

応力腐食割れにおけるき裂内壁での水素含有量の測定

寄書

山川宏二*・椿野晴繁*²・三俣秀幸*³・金光培*⁴

Measurements of Hydrogen Content at Inside Wall of Crack in Stress Corrosion Cracking

Koji YAMAKAWA, Harushige TSUBAKINO, Hideyuki MITSUMATA and Kwang Bae KIM

Synopsis:

A new method for measuring the hydrogen content at the inside wall of a crack in modified CT type SNCM 439 specimen was proposed. Two holes, 4 mm in diameter and 37 mm in length, were drilled closely to crack propagation path. The inner surface of holes was coated with nickel of about 500 Å. The anodic current in the holes due to ionization of hydrogen which diffused through the specimen from the inside wall of a crack was measured. The hydrogen permeation currents for these cracked specimens were about three times large as that obtained for the free surface of fractured specimen immersed in pH=1 solution.

Key words: hydrogen content; inside wall of crack; stress corrosion cracking; electrochemical method, hydrogen permeation current.

1. 緒 言

中性塩化物環境での高強度鋼の応力腐食割れにおいて、き裂内部のアノード反応と鋼外表面でのカソード反応との腐食電池の形成により、き裂内部で塩化物の濃縮と酸性化を生じる¹⁾²⁾。こうして、き裂内部で水素発生反応が起こり、水素吸蔵によりき裂が進展するものと考えられている。すなわち、高張力鋼の応力腐食割れの重要な因子の一つは、き裂近傍に集合した水素の量と考えられる。

これまで、材料中の水素含有量と応力腐食割れ挙動の関係について、種々の理論的検討が行われてきた^{3)~6)}が、実験的には応力無負荷状態での材料中の水素含有量を基にした場合が多く⁷⁾⁸⁾、き裂進展中のき裂近傍での水素含有量を実測した報告はない。き裂内液の酸性化に

ついては、今までに実験報告があり⁹⁾、さらに、村田ら¹⁰⁾はすきま内液の酸性化を透過水素電流の変化で追求している。

本研究は、き裂近傍に水素検出用穴を設けて、電気化学的方法により、き裂内壁における水素含有量の測定を試みたものである。

2. 実験方法

試料には、低合金鋼 SNCM 439 を用いた。その化学組成を Table 1 に示す。これを、850°C で 1 h 保持後、油焼入れし、その後 400°C で 1 h 焼もどした。その結果、試料の降伏強度は 1 275 MPa であつた。

試験片としては、CT 型を改良したものを用いた。その形状および寸法を Fig. 1 に示す。切欠き中心線から両側 5.0 mm の位置に、水素検出用穴（直径 4.0 mm、

Table 1. Chemical composition of SNCM 439 steel (wt%).

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	V	Cu	Al
0.39	0.24	0.69	0.003	0.003	1.79	0.80	0.25	<0.01	0.01	<0.005

昭和 61 年 10 月本会講演大会にて一部発表 昭和 62 年 4 月 24 日受付 (Received Apr. 24, 1987)

- * 大阪府立大学工学部 工博(College of Engineering, University of Osaka Prefecture)
- *² 大阪府立大学工学部(現: 姫路工業大学) 工博(College of Engineering, University of Osaka Prefecture, Now Himeji Institute of Technology, 2167 Shosha, Himeji 671-22)
- *³ 大阪府立大学大学院(現: 川崎重工業(株)) (Graduate School, University of Osaka Prefecture, Now Kawasaki Heavy Industries, Ltd.)
- *⁴ 大阪府立大学大学院(現: 韓国高麗大学校工科大学) 工博 (Graduate School, University of Osaka Prefecture, Now Technology Korea University)

深さ 37 mm) を設けた。すなわち、切欠き中心線から穴内面までの最短距離を 3.0 mm とした。き裂進展に対する穴の影響を極力小さくするために、従来の CT 型試験片の約 1.5 倍の厚さにし、試験片両面の切欠き中心線にそってサイドグループ加工を施した。予き裂は、疲労き裂を切欠き先端から約 1.5 mm 導入した。なお、破壊試験の方法は、以前の報告⁷⁾と同じである。

水素検出用穴の内面は、10 μm 粒子のアルミナ粉末で研磨の後、約 500 \AA 厚さのニッケルめつきを施した¹¹⁾。その穴内に 1 N NaOH 溶液を満たし、シリコンゴム管

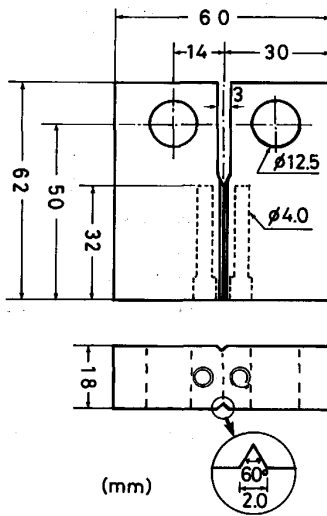


Fig. 1. Configuration and dimension of modified CT type specimen.

