

## 論 文

# 長期間高温高圧水素環境下で使用された 0.5Mo 鋼装置における粒界割れ

© 1985 ISIJ

千葉隆一\*・大西敬三\*<sup>2</sup>・石井邦雄\*<sup>3</sup>・前田啓吉\*<sup>3</sup>

## Intergranular Cracking in 0.5Mo Steel Equipment Used under Long-term Operation in Hydrogen Environment at Elevated Temperatures and Pressures

Ryuichi CHIBA, Keizo OHNISHI, Kunio ISHII and Keikichi MAEDA

## Synopsis :

Remarkable intergranular cracks and local bubble cavities along grain boundaries were detected in a 0.5 Mo steel channel head of a heat exchanger which had been operated in a hydrodesulfurization unit for nine years under a condition well below the operating limit of NELSON chart. The same kind of intergranular cracks in a 0.5 Mo steel feed line pipe were found at welded areas in a periodical inspection during the shut down maintenance period after operation for fifteen years in a catalytic reforming unit.

Metallurgical investigation and hydrogen exposure tests at 320 and 400°C under 9.81 MPa (100 kgf/cm<sup>2</sup>) were performed to manifest the cause of damage occurred in the materials. The as-received channel head steel whose microstructure composed of untempered ferrite and pearlite exhibited high susceptibility to intergranular cracking due to hydrogen attack in such case that only M<sub>3</sub>C carbide precipitated.

Heat treatment at 650 to 700°C for stress relief was found to be most desirable for securing resistance to hydrogen attack in such hot-formed 0.5 Mo steels as vessel heads, pipes and its fittings to be used in hydrogen environment at elevated temperatures and pressures.

## 1. 緒 言

水素に起因する鉄鋼材料の欠陥のうち、高温高圧下で鋼中に侵入した水素が炭素と反応してメタンが生成し、粒界気泡および粒界割れを発生する現象は水素アタック(水素侵食)として知られている。水素アタックに対する鋼の抵抗性は材質によつて異なり、使用実績に基づいて作成された炭素鋼、Mo 鋼および Cr-Mo 鋼の使用限界を示したネルソン図が、高温高圧水素環境で使用される材料の選定基準として利用されてきた。

しかし、石油精製および石油化学プラントでは 0.5 Mo 鋼配管や熱交換器などに、ネルソン図の安全側の条件下で使用されていたものに割れや破壊事故が発生し<sup>1)~3)</sup>、1970 年に発行された API Publication 941 が 1977 年にはそれが Second Edition<sup>4)</sup>として改訂され、0.5 Mo 鋼の使用限界がかなり低温側へ移行した。ところが、その後にもさらに 0.5 Mo 鋼製の配管および熱交換器には、水素アタックによつて発生した損傷が多発していることが 1980 年以降に発表された<sup>5)~7)</sup>。それらの調査によると、溶接部のほかに母材部にも損傷が認めら

れている。ただし、それらは接触改質装置系に採用されていたものに多く発生しているが、その損傷は環境側の原因によるものかあるいは材料側の問題によるものなのか明らかではない。

これまでの報告によると、配管には溶接部の損傷が多く、熱交換器には溶接部および母材部にも発見されている。溶接部の割れについては、多くの場合に PWHT(溶接後熱処理)を施さなかつたか、あるいはそれが十分でなかつたことに原因があるように思われる<sup>8)</sup>。一方熱交換器の損傷の実態は明らかでなく原因は不明であるが、材料側の要因としては成形加工または溶接の際の組織変化<sup>9)</sup>、または残留ひずみなどが関与している疑いがある。

石油精製および石油化学プラントにおいては、0.5Mo 鋼製のものには未発表のものを含めてかなり多くの損傷が発生しているため、その原因究明と防止対策が要望されている。本研究では、まず実プラントで割れを発生した熱交換器チャンネルヘッド(以下ヘッドと称す)および配管についてその実態を調査し、さらに粒界割れの要因究明のため実施した水素暴露試験結果を報告する。

昭和 58 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 59 年 10 月 15 日受付 (Received Oct. 15, 1984)

\* (株)日本製鋼所材料研究所 工博 (Materials Research Laboratory, The Japan Steel Works, Ltd., 4 Chatsumachi Muroran 051)

\*<sup>2</sup> (株)日本製鋼所本社 MH チーム 工博 (Metal Hydride Team, Head Office, The Japan Steel Works, Ltd.)\*<sup>3</sup> 日揮(株)材料研究部 (Material Research Department, JGC Corporation)

