

# 0.5Mo 鋼製機器の水素侵食予測手法の構築

服部 恭司\*・木村 公俊\*<sup>2</sup>・山本 寛\*<sup>3</sup>・岡田 八郎\*<sup>4</sup>

A Method of Predicting Hydrogen Attack in 0.5Mo Steel Equipment

Kyoji HATTORI, Kimitoshi KIMURA, Hiroshi YAMAMOTO and Hachiroh OKADA

**Synopsis :** Authors investigated the conditions for hydrogen attack initiation in base metal and weld heat affected zones (HAZ) by comparing operating conditions and material properties on the basis of field surveys. Operating conditions are expressed in terms of hydrogen attack parameter  $P_w$ , derived from Shewmon's equation for determining the expansion rate of steel corresponding to methane bubble formation.

The threshold value of  $P_w$  for hydrogen attack initiation varies proportionally to massive  $M_{23}C_6$  carbide ratio in base metal, and  $P_w = -7.8$  is obtained as the threshold value for normalized and tempered (NT) base metal showing proeutectoid ferrite and acicular bainite with  $Fe_3C$ . On the other hand, the resistance of HAZ is correlated to hardness at HAZ. If the hardness is lowered below Hv 230 by post weld heat treatment, HAZ can be considered resistant as NT base metal is.

Authors defined the severity of hydrogen partial pressure and temperature as HAT (Hydrogen Attack Tendency), by formulating based on Shewmon's equation. Then, a nomogram named a HAT chart is developed to express the length of incubation period by comparing HAT and the threshold value of  $P_w$ . The resistance of 0.5Mo equipment to hydrogen attack can be characterized nondestructively by testing hardness at HAZ and identifying carbide morphology of base metal. And then, the remaining life of 0.5Mo equipment can be predicted by the HAT chart.

**Key words:** 0.5Mo equipment; hydrogen attack; remaining life prediction; HAT chart; base metal; HAZ.

## 1. 緒言

水素侵食は、高温高压水素環境下で鋼材に拡散侵入する水素と鋼中炭素とのメタン生成反応により材料が劣化する現象である。高温高压水素環境で使用される機器を設計する場合、米国石油学会 (API) の推奨規格 RP941 (通称 Nelson 線図) にもとづいて耐水素侵食材料が選定される。しかし、Nelson 線図はプラント機器の運転実績をもとに各種鋼材の使用限界が定められているので、安全域で新たな損傷例が報告されると使用限界線が引き下げられるという問題が生じる。特に 0.5%Mo 鋼 (以降 0.5Mo 鋼と記す) の場合は、1977年に発行された第 2 版で限界線が引き下げられ、さらに 1990年の第 4 版では限界線そのものが削除された<sup>1)</sup>。この改訂により、旧版の使用限界線にもとづき設計された 0.5Mo 鋼製機器が安全に使用できることを確認することが極めて重要な問題になった。

著者らは、水素侵食損傷の兆候を初期段階で検出するために超音波探傷法の適用技術を最適化して<sup>2)</sup>、実プラントの検査に採用した。しかし、水素侵食が局部的に発生した損傷事例があることから、機器が健全であることを確認するためには、部分的な抜き取り検査ではなく機器の全面を

検査することが必要である。しかも水素侵食は経時損傷なので検査を継続して行かなければならないが、Nelson 線図には水素侵食損傷が生じるまでの運転時間が明確に示されていないので、運転時間も含め水素侵食の発生条件を的確に判断することが工業的に重要である。

著者らは同時に、0.5Mo 鋼の水素侵食抵抗力に影響を与える金属組織的要因の検討を進めてきた。その結果、析出炭化物の形態はオーステナイト ( $\gamma$ ) 化温度からの冷却速度に依存して変化すること、および塊状  $M_{23}C_6$  型炭化物が析出する焼なまし材は、 $Fe_3C$  が析出する焼ならし材より水素侵食抵抗力が劣ることを見出した<sup>3)</sup>。その原因は、整合が悪い塊状  $M_{23}C_6$  型炭化物/フェライトマトリクス界面の空隙状欠陥に高温高压水素ガス雰囲気形成され、鋼材内部でメタン生成反応が容易に進むためであると基礎実験により推定した<sup>4)</sup>。同時に、石油精製プラントで運転中または更新された 0.5Mo 鋼製機器を構成する 156 ヒートを対象に、金属組織と水素侵食抵抗力の関係を調査し、析出炭化物の形態を非破壊的に調べることによって材料の水素侵食抵抗力が判定できることを前報で報告した<sup>5)</sup>。

本報では、水素侵食損傷の進展を熱活性化過程として取扱った Shewmon のひずみ速度式にもとづき実体調査結果

平成 11 年 4 月 23 日受付 平成 11 年 7 月 9 日受理 (Received on Apr. 23, 1999; Accepted on July 9, 1999)

\* 富士石油 (株) 工務部 (Construction & Maintenance Department, Fuji Oil Co., Ltd.)

\* 2 (株) 日本製鋼所室蘭製作所 (Muroran Plant, The Japan Steel Works, Ltd., 4 Chatsumachi Muroran 051-8505)

\* 3 千代田化工建設 (株) 品質管理部 (Materials Engineering and Quality Control Department, Chiyoda Corp.)

\* 4 千代田アイ・エス・イー (株) 検査部 (Inspection Department, Chiyoda ISE Co., Ltd.)

