

© 1987 ISIJ

水素侵食におけるメタン気泡径と密度の水素拡散係数・密度変化測定による推定

論文

宮地博文*・中島宏興*

Nucleation and Growth of Bubbles in Hydrogen Attack of 2.25Cr-1Mo Steel Determined by Hydrogen Permeation and Steel Density Measurements at Lower Temperatures

Hirofumi MIYAJI and Hirooki NAKAJIMA

Synopsis:

The equations to estimate the density and the radius of bubbles formed in the incubation period for hydrogen attack of 2.25 Cr-1 Mo steel were proposed. By relating the hydrogen diffusivity and the change in density of steel with the bubble density ρ_s and the bubble radius r , it is derived that

$$\rho_s = \frac{\bar{L}_A K^3}{72\pi\Delta r^3 \left(-\frac{\Delta\rho}{\rho}\right)^2} \quad r = \frac{3\Delta r \left(-\frac{\Delta\rho}{\rho}\right)}{K}$$

where $\frac{\Delta\rho}{\rho}$ is the change in density caused by bubbles, Δr is the thickness of shell around each bubble which acts as trapping site of hydrogen atoms, K is the total volume of the shells and $\bar{L}_A$ is the mean intercept length of prior austenite grains.

The hydrogen diffusivity and the change in density were measured on the quenched and tempered steel which had been exposed to high temperature and high pressure hydrogen atmosphere. ρ_s and r obtained by substituting these values into the above equations agreed well with the microscopical observation.

Key words: hydrogen attack; steel for elevated temperature service; methane bubble; bubble size; bubble density; estimation of size and density of bubble.

1. 緒 言

高温高压水素環境下で使用する圧力容器用鋼は、使用中に水素侵食を受け材質が劣化することがある。この原因は鋼材内部にメタンの気泡が発生するためである。気泡は水素侵食の初期においては主として旧オーステナイト粒界に孤立的に発生し成長するが、やがて相互に連結や合体を起こし、ついには粒界分離を起こすといわれている¹⁾。

これらの進行状況は、おもに引張試験における引張強さや絞り値、また衝撃試験における吸収エネルギーなどの機械的性質の低下、あるいは破面観察における延性破面率の低下などによつて調べられてきた。しかしこれらの変化が現れるのは、水素侵食がかなり進行した段階においてであるといわれている²⁾。

一方実際使用中の圧力容器は、一定の潜伏期を経たの

ち急速に劣化するといわれている³⁾。従つて、潜伏期における水素侵食挙動を上記以外の方法で正確に把握し、寿命の予測と材質の向上をはかることが、プラントの安全操業を行う上からも、また経済性を高める上からも重要な課題となつている。

このため潜伏期におけるメタンの気泡の発生と成長段階が、高感度膨張計による膨張測定⁴⁾や電子顕微鏡による組織観察⁵⁾などにより調べられるようになった。しかし、前者では気泡の成長に対する活性化エネルギーやメタン圧依存性は求められているが、気泡の密度や大きさを直接求めようという試みはない。また気泡は不均一に発生する⁶⁾といわれているので、後者では気泡の密度や大きさを限られた数の観察結果から定量的に把握することは困難である。

そこで本報告においては、組織観察によらないで気泡の密度と大きさを推定する方法を提案し、その妥当性を

昭和 61 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 59 年 10 月日本金属学会第 95 回秋期講演大会にて一部発表
昭和 61 年 6 月 25 日受付 (Received June 25, 1986)

* 金属材料技術研究所 工博 (National Research Institute for Metals, 2-3-12 Nakameguro Meguro-ku, Tokyo 153)

調べるための実験を行った。

2. 気泡の密度と大きさの推定

直接的な組織観察法によらないで、鋼中に存在するメタンの気泡の密度と大きさの二つの量を求めるためには、気泡の発生により変化する鋼のいろいろな性質のうち、少なくとも二つの量を実測しなければならない。そしてこれらと気泡の密度および大きさを二つの関係式で結びつけることができれば、それらの値を知ることができる。

