炭素鋼におけるカソード水素吸収に伴う微小クラックの発生とアコースティックエミッション†

羽 木 秀 樹* 林 安 徳**

Formation of Microcracks and Acoustic Emission in Carbon Steels by Cathodic Hydrogen Charging

by

Hideki HAGI* and Yasunori HAYASHI**

By using 0.1 %, 0.3 % and 0.6 % carbon steels, the effect of microstructure on the formation of hydrogen-induced microcracks and the relation between the formation of microcracks and the acoustic emission (AE) caused by hydrogen charging have been studied.

The results obtained are as follows :

(1) Many microcracks were generated in ferrite grains in carbon steels with spheroidized structure, and at pearlite-ferrite interfaces and/or in pearlite in carbon steels with ferrite-pearlite structure. (2) The formation of microcracks was more remarkable in carbon steels with ferrite-pearlite structure than those with spheroidized structure. (3) The formation of microcracks could be detected as the signals of AE, and the total count of AE was proportional to the number of microcracks. (4) The addition of external stress to the specimen had no influence on the nucleation site of the microcracks nor on the number of microcracks generated by hydrogen charging. Therefore, the generation of microcracks is mainly governed by the internal stress due to dissolved and precipitated hydrogen atoms. (5) The addition of pre-strain to the specimen enhanced the formation of microcracks. (6) The microcracks are assumed to be formed by the following processes ; (i) the appearance of large internal stress by hydrogen trapped at the interface, (ii) the generation of dislocations from the interface and the formation of dislocation walls, (iii) the nucleation of cracks along the dislocation walls by the large internal stress due to hydrogen trapped there.

Key words : Hydrogen, Hydrogen damage, Carbon steel, Microcrack, Hydrogen embrittlement, Cracking, Fracture, Acoustic emission, Structure

1 結 言

鉄鋼中に多量の水素が侵入すると、微小クラックが^{1)~4)}発生する。この水素損傷は、固溶水素の偏析と析出に伴う応力の発生に起因する。水素の析出すなわち固溶水素原子が水素分子(ガス)として析出することに伴う応力の発生あるいは水素損傷は、水素ぜい性の機構^{5)~8)}として水素ガス圧説が提唱されていることから明らかなように、水素ぜい性の防止対策を確立するためにも注目すべき現象であり、微小クラックの発生機構を知らねばならない。また水素ぜい性による鉄鋼材料の破断の予測のために、微小クラックの発生を何らかの方法で検出することは工業的に重要なことである。

AE (アコースティックエミッション) は、微小クラックの発生を非破壊的に検出できる可能性を持っている⁹⁾。しかし、これまで水素吸収に伴う微小クラックの発生と AE の発生との関連についての詳細な報告はないようである。

本研究では、カソード電解法で多量の水素を吸収させた炭素鋼(フェライト・パーライト組織とセメンタイト球状化組織の炭素鋼)において、微小クラックの発生に対する組織の影響と、クラックの発生と AE の発生との関係とについて明らかにする。そのために、水素を吸収させた炭素鋼試料中のクラックの走査電子顕微鏡観察を行なうとともに、クラックの発生を AE によって検出した。

2 試料および実験方法

2・1 試料

試料には、Table I に示す化学成分、降伏強度、引張強度を持つ炭素量の異なる 3 種類の炭素鋼を主に用いたが、微小クラックの発生過程を検討するために、市販の電解鉄を真空溶解して作製した純鉄も用いた。試験片の平行部を長さ 25 mm, 幅 5 mm, 板厚 0.5 mm に成形後、炭素鋼に関しては 950°C で 3.6 ksec 真空焼なまし、または 700°C で 28.8 ksec 真空焼な

† 原稿受理 昭和63年3月4日 Received Mar. 4, 1988

* 正 会 員 九州大学工学部 福岡市東区箱崎, Faculty of Engineering, Kyushu University, Hakozaki, Higashi-ku, Fukuoka

** 九州大学工学部 福岡市東区箱崎, Faculty of Engineering, Kyushu University, Hakozaki, Higashi-ku, Fukuoka

Table I. Chemical compositions (mass %) (a) and mechanical properties (b) of test specimens.

