
Cr-Mo 鋼の水素侵食とオーバレイ剥離現象

Hydrogen Attack in Cr-Mo Steels and Disbonding of Austenitic Stainless Weld Overlay

今中 拓一(Takuichi Imanaka) 下村 順一(Jun-ichi Shimomura) 中野 昭三郎
(Shozaburo Nakano) 安田 功一(Koichi Yasuda)

要旨：

その優れた高温強度特性および耐水素特性から、高温高压水素雰囲気下で操業される化学工業などの装置材料として、従来から広く用いられている Cr-Mo 鋼の使用中の劣化現象の内、水素侵食とステンレス鋼肉盛溶接層と母相の境界部に発生する剥離割れ現象を取り上げ、最近の著者らの研究を中心に概説した。水素侵食については Cr や V などの炭化物形成元素のみならず Si や S などの非炭化物形成元素も複合炭化物の組成に影響を与えることによってドラスチックに水素侵食の kinetics に係りをもつことなどを明らかにした。剥離割れに関しては、溶接金属中の Si および δ フェライト量を制御することによって、剥離割れを抑止することができることを述べた。

Synopsis：

The characteristics of a hydrogen attack on 2 1/4 Cr-1 Mo steels were studied. Resistance to the hydrogen attack increases drastically with a slight increment of chromium content of around 2.25 wt%. Addition of vanadium up to 0.15 wt% and lowering silicon content to a level less than 0.15 wt% in 2 1/4 Cr-1 Mo steels improve dramatically the resistance to hydrogen attack. These improvements in the hydrogen attack can be interpreted tentatively in terms of variation in the chemistry and thermodynamical properties of carbides. Susceptibility to disbonding is generally improved by a decrease in silicon content and an increase in δ -ferrite of weld metal.

(c)JFE Steel Corporation, 2003

本文は次のページから閲覧できます。

今中 拓一^{*2} 下村 順一^{*3} 中野 昭三郎^{*4} 安田 功一^{*5}

Hydrogen Attack in Cr-Mo Steels and Disbonding of Austenitic Stainless Weld Overlay

Takuichi Imanaka, Jun-ichi Shimomura, Shozaburo Nakano, Koichi Yasuda

要旨

その優れた高温強度特性および耐水素特性から、高温高圧水素雰囲気下で操業される化学工業などの装置材料として、従来から広く用いられているCr-Mo鋼の使用時の劣化現象の内、水素侵食とステンレス鋼肉盛溶接層と母相の境界部に発生する剝離割れ現象を取り上げ、最近の著者らの研究を中心に概説した。水素侵食についてはCrやVなどの炭化物形成元素のみならずSiやSなどの非炭化物形成元素も複合炭化物の組成に影響を与えることによってドラスチックに水素侵食のkineticsに係りをもつことなどを明らかにした。

剝離割れに関しては、溶接金属中のSiおよび δ フェライト量を制御することによって、剝離割れを抑制することができることを述べた。

Synopsis :

The characteristics of a hydrogen attack on 2-1/4 Cr-1 Mo steels were studied. Resistance to the hydrogen attack increases drastically with a slight increment of chromium content of around 2.25 wt%. Addition of vanadium up to 0.15 wt% and lowering silicon content to a level less than 0.15 wt% in 2-1/4 Cr-1 Mo steels improve dramatically the resistance to hydrogen attack. These improvements in the hydrogen attack can be interpreted tentatively in terms of variation in the chemistry and thermodynamical properties of carbides. Susceptibility to disbonding is generally improved by a decrease in silicon content and an increase in δ -ferrite of weld metal.

1 はじめに

圧力容器用材料の使用時の脆化現象としては、古くから研究の対象となってきた焼戻し脆性をはじめとして色々あるが、なかんずく化学工業における装置材料についての最大の関心事は現在のところ、その完全な対応策が確立されていないこともあって、水素侵食 (Hydrogen attack) ならびにステンレス鋼の内面肉盛溶接部 (Austenitic stainless weld overlay) の剝離割れ (Disbonding) にある。

水素を取扱う化学装置の操業条件は通常、温度が200～600℃、水素分圧が10～600 kgf/cm²である。このような条件に曝された炭素鋼や低合金鋼は水素侵食をうけ、常温において著しい延性劣化を示す。この水素侵食という現象の特長は、その材料に固有の潜伏期間を経たのち、急激に延性、じん性および強度が低下することで、これは鋼中に侵入した水素が炭化物と反応し結晶粒界に沿ってメタン気泡を生成し、成長、合体してき裂を形成するために起こると考えられている。

一方、圧力容器の内面には耐食性を確保するためにオーステナイト系ステンレス鋼が肉盛溶接されることが多いが、高温高圧水素雰囲気下で操業を停止 (Shut-down) した際に、母材と溶

接金属の境界近傍に剝離割れが発見されることがあり、近年になってその施行技術の見直しがクローズアップされた。この剝離割れは、操業中に容器内壁のオーステナイト系ステンレス鋼肉盛溶接部から容器壁内に吸蔵された水素が大きく関与しており、特に母材と溶接金属の境界においてシャットダウン時に起こる水素の異常集積と残留応力とによって剝離割れが誘発されることが考えられている。

一方、最近の転が溶製によって製造される商用鋼では、溶銑予備処理、炉外精錬、真空処理等、不純物元素を低減するプロセス技術は著しい進歩を遂げ、たとえば従来より焼戻し脆化感受性を高める元素として問題視されてきたSb, Sn, Asなどの含有量はtrace～数ppmで、いわゆる $\bar{X}^{*6}$ やJファクター^{*7}として各10ppm以下、および50%以下程度には充分低減されている。Fig. 1に最近の当社(水島製鉄所)における転が溶製2-1/4 Cr-1 Mo鋼中のそれらの元素のヒストグラム(横軸はチャージ数)を示すが、これからわかるように、上述の不純物元素による焼戻し脆化に関しては全く考慮する必要がなくなっている。したがって現在では焼戻し脆性については、SiとPのみに注目すればよく、特にその共存効果に関して考慮すればよい^{1,2)}。

Fig. 2は焼戻し脆化特性におよぼすSiとPの共存効果を示したもので、縦軸は加速脆化処理(GEタイプステップクーリン

*1 昭和59年12月12日原稿受付

*2 技術研究所水島研究部第2研究室主任研究員(課長)・工博

*3 技術研究所水島研究部第2研究室主任研究員(掛長)

*4 技術研究所第2研究部溶接研究室主任研究員(課長)

*5 技術研究所第2研究部溶接研究室主任研究員

*6 $(10P + 4Sn + 5Sb + As) \times 10^4$ (ppm)

*7 $(Si + Mn) (P + Sn) \times 10^{-2}$ (%)

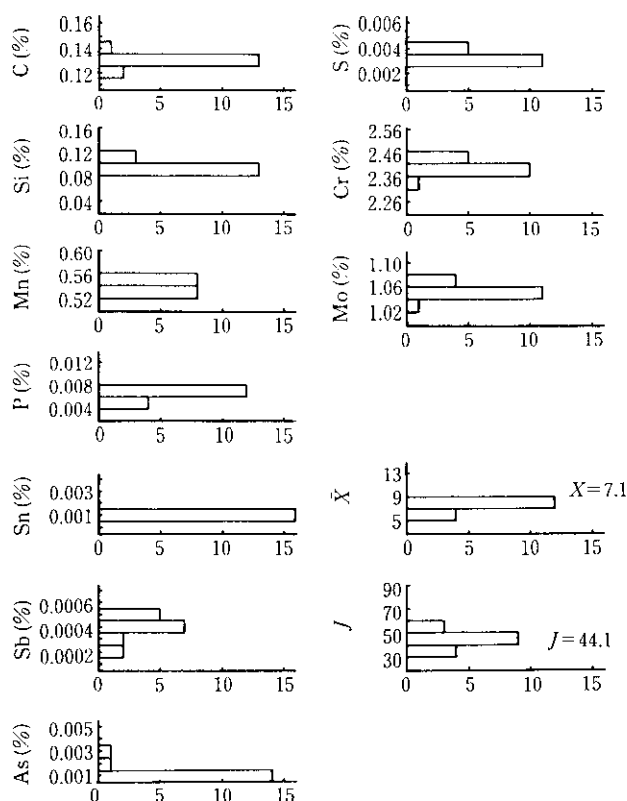


Fig. 1 Histograms of element contained in $2\frac{1}{4}$ Cr-1Mo steels produced in Mizushima Works

