

長時間使用した压力容器用2.25Cr-1Mo鋼の水素脆化感受性評価

Evaluation of Hydrogen Embrittlement Susceptibility of Temper Embrittled 2.25Cr-1Mo Steel Operated for a Long Term Service

栗飯原周二
Shuji Aihara

JPVRC材料部会 水素脆化専門委員会
新日本製鐵(株) 鉄鋼研究所

1 はじめに

石油精製をはじめとする各種化学プラントでは、高温高压の水素あるいは硫化水素を含む腐食性雰囲気で使用される压力容器が多い。このような環境で使用される鋼材には多量の水素が吸収され、長時間の運転、停止を繰り返すことによって水素に起因する各種の損傷が発生し、压力容器の安全性や信頼性に重大な影響を及ぼすことが懸念される。特に、重質油の脱硫、水素分解あるいは石炭液化などの高温高压水素環境下で運転される反応容器では、水素系損傷対策が重要な課題となっている。

压力容器用鋼材において水素が原因となる損傷としては、高温度で使用中に発生する水素侵食、常温付近で起きる水素誘起割れ、水素応力割れ、延性の低下をもたらす水素脆化、あるいは水素ガスに接したときに生じる水素ガス環境脆化などの諸現象が知られている。日本压力容器研究会(JPVRC)材料部会水素脆化専門委員会では1979年以来、主に、水素脆化と水素侵食について共同で調査と研究を実施してきた¹⁻¹⁶⁾。このうち、水素脆化に関しては、2.25Cr-1Mo鋼の水素脆化割れ下限応力拡大係数 K_{IH} の測定と評価方法に関する研究を実施したが^{3, 10, 11)}、文献などによる研究動向調査の結果¹⁵⁾、長時間使用されて経年劣化したCr-Mo鋼の水素脆化感受性の研究が極めて重要であるとの結論に至り、実機から採取した2.25Cr-1Mo鋼(1969年製造材)を用いて水素脆化感受性試験を実施し、シミュレート実験で採取されることが多い従来データをより一層充実させることにした。また、水素脆化感受性試験では試験装置やサンプル材採取の制約から試験片の小型化が望まれており、これについても検討を実施した。本稿ではJPVRC水素脆化専門委員会の共同研究で得られた最近の成果¹⁶⁾を紹介する。

2 供試鋼および試験方法

2.1 供試鋼

供試鋼は、石油直接脱硫装置の熱交換器として168,000時間使用された2.25Cr-1Mo鋼(ASTM A387-67 Gr D)で、製造記録によると82mmに圧延後、焼きなまし、焼きならしと焼きもどしの熱処理をされており、ベイナイト単相のマイクロ組織を有している。入口側ノズル(運転温度420℃)および出口側ノズル(同370℃)よりサンプル材を採取した。入口側から採取した材料については回復熱処理(610℃×2h、水冷)を施した材料についても試験を実施した。表1および表2に、供試鋼の化学成分と機械的性質を示す。引張特性に大きな差は認められないが、シャルピー衝撃特性には大きな差異があり、受け入れまま材では大きく脆化しており、回復熱処理で130℃以上破面遷移温度 $vTrs$ が低下した。また、入口側の方が出口側より若干靱性が低い傾向があるが、これは使用中の温度が異なるためであると考えられる。遷移温度付近の破面形態は受け入れまま材で100%粒界、回復熱処理材で25%粒界、残部へき開であった。粒界破面部のAES分析の結果、Pの偏析が観察されたが、回復熱処理材では偏析が軽減されていた。なお、粒界および粒内に粗大な塊状炭化物($M_{23}C_6$ 、 M_7C_3 および M_6C)と粒内に微細な M_2C 型炭化物が認められたが、各条件による差は顕著ではなかった。また、超音波減衰率とマイクロ組織因子との対応関係を検討したが、回復熱処理材で減衰率が僅かに上昇する傾向が認められたが、マイクロ組織との対応関係を明確にするには至らなかった。

2.2 水素脆化感受性試験

水素脆化感受性試験法として各種の方法が提案されており、本委員会でも試験方法について検討を行ってきたが¹⁰⁾、本研究では定荷重フラクトグラフィー法(HLF)を採用し

