

© 1991 ISIJ

論 文

2¼Cr-1Mo 鋼の水素侵食に及ぼす 旧オーステナイト結晶粒度の影響

中島 宏興*・宮地 博文*・山本 重男*2

Effect of Prior-austenite Grain Size on Hydrogen Attack of 2¼Cr-1Mo Steel

Hirooki NAKAJIMA, Hirofumi MIYAJI and Shigeo YAMAMOTO

Synopsis :

The effect of the prior-austenite grain size on the hydrogen attack of 2¼Cr-1Mo steel was studied. Austenite grain size was varied by alloying of V, Nb, Ta, Ti or Al up 0.05 mass% to 2¼Cr-1Mo steel and by a change of the austenitizing temperature between 950°C and 1250°C. Steels were quenched and tempered, then exposed to hydrogen at 600°C and 29.4 MPa for 1000 h.

The volume of bubbles per unit volume and the number of bubbles along prior austenite grain boundaries per unit area of polished surfaces were decreased by raising of the austenitizing temperature, and furthermore by coarsening of austenite grains. They were little affected by the addition of V, Nb, Ta and Ti, but increased by Al addition.

A small addition of Nb, Ta and Ti and the lowering of the austenitizing temperature decreased the volume of bubbles per unit area of prior austenite grain boundaries and the number of bubbles per unit length of prior austenite grain boundaries. This result is considered to be originated from the refining of austenite grains. On the other hand, the addition of Al increased them, and in Al alloyed steels the lowering of the austenitizing temperature was ineffective for the decrease of them. The latter behavior was due to the acceleration in bubble formation by the undissolved AlN at the lower austenitizing temperature.

Key words : Cr-Mo steel; hydrogen attack; methane bubble; austenitizing temperature; austenite grain size; vanadium; niobium; tantalum; titanium; aluminum; aluminum nitride; inclusion.

1. 緒 言

高温高压の水素環境下で使用される压力容器用鋼の水素侵食において、メタン気泡は主として粒界^{1)~8)}、特に旧オーステナイト結晶粒界^{5)~8)}に生成することが報告されている。しかし、気泡の生成に及ぼすオーステナイト結晶粒度の影響についてはほとんど報告がない。そこで、压力容器用鋼の代表的鋼種である 2¼Cr-1Mo 鋼を用いて、高温高压の水素中におけるメタン気泡の生成状況が、オーステナイト結晶粒度の変化によってどのような影響を受けるかについて検討した。

2. 実 験 方 法

2.1 供試材

供試鋼の化学組成は、Table 1 に示すように、0.14C-

2.25Cr-1Mo (数字は mass%) を基準とし、オーステナイト (以下 γ) 結晶粒の微細化に炭・窒化物を利用する目的で、V, Nb, Ta, Ti および Al をそれぞれ単独に 0.05% 以下添加した。Al 添加鋼については、窒化物の生成とその量を変化させる目的で、Al 量を 0.03% と 0.05% の 2 水準に変化させるとともに 0.01% の N を添

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

Steel	C	Si	Mn	Cr	Mo	N	Alloy element
B1	0.14	0.28	0.51	2.27	0.98	0.0031	
B2	0.14	0.28	0.51	2.26	0.95	0.0019	
V	0.14	0.28	0.51	2.27	0.97	0.0029	V 0.044
Nb	0.12	0.24	0.54	2.25	0.96	0.0020	Nb 0.021
Ta	0.12	0.24	0.55	2.28	0.95	0.0020	Ta 0.013
Ti	0.14	0.28	0.51	2.27	0.96	0.0032	Ti 0.031
Al1	0.13	0.21	0.51	2.26	0.99	0.0094	Al 0.030
Al2	0.13	0.21	0.50	2.24	0.98	0.0096	Al 0.052
Al3	0.13	0.21	0.53	2.28	0.98	0.0020	Al 0.052

P \leq 0.002 S 0.003-0.005

平成 2 年 4 月本会講演大会にて発表 平成 2 年 11 月 16 日受付 (Received Nov. 16, 1990)

* 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)

加した。さらに、N 量の影響を調べる目的で、Al のみを 0.05% 添加した鋼 (N 量は 0.002%) も溶製した。供試鋼はいずれも真空溶解による 7 kg 鋼塊とし、熱間圧延により 13 mm 角に仕上げて供試材とした。

2.2 熱処理と水素暴露処理

供試材の熱処理は、焼入れ-焼もどしとした。焼入れにおいては γ 結晶粒度を変化させる目的で、 γ 化温度を 950, 1050, 1150, 1250°C の 4 段階に変化させ、950°C では 1 h, 1050~1250°C では 0.5 h 保持した後、水冷した。このときの組織はすべての試料においてマルテンサイトであった。焼もどしは 690°C × 19.4 h の加熱後空冷した。

水素暴露処理は、12 mm 角 × 28 mm 長さの試験片を温度 600°C、圧力 29.4 MPa の水素中で 1000 h 保持した。

2.3 水素侵食の評価

水素侵食の評価は 2 とおりの方法によって行った。

(1) 気泡体積

まず高精度密度測定装置⁹⁾を用いて、暴露処理前後の試料の密度変化 $\Delta\rho/\rho$ を測定した。測定に際して、脱炭層として試験片の各表面を 1 mm 削除した。 $\Delta\rho/\rho$ の測定精度は 2×10^{-5} 程度であった。ついで、この値から次式⁸⁾によって単位体積当たりの気泡体積 $\Delta V/V$ を計算した。

