

高張力鋼の拡散性水素の挙動に及ぼす塑性歪の影響

鈴木 信一*・石井 伸幸*²・土田 豊*³

Diffusible Hydrogen Behavior in Pre-strained High Strength Steel

Nobukazu SUZUKI, Nobuyuki ISHII and Yutaka TUCHIDA

Synopsis : Diffusible hydrogen behavior in pre-strained high strength steel was investigated by use of a newly developed hydrogen content determining method for better understanding of delayed fracture.

Pre-straining up to 4.2% formed a new hydrogen trapping site in the steel. When hydrogenated in a 0.1N HCl solution, hydrogen content in the steel increased with the amount of pre-straining. The trapping site resulted from pre-straining was removed by aging at 200°C.

During the hydrogenation of the 4.2% pre-strained specimen, hydrogen content in the steel increase in accordance with Fick's law.

The decrease of hydrogen content in the specimen pre-strained, hydrogenated, then held at room temperature cannot be explained by a single diffusion rate. This phenomenon can be better explained by assuming that hydrogen in the lattice and trapping sites diffuse independently without showing local equilibrium.

Key words : delayed fracture ; diffusible hydrogen ; high strength steel ; pre-straining ; plastic strain.

1. 緒言

鋼の遅れ破壊等の水素による材質劣化の事例は長い歴史を有するが^{1)~3)}、日本においては、1960年代から1970年代にかけて、高力ボルトを中心とした遅れ破壊問題への精力的な取組みが推進されたが⁴⁾、その過程では本問題の取組みの困難さも明らかとなり今日に至っている。

鋼の遅れ破壊は材料-環境-応力の組み合わせによって、ある時間経過後、突然、脆性的に破壊する環境脆化現象であるが、その破壊機構に関しては種々の理論が提唱されているものの、鋼中を水素が拡散し、それがマイクロポイドや転位や三軸応力部などへ集合して割れが誘発されるのであろう、ということではほぼ一致しているようである。著者らはこの拡散性水素に着目し、微量水素が測定可能な装置を開発するとともに、鋼の新しい遅れ破壊特性促進評価法を提案した⁵⁾。この評価法は鋼の遅れ破壊特性を拡散性水素との関係で評価するものであり、拡散性水素がある値以下になれば遅れ破壊しなくなるが、この値を限界拡散性水素と呼んだ。

鋼の遅れ破壊特性に及ぼす重要な因子として応力あるいは塑性歪があり、冷間加工等の塑性歪により鋼中の水素吸蔵量が増加することは良く知られている^{6)~9)}。一方、鋼の遅れ破壊は、鋼中を水素が拡散し塑性歪場などに一時的に集

積され、この集積された水素が限界量を越えると遅れ破壊を起すと考えられる。従って、鋼の遅れ破壊現象を定量的に把握するためには、単に水素吸蔵量の大小を論じるのではなく、鋼中における水素の拡散挙動に及ぼす塑性歪の影響について検討することが重要であると考えられる。以上のような観点から、本研究では鋼中の拡散性水素の侵入挙動および拡散性水素の放出挙動に及ぼす塑性歪の影響について検討した。

2. 実験方法

2.1 供試鋼

供試鋼として高強度ボルト用としてよく使用されている鋼を用いた。その化学成分をTable 1に示す。この供試鋼を焼入焼戻処理し、引張強さを120kgf/mm²とした後、直径が17mm、長さ50mmの平行部を有する試験片とし、引張試験機により、2.1%、3.2%および4.2%の塑性歪を与えた。

2.2 水素侵入挙動の検討

各塑性歪を与えた試験片を、0.1N塩酸中に72時間浸漬し

Table 1. Chemical composition of steel used. (mass %)

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ti	Al	B
0.20	0.23	0.71	0.017	0.013	1.02	0.03	0.025	0.0022

平成6年3月7日受付 平成6年9月2日受理 (Received on Mar. 7, 1994; Accepted on Sep. 2, 1994)

* パーカーS・N工業(株) (元新日本製鉄(株)第2技術研究所) (Parker S・N Kogyo Corp., Formerly R&D Laboratories-2, Nippon Steel Corp.)

* 2 新日本製鉄(株)条鋼技術部 (Bar, Shape & Wire Rod Technical Division, Nippon Steel Corp., 2-6-3 Otemachi Chiyoda-ku Tokyo 100)

* 3 新日本製鉄(株)名古屋技術研究部 (Nagoya R&D Lab., Nippon Steel Corp.)

