

論文

Cr-Mo 鋼再現熱影響部の水素侵食に及ぼす
Al, Ti, B 及び N の影響

櫛田隆弘*・古澤 遵*²・志田 善明*³
工藤 赴夫*²・富士川尚男*²

Effect of Al, Ti, B and N on Hydrogen Attack of Simulated HAZ of Cr-Mo Steel

Takahiro KUSHIDA, Jun FURUSAWA, Yoshiaki SHIDA,
Takeo KUDO and Hisao FUJIKAWA

Synopsis:

Effects of Al, Ti, B and N on hydrogen attack were examined by using simulated HAZ specimens of Cr-Mo steel. The hydrogen attack resistance was evaluated by the ratio of Charpy absorbed energy measured after exposure to hydrogen atmosphere and that measured after aging in air. The hydrogen attack resistance increased with sol. Al content more than 0.01% for simulated HAZ of 10 ppm B bearing Cr-Mo steels. The addition of Ti and B also improved the resistance to hydrogen attack. It was found that $M_{23}C_6$ type carbide precipitated preferentially in the simulated HAZ of B bearing Cr-Mo steel. On the other hand, only the carbide of M_7C_3 type was observed when B was not added. The carbide of $M_{23}C_6$ type precipitation was promoted by free B in solution when N was fixed by Al and Ti.

It was recognized that $M_{23}C_6$ was more stable than M_7C_3 at high temperature and high pressure in hydrogen atmosphere. The carbide of M_7C_3 type reacts with hydrogen to form methane and metal. The reason why the additions of Al and B improve the resistance to hydrogen attack is that the precipitation of $M_{23}C_6$ type carbide is accelerated by free B in solution which is more stable at high temperature and high pressure of hydrogen.

Key words: hydrogen attack; low alloy steel; corrosion resistance steel for elevated temperature service; precipitation; grain boundary; heat treatment; simulation; minor element.

1. 緒 言

石油精製, 石炭液化, 石炭ガス化等の化学装置は高温高圧水素雰囲気下で操業が行われることが多い。高温高圧水素雰囲気下で用いられる圧力容器用鋼には, 炭素鋼や Cr-Mo 鋼, あるいはこれらの鋼にステンレス鋼をオーバレイしたクラッド鋼等がある。母材としては水素侵食に対する抵抗性に優れる Cr-Mo 鋼が広く用いられている。最近, 操業条件が以前に増して高温高圧化し, 鋼材に対して今まで以上の耐水素侵食性と高温強度が必要になりつつあり, かつ圧力容器の設計上, 用いられる Cr-Mo 鋼は厚肉化する傾向がある。厚肉材において板厚中心部まで十分な焼入性を確保することは, 従来鋼で

は困難であり, 結果として機械的性質が劣化する。そこで, 焼入性向上のために, 微量の B と適量の Al あるいは Ti を添加する Al-B 処理鋼や Ti-B 処理鋼などが開発されてきた。

水素侵食に及ぼす種々の元素の影響については最近数多くの報告がある。特に, C^{(1)~(4)}, Cr, Mo⁽⁵⁾⁽⁶⁾ などの主要合金元素, V⁽⁷⁾, Ti などの添加元素に関する報告は多い。また, Ni, Si⁽⁸⁾, As⁽⁹⁾, Sn, Sb, P, S⁽¹⁰⁾ などの微量元素や不純物元素の影響についても最近研究がなされている。その結果, Cr, Mo, V, Ti, Zr などの安定な炭化物を生成する元素の添加は耐水素侵食性を高めることや, 上記の不純物元素のうち Ni, Si, As などは逆に水素侵食感受性を高め, 場合によってはわずかな量で先の主要

昭和 60 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 61 年 12 月 4 日受付 (Received Dec. 4, 1986)

* 住友金属工業(株)総合技術研究所 (Technical Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd., 1-3 Nishinagasuondori Amagasaki 660)

*² 住友金属工業(株)総合技術研究所 工博 (Technical Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd.)

*³ 住友金属工業(株)総合技術研究所 Ph. D. (Technical Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd.)

Table 1. Chemical compositions of materials used (wt%).

Steel	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ti	Sol. Al	B(ppm)	N(ppm)
A1~A5	0.14	0.50	0.50	<0.003	<0.002	1.35	0.50	—	<0.001~0.055	9~12	10~16
B1~B5	0.15	0.25	0.40	<0.003	<0.002	2.25	1.00	—	<0.001~0.051	8~12	9~12
C1~C4	0.15	0.25	0.35	<0.003	<0.002	2.25	1.00	—	<0.001~0.057	<2	7~12
D1~D5	0.15	0.25	0.35	<0.003	<0.002	2.25	1.00	0.002~0.090	<0.010~0.015	11~14	66~84
E1~E5	0.15	0.25	0.35	<0.003	<0.002	2.25	1.00	0.006~0.051	<0.010~0.015	12~13	6~9
F1~F3	0.15	0.25	0.35	<0.003	<0.002	2.25	1.00	—	<0.001	2~94	≒100
G1~G2	0.15	0.25	0.35	<0.003	<0.002	2.25	1.00	—	0.035	2~82	≒10

