酸性硫化水素水溶液中における軟鋼の水素吸収と水素脆性

川嶋朝日* 橋本功二* 下平三郎*

Asahi Kawashima, Koji Hashimoto and Saburo Shimodaira : Hydrogen Absorption and Hydrogen Embrittlement for Mild Steel in Acidic Hydrogen Sulfide Solutions. Relation of hydrogen embrittlement of mild steel with hydrogen electrode reaction and hydrogen absorption in acidic hydrogen sulfide solutions at room temperature was studied by means of a constant strain rate method. From the current passed and the amount of hydrogen absorbed in mild steel during potentiostatic cathodic polarization, the hydrogen electrode reaction mechanism and the effect of hydrogen sulfide on the reaction have been elucidated. An expression has been derived which relates the amount of absorbed hydrogen Q_H to the fracture stress σ_f as follows, $\sigma_f + KQ_H = \text{constant}$. Consequently, the absorbed hydrogen contributes to hydrogen embrittlement of mild steel as the sum of applied stress and apparent stress arising from absorbed hydrogen. The failure will occur even at a very low applied stress if the amount of absorbed hydrogen may increase considerably. The activation energy for hydrogen embrittlement of mild steel under a corrosive environment was estimated as 8800 cal/mol.

(Received June 5, 1974)

I. 緒 言

鋼の水素脆性の研究では、カソード分極等によってあらかじめ強制的に水素を吸収させた鋼の静的荷重試験が従来主として行なわれている⁽¹⁾⁽²⁾。このような研究では、活性化エネルギーの測定から水素脆性の律速過程は、鋼内の水素の拡散であることが推定されている^{(3)~(5)}。しかし、 H_2S などを含む腐食性環境における実際の鋼の水素脆性では、腐食に伴う水素イオンの放電、水素の鋼表面への吸着、鋼内への吸収、拡散など腐食反応から破壊までの過程が含まれている。また自然腐食状態においては、カソード分極による強制的な水素吸収とくらべて水素吸収量ははるかに少なく、表面層の脆化のみによっても水素脆性がおこる可能性があり、あらかじめ多量の水素を吸収させた静的荷重試験は、実際におこる水素脆性と必ずしも対応しない。一方、水素脆性に関する電気化学的研究方法として、薄膜法^{(6)~(9)}による水素の拡散定数の測定がしばしば採用されている。薄膜法によるデータは、鋼の水素脆性感受性の評価に用いられている⁽¹⁰⁾が、水素脆性は負荷応力下で鋼の塑性変形しつつある過程で発生するものであるから、無負荷応力下の薄膜法による実験では不十分である。

本研究は、これらのことを考慮して、軟鋼について、連続的に加工硬化の程度を変化させる定速ひずみ試験を、 H_2S を含む酸性水溶液中で行ない、軟鋼の水素脆性におよぼす H_2S の作用機構、水素吸収と水素脆性の関係などを明らかにする目的をもって行なったものである。

II. 実験方法

1. 試料および溶液

引張り試験片の化学組成、形状、熱処理および表面仕上げならびに溶液の調製、定速歪法による引張り試験などは、前報⁽¹¹⁾と同じである。引張り試験は、 H_2S 濃度 10^{-3} mol/l の水溶液中、歪速度、 $4.4 \times 10^{-5} \text{sec}^{-1}$ で行なった。

2. 吸収水素量の測定

H_2S を添加した溶液としない溶液において、一定時間、定電位カソード分極することにより水素を吸収させながら引張り試験を行なった場合と行なわない場合について、軟鋼中の吸収水素量を測定した。その際、試料に流れた電流を記録し、得られた電流-時間曲線を積分して、全電気量 $Q_i (\text{C/cm}^2)$ を求めた。吸収水素量の測定は引張り試験機にとりつけた電解セルから軟鋼試料をできるだけ迅速にとり出し、洗浄、乾燥後、直ちにアルゴン送気加熱抽出法⁽¹²⁾を用いて行なった。吸収水素量はファラデーの電気分解の法則に基づいて電気量 $Q_H (\text{C/cm}^2)$ に換算して整理した。

III. 結果および考察

1. 全電気量、吸収水素量とカソード電位の関係

引張り変形しない試料に流れた全電気量 Q_i とカソード電位 E の関係を Fig. 1 に示す。 $\log Q_i$ と E は直線関係を示し、その勾配 $(\partial E / \partial \log Q_i)_{pH, t}$ は約 -120mV/decade である。 H_2S を添加すると電気量 Q_i は増大する。一定速度で引張り変形しながら分極した場合の $E-Q_i$ の関係を Fig. 2 に示す。この場合においても局部電池の影響がないと思われる電位域においては、 $\log Q_i$ と E は直線関係にあり、その勾配は、 H_2S を含む場合には約 -120mV/decade である。 H_2S を含まない場合では、この勾配は -120mV/decade よりやや大きい値が得られたが、過電圧の高い傾

* 東北大学金属材料研究所 (The Research Institute for Iron, Steel and Other Metals, Tohoku University, Sendai)

Fig. 1 Amount of charge Q_t passed during cathodic polarization of unstressed specimens in solutions with and without H_2S at $25^\circ C$ and pH 1.0 for 60 min.

