鋼中の水素の挙動に関する基礎的研究 (第 4 報)*

—鋼の水素透過能におよぼす応力影響—

大 西 巖** 菊 田 米 男**
荒 木 孝 雄*** 藤 井 俊 英***

Fundamental Researches on the Behavior of Hydrogen in Steels (Part 4)*

—Effect of Applied Stress on Permeability of Hydrogen in Steel—

by Iwao Onishi**, Yoneo Kikuta**, Takao Araki*** and Toshihide Fujii***

Abstract

This paper deals with the effects of applied tensile stresses on the diffusion coefficient of hydrogen.

In the present investigation, measurements were carried out for the hydrogen flow through cylindrical steel tubes subjected to tensile stresses. Hydrogen was charged cathodically at the external surface of the tube, and hydrogen gas permeating at the internal surface was collected and measured by glycerin method.

The experimental data were analyzed by using the Time-Lag method.

The results obtained are summarized as follows;

- (1) Hydrogen diffusivity depends upon the applied tensile stress. The hydrogen diffusion coefficient in steel increases with an increase in the applied stress.
- (2) The solubility of hydrogen is 45 cc/100 g Fe.
- (3) From this result, it is assumed that hydrogen diffusion process interacts with various defects within the matrix of metal.

1. 緒 言

一般に鋼の水素ぜい化によるわれ発生および破壊はなんらかの応力が負荷された状態において生じると考えられており、かかる観点から応力状態にある鋼中の水素の挙動について検討を要するものと思われる。

筆者らは前報¹⁻³⁾までに炭素鋼 (応力を加えない状態) 中の水素の拡散について、炭素量および組織を変化させた試片について実験し、かつ論考を進め、ほぼ妥当な結果が得られたことを報告した。

そこで、本報では軟鋼を用い、引張り応力負荷状態にて、鋼中の水素透過能および拡散係数の変化について実験を行なったので報告する。

2. 供試材料および試片形状

本実験に用いた材料は軟鋼継目なしパイプ材であり、その化学組成は Table 1 に示すごとくである。

試片形状は Fig. 1 に示すごとく平行部内径 40 mm、

Table 1 Chemical Compositions (%) (20 CP)

C	Si	Mn	S	P
0.22	0.26	0.54	0.008	0.014

Fig. 1 Dimensions of test piece (mm).

平行部外径 42 mm (肉厚 1 mm) および平行部距離 50 mm の薄肉パイプ状試片である。なお Photo. 1 にその顕微鏡組織を示す。

3. 実験装置および実験方法

実験装置は Photo. 2 に示すごとくであり、実験は枠型引張試験装置を用い応力負荷状態にある試片の外表面より内表面に透過する水素量を測定したものである。

3-1 試片の準備

まず Fig. 1 に示した試片の肩の部分に電解用導線を

* 原稿受付 昭和43年8月29日 (昭和43年度春季大会にて発表)

** 正 員 大阪大学工学部 Member, Welding Dpt. of Osaka University

*** 学 生 員 大阪大学工学部 Student Member, Welding Dpt. of Osaka University

Photo. 1 Microstructures of carbon steel
($\times 400$) (20 CP)

Photo. 2 Experimental apparatus

ハンダにて接合し、水素添加は陰極電解法により行なった。電解面は Fig. 1 に示すごとく試片中央部の巾 1 cm (電解面積 13.2 cm^2) の部分に限定し、試片の電解部を除いた部分および電解時は棒型試験装置を電解液 (5% H_2SO_4 , 促進剤: 黄磷) に浸すため試験装置全体を絶縁性特殊樹脂を塗布し完全に電解液と絶縁した。電解面および水素透過面 (円筒試片内面) はエーテルにて脱脂洗滌し、乾燥した後試験に供した。

3-2 棒型拘束試験装置

試片に所定の応力を負荷するために用いた棒型試験装置は Fig. 2 に示す A. B. C. D. E. F. および G 部より構成され、その各々は分離可能である。外チャック (C) に試片 (S) を取り付け、内チャック (G) によって応力負荷時に試片の半径方向の曲げおよび応力負荷時に試片の変形によるチャックからの脱落を防いだ。試片 (S) を固定したチャック (G. C) をボルト (E) にて締めつけることによって、試片に所定の応力を負荷するようにした。なお、応力負荷に際してはチャック (C) のボルトとかみ合うネジ部の一部 (J) を正方形に成形し、棒 (B) の正方形の穴 (I) に正確にはめ合わせ事によって、試片にねじりがかかることを防いだ。

3-3 負荷応力の決定

棒型試験装置には棒部 (A) にひずみ測定用ゲージを

Fig. 2 Apparatus for permeation under stress.

