

種々な水素発生電位下における SUS430 ステンレス鋼の破面形態

岩永弘之・沖 猛雄*

Fracture Surface Morphology of SUS430 Stainless Steel under various Hydrogen Evolution Potentials

Hiroyuki IWANAGA and Takeo OKI

The morphology of fracture surface due to the hydrogen embrittlement indicates the different fracture surface by the state of applied stress, environments and materials. In the first step to elucidate the mechanism of hydrogen embrittlement, the slow strain rate tension tests were carried out under various hydrogen evolution potentials on the cathodic polarization curve which was obtained in 3% NaCl solution.

This study was aimed to compare and examine the relation between the setting potential and the morphology of fracture surface. The main results obtained are summarized as follows.

- (1) The commencement potential of cathode reaction in SUS430 has turned out to be shifted until $-0.5V$ (vs.S.C.E.) with increasing tensile stress also from the SEM observation. That is to say, the morphology of fracture surface in this potential have analogy with those in atmosphere.
- (2) The hydrogen embrittlement fracture surface of SUS430 due to the cathode reaction in 3% NaCl solution indicates the transgranular fracture or Quasi-cleavage fracture at the outside region of specimen. In addition, the micro crack result from degradation of grain binding force formed at the surface vicinity layer of specimen. This tendency is more pronounced in the conditions of lower setting potential and lower strain rate. Macroscopic rupture progress toward the internal region from the outside of specimen.

1. 緒言

資源の有効利用および損失防止あるいは装置、構造物の安全性確保の面から金属材料の腐食問題に対する関心が急激に高まりつつある。とりわけ、応力腐食割れ、水素ぜい化割れは応力と電気化学的現象との相互作用によって起る局所的な破壊現象であるため、安全性の上から大きな問題とされている。しかしながら、この現象は材料、環境および応力の三者の組み合わせによる複雑なものであり、その解明と対策の樹立が急がれているものの、未だ、多くの問題を残している。

腐食挙動の解明には腐食性水溶液中での分極挙動と密接な関係がある。そして、種々な条件下において供試材の分極挙動を調べるのが重要である。特に、孔食、応力腐食割れ、水素ぜい化割れの研究などへの利用にも興味を持たれている。

水素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原子状水素として材料内部に侵入し、欠陥部、結晶粒界等に蓄積されることによって分子状水素に再結合され、高圧力に達すると微小な割れを形成して破壊に至る水素ぜい化現象を引き起す。応力が存在する状態下においては、破壊に至らない降伏点においても応力と水素との相互作用により短時間で破壊に至る現象を呈する。一般には遅れ破壊としてよく知られている。水素ぜい化現象に関しては材料側因子および環境側因子に注目して、種々な方法で研究が行われており、水素ぜい化現象および機構に関してはかなり明らかになってきたが、不十分で不明な点も多く、定説となるものはなく、盛んに研究されているのが現状である。水素ぜい化の研究の1つに走査型電子顕微鏡を用いた破面観察がある。一般に破面の形態は作用応力の状態

、環境、材料によって異なることはよく知られている。我々は水素ぜい化を含め、腐食は電気化学的現象であり、腐食挙動の解明には腐食性水溶液中で求められるアノード分極曲線およびカソード分極曲線上の電位が大きな役割を成すものと考え、研究を進めている。このように分極挙動を根底においた研究報告は僅かである。

今回は水素ぜい化の機構を解明する一連の実験の1つとして、3%NaCl水溶液中で求めたSUS430ステンレス鋼のカソード分極曲線上における種々な水素発生電位を試験片のみに与え、水素が発生している状態で低ひずみ速度引張試験を行った。そして、この実験において得られた破断試料のSEMを用いた破面観察から、破面形態は種々な状態の水素発生を指示設定電位によってどのように推移して行くのか、また、低ひずみ速度引張試験による巨視的き裂の進展方向は設定電位によりどのように変化して行くのかについて比較、検討することを目的とした。

