

乾湿繰り返し腐食環境における高強度鉄鋼材料の水素脆化機構の解明

多田 英司

秋田大学大学院工学資源学研究所

概要 近年、社会資本やその他の構造物の基盤材料となる鉄鋼材料は、長寿命化、軽量化、高強度化が進められており、それに対応した高強度鋼が開発、利用されている。しかし、高強度鋼化の弊害として水素脆性割れ感受性が増加するので、高強度化すればするほど割れを生じない水素濃度(臨界水素濃度)が低下することとなる。一方、鉄鋼材料が大気環境中で使用されると、海塩粒子の付着や結露によって腐食反応が起こり、それにもなって材料内に水素が吸収され、水素脆化割れを引き起こす可能性がある。そこで、本研究は、腐食反応によって吸収された水素が水素脆化を引き起こす原因となる、鉄鋼材料中の水素トラップサイトとなる転位との相互作用を調査するために、4点曲げ試験装置を利用して高強度鉄鋼材料の応力緩和測定を行った。

実験では、腐食溶液に浸漬および乾湿繰り返した場合と水素チャージした場合における応力緩和挙動を調査した。その結果、空気中での試験に比べて、いずれの試験条件でも水素の吸収によって応力緩和量、応力緩和速度が増加することが示された。また、水素チャージ電位が高い場合、応力緩和量、緩和速度が増加する傾向が確認された。そこで、これらの原因を調査するために、応力緩和曲線の解析を行った。その結果、応力緩和をもたらす材料内の転位の移動機構については、水素を吸収した場合と空気中で試験した場合とでは違いはほぼないことが示唆された。しかし、水素吸収によって材料内に塑性変形が誘起され、それが可動転位密度の増加をもたらすことが推察された。よって、応力緩和量と速度が増加したのは水素吸収による可動転位密度の増加であると推察された。今後は、材料組織の観察を行い、水素吸収によって生じると考えている転位密度の増加などを実証したいと考えている。

1. 研究目的

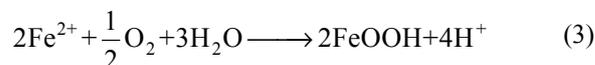
近年、地球環境負荷低減のため、あらゆる産業分野で省エネルギー・省資源化がもためられている。特に、社会資本やその他の構造物の基盤材料となる鉄鋼材料においては、長寿命化、軽量化、高強度化が進められている。そのため、転位(加工硬化)や析出物(析出硬化)、マルテンサイト組織(熱処理)を導入して強度を高めた高張力鋼が開発され、橋梁などの構造用鋼材、自動車用鋼板などに利用されている。しかし、鉄鋼材料を高強度化した結果、その材料組織が水素原子のトラップサイト¹⁾となることがあり、それを起点とした脆化や割れ(水素脆性割れ)が発生することが懸念されている。これは、鉄鋼構造物の破壊事故とそれに伴う人的被害を引き起こす可能性があり、安全・安心な社会を構築する上で解決すべき重要な課題と

なっている。

大気環境で使用される鉄鋼材料に水素が吸収される原因は、主に鉄の腐食反応によるものである。鉄の腐食反応は、以下の(1)、(2)式のアノード、カソード反応によって起こる。



さらに、溶液中の Fe^{2+} は、溶液中の O_2 と反応して、式(3)によって3価の FeOOH となり、赤錆となって、材料表面に沈殿する。



また、同時にこの反応により H^+ が発生し、金属と赤錆界面において、腐食環境の pH が低下することになる。よって、 H^+ 濃度が高い状況が構築される。この H^+ は、金属表面において、その表面電位に応じて電気化学的に還元され、吸着水素原子 H_{ad} となる。



この H_{ad} は式 (5) の反応によって気体となって溶液中や大気中に放出されるが、一部は鉄鋼材料中に吸収される。この吸収水素原子が水素脆化の原因となる。



通常、大気環境では、飛来海塩粒子や大気中に含まれる化学物質が材料表面に吸着し、それに降雨や結露などによる水分が反応して電解質水溶液となる。この電解質と金属材料が反応して腐食反応が進行することになる。さらに、大気環境では乾燥と湿潤を繰り返すことによって、電解質溶液の濃度の増加やカソード反応の促進が起こり、結果として鉄の溶解反応が加速される。この場合、錆発生による pH の低下(式(3))と、それにもなう水素吸収量の増加によって水素脆性の危険性はいっそう高まると考えられる。ここで重要なことは、腐食反応によって水素がどの程度鉄鋼材料内に吸収されるかということと吸収された水素が鉄鋼材料中の水素トラップサイトとなる転位とどのような相互作用を起こすのかということである。本研究では、後者に焦点をあて、塑性変形を与えた鉄鋼材料が水素を吸収したときの応力緩和挙動から、水素脆化機構に関する転位と水素の相互作用を調査した。