貼り付け、あらかじめ棒部の圧縮ひずみと荷重との関係を求めた。その後この棒部の圧縮ひずみと荷重との関係をもとにして、Fig. 1 に示した試片を取りつけ試片に負荷した応力を測定した。また試片の標点距離を測定し、伸び率 (%) を求め、この試片の応力-ひずみ曲線から負荷応力の確認を行なった。

Fig. 3 および Table 2 は本実験に用いた試片の応力-ひずみ曲線および本実験にて15段階にわたって負荷した応力、ひずみを示すものである。負荷した応力の誤差は 0.5 kg/mm^2 (1.2%) であり、負荷に起因する試片の厚さの変化は計算および実測よりして無視し得る程度であった。

Fig. 3 Stress-strain curve.

Table 2 Strain at the applied stress

Stage	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Stress (kg/mm ²)	0	8	11	15	19	23	26	28	30	34	36	39	41	42	43
Strain (%)	0	0.03	0.05	0.07	0.09	0.11	0.13	0.6	1.8	3.5	4.7	6.6	9	11	14

3-4 透過水素量の測定

円筒試片外表面より内表面に透過する水素量の測定にあたっては円筒試片内にグリセリンを注入し Fig. 2 の L に接続したガラス製目盛管に捕集するようにした。

さて所定の応力を試片に負荷した後、あらかじめ 30°C に保った恒温槽中に枠型試験装置を移して試片を陰極、白金線を陽極として、下記の陰極電解法により試片に水素添加した。

電解液 5% H₂SO₄

電流密度 0.2 Amp/cm²

電解電圧 3~3.5 volt

促進剤 5% H₂SO₄ 1 l に対して 2 g の黄燐を 20 cc の二硫化炭素に溶かして用いた。

電解開始後、試片の水素放出面側表面(円筒試片内側)に透過した水素量はその容量分を目盛管内のグリセリンの増加量として 5 分ないし 10 分毎に測定した。また同時に電解中の負荷応力(枠部 A の圧縮ひずみの変動として)は動的ひずみ計および記録計を用い、確認あるいはその変化を求めた。

なお水素割れの発生の有無を実験終了後 すべての試片について 螢光磁粉探傷および顕微鏡観察を行なった。

4. 実験結果

4-1 負荷応力と水素透過曲線について

さて前述の実験方法にて試片に応力を負荷した状態で陰極電解法により水素透過の実験を行なった。応力は前記の Table 2 に示したごとく 15 段階にわたって試片に負荷した。

Fig. 4 は実験結果の代表例であるが電解面より単位面積当たりの透過水素量と電解時間との関係(水素透過曲線)および同時に測定を行なった負荷応力の変動(応力変動線)を示すものである。

まず 負荷応力が 0 kg/mm² より 26 kg/mm² (stage 1~7) までははじめに試片に負荷した応力は保持され、変動はなく(応力変動線省略)、水素透過曲線は電解開始後約 20 分(stage 1)および約 16 分(stage 7)から単位面積当たりの透過水素量が時間の変化に伴って比例的に増加し定常状態が得られた。(代表例として負荷応力 0 kg/mm² [stage 1] および負荷応力 26 kg/mm² [stage 6] を示す。)

Fig. 4 Example of experimental results.

