

© 1985 ISIJ

2¹/₄Cr-1Mo 鋼の水素アタックにおよぼす炭素の影響

.....
 論 文

千 葉 隆 一*

Effect of Carbon on Hydrogen Attack of 2¹/₄Cr-1Mo Steels

Ryuichi CHIBA

Synopsis :

Susceptibility to hydrogen attack of 2¹/₄Cr-1Mo steel base metals and those simulated weld heat affected zone (HAZ) was investigated. Namely, tensile properties and a growth behavior of bubble cavities in the steels containing 0.05, 0.10 and 0.17% carbon were evaluated after an exposure to hydrogen at temperatures 200 to 650°C under a pressure of 300 kgf/cm².

The steel which contained 0.17% carbon exhibited a remarkable deterioration in reduction of area at an earlier period of the hydrogen exposure and a more rapid growth rate of bubble formation along grain boundaries than the steels contained 0.05 and 0.10% carbon. It was presumed that M₃C carbides densely precipitated along the grain boundaries played a role to accelerate the growth rate of bubble formation during a hydrogen exposure, especially in the simulated HAZ material.

Incubation periods determined by the drop of reduction of area demonstrated an apparent linear decrease as increasing the carbon content. An activation energy was found to be 24 220 cal/mol in hydrogen attack of the 0.17% carbon containing steel.

1. 結 言

高温高圧水素環境に使われる圧力容器用鋼の水素アタック抵抗性は、材料側ならびに環境側の要因に支配されることは周知である。材料側の因子としては、化学成分のほかに熱処理や溶接に依存するミクロ組織や炭化物が挙げられる¹⁾。特に溶接の影響に関しては、熱影響部 (HAZ) における結晶粒の粗大化、マトリックスの組織および炭化物が変化するので、水素アタックに対する感受性が強くなる傾向が認められており、十分な注意が必要である。一方環境側の要因としては、水素圧、温度および応力のほかに水分や硫化水素の影響が注目されてきた²⁾³⁾。

2¹/₄Cr-1Mo 鋼は本来水素アタックに対する抵抗性がすぐれているので、高温高圧水素を取り扱う水素化脱硫反応容器や水素化分解反应用容器などに採用されており、今日まで水素アタックによる割れまたは破壊事故などは発表されていない。しかしながら、重質油の水素化分解および石炭液化に採用または採用が予定されている反応容器に要求される使用条件は、これまでに使用されてきた場合よりも過酷になると予想されている。した

がつて、2¹/₄Cr-1Mo 鋼については溶接部を含めた使用限界を明確にしておく必要があり、また水素アタック抵抗性におよぼす冶金学的要因を評価しておくべきである。特にこの材料については、HAZ の水素アタックに関する研究は十分ではない。本研究では、このような現状を考慮して、2¹/₄Cr-1Mo 鋼の母材ならびに再現 HAZ の水素アタックに対する抵抗性を調査した。その結果、水素アタック感受性におよぼす炭素量の影響は特に HAZ において顕著であることが判明した。以下にその結果をとりまとめ報告する。

2. 試験材および試験方法

炭素量を 0.05, 0.10 および 0.17% を含む 3 種の 2¹/₄Cr-1Mo 鋼を供試材とした。試験材は 50 kg 鋼塊 (大気溶解鑄込み) から厚さ 35 mm, 幅 100 mm, 長さ 600 mm に鍛造した。これらの化学成分は Table 1 に示すとおりである。鍛造後の試験材には 920°C で焼準後に 690°C で 2 h 焼もどしを施した。鍛伸方向に採取した試験片による引張試験結果によると、炭素量を 0.05%, 0.10% および 0.17% を含有する母材の引張強さは、それぞれ 42.6, 64.8 および 71.0 kgf/mm² であ

昭和 56 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 56 年日本圧力容器研究会議 (JPVRC) タスクグループ I にて発表

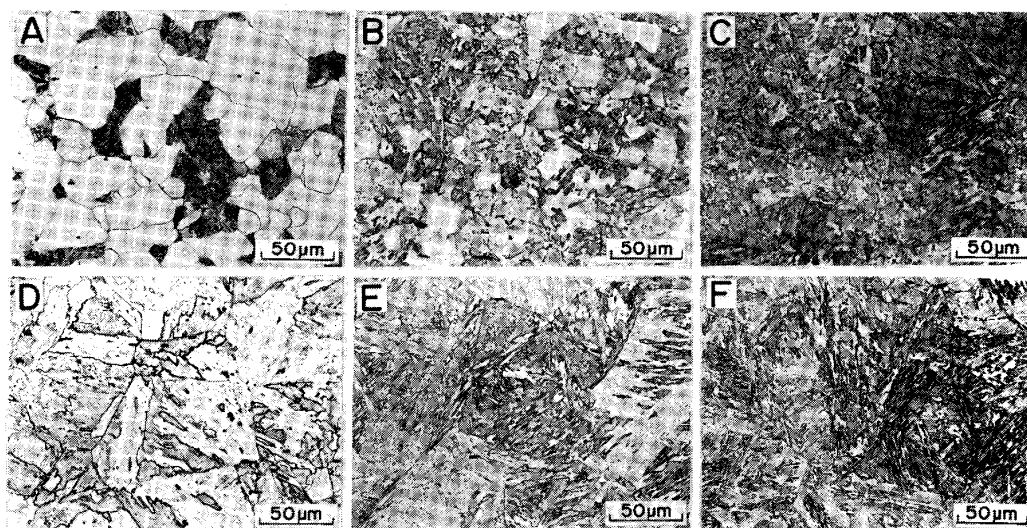
昭和 59 年 12 月 24 日受付 (Received Dec. 24, 1984)

* (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)

Table 1. Chemical composition of steels tested.