2. 実験方法

2.1 試験片

実験に用いた鉄鋼材料は炭素鋼(SM400B)である。形状は、Fig. 1 に示すように長さ 80 mm、幅 10 mm、厚さ 2 mm の短冊状試験片とした。この材料の化学組成は 0.11 wt.% C、0.19 wt.% Si、0.56 wt.% Mn、0.008 wt.% P、0.012 wt.% S であった。

試験片の準備は、SiC 耐水研磨紙 1000 番まで研磨したのち、エタノール中で 10 分間超音波洗浄した。最後に溶液暴露面以外をコーティングした。溶液暴露面の表面積は約 90 mm² であった。

2.2 試験溶液

実験に用いた溶液は、浸漬試験および乾湿繰り返し試験には 0.5 M NaCl、水素チャージ試験には 2 M NaCl および 1 M MgCl₂ である。これらの溶液は、イオン交換水と特級試薬により調整され、室温(25℃)で用いられた。

2.3 応力緩和測定

応力緩和測定は、Fig. 2 に示す自作の 4 点曲げ装置を用いた。4 点曲げの支点間に Fig. 3 に示すような電解セルを設置した。電解セルには、対極の Pt 線や参照極の Ag/AgCl 電極、溶液の注入排出口が設置されている。これにより、電位測定や水素チャージ時の電流測定が可能となっている。

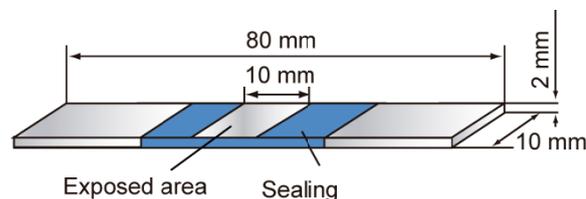


Fig. 1. Schematic drawing of the sample used in this study

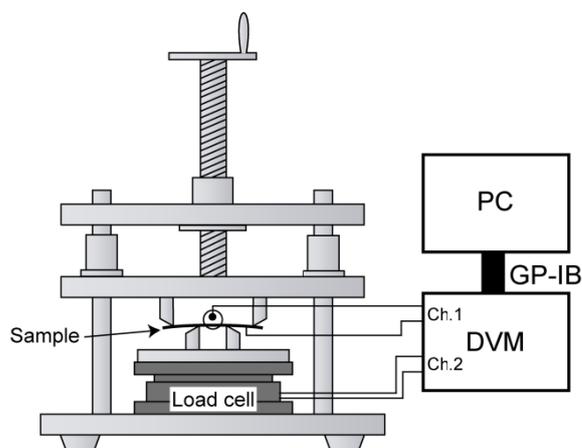


Fig. 2. Schematic drawing of the experimental set-up for stress relaxation measurements

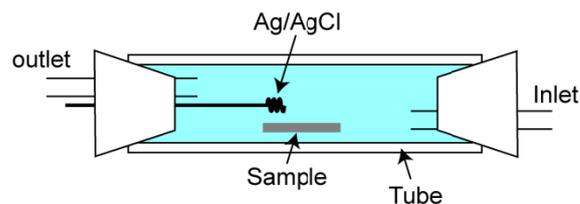


Fig. 3. Schematic drawing of the electrochemical cell used in this study

また、4点曲げ試験装置には、荷重測定用のロードセルが装備されており、試験片にかかる荷重が、連続的に電圧値として出力され、デジタルボルトメータを介してコンピュータに保存されるようになっている。また、試験片(作用極)、対極、参照電極はポテンシostatを介してデジタルボルトメータに接続され、電位や電流データは荷重と同様にコンピュータ中に保存した。