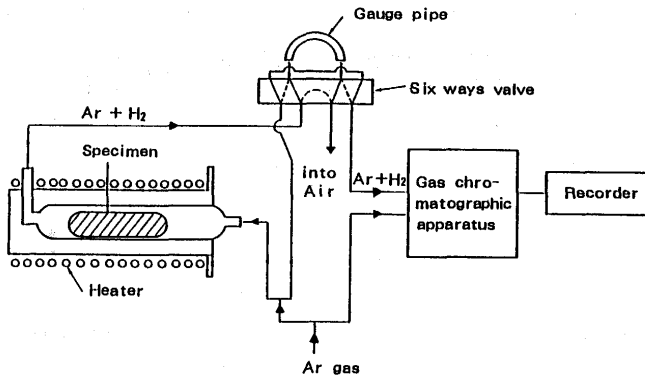


Fig. 1. Schematic diagram of hydrogen thermal analysis apparatus.

た後、直ちに液体窒素中に急冷し、試験片の平行部のみを切出し水素測定に供した。また、4.2%塑性歪を与えた試験片について、0.1N塩酸中に6時間、25時間、70時間、168時間および336時間浸漬後、液体窒素中に急冷し、試験片の平行部のみを切出し、水素測定に供した。

2・3 水素放出挙動の検討

4.2%塑性歪を与えた試験片について、0.1N塩酸中に168時間浸漬後、室温で6時間から2760時間保持した後水素測定に供した。

2・4 水素測定

以上のように塑性歪を与えた鋼中に含まれる水素は新しく開発した微量水素測定装置⁵⁾により測定した。測定装置の概要図をFig. 1に示す。この装置により、25°C/hrの昇温速度で加熱しながら測定した。その結果、試験片100g当たり毎分放出される水素量を求めることが出来る。これを水素放出速度と呼ぶ。このようにして、加熱温度と水素放出速度との関係すなわち水素放出曲線を求め、以降の解析を行なった。また、水素量はこの水素放出曲線を積分することにより求められる。

3. 実験結果と考察

3・1 拡散性水素に及ぼす塑性歪の影響

無歪材、2.1%歪材、3.2%歪材および4.2%歪材を、0.1N塩酸中に72時間浸漬した場合の水素放出曲線をFig. 2に示す。いずれの塑性歪材についても、加熱温度が約120°Cまでは水素放出速度は次第に増大し約120°Cで極大となり、120°Cを越えると放出速度は漸減するようになり、250°C近傍でついに放出速度は0となる。次いで250°Cを越えると放出速度は再び増大する。250°C以上で観察される水素は、いわゆる非拡散性水素である⁵⁾。250°C以下の温度域で放出される水素は、遅れ破壊に密接に関係する拡散性水素であり⁵⁾、その総和を拡散性水素 H_D と呼ぶことにする。

250°C以上で放出される水素は塑性歪量によらずほぼ一定の値を示している。一方、250°C以下においては塑性歪が大

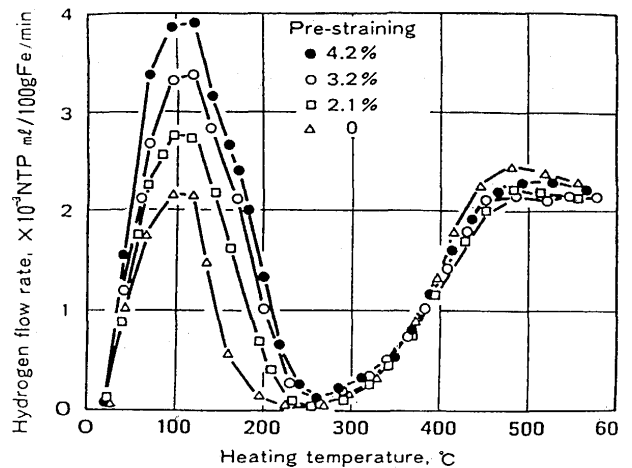


Fig. 2. Effect of pre-straining on hydrogen flow rate curve (0.1N HCl x 72 hours).

