

# 水素吸蔵を施した炭素鋼の電子顕微鏡的観察

高木 清一 岩永 弘之

Electron Microscopic Observations of the Carbon Steel which charged with Hydrogen.

Seiichi TAKAGI, Hiroyuki IWANAGA.

**概要** 炭素鋼に水素吸蔵を施すことにより疲労特性の上になぜか変化が表われる。その原因を追求するため、ミクロ的な観点から結晶粒内、結晶粒界の変化。さらに水素吸蔵を施したことによる破壊の仕方の相異等に目的を置き、観察し、考察したものである。

この観察結果から水素吸蔵を施すことにより結晶粒界は清浄化される。また水素脆性を起こしていると思われる破面は劈開破壊と延性破壊の協同現象である。また一部分においては延性から脆性への遷移が見られる。

## 1. 緒言

エネルギー資源問題、あるいは環境破壊の問題が世の注目を浴びようになり、2次エネルギー源として、またクリーンエネルギー源として水素に対する関心が高まり、その結果、金属と水素とのかかわりはますます多くなる傾向になる。これらの開発的研究とともに金属材料の水素脆性の本質と防除対策に関する研究を進める必要がある。

水素脆性は鉄鋼材料が生まれつき持つ病弊とも言うことが出来、水中のみならず空気中に放置された鉄鋼材料は水あるいは空気中の水分を比較的容易に分解<sup>(1)</sup>して、水素を間断なく吸うものであり、これらの水素が特定の条件で爆発的破壊を引き起すのが水素脆性である。

鋼に対する水素脆性の機構として今日まで研究されてきたものとして、Petch<sup>(2)</sup>らによる、金属内部に出来た微小クラック表面への水素拡散による表面エネルギーの減少が原因しているとする水素圧着説、Troiano<sup>(3)</sup>、Bastein<sup>(4)</sup>らのCottrellの破壊理論を基本として割れの平衡条件より水素脆性の脆性機構を解析し、転位が水素によって捕捉され、すべりが阻止され脆性を起こすとした転位説、またZapff、Tetelman<sup>(4)</sup>らによる、水素ガスが粒界およびVoid内で高圧になり、水素ガスの断熱膨脹によって微小な割れを起こすとした水素ガス圧説、さらにTroiano<sup>(5)</sup>による、水素の拡散により侵入水素濃度が臨界値に達すると鉄格子の原子間結合が低下して脆化する

ると考えた格子脆化説などがある。しかしそれぞれ弱点を含んでおり、定説がない状態である。したがって水素脆性と疲労との結び合せにおいても不明な点が数多くある。

そこで数年前からの研究の結果<sup>(6)</sup>、水素吸蔵を施すことにより疲労特性の上になぜかではあるが変化が表われ、水素が影響を及ぼしているのではないかと結論づけることが出来た、疲労特性をわずかではあるが低下させる原因を追求するためX線により測定、観察した結果、水素吸蔵を施すことにより結晶粒が歪むことが判り、その根拠を $\alpha$ -F。結晶格子内の最大空隙部であって、しかも安定している四面体位置に水素原子が入り込み、その水素原子と新たな釣り合い状態を作ろうとして結晶格子を歪ませ、結晶粒をも歪ませることに至っていると、歪みが生ずることによって疲労特性の上に変化が表われたものと想像したが、しかし水素原子は炭素原子同様、侵入型原子であることから、八面体位置に侵入するのではないかとする考えもあり<sup>(7)</sup>、水素原子が体心立方格子のどの位置に侵入するのか、その正確な位置、また $\alpha$ -F。の格子定数が吸蔵水素によってどの程度の数値をもって変化するのか等、明らかでない点が多い。

そこで本研究の目的として観点を水素吸蔵を施した試験片表面における結晶粒内および結晶粒界の変化、さらに疲労破面における破壊の仕方の相異等、微小的な所に移し、電子顕微鏡を用いて観察した。

## 2. 供試材および実験方法

実験に供した材料は一般構造用圧延鋼材 (SS41) で、化学組成と機械的性質をそれぞれ、Table.1 と Table.2 に示す。

Table.1 Chemical composition of testing material.