元素の効果を消してしまう可能性があることなどもわかってきた。しかし、最近開発されてきた Al-B 処理¹¹⁾¹²⁾ Cr-Mo 鋼や Ti-B 処理¹³⁾ Cr-Mo 鋼の高温高压水素環境下の水素侵食挙動に関する検討は少ない。Al, B それぞれの水素侵食に及ぼす影響について報告された例も少なく、Al の影響については今までに、Al は黒鉛化を促進する元素であり水素侵食感受性を高める元素であるという報告¹⁴⁾¹⁵⁾や、粒界の鉄酸化物を減少させてメタンの生成を促進するという報告¹⁶⁾などがあるものの、Al-B 処理の水素侵食に及ぼす影響は不明である。そこで筆者らは、耐水素侵食性に及ぼす Al-B 処理の影響を調査した。

実機での水素侵食による事故は溶接熱影響部（以後 HAZ と記す）において最も多く観測される²²⁾。したがって実機における使用鋼種の選定は、最も耐食性に劣る HAZ が使用環境で使用可能であるか否かによって決定されることが多い。HAZ は溶接時の熱によつていつたん固溶した炭化物が再析出する際に、母材の炭化物よりも熱力学的に不安定な形態で析出するために耐水素侵食性が劣る。HAZ の耐水素侵食性を高めるために、溶接後熱処理が施されるが、母材に比べるとやはり耐水素侵食性に劣る。母材相当材において水素侵食を論じている報告があるが、実機に即したという意味では、最も耐食性に劣る HAZ についてその水素侵食の挙動を調べるのが望ましいと考えられる。

そこで筆者らは、Al-B 処理 Cr-Mo 鋼の耐水素侵食性を調査するために、HAZ の再現条件として適当と思われる焼入れ-焼もどし処理をした再現 HAZ 材を用いて Al-B 処理 Cr-Mo 鋼の水素侵食に及ぼす影響を調べた。さらに、その機構についても検討を加えた。

2. 実験内容

Table 1 に、供試鋼の化学組成（重量濃度）を示した。以後の文中で用いる分析値は、特に注釈を付ける場合を除き、すべて重量に対する割合である。これらの供試鋼はいずれも真空溶製鋼である。1¼Cr-½Mo 鋼及び 2¼Cr-1Mo 鋼に含まれる合金元素の内、C, Si, Mn, Cr 及び Mo を基本成分とした。不純物元素の P 及び S は

Table 2. Heat treating condition.

	Plate thickness	Heat treating condition
Base metal	25 mm	950°C×30 min Air cooling 710°C×6 h Furnace cooling
Simulated HAZ	15 mm	1 250°C×5 min Oil quenching 710°C×6 h Furnace cooling

低減し、かつ B, Al, Ti 及び N の微量元素を表に示す範囲でそれぞれ変化させた。Al は Sol. Al として分析した。本供試鋼の場合、酸（王水）可溶性の固溶 Al 及び AlN の総和が Sol. Al と考えられる。

Table 2 に供試鋼に施した熱処理条件を示した。母材相当材は焼ならし後（950°C×30 min）空冷によつて、また HAZ を想定した再現 HAZ 材は油焼入れ（1 250°C×5 min; 800-500°C の冷却速度（20°C/s））によつて、それぞれ調整した。いずれも 710°C×6 h 炉冷の焼もどしを施した。これらの板材から、JIS 4 号シャルピー試験片（2 mmV ノッチ切欠付; 圧延方向）を製作し、高温高压水素用オートクレーブにて高温高压水素中に暴露後、シャルピー試験を行い水素侵食による損傷を評価した。試験条件は温度 500~600°C、水素圧 250~300 kgf/cm² の高温高压加速条件を採用した。耐水素侵食性を表すパラメーターとして、水素暴露後のシャルピー吸収エネルギー（ E_H ）を同一温度にて大気中で時効した後の吸収エネルギー（ E_A ）で除した値（ E_H/E_A ）を用いた。これにより焼もどし脆化の影響が除かれると考えた。この値が 1 に近いほど耐水素侵食性に優れていることになる。また、シャルピー試験温度は、水素侵食による脆化がはつきりと判別できるように 2¼Cr-1Mo 鋼再現 HAZ 材では -40°C、その母材では -20°C、1¼Cr-½Mo 鋼再現 HAZ では 0°C、その母材では 20°C を選んだ。これらの温度はそれぞれの鋼のシェルフエネルギーが低下しはじめる限界の温度であり、水素侵食による靱性の劣化を検出しやすい温度である。

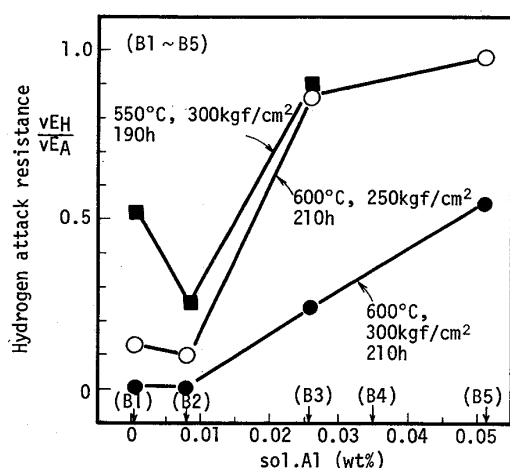
また、炭化物の調査は、供試鋼の金属成分を 10~20% 塩化第 2 鉄水溶液で溶解して得た抽出残さを X 線回折法で同定する方法、そして、抽出レプリカ上で電子線回折する方法の両者を用いた。さらに、高温高压水素に対す

る安定性を調査するために、この炭化物をガラス容器に入れて高温高压水素に暴露し、重量減少分からその炭化物の水素との反応性を評価した。また、高温高压水素暴露によつて炭化物にどのような変化がみられるかを抽出残さのX線回折法による同定で調査した。メタン気泡の観察は試験片断面をピクラルにてエッチしSEMで観察した。また、抽出レプリカで気泡内に残存する介在物も調査した。

