

## 鋼の水素誘起割れとシミュレーション

広島大学名誉教授 中佐啓治郎

### 1. 水素誘起割れ (Hydrogen-induced-cracking)

すでに述べたように、遅れ破壊あるいは「水素ぜい化割れ」は、通常の水あるいは湿潤雰囲気では、強度レベルが 1200MPa 以上の高強度鋼でないと起こらない。一方、石油精製装置では、高温・高圧水素を入れた圧力容器内で脱硫を行うが、2.25%Cr-Mo 鋼などの中強度鋼で製造されているにもかかわらず、材料内部に割れが発生する。すなわち、稼動中に表面から水素が容器材料内部へ侵入し、装置稼動停止時に（温度が低下する）、高圧ガスとなって鋼を内部から破壊する。割れは表面に平行に進展するので、表面から見ると、ふくれ（プリスタ：blister）ができています。また、容器の腐食を防ぐためにステンレス鋼で内張りされた圧力容器では、稼動停止時に表面から水素が逃げにくいので（ステンレス鋼中の水素の拡散係数は小さい）、内張りと容器の間に水素ガスがたまり、界面をはく離させる。これらの現象を「水素誘起割れ」と呼んでおり、水素損傷が進行すると、容器の耐圧能力が減少して、大きな爆発事故につながる恐れがある。

水素誘起割れを防ぐには、材料や溶接法の改善、定期検査時の割れの検出法の確立、などが必要であるが、稼動条件に対応したプリスタの発生・進行のシミュレーションができれば、装置の安全性確保、寿命予測に役に立つはずである。

### 2. 水素誘起割れのシミュレーション

実際に圧力容器内で起こっている現象は複雑である。すなわち、水素の侵入過程は、材料の表面皮膜・加工状態の影響を受ける。また、材料内部に侵入した水素は、材料内部の欠陥、すなわち、転位、析出物、介在物、結晶粒界などにトラップ（捕捉）されるので、均一な拡散は起こらない。しかも、トラップの強さは、欠陥の種類や温度によって異なる。また、プリスタの密度が増えれば、水素の拡散経路は非常に複雑になるであろう。さらに、装置の稼動・停止にともなって、水素の侵入・逃散が繰返される。このような影響因子をすべて取り込んで、水素誘起割れ過程をシミュレーションするには、大型コンピュータと高度で膨大なプログラミング、水素拡散係数の基礎データが必要である。しかし、このようなシミュレーションは、我々には荷が重過ぎる、というよりも不可能である。当時の我々にできたのは、研究室のパソコン（NEC-PC9801）と BASIC というソフトを用いた（のちの学生は、C 言語を用いたが）簡単なシミュレーションである。その結果が、実用的に役に立つ代物になりえるかどうかは別として、何かのきっかけになればと思って、研究を始めた。

### 3. シミュレーションの概略

シミュレーションの概略を以下に示す(記憶違いもあるので、興味のある方は、下記の文献をご参照下さい)。

- (1) 材料内部に、プリスタ発生源(水素のトラップ源)をランダムに分布させる。圧延した材料を対象とする場合には、加工度に応じて(加工度と転位密度の関係をを用いる)、プリスタ発生源の数を増やす。
- (2) 圧力(ジーベルツの法則)と温度(アレニウスの式)に応じて、表面から材料内部に侵入する水素の数を決める。
- (3) 表面から内部に向かって、水素をランダムウオークさせる(内部から表面に逃げ出す水素は、再び材料内部に戻す)。温度が高い(拡散係数が大きい)ときには、ジャンプの回数を多くする。計算ループ数と装置が水素に触れた時間を対応させる。
- (4) 水素原子がプリスタ発生源に達すると、その水素の動きを停止させ、プリスタ(空洞)を発生させる。空洞に流れ込んだ水素原子の数に応じて、楕円形のプリスタを成長させる。その際、プリスタの成長速度を、プリスタ先端の応力(プリスタの大きさと内部の圧力によって決まる)を用いて、クリープの式から計算する。

