

# C-0.5Mo 鋼の水素侵食抵抗性におよぼす 塊状 $M_{23}C_6$ 炭化物の役割

木村 公俊\*・和田 洋流\*<sup>2</sup>・茅野 林造\*<sup>2</sup>・石黒 徹\*<sup>3</sup>・服部 恭司\*<sup>4</sup>・川野 浩二\*<sup>5</sup>

The Roles of Globular  $M_{23}C_6$  Carbides in Hydrogen Attack Resistance in C-0.5Mo Steels  
Kimitoshi KIMURA, Yoru WADA, Rinzo KAYANO, Tohru ISHIGURO, Kyoji HATTORI and Kouji KAWANO

**Synopsis :** Metallographic observations on the C-0.5Mo steel components in petroleum refineries and experimental studies revealed that unusual ferrite-pearlite structures with quasi- $M_{23}C_6$  carbides were more susceptible to hydrogen attack than standard ferrite-bainite structures with  $M_3C$  carbides. Post weld heat treatments (PWHT) were found to promote methane bubble formation. In order to explain these microstructural effects on hydrogen attack susceptibility, thermal stability of carbides and the strength of interface between carbides and the matrix were examined.

C-0.5Mo steel specimens with varied microstructures were exposed to high pressure hydrogen, and the temperature dependence of the emitted methane concentration was measured with a gas chromatograph. The temperature at which methane evolution took place and the changes in methane concentration with temperature were both unaffected by the microstructures. In low strain rate tensile tests, void formation around carbide particles started at lower strain in a ferrite-pearlite microstructure with quasi- $M_{23}C_6$  carbides than in a ferrite-bainite microstructure with  $M_3C$  carbides. Voids increased in number more rapidly with strain in the former than the latter. After PWHT, voids started to form at lower strain compared with before PWHT probably due to coarsening of carbides.

Therefore, it can be concluded that hydrogen attack in C-0.5Mo steels is not governed by stability of carbides but by the difference in total area of methane formation site between the two.

**Key words :** C-0.5Mo steel; hydrogen attack; Nelson chart; methane;  $M_{23}C_6$ ; interface; nondestructive inspection.

## 1. 緒言

石油精製プロセスなどの高温・高圧水素環境で供用される耐圧機器は水素侵食抵抗性を配慮した材料選定により製作されている。水素侵食損傷は鋼中炭素と環境側から侵入した水素との反応によって生じたメタンが結晶粒界、炭化物あるいは非金属介物界面などに集積し、その内圧によりメタンバブル、ミクロフィッシャーなどの内部欠陥を生成させる経時損傷である。このため鋼材の損傷抵抗性は化学組成、熱処理条件、析出炭化物の種類などのメタン生成反応に関与する金属組織要因に強く依存する性質を有している<sup>1-4)</sup>。米国石油協会は炭素鋼および低合金鋼を対象に損傷の起こる限界温度・水素分圧条件を策定し、Nelson線図と称される材料選定指針<sup>5)</sup>を与えている。この材料毎に与えられた限界温度・水素分圧条件は実プラントの損傷体験をもとに設定されるため、これまでに定期的修正が行われ、1990年の改定版では耐圧機器用鋼材として汎用されてきたC-0.5Mo鋼の限界線図が実損傷事例報告が増えつつあることを配慮し削除されるという事態に陥った。

これらの背景から、筆者らは長期供用中の多数のC-0.5Mo鋼製機器の調査を行い、水素侵食損傷が認められた数少ない材料はいずれも $M_{23}C_6$ 炭化物が粒状に分布した特異なパーライト組織を有していることを確認した<sup>6)</sup>。また、実体調査と併行して実施した検証実験により、塊状 $M_{23}C_6$ 炭化物を含むパーライト組織は熱処理におけるオーステナイト( $\gamma$ )化温度からの冷却速度が遅い条件で生成するMo鋼に特有の変態相であり、メタンバブルはこの塊状炭化物とフェライトマトリックスとの界面に優先的に生成すること、これにより水素侵食抵抗性が著しく劣化すること、および、高温焼戻し熱処理が抵抗性の劣化に繋がっていることを現象的に確認した<sup>7)</sup>。これらの特殊炭化物の生成したごく限られた部材での実損傷の発生がNelson線図におけるC-0.5Mo鋼の使用限界線の削除に繋がったことが類推できる。また、筆者らはこれらの検討結果をもとに長期供用中のC-0.5Mo鋼製機器の信頼性を非破壊検査により確認する金属組織観察法を提案し、現在では耐圧機器の安全性診断に有効に使われている<sup>8)</sup>。

しかしながら、水素侵食抵抗性がこれらの変態組織に強

平成10年10月12日受付 平成11年1月4日受理 (Received on Oct. 12, 1998; Accepted on Jan. 4, 1999)

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

\*<sup>2</sup> (株)日本製鋼所室蘭研究所 (Muroran Research Laboratory, The Japan Steel Works, Ltd.)

\*<sup>3</sup> (株)日本製鋼所研究開発本部 (JSW Research and Development, The Japan Steel Works, Ltd.)

\*<sup>4</sup> 富士石油(株)工務部 (Construction & Maintenance Department, Fuji Oil Co., Ltd.)

\*<sup>5</sup> 出光エンジニアリング(株)エンジニアリング室 (Engineering Design & Technical Service Center, Idemitsu Engineering Co., Ltd.)

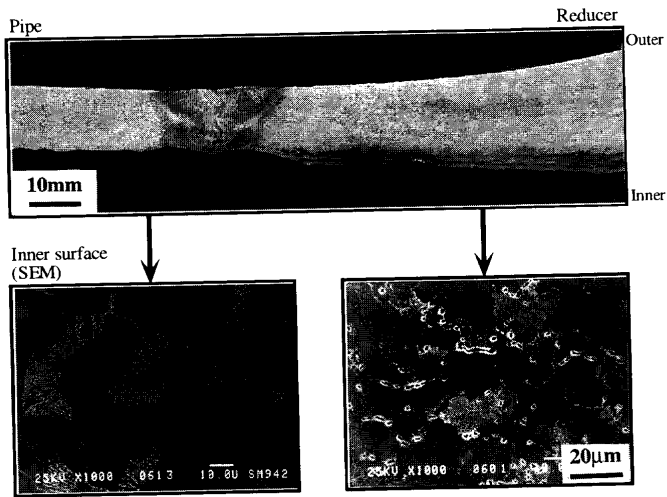


Fig. 1. Typical microstructural dependence of hydrogen attack damage observed in the collected sample.

