

© 1989 ISIJ

 ///////////////  
 論文  
 ///////////////

# V添加 $2\frac{1}{4}$ Cr-1Mo鋼の肉盛溶接部の剥離割れ特性

 下村順一\*・中野善文\*<sup>2</sup>・中野昭三郎\*<sup>3</sup>・上田修三\*<sup>4</sup>

## Disbonding of Overlay Weldment in V-modified $2\frac{1}{4}$ Cr-1Mo Steels

Junichi SHIMOMURA, Yoshifumi NAKANO, Syozaburo NAKANO and Syuzo UEDA

### Synopsis :

The effect of V on the disbonding between  $2\frac{1}{4}$ Cr-1Mo steels and austenitic stainless steel overlay was studied metallurgically. The addition of V into the base metal increases resistance to disbonding significantly. STEM and EDX observation showed that the fine precipitates are different in morphology, distribution and composition between V-modified and ordinary steels. The analyses of hydrogen diffusion and hydrogen evolution indicated that the fine precipitates in V-modified steel trap hydrogen and as a result increase the solubility of hydrogen and decrease the diffusion of hydrogen. Theoretical calculation of hydrogen distribution during cooling from high temperature and high pressure conditions showed that both diffusion and solubility of hydrogen in the base metal affects the concentration of hydrogen at the interface between base metal and stainless steel overlay. It is concluded that the fine precipitates in V-modified steel increase resistance to disbonding by reducing the concentration of hydrogen at the interface during cooling.

**Key words :** pressure vessel steel ; Cr-Mo steel ; overlay disbonding ; overlay welding ; hydrogen diffusion ; hydrogen trapping ; hydrogen solubility.

### 1. 緒 言

石油精製用圧力容器の操業条件は、現行の 454°C (850°F)、水素分圧 13.8 MPa (2 000 psi) 程度から将来は 482°C (900°F)、水素分圧 20.7 MPa (3 000 psi) まで上昇することが予想される。このような苛酷な環境に耐え得る  $2\frac{1}{4}$ Cr-1Mo鋼の開発が望まれている。この操業条件はネルソン線図<sup>1)</sup>に示された水素侵食に対する従来の  $2\frac{1}{4}$ Cr-1Mo鋼の安全域を超えており、将来の圧力容器用材料は優れた耐水素侵食特性を持つ必要がある。耐水素侵食性の向上にはVの添加が有効であり<sup>2)3)10)</sup>、0.25~0.30 mass%のVを  $2\frac{1}{4}$ Cr-1Mo鋼に添加することにより、通常の組成をもつ 3Cr-1Mo鋼以上の耐水素侵食性が得られることが見出されている<sup>4)</sup>。また Cr-Mo鋼製圧力容器の場合、操業温度が 482°C まで上昇した場合、クリープ破断強さが材料の許容応力を支配する。Vの添加は Cr-Mo鋼のクリープ破断強さをも上昇させる効果を持ち<sup>5)6)</sup>、設計上も有益である。こ

のようにVの添加により将来の圧力容器用材料としての優れた特性が得られることがわかつたので、米国における ASME, ASTM の下部団体である MPC (The Materials Properties Council Inc.) は、将来の圧力容器用材料として V-modified  $2\frac{1}{4}$ Cr-1Mo鋼の ASME Code 化を目指して活動を行っている<sup>7)</sup>。一方操業条件が高温高水素圧化することにより容器壁に固溶する水素量が増加するため、シャットダウン時に Cr-Mo鋼母材とその内面に肉盛溶接したオーステナイトステンレス鋼との境界部への水素の集積量が増加し、現行の操業条件の場合に比べて境界部での剥離割れが生じやすくなることが予想される。剥離割れは、シャットダウン時のフェライト相からオーステナイト相への水素の流入による両相境界での水素の異常集積に起因するため<sup>8)</sup>、シャットダウン時の冷却速度を小さくし、境界部への水素の集積量を抑制することで剥離割れの防止はできる。しかし徐冷すればそれだけ装置の停止時間が長くなるので好ましくなく、剥離割れの生じにくい母材および肉盛溶接金属を選択す

昭和 62 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 63 年 7 月 14 日受付 (Received July 14, 1988)

\* 川崎製鉄(株)計測物性研究センター (Instrumentation and Analytical Science Research Center, Kawasaki Steel Corp., 1 Kawasaki-cho Chiba 260)

\*<sup>2</sup> 川崎製鉄(株)鉄鋼研究所 Ph. D. (Iron & Steel Research Laboratories, Kawasaki Steel Corp.)

\*<sup>3</sup> 川崎製鉄(株)鉄鋼研究所 (Iron & Steel Research Laboratories, Kawasaki Steel Corp.)

\*<sup>4</sup> 川崎製鉄(株)鉄鋼研究所 工博 (Iron & Steel Research Laboratories, Kawasaki Steel Corp.)

