定荷重フラクトグラフィ法による水素助長割れ特性の検討[†]

大塚 尚武* 山本 寛**

Study on Hydrogen-Assisted Cracking by the Holding-Load and Fractographic Method

by

Naotake OHTSUKA* and Hiroshi YAMAMOTO**

The holding-load and fractographic (HLF) method proposed by the present authors was applied to hydrogen assisted cracking (HAC) test for five different heat-treated 2-1/4Cr-1Mo steels with different strength, and the effects of material strength and test condition on the threshold stress intensity factor K_{IH} and fracture toughness K_{IC} of hydrogen charged materials were discussed.

The K_{IH} decreased with an increase in accumulated hydrogen density in a specimen and showed just a little dependence on the tensile strength. The K_{IC} was shown to be independent of the hydrogen density and the amount of crack extension during the HAC test, and it approximately coincided with the fracture toughness K_{IC} before hydrogen absorption. These results indicate the applicability of the HLF method to HAC test with high accuracy.

Key words: Hydrogen-assisted cracking, Threshold stress intensity, Fracture toughness, Fractography, Crack extension, Diffusion of hydrogen

1 緒 言

高温高压の水素雰囲気または硫化水素を含む環境下で使用される压力容器は器壁中に多量の水素が運転中に浸入し、運転停止時に過飽和の水素が残留して水素ぜい化や割れを生じることがある。このような環境下で使用される压力容器の安全性を向上させるためには、水素助長割れの進展特性に及ぼす諸因子の影響を十分把握する必要がある。

応力腐食割れまたは水素助長割れの下限界応力拡大係数 (K_{ISCC} または K_{IH}) およびそれらの割れ進展速度を精度良く求めるための試験方法として定荷重フラクトグラフィ (HLF) 法が提案されている^{1),2)}。この方法を用いて2種類の鋼の水素助長割れ特性を調べた結果によると、従来の方法、特に予き裂試験片に遅い一定負荷速度で負荷したときの荷重-変位関係から K_{IH} を求めるライジングロード法や一定の変位を一定時間与えたときの K_I と破断時間の関係から K_{IH} を求めるボルトロード法では、 K_{IH} を高目に評価することがあるのでこれらのデータを見直す必要があることが指摘された²⁾。また、上述のボルトロード法では、試験中に高応力場を伴うき裂先端が移動し続ける。この高応力場ではマトリクス中の水素が拡散・集積して水素濃度が高くなるので、き裂進展が停止するまでき裂先端で

の水素の集積が飽和することがない。そのため試験に長時間を要する。さらに、試験終了後の除荷変位から荷重を求めるので K_I 値の測定精度が一般に良くなり、得られる K_{IH} は初期負荷条件の影響を受けるなどの問題がある³⁾。それに対し、HLF 法は、き裂先端に水素が拡散・集積するだけの比較的短い時間負荷し、その間にき裂が進展開始するか否かを破面の直接観察により判定する方法であるので、上述の2方法より精度よく比較的短時間で K_{IH} を求めることができる。

そこで本報では、強度特性の異なる5種類の2-1/4Cr-1Mo 鋼のHLF法を適用して水素助長割れ特性を調べるとともに、本法を応用して水素環境下での破壊じん性 K_{CH} を求め、これらの特性に及ぼす試験条件の影響を検討した。

2 試験方法

2・1 試験材および試験片

試験に用いた材料は熱処理条件の異なる5種類の2-1/4Cr-1Mo 鋼板である。鋼材 A および B は市販の

Table 1. Chemical composition of test steels (wt. %).

Steel	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo
A, B	0.14	0.13	0.50	0.010	0.002	2.35	0.94
C, D, E	0.13	0.15	0.45	0.003	0.002	2.29	1.05

[†] 原稿受理 平成3年11月19日 Received Nov. 19, 1991

* 正 会 員 龍谷大学理工学部機械システム工学科 〒520-21 大津市瀬田大江町横谷, Dept. of Mech. & System Eng., Ryukoku Univ., Seta, Ohtsu, 520-21

** 千代田化工建設(株)分析・材料技術センタ 〒221 横浜市神奈川区守屋町, Chiyoda Corp., Kanagawa-ku, Yokohama, 221

Table II. Heat treatment, charging condition of hydrogen, and the initial hydrogen density, C_{H_0} , of test steels.