#### 公表論文

1. 水素誘起割れにおけるプリスタ成長挙動のシミュレーションと表面損傷の予測, 日本機械学会論文集, 第 56 巻, 第 529 号, A 編, pp.1962-1968, (1990) (中佐啓治郎, 鎌田亨, 劉建平)
2. Simulation of Blister Growth and Prediction of Surface Damage in Hydrogen-Induced Cracking, Proc. 4th Conf. of Asian-Pacific Cong. on Strength Evaluation, Vol.2, pp.996-1001, (1991) (Keijiro Nakasa, Tohru Kamata, Jianping Liu)
3. 圧延した純鉄の水素誘起割れにおけるプリスタ成長のシミュレーション, 日本機械学会論文集, 第 57 巻, 第 538 号, A 編, pp.1384-1391, (1991) (中佐啓治郎, 中川寛紀, 劉建平)
4. Simulation of Blister Growth of a Carbon Steel in High-Temperature and High-Pressure Hydrogen Gas, Proc. APCFS'93, pp.251-256, (1993) (Keijiro Nakasa, Kazuhiko Mizoguchi)

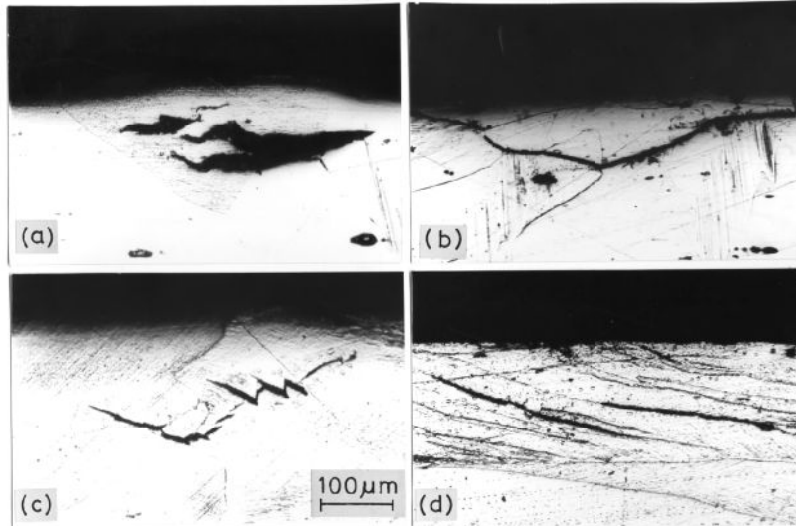


図3 プリスタの形状（試験片断面）；(a)加工度0%、 $t_c=7.2ks$ 、(b)加工度20%、 $t_c=7.2ks$ 、(c)加工度40%、 $t_c=2.4ks$ 、(d)加工度60%、 $t_c=2.4ks$

5

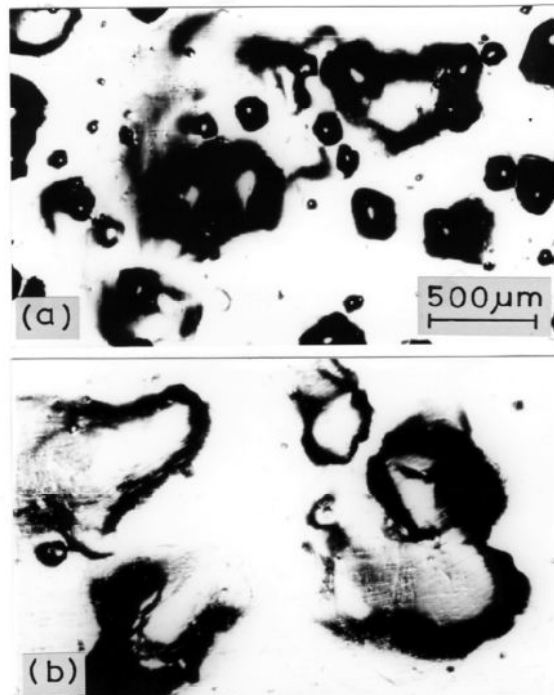
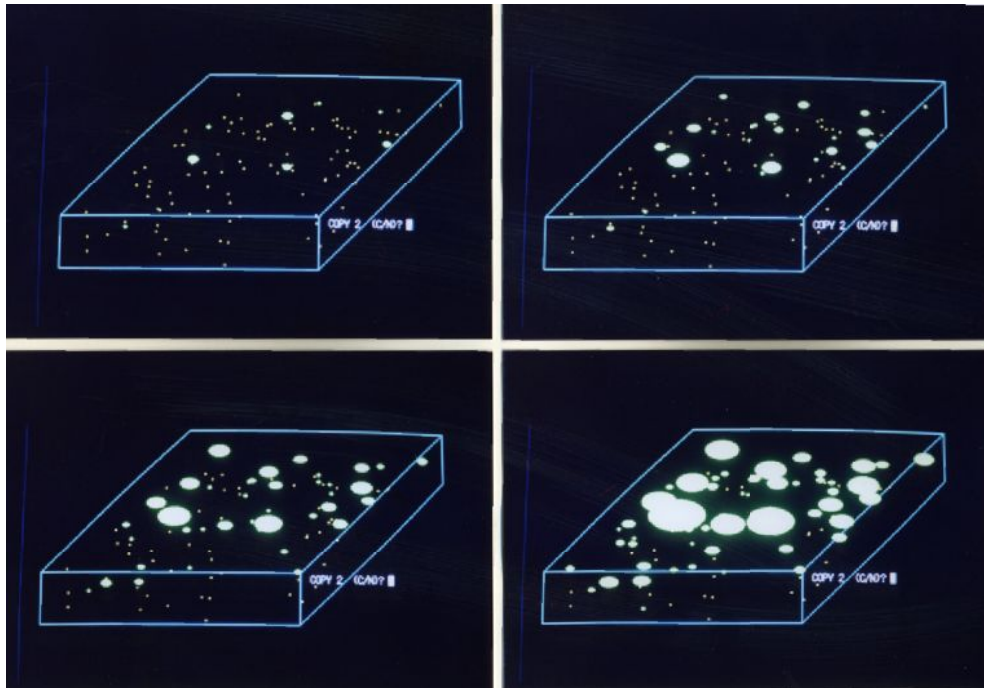


