

カソード分極によって水素導入した炭素鋼での ブリスタとクラックの発生

羽 木 秀 樹*

Formation of Blisters and Cracks in Carbon Steels by Cathodic Hydrogen Charging

Hideki Hagi

In order to clarify the mechanism of hydrogen embrittlement of steels, hydrogen-induced cracking must be studied. In the present work, the effect of structure (that is, shape of cementite) on the cracking in carbon steels was investigated. A large amount of hydrogen was introduced into the specimens of carbon steels (S55C) with ferrite-pearlite structure and ferrite-spheroidal cementite structure by cathodic polarization. The concentration of hydrogen in the specimens was measured by the glycerol displacement method, and hydrogen-induced cracks and blisters were observed.

1. 緒 言

鉄鋼材料中に水素が存在すると伸びなどの機械的性質が劣化する現象、いわゆる水素脆性が知られている。真空脱ガスなどの製鋼技術の進歩とともに、製鋼過程での水素侵入はかなり抑制され、それによる水素脆化はほぼ無視できるまでになった。しかし、硫化水素を含む環境や高温高圧水素ガス環境などからの水素侵入の防止対策は確立されておらず、これら使用環境からの水素侵入による脆化は工業的に極めて大きな問題となっている。

水素脆性の機構の解明のために、応力-ひずみ曲線(荷重-伸び曲線)に対する水素の影響^{(1)~(6)}、水素の拡散係数や水素固溶度の測定⁽⁷⁾、材料中での水素の固溶状態(固溶水素のポテンシャルエネルギーの測定)⁽⁸⁾などについての多くの研究が行われ、水素ガス圧説^{(9)~(11)}などの多くの機構が提唱されている^{(12)~(13)}。水素ガス圧説^{(9)~(11)}では、材料内部に先在的に存在した空洞型欠陥、または水素侵入に伴って発生したクラックやブリスタなどの欠陥内部で水素が水素ガス(水素分子)として析出し、その圧力が大きくなって外応力と付加的に作用して、外応力が見かけ上低下することが重要であると考えられる。つまり、空隙、クラックなどの空洞型欠陥内部で析出した水素(水素ガス)の圧力(応力)によって、塑性変形が促進され、クラックの発生、伝播が起こるとする。水素脆性の機構として多くの仮説が報告されているが、真の原因は不明である。また、材料によってその機構が異なることが予想され、水素脆性の機構解明のためには詳細な研究が必要とされる。

鉄鋼材料を水溶液中でカソード分極すると、電気化学的に材料表面の吸着水素濃度が増加して、その濃度と平衡になるように材料内部へ水素が拡散、侵入する。水素ガス環境からの水素侵入の場合と比較して、カソード分極に伴う水素侵入は極めて多量の水素が容易に侵入する^{(10)~(11)}。カソード分極によって多量の水素が侵入した低炭素鋼表面にはブリスタ(ふくれ)が観察され、その原因は固溶水素の析出に伴う大きな圧力の発生であると考えられている^{(10)~(11)}。この現象は、

* 機械工学科

前述の“水素ガス圧説”と関連して注目すべき現象である。

カソード分極に伴うブリスタやクラックの発生を調べた従来の報告^{(10) (11)}によれば、(1)ブリスタなどの発生は純鉄などの低強度鋼において顕著であること、(2)ブリスタは試料表面にほぼ平行なクラックが大きくなり、その表面層が押し上げられたものであること、(3)クラック(ブリスタ)とそれに伴う転位の発生は、試料表面層に限られ、その深さはほぼ250 μm までであること、(4)板厚の極めて小さな試料では、ブリスタの発生はあまり起こらないこと、(5)3%Si鉄などの比較的高強度の材料では、水素侵入に伴ってクラックは発生するが、その空洞部が大きく膨れることはなく、ブリスタはあまり観察されないことなどが知られている。

一方、鉄鋼材料中の水素は転位、析出物界面などと相互作用し、鉄格子中の水素濃度に比べてそれらの近傍の水素濃度は大きくなること、いわゆる格子欠陥のトラップ効果が知られている⁽¹²⁾。格子欠陥のトラップ効果は、水素析出によるクラックの発生場所と関連して興味深い。

そこで本研究では、ブリスタ(クラック)の発生と析出物界面の関連を調べるとともに、比較的高強度の鉄鋼材料におけるブリスタの発生過程と発生原因を検討することにした。このために、炭素鋼試料の熱処理温度を変えて、鉄鋼材料における代表的な析出物であるセメンタイト(Fe_3C)の形態を球状化セメンタイトと板状セメンタイトに変化させた試料に、カソード電解法で多量の水素を導入し、ブリスタ(クラック)の発生を走査電子顕微鏡で調べた。

