

水素吸蔵を施した炭素鋼の X 線的研究

片岡 隆*, 岩永 弘之*

X-ray Investigation of the Carbon Steel charged with Hydrogen

Takashi KATAOKA Hiroyuki IWANAGA

概要 本実験は炭素鋼に水素吸蔵を施すことにより、その疲労特性は変化し、減少する傾向にある。そこで原因を追求するため X 線を用いて結晶粒の変化を観察し考察したものである。

実験結果から水素吸蔵を施すことによって僅かな圧縮応力を受けて結晶粒は歪み、イオン状の水素を吸蔵させるだけで応力を生ずるとは考えられず、この歪みを結晶格子の歪みから来るものと考えた。その理由として水素原子が体心立方格子のもっとも大きな隙間に侵入し、新たな釣り合い状態を作るためと推察した。

1. 緒言

金属環境処理の分野においてまだ理論的に確立されていない、水素の影響、水素脆性、応力腐食にともなう破壊強度のより詳しい考察、また表面エネルギーの低下による強さの変化など重要な問題がたくさんある。

そこで水素なるものは金属材料の製造過程から使用中に至るまでの間に諸々なる経路から材料内部に侵入し、また吸蔵されることによって水素脆化なる現象を起こすことは知られており、またそれによって金属材料の機械的性質は脆くなり、破壊しやすくなる。

脆化を起こす原因として、水素圧着説、転位説、水素ガス圧説、格子脆化説等があり、水素脆性の機構として確立された説はまだない状態である。特に水素脆性と疲労との関係については水素の影響があるとする説、影響ないとする説があり、不明な点が数多くある。

数年前からの炭素鋼を用いての研究結果⁽¹⁾より、水素吸蔵を施すことにより吸蔵時間が長くなるに従って疲労強度は減少し、煮沸することにより疲労強度はある程度回復することあるいは材料にメッキ層を施すことによって疲労強度の減少度は小さくなることが判り、材料内への水素の侵入を防ぐことが出来、水素が疲労強度の上に影響を与えているのではないかと結論づけることが出来た。

そこで疲労強度を低下させる原因を追求するため金属材料表面近傍における結晶格子の水素吸蔵時間を変えることによる変化を X 線により観察することを本研究の目的とした。

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延鋼材 (SS41) で化学

組成と機械的性質をそれぞれ Table. 1, 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.

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

試験片は一般構造用圧延鋼材 (SS41) を Fig.1 に示す形状寸法に機械加工し、さらに結晶粒を一定のものにそろえるため 950°C, 1 時間保持の焼鈍を施した。その後試験片表面を平面研削盤により研磨し、厚さを 2.6mm に仕上げ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、炭素極板を陽極として、これに 0.1A/cm² の直流を流す電解法を用いた。装置は Fig. 2 に示す。

電解時間は電解液常温のもとで 30分、60分、120分、180分、240分間行い、水素の材料表面近傍の結晶粒および結晶格子に及ぼす影響について、また疲労破面付近に

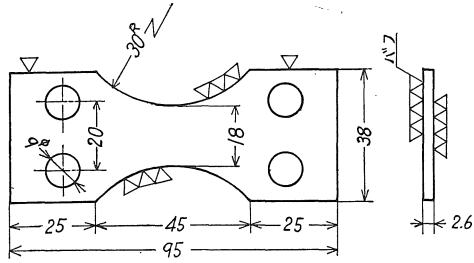


Fig.1 Dimension of Fatigue specimen.

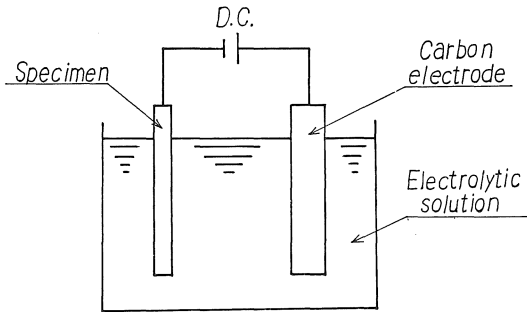


Fig.2 Cathode electroanalysis apparatus.

