

## 分極されたマルテンサイト鋼の水素浸透性と遅れ破壊\*

C. F. Barth\*\* E. A. Steigerwald\*\* &amp; A. R. Troiano\*\*\*

弱い環境においても起こる鋼および他合金の遅れ破壊の問題は、長期にわたりわれわれを悩ましてきたが、要求される強度水準の上昇とともに、それはますます深刻になってきた。この問題の解釈および解析は、応力腐食割れおよび水素脆化についての、一部は用語の意味の点で、また一部は機構に関する議論で、泥沼に落ちこんでいる。

この現象の実験および評価の最近の方法は、定荷重下の、あらかじめ割れをいれた試験片を、液または気体環境にさらすことである<sup>1-4)</sup>。関心のあるおもなパラメータには、割れ発生までの潜伏時間、割れ伝ばの速度と様式、破断時間、および工業的意味の時間内に破断しない限界荷重(応力)がある。高張力鋼についてのこのような試験によると、蒸留水、有機液体、空気および他の気体類のような比較的弱い環境において、かなり短い破断時間を示している。

各種環境における高張力鋼および他合金の脆性遅れ破壊を説明するために、種々の機構が考えられてきている。環境によって誘発される高張力鋼の破壊の根本原因は、水素チャージ後(一定の水素濃度を有する系とするため)カドミウムメッキした鋼に起こる脆性遅れ破壊および緩慢な割れ成長の原因と同一である、ということが提唱された<sup>5)</sup>。金属-環境の反応の結果生ずる発生機の水素は、鋼にはいり、脆化の原因となりうる。機構説明のためのまったく別の方法には各種のものがあるが、いずれも、根本的には、割れ伝ばおよび破断に至るような割れ先端における優先的アノード溶解を含んでいる。文献では、一般に、アノード溶解機構またはその変形したものを、水素脆化と区別して、応力腐食割れと呼んでいる。ここに語義の問題の一つがある。応力腐食割れとは、観察できる現象であり、機構ではない。したがって、この用語は応力下のアノード溶解の概念と同義に使われてはならない。応力腐食割れとは、本報で用いられ

ているように、腐食環境において応力の下で生ずる脆性的破壊を意味するもので、たんに応力によって加速された腐食破壊とみなすことはできない。

体心立方以外の材料に対して、水素に誘発された応力腐食割れ、という一般的概念を適用することに対するおもな反論の一つは、それら材料には特色的ひずみ速度ならびに温度に敏感な脆性が存在しない、という考えであった。これはオーステナイト・ステンレス鋼のみならず、Kモネル、チタン合金および他の合金においてもはっきりと反ばくされている<sup>6-9)</sup>。これは、もちろん、これら合金の応力腐食割れが水素によって誘発されることを意味するのではなく、もし環境から水素がはいりうれば、特有の水素脆化作用が期待されることを示唆しているのである。この場合は、もちろん、表面において連続的に激しい水素化が起こるような条件が、応力腐食割れが生ずる環境下で、通常存在するのである。すなわち、水素源が外部環境にある場合および化学的もしくは電気化学的の反応が発生機の水素を供給する場合がある。

鉄、非鉄を含めた全合金に対して、水素誘発による応力腐食割れという普遍的考えをとることに対する最も強力な論拠には、おそらく、各種環境中でアノードおよびカソード電位における応力下の破壊特質に関する実験を伴っている。これらの条件下では、破断時間は、付与したカソードおよびアノード電位の関数として表わされたとき、極大を示し、このように不連続のあることが機構の変化を示唆すると主張されている。その論拠は、たんに、アノード電流は水素の析出および表面への侵入を減少し、場合によっては、皆無とするはずである、ということである。かかる条件は局部カソードの発生を阻止し、したがって破壊はアノード溶解に帰せられなければならないとしている<sup>9,10)</sup>。

上記の議論を支持するものとして、4340 鋼の破壊は蒸留水環境におけるカソード分極条件下で加速されるが、アノード電位は一般に一致した影響を示さないことが観測されている<sup>9)</sup>。これらの観測は、ある種の水素脆化機構が作用しているという考えを支持するものである、と言われてきた。

しかしながら、鋼組成または環境の変化によっては、アノード溶解タイプの破壊過程を示唆と思われる遅れ破壊特性があらわれるであろう。たとえば、ある研究

\* 訳者：遅沼浩一郎(日本冶金工業株式会社)

\*\* TRW Materials Technology Laboratory, Cleveland, Ohio.