Fig. 2 Amount of charge Q_t passed during cathodic polarization of specimens stressed at strain rate $4.4 \times 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$ in solutions with and without H_2S at $25^\circ C$ and pH 1.0 for 30 min.

域では、いずれの場合も -120 mV/decade であると推定される。すなわち

$$(\partial E / \partial \log Q_t)_{pH, t} \approx -2.303 (2 RT / F) \quad (1)$$

ここに R は気体定数、 T は絶対温度、 F はファラデー定数である。

吸収水素量 Q_H とカソード電位 E の関係は、引張り変形しない試料では Fig. 3 に示すようになった。 H_2S 添加により Q_H は増大するが、いずれの場合にもカソード分極を増大するにしたがって吸収水素量 Q_H は次第に飽和する傾向を示す。しかし引張り変形した試料では、 Q_H は Fig. 4 に示すように、引張り変形を与えない場合に比べて、時間が半分でも約 10 倍増大し、 H_2S を添加した溶液中ではカソード分極とともに吸収水素量は著しく増大する。この場合、 $\log Q_H$ と E は直線関係にあり、その勾配は -231 mV/decade である。すなわち

$$(\partial E / \partial \log Q_H)_{pH, t} \approx -2.303 (4 RT / F) \quad (2)$$

Fig. 3 Amount of hydrogen Q_H absorbed in unstressed specimens during cathodic polarization for 60 min in solutions with and without H_2S at $25^\circ C$ and pH 1.0.

Fig. 4 Amount of hydrogen Q_H absorbed in specimens stressed at strain rate $4.4 \times 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$ during cathodic polarization for 30 min in solutions with and without H_2S at $25^\circ C$ and pH 1.0.

と表わすことができる。なお H_2S を添加しない水溶液では自然電極電位付近で吸収水素量に異常を示すが、その原因は明らかでない。

カソード分極の時間をかえても式(1)が成立し、全電気量 Q_t は時間 t に比例するとみなしうるので、次のような関係がなりたつ。

$$Q_t \approx i_c \cdot t \quad (3)$$

ここに i_c は平均の水素電極反応速度である。これらの溶液における軟鋼の水素電極反応速度は式(4)であらわされることを既に報告した⁽¹³⁾。

$$i_c / F = k_1 C_H^+ \exp(-FE / 2 RT) \quad (4)$$

全電気量 Q_t の pH 依存性 $(\partial \log Q_t / \partial \text{pH})_{E, t}$ は 0.8 とな

り、ほぼ 1 に近い。したがって (1) の関係から定電位分極の際の全電流量から求めた平均の水素電極反応速度 i_H は

$$i_H/F = k C_{H^+} \exp(-FE/2RT) \quad (5)$$

とあらわすことができる。

全電流量 Q_t と吸収水素量 Q_H の関係は、Fig. 5 に示すように

$$Q_H^{1/2} \propto Q_t \quad (6)$$

である。したがって式 (3), (5), (6) より, Q_H は次のようにあらわせる。

$$Q_H \propto (i_H \cdot t)^{1/2} = k' C_{H^+}^{1/2} \exp(-FE/4RT) \cdot t^{1/2} \quad (7)$$

ここに k' はファラデー定数および水素発生の反応速度定数を含む定数である。実測の吸収水素量の電位依存性に関する式 (2) は当然ながら式 (7) を満たしている。吸収水素量 Q_H の pH 依存性 $(\partial \log Q_H / \partial \text{pH})_{E,t}$ の実測値は 0.4 であり、式 (7) による水素吸収における H^+ の反応次数 $1/2$ をほぼ満足している。

Fig. 5 Relation between amount of hydrogen absorbed and amount of charge passed during cathodic polarization of specimens stressed at strain rate $4.4 \times 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$ in a 10^{-2} mol/l H_2S solution at 25°C and pH 1.0 for 30 min.

