

論 文

# 0.5Mo 鋼の水素アタック抵抗性におよぼす 熱処理の影響

© 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>

## Effect of Heat Treatment on Hydrogen Attack Resistance of 0.5Mo Steels

Ryuichi CHIBA, Keizo OHNISHI, Kunio ISHII and Keikichi MAEDA

### Synopsis :

In order to evaluate hydrogen attack resistance and to manifest factors contributing to intergranular cracking of 0.5 Mo steels, metallurgical studies were carried out relating to manifestation of the cause of many damage due to hydrogen attack in 0.5 Mo steel heat exchangers, pipes and its fittings which had been used in a hydrogen environment below the operating limit curve shown in the NELSON chart revised in 1983.

Effects of stress relief heat treatment, normalizing and tempering conditions on susceptibility to intergranular cracking and critical temperatures in methane generation of materials taken from a heat exchanger head and a reactor shell plate were investigated by conducting hydrogen exposure tests at 300 to 440°C under 9.81 MPa (100 kgf/cm<sup>2</sup>). Identification of carbides in residue extracted from the heat-treated materials was also performed by using X-ray diffraction method.

It was confirmed that high resistance to intergranular cracking due to hydrogen attack and higher critical temperatures in methane generation could be obtained by elevating temperatures in heat treatment for stress relief and tempering after normalizing, owing to precipitation of such stable carbides as M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> and Mo<sub>2</sub>C. Normalization at temperatures below 950°C and tempering at 625 to 650°C were found to be beneficial for ensuring higher resistance to hydrogen attack of 0.5 Mo steels.

## 1. 緒 言

石油精製および石油化学プラントの接触改質、水素化脱硫や水素製造装置には、反応容器、熱交換器および配管系に 0.5Mo 鋼が多く採用されており、高温高圧水素によるブリスタ、粒界割れまたは内部脱炭が発生している<sup>1)</sup>。

またネルソン図の下側の運転条件で使われていた 0.5 Mo 鋼製の熱交換器や配管には、水素アタックによると判定された損傷が発生している。しかし、それらの実態が明らかにされておらず、したがって防止対策はまだ講ぜられていない。それらのうち熱交換器には、溶接部、母材および管部に割れが認められている<sup>2)3)</sup>。熱交換器のヘッド部母材にブリスタおよび粒界割れが発生したもののについての調査によると、熱間成形および溶接の際の熱的取扱いが適切でなかつたために、水素アタックに対する抵抗性が劣化していたと推察された<sup>4)</sup>。

0.5Mo 鋼板製の圧力容器、熱交換器および配管については、成形前の加熱条件、成形後の熱処理条件および溶

接後熱処理 (PWHT) 条件が明確に規定されておらず、また水素アタック抵抗性を考慮した熱処理法も規定されていないことが問題点として挙げられる。

本研究では、以上のような現状を考慮して 0.5Mo 鋼の水素アタック抵抗性におよぼす熱処理の影響を明らかにし、また水素アタックによる粒界割れ防止を目的とした熱処理方法を見出すために水素暴露試験、メタン発生限界温度の調査および炭化物の X 線回折を実施した。

## 2. 試験材料および試験方法

### 2.1 試験材料

本研究では ASTM A204 Grade B 規格の 2 種の鋼板を供試材とした。その化学成分は Table 1 に示すとおりで、表中の No. 1 は熱交換器鏡板 (ヘッド材) で板厚 30 mm の鋼板から熱間成形され、9 年間使用されたもの、No. 2 は厚さ 70 mm の反応器用鋼板 (シェル材) である。これらの試験材からの試験片採取位置は、ヘッド材においては外面側 (厚さ 10 および 15 mm)、シェル材では板厚 1/4 の部分 (厚さ 15 および 30 mm)

昭和 58 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 59 年 10 月 26 日受付 (Received Oct. 26, 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.)

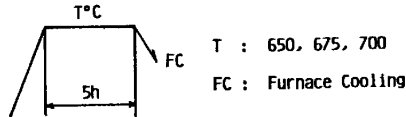
\*<sup>3</sup> 日輝(株)材料研究部 (Material Research Department, JGC Corporation)

Table 1. Chemical composition of materials tested. (wt %)

No.	Spec.	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Cu	Mo	Al
1 <sup>1)</sup>	ASTM A 204 Gr. B	0.12	0.24	0.54	0.012	0.015	0.093	0.057	0.21	0.53	<0.005
2 <sup>2)</sup>	ASTM A 204 Gr. B	0.24	0.31	0.77	0.009	0.013	0.13	0.10	0.20	0.53	<0.005

1) 30 mm (1.2 inch) thick plate for channel head of heat exchanger  
2) 70 mm (2.76 inches) thick plate for reactor

## A. Stress Relieving



## B. Normalizing, Normalizing + Tempering (Stress Relieving)

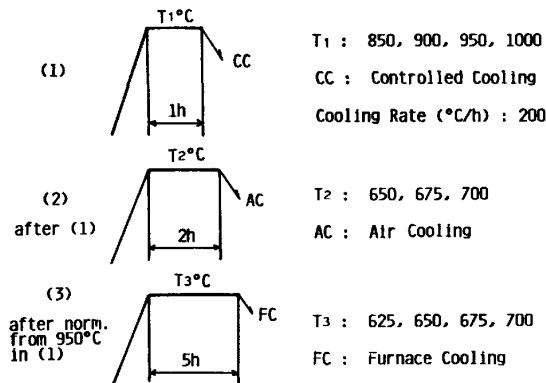


Fig. 1. Heat treatment conditions of materials used for hydrogen exposure tests.

