水素拡散および水素吸蔵挙動の観点からの鉄鋼材料の水素脆化についての考察

櫛田 隆弘* 工藤 赳夫**

1. 緒 言

湿潤硫化水素環境で使用される炭素鋼ラインパイプにおける HIC (hydrogen induced cracking, 水素誘起割れ)⁽¹⁾, 低合金油井管における SSC (sulfide stress cracking, 硫化物応力割れ)⁽²⁾, あるいは高強度鋼の遅れ破壊⁽³⁾等, 水素脆化は鉄鋼材料にとって重要な問題である。これら水素脆化挙動の現象面と工業的な対策に関しては数多くの研究がなされ, 耐水素脆化性に優れる鋼材が開発されてきた。たとえば, 割れ起点となる介在物の除去あるいはその形態制御⁽⁴⁾, P, S 等不純物元素の低減⁽⁵⁾, 炭化物形成元素の添加による細粒化⁽⁶⁾, 焼入焼戻処理による組織の均一化⁽⁷⁾などである。

また, 水素脆化機構についても, 面圧説⁽⁸⁾, 原子間凝集力低下説⁽⁹⁾, 水素と転位の相互作用説⁽¹⁰⁾など, 種々の機構が提唱されている。今後の経済情勢を鑑みると, 材料の高強度化と使用環境の過酷化が進むと考えられ, より一層, 耐水素脆化性に優れる極限材料の開発が望まれるのは間違いない。しかしながら, 水素脆化機構に基づいた材料開発がなされているとは必ずしも言えず, もはや水素脆化機構の本質に基づいたものでなければ困難となるであろう。

筆者らは, HIC の新しい試験法として「HIC その場測定法」を考案した⁽¹¹⁾。その得られた結果を基に, さらに種々の環境における材料の水素脆化感受性を調査し, 水素脆化に対する 1 つの考え方を提唱している⁽¹²⁾。それは, 水素脆化感受性は鋼材の水素拡散係数に相関し, 結果として鋼材の強

度, 組成によらず, 水素濃度と応力の 2 因子から統一的に説明されるというものである。本報では, HIC その場測定法の原理, 実験結果, その適用例および考察について工学的な見地から紹介する。

2. HIC その場測定法

(1) 水素脆化に対する基本的な考え方

池田らは, HIC の発生を鋼中水素濃度 (hydrogen content in steel, C_0) と割れ臨界水素濃度 (threshold hydrogen content for cracking, C_{th}) の 2 つの概念でとらえ, 図 1 に示すように C_0 が C_{th} を越えたときに発生することを示した⁽¹³⁾。飯野⁽¹⁴⁾や Pressouyre⁽¹⁵⁾らも類似の概念を提示しており, C_0 が C_{th} を越えたときに水素脆化が発生すると一般的に考えられている。 C_0 は H_2S 分圧や pH 等の環境要因に左右される。一方, C_{th} は介在物の形態や量, 中心偏析等の材質因子に左右される鋼材固有のものである。

(2) HIC その場測定法の原理

HIC その場測定法は C_{th} を定量的に測定できるように考案したものである⁽¹¹⁾。電気化学的水素透過法と超音波探傷法を組合せた本法の構成を図 2 に示す。試験片を 2 槽で支え, 片面 (カソード面) から水素を陰極チャージして, 反対側 (アノード面) に拡散透過してくる水素を水素透過速度 (hydrogen permeation rate, J) として測定する。図 3 に示すように, チャージ電流を段階的に高めて J を増加させながら (す

* 住友金属工業株式会社鉄鋼技術研究所鋼管鋼材研究部副主任研究員 (〒660 尼崎市扶桑町1-8)

** 住友金属工業株式会社鉄鋼技術研究所鋼管鋼材研究部部長

Hydrogen Embrittlement in Steels from Viewpoints of Hydrogen Diffusion and Hydrogen Absorption; Takahiro Kushida, Takeo Kudo (Iron & Steel Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries Ltd., Amagasaki)

Keywords: hydrogen embrittlement, hydrogen content, diffusion coefficient, permeability, threshold hydrogen permeation rate, hydrogen induced cracking in situ measurement

1994年3月9日受理

図1 水素脆性発生の概念.