2. 水素吸収量と吸着水素のひふく率の関係

前報⁽¹³⁾で述べたように、水溶液中における鋼のカソード反応機構を決定するには、吸着水素のひふく率の電位および pH 依存性を求める必要がある。本研究に用いたごとく試料が十分厚い場合、カソード表面から吸収された水素が試料から放出されることはなく、試料内の平均水素濃度が飽和に達する前に脆性破断がおきるものと考えられる。このような場合、試料を表面 $x=0$ から $x=+\infty$ まで拡がる均質な半無限の固体と考え、吸収された水素が試料表面に垂直な方向にのみ拡散すると仮定すれば、水素の拡散による固体内への流入量は拡散式

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (8)$$

を解くことによって求められる。ここに D は固体内の水素の拡散定数である。この解から表面における水素流入速度 i_H , 吸収水素量 Q_H は次のようにあらわされる。

$$i_H = \sqrt{\frac{D}{\pi t}} (C_0 - C') \quad (9)$$

$$Q_H = \int_0^t i_H dt = 2 \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} (C_0 - C') \quad (10)$$

ここに C_0 は表面における水素濃度, C' は試験前の試料の吸蔵水素濃度である。 C' が C_0 にくらべてきわめて小さく, $C_0 \gg C'$ が成りたつものとすれば、吸収水素量 Q_H は

$$Q_H = 2 \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} C_0 \quad (11)$$

である。水素の発生吸収の全過程において、律速過程が金属内の水素の拡散にある場合には、式 (8) の拡散式が成立し、また表面の水素は化学平衡にあるとみなされ、次の関係がなりたつ。

$$k_4 \theta = k_{-4} C_0 (1 - \theta) \quad (12)$$

ここに k_4 , k_{-4} はそれぞれ水素吸収反応速度および水素放出反応速度定数, θ は吸着水素のひふく率である。ここで前報⁽¹³⁾と同様に $\theta \ll 1$ と仮定すると式 (12) は式 (13) で書きかえられる。

$$C_0 = \frac{k_4}{k_{-4}} \theta \quad (13)$$

したがって Q_H は

$$Q_H = 2 \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \frac{k_4}{k_{-4}} \theta \quad (14)$$

と表わされる。(14)から

$(\partial E / \partial \log Q_H)_{\text{pH},t} = (\partial E / \partial \log \theta)_{\text{pH}}, (\partial \log Q_H / \partial \text{pH})_{E,t} = (\partial \log \theta / \partial \text{pH})_E$ であるから、(7)より

$$\begin{aligned} (\partial E / \partial \log \theta)_{\text{pH}} &= -2.303 (4 RT / F), \\ (\partial \log \theta / \partial \text{pH})_E &= -1/2 \end{aligned} \quad (15)$$

の関係がえられる。(15)および(5)の関係から、前報⁽¹³⁾で示したように酸性水溶液中における鉄の水素電極反応は H_2S の有無にかかわらず、素反応が放電反応と再結合反応であって、両素反応の逆反応速度はほとんど零であり、律速段階は放電反応であることが説明され、また $\theta \ll 1$ の仮定が妥当であることが理解される。また H_2S はカソード反応を促進するだけでなく、アノード反応をさらに促進するために自然電極電位を卑にするという二重の作用によって水素電極反応を促進する。 H_2S の添加は酸性水溶液中における水素電極反応機構を変えないので、 H_2S は律速反応である H^+ の放電を促進し、鋼の水素吸収速度を増大することにより、鋼の水素脆性を促進することが推定される。

3. 破断応力と吸収水素量の関係および割れの活性化エネルギー

軟鋼に吸収された水素が脆性破壊にどのように働いているかを明らかにするため、吸収水素量 Q_H と破断応力 σ_f の関係を調べた。ただし、破断後に測定した水素量は破断時の水素放出のため破断直前までに吸収されて軟鋼の脆化に働いた水素量より減少していたので、破断時間 t_f において軟鋼の脆化に働いた水素量は、式 (7) に対応する実験式 (16) を用い、計算して求めた。

$$Q_H = t_f^{1/2} \cdot k' \cdot C_{H^+}^{0.4} \exp(-FE/4RT) \quad (16)$$

このようにして求めた吸収水素量 Q_H と破断応力 σ_f の関係を Fig. 6 に示す。破断応力 σ_f と吸収水素量 Q_H は直線関係にあり、次のようにあらわすことができる。

