

# 討26

## 2 $\frac{1}{4}$ Cr-1Mo鋼の焼戻し脆化と水素侵食特性

川崎製鉄水島研究部

○下村順一, 今中拓一

### 1. 緒言

石油精製工場における重油脱硫装置等, 高温高圧水素条件で長時間運転される圧力容器では, 焼戻し脆化及び水素侵食による材質劣化が問題となる場合が多い。焼戻し脆化はP, As, Sn, Sb等の不純物元素が粒界へ偏析することに起因すると言われているが, 現状の製鋼技術ではAs, Sn, Sb量は trace ~ 数 ppm まで低減することが可能となっており, 焼戻し脆化に関してはPのみに着目すればよい。圧力容器用鋼として多用される2 $\frac{1}{4}$ Cr-1Mo鋼においては, Si量も焼戻し脆化特性に大きな影響を与えることを著者らは見出ししているが, SiとPが共存している場合の脆化特性は明らかではない。

また水素侵食に起因する材料寿命の推定には, 事故例等の経験に基いて鋼種毎に安全操業が可能な限界の温度と水素圧力を関係づけたネルソン線図が用いられるが, 冶金学的な考察に基いていないこと, 著者らが見出したように同じ2 $\frac{1}{4}$ Cr-1Mo鋼であってもSi量によって著しく水素侵食特性が異なる等鋼材の特性を忠実に反映していないのが現状である。このような理由から実材料の寿命推定の一環として2 $\frac{1}{4}$ Cr-1Mo鋼の焼戻し脆化特性に及ぼすSiとPの共存効果, 及び水素侵食による材質劣化の始まる時間(潜伏期)と温度, 水素圧力, Si量の関係を定式化することを試みた。また焼戻し脆化と水素侵食のメカニズムを鋼中の炭化物の挙動の点から検討し, 組織観察から材質劣化の難易を予想することを試みた。

### 2. 実験方法

Table 1 chemical composition (Wt %)

specimen	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo
1	0.15	0.063	0.50	0.003	0.001	2.21	1.00
2	0.17	0.053	0.50	0.010	0.001	2.22	1.01
3	0.17	0.052	0.51	0.018	0.001	2.22	1.00
4	0.17	0.15	0.50	0.004	0.001	2.21	0.99
5	0.16	0.16	0.51	0.010	0.001	2.21	1.02
6	0.17	0.15	0.50	0.018	0.001	2.20	0.99
7	0.16	0.31	0.51	0.017	0.001	2.20	1.00
8	0.17	0.31	0.51	0.011	0.001	2.20	1.00
9	0.16	0.31	0.51	0.019	0.001	2.23	1.00
10	0.17	0.60	0.51	0.004	0.001	2.20	1.00
11	0.17	0.60	0.51	0.010	0.001	2.20	1.00
12	0.12	0.60	0.51	0.020	0.001	2.21	1.00

供試材はTable 1に示すようにSi量, P量を変えた2 $\frac{1}{4}$ Cr-1Mo鋼真空溶解材である。熱間圧延後焼準処理(950°C×2.5hr), 焼戻し処理(690°C×20hr)を行い, 一部の試料には更に加速脆化処理(GEタイプのステップクーリング処理)を施した。また水素侵食による材質変化をみるため, 主に焼戻し処理材についてオートクレーブ中で温度500~600°C, 水素圧力300~500kg/cm<sup>2</sup>で最高1000hrの高温高圧水素処理(水素処理)を行った。焼戻し脆化の評価は焼戻し処理材, 及び加速脆化処理材のシャルピー試験による靱性-脆性遷移温度により行った。一方水素侵食の潜伏期は水素処理時間を種々変え, 0°Cでの吸収エネルギーの低下が始まる時間から決定した。更に種々の処理を施した試料からカーボン抽出レプリカ試料を作成し, 走査透過電子顕微鏡及びエネルギー分散形X線分析装置(EDX)で鋼中の炭化物の形態, 組成等を調査した。

### 3. 実験結果, 考察

#### 3.1 焼戻し脆化

焼戻し処理後更に加速脆化処理を施した場合の遷移温度の変化 $\Delta vT_{RE}$ とP量,  $C_p$ の関係をS量で整理してFig. 1に示す。 $\Delta vT_{RE}$ とP量の対数の間には直線関係があり, P量が $C_{p0}(=0.002\%)$ 以下であればSi量,  $C_{Si}$ の如何にかかわらず脆化しないこと, P量が $C_{p0}$ 以上の場合P量が同じであればSi量が高いほど, Si量が同じであればP量が高いほど脆化が著しいことがわかる。Fig. 2はFig. 1における直線の勾配とSi