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

ここで、 ρ および V は暴露処理前の試料の密度および体積、 $\Delta\rho$ および ΔV は暴露処理による密度変化 (減少) および体積変化 (増加) であり、 ΔV が気泡体積に相当する。

(2) 気泡数

暴露処理した試験片の研磨面をナイトール+ピクラー混合液で腐食し、走査型電顕によって旧 γ 結晶粒界上に存在する気泡の数を測定した。測定は観察用ブラウン管上において ×1000 の倍率で 100~200 視野について行ったが、Al 添加鋼で気泡数の非常に多い試料においてはこの方法による測定が困難であったので、13~15 枚の写真上で気泡数を計測した。そして、研磨面単位面積当たりの旧 γ 結晶粒界上気泡数 N_A を求めた。(1) の方法による測定量は粒界のみならず粒内に生成した気泡も含む値であるのに対して、(2) の方法による測定量は旧 γ 結晶粒界上に生成した気泡のみを表す値である。

2.4 オーステナイト結晶粒度の測定

γ 結晶粒度は、 γ 化後水冷した試験片の研磨面において、表面活性剤を添加した飽和ピクリン酸水溶液により

γ 結晶粒界を現出させ、比較法¹⁰⁾により結晶粒度番号 N を測定した。さらに、単位体積当たりの γ 結晶粒界面積 S_V 、研磨面単位面積当たりの γ 結晶粒界長さ L_A は、 N と研磨面における平均結晶粒切片 \bar{l} との関係¹¹⁾ および S_V 、 L_A と \bar{l} との関係¹²⁾ からそれぞれ次式によって計算した。

$$S_V = 2[2 \times 10^{0.301(N-1)+1}]^{1/2} \text{ (mm}^2/\text{mm}^3) \dots\dots(2)$$

$$L_A = (\pi/2)[2 \times 10^{0.301(N-1)+1}]^{1/2} \text{ (mm/mm}^2)$$

$$\dots\dots\dots(3)$$

3. 実験結果および考察

3.1 オーステナイト結晶粒度の変化

各鋼を 950~1250°C で γ 化したときの γ 結晶粒度を Fig. 1 に示す。基準鋼の粒度番号は 950°C の No. 5 から 1250°C の No. 1 に変化した。V 添加鋼は基準鋼とはほぼ同様な挙動を示したが、Nb, Ta, Ti 添加鋼の γ 結晶粒は未固溶炭化物の結晶粒成長抑制効果により全般的に微細になり、 γ 化温度 950°C においては No. 9~10 であった。Al 添加鋼の γ 結晶粒度は γ 化温度の低い場合にはこれらの中間にあったが、 γ 化温度 1250°C においては基準鋼よりもむしろ粗大になった。

3.2 気泡生成量に及ぼすオーステナイト化温度および旧オーステナイト結晶粒度の影響

水素暴露処理後の試験片単位体積当たりの気泡体積 $\Delta V/V$ に及ぼす γ 化温度および旧 γ 結晶粒度の影響を Fig. 2 に示す。Fig. 2(a) において、気泡体積は γ 化温

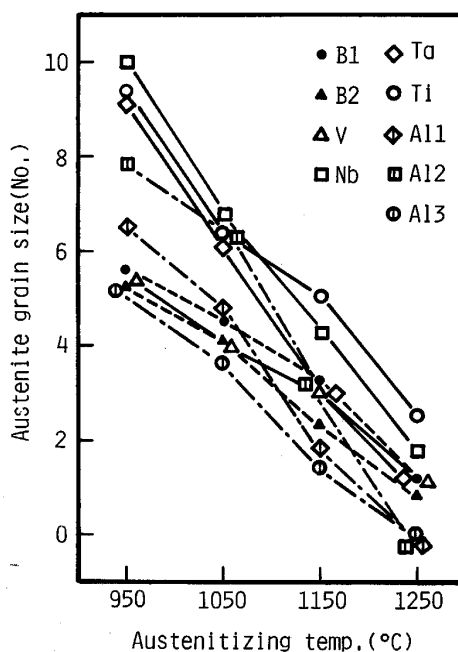


Fig. 1. Variation of austenite grain size with alloying elements and austenitizing temperature.

度の上昇とともに減少したが、その程度は鋼によってかなり異なった。基準鋼の気泡体積は γ 化温度の影響をあまり大きく受けなかった。V添加鋼は基準鋼とほぼ同様な挙動を示したが、Nb, Ta, Ti添加鋼では γ 化温度の影響がかなり大きく現れた。Al添加鋼の気泡体積に及ぼす γ 化温度の影響はさらに大きく、特にAl2鋼では、950°Cから1250°Cへの上昇によって、気泡体積は約2桁減少した。また、Al添加鋼の気泡体積量は基

準鋼およびV, Nb, Ta, Ti添加鋼に比べて著しく大きく、 γ 化温度950°Cにおいては、Al2鋼で2桁、Al1鋼およびAl3鋼で1桁高い値を示した。

Fig. 2(b)においては、 γ 結晶粒が γ 化温度の上昇とともに粗大化することを反映して、各鋼の気泡体積量は γ 結晶粒の粗大化とともに減少した。これは、気泡が主に旧 γ 結晶粒界に生成することと、結晶粒の粗大化による粒界面積の減少とが結びついた結果と考えられる。

