

(757)

水素侵食による炭素鋼の音速変化

川崎製鉄(株) 鉄鋼研究所 ○三木美智雄, 今中 拓一  
 斉藤 良行, 中野 善文

I. 緒言

Cr-Mo鋼はその優れた高温強度特性と対水素侵食特性から、高温高压水素雰囲気中で操業される石油精製用直接脱硫装置などの装置材料として広く用いられている。水素を扱う化学装置の操業条件は、通常温度が200~600°C、水素分圧が10~600kgf/cm<sup>2</sup>である。このような条件下に炭素鋼や低合金鋼が長時間曝されると、鋼中に侵入した水素原子と鋼中の炭化物が反応してメタン気泡を粒界上に優先的に形成し、室温での延性を著しく劣化させるいわゆる水素侵食が生じる。この現象の特長は一定の潜伏期間を経たのち急激な脆化を示すところであり、安全操業上重要な問題となっている。

したがってこのような条件下での装置材料の水素にかかわる脆化現象の実時間検出は、操業中の実機の信頼性を確保する上で重要であるが、現在のところ操業中の実機の実機非破壊的検査方法はまだ確立されていない。著者らは以前より材料特性に敏感な音波特性(音速変化とAE)に着目し、高温高压水素雰囲気中に曝された鋼材の音波特性の測定から水素侵食による劣化現象を非破壊的にリアルタイムで測定する技術を開発してきた。本報告では水素侵食に伴って起こる音速変化の機構について考察する。

II. 実験方法

炭素鋼の丸棒試験片(C=0.2%, 10φ×40ℓ)の両端に導波棒を溶接し、その先端にAE波計測用のtransducerを接着してオートクレーブ中に装入し、高温高压水素雰囲気(PH<sub>2</sub>=175~300kg/cm<sup>2</sup>, 温度500~550°C)に保持しながらtransducerの一方を送信、他方を受信用として試験片の音速を送信波と受信波のtime lagとして測定した。また試験片の側面にスポット溶接した高温歪ゲージによって歪を同時に測定した。

III. 実験結果

音速に対するtime lagについて得られた結果を要約すると、それは保持時間の経過に従って当初一定であったものが、一定期間(潜伏期間)後、ほぼ直線的に長くなり、それに伴い歪は増大する。この潜伏期間は温度および水素分圧が高くなるに従って短くなる。Photo.1はPH<sub>2</sub>=200kg/cm<sup>2</sup>, 温度550°Cでのtime lagの変化が著しい時期の試験片を不活性ガス雰囲気中で冷却し、切断面をSEM観察したもので粒界にメタン気泡跡が確認される。なおtime lagおよび歪変化は水素侵食によるシャルピー吸収エネルギーの減少傾向と一致する。

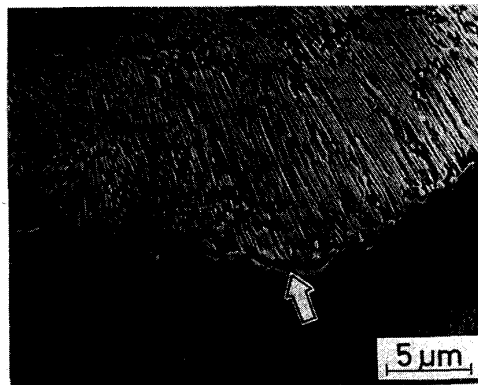


Photo.1 Formation of CH<sub>4</sub> bubbles by hydrogen attack

試験片の歪εは音波の伝播時間の遅れ Δt=0.1μsec に対してほぼ1×10<sup>-3</sup>であり、試験片長ℓ(40mm)の伸びΔℓは  

$$\Delta \ell = \ell \cdot \varepsilon = 0.04 \times 1 \times 10^{-3} = 4.0 \times 10^{-5} \text{ m} \dots \dots \dots \text{①}$$
 となる。一方鋼中の縦波の音速をU<sub>1</sub>=5200m/sec、メタンガス中の音速をU<sub>2</sub>=432m/secとして、音速変化がすべて鋼中に形成されたメタン気泡によるものとして試験片の伸びΔℓをΔtより求めると

$$\Delta \ell = \Delta t \cdot U_2 = 1.0 \times 10^{-7} \times 432 = 4.3 \times 10^{-5} \text{ m} \dots \dots \dots \text{②}$$
 となり、両者はほぼ等しい値である。この結果より曝露中に生じた音速変化は水素侵食によって形成されたメタン気泡によるものと結論される。

水素侵食による鋼材の劣化は、M<sub>x</sub>C+2H<sub>2</sub>→CH<sub>4</sub>+M<sub>x</sub>の反応により粒界上に微小のメタン気泡が不連続的に発生し、やがて加速度的成長を経て合体、亀裂に成長する。本報はメタン気泡の成長過程をSEMにより観察した結果、ならびに水素侵食による材質劣化のkineticsについても報告する。