鋼が水素吸蔵中に発生する弾性波に関する一考察

竹 本 幹 男*

* 青山学院大学 理工学部

Consideration on the Elastic Waves Emitted by the Steel Absorbing Hydrogen

Mikio Takemoto*

* Faculty of Science and Engineering, Aoyama Gakuin University

In order to study a mechanism of hydrogen induced blistering cracking (HIBC), a new broadband (<10 MHz) acoustic emission (AE) monitoring and signal processing for AE source inversion were utilized. The monitoring system developed was applied to measure the outplane displacement of elastic waves produced by a fast dipole phenomenon and to compare with the displacement numerically computed for a point of dilatation and cracking. The AE signals, indicating the point of dilatation with an extremely short rise time of source signal were reproducibly measured during the hydrogen charge to the steel plate with segregation band and low carbon steel rod. The AE source location estimated by the multichannel monitoring system agreed fairly well with the that of characteristic HIBC occurrence in several experiments. Possible mechanisms for hydrogen gas explosion due to a hydride or hydrogen cluster assisted by internal potential fluctuations were discussed.

Key word: hydrogen blistering cracking, acoustic emission, source inversion, point of dilatation, hydride, potential fluctuation

1. 緒 言

鋼が水素を吸蔵すると、色々な損傷が発生することは良く知られているが、ややもすると現象論的に名付けられものも多く、そのメカニズムについては基本的な解明がなされていないように思う。水素を現行犯として捉えられず、破面観察のような過去情報からメカニズムを推定せざるを得ないということに原因がありそうである。従来のアプローチでは限界があり、飛躍した着想が必要であるとも指摘されている¹⁾。また、新しい発想を実証する画期的な方法の開発も必要であろう。低強度鋼の水素誘起割れ (Hydrogen Induced Blistering Cracking, 以後 HIBC という) は、フェライト組織では発生せず、幅の狭い伸延介在物が鋼中に存在し、潜在クラックとして作用する場合にのみ発生するとされている²⁾。古典的とも言われている C. A. Zappe らによる内部水素圧説³⁾では、“割れ”が発生する条件は、グリフィスの破壊規範⁴⁾によって説明され、駆動力となる内圧は外部

水素と平衡する水素ガス圧と考えられている。多くの場合、Griffith 論に合致するように Elliott 型潜在クラックと、水素による破壊応力の低下⁵⁾が考えられているが、その速度についてはほとんど議論されていない。

著者らは、破壊の発生や伝播速度を検討するため、独自の弾性波 (Elastic Wave, EW または Acoustic Emission, AE) 計測・処理システム (ADAS) を開発した。このシステムを用いて、引張り負荷を受ける水素チャージ低合金鋼の“水素脆性割れ”における微小破壊発生速度は 30~300 m/s に達することなどを報告^{6)~8)}した。水素が“脆化や割れ”にどのような作用をするのかそのメカニズムについては何も議論できなかった。HIBC は弾性波を発生するのか、もし発生すればその逆演算処理によって水素挙動に関する情報が得られるものと考え、システムを広帯域用に改造し、AE モニタリングを行った。その結果、開発当時のシステムでは検出されなかった特異な弾性波、すなわち縦波を主成分とするパルス状の弾性波がかなりの再現性をもって検出されることが分かった。この波は、半定量的 AE 逆演算処理によると、突発的内部膨張⁶⁾ (an explosive

* 〒157 東京都世田谷区千歳台 6-16-1 (6-16-1, Chitosedai, Setagaya-ku, Tokyo, 157 Japan)

Fig. 1 Experimental setup for producing and monitoring the water hammer pressure

expansion あるいは a point of dilatation) を示唆するような波である。内部に拡散した水素が、潜在クラックを起点とした微小破壊を誘起するならば、この時発生する AE (正確には、弾性体自由表面上の一点における面外変位) は、割れによる食違い変位ベクトル b_i (バーガスベクトル相当) と破面ベクトル n_i によって計算でき、実体波 (縦波と横波) による面外変位が観察される。もし、水素圧が水素供給源と平衡な圧力までゆっくり上昇すれば¹²⁾、この過程には AE は検出されないはずである。新しい広帯域モニタリングシステムで検出した AE 波がどんな現象によるものなのか、必ずしもよく分かっていない。また、もしこれが正しかったとして、水素脆化や破壊のメカニズム解明にどんな理解や混乱を与えるかもよく分からない。大方の批判を期待して、実験事実と若干の私見を紹介する。