なお、4点曲げ試験によって試験片の表面に作用する最大表面応力 σ は、ロードセルで計測される荷重を P とすると、以下の式(6)で求められる。

$$\sigma = \frac{1}{2} \left(\frac{6L}{bt^2} \right) P \quad (6)$$

ここで、 L は支点間の距離(20 mm)、 b は板幅(10 mm)、 t は厚さ(2 mm)である。応力緩和測定は、腐食環境もしくは電気化学制御下にある試験片に初期荷重を入力し、その荷重変化を連続的に測定することにより行った。

3. 実験結果と考察

3.1 腐食溶液浸漬および乾湿繰り返し環境における応力緩和挙動

Fig. 4は、試験片の空気中における応力緩和挙動と腐食環境中における応力緩和挙動を比較した図である。初期応力は、試験片に塑性変形が加わる600 MPaとした。また、腐食環境は、1 M MgCl₂および2 M NaClとした。図より、いずれの環境においても、初期応力から応力は減少していくが、その緩和量は、空気中に比べ腐食環境の方が大きいことがわかる。そこで、応力緩和曲線において、応力印加後の各経過時間における応力緩和速度を求め

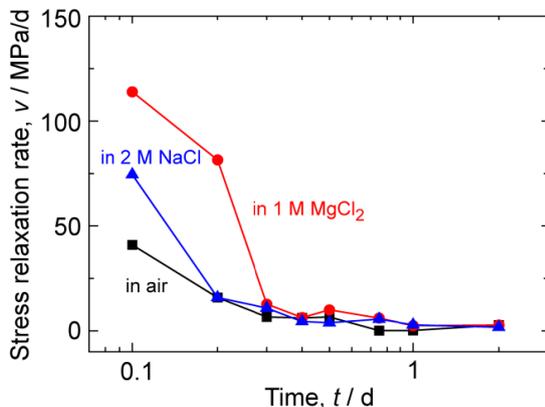


Fig. 5. Stress relaxation rates for SM400B steels measured in various environments

た。その結果を、Fig. 5に示す。図より、応力緩和速度の変化は、いずれの環境においても応力印加後1日程度で収束し、腐食環境中において初期の緩和速度が空気中に比べ大きいことがわかった。さらに、1 M MgCl₂溶液と2 M NaCl溶液とを比較すると、腐食電位が卑な電位を示した1 M MgCl₂環境の方がより大きな応力緩和速度を示した。

また、Fig. 6は、0.5 M NaCl溶液に浸漬した状態から、溶液を抜き乾燥させたときの応力緩和挙動の変化を示したものである。初期応力は、試験片に塑性変形が加わる555 MPaとした。図より、応力変化は小さいものの、浸漬環境から乾燥過程、すなわち腐食溶液が徐々に濃縮し厳しい腐食環境になるにつれ、応力緩和量が増加していることがわかる。

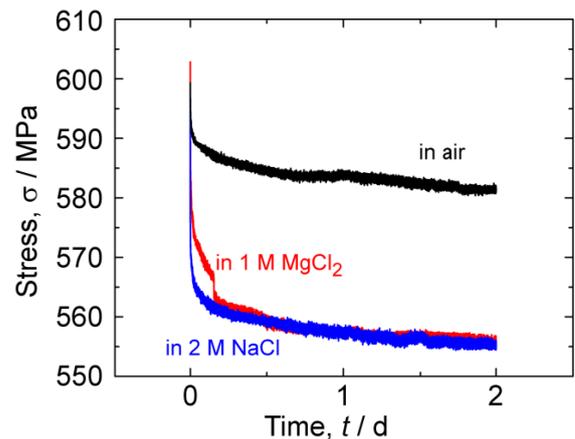


Fig. 4. Stress relaxation curves for SM400B steels measured in various environments

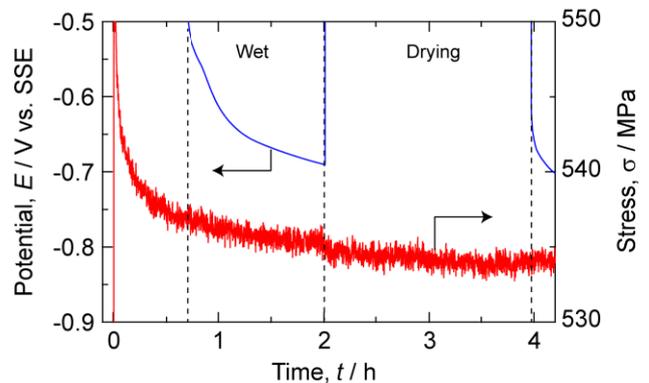


Fig. 6. Potential and Stress relaxation curves for SM400B steels measured under the wet and dry condition