る必要がある。ステンレス鋼溶接金属中の  $\delta$  フェライト量を適度に確保し、割れの生じにくい組織にすることによりある程度の剝離割れの防止を図ることができる<sup>10)</sup>。しかし急冷しても剝離割れが生じないためには溶接金属の改善だけでは不十分で、母材の改良も必要である。V の添加によつて水素の拡散速度が変化し<sup>2)</sup>、その結果剝離割れ特性も変化する可能性がある。また 3Cr-1Mo- $\frac{1}{4}$ V-Ti-B 鋼は通常組成の 2 $\frac{1}{4}$ Cr-1Mo 鋼に比べ耐剝離割れ性に優れるという報告もある<sup>9)</sup>。以上の観点から V 添加 2 $\frac{1}{4}$ Cr-1Mo 鋼の剝離割れ特性を調査した。

## 2. 実験方法

5 t 真空溶解炉で溶製した V 添加 2 $\frac{1}{4}$ Cr-1Mo 鋼を熱間圧延により板厚 50 mm の鋼板とした。化学組成を Table 1 に示す。鋼板は 1000°C に加熱後、板厚 300 mm の鋼板を水冷した際の板厚中心部の冷却速度に相当する 0.25°C/s の速度で冷却した。次に、Table 2 に示す SUS347 溶接材料を用いて ESW (Electro-Slag Welding) 法により肉盛溶接したのち 690°C で 43.2 ks (12 h) の PWHT (応力除去焼なまし処理) を付与した。Fig. 1 に示す剝離割れ試験片を切り出し、オートクレー

Table 1. Chemical composition of plate (mass%).

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo
V-modified	0.125	0.09	0.49	0.005	0.001	2.35	1.00
Ordinary	0.140	0.10	0.53	0.004	0.003	2.45	1.03
	V	Nb	Ti	B	Al	REM	N
V-modified	0.29	0.027	0.009	0.001	0.019	0.008	0.0043
Ordinary	—	—	—	—	0.020	—	0.0037

Table 2. Chemical composition of hoop (mass%).

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Nb	N
0.021	0.18	2.36	0.024	0.004	11.22	21.49	0.88	0.0235

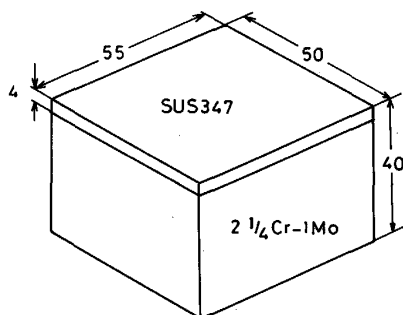


Fig. 1. Geometry of specimen for disbonding test.

ブにより 400~500°C, 9.8~24 MPa の温度、圧力の水素に 172.8 ks (48 h) 暴露後、Fig. 2 に示したパターンで冷却し、超音波 C-scan 法で母材-溶接部界面での剝離割れの有無を調べた。

また、母材の水素拡散係数と水素放出量を測定し、剝離割れ特性との関係も調べた。水素拡散係数の測定は、陰極チャージ水素透過法により、片面に Ni をめつきした厚さ 1 mm の試験片の非めつき面から (0.1 N NaOH + 0.1 N NaCN) 溶液により水素をチャージし、試験片を透過後めつき面から湧出し 1 N NaOH 溶液中でイオン化された水素量の時間変化を測定し、理論曲線と対比させて算出した。また厚さ 2 mm, 幅 12 mm, 長さ 30 mm の試験片に (0.1 N NaOH + 0.1 N NaCN) 溶液により水素をチャージし、Fig. 3 に示す装置により真空中で 0.2°C/s および 0.05°C/s の速度で加熱し、水素放出量の温度依存性を調べた。水素拡散係数と水素放出量の測定にあたっては、試料表面をエメリー紙で研磨後電解研磨を行い、表面加工層を除去した。

## 3. 実験結果

### 3.1 剝離割れ試験結果

V 添加および通常組成の 2 $\frac{1}{4}$ Cr-1Mo 鋼について高

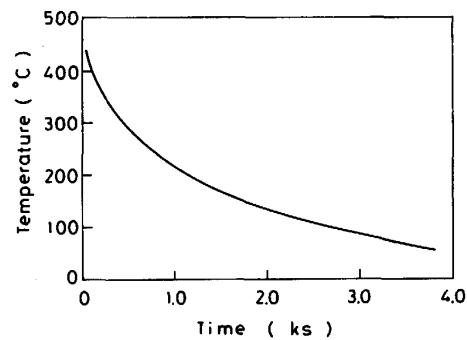


Fig. 2. Cooling pattern after exposure to H<sub>2</sub> in disbonding test.

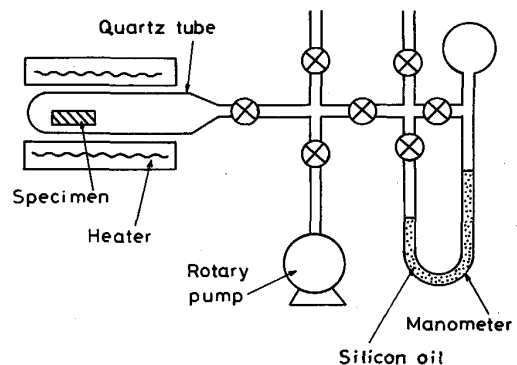
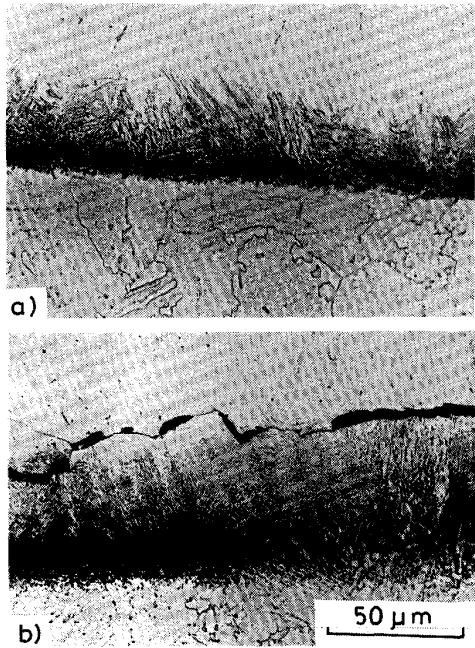


Fig. 3. Apparatus for hydrogen evolution test.



a) V-modified steel      b) Ordinary steel

Photo. 1. Micrographs of the interface between base metal and austenitic stainless steel overlay weld metal.