図2 HIC その場測定器の構成.

なわち C_0 を高めながら), 水浸型の超音波探傷子でアノード面の C スキャンを繰り返し HIC 発生の有無を調べる. 超音波探傷で HIC が検出された瞬間の J を割れ臨界水素透過速度 (threshold hydrogen permeation rate, J_{th}) とする. 本法のような片面水素透過状態では, 定常状態でアノード面で 0 になる直線の水素濃度勾配を有する. したがって, HIC が発生した瞬間のその HIC の周囲の水素濃度, すなわち C_{th} は, J_{th} と HIC までの距離 (l) および鋼中水素拡散係数 (diffusion coefficient of hydrogen in steel, D) から式 (1) で計算される. なお, D は水素透過曲線から計算される⁽¹⁶⁾. HIC その

場測定法にはこのように C_{th} が定量化できる利点の他に, HIC の発生位置と伝播の経時変化が記録できることから起点部が容易に特定でき, また, HIC の伝播速度が測定できる利点もある.

$$C_{th}(\text{ppm}) = 10^6 J_{th}[\text{A} \cdot \text{m}^{-2}] \times l[\text{m}] / D[\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}] \times 1.318 \quad (1)$$

(3) HIC その場測定実験

以下, 実験手法について簡単に説明する. 詳細は参考文献を参照されたい⁽¹¹⁾. 電気化学的水素透過法は, 山川らによって開発された簡便で精度のよい Ni メッキを用いる方法に従った⁽¹⁶⁾. Ni メッキした面をアノードとして濃度 1 kmol/m^3 の水酸化ナトリウム水溶液中で銀/塩化銀電極に対して 0 V にポテンシオスタットで保持しながら, 反対側のカソード面から水素をたとえば濃度 1.4 kg/m^3 チオ尿素を含む 5% 硫酸水溶液中で陰極チャージする.

HIC の検出は, ハリースニック社製の 10 MHz の超音波探傷子とソニックス社製の超音波探傷器 MARK-II を使用し, 自動スキャンにて行った. 探傷子から試験片までの距離を 30 mm とし, A スコープ上 B1 エコー 80% が得られる音圧での探傷を標準条件とした. この条件で, 0.3 mm 径以上の欠陥は検出可能であり, HIC の起点となる介在物の大きさが通常数 $100 \mu\text{m}$ 以上であることを考慮するとこの検出能は十分なものである. また, J が定常に達してから 1.8 ks 以内に HIC が検出されない場合, それ以降 HIC が発生しないことを確認している. そこで, $0.6 \sim 1.2 \text{ ks}$ 毎の自動スキャンによる HIC の発生と伝播のモニター, 定常的な J が得られてから 1.8 ks 後の陰極チャージ電流の増加を標準条件としている.

3. HIC その場測定法の適用結果と考察

(1) ラインパイプ材における硬化組織部の HIC 感受性の定量化

ラインパイプ用鋼における HIC の主たる原因の 1 つは,

図3 割れ臨界水素濃度 (C_{th}) と割れ臨界水素透過係数 ($J_{th} \times l$).

Mn, P 偏析部に生じる硬化組織である⁽¹⁾。ここでは中心偏析部を両面クラッド鋼を製造する要領で再現し、介在物のない硬化組織を HIC その場実験に供した。HIC は再現偏析材においても実管材と同じく硬化組織内部に発生した。HIC その場測定法で測定された J_{th} にアノード面から HIC までの距離 (l) を乗じて規格化したものを、割れ臨界水素透過係数 (threshold hydrogen permeation coefficient, $J_{th} \times l$) として偏析部の硬さ (荷重 98 mN で測定した微小硬さ) で整理すると、 $J_{th} \times l$ は偏析部の C, Mn および P 濃度によらず硬さと一義的な相関があり、図 4 に示すように偏析部が硬くなるほど $J_{th} \times l$ が低下することが判明した。