3. 実験結果

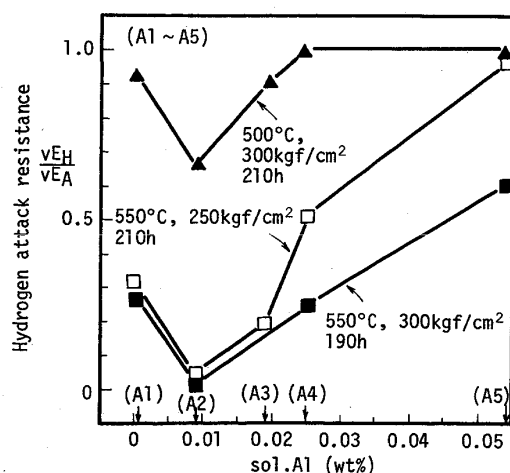
3.1 B含有Cr-Mo鋼の耐水素侵食性に及ぼすAl, Ti及びNの影響

B含有 $2\frac{1}{4}$ Cr-1Mo鋼の母材及び再現HAZ材の耐水



B=10 ppm Charpy test at -40°C

Fig. 1. Effect of sol. Al content on hydrogen attack resistance of simulated HAZ of B containing $2\frac{1}{4}$ Cr-1Mo steel.



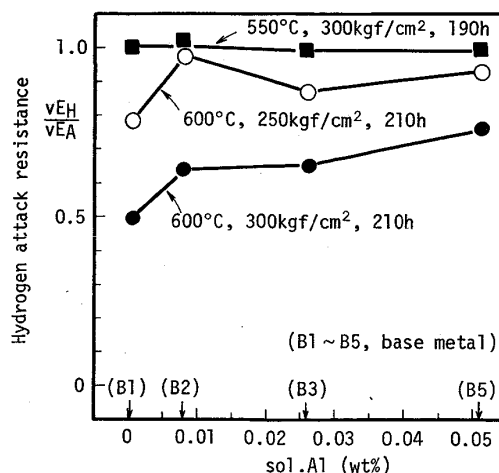
B=10 ppm Charpy test at 0°C

Fig. 2. Effect of sol. Al content on hydrogen attack resistance of simulated HAZ of B containing $1\frac{1}{4}$ Cr- $\frac{1}{2}$ Mo steel.

素侵食性に及ぼす Sol. Al 量の影響を Fig. 1 及び 2 にそれぞれ示した。B含有 $2\frac{1}{4}$ Cr-1Mo鋼の再現HAZ材の耐水素侵食性は、Sol. Al量が0.01%以下で小さく、Sol. Al量が0.02%以上で良好であった。また、Fig. 2からB含有 $1\frac{1}{4}$ Cr- $\frac{1}{2}$ Mo鋼の再現HAZの耐水素侵食性もSol. Al量の増加に伴い向上することが認められた。すなわち、B含有Cr-Mo鋼再現HAZ材はSol. Al量の増加によつて耐水素侵食性が改善され、この傾向はCr, Mo量によらないことが明らかとなった。Bを含んでいるときのAlの耐水素侵食性に及ぼす影響は、今まで報告されているAlが水素侵食を促進するという結果と異なる。

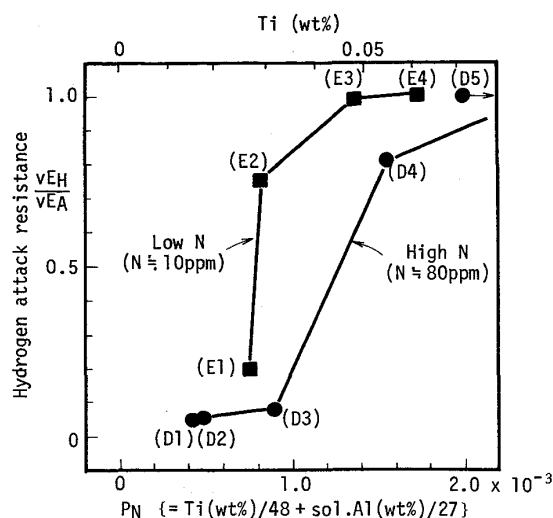
B含有 $2\frac{1}{4}$ Cr-1Mo鋼の母材の耐水素侵食性に及ぼすSol. Al量の影響をFig. 3に示した。母材の耐水素侵食性は再現HAZ材に比べて優れており、今回の実験条件ではSol. Al量に影響されなかった。

次にFig. 4にB含有 $2\frac{1}{4}$ Cr-1Mo鋼再現HAZ材に及ぼすTi及びNの影響を示した。Nに対してAlとTiが同等に結合すると仮定して、横軸(主軸)にはAlとTiのmol%の合計をとった。Sol. Al量はほぼ0.01%であるため、副軸に、Sol. Al量を0.01%を仮定したときのTiの重量%も併せて示した。Sol. Al量約0.01%、Ti量0~0.02%のときは、耐水素侵食性が小さいが、Tiの含有量の増大に伴い耐水素侵食性が向上し、ある一定量以上のTi量で優れた耐水素侵食性が認められた。Alと同様にTiにも耐水素侵食性を改善する傾向があることが認められた。さらに低N鋼(N=10 ppm)の方が高N鋼(N=80 ppm)よりも耐水素侵食性の改善に必要なTi量が少なく、また、低N鋼の方が高N鋼よ