(wt%)

Steel	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Cu	Mo	Al	As	Sn	Sb
1	0.05	0.18	0.56	0.008	0.010	0.05	2.57	0.09	0.86	<0.005	0.009	0.011	0.0018
2	0.10	0.19	0.58	0.007	0.010	0.06	2.59	0.09	0.91	<0.005	0.010	0.011	0.0022
3	0.17	0.26	0.55	0.007	0.009	0.04	2.46	0.08	0.93	<0.005	0.008	0.012	0.0026



A and D: 0.05%, B and E: 0.10% C, C and F: 0.17% C

Photo. 1. Microstructures of $2\frac{1}{4}$ Cr-1Mo base metals normalized at 920°C -tempered at 690°C for 2 h (A, B and C) and simulated HAZ stress-relieved at 690°C for 15 h (D, E and F).

つた。

3種の母材から、直径 13 mm、長さ 75 mm の試験片を採取し、高周波加熱により溶接再現熱サイクルを与えた。すなわち、 1350°C まで急速加熱したのち、圧縮炭酸ガスを吹きつけて相当入熱量が $30\,000\text{ J/cm}$ になるように冷却（自動制御）した。この再現 HAZ 試験片には、PWHT 相当の熱処理（Stress Relief）を施すために 690°C で 15 h 保持後に炉冷した。

焼準焼もどしを施した母材および Stress Relief（以下 SR と称す）を施した再現 HAZ 試験片の組織は Photo. 1 に示すとおりで、母材の組織は炭素量の増加とともにそれぞれフェライト+パーライト、フェライト+ベイナイトおよびベイナイトに変化した。再現 HAZ については、 $0.05\% \text{C}$ および $0.10\% \text{C}$ 含有鋼には均一な焼もどしベイナイト、 $0.17\% \text{C}$ 含有鋼では焼もどしされたマルテンサイト組織が認められた。

水素アタック感受性の評価は、内熱式オートクレーブ中での水素暴露後の引張性質の変化、および光学顕微鏡ならびに走査型電顕（SEM）観察による気泡キャビティ、粒界割れおよび引張試験片の破面の状況を基にして行つた。水素暴露条件は、圧力 300 kgf/cm^2 (29.42

MPa)、温度 $200\sim 650^{\circ}\text{C}$ で最高 3 000 h を設定し、暴露後には 50°C/h の冷却速度で炉冷した。水素暴露に使用した試験片は砂時計形のもので、切欠半径は 50 mm、切欠底直径は 6 mm である。

なお水素アタックにおよぼす組織と炭化物の影響を明らかにするために、抽出レプリカによる電顕組織観察と電解分離残渣の X 線回折を行つた。電解分離には 10 wt % のテトラメチル・アンモニウムクロライドと 1 wt % のアセチルアセトンを含むメタノール溶液を用い、X 線回折では Cr ターゲットを採用した。

3. 試験結果

3.1 引張性質

炭素鋼および低合金鋼が水素アタックされた場合には、強度とともに延性も低下することはよく知られており、水素圧、温度および暴露時間を変えた場合の引張性質の変化から、水素アタックに対する抵抗性が評価されてきた。本研究においては、再現 HAZ と母材について暴露温度と保持時間の影響を調査した。

Fig. 1 は炭素含有量の異なる 3 種の再現 HAZ を圧力 300 kgf/cm^2 で 300 h 水素に暴露せしめた場合の断

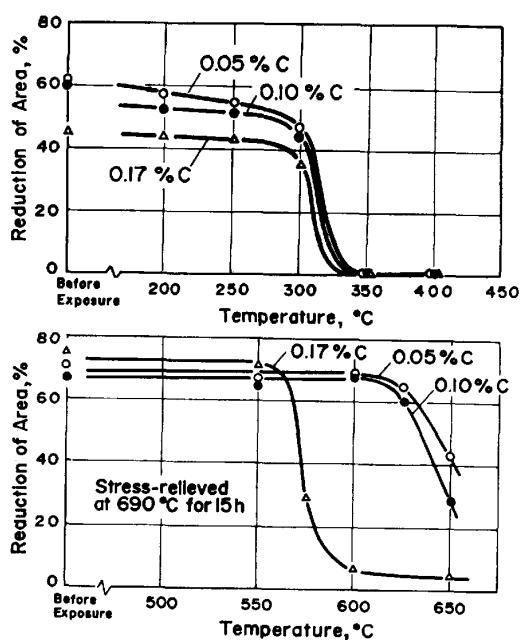


Fig. 1. Effect of exposure temperatures in hydrogen for 300 h under 300 kgf/cm² on reduction of area of simulated HAZ before and after stress relief.