である。

試験片の熱処理条件は Fig. 1 に示すとおりで、ヘッド材については 650~700°C における応力除去焼鈍 (SR)、シェル材については 850~1000°C から焼準を施したものを、それを 650~700°C で焼もどしを施したものの、および 950°C から焼準後 625~700°C で焼もどしを施したもの (SR 相当) を用いた。なお、シェル材については 1 部の試験において 920°C から焼準後 625~700°C の焼もどしを施したのものも用いた。

## 2.2 試験方法

熱処理後の材料について水素アタックによる粒界割れ感受性調査のために、内熱式オートクレーブ中での暴露試験を実施した。すなわち、工業用水素ガス (公称純度 99.97%, 露点 -70°C) を用いてつぎに示すような条件下で行った。

水素圧 : 9.81 MPa (100 kgf/cm<sup>2</sup>)

温度 : 320~440°C

保持時間 : 300 h

なお、水素暴露後は残留水素の除去のために真空中 (0.02 mmHg), 350°C で 5 h 加熱後徐冷した。

本研究では、さらに高温高圧水素暴露における粒界割れが水素アタックによるものかどうかを調査するため、

およびメタン発生の限界温度の調査のために、水素暴露過程で発生するメタンの分析を行った。メタン分析のための装置および試験片は著者らの考案によるもの<sup>4)</sup>を採用した。この場合の水素暴露には高純度の水素ガス (公称純度 99.9999% を用い、圧力 9.81 MPa, 温度 300~400°C で 100 および 300 h 暴露せしめ、発生した微量のメタンを高感度のガスクロマトグラフを採用して分析した。

水素暴露後の試験片については、光学顕微鏡および走査型電顕 (SEM) により、粒界割れと気泡キャビティを観察した。また水素暴露前の試験材については、熱処理の効果を確認するために電解抽出残渣の成分分析および X 線回折を行った。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 線回折は Cr および Co ターゲットを採用して行った。

## 3. 試験結果

## 3.1 粒界割れ感受性

熱処理を施したヘッド材についての炭化物の X 線回折 (Cr ターゲットによる) および水素暴露後の光学顕微鏡による粒界割れの調査結果は Table 2 に示すとおりである。受入れままの材料には M<sub>3</sub>C 炭化物のみ同定され、320°C の水素暴露において粒界割れが発生し、また 400°C で暴露した場合には顕著な粒界割れと脱炭が認められた。それに対して、650~700°C で 5 h SR 処理を施した材料には M<sub>3</sub>C のほかに Mo を含むと推定された炭化物 (M<sub>x</sub>C<sub>y</sub>) が析出し、水素アタックに対する抵抗性が改善された。なお、Table 2 には比較のために 900°C で焼準後に 650°C で 5 h の SR 処理を施した材料の試験結果を示したが、その熱処理材には M<sub>3</sub>C のみ同定され、320°C で水素暴露した場合には粒界割れは発生しなかつた。

ヘッド材に関する以上の試験結果から、0.5Mo 鋼の水素アタックに対する抵抗性は熱処理による組織変化並びに炭化物に依存して変化することが推察されたので、初期状態を一定にするため未使用のシェル材を採用して、粒界割れにおよぼす焼準温度 (オーステナイト化温度)、焼もどし温度および SR 処理温度の影響を調査した。

Table 2. Hydrogen exposure test results of heat-treated channel head steel.

No.	Heat treatment	X-ray diffraction	Hydrogen exposure conditions			Crack detection** by microscope
			$P_{H_2}$ MPa	Temp. °C (°F)	Hold. time h	
1	As-received	$M_3C$	9.81	320 (608)	300	●
				400 (752)	300	●
2	650°C (1202°F) 5 h, SR	$M_3C, M_xC_y^*$	9.81	320 (608)	300	○
				400 (752)	300	●
3	675°C (1247°F) 5 h, SR	$M_3C, M_xC_y^*$	9.81	320 (608)	300	○
				400 (752)	300	○
4	700°C (1292°F) 5 h, SR	$M_3C, M_xC_y^*$	9.81	320 (608)	300	○
				400 (752)	300	○
5	900°C (1652°F) 1 h, Norm.	$M_3C$	9.81	320 (608)	300	○
	650°C (1202°F) 5 h, Temp.			400 (752)	300	●

\* Unidentifiable precipitate  
 \*\* ○: None detected, ●: Intergranular cracks detected