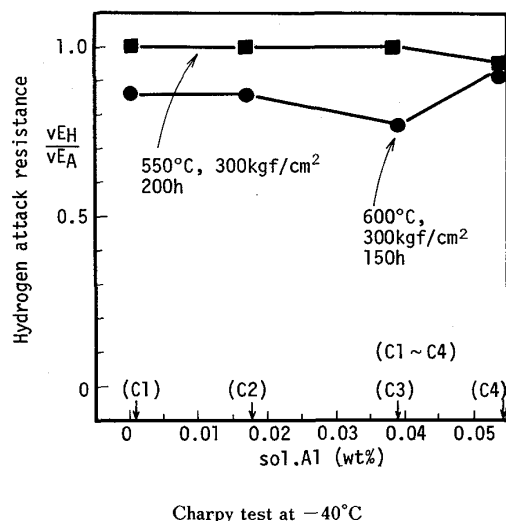


B=10 ppm Charpy test at -20°C

Fig. 3. Effect of sol. Al content on hydrogen attack resistance of base metal of B containing $2\frac{1}{4}$ Cr-1Mo steel.



Test condition; 600°C, 300 kgf/cm², 200 h Charpy test at 0°C
Fig. 4. Effect of Ti and N contents on hydrogen attack resistance of simulated HAZ of B containing 2 1/4Cr-1Mo steel.

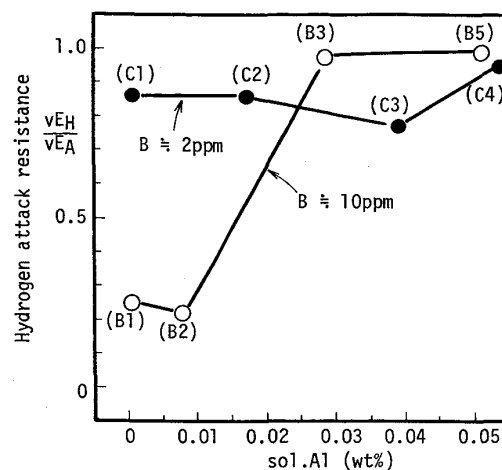


Charpy test at -40°C
Fig. 5. Effect of sol.Al content on hydrogen attack resistance of simulated HAZ of B free 2 1/4Cr-1Mo steel.

りも耐水素侵食性に優れていることがわかる。Nも水素侵食に重要な影響を及ぼす元素であることが判明した。

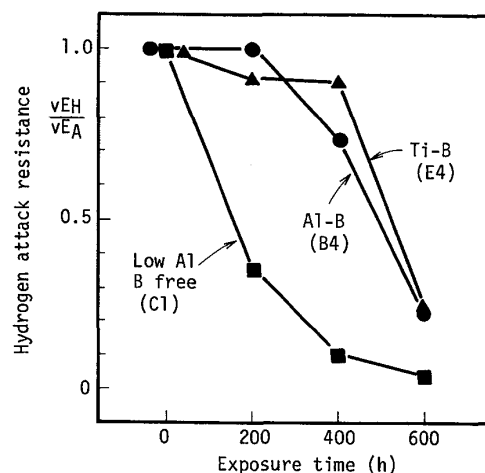
3.2 耐水素侵食性に及ぼす B の影響

Fig. 5 に B を含有しない 2 1/4Cr-1Mo 鋼再現 HAZ 材の耐水素侵食性に及ぼす Al の影響を示した。B を 5~10 ppm 含む鋼とは異なり、Sol. Al 量による耐水素侵食性の差はなかった。B を含む Al 変化材と B を含まない Al 変化材とを同一条件で比較試験して、B の水素侵食に及ぼす影響を検討した結果を Fig. 6 に示した。B を含む Cr-Mo 鋼の耐水素侵食性は、Sol. Al 量が 0.01% 以下のときに B を含まない鋼よりも劣るが、Sol. Al 量



Test condition; 600°C, 300 kgf/cm², 150 h
Charpy test at -40°C

Fig. 6. Effect of sol.Al and B contents on hydrogen attack resistance of simulated HAZ of 2 1/4Cr-1Mo steel.



Test condition; 600°C, 300 kgf/cm² Charpy test at 0°C

Fig. 7. Effect of sol.Al, Ti and B contents on hydrogen attack resistance of simulated HAZ of 2 1/4Cr-1Mo steel.

が 0.02% 以上になると逆に B を含まない鋼よりも向上することがわかる。このことはより長時間の試験でより明確になった。Al-B 処理鋼、Ti-B 処理鋼、および B を添加していない鋼の長時間高温高圧水素暴露による水素侵食パラメータの経時変化を Fig. 7 に示した。B を含まない鋼が長時間の高温高圧水素暴露によって水素侵食パラメータがほとんど 0 まで低下するのに対し、Al-B 処理鋼、Ti-B 処理鋼の水素侵食パラメータの低下は比較的緩やかである。また Al-B 処理鋼と Ti-B 処理鋼の耐水素侵食性の差は小さく、Al と Ti が耐水素侵食性の向上に及ぼす効果にはほとんど差がないことも明らかである。

以上の結果から、Bを約5~10 ppm含有し、AlあるいはTiをある量以上含んでいるCr-Mo鋼の耐水素侵食性はBを含まない鋼よりも向上することが判明した。

3.3 析出物に及ぼすBの影響

Cr-Mo鋼に析出する炭化物には M_3C 、 M_7C_3 、 $M_{23}C_6$ 、 Mo_2C などがある。しかし、その析出挙動は微量元素、熱処理等に影響されるので、各供試鋼再現HAZ材に注目してその析出炭化物を詳細に調査した。