(a)						
	C	Si	Mn	P	S	Al
0.1 % carbon steel	0.098	0.012	0.32	0.006	0.008	<0.001
0.3 % carbon steel	0.29	0.017	0.31	0.006	0.007	<0.001
0.6 % carbon steel	0.60	0.012	0.30	0.006	0.005	<0.001

(b)				
	Structure	Yield stress (MPa)		UTS(MPa)
		Upper	Lower	
0.1 % carbon steel	Ferrite-pearlite	139	125	266
	Spheroidized	247	238	313
0.3 % carbon steel	Ferrite-pearlite	181	177	386
	Spheroidized	344	325	381
0.6 % carbon steel	Ferrite-pearlite	253	250	574
	Spheroidized	400	381	438

まし、その後炉冷して、フェライト・パーライト組織の試料（以後では簡単のためにパーライト組織の試料と呼ぶ）とセメントナイト球状化組織の試料を作製した。純鉄試料は 700°C で 28.8 ksec 真空焼なまし、炉冷した。

2・2 実験方法

試料に水素を吸収させる方法にはカソード電解法を用いた。カソード電解液には、水素吸収促進剤としての少量の NaAsO_2 (10 g/m³) を含む CH_3OH (69.8 vol %) + H_2O (27.8 vol %) + H_2SO_4 (2.4 vol %) 溶液を用い、カソード電流密度 (i_c) は 100 A/m²、液温は室温 (7°C ~ 22°C) とした。Fig. 1 に示すように、試料中への水素の導入、AE の測定、試料への荷重の付加を同時に行なうために、試料に電解槽を装着して、試料をカソード分極した。

予ひずみは、引張試験機によって 10 % 伸びまで引張変形して付加した。

水素吸収量の測定にはグリセリン置換法を用いた。

Fig. 1. Schematic representation of experimental apparatus.

すなわちカソード電解法で水素を吸収させた後できるだけ手早くグリセリン中に浸漬し、室温に約 2 日間 (173 ksec) 放置した後試料中から放出された水素ガスの体積を測定して、標準状態 (0°C, 1 atm (1 × 10⁵ Pa)) での体積に換算した。なお試料をグリセリン中に浸漬するまでに約 5 sec を要したが、その間に散逸する水素量は無視した。また 2 日間室温に放置することによって水素の放出はほとんど認められなくなる。

水素損傷については、顕微鏡観察、AE の測定、X 線回折ピークの半価幅の測定に基づいて調べた。AE の計測条件は、増幅度 80 dB、周波数範囲 100 kHz ~ 1 MHz、しきい値 250 mV とした。X 線回折ピーク (Fe[211]) は Co ターゲット、Fe フィルターを用いて 40 kV, 20 mA で測定した。透過電顕観察は超高压電子顕微鏡 (JEM-1000, 九州大学超高压電子顕微鏡室) を用い、加速電圧は 1000 kV とした。

3 実験結果および考察

3・1 微小クラックの観察

カソード電解法で炭素鋼試料に水素を吸収させると、多量の水素が導入されるために、外部応力の大きさにかわらず微小クラックが発生した。そこで本論文では、外部応力を付加しない場合の結果をまず 3・1 と 3・2 節で検討し、クラックの発生に対する外部応力の効果については 3・3 節で検討する。クラックの発生場所を調べるために、水素を吸収させた試料の表面層を研磨した後エッチングして、その試料表面を走査

Fig. 2. Hydrogen-induced microcracks observed in 0.3 % carbon steels with ferrite-pearlite structure (a) and with spheroidized structure (b) polarized cathodically for 3.6 ksec at 100 A/m². (g. b. : grain boundary)

Fig. 3. Percent of hydrogen-induced cracks observed at the ferrite-pearlite interface or in the pearlite phase (type A), and in the ferrite phase (type B) in 0.1 % carbon steel with ferrite-pearlite structure.

