

## Ⅱ.6 水 素 侵 食(水素アタック) (Hydrogen-Attacked Failures)

### 概説 (Outline)

#### 1. 水素アタックと発生機構

高温高压水素雰囲気で使用される溶接構造物（反応容器や管）で使用中に微小な粒界割れ

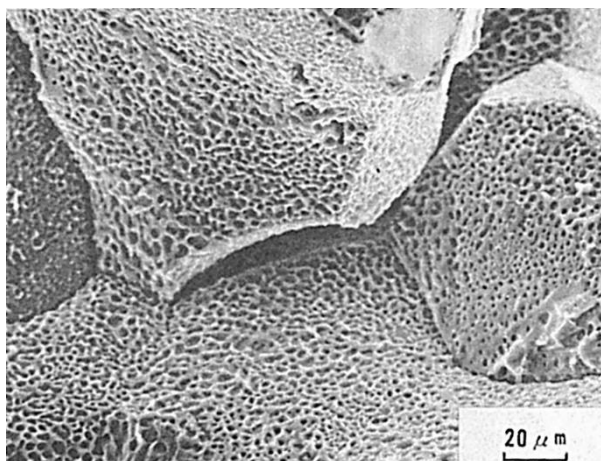
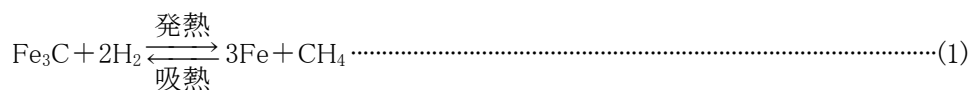


Fig.1 水素アタック割れのマイクロ破面

を多数発生し、これが互に連結し合って大きなき裂となり破裂を起こすこともある。この場合の破面は Fig.1 に示すように粒界割れであり、この現象を水素アタック (Hydrogen attack) と呼ぶ。水素アタックは軟鋼や Cr-Mo 鋼の母材でも起こるが、溶接熱影響部の高温粗粒域で起こりやすい。これらの鋼が高温高压水素雰囲気にさらされると、水素が鋼中に拡散進入し、セメンタイト ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ) と次の反応をしてメタンガスを作る。



$$\left. \begin{array}{l} \Delta F = -RT \ln K_p \\ K_p = P_{\text{CH}_4} / P_{\text{H}_2}^2 \end{array} \right\} \cdots \cdots (2)$$

ただし、 $K_p$ ：平衡定数、 $P_{\text{CH}_4}$ 、 $P_{\text{H}_2}$  はそれぞれ  $\text{CH}_4$ 、 $\text{H}_2$  の分圧で、 $\Delta F$  は反応の自由エネルギーである。

炭素鋼の場合の  $\Delta F$  は  $1000^\circ\text{F}$  以下で  $14,600\text{cal/mol}$ 、 $650^\circ\text{F}$  以下で  $15,900\text{cal/mol}$  であるので、およそ次のような関係になる。

$$P_{\text{CH}_4} = 4 \times 10^5 \cdot P_{\text{H}_2}^2 \cdots \cdots (3)$$

その結果、発生したメタンガスは結晶粒界に集積して、大きな圧力を生じて粒界を気泡状に分離する。その状態例を Fig.2 に示す。一方、式(1)の反応で鋼中のセメンタイトは分解され、その結果金属組織としては脱炭が認められる。

このような状態になった鋼を引張り試験すると特に絞りが減少する。Fig.3<sup>1)</sup>は一定の高温高压水素中に鋼を保持した時の時間の経過による粒界でのバブルの平均直径と機械的性質の変化とを示したものである。引張り強さより絞りの変化が顕著である。Fig.4 は粒界での

バブルの変化と絞りの変化とを模式的に示したものである。粒界にバブルが多量に発生したものの引張り試験後の破面を示したのが上述の Fig.1 である。多数のディンプルを伴う粒界割れになっている。

