



鋼 の 水 素 侵 食

椿 野 晴 繁*・山 川 宏 二*

Hydrogen Attack of Steels

Harushige Tsubakino and Koji Yamakawa

1. はじめに

高温高压水素環境下では、鉄鋼材料は水素を吸蔵して劣化することがよく知られており、石油精製、アンモニア合成などの化学プラントの高温高压水素ガスによる事故例、損傷例も数多く報告されている^{1)~9)}。現在のところ、高温高压水素環境下で用いる材料選択には、NELSON 線図¹⁰⁾¹¹⁾が参照される唯一のものであろう。NELSON 線図は、高温高压プラントの事故例、使用実績およびプラント内の装入試験などに基づき、水素分圧と温度の二つの因子でまとめた炭素鋼、Cr-Mo 鋼の使用限界を示すものである。その内炭素鋼の種々の時間における使用限界および NELSON 線図¹¹⁾を Fig. 1 に示す。その使用限界を示す曲線は、使用時間とともに、低温度、低水素圧側へと移る。

高温高压水素環境下では、室温近傍で起こる水素脆性とは異なり、鋼中に侵入拡散する水素と安定度の低い炭化物とが化学反応を起こして、主に結晶粒界にメタンバブルを生じる (Fig. 2)。さらにそれらバブルの合体や連結によつて、ポイド、フィッシャー、キャビティを形成し、同時に脱炭現象も進行して、材料の機械的性質 (特に延性、靱性など) の著しい劣化をもたらす。そしてついには粒界破断にも至る。この現象を水素侵食と呼んでいる。

水素侵食は、高温高压水素環境下での暴露時間とともに進行し、その過程は大別して次の三つの段階に分けられる (Fig. 3)。

- 第 I 段階——潜伏段階：機械的性質においてほとんど変化のない段階。後記のように粒界に微小なメタンバブルが生成する段階。
- 第 II 段階——狭義の水素侵食段階：著しい機械的性質の劣化をもたらす段階。メタンバブルが合体・連結してポイド、フィッシャーなどを形成しそれらが成長する段階。
- 第 III 段階——内部脱炭段階：ポイド、フィッシャー周りでの脱炭が材料全体におよぶ段階。

この内、第 II 段階以後が実機プラントにとって最も危険である。したがって第 II 段階の開始時間 (t_i) が材料の寿命を与えると考えられるので、実機プラントの水素侵食の予知および水素侵食の抑制という見地から、 t_i に対する温度、水素圧、合金元素、熱処理などの影響が調べられてきた^{12)~17)}。水素侵食の原因となるメタンバブルの核生成・成長についても、種々のモデルや考え方が提出されている。しかし経験的にえられた NELSON 線図

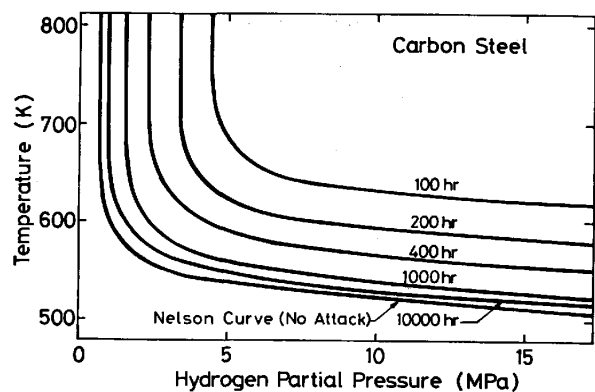


Fig. 1. Time for incipient attack of carbon steel in hydrogen atmosphere. From Ref. (11).

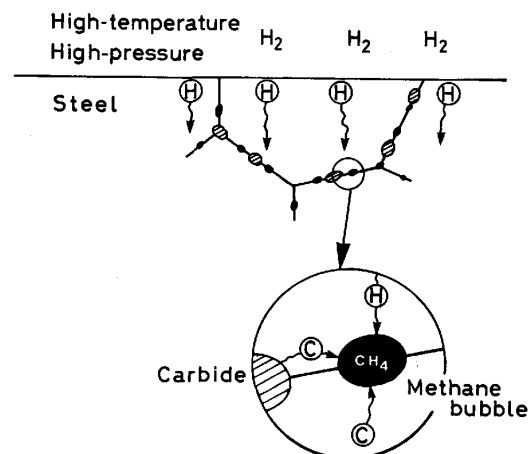


Fig. 2. Schematic representation of hydrogen attack.

昭和 59 年 11 月 15 日受付 (Received Nov. 15, 1984) (依頼解説)

* 大阪府立大学工学部 工博 (College of Engineering, University of Osaka Prefecture, 4-804 Mozu-Umemachi Sakai 591)

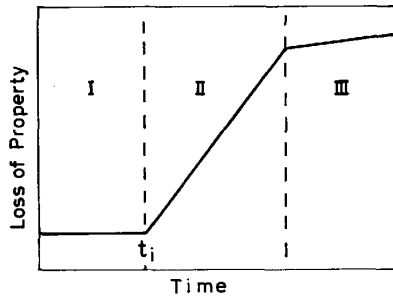


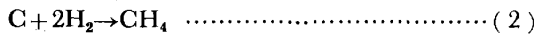
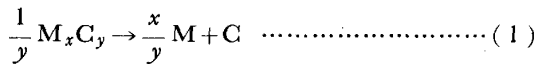
Fig. 3. Schematic relationship between hydrogen attack and exposure time. t_i shows the time for beginning of classical hydrogen attack.