Material	C%	Si%	Mn%	Fe%
SS41	0.08	0.10	0.50	Re.
	0.14	0.15	0.70	

Table.2 Mechanical properties of testing material.

Material	Tensile Strength	Yield Strength	Elongation
SS41	42 kg/mm <sup>2</sup>	27 kg/mm <sup>2</sup>	30 %

試験片は Fig.1 に示す形状寸法に機械加工し、さらに試験片表面を平面研削盤により研削し、厚さを 2.6mm に仕上げた。その後、機械加工による内部歪みを除去するため、950°C 1 時間保持の後、焼鈍なる熱処理を加えた。

水素吸蔵を施す前に表面をエメリー紙の 600 番まで磨き、バフ研磨を行い実験に供した。試験片に水素を吸蔵させる方法として、10% 稀硫酸の電解液中において、試験片を陰極、炭素板を陽極として、これに 0.1A/cm<sup>2</sup> の直流を流す電解法を用いた。

電解時間は電解液常温のもので、30分、60分、120分、180分、280分間、および24時間行い、水素の材料表面近傍の結晶粒および結晶粒界に及ぼす影響について、また繰返し振り曲げ荷重を受けた試験片の疲労破断面において、水素を吸蔵させたことによる破壊の仕方の相異について、2 段階レプリカ法により資料を作り、日本電子製電子顕微鏡を用いて観察した。

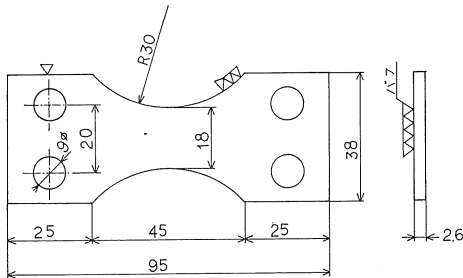


Fig.1 Dimension of Fatigue specimen.

## 3. 実験結果および考察

### 3-1. 結晶粒界の変化.

水素吸蔵を施さない試験片および水素吸蔵を24時間施した試験片の結晶粒界および結晶粒界近傍の変化を比較して Photo.1, Photo.2 に示す。この観察結果から

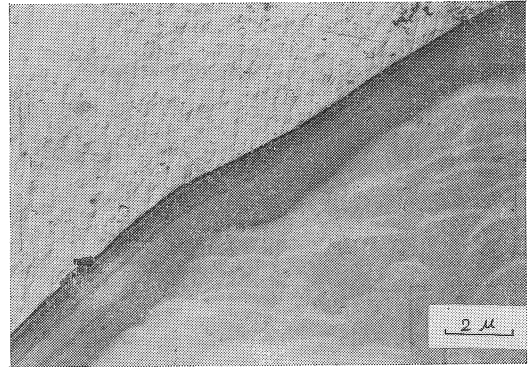


Photo.1. Grain Boundary of the Non-charged specimen.

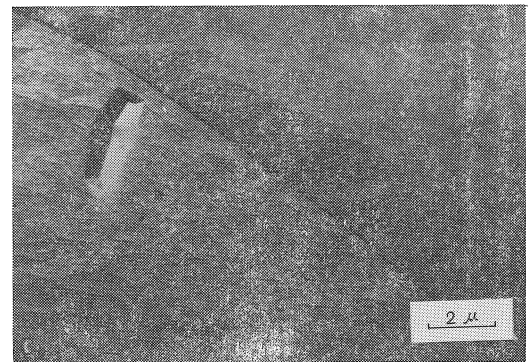


Photo.2. Grain Boundary of the specimen which charged with Hydrogen for 24 hours;