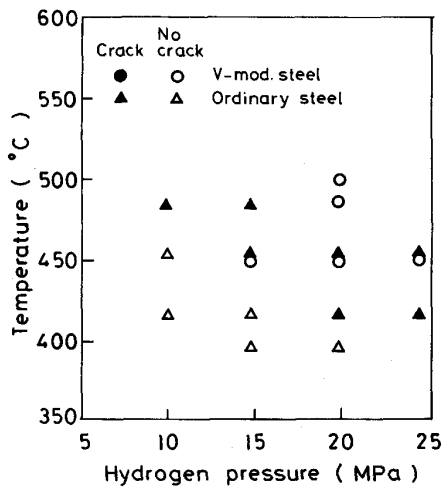


Fig. 4. Disbonding characteristics of V-modified and ordinary 2 1/4 Cr-1 Mo steels.

温高圧水素雰囲気 (450°C, 14.7 MPa) から抽出後空冷, 室温に保持した剥離割れ試験片の母材-肉盛溶接境界付近のミクロ組織を Photo. 1 に示す. いずれの試験片においても境界付近には PWHT 過程で形成された C 濃化層が存在する. V 添加鋼には剥離割れがみられないのに対し, 通常組成鋼では境界にほぼ平行に存在する粗大オーステナイト粒界に沿って剥離割れが明瞭に観察される. 剥離割れは室温保持開始後 7.2 ks (2 h) 以内に発

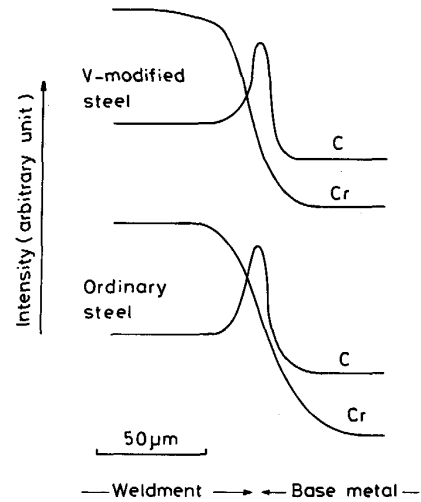


Fig. 5. EPMA analysis of elements at the interface between base metal and austenitic stainless steel overlay weld metal.

生ずる. 剥離割れが C 濃化層ではなく肉盛溶接金属側に存在することは注目に値する.

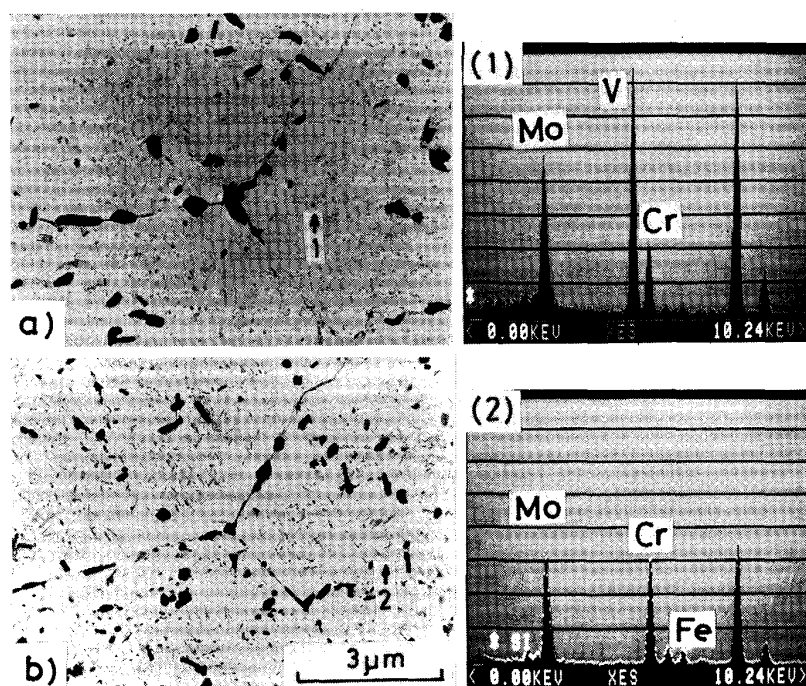
Fig. 4 に, 剥離割れの水素暴露温度および圧力依存性を調べた結果を示す. 通常組成鋼では温度および水素圧力が高いほど剥離割れが生じやすく, 実際の作業条件に近い 450°C, 14.7 MPa の条件から冷却した場合剥離割れが生じるが, V 添加鋼では 500°C, 19.6 MPa の条件から冷却した場合も剥離割れが生じない. これらの結果から, V 添加鋼は通常組成鋼に比べ著しく耐剥離割れ性が優れていることがわかる.

### 3.2 ミクロ組織の調査結果

剥離割れが生ずるためには, 冷却時に母材-肉盛溶接境界部に水素が集積することが必要であるが, また境界部の C 濃化層も剥離割れ感受性に影響をあたえる可能性がある. 3.1 に述べたように, 溶接条件が同一であるにもかかわらず母材の合金元素によって剥離割れ感受性が異なることは, 母材の化学組成により境界部の C 濃度が異なり剥離割れ感受性に影響を与えていることが考えられる.