一方、これら再現偏析材の NACE 浴⁽¹⁷⁾ (0.5% 酢酸 + 5% 食塩水, 0.1 MPa H_2S 飽和, 298 K) 浸漬試験では、硬さが 330 Hv 以上の偏析部で HIC が発生するという結果が得られた。水素脆化に対する C_0 と C_{th} の概念に従えば、限界硬さ以上で C_0 が C_{th} を上回ったために HIC が発生したことになる。そこで、NACE 浴中の C_0 を評価する目的で、電気化学的水素透過法で NACE 条件下の J を測定した。板厚 (L) を乗じた水素透過係数 (hydrogen permeation coefficient, $J \times L$) の最大値は、図 5 に示すように、 $(15 \sim 18) \times 10^{-4} A/m$ の範囲にあった。

ところで、ある環境における C_0 の測定方法には、グリセリン置換法等のように水素ガス量を直接測定して求める方法の他に、電気化学的水素透過法によって $J \times L$ と D をそれぞれ求めて式 (2) から計算する方法がある⁽¹⁶⁾。

$$C_0 = J \times L / D \quad (2)$$

C_0 は $J \times L$ を D で除したものである。 $J \times L$ の最大値と $J_{th} \times l$ の比較は C_0 と C_{th} の比較と同等である。そこで HIC その場測定法で得られた $J_{th} \times l$ と NACE 浴中の $J \times L$ を比較すると、NACE 浴における HIC の発生に対する限界硬さは 320~340 Hv と推定され、図 5 に示すように、HIC 試験によって得られた限界硬さ 330 Hv とよく一致している。本結果は HIC その場測定法の妥当性を示している。

次に、HIC その場測定法で測定された $J_{th} \times l$ から偏析部の C_{th} を計算した。まず、本実験における HIC は偏析相の水素チャージ側の界面ごく近傍で発生したので、 C_{th} はその界面における偏析相の水素濃度に等しいとすることができる。さらに、母材相および偏析相への水素の溶解はヘンリーの法則に従い、水素の拡散は Fick の第 2 法則に従い、偏析相と母材相の C_0 は界面ではそれぞれの水素の固溶限の比に等しいと仮定する。水素の固溶限と D の積はほぼ一定であることが示されているので⁽¹⁸⁾、 C_{th} は $J_{th} \times l$ を偏析相の水素拡散係数 (D_s) で除したものに他ならない。そこで偏析用素材の D_s を電気化学的水素透過法により測定し、さらに C_{th} を計算した。結果を図 6 に示す。硬さによらず C_{th} はほぼ一定という結果になった。

一般には、高強度材の水素脆化感受性が高いのは C_{th} が低いとめと考えられているが⁽¹⁹⁾、後述するように、 C_{th} が強度

図 4 中心偏析部における HIC 感受性に及ぼす硬さの影響。

図 5 HIC 試験結果と「HIC その場測定法」により推定される限界硬さの対応。

によらず一定でも高強度材の高い水素脆化感受性が説明できる。また、その方が統一的に水素脆化を考えることができる。以下にその考え方とそれを支持する他の実験結果を示す。

(2) 割れ臨界水素透過係数および割れ臨界水素濃度に及ぼす強度の影響

HIC その場測定法では HIC 発生の $J_{th} \times l$ を直接的に測定することができる。SSC や遅れ破壊等についても間接的に測定することができる。筆者らは、陰極水素チャージ定荷重法により、まず、異なる応力下において水素脆化による破断を生じる限界の陰極電流密度を求め、次いで、電気化学的水素透過法により、その陰極電流密度に対応する $J_{th} \times l$ を求める方法を採用している⁽¹²⁾。この方法でも C_{th} は $J_{th} \times l$ と D から式 (1) で求められる。この陰極水素チャージ定荷重試験には、通常、応力集中係数 3.1 の環状切欠を有する丸棒試験片と、1.4 kg/mol³ のチオ尿素を含む 0.5% 硫酸水溶液を電解液として用いている。試験時間は 720 ks である。

