

© 1985 ISIJ

2<sup>1</sup>/<sub>4</sub>Cr-1Mo および 3Cr-1Mo 鋼における  
水素侵食限界条件の推定

論文

酒 井 忠 迪\*

Estimation of Hydrogen Attack Limit of 2<sup>1</sup>/<sub>4</sub>Cr-1Mo  
and 3Cr-1Mo Steels

Tadamichi SAKAI

## Synopsis:

Void growth caused by hydrogen attack was measured as to the specimens of 2<sup>1</sup>/<sub>4</sub>Cr-1Mo and 3Cr-1Mo steels with various amounts of impurity elements exposed to hydrogen of 300 kgf/cm<sup>2</sup> at temperatures from 600 to 550°C. It was confirmed that impurity elements such as P and Sn have strong effects especially on void nucleation. Microanalysis suggested that the nucleation sites were both carbides and MnS in a Sn-bearing steel, while the nucleation at carbides was suppressed in a P-bearing steel. The data on the void growth were extrapolated to lower temperatures at various hydrogen pressures by using the equation led by CHUANG et al. for non-equilibrium void growth. Constants in the equation were determined so that the calculated results fitted the observed data. The extrapolation gave hydrogen attack limit as defined by the conditions in which total void section per unit area of grain boundary attained 5 per cent at 10<sup>5</sup> h. The limit conditions for 2<sup>1</sup>/<sub>4</sub>Cr-1Mo and 3Cr-1Mo steels were affected and reversed by impurity elements.

## 1. 結 言

高温高圧の水素環境に暴露された鋼は、その鋼種および暴露条件（温度、圧力、時間）によつては水素侵食を受ける。この原因は、鋼中の炭素と侵入した水素の反応によつて生じた高圧のメタン CH<sub>4</sub> を含んだボイド（メタン気泡とも呼ばれる）が形成されることにあり、このボイドはおもに結晶粒界において成長するため粒界が脆化し、発生数が多い場合には成長したボイドが合体して粒界破壊を生じる<sup>1)</sup>。従つて安定な炭化物を形成して炭素の活量を下げる Mo や Cr の添加はこの反応を抑制し耐水素侵食性を高めるのに有効であり、2<sup>1</sup>/<sub>4</sub>Cr-1Mo や 3Cr-1Mo 鋼はすぐれた耐性を持つており、水素圧力と温度の高い環境下で使用することができる。この使用可能な限界条件（温度と水素圧力）を経験的に与えているのが NELSON 線図<sup>2)</sup>であり、これによると水素圧力が約 150 atm 以上の場合の 2<sup>1</sup>/<sub>4</sub>Cr-1Mo と 3Cr-0.5Mo 鋼（3Cr-1Mo 鋼の線は無い）の使用限界温度はそれぞれ約 455°C と 510°C である。従つて重油脱硫リアクタなどはおもに 2<sup>1</sup>/<sub>4</sub>Cr-1Mo 鋼が使用されているが、その 1 部や石炭液化リアクタなどには 3Cr-1Mo 鋼と同等以上の耐性が要求される場合がある。ところでこれらの鋼種に対する NELSON 線図の限界線は表面脱炭に関する

ものみであるが、著者らは 2<sup>1</sup>/<sub>4</sub>Cr-1Mo 鋼においても内部の粒界上にボイドが発生することをはじめ<sup>3)</sup>、さらにこの鋼におけるボイドの発生・成長は不純物元素の強い影響を受けること<sup>3)4)</sup> を報告した。その影響の強さを、粒界面に占めるボイド総断面積の相対的な比較で示すとおよそ次のようになる。プラスが面積増加である。

$$+20\text{Sn} + \text{Sb} + \text{Si} - 3\text{P} - 3\text{As}, \text{ 元素記号は wt}\%$$

従つて限界条件も不純物元素によつて変化することが予想される。しかし苛酷な条件下に短時間暴露して行う促進試験結果と限界条件との対応は不明であり、促進試験結果の実用上の意義が判断できないのが現状である。一方水素侵食によるボイド成長を解析する試みがいくつか行われている<sup>5)~10)</sup>。特に SUNDARARAJAN と SHEWMON<sup>8)</sup> は、炭素鋼の水素侵食過程の見かけの活性化エネルギーや水素圧力依存性を、試料の伸び測定によつて求めるとともに、CHUANG ら<sup>11)</sup>によつて導かれたボイド成長速度式およびメタンガスの状態方程式を用いてこれらの実験データを解釈することに成功している。そこで、これらの式を用いて促進試験結果から限界条件を推定することを試みるとともに、上記不純物元素の限界条件へ与える影響を推定したので報告する。

昭和 59 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 60 年 1 月 23 日受付 (Received Jan. 23, 1985)

\* (株)神戸製鋼所材料研究所 (Materials Research Laboratories, Kobe Steel Ltd., 1-3-18 Wakinocho Chuo-ku Kobe 651)

Table 1. Chemical composition of tested steels. (wt%)

Steel	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Al	Sn	As	Sb
P (2.25)	0.14	0.27	0.50	0.009	0.010	2.21	1.00	0.021	<0.002	<0.003	<0.002
Sn (2.25)	0.15	0.27	0.40	0.003	0.008	2.22	0.97	0.035	0.014	<0.003	<0.002
$\Sigma$ (2.25)	0.14	0.25	0.49	0.009	0.016	2.20	0.99	0.022	0.008	0.007	0.010
P (3)	0.13	0.25	0.50	0.010	0.008	2.98	0.97	0.015	<0.002	<0.003	<0.002
$\Sigma$ (3)	0.15	0.27	0.49	0.015	0.010	2.89	0.99	0.032	0.015	0.016	0.014