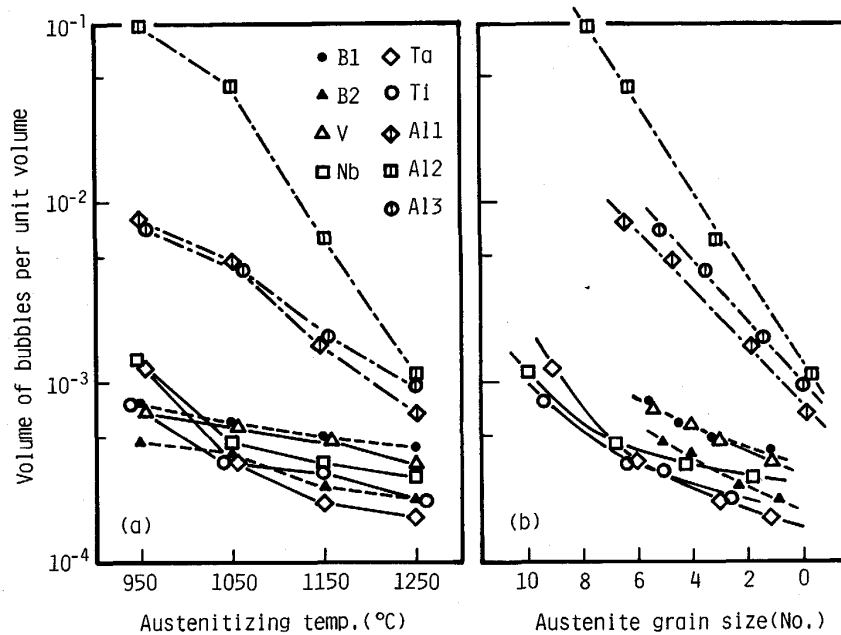


Fig. 2. Volume of bubbles in steels exposed to hydrogen at 600°C and 29.4 MPa for 1 000 h.

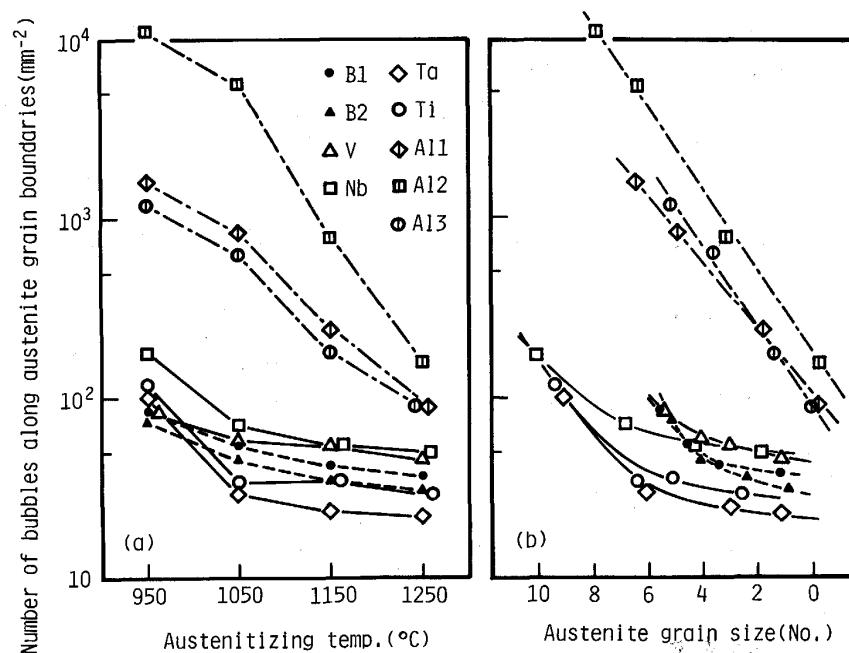
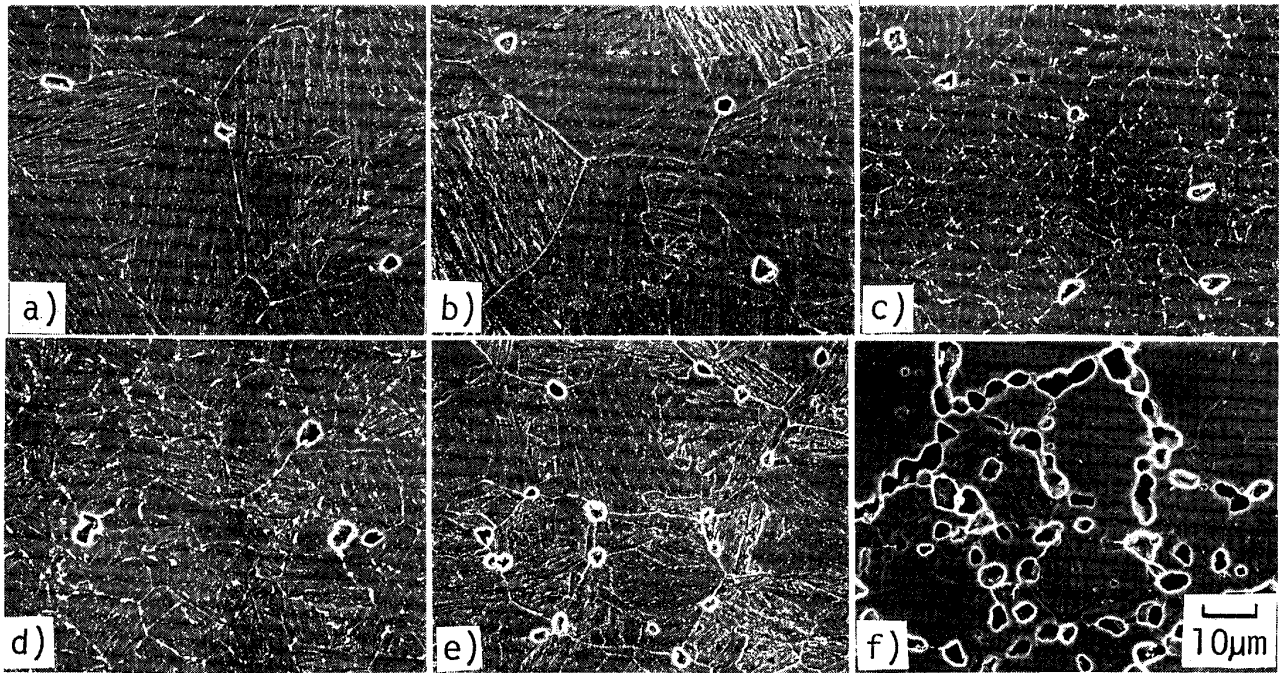