焼戻温度により強度を調整した 0.17%C-0.26%Si-1.3

図6 中心偏析部における HIC の割れ臨界水素濃度に及ぼす硬さの影響。

%Mn 調質鋼の実験結果⁽¹²⁾を説明する。図7は、供試材の降伏応力(YS), 引張強さ(TS)および D と焼戻温度の相関を示したものである。高強度になるほど D が小さくなる。また、焼入ままあるいは低温焼戻時の結果より、 D はYSよりもTSに相関していると考えられる。図8に、先に述べた手法で得られた $J_{th} \times l$ と C_{th} に及ぼすTSの影響を示す。この実験においては付加応力はすべての鋼種について650 MPaと同じにした。 $J_{th} \times l$ はTSの上昇に伴って単調に減少するが、 D も同様に低下する結果、同じ応力下では C_{th} はTSによらずほぼ一定となった。これは無応力のHICその場実験によって得られた結果と同じであり、無応力を含めて応力一定であるならば C_{th} が強度によらずほぼ一定であることを示している。

(3) 固溶水素濃度に及ぼす強度の影響

図9に、NACE環境およびpH1のワルポール液(塩酸と酢酸ナトリウムからなる緩衝水溶液であり高力ボルト等の遅れ破壊試験によく用いられる)中のそれぞれの $J \times L$ 並びに C_0 を示す。このような系では通常、腐食が進むにしたが

図7 鋼中水素拡散係数に及ぼす強度の影響。

図8 割れ臨界水素透過係数および割れ臨界水素濃度に及ぼす強度の影響。

図9 環境の水素透過係数および固溶水素濃度に及ぼす強度の影響。

て腐食生成物の沈殿のため腐食速度が低下する。それに伴って $J \times L$ も浸漬時間に伴い低下してくるので、ここでは浸漬直後に得られる最大値に注目した。 $J \times L$ はTSに依存せずほぼ一定である。腐食反応すなわち環境と鋼の組成のみで決定されているからである。したがって、TSが上昇するほど D が小さくなるので C_0 は増加することになる。

このように、同一環境で比較すると $J \times L$ は強度によらず一定であり、高強度になるほど D が低下して C_0 が増加するので、強度によらず C_{th} が一定であるとしても、ある強度以上で C_0 が C_{th} を越えて水素脆化が発生することになる。つまり、水素脆化における限界硬さの概念が説明される。

(4) 割れ臨界水素透過係数および割れ臨界水素濃度に及ぼす置換型合金元素の影響

C_{th} が強度によらず一定としても、高強度化するほど D は低下し C_0 が増加することから水素脆化感受性が高まることが説明できる。ここではマルテンサイト系ステンレス鋼をベ

ースにして、置換型合金元素量の影響も同様に D 並びに C_0 の観点から説明できることを示す⁽²⁰⁾。

供試鋼は、炭素鋼から低合金鋼、5Cr, 9Cr, 13Cr 鋼、さらに低 C-Ni 含有 13Cr 鋼を基本成分として Cr, Ni, Mo をそれぞれ変化させたマルテンサイト鋼であり、焼入焼戻処理により引張強さを 759~784 MPa 程度に調整した。水素脆化感受性は陰極水素チャージ定荷重試験で評価した。 $J_{th} \times l$ に及ぼす合金元素量の影響を図 10 に示す。横軸は Cr, Ni および Mo の各合金元素の和で示している。合金元素量が高いほど $J_{th} \times l$ が低く、水素脆化感受性が高くなるという結果が得られた。炭素鋼、低合金鋼に比べて Cr 等の合金元素を 10% 以上含有する鋼は $J_{th} \times l$ が 1 桁以上小さい。

次に、図 11 に D に及ぼす合金元素の影響を示す。 $J_{th} \times l$ と同じく、合金元素量の増加に伴い D が低下した。図からは各合金元素の D を低下させる効果は合金元素の種類によらずほぼ合金元素量に依存しているように読み取れる。 $J_{th} \times l$ と同様に、炭素鋼、低合金鋼に比べて Cr 等の合金元素を 10% 以上含有する鋼は D が 1 桁以上小さかった。以上、 $J_{th} \times l$, D より求められる C_{th} はやはり合金元素量によらずほぼ一定となった。つまり、Cr, Ni, Mo 等の合金元素を含有させることは、水素脆化の観点からは D を低下させるという意味において、強度を上昇させることと同じであると考えられる。高強度鋼になるほど水素脆化の形態は粒界割れになるが、13Cr 系マルテンサイト鋼も典型的な粒界割れを示し、これらの水素脆化挙動が一致していることもそれを裏付けている。