2. 実験方法および AE 計測システム

試験片には板厚 (33.8 mm) 中心に偏析帯を持つように作成した平板 (以下中心偏析鋼という) と、受入れ状態の S15C 丸棒を用いた。中心偏析鋼は新日本製鐵 (株) によって試作されたもので、その化学組成は、0.04 wt% C-0.24 Si-1.25 Mn-0.05 Nb-0.17 Mo-0.01 Ti-0.02 Al-0.29 Ni-Fe で 60 ppm の P と 4 ppm の S を含有している。幅約 250 μ m の偏析帯を有するこの試験片は、920°C $\times$ 20 min、空冷の状態で使用した。無負荷状態でカソード電解水素チャージ (5 wt% H_2SO_4 溶液に 1×10^{-5} wt% の Sodium Arsenite を添加した電解液中で、電流密度 80 $\mu A/cm^2$) を行ったが、目的にあわせて試験片形状、水素チャージ面やセンサー位置を変えている。具体的な方法は 4 節で述べる。

すでに報告した AE モニタリングシステム (ADAS) の周波数帯域は、変位型センサー (Dunegan S 9208) の狭周波数域のため約 1.5 MHz 程度に限られ

ていた。ADAS (このシステムを本報ではシステム A という) は、負荷状態における水素脆性破壊の AE を捉えることはできたが、無負荷状態での水素チャージ中には AE は検出しなかった。そこで、広帯域モニタリングシステム (これをシステム B という) に改善した。すなわち、AE センサーは、山形大学の富川教授らが試作された多重共振型センサー⁹⁾ (周波数帯域-10 MHz, AE6-1-YGU) に、また A/D コンバーターは一点のサンプリング時間が 10 ns の高速変換器 (オートニクス S 310, システム A で用いたコンバーターは S 121 で 50 ns) に変更した。システム B におけるコンピューター、プリアンプ (NF 回路ブロック, 20 MHz) は従来通りであるが、周波数帯域は 10 MHz となった。しかし、システム B ではセンサーを変更したことから、面外変位を計測しているかが問題となった。新しいセンサーは、周波数帯域の異なる PZT 素子を多重共振させて広帯域性をもたせたものであることからその応答はかなり複雑であることが予想された。そこで、現在最もショートパルスの物理力が得られる水撃圧を音源とするシステムの校正を行った。水撃圧の物理量 (最大衝撃圧、持続時間) が不明なため、絶対校正は難しく波形解析は半定量的にならざるを得ない。Fig. 1 は校正法の概略である。ノズル直径 d : 0.6 と 0.4 mm の水ジェット発生チャンバーを用いて 400 m/s の水ジェットを発生させ、300 mm 立方の鋼塊に衝突させて水撃圧を発生させる。パルス水撃圧によって発生・伝播した弾性波は震央で検出する。ノズル径 0.6 mm の水ジェットが発生する水撃圧はシステム A の校正に、0.4 mm 径のそれはシステム B の校正に用いた。すなわち、0.4 mm 径の水ジェットによる水撃圧は、高速 (原波形の推定持続時間約 0.4 μ s) すぎてシステム A では検出できないが、システム B では検出できるからである。Fig. 2 は、システム A と B で検出した弾性波である。両波形がよく

Fig. 2 Comparison of epicentral AE waves detected by the system A and B. System A : nozzle diameter 0.6 mm, displacement sensor System B : nozzle diameter 0.4 mm, multi-resonant sensor

似ていること、ディラックの δ 入力に対して計算されるインパルス状縦波面外変位¹⁰⁾とよい一致を示すことから、システム B も面外変位を計測しているものと考えられる。従って、システム B を用いて AE を検出すれば、解析的グリーン関数を用いるシミュレーション法⁷⁾で高速物理現象を解析することができる。

3. 内部膨張と破壊による弾性波動

AE における原波形（音源の物理現象）は、破壊あるいは内部膨張によって生成する体積 ΔV 、あるいは弾性エネルギー解放量 ΔD で、水素圧を計測出来る訳ではない。しかし、もし静水圧による内部膨張が突発的に起こり、かつ波動検出点の座標が適切に選ばれていれば、媒体の応答関数（グリーン関数）を用いて破壊による AE と区別することが出来る。グリーン関数としては、破壊に対する第二種グリーン関数 $T_{ik}(x, t; x', t')$ のほか、L. R. Johnson¹¹⁾が与えた a point of dilatation に対する関数 $G^*_i(x, t; x', t')$ を用いる。それぞれの現象に対する外部境界点 x における i 方向の変位 $U_i(x, t)$ は次の畳込み積分*で計算できる。

