

## 討32 水素脆性における限界水素量の意義

新日鐵 君津製鐵所

南雲 道彦

### 1. 緒言

UST欠陥、遅れ割れなどの水素性欠陥の発生が鋼中の水素量に敏感なことは経験的によく知られている。しかしその水素がどこに存在しそれぞれどのような役割を果たすかは定量的にはほとんど理解されていない。したがって鋼の水素問題についての議論も定性的で混乱する場合が多い。そこで水素性欠陥の原因を理解し、対策を考えていくために水素の状態について基本的な事項をまとめておく。

### 2. 固溶水素量

鉄の地の中に固溶している水素 (Wt. P P m) は温度 (TK) と外部水素分圧 (P atm) との関係で  $C = 42.7 \sqrt{P} \exp(-6500/1.99T)$  (1) で与えられる。(1) これは400°C以上の実測データである。室温まで外挿すると1気圧の水素ガスと平衡する固溶水素は  $7 \times 10^{-4}$  P P m ではない。大気中に放置されている鋼でも1 P P m 程度の水素量は普通であるからほとんど全部の水素は固溶ではなく、より安定なサイトにトラップされているものである。試料に電解で水素添加したり、あるいはサワー環境など強い腐食環境におくと表面で水素の発生があり実効的に高い圧力を持つ。この評価はむずかしいがいろいろな電解条件で実現する値を表1に示す。(2) もちろん水素添加された試料を大気中に放置すれば大気と平衡する値まで固溶量は低下するはずである。

試料	電解条件	逃散能 (Atm)
Armco 鉄	0.1 N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 25°C, 4 A/m <sup>2</sup>	$5.4 \times 10^2$
Armco 鉄	0.1 N NaOH + 0.1 N NaCN, 25°C, 81 A/m <sup>2</sup>	$2.5 \times 10^3$
99.9965% 鉄	1 N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 5 g/m <sup>3</sup> , AS <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 24°C, 45 A/m <sup>2</sup>	$1.2 \times 10^8$

表1. 定常透過電流から求めた水素の有効圧力

### 3. 固溶水素量の増加

環境条件が一定のもとで固溶水素量が増加するのは静水圧的な引張応力がはたらいて結晶格子が拡張する場合である。たとえば引張試験片のくびれ部などで実現するし、ミクロ的には転位の堆積部や整合析出物のまわりなどが考えられる。ここでの水素量は

$$C = C_0 \exp(\sigma_h v / RT) \quad (2)$$

とかけられる。C<sub>0</sub> は応力のない時の固溶水素量、σ<sub>h</sub> は静水引張り応力、v は水素のピセル容積で約 2 ml/mol である。(3) 300 K で σ<sub>h</sub> を 100 kg/mm<sup>2</sup> とすれば C ≈ 2.2 C<sub>0</sub> 程度である。σ<sub>h</sub> = 1/3 (σ<sub>xx</sub> + σ<sub>yy</sub> + σ<sub>zz</sub>)。原子間隔以上のオーダーの領域では σ<sub>h</sub> は変形応力を超えないはずだから σ<sub>h</sub> が大きいといってもそこでの固溶水素の増加はあまり期待出来ない。

### 4. 水素のトラップ

一方、転位・結晶粒界・析出物界面などは水素原子のトラップになる。この機構は上記の弾性エネルギーよりもむしろ水素原子との結合エネルギーに起因すると考えられる。いずれにしろトラップされる水素濃度は

$$\frac{C}{1-C} = C_0 \exp H_0 / RT$$

で表される。(4) ここでCは1格子サイトにたいする水素原子数比でありわした濃度、 $C_0$ は固溶水素濃度、 $H_0$ は水素とトラップとの結合エンタルピーである。トラップされている全水素量はCにトラップサイトの格子数を乗じて求められる。転位・粒界・自由表面・析出物についての $H_0$ とCとを表2(4)に示した。

Trap Site	$H_0$ (KJ/mol)	$N_s$ (N/ml)	Cat 300K, $f=10^5$ Pa
dislocation, elastic	20.2 (b/r)	$4 \times 10^{14} \sim 10^{20}$	$6.38 \times 10^{-5}$
dislocation, core (screw)	20 ~ 30	$10^{13} \sim 10^{19}$	—
dislocation, core (mixed)	58.6	$4 \times 10^{13} \sim 10^{19}$ (転位密度と $10^6 \sim 10^{11}$ )	0.997
grain boundary	~ 58.6	$10^{13} \sim 10^{17}$ (粒径 10 $\mu$ m ~ 0.1mm)	0.997
ALN	65	$5 \times 10^{18}$	1.00
Fe <sub>3</sub> C interface	$\geq 84$	$5 \times 10^{18}$	1.00
Ti	26.1	$10^{21}$ (原子数比 0.02)	$6.79 \times 10^{-4}$

