圧延鋼板における水素脆化の方向性について*

大 西 敬 三**

Keizo Onishi : Directionality of Hydrogen Embrittlement in Hot-rolled Steel Plate.

The author et al. reported previously that the hot-rolled steel plate had directionality of hydrogen occlusion. Hydrogen embrittlement in steels has a close relation to the amount of hydrogen occlusion, and hydrogen embrittlement of the steel plate may have some bearing upon this directionality. From this point of view, for the specimens taken from various directions of the weldable high strength steel plate, the relations of directionality of hydrogen occlusion with hydrogen embrittlement, hydrogen diffusion, etc. were investigated. The results obtained are as follows :

(1) The hot-rolled steel plate has directionality in hydrogen occlusion, hydrogen diffusion, and hydrogen embrittlement. That is, the amount of hydrogen occlusion and hydrogen embrittlement of specimen X-Y taken from parallel to the hot-rolled surface are higher than those of specimen X-Z and Y-Z from the direction of plate thickness. The diffusion rate of hydrogen is the highest in the rolling direction, next high in the direction perpendicular to the rolling, and the lowest in the direction of plate thickness.

(2) In the fracture surface of the embrittled specimen, fish eyes which formed parallel to the rolled surface of the steel plate were observed. The facet of the fish eye was quasi cleavage characteristic of hydrogen embrittlement, the others being of ductile fracture.

(3) From these results, heterogeneity of hydrogen occlusion in steels and the mechanism of hydrogen embrittlement were discussed.

(Received October 13, 1969)

I. 結 言

鋼の水素脆性に影響をおよぼす因子は種々あるが、水素濃度の影響はとくに顕著である。著者らは、さらに圧延鋼板には水素の吸蔵や拡散速度などに方向性があり、それらは熱間加工の方向(非金属介在物の分布)と密接な関係があることを確かめた^{(1)~(3)}。このように圧延鋼板において、水素吸蔵や拡散速度に方向性を有するなら、水素脆性にも方向性を有すると考えられる。そこで本試験ではこの点を明らかにすべく、圧延鋼板における水素脆化の方向性について検討を行なった。

II. 供 試 材 料

試験に用いた材料は Table 1 に示す低合金調質型高張力鋼板(HT 80)で、鋼板の厚さは 25 mm である。

III. 試 験 方 法

上記の供試材から Fig.1 に示す板状の引張試験片を、鋼

板の圧延方向を基準とし、Fig.2 の要領で採取した。また水素吸収試験片として、4×15×50 mm の平板を同じ要領で採取した。試験片の表面はヘール仕上後グラインダ研削を行ない、最終 # 220 エメリ紙で仕上げた。

これらの試験片を 0.5% CH₃COOH+2000 ppm H₂S 水溶液中に一定期間浸漬した後、水素分析、水素脆化試験(引張試験)および回復試験を行なった。それぞれの試験条件は下記の通りである。なお試験片の側面にはポリウレタン合成樹脂系塗料を塗装し、側面からの水素の侵入ならびに逃散がないようにした。

(水素吸収ならびに脆化試験)

水素添加 : 室温で 0, 4, 12, 24, 48, 96 および 250 時間
引張速度 : 0.5 mm/min

(回復試験)

水素添加 : 室温で 12 時間
放置温度 : 22°, 52°, 82° および 150°C
放置時間 : 0.5, 1, 4, 13, 24, 100 および 340 時間
引張速度 : 0.5 mm/min

Table 1 Details of material used (X-Y)

Chemical compositions (%)									Y.P. (kg/mm ²)	T.S. (kg/mm ²)	E.L. (%)
C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Cu	Mo			
0.12	0.24	0.73	0.018	0.016	1.14	0.45	0.22	0.35	79.9	83.1	35.1

Notes; Y.P. : yield point, T.S. : tensile strength, E.L. : elongation

** 株式会社日本製鋼所室蘭製作所研究所(Research Laboratory of Muroran Plant, Japan Steel Works Ltd., Muroran)

* 1967 年 4 月本会東京大会に発表

(1) 石塚, 大西 : 金属学会誌, **30**(1966), 1140.

(2) 下田, 石塚, 大西他 : 金属学会誌, **31**(1967), 54.