[破壊]

$$U_i(x, t) = T_{ik}(x, t; x', t') * (\Delta A \cdot b_k) \quad (1)$$

$$T_{ik}(x, t; x', t') = \lambda G_{ij, j} n_k + \mu G_{ik, j} n_j + \mu G_{ij, k} n_j \quad (2)$$

n は亀裂面法線方向、 λ, μ はラーメの定数、 ΔA は亀裂面積、 b_k は変位の食い違い方向で転位のバーガースベクトル相当、 $\Delta A b_k$ は亀裂体積 ΔV である。また、 $G_{ij, j}$ は、 G_{ij} の j 方向空間微分である。

[内部膨張]

$$U_i(x, t) = G^*_i(x, t; x', t') * \Delta D \quad (3)$$

ここに、 ΔD はサイズミックモーメント

(3)式による変位は、完全バーガースベクトル b を持つ3つの直交ループ転位の発生と等価になるはずで、Fig. 3 に示した座標系では (4) 式で与えられる。

$$\begin{aligned} U_3(x, t) = & G_{31, 1} * \Delta D_{11}(x', t') \\ & + G_{32, 2} * \Delta D_{22}(x', t') \\ & + G_{33, 3} * \Delta D_{33}(x', t') \end{aligned} \quad (4)$$

ここで、 $\Delta D_{11} = \Delta D_{22} = \Delta D_{33}$ とすれば、等方静水圧による膨張源に相当する。 ΔD は (5) 式で与えられるから、弾性テンソル C_{ijkl} を用いれば膨張体積 ΔV に換算できる。

$$\begin{aligned} \Delta D_{ij} = & C_{ijkl} \Delta V \\ = & [\lambda \delta_{ij} \delta_{kl} \mu (\delta_{ik} \delta_{jl} + \delta_{il} \delta_{jk})] \Delta V \end{aligned} \quad (5)$$

ここで、 δ はクロネッカーのデルタである。

破壊や内部膨張が短時間（この時間を原波形の立ち上がり時間 ΔT_r とする）に発生するとすれば、体積変化 ΔV はヘヴィサイド型階段関数で近似出来ることから、これをシニユソイダルランプ関数（前報 6）の式 (8) で近似する¹³⁾。Fig. 3-A は、 $1 \mu s$ の立ち上がり時間（体積の生成時間）と $10^{-14} m^3$ の体積を持つ膨張源に対して、(3)または (4)式で計算した $1 h$ off-epicenter (h は検出面までの最短距離でここでは $20 mm$ としている) での面外変位 $U_3(x, t)$ である。内部膨張源に対する面外変位は、どの場所で検出しようと A に示すようなパルス波となる。すなわち、もし静水圧の水素ガス膨張が突発的に発生すれば、それは地下核実験による地震波と同じように、縦波 (P-波) による面外変位のみが観察され、横波 (S-波) による面外変位は観察されない。原波形体積を $10^{-14} m^3$ としたとき、膨張時間 ΔT_r と、それが誘起する縦波面外変位の大きさ ΔU_p およびダウンシューティング時間 ΔT_p は Fig. 4 のようになる。膨張時間 ΔT_r が長くなると面外変位は小さくなり、 $0.8 \mu s$ より長くなるとシステム B でも縦波は検出できなくなる。すなわち、ゆっくりした内部膨張では AE 波は検出されない。

一方、破壊（亀裂）においては、破面法線方向ベクトル n_i と変位の食い違い方向 b_i を正確に規定することができ、面外変位は検出点の座標によって変化し、純粋モード破壊では、(4)式右辺 3 項の内の一つだけが残る。たとえば、Fig. 3 の破壊様式 B, C, D はそれぞれ (4) 式右辺の第 1, 2, 3 項に該当し、B と C 破壊による面外変

Fig. 3 Comparison of out-plane displacements U_3 at just epicenter for a point of dilatation (A), Mode-I cracking (B), (C) and (D). Just epicentral displacement for Mode-II cracking is essentially zero.