## 2. 試験材料および試験方法

### 2.1 試験材料

内面側にプリスタが見出された熱交換器のヘッド部、および溶接部に割れを発生した配管の 1 部から試験材を採取した。試材採取位置はそれぞれ Fig. 1 および Fig. 2 に示すとおりである。ヘッド部は板厚 30 mm の鋼板から熱間成形されたもの、配管は板厚 14 mm のものを成形しシーム溶接された 20 インチ管であり、両者とも ASTM A204 Grade B 規格の 0.5 Mo 鋼製のものである。Table 1 はこれらの試材を採取した熱交換器および配管の運転履歴を示したものである。熱交換器は炭化水素の脱硫装置 (HDS) の 1 部に 9 年間使用されたもので、損傷の発生したヘッド部には反応容器から出た炭化

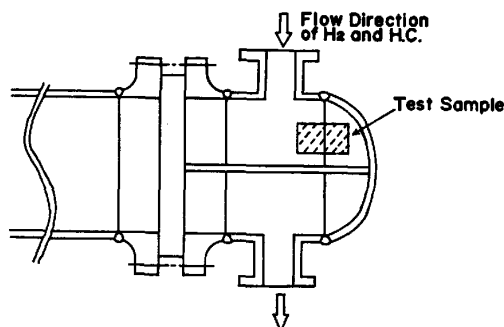


Fig. 1. Location of sample taken from the heat exchanger.

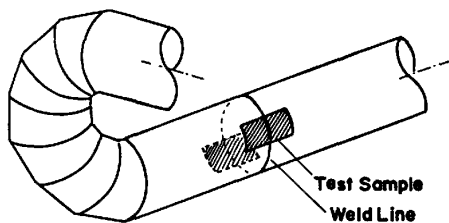


Fig. 2. Location of samples taken from the piping.

水素 (塩素分は含まれていなかった) と水素ガスが供給されていた。この熱交換器の製造記録は入手できなかったので詳細は不明であるが、その後の調査によると熱間成形されたものであり、PWHT は施されていたようである。配管はナフサの改質装置 (Regenerative Powerformer) の 1 部に 15 年間使用されたものであり、定期検査の際に放射線検査によつて周溶接部に割れが検出された。記録によると、この配管の溶接の際には PWHT が施されていた (ただし詳細は不明)。これらの熱交換器と配管の運転条件は Fig. 3 に示すとおり (図中の 1 および 2 で示した領域) であり、図に明らかなように、これら 2 例の運転条件は 0.5 Mo 鋼の使用限界よりも十分に低かつた。なお、Fig. 3 は API Publication 941, Third Edition<sup>7)</sup> を引用したもので、他に 8 件の損傷が 0.5 Mo 鋼装置および配管に認められている。

### 2.2 試験方法

2 種の損傷材から採取した試材についてまずその実態

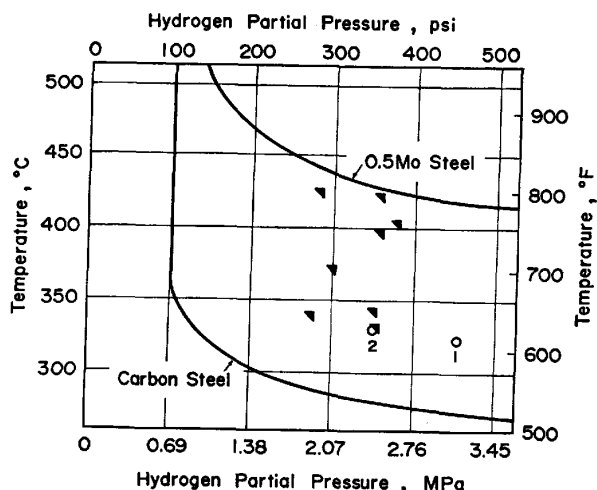


Fig. 3. Reported damage due to hydrogen attack of 0.5Mo steels and operating conditions of the damaged heat exchanger (1) and piping (2) in present study.

Table 1. Operating conditions of damaged heat exchanger and piping.

Material No.	Unit	Temperature		$P_{H_2}$ MPa (psi)	Years in operation	PWHT	Location damaged
		Maximum	Average				
1	HDS	338°C (640°F)	327°C (620°F)	3.1 (457)	9	No Record available	Base Metal, Channel Head <sup>1)</sup> of Heat EX.
2	Regene. Powerformer	360°C (680°F)	330°C (626°F)	2.4 (350)	15	Given	Weld in Seam Piping <sup>2)</sup>

1) Fabricated with 30 mm (1.2 inch) thick ASTM A 204 Grade B plate.

2) 508 mm (20 inches) dia., 14 mm (0.55 inch) thick pipe made of ASTM A 204 Grade B plate.