を解析して、水素侵食損傷程度、運転条件、析出炭化物形態および溶接熱影響部 (HAZ) の硬さの関係を詳細に調べる。そして、材料の水素侵食抵抗力を定量評価し、機器の水素侵食寿命を予測する方法を構築する。

## 2. Shewmon のひずみ速度式による実体調査の解析手順

水素侵食の発生に影響を与える要因は、温度、水素分圧および時間の3つが考えられる。そして、実体調査の結果から塊状  $M_{23}C_6$  型炭化物を含む焼なまし材の水素侵食抵抗力は劣ることが明らかになったので<sup>5)</sup>、運転条件に加えて析出炭化物形態も機器の寿命支配要因として考えなければならぬ。

前報<sup>5)</sup>では、水素侵食の発生条件を Nelson 線図と対比させて見るために、運転条件の3つの因子を Nelson 線図第2版の 0.5Mo 鋼寿命線図の近似式  $P_v^{6,7)}$  で一元的に表した。そして、析出炭化物形態に依存して、水素侵食損傷データの運転条件が Nelson 線図の使用限界線からどこまで安全側に乖離しているのかを調べた。しかし、 $P_v$  は運転条件を Nelson 線図と対比させるには便利であるが、水素侵食の基本プロセスであるメタン生成反応の進展過程を表現していない。本報では寿命予測を目的としているので、水素侵食損傷の進展プロセスを熱活性化過程として取扱った Shewmon らのひずみ速度式<sup>8)</sup>にもとづいて実体調査結果を解析することとした。

Shewmon らは、炭素鋼および3種類の高強度低合金鋼を供試材として用い、メタンバブルの発生、成長に伴う鋼材の膨張ひずみ速度を精密に計測することによって、鋼材の内部で生じるメタンバブルの成長過程をあらわす熱力学データを得た。そして、ひずみ速度を (1) 式に示す温度と水素分圧の関数であらわした。

$$(\Delta l/l)/\Delta t = A \times (P_{H_2})^n \times \exp(-Q/R \times T) \dots \dots \dots (1)$$

ここで、 $\Delta l/l$ ：膨張ひずみ、 $P_{H_2}$ ：水素分圧 [MPa]、 $T$ ：温度 [K]、 $t$ ：運転時間 [h]、 $Q$ ：見かけの活性化エネルギー [kJ/mol]、 $R$ ：ガス定数 8.3144 [J/mol] をあらわす。

Shewmon らの実験によれば、供試材として用いた4鋼種において、メタンバブルの成長に対応するひずみ速度は材質毎に異なっているが、見かけの活性化エネルギー  $Q$  は4鋼種でほぼ 190 kJ/mol と等しく、水素分圧の次数  $n$  は、3.7%Mn-0.50%Cr-0.14%Cb 鋼で 3.3、0.54%Mn-0.60%Cr-0.27%Mo 鋼では 2.6 と計測されている。

日本圧力容器研究会議 (JPVRC) 水素脆化専門委員会は、(1) 式において水素分圧の次数  $n$  を 3、見かけの活性化エネルギー  $Q$  を 190 kJ/mol、 $A$  を 1 とし、(2) 式に示すようにひずみ量の対数を  $P_w$  と定義した。そして、0.5Mo 鋼の水素曝露実験で得られたデータを用いて、水素侵食が発生

する条件を  $P_w$  限界値としてあらわした<sup>7)</sup>。

$$P_w = 3 \times \log(P_{H_2}) - 9.92 \times 10^3 / T + \log(t) \dots \dots \dots (2)$$

前報の実体調査<sup>5)</sup>で得られた156ヒートの水素分圧、温度、運転時間はそれぞれ異なるので、 $P_w$  を使って運転条件を一元的に表し、 $P_w$  の値、析出炭化物の形態および水素侵食損傷程度を対比させることによって、水素侵食が発生する条件を調べることにした。

## 3. 解析結果

### 3.1 母材の水素侵食発生限界

実体調査において認められた水素侵食は損傷程度がそれぞれのヒートで異なるので、得られた運転時間のデータが水素侵食損傷の初期段階と対応しているわけではない。また、メタンバブルが発生した時期をメタンバブルの大きさや分布状況の観察結果から推定することは難しい。そこで、水素侵食損傷の発生と進行状況を水素濃度であらわすこととして、破壊調査を行った57ヒートを抽出し、運転条件の厳しさを一元的にあらわす  $P_w$  と水素濃度の関係を Fig. 1 に示した。水素濃度は、機器の内表面近傍から採取したサンプルをあらかじめ 523K に加熱し、2時間保持して拡散性水素を散逸させた後に、加熱抽出熱伝導法により測定した。著者らは、水素侵食損傷材の真空中引張試験で破断部から放出したガスを四重極質量分析法によって定性分析し、バブル内部にメタンガスが閉じ込められていることを確認した<sup>4)</sup>。したがって、加熱抽出熱伝導法により測定した水素は鋼材内部で発生したメタンガス量、すなわち、水素侵食の進行程度をあらわすといえる。Fig. 1 に示すように、 $P_w$  が低い領域で水素は検出されないが、 $P_w$  がある値を超えると水素濃度の急激な増加に伴って、メタンバブルが走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察されるようになることが分かる。実体調査で得られたデータの水素分圧、温度、運転時間はそれぞれ異なるが、これらの運転条件を  $P_w$  で

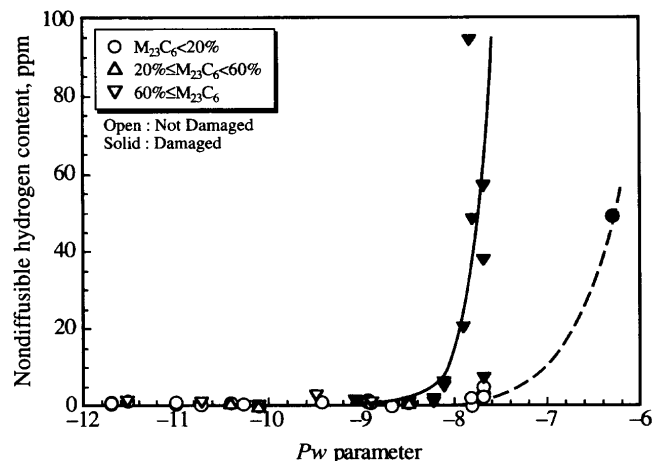


Fig. 1. Correlation between nondiffusible hydrogen content and  $P_w$  in base metal data.

