

論 文

UDC 669.14.018.295 : 669.15'26'28-194.2 : 620.192.49 : 620.193.5

2.25Cr-1Mo 鋼の水素侵食による気泡形成におよぼす
P, Sn, As, Sb, Si, Cu の影響*

酒 井 忠 迪**・梶 晴 男***

Effects of P, Sn, As, Sb, Si, and Cu on the Formation of
Bubbles by Hydrogen Attack in 2.25Cr-1Mo Steel

Tadamiti SAKAI and Haruo KAJI

Synopsis:

Effects of impurities P, S, As, and Sb and those of alloying elements Si and Cu on the density and growth of methane bubbles formed on grain boundaries in 2.25Cr-1Mo steel by hydrogen attack were investigated.

The results are summarized as follows:

- (1) The addition of 0.016 wt%Sn to the high-purity steel increased the bubble density and diameter by factors of 2.7 and 1.15 respectively.
- (2) The addition of 0.016 wt%Sb increased the bubble density by a factor of 2 to 3, but reduced the bubble diameter to 0.8.
- (3) The addition of either 0.016wt%P or 0.017wt%As decreased the bubble density by a factor of 0.75~0.5, while the growth rate was unchanged.
- (4) Phosphorus and arsenic, however, could not relieve the above effects of tin and antimony.
- (5) The bubble density and diameter of 0.26wt%Si steel were 1.3 and 1.4 times those of 0.016 wt%Si steel respectively, where both the steels contained all of the impurities by 0.01wt% each.
- (6) The addition of 0.2wt%Cu decreased the bubble density but could not relieve the effects of tin and antimony when added together, while it increased the growth rate.
- (7) Temper-embrittlement treatment further reduced the bubble density in 0.016wt%P steel magnifying the effect of phosphorus, while the effect of tin was not magnified by the treatment in 0.016 wt%Sn steel.

1. 緒 言

高温高圧の水素を収容する圧力容器は多く、たとえばアンモニア合成、重油脱硫、石炭液化用などがあるが、これらに使用される鋼材の選択に際しては、水素侵食と呼ばれる材質劣化を考慮しなければならない。水素侵食を受けて、機械的性質が著しく低下した鋼中には、脱炭とき裂が認められ、この原因は、侵入した水素が鋼中の炭素と反応して高圧のメタン (CH_4) が発生することにあると予想されている¹⁾。筆者らは、この水素侵食の微視的過程を電顕観察によつて明らかにして報告したが²⁾、それによると、多数の気泡が、主に粒界上の炭化物界面に発生し、時間の経過とともに成長し、ついには粒界分離 (粒界割れ) に至る。ところで、この劣化を防止する

ために、一般には、実操業における長年の経験を基に作成された、いわゆる Nelson 線図³⁾を用いて、水素環境 (温度と圧力) に応じた鋼種を選定している。この図は、Cr と Mo の添加が有効であることを示しており、比較的、苛酷な環境下で運転される重油脱硫塔や石炭液化塔などには 2.25%Cr-1%Mo 鋼が使用されているが、Cr, Mo 以外の、多くの元素の影響は明確ではない。ところで、この鋼種では、水素侵食とともに焼もどし脆化に対する配慮が重要であり、この観点から、いわゆる不純物元素 P, Sn, As, Sb と、さらに Si の低減化の努力が行われている。また Cu も悪影響を及ぼすことが報告されている³⁾。従つて、材料設計に際しては、これら諸元素が、水素侵食に対してはどのような影響を与えるかを把握しておく必要がある。さらに、これらの元素はいず

* 昭和 54 年 5 月 31 日受付 (Received May 31, 1979)

** (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)

*** (株)神戸製鋼所加古川製鉄所 (Kakogawa Works, Kobe Steel, Ltd.)

れも粒界に偏析することが知られており、焼もどし脆化もこの観点から議論されている⁴⁾。この点でも、同じく、主に粒界における現象である水素侵食に与える、これら諸元素の影響は興味のあるところである。以上のような背景のもとに、前報²⁾における知見を利用して、微視的観点からの詳細な調査を行った。

2. 供試材および実験方法

Table 1 に供試材の化学組成 (wt%) を示す。試料 R は Si を 0.27% 含有するが、不純物量を低くしたものであり基準 (比較) 材である。これに対して P, Sn, Sb, As を約 0.015% 単独に添加したもの、および、これら不純物元素間の相互作用 (複合効果) を見るために約 0.010% ずつすべての不純物元素を加えた試料 Σ を用意した。また、Si の影響を見るために、0.26% と 0.06% 含有した ΣC と ΣC (Low Si) を用いたが、いずれも不純物量と Cu 量が多い。さらに Cu の影響を見るために、R 材に対して Cu 量を約 0.2% と高くした CU 材および不純物と Cu 量いずれをも多くした $\Sigma C'$ を用意した。 $\Sigma C'$ は Σ との比較で Cu の影響を見ることが出来る。なお、不純物量が多い場合の Cu の影響を見るために $\Sigma C'$ と ΣC の比較も参考になるが、 ΣC は、水素侵食に大きな影響を与えられと思われる炭素量が若干少ない。

