

1. はじめに

自然腐食によって鋼中に水素が侵入すると、鋼種にもよるが水素ふくれ(あるいは水素誘起割れ)や水素脆性割れなどの脆化が生じる。図1に示すように<sup>1)</sup>、脆化の感受性は鋼の強度が高まるにつれ強くなり、高張力鋼では常温においてさえ水素がきわめて少量侵入しても応力下で水素脆性割れを生じる。強度の低い純鉄単結晶においても水素が存在すると変形帯に沿って微小割れが起り易くなり水素脆性を示すが<sup>2)</sup>、焼入れ焼もどし処理を施して製造される商用高張力鋼の水素脆化が最も顕著になるのは、旧オーステナイト結晶粒界で破壊が進行する場合である。断っておくが高張力鋼の破壊形態が同一試験条件下で常に粒界破壊であるわけではなく、同一強度レベルであっても鋼の成分や熱処理条件を適切に選択すれば粒内破壊に変えることが可能であり脆化を低減できる。

この意味において焼戻し脆性と同様に水素脆性においても粒界割れを起し易くさせている治金的因子を抽出、整理しておくことは必要である。一方、鋼中への水素侵入量を少なくすることができれば脆化を緩和させうるが、水素侵入は環境に依存することの他に鋼自身の成分や製造条件等の影響を受ける。従って同一試験条件であるとしても、水素脆化度の差を直ちに鋼そのものの水素脆化感受性の差とも言いきれない場合もあり得る。そこで水素侵入におよぼす因子の整理も重要な課題である。本報ではこれら2点の因子の現象の整理を主体に述べる。商用高張力鋼の水素脆化がどのような機構で生じるかという議論は、粒界脆性そのものの基本的な理解<sup>3)</sup>が必要な上に、さらに水素がどのような役割を演じるのかという基礎的な研究成果の積み重ねが必要であると思われ、ここでは一切触れない。

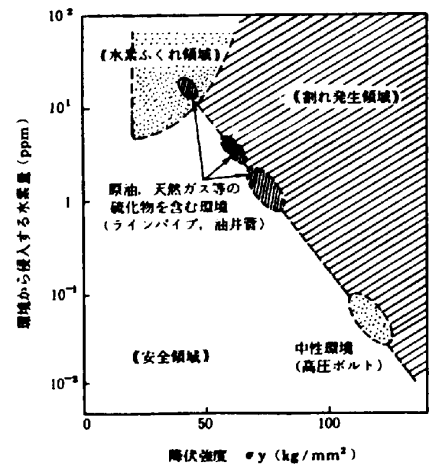


図1. H<sub>2</sub>と鋼の強度および侵入水素との関係 (Okada<sup>2)</sup>を簡略化)

2. 鋼中への水素侵入

2.1 鋼中への水素侵入

自然腐食状態における水素の侵入を調べるために、H<sub>2</sub>O-O系、H<sub>2</sub>O-石炭ガス系、H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>S系でpHを変化させて水素透過速度を測定した結果が図2である。いずれも炭素鋼、低合金鋼に共通な現象でpH 4~5以上になると沈澱皮膜生成が促進される結果、水素の侵入効率が低下している。

2.2 合金元素の影響

沈澱皮膜を形成しない環境下(例えばNACE溶液)におけるFe-X合金系の水素透過速度(J<sub>p</sub>)と腐食速度(C.R.)の関係を示した1例が図3である。侵入効率をf(X)とすると

$$J_p(X) = f(X) \cdot \sqrt{C.R. (X)}$$

で表示できる。但しXは添加元素であって、C.R.はXの種類お

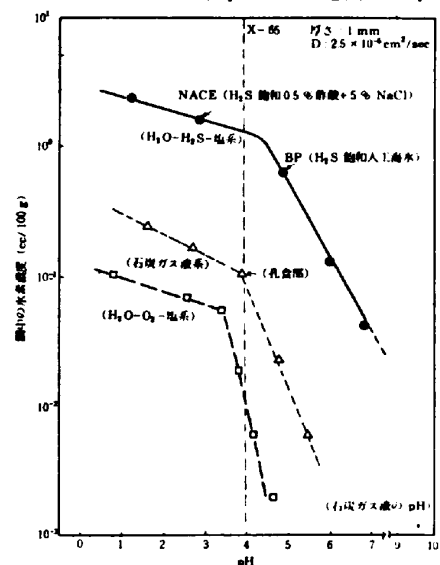


図2. 各種環境での自然腐食状態における鋼中水素濃度 (村田<sup>54)</sup>)

