

論 文

UDC 539.56 : 669.788 : 669.15-194.2 : 620.193.55

炭素鋼および低合金鋼の水素侵食における気泡の発生と成長*

酒 井 忠 迪**・梶 晴 男**

Nucleation and Growth of Bubbles Formed by Hydrogen Attack
in Carbon and Low Alloy Steels

Tadamiti SAKAI and Haruo KAJI

Synopsis:

The bubbles formed by hydrogen attack in carbon and low alloy steels were observed by scanning and transmission electron microscopies. The results summarized are:

- (1) The bubbles nucleate primarily at heterogeneous nucleation sites on grain boundaries and the bubble density is essentially independent of temperature over the range of our experimental conditions. Carbides are found to be the main sites and MnS also provides the site.
- (2) The density and growth rate of bubbles depend on the heat-treatment and local microstructure and are high on the boundary of the grain containing much amount of carbide. In general, the bubble density in 2.25 Cr-1 Mo steel (except HAZ) is very low ($\sim 5 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$) compared to that of other steels ($\sim 10^7 \text{ cm}^{-2}$).
- (3) Tensile stress accelerates bubble growth but does not influence the order of magnitude of the bubble density.
- (4) Coalescence of bubbles occurs, leaving low and rounded traces of the walls between bubbles.
- (5) The above observations support Shewmon's model based on Raj and Ashby's equation and his predictions for carbon steel.
- (6) The internal pressures in the bubbles were estimated by applying our data of the bubble density and size to Raj and Ashby's equation and it was found that the pressure was very sensitive to the contents of Cr and Mo in steel. This suggests that the resistivity of a given steel to hydrogen attack depends on the attainable internal pressure as well as the bubble density.

1. 緒 言

高温高圧水素環境下にさらされた炭素鋼および低合金鋼はその温度、圧力が十分高ければ水素侵食と呼ばれる機械的性質の劣化を受ける。これは鋼中の主に粒界上でのメタン気泡の発生・成長とそれらの連結によるワレの発生によると考えられている。この材料劣化はアンモニア合成、石油精製、石油化学工業における装置材料で問題となり、実験データや実操業での経験に基づいて、各鋼種の使用限界を示すいわゆるネルソン線図¹⁾が作成されている。しかし実験の大部分は水素侵食の最終段階であるワレの発生・成長に関するものであり、しかも機械的性質を通しての評価が多い。気泡の電顕による直接観察は、主に炭素鋼に関して少数例^{2)~5)}があるのみである。

安定な炭化物を形成する Cr, Mo の添加が耐水素侵食性を向上させることはよく知られており、通常、これらを添加した鋼種が実用材料として用いられている。そ

こで我々はこれら Cr, Mo 量、さらにミクロ組織を変えた種々の材料に関し一連の水素侵食実験を行ない、水素侵食を与えた試料中の気泡および気泡の発生場所を走査電顕、透過電顕により直接観察し、気泡の核発生・成長・合体に関する現象を詳細に調べたので報告する。また SHEWMON⁶⁾ が気泡の核生成・成長に関する理論的考察の結果行なつた炭素鋼に関する予言と我々の観察結果を比較し、さらに彼の取扱いを炭素鋼以外の鋼種にも適用して興味ある結果を得たので併せて報告する。

2. 供試材および実験方法

供試材の化学組成、熱処理および水素侵食処理をそれぞれ Table 1~3 に示す。水素侵食処理は市販の小型オートクレーブおよび厚肉のステンレス鋼管を利用して作成した小型圧力容器を用いて行なつた。高温高圧水素およびアルゴン中クリープ破断実験は市販の定荷重荷方式オートクレーブを用いて行なつた。水素侵食度の評価

* 昭和 52 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 52 年 5 月 13 日受付 (Received May 13, 1977)

** (株)神戸製鋼所中央研究所 (Central Research Laboratory, Kobe Steel, Ltd., 1-3-18 Wakinohama-cho Fukiai-ku Kobe 651)

Table 1. Chemical composition (wt%).

Steel	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Al
A	0.14	0.29	0.51	0.012	0.009	0.16	2.30	0.95	0.005
B	0.14	0.66	0.58	0.009	0.012	0.26	1.31	0.54	0.020
C	0.18	0.19	0.80	0.009	0.010	0.77	0.40	0.57	0.024
D	0.18	0.31	1.39	0.010	0.011	0.61	0.16	0.49	0.011
E	0.14	0.40	1.33	0.012	0.010	0.02	0.04	—	0.029

Table 2. Heat treatment.

Specimen	Heat treatment
A	960°C×4hWQ→710°C×4hAC
AHAZ(AW) (steel A)	〃 → 〃 → Welding*
AHZ (steel A)	〃 → 〃 → SR (680°C×10hFC)
AH (〃)	〃 → 〃 → 780°C×1hAC
AH' (〃)	〃 → 〃 → 800°C×1hAC
B	930°C×2h (100°C/min)→680°C×4hAC→660°C×10hFC
CHAZ (steel C)	880°C×15hWQ→650°C×15hAC→Welding*→SR (620°C×20hFC)
D	880°C×2h (100°C/min)→680°C×4hAC→680°C×20hFC
E	900°C×1hAC

* Stainless steel overlay welding. Heats input: 42 000 J/cm for AHAZ, 53 000 J/cm for AHAZ(AW), 70 000 J/cm for CHAZ.

Table 3. Hydrogen attack treatment.

Steel	Specimen	Treatment		
A	A1, AHAZ1	540°C×240 atm*×1 000h		
	A2, AHAZ2	600 〃 〃		
	A3, AHAZ(AW)3	〃 250 〃		
	AH, AH'	515 〃 〃		
B	B1	550 150 400		
	B2	600 〃 〃		
C	CHAZ1	530 220 65		
	CHAZ2	〃 180 150		
D	D1	500 150 400		
	D2	550 〃 〃		
	D CR	〃 100 100**		
E	E1	435 〃 100		
	E2	500 〃 30		

* Hydrogen pressure

** Creep rupture test. Applied stress: 11kg/mm². Rupture time: 100h

は電顕による直接観察の他、室温引張試験、シャルピー衝撃試験によつて行なつたが、一般に引張性質に大きな変化が現われるのは、試料に光学顕微鏡で認められるようなワレが発生する時点に近い。それに対しシャルピー衝撃値にはそのかなり前から低下が認められ、破面にはボイドを伴った粒界が走査電顕によつて観察される。今回我々が走査電顕観察に供した破面は、クリープ破断面以外全て 77K で破壊した破面である。その他研磨＋ナイター腐食面も観察し、ミクロ組織と気泡発生状況の対応を調べた。さらに薄膜およびカーボン抽出レプリカ