以上のことから、腐食環境によって応力緩和挙動が変化したのは、それぞれの腐食電位において、式(4)によって試験片中に吸収された水素による影響であると考えられる。すなわち、腐食環境において、また環境が厳しい条件において、水素が多く吸収されたため、応力緩和が促進されることが示唆された。ただし、その変化は小さいため、以下ではより水素吸収の影響を増強させるため、電気化学的に水素を強制吸収(水素チャージ)させたときにおける応力緩和挙動を調査した。

3.2 水素チャージ条件下における応力緩和挙動

はじめに、水素チャージ条件を決定するために、試験片のカソード分極曲線を測定した。その結果を Fig. 7 に示す。図より、浸漬電位は 1 M MgCl₂ 溶液中の方が 80 mV 程度低いことがわかった。カソード分極挙動は、浸漬電位から卑に分極するにつれ、溶存酸素の還元反応による限界電流がみられ、さらに卑に分極すると水の分解による水素発生反応による電流増加が起こった。水素発生による電流増加は -0.8~-0.9 V 付近にみられ、1 M MgCl₂ 中の方が 2 M NaCl に比べ 100 mV 程度高い電位で起こっていた。そこで、以下では十分に水素発生反応が起こる電位範囲において定電位分極し、鉄鋼材料中へ水素チャージさせながら応力緩和測定を行った。

Fig. 8 は、空気中および 2 M NaCl 中において水素チャ

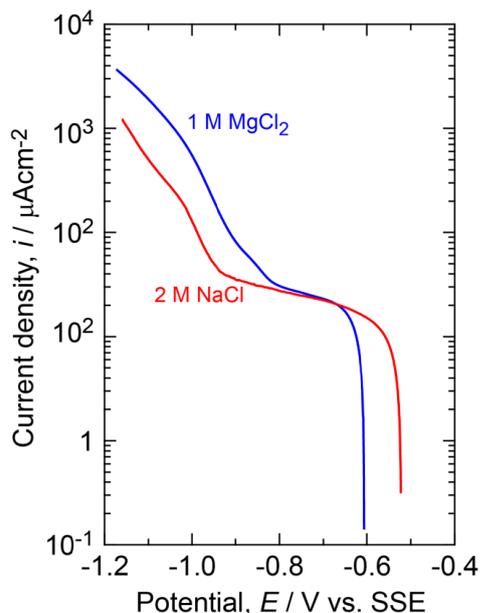


Fig. 7. Cathodic polarization curves for SM400B steels in 1 M MgCl₂ and 2 M NaCl

ージしながら応力緩和測定を行った結果である。水素チャージ電位は、-1.1 V から -1.3 V とした。また、初期応力はいずれの場合も 600 MPa とした。その結果、分極電位が卑になるにつれ水素チャージ電流値が大きくなった。一方、応力緩和挙動については、-1.2 V と -1.3 V で逆転する結果が得られたが、明らかに水素チャージを行った場合において、応力緩和量が大きくなることがわかった。この結果は、先の浸漬試験や乾湿繰り返し試験の結果と同じ傾向を示すものであった。

Fig. 9 は、水素チャージ電気量に対して応力緩和量をプロットしたものである。図より、わずかな水素チャージによって応力緩和が促進されることがわかった。このことは、逆に、水素を連続的に供給しても、応力緩和に寄与する部分は初期に吸収された分であることを示している。これは、チャージした水素の大部分が、式(5)による反応によって気体となってしまい、鋼材中には吸収されなかったためであると考えられる。このような傾向は、Fig. 10 の応力緩和速度の経時変化にも現れ、水素チャージを行った場合に緩和速度が大きくなるものの、1 日目以降はほとんど応力緩和速度が 0 となった。