く依存する理由は依然不明である。Mo鋼に現れる $M_{23}C_6$ 特殊炭化物の存在はすでに過去の研究で指摘されており<sup>9,10)</sup>、 $Fe_3C$ 炭化物と比較して安定炭化物であろうと考えられるが、水素侵食抵抗性は低い。また、焼戻し熱処理による金属組織の安定化が抵抗性を劣化させる原因も不明である。その機構の解明には、メタン生成反応と析出炭化物の関係、固溶炭素の役割、メタンバブル生成に至る過程などに関するさらなる基礎的理解が必要である。

## 2. 実水素侵食損傷材の金属組織観察と検討課題

Fig. 1は水素侵食損傷が確認されたC-0.5Mo鋼配管材を対象として損傷の特徴を金属組織的に観察した結果である。この溶接により接合された直管および口絞り管はNelson線図の使用安全領域に相当する温度・水素分圧条件で約11年の長期運転に供されたものであり、メタンバブルおよびそれが連結したき裂状欠陥は高压水素環境と接する内面側に、かつ、口絞り管の母材においてのみ明瞭に観察された。顕微鏡観察によれば、損傷の認められない直管は初析フェライトと針状ベイナイトの混在したC-0.5Mo鋼の標準的焼準熱処理 (Normalizing) 組織であるのに対し、口絞り管は塊状炭化物を含むパーライト組織を呈していた。これらのパーライト組織は熱処理過程でのオーステナイト化温度からの冷却速度が遅いいわゆる焼鈍 (Annealing) 熱処理により生成するものであると推測された。Table 1は2ヒートの配管の化学分析結果、および電解抽出残さのX線回折により炭化物種類を同定した結果を示すが、合金組成はいずれもC-0.5Mo鋼の規格に合致していた。しかしながら、針状ベイナイト組織から抽出した炭化物は $Fe_3C$ と同定されるのに対し、塊状炭化物を有する口絞り管では回折パターンは $M_{23}C_6$ と一致していた。メタンバブルは走

Table 1. Summary of metallurgical examinations for C-0.5Mo steels that experienced high temperature hydrogen attack below the Nelson curve 3rd edition.

	Hydrogen Service Experiences		Mass. %	
	Pipe	Reducer	Pipe	Reducer
Thickness (mm)	14	25	C 0.14	0.18
Hydrogen Attack	Not Detected by UT		Si 0.26	0.18
	Detected by UT		Mn 0.50	0.66
			P 0.008	0.012
X-Ray Diffraction	$Fe_3C$	(s)	S 0.016	0.016
	$Mo_2C$	---	Ni 0.02	0.06
	$M_{23}C_6$	---	Mo 0.52	0.52
Microstructure	F/B	F/P	As 0.030	0.026
(s) :strong	note) F :proeutectoid ferrite		Sn 0.009	0.025
(w) :weak	P :pearlite		Sb 0.0044	0.0046
---	B :bainite			
	---			
	---			

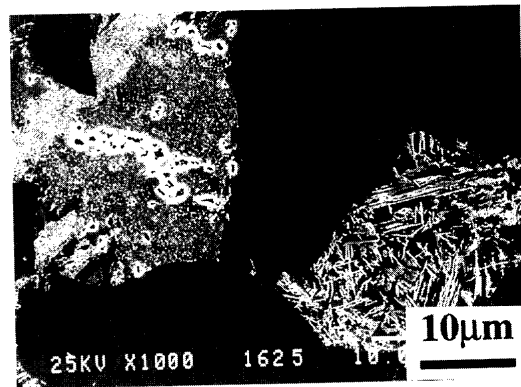


Fig. 2. Typical microstructural dependence of hydrogen attack damage observed in the experimental sample.

査型電顕観察結果に示すように塊状 $M_{23}C_6$ 炭化物とフェライトマトリックスの界面に生成し、これが連結して割れ状欠陥に進展した形態を呈している。

筆者らはこれまでに実プラントの耐圧機器を構成する156ヒートに及ぶC-0.5Mo鋼の金属組織を観察し、その大多数の部材はベイナイト組織であり、1983年版Nelson線図の安全域で長期間安全に運転され水素侵食損傷を受けていないこと、および、損傷を受けたことを確認した12ヒートの全てに塊状特殊炭化物を有するパーライト組織が観察されたことを既に報告した<sup>6)</sup>。また、これらの塊状炭化物は $\gamma$ 化温度からの冷却速度が遅い場合の焼鈍熱処理により生成し、水素侵食抵抗性が劣化すること、および、高温焼戻しによりメタンバブル生成感受性が著しく増加することをオートクレーブを用いた曝露実験により確認したことも報告した<sup>7,11)</sup>。Fig. 2はオートクレーブ曝露実験により得られた水素侵食抵抗性の変態組織依存性を明瞭に表わしている観察結果の典型例であり、変態組織には初析フェライト、針状ベイナイトおよび塊状パーライトの3種の組織が見えるが、メタンバブル生成は塊状炭化物界面においてのみ観察された。水素侵食抵抗性がこれらの変態組織に強く依存する原因を探索することが本研究の課題であり、メタン生成反応に関与する炭素の起源の把握、析出炭化物種類

Table 2. Chemical composition of material.