2. 供試材および実験方法

供試材としては、ステンレス鋼の中で最も水素の影響を受けやすいと言われているフェライト系ステンレス鋼(SUS430)を用いた。破面観察に用いた試料は、電位を3%NaCl水溶液中で求めたカソード分極曲線上から-0.5, -1.0, -1.5, -2.0V(vs. S. C. E.) に設定し、引張速度が0.5 および0.005mm/min. の条件下における引張試験から得られたものである。破断面は超音波洗浄を施した後、走査型電子顕微鏡(日本電子製、JSM-100)を用いて破面観察を行なった。低倍率による全体写真から、ぜい化が見られる側に関して倍率を350倍に上げて連続撮影し、破面形態の分布図を作製した。さらに、詳細な破面形態を知るため、試料の各部分を高倍率で数多く撮影した。

3. 結果および考察

3-1. 設定電位による破面形態の推移

設定電位の違いによる破面形態の推移をSEM観察によって行った。設定した電位が、0Vおよび-0.25V(vs. S. C. E.) のとき、試験片側面に形成された孔食を起因としてき裂が発生し、破断に至っていた。

種々な水素発生電位下で低ひずみ速度引張試験を行ない、得られた収縮率の変化および破断までに要する時間の変化をFig. 1, 2 に示す。

この結果から大気中における収縮率は31.9%、破断までに要する時間は、引張速度が0.5mm/min. の場合で21.6min.、0.005mm/min. の場合で1875min. であ

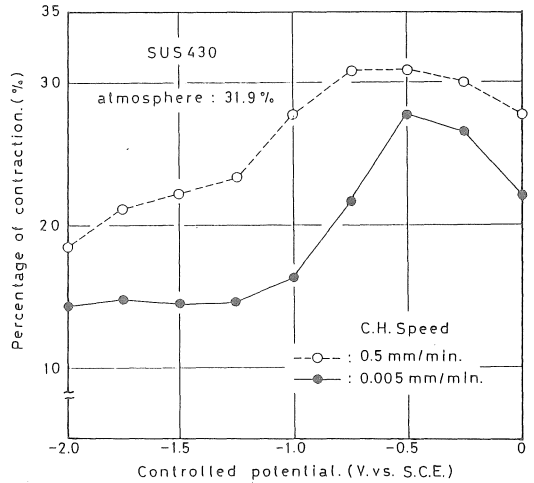


Fig. 1. Changes of contraction under various hydrogen evolution potentials in 3% NaCl solution.

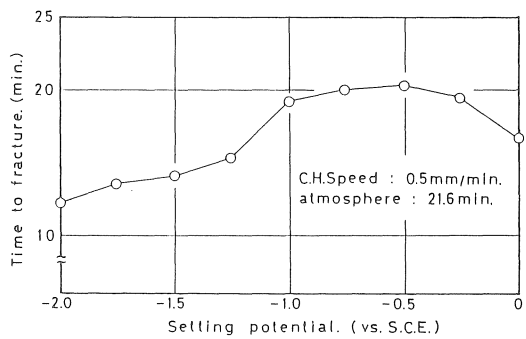
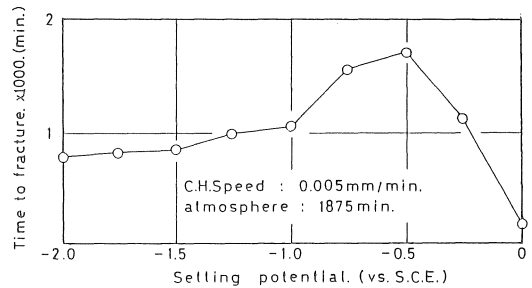


Fig. 2. Changes of time to fracture under various hydrogen evolution potentials in 3% NaCl solution.

