

組織の異なる炭素鋼での水素の分析

羽 木 秀 樹*、水 谷 賢**、倉 田 悠 生***、柳 川 聡 寛****

Analysis of Hydrogen in Carbon Steels with Various Structures

Hideki HAGI, Ken MIZUTANI, Yuuki KURATA and Toshihiro YANAGAWA

We prepared the 0.19%C carbon steel specimens, which were heat-treated at 200-900°C after cold-rolling. The specimens were charged with hydrogen by cathodic polarization, and hydrogen in the specimens was analyzed by using the melting extraction method (MEM) and the thermal desorption spectroscopy (TDS). The hydrogen concentration measured by MEM was larger in the specimens heat-treated at higher temperatures. This indicates that specimen structure effects on the concentration and diffusion coefficient of hydrogen. In the thermal spectrum of hydrogen evolution rate measured by TDS, several peaks were observed. The peaks were concluded to be due to the evolution of hydrogen atoms trapped by dislocations, interfaces of cementite/ferrite and grain boundaries.

1. 緒 言

炭素鋼は鉄鋼材料の基本鋼種であり、炭素濃度によって容易に引張強さや硬さを制御できるとともに、比較的安価であるという特徴を有する。このために、炭素鋼は工業的に最も多用されており、家電製品、各種機械部品、建築構造物などの材料として用いられている。

一方、炭素鋼などの鉄鋼材料は各種の環境で用いられており、腐食環境や水素ガス環境で水素脆性を起こすことがある⁽¹⁾⁽²⁾。つまり、腐食に伴って表面で発生した水素や吸着水素ガス分子が解離するなどして材料中に水素が侵入し、それによって鉄鋼材料の強度や伸びなどの機械的性質が激減することがある。このために、それら環境では、水素脆性の防止が工業的に重要な問題となっている⁽¹⁾。

原子力発電所の配管において長期間の利用に伴う経年劣化現象が報告⁽³⁾⁽⁴⁾されているが、その原因として水素による脆化の可能性がある。しかしながら、その機構は明確でない。その原因の一つとして、炭素鋼や鉄鋼材料中の水素の固溶状態の詳細が明らかでないことが挙げられる。

そこで本研究では、配管用材料として用いられている炭素鋼の組成を考慮して、0.19%C 炭素鋼における水素の固溶状態を試料組織と関連づけながら調べることにした。組織を変えるために冷間圧延後 200～900°Cの温度で熱処理した試料を作製し、その試料をカソード分極することによって水素を導入⁽²⁾⁽⁵⁾した。その後、昇温脱離法⁽⁶⁾⁽⁸⁾と高温溶解水素抽出法⁽⁸⁾⁽¹⁰⁾によって水素分析し、組織の異なる炭素鋼試料での水素の固溶状態を調べた。

*機械工学科、**学生、***機械工学専攻大学院生、****附属福井高等学校非常勤講師

2. 実験方法

2. 1 試料

試料は炭素濃度 0.19%の炭素鋼である。入手した炭素鋼素材を板厚約 5mm に切断し、その切断材料を板厚約 2mm に冷間圧延した後、幅約 30mm に切断した。それを真空中において、900℃で 3.6ks 加熱して、炉冷した。その後、板厚 0.5mm に冷間圧延し、10mm×20mm の形状に切断した。このように切断した炭素鋼板を超音波洗浄した後、真空中において 200～900℃に 3.6ks 加熱して炉冷した。熱処理後、リード線をスポット溶接し、試料として実験に供した。

2. 2 水素の導入法

試料に水素を導入する方法にはカソード電解法⁽²⁾⁽⁵⁾を用いた。電解液には水素吸収促進剤としての亜砒酸⁽¹¹⁾を微量(5mg/L)含む 0.5kmol/m³の硫酸水溶液を用い、液温は 25℃とした。電流密度は 10～1000A/m²とし、カソード分極時間は 3.6ks とした。

2. 3 水素の分析法

水素分析には、高温溶解水素抽出法^{(8)・(10)}と昇温脱離法^{(6)・(8)}を用いた。カソード分極電流を遮断後、水洗いし、その試料の一部を切断した試験片を用いて、手早く水素分析した。高温溶解水素抽出法による水素分析には堀場製作所製水素分析装置(EMGA-621W)を用い、昇温脱離法による水素分析には試料加熱炉(赤外線加熱炉)、真空排気装置(ターボ分子ポンプ)、プログラム式温度調節器、質量分析型真空計(四重極型質量分析計)から構成される自作の水素分析装置^{(6)・(8)}を用いた。