図4 プリスタの形状（試験片表面）；(a)加工度0%、 $t_c=7.2ks$ 、(b)加工度20%、 $t_c=3.6ks$



シミュレーションの一例（鎌田 亨 君による）

## 研究回顧

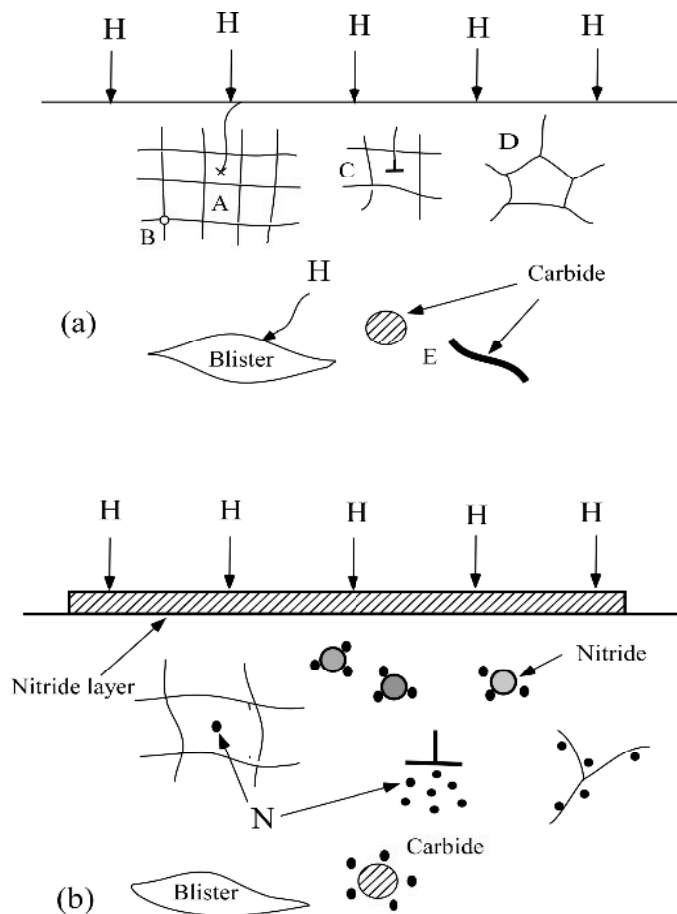
当時、私の研究室では、ソードのパソコンを購入して簡単な数値計算を行っていた。その後、NEC が PC-8801 に続いて、PC-9801 を売り出し、日本中にパソコンブームが起こった。材料関係の雑誌にも、いろいろな問題について簡単なシミュレーションを行った結果が掲載されていた。パソコンに興味をもつ学生もあり、私も何かテーマをつくらねばと思い、この研究を始めた。私は、上記のシミュレーションの方針と実験方法のみを決め、最初の実験とプログラミングは鎌田君が、引き続き中川君が、そして溝口君が行った。皆、大変よくやってくれたが、修士課程 2 年間という年限と当時のパソコンの計算能力（何日もかかって、やっと 1 つの計算が終わる）では、それ以上、研究を発展させることができなかった。誰か、博士課程の学生がいて、十分な時間をかけ、大型計算機を用いてシミュレーションすれば、もっと高水準の研究になったと思うが、それは仕方がないことである。