位は同じになる。破壊の場合には、必ず P-波と S-波による面外変位が観察される。これらのことから、面外変位が計測できれば膨張源と破壊とは明確に区別できる。センサーの絶対校正が出来れば、膨張体積も推定できるが、現在のところ半定量的議論にならざるを得ない。

Fig. 4 Relation between the source rise time and the amplitude, down shooting time of the longitudinal wave for a point of dilatation of volume of 10^{-14} m^3 .

4. 実験結果および考察

突発内部膨張源によると思われる AE が検出されたのは、常温核融合議論のあった頃で、そのメカニズム検討に応用したいという提案もあった。しかし、検出 AE が本当に信号なのか、なぜ通常の AE センサーでは捉えられないほど高周波なのかなど検出 AE の信憑性に対する疑問が大きかった。検出したものが、信号なのか雑音なのかを調べるためモニターリング法や実験方法を変えた実験を約 5 年間行った。以下には、それらの中から再現性のある結果を述べる。

4.1 システム A 及び B を用いた信号、雑音の分別

物理力によるノイズは周波数が低くかつ減衰型であることから、これを信号と分別することは容易である。問題になるのは、高周波のパルス状電気ノイズである。そこで、Fig. 5 に示すようなシステムを用いて実験を行った。すなわち、水素チャージ中心偏析鋼材からの AE はシステム B で、この試験片と導通させた大気中放置試験片からの AE をシステム A でモニターした。システム B が AE を取り込んだとき、システム A を同期し信号と雑音の識別を行う方法である。電気的パルスノイズはセンサーの周波数帯域には関係なく取り込まれるのでシステム A の周波数帯域は問題にならない。なお、測定系は他の試験装置とは完全に独立した JIS 1 種のアースを取っている。カソードチャージは偏析面より 8 mm 離れた上面から行っている。23 時間中にモニターされた AE は 1640 個であったが、そのほとんどは低周波の物理ノイズであった。図中の波形は、システム B と A が同時検出した AE を上下に対応させてたものである。システム B がデータ番号 1535 を取り込んだときにはシステム A は何も取り込んでいない。一方、デー

Fig.5 Monitoring system and AE waves for diagnosing signals from noises.

タ番号 1544 は、両システムの増幅率を一桁または二桁上げてモニターした AE である。増幅率が高いため、システム A の基線が揺ぎ、パルス状の小さな波（システム A の検出波の $t=10\mu\text{s}$ に存在）が観察されるが、システム B が AE を検出した時にはノイズは認められない。また、システム B が検出した AE は、極めて持続時間の短いパルス波になっており、S-波による変位は観察されない。これらのことから、システム B が検出するパルス状 AE はそのすべてが電気ノイズと言う訳ではなく、材料内部で発生する何らかの物理現象によって放出された弾性波と考えられる。

4.2 中心偏析鋼への水素チャージ中に発生する AE

ここで紹介する実験は、研究棟のほとんどの装置が休止状態となる 12 月 29 から 1 月 5 日の間に行ったもので電気ノイズは少ない方である。Fig. 6 に示すようなセンサー配置とモニターリングシステムを用いた。1～3 チャンネルはシステム A、4 チャンネルはシステム B である。システム A に使用したセンサーはいずれも S 9208 で、ノイズの検出、および音源位置評定に使用する目的で設置したが、結果的には AE 信号は検出されず無意味であった。試験期間中に検出された AE は

Fig. 6 Test method for monitoring AE signals during hydrogen charging to the steel with segregation band.

Fig.7 Cumulative AE counts and typical AE waves indicating a point of dilatation during hydrogen charging to the steel with a segregation band

4927 個で、そのほとんどは低周波数の機械的ノイズであった。Fig. 7 は、内部膨張源によると思われるパルス AE の累積数変化と、検出波の例である。なお、これらの波が検出されたとき、システム A はどんな波も検出していない。検出波の横軸時間単位は $1 \mu\text{s}$ で、P-波のダウンシューティングは極めて速く ($< 0.2 \mu\text{s}$)、波形は Fig. 3-A に似ている。Fig. 4 に示したように、縦波のダウンシューティング時間 ΔT_p は音源の ΔT_r と比例関係にあることから、極めて短時間内に内部膨張が発生していることを示唆している。 ΔT_r が小さくかつ高周波 AE であったため、システム A では検出できなかったものと考えられる。音源位置は時間とともに変化しているはずであるが、同じ波形になっていることは内部膨張源に固有な“面外変位は音源/検出点の座標系に依存しない”という特徴を表している。