Fig. 3. Number of bubbles along prior austenite grain boundaries on polished surfaces of steels exposed to hydrogen at 600°C and 29.4 MPa for 1 000 h.



a) B1 b) V c) Nb d) Ti e) Al1 f) Al2

Photo. 1. Typical distribution of bubbles on polished surfaces of steels exposed to hydrogen at 600°C and 29.4 MPa for 1000 h. Steels were austenitized at 950°C.

次に、研磨面において旧 γ 結晶粒界上に存在する気泡数 N_A と γ 化温度および旧 γ 結晶粒度との関係を Fig. 3 に示す。Fig. 2 が粒界および粒内のすべての気泡に関する値であるのに対して、Fig. 3 は粒界上に存在する気泡のみに関する値であるが、両図の曲線は類似した傾向を示している。このことは、気泡の主な生成場所が旧 γ 結晶粒界であることを示しているといえる。

Photo. 1 に γ 化温度 950°C における気泡の生成状況の例を示す。気泡は主として旧 γ 結晶粒界に生成していることや、Al 添加鋼では気泡数が著しく増大していることが観察される。

3.3 旧オーステナイト結晶粒界単位量当たりの気泡生成量

メタン気泡は主に旧 γ 結晶粒界に生成し、成長・合体過程を経て粒界割れに至る⁵⁾⁶⁾ ことから、気泡生成量を単位体積当たりよりも旧 γ 結晶粒界の単位量当たりで評価することは妥当と考えられる。

Fig. 4 に旧 γ 結晶粒界単位面積当たりの気泡体積すなわち $\Delta V/V$ を S_V で除した値を、さらに Fig. 5 に旧 γ 結晶粒界単位長さ当たりの気泡数すなわち N_A を L_A で除した値を、それぞれ γ 化温度および旧 γ 結晶粒度との関係で示す。Fig. 4 においては、粒内に生成した気泡量分を差し引く必要があるが、その量は少なかったことと分離が困難であったことから無視した。基準鋼およ

び V, Nb, Ta, Ti 添加鋼と Al 添加鋼とでは傾向が異なっているので、両者を分けて検討する。

まず、基準鋼グループの旧 γ 結晶粒界単位量当たりの気泡体積や気泡数は、Fig. 4 (a) および Fig. 5 (a) に示すように、Fig. 2 および Fig. 3 に示した気泡体積総量や粒界上気泡総数とは逆に、 γ 化温度の上昇とともに増大した。水素侵食に及ぼす γ 化温度の影響については、石塚¹³⁾ は 1½Cr-1/2Mo 鋼において水素暴露処理後の機械的性質の劣化が鋼の γ 化温度の上昇とともに著しくなること、千葉⁷⁾ は 2¼Cr-1Mo 鋼において再現 HAZ の機械的性質は γ 化温度の低い母材よりも短時間の水素暴露処理で劣化することを報告しており、本研究の結果はこれらの報告と一致しているといえよう。

Nb, Ta, Ti 添加鋼の気泡生成量は、 γ 化温度との関係を示す Fig. 4 (a) および Fig. 5 (a) においては、基準鋼および V 添加鋼のそれよりもやや低くなっており、これらの合金元素の添加による水素侵食の抑制効果が認められる。一方、 γ 結晶粒度との関係を示す Fig. 4 (b) および Fig. 5 (b) においては、これらの鋼の値は低い領域に分布しているものの、基準鋼を含めて全体としてはほぼ一つのバンド内に入っている。そして、気泡生成量は γ 結晶粒の微細化とともに減少している。これらのことから、Nb, Ta, Ti の微量添加による水素侵食の抑制効果は、 γ 結晶粒の微細化を通してのものが大きいと