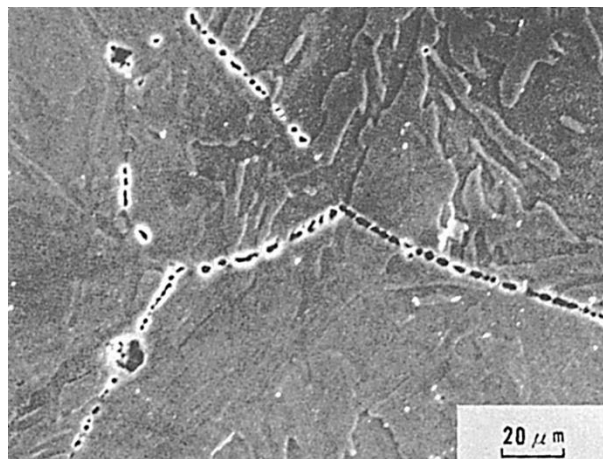


Fig.2 粒界に形成されたバブルのマイクロ写真  
〔2/4Cr-1Mo 鋼 (0.17%C) 溶接再現 HAZ 後熱処理,  
水素圧: 300kgf/cm<sup>2</sup>, 600°C, 1000hr 曝露〕

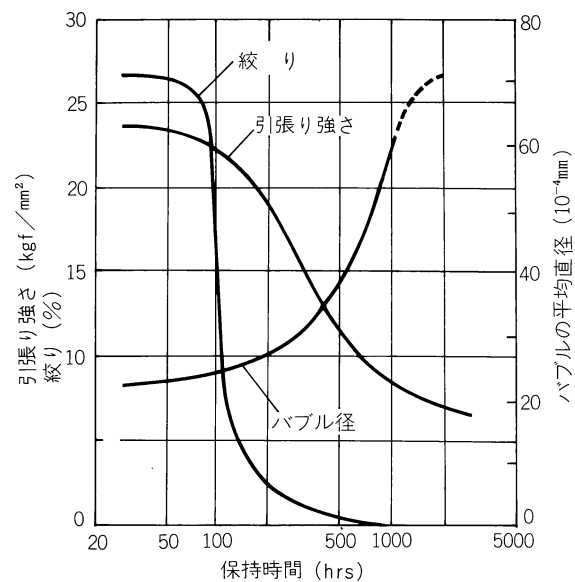


Fig.3 高温高圧水素中に保持した時のバブルの成長と引張り性質の変化の例  
〔Fig.2 と同じ材料, 環境〕

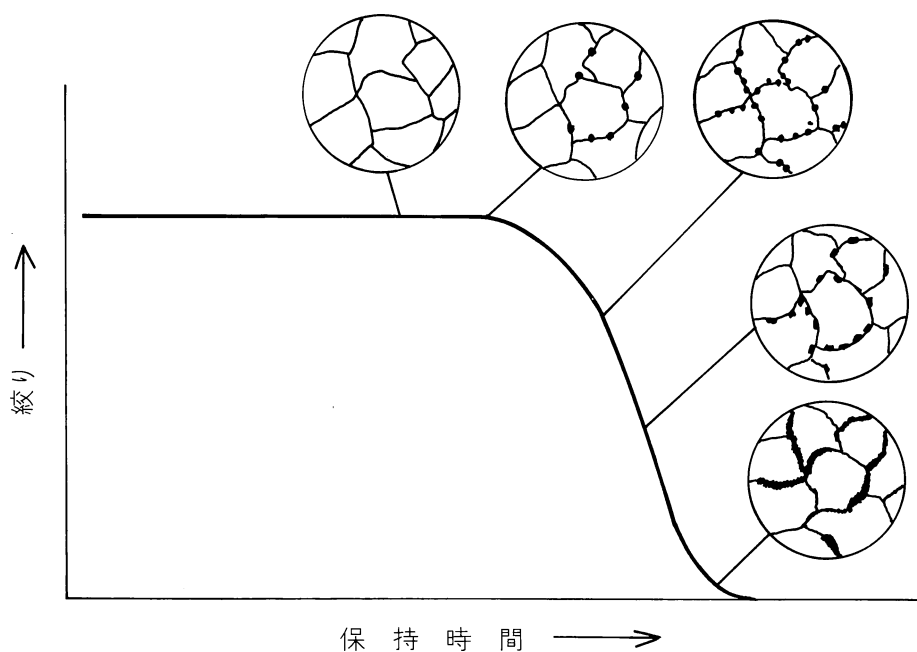


Fig.4 水素アタックにおけるバブルの成長と引張り試験の絞りの変化との関係の模式図

## 2. 水素アタックに影響する因子

耐水素限界温度におよぼす合金元素の影響を Fig.5<sup>2)</sup>に示す. Ti, V, Zr, Nb など安定な炭化物を形成しやすい元素を合金させると式(1)の反応が起こりにくくなるため, 水素アタックに対する抵抗性はきわめて向上する.

