高張力鋼の水素ぜい化型応力腐食割れ 感受性に対する解析的検討†

向 井 喜 彦* 村 田 雅 人*

Quantitative Analysis for Hydrogen Embrittlement Type Stress Corrosion Cracking of High Strength Steels

by

Yoshihiko MUKAI* and Masato MURATA*

Electrochemical study is necessary to know the hydrogen distribution near a crack tip in hydrogen embrittlement type stress corrosion cracking (HESCC). In this study, hydrogen absorption at a slit tip in high tensile strength steels was analyzed by an electric field equation and the hydrogen distribution was computed by the two dimensional finite differential method based on this boundary condition.

As the result, the criterion for HESCC initiation was found to be described by the hydrogen activity and hydrostatic stress parameter. It was made clear that HESCC initiation was able to be predicted by using the criterion.

キー・ワード：高張力鋼，水素ぜい化型応力腐食割れ，電場方程式，クライテリオン

1. 緒 言

従来より，高張力鋼の水素ぜい化に対する定量的評価については比較的多く取り扱われてきている^{1)~3)}。しかし，その評価方法としては応力に着目したもの³⁾，ひずみにも着目したもの⁴⁾⁵⁾等，必ずしもすべてのパラメータについて検討していないものが多いようである。また，さらに水素ぜい化型応力腐食割れ (HESCC) においては，水素流入源が主にき裂先端部であり，境界条件の設定が困難なため，その水素分布については十分に解析されていないのが現状である。一方，設計的な立場から HESCC を防止するためのクライテリオンを得ることは重要でありその益するところは大きいと思われる。そこで本研究では，これら境界条件をより詳細に検討し，HESCC 感受性に対するクライテリオンについて定量的評価を行い，さらにその発生にたいする推定を試みた。

2 供試材料ならびに実験方法

供試材料には，市販の AISI4340 鋼 (1123K 油冷後，473K 焼もどし) と試作材 HT130 の二種を用いた。

その化学組成を Table I に示す。また，HT130 材については 1173K，油冷後，523K，673K，848K の各温度で 7.2 ks 保持後水冷の後熱処理を施したものならびに溶接継手部 (TIG 多層盛) のものも用いた。

SCC 試験は，Fig.1 に示す片側切欠き付曲げ試験片に定荷重により一定の曲げモーメントを加え，き裂の発生を試験片のたわみと電気抵抗法による抵抗変化により検知し，光学顕微鏡による直接観察により確認した。また，溶接継手部におけるスリット先端部はボンド部に位置するようにした。それら K 値の算定式を図中に示す。ただし，ここでは，スリット先端部での見掛けの K を表すために以下 $K_{0.05}$ とする。試験環境としては，3%NaCl，5% H_2SO_4 (+ As_2O_3) 水溶液とし，外部よりポテンシオスタットにより $-1.5V$ vs. SCE の電位を付与した。

3 実験結果

各材料の SCC 発生時間と付加応力の関係を Fig.2 に示す。 $K_{0.05}$ は材料の降伏点が高いほど，また，酸性環境ほど低くなる。さらに， As_2O_3 の添加により下

Table I. Chemical compositions of material used.

Materials	Chemical compositions, wt%												
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Al	V	Cu	Ti	B
HT 130	0.21	0.28	1.08	0.015	0.015	tr.	1.10	tr.	0.031	tr.	tr.	0.032	0.0027
AISI 4340	0.43	0.31	0.74	0.005	0.003	1.80	0.79	0.33	0.003	—	—	—	—

† 原稿受理 昭和62年3月31日 Received Mar.31, 1987

* 正 会 員 大阪大学工学部 吹田市山田丘, Faculty of Engineering, Osaka University, Yamadaoka, Suita

$$K = \frac{4.12M}{BD} \left(\frac{\alpha^{-3} - \alpha^3}{D} \right)^{1/2}$$

$$\left(\alpha = 1 - \frac{a}{D} \right) \quad \text{unit:mm}$$

B : Plate thickness
D : Specimen width

Fig. 1. Dimension of test specimen.

Fig. 2. Relation between stress intensity factor and crack initiation time.

Fig. 3. Apparent stress intensity factor and SCC initiation time.

