



鋼の新しい耐水素脆化評価法と材料設計に向けて

Towards Proper Design and Assessment of Materials against Hydrogen Embrittlement

早稲田大学
名誉教授

南雲道彦
Michihiko Nagumo

上智大学 理工学部
機能創造理工学科 教授

高井健一
Kenichi Takai

1 はじめに

ごく微量の水素で強度特性が低下したり、マイルドな腐食環境で破断が起きたりする鋼の水素脆性は、水素エネルギー用機器や高強度化する自動車部品などで重要な問題である。水素に起因する事故は、鋳鍛鋼の置割れや溶接部冷間割れなどはその原因や実質的な対策がほぼ確立されている。しかし、前記のような脆化については長い研究の歴史にもかかわらず、その機構や抜本的な対策の理解は共有されていない。そのために、いろいろな対応がとられているものの、不安感を拭いきれないのが現状であろう。

構造用材料は使用条件における安全性が保証されなければならない。その試験法は二つのタイプに大別されよう。第一は使用状態をシミュレートした評価試験である。水素ガス中における破壊靱性を限界応力拡大係数 K_{Ic} や J 積分 J_{Ic} で表す破壊力学試験はその例で^{1,3)}、破壊発生を支配するクラック先端域の応力・歪み場をシミュレートしている。水素の影響を破壊特性で表すこのタイプは使用性能の評価として直接的であるが、結果の材料学的な内容は別問題である。新しい材料の設計指針には実績とともに、脆化特性にたいする組織因子の機能を理解することが必要である。しかし、例えば高圧水素ガスでは試験設備も限られていて大量のデータ取得は容易でないし、また水素の機能も実証が難しく、理論もいろいろな仮定を避けられない。

一方、遅れ破壊のように数年にわたって生じる現象は実験室的なシミュレーションが難しい。材料の使用条件や使用環境も特定出来ない場合も多い。水素脆性の表れ方は試験法、環境条件、試験片形状などによっていろいろで⁴⁾、その機構も同じとは限らない。しかし、条件が極端に違わなければ水素の作用は基本的には共通していよう。材料の力学特性はい

くつかの共通的な基本プロセスの結果である。そこで、水素の作用を破壊試験ではなく、基本プロセスにおいて評価しようとするのが第二のタイプである。いわば材料の内在的な水素脆化感受性の評価である。対象となる基本プロセスは従来の研究の精査から絞られてくるだろう。そして水素が作用する実体が的確に捉えられればそれをパラメータ化し、使用実績や第一のタイプの直接的試験法の結果と対応づけることによって材料の優劣を比較出来よう。

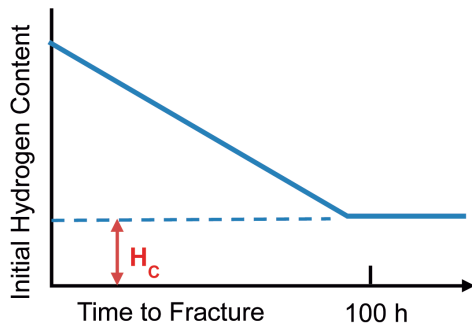
第一のタイプを資格試験とすれば、第二のタイプはいわば適性評価試験と言えよう。このタイプの試験法の例はごく少ないが、水素の脆化作用についての新しい知見は近年目ざましいものがある⁵⁾。しかし、現状ではそれらの基礎研究と材料設計や評価法の実用的ニーズとは必ずしも噛み合っていない。基礎研究は材料開発や評価法に反映されて実用的な意義を持ってくる。本稿は新しい材料評価法の考え方の提案であるが、両者を結びつけたい意図もある。

2 限界水素量の概念と問題点

高強度鋼の遅れ破壊感受性評価法として限界水素量がとくに日本で集中的に検討されてきた^{6,9)}。すなわち、水素量で破壊が決まると考え、材料ごとに許容される限界値を求めようとするものである。試験法としては破壊条件のシミュレートという意図では第一のタイプ、材料特性の観点からは第二のタイプと、両者の中間に位置づけられよう。

2.1 試験法の概要

鋼の水素脆化は水素量とともに顕著になる。そこで、遅れ破壊感受性評価法として添加水素量を逆に減らしていき、模式的に図1で示したように100 hまでに破断しない上限水素

図1 定荷重遅れ破壊試験における限界水素量 H_c の説明図

量を限界水素量 H_c と定義する。実際には環状切欠きを付けた丸棒試験片に水素を添加してCdめっきなどで封じ込め、所定の引張応力を負荷して破断時間を測定する⁷⁾。破断は切欠き部で起きるので、 H_c から切欠き先端の最大3軸引張応力点、あるいは拡がりを持つ領域、いわゆるプロセス域内の平均的な水素濃度 H_c^* を計算して用いることもある^{8,9)}。 H_c^* の値は初期水素量によらないが¹¹⁾、同一材料でも切欠き形状や負荷応力によって異なる。水素量は昇温脱離分析法で測定し、約200℃までに放出される、いわゆる拡散性水素を対象とする。限界水素量の測定方法は高強度鋼の水素脆化感受性評価法として韓国からの提案でISO規格に記載されている¹⁰⁾。