結晶粒界は結晶方位によって腐食差を生じた組織を境界とした谷間のような条線として表われており、水素吸蔵を施さない試験片の結晶粒界においては供試材が炭素鋼であることから相当量の不純物を含んでおり、何れの結晶粒にも属さない原子の乱が集積していると思われ、比較的太い、巾にして 500Å ~ 600Å の黒く濃い連続的な線状を呈している。そして水素吸蔵を24時間施すことにより結晶粒界はやはり結晶方位による組織腐食差の境界として表われているが結晶粒界の巾は 200Å ~ 275Å に減少して、細くなっている。また不純物等によって黒く濃い線状としてはっきり表われていた結晶粒界も薄い連続した線および他の資料においては不連続な線として観察され、水素吸蔵を24時間施すことにより結晶粒界が清

浄化され、不純物が著しく減少しているように思われる。さらに結晶粒界近傍の変化について、水素吸蔵を施さない試験片には結晶方位の違いによる腐食変化組織が多く、その変化組織が幾多の波線を形成しており、また粒界近傍面には比較的滑らかな面が存在しているようである。しかし水素吸蔵を24時間施すことにより粒界近傍に結晶方位の違いによる腐食変化組織が少くなり、その変化組織によってなす波線状の模様がわずかしか観察されない。

したがって水素吸蔵を施すことにより水素は金属内の欠陥つまり、Void、転位、集積転位、割れ目、空隙等へ集積し、また巨視的に見て、特に非金属介在物が蓄積する傾向を示しやすい結晶粒界に水素は著しく吸収され、さらに水素の拡散が結晶粒内よりも結晶粒界で起こりやすいことから、水素吸蔵を24時間施した試験片の結晶粒界が清浄化されるのもこのような原因からではないかと考えられる。また一般に水素はある温度において素地金属と水素化合物を作り、不純物と化合物を形成し、結晶粒界すべり面に析出することから長時間水素を吸蔵させることにより常温においてもそれと似た現象が起こり、特に結晶粒界において硫化物と侵入水素との相互作用および多種にわたる結晶粒界介在物と水素とで水素化合物を形成することによって結晶粒界が清浄化され、また粒界近傍面にも平滑な面が多くなるのではないかと考えられる。

結晶粒界が水素吸蔵を施すことにより細くなることは前報の X線測定から結晶粒に圧縮の歪みが現われ、この現象を鉄格子間の原子結合力が水素原子の侵入によって低下するためとした。これを巨視的に見れば金属表面における水素吸着による表面エネルギーの低下と見なすことが出来、それによって粒界の原子がもつポテンシャルエネルギーも低下することになり結晶粒界は細くなるものと考えられる。

### 3-2. 水素吸蔵による疲労破面の変化。

水素吸蔵を施した材料の脆化機構を知るため Fractgraphy 解析により疲労破断面の観察を行なった。試験片として水素吸蔵を施さないものと水素吸蔵を4時間施したものを用い、それぞれ繰返し応力  $46.0 \sim 48.0 \text{ kg/mm}^2$  と  $9 \sim 11 \text{ kg/mm}^2$  の範囲において疲労破壊させ、比較することにした。水素吸蔵を施さない試験片で  $47.9 \text{ kg/mm}^2$  の繰返し応力を加えたものの観察結果を Photo. 3~Photo. 4 に示す。この観察結果から疲労破面にはしばしば Dimple Pattern が観察され、すべりによると思われる延性破壊が大部分を占めており、脆性破面に見られる River Pattern の劈開破面はわずかに観察されるだけである。