Table 2 は供試材の熱処理履歴を示す。1 部の試料は、不純物元素を粒界に十分偏析させるため、焼もどし

脆化の促進法として知られる、いわゆるステップ・クーリング処理 (G. E. 法) を行っており、この熱処理もあわせて示してある。これは、水素侵食による気泡が主に粒界に発生することから、不純物元素の影響が拡大されることを期待したためである。なお、これらの試料はすべて 100 kW 真空溶解炉で溶製した 90 kg 鋼塊を 30 mm² に鍛伸し、その後熱処理を行って得た。これから小片 (約 5×7×10 mm) を切り出して Table 3 に示す水素侵食処理を行って気泡を発生させた。この処理は、水素圧力と温度は、それぞれ 320 気圧、570°C で一定であり、保持時間のみ 3 条件選んである。なお、この処理は、防爆室内に設置した外熱式の小型压力容器を用いて行った。

水素侵食を受けた試料の記号は、Table 4 に示すように、水素処理条件およびステップ・クーリング処理の有無がわかるようにつけてある。これらの試料を、メタン気泡の形状を変形させることなく粒界を出すために従来筆者らが用いてきた方法と同様²⁾、液体窒素中 (-196°C) で、鍛伸方向につけた切欠きにくさびを打ち込んで破壊し、この破断面上に存在する粒界を走査型電顕で観察するとともに多数の写真を撮り、気泡の密度と大きさを測定した。ここで密度は、粒界単位面積当たりの気泡の個数 (cm⁻²) である。測定に用いた写真は、1 視野の粒界面積を 5~10×10⁻⁶ cm² として、5~6 視野である。視野による密度と大きさの差は小さいが、密度は各視野の平均値をとり、大きさに関してもヒストグラムを作成

Table 1. Chemical composition of tested steels.

Steel	C	Si	Mn	P	S	Cu	Cr	Mo	Al	Sn	As	Sb	N	O
R	0.13	0.27	0.49	0.003	0.015	0.005	2.22	0.97	0.019	0.001	0.003	0.001	0.0052	0.0017
P	0.15	0.26	0.49	0.016	0.016	0.005	2.26	0.99	0.020	0.001	0.003	0.001	0.0051	0.0013
SN	0.14	0.26	0.49	0.004	0.016	0.005	2.23	0.98	0.019	0.016	0.003	0.001	0.0053	0.0018
SN'	0.15	0.26	0.49	0.003	0.018	0.005	2.27	0.99	0.020	0.010	0.003	0.001	0.0056	0.0013
AS	0.14	0.26	0.47	0.002	0.008	0.005	2.30	0.96	0.008	0.001	0.017	0.001	0.0065	0.0019
SB	0.13	0.26	0.46	0.002	0.009	0.005	2.30	0.97	0.014	0.001	0.001	0.016	0.0047	0.0012
CU	0.14	0.25	0.47	0.003	0.009	0.197	2.42	0.99	0.017	0.001	0.001	0.001	0.0049	0.0031
Σ	0.15	0.25	0.49	0.009	0.016	0.005	2.20	0.99	0.022	0.008	0.008	0.010	0.0044	0.0022
$\Sigma C'$	0.15	0.25	0.48	0.008	0.007	0.079	2.27	0.98	0.020	0.008	0.007	0.008	0.0048	0.0018
ΣC	0.12	0.26	0.50	0.013	0.014	0.200	2.19	0.99	0.016	0.008	0.012	0.008	0.0054	0.0020
ΣC (Low Si)	0.11	0.06	0.48	0.012	0.012	0.200	2.38	0.99	0.016	0.010	0.010	0.011	0.0054	0.0016

Table 2. Heat treatment and step-cool treatment.

Heat treatment	960°C×3hAC*→940°C×3hAC*→690°C×3.5hAC→690°C×26.5hFC			
Step-cool treatment	5.6°C/h			
	593°C×1 h	538°C×15 h	524°C×24 h	5.6°C/h
	2.8°C/h			
	496°C×60 h	468°C×125 h	315°C	AC

* cooling rate : 42°C/min from 940°C to 400°C

Table 3. Hydrogen attack treatment.

Mark	Temperature °C	Hydrogen pressure kg/cm ²	Holding time h
1	570	320	320
2	//	//	400
3	//	//	500

Table 4. Marking of specimens.

Example	Steel	Treatment
P 2	P	Heat treatment→hydrogen attack treatment 2
P (SC)2	P	Heat treatment→step-cool treatment→hydrogen attack treatment 2

した上でその平均値をとった。ただし、気泡の形状は楕円に近く、その長軸と短軸の平均値をもつて直径とした。Photo. 1 は、これらの破面の 1 つを低倍率で観察したものであり、粒界破面およびその粒界上に発生・成長した多数の気泡の全体的様相を示すものである。上部の写真では、へき開が 1 部混在している。なお、観察の段

