

# 材料特性に及ぼす金属中微量水素の影響評価

# A

21世紀の重要な課題であるエネルギーと環境問題の両立には水素が重要な役割を果たしているため、構造物材料として使用される鉄鋼材料や他金属中の水素の挙動、水素がどのような影響を及ぼすかを知ることが重要である。

鉄鋼材料が水素により脆化することは古くから知られている。第1図に示すように高強度化するほど少ない水素量で脆化する<sup>\*1)</sup>。したがって、自動車排気ガスのCO<sub>2</sub>量削減の重要な対策の一つである鋼材の高強度化においては、水素脆化挙動の把握が重要な課題の一つとなっており、現在でも学協会・企業で関連する研究開発活動が行われている。

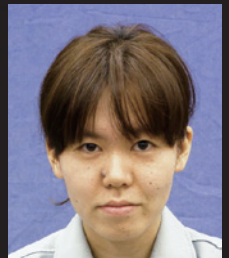
水素脆化は、荷重を付与してから時間経過と共に発生することが多いので「遅れ破壊」とも呼ばれているが、第2図に示す3要素が組み合わされないと発生しない。材料としては、第1図に示した強度レベルが重要であるが、介在物や析出物も含めた金属組織の制御により水素脆化感受性が変化する。破壊発生には応力が必要であるが、水素脆化の場合は起点となる箇所での応力状況が重要である。このような3要素が組み合わされることで水素脆化が起こるので、評価においても、これらの3要素に着目して実施する必要がある。また、使用中に破損した部材で水素脆化が疑われるときにも、この3要素の観点からの調査が必要となる。

当社は、学協会での水素脆化のメカニズムの理解の深まりなどに注意を払いながら、独自技術の検討も含め水素脆化に関する評価技術の高度化に努めている。

さらに、最近では水素をエネルギー源としてより広い分野で活用を試みる研究開発も盛んになっている。鉄鋼材料以外の金属材料中における水素の挙動調査も重要になっている。当社ではこのような新たなニーズにも対応できる技術開発にも取り組んでいる。



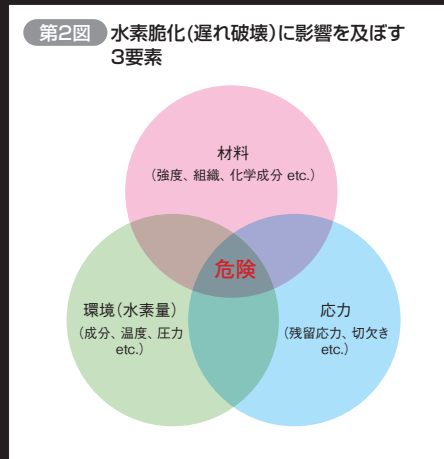
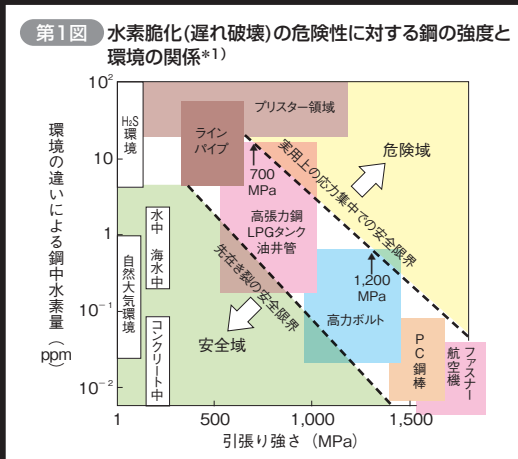
材料評価事業部  
家口 浩



材料評価事業部  
藤原 徳子



応用化学事業部  
岩田 多加志



## A-1 材料に水素を侵入させる種々の方法

水素が種々特性に及ぼす影響を調べるためには金属材料中に水素を入れる(チャージする)必要がある。実環境の現象を模擬するためには、それに近い条件でのチャージが望ましいが、長時間を必要とする、あるいは安定した結果が得られない問題がある。したがって、実験室で安定かつ効率的に水素チャージを行うが、実環境からのかい離を大きくしないことを目的として、多くの方法が提案されている<sup>\*2)</sup>。さらに、材質によって水素侵入挙動が異なることもあり、種々の方法から適切な方法を選択する必要がある。それらの妥当性については、現在でも学協会において活発な議論が継続されている。以下に、当社で対応可能な水素チャージ方法を示す。