図 12 に、低合金鋼の強度変化材⁽¹²⁾および合金元素量変化材⁽²⁰⁾の $J_{th} \times l$ と D の相関を示す。 $J_{th} \times l$ と D は強度および合金元素量に関係なくほぼ 1:1 に相関し、 D が小さいほど $J_{th} \times l$ も低い。したがって、 D を低下させる高強度化や高合金化は鋼材固有の水素脆化感受性を高めることになる。これは、図 13 に示すように C_{th} が鋼種(合金元素量)によらずほぼ

図10 割れ臨界水素透過係数に及ぼす合金元素量の影響。

図11 鋼中水素拡散係数に及ぼす合金元素量の影響。

一定であることの裏返しである。したがって、 D を測定することで鋼材固有の水素脆化感受性を推定することが可能である。強度によらず C_{th} がほぼ一定であるとの結果に付け加え、合金元素の C_{th} に及ぼす影響も小さいということは、水素脆化感受性が水素濃度に大きく依存していることを示唆している。このような挙動を説明するには、格子間凝集力低下説⁽⁹⁾が有力であると考えられる。

(5) 割れ臨界水素透過係数および割れ臨界水素濃度に及ぼす引張応力の影響

引張応力は水素脆化を大きく加速する。たとえば、NACE 浴中の HIC の限界硬さは 330 Hv であったが⁽¹¹⁾、 H_2S 環境で応力が存在する場合、SSC の限界硬さは 248 Hv とされている⁽²¹⁾。この場合、応力による加速は限界硬さの低下で現れる。硬さの低下は図 9 に示したように C_0 の低下と等価である。したがって、応力下では無応力の時に比べ、より低い水素濃度で水素脆化が発生することになる。事実、図 14 に示すように、 $J_{th} \times l$ および C_{th} のいずれも応力に伴って低下し、応力が高くなるほど水素脆化感受性が増大することが確認されている⁽¹²⁾。

図12 割れ臨界水素透過係数と鋼中水素拡散係数の相関。

図13 割れ臨界水素濃度に及ぼす合金元素量の影響。

また、応力は破壊力学的な観点から捉えると応力拡大係数 (K) になる。山川らによって、ある強度以下では C_0 と水素脆化に対する臨界応力拡大係数 K_{IH} がほぼ逆比例することが示されている⁽²²⁾。これは C_0 が高いほど水素脆化による亀裂が進展し易いことを表している。言い替えれば、同じ初期亀裂を考えると、 C_0 が高いほどより低い応力で亀裂伝播が始まることになり、 C_0 の増加により水素脆化感受性が增加するとする考察と矛盾しない。ところで、水素脆化試験の際の付加応力は、その鋼材の降伏応力あるいは引張強さに対する比で与えられることが多い。したがって、高強度材ほど試験応力は高くなる。また、実構造物を考えても、残留応力のある溶接部や高力ボルトなどでは降伏応力に近い応力が付加されている。局部腐食によって生じた孔食が遅れ破壊の起点になることを考慮すると、高強度材ほど初期 K 値は大きくなる。すなわち、応力の効果を導入することで、高強度材ほど C_{th} が低いという事実⁽¹⁹⁾も説明される。

たとえば、HIC は 600 MPa まで、SSC は 700~1000 MPa、遅れ破壊は 1100~1500 MPa 程度の TS を有する鋼材で問題となる⁽¹⁹⁾。また、HIC は H_2S 分圧 0.03 MPa 以上から発生しやすく⁽²³⁾、一方、SSC は TS 1000 MPa 程度の材料は

図14 水素脆化感受性に及ぼす応力の影響。

0.003 MPa 以上から、 TS 700 MPa 程度では 0.01 MPa 以上からそれぞれ発生しやすくなる⁽²⁴⁾。また、低合金鋼の遅れ破壊は隙間部等で腐食により pH が低下して水素が侵入することで発生すると考えられる。その隙間腐食部の pH は 3.5 程度になることが知られている⁽²⁵⁾。以上の水素脆化がそれぞれ問題となる鋼材の D および環境の $J \times L$ の測定値、並びに D および $J \times L$ から求められた C_0 を図15に示す。HIC, SSC および遅れ破壊は、 C_0 がそれぞれ約 1 ppm, 0.5~0.8 ppm, 0.1~0.3 ppm 程度で発生することになる。このように高強度になるほど水素脆化が問題となる C_0 は低下するが、高強度鋼であるがゆえに C_{th} が低下するのではなくて、応力の効果から説明されると考えられる。