Element	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Al	As	Sn	Sb
mass. %	0.20	0.20	0.88	0.005	<0.003	0.05	0.05	0.55	<0.005	<0.003	<0.003	<0.003

とメタン生成反応開始温度の計測を行い、塊状  $M_{23}C_6$  炭化物界面に集中するメタンバブル生成の機構を考察した。

### 3. 実験方法

#### 3.1 供試材

Table 2 は本研究に用いた供試材の化学組成を示しており、ASTM A204 Gr.B の材料規格に合致した 35 mm 厚さの C-0.5Mo 鋼圧延鋼板を用いた。900°C の温度にて  $\gamma$  化後、冷却速度を  $Fe_3C$  炭化物を有するフェライト/ベイナイト組織、および  $M_{23}C_6$  炭化物を有するフェライト/パーライト組織となるようにそれぞれ空冷、1°C/min の冷却を実施し、変態組織を意図的に変化させた。焼戻し熱処理は本鋼種の  $A_{C1}$  変態点直下の 695°C で 15 h 保持した。 $\gamma$  化後の冷却速度を種々に変化させた試料の水素侵食抵抗性の実験室的評価結果は既に前報で報告しており、メタンバブル生成感受性は高温焼戻しを受けたフェライト/パーライト鋼において著しく高いことが示されている<sup>7,11)</sup>。

#### 3.2 ガス分析および水素環境曝露試験方法

前報に続き本研究では最初のステップとして、塊状  $M_{23}C_6$  炭化物界面に生成したバブル内に含まれるガスの組成を四重極質量分析計を用い確認することを行った。水素侵食損傷を受けたサンプルの引張試験を真空中で行い、破断面から放出するガス組成を同定する方法である。この実験からバブル内のガス組成がメタンであることを確認後、次のステップではこのメタンガスがフェライト中に固溶した炭素と水素の反応によるのか、あるいは、炭化物に含まれる炭素と水素の直接の反応によるのか、間接的に調べることを試みた。ここでは高温・高圧水素に曝露後のサンプルおよび曝露後再び大気中で加熱したサンプルの室温引張試験を行い、応力-歪み線図での降伏点の変化を比較した。

次に本研究の主たる課題であるメタン生成反応の起こり易さと変態組織、炭化物種類との関係を直接的に調べるため、Fig. 3 に示す水素環境曝露中生成ガス分析装置を製作した。本装置は所定の温度・水素圧を維持するオートクレーブと水素ガスに接した試料表面で生成したメタンガスを検出するガスクロとを配管で接続した構成であり、内熱方式 SUS316 製オートクレーブ内にさらに SUS316 製小型カプセルを設置し、その内部に変態組織を意図的に変化させた C-0.5Mo 鋼試験片を挿入した。外径 14 mm、内径 10 mm × 75 mm の円筒状試験片に機械加工し製作したが、これは試験片と水素ガスとの接触面積を増やすためである。試験片は有機溶剤で完全に脱脂後小型カプセルに挿入

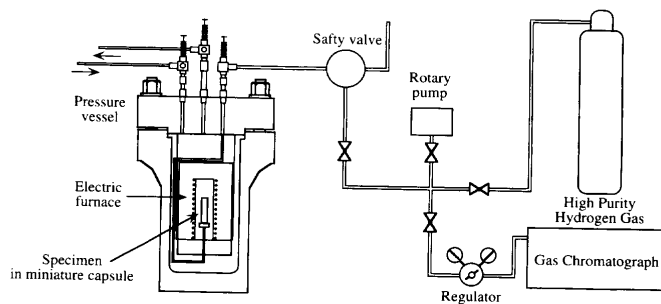


Fig. 3. Schematic representation of experimental apparatus.

し、水素供給/吸引配管を接続した蓋を TIG にてシール溶接した。小型カプセルを大型オートクレーブに組み込んだ後、1 Pa 以下に減圧してから、高純度水素ガスを導入した。曝露圧力および時間はそれぞれ 9.8 MPa、96 h 一定として、温度のみを 200~550°C に変化させ曝露後のガスをガスクロに導入し分析した。分析条件は、生成ガスはメタン、エタン等の炭化水素のみと予測されるので、検出器は有機物質に対して高い感度、広いダイナミックレンジ、温度やキャリアガス中の不純物の影響を受けにくい水素炎イオン検出器とし、キャリアガスは窒素で流量 50 ml/min.、カラムは 190°C であらかじめエイジングしたポラパック N (80/100 メッシュ 4 m) とした。検量線の作成は水素ガス中に 107, 493 ppm のメタンを含有する標準ガスを用いた 2 点検量線法で作成した。分析の手順は曝露終了後、ガスの温度が室温に達した時点でガスクロに 0.1 MPa に減圧したガスを導入し分析を開始した。各条件につき 7~8 回分析を行い、バラツキの大きな最初の 2 回を除いた平均値を測定値として採用した。試料を入れない状態での 500°C、9.8 MPa、96 h 水素曝露後の分析ではメタンのリテンションタイムにおけるピークは認められず、オートクレーブ容器の SUS316 鋼からいかなる有機水素も発生しないことを事前に確認した。

### 4. 実験結果

#### 4.1 バブル内メタンガスの確認

本研究での最初のステップとして、塊状  $M_{23}C_6$  炭化物とフェライトマトリックスとの界面に認められたバブル状欠陥が水素および炭素間のメタン反応により生成したことを確認するため、Fig. 1 に示した実機損傷サンプルの水素濃度分析を加熱抽出熱伝導法により実施した。Fig. 4 は高圧ガス環境と接した内面側からの水素の分布を示すが、高密度のバブルが認められた口絞り管の内面側では 100 ppm のオーダーの高い水素が検出された。この水素はメタンガスとしてバブル内に存在した水素と考えられる。一方、口絞り管の損傷部から引張試験を採取し真空中で破断させ、破断部から放出したガスを質量分析法で分析した。 $m/e=16$

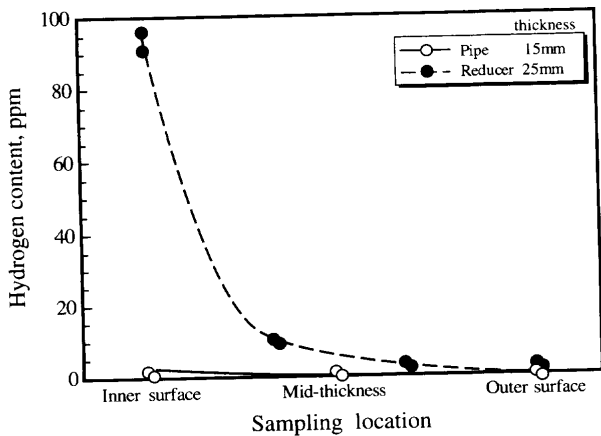


Fig. 4. Distribution of hydrogen content through the wall thickness.

