因となつている。写真 10 は 2¹/₄%Cr-1%Mo 鋼の場合の亀裂であるが、このような亀裂発生傾向は他の鋼種においても同じである。また写真 11 は全体的に水素侵

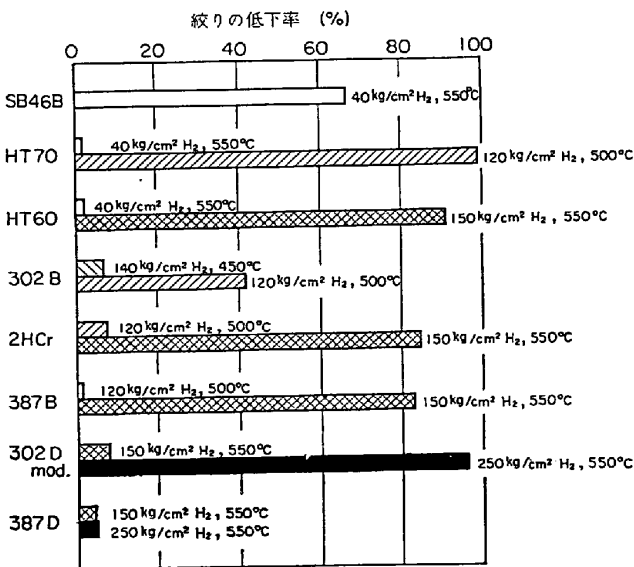


図 21 各種鋼の高圧水素中加熱による絞りの低下率⁴⁵⁾
 (加熱時間: 360hr, ただし 40 kg/cm² H₂ の場合は 720hr)