(3) 下田, 石塚, 大西他 : 1966 年 4 月本会講演概要集.

Fig.1 Dimensions of test piece (mm)

Fig.2 Sampling of each directional specimen on the hot-rolled steel plate

IV. 試験結果

1. 水素吸収の方向性

鋼板の各方向から採取した試験片の H_2S 腐食に伴う水素吸収量は、Fig.3 に示すように、圧延面と平行に採取した、XY がもっとも多く、板厚面から採取した XZ および YZ は少なかった。また XY の試料において、鋼板内部のものは表層部のものより吸収水素量は多かった。水素吸収量の飽和に到達するまでの時間は、XZ および YZ のものが早く、ついで XY 表層部が飽和に達したが、XY 中心部では飽和速度は非常に遅い。この傾向はすでに著者らが調べた結果と全く一致している。

Fig.3 Variation of hydrogen absorption with charging time in each specimen

2. 水素脆化の方向性

各試料について水素添加後に引張試験を行ない、それぞれの脆化程度を調べた。水素による鋼材の脆化は、伸び、絞り、切欠引張強さおよび真破断応力の低下を測定することによって検知されるが、本試験では平板状引張試験片を使用したので、水素脆化度は伸びの減少率から求めた。

$$I(\%) = \frac{l-l'}{l} \times 100 \quad (1)$$

ここで I : 脆化度, l : 水素添加前の伸び, l' : 水素添加後の伸びである。

水素添加に伴う脆化の割合は、Fig.4 に示すように、約 12 時間までは、いずれも水素添加時間とともに大きくなり試料の採取方向による差は明らかでないが、その後は脆化の割合は小さくなり、方向性が顕著にあらわれる。鋼板からの採取方向による水素脆化の差異は、XY (中心部) がもっとも脆化率が大きく、ついで XY (表層部) が大きかったが、XZ や YZ では脆化率が小さく、約 10 時間以後は脆化度はほとんど変化しなかった。

Fig.4 Variation of hydrogen embrittlement with charging time in each directional specimen

Fig.5 Relation between amount of hydrogen absorption and hydrogen embrittlement

このように鋼板からの採取方向によって脆化量に差異を生ずるのは、Fig.3 と関連し、水素吸収量の多い XY は脆化率が高く、吸収量の少ない板厚面のもの (XZ, YZ) では脆化率が低いと言えよう。そこで Fig.3 と Fig.4 とより吸収水素量と脆化率との関係で整理したのが Fig.5 である。図から明かなように、いずれの試料も図中の直線近くにあり、水素吸収量約 6 ppm まではほぼ直線的に水素量の増加に伴って脆化率は高くなり、脆化率 80% にまで達する

が、それ以上では水素量の増加に伴う脆化率の上昇は小さくなる傾向を示した。したがって同じ水素濃度レベルで脆化率をみた場合、試料採取方向による脆化の方向性はないといえ、結局脆化の方向性とは、水素吸蔵量の方向性に依存していると考えられる。

3. 時効による延性の回復

鋼材の水素脆性は、鋼材内に固溶した水素により塑性変形過程であられるが、時効によって水素を拡散、放出させることにより延性が回復する可逆的現象である。この場合、回復速度は鋼中の水素の拡散速度、時効温度、時効時間などによって決定される。さきの著者らの研究結果⁽³⁾から、圧延鋼板においては水素吸収と拡散速度に方向性を有することが判っているので、時効による延性の回復速度にも方向性があると考えられる。

本節では時効による延性の回復についての検討を行なった。水素添加時間は12時間であるが、これは Fig.3 との関係から判るように、水素吸収量がいずれも約 4 ppm となるようにしたものである。水素添加後の時効温度は 22°, 52°, 82° および 150°C である。まず 22°C の結果を Fig.6 に