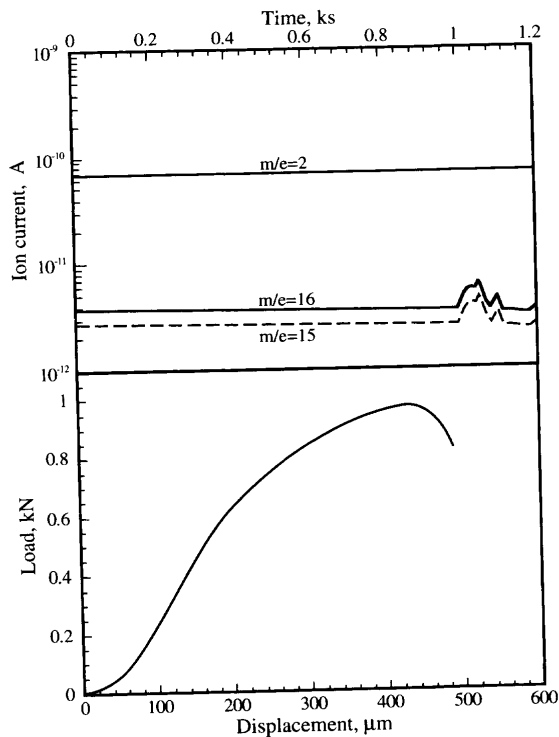


Fig. 5. Direct analysis of the gas of methane bubbles formed by hydrogen attack by mass spectrometer.

はCH<sub>4</sub><sup>+</sup>イオンとO<sup>+</sup>イオンのピークと一致するため、両者を区別することができない。メタン、酸素は後述するFragmentation Cracking Patternが異なるので両者のパターンの比較を行った。メタンが存在すれば、CH<sub>4</sub><sup>+</sup>およびCH<sub>3</sub><sup>+</sup>のピークがm/e=16と15に、また極微量のC<sup>+</sup>もできるのでm/e=12にもかすかにピークがでる。一方、酸素が存在すればO<sub>2</sub><sup>+</sup>イオンに由来するm/e=32と、O<sub>2</sub><sup>++</sup>およびO<sup>+</sup>イオンに由来するm/e=16にピークが認められるが、m/e=15にはピークが認められないことからメタンと酸素の区別ができる。結果をFig. 5に示すが、試験片破断後m/e=15と16において相似形の変化が認められたので、明らかなメタン生成反応が水素浸食損傷材内部で生じている

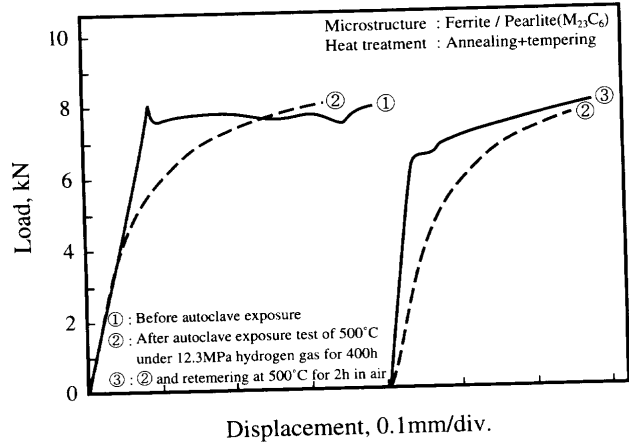


Fig. 6. Change in the stress-strain curves for C-0.5Mo steel before and after autoclave exposure test and subsequently retempering in air.

と判断した。

#### 4.2 メタン生成反応に関与した炭素源

前項で確認したメタン反応にあずかる炭素の起源はフェライトマトリックスに固溶しているフリー炭素と塊状M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>炭化物を構成する炭素とが考えられる。しかしながら、水素中曝露前後でフェライトマトリックスのフリー炭素の変化を分析する方法あるいは炭化物と水素との直接反応の可否を観察する手法は見当たらない。そこで、水素中曝露によるフリー炭素の変化を室温引張試験で得られる応力-歪み曲線の降伏現象の変化として捉える試みを行った。Fig. 6は3・1で述べた塊状M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>炭化物で構成されたパーライト組織を有する焼戻熱処理後の供試材、これを500°C、12.3MPa、400hの水素環境でオートクレーブ曝露した試験材、および、さらに曝露後の試験材を500°C、2hの条件で大気中加熱を施した試験材の計3種のサンプルの引張試験結果を示した。オートクレーブ曝露条件はサンプルの内部にメタンバブルが生成する条件に合致させた。また、水素中曝露時および大気加熱時の表面脱炭の影響を除くため、引張試験片はそれぞれの処理後にφ14mmの丸棒より機械加工により製作した。

Fig. 6に示すように、降伏点近傍の応力-歪み曲線には大きな変化が認められる。水素中曝露試験前の状態では明瞭な上降伏点と踊り場と称される降伏伸びが観察されるが、水素中曝露後にはフリー炭素のコットレル雰囲気による降伏伸び現象は完全に消失しており、かつ、降伏強さも低い。また、さらに、500°C、2hの大気中加熱を行ったサンプルでは再び、上降伏点、降伏伸びおよび降伏強さの上昇とが認められる。これらの実験結果から判断すれば、サンプル内部で生じたメタンはフェライトマトリックスに固溶した僅かのフリー炭素と環境側から侵入した水素との反応により生成し、メタン反応の継続に必要なフリー炭素は炭化物の分解によりマトリックスへ供給されていると考えられる。また、水素中曝露後に降伏伸び現象が完全に消失して

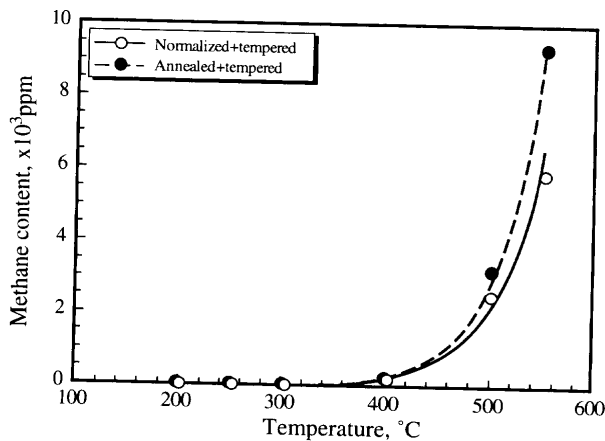


Fig. 7. Effect of microstructure on the methane gas content in C-0.5Mo steel as a function of temperature under 9.8 MPa hydrogen gas for 96 h.