表1 供試鋼の化学成分

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo
Specification ASTM A387GrD	0.15 max.	0.15-0.30	0.30-0.60	0.035 max.	0.035 max.	2.00-2.50	0.90-1.10
Check analysis	0.15	0.23	0.53	0.024	0.008	2.49	1.09

	As	Sn	Sb	X-bar	J-factor
Specification	----	----	----	----	----
Check analysis	0.017	0.022	0.006	35.5	334

ASTM A387-1967 GrD
X-bar=(10P+5Sb+4Sn+As)x10² (ppm)
J-factor = (Si+Mn)x(P+Sn)x10⁴ (wt%)

表2 供試鋼の機械的特性

Tensile properties					
Location		0.2% yield strength, MPa	Tensile strength, MPa	Elongation %	Reduction of area, %
Specification		min.310	517-689	min. 18	min. 45
Inlet side, As-received	1/4 t	496	654	22.4	63.9
Inlet side, De-embrittled	1/4 t	516	664	22.4	64.5
Outlet side, As-received	1/4 t	479	624	23.9	68.7

Charpy impact properties				
Location		vEs J	vEo J	vTrs °C
Inlet side, As-received	1/4 t	60	3	155
Inlet side, De-embrittled	1/4 t	80	37	7
Outlet side, As-received	1/4 t	66	4	134

Inlet side, De-embrittled
610°C x 2 h--> WQ vEs : upper shelf energy
vE₀ : absorbed energy at 0°C

た^{10, 17)}。すなわち、水素チャージした疲労予き裂付きCT試験片に各々異なった一定荷重を一定時間（ここでは8h）負荷した後、除荷後液体窒素中で強制破断させて破面をSEM観察して、負荷中に生じたき裂長さ（Δa_H）を測定する。負荷K値をΔa_Hに対してプロットし、Δa_H→0となるK（き裂発生下限界K、K_{IH}）を求める（図1）。水素チャージは420℃、9.8MPa（100atm）のオートクレーブ中に48h保持して行った。HLF試験後にガスクロマトグラフィー法で測定した水素濃度は約2.5ppmであった。ちなみに、本容器の内面には約7mm厚のオーステナイト系ステンレス鋼のオーバーレイが施されており、使用中における熱伝導と水素拡散の解析により、入口側および出口側で各々1.3ppmおよび0.9ppmの水素がCr-Mo鋼中に存在することが推定されている。

なお、水素拡散特性および水素トラップ特性も調査したが、回復熱処理材で拡散係数がやや大きくなる傾向が得られたばかりに各条件で顕著な差は認められなかった。

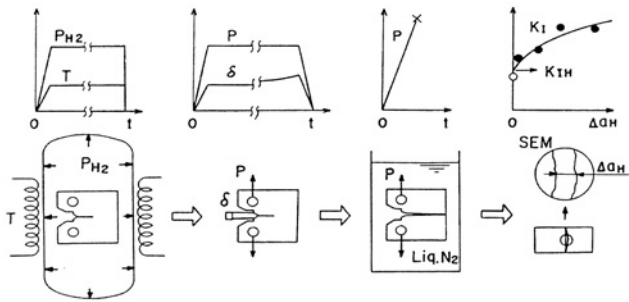


図1 定荷重フラクトグラフィー法の実験手順

3 試験結果と考察

3.1 水素脆化感受性試験

図2に、HLF試験により得られた、負荷K値とΔa_Hの関係を示す。入口側受け入れまま材のK_{IH}は約21MPa√mであるのに対して出口側受け入れまま材では26MPa√m程度であった。また、入口側回復熱処理材のデータはばらつきが大きいものの、K_{IH}は受け入れまま材と同程度の約21MPa√mであった。また、従来データと比較すると、K_{IH}に大差はないものの、き裂成長に対する抵抗力の増加率（dK/dΔa_H）は