電子顕微鏡で観察した。

0.1 %, 0.3 %, 0.6 % 炭素鋼試料の微小クラックを走査電子顕微鏡によって観察した結果（その一例を Fig. 2 に示す）では、パーライト組織の試料の場合（Fig. 2 (a)）には、微小クラックの発生場所は、(A)パーライト-フェライト界面またはパーライト内部、(B)初析フェライト粒内であった。パーライト組織の 0.1 % 炭素鋼試料において観察されたクラックを、このような 2 種類の発生場所に分類した場合のそれぞれのクラックの数を Fig. 3 に示す。これらのクラックの多くは(A)のクラックであることがわかる。セメンタイト球状化組織の試料の場合には、パーライト組織の試料の場合と比べて、微小クラックの数は少なかった。また結晶粒径が小さなために Fig. 2(b)の写真ではわかりにくい、クラックの発生場所はフェライト粒内であり、析出物（セメンタイト）の近傍にとくに多く存在するようなことはなかった。

3・2 微小クラックの数, AE 発生数の累積数, X 線回折ピークの半価幅, 水素吸収量の電解時間依存性

水素吸収に伴って発生する AE の波形の一例を Fig. 4 に示す。本実験の実験条件で検出される AE は突発型の AE である。なお電解時間による AE 波形の変化は認められなかった。前述のようにして観察したクラックの数, AE 発生数の累積数 (AE 累積数), X 線回折ピークの半価幅, グリセリン置換法で測定した水素吸収量の電解時間依存性を、パーライト組織の試料については Fig. 5 に、セメンタイト球状化組織の試料については Fig. 6 に示す。

水素吸収に伴ってクラックが発生するが、ある電解時間後にはあまり新たなクラックの発生が起こらなくなり、クラックの数はほぼ一定になる。AE 累積数, X 線回折ピークの半価幅, 水素吸収量の電解時間変

Fig. 4. Acoustic emission observed in 0.1 % carbon steel with ferrite-pearlite structure charged with hydrogen.

Fig. 5. For carbon steels with ferrite-pearlite structure, charging time dependence of number of hydrogen-induced cracks (a), AE (acoustic emission) total count (b), X-ray line broadening of Fe {211} diffraction peak (c), and dissolved hydrogen content (d).

化にも、クラックの発生数の電解時間変化と同様にそれぞれ飽和値が存在する。また、これらの電解時間変

Fig. 6. For carbon steels with spheroidized structure, charging time dependence of number of hydrogen-induced cracks (a), AE (acoustic emission) total count (b), X-ray line broadening of Fe [211] diffraction peak (c), and dissolved hydrogen content (d).

化は、それぞれの試料において(i)増加し始める電解時間、(ii)飽和値に達する電解時間などの変化の傾向がよく似ている。

水素吸収のための電解時間を変化させ、AE 累積数の異なる試料中のクラックの数を測定した。Fig. 7 に示すように、それぞれの試料において水素吸収に伴って発生するクラックの数と AE 累積数の間にはほぼ比例関係が認められる。本実験で検出された AE は突発型の AE であり、その累積数はクラックの数とほぼ比例することより、この AE は水素吸収に伴うクラックの発生に起因することが示唆される。また前報^{9), 10), 11)}で述べたように、水素の吸収に伴う X 線回折ピークの半価幅の増加は転位密度の増加によるものである。さらに水素吸収量の時間変化は、転位などの格子欠陥の影響を受けていない炭素鋼中の水素の拡散係数¹²⁾から推測される変化よりも極めて遅い。このことはグリセリン置換法で検出される大部分の水素は、水素吸収に伴って発生した転位などの格子欠陥にトラップされたものであることを示す。

Fig. 7. Relations between AE total count and number of hydrogen-induced cracks for carbon steels with ferrite-pearlite structure (a) and spheroidized structure (b).