調査を行つた。すなわち、超音波探傷 (UT)、浸透探傷 (PT) およびマクロ腐食試験により欠陥の性状を調査し、また化学成分分析、光学顕微鏡ならびに走査型電顕 (SEM) により脱炭および割れの性状を詳細に調査した。

つぎに、ヘッドおよび配管に発生した割れが水素アタックにより発生したものであるかどうかを確認するため、およびその割れ発生の要因を究明するために、健全部から採取した試験片について水素暴露試験を実施した。すなわち、本試験においては粒界割れ防止の可能性を探索するために、受入れままのものほかに 650~700°C で 5 h の応力除去焼鈍 (SR) を施したもの、および 920°C で焼準後 650°C で 5 h 焼もどしを施したものを水素暴露させた。水素暴露は、圧力 9.81 MPa (100 kgf/cm<sup>2</sup>)、温度 320 および 400°C で 300 h 保持して行つた。水素暴露後には残留水素の影響を除くために、350°C で 5 h 真空 (0.02 mmHg) 加熱を施した。真空加熱後の試験片の割れの評価は、光学顕微鏡および SEM による観察結果により行い、真空加熱抽出法 (マイクロオルザット法) による抽出水素量を参考にした。

本研究においては、粒界割れの要因考察のために、抽出レプリカによる電顕組織観察と電解抽出残渣 (炭化物) の X 線回折を行つた。炭化物の電解分離には、1 wt% のテトラメチル・アンモニウムクロライドと 10 wt% のアセチルアセトンを含むメタノール溶液を用い、X 線回折には Cr ターゲットを用いた。

### 3. 試験結果

#### 3.1 損傷の実態調査

ヘッドおよび配管試材の UT は周波数 4 MHz, AS-ME 感度標準試験片を用いて感度設定して行つた。その結果、ヘッド材にはブリスト発生位置にのみ欠陥 (欠陥の面積は 20×20 mm) が 1 箇所検出されたが、配管材には斜角探傷法によつても欠陥は検出できなかった。また試験材の内表面と断面について、PT とマクロ腐食試験により欠陥発生位置を確認した。Photo. 1 はヘッド材断面のマクロ腐食後の様相を示したものであり、ブリストのほかに内表面から肉厚の約 1/3 の深さの範囲に多数の割れが密集していることが判明した。Photo. 1 (A) には右側にシェルとの溶接部がみられ、シェル側にも割れが発生していたが、その割れの数はヘッド側に比べて明らかに少なかった。

光学顕微鏡で認められたヘッド材の割れの様相は Photo. 2 に示すようなもので、内表面側では開口の広い割れがフェライトとフェライトの界面およびフェライトとパーライトの界面に沿って伝播しており、また部分的

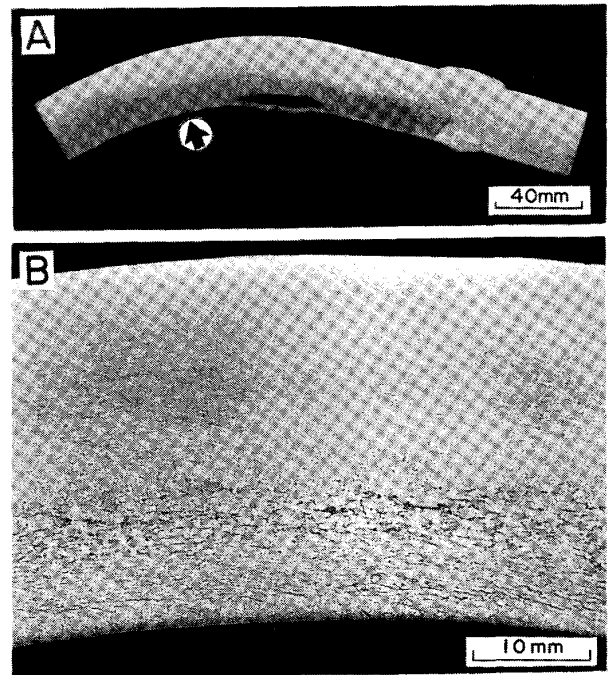


Photo. 1. Blister and cracks observed at cross-section of channel head (A), and magnified view of the area indicated with an arrow mark (B).

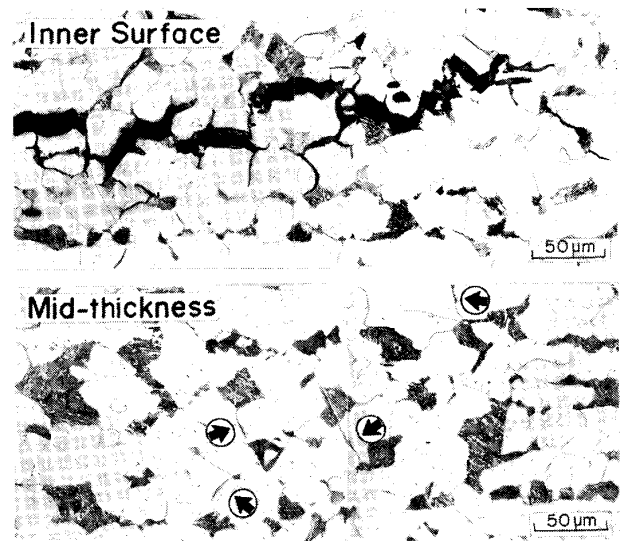


Photo. 2. Cracks and micro fissures detected at inner surface zone and mid-thickness zone of channel head.