### 1-1 浸漬・ばく露試験

浸漬試験は、溶液中に試験片を浸漬させ、腐食反応により発生した水素をチャージする方法である。腐

食反応によって金属表面から水素が侵入するのは、溶液中の水素イオンが金属表面で水素原子となり、一部が金属中に吸収されるためである。ただし、多くの水素原子は再結合して水素分子となりガスとして放出される。浸漬試験用溶液は塩酸やチオシアン酸塩水溶液などが用いられる。チオシアン酸塩は上述の水素の侵入過程において、金属表面で水素原子が再結合し水素分子となる過程を遅らせる効果があり<sup>\*3)</sup>、添加により多量の水素を吸収させることができる。浸漬試験は簡便な方法であり、溶液の種類を変えることにより、チャージ量を制御することも可能である。

実環境に近い水素量をチャージする場合には、複合サイクル試験や塩水噴霧試験等の大気腐食模擬試験が用いられる。また、実環境下でばく露試験を行うこともある。これらは水素がチャージされるまでの日数が長いことが難点である。

### 参考文献

- \*1) 松山晋作:遅れ破壊 (1989),日刊工業新聞
- \*2) 日本鉄鋼協会材料の組織と特性部会水素脆化研究の基盤構築研究会編:「水素脆化研究の基礎構築」研究会報告書 (2013),pp.1-27
- \*3) 経営開発センター出版部編:各種腐食事例と最新防食設計・施工技術 (1979),p.170,経営開発センター出版部

## 1-2 電気化学的方法

溶液中に試験片と対極を浸漬し、試験片を陰極として水の電気分解を行うことにより、試験片表面を水素環境にばく露させる方法である。溶液の種類、電流密度の制御等によって目標の水素量をチャージしやすい方法である。陰極チャージ法とも呼ばれる。

## 1-3 高温高压ばく露

高温高压で水素ガス雰囲気さらされる部材の健全性評価などを目的として、400~600℃程度の高温で10~30MPa程度の高压水素ガスに試験片をばく露させる方法であり、比較的安定に多数の試験片への水素チャージが可能である。当社では急冷式のオートクレープを保有しており、降温時の水素の大気放出飛散を低減させることが可能である。

# A-2 材料中水素の観察

## 2-1 水素量測定

脆化要因水素としてはたとえば鋼材では0.01ppm (mg/kg) オーダ、かつ、鋼中を常温拡散し得る水素(いわゆる拡散性水素)を分離評価することが要求される。こうした水素を定量するためには従来の溶解法等の分析では対応不可であり、鋼片を連続昇温した際の放出水素を検出する昇温脱離分析(Thermal Desorption Spectrometry)が近年では一般的に使用されている。

当社では、主にArキャリアーガス下にて高感度水素検出が可能なAPIMS(大気圧イオン化質量分析計: Atmospheric Pressure Ionization Mass Spectrometer)にて対応している。第3図にAPIMSの外観および昇温脱離分析の測定例を示す。

## 2-2 水素分布の観察・解析

鋼材中の水素は侵入型元素であり、金属マトリックス中を拡散移動する。水素侵入は環境/材料界面にて生じ、侵入後の水素は濃度・応力(ひずみ)分布・組織(結晶粒界等の不整な構造部位に濃縮しやすい)などに応じ拡散濃化する。鋼の場合、室温での水素拡散

係数としては $10^{-9}$ ( $m^2/s$ )オーダの値が報告<sup>\*4)</sup>されており、1時間で数mm程度は鋼材内を移動し得る。実用環境下においては、材料中水素濃度分布が時々刻々変化することが予想できるので、材料中の水素分布を把握することが、材料の脆化機構を考察する重要な観点となる。当社では、上記観点を踏まえた評価実現を進めている。

### ○レーザー照射-APIMS分析による偏在水素の検出

約 $\phi 100\mu m$ に集光したレーザー光線を材料要所へ断続照射することによる水素濃化程度の定性評価を試行した。第4図にこの方法の概念図と溶接部を評価した例を示す。溶着金属、熱影響部(HAZ部)と母材部に別々に約 $\phi 100\mu m$ のレーザー光線を照射させて部分的に加熱させて、局所的な場所から放出された水素量をAPIMSで分析した。その結果、溶着金属とその他の部分で異なった水素量であったことが観察できた。よって、水素チャージ鋼材中での水素偏在状況をマクロ的に評価することが可能となった。

### ○水素マイクロプリント

アナログ写真におけるハロゲン化銀乳剤を応用した金属中水素分布の可視化技術としてマイクロプリント法が知られている<sup>\*5)</sup>。当社で実施した一例を写真1に示す。

### ○拡散解析

鋼材の水素拡散性評価としては、電気化学的水素透過試験が知られている。ただし、同手法は薄板状の鋼材に限定され汎用性に乏しい。当社では昇温脱離水素分析結果からの解析を実施しており鋼板材以外にも適用可能な優位性がある。