Fig. 5 に V 添加鋼および通常成分鋼とステンレス鋼肉盛溶接境界付近の C 濃度の測定結果を示す. C 濃化層の C 濃度の最大値は通常組成鋼の方がいくぶん高いものの, 厚さはほぼ等しく, 両者の間では C 濃化層の顕著な差はみとめられない. また C 濃化層の位置は母材と肉盛溶接部の Cr 量のほぼ平均値を示す位置にあり, 肉盛溶接部に存在する剥離割れの位置とは一致しない.

したがって両鋼の間の剥離割れ感受性の差は C 濃化層の違いによるのではなく, 高温高圧水素状態からの冷却



a) V-modified steel  
b) Ordinary steel

Photo. 2. STEM images and EDX spectra of precipitates in V-modified and ordinary 2 $\frac{1}{4}$  Cr-1 Mo steels.

時に母材から肉盛溶接部への水素の流入量が母材マイクロ組織の影響を受け、境界部のオーステナイト側での水素の集積量に差が生じることに起因すると推察される。フェライト鋼中の低温における水素の拡散は、種々の格子欠陥の固定効果により遅延するが、その中で大きく影響するものとして析出物が注目される。そこでカーボン抽出レプリカ試料を作成し、透過電子顕微鏡およびEDXにより鋼中の析出物の状態を観察した。

Photo. 2 に、V 添加鋼および通常組成鋼中の析出物の STEM 像ならびに EDX スペクトルの例を示す。通常組成鋼には 1~2  $\mu\text{m}$  の粗大で粒状の炭化物が粒界および粒内に、さらに長さ 0.5  $\mu\text{m}$  程度の微細な針状の炭化物が粒内に見られる。前者は Cr, Fe を主成分とする炭化物であり、Cr と Fe 含有量の差異より Cr-rich な  $\text{M}_7\text{C}_3$  型の結晶構造をもつ Cr-Fe 炭化物と Fe-rich な  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  型の結晶構造をもつ Cr-Fe 炭化物とに分類できる<sup>10)</sup>。微細な針状の炭化物は Mo および Cr を主成分とする  $\text{M}_2\text{C}$  型炭化物であり、これは粒内のみ析出し、粒界に沿って Precipitation-free zone (PFZ) が観察される。一方、V 添加鋼では粗大で粒状の Cr-Fe 炭化物のほか、V と Mo を含有した直径 0.2  $\mu\text{m}$  程度の微細な粒状の析出物が認められる。EDX による炭化物中の金属成分の定量分析結果によれば、V の添加にもかかわらず粗大で粒状の Cr-Fe 炭化物の V 含有量は 10 mol% 以下と少なく、したがって V 添加鋼、通常組成鋼の間の Cr-Fe 炭化物の性質の差は少ないと考えられる。また、

V と Mo を含有した微細、粒状の析出物は粒界付近にも比較的密に分布しており、PFZ は観察されない。EELS (Electron Energy Loss Spectrometer) による析出物の分析結果によれば、V と Mo を含有した微細析出物は N を含有するのに対し、通常組成鋼中に存在する Cr と Mo を含有した微細析出物中には N の存在はみられない<sup>4)</sup>。また EDX, EELS による V 添加鋼中の析出物の分析では、Nb, Ti, B, REM は検出できなかった。以上の結果から V の添加により微細析出物の組成、形態、分布状況が大きく変化すると結論できる。

### 3.3 水素拡散係数ならびに水素放出量の測定結果

高温高圧水素状態からの冷却時の母材-肉盛溶接境界への水素の集積量を推定するために、水素拡散係数および水素放出量を測定した。

陰極チャージ透過法により得られた 25°C での水素透過曲線は、Fick の法則から計算した拡散律速の理論透過曲線と良い一致を示した。V 添加鋼および通常組成鋼の見かけの水素拡散係数はそれぞれ  $1.0 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$  および  $3.4 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$  と計算された。

V 添加鋼の水素拡散係数が通常組成鋼に比べ低いのは、V および Mo 含有微細析出物の水素捕獲効果がより強いためと考えられる。しかしこの強い捕獲効果は、トラップサイトがより多く水素を捕獲するためか、より強く水素を捕獲するためかすなわちトラップサイトと水素の相互作用エネルギーが大であるためか水素拡散係数の値からは判別できない。この点を明らかにするため

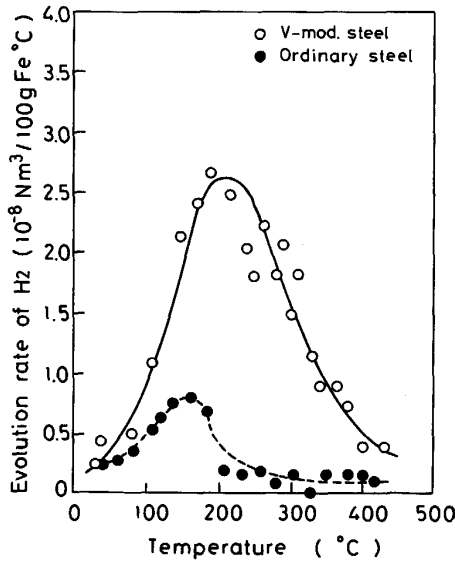


Fig. 6. Evolution rate of hydrogen at the heating rate of  $0.2^{\circ}\text{C}/\text{s}$  in V-modified and ordinary  $2\frac{1}{4}\text{Cr}-1\text{Mo}$  steels.