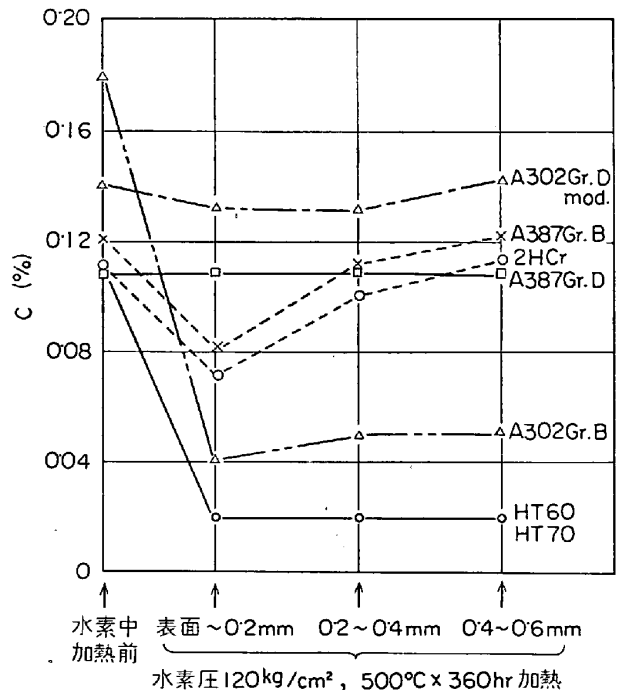


図 22 各種鋼の高圧水素中加熱による C 量の変化⁴⁵⁾

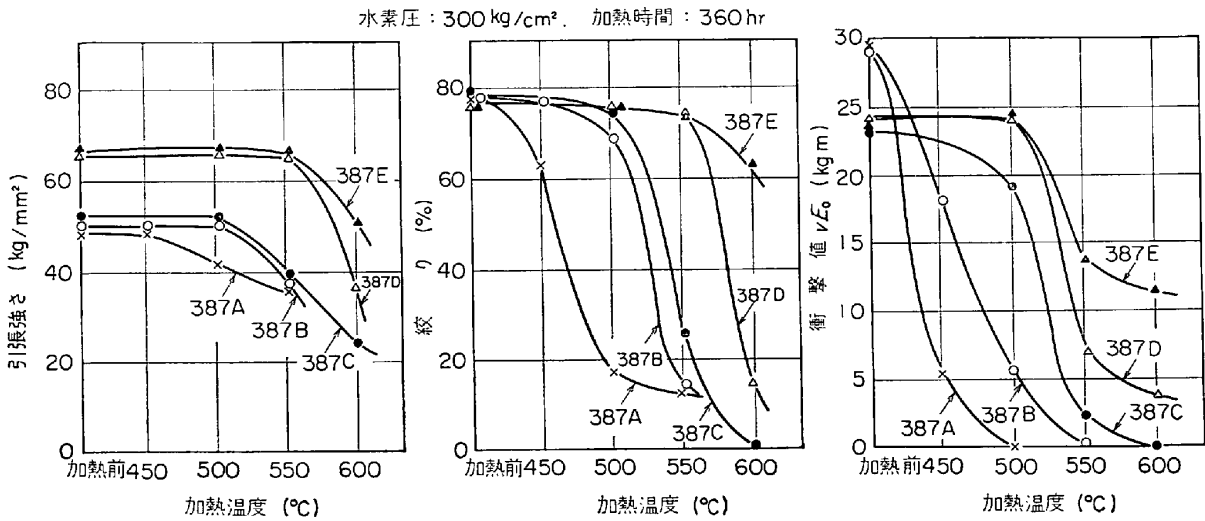


図23 ASTM-A387Gr. A~E 鋼の耐水素性⁴⁶⁾

ASTM-No	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Cu	Mo	熱処理
A387Gr. A	0.10	0.27	0.60	0.013	0.013	0.27	0.48	0.28	0.48	920°C焼準-680°C焼もどし
" B	0.10	0.26	0.61	0.013	0.013	0.27	0.87	0.28	0.46	" "
" C	0.10	0.54	0.67	0.013	0.013	0.27	1.20	0.28	0.46	920°C焼準-720°C焼もどし
" D	0.10	0.27	0.50	0.014	0.014	0.27	2.30	0.28	0.98	" "
" E	0.10	0.28	0.51	0.014	0.014	0.27	3.24	0.28	0.98	" "

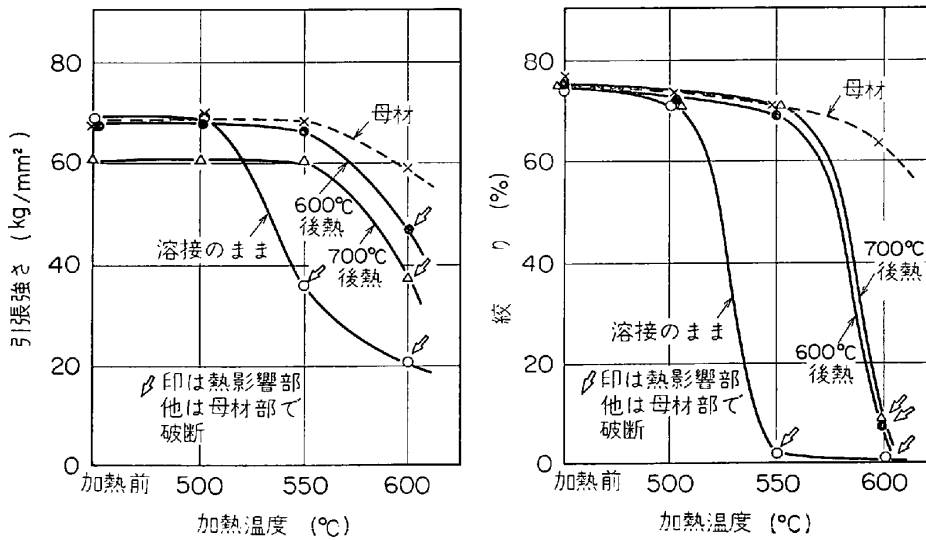


図24 2 1/4%Cr-1%Mo 鋼の母材および溶接継手材の耐水素性⁴⁷⁾
 (溶接棒：CMA106(4φ)，後熱処理時間：5hr，水素圧：300kg/cm²，加熱時間：360hr)