試験終了後、超音波探傷機（新日本製鉄エレクトロニクス研究所試作器）を用いて検査した結果、マップ上では大きさ約 $0.3 \sim 0.5 \text{ mm}$ の反射エコーを、Fig. 6 の*部にいくつか観察した。実際の欠陥はマップ上の反射エコー大きさよりかなり小さいはずで、専門家がオシロスコープで観察したところでは、“ノイズと異なる極めて小さな何かが存在する”とのことであった。そこで、脱水素処理後、中心偏析帯に沿って4面から薄砥石を用いてノッチを導入し、低温破壊（液体窒素）させて破面観察を行ったが、HIBC らしきものは観察されなかった。ノッチ加工精度が悪く低温破壊時に HIBC をはずした可能性が高かった。そこで、試験後の破面観察精度を上

Fig.8 Specimen with a side slit along the segregation band and the location of three AE sensors

げるため試験片形状を変更して再度実験した。その結果を次節で紹介する。

4.3 四方スリット付き中心偏析鋼への水素チャージ中に発生する AE

試験片側面をエッチングして表した偏析帯上に微小硬度計を用いて圧痕をつけ、これに沿って四方から 0.35 mm の放電ワイヤーカッターを用いてスリットを導入

した。Fig. 8 に示すように 2 種類のスリットを入れた。1 つは、中央、すなわち図中の X_1, X_2, X_3 に対応して (x_1, x_2, x_3) で表示すると $(0, 0, 16)$ に 20 mm □ のリガメントを残したものの、他の 1 つは $(10, 10, 16)$ の位置に 10 mm □ のリガメントを残したものである。リガメントの位置を変えたのは、マルチチャンネルのシステム B を用いて音源位置評定を行うためである。カソード水素チャージは、スリットの上部まで電解液を注入して行った。この試験では、AE 6-1-YGU と同仕様で新たに製作した広帯域センサー（帝通電子(株) AE6-1-AGU）と、5 MHz に共振周波数を持つセンサー（帝通電子(株) 4505）を用いた。なお、4505 センサーの出力は PZT 分極の関係からその DC 出力は AE 6-1 センサーとは逆位相となっている。ディジタイザーには新しく 8 チャンネルディジタイザー（Autonix, APC510, 50 Hz–7 MHz, 分解能 12 bit）を用いた。試験開始後 8.658 ks (24 時間 03 分) に Fig. 9 に示すような波形を 3 チャンネルが同時計測したので、脱水素 (300°C, 5 時間加熱) したのち低温破壊した。Fig. 10 は、20×20 mm □ リガメントのほぼ中央に観察された HIBC で、大きさは約 200 μm である。HIBC 中心に白い偏析物が見られるが、MnS と考えられる。3 チャンネルへの縦波到達時間がほぼ一致していることは、音源がリガメント中央の HIBC であることと対応している。また、チャンネル 3 の検出波位相がチャンネル 1, 2 とは逆になっていることは、これらの波が電気ノイズではなくセンサー出力であることを物語っている。なお、新しいディジタイザーのポラリティーは逆にしているので、検出波の位相は Fig. 7 とは逆になっている。すべての検出波には縦波面外変位のみが観察され、内部膨張源に対する変位とよく一致し、音源立ち上がり時間は 0.2 μs 以下の超高速現象と考えられる。

Fig. 11 は、 $(10, 10, 16)$ にリガメントをもつスリット付き試験片の水素チャージ中、28.9 ks 後に観察された AE である。チャンネル 2 の検出時間は、チャンネル 1, 3 よりも約 3.8 μs 速くなっており、これから推定される音源位置は $(14, 14, 16)$ mm でリガメント内に存在する。これらの波形も内部膨張による面外変位とかなりよく似ている。しかし、この試験片の低温破面には HIBC のような特徴的な破面は観察されなかった。また、Fig. 11 の P-波振幅値もやや異常である。すなわち、伝播距離の大きいチャンネル 1 の振幅は、伝播距離の小さなチャンネル 2, 3 よりも大きい。センサー感度は同じではないこと、水素を吸蔵するとかなり大きな波動減衰¹⁵⁾が起こることから、これらの空間的な分布を考慮した定量的な信号処理が今後必要である¹⁴⁾。

一方、同様の試験片について繰り返し実験を行ったと

Fig. 9 AE signals detected by three monitoring channels after 8.658 ks hydrogen charging to the steel with a central ligament in segregation band.