の電顕観察も一部試料に関して行ない気泡の発生場所の観察および発生場所となつている析出物ないし介在物の同定を行なつた。なお、試料のうち B2, D2, CHAZ2, E1, E2 は水素侵食が著しく、光学顕微鏡ないし肉眼で認められるワレが発生していた。他はいずれも電顕によつて気泡の発生が認められる段階である。水素侵食処理の際の試料の主なサイズは約 5×15×20 mm である。

3. 観 察 結 果

3.1 気泡と析出物・介在物・粒界

気泡は主に粒界上の析出物ないし介在物界面に核生成し成長することが観察された。この過程をまず A 鋼について示す。Photo. 1 は A 鋼 HAZ 粗粒域に関するものであるが、研磨面(d)で見ると気泡は、粒内にも認められるが、主に前オーステナイト粒界に連続的に発生している。a～c は液体窒素中で試料を破壊し前オーステナイト粒界上の気泡を観察したものである。a は気泡発生の比較的初期の状態を示しているが、多くの気泡の底に析出物（あるいは介在物）が明確に認められる。測定の結果、破面の片面上の気泡の約 40% に認められ、従つてほぼ全ての気泡に析出物（介在物）が付随していると判断される。さらに e は a と同試料の薄膜透過電顕写真であるが、気泡（ここでは既にかなり大きく薄膜を貫通している）が析出物（介在物）界面から発生・成長している様子がわかる。b は気泡がかなり成長した段階である。c はさらに成長が進行した段階であり、気泡間の壁は薄く、一部では壁が消失し気泡の複合体の形成すなわ

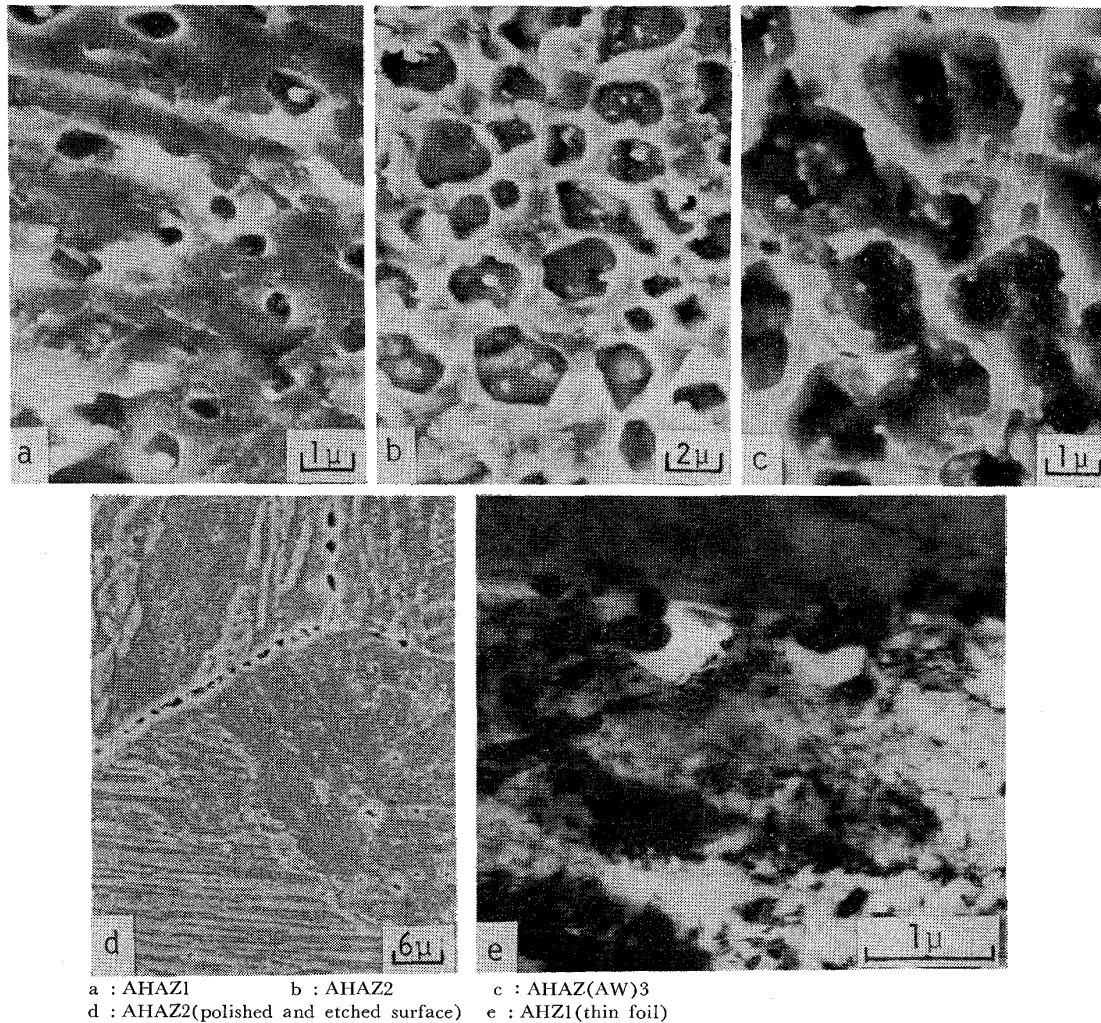


Photo. 1. Bubbles on the coarse-grain boundaries in HAZ of steel A. The bubbles nucleate at precipitates(a,e) mainly on grain boundaries(d), grow(b) and coalesce(c). The bubble density on the grain boundaries is essentially independent of temperature and about 10^7 cm^{-2} .

ち合体が認められる。また a と b の水素侵食処理は温度のみ 60°C 異なっているが、気泡密度はともに約 10^7 cm^{-2} であり、温度にあまり依存しないことがわかる。次に同じ A 鋼の母材部に関する気泡発生状況を Photo. 2 に示す。a は前オーステナイト粒界上の気泡である。やはり、HAZ 同様、多くの場合析出物が気泡底に存在している。また気泡が多面体的形状をしていることがわかる。さらに数は少ないが粒内においても析出物に発生した気泡が観察された(b)。一方 HAZ と母材部の異なる点は気泡密度である。すなわち母材部の密度は非常に少なく $6 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$ であった。