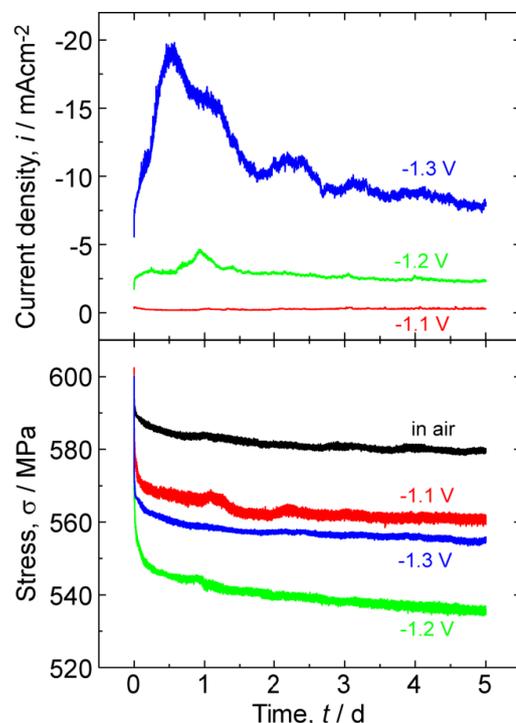


Fig. 8. Transients of cathodic current density and stress relaxation for SM400B steels at various polarization potential in 2 M NaCl

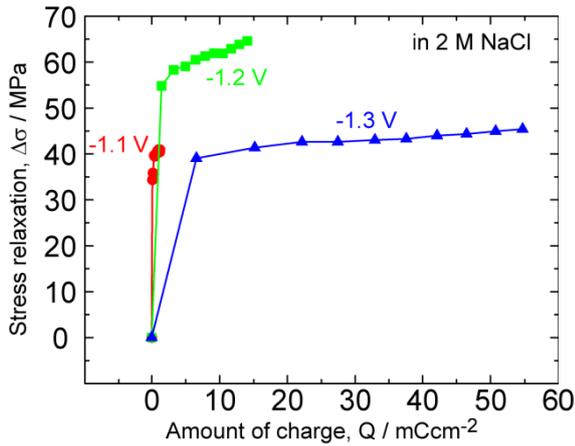


Fig. 9. Relationship between stress relaxation and amount of charge for SM400B steels at various polarization potential in 2 M NaCl.

Fig. 11は、本研究において様々な条件で測定した応力緩和量を整理したものである。図より、腐食環境中では空气中に比べ応力緩和量が多くなることがわかった。また、チャージ電位が卑になるにつれ、また2 M NaClに比べ1 M MgCl₂の方が応力緩和量が大いことが示された。溶液種の影響については、先のFig. 4や5と逆の傾向となったが、これは大きくカソード分極することによって、鋼材表面にMg(OH)₂皮膜が形成し、それによるカソード電流の減少が原因であると考えている。

3.3 考察

本研究では、Fig. 4およびFig. 5において示したように、腐食環境中において応力緩和速度が空气中に比べ増加することが示された。応力緩和速度が増加したということは、腐食環境中において鉄鋼材料中に水素が侵入したことによって、水素が転位移動速度に影響を与えたことを示している。そこで、腐食環境中で水素吸収が起こるかについて、また応力緩和挙動の解析を行う。

3.3.1 腐食環境における水素吸収について

Fig. 4では、腐食環境中に浸漬しただけの条件において応力緩和量および緩和速度が増加した。これらの増加は、腐食反応によって鋼材内に水素が吸収したためではないかといえる。そこで、浸漬試験において水素吸収が起こるかどうか調査した。**Fig. 12**は、0.5 M NaCl溶液中において鉄鋼材料を浸漬した条件で、材料内に侵入した水素量を電気化学的水素透過試験法による水素透過電流測定により評価した結果である。図よりわかるように、浸漬状

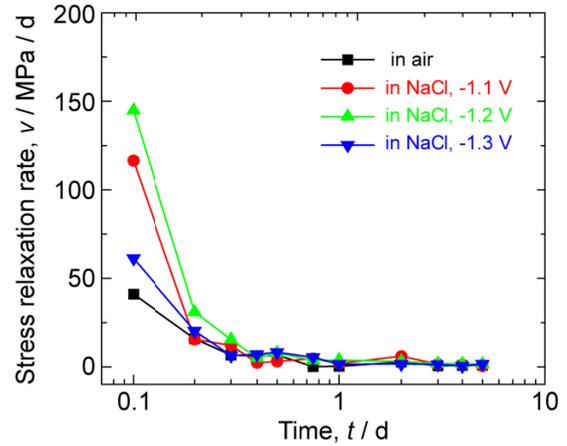


Fig. 10. Stress relaxation rate curves for SM400B steels in air and in 2 M NaCl at various H charge potentials.

