溶接部の焼鈍と水素侵食の関連性について*

山崎 大蔵**, 新川 利和**, 榎本 博俊**, 大江 力***

Effect of Post Heat Treatment on Hydrogen Attack of Steel Weldments*

by Daizo Yamasaki**, Toshikazu Shinkawa**, Hirotohi Makimoto** and Tsutomu Ōe**

Summary : Today, hydrogen attack can be almost prevented by using the operating conditions in the safety of Nelson's diagram, but troubles due to hydrogen attack are encountered in petroleum refineries even though the equipment is operated in the safety range of the diagram; that is, at lower temperatures or at lower hydrogen partial pressures.

We studied an abnormal hydrogen attack which has been experienced in the safety range of the Nelson's diagram, and the results revealed some interesting points as summarized below. The hydrogen attack occurs only at the weld bond zone and the weld metal, and it occurs only when the post heat treatment of weldment is not carried out or its temperature is lower than normal for the kind of steel concerned. And, in the abnormal hydrogen attack, decarburizing is not clear though intergranular cracks take place. The sensitivity of the abnormal hydrogen attack of low alloy steel is higher than that of carbon steel. The threshold temperature of the hydrogen attack of the 2.25 Cr-1 Mo steel weldment is assumed to be about 100°C lower than the value obtained from the Nelson diagram.

1 緒 言

鋼の水素侵食現象は高温高压の水素ガスを取扱う石油精製工場、アンモニア合成工場の機器配管材料の設計、製作、運転、保守の重要な問題の一つであり、これらの工業の発展と共に実験研究や経験が集積され、公表された報告も少なくない。この水素侵食は主として水素分圧、温度、時間、鋼種の4個の要因により支配されるが、現在では多数の長期間使用経験を集約した Nelson 線図¹⁾で機器配管の構造材料を選定する方法が工業的に広く用いられており、これにより現在では水素侵食割れ事故件数が著しく少なくなっている。

しかし、最近、著者らは Nelson 線図の安全側で水素侵食の特徴である明りょうな粒界割れを有する溶接部の割れを経験した。このような Nelson 線図の安全側の割れは時折経験されているものらしく、公表されたものも若干あるが、これらはいずれも次のような特徴を有している^{2),3)}。

- 割れは溶接ボンド部に選択的に生じていることが多いが、溶接金属に生じていることもあり、溶接熱影響部へ伝ばしていることもある。
- 脱炭はほとんど認められず、粒界割れが明りょうに認められる。
- クロム-モリブデン鋼、モリブデン鋼には割れ発生例があるが、炭素鋼には割れ発生例がないようである。
- 鋼の化学成分は正常であり、異材は用いられていない。
- 溶接後に焼鈍を省略したか、または焼鈍温度が低過ぎた

場合に割れが生じるようである。従って溶接部の硬さが正常でない。

著者のこの報告は Nelson 線図の安全側で起こるこの種の異常な水素侵食割れに関する著者らの実験的確認および原因機構の考察を記述したものである。

2 試験方法

2.1 供試材と試験条件

供試材の種類は Table 1 のとおりであり、2 $\frac{1}{4}$ Cr-1Mo 鋼、1/2Mo 鋼、炭素鋼の3鋼種を用いた。試験条件は Table 2 のとおりであり、Fig. 1 は試験条件を Nelson 線図に記入したものである。

2.2 試験片

2 $\frac{1}{4}$ Cr-1Mo 鋼と 1/2Mo 鋼は試験材をまず 12 ϕ ×90 l の素試験片に機械加工し、溶接熱影響再現装置を用いて被覆アーク溶接の溶接ボンド部に相当する熱処理を与えた。この熱処理は高周波により 1,260°C、1,350°C、1,000°C に急速加熱した

Fig. 1 Nelson Diagram and Test Conditions

* 昭和 50 年 6 月 3 日受理

** 三菱重工業株式会社広島研究所 (733 広島市観音新町 4 丁目 6-22) Hiroshima Technical Institute, Mitsubishi Heavy Industries Ltd. (6-22, Kannonshinmachi, 4 chome, Hiroshima, 733)