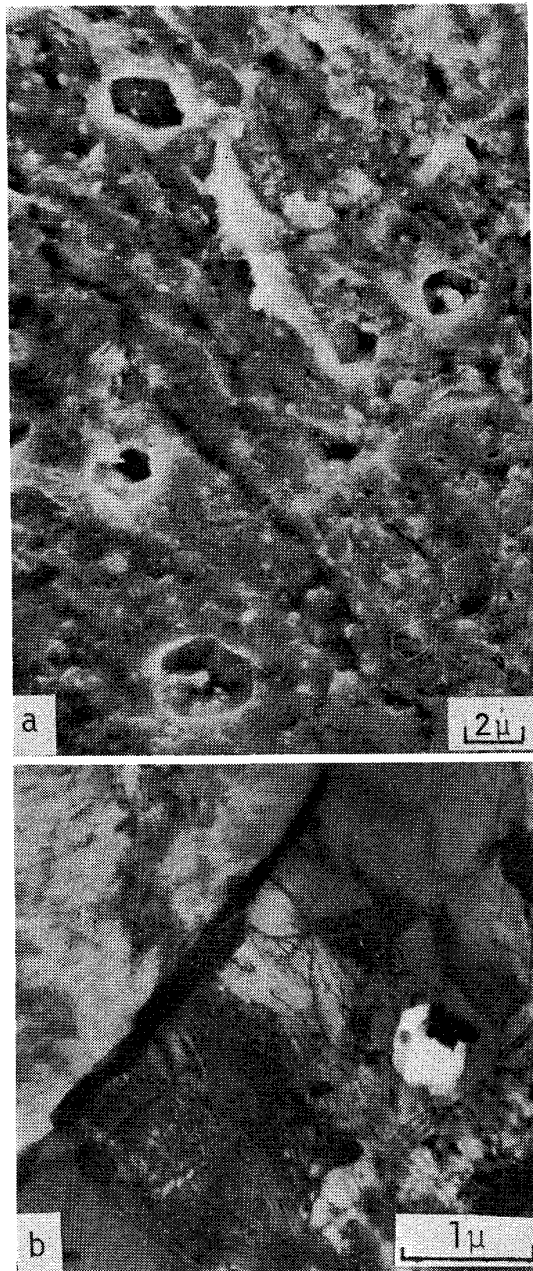
以上のように HAZ、母材部を通し気泡は析出物ないし介在物界面に不均一核生成することが認められた。そこでこれらの粒界破面に関しカーボン抽出レプリカを作成し、制限視野回折によつて気泡発生場所となつてゐる析出物(介在物)を同定したところ 10 個中 8 個まで

が炭化物であつた。他の 2 個は直径約 0.3μ の $\beta\text{-MnS}$ であつた (Table 4)。この微小な MnS はいずれも HAZ 粗粒域で見い出された。

以上 A 鋼に関する視察結果を示したが、その要点は他の鋼種に関しても同様であつた。すなわち、一般に次のことが観察された: ①気泡は主に粒界上に発生・成長する。②気泡は析出物(あるいは介在物)に不均一核生成する。特に試料 DCR に関しては A 鋼の場合と同様の手法によつて析出物は炭化物と同定された (Table 4)。③気泡密度の温度依存性は小さい。すなわち B 1: 10^7 , B 2: 2.6×10^7 , D 1: 4×10^7 , D 2: 2.6×10^7 , E 1: 4.9×10^7 , E 2: 10^8 cm^{-2} 。ただし E 材はフェライト/パーライト粒界面での値である。それに対しフェライト/フェライト粒界面での密度は著しく小さい。

3.2 気泡の成長と合体

前節において A 鋼に関して気泡の成長およびその最終



a : A3
b : Al (thin foil)

Photo. 2. Bubbles in the parent metal of steel A. The bubbles nucleate at precipitates but the bubble density on grain boundaries is very low (a) ($6 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$) compared to that of HAZ. The bubbles show faceting (a). Bubbles also nucleate in grain (b).

段階である合体現象にふれた。この合体の段階は、A鋼より Cr, Mo が少なく水素侵食を発生させやすい鋼種において、より明確に観察することができた。すなわち Photo. 3 に示す C 鋼 HAZ 粗粒域 (a, b), D 鋼 (c, d) および E 鋼 (e, f) の状況 (いずれも結晶粒界破面) を総合すると、この過程の微視的様相を知ることができ

Table 4. Number of bubble nucleation sites on grain boundaries as identified by selected area diffraction analysis.

Specimen	Fe ₃ C	Mo ₂ C	M ₇ C ₃	M ₂₃ C ₆	M ₆ C	β-MnS
DCR	2	6			2	
A2					2	
AHAZ1, AHZ2			1	2	3	2

る。d および e からは合体が進行していく様子を見ることが出来る。すなわち気泡間の壁の一部が消滅しており、より大きな（複合）気泡が発生している。この合体がさらに進行すると残存した壁が迷路状の模様を形成する。b はその典型的な例である。合体が完全に進行した状態が d の中央部および f である。このように壁は完全に消滅したわけではなく、こん跡を留めている。そしてそれは丸味を滞り溶融したような様相を呈している。光学顕微鏡あるいは肉眼で観察し得る粒界ワレは、このような合体過程を経て成長するのであり、個々の気泡がある臨界サイズまで成長したあと瞬間的に（脆性的あるいは延性的に）連結することによって発生するのではない。

さらに、一般に、このワレが認められる時期にほぼ対応して著しい粒内脱炭が生じる。それ以前の脱炭は軽微である。一方気泡の炭化物は Photo. 1-a, b の比較からもうかがえるように気泡の成長とともに消耗していく。しかし、b の段階においてもまだ小片が残存しており、レプリカで抽出される。粒内脱炭が軽微である (d)。

なお、Fig. 1 は一部の試料に関する気泡サイズ分布である。これからわかるように気泡の成長は高温におけるほうが速い。

3.3 気泡と鋼種およびマイクロ組織

Cr および Mo の添加量の多い鋼種ほど耐水素侵食性がすぐれていることは、気泡を発生・成長させるためにより高温高圧水素環境下に保持しなければならないことが示しているが (Table 3), さらに A 鋼母材部の場合には、気泡密度も他の鋼種にくらべて著しく小さい。また耐水素侵食性はマイクロ組織にも依存する。たとえば E 材はフェライト+パーライト組織を持つが、フェライト/フェライト粒界の気泡密度はフェライト/パーライト粒界のそれにくらべて著しく小さく成長も遅い。このように炭素量（炭化物量）の多い粒の粒界で気泡密度が高くかつ成長しやすい現象は他の鋼種でも実現し得る。Photo. 4-b は A 鋼をフェライト+オーステナイト 2 相域である 780°C で 1 h 大気中保持後空冷し、前オーステナイト粒界に沿って炭素量が平均濃度よりも多い結節

