

討35 構造用鋼の室温水素ガス脆化

㈱日本製鋼所

大西敬三, 加賀 寿

1. 緒 言

鋼材中の水素による脆化現象は“水素脆性”、“遅れ破壊”としてよく知られ、これらに関する研究の歴史は古く、数多くの研究が報告されている。しかし、これらの研究は鋼材内に水素が吸蔵されているか、または鋼材表面から水素が侵入する環境にさらされた場合の脆化現象に関するものであり、室温水素ガスのように鋼材表面に水素分子が接触しても、解離困難な状態では脆化は起りづらいとされていた。

1965年 Van Nessら¹⁾によって室温高圧水素ガス中でも鋼材が脆化すると報告されて以来、この面での研究が活発に取上げられるようになってきた。²⁾しかし、この種の水素ガスによる脆化現象が従来論じられてきた水素脆化現象と本質的に変りがあるか否かは現在の所明らかでなく、これら両者の関係について追求することは水素脆化機構を解明していく上でのひとつの足がかりになるものと考えられる。これらの観点から2¼Cr-1Mo鋼および4340鋼を供試材として、室温高圧水素による脆化試験を行ない、特に強度と焼戻脆化の影響について検討した。

2. 試験方法

試験に用いた材料は2¼Cr-1Mo鋼および4340鋼でこれら化学組成はTable 1に示すとおりである。

なお、2¼Cr-1Mo鋼については、焼戻脆化感受性に影響をおよぼすとされる微量不純物元素および合金元素量を変化させた。熱間鍛造により丸棒に加工後、調質を行ない、焼戻条件を変化させて引張強さを50~170Kgf/cm²になるように調整した。これらの一部にステップクーリングによる焼戻脆

Table 1 Chemical composition of material tested (wt.%)

STEEL	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Cu	Mo	V	OTHER ELEMENTS
AISI 4340	0.29	0.28	0.72	0.009	0.007	1.77	0.85	0.15	0.32	max. 0.10	—
	0.41	0.34	0.81	0.011	0.010	1.87	0.99	0.16	0.35		
2¼Cr-1Mo	0.14	0.01	0.53	0.004	0.007	0.12	2.36	0.08	0.99	—	As: 0.006~0.014 Sn: 0.003~0.046 Sb: 0.0028~0.0052
	0.18	0.01	0.6	0.044	0.018	0.20	2.74	0.19	1.08		

化処理を施した。これより試験片中央にV型環状切欠を有する平行部径8mm、長さ50mmの試験片を製作した。なお、試験片の応力集中係数は3.3と5.6とした。この試験片を圧力容器内に装着し、容器内を真空にした後、所定水素圧(10~100Kgf/cm²)に保持後、静的荷重を漸増させ、破壊応力を求めた。

3. 試験結果

3.1 水素圧による脆化挙動の変化

Fig.1に引張強さ131Kgf/cm²に調質した2¼Cr-1Mo鋼の各水素圧下における破壊応力および破壊形態の変化を示す。図中N.T.S.は(負荷荷重/切欠部断面積)で示される通常の破壊応力(Net stress)を示し、N.T.S.(f)は(負荷荷重/最終破断部の面積)で表わされる破壊応力を示す。水素圧0すなわち大気中での破壊応力(N.T.S.)に比べ、水素ガス中では破壊応力が著しく低下し、その低下の割合は水素圧が高くなるにしたがって大きくなっている。破壊形態別破面率測定結果によると、大気中では延性破面と脆性開破面からなっているのに対し、水素ガス中では脆性

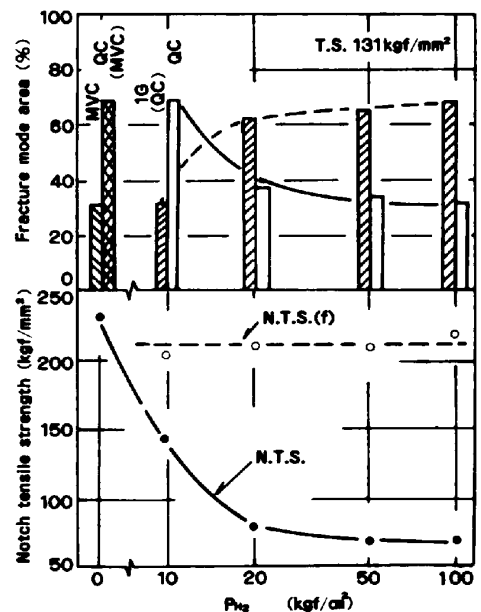


Fig.1 Effect of hydrogen pressure on notch tensile strength and fracture mode of 2¼Cr-1Mo steel

