

© 1990 ISIJ

論 文

2 $\frac{1}{4}$ Cr-1Mo 鋼の水素侵食に及ぼす 炭化物生成元素の影響

中島 宏興*・宮地 博文*・山本 重男*²
春日井孝昌*²・長谷川信一*²

Effect of Carbide Forming Elements on Hydrogen Attack of 2 $\frac{1}{4}$ Cr-1Mo Steel

Hirooki NAKAJIMA, Hirofumi MIYAJI, Shigeo YAMAMOTO,
Takayoshi KASUGAI and Shin-ichi HASEGAWA

Synopsis :

2 $\frac{1}{4}$ Cr-1Mo steels which were alloyed with V, Nb, Ta or Ti up to 0.23 at% were studied to evaluate the effect of each carbide forming element on the hydrogen attack. Steels were quenched following the austenitization at 950 or 1250°C and tempered at 690°C for 19.4 h, and exposed to hydrogen at 600°C and 300 kgf/cm² for 1000 or 3000 h.

At the higher austenitizing temperature of 1250°C, alloying of these elements always decreased the bubble volume density, represented by the bubble volume per unit area of the prior austenite grain boundary. The effect in the reduction of the bubble volume density increased in the order of V, Nb, Ta and Ti, and it correlated well with the standard free energy change for the formation of MC type carbides.

In the case of austenitization at 950°C, a little effect to decrease bubble formations was unexpectedly found out in steels containing the higher content of Nb, Ta or Ti than that at 1250°C, and the bubble volume density did not decrease in Nb containing steels. These results are considered to be originated from the undissolved carbides at the lower austenitizing temperature of 950°C. In a longer exposure of 3000 h, addition of Nb, Ta or Ti with the range of 0.05 to 0.24 at%, regardless of the content, always increased the bubble volume density.

Key words : Cr-Mo steel ; hydrogen attack ; carbide forming element ; bubble volume density ; austenitizing temperature ; undissolved carbide.

1. 緒 言

高温高圧の水素環境下で使用される圧力容器用鋼では、水素侵食によってその材質が劣化することがある。そして水素侵食の抑制には、安定な炭化物を形成する合金元素の添加が有効であり、特に MC 型の炭化物を形成する元素はその効果が Cr や Mo よりも強力であるとされている^{1)~5)}。例えば 2 $\frac{1}{4}$ Cr-1Mo 鋼において、0.2 wt% の V あるいは 0.05 wt% 以下の Nb, Ti, Zr の添加で、水素侵食によって生成する気泡数が著しく減少したことが報告されている⁵⁾。しかし一方、3Cr-1Mo 鋼において 0.06 wt% Nb の添加によって、シャルピーシェルフエネルギーが著しく低下したとする報告もあ

る⁶⁾。

本研究では 2 $\frac{1}{4}$ Cr-1Mo 鋼を基準にして、MC 型の炭化物を形成する元素として周期表 5A 族の V, Nb, Ta, 4A 族の Ti をそれぞれ 0.23 at% まで単独に添加し、水素侵食に及ぼすこれら元素の影響をできる限り定量的に比較検討することを試みた。

2. 実験方法

供試鋼の化学組成は、0.14C-2.25Cr-1Mo (数字は wt%) を基準にし、これに最大 0.23 at% を目標にして 2~3 水準の V, Nb, Ta, Ti をそれぞれ単独に添加した。さらに、MC 炭化物において 0.23 at% の M と結合する炭素量は 0.05 wt% であることから、基準鋼の炭素量

昭和 61 年 10 月・63 年 11 月本会講演大会にて発表 平成元年 9 月 26 日受付 (Received Sep. 26, 1989)

* 金属材料技術研究所 工博 (National Research Institute for Metals, 2-3-12 Nakameguro Meguro-ku, Tokyo 153)

*² 金属材料技術研究所 (National Research Institute for Metals)

Table 1. Chemical compositions of steels (wt%).

Steel	C	Si	Mn	Cr	Mo	N	V	Nb	Ta	Ti
C1	0.14	0.28	0.51	2.27	0.98	0.0031				
C1'	0.14	0.28	0.51	2.26	0.95	0.0019				
C2	0.091	0.29	0.53	2.26	0.97	0.0024				
C3	0.040	0.26	0.53	2.26	0.97	0.0022				
V1	0.14	0.28	0.51	2.27	0.97	0.0029	0.044(0.048)			
V2	0.15	0.29	0.51	2.25	0.97	0.0034	0.13 (0.14)			
V3	0.14	0.29	0.52	2.26	0.96	0.0029	0.22 (0.24)			
N1	0.14	0.29	0.52	2.29	0.98	0.0028		0.084(0.050)		
N2	0.15	0.29	0.53	2.29	0.98	0.0032		0.24 (0.14)		
N3	0.15	0.30	0.53	2.30	0.99	0.0030		0.40 (0.24)		
A1	0.15	0.29	0.52	2.28	0.97	0.0025			0.13(0.040)	
A1'	0.14	0.28	0.52	2.27	0.97	0.0019			0.16(0.049)	
A3	0.16	0.32	0.58	2.28	0.98	0.0018			0.93(0.29)	
T1	0.14	0.28	0.52	2.27	0.96	0.0022				0.029(0.034)
T1'	0.15	0.28	0.51	2.27	0.96	0.0032				0.031(0.036)
T3	0.15	0.24	0.54	2.21	0.97	0.0032				0.21 (0.24)