*** 三菱重工業株式会社広島造船所 Hiroshima Shipyard & Engine Works, Mitsubishi Heavy Industries Ltd.

Table 1 Chemical Compositions of Test Materials

Steel	Composition (%)	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Remarks
1/2 Mo Steel Forging		0.23	0.27	0.66	0.015	0.015	tr.	0.48	A 182-Gr, FI-NT
2%Cr-1Mo Steel Plate		0.09	0.24	0.49	0.014	0.012	2.41	0.94	A 387-Gr, D-NT
Carbon Steel Plate		0.19	0.24	0.70	0.020	0.018	0.01	tr.	SB 42-NT
Carbon Steel Weld Metal		0.08	0.44	0.77	0.022	0.012	0.01	tr.	D 4316, 4φ

Table 2 Test Conditions

Steel	Hydrogen Pressure (kg/cm ²)	Temperature (°C)	Duration (hr)	Remarks
1/2Mo Steel	100	350	400	
2%Cr-1Mo Steel	100	430	400	Series A
	100	440	1,100	Series B
Carbon Steel	100	290	1,000	

後、窒素ガス噴流により急速冷却することから成る。高温加熱時の保持時間は約 4 sec で、窒素ガス流量は 540°C の冷却速度が 10°C/sec, 30°C/sec, 80°C/sec になるように調節した。溶接後熱処理（以下 SR と略称）の効果を検討するための素試験片は、これに更に SR に相当する熱処理を電気炉で行った。これらの熱処理終了後、素試験片は Fig. 2 の試験片に機械加工した。

炭素鋼は厚さ 16 mm の板に片側 V 開先突合せ溶接を行った。溶接棒は 4φ の低水素系被覆アーク溶接棒を用い、層数は 5 層、層間温度 100°C である。試験片形状は Fig. 3 のとおりであり、板表面部すなわち最終溶接層を含む位置から溶接線と直角な方向に採取した。

2.3 水素侵食試験方法

試験片を装入したオートクレーブは窒素で空気を置換除去した後、水素で窒素を置換除去した。次に、数 kg/cm² の水素ガス圧力で計画温度まで昇温した後、圧力を徐々に計画値まで昇圧した。試験期間中は圧力、温度を一定に維持した。

試験期間終了後、オートクレーブは降温速度約 60°C/hr で室温まで冷却して減圧した後水素を窒素で置換除去し、試験片を大気中へ取出した。引張り試験、衝撃試験などの材料強度試験は大気中室温で行った。Table 3~10 の諸試験結果の中で、シャルピー衝撃試験は 3 個の試験片の平均値、その他の試験は 2 個の試験片の平均値である。また、引張り試験の欄の UTS は平滑引張り強さ、NTS は切欠引張り強さを示す。吸収水素量の測定は高温加熱法（900°C × 20 min 加熱）で行った。

Fig. 2 Test Specimens for 0.5 Mo Steel and Cr-Mo Steel

Fig. 3 Test Specimens for Carbon Steel

3 試験結果

3.1 1/2 Mo 鋼の試験結果

1/2 Mo 鋼を 100 kg/cm² の水素ガス中で 350°C × 400 hr 加

Table 3 Tensile and Notched Tensile Test Results for 1/2 Mo Steel

No.	Heat Treatment of Test Specimen	As Heat Treated					350°C × 400 hr Heated in Hydrogen				
		UTS (kg/mm ²)	EL (%)	RA (%)	VHN	NTS (kg/mm ²)	UTS (kg/mm ²)	EL (%)	RA (%)	VHN	NTS (kg/mm ²)
1	As Received (NT)	67	29	63	220	109	67	27	60	220	105
2	1,000°C × 10 min Cooled by Oil Quench	—	—	—	320	164	—	—	—	320	162
3	1,350°C, Cooled at 30°C/sec	117	12	37	320	178	56	3	3	290	57
4	1,260°C, Cooled at 30°C/sec	101	16	56	290	150	62	2	3	270	53
5	1,000°C, Cooled at 30°C/sec	92	25	62	260	139	86	23	67	250	131
6	1,260°C, Cooled at 80°C/sec	101	18	54	310	165	56	2	3	290	87
7	1,260°C, Cooled at 10°C/sec	88	20	57	260	136	81	16	41	250	125
8	1,260°C, Cooled at 30°C/sec and 650°C × 4 hr SR	66	28	73	210	101	65	29	71	210	100