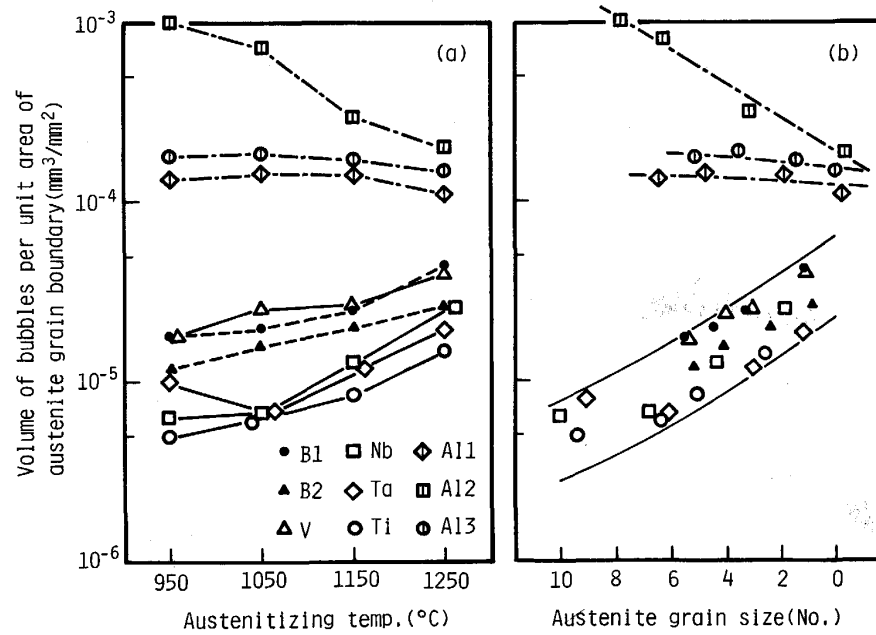


Fig. 4. Effect of austenitizing temperature and prior-austenite grain size on the volume density of bubbles.

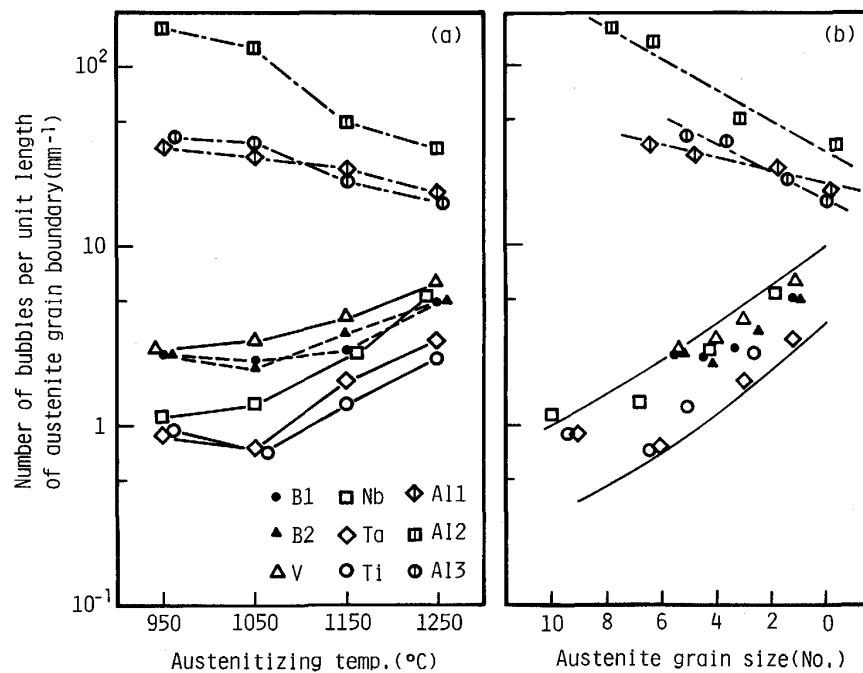


Fig. 5. Effect of austenitizing temperature and prior-austenite grain size on the number density of bubbles, measured on polished surfaces.

考えられる。

γ 結晶粒の粗大化とともに旧 γ 結晶粒界単位量当たりの気泡生成量が増大した原因として、気泡は主として粒界上の炭化物あるいは介在物から核生成すること⁵⁾と関連して、旧 γ 粒界における炭化物や介在物の分布状態が有力な要因と考えられる。炭化物については、千葉⁷⁾

は結晶粒が粗大化すると粒界面積が減少し、粒界面の炭化物間隔が小さくなるために、粒界における気泡の密度が増加することを指摘している。

介在物は γ 化に際して γ 結晶粒界の移動を妨げる働きをもっており¹⁴⁾、このことは、 γ 化の際に介在物が γ 結晶粒界に存在する傾向が高いことを示している。そこ

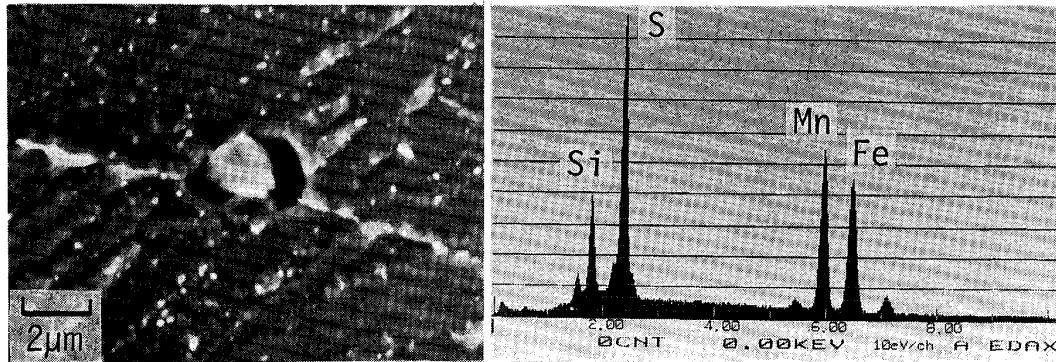


Photo. 2. An inclusion inside grain boundary bubbles and its EDX spectrum for base steel B1.