一元的にあらわすことにより水素濃度が急増し始める  $P_w$  のしきい値が認められることから、 $P_w$  は水素侵食損傷の進行を長時間にわたって適切にあらわすと判断できる。水素濃度が立上がる  $P_w$  のしきい値には幅があるが、データを  $M_{23}C_6$  型炭化物の析出比率で分類するとしきい値の収束が認められ、 $M_{23}C_6$  型炭化物析出比率が20%未満の材料で、 $P_w$  のしきい値は-7.8と読取ることができる。また、 $M_{23}C_6$  型炭化物の析出比率の増加に伴い  $P_w$  のしきい値が低下し、水素侵食抵抗力が低下する傾向が認められる。

次に、水素侵食が認められたデータの  $P_w$  値と析出炭化物の関係をより詳細に見るために、 $P_w$  と  $M_{23}C_6$  型炭化物析出比率の相関をプロットして Fig. 2 に示した。著者らは、水素侵食が超音波後方散乱波法で検出される損傷段階で、水素濃度に換算して1.5 ppm程度のメタンバブルが発生していることを明らかにした<sup>2)</sup>。水素侵食は時間とともに進行する損傷なので、ここではメタンバブルが SEM で観察される段階または水素濃度が1.5 ppmを超える段階を水素侵食の発生と呼ぶこととして、メタンバブルは観察されないが水素濃度が1.5 ppmを超えるデータを水素侵食の初期段階と判定し、健全データと区別してプロットした。これ

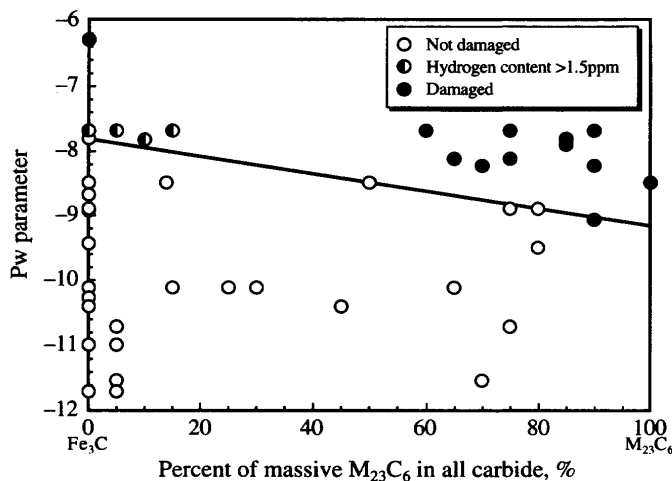


Fig. 2. Correlation between percent of massive  $M_{23}C_6$  in all carbide and threshold value of  $P_w$  in base metal data.

によって、水素侵食が発生する  $P_w$  のしきい値を知ることができる。 $M_{23}C_6$  型炭化物が析出していない材料では、 $P_w$  が-7.8以下の領域に損傷データも、また水素濃度が1.5 ppmを超えるデータのいずれも認められないが、 $M_{23}C_6$  型炭化物の析出比率に比例して水素侵食が発生する  $P_w$  のしきい値が低下する傾向が見られる。水素侵食発生限界は、 $Fe_3C$  が100%析出する焼ならし-焼戻し材で  $P_w = -7.8$ 、 $M_{23}C_6$  型炭化物が100%析出する焼なまし-焼戻し材では  $P_w = -9.1$  と推定される。このように実体調査を解析した結果、水素侵食の進行を  $P_w$  によってあらわすことができ、水素侵食発生限界は  $M_{23}C_6$  型炭化物の析出比率に応じて  $P_w$  であらわされることが確認できた。

### 3・2 HAZの水素侵食発生限界

溶接継手に発生する水素侵食損傷は、HAZ に沿って板厚方向に進展する特徴があるため、HAZ の水素侵食抵抗力の評価は極めて重要な問題である。一般に、HAZ の水素侵食抵抗力は母材に比べて劣ると報告されている<sup>7,9)</sup>。実体調査には多数の溶接線が含まれていたが、確認された HAZ の水素侵食は3例だけであり、予想に反して極めて少なかった。0.5Mo 鋼製機器の大多数は溶接後熱処理 (PWHT) が施されていることから、実体調査の結果は溶接継手の水素侵食抵抗力が PWHT によって改善されることを示すものである。

実体調査で認められた HAZ 損傷材の代表事例を Fig. 3 に示す。この事例において特記すべき点は、メタンバブルが配管母材とフランジ HAZ のみに観察されたことである。配管、フランジ各母材の析出炭化物形態と水素の分析結果、および配管、溶接金属、フランジの化学成分の分析結果を Table 1 に示す。

$M_{23}C_6$  型炭化物の析出比率が60%の配管母材にはメタンバブルが観察されたが、 $M_{23}C_6$  型炭化物の析出比率が15%のフランジ母材にはメタンバブルが認められなかった。しかし、水素濃度は配管母材で7 ppm、フランジ母材で3 ppm 検出された。この損傷例の運転条件は  $P_w$  に換算して-7.71で、 $Fe_3C$  が100%析出する焼ならし-焼戻し材

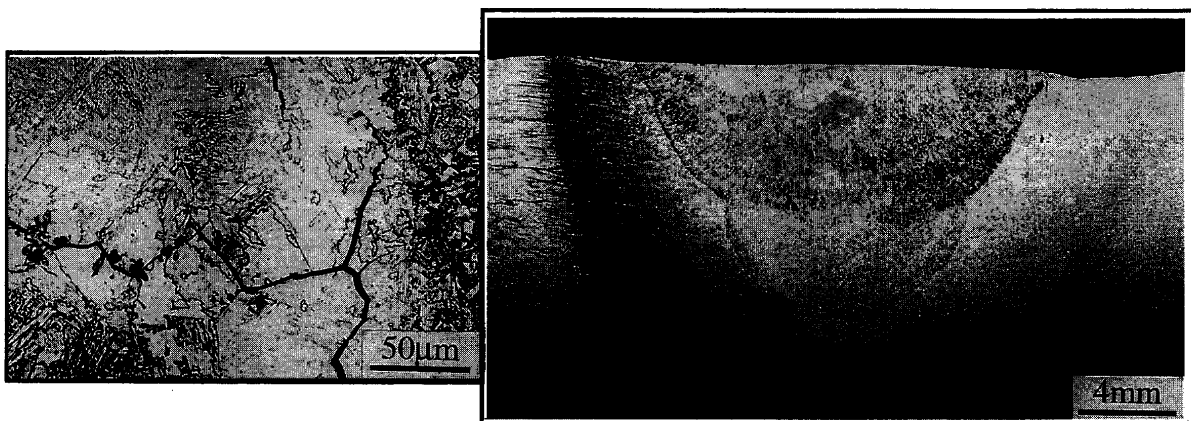


Fig. 3. Typical hydrogen attack damage observed at coarse grain HAZ.