実験にも問題があった。高温・高圧の水素環境をつくるためのオートクレーブが研究室になかったので、最初は電解チャージで鋼に水素を入れていた。また、簡単なシミュレーションに対応するように、単純な組織の工業用純鉄（トラップ源としての炭化物はない）から始めた。そのうち、(株)東洋高圧のご厚意により((株)大塚器械店の名越 弘様の仲介による)、高圧容器製造時の残材（インコネル）を利用して、小型のオートクレーブを安価で製造して

いただき、実験ができるようになった。そこで、三菱重工業（株）の知人に依頼して、压力容器用材料（2.25%Cr-Mo 鋼）を分けていただき実験を始めたが、今度はなかなかブリストが発生しない。それは、この材料が、耐水素誘起割れが起こりにくいから容器材料として用いられているのであって、実験室的な短時間試験には、十分耐えられたのである。

かくして、実験的にも、計算技術上も、人材の面からも、压力容器の実際の使用状況に合わせたシミュレーションを行うことは難しいと判断し、研究の継続を断念した。

その後 10 年以上経過してから、表面処理に関する研究の一環として、真空ガス窒化により鋼の水素誘起割れが阻止できるかどうかを調べた。これは、水素と同じ侵入型の原子である窒素をあらかじめ材料中に拡散させておけば、水素の侵入・拡散が遅れ、ブリストの発生・進行も遅れるであろう、という予測に基づくものである。つまり、結晶格子内のポジションがすでに窒素原子によって占められておれば、水素の行き場がないし、最初に入れておいた窒素は割れをひき起こさない。もし、表面に窒化層があれば、それも水素の侵入を妨げるかもしれない。原子同士が居場所を争う現象は、古くから Site competition model で取り扱われていることが後から分かったが、これを水素誘起割れに適用した例があるかどうかは、分からない。



実験によると、確かに、窒化処理した Cr-Mo 鋼では、プリスタの発生と成長が遅れることが分かったので、その結果を、下記の機械学会の材料力学部門講演会で発表した。

- ・中佐啓治郎，加藤昌彦，Mahmoud Manal Gomaa, 村上善昭「鋼の水素誘起割れにおよぼすガス窒化処理の影響」，材料力学部門講演会講演論文集 (2003)，pp.787-788.

<http://ci.nii.ac.jp/naid/110002489614>

なお、熱分解で放出される水素ガスをガスクロマトグラフで測定した実験によると、窒化処理した鋼では、水素吸収量も減少している。もう少し追加実験をして、正規の論文にしなければと思いつつ、ある事情で時間にせまられ、下記の国際会議にプロシーデングスとして発表し、そのまま、私の「水素誘起割れ」に関する研究は終わりになった。

- ・Effect of Gas Nitriding on Hydrogen-Induced Cracking on Pure Iron and Cr-Mo Steel, Manal Mahmoud Gomaa, Keijiro Nakasa, Masahiko Kato, Rongguang Wang, Yosiaki Murakami, Proceedings of the Third International Conference on Environment Sensitive Cracking and Corrosion Damage (2004) pp. 56-60. ( August, Qingdao, China)

近年、クリーンな水素エネルギーの利用が叫ばれており、水素社会が到来した、という人もいる。燃料電池、水素ステーション、水素ロータリーエンジン、水素吸蔵合金、など、水素を利用する機会がますます増えており、水素を取り扱う機器の安全性を確保することが重要な課題になっている。このため、容器材料として何が適しているか、水素損傷がどの程度起こるか、内部あるいは外部応力の変動の影響がどの程度あるかが、材料・装置・機械関係の分野の研究対象になっている。石油精製用の圧力容器と異なり、温度は高くないので、損傷の進行は遅いと思われるが、水素が漏れて爆発すれば大変なことになるので、事故の起こらないような材料選択と設計は、今後も重要な研究テーマである。

終わりに、この研究の実験とプログラミングを行った、**修士課程学生**：鎌田 亨君，中川 寛紀君，溝口和彦君に、また、実験に協力された、**学部学生**：清瀬啓輔君，佐名木美香さん，小笠原有三君，中島洋一君に感謝します。

ホームページに戻る

<http://www006.upp.so-net.ne.jp/nakasa/>