今回の実験では焼もどし温度が710°Cと高いため、 M_3C は認められず、 M_7C_3 型炭化物が多数を占め、一部 $M_{23}C_6$ 型炭化物が認められた。Fig. 8は、2¼Cr-1Mo鋼再現HAZ材の析出炭化物で、特に $M_{23}C_6$ の析出量に及ぼすAl及びBの影響を示したものである。Bを含んでいない鋼では $M_{23}C_6$ の析出は認められなかった。約10 ppmのNを固定するに十分なAlを含有している場合、Bの添加量が増加するに伴い、 $M_{23}C_6$ の析出量も増加する。一方Alを含まずNを約100 ppmと多量に含む鋼は、Bを0.01%近く多量に含有していても $M_{23}C_6$ の析出量はわずかである。

また、窒化物分析を行った結果、Sol. Al量が0.02%以上の耐水素侵食性が良好な鋼に析出している窒化物は塩酸可溶であり、一方、耐水素侵食性の小さいSol. Al

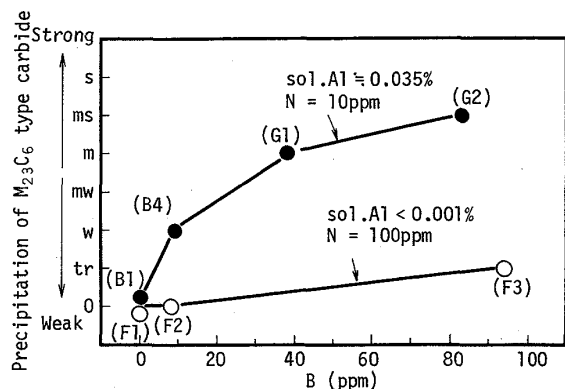


Fig. 8 Effect of sol. Al and B contents on precipitation of $M_{23}C_6$ type carbide in simulated HAZ of 2¼Cr-1Mo steel.

量0.01%以下の鋼に析出している窒化物は塩酸不溶であるという結果が得られた。酸可溶の窒化物はAlN、塩酸不溶の窒化物はBNであることを抽出レプリカの電子線回折により確認した。Tiが含まれていない場合、他の窒化物の析出を考えなくて良い。

Alが少なくNを固定しきれないときBはBNとなるが、NがAlNとして固定されているとBはBNとならずに固溶する。固溶Bが $M_{23}C_6$ 型炭化物の析出を促進することは既に明らかにされているが^{17)~19)}、本実験でも確認された。

3.4 水素との反応性に及ぼす炭化物の形態、組成の影響

M_7C_3 は高温で時効するとより安定な $M_{23}C_6$ に移行していくことが知られているが²⁰⁾、高温高压水素中の炭化物の挙動を調べた例は少ない。

Al-B処理2¼Cr-Mo鋼再現HAZ材を、600°C、300 kgf/cm²の高温高压水素及び600°Cの大気中でそれぞれ暴露した後、塩化第2鉄水溶液にて金属成分を溶解してその残渣をX線回折法にて分析して、時効及び水素暴露による $M_{23}C_6$ 型炭化物、 M_7C_3 型炭化物の析出量の

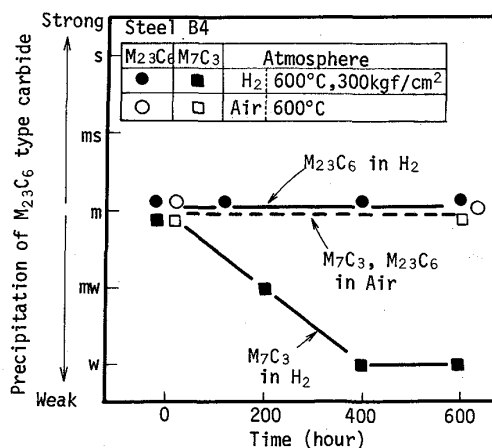
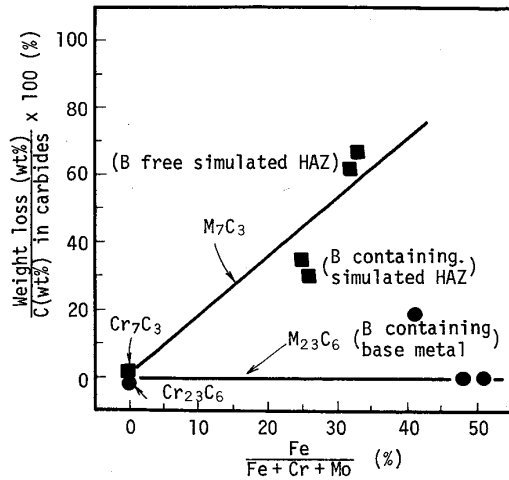


Fig. 9. Reactivity of M_7C_3 and $M_{23}C_6$ types carbide precipitated in simulated HAZ of 2¼Cr-1Mo steel.

Table 3. Weight loss of M_7C_3 and $M_{23}C_6$ type carbides in high temperature and high pressure hydrogen.