P: ≤0.002 S: 0.004~0.005 (): at%

を 0.05 wt% および 0.1 wt% 低減した鋼も溶製した。供試鋼の化学組成を Table 1 に示す。供試材は真空溶解した 7 kg 鋼塊を熱間圧延により 13 mm 角に仕上げたものを用いた。

熱処理は 950°C × 1 h または 1250°C × 0.5 h のオーステナイト化後水冷し、続いて 690°C × 19.4 h 加熱後空冷の焼もどしを行った。水冷によって得られた組織はマルテンサイトであった。

水素暴露処理は 600°C, 300 kgf/cm² の水素中で 1000 h あるいは 3000 h 保持した。

水素侵食の評価は密度変化の測定によって得られた気泡体積を用いて行った。すなわち、気泡の生成は試料の密度を減少させるので、まず高精度密度測定装置⁷⁾を用いて水素暴露処理前後の試料の密度変化 $\Delta\rho/\rho$ を測定した⁸⁾。ここで ρ は暴露処理前の試料密度、 $\Delta\rho$ は暴露処理後の密度変化 (減少) である。 $\Delta\rho/\rho$ の測定に際して、あらかじめ測定した脱炭深さの結果から、水素暴露処理による表面脱炭層として 1000 h 処理では 1 mm, 3000 h 処理では 1.5 mm 以上の表面削除を行った。 $\Delta\rho/\rho$ の測定精度は $1\sim3 \times 10^{-5}$ 程度であった。ついで、次式⁸⁾を用いて単位体積当たりの気泡体積を計算した。

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{1}{\rho/\Delta\rho + 1} \quad (1)$$

ここで V は暴露処理前の試料の体積、 ΔV は暴露処理後の体積変化 (増加) で、気泡体積に相当する。

さらに、前オーステナイト結晶粒界単位面積当たりの気泡体積を計算したが、単位面積当たりのオーステナイト粒界面積 S_V は次のようにして求めた。すなわち、まず比較法⁹⁾によってオーステナイト結晶粒度番号 N を測定し、ついで N と試料研磨面における平均結晶粒切片 \bar{l} との関係¹⁰⁾ および S_V と \bar{l} との関係¹¹⁾ ($S_V = 2/\bar{l}$)

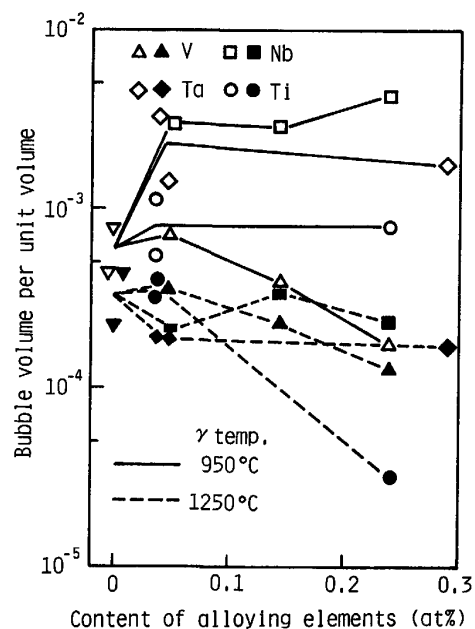


Fig. 1. Bubble volume per unit volume of specimens exposed to hydrogen at 600°C, 300 kgf/cm² for 1000 h.

から次式によって計算した。

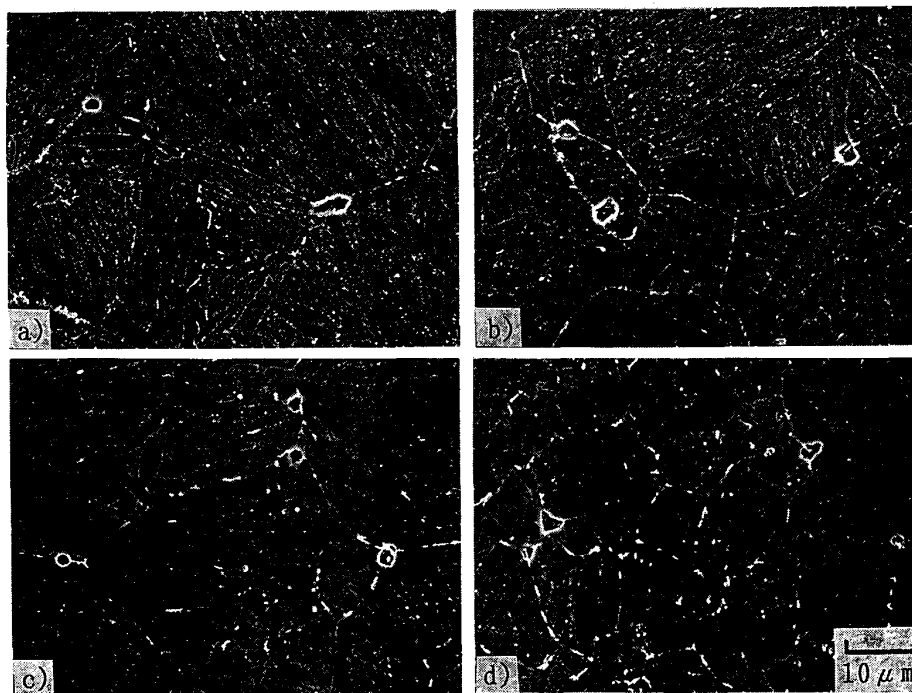
$$S_V = [8 \times 10^{0.301(N-1)+1}]^{1/2} \quad (2)$$