昇温脱離水素分析では、試験片を加熱炉に入れた後、炉内を排気し、圧力がほぼ一定になった後に排気を継続しながら、一定の昇温速度で室温から 1000℃まで加熱し、試料から放出される水素を質量分析型真空計によって検出した^{(6)・(8)}。本実験で用いた質量分析型真空計では水素ガスの分圧を直接求めることができないので、それとほぼ比例するイオン電流値を測定した。また、市販の水素分析標準試料における測定結果を利用して、その出力を単位時間当たりの放出水素原子数に換算した。このようにして測定した単位時間当たりの放出水素の原子数と加熱温度の関係を昇温脱離スペクトルと呼ぶことにする。

3. 実験結果および考察

3. 1 試料の組織観察

バフ研磨で試料表面を鏡面にした後、ナイタールでエッチングして、炭素鋼試料の組織観察を行った。熱処理温度 200～900℃の試料表面写真を図 1 に示す。白色部分はフェライト相、黒色部分はパーライト相である。熱処理温度が 200～300℃の場合には、フェライト相、パーライト相ともに大きく塑性変形しているとともに、結晶粒界が明瞭でない。また、熱処理温度が 400～500℃の場合には、フェライト結晶粒の一部の表面に凹凸が認められるとともに、セメンタイトが分散していることが分かる。なお、フェライト部の表面凹凸はエッチングによって現れた。600℃で熱処理すると、結晶粒界が出現するとともに、500℃で熱処理した場合に認められたフェライト部の表面凹凸が一部分消失する。また、分散したセメンタイトが再び集まるように見える。

700～900℃で熱処理すると、結晶粒界が明瞭になるとともに結晶粒が大きくなる。また、熱処理温度が高温になるほどパーライト相が明瞭な層状組織を示すようになり、典型的なフェライト-パーライト組織を呈する。