おいても同様のことを調べるため日本電子製 X線発生装置を用いて測定した。

特性 X線として Co-K α 線を採用し、背面反射法を用い、(310)面についてラウエ写真を撮り観察測定した。X線測定条件は Table 3 に示す。

Table.3. Experimental condition of X-ray

Apparatus	JEOL DX-GE-E
Characteristic X-ray	Co-K α
Filter	Fe
Diffraction plane	(310)
Tube Voltage	35 KV
Tube Current	10 mA
Comparative substance	Ag powder
Camera length.	70mm
Collimator	1mm ϕ double pinhole
Exposure time	40 minutes
Insident angle	0° 15° 30° 45°

3. 実験結果および考察

材料に水素吸蔵を 60分, 120分, 180分, 240分間施した試験片と素材との表面層に X線を照射して背面反射法で得られた回折線の結果をPhoto.1 (a) ~Photo.1 (f) に示す。

回折線はいずれも連続した環状になっており、素材と

水素吸蔵を施した材料との間の変化を見いだすため回折線の直径をそれぞれフィルムコンパレーターで計測し、比較した結果を Fig. 3 に示す。

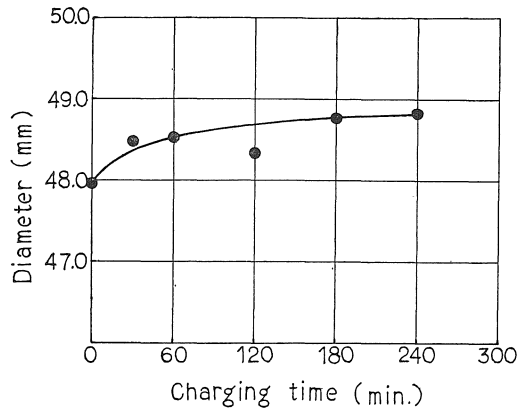
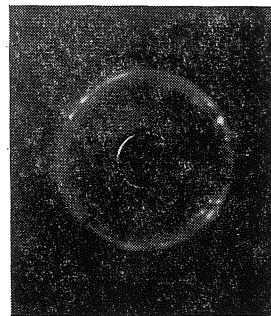
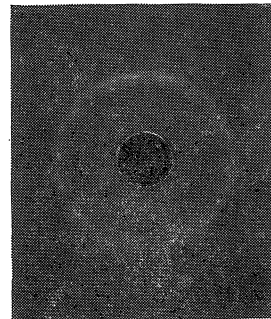


Fig.3. Relation between charging time and the diameter of X-ray Line Profile .



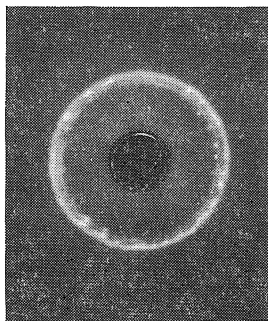
(a) Charging time : 0 min.



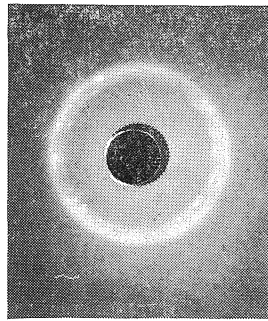
(b) Charging time : 30 min.

Photo. 1. Comparison with the diameter of X-ray ring.

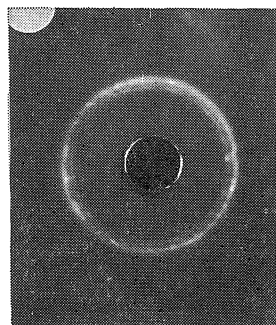
この測定結果から水素吸蔵時間が長くなる従って回折線の直径が少しずつ大きくなっていることが判る。これは素材に水素吸蔵を徐々に施すことによって結晶粒に歪みが生じ少しずつ x線を散乱させ、その結果回折線が拡



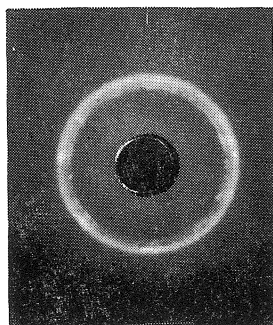
(c) Charging time : 60min.



(e) Charging time : 180 min.



(d) Charging time : 120 min.



(f) Charging time : 240 min.

Photo. 1. Comparison with the diameter of X-ray ring.

Photo. 1. Comparison with the diameter of X-ray ring.

