900 MPa 級低合金鋼 SCM435 の引張特性に及ぼす水素の影響

松岡 三郎¹ 本間 紳浩^{2,*} 田中 裕之^{2,*}
福島 良博¹ 村上 敬宜¹

¹九州大学大学院工学研究院機械科学部門

²九州大学大学院工学府機械科学専攻

J. Japan Inst. Metals, Vol. 70, No. 12 (2006), pp. 1002–1011

© 2006 The Japan Institute of Metals

Effect of Hydrogen on the Tensile Properties of 900-MPa-Class JIS-SCM435 Low-Alloy-Steel for Use in Storage Cylinder of Hydrogen Station

Saburo Matsuoka¹, Nobuhiro Homma^{2,*}, Hiroyuki Tanaka^{2,*},
Yoshihiro Fukushima¹ and Yukihiro Murakami¹

¹Department of Mechanical Engineering, Graduate School of Engineering, Kyushu University, Fukuoka 819-0395

²Graduate Student, Kyushu University, Fukuoka 819-0395

We investigated the effect of hydrogen on the tensile properties of a quench-tempered low-alloy steel, SCM435, with the tensile strength of 930 MPa used for hydrogen storage cylinders. Tensile specimens were machined from a cylinder with the inside and outside diameters of 245 and 315 mm. The specimens were immersed in a 20 mass% aqueous solution of ammonium thiocyanate (NH₄SCN) at 313 K for 48 hours and then charged with hydrogen. Tensile tests were performed in the air at room temperature. The cross head speed was ranged from 0.01 to 100 mm/min. Hydrogen-charged specimens were held in the air for a period of 1 and 300 hours. The 0.2% proof stress and tensile strength for the hydrogen-charged specimens were similar to those for the uncharged specimens, whereas the reduction of area was lower in the hydrogen-charged specimens than in the uncharged specimens. Thermal desorption spectroscopy showed that the residual hydrogen contents in the hydrogen-charged specimens fractured by tensile tests were between 0.14 and 0.93 mass ppm. The reduction of area of the hydrogen-charged specimens decreased linearly with increasing residual hydrogen content. Scanning electron microscopy showed that the cup-corn fracture occurred in the hydrogen-charged and the uncharged specimens and that the fracture surfaces were covered with dimples. The normal stress fracture area in the center of the hydrogen-charged and uncharged specimens was almost the same. The shear stress fracture area near the specimen surface was wider in the hydrogen-charged specimens than in the uncharged specimens. This means that hydrogen enhances slip deformation near the specimen surface and resulted in the lower reduction of area in the hydrogen-charged specimen. We therefore concluded that the hydrogen embrittlement behavior of the 900-MPa-class SCM435 steel was explained by the hydrogen enhanced localized plasticity model rather than by the lattice decohesion model.

(Received July 27, 2006; Accepted October 10, 2006)

Keywords: tensile properties, chromium molybdenum steel, hydrogen, hydrogen embrittlement

1. 緒 言

地球環境問題を解決する有力な手段の一つとして、水素エネルギー・燃料電池システムの研究開発が進められている。水素エネルギー・燃料電池システムの信頼性・安全性を確保する観点から、同システムに使用される構造材料の水素脆化が重要な課題となっている。水素脆化に関する研究は多くなされている¹⁻¹⁵⁾。しかし、水素脆化モデル¹⁻⁶⁾はいくつか提案されているが、水素脆化メカニズムの本質的な解明はいまだになされていない。また、燃料電池車で使用される圧力 35 MPa の水素ガスのような高圧水素ガス中における水素脆

化の研究は少なく⁸⁻¹⁴⁾、データ整備も十分とは言えない^{7,15)}。

燃料である水素を燃料電池車に供給する水素ステーションにおいては、燃料電池車のタンクに 35 MPa の水素を充填するため、水素ステーションの蓄圧器には 40 MPa の水素を蓄える。蓄圧器は焼入れ・焼戻しされた低合金鋼 SCM435 で製造される。蓄圧器用 SCM435 鋼の引張強度は約 900 MPa と高強度であるため、水素脆化が懸念されている。

本研究では、チオシアン酸アンモニウム水溶液に浸漬し、水素をチャージした水素ステーション蓄圧器用の 900 MPa 級 SCM435 鋼について、引張試験と侵入水素量測定を行う。過去に報告されている水素ガス中の引張特性⁷⁻¹⁵⁾と水素侵入特性¹⁵⁾をまとめ、本研究で得られる引張特性と水素侵入特性と比較する。さらに、引張破壊した試験片の破面を走査型電子顕微鏡で観察し、SCM435 鋼の水素脆化メカニズ

* 九州大学大学院生 (Graduate Student, Kyushu University)

ムを検討する。

2. 今までに報告されている高圧水素ガス中の引張特性と水素侵入特性

NASA の Safety Standard of Hydrogen and Hydrogen Systems⁷⁾ においては, 69 MPa の水素ガス中における種々の材料の引張特性が二つの表 (Table A5.8 と A5.9) にまとめられている。Table A5.8 においては, 水素ガス中とヘリウムガス中の切欠き試験片の引張強度と平滑試験片の絞りを判断基準とし, 材料が極端に脆化する “Extremely embrittled”, 脆化する “Severely embrittled”, 少し脆化する “Slightly embrittled”, 脆化しない “Negligibly embrittled” の分類を行っている。“Negligibly embrittled” グループには, 水素ガス中で切欠き試験片の引張強度と平滑試験片の絞りがどちらも低下しない材料を分類している。

Fig. 1 と 2 は, 文献 8-10) に載っていた数値データを用いて作図した。文献 8-10) は NASA の Tables A5.8 と A5.9 のもとになった文献である。Fig. 1 (a) と (b) には, それぞれ平滑試験片と切欠き試験片 (応力集中係数 $K_t=8.7$) で得られた引張強度を示す。縦軸にはヘリウムガス中の引張強度に対する水素ガス中の引張強度の比 $\sigma_{B,H_2}/\sigma_{B,He}$, 横軸にはヘリウムガス中の引張強度を採用している。以後, $\sigma_{B,H_2}/\sigma_{B,He}$ を相対引張強度と呼ぶ。Fig. 2 は, ヘリウムガス中の絞りに対する水素ガス中の絞りの比 ϕ_{H_2}/ϕ_{He} について, Fig. 1 の引張強度の場合と同様にまとめてい