このような目的に合うものとして、密度変化と水素の拡散係数を挙げることができる。これらは構造の変化に敏感な性質であり、気泡の存在状態を忠実に反映すると考えられるからである。すなわち、鋼中に気泡が発生すると、それらの量に応じて密度が低下する。また気泡は後述するように水素のトラップサイトになるので、その拡散係数が低下する。

まず、水素拡散の温度依存性を調べることににより、気泡を含む結晶内で巨視的に観測されるその低温異常性と水素原子の微視的な挙動とがどのような関係をもつかを考えてみる。一般に Fig. 1 に示すようなトラップサイトを含む結晶内のポテンシャル場を移動する水素原子のみかけの拡散係数は、

$$D = \frac{D_0 \exp(-Q/RT)}{1 + K \exp(E_B/RT)} \quad (1)$$

で表される⁷⁾。ここで、 D_0 と Q は欠陥の影響をうけない時の結晶固有の拡散定数である。

また、 E_B は水素と欠陥との結合エネルギー、 K は欠陥密度に比例する定数であつて、いずれも温度には依存しない定数である。従つてみかけの水素拡散係数 D の温度依存性を実測し、上式に代入すれば、 K の値を求めることができる。鋼中で水素原子がトラップされる欠陥は気泡以外にも存在すると考えられる。それらによる寄与を K_0 とすると、気泡のみによる寄与 $K_B = K - K_0$ となる。浅野ら⁸⁾ は鋼に塑性加工を加えたとき発生する種々の欠陥の水素トラップ効果を調べた結果、ボイドのトラップ効果はほとんどなく、転位のまわりのひずみ場

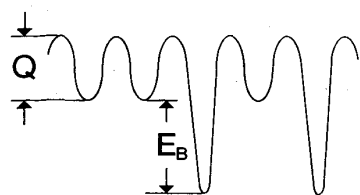


Fig. 1. Potential field in the crystal containing lattice defect.

のトラップ効果が大きいことを示した。そこで気泡が水素をトラップするモデルとして、Fig. 2 に示すように半径 r の球状の気泡を考え、その表面から粒界へ移動した鉄原子とメタンの内圧とにより気泡のまわりの Δr の厚さの殻状の領域が歪みの場を作り水素原子をトラップすると考える。すべての気泡が同一の径であると仮定すると、気泡全体では

$$K_B = K - K_0 = 4\pi r^2 \cdot \Delta r \cdot \rho_v \quad (4)$$

となる。ここで ρ_v は単位体積当たりの気泡の数である。しかし、(4) 式のみから r および ρ_v を求めることはできない。

次に密度変化を考える。暴露前の試料の密度および体積を ρ , V , また暴露処理による密度および体積の変化を $\Delta\rho$, ΔV とすると、

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = -\frac{1}{\frac{V}{\Delta V} + 1} \quad (5)$$

の関係がある。ここで $\frac{V}{\Delta V} \gg 1$ と考えてよいから、上式は

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} \div -\frac{\Delta V}{V} \quad (6)$$

となる。一方

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{4}{3} \pi r^3 \cdot \rho_v \quad (7)$$

である。従つて

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = -\frac{4}{3} \pi r^3 \cdot \rho_v \quad (8)$$

となる。(4) 式と (8) 式より

$$r = 3 \cdot \Delta r \cdot \frac{\left(-\frac{\Delta\rho}{\rho}\right)}{K_B} \quad (9)$$

$$\rho_v = \frac{1}{36\pi \cdot \Delta r^3} \cdot \frac{K_B^3}{\left(-\frac{\Delta\rho}{\rho}\right)^2} \quad (10)$$