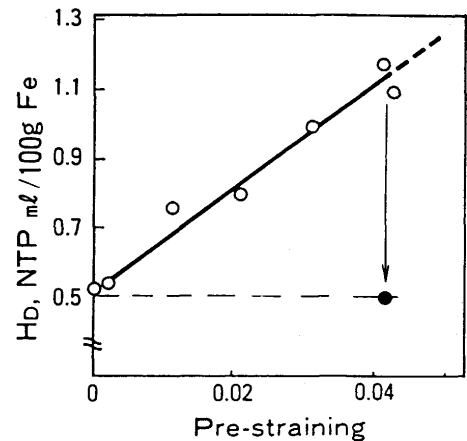


Fig. 3. Relationship between diffusible hydrogen H_D and pre-straining (0.1N HCl x 72 hours).

きくなる程、水素放出速度は大きくなる。この現象は塑性歪により、新しく水素のトラップサイトが生成されていることを示している。

塑性歪量の増大とともに、拡散性水素 H_D がどのように変化するかをFig. 2より求めた結果をFig. 3に示す。Fig. 3は0.1N塩酸に72時間浸漬した場合であり、塑性歪 ϵ_p の増加とともに、拡散性水素 H_D はほぼ直線的に増加する。

また、4.2%塑性歪を与えた後、200°Cで1時間時効処理し、0.1N塩酸中に72時間浸漬した場合の拡散性水素は、0.50 ppmとなり (Fig. 4中の●印)、無歪材のそれにほぼ等しい拡散性水素量まで低下する。このことは塑性歪により新しく生成された水素のトラップサイトが、200°C x 1時間の時効処理により消滅したことを示している。

3・2 塑性歪材の水素侵入挙動

4.2%塑性歪を与えた試験片を0.1N塩酸中に6時間から366時間浸漬した場合の水素放出曲線をFig. 4に示す。Fig. 4において、6時間浸漬材の放出曲線には、約50°Cと約170°Cの二つの温度において放出速度の極大が存在する。低温

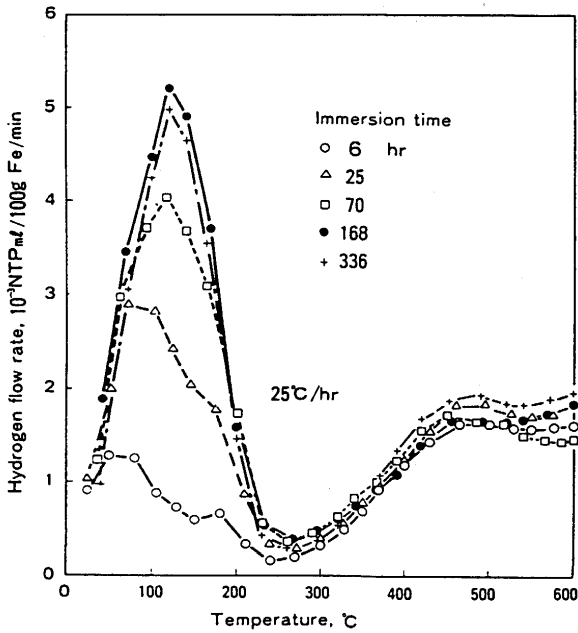


Fig. 4. Hydrogen flow rate curve of 4.2% pre-strained and then hydrogenated specimen at various immersion time.

側の極大は無歪材と同じ温度域で放出される水素であり、高温側の極大は塑性歪により新しく生成されたサイトにトラップされていた水素によるものであると考えられる。

Fig. 4によれば、0.1N塩酸中への浸漬時間が長くなるにつれて、放出曲線のピーク値は大きくなり、放出速度は浸漬時間が168時間で飽和する傾向を示す。

0.1N塩酸中に4.2%塑性歪材を浸漬した場合の浸漬時間と拡散性水素の関係をFig. 5に示す。縦軸は168時間浸漬材の拡散性水素量を基準とした各浸漬時間における侵入水素量比である。Fig. 5において、○印で示した実験点はフィックの法則から求めた実線と良く一致し、みかけの拡散係数Dは

$$D = 7.4 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{sec} \quad (1)$$

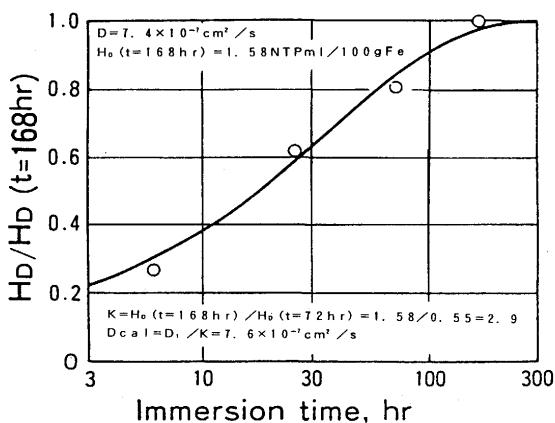


Fig. 5. Relationship between diffusible hydrogen H_D and immersion time in 0.1N HCl solution (4.2% pre-strained specimen).