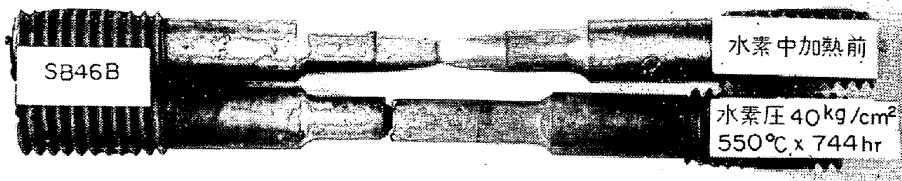
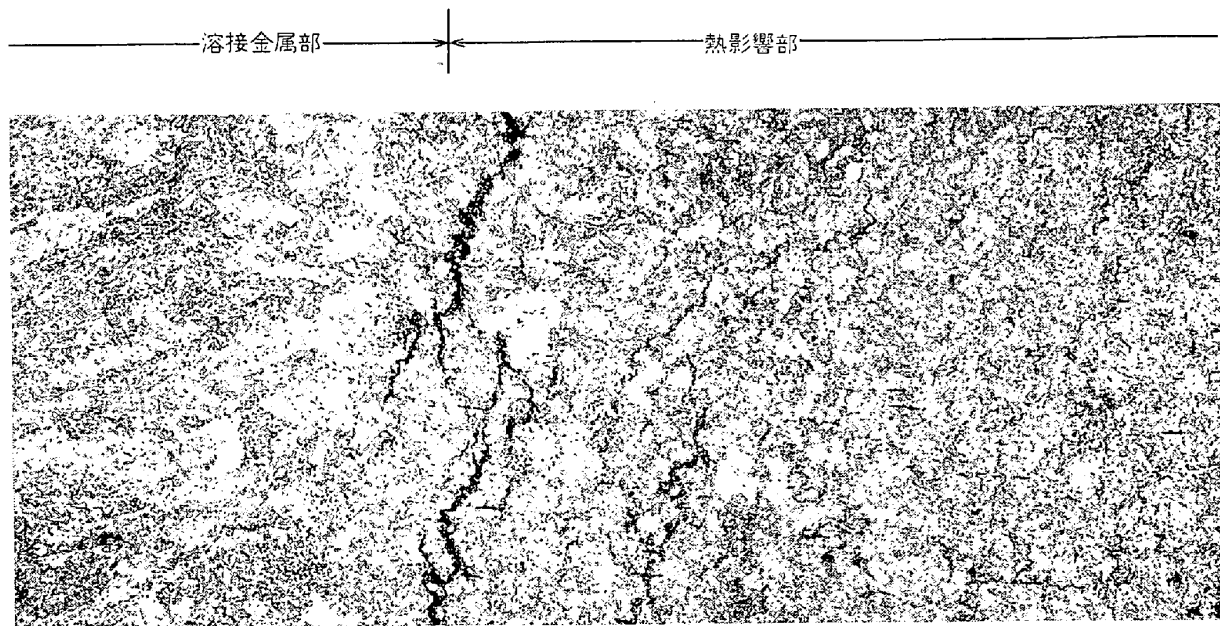
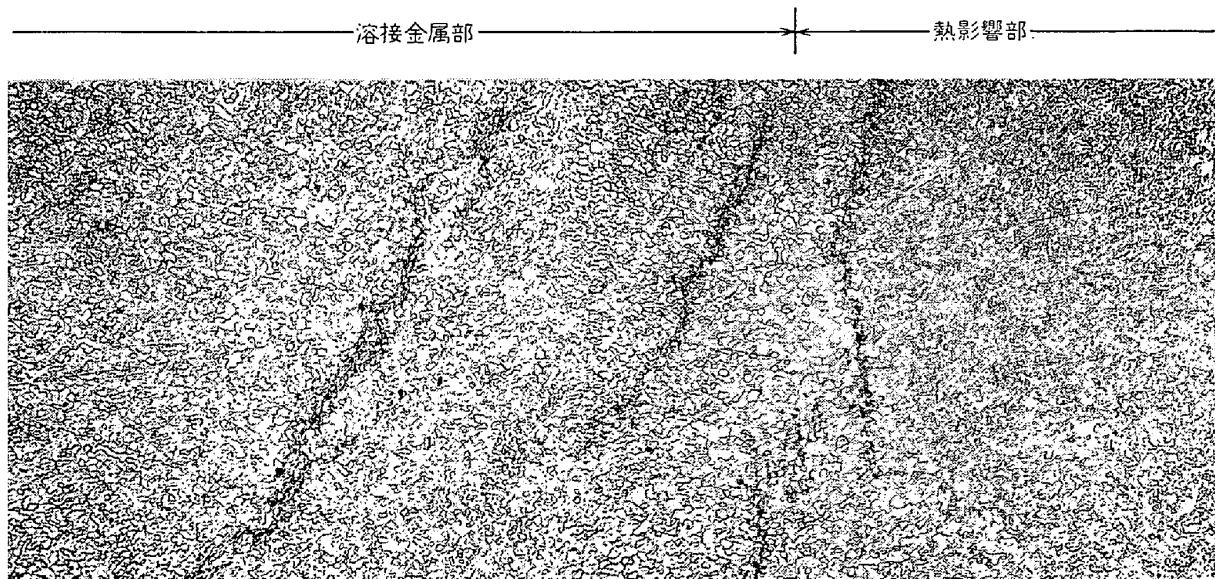