量の関係を両対数で示したものであり、両者の間には  $n = 0.46$  の直線関係がある。Fig.1, Fig.2に示した結果から  $\Delta vTrE$  とSi量, P量の間には(1)式に示す関係のあることがわかった。

$$\Delta vTrE(^{\circ}C) = \{C_{Si}(wt\%) / 7 \times 10^{-5}\}^{0.46} \cdot \log[C_P(wt\%) / 2 \times 10^{-3}] \quad (1)$$

3・2 水素侵食

温度, 水素圧力を変えて水素処理を行った試料 (# 7) の  $0^{\circ}C$  での吸収エネルギーの時間変化の例を Fig.3に示す。いずれの水素処理条件でもある潜伏期の後吸収エネルギーの低下が始まり, 温度あるいは水素圧力が高いほど潜伏期は短い。吸収エネルギー低下開始時の破面写真も図中に示すが, いずれも粒界上にメタンバブルの痕跡とみられるボイドが観察され, 吸収エネルギーの低下は水素侵食によるものと考えられる。Fig.4に  $600^{\circ}C$  での水素侵食の潜伏期と水素圧力  $P_{H_2}$  の関係をP量 0.003~0.004%の材料についてSi量で区別して示す。潜伏期の対数と水素圧力の対数の間には勾配  $n = 3$  の直線関係があり, いずれの水素圧力の場合でもSi量 0.05~0.15%の材料はSi量 0.30~0.60%の材料に比べ約4倍の寿命をもつことがわかる。Fig.5に水素圧力  $500 kg/cm^2$  での潜伏期の対数と絶対温度  $T$  の逆数の関係を示す。Si量によらず両者の間には直線関係があり, その勾配から見かけの活性化