## 2. 実験方法

供試材の化学組成を Table 1 に示す。鋼種の記号 P, Sn はそれぞれこれらの元素の量が多いことを示し,  $\Sigma$  はこの両元素および Sb, As いずれの量も多いことを示す。これらの記号の後の (2.25) および (3) は, それぞれ  $2\frac{1}{4}\text{Cr}-1\text{Mo}$  鋼,  $3\text{Cr}-1\text{Mo}$  鋼を意味する。これらの供試材はいずれも 100 kW 真空溶解炉で溶製された。得られた 90 kg 鋼塊を約 40 mm 角に鍛伸したあと 960 °C×3 h 空冷によつてペーナイト組織とし, 690 °C×24 h 炉冷の焼もどし処理を行った。これらの供試材から切り出した小片 (約 7×7×10 mm) をオートクレーブを用いて 550~600 °C, 300 kgf/cm<sup>2</sup> の水素環境中に最長約 10<sup>3</sup> h 暴露して水素侵食を発生させた。この処理によつて粒界に発生したボイドの直径および密度すなわち単位粒界面積当たりのボイドの数を測定するために, 試料を液体窒素温度で強制的に破壊し, 破面上の粒界を走査型電顕 (SEM) で観察するとともに粒界 5~6 面の写真を撮影した。粒界面上に見るボイドの断面は楕円形に近いのでその長軸と短軸の平均値をもつて直径とした。以下に用いるボイド直径の測定数は写真上の多数のボイドに関する平均値であり密度もそれらの視野の平均値である。ボイド径の分布の幅はかなり広いが<sup>9)</sup>, ボイド数の少ない試料においても粒界 5~6 面の観察によつて約 0.1  $\mu\text{m}$  以内の誤差で平均値を求めることができる。これらの測定値からボイド総断面積  $S = \pi l^2/4$  を算出した。ここに  $l$  はボイド直径,  $\rho$  は密度である。S は, 水素侵食による粒界面の損傷の程度を示す。

またボイドの発生サイトを調べるために, エネルギー分散型 X 線マイクロアナライザ (Kevex 社製 7000Q) を用いて破面上においてボイド内に存在する析出物の定性分析を行った。

## 3. 実験結果およびその外挿

### 3.1 実験結果

前章の方法によつて測定したボイド直径の経時変化を Fig. 1 (P(2.25) 材) および Fig. 2 (他の供試材) に示

す。測定点に適合するように引いた曲線は次節で詳述する計算によるものである。これらの曲線および別途測定された各試料のボイド密度を用いて算出したボイド総断面積率の経時変化を Fig. 3 に示す。Sn および  $\Sigma$  材の値が大きく P 材の値が小さいことがわかる。このような差は Photo. 1 のようにおもにボイド密度の差に起因している。なお P(3) 材においてはボイドが存在しない粒界も多い。また  $\Sigma$ (3) 材はボイド密度が非常に高い反面サイズが小さい。これは  $\Sigma$ (2.25) 材と同じであり  $3\text{Cr}-1\text{Mo}$  鋼における不純物元素の影響が,  $2\frac{1}{4}\text{Cr}-1\text{Mo}$  鋼の場合と同じであることを示唆している。

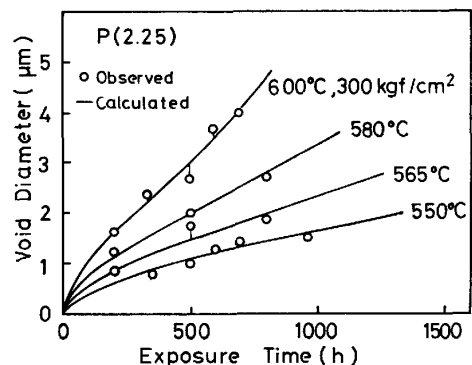


Fig. 1. Observed and calculated void growth in P(2.25) steel.

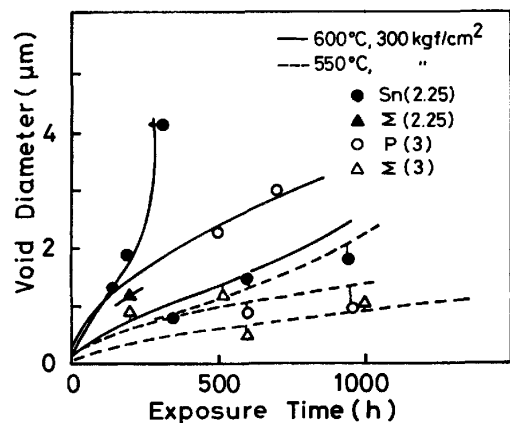


Fig. 2. Observed and calculated void growth in various steels.

ポイド密度が著しく異なる P(2.25) 材と Sn(2.25) 材に関してポイドの内部に認められる析出物の成分を、破面上において調べた。その結果 P(2.25) 材においてはおもに MnS であることが判明した。一方 Sn(2.25) 材においては MnS に加えて Mo や Cr に富んだ炭化

物と推定される析出物も多く検出された。これらの例を Photo. 2 に示す。

### 3.2 実験結果の外挿

温度および水素圧力に関して前節の促進試験結果を外挿するためにはポイド成長に対する理論式が必要である。一方これに適当な式が CHUANG ら<sup>11)</sup>によつて導出されている。この式は外部引張応力下における粒界ポイドの成長を対象としているが、この応力をポイド内メタン圧力に置き換えることによつて今問題にしている系に適用できる。SUNDARARAJAN と SHEWMON<sup>8)</sup>はこの式を用いて炭素鋼における水素侵食過程の活性化エネルギーの変化および水素圧力依存性を解釈することに成功している。しかしながらこの式を用いてポイドの成長を計算するには式に含まれる諸定数を正確に知る必要がある、これは極めて困難である。さらにこの式の導出にあつては、ある程度の系の簡略化が行われているから、実際の系への適用には補正が必要かもしれない。そこで、ここでは、1部の定数を文献値を参考にして適当に決定した上で、この値に対する補正および式自体に対する補正も含めて残りの定数を、前節の実測されたポイド成長過程に適合するように選定するという手段を採つた。これによつて低温域かつ任意の水素圧力下におけるポイド成長計算、従つて水素侵食限界条件の推定が可能