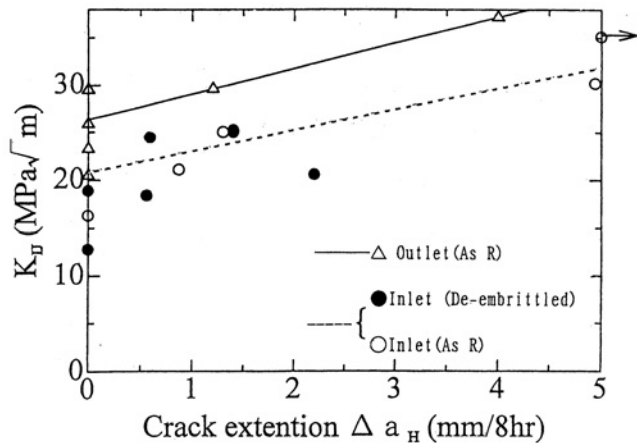


図2 定荷重フラクトグラフィ法により得られた水素環境下き裂進展挙動
入り口側の受け入れ材料と回復熱処理材ではデータに有意差が認められないので、同一の直線で近似した。

小さかった。入口側の受け入れまま材と回復熱処理材ではシャルピー衝撃特性で顕著な差があるにもかかわらず、 K_{IH} には顕著な差が生じなかった。

図3に、HLF試験片の典型的なSEMフラクトグラフィーを示す（入口側、受け入れまま材）。疲労予き裂先端から水素環境下で成長したき裂の破面が認められる。き裂発生初期は粒内の延性的な擬へき開破面が主体で、き裂が成長するに従って粒界破面が顕著となっている。

図4 (a) および (b) に、き裂が進展した試験片について、き裂発生初期と進展後期における破面形態の割合を示す。ここで、破面形態を延性的擬へき開破面 (DQ)、脆性的擬へき開破面 (BQ) および粒界破面 (IG) に分類した。図4 (a) によると、受け入れままで K_{IH} の比較的低かった入口側材ではIGとBQが主体であるのに対して、 K_{IH} が比較的高かった出口側材でDQの割合が高い傾向が認められる。また、き裂進展の初期には比較的高いDQの割合が高いのに対して、進展の後期ではBQの割合が高くなる傾向があった。すなわち、HLF法で一定荷重が負荷された直後には疲労予き裂先端には水素が十分に集積していない状態で高応力のプロセスゾーンが形成され、その後、この領域に水素が集積されることによって水素助長割れが開始されるため、比較的高延性的な擬へき開破面が形成される。一方、ある程度き裂が進展した後は、き裂先端の高応力場に水素が拡散集積した状態を保ちながらき裂が進展するため、比較的高脆性的な擬へき開または粒界破面が多くなると解釈することができる。図4 (b) の入口側回復熱処理材では、受け入れまま材に比べてBQが少なくなっており、シャルピー衝撃試験において回復熱処理材で靱性が向上した効果が破面上にも表れている。また、同じ回復熱処理材でもIGが多い場合と少ない場合があり、試験片ごとの破面形態に差異が見られる。この材料の $vTrs$ は室温付近にあ

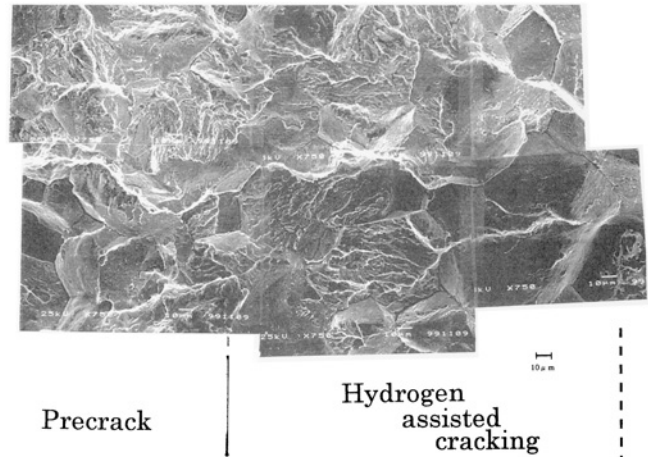


図3 試験片のSEMフラクトグラフィの例
(入口側の受け入れまま材)