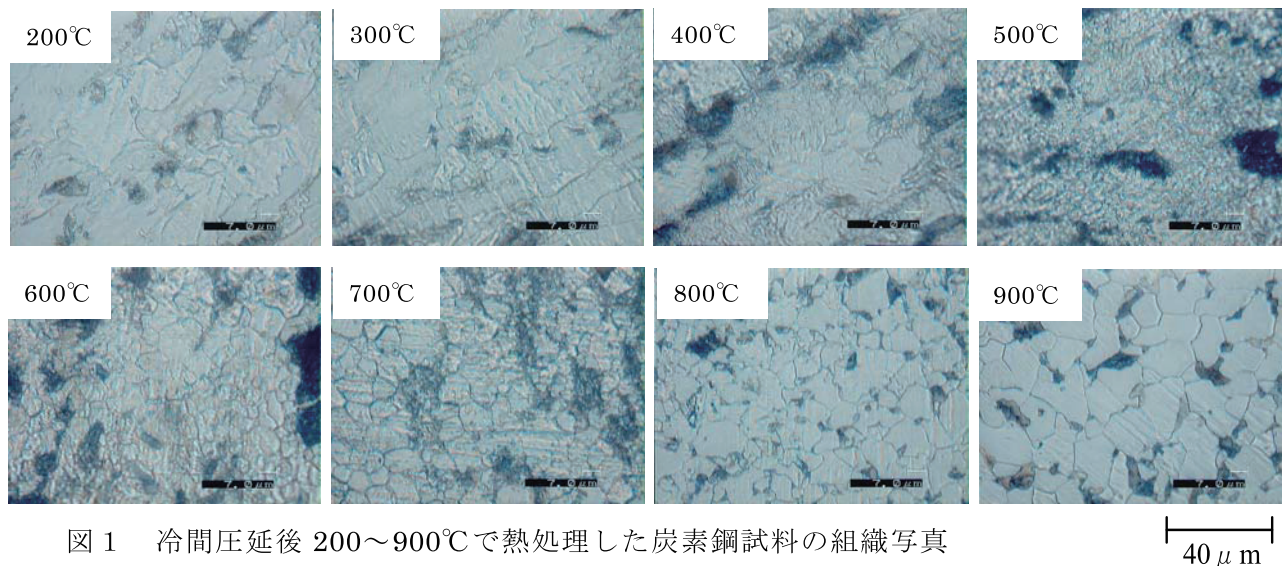


図1 冷間圧延後 200～900℃で熱処理した炭素鋼試料の組織写真

3. 2 高温溶解水素抽出法による水素分析

200～900℃で熱処理した炭素鋼試料を 10、100、1000A/m² でカソード分極した後、高温溶解水素抽出法で水素分析した。水素濃度と熱処理温度の関係を図2に示す。カソード分極によって水素が導入されること、熱処理温度が高温になるほど水素濃度は小さくなること、高温で熱処理した試料ではカソード電流密度によってやや水素濃度が異なるが、低温で熱処理した試料ではほぼ同じ水素濃度になることが分かる。

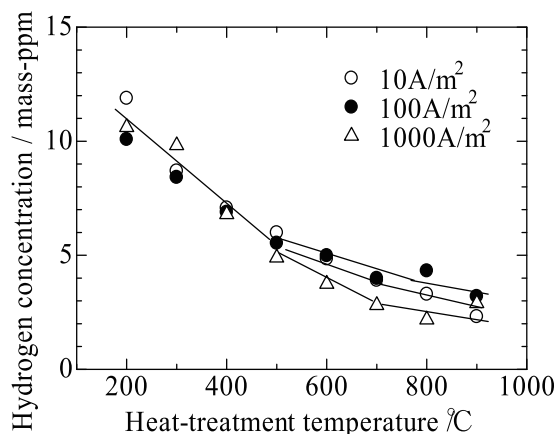


図2 熱処理した炭素鋼試料を 10～1000A/m² でカソード分極した場合に高温溶解水素抽出法で測定された水素濃度と熱処理温度の関係

3. 3 昇温脱離法による水素分析

200～900℃で熱処理した炭素鋼試料をカソード分極した後、昇温脱離法による水素分析を行った。10A/m² でカソード分極した場合の水素の昇温脱離スペクトルを図3に示す。熱処理温度によって極めて複雑な変化を示すことが分かる。そこで、カソード分極していない試料での昇温脱離スペクトルを測定してカソード分極に伴う昇温脱離スペクトルの変化を調べた結果、試料で矢印で示すように熱処理温度にかかわらず水素放出ピークが出現しており、カソード分極によって

それら試料に水素が侵入することが確かめられた。熱処理温度が $200\sim 600^{\circ}\text{C}$ の場合には、定性的にはよく似た形の昇温脱離スペクトルであり、約 60°C 以上の加熱温度で水素放出速度が急増して、約 120°C でピーク（図中ではピーク①）を示す。さらに加熱温度が上昇すると新しい小さな水素放出ピーク（ピーク②）が出現する。加熱温度が約 300°C 以上になると、水素放出速度は再び大きくなって、いくつかのピークが出現するなど、複雑なスペクトルを示す。また、熱処理温度が $700\sim 900^{\circ}\text{C}$ の場合には、 120°C 付近のピーク(ピーク①)が消滅して、 250°C 付近にピーク③が出現するように見える。