これらの実験結果から、(1)固溶水素の析出によって微小クラックが発生するために AE が発生すること、(2)クラックの発生に伴う転位密度の増加のために X 線回折ピークの半価幅が増加すること、(3)水素の析出によって水素のトラップ位置となる格子欠陥の数が増加し、そのために水素吸収量の増加が起ること、つまり試料組織の相違による水素吸収量の大小によってクラックの発生の難易が決まるのではなく、水素吸収に伴って発生するクラックの数や転位の密度によって水素吸収量の大小が決まること、(4)微小クラックと AE の発生、転位密度の増加、水素吸収量の増加はほぼ同時に起っていることがわかる。

また水素吸収に伴って微小クラックが発生し始めるまでの電解時間は、炭素量が同じであればパーライト組織の試料よりもセメンタイト球状化組織の試料の方がその時間は長い。クラックの走査電顕観察の結果からパーライト組織の試料の方がクラックの発生数の多いことを前に述べたが、クラック発生の電解時間依存性からも、パーライト組織の試料の方がクラックが発生し易いと言える。

さらに、クラックの数と AE 累積数に飽和値が存在することと、それらはほぼ比例することから、クラックの発生場所の数は有限であって、ある決まった場所のみでクラックは発生することになる。

3.3 微小クラックの発生に対する外部圧力と予ひずみの効果

前述のように、水素吸収に伴う微小クラックの発生には、水素による内部応力の発生と試料の組織とが大きな影響を持つ。そこで次に試料に外部応力あるいは予ひずみを付加することによって、試料中の応力状態と転位密度とを変化させて、クラックの発生を調べた。

降伏応力よりも小さな静的外部応力 ($\sigma = 98 \text{ MPa}$) を付加しながら水素吸収に伴う AE を検出し、その

後試料中の微小クラックを観察した。外部応力を付加しても微小クラックの発生場所の変化は認められなかった。また外部応力を付加してもパーライト組織の0.1%炭素鋼試料におけるクラックの発生数とAE累積数とは比例関係が成り立ち、外部応力の付加による比例定数の変化は認められなかった。外部応力を付加した場合と、付加していない場合とにおける電解時間 10^4 secでのAE累積数の炭素依存性をFig. 8に示す。試料の組織と炭素量にかかわらず外部応力の付加によるAE累積数の変化は認められない。すなわち水素吸収に伴う微小クラックの発生には、98 MPaのように降伏応力よりも小さな外部応力はほとんど影響せず、固溶水素あるいは析出水素による内部応力が支配的な効果を持つことになる。

Fig. 8. Effect of external applied stress ($\sigma = 98$ MPa) on AE total count for carbon steels with ferrite-pearlite structure (a) and spheroidized structure (b).

一方、10%の予ひずみの付加によっても、パーライト組織の0.1%炭素鋼試料におけるクラックの発生数とAE累積数との間の比例定数の変化は認められなかった。10%の予ひずみを加えた試料におけるAE累積数の炭素量依存性をFig. 9に示す。パーライト組織の試料、セメンタイト球状化組織の試料ともに予ひずみの付加によってAE累積数(クラックの数)

Fig. 9. Effect of pre-strain ($\epsilon_p = 10\%$) on AE total count for carbon steels with ferrite-pearlite structure (a) and spheroidized structure (b).

