鉄および鋼の水素誘起割れ初期段階の透過実験[†]

椿 野 晴 繁* 水 野 哲 哉** 山 川 宏 二***

Permeation Measurements in the Early Stage of Hydrogen Induced Cracking in Iron and Steels

by

Harushige TSUBAKINO*, Tetsuya MIZUNO** and Koji YAMAKAWA***

Hydrogen permeation experiments were performed continuously over 45 hours on iron and steels (0.007~0.19%C) by an electrochemical method (nickel-plating method). The hydrogen was charged cathodically with a constant current density, 40 A/m², in two buffer solutions. The blisters were observed optically and electron scanning microscopically. The hydrogen diffusivity (D) and hydrogen content (C_0) were kept constant during hydrogen permeation when an acetic buffer solution was used. However, D decreased and C_0 increased with permeation time, when a boric buffer solution was used. In the latter, many blisters were formed in the specimens during the permeation, but there was no blister in the former because C_0 was less than 0.1 ppm. Blisters were formed at nonmetallic inclusions, Al₂O₃. These hydrogen permeation behaviors are discussed by the hydrogen trap effect at nonmetallic inclusions and at blisters around nonmetallic inclusions.

キー・ワード：水素誘起割れ，水素透過実験，電気化学的方法，ブリストア，非金属介在物

1 緒 言

鉄鋼材料の環境破壊の一つに，水素誘起割れ (HIC)^{1)~3)} がよく知られている。この割れは，材料の降伏強度が 50 kg/mm² 以下の低強度鋼で起り，外部応力が作用しない場合にも生じる点に特徴がある。したがって，この割れ現象は，高強度鋼で起る水素ぜい性 (HE) とは区別されている。

HIC は，鋼中に侵入した水素が圧延方向にのびた非金属介在物周辺に集積して気泡化し，その内圧で鋼表面に平行に割れを生じ，さらに，それが，階段状に伝ばして，ついには厚さ方向に貫通するとされているものである。この割れは，ブリストアと呼ばれる膨れを生じるため，水素誘起ブリストア割れ (HIBC, Hydrogen Induced Blister Cracking) とも呼ばれている。⁴⁾

水素透過法を用いて，HIC や水素のトラップ現象

を調べる試みは数多く報告されている。⁵⁾ 材料組織や材料の加工度と水素透過速度との関係などは，かなり判明してきた。また，材料への水素の侵入量を増して，いったん HIC を引き起すと，材料中の水素透過能は，⁶⁾⁷⁾ 大きくなり，水素の拡散係数は小さくなるとする報告もある。しかし，HIC は材料側因子と環境側因子が複雑に絡み合っている現象であるため，HIC を生じる過程での材料中の水素透過挙動は判っていない。

本研究は，精度の高い電気化学測定法 (ニッケルめっき法)⁸⁾⁹⁾ を用いて，一定カソード電流で水素を供給して，長期にわたる水素透過を行い，HIC 生成の初期過程と水素透過の挙動の関係を追求するものである。さらに，長期にわたり水素透過実験を行えるように，水素供給側条件も検討した。

2 実験方法

試料として，0.007 から 0.19%C を含む鉄および鋼

Table I. Chemical compositions of iron and steels (wt%).

No.	C	Si	Mn	P	S	Cu	Cr	Ni	Mo	V	Nb	s. Al
1	0.007	0.20	0.56	0.007	0.0049	—	—	—	—	—	—	0.010
2	0.01	0.30	1.62	0.003	0.007	<0.01	0.03	0.02	<0.01	<0.01	<0.01	0.062
3	0.09	0.31	1.62	0.006	0.008	<0.01	0.03	0.02	<0.01	<0.01	<0.01	0.042
4	0.19	0.30	1.66	0.005	0.007	<0.01	0.02	0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.037

† 原稿受理 昭和62年3月18日 Received Mar. 18, 1987

* 正会員 姫路工業大学 姫路市書写, Himeji Institute of Technology, Shosha, Himeji

** (株)神戸製鋼所機械事業部 高砂市荒井町新浜, Steel Casting and Forging Division, Kobe Steel Co. Ltd., Shinham, Arai-cho, Takasago

*** 正会員 大阪府立大学工学部 堺市百舌鳥梅町, College of Engineering, University of Osaka Prefecture, Mozu-Umemachi, Sakai

を用いた。その化学組成を Table I に示す。試験片形状は、厚さ 2.5~3 mm の板状 (80×60 mm²) である。その内部残留応力を除去するために、高純度アルゴンガス気流中、880℃×10 min の焼なまし後、炉冷処理した。水素透過実験に入る前に、試料の表面処理を次の順で行った：機械研磨(エメリー紙, #600まで)——電解研磨(クロム酸飽和リン酸溶液, 3 kA/m²×12 min)——片面のみニッケルめっき (Watt 浴, 30 A/m²×3 min)。なお、ニッケルめっき厚さは、50 nm であった。