面収縮率の変化を、SR 処理前 (Fig. 1 上) ならびに 690°C で 15 h SR 処理を施した材料 (Fig. 1 下) について示したものである。SR 処理前の 3 種の材料は、200~250°C の水素暴露においては顕著な変化は認められず、300°C ではやや低下し、350 および 400°C では零まで低下した。なお引張強さについても断面収縮率の変化と対応し、暴露温度が 300°C を超えた場合に著しく低下した (データ省略)。SR 処理を施した再現 HAZ を、550~650°C で暴露せしめた場合の断面収縮率の変化は炭素含有量によつて異なり、0.05% および 0.10% C 含有鋼では 625°C 以上、0.17% C 含有鋼では 575°C 以上でそれぞれ低下し、0.17% C 含有鋼は前 2 者に比べて水素アタックに対する感受性の強いことが判明した。

SR 処理前の再現 HAZ に認められた水素暴露後の引張性質の著しい劣化は、熱サイクルを施した際に炭化物が固溶するため、また 200°C 以上で水素暴露している間に炭化物が析出したとしてもそれが不安定なために水素と反応して認められた現象であろう。また SR 処理を施さない場合には、水素脆化に対する感受性も強いので、引張試験の前に脱水素処理を施してみたが延性の回復が認められなかつたので、その脆化は水素アタックによる劣化と判定した。

Fig. 2 は、SR 処理後の再現 HAZ を 600°C で 10~3000 h 暴露させた場合の引張強さと断面収縮率について、暴露時間との関係を示したものである。0.05% C および 0.10% C 含有鋼については、1000 h 以上の暴露

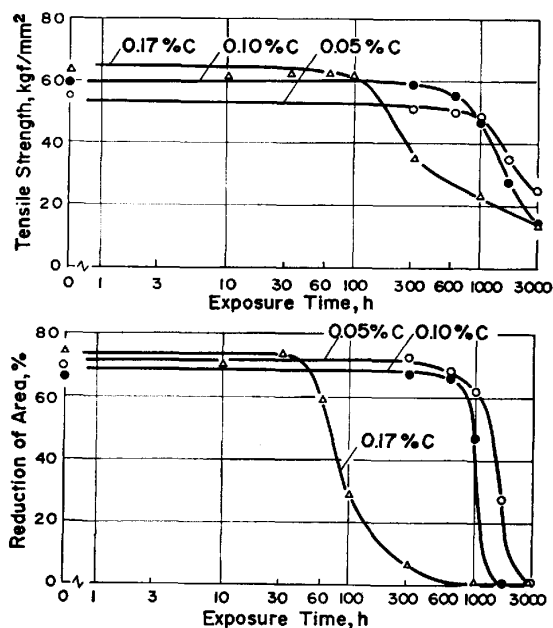


Fig. 2. Effect of holding time in hydrogen exposure at 600°C under 300 kgf/cm² on tensile strength and reduction of area of simulated HAZ stress-relieved at 690°C for 15 h.

において強度ならびに延性の低下が著しくなつたが、0.17% C 含有鋼の強度は 100 h、延性は 30 h を超えると明らかに低下し、0.05% C、0.10% C 含有鋼との比較により水素アタック抵抗性に著しい相違のあることが再確認された。

Fig. 2 に示した再現 HAZ の場合と同様にして、600°C の水素暴露における母材の引張性質を調査した。Fig. 3 は 300~3000 h 暴露せしめた母材の引張強さと断面収縮率の変化を示したものである。炭素含有量 0.05 および 0.10% の材料に比べて、0.17% のものはやや短時間側で引張強さの低下がおり、また断面収縮率については暴露時間が 300 h を超えると低下し、特に 0.17% C 含有鋼の断面収縮率は 600~1000 h の間で著しく低下した。ただし、0.17% C 含有鋼母材の引張強さと断面収縮率の低下開始時間は、同じ炭素量を含む再現 HAZ のそれよりも長く (Fig. 2 参照)、母材は再現 HAZ に比べて水素アタックに対する抵抗性が強いことを意味している。そのような両者の引張性質の相違については、主として母材と再現 HAZ の析出炭化物と結晶粒度に依存したためと考えられる。すなわち、再現 HAZ においては結晶粒が粗大化し、また水素に対して不安定な炭化物が析出しやすいために、粒界での気泡発生と粒界分離 (割れ) の感受性が母材のそれに比べて強いためと考えられる。

以上の水素暴露試験結果から、水素アタックにおよぼす炭素含有量の影響を明確にするために、Fig. 2 およ

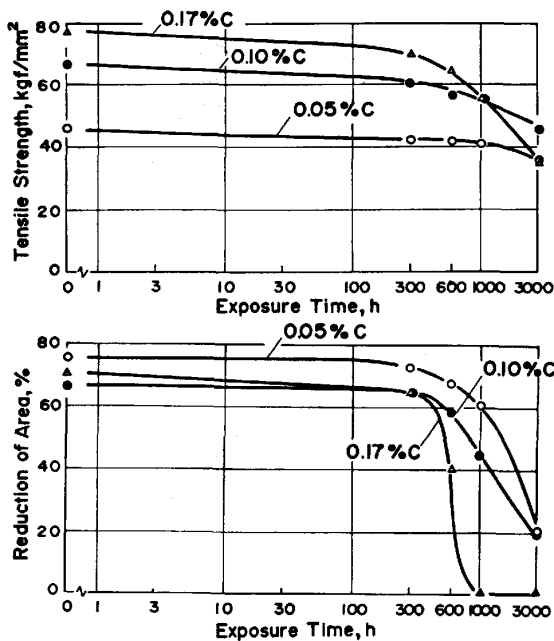


Fig. 3. Effect of holding time in hydrogen exposure at 600°C under 300 kgf/cm² on tensile strength and reduction of area of base metals normalized at 920°C and tempered 690°C for 2 h.