熱した後の平滑, 切欠引張り試験と化学分析, 顕微鏡組織試験の結果は Table 3, 4 および Fig. 4 のとおりであった。

母材および溶接後 SR した溶接ボンド部に相当する No. 1, 8 試験片は水素中加熱による材料強度の変化がなかったが, これ

Table 4 Results of Carbon and Hydrogen Analyses of 1/2 Mo Steel

No.	Carbon (%)		Hydrogen (ml/100g Fe)		Inter-granular Cracking
	As Heat Treated	Heated in Hydrogen	As Heat Treated	Heated in Hydrogen	
1	0.23	0.23	0.1	1.2	no
2	0.23	0.23	—	—	no
3	0.23	0.15	0.3	12.9	yes
4	0.23	0.13	0.3	16.3	yes
5	0.23	0.22	0.1	1.9	no
6	0.23	0.11	0.2	11.3	yes
7	0.23	0.20	0.1	4.2	yes
8	0.23	0.23	0.1	0.9	no

Sample No. 4: (a) As-polished (b) Etched

Fig. 4 Microstructures of 1/2 Mo steel after 100 atm Hydrogen Exposure for 400 hr at 350°C

は試験条件が Nelson 線図の安全側であり当然のことである。

しかし, 溶接のままのボンド部に相当する No. 3~7 の試験片は水素中加熱により材料強度 (引張り強さ, 延性) が著しく低下する現象が明りように認められた。これらの試験片は化学分析で炭素含有量の減少と水素含有量の増加が認められた。また, 顕微鏡組織検査では多数の粒界割れの存在が認められ, 一部の試験片には粒界脱炭も認められた。これらの特徴から溶接ボンド部試験片の材料強度の低下は水素侵食によるものであると判断される。

この水素侵食現象はボンド部の加熱温度と冷却速度に影響される。加熱温度 1,350°C と 1,260°C では強さと延性の低下度がほぼ同一であったが, 1,000°C では強さと延性の低下が認められなかった。従って, この種の水素侵食を生じる限界温度は 1,000°C と 1,260°C の中間にあると考えられる。冷却速度は 80°C/sec と 30°C/sec では強さと延性の低下度がほぼ同一であったが, 10°C/sec では強さと延性の低下が僅少であった。従って限界冷却速度は 10°C/sec よりも若干小さい値であると考えられる。

次に, 1,000°C 油冷の No. 2 試験片は硬さは大きい水素中加熱による切欠引張り強さの低下は認められなかった。このことから, この種の溶接ボンド部の水素侵食を支配する因子は硬さではないと考えられる。

3.2 Cr-Mo 鋼の試験結果

2 1/4 Cr-1 Mo 鋼を 100 kg/cm² の水素ガス中で 430°C×400 hr および 440°C×1,100 hr 加

Table 5 Tensile and Notched Tensile Test Results for 2 1/4 Cr-1 Mo Steel (Series A)

No.	Heat Treatment of Test Specimen	430°C×400 hr Heated in Air					430°C×400 hr Heated in Hydrogen				
		UTS (kg/mm ²)	EL (%)	RA (%)	VHN	NTS (kg/mm ²)	UTS (kg/mm ²)	EL (%)	RA (%)	VHN	NTS (kg/mm ²)
1	As Received (NT)	60	32	78	180	91	61	31	77	180	90
2	1,000°C×10 min Cooled by Water Quench	116	19	63	360	184	120	19	55	370	185
3	1,260°C. Cooled at 30°C/sec	113	19	64	340	175	77	3	3	330	82
4	1,260°C. Cooled at 30°C/sec and 690°C×4 hr SR	64	28	78	210	104	64	29	77	210	102
5	1,260°C. Cooled at 30°C/sec and 350°C×2 hr Heated	107	20	68	330	171	72	3	3	310	87

Table 6 Tensile and Notched Tensile Test Results for 2 1/4 Cr-1 Mo Steel (Series B)