第3図 APIMS(大気圧イオン化質量分析計)装置外観と鋼材の昇温脱離水素分析結果例

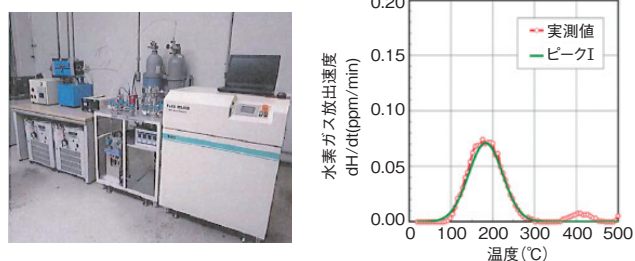
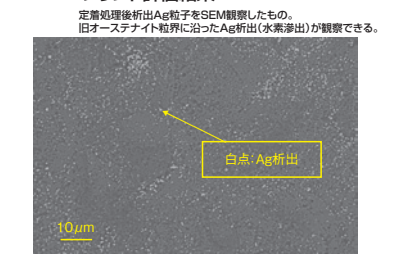
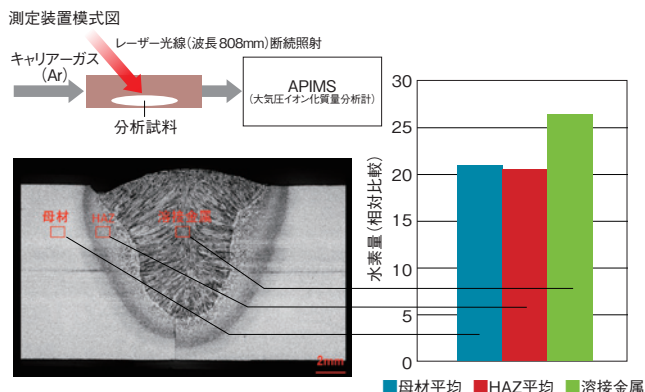


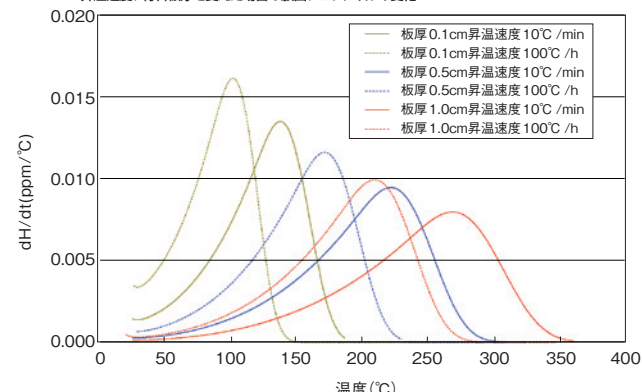
写真1 水素ガスチャージ後鋼材の水素マイクロプリント評価結果



第4図 レーザー照射-APIMSによる偏在水素検出の例



第5図 差分法プログラムによる水素放出曲線(昇温脱離分析結果)のシミュレーション結果例





る\*6)。

解析結果(拡散係数および水素平衡吸収量)は、拡散方程式解の計算により、材料中の水素濃度分布(変化)推定、水素を取り除くためのベーキング条件の最適化などに活用できる。また、昇温分析プロファイルのシミュレーションと実際の測定結果との対比から材料中の水素存在状態を解析する技術の展開も今後期待できる。サンプルの板厚を変化させた時に予想される昇温分析シミュレーションの変化例を第5図に示す。

## A-3 耐水素脆化特性の評価方法

耐水素脆化特性の評価にも種々の方法が提案・実施されている。詳細については、文献を参照されたい\*7\*8\*9)。多数の方法が存在する理由は、実際の使用状況・環境状況が多岐に渡ることがあげられる。さらに、実際の使用・環境状況を可能な範囲で模擬することが望ましいが、サンプルの形状や量に制限がある、あるいは、調査に費やすことができる時間に制限がある場合は、それらの兼ね合いで種々の方法が検討されたためである。

評価方法の検討には、その目的にも注意する必要がある。水素脆化感受性の有無を調査する目的や、鋼種間のスクリーニングだけを行う定性的な評価もあるが、できる限り定量的な評価が求められている。その一つとして、材料が破断する限界である限界拡散性水素量を、水素量を変化させた複数のサンプルで求め、それと環境から侵入する水素量を比較する方法が学協会で提案されている。ただし、水素はサンプル中に濃度分布を有するが、水素量測定は評価サンプルの平均値でしか求められない点の考慮が必要などの課題も多く残されている。