試料への水素の供給および透過水素の検出は、電気化学的方法によった。その装置および電子回路部の概略を Fig. 1 に示す。試片を二つの電解槽ではさみ込

Cell 1: Detection side (1N NaOH),
Cell 2: Entry side (boric or acetic buffer solution),
RE 2: Reference electrode, Hg/HgO,
RE 1: Ag/AgCl,
T: Thermometer, CE: Counter electrode, Pt,
PS: Potentiostat, GS: Galvanostat,
E: Electrometer, R: Recorder

Fig. 1. Schematic representation of hydrogen permeation apparatus and electronic circuit.

む。まず、ニッケルめっき面側の電解槽(セル1, 水素検出側)に 1N 水酸化ナトリウム溶液を満たし、+150 mV (vs. Hg/HgO) のアノード電位に保つ。この電位は、透過水素のイオン化反応($H \rightarrow H^+ + e^-$)を速やかに進行させるために選ばれた。このアノード電位では、ニッケルの不働態化反応($Ni + 3OH^- \rightarrow NiOOH + H_2O + 3e^-$)が進行する。この不働態の保持電流が 1 mA/m² 以下に減少したのち、他方の電解槽(セル2, 水素供給側)に、ホウ酸緩衝溶液 (1 NH₃BO₃—1/30 M KCl, pH=5.3) または酢酸緩衝溶液 (0.2 M CH₃COOH—0.017 M CH₃COONa, pH=3.3) を満たし、ガルバノスタットにて、カソード水素供給を行い、セル1で透過水素のイオン化電流(水素透過電流)の経時変化を求めた。なお、セル2の溶液はセルの下に置いたタンクとの間で循環し、カソード電流密度は、鉄の平衡電位より卑になるように 40 A/m² を選んだ。

水素供給および検出の面積はともに、 $4.9 \times 10^{-4} m^2$

であった。水素透過実験は、50℃または25±0.2℃に保った恒温槽中で行った。なお、エレクトロメーターを用いて、水素供給面の電位測定も行った。

水素透過時間に伴う水素の拡散係数(D)の変化を求めるために、透過実験中に、カソード電流を40~80 A/m² の範囲で増減させ、それに伴う水素透過電流の遷移曲線を求めた。えられた遷移曲線と Fick の法則から導かれた理論遷移曲線との比較から、Dを求めることができる。Dを求めるに要する時間は2 h 以内であった。そのD値と水素透過の定常電流から、水素供給面での水素含有量(C₀)を次式から求められる。

$$C_0(\text{wt ppm}) = 1.318 \times 10^{-4} \frac{J_{\infty} \cdot L}{D \cdot s} \quad (1)$$

ここに、 J_{∞} : 定常透過電流 (A), L : 試料厚さ (m), D : 水素の拡散係数 (m²/s), s : 面積 (m²) である。

ブリストー発生の様子は、水素透過実験後、光学顕微鏡観察および走査型電子顕微鏡 (SEM) によった。また、非金属介在物については、EPMA 分析を行った。

3 結果および考察

3.1 水素の拡散係数と炭素含有量の関係

50℃での鋼中水素の拡散係数(D)を炭素含有量に対してプロットすると Fig. 2 のようになる。なお、後記のように、Dは水素透過時間とともに変化するので、ここには、透過時間にあまり依存しない比較的短時間側 (<20 h) の値を採用した。同図中●印は、ひずみ焼なまし法にて作製された鉄単結晶 (0.002% C) の値である。Dは炭素含有量とともに減少する。この減少の傾向は、高温にて (200~600℃) 気相法でえられた結果や0.2~0.9% C の鋼での結果と一致している。

本試料は十分焼なましされた鋼であるので、Fig. 2 のようなDの減少には、炭化物、結晶粒界、固溶元素や非金属介在物などによる水素トラップの増加が考え

Fig. 2. Relationship between hydrogen diffusivity at 50°C and carbon content.