で、粒界における介在物の密度は、 γ 結晶粒が粗大化して粒界面積が減少するにつれて相対的に増大すると考えられる。気泡生成への介在物の寄与を検討するために、基準鋼および V, Nb, Ta, Ti 添加鋼について、水素暴露処理後の研磨面において旧 γ 結晶粒界上に生成した気泡の中で、Photo. 2 に示すようにその内部に介在物の存在が認められたものの割合を測定した。その結果を Fig. 6 に示す。 γ 化温度の上昇従って γ 結晶粒の粗大化とともに、介在物の関与の割合が増大することが確認された。

次に、Al 添加鋼における気泡生成量は、Fig. 4 および Fig. 5 に示すように、旧 γ 結晶粒界単位量当たりで評価しても基準鋼グループよりも著しく高い値を示し、特に Al2 鋼で顕著であった。そして、 γ 化温度あるいは γ 結晶粒度の影響は、基準鋼グループに比べてむしろ逆の傾向を示した。そこで、両者における気泡生成量の差は、 γ 化温度が低いほどあるいは γ 結晶粒が微細なほど大きくなり、Al2 鋼の γ 化温度 950°C における気泡生成量は、同一 γ 結晶粒度の基準鋼グループに比べて約 2 桁多かった。

水素侵食に及ぼす Al 添加の影響については、従来の報告における結果は必ずしも一致していない。WEINER¹⁾ は炭素鋼で Al の添加は水素侵食を促進することを報告し、これは、メタン気泡の生成を抑制する効果をもつ鉄酸化物の粒界濃度が減少するためとしている。大倉¹⁵⁾ は炭素鋼で逆に若干の抑制効果を認めている。高瀬ら¹⁶⁾¹⁷⁾ は 1/2Mo 鋼および 1Cr-1/2Mo 鋼の再現 HAZ 材において、Al 添加は水素侵食を促進することを報告している。一方、楢田ら¹⁸⁾ は B を含有しない 2¼Cr-1Mo 鋼の再現 HAZ 材で、Al の添加は影響を及ぼさないとしている。安定な炭化物を生成するいわゆる炭化物生成元素は水素侵食を抑制する効果を示し^{8)15)19)~21)}、逆に炭化物を不安定にし炭素の活量を上げる Ni は有害

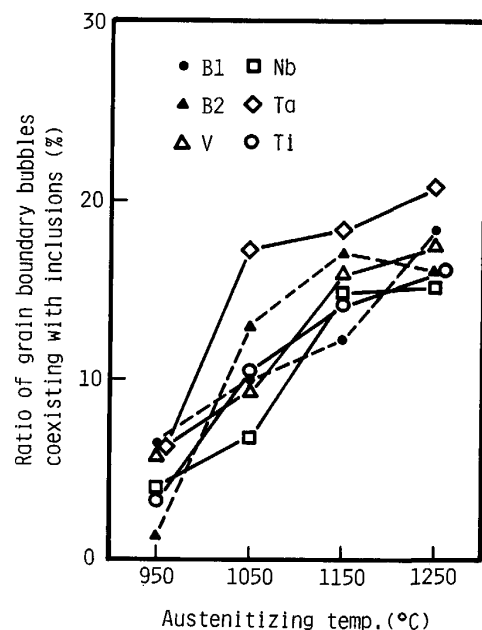
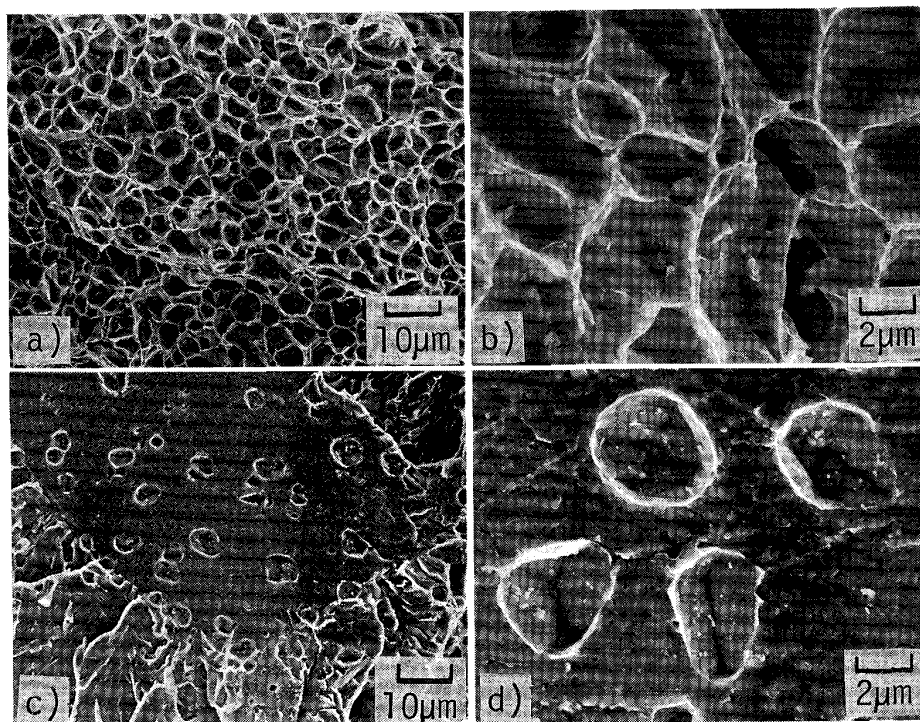


