

討14 高張力鋼における水素の拡散能とあく水破壊およびせい化との関係

大阪大学工学部

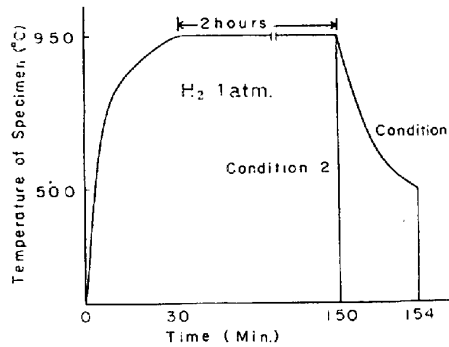
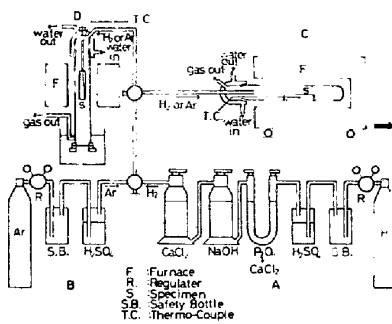
菊田米男

緒言

この報告は 本邦にて市販されている80kg級高張力鋼を用い、高温水素添加法により水素を添加させた場合の鋼中での水素の挙動、定荷重負荷によるあく水破壊および鋼の延性の変化過程について実験を行ったものである。

(I) 供試鋼、試片および実験条件

本実験に用いた80kg級高張力鋼は市販品のT-1型のものである。この鋼材を用い、1mm深さのV-ノッチを付した8mm径(ノッチ底部径6mm)および6mm径(ノッチ底部径4mm)のノッチ付丸棒系引張り試片を製作し実験に供した。



水素とこれに添加させるための系統図を 図1に、加熱冷却のサイクルを 図2に示している。1気圧の水素気中にて、950°C、2時間の加熱により水素を添加せしめ、その後①500°Cまで水素気中空冷後水冷 ②水焼入の2種の冷却条件にて冷

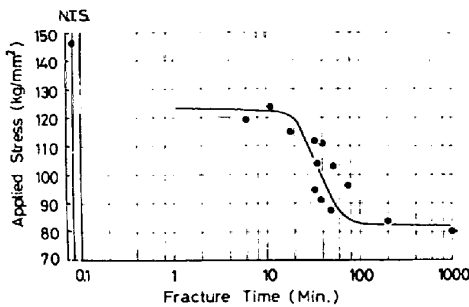
図1. 高温水素添加法系統図 図2. 加熱冷却サイクル

却し、その後直上所定の実験に供した。なお Condition 1 による水素量は直後約2%ppm である。

(II) 定荷重破断試験結果

ノッチ付8mm径の試片を用いて行った定荷重破断試験結果は 図3~図5に示すごとくである。

図3 および図4は冷却条件①により水素を添加せしめた試片、図5は冷却条件②を用いた場合の結果であり、また図3は0°Cにて、図4および図5は室温(20°C)にて試験を行った結果である。冷却条件が同じ場合には組織はほぼ同じで(冷却条件①においてはマルテンサイトと中間段階組織の



混合、冷却条件②においてはマルテンサイト)、試験温度が若干変化して下部臨界応力(L.C.S.)は冷却条件①において、同じ97kg/mm²であったが、遷移領域が室温で実験

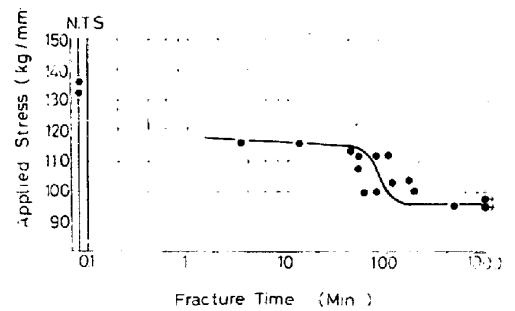


図3. あく水破断図(0°C. 添加条件1)