り、この温度域では靱性値にばらつきがあるのを反映して試験片毎の破面形態にも差異が表れたものと解釈できる。

3.2 靱性と水素脆化感受性の関係

本共同研究では、 K_{Ic} 試験も実施している。図5に、破面遷移温度 $vTrs$ に対して K_{Ic} (室温での値：回復熱処理材では J_{Ic} (延性き裂発生) から K_{Ic} に換算) および K_{IH} をプロットしたものを示す (図中、*をつけたプロットは異なる容器から採取された同規格鋼材のデータ)。 K_{Ic} は $vTrs$ の上昇とともに低下しているが、上記のとおり、 K_{IH} は $vTrs$ に大きく依存することにはなかった。本専門委員会では以前にボルトローディング法により同鋼種の K_{IH} を調査している³⁾。今回の結果と併せて図6に示す。試験法および鋼材の微量成分や製造条件などが異なるために同列で比較することはできないものの、以前に調査した結果 (図中記号TG2) と今回の結果 (同TG7) は同様な傾向を示すことがわかる。両結果を見ると、靱性の高い (遷移温度が低い) 領域では靱性の向上に従って K_{IH} も上昇し、靱性と K_{IH} に相関関係が認められるが、靱性の低い範囲では K_{IH} が低い値でほぼ一定となり、靱性依存性は顕著でなくなる傾向が認められる。

今回の結果で、遷移温度が130℃以上も異なるのにもかかわらず、水素脆化感受性が大きく変化しなかった理由として以下のように解釈することも可能であろう。まず、水素がチャージされていない K_{Ic} 試験において、回復熱処理材の K_{Ic} は J_{Ic} 値から換算した値、すなわち、延性き裂発生点に対応する値 K_{Ic} (J_{Ic}) である。一方、受け入れまま材の K_{Ic} は回復熱処理材よりも低い。延性き裂の発生特性は焼きもどし脆化によってほとんど依存しないとされているので、受け入れまま材では延性き裂発生以前に不安定破壊を生じていることになる。破面観察は実施されていないが、シャルピー衝撃試験片破面観察から推定すると、粒界破壊により不安定破壊を

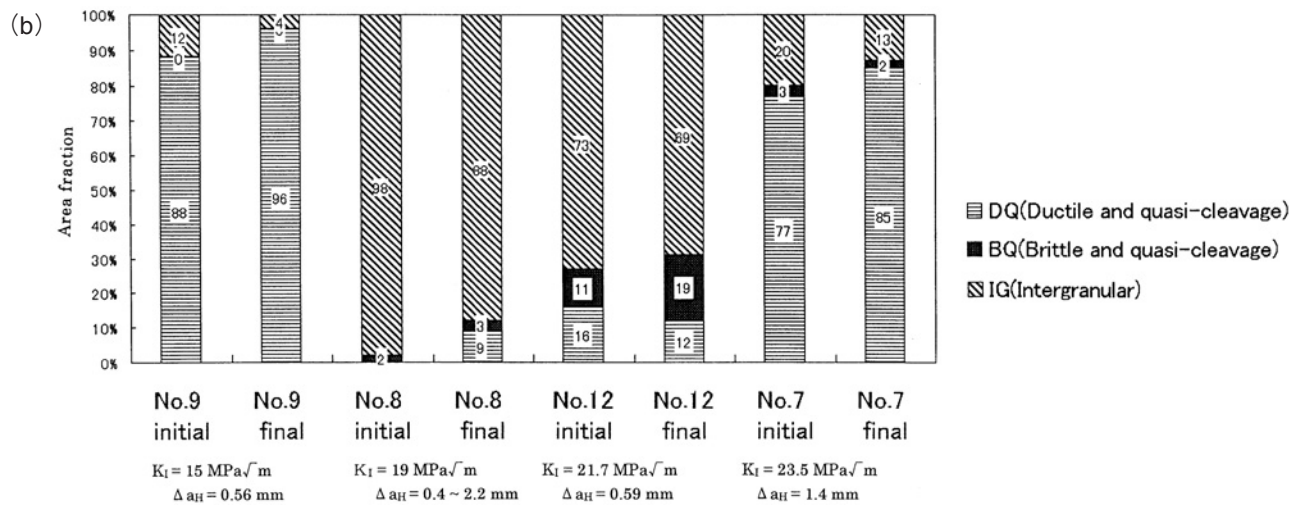
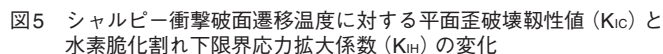