写真9 高压水素中加熱前後の溶接継手引張試験片の破断状態⁴⁵⁾



(溶接棒: CMA106(4φ), 後熱処理: なし, 水素圧: 300kg/cm², 温度: 550°C, 加熱時間: 360hr)
写真10 2¹/₄Cr-1%Mo 鋼の溶接熱影響部の水素侵食による亀裂⁴⁷⁾ ×100 (4/5)



(溶接棒: B17(4φ), 後熱処理: 625°C, 水素圧: 40kg/cm², 温度: 550°C, 加熱時間: 744hr)
写真11 SB46B 鋼の溶接熱影響部の水素侵食による亀裂⁴⁵⁾ ×100 (4/5)

食が著しく進行した SB46B 鋼の継手部の状態であるがとくにボンド部近傍に大きな割れが集中しており、さらに溶接金属部にはビードの層間に沿う割れも発生している。

以上のように溶接熱影響部は水素に対する抵抗性が弱く、この脆化の傾向は熱影響部の結晶粒の粗大化とも関連して、母材の成分によっても多少異なるようであり、また単層盛りと多層盛りとでも差異がみられるが、いずれにしても溶接継手部の耐水素性を改善するには熱影響部の結晶粒粗大化の抑制に対する対策が必要であり、また十分な後熱処理により熱影響部の組織の改善も必要な

事柄である。

5・2 高温高圧水素による鋼の使用限界

鋼の水素侵食に対する抵抗性については実験的な試験によつて定性的なおおよその評価ができるが、おもな鋼の高温高圧水素に対する使用限界範囲を規定したものに NELSON curve がある。これは G. A. NELSON が実際装置の事故例、実用実績、プラントテストおよび過去の実験結果などを総合して作成したものである^{42)49)~52)}。初期に発表された NELSON curve は幾度か改訂され、最近図 25 に示す新しい curve が示された⁵²⁾。同図から炭素鋼、Mo 鋼および種々の Cr-Mo 鋼の耐水素性を推定