対絞りと呼ぶ。文献 8-10) に記載されている引張試験条件としては, 水素とヘリウムのガス圧力と温度はそれぞれ 69 MPa と 295 K である。ひずみ速度は, 平滑試験の場合には, 弾性変形域で 0.002/minute ($3.3 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$), 塑性変形域で 0.04/minute ($6.7 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$) である。切欠き試験片の場合には, 弾塑性変形域に関係なく, ひずみ速度は 0.0007/minute ($1.2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$) である。水素ガス中における試験片装着から試験開始までの保持時間はほぼゼロである。保持時間をほぼゼロにしたことについては, オーステナイト系ステンレス鋼 SUS310, 炭素鋼 A-302 Gr. C, チタン合金 Ti-6Al-4V の焼鈍材と時効材を用いて, 保持時間をほぼ 0, 1, 8, 24 h とした引張試験を行い, 保持時間は引張強度と絞りに影響及ぼさないことを確認している。

Fig. 1 (a) に示すように, 平滑試験片の場合, ヘリウムガス中の引張強度が 1200 MPa までは, 相対引張強度 $\sigma_{B,H_2}/\sigma_{B,He}$ は水素と材料の影響を受けない。すなわち, $\sigma_{B,H_2}/\sigma_{B,He}=1$ である。ヘリウムガス中の引張強度が 1200 MPa を越えると, 相対引張強度は水素の影響を受け, 低下する。一方, Fig. 2 (a) に示すように, 平滑試験片の絞りに及ぼす水素の影響は引張強度の場合と異なる。オーステナイト系ステンレス鋼, アルミニウム合金, 銅合金の相対絞り ϕ_{H_2}/ϕ_{He} は水素の影響を受けず, $\phi_{H_2}/\phi_{He}=1$ である。一方, 炭素鋼, 低合金鋼, チタン合金, ニッケル合金の相対絞りは水素の影響を受け, $\phi_{H_2}/\phi_{He} < 1$ となる。そして, 相対絞りは, ヘリウムガス中の引張強度が増加するにしたがって低下する。Fig. 1 (b) と 2 (b) の切欠き試験片の相対引張強度と相対絞り

Fig. 1 Relative tensile strength in hydrogen and helium of 69 MPa versus tensile strength in helium of 69 MPa for (a) smooth specimen and (b) notched specimen (stress concentration factor $K_t=8.7$)⁸⁻¹⁰⁾.

Fig. 2 Relative reduction of area in hydrogen and helium of 69 MPa versus tensile strength in helium of 69 MPa for (a) smooth specimen and (b) notched specimen ($K_t=8.7$)⁸⁻¹⁰⁾.

に及ぼす水素の影響は平滑試験片の場合とほぼ同じであるが、ばらつきが大きい。Fig. 1(a)で相対引張強度, Fig. 2(a)で相対絞り共に低下しないオーステナイト系ステンレス鋼, アルミニウム合金, 銅合金は, NASA の Table A5.8 では, “Negligibly embrittled” グループに属する。

横川らは, 1~70 MPa の水素ガス中で引張試験¹¹⁻¹⁴⁾を行い, その結果を用いて NASA と同様な分類表の作成を進めている。新エネルギー・産業技術総合開発機構 NEDO は, 燃料電池車の実用化を促進するため, 35 MPa を中心とした水素ガス中において, オーステナイト系ステンレス鋼 SUS304, SUS304L, SUS316, SUS316L, SUS316LN, SUS310S, SUS630, アルミニウム合金 6061-T6, 銅合金 C771, 低合金鋼 SCM440 の引張特性, 疲労特性, 水素侵入特性を調べるプロジェクト¹⁵⁾を進めている。SUS304, SUS630, SCM440 鋼を除いた材料は, NASA の Table A5.8 の分類表においては, “Negligibly embrittled” グループに属する。引張特性や疲労特性に及ぼす水素の影響を検討する上で, 水素侵入特性は重要である。最近, 昇温離脱分析法が発達し, 0.01 ppm までの水素が分析できるようになった。NEDO のプロジェクトでも, 昇温離脱分析法を用い, 水素侵入特性を調べている。

Fig. 3 に, 水素侵入特性について, NEDO の報告書に記載されている数値データをジューベッツ則にしたがって図示する。Fig. 3(a)には低合金鋼 SCM440, Fig. 3(b)にはオーステナイト系ステンレス鋼 SUS304L, SUS316, SUS316L の

結果を示す。文献 15)に記載されている水素ガス曝露条件としては, 圧力が 11.3~45 MPa, 温度が 358 と 473 K, 時間が 240 と 1000 h である。試験片は直径 4 mm の丸棒であるが, 直径 2 と 3 mm の丸棒も一部使用している。熱平衡状態にあるときの固溶水素量 C_H は, 次式のジューベッツ則で表される。

$$C_H = \sqrt{P/P^0} \exp [-(\Delta H_s/R) + (\Delta S/R)] \quad (1)$$

ここで, P は水素ガス圧力, P^0 は 0.1 MPa (1 気圧), ΔH_s は溶解熱, ΔS は溶解のエントロピーである。式(1)のような関係を調べる場合, 多くの研究では, $\sqrt{P} \exp(-1000/T)$ を使用する。そこで, Fig. 3 では横軸に $\sqrt{P} \exp(-1000/T)$ を採用した。低合金鋼 SCM440 とオーステナイト系ステンレス鋼 SUS304L, SUS316, SUS316L における C_H と $\sqrt{P} \exp(-1000/T)$ の関係はどちらも直線となっている。 $\sqrt{P} \exp(-1000/T)$ の同じ値に対しては, 侵入する水素量は, 低合金鋼よりオーステナイト系ステンレス鋼のほうが 1 桁以上多い。 $\sqrt{P} \exp(-1000/T)$ のパラメータの採用は熱平衡状態を前提としている。上述の曝露温度と曝露時間, 試験片直径から判断して, オーステナイト系ステンレス鋼と比べて水素拡散係数が約 3 桁大きい SCM440 鋼は, 熱平衡状態にある。一方, 水素拡散係数が低いオーステナイト系ステンレス鋼は熱平衡状態にあるかどうかは不明であるが, 熱平衡状態に達していないと考えると, Fig. 3(b) よりさらに多くの水素が侵入する。