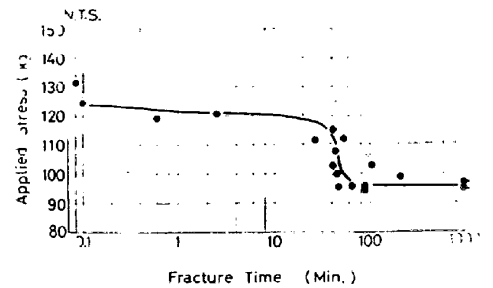


図4. あく水破断図(室温. 添加条件1)

図5. あく水破断図(室温. 添加条件2) 行を行った場合の方が0°Cにて行った場合よりやや

短時間側にあることが認められた。一方冷却条件②を用いた場合には組織はほとんど完全にマルテンサイトであり、 $\Delta C$ は約85%と低下し、遷移時間域もかなり短時間側に移行し、水素によりおくれ破断しやすい状態にあることを示している。

Ⅳ) 鋼よりの水素の逃散と延性の変化過程

一般に鋼に水素が吸蔵され、組織変態、外力による変形などの変化があらわれない場合には、鋼の延性と水素量は水素量に比較的弱い領域においてほぼ逆比例的関係にあり、また一度水素が吸蔵されても、その後の放置により、鋼よりの水素の逃散にともなって、鋼の延性は回復することが知られている。

しかしたとえば陰極電解法で水素を鋼に吸蔵させたのち、直に適当な応力と負荷してひずみを与へ、その後ある時間放置したのち引張り破断させたときには、延性の回復は巨視的な水素の逃散が普通の逃散過程と変化をいのかかわらぬ。図6のごとく、複雑な過程をたどることが示された。この状態を模式的に示したのが図7で、短時間域での延性の回復、それにつづく一時的な延性の劣化、さらには時間の経過とともに回復という段階の変化を示している。

図6 水素添加後ひずみを与え、放置した試片の延性の変化(空温)

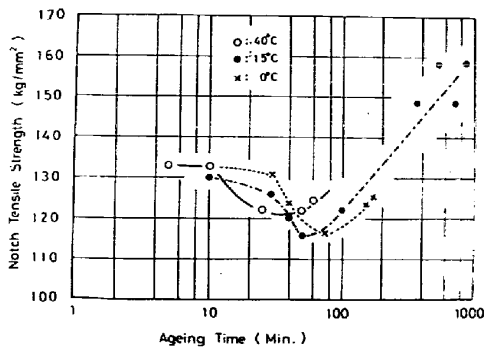
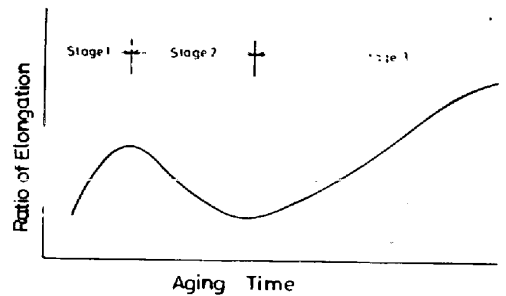


図8 放置温度の違い(冷却条件①)

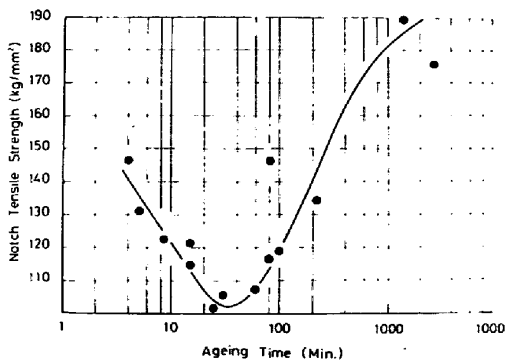


図9 放置温度の違い(冷却条件②) 15°C

ここで本実験に示した延性の変化の模式図

としては950°Cにて水素を溶解せしめ、その後比較的速い速度で冷却するので試片にはかなりの水素が吸蔵されたまま変態し、変態にともなって試片内での水素の微小部分における濃度の再編成が行われ(巨視的には水素は試片より異常な値を逃散している); そのための後の放置と延性の回復(試片にはノッチを付してないのでこの場合はノッチ引張り強さの劣化としてあらわゆる)にある程度の変化を生じることが察せられる。