$$\sigma_f = \sigma_c - K Q_H \quad (17)$$

ここに σ_c および K は定数である。 σ_c は吸収水素量が零のとき溶液中で鋼が破断する仮想的な破断応力に相当し、空气中における軟鋼の破断応力の約 $1/3$ の大きさである。Fig. 6 には異なる pH および電位における破断応力 σ_f の測定値が書きこまれており、 σ_c は溶液の pH や電位に依存しない。また、前報⁽¹¹⁾の Fig. 11 に示したように油中の破断応力と温度の関係は 50°C までは温度によってほとんど変化しないように、 σ_c も 50°C までは温度によってほとんど変化しないものと考えられる。(16)を(17)に代入して整理すると、次式がえられる。

$$\frac{\sigma_c - \sigma_f}{t_f^{1/2} \{C_{H^+}^{0.4} \exp(-FE/4RT)\}} = K k' = K' \quad (18)$$

ここに K' は水素が外部応力 σ_f とともに働き、軟鋼を脆性

Fig. 6 Relation between fracture stress and the amount of hydrogen absorbed in specimens stressed at strain rate $4.4 \times 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$ during cathodic polarization at various potentials in solutions of different pH at 25°C.

Fig. 7 Change in $\log K'$ of equation (18) with $1/T$.

破壊させるまでの全過程、すなわち、水素イオンの放電、水素の吸着、吸収、金属内拡散および実際に脆化に働く過程などの熱活性化過程に関する定数である。式(16)は 50°C まで温度を変えても成立するので、pH、電位、温度をかえてえられる σ_f, t_f の実測値から σ_c を求めると、 K' は式(18)によって計算される。このようにして得られた K' の値と絶対温度 T の逆数の関数を Fig. 7 に示す。 $\log K'$ と $1/T$ の間には直線関係が認められ、この直線の勾配からえられる活性化エネルギーは 8800 cal/mol である。この値には前述のように水素イオンが軟鋼中の水素として脆性破壊に働くまでの全活性化過程の活性化エネルギーが関係しており、どの過程の活性化エネルギーであるか特定することはできないが、これは H_2S 水溶液中における軟鋼の脆性破壊の活性化エネルギーである。この値は、鋼中の欠陥に捕捉された水素の拡散の室温における活性化エネルギー、6~8 kcal/mol^{(14)~(16)}に近い。

IV. 結 言

常温の酸性 H_2S 水溶液中における軟鋼の吸収水素量とカソード電位の関係および破断応力との関係を調べ、次の結果を得た。

(1) 定電位カソード分極において、定ひずみ速度で一定時間引張変形するとき、軟鋼試料に流れる全カソード電気量 Q_t (C/cm^2) および鋼中に吸収される水素量 Q_H (C/cm^2)、電位 E 、軟鋼表面の水素のひふく率 θ 、時間 t の間には次の関係が成りたつ。

$$\begin{aligned} Q_t &= t \cdot F k C_{H^+} \exp(-FE/2RT) \\ Q_H &= t^{1/2} \cdot k' C_{H^+}^{1/2} \exp(-FE/4RT) \\ Q_H &\propto Q_t^{1/2} \\ (\partial E / \partial \log \theta)_{pH} &= -2.303 (4RT/F), \\ (\partial \log \theta / \partial pH)_E &= -1/2 \end{aligned}$$

(2) 吸収水素量 Q_H と破断応力 σ_f の間には $\sigma_c = \sigma_f + K Q_H$ の関係がなりたつ。ここに、 σ_c 、 K は定数である。この関係は軟鋼の破断に負荷応力と吸収水素にもとづくみかけの応力の和が働き、吸収水素量が十分大きくなることが可能であれば、負荷応力がきわめて小さい場合にも割れが起ることを示す。

(3) 割れの活性化エネルギーは 8800 cal/mol である。本研究で採用した定速ひずみ試験により活性化エネルギーを求める方法は、腐食環境中における鋼の水素脆性の活性化エネルギーを求める方法として適している。

終りに、水素吸収量測定に御協力いただいた東北大学金属材料研究所 細谷 稔氏に厚く御礼申し上げる。

文 献

- (1) A.R. Troiano : Trans. ASM, **52** (1960), 54.
- (2) K. Sachs and A. Morgan : J. Iron Steel Inst., **206** (1968), 357.
- (3) H.H. Johnson and A.M. Willner : Appl. Mat. Res., **4** (1965), 34.