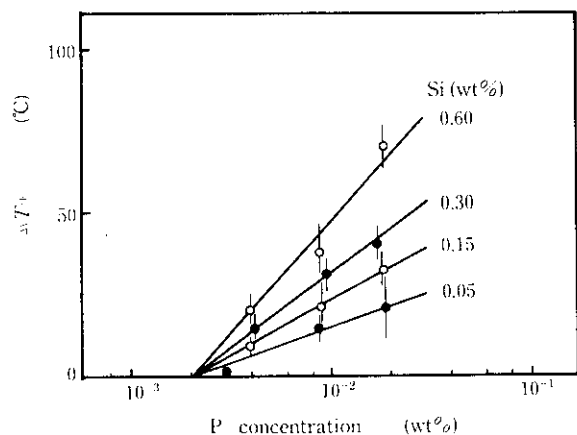


Fig. 2 Effect of P content on the transition temperature changes as a function of Si content

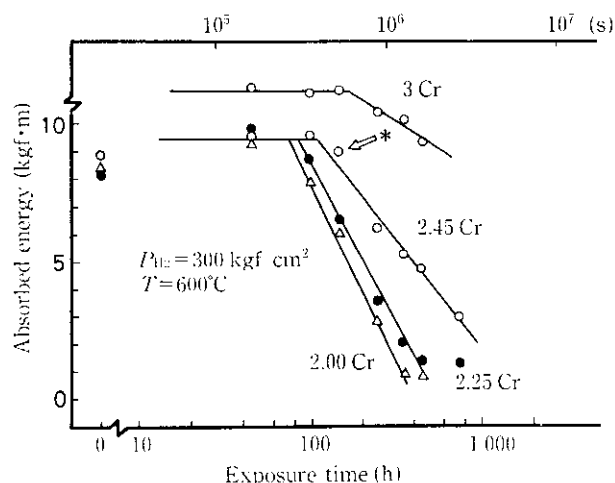


Fig. 3 Changes in absorbed energy during high temperature and high pressure hydrogen atmosphere, showing the effect of chromium content on the deterioration of toughness

グ) によるじん性-脆性遷移温度の変化をP含有量に対してプロットしてある。Si量によってPによる焼戻し感受性は高められること、しかしながら含有P量が約0.002 wt%以下になるとSiが0.6 wt%の範囲で、Siを含有していても焼戻し脆化は全く起こらないことを示している。Pをこのレベルに維持することは現在の製鋼技術にとってさほど難しいことではない。このようにCr-Mo鋼の焼戻し脆化に関しては、精錬技術の目覚ましい進歩と相まってP, Siの制御によって完全に抑制可能などころまでできていると断言できる。これに対して水素侵食や剥離割れについては、直接脱硫リアクターをはじめとする高温高圧水素雰囲気下で使用される圧力容器に関する技術は比較的新しいものであるということもあって、たとえば昭和57年の鹿島精油所の爆発事故にも見られるように水素侵食や剥離割れに関して経験する事象は全く予知しないものであることも少なくない³⁾。圧力容器用鋼の高温高圧水素に対する使用限界を決めているネルソン線図(Nelson diagram)⁴⁾にしても実装置の事故例や使用実績に基づいて作成されたもので、不純物元素の効果、金属組織、熱処理などの冶金学的因子や金属組織学的な要因は考慮されておらずその物理的根拠は今のところ明瞭ではない。

本報は、以上の観点から今問題になっている水素侵食および剥離割れに対して、最近、著者らが得た2, 3の新しい知見についてまとめたものである。

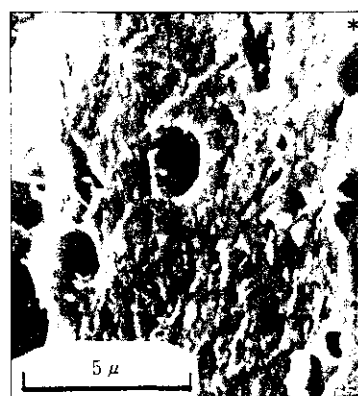
2 Cr-Mo鋼の水素侵食

2.1 機械的性質の変化

2.1.1 Crの効果⁵⁾

従来より、Cr, Mo, W, V, Ti, Zr, Nbなどの炭化物形成元素はいずれも耐水素侵食性を改善することはよく知られている⁶⁾。Cr, W, Moの順に耐水素侵食性の改善効果があり、Nb, Zr, VおよびTiなどの強力な炭化物形成元素の場合は特にその傾向が著しい。

Fig. 3はMoを1 wt%含みCrが2.00 wt%, 2.25 wt%, 2.45 wt%, および3.15 wt%のCr-Mo鋼について、水素分圧300 kgf/cm²、温度600°Cの条件で曝露した場合の0°Cにおける吸収エネルギーの変化を曝露時間の関数として整理したものである。Cr量が2.00 wt%から順次増加するにつれて、曝露によ



る吸収エネルギーの低下は抑制される。特にその傾向はCr量が2.45 wt%以上になると著しい。尚、図中に示したSEM像は、矢印の試験片についての破面観察結果で、吸収エネルギーの低下と対応して、一部粒界破壊を呈し、かつ粒界上には気泡跡が認められる。

2.1.2 V添加の効果⁷⁾

Fig. 4はV = 0 ~ 0.25 wt%を添加した2 1/2 Cr-1 Mo鋼の水素分圧450 kgf/cm²、温度600°Cでの水素侵食試験の結果である。Vが0.1 wt%まではV添加の効果は認められないが、0.17 wt%以上の添加によって耐水素侵食感受性が向上することを示している。

2.1.3 Siの影響

Fig. 5は、水素分圧300 kgf/cm²、温度600°Cで処理したSiを0.05~0.60 wt%含む2 1/2 Cr-1 Mo鋼の0°Cにおけるシャルピー衝撃試験の結果である。脆性破面率の曝露時間に対する変化を示している。脆性破面率が現われる時間は、Si量によって異なり、Si量が多い程短い。破面のSEM観察の結果を図中に示すが、破面率の変化に対応して認められる粒界破面上にはメタン気泡の痕跡が見られる。尚、600°CのAr気流中で焼戻した試験片では、全て延性破面を呈していた。

2.2 炭化物の形態^{1,2,4)}

焼戻し処理を施した2~2.45 Cr-1 Mo鋼の析出物をカーボン抽出レプリカ法によって抽出し、粒界上の析出物についてSTEM-EDS (Scanning Transmission Electron Microscopy-Energy Dispersive Spectroscopy) によって分析した結果をFig. 6に示す。図中の添字は析出物の出現頻度を表わしている。析出物は全てFe, Cr, Moを含む複合炭化物である。粒界上の炭化物は組成上2種類に分類され、1つはCr富化の(Fe₄₅Cr₅₅)_xC_y型炭化物であり、他の1つはFe成分の高い炭化物である。Cr量が2.45 wt%から2.00 wt%と少なくなるにつれて、Fe富化型炭化物は(Fe_{0.55}Cr_{0.45})_xC_yから、(Fe_{0.7}Cr_{0.3})_xC_yと変化する。尚、これらの炭化物はMoを5~10%含有するが後の計算のため便宜上省いてある。このFe富化型の炭化物はPhoto 1に矢印で示したように粗大な炭化物である。この粗大炭化物は2 Cr-1 Mo鋼に多く観察され、電子線回折の結果その結晶構造はM₃C型であった。また析出物の抽出残査をX線回折した結果、