種々の条件を変化させて上記の実験を行った結果が図8~

図14である。

図8は冷却条件①にて水素を吸蔵せしめ、0°C、15°Cおよび40°Cにてagingしたのち引張り破断させた場合である。agingの時間帯で明らかに一度引張り強さが低下し、その後、回復過程をたどることが示されている。そしてその値が最小値となる時間は0°C、15°C、40°Cにてそれぞれ75分、10分、25分となり各場合のおくれ破断の遷移時間域とよく一致している。

図9は冷却条件②にて水素を吸蔵させた場合であり、組織が変態して同じ傾向を示すことがわかる。図8の15°Cの場合に比し、短時間側にあり、回復値は低くなるというものは組織による感受性の差形を示したものと認められる。

一方硬化組織の場合では、温度を変えてagingした場合にagingの温度が高い方が回復値は短時間側にあり、かつ値も大きくなることは図8に示した結果と同じ傾向となっていた。

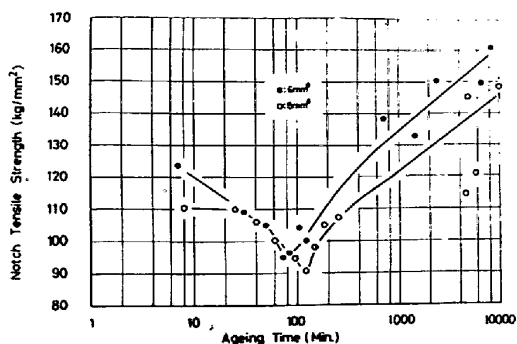


図10 試片径の違い

の場合、最低値に達する時間は無負荷 ageing の場合より早く、その値も若干低下していた。一方、L.C.S. 以上の応力を負荷した場合には、ある時間を超えての引張り強さは負荷応力の高いほど低くなり、いわゆるあくれわれの時間帯まで負荷すれば、あきあくれわれを主に耐えた。このような現象から、ageing により最も劣化する時間帯は、定荷重あくれわれ試験における遷移時間帯と一致していることかみとめられる。

図12は水素分圧と変位せいのことにより、水素収蔵量と変位せいでとまるとの結果である。水素分圧を低下させたことにより

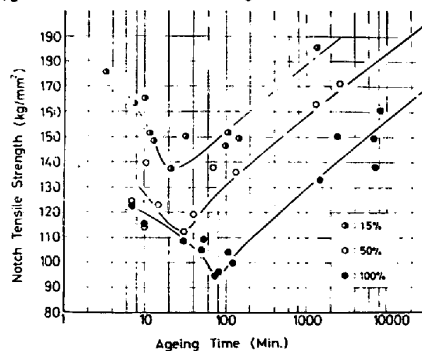


図12 水素分圧の違い

る回復過程の变化が、普通の丸棒状の試片についてあらかじめどうかについて実験を行った。そのうち6mm径の丸棒状試片により同様の実験を行った結果は図13のごとくであった。多くの実験から知られているごとく、この場合、水素量の減少は引張り強さにはほとんど変化をあたえず、伸びおよび断面収縮率と変化させる。本実験においてもその傾向が明らかであり、かつ、ある ageing のうち、最低値があらわれのことが示された。また最低値のあらわれの時間帯は同じ径の丸棒状試片において得られた結果とほとんど同じであった。次に冷却条件①にて水素を収蔵させた丸棒試片を直に脱気室の温度にて引張りにて1.5%の永久ひずみとあて、常速にて ageing して引張り破断せしめた場合の結果を図14に示す。この場合には冷却における組織変化にひずみも加えられるため、図7に

図10は試片径の異なる場合で、ageing により最低値があらわれたのを、濃度差に由来する水素の拡散によつて引張り強さの回復する期間は8mm径の方が6mm径の約1.6倍の時間がかつていゝことが示されている。