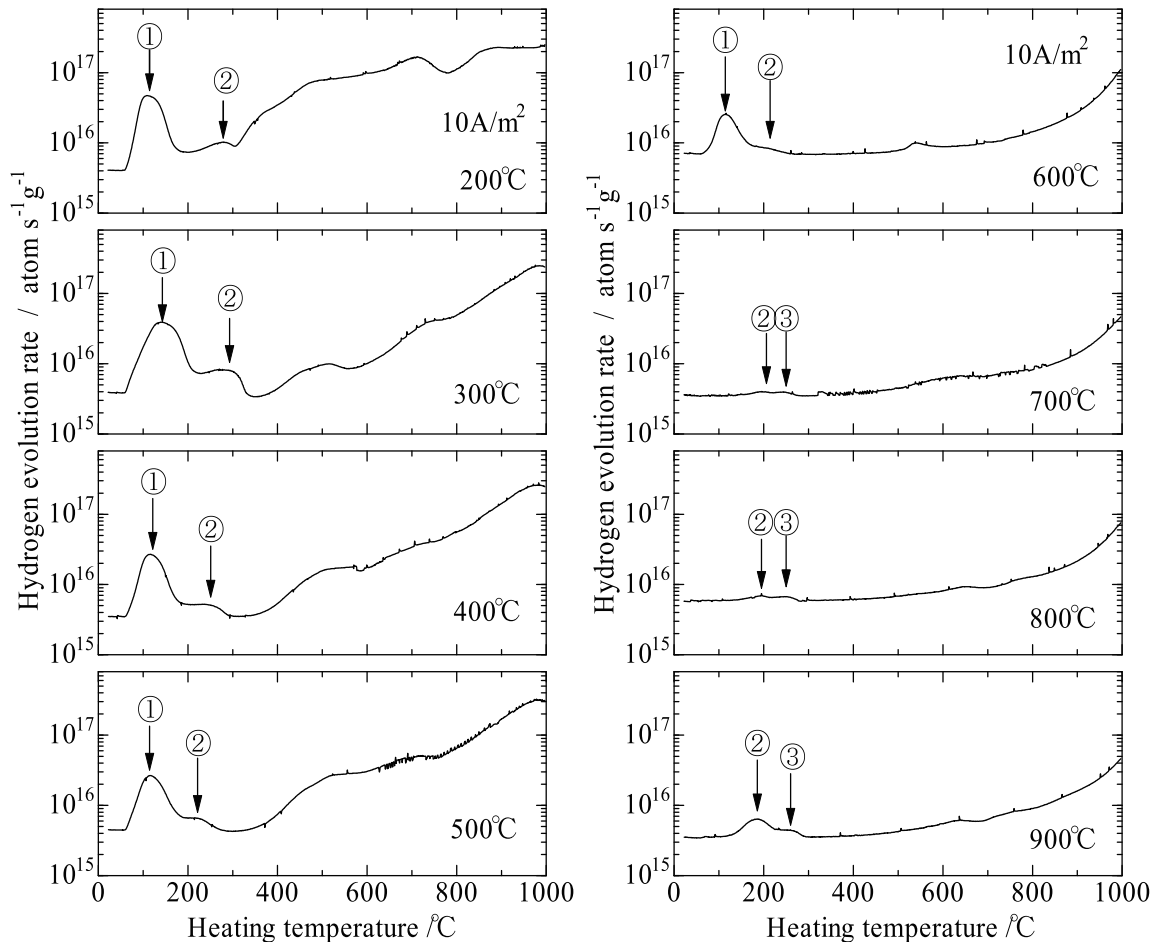


図3 200～900℃で熱処理した炭素鋼試料を 10A/m^2 でカソード分極した場合に測定された水素の昇温脱離スペクトル

図3に示した昇温脱離スペクトルなどを解析して、水素放出ピークのピーク高さとピーク温度の熱処理温度依存性を調べた。図4に示すように、ピーク高さとピーク温度は熱処理温度によって複雑に変化しており、試料組織が異なると水素の固溶状態が変化することが示唆される。

昇温脱離スペクトルに対する炭素鋼試料中の水素濃度の影響を検討するために、水素を導入する際のカソード電流密度を変化させて同様の実験を行った。電流密度を 100A/m^2 にしてカソード分極した場合の昇温脱離スペクトルを図5に示す。また、図5に示した昇温脱離スペクトルなどを解析して、水素放出ピークのピーク高さとピーク温度を求めた。図6に示すように、水素放出

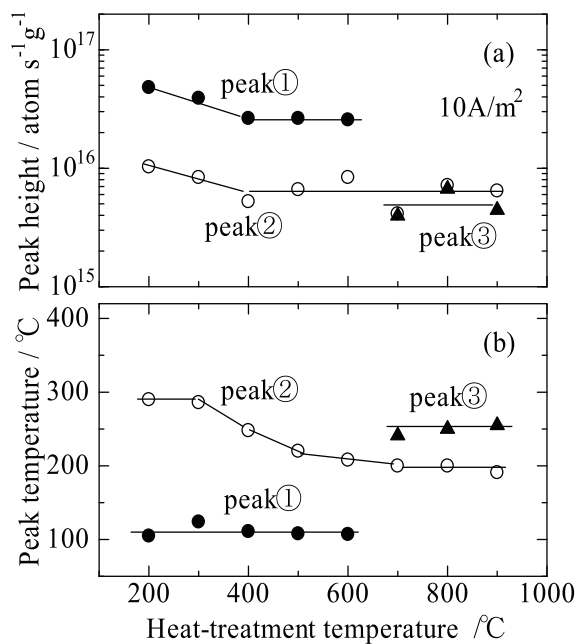


図4 熱処理温度の異なる炭素鋼試料を 10A/m² でカソード分極した場合の水素の昇温脱離スペクトルに認められた水素放出ピークのピーク高さ(a)、ピーク温度(b)と試料の熱処理温度の関係