となる。

Fig. 4に示したように、塑性歪を与えた鋼には二つの水素存在サイトがあり、低温側の極大に相当する水素の存在サイトは塑性歪により変化せず、塑性歪を加えた鋼中へ水素が侵入する場合、両サイトが局部平衡にあると仮定すると、水素濃度の時間的変化 $\partial c / \partial t$ は、水素濃度勾配を $\partial c / \partial x$ とすれば(2)式が得られる¹⁰⁾。

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{D_1}{K} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (2)$$

ここで、 D_1 : 無歪材に水素が侵入する時の拡散係数

K : 塑性歪材と無歪材の拡散性水素量の比

2.1節に示す供試鋼の無歪材を0.1N塩酸中に浸漬することにより求めた拡散係数は $D_1 = 2.2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$ である。一方、 K としては無歪材および4.2%塑性歪材とも拡散性水素の飽和条件下での水素量を用いると、前者は72時間浸漬で0.55NTPml/100g・Fe、後者は168時間浸漬で1.58NTPml/100g・Feであるから、 $K = 1.58 / 0.55 = 2.9$ となる。従って、

$$\frac{D_1}{K} = 7.6 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{sec} \quad (3)$$

となり、Fig. 5で得られた塑性歪材のみかけの拡散係数 $7.4 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{sec}$ と良く一致する。

一方、 K と塑性歪量の関係はFig. 3に見るような1次式の関係にあり、拡散性水素飽和条件下では塑性歪0では0.55NTPml/100g・Fe、4.2%塑性歪では1.58NTPml/100g・Feであるから、塑性歪 ϵ_p %と K の関係は(4)式で与えられる。

$$K = 1 + 0.45\epsilon_p \quad (4)$$

従って、塑性歪材のみかけの拡散係数 D_2 は(5)式で表わされる。

$$D_2 = \frac{D_1}{K} = \frac{D_1}{1 + 0.45\epsilon_p} \quad (5)$$

(5)式により塑性歪量の異なる鋼の侵入挙動が計算出来る。すなわち塑性歪による不均質性を有する鋼における拡散性水素の集積およびその時間変化が計算出来ることになる。

3.3 塑性歪材の水素放出挙動

前節では鋼中における水素侵入挙動について検討し、塑性歪材の水素侵入挙動はほぼフィックの法則に従うことを見出した。本節では、塑性歪材の水素放出挙動について検討する。

4.2%塑性歪材の水素チャージ後の室温保持時間の影響を見たのがFig. 6である。一方、無歪材の拡散性水素は室温において、Fig. 7のように変化減少する。Fig. 7によれば、無歪材では室温に48時間放置することにより、拡散性水素は初期値の約20%以下に減少した。Fig. 6によれば、4.2%塑

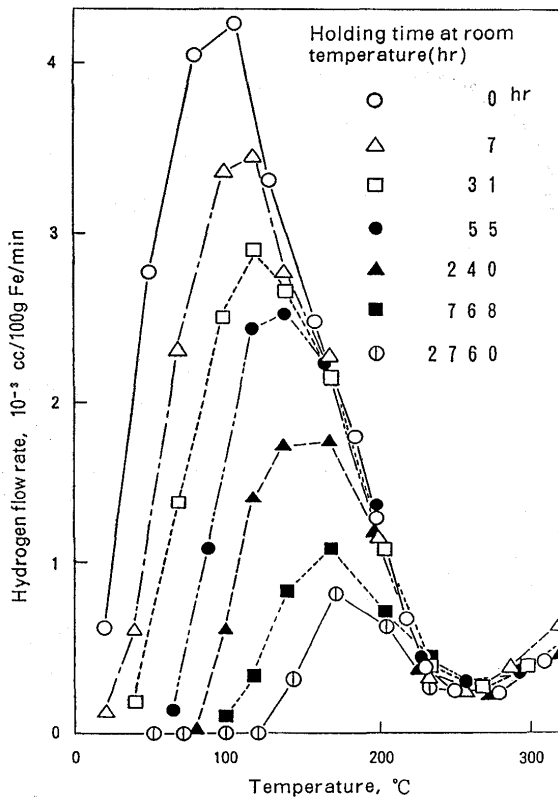


Fig. 6. Effect of holding time after hydrogenated on hydrogen flow rate curve (hydrogenated 4.2% pre-strained specimen in 0.1N HCl solution x 168 hours).

