

討33 水素吸収に伴う炭素鋼の塑性変形

九州大学 工学部

羽木秀樹, 林 守徳

1. 緒言

鉄鋼中に多量の水素が侵入すると、鋼材表面にはブリストアやクラックが発生する。これらの塑性変形は、固溶水素の析出に伴う応力の発生に起因する。水素吸収に伴う応力の発生あるいは塑性変形は、水素ガス圧説で代表されるように、水素脆性の機構を考察するためにも注目すべき現象であるにもかかわらず、固溶水素の析出による転位の発生過程と、発生した転位の運動とについては明らかとなっていない。

本報告では、カソード電解法で多量の水素を炭素鋼に吸収させた場合の(1)転位の発生と運動、(2)割れに到る過程を明らかにする。そのために、水素を吸収させた炭素鋼を透過電子顕微鏡で観察することによって、固溶水素の析出場所と転位の発生過程を調べた。一方、水素を吸収させながらクリープ試験とアコースティックエミッション(AE)の測定とを行ない、固溶水素の析出によって発生した転位の運動を検討した。

2. 試料および実験方法

2.1. 試料

試料は電解鉄および表1に示す3種類の炭素鋼である。引張試験片の平行部を25 mm × 5 mm × 0.5 mmに成形した後、973 Kで28.8 ks真空焼鈍し、化学研磨を施した後に実験に供した。

表1 炭素鋼試料の化学成分 (mass %)

	C	Si	Mn	P	S	Al
Fe-0.1%C	0.098	0.012	0.32	0.006	0.008	<0.001
Fe-0.3%C	0.29	0.017	0.31	0.006	0.007	<0.001
Fe-0.6%C	0.60	0.012	0.30	0.006	0.005	<0.001

2.2. 実験方法

試料に水素を吸収させる方法には、カソード電解法を用いた。電解液には、水素吸収促進剤としての NaAsO_2 ($10\text{g}/\text{m}^3$)を含む CH_3OH (69.8 vol%) + H_2O (27.8 vol%) + H_2SO_4 (2.4 vol%) 溶液を用いた。液温は290~300 Kとした。

水素吸収量の測定には、グリセリン置換法を用いた。水素を吸収させた試料を手早くグリセリン中に浸漬し、172.8 ks室温で放置して試料から放出された水素ガスを捕集した。

応力を付加しながら試料に水素を吸収させるために電解槽を試料に装着して、水素吸収に伴うクリープ変形とAEを測定した。図1に実験装置の概略を示す。

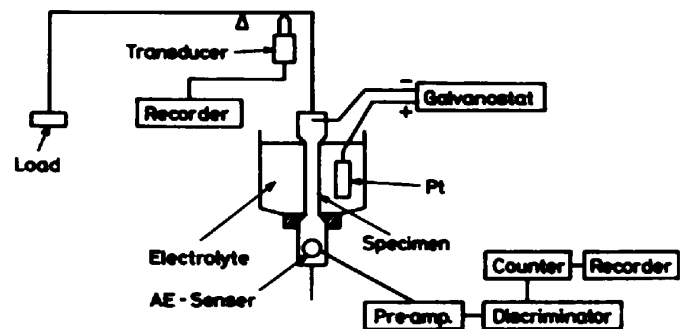


図1 クリープ変形量とAEの測定装置

3. 実験結果および考察

3.1. 水素の拡散係数と水素吸収量の測定

電気化学的水素透過法によって求めた電解鉄と炭素鋼中の水素の拡散係数を図2に示す。炭素量の増加とともに水素の拡散係数は減少する。

電解鉄における水素吸収量の電解時間依存性を図3に示す。水素吸収量は、カソード電流密度 (i_c) が大きいほど短時間で増加し始めて、 $i_c = 1000 \text{ A/m}^2$ では、約 1000 s で最大値に達する。電解鉄中の水素の拡散係数、すなわち転位などの格子欠陥や炭素などの不純物によるトラップの影響を受けていない鉄中の水素の拡散係数が $7 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ (298 K) であることからすれば、試料の板厚が 0.5 mm の場合、約 10 s の電解時間で水素吸収量は最大値の95%になるはずである。しかしながらこの計算値は図3の実測値と大きく異なる。これは水素吸収に伴って試料が塑性変形を起こし、電解時間が長くなるにつれて転位などにトラップされた水素量が増加するためであろう。

