

日本製鋼所 室蘭製作所 研究所 石塚 寛

1. 緒 言

近年、石油精製工業をはじめとしてアンモニア合成、メタノール合成などの化学工業の発展に目ざましいものがあるが、これらの工業では水素を使用するプロセスが多く、そのため装置構成材料の水素損傷の問題が重要視されている。水素は鋼材の製造過程から使用中に至るまでさまざまな経路から侵入し、種々の悪影響を与えるが、いま使用中の場合に限って鋼中への水素侵入とそれによる損傷を概括的に示すと表1の通りである。

表1. 鋼材の水素侵入による損傷の経験的分類

鋼材内部への水素侵入	腐食環境との接触
	高温水素カスとの接触
↓	
水素系欠陥	-----〔水素割れ、水素ブリスト
水素脆化	-----〔遅れ破壊、応力腐食割れ
水素侵食	-----〔脱炭、粒界亀裂

一般に水素による脆化を現象的に分けると、次のふたつに大別される。そのひとつは通常単に水素脆化(hydrogen embrittlement)といわれている現象で、これは鋼中に水素が残留しているときにのみ脆性が現れるタイプ(一次的な脆化、可逆的)のものであり、吸収水素により引張強さや硬さには特に目立った変化はないが、主に常温付近において伸びおよび絞りなどの延性が著しく低下する現象である。そしてこれに起因する破壊は一般に遅れ破壊と呼ばれるものであり、水素による応力腐食割れもまたこの範ちゅうに入ろう。また水素吸収により表1に挙げたような水素系欠陥の発生をみることがあるが、これらも水素脆化と関連しておこる損傷である。水素侵入による脆化のもうひとつの現象は水素侵食(hydrogen attack)として知られているもので、これは高温高压のもとで鋼中に侵入拡散した水素が不安定な炭化物と反応してメタンを生成し、脱炭と結晶粒界に亀裂を生じ、そのため強度と靱性が著しく低下する現象(永久的な脆化、非可逆的)である。

鋼材の水素侵入による損傷は複雑多岐であり、未解明の点が多いが、本講ではこれらの現象の主な様相と問題点について述べることにしたい。

2. 鋼材の水素脆化について

2.1 水素吸収による機械的性質の変化 : 鋼の機械的性質におよぼす水素の影響については従来数多くの研究結果が報告されているが、水素が鋼材の機械的性質に最も顕著な影響を与えるのは延性の低下と真破断応力の低下である。たとえば、図1¹⁾は各種鋼材の吸収水素量と脆化度(引張試験における伸びの減少率)との関係、図2²⁾は水素量と真破断応力との関係を示したものである。いずれの鋼

種も水素量を増すに伴って延性の低下および真破断応力の低下の割合は大きくなるが、これらの低下割合は鋼材の強度と密接な関係があり、強度の高い材料ほど脆化しやすい。なお水素吸収材において、水素が外部に拡散逸出すると靱性は回復するが、その回復速度は主として温度に依存する。