Fig.6<sup>3)</sup>は QT 材と NT 材との比較であるが, NT 材では金属組織がフェライト+焼戻ベイナイトになっているのに対し, QT 材では焼戻マルテンサイトであり基地中に炭化物が均一に

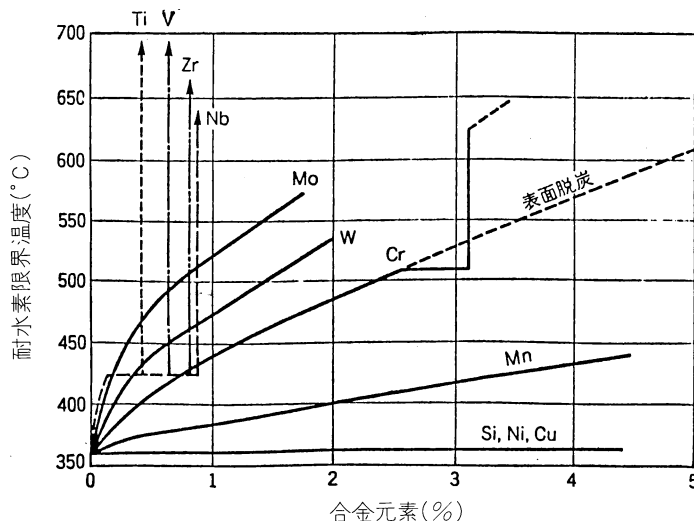


Fig.5 耐水素限界温度におよぼす合金元素の影響 (0.1% C 鋼, 水素圧: 300kgf/cm<sup>2</sup>, 加熱, 保持時間: 100hrs)

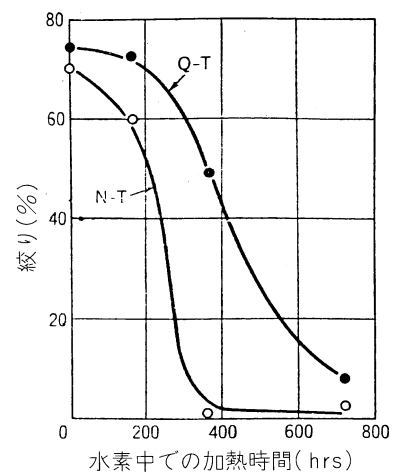


Fig.6 水素アタックに対するQT材とNT材との比較 (1.5Cr-0.5Mo 鋼, 水素圧: 250kgf/cm<sup>2</sup>, 加熱温度: 550°C)

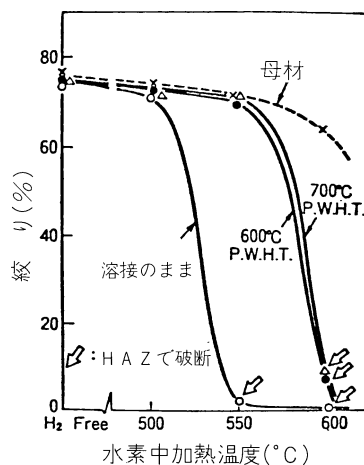


Fig.7 水素アタックに対する溶接および後熱処理の影響 (2 1/4Cr-1Mo 鋼, PWHT 時間: 5hrs, 水素圧: 300kgf/cm<sup>2</sup>, 加熱時間: 360hrs)

分散されているので, 水素アタックに対して優れている.

Fig.7<sup>1)</sup>は母材と溶接部の比較および PWHT の効果を示したものである. 溶接部は母材に比べて水素アタックを起こしやすく, 破壊は HAZ の高温粗粒域で起こる. しかし, PWHT を行なうとかなり改善される.

### 参考文献

- 1) 石塚, 千葉: “Cr-Mo 鋼の溶接熱影響部の水素侵食について”, 鉄と鋼, Vol.56(1970), No.4, S230.
- 2) 石塚, 千葉: “高温高压容器用鋼材の水素アタックについて”, 高圧力, Vol.6(1968), No.6 p.39.
- 3) 渡辺, 石塚, 大西, 千葉: “高温高压水素による圧力容器の損傷”, 第 20 回材料強度と破壊国内総合シンポジウム論文集, April(1975), p.101.