4. 水素脆化の概念の材料開発への応用

(1) 本水素脆化理論と材料開発への応用の考え方

水素脆化は図1のように鋼材固有の C_{th} と C_0 の両者から考察されてきたが⁽¹³⁾、図16のように、 C_{th} と C_0 の代わりにそれぞれ、材料の $J_{th} \times l$ と環境と材料の組合せである $J \times L$ を用いて、その環境で使用できる鋼材の限界強度を示すことができる⁽¹²⁾。図中の横軸は引張応力に置き換えることも可能である。適用例については4.(3)節で説明する。

$J_{th} \times l$ は強度あるいは合金元素量に依存するが、図12に示したように D と対応しているので、電気化学的水素透過法で D を測定することで推定できる。一方、 $J \times L$ も同様に電気化学的水素透過法により容易に測定できる。これを水素脆化発生指標とする考え方はすでに山川、椿野らによって指摘されている⁽²⁶⁾。

また、水素脆化を発生するか否かは C_0 が C_{th} を越えるか否かで決まるが、 C_{th} が材料によらず一定とすると、 C_0 のみで考察することができる。ただし、応力に応じて C_{th} は変化し、また、介在物のような応力集中源も影響するので、同じ試験法、同じ介在物レベルであることが前提である。この考

図15 種々の水素脆性が問題となる鋼材の鋼中水素拡散係数、および環境の水素透過係数と水素濃度。

え方を突き詰めれば、耐水素脆化性に優れる材料開発は C_0 のより小さい材料を得ることにつきる。 C_0 は、式(2)に示したように、 $J \times L$ と D で決まるので、 C_0 の低減は、強度と合金元素量に依存する D の増大と、材料組成と環境に依存する J の低減によって達成される。それぞれあるいは両者を組合せて、また一方の因子を水素脆化にとって望ましくない方向に進めても、他方の因子でそれを取り返し、結果として C_0 の低減が達成できればよい。その例を4.(2)節に述べる。

(2) 油井用 13Cr 鋼の水素脆化と改良鋼の開発

油井用 13Cr 鋼は耐 CO_2 腐食性に優れたマルテンサイト系の油井用材料であるが、 H_2S を含む環境では SSC 感受性が高いことが知られている⁽²⁷⁾⁽²⁸⁾。耐 SSC 性に優れる 13Cr 改良鋼の開発⁽²⁹⁾に本水素脆化理論を適用した。

図11に示したように、 C_0 を決定する1つの因子である D は、13Cr 鋼の方が同じ強度レベルの炭素鋼に比べ1桁以上小さい⁽¹²⁾。 H_2S 環境における $J \times L$ は13Cr 鋼の方が小さいが、 D の差を打ち消すほどのものではなく、結果としては図17に示すように13Cr 鋼の方が C_0 が高い⁽²⁸⁾。また、図13に示したように13Cr 鋼の C_{th} は強度レベルの同じ炭素鋼とほぼ同じであるので⁽²⁰⁾、13Cr 鋼の高い水素脆化感受性は、 H_2S 環境で C_0 が高くなることで説明される⁽²⁸⁾。

したがって、13Cr 鋼の耐 SSC 性を改善する方向として、 $J \times L$ を低減して C_0 を低減することを考慮した。耐食性合金元素(Ni や Mo)の添加は Cr と同じく D を小さくするが⁽²⁰⁾、それ以上に $J \times L$ を低減すればよいという考え方から、13Cr 改良鋼の組成、低 C-13Cr-5Ni-2Mo が導かれた。耐食性を向上させ $J \times L$ を低減するために Mo 量は2%以上必要であり、その状態でマルテンサイト相を安定させるために5%の Ni が必要であるが、図17に示したように、 C_0 がきわめて低く優れた耐 SSC 性を示す⁽²⁹⁾。

