

軟鋼における固溶水素の析出過程

羽木 秀樹・浅野 滋・大谷南海男*

金属工学教室

(1974年9月7日受理)

Precipitation of Cathodic Hydrogen in Mild Steels

Hideki HAGI, Shigeru ASANO and Namio OHTANI

Department of Metallurgical Engineering

(Received September 7, 1974)

The precipitation process of hydrogen in mild steels was studied by the X-ray line broadening during cathodic charging. Also, the relation between intrinsic and apparent solubilities of hydrogen was analysed on the basis of a trapping model.

The following results were obtained: (1) Cathodic charging at higher current densities than $1\text{mA}/\text{cm}^2$ always produced a number of cracks in the surface layer to 200μ in depth at room temperature. (2) The morphology of cracks varied with the composition of steels: The electrolytic iron (0.01%C) was characterized by intergranular cracks together with surface blisters, the SS-41 steel (0.15%C) by transgranular cracks with blisters, and the 3%Si-iron (0.01%C) by (100)-cleavage cracks without blisters. (3) Sievert's law leads to $C=42\sqrt{P} \exp(-6500/RT)$ on the assumption that the gas pressure P (atm) in cracks is in equilibrium with the hydrogen concentration C (wt-ppm) in lattices. The estimate of C from the permeation transient analysis gave a reasonable value of P that was comparable to the tensile strength of steels. (4) The apparent solubility C_a of cathodic hydrogen was formulated in $C_a=C\{1+K \exp(E_B/RT)\}$, where K is the defect density parameter and E_B the defect-hydrogen binding energy. The estimates of C , K and E_B from diffusion data were consistent with measured values of C_a by the warm extraction method. The above formulation enables one to analyse the initiation process of precipitation cracks in relation to the solubility limit of hydrogen in steels.

1. まえがき

応力腐食割れ, おくれ破壊, 硫化物腐食割れなど, 金属材料中に溶存する水素が影響すると考えられる現象が数多く知られている。とくに, 高張力鋼の機械的性質が水素により著しく劣化する, いわゆる水素脆化現象は工業的にも注目されている。

金属材料中の水素の挙動は, 固溶量, 拡散係数として近年多くのデータが蓄積されつつある。そして, 鉄鋼材料の場合には, 室温付近の水素固溶量は高温からの外挿

値よりも数桁大きくなり, 拡散係数は数桁小さくなる現象が知られている。その原因は鋼材中に存在する格子欠陥のトラップ作用によるものとされている。^{1) 2)} 水素の挙動に影響を与える格子欠陥として, 空隙,¹⁾ 粒界,³⁾ 析出物,^{4) 5)} 転位⁶⁾などが考えられ, これらの固溶量, 拡散係数に対する影響について, これまで主として現象論的に研究されてきた。

室温付近の固溶量, 拡散係数を測定する際, 試料に水素を吸収させる方法として陰極電解法がよく用いられる。これは試料を適当な電解液に浸漬し, 試料表面の水

*現在, 九州大学工学部

Table 1 Chemical composition (wt%) of test specimens

	C	Si	Mn	P	S	N	Al	Cr
Pure Iron (vacuum melted)	0.009	0.001	0.01	0.002	0.005	0.0021	0.001	tr.
Mild Steel (SS 41)	0.149	0.028	1.06	0.009	0.024	0.0044	0.001	0.007
3% Si-Iron (vacuum melted)	0.010	3.01	0.01	0.003	0.002	0.0006	0.005	tr.

素濃度を電気化学的に高めて、水素を強制的に吸収させる方法である。この方法で鋼材中に水素を吸収させると表面にブリスト(ふくれ)、クラックなどがよく観察される。このようなクラックやそれにとりもなう塑性変形は、格子中の固溶水素が水素ガスとして析出する結果生じるものと考えられる。水素析出によるクラック発生も現象としてはよく知られているが、水素の固溶状態と析出クラックの発生との関係については、あまり明らかにされていない。

そこで本研究は、水素析出クラックの発生、成長にとりもなう塑性変形を X 線回折ピークの広がりとして検出し、試料中のクラックの発生、成長、分布を調べた。また、グリセリン置換法と透過トランジェント法で得られた水素固溶量と、X線回折によるクラックの発生条件を比較した。さらに、鋼材中に存在する格子欠陥の水素に対するトラップ作用を定式化することにより、従来報告されている室温付近での固溶量の異常性を考察して、電解吸収にとりもなう水素析出条件を求めた。