次にある荷重を負荷して ageing させ、その後引張り破断させた結果は図11のごとくである。この試片のL.C.S.は先に示したごとく、97kg/mm<sup>2</sup>であったが、96kg/mm<sup>2</sup>の応力を負荷して ageing した場合には、その傾向は垂負荷の場合と同様に、ある時間後変化、その後回復という現象を示した。こ

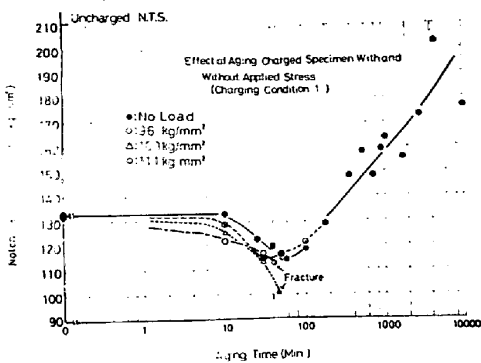


図11 負荷応力の違い

初期の収蔵水素量が減少し、そのため、最低値がより早くに到達する ageing の時間はみじかくなることか知られた。そのうち図のごとく分圧を0.15、0.5 および1としたときの最低値はそれぞれ140kg/mm<sup>2</sup>、110kg/mm<sup>2</sup>、および95kg/mm<sup>2</sup>となつていた。

以上はいずれも欠きとけしを試片の引張り強さによる変化を示したのであるが、この ageing による

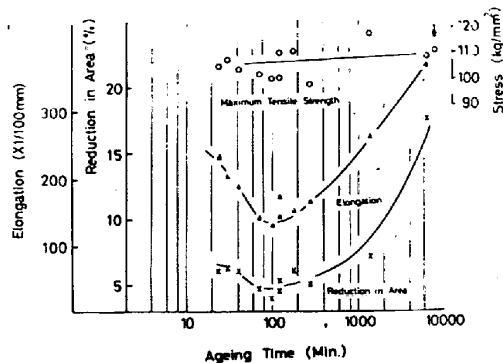


図13 丸棒試片による ageing の違い

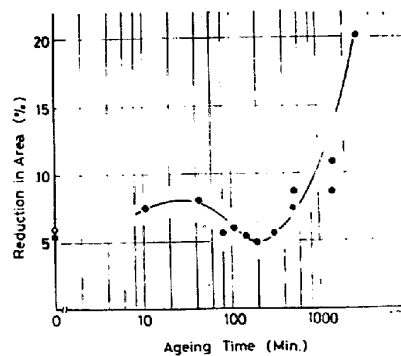


図14 予ひずみの違い (at LN<sub>2</sub>, 1.5%ひずみ)

示された3段階の老化過程のみを明らかにあらわすことゝする。

これらの ageing 期間中の延性の変化は、水素を吸蔵した試片が組織変化、すなわち延性低下とさ  
る分布された試片中の微視的不均一場へ一様に水素が拡散集積するおとに生じらるので、図7のオ/  
オ3段階は濃度に起因する水素の拡散、オ2段階は微視的不均に起因する水素(ひずみ)不均一とさ  
る水素の拡散集積により生じたのであつたと思われ。