表2. 鉄中の水素のトラップ (開放系の場合)

いずれの場合も低温になるほど固溶量は減少し、それぞれのサイトに入る水素の量が増えるから、鋼の凝固時や溶接時のように高温で固溶状態で入った水素は温度の低下にともなってトラップされていく。 $H_0$ の大きさによって優先度は異なるがそれぞれの化学ポテンシャルが等しくなるように定められているはずである。表2にみられるように転位は強いトラップになっているが転位から一原子間隔以上離れたところの弾性応力場の寄与は前項で指摘したように小さく、転位の芯での水素原子との相互作用がおもな原因である。実際に内部摩擦や変形に伴う水素の放出などから推定した値も、転位では鉄1原子あたり水素原子1個の割合ではまっている。(5) したがって鉄中の転位密度を $10^6/\text{cm}^2$ とすれば $5 \times 10^{-2}$  at, ppm =  $1 \times 10^{-3}$  ppmの水素が転位にトラップされていることになる。当然のことながらトラップ水素量は転位密度に比例するから転位密度の増加(たとえばベイアイトやマルテンサイトのよ様な変態組織)があればそこでの水素量は多いはずである。また表2から外部の水素分圧が0.05 Pa (=  $5 \times 10^{-7}$  atm)と低くても析出物界面の水素は室温ではほとんどぬけないことになる。

### 5. ボイドの形成

ブリストアや介在物のまわりで空洞の開口がおこるように、水素が鋼の中で高い内圧を持つボイドを作ることはたしかである。内圧の大きさは塑性変形をおこす程度であるから $10 \text{Kg}/\text{mm}^2$  (= 1000 気圧)とすればこれに平衡する固溶水素量は $2.2 \times 10^{-2}$  ppm程度である。内圧を発生するためには

その周辺で固溶水素量が高くなることが前提である。したがって強い水素添加条件では試料表面の水素の逃散能と平衡してポイドが形成し得るが、マイルドな環境下の試験で割れが発生するためには何らかの原因で固溶水素が局所的に  $2 \times 10^{-2}$  ppm 程度以上に増加する機構を考えないといけない。しかし試料表面の水素の逃散能が低くて内圧だけが高くなることは平衡的にはあり得ない。水は低さより高さに流れないのと同じ理由である。したがって過渡現象として固溶水素の増加とその結果として内圧をもつ割れの発生がおこることになる。いずれにせよ局所的に固溶水素が増加するためには水素がそこに運びこまれねばならない。その媒体としてもっとも有力なのが転位の運動である。本報では割れ発生メカニズムまでは立ち入らないが、<sup>(6)</sup>  $2 \times 10^{-2}$  ppm 程度以上の固溶水素が局所的に実現することが割れの発生に本質的に必要であることを指摘しておく。そしてそれが実現しやすいのは転位密度の高い領域である。経験的には鋼中の水素量が 1 ppm から 2 ppm まで水素性の欠陥の発生がいちじるしく異なったり、あるいは遅れ破壊でも 1 ppm 程度のオーダーで水素量の多少が問題にされている。しかしこのような限界水素量はもしあるとすれば鋼の組織、たとえば析出物の量、結晶粒度、転位密度などによっていろいろ変るはずである。トラップされている水素量をはかっても意味のないことも多い。腐食環境においた時の鋼中水素量をはかると、その鋼の割れ感受性の評価にされることがあるが、割れに無関係なトラップサイトに入る水素をはかるともある。また割れが発生した結果として水素量が増えることもあり、必ずしも水素を吸いやすいから割れ感受性が高いということの意味しない。水素脆化にたいして環境のもつ意味は水素量よりも表面での水素の逃散能である。環境評価としては水素の逃散能に注目して試験法を定めるべきである。一方、厚板の製造後の UST 欠陥や溶接冷間割れでは冷却過程で固溶量をこえる水素のトラップや析出状態が関与する。水素量が同じでも鋼の組織によって脆化にたいする寄与は異なる。とくに脆化機構を議論する際に許容限界水素量をとりあげる場合には以上のことを念頭におく必要がある。割れ発生に直接的に作用する水素量は固溶水素としてみれば全水素量のごく一部でしかない。

### 参考文献

- (1) W. Geller and T. Sun : Arch. Eisenhüttenw. 21 (1950), 437
- (2) A. J. Kumnick and H. H. Johnson : Met. Trans. 6A (1975), 1087
- (3) H. Wagenblast and H. A. Wried : Met. Trans. 2 (1971), 1393
- (4) J. P. Hurch : Met. Trans. 11A (1980), 861
- (5) J. A. Doneras : Met. Trans. 7A (1976), 1677
- (6) 南雲・宮本 : 日本金属学会誌 45 (1981), 1309