限界の $K_{0.05}$ は低下し、水素ぜい化割れに対する毒物効果の影響が認められる。つぎに熱処理によって 0.2 %耐力を変化させた場合の HESCC 発生特性を Fig. 3 に示す。耐力の上昇と共にき裂発生に対する限界の $K_{0.05}$ は低下し水素ぜい化型割れ感受性が高くなっている。

4 解析方法と結果

4.1 切欠き先端部での水素分布の解析

水素拡散の基礎方程式としては、その水素拡散が活量こう配によって生じると仮定した次式を用いた。

$$J = -DC \nabla \{ \ln \gamma C \cdot \exp(-V_H \sigma_H / RT) \} \quad (1)$$

$$\partial C / \partial t = -\nabla \cdot J \quad (2)$$

ここで J : 水素流束密度, V_H : 部分モル体積,

D : 拡散係数, σ_H : 静水応力,

C : 水素濃度, R : ガス定数,

T : 絶対温度, γ : 活量係数,

上式の解法としては二次元有限差分法 (FDM) を用いた。なお、パラメータとして σ_H は有限要素法 (FEM) 力学解析により求め、 D , C , γ はそれぞれ水素透過ならびに水素放出試験により実測した。ただし、それらはすべて塑性ひずみ ϵ_p 依存性を有しているが、塑性ひずみは同様に FEM により求めた。

まず、FEM として AISI4340 鋼に対してはその降伏点が高く、限界応力が低くスリット先端部においても塑性変形は生じないのでその解析精度を上げるためにアイソパラメトリック要素による弾性解析を行った。

Fig. 4. FEM mesh.

Fig. 5. Effect of Vickers hardness on diffusion coefficient.

Fig. 6. Effect of plastic strain on relative activity of hydrogen.

一方, HT130 鋼に対しては塑性変形を考慮し三角形一次要素による弾塑性解析を行った. Fig. 4 にそれらに用いた要素分割を示す.

拡散係数 D ならびに活量係数 γ についてはバルク材を用いた実測を行い, Fig. 5, 6 に示すように定式化した. ただし, ここで硬さが不明のものは同種材料のものを調査し用いた.

4.2 切欠き先端部における電位変化と水量

本研究では電位を外部で設定したので, 溶液抵抗のためスリット内部で電位の低下を生じる. その場合のスリット内の電位分布は一次元を仮定すると, Fig. 7 に示すモデルを用い, その電場方程式を解くことによって近似的に求められる. また, スリット先端部における電位は境界の影響を無視し, 常にスリット長さにおける位置での電位とした.

その結果を同図中に示す. また, その初期濃度 C_{00} はスリット先端電位をバルク材に付与し, その飽和水素濃度をガスクロマトグラフィで実測することにより得た. その結果を Fig. 8 に示す. なお, HESCC 試験ならびに水素チャージ試験ともに定電位法を採用し電流の制御は行っていないが, 試験後数時間の範囲で高い電流が流れ, その後はほぼ一定の電流を示すようになる. ここでは, HESCC 発生に対する限界値を対象とし, 試験が長時間にわたることから初期における電位の変動は無視した. すなわち, 長時間試験においては定電位法, 定電位法共に良好に対応するものとみなせる.

4.3 切欠き先端部における水素濃度分布とき裂発生に対するクライテリオンについて

Fig. 9 に各材料の限界応力条件下でのスリット先端部における静水応力 σ_H , 塑性ひずみ ϵ_p , 水素活量に対する解析結果を示す. ただし, ここでは危険断面上についてののみ示す. HT130 (3%NaCl) では特に降伏

Potential field equation

$$\frac{dE_x}{dx} = \left[\frac{4ic}{WK} \left\{ \alpha \exp\left(-\frac{E_x - E_c}{\alpha}\right) + \beta \exp\left(-\frac{E_x - E_c}{\beta}\right) - (\alpha + \beta) \right\} \right]^{1/2}$$

i_c : Exchange current density, E_c : Corrosion potential
 i_a : Anodic current density, i_c : Cathodic current density
 E_x : Potential in notch, W : Width of notch
 K : The specific conductance of a solution

Materials	HT 130	AISI 4340
Environments	3% NaCl	5% H ₂ SO ₄
Potential at notch tips / V vs SCE	-1.13	-0.67
Hydrogen content C / wt ppm	0.145	4.17

Fig. 7. Model for electric-field analysis and potential distribution in slit.

点の低いものでは σ_{th} が高く切欠き先端部で降伏を生じるため, 静水応力 σ_H は, 切欠き先端より少し離れた位置で最大値を示す場合もあるが, AISI4340 では σ_{th} が低く先端部でも降伏は見られず σ_H は切欠き先端部で最大値を示す. また, 本試験条件下ではスリット先端部において孔食等はほとんど生じておらず, HESCC の発生限界における相当応力が 887 MPa でありその比例限, 1 000 MPa 以下であることから, このような高強度材料では塑性変形はその HESCC の発

Fig. 8. Effect of yield strength on hydrogen absorption.

Fig. 9. Hydrostatic stress and plastic strain distribution and hydrogen concentration near slit tip under critical stress condition for HESCC.