この方法の目的は材料評価だが、 H_c の大きさ自体が遅れ破壊に対するその材料の安全性や優劣の指標になるわけではない。 H_c は予添加した水素の量だから、実使用での安全性は環境からの侵入水素量 H_E が H_c より少ないこと、

$$H_c > H_E \text{ (1)}$$

になる。したがって、安全性評価には H_c と H_E の両方の値が必要である。原著者の山崎らは H_E として30日間の繰返し塩水噴霧腐食試験で鋼中に侵入した水素量を用い、6鋼種のボルトを1年間自然曝露したときの遅れ破壊破損率と式(1)のパラメータとの関係を調べた⁷⁾。ただし、 H_E は無負荷状態で求めている。結果は各鋼種の破損率とよい相関があるのは H_E/H_c で、予想した $(H_c - H_E)$ 、あるいは H_c ではなかった。用いた6鋼種は強度が異なっていて、破損率は強度の順番になっている。また、別に行われた高強度鋼ボルトの10年間の長期曝露試験では、同一鋼でも曝露場所、沖縄とつくば、で破損率が大きく異なっている¹¹⁾。したがって、式(1)で判断すると、 H_E は環境に大きく依存することになる。しかし、 H_E の事前予測は自動車などでは現実的ではないし、安全をとって H_E を大きく見積もれば過剰な材料設計になってしまう。

さらに、定荷重遅れ破壊試験 (Constant Load Test, CLT) を極低歪み速度の引張試験 (Slow Strain Rate Test, SSRT) とみなして、CLTにおける H_c をSSRTから推定しようとする試みがある¹²⁾。さらに予添加水素量を切欠き先端に集まる局

所水素濃度に相当する量まで増やせば、SSRTを通常の歪み速度の引張試験 (Conventional Strain Rate Test, CSRT) で代替出来るという提案もある¹³⁾。引張強さ1100 MPa程度の鋼では、CLTと歪み速度 $10^{-6}/s$ 程度のSSRTにおける H_c は、少ない水素量、すなわち高い負荷応力の場合に一致することが認められている¹²⁾。しかし、SSRTと歪み速度 $10^{-4}/s$ 程度のCSRTとでは局所水素濃度 H_c^* は一致しない。

この原因はひとつには歪み速度効果の機構であろう。歪み速度の低下に伴って脆化が顕著になるのは水素脆性の特徴のひとつで、従来の一般的な説明は歪み速度が遅いと時間がかかるので破壊起点に拡散集積する水素量が増えるという考えである。しかし、最近の研究で歪み速度が低下すると原子空孔性欠陥の生成が助長されることが見出された¹⁴⁾。すなわち、SSRTとCSRTとには、単に所要試験時間に伴う局所水素濃度の違いだけではなく、試験中の材質変化という材料内部に起因する原理的な問題がある。またCSRTで試験中に起る変化を予測して必要な予添加水素量を決めることは、その変化と水素量との関係が定量的にわかっていなければ無理である。長期CLTとSSRTとの間にも欠陥生成に関する同様な問題がある。

2.2 限界水素量の意義

「水素がどこかに集まり、その量が限界を越えると壊れる」という説明はプリスターの例もあってわかり易く便利なので、古くから水素脆性の考え方の基調トーンとして根強い。図1の定荷重試験で破断までに切欠き先端域に拡散集積する局所水素濃度を計算すると、予添加水素量すなわち破断時間によらず一定である¹⁵⁾。水素侵入量、とくに試料中の応力集中部における局所水素濃度に限界値を想定するのは、水素の供給で破断が律速される場合には妥当であろう。しかし、これは一般的にあてはまることではない。

高強度鋼ボルトの長期大気曝露試験で継続的な水素量の増加が測定された例はない。試料採取など水素分析の技術的問題とする説明もあるが、U字曲げた高強度鋼平板試料を全国各地で長期曝露して侵入水素量を測定した結果では、始めの約半年は水素量がきちんと増加するがその後はむしろ低下してほぼ一定値になる¹⁶⁾。侵入水素量が初めは増加するが時間経過とともに逆に減少する現象は、実験室の定荷重遅れ破壊試験でもしばしば観察される^{17,18)}。試験中の試料に水素の出入りがあるためである。さらに、遅れ破壊試験で負荷応力や水素添加条件を変動させると破断が促進され¹⁹⁻²¹⁾、これが水素量の増加を伴っていないことも確かめられている^{24,25)}。このように、遅れ破壊は必ずしも侵入水素量の増加で支配される現象ではない。

限界水素量のもともとの考えは水素が原子間結合力 F を弱

める（格子脆化）と仮定して、式 (2) において水素濃度 c の増加で低下した F が、脆性破壊発生条件に達するときの c の値である²²⁾。

$$F(c) = F_0 - \alpha c \quad (2)$$

図1で現象論的に定義された H_c あるいは H_c^* は格子脆化のようなメカニズムを前提としなくてもよい。しかし、評価法として妥当であるためには、未解明とは言え遅れ破壊現象の本質と整合していなくてはならない。図1の H_c は実験的に室温で動き易い拡散性水素を対象にしているが、その多様な存在状態は区別していない。

問題の本質は水素が何をするのかにある。水素はもちろん水素脆性の基本因子であるが、必ずしも支配因子ではない。破断に向けて進行する材料自体の変化に注目しなくてはならない。実際に水素添加した試料の引張試験で破断前に水素を除去しても脆化があり、破断前に200°C程度で焼なますと脆化が消える²³⁾。この事実はき裂の発生や進展の際に水素の存在は脆化の必須条件ではなく、それ以前の変形段階で水素が可逆的なサブミクロ損傷生成を助長して脆化させることを直接に物語っている。