Fig.6 Recovery of ductility by aging at 22°C

示す。図から明らかなように時効時間とともに延性の回復は大きくなっているが、回復速度は YZ がもっとも早く、XY がもっとも遅い。このように延性の回復には顕著な方向性が認められた。たとえば時効 10 時間において、YZ は約 54% の回復率であるのに対し、XZ は約 43%, XY は 32% の回復率である。時効温度が 52°C の場合は Fig.7 にみられるように、22°C の場合より全体に回復速度は早くなり、20 時間程度の時効でいずれも 80% 以上の回復を示した。この場合もやはり、YZ の回復がもっとも早く、XY はもっとも遅い。さらに時効温度が 82°C, 150°C となるのにしたがって延性の回復は一層早くなる。Fig.8 は 150°C の温度で時効した結果であるが、室温付近でみられたような回復速度の方向性はなくなり、いずれも 1 時間以内に 80% 以上の回復率を示した。

次に、これらの結果からそれぞれの試験片について、水素脆化した材料の 50% の回復率に達するまでの時効時間を各温度で求め、Fig.9 を得た。これによると回復の早い

YZ は他のものに比べて温度依存性は小さく、回復速度の遅い XY はもっとも温度依存性が大いと言える。この図から Arrhenius の関係による回復に要する活性化エネルギーを求めた結果、図中に示すように YZ は 7.4, XZ は 8.2, XY は 10.3 kcal/mol であった。

Fig.7 Recovery of ductility by aging at 52°C

Fig.8 Recovery of ductility by aging at 150°C

Fig.9 Effect of aging temperature on recovery of ductility

時効に伴う延性の回復は明らかに水素の逃散によるものと考えられる。この点については水素吸収試験片を上記と同じ条件で時効し、水素の残留量の分析から水素拡散速度を求めた。水素拡散の計算は次式によった⁽⁴⁾。

(初期条件) 試験片内部に添加した水素濃度は均一に分布し, $t=0$ で濃度は C_0 (一定) である。

(t 時間後の水素濃度) Fick の第 2 法則により次式で計算した。

$$C_t = C_0 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n-1}}{2n-1} \exp\left(-\frac{(2n-1)^2 \pi^2 D t}{4 L^2}\right) \quad (2)$$

ここに C_t : t 秒後の水素濃度, D : 拡散恒数 cm^2/sec , L : 板厚の $1/2$, cm である。

(2) 式により $C_t/C_0=0.5$ となるまでの時間を各温度および各方向について測定し, 拡散恒数 D を求めた。その結果 Fig.10 に示すように, 低温において水素の拡散恒数はか

Fig.10 Relation between diffusion rate of hydrogen in the steel plate and diffusion temperature

なり差異があり, XY はもっとも拡散速度が遅く, YZ はもっとも早い。このような水素拡散の方向性は高温になるのにしたがってしだいに顕著でなくなる。この傾向は前述の水素脆化の方向性とよい一致を示している。

4. 破面の観察

水素添加した試験片の破面を低倍率拡大鏡ならびに電子顕微鏡により観察した。Photo.1 は各方向の試験片の水素添加後の破面状況である。水素添加前の破面は十分な延性を示し, XY, XZ および YZ はいずれも大きな断面収縮を呈しているが, 水素添加 4 時間後のものでは, 断面収縮がやや小さくなり, 破面の至る所に微小な fish eye (銀白色) が認められた。水素添加 12 時間後では脆化はさらに進み, 断面収縮の割合は非常に小さくなっている。この破面の中にみられる fish eye は水素添加 4 時間のものよりさらに大型となっている。さらに水素添加 48 時間のものでは断面収縮がほとんどなくなり, 破面内に認められる fish eye も一段と大きくなっている。このころにあらわれる fish eye はもとの鋼板のロール面と平行な面 (XY 面) に沿って拡っているのが特徴で, XY のものでは試験片平面と平行な拡りを呈し, XZ および YZ では試験片の厚さ方向に拡った形を呈している。

fish eye 近傍の破面を電子顕微鏡によって観察したところ, Photo.2 (a) にみられるように, fish eye の部分は水素脆性の特徴をあらわす quasi-cleavage が観察された。しかし fish eye の全面がこのような脆性破面ではなく, fish eye の内部においても Photo.2 (b) にみられるような靱性を

C. T.	X - Y	X - Z	Y - Z
0 ^H			
4 ^H			
12 ^H			
48 ^H			

C. T. : Charged time

Photo.1 Fracture surface of hydrogen charged specimen

(4) R. M. Hudson, W. G. Norris and G. L. Stragand : Ind. Eng. Chem., 51 (1959), 319.