2. 実験方法

本研究では Table 1 に示す三種類の低炭素鋼を用いた。軟鋼 (SS41)、3%シリコン鉄は 700°C で 8 時間、電解鉄 (純鉄) は 650°C で 1 時間それぞれ真空中で焼鈍した。熱処理後硫酸による酸洗、5% HF+80% H₂O₂+15% H₂O 液で化学研磨を行ない、水洗乾燥後実験に供した。

水素を試料に吸収させる方法は、カソードに試料を、アノードに白金を用いた陰極電解法によった。電解液には、水素吸収促進剤としての 250mg/L As₂O₃ を含む 1 規定硫酸水溶液を用い、液温は室温であった。吸収量の測定も室温で行ない、グリセリン置換法および透過トランジェント法を併用した。

陰極電解法で鋼材に水素を吸収させると、ブリストなど水素析出の結果生じる塑性変形が表面に観察される。これは表面付近において、水素析出や塑性変形が内部よりも起こりやすいことを示している。そこで、この鋼材表面付近の析出現象に着目し、塑性変形にとりもなう転位密度の増加を X 線回折ピークの広がり(半価幅)として測定した。また、3%シリコン鉄においては、水素吸収後モリス液で腐食し、転位エッチビットも観察した。

X線回折ピークの測定は Co 対陰極、30kV、10mA で Fe フィルタを使用して行なった。着目した回折線は $K\alpha_1$ と $K\alpha_2$ のピークの分離が比較的容易な Fe(211) ピークとし、Rachinger の方法で両ピークを分離して半価幅を求めた。

3. 実験結果

3.1. 水素析出クラックの観察

Fig.1 は電流密度 100mA/cm² で水素を吸収させた軟鋼の表面にみられたブリストを示す。電解時間すなわち吸収水素量を増加させると、ブリストの数、大きさは増大する。軟鋼、電解鉄では外部から水素析出による塑

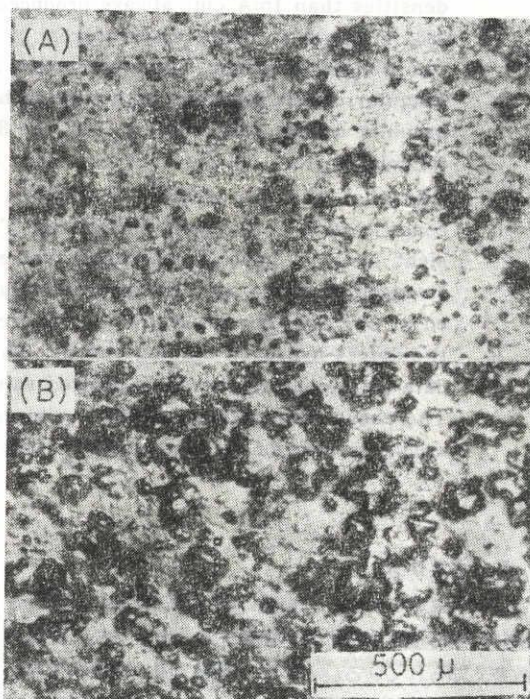


Fig. 1. Surface blisters of mild steel, produced by cathodic charging for 10sec (A) and 1000sec (B) at 100mA/cm².

性変形(ブリスト)が観察されたが、3%シリコン鉄では、外表面上のクラックは認められなかった。水素を吸収させた試料の表面を約 100 μ 研磨し、割れの形態を調

べた。電解鉄では粒界割れ、軟鋼、3%シリコン鉄では粒内割れであり、とくに3%シリコン鉄では(100)へき開割れであった。これらのクラックは表面付近に多く、内部ではほとんど観察されなかった。

Fig. 2は析出クラックのまわりに発生した転位ピット

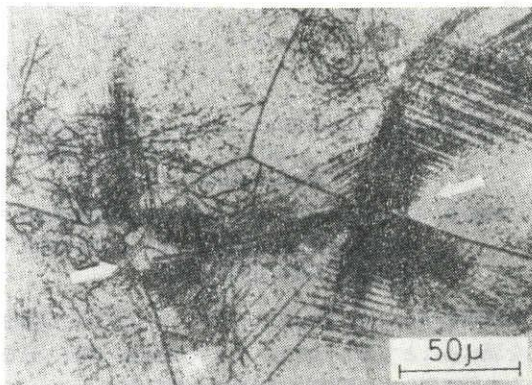


Fig. 2. Dislocation etch pits associated with a crack produced by cathodic charging. The arrows indicate a (100)-cleavage crack stopped by grain boundaries. (3% Si-iron)