気泡の生成状況は、ナイトール+ピクラー混合液で腐食したのちに、主に走査型顕微鏡によって観察した。

3. 実験結果および考察

3.1 1000 h 処理

1000 h の水素暴露処理後の試験片単位体積当たりの気泡体積 (以下気泡総量という) は Fig. 1 のように変化した。まずオーステナイト (以下 γ) 化温度の影響についてみると、すべての試料鋼において 950°C よりも 1250°C のほうが気泡総量は少ない。これは後述のよう



a) C1 b) V2 c) N2 d) A3

Photo. 1. Bubble formation along prior austenite grain boundaries. Steels C1 and V2 were austenitized at 950°C, N2 and A3 at 1250°C. Exposure time was 1000 h.

に γ 結晶粒度の相違によるためと考えられる。次に合金元素の影響をみると、 γ 化温度 1250°C の場合には Ti の添加は気泡総量減少に対して顕著な効果を及ぼしているが、V, Nb, Ta の添加はやや減少させているもののその効果はあまり明瞭ではない。一方 γ 化温度 950°C の場合には、V の添加は気泡総量を減少させているが、Nb, Ta, Ti はむしろ増加させた。

メタン気泡は主として前 γ 結晶粒界に生成することが知られている¹²⁾¹³⁾。本実験においても Photo. 1 に示すように、気泡の主な生成場所は前 γ 結晶粒界であった(さらに 3000 h 処理の Photo. 4 も参照)。そこで合金元素の添加や γ 化温度による γ 結晶粒界面積の変化を考慮してみることにした。本実験に用いた試料鋼では、添加元素の種類・量および γ 化温度によって、 γ 結晶粒度番号 N は 0.4~11.6 の範囲で変化した。そして N から式(2)によって計算した単位体積当たりの γ 粒界面積 S_V は Fig. 2 に示すように変化した。Fig. 1 と Fig. 2 とから前 γ 結晶粒界単位面積当たりの気泡体積(以下粒界気泡体積密度という)を求めると Fig. 3 のようになる。この際、気泡の一部は粒内の介在物にも生成しており厳密にはこの分を差し引く必要があるが、その量は少なかったので無視した。

粒界気泡体積密度は一般に炭化物生成元素の添加によって減少の傾向を示しているが、その程度は γ 化温

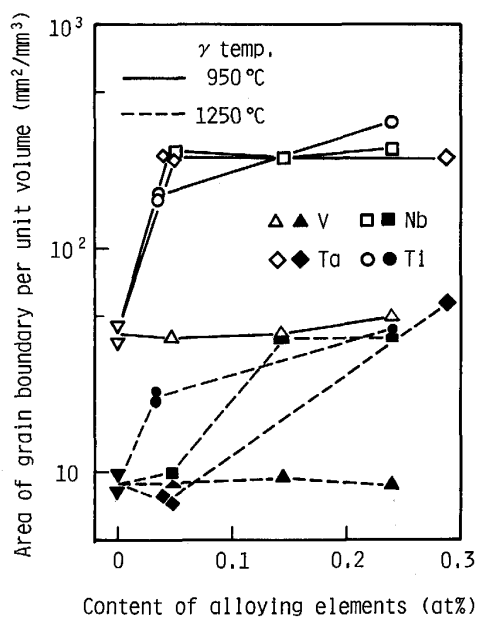


Fig. 2. Variation of austenite grain boundary area with contents of alloying elements and austenitizing conditions.

度によってかなり異なった。すなわち、 γ 化温度 1250°C の場合には、4 元素とも添加量の増加とともに粒界気泡体積密度を著しく減少させた。合金元素の比較では、V, Nb, Ta, Ti の順にその効果が増大した。そして、0.24 at% Ti 添加鋼の粒界気泡体積密度は、基準