散したものと考える。では一体この水素吸蔵による結晶粒の歪みとはどのようなものであるか検討してみた。

結晶粒の歪みを確認するために、歪みを生じさせた歪み量を数値としてみる。

応力測定結果から素材に存在する応力（焼鈍後の研磨によるものと思われる）は $\sigma_x = -2.76 \text{Kg/mm}^2$ 水素吸蔵を240分施した後の応力は $\sigma_x' = -16.58 \text{Kg/mm}^2$ 、よって水素吸蔵を240分間施すことにより $\sigma_x' - \sigma_x = -13.82 \text{Kg/mm}^2$ の応力の変化がありこれに相当する歪みが結晶粒に生じていると考えられる。それでは何故、水素吸蔵を施すことによって結晶粒が歪んだかを考察してみることにする。まず考えられる理由として、電解法により水素吸蔵を施すことからイオン状態で浸入する水素が材料内部の結晶粒界および欠陥部等に蓄積され、分子状の水素となり材料内部の一部において結晶に塑性変形を生じさせるような大きな圧力を結晶粒に及ぼしその結果結晶粒を歪ませているのではないかということである。蒲地⁽⁴⁾らはこの事柄を報告しており、また Tetelman⁽¹⁾ は約5%の引張りに相当する塑性変形が起きていると報告している。当然塑性変形が生じる大きな応力を受ければ結晶粒も歪むであろうが、しかし前述の計算値と比較すると本実験においては -13.82Kg/mm^2 と圧縮力であり、蒲地、Tetelman の結果との間には矛盾が生じている。また仮に水

素吸蔵によって応力を受けたとしても供試材の降伏点が $23 \sim 27 \text{Kg/mm}^2$ であることからしても計算値における応力はわずかであり、とても塑性変形を起こすほどの応力とは思えない。

ゆえに本実験の結果からは x 線の照射部分が材料の表面でもあり、水素吸蔵を施すことにより結晶粒が塑性変形を起こし、そのために結晶粒が歪むとははっきり言い難く、また電解法によりイオン状の水素を吸蔵することで結晶粒が塑性変形を起こすほどの応力を受けるとは考えられない。したがって結晶粒を歪ませているのはわずかな力であることがいえる。すると今度は観点を結晶格子に移さねばならなくなる。試験片は 950°C で1時間保持の焼鈍が施してあり、 $\alpha\text{-Fe}$ の体心立方格子である。体心立方格子金属は Fig.4 に示すように結晶格子点の間に大きな隙間をもつ金属であることより、釣り合っていた鉄の結晶格子内に水素原子が入り込み、新しくその水素原子と互いに釣り合おうとして結晶格子を歪ませ、結晶粒全体を歪ませることになっていると考えることが出来る。

では水素はどのような状態で体心立方格子内に入り込み、格子を歪ませているのであろうか。

一般に不純物元素の結晶格子内への入り方には侵入型と置換型があることはわかっているが水素吸蔵によって

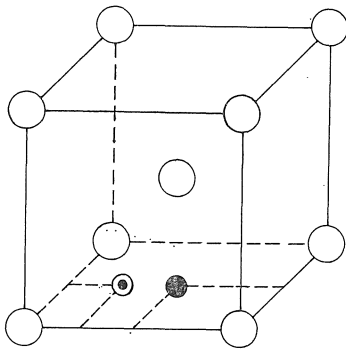


Fig.4. Space of between body centered cubic lattice.

○ = The largest space : $(\frac{1}{2}, \frac{1}{4}, 0)$

● = Next large space : $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$

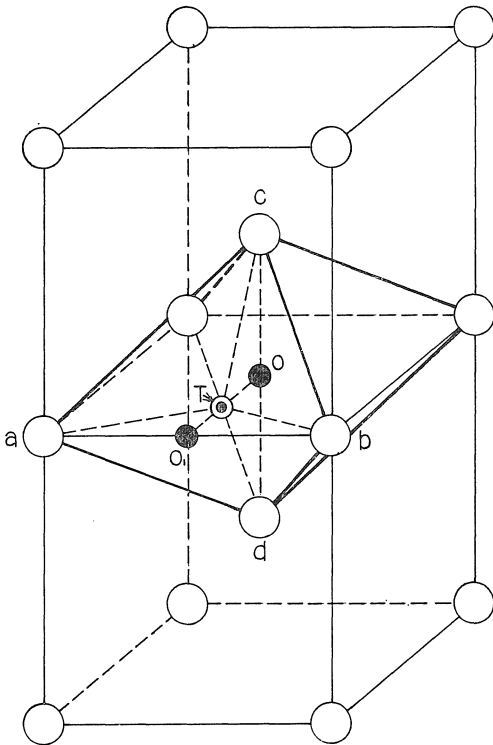


Fig.5. Hydrogen position in body centered cubic lattice.