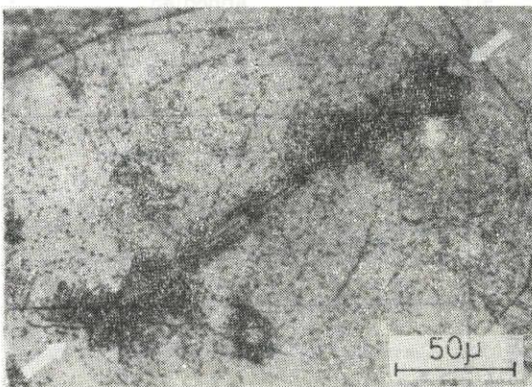


Fig. 3. A transgranular crack and dislocation arrays produced by cathodic charging. The arrows indicate a (100)-cleavage crack inside the crystal. (3% Si-iron)

(黒い部分)を示すもので、水素を吸収させた後モリス液で電解エッチを行なった3%シリコン鉄である。クラックは粒界で阻止されている。そして、その場所で転位が多数発生している。このように水素の析出には転位の発生がともなう。クラックの多くは1本のつながったものではなく、途中で数ヶ所切れていた。また、それらの個々の小さなクラックの端所では、とくに局所的な高密度の転位群が認められた (Fig. 3)。粒内クラックの全体の長さは 200μ 以下であり、この結果は Tetelman と

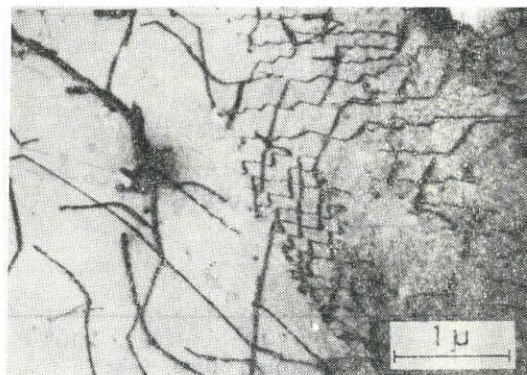


Fig. 4. Transmission electron micrograph showing dislocations in mild steel charged with hydrogen.

Robertson⁷⁾が報告している長さとはほぼ一致する。

Fig. 4は水素を吸収させた軟鋼の透過電顕写真である。水素を吸収させた試料には、写真右側に見られるような部分的に転位密度の増加した所が認められた。

陰極電解法で生じたブリストは、過飽和水素が水素ガスとして析出し、その圧力が試料の強度をこえるため、試料の表面層が押し上げられたものである。また、3%シリコン鉄におけるクラックの形と転位ピットの配列より、クラックの成長過程を推測すると、(1)水素が過飽和析出し、試料内にクラックが発生する。(2)そのクラック内部に水素が拡散侵入し、水素ガス圧が高くなり、クラック前方に高い応力場をもつ場所が生じる。(3)高応力場に水素が拡散集中する。(4)高応力場における水素が過飽和析出し、クラック前方に新しいクラックが発生する。そして(2)~(4)が順次繰り返され、クラックが成長すると考えられる。

3.2. X線回折による析出過程の観測

固溶水素の析出により生じたクラックは転位の発生をともなうので、X線回折ピークの広がり(半価幅)として転位密度の増加、すなわち析出水素量をとらえることができる。

電解吸収時間に対して半価幅の変化を示したのが Fig. 5である。電解鉄、軟鋼、3%シリコン鉄における析出クラックの形態はそれぞれ異なったものであったが、半価幅はいずれも単調な増加傾向を示した。電解時間が約10秒以上になってから水素が析出しはじめ、その後半価幅は電解時間の対数に比例して増加した。電流密度を大きくすると傾きは大きくなり、半価幅の値には飽和値が存在した。Fig. 1に示したブリストの形成と半価幅の増加は平行しておこることがわかった。

Fig. 6は半価幅の増加の原因を調べたもので、電流密

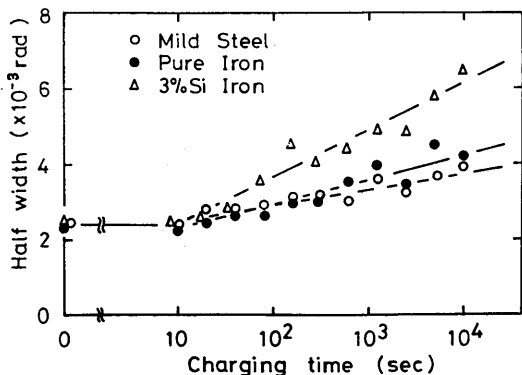


Fig. 5. Effect of charging time on X-ray line broadening at a current density of 10mA/cm².