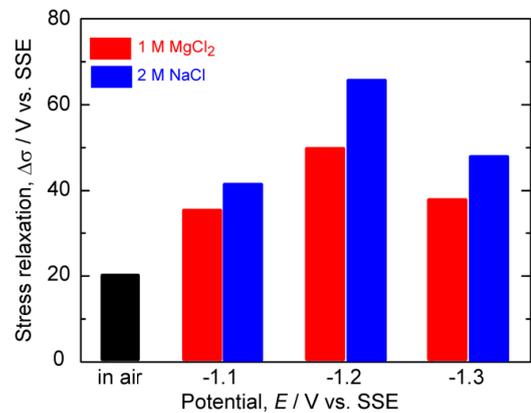


Fig. 11. Stress relaxation for SM400B steels in air and in NaCl and MgCl₂ solutions at various H charge potentials.

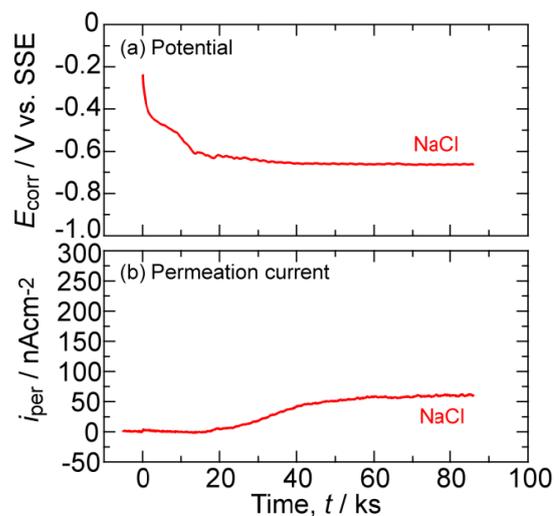


Fig. 12. Relationship between corrosion potential and permeation current for steel in 0.5 M NaCl

態では-0.7 V 付近の電位にあり、水素チャージ試験のような明確な水素発生電位より、かなり貴な電位にある。それにもかかわらず、浸漬後しばらくしてから水素透過電流が観察されており、浸漬中に腐食反応とともに鋼材中に水素が吸収されていることが確認された。すなわち、浸漬もしくは乾湿繰り返し試験における応力緩和量、速度の増加は水素吸収によってもたらされたと推察された。

3. 3. 2 応力緩和速度の解析

ここでは、応力緩和速度の解析から、腐食反応や水素チャージによって吸収された水素と材料内の転位の移動についての考察を行う。

本研究では、4 点曲げ試験を行ったが、試験片の全ひずみ量が固定された条件となっている。すなわち、全ひずみ ε 、弾性ひずみ ε_e 、塑性ひずみ ε_p の関係は式 (7) で表される。

$$\varepsilon = \varepsilon_e + \varepsilon_p = \text{const.} \quad (7)$$

ここで、式 (7) の時間微分をとると、

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{d\varepsilon_e}{dt} + \frac{d\varepsilon_p}{dt} = 0 \quad (8)$$

となる。したがって塑性ひずみ量 ε_p の時間変化は、応力を σ 、ヤング率を E とすれば、

$$\frac{d\varepsilon_p}{dt} = -\frac{d\varepsilon_e}{dt} = -\frac{d}{dt} \left(\frac{\sigma}{E} \right) \quad (9)$$

と変形される。すなわち、塑性ひずみの回復が材料内の弾性変形の回復によってもたらされることを意味している。さらに式を整理すると、応力緩和速度は、式(10)で示されることになる。

$$-\frac{d\sigma}{dt} = E \frac{d\varepsilon_p}{dt} \quad (10)$$

一方、転位の移動速度である塑性ひずみ量 ε_p の時間変化は、バーガーズベクトル b 、転位密度 ρ とすれば、

$$\frac{d\varepsilon_p}{dt} = \frac{1}{2} b \rho c \sigma^m \quad (11)$$

で表される。ここで c および m : 定数である。よって式 (10) に式 (11) を代入して整理すると、応力緩和速度は以下の式 (12) となる。

$$-\frac{d\sigma}{dt} = K \rho \sigma^m \left(K = \frac{1}{2} E b c \right) \quad (12)$$