よび量によって変る。NACE溶液の場合、表面沈澱皮膜が形成されにくく、地鉄表面での腐食反応が起こるので侵入効率  $f$  は合金元素の影響を受けにくい。従って

$$J_p(X) \approx f(Fe) \cdot \sqrt{C.R.(X)} \quad \text{但し NACE 溶液の場合}$$

となる。BP溶液の場合、硫化物皮膜が形成されるが、純鉄の場合には保護作用がなく、 $f(BP; Fe) \approx f(NACE; Fe)$  である。但し Cu, Co の添加は、腐食速度の低下 ( $C.R.(Cu \text{ or } Co) \ll C.R.(Fe)$ ) のみでなく、侵入効率  $f$  も若干位下する。これは、これらの元素が表面に濃縮 (Cu で約 10 倍) するため水素原子が侵入しにくくなるためと思われる。

### 2.3 転位密度, 炭化物の影響

Fe-C合金を焼入れ焼もどしたり純鉄に冷間加工を加えてかたさを変化させNACE溶液中における腐食速度を測定した結果が図4である。炭化物の量やサイズ, 分布状態が異なるにもかかわらず腐食速度がかたさで一義的に定まることは、主たる冶金因子が転位等の格子欠陥であることを示唆している。すなわちH<sub>2</sub>S飽和酸性溶液中における腐食は転位や格子歪などによる内部エネルギーの増加によるアノード溶解速度の増加によると思われる。

一方、H<sub>2</sub>Sを含まないAr脱気酸性溶液中では400°C付近で焼もどしてセメンタイトを微細に析出させた状態において腐食速度が急激に高くなる。すなわちフェライト-セメンタイト境界面積と腐食速度が密接に関係しており、かたさの影響は極めて小さい、これはカソード支配型の腐食挙動と考えられる。

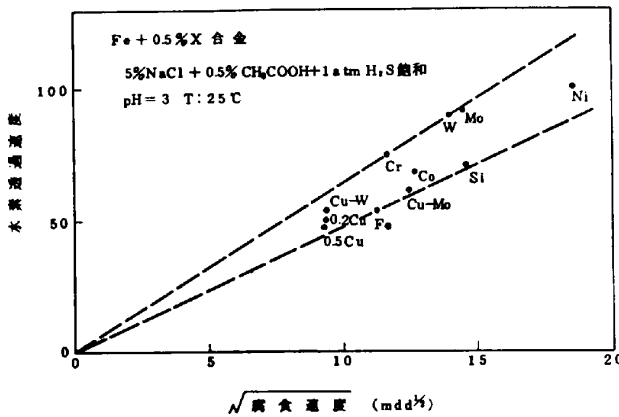


図3. 腐食速度と水素透過速度の関係  
(+乗則の成立, NACE溶液)

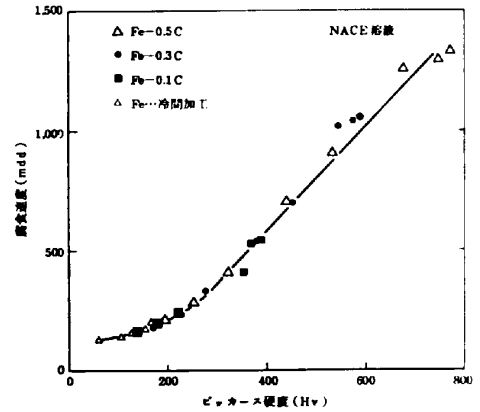


図4. 腐食速度とビッカース硬度の関係  
(Fe-C鋼ならびに純鉄の冷間加工材)

## 3. 粒界水素脆化の冶金因子

### 3.1 鋼中水素量および粒界P量の影響

表1に示す化学成分をもつ圧延鋼板に熱処理を施し、4mm, 平行部20mmの丸棒引張試験片に

表1. 供試鋼の化学成分と熱処理

鋼	C	Si	Mn	P	S	B	N	熱 処 理
1	0.20	0.24	1.48	0.002	0.004	—	0.0020	1100°C 焼入れ
2	0.19	0.25	1.49	0.031	0.004	—	0.0020	600°C × 1 hr 焼戻し
3	0.20	0.26	1.49	0.002	0.004	0.0019	0.0020	500°C × (1 ~ 100) hr 脆化处理
4	0.20	0.26	1.49	0.029	0.005	0.0019	0.0020	