しかし 負荷応力 28 kg/mm² (stage 8) では応力変動曲線に示すごとく約 203 分および約 240 分にてごくわずかの変動が認められた。透過水素曲線では透過水素量は電解開始より約 16 分経過した後、時間の経過とともに直線的に増加しほぼ定常状態と考えられ、後述の負荷応力の場合のごとき顕著な応力変動による透過水素量の変化は見られなかった。

負荷応力 34.2 kg/mm² (stage 10) 以上では応力変動線図に示すごとく負荷応力の低下過程を経て試片は破断した。たとえば負荷応力 34.2 kg/mm² (stage 10) ではその応力変動線図より電解開始後約 117 分にて微小な応力低下を示し約 166 分にて負荷応力は約 32 kg/mm² に低下し、試片は約 222 分後に破断した。この場合(stage 10)の透過水素曲線すなわち電解開始後 14 分より得られていた定常状態はこの応力変動にともなって偏位し、若干透過水素量が時間の変化に対して減少し、その後二次的な定常状態に移行した。このことは鋼中になんらかの欠陥が生じたため応力が変動したものと思われる。

また 負荷応力 42 kg/mm^2 (stage 14) および 43 kg/mm^2 (stage 15) では約25分および45分にて試片は破断し、透過に関する定常状態は得られなかった。

なお破断した試片の破断直前は後述の顕微鏡観察でもみられるが 応力変動線図からも延性破断のごとき過程が示された。

4-2 水素透過曲線におよぼす負荷応力の影響

前節にて負荷応力が増加すると電解途中で応力変動が生じ、透過曲線は定常状態より偏位する傾向が見いだされた。

そこで 応力変動により透過量が変化した場合には初期に負荷した応力が保持されかつ水素透過量の第一次定常状態が得られた試片について透過度を算出した。

実験結果を整理一括して示すと Fig. 5 のごとくであった。負荷応力が增大するほど単位時間当たりの透過水素量は増大し、定常状態は短時間側で得られた。とくに降伏点以上の負荷応力状態 (stage 8 以上) では透過水素量は降伏点以下のそれに比してより増大するようであった。

また 定常状態が得られるまでの過程は一例を拡大図示すれば Fig. 6 のごとくであった。電解開始後の透過水素量の増加は負荷応力の低い場合 (図中の記号C) では漸増を示し、定常状態に移行した。負荷応力が高くなるにしたがって (とくに降伏点以上の応力を負荷した場合) 初期に透過する水素量は負荷応力が低い場合に比して少なく、短時間に定常状態に移行する傾向が見られた。これは水素添加前の応力負荷の際応力によりミクロ的な空孔などの種々の欠陥かつ増加し、水素浸入の初期にそれらをみだしてゆく過程をあらわしたものである。

Fig. 6 Explanatory diagram of permeating process.

4-3 水素われの観察

比較的高応力を負荷し電解を行なった場合、ある時間経過した後には負荷応力の低下が見られたことは前節に示したごとくである。そこで実験終了後すべての試片についてまず蛍光磁粉探傷によりわれの有無を調べ、われの認められる場合にはさらに顕微鏡観察を行なった。

Photo. 3 は実験終了後の試片の外観写真の1例を示すものである。これらの試片の電解部表面を観察すると Photo. 4 に示すごとき 応力方向に対して直角なわれが多く観察された。

応力方向に平行な試片肉厚断面を検鏡すると Photo. 5~Photo. 8 に示すごとくであった。

まず 負荷応力 0 kg/mm^2 (stage 1) では われはまったく見られなかった。

負荷応力 8 kg/mm^2 (stage 2) から 26 kg/mm^2 (stage 7) までについては微細なわれは数ヶ所発生していた。

Fig. 5 Volume of permeating hydrogen gas (stage 1-15).

Photo. 3 Test pieces of 20 CP steel after permeating test.

(A) Stage. 10
34 kg/mm²

(B) Stage. 11
36 kg/mm²

Photo. 4 Crack of hydrogen charging surface.
(×50)

しかしこの範囲では後述のごとき高い負荷応力状態の場合のような応力変動によるわれの発生を認めることはできなかった。

28 kg/mm² (stage 8) 以上では、負荷応力が増すにつれて Photo. 5~6 に示すごとく断続的なわれが多数観察された。とくに電解表面近くの微小なわれはパーライトを横切っているものもわずかながら認められたがほと