おり、メタン生成反応速度あるいは水素侵食進行速度は炭化物からのフリー炭素の供給の速度に律速されていることが推測できる。これらの間接的観察結果はこれまでに提示されている水素侵食の機構の解釈と一致しており、水素侵食損傷抵抗性が析出炭化物の熱的安定性に強く影響されるという現象的事実を支持するものである<sup>12,13)</sup>。

#### 4.3 メタン生成開始温度と析出炭化物種類

塊状 $M_{23}C_6$ 炭化物で構成されたパーライト組織を有するC-0.5Mo鋼での水素侵食抵抗性の劣化は析出炭化物自身の熱的安定性の相違を介したメタン生成反応の起こりやすさによっている可能性のあることが前項の観察結果からも推測できる。 $M_{23}C_6$ 炭化物は一般には $M_3C$ より安定であると考えられているものの<sup>14,15)</sup>、検討が必要である。塊状 $M_{23}C_6$ 炭化物あるいは損傷抵抗性の高いベイナイト組織に含まれる $M_3C$ 炭化物の熱的安定性を定量的に計測することが難しいため、ここでは、水素曝露中生成ガス分析装置を用い $\gamma$ 化温度からの冷却速度を変化させ、かつ、695°C、15hの焼戻処理を施した2種の試料を対象としてメタン生成反応開始温度を直接的に計測した。

変態組織を変化させた2種の供試材でのメタン生成反応開始温度の計測結果をFig. 7に示す。水素中曝露時の水素圧と時間条件は9.8 MPa、96h一定とし、曝露温度のみを変化させた。内部小型カプセルから吸引した水素ガス中のメタン濃度は曝露温度の上昇に伴い指数関数的に増加し、円筒状試料の外表面で活発なメタン生成反応が生じていることが確認できる。Fig. 7の実験結果においてまず注目すべき点は、水素ガス環境と接する表面でのメタン生成反応開始温度であり、96hの曝露中の僅かな生成メタンガスを検知した温度をメタン生成開始温度とみると、塊状 $M_{23}C_6$ 炭化物を有する焼鈍材および $M_3C$ 炭化物を有する焼準材のメタン生成反応開始温度は共に350°Cにあり、鋼材内部で起こる水素侵食抵抗性に大きな相違が認められるにもかかわらず、有意な差が認められない。実プラントで起きる水

素侵食損傷は長期運転後に検出される現象であり、96hの短時間曝露により得られた僅かな生成メタンも、長期運転時には、メタンバブルを生成するに十分な濃度に達するものと考えられるため、Fig. 7に認めた両組織におけるメタン生成反応開始温度が等しいという計測結果は予想外といえる。水素侵食抵抗性に及ぼす金属組織の影響をメタン生成反応開始温度から説明することはできないと考えなければならない。一方、表面反応により生成したメタン濃度は、Nelson線図の使用限界温度を大幅に超える500°C以上の高温域で、予想どおり大きく増加しており、また、 $M_{23}C_6$ 炭化物を有する焼鈍材においてやや高いメタン濃度も検出された。これらの温度域は、焼準材、焼鈍材ともに活発な内部水素侵食損傷が起きる温度域に相当しているため妥当な結果であろう。しかし、本研究の対象である第3版Nelson線図の限界条件に相当する350°C近傍で問題となる焼鈍材の水素侵食抵抗性の劣化現象を、500°C以上の加速試験条件に相当する高温域でのメタン生成濃度の僅かな差と結びつけるのは難しいものと考えられる。

Fig. 7において、2つの供試材のメタン生成反応開始温度は9.8 MPaの水素分圧条件で350°Cと判断したが、この温度条件は1983年発刊の第3版Nelson線図の水素侵食限界温度とほぼ一致している。このNelson線図は、前述のとおり、実損傷体験をもとに策定されたものであるが、メタン生成反応による鋼材表面の脱炭開始条件と一致していることは興味深い知見である。しかしながら、焼準材と焼鈍材の水素侵食抵抗性の大きな相違を、表面メタン生成反応の相違の観点で解釈することは困難であり、さらに、他の要因の検討が必要となった。

#### 4.4 メタン生成開始温度と焼戻熱処理

C-0.5Mo鋼の製造過程では焼準熱処理後に焼戻熱処理が実施されるのが一般的であり、また、压力容器の溶接工程では溶接後熱処理により溶接部の金属組織の安定化が図られる。これらの焼戻熱処理は組織の安定化をもたらすため水素侵食抵抗性の向上につながるものと信じられてきた。しかしながら、前報では、変態組織にかかわらず焼戻熱処理はメタンバブル生成を加速させ水素侵食抵抗性を低下させる要因であり、溶接HAZ部と大きく相違していることを現象的に把握した。従って、この項では $\gamma$ 化温度からの冷却速度を遅くした焼鈍組織を有する供試材を対象として焼戻熱処理の影響をメタン生成反応開始温度の観点から再び調査した。

Fig. 8は焼戻熱処理前後のサンプルの前項と同一条件での水素曝露中の生成メタン濃度と曝露温度の関係を取りまとめた結果である。焼戻熱処理のメタン生成開始温度、および反応量に有意な差は認められず、焼戻熱処理による水素侵食抵抗性の劣化の原因を説明することができなかった。

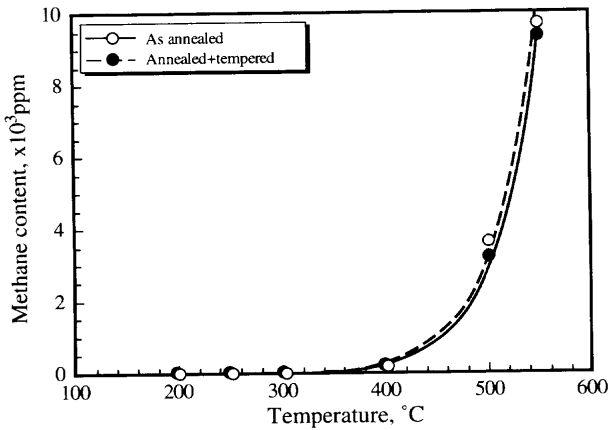


Fig. 8. Effect of tempering on the methane gas content in annealed C-0.5Mo steel as a function of temperature under 9.8 MPa hydrogen gas for 96 h.