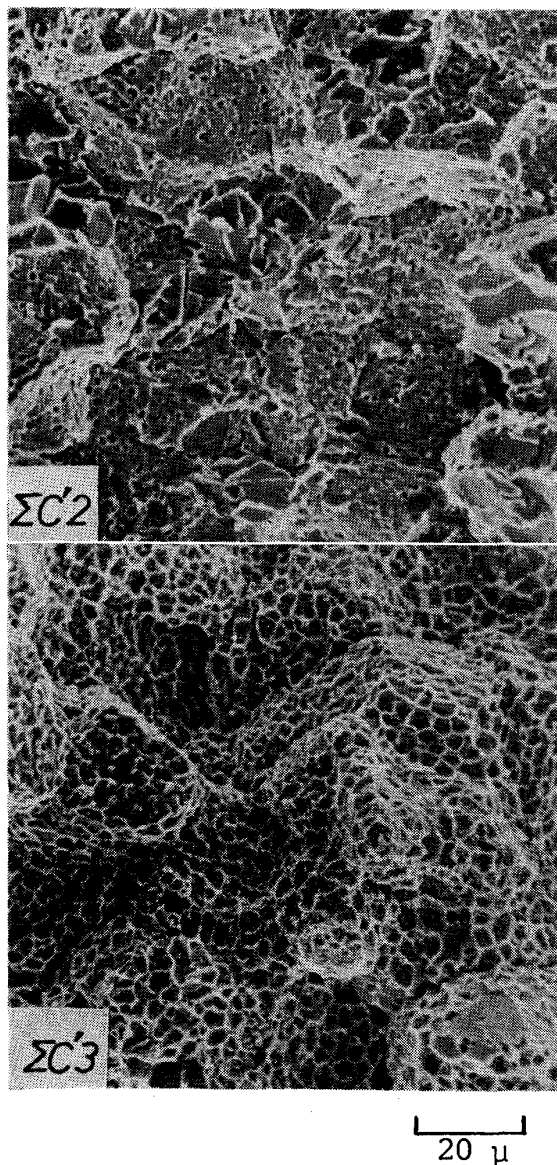


Photo. 1. Scanning electron fractographs showing the whole aspects of grain boundaries and bubbles on them.

階では気泡中の気体は抜けているから気孔ないし空孔と呼ぶことも考えられるが、ここでは統一して気泡と呼ぶ。

また、気泡と炭化物の分布状況を比較するために、1 部試料については、焼もどし脆化处理後に、気泡観察試料と同様の方法で破壊し、破面のカーボン抽出レプリカを作成して、粒界上の炭化物を観察した。写真撮影は 1 視野を $4 \times 10^{-7} \text{ cm}^2$ として、各試料 5～7 視野について行った。

3. 実験結果

3.1 不純物元素 P, Sn, As, Sb の影響

Fig. 1 は各試料の気泡密度および直径を、水素中保持時間の関数として示したものである（水素圧力と温度は Table 3 に示すように全て同じである）。400 h において気泡密度が高い試料 SN, ΣC, Σ, ΣC' は、500 h においては粒界全面がなめらかで溶融したような様相を呈しており、個々の気泡の見分けがつかず、密度と直径を定量的に評価できなかつた。図中の矢印はこれを意味する。これは既に報告したように²⁾、気泡の合体が進行して粒界が完全に分離した後の状態であり（従つて分離後も高温に保持されて、表面拡散による平坦化も進むであろう）、水素侵食が著しく進んだ段階である。Fig. 2 にこの過程を模式的に示す。Fig. 3 は気泡の平均直径を決定するために作成した分布図の 1 部である。さらに Fig. 4 は、Fig. 1 の気泡密度 ρ と直径 d を用いて算出した、粒界単位面積当たりの気泡総断面積 $S = \pi(d/2)^2 \rho$ である。これは粒界がどれだけ分離しているかの目安である。

これらのデータに基づいて、Si 添加低不純物材 R に対して、不純物元素 Sn, Sb, P, As をそれぞれ単独に添

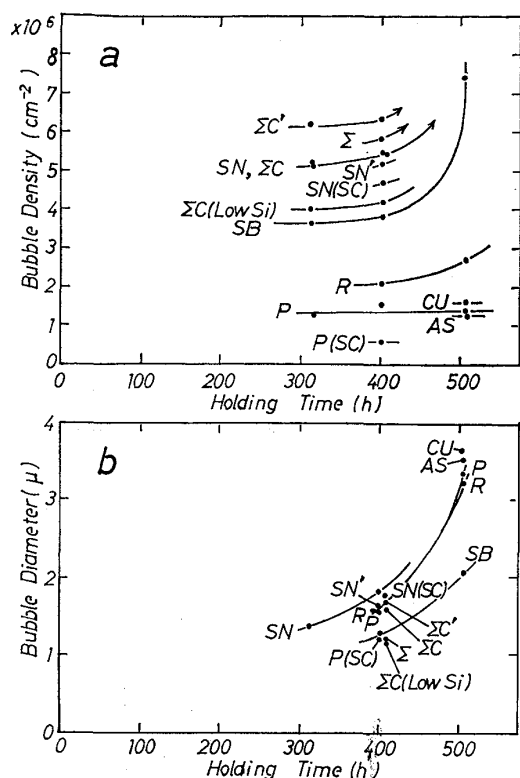


Fig. 1. Bubble density (a) and diameter (b) on grain boundaries in the various steels at the holding time from 320 to 500h. Arrows in the diagram indicate that the bubbles are extremely grown to coalesce at 500h and the bubbles cannot be identified separately. (see Photo. 2).

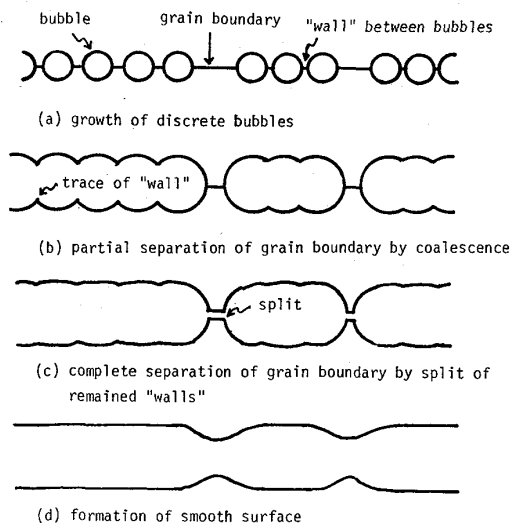


Fig. 2. Schematic illustration showing the process of bubble growth to separation of grain boundary and the formation of smooth surface.