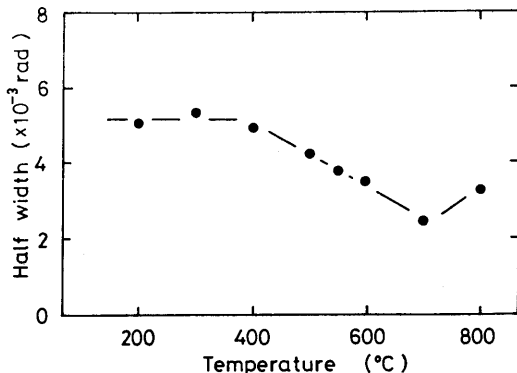


Fig. 6. Recovery of X-ray line broadening on isochronal annealing for mild steel charged with hydrogen.

度 100mA/cm² で 100 分間水素を電解吸収させた試料(軟鋼)の半価幅の回復を示すものである。なお横軸は焼鈍温度であって、各温度で 1 時間真空焼鈍をした。400°C~700°Cの再結晶温度において回復が見られることから考えて、水素吸収による半価幅の増加は転位密度の増加に対応することを確認した。X線回折ピークの広がり

を測定することは、析出クラックにもなり転位の発生を調べることであり、析出クラックの発生、成長、分布を半価幅変化より間接的に知ることができる。

析出クラックの分布を調べるために、水素を吸収させた試料の表面層を化学研磨で除去しながら半価幅を測定した。Fig. 7, Fig. 8, Fig. 9 はそれぞれ三種類の試料

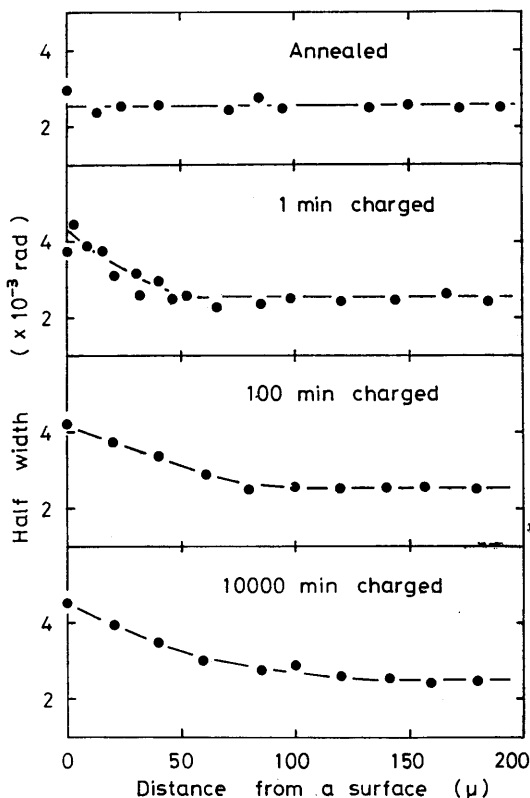


Fig. 7. Relation between half width and distance from a surface of mild steel charged for several charging times at 100mA/cm².

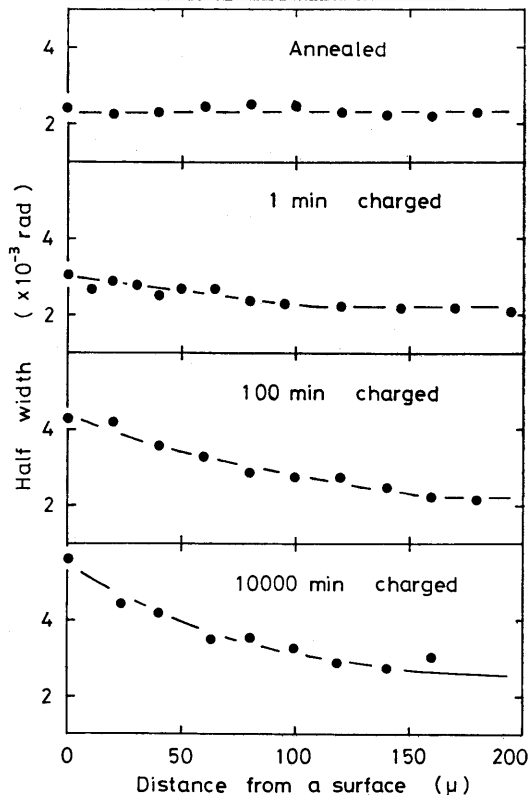


Fig. 8. Relation between half width and distance from a surface of pure iron charged for several charging times at 100mA/cm².