は著しく増加する。しかし、予ひずみの付加によるクラックの発生場所の変化は認められなかった。

水素吸収に伴って発生する結晶粒内の微小クラックについての従来の報告によれば、クラックの破面は $\{110\}$ 面または $\{112\}$ 面とされている。^{3),4)}これらの面はすべり面であり、水素吸収によるクラックの発生には、すべり転位の集積が大きな影響を持っていると思われる。また引張変形中に形成される変形帯には多量の水素(トリチウム)がトラップされ、¹³⁾この変形帯でクラックの発生が認められている。¹⁴⁾このような従来の報告は、クラックの発生に対して転位が影響を持つという点では本研究の実験結果と一致する。

3・4 微小クラックの発生過程

前述のように、炭素鋼試料での微小クラックの発生は析出物(界面)の形状と転位の影響を強く受ける。そこで微小クラックの発生過程を、これらの実験結果を考慮しながら検討する。透過電子顕微鏡による炭素鋼中のクラックの観察結果の一部については、すでに我々は報告している。しかしその観察結果によれば、走査電子顕微鏡でパーライト-フェライト界面に多くのクラックが認められた試料であっても、透過電顕観察用試料作製の際にパーライト-フェライト界面の局部腐食が起こり、その局部腐食による溝と水素吸収に伴うクラックとを区別できず、透過電子顕微鏡観察ではそのクラックを確認することができなかった。一方、純鉄(電解鉄)に水素を多量に吸収させると、結晶粒界からその近傍に破面を持つクラックが観察される。^{4),10)}クラックの発生に界面(結晶粒界、パーライト界面、析出物界面)が影響をおよぼすということについては、炭素鋼試料、純鉄試料ともに同じであるので、純鉄試料におけるクラックの観察を行ない、クラックの発生過程を検討することにした。

純鉄試料におけるクラックをFig. 10に示す。走査電子顕微鏡による観察(Fig. 10(a))では、結晶粒界近傍にクラックが認められる。その破面は粒界に沿うのではなく、その端は粒界と粒内にある。Fig. 10(b)に示すように、透過電子顕微鏡による観察では、前報の観察結果と同様に、結晶粒界と析出物界面の近傍でクラックと転位の発生が認められる。クラックの両端は結晶粒界に接しているが、その破面は粒界ではない。

前述のように、多くのクラックの発生場所は界面近傍であることからすれば、クラックを発生させるための何らかの変化が水素吸収によってまず界面近傍に起こることがわかる。また水素吸収によって界面(結晶粒界)近傍に転位が発生する。さらにクラックの発生には、転位(集積転位)が大きな影響を持つことも確かである。そこで、これらの実験結果とFig. 11などの多くの透過電顕写真から、クラックの発生過程を推

Fig. 10. Hydrogen-induced microcracks observed in pure iron specimens. Scanning electron micrograph (a) and transmission electron micrograph (b) show microcracks near interfaces (grain boundaries).

測した：(1)水素のトラップ位置である界面（結晶粒界）に偏析した水素によって大きな内部応力が発生し、転位を放出する（Fig. 11 (a)）。(2)この転位によって界面近傍に集積転位（転位壁）が形成される（Fig. 11 (b), (c)）。(3)この転位壁に水素が偏析して、そこでも大きな内部応力が発生する。このためにその転位壁の

場所にクラックが生じる（Fig. 11 (d)）。(4)そのクラック内部で析出した水素ガスの大きな圧力（応力）によってクラックの開口と成長（試料の体積膨張）が起こり、Fig. 2 に示したようなクラックになるとともに大規模に転位が発生する。このようなクラックの発生過程において、界面でクラックが発生することなく、その近傍の転位壁で発生する原因については現在のところ明らかではない。

試料の組織によらず転位壁の場所でクラックが発生するとすれば、セメンタイト球状化組織よりもパーライト組織の炭素鋼試料の方がクラックの発生が著しいということは、パーライト組織の炭素鋼試料の方が転位壁の形成が容易であること、あるいはクラックの発生の容易な転位壁が形成されることを意味する。このことの詳細については今後検討する。