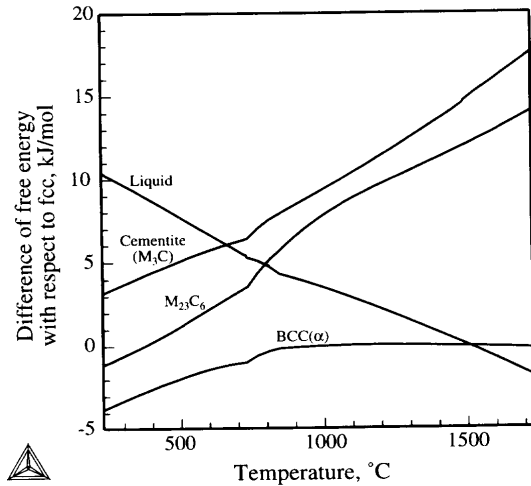


Fig. 9. Comparison of difference of free energy with respect to fcc.

## 5. 考察

### 5.1 C-0.5Mo鋼に認められる塊状 $M_{23}C_6$ 炭化物

C-0.5Mo鋼の焼鈍熱処理によって生成する塊状 $M_{23}C_6$ 炭化物は、Moなどの強炭化物生成元素を含有する低合金鋼に特有の合金炭化物として既にいくつかの報告がなされている。筆者らも前報においてこの特殊炭化物は遅い冷却過程または650°C近傍の恒温変態過程で $\gamma$ 相から直接生成する $(Fe, Mo)_{23}C_6$ の組成の共析炭化物であることを確認しており、Cr-Mo低合金鋼の焼戻し過程での炭化物反応により生成するCrリッチの $M_{23}C_6$ とは異なることを述べた。ベイナイト変態組織と比較して高温域での変態組織に析出する炭化物であるため、熱的に不安定であると判断することに無理があろう。これらの点を検討するため、ThermoCalc<sup>16)</sup>を用いて $\gamma$ に対する自由エネルギーの変化を計算した結果をFig. 9に示した。計算の簡略化を目的として化学組成はFe-0.20%C-0.55%Mo(mass%)、炭化物は $M_3C$ および $M_{23}C_6$ 炭化物と仮定した。 $\gamma$ 相からの析出を対象とした計算では $M_{23}C_6$ 炭化物は $M_3C$ の析出と比較して僅かに低い標準生成自由エネルギーが得られ、C-0.5Mo鋼においては安定析出相であることが認められる。また、西沢らは既に1960年にMo:Cの原子比を変化させたMo鋼を700°Cで恒温変態および焼戻しを行い、これら組織中に存在する炭化物を電解分離して、その組成および結晶型を調査しており、本鋼のMo:C比において恒温変態によって $M_{23}C_6$ 炭化物が出現すること、および500hの焼戻しによって恒温変態とほぼ同じ炭化物となることを報告している<sup>17,18)</sup>。

これらの考察を総括すれば、塊状 $M_{23}C_6$ 炭化物を含むパーライト組織の水素侵食抵抗性の大きな劣化はこの炭化物自身の熱的安定性の欠如に起因するとの解釈には無理がある。しかし、現実には水素侵食抵抗性は強い金属組織依存性を明らかに呈している。4.3、および4.4に示したメタン生成反応開始温度の計測結果、すなわち、水素ガス環境と

接する鋼材表面でのメタン生成反応自身は変態組織、炭化物種類、焼戻し条件によって影響を受けていないという事実は、金属組織および炭化物の安定性とは異質の水素侵食抵抗性劣化のメカニズムが別に存在していることを示唆するものである。4.3のメタン生成反応開始温度の計測結果は水素環境と接する円筒状試験片外表面でのメタン反応を捉えたものである。一方、現実の水素侵食損傷は鋼材内部で起こる現象である。鋼材内部に生成したメタンは水素、炭素原子と比較して分子半径が大きいこと、フェライトマトリックスへの固溶度を有しないし、拡散移動する性質も持たないと考えられる。従って、内部でのメタン生成には外表面と同様に反応にあずかる自由表面すなわち外部水素圧環境と平衡した高压水素ガス雰囲気をも鋼材内部に形成する空隙状欠陥が必要であろう。バブル内部に形成されたメタンは鋼材内部で自由表面を有する何らかの欠陥面で生成し、バブル状に拡大したと考えなければならない。Shewmonらは焼入れた2.25Cr-1Mo鋼を焼戻した時に生成する塊界炭化物の先端にサブミクロンオーダーのボイドが観察され、これらの析出誘起ボイドはメタンバブルの優先的な生成サイトとなることを指摘している<sup>19)</sup>。また、Vitovecによるメタンバブル成長モデルも鋼材内部の先在欠陥の存在を出発点として仮定している<sup>20)</sup>。

塊状 $M_{23}C_6$ 炭化物界面での高いメタンバブル生成感受性はこの界面が鋼材の外表面と同様の活発なメタン反応の生成サイトを提供している可能性の強いことを暗示している。しかも、ベイナイト組織に含まれる $M_3C$ 界面はメタン生成反応が生じずらいとみられる。析出炭化物とフェライトマトリックスの整合性の検討が必要となった。