\*\*\* Republic Steel Professor, Division of Metallurgy and Materials Science, Case Western Reserve University, Cleveland, Ohio.

(原文) Hydrogen Permeability and Delayed Failure of Polarized Martensitic Steels. *Corrosion*, Vol. 25, No. 9, 353~58 (1969) Sept.

者らは、小さなカソード電流は破断時間を延ばし（カソード防食）、アノード電流は破壊を加速することを認めている<sup>9,10</sup>。上述のように、これらのデータの解釈には、試験片が水素電極に対してアノードのときは水素が発生しないことを前提としている。最近、塩化物にさらされたオーステナイト・ステンレス鋼において、ある表面状態のときアノード電位下で水素が生じることが示された<sup>11</sup>。もしアノード分極された鋼の腐食ピットまたは割れ状の欠陥の底部に局部的に水素が発生しうれば、水素脆化が環境誘発遅れ破壊に対する一般的破壊機構の条件である、という仮説が最も注目されるものとなる。

この研究では、水溶液環境にさらしたマルテンサイト鋼中の水素浸透に関する試験を行ない、アノード分極下でこれら鋼中に水素が浸透しうることを実証する。特にすでに同一鋼について同一分極条件下で得られた遅れ破壊特性と水素浸透とを関連させる。

#### 材料および方法

水素浸透研究のために2種の鋼、すなわち AISI 4340 と HP 9-4-45 を用いた。これらの鋼を選んだ理由は、浸透試験に用いたとまったく同一分極条件下において得られた機械的性質および遅れ破壊のデータが豊富にあるからである<sup>12</sup>。もう一つの理由は、両鋼が、アノード分極に対して、互いにやや異なった遅れ破壊挙動を示すからである。

試験用金属薄片は、既報の遅れ破壊研究に使用したと同じ AISI 4340 および HP 9-4-45 鋼の板から準備した。これらの鋼の組成および熱処理条件を表1および表2に示す。

厚さ 0.060~0.080 in, 幅 3 in の板材を圧延 (1,200~1,400°F)、中間焼鈍を経て、最終板厚を 0.030 in とした。得られた帯を 3 in 角に切断し、表2に示す方法で熱処理した。この熱処理により、強度水準約 245 ksi, かたさ  $R_c$  52 となった。個々の試験片の表面を研磨し、公称 0.005 in 厚とした。各試験片内の寸法変動は  $\pm 0.00005$  in 以内に抑えた。試験薄片の最終調整は、表面あらさを 15~20 rms とするため、研磨紙を用いて仕上げた。電気的接続のための部分を残して、これから試験用円板を切り出した。

水素浸透速度の測定は、改良した Siverts 装置を用いて行なわれた。主として、この方法は、試験材料の薄い壁を経て一定体積の真空空間へ通過する水素量を測定するものである。集められた水素の量は、試験時間の関数

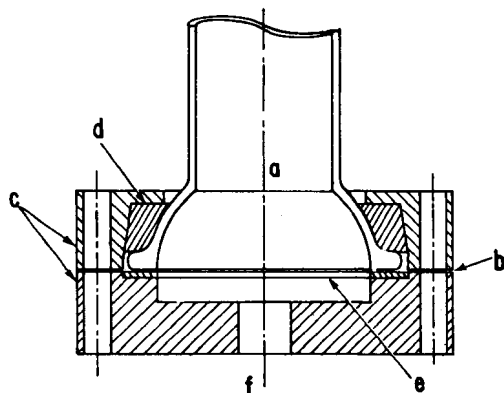
表2 熱 処 理

AISI 4340

- (a) 塩浴中で、1,700°F (927°C)×15 min 空冷 (オーステナイト化)
- (b) 塩浴中で、1,550°F (844°C)×15 min 油冷 (再オーステナイト化)
- (c) 500°F (260°C)×(1+1)hr 空冷 (二重焼戻し)