るのに対し、電位を-0.5V(vs. S. C. E.) に設定したとき、収縮率は、引張速度が0.5mm/min. で30.8%、0.005mm/min. で27.7%を示す。また、破断までに要する時間は、引張速度が0.5mm/min. で20.0min.、0.005mm/min. で約1700min.を示すことから、試験片は発生する水素の影響を受けてなく、大気中における値

に近い値を取る。

この条件下で得られた破断試料の破面観察結果をそれぞれ、Fig.3,4 に示す。破面形態は大きなディンプルI型とこれらを結合する形の小さなディンプルII型で占められる延性破面であった。大気中における破面形態と類似していた。

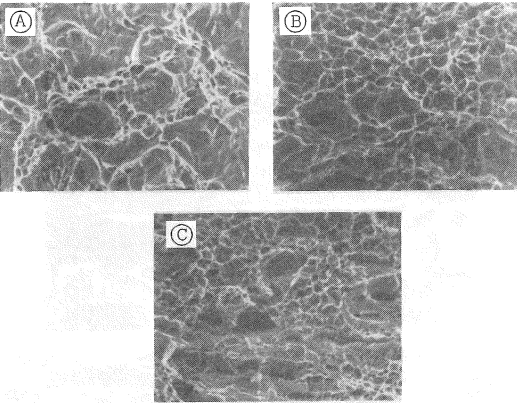
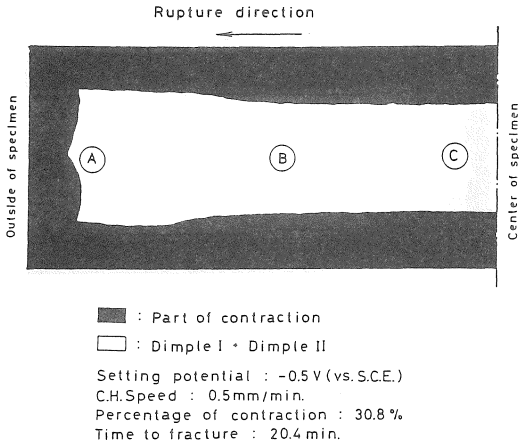


Fig. 3. Schematic view of fracture surface and SEM micrographs observed in region A,B and C.

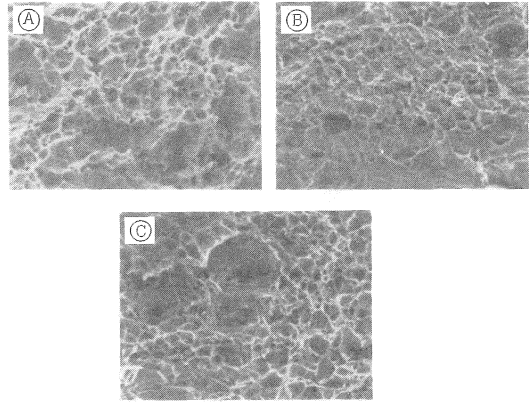
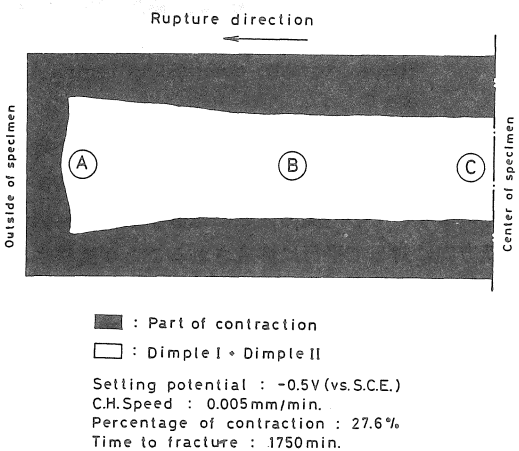


Fig. 4. Schematic view of fracture surface and SEM micrographs observed in region A,B and C.