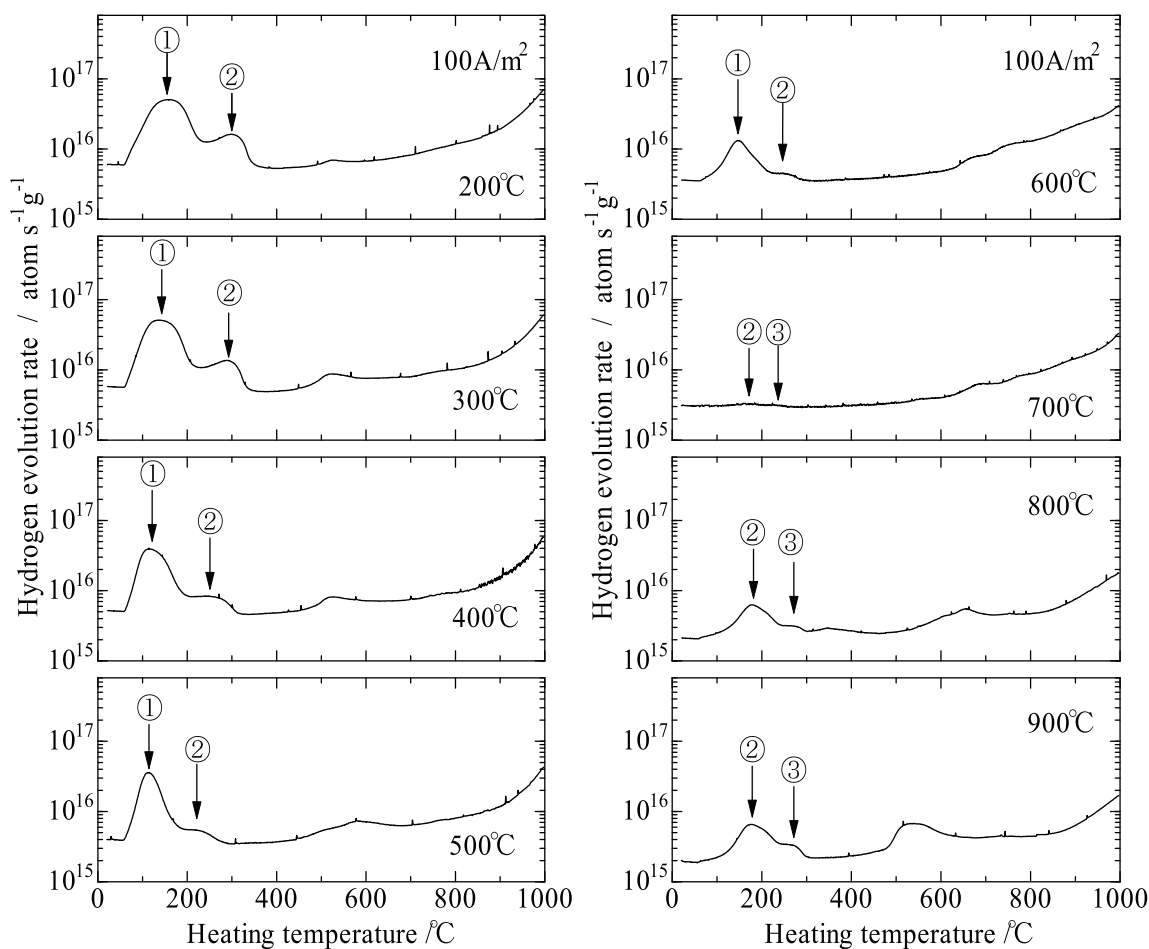


図5 200～900°Cで熱処理した炭素鋼試料を 100A/m² でカソード分極した場合に測定された水素の昇温脱離スペクトル

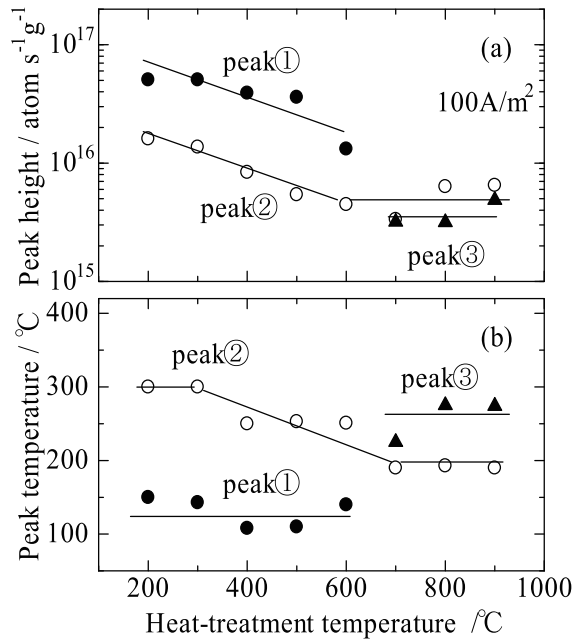


図6 熱処理温度の異なる炭素鋼試料を 100A/m²でカソード分極した場合の水素の昇温脱離スペクトルに認められた水素放出ピークのピーク高さ(a)、ピーク温度(b)と試料の熱処理温度の関係

ピークのピーク高さとピーク温度は熱処理温度つまり試料組織によって複雑に変化することが分かる。

図3と図5を比較すると、10A/m²と100A/m²の場合における昇温脱離スペクトルの形がよく似ていることが分かる。また、図4と図6を比較すると、10A/m²の場合よりも100A/m²の場合の方がやや大きなピークになるものの、ピーク高さとピーク温度が大きく変化する熱処理温度や水素放出ピークのピーク温度などがほぼ同じであるなど、変化の特徴がよく似ている。このことからすれば、水素の固溶状態には、水素を導入する際のカソード電流密度、つまり試料中の水素濃度はあまり影響しないことになる。

鉄鋼材料における水素の固溶状態を調べたこれまでの多くの研究から、固溶水素は転位や結晶粒界などの格子欠陥、析出物界面、合金原子（不純物原子）と相互作用すること（いわゆるトラップ効果）が明らかとなり、転位が最も大きな影響を与えることが知られている^{(12)・(16)}。また、冷間加工後の熱処理に伴う試料のビッカース硬さの変化を調べると、400～600℃の範囲で大きな硬さの減少が認められる⁽¹⁷⁾。これらのことと、図1に示した熱処理に伴う試料の組織変化とを考慮して、昇温脱離スペクトルに認められた各水素放出ピークに対応する水素の固溶状態を検討する。