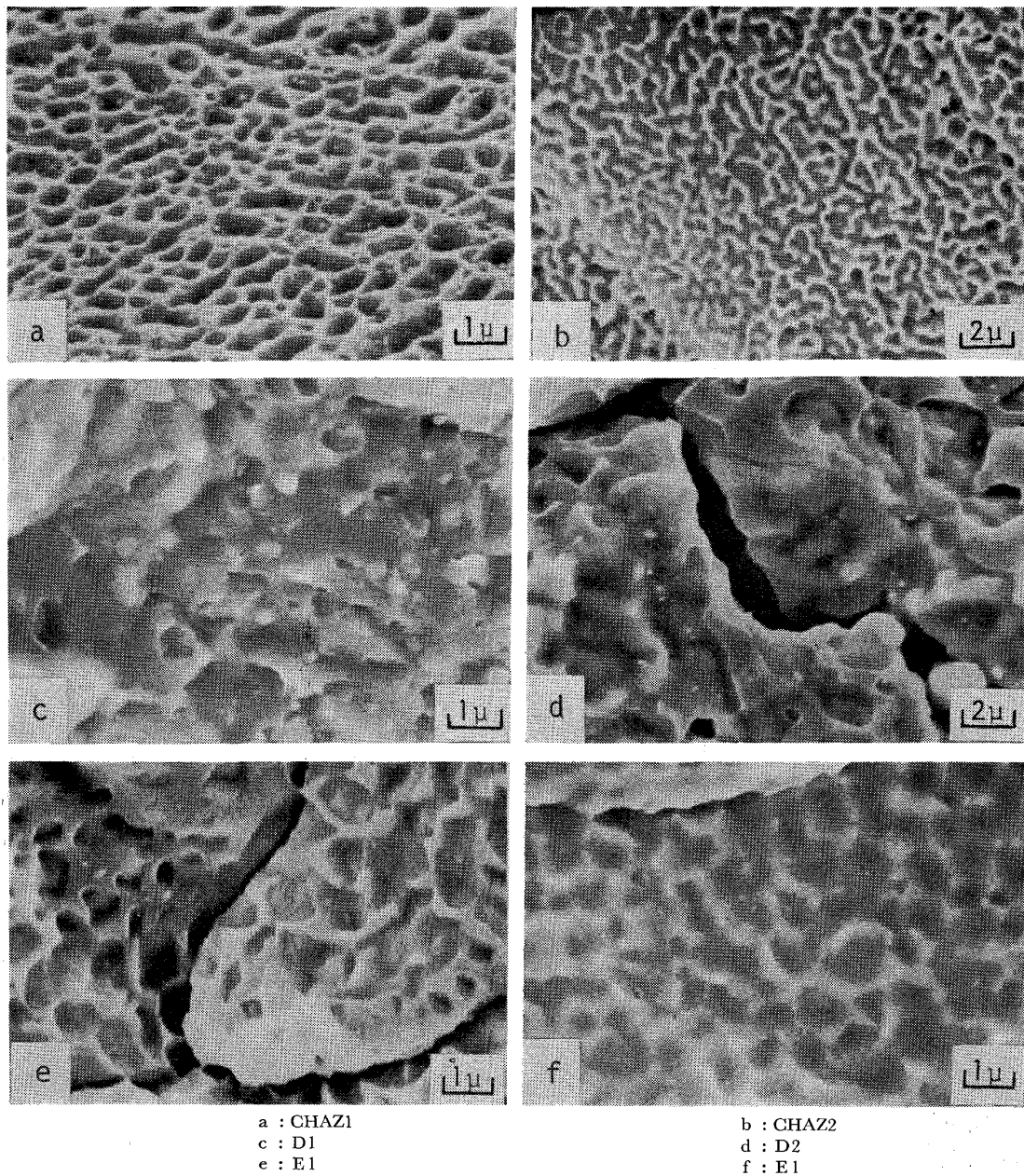


Photo. 3. Coalescence of bubbles on the grain boundaries of steels C, D and E. Coalescence occurs by "fading away" of the walls between bubbles, causing maze-like pattern (b, e) and then shallow depressions outlined by rounded low walls (d, f). e and f correspond to ferrite/pearlite boundaries. The bubble density of ferrite/ferrite boundaries is very low.

状の上部ベーナイト組織を発生させた試料 (a) の水素侵食による気泡発生状況を示す。この破面は前オーステナイト粒界であるが、aの上部ベーナイト組織の粒に対応して局所的に気泡が高密度になつている。同様に2相域の800°Cで1h熱処理した試料に関する結果がcである。これは研磨後ナイタル腐食した面であるが、気泡は、発達した上部ベーナイト組織の粒の粒界に主に発生している。

以上の他に、ミクロ組織の影響に関連した現象として

A鋼において、母材部に比較してHAZ粗粒域の気泡密度が高いこと、同じくA鋼HAZ粗粒域に関するAs Weld状態とSR状態の比較 (Photo. 1-b, c) において前者の気泡成長が速いことも注目すべきである。

3.4 応力下での気泡発生状況

以上示した気泡の発生・成長・合体の様子はD鋼の水素中クリープ破断材でも観察される (Photo. 5)。クリープ破断時間は高圧水素ガス中で著しく短縮される。この試料は550°C、水素圧100 atm、引張応力11 kg/

mm² のもとで 100 h で破断した。絞りは 3.5% であつた。無負荷の場合この水素環境下では水素侵食に敏感なシャルピー衝撃値の低下も起こらず、またこの温度・圧力のアルゴン中では 17 kg/mm² の応力下でもこの時間で破断しなかつた。Photo. 5-a は破断面、b は破断面からやや離れた場所の液体窒素中破面である引張応力軸に垂直な面。a では気泡の輪郭が明確ではなく合体がかなり進行した状態と判断される。b では発生初期の気

泡、成長した気泡、合体した気泡を観察することができ。気泡密度は、無負荷の場合 (D1, D2) とほぼ同じ、少なくともオーダー的には変わらないと判断される。さらにこの破面 (主に b に対応した位置) の気泡底に存在する析出物は、同定したすべてが炭化物であつた (Table 4)。

4. 考 察

4.1 気泡の不均一核生成

A 鋼および DCR 試料について炭化物が主な気泡発生場所を与えることを示した。D1, D2 に関してこれら気泡密度が DCR とほぼ同じであることから、やはり炭化物が主な気泡発生場所であると判断される。さらに B 鋼、E 鋼に関して、気泡密度が温度にあまり依存しないこと (SHEWMON の論文⁶⁾) に示されているように、気泡内のメタン圧力に助けられた、清浄な鉄表面上での均一核生成の場合には 50°C 異なつても核生成速度はオーダー的に異なる)、および炭素量の多い粒の粒界において密度が高く成長しやすいことから、やはり気泡は炭化物界面に不均一核生成すると判断される。その他 A 鋼 HAZ 粗粒域において見いだされたように MnS など介在物界面も核生成場所となり得る。気泡の核発生場所に関する直接観察は、過去、炭素鋼に関して SHIH と JOHNSON⁵⁾ および WESTPHAL と WORZALA³⁾ が行なつている。その結果前者は MnS が核発生場所になることを見出し、後者は主な核生成場所として転位、亜粒