HP 9-4-45

- (a) 中性雰囲気中で、1,200°F (649°C)×4 hr + 1,300°F (704°C)×4 hr 空冷
- (b) 塩浴中で、1,450°F (787°C)×15 min 油冷 (オーステナイト化)
- (c) 650°F (343°C)×2 $\frac{1}{4}$ hr 空冷 (焼戻し)



a : ガラスセル, b : 薄片位置, c : ステンレス鋼フランジ, d : テフロンリング, e : ネオプレンパッキン, f : 真空接続

図1 試験用に考案されたセルの断面

として、圧力上昇として記録される。

試験容器の形を図1に図示する。ガラス製の環境容器の下方はベル形をしており、そのうち試験薄片部分の内径は 2 in である。ガラス-金属間のシールはシリコン真空グリスの層で施し、これによりまた薄片の端部の影響も抑えた。また、ステンレス鋼チューブにより容器とガス補集部を連結した。後者の部分はガラス製で、全容積は 2,010 cm<sup>3</sup> である。用いた測定装置には、精密ポテンシオメータ、精密ミリアンメータ、 $\pm 0.2^\circ\text{C}$  の温度制御装置および d. c. 分極装置がある。分極電位測定のために飽和甘汞電極を照合基準として用いた。

試験方法として、まずセル部を装置につなぎ、系を  $10^{-4}$  torr 以下の真空に引いた。さらに、セル中に腐食環境がない場合の基準腐食値を得るために、時間に対する圧力上昇曲線を求めた。この値は以後の浸透度測定のための圧力上昇を補正するために用いた。この方法により、最低下記の浸透度を測定することができた。

$$4.5 \times 10^{-9} \text{ std. ccH}_2/\text{sec} \cdot \text{cm}^2$$

まず、200 cc の 3.0 N NaCl 液をセルに満たし、分極電位を与え、次に

表1 組 成

鋼 種	C	Mn	Ni	Co	Cr	Mo	P	S	Si
AISI 4340	0.40	0.65	1.8	—	0.85	0.26	0.012	0.006	0.30
HP 9-4-45	0.43	0.15	7.80	3.95	0.32	0.30	0.006	0.009	0.010

真空ポンプを分離する。圧力上昇およびセル電流は、試験中一定時間ごとにチェックした。試験終了後セルを解体し、検査のために金属薄片を取り除いた。

浸透度は、真の圧力上昇、系の容積および試片表面積をもとに算出した。すでに他の研究により同一系における拡散ガスは水素だけであることが質量分光器で確認されているので、圧力上昇は100%水素によるものと仮定した<sup>11)</sup>。報告した分極電位はすべて水素基準電極の値に換算したものである。換算には、測定した電極電位値から飽和甘汞電極の電位  $-241.5\text{ mV}$  を引算した。

一般に環境誘発現象においては表面状態が重要な役割を演ずると考えられているので、各種の異なった表面処理を行なった。ここにはすべては示さないが、標準的方法としては、試片を  $3.0\text{ N NaCl}$  中に全浸漬して  $860\text{ mV}$  カソード電位下に2時間保持し、次に電位を逆にアノード側へ移行 ( $150\text{ mV}$ ,  $1/2$  分) したのちただちに浸透試験のために試片をセル中に入れた。この処理は、入口および出口表面ともに同一処理を受けるので、両面“活性化”として表わす。もう一つの処理は片面“活性化”として表わすが、これは、定常状態を得るためにセル中の薄片を同一カソード電位下で同一時間環境にさらしたのち、通常の浸透試験に供したものである。9-4-45 および 4340 鋼の薄片を、両面“活性化”状態で、水素電位あたり  $-860\sim+150\text{ mV}$  の範囲で試験した。各試験条件は1時間以上持続させ、またある環境では定常状態を確保するために3時間まで保持した。

結果および討論

両面活性化表面状態の 9-4-45 および 4340 鋼に対する典型的圧力上昇曲線をそれぞれ図2および図3に示す。両曲線は類似の様相を示すが、一つの重要な点で異なっている。いずれの場合も、曲線は下記の特徴を有する。