示す dimple 模様が観察された。この dimple 模様は fish eye の外周辺や fish eye から隔った所にも認められた。

認められ破断面積も大きい。100 時間時効後では、fish eye の数および大きさはさらに少なくなっているが Photo.4 に

Photo.2 Electron fractographs of fish eye ($\times 5000$)

Photo.3 Fractured surface of specimens after aging at $22^{\circ}\text{C} \times 13 \text{ hr}$

Photo.4 Fractured surface of specimen after aging at $22^{\circ}\text{C} \times 100 \text{ hr}$

次に12時間水素添加後時効処理を行なった試験片の破面を観察した。12時間添加した状態の破面はすでに、Photo.1に示した通りであるが、その後 22°C で13時間放置したものでは、延性の回復がかなり顕著にあらわれてくる。この場合、Photo.3に示すようにYZの回復がもっとも早く、fish eyeは少なく、破断面積はもっとも小さい。これに対しXYは回復が遅く破面の所々にまだfish eyeが

みられるように、XZの破面には依然としてfish eyeが明瞭に認められる。YZやXZの破面にはfish eyeが僅かではあるが認められた。これらのfish eyeは、いずれの試料においても前述のようにもとの鋼板のロール面と平行に形成していた。この観察結果からfish eyeは水素添加に伴って、ロール面と平行に平面的な拡りをもって形成するばかりでなく、水素添加後の時効に伴うfish eyeの消失においても、ロール面と平行な面に沿って強く残存するのが

特徴といえる。

これらの観察結果から、抗張力 80 kg/mm² 程度の圧延鋼板においては、水素吸収に伴う脆化は鋼材全体に均一になされるものではなく、鋼材のある特定部分に著しい脆化領域を形成し、その他の部分は靱性は失われていないと判断される。

V. 結果の検討

1. 水素吸蔵量の不均一さについて

鋼材の低温における水素の溶解度は 0.1 ppm 以下⁽⁵⁾と非常に小さいが、電解や高温高圧水素下で添加した場合過飽和に侵入することはよく知られている。この場合、侵入した水素は格子中に原子状で固溶すると同時に鋼材内の欠陥にも集積される。欠陥に集積した水素は欠陥の種類や大きさによって形態が異なり、転位や原子空孔などのように微小な欠陥には原子状として存在し、cavity, porosity, 亀裂などの大きな欠陥には分子状として存在すると考えられている⁽⁶⁾。

Fig. 3 の水素吸収量は 4~16 ppm と非常に高く、顕著な方向性を示しているが、これら水素量の大部分は何らかの欠陥に捕捉された水素を意味する。この図において水素添加 4 時間までは水素吸収の方向性がなく、ほぼ同じ吸収量であることは組織上の異方性の影響は少ないと考えられ、4 時間以後からあらわれる吸収量の顕著な方向性は、過剰な水素添加による水素割れや水素ブリスタの発生によるものと考えられる。水素割れやブリスタは鋼材内部の欠陥に水素が過剰に集積し、集積した水素ガスの高圧によって生ずるもので、これらの割れは熱間加工の方向と密接な関係がある。圧延鋼板においてこれらの割れは、粘性変形した介在物と結びついて発生し、その形態はロール面と平行に平面的な拡がりをもって形成されることを、すでに著者⁽¹⁾は確認している。このように水素は熱間加工によって変形した非金属介在物周辺に集積しやすく⁽²⁾、水素割れやブリスタは介在物周辺から発生しやすい。

水素吸収の方向性が水素の欠陥部への集積によると判断するのは、上記の観察のほかに、Fig. 10 ように水素拡散速度が常温において強い方向性を示すのに対し、高温になるのにしたがって方向性が弱くなり、150°C 以上では方向性がなくなることからも判断できる。すなわち、欠陥部分に捕捉された水素は低温において拡散移動しがたく、欠陥量の多い材料ではそれだけ全体の拡散速度(みかけの拡散速度)が遅くなるが、高温においては欠陥部からの水素の逸脱が容易となるので、欠陥部の分布差による拡散速度の差異はなくなるからであろう。