特にM₃C型の析出物からのX線反射強度のCr量の違いによる変化が著しく、鋼中のCr量が少なくなるとM₃C型炭化物の出現頻度が高くなることが明らかになった。このことからCr量が2~2.45 Cr-1 Mo鋼の場合、M₃C型炭化物の存在およびその化学的性質がそれらの鋼材の水素侵食に対する感受性を支

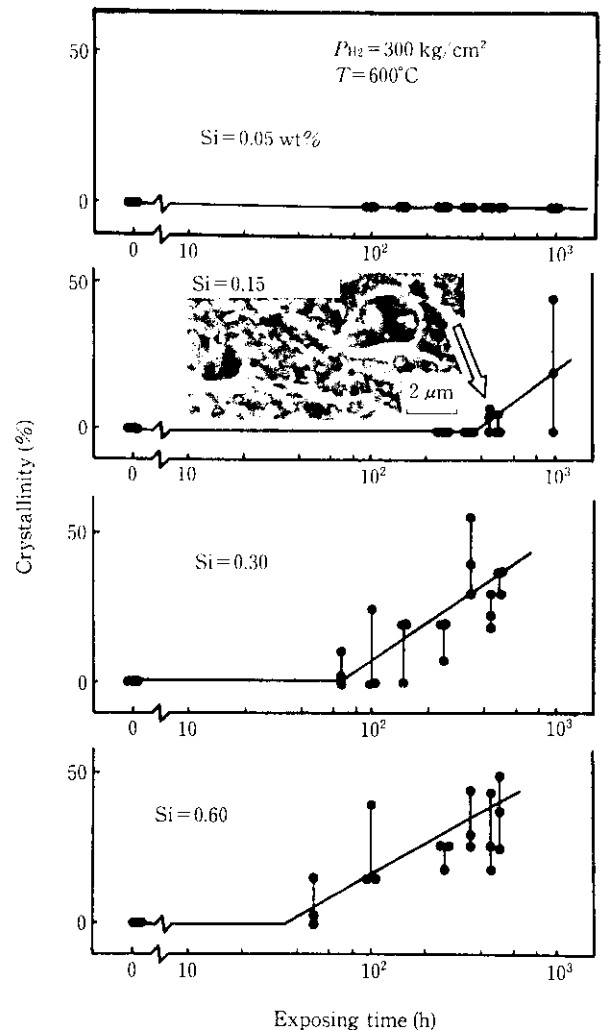


Fig. 5 Effect of silicon content in 2 1/2 Cr-1 Mo steels on crystallinity obtained by impact tests at 0°C

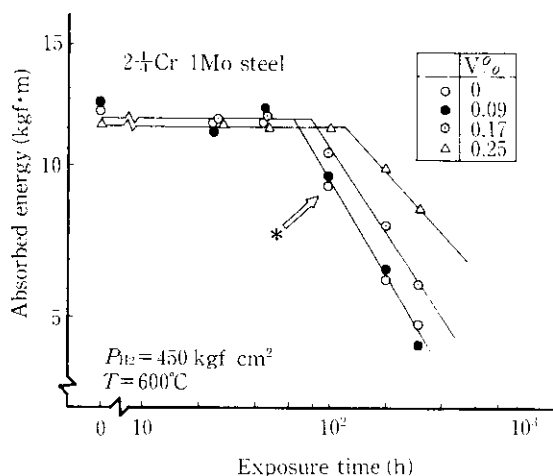
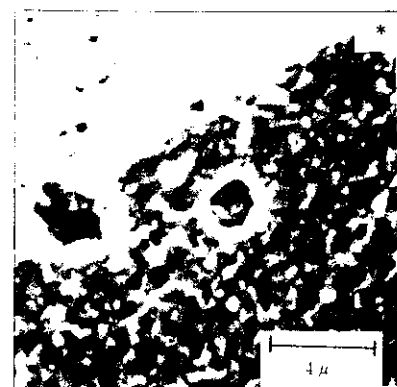


Fig. 4 Effect of vanadium addition to 2 1/2 Cr-1 Mo steels on hydrogen attack



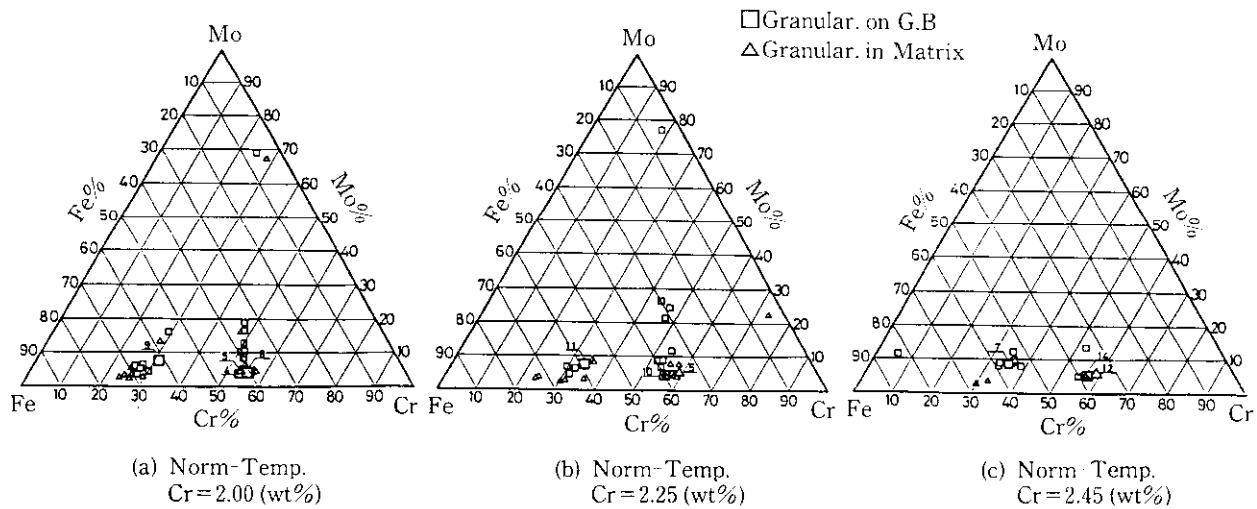
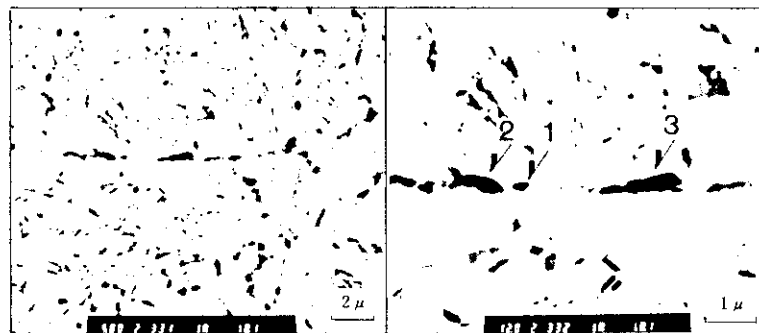
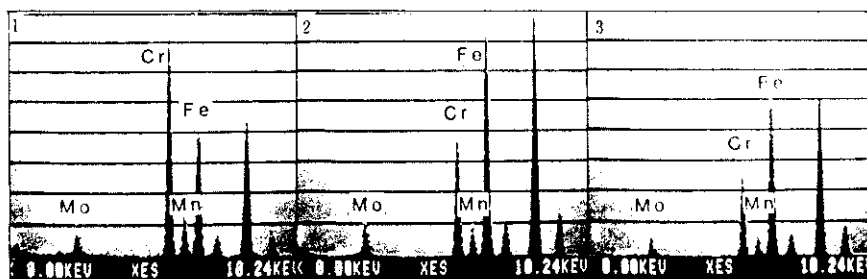