### 5.2 析出炭化物界面の整合性評価

本研究で認めた塊状炭化物のサイズは1ミクロンのオーダーであり、フェライトマトリックスとの原子結合という観点では完全な非整合状態にあるものと考えられる。しか

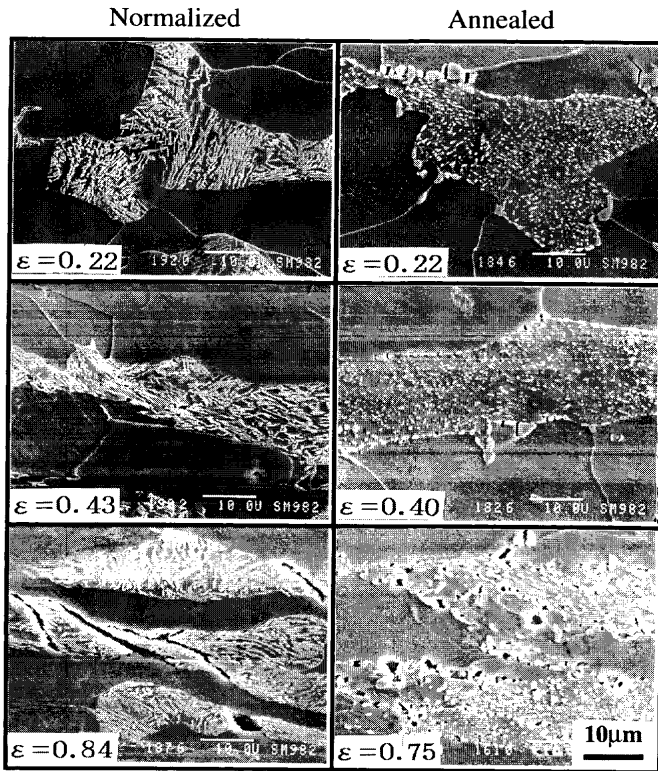


Fig. 10. Sequences of growth of voids occurred at normalized and annealed C-0.5Mo steel. Tensile axis is parallel to the horizontal direction of photos.

し、ここでは炭化物界面の接合状態を広義の意味で整合性と称し取り扱うこととし、引張歪み付加時に炭化物界面でボイドの生成が起こる限界歪みを計測し、 $M_{23}C_6$ および $M_3C$ 界面の整合状況を相対的に比較することとした。ボイド生成限界歪みは水素フリー状態での室温引張試験破断片の縦断面を破断部から順次走査型電子顕微鏡で観察し、界面ボイド生成密度を測定すると共に、試験片の外径寸法計測により各観察位置での塑性歪みを求め調査した。Fig.10はTable 2に示した供試材を前述の条件で焼準および焼鈍熱処理し、焼戻熱処理前の状態で引張破断させ、その断面観察を行った結果の例である。また、Fig.11は炭化物界面のボイド生成限界歪みを求めた結果である。炭化物界面は引張歪みの付加によるボイド生成の優先サイトであり、かつ、上の手順で求めたボイド生成限界歪みは塊状 $M_{23}C_6$ 炭化物を有するサンプルにおいて明らかに小さく、この炭化物界面は整合性に劣ることを示している。さらにFig.12は695°Cの焼戻熱処理後に同様の調査を行った結果である。焼準材、焼鈍材共に、焼戻熱処理により界面ボイド生成限界歪みは減少しており、かつ、塊状 $M_{23}C_6$ 界面での限界歪みの減少は著しい。田中らは炭化物を第2相粒子と仮定した時のボイド発生について、第2相粒子が大きいほど小さな歪みでボイドが発生する可能性を示しており<sup>21)</sup>、焼戻熱処理後に炭化物界面の整合性が減じられる理由は炭化物の粗大化によるものと考えられる。引張破断片の観察によるこれらの炭化物界面の整合性の相対的評価結果は

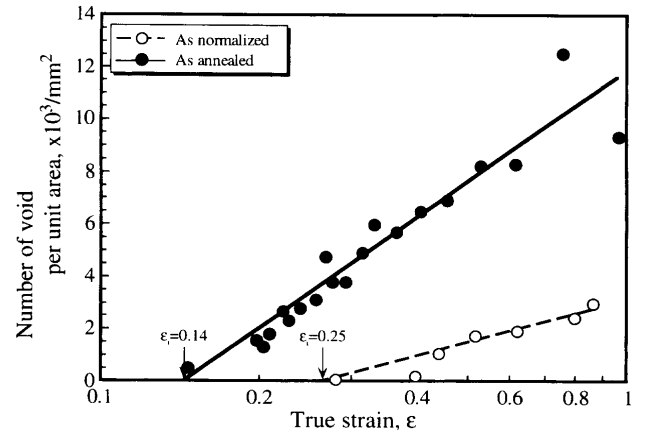


Fig. 11. Effect of microstructure on number of void and strain to void initiation ( $\epsilon_i$ ) of C-0.5Mo steel as a function of true strain.

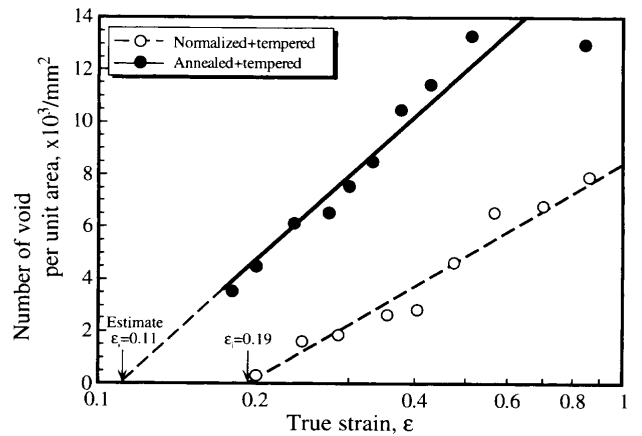


Fig. 12. Effect of microstructure on number of void and strain to void initiation ( $\epsilon_i$ ) of tempered C-0.5Mo steel as a function of true strain.

塊状 $M_{23}C_6$ 炭化物とフェライトマトリックスとの間にメタン生成反応に必要な自由表面が存在することの直接の証拠とはなり難いが、この非整合界面は水素原子サイズからみて空隙であると類推することが可能である。

### 5.3 水素侵食抵抗性劣化原因

1990年発刊の第4版Nelson線図においてC-0.5Mo鋼の使用限界線が削除された主たる金属組織的要因は鋼材熱処理時の $\gamma$ 化温度からの遅い冷却速度による塊状 $M_{23}C_6$ 炭化物の生成であろうと考えてきた。多数の実機器の調査結果もこの判断の妥当性を示している<sup>6)</sup>。C-0.5Mo鋼の材料規格では焼準、焼鈍両者の熱処理条件が認定されており、また、厚肉材では必然的に冷却速度が低下するため、塊状 $M_{23}C_6$ 炭化物を含むパーライト変態が起こり得る。これらの特徴を有する鋼材においてのみ水素侵食損傷体験が増加し、使用限界線図の削除に至ったものと推測される。大多数の機器は塊状 $M_{23}C_6$ 炭化物を含まないベイナイト組織を有しており、第3版Nelson線図の使用限界条件を遵守し安全に供用されているといえる。析出炭化物の安定性、メタン生成反応性および炭化物界面の整合性のそれぞれの観点からの