に脱炭がおこっているようにみられた。肉厚中央部ではフェライト粒の界面に沿って微小割れ (micro fissure) が発生し、脱炭の形跡は認められなかった。SEM により肉厚中央部について詳細に調査した結果、Photo. 3A に示したようなキャビティが認められた。それはフェライト粒の界面に沿って発生しており、メタン気泡により形成されたものと思われる。しかしそれはごく限られた

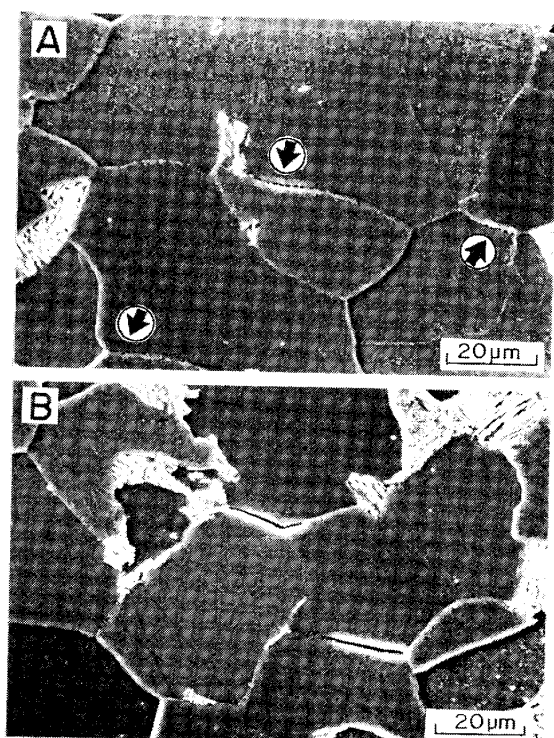


Photo. 3. Bubble cavities (A) and micro fissures (B) along grain boundaries in mid-thickness zone of channel head steel, Observed by scanning electron microscope.

部分にのみ認められ、大部分のものは Photo. 3B に示すようなシャープな割れであった。なお、ヘッドの内面側に発生したブリストの部分から試験片を採取し、その内面（破面）を SEM により観察したところ粒界破壊により形成されたものであることがわかった。

ヘッド材においては、以上のように母材部に著しい粒界割れが発生し、シェルとの溶接部には変化が認められなかったが、配管材には Photo. 4 に示すように溶接部にのみ割れが認められた。割れ発生位置は(1)ボンド部、(2)ボンド部から約 5 mm 離れた部分 (Photo. 4A の矢印部)、および(3)毛割れ状のものが認められた。管内面側の 3 箇所であった。この 3 箇所の割れを光学顕微鏡および SEM で調査したところ、(1)は熱影響部 (HAZ) に沿って発生した粒界割れ、(2)および(3)は Photo. 4B に示したような粒界割れであることがわかった。この配管の溶接施工時には PWHT が施されたと記録されているので、念のため管内面側表層部のかたさを測定した。その結果、HAZ の最高かたさは HV 200 (荷重 500 g) であった。したがって、HAZ の割れの原因は明らかではないが、割れは管外面に開口しており、また必ずしも内面から発生したと断定されるようなものがなかったため、溶接欠陥から発生したか、または

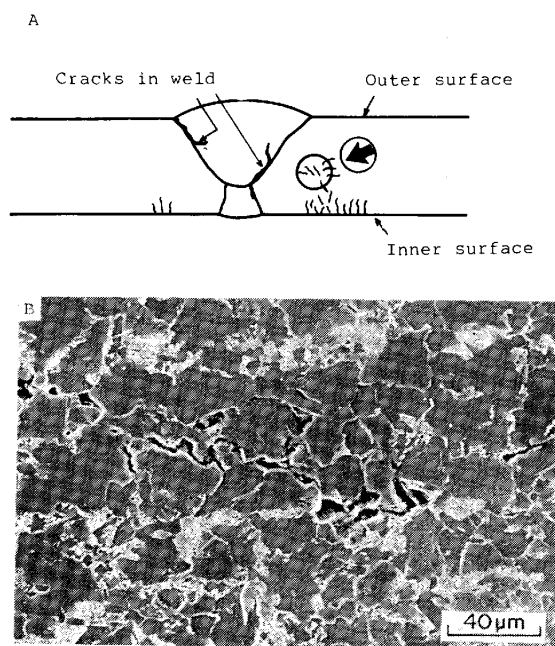


Photo. 4. Intergranular cracks found in a longitudinal cross-section of damaged piping, Schematic diagram showing location of cracks (A), Internal cracks in the area indicated with an arrow mark (B).