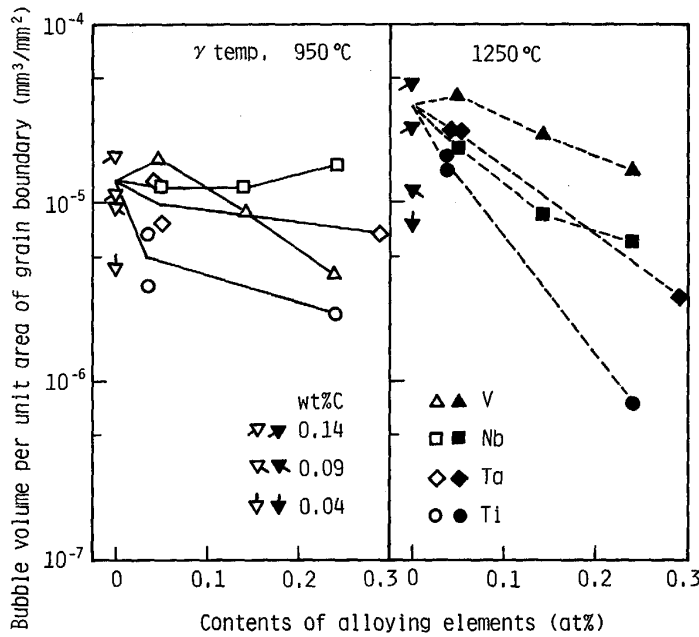


Fig. 3. Effect of carbide forming elements and their contents on bubble volume density under different austenitizing conditions. Specimens were exposed to hydrogen for 1000 h.

鋼に比べて約 1/50 に減少し、0.24 at% V 添加鋼に比べても約 1/20 に減少した。一方、 γ 化温度 950°C の場合には、V は 1250°C の場合と同様に添加量が多くなると、そして Ti は添加量にかかわらず、それぞれ粒界気泡体積密度を減少させたが、Nb、Ta の添加による気泡体積密度への影響は小さかった。そして Nb は添加量の増加とともにむしろ粒界気泡体積密度を増加させる傾向を示した。

少量の合金元素添加の効果については、酒井ら⁵⁾ は 500~1000 h の水素暴露処理後の試料研磨面における気泡数を測定し、2¼Cr-1Mo 鋼に 0.05 wt% 以下の各元素を添加した場合、V では効果がなかったが、Nb、Ti、Zr では気泡数が約 1 桁減少したことを報告している。これに対して我々の実験では Fig. 1 および Fig. 3 に示したように、Nb、Ta、Ti の少量添加による気泡量の減少は、彼らの結果ほどには大きくなかった。両者の実験では水素侵食の評価方法や熱処理条件が異なることから直接の比較は適切でないかもしれないが、これら元素の少量添加の効果については今後さらに検討が必要と思われる。

粒界気泡体積密度に及ぼす γ 化温度の影響を Fig. 4 に示す。添加量の多い Nb、Ta、Ti 添加鋼を除いて、基準鋼、V 添加鋼など他の試料鋼では、粒界気泡体積密度は気泡総量とは逆に γ 化温度 1250°C において 950°C よりも増加した。石塚¹⁴⁾ は 1½Cr-1Mo 鋼において水素暴露処理後の機械的性質の劣化が γ 化温度の上昇とともに著しくなること、千葉¹³⁾ は 2¼Cr-1Mo 鋼について母材よりも加熱温度の高い再現 HAZ におい

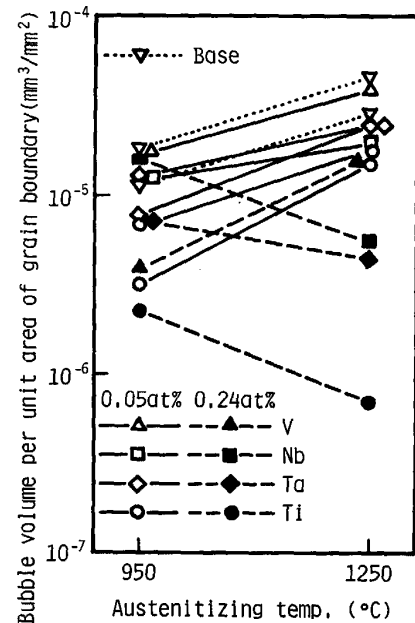


Fig. 4. Effect of austenitizing temperatures on bubble volume density of samples exposed to hydrogen for 1000 h.

て、機械的性質の劣化が短時間の水素暴露処理で起こることを報告している。これらのことから、本研究で採用した水素侵食の評価方法において、気泡総量よりも粒界気泡体積密度のほうが機械的性質の変化との対応があるように思われる。

炭化物生成元素の添加による水素侵食の抑制は、安定な炭化物の生成に基づくとされている^{1)~5)} ので、粒界気泡体積密度と炭化物の安定度すなわち MC 炭化物生成の標準自由エネルギー変化¹⁵⁾ との関係を検討した。

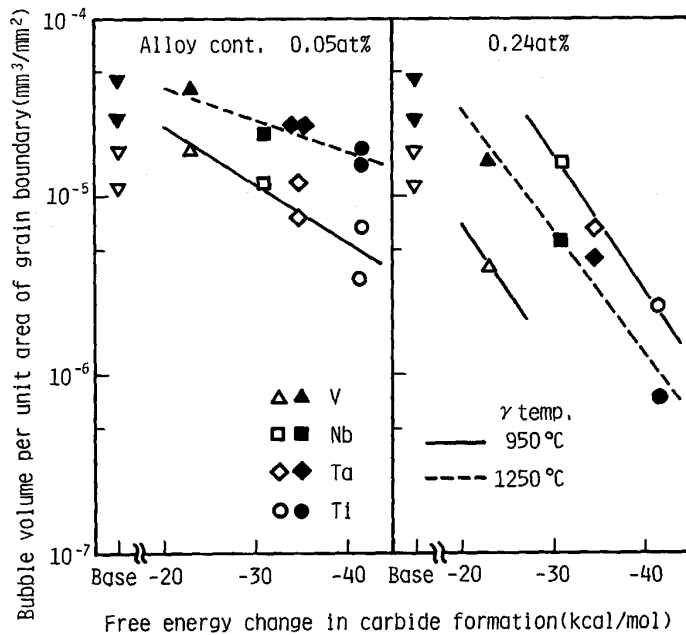


Fig. 5. Relation between bubble volume density and stability of MC type carbides.