2. 実験方法

2. 1 試料

試料には市販の板厚1.0mmの炭素鋼鋼板(S55C)を用い、30mm×10mmの形状に切断した。その後、試料組織つまり析出物(セメンタイト)の形状を変えるために、(1)973Kで28.8ks真空焼鈍して、球状化セメンタイト-初析フェライト組織の試料(球状化セメンタイト試料)と、(2)1223Kで14.4ks真空焼鈍して、パーライト-初析フェライト組織の試料(パーライト試料)の2種類を作製した。

熱処理後の酸化皮膜を除去するために、 HF (5vol%) + H_2O_2 (80vol%) + H_2O (15vol%)溶液に約5s浸漬し、化学研磨した。その後、試料をカソード分極するために、リード線をスポット溶接し、カソード分極の際にリード線の露出部の腐食が起こらないように、露出部をシリコン・シーラントで被覆し、十分に乾燥させた後に使用した。

2. 2 カソード分極条件

水素を導入するために、試料をカソード、白金をアノードにして、定電流電解した。試料表面の吸着水素濃度が電気化学的に極めて大きくなり、濃度勾配に従って試料表面(内部)に水素が導入される。電解液には、水素吸収促進剤としての微量の亜砒酸(5g/m^3 As_2O_3)を含む硫酸(0.5 kmol/m^3 H_2SO_4)水溶液を用いた。液温298K、分極時間3.6ks、電流密度1~1000A/m²とした。

2. 3 水素吸収量の測定

室温付近の温度で拡散可能な水素の濃度を測定するために、カソード分極電流を遮断後、できるだけ手早く323Kのグリセリン中に試料を浸漬して、試料から放出される水素の体積を測定した。浸漬する際に約20sを要したが、その間に放出される水素量は無視した。水素放出が認められなくなるまで放置し、試料から放出された水素の体積を測定した。その放出水素ガスの体積から試料内部での平均水素濃度を算出して、それを水素吸収量とした。

2. 4 走査電子顕微鏡によるブリスタとクラックの観察

カソード分極後の試料表面におけるブリスタの発生と、試料内部におけるクラックの発生を走査電子顕微鏡(SEM)によって観察した。試料内部におけるクラックの発生を調べるために、ブリスタが認められた試料表面をエメリー研磨、バフ研磨し、その表面をSEM観察した。クラックの発生と試料組織の関係を調べるために、 HF (5vol%) + H_2O_2 (80vol%) + H_2O (15vol%)溶液

によってエッチングして、SEM観察した。

3. 実験結果および考察

3. 1 カソード分極後の試料からの水素の放出

カソード分極した球状化セメントナイト試料とパーライト試料を、電流遮断した直後に蒸留水で

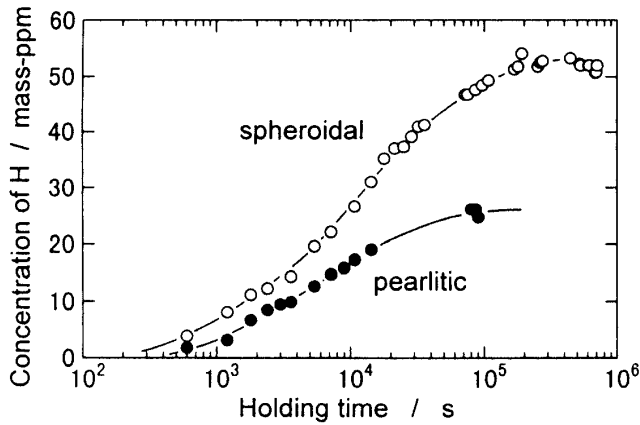


図1 カソード電流密度 1000A/m^2 で分極した球状化セメントナイト試料とパーライト試料を 323K のグリセリン中で放置した場合の放出水素量(濃度)の時間変化