とメタンバブルの核生成・成長とが、どのような関係にあるのか、まだ定量的な見解はない。

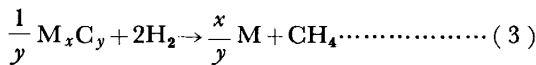
本稿では、今までに発表されたメタンバブルの核生成・成長モデルやその速度論的研究に焦点を合わせ、それらの問題点の整理を試みた。

2. メタン生成反応

鋼中に侵入し拡散する水素と炭化物から解離した固溶炭素が化学反応によつてメタンを生成する⁽¹⁵⁾⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾。



すなわち、メタン生成反応は式(3)の総反応式で示される。



式(3)の平衡定数を K とし、反応の自由エネルギー変化を ΔG° とすると、それらは式(4)で結ばれる。

$$K = \frac{(a_M)^{x/y} f_{CH_4}}{(a_{M_xC_y})^{1/y} f_{H_2}^2} = \exp\left(-\frac{\Delta G^\circ}{RT}\right) \dots\dots\dots (4)$$

ここに、 f は逃散能、 a は活量、 R は気体常数、 T は温度である。熱化学データ²⁰⁾を用いて、 K を評価すると、Table 1 のようになる。表より、 Fe_3C の場合の K はかなり大きく、 Mo_2C 、 Cr_7C_3 、 $Cr_{23}C_6$ と順に小さくなるのがわかる。この順序は、 $1Cr-1/2Mo$ 鋼²¹⁾や $2^{1/4}Cr-1Mo$ 鋼²²⁾の焼もどし過程における炭化物出現順に対応している。すなわち安定な炭化物生成の場合ほど、メタン生成反応が抑制され、水素侵食が抑制されることを意味する。また Ni_3C の場合の K は大きく、 ZrC 、 TiC の K が非常に小さいのも、 $0.10\%C$ 鋼に Ti 、 Zr を添加すると水素侵食は抑制されるが、 Ni の添加は効果がないとする $NAUMANN$ の報告²³⁾や $1/2Mo$ 鋼や $1Cr-1/2Mo$ 鋼に Ni の添加はむしろ水素侵食を促進するとする報告²⁴⁾によく対応している。このように水素侵食は炭化物の安定度に依存することは、熱化学データで定性的に説明できる。

しかし、セメントサイトを球状化処理すると、水素侵食時間 (t_i) が遅くなる¹²⁾、セメントサイトの分布で水素侵

Table 1. Equilibrium constants (K) of eq. (3), evaluated from ref. (20).

Reaction	673 K	773 K	873 K
$Fe_3C + 2H_2 = 3Fe + CH_4$	9.7×10	7.3	9.5×10^{-1}
$Mo_2C + 2H_2 = 2Mo + CH_4$	1.1×10^{-1}	2.9×10^{-2}	1.0×10^{-2}
$23/27Cr_7C_3 + 2H_2 = 7/27Cr_{23}C_6 + CH_4$	2.1×10^{-3}	7.7×10^{-4}	3.5×10^{-4}
$1/6Cr_{23}C_6 + 2H_2 = 23/6Cr + CH_4$	3.6×10^{-6}	2.4×10^{-6}	1.7×10^{-6}
$WC + 2H_2 = W + CH_4$	2.2×10^{-2}	7.4×10^{-3}	3.1×10^{-3}
$TiC + 2H_2 = Ti + CH_4$	3.4×10^{-13}	3.2×10^{-12}	1.8×10^{-11}
$ZrC + 2H_2 = Zr + CH_4$	2.3×10^{-13}	2.3×10^{-12}	1.3×10^{-11}
$SiC + 2H_2 = Si + CH_4$	2.7×10^{-3}	1.3×10^{-3}	7.0×10^{-4}
$Mn_3C + 2H_2 = 3Mn + CH_4$	9.4×10^{-2}	2.5×10^{-2}	8.7×10^{-3}
$Ni_3C + 2H_2 = 3Ni + CH_4$	3.0×10^3	1.9×10^2	2.2×10

食速度が異なる²⁵⁾、炭化物形成が考えられない $P^{26)} \sim 28)$ 、 $As^{26)27)}$ の添加が耐水素侵食を向上する、という実験結果に対して、現在のところ熱化学データでは説明がつかない。粒界エネルギーや界面エネルギーが減少し、メタンの生成が抑えられるのであろうと考えられているが、今後この方面の研究が望まれる。

3. バブル、ボイドのガス分析

バブル内のメタンの存在を確認するため、種々の方法^{25)29)~36)} がとられている。高温高圧水素ガス中に試料をさらしたのち、暴露に用いたガスを³⁰⁾³⁶⁾、さらした試料を減圧室に入れ放出するガスを²⁹⁾³²⁾³⁴⁾、試料を破壊しその時放出するガスを³³⁾³⁵⁾、あるいはバブルに直接穴を開けて放出するガスを³¹⁾、分析する。主としてガスクロマトグラフまたは質量分析計を用いる。