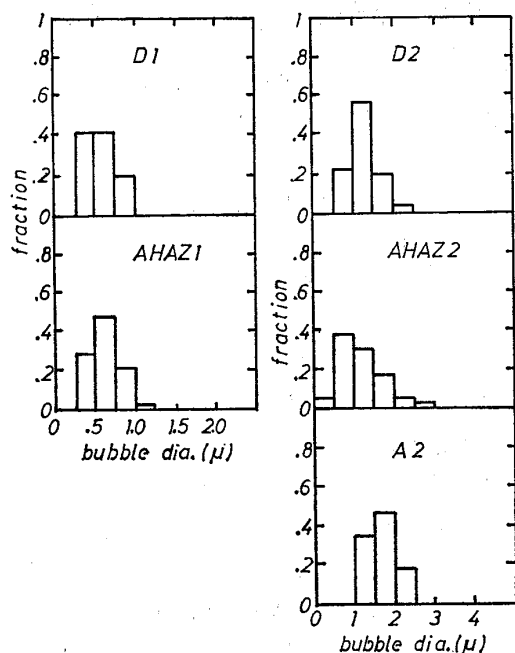
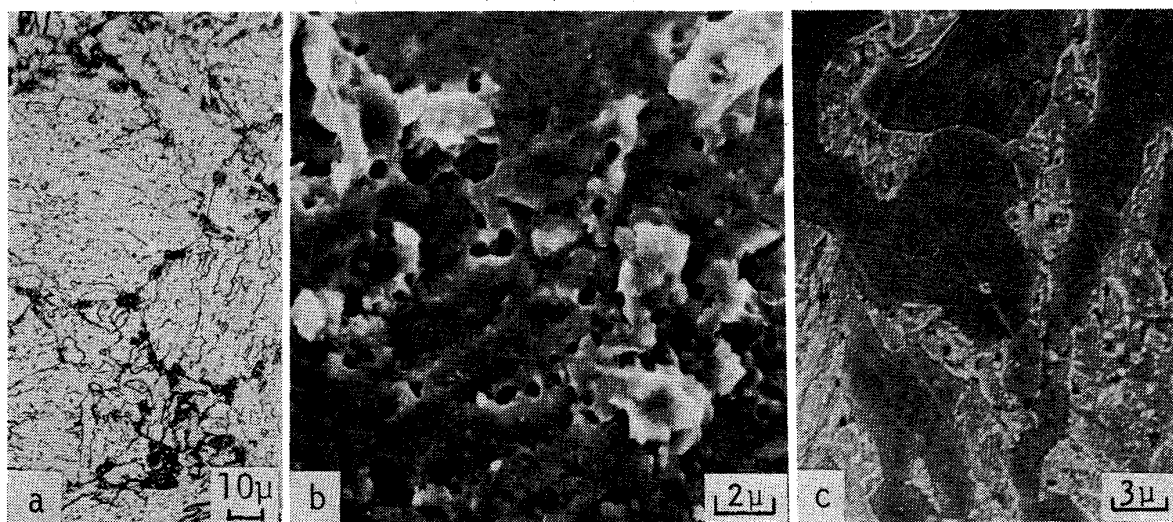
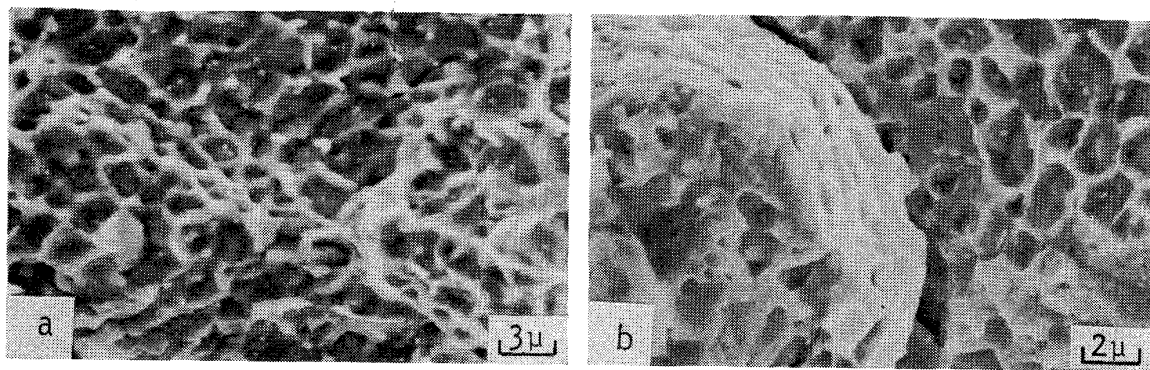


Fig. 1. Histograms of observed bubble diameters.



a : AH (micro-structure before hydrogen exposure)
b : AH (prior-austenite grain boundary)
c : AH' (polished and etched)

Photo. 4. Bubble density and growth rate is high on the grain boundaries adjacent to carbon(carbide)-rich grains. b shows localized high density areas correspond to the small grains having upper bainitic structure nucleated at prior-austenite grain boundaries(a). c also shows that bubbles are easy to nucleate and grow on the boundary of grain which has upper bainitic structure.



a : DCR (creep rupture surface) b : DCR (inside the specimen)

Photo. 5. Accelerated creep rupture in hydrogen is also due to the bubbles nucleated and grown on grain boundaries. The bubble density seems to be almost equal to that of D1 or D2.

界, エネルギーの高い界面を挙げているが, 炭化物は特に挙げていない. また気泡発生初期に炭化物はあまり影響を与えないと述べており, 炭化物界面における気泡は観察していないと思われる. しかし彼等の観察場所は粒内であること, 観察数が少なく気泡密度は評価できなかったと記していること, 観察した気泡の径は 0.2μ 以下 (主に $0.05\sim 0.15\mu$) であり我々の観察した粒界気泡よりかなり小さいことなどから, 我々の観察結果と必ずしも矛盾するものではないと考える. また直接観察ではないが, 野村と長谷川²⁾は, 炭化物の析出状態を種々変えた炭素鋼に関する実験に基づいて, 炭化物が核生成場所になると判断しており, 我々の結果と一致する.