No.	Heat Treatment of Test Specimen	440°C×1,100 hr Heated in Air					440°C×1,100 hr Heated in Hydrogen				
		UTS (kg/mm ²)	EL (%)	RA (%)	VHN	NTS (kg/mm ²)	UTS (kg/mm ²)	EL (%)	RA (%)	VHN	NTS (kg/mm ²)
6	1,260°C. Cooled at 30°C/sec and 690°C×4 hr SR	65	29	77	210	98	63	30	77	210	100
7	1,260°C. Cooled at 30°C/sec and 590°C×4 hr SR	101	23	70	300	135	96	24	59	290	135
8	1,260°C. Cooled at 30°C/sec and 490°C×4 hr SR	107	22	68	330	174	100	9	23	320	177
9	1,260°C. Cooled at 30°C/sec and 440°C×4 hr SR	109	21	66	320	174	70	2	2	310	82
10	950°C×2 hr, W Q and 625°C×2 hr, Temper	78	25	75	250	130	78	25	73	250	132
11	1,350°C. Cooled at 30°C/sec and Reheated 700°C. Cooled at 30°C/sec	101	21	68	300	152	65	2	2	300	150
12	1,350°C. Cooled at 30°C/sec and Reheated 900°C. Cooled at 30°C/sec	109	22	67	330	161	108	18	54	320	161
13	1,350°C. Cooled at 30°C/sec and Reheated 1,100°C. Cooled at 30°C/sec	110	21	69	350	172	110	18	58	350	173

熱した後の引張り試験、衝撃試験、化学分析試験、顕微鏡組織試験の結果は Table 5~8 および Fig. 5 のとおりであった。

1/2 Mo 鋼と同様に、溶接のままのボンド部に相当する No. 3 試験片は Nelson 線図の安全側の試験条件で水素侵食による材料強度（引張り強さと延性、じん性）の低下が認められた。このボンド部の耐水素侵食性は 1/2 Mo 鋼と同様に SR によって改善されるが、その改善効果は SR 加熱温度により異なる。すなわち、490°C 以下の加熱温度では効果がないが、590°C ではかなりの効果があり、690°C では水素による材料強度特性の低下は認められなかった。No. 10 試験片は焼入れ焼

Table 7 Results of Charpy Impact Tests of 2 1/4 Cr-1 Mo Steel (ft-lb)

No.	Heated in Air	Heated in Hydrogen	Remarks
1	160	140	430°C × 400 hr (Series A)
2	18	16	
3	22	6	
4	150	140	
5	22	7	
6	160	140	440°C × 1,100 hr (Series B)
7	95	96	
8	37	17	
9	31	5	
10	130	120	
11	54	27	
12	44	34	
13	50	35	

Table 8 Result of Carbon and Hydrogen Analyses of 2 1/4 Cr-1 Mo Steel

No.	Carbon (%)		Hydrogen (ml/100 g Fe)		Remarks
	Heated in Air	Heated in Hydrogen	Heated in Air	Heated in Hydrogen	
1	0.09	0.09	0.1	0.7	430°C × 400 hr (Series A)
2	0.09	0.09	0.1	3.1	
3	0.09	0.08	0.1	16.4	
4	0.09	0.09	0.1	0.7	
5	0.09	0.08	0.2	16.4	
6	0.09	0.09	0.2	1.8	440°C × 1,100 hr (Series B)
7	0.09	0.09	0.2	3.3	
8	0.09	0.09	0.3	6.1	
9	0.09	0.08	0.2	19.5	
10	0.09	0.09	0.2	1.2	
11	0.09	0.09	0.3	7.5	
12	0.09	0.09	0.2	3.3	
13	0.09	0.09	0.2	4.6

(a) Sample No. 3 (b) Sample No. 4
Fig. 5 Microstructures of 2 1/4 Cr-1 Mo Steel after 100 atm Hydrogen Exposure for 400 hr at 430°C

Table 9 Tensile and Bend Test Results for Carbon Steel after Hydrogen Exposure

No.	Heat Treatment of Specimen	Tensile Test			Bend Test
		UTS (kg/mm ²)	EL (%)	RA (%)	
1	As Welded	53	20	57	No Fissure at Bond
2	625°C × 1 hr SR	—	—	—	No Fissure at Bond

