

討30 高強度鋼の水素脆化割れと限界水素含有量

大阪府立大学工学部
京都大学工学部

山川宏二
米沢俊一, 吉沢四郎

1. はじめに

改良電気化学測定法(ニッケル被覆法)¹⁾を用いて,以下の目的のもとに実験をおこなった。

- (1) 高強度鋼の水素脆化割れ挙動は,電気化学測定法で測定できる水素含有量と密接な関係にあるか。
 - (2) (1)と関係するが,割れに関与するのはどの状態の水素か。格子内,点欠陥,線欠陥,面欠陥,不純物として存在物と相互作用している種々な状態のものが考えられるが,どれが寄与しているか。
 - (3) 一般に,材料強度が高いと,水素脆化割れ感受性が高いと言われている。このことは,水素吸蔵能が増加することと意味するのかわ,それとも同じ水素含有量において割れやすさ-ことを示しているのか。
 - (4) (2)と(3)の関係はどのようなになっているか。
- 到底これらの疑問を解決した訳ではないが,実験結果を以下に示す。

2. 実験方法

- 2-1 供試材: SCM 3 鋼 (SCM435 鋼), 850 または 900°C × 3 min, O₂, 200 ~ 600°C × 1 hr, AC。WOL-CT 試験片を使用。
- 2-2 溶液およびカソード分極: 溶液として種々な緩衝溶液を使用。カソード分極は有,無の両者について実施。
- 2-3 水素含有量の測定: 改良型電気化学測定法(ニッケル被覆法)¹⁾を適用。
- 2-4 き裂長さの測定: (株)島津製作所と共同開発したき裂長さ自動追跡装置²⁾を用いて,表面き裂長さを測定。
- 2-5 供試材の前浸漬: 供試材中央部での水素含有量が表面での値の 99% 以上になるまで前浸漬をおこなった。当然ながら,き裂長さの測定中も前浸漬と同じ条件を適用した。

3. 実験結果

- 3-1. き裂進展挙動と水素含有量: 図1に実験結果の1例を示す。水素含有量の増加と共に K_{ISCC} は低下し, stage II におけるき裂進展速度は増加している。他の材料についても同じ傾向を示した。なお,供試材に3種の数字がついているが,これは(ロット番号) - (引張強度 (kg/mm²)) - (旧オーステナイト粒径 (μ)) を意味している。
- 3-2. stage II におけるき裂進展速度と水素含有量の関係: $(da/dt)_{II}$ は水素含有量(以下, C_0 と略す)と共に増加し,次式がもたらした。

$$\left(\frac{da}{dt}\right)_{II} = 9.54 \times 10^{-6} (C_0)^{0.707} \quad (3.1)$$

ここで, (da/dt) は m/sec , C_0 は ppm (重量比) の単位である。

3-3. K_{ISCC} と C_0 の関係

K_{ISCC} のまとめを図示に示す。京大工・駒井研究室, 九工試・斎藤明夫氏が実施した実験結果も含まれている。これより,

$$K_{ISCC} = 16.1 (C_0)^{-0.102} \quad (3.2)$$

K_{ISCC} は, 引張強度が $150 kg/mm^2$ と越える材料では材料強度および環境因子に依存せず, 水素含有量のみによって決まることになる。また, カソード分極の影響も認められないことより, き裂先端部でのアノード溶解がき裂進展を駆動