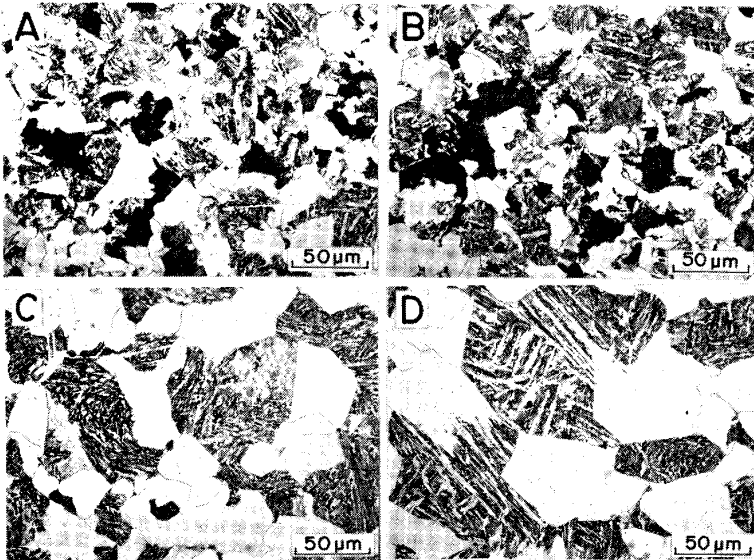


Photo. 1. Microstructures of shell steel normalized at 850°C (A), 900°C (B), 950°C (C) and 1000°C (D).

Photo. 1 は 850, 900, 950 および 1000°C でオーステナイト化後焼準を施したシェル材のマイクロ組織を示したもので、850 および 900°C でオーステナイト化した材料には細粒のフェライトおよびパーライト (少量のベイナイト状のものを含む)、950 および 1000°C のオーステナイト化のものには粗大化したフェライトおよびベイナイトが認められた。

シェル材から抽出した電解分離残渣の X 線回折 (Cr ターゲットによる) と水素暴露試験結果は Table 3 に示すとおりである。炭化物の X 線回折結果については、850 および 900°C で焼準を施した材料、およびそれを 650°C で 2h 焼もどしを施したもの (No. 1, 2, 5 および 6) には  $M_3C$  と  $M_xC_y$  が検出され、950 および 1000°C の焼準、およびそれを 650°C で 2 または 5h 焼

もどしを施したもの (No. 3, 4, 7, 8 および 9) には  $M_3C$  のみ同定された。水素暴露において発生した粒界割れおよび気泡キャビティは、それぞれ光学顕微鏡および SEM により調査した。

水素暴露試験結果は Table 3 に明らかなように、320 および 360°C で暴露させた場合にはすべてに異常は認められず、400°C で暴露させた場合には焼準ままのものすべて (No. 1~4) と 1000°C で焼準後 650°C で焼もどしを施したもの (No. 8) には粒界に気泡キャビティが検出された。さらに 440°C の暴露においては、焼準ままの材料すべてと 1000°C 焼準後に 650°C で焼もどしを施したものに粒界割れが発生した。なお 950°C で焼準後に 625~675°C で焼もどしを施した材料を、440°C で水素暴露せしめた場合に発生した気泡キ

Table 3. Hydrogen exposure test results of heat-treated shell steel exposed to hydrogen for 300h under 9.81 MPa.

No.	Normalizing <sup>1)</sup> (×1 h AC)	Tempering	X-ray diffraction of carbide	Detection of fissures and bubbles <sup>2) 3)</sup>			
				Exposed at 320°C (608°F)	Exposed at 360°C (680°F)	Exposed at 400°C (752°F)	Exposed at 440°C (824°F)
1	850°C (1562°F)	—	M <sub>3</sub> C, M <sub>x</sub> C <sub>y</sub>	○	○	●	●
2	900°C (1652°F)	—	M <sub>3</sub> C, M <sub>x</sub> C <sub>y</sub>	○	○	●	●
3	950°C (1742°F)	—	M <sub>3</sub> C	○	○	●	●
4	1000°C (1832°F)	—	M <sub>3</sub> C	○	○	●	●
5	850°C (1562°F)	650°C (1202°F) × 2 h, AC	M <sub>3</sub> C, M <sub>x</sub> C <sub>y</sub>	○	○	○	○
6	900°C (1652°F)	650°C (1202°F) × 2 h, AC	M <sub>3</sub> C, M <sub>x</sub> C <sub>y</sub>	○	○	○	○
7	950°C (1742°F)	650°C (1202°F) × 2 h, AC	M <sub>3</sub> C	○	○	○	○
8	1000°C (1832°F)	650°C (1202°F) × 2 h, AC	M <sub>3</sub> C	○	○	●	●
9	950°C (1742°F)	625°C (1157°F) × 5 h, FC	M <sub>3</sub> C	○	○	○	●
10	950°C (1742°F)	650°C (1202°F) × 5 h, FC	M <sub>3</sub> C, M <sub>x</sub> C <sub>y</sub>	○	○	○	●
11	950°C (1742°F)	675°C (1247°F) × 5 h, FC	M <sub>3</sub> C, M <sub>x</sub> C <sub>y</sub>	○	○	○	●