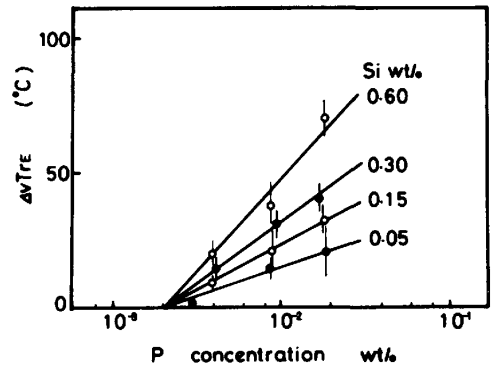


Fig.1 Effect of P Content on the Transition Temperature Changes

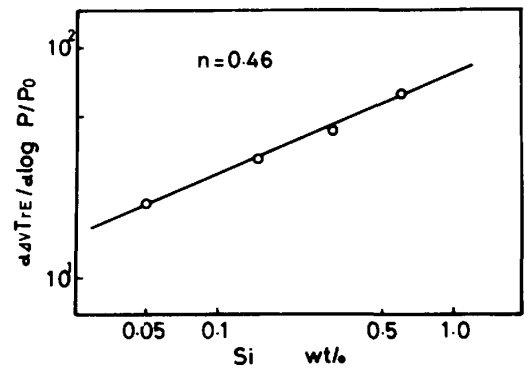


Fig.2 Effect of Si Content on the Variation of  $\Delta vTrE$  with P Content

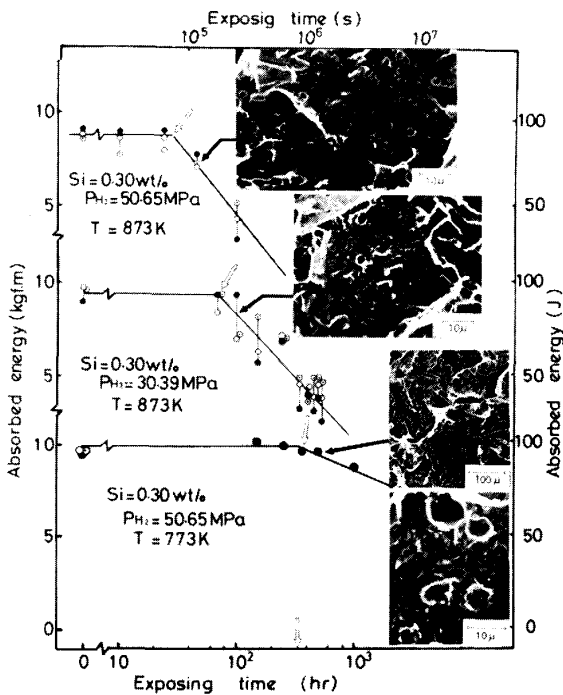


Fig.3 Relation between Absorbed Energy and Exposing Time

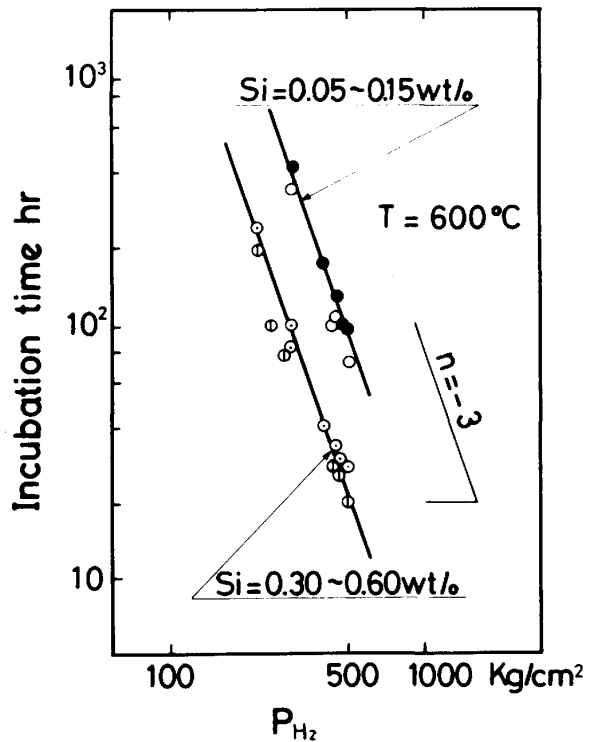


Fig.4 Relation between Incubation Time and Hydrogen Pressure

エネルギー  $Q = 32.0 \text{ kcal/mol}$  が得られる。

Fig.4, Fig.5の結果から潜伏期  $t_i$  (hr) と水素圧力  $P_{H_2}$  ( $\text{kg/cm}^2$ ), 絶対温度  $T$  (K)の間には

$$t_i = C P_{H_2}^{-3} \exp(320/RT) \quad (2),$$

$$R(\text{ガス定数}) = 1986 \times 10^{-3} \text{ kcal/K}\cdot\text{mol},$$

$$C = 110 \text{ hr}\cdot\text{kg}^3\cdot\text{cm}^{-6} \text{ (Si量: 0.05~0.15\%)},$$

$$C = 25 \text{ hr}\cdot\text{kg}^3\cdot\text{cm}^{-6} \text{ (Si量: 0.30~0.60\%)},$$

の関係があることがわかった。重油脱硫装置の操業条件である  $450^\circ\text{C}$ , 水素圧力  $150 \text{ kg/cm}^2$  の場合, Si量の  $0.30\sim 0.60\%$  の材料で約  $3.5 \times 10^4 \text{ hr}$  の寿命であるのに対し Si量  $0.05\sim 0.15\%$  の材料では約 4 倍の  $1.55 \times 10^5 \text{ hr}$  の寿命があることになる。

### 3.3 炭化物の形態と組成

Photo 1に焼戻し処理後の Si量  $0.05\%$  (#1) 及び Si量  $0.60\%$  (#10) の試料の走査透過電子顕微鏡像を示す。低 Si材 (#1) では粒界及び粒内に粗大な粒状炭化物が観察され, また粒内には長さ  $0.15 \mu\text{m}$ , 幅  $0.015 \mu\text{m}$  程度の針状炭化物が認められる。高 Si材 (#10) 中には針状炭化物はあまり観察されず, 粒界, 粒内に粒状炭化物のみが観察される。粒状炭化物のサイズ, 密度は Si量が異ってもあまり変化しない。EDXによる炭化物中の元素を定量分析した結果, 炭化物はいずれも Cr, Fe, Mo を主成分とすることがわかった。焼戻し処理後の低 Si材と高 Si材中の炭化物の組成を Cr, Fe, Mo 3元図で Fig.6 に示す。低 Si材の粒内に多く認められる針状炭化物は Cr, Mo を主成分とする炭化物 ( $\text{Cr}_{40-20}, \text{Fe}_5, \text{Mo}_{55-75}$ )  $\text{XCY}$  であることがわかった。この炭化物からの X線スペクトルの中には P からのピークも認められた。いずれの試料中にも共通して認められる粒状炭化物は Cr, Fe を主体とする炭化物であり, Cr 量の多少により Cr-rich CrFe 炭化物 ( $\text{Cr}_{55} \text{Fe}_{40} \text{Mo}_5$ )  $\text{XCY}$  と Fe-rich CrFe 炭化物 ( $\text{Cr}_{35} \text{Fe}_{55} \text{Mo}_{10}$ )  $\text{XCY}$  の 2 種類に区別できる。低 Si材では Cr-rich CrFe 炭化物の方が Fe-rich CrFe 炭化物よりもかなり出現頻度が高く, 高 Si材では Fe-rich CrFe 炭化物の出現頻度が低 Si材に比べかなり高くなる。電子線回折の結果針状の Cr-Mo 炭化物は  $\text{M}_2\text{C}$  型の結晶構造をもつことがわかった。また低 Si材中の CrFe 炭化物では  $\text{M}_7\text{C}_3$  型と  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  型の 2 種類が認められ, 前者は Cr-rich CrFe 炭化物に多く, 後者は Fe-rich CrFe 炭化物に多く認められる。高 Si材中の CrFe 炭化物には  $\text{M}_6\text{C}$  型と  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  型の結晶構造が存在し前者は Cr-rich CrFe 炭化物に, 後者は Fe-rich CrFe 炭化物に多く認められる。