Table 10 Results of Carbon and Hydrogen Analyses of Carbon Steel

Specimen	Heat Treatment of Specimen	Carbon (%)		Hydrogen (ml/100 g Fe)	
		As Heat Treated	Heated in Hydrogen	As Heat Treated	Heated in Hydrogen
Weld	As Welded	0.08	0.08	0.2	0.9
Metal	625°C × 1 hr SR	0.08	0.08	0.2	0.8
Base Metal	As Received	0.19	0.19	0.2	0.6

もどし熱処理による高強度化材 (ASTM A 542) を想定した試験片であるが、この試験条件では水素侵食の形跡は認められなかった。

No. 11~13 試験片は溶接熱影響再現装置を用いて多層溶接の際に次段の層が溶着される時に受ける再加熱の効果（保持時間約 4 sec）を検討したものであり、再加熱温度 700°C 以下と 1,260°C 以上は効果がないが、900~1,100°C ではかなりの効果があることが認められた。

顕微鏡組織では、材料強度低下の大きい試験片でも脱炭は全く認められず、粒界割れのみが認められた。しかし、水素侵食は試験条件（例えば温度）に関連したものであり、上述の 0.5 Mo 鋼の試験でも試験温度が若干低いと粒界脱炭現象は起こらず、2 1/4 Cr-1 Mo 鋼の試験でも温度が若干高いと粒界脱炭が生じるものと予想される。水素圧力 100 kg/cm²、430°C における鋼の吸収水素量は 4 ml/100 g Fe 程度であるが、降温しオートクレーブから大気中に取り出して試験するまでの間に水素が拡散脱出するため材料強度試験の際の試験片の残留水素量は 1 ml/100 g Fe 程度のものであり、10 ml/100 g Fe 以上という多量の残留水素量は粒界割れの内部に蓄積されたガスのためと考えられる。3~5 ml/100 g Fe という残留水素量の試験片には顕微鏡では粒界割れが検出されなかったが、引張り試験の延性の減少が認められている。これが軽度の水素侵食であるか否かは現時点では明らかでなく、今後更に検討を要する。

3.3 炭素鋼の試験結果

炭素鋼試験片を 100 kg/cm² の水素ガス中で 290°C × 1,000 hr 加熱した後の引張りおよび曲げ試験、化学分析試験、顕微鏡組織試験の結果は Table 9, 10 および Fig. 6 のとおりであった。

溶接のままの試験片の引張り試験、曲げ試験では溶接ボンド部に微小割れなどの異常は認められず、引張り試験片は溶接熱影響部の軟化部で破断した。顕微鏡組織でも粒界割れや脱炭は全く認められず、炭素分析、水素分析でも水素侵食の傾向は認められなかった。

(a) Weld Bond Zone (b) Weld Metal
Fig. 6 Microstructures of Carbon Steel after 100 atm Hydrogen Exposure for 1,000 hr at 290°C (as Welded)

この試験条件が Nelson 限界線の危険側であり、かつ溶接のままであるにもかかわらず水素侵食を生じなかった理由は明らかでなく、鋼中のクロム等の不純物元素と炭素の含有量の影響、試験条件の影響も予想されるが、今後更に検討を要する。

4 考 察

4.1 水素侵食に対するカーバイドの影響

水素侵食の機構についてはまだ明らかにされていない点が多いが、上述の著者の実験結果、すなわち Nelson 線図の安全側で水素侵食が起こる現象を考察した結果を以下に述べる。

鋼の水素侵食は、結晶粒界部の空げき内の水素ガスと空げきに接したフェライトの固溶炭素が反応してメタンガスを生成するために起こるが、脱炭や粒界割れが起こるか否かは平衡メタン圧力、メタン反応速度、炭素供給速度、水素供給速度で支配される。

$$\log\left(\frac{P_{CH_4}}{P_{H_2}^2}\right) = \frac{9,980}{T} - 9.20 + \log[C] \quad (2)$$