開破壊が混在する粒界破面と大気中破断材と同様の撓劈開破面から構成され、水素圧の上昇にともない粒界破面の占める割合が増加している。最終破断時の破壊応力 (N.T.S.(f)) は破線で示すように水素圧により変化せず、大気中の破壊応力にほぼ等しい。

3.2 強度による脆化挙動の変化

2%Cr-1Mo 鋼および4340 鋼の引張強さにともなう破壊応力および破壊形態の変化を Fig.2 に示す。大気中では引張強さの上昇にともない様に破壊応力が上昇するのに対し、水素ガス (100Kgf/cm²) 中では、引張強さ 90Kgf/mm² 前後から急激な破壊応力の低下を生じ、2%Cr-1Mo 鋼と4340 鋼との鋼種による有意差は認められなかった。また破面率の測定結果によると水素ガス中破断材では、低強度材において撓劈開破面と延性破面が、高強度材においては粒界破面が支配的となる。強度の異なった2%Cr-1Mo 鋼の水素ガス中破断材の切欠部近傍における破面観察結果を Photo.1 に示す。脆化が顕著な強度範囲と粒界破壊形態が現出する強度との間に関連性が認められる。

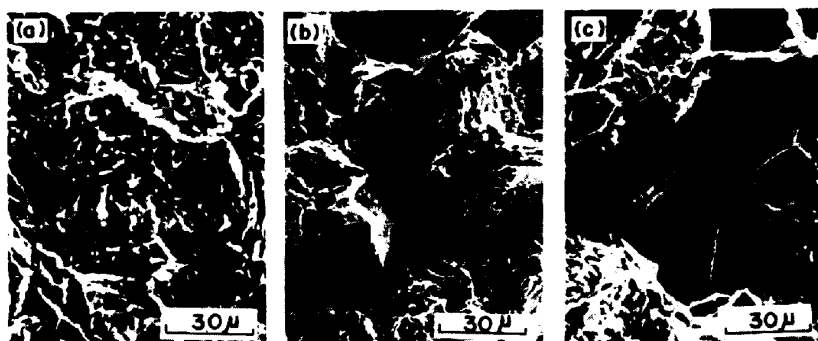


Photo.1 Influence of material strength upon the fracture mode of 21/4Cr-1Mo steel failed under 100kgf/cm² gaseous hydrogen
(a) T.S. 70kgf/mm², (b) T.S. 95kgf/mm², (c) T.S. 131kgf/mm²

3.3 焼戻脆化材の水素ガス脆化挙動

引張強さ 55~100Kgf/mm² の異なった強度レベルに調整し、延性脆性破面遷移温度 (FATT) を変化させた2%Cr-1Mo 鋼について、大気中および水素ガス (100Kgf/cm²) 中で破壊試験を行なった。Fig.3 は引張強さ 85Kgf/mm² 材についての FATT にともなう破壊応力および破壊形態の変化を示す。大気中では FATT による破壊応力の変化が認められないのに対し、水素ガス中では FATT の上昇により破壊応力は低下する。破壊形態の構成は FATT により変化し、その様子は大気中と水素ガス中とで大きく異なっている。大気中でも、FATT が高い範囲では粒界破面を生じるが、水素ガス中では FATT がかなり低い範囲から粒界破面が現出し始める。FATT が室温以上の範囲で粒界破面率の増大と破壊応力の低下が顕著となる。Fig.4 は引張強さ 55Kgf/mm² 材の破壊応力および破壊形態の変化を示す。大気中および水素ガス中ともに FATT による破壊応力の変化は認められず、高 FATT 材において粒界破面が支配的であるにもかかわらず破壊応