## (151) 圧力容器用炭素鋼の熱影響部の水素侵食割れ破面

— 円筒形拘束割れ試験 —

## (151) Fracture Surface of HAZ of SB49 Steel Occurred in Hydrogen Attack Test

— Cylinder-Type Restraint Cracking Test —

## 材 料 (Material)

母 材 (Base metal) : ボイラ及び圧力容器用炭素鋼 SB49 (板厚 20mm).

溶接材料 (Welding material) : 高張力鋼用被覆アーク溶接棒 D5001 (径 4mm).

化学組成 (重量%) (Chemical composition) (wt.%)

	C	Si	Mn	P	S	Mo	Cr
母 材	0.30	0.32	0.74	0.013	0.016	0.02	0.16
溶 着 金 属	0.10	0.10	0.52	0.013	0.011	0.49	—

## 溶 接 (Welding)

溶接方法 (Welding method) : 被覆アーク溶接 (Shielded metal-arc welding)

溶接条件 (Welding condition)

開 先 形 状	溶 接 棒 の 乾 燥 条 件	予 熱 温 度 (°C)	アーク電圧 (V)	溶 接 電 流 (A)	溶 接 速 度 (mm/min)	積 層 方 法
V 形	100°C×1hr	200	24	140	100	1 層 1 パス

## 試 験 (Test)

試験方法 (Test method) : 円筒形拘束割れ試験

試験片形状 (Specimen configuration) : Fig.1 参照

試験条件 (Test condition) : 340°C, 25kgf/cm<sup>2</sup> 高温高圧水素 (実機挿入テスト) 1 年間

試験結果 (Test result) : 粒界割れ (水素アタック)

## 破面の解説 (Fracture Surface Analysis)

Fig.1 に円筒形拘束割れ試験方法を示す. 割れは溶接のままの試験片を 340°C, 25kgf/cm<sup>2</sup> の高温高圧水素環境下の実機プラントに 1 年浸漬した後に発生したもので, Fig.2 に撮影個所を示す. 破面は Fig.3, 4 および 5 に示すように主として粒界破面よりなっているが, 一部擬へき開破面が認められる.

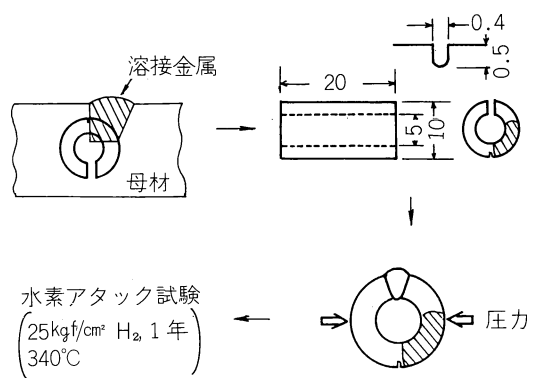


Fig.1 円筒形拘束割れ試験

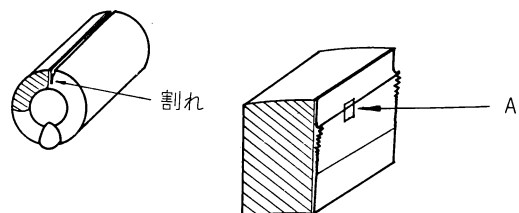


Fig.2 撮影箇所 (A 部)