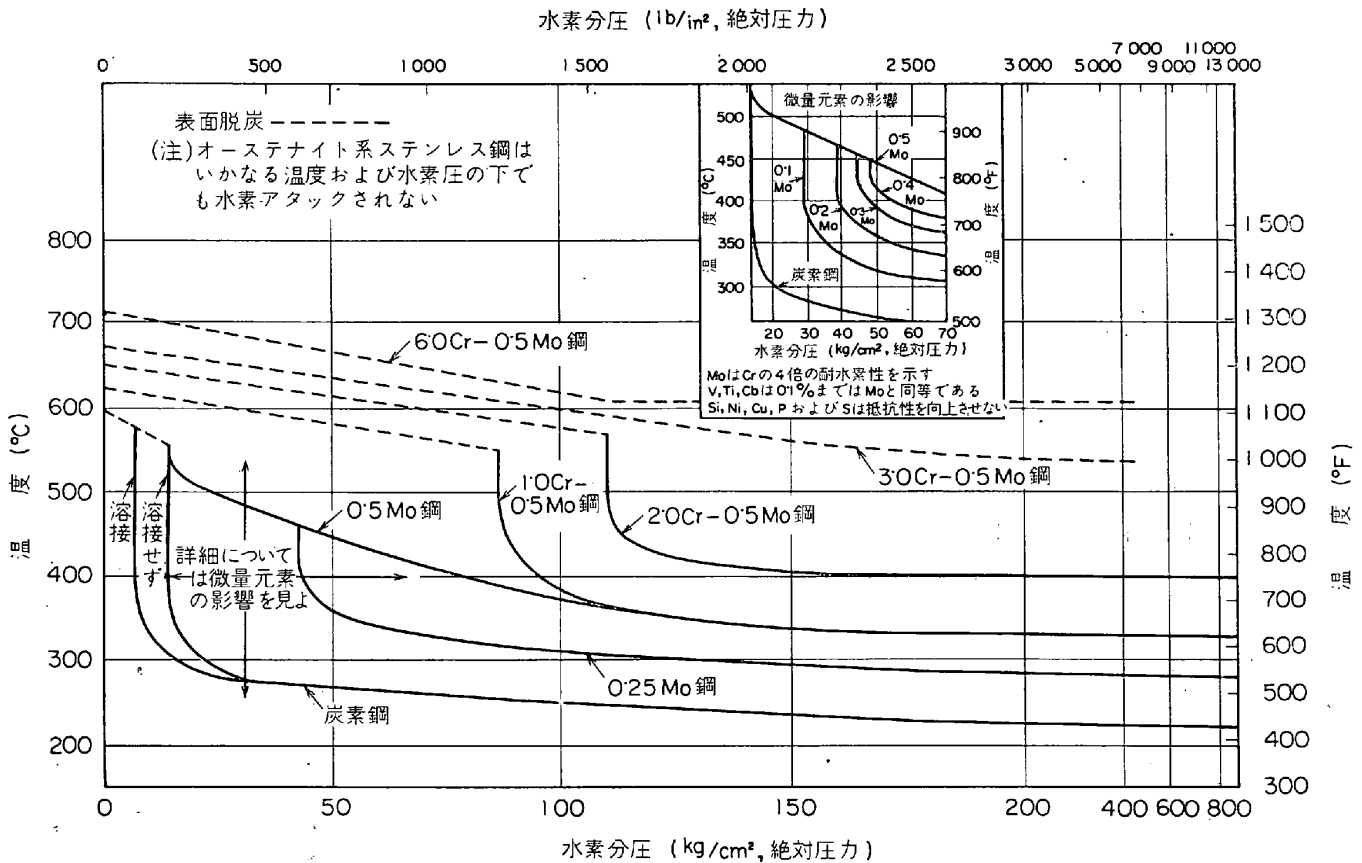


図25 高温高压水素に対する鋼の使用限界⁵²⁾

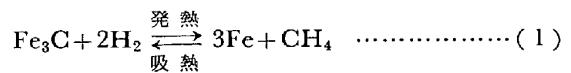
することができ、装置構成材料の選定などの場合に広く利用されている。

なおこの NELSON curve には水素侵食における荷重応力や時間的要素が示されていない。しかし最近炭素鋼および Mo 鋼についてのみ耐久限界の時間的変化を示す curve が発表されている⁵¹⁾。