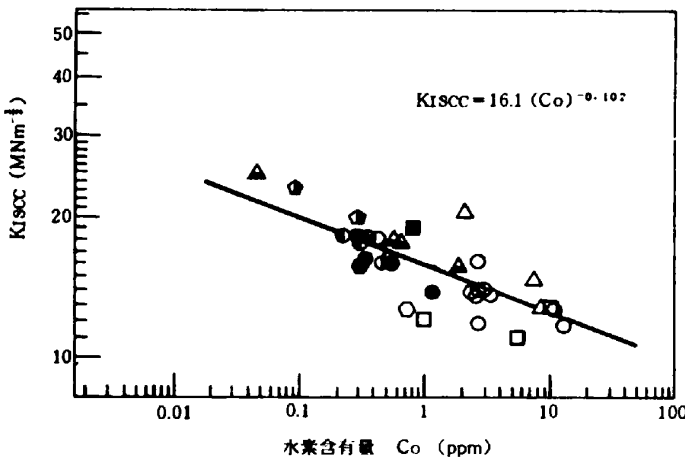


図2 水素含有量と K_{ISCC} との関係

供試材 (ロット番号)	引張強さ (kg/mm^2)	電 解 液				
		ホウ酸 (無添加, 尿素, チオ尿素)*1	酢酸 (無添加, チオ尿素, 3-(N-長鎖アルキルアミノ)プロピオン酸)*2	硫 酸 *3	食塩水 *4	
SCM3 (ロット1,2,3 ロット1⇒3*)	180 ⁽¹³⁾	□	■			
	170	○	●	●	●	
	149	△	▲	▲		
SNM8	184 ⁽¹⁴⁾	○	●			
SCM3	165 ⁽¹⁵⁾					●
カソード電流密度 (mA/cm^2)		10 (□, ○, △) 3 (○)	0	0	0	0

- *1 1Nホウ酸 + $\frac{1}{30}$ M塩化カリウム (無添加, $\frac{1}{100}$ M尿素, $\frac{1}{100}$ Mチオ尿素)
- *2 0.2M酢酸 + 0.017M酢酸ソーダ (無添加, $\frac{1}{100}$ Mチオ尿素, 1ml/l 3-(N-長鎖アルキルアミノ)プロピオン酸)
- *3 4.0×10^{-3} M硫酸 + 0.2M硫酸ソーダ
- *4 3%食塩水 (無添加, 1M硫酸ソーダ)
- *5 ロット1の供試材を再度ロット3と同一の熱処理を施した。

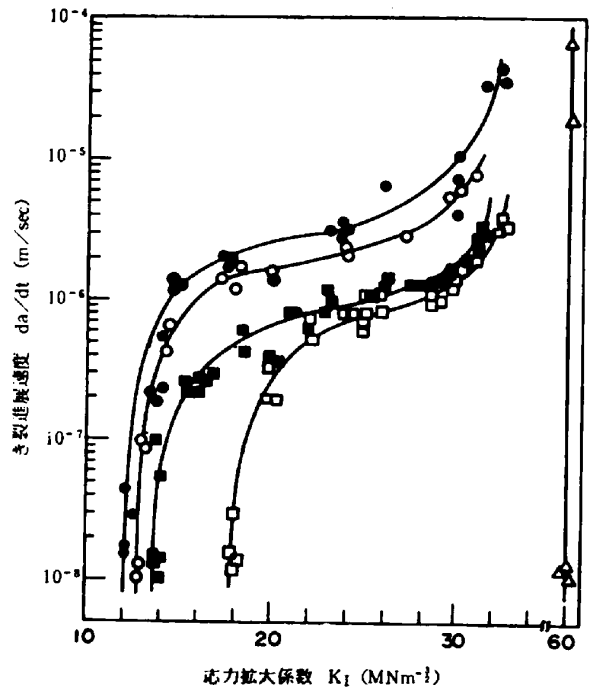


図1 K 値と da/dt との関係に及ぼす水素含有量の影響 (供試材: 1-170-10)

	水素含有量 (ppm)
△	0
□	0.332
■	2.76
○	11.3
●	16.2

に影響を及ぼしていないと言えらる。

4. 考察

4-1. 水素ガス雰囲気中での測定結果との比較: 水素ガス雰囲気中でのき裂進展速度の測定がいくつかなされているが, (1) 低い水素ガス分圧下での測定が数少ないこと, (2) 水素含有量の測定がなされていないことが障害となる。

そこで, K_{ISCC} と水素ガス分圧の関係をもとめると,

$$K_{ISCC} = 19.1 (P)^{-0.0583} \quad (4.1)$$

(3.2)と(4.1)式の K_{ISCC} が等しいとおくと、

$$C_0 = 0.187 (P)^{0.572} \quad (4.2)$$

これより、Sievertの法則と同様の平方根則が得られる。

4-2. 前浸漬の効果: 水素ガス雰囲気中では、Nelsonら³⁾によると前浸漬の効果は認められず、stage IIでのき裂進展の活性化エネルギーは3~5 kcal/molであり、Oriani⁴⁾によるとき裂進展の開始または停止までの時間は1秒以内であり、き裂先端または数原子内部の所をき裂開始点と結論している。

水溶液中では様子は随分異なる。前浸漬の効果は認められ、き裂進展の活性化エネルギーは8~9 kcal/molと大きく、開始または停止までの時間は30~5000秒と長くなっている。これより、き裂先端よりかなり内部に入った個所がき裂開始点となっている。