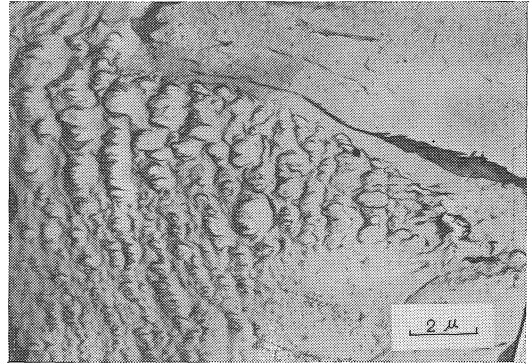


Photo.3. Dimple pattern

Hydrogen charging time : 0 hour.  
Alternating stress :  $47.9 \text{ Kg/mm}^2$

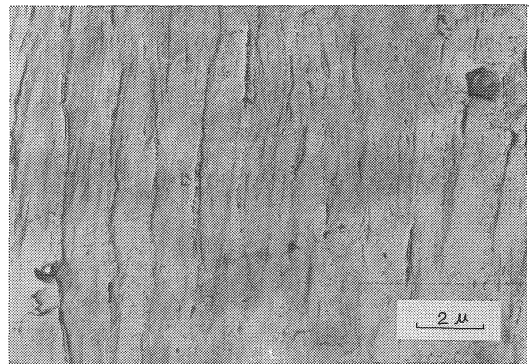


Photo.4. Ductile Striation

Hydrogen charging time : 0 hour.  
Alternating stress :  $47.9 \text{ kg/mm}^2$

Striation に関しては Ductile striation が主で亀裂伝播速度に対応して広いように思われる。疲労特有の Tire track は一枚の試料の中に数本観察される。よって破断面は全体的に押しつぶされた面や平滑な面、Striation が多く、ほとんどの破壊は繰返し応力の速度が速いために粒内破壊を起こしているようである。

水素吸蔵を施さなくて  $10.9 \text{ kg/mm}^2$  と低い繰返し応力を加えた試験片の観察結果を Photo.5 に示す。この観察結果から疲労破断には凹凸のある面が多く、さらに Dimple Pattern が多く見られ延性破壊を起こしているものと思われる。Striation はほとんどが Ductile striation で Brittle Striation は見られない。Ductile striation も高応力繰返し荷重の場合と比較して明瞭であり、その間隔も狭くなっているようである。したがって水素吸蔵を施さない試験片においてはすべりによると思われる延性破面が大部分を占め、ほとんどが粒内破壊を起こしているものと考えられる。

次に水素吸蔵を4時間施した後試験片に  $46.9 \text{ kg/mm}^2$  の

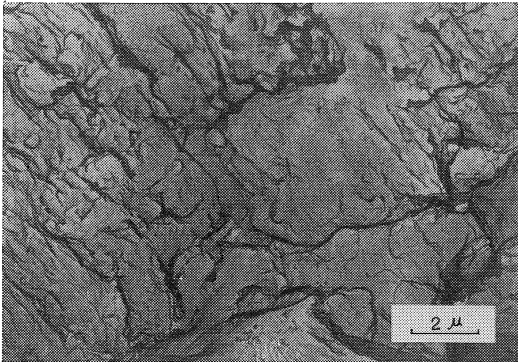


Photo.5. Mixed Striation and Dimple pattern  
Hydrogen charging time : 0 hour.  
Alternating Stress : 10.9kg/mm<sup>2</sup>

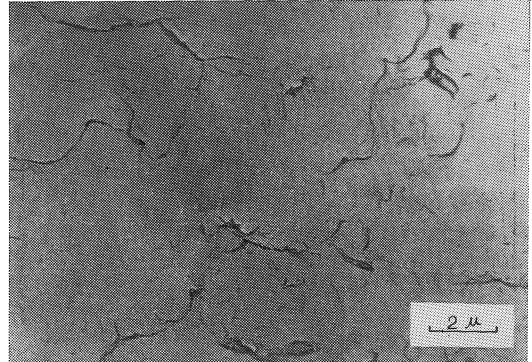


Photo.8. River pattern and Hair line.  
Hydrogen Charging time : 4 hours.  
Alternating Stress : 46.9 kg/mm<sup>2</sup>