検討結果を纏めれば、水素侵食損傷の基本プロセスはフェライトマトリックスに固溶したフリー炭素と水素間のメタン生成反応、および炭化物の分解によるフェライトマトリックスへのフリー炭素の供給の同時的進行であり、鋼材内部でこの基本プロセスが起こるためには、さらに、メタン生成サイトとなる自由表面が鋼材内部に必要であり、これにより、内部水素侵食損傷の必要十分条件が整うといえる。 $Al_2O_3$ 、 $MnS$ などの非金属介在物界面はこの条件を満たすものであり、メタンバブル生成サイトとなり得ることは周知の通りである<sup>22,23)</sup>。これらの非金属介在物と比較するとパーライト変態により生成する塊状 $M_{23}C_6$ 炭化物の表面積は著しく大きい。また、フェライトマトリックスへのフリー炭素の供給も容易である。塊状 $M_{23}C_6$ 炭化物界面はメタン生成サイトとなる自由表面を提供し、かつ、フリー炭素の供給源としての役割も有するため、メタンバブル生成の優先サイトとなるものと推測される。

## 6. 結言

高温・高圧水素環境下で使用する鋼材の材料選定指針であるNelson線図からC-0.5Mo鋼が削除されたのを契機に、水素侵食抵抗性に及ぼす塊状 $M_{23}C_6$ 炭化物の役割について検討した結果、以下の結論が得られた。

- (1) 実水素侵食損傷材から作製した引張試験片を破断させ、破断時に放出されるガスを質量分析装置で分析した結果、メタンの存在を確認した。
- (2) 降伏伸び現象の変化から、メタン生成反応速度あるいは水素侵食進行速度は炭化物からのフリー炭素の供給の速度に律速されていることが推測できる。
- (3) 水素曝露中生成ガス分析装置を用いメタン生成反応開始温度を直接的に計測した。C-0.5Mo鋼の水素侵食抵抗性の強い金属組織依存を析出炭化物の熱的安定性とかメタン生成反応の相違の観点で解釈することが困難である。
- (4)  $M_{23}C_6$ 炭化物は $M_3C$ の析出と比較して僅かに低い標準生成自由エネルギーが得られ、C-0.5Mo鋼においては安定析出相であることが認められる。
- (5) C-0.5Mo鋼のNelson線図からの削除は、塊状

$M_{23}C_6$ 炭化物界面がメタン生成サイトとなる自由表面を提供し、かつ、フリー炭素の供給源としての役割も有するため、メタンバブル生成の優先サイトとなるものと判断される。

最後に本研究の一部の実験を行っていただいた室蘭工業大学工学部三澤俊平教授、斎藤英之助教授に深く感謝致します。

## 文 献

- 1) B.J.Shaw: ASME/MPC, vol. 21, MPC, New York, (1984), 117.
- 2) I.Masaoka, I.Takase and S.Ikeda: Current Solutions to Hydrogen Problems in Steels, (1982), 249.
- 3) T.Kushida, J.Furusawa, Y.Shida, T.Kudo and H.Fujikawa: *Tetsu-to-Hagané*, **73** (1987), 1778.
- 4) R.Chiba, K.Ohnishi, K.Ishii and K.Maeda: *Tetsu-to-Hagané*, **73** (1987), 175.
- 5) API Recommended Practice 941, 5th ed., API, Washington D.C., (1997).
- 6) K.Kimura, T.Ishiguro, K.Kawano, K.Hattori, H.Yamamoto, H.Okada and K.Sakamoto: ASME PVP, vol. 336, ASME PVP, New York, (1996), 213.
- 7) K.Kimura, T.Ishiguro, T.Tahara and K.Kawano: *Tetsu-to-Hagané*, **80** (1994), 926.
- 8) 木村公俊, 石垣良次, 渋谷輝雄, 鹿野好則: 出願公開番号特開平08-271502.
- 9) D.Raynor, J.A.Whieman and P.W.K.Honeycombe: *J. Iron Steel Inst.*, **204** (1966), 349.
- 10) K.J.Irvine and F.B.Pickering: *J. Iron Steel Inst.*, **194** (1960), 137.
- 11) T.Ishiguro, K.Kimura, T.Hatakeyama, T.Tahara and K.Kawano: Proc. of 2nd Int. Conference on Interaction of Steels with Hydrogen in Petroleum Industry Pressure Vessel and Pipeline Service, MPC, New York, (1994), 366.
- 12) T.Takano, H.Suzuki, K.Tsukada, M.Yamada, H.Tagawa and S.Tsuyama: *Tetsu-to-Hagané*, **70** (1984), S634.
- 13) T.Ishiguro, K.Ohnishi and J.Watanabe: *Tetsu-to-Hagané*, **72** (1986), 70.
- 14) O.Kubaschewski and E.Llevans: Metallurgical Thermochemistry, Pergamon Press, New York, (1958), 336.
- 15) G.R.Odette and S.S.Vagarali: *Metall. Trans. A*, **13A** (1982), 299.
- 16) B.Jansson, M.Schalin, M.Selleby and B.Sundman: Computer Software in Chemical and Extractive Metallurgy, ed. by C.W.Bale and G.A.Irons, The Met. Soc. of CIM, Quebec, (1993), 57.
- 17) T.Sato, T.Nishizawa and K.Tamaki: *J. Jpn. Inst. Met.*, **24** (1960), 395.
- 18) T.Sato, T.Nishizawa and K.Tamaki: *J. Jpn. Inst. Met.*, **24** (1960), 469.
- 19) H.Lopez and P.G.Shewmon: *Acta Metall.*, **31** (1983), 1945.
- 20) F.H.Vitovec: Current Solutions to Hydrogen Problems in Steels, (1982), 236.
- 21) K.Tanaka, T.Mori and T.Nakamura: *Phil. Mag.*, **21** (1970), 267.
- 22) T.Sakai and H.Kaji: *Tetsu-to-Hagané*, **64** (1978), 430.
- 23) T.Sakai: *Tetsu-to-Hagané*, **71** (1985), 1017.