び Fig. 3 に示した断面収縮率と水素暴露時間との関係からその低下開始時間を求めた。すなわち、断面収縮率が急激に低下する時点の変曲部に接線を引き、その交点に相当する時間を読みとり、それを潜伏時間と表現した。Fig. 4 は母材ならびに再現 HAZ について、潜伏時間と炭素含有量との関係を示したものである。再現 HAZ については炭素量との間に直線関係が認められ、炭素量が増加すると潜伏時間が低下し、水素アタック感受性が強くなることを示した。しかし、母材については直線関係が認められず、0.05% C および 0.10% C 含有鋼の潜伏時間はそれぞれの炭素含有量を有する再現 HAZ よりやや短く、0.17% C 含有鋼のそれは再現 HAZ よりもやや長かつた。

母材の潜伏時間に関する非直線的な関係については、炭素量に依存する組織の影響が関与したためと思われる。すなわち、0.05% C および 0.10% C 含有鋼のようなフェライト・ベイナイト組織のものの初期段階の気泡は、フェライトとフェライトとの界面、またはフェライトとベイナイトとの界面で発生するが、0.17% C 含有鋼のようなほぼ均一なベイナイト組織のものでは、再現 HAZ のものと同様に旧オーステナイト粒界で気泡が発生することが本研究において認められている。このような事実から、水素アタックにおける気泡の発生と粒界割れへの進展速度は組織に依存して変化することが推定され、組織が変化すると粒界近傍の炭素の活量および粒界

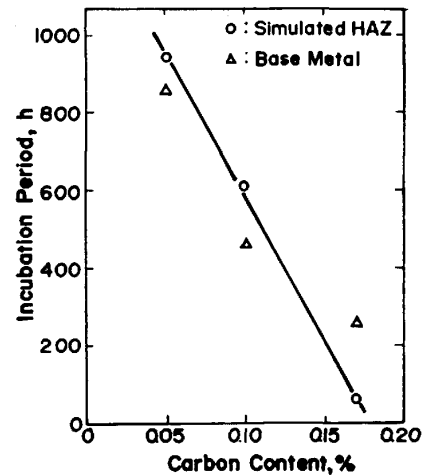


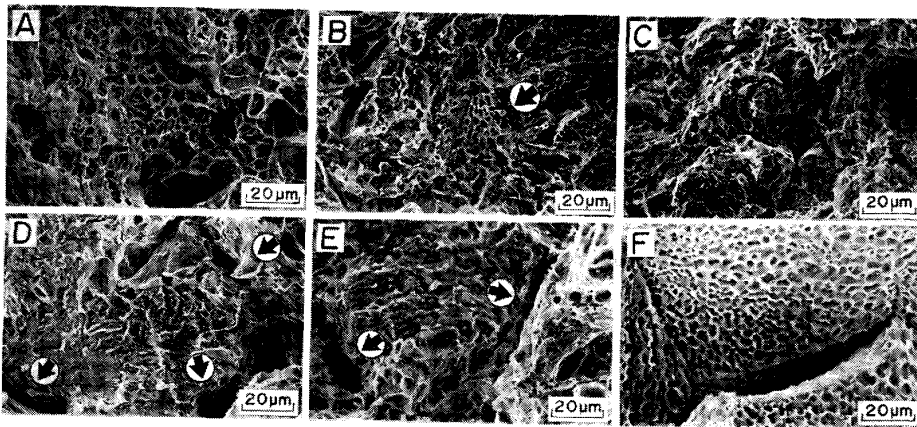
Fig. 4. Incubation periods in hydrogen attack of 2¹/₄Cr-1Mo steels exposed to hydrogen at 600°C under 300 kgf/cm², Determined from reduction of area after hydrogen exposure.

への炭素の供給(拡散速度)が変化することになる。したがって、母材においては炭素量とともに組織の影響が重畳したために、再現 HAZ について認められたような潜伏時間と炭素量との相関関係が示されなかつたのであろう。

3.2 引張試験片の破面

水素暴露後の母材ならびに再現 HAZ 引張試験片の破面観察を行った。SR 処理を施さない再現 HAZ については、350°C および 500°C で 300 h 暴露のものに顕著な粒界破面が認められ、またその粒界面にはごくわずかの微小キャビティの発生していることがわかつた。しかし、キャビティの数および大きさについては炭素含有量による差異は認められなかつた。