炭素鋼試料での分析によれば、573K 以下では主に水素を、また 573K 以上でメタンを確認しており²⁹⁾、 $1/2Mo$ 鋼におけるその温度は 593K³⁶⁾である。メタン量は温度の上昇とともに増加する。例えば、653K、20.2 MPa の水素中に 100 h さらした $0.15\%C$ 鋼ではメタンは 25% を占めており²⁵⁾、686~801K、1.4~2.8 MPa の水素中の $1/2Mo$ 、 $1^{1/4}Cr-1/2Mo$ 鋼の場合、メタンは 98% 以上で水素は 2% 以下と報告されている³²⁾。微量の C があれば、メタンは生成する³⁴⁾。メタン量は暴露時間とともに増加³⁴⁾し、また水素圧の増加とともに増加³⁶⁾する。以上より、673K 以上では、炭素鋼、低合金鋼のバブル内ガスは、ほとんどメタンから成っているものとみなしてよい。

4. メタンバブル、ボイドの成長機構

4.1 狭義の水素侵食段階

狭義の水素侵食段階におけるメタンボイド、フィッシュヤーの成長に関して以前から調べられている^{12)13)~16)37)}。例えば、 $WEINER^{12)}$ は、炭素鋼を用い、種々の温度 (700~811K)、水素圧 (2.76~6.55 MPa) での暴露時間に

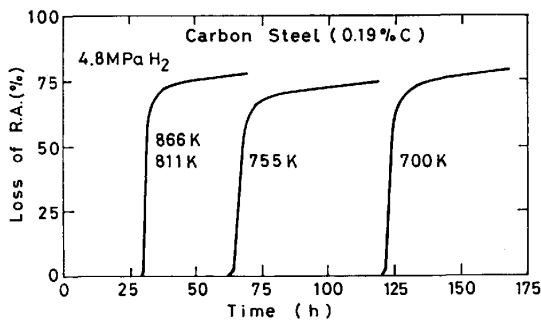


Fig. 4. Relationship between the loss of reduction area of 0.19% C steel and exposure time at various temperatures. From Ref. (12).

対する断面収縮率の変化を求め (Fig. 4), 急激に劣化を開始する時間 (t_i) は, アレニウス型の次式で表されることを見出した.

$$t_i = C P_{H_2}^{-3} \exp\left(\frac{Q}{RT}\right) \dots \dots \dots (5)$$

ここで, C は定数, Q は見かけの活性化エネルギーである.

VITOVEC ら^{13)~16)}は, 広範囲な種々の鋼を用いて, 暴露時間ともなる密度 (体積) 変化を測定した. 彼らも WEINER と同じ活性化エネルギーをえており, さらに, 膨脹曲線から, 水素侵食は外部応力下のクリープポイド形成³⁷⁾に類似して起こると考えた. 小さいポイドの成長は, 空孔移動モデルによつて, またポイドが大きくなると, ポイド体積は時間の $3^{1/4}$ 乗で増加すると導き, 実験の時間指数, $3.4 \sim 4$, にはほぼ合うことから, ポイドは転位クリープ機構[†]で成長するとした. この時間指数は, その後, SAGÜÉS らの高感度膨脹測定³⁸⁾によつても確認された.

4.2 潜伏段階

潜伏期におけるバブルの生成および潜伏期から狭義の水素侵食段階への遷移に注目して, 研究が行われるようになったのは比較的最近である.

SHEWMON¹⁹⁾は, 潜伏期でのバブル成長モデルを初めて提唱した. 彼はバブル成長の駆動力は, バブル内のメタン圧として, RAJ と ASHBY のクリープバブル成長機構⁴⁰⁾を, 本バブル成長に適用した. さらに彼は, バブル成長の際, バブルから粒界への Fe 原子の排除が必要と考え, バブル成長は Fe の粒界拡散支配で起こるとして次式を導いた.

$$\dot{v} = \frac{2\pi\Omega D_b \delta}{kT} \left(P_{CH_4} - \frac{2\gamma}{r}\right) f(x) \dots \dots \dots (6)$$

ここで, \dot{v} : 個々のバブルの膨脹速度, Ω : Fe の原子体積, D_b : Fe の粒界拡散係数, δ : 粒界の厚さ, P_{CH_4} : バブル内のメタン圧, r : バブル半径, γ : フェライト相の表面エネルギー, k : ボルツマン常数, $f(x)$: バブル

の大きさと分布に関する因子, である. 式(6)を積分し, 粒界単位面積当たりのバブル数を評価して, それと実測値とを比較した. その結果, 高温・低水素圧 (Fig. 1 の曲線の垂直部分) でのバブル成長は Fe の粒界拡散支配, 低温・高水素圧 (Fig. 1 の水平部分) でのそれは, C の溶解度と拡散係数が小さくなるので, C の供給に律速されるとした. 彼は, P_{CH_4} を Fe_3C と平衡するメタン圧と仮定したが, この点彼自身も触れているように問題であり, このモデルのポイントは, f_{CH_4}/P_{CH_4} の評価である.