Fig. 3. Assemblage of micrographs taken in three principal planes of plate specimens annealed for 10 min at 880°C.

られる。0.02% C以下の試料は、フェライト単相だが、C%が増すとパーライト量が増加し、結晶粒径は小さくなる (Fig. 3)。No. 2 から 4 は炭素濃度だけを変えた試料なので、非金属存在物量はほぼ同じとみなされる。したがって、フェライト/パーライト界面や結晶粒界での水素のトラップ効果のために、炭素含有量の増加に伴い D が減少したものと考えられる。このことは、結晶粒界やセメントタイトと水素との結合エネルギーは大きいとする報告によく対応している。¹³⁾

Gonzalez と Oriani¹⁴⁾ らは、多くの研究者による α -Fe 中の水素の拡散データを検討し、拡散の活性化エネルギーが 8.4 kJ/mol 以下の場合、水素と材料欠陥の相互作用を無視できるとし、 α -Fe の D を次式で与えた。¹⁵⁾

$$D = 7.8 \times 10^{-8} \exp \left(-\frac{7900 \pm 2500}{RT} \right) \text{m}^2/\text{s} \quad (2)$$

この上限および下限値を Fig. 2 中に一点鎖線で示した。本実験の低炭素試料 (No. 1, 2) の D はその上限に、また高炭素試料 (No. 4) の D はその下限に位置する点が注目される。すなわち、No. 1 と 2 の低炭素試料は、水素のトラップサイトの極めて少ない試料ということになる。

3・2 水素透過時間に伴う水素の拡散係数および水素含有量の変化

水素透過中に求めた D および C_0 を水素透過時間に対してプロットすると、Fig. 4 および 5 のようになる。両図において、酢酸緩衝液を用いた際の D と C_0 (図中点線) は、時間にほとんど依存せず一定値を示すが、ホウ酸緩衝液を用いた場合 (図中実線)、 C_0 は上昇し、 D は減少する傾向を示した。透過実験終了後、ホウ酸緩衝液を用いた試料の表面には、多数の膨れ (直径 0.5~1 mm) が形成されているのが観察された。一方、

Fig. 4. Plots of hydrogen diffusivity (D) and hydrogen content (C_0) against permeation time in No. 2 specimen. (Cathodic current density = 40 A/m²)

Fig. 5. Plots of hydrogen diffusivity (D) and hydrogen content (C_0) against permeation time in No. 4 specimen. (Cathodic current density = 40 A/m²)

酢酸緩衝液を用いた試料には、膨れは認められなかった。したがって、透過時間に伴う C_0 の上昇および D の減少は、ブリストー生成に伴って起ったものと考えられる。

Fig. 4 と 5 を比較すると、酢酸緩衝液を用いた場合の C_0 およびホウ酸緩衝液を用いた初期の C_0 は、高炭素試料の方が大きい。この結果は、高強度鋼程多量の水素を吸蔵するとして以前の報告とよく対応している。さらに、炭素含有量の少ない試料の方が時間に伴う D の減少は著しい。これは、低炭素試料の方が水素のトラップサイトの少ない試料であったためブリストーの生成に伴って起る D の減少が顕著に現れたものと

考えられる。

3・3 ブリストーの観察

試料断面でのブリストー観察の一例を Fig. 6 に示す。ブリストーの多くは、水素供給面にほぼ平行に、その面から $300 \sim 400 \mu\text{m}$ 内部に形成する (Fig. 6 (a)). 大きなブリストーの端には、ブリストーから派生したき裂が認められる (Fig. 6 (b)). このき裂は、フェライト粒界にそって進展する箇所と粒内を貫通する箇所があった。

ブリストー底面を観察するため、試料表面から注意深くエメリー研磨した。そのようにして得られたブリストー底面の観察結果の一例を Fig. 7 に示す。ブリス

Fig. 6. Micrographs showing blister formed in No.2 specimen charged hydrogen at 40 A/m^2 for 45 h in boric buffer solution.

Fig. 7. Typical bottom surface of blister formed in No.1 specimen charged hydrogen at 40 A/m^2 for 40 h in boric buffer solution.

Fig. 8. SEM micrographs showing inclusions at center of blister surface in No. 1 specimen.