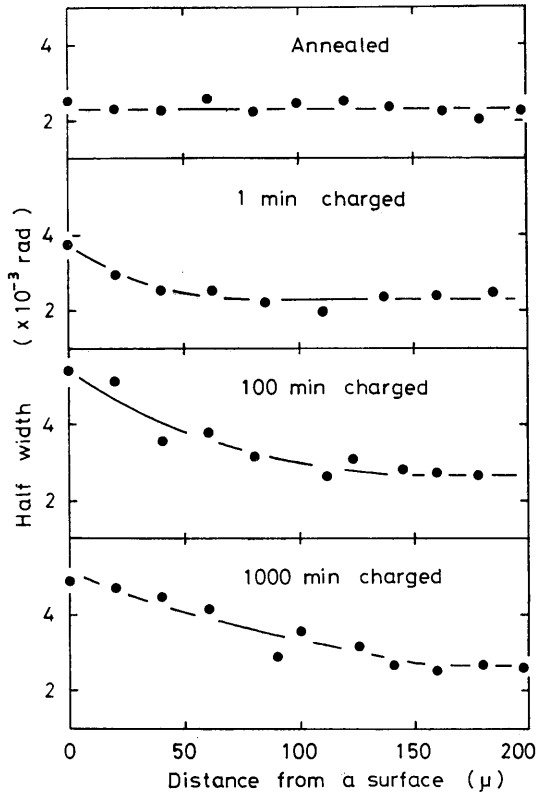


Fig. 9. Relation between half width and distance from a surface of 3% Si-iron charged for several charging times at 100mA/cm².

に対して、電流密度 100mA/cm² で水素を吸収させた時のクラック分布を調べたものである。1分間水素を吸収させただけでも析出クラックは発生し、表面から 50μ 程度の深さにまでおよぶことがわかった。また、電解時間を1000分以上にしても、析出クラック(半価幅)の分布に変化は認められなかった。このことより、クラックの光学顕微鏡による観察結果と同様、三種類の試料に共通して、析出クラックは鋼材内部よりも表面層にできやすく、試料表面から約 200μ 以内に限られることがわかった。

また、電流密度を 10mA/cm² として析出クラックの分布を調べた。電解時間に対する半価幅の増加、すなわち、析出クラックの発生、成長は若干遅い傾向があったが、最終的な析出クラックの分布は 100mA/cm² の場合と同様、試料表面から約 200μ 以内に限られることがわかった。

3.3 水素固溶量の測定

Fig. 10 は電流密度を変化させて、グリセリン置換法(warm extraction)と透過トランジエント法で求めた

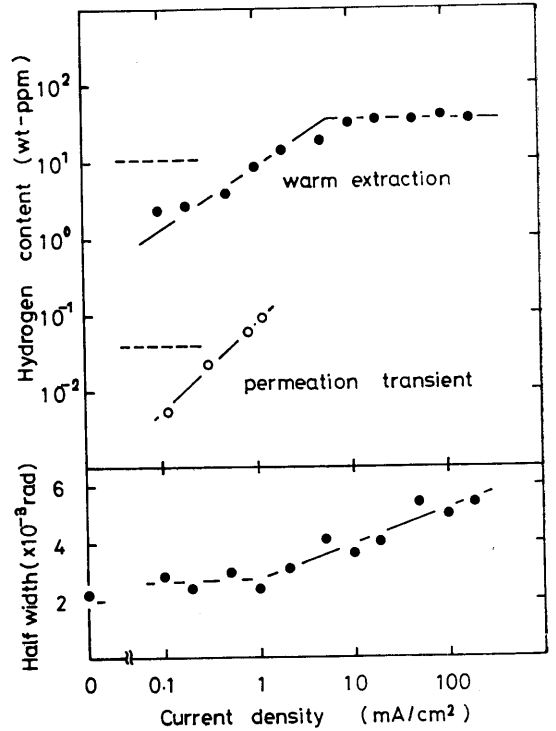


Fig. 10. Variation of hydrogen solubility and half width with current density for mild steel at room temperature.

軟鋼における水素吸収量を示すもので、同時に半価幅の変化も示してある。グリセリン置換法と透過トランジエント法の測定値には大きな差が認められ、1 mA/cm² までの条件で両直線はほぼ平行であり、電流密度と吸収量は比例関係にあった。また、グリセリン置換法による測定値には飽和値が存在した。電流密度に対する半価幅の変化をみると、約 1 mA/cm² において水素の析出を開始を示すたち上がりが認められた。

二種類の測定法による吸収量の差は、透過トランジエント法が鋼材中の格子欠陥に影響されていない水素(格子固溶水素)のみを検出するもの⁸⁾であるのに対し、グリセリン置換法が水素の全吸収量を測定しているということから説明される。

4. 考察

陰極電解法で鋼材に水素を吸収させると、格子中に固溶していた水素が水素ガスとして析出する結果クラックが発生する。この水素析出現象を考えるためには、鋼材中における水素の固溶状態、固溶限を明らかにする必要がある。そこで本節では、まず従来の固溶量(吸収量)の測定値の意味を明らかにし、つぎに固溶量と析出クラックの関係について解析する。