Fig. 6. Effect of austenitizing temperature on the ratio of number of bubbles coexisting with inclusions to total number of grain boundary bubbles for base and carbide-forming elements-alloyed steels.

である¹⁹⁾ ことから、Ni と類似の性質をもつ Al の添加は気泡の生成を増大させる可能性があると思われるが、この問題は今後の検討課題と考えられる。

Al 添加鋼特に Al2 鋼における気泡生成量の増大が、 γ 化温度の低い場合に顕著であったことは、気泡の生成に AlN の分布状態が関与している可能性を示唆している。Photo. 3 は、水素暴露処理後切欠きをつけた Al2 鋼の試験片を液体窒素中で冷却した後に、強制的に破壊させたときの破面を示す。 γ 化温度 950°C の試料では、1250°C のそれに比べてはるかに多くの気泡が生成し、気泡はほぼ完全に連結した状態で破面全体に分布している。そして、気泡の内部に比較的大きな析出物が観察される。両試料の破面について、波長分散型 X 線マイク



a), b) Austenitized at 950°C c), d) Austenitized at 1250°C

Photo. 3. SEM fractographs of steel containing aluminum and nitrogen (Al2). Fractured at 77 K after 1 000 h exposure to 600°C and 29.4 MPa hydrogen.

ロアナライザーによって Al の X 線像を求めた結果、Photo. 4 に示すように、 γ 化温度 950°C の試料においては高濃度の Al が析出物から検出された。さらに、この析出物からは窒素も検出され、析出物の多くは AlN であると確認された。一方、 γ 化温度 1250°C の試料においては、Al の特別な濃縮は認められなかった。

これらのことから、気泡の生成に及ぼす γ 化温度の影響として次のように考えられる。950°C での γ 化においては、固溶度を超える AlN は比較的大きく凝集して γ 粒界に分布する。この温度で γ 中に固溶した AlN は、焼入れ後の焼もどしにおいてこれらの未固溶 AlN 上に析出して、さらに粗大化させる。このような粗大な AlN は気泡の有効な核発生源となり、生成気泡数を増加させる。一方、1250°C での γ 化においては、AlN はいったんすべて固溶する。ついで焼もどしに際して、微細な AlN が旧 γ 結晶粒界のみならず粒内にも析出するであろう。このような分布状態の AlN による気泡の核生成促進効果は、前者ほどには大きくないと考えられる。

Al1 鋼、Al3 鋼の曲線は Al2 鋼と基準鋼グループとの中間的な挙動を示しているが、この理由として、AlN の影響が Al2 鋼に比べて小さいこと、基準鋼グループにみられる炭化物や介在物の影響が Al による大きな気泡生成量増加効果の中に隠されてしまったことなどが考