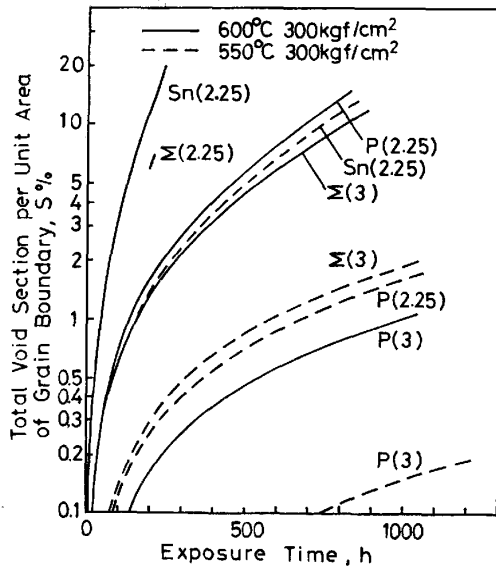
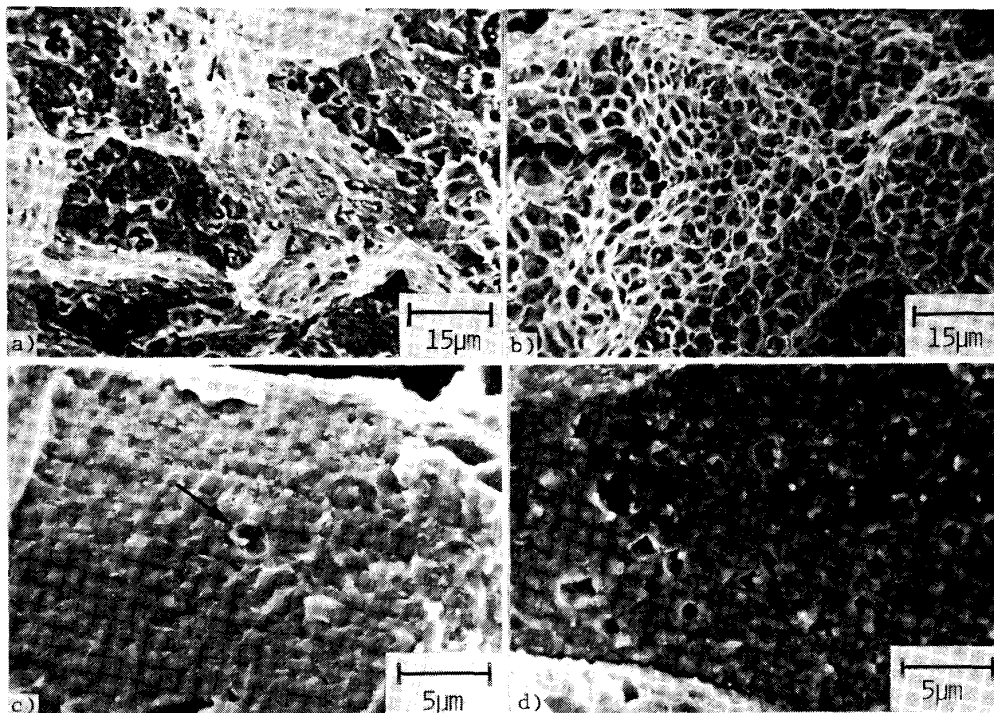
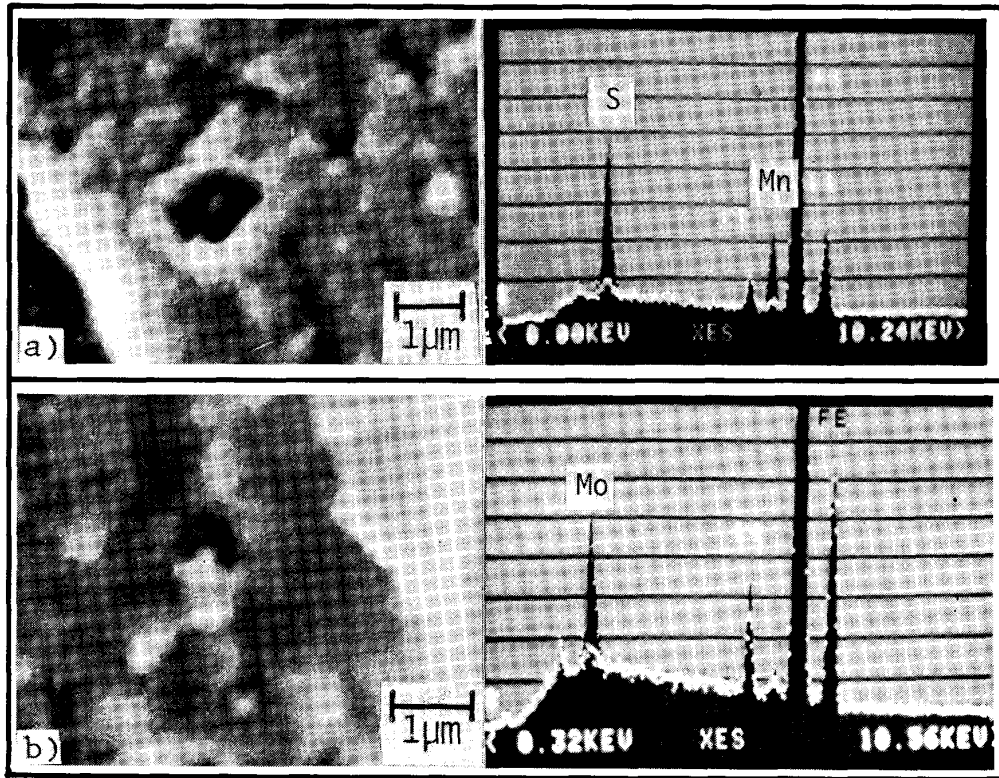