PWHT が十分でなかったために発生した水素に起因する割れではないかと推定された。なお、(2)および(3)の割れについても原因は不明であるが、溶接後の局部加熱および残留ひずみに関連して発生した水素アタックによる割れではないかと思われる。この配管材についてはさらに詳細な調査を続けたが、溶接部以外の母材には全く異常はなかった。

### 3.2 化学成分および水素分析

Table 2 はヘッド材と配管材の母材と溶接金属の分析結果を ASTM A204 Grade B 規格値と比較して示したものである。ヘッドについては、ヘッド部とシェル部の割れのない部分（外側）の分析値であり、規格値を満足していた。前述のように、ヘッドとシェルの割れの数に差異が認められたが、この両者は同一チャージの鋼板から製造されたことも判明した。

配管の母材については外面側と内面側 (C および Mo のみ) の分析値を示した。C 量には外面と内面の分析値に有意差はなく、表面脱炭もないと判定された。

ヘッドおよび配管の損傷の原因を探索するために、母材部から試験片 (10×10×20 mm) を採取して抽出水素を分析した。その分析値は Table 3 に示すとおりで、ヘッドの内面側のものには著しく多量 (7.8~17.4 ppm)、また肉厚中央部から採取されたものにも比較的多い 2.4 ppm 抽出された。配管から採取した試験片には、全板厚の平

Table 2. Check analysis of damaged channel head and piping. (wt%)

Material	Classification	Location of sample	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Cu	Mo	Al
Channel head	Base metal	Outer side of head	0.10	0.22	0.53	0.010	0.014	0.08	0.04	0.21	0.56	<0.005
		Outer side of shell	0.11	0.23	0.55	0.013	0.012	0.09	0.14	0.18	0.49	0.003
	Weld metal	Outer side	0.05	0.39	1.14	0.021	0.013	0.05	0.03	0.18	0.61	<0.005
Piping	Base metal	Outer side	0.16	0.24	0.67	0.012	0.008	0.11	0.11	0.27	0.45	<0.005
		Inner side	0.15								0.46	
	Weld metal	Outer side	0.09	0.47	0.77	0.013	0.007	0.03	0.04	0.10	0.50	<0.005
Specification	ASTM-A 204 Gr. B <sup>1)</sup>		0.20 max.	0.13/0.45	0.90 max.	0.035 max.	0.040 max.	—	—	—	0.41/0.64	—

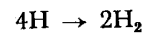
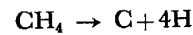
1) For over 1 inch to 2 inches thick plate, product analysis.

均値として 0.1~0.3 ppm 抽出され、ヘッド材に比べて明らかに少なかつた。なおヘッド材から抽出された水素量の大部分のものは、粒界割れの部分にトラップされたメタンの分解によるものである。すなわち、水素分析の

Table 3. Hydrogen content extracted from as-received base metals.

Material	Sample location	Hydrogen extracted (ppm)
Channel head	Inner surface	17.4, 7.8
	Mid-thickness	2.4
	Outer surface	0.6
Piping	Total thickness	0.3, 0.1

際の抽出温度は 900°C であったので、つぎのようにメタンが解離した。



したがって、Table 3 の分析結果から、抽出水素量は水素アタックの進行状況を認識するための有力な情報になりうることを示している。

### 3.3 水素暴露試験

Table 4 はヘッド材の健全部から採取した試験片 (10 × 15 × 50 mm) の水素暴露試験 (9.81 MPa, 320 および 400°C) 結果を示したものである。受入れままのものについては、320°C で暴露後のものに微小粒界割れ (micro fissure) が発生し、400°C では著しい粒界割れと脱炭が認められ、また多量の水素 (20.2 ppm) が抽出され

Table 4. Hydrogen exposure test results of heat-treated channel head steel.

No.	Heat treatment	Hydrogen exposure conditions			Crack detection by microscope	Extracted hydrogen, ppm
		$P_{\text{H}_2}$ , MPa	Temp., °C (°F)	Hold time, h		
1	As-received	9.81	320 (608)	300	Detected	1.2
			400 (752)	300	Detected	20.2
2	650°C (1202°F) × 5 h, SR	9.81	320 (608)	300	Not detected	0.4
			400 (752)	300	Detected	11.8
3	675°C (1247°F) × 5 h, SR	9.81	320 (608)	300	Not detected	0.5
			400 (752)	300	Not detected	3.3
4	700°C (1292°F) × 5 h, SR	9.81	320 (608)	300	Not detected	0.9
			400 (752)	300	Not detected	2.1
5	900°C (1652°F) × 1 h, Norm. 650°C (1202°F) × 5 h, Temp.	9.81	320 (608)	300	Not detected	0.3
			400 (752)	300	Detected	67.0