図5 シャルピー衝撃破面遷移温度に対する平面歪破壊靱性値 (K_{IC}) と水素脆化割れ下限界応力拡大係数 (K_{IH}) の変化



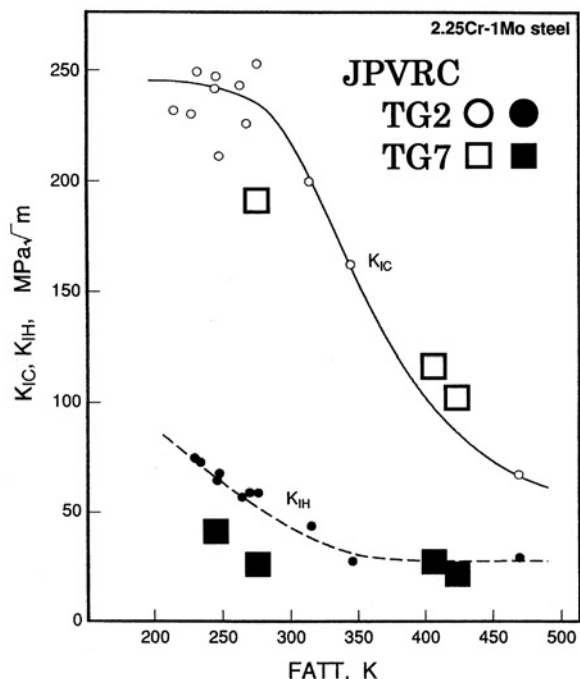


図6 シャルピー衝撃靱性に対する平面歪破壊靱性値 (K_{IC}) と水素脆化割れ下限応力拡大係数 (K_{IH}) の変化
—従来データとの比較—

発生したのであろう。水素がチャージされた状態では、延性き裂強度と粒界強度がともに低下する。HLF 試験片のき裂発生初期は延性的擬へき開破面が支配的であったことから、延性き裂強度のほうが顕著に低下したものと解釈できる。しかし、延性き裂強度と粒界強度の低下は粒界脆化の程度や水素濃度に依存するので、条件によっては粒界強度低下のほうが大きい場合もあるはずである。HLF 試験においてはき裂発生初期はき裂先端の水素濃度が低く、延性的擬へき開破壊を生じたが、き裂進展の後期では粒界破壊の割合が増加する傾向があった。これは、3.1節で説明したように、き裂進展後期にはき裂先端の水素濃度が上昇し、粒界強度低下の方が大きくなったためと解釈することができる。

以前に調査した材料 (TG2) の K_{IC} (J_{IC}) は今回の材料のそれより高い。すなわち、延性き裂強度は以前に調査した鋼の方が高い。この材料を脆化処理した場合、延性き裂強度が粒界強度よりも相対的に高いために、水素チャージ後も延性き裂強度が相対的に高く、このために、粒界強度低下が K_{IH} に表れやすく、 K_{IH} の靱性依存性が明瞭に表れたのかもしれない。さらに、TG2ではボルトローディング法を採用している。この方法は一定変位で荷重負荷した状態で腐食環境下においてき裂を発生させ、き裂が停止した状態に対して K_{IH} を求めるものである。これに対してHLF法は、き裂発生時の K_{IH} を求めるものである。水素影響下でき裂が進展する際の抵抗は図2の抵抗線、いわゆるRカーブの勾配によって表される。今回のHLF試験ではき裂進展量が数mm以下であり、

これ以上のき裂長さにおける進展抵抗の様子は不明である。熱処理などにより進展抵抗に大きな差が表れる場合には、き裂発生をとらえるHLF法とき裂伝播停止をとらえるボルトローディング法とでは結果に差異をもたらす可能性もあり、より詳細な調査が必要である。

3.3 試験片小型化の検討

今回実施した試験のように、サーマルチャージ法により試験片に水素をチャージする場合、オートクレープの容量などの都合により標準の1T-CT試験片(試験片厚さ1インチの標準CT試験片)を使用できない場合も多い。実機溶接部などからの試験片採取を考えると、試験片は小型の方が望ましい。一方、小型試験片を用いると、試験片中の過飽和水素の大气逃散の問題があり、その程度によって K_{IH} の誤差に著しい影響を及ぼす可能性がある。そこで、本共同研究では、0.5T-CT(試験片厚さ0.5インチの小型CT試験片)を水素脆化試験に適用できるかを検討するため、試験片サイズの影響、水素チャージ後のオートクレープからの試験片取り出し時間の影響、および、水素逃散防止のための金メッキの効果ライジングロード法とHLF法により調査した。