Mark	Steel	Carbide	Fe Fe+Cr+Mo (%)	Cr Fe+Cr+Mo (%)	Mo Fe+Cr+Mo (%)	C (wt%)	Weight loss (wt%)
1	—	Cr_7C_3	0	100	0	9.0	0
2	C1	M_7C_3	32	44	24	7.5	4.7
3	C4	M_7C_3	33	45	22	7.6	5.2
4	B2	M_7C_3	25	37	38	6.9	2.4
5	B5	M_7C_3	26	34	40	6.8	2.1
6	—	$Cr_{23}C_6$	0	100	0	5.7	0
7	B5	$M_{23}C_6$	48	33	19	4.8	0.8
8	B4	$M_{23}C_6$	42	27	31	4.4	0
9	G2	$M_{23}C_6$	52	29	19	4.8	0

Test condition : 500°C, 300 kgf/cm², 50 h



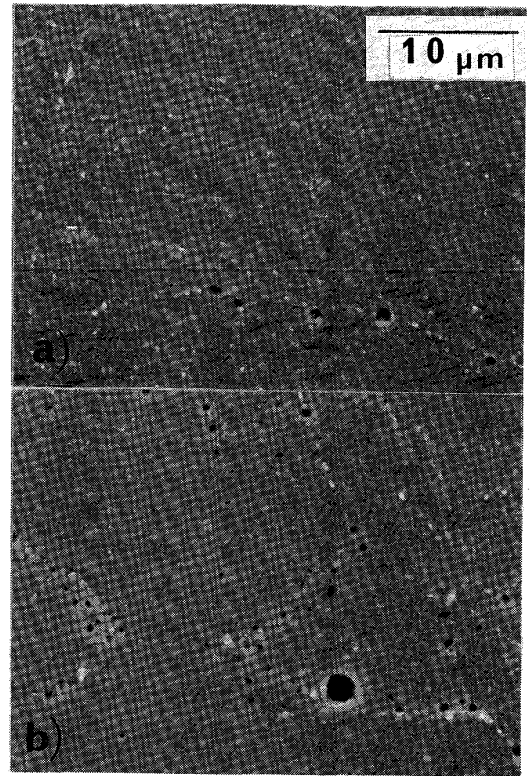
Test condition; 500°C, 300 kgf/cm², 50 h

Fig. 10. Reactivity of M_7C_3 and $M_{23}C_6$ types carbide in high temperature and high pressure hydrogen atmosphere.

変化を定性的に示したのが Fig. 9 である。

$M_{23}C_6$ 型炭化物は、水素中及び大気中に 600 h 暴露してもその暴露前後で析出量に変化はない。 M_7C_3 型炭化物は、大気中時効ではその析出量に変化はないが、高温高压水素中では時間の経過とともにその析出量が減少しているのが認められた。このことから高温高压水素中の M_7C_3 の減少は、それが水素と反応したためと考えられる。この結果から $M_{23}C_6$ の方が M_7C_3 よりも水素に対して安定であると考えられる。

Table 3 は、抽出炭化物に含まれる Fe, Cr, Mo の分析結果から求めた組成比と、それから計算によつて求めたC量、さらにこれらの炭化物を 500°C, 300 kgf/cm² の高温高压水素中に暴露した後の重量減少率を示したものである。重量減少は炭化物中の炭素がメタンになつて拡散することによつて起こるのであるから、重量減少率(%)を炭化物中のC量(重量%)で除した値を、炭化物と水素の反応性を示すパラメーターと考えることができる。そのパラメーターを炭化物中の金属元素に占める割合に対してプロットしたものが Fig. 10 である。 $M_{23}C_6$ は、この水素暴露条件では炭化物中の Fe 量に関係なく反応していない。一方、 M_7C_3 は炭化物中の Fe 量が増加するに伴い試験後の重量の減少分が大きくなっている。さらに、水素暴露後の M_7C_3 の残渣を分析したところ、 α -Fe 及び Cr と同定された。これらの結果から、 M_7C_3 型炭化物は、Fe の含有量が増加するに伴い水素と反応しやすくなり、本実験の供試鋼の耐水素侵食性を支配している炭化物と結論できる。



a) Sol. Al 0.01%, N 10 ppm, B 10 ppm
b) Sol. Al <0.001%, N 100 ppm, B 100 ppm

Photo. 1. Bubble cavities in simulated HAZ of 2 1/2Cr-1Mo steel exposed to hydrogen at 600°C for 200 h under 300 kgf/mm².

4. 考 察

2 1/2Cr-1Mo 鋼を基本成分鋼として Al, Ti, B 及び N 量をそれぞれ変化させ、その耐水素侵食性に及ぼす影響を調査した結果、Al-B 及び Ti-B の添加が耐水素侵食性を向上させ、従来用いられてきた B を含有しない鋼よりも耐水素侵食性に優れていることが判明した。その他にも Sol. Al 量が 0.01% 以下の B を含む Cr-Mo 鋼再現 HAZ 材の耐水素侵食性が、本供試鋼の中で最も劣ることも判明した。以下、これらの現象について、実験結果を基にして考察する。

後者の現象は BN が水素侵食感受性を高めていると推定される。Al-B 処理と Ti-B 処理にいずれにおいても、Al あるいは Ti の含有量が十分でないときに耐水素侵食性の劣化が共通して見られるということから、Al あるいは Ti がそれぞれ直接関与している可能性は少ないと考えられる。Photo. 1 は、Sol. Al 量 0.01% 以下の B を含有した鋼の水素暴露後の試験片を SEM にて観察したものである。B 及び N 量とも約 10 ppm の鋼では旧オーステナイト粒界にのみメタン気泡が見られる