また鋼の水素侵食挙動はその合金成分、熱処理、組織加工状態あるいは溶接などによつて影響されるので、鋼の使用限界の推定については今後さらに検討すべき余地が残されている。なお使用限界については、さきに図 8 に示したように、同一水素圧のもとでの脆化の開始時間は絶対温度の逆数と直線関係にあることから、これが長時間においても成り立つとすれば、比較的短時間の試験結果から脆化限界を推定することが可能であろう。

6. 鋼の水素侵食の機構について

高温高压水素による鋼の脆化現象については古くから研究され、これまで述べたように種々の結果が報告されているが、この現象の機構はまだ十分に明確にされていない。しかしこれまでの研究結果から、水素侵食は次式に示すように鋼中に侵入した水素と炭化物との反応によつて生成した CH₄ が結晶粒界あるいは介在物周辺に蓄積して亀裂を発生させるものと考えられている。



この脆化現象は活性化された水素と鋼との化学反応によりおこるものであるから、この場合の反応速度は温度、圧力および鋼の組成などによつて支配されることはいうまでもない。(1)式において、水素圧が増加すれば CH₄ の生成が促進され、また温度を上げると逆に左向きに反応が進み、CH₄ が解離する。

なお(1)式における反応の自由エネルギー ΔF は次のように表わされる。

$$\Delta F = -RT \ln K_p \quad \dots\dots\dots (2)$$

ただし R はガス定数、T は絶対温度、K_p は平衡定数であり、この K_p は次のように表示することができる。

$$K_p = P_{\text{CH}_4} / P_{\text{H}_2}^2 \quad \dots\dots\dots (3)$$

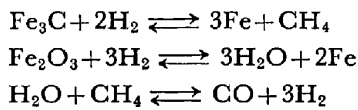
ここで、P_{CH₄} および P_{H₂}² はそれぞれ CH₄ と H₂ の分圧である。ところで(2)式の ΔF は、たとえば炭素鋼の場合について、L. C. WEINER⁵³⁾ は 14 600 cal/mol (1 000°F 以下で)、E. L. KNOEDLER^ら⁵³⁾ は 15 900 cal/mol (650°F にて) と報告しているが、KNOEDLER らはこの値をもとにして(2)式と(3)式から

$$P_{\text{CH}_4} = 4 \times 10^5 \cdot P_{\text{H}_2}^2 \quad \dots\dots\dots (4)$$

なる関係を求めている⁵³⁾。すなわち、生成する CH₄ の圧力は水素圧の 2 乗に比例してきわめて高い圧力が鋼中に形成されることがわかる。

また鋼における水素侵食は水素と炭化物との反応であるから、水素によつて分解されがたい炭化物を含む鋼ほど水素侵食に対する抵抗性が強いことになる。すなわち炭化物形成能の強い合金元素の形成する特殊炭化物ほど水素に対して安定である。この点については水素と炭化物との反応における自由エネルギーの計算結果⁵⁴⁾からも知ることができる。

なお水素侵食の潜伏期間は、鋼中の不純物の粒界偏析によつても影響されるといわれている。たとえば粒界に鉄系酸化物が存在すると、次のようにこれが水素と反応して水蒸気となり、この水蒸気はすでに生成したメタンを解離させることになる²³⁾。



したがって粒界に鉄系酸化物が存在するとメタンの蓄積が抑制されて脆化の開始が遅れることになるという。なおおもな酸化物および硫化物と水素との反応における自由エネルギーの計算結果⁵⁴⁾によると、 $\text{FeO} < \text{FeS} < \text{MnO} < \text{MnS} < \text{SiO}_2 < \text{Al}_2\text{O}_3$ の順に自由エネルギーが大きくなり、 Al_2O_3 は最も安定であることが示されている。

なお、以上に述べたように水素侵食は主として水素と炭化物との反応によるメタンの生成に起因すると考えて疑問の余地がなさそうに思われるが *J. K. STANLEY*⁵⁵⁾ は純鉄を水素中加熱しても同様に脆化がおこることを認めこれより鉄中に侵入した水素が internal interface、とくに粒界などで分子化し、その圧力によつて割れを発生せしめると述べ、このような脆化機構も考えられることを示唆している。