加した場合の影響を列举すると次のようになる: ① R 材と比較して (以下も同様とする), Sn 添加材 (SN) の気

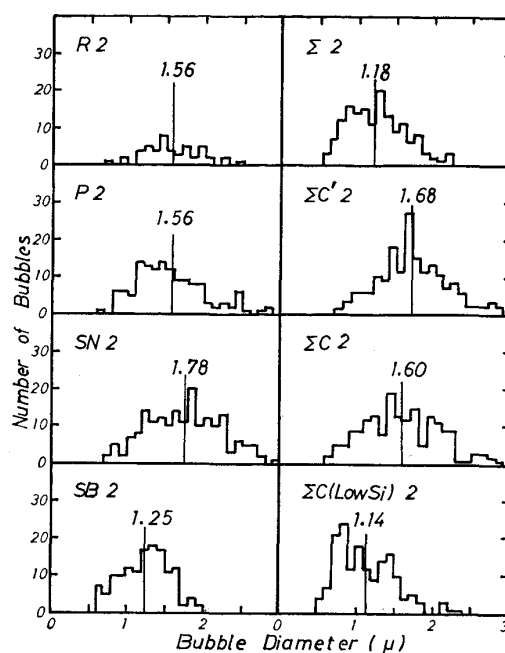


Fig. 3. Histograms of bubble diameters at the holding time 400h.

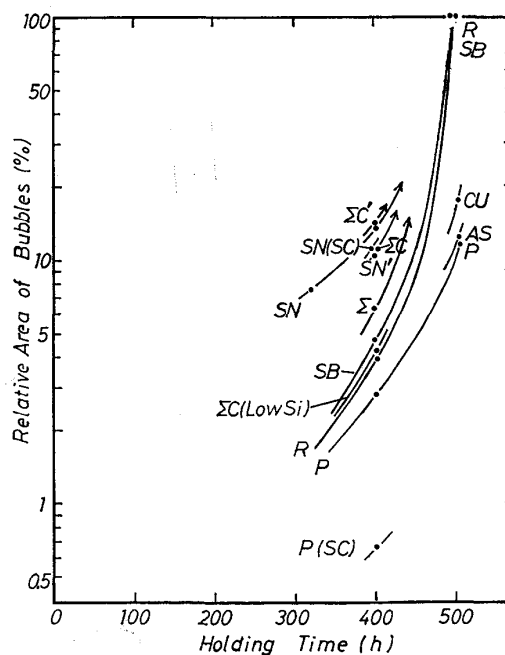


Fig. 4. Relative area on grain boundaries occupied by bubbles, showing the fraction of the separated grain boundary.

泡密度は非常に高く 400 h で約 2.7 倍である。さらに気泡直径も 1.15 倍である。気泡が球形であるとする、これは体積では 1.5 倍になる。②Sb 添加材 (SB) も気泡密度は高く、400 h で約 2 倍、500 h では 3 倍である。しかし気泡直径は逆に小さく 400 h で R 材の約 0.8 である。体積になおすと約半分である。③ P, As 添加材はいずれも Sn, Sb 添加材とは逆に気泡密度が低く、500 h