Fig. 11 は、これまで報告されている鉄中の水素固溶

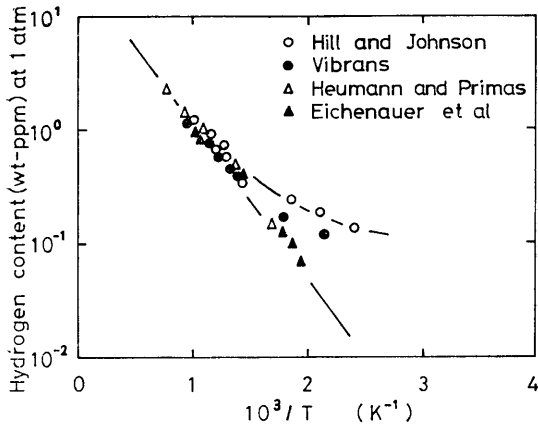


Fig. 11. Solubility data of hydrogen in iron and steel.

量の測定値を集録したものである。^{9)~12)} 鉄中の水素拡散における低温での異常性と同様、300°C以下での固溶量は、高温から外挿されるものよりかなり異なり、また、大きなバラツキを持った値が報告されている。この現象を説明するものとして、鋼材中の格子欠陥の水素に対するトラップ作用が考えられている。このトラップ作用は、従来は主として拡散現象について多くの研究がなされてきた。^{3)~6)} 一方、固溶量に対する格子欠陥のトラップ作用については、鋼材中の空隙(ポイド)の体積が固溶水素量におよぼす影響を調べた Lange と Hofmann¹³⁾ の結果などごくわずかである。そして、現在鉄中の水素に対するトラップ作用は、ポイドでの考え方が主になされている。

本研究では、格子欠陥の種類を区別せず、鋼材中の欠陥をトラップ位置の集合体 (Fig. 12) と考えて、実際に

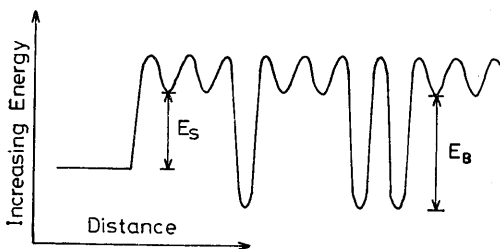


Fig. 12. A model for trapping sites.

測定されるみかけの固溶量を定式化した。鋼材中の水素を (1) 欠陥の影響を受けずに格子中に固溶しているもの (格子固溶水素) (2) 欠陥にトラップされて固溶しているもの (トラップ水素) (3) 水素ガスとして析出しているもの (析出水素) の三種類に分類し、その中で析出水素

は、グリセリン置換法など通常の測定値には無関係なものとする。

欠陥の影響を受けずに格子中に固溶できる水素濃度 (C) は、高温において与えられるアレニウス式で記述できるとする。

$$C = C^* \exp(-E_S/RT) \quad (1)$$

ここで C^* : 比例定数 E_S : 溶解エンタルピー

R : ガス定数 T : 絶対温度

鋼材中の欠陥を、水素と E_B の結合エネルギーを持つトラップ位置の集合体 (Fig. 12) と考えることにすれば、トラップ位置における水素濃度 (C_a) は次式で与えられる。

$$C_a = C \exp(E_B/RT) \quad (2)$$

格子欠陥の影響をうけて実際に測定値として観測される水素濃度 (C_a) は、 C と C_a の平均として、次式で与えられる。

$$C_a = C(1-K) + C_a K \quad (3)$$

ここで、 K は試料の全体積中に占めるトラップ位置の割合、いわゆる欠陥密度である。ゆえに、実際に測定される水素濃度 (C_a) と格子中に固溶できる水素濃度 (C) の関係は、(2)、(3) 式より

$$C_a = C \{ (1-K) + K \exp(E_B/RT) \} \quad (4)$$

となる。一般に $K \ll 1$ と考えられ、(4) 式に (1) 式を代入すれば、

$$C_a = C^* \exp(-E_S/RT) \{ 1 + K \exp(E_B/RT) \} \quad (5)$$

となり、欠陥の存在は固溶量の増加をもたらす。すなわち鋼材中の水素は、格子固溶状態で $C^* \exp(-E_S/RT)$ 、欠陥にトラップされた状態で $K C^* \exp\{(-E_S + E_B)/RT\}$ まで固溶できる。