5% NaCl 水溶液中、電流密度 265 mA/cm<sup>2</sup> で水素チャージしながら歪速度 0.83 × 10<sup>-4</sup> / sec および 0.83 × 10<sup>-5</sup> / sec で引張りしたときの絞り値と粒界P量 (AESで測定) の関係を図5に示す。合わせて破壊様式も書き込んである (TG: 粒内破壊, IG: 粒界破壊)。空气中で引張った場合にくらべて、水素が存在すると絞り

値の低下がみられるが、歪速度の小さいほど低下の程度が大きく、粒界P量が少くても粒界破壊を起し易くする。歪速度が小さい場合には鋼中水素量が多くなっており、この寄与が大きいと考えられるが、歪速度そのものの効果がどの程度寄与するかは明らかでない。また粒界P量が増えても粒内破壊 (マルテンサイトラス境界を主体とした割れ) の範囲では絞り値はほぼ一定であるが、粒界破壊になると絞り値は一層低くなる。図6はこれらの関係を模式的に示したものである。

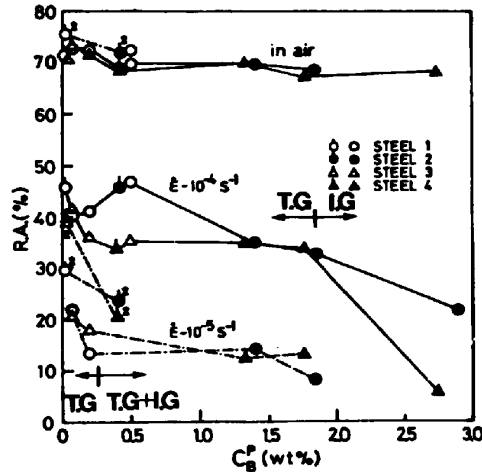


図5. 絞りと粒界P量の関係  
(TS ≃ 80 kgf/mm<sup>2</sup>, 但し\*印は 75 kgf/mm<sup>2</sup>)

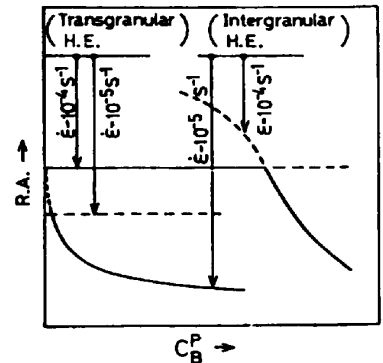


図6. 粒内および粒界水素脆化と粒界P量、歪速度の関係を示す模式図

### 3.2 粒界微細析出物の影響

図7は Fe-0.45 C 鋼に P を 0.001% および 0.04% 添加した鋼を 1250°C から焼入れ後種々の温度で 1 hr 焼もどした鋼の水素チャージ引張り試験における降伏強度と絞り値の関係を示したものである。

焼もどし温度が高く強度が低い場合には低P化すると粒内破壊を示し絞り値も高いが、低温焼もどしで強度が高いと粒界破壊を示し絞り値も高P材と同程度になってしまう。粒界P量は低P材の方が低いにもかかわらず粒界破壊を起し易くなる原因として粒界に微細かつ密に析出した炭化物の影響が考えられる。炭化物に限らず粒界にBNを微細かつ密に析出させても粒界水素脆化が起り易いことが認められている<sup>5)</sup>。鋼中P量を極端に低くするか(数ppm以下)、急速加熱短時間焼もどした高強度材の水素チャージ引張りでは絞り値が回復する傾向を示すが、粒界に微細析出物があると粒界破壊を完全に除くことはできない。したがってPの粒界偏析に加えて、粒界に微細析出物が存在すると粒界水素脆化を促進と思われる。