トラップ効果に関するこれまでの報告^{(12)・(16)}を考慮すると、本実験で用いた炭素鋼試料には、(1)格子欠陥などの影響を受けずに金属格子中に固溶した水素（格子固溶水素と呼ぶことにする）、(2)転位にトラップされた水素（転位トラップ水素）、(3)析出物であるセメンタイトの界面にトラップされた水素（界面トラップ水素）、(4)結晶粒界にトラップされた水素（粒界トラップ水素）の水素の存在が考えられる。そこで、熱処理（試料組織の変化）に伴うこれら水素の濃度変化を推測すると次のようになる：(i)格子固溶水素は試料組織に関わらず存在し、転位密度の大きな組織では転位トラップ水素に比べて少ない。また、拡散速度が大きいので、比較的低温で試料から放

出される。(ii)400～600℃の熱処理温度で硬さ値の減少つまり再結晶が起こって転位密度がオーダー的に減少するので、その温度範囲で転位トラップ水素は激減する、(iii)本実験に用いた試料では、熱処理温度に関わらずセメンタイトが存在するので、界面トラップ水素も存在する。しかしながら、熱処理によってひずみが緩和されるので、熱処理温度が高温になるほど界面トラップ水素は減少する。(iv)試料組織の観察結果において、600℃以上で熱処理すると結晶粒界が明瞭になることからすれば、粒界トラップ水素は600℃以上で多くなる可能性がある。しかしながら、転位に比べて結晶粒界によるトラップ効果は小さいとされており、粒界トラップ水素は多くない。

これらの推測に基づいて、ピーク①は転位トラップ水素の放出に、ピーク②は界面トラップ水素の放出に、ピーク③は粒界トラップ水素の放出に起因すると考えれば、図4と図6に示した水素放出ピークのピーク高さとピーク温度の熱処理温度依存性を理解できる。