これまでに知られている各パラメータの値は、 P 気圧の水素ガス相からの固溶に対して、¹⁴⁾

$$C^* = 42\sqrt{P} \quad (\text{wt-ppm}) \quad (6)$$

$$E_S = 6500 \quad (\text{cal/mol})$$

とされている。また、水素拡散⁶⁾ や内部摩擦¹⁵⁾ の測定から

$$E_B = 6400 \quad (\text{cal/mol})$$

とされている。

本研究では、焼鈍した軟鋼に大きな塑性変形が認められる電流密度で水素を吸収させた時の水素の固溶限を決めるため、欠陥密度 K と共存水素ガスの圧力 P を次のように推定した。Johnson and Hill¹⁶⁾ の拡散係数の測定値より $K = 7 \times 10^{-3}$ とした。¹⁷⁾ また、Beck ら¹⁸⁾ の水素透過実験によれば、鋼材内部に何らかの塑性変形がおこる水素濃度は、26°C の時 3.6×10^{-2} wt-ppm とされている。この結果は (1) 式と (6) 式より $P = 30 \text{ kg/mm}^2$ に相当する。この値は、鋼材の引張強度にほぼ等しく、試料表面にプリスタなどの塑性変形が観察される

ことと矛盾のないものである。

各パラメータの値を(5)式に代入し、格子欠陥の影響をうけたみかけの固溶量 C_a と $1/T$ の関係を示したのが Fig. 13 である。 T = 室温 $\approx 300^\circ\text{K}$ の時、欠陥の影響

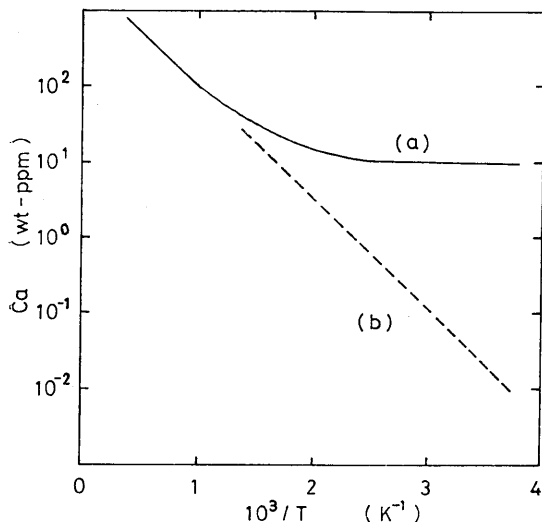


Fig. 13. Solubility of hydrogen in steel; (a) calculated from a trapping model, (b) extrapolated from high temperature data.

を受けずに、格子中に固溶できる水素濃度(C)は約 0.06 ppm, そして、欠陥の影響を受けて、みかけ上側定される水素濃度 (C_a) は約 10ppm となる。このような理論的推定値は、本研究の測定結果および従来のグリセリン置換法 (C_a) や透過トランジェント法 (C) の測定値^{8) 10)} とほぼ一致したものと見える。さらに、Fig. 11 示した低温での固溶量の異常性は、以上のトラップモデルによって、合理的に説明できるものである。なお、 P の値として 30kg/mm^2 とおいたが、(6)式より明らかなように、 C_a は P の $1/2$ 乗に比例するので、 $10\sim 100\text{kg/mm}^2$ としてもオーダー的には変化しない。

以上のようなトラップモデルによる固溶量と、本実験で得られた吸収量の測定値を比較検討する。モデルによれば、格子固溶水素あるいはトラップ水素が、水素ガスとして析出する固溶限は、格子固溶水素が 0.06ppm, トラップ水素が 10ppm である。この推定値と Fig. 10 (図中の 2 本の破線は、それぞれ格子固溶水素とトラップ水素の固溶限を示す。) の二種類の測定値とを比較する。透過トランジェント法による測定値は格子固溶水素量に対応し、グリセリン置換法による測定値はほぼトラップ水素量に相当すると考えられる。電流密度が約 1mA/cm^2 のとき、固溶水素は析出する。なおこの結果は、半価幅の変化において、約 1mA/cm^2 以上で析出

がおこるとする結果と一致する。格子固溶水素とトラップ水素がほぼ同じ電流密度で析出すると考えられること、二種類の測定値を示す直線がほぼ平行であることから考えて、(5)式における各パラメータの値は、妥当なものであることがわかる。さらに、電流密度が 1mA/cm^2 以下の時の測定値の傾きより、電流密度と共存水素ガスの圧力 P の $1/2$ 乗は比例することがわかった。

トラップ水素の固溶限が 10ppm であるにもかかわらず、グリセリン置換法によるみかけの固溶量が約 50ppm であるのは、水素析出がおこった結果塑性変形が生じ、欠陥密度 (K) が増加したため、トラップ水素の固溶限が上昇した結果であろう。