Table 1. Summary of metallurgical examinations for weld joint shown in Fig. 3.

		mass. %		
		Flange	Pipe	
Hydrogen Attack(HAZ)		Not Detected	Not Detected	
X-Ray	Fe <sub>3</sub> C	85	40	
Diffraction*	Mo <sub>2</sub> C	0	0	
(Base Metal)	M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	15	60	
Microstructure		F/P/B	F/B/P	
* peak height, %		Hydrogen attack was detected by UT		
		F: proeutectoid ferrite		
		P: divergent pearlite		
		B: bainite		
Element		Flange	Deposit	Pipe
C		0.26	0.10	0.14
Si		0.26	0.28	0.28
Mn		0.77	0.69	0.45
P		0.008	0.013	0.015
S		0.003	0.004	0.006
Ni		0.05	0.01	0.03
Mo		0.50	0.52	0.48
As		0.003	<0.003	<0.003
Sn		0.003	<0.003	<0.003
Sb		0.0011	N.A.	0.0011

N.A. Not Analyzed

の水素侵食発生限界を超えているので、メタンバブルが観察されなかったフランジ母材も水素侵食の初期損傷段階にあるのは当然であろう。一方、溶接継手はフランジ側 HAZ にのみ水素侵食が SEM で観察され、溶接工程によってフランジ材は水素侵食抵抗力が劣化し、逆に配管材は水素侵食抵抗力が向上したことを示している。

著者らは、高温高压水素に曝露した試験片で降伏現象が消失するが、この試験片を大気中で再加熱すると降伏現象が再現されるという現象をとおして、メタン生成反応は炭化物の熱分解によってフェライトマトリクスへ供給されるフリー炭素と水素の反応によって生じると推定した<sup>4)</sup>。ここで、Table 1 に示したフランジと配管の炭素量を比較すると、フランジには配管の2倍近い量の炭素が含まれていることが分かる。このように炭素量の大きな違いにもかかわらず、母材においては炭素が炭化物として存在するため、水素侵食抵抗力は炭化物の形態に依存している。一方、HAZ は母材に析出していた炭化物が溶接入熱により再固溶して、フリー炭素が過飽和に固溶した状態であるため、HAZ の水素侵食抵抗力はフリー炭素の量に支配されると考えられる。しかし、フリー炭素の量を分析する良い方法が見あたらないので、ここでは HAZ の硬さを測定することによって、配管とフランジの各 HAZ に含まれるフリー炭素の量を相対比較することとした。Fig. 4 は溶接継手の板厚 1/4t 部において測定した硬さの分布を示す。配管側 HAZ の硬さは最大でも Hv175 と低いのにに対し、水素侵食の発生が認められるフランジ側 HAZ の硬さは Hv235 と高い。硬さの測定結果から、フランジ側の HAZ は PWHT の施工が不十分であったと判断でき、その結果、フリー炭素が炭化物として安定化されず、水素侵食抵抗力が低下したと考えられる。

実体調査では HAZ の水素侵食が3例しか認められなかったため、HAZ の硬さと水素侵食の有無の関係を示すデータが少ないので、他の研究論文からデータを引用し<sup>9,10)</sup>、 $P_w$  をパラメータとして HAZ の硬さと水素侵食抵抗力の関係を図 5 にまとめた。これらの引用データのうち、千葉らは溶接継手試験片および高周波誘導加熱による

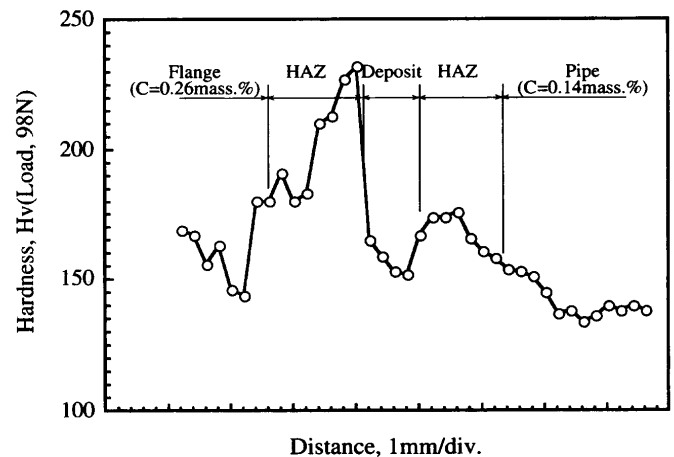


Fig. 4. Hardness distribution at 1/4t of weld joint shown in Fig. 3.