その結果を Fig. 5 に示す。両者の間にはよい相関関係が認められ、これら合金元素の添加による粒界気泡体積密度の減少は、炭化物の安定化に負うところが大きいと考えられる。ただ、0.24 at% 添加鋼で、 γ 化温度 950°C の場合には、V と Nb, Ta, Ti との間には不連続が観察された。このことは Fig. 4 の結果とともに、 γ 化温度 950°C の場合には、炭化物の安定化以外の因子が存在することを示唆している。

酒井ら¹²⁾は 2.25Cr-1Mo 鋼などについて気泡は主に粒界上で不均一核生成し、その場所は主に炭化物あるいは介在物界面であることを報告している。また、LOPEZ ら¹⁶⁾は 2.25Cr-1Mo 鋼において 680~690°C での焼もどしによって生成した粒界炭化物の先端にマイクロポイドを観察し、これが気泡に成長して水素侵食を引き起こすとした。これらのことは、炭化物が気泡の核生成場所となりやすいことを示していると考えられる。

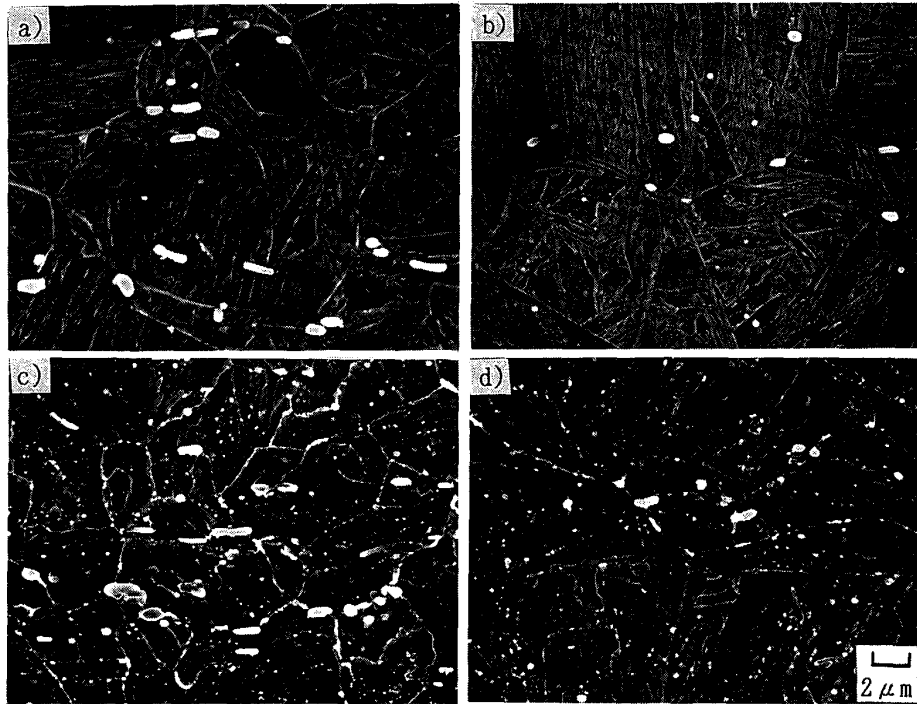
本研究における 0.24 at% の Nb, Ta, Ti 添加鋼では V 添加鋼と異なり、 γ 化の際に多くの未固溶炭化物が残存し、その量は 950°C では 1250°C に比べてかなり多かった。Photo. 2 に 0.24 at% Nb 添加鋼を 950°C および 1250°C で γ 化後水冷したとき、およびこれらに 690°C × 19.4 h の焼もどしを施したときの炭化物の状況を示す。未固溶炭化物は長さ 1~2 μm 程度の細長形状ないしより大きさの小さい球状を呈し、前 γ 結晶粒界のみならず粒内にも分布しているが、その量は γ 化温度 950°C のほうがかなり多い。そして焼もどしによって粒界および粒内に析出した微細な炭化物に比べて、その数は少ないが大きさは大きい。

前述のように気泡の主な生成場所は前 γ 結晶粒界であったが、未固溶の炭化物が存在する場合には、これらに接して気泡の生成が認められ、その頻度は γ 化温度 1250°C よりも 950°C においてはるかに多かった。Photo. 3 a), b) に 1000 h 暴露処理における例を示す。さらに、200 h 暴露処理では気泡の生成数が非常に少なかったが、それでも Photo. 3 c)~e) に示すように、同様の現象が観察された。Fig. 5 の 0.24 at% 添加鋼における不連続は、Nb, Ta, Ti 添加鋼において粒界および粒内に分布する未固溶炭化物が気泡生成を促進して気泡量を増加させ、粒界気泡体積密度としての値が大きくなったためと考えられる。