このように、グリセリン置換法で固溶量や拡散係数を求める場合には、格子固溶水素の他に、トラップ水素まで考慮する必要がある、みかけ上固溶量は数桁大きいものが、拡散係数は数桁小さいものが測定される。

5. 結 言

陰極電解法を用いて三種類の鋼材に水素を吸収させ、グリセリン置換法と透過トランジェント法により固溶量を測定し、また、水素析出の結果生じる塑性変形を顕微鏡的、X線的に観察した。さらに、鋼材中の格子欠陥の水素に対するトラップ作用を 1 つのモデルで考え、みかけの固溶量を定式化した。この固溶量 (固溶限) と測定された固溶量を対応させ、次のような結論を得た。

(1) 陰極電解法によって、鋼材に水素を吸収させた時生じるクラックは、水素原子が水素分子 (水素ガス) として析出したためである。これらの析出クラックの形態は試料の組成によって異なったものであった。軟鋼は表面にプリスタをとまう粒内割れ、電解鉄は表面にプリスタをとまう粒界割れであり、3%シリコン鉄の場合には、外表面上には何の変化も見られないが、表面直下には (100) へき開割れ (粒内割れ) が観察された。

(2) 水素析出には塑性変形がともない、試料表面から約 200μ 以内において、クラックは粗大化して多量の転位が発生し、X線回折の著しいブロードニングがみられた。

(3) 格子欠陥によるトラップ作用を考慮すると、固溶量のみかけの測定値は次式で定式化される。

$$C_a = 42\sqrt{P} \exp(-6500/RT) \{1 + K \exp(E_D/RT)\}$$

そして、この式はこれまで報告されている室温付近での固溶量の異常性をよく説明した。

(4) 室温においては、カソード電流密度 1mA/cm^2 以上で析出クラックは形成され、臨界の格子固溶量は、0.1ppm 程度と推定された。この臨界固溶量は、鋼材の強度および欠陥密度によってきまるものである。

終りに、本研究遂行にあたって、実験に協力していただいた藤嶋芳雄氏、および大学院生の杉本豊久氏に厚く御礼申し上げます。また、本研究の試料は、川崎製鉄株式会社技術研究所の中井揚一氏より提供していただいたことを附記して謝意を表します。

文 献

- (1) H. G. Ellerbrock, G. Vibrans and H. P. Stüwe: *Acta Met.*, **20** (1972), 53.
- (2) R. A. Oriani: *Acta Met.*, **18** (1970), 147.
- (3) B. Chew and F. T. Fabling: *Met. Sci. J.*, **6** (1972), 140.
- (4) J. F. Newman and L. L. Shreir: *J. Iron Steel Inst. (London)*, **207** (1969), 1369.
- (5) G. M. Evans and E. C. Rollason: *J. Iron Steel Inst. (London)*, **207** (1969), 1484.
- (6) 浅野 滋, 原 和久, 中井揚一, 大谷南海男: *日本金属学会誌*, **38** (1974), 626.
- (7) A. S. Tetelman and W. D. Robertson: *Trans. Met. Soc. AIME*, **224** (1962), 775.
- (8) 浅野 滋, 藤嶋芳雄, 大谷南海男: *日本金属学会誌*, **37** (1973), 301.
- (9) M L. Hill and E. W. Johnson: *Trans. Met. Soc. AIME*, **221** (1961), 622.
- (10) G. Vibrans: *Arch. Eisenhüttenw.*, **32** (1961), 667.
- (11) T. Heumann and D. Primas: *Z. Naturforsch.*, **21a** (1966), 260.
- (12) W. Eichenauer, H. Künzig and A. Pebler: *Z. Metallk.*, **49** (1958), 220.
- (13) G. Lange and W. Hofmann: *Arch. Eisenhüttenw.*, **37** (1966), 391.
- (14) R. A. Oriani: *Proceedings of Conference on Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking*, Ohio State University, (1967), 32.
- (15) R. Gibala: *Trans. Met. Soc. AIME*, **239** (1967), 1574.
- (16) E. W. Johnson and M. L. Hill: *Trans. Met. Soc. AIME*, **218** (1960), 1104.
- (17) 浅野 滋, 中井揚一: *鋼における水素の挙動(II)*, 鉄鋼基礎共同研究会シンポジウム資料, (1973), 35.
- (18) W. Beck, J. O'M. Bockris, J. McBreen and L. Nanis: *Proc. Roy. Soc.*, **290** (1965), 220.
- (19) 大西 巖, 菊田米男, 荒木孝雄, 藤井俊英: *溶接学会誌*, **36** (1967), 1125.