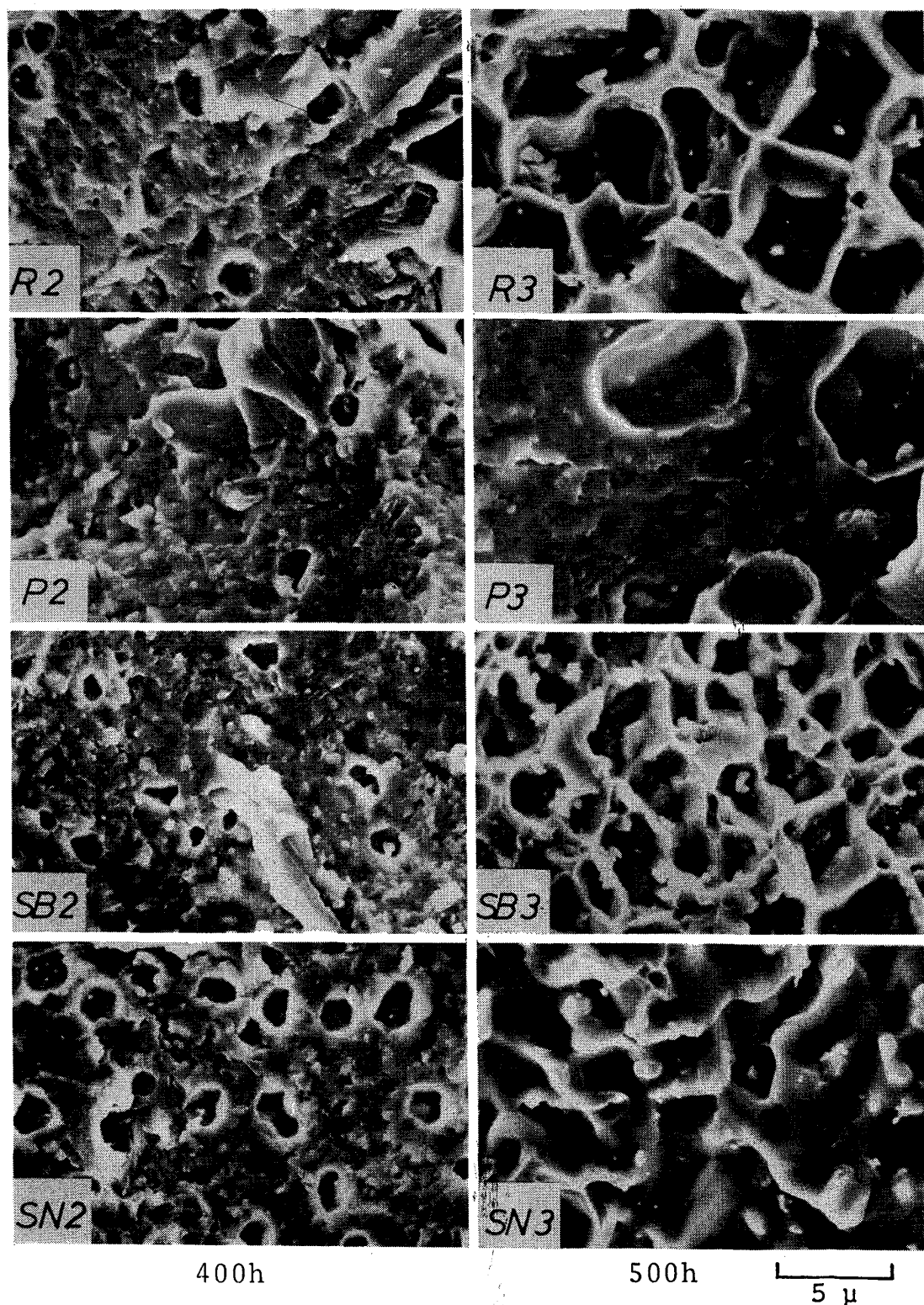


Photo. 2. Scanning electron fractographs showing the grain boundary bubbles at the holding times 400h (left) and 500h (right).
The density and size differ with each steel.

ではR材の約半分である。しかし気泡直径は変化しない。以上の比較は Fig. 1, 3, 4 にみられるとおりであるが、この差が具体的にはどの程度のものであるかを、

Photo. 2 に一例をもつて示した。これらの写真は各試料の旧オーステナイト粒界で発生成長した水素侵食気泡を走査型電子顕微鏡にて観察したものである。なおPhoto.

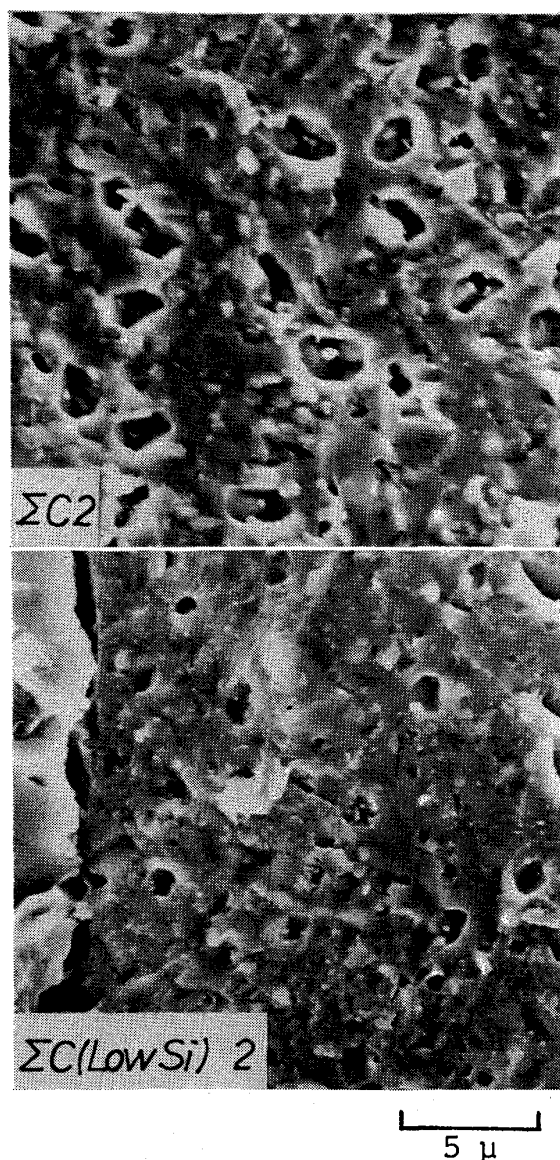


Photo. 3. Scanning electron fractographs showing the effect of Si at the holding time 400h.

2 には As 添加材の写真は添付していないが、形態的には P 材の場合と、よく類似している。写真からも明らかに、400 h 試験のものに比べ 500 h のものは、いずれも気泡の著しい発達が認められる。なお 500 h における SN 材の粒界は、なめらかな溶融したような模様を呈しており先に説明したように R や SB 材より水素侵食が進行した段階である。すなわちこれも①の 1 つの証拠である。一方 400 h における R, P, AS 間の比較は写真を一見しただけでは明瞭ではなく計測が必要である。

以上のように不純物元素の影響は顕著であるが、その影響の仕方はそれぞれ異なる。さらに Sb については気泡密度を高める反面、成長はむしろ抑制される傾向にあり、片方のみからは水素侵食に与える影響を判断できな

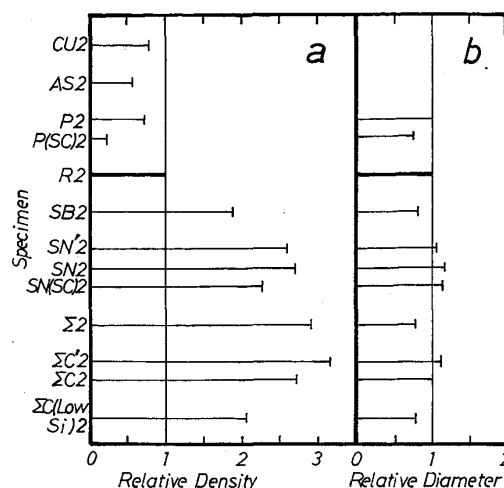


Fig. 5. Relative bubble diameter (a) and density (b) as compared to the base steel R at the holding time 400h.