Photo. 2 は 600°C で 3000 h 暴露せしめた母材と、SR 処理を施した再現 HAZ を同じ温度で 1000 h 暴露せしめたものの破面を 3 鋼種について比較して示したものである。すなわち、Photo. 2 の A, B および C は、それぞれ 0.05% C, 0.10% C および 0.17% C を含む母材試験片の破面を示しており、B のものには局部的に気泡キャビティを含む破面(矢印部がキャビティと思われる部分)が認められ、また C には破面の全面に気泡キャビティの形成が確認された。Photo. 2 の D, E および F は、それぞれ炭素量を 0.05, 0.10 および 0.17% 含む再現 HAZ 試験片の破面であり、D および E には粒界割れ(矢印で示した部分)、F には破面の全面に気泡キャビティと粒界割れの発生が認められた。以上の破面観察により、著しく水素アタックをうけた場合には粒界破壊がおり、粒界面にはメタン気泡によると判定されたキャビティの存在が確認された。



A, B and C : Base metals exposed for 3000 h
D, E and F : Simulated HAZ steels exposed for 1000 h

Photo. 2. Fractographs of base metal and stress-relieved-simulated HAZ steel tensile tested specimens containing 0.05% C (A and D), 0.10% C (B and E) and 0.17% C (C and F), Exposed to hydrogen at 600°C under 300 kgf/cm².

Table 2. Examination results of intergranular cracking in base metals and stress-relieved-simulated HAZ steels after exposure to hydrogen at temperatures of 550°C to 650°C for 300 h under 300 kgf/cm².

Carbon %	Classification of material	Crack detection by optical microscope ²⁾				
		550°C	575°C	600°C	625°C	650°C
0.05	Base metal			○	○	●
	Simulated HAZ ¹⁾	○		○	○	●
0.10	Base metal			○	○	●
	Simulated HAZ ¹⁾	○		○	○	●
0.17	Base metal			○	●	●
	Simulated HAZ ¹⁾	○	●	●	●	

1) Stress-relieved at 690°C for 15 h

2) ○: No crack, ●: Lightly cracked, ●: Obviously cracked

3.3 粒界割れおよび気泡キャビティ

水素暴露後の母材ならびに再現 HAZ について、粒界割れと気泡キャビティの有無を調査するために、顕微鏡観察用試験片の内部断面を光学顕微鏡と SEM により観察した。

Table 2 は、550~650°C で 300 h 水素暴露後の母材と SR 処理を施した再現 HAZ の光学顕微鏡観察結果を示したものである。0.05% C および 0.10% C を含む母材と再現 HAZ には 625°C 以下の水素暴露においては異常は認められず 650°C では粒界分離（粒界割れ）が検出された。炭素含有量 0.17% の母材には 625°C 以上、再現 HAZ には 575°C 以上の水素暴露において割れが認められ、0.05% C ならびに 0.10% C を含む材料と比較してみると明らかに粒界割れ感受性の強いことが判明した。

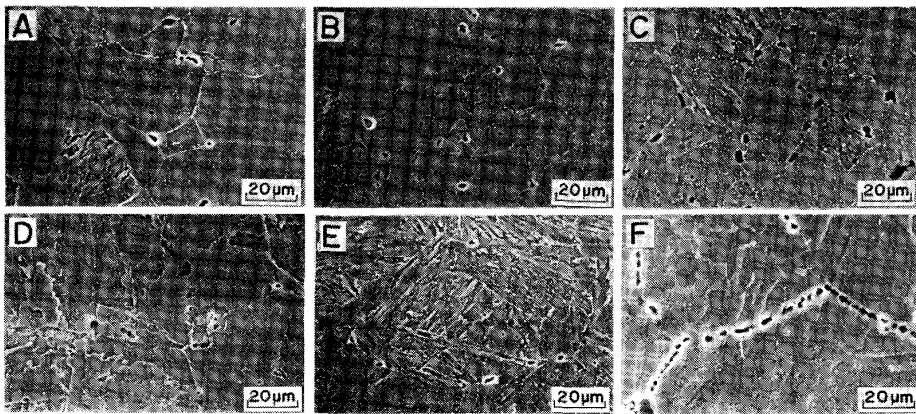
母材と再現 HAZ における気泡キャビティの発生状況は Photo. 3 に示すとおりである。すなわち、600°C

で 1000 h 暴露せしめた場合には粒界に沿って発生したキャビティの数が炭素含有量の多い鋼種ほど多く、0.17% C 含有鋼の再現 HAZ には粒界に沿って連続的に発生し、またそのほとんどのものは結合していることがわかった。

母材と SR 処理後の再現 HAZ について、気泡キャビティの経時変化を調査したところ、600°C で水素暴露せしめた 0.17% C 含有鋼には暴露時間の経過とともに粒界に沿って発生したキャビティの数が増加し、またそのサイズも増大していることがわかった。

以上の SEM 観察により、粒界に沿って発生した気泡キャビティの発生と成長挙動には炭素含有量の影響が認められ、0.05% C と 0.10% C を含むものには明瞭な差異は認められなかったが、0.17% C 含有鋼には前 2 者におけるよりも多数のキャビティの発生することが判明した。また 0.17% C のものについては母材と再現 HAZ のキャビティの成長挙動に差異があり、再現 HAZ においてはキャビティが結合して粒界分離に至るまでの期間が、母材におけるよりも著しく早いことも判明した。すなわち、これは母材と再現 HAZ における気泡の核生成と成長速度が著しく異なっていることを示しており、またその現象は水素アタックのメカニズムの本質にも関連しており興味深い。