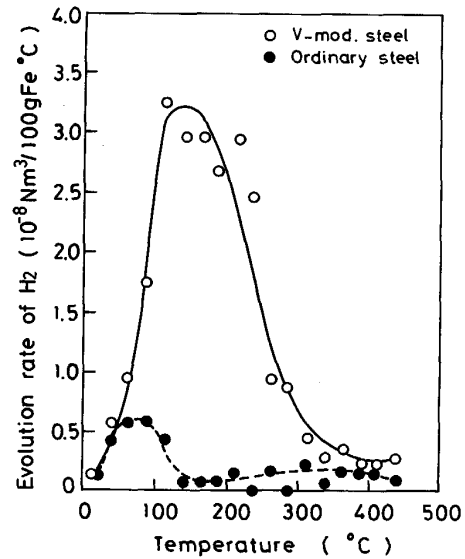


Fig. 7. Evolution rate of hydrogen at the heating rate of  $0.05^{\circ}\text{C}/\text{s}$  in V-modified and ordinary  $2\frac{1}{4}\text{Cr}-1\text{Mo}$  steels.

に加熱時の水素の放出量を測定した。

Fig. 6 に V 添加鋼および通常組成鋼を室温で電解チャージし、真空中で  $0.2^{\circ}\text{C}/\text{s}$  の速度で  $450^{\circ}\text{C}$  まで加熱した場合の水素放出曲線を示す。格子欠陥に捕獲されていた水素は、そのトラップサイトとの相互作用エネルギーが低い順に加熱途中で放出される。電解水素チャージにより鋼中に固溶した水素の全量は、水素放出曲線下の面積で表される。V 添加鋼の水素放出量は  $5.96 \times 10^{-8} \text{Nm}^3/\text{gFe}$  であり、通常組成鋼における  $1.0 \times 10^{-8} \text{Nm}^3/\text{gFe}$  より多い。したがって、V 添加鋼の室温での水素固溶量は通常組成鋼の約 6 倍あり、著しく大量の水素を固溶することがわかる。フェライト鋼においては、格子間に存在する水素の量が著しく低いことから、この水素固溶量の著しい差異は鋼中の微細析出物に捕獲された水素量の差に起因するものと考えられる。また、最大水素放出量を示す温度  $T_c$  は、通常組成鋼の場合  $436 \text{K}$  ( $163^{\circ}\text{C}$ ) であるのに対し V 添加鋼では  $488 \text{K}$  ( $215^{\circ}\text{C}$ ) と高温側にあり、V 添加鋼におけるトラップサイトと水素の相互作用エネルギーは通常組成鋼におけるよりも大であることがわかる。

Fig. 7 に、Fig. 8 の場合と同じ条件で加熱速度のみを  $0.05^{\circ}\text{C}/\text{s}$  とした場合の水素放出量を示す。V 添加鋼の室温での水素固溶量が通常組成鋼の約 6 倍あることは Fig. 6 の場合と変わらない。しかし V 添加鋼および通常組成鋼の  $T_c$  がそれぞれ  $407 \text{K}$  ( $134^{\circ}\text{C}$ )、 $346 \text{K}$  ( $73^{\circ}\text{C}$ ) であり、Fig. 6 に示された加熱速度  $0.2^{\circ}\text{C}/\text{s}$  の場合に比べて前者の  $T_c$  が後者のそれよりも高い点は同じであ

るが、それぞれ低い。

またいずれの加熱速度の場合でも、 $623 \text{K}$  ( $350^{\circ}\text{C}$ ) までの加熱で水素は放出され尽しており、压力容器の操業条件である  $450^{\circ}\text{C}$  では、水素は格子欠陥によりトラップされているのではなく、格子間に固溶しているものと考えられる。したがって高温 ( $450^{\circ}\text{C}$ ) 操業時の両鋼の水素固溶量はほぼ等しいとみなせる。

以上の水素放出量の測定結果から V 添加鋼に特有の V, Mo 含有微細析出物が、低温で水素をより強くより多くトラップするために、V 添加鋼の見かけの水素拡散係数が低くなるものと考えられる。

#### 4. 考 察

剝離割れの原因は高温高圧水素に暴露した状態から冷却途中および冷却停止後の常温保持中に発生する境界部への水素の異常集積にあるといえる。すなわち冷却速度が大であるほど剝離割れが生じやすいこと<sup>12)</sup>、冷却停止後しばらくは割れによるとみられる AE (Acoustic Emission) が観測されること<sup>12)</sup> など割れには時間が関与していることから、剝離割れは水素の拡散に起因する現象であると推定できる。

剝離割れに影響をあたえるもう一つの要因は、PWHT により境界部に形成される C 濃化層であり、母材の C 濃度を低くすることにより剝離割れを生じにくくすることも可能である<sup>13)</sup>。しかし C 濃度を低くした場合強度が低下するという難点がある。また実機においては冷却速度を低くすることは運転停止時間の節約の点か

ら好ましいことではない。したがって、母材及び肉盛溶接部のマイクロ組織の改良により剝離割れを回避することが重要である。しかし、今回の実験では、3・2 で述べた PWHT 過程に形成された母材-肉盛溶接境界への C の濃化量には顕著な差が認められず、また剝離割れの位置は C 濃化層よりも肉盛溶接側に位置することから、C 濃化層は、両鋼の剝離割れ感受性には大きな影響を与えていないと考えられる。V の添加による Cr-Mo 鋼の耐剝離割れ性の大幅な改善は、V の添加が境界部への水素の集積に影響を与えているためと考えられる。