試験方法は鋼種や使用環境により適切に選択する必要がある。以下に当社で対応可能な試験方法の詳細を示す。

### 3-1 定荷重試験法

水素をチャージされた、あるいは水素チャージを実施しながら試験片に一定の単軸荷重を付与し、破断までの時間を測定するものである。試験結果の模式図を第6図に示す。青色で示す材料Bの方が低応力・短時間で破断しており、水素脆化感受性が大きいことがわかる。

## A-4 他の評価(透過試験)

水素ガスをエネルギー媒体としての利用の促進が望まれている。このためには水素脆化問題以外にも、金属材料中の水素の挙動評価高度化のニーズがある。たとえば、水素透過膜による水素ガス精製技術の確立、あるいは各種材料からの水素リーク予測等の技術課題などである。

当社では、APIMSの応用として水素ガス透過性評価への適用を検討している。APIMSでは、高感度(検出下限10ppb(nl/l))・高速(数s間隔)での水素ガス測

当社ではこれからも重要性が継続すると予想される金属材料中の水素の挙動、ならびに水素が及ぼす影響調査についての幅広いご要望にお応えできるように努めている。さらに、最近水素をエネルギー源として

レーションと実際の測定結果との対比から材料中の水素存在状態を解析する技術の展開も今後期待できる。サンプルの板厚を変化させた時に予想される昇温分析シミュレーションの変化例を第5図に示す。

かる。本試験は、ボルトなどにおいては、実環境に近い応力を負荷できるものの、破断までに時間がかかる長時間試験となる。また、一般的に多数のサンプルが必要となる。

### 3-2 SSRT (Slow Strain Rate Test) 試験法

水素をチャージされた、あるいは水素チャージを実施しながら試験片を破断まで引張る方法の一種である\*10)が、水素が応力集中箇所やき裂先端に拡散するのに必要な試験時間を与えるために、見かけの歪速度を一般的な引張試験より数オーダー低い $10^{-6}$ /s程度(クロスヘッドスピード:数 $\mu\text{m}/\text{min}$ )で試験し、チャージの有無により伸びや絞りの低下率を測定する方法である。定荷重試験より短時間で評価が可能であり、また、少ない本数での試験が可能のため、感受性の有無についての調査には適していると考えられる。

### 3-3 CSRT (Conventional Strain Rate Test) 法

試験片にあらかじめ平衡濃度に達する多量の水素量をチャージし、一般的な引張試験の速度(クロスヘッドスピード:数 $\text{mm}/\text{min}$ )で引張る試験である\*11)。試験は短時間で実施可能であるが、鋼種・条件によってはSSRTと比較すると整合性が認められないため、適用には注意が必要である。

### 3-4 定ひずみ試験法

U曲げ、4点曲げ、Cリングなど、主に板状試験片を対象として定ひずみ試験が使われている。一度に大量に試験が可能であるメリットがある。

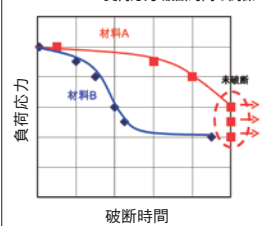
定が可能であり、透過セルによる、高感度水素ガス透過性評価が期待できる。一例として、Pd箔および1mm厚PET樹脂板の常温条件下での水素ガス透過試験結果を第7図に示す。

より広い分野で活用を試みる研究開発も盛んになっており、鉄鋼材料以外の金属材料中における水素の挙動調査も重要になっている。当社ではこのような新たなニーズに対応できる技術開発にも取り組んでいる。

## 参考文献

- \*6) 岩田、他:R&D神戸製鋼技報、Vol.47(1997)、No.1、pp.24-27  
\*7) 松島巖、正村克己:鉄鋼の応力腐食割れ(1980)、p.157、日本鉄鋼協会、鉄鋼基礎共同研究会  
\*8) 末広邦夫、他:材料、Vol.32(1983)、No.353  
\*9) 日本鉄鋼協会材料の組織と特性部会水素脆化研究の基盤構築研究会編:「水素脆化研究の基盤構築」研究会報告書(2013)、pp.47-71  
\*10) 漆原亘、他:R&D神戸製鋼技報、Vol.52(2002)、No.3、pp.57-61  
\*11) 萩原行人、他:鉄と鋼、Vol.94(2008)、No.6、pp.215-221

第6図 定荷重試験結果例  
負荷応力-破断時間の関係



第7図 APIMSを利用した高感度水素ガス透過試験  
ガス検出ライン(水素濃度調整用)