生に対して必ずしも必要条件ではないように思われる。ただし、結晶粒界など組織に依存した微少な塑性変形の影響についてはなお考慮すべき余地はあろう。それぞれの水素濃度を活量で整理したのを見ると、塑性変形が介入する場合、水素活量ピークと静水ピークは一致することがわかる。また、SCC 発生限界における限界静水応力が高いほど、限界水素量は低く、降伏点が高いものほど静水応力が低くても高い水素吸蔵を生じる。

4・4 水素ぜい化割れのクライテリオンとき裂発生限界の推定

Fig. 10 は水素拡散方程式によって求めたスリット先端部における水素濃度をスリット先端部の最大静水応力 σ_H (FEM 解析による) で整理したものであるが、このように材料や環境が変化しても水素ぜい化の発生は、水素量と静水応力によりほぼ一本の直線上に整理され、き裂発生に対する明りょうなクライテリオンが存在する。その限界線は設計的に危険側をとり、次式で表される。

$$\gamma_C \cdot \sigma_H^\alpha = C \quad (\alpha = 0.825, C = 10^{2.72})$$

Fig. 10. Relation between maximum hydrostatic stress and hydrogen activity.

4・5 HESCC 発生限界の推定について

水素ぜい化型割れの発生限界に対する推定を行ったが、ここではその設計的な観点より、Fig. 10 に示すもっとも危険側の実線をクライテリオンとして用いた。Fig. 11 はその推定の流れ図を示したものであるが、クライテリオンが一義的に定まっているので、さらに、環境条件が一定であれば初期濃度は耐力の関数として与えられ、結果として耐力と静水応力との関係でクライテリオンが定まる。また、 σ_H は耐力と K 値の関係で定まり、結局クライテリオンの式は耐力と限界の K 値で表示できることになる。Fig. 12 は従来より各研究者により得られた耐力と K_{ISCC} の関係をまとめた

Fig. 11. Flow chart for prediction of HESCC initiation in high tensile strength steels.

Fig. 12. Prediction of K_{ISCC} and $K_{0.05}$ in various steels.

ものであるが、耐力の増加にともない K_{ISCC} の急激な低下が認められる。図中プロットならびに実線は本研究におけるデータと解析結果である。 $K_{0.05}$ は切欠き材を対象としたみかけの値で、その限界値は K_{ISCC}

と異なるのは当然であるが、傾向としての K_{ISCC} の低下現象は以上のごとく水素拡散の立場から説明できることが明らかになった。なお、実線は危険側にあるが、これはクライテリオンを危険側としたため、結果的に安全率を含み設計的には有効である。

5 結 論

(1) 焼もどし処理を行って硬さを変えた場合、 H_V がほぼ 300 前後で急激に水素ぜい化感受性が高くなる。

(2) 4340 鋼や HT130 の 1173K 焼入焼もどし材において、アイソパラメトリック要素を用いて応力解析を行ったが、相当応力が最大となる位置でも比例限以下弾性範囲内であった。

(3) 一次元電場方程式を解くことによりスリット内電位分布を検討した結果、スリット先端部では外部負荷電位より電位は貴方向に大きく移動していた。

(4) 本研究で用いたような高強度鋼においては、その HESCC 感受性限界はスリット先端部の最大静水応力と水素活量の積が一定となる条件で与えられる。

(5) 本研究で得られた各種水素拡散パラメータを用いて、SCC 発生の推定を行ったが、従来のデータと数値的に一致しなかったものの傾向的には、ほぼ同様に $\sigma_{0.2}$ の上昇とともに割れ感受性は増大した。

すなわち、降伏点の上昇に伴う K_{ISCC} の急激な低下現象は水素ぜい化によって説明できることが明らかになった。

(昭和62年3月12日 腐食防食部門委員会にて講演)

参 考 文 献

- 1) G. P. Cherepanov, Corrosion, **29**, 305 (1973).
- 2) H. P. Van Luuwen, Eng. Frac. **6**, 141 (1974).
- 3) R. A. Oriani, Proc. of Conf., Fundamental Aspect of Stress Corrosion Cracking, Ohio State Univ., NACE, p. 32 (1967).
- 4) 百合岡信孝, 中村治方, 溶接学会誌, **48**, 726 (1979).
- 5) 米沢俊一, 山川宏二, 吉沢四郎, 材料, **32**, 1125 (1983).
- 6) 大谷南海男, “金属の塑性と腐食反応” (1972) 産業図書.
- 7) J. O. M. Bockris, M. A. Genshaw, P. K. Subramanyan and F. S. Williams, ACTA Met., **19**, 1209 (1971).
- 8) P. Doig and P. E. J. Flewitt, Metallurgical Trans., **9**, 357 (1978).
- 9) 村田雅人, “材料の破壊に及ぼす環境効果”, p. 115 (1981) 日本材料学会関西支部編.