が得られる。ここで、単位体積あたりの粒界の面積を S_v , 粒界切片の平均長さを $\bar{L}_A$ とすると

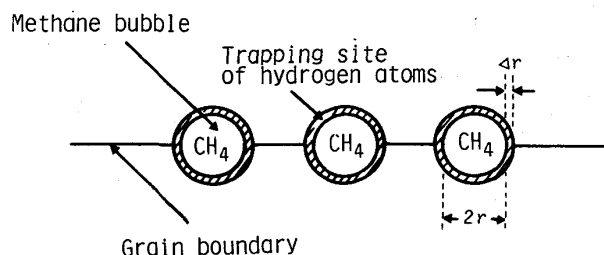


Fig. 2. Model for trapping site of hydrogen atoms.

$$S_v = \frac{2}{L_A} \dots \dots \dots (11)$$

の関係がある⁹⁾。(10)式は単位体積当たりの値であるが、気泡はすべて粒界上に存在すると仮定すると、粒界単位面積当たりの気泡の数 ρ_s は

$$\rho_s = \frac{\rho_v}{S_v} = \frac{\bar{L}_A}{72\pi\Delta r^3} \cdot \frac{K_B^3}{\left(-\frac{\Delta\rho}{\rho}\right)^2} \dots \dots \dots (12)$$

となる。

3. 実験方法

3.1 供試材

実験には高純度原料を真空溶解炉で溶製した2.25 Cr-1Mo鋼を使用した。化学組成をTable 1に示す。鍛造および熱延により13 mmの角棒とした素材を930°Cで1 h オーステナイト化し、できるだけ均一な組織とするため水冷後690°Cで19.4 hの焼もどし(焼もどしパラメーター: 20.5×10^3)を行い焼もどしマルテンサイト組織の供試材とした。

水素暴露処理は実験用オートクレーブを用い、600°C、300 kgf/cm²の水素雰囲気中で、それぞれ0 h、300 h、600 h および1000 h 行つた。なお、供試材には十分な焼もどし処理が行われているため、暴露処理による組織変化はほとんどないと考えられる。

3.2 密度変化の測定

密度変化 $\Delta\rho/\rho$ の測定は高精度密度測定装置によつて行つた。装置は、Fig. 3¹¹⁾に示すように、電子天秤、フタル酸エチル槽、液温制御装置、試料負荷装置等から

Table 1. Chemical composition of specimen (wt%).

C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo
0.14	0.28	0.51	0.002	0.005	2.27	0.98

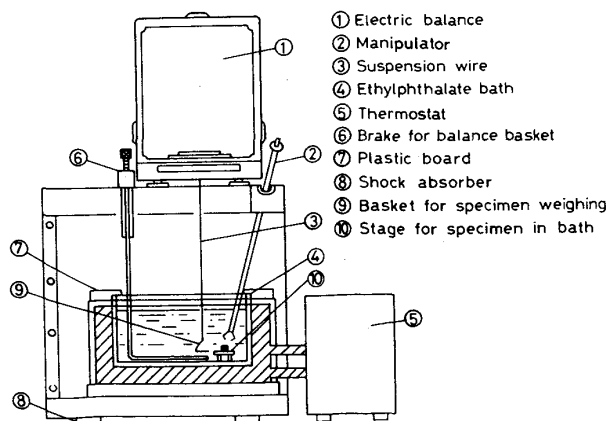


Fig. 3. High sensitivity apparatus for density change measurement¹¹⁾.

なっており、 $\Delta\rho/\rho$ の測定精度は 1×10^{-5} 程度であつた。試料は機械研削により表面脱炭層を除いたのち、バフ研磨仕上げし、磁気シールドされた空気中と液中で重量を測定した。密度変化 $\Delta\rho/\rho$ の計算はRATCLIFFE¹⁰⁾の方法を参考にして、次式により求めた。

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = \frac{w_a(W_a - W_l)}{W_a(w_a - w_l)} - 1 \dots \dots \dots (13)$$

ここで、 w_a および W_a は暴露処理後および暴露処理前(ダミー試料)の空気中での重量、 w_l および W_l は暴露処理後および暴露処理前(ダミー試料)の液中(フタル酸エチル)での重量である。