スターは、大体放射状に成長していることがわかる。ブリストー底面の中央部には、 $1\sim 10\mu\text{m}$ 粒子の非金属介在物が多数認められ (Fig. 8 (a)), しかもそれら介在物の多くは素地からはく離していることも認められた (Fig. 8 (b)). EPMA 分析の結果、介在物は Al_2O_3 であり、極一部 Al_2O_3 に付着した MnS も認められた。

数多く観察したブリストー底部の一部には、付着物を認めしかも塩素が検出された場合があった。これはブリストーによる割れが試料表面まで貫通して、電解液がブリストー内に侵入したためと考えられる。水洗後のブリストー底面には、 Al_2O_3 介在物と Fig. 9 に示

Fig. 9. Typical SEM micrograph showing river and striation patterns at blister surface in No. 1 specimen.

ようなリバー模様とそれを交差するストライエーション模様のすべりによる水素割れ特有の破面模様が観察された。

観察したすべてのブリストー底の中央部には、 Al_2O_3 の非金属介在物を認め、しかもそれは素地からはく離していた。したがって、試料中に侵入した水素は、 Al_2O_3 粒子界面に集積して水素分子状になり、ブリストー核になったものと考えられる。さらに、ブリストー生成に伴い、 Al_2O_3 周辺に塑性変形域が生じ、転位密度の増加が水素凝集を誘起して、ブリストーが成長したのと考えられる。

3・4 水素供給面の電位

通常、水素供給側水溶液が酸性である程、多量の水素が試料中に侵入するとされている。¹⁹⁾²⁰⁾ しかし、Fig. 4 と 5 に示したように、 $\text{pH}=5.3$ のホウ酸緩衝液の方が $\text{pH}=3.3$ の酢酸緩衝液より C_0 は著しく大きくなった。そこで、水素供給時での試料電位を測定した。その結果を Fig. 10 に示す。酢酸緩衝液を用いた場合 (点線)、電位はほぼ一定で時間依存性は認められなかった。この結果は、Fig. 4 および 5 の結果によく対応している。一方、ホウ酸緩衝液の場合 (実線)、電位は水素供給時間とともに卑へ移行することがわかった。なお、両液を用いた水素透過実験後の試料面には、差異は認められなかった。

ところで、水素発生反応および試料への水素の吸

Fig. 10. Relationship between potential at entry surface and permeation time in acetic and boric buffer solutions. (Cathodic current density = 40 A/m²)

蔵には、次式の反応が考えられている。

ここに、 H_{ad} は吸着水素、 H_{ab} は吸蔵水素である。硫化物溶液中における鋼の水素吸蔵の速度論的解析によると、水素発生反応は Volmer-Horiuti 機構で進行し、その内 Horiuti 機構が律速段階とされている。この解析結果によると、試料への水素供給中、Volmer 反応で試料面での H_{ad} の被覆度が増加し、そのため、電位は卑になり C_0 は増加することになる。ホウ酸緩衝液を用いた本実験結果は、この解析結果とよく一致している。現在のところ、ホウ酸緩衝液と酢酸緩衝液を用いた際の実験結果の違いの原因はわからない。この点については今後の研究を待ちたい。

したがって、Fig. 4 および 5 の C_0 の上昇には、試料表面電位の卑への変化の効果も重量していると考えられ、プリスター生成過程での C_0 の変化の詳細は捕えられていないと考えざるをえない。

その点、酢酸緩衝液は長期に水素を供給する安定な液と言える。しかし、 C_0 が小さいため、プリスターを生成するに至らない点が欠点である。

3・5 チオ尿素を添加した酢酸緩衝液を用いた水素透過実験

3・4 節に記したように、酢酸緩衝液は長期に、安定に水素を試料中へ吸蔵しうる液である。水素吸蔵量を増すため、この液にチオ尿素を 5/100M 添加し、さらに水素吸蔵面にパラジウムめっき（厚さ 50 nm）を施した。また、チオ尿素の濃度を長期にわたり一定に

保つため、水素透過実験を 25°C とした。そうにしてえられた電位、 D および C_0 と水素透過時間との関係を Fig. 11 に示す。なお、カソード電流密度は 100 A/m² とした。約 60 h にわたり、電位はほぼ一定で、水素供給は時間にかかわらず一定に保たれたと考えられる。しかし、30 h 付近から、 D は減少し、 C_0 は増加した。水素透過実験後、試料にはプリスターは観察されなかったが、液体窒素中にて強制破壊した破面には、 Al_2O_3 の非金属介在物を含んだ水素割れ特有の破面形態が認められた。

Fig. 11. Relationship between potential (E), diffusivity (D), hydrogen content (C_0), and permeation time in No. 1 specimen at 25°C. Entry surface is plated with Pd coating of 50 nm.