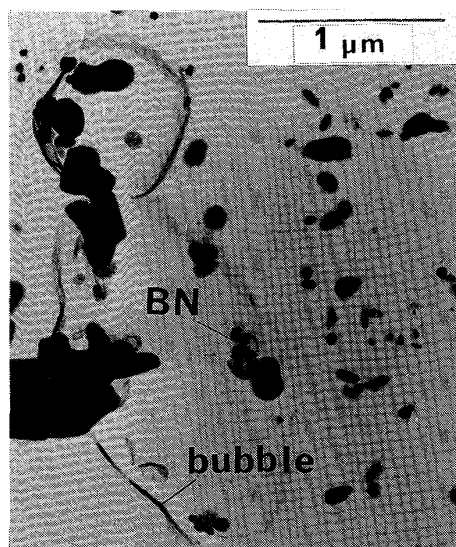


Photo. 2. Carbon extraction replica of methane bubbles and precipitates in simulated HAZ of $2\frac{1}{4}$ Cr-1Mo steel (sol. Al 0.01%, N 10 ppm, B 10 ppm) exposed to hydrogen at 600°C for 200 h under 300 kgf/mm^2 .

のに対し (Photo. 1a)), B 及び N 量とも約 100 ppm 含有し極めて耐水素侵食性に劣る鋼の水素暴露後は粒界、粒内のいたるところにメタン気泡が見られる (Photo. 1b)). Photo. 2 は, Photo. 1a) で示した鋼から採取した抽出レプリカの電子顕微鏡写真である。写真中央に見られる円形のレプリカの歪みはメタン気泡の跡である。気泡内に見られる球状の析出物は、多結晶体に特有のそのリング状電子線回折パターンと、その d 値から同定された BN である。メタン気泡跡にかなりの確率で BN が見られ、かつ、BN の析出量が多い鋼ではそれだけ気泡の数が多いことから、BN がメタン気泡の核になっていて、水素侵食を促進している可能性が考えられる。また Fig. 4 に示されているように、耐水素侵食性の改善に高 N 鋼の場合の方が、低 N 鋼に比べてより多くの Ti が必要ということは、N 量が多いため BN の析出を防ぐ TiN による N の固定にそれだけ多くの Ti が必要であるためと考えられる。BN がメタン気泡の核になるためにメタン気泡の数が増え、また気泡の核生成時間が短くなり同一時間経過後の気泡直径が大きくなるために水素侵食感受性が高くなったと考えられる。

次に、Al-B、及び Ti-B の添加が耐水素侵食性を向上させる理由について考える。水素侵食は鋼中に侵入した水素が析出炭化物、主に粒界上に析出している炭化物と反応してメタンを生成することによって起こる。炭化

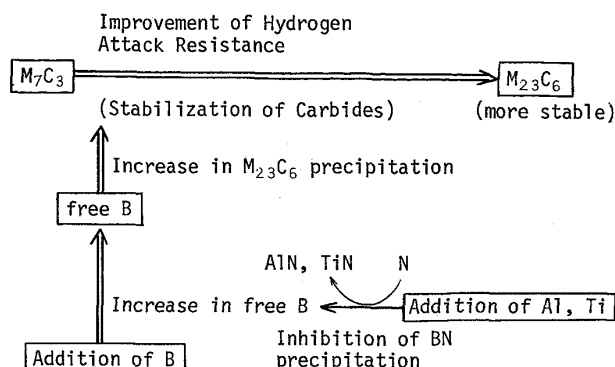


Fig. 11. Mechanism of improving hydrogen attack resistance by Al, Ti and B addition.

物と水素の反応性がまず水素侵食感受性を決定する。本実験に供した Al-B 処理及び Ti-B 処理をそれぞれ施した Cr-Mo 鋼の再現 HAZ 材に析出する炭化物は、 M_7C_3 と M_{23}C_6 の 2 種類があるが、粒界に析出している炭化物 M_{23}C_6 である。一方、B を含まない Cr-Mo 鋼の再現 HAZ に材出しているのは、 M_7C_3 だけであることが確認された。RICHARDSON ら²¹⁾ が求めた炭化物の生成自由エネルギーから計算すると、 Fe_3C , Mo_2C , Cr_7C_3 , Cr_{23}C_6 の順に水素に対する安定性が大きくなる。今回の供試鋼である $2\frac{1}{4}\text{Cr}-1\text{Mo}$ 鋼再現 HAZ 材において問題となる炭化物は、 M_7C_3 と M_{23}C_6 であるが、 Cr_7C_3 , Cr_{23}C_6 から類推すれば、 M_{23}C_6 の方が M_7C_3 よりも水素に対して安定であると考えられる。

また母材は再現 HAZ 材に比べて耐水素侵食性に優れており、母材においては M_{23}C_6 が、再現 HAZ 材においては M_7C_3 がそれぞれ多数を占めることから、 M_{23}C_6 の方が M_7C_3 よりも水素に対して安定であると考えられる。さらに、本実験では析出炭化物の高温高压水素暴露による変化を実際に調査して、Al-B 処理鋼、Ti-B 処理鋼においては M_{23}C_6 型炭化物の方が M_7C_3 型炭化物よりも高温高压水素雰囲気中で安定であることを確認している。

すなわち、Al-B 処理鋼、Ti-B 処理鋼の再現 HAZ 材は、B を含まない鋼の再現 HAZ 材に比べて、 M_{23}C_6 の析出量が多いために、特に粒界析出炭化物が M_{23}C_6 であるために、耐水素侵食性に優れている。そして、Al-B 処理鋼、Ti-B 処理鋼の再現 HAZ 材に M_{23}C_6 の析出量が多いのは、焼入性向上のために含まれる B が、Al あるいは Ti で N が固定されることによって BN とし析出せず固溶して、この固溶 B が M_{23}C_6 の析出を促進するからである。