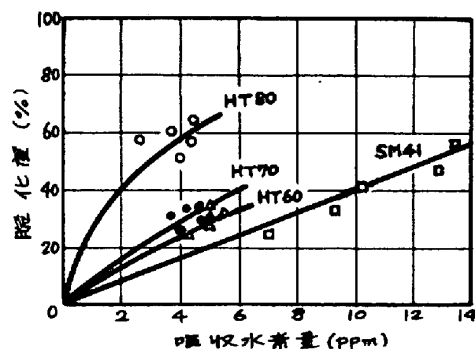


図1. 各種鋼の吸収水素量と脆化度との関係

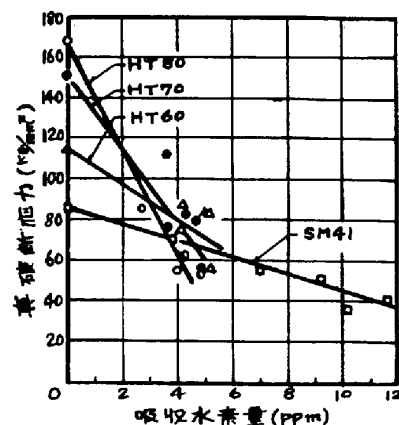


図2. 各種鋼の吸収水素量と真破断応力との関係

2.2 水素吸収による遅れ破壊： 水素に起因する破壊は一般に遅れ破壊として知られている。この現象においては、破断までにある潜伏期間があり、また動的な疲労試験における疲労限に相当する下限界応力値（静的疲労限）がある。この静的疲労限は鋼中の水素濃度が高いほど、また材料の切欠の鋭さを増すほど低下する。鋼材の遅れ破壊に対する感受性は材料の強度と密接な関係がある。図3²⁾は水素添加した各種鋼の定荷重下での静的疲労曲線である。ただし同図は、各鋼種の遅れ破壊感受性の比較を明確にするために、縦軸を破断応力に対する水素添加しない場合の切欠引張強さの比率をもって示してある。材料強度を増すに伴って静的疲労限に到達する時間は短時間側に移行し、かつ破断応力の低下の割合が大きくなる。いま各鋼材の遅れ破壊感受性と強度および吸収水素量との関連をみるために、遅れ破壊曲線における上限界破断応力および下限界破断応力（静的疲労限）の水素量1ppm当りの低下割合を求め、これと水素添加前の引張強さとの関係を示すと図4²⁾のようになる。これから分るように、材料の引張強さが約70 kg/mm^2 以上になると単位水素量当りの破断応力の低下率は急激に大きくなり、高強度のものほど破壊の感受性が強くなる。

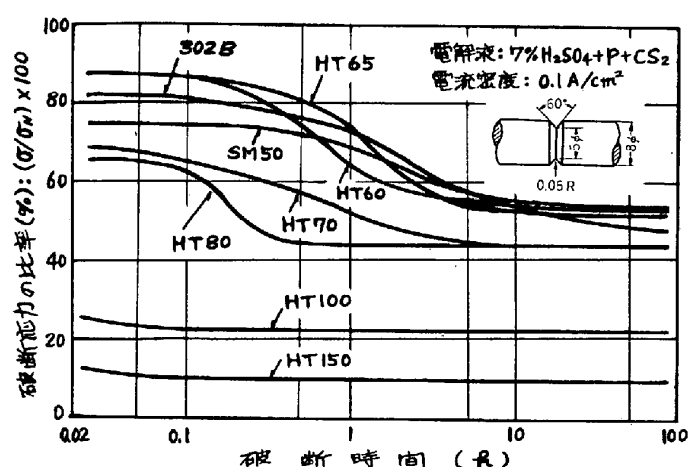


図3. 水素添加した各種鋼の定荷重下での破断応力比-破断時間曲線
(σ : 破断応力(%), σ_0 : 水素添加しない場合の切欠引張強さ(%))

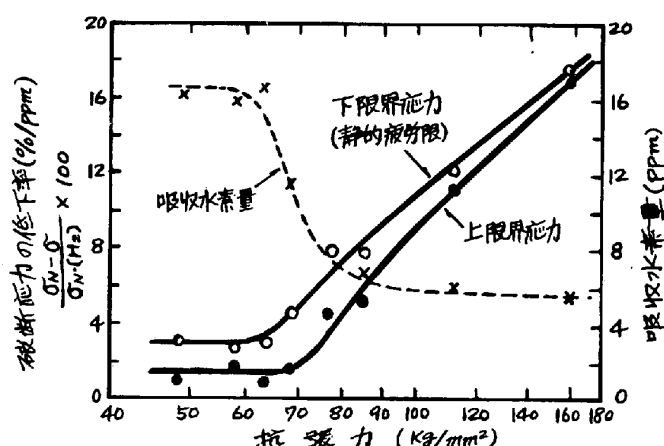


図4. 遅れ破壊における破断応力の低下率と抗張力との関係
{ σ_0 : 水素添加しない場合の切欠引張強さ(kg/mm^2)
 σ : 上限界または下限界破断応力(kg/mm^2) }