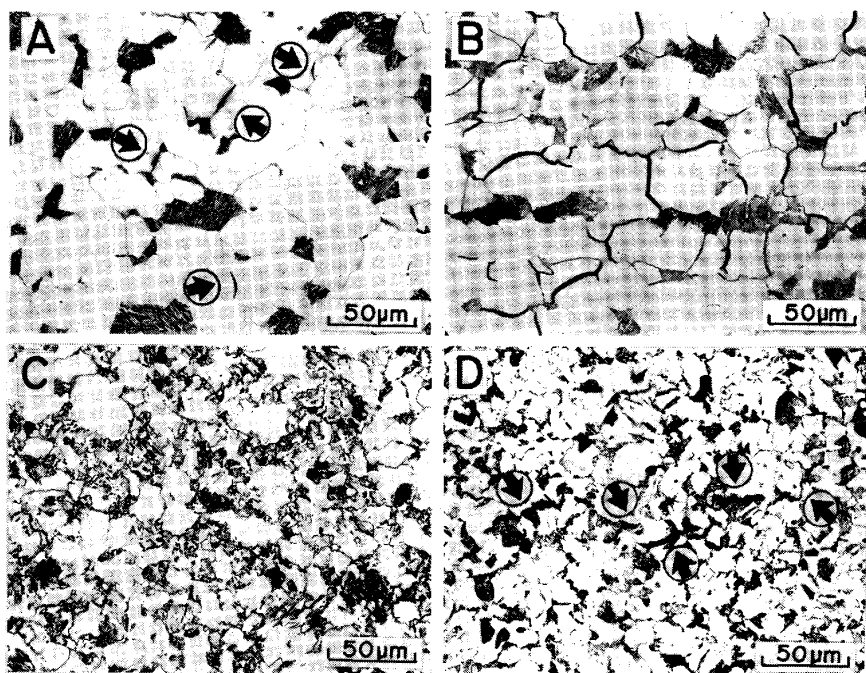


Photo. 5. Microstructures and intergranular fissures in as-received materials exposed to hydrogen for 300 h at 320°C (A and C) and 400°C (B and D) under 9.81 MPa.

た。しかし、650, 675 および 700°C で SR 処理を施したのものについては、320°C の暴露では割れは発生せず、400°C では 650°C SR のもののみ割れが発生したが、675°C および 700°C SR のものには割れは全く認められず、さらに抽出水素量は SR 温度の上昇とともに低下した。それに対して 900°C で焼準後に 650°C で焼もどしを施したのものについては、320°C の暴露では割れは発生せず 400°C で発生した。また抽出水素量は著しく多かつた (67.0 ppm)。

光学顕微鏡で検出されたヘッド材 (受入れまま) についての 320 および 400°C における水素暴露後の割れは Photo. 5 (A, B) に示すとおりで、それはフェライト粒の界面に沿って発生しており、さきに Photo. 2 (板厚中央部) に示したものとよく類似していることが判明した。受入れままの配管材 (母材) についても 320 および 400°C で水素暴露試験を実施した。その結果、320°C では割れは発生しなかつたが、400°C では Photo. 4(B) に示したと同様な粒界割れが認められた。その状況は Photo. 5 (C, D) に示すとおりである。

本試験により、ヘッド材には 0.5Mo 鋼の使用限界線の下側 (9.81 MPa, 320°C) で粒界割れの発生することが確認され、明らかに水素アタックに対する抵抗性が劣化していたことが証明された。またこの母材の水素アタック抵抗性は 650°C 以上 700°C 以下での SR 処理、または焼準後に 650°C で焼もどしを施すことにより改善できることが判明した。すなわち、受入れままのもの