SAGÜÉS ら³⁸⁾は, バブル成長は SHEWMON モデルの拡散律速項とバブルが膨らんでゆく時の材料のクリープ律速項の両方に依存すると考え, 次式を提唱し, 高感度膨脹データと比較した.

$$\begin{aligned} \dot{v} &= (\text{クリープ項}) + (\text{拡散項}) \\ &= \frac{3}{2} B V \left(\frac{3}{2} \frac{P_{CH_4}}{m}\right)^m + \frac{2\pi\Omega D_b \delta}{kT} \times \\ &\quad \left(P_{CH_4} - \frac{2\gamma}{r}\right) f(x) \dots \dots \dots (7) \end{aligned}$$

ここに, B : クリープ定数, V : バブル体積, m : クリープ指数, である. さらに, メタンガスは理想気体でないとして次式を仮定した.

$$P_{CH_4} V = n \left(1 + \frac{P_{CH_4}}{A}\right) RT \dots \dots \dots (8)$$

ここで, n はメタンのモル数, $A = 1.96 \times 10^2$ MPa である. バブル密度が一定で, すべてのバブルが体積同じとして, 種々の V, P_{H_2} の場合について, \dot{v} と T の関係を計算した. 彼らによると, バブル成長はほとんどクリープ律速であり, 高温でバブルが小さい時のみ粒界拡散支配である. 彼らの実験内容から, このモデルは t_i 以後の狭義の水素侵食段階でのバブル成長モデルと解すべきであるが, 後ほど SHIH ら⁴¹⁾によつて, このモデルの考え方は潜伏段階においても適用できるとしている.

SUNDARARAJAN と SHEWMON⁴²⁾は, SHEWMON グループの実験結果 (後述) 等から, SHEWMON モデルを修正し発展させた. バブルが成長し大きくなるに従い, バブル成長は, 粒界拡散律速 (式(6))^①→表面拡散律速 (式(9))^②→クリープ律速 (式(7)の第1項) 段階へと移行し, その内②の移行が t_i に対応するとした.

$$\dot{v} = 4\pi\alpha^2 \frac{1.9\Omega D_b \delta}{\gamma^{1/2} k T A^{1/2}} (P_{CH_4})^{3/2} S(d) \dots \dots \dots (9)$$

ここで, $\alpha, S(d)$: バブル形状に関する因子, $A = D_s \delta_s / D_b \delta$, D_s : 表面拡散係数, δ_s : 表面拡散する幅, である. さらに, 材料のクリープ強度が上昇すると, ②の移行はより大きいバブル径で起こるとした.

そのほかに, SHIH ら⁴¹⁾は, メタン反応速度と C の拡散速度を検討すると, バブル成長には C の供給律速段階はないとして, SAGÜÉS らとほぼ同じモデル (式(7)) を提

† クリープによるポイド成長に関しては, 最近 SVENSSON と DUNLOP によつてまとめられている³⁹⁾.

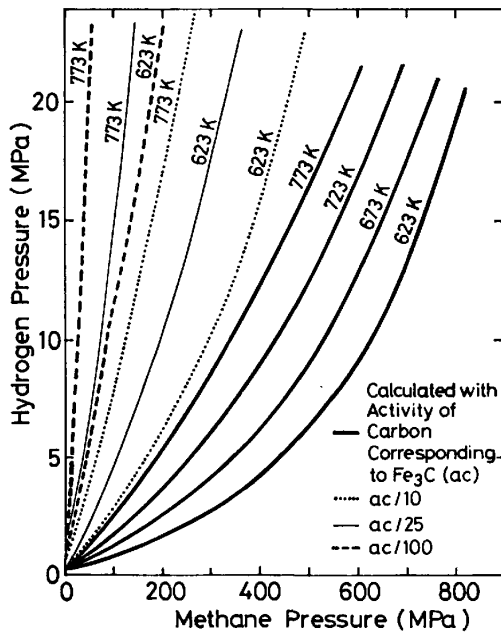


Fig. 5. Relationship between hydrogen pressure and methane pressure at various temperatures and activity of carbon. From Ref. (42).

唱している。VAGARALI ら⁴³⁾は、バブルに働くフェライト相からの逆応力を考慮して、バブル成長の臨界圧（これ以下ではバブルは成長しない）モデルを提唱している。彼らは、McKIMPSON のデータ⁴⁴⁾を用いて、昇温すると臨界圧は小さくなると導き、さらにバブル成長は空孔移動モデルでおこると予想した。

さて、どのモデルも、バブル成長の駆動力はメタン圧であるとしている。しかし、水素圧から直接メタン圧を評価できない。この点について、式(2)の平衡定数 (K_{CH_4})⁴⁶⁾などを用いて、 P_{CH_4} と P_{H_2} の関係についての詳細な計算がある⁴²⁾⁴⁶⁾(Fig. 5⁴²⁾。

$$f_{CH_4} = a_C K_{CH_4} P_{H_2}^{\dagger 2} \dots\dots\dots (10)$$

$$P_{CH_4} = \Gamma f_{CH_4} \dots\dots\dots (11)$$

ここで、 a_C : フェライト相の C の活量、 Γ : 逃散能係数、である。すなわち、(1) $P_{CH_4} \leq 20 \text{ MPa}$ ⁴²⁾または $P_{CH_4} \leq 80 \text{ MPa}$ ⁴⁶⁾では、メタンは理想気体 ($\Gamma=1$) であるが、それ以上のメタン圧では理想気体から大きくずれて $\Gamma < 1$ 、(2) 同じ P_{H_2} の場合、高温ほど P_{CH_4} は減少する、(3) 同じ P_{H_2} の場合、 a_C が小さいほど P_{CH_4} は減少する、(4) Γ に対する温度の影響は小さい、が示された。

5. モデルと実験の対応

5.1 膨脹測定

SUNDARARAJAN らのモデル⁴²⁾は、炭化物形成元素の添加効果を定性的ではあるが、うまく説明している。例えば、Mo の添加は、 a_C を減少しその結果 P_{CH_4} の減少のため、バブルの核生成・成長を抑制するし、またクリ