近年の研究の進歩で水素の存在状態や、塑性変形に伴うミクロな作用が急速に明らかになってきている。現象論的な限界水素量の提案とほぼ同じ時期から、やはりとくに日本で水素の存在状態についての研究が飛躍的に進んだ²⁴⁻²⁶⁾。重要な成果のひとつは水素のいろいろな存在状態が区別されてきたことである。とくに塑性ひずみによって水素吸蔵量が顕著に増加するが、その水素のトラップサイトは転位だけでなく、原子空孔性の欠陥であることが見出された²⁷⁾。すなわち、材料の水素吸蔵能や水素の存在状態が負荷によって変化し、使用中に経時変化することになる。その場合、予添加して閉じ込めた水素では使用中に材料内部で起きる変化を捉えきれない可能性がある。

図1の方法で求めた限界水素量は、与えられた材料のきまった使用条件には品質管理に役立つかもしれない。しかし、 H_c の大小为脆化度に対応するものではないので、新しい材料の設計指針にはならない。基本に戻れば、材料の水素脆化感受性の原因を水素の内在的な作用に求めるのは当然な方向である。これは材料組織の作用と密接に関連し、材料設計指針に直結するはずである。

3 水素脆性における組織因子の内在的作用

鋼は強度が高いと水素脆化が起き易くなるが、同じ強度でも脆化度は組織によって異なる。しかし、いろいろな組織因子の影響を独立に取り出すことは技術的に難しく、断片的な

結果の寄せ集めになりがちである。また、組織の影響は破壊試験でマクロ的に評価されるが、この最終的な結果はミクロ的にはいろいろなプロセスを経てもたらされる。そこで、水素脆化における組織因子の作用を破壊過程の中に表すことが出来れば、いろいろな破壊様式に共通性があり、材料設計の指針にも役立つに違いない。従来は研究手法の制約もあって、組織の影響についての多くの研究²⁸⁾でも内在的因子にまで踏み込んだものは少ないが、以下にいくつかの例を挙げる。

1) マルテンサイト鋼の焼き戻し

マルテンサイト鋼の強度は焼き戻し温度で制御することが多いが、強度を一定に保ちながら固溶体強化や二次硬化などを利用して焼き戻し温度を変えることが出来る。SCM 435にNb, V, Tiなどを添加した鋼で焼き戻し温度を変えると、遅れ破壊試験の限界応力拡大係数 K_{ISCC} は高強度ほど低下するが、同じ強度でも焼き戻し温度が高いと改善される²⁹⁾。遅れ破壊試験は疲労ノッチをつけた試料を3% NaCl水溶液中に浸漬した片持ち梁曲げで、500 h経過までに破断しない荷重から K_{ISCC} を定めている。そこで、焼き戻しに伴う材料の内部歪みをX線回折線の幅から求めて K_{ISCC} と対応づけたのが図2²⁹⁾である。焼き戻し温度は425°Cから550°Cの範囲にある。原論文の内部歪みの数値には疑問があるが、 K_{ISCC} は内部歪みとほぼ一義的に対応している。

焼き戻し温度を上昇させるとマルテンサイトが熱的に安定化する。これは高密度の転位構造が安定化することなので、外部応力をかけた場合にも転位配列の変化、すなわちミクロな塑性変形が抑制されることを示唆している。すなわち、焼き戻しマルテンサイトの水素脆性が内部歪みで整理されるこ

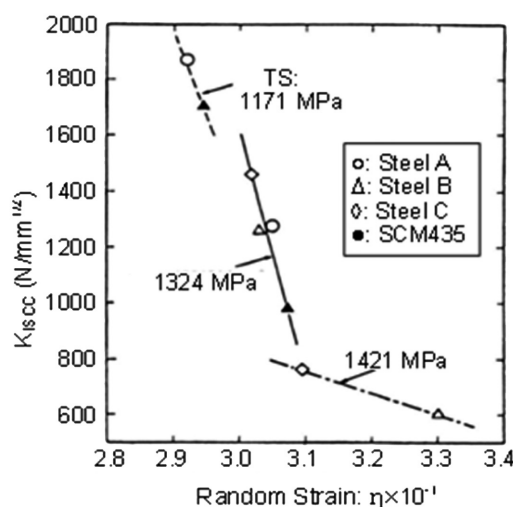


図2 SCM435に(A) 0.04Nb, (B) 0.04Ti + 0.10V, (C) 0.10V + 0.04Nb (mass%)を添加した鋼を3% NaCl水溶液中で遅れ破壊試験したときの限界応力拡大係数 K_{ISCC} と X線回折線の幅から求めた内部歪み η との関係²⁹⁾

とは、脆化感受性における水素の内在的作用が転位構造の力学的安定性に関わっていることを示唆している。

2) 析出強化

析出強化は鋼の有力な強化手法のひとつで図2にも含まれており、とくに超高強度鋼には欠かせない。その水素脆性における作用メカニズムが、たとえば析出物自体の水素トラップなのか、析出に伴う母材の変形特性の変化にあるのかは材料設計方針に大きく影響する。0.37% C-Mo-Vマルテンサイト鋼を550°Cと650°Cで焼き戻すとVCが析出して引張強さを1470 MPaに揃えられる。そこで、マイルドな条件の陰極電解で水素添加しながら遅れ破壊試験をすると、焼き戻し温度が650°Cと高いと破断までの時間が長くなる³⁰⁾。これは前項の一般的な結果と同じである。

前項ではマルテンサイト鋼の水素脆化感受性が母材の内部歪みと関係づけられたが、内部歪みは熱処理まで測定していて、負荷の影響は入っていない。そこで、基本的な力学特性として材料組織の作用を取り出したのが図3³⁰⁾の応力緩和試験である。試験は室温で、引張りをマクロ的には弾性域の引張り強さの60%で停止、図3はその後の定変位における荷重低下を示している。応力緩和に及ぼす水素の影響をみるために、遅れ破壊試験と同一の条件で8 hの水素予添加をした試料と比べている。