1) Cooling rate: 200°C/h (360°F/h)

2) Examined by Optical and Scanning Electron Microscopes

3) ○: None detected, ●: Bubbles detected, ●: Cracks detected

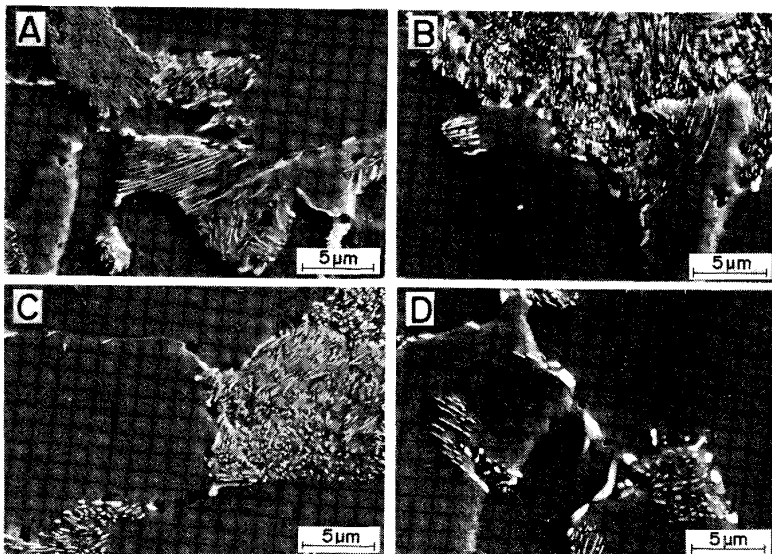


Photo. 2. Bubble cavities detected in shell steel normalized at 950°C (A) and subsequently tempered at 625°C (B), 650°C (C) and 675°C (D) for 5 h, Exposed to hydrogen at 440°C for 300 h under 9.81 MPa.

バビティの発生状況は Photo. 2 に示すとおりで、焼準ままでは著しく多く (Photo. 2A), また焼もどし温度の上昇とともに数が減少し, 675°C SR のもののそれはごくわずかであった (Photo. 2 B~2 D).

光学顕微鏡で検出された粒界割れは Photo. 3 に示すようなものであった。すなわち, 1000°C から焼準を施したもの (Photo. 3A) と 1000°C から焼準後 650°C で 2 h 焼もどしを施したもの (Photo. 3B) に認められた割れは, 粗大化したフェライトの粒界に沿って発生した。その割れは 440°C で暴露させた場合に発生したものであるが, 同条件下の暴露による 850, 900 および 950°C で焼準後さらに 650°C で焼もどしを施した材料

には割れが認められなかつたので, 1000°C でオーステナイト化したものに発生した割れは, 結晶粒が粗大化し, 粒界強度が弱化して気泡から粒界割れに進展しやすくなつたためと考えられる。

シェル材に関する以上の試験結果によると, 360°C 以下の水素暴露においては全く粒界割れが発生せず, Table 2 に示したヘッド材の試験結果と比較してみると, シェル材の粒界割れ抵抗性はヘッド材のそれに比べてすぐれていることがわかる。その原因として, 受入れままのヘッド材には M<sub>3</sub>C 炭化物のみが同定されたことから, 成形加工後に炭化物の安定化に適した熱的取扱いがなされなかつたことが関連し, また成形加工時の残留

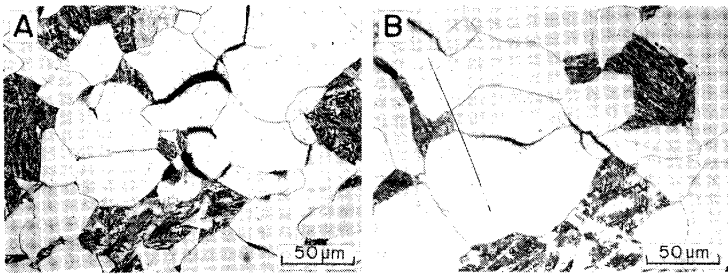


Photo. 3. Intergranular cracks detected in shell steel normalized at 1000°C (A) and subsequently tempered at 650°C for 2 h (B) after exposure to hydrogen at 440°C for 300 h under 9.81 MPa.

歪みも粒界割れ感受性を強くした原因になつたのではないかと推察される。なお Table 3 に示したように、850 および 900°C で焼準後のものには焼もどしを施さない場合でも  $M_xC_y$  が析出した。しかし、その場合の気泡および粒界割れ感受性は  $M_3C$  のみを析出した 950 および 1000°C で焼準ままのものと同様であつたことから、 $M_xC_y$  の析出のみが水素アタック抵抗性の改善に寄与したのではない。すなわち、水素アタック抵抗性改善の効果は焼もどしを施した場合に示されたので、焼もどし過程におけるフェライトおよびパーライト（またはベイナイト）内での  $Mo$  を含む炭化物の析出に依存するものと推察した。