設定電位 $-1.0V$ (vs.S.C.E.)の条件下における低速引張試験から得られた試料の破面観察結果について、引張速度が 0.5mm/min と速い場合をFig.5 に示す。収縮率は 27.8% で、大気中における値 31.9% と大差なく、破断までに要する時間も 19.2min で、大気中における 21.6min とほぼ同じである。

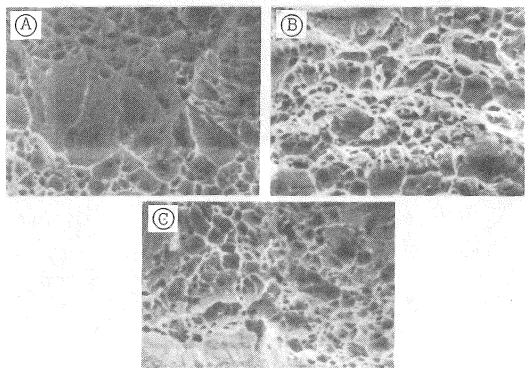
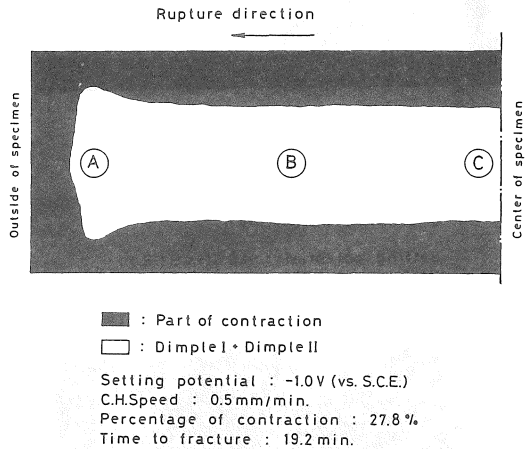


Fig. 5. Schematic view of fracture surface and SEM micrographs observed in region A,B and C.

破面形態は、破断面の大部分がディンプルIおよびIIで占められた延性破面であった。同一条件で引張速度を0.005mm/min.と遅くした場合に得られた試料の破面観察結果をFig.6に示す。収縮率は大気中における値より15.7%小さい値を取った。また、破断までに要する時間は1050min.となり、大気中と比較してぜい化したことを示す。

破面は破断面外周領域にぜい化に起因する粒内破壊とぜい化した材料において見られるへき開破壊および擬へき開破壊との混じり合った平らな領域が僅かに存在する形態であった。さらに、その内側の領域には、試験片の圧延方向に平行な微小割れの形成が観察された。破断面中央部分は延性破壊特有の大きなディンプルIと小さなディンプルIIとの混合延性破面が広範囲に存在していた。

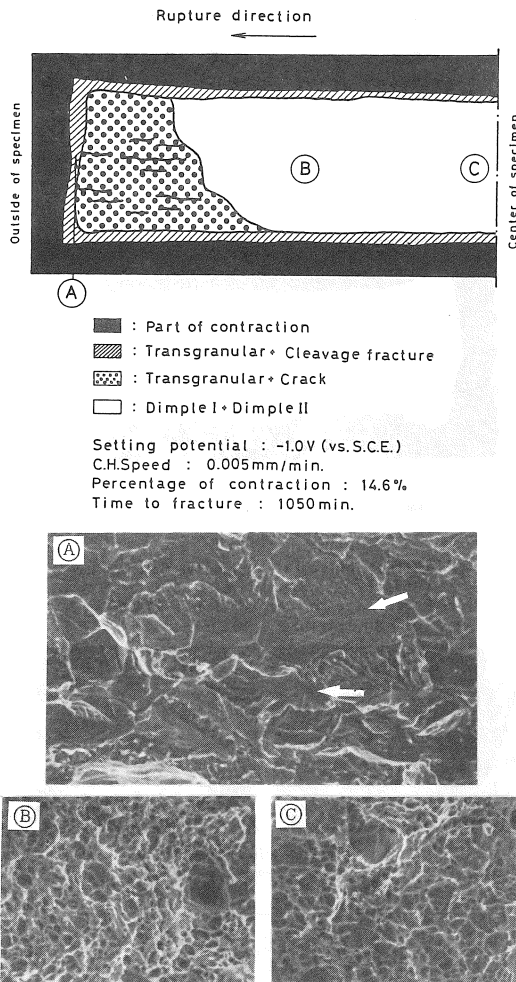


Fig. 6. Schematic view of fracture surface and SEM micrographs observed in region A,B and C.