第 4.2 節に示すように, 本研究で使用する SCM435 鋼の室温大気中の引張強度は 930 MPa である。大気中と 69 MPa のヘリウムガス中の引張強度が同じであると仮定すると, Fig. 1(a)に示すように, 引張強度が 930 MPa であるときには, 水素によって平滑試験片の相対引張強度は低下しないが, Fig. 2(a)に示すように, 平滑試験片の相対絞りはほぼ 0.5 に低下する。すなわち, 引張強度が 930 MPa である SCM435 鋼は水素脆化すると推定できる。Fig. 1 と 2 に関係する引張試験は 295 K, 69 MPa の水素ガス中で行われているので, $\sqrt{P} \exp(-1000/T) = 0.29$ となる。引張試験中は熱平衡状態に達していると仮定し, この値を Fig. 3(a)中の SCM440 鋼に対する回帰式に代入すると, 水素侵入量 $C_H = 0.26$ ppm と見積もることができる。

横川ら¹⁴⁾は, SCM440 鋼の平滑試験片を用い, 室温で 1 MPa から 70 MPa の水素ガス中で引張試験を行っている。彼らの論文の Fig. 1 から, 70 MPa のアルゴンガス中の急冷焼準材の引張強度を求めると, 908 MPa となった。ここで, 大気中と 69 MPa ヘリウムガス中に加え, 70 MPa アルゴンガス中の引張強度も同じであると仮定する。彼らの論文の Fig. 2 からは, ひずみ速度 $4.2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, 水素ガス圧力 1, 3, 10, 35, 70 MPa の引張試験において, 相対絞りはそれぞれ 0.71, 0.59, 0.59, 0.42, 0.31 と読み取れた。Fig. 2(a)に, 読み取った引張強度と相対絞りの関係を, 半黒の菱形印を用いて示す。相対絞りは材料, 引張強度に加え, 水素ガス圧力にも依存する。熱平衡状態を仮定し, 室温 298 K, 水素ガス圧力 1 MPa と 70 MPa のときの侵入水素量を, Fig. 3(a)中の回帰式を用いて求めると, それぞれ $C_H = 0.12$ と 0.26 ppm と見積もることができる。また, SCM440 鋼とよ

Fig. 3 Hydrogen content versus Sieverts parameter for (a) a low alloy steel SCM440 and (b) austenitic steels SUS304L, SUS316 and SUS316L¹⁵⁾.

く似た SCM435 鋼で製造されている蓄圧器の使用条件は水素ガス圧力 40 MPa, 上限温度 358 K であるので, Fig. 3(a)中の回帰式を用いると, 蓄圧器には最大で $C_H = 0.31$ ppm の水素が侵入すると見積もることができる.

以上で述べたように, 引張強度が約 900 MPa である SCM435 鋼においては, 水素量 0.12~0.26 ppm で絞りの悪化すなわち水素脆化が生じると推測できる. しかし, この推測は, Fig. 1 と 2 の引張特性と Fig. 3 の水素侵入特性が別々の試験で求められているため, 間接的である. 本研究では, 引張試験で破壊した試験片の水素量を昇温脱離分析法で測定し, 引張強度と水素量および絞りと水素量の一对一の関係を求める.

3. 実験方法

供試材は, 焼入れ・焼戻しされた低合金鋼 SCM435 であり, 水素ステーションの蓄圧器用材料として使用されている. その化学成分を Table 1 に示す. 供試材の形状は外径 315 mm, 厚さ 35 mm の円筒である. 円筒軸方向に垂直な面において, ビッカース硬さ試験を押し込み荷重 500 gf (4.91 N), 保持時間 30 s のもとで行った. 20 点のビッカース硬さの平均値は 286 (kgf/mm²) であった. 同じ円筒軸方向に垂直な面の組織を Fig. 4 に示す. 観察面は, バフ研磨で仕上げたのち, 5%ナイトールでエッチングした. 組織は焼き戻しマルテンサイトである.

外径 315 mm, 厚さ 35 mm の円筒から水素分析試験片と引張試験片を円筒軸方向に沿って切り出した. 水素分析試験片は直径 5 mm, 長さ 50 mm の丸棒である. 引張試験片は JIS14A 号丸棒試験片である. 試験部直径は 5 mm, 平行部長さは 30 mm である.

水素分析試験片と引張試験片は, 313 K に保持した 20 mass% チオシアン酸アンモニウム水溶液 (NH₄SCN 水溶液)

に浸漬し, 水素をチャージした. 浸漬において, 試験片をテープで巻くなどのマスキングは行わなかった. 浸漬後, 試験片の表面はエメリー #600 で研磨した. 浸漬時間は, 水素分析試験片では 6, 12, 24, 48 h の 4 種類, 引張試験片では 48 h の 1 種類とした. 比液量は, 両試験片とも試験片 1 g に対して NH₄SCN 水溶液 3 cc とした.

水素分析試験片の水素侵入量をガスクロマトグラフィ方式の昇温脱離分析装置 (TDA: Thermal Desorption Analyzer) で測定した. 昇温速度は 100 K/h (1.7°C/min), 昇温到達温度は 873 K である. 測定は, 水素チャージ終了の約 30 分後から開始した.

引張試験は室温大気中で二つのシリーズを行った. 一つのシリーズは, クロスヘッドスピード V を 0.01, 0.1, 1, 10, 100 mm/min の 5 段階に変えた試験である. クロスヘッド変位が 30 mm の試験片平行部の変位に等しいと仮定すると, ひずみ速度はそれぞれ 5.6×10^{-6} , 5.6×10^{-5} , 5.6×10^{-4} , 5.6×10^{-3} , $5.6 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ となる. 水素チャージ終了から試験準備のために試験片が室温大気中に曝される時間を 1 h と統一した. 以後, 水素チャージ試験片が室温大気中に保持される時間 t_h を大気中保持時間と呼ぶ. もう一つのシリーズは, $V = 1 \text{ mm/min}$ (ひずみ速度 $5.6 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$) のもとで, $t_h = 3, 10, 30, 300 \text{ h}$ の 4 水準に変えた試験である. ひずみは, 標点間距離 25 mm の伸び計を引張試験片平行部に取り付けて測定した. 引張試験後 30 分以内に, 破壊した試験片の片方を TDA に入れ, 水素量を測定した. これにより, 引張特性と水素量の一対一の関係を求めることができる. 引張破壊した試験片のもう一つについては, その破面を走査型電子顕微鏡 SEM で観察した.