^{†2} $P_{H_2} < 30 \text{ MPa}$ では、 $f_{H_2} = P_{H_2}$ である⁴⁶⁾。

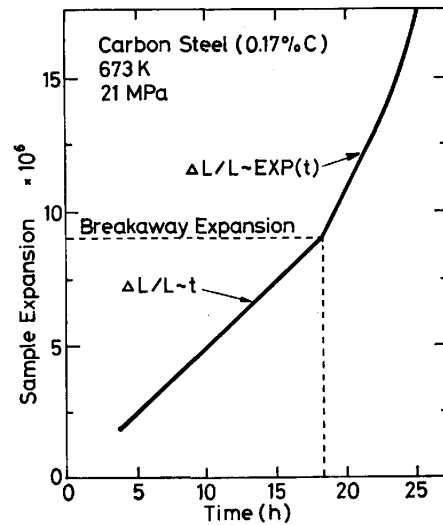


Fig. 6. Relationship between specimen expansion and exposure time at 673 K, showing two regime behavior. From Ref. (48).

ープ強度が増加する⁴⁷⁾ため、クリープ律速段階に入るバブル径は大きくなり、その結果水素侵食は抑制されるのである。

しかし、種々のモデルに対する定量的検討は、主に膨脹測定という間接的手法によつて行われてきた。

SUNDARARAJAN ら⁴⁸⁾は、高感度膨脹計を作製して、一定温度、一定水素圧下での膨脹曲線を求めた (Fig. 6)。そして暴露時間に対して、直線的に膨脹する段階とそれにつづいて指数関数的に膨脹する段階を見出した。PISKO らの組織観察⁴⁹⁾と対応させて、

I : $\Delta l/l \propto t$ の段階は、個々のバブルの成長段階で、 $\dot{v} = \text{一定}$ 、となるため、粒界拡散律速段階。

II : $\Delta l/l \propto \exp(t)$ の段階は、バブルの合体・連結によるフィッシャーの形成段階で、クリープ律速段階とし、SUNDARARAJAN らのモデル⁴²⁾と良い対応を示した。しかし McKIMPTON ら⁴⁴⁾の $\Delta l/l \propto t$ の過程の詳細な実験によると、 $\dot{v} = P_{H_2}^m \exp(-Q/RT)$ で表される m 、 Q の値は、高温・低水素圧下と低温・高水素圧下とで大きく異なる。またこれら値と P_{CH_4} の温度および水素圧依存性を考慮した計算値との間にはかなりの隔りがある。

最近 PANDA ら⁵⁰⁾は、バブルの核生成をあらかじめ施した試料を用い、しかも同一試料で温度、水素圧を順に変えて m および Q 値をえた。そしてバブル成長の種々の律速段階から計算されるそれら値と比較して Table 2 の結論をえた。また彼らは実験でえられたバブル形状は、各律速段階で予想されるものに対応しているとした。

しかし計算に用いる D_b 、 D_s 、 D_l (Fe の体積拡散係数) の拡散データ、クリープ強度に関する値、 a_C 、 γ および K など実用合金についてほとんど報告がないため、それ

Table 2. Growth mechanism and morphology of methane bubble in incubation stage of Al-killed 1020 steel. From Ref. (50).

Temperature	Hydrogen pressure	Mechanism	Bubble morphology (Experiment)
high	low	grain boundary diffusion + creep	spherical
middle	middle		
low	(initial) high	surface diffusion	penny-shaped
	(later)	creep	semi-spherical

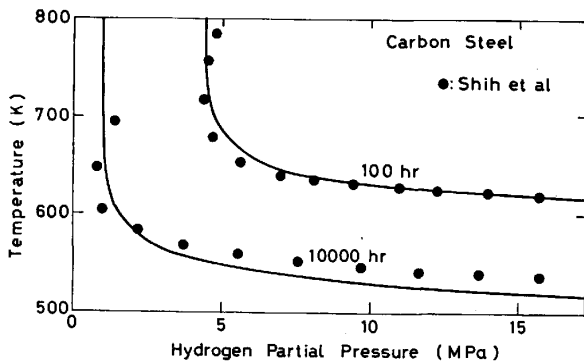


Fig. 7. Comparison between the actual times for incipient attack and SHIH et al's proposal. Solid marks are of SHIH et al's proposal, assuming that the initial bubble density is 10^{-8}m^{-2} and bubble spacing is $5 \times 10^{-5} \text{m}$. From Ref. (41).

らを仮定して計算せざるをえない。さらに膨脹測定は、試料全体の変化をとらえるために、同一径のバブルがすべての粒界で均一にある割合で分布していると仮定して、個々のバブルの成長機構を検討せざるをえない。だがバブルは不均一にしかも局在化する場合がある(後述)ことから、膨脹測定データからは、水素侵食の機構解明に限界があろう。

5.2 組織観察

組織観察によるバブル成長に関する研究は、WESTPHALとWORZALA⁵¹⁾によるものがはじめてであろう。彼らは、TEMを用いて、バブル径(最大直径)と水素ガス暴露時間の関係を求めたところ、径は時間とともに直線的に増加し、その勾配は温度と水素圧に依存するものの、WEINERの t_i (式(5))に対応する径は、それらに依存せずほぼ一定値(約 $0.12 \mu\text{m}$)とした。残念なことに、彼らは粒内に生成したバブルについて測定している。 t_i とバブル径の関係を明確にするには、結晶粒界に生成するバブルについて、彼らと類似の実験が望まれるが、今のところその報告はない。