7. 結 言

以上水素による鋼の脆化の問題を、とくに水素侵食を中心としてとりまとめた。鋼の水素侵食については種々の研究結果が報告されており、装置材料を選定する場合にはこれらのデータを参考にすることができる。

しかし水素侵食の現象についてはまだ不明確な点が多く、たとえば機器の設計製作工重要な事柄であるところの応力の影響あるいは溶接部の脆化挙動の究明とその対策などに関する詳細な研究が必要である。このうち溶接部については、一般の構造用鋼におけるほか、たとえばステンレス鋼を内面に肉盛溶接した化学機器の登場とも関連して、ステンレス鋼と他鋼種との異材継手部の水素損傷の問題についても十分に検討すべきである。また高温高圧水素を取扱う環境が複雑になると、既存のデータだけでは予測できない場合も出てこよう。たとえば水素と硫化水素、窒素、アンモニア、一酸化炭素あるいは水蒸気などが共存する場合の挙動についてもさらに十分な検討を要する。一方、最近の石油およびアンモニア関係の化学工業における水素処理プロセスの発達に伴い、水

素損傷や腐食に十分耐える装置材料の開発も望まれているところである。これらの諸点については今後さらに研究が行なわれるべきである。

なお鋼材が高温高圧水素に曝された場合におこる脆化は、本文で述べた水素侵食といわれる損傷であるが、このような損傷がおきない場合でも、多量の水素を吸収した材料が常温にもちきたされるときには、水素脆化あるいはそれに起因する遅れ破壊などの損傷の問題がおこりうるので、この点についての配慮も必要である。

文 献

- 1) *W. GELLER and TAK-HO SUN: Arch. Eisenhüttenw.*, 21 (1950) 11/12, p. 423
- 2) *C. A. ZAPFFE: Metals Handbook* (1948), p. 1208 [ASM]
- 3) *F. K. NAUMANN: Stahl u. Eisen*, 58 (1938), p. 1239
- 4) *I. CLASS: Stahl u. Eisen*, 80 (1960), p. 1117
- 5) *F. K. NAUMANN: Stahl u. Eisen*, 57 (1937), p. 889
- 6) *C. BOSCH: Chemi. Fabrik*, 6 (1933), p. 127
- 7) 日本製鋼所室蘭製作所研究報告, 第37-28号, March (1962)
- 8) *H. C. VAN NESS: Pet. Refiner*, 35 (1956), p. 155
- 9) 石塚, 千葉: 日本製鋼所室蘭製作所研究報告, 第43-137号, Aug. (1968)
- 10) *R. W. MANNUEL: Corrosion*, 17 (1961), p. 435t
- 11) *C. M. COOPER: Hydrocarbon Processing*, 44 (1965), p. 101
- 12) 日立造船株式会社技術研究所報告 “アンモニア製造用 I G 合成炉内部装置における管の脱落について”
- 13) *D. J. ESPOSITO and R. T. HARRINGTON: Trans. Amer. Soc. Mech. Eng.*, 86 (1964), p. 299
- 14) *M. F. NIELSEN: ibid.*, 86 (1964), p. 305
- 15) *H. E. BACON and E. L. KNOEDLER: ibid.*, 86 (1964), p. 307
- 16) *E. P. PARTRIDGE: ibid.*, 86 (1964), p. 311
- 17) *T. J. FINNEGAN: ibid.*, 86 (1964), p. 325
- 18) *I. B. DICK: ibid.*, 86 (1964), p. 327
- 19) *E. E. GALLOWAY: ibid.*, 86 (1964), p. 341
- 20) *R. H. COOK: ibid.*, 86 (1964), p. 344
- 21) *W. C. AMES and R. I. SMITH: ibid.*, 86 (1964), p. 347
- 22) *D. E. SIMON: ibid.*, 86 (1964), p. 350
- 23) *L. C. WEINER: Corrosion*, 17 (1961), p. 109
- 24) 大倉: 鉄と鋼, 28 (1941), p. 30
- 25) *L. JACQUÉ: J. Iron steel Inst.*, 135 (1937), p. 141A
- 26) 石塚, 千葉: 日本製鋼所室蘭製作所研究報告, 第43-162号, Oct. (1968)
- 27) *F. K. NAUMANN: Die Chemische Fabrik*, August 11 (1938), 31/32 p. 365
- 28) *N. P. INGLIS and W. ANDREWS: J. Iron Steel*