Steel	Heat treatment	Charging condition of hydrogen	C_{H_0} , ppm
A	930°C for 3 h → AC → 690°C for 4 h → AC	450°C at 15 MPa for 72 h	4.6
B	Steel A → 930°C for 1.5 h → WQ → 620°C for 1.5 h → AC		2.8
C, D, E	930°C → WQ → 580°C for 1.5 h → AC → 600°C for 1.5 h → AC	450°C at 6.5 MPa for 72 h	—
C	→ 700°C for 4 h → FC		2.6
D	→ 650°C for 2 h → FC		—
E	→ 600°C for 2 h → FC		2.5

AC=air cooled. WQ=water quenched. FC=furnace cooled.

Table III. Tensile properties of test steels.

Steel	Yielding stress (MPa)	Ultimate tensile strength (MPa)	Elongation (%)	Reduction of area (%)
A	545	679	20.0	79.0
B	620	739	25.4	78.8
C	452	601	24.7	82.4
D	612	737	20.7	81.2
E	820	933	18.2	75.5

鋼板で、その原厚は 90 mm である。鋼材 C、D および E は、250 トン転炉溶製 → インゴット造塊 → 分塊圧延 → 厚板圧延 → 熱処理の工程で製造された 150 mm^l×1800 mm^w×3000 mm^t の鋼板である。⁴⁾ それぞれの化学成分を Table I に示す。これらの鋼板は強度を変えるため、Table II に示す異なる熱処理を施した。各鋼材の機械的性質を Table III に示す。

これらの鋼材から切り出した 20% 深さの側溝を有する 1T-CT 試験片を試験に用いた。試験片の疲労予き裂は $K_{I, \max} \leq 22 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ の条件で導入し、予き裂長さ⁵⁾と試験片の幅の比 a/W は約 0.52 であった。

これらの試験片の表面にニッケルメッキを施した後、オートクレーブで 450°C の水素環境下に 72 hr 保持し、水素を吸蔵させた。オートクレーブ中の水素圧は Table II に示すように鋼材 A では 15 MPa、鋼材 B、C、D、E では 6.5 MPa であった。試験片をオートクレーブから取り出して室温まで急冷した後、ただちに次の 2・2 節に概要を述べる試験片中水素量の測定および定荷重フラクトグラフィ (HLF) 法による試験等を行った。オートクレーブから取り出してすぐに試験できない試験片は、液体窒素中にただちに浸漬し保存した。

2・2 試験片中水素量の測定

試験片中の吸蔵水素量を調べるため、オートクレーブから取り出した試験片から 25×30×40 mm のサンプルを短時間で切り出し、室温のグリセリン中に放置した。そして、サンプルから放出される水素量をガラスシリンダに捕集するグリセリン置換増量法により⁵⁾拡散性水素量を測定した。サンプルからの水素放出がほとんど見られなくなった後、このサンプルからさらに

小片を切り出して溶融させ、不活性ガス溶解ガスクロ法により残存する非拡散性水素量を測定した。そして、これらの拡散性水素量と非拡散性水素量の和から試験片中に吸蔵されている全水素量 C_H を推定した。

2・3 HLF 試験等の方法

試験片は負荷速度 147 kN/min ($\dot{K}_I = 30 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}/\text{min}$) で負荷し所定の K_{Ic} レベルで一定時間 (通常は 24 hr) 保存する HL 試験を行った後、除荷した。液体窒素温度で試験片を強制破断させた後、破面を走査電子顕微鏡で観察し、試験中のき裂の進展量 Δa_H を測定した。各試験片の荷重保持時の K_I と Δa_H の関係を直線近似し、 K_I 軸との交点から K_{IH} を求めた (HLF 試験^{1), 2)}。一部の試験片では初期負荷速度の影響をみるため、クロスヘッド速度 $8.6 \times 10^{-4} \text{ mm/min}$ ($\dot{K}_I = 0.09 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}/\text{min}$) で負荷するライジングロード試験後に所定の K_{Ic} レベルで 24 hr 一定に保持する RL → HL 試験も行った。

鋼材 A については、さらに水素環境下で破壊じん性 K_{CH} を求めるため、高い K_{Ic} レベルで HL 試験を行い、試験中に試験片を破断させた。また、比較のため水素を吸蔵させていない試験片および水素吸蔵試験片について、日本機械学会基準 JSME S001-1981 に準拠した修正 J_{Ic} 試験も行った。ただし、後者の試験片のクロスヘッド速度は 10 および 0.5 mm/min ($\dot{K}_I = 1050$ および $52 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}/\text{min}$) の 2 条件で行った。