(Solution is acetic buffer solution + 5/100 M thiourea)

したがって、30 h 付近からの D および C_0 の変化は、材料中の侵入水素と非金属介在物との相互作用のためであり、HIC の極初期段階での水素透過挙動を捕えているものと考えられる。すなわち、非金属介在物界面での侵入水素のトラップ効果でプリスター核が生成し、 D が減少し、さらにひずみ場のため C_0 が増加したものと考えられる。

4 結 論

電気化学的透過法を用いて、一定カソード電流の下で、長期にわたる水素透過実験を行い、HIC の初期段階と水素の拡散係数 (D) および水素含有量 (C_0) との関係を調べた。えられた結果をまとめると次のようになる。

- (1) プリスター生成を伴わない水素透過の短時間での D は、試料の炭素含有量の増加とともに減少する。
- (2) 水素透過実験中にプリスター生成を認めない場合、 D および C_0 の経時変化はないが、プリスターが

生成すると、水素透過時間とともに、 D は減少し、 C_0 は増大する。

(3) 水素供給の試料面の電位を一定に保つと、ブリストー生成の極初期段階においても、水素透過挙動の変化を捕えることができて、 D は減少し、 C_0 は増大する。

(4) ブリストーは非金属介在物、 Al_2O_3 で生じる。

(5) 水素透過中での D および C_0 の変化は、非金属介在物での水素のトラップ、続いて起こるブリストー核の生成およびブリストー周りの塑性ひずみのためによると考えられる。

参 考 文 献

- 1) 寺崎富久長, 日本金属学会会報, **16**, 789 (1977).
- 2) 池田昭夫, 鉄と鋼, **70**, 782 (1984).
- 3) 日野谷重晴, 池田昭夫, 寺崎富久長, 材料, **27**, 81 (1978).
- 4) M. Iino, "Hydrogen Degradation of Ferrous Alloys", ed. by R. A. Oriani, J. P. Hirth and M. Smialowski, p. 737 (1985) Noyes Publications, N. J.
- 5) 例えば, I. M. Bernstein and A. W. Thompson, "Advanced Techniques for Characterizing Hydrogen in Metals", ed. by N. F. Fiore and B. J. Berkowitz, p. 89 (1982) TMS-AIME.
- 6) W. M. Robertson and A. W. Thompson, Metal. Trans. A, **11A**, 553 (1980).
- 7) S. X. Xie and J. P. Hirth, Corrosion, **38**, 486 (1982).
- 8) 吉沢四郎, 鶴田孝雄, 山川宏二, 防食技術, **24**, 511 (1975).
- 9) 吉沢四郎, 鶴田孝雄, 松本桂一, 山川宏二, 防食技術, **24**, 651 (1975).
- 10) H. Tsubakino, T. Mizuno and K. Yamakawa, Trans. ISIJ, **26**, 732 (1986).
- 11) 山川宏二, 鶴田孝雄, 吉沢四郎, 防食技術, **30**, 443 (1981).
- 12) V. L. Gadgeel and D. L. Johnson, J. Materials Energy Systems, **1**, 32 (1979).
- 13) R. Gibala and D. S. DeMidio, "Hydrogen in Metals", ed. by I. M. Bernstein and A. W. Thompson, p. 113 (1981) TMS-AIME.
- 14) O. D. Gonzalez, TMS-AIME, **245**, 607 (1969).
- 15) R. A. Oriani and O. D. Gonzalez, TMS-AIME, **239**, 1041 (1967).
- 16) 金 光培, 三俣秀幸, 椿野晴繁, 山川宏二, 材料, **35**, 1182 (1986).
- 17) 小寺沢啓司, 内田 仁, 山田 巖, 材料, **35**, 1043 (1986).
- 18) S. Hirotsu, F. Terasaki and F. Nakasato, "Proc. Second JIM Inter. Symp. on Hydrogen in Metals", p. 421 (1980) JIM.
- 19) 村田朋美, 第78, 79回西山記念講座, p. 227 (1981) 日本鉄鋼協会.
- 20) 米沢俊一, 山川宏二, 吉沢四郎, 防食技術, **31**, 526 (1982).
- 21) 山川宏二, 渡辺祐治, 吉沢四郎, 材料, **30**, 836 (1981).