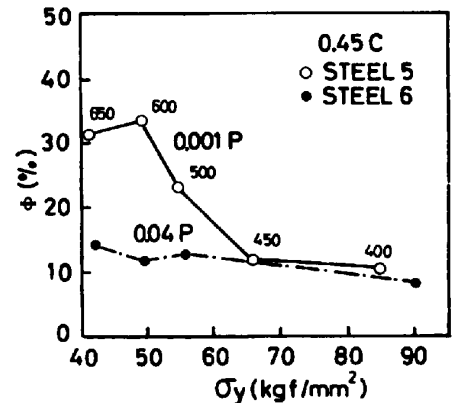


図7. 0.45 C材の水素脆化に及ぼすPの影響

### 4. 調質型高張力鋼の成分・熱処理と粒界水素脆化

水素脆性が侵入水素量および侵入した水素による鋼材の脆化で支配される以上、この両者に対して適切な対策を採ることが重要である。粒界へのPの偏析は鋼中P量を下げることにも効果があるが焼入れ後の焼もどし条件の影響も大きい。図8(a)および(b)は 0.20 C - 1.3 Mn - 0.033 P およびそれに Mo を 0.13% 添加した鋼の焼戻条件と粒界偏析P量の関係を示したものである。析出物が粒界に細く密に

生成することを防止するには高温焼もどしが望ましいが、Pの偏析の観点からも可能な限り(実際的には $A_{c1}$ 以下の)高温で、かつ短時間焼もどすことが望まれる。Moの添加は粒界へのPの偏析を抑制するので好ましいが、その添加量には考慮の余地がある。すなわちMoによるPの粒界偏析制御作用は約0.5%程度で飽和するが、NACE溶液のような腐食環境ではMoは著しく腐食速度を高め鋼中への水素侵入量を増加させる。従って適正添加量が存在する。また焼もどしによる強度調整の観点から言えばMo添加量が少いと短時間焼もどしてよい場合も多く、Pの偏析も少

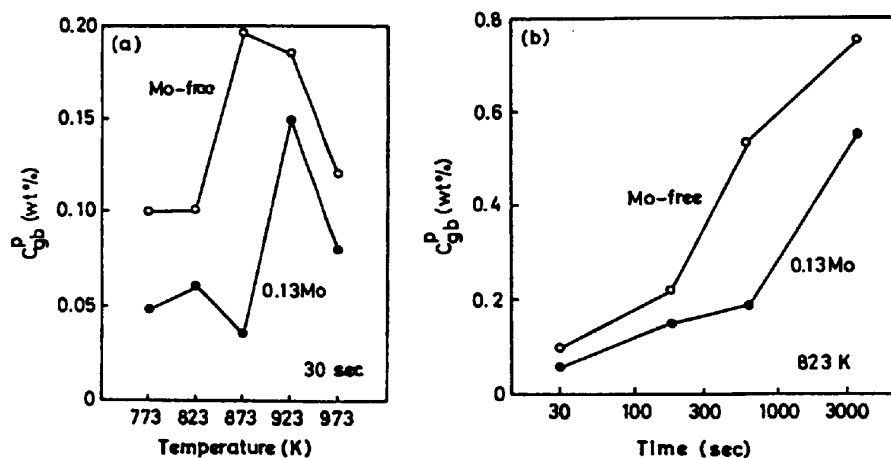


図8. Pの粒界偏析におよぼす焼もどし条件およびMoの影響

くなるわけで、必ずしも高Moである必要はない。

高温焼もどしは粒界析出物の制御による鋼の水素感受性を低くするということの他に、水素侵入の点からも有利である。即ち転位密度の低下や炭化物の球状化が進み、NACEやBP溶液中における腐食速度の抑制につながる。

## 5. おわりに

商用調質型高張力鋼の水素脆性は、水素侵入の抑制および粒界割れ防止によって軽減できるという立場からそれぞれに影響する因子を現象論的に述べた。

## 参考文献

- 1) Okada: Proceedings of International Conference on SCC and Hydrogen Embrittlement of Iron Base Alloys, 124 (1977) NACE
- 2) 南雲道彦, 宮本勝良: 日本金属学会誌 45(1981)No. 12 p. 1309
- 3) 本村 宏: 日本金属学会報 21(1982)No. 10 p. 757
- 4) 橋本操, 佐藤栄次, 村田朋美: 鉄と鋼 66(1980), No. 11, p. 686
- 5) T. Inoue, K. Yamamoto and M. Nagumo: Proceedings of Hydrogen Effects in Metals (1980) p. 777 ~ 784