但し、 $[C]$: 粒界部のフェライトの炭素濃度、%

P_{H_2} : 粒界の空げき内の水素ガス圧力、atm

P_{CH_4} : 粒界の空げき内のメタンガス圧力平衡値、atm

T : 絶対温度、°K

この式 (2) は Dunn の実験値⁹⁾ から求めた近似式であるが、平衡メタン圧力は空げき内の水素圧力（これは容器内プロセス流体の水素分圧に比例）と温度の関数であると共に粒界周辺のフェライト鉄中の炭素濃度の関数である。メタンの炭素源としては、フェライト固溶炭素は極く少量であり、カーバイドとして存在する炭素がフェライト地に溶解して粒界部へ拡散供給される速度が水素侵食に大きい影響を及ぼす。Smith の実験⁹⁾ によれば、500~700°C における α 鉄中の炭素の移動の速度定数に対する活性化エネルギーは約 43 kcal/mol であって、これは α 鉄中の炭素拡散の活性化エネルギー 22.5 kcal/mol とセメントタイトの溶解の活性化エネルギー 20.5 kcal/mol の和である。従って、カーバイド生成エネルギーの大きい合金元素を含有する鋼はカーバイドの溶解、即ち粒界部への炭素の供給速度が小さいはずであり、これはメタン生成速度が小さく水素侵食が生じ難いことを意味する。従って、合金元素含有量が同一でもいかなる種類のカーバイドが生成存在しているかによって耐水素侵食性能が変わることが考えられる。Fig. 7 の Baker の実験⁹⁾ によれば、2 1/4 Cr-1 Mo 鋼は焼入れのままあるいはこれを約 550°C 以下の温度で焼もどした状態では炭素

はクロム、モリブデンと結合しておらず、そのカーバイドは炭素鋼と同様な生成エネルギーの小さい Fe_3C であって粒界への炭素の供給速度が大きいことが容易に予想される。

4.2 水素侵食の潜伏期間

水素侵食は鋼の結晶粒界の微小欠陥内で式 (1) の反応が起こるためであるが、このメタン生成反応はメタン分圧が式 (2) の平衡値に達するまで進むはずである。

水素侵食の潜伏期間は結晶粒界の微小欠陥内のメタンガス圧力がある限界値に達して粒界割

れが発生するまでの時間であると考え、鋼の材質状態（例えば硬さ）で割れ発生限界圧力が変化すると仮定すれば、顕微鏡組織試験で検出できない程少量の脱炭（即ち低いメタンガス圧力）で粒界割れが発生することが説明できる。なおこの場合は平衡に達する前に割れが発生するのであるが、割れが発生した後でもメタン反応は進行するので試験期間いかんでは強い脱炭が認められる場合もあると考えられる。

水素侵食の潜伏期間としては Nelson 線図⁷⁾ が最も良く知ら

Fig. 7 Effect of Tempering Condition on the Carbides of Quenched 2 1/4 Cr-1 Mo Steel

Fig. 8 Incubation Period Diagrams (by Nelson Data)

Table 11 Activation Energies of Incubation Periods in Carbon Steel

Worker	Hydrogen Pressure (kg/cm ²)	Duration (hr)	Activation Energy (kcal/mol)
Nelson	100	10 ² ~10 ³	16.6
		10 ³ ~10 ⁵	141.5
Allen	98	10 ¹ ~10 ³	15.2
Weiner	49	50 ~ 500	14.6

れているので、これを組み直して Fig. 8 を得た。炭素鋼、1/2 Mo 鋼共に2本の直線からなりこの両者が約 800 hr で交わる形になる。線図のこう配を活性化エネルギーで示すと Table 11 のとおりとなる。10³ hr 以下では炭素鋼の活性化エネルギーは 16.6 kcal/mol であるが、これは他の実験データ^{8),9)}と良く一致している。しかし 10³~10⁵ hr では 141 kcal/mol であって、これは約 10³ hr を境として短時間側と長時間側で律速因子が異なることを意味している。

Grabke¹⁰⁾ は鉄表面における式 (1) の反応は式 (3)~(9) の7段階から成り、全体の速度は式 (6) の速度により律速されると述べている (式中の ad は吸着を示す)。