3 試験結果および考察

3・1 試験片中水素の拡散挙動

試験片をオートクレーブから取り出してからの経過時間と試験片中に残存していると推定される全水素量 C_H との関係を鋼材 A、B、C および E について Fig. 1 に示す。本図を短時間側に外挿することにより、オートクレーブから取り出した直後の初期吸蔵水素量は、オートクレーブの水素圧が上昇し、材料の強度が低下するにつれて増大することがわかる。また、水素の拡散挙動は材料の強度特性により大きく異なり、材料強度の低下につれて水素の拡散係数が大きくなって水素の放出が促進される。すなわち、比較的低強度の鋼材 C では、吸蔵されたマトリクス中の水素が 24 hr

Fig. 1. The change of residual hydrogen density, C_H , in the steels.

(1440 min) 中にほとんど放出されるほど水素の移動が容易なので、この時間内にき裂先端にも水素が十分拡散により集積されていると考えられることから、HL 試験における荷重保持時間は 24 hr で十分と思われる。一方、高強度の鋼材 E では逆に、吸蔵水素のほとんどが 24 hr 後に残存しているので、き裂先端への水素の拡散はこの時間では不十分と考えられる。また、中間の強度の鋼材 B では、24 hr ではほぼ十分な若干不足気味の程度と推測される。

オートクレープから試験片を取り出して HL 試験を開始するまで約 10 min を要するので、試験開始時の初期残存水素量 C_{H0} は、Table II に示すように、鋼材 A, B, C および E についてそれぞれ 4.6, 2.8, 2.6 および 2.5 ppm と推定される。HL 試験中に試験片中の水素濃度は変化するが、 K_{IH} は水素の非定常変化よりもき裂進展開始時におけるき裂先端の集積水素濃度に依存する。しかし、このき裂先端の水素濃度の測定は困難である。マトリクス中の水素濃度が高いほど同一時間内に拡散する水素量は多いので、き裂先端に拡散してきた水素の元は HL 試験開始時にき裂の周囲にあった比較的高い濃度の水素が主であって、試験終了時の比較的低濃度の水素は少ないと考えられる。そこで、便宜的に試験開始時にマトリクス中にはば一様に分布していた初期残存水素量 C_{H0} で K_{IH} を整理する。なお、荷重保持中に水素濃度が非定常変化する HL 試験は、高温高压の水素環境下で使用される容器の起動・停止時の状態に対応するが、上述のようにこのときのき裂進展挙動は水素濃度の非定常変化の有無にかかわらず、各時点におけるき裂先端部の水素濃度に依存する。

3・2 水素助長割れの下限界応力拡大係数 K_{IH}

Fig. 2. Relationship between crack extension during holding-load, Δa_H , and holding stress intensity factor, K_I , for Steels A and B.

HL 試験で 24 hr の荷重保持中に進展した鋼材 A, B の試験片の水素助長割れ進展量 Δa_H と K_I との関係を図 2 に示す。本図より、水素助長割れの下限界応力拡大係数 K_{IH} は鋼材 A で $23 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ 、鋼材 B で $39 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ となる。Fig. 2 には、鋼材 B で荷重保持時間を 168 hr にした場合の結果も示されている。このときの K_{IH} は $36 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ に低下しているが、その低下量は $3 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ でそれほど大きくない。しかし Fig. 1 によると、マトリクス中の水素が拡散してき裂先端の高応力場に集積するまでの時間は材料の強度に依存し、24 hr 内に拡散する鋼材 E の水素量は他の鋼材に比してかなり少ないので、鋼材 E 程度の強度を有する鋼では荷重保持時間が 24 hr では不足すると予想される。

鋼材 C, D, E について、試験片の荷重保持時間が 24 hr 中の水素助長割れ進展量 Δa_H と K_I との関係を

Fig. 3. Relationship between crack extension during holding-load, Δa_H , and holding stress intensity factor, K_I , for Steels C, D, and E. The asterisk indicates the HL test with holding duration of 137 hours.