応力緩和とは負荷応力が連続的な上昇から静止へ移る際に転位配列が変化するミクロ塑性変形の結果である。550°C焼き戻しでは水素予添加によって応力緩和は著しく助長される。これは従来からも報告されていて³¹⁾、水素が転位構造の不安定化を助長することを示唆する。一方、650°C焼き戻しでは応力緩和が小さくて、転位構造の力学的安定性が高い。

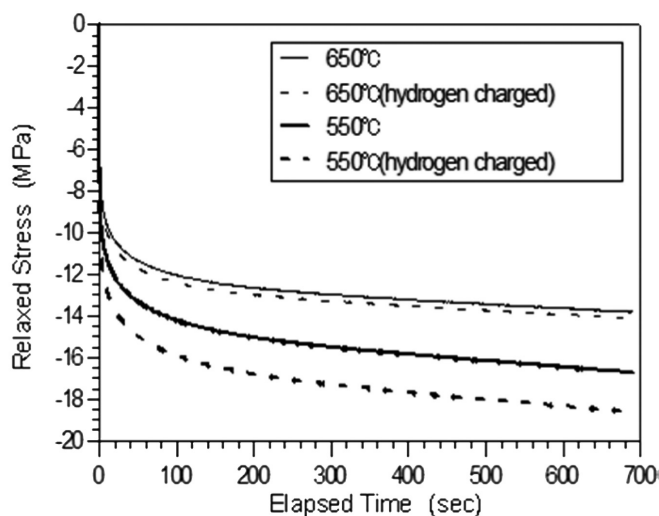


図3 550°Cと650°Cで焼き戻したMo-V添加中炭素マルテンサイト鋼を水素添加有無で引張り強さの60%から開始した応力緩和曲線³⁰⁾

水素の効果も550°C焼き戻しに比べて極めて小さくなる。

応力緩和は内在的には転位構造の力学的安定性の指標である。ただ、この実験だけでは水素脆化感受性にたいする母材マルテンサイトの転位構造、VCの微細析出による歪みの均一分散化、あるいはVCへの水素トラップなどの因子にまでは分離出来ない。また、応力緩和試験は試験機の高い剛性や精密な温度制御を必要とするなど、一般的な評価試験法としては難点がある。

3) マルテンサイトの細粒化

結晶の細粒化は鋼の破壊靱性改善の一般的な手法で、マルテンサイト鋼では旧オーステナイト粒の細粒化を指すことが多い。細粒化にはいろいろな方法があるが、結晶粒径以外の組織因子にも影響を与えることが多く、細粒化効果とされている結果に対しては他の複合効果の有無について注意する必要がある。図4³²⁾は高周波誘導加熱・焼入れを繰り返して旧オーステナイト粒を細粒化した中炭素マルテンサイト鋼に、水素を飽和まで添加したときの吸収量である。試料は550°Cで焼き戻して引張強さを1350 MPaとし、熱処理まま、それに5%の塑性歪み付与、さらに250°Cで焼なましの三種の状態を比較している。水素は材料中の格子欠陥のトレーサーとして添加していて、水素吸収量は水素と相互作用する欠陥密度を代表する。熱処理まま材のトレーサー水素吸収量が細粒化に伴って増加するのは粒界面積が増えるため、図中の線は粒界単位面積あたりの水素濃度が一定として計算した値である。

図4で重要なのは試料に塑性歪みを与えるとトレーサー水素吸収量が大きく増加するが、その増分は細粒化によって少なくなることである。5%歪みでは試料全体としての水素

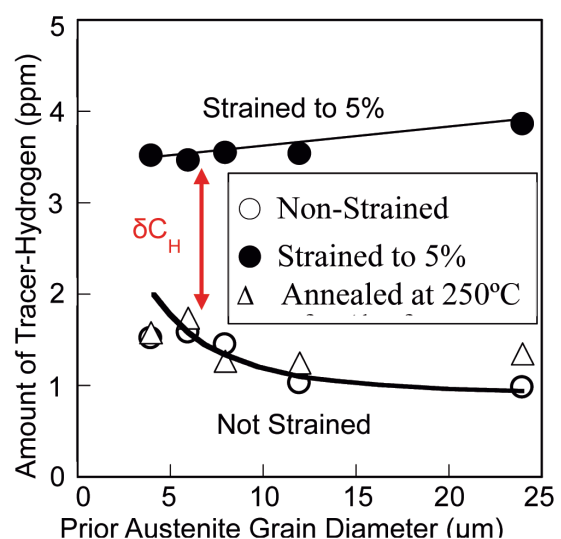


図4 水素をトレーサーとして測定した極細粒中炭素マルテンサイト鋼の格子欠陥密度と旧オーステナイト粒径との関係³²⁾

吸収量も細粒化によって減少する。さらに、塑性歪みを与えた試料を250℃で焼なますと、塑性歪みの効果が失われてトレーサー水素吸収量は熱処理ままの値に戻る。この結果は以前にも低炭素鋼などで一般的に観察されている。塑性歪みに伴うトレーサー水素量の増加は水素トラップとして原子空孔性の欠陥が生じるためである。これらの試料を水素予添加有無で引張試験し、水素脆化度を破断歪みあるいは破断応力が水素添加で低下する比率で表すと、脆化度は塑性歪みに伴う水素吸収量の増分 δC_H に比例する³²⁾。すなわち、水素脆性に及ぼす細粒化という組織因子の作用は、塑性歪みに伴う空孔性欠陥の生成という内在的な効果によることになる。