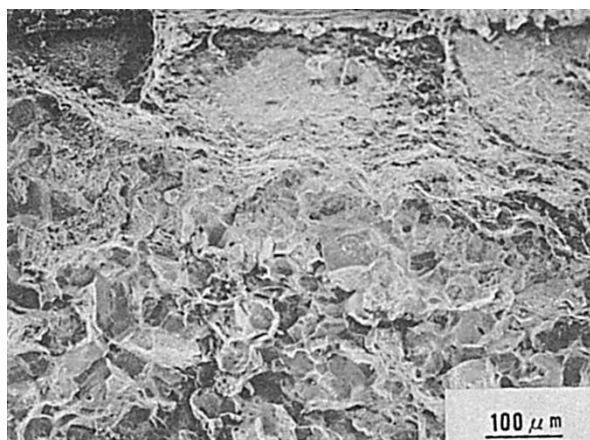


Fig.3 水素アタックの低倍率マイクロ破面

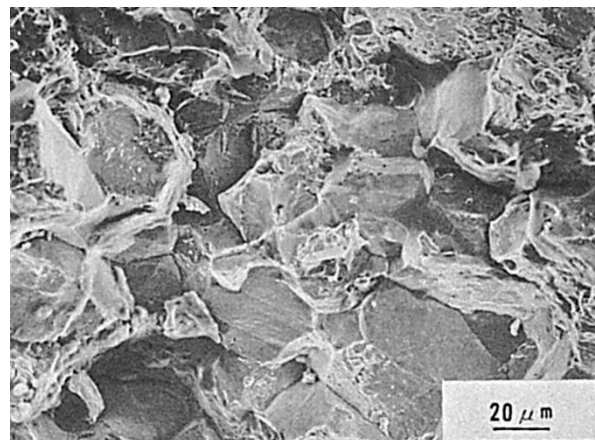


Fig.4 Fig.3 の粒界破壊部を拡大したマイクロ破面

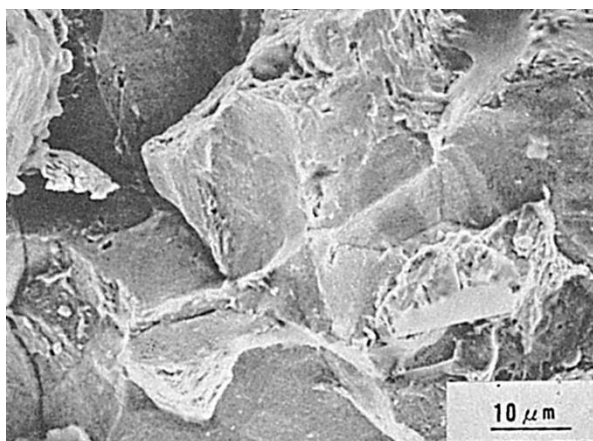


Fig.5 Fig.4 の中央部を拡大したマイクロ破面

## (152) 高温高圧水素環境下に曝された HT50 鋼および 2¼Cr-1Mo 鋼の再現 HAZ 衝撃破面

— シャルピー衝撃試験 —

### (152) Fracture Surface of Synthetic HAZ Impact Test Specimen of HT50 and 2¼ Cr-1Mo Steels Exposed in High Temperature and High Pressure Hydrogen Atmosphere

— Charpy Impact Test —

#### 材 料 (Material)

母 材 (Base metal) : 溶接構造用圧延鋼材 SM50A (板厚 145mm).

圧力容器用 2¼Cr-1Mo 鋼材 ASTM A387-74a Grade 22 Class 2 (板厚 25mm).

化学組成 (重量%) (Chemical composition) (wt.%)

		C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	V
母 材	SM 50 A	0.22	0.24	1.25	0.018	0.012	—	—	—	—	—
	2¼Cr-1Mo	0.09	0.25	0.53	0.010	0.005	0.03	0.03	2.22	0.95	0.013

機械的性質 (Mechanical property)

	引 張 強 さ (kgf/mm <sup>2</sup> )	降伏点 (0.2%耐力) (kgf/mm <sup>2</sup> )	伸 び (%)
SM50A	52	35	30
2¼Cr-1Mo	62	49	30

#### 溶 接 (Welding)

溶接方法 (Welding method) : 再現 HAZ (入熱 17kJ/cm 相当) + SR (720°C × 3hrs, 炉冷) (Synthetic weld thermal cycle)

#### 試 験 (Test)

試験方法 (Test method) : シャルピー衝撃試験 (JIS Z 2242)