温度  $600^\circ\text{C}$ , 水素圧力  $300 \text{ kg/cm}^2$  の条件で  $450 \text{ hr}$  の水素処理後

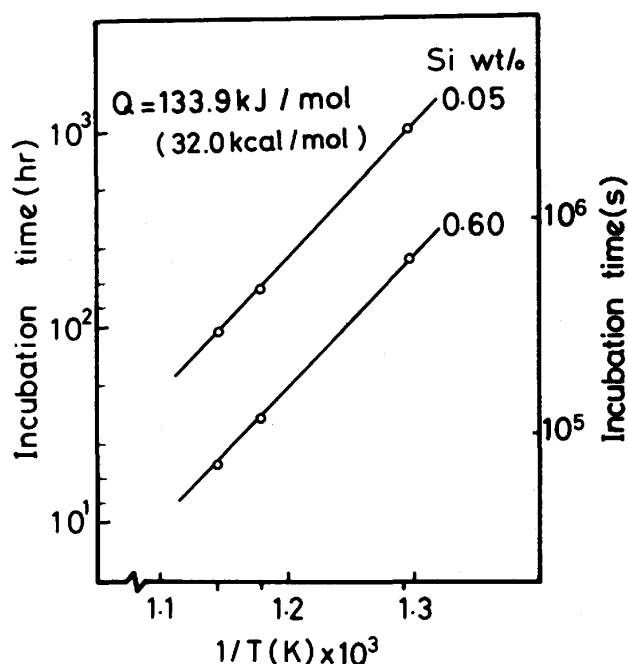


Fig.5 Incubation Time as a Function of Reciprocal of Temperature

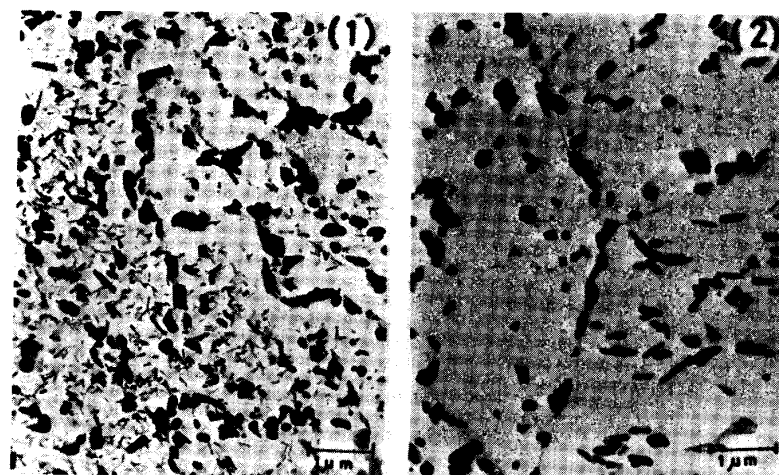
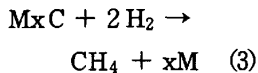


Photo 1 Morphology of Carbides in (1) 0.05% Si Steel and (2) 0.60% Si Steel

の低Si材及び高Si材中の炭化物の組成をFig. 7に示す。Fig. 6に示した水素処理前の状態と比較した場合、低Si材では水素処理を行っても炭化物の状態は変化しないが高Si材では著しく炭化物の状況が変化していることがわかる。すなわちFe-rich CrFe炭化物は著しくその出現頻度が減少するとともに、新たにFe Mo炭化物等の析出が認められる。高Si材中に多いFe-rich CrFe炭化物は低Si材中に多く存在するCr-rich CrFe炭化物に比べCr濃度が低くCとの親和力が弱いために不安定であると考えられる。水素侵食は次式