4 結 論

カソード電解法で多量の水素を炭素鋼（純鉄）に吸収させた場合の微小クラックの発生と AE の発生とについて調べて、次の結論を得た。

(1)セメンタイト球状化組織の炭素鋼試料よりもパーライト組織の炭素鋼試料の方がクラックの発生が顕著であった。その発生場所の多くはパーライト組織の試料では、パーライト-フェライト界面あるいはパーライト内部であり、セメンタイト球状化組織の試料では、フェライト粒内であった。

(2)水素吸収に伴うクラックの発生過程を次のように考えると、クラックの発生に対する界面と転位の効果、

Fig. 11. Hydrogen-induced microcracks are estimated to be formed as follows : Dislocations are generated from an interface (grain boundary) by the internal stress of hydrogen atoms trapped at the interface (a), (b). They tangle each other to make a dislocation wall (c). And then a microcrack is formed along the dislocation wall by the large internal stress resulting from hydrogen atoms trapped there.

および水素を吸収させた純鉄試料中でのクラックと転位の発生に関する多くの顕微鏡観察結果とを説明できる: (i) 水素のトラップサイトである界面への水素の偏析と, 大きな内部応力の発生, (ii) それによる転位の発生と界面近傍での転位壁の形成, (iii) 水素のトラップサイトである転位壁への水素の偏析, (iv) そこでの大きな内部応力とクラックの発生.

(3) AE の信号として, 微小クラックの発生を検出できる. また AE 累積数はクラックの数とほぼ比例する.

(4) 炭素量が同じであれば, 微小クラックが発生するまでの電解時間は, セメントタイト球状化組織の炭素鋼試料よりもパーライト組織の炭素鋼試料の方が短く, クラックが発生し易い.

(5) 試料の組織, 炭素量にかかわらず, クラックの発生場所の数は有限である.

(6) 外部応力を付加してもクラックの発生場所と, AE 累積数 (クラックの発生数) の変位は認められない. すなわち水素吸収に伴う微小クラックの発生には外部応力はほとんど影響せず, 固溶水素あるいは析出水素による内部応力が支配的な効果を持つ.

(7) 予ひずみを加えることによって, 水素吸収に伴う AE の発生 (クラックの発生) は顕著になる.

参 考 文 献

1) I. M. Bernstein, Met. Trans., **1**, 3143 (1970).

- 2) 羽木秀樹, 浅野 滋, 大谷南海男, 名古屋工業大学学報, **26**, 273 (1974).
- 3) F. Nakasato and I. M. Bernstein, Met. Trans., **9A**, 1317 (1978).
- 4) 高橋平七郎, 竹内太郎, 原 敬道, 日本金属学会誌, **43**, 492 (1979).
- 5) C. A. Zapffe and C. E. Sims, Metals and Alloys, **11**, 145, 177 (1940).
- 6) F. de Kazinczy, J. Iron Steel Inst., **177**, 85 (1954).
- 7) F. Garafalo, Y. T. Chou and V. Ambegaokar, Acta Met., **8**, 504 (1960).
- 8) A. S. Tetelman and W. D. Robertson, Trans. Met. Soc. AIME, **224**, 775 (1962); Acta Met., **11**, 415 (1963).
- 9) 岸 輝雄, 堀内 良, 金属材料, **17**, No. 2, 9 (1977).
- 10) 羽木秀樹, 林 安徳, 大谷南海男, 日本金属学会誌, **42**, 124 (1978).
- 11) 羽木秀樹, 林 安徳, 大谷南海男, 日本金属学会誌, **44**, 1440 (1980).
- 12) 中井揚一, “水素による遅れ破壊の機構”, p. 75 (1975) 鉄鋼基礎共同研究会, 遅れ破壊部会.
- 13) I. Taguchi, Proc. 2nd JIM Int. Symp. on Hydrogen in Metals, Suppl. to Trans. JIM, **21**, 225 (1980).
- 14) 南雲道彦, 宮本勝良, 日本金属学会誌, **45**, 1309 (1981).
- 15) 沢本 章, 林 安徳, 大谷南海男, 日本金属学会誌, **43**, 513 (1979).