粒界におけるキャビティの成長とともに、機械的性質の劣化のおこることは既に述べた引張試験結果から推察された。Fig. 5 は 0.17% C を含む母材と再現 HAZ を 600°C で水素暴露させた場合の気泡キャビティの密度、すなわち SEM 観察により測定した場合の粒界におけるキャビティの数をその観察位置の視野面積で除した数値と、断面収縮率の経時変化を示したものである。図に明らかなように、キャビティの密度が増加するにつれて断面収縮率の低下が著しくなった。また前述のように、再現 HAZ のキャビティの密度増加は母材のそれに比べ



A, B and C: Base metals; D, E and F: Simulated HAZ steels

Photo. 3. Bubble cavity formation along grain boundaries observed in base metal and stress-relieved-simulated HAZ steel specimens containing 0.05 %C (A and D), 0.10% C (B and E) and 0.17% C (C and F), Exposed to hydrogen at 600°C for 1000 h under 300 kgf/cm².

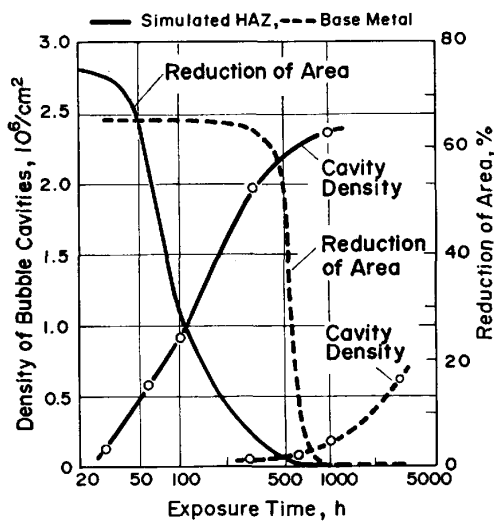


Fig. 5. Relationship between density of bubble cavities along grain boundaries and reduction of area of 2¹/₄Cr-1Mo steels containing 0.17% C, Exposed to hydrogen at 600°C under 300 kgf/cm².

て著しく速いことが確認された。

3.4 ミクロ組織および炭化物

炭素量の異なる 2¹/₄Cr-1Mo 鋼母材ならびに再現 HAZ の引張性質の変化, 粒界割れ感受性および気泡キャビティの発生挙動の調査により, 炭素含有量 0.17% の材料の水素アタック感受性は 0.05% C および 0.10% C のそれよりも著しく強いことが明らかにされた. すなわち, 炭素含有量の増加により, 既に Photo. 1 に示したように母材の組織変化が認められ, また再現 HAZ においては熱サイクルにより結晶粒の粗大化と炭化物の固溶がおこり, さらに SR 処理において炭化物が再析出するために, それらの要因が関連して粒界における気泡発生とその成長挙動に変化を生じたと考えられた. そこで, 本研究ではそのような因果関係を明確にするために電顕組織観察と炭化物の X 線回折を行つた.

Photo. 4 は, 0.10% C および 0.17% C を含む母材と

再現 HAZ について, 抽出レプリカ法により観察した粒界近傍の組織を示したものである. 0.17% C 含有鋼の粒界および粒内の塊状析出物は 0.10% C 鋼のそれよりも著しく多く, 特に 0.17% C 再現 HAZ の粒界には塊状析出物が連続的に存在していることが判明した. また両鋼種の母材のマトリックスには微細な針状析出物が認められたが, 再現 HAZ にはそれがほとんど認められなかった.

母材ならびに SR 処理後の再現 HAZ から抽出した残渣の組成分析と X 線回折結果は Table 3 に示すとおりである. 化学組成はもとの素材 (電解の際の溶解量) に対する重量%を示したもので, 素材の炭素含有量の多いものほど Cr, Mo および Fe 量が多く, また母材と再現 HAZ の比較により, 再現 HAZ には Fe 量が多く Cr および Mo 量が少ないことが判明した. また X 線回折結果によると, 0.05% C を含む母材には M₃C, (Cr·Fe)₇C₃ および Cr₂₃C₆ が, 0.10% C および 0.17% C を含有する母材にはこれら 3 種のほかに Mo₂C も同定された. それに対して, 再現 HAZ には炭素含有量に関係なく M₃C のみが同定された.

以上の電顕組織観察および電解抽出残渣の X 線回折結果から, 0.17% C 含有鋼には粒界に沿って連続的に塊状の炭化物が析出し, 特に再現 HAZ にはそのような炭化物の相互の間隔がより密になっていることが確認された. また再現 HAZ 材には M₃C 以外の炭化物が検出されず, さらに抽出残渣の成分分析により, 母材に比べて Fe 量が多かつたことから, M₃C 以外の炭化物がまったく析出しなかつたか, またはそれらが X 線回折の検出限度以下であつたと推察される. 再現 HAZ に十分な SR 処理を施しても M₃C 以外の炭化物が析出しがたい現象については, 2¹/₄Cr-1Mo 鋼のほかに 0.5 Mo 鋼においても同様であることが判明している⁴⁾.

Table 3. Chemical analysis of residue and X-ray diffraction of carbides extracted from normalized-tempered base metals and stress-relieved-simulated HAZ steels.