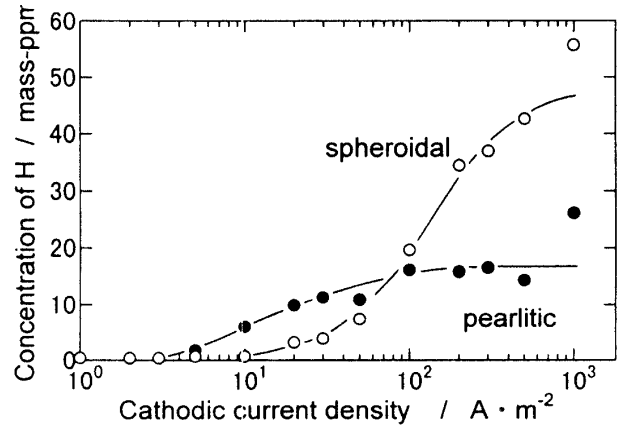


図2 3.6ks カソード分極した球状化セメントナイト試料とパーライト試料における水素吸収量のカソード電流密度依存性

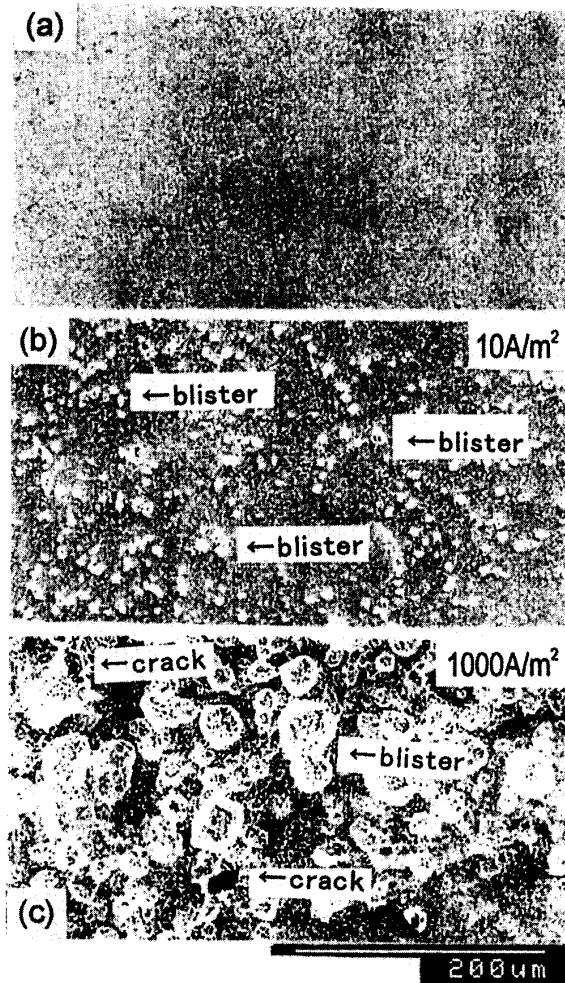


図3 カソード分極前(a)と、カソード電流密度 10A/m^2 (b)と 1000A/m^2 (c)で分極した球状化セメントナイト試料の表面のSEM写真

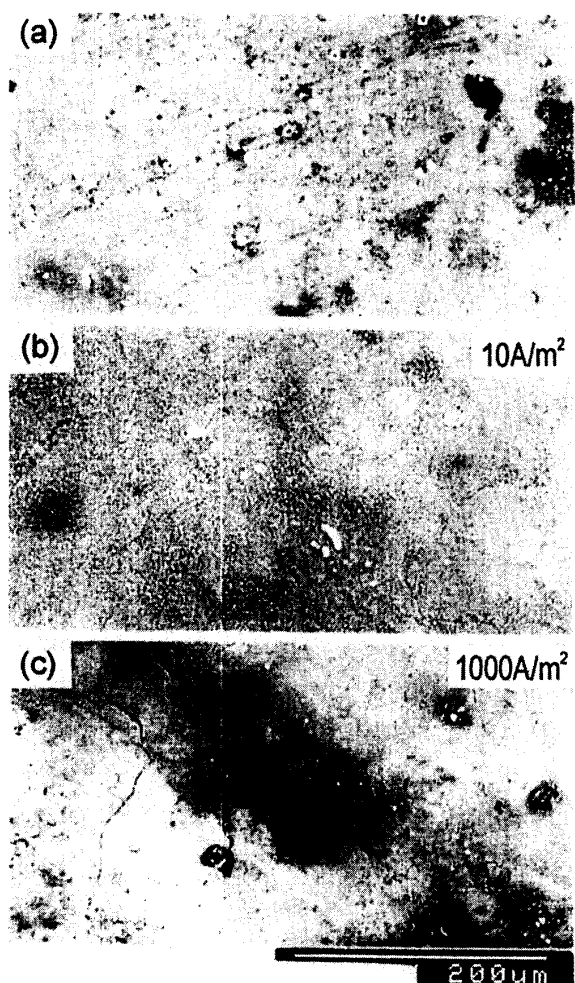


図4 カソード分極前(a)と、カソード電流密度 10A/m^2 (b)と 1000A/m^2 (c)で分極したパーライト試料の表面のSEM写真

水洗し、323Kに保持されたグリセリン中に浸漬した。水素ガスと思われる気泡が試料表面に吸着して大きくなった後に、試料表面から脱離した。その気泡(水素ガス)の体積を測定した。一例として、 1000A/m^2 でカソード分極した球状化セメンタイト試料とパーライト試料において測定された放出水素ガスの体積から算出した水素の濃度と、放置時間の関係を図1に示す。球状化セメンタイト試料、パーライト試料ともに、グリセリンへの浸漬直後から水素放出が起こり、球状化セメンタイト試料では約 $2 \times 10^5\text{s}$ 、パーライト試料では約 $1 \times 10^5\text{s}$ 放置すると、それ以上の水素放出は起こらないことがわかる。

3. 2 水素吸収量

図1に示したように、試料の組織に関係せず、約2日間の放置によってその後の水素放出は認められなくなるので、その間に放出した水素ガスの体積から算出される水素濃度を水素吸収量とした。このようにして測定される水素吸収量は、試料内部での平均的な水素濃度である。