Fig. 3. Void area fraction on grain boundary estimated by void diameter in Figs. 1 and 2, and void density (the number of void per unit area of grain boundary).



a) P(2.25), 700 h exposure,                      b) Sn(2.25), 300 h exposure,  
c) P(3), 500 h exposure,                      d) Σ(3), 500 h exposure  
Photo. 1. Difference in grain boundary void morphology among steels.  
Hydrogen condition is 600°C and 300 kgf/cm<sup>2</sup>.



a) MnS    b) Mo-rich carbide

Photo. 2. Void nucleation sites and their EDX spectra compared with matrix spectra.  
Specimen : Sn(2.25). Exposure condition : 565°C, 300 kgf/cm<sup>2</sup>, 200 h.

になつた。以下この過程の詳細および結果を示す。

3.2.1 メタン圧力の評価

ボイド成長の駆動力となるボイド内メタン圧力の評価方法を説明する。メタン圧力  $P_{CH_4}$  がそのフガシチ  $f_{CH_4}$  に等しい理想気体近似の場合には、 $P_{CH_4}$  は水素圧力  $P_{H_2}$  の自乗に比例して急激に増大するが、実際には以下に示すように水素圧力の上昇にともなつて飽和する傾向を示す。このメタン圧力は次の2式を用いて算出できる<sup>8)</sup>。

$$f_{CH_4} = K a_C P_{H_2}^2 \dots\dots\dots (1)$$

$$f_{CH_4}/P_{CH_4} = \exp(\alpha P_{CH_4}/R^2 T^2 + \beta P_{CH_4}^2/2R^3 T^3 + \gamma P_{CH_4}^3/3R^4 T^4) \dots\dots\dots (2)$$

$$K = \exp(-\Delta G/RT), \Delta G = -16520$$

$$+ 12.25T \log T - 15.62T \text{ (cal/mol)}$$

$$\alpha = \beta = \gamma = 0 \text{ for } P_{CH_4} \leq 20 \text{ MPa}$$

$$\alpha = 1.0 + 5.0 \times 10^{-4} \cdot P_{CH_4} - 8.756 \times 10^{-8} \cdot P_{CH_4}^2,$$

$$\beta = 2.433 \times 10^{-3}, \gamma = 5.529 \times 10^{-6} \text{ for } 20 \text{ MPa}$$

$$< P_{CH_4} < 300 \text{ MPa } \alpha = 1.712, \beta = 2.433 \times 10^{-3},$$

$$\gamma = 5.529 \times 10^{-6} \text{ for } P_{CH_4} \geq 300 \text{ MPa}$$

ここに  $K$  は反応  $C(\text{黒鉛}) + 2H_2 = CH_4$  における平衡定数、 $\Delta G$  は同反応におけるメタン生成の標準自由エネルギー<sup>12)</sup>である。 $a_C$  は鋼中における炭素活量(黒鉛基準)。

$R, T$  は気体定数と絶対温度であるが、この場合  $R = 0.082 \text{ atm l/mol} \cdot K$  を用いる。NATESANら<sup>13)</sup>によると炭素量 0.15% の  $2\frac{1}{4}Cr-1Mo$  鋼における  $a_C$  は  $550^\circ C \sim 750^\circ C$  において 0.05~0.15 である。そこでこの値を参考にして P(2.25) 材に関して  $a_C = 0.1$  とした。 $a_C$  が変化した場合の影響については後で考察する。Fig. 4 に計算結果の一部を示す。低温の方が  $P_{CH_4}$  が高いのはメタン生成反応定数  $K$  の温度依存性を反映している。

3.2.2 ボイド成長速度式の決定

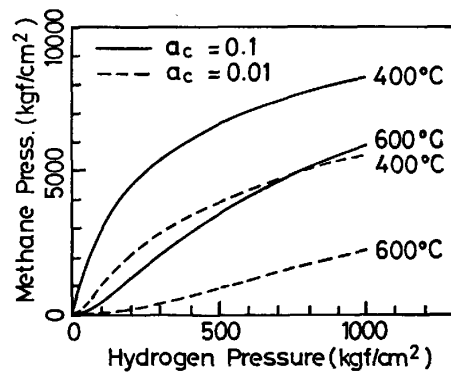


Fig. 4. Correlation between methane pressure and hydrogen pressure.

内圧あるいは外部応力を駆動力とする粒界ポイド成長機構として、ポイド表面から粒界への鉄原子の拡散あるいはクリープが考えられる。しかしクリープによる成長が起こるのは内圧が非常に高い場合やポイド密度が高くてポイド間の粒界に及ぼす応力が著しく高くなる場合、さらにクリープが生じやすい鋼種の場合である。ところで 2<sup>1</sup>/<sub>4</sub>Cr-1Mo や 3Cr-1Mo 鋼よりもこれらの条件を満たす炭素鋼においてすら起こらないと思われるから<sup>8)</sup>、ここではクリープ機構は考慮しない。さらに、フェライト・パーライト組織の鋼のようにポイドの発生しない粒界が周囲にある場合<sup>1)8)</sup> には、ポイドの成長にともなう変形がこれらの粒界に拘束されてしまうが、ここでは各粒界がほぼ同等であるからこのような拘束も考えない。ところで拡散成長の場合には粒界拡散とポイド表面拡散の両過程を含むが、この両過程を考慮した式および表面拡散過程を無視した式が CHUANG らによつて求められている<sup>11)</sup>。後者は鉄原子のポイド表面拡散が速くてポイドが常に平衡状態の形状を保つ場合の式であるのに対して前者は非平衡形状の場合の式である。この意味で両式をそれぞれ平衡および非平衡ポイド成長式と呼ぶ。以下においてこれらの式の実測データへの適用を試みる。