Fig. 6 Results of STEM-EDS X-ray analysis of carbides, showing the variation in composition of carbides in accordance with chromium contents



(a) Carbon extraction replica of carbids



(b) EDS

Photo. 1 Morphology and STEM-EDS X-ray analysis of carbides in 2.0% Cr-1Mo steel

配する1つの要因であることが示唆された。

Si含有量の異なる焼戻し後の2才Cr-1Mo鋼中に存在する炭化物については、

type I : $(\text{Fe}_{55}, \text{Cr}_{45-20}, \text{Mo}_{50-75})_x \text{C}_y$

type II : $(\text{Fe}_{40}, \text{Cr}_{55}, \text{Mo}_5)_x \text{C}_y$

type III : $(\text{Fe}_{55}, \text{Cr}_{35}, \text{Mo}_{10})_x \text{C}_y$

の3種類に分類できる。ここでtype Iの炭化物は、粒内に析出する針状析出物でありその結晶構造は M_2C 型である。またtype IIあるいはtype IIIの炭化物は、粒状あるいは伸延状の析出物である。type IIの炭化物は低Si鋼に多く、Siの含有量が高くなるにつれてtype IIIの析出物が多くなっていくのが特長である。またtype IIの炭化物には M_{23}C_6 型の結晶構造を有するものが多く、これに対してtype IIIは M_{23}C_6 型の結晶構造をもつものが多い。同様の結果はPillingとRindley⁹⁾によっても認め

られている。ここで興味あることは、先述のFig 6にも見られるように、析出物の組成がtype IIからtype IIIにかけて連続的に変化するのではなく、決まった成分構成をとることである。

2.3 水素侵食の Kinetics^{1,8)}

高温高圧水素雰囲気中の曝露による吸収エネルギーの低下が始まるまでの時間を、水素侵食に対する潜伏期間(t_i)と定義するとそれは温度およびその時の水素分圧の関数として与えられ、水素分圧の n 乗に逆比例し、かつ、見掛けの活性化エネルギー Q を有した熱活性化過程として記述できる。すなわち

$$t_i = C \cdot P_{H_2}^n \exp(Q/RT) \quad \dots\dots\dots (1)$$

ここで P_{H_2} は水素分圧 (kgf/cm^2)、 T は温度(K)でSi含有量の異なる2才Cr-1Mo鋼の場合 $n=3$ 、 $Q=32000 \text{ cal/mol}$ である。 C は定数で、Si量によって異なり $\text{Si}=0.05\sim0.15 \text{ wt\%}$

では $C=1.1 \times 10^2 \text{ h} \cdot \text{kg}^{-3} \cdot \text{cm}^{2/3}$, $\text{Si}=0.30 \sim 0.60 \text{ wt}\%$ では $C=2.4 \times 10 \text{ h} \cdot \text{kg}^{-3} \cdot \text{cm}^{2/3}$ である。この結果から、たとえば水素分圧 150 kgf/cm^2 、温度 455°C で操業した場合、従来の Si を約 0.3% 程度含む鋼で製造された脱硫塔では約 10 年で水素侵食が始まるのに対して、よく吟味された低 Si 鋼では 2 倍の 20 年経過してはじめて水素侵食による材質劣化が起り始めることになる。

3 オーバレイ剥離割れ現象

3.1 オーバレイ境界部遷移層の組織と剥離割れ

Photo 2 は SUS 309 電極を使用してオーバーレイした境界部近傍に観察される光学顕微鏡組織と剥離の様子を示したものである。母材と溶接金属との境界部には溶接後の熱処理 (PWHT, 690°C , 30 h) 時に形成された炭化物析出層が溶融線に沿って帯

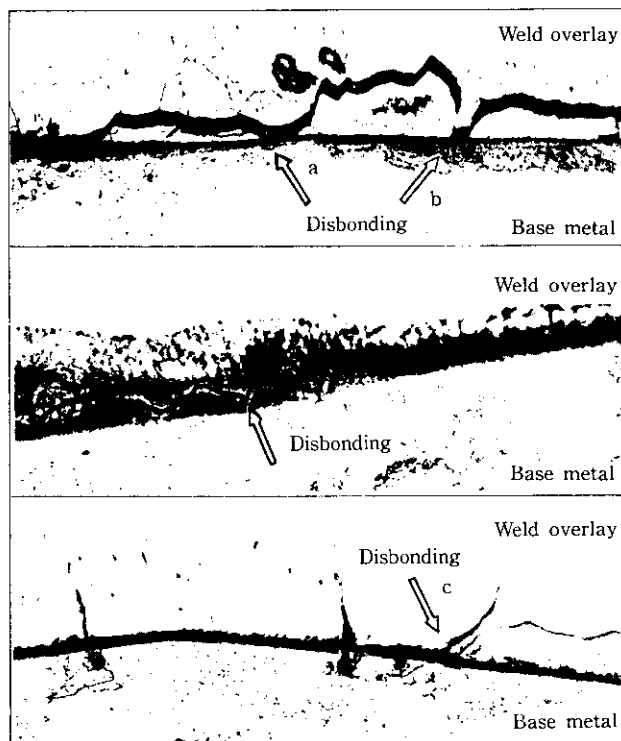


Photo. 2 Microstructure and disbonding observed in the transition zone between overlay weld metal of type 308 stainless steel and base metal of 2 1/4 Cr-1Mo steel

状に存在し、その溶接金属側には母材の旧オーステナイト粒に対してエピタキシャルに成長したごく粗大オーステナイト粒が形成していることが多い。また、その粒界には溶接後熱処理時に析出した炭化物が観察される。割れは粗粒々界に沿って伝播しているのが見られる。また写真中に矢印 a, b, c で示したように剥離割れは炭化物析出層を起点にして発生していると思われる場合がしばしば認められる。

3.2 オーバレイ境界部近傍の水素の拡散挙動¹⁰⁾

反応容器の定常操業中では水素は容器の内壁となる肉盛溶接層表面から溶解侵入し、容器壁を通過して壁外へ拡散し Fig. 7 の直線で示す定常状態を保っている。しかしながらシャットダウン時には異相界面が存在するために水素の挙動は単純ではない。一般に鋼中の水素の拡散挙動は、Fick の第 1 および第 2 法則

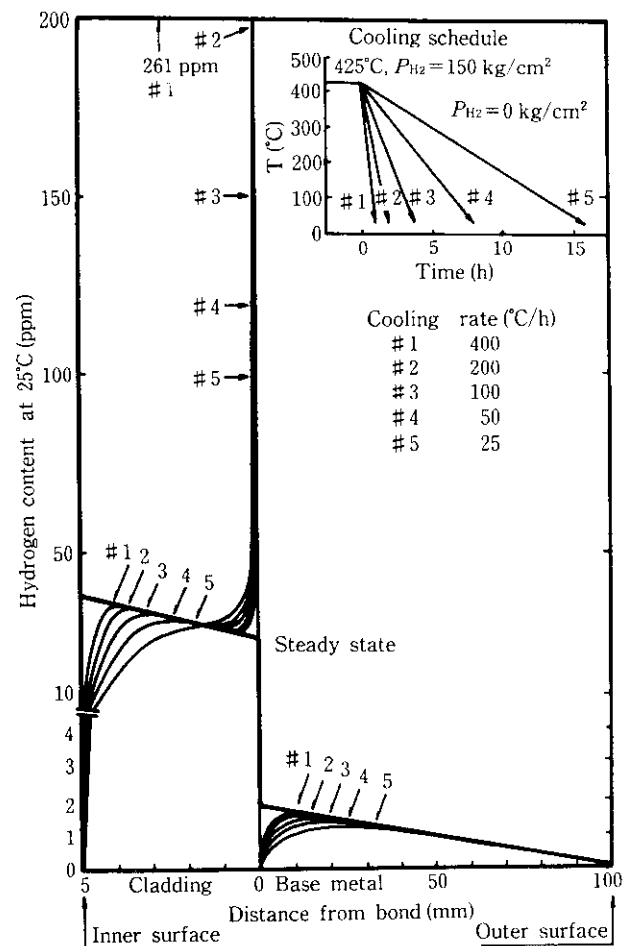


Fig. 7 Effect of cooling rates on hydrogen distribution across reactor wall at 25°C