- Inst., 128 (1933), p. 383
- 29) 石塚, 千葉: 日本製鋼所室蘭製作所研究報告, 第43-66号, April (1968)
- 30) 根本, 正岡: 日本金属学会誌, 27(1965), p. 177
- 31) R. E. ALLEN: "Analysis of the Early Stages of the Hydrogen Attack of Steel" Thesis Submitted for the Degree of Doctor of Philosophy at the University of Wisconsin
- 32) 田知本, 篠崎, 川本: 日本金属学会講演概要, Oct. (1967), p. 37
- 33) 正岡: 日本金属学会講演概要, April (1968), p. 197
- 34) J. R. THYGESON and M. C. MOLSTAD: J. Chem. Eng. Data, 9 (1964), p. 309
- 35) D. H. SPONSELLER and F. H. VITOVEC: "Symposium on Heat-Treated Steels for Elevated Temperature Service", ASME, Sept. (1966), p. 74 [United Engineering Center]
- 36) 門間, 須藤, 竹村: 日本金属学会誌, 31(1967), p. 1261
- 37) 石塚, 千葉: 日本製鋼所室蘭製作所研究報告, 第40-173号, Nov. (1965)
- 38) 下田, 石塚, 大西, 千葉, 沢田: 溶接学会誌, 35, (1966), p. 1195; 日本金属学会誌, 31 (1967), p. 54
- 39) 石塚, 大西, 千葉: 日本製鋼所技報, No 25 (1969), p. 2885
- 40) 石塚, 千葉: 日本製鋼所室蘭製作所研究報告, 第41-23号, Feb. (1966)
- 41) 石塚, 大西: 日本金属学会誌, 30(1966), p.1140
- 日本製鋼所技報, No 23 (1967), p. 2603
- 42) G. A. NELSON: Trans. Amer. Soc. Mech. Eng., (1951), Feb., p. 205
- 43) V. ČIHAL: "Corrosion Mechanism in Ammonia Synthesis Equipment", 1st International Congress on Metallic Corrosion held at Imperial College, London, April (1961), p. 591
- 44) J. GUTZEIT and J. R. THYGESON: Corrosion, 23 (1967), Oct., p. 318
- 45) 石塚, 千葉: 日本金属学会講演概要, April (1968), p. 140
- 46) 石塚, 千葉: 日本製鋼所室蘭製作所研究報告, 第44-90号, May (1969)
- 47) 石塚, 千葉: 未発表
- 48) G. A. NELSON: API Proceedings, 29M (1949), April, p. 163
- 49) G. A. NELSON and R. T. EFFINGER: Weld. J. 34 (1955), Jan., p. 12 S
- 50) G. A. NELSON: Trans. Amer. Soc. Mech. Eng., 81 (1959), Feb., p. 92
- 51) G. A. NELSON: Hydrocarbon Processing, 44(1965), 5, p. 185
- 52) G. A. NELSON: Hydrocarbon Processing, 45(1966), 5, p. 201
- 53) E. L. KNOEDLER and S. B. DALGAARD: Trans. Amer. Soc. Mech. Eng., 91A (1969), 2, p. 72
- 54) 根本, 正岡, 田野崎: 日立評論 (創立30周年記念論文集), 46 別冊(1964)Nov., p. 107
- 55) J. K. STANLEY: Trans. ASM, 44 (1952), p. 1097