(1) 非平衡ポイド成長式の適用

粒界面での断面が半径  $r$  の円形で粒界面に対する接触角が  $\theta$  であるポイドが中心間距離  $2b = \sqrt{1/\rho}$  で規則的に配列しているとする。ポイド内には圧力  $P_{CH_4}$  が存在する。このようなポイドが鉄原子の表面および粒界拡散によつて時間  $t$  とともに成長する場合の式は次のとおりである<sup>11)</sup>。

$$\frac{dr}{dt} = \frac{27}{64} \frac{B}{b^3 D_r^3} [(1 + QPD_r)^{1/2} - 1]^3 / Q^3 (1 - d^2)^3 \dots \dots \dots (3)$$

$$d = r/b, P = 4P_{CH_4} b / [3\gamma_s \sin(\theta/2)]$$

$$D_r = D_s \delta_s / D_b \delta_b, B = D_s \delta_s \Omega \gamma_s / kT$$

$$Q = [3d / (1 - d^2)^3] [\ln(1/d) - (3 - d^2)(1 - d^2) / 4]$$

ここに  $\gamma_s$  は表面エネルギー、 $D_s, \delta_s$  は鉄原子の表面拡散係数と表面の厚み、 $D_b, \delta_b$  は粒界に関するものである。 $\Omega, k$  は原子容 ( $1.18 \times 10^{-29} \text{ m}^3$ )、ボルツマン定数 ( $1.3806 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ ) である。

計算を実行するには式中の諸定数を決定しなければならない。 $b$  は実測値  $\rho$  から求まる。他に  $\gamma_s, \theta, P_{CH_4}, D_b \delta_b, D_s \delta_s$  の値が必要であるが、この中で計算結果に強い影響を与えるのは  $P_{CH_4}$  と  $D_b \delta_b, D_s \delta_s$  である。ところで式(3)において  $QPD_r \gg 1$  である場合には、式(3)は次のように書くことができ、二つの拡散係数を個々に決定する必要がなくなる。

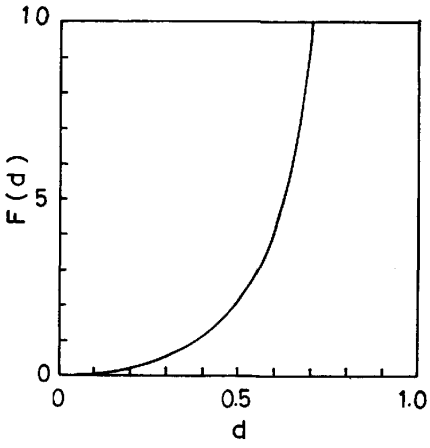


Fig. 5.  $F(d)$  in equation 4 which shows the influence of  $d$  (void radius to half void spacing ratio) on void growth rate.

Table 2. Constants used in calculations.

Steel	Void dens. $\rho$ ( $\mu\text{m}^{-2}$ )	Carbon activity, $a_c$	Diffusion coeff. factor $D(T)$ ( $\text{m}^2/\text{s}$ )
P (2.25)	0.008	0.1	$3 \times 10^{-9} \exp(-31000/T)$
Sn (2.25)	0.05	0.038	$3 \times 10^{-9} \exp(-31000/T)$
P (3)	0.001	0.2	$3 \times 10^{-9} \exp(-31000/T)$
$\Sigma$ (3)	0.03	0.018	$3 \times 10^{-9} \exp(-31000/T)$

$$\frac{dr}{dt} = A \times F(d) \times D(T) \times P_{CH_4}^3 (T, a_c, P_{H_2}) \dots \dots \dots (4)$$

$$A = - (3/4)^{3/2} \Omega / (kT \gamma_s^{1/2} b^{3/2} \sin^{3/2} \theta / 2)$$

$$F(d) = Q^{-3/2} (1 - d^2)^{-3}$$

$$D(T) = (D_b \delta_b)^{3/2} / (D_s \delta_s)^{1/2}$$

$F(d)$  は Fig. 5 に示すように  $d$  の増加関数であるが、これはポイドの成長とともにポイド内圧を支える粒界面積が減少して、この粒界に働く応力が大きくなることを反映している。この式の適用可能性を判定するために  $QPD_r$  を評価しなければならない。そこで  $\gamma_s = 1.95 \text{ J/m}^2, \theta = 70^\circ$  を仮定し、 $a_c$  は先に紹介した NATESAN らのデータに基づいて 0.1 とする。水素圧力  $P_{H_2}$  は、Fig. 1, Fig. 2 の実験条件である  $300 \text{ kgf/cm}^2$  とする。まず  $Q$  は  $d$  の小さな部分を除いて  $d$  依存性が小さく、 $0.1 < d < 1.0$  で約 0.5 である。 $P_{CH_4}$  は  $600^\circ\text{C}$  の時  $2100 \text{ kgf/cm}^2$  であり (Fig. 4)、この時  $P$  は約  $1.4 \times 10^3$  となる。ただし  $b$  は、 $\rho = 0.008 / \mu\text{m}^2$  に対応する  $5.6 \mu\text{m}$  とする。温度の低下とともに  $P_{CH_4}$  従つて  $P$  は増加する。純鉄のデータによると  $D_r > 1$  であるが、不純物元素の影響などによる変動の可能性を考慮して  $D_r = 1$  とする。以上の値を用いると  $600^\circ\text{C}$  以下において  $QPD_r \geq 700$  である。 $a_c$  の不確かさを考慮して  $a_c =$