3・3 において、V 添加鋼は通常組成鋼に比べ室温での水素拡散係数が低く、また水素放出量は約 6 倍も大きいことを述べた。この場合、室温で水素をチャージしており、剝離割れが問題となる高温高压水素ガス雰囲気とは水素の活量が異なるので水素放出量をそのまま水素固溶量とすることはできない。しかし、同一の条件で電解水素チャージを行った場合 V 添加鋼は通常組成鋼の約 6 倍の水素を固溶することから、高压の水素環境に曝したのち冷却した場合も、室温において V 添加鋼は通常組成鋼の約 6 倍の水素を固溶し得ると考えられる。フェライト鋼では室温付近で格子間位置に存在する水素はわずかであることから、大部分の水素は格子欠陥に捕獲されているとみなすことができる。

そこで V 添加鋼と通常組成鋼の水素の捕獲の強さを比較してみる。Fig. 6 および 7 によれば、V 添加鋼の方が最大水素放出量を示す温度  $T_c$  が高い。従って、V 添加鋼中のトラップサイトの方がより強く水素を捕獲しているといえる。

また、加熱速度が 0.2 および 0.05°C/s の場合の  $T_c$  を比較すると、V 添加鋼と通常組成鋼いずれの鋼も加熱速度が低い方が  $T_c$  が低い。Choo ら<sup>14)</sup> によると、加熱速度を変化させて  $T_c$  を測定すれば、(1)式により水素とトラップサイトの間の結合エネルギー (Trap activation energy),  $E_a$  を求めることができる。

$$A \exp(-E_a/RT_c) = E_a \phi / (RT_c^2) \dots \dots \dots (1)$$

$\phi$ : 加熱速度,  $R$ : ガス定数,  $A$ : 定数

(1)式をもとに、V 添加鋼と通常組成鋼の加熱速度を

変化させた場合の  $T_c$  から算出される  $E_a$  の値を Table 3 に示す。V 添加鋼における  $E_a$  は 21 kJ/mole であり、通常組成鋼における 13 kJ/mole よりも高く、前者におけるトラップサイトはより強く水素を固定するといえる。

次に、トラップサイトの状態について考察する。フェライト鋼において水素の主要なトラップサイトと考えられるのは、転位、結晶粒界および析出物-マトリックス界面である。しかし、Choo によれば、転位、結晶粒界と水素の間の結合エネルギーはそれぞれ 25.6 kJ/mole<sup>15)</sup> および 17.2 kJ/mole<sup>14)</sup> 程度である。Table 3 に示した本実験の結果と比べた場合、 $E_a$  の値の差異から、転位が主要なトラップサイトとは考えられない。また結晶粒界がトラップサイトであるとした場合、V 添加鋼と通常組成鋼のオーステナイト粒径はほぼ等しかつたので、両鋼の間の水素固溶量の比が 6 もあるとは考えにくい。したがって、主要な水素のトラップサイトは析出物-マトリックス界面であることが推察される。

3・2 に V 添加鋼および通常組成鋼中の析出物の解析結果を述べた。Cr, Fe を主成分とする粗大な炭化物については、両鋼の間で組成、分布状態に差が認められないこと、通常組成鋼の場合この粗大な炭化物は微細析出物に比べ捕獲する水素量は少ないこと<sup>16)</sup> から、ほとんどの水素は微細析出物に捕獲されていたものと考えられる。したがって、主要なトラップサイトは、V 添加鋼における V および Mo を含む微細析出物および通常組成鋼における Mo および Cr を含む微細炭化物であり、前者の方がより強く、より多く水素を捕獲するといえる。

以上の考察から V 添加鋼は通常組成鋼に比べ室温での水素拡散係数が低く、その上水素をより多く固溶し得ることが明らかになった。次に、母材の水素拡散係数および水素固溶量の差異により、高温高压水素状態からの冷却時に、母材-肉盛溶接境界部への水素集積量にどれだけ差が生じるかを計算により推定した。計算に使用したフェライト鋼とオーステナイト鋼の水素拡散係数および 1 気圧水素での水素固溶量の温度依存性をそれぞれ Fig. 8 および 9 に示す。オーステナイト鋼および 250°C

Table 3. Hydrogen diffusion and trapping in ordinary and V-modified 2¼ Cr-1 Mo steels.

Steel	Diffusion 25°C (m <sup>2</sup> /s)	Evolution			$E_a$ (kJ/mol)
		Amount (10 <sup>-8</sup> Ncm <sup>3</sup> /g·Fe)	$T_c$ (K)		
			0.05°C/s	0.2°C/s	
V-modified	1.0×10 <sup>-10</sup>	5.96	407	488	21
Ordinary	3.4×10 <sup>-10</sup>	1.01	346	436	13

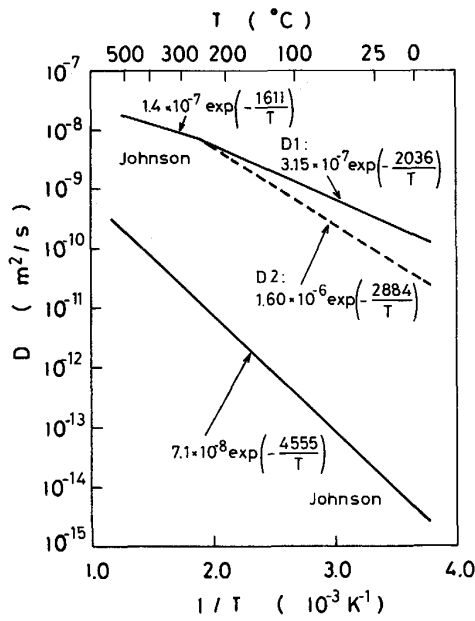


Fig. 8. Relation between diffusion coefficient of hydrogen and temperature used to evaluate hydrogen distribution.