4. 実験結果と考察

4.1 水素侵入特性と水素放出特性

Fig. 5 に, 直径 5 mm, 長さ 50 mm の丸棒試験片をチオシアン酸アンモニウム水溶液に 48 時間浸漬した場合に得られる水素放出温度プロファイルを示す. 水素放出は, 温度が測定開始の室温 (298 K) から上昇するとともに多くなり, ほぼ 350 K でピークを迎えたのち, ほぼ 450 K で終了した. Takai と Watanuki¹⁶⁾ は, 二種類の共析鋼を用い, 水素分析と SSRT 試験を行っている. 一つの共析鋼 (引張強度 1517 MPa) は, 水素放出温度プロファイルにおいて, 400 K 付近で第一ピークを持つ鋼である. もう一つの共析鋼 (引張強度 1918 MPa) は 400 K 付近で第一ピーク, 643 K 付近で第二ピークを持つ鋼である. 後者の第一ピークと第二ピークを持つ共析鋼を 473 K に保持すると, 第一ピークは消え, 第二ピークのみが残った. SSRT 試験では, 第一ピークを持つ 1517 MPa 級共析鋼の破壊時の応力とひずみは低下する. すなわち, この鋼は水素脆化する. 一方, 第二ピークのみを残した 1918 MPa 級共析鋼は水素脆化しない. このような水素分析結果と SSRT 試験結果から, Takai と Watanuki¹⁶⁾ は第一ピークに関係する水素は拡散性水素であり, 水素脆化を引き起こし, 第二ピークに関係する水素は非拡散性水素であり, 水素脆化を引き起こさないと結論している. 彼らの結

Table 1 Chemical composition of SCM435 steel (mass%).

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu
0.37	0.22	0.78	0.008	0.004	0.024	0.024	0.26	0.013

Fig. 4 Microstructure of quench-tempered SCM435 steel.

Fig. 5 Hydrogen release curve during continuous heating in the hydrogen-charged specimen for thermal desorption analysis. The specimen was immersed in a 20 mass% aqueous solution of ammonium thiocyanate (NH_4SCN) for 48 hours and charged.

Fig. 6 Relationship between hydrogen content and hydrogen-charging time in the hydrogen-charged specimens for thermal desorption analysis.

Fig. 7 Relationship between residual hydrogen content and total hold time in the air in the hydrogen-charged specimens fractured by tensile tests. The hydrogen-charged specimens before tensile tests were held in the air at room temperature for times between the end of hydrogen-charge and the start of tensile test.

論によると、Fig. 7 の SCM435 鋼のピークは、水素脆化を起こす第一ピークの拡散性水素であると考えられる。そこで、573 K までのプロファイルの下側の面積をチオシアン酸アンモニウム水溶液浸漬で鋼中に侵入した拡散性水素量とした。これ以降の水素量はすべて 573 K までのプロファイルの下側の面積である。

Fig. 6 に、拡散性水素量 C_H とチオシアン酸アンモニウム水溶液浸漬時間 t の関係を示す。侵入する拡散性水素量は、多少ばらついているが、12 時間浸漬ではほぼ飽和しているように見える。侵入水素量が飽和することは、直径 5 mm の丸棒を 12 時間以上浸漬すると、水素量は丸棒の表面と中心で同じになり、均一分布になることを意味している。そこで、引張試験は、直径 5 mm の 14A 号丸棒引張試験片を 48 時間浸漬して行うことにした。

Fig. 7 に、引張破壊した試験片の片方に残っていた水素量すなわち残留水素量 $C_{H,R}$ を示す。横軸には、大気中保持時間に加え、引張試験に要する時間もあるので、水素チャージ終了から昇温脱離分析開始までの時間 Δt を採用した。以後、 Δt を全大気中保持時間と呼ぶ。Fig. 7 の $C_{H,R}$ と Δt の関係は侵入した拡散性水素の放出特性を示している。10 時間後には $C_{H,R}$ はほぼ半分に減少した。

4.2 引張特性

Fig. 8 に公称応力-公称ひずみ曲線を示す。Fig. 8(a) と (b) には、48 時間の水素チャージ終了から引張試験開始までの大気中保持時間 t_h を 1 h と一定にし、クロスヘッドスピード V を 0.01~100 mm/min に変えたシリーズのうち、 $V=0.01$, 10 mm/min の曲線を示す。速度 V に関係なく、実線の水素チャージ材と点線の未チャージ材の 0.2% 耐力と引張強度は、一致している。全伸びは、 $V=10$ mm/min では未チャージ材より水素チャージ材のほうが低下し、 $V=0.01$ mm/min では両材料の差が小さい。Fig. 8(c) と (d) には、 $V=1$ mm/min とし、大気中保持時間 t_h を 1~300 h に変えたシリーズのうち、 $t_h=3$ と 300 h の曲線を示す。水素チ

Fig. 8 Nominal stress-strain curves of the hydrogen-charged specimens, obtained at cross head speeds of (a) 10 mm/min and (b) 0.01 mm/min under a hold time in the air of 1 hour, and at hold time in the air of (c) 3 hours and (d) 300 hours under a cross head speed of 1 mm/min.