に従う。すなわち

$$J = -D \nabla c \quad (2)$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\nabla J \quad (3)$$

ここで J は流量、 D は拡散係数、 c は濃度、 t は時間である。活量係数が一様である各相内においては上式に従って拡散する。すなわち濃度勾配が拡散の駆動力となる。しかしながら異相界面が存在する場合、その境界においては両相の活量係数が異なるため境界では活量勾配が拡散の駆動力となり活量は連続であるが、水素濃度は不連続となる。両相を γ 相、 α 相とすると

$$\gamma_r c_r = \gamma_a c_a \quad (4)$$

ここで $a = \gamma c$

a : 活量

γ : 活量係数

また、両相境界面における γ 相側、 α 相側の流量は等しいから

$$D_r \nabla c_r = D_a \nabla c_a \quad (5)$$

(4)式、(5)式より境界の水素濃度 c_r 、および c_a を計算することができる。なお、容器内面の水素濃度 c_s は

$$c_s = \sqrt{P_{H_2}} \cdot C_0 \exp(-Q/RT) \quad (6)$$

で与えられる。ここで P_{H_2} は水素分圧、 C_0 、 Q は定数である。適当な定数を用いて温度 425°C 、 $P_{H_2}=150 \text{ kgf/cm}^2$ の定常操業状態から、水素分圧 $P_{H_2}=0$ の状態にして種々の冷却速度で室温 (25°C) まで冷却した場合の容器壁内部の水素濃度分布の計算

結果は、Fig. 7 のようになる。すなわち反応容器の定常操業状態では定常分布状態にあったものが、シャットダウン時には容器壁の温度低下によって溶接金属（オーステナイト相）と母相（フェライト相）との境界において水素活量の連続性がくずれ母材側の水素活量が高くなり容器壁内部の水素は母材から溶接金属側へ逆流する。また母材に較べて溶接金属においては水素の拡散係数が小さいことと相まってその界面の溶接金属側に水素が異常集積する。水素の異常集積は冷却速度が大きい場合に著しい。この水素の異常集積が剥離割れの伝播に関与していると考えられている。

3.3 溶接金属の化学組成と剥離割れ^{11,12)}

剥離割れに影響をおよぼす要因を整理すると以下のように要約される¹³⁾。

- (1) 剥離割れは、オーステナイト粗粒が存在する場合粗粒の粒界に沿って伝播する場合が多い。なかには浸炭層に沿って伝播する場合もある。
- (2) 剥離割れの起点については現在のところ検討されていないが、先述したように炭化物形成層が割れの起点になっていると思われる観察結果が多い。この炭化物層はPWHT時に形成される。
- (3) 粗粒は溶接時に形成される。PWHT時ではない。
- (4) PWHTを施さない場合、粗粒の存在の有無にかかわらず剥離割れは起こらない。しかし水素の異常集積は起こる。
- (5) 炭化物層の存在の有無にかかわらず水素の異常集積は起こる。すなわち先述した計算過程には界面における炭化物層の存在は考慮されていない。
- (6) 母材が低炭素（ $C < 0.01 \text{ wt\%}$ ）の場合PWHTを施しても浸炭層が形成されないため剥離割れは起こらない。

以上のことから剥離割れの主因はPWHTによって形成される炭化物層にあると結論できる。

一般的に割れは、かならず initiation and propagation の過程を経るので剥離割れ対策としては発生と伝播とに対して各々別個に抑制することを考えればよい。従来剥離割れに対しては、

そのきっかけが考慮されていないきらいがあるが、前述したところから、剥離割れの起点となる源が炭化物層にあることを考えると、炭化物の性質、存在状態等が剥離割れの発生に影響している可能性がある。すなわち、Ti, Nb 等のより安定な炭化物を形成する元素や Si, Al, B 等の炭化物の活量に影響する元素の添加、Ni や Cr 等 C の活量を変える元素の制御等によって剥離割れの発生を抑制できると考えられる。

一方、剥離割れの伝播については、前述したようにその伝播経路であるオーステナイト粗粒の形成、成長に対して抑制効果を有していると考えられる δ フェライト量の制御が重要である。たとえば δ フェライトを含まない溶接金属の場合、オーステナイト粗粒は溶接界面より $200 \mu\text{m}$ もの幅に成長する。このことは Delong-Schaeffler 線図を構成する Ni および Cr 当量の配分による phase control にオーステナイト粗粒の抑止の重要な鍵があることを示唆している。

Fig. 8 はこのような考察に基づいて溶接金属中の Si 量、および δ フェライト量を種々変えて剥離割れ試験を行った結果の一部である。横軸の δ フェライト量は実際の溶接金属について測定した結果から求めたオーステナイト-マルテンサイト境界線（A-H 線）上の δ フェライト量を表わしている。これより、A-H 線上での δ フェライト量を少なくとも 5 % 以上にすれば、粗粒の発生がほとんど抑制されることがわかる。Fig. 8 および後述の Fig. 10 より、溶着金属中の Si を低くし、 δ フェライト量を適当に制御すれば剥離割れ感受性は著しく改善されることが期待される。

4 検 討

4.1 水素侵食

水素侵食は最初に述べたように、高温高圧下で鋼中に侵入した水素が鋼中の析出炭化物と反応してメタン気泡を生成し、鋼材の常温での延性、じん性を劣化させる現象であり、ひっきょう、鋼中炭化物の物理化学的性質がその抵抗性を左右すること

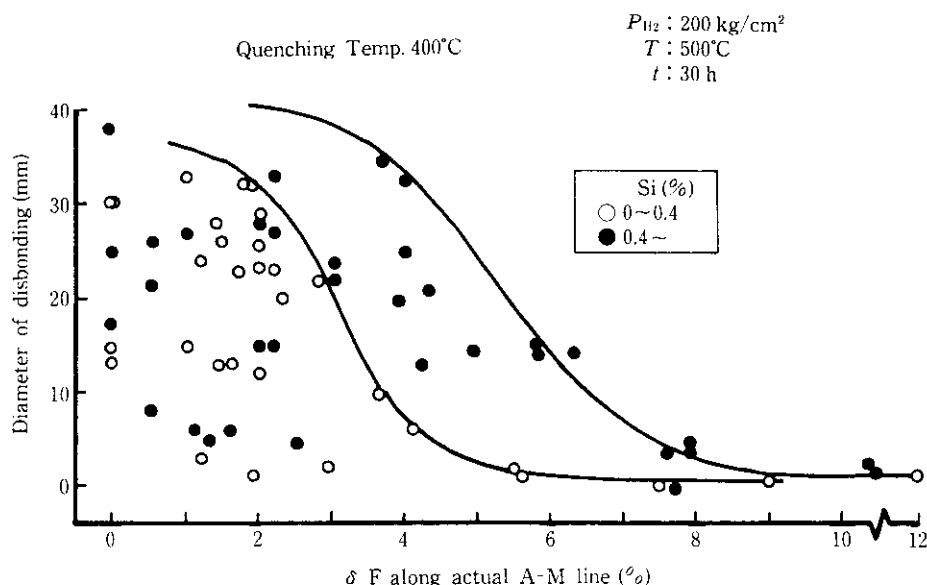
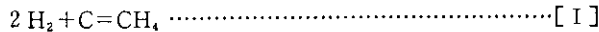
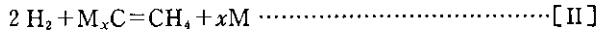