3.3 水素の拡散係数の測定

水素拡散係数 D と水素濃度 C_0 の測定は電気化学的方法¹²⁾により行つた。ただし、本実験の暴露処理材は水素の透過が遅く、定常状態に達するのに長時間を要するため、 D の算出にはTransient解析法¹³⁾を適用した。測定試験片は12 mm角の棒状試料から約1 mm厚の試験片を精密切断機で切り出し、エメリー研磨した。次に試料表面の塑性変形層を除去するため、電解研磨により両面を約50 μ mずつ除去した。次いでこの試料の片面に約500 Åの厚さのニッケルめつきを施した。水素透過曲線の電気化学的方法による測定装置をFig. 4に示す。すなわち試料を直径9 mmの円形の水素透過部をもつ二つの電解槽ではさみ、水素引き抜き側(1-1)には1 N NaOH溶液を、また水素供給側(1-2)には0.1 N H₂SO₄溶液を使用した。溶液の供給は、これらの電解槽とは別に両液の貯蔵槽を設け、マグネットポンプを用いて循環させる方法で行つた。貯蔵槽ではアルゴンガスの吹込みによる脱酸素を行うとともに、液温制

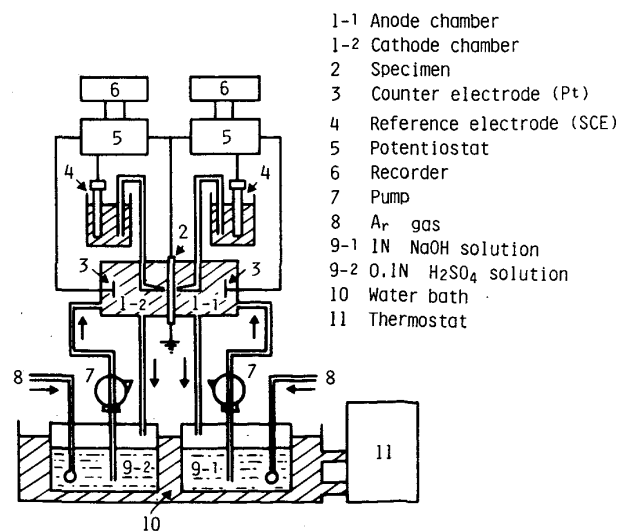
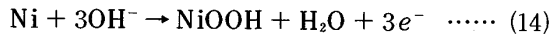


Fig. 4. Apparatus for the electrochemical measurement of hydrogen permeation.

御装置により所定の温度に保持した。またそれぞれの電解槽に対極 (白金板) とガラス製ルギン管をとりつけ、後者は塩橋により比較電極 (飽和カロメル電極) に接続した。測定は、まず水素引き抜き側電解槽に 1 N NaOH 溶液を満たし、ポテンシオスタットにより試料面を水素原子のイオン化反応に十分な 0 mV vs. SCE の一定電位に設定した。そしてこれによるニッケルめつき層表面での不動態化反応



に伴うアノード電流 (ニッケル不動態化電流) が定常値になるのを待った。次いで水素供給用電解槽に 0.1 N H_2SO_4 溶液を満たした。そしてこれにより表面水素濃度 C_{corr} が発生し、水素が試料中に拡散する結果生ずるイオン化電流 J_{corr} が定常値、すなわち試料内部に直線的な濃度勾配ができるのを待った。そしてこの試料面に -1 100 mV vs. SCE の電位をポテンシオスタットによりかけ、水素供給を開始した。なお、暴露処理しない試料の格子拡散成分を測定する場合のみ -2 000 mV vs. SCE の電位をかけて表面水素濃度を高くした。そして流れる電流値を計測し、水素透過曲線を測定した。測定は主として 3°C, 20°C, 40°C および 60°C で行い、一部の試料については 30°C で測定した。