SHIHとJOHNSON⁴¹⁾は、水素侵食にはバブル密度が重要であり、バブル初期密度を $10^8/\text{m}^2$ (バブル間隔= $5 \times 10^{-5} \text{m}$)と仮定すると、Fig. 1の経験的にえられた潜伏時間にはほぼ一致する結果(Fig. 7)がえられるとしている。一般に加工は水素侵食を促進する^{12)13)52)~54)}。

SHIHらは加工によってバブル密度が増加すると推測しており、WANAGELらの $2\frac{1}{4} \text{Cr-1Mo}$ 鋼での実験⁵⁵⁾から、この推測の妥当性がうかがえる。

さて t_i は、粒界面を占めるバブルの面積割合(X)に、すなわち粒界におけるバブルの径と密度に、密接に関係していると考えられる。SHIHら⁴¹⁾は、 t_i は $X=0.15$ のときと仮定し、SHEWMON¹⁹⁾およびSUNDARARAJANら⁴²⁾は、バブル成長過程で各々 $X=0.2$ および 0.3 と予言している。これらに対して、PANDAら⁵⁰⁾の実験で、高温の球状バブルでは 0.14 、低温・高水素圧の扁平状バブルでは 0.05 と、異なるバブル成長律速段階(Table 2)で異なる X を得ている。しかもそれら値は、上記の仮定、予言の値と一致しない。

しかし、バブルの密度と径を系統的に測定した例は少ない。バブル密度(バブル径から均一に分布していると仮定し、計算したものも含む)は、潜伏期で $10^{10} \sim 10^{12}/\text{m}^2$ ¹⁹⁾³⁸⁾⁴²⁾⁴³⁾⁴⁸⁾⁵²⁾、狭義の水素侵食段階で $10^9 \sim 10^{10}/\text{m}^2$ ³⁸⁾⁵⁵⁾である。だが酒井ら²⁶⁾²⁷⁾⁵²⁾によると、バブルの密度と径は、暴露時間とともに増加する。またバブル成長・合体過程についての彼らの詳細な組織観察によると、個々のバブルが瞬間的に連結するのではなく、バブルの合体過程を経て、粒界割れに至る。これら実験結果から、 X はバブル成長過程においてしかも成長律速段階によって異なると予想されるが、 X に関する系統的な研究はなく、従って t_i に対する X の定量的な関係は判明していない。今後、これら測定が望まれる。

バブル成長機構を知る重要な因子の一つであるバブル成長の駆動力(メタン圧)についても、実験的研究は極めて少ない。酒井ら²⁶⁾²⁷⁾⁵²⁾は、バブルの径と密度の実測値から、メタン圧を計算し、炭素鋼、 $1/2 \text{Mo}$ 鋼、 $1\frac{1}{4} \text{Cr-1Mo}$ 鋼の順にメタン圧は減少するとした。この計算結果はSUNDARARAJANらのモデル⁴²⁾によく対応している。NATANら³⁴⁾も、バブル量とメタン量の実測から評価した平均メタン圧は、炭素鋼よりCr, Moを含む鋼の方が小さいとした。さらにNATANらは、メタン圧はバブル成長の初期で最大であり、バブル成長とともに減少するという結果をえている。彼らの実験は t_i 以降の段階について行われたが、バブル成長モデルのすべてがメタン圧一定としていることから、彼らの実験結果は注

目される。

5.3 バブル生成位置

メタンバブルが粒内の転位上、副粒界上に生成するという報告⁵¹⁾があるものの、水素侵食により粒界破断を呈することから、バブルは粒界上に生成すると信じられており、これを支持する報告は多い¹²⁾³¹⁾³²⁾³⁶⁾³⁸⁾。SHEWMON¹⁹⁾、VAGARALI ら⁴³⁾のモデルは、粒界上での不均一核生成を予言している。この点、破面観察により、バブルの底に介在物 (MnS⁵²⁾⁵⁴⁾⁵⁶⁾、MnOSiO₂⁵⁴⁾ を認めたとする報告がある。その他バブル生成位置を、粒界上炭化物²⁵⁾⁵²⁾、フェライト/パーライト界面¹²⁾⁴⁹⁾⁵⁴⁾とする報告もある。

酒井らの研究⁵²⁾によると、フェライト/フェライト界面でのバブル密度が、フェライト/パーライト界面でのそれより小さいこと、およびペーナイト域でのバブルが高密度であることから、バブル生成位置は熱処理と微細組織に大きく依存することを示した。一般に鋼は熱処理によつて不均一組織を呈する場合が多いことから、これら結果は、バブルが局所的に生じる可能性を指摘していると考えられる。今後この方面の詳細な組織観察が望まれる。最近 LOPEZ らは、熱処理による炭化物生成段階で、炭化物界面に微小なボイドを観察しており⁵⁷⁾、この微小ボイドがメタンバブル生成に関係あるのか、今後の研究による。

5.4 その他

水素侵食の予知という観点から、鋼中水素の透過量⁵⁸⁾⁵⁹⁾、水素の拡散係数^{60)~62)}、水素含有量^{61)~63)}などと水素侵食の関係に注目した研究がある。例えば Fig. 8 は、NELSON 線図から評価した鋼中の臨界水素量を示す⁶³⁾。これは、SIEVERT の法則と鋼中水素の溶解に伴うエンタルピー変化^{64)~67)}を用いて評価されたものである。炭素鋼で約 0.6 ppm、Cr-Mo 鋼で 2.4~4.3 ppm