Fig. 11 は、上記の水素侵食性改善の機構を模式的に

まとめたものである。

5. 結 言

HAZ を模擬した $1\frac{1}{4}\text{Cr}-\frac{1}{2}\text{Mo}$ 鋼, $2\frac{1}{4}\text{Cr}-1\text{Mo}$ 鋼の再現 HAZ 材をベースに Al, Ti, B 及びN量をそれぞれ変化させた鋼の耐水素侵食性を評価し, また, 各供試鋼の析出炭化物をX線回折法を用いて調査し, その高温高压水素との反応性を調査した結果は以下のとおりである。

(1) B を約 10 ppm 含有する鋼では, Sol. Al 量が 0.01% 以下では B を含有しない鋼に比較し水素侵食感受性が高い。Sol. Al 量の増加に伴って耐水素侵食性が向上し, Sol. Al 量 0.02% 以上では B を含有しない鋼よりも耐水素侵食性に優れる。

(2) Ti も Al と同様, B を約 10 ppm 含有する鋼の耐水素侵食性を向上させる効果があり, その点に関しては Al-B 処理と Ti-B 処理は同等である。Al-B 処理鋼と Ti-B 処理鋼の耐水素侵食性は同等である。

(3) B を含有しない鋼では (<2 ppm), 耐水素侵食性は Sol. Al 量に影響されない。

(4) B を含有しない鋼では, 析出炭化物は M_7C_3 型炭化物であり, B を約 10 ppm 含有する鋼は M_{23}C_6 型炭化物が粒界に優先して析出するようになる。この場合, 粒界析出炭化物は M_{23}C_6 である。また, B の含有量が增加すると M_{23}C_6 型炭化物の析出量が増加する。

(5) M_7C_3 型炭化物に比べて, Al-B 処理鋼に析出する M_{23}C_6 型炭化物は高温高压水素中でも安定に存在することが確認された。

(6) Al-B 処理鋼, Ti-B 処理鋼が B を含まない鋼に比べて耐水素侵食性に優れるのは, 固溶 B が高温高压水素に対して安定な M_{23}C_6 の析出を促進することによって考えられる。

(7) B を含有しかつ Al を含有しない鋼が耐水素侵食性に劣るのは, BN が水素侵食の起点であるメタン気泡の核になるためと考えられる。

終わりに本研究の発表を許可された総合技術研究所所長伊藤慶典博士, 同研究所副所長行俊照夫博士, 並びに

同研究所鋼管研究部部長諸石大司博士に深く感謝致します。そして, 本研究を遂行するにあたって有益な助言を賜った同研究所基礎研究部部長大森靖也博士並びに同研究所鋼板研究部渡辺征一博士に深く御礼申し上げます。

文 献

- 1) F. K. NAUMANN: Stahl Eisen, **57** (1937), p. 889
- 2) F. K. NAUMANN: Stahl Eisen, **58** (1938), p. 1239
- 3) Y. OHKURA: Iron and Steel, **28** (1942), p. 30
- 4) H. CHIBA: Iron and Steel, **14** (1985), p. 1639
- 5) H. CHIBA, K. OHNISHI, K. ISHI and K. MAEDA: Iron and Steel, **11** (1985), p. 1518
- 6) H. CHIBA, K. OHNISHI, K. ISHI and K. MAEDA: Iron and Steel, **11** (1985), p. 1542
- 7) T. ISHIGURO, K. OHNISHI and J. WATANABE: Iron and Steel, **1** (1986), p. 70
- 8) J. SHIMOMURA and T. IMANAKA: Iron and Steel, **70** (1984), A221
- 9) T. SAKAI and H. KAJI: Iron and Steel, **66** (1980), p. 79
- 10) P. C. ROSENTHAL, W. L. SCHROEDER and F. H. VITOVEC: Paper for Presentation to a Session on Corrosion during the 28 th Midyear Meeting of the API Division of Refining in the Benjamine Franklin Hotel, Philadelphia, (1963 年 5 月) Preprint No. 05-63
- 11) T. OKUMURA, T. TANAKA, Y. ITO, H. NASHIWA: 溶接学会誌, **48**(1979), p. 542
- 12) K. J. IRVINE, F. B. PICKERING, W. C. HESLWOOD and M. ATKINS: J. Iron Steel Inst., **186** (1957), p. 54
- 13) R. VISWANATHAN: Metall. Trans. A, **8** (1977), p. 57
- 14) T. TAKASE, I. MASAOKA, S. IKEDA and S. KIRIHARA: Iron and Steel, **65** (1979), S929
- 15) T. OHKURA, H. TANAKA, and S. IKEDA: Iron and Steel, **67** (1981), S647
- 16) L. C. WEINER: Corrosion, **109** (1961), p. 17
- 17) K. YAMANAKA and Y. OHMORI: Iron and Steel, **7** (1976), p. 98
- 18) K. YAMANAKA and Y. OHMORI: Iron and Steel, **8** (1978), p. 1153
- 19) S. WATANABE and Y. OHTANI: Iron and Steel, **14** (1976), p. 1851
- 20) R. G. BAKER and J. NUTTING: J. Iron Steel Inst., **192** (1959), p. 259
- 21) F. D. RICHARDSON: J. Iron Steel, **175** (1953), p. 33
- 22) 日本材料学会腐食防食部門委員会 TG『腐食事例 2』高温高压水素侵害事例の収集と整理(日本材料会編)(1980), p. 16