Fig. 3 に示す。本図によると鋼材 C, D, E の K_{IH} はそれぞれ 28, 58, 61 $\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ となる。本図には、鋼材 E については、図中に * 印で示すように荷重保持時間を 137 hr (8220 min) に変えた試験も行ったが、24 hr の保持の場合とあまり差が認められなかった。そこでさらに、低負荷速度の後に定荷重保持した RL $\rightarrow$ HL 試験を行った。この試験では負荷開始以後の全試験時間が 137 hr HL 試験の時間より短かったのに、図示のように K_{IH} を 40 $\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ に急減させている。また、HL 試験では予き裂先端に高ひずみ域が形成された後に鋼中の水素が拡散により集積されるのに対して、RL 試験では低負荷速度のため予き裂先端での高ひずみ域の形成と水素の集積が徐々に併行して行われる。これらのことから、RL $\rightarrow$ HL 試験で K_{IH} が低下した原因は、保持時間が長くなったことよりも、高強度鋼で高ひずみの負荷と水素の集積との相互作用が無視できなくなったためと考えられる。また、水素助長割れ破面は鋼材の強度および K_I レベルの上昇につれて粒界型から擬へき開型に移行することも確認されているので、破面形態の影響も今後さらに検討を要する。

Fig. 2 および Fig. 3 で得られた K_{IH} と材料の引張強さとの関係を Fig. 4 に示す。図中に示した数値は試験開始時の初期残存水素量 C_{H0} の値である。これから、材料中の水素濃度の増大につれて K_{IH} は減少することがわかる。前述のように、鋼材 B や E のような強度の高い鋼では K_{IH} は荷重保持時間や保持前の負荷速度の影響を受けるが、これを考慮した K_{IH} の下限値はあまり強度に依存していない。従来は強度の上昇につれて K_{IH} が低下するといわれていたが、本図によるとむしろ逆の傾向、または中強度で若干中高の傾向がある

Fig. 4. Effects of tensile strength and hydrogen density on K_{IH} . The numbers in the figure are the initial residual hydrogen density C_{H0} . The asterisk indicates the HL test with holding duration of 168 hours.

ので、特に低強度鋼では注意を要する。従来のデータとの差異はおもに K_{IH} の測定精度によると考えられる。このことから、荷重保持時間や保持前の負荷速度、試験中の水素濃度変化、疲労予き裂導入条件などの試験条件の影響をより詳細に究明すると、 K_{IH} はさらに小さくなる可能性がある。特に、平面ひずみ破壊じん性試験方法に関する ASTM 規格 E399 を参考にすると、0.6 K_{IH} が疲労予き裂導入時の $K_{f,max}$ に近づくと予負荷の影響が無視できなくなるので、 $K_{f,max}$ が 0 の理想き裂で果して有限の K_{IH} が存在するかの疑問もある。そのため、材料中の割れの K_I が K_{IH} 値を越える場合や設計基準では、 K_{IH} よりも限界のき裂進展速度に対する K_I 値が重要になると考えられる。 K_{IH} を用いる場合でも、き裂進展開始時の値としてでなく、特定の遅いき裂進展速度に対する K_I 値と解釈して便宜的に用いるべきであろう。この場合、HL 試験の保持時間が比較的短いので、Fig. 2 および Fig. 3 中の Δa_H を荷重保持時間で除した平均き裂進展速度から da/dt の近似値が得られるということも HL 試験の利点に挙げることができる。^(1),2)

3・3 水素環境下での破壊じん性 K_{CH}

鋼材 A の水素吸蔵試験片について修正 J_{Ic} 試験で得られた J 積分とき裂の進展量 Δa_H の関係を Fig. 5 に示す。図中、クロスヘッド速度の速い場合および遅い場合のき裂進展開始時の J_{Ic} はそれぞれ 27 および 10 kJ/m^2 である。図中には比較のため、鋼材 A の非水素吸蔵試験片について修正 J_{Ic} 試験で得られた J_{Ic} 値の範囲 45~55 kJ/m^2 、および Fig. 2 の同鋼の K_{IH} を J 積分に換算した $J_{IH}=2.3 \text{ kJ/m}^2$ の値を示してある。本図によると、水素吸蔵試験片の J_{Ic} は J_{Ic} と J_{IH} の間にあり、かつクロスヘッド速度を遅くするにつれて低下する。

鋼材 A の HL 試験中に破断した試験片について、破断時の J 積分から換算した破壊じん性 $K_{CH}(J)$ と試験中のき裂の進展量 Δa_H の関係を Fig. 6 に中空印で

Fig. 5. Relationship between J and Δa_H for Steel A after charging hydrogen.

Fig. 6. Relationship between fracture toughness, K_{CH} , and Δa_H for Steel A after charging hydrogen.