図16 水素透過係数の観点からの水素脆化の発生に対する考え方。

(3) 高強度ボルト用鋼の耐遅れ破壊性の定量化

土木建築用高力ボルトは1964年に130キロ(1274 MPa)級の F13T まで JIS 化されたが、その後使用中の遅れ破壊が問題になり F11T すらかっこ付きとなり、なるべく使用されないこととされた⁽³⁾。しかしながら、社会的にも高強度化のニーズが高く、耐遅れ破壊性に優れる高強度ボルト用鋼の開発が検討されている。pH 2 のワルボール液を用いた従来の遅れ破壊試験は、試験液自体が実環境に比べて厳しいこと、試験片の応力集中部が著しく腐食されること、ある応力下での破断の有無を調べる試験であることから、再現性・定量性に問題がある。最近、実環境における C_0 を考慮した試験法も検討され始めている⁽³⁰⁾。筆者らも水素脆化理論に基づいた、高強度ボルト用鋼の遅れ破壊の観点からの適用限界の定量化を試みている⁽³¹⁾。低合金鋼の遅れ破壊にとって、隙間部等で腐食により pH が低下して水素が侵入する環境が最も苛酷であると考えられる。その隙間部の pH は低合金鋼の加水分解の場合3.5程度との実測例がある⁽²⁵⁾。pH 3.5 の環境での $J \times L$ は最大で約 0.1×10^{-4} A/m と測定された。次に、図16に示した概念に基づき遅れ破壊発生限界応力を求めた。その結果を図18に示す。すでに 11 T 級として使用されている JIS-SCM440 鋼に比べ開発鋼は限界応力が高い。塑性域締結を考慮すると使用応力は少なくとも YS に等しくなるが、この条件では JIS-SCM440 鋼および開発鋼はそれぞれ 11 T および 13 T 級を満足している。

5. 結 言

電気化学的水素透過法と超音波探傷法を応用した「HIC その場測定法」を考案し、ラインパイプ材中心偏析部の硬化組織の HIC 感受性を定量化した。さらに SSC や遅れ破壊についてもその場測定法の考え方を適用した実験を行った。得

図17 低合金鋼、13Cr 鋼並びに 13Cr 改良鋼の湿潤硫化環境における固溶水素濃度。

られた水素脆化についての知見を整理すると以下の通りである。

(1) 割れ臨界水素透過係数($J_{th} \times l$)は、高強度になるほどまた合金元素量が増加するほど低下し、鋼材固有の水素脆化感受性は増加する。

(2) 鋼中水素拡散係数(D)は高強度になるほどまた合金元素量が増加するほど小さくなる。 D は $J_{th} \times l$ と対応している。

(3) 応力が同じ場合、割れ臨界水素濃度は(C_{th})は鋼種によらずほぼ一定である。また、応力増加に伴い C_{th} は低下する。

(4) 環境の水素透過係数($J \times L$)は強度によらず組成と環境に依存する。すなわち、 D の小さな材料ほど鋼中水素濃度(C_0)は高くなる。

(5) 高強度鋼の高い水素脆化感受性は、 D の低下による C_0 の上昇と、付加応力の増加による C_{th} の低下で説明される。

(6) 水素脆化発生を C_0 と C_{th} から考察する概念は、 $J \times L$ と $J_{th} \times l$ に置換できる。環境の $J \times L$ が材料の $J_{th} \times l$ を上回ると水素脆化が発生する。

(7) 環境の $J \times L$ に基づいて水素脆化からの材料の適用限界を求めることが可能である。

(8) C_0 を低減することにより耐水素脆化性に優れた鋼材が得られる。 D の増大、 $J \times L$ の低減あるいは組合せにより C_0 を低減することができる。

ただし、PあるいはSのような粒界偏析元素量、組織あるいは炭化物の析出状況、割れモード、応力等の諸条件が大きく異なる時には限界があると考えられるので、これらの知見の適用に当たっては注意が必要である。また、熱力学的には水素脆化に関係するのは格子間水素濃度と考えられるが、比較的弱いトラップサイトにトラップされた水素も含む室温拡散性水素に依存していることをどう取り扱うか等の問題も多く、今後さらに検討が必要である。今回紹介した水素脆化に対する概念には、独断に偏した解釈もあると思うが、環境、応力および材料が近接した系における水素脆化感受性あるいは材料開発を考える上で少しでもお役に立てば幸いである。