繰返し応力を加えた観察結果を Photo.6～Photo.9 に示す。この観察結果から疲労破断面にくぼみが多く観察され、その周辺部には River pattern が見られ、劈開破壊したと思われる面に支配されているようで脆性破壊

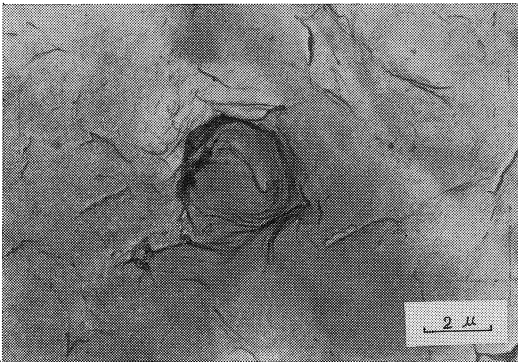


Photo.6. Concavity type surface  
Hydrogen charging time : 4 hours.  
Alternating Stress . : 49.9kg/mm<sup>2</sup>

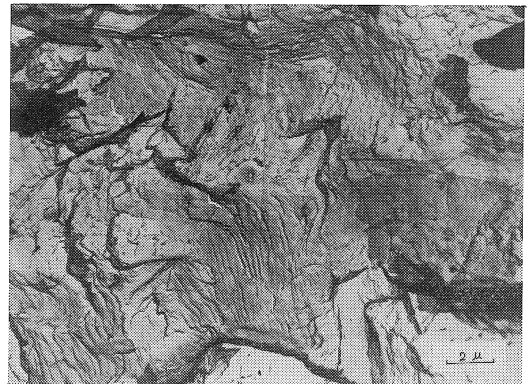


Photo.9. Brittle fracture and River Pattern or Hair line.  
Hydrogen charging time : 4 hours.  
Alternating Stress : 46.9kg/mm<sup>2</sup>

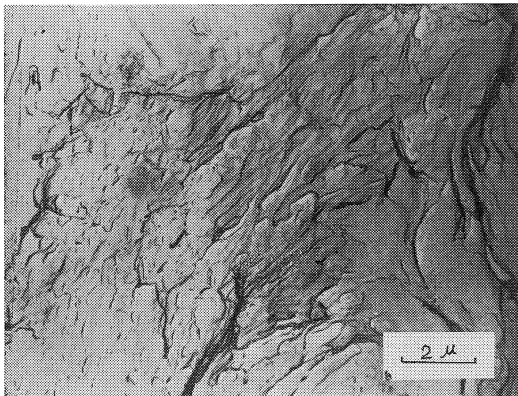


Photo.7. Dimple pattern and Cleavage fracture.  
Hydrogen charging time : 4 hours.  
Alternating Stress : 46.9kg/mm<sup>2</sup>

を起こしていると考えられる。

Striation は明確に観察出来、その間隔は広いようである。また River pattern や Hair line の存在する平滑な面が多く観察され、破壊の仕方はほとんど粒内破壊であるが、所々粒界破壊を起こしていると思われる部分が見うけられ、水素吸蔵を施さない試験片の疲労破断面と比較して水素吸蔵による変化特長と思われる。

以上の観察結果をまとめてみると、水素吸蔵を施さない試験片の疲労破断面においては延性破壊が大部分であり、水素吸蔵を4時間施すことにより疲労破面には劈開破面すなわち脆性破面と延性破面の両方が現われているようである。また水素吸蔵を4時間施した試験片の破断面には凹状の介在物らしき物を中心とした破壊様相が多く観察され、さらに周辺部には塑性変形を若干起こしていると思われる Hair line や Dimple Pattern が非常に多く存在しており、水素脆性は金属内に発生した微小的なクラックの先端への応力集中によってクラック先