再現 HAZ の水素曝露実験を行い、PWHTを施すことにより HAZ の水素侵食抵抗力が改善されることを示している<sup>9)</sup>。千葉らの実験では、溶接のままの再現 HAZ は、水素分圧 9.81 MPa、温度 613K、300時間の水素曝露（この曝露条件は  $P_w = -10.73$  に相当する）で絞りおよび引張強さの低下が認められたが、823~923Kで5時間の PWHT を施した溶接継手試験片の HAZ は、水素分圧 14.71 MPa、温度 723K、300時間の水素曝露後 ( $P_w = -7.74$ ) でも、母材と同様にほとんど絞りの低下が認められず、溶接時に過飽和に固溶した炭素が PWHT によって炭化物として固定されれば、HAZ の水素侵食抵抗力は焼ならし-焼戻し材とほぼ等しいレベルまで回復すると述べている。これらの実験室規模の評価試験データと実体調査データを取りまとめた Fig. 5 によれば、HAZ の硬さが Hv230 までの範囲で  $P_w$  しきい値は焼ならし-焼戻し材のしきい値と同様に  $P_w = -7.8$  であるが、HAZ の硬さが Hv230 を超えると  $P_w$  しきい値の低下が認められる。この結果から、HAZ の硬さが Hv230 までの範囲では、HAZ の水素侵食発生限界は  $P_w = -7.8$  と推定できる。

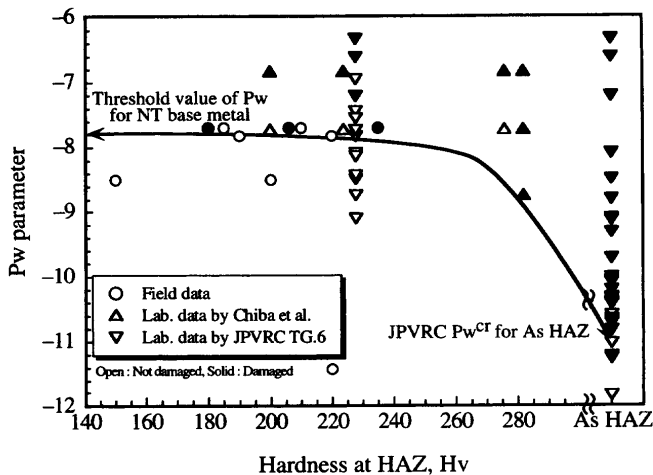


Fig. 5. Correlation between threshold value of  $P_w$  and hardness at HAZ.

## 4. 考察

### 4.1 水素侵食発生限界の評価

実体調査の結果から、 $Fe_3C$ が100%析出する焼ならし-焼戻し材の母材、および硬さがHv230以下のHAZの水素侵食発生限界は $P_w = -7.8$ と推定された。これらの水素侵食発生限界の妥当性を評価するために、Nelson線図との対比を試みた。Nelson線図の使用限界線はプラント機器の耐用期間に水素侵食が発生しない運転環境の実績をあらわすものであるが、水素侵食が発生するまでの運転時間が変数として取扱われていない。そこで、プラント機器の耐用期間を100,000~300,000時間とすれば、耐用期間中に水素侵食が発生する水素分圧と温度の関係は、(2)式で $P_w$ を $-7.8$ 、運転時間を100,000時間および300,000時間として計算することができる。このように計算した水素分圧と温度の領域をFig. 6に示す。この領域にNelson線図第3版の0.5Mo鋼使用限界線が入っていることから、 $Fe_3C$ が100%析出する焼ならし-焼戻し材および硬さがHv230以下のHAZの水素侵食発生限界を $P_w = -7.8$ とすることができる。

実体調査の結果、 $M_{23}C_6$ 型炭化物が析出している母材ではNelson線図の安全域で水素侵食が認められた。 $M_{23}C_6$ 型炭化物が析出している場合には、Fig. 2に示した $M_{23}C_6$ 型炭化物の析出比率と $P_w$ しきい値の相関を用いて水素侵食寿命を予測することが可能である。一方、HAZの硬さがHv230を超える場合には、 $P_w$ のしきい値の低下量と硬さとの詳細な相関が得られていないので、HAZの水素侵食抵抗力は溶接のままの抵抗力と見なすべきであろう。3.2項に述べた千葉らの再現HAZの実験によれば、溶接のままのHAZは $P_w = -10.73$ で水素侵食が発生している。JPVRCは、SB480Mの再現HAZ試験片を用いて、溶接のままHAZの $P_w$ 限界値は $-10.90$ と報告している<sup>7)</sup>。これらの実験結果がほぼ一致しているため、ここでは

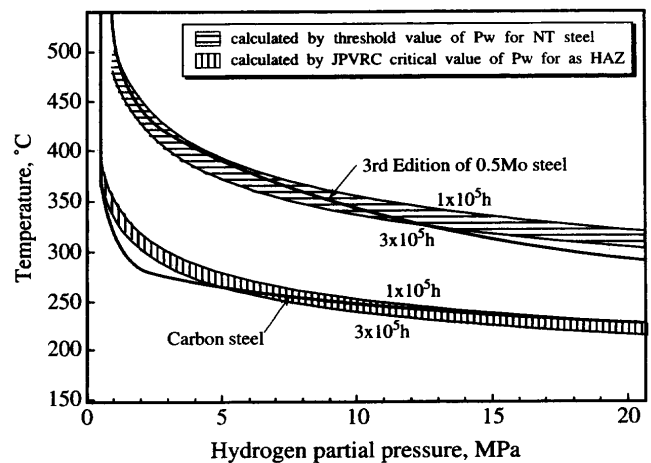


Fig. 6. Correlation between Nelson curves and threshold values of  $P_w$  when hours in operation range from  $1 \times 10^5$  to  $3 \times 10^5$ .

JPVRCの $P_w$ 限界値 $-10.90$ を用いて運転時間が100,000時間および300,000時間の時の水素分圧と温度の関係を計算し、Fig. 6に示した。この運転時間で、JPVRCの $P_w$ 限界値に達する水素分圧-温度領域にNelson線図の炭素鋼限界線が入っていることから、溶接のままのHAZは炭素鋼並の水素侵食抵抗力になると見られる。従って、HAZの硬さがHv230を超える場合には、HAZの水素侵食発生限界を $P_w = -10.90$ と見なすべきと判断される。このように、HAZの水素侵食抵抗力は非破壊的に計測可能な硬さをもとにして評価することが可能である。これらの結果から、 $P_w$ 、母材の $M_{23}C_6$ 型炭化物析出比率およびHAZの硬さによって機器の水素侵食寿命を予測することが可能である。