Carbon %	Classification of material	Chemical composition % in material electrolyzed ¹⁾				Carbides Identified by X-ray diffraction ²⁾
		Mn	Cr	Mo	Fe	
0.05	Base metal	0.05	0.18	0.11	0.23	<u>Fe₃C</u> , <u>(Cr, Fe)₇C₃</u> , Cr ₂₃ C ₈
	Simulated HAZ	0.03	0.02	0.09	0.20	Fe ₃ C
0.10	Base metal	0.06	0.45	0.33	0.38	<u>Fe₃C</u> , <u>(Cr, Fe)₇C₃</u> , Cr ₂₃ C ₈ , Mo ₂ C
	Simulated HAZ	0.06	0.36	0.32	0.53	Fe ₃ C
0.17	Base metal	0.17	0.74	0.42	0.38	<u>Fe₃C</u> , <u>(Cr, Fe)₇C₃</u> , Cr ₂₃ C ₈ , Mo ₂ C
	Simulated HAZ	0.09	0.52	0.39	1.23	Fe ₃ C

1) Electrolyzed in methanol solution containing 10 wt% acetylacetone and 1 wt% tetramethyl ammonium chloride.

2) Precipitates underlined show carbides exhibiting stronger intensity.

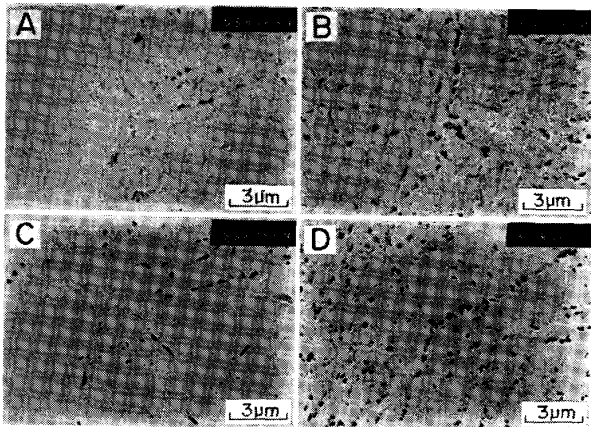


Photo. 4. Electron micrographs of base metals containing 0.10% C (A) and 0.17% C (B) normalized at 920°C-tempered at 690°C for 2 h, and of simulated HAZ steels containing 0.10% C (C) and 0.17% C (D) stress-relieved at 690°C for 15 h.

4. 考 察

本研究で用いた炭素量 0.17% を含む 2¹/₄Cr-1Mo 鋼は、0.05% C および 0.10% C を含むそれに比べて水素アタックにおける潜伏時間が著しく短いことが判明した。その要因調査により、炭素含有量が多い場合には粒界に沿って析出する炭化物の密度増加がもたらされ、そのため粒界における気泡発生と粒界分離速度が加速されるのではないかとと思われる。すなわち、結晶粒界で M₃C のような炭化物が連続的に析出するとそれが気泡の核発生源となり、また気泡キャビティが成長するにつれて相互の間隔がせまくなるためにキャビティ同士の結合が容易になると考えられる。粒界におけるキャビティの発生成長挙動に関しては、炭化物の周辺で気泡が発生し粒界

に沿って成長することが確認されている⁵⁾。

本研究においては、さらに炭素含有量の影響は特に再現 HAZ について顕著に認められた。その要因のひとつとして結晶粒の粗大化の影響が挙げられる。すなわち、結晶粒が粗大化すると粒界面積が減少し、その結果粒界面の炭化物相互の平均距離が短縮することになる。また再現 HAZ には、母材に検出された M₂₃C₆ および Mo₂C のような安定な炭化物が析出しなかつたことも、水素アタック感受性を強くした要因のひとつと考えられる。なお母材および再現 HAZ に認められた気泡キャビティは既に Photo. 3 に示したように、1000 h 暴露後の 0.17% C 含有鋼には著しく多く、再現 HAZ においては既にキャビティが結合していることが判明した。Fig. 5 に示したように、キャビティの時間依存性を明らかにするために、単位面積当たりのキャビティの数(密度)を測定し、それと断面収縮率の変化を対応させてみたところ、キャビティの密度が増加する時期と断面収縮率の低下する時期がよく一致することが確認され、断面収縮率の温度および時間依存性のデータから 0.17% C 含有鋼の潜伏時間を求めた。Fig. 6 は母材および再現 HAZ の潜伏時間を暴露温度(逆数)の関数として示したものであり、この図から ARRHENIUS の式に相当するみかけの活性化エネルギーを求めることができ、それは 24 220 cal/mol であつた。この値は α 鉄中の炭素の拡散における活性化エネルギー (20 100 cal/mol)⁶⁾ より大きく、また 2¹/₄Cr-1Mo 鋼の気泡成長速度から求めたそれ (27 000 cal/mol)⁷⁾ よりもやや小さい。したがって、0.17% C 含有鋼の水素アタックにおける律速段階は明らかではないが、おそらく M₃C 炭化物から供給された炭素が気泡の核生成に寄与したと思われる。

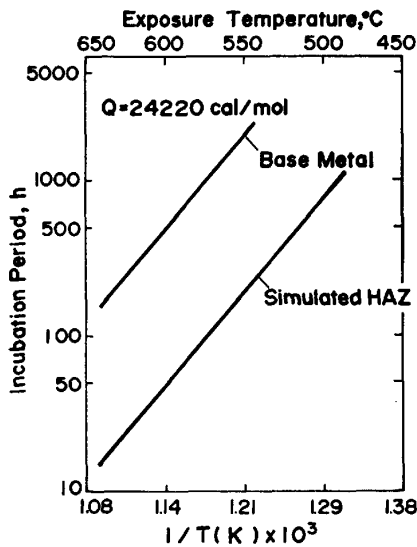


Fig. 6. Incubation periods in hydrogen attack of $2\frac{1}{4}\text{Cr}-1\text{Mo}$ steel containing 0.17% carbon as a function of reciprocal absolute temperatures in hydrogen exposure.