ャージ材と未チャージ材の 0.2% 耐力と引張強度は、 $t_h=3$ と 300 h において一致している。全伸びは、 $t_h=3$ h では未チャージ材より水素チャージ材のほうが低下し、 $t_h=300$ h では両材料の差が小さい。Table 2 に公称応力-公称ひずみ曲線から求まる 0.2% 耐力 $\sigma_{0.2}$ 、引張強度 σ_B 、全伸び δ 、破壊した試験片の最小直径測定から求まる絞り ϕ を示す。この表には、Fig. 7 で示した引張破壊試験片の片方の残留水素量 $C_{H,R}$ と、水素チャージ終了から残留水素量測定開始までの全大気中保持時間 Δt も示す。大気中保持時間 $t_h=1$ h で

は、 Δt が t_h より小さい場合がある。これは t_h を公称値として用いているためであり、実際に試験片が大気中に曝されている時間は Δt である。Table 2 の数値データを用い、NASA のデータベース⁷⁾あるいはその他の文献⁸⁻¹⁴⁾と同様に、相対引張強度 $\sigma_{B,H}/\sigma_B$ と相対絞り ϕ_H/ϕ を用いた図を作成した。

Fig. 9 に未チャージ材に対する水素チャージ材の ϕ_H/ϕ と V の関係並びに ϕ_H/ϕ と t_h の関係を示す。それぞれのデータ点に付けた数字のうち上側の数字は、残留水素量 $C_{H,R}$ 、下側の数字は引張試験開始時の水素量 $C_{H,S}$ と終了時の水素量 $C_{H,E}$ である。 $C_{H,R}$ は実測値である。 $C_{H,S}$ と $C_{H,E}$ は、Fig. 7 の $C_{H,R}$ と Δt が水素放出特性を表しているのので、Fig. 7 中の回帰式において、 Δt に引張試験の開始時間と終了時間とを代入して求めた。Fig. 9 において、 $V=0.1$ と 0.01 mm/min のとき、 $C_{H,S} \Rightarrow C_{H,E}$ はそれぞれ $0.93 \Rightarrow 0.81$ 、 $0.90 \Rightarrow 0.60$ (ppm) と変化するが、 V が 1 mm/min 以上のときには、 $C_{H,S}$ と $C_{H,E}$ は同じになる。そこで、引張試験中の水素量として、実測の残留水素量を用いることができる。水素ガス中の引張試験では、試験速度(ひずみ速度)が低くなるほど、相対絞りは低下することが報告されている¹⁴⁾。一方、試験片に水素を予めチャージして室温大気中で引張試験した本研究では、Fig. 9(a) に示すように、試験速度(クロスヘッドスピード V)が高くなるほど、絞りは低下する。この相違は試験片中の水素量の増減による。水素ガス中引張試験では、ひずみ速度が低いほど、水素は試験片に多く侵入する。一方、水素チャージした試験片を用いた引張試験では、 V が低いほど、試験片中の水素は多く放出され、少なくなる。Fig. 9(a) において、データ点に付けた水素量は、 V が低いほど、少なくなっている。Fig. 9(b) の相対絞りと大気中保持時間の関係も試験片中の水素量で説明できる。すなわち、大気中保持時間が長いほど、試験片中の水素は多く放出され、少なくなるので、相対絞りは大きくなる。そこで、相対引張強度 $\sigma_{B,H}/\sigma_B$ と相対絞り ϕ_H/ϕ を残留水素量 $C_{H,R}$ に対してプロットした。

Table 2 Tensile test results and residual hydrogen contents for (a) the uncharged and (b) the hydrogen-charged specimens of quench-tempered SCM435 steel.

(a)							
V /mm/min	t_h /h	$\sigma_{0.2}$ /MPa	σ_B /MPa	δ /%	ϕ /%	Δt /h	$C_{H,R}$ /ppm
1	—	767	927	17.2	71.7	—	0
(b)							
V /mm/min	t_h /h	$\sigma_{0.2}$ /MPa	σ_B /MPa	δ /%	ϕ /%	Δt /h	$C_{H,R}$ /ppm
100	1	700	945	13.0	46.8	0.67	0.83
10	1	767	931	13.9	46.8	0.63	0.93
1	1	773	936	13.0	48.9	0.73	0.91
0.1	1	777	928	16.4	57.3	1.40	0.81
0.01	1	764	915	15.1	58.4	8.53	0.48
1	3	754	900	13.1	44.1	4.92	0.76
1	10	747	899	14.2	56.3	14.47	0.63
1	30	782	914	15.1	58.7	30.43	0.46
1	300	755	904	17.6	64.6	340.00	0.14

Fig. 10 には、相対引張強度 $\sigma_{B,H}/\sigma_B$ と相対絞り ϕ_H/ϕ を残留水素量 $C_{H,R}$ に対して示す。 $C_{H,R}$ は $0.14 \sim 0.93$ ppm の間で変化しているが、 $\sigma_{B,H}/\sigma_B=1.0$ で一定である。したがって、引張強度が 930 MPa である SCM435 鋼においては、 $0.14 \sim 0.93$ ppm の $C_{H,R}$ すなわち拡散性水素量は引張強度に影響を与えないと結論できる。一方の相対絞りは、最小の $C_{H,R}=0.14$ ppm でも $\phi_H/\phi=1$ とならず、さらに $C_{H,R}$ が増えるにしたがって直線的に低下している。したがって、引張強度 930 MPa の SCM435 鋼の絞りは、 $0.14 \sim 0.93$ ppm の拡散性水素量によって低下すると結論できる。

上述の水素チャージ材を用いた室温大気中引張試験で得た相対引張強度と相対絞りを、●印を用いてそれぞれ Fig. 1(a) と Fig. 2(a) に示す。相対引張強度は、Fig. 1(a) に示すように、過去の 69 MPa 水素ガス中の結果⁸⁻¹⁰⁾あるいは $1 \sim 70$ MPa 水素ガス中の SCM440 鋼の結果¹⁴⁾と一致する。一方、Fig. 2(a) において、本研究の SCM435 鋼の結果●と横川らの SCM440 鋼の結果の比較でもわかるように、水素チャージ材の相対絞りは、水素ガス中引張試験で得られた相対絞りより大きくなる。上述の Fig. 10 に関する検討によると、相対絞りの差は拡散性水素量(残留水素量)の差で説明できる。本研究の SCM435 鋼の拡散性水素量は $0.14 \sim 0.92$ ppm である。横川らの SCM440 鋼の水素量は測定されていないが、第 2 章で述べたように、 $0.12 \sim 0.26$ ppm になると見積もった。この見積もり値に比べ、SCM435 鋼の拡散性水素量は多かった。それにもかかわらず、SCM435 鋼の相対絞りのほうが大きくなっている。このように拡散性水素量が多いにもかかわらず、相対絞りが大きくなる原因について

Fig. 9 Relationship between relative reduction of area and cross head speed in the hydrogen-charged specimens under (a) a holding time in the air of 1 hour and (b) a cross head speed of 1 mm/min.