4.2 観察結果と SHEWMON の予想との対応

観察結果および 4.1 節における考察は SHEWMON⁶⁾ が炭素鋼に関する理論的考察に基づいて行なった予想を裏づける. 彼は水素侵食による気泡の成長はその気泡内のメタンの圧力による駆動力によつて Fe 原子が気泡表面から粒界拡散によつて取り去られることによるとのモデルに立ち, 外部応力下での粒界ボイドの成長を解析した RAJ と ASHBY⁷⁾ の式を適用した. はじめに彼らの式を簡単に説明する: 粒界上に半径 r_B のボイドが周期的 (最隣接ボイド間距離 $= 2l$. そして 1 つのボイドに対応した対称領域を半径 l の円で近似する) に配列しておりその面の垂直方向に無限遠方で引張応力 σ をかけた状態を考え, 次の境界条件および機械的平衡条件

$$\frac{\partial \Delta \mu}{\partial R} = 0 \quad \text{at } R=l \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$\Delta \mu = -\frac{2\gamma\Omega}{r} \quad \text{at } R=r_B \quad \dots\dots\dots (2)$$

$$\Pi l^2 \sigma = \int_{r_B}^l T_n(R) 2\pi R dR \quad \dots\dots\dots (3)$$

ここで, $\Delta \mu$: $\sigma=0$ の状態を基準にした粒界上の Fe 原子の化学ポテンシャル

γ : 母材の (気泡の場合はメタンと母材間の) 表面エネルギー

Ω : Fe の原子容 ($1.2 \times 10^{-23} \text{cm}^3$)

$T_n(R)$: 粒界面の垂直作用力

R : ボイド (気泡) 中心からの距離

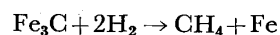
のもとに拡散方程式 (定常状態) を解き原子のボイドからの流出量を求める. それからボイド径の増加速度を求め, それを積分することによりボイド径がある値になるまでの時間 t が求まる. 内圧が存在する場合には (2) 式の右辺に $P\Omega$ を付加しさらに, SHEWMON の論文には明示されていないが (3) 式の左辺には $\pi r_B^2 P$ を付加すればよい ($\pi r_B^2 P$ は気泡の表面に働く粒界に垂直方向の力であるが, この力に $\pi l^2 \sigma$ を加えた力をリング状の粒界-面積 ($\pi l^2 - \pi r_B^2$) が支えたと考える).

得られる式は次のとおりである.

$$t = \frac{3\sqrt{\pi}}{32} \frac{kT}{\Omega D_B \delta (\sigma + P) \rho^{3/2}} F(\alpha) I(A) \quad \dots\dots\dots (4)$$

ここに, D_B : Fe の粒界拡散係数. δ : 粒界の厚さ ($2 \times 10^{-8} \text{cm}$) ($D_B \delta = 1.1 \times 10^{-6} \exp(-41500/RT) \text{cm}^3/\text{s}$). ρ : 気泡密度, $F(\alpha)$: 気泡の幾何学的形状によつて決る定数でレモン状の気泡で粒界との接触角 $\alpha = 80^\circ$ の場合 0.5, $I(A)$: r_B/l によつて定まる値で RAJ と ASHBY の論文⁷⁾ に図示されている.

SHEWMON はメタン生成反応



の平衡定数 K を用いて内圧 P を評価した. すなわち Fe と Fe_3C の活動度を 1 とし H_2 の逃散能をその圧力 P_H で近似すると, メタンの逃散能 f_{CH_4} は $K P_H^2$ となるが, この f_{CH_4} の何割かを気泡中のメタン圧力とした. 気泡密度の評価に際しては $f_{\text{CH}_4}/P = 20$ と仮定している. 彼はこの内圧 P と, WEINER⁸⁾ が炭素鋼に関して実験によ

り求めた潜伏期間 (引張性質での評価であるが, SHEWMON はこの時 $(r_B/l)^2=0.5$ と仮定した) と温度と水素圧力の間の関係式を上記の RAJ と ASHBY の原子機構に基づいた理論式に適用し, 気泡密度とその温度依存性に関する情報を得た. そして, 気泡密度が約 10^7 cm^{-2} であり, 温度にあまり依存しないことを予想した. さらにそのためには不均一核生成場所が存在しなければならないことを示唆した. 我々の観察結果はこれらのことを裏付けるとともに彼のモデルの有効性を示すものである.

4.3 RAJ と ASHBY の式による気泡内圧の評価

SHEWMON も彼の論文で述べているように, 彼の予想が確認されたあと, さらに完全な定量的解析のために必要なものは f_{CH_4}/P の信頼できるデータである. すなわち内圧 P のより正確な評価が必要である. 一方我々は気泡密度とサイズに関する実測データを得たのであるから SHEWMON の解析とは逆に, それらのデータから内圧を評価することができる. そこで (4) 式に各鋼種に関して測定した ρ , r_B および水素侵食処理条件の t と T を代入して P を求めてみた (但し $\sigma=0$). Table 5 の第 4 列がその結果であるが, 最後の列は 1 モルの CH_4 が 2 モルの H_2 から生じることを考慮して P が P_H^* (P_H は水素圧) に比例すると仮定して $P_H=240 \text{ atm}$ の状態に形式的に補正した値である. この表が示す明確な傾向は, 炭素鋼 (E), 0.5Mo と $1\frac{1}{4}\text{Cr}-0.5\text{Mo}$ 鋼 (D, B), $2\frac{1}{4}\text{Cr}-1\text{Mo}$ 鋼 (A) の 3 グループ間で P が著しく異なることである. そして Cr, Mo の添加鋼で低い. なお炭素鋼の場合, 平衡定数から評価される圧力は 400°C , $P_H=100 \text{ atm}$ の場合, $\sim 10^6 \text{ atm}$, 500°C , 100 atm の場合, 10^5 atm である. ただしこの表の計算値の評価には次の 3 点を考慮しなければならない: ① 試料 D2, E1, E2 におけるワレ発生の影響 ② 気泡成長にともなう炭素供給量の減少の可能性 ③ 気泡核生成速度 以下これらの