試験片形状 (Specimen configuration) : JIS Z 2202 4号試験片

試験条件 (Test condition) : 試験温度 -196°C

試験結果 (Test result) : SM50A 0.3kgf・m, 2¼Cr-1Mo 0.7kgf・m

#### 破面の解説 (Fracture Surface Analysis)

鋼を高温高圧の水素環境下に長時間曝すと機械的性質が著しく低下する水素侵食 (Hydrogen attack) と呼ばれる現象を起こす。

この原因は鋼中に侵入した水素が炭素ないし炭化物と反応して高圧のメタン気泡が発生し、この気泡の成長と連結により割れが発生することにあると考えられている。

Fig.1 はメタン気泡を観察するため、オートクレーブ中で温度 600°C, 圧力 250kgf/cm<sup>2</sup>, 時間 1,000hrs, 水素侵食処理した 2¼Cr-1Mo 鋼をシャルピー衝撃試験片に加工し、気泡形状を変化させないように -196°C で破断した低倍率のミクロ破面を示したものである。

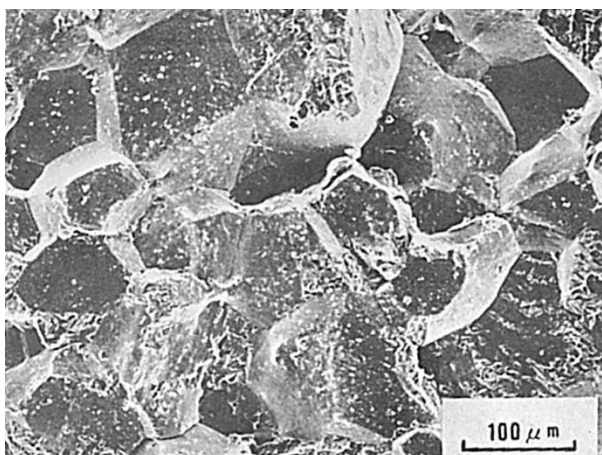


Fig.1 -196℃でシャルピー衝撃試験を行なったときの2 1/4Cr-1Mo 鋼のマイクロ破面

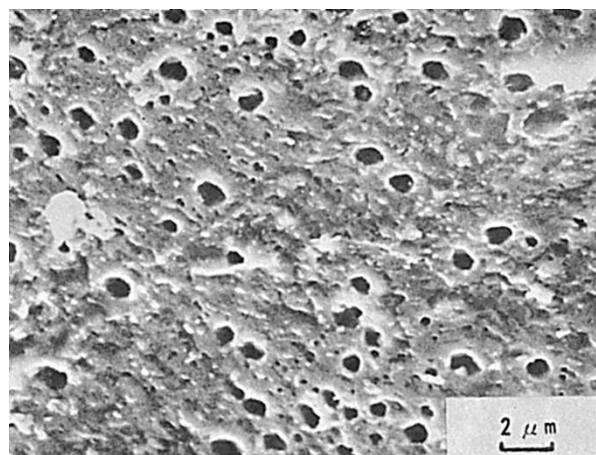


Fig.2 Fig.1 の粒界を拡大したマイクロ破面

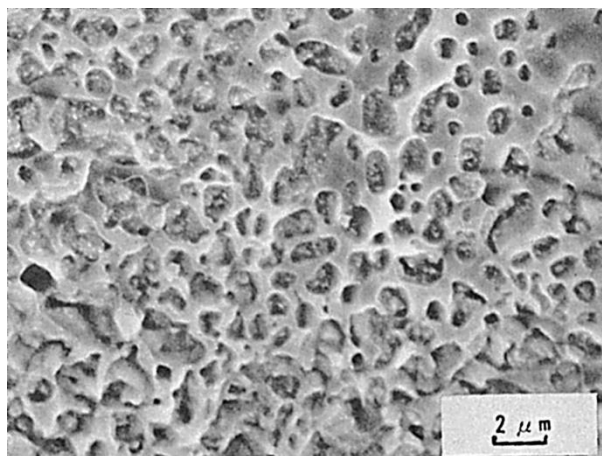


Fig.3 SM50A 鋼にシャルピー衝撃試験を行なったときのマイクロ破面

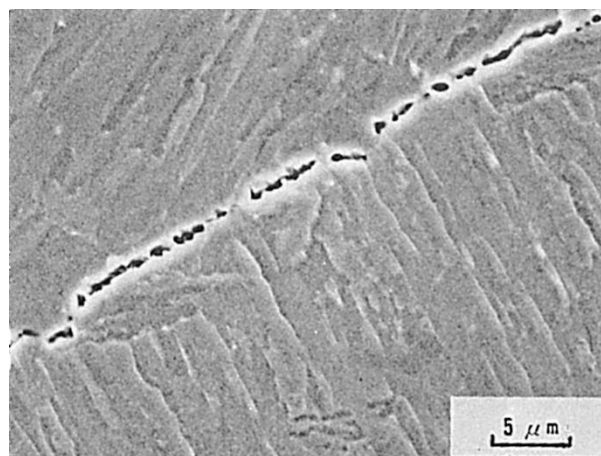


Fig.4 旧オーステナイト粒界に認められるメタンガス気泡のマイクロ写真

破面は大部分が粒界破面からなっているが一部にへき開破面も見られる。

Fig.2 は Fig.1 の粒界破面を拡大したものであり、破面上にはメタン気泡の発生が認められる。しかしまだメタン気泡の発生は初期段階にあり、機械的性質を劣化させるには至っていない。

Fig.3 は SM50A を水素侵食処理 (550℃, 150kgf/cm<sup>2</sup>, 1000hrs) した衝撃破面の粒界破面を高倍率で示したものである。安定な炭化物を形成する Cr, Mo の添加された 2 1/4Cr-1Mo 鋼に比べ、破面上のメタン気泡は発生密度も高く、かなり大きく成長し一部には気泡どうしが連結したものも認められる。