水素吸収量とカソード電流密度の関係を図2に示す。(1)試料組織にかかわらず電流密度の増大とともに水素吸収量は増加すること、(2)小さな電流密度では、パーライト試料の方が球状化セメンタイト試料よりも水素吸収量は大きい、ほぼ 100A/m^2 以上では逆に球状化セメンタイト試料の方が大きく、 1000A/m^2 では球状化セメンタイト試料での水素吸収量はパーライト試料のその約2倍になる。

3. 3 ブリスタと水素誘起クラックの観察

カソード分極前と、カソード電流密度 10A/m^2 と 1000A/m^2 で分極後の球状化セメンタイト試料の表面SEM写真を、図3に示す。カソード分極前の試料表面(図3(a))は平滑であるが、 10A/m^2 で分極した場合(図3(b))には、白色を呈する小さなふくれ(ブリスタ)が多く認められる。 1000A/m^2 で分極すると(図3(c))、試料全面に白っぽく見える円形のブリスタの発生が認められ、 10A/m^2 の場合よりも大きなブリスタとなっている。このようなブリスタの多くは、直径約 $30\mu\text{m}$ の大きさである。また、これらの写真からブリスタの数を概算すると、 10A/m^2 と 1000A/m^2 で分極した場合には、それぞれ 1.2×10^9 個/ m^2 、 7.8×10^8 個/ m^2 となる。ブリスタが大きくなると、小さなブリスタを数え落とす可能性が大きいことを考慮すると、電流密度にかかわらずほぼ同じ個数のブリスタが発生し、電流密度が増大すると大きなブリスタになることがわかる。

1000A/m^2 と大きな電流密度で分極した場合(図3(c))には、試料表面にまで突き抜けたクラックがいくつか認められる。つまり、表面近傍で発生したいくつかのクラックは成長して、表面にまで達する。

カソード分極前と、カソード電流密度 10A/m^2 と 1000A/m^2 で分極後のパーライト試料の表面SEM写真を、図4に示す。カソード分極前の試料表面(図4(a))、 10A/m^2 で分極した試料表面(図4(b))、 1000A/m^2 で分極した試料表面(図4(c))ともにブリスタは認められないが、カソード電流密度が大きくなるとともに、黒い斑点が出現し、その数と大きさが増加している。また、 1000A/m^2 で分極した場合には、黒い筋状の模様が認められる。現在のところ、黒い斑点と黒い筋状の模様の原因は明らかではない。

水素導入に伴うブリスタとクラックの発生は、固溶水素が水素ガスとして析出し、その圧力または固溶水素の内部応力が材料の微視的な破壊強度を越える為に起こる。炭素鋼鋼板(S55C)におけるブリスタとクラックの発生は、熱処理温度の違いによる組織の相違に影響されることがわかる。

このような球状化セメンタイト試料の表面をエメリー研磨、バフ研磨し、その後エッチングした表面のSEM写真を図5に示す。白く見えるところはセメンタイト相、灰色に見えるのはフェライト相である。カソード分極前(図5(a))とカソード電流密度 10A/m^2 で分極後の試料(図5(b))における相違は認められないが、 1000A/m^2 で分極した試料(図5(c))には長さ約 $30\mu\text{m}$ のク

ラックが認められる。この写真からクラックの数を概算すると、 4.2×10^8 個/ m^2 となる。図3(c)におけるブリスタの大きさ、数と比較すると、図5(c)のようなクラックは極めて少ないが、大きさはほぼ同じであることがわかる。

カソード電流密度 $1000\text{A}/\text{m}^2$ で分極した球状化セメンタイト試料における研磨前の表面SEM写真でのブリスタの数に比べて、エメリー研磨、バフ研磨、その後エッチングした表面のSEM写真におけるクラックの数は極めて少ない。このことからすれば、水素導入に伴って発生するクラックは、試料表面近傍のみに限られ、わずかな試料表面の研磨によって数が急減するか、またはクラックの破面は試料表面にほぼ平行であって、表面を研磨することによってその検出が困難になることが予想される。

パーライト試料の表面をエメリー研磨、バフ研磨し、その後エッチングした表面のSEM写真を図6に示す。白く見えるところはセメンタイト相であり、灰色に見えるのはフェライト相である。セメンタイトとフェライトが層状になっている個所がパーライト相である。また、比較的広い範囲で灰色を呈する場所は初析フェライト相である。カソード電流密度 $10\text{A}/\text{m}^2$ で分極した場