0.01 としても  $QPD_r \geq 130$  である.  $QPD_r$  は  $P_{H_2}$  の低下とともに減少し,  $P_{H_2} = 50 \text{ kgf/cm}^2$  になると  $a_c = 0.01$ ,  $T = 600^\circ\text{C}$  のもとでは 4 となり  $QPD_r \gg 1$  は成立しなくなる.  $P_{H_2} = 100 \text{ kgf/cm}^2$  の場合には同じ条件下でも 17 である. 以上の評価から,  $P_{H_2}$  の低圧側においては  $a_c$  や温度によつては式(4)の精度は悪くなるが,  $P_{H_2} \geq 100 \text{ kgf/cm}^2$  に限れば式(3)の代わりに式(4)を用いることができると判断される. そこで  $a_c = 0.1$  としたうえで, P(2.25) 材に関する Fig. 1 の実測値に式(4)の計算値が適合するような  $D(T)$  を求めた. その結果次の値によつて適合性の良い曲線が得られた.

Fig. 1 の曲線がこれである.

$$D(T) (\text{m}^2/\text{s}) = 3 \times 10^{-9} \exp(-31000/T(\text{K})) \dots\dots\dots (5)$$

次いで他の供試材に関する実測値 (Fig. 2) への適用を行つたが, この場合には, とりあえず P(2.25) 材と同じ  $D(T)$  を用いて最も良く適合する  $a_c$  を求めた. その結果は Sn(2.25), P(3),  $\Sigma$ (3) に対してそれぞれ 0.038, 0.2, 0.018 であつた. この妥当性については後で考察する. Fig. 2 の各曲線はこれらに対応するものである (Table 2). ただし P(3) の  $550^\circ\text{C}$  においては誤差が生じている. この試料はボイド密度が極端に小さいため測定数が十分でないこと, 平面上にボイドが周期的に配列するというモデルに合わないことなどが原因であろう.

(2) 平衡ボイド成長式の適用

非平衡成長の場合と同じ配列をしているボイドが鉄原子の粒界拡散に律速されて成長する場合の速度も CHUANG ら<sup>11)</sup>によつて次のように求められている.

$$\frac{dr}{dt} = \frac{3\Omega D_b \delta_b}{2d(1-d^2)^2 QkTb^2 h(\theta)} \cdot \left[ P_{CH_4} - 2 \frac{(1-d^2) \gamma_s \sin \theta}{d b} \right] \dots\dots\dots (6)$$

$$h(\theta) = [1/(1 + \cos \theta) - \cos \theta/2] / \sin \theta$$

この式が実測値にどの程度適合するかを見るために, 非平衡成長式の場合と同じ方法で計算を行つた. すなわち, はじめに P(2.25) 材に関して  $a_c = 0.1$  などを用いて最も適合する  $D_b \delta_b$  を求めた. Sn(2.25) 材に関しては, この  $D_b \delta_b$  を用いて  $a_c$  を調節した. その結果は  $a_c = 0.038$  であつた. Fig. 6 は, この計算値 (破線) を, 非平衡成長式による値 (実線) と比較して示したものである. 非平衡成長式ほどには適合せず, 特に  $600^\circ\text{C}$  において差が認められる. なお, この場合の  $D_b \delta_b$  は次のとおりである.

$$D_b \delta_b (\text{m}^2/\text{s}) = 9.143 \times 10^{-7} \exp(-35006/T(\text{K}))$$

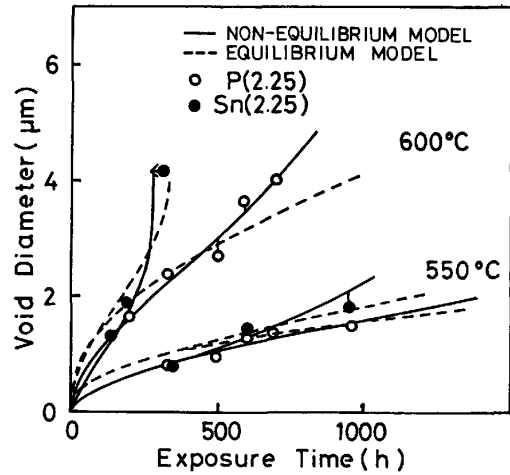


Fig. 6. Comparison between two equations for equilibrium and non-equilibrium void growth.

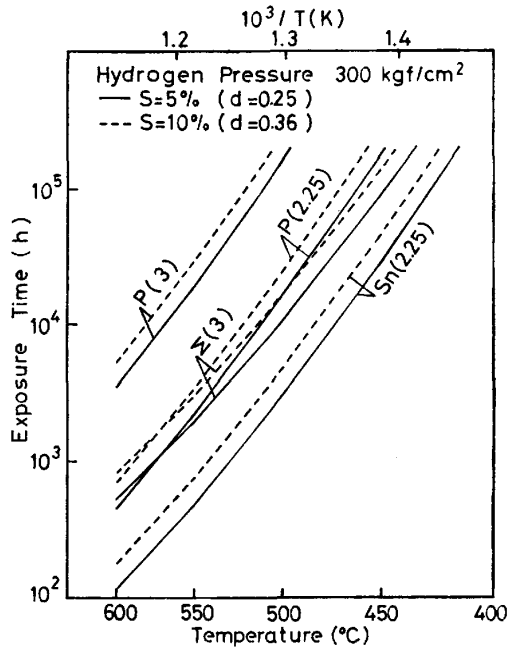
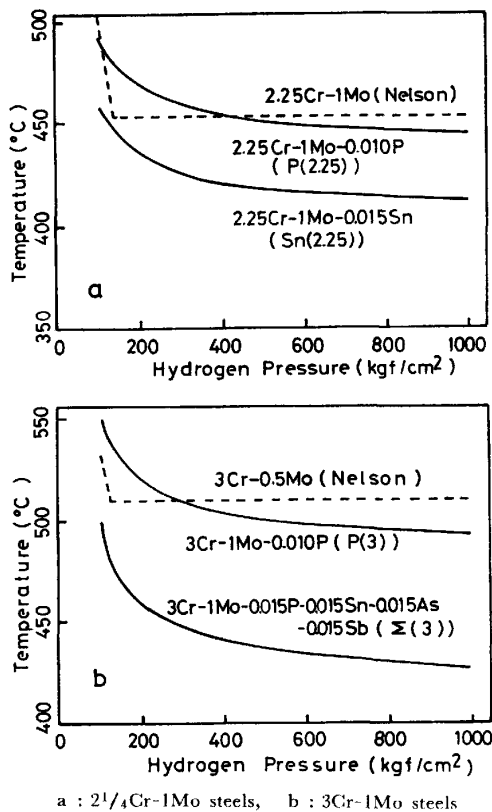