4-3. き裂近傍におけるひずみおよび応力分布と水素濃度分布

き裂ごく近傍の Process Zone にはすべり線場より真いた Rice の解⁶⁾、それより少し離れた塑性変形領域については加工硬化と考慮した Rice の解⁶⁾、その外側の弾性領域については Irwin の解⁷⁾を用いた。これと Oriani の式⁸⁾に代入して水素濃度分布を求めた。

一方、塑性変形の効果については同じく Rice の取扱⁶⁾を適用し、水素濃度分布を求めた。これらと合計した1例が図3である。

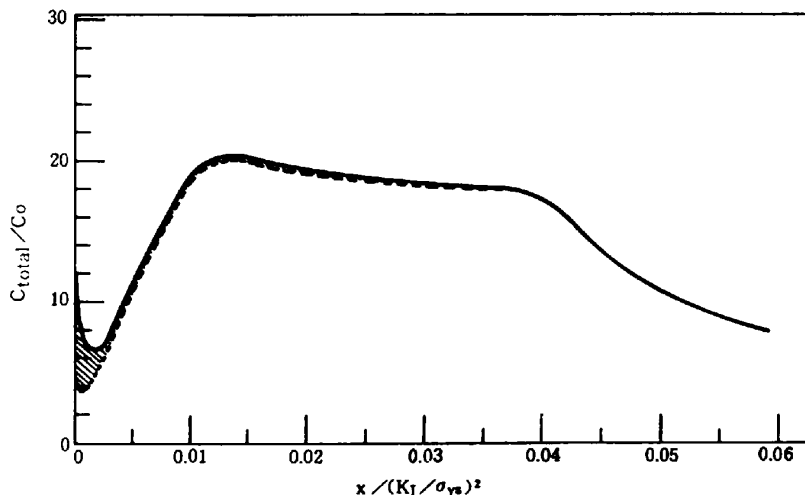


図3 平衡状態における水素濃度分布
(供試材: σ_{ys} ; 150kg/mm², N; 0.041)
--- 10ppm — 0.1ppm

4-4. き裂進展のフライトリオン: (3.2)式を变形すると、

$$K_{ISCC} \cdot C_0^{0.102} \geq 16.1 \quad (4.3)$$

この条件を満たすとき裂は進展する。この条件を図3を用いて書き直したのが図4である。この図では、 $x/(K_I/\sigma_{ys})^2 = 0.025$ について示したが、数々の個所についての値を表1に示す。これがき裂進展を開始するための必要条件となる。

4-5. き裂進展中における水素濃度分布: Atkinsonら⁹⁾が求めた式

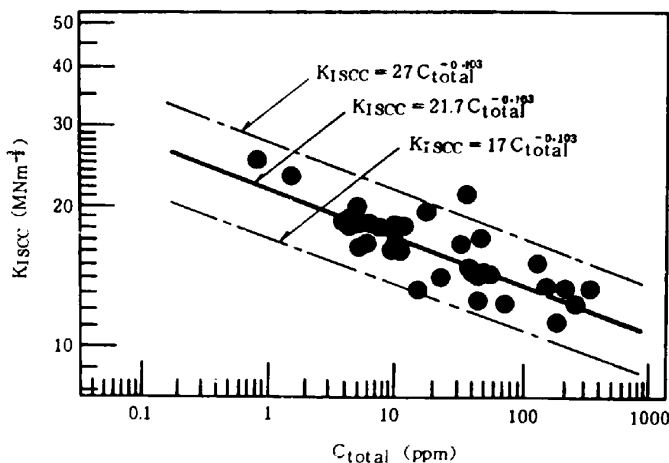


図4 C_{total} と K_{ISCC} との関係
($x/(K_I/\sigma_{ys})^2 = 0.025$)

の拡散解を適用した。また、き裂先端からの代表的な個所として、(2), (3), (5)の3点を選んだ。き裂進展速度の測定のうち、Stage IIでの3点での速度を読み取り、前述の拡散解に代入して(2), (3), (5)の個所での水素濃度を算出した。これを表1の式に代入して図示したのが図5である。図より、(2)の個所ではフライテリオンより大きくなるが、(5)ではフライテリオンより下側でき裂が進展しており、両者は開始点ではないと言える。これに反し、(3)の個所がフライテリオンとよく一致し、三軸応力が最大となる個所でき裂の開始が生じていると考えられる。