(IV) 鋼中の水素の挙動

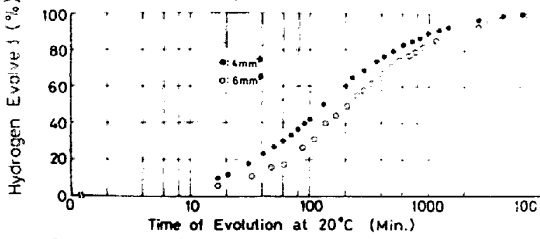


図15 試片径の変化による水素拡散過程の老化

高温法にて水素を吸蔵させ、その後の試片からの水素の  
の逸散過程を示したもので、図15および図16である。

図15は試片径をかえた場合である。いづれも最終放出  
量は4.65%と一致してゐる。逸散過程において、6mm径  
の方が4mm径の場合の約1.6倍の時間を要した。Fickのオ2  
法則をその条件のもとで解いた場合、濃度変化は $Dt/l^2$ に  
関係し、これはよければ1:2.25となるはずである。この  
程好まぬほど一致してゐると思われ。図16は温度  
をかえて水素を放出せしめた場合である。このより40°C  
20°Cおよび0°Cにおけるこの鋼中の水素の拡散係数は  
 $4.3 \times 10^{-7}$ ,  $4.3 \times 10^{-7}$  および  $1.5 \times 10^{-7}$  ( $\text{cm}^2/\text{sec}$ )  
とあり、この拡散係数と温度の逆数に対して示した  
図17であり、両者の直線的関係にあることが知られ

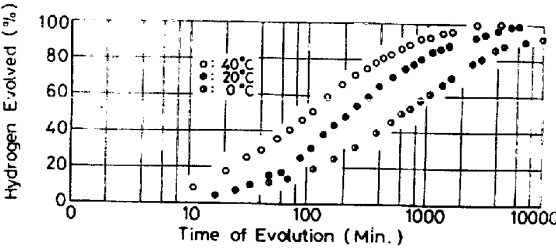


図16 抽出温度の違いによる

の勾配より活性化エネルギーは  $17200 \text{ cal/mol}$  であることが知られた。(Hobsonの結果-Cr-Mn鋼-を併記)

次にたとへば同じ処理をほこした試片を用い、同じ条件で水素を吸蔵せしめ、温度を変えて ageing  
した場合、同じような挙動を示すのは水素の  
同分布がほぼ同様の状態になつたと考へてよ  
く、これは鋼中の水素拡散集積の温度依存性によ  
つて時間帯が異なるおとに生じてゐる。今

図8において1つは125%のおとをこえれば  
そこに到達する時間の老化は水素が同じレベルに  
まで集積する時間の老化を示すのであり、こ  
れを明示したもので、図18である。このより  
すなわちの活性化エネルギーを求めるとオ2段階、オ3  
段階に相当する活性化エネルギーはそれぞれ  $3600 \text{ cal/mol}$ ,  
 $8000 \text{ cal/mol}$  (図17より得られた値とよく一  
致してゐる)となつた。これはオ2段階の老化の  
中心ごとくあるに設定された転位帯への水素  
拡散の支配的(内耗により測定された *snack peak*)  
に相当)であるのに対し、オ3段階の老化は、オ  
2段階より小さいので、鋼中の水素の濃度差による  
巨視的拡散の支配的(内耗により測定された *cold work peak*に相当)であることと示し、筆者の見解を  
おなりつてよく裏付けてゐると思われ。

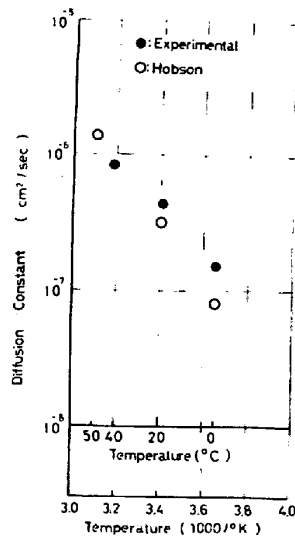


図17 拡散係数と温度との関係

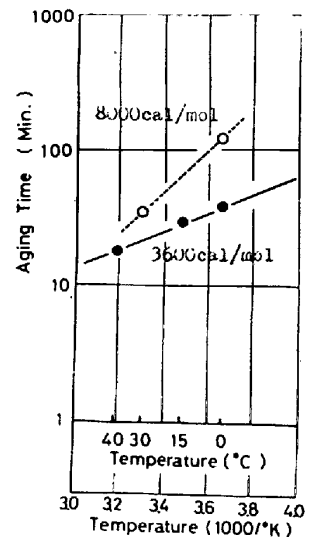


図18 図8より求めたオ2段階、オ3段階における水素拡散の活性化エネルギー