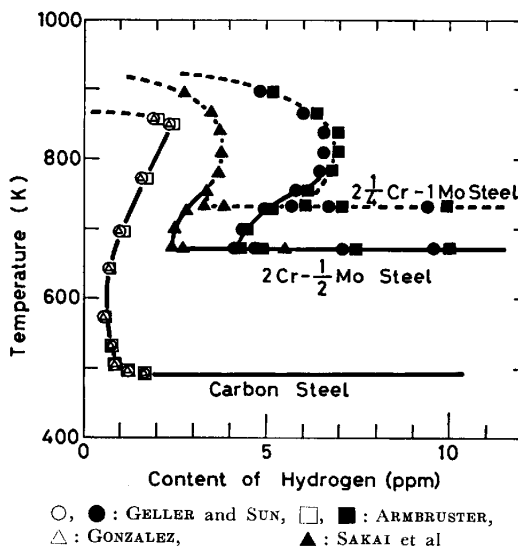


Fig. 8. Relationship between hydrogen content in steels and temperature, evaluated from the Nelson Curve. From Ref. (63).

の水素量を越すと水素侵食が起こることを示す。一方鋼中水素の拡散については、暴露時間とともに拡散係数が減少するという報告⁶⁸⁾や拡散の活性化エネルギーが変化するという報告⁶⁹⁾がある。今のところこれら変化の原因は分からない。水素の透過量、拡散係数および含有量は互いに密接に関係しているので、これら拡散に関する諸因子の測定が進み、さらに組織観察と結びつけると、水素脆性で進められている鋼中水素のトラップ機構⁶⁹⁾⁷⁰⁾に類似のものが水素侵食にも展開されるものと期待される。この方面の研究が望まれる。

6. おわりに

多くの人々によるメタンバブル、ボイドの成長機構は、拡散律速支配とクリープ律速支配のモデルに集約される。これらモデルの発展は SHEWMON の研究によるところが大きかった。しかしこれらモデルに対する実験的検証は、主に膨脹測定という間接的方法で行われてきており、いまだ水素侵食機構の解明には至っていない。

今後、系統的な組織観察や水素透過の研究が進むと、水素侵食機構および水素侵食の予知がもつと明確になるものと期待される。

文 献

- 1) 石塚 寛, 千葉隆一: 日本金属学会会報, 4 (1965), p. 761
- 2) 石塚 寛, 千葉隆一: 鉄と鋼, 56 (1970), p. 93
- 3) 渡辺十郎, 大西敬三, 千葉隆一: 高压ガス, 13 (1976), p. 30
- 4) 山川宏二: 材料, 25 (1976), p. 1110
- 5) 渡辺十郎: 鉄と鋼, 64 (1978), p. 1020
- 6) 渡辺十郎, 千葉隆一: 溶接学会誌, 48 (1979), p. 167
- 7) 設計・保安技術者のための高温・高压水素侵害事例の収集と整理 (日本材料学会腐食防食部門委員会編) (1980) [日本材料学会]
- 8) 横川清志: 熱処理, 22 (1982), p. 262
- 9) 井上威恭: 圧力容器の信頼性シンポジウム, 日本圧力容器研究会議 (1984), p. 3 [日本鉄鋼協会]
- 10) G. A. NELSON: Hydrogen Plants Steels, Proc. API, 29M III (1949), p. 163
- 11) API Publication 941, Third ed. (1983-5)
- 12) L. C. WEINER: Corrosion, 17 (1961), p. 137
- 13) R. E. ALLEN, R. J. JANSEN, P. C. ROSENTHAL and F. H. VITOVEC: API Proc. 41 [III] (1961), p. 74
- 14) R. E. ALLEN, R. J. JANSEN, P. C. ROSENTHAL and F. H. VITOVEC: 同上, 42 [III] (1962), p. 452
- 15) R. E. ALLEN, P. C. ROSENTHAL and F. H. VITOVEC: 同上, 44 [III] (1964), p. 179
- 16) F. H. VITOVEC: 同上, 44 [III] (1964), p. 170
- 17) 下村順一, 今中拓一: 鉄と鋼, 70 (1984), A221
- 18) F. H. VITOVEC: Current Solutions to Hydrogen Problems in Steels, ed. by C. G. INTERRANT and G. M. PRESSOUYRE (1982), p. 236 [ASM]
- 19) P. G. SHEWMON: Effect of Hydrogen on Behavior of Materials, ed. by A. W. THOMPSON