Fig. 8 Influence of silicon contents and δ -ferrite contents in weld metal upon disbonding

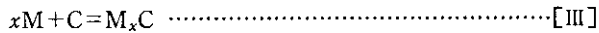
になる。高温高压水素雰囲気下での鋼材の劣化は、基本的には[I]の反応により起こる。



鋼中においてこの反応が起こると、生成したメタンは相界面に捕捉され、空洞を形成、成長し、それらが次第に連結して終りには大きな割れとなって機械的性質が劣化する。この反応の平衡状態はメタン分圧に依存し、分圧が高い場合反応は右側に進む。従って水素侵食の起こり易さは、メタン分圧に依存することになる。Cr-Mo鋼の場合、炭素原子のほとんどは炭化物を形成しているので、メタン反応は



と記述できる。この反応は



と反応[I]の要素反応により構成されている。従って反応[II]の自由エネルギー変化 ΔG^{II} は、反応[I]のメタンの生成自由エネルギー ΔG^{I} と反応[III]の炭化物の生成自由エネルギー ΔG^{III} を用いて

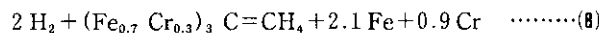
$$\Delta G^{\text{II}} = \Delta G^{\text{I}} - \Delta G^{\text{III}} + x\Delta \bar{G}_{\text{M}} \quad \text{[IV]}$$

で表わされる。ここで $\Delta \bar{G}_{\text{M}}$ は鋼中に固溶原子として存在する金属原子の部分モル自由エネルギーで、炭化物が溶解して炭素原子と結合していた金属原子が鉄中に固溶したことによるエネルギーの増分である。反応[II]の平衡定数 K^{II} は

$$K^{\text{II}} = \frac{f_{\text{CH}_4}}{f_{\text{H}_2}^2} = \exp(-\Delta G^{\text{II}}/RT) \quad (7)$$

で与えられ、 f_{CH_4} および f_{H_2} は各々メタンおよび水素の逸散能である。先述した水素侵食の kinetics におよぼす Si の影響や、また Fig. 3 に示したわずかな Cr 量の差の水素侵食感受性に対する際立った影響はまさに(7)式の K^{II} の差として説明されなければならない。

メタン分圧を支配する決定的要因は、鋼中炭化物の性質である。たとえば前述の 2 Cr-1 Mo 鋼および 2.45 Cr-1 Mo 鋼の場合、粒界に存在する炭化物は Fig. 6 に示したように 2 種類あり type II (Fe 富化型)の析出物に鋼中 Cr 量の影響が現われている。X 線回折の結果から水素侵食感受性を左右する大きな要因として M_{23}C_6 型炭化物の存在が考えられるので、2 Cr-1 Mo 鋼の場合、反応[II]は



2.45 Cr-1 Mo 鋼では



と記述できる。ここで Fe および Cr は固溶状態の Fe 原子および Cr 原子を表す。この 2 つの反応の自由エネルギー変化を計算するには、メタンの生成自由エネルギー、炭化物の生成自由エネルギー、Fe 原子および Cr 原子の固溶状態における部分モル自由エネルギーを求める必要がある。

メタンの生成自由エネルギー ΔG^{I} は、

$$\Delta G^{\text{I}} = -16520 + 12.25 T \log T - 15.62 T \quad \text{cal/mol} \quad (10)$$

で与えられている¹⁴⁾。一方、複合炭化物の生成自由エネルギー ΔG^{III} は Richardson¹⁵⁾にならって

$$\Delta G = N_{\text{Fe}_3\text{C}} [\Delta G_{\text{Fe}_3\text{C}} + RT \ln(N_{\text{Fe}_3\text{C}})^3] + N_{\text{Cr}_3\text{C}} [\Delta G_{\text{Cr}_3\text{C}} + RT \ln(N_{\text{Cr}_3\text{C}})^3] \quad (11)$$

と書ける。ここで $N_{\text{Fe}_3\text{C}}$ と $N_{\text{Cr}_3\text{C}}$ は、複合炭化物 M_{23}C_6 が Fe_3C と Cr_3C とで構成されているとしたときの各々のモル分率である。また $\Delta G_{\text{Fe}_3\text{C}}$ および $\Delta G_{\text{Cr}_3\text{C}}$ は Fe_3C および Cr_3C の生成自由エ

ネルギーである。 $\Delta G_{\text{Cr}_3\text{C}}$ は

$$\Delta G_{\text{Fe}_3\text{C}} = 6380 - 5.92 T \quad \text{cal/mol} \quad (12)$$

で与えられている。理論的に導出された炭化物 Cr_3C に関しては Sharma らによって計算されており¹⁶⁾

$$\Delta G_{\text{Cr}_3\text{C}} = -17416.2 + 5.07 T \ln T - 43.05 T \quad \text{cal/mol} \quad (13)$$

から求められる。これらの式に先述した炭化物に関する実験結果を適用して ΔG^{III} を計算すると、2 Cr-1 Mo 鋼については -9838 cal/mol 、2.45 Cr-1 Mo 鋼については -7114 cal/mol が得られる。

一方、Fe 原子および Cr 原子の固溶体における部分モル自由エネルギー ΔG_{M} は、金属原子 M の活量を a_{M} とすると

$$\Delta G_{\text{M}} = RT \ln a_{\text{M}} \quad (14)$$

で与えられる。一方 Fe-Cr 固溶体を正則固溶体と考え、Fe-Cr-C 合金中の炭化物に関する Kuo¹⁷⁾および Jellinghaus と Keller¹⁸⁾らの測定結果から得られる炭化物と平衡するフェライト中の Cr 量と合金中の Cr 量の関係を用いて a_{Cr} が計算でき²⁰⁾、2 Cr-1 Mo 鋼および 2.45 Cr-1 Mo 鋼の 600°C における $\Delta \bar{G}_{\text{Cr}}$ として、 -5109 cal/mol および -4661 cal/mol が得られる。また $\Delta \bar{G}_{\text{Fe}}$ については、フェライト中の Fe 原子は Raoult の法則に従うと考えると Fe 原子の活量はそのモル分率に等しい、600°C での値は、2 Cr-1 Mo 鋼について -13.9 cal/mol 、2.45 Cr-1 Mo 鋼について -19.2 cal/mol である。これらの値から 600°C における ΔG^{II} および K^{II} は

$$2 \text{ Cr-1 Mo 鋼} : \Delta G^{\text{II}} = 6507 \text{ cal/mol}, K^{\text{II}} = 2.4 \times 10^{-2}$$

$$2.45 \text{ Cr-1 Mo 鋼} : \Delta G^{\text{II}} = 9148 \text{ cal/mol}, K^{\text{II}} = 5.1 \times 10^{-3}$$