4) オーステナイト系ステンレス鋼の安定性

オーステナイト(γ)系ステンレス鋼の水素脆性は γ の安定性で大きく異なる。その理由は γ から変態した α' マルテンサイトの水素脆化に帰するものが従来の考えの主流である。しかし、 α' マルテンサイトにならなくても γ 自体の水素脆化がある³³⁾。図5(a)³³⁾は35 mass ppmの水素を均一に添加したSUS304に24%の引張歪みを与えたときの局所歪み分布を、電子線後方散乱回折法(Electron Back Scatter Diffraction, EBSD)のKAM(Kernel Average Misorientation)マップで示したものである。KAMマップは

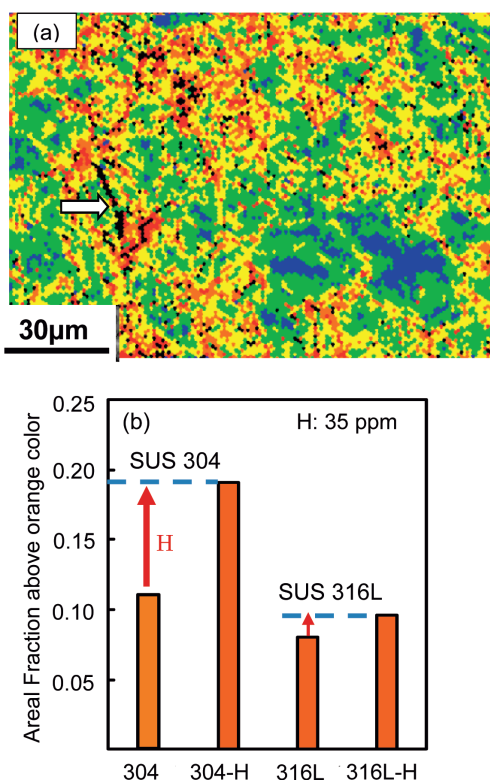


図5 (a) 均一に水素添加して24%の塑性歪みを与えたSUS 304のEBSDによるKAMマップ。(b) KAMマップでオレンジ色以上の高歪み領域の面積率。水素添加有無で変形の影響をSUS 304とSUS 316Lとで比較³³⁾

隣接するピクセル間の平均方位差分布を表し、方位差の程度を青から赤の5段階で表示してある。オレンジ以上の高歪み領域の面積率を水素添加有無の試料で定量的に比較したのが図5(b)³³⁾で、水素は歪みの局所化を助長していることがわかる。 γ の安定性の影響を見るために、図には同様に測定したSUS 316Lの結果も比較している。SUS 316LはSUS 304に比べてはるかに安定度が高く、水素脆化感受性が小さいが、両鋼の違いは歪みの局所化およびその水素による助長に表れている。

歪みが局所化すればそこで転位の相互作用が活発になる。そこに生じる空孔性欠陥の生成も水素によって助長されるはずで、実際に陽電子消滅法で確認されている³³⁾。SUS 304はSUS 316Lと比べて水素による空孔生成助長が顕著で、両者の水素脆化感受性の違いが空孔性欠陥の生成にあることは前項の低合金鋼細粒化効果と共通している。しかし、 γ 系ステンレス鋼ではさらに水素が歪みの局所化を助長し、その程度が γ の安定性と関連するという特殊性がある。すなわち、水素脆性の別な内在的因子がある。

γ の安定性は積層欠陥エネルギーに基づく。SUS 304の積層欠陥エネルギーはSUS 316Lに比べて低く、水素はさらに積層欠陥エネルギーを低下させる。積層欠陥は変形組織に影響を与え、積層欠陥エネルギーが小さいとすべりがたまりやすく、蓄積された歪みは結晶性を劣化させる。透過電子顕微鏡で調べると積層欠陥エネルギーの低いSUS 304では多数の積層欠陥や ϵ -マルテンサイトが見られ、水素添加でさらに顕著になる³³⁾。水素添加して5%の塑性歪みを与えたSUS 304で結晶性の乱れを表すEBSDのイメージオリエンティ値の分布(IQ map)を調べると、歪みの大きい領域でIQ値の低下が大きく、き裂発生箇所となっている³³⁾。すなわち、水素が歪みの局所化を助長する内在的因子は積層欠陥エネルギーの低下であるが、さらに水素は局所化された領域の損傷生成を助長する作用がある。

4 内在的因子による水素脆化感受性の評価

前節で水素脆性にたいする組織効果の内在的因子をいくつか挙げた。結晶性の劣化、外部応力にたいする転位構造の安定性、塑性変形に伴う空孔性損傷の生成、歪みの局所化などは相互に関連していて、一貫した水素の関わりが想定される。破壊現象としても根源的である。また、材料組織との関係もイメージしやすく、材料設計の指針として役立つ。しかし、材料の性能評価には破壊力学試験のように直接的ではない。そこで、材料評価を目的とする研究のゴールとしては、水素が関わる内在的因子の作用を定量的なパラメータで表

し、それを使いやすい試験法で求めて実用性能との対応を確かめることになる。

4.1 破壊以前における損傷生成

水素脆性メカニズムについては、今までの研究のほとんどはき裂の発生と伝播を対象にしている。これは調べやすいが、塑性変形を介する水素の作用はき裂発生以前からあるはずである。き裂の発生や伝播にはいろいろな要因が絡みあうので、水素が関わる材料の基本的な特徴はむしろ破壊以前の方が取り出し易いかもしれない。