さらに、両辺の対数をとると

$$\log \left(-\frac{d\sigma}{dt} \right) = \log K + \log \rho + m \log \sigma \quad (13)$$

となり、応力緩和速度と応力の両対数プロットが直線関係を示すこととなる。

ここで、本研究で得られた実験結果について、応力緩和速度と応力の関係を整理したものを **Fig. 13** に示す。その結果、いずれの条件においても直線関係が成立し、式 (13) の関係が認められた。また、その傾き m は空気中と溶液中など実験条件によらず等しいことがわかった。このことは、材料内の転位の移動機構については水素吸収によって変化しないことを示唆している。一方で切片となる $\log K + \log \rho$ は溶液なしの場合に比べて水素チャージを行った条件下において大きいことがわかる。このことは、応力緩和をもたらし転位密度が増加していることを意味している。すなわち、水素チャージによって、塑性変形が誘起され²⁾、それにとまなう可動転位密度の上昇が生じたことが示唆された。

4. まとめと今後の予定

本研究では、腐食環境における水素吸収による水素脆化機構を検討するため、浸漬または乾湿繰り返し腐食環境および水素チャージ下において、高強度鉄鋼材料の応力緩和測定を行った。その結果、腐食環境への浸漬(乾

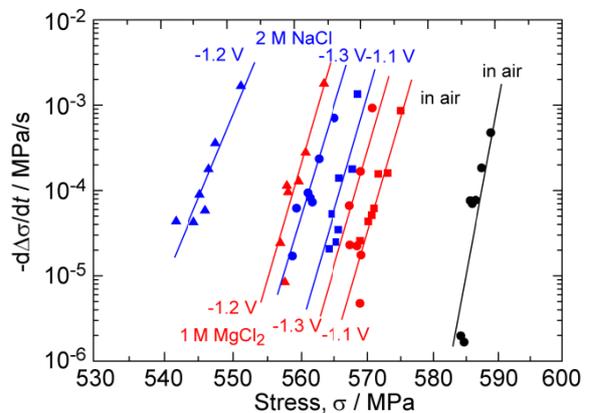


Fig. 13. Relationship between stress relaxation rate and stress for SM400B steels measured in various environments

湿繰り返し試験を含む)や水素チャージによって鋼材内に水素が吸収されることによって、応力緩和量および応力緩和速度が増加することが示された。また、応力緩和速度の解析から、応力緩和量および速度が増加した原因は、吸収された水素による塑性変形によって可動転位密度が増加したことであると推察された。今後は、材料組織の観察を行い、水素吸収によって生じると考えている転位密度の増加などを実証したいと考えている。

本研究は、公益社団法人ソルト・サイエンス財団平成22年度研究助成によって行われた。記して謝意を表す。

参考文献

1. S. Asano, K. Hara, Y. Nakai, and N. Ohtani, *Japan Inst. Metals*, **3**, 626-632 (1974).
2. H. Hagi, Y. Hayashi, N. Ohtani, *Japan Inst. Metals*, **42**, 124-130 (1978).

Study on Hydrogen Embrittlement of High-Strength Steels under Wet-Dry Corrosion Environments

Eiji Tada

Graduate school of Engineering and Resource Science, Akita University

Summary

Recently, high-strength steels have been utilized in many engineering fields as one of the measures against global warming. However, since high-strength steels are generally susceptible to hydrogen embrittlement, many researchers have been focused on hydrogen-dislocation interactions in relation to hydrogen embrittlement of high-strength steels. In addition, hydrogen atoms can be absorbed into high-strength steels due to steel corrosion under atmospheric environments. In this study, hydrogen-dislocation interactions were investigated by measuring stress relaxation of high-strength steels under corrosion environments. It was confirmed from the results of hydrogen permeation experiments that hydrogen atoms were absorbed into the high-strength steels during immersion tests and wet-dry cyclic tests. Further, it was found that entry of hydrogen atoms into the steels can induce larger amount of stress relaxation and higher stress relaxation rates than those measured in air. By analyzing the stress relaxation curves for the hydrogen-absorbed steels, it was speculated that the larger amount of stress relaxation and higher stress relaxation rates observed for the hydrogen-absorbed steels can be due to enhancement of mobile dislocation density into the steels.