Fig.4 は Fig.3 の SM50A の研磨面上のメタン気泡を示したものである。メタン気泡は旧オーステナイト粒界に沿って連続して発生し、連結して粒界分離を起こしている部分も認められる。このようにメタン気泡どうしの連結が起こるようになると機械的性質も著しく低下している。

参考文献……酒井ほか：鉄と鋼，vol.64(1978)，p.430.



(153) 2 $\frac{1}{4}$ Cr-1Mo 鋼の溶接金属の水素侵食割れ破面

— 円筒形拘束割れ試験 —

(153) Fracture Surface of 2 $\frac{1}{4}$  Cr-1Mo Mo Weld Metal Occurred in Hydrogen Attack Test

— Cylinder-Type Restraint Cracking Test —

## 材 料 (Material)

溶接材料 (Welding material) : 耐熱鋼用被覆アーク溶接棒 DT2416 (径 4mm).

化学組成 (重量%) (Chemical composition) (wt.%)

	C	Mn	Si	P	S	Cr	Mo
溶 着 金 属	0.07	0.70	0.40	0.012	0.006	2.30	1.02

## 溶 接 (Welding)

溶接方法 (Welding method) : 被覆アーク溶接 (Shielded metal-arc welding)

溶接条件 (Welding condition)

開 先 形 状	溶 接 棒 の 乾 燥 条 件	予 熱 温 度 (°C)	アーク電圧 (V)	溶 接 電 流 (A)	溶 接 速 度 (mm/min)	積 層 方 法
V 形	350°C × 1hr	250	24	140	100	1 層 1 パス

## 試 験 (Test)

試験方法 (Test method) : 円筒形拘束割れ試験

試験片形状 (Specimen configuration) : Fig.1 参照

試験条件 (Test condition) : 340°C, 25kgf/cm<sup>2</sup> の高温高压水素 (実機挿入), 1 年間

## 破面の解説 (Fracture Surface Analysis)

Fig.1 に円筒形拘束割れ試験方法を示す. 割れは溶接のままの試験片を 340°C, 25kgf/cm<sup>2</sup> の高温高压水素環境下の実機プラントに 1 年浸漬した後に発生したもので, Fig.2 に撮影個所を示す. 破面は Fig.3, 4, 5 および 6 に示すようにディンプル・パターン (Dimple pattern) を示している.