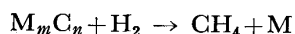
点に関し順に考察する. ①: ワレが発生した時点でその粒界上の気泡の成長は止まるから, D2, E1, E2 については, 計算された P は過小評価されており実際にはこれより高い. しかしオーダー的には変わり得ない. (4) 式によると P と t は反比例する一方, これら試料の水素中保持時間の 1 割程度ではワレは発生し得ないからである. ②: 3.1 節の観察結果によると気泡は炭化物界面に発生し炭化物中の炭素を消費しながら成長する場合と, 介在物界面において周囲の固溶炭素を消費しながら成長する場合があると判断される. 前者の場合も固溶炭素が直接あるいは炭化物への炭素の補給を通して間接的に気泡成長に関与している可能性も考えられる. いずれにしても, 著しい粒内脱炭はワレの発生時期とほぼ一致することから見て上記 D2, E1, E2 以外の試料に関しては気泡成長過程で炭素供給の著しい減少はないと考えられる. しかし厳密にはこの計算値 P は保持時間にわたる平均値と解釈すべきである. ③: この P の評価には核の生成時間を考慮していないから, 特に Cr, Mo 添加鋼で, もし核生成時間が長いとすると実質成長に要した時間は水素侵食処理における保持時間よりそれだけ短かく, その結果実際の P はこの値より高くなる. この点を簡単に考察する. まず核生成速度 $\dot{\rho}$ ($\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$) が一定と考える. AHAZ2 粗粒域の場合保持時間 10^3 h 後に観察された ρ は 10^7 cm^{-2} であるから $\dot{\rho} \geq 10^4$ でなければならない. すると 500 h の時点での ρ は 5×10^6 である. その時点までの核の成長はなかつたものとし, この時から $\rho = 5 \times 10^6$ の核が成長を始めたとして, さらにそれから 500 h 後 (計 10^3 h) に実際に観測されている $r_B/l = 0.25$ に成長するために必要な P を計算すると 50 atm となる. $\dot{\rho} > 10^4$ とすればさらに小さな P でよい. また実際には核発生と同時に成長を始めるし, 500 h 以後に密度が増えると成長速度は増加する ((4) 式参照) からこの 50 atm は過大に評価された値である. すなわち A

Table 5. Estimated pressure in bubbles P by applying observed values (ρ and r_B) to Equation 4.

Specimen	$\rho \text{ cm}^{-2} \times 10^5$	$r_B \text{ cm} \times 10^4$	r_B/l	$P \text{ atm}$	$P \times (240/P_H^*)^2 \text{ atm}$
AHAZ1**	150	0.35	0.25	4.3	4.3
A2	6.4	1.0	0.14	17.4	17.4
AHAZ2**	104	0.5	0.30	1.7	1.7
B1	110	0.70	0.40	46.0	118.0
D1	400	0.35	0.40	27.3	70.0
D2	260	0.65	0.60	18.0	46.0
E1	1 000	0.48	0.95	540.0	3110.0
E2	490	0.75	0.95	600.0	3500.0

* External hydrogen pressure, ** Coarse-grain boundary

HAZ 粗粒域では速度一定で核生成することを認めても内圧 P は 50 atm を越えない。しかし核生成速度が t とともに増加し、しかも 10^3 h 近くになって急激に増加することがあり得れば実際の P はさらに高くなければならない。このような可能性として考えられるのは $T_n(R)$ の核生成に対する効果によるものである。この $T_n(R)$ の R に関する平均値を $\bar{T}_n(R) = \pi r_B^2 P / \pi (l^2 - r_B^2)$ で定義する。これを図示すると Fig. 2 のようになる。これからわかるように気泡成長末期にはこの応力は無視できず、Photo. 1-e や 3-a に認められる気泡間の小さなボイドの発生はこれに起因することが考えられるが、今の場合 r_B/l は AHAZ1 で 0.24, AHAZ2 で 0.29 であり無視できるであろう。従つて $\dot{\rho}$ の加速的な増加も望み得ない。結局 AHAZ1 粗粒域の P は核生成を考慮しても Table 5 中の値 4.3 が高々 1 オーダー増加する可能性があるだけである。他の試料に関しても同様の議論が成り立ち結果として Table 5 の値は、相対的に変動することはあり得ても傾向—3 グループ間の P が著しく異なる—は変わらないと判断される。このことは炭化物の化学組成および安定性が鋼種によつて異なること、さらに多くの気泡が炭化物界面で核生成・成長することを考えればあり得ることである。すなわち、種々の炭化物と水素からのメタン生成反応



における平衡定数を、メタン¹⁰⁾と炭化物¹¹⁾¹²⁾の生成自由エネルギーデータから算出すると例えば 527°C では Mo_2C に対しては 2.2×10^{-2} , $Cr_{23}C_6$ に対しては 2.2×10^{-5} である。Fe₃C に対しては SHEWMON の論文にあるように 3.5 である。このように炭化物の組成(安定性)に強く依存することがわかる。先にも述べたように、値 f_{CH_4}/P が明確でなく、さらにメタン生成反応そのものも良く理解されていない現状では上の平衡定数からの議論は完全ではないが、RAJ と ASHBY の式を適用して導

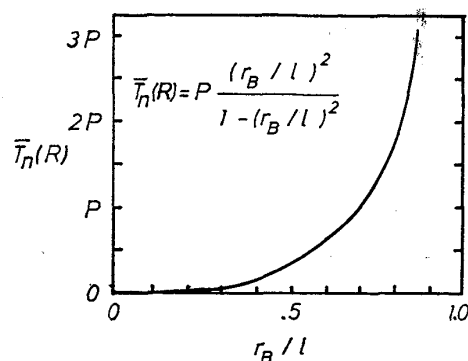


Fig. 2. Corelation between bubble growth (r_B/l) and average normal traction over the grain boundary between bubbles.

かれた結果の妥当性を示唆するものとする。

もし内圧 P がこのように低ければ、さらに次の 2 点を実験的に確認されなければならないことになる。1つはやはり SHEWMON が彼の論文で評価したように、内圧が 10^3 atm に達する場合でも 400~600°C で清浄な鉄表面(粒界)では、この内圧に助けられた均一核生成は望み得ないことから、A, B, D, E 鋼いずれの場合も不均一核生成場所が存在しなければならないということである。これは我々の観察結果と一致する。ただしこれらの場所はいわゆる先在マイクロボイドではないであろう。もし観察される気泡密度 ($\sim 10^7 \text{ cm}^{-2}$) と同程度のボイドがあらかじめ粒界上の炭化物や介在物界面に存在すると考えると、(RAJ と ASHBY のモデルのもとでは) 大気中やアルゴン中でも、Table 5 の内圧に相当するような低応力下でボイド成長によるクリープ破断が生じることになりクリープデータと矛盾するからである。事実多くの大気ないし不活性ガス環境下でのクリープ実験データも、ボイドの発生には粒界すべりが必要であることを示している¹³⁾。高温高压水素環境下でのガス(メタン)気泡のみが炭化物や介在物界面で核生成し得ると考えるべきである。したがって第 2 点は、無負荷の場合に水素侵食が発生しにくい(すなわち気泡核生成が生じがたい)環境中でのクリープ破断時間は、アルゴン中のそれとあまり変わらないであろうが水素侵食が発生しやすい環境中において、気泡がいつたん核生成したならその成長が低応力下でも著しく促進されなければならないということである。今回の D 材に関する実験および過去のデータ^{14)~18)} はこれを裏づける。