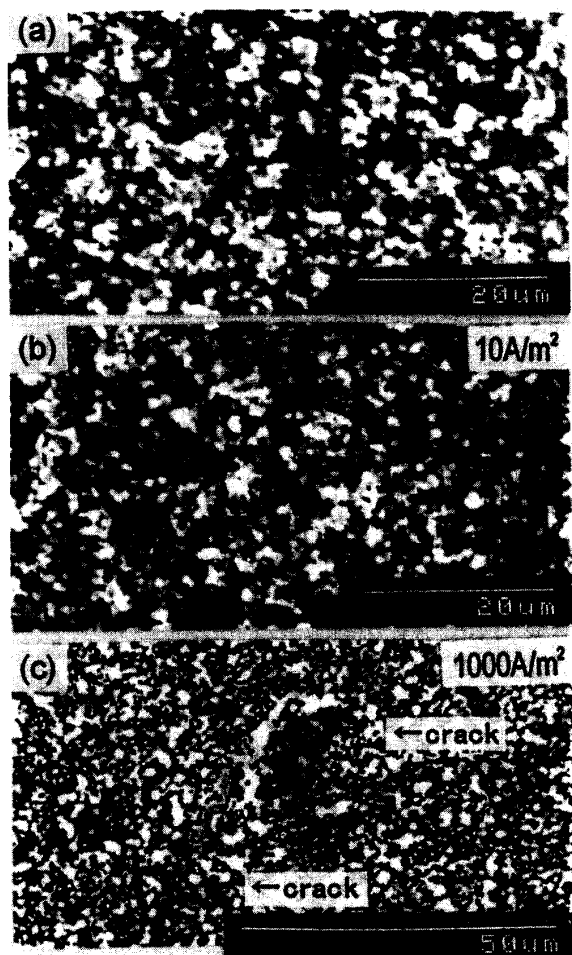


図5 カソード分極前(a)と、カソード電流密度 $10\text{A}/\text{m}^2$ (b)と $1000\text{A}/\text{m}^2$ (c)で分極した球状化セメンタイト試料における表面研磨・エッチング後のSEM写真

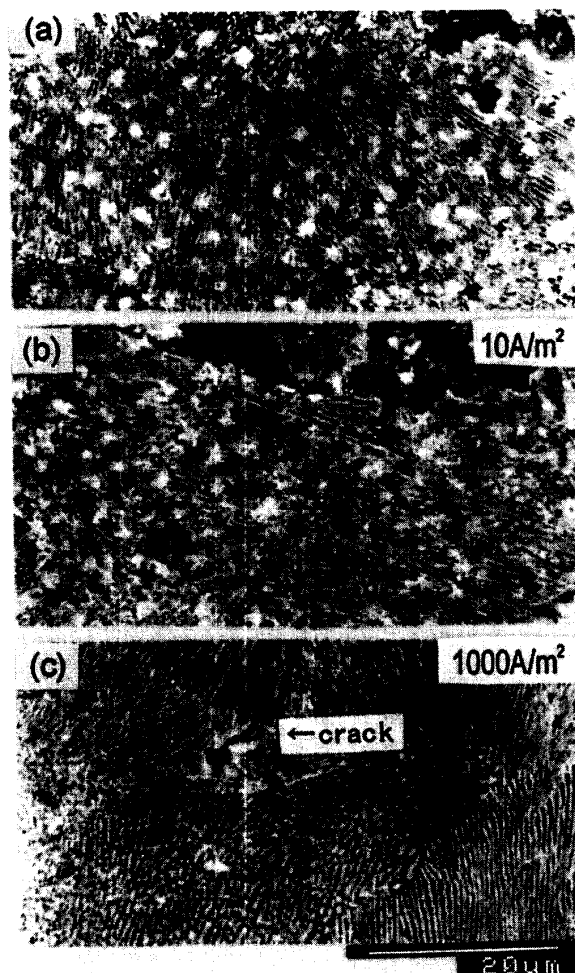


図6 カソード分極前(a)と、カソード電流密度 $10\text{A}/\text{m}^2$ (b)と $1000\text{A}/\text{m}^2$ (c)で分極したパーライト試料における表面研磨・エッチング後のSEM写真

合(図6(b))には、カソード分極前(図6(a))との相違は認められないが、カソード電流密度 1000A/m^2 で分極した試料(図6(c))には、少数ではあるが長さ約 $15\mu\text{m}$ のクラックが認められる。また、この写真からクラックの数を概算すると、 1.6×10^8 個/ m^2 となる。このクラックの数は、球状化セメント試料でのクラックの数(4.2×10^8 個/ m^2)とオーダー的に同じである。