水素原子が鉄中に侵入型として入ってくることは次のことから推察される。b.c.c. 格子の鉄の原子直径は 2.48\AA であり、それに比較して水素の原子直径は 1.06\AA と小さ

いので歪みの原因である格子の膨張が格子の Fe 原子と H 原子との置換によるものとは考えられず、水素は侵入型原子と考える。次に体心立方格子中に侵入した水素の位置についてであるが、これにはまだ定説がない。

⁽¹⁾Bastienらは水素の安定位置を四面体位置 (Fig.5のT) と考えた。彼らによれば b.c.c 格子の侵入型溶質原子の最近接原子数は平衡状態で最大でなければならないこと、その他の条件に四面体位置が合致し、八面体位置 (Fig.5のO、O₁点) では2原子が近接して反発力が大きく不安定と考えた。こうして水素は四面体位置、つまりα-Feのすべり面(112)の上に集中するという結論を得た。したがって水素脆性はすべり面(112)上を運動する転位 H⁺が捕促されるものと考えた。

これは2個の bcc 単位格子を並べて四面体型に格子をつないでみると、当然その四面体の中心に最も大きなすき間が出来ることが明らかであり、Bastienの言う様に水素の最近接原子数も4個と平衡状態においては最大になることも判る。しかし前述のように水素吸蔵による結晶粒の歪みはわずかな力によるものであって転位がすべり面上を動けるほどの応力が生じているとは断定できず、よってすべり面の転位に H⁺が捕促されるかどうか疑問である。次に八面体位置に水素が侵入するという説もあるが、これはα-Fe中のC原子とH原子の挙動が類似しており、C原子は八面体位置に侵入することからH原子も同じ位置にあると推論するものである。しかしC原子の八面位置自体も疑問視されており、H原子の位置に関するこの推論も確実なものとはいえない。しかし四面体位置、八面体位置以外に水素の侵入する格子位置を見出すことは水素が侵入型原子であることからして困難であると思われる。ゆえに鉄の結晶格子との釣り合いを保つにふさわしい水素原子の侵入位置は最も大きな隙間でしかも安定している四面体位置に落ち着くのではないかと推察する。したがって四面体位置に侵入した水素原子と正規の位置にあるFe原子との間に新しい釣り合い状態を起し、体心立方格子の形が内部に向かって縮んだような格子状態になり、結晶粒全体も縮んだような状態にいたり、その結果としてX線による応力測定から圧縮の応力として測定結果が出ているものと説明することが出来、ある程度納得することも出来る。さらに水素吸蔵を施すことによりこのように格子の歪んだ材料において疲労を結びつけて見ると疲労強度等が減少することも何かうなづけるような気がする。

次に別の観点から結晶粒の歪みを考察してみる。それは素材および240分間の水素吸蔵を施した試験片と、それを疲労破壊させたものとの結晶配向の変化をX線回折像から考察する。Photo2 (a), Photo2 (b), Photo2 (c)にその観察結果を示す。

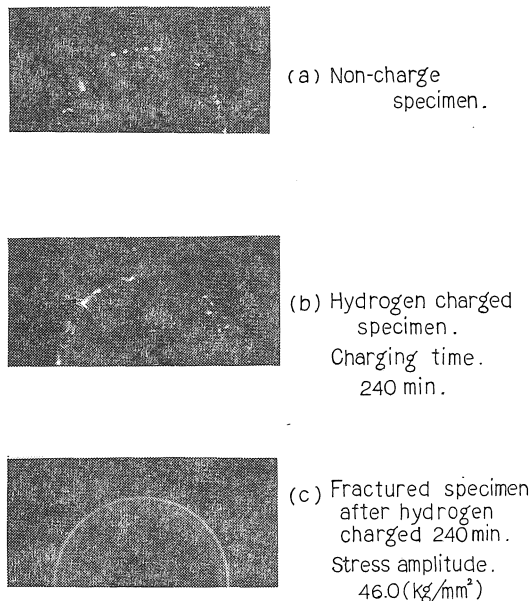


Photo. 2.