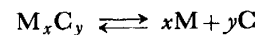
### 3.2 メタン反応の限界温度

Table 2 に示したヘッド材の水素暴露試験により、受入れままの状態ではネルソン図の下側の条件（水素圧 9.8 MPa, 温度 320°C）で微小粒界割れが発生したが、それが水素アタックに起因する割れかどうか、またメタン反応の限界温度におよぼす熱処理の影響を明らかにするために、水素暴露中に生成するメタンの分析を行つた。

Fig. 2 はヘッド材（受入れまま）とシェル材（920°C で焼準ままのもの、およびそれを 675°C で 5 h 焼もどしを施したもの）について、圧力 9.81 MPa, 温度 300~400°C で 300 h 水素暴露させた場合に発生したメタンの測定結果を示したものである。図に明らかなように、ヘッド材のメタン発生の開始温度はシェル材に比べて低く、また暴露温度の上昇に伴うメタンの増加量はシェル材に比べて著しく多かつた。Fig. 2 からメタン発生の限界温度を求めることができ、ヘッド材については 315°C, シェル材の焼準ままのものについては 335°C, 焼準焼もどしのものについては 395°C であつた。本実験結果から、ヘッド材においては 320°C 以下でメタン反応のおこることが判明したので、ネルソン図の使用限界線の下で水素アタックによる粒界割れを発生する可能性のある材料であることが確認された。

以上の実験結果から、焼準ままの状態では比較的低温でメタンが発生し、焼もどしまたは SR 処理を施すと

メタン反応の開始温度が上昇することが判明した。すなわち、焼もどしまたは SR 処理の影響は炭化物の安定化を意味するものであり、それに応じて炭素の活量が低下する。その結果、例えばある種の炭化物  $M_xC_y$  が析出した場合には、



の反応における右向き反応が抑制されるために、水素と炭素との反応が進行しがたくなると思われる。

なお、一般に 500°C 以上のような高温状態の水素ガスが鋼表面と接触した場合には、圧力が 1 atm の場合でも表面脱炭がおこりメタンが発生するが、本実験は鋼中の微小空隙内に高圧状態の水素が侵入した場合のメタン反応を 300~400°C でシミュレートしたものであり、現にメタン発生限界温度は前項で述べた水素アタックによる粒界割れ発生開始温度とほぼ一致していることが判明している。

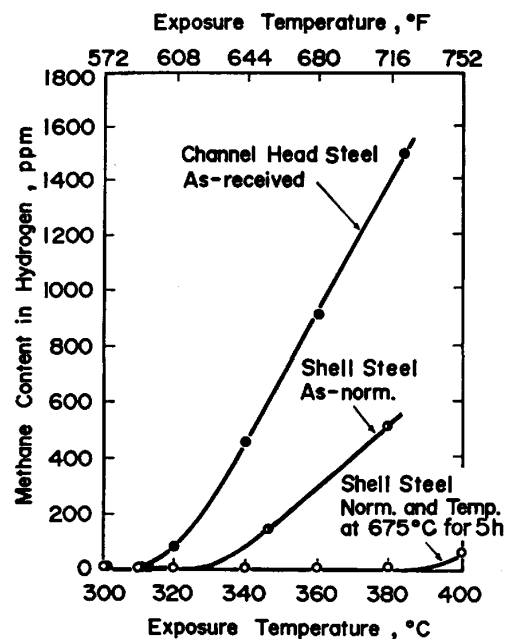


Fig. 2. Methane content produced in reaction with hydrogen after keeping for 300 h under 9.81 MPa, Analyzed by using gas chromatograph.

### 3.3 焼もどしおよび SR 処理過程における炭化物

ヘッド材ならびにシェル材の水素暴露試験により、粒界割れに対する抵抗性は SR 処理または焼準後に焼もどしを施すと改善され、またメタン発生の限界温度は SR または焼戻温度の上昇とともに上昇し、メタン反応の抑制のために効果のあることが判明した。このような事実は、前述のように熱処理によつて炭化物が安定化したために示された結果である。その確証を得るために炭化物の析出挙動を詳細に調査した。

ヘッド材から抽出した電解分離残渣の X 線回折結果によると受入れままでは  $M_3C$  のみ (Table 2 参照)、また  $950^\circ\text{C}$  から焼準を施したままの材料にも  $M_3C$  のみ (Table 3 参照) が同定された。しかし、これら両者をそれぞれ SR 処理および焼もどしを施した材料についての炭化物の同定結果は Fig. 3 に示すとおりで、 $M_3C$  のほかに同定不能の析出物  $M_xC_y$  のピークが検出された。0.5Mo 鋼を熱処理した場合に析出する炭化物については  $M_3C$  および  $Mo_2C$  以外のものは明確にされていないが、その  $M_xC_y$  は Mo を含むある種の炭化物と推定された。