3.4 組織観察

組織観察は水素暴露処理後の試験片の横断面を研磨したのちナイトールで腐食し、走査型電子顕微鏡で観察した。

4. 実験結果と考察

4.1 気泡と水素原子の相互作用

30°C における水素のみかけの拡散係数 D と暴露処理時間の関係を Fig. 5 に示す。これによると、 D の値は

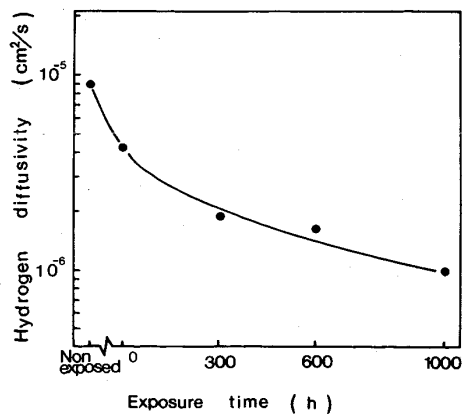


Fig. 5. Effect of exposure time on the hydrogen diffusivity at 30°C.

暴露処理時間とともに著しく低下した。すなわち、暴露処理しないときの D の値は約 $1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ であつたが、1 000 h の暴露処理ではこれの約 1/10 まで低下した。

G. M. PRESSOUYRE¹⁴⁾ は材料中の欠陥を水素の挙動という面から分類した。それによると水素を捕捉する働きをもつトラップのほかに、これと反対の作用、すなわち水素を反発する効果を持つ欠陥としてリペラー (Repeller) あるいはオブスタクル (Obstacle) を提案した。そしてこれらが存在すると、トラップと同じように拡散係数を低下させるので、拡散係数を測定しただけでは両者を区別することはできない。しかし、リペラーやオブスタクルは水素の侵入位置を物理的に減少させる性質を持つので、水素の濃度を減少させるが、トラップは逆に濃度を増加させる。

Fig. 6 は 30°C における水素の濃度 C_0 と暴露処理時間の関係を調べたものである。これによると、 C_0 は暴露処理時間とともに直線的に増加した。すなわち、気泡の増加により C_0 は増加することがわかつた。従つて気泡は水素原子のトラップサイトであるといふことができる。

4.2 気泡の密度と径の計算結果と組織観察

Fig. 7 は水素の拡散係数の温度依存性によぼす暴露処理時間の影響を調べた結果である。測定には電気化学的方法を用いたので実験温度範囲が狭いが、暴露処理時間ごとの T と D の測定結果のいくつかの組を (1) 式に代入し最小自乗法の原理を適用すると、それぞれの K の最確値が定まる。このうち、暴露処理しないとき (図中□印) の K が K_0 に相当している。これによると、 K の値 (したがつて K_B の値) は暴露処理により増加した。すなわち暴露処理時間が 300 h までは急激に増加し、その後はゆるやかに増加した。なお、同図における暴露

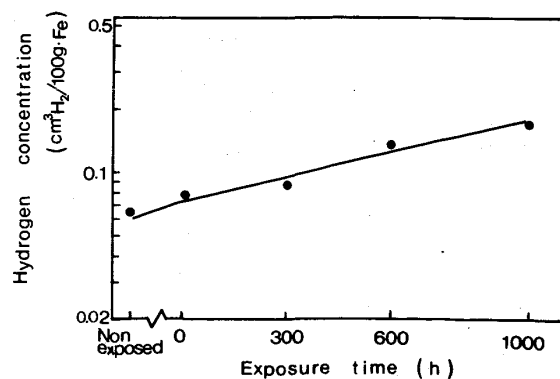


Fig. 6. Effect of exposure time on the hydrogen concentration at 30°C.