んどがパーライトをよけてフェライト中に生じる傾向が観察された。この負荷応力範囲では実験中応力変動を伴ったものであるがこの応力変動を究明すべく、応力変動前と応力変動直後の試片を試験機より取りはずし、それぞれ検鏡した。応力変動前ではわれは見られなかったが応力変動後では Photo. 7 に示すごときわれが観察された。したがって 鋼に水素が添加されることにより負荷応力とあいまって水素われが発生しそのわれのため外部応力すなわち負荷応力に変動が生じたものとしてさしつかえないものと考えられる。ただし本実験において探知しうるわれはある程度進展した後のものであるようであった。

破断部については水素を添加しない場合には延性破断を呈するが水素を添加すると Photo. 8 に示すごとく電解面側はぜい性破断であるが透過面近傍(試片内面側)は延性破断であった。これはまず電解面に Photo. 6 (A) (B) に示すごときわれが生じ Photo. 6 (A) (B) のごとく断続的なぜい性われが進展し、有効断面積の減少に伴ない透過放出面近傍では局部収縮をして破断したものであり、透過面近傍はぜい性破断を示すほどの水素量はなかったものと思われる。

なおわれは電解部に限定して発生しており電解部以外の断面ではわれは見られず 本実験にて観察したわれはすべて水素われと考えられる。

5. 考 察

筆者らは前報まで円板状試片(応力の存在しない状態)を用いまず炭素鋼の水素の拡散について取り扱ってきたが筆者らが行なっている C.L.R. 試験⁴⁾により高

Photo. 5 Micro-cracks

Photo. 6 Microcracks in Stage. 11 (36kg/mm²) specimen. ($\times 1000$)

Photo. 7 Microcrack in stage. 11 (36 kg/mm²) specimen. ($\times 400$)

Photo. 8 Microstructure of fracture part (stage. 1136 kg/mm²). ($\times 50$)

応力を試片に負荷するほど短時間で試片は破断することを見いだしている。また第 3 報³⁾にも示したごとく鋼の組織が異なる場合とくにマルテンサイト組織のごとき場合に拡散係数が小さいことを示した。これらの諸事項から水素の拡散には外部応力あるいは内部応力状態が影響をおよぼすものと考えられる。

そこで 本報ではまず、単純引張状態にある鋼中の水素の拡散について実験を試みた。実験結果は前述のごとくであった。

理論解析にあたっては、鋼自身種々の金属学的欠陥、組織的な不均一等を含み 純粋な均質体とは考えられないが一応平均的均質体として考察を進めた。

5-1 鋼を透過する水素量について

鋼中の水素の拡散は Fick の第 1 および第 2 法則にしたがうことはすでに報告した。

本実験の場合には円筒形試片を用いており外表面より内表面に透過する水素量を求めたものであるが Fick の法則を適用するに当たり試片の直径に比して肉厚は非常に薄く 1 mm であるので平板に近似するものとしてすでに求めた解を適用した。

板厚 l の試片の単位面積を任意の時間 t に透過する水素総量 Z は

$$Z = \int_0^t D \left(\frac{dc}{dx} \right)_{x=0} dt = \frac{D C_0}{l} \left(t - \frac{l^2}{6D} \right) \quad \dots\dots\dots (1)$$

である。

(1) 式の関係を簡略化するため

$$\frac{D C_0}{l} = P \quad (\text{透過度}) \quad \dots\dots\dots (2)$$

$$\frac{l^2}{6D} = L \quad (\text{lag-time}) \quad \dots\dots\dots (3)$$

と定義すると

$$Z = P (t - L) \quad \dots\dots\dots (4)$$

である。

したがって 得られた実験結果 Fig. 5 から Fig. 5 の直線部分すなわち 定常状態における透過水素量の時間的变化は (4) 式に示されのごとくである。(Time-Lag 法は第 3 報³⁾にて詳細を記した。)

5-2 Time-lag 法により求めた応力状態にある鋼中の水素透過度、拡散係数および表面濃度

さて透過過程を (4) 式のごとく定めると (2) 式および (3) 式にて l は板厚 1 mm であり P および L は実験結果から測定され、拡散係数 D および表面濃度 C_0 が計算できる。

まず水素透過度 P は (4) 式の関係から Fig. 5 の直線部分の勾配を示すものであるので負荷応力と透過度

との関係を図示すると Fig. 7 のごとくである。

また拡散係数 D は Fig. 5 より得た L (lag-time) を (4) 式に代入することにより求められ、負荷応力と拡散係数との関係は Fig. 8 のごとくであった。

Fig. 7 Relation between permeability and applied stress.