Fig. 4 は  $950^\circ\text{C}$  から焼準後に  $675^\circ\text{C}$  で 5 h の焼もどしを施したシェル材から抽出した残渣の X 線回折結果 (Co ターゲット使用) を示すもので、この場合には  $Fe_3C$  のピークのほかに  $Cr_{23}C_6$  の回折角度とよく一致するピークが見出された。シェル材については、これと同様の結果が  $950^\circ\text{C}$  で焼準後に  $650^\circ\text{C}$  以上  $700^\circ\text{C}$  以下で 5 h 焼もどしを施した場合にも認められた。さらに Fig. 3 に示した不明のピークを再調査したところ、それは  $Cr_{23}C_6$  に類似した析出物であることが判明した。したがって、以上の調査結果から  $M_xC_y$  は  $M_{23}C_6$  系の炭化物と推定された。なお Fig. 3 および Fig. 4 に示した X 線回折の際には  $Mo_2C$  は同定されなかつたが、ヘッド材については  $700^\circ\text{C}$  で 11 h 以上 SR 処理した場合には同定された。

SR 処理または焼もどしの過程では炭化物中での成分変化がおこるが、受入れままのヘッド材ならびにシェル材 ( $920^\circ\text{C}$  から焼準処理のもの) について、 $600\sim 700^\circ\text{C}$  でそれぞれ SR 処理および焼もどし (保持時間 5 h) を施した材料から抽出した電解分離残渣の化学分析と、エネルギー分散型 X 線分析装置 (EDX) による Mo の分析を行った。その結果は Fig. 5 に示すとおりで、焼もどし温度 (SR 処理温度) が上昇するにつれて抽出残渣中の Mo 量の増加が認められた。またヘッド材とシェル材の Mo 量の変化には差異があり、ヘッド材のように受入れままの状態では  $M_3C$  のみを析出していると、SR

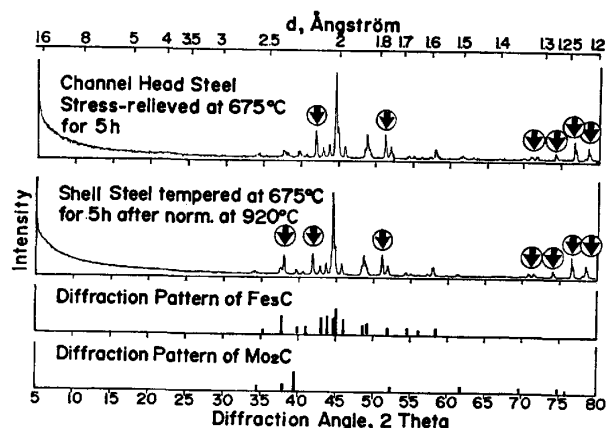


Fig. 3. Results of X-ray diffraction of residue extracted from channel head steel and shell steel in case of diffraction by using Cr target (Arrow marks show peaks of unidentified precipitates).

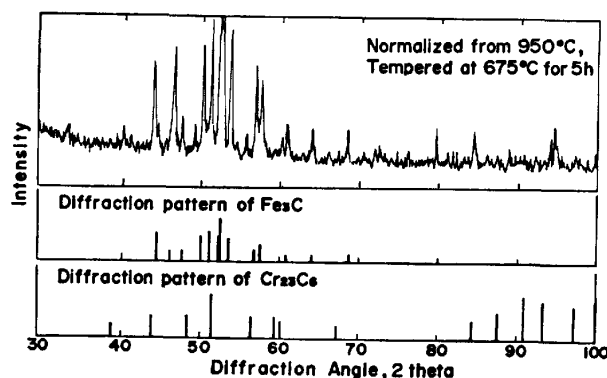


Fig. 4. Results of X-ray diffraction of residue extracted from shell steel in case of diffraction by using Co target.

処理の際に、特に  $650^\circ\text{C}$  以上で  $M_{23}C_6$  が析出する温度域で Mo 量が増加し、焼準ままで既に  $M_{23}C_6$  が析出していたシェル材では  $M_3C$  中の Mo 量の濃化が主におこっていると判断された。このような焼もどし (または SR 処理) における Mo 量の変化は、ヘッド材とシェル材の初期状態の組織および化学成分 (主として C および Mn) に依存してもたらされた結果と思われる。なお、シェル材については  $M_3C$  中の Mo 量の濃化の程度がヘッド材に比べて大きかつたので、それだけ水素アタックに対する抵抗性改善のために寄与したと推定される。また焼もどし (SR 処理) の温度が  $650^\circ\text{C}$  以上では、フェライトマトリックス内での針状の炭化物 ( $Mo_2C$  と思われる) の析出が顕微鏡観察において認められた。その 1 例として、Photo. 4 にヘッド材を  $675^\circ\text{C}$  で 5 h SR 処理を施したものの様相を示す。

熱処理による組織変化と炭化物反応は水素アタック抵抗性を支配する要因であることが、水素暴露における粒界割れ感受性の調査ならびにメタン反応の限界温度の調

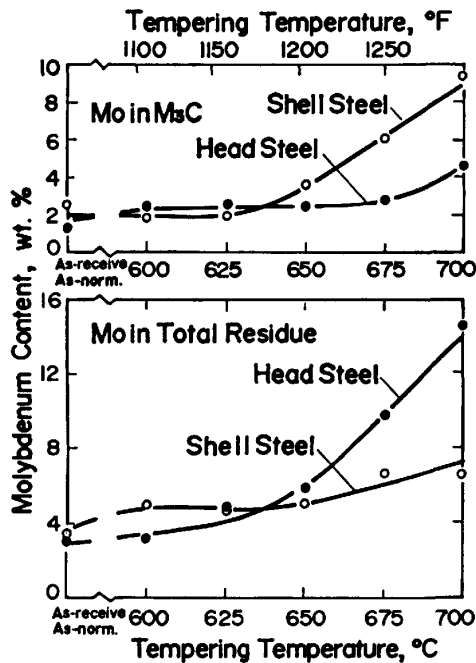


Fig. 5. Molybdenum content in residue extracted from channel head steel tempered for 5 h and shell steel normalized at 920°C-tempered for 5h.