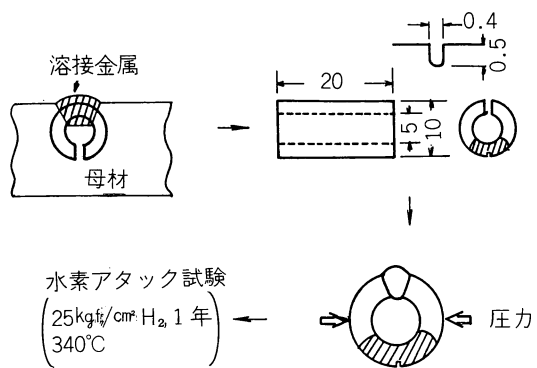


Fig.1 円筒形拘束割れ試験

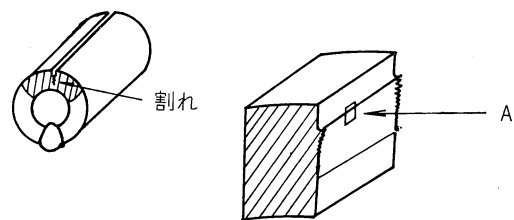


Fig.2 撮影箇所（A部）

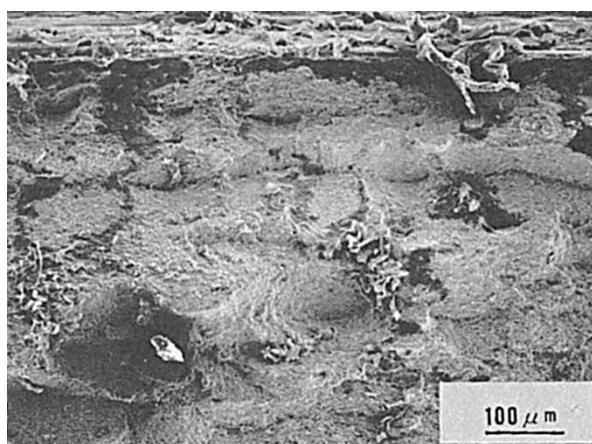


Fig.3 割れの低倍率マイクロ破面

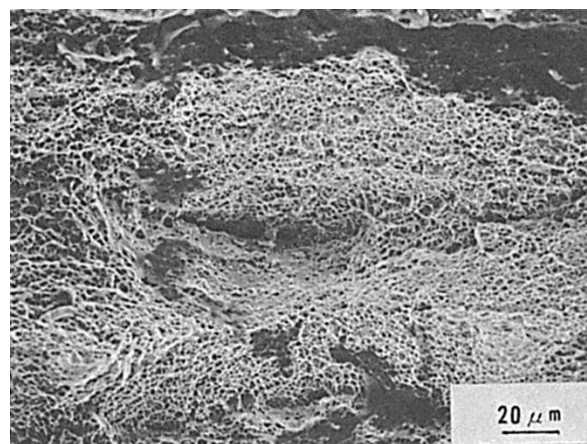


Fig.4 Fig.3の上部中央を拡大したマイクロ破面

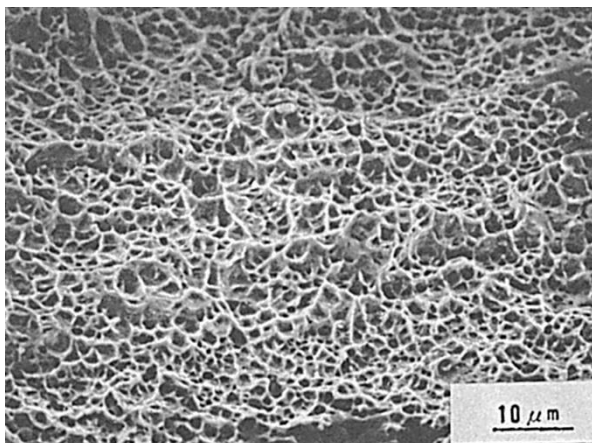


Fig.5 Fig.4を拡大したマイクロ破面

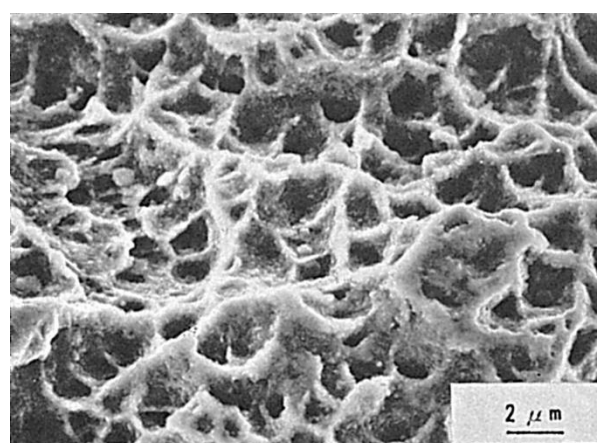


Fig.6 Fig.5を拡大したマイクロ破面