い。粒界がどれだけ分離したかという観点からすれば、粒界単位面積当たりの気泡総断面積が意味を持つ (Fig. 4)。その場合 Sb 添加材は密度の増加と直径の減少が相殺して、R 材より若干大きい程度という結果になる。

ところで以上は各不純物元素単独の影響であるが、これら諸元素の複合効果、特に密度や成長を増加させる元素と減少させる元素の相殺効果の有無も興味のあるところである。Σ はこれら不純物元素すべてがほぼ同量ずつ (約 0.010%) 含まれているが、気泡密度は非常に高く、一方気泡密度は小さい。すなわち相殺効果は認められない。

3.2 Si, Cu の影響

ΣC と ΣC (Low Si) は Si 量が異なり、それぞれ 0.27%, 0.06% である。ただし各不純物元素を約 0.010% ずつ含んでいる。気泡密度と直径は ΣC が ΣC (Low Si) のそれぞれ 1.3 倍、1.4 倍であり、明確な差が認められる (Fig. 1, 3, 4, Photo. 3)。すなわち、少なくとも不純物元素が多い場合の Si の添加は密度、成長速度いづれをも増加させる。

CU は不純物元素量の少ない R に Cu を添加し約 0.2% にしたものであるが、Fig. 1 の 500 h における値からわかるように、R に比較して密度は小さく P, As 材に近い。直径は若干大きい。すべての不純物量が多い場合の Cu の影響を 400 h において Σ と ΣC' の比較でみると、密度は減少することなく逆に 1 割弱ではあるが増加しており、Sn や Sb に対する相殺効果は認められない。一方気泡直径に関しては Cu の増加によつてかなり大きくなっている。ただしこれは Σ において直径が (R に比較して) 減少したのが Cu の添加によつて (ΣC' 材) R 材並みにもどつたということである。

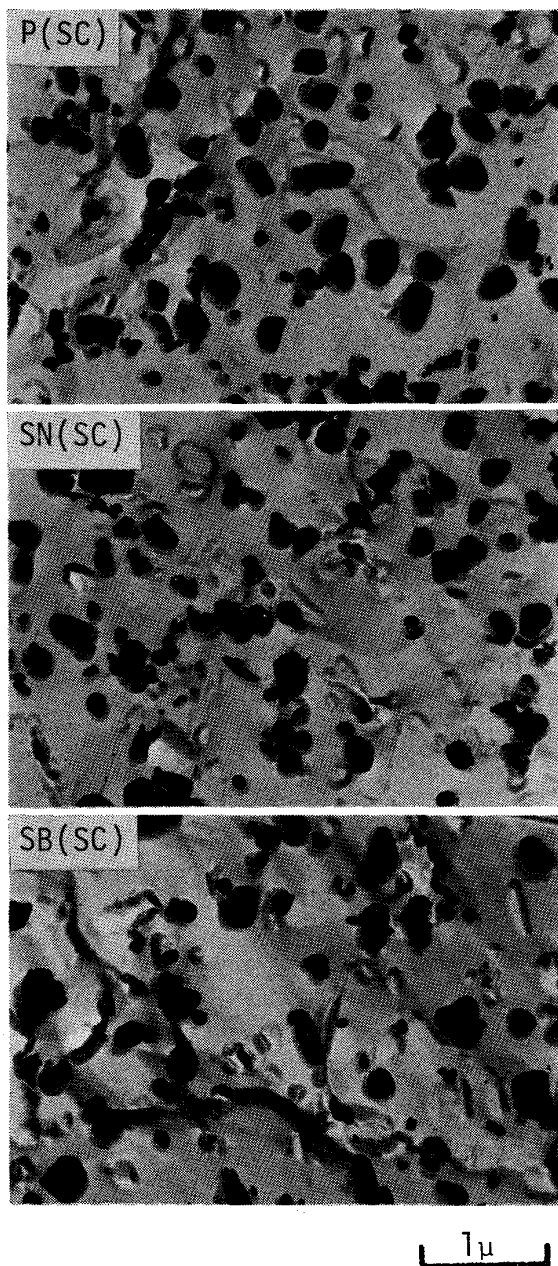


Photo. 4. Carbides on grain boundary before hydrogen attack treatment (carbon extraction replicas).