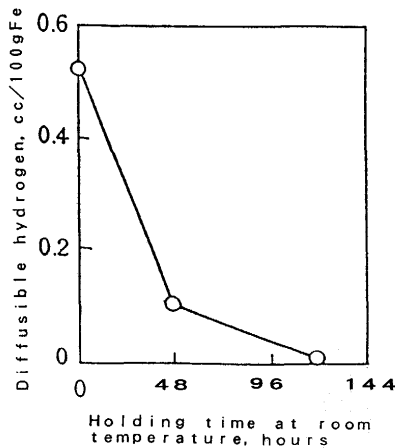


Fig. 7. Decrease of diffusible hydrogen in various holding time at room temperature after hydrogenated (no pre-strained specimen).

性歪材では水素放出は極めて遅く、768時間放置後も初期値の約20%が残留している。このように塑性歪の存在により、遅れ破壊に直接関係する拡散性水素の侵入が増大し、かつ拡散性水素の放出が遅延するという現象が定量的に明らかとなった。

Fig. 8 は室温での保持時間と拡散性水素量の関係を示す。縦軸は各放置時間での水素量 H_D と放置時間 0 での水素量 $H_D(t=0)$ の比である。Fig. 8 において、破線はそれぞれ拡

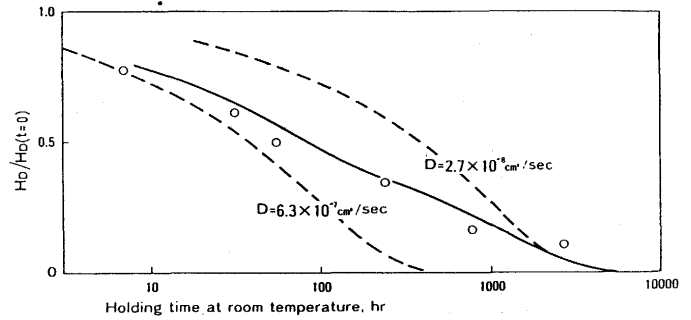


Fig. 8. Relationship between diffusible hydrogen H_D and holding time at room temperature after 4.2% pre-strained and then hydrogenated.

散係数 $D = 6.3 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{sec}$ および拡散係数 $D = 2.7 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{sec}$ の場合の、 $H_D/H_D(t=0)$ と放置時間の関係である。ここで、 $D = 6.3 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{sec}$ は無歪材の水素放出時の拡散係数であり、また $D = 2.7 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{sec}$ は塑性歪によるトラップサイトでの拡散係数である。無歪材の放出拡散係数 $D = 6.3 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{sec}$ は 2.1 節に示した供試鋼を用いて、無歪材の水素侵入飽和条件である 0.1N 塩酸中に 72 時間浸漬後大気中に放置することにより求めた値である。一方、 $D = 2.7 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{sec}$ は実験により求めることは出来ないため、塩酸浸漬後、室温において長時間保持した時の水素すなわち 2760 時間保持した時に得られる水素を参考にカーブフィットを行ない求めた値である。

Fig. 8 に示す実験点 (○印) に見るように、塑性歪を加えた鋼からの水素放出挙動は単純なフィックの法則には従わない。すなわち、これらの関係は一つのみかけの拡散係数では説明出来ない。塑性歪を与えた鋼中には二つの水素存在サイトがあり、塑性歪にトラップされた水素は、加熱に際して高温側で放出され鋼とより強く結合している。従って、水素がトラップから脱出するためには余分のエネルギーが必要となり、トラップからの脱出は遅くなる。一方、もう一つの水素存在サイトである低温側で放出される水素は無歪材における水素と同じ状態にあり、移動は比較的容易であると考えられる。