1) 水素発生以前に、遅れ時間または過渡状態がある。

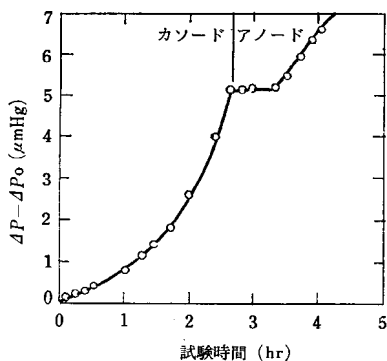


図2 3.0 N NaCl 中の両面活性化した 9-4-45 鋼薄片についての試験時間と圧力上昇の関係

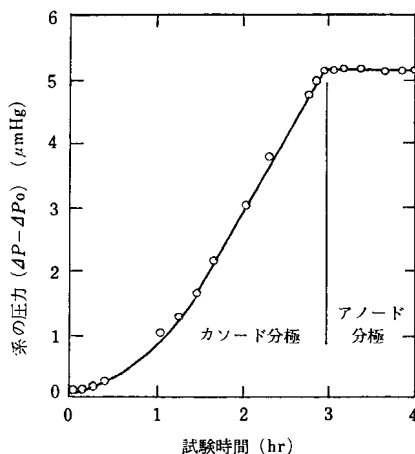


図3 3.0 N NaCl 中の両面活性化した 4340 鋼薄片についての試験時間と圧力上昇の関係

2) 水素浸透の定常状態は、カソード分極下で数時間後に得られる。

3) カソードからアノード電位に逆転したときに水素浸透に急激な停止がみられる。

しかし、アノード分極に対する応答は両鋼間でかなり異なっていた。すなわち、9-4-45 鋼ではアノード分極下で比較的短い潜伏期間後に明らかに水素浸透を認めたのに対し、4340 鋼では薄片が事実上溶解する前に水素がわずかに認められるにすぎない。これは特に高アノード電位下で認められた。

両鋼の両面活性化試片についての圧力上昇データから計算した水素浸透度とカソードおよびアノード電位との関係を図4および図5に示す。9-4-45 鋼は  $50\text{ mV}$  という低アノード電位においてもかなりの水素浸透を示した。一方、4340 鋼の場合は、 $50\text{ mV}$  では水素がごくわずかに認められたにすぎず、 $150\text{ mV}$  では試片は急激な均一アノード溶解を受けた。

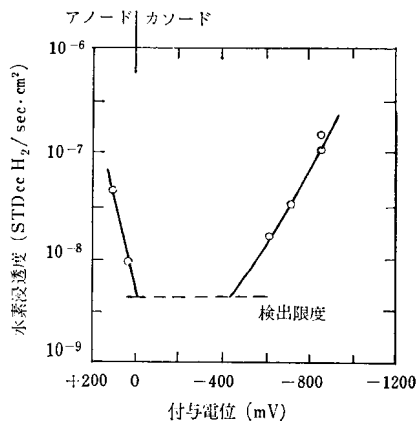


図4 3.0 N NaCl 中の両面活性化した 9-4-45 鋼の水素浸透度

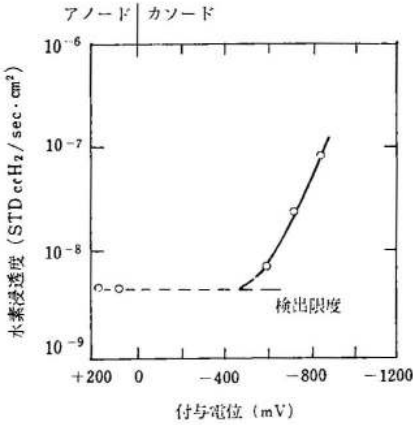
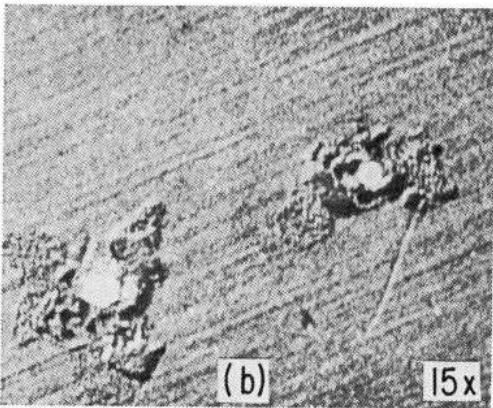
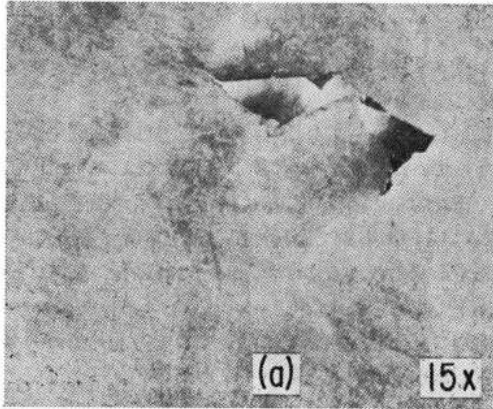