Fig. 10 Effect of residual hydrogen content on (a) relative tensile strength and (b) relative reduction of area.

は、第 4.4 節で検討を加える。

ここで、SCM440 鋼で見積もった水素量が拡散性であるかどうかの検証が必要である。Fig. 3(a)の SCM440 鋼の C_H と $\sqrt{P} \exp(-1000/T)$ の関係は、水素ガス中の曝露温度が高く、曝露時間も長いことから、熱平衡状態にある場合の関係である。一方、横川らの水素ガス中引張試験においては、熱平衡状態が満足されていないことも考えられる。熱平衡状態にない場合には、水素ガス中から試験片に侵入している水素量は見積り値より少なくなる。また、Fig. 3(a)の水素量は、573 K 以下の拡散性水素量のみであるか、それ以上の非拡散性水素量を含んでいるかは不明である。非拡散性水素量も含んでいると仮定すると、SCM440 鋼の拡散性水素量は見積り値よりも少なくなる。これらの二点を考えると、SCM440 鋼の拡散性水素量は見積り値 0.12~0.26 ppm に等しいか、それより少なくなる。したがって、横川らの SCM440 鋼の拡散性水素量が本研究の SCM435 鋼の拡散性水素量 0.14~0.92 ppm を越えることはない。そこで、拡散性水素量が少ない SCM440 鋼よりも拡散性水素量が多い SCM435 鋼のほうが大きい相対絞りを示す原因は、水素チャージ試験片を用いた室温大気中引張試験か、水素ガス中引張試験かの違いである。このことについては第 4.4 節でさらに検討を加える。

4.3 引張破壊破面

Fig. 11 と 12 に、水素チャージ材と未チャージ材の引張

破壊破面の SEM 像を示す。Fig. 11(a)は、 $V=1 \text{ mm/min}$ のもとで得た未チャージの破面である。Fig. 11(b)から(d)には、水素チャージ材において、大気中放置時間を 1 h と一定にし、 $V=0.01 \sim 100 \text{ mm/min}$ に変えたシリーズのうち、 $V=10, 1, 0.1 \text{ mm/min}$ における破面を示す。水素チャージ材、未チャージ材にかかわらず、全ての試験片はカップアンドコーン破壊である。すなわち、破壊した試験片の中央部には試験片軸に対して全体的にはほぼ 90° をなす面からなる垂直応力破壊域が形成され、周辺部には試験片軸に対してほぼ 45° のせん断応力破壊域が形成されている。Fig. 11 の一連の SEM 像で最も特徴的なことは、水素チャージ材と未チャージ材の垂直応力破壊域はほぼ同じ広さであるが、水素チャージ材のせん断応力破壊域のほうが未チャージ材より広い。引張速度が高く、水素量が多いとき ($V=10 \text{ mm/min}$, $C_{H,R}=0.93 \text{ ppm}$ と $V=1 \text{ mm/min}$, $C_{H,R}=0.91 \text{ ppm}$) のせん断応力破壊域の広さのほうが、引張速度が低く、水素量が多いとき ($V=0.01 \text{ mm/min}$, $C_{H,R}=0.43 \text{ ppm}$) よりも広い。また、垂直応力破壊域にも水素の影響が現れている。未チャージ材の垂直応力破壊域には放射状の段差が形成されている。水素チャージ材においては、水素量の多い $C_{H,R}=0.93$ と 0.91 ppm のときには、垂直応力破壊域で放射状の段差が消え、黒い斑点が多く形成されている。しかし、水素量の少ない $C_{H,R}=0.48 \text{ ppm}$ のとき、放射状の段差が現れ、黒い斑点が消え、未チャージ材の垂直応力破壊域の破面様相に戻る。

Fig. 12 には、 $V=1 \text{ mm/min}$ と一定にし、 $\Delta t=1 \sim 300 \text{ h}$

Fig. 11 Tensile fracture appearances under a hold time in air of 1 hour. (a) is the appearance of the uncharged specimen. (b), (c) and (d) are the appearances of the hydrogen-charged specimens at cross head speeds of 10, 1 and 0.01 mm/min, respectively.

Fig. 12 Tensile fracture appearances under a cross head speed of 1 mm/min. (a) is the appearance of the uncharged specimen. (b), (c) and (d) are the appearances of the hydrogen-charged specimens at hold times in air of 3, 30 and 300 hours, respectively.

に変えた引張試験シリーズのうち、 $\Delta t = 3, 30, 300$ h における破面の SEM 像を示す。Fig. 12(a)には、Fig. 11(a)の未チャージ材の破面の SEM 像を再録している。未チャージの像を基準にすると、Fig. 12 においても Fig. 11 と同じ傾向が得られた。水素チャージ材のせん断応力破壊域の方が未チャージ材より広い。水素チャージ材のせん断応力破壊域は、 Δt が $300 \rightarrow 30 \rightarrow 3$ h に短く、 $C_{H,R}$ が $0.14 \rightarrow 0.63 \rightarrow 0.76$ ppm に多くなるにしたがって広がる。垂直応力破壊域の様相についても、水素量が多い $C_{H,R} = 0.63$ と 0.76 ppm の場合には、放射状の段差が消え、黒い斑点が形成された。水素量が少ない $C_{H,R} = 0.14$ ppm の場合、放射状の段差が現れ、黒い斑点が消え、未チャージ材の様相に戻る。

Fig. 13 に、未チャージ材と水素チャージ材の垂直応力破壊域とせん断応力破壊に形成されていたディンプルの代表例を示す。水素チャージ材の黒い斑点の部分を除くと、未チャージ材と水素チャージ材の垂直応力破壊域とせん断応力破壊域はディンプルで覆われている。

Fig. 14 に、水素チャージ材の黒い斑点部分を SEM で高倍率観察した様相を示す。黒い斑点の中心には介在物が存在し、その周りには擬へき開破面が形成されている。

4.4 水素脆化メカニズム

最近では、水素脆化メカニズムは主として格子脆化説と局所変形助長説で説明されている^{2,4-6}。格子脆化説は、水素の

侵入により原子間結合力が低下し、脆性破壊が起きやすくなると考える説である^{2,4}。局所変形助長説は、水素が塑性変形を容易にし、局所的な変形が生じるため、結果としてマクロ的には小さい変形で破壊すると考える説である^{2,5,6}。しかし、どちらの説が正しいかは現在でも決着がついていない。