3. 4 水素導入後の試料の断面観察

水素導入に伴って発生するクラックの深さ方向分布を調べるために、プリスタが認められた試料をエポキシ樹脂に埋め込んで、その断面を研磨、エッチングして観察した。カソード分極前とカソード電流密度 10A/m^2 と 1000A/m^2 で分極後の球状化セメント試料における断面SEM写真を、図7に示す。 10A/m^2 で分極した場合(図7(b))には、カソード分極前(図7(a))との相違は認められず、カソード分極に伴うクラックの発生はあまり起こらないことがわかる。カソード電流密度が 1000A/m^2 と大きくなる(図7(c))と、長さ約 $100\mu\text{m}$ のクラックが多数認められる。それらのクラックの破面は試料表面にほぼ平行であり、長さ方向に比べて開口は小さい。クラックの破面を詳細に観察すると、その破面はフェライト部であることがわかる。さらに、試料表面近傍のクラックに注目すると、クラックの発生に伴って表面層が押し上げられていることがわかる。つまり、そのようにして表面が押し上げられた個所を外部から観察すると、図3(c)に示し

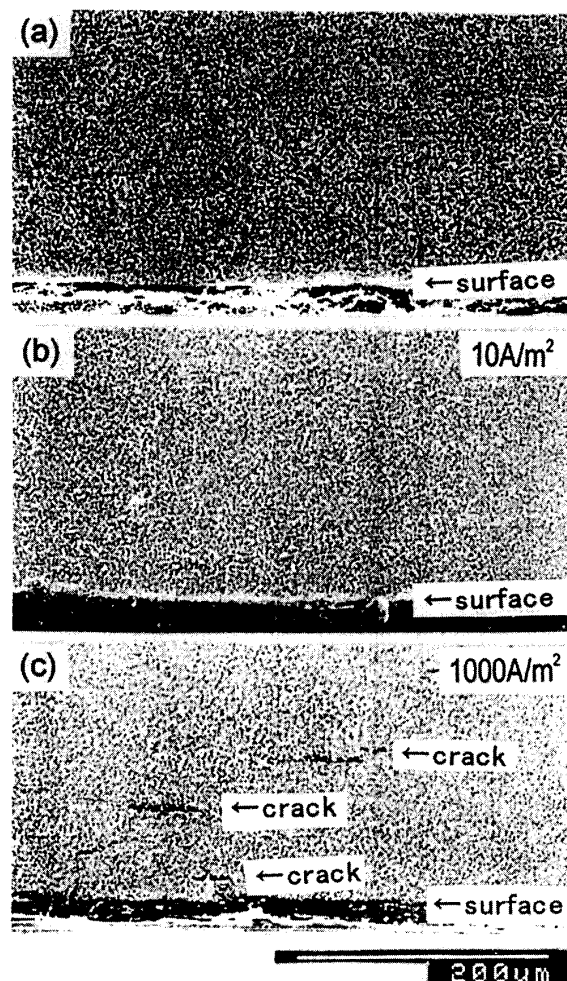


図7 カソード分極前(a)と、カソード電流密度 10A/m^2 (b) と 1000A/m^2 (c) で分極した球状化セメント試料の断面のSEM写真

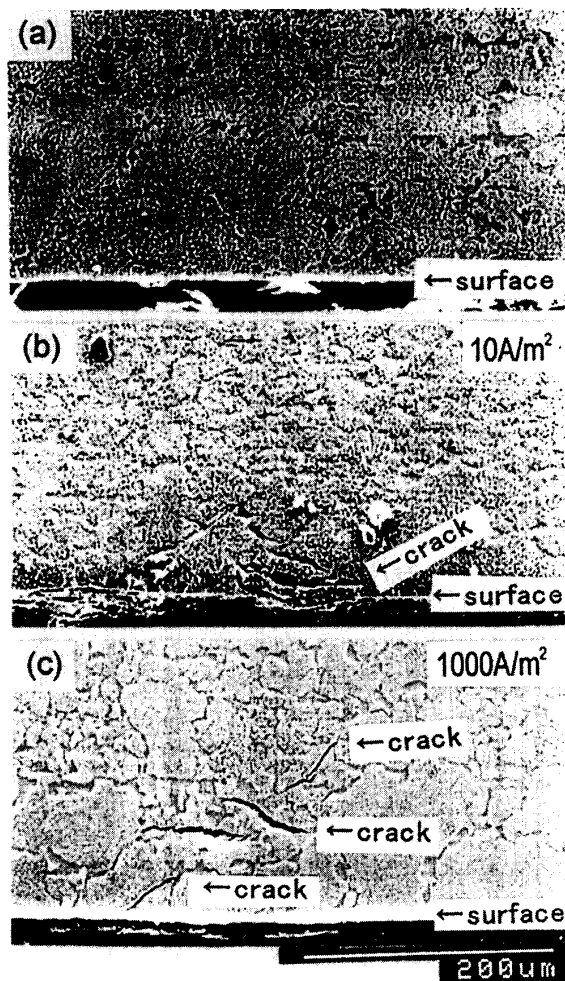


図8 カソード分極前(a)と、カソード電流密度 10A/m^2 (b) と 1000A/m^2 (c) で分極したパーライト試料の断面のSEM写真

たようなブリスタとして認められるものと思われる。

カソード分極前とカソード電流密度 10 A/m^2 と 1000 A/m^2 で分極後のパーライト試料における断面SEM写真を、図8に示す。 10 A/m^2 と比較的小さな電流密度で分極した場合(図8(b))でも、長さ約 $100 \mu\text{m}$ のクラックの発生が認められる。また、カソード電流密度が 1000 A/m^2 と大きくなる(図8(c))と、 10 A/m^2 で分極した場合と同様のクラックが認められ、その数は、 10 A/m^2 の場合とあまり変わらない。さらに、そのクラックはパーライト部、初析フェライト部ともに認められる。その破面の方向は、必ずしも試料表面に平行ではないように見える。