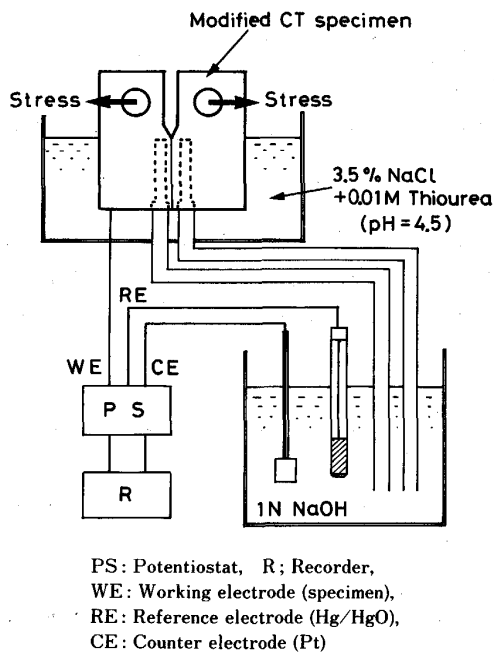


Fig. 2. Schematic representation of experimental apparatus for measuring hydrogen permeation current from crack tip region in modified CT type specimen.

にて外部の電極セルへ導いた (Fig. 2)。そして、150 mV (vs. Hg/HgO) に保ち、ニッケルめつきの不動態化アノード電流¹¹⁾が、1 μA ($\sim 0.1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) 以下に減少するのを待つてから、試験片を試験液 (3.5% NaCl + 0.01 M チオ尿素) 中に浸漬して、応力腐食割れ試験した。試験後の pH は HCl 溶液で 4.5 に調整した。これにより、浸漬試験片の外表面からの水素の侵入はほとんどなく¹²⁾、アノード電流の増加のすべては、き裂内壁からの透過水素のイオン化電流 ($\text{H} \rightarrow \text{H}^+ + e^-$) とみなされる。

なお、試料とシリコンゴム管の接続は、テフロンテープとシリコン系充填剤を用いて注意深く行い、穴内液と食塩水の短絡を防いだ。

3. 実験結果および考察

試験片に応力を負荷して、き裂を進展させたのち、き裂長さを一定に保ち、水素透過電流 (J) を測定した。その際、応力は除荷した状態にした。その結果を Fig. 3 に示す。同図中矢印は、応力を負荷してき裂を進展させた時点を示し、点線でその際のき裂長さ (L) を示した。なお、 L は切欠き先端からの距離で表した。また 0 \rightarrow 8 mm および 8 \rightarrow 21 mm のき裂の進展には約 3 h を要した。 J は時間とともに増し、約 250 h 後、飽和した。その飽和値は、約 21 mm の L で、2 個の測定穴の合計で約 60 μA という大きな J 値であった。この J 値を応力無負荷状態での SNCM 439 中水素の拡散係数⁷⁾を用いて水素含有量に概算してみると、およそ 6 ppm になった。

き裂進展実験を中断し、試験片をアルコール中に浸漬して透過電流を測定すると、実験前のニッケル不動態化保持電流 (約 1 μA) 近くまで減少した。従って、き裂進展実験中ニッケルめつきはほとんど損傷されなかつたとみなされ、本測定法で、き裂内壁での水素含有量を測定できることがわかった。

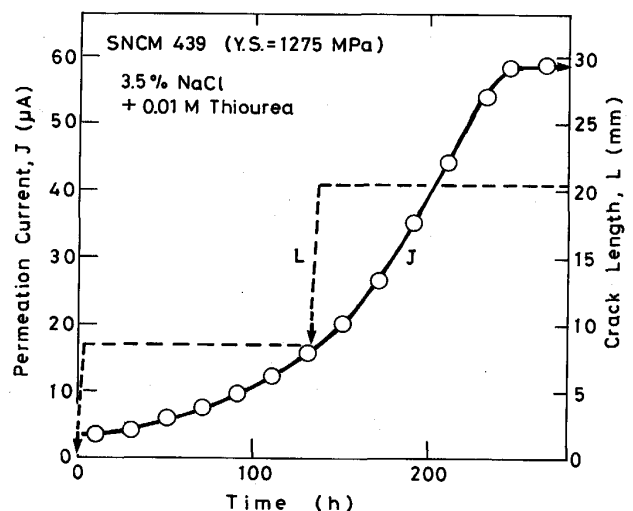


Fig. 3. Changes of hydrogen permeation current (J) and crack length (L).