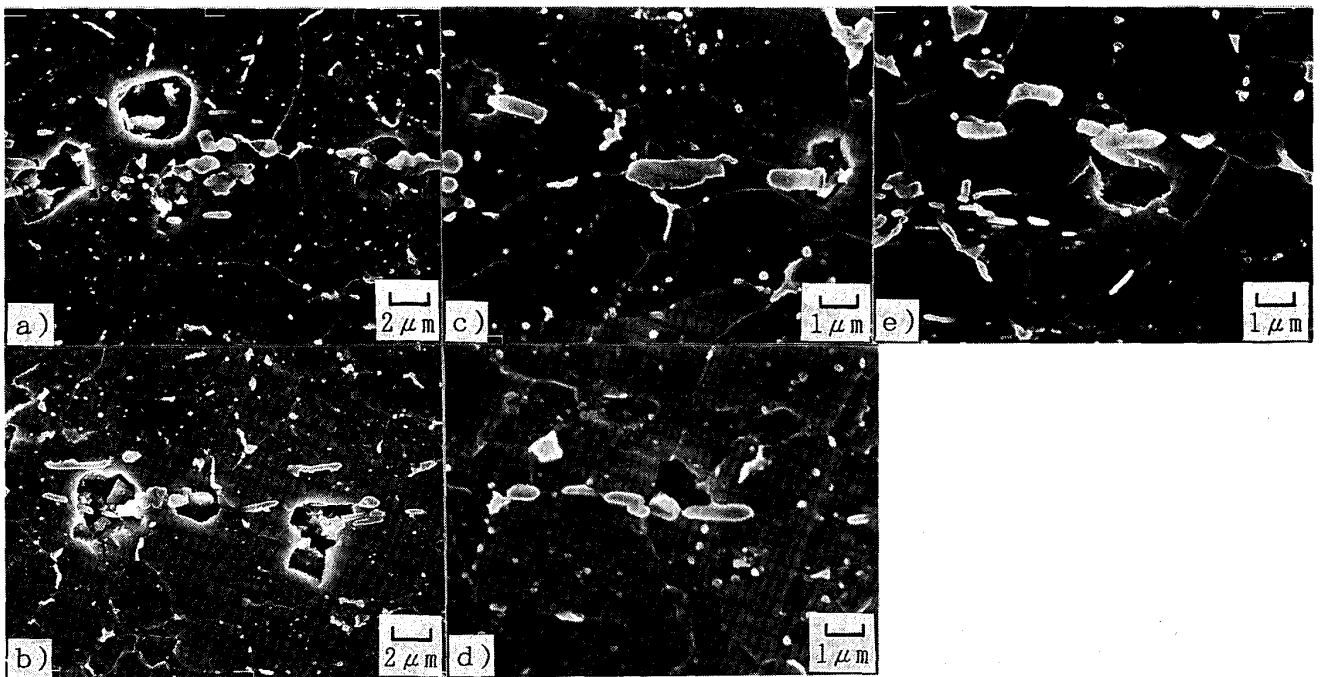
炭素量の低減は耐水素侵食性を向上させることが報告されている⁶⁾¹³⁾¹⁷⁾が、本実験でも Fig. 3 に示すように同様の結果が得られた。さらに、0.05 wt% の炭素量は、MC 型炭化物において 0.23 at% の M と結合する C の量に相当する。そこで、炭素量 0.14 wt% で合金元素添加量 0.23 at% の鋼と炭素量 0.09 wt% の基準鋼とを比較すると、前者の粒界気泡体積密度が小さい。このことは、これら合金元素は気泡体積密度減少に対して、MC 型炭化物を形成して単に炭素を固定するよりもさらに大きな効果をもたらしたことを示していると考えられる。

3.2 3000 h 暴露処理

3000 h の水素暴露処理を施したときの気泡総量および粒界気泡体積密度に及ぼす合金元素の影響をそれぞれ Fig. 6 および Fig. 7 に示す。1000 h 処理に比べて両測定値とも増加しているのは当然であるが、 γ 化条件によってその程度には相違が生じた。 γ 化温度 1250°C で



a) Austenitized at 950°C and water quenched b) Austenitized at 1250°C and water quenched
 c) Austenitized at 950°C, tempered at 690°C for 19.4 h d) Austenitized at 1250°C, tempered at 690°C for 19.4 h
 Photo. 2. Comparison of undissolved carbides in steel N3 austenitized at 950°C and 1250°C.



a), c) N3 b), d) T3 e) A3
 Photo. 3. SEM photographs showing bubbles nucleated at carbides that were undissolved during austenitizing at 950°C. Exposure times were 1000 h in a), b) and 200 h in c), d), e).