処理しない試料の格子拡散成分 (図中○印) の測定値から $D_0 = 1.08 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ および $Q = 1900 \text{ cal/mol}$ が得られた。鋼の D_0 および Q の値について浅野ら⁸⁾ は多数のデータを解析した結果 $D_0 = 0.80 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ (2), $Q = 1720 \pm 130 \text{ cal/mol}$ (3) を提案している。我々の測定結果もこの値に近いので、以後の計算においては浅野らが提案した値を用いることにする。

Fig. 8 は密度変化 $\Delta\rho/\rho$ に対する暴露処理時間の影響を調べたものである。同図によると、密度変化は暴露処理時間とともに増大した。

Fig. 9 は暴露処理時間ごとの K_B と $\Delta\rho/\rho$ の測定結果を (9) 式および (12) 式に代入し、 ρ_s および r を計

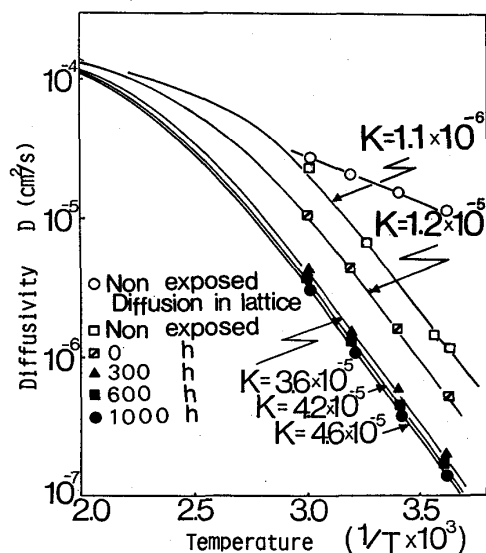


Fig. 7. Effect of exposure time on the temperature dependence of hydrogen diffusivity.

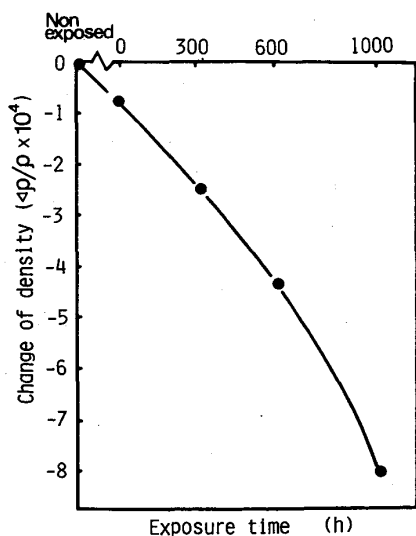


Fig. 8. Effect of exposure time on the density change.

算した結果である。ただし、(12) 式中の $\bar{L}_A$ の値は組織観察結果から $35 \mu\text{m}$ であつた。また Δr の値は気泡表面から粒界へ移動した鉄原子が原因となるはずみと、等質等方性弾性体内で静水圧が働いたときまわりに体積ひずみが生ずる関係を気泡の場合に適用して、全体で $10 \text{ \AA}$ と仮定した。またこれらの値から粒界面を占める気泡の面積率 $S (= \pi r^2 \rho_s)$ も計算した。計算結果によると、気泡の密度 ρ_s は $1 \times 10^9/\text{cm}^2$ 、直径 $2r$ は $0.1 \mu\text{m}$ 程度の大きさになった。また S は約 10% の大きさになった。これらの値は以下に示す組織観察結果とよく一致した。

Photo. 1 は 300 h 暴露処理後水素拡散係数と密度変化を測定した試料の組織写真である。これによると、気泡は主として旧 γ 粒界やその近傍のマルテンサイトラス境界 (同写真 A) に発生していた。それらの径は約 $0.1 \mu\text{m}$ であつた。またこれらの粒界には多数の炭化物が析出し分散していた。観察結果によるとその数は約 $2.5 \times 10^9/\text{cm}^2$ であつた。そして気泡はそれらの炭化物の一つ一つのまわりに分布していた。従つてその数はこの時点で粒界上の炭化物密度 $2.5 \times 10^9/\text{cm}^2$ にほぼ等しいと考えられる。これは、気泡の核発生場所としてこれら炭化物の界面のみが選ばれるという説に従うと、300 h の暴露処理 ($S \approx 8\%$) までに核発生はほぼ完了したということを示唆している。Fig. 9 において、暴露処理時間が経過すると、 ρ_s にやや減少傾向が見られるのは、300 h を過ぎると気泡の合体が始まることを示唆している。従つて r も個々の気泡の成長による増大に加えて、それらの合体による段階的な増加が重なり、見かけ上その増加傾向が加速されて観測されているものと思われる。