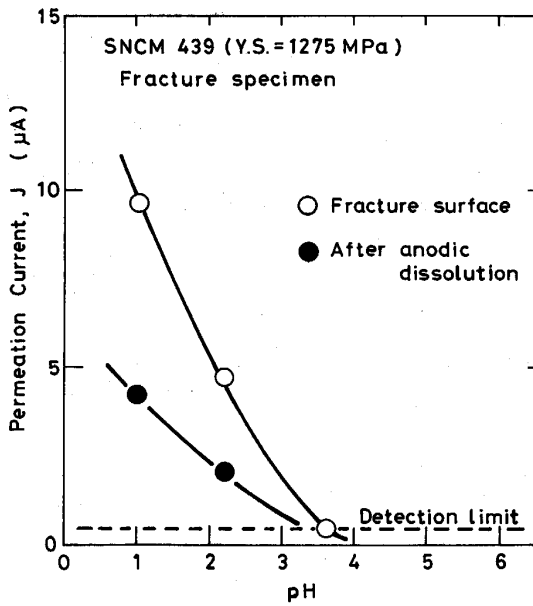


Fig. 4. Relationship between hydrogen permeation current in fractured specimen and pH of the solution in which the specimen was freely immersed.

これら実験終了後、試験片を液体窒素中で強制破断して、その破断試片の一方を種々な pH の上記試験液中に浸漬して、 J の飽和値を測定した。その際、予き裂と進展き裂の破面以外の浸漬部はポリエチレン防食テープで被覆した。従つて、液浸漬面積は、Fig. 3 のき裂面積に相当する。なお、飽和 J 値の測定には、各 pH の場合でおおの約 100 h 要した。得られた J の飽和値と pH の関係を Fig. 4 中白丸印で示した。pH の低下とともに J は増加し、pH=1 でのその値は約 10 μA になった。さらに、破面を 1~2 mm ほどアノード溶解（電流密度 = 100 mA/cm²、時間 ~4 h、pH=1）とさせて、再び J の飽和値を測定したところ、Fig. 4 中黒丸印にまで減少した。これは、破面近傍の塑性域が溶解消失したためと考えられる。

ところで、Fig. 3 において、測定穴 1 個当たり約 30 μA に相当する水素の透過が得られた。この J 値は、き裂内部液の相当な pH の低下⁹⁾ を考慮して、例えば、pH=1 と仮定しても、Fig. 4 で示される値の 3 倍の大きさである。

以上より、き裂近傍には水素がかなり集まっていることは実証できた。しかし、水素含有量に及ぼす応力負荷の影響は塑性変形によつてもたらされるとされており¹³⁾、き裂進展時にき裂先端での応力と塑性変形が水素集合にどう影響を及ぼすのかについての解析は、今後の課題であろう。

4. 結 言

1) CT 型を改良した試験片の切欠き中心線の両側に水素検出用穴を設けて、き裂内壁での水素量を測定する新しい試みを行った。

2) き裂が進展すると水素透過電流は増加し、約 21 mm のき裂長さで 1 個の穴当たり約 30 μA に相当する水素の透過が得られた。

3) この値は、き裂内部液の pH を 1 とした場合の透過水素量のおよそ 3 倍に達する。き裂の塑性域とこれらデータの関係についての解析は今後の課題であろう。

本研究は、日本鉄鋼協会環境強度部会の共同研究の一環として行われたものである。

文 献

- 1) R. W. STAEBLE: Theory of SCC in Alloys, ed. by J. C. SCULLY (1971), p. 223 [NATO]
- 2) A. TURNBULL: Corros. Sci., **23** (1983), p. 833
- 3) J. P. HIRTH and H. H. JOHNSON: Corrosion, **32** (1976), p. 3
- 4) C. D. BEACHAM: Metall. Trans., **3** (1972), p. 437
- 5) H. P. Van LEEWEN: Corrosion, **29** (1973), p. 197
- 6) P. W. KEEFE, S. V. NAIR and J. K. TIEN: Metall. Trans. A, **15** (1984), p. 1865
- 7) 金光培, 三俣秀幸, 椿野晴繁, 山川宏二: 材料, **35** (1986), p. 1182
- 8) 村田朋美: 第 78・79 回西山記念技術講座 (日本鉄鋼協会編) (1981), p. 231
- 9) 山川宏二: 鉄鋼の環境強度部会第 1 回シンポジウム前刷集 (日本鉄鋼協会編) (1983), p. 9
- 10) E. SATO and T. MURATA: Corrosion in Gas Tubulars and Pipelines, Its Origin, Monitoring and Control (1987), 印刷中 [NACE]
- 11) H. TSUBAKINO, T. MIZUNO and K. YAMAKAWA: Trans. Iron Steel Inst. Jpn., **26** (1986), p. 732
- 12) 山川宏二, 椿野晴繁: 未発表
- 13) 山川宏二, 鶴田孝雄, 吉沢四郎: 防食技術, **30** (1981), p. 501