Fig. 8 Relation between diffusion coefficient and applied stress.

透過度および拡散係数は負荷応力が降伏点付近までは応力とともに比例的に増大するが塑性域ではさらに増大した。この場合弾性限内の応力では結晶格子の伸びとともに水素拡散は比例的に増大するものと考えてさしつかえないと思われ、水素の拡散が起りやすくなったものと考えられる。さらに水素の拡散が格子拡散に多く依存しているものと考えられる一因と思われる。

P と D の関係を示すと Fig. 9 のごとくであった。この図より $\bar{D}$ と P は直線関係にあることが示された。したがってこの直線の傾きは (3) 式の関係から C_0 すち表面濃度を示すものであり応力に無関係に一定であると思われる。この図より表面濃度 C_0 は約 45 cc/100 gFe であることが示された。

5-3 ひずみと拡散係数との関係について

Fig. 10 は拡散恒数と負荷応力に基づいて算出した応

Fig. 9 Relation between permeability and diffusion coefficient of hydrogen in steel.

Fig. 10 Effect of applied strain on the diffusion coefficient (20 CP).

力負荷時のひずみ量との関係を図示したものである。

まず弾性領域についてはひずみの増加とともに D は増加する。

また塑性領域でもひずみの増加とともに D は増加する。この塑性領域ではミクロ的な空孔あるいはかなりの転位の増殖が生じることは一般にも認められておりこれらの諸欠陥が塑性領域の水素の拡散にかなり影響をおよぼすものと考えられる。

本実験の場合 水素の拡散を取り扱っているが, A.H. Cottrell⁵⁾ は時効過程の侵入型原子が転位に集積する場合, そのひずみ勾配によりその拡散は促進されることを見いだしており, この考えにもとづき Troiano⁶⁾ らは遅

れ破壊を論じている。筆者らは実験方法からも明らかなごとく拡散性水素のみを取り扱っており微視的な空孔の水素の挙動に対する影響については後刻検討する。

以上のことから 本実験範囲内において 鋼のひずみ量が増加すると水素の拡散は速くなるようである。しかし鋼に存在する諸欠陥と水素との相互作用が問題となり鋼の水素ぜい化機構の解明の一助となりうるものと考えられ, さらにじゅう分な検討を要するものと思われる。

5-4 水素と空孔との相互作用について

水素の拡散などに関与する欠陥には空格子, 転位などの格子欠陥, 非金属介在物などによるミクロ的な空孔, ミクロわれ, 二次的なぜい化相などが考えられ, それらと水素との相互作用はまだじゅう分明らかであるとはいえない。すなわち水素の拡散を助けるものと障害となるものがあると思われる。

本実験からは応力を負荷した場合, 試片中に生じる格子欠陥あるいはミクロ的な空孔および水素によるわれに対して水素はそれらの諸欠陥をみたとす過程が存在するものと考えられる。なぜならば まず高応力を負荷するほど試片中には格子欠陥あるいはミクロ的な空孔が多数試片中に生じるものと考えられ, その結果 Fig. 6 に示すごとく透過の初期において透過水素量が少なく, 漸増し, 定常状態に移行する。また応力変動を示すごとき水素われを生じた場合は水素透過曲線は一次定常状態から二次定常状態に移行する。これらのことから水素が諸欠陥をみたとす過程が知られる。

次に上記の空孔あるいはわれ中の水素と鋼素地中の水素について空孔中の水素は従来通り分子状と考えられ, 鋼素地中の水素は陽子として存在するという説もあるが原子状かいずれかであろう。そこでこれらの両者の水素は不可逆的に空孔中に過飽和に充填されるものかあるいは可逆的に再分解し鋼素地中に溶解するものか明らかではないが, 本実験にて定常状態が得られたことからそれらの水素は動的な平衡状態が保持されているものと考えられる。