### 4.2 HATチャートによる寿命予測手法

実体調査の解析結果から、母材は $P_w$ と $M_{23}C_6$ 型炭化物の析出比率により、HAZでは $P_w$ とHAZの硬さによって水素侵食発生限界をあらわすことができたので、これらを用いて機器の水素侵食寿命を予測する方法を検討する。Nelson線図が示すように、水素侵食抵抗力を運転条件の厳しさとあらわすと分かりやすいので、ここでは運転条件の厳しさを(1)式に示されるメタンバブル成長速度に対応するひずみ速度の対数であらわすこととした。運転環境が厳しくなれば水素侵食が発生する傾向が強くなるので、この水素分圧と温度の関数をHAT (Hydrogen Attack Tendencyの略)と名付け、(3)式で定義した。

$$HAT = \log((\Delta l/l)/\Delta t) \\ = 3 \times \log(P_{H_2}) - 9.92 \times 10^3/T + \log(A) \dots \dots \dots (3)$$

材料定数 $A$ の意味は後で考察することとして、今、 $A$ を1とするとHATは $P_w$ から運転時間の項を除いた式であらわされる。そこで、水素侵食が発生する運転時間を簡単に予測するために、運転条件の厳しさをHATであらわし、

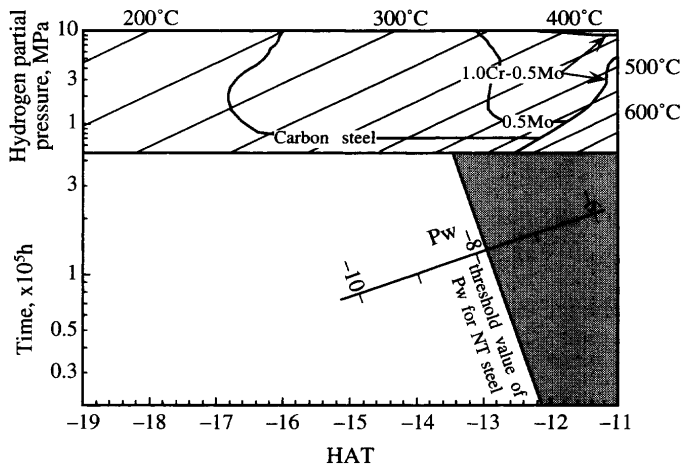


Fig. 7. A HAT chart for predicting hydrogen attack in NT base metal.

HAT と  $P_w$  の関係から  $P_w$  がしきい値に達する時間を表示する HAT チャートと呼ぶノモグラフを作成した。Fe<sub>3</sub>C 炭化物が 100% 析出する焼ならし-焼戻し材および硬さが Hv230 以下の HAZ の水素侵食寿命を予測するために、Fig. 7 に示す HAT チャートは  $P_w = -7.8$  を水素侵食発生限界値とした。HAT チャートは水素分圧と温度から横軸上に HAT をあらわす上の図と、HAT と運転時間から  $P_w$  をあらわす下の図によって構成される。HAT チャートに水素分圧と温度をプロットすることにより、水素侵食発生限界値に達する運転時間から水素侵食寿命を予測することができる。

Fig. 7 では  $A=1$  として HAT チャートを作図したが、析出炭化物の形態に依存して変化する水素侵食抵抗力を評価するためには、(3) 式の  $A$  が持つ意味が重要であり、以下に考察を行った。Shewmon らは、高強度低合金鋼 3 鋼種と炭素鋼のひずみ速度には 2 桁ほど違いがあるが、4 鋼種の活性化エネルギーはほぼ等しく、4 鋼種のメタンバブルの成長を支配するメカニズムは同じであると述べている。また、鋼材内部に高温高压水素雰囲気形成される空隙状欠陥においてメタン生成反応が進むことを指摘している<sup>8)</sup>。著者らは、水素曝露中に試料表面からメタンガスが発生し始める温度を調べることによって、高温高压水素と接する鋼材表面で生じるメタン生成反応自体は炭化物形態の影響を受けないことを明らかにした。また、炭化物界面にポイドが発生し始める引張ひずみの計測を行い、塊状 M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> 型炭化物界面では Fe<sub>3</sub>C 界面に比べて小さなひずみでポイドが生じることを確認した。これらのことから、整合が悪い M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> 型炭化物/フェライト界面に潜在する空隙状欠陥に高温高压水素雰囲気が形成され、フリー炭素が炭化物から欠陥面に容易に供給される結果、メタン生成反応が生じやすくなるという水素侵食抵抗力の劣化機構を明らかにした<sup>4)</sup>。Shewmon らは (1) 式において  $A$  が何を意味するのかを述べていないが、著者らの実験で塊状 M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> 型炭化

物と Fe<sub>3</sub>C に熱安定性の有意差が認められなかったことから、0.5Mo 鋼の場合には炭化物界面に潜在する空隙率の違いが  $A$  の大きさを支配していると推定できる。

$P_w$  の定義式では  $A$  を 1 としているため、Fig. 2 に示したように、M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> 型炭化物析出比率に比例して、 $P_w$  のしきい値の低下が見られた。この  $P_w$  のしきい値の低下は、 $A$ 、すなわち M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> 型炭化物の析出比率に比例して増加するメタンバブル発生サイトの量によるものと考えられる。Fig. 2 において、M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> 型炭化物の析出比率に比例して  $P_w$  のしきい値が最大で 1.3 低下することから、 $A$  は (4) 式で示すことができる。

$$\log(A) = 1.3 \times (\text{M}_{23}\text{C}_6 \text{ ratio}) + \log(A_{NT}) \dots \dots \dots (4)$$

ここで、 $A_{NT}$  は Fe<sub>3</sub>C が 100% 析出する焼ならし-焼戻し材の  $A$  である。この関係から、(5) 式に示すとおり、炭化物形態に依存して変化する水素侵食抵抗力を HAT によってあらわすことができる。

$$\begin{aligned} \text{HAT} = & 3 \times \log(P_{H_2}) - 9.92 \times 10^3 / T + 1.3 \\ & \times (\text{M}_{23}\text{C}_6 \text{ ratio}) + \log(A_{NT}) \dots \dots \dots (5) \end{aligned}$$