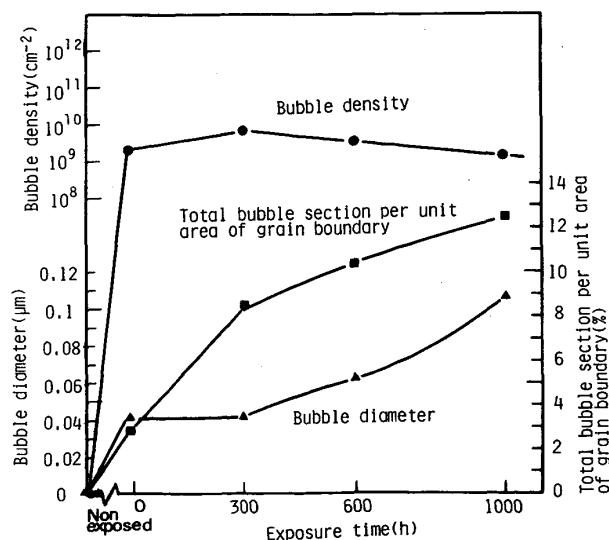


Fig. 9. Result of calculation of density, diameter and total section of methane bubbles.

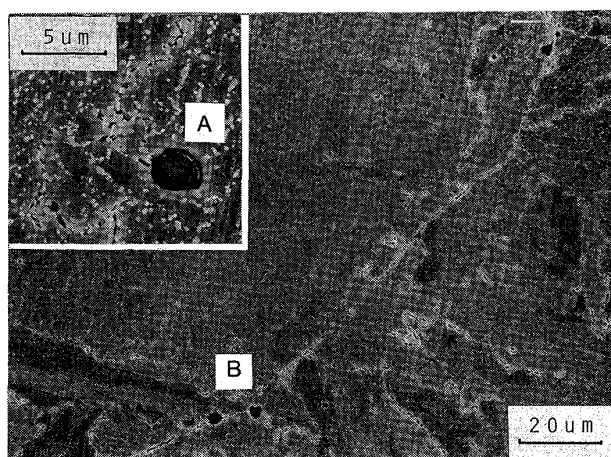


Photo. 1. Scanning electron micrograph of methane bubbles in the specimen used for the measurements of hydrogen diffusivity and density change (2.25Cr-1Mo steel after 300 h, 600°C, $P_H = 300 \text{ kgf/cm}^2$).

しかし S は気泡全体の量と関係した値であるので、気泡の合体の影響をほとんど受けず、単調に増加しているのがわかる。

本研究で使用した 2.25Cr-1Mo 鋼に発生する気泡の密度と径の組織観察法による測定結果は、これまでにいくつか報告されている^{1)15)~17)}。我々の観察結果はそれらとくらべると、 ρ_s は $10^2 \sim 10^3$ 倍も大きい数になり、また r は約 1/10 の大きさになった。このような大きな相違が生じた理由は明らかでないが、一つの原因として、気泡の核発生機構の相違が考えられる。P. G. SHEWMON¹⁸⁾ は最近二つの核発生機構を提案している。すなわち、気泡成長の駆動力 F が 600 MPa を越えると“活発な核発生”が起こり、高密度の気泡が発生する。また F が 600 MPa より小さいときは、先在する核発生場所が暴露処理によりメタンの気泡に発達するとしている。本実験の暴露処理条件 600°C, 300 kgf/cm² において発生するメタン圧力は約 400 MPa と推定されるが、これは“活発な核発生”を起こすには十分な駆動力とはいえない。実際我々の行った SEM 観察においても、試料によつては Photo. 1 における微細な気泡がまったくみられず、同写真 B のような従来の観察結果とほぼ同じ径と密度を有する気泡のみが存在しているものがあつた。しかし何らかの原因により残留応力や局所的に炭素の活量が高い領域が存在すれば駆動力 F が 600 MPa を越え、高密度の気泡が発生する場合もあると考えられる。