設定した電位を-1.5V(vs.S.C.E.)に下げ、引張速度が0.5mm/min.と速い条件下において得られた試料の破面観察結果をFig.7に示す。収縮率は22.2%と小さな値になり、収縮しにくくなったことを示す。また、破断までに要する時間も14.0min.となり、ぜい化したことを示す。

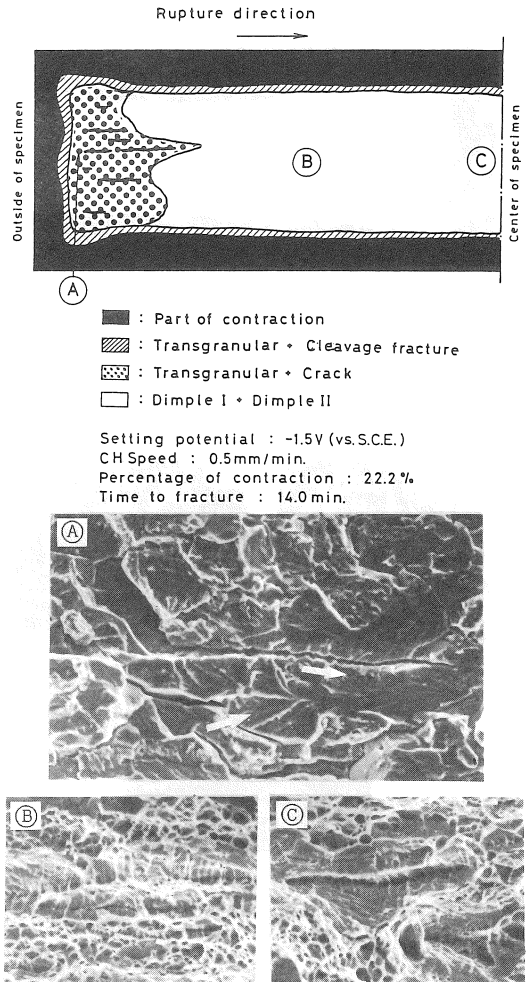


Fig. 7. Schematic view of fracture surface and SEM micrographs observed in region A,B and C.

このときの破面は、試験片外側部の領域にへき開破壊および擬へき開破壊を含む粒内破壊が存在する形態になり、その内側の領域には微小割れが材料の圧延方向に対して平行に形成されることが観察された。しかし、破断面中央部分はディンプルIおよびディンプルIIが広範囲に存在し、延性が強いことを示す。引張速度が0.005mm/min.と遅い場合において得られた試料の破面観察結果をFig.8に示す。収縮率の値は14.5%と僅かになり、何れの方にも収縮

しなくなったことを示す。破断までに要する時間も850min.と短くなる。

破面は破断面外側部から粒内破壊とへき開破壊および擬へき開破壊との混合した領域、さらに、微小割れの混在する領域が破断面の2/3を占める。微小割れの形成は数多くなり、破断面中央部分の僅かな領域のみにディンプルが存在する形態を呈することから、ぜい化の度合いが大きくなったことを示す。