Fig. 15(a)と(b)に Fig. 11~14 の SEM 像を用い、引張破壊した未チャージ材と水素チャージ材の縦割り断面の模式図をそれぞれ示す。未チャージ材と水素チャージ材はともにカップアンドコーン破壊した。破壊した試験片中心部には垂直応力破壊域、試験片周辺部にはせん断応力破壊域が形成される。カップアンドコーン破壊過程においては、試験片がくびれてくると、試験片中心部に垂直応力で介在物や炭化物を起点として等軸ディンプルが形成される。試験片のくびれが大きくなるにしたがって、ディンプルは成長・合体し、き裂となり、最終的に試験片外周の残り部分がせん断応力破壊する。結果として、垂直応力破壊域には等軸ディンプル、せん断応力破壊域には伸長ディンプルが形成される。Fig. 13(a)と(c)に示すように、SCM435 鋼においても、垂直応力破壊域に等軸ディンプルが形成されている。Fig. 13(b)と(d)に示すように、せん断応力破壊域にも、ディンプルが形成されているが、明確な伸長ディンプルとなっていない。伸長ディンプルとならない理由はディンプルのサイズが小さいことによる。本研究で使用した焼入れ・焼戻しの 900 MPa 級 SCM435 鋼に比べ、低強度のフェライト・パーライト鋼においては、 $10 \mu\text{m}$ 程度の介在物を起点として大きなディンプルが形成されるため、明瞭な伸長ディンプルが形成される。

Fig. 15(a)と(b)において、未チャージ材と水素チャージ材の垂直応力破壊域は、同じ広さであるが、水素チャージ材のせん断応力破壊域のほうが広い。このことは、水素はせん断破壊域の形成に影響することを示している。せん断応力破壊域が広がるためには、試験片がくびれる過程において、せん断応力によるすべり変形が水素により助長され、せん断応力破壊が起りやすくなることが必要となる。したがって、水素を前もってチャージした SCM435 鋼の室温大気中引張試験において、水素で絞りが低下する現象すなわち水素

Fig. 13 Dimples at (a) the normal stress fracture region and at (b) shear stress fracture region in the uncharged specimen, and at (c) the normal stress fracture region and (d) shear stress fracture region in the hydrogen-charged specimen.

Fig. 14 Quasi-cleavage appearance around an inclusion at normal stress fracture region in the hydrogen-charged specimen.

脆化は局所変形助長説で説明できる。

水素が垂直応力破壊域の形成に影響するかどうかは、次のように検討できる。垂直応力破壊域における等軸ディンプルの形成・合体が水素の影響を受けないと仮定すると、未チャージ材と水素チャージ材において、くびれ量が同じであるときにディンプルの発生・合体が始まる。この場合、両材料で同じ広さの垂直応力破壊域が形成されるためには、せん断応力破壊域も同じ広さになる。同じ仮定のもとで、せん断応力破壊が水素によって容易に起こることを受け入れると、水素チャージ材の垂直応力破壊域は狭くなることになる。この二つの破壊様相は実験事実と異なる。そこで、垂直応力破壊域における等軸ディンプルの形成・合体が水素で助長されると考えることができる。介在物や析出物の界面はく離で形成されたディンプルは塑性変形で成長し、隣同士のディンプル

が合体する。合体する際に、隣同士のディンプルの間がせん断応力破壊する場合も多い。したがって、等軸ディンプルの形成・合体は、塑性変形すなわちすべり変形と密接に関係するので、水素の影響を受けることになる。結果として、引張強度 930 MPa の SCM435 鋼の水素チャージ材においては、室温大気中の引張破壊のすべての過程が局所変形助長説で説明できる。

一方、水素ガス中の引張破壊^{10,12,14)}をもとにすると、Fig. 15(c)に示すような異なる模式図が描ける。引張強度に達する前から試験片表面には微小き裂が形成される。引張強度に達したのちに試験片がくびれ始めると、微小き裂は大気中では進展しないが、水素ガス中では進展する。そのため、水素ガス中の引張破壊過程の大部分は表面き裂進展で占められるので、絞りは低下する。き裂が進展した領域には、ディンプルでなく、擬へき開破面が形成される。

Fig. 15(b)と(c)の模式図はまったく異なる。Fig. 15(b)の模式図は局所変形助長説でなければ説明できないが、Fig. 15(c)の模式図は格子脆化説で説明できるように見える。横川ら¹²⁾は、1.08~39.3 MPa 水素ガス中で引張破壊した炭素鋼(炭素量 0.01~5.7 mass%)の破面を観察している。引張破壊は表面き裂進展で起こり、破面の大部分は擬へき開破面で覆われているが、き裂進展初期にはディンプル、後半にはへき開破面が観察されると報告している。へき開破面は、擬へき開破面をもつ表面き裂の切欠き効果による副次的破面であると推測している。彼らは、さらに破面をエッチングし、エッチピットを観察している。エッチピットの形状から、擬へき開破面は{110}面、へき開破面は{100}面であると同定している。{110}面は鉄のすべり変形面{110}と{112}の一つであり、{100}面は鉄のへき開面である。擬へき開破面がへき開面でなく、すべり面であることを考慮すると、水素ガス中で擬へき開破面を有する表面き裂が進展する現象は、格子脆化説よりもむしろ局所変形助長説で説明できる。

水素ガス中の引張試験でき裂が進展する原因は、水素によってすべり変形がき裂先端に集中するためであると考えられる。金崎、村上らは¹⁷⁾オーステナイト系ステンレス鋼 SUS304 の水素チャージ材の疲労き裂進展試験を行っている。彼らは、疲労き裂周辺のすべり線密度が未チャージ材より水素チャージ材で少なくなる現象を見出し、この原因は水素によってすべり変形(すなわち塑性変形)がき裂先端に集中するためであると考察している。河本、野口ら¹⁸⁾は、SUS304 鋼を用いた 1 MPa 水素ガス中の疲労き裂進展試験において、同様な現象を報告している。そこで、水素ガス中の引張試験においても、水素によってき裂先端にすべり変形が集中し、き裂が進展できると推測する。金崎と村上ら¹⁷⁾は、SUS304 鋼の水素チャージ材の引張試験において、試験片表面に多数の微視き裂が形成される事実をもとに、水素ガス中引張試験におけるき裂進展を次のように考察している。水素と引張応力の相乗作用により表面層にき裂が発生する。発生したき裂の先端部に水素が侵入する。侵入水素の助けて微小き裂が成長・合体する。成長・合体したき裂が限界寸法に達すると、最終破壊が起こり、絞りが低下する。この考察にしたがうと、本研究の SCM435 鋼の水素チャージ材の引張試験において

Fig. 15 Schematic illustrations of tensile fracture processes. (a) and (b) are the processes of the uncharged and hydrogen-charged specimens in tensile test in the air at room temperature, respectively. (c) is the process in the hydrogen gas at room temperature.