二つの水素存在サイトを有する塑性歪材の水素放出挙動は、この二つのサイトにおいて局部平衡にはないことを示している。ここで、無歪材の水素存在サイトに相当するサイトは塑性歪によって変化せず、初期状態においてそれぞれのサイトに存在した水素はそれぞれのサイトでのみ拡散すると仮定する。水素放出の初期は水素侵入の末期すなわち水素侵入の飽和状態と同じであると考え、無歪材の $H_D = 0.55 \text{ NTPml}/100\text{gFe}$ および 4.2% 歪材の $H_D = 1.58 \text{ NTPml}/100\text{gFe}$ を用いると $K = 1.58/0.55 = 2.9$ となる。すなわち、4.2% 塑性歪材の初期水素 $H_D = 1.58 \text{ NTPml}/100\text{gFe}$ のうち無歪材における水素と同じ状態にある水素は $0.55 \text{ NTPml}/100\text{gFe}$ であり、塑性歪により新しくトラップされた水素は $1.58 - 0.55 = 1.03 \text{ NTPml}/100\text{gFe}$ であると考えられる。すなわ

ち、二つの水素存在サイトを有する塑性歪材の初期水素を1:K-1の比率に分け、それぞれのサイトで拡散係数 $D=6.3 \times 10^{-7} \text{cm}^2/\text{sec}$ および拡散係数 $D=2.7 \times 10^{-8} \text{cm}^2/\text{sec}$ の条件の下で水素が減少して行くとして計算するとFig. 8の実線のようになり、実験値と比較的良く一致する。

塑性歪材の水素侵入挙動は二つの水素存在サイトが局部平衡にあると考えられるが、水素放出に関しては二つのサイト間で局部平衡を仮定せず、それぞれのサイトでの拡散を独立して別個に取扱う方が近似が良いことを示している。すなわち、鋼の塑性歪材における水素放出挙動は、あたかも二つの拡散系が独立して存在するかのような放出挙動を示すものと考えられる。

4. 結言

引張強さ120kgf/mm²の高張力鋼を用いて、最大4.2%までの塑性歪を与え、0.1N塩酸浸漬時の水素侵入挙動および塩酸浸漬後室温保持による水素放出挙動について検討した。得られた結論は以下の通りである。

(1) 72時間塩酸浸漬材の570°Cまでの加熱放出による水素測定において、約120°Cおよび480°C近傍に水素放出の極大が存在する。前者は拡散性水素、後者は非拡散性水素に関係したピークである。

(2) 塑性歪が大きくなるにつれて拡散性水素はほぼ直線的に増加する。一方、非拡散性水素は塑性歪によらずほぼ一定値を示す。

(3) 4.2%塑性歪を与えた後、200°Cで時効処理を行ない、

ついで水素チャージした場合、拡散性水素は無歪材の拡散性水素とほぼ等しくなる。

(4) 塑性歪を与えた鋼中に水素が侵入する場合、その侵入挙動はフィックの法則に従う。塑性歪 ϵ_p %を有する鋼のみかけの拡散係数を $D_2 \text{cm}^2/\text{sec}$ 、無歪材のそれを $D_1 \text{cm}^2/\text{sec}$ とすると両者の間には次式が成立する。

$$D_2 = D_1 / (1 + 0.45\epsilon_p)$$

(5) 塑性歪材の水素放出挙動は水素侵入挙動とは異なり、フィックの法則には従わない。無歪材の水素存在サイトと塑性歪により新しく形成された水素存在サイトにおける水素拡散がそれぞれ独立していると仮定すれば、塑性歪材の水素放出挙動を良く説明出来る。

文 献

- 1) L.J.Klinger, W.J.Barnett, R.P.Frohnberg and A.R.Troiano : Trans. ASM, **46** (1954), p.1557
- 2) R.P.Frohnberg, W.J.Barnett and A.R.Troiano : Trans. ASM, **47** (1955), p.892
- 3) W.H.Johnson : Proc. Manchester Lit. Phil. Soc., **13** (1874), p.60
- 4) 構造材料の安全性に関する標準化のための調査・研究報告書, (1981) [建材試験センター]
- 5) 鈴木信一, 石井伸幸, 宮川敏夫, 原田宏明 : 鉄と鋼, **79** (1993), p.97
- 6) J.G.Harhai, T.S.Viswanathan and H.M.Davis : Trans. ASM, **58** (1965), p.210
- 7) G.Naeser and N.Dautzenberg : Arch. Eisenhiittenwes., **36** (1965), p.175
- 8) G.Lange and W.Hofman : Arch. Eisenhiittenwes., **37** (1966), p.391
- 9) D.I.Fahlen and D.A.Vaughan : Corrosion, **24** (1968), p.243
- 10) J.Crank : The Mathematics of Diffusion (Second Edition), (1975), p.326 [Oxford University Press]