2.3 硫化物腐食割れ： 硫化物腐食割れにおいては腐食に伴う水素吸収やそれによる材料の脆化が割れ発生に大きな役割を与えるわけで、この腐食割れの現象は水素脆化と密接な関連を有する。周知のように割れ発生の感受性は材料の強度と関連するが、割れは溶接部特に溶接熱影響部に生じやすく、しかも通常熱影響部の硬度の高いところから発生しやすい。溶接熱影響部は組織が変化し硬化した部分であるから水素脆化の感受性が強く、割れに対して敏感であるが、熱影響部の割れ感受性はその硬さと関連し、与えられた条件下において割れを発生しない限界の硬度値が存在するようである。割れ発生に対する限界の硬度値については多くの報告があるが、³⁾ 筆者らが溶接熱影響部の硬さと割れ発生限界の問題について検討を加えた結果を図5⁴⁾に示す。熱影響部の割れ感受性は鋼材の成分系によって多少異なるようであり、そのおおよその限界硬度値は次の通りである。

HT60, 302B H_v約250, 204B, 387C H_v約255, 387D H_v約265
ただし図5は腐食液に0.5% HAc + 2000ppm H₂S Sol. を用いた場合の結果であるが、H₂S濃度が変れば限界硬度値もまた移動しよう。

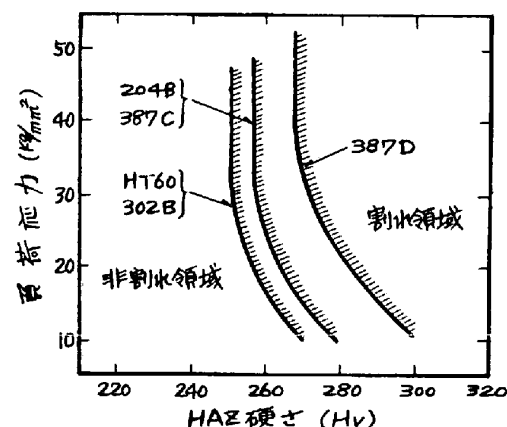


図5. 溶接部の硬さ、引張応力と割れ発生の限界
(腐食液: 0.5% HAc + 2000ppm H₂S Sol.)

2.4 水素脆化に影響をおよぼす諸因子： 水素脆化は歪速度、温度および水素濃度と密接な関係と有するほか、材料の強度、化学成分、組織、不純物などの冶金学的因子によって変化する。これらの諸因子のうち、ここでは特に最近論議されている鋼中不純物の影響としてS含有量の問題も取上げて述べることにしたい。Sの存在が水素脆化におよぼす利害については、現在のところ異なった研究結果が発表されており、一定した見解が得られていない。その主なものを次に要約してみる。

まず、Hewittら⁵⁾は中C-Mn鋼の鍛鋼品に発生する水素系欠陥は低S材ほど頻度が高く、S 0.035～0.040%以上の高S材にはほとんど欠陥は発生しないと報告している。Smitら⁶⁾も溶接部の低温脆化割れに対し、極端にSが低いとかわって危険であり、ある程度のSが必要であると述べている。さらにFarrellら⁷⁾も超高張力鋼の水素脆化の感受性改善にSの存在は有効であると述べている。以上はSの増加に伴ってvoidが多くなり、その部分に分子状水素が吸蔵される結果、基地中の水素濃度を低下せしめ、水素脆化に対する感受性を弱めると考察している。これに対しBecker⁸⁾はS 0.006～0.031%の範囲内の超高張力鋼について試験を行なった結果、S量の多いものほど水素脆化の程度が大きいと報告している。またHaynes⁹⁾はEn 25 (2.5Ni-Cr-Mo鋼)の水素脆化におよぼすPおよびSの影響について検討した結果、低S低P材が脆化に対し最もよい抵抗性を示すと述べている。

以上のように、Sの存在は水素脆化に対し好ましい影響を与えるとするものと、悪い影響を与えるとするものの相反する結果が報告されているが、いずれにしてもS含有量の増加に伴って欠陥が増加することは明らかである。筆者らの観察結果によると、¹⁰⁾¹¹⁾ 水素は非金属介在物周辺に集積しやすく、鋼材の水素吸収、拡散、水素系欠陥の発生などは非金属介在物と密接な関係と有することも確かだが、S量の問題は欠陥の形態、大きさ、分布状態や鋼中水素の挙動と関連して、今後さらに深い研究を続ける必要がある。