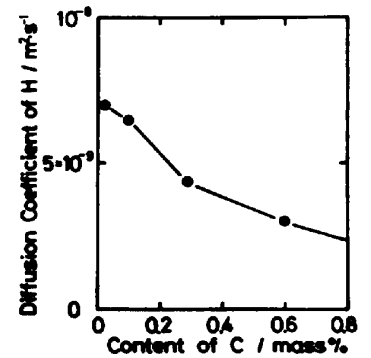


図2. 炭素鋼中の水素の拡散係数

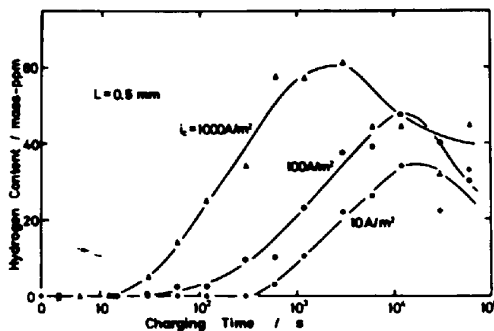


図3 電解鉄における水素吸収量と電解時間の関係

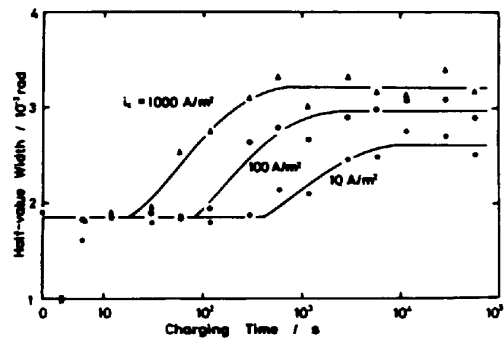


図4 電解鉄におけるX線回折ピークの半価幅と電解時間の関係

3. 2. 水素吸収に伴う塑性変形

カソード電解法で水素を吸収させた電解鉄のX線回折ピーク ((211) 回折線) の測定を行ない、電解時間に対するX線回折ピークの半価幅の変化を調べた結果を図4に示す。 $i_c = 1000 \text{ A/m}^2$ では、水素吸収開始後約 10 s で半価幅の増加が始まり、約 1000 s で最大値に達する。この半価幅の増加が始まる電解時間と半価幅の最大値とは i_c によって異なる。大きな半価幅の増加を示した試料の表面には、ブリストアとその周りのすべり線が認められた。

水素を吸収させた電解鉄の表面層を化学研磨して走査電子顕微鏡で観察すると、写真1(a)に示すような結晶粒界近傍のクラックが認められる。クラックの破面は粒界に沿うのではなく、粒界から粒内に伝播している。写真1(b)に示すように、透過電子顕微鏡による観察では析出物界面や結晶粒界の近傍でクラックと転位の発生が認められる。クラックの両端は結晶粒界に接しているが、その破面は粒界ではない。このようなクラックが試料表面層に発生して成長すると、ブリストアになると思われる。クラックの発生過程はその場観察できないので、写真2などの多くの透過電顕写真からその過程を推測した：(1)水素のトラップ位置である析出物界面や結晶粒界に偏析した水素が析出して、大きな内部応力そして転位が発生する(写真2(a))。(2)この内部応力は短範囲であるために、転位の運動は短距離に限られる。(3)発生した転位は発生源の近傍で転位壁を形成し、この転位壁には水素が偏析する(写真2(b), (c))。(4)偏析した水素の析出による内部応力の発生によって転位壁の場所にクラックが生じ



写真1 水素を吸収させた電解鉄におけるクラックの発生。(a) SEM写真, (b)透過電顕写真



写真2 水素吸収に伴うクラックの発生過程。(a) 内部応力による転位の発生; (b), (c) 転位壁の形成; (d)クラックの発生

る(写真2(d))。

水素を吸収させた炭素鋼の透過電顕観察によると、電解鉄の場合と同様に結晶粒界近傍のクラックと転位の発生が認められた。また転位の発生はフェライト相のみに限られるとともに、パーライト相中のフェライトとセメンタイトの界面には、水素吸収による顕著な変化がないようであった。

3.3. 水素吸収に伴うAEの発生

図5は水素を吸収させた電解鉄におけるAE信号の累積総数(AE発生数)と電解時間との関係を示す。水素吸収に伴ってAEが発生するが、ある電解時間を経過するとあまりAEの発生が起こらなくなり、AE発生数はほぼ一定となる。 $i_c = 1000 \text{ A/m}^2$ では、水素吸収開始後約10sでAEの発生が始まり、約1000sで飽和値に達する。また付加応力が69 MPa以下であれば、応力付加によるAE発生数の変化は小さい。つまり本実験で測定した突発型AEは、水素吸収に伴う微小割れ(クラック)の発生に起因するものであるから、外部応力を付加しても微小割れの数はあまり変わらないこととなる。