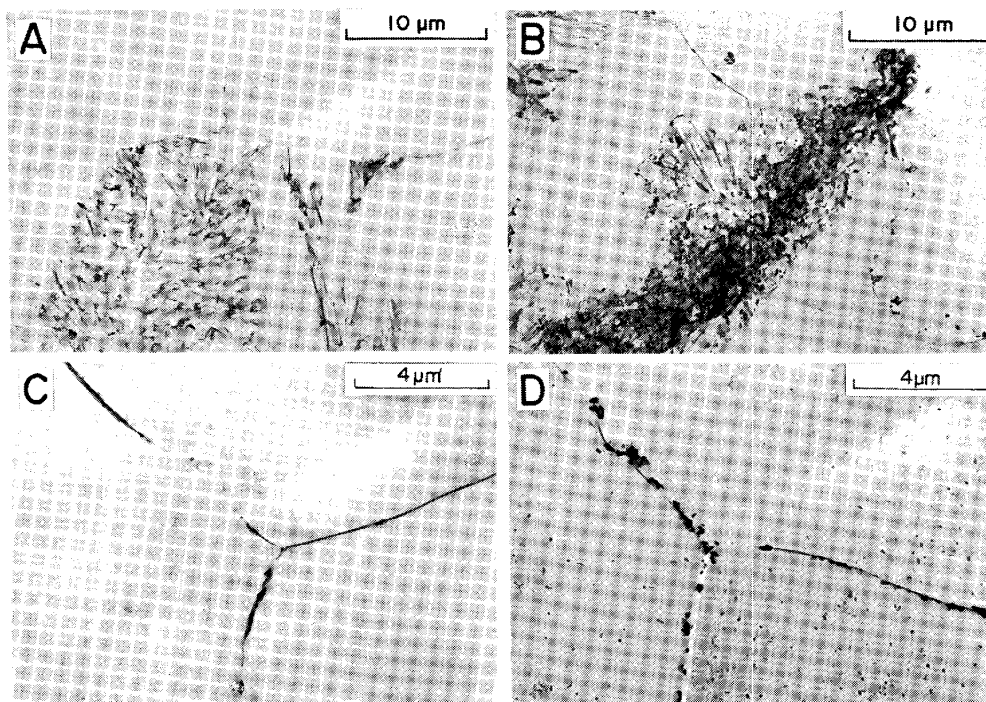
の水素アタックに対する感受性が著しく強いことが確認された。ただし、そのような強い粒界割れ感受性は本研究において採用したチャンネルヘッド材に特有のものであつて、焼準および焼もどしを施した通常の 0.5 Mo 鋼 (例えば A204 Grade B 鋼) を、仮に約 330°C、圧力約 32 kgf/cm<sup>2</sup> 程度の水素雰囲気中で 9 年間暴露せしめたとしても、ヘッド材に認められたような粒界割れは発生しないことが著者らの研究結果<sup>9)</sup> から推察される。またそれは、現在同様な環境条件下で多くの 0.5 Mo 鋼装置が正常に運転されていることから理解される。

なお、配管母材の 320 および 400°C の水素暴露試験において、気泡キャビティおよび粒界割れが発生したことから、この材料の水素アタック抵抗性も通常の 0.5 Mo 鋼のそれよりも劣っていることが本研究により確認された。

### 3.4 ミクロ組織および炭化物

ヘッド材の水素暴露試験により、前述のように受入れままの材料は粒界割れ感受性が強く、SR 処理によりそれが改善されることが判明した。この事実は、熱処理によつて組織および炭化物が変化し、水素アタックの開始またはその進行速度に影響をおよぼしたことを意味している。したがつて、その確認のために組織と炭化物の調査を行つた。

Photo. 6 はヘッド材の受入れままのものとは 650°C で 5h SR 処理を施したものについて、抽出レプリカによる電顕組織写真を示したものである。受入れままのもの



A and C: As-received, B and D: Stress-relieved at 650°C for 5h

Photo. 6. Electron micrographs of ferrite-pearlite zone (A and B) and ferrite grain boundaries (C and D) in channel head steel.

には、パーライト部およびフェライトマトリックス内に析出物は認められず、650°CのSR処理のものにはパーライト部に粒状の析出物、フェライト内に粒状および針状の析出物が確認され、フェライトとフェライトの界面には比較的大きな析出物も認められた。

さらに、SR処理による析出物の種別を調査するために、電解抽出残渣のX線回折を行った。その結果、ヘッド材の受入れままの材料については $M_3C$ のみ、650~700°CでSR処理を施したのものには $M_3C$ のほかに $M_{23}C_6$ と推定された炭化物 $M_xC_y$ が検出された。しかし、650~700°Cで5hSR処理を施したものについては $Mo_2C$ は同定されなかつた。電顕観察においては、Photo. 6に示したようにフェライト粒内に $Mo_2C$ と思われる析出物が認められたので、その析出量がX線回折の限度以下であつたためと思われる。なお、配管材から抽出した残渣についてもX線回折を行った。その結果この材料には $M_3C$ および $M_xC_y$ が検出された。

#### 4. 考 察

高温高圧下での水素暴露試験において、ヘッド材ならびに配管材に発生した損傷は水素アタックによる粒界割れであることが判明した。粒界割れ発生の寄与因子としては、化学成分、組織、炭化物および成形加工時の残留

ひずみなどが考えられる。化学成分の影響に関しては、C, Ni および Al 量が多いと水素アタック感受性が強くなると報告されている<sup>10)11)</sup>。しかし、例えば ASTM A 204 規格の C 量の範囲ではその影響が明らかでなく、また不純物程度含まれる Al および Ni 量についても明確にされていない。組織および炭化物については、ヘッド材の電顕組織観察と炭化物の同定結果から、受入れままの状態ではSR処理が施されなかつたか、またはそれが十分でなかつたと判断された。そのほかに、成形加工時の残留ひずみの影響も関与したのではないかと推察された。水素アタックにおよぼすひずみの影響については、例えば冷間加工の影響が報告されており<sup>12)13)</sup>、SR処理が不十分の際には水素アタックに対する感受性が強くなることは容易に理解される。したがって、ヘッド材の加工後の熱的取扱いによつて高温高圧水素に対して不安定な組織となり、そのためPhoto. 1に示したような損傷発生に寄与したのではないかと考えられた。なお配管については、PWHTが施されたにもかかわらず溶接部近傍に割れが発生したので、おそらくそれが十分でなかつたのであろう。