3. 水素系欠陥の発生について

鋼材の使用中に生ずる水素系欠陥としては水素フリスタ、水素割れなどがよく知られているが、これらは侵入した水素が欠陥部に集積分子化し高圧を形成して生ずるものである。筆者らが観察した水素系欠陥には非金属介在物と結びついて広がったものが数多く存在した。この場合の非金属介在物とは硫化物のように粘性変形しやすい介在物であり、酸化物系介在物のように変形しにくいものは割れとの関係は密でない。

4. 水素侵食について

4.1 水素侵食におよぼす加熱温度、水素圧の影響： 水素侵食に対して加熱温度、水素圧は大きな影響を与える。水素侵食による鋼材の脆化の時間的変化を観察すると、一定温度、一定水素圧のもとで、脆化開始までにある潜伏期間があり、一度脆化しはじめると比較的短時間で著しく脆化が進む。脆化の潜伏時間の温度依存性については、図6¹²⁾に示すように、脆化の潜伏時間の対数と加熱温度(絶対温度)の逆数との間には直線関係がある。また脆化の潜伏時間の水素圧依存性については、脆化の開始時間は水素圧の3乗に逆比例することが報告されている。¹²⁾

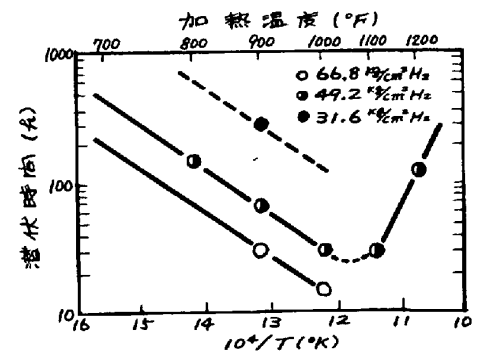


図6. 炭素鋼(0.19%C)の水素侵食における潜伏時間と加熱温度との関係

4.2 水素侵食におよぼす材料の冶金学的因子： 炭素鋼は高圧水素に対して極めて不安定で、通常高炭素鋼ほど水素侵食が著しくおこるが、鋼中のCをCr, W, Mo, V, Nb, Zr, Tiなどの炭化物形成元素で固定することにより耐水素性は改善される。つまり水素によって還元し難い炭化物を含む鋼ほど水素侵食に対して強い。なお非炭化物形成元素の添加は耐水素性に効果はない。水素侵食に対しては化学成分と共にその組織も影響をおよぼす。一般に焼入、焼戻のように組織を微細化すると水素侵食に対する抵抗性を増す。

4.3 水素侵食におよぼす応力の影響： 高温高圧のもとで使用される機器においては内圧による応

力あるいは熱応力などが負荷されているので、水素侵食におよぼす応力の影響を知ることは極めて重要である。この点についてはまだ2,3の報告をみるにすぎないが、水素侵食は応力負荷により著しく促進されること、また高圧水素中ではクリープ強度も低下することが確かめられている。その一例として、図7¹³⁾に2種のCr-Mo鋼の高圧水素中とアルゴン中でのクリープラフチャータ強さを比較した結果を示す。いずれにしても応力の影響や高圧水素中でのクリープラフチャータ強度の問題は、水素を扱う高温高圧機器の設計製作上重要な事柄であるので、今後詳しい試験研究が必要である。

4.4 溶接継手部の耐水素性： 一般に溶接継手材の水素侵食による脆化の程度は母材のそれよりも大きく、熱影響部特にボンド部が脆化しやすいという問題がある。溶接継手部における内部亀裂の発生状況を見ると、ボンド近傍の熱影響部の粗大化した結晶粒界に割れを生じやすい。溶接継手部は特に溶接ままの状態において最も脆化しやすいのであるが、後熱処理を施すことにより一般に脆化が軽減されるという結果を得ている。ただしこの場合においても母材の持つ耐久限までは回復しない。その一例として2¼%Cr-1%Mo鋼についての試験結果を図8に示す。⁴⁾ いずれにしても、溶接継手部の脆化傾向は熱影響部の結晶粒粗大化の傾向とも関連して、母材の成分によっても多少異なるようであり、また単層盛りと多層盛りとでも差異がみられるが、溶接継手部の耐水素性と改善するには熱影響部の結晶粒粗大化の抑制に対する対策が必要であろう。