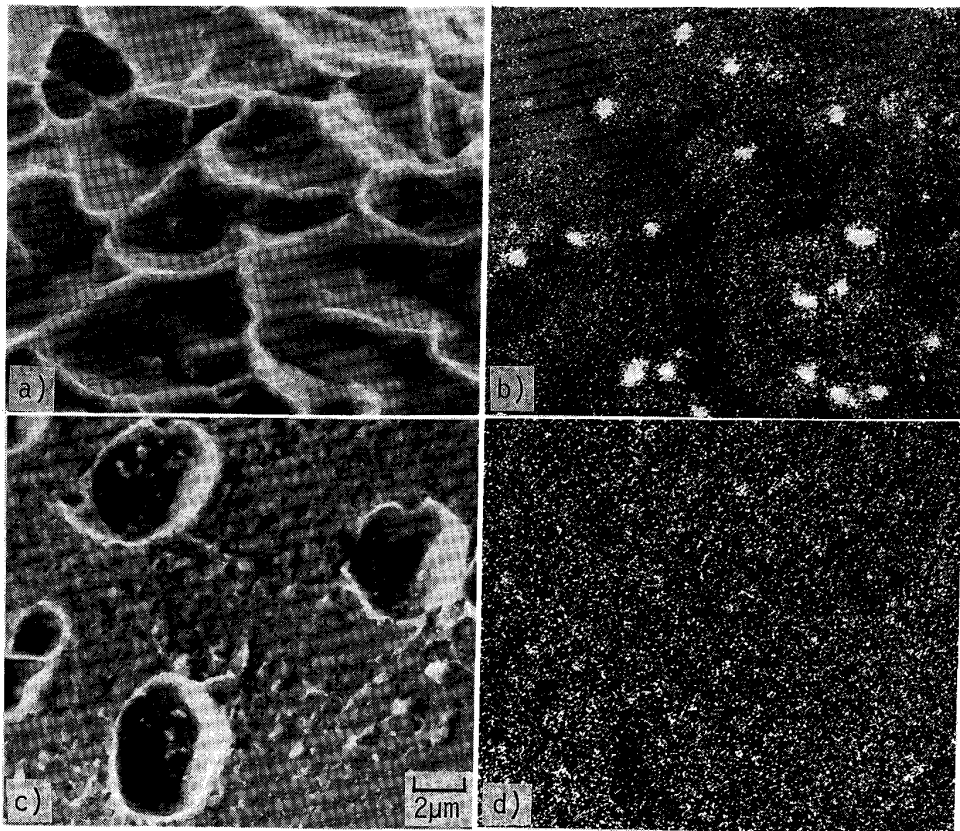
えられる。

4. 結 言

2¼Cr-1Mo 鋼の水素侵食に及ぼす旧オーステナイト結晶粒度の影響の検討を目的として、2¼Cr-1Mo 鋼を基準とし、これに V, Nb, Ta, Ti および Al をそれぞれ 0.05 mass% 以下添加するとともにオーステナイト化温度を 950~1250°C に変えることによってオーステナイト結晶粒度を変化させ、水素暴露処理を施したときの気泡の生成状況を調べた。得られた主な結果は次のとおりである。

(1) 単位体積当たりの気泡体積あるいは研磨面上で測定した単位面積当たりの粒界上気泡数は、オーステナイト化温度の上昇によって、さらにはオーステナイト結晶粒の粗大化とともに減少した。これらの気泡生成量は、V, Nb, Ta, Ti 添加鋼では基準鋼とほぼ同等であったが、Al 添加鋼では著しく増大した。

(2) 旧オーステナイト結晶粒界単位量当たりの気泡生成量、すなわち旧オーステナイト結晶粒界単位面積当たりの気泡体積あるいは旧オーステナイト結晶粒界単位長さ当たりの粒界上気泡数は、Nb, Ta, Ti の微量添加およびオーステナイト化温度の低下によって、さらにはオーステナイト結晶粒の微細化とともに減少した。一方、



a), b) Austenitized at 950°C c), d) Austenitized at 1250°C
a), c) SE image b), d) Al X-ray image

Photo. 4. Electron probe X-ray microanalysis on fractured surfaces of steel specimens shown in Photo. 3.

Al の添加は逆にこれらを増大させた。そしてオーステナイト化温度の低下はこれらの減少に有効でなかった。これは、オーステナイト化の際に未固溶で残存した Al 窒化物が気泡の核生成を促進したためと考えられる。

終わりに、XMA 実験にご協力いただいた金属材料技術研究所、木村 隆氏に感謝いたします。

文 献

- 1) L. C. WEINER: *Corrosion*, **17** (1961), p. 137
- 2) A. A. SAGÜES, B. O. HALL and H. WIEDERSICH: *Scr. Metall.*, **12** (1973), p. 319
- 3) R. PISHKO, M. MCKIMPON and P. G. SHEWMON: *Metall. Trans. A*, **10** (1979), p. 887
- 4) 千葉隆一, 大西敬三, 石井邦男, 前田啓吉: *鉄と鋼*, **71** (1985), p. 1542
- 5) 酒井忠迪, 梶 晴男: *鉄と鋼*, **64** (1978), p. 430
- 6) 酒井忠迪, 梶 晴男: *鉄と鋼*, **66** (1980), p. 1133
- 7) 千葉隆一: *鉄と鋼*, **71** (1985), p. 1639
- 8) 中島宏興, 宮地博文, 山本重男, 春日井孝昌, 長谷川信一: *鉄と鋼*, **76** (1990), p. 1372
- 9) 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
- 10) JIS G 0551 鋼のオーステナイト結晶粒度試験方法 (1977)
- 11) JIS G 0552 鋼のフェライト結晶粒度試験方法 (1977)
- 12) C. S. SMITH and L. GUTTMAN: *Trans. AIME*, **197** (1953), p. 81
- 13) 石塚 寛: *安全工学*, **10** (1971), p. 326
- 14) 高田啓督, 子安善郎, 竹田秀俊, 福安憲次, 越智達朗: *鉄と鋼*, **73** (1987), S1215
- 15) 大倉幸雄: *鉄と鋼*, **28** (1941), p. 30
- 16) 高瀬磐雄, 正岡 功, 池田伸三, 桐原誠信: *鉄と鋼*, **65** (1979), S929
- 17) 高瀬磐雄, 正岡 功, 池田伸三: *鉄と鋼*, **67** (1981), S647
- 18) 柳田隆弘, 古沢 達, 志田善明, 工藤越夫, 富士川尚男: *鉄と鋼*, **73** (1987), p. 1778
- 19) 酒井忠迪, 浅見 清, 近藤亘生, 林富美男: *鉄と鋼*, **73** (1987), p. 372
- 20) 根本 正, 正岡 功, 田野崎和夫: *溶接学会誌*, **34** (1965), p. 773
- 21) 石塚 寛, 千葉隆一: *鉄と鋼*, **56** (1970), p. 93