で示すように炭化物と水素の反応によるメタンの発生過程であるから、高Si材の水素侵食感受性が高い理由は、不安定な炭化物が鋼中に多く存在するためと結論できる。

4 まとめ

Si量、P量の異なる圧力容器用  $2\frac{1}{4}\text{Cr} - 1\text{Mo}$  鋼の焼戻し脆化特性、水素侵食特性を調査し、次の点を明らかにした。

(1) 焼戻し脆化におけるSiとPの共存効果を定量的に明らかにし、焼戻し脆化による寿命低下の少ない材料設計のための指針が得られた。

(2) 水素侵食の潜伏期と温度、水素圧力、Si量依存性を明らかにし、圧力容器の寿命を予測する式を提案した。

(3) 鋼中の炭化物の状態を詳細に調査し、炭化物の安定性を考察することにより材料の水素侵食感受性を判定できる手がかりが得られた。

\* Fig. 6及びFig. 7において、高Si材においてもCrMo炭化物は皆無ではなく、丹念に探せば存在が認められる。

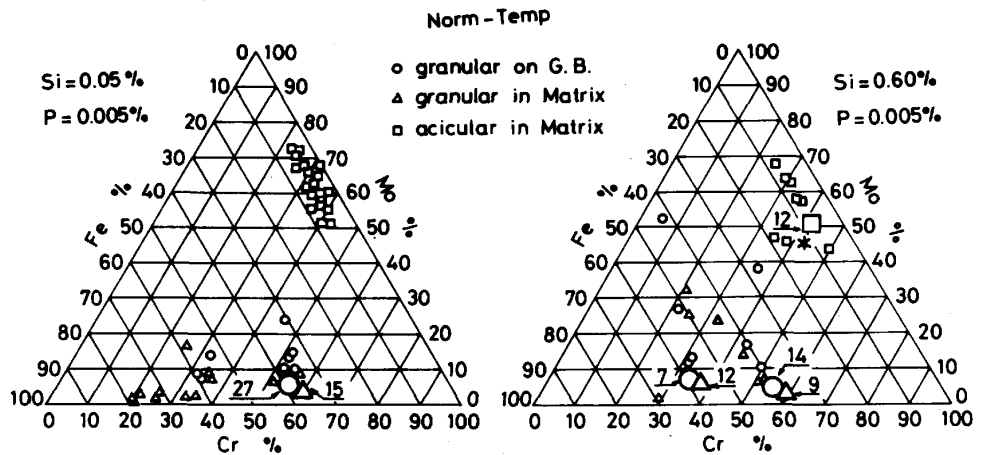


Fig.6 Composition of Carbides in Tempered Steels  
(Numbers in the Figure Represent the Population of Carbides)

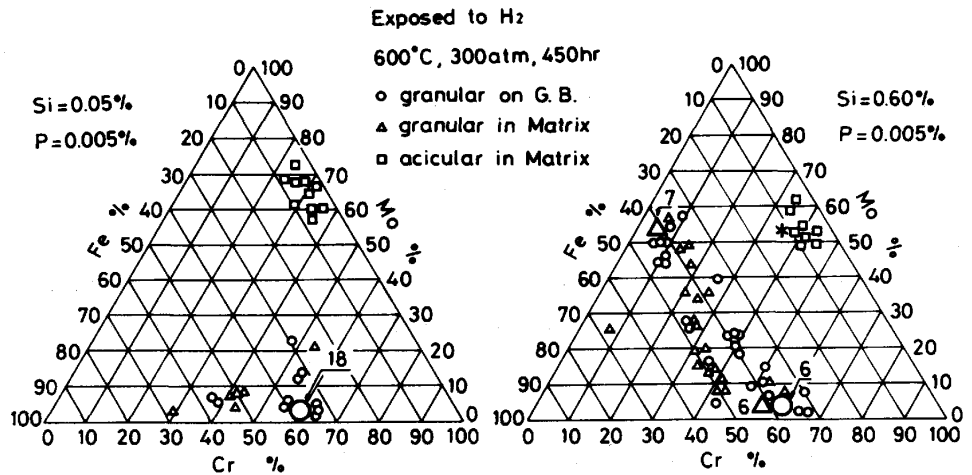


Fig.7 Composition of Carbides in Tempered Steels after Exposure to Hydrogen  
(Numbers in the Figure Represent the Population of Carbides)