示す。また、予き裂長さに試験中のき裂の進展量を加えたものを予き裂長さとして K_I 値を補正したときの $K_{CH}(J)$ と Δa_H の関係を図中に中実印で示す。比較のため、Fig. 5 の同鋼の水素吸蔵試験片の J_{IH} および非水素吸蔵試験片の J_{IC} を K_I 値に換算した $K_{IH}(J)$ および $K_{IC}(J)$ の値、さらに Fig. 2 の K_{IH} の値も示してある。本図によると、水素吸蔵材の破壊じん性 $K_{CH}(J)$ は K_{IH} および $K_{IH}(J)$ より高く、また試験中のき裂の進展量 Δa_H に依存せずほぼ一定で、水素を吸蔵しない場合の $K_{IC}(J)$ 値にはほぼ等しい。

以上のことから、少なくとも Fig. 6 の鋼材 A の条件（初期残存水素量 4.6 ppm）では、材料中に水素が吸蔵されると、き裂の進展開始時の $K_{IH}(J)$ は低下し、かつ負荷速度等に依存して破壊抵抗値としての意味を失うが、破壊じん性 K_{CH} は水素を吸蔵する前の K_{IC} 値とほとんど変わらないと考えられる。そしてこの K_{CH} の値は、 K_{IH} を求める HLF 試験中に破断した試験片に試験中のき裂進展量を考慮して K_I 値を補正するだけで求めることができる。これらの結果によれば、水素吸蔵試験片の破壊試験または HLF 試験によって材料の平面ひずみ破壊じん性 K_{IC} を簡単に求め得る可能性が示唆される。

4 結 論

以前に提案した定荷重フラクトグラフィ（HLF）法を強度特性の異なる 5 種類の 2-1/4Cr-1Mo 鋼に適用して水素助長割れ特性を調べた結果、次の結論を得た。

(1) 材料強度の低下につれて、高温高压水素環境下で吸収される水素量は増大するが、その後の大気中で水素の放出速度は速く、水素の拡散係数が大きくなる。そのため、き裂先端への水素の集積は低強度鋼の方が比較的短時間で飽和状態に近づく。

(2) 鋼材 B（引張強さ 739 MPa）程度に強度が上昇すると HLF 試験の荷重保持時間が 24 hr で若干不足気味になる。また、鋼材 E のような高強度鋼（933 MPa）では水素助長割れの下限界応力拡大係数 K_{IH} は荷重保持前の負荷速度の影響を受け、高ひずみの負荷と水素の集積との相互作用が無視できなくなる。

(3) K_{IH} の下限値はあまり強度に依存せず、強度の上昇につれて K_{IH} が低下するとされていた従来とは逆、または中強度で若干中高の傾向があるので、低強度鋼では特に注意を要する。設計基準では、 K_{IH} よりも限界のき裂進展速度に対する K_I 値の方が重要になると考えられる。

(4) 水素吸蔵材のき裂進展開始時の K_{IH} は低下し、破壊抵抗値としての意味を失うが、破壊じん性 K_{CH} は水素吸蔵前の K_{IC} 値とほとんど変わらない。この K_{CH} 値は HLF 試験中に破断した試験片から簡単に求めることができ、材料の平面ひずみ破壊じん性 K_{IC} の測定に利用できる。

本研究の一部は、JPVRC・水素ぜい化専門委員会⁴⁾の共同研究の一環として行われた。同 Task Group V メンバー各位の有益な討論に感謝の意を表する。

（平成 3 年 9 月 25 日 第 6 回破壊力学シンポジウムにて講演）

参 考 文 献

- 1) 大塚尚武, 山本 寛, 内藤勝之, “装置部会研究討論会テキスト”, p. 26 (1984) 石油学会
- 2) 大塚尚武, 山本 寛, 材料, **36**, 267 (1987).
- 3) 「鋼の環境強度と破壊に関する共同研究」報告書 (1980) 日本学術振興会第129委員会
- 4) 压力容器研究会・水素脆化専門委員会・Task Group V, “2-1/4Cr-1Mo 鋼の水素脆化割れ下限界応力拡大係数 K_{IH} の測定とその応用” (1989) 日本鉄鋼協会
- 5) 藤井忠臣, 野村和夫, 鉄と鋼, **70**, 104 (1984).
- 6) 大塚尚武, 材料, **33**, 510 (1984).
- 7) N. Ohtsuka and H. Yamamoto, ASTM STP **1085**, 69 (1990).
- 8) W. E. Erwin and J. G. Ker, WRC Bulletin, **275** (1982).