査により確認された。Fig. 6 はヘッド材を SR 処理した場合の炭化物析出状態図 (温度-時間関係) を示したものである。図中にはこの材料について調査した水素アタック抵抗性の区分範囲を表示しており、この図から例えば熱間成形または焼準を施した場合には、炭化物を安定化させるために必要な SR 処理または焼もどし条件を見出す場合のひとつの参考データとなる。ただし、本状態図作成に採用したヘッド材は実プラントで9年間使用されたものであり、おそらく焼もどし脆性のような経年変化をおこしてはいない<sup>5)</sup>と思われるが、化学成分や成形加工条件の異なる 0.5Mo 鋼ヘッド、シェルおよび配管などの最適熱処理条件を決めるためには、さらに Fig. 6 に示したようなデータの充実が望まれる。

4. 考 察

通常 0.5Mo 鋼のようにフェライト・パーライト、またはフェライト・ベイナイト組織を有する鋼の水素アタックは、つぎのような過程で進行し粒界に気泡や割れが発生するとされている。すなわち、鋼中に侵入した水素はまず結晶粒界でフェライト内の固溶炭素と反応してメタン気泡が発生し、気泡の成長と結合により粒界割れ (粒界分離) に進展する。水素と炭素の反応がさらに進行すると、例えば熱力学的に不安定な Fe<sub>3</sub>C のような炭化物の分解と水素との反応がつぎのような段階で進行する。

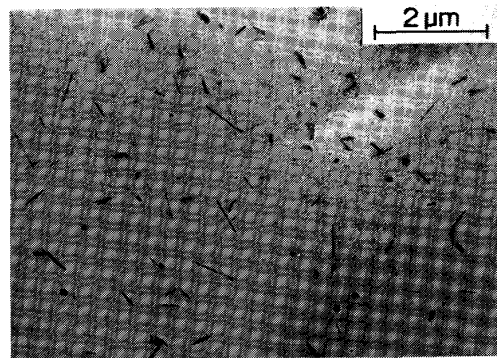


Photo. 4. Acicular precipitates detected in ferrite matrices of channel head steel stressrelieved at 675°C for 5 h.

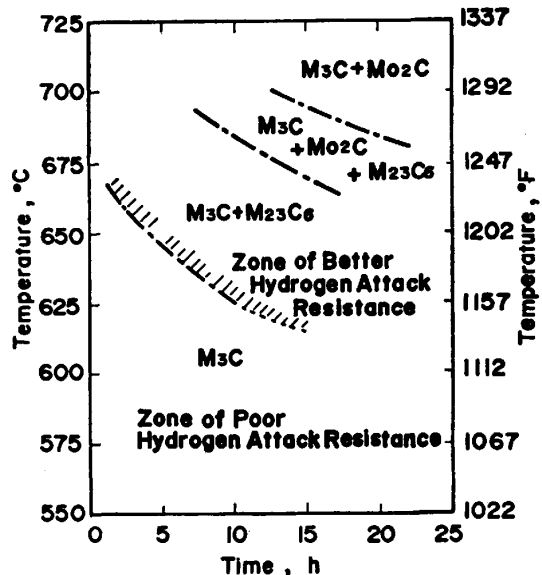
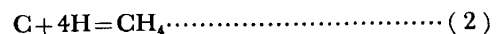
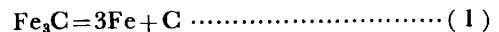
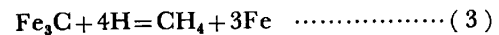


Fig. 6. Time-temperature relation on carbide precipitation in stress relief heat treatment showing hydrogen attack resistance of channel head steel.



このような反応が連続的に進行すると、式(1)と式(2)からつぎのような反応式が成立する。



要するに、この反応の律速段階は Fe<sub>3</sub>C の分解過程、すなわち式(1)の反応とみなされる。

本研究では、水素アタックの初期段階でみられた気泡および粒界割れを観察したところ、気泡はフェライトとフェライトの界面またはフェライトとパーライト (またはベイナイト) の界面に析出している炭化物の周辺に認められ、割れは主としてフェライトとフェライトの界面に多く、フェライトとパーライト (またはベイナイト) の界面の割れはまれであることがわかった。すなわち、