Fig. 7. Exposure time which causes the same damage or total void section per unit area of grain boundary  $S(\%)$  at hydrogen condition of  $300 \text{ kgf/cm}^2$  and  $T^\circ\text{C}$ .

3.2.3 水素侵食限界条件の評価

前項で決定した非平衡成長式を用いて, 低温かつ種々の水素圧力下におけるボイド成長を計算した. この計算結果をもとに, まずボイド総断面積率  $S$  が種々の値に達するのに要する時間を温度の関数として求めた. Fig. 7 はその一部であり, 水素圧力  $300 \text{ kgf/cm}^2$  に関するものである. ここで水素侵食限界条件を「 $S = 5\%$  に達するのに  $10^5 \text{ h}$  要する条件」と定義すれば, その温度はこの図から読み取ることができ, 水素圧力  $300 \text{ kgf/cm}^2$  における限界温度が求まる.  $S = 5\%$  は, 著者らの



a : 2<sup>1</sup>/<sub>4</sub>Cr-1Mo steels, b : 3Cr-1Mo steels  
 Fig. 8. Hydrogen attack limit as defined by the hydrogen condition in which the total void section  $S$  attains 5 per cent at  $10^5$  h.

経験によれば引張試験での検出は困難であり、シャルピー衝撃試験による検出限界に近いと予想される。正確にはさらに検討を要するが、機械的性質の観点からは水素侵食限界の基準として妥当であろう。また  $10^5$  h すなわち約 10 年も装置の使用期間の目安として良く用いられる。なおこれを 20 年としても限界温度の低下は約  $10^\circ\text{C}$  である。Fig. 8 はこのようにして求められた水素侵食限界温度と水素圧力を各供試材について示したものである。比較のために NELSON 線も示す。ただしこれは表面脱炭に関するものであり、また 3Cr-1Mo 鋼の線は無いので 3Cr-0.5Mo 鋼の線である。

この結果から次のことがわかる。①NELSON 線の特徴に似て、水素圧力依存性は低圧側で大きく高圧側で小さい。② 2<sup>1</sup>/<sub>4</sub>Cr-1Mo 鋼と 3Cr-1Mo 鋼の限界温度の差は P(2.25) と P(3) の比較から約  $50^\circ\text{C}$  であり NELSON 線の差に近い。しかしながら、③分純物元素は限界条件に強い影響を与え、P(2.25) と Sn(2.25) の差は約  $30^\circ\text{C}$ 、P(3) と Σ(3) の差は  $60^\circ\text{C}$  である。その結果、不純物量によつては 2<sup>1</sup>/<sub>4</sub>Cr-1Mo 鋼と 3Cr-1Mo 鋼の逆転が起こり得る。なお Σ(2.25) の限界線は Fig. 3 から推測して Sn(2.25) に近いものになろう。

なお限界条件を  $S=10\%$  とした場合には、Fig. 7 から推定されるように、限界温度は約  $10^\circ\text{C}$  高温へ移行する。 $S=\pi r^2 \rho$ ,  $d=r/b$ ,  $\rho=1/4b^2$  より  $d=2\sqrt{S/\pi}$ ,  $2r=d/\sqrt{\rho}$  であるから、 $S=5\%$ ,  $10\%$  に対応する  $d$  はそれぞれ約 0.25, 0.36 であり、ポイド径は Table 2 の  $\rho$  を用いて各試料ごとに求めることができる。

#### 4. 考 察

##### 4.1 炭素活量の不確定さの影響

限界条件の評価にあたって基準にした炭素活量の値 0.1 は、既に説明したように絶対的なものではないからこれが変化した場合の影響を評価しておく必要がある。そこで P(2.25) 材において  $a_c$  を 1 オーダー低下させ 0.01 と仮定して同じ手順で  $D(T)$  を次のように決定した。

$$D(T) (\text{m}^3/\text{s}) = 3 \times 10^{-5} \exp(-36000/T(\text{K}))$$

この場合も、 $a_c=0.1$  の場合とほぼ完全に一致する曲線が得られた。そこで前章と同じ方法で外挿を行い限界条件を求めた。その結果は  $a_c=0.1$  の場合とほぼ一致しており、その差は数度以内である。