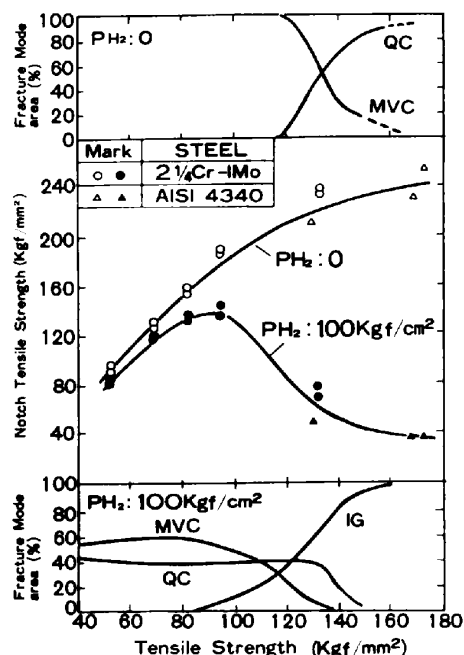


Fig.2 Effect of tensile strength on notch tensile strength and fracture mode of low alloy steels

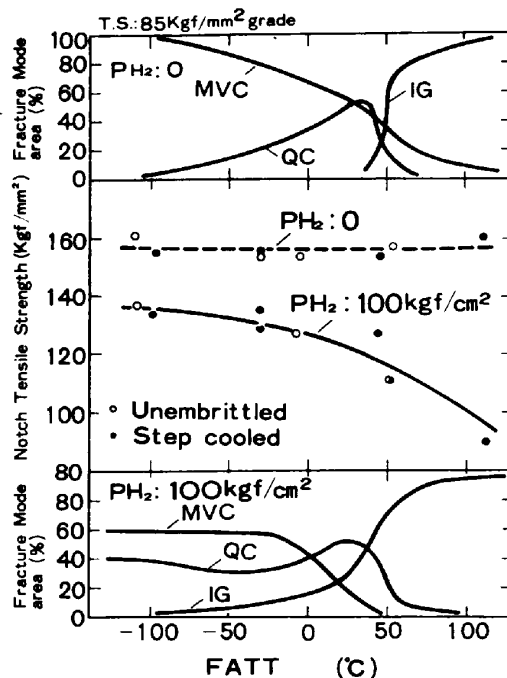


Fig.3 Effect of FATT on notch tensile strength and fracture mode of 21/4Cr-1Mo steel (T.S. 85kgf/mm² grade)

力の低下はみられなかった。このようにFATTによる水素ガス中での脆化挙動は材料の強度により異なる。

材料の強度による破壊応力の変化を等FATTごとに整理した結果をFig.5に示す。大気中の破壊応力は前述のようにFATT

による変化がほとんどないのに対し、水素ガス中では低強度材において大気中に比べ破壊応力の低下は少なく、またFATTによる破壊応力の変化もほとんどない。しかし、高強度になるとともにFATTの上昇にともなう破壊応力の低下は大きくなりまた破壊応力が最大を示す引張強さは低強度側に移行する。さらに強度が上昇しても脆化が激しいためFATTによる破壊応力の変化は少なくなるものと推察される。

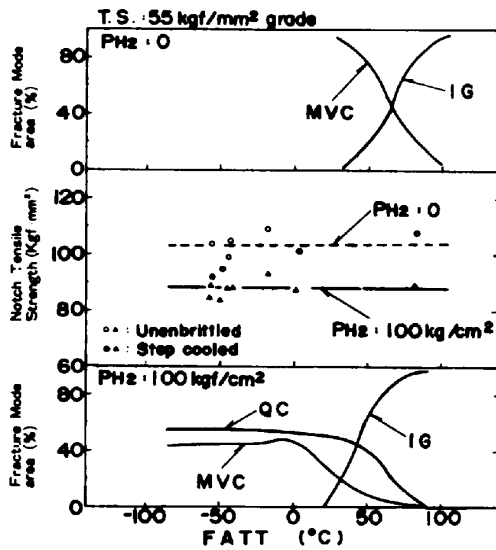


Fig.4 Effect of FATT on notch tensile strength and fracture mode of 21/4Cr-1Mo steel(T.S.55kgf/mm² grade)