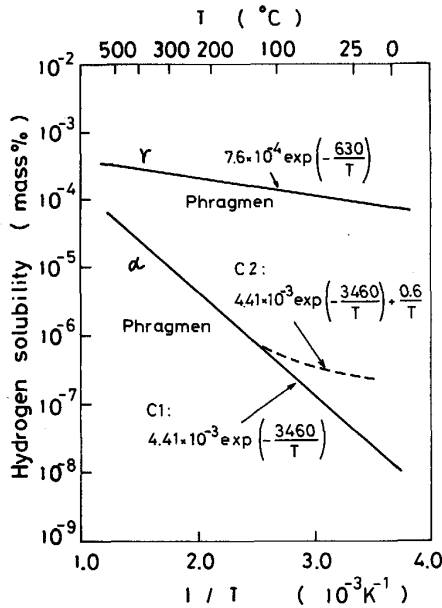


Fig. 9. Relation between solubility of hydrogen at 0.098 MPa(1 atm) $H_2$  and temperature used to evaluate hydrogen distribution.

以上でのフェライト鋼の水素拡散係数には、JOHNSON<sup>17)</sup>の値を用いた。250°C以下でのフェライト鋼の水素拡散係数については、通常組成鋼およびV添加鋼の25°Cでの値がそれぞれの実測値である  $3.4 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$  (D1) および  $1.0 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$  (D2) に一致するような温度依存性とした。またオーステナイト鋼の水素固溶量およ

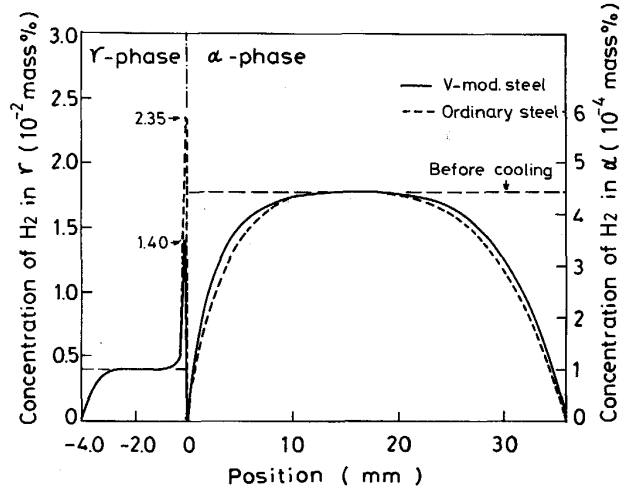


Fig. 10. Hydrogen distribution in overlaid specimens after being cooled from 450°C and 14.7 MPa  $H_2$  and held at 25°C.

び通常組成鋼の水素固溶量 (C1) については PHRAGMEN<sup>18)</sup> の値を用いた。LANGE<sup>19)</sup> によると、ボイド等の欠陥が存在する場合、C1の値にさらに絶対温度に逆比例する項が付加されること<sup>18)</sup> から、V添加鋼の水素固溶量 (C2) については 25°Cでのその値が通常組成鋼のその6倍になるように付加項の係数を0.6と定めた。そして水素圧力  $P$  気圧の場合の水素固溶量は SIEVERT の法則に従い1気圧のときの  $\sqrt{P}$  倍になるものとした。

このような仮定のもとに、代表的な重油脱硫装置の操業条件である 450°C, 14.7 MPa (150 気圧)  $H_2$  の状態から 25°C, 0.098 MPa (1 気圧)  $H_2$  の状態へ 0.111°C/s (400°C/h) の速度で冷却し、さらに 25°C に保持した場合の剝離割れ試験片内の水素濃度分布を1次元差分法により計算した。Fig. 10 に、冷却後 25°C に 7.2 ks (2 h) 保持した場合の水素濃度分布を通常組成鋼の場合 (フェライト鋼の水素固溶量、水素拡散係数としてそれぞれ C1, D1 を使用) と V 添加鋼の場合 (同じく C2 および D2 を使用) とで比較して示す。通常組成鋼では境界部のオーステナイト側に 0.0235 mass% に達する水素濃化ピークが現れるのに対し、V 添加鋼のそれは 0.0140 mass% に過ぎない。すなわちフェライト鋼 (2½ Cr-1 Mo 鋼母材) での水素固溶量及び水素拡散係数の差異が境界層での水素の濃化量に大きく影響する。

Fig. 11 に、冷却開始後の境界部での水素濃度の最大値の時間変化を示す。通常組成鋼では冷却中はもちろん、冷却後 25°C での放置中も緩慢ではあるが最大水素濃度は上昇し続けている。しかし V 添加鋼では冷却中には通常組成鋼と同様に最大水素濃度は上昇するが、25°C で

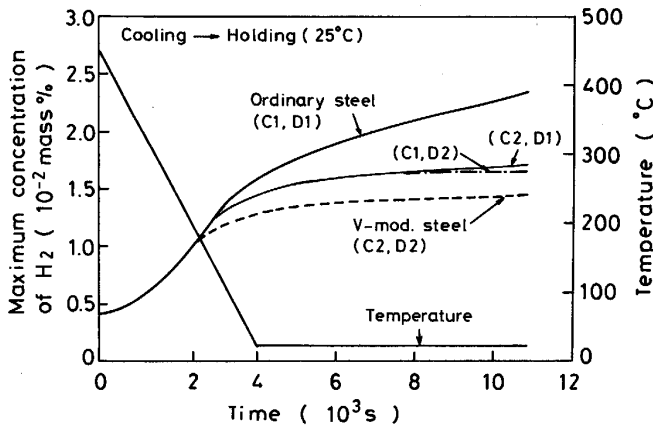


Fig. 11. Change in maximum concentration of hydrogen with time after the start of cooling.