(7)式より、 $f_{\text{CH}_4} = K^{\text{II}} \cdot f_{\text{H}_2}^2 = K^{\text{II}} \cdot P_{\text{H}_2}^2$ であるからそれぞれの鋼に対して f_{CH_4} は 211 kgf/cm^2 (2 Cr-1 Mo 鋼)、 45 kgf/cm^2 (2.45 Cr-1 Mo 鋼)となる。尚、逸散能がこの程度の値の場合 $f_{\text{CH}_4} \cong P_{\text{CH}_4}$ と考えてよい。メタン気泡の半径を r 、表面張力を γ とすると、メタン気泡が成長するためには $P_{\text{CH}_4} > 2\gamma/r$ の条件が満足される必要があるが、 $r \cong 10^{-3} \text{ kgf/cm}^2$ 、 $r \cong 1 \sim 2 \mu\text{m}$ とすると $P_{\text{CH}_4} > 10^3 \text{ kgf/cm}^2$ となり上で得られた値は 1 桁程度小さい。しかしながら以上の計算はフェライトと炭化物とが平衡状態にある場合のものであり、実際には非平衡な不安定状態にあると考えるべきで、その場合 K^{II} の値は大きくなること、また熱力学的なパラメータの値、特に実在しない理論上の炭化物 Cr_3C の生成エネルギーにも不確かさがあることを考慮すると、得られた結果は 2 Cr-1 Mo 鋼と 2.45 Cr-1 Mo 鋼の水素侵食感受性の差を充分説明していると考えられる。

Si の影響については次のように考えられる。すなわち 2.2 で述べたように、低 Si 鋼の粒界上の炭化物には Cr 成分の高い type II の Fe-Cr-Mo 系複合炭化物が多く、高 Si 鋼では Fe 成分が高い type III の複合炭化物が多い。また type II には M_7C_3 型が、type III では M_{23}C_6 型の結晶構造を有するものが多い。一方、Geiger と Angeles²⁰⁾によって 2 ½ Cr-1 Mo 鋼中の炭化物 Cr_7C_3 および Cr_{23}C_6 に関する反応[II](4.1)の平衡定数 K^{II} は Cr_7C_3 のほうが小さいという結果が得られている。これらの結果と、先述した Fe-Cr 系複合炭化物において得られた Fe 成分が高くなると K^{II} が大きくなるという計算結果とによって、Si の水素侵食に対する影響が理解される。尚、各鋼間の水素侵食に対する感受性の違いをより定量的に評価するには、各鋼種のその状態における炭素原子の正確な活量を求める必要がある。

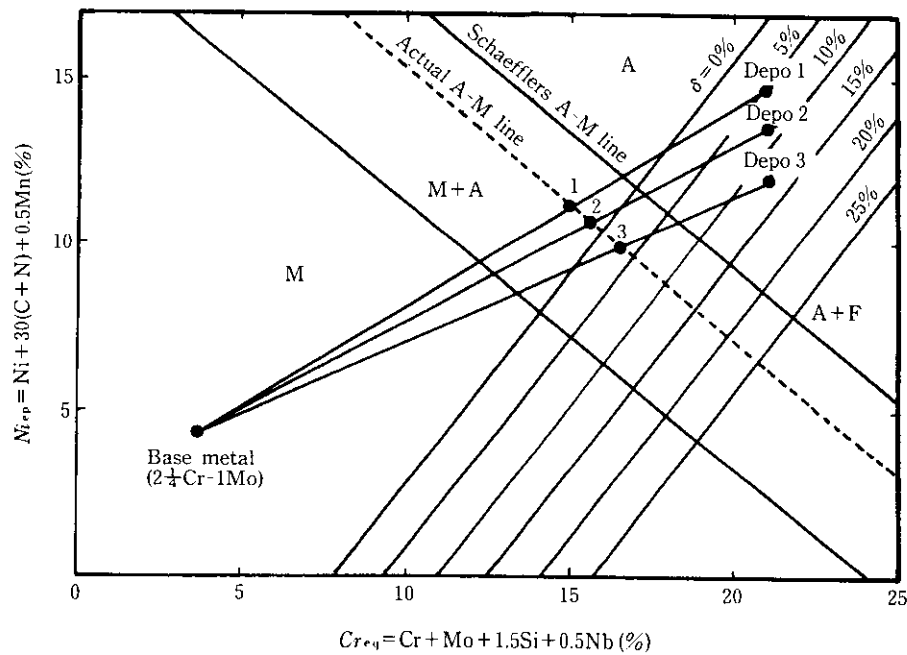


Fig. 9 Transition of microstructure from base metal to weld metal in the Delong's and Schaeffler's diagram

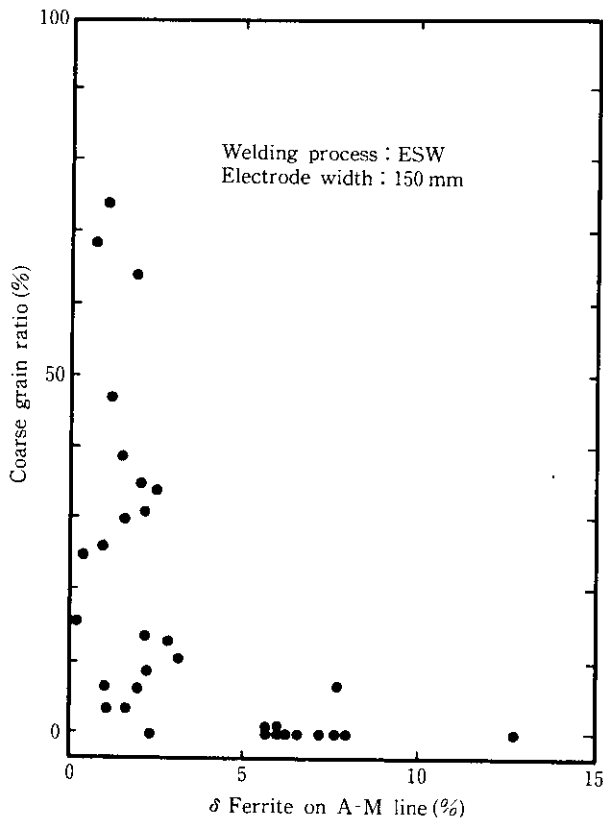


Fig. 10 Relation between the coarse grain ratio and the δ -ferrite contents along the A-M line in the Delong's and Schaeffler's diagram

4.2 溶接金属中の δ フェライト^{11,12)}

種々の組成をもつ溶接金属を肉盛溶接した場合、Delong-Schaeffler 線図において、Fig. 9 に示すように、母材 (2 1/2 Cr-1 Mo 鋼) から溶接金属に沿った成分の遷移を直線で近似すると、溶接金属成分が Depo ①から③と変わるにつれて構成する相としてオーステナイトを含まなくなる (Fig. 9)。このことは

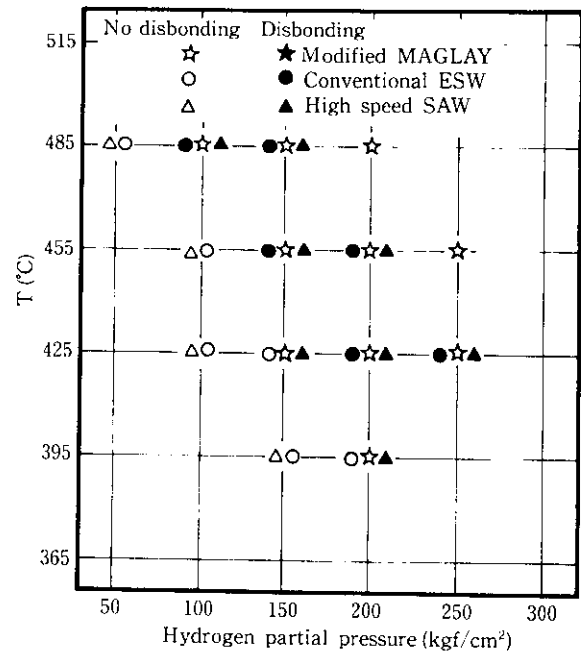


Fig. 11 Demonstration of the high resistivity against disbonding of the newly developed weld metal controlled silicon and δ -ferrite content