ヘッド材の水素暴露試験において、650~700°CでSR処理を施した場合には水素アタックに対する抵抗性の改善が認められ、それは主としてMoを含む $M_{23}C_6$



と  $M_3C$  の析出の効果と理解される。水素アタックにおよぼす炭化物の影響については、炭化物とメタンの生成に関する熱力学的データから評価される。すなわち、 $CH_4$ 、 $Fe_3C$ 、 $M_{23}C_6$  および  $Mo_2C$  の生成自由エネルギー値を用いて計算することができ、水素と  $Fe_3C$ 、水素と  $Mo_2C$  の反応を想定して計算すると、前者の自由エネルギーの差は後者のそれよりもかなり小さく、水素との反応がより容易に進行することを意味している。ただし、 $M_{23}C_6$  については生成自由エネルギーのデータが得られていないため評価不能であった。

SR 処理による水素アタックに対する抵抗性の向上は、主として  $Mo_2C$  と  $M_{23}C_6$  の効果によると考えられるが、その他に  $M_3C$  中への Mo の固溶効果も関与していることが著者らの研結果<sup>9)</sup>により示されている。

## 5. 結 論

石油化学プラントおよび石油精製プラントで、ネルソン図の使用限界線の下側の高温高圧水素環境に使用されてブリスタを発生した熱交換器、および溶接部に割れの検出された配管の実態を調査し、また高温高圧水素中での暴露試験を行い、水素アタックによる粒界割れの要因を究明した。本研究によつて得られた結果を要約するとつぎのとおりである。

(1) 熱交換器チャンネルヘッドには、ブリスタのほかに内面から肉厚のほぼ中央部の範囲に無数の粒界割れが発生し、また局部的に内部脱炭およびメタン気泡によるキャビティも検出された。

(2) 配管には周溶接部の HAZ および HAZ 近傍に粒界割れが発生し、また溶接部近傍の管内面に毛割れ状の粒界割れも認められた。

(3) ヘッド材は水素アタックによる粒界割れ感受性が著しく強くなつており、0.5 Mo 鋼の使用限界線の下側の設定条件 (水素圧 9.81 MPa, 温度 320°C) のもとでフェライト粒の界面に沿つた割れが発生した。また同条件下で水素暴露せしめた配管母材には気泡キャビティ

のみが認められた。

(4) 650~700°C で SR 処理を施したヘッド材の水素暴露試験により、粒界割れ抵抗性が SR 処理によつて著しく改善されることが確認された。組織観察および X 線回折により、その改善効果は SR 処理による組織および炭化物の安定化に依存して得られたと判断された。

(5) 使用限界線の安全側で発生した 0.5 Mo 鋼製熱交換器や配管の損傷は、成形加工および溶接の際に Mo 添加の効果を生かすような熱的取扱が施されなかつたために発生したと推察された。

## 文 献

- 1) Union Oil: Private Communication to API Subcommittee on Corrosion (1976)
- 2) Amoco Oil: Private Communication to API Subcommittee on Corrosion (1976)
- 3) Cities Service: Private Communication to API Subcommittee on Corrosion (1976)
- 4) API: Steels for Hydrogen Service at Elevated Temperatures and Pressures in Petroleum Refineries and Petrochemical Plants, API Publication 941, Second Edition (1977)
- 5) M. G. MAGGARD: Oil and Gas J. (1980) March, p. 90
- 6) R. D. MERRICK and A. R. CIUFFREDA: API Proc., Refining Department, 61 (1982), p. 101
- 7) API: Steels for Hydrogen Service at Elevated Temperatures and Pressures in Petroleum Refineries and Petrochemical Plants, API Publication 941, Third Edition (1983)
- 8) 山崎大蔵, 新川利和, 榎本博俊, 大江 力: 三菱重工技報, 13 (1976), p. 63
- 9) R. CHIBA, K. OHNISHI, K. ISHII and K. MAEDA: Corrosion/84, Paper No. 134 (1984) April
- 10) 正岡 功, 高瀬磐雄, 池田伸三, 佐々木良一: 溶接学会誌, 46 (1977), p. 818
- 11) 竹本 惺, 小林義雄: 日本材料学会腐食防食部門委員会資料, 22 (1983), p. 58
- 12) R. E. ALLEN, R. J. JANSEN, B. C. ROSENTHAL and F. H. VITOVEC: API Proc., Refining Department, 42 (1962), p. 452
- 13) M. RANSICK and P. SHEWMON: Metall. Trans, 12A (1981), p. 17