(5) 式を用いて HAT チャートを作図すると、Fig. 8 に示すように、HAT は M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> 型炭化物の析出比率に応じて中央の図であらわされる。HAT チャートの下の図で  $P_w$  は HAT と  $\log(t)$  の和で示されるので、HAT に炭化物形態依存項  $A$  を導入したことによって、 $P_w$  も同時に M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> 型炭化物析出比率で補正されたことになる。従って、M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> 型炭化物析出比率にかかわらず、Fe<sub>3</sub>C が 100% 析出する焼ならし-焼戻し材の  $P_w$  しきい値を水素侵食発生限界として用いることができる。図中に示した水素分圧 5 MPa、温度 653 K、運転時間 100,000 時間の例では、母材に析出している炭化物がすべて Fe<sub>3</sub>C の場合には安全域にプロットされる。そして、水素侵食が発生するまでの余寿命は 97,000 時間と読取ることができる。一方、たとえば M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> 型炭化物が 70% 析出している場合には、中央の図の斜線に沿って析出比率 70% の位置まで HAT が増加し、運転時間 100,000 時間で水素侵食発生域にプロットされる。この HAT チャートに実体調査データをプロットして、Fig. 9 に示す。損傷データと健全データは下の図の水素侵食発生限界線によって区分されており、材料の水素侵食抵抗力は適切に補正されていることが分かる。従って、HAT チャートに水素分圧、温度および M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> 型炭化物の析出比率をプロットすることにより、母材の水素侵食寿命を予測できると判断される。

4.3 機器の寿命予測の手順と方法

溶接構造物である機器の場合、各構成部材と溶接継手はそれぞれ水素侵食抵抗力が異なるので、抵抗力の最も弱い部分を特定して機器の寿命予測を行う必要がある。0.5Mo 鋼製機器の水素侵食寿命を予測する手順を Fig.10 に示す。

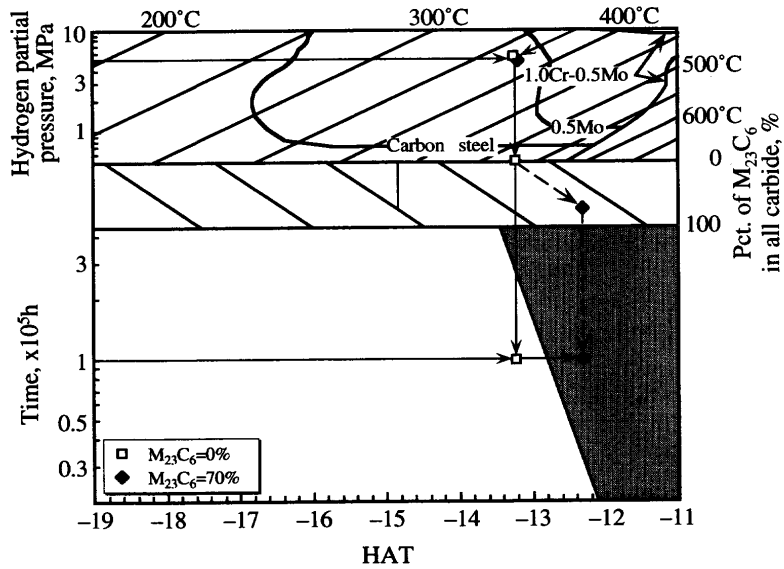


Fig. 8. A HAT chart for predicting hydrogen attack in base metal.

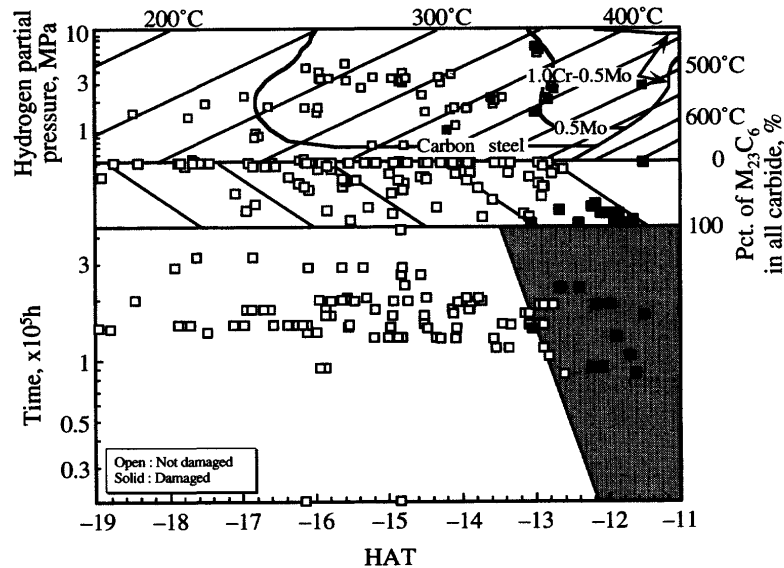


Fig. 9. Filed data plotted on a HAT chart.

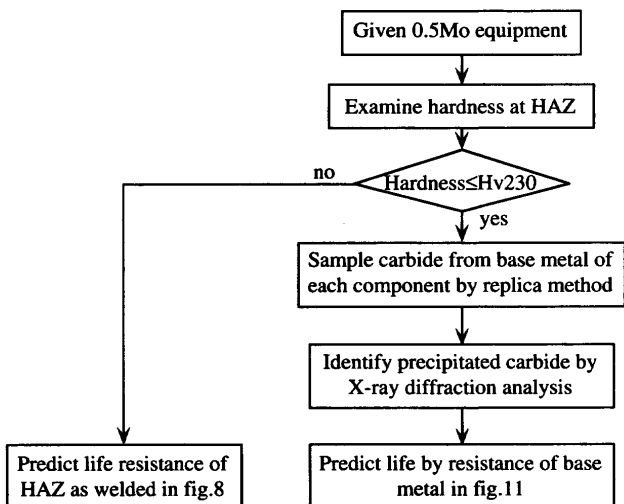


Fig. 10. Flow chart for predicting hydrogen attack in 0.5 Mo steel equipment.