5. 結 言

2.25Cr-1Mo 鋼の水素侵食の潜伏期における挙動を調

べた結果、次のことが明らかになった。

(1) 水素侵食により発生するメタンの気泡は水素原子のトラップサイトになることがわかつた。電気化学的測定方法を用いることにより、トラップ効果による水素の見かけの拡散係数の低下を敏感にとらえることができた。また、高精度密度測定装置により、気泡の発生による密度変化を敏感にとらえることができた。

(2) 水素拡散係数と密度変化とを用いて気泡の密度 ρ_s と半径 r とを求める式を導いた。すなわち、気泡の発生による密度変化を $\Delta\rho/\rho$ 、気泡の周囲の水素のトラップサイトとして働く殻状部分の厚さを Δr 、その領域の体積を K_B 、また粒界切片の平均長さを $\bar{L}_A$ とすると、

$$\rho_s = \frac{\bar{L}_A K_B^3}{72\pi\Delta r^3 \left(-\frac{\Delta\rho}{\rho}\right)^2} \quad r = \frac{3\Delta r \left(-\frac{\Delta\rho}{\rho}\right)}{K_B}$$

の関係があることを導いた。また水素拡散係数と密度変化との実測値を用いての計算結果は組織観察結果とよく一致した。

文 献

- 1) 酒井忠迪, 梶 晴男: 鉄と鋼, **66** (1980), p. 1133
- 2) The Japan Pressure Vessel Research Council, Materials Division, Subcommittee on Hydrogen Embrittlement, Task Group I, Hydrogen Attack Limit of 2½Cr-1Mo Steel (1982 年 5 月)
- 3) 設計・保安技術者のための高温・高圧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 TG, 腐食事例Ⅱ編) (1980) [日本材料学会]
- 4) G. SUNDARARAJAN and P. G. SHEWMON: Metall. Trans. A, **11** (1980), p. 509
- 5) D. A. WESTPHAL and F. J. WORZALA: Hydrogen in Metals, ed. by I. M. BERNSTEIN and A. W. THOMPSON, (1974), p. 79 [ASM]
- 6) P. G. SHEWMON: Metall. Trans. A, **7** (1976), p. 279
- 7) R. A. ORIANI: Acta Metall., **18** (1970), p. 147
- 8) 浅野 滋, 中井揚一: 鋼における水素の挙動 (Ⅱ), 鉄鋼基礎共同研究会シンポジウム資料 (1973), p. 35, 浅野 滋, 原 和久, 中井揚一, 大谷南海男: 日本金属学会誌, **38** (1974), p. 626
- 9) C. S. SMITH, L. GUTTMAN: J. Met., **4** (1952), p. 150
- 10) R. T. RATCLIFFE: Brit. J. Appl. Phys., **16** (1965), p. 1193
- 11) 貝瀬正次, 江頭 満, 岸本 哲, 新谷紀雄: 学振 123 委研究報告, **26** (1985), p. 11
- 12) 吉沢四郎, 鶴田孝雄, 山川宏二: 防食技術, **24** (1975), p. 511
- 13) W. A. ROGERS, R. S. BURITZ and D. ALPERT: J. Appl. Phys., **25** (1954), p. 868
- 14) G. M. PRESSOUYRE: Metall. Trans. A, **14** (1983), p. 2189
- 15) 酒井忠迪, 梶 晴男: 鉄と鋼, **64** (1978), p. 430
- 16) 酒井忠迪: 鉄と鋼, **71** (1985), p. 1017
- 17) T. A. PARTHASARATHY, H. F. LOPEZ, and P. G. SHEWMON: Metall. Trans. A, **16** (1985), p. 1143
- 18) P. G. SHEWMON: Mater. Sci. Technol., **1** (1985), p. 2