- and I. M. BERNSTEIN (1976), p. 59 [TMS-AIME]; Metall. Trans., 7A (1976), p. 279
- 20) O. KUBASCHEWSKI and E. LL EVANS: Metallurgical Thermochemistry (1958), p. 336 [Pergamon Press, New York]
 - 21) A. AFROUZ, M. J. CDLINS and R. PILKINGTON: Met. Technol., 10 (1983), p. 461
 - 22) R. G. BAKER and J. NUTTING: JISI, 169 (1959), p. 257
 - 23) F. K. NAUMANN: Stahl Eisen, 58 (1938), p. 1239
 - 24) I. MASAOKA, I. TAKASE and S. IKEDA: Current Solutions to Hydrogen Problems in Steels, ed. by C. G. INTERRANTE and B. M. PRESSOUYRE (1982), p. 249 [ASM]
 - 25) 野村茂雄, 長谷川正義: 鉄と鋼, 61 (1975), p. 2579
 - 26) 酒井忠迪, 梶 晴男: 鉄と鋼, 66 (1980), p. 1133
 - 27) T. SAKAI and H. KAJI: Hydrogen Effects in Metals, ed. by I. M. BERNSTEIN and A. W. THOMPSON (1981), p. 903 [TMS-AIME]
 - 28) P. C. ROSENTHAL, W. L. SCHROEDER and F. H. VITOVEC: API Proc., 43 [III] (1963), p. 93
 - 29) H. H. PODGURSKI: TMS-AIME, 221 (1961), p. 389
 - 30) R. T. STEUBER and G. H. GEIGER: Corrosion, 22 (1966), p. 309
 - 31) G. SORELL and M. J. HUMPHRIES: Corrosion/78, paper No. 1 [NACE]
 - 32) R. D. MERRICK and C. J. MAGUIRE: Corrosion/79, paper No. 30 [NACE]
 - 33) M. MENYHARD and C. ZOLNAY: Metall. Trans., 14A (1983), p. 2187
 - 34) M. NATAN and H. H. JOHNSON: 同上, 14A (1983), p. 963
 - 35) M. J. YACAMAN, T. A. PARTHASARATHY and J. P. HIRTH: 同上, 15A (1984), p. 1485
 - 36) 千葉隆一: 博士論文, 大阪大学 (1983)
 - 37) J. N. GREENWOOD, P. R. MILLER and J. W. SUITER: Acta Metall., 2 (1954), p. 250
 - 38) A. A. SAGÜÉS, B. O. HALL and H. WIEDERSICH: Scripta Metall., 12 (1978), p. 319
 - 39) L. E. SVENSSON and G. L. DUNLOP: Inter. Met. Rev., 26 (1981), p. 109
 - 40) R. RAJ and M. ASHBY: Acta Metall., 23 (1975), p. 653
 - 41) H. M. SHIH and H. H. JOHNSON: 同上, 30 (1982), p. 537
 - 42) G. SUNDARARAJAN and P. G. SHEWMON: Metall. Trans., 12A (1981), p. 1761
 - 43) S. S. VAGARALI and G. R. ODETTE: 同上, 12A (1981), p. 2071
 - 44) M. MCKIMPSON and P. G. SHEWMON: 同上, 12A (1981), p. 825
 - 45) H. J. GRABKE and E. MARTIN: Arch Eisenhüttenwes., 44 (1972), p. 837
 - 46) G. R. ODETTE and S. S. VAGARALI: Metall. Trans., 13A (1982), p. 299
 - 47) B. B. ARGENT, M. N. VAN NIEKERT and G. A. GEDFERN: JISI, 208 (1970), p. 830
 - 48) G. SUNDARARAJAN and P. G. SHEWMON: Metall. Trans., 11A (1980), p. 509
 - 49) R. PISKO, M. MCKIMPSON and P. G. SHEWMON: 同上, 10A (1979), p. 887
 - 50) B. PANDA and P. G. SHEWMON: 同上, 15A (1984), p. 487
 - 51) D. A. WESTPHAL and F. J. WORZALA: Hydrogen in Metals, ed. by I. M. BERNSTEIN and A. W. THOMPSON (1974), p. 79 [ASM]
 - 52) 酒井忠迪, 梶 晴男: 鉄と鋼, 64 (1978), p. 66
 - 53) 横川清志, 福山誠司, 工藤清勝: 日本金属学会誌, 46 (1982), p. 1009
 - 54) M. RANSICK and P. G. SHEWMON: Metall. Trans., 12A (1981), p. 12
 - 55) J. WANAGEL, T. HAKKARAINEN and C. YU LI: ASTM STP, 775 (1982), p. 93
 - 56) H. M. SHIH and H. H. JOHNSON: Scripta Metall., 11 (1977), p. 151
 - 57) H. LOPEZ and P. G. SHEWMON: Acta Metall., 31 (1983), p. 1945
 - 58) R. J. STEUBER and G. H. GEIGER: Corrosion, 22 (1966), p. 309
 - 59) R. E. BISARO and G. H. GEIGER: 同上, 23 (1976), p. 289
 - 60) 今中拓一, 佐藤新吾: 日本金属学会講演概要 (1984・10月), p. 439
 - 61) 椿野晴繁, 安藤敦司, 増田 尚, 山川宏二: 同上, p. 503
 - 62) H. TSUBAKINO, A. ANDO and K. YAMAKAWA: Scripta Metall., 18 (1984), p. 1121
 - 63) 椿野晴繁, 山川宏二: 防食技術, 33 (1984), p. 159
 - 64) W. GELLER and T-H. SUN: Arch. Eisenhüttenwes., 21 (1950), p. 423
 - 65) M. H. ARMBRUSTER: J. Am. Chem. Soc., 65 (1943), p. 1043
 - 66) O. D. GONZALEZ: TMS-AIME, 245 (1969), p. 607
 - 67) T. SAKAI, K. ASAMI, M. KATSUMATA, H. TAKADA and O. TANAKA: 118th Chem. Plant Welding Res. Committee No. CP-81-38 (Aug. 1981) [Japan Welding Soc.]
 - 68) O. F. ANGELES, R. J. STUEBER and G. H. GOIGER: Corrosion, 32 (1976), p. 179
 - 69) J. P. HIRTH: Metall. Trans., 11A (1980), p. 861
 - 70) S. X. XIE and J. P. HIRTH: Corrosion, 38 (1982), p. 486