なお、(1)の個所については4-1に述べた理由により否定される。(6)については、旧オーステナイト粒径を10~100μmの範囲で変化させてもき裂進展速度に変化が認められないことより否定した。

5. おわりに
今後の研究として、1.に述べた目的のうち、(2)と(4)に関連した実験と実施中である。

文 献

- 1) 吉沢, 鶴田, 山川, 防衛技術, 24(10), 511 (1975)
- 2) 吉沢, 山川, 米沢, 辻, *ibid.*, 31(9), 591 (1982)
- 3) H.G.Nelson, *Met. Trans.*, 1, 63 (1970)
- 4) R.A.Oriani, *SCC & HE of Iron Base Alloys*, NACE-5, 700 (1977)
- 5) J.R.Rice, M.A.Johnson, "Inelastic Behavior of Solids", p.641 (1970)
- 6) J.R.Rice, J.W.Hutchinson, "Fracture III", p.162 (1971)
- 7) G.R.Irwin, *Trans. ASME, J. Appl. Mech.*, 24, 361 (1957)
- 8) J.C.M.Li, R.A.Oriani, L.S.Darken, *Z. physik. Chem.*, 49, 271 (1966)
- 9) C. Atkinson, *J. Appl. Phys.*, 42, 1994 (1971)

表1 き裂先端の代表的な個所でのき裂進展のクライテリオン

$\frac{x}{(K_I/\sigma_{ys})^2}$	クライテリオン
0.005	$K_I \cdot C_x^{0.104} \geq 20.5$
0.025	$K_I \cdot C_x^{0.103} \geq 21.7$
0.04	$K_I \cdot C_x^{0.103} \geq 21.4$
0.1	$K_I \cdot C_x^{0.101} \geq 18.5$

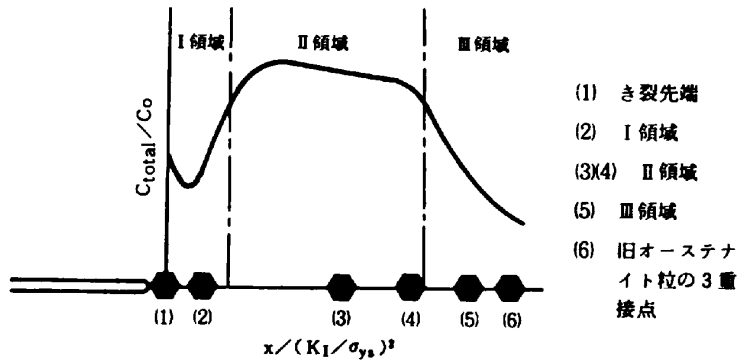


図5 き裂先端の代表的な個所

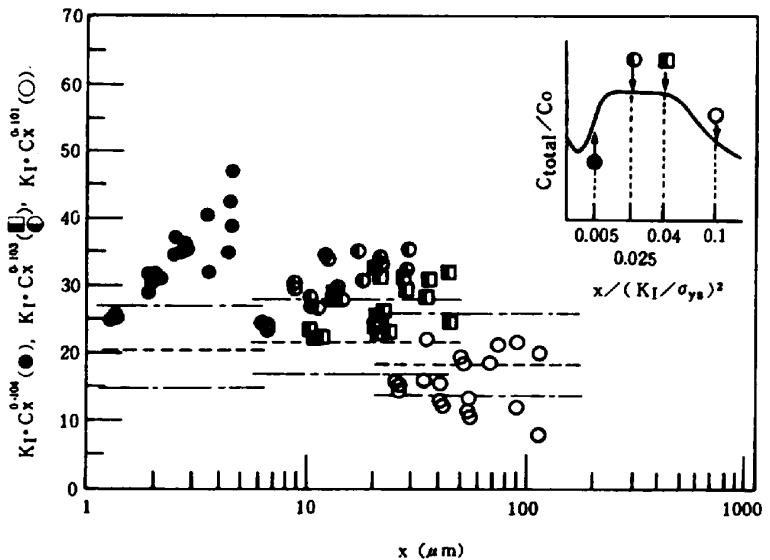


図6 き裂先端の代表的な個所での $K_I \cdot C_x^f$ 値とクライテリオンとの関係 ($D_{p1}/D=0.3$)

----- クライテリオン
 ——— 上限又は下限のクライテリオン