カソード電流密度 1000 A/m^2 で分極した球状化セメンタイト試料とパーライト試料での断面SEM写真から、クラックの深さ方向分布を調べた。各クラックについて試料表面からの深さを測定し、深さに対するクラックの数のヒストグラムを作成した。球状化セメンタイト試料において測定された、ある深さ範囲でのクラックの数(ヒストグラム)を図9に示す。なお、試料による相違を検討するために、クラックの数はSEM写真1枚当たりの数で表記した。試料表面から約 $100 \mu\text{m}$ までの数がやや大きい、試料中心部までクラックが発生することがわかる。

パーライト試料におけるクラックの深さ方向分布を図10に示す。試料表面から約 $200 \mu\text{m}$ までの深さに多くのクラックが存在するとともに、その深さ範囲でのクラックの数はほぼ均一である。また、カソード電流密度 1000 A/m^2 で分極した球状化セメンタイト試料とパーライト試料での断面SEM写真から、クラックの長さとの関係を調べた。図11、図12に示すように、球状化セメンタイト試料、パーライト試料ともに、多くのクラックの長さは約 $100 \mu\text{m}$ までである。

これらの結果から、(1)球状化セメンタイト試料とパーライト試料での水素誘起クラックの大きさはほぼ同じであること、(2)球状化セメンタイト試料の方が数多くのクラックが形成されるとともに、試料表面だけでなく、試料中心部にもクラックが発生すること、(3)パーライト試料では、多くのクラックは試料表面近傍に形成されることがわかる。また、小さなカソード電流密度 10 A/m^2 ではパーライト試料の方が数多くのクラックが認められるが、大きなカソード電流密度 1000 A/m^2 では逆に球状化セメンタイト試料の方が多くのクラックが認められた。このような試料組織とカソード電流密度によるクラックの数の相違は、図4に示したグリセリン置換法によって測定された水素吸収量の相違とよく対応する。つまり、クラックの数が多いと水素吸収量は多くなっており、グリセリン置換法で検出された水素はクラックの内部に存在する析出水素、

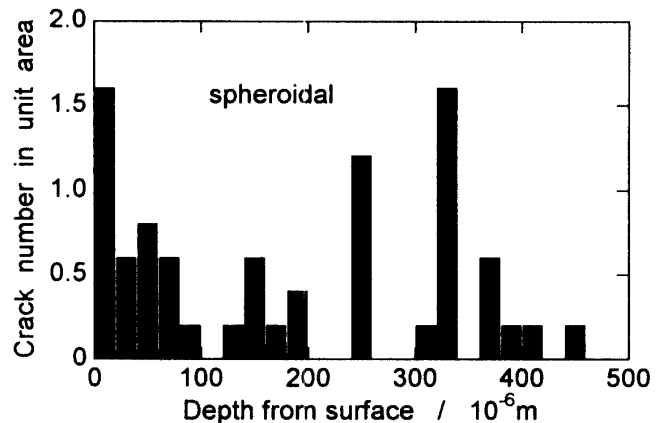


図9 カソード電流密度 1000 A/m^2 で分極した球状化セメンタイト試料の断面SEM写真から求めたクラックの数の深さ方向分布

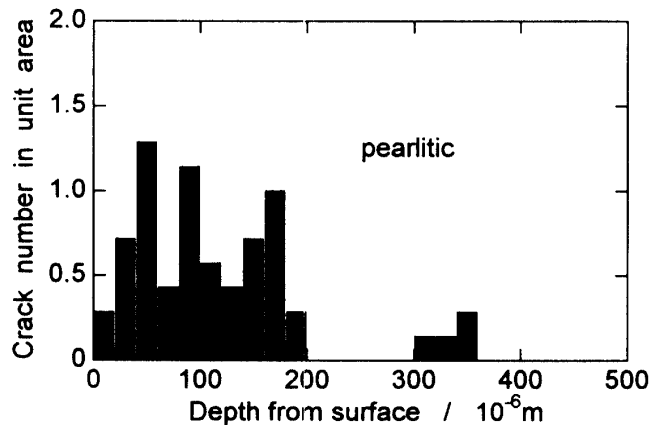


図10 カソード電流密度 1000 A/m^2 で分極したパーライト試料の断面SEM写真から求めたクラックの数の深さ方向分布

またはその近傍に存在するトラップ水素であることを暗示する。

4. 結 論

熱処理温度すなわち組織の異なる炭素鋼鋼板(S55C)にカソード電解法によって多量の水素を導入し、水素吸収量の測定、試料表面のブリスタと試料内部の水素誘起クラックの観察を行い、次の結果を得た：