も、き裂進展が起こるはずである。実際、Fig. 14 に示すように、介在物周辺に擬へき開破面が観察された。擬へき開破面の領域は、Fig. 11 と 12 の低倍率 SEM 像では、黒い斑点として見える。したがって、SCM435 鋼の水素チャージ材においては、水素により介在物周辺にすべり変形が集中し、き裂が進展したと考えることができる。試験片表面では、大気中に水素が逃げ、水素濃度が低くなるため、き裂進展が困難になる。

以上、本節で述べたように、水素チャージ材を用いた室温大気中引張試験と水素ガス中引張試験のどちらにおいても、絞りが水素で低下する現象すなわち水素脆化は局所変形助長説で説明するのが妥当である。しかし、水素チャージ材を用いた大気中引張試験ではカップアンドコーン破壊が起こり、水素ガス中引張試験では表面き裂が進展して破壊に至る。このような破壊形態の差があるため、第 4.3 節で述べたように、水素チャージ材を用いた室温大気中引張試験より水素ガス中引張試験のほうが相対絞りは小さくなり、水素脆化が顕著になると考える。今後、水素脆化モデルの検証あるいは試験法による水素脆化の相違の解明のためには、さらに多くの研究が必要である。特に、今後の研究においては、材料強度試験と水素侵入量測定を一对に行うこと、もっと具体的に言えば、材料強度試験で破壊した試験片の水素量を測定することが重要である。

5. 結 論

20 mass%チオシアン酸アンモニウム水溶液に浸漬して水素チャージした 900 MPa 級低合金鋼 SCM435 の引張特性と水素侵入特性を調べた。引張破壊破面を走査型電子顕微鏡 SEM で観察した。得られた結論を以下に示す。

(1) 室温大気中引張試験を、クロスヘッドスピードを 0.01~100 mm/min、水素チャージ終了から試験開始までの大気中保持時間を 1~300 h の間で変えて行った。水素チャージ材と未チャージ材の 0.2%耐力と引張強度は一致したが、水素チャージ材の全伸びと絞りは低下した。

(2) 引張破壊した試験片の片方に残留していた拡散水素量は 0.14~0.93 ppm であった。未チャージ材に対する水素チャージ材の相対絞りは、残留水素量が増えるにしたがって、直線的に低下した。

(3) 引張破壊破面の SEM 観察から、次の 5 点が明らかになった。①水素チャージ材と未チャージ材はともにカップアンドコーン破壊した。②水素チャージ材と未チャージ材の破壊した試験片中央の垂直応力破壊域はほぼ同じ広さである。③水素チャージ材の破壊した試験片周辺のせん断応力破壊域のほうが未チャージ材より広い。④水素チャージ材のせん断破壊域は、残留水素量が増えるにしたがって、広がる。⑤垂直応力破壊域とせん断応力破壊域はともにディンプルで覆われている。このような破面様相を考察すると、930 MPa 級 SCM435 鋼において、水素により絞りが低下する現象すなわち水素脆化は、格子脆化説よりむしろ局所変形助長説で説明するのが妥当である。

文 献

- 1) M. Nagumo: *Materia Japan* **33**(1994) 914-921.
- 2) F. Terasaki and N. Takano: *Materia Japan* **33**(1994) 922-931.
- 3) T. Kushida and T. Kudo: *Materia Japan* **33**(1994) 932-939.
- 4) A. R. Troiano: *Transactions of the ASM* **52**(1960) 54-81.
- 5) C. D. Beachem: *Metallurgical Transactions* **3**(1972) 437-451.
- 6) H. K. Birnbaum and P. Sofronis: *Mater. Sci. Eng.* **A176**(1994) 191.
- 7) *Safety Standard for Hydrogen and Hydrogen Systems*, NASA NSS 1740.16.
- 8) W. T. Candler and R. J. Walter: *Hydrogen Embrittlement Testing*, ed. L. Raymond, ASTM STP543 (1974) 198-220.
- 9) R. J. Walter and W. T. Chandler: *Effect of High-Pressure Hydrogen on Metals*, The 1968 Materials Engineering Exposition & Congress, American Society for Metals, 1968.
- 10) W. T. Chandler and R. J. Walter: *Hydrogen-Environment Embrittlement of Metals and its Control*, Proceedings of the Hydrogen Miami Energy Conference, ed. T. H. Veziroglu, Plenum Press, New York, 1975, 1057-1078).
- 11) K. Yokogawa, S. Fukuyama and K. Kudo: *J. Japan Inst. Metals* **44**(1980) 864-869.
- 12) K. Yokogawa, S. Fukuyama and K. Kudo: *J. Japan Inst. Metals* **44**(1994) 870-875.
- 13) G. Han, J. He, S. Fukuyama and K. Yokogawa: *Acta mater.* **46**(1998) 4559-4570.
- 14) M. Imade, S. Fukuyama, L. Zhang, Mao Wen and K. Yokogawa: *J. Japan Inst. Metals* **69**(2005) 190-193.
- 15) The Japan Research and Development Center for Materials: Report 100005996, NEDO (2005).
- 16) K. Takai and Ryu Watanuki: *ISIJ International* **43**(2003) 520-526.
- 17) T. Kanezaki, Y. Mine, Y. Fukushima and Y. Murakami: *Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers, Series A* **72**(2006) 653-660.
- 18) K. Kawamoto, Y. Aoki, Y. Oda, H. Noguchi and K. Higashida: *Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers, Series A* **71**(2005) 443-450.