また彼は式 (1) の速度は 500~700°C では式 (10) で表され、脱炭の速度定数 K' の活性化エネルギーは 13.6 kcal/mol であると述べている¹¹⁾。この値は Table 11 の短時間側水素

$$v = K \frac{P_{\text{CH}_4}}{P_{\text{H}_2}^{1/2}} - K' [\text{C}] P_{\text{H}_2}^{3/2} \quad (10)$$

侵食の活性化エネルギーに近い値である。しかし長時間側水素侵食の活性化エネルギーはこれとは著しく異なっており、式 (6) 以外の反応が律速因子であると推定されるが、これは今後の検討課題である。

一方、4.1 のカーバイドの種類は式 (3)~(9) の反応とは直接には関係なく、Nelson 限界線がカーバイドの種類によって異なるのはカーバイド溶解エネルギーに関連してフェライト地の炭素濃度が変化することに関連していると考えられる。即ち、 α 鉄の炭素の拡散移動の速度定数と粒界部の反応の速度定数を一定とすれば、Fe₃C の如くカーバイド周辺の炭素濃度が大きいもの程炭素の移動速度が大きく、粒界周辺の炭素濃度も大きくなるが、これは式 (2) と式 (10) の値を大きくし水素侵食を生じやすくする。逆に Cr₂₃C₆ のごとくカーバイド周辺の炭素濃度が小さいものは水素侵食を生じ難くする。

Nelson 限界線はカーバイドではなく合金元素含有量 (鋼種) で整理した線図であるが、Fig. 7 で明らかなように、低

合金鋼は溶接後の SR 条件によりカーバイドの種類が大幅に変化するので SR 条件によって水素侵食限界が大幅に移動することは容易に理解できる。また炭素鋼は SR 条件によるカーバイドの変化が小さく SR による水素侵食限界の移動が小さいのは当然であろう。

Fig. 8 には Table 2 の試験条件を記入してあるが、SR 省略 (もしくは SR 不十分) の場合の使用限界条件は、2 1/4 Cr-1 Mo 鋼は 1/2 Mo 鋼の Nelson 限界線程度と考えられる。1/2 Mo 鋼はこの試験条件で粒界脱炭を生じた (試験条件が若干過酷であった) ので、その使用限界は試験条件と炭素鋼限界線の中間の位置を Nelson 限界線と平行に引いた線上程度と考えられる。炭素鋼はこの試験条件では水素侵食を生じなかったが、その使用限界は Nelson 限界線とすべきであると考えられる。

5 ま と め

上記の試験結果を総括すれば次のとおりである。

(1) Nelson 限界線の安全側で起こる事前に予測できない水素侵食現象を実験室試験で再現することができた。

(2) この種の水素侵食現象は低合金鋼溶接ボンド部と溶接金属に起こりやすく、炭素鋼溶接部には起こり難いことが判明した。

(3) この種の水素侵食現象は溶接後の SR を省略するか、もしくは SR 温度が低い場合に起こり、2 1/4 Cr-1 Mo 鋼では Nelson 限界線から 100°C 低い温度でも危険であることが判明した。

(4) この原因は SR の有無によりボンド部と溶接金属のカーバイドの種類が異なるためと推定された。

引用文献

- 1) 例えば、齊田 保、配管と装置、14, (11), 6 (1974)。
- 2) Clark, W.D., *Ammonia Plant Safety*, 15, 58 (1973)。
- 3) Naumann, F.K., *Prakt. Metallogr.*, 8, (8), 504 (1971)。
- 4) Dunn, W.W., *Metallurg. Trans.*, 2, (4), 1079 (1971)。
- 5) Smith, R.P., *Trans. AIME*, 224, (2), 105 (1962)。
- 6) Baker, R.G., *J. Iron Steel Inst.*, 192, (3), 257 (1959)。
- 7) Nelson, G.A., *Hydrocarbon Processing*, 44, (5), 185 (1965)。
- 8) Allen, R.E., *Proc. API*, 42, Sect. III, 462 (1962)。
- 9) Weiner, L.C., *Corrosion*, 17, (3), 137 t (1961)。
- 10) Grabke, H.J. *Metallurg. Trans.*, 1, (10), 2972 (1970)。
- 11) Grabke, H.J., *Arch. Eisenhüttenw.*, 44, (11), 837 (1972)。