(1) 球状化セメンタイト組織の試料とパーライト組織の試料とで水素吸収量は異なったが、オーダー的には同じであった。

(2) グリセリン置換法で検出される水素は、クラックの内部に存在する析出水素、またはその近傍に存在するトラップ水素であると推測された。

(3) 球状化セメンタイト試料では、大きな開口と試料表面にほぼ平行な破面を有する水素誘起クラックと、大きなブリスタが認められた。一方、パーライト試料の場合には、ブリスタ、クラックともに数少なかった。また、クラックの多くはパーライトを貫通していた。

(4) 球状化セメンタイト試料では、試料表面近傍に加えて試料内部でもクラックが認められたが、パーライト試料では、試料表面からほぼ200 μm までの深さに多く認められた。また、大部分のクラックの長さは、セメンタイト試料、パーライト試料ともに100 μm までであった。

本研究は平成9年度卒業研究として松村知洋君によって行われたことを付記し、勤勉な努力に対して謝意を表する。

参 考 文 献

- (1) A. S. Tetelman and W. D. Robertson : Trans. Met. Soc. AIME, 224(1962), 775
- (2) C. D. Beachem : Met. Trans. 3(1972), 437.
- (3) S. Asano and R. Otsuka : Scripta Met., 10(1976), 1015.
- (4) H. Kimura, H. Matsui and S. Moriya : Scripta Met., 11(1977), 473.
- (5) 羽木秀樹, 林 安徳, 大谷南海男 : 日本金属学会誌, 42(1978), 124.
- (6) 羽木秀樹, 林 安徳, 大谷南海男 : 日本金属学会誌, 43(1979), 320.
- (7) 羽木秀樹 : まてりあ, 33(1994), 1407.
- (8) W. Y. Choo and J. Y. Lee : Met. Trans., 13A(1982), 135.
- (9) A. R. Troiano : Trans. ASM, 52(1960), 54.
- (10) 羽木秀樹, 浅野 滋, 大谷南海男 : 名古屋工業大学学報, 26(1974), 273.
- (11) 羽木秀樹 : 日本機械学会論文集(A編), 60(1994), 1729.
- (12) 大谷南海男 : 金属の塑性と腐食反応, 産業図書, (1972), p. 191.
- (13) 羽木秀樹 : 博士論文(九州大学), (1981), 10.

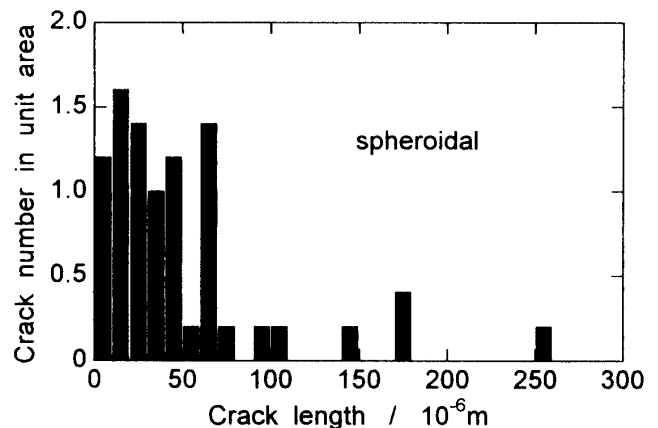


図11 カソード電流密度1000A/m²で分極した球状化セメンタイト試料の断面SEM写真から求めたクラックの長さに関するヒストグラム

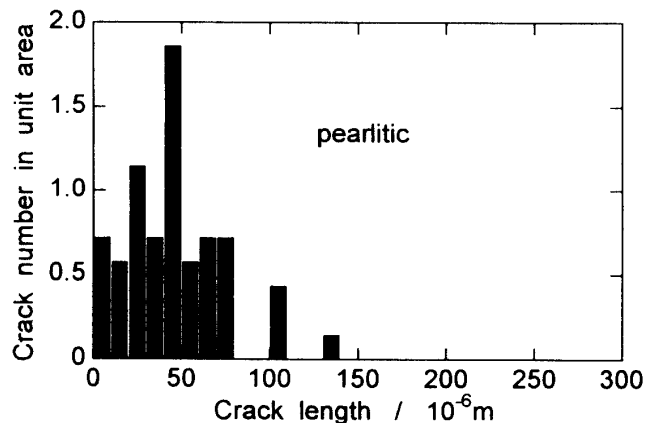


図12 カソード電流密度1000A/m²で分極したパーライト試料の断面SEM写真から求めたクラックの長さに関するヒストグラム

(平成10年11月25受理)