は気泡総量, 粒界気泡体積密度ともに 1000 h 処理とほぼ同様な傾向が認められた. 一方, γ 化温度 950°C では V の添加は気泡総量, 粒界気泡体積密度とも減少させたが, Nb, Ta, Ti の添加による気泡総量の増加は 1000 h 処理に比べて顕著になった. そして粒界気泡体積密度にもこの結果が反映され, 0.29 at% Ta 添加鋼を除いて気泡体積密度はかなり増加した.

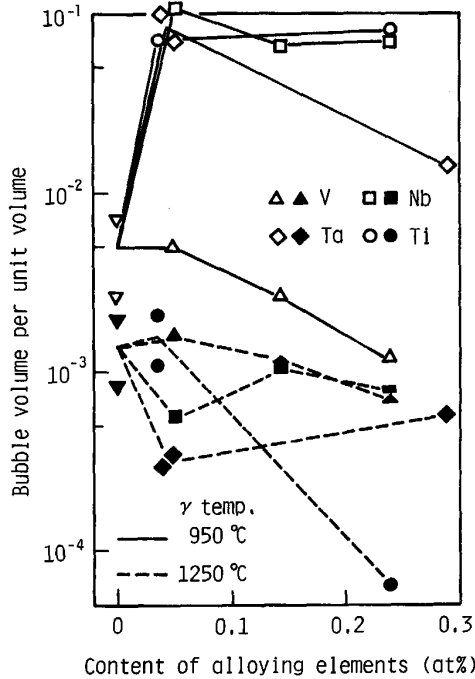


Fig. 6. Bubble volume per unit volume of specimens exposed to hydrogen at 600°C, 300 kgf/cm² for 3000 h.

このような気泡生成量の増加は合金元素添加量の少ない鋼でもみられることから, その原因として前節で述べた γ 化の際の未固溶炭化物によるものに加えて, さらにはほかの原因があると考えられる. 3000 h 処理における気泡総量と 1000 h 処理における気泡総量との比を求めてみると, γ 結晶粒度番号 5~6 の基準鋼および V 添加鋼では 6~9 倍であるのに対して, γ 結晶粒度番号 10~11 の Nb, Ta, Ti 添加鋼では 0.29 at% Ta 添加鋼を除いて 20~100 倍であり, 気泡生成量の増加がより急速であったことを示している. このことから, 後者の試料鋼では γ 結晶粒径が小さいため気泡間隔が小さく, 暴露処理時間が長くなって気泡が相当に成長した段階では, お互いに連結合体して大きなき裂になりやすいことが有力な一因と考えられる. Photo. 4 b), c) は気泡の合体によって大きなき裂が生成した状況を示している. しかし, これらの試料鋼では合体前と思われる気泡の大きさも, Photo. 4a) に示す基準鋼のそれに比べて大きいようであり, この現象については今後さらに検討の必要があると考えられる.

4. 結 言

2 $\frac{1}{4}$ Cr-1Mo 鋼の水素侵食挙動に及ぼす炭化物生成元素の影響の比較検討を目的として, 2 $\frac{1}{4}$ Cr-1Mo 鋼およびこれに 0.23 at% までの V, Nb, Ta, Ti をそれぞれ単独に添加した鋼について, オーステナイト化温度を 950°C と 1250°C に変えて焼入れ焼もどしを施し, 1000 h あるいは 3000 h の水素暴露処理を施したときの水素侵食挙動を調べた.

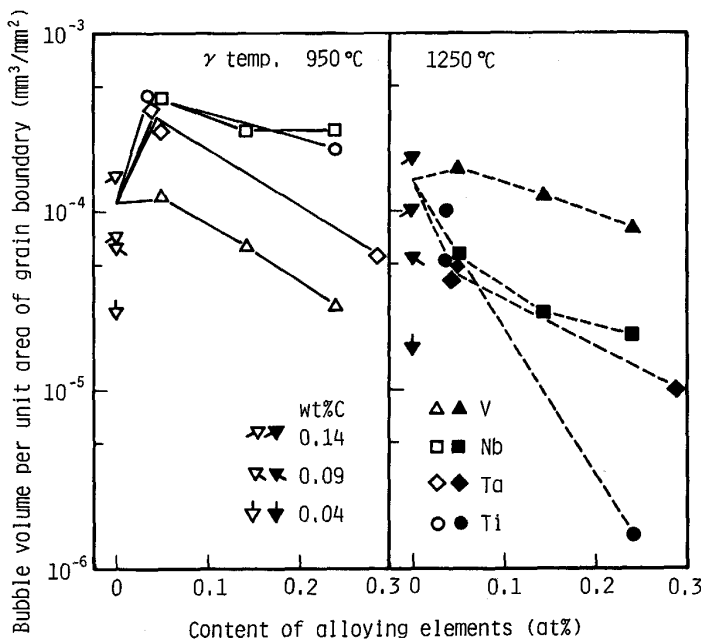
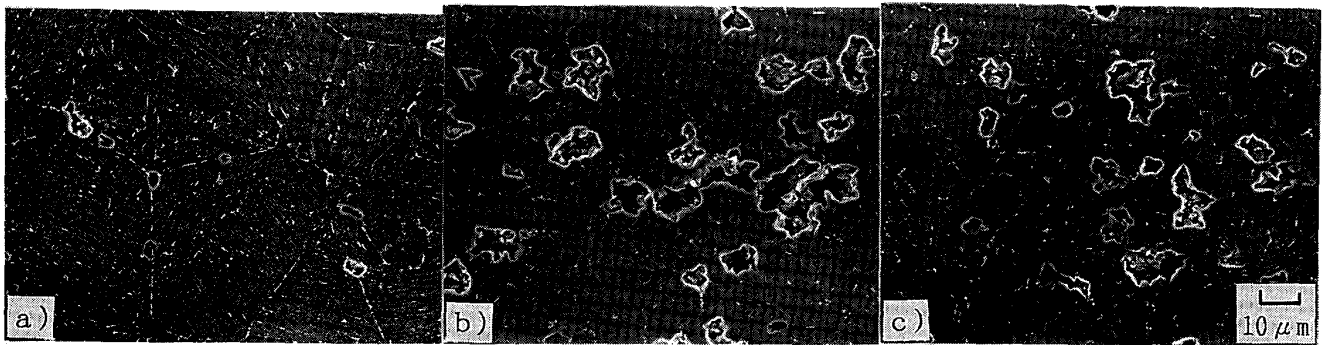