本試験に供した材料は440℃で約90,000時間リアクター中で時効した2.25Cr-1Mo鋼母材であり、時効後のvTrsは-28℃である。取り出し時間は40sと4minの2水準、メッキ法はNi(約30μm)上に金メッキ(約10μm)を施し、その後に水素チャージを行った。

図7に各条件で得られた K_{IH} の値を要約して示す。また、図8に、ライジングロード試験後の残留水素濃度と K_{IH} の関係を示す。この結果から、以下のことがわかる。①0.5T-CT試験片では取り出し時間の影響は明瞭であるが、40sであれば1T-CT試験片と同程度の K_{IH} が与えられる。残留水素濃度も1T-CT試験片と同程度である。②0.5T-CT試験片で取り出し時間が長い場合には、金メッキの効果は明瞭であり、メ

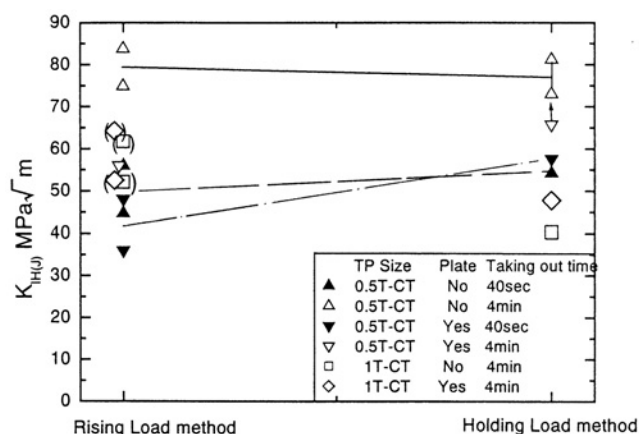


図7 試験条件・試験法による水素脆化割れ下限応力拡大係数 (K_{IH}) の変化

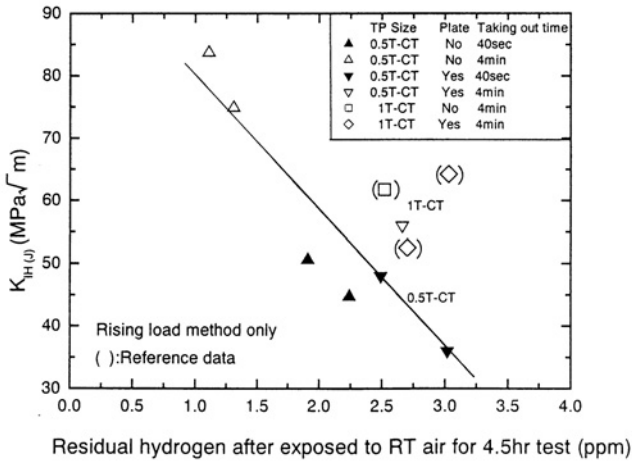


図8 水素脆化割れ下限界応力拡大係数 (K_{IH}) の試験片中残留水素濃度による変化

ッキをしてあれば4minでも水素の逃散は少ない。③同一の試験条件であれば両試験法による K_{IH} はほぼ同レベルである。以上の結果から、サーマルチャージ法による K_{IH} の測定において、0.5T-CTまでの小型化が可能であることが確認された。しかしながら、水素添加時および試験条件の差による過飽和水素量のわずかな違いによって K_{IH} が影響を受けることに充分注意して試験を行うことが必要である。

4 おわりに

焼きもどし脆化温度域で長期間使用した压力容器用部材(2.25Cr-1Mo鋼)の水素脆化に関する共同試験の結果を紹介した。水素脆化の機構や影響因子について未解明な点が多く残されているが、実機で長時間使用された材料を用いた貴重なデータが得られたものと考えている。本共同研究の結果が压力容器の信頼性向上に少しでもお役に立つことがあれば、本委員会委員全員の喜びとするところである。紙面の制約もあり、十分な解説ができなかったので、詳細は報告書文献16)をご参照いただきたい。