端部に水素が集合し、その部分にきわめてろい水素化合物を作ることによって劈開の成長を誘導し、脆化を引き起こすものと考えられる。さらにまた水素脆性は劈開破壊と延性破壊の協同現象<sup>(11)</sup>であり、劈開破壊を起こしている所は水素の高密度領域であり、中間の領域ではすべりによると思われる延性破壊を起こすことによって割れが進展するものとする。したがって水素吸蔵を4時間施したことにより金属内の極一部分(金属表面近傍と思われる)が脆化を起こし、小さな繰返し応力でも破壊に至るようになり、すべり等による延性破壊を起こしている場合と比較して、その差が疲労特性のわずかな低下として表われているものとする。しかし煮沸することにより疲労性特がある程度回復するため、煮沸するだけで脆化が回復するものとは考えられなく疑問な点も数多く残っている。

#### 4. 総括

今回の実験では供試材料に一般構造用圧延鋼材(SS41)を用い、規定形状寸法に機械加工した後、機械加工による内部歪みを除去するため、950°C、1時間保持の焼鈍を施した。

その後試験片の表面および疲労破断面について、さらに水素吸蔵を4時間施した試験片の表面および疲労破断面について2段階レプリカ法により資料を作り、電子顕微鏡により観察を行ない、水素吸蔵による結晶粒、結晶粒界の変化、さらに疲労破断面における破壊の仕方の相異についてFractography解析し、吸蔵水素の及ぼす影響について観察することを目的とした。

電子顕微鏡により観察した結果をまとめてみると次のようになる。

1. 水素吸蔵を24時間施すことにより、結晶粒および結晶粒界が清浄化される。この原因は金属内に生じる欠陥である転位等が影響しており、また水素化合物を形成することも起因しているものと思われる。
2. 破壊の仕方が水素吸蔵を施さない試験片においては応力繰返し速度が速いために粒内破壊であったものが、水素吸蔵を4時間施すことにより、大部分は粒内破壊であるが所々粒界破壊を起こしている所が見られる。

3. 水素吸蔵を施すことにより、金属内の極一部分において延性から脆性への遷移が起る。よって水素脆性の破面は劈開破壊と延性破壊の協同現象を起こしている所である。
4. 水素吸蔵を施すことにより、疲労破断面に凹状の介在物らしき物を中心とした破壊様相が多く、さらに周辺部には塑性変形を若干起こしていると思われるHair-lineやDimple Patternが存在する。そしてその近傍は劈開破壊を起こしている。今後の問題として水素脆性の機構を詳しく知るため結晶粒界、転位および金属格子等の変化についてより一層の精密な測定と微視的観察が必要である。

#### 5. 参考文献

- (1) G.E.Ransley ; Met. Abstracts.16(1948) .9858
- (2) N.J.Petch ; J.Iron stell Inst.174 (1953) .P25
- (3) A.R.Troiano ; Hydrogen Embrittlement in Terms of Modern Theory of Fracture,WADE,Tech. Rep.Aug (1959) .P1
- (4) C.A.Zapffe ; Metals and alloys.11.(1940)P145
- (5) A.R.Troiano ; Metal progress.Feb. (1960) . P112
- (6) 片岡隆, 岩永弘之  
愛工大研報, №7.72 (1972)  
№8.73. (1973)  
№9.74. (1974)
- (7) P.G.Bastein ; Compt.rend.244. (1957) . P1195  
D.N.Beshers ; J.Appl.phys.36. (1965) .P290  
A.S.Tetelman ; Acta.Met.9. (1961) .P205
- (8) R.A.Oriani ; Acta.Met.18. (1970) .P147
- (9) 大谷南海男 ;  
「物理冶金学からみた応力腐食」  
大西 敬三 ;  
「鋼の水素脆性に関する最近の研究」
- (10) 機械の研究 ; 第23巻. 2号 (1971) . P341
- (11) 鈴木 平 ; 科学, 第44巻. (1974) . P666