図5 3.0N NaCl 中の両面活性化した 4340 鋼の水素浸透度



(a) 4340 鋼, 均一腐食による破壊(貫通)  
 (b) 9-4-45 鋼, 局部的孔食による破壊(貫通)  
 図6 アノード分極した二つの鋼の表面侵食状況

アノード分極下の両鋼の表面侵食状態を調べると、明らかに差異が認められた。4340 鋼の腐食は完全に全面的かつ均一であるが、9-4-45 鋼は非常に局所的な孔食タイプの侵食を示した。図6aと図6bを比較すると、

この環境における両鋼の表面腐食状態の差が明らかに認められる。4340 鋼の均一な腐食は図6aからも明らかであるが、図6bには食孔のみならず、食孔から離れた場所に、はじめの表面調整時に生じたきずが認められ、明らかに局部的侵食および食孔のカソード防食の性質が示唆される。

片面活性化試片の結果は両面活性化の場合の挙動と興味ある対照を示した。両鋼ともカソード分極下ではかなりの水素浸透を示したが、アノード分極下では(9-4-45 鋼では 400mV まで)水素は透過しなかった。

このことは、入口および出口両面において水素透過に対し表面状態が重要なことを示している。カソード分極下では水素は片面活性化薄片を透過するにもかかわらず、アノード分極下では出口表面が活性化されていないと水素の通過は制止される。おそらく、アノード分極下の片面活性化 9-4-45 鋼では、食孔内に発生した水素の有効圧力が活性化されていない出口表面を浸透するに十分でなかったのであろう。この現象についてはさらに研究中である。

これら2種の鋼の遅れ破壊特性についての広範な実験結果は他に報告されている。そこでは、環境的、機械的および冶金学的パラメータが評価されている。両鋼とも割れ発生までの潜伏期間を有し、その後不連続的割れ伝ば期が続く。臨界応力強度パラメータ ( $K_{ISCC}$ ) は、それ以下では破断が生じない限界を意味する。3.0N NaCl 中でのアノード分極条件下で応力を与えたときでも、9-4-45 鋼を含む数種の鋼は繰り返し潜伏期間と不連続的割れ伝ばを示したことは注目すべきことである<sup>13)</sup>。これらすべての挙動は古典的な水素誘発脆性破壊現象のきわめて典型的なものである。両鋼に対する分極と破断時間の関係の典型的なものを図7に示す。ここで明らかにようにアノード分極に対する応答は両鋼間でまったく異なっている。