Change of preferred orientation.

この結果から Photo2(a) は素材であるが、回折像の強度が不均一であり、しかも像が斑点状になっている。これは供試材 (SS41) が冷間圧延してあることから結晶そのものは方位配列になっており、また結晶粒の大きさもある程度そろっているためと考えられる。

Photo2(b) は水素吸蔵を240分間施したものであり、Photo2(a) と比較して少し強度が均一なものになり、斑点も連続的なものになっている。これは水素吸蔵を施すことによって格子が歪み、全体として結晶粒が歪んだために結晶の方位配列が幾分乱れたためと思われる。

Photo. 2 (c) は水素吸蔵を240分間施した後に、繰返し曲げ疲労試験機で破壊させた試験片の断面近傍の回折像である。Photo. 2 (b) と比較すると強度が均一で完全な円環になっている。これは水素吸蔵によって生じた結晶粒の歪みが繰返し応力によって増加し、ついには結晶の配向が全くでたらめになってしまったものと考えられる。よって回折像の強度を均一化させているのは結晶粒の歪みによる結晶の配向のばらつきによるものと推察でき、この結果からも水素吸蔵を施すことにより結晶粒が歪むものと考えられる。

4. 総括

この研究は水素吸蔵を施した炭素鋼に生じる結晶格子を通した結晶粒の変化に注目してX線回折像により観察を行ない、考察したものである。

実験に供した材料は一般構造用圧延鋼材のSS41を使用し、水素を吸蔵させる方法は10%稀硫酸溶液中におい

て0.1A/cm²の直流電流を流す電解法を用いた。電解時間は30分、60分、120分、180分、240分間とした。

X線の測定条件は特性X線としてCo-K α 線を採用し、Feフィルターを通して(310)面の回折線を背面反射法により写真に撮った。スリット径は1mm ϕ のダブルピンホール、フィルムと試料間の距離70mm、管電圧35KV、管電流10mA、露出時間は40分とした。

この研究結果をまとめてみると次のようになる。

- (1) (310)面のX線回折直径は水素吸蔵時間が長くなるにしろがって少しずつ大きくなっており、これは水素吸蔵によって結晶粒が歪んだものとする。
- (2) 水素吸蔵によって結晶粒塑性変形が起こるほどの大きな応力が生ずるとは考えられず、結晶粒の歪みは塑性変形によるものとは思われない。結晶粒を歪ませているのはわずかな力である。
- (3) 結晶粒の歪みは結晶格子歪みに起因しているものと思われる。元来釣り合っていた α -Fe(体心立方格子)結晶格子内に水素原子が入り込み、その水素原子と新たに釣り合おうとして結晶格子を歪ませ、その格子歪みが広がって結晶粒全体をも歪ませることに至っていると考えられる。
- (4) 水素原子は置換型原子でなく、侵入型原子であることから、体心立方格子における侵入水素の存在位置は四面体位置、八面体位置が考えられるが、最も大きな隙間で、しかも平衡状態において必要な最近接原子数も4個と最も多いことから四面体位置と推察する。
- (5) 素材、水素吸蔵を240分間施した試片、それを疲労破壊させた試験片の断面近傍と3種類の回折像を比較すると、強度が不均一だったものが順に均一化されてくる。これは結晶の方位配列が水素吸蔵による結晶粒の歪みで乱れ、疲労破壊によって完全に配向がでたらめになってしまったためと思われる、この強度が均一化される点からも水素吸蔵を施すことにより結晶粒が歪むものと考えられる。

今後の問題として水素吸蔵による結晶格子歪みをまた水素原子の侵入位置を正確なデータで裏付ける必要がある。さらに脆化を起こしやすい面をX線で回折していくことも必要である。

5. 参考文献

- (1) 大谷南海男著
「金属の塑性と腐食反応」
- (2) 片岡隆, 岩永弘之
愛工大研報 №7. 72 (1972)
- (3) 片岡隆, 岩永弘之
愛工大研報 №8. 73 (1973)
- (4) 蒲地一義
材料学会誌 vol.18. №599. (1969)