4.5 高温高圧水素中での鋼の使用限界： 主な鋼材の高温高圧水素中での使用限界範囲を定めたものにNelson curveというのがあり、これは装置材料を選定する場合などに広く参考とされている。しかし水素侵食は合金成分、熱処理、組織、加工、溶接などにより著しく変化するから、このNelson curveのみで十分とはいえないわけで、鋼の使用限界の推定については今後さらに検討すべき余地が残されている。なお使用限界の推定について付言すると、さきに図6について述べた関係が長時間においても成立するとすれば、それより脆化限界を推定することが可能であろう。

5. 結 言 以上は鋼材の水素損傷の主な様相と問題点について述べたが、この外にステンレス鋼とその異材溶接部の水素脆化の問題がある。また鋼材が高圧水素に曝された場合、水素侵食がおきない場合でも多量の水素を吸収した材料が常温に持ちこたせられるときは水素脆化の問題がおこり得るので、この点の配慮も必要である。

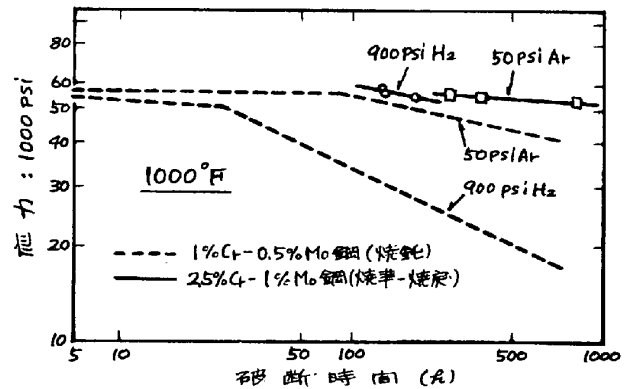


図7. Cr-Mo鋼の高圧水素中ならびにアルゴン中でのクリープラフチャータ強さ

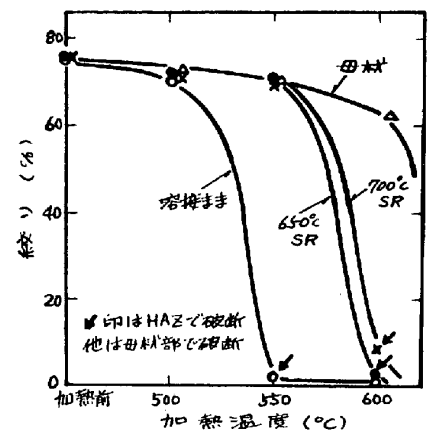


図8. 2¼%Cr-1%Mo鋼溶接継手の耐水素性試験結果 (水素圧: 300kg/cm², 加熱時間: 360h)

文 献

- 1) 石塚大面: 日本金属学会誌, 30 (1966), 852
- 2) 石塚大面: 日本製鋼技報, No.25 (1969), 2928
- 3) 堀川: 鉄と鋼, 54 (1968), 610
- 4) 石塚大面: 未発表
- 5) J.Hewitt, J.D.Murray: British Weld. J., 15 (1968), 151
- 6) N.Smith, B.I.Bagnall: British Weld. J., 15 (1968), 63
- 7) K.Farrell, A.G.Quarrell: JISI, 202 (1964), 1002
- 8) J.Beech: JISI, 203 (1965), 1031
- 9) A.G.Haynes: "Hydrogen in Steel", Iron Steel Inst. Spec. Rep., No. 73 (1961), 100
- 10) 石塚大面: 日本製鋼技報, No.25 (1969), 2885
- 11) 石塚大面: 日本金属学会誌, 30 (1966), 1140
- 12) L.C.Weiner: Corrosion, 17 (1961), 109
- 13) D.L.Sponseller, F.H.Vitovec: "Symposium on Heat-Treated Steels for Elevated Temperature Service" ASTM-ASME, United Engineering Center NY, Sept. (1966), 74