水素がき裂発生以前の塑性変形ですでに材料を劣化させ、これが最終的な脆化に表れることはいくつかの実験で立証されている。そのひとつは水素予添加有無の純鉄および Inconel625 合金試料の引張試験で途中除荷して脱水素や焼なましを行ない、再負荷する実験である²³⁾。水素添加による破壊特性の低下は、引張り途中で除荷してもすぐ再負荷すればその影響はない。しかし、水素予添加材を除荷状態で室温脱水素すると、再負荷時には水素が存在しないにもかかわらず脆化が一部残る。さらに、除荷時に 200°C で焼なますと再負荷時の脆化は完全に回復する。

また、高強度マルテンサイト鋼試料に水素添加しながら一定応力をかけて 96 h 保持し、室温で脱水素した後に行った引張試験の応力・歪み曲線が図 6¹⁸⁾ である。定応力保持は遅れ破壊試験に相当していて、負荷応力は引張強さ 1433 MPa の 80% でマクロ的には弾性変形範囲にある。図にはこの前処理を行わない試料と定応力保持後に 200°C で焼なました試料の結果も示してある。引張試験では水素は存在しないので、先行する定応力保持で生じた材料損傷が脆化の原因であることは明らかで、この損傷は 200°C でほとんど回復する可逆的な原子空孔性欠陥である。

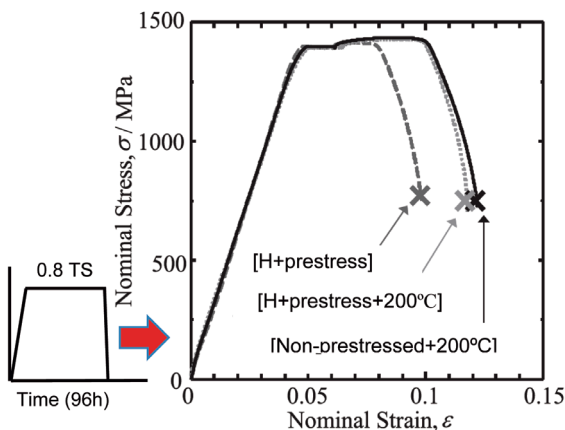


図6 前処理として水素添加しながら引張り強さの80%で96 hの定応力保持を行い、室温で脱ガス後に行った引張曲線¹⁸⁾。定応力保持なし、水素添加して定応力保持後にそれぞれ200°Cの焼なましを行った場合の引張曲線と比較してある

鋼の水素脆性はもちろん水素の存在が前提であるが、上記の実験は水素の脆化作用がき裂の発生・伝播以前から働いていることを直接的に示している。言い換えれば、水素の脆化作用は破壊試験によらずとも検出出来る可能性がある。

4.2 応力履歴効果と内在的因子の定量的パラメータ化

引張り、定応力(歪み)保持、疲労などいろいろな負荷方式で、水素脆化度は直接的な評価法ではそれぞれ異なる指標で表される。しかし、脆化における水素の作用が共通なら、材料の内在的水素感受性は共通した指標で評価出来る。異なる負荷方式で共通的な脆化作用があることは、高強度鋼の遅れ破壊で試料に予め疲労サイクルを与えておくことと破断が促進されること³⁴⁾からも予想される。この場合、予疲労後に試料を200°Cで焼なますと予疲労の効果は失われるので、予疲労の効果は可逆的な原子空孔性欠陥の生成で、先に見出した遅れ破壊の脆化要因^{17,18)}と共通している。

そこで、材料評価にはき裂発生以前の損傷生成を検出すればよいが、損傷密度は塑性歪みの大きいき裂進展時に比べて少ないことが予想される。そこで、水素の作用を取出すには水素の効果が強調されるように試験法を工夫するとよい。変形温度や歪み速度への強い依存性は鉄鋼の水素脆性の特徴である³⁵⁾。また、高強度鋼の遅れ破壊試験で荷重あるいは水素添加条件を変動させると破断が促進される^{19,21)}。すなわち、歪み速度の低下や応力変動は水素の損傷生成効果を強めるので、水素の効果を測定し易くする効果がある。これらのメカニズムについてはいろいろな議論があるが、そこに立ち入らなくても水素の影響を取り出すのに活用出来る。

このような観点から、材料損傷生成に及ぼす水素の作用を定量的に表したモデル実験が注目される。これは図7(a)³⁶⁾に示すように引張試験に先立って試料を水素予添加有無で応力保持し、応力を異なる歪み速度で変動させる。応力サイクル

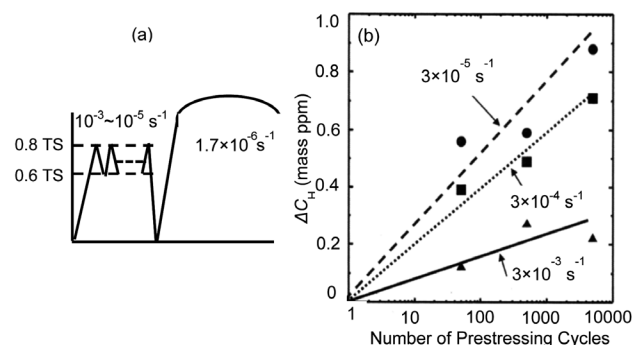


図7 (a) 引張り試験(歪み速度一定)と先行して行なう歪み速度を変えた応力サイクルの模式図、(b) 応力サイクル負荷試験において、試験後に添加した水素の吸収量 C_H の試験中水素有無による差³⁶⁾。試験後の水素は格子欠陥を検出するトレーサとして添加している。