4. 結 論

炭素鋼中の水素の固溶状態を調べるために、炭素濃度 0.19%の炭素鋼素材を冷間圧延した後200～900℃で熱処理し、それにカソード電解法で水素を導入して、昇温脱離水素分析と高温溶解水素抽出分析を行い、次の結果を得た：

(1) 冷間圧延した 0.19%C の炭素鋼試料を 200～900℃で熱処理すると、試料組織が大きく変化した。熱処理温度が 200～300℃の場合には、強加工されたフェライトとパーライトが共存した組織で、結晶粒界は認められなかった。熱処理温度が 400～500℃の場合には、フェライト結晶粒の一部の表面に凹凸が認められ、熱処理温度が高温の試料表面では全面的に凹凸が認められた。熱処理温度が 600～900℃の場合には、結晶粒界が出現するとともに、結晶粒の粗大化が起こり、典型的なフェライト－パーライト組織となることが分かった。

(2) 熱処理温度の異なる炭素鋼試料をカソード分極して水素導入し、高温溶解水素抽出法でその濃度を測定した。熱処理温度が高温になるほど水素濃度は小さくなり、水素濃度は試料組織によって大きく異なることが分かった。また、水素を導入する際のカソード電流密度を 10、100、1000A/m² と大きくすると、高温で熱処理した炭素鋼試料での水素濃度はやや大きくなったが、低温で熱処理した試料ではほぼ同じ水素濃度であった。

(3) カソード分極によって水素導入した炭素鋼試料において水素の昇温脱離スペクトルを測定すると、いくつかの水素放出ピークが認められた。これら水素放出ピークのピーク高さとピーク温度は試料の熱処理温度つまり試料組織によって異なった。水素放出ピークのピーク高さとピーク温度の相違は試料組織の相違に伴う水素の固溶状態の変化に起因し、昇温脱離スペクトルに認められた水素放出ピークは、①転位にトラップされた水素、②セメンタイト界面にトラップされた水素、③結晶粒界にトラップされた水素の3種類の水素の放出に起因する。

(4) 電流密度を 10、100A/m² と変化させても昇温脱離スペクトルの形はほぼ同じであり、水素の固溶状態に対するカソード電流密度の影響はないことが分かった。

謝辞

本研究は、平成 20 年度の卒業生、機械工学科 水谷 賢君の卒業研究として行われたものである。また、研究の一部は文部科学省オープンリサーチセンター整備事業、科学研究費補助金（萌芽研究）、福井工業大学学内特別研究費の支援を受けて行われたものであることを付記し、謝意を表する。

参考文献

- (1) 南雲道彦：水素脆性の基礎、内田老鶴圃、(2008), p.219.
- (2) 羽木秀樹、柳川聡寛：福井工業大学研究紀要、**38**(2008), 99.
- (3) 日本機械学会：発電用原子力設備規格 沸騰水型原子力発電所配管減肉管理に関する技術規格(2006 年版)、丸善、(2006)、p.1.
- (4) 柴田俊夫：材料と環境、**57**(2008), 9.
- (5) 羽木秀樹：福井工業大学研究紀要、**31**(2001), 173.
- (6) 羽木秀樹：日本金属学会誌、**61**(1997), 274.
- (7) 羽木秀樹、東 昌幸：表面技術、**53**(2002), 54.
- (8) 羽木秀樹：溶融塩および高温化学、**49**(2006), 121.
- (9) 羽木秀樹、水野 誠、伊部壽夫：表面技術、**48**(1997), 337.
- (10) 羽木秀樹、水野 誠、伊部壽夫：表面技術、**48**(1997), 826.
- (11) 羽木秀樹、大谷南海男：日本金属学会誌、**48**(1984), 397.
- (12) 羽木秀樹、林 安德、大谷南海男：日本金属学会誌、**45**(1981), 276.
- (13) 羽木秀樹、林 安德：日本金属学会誌、**51**(1987), 24.
- (14) 羽木秀樹：日本金属学会誌、**57**(1993), 742.
- (15) 羽木秀樹：日本金属学会誌、**57**(1993), 864.
- (16) 羽木秀樹：まてりあ(日本金属学会会報)、**33**(1994), 1407.
- (17) 藤井拓実：平成 19 年度 福井工業大学 卒業論文、(2008), p.3.

(平成 21 年 3 月 31 日受理)