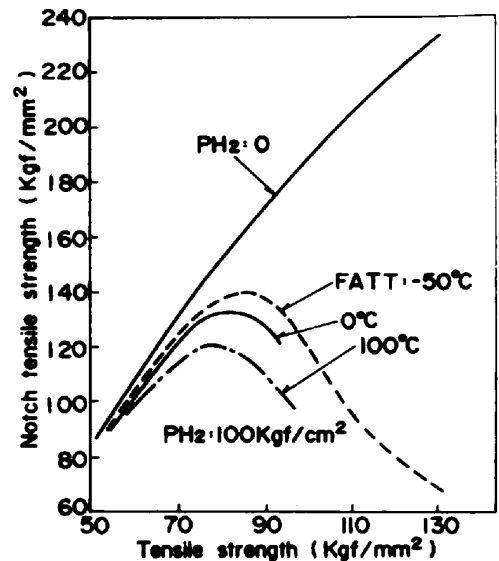


Fig.5 Notch tensile strength in air and gaseous hydrogen as function of tensile strength and FATT

4. 考察

4.1 水素ガスとの接触にともなう水素の鋼材への侵入

水素ガスとの接触により鋼材が脆化することは、これまでの試験結果により明らかとなったが、水素ガスが如何なる作用により鋼材を脆化させるかについては明らかでない。4340鋼の水素ガス中で破断させた試験片の破断部より長さ25mmの試料を採取し、水素分析を行なった結果をFig.6に示す。大気中破断後の水素量に比べ、水素ガス中で破断したものは明らかに高い水素量を示している。なおこれは試料約20gでの分析結果であり、実際の破断部近傍の水素量はさらに高いものと推定される。また同図には、水素を陰極電解により添加し水素量の変化にともなう破壊応力の変化を示したものであるが、吸収水素量の増加にともない破壊応力の低下を生じている。水素ガス中での破壊応力の低下と陰極添加材の水素による破壊応力とを対比すると、前者において相当量の水素の侵入が関与していると思われる。この点についてさらに調査するため、水素ガス中(100 Kgf/cm²)破断材の破断部近傍より微少試料(0.1~0.5g)を採取し、水素分析を行なった。この結果をFig.7に示す。水素量は破断部からの距離 l が小さくなるとともに急激に増加し、水素が破断部近傍に集中的に侵入していることを示唆している。水素ガスに浸漬しただけの試験片および破断に致るだけの十分な応力を負荷しなかった試験片について水素分析を行なった結果、試験前の水素量に比べほとんど変化が認められなかった。本稿では省略するが、水素ガス中で平滑引張試験片に静的荷重を負荷し、水素分析を行なった結果、歪

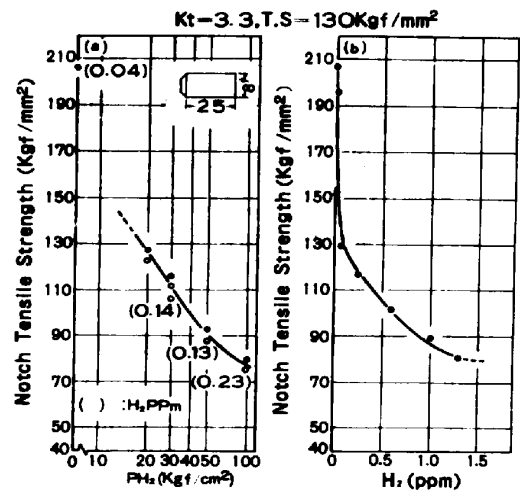


Fig.6 Effect of hydrogen pressure or hydrogen content on notch tensile strength. (a) tested in gaseous hydrogen, (b) tested in after hydrogen charged cathodically

本稿では省略するが、水素ガス中で平滑引張試験片に静的荷重を負荷し、水素分析を行なった結果、歪

量が大きいほど高い水素量を示した。これらの結果より、水素の鋼材への侵入に対し、塑性変形が非常に重要な役割りを果たしていることが示唆される。

4.2 水素脆性 (遅れ破壊) との関連性

引張強さ 85Kgf/cm², FATT 52°C の 2¼Cr-1Mo 鋼について、水素を陰極添加し、大気中で破断させたものと水素ガス (100Kgf/cm²) 中での破断材について破面観察を行なった。この結果を Photo.2 に示すが、添加材の最終破断部切欠部近傍を除いて、両者の破壊形態はきわめて類似性を示している。また、