溶接金属中の δ フェライト量を適正に制御することによってオーステナイト粗粒の出現を抑制できることを意味している。図中の点線は実際の溶接金属について著者らが実測して決めたオーステナイト-マルテンサイト境界線 (A-M 線) である。この A-M 線に沿った δ フェライト量とオーステナイト粗粒占有率との関係を示したのが Fig. 10 で A-M 線上で δ フェライト量が 5 % 以上になると粗粒になると粗粒の発生はほとんど抑止されることがわかる。

Fig. 11 に得られた実験結果に基づいて、当社において開発された改良型 MAGLAY 法 (図中記号☆印) によるオーバーレイ溶接金属の剥離割れ感受性を水素分圧-温度マップ上に示す、図に

は高速 SAW 法 (図中記号○印) および通常 ESW 法 (図中記号△印) によるオーバーレイ溶接金属の特性も併示してある²⁴⁾。図において白抜きの記号は剥離割れが起こらないことを、黒印は剥離割れが観察されたことを意味している。この結果は、Si および δ フェライト量を適当に制御した改良型 MAGLAY 法の優れた耐剥離割れ性を示している。

5 結 言

Cr-Mo 鋼は、その優れた高温強度特性および耐水素特性から従来より高温高圧水素雰囲気下で操業される化学工業などの装置材料として広く使われてきている。しかしながら、たとえば石油精製工業においては近年になって原油事情や需要構造の変化への対応や効率化を目的として装置は大型化し、かつ操業条件はより高温高圧化する傾向にある。現在米国の MPC (Metal Properties Council) においては、この社会的趨勢に対応すべ

く従来の 2 ½ Cr-1 Mo 鋼の特性を向上するための研究を企画しており、その流れの中で先述した炭化物形成元素の利用等が検討されている。しかしながら一般的に、合金元素の添加による高強度化は、じん性や SR 割れ感受性を損う傾向にあり、これら他の諸特性への影響を十分に検討した上で、材料特性を評価しなければならないことは言うまでもない。

現在のところ、非常に長い使用時間の間に生じる鋼材の材質劣化現象に対しては、未だにその機構のみならず現象そのものも全てが明らかになっていないと言え難い。例えば、S (硫黄) の含有量を極端に低減 ($S < 0.002 \text{ wt}\%$) した場合、2 ½ Cr-1 Mo 鋼の水素侵食および SR 感受性がドラスチックに改善されることなども最近見出されており^{22,23,24)}、より苛酷な使用条件下における材料の信頼性を評価するには、材料中に起こる材質劣化現象と冶金学的因子の因果関係を今まで以上にきめ細い研究を通して明らかにしていくことが必要であると考えられる。

参 考 文 献

- 1) T. Imanaka and J. Shimomura; "Temper Embrittlement and Hydrogen Attack on 2 ½ Cr-1 Mo Steels in High Pressure and High Temperature Hydrogen Atmospheres", Proc 15th Int. Conf. on Pressure Vessel Technology, vol. II, *Materials and Manufacturing* (1985), 617-624
- 2) 今中拓一: 「2 ½ Cr-1 Mo 鋼の水素侵食に及ぼす不純物元素の影響」, 日本金属学会講演概要, 1982 年 10 月, p.245
- 3) 琴寄 崇: 「鹿島石油 (株) 重油脱硫装置の爆発火災事故原因」, 災害科学研究会資料, 1983 年 1 月
- 4) "Steels for Hydrogen Services at Elevated Temperatures and Pressures in Petroleum Refineries and Petrochemical Plants", No. 941, 2nd ed., API, June (1977)
- 5) 今中拓一: 「Cr-Mo 鋼の水素侵食におよぼす Cr 量の影響」II 日本金属学会講演概要, 1984 年 10 月, p.469
- 6) F. K. Naumann: "Der Einfluß von Legierungszusätzen auf die Beständigkeit von Stahl gegen Wasserstoff unter hohem Druck", *Stahl und Eisen*, 58(1938) 44, 1239-1250
- 7) 今中拓一, 佐藤新吾: 「Cr-Mo 鋼の水素侵食および高温特性に対する V 添加の効果」, 鉄と鋼, 発表予定
- 8) 今中拓一: 「2 ½ Cr-1 Mo 鋼の水素侵食に対する潜伏期間」日本金属学会講演概要, 1983 年 10 月, p.390
- 9) J. Pilling and N. Ridley; "Tempering of 2.25Pct Cr-1 Pct Mo Low Carbon Steels", *Met. Trans. A*, 13A (1982), 557
- 10) 安田功一, 中野昭三郎, 今中拓一, 西山 昇: 「圧力容器肉盛溶接部に発生する割れについて」, 第 89 回溶接冶金委員会資料 (ディスボンディングに関する討論会), 溶接学会, 昭和 57 年 8 月
- 11) 坪井潤一郎, 今中拓一, 中野昭三郎, 安田功一: 「耐剥離割れにすぐれたステンレス肉盛溶接金属の開発」, 鉄と鋼, 70 (1984) 5, S669
- 12) M. Nakano, K. Yasuda, T. Imanaka and N. Nishiyama; "Weld Metal Composition Effective to Prevent Overlay Weld Cladding from Hydrogen Induced Disbonding", Kawasaki Steel Research Report, Presented at The Welding Institute Meeting, TWI, June (1983)
- 13) 今中拓一, 中野昭三郎, 安田功一: 「ステンレス肉盛溶接部の剥離割れの初期現象」, 鉄と鋼, 69 (1983) 13, S1371
- 14) Plenum Press Handbook of High-Temperature Materials, No.2 Properties Index., ed. by B. V. Samsonov, (1964), (Plenum Press)
- 15) F. D. Richardson: "The Thermodynamics of Metallurgical Carbides and of Carbon in Iron", *J. Iron and Steel Inst.*, 175 (1963) Sep., 33
- 16) R. C. Sharma, G. R. Purdy and J. S. Kirkaldy, "Thermodynamics and Phase Equilibria for the Fe-C-Cr System in the Vicinity of the Eutectoid Temperature", *Met. Trans. A*, 10A (1979) Aug., 1119
- 17) K. Kuo: "Carbides in Chromium, Molybdenum, and Tungsten Steels", *J. Iron and Steel Inst.*, 173 (1953) Apr., 363
- 18) W. Jellinghaus and H. Keller: "Das System Eisen-Chrom-Ferrite und die Verteilung des Chroms Zwischen Ferrite und Sondercarbiden", *Arch. Eisenhüttenwesen*, 43 (1972) 4, 319
- 19) M. Small and E. Ryba: "Calculation of the Gibbs Energies of Formation of Cr_3C_2 , Cr_7C_3 and Cr_{23}C_6 ", *Met. Trans.*, 12A (1981) Aug., 1389
- 20) G. H. Geiger and O. F. Angeles: "A Study of the Effects of High-Temperature, High-Pressure Hydrogen on Low-Alloy Steels", American Petroleum Institute Report No.945, API, Washington, D. C., 1975
- 21) 中野昭三郎, 安田功一, 今中拓一, 泉井利夫: 「改良型 MAGLAY 法によるオーステナイトステンレスオーバーレイの耐剥離割れ特性」, 鉄と鋼, 発表予定
- 22) 今中拓一, 佐藤新吾: 「Cr-Mo 鋼の高温脆化特性」, 鉄と鋼, 70 (1984) 13, S1481
- 23) 今中拓一, 佐藤新吾: 「Cr-Mo 鋼の高温脆化特性」, 日本高圧力技術協会, 昭和 59 年度講演概要集, p. 5
- 24) T. Imanaka, S. Sato and J. Shimomura: "Improvements in the Susceptibility to Hydrogen Attack and Stress-Relief Cracking in 2 ½ Cr-1 Mo Steels" to be presented at 1985 Midyear Meeting of American Petroleum Institute