初期の粒界割れはフェライト地内から粒界に拡散する炭素が駆動源となり、パーライトまたはベイナイトから供給される炭素によるものでないと思われる。

水素アタックに対する抵抗性は鋼中炭化物の熱力学的安定度に依存することは経験的に知られており、また本研究においてもそれを裏づけるデータが得られた。すなわち、ヘッド材およびシェル材から電解抽出した残渣のX線回折および電顕組織観察により、650~700°CでSR処理または焼もどしを施すと $M_{23}C_6$ 炭化物の析出が認められ、またフェライト地内に $Mo_2C$ が検出された。Mo鋼における $M_{23}C_6$ 炭化物は、CおよびMo量の異なる鋼を650°C以上で焼もどした場合、または焼鈍を施した場合に同定されており<sup>6)~8)</sup>、その結晶構造と格子常数は $Cr_{23}C_6$ のそれとよく一致すると報告されている。また0.5Mo鋼については、JENKINSら<sup>9)</sup>が焼準後に530および630°Cでクリープチャ試験を行い、破断後の試験片から電解抽出した残渣のX線回折により $M_{23}C_6$ を同定した。この複合炭化物中のMo量は5.5~13.5 wt%の範囲で変化するが<sup>7)</sup>、その平均組成のもの化学式は $(Fe_{21} \cdot Mo_2)C_6$ とされている。 $M_3C$ 中のMo含有量は、EDXの分析結果では4.5 wt% (ヘッド材) および9.5 wt% (シェル材) であつたが、最大固溶量は0.5 wt%<sup>10)</sup> または2.5 wt%<sup>7)</sup> という報告もある。

なおシェル材の水素暴露試験において、焼準ままで既に $M_{23}C_6$ が析出した場合でも水素アタックに対する十分な抵抗性が得られず、焼もどしを施してフェライト地内に針状の $Mo_2C$ を析出させると、フェライトとフェライトの粒界に発生する割れの防止に効果のあることが確認されたので、SR処理または焼もどしを施してフェライト中の固溶炭素をMo炭化物として固定し、またパーライトまたはベイナイト中に微細な $M_{23}C_6$ を析出せしめることが望ましい。

## 5. 結 論

ネルソン図に示されている0.5Mo鋼の使用限界線の下で、水素アタックによる損傷の認められた熱交換器および配管材を対象にして、熱処理による損傷防止効果を明確にするために水素暴露試験を行い、つぎに示すような結論を得た。

(1) 熱交換器チャンネルヘッド材に650~700°CでSR処理を施すと、 $M_{23}C_6$ およびフェライト地内に

$Mo_2C$ が析出し、それが水素アタックによる粒界割れに対する抵抗性の向上に寄与することが判明した。

(2) シェル材を850および900°Cで焼準を施した場合には、微細なフェライト・パーライト組織が形成され、また $M_3C$ および $M_{23}C_6$ が同定された。しかし、950および1000°Cで焼準を施した場合には粗大化したフェライト・ベイナイト組織となり $M_3C$ のみが析出した。焼準ままでは水素アタックによる粒界割れに対する抵抗性が十分ではなかつたが、650°Cで2h焼もどしを施した場合には、1000°Cで焼準を施した材料以外のものの粒界割れ抵抗性が改善された。同様に950°Cで焼準後に650~675°Cで5hの焼もどしにより $M_{23}C_6$ 炭化物が析出し、抵抗性の改善効果が認められた。その改善効果はフェライト地内で析出する $Mo_2C$ との複合効果であることが示唆された。

(3) 高温高圧水素暴露過程で生成するメタンの分析により、水素アタックの開始温度を判定することができ、SR処理または焼もどしによつて $M_{23}C_6$ および $Mo_2C$ を析出させ炭化物を安定化すると、メタン発生の限界温度が上昇することも判明した。

(4) 0.5Mo鋼の水素アタック抵抗性確保および靱性改善を考慮すると、950°C以下の焼準後に625~650°Cで焼もどしを施して、Moを含む炭化物を析出せしめることが望ましい。

## 文 献

- 1) S. SORELL and M. J. HUMPHRIES: *Materials Performance*, 17 (1978) 8, p. 33
- 2) CALTEX PETROLEUM CORPORATION: *Private Communication to API Subcommittee on Corrosion* (1980)
- 3) M. G. MAGGARD: *Oil & Gas J.*, 78 (1980), p. 90
- 4) R. CHIBA, K. OHNISHI, K. ISHII and K. MAEDA: *Corrosion/84*, Paper No. 134 (1984) April
- 5) 勝亦正昭, 高田 寿, 平野宏通, 高野正義: *圧力技術*, 19 (1981), p. 120
- 6) F. E. BOWMAN and R. M. PARKE: *Trans. ASM*, 33 (1944), p. 481
- 7) 佐藤知雄, 西沢泰二, 玉置維昭: *日本金属学会誌*, 24 (1960), p. 395
- 8) 井上 毅, 木下修司, 鈴木 章: *日本金属学会誌*, 34 (1970), p. 855
- 9) C. H. M. JENKINS and E. A. JENKINSON: *JISI*, 185 (1957), p. 23
- 10) H. J. GOLDSCHMIDT: *JISI*, 160 (1948), p. 345