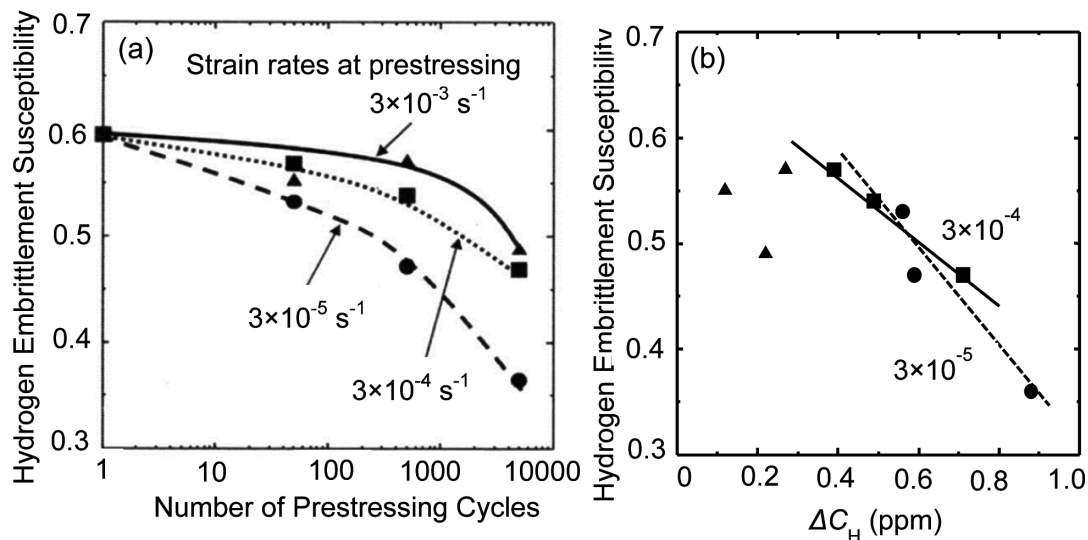


図8 (a) 水素添加しながら応力サイクルを与えた高強度鋼試料の引張試験における脆化度。
(b) 水素脆化度と図7 (b) の ΔC_H との関係³⁶⁾。歪み速度▲： 3×10^{-3} 、■： 3×10^{-4} 、●： 3×10^{-5} /s で整理してある

で生成する損傷量は応力サイクルを与えた後で予添加水素をいったん室温で放出させ、新たに格子欠陥のトレーサーとして導入した水素の吸収量から求める。高強度鋼について水素予添加有無で保持したときのトレーサー水素量の差を ΔC_H とし、図7 (b)³⁶⁾ に示した。水素予添加は損傷生成を助長する。 ΔC_H は応力変動という外部刺激で生じる材料の損傷生成を水素が助長する効果を定量的に表すパラメータになる。応力振幅はマクロ的には弾性範囲であるが、 ΔC_H は応力変動のサイクル数に伴って増加し、歪み速度が遅いほど顕著になる。

試料が応力サイクルの前処理を受けると引張試験で脆化する様子を図8 (a)³⁶⁾ に示した。引張試験の歪み速度は一定で、水素脆化度 (Hydrogen Embrittlement Susceptibility) は水素予添加有無の試料の破断歪みの比で表している。応力サイクルの増加及び歪み速度の低下で脆化が大きくなる。この引張試験における脆化度と ΔC_H というパラメータは図8 (b)³⁶⁾ のようによい相関があり、脆化に及ぼす応力履歴の効果は ΔC_H で評価出来る。すなわち、水素が損傷生成を助長する内在的な作用を損傷助長量 ΔC_H として求めれば引張り試験の結果が予想出来て、材料の水素脆化感受性を評価出来ることになる。

第3節で水素脆化の組織依存性には内在的因子として原子空孔性損傷生成があることを示した。おそらく ΔC_H は組織によって異なるであろう。また、 ΔC_H は添加水素量や応力レベルに影響されるから、その依存性から材料の使用条件に対する脆化の敏感さも推定出来る。しかし、 ΔC_H による材料の差別性や使用実績との対応は実証されなければならず、検討すべき課題は多い。また、材料の内在的な水素脆化感受性を表すパラメータは上記の ΔC_H に限られるものではない。幅広い展開が可能である。

5 まとめ

鋼の内在的な水素脆化感受性を破壊の基本的プロセスにおける水素の作用から評価する方法を検討した。

- 1) 限界水素量による評価は水素の供給が破壊を律速する場合には有効であろうが、破壊条件としての一般性はなく、また材料の優劣判断や設計指針を与えるものでもない。
- 2) 材料の組織因子が水素脆化に及ぼす作用は、塑性変形に伴うサブミクロな損傷の生成と関連している。損傷生成はき裂発生以前の段階から起きていて、破壊試験によらずとも検出、評価が可能である。
- 3) 塑性変形に伴う損傷生成を水素が助長する作用を定量的にパラメータ化する方法の一例を提案した。すなわち、試料に低歪み速度で応力サイクルを与え、水素添加有無による生成損傷の差をトレーサーとして導入した水素量の差 ΔC_H で測定する。損傷助長量 ΔC_H は使用条件が極端に違わなければ共通した水素脆化感受性の評価パラメータになるだろうが、有効性の実証はまだである。