まずHAZの硬さを測定することによって、HAZの水素侵食抵抗力を判定する。HAZの硬さは炭素含有量、炭素当量およびPWHT条件によって異なるので、板取毎にHAZの硬さを測定することが必要である。HAZの硬さがHv230を超える溶接継手がある場合は、機器の水素侵食抵抗力は炭素鋼並と判断して、Fig.11に示すHATチャートを使って水素侵食寿命を予測する。

一方、HAZの硬さがHv230以下であれば、HAZの抵抗力は焼なし-焼戻し材と同等と判断できるので、機器の水素侵食寿命は母材の析出炭化物の形態に依存する。析出炭化物形態は製鋼時の熱処理条件によって異なるので、全構成部材の炭化物形態を板取毎に同定する必要がある。内表面側は表面脱炭に伴う炭化物形態の変化が予想されるので、製造時の炭化物形態を維持していると考えられる外表

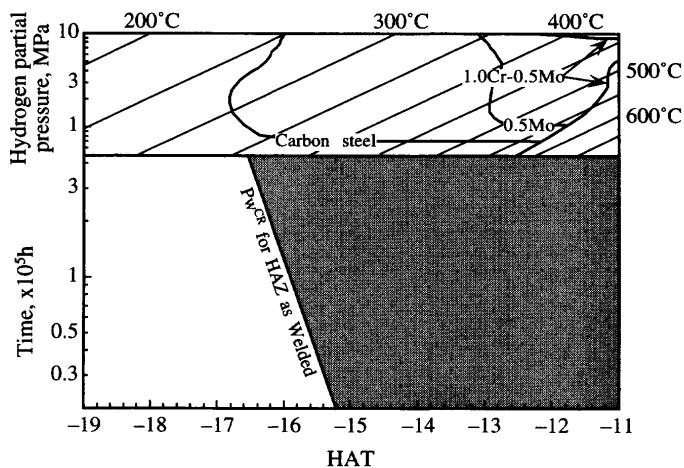


Fig. 11. A HAT chart for predicting hydrogen attack in HAZ as welded.

面側からレプリカ法で炭化物を採取する。そして、 $\text{Fe}_3\text{C}$ と $\text{M}_{23}\text{C}_6$ 型炭化物のX線回折高さの比によって、 $\text{M}_{23}\text{C}_6$ 型炭化物析出比率をあらわす<sup>9)</sup>。全構成部材の中で、 $\text{M}_{23}\text{C}_6$ 型炭化物析出比率が最大となる部材の抵抗力が最も低いので、この部材の析出比率を機器の代表値として取扱う。水素分圧、温度および $\text{M}_{23}\text{C}_6$ 型炭化物析出比率をFig. 8に示すHATチャートにプロットすることにより、機器の水素侵食寿命を予測することができる。

## 5. 結論

0.5Mo鋼製機器の実体調査結果を解析して、以下の結果が得られた。

(1) Shewmonのひずみ速度式にもとづく $P_w$ を用いて、実体調査で得られた温度、水素分圧および時間の運転データを一元的にあらわした。そして、 $P_w$ 値を $\text{M}_{23}\text{C}_6$ 型炭化物析出比率および水素濃度と対比させることによって水素

侵食が発生する $P_w$ のしきい値を求めた。

(2) Shewmonのひずみ速度式にもとづき、運転環境の厳しさをあらわすHATを定義して、HATと $P_w$ のしきい値から水素侵食の発生を予測するHATチャートを構築した。

(3) メタンバブル発生サイトとなる空隙状欠陥の量を $\text{M}_{23}\text{C}_6$ 型炭化物析出比率であらわすことにより、炭化物形態に依存して変化する母材の水素侵食抵抗力をHATで示した。これによって、HATチャートに水素分圧、温度および $\text{M}_{23}\text{C}_6$ 型炭化物析出比率をプロットすれば、母材の水素侵食寿命を予測することができる。

(4) HAZの水素侵食抵抗力は、HAZの硬さをもとにして判定することが可能である。

(5) 以上の結果をもとにして、機器の水素侵食寿命を予測する手順と方法を構築した。

## 文 献

- 1) API Publication 941, 4th ed., American Petroleum Institute, Washington, D.C., (1990).
- 2) K.Hattori, K.Kimura and H.Tanaka: *J. JSNDI*, **48** (1999), 352.
- 3) K.Kimura, T.Ishiguro, K.Hattori, H.Yamamoto, H.Okada and K.Sakamoto: *ASME PVP*, vol. 336, ASME PVP, New York, (1996), 213.
- 4) K.Kimura, Y.Wada, R.Kayano, T.Ishiguro, K.Hattori and K.Kawano: *Tetsu-to-Hagané*, **85** (1999), 332.
- 5) K.Kimura, R.Kayano, T.Ishiguro, K.Hattori, K.Kawano and H.Yamamoto: *Tetsu-to-Hagané*, **85** (1999), 735.
- 6) 設計・保全技術者のための高温高圧水素侵害事例の収集と整理, 日本材料学会腐食防食部門委員会編, 日本材料学会, 京都, (1980).
- 7) Hydrogen Attack Limit of C-1/2Mo Steel, ed. by Subcommittee of Hydrogen Embrittlement, Materials Division, The Japan Pressure Vessel Research Council, ISIJ, Tokyo, (1987).
- 8) G.Sundararajan and P.G.Shewmon: *Metall. Trans. A*, **11A** (1980), 509.
- 9) R.Chiba, K.Ohnishi, K.Ishii and K.Maeda: *Tetsu-to-Hagané*, **73** (1987), 175.
- 10) 0.5Mo鋼の水素侵食材の材料評価, 日本压力容器研究者会議 (JPVRC) 材料部会水素脆化専門委員会 Task Group VI 編, 日本鉄鋼協会, 東京, (1997).