##### 4.2 不純物元素の影響

P と Sn の特徴的な影響はポイド発生数に対してであり、P は減少させ Sn は増加させる。そして、実験結果として示したように P 添加材におけるポイド発生はおもに微細な MnS 界面からであるのに対して、Sn 添加材においては、これに加えて炭化物界面からも多数発生するようである。これから推定されることは、① MnS 界面における核生成は炭化物界面におけるより容易である。②炭化物界面における核生成の難易は不純物元素によつて著しく変化する。ところで、既に別報<sup>4)</sup>にて指摘したように、この鋼種における P と Sn の重要な相違点は、P は粒界に偏析することが確認されているのに対して、Sn は焼もどし脆化への寄与が小さいことなどから偏析しないと思われることである<sup>14)</sup>。一方両者はともに炭素原子を反撥するようである<sup>15)</sup>。その結果次のことが推定される。① P は粒界上の炭化物界面近傍を被覆してメタンの接触角を大きくし (ぬれ性を悪くし)、核生成を阻害する。②偏析した P は炭素原子を反発して活量を低下させるが、粒内の Sn は逆に粒界の炭素活量を高める。しかしながら前章で行つた計算結果では Sn(2.25) 材および Σ(3) 材の  $a_c$  はかえつて低下した。この計算においてポイドの接触角  $\theta$  は P(2.25) 材と同一であるとしているから、上記①を考慮して小さな  $\theta$  を用いると  $a_c$  はさらに減少する。このような結果を生じる理由として次のようなことが考えられる。まず考慮しなけ

ればならないことは、ボイド発生サイトとなる炭化物の種類がこれらの鋼においては単一ではなく熱力学的安定性従つて  $a_c$  の異なつた種々の炭化物が存在することである<sup>12)</sup>。そして P 添加材に比較して Sn 添加材の  $\theta$  が減少するために、これら炭化物の中で  $a_c$  の小さなサイトにおいてもボイドが発生し得たと考えることができる。この場合計算結果の  $a_c$  は異なつたボイド内圧力の平均値としての意味を持つことになる。加えてボイド発生数が多く、特にボイドが十分成長した段階では個々のボイドに対する炭素供給量の低下も考えられる。さらに、実際のボイド配列が理論式で仮定するような理想的な規則的配列ではないことも影響している可能性がある。この場合成長方向によつて  $d$  が異なるが、ボイド周辺の粒界上における原子の集積量に異方性が生じようとするのに対して拘束力が働き、このために見かけ上  $a_c$  の低下が生じたことも考えられる。

最後に、本研究においては核生成過程を無視してボイド成長過程のみを対象とした。実験範囲内ではボイド発生数の時間依存性や温度依存性は認められず、また核生成過程を無視した計算結果とボイド成長の実測値が良く一致したことから、少なくとも今回の実験範囲内ではこのような取扱いが妥当である。しかしながら正確な外挿を行うためには、今後、ボイド発生初期の挙動およびその温度、圧力依存性の詳細を明らかにする必要がある。

## 5. 結 論

不純物元素量の異なつた  $2\frac{1}{4}\text{Cr}-1\text{Mo}$  および  $3\text{Cr}-1\text{Mo}$  鋼の水素侵食に関して次の結果を得た。

1.  $600\sim 550^\circ\text{C}$ ,  $300\text{ kgf/cm}^2$  の水素中における粒界上のボイドの発生数と最長約  $10^3\text{ h}$  までの成長を実測した。同時に不純物元素の、特にボイド発生数におよぼす強い影響を両鋼種について確認した。P 添加材における発生がおもに微細な MnS 界面からであるのに対して、Sn 添加材においては、これに加えて多数の炭化物界面から発生することをマイクロ分析によつて推定した。

2. CHUANG らによつて導出された非平衡ボイド成

長式において、式中の定数のうち 1 部およびメタン圧力の算出に必要な炭素活量を適当に仮定した上で、鉄原子の表面および粒界拡散係数からなる因子を、計算結果が上記実測値に適合するように求めた。その適合性は良かった。そこで、この式を用いて低温域かつ種々の水素圧力下におけるボイド成長を計算して暴露時間  $10^5\text{ h}$  におけるボイド総断面積率が 5% になる温度と水素圧力を求め、これを水素侵食限界条件と定義した。炭素活量の不確定さの、この限界条件へおよぼす影響は小さい。この結果、 $2\frac{1}{4}\text{Cr}-1\text{Mo}$  と  $3\text{Cr}-1\text{Mo}$  鋼の限界温度の差は約  $50^\circ\text{C}$  あるが、不純物元素の影響が強く、両鋼種間の逆転も生じ得ることを推定した。

## 文 献

- 1) 酒井忠迪, 梶 晴男: 鉄と鋼, 64 (1978), p. 430
- 2) API Publication 941, Third Edition (1983) May [American Petroleum Institute]
- 3) 酒井忠迪, 梶 晴男: 鉄と鋼, 66 (1980), p. 1133
- 4) T. SAKAI and H. KAJI: Hydrogen Effects in Metals, ed. by I. M. BERNSTEIN and A. W. THOMPSON (1981), p. 903 [TMS-AIME]
- 5) P. G. SHEWMON: Metall. Trans., 7A (1976), p. 279
- 6) A. A. SAGÜÉS, B. O. HALL and H. WIEDERSICH: Scripta Metall., (1978), p. 319
- 7) M. MCKIMPSON and P. G. SHEWMON: Metall. Trans., 12A (1981), p. 825
- 8) G. SUNDARARAJAN and P. G. SHEWMON: Metall. Trans., 12A (1981), p. 1761
- 9) S. S. VAGARALI and G. R. ODETTE: Metall. Trans., 12A (1981), p. 2071
- 10) H. M. SHIH and H. H. JOHNSON: Acta Metall., 30 (1982), p. 537
- 11) T.-J. CHUANG, K. I. KAGAWA, J. R. RICE and L. B. SILLS: Acta Metall., 27 (1979), p. 265
- 12) API Publication 945 (1975) June [American Petroleum Institute]
- 13) K. NATESAN, O. K. CHOPRA and T. F. KASSNER: Nuclear Technol., 28 (1976), p. 441
- 14) J. YU and C. J. McMAHON, Jr.: Metall. Trans., 11A (1980), p. 277
- 15) 例えば, 鉄鋼便覧 I (日本鉄鋼協会編) (1981), p. 413 [丸善]