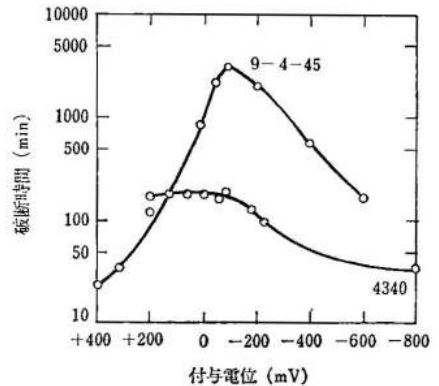


図7 3.0N NaCl 中における 9-4-45 鋼と 4340 鋼の遅れ破壊に及ぼす分極の影響。強度水準約 245 ksi の切欠試片

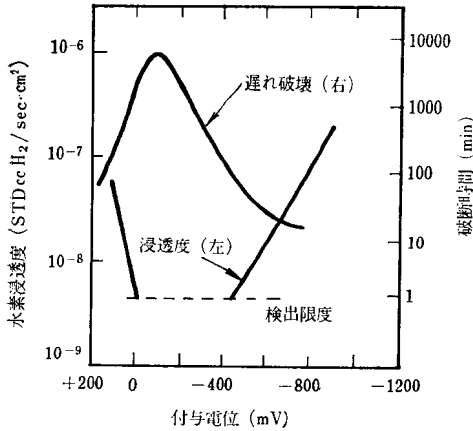


図 8 両面活性化した 9-4-45 鋼に対する付与応力 50 ksi における遅れ破壊データと水素浸透度の比較

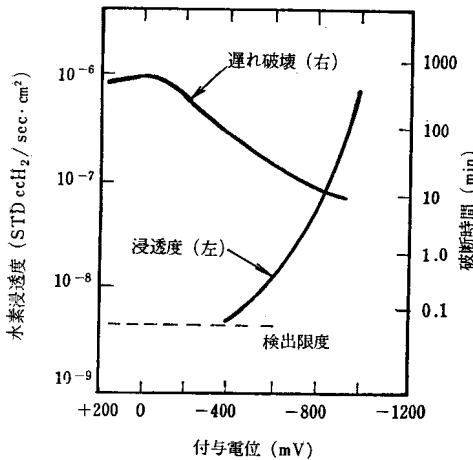


図 9 両面活性化した 4340 鋼に対して同一試験条件下で得られた遅れ破壊データ (付与応力 50 ksi) と水素浸透度の比較

機械的試験結果および水素浸透度と分極電位との関係を図 8 および図 9 に示す。これらの図から明らかなように水素量と脆性遅れ破壊特性との間には事実上一対一の相関がある。比較的高いカソード電位域では多量の水素が発生し、破断時間は比較的短い。付与するカソード電位がより小さいときは、測定可能限界内では水素浸透が認められない領域が存在する。これはもちろんカソード防食の現われである。

アノード分極下では、9-4-45 鋼は水素浸透の増大とともに破断時間を減少するが、一方 4340 鋼では、試験したアノード電位範囲では水素はほとんど浸透せず、また破断時間の減少もほとんど、またはまったく、認められなかった。

破壊挙動

アノード分極、水素浸透および脆化間の直接的関係を

さらに明らかにするために、各種薄膜試片の曲げおよび割れ試験を二、三行なった。試料は片面だけ活性化した 9-4-45 鋼薄片からとり、アノード分極した。幅 3mm の带状試片を手で 180° 曲げしたが、割れを生じない場合は弾力のために曲げ角度は 160° にとどまった。割れは、環境に接していた面が曲げのときに引張応力を受けたときに認められた。同一試片を反対側に曲げたときは割れは生じなかった。

これらの結果から、活性通路の腐食が暴露表面に割れの核を連続的に生成して割れを進展させたか、または水素が片面活性化薄片の入口側に集中して水素脆化が生じたか、のいずれかであると考えられる。後者の可能性は同一薄片の別の带状試片を食孔や機械的欠陥のない部分で曲げて割れを生じさせることによって評価した。さらに、曲げ試片を真空中に置き、500°F に 12 時間熱し、その後別の部分を同一角度で曲げたところ、割れは生じなかった。真空加熱処理は活性通路の腐食によって生ずる割れを抑制する効果はほとんどないであろうが、水素化した鋼の水素脆化程度を減ずるのであろう<sup>5)</sup>。同様の実験を、アノード分極させた両面活性化 9-4-45 鋼の带状試片を用いて行ない、加熱によって脆化試片のじん性が回復するという、同じ結果を得た。両面活性化試片の場合は、徐々に曲げることにより試片の両面に割れを発生させることができた。

これらの試験はまだ初歩的なものであるが、アノード分極によって脆化が起こることに対する直接の証拠が、試験中に水素浸透のあった試片について、認められたという点で意義がある。

本実験結果は、アノード分極下で水素を吸収する可能性のあることおよびこの水素吸収は遅れ破壊挙動に直接関係していることを明白に示した。したがって、アノード分極により破断時間の減少することが、応力腐食割れに対する一般的水素脆化の考えの適用を否定することになる、という議論は不当である。孔食の必要性についての問題は興味があり、目下研究中である。事実、水素の吸収と応力腐食割れに関連した表面現象に関する問題は、いまや一層重要になってきた。