放置した場合は最大水素濃度の上昇はほとんどみられない。水素固溶量及び水素拡散係数の影響を独立に評価するために、通常組成鋼に比べ水素拡散係数のみが低い場合 (C1 と D2 の組合せ) 及び水素固溶量のみが高い場合 (C2 と D1 の組合せ) の最大水素濃度の時間変化をも図中にあわせ示した。通常組成鋼に比べ水素拡散係数のみが低い場合も、水素固溶量のみが高い場合も最大水素濃度は、通常組成鋼の場合と V 添加鋼の場合の中間の値になっている。この計算結果から V 添加鋼では室温における水素拡散係数が低いことおよび水素固溶量が高いことがともに母材-肉盛溶接境界への水素の集積を緩和する方向に作用していることがわかる。

以上の水素拡散係数および水素放出量の測定結果ならびに水素濃度分布の計算結果から、V 添加鋼において剥離割れが生じにくいのは、V および Mo を含有する微細析出物と水素の相互作用が大きいため、低温での 2 $\frac{1}{4}$  Cr-1 Mo 鋼母材の水素拡散係数が低く、そのうえ水素固溶量が大きく、その結果高温高压水素の状態から冷却したのちの母材-肉盛溶接境界への水素集積が通常組成鋼に比べ低いためであると考えられる。

## 5. 結 言

圧力容器用 2 $\frac{1}{4}$  Cr-1 Mo 鋼へ V を添加した場合の母材とオーステナイトステンレス鋼肉盛溶接部との境界での耐剥離割れ特性向上の機構を、水素拡散係数、水素固

溶量の観点から考察した。

(1) V 添加鋼は通常組成鋼に比べ室温での水素拡散係数が低く、水素固溶量が大きい。

(2) V 添加鋼と通常組成鋼とでは鋼中の微細析出物の組成、形態、分布状態が異なり、両鋼における水素拡散係数および水素固溶量の差違は微細析出物のトラップ効果により説明できる。

(3) V 添加鋼が耐剥離割れ性に優れるのは、水素拡散係数が低く水素固溶量が大きいため、高温高压水素状態から冷却後、母材から肉盛溶接境界への水素の濃化が通常組成材に比べ低いためと考えられる。

## 文 献

- 1) Steels for Hydrogen Service at Elevated Temperatures and Pressures in Petroleum Refineries and Petrochemical Plants (1983) API Publication 941 [American Petroleum Institute]
- 2) 酒井忠迪, 浅見 清, 近藤亘生, 林富美男: 鉄と鋼, 73 (1983), p. 372
- 3) 石黒 徹, 大西敬三, 渡辺十郎: 鉄と鋼, 72 (1986), p. 70
- 4) J. SHIMOMURA, M. MIKI, Y. NAKANO and S. UEDA: Proc. 5th Japan-Czechoslovakia Joint Symposium (1987 年 3 月), p. 183
- 5) 大西敬三: 第 5 回工業技術院筑波総合シンポジウム予稿集 (昭和 59 年), p. 27
- 6) 石黒 徹, 大西敬三, 渡辺十郎: 鉄と鋼, 71 (1985), p. 986
- 7) 石黒 徹: 鉄と鋼, 73 (1987), p. 34
- 8) H. OKADA, K. NAITO, J. WATANABE, K. OHNISHI, R. CHIBA: Proc. 1st International Conference on Hydrogen Problems in Steels (1982 年 11 月), p. 331
- 9) 石黒 徹, 大西敬三: 鉄と鋼, 71 (1985), S1304
- 10) 今中拓一, 下村順一, 中野昭三郎, 安田功一: 川崎製鉄技報, 17 (1985), p. 84
- 11) J. SHIMOMURA, Y. NAKANO, S. NAKANO, J. TATEISHI and S. UEDA: Proc. 6th International Conference on Pressure Vessel Technology (1988), p. 1013
- 12) 内藤勝之, 岡田八郎, 渡辺十郎, 大西敬三: 圧力技術, 18 (1980), p. 47
- 13) 斉藤俊明, 乙黒靖男, 伊藤英明, 橋本勝邦, 中田康久: 鉄と鋼, 70 (1984), S1483
- 14) W. Y. CHOO and J. Y. LEE: Metall. Trans. A, 13 (1982), p. 139
- 15) W. Y. CHOO and J. Y. LEE: Metall. Trans. A, 14 (1983), p. 1299
- 16) 下村順一, 今中拓一: 日本金属学会講演概要, 秋季講演大会 (1983), p. 391
- 17) E. W. JOHNSON and M. L. HILL: Trans. AIME, 218 (1960), p. 1104
- 18) G. PHRAGMEN: Jernknot. Ann., 128 (1944), p. 537
- 19) G. LANGE and W. HOFMAN: Arch. Eisenhüttenwes., 37 (1966), p. 391