潜伏時間の水素圧および温度依存性については、式(1)のような実験式が得られている⁸⁾。

$$t_0 = C \cdot P_{\text{H}_2}^{-3} \cdot \exp Q/RT \dots\dots\dots (1)$$

ただし、 t_0 は断面収縮率の低下開始時間から求めた潜伏時間 (h)、 P_{H_2} は水素圧 (psi)、 Q はみかけの活性化エネルギー (cal/mol)、 R は気体定数 (cal/mol·K)、 T は絶対温度 (K)、 C は常数である。WEINER は、炭素鋼について調査した式(1)の Q は 14 600 cal/mol、 C は 1.39×10^6 と報告している⁸⁾。そこでいま、式(1)が $2\frac{1}{4}\text{Cr}-1\text{Mo}$ 鋼についても成立すると仮定して、Fig. 6 に示した母材および再現 HAZ の潜伏時間と活性化エネルギー値を式(1)に代入して常数 C を計算した。その結果、母材および再現 HAZ の C はそれぞれ 4.92×10^{-5} (h·atm³)、 5.05×10^{-6} (h·atm³) であつた。また C は水素圧および温度に依存しないと仮定して、 $2\frac{1}{4}\text{Cr}-1\text{Mo}$ 鋼が圧力容器として運転されている環境条件下での潜伏時間を試算してみた。すなわち、水素圧 150 kgf/cm²、温度 450°C における母材および再現 HAZ の t_0 は、それぞれ 4.91×10^5 h (56.0 年)、 4.93×10^4 h (53.9 年) であつた。本試算で採用した環境条件はネルソン図⁹⁾の使用限界線の直下であり、この数値から 0.17% C を含む $2\frac{1}{4}\text{Cr}-1\text{Mo}$ 鋼圧力容器がその使用期間内 (例えば 20 年以内) に水素アタックによる損傷は発生しないと推定される。

5. 結 論

炭素含有量の異なる $2\frac{1}{4}\text{Cr}-1\text{Mo}$ 鋼母材および再現 HAZ について、圧力 300 kgf/cm²、温度 200~650°C の水素暴露における引張性質の変化と気泡キャビティの発生成長挙動を調査し、水素アタックにおける潜伏時間と炭素量との関係を明らかにした。得られた結果を要約するとつぎのとおりである。

(1) 炭素量を 0.17% 含む母材および再現 HAZ の水素暴露における断面収縮率の低下は、0.05% C および 0.10% C 含有鋼のそれに比べて著しく短時間側でおこり、また粒界における気泡の発生と成長も速かつた。

(2) 炭素含有量の多い材料では、粒界に沿って析出する炭化物の密度が大きく、その炭化物の周辺で気泡が発生し、さらに気泡キャビティが結合して粒界分離 (粒界割れ) に進展しやすいために、水素アタックに対する抵抗性が劣つていたことがわかつた。

(3) 再現 HAZ の粒界における気泡の成長は母材のそれよりも著しく速いことが 0.17% C 含有鋼において認められた。それは、再現 HAZ には M_3C のような水素に対して不安定な炭化物が多いためと推定された。

(4) 水素暴露による断面収縮率の低下のおこる時期と気泡キャビティの密度増加開始時期がよく一致することが判明した。

(5) 断面収縮率の変化から求めた水素アタックの潜伏時間と炭素含有量の間には相関関係が認められ、また 0.17% C 鋼について求められた潜伏過程における活性化エネルギーは 24 220 cal/mol であつた。

文 献

- 1) 石塚 寛, 千葉隆一: 耐熱金属材料第 123 委員会研究報告, 11 (1970) 2, p. 323
- 2) D. ELIEZER and H. G. NELSON: Corrosion/'78, Paper No. 4 (1978) March, p. 1/4
- 3) 須藤 一, 梶谷 哲久: 耐熱金属材料第 123 委員会研究報告, 24 (1983) 2, p. 365
- 4) 千葉隆一, 大西敬三, 石井邦雄, 前田啓吉: 鉄と鋼, 71 (1985), S 272
- 5) R. CHIBA: JPVRC Task Group 1 Interim Report, MHE-5 (1981) January, p. 18
- 6) C. A. WERT: Physical Review 79 (1950) August, p. 601
- 7) W. E. ERWIN: API Proceedings-Refining Department, 61 (1982), p. 120
- 8) L. C. WEINER: Corrosion, 17 (1961) 3, p. 137t
- 9) API Publication 941, Third Edition (1983) May