Fig. 10 Mechanically fractured surface of the specimen used for experiment in Fig. 9.

Fig.11 AE signals detected by three monitoring channels after 28.9 ks hydrogen charging to the steel with an eccentric ligament

Fig.12 Mechanically fractured surface of the specimen with side slit after hydrogen charging for 248.4 ks.

Fig.13 Test method for hydrogen charging to S15 C rod and AE monitoring. Photographs shows HIBCs after 720 ks hydrogen charging.

ころ、水素チャージ中にはAEは観察されなかったが、低温で破壊させた面にはFig.12に示すような破面が観察された。この破面は、248.3 ks(68時間58分)水素チャージしたあと、脱水素処理しないで低温破壊させたもので、破面中央にMnSをもつ約8 μm 径の空隙と、それを起点とした放射状の破面が観察される。後者は低温破壊中に発生したものと考えられるが、Fig.10の破面とはかなり異なっている。中央の半球状空隙は水素チャージ中に発生したものであろうが、その体積は $2.7 \times 10^{-16} \text{ m}^3$ 程度で、もしこの程度の空隙が0.3 μs で発生したとしても、震央の面外変位はわずか 10^{-12} m で、システムBの検出限界以下である。Fig.12に示すような小さな空隙の発生を捉えることは現有システムではかなり難しく、かなり大きな空隙(10^{-14} m^3)の発生があるときのみAEが検出できると思われる。

4.4 低炭素鋼への水素チャージ中に発生するAE

内部膨張源によるAEはどこで検出しようと同じ波形になる。そこで、センサー座標を大きく変えられる低炭素鋼のHIBCのAEモニタリングを行った。試験片及びAEセンサー配置はFig.13に示す通りで、47.6 mm ϕ 丸棒試験片側面から水素チャージを行い、両端面に取り付けた2個のAE6-1センサーを使ったシステムBによるモニタリングを行った。Fig.14には、720 ks(200時間)までの試験中に検出されたAE6-1-YGUセ

Fig.14 Total AE counts and typical AE waves monitored during hydrogen charging to S15C rod in Fig.13

ンサーによる AE 波の累積数と代表的な AE 信号を示す。60 時間以後に観察された AE 波は、内部膨張源による面外変位に極めて類似したものであったが、50 時間頃に検出されたものは、複雑な波形となり、S-波によると思われる変位も認められる。2 チャンネルへの縦波到達時間差から推定された音源は、 $x_3 = 20\text{ mm}$ であったためこの部分を $x_1 - x_3$ 断面にそって切断しながら HIBC を調べた。Fig. 13 の下に示すように、 $(-13.7, 2.2, 21.5)\text{ mm}$ 周辺に、伸延パーライト組織に沿った長さ約 $10 \sim 50\text{ }\mu\text{m}$ の HIBC が 2 列にわたって数多く観察された。HIBC の数を正確に数えることは出来なかったが、相当数存在しているものと考えられる。

4.5 考 察

面外変位の逆演算処理による原波形解析では、検出波形とその変化速度が極めて大事である。縦波のダウンシューティング速度からすれば、高強度鋼の水素脆性破壊よりもはるかに速い現象が発生している。一方、波形については、何故 S-波による面外変位が観察されないかを考える必要がある。S-波の減衰は P-波のそれよりも大きいことから、地殻のずり（モード II 型破壊）による地震波でも S-波が観察されないケースがあることは報告されている。しかし、今回の実験条件（等方弾性体に近い材料で波動伝播距離が短い）で、S-波成分が検出されない理由としては音源の破壊モード以外にはまず考えられない。Fig. 3 では、純粋モード破壊のみを考えたが、ここでは混合モード破壊による面外変位を考える。すなわち、水素で脆化した傾斜格子面に沿って混合

Fig.15 Schematic illustration of mixed mode fracture (a) and epicentral out-plane displacement (b) for various θ . Angle of crack opening displacement b_1 is fixed at 45°