本実験では応力状態にある鋼全体を透過する拡散性水素について検討を行なったが, このような実験に関する報告は数少ない。ただ F. deKazinczy⁷⁾ は本実験と同様の実験を行っておりその傾向は本実験とまったく類似している。しかし前述の水素と諸欠陥との作用, そして応力により水素の拡散は速くなるがその機構についてはさらに検討を要するものと思われる。

6. 結 論

本実験は応力負荷状態にある鋼中の水素の透過過程を知るために実験を行なったものである。得られた結論は

次のごとくである。

1. 円筒状試片に $0 \text{ kg/mm}^2 \sim 43 \text{ kg/mm}^2$ の15種類の応力を負荷し、水素透過実験を行なった。その結果負荷応力が高くなるほど透過水素量は増加した。

2. また透過度 P についても負荷応力の増加とともに透過度が増加する傾向が見られた。

3. 実験結果と理論解析より各負荷応力状態にある試片中の水素の拡散係数 D を求めた。拡散係数は負荷応力によりことなり降伏点付近までは負荷応力が増すにしたがってわずかに増加した。しかし降伏点以上の負荷応力では拡散係数の増大はさらに大きくなる傾向が得られた。

4. 透過度および拡散係数より表面濃度（飽和溶解度） C_0 を求めた。その値は負荷応力の大小のいかんにかかわらず約 45 cc/100 gFe であった。この値は SS 41 材（無負荷応力状態）にて得た値（約 42 cc/100 gFe ）とほぼ一致した。

5. ひずみ量の観点からもひずみ量の増加とともに水素の拡散恒数は増加することを明らかにした。

以上 本実験から鋼中の水素は応力あるいはひずみ量

の増加とともに拡散しやすくなることが明らかとなった。しかし衆知のごとく応力あるいはひずみ量の増加は鋼に多数の欠陥および微視的不均一部などをともない、これらの諸欠陥は水素の拡散にかなり関与するものと考えられる。したがってこれらと水素との相互関係さらには応力あるいはひずみ量が水素の拡散を助長する機構についてさらに検討を要するものと思われる。

参 考 文 献

- 1) 大西, 菊田, 荒木, 藤井, 鋼中の水素の挙動に関する基礎的研究 (第1報), 溶接学会誌 Vol. 36, No. 10, 1125 (1967).
- 2) 大西, 菊田, 荒木, 谷知, 藤井, 鋼中の水素の挙動に関する基礎的研究 (第2報), 溶接学会誌 Vol. 36, No. 11, 1188 (1967).
- 3) 大西, 菊田, 荒木, 谷知, 藤井, 鋼中の水素の挙動に関する基礎的研究 (第3報), 溶接学会誌 Vol. 36, No. 12, 1310 (1967).
- 4) 大西, 菊田, 柿本, 荒木, 原田, 鋼の定荷重下における水素ぜい化に関する研究 (第2報), 溶接学会誌 Vol. 36, No. 8, 828 (1967).
- 5) A.H. Cottrell; "Dislocation Theory of Yielding and Strain Aging of Iron," Proc. Phys. Soc. A62, 46 (1949).
- 6) A.R. Troiano; "Hydrogen, Crack Initiation and Delayed Failure in Steel," Trans. AIME, 212, 526~535, August, (1958)
- 7) F. deKazinczy; "Effect of Stress on Hydrogen Diffusion in Steel" Jernkont. Ann. 139 (1955) 11, 885.

共 催 協 賛 行 事 案 内

《第 7 回 接 着 研 究 発 表 会 講 演 募 集》

《「接着破壊の機構」 討 論 会 講 演 募 集》

主 催 日本接着協会他関連学協会

日 時 昭和44年6月5, 6, 7日

会 場 学習院大学ピラミット校舎 (東京都豊島区目白1-5-1)

申込〆切 3月20日 (必着)

申込方法 発表の内容については下記ご連絡下さい

◎大阪市西区江之子島

大阪府立工業奨励館内 日本接着協会年会係

Tel. 06 (443) 1121 内線 280

◎東京都目黒区大岡山

東京工業大学高分子工学科 (畑研究室内)

日本接着協会 03 (726) 1111 内線 2152