全体的にみて、以上の結果は、応力腐食現象の多くが水素脆化に関係しているという概念を非常に強固に支持するものである。

文 献

- 1) E. A. Steigerwald: Delayed Failure of High-Strength Steels in Liquid Environments, *Proc. ASTM*, **60**, 750 (1960)
- 2) B. F. Brown: Stress Corrosion and Related Phenomena in High Strength Steels, *NRL Report 6041*, (November 1963)
- 3) G. L. Hanna, A. R. Troiano & E. A. Steigerwald: A

- Mechanism for the Embrittlement of High-Strength Steels by Aqueous Environments, *Trans. ASM*, **57**, 658 (1964)
- 4) G. G. Hancock & H. H. Johnson : Hydrogen, Oxygen, and Subcritical Crack Growth in a High-Strength Steel, *Trans. AIME*, **236**, 513 (1966) Apr.
  - 5) A. R. Troiano : The Role of Hydrogen and Other Interstitials in the Mechanical Behavior of Metals, *Trans. ASM*, **52**, 54(1960)
  - 6) A. R. Troiano & M. B. Whiteman : Hydrogen Embrittlement of Austenitic Stainless Steel, *Corrosion*, **21**, 53 (1965)
  - 7) A. R. Troiano & J. L. Mihelich : Delayed Failure in a Hydrogenated Face-Centered Cubic Copper-Nickel Alloy, *Nature*, **197**, 966 (1963)
  - 8) R. D. Daniels, R. J. Quigg & A. R. Troiano : Hydrogen Embrittlement and Delayed Failure in Titanium Alloys, *Trans. ASM*, **51**, 843~61 (1959)
  - 9) E. H. helps & A. W. Loginow : Stress Corrosion of Steel for Aircraft and Missiles, *Corrosion*, **16**, 325t (1960) July
  - 10) P. C. Hughes, I. R. Lamborn & B. B. Liebert : Delayed Fracture of a Low-Alloy High-Strength Steel at Controlled Corrosion Rates, *J. Iron. Steel Inst.*, 728~31 (1965) July
  - 11) J. H. Shively, R. F. Hehemann & A. R. Troiano : Hydrogen Permeability in a Stable Austenitic Stainless Steel Under Anodic Polarization, *Corrosion*, **23**, 215 (1967)
  - 12) W. D. Benjamin & E. A. Steigerwald : Stress Corrosion Cracking Mechanisms in Martensitic High-Strength Steels, AFML Technical Report TR 67-98 (April, 1967)
  - 13) T. A. Patronite : Stress Corrosion Cracking of Martensitic Steel, M. S. Thesis, Department of Metallurgy, Case Western Reserve University, June, 1968

### 学振腐蝕防止第 97 委員会会議 (昭和 45 年 6 月 23 日) 講演概要

#### 鋼材表面処理とショッププライマー

中国塗料 (株) 第一技術部 肥和野 邦夫

造船, 橋梁, 石油タンク等の鋼構造物には, 鋼材のブラストクリーニングが行なわれているが, その除錆度, 表面粗度などの表面処理基準について, 現場的管理方法を述べた。

さらにこれに引き続き塗装される鋼材一次防錆塗料 (ショッププライマー) の, わが国における技術開発の経緯を述べ, ショッププライマーの種類とその特長を概説した。近年構造物の大型化の傾向から高張力鋼材の使用が増大する反面, その塗装鋼板の溶接性が問題になっている現状から, 溶接性と塗料性能を兼備するショッププライマーの出現がまたれている。

また電子写真野書法 (EPM) が業界に導入され, その適合性も求められており, ショッププライマーに要求される性能はますますきびしくなりつつある。

今後のショッププライマーの動向としては

- 1) 溶接性, 防錆性, 耐熱性など高性能のものが要求される。
  - 2) 製鉄所におけるプレコーティングが増大する。
  - 3) 建造工程の短縮, 屋内の自動組立工程の採用から長期暴露性は余り要求されなくなる。
  - 4) EPM 方式からやがては数値制御 (NC) 切断方式に移行するので, 切断性も重要視される。
- 以上のようなことが考えられる。