本共同研究を実行したタスクグループ(TG7)は平成12年度に終了し、本年度、TG8を結成した。現在、次期研究テーマを鋭意検討中である。このような共同研究を実施していくことは益々困難な状況となってきたが、本協会会員各位からも広くご意見を賜り、有益な委員会活動を続けていきたいと考えている。

最後に、長期間にわたる共同試験にあたり多大な労力を払われた本水素脆化専門委員会TG7の各委員の方々に感謝の意を表します。

参考文献

1) Welding Research Council, BULLETIN 305, June (1985), 1.

- 2) Hydrogen Attack Limit of 2 1/4Cr-1Mo Steel, Proc. First Int. Conf. Current Solution to Hydrogen Problems In Steels, ASM, (1982), 242.
- 3) Embrittlement of Pressure Vessel Steels in High Temperature, High Pressure Hydrogen Environment, Welding Research Council, BULLETIN 305, June (1985), 9.
- 4) Hydrogen Embrittlement of Bond Structure between Stainless Steel Overlay and Base Metal, Welding Research Council, BULLETIN 305, June (1985), 22.
- 5) Hydrogen Attack Limit of C-1/2Mo Steel, 1987 Subcommittee on Hydrogen Embrittlement, Materials Division In Japan Pressure Vessel Research Council, ISIJ, (1987)
- 6) 水素侵食に関する文献抄録集, 日本压力容器研究会議(JPVRC) 材料部会水素脆化専門委員会(TG IV), 日本鉄鋼協会, (1985)
- 7) Hydrogen Attack Limit of C-1/2Mo Steel, 1986 Proc. Refining Department 51st Midyear Meeting (API), San Diego, California, May 12-15, 65 (1986), 363.
- 8) Hydrogen Attack Limit of C-1/2Mo Steel, 1987 Subcommittee on Hydrogen Embrittlement, Materials Division In Japan Pressure Vessel Research Council, ISIJ, (1987)
- 9) 高温材料の水素脆性と水素侵食, 第2回压力容器の信頼性—压力容器の経年損傷と寿命予測—, 日本压力容器研究会議(JPVRC), 日本鉄鋼協会, (1986) 21.
- 10) 2 1/4Cr-1Mo鋼の水素脆化割れ下限界応力拡大係数 K_{IH} の測定と評価, 日本压力容器研究会議(JPVRC) 材料部会水素脆化専門委員会(TG V), 日本鉄鋼協会, (1989)
- 11) 2.25Cr-1Mo鋼の水素脆化割れ下限界応力拡大係数 K_{IH} の測定と評価, 第3回压力容器の信頼性—技術基準の動向及び寿命予測—, 日本压力容器研究会議(JPVRC), 日本鉄鋼協会, (1989), 1.
- 12) 水素侵食文献調査—材料要因とメカニズム, 日本压力容器研究会議(JPVRC) 材料部会水素脆化専門委員会(TG 6), 日本鉄鋼協会, (1989)
- 13) 0.5Mo鋼の水素侵食材の材料評価, 日本压力容器研究会議(JPVRC) 材料部会水素脆化専門委員会(TG 6), 日本鉄鋼協会, (1997)
- 14) Properties Evaluation of 0.5Mo Steel Damaged by Hydrogen Attack, Y. Tomita and H. Yamamoto, PVP-vol.380, Fitness-for-Service Evaluation In Petroleum and Fossil Power Plants, ASME (1998)
- 15) 压力容器用鋼の水素脆化感受性に関する文献調査—最近15年間の研究動向—, 日本压力容器研究会議(JPVRC) 材料部会水素脆化専門委員会 Task Group VII., 日本鉄鋼協会, (1994)
- 16) 長時間使用した压力容器用2.25Cr-1Mo鋼の水素脆化感受性評価, 日本压力容器研究会議(JPVRC) 材料部会水素脆化専門委員会 Task Group VII, 日本鉄鋼協会, (2001)
- 17) 大塚尚武, 山本寛: 材料, 36 (1987) 402, 267.

(2001年8月14日受付)