高強度、高FATT材ほど水素ガス脆化感受性が高いなどその脆化挙動において従来の水素脆化現象と類似する点が多い。しかし、水素ガス中での破壊試験において、荷重負荷後、遅くとも 1~2 分経過後に破断し、これらの試験の範囲内では水素脆性の特徴的な現象である遅れ破壊挙動が確認できなかった。この点についてさらに調査するため、疲労亀裂を入れたサイドグループ付 0.5T-CT 試験片により水素ガス中での破壊試験を行なった。引張強さ 55Kgf/cm², FATT 2°C の 2¼Cr-1Mo 鋼での試験結果を Fig.8 に示すが、破断までに 2.5H.要している。なお同図における変位量はクリップゲージにより測定したものであるが、荷重負荷による亀裂先端での塑性変形後、直ちに亀裂伝播を開始し、潜伏期は認められなかった。また亀裂伝播はきわめて連続的であり、従来の水素脆性にみられるようなステップ状の伝播挙動は示さなかった。Nelson³⁾ の亀裂付試験においても本試験結果と同様の挙動を示している。水素ガス脆性と従来の水素脆性とは、亀裂の発生、伝播に対する律速過程が異なるものと考えられるが、この点については、今後の研究課題となるであろう。

4. 結 言

水素ガス脆化挙動におよぼす材料の強度、焼戻脆化の影響を実験により明らかにした。今後はさらに水素の侵入拡散機構、歪速度依存性、温度依存性などに関する詳細な検討が必要であり、これによって従来の水素脆化現象との本質的な関連性が把握できるものと考えられる。

文 献

- 1) J.B.Steiman, H.C.Van Ness and T.S.Ansell: Weld. J., 44(1965)221S
- 2) W.W.Gerberich, J.Garry and J.F.Leaser: Hydrogen in Metals, ASM, 1974, P70
- 3) H.G.Nelson, D.P.Williams and A.S.Tetelman: Meta Trans. 2(1971)953

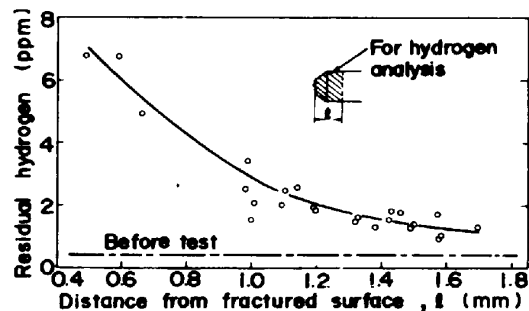


Fig.7 Hydrogen content vs distance from fractured surface

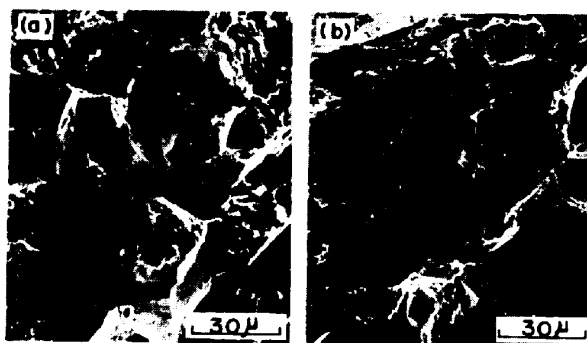


Photo.2 Scanning electron micrographs of 2¼Cr-1Mo steel failed in (a) gaseous hydrogen ($P_{H_2}=100\text{kgf/cm}^2$) (b) air after hydrogen charged cathodically ($H_2=2\text{ppm}$)

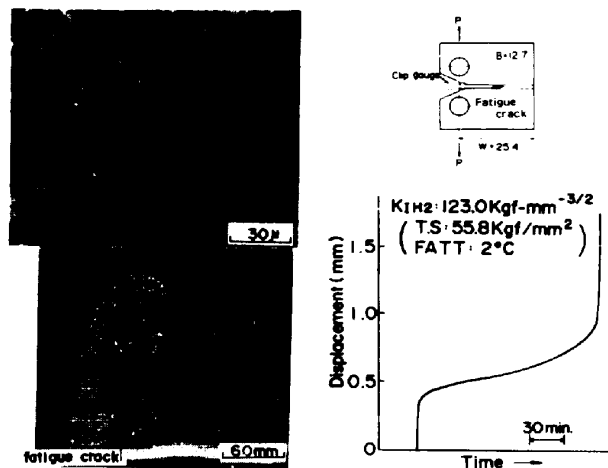


Fig.8 Crack growth behavior and fractographs of 2¼Cr-1Mo steel tested in gaseous hydrogen ($P_{H_2} 100\text{kgf/cm}^2$)