- (4) W.A. Van Der Sluys: *Mechanisms of Environment-Induced Subcritical Flaw Growth in AISI 4340 Steel*, Presented at First National Symposium on Fracture Mechanics, Le-high University, (1967).
- (5) E. A. Steigerwald, F. W. Schaller and R. A. Troiano: *Trans. Met. Soc. AIME*, **215** (1959), 1048.
- (6) J. McBreen, L. Nanis and W. Beck: *J. Electrochem. Soc.*, **113** (1966), 1218.
- (7) P. E. Hudson, E. S. Snavely, Jr., J. S. Payne, L. D. Fiel and N. Hackerman: *Corrosion*, **24** (1968), 189.
- (8) M. A. V. Devanathan and Z. Stachurski: *J. Electrochem. Soc.*, **111** (1964), 619.
- (9) S. Wach and A. P. Miodownik: *Corrosion Sci.*, **8** (1968), 271.
- (10) C. F. Barth, E. A. Steigerwald and A. R. Troiano: *Corrosion*, **25** (1969), 353.
- (11) 川嶋朝日, 高野道典, 橋本功二, 下平三郎: 金属学会誌, **38** (1974), 247.
- (12) 後藤秀弘, 池田重良, 細谷 稔: 金属学会誌, **28** (1964), 764.
- (13) 川嶋朝日, 橋本功二, 下平三郎: 金属学会誌, **38** (1974), 553.
- (14) M. L. Hill and E. W. Johnson: *Trans. Met. Soc. AIME*, **218** (1960), 1104.
- (15) T. M. Stross and F. C. Tompkins: *J. Chem. Soc.*, **2** (1956), 230.
- (16) J. D. Hobson: *J. Iron Steel Inst.*, **8** (1958), 315.

塩酸水溶液中における Ni-Cr-Mo 合金 (0.05% C, 0.40% Si) の 溶接部の応力腐食割れ感受性と組織との関係*

喜 多 清** 清 重 正 典** 堺 邦 益**

Kiyoshi Kita, Masanori Kiyoshige and Kuniyasu Sakai: Relationship of Microstructure to Susceptibility of Stress Corrosion Cracking at Welded Joint of 0.05% C-0.40% Si, Ni-Cr-Mo Alloy in Hydrochloric Acid Solution. In the heat affected zone of welded joint of Ni-Cr-Mo alloy, it has been known that stress corrosion cracking occurred in hydrochloric acid solution and corrosion resistance is deteriorated. A laboratory investigation was conducted to study the relationship between the microstructure and the susceptibility of the welded joints of Ni-Cr-Mo alloy to stress corrosion cracking and corrosion resistance.

The susceptibility of solid solution treated Ni-Cr-Mo alloy to stress corrosion cracking was small, but the microstructure of this alloy was remarkably changed by heat treatment and consequently the heat affected zone of welded joints was susceptible to stress corrosion cracking and intergranular corrosion. These phenomena were attributed to the precipitation at the grainboundary and the micro-segregation of minor elements such as carbon and silicon.

(Received June 7, 1974)

I. 緒 言

Ni-Cr-Mo 合金は酸化性および非酸化性雰囲気でも使用可能で、しかも強い酸化力を有する塩化第 2 鉄あるいは塩化第 2 銅を含む硫酸、塩酸水溶液に対しても十分な耐食性を有している⁽¹⁾。しかし塩酸を含む水溶液中においては、この合金の溶接熱影響部に粒界腐食あるいは応力腐食割れが生ずることが知られており⁽²⁾、これらの現象は溶接熱により粒界に析出した析出物が関与しているといわれる。

この合金を用いて、Gräfen, Streicher ら^{(3)~(6)}は溶体化処理後焼なまし処理を施した場合の析出物の生成に伴う耐食性の劣化や機械的性質の変化に関して報告している。しかしながら、応力腐食割れ感受性におよぼす組織あるいは

環境の影響については、充分明らかにされていない。

本研究では主として塩酸水溶液中における Ni-Cr-Mo 合金の溶接部の応力腐食割れ感受性をその組織との関連から調べた。

II. 実 験 方 法

1. 供 試 材

供試材として、市販の厚さ約 3 mm の Ni-Cr-Mo 合金† (以下 HC と記す)を用いた。またそれと比較のため低 C, 低 Si の Ni-Cr-Mo 合金‡ (以下 NHC と記す)をも参考として検討した。Table 1 にそれらの化学組成および熱処理条件を示す。これらの合金の公称化学組成は Ni-16.5% Cr-17% Mo-5% Fe-4.5% W であるが、NHC では、溶接

** 川崎重工業株式会社技術研究所 (Technical Research Laboratory, Kawasaki Heavy Industries, Ltd., Kobe)

* 1973 年 10 月金属学会福岡大会に発表

† 商品名: ハステロイ C

‡ 商品名: ハステロイ C-276