このように我々の観察結果の一部である気泡の密度およびサイズを RAJ と ASHBY の式に適用して得られた内圧に関する情報は熱力学的データからみて可能性のあるものであり、さらにそれから派生的に得られた予想も我々の観察結果および従来の報告と一致する。他の我々の観察結果も次のように解釈することができる: A 鋼中の炭化物は安定であり、そのような炭化物は核生成場所にもなりにくいことが考えられ、母材部の密度が小さいのは今回の水素侵食条件ではたまたま気泡が生成しやすい炭化物(あるいは介在物)界面においてしか核生成し得なかつたことによると思われる。それに対して HAZ 粗粒域では、溶接時の熱応力や種々の元素の粒界への偏析²⁰⁾などによつて多くの炭化物界面が核発生可能な状態になつたのであろう。MnS の偏析も気泡密度の増加に寄与しているであろう。また溶接ままの HAZ が SR 材にくらべて劣るのは、より不安定な炭化物が多いためであろう²¹⁾。炭化物の多い結晶粒の粒界では当然析出場所

も多いであろうし、また Cr, Mo 量と C 量のバランスから十分安定化されない炭化物が多いことも考えられる。これは析出場所を多くした内圧を高めるであろう。さらに気泡密度が大きいことによつても、(4)式からわかるように、成長が促進される。

以上の考察は鋼の耐水素侵食性が気泡密度および気泡内に発生し得る内圧の大きさによつて決まることを示唆する。

5. 結 論

炭素鋼および Cr, Mo を添加した低合金鋼の水素侵食による気泡の核生成・成長・合体に関する現象を電顕観察により直接調べるとともに、RAJ と ASHBY の式を適用して気泡発生成長機構に関する考察を行ない、我々の実験条件範囲内で以下の諸結果を得た。

1) 気泡は主に粒界上で不均一核生成し、従つて気泡密度は温度にあまり依存しない。この不均一核生成場所は主に炭化物界面であるが一部は MnS 界面である。

2) 気泡密度は熱処理および局所的なマイクロ組織に依存する。炭素量(炭化物)の多い粒の粒界において気泡密度は高い。一般には $2\frac{1}{4}\text{Cr}-1\text{Mo}$ 鋼(但し HAZ を除く)の密度は $\sim 5 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$ であり、炭素鋼および Cr, Mo の少ない鋼種の密度 $\sim 10^7 \text{ cm}^{-2}$ にくらべて非常に少ない。

3) 引張応力下で発生する気泡密度は無負荷の場合と少なくともオーダー的に同じである。

4) 気泡の成長は温度に依存し高温で速い。

5) 気泡成長速度は核生成と同様、熱処理、マイクロ組織に依存する。すなわち As Weld の HAZ 粗粒域粒界および炭素量の多い粒の粒界において成長が容易である。

6) 気泡の成長は引張応力によつて促進される。

7) 気泡が十分成長したあと、気泡間の合体が生じる。

8) 上の結果は、RAJ と ASHBY の式に基づいた SHEWMON のモデルおよび炭素鋼に関する彼の予想を支持する。

9) RAJ と ASHBY の式に、観察の結果得られた気泡密度とサイズを代入して気泡内圧を評価すると、炭素鋼、0.5Mo および $1\frac{1}{4}\text{Cr}-0.5\text{Mo}$ 鋼、 $2\frac{1}{4}\text{Cr}-1\text{Mo}$ 鋼の 3 グループ間で著しく異なるとの結果を得た。後者ほど小

さい。この結果は熱力学的データから判断して可能性のあることであり、また他の観察諸結果を説明し得るものである。このことは、鋼の耐水素侵食性が、気泡密度および気泡内に発生し得る内圧によることを示唆する。

終りに、電顕観察にあつて種々貴重な助言、御指導を頂いた神戸製鋼中研近藤亘生氏、抽出レプリカの作成および D 鋼に関する炭化物の同定を行なつて頂いた同林富美男氏に深く感謝します。

文 献

- 1) G. A. NELSON: Hydrocarbon Processing, Dec. (1970), p. 85
- 2) 野村茂雄, 長谷川正義: 鉄と鋼, 61(1975), p. 2579
- 3) D. A. WESTPHAL and F. J. WORZALA: Hydrogen in Metals, ed. by I. M. Bernstein and A. W. Thompson, (1974), p. 97 [ASM]
- 4) H. G. NELSON and R. D. MOORHEAD: ASTM STP 600, ed. by C. D. Beachem and W. R. Warke, (1976), p. 88
- 5) H. M. SHIH and H. H. JOHNSON: Scripta Met., 11 (1977), p. 151
- 6) P. G. SHEWMON: Met. Trans., 7A (1976), p. 279
- 7) R. RAJ and M. F. ASHBY: Acta Met., 23 (1975), p. 653
- 8) L. C. WEINER: Corrosion, 17 (1961), p. 137
- 9) D. W. JAMES and G. M. LEAK: Phil. Mag., 12(1965), p. 491
- 10) JANAF: Thermochemical Tables. N.S.R.D.S.-Nat. Bur. Stand. No. 37 (1971)
- 11) F. D. RICHARDSON: JISI, 175 (1953), p.33
- 12) Plenum Press Handbook of High-Temperature Materials, No. 2 Properties Index, ed. by G. V. Samsonov, (1964) [Plenum Press]
- 13) A. J. PERRY: J. Mat. Sci., 9 (1974), p. 1016
- 14) R. E. ALLEN, P. C. ROSENTHAL, and F. H. VITOVEC: Proc. API, 42 [III] (1962), p. 464
- 15) E. H. VITOVEC: ibid, 44 [III] (1964), p. 179
- 16) J. R. THYGESON and M. C. MOLSTAD: J. Chem. Eng. Data, 9 (1964), p. 309
- 17) 門間改三, 須藤 一, 竹村勝朗: 日本金属学会誌, 31(1967), p. 1261
- 18) 渡辺十郎, 石塚 寛, 大西敬三, 千葉隆一: 第20回材料強度と破壊国内総合シンポジウム論文集, (1975), p. 101
- 19) R. G. BAKER and J. NUTTING: JISI, (1959) July, p. 257
- 20) 渡辺利光, 山本広一: 鉄と鋼, 62(1976), C373
- 21) 山崎大蔵, 新川利和, 横本博俊, 大江 力: 三菱重工技報, 13(1976), p. 63