モードで亀裂が発生する場合である。Fig.15 は、開口方向 b_1 を亀裂面に対して 45° 一定として、亀裂面法線方向 n_i を図 A のように変化させた場合の、震央 ($h = 20\text{ mm}$) における面外変位である。 θ の変化につれて S-波成分が変化し、 n_i の $\theta = 25^\circ$ (または n_i と b_1 を入れ換えても結果は同じ) では P-波成分のみとなる。このシミュレーションは、震央応答であるが、off-epicentral response でも、特定な n_i と b_1 の組合せでは、S-波が観察されない可能性がある。低炭素鋼などでは (Fig. 14)、引抜き方向とやや傾いた HIBC が観察されており、 $\theta = 25^\circ$ は必ずしも不思議なことではない。しかし、この場合でも、Fig.16 に示すように、検出場所が変わると必ず S-波が検出され、マルチチャンネルシステムを用いれば破壊とは区別出来る。

一方、低炭素鋼の水素チャージでは、比較的初期のうちに混合モード破壊と思われるような AE が検出され、時間とともに P-波のみが観察されるようになっていた。先端半径（開口）の小さな Elliott 型潜在亀裂では、比較的低い水素圧で（初期に）亀裂が発生し、この種の潜在亀裂がなくなると先端半径の大きな欠陥を起点とし

Fig. 16 Comparison of epicentral (a) and 1h off-epicentral out-plane displacement for mixed mode cracking with $\theta=25^\circ$.

Note : displacement by S-wave at 1h off-epicentral response.

た内部膨張へ移行してくる可能性がある。すなわち、介在物（潜在亀裂）形状と水素吸蔵量との兼ね合いで、亀裂が先行する場合と内部膨張が起こる場合が考えられる。しかし中心偏析鋼ではこのようなことは観察されなかった。

空孔や欠陥への水素析出速度について議論したものは少ないが、水素を同伴した転位あるいは変形帯の滑込み¹⁶⁾では、必ずしも極端に速い水素析出は説明出来ないとされている。一方、南雲¹⁾は、外部環境及び内部各部の化学ポテンシャルは必ずしも一定ではないとの考えから、熱力学的に高いエネルギーの非平衡状態、格子不安定化が生じる可能性を指摘している。

突発型内部膨張の可能性として、藤田らによる水素集合体形成説^{17), 18)}や内部ポテンシャルの揺らぎは興味深い。例えば、 γ 型吸着による水素の(100)集合体のような不安定板状水素クラスターが形成され、それが内部揺らぎによって瞬時に水素を放出するようなことがあれば、突発的内部膨張による空隙の発生が起こっても不思議はなからう。水素圧は、水素の運動エネルギーにより、平衡論から推定される水素圧よりもはるかに大きな圧力になり、内部空隙を作る可能性がある。この場合、水素を放出して塑性を回復した格子は脆性破壊する必要はなく、塑性膨張することが考えられる。Fig.12に見

られるような球状空隙がこのケースかもしれない。一方、Elliot型介在物と、水素集合体を生成するかもしれない(100)面の n_1 が負荷方向であるような結晶粒では、偏平介在物面に接する(100)格子面からの水素放出が支配的となり、最初の内部膨張に続いて介在物先端での脆化格子¹⁹⁾の混合モード破壊につながる可能性も考えられる。Fig.10に見られる破面がこのケースかもしれない。もっともこの場合、最初のプロセスのAEは検出しているが、後続破壊のAEは検出できていない。

突発的水素放出の原因として熱力学的な内部揺らぎだけではなく、力学的歪エネルギーを考えるなら、上の仮定とは逆のプロセスも可能であろう。すなわち、Elliot型介在物先端に極めて小さな亀裂が発生すれば、(100)面の歪エネルギー変動が水素の突発的放出を誘起することも考えうる。しかし、1) 内部膨張→微小亀裂、2) AEでは捉えられないような微小亀裂発生→内部膨張のいずれの課程においても、これらのプロセスは極めて短時間内に起こるものと考えられ、これを現有AE装置で追跡することはほとんど不可能である。すなわち、アナログ信号は時系列離散化データとしてハードディスクにストックする必要があるが、データ転送時間が長く(約100 ms)この時間が死時間となるためである。

引張り負荷を受ける高強度鋼の水素脆化割れにおいても、潜在亀裂の形状によっては内部膨張の可能性があるが、それらの規模は小さく高周波であることから、通常のAEモニターリング装置ではまず検出できない。一連の現象は、熱力学的不安定相の揺らぎ現象と関係しているのではないかと考えているが、実験的にこれを解明しようにもまず方法がないであろうという難しさがある。