したがって、圧延鋼板における水素吸収は、格子中に均

一に固溶している水素と非金属介在物周辺など欠陥を中心とした不均一な水素の集積との総和であり、前者は方向性がなく、後者において方向性を有すると考えられる。

2. 水素脆性について

上述の水素吸収の方向性と関連し、本節では水素脆性について若干の検討を加えた。まず最初に前節の水素脆性に関連した調査結果を整理して示す。

(1) 圧延鋼板の水素脆性は鋼板の水素吸収の方向性と関連し多量に水素を吸収する XY が脆化の割合がもっとも大きく、吸収量の少ない板厚面での脆化は小さい。この傾向は低温において顕著であるが、高温になるのにしたがって方向性は不明瞭となる。脆化の方向性に温度依存性があることは水素拡散とくに欠陥に捕捉された水素の逸脱の温度依存と密接な関係がある。

(2) 水素脆化した鋼材の破面には fish eye が観察され、脆化に伴う性延の低下はこの fish eye の形成によるものである。すなわち、破面の電子顕微鏡観察の結果では、fish eye 内に劈開破面が認められるが、その周辺では靱性破面である。

(3) fish eye は水素添加した鋼材の塑性変形過程で形成され、水素濃度が高いほど fish eye は大型である。しかし時効処理によって水素濃度が低下すると、fish eye は小型となる。

(4) 低水素濃度における fish eye は微小で方向性はないが、高水素濃度では fish eye は大きく、その拡がりはロール面と平行である。これは大きな fish eye の内面には方向性をもった水素割れが発生し、これを中心として拡ったものと判断される。

鋼材の水素脆性は、現象的には、低歪速度下でかつ塑性変形過程においてあらわれ、脆性を示す温度も -80°C ~ +150°C の範囲に限られており、脆化には塑性変形部分における転位の増殖、堆積とこれら転位群への水素原子の濃化とが相互に作用するものと考えられている。一般に工業用材料では化学成分の偏析など材質的に不均一な部分や水素原子にとって欠陥と見做し得る原子空孔、転位、粒界、介在物、析出物その他の欠陥が存在する。水素の吸蔵はこれらの不均質部分や欠陥に濃化集積するもので、水素脆化も水素濃度の高い部分から生ずることは明らかである。

圧延鋼板内における水素濃度の不均一さについては前項で述べたように、非金属介在物周辺に多量に吸蔵され、脆化は介在物を中心とした fish eye から始まっている。したがって、水素添加した鋼板が脆化する過程では水素濃度と密接な関係があり、次のような過程で脆化がおくと推察される。

(i) 水素吸蔵量が少なく脆化率も低い間では非金属介在物や炭化物周辺の転位群⁽⁷⁾⁽⁸⁾に水素が捕捉され、さらに

(5) W.R.Heller: *Stress Corrosion Cracking and Embrittlement*, John Wiley, (1956), p.163.

(6) P.G.Bastien: *Physical Metallurgy of Stress Corrosion Fracture*, Met. Soc. Conf., No. 4, (1959), p.311.

(7) 茅野: 金属学会誌, **31** (1967), 310.

(8) 内山, 角田: 鉄と鋼, **51** (1965), 813.

塑性変形時に転位の増殖ならびに堆積が進み、そのとき捕捉されていた水素原子も転位とともに移動、集積するが、同時に周辺の基地中からも水素原子が侵入して水素脆性亀裂を生ずる。この場合、水素濃度が低いため、形成する水素脆性領域は小さい。

(ii) 水素吸蔵量が多く脆化率が高くなると、非金属介在物周辺に水素が過剰に蓄積されて水素割れを形成し、さらに多くの水素を吸蔵するので、水素脆化はこれらの介在物と水素割れを中心として拡大される。