新しい評価法の提案としては準備不足であるが、水素脆性の現象解明が進む一方で、実用面で新材料開発や評価法は遅々として展望に欠ける印象を否めない。従来の延長ではなく、視点を変えた展開が必要である。基礎研究には社会的ニーズへの活用が期待され、近年の状況はそのタイミングにある。水素脆性のメカニズムをめぐる議論も、いろいろな観点から深めていくことはもちろん必要であるが、実用課題と関わる中で妥当性も検証され、水素脆性の本質が明らかになるであろう。

参考文献

- 1) ASME Article KD-10, Special Requirements for Vessels in High Pressure Gaseous Hydrogen Transport and Storage Service, (2007)
- 2) ANSI/CSA CHMC1-2014, Test methods for evaluating material compatibility in compressed hydrogen applications -Metals, (2014)
- 3) ISO 11114-4, Transportable gas cylinders- Compatibility of cylinder and valve materials with gas contents-, Part 4 : Test methods for selecting metallic materials resistant to hydrogen embrittlement, (2005)
- 4) M.Nagumo : Fundamentals of Hydrogen Embrittlement, Elsevier, (2016), Chap.6.
- 5) M.Nagumo : Fundamentals of Hydrogen Embrittlement, Elsevier, (2016), Chap.7.
- 6) 鈴木信一, 石井伸幸, 宮川敏夫, 原田宏明 : 鉄と鋼, 79 (1993) 2, 227.
- 7) 山崎真吾, 高橋稔彦 : 鉄と鋼, 83 (1997) 7, 454.
- 8) 高木周作, 井上忠信, 原徹, 早川正夫, 津崎兼彰, 高橋稔彦 : 鉄と鋼, 86 (2000) 10, 689.
- 9) 高木周作, 井上忠信, 津崎兼彰, 南二三吉 : 日本金属学会誌, 65 (2001) 12, 1073.
- 10) ISO 16573 : 2015, Measurement method for the evaluation of hydrogen embrittlement resistance of high strength steels, (2015)
- 11) 松岡和己, 宇野暢芳, 秋山英二, 萩原行人, 松山晋作, 原田宏明 : 鋼構造論文集, 20 (2013), 29.
- 12) 千田徹志, 平上大輔, 樽井敏三, 秋山英二, 早川正夫, 岩永健吾, 萩原行人, 大石裕之, 高木周作 : 水素脆化研究の基盤構築研究会報告書, 日本鉄鋼協会, (2013), 55.
- 13) 萩原行人, 伊藤睦人, 久森紀之, 鈴木啓史, 高井健一, 秋山英二 : 鉄と鋼, 94 (2008) 6, 215.
- 14) T.Doshida and K.Takai : Acta Mater., 79 (2014), 93.
- 15) M.Wang, E.Akiyama and K.Tsuzaki : Corros. Sci., 48 (2006), 2189.
- 16) T.Kushida : ISIJ Int., 43 (2003) 4, 470.
- 17) M.Nagumo, M.Nakamura and K.Takai : Metall. Mater. Trans. A, 32A (2001), 339.
- 18) T.Doshida, H.Suzuki, K.Takai, N.Oshima and T.Hirade : ISIJ Int., 52 (2012), 198.
- 19) 木戸光夫, 中左啓治郎, 武井英雄 : 鉄と鋼, 65 (1979) 5, 535.
- 20) 井筒香, 高井健一, 南雲道彦 : 鉄と鋼, 83 (1997) 6, 371.
- 21) M.Nagumo, H.Uyama, and M.Yoshizawa : Scr. Mater., 44 (2001), 947.
- 22) R.A.Oriani and P.H.Josephic : Acta Metall., 22 (1974), 1065.
- 23) K.Takai, H.Shoda, H.Suzuki and M.Nagumo : Acta Mater., 56 (2008), 5158.
- 24) 科学技術振興調整費総合研究「鉄鋼材料の環境脆化における水素の機能に関する研究」報告書 I - V, 日本鉄鋼協会, (1999-2003)
- 25) 南雲道彦 : ふえらむ, 8 (2003) 11, 800.
- 26) 南雲道彦 : まてりあ, 50 (2011) 5, 205. (第56回本多記念講演)
- 27) M.Nagumo, K.Ohta and H.Saitoh : Scr.Mater., 40 (1999), 313.
- 28) M.Nagumo : Fundamentals of Hydrogen Embrittlement, Elsevier, (2016), Chap.8.
- 29) 大和田能由, 馬島弘, 江口豊明 : 遅れ破壊解明の新展開, 高強度鋼の遅れ破壊研究会報告書, 日本鉄鋼協会, (1997), 111.
- 30) M.Nagumo, T.Tamaoki and T.Sugawara : in “ Hydrogen Effects on Materials Behavior and Corrosion Deformation Interactions”, Eds.N.R.Moody, A.W.Thompson, R.E.Ricker, C.W.Was and K.H.Jones, TMS, Warrendale, PA, (2003), 999
- 31) R.A.Oriani and P.H.Josephic : Acta Metall., 27 (1979), 99.
- 32) H.Fuchigami, H.Minami and M.Nagumo : Phil. Mag. Lett., 86 (2006), 21.
- 33) M.Hatano, M.Fujinami, K.Arai, H.Fujii and M.Nagumo : Acta Mater., 67 (2014), 342.
- 34) M.Nagumo, S.Sekiguchi, H.Hayashi and K.Takai : Mater. Sci. Eng., A344 (2003), 86.
- 35) I.M.Bernstein : in “Hydrogen Effects in Materials”, A.W.Thompson and N.R.Moody Eds, TMS, Warrendale, PA, (1996), 3.
- 36) T.Doshida, M.Nakamura, H.Saito, T.Sawada and K.Takai : Acta Mater., 61 (2013), 7755.

(2017年4月17日受付)