5. 結 論

鋼が水素を吸蔵するときに放出するAEを、広帯域モニターリングシステムを用いて調べた。分からないことが多すぎるが、あえて結論すれば以下の通りである。

1) 10 MHzまでの広帯域を持つように改造したAEモニターリング装置は、極めて速い現象に対しては、面外変位を計測する。このシステムを用いることによって水素チャージ中に発生する弾性波を捉え、解析的応答関数を用いる原波形解析が可能となった。しかし、広帯域センサーの絶対校正が難しいこと、チャンネル数が少ないことなどにより、半定量的AE原波形解析に限られた。

2) 中心偏析鋼ヘカソード水素チャージを行うと、縦波成分が支配的な特異なAE(面外変位)が検出される。このAEはかなりの再現性をもって観察されること、どこで検出しても同じ波形になること、また電気ノ

イズでもないことから、突発的内部膨張の可能性がある。推定膨張時間は $0.3 \mu\text{s}$ 以下で、極めて高速な現象である。

3) 音源位置評定精度は十分ではないが、推定音源には MnS (中心偏析鋼) やパーライトを起点とする HIBC が観察されることもある。メカニズムについては今後検討する必要があるが、例えば、水素化物のような不安定相が生成し、内部揺らぎによって突発的に水素を潜在欠陥に放出するようなことがあれば、等方水素ガスによる高速な内部膨張が起こることも考えられる。

謝 辞

本研究の一部は、(社)日本鉄鋼協会特定基礎研究“応力下における腐食”の分担テーマとして行った。同協会からの研究助成金に感謝する。また、新日本製鉄(株)鉄鋼研究所からは試験片と受託研究費を戴いた。同所小川洋之博士には長い間にわたるアドバイスと激励を受けた。センサーをお貸し下さった山形大学富川義郎教授、試作下さった帝通電子研究所(株)に感謝する。研究に協力した当時の大学院修士課程学生、寺沢知徳、竹本誠、中沢知之君、学部卒業研究生、玉崎真也、森川朋城、塩野和行君、試験片加工に協力戴いた(有)新和精工に感謝する。コンピューターシミュレーションは修士課程学生小川真吾君が行った。

(Manuscript received April 25, 1995 ; in final form July 4, 1995)

引用文献

- 1) 南雲道彦：まてりあ, **33** [7], 914 (1994).
- 2) 小川洋之：材料と環境, **42**, 676 (1993).
- 3) C. A. Zappe and C. E. Sims, : *Metals and Alloys*, **11** [145], 177 (1940).
- 4) A. A. Griffith, : *Phil. Trans. Roy. Soc. London*, **221A**, 163 (1920).
- 5) N. N. Hsu, J. A. Simons and S. C. Hardy : *Materials Evaluation*, **100** (1977).
- 6) 林 泰久, 竹本幹男：防食技術, **39**, 237 (1990).
- 7) 林 泰久, 寺沢知徳, 竹本幹男：材料と環境, **40**, 478 (1991).
- 8) 竹本 誠, 林 泰久, 竹本幹男：材料と環境, **43**, 570 (1994).
- 9) 富川義郎：日本非破壊検査協会昭和 63 年春期大会講演概要, a-4, 196 (1988).
- 10) 林 泰久, 竹本幹男：材料科学, **27**, 231 (1990).
- 11) L. R. Johnson : *Geophys. J. R. Ast. Soc.*, **37**, 99 (1974).
- 12) J. G. Marlet, H. H. Johnson and A. R. Troiano : *J. Iron and Steel, Inst.*, **189**, 37 (1958).
- 13) 小川真吾, 深井利嗣, 竹本幹男：材料と環境, **43**, 706 (1994).
- 14) H. Suzuki, M. Takemoto and K. Ono : *Progress in Acoustic Emission*, Vol. VII, p. 457, *Japn. Soc. NDT* (1994-10).
- 15) 竹本幹男：未発表
- 16) 南雲道彦：日本金属学会報, **21**, 672 (1982).
- 17) 藤田：日本金属学会第 II, III 総合分科会シンポジウム, 資料
- 18) 大谷南海男：金属の塑性と腐食反応, 産業図書 (昭和 47 年)
- 19) P. A. Blanch and A. R. Triano: WADC Tech. Report, Aug. p.1, (1959).