3.4 焼もどし脆化処理の影響

Fig. 1 に、P 添加材および Sn 添加材を、あらかじめ焼もどし脆化処理した後水素侵食を行った P(SC)2, SN(SC)2 の結果を示した。P 添加材の場合、脆化処理しなかつた試料にくらべて密度はより一層低下しており、P の影響が強調される結果になっている。ただし直径も低下している。その低下率は密度で 65%、直径では 23% である。しかしながら、Sn 添加材の場合には、Sn の影響がより強調されることはなく、むしろ密度で 15%、直径では 3% 低下している。Σ, ΣC', ΣC, ΣC

(Low Si) においても、密度、直径とも減少の傾向を示した。すなわち焼もどし脆化処理後に水素侵食を行うと、一般に密度、直径が減少する傾向があり、P 添加材の場合に、これが特に顕著である。

4. 考 察

このように、微量の諸元素が気泡の密度や大きさに影響を与えることがわかった。そこで、この密度や大きさに影響を与える諸因子および、それらの値が不純物元素等によつて変化する可能性について検討する。

4.1 気泡密度

密度は、おもに炭化物界面に発生するから²⁾、炭化物の密度が異なれば気泡密度もそれに応じて変わる可能性がある。走査電顕観察によると、気泡密度の小さな P 材において、気泡の発生していない所にも炭化物が多数認められ、また Fig. 1 に見るように、400 h から 500 h にかけて密度が増加する場合があることから、気泡密度と炭化物密度が一致しないことはわかるが、さらに、供試材のうち焼もどし脆化処理後の P (SC), SN (SC), SB (SC), Σ (SC) について破面からカーボン抽出レプリカを作成して観察したが、Photo. 4 に一例を示すように、粒界炭化物の分布状況に差異は認められなかつた。

ところで、本研究で問題にしている諸元素が、表面ないし粒界に偏析し、かつ元素によつてその偏析量に著しい差があることが、オージェ電子分光によつて調べられている⁴⁾。そしてこの偏析は、Gibbs の等温吸着理論⁴⁾ (偏析と吸着は物理的に同じ現象を意味する) によると、表面ないし界面エネルギー低下を意味している。このような、偏析による界面エネルギーの低下は、メタン気泡の発生そのものにも影響する可能性があるので、この点について簡単に説明する：気泡が核生成する場合を考えるとそれにともなつて新しい表面が生成されるわけであるから、この表面エネルギーは小さいほど核生成しやすい。すなわち、気泡は主に炭化物界面に生成するから、気泡/鉄界面エネルギー γ と、気泡/炭化物界面エネルギー γ_p が小さいほど有利である。また、気泡内のメタン圧力 P が大きいほど有利なことも明らかである。具体的な 1 例として、平坦な表面を持つ炭化物上に核生成する場合を考えると、臨界核を生成するために要する自由エネルギー ΔG^* は次式のようになる⁵⁾ (界面エネルギーの増分から内圧 P のなした仕事を引いたものの最大値である。文献 5) では炭化物界面を考えていないが式の形は同じになる)。

$$\Delta G^* = \frac{4\pi}{3} \frac{\gamma^3}{P^2} (2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta) \quad \dots\dots (1)$$

$$\text{ただし } \cos \theta = (\gamma_b - \gamma_p) / \gamma$$

ここで、 γ_b は炭化物/鉄界面エネルギーであり、 θ は気泡の炭化物に対する接触角である。このように、 γ や γ_p の低下は核生成を容易にするから、元素によつて、これらを低下させる能力が異なれば、気泡の密度が変わる可能性がある。しかしながら、元素の強い吸着は、一方では水素原子の吸着を阻害して、メタン生成反応を抑制し、内圧 P の低下をもたらす可能性を含んでいる。この可能性を示唆するものとして、例えば、西沢ら⁸⁾⁷⁾ は、950°C の湿性水素雰囲気における鉄表面のメタン生成反応が、Sb, Sn, P, As の添加によつて抑制され、特に Sb の影響が強く、約 0.1% の添加によつて反応速度は数オーダー低下すると報告している。このような相反する影響を定量的に評価することはできないが、気泡密度の差が、これら両者の種々のつり合いの結果生じた可能性が考えられる。

ところで、このように偏析の影響を重視した場合、焼もどし脆化処理 (SC 処理) 材の気泡密度は、この処理を行わない試料における傾向を増幅した結果になることが期待される。それは、この処理によつて偏析量が増加するからである。P (SC) 2 材の密度は、たしかにこのような結果になつており、P 2 材より一層減少している。しかしながら、SN2 材より一層の増加が予想される SN (SC) 2 材の密度はほとんど変化しておらず、むしろ若干減少している。これは、SN2 (0.016%Sn) と SN'2 (0.01%Sn) の密度がほぼ同じであることが示すように、Sn の影響は 0.01% で既に飽和していて、焼もどし脆化処理によつて偏析量を増加させても、その効果が無かつたと解釈することもできよう。

以上の考察においては、気泡が核生成を経て成長する場合を考えたが、その他に、先在ボイドの密度 (その有無をも含めて) も考慮する必要がある。前報²⁾ において示したように、RAJ らの式⁸⁾⁹⁾ 用いた解析では、先在ボイドからの成長は否定されたが、そこで用いた諸定数には検討の余地があるからである。

4.2 気泡の大きさ

Sb 添加材の場合、メタン気泡の成長速度が著しく低下することが明らかとなつた。ところで、粒界上の気泡が、内圧を駆動力として成長する過程は、RAJ ら⁸⁾⁹⁾ によつて解析されており、気泡が半径 r の球状の場合、その体積 V の成長速度は次式で与えられる。

$$\frac{dV}{dt} = \frac{2\pi\Omega D_B \delta}{kT} \frac{(P - 2\gamma/r)(1 - 4\rho r^2)}{-\ln(2\sqrt{\rho}r) - 3/4 + 4\rho r^2(1 - \rho r^2)} \quad (2)$$