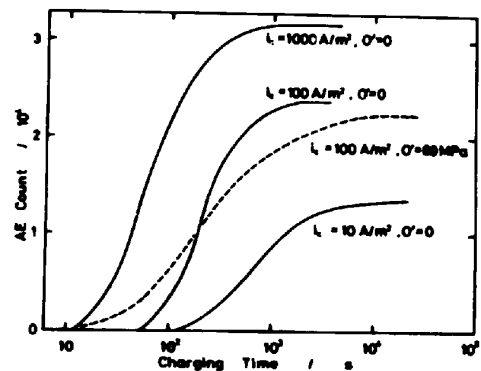


図5 電解鉄におけるAE発生数と電解時間の関係 (σ : 外部付加応力)

3.4. 水素吸収に伴うクリープ変形

降伏点以下の応力(98 MPa)を付加した電解鉄(300 Kにおける降伏応力 $\approx 160 \text{ MPa}$)に、いろいろなカソード電流密度(i_c)で水素を吸収させながらクリープ変形を測定した。図6はクリープ変形量の電解時間依存性を示す。電解時間に対してクリープ変形量は単調に増加するのではなくて、ある飽和値が存在する。

このような水素によるクリープ変形は、カソード電解法で水素の導入を継続している場合には顕著であるが、カソード分極を停止するとクリープ変形速度は急減する。またカソード分極を停止した後室温に長時間放置して水素を放出させても、変形量が回復（減少）することはなかった。つまり、水素吸収に伴う電解鉄のクリープ変形は不可逆現象である。

試料の転位密度に関係するX線回折ピークの半価幅（図4）、微小割れの数に関係するAE発生数（図5）、水素吸収に伴うクリープ変形量の増加（図6）のそれぞれの電解時間に対する変化の傾向を比較すると、 $i_c = 1000 \text{ A/m}^2$ ではそれぞれ水素吸収開始後約10sで増加し始めて、約1000sで飽和値（最大値）に達するなど、各 i_c に対して変化の様子はほぼ同じである。このことから、本実験で見出された水素によるクリープ変形は、固溶水素が水素ガスとして析出するための内部応力の増大そして転位の発生に起因することがわかる。

水素の析出によって転位が発生しても運動しなればクリープ変形を起こすことにはならない。外部応力は降伏点以下であるので、水素を吸収させずに外部応力を付加しただけでは、クリープ変形はほとんど起こらない。ところが水素吸収によってクリープ変形をするということは、水素の析出によって発生した転位が運動することを示している。290~300Kにおける電解鉄の降伏応力はせん転位の運動で決まるが、水素の析出に伴う内部応力を緩和する場合には、降伏応力以下の外部応力の下でも十分運動できる刃状転位成分も形成されるので、クリープ変形が起こるものと思われる。

炭素鋼に水素を吸収させた際のクリープ変形量の電解時間依存性を図7に示す。炭素量の多い試料ほどクリープ変形量が小さくなるとともに、短時間の水素吸収で破断する。前述のように水素吸収によって塑性変形を起こすのはフェライト相のみであることからすれば、水素析出による内部応力の増加を塑性変形によって緩和し難い材料ほど破断する。もしも微小割れの伝播によって破断が起こるとするならば、割れ先端付近の応力集中を緩和するための塑性変形に炭素量、組織強度が大きく影響していることになる。

4. 結言

水素吸収に伴う電解鉄と炭素鋼の塑性変形、とくに微小割れの発生過程とクリープ変形の機構を検討したが、固溶水素の濃度分布や微小割れの伝播過程など不明な点が多い。これらの点については今後の課題である。

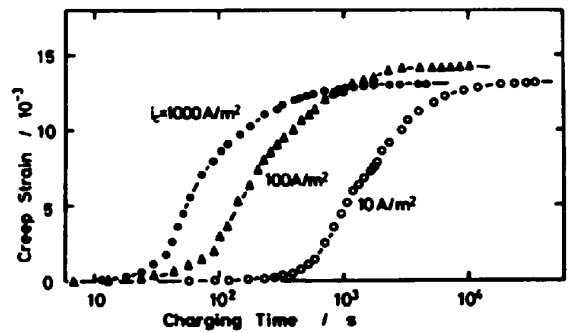


図6 水素吸収に伴う電解鉄のクリープ変形

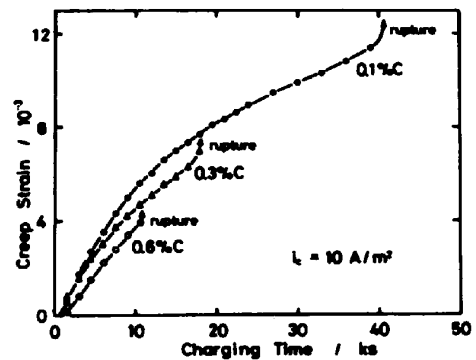


図7 水素吸収に伴う炭素鋼のクリープ変形