非金属介在物と地鉄との界面に水素は分子状で多量に蓄積され、それから発展して水素割れに至ることはすでに述べたが、欠陥内の水素圧が脆性にどの程度関与するかは明らかではない。Garofalo ら⁽⁹⁾によれば、 $1.5 \sim 2.2 \times 10^4$ atm の水素圧で外応力の付加なしで脆化は起こるとしている。しかしながら、鋼材の欠陥内の水素圧に関する最近のデータによれば⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾、 10^3 atm のオーダかまたはそれ以下とするのが妥当のようであり、単なる水素ガス圧による脆化を考えるのは困難である。また水素ガス圧のみによって拡張される脆化は欠陥の拡大に伴う圧力維持が困難であり、その規模は非常に小さく、肉眼的な大きさにまで発展することは難しい。したがって欠陥内の水素圧を考慮するよりは、欠陥内面に吸着した水素による表面エネルギーの低下と欠陥を取巻く地鉄中の転位群への水素原子の捕捉を考慮すべきであろう。Bilby ら⁽¹²⁾は欠陥内の分子状水素が塑性変形によって露出した新しい金属面に吸着し、表面エネルギーを著しく低下させると述べており、また Hancock ら⁽¹³⁾も常温常圧の水素ガスのもとで鋼材の破壊靱性の著しい低下を認めている。水素原子と転位との結合については従来の鉄鋼中の水素拡散に関する研究データが示されており、水素の格子拡散エネルギーは約 $2 \sim 3$ kcal/mol、転位からの水素の逸脱エネルギーは $5.7 \sim 6.3$ kcal/mol である⁽¹⁴⁾。本試験結果をこの点から観察すると、Fig. 9 と Fig. 10 から、拡散に要する活性化エネルギーは延性の回復に

要する活性化エネルギーより、いずれの方向においても高い。このことは脆性に直接関与する水素と脆性に関与する割合の小さな水素とがあり、前者の水素の逸脱が延性回復の重要な役割を占めていると考えられる。前者の水素とは原子状水素（格子中に固溶、転位に捕捉）を意味し、その拡散は後者の分子状水素（欠陥内に集積）より速い。欠陥のもっとも少ない YZ の回復エネルギーは格子中に固溶している水素原子の逃散エネルギーと転位に捕捉された水素原子の逸脱エネルギーとの和にほぼ近いが、欠陥の多い XY の回復エネルギーは、よりもっと高い。XY の回復エネルギーが高いことは、固溶水素ならびに転位に捕捉された水素の逸脱のほか、欠陥内の高圧分子状水素の地鉄中への再溶解の分が含まれていると判断される。すなわち、欠陥内に存在する分子状水素もある程度脆化に関与するが、その程度は、たとえば Fig. 5 の水素量 6 ppm 以上の場合の傾斜のように小さい。

VI. 結 言

溶接構造用高張力鋼板のさまざまな方向から試験片を採取し、水素吸収、水素拡散ならびに水素脆性について試験を行なった。結果を要約すると次の通りである。

(1) 圧延鋼板における水素吸収には方向性があり、ロール面と平行に採取した XY は板厚方向から採取した XZ および YZ より吸収量は多い。

(2) 水素の拡散速度は X 方向（ロール方向）がもっとも速く、次いで Y 方向（ロール方向と直角）が速いが、Z 方向（板厚方向）はもっとも遅かった。

(3) 上記と関連し、水素脆性にも方向性を有し、ロール面と平行の XY の脆化は大きく、板厚面の XZ, YZ の脆化は小さい。

(4) 水素脆性および水素拡散の方向性には温度依存性があり、低温において方向性は顕著であるが、高温では方向性はなくなる。

(5) 水素脆化した破面を観察すると、ロール面と平行に拡った fish eye が認められ、その内部は水素脆性の特徴を示す quasi-cleavage が観察された。fish eye 周辺の破面は靱性を呈していた。このことから水素脆性は fish eye から始まることを示した。

(6) 以上の結果を検討し、圧延鋼板の水素脆性は非金属介在物と密接な関係があり、介在物周辺の転位群に捕捉された水素および介在物と地鉄との界面に分子状で高圧を形成した水素によって脆化がおこることを示した。

(9) F. Garofalo, Y. T. Chou and V. Ambegaokar : Acta Met., **8** (1960), 504.

(10) G. Lange und W. Hofmann : Arch. Eisenhütt., **37** (1966), 391.

(11) T. Boniszewski and J. Moreton : British Weld. J., **14** (1967), 321.

(12) B. A. Bilby and J. Hewitt : Acta Met., **10** (1962), 587.

(13) G. G. Hancock and H. H. Johnson : Trans. Met. Soc. AIME, **236** (1966), 513.

(14) たとえば R. Gibala : Trans. Met. Soc. AIME, **239** (1967), 71.