Fig. 7. Effect of carbide forming elements and their contents on bubble volume density under different austenitizing conditions. Specimens were exposed to hydrogen for 3000 h.



a)Cl b)Ni c)Al

Photo. 4. SEM photographs showing coalescence of bubbles in steels containing slight amount of carbide forming elements. Specimens were austenitized at 950°C and exposed to hydrogen for 3000 h.

(1) 2¼Cr-1Mo 鋼における気泡生成に及ぼす V, Nb, Ta, Ti 添加の影響は、試料鋼のオーステナイト化条件および水素暴露処理時間によって大きく変化した。

(2) オーステナイト化温度が高い(1250°C)場合には、水素暴露処理時間にかかわらず、気泡総量(単位体積当たりの気泡体積)は V, Nb, Ta, Ti の添加によって減少の傾向を示したが、その程度は高 Ti 添加鋼を除いてあまり大きくなかった。

一方、粒界気泡体積密度(前オーステナイト結晶粒界単位面積当たりの気泡体積)はこれら合金元素の添加によって減少し、その効果は添加量の増加とともに増大した。各元素間の比較では、減少効果は V, Nb, Ta, Ti の順に大きくなり、炭化物の安定度すなわち MC 炭化物生成の標準自由エネルギー変化とよい相関を示した。

(3) オーステナイト化温度が低い(950°C)場合には、気泡総量は V の添加によって減少したが、Nb, Ta, Ti の添加によってはむしろ増加し、その程度は暴露処理時間が長く(3000 h) となると増大した。

一方、粒界気泡体積密度は V の添加によって減少したが、他の合金元素については暴露処理時間によって減少または増加した。すなわち、1000 h では Ti の添加は粒界気泡体積密度を減少させたが、Nb, Ta の添加はほとんど影響を及ぼさず、3000 h では 3 元素とも増加させた。

これらの原因として、オーステナイト化の際の未固溶

炭化物による気泡の核生成の促進およびオーステナイト結晶粒の微細化が考えられた。

終わりに、本研究を行うにあたり有益なご助言をいただいた金属材料技術研究所中村治方部長および山崎道夫部長に感謝いたします。

文 献

- 1) 石塚 寛, 千葉隆一: 鉄と鋼, **56** (1970), p. 93
- 2) 椿野晴繁, 山川宏二: 鉄と鋼, **71** (1985), p. 1070
- 3) 根本 正, 正岡 功, 田野崎和夫: 溶接学会誌, **34** (1965), p. 773
- 4) 大倉幸雄: 鉄と鋼, **28** (1941), p. 30
- 5) 酒井忠迪, 浅見 清, 近藤亘生, 林富美男: 鉄と鋼, **73** (1987), p. 372
- 6) I. KOZASU, H. SUZUKI, M. YAMADA and H. TAGAWA: ASME MPC, **21** (1984), p. 53
- 7) 貝瀬正次, 江頭 満, 岸本 哲, 新谷紀雄: 学振第 123 委員会報告, **26** (1985), p. 11
- 8) 宮地博文, 中島宏興: 鉄と鋼, **73** (1987), p. 1193
- 9) JIS G 0551 鋼のオーステナイト結晶粒度試験方法 (1977)
- 10) JIS G 0552 鋼のフェライト結晶粒度試験方法 (1977)
- 11) C. S. SMITH and L. GUTTMAN: Trans. AIME, **197** (1953), p. 81
- 12) 酒井忠迪, 梶 晴男: 鉄と鋼, **64** (1978), p. 430
- 13) 千葉隆一: 鉄と鋼, **71** (1985), p. 1639
- 14) 石塚 寛: 安全工学, **10** (1971), p. 326
- 15) 成田貴一: 日本金属学会会報, **8** (1969), p. 49
- 16) H. LOPEZ and P. G. SHEWMON: Acta Metall., **31** (1983), p. 1945
- 17) 高野俊夫, 鈴木治雄, 東田幸四郎, 佐藤 馨: 鉄と鋼, **70** (1984), S 636