

I. 緒言；石油精製工業をはじめ、アンモニア合成、メタノール合成などの化学工業では高温高压水素を使用するプロセスが多く、装置材料の水素に係る劣化現象に対する考慮は不可避である。特に原油事情や需要構造の変化、生産性の向上を反映して、温度、圧力とも一段と厳しい条件が装置材料に課せられる傾向にあり、水素の問題が最近大きくクローズアップされてきた。装置材料の使用中の劣化現象の内、高温高压水素雰囲気という使用条件を特長とする水素侵食は、この条件下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気泡を粒界上に生成し、その結果強度と靱性が著しく低下する現象である。本報は装置材料としての圧力容器用鋼の使用限界に及ぼす成分の影響についての実験結果から、Cr-Mo鋼の水素侵食を支配している要因について検討したものである。

II. 実験方法；100kgの炭素鋼、2~3%Cr-1%Mo鋼を真空溶製し実験に供した。熱間鍛造後、焼ならし(950°C×5hr, AC)、焼もどし(690°C×20hr)処理後、水素分圧150kgf/cm²、温度450~600°Cで1000hrまで曝露し、0°Cでの衝撃試験(炭素鋼の場合60°C)及び音速変化の測定により水素侵食の進展状況を求めた。又、カーボン抽出しブリカ法、薄膜法によって鋼中炭化物の形態、分布、結晶構造、組成をSTEM-EDSで測定し、水素侵食感受性との対応性を検討した。

III. 結果；図1は、Moを1wt%含み、Crが2.00, 2.25, 2.45及び3.15wt%のCr-Mo鋼について、水素分圧、300kgf/cm²、温度600°Cの条件で曝露した場合の0°Cにおける吸収エネルギーの変化を示す。Cr量が高くなると吸収エネルギーの低下は抑制される。図2は2 1/4Cr-1Mo鋼についてSiの水素侵食感受性に及ぼす影響を見たものである。粒界破面が現われる時間はSi量が多い程短い。高温高压水素雰囲気中の曝露による吸収エネルギーの低下が始まるまでの時間を、水素侵食に対する潜伏期間(t_i)と定義すると、それは温度及びその時の水素分圧の関数として与えられる。水素分圧、P_{H₂}、温度、T(K)、とすると $t_i = C \cdot P_{H_2}^{-n} \exp(Q/RT)$, Qは見掛けの活性化エネルギーである。n及びQは材料の組成によらず一定で $n=3, Q \approx 32,000 \text{ cal/mol}$, Cは定数で、これが材料によって異なり例えば2 1/4Cr-1Mo鋼の場合、Si=0.05~0.15%では $C = 1.1 \times 10^2 \text{ h} \cdot \text{kg} \cdot \text{cm}^{-3/2}$, Si=0.3~0.6%では $C = 2.4 \times 10^3 \text{ h} \cdot \text{kg} \cdot \text{cm}^{-2/3}$ である。このことは炭素鋼を含めてCr-Mo鋼の水素侵食を律速している因子は同一のもので、その頻度が材料によって異なることを意味している。図3はSi=0.05%, Si=0.6%を含む2 1/4Cr-1Mo鋼中の炭化物の組成分布とそれに対応する結晶構造を示している。Si量によってM₂C, M₆C, M₃Cの構造をもつ炭化物の出現頻度が異なっていることが分る。熱力学的考察から、全ての鋼材の水素侵食による初期の劣化現象を支配しているのはM₃C型の炭化物であることが結論された。

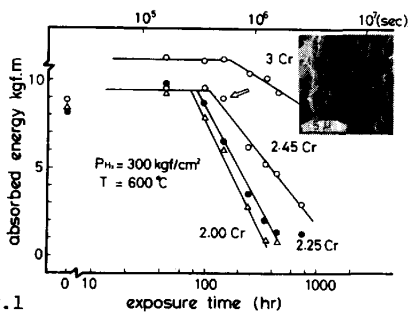


Fig. 1 Effect of Cr content on hydrogen attack.

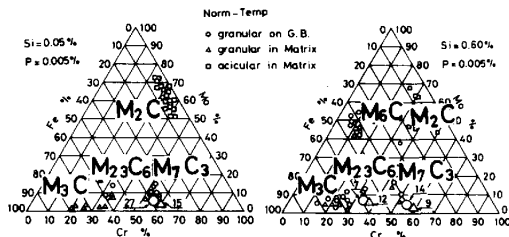


Fig. 3 Composition and crystal structure of carbides in 2 1/4Cr-1Mo steels with different amount of Si.

図2は2 1/4Cr-1Mo鋼についてSiの水素侵食感受性に及ぼす影響を見たものである。粒界破面が現われる時間はSi量が多い程短い。高温高压水素雰囲気中の曝露による吸収エネルギーの低下が始まるまでの時間を、水素侵食に対する潜伏期間(t_i)と定義すると、それは温度及びその時の水素分圧の関数として与えられる。水素分圧、P_{H₂}、温度、T(K)、とすると $t_i = C \cdot P_{H_2}^{-n} \exp(Q/RT)$, Qは見掛けの活性化エネルギーである。n及びQは材料の組成によらず一定で $n=3, Q \approx 32,000 \text{ cal/mol}$, Cは定数で、これが材料によって異なり例えば2 1/4Cr-1Mo鋼の場合、Si=0.05~0.15%では $C = 1.1 \times 10^2 \text{ h} \cdot \text{kg} \cdot \text{cm}^{-3/2}$, Si=0.3~0.6%では $C = 2.4 \times 10^3 \text{ h} \cdot \text{kg} \cdot \text{cm}^{-2/3}$ である。このことは炭素鋼を含めてCr-Mo鋼の水素侵食を律速している因子は同一のもので、その頻度が材料によって異なることを意味している。図3はSi=0.05%, Si=0.6%を含む2 1/4Cr-1Mo鋼中の炭化物の組成分布とそれに対応する結晶構造を示している。Si量によってM₂C, M₆C, M₃Cの構造をもつ炭化物の出現頻度が異なっていることが分る。熱力学的考察から、全ての鋼材の水素侵食による初期の劣化現象を支配しているのはM₃C型の炭化物であることが結論された。

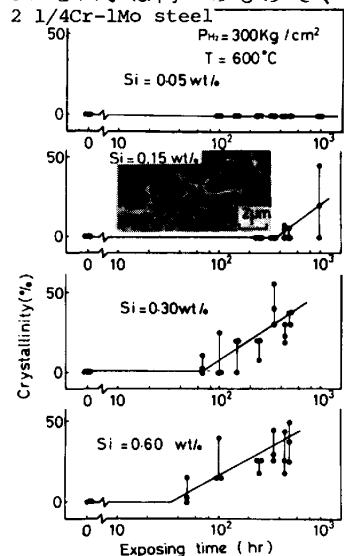


Fig. 2 Effect of Si addition on hydrogen attack