文 献

- (1) たとえば、池田昭夫：鉄と鋼，**70**(1984)，792。
- (2) たとえば、池田昭夫：第141，142回西山技術記念講座，日本鉄鋼協会編，(1992)，p. 61。
- (3) たとえば、松山晋作：遅れ破壊，日刊工業新聞社編，(1989)。
- (4) たとえば、A. Ikeda, M. Nakanishi, T. Kaneko and M. Takeyama: The Sumitomo Search, No. 26(November, 1981), p. 91。
- (5) たとえば、中里福和：日本金属学会会報，**21**(1982)，441。
- (6) たとえば、A. Ikeda, Y. Morita and N. Matsuki: The Sumitomo Search, No. 37(1988)，p. 43。

図18 高強度ボルト用鋼の耐遅れ破壊性の定量化。

- (7) たとえば、T. Kaneko, Y. Okada and A. Ikeda: Corrosion, **45**(1989)，2。
- (8) C. A. Zapffe: J. Iron Steel Inst., **154**(1946)，123。
- (9) R. A. Oriani and P. H. Joseohic: Acta Met., **22**(1974)，1065。
- (10) P. G. Bastein and P. Azou: Compt. Rend. Acad. Sci., **232**(1951)，1845。
- (11) 櫛田隆弘，工藤赳夫：材料と環境，**40**(1991)，595。
- (12) 櫛田隆弘，工藤赳夫：第39回腐食防食討論会講演要旨集，(1992)，C-307。
- (13) A. Ikeda, Y. Morita, F. Terasaki and M. Takeyama: Proc. 2nd. Intern. Congr. Hydrogen in Metals, Paris, ATS, 4A-7(1977)。
- (14) M. Iino, N. Nomura, H. Takezawa and T. Takeda: Proc. 1st Intern. Conf. Hydrogen Problems in Steels, ASM, (1982)，p. 159。
- (15) G. M. Pressouyre: Proc. 2nd. Intern. Cong. Environmental Degradation of Engineering Materials in Hydrogen, ASM, (1981)，p. 175。
- (16) 吉沢四郎，鶴田孝雄，山川宏二：防食技術，**24**(1975)，511。
- (17) NACE Standard TM-01-77 by National Association of Corrosion Engineers。
- (18) 藤井忠臣，堀田隆一，狭間徳一：日本圧力研究会議(JPVRC)材料部会水素脆化専門委員会 T/GⅡ報告書，(1982)。
- (19) H. Okada: Reprint of Int. Conf. SCC and HE of Iron Base Alloys, Unieux-Firming, France, (1973)，A-4。
- (20) 櫛田隆弘，工藤赳夫：材料と環境，**41**(1992)，677。
- (21) NACE Standard MR-01-75 by National Association of Corrosion Engineers。
- (22) 金光培，三俣秀幸，椿野晴繁，山川宏二：材料，**35**(1986)，1182。
- (23) 池田昭夫，寺崎富久長：圧力技術，**16**(1978)，240。
- (24) 谷村昌幸：圧力容器とその配管の応力腐食割れ，日本高圧力技術協会，(1979)，p. 135。
- (25) 岡田秀弥：第20回腐食防食討論会講演要旨集，(1973)，305。
- (26) 椿野晴繁，水野哲哉，山川宏二：鉄と鋼，**71**(1985)，972。
- (27) A. Ikeda, M. Ueda and S. Mukai: Corrosion, **83**(1983)，paper-No. 47。
- (28) T. Kushida, M. Ueda and T. Kudo: Corrosion, **93**(1993)，papaer-No. 124。
- (29) M. Ueda, T. Kushida, K. Kondo and T. Kudo: Corrosion, **92**(1992)，papaer-No. 55。
- (30) 鈴木信一，石井伸幸，宮川敏夫，原田宏明：鉄と鋼，**79**(1993)，227。
- (31) 櫛田隆弘，倉富直行，津村輝隆，松本 齊，中里福和：材料とプロセス，**6**(1993)，1662。