ここに、 D_B は粒界自己拡散係数、 δ は粒界の厚さ、 Ω は原子容、 ρ は粒界単位面積当たりの気泡の数、すなわ

ち気泡密度、 γ は気泡の表面エネルギーである。この式の中に、成長速度に影響を与える諸因子が含まれているが、その中で D_B 、 γ 、 P が、諸元素の影響を受ける可能性がある。そして γ と P に関しては、前項で説明したように減少する可能性があり、 γ の低下は成長を促進し、 P の低下は逆に抑制する。 D_B は Sn の添加によつて増加することが報告されているが¹⁰⁾、600°C に限つて見れば、ほとんど変化が認められない。他の元素の D_B への影響は不明である。従つて、Sb の添加による著しい成長抑制は、内圧 P の低下による可能性が考えられる。他の元素は気泡成長に顕著な影響を与えないように見えるが、しかし、(2)式には ρ が含まれている点に注意しなければならない。そして ρ が大きい場合には成長が速い⁸⁾⁹⁾。言い換えれば、 ρ が異なっているのに個々の気泡の成長速度が同じ場合には、例えば内圧 P が異なっている可能性がある。そこで、 γ や D_B 等は元素の影響を受けず、また 100Å の核から成長を始めたと仮定して、(2)式によつて内圧 P を評価してみると、気泡サイズが若干大きい Sn 添加材 (SN2) の場合でも、 ρ が非常に大きいために、内圧は減少して R2 材の 79% となる。SB2 材の場合には R2 材の 49% である。P2 材の場合は逆に R2 材の 114% である。このように、Sb 以外の諸元素も内圧に影響を与えている可能性がある。

4.3 気泡成長後期における気泡密度の増加

Fig. 1-a のなかで SB 材は成長の後期 (500 h) において密度が急激に増加している。初期密度 (400 h) が小さい R 材も 500 h にかけてかなり増加しているが SB 材ほどではない。初期密度のより小さい P 材においては (500 h の時点で) この増加は認められない。ところで初期密度が SB 材よりさらに大きな SN 材などにおいては、500 h では気泡の合体が進行していて、密度の測定はできなかつたが、SB, R, P 材における系統的な現象からみて、やはり急激な密度の増加が生じていると思われる。このような密度の増加は次のように解釈することができる: Fig. 2-a において、気泡の内圧は、残っている粒界を分離させるように作用する。この力は、気泡の密度が高い場合や、成長が進んだ場合に大きくなり、特に成長後期に気泡間の“壁”が薄くなると急激に増加するから²⁾、新たな核生成をうながすことは十分考えられる。気泡が十分成長しても P 材のように密度が小さければ、このような力は小さく新たな気泡発生は期待できない。

5. 結 論

2.25Cr-1Mo 鋼の水素侵食による粒界上の気泡の発生

と成長におよぼす不純物元素 P, Sn, As, Sb および Si, Cu の影響を走査型電顕によつて調べ、次の諸結果を得た。

(1) 不純物量が少なく、Si を 0.27 wt% 添加した基準材に対し、0.016 wt% Sn 添加材の気泡密度と直径は、それぞれ 2.7 倍、1.15 倍である。

(2) 0.016 wt% Sb 添加材の気泡密度は基準材の 2 ~ 3 倍であるが、気泡直径は小さく 0.8 倍である。

(3) 0.016 wt% P 添加材および 0.017 wt% As 添加材の気泡密度は、基準材の 0.75 ~ 0.5 倍である。一方、気泡直径は変化しない。

(4) しかし P と As は、Sn と Sb の影響を相殺できない。

(5) 0.26 wt% Si 材の気泡密度と直径は、0.06 wt% Si 材のそれぞれ 1.3 倍、1.4 倍である。ただし両者とも各不純物元素を約 0.01 wt% ずつ含有している。

(6) 基準材に対し 0.2 wt% Cu 添加材の気泡密度は低下するが、Sn や Sb の影響を相殺できない。一方、特に不純物元素が多い場合、気泡の成長を促進する。

(7) あらかじめ焼もどし脆化処理を行うと、P 添加材の気泡密度はさらに減少して P の効果が強調されるが、気泡直径も小さくなる。一方 Sn 添加材の密度と直径は、むしろ若干低下して、Sn の影響が強調されるこ

とはない。

最後に、実験に際して種々、御教示、御助力下さつた神戸製鋼中央研究所勝亦正昭、小出憲司、近藤亘生の諸氏に感謝の意を表します。

文 献

- 1) Steels for Hydrogen Service at Elevated Temperatures and Pressures in Petroleum Refineries and Petrochemical Plants, API Publ. 941 second ed., (June 1977)
- 2) 酒井忠迪, 梶 晴男: 鉄と鋼, 64(1978), p. 430
- 3) 勝亦正昭, 高田 寿, 平野宏通, 高野正義, 牧岡稔: 鉄と鋼, 63(1977), A155
- 4) M. P. SEAH: Surface Science, 53 (1975), p. 168
- 5) P. G. SHEWMON: Met. Trans., 7A (1976), p. 279
- 6) 西沢泰二, 千葉 昂: 鋼中微量元素の偏析と粒界脆化 (日本鉄鋼協会鉄鋼基礎共同研究会編), (1976), p. 41
- 7) 富樫房夫, 梅田明夫, 西沢泰二: 鉄と鋼, 60 (1974), p. S178
- 8) R. RAJ and M. F. ASHBY: Acta Met., 23 (1975), p. 653
- 9) R. RAJ, H. M. SHIH, and H. H. JOHNSON: Scripta Met., 11 (1977), p. 839
- 10) 平野賢一: 粒界の偏析と鋼の諸性質 (日本鉄鋼協会鉄鋼基礎共同研究会編), (1978), p. 21