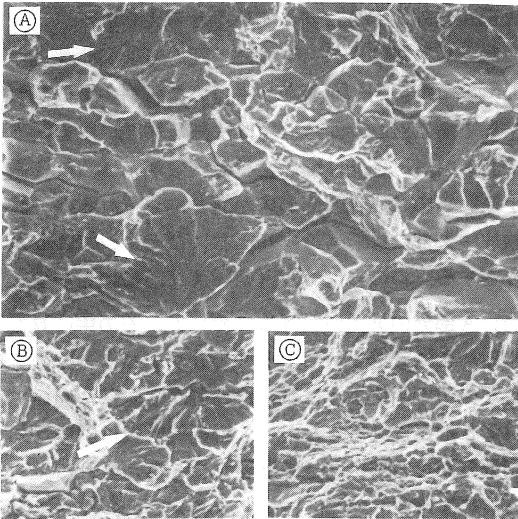
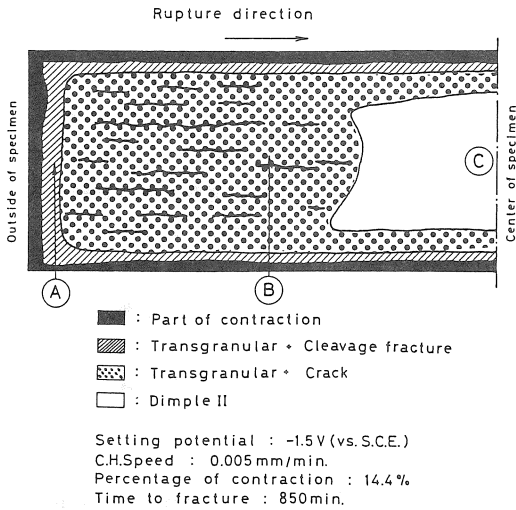


Fig. 8. Schematic view of fracture surface and SEM micrographs observed in region A, B and C.

-2.0V(vs. S. C. E.)の設定電位において、引張速度が0.5mm/min.と速い引張試験から得られた試料の観察結果をFig.9に示す。収縮率の値は18.4%とより小さくなり、破断までに要する時間も12.2min.と短くなる。

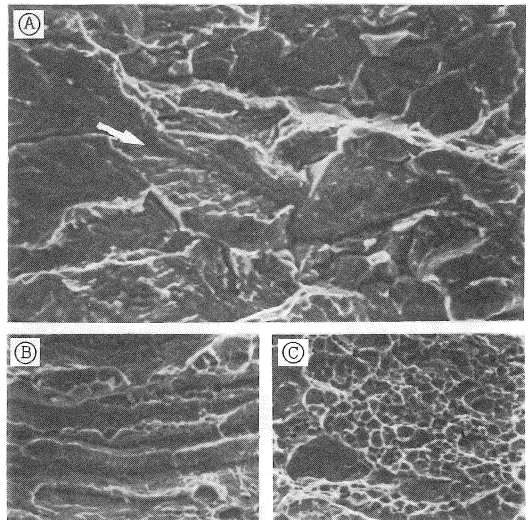
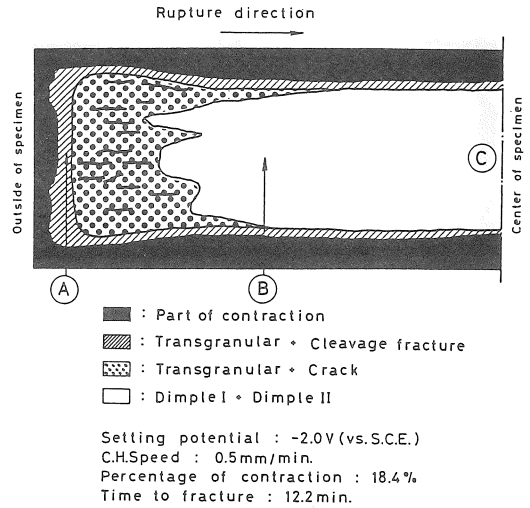


Fig. 9. Schematic view of fracture surface and SEM micrographs observed in region A, B and C.

破面形態は破断面外側領域にへき開破壊および擬へき開破壊を含む粒内破壊が存在するようになる。さらに、試験片表面に近い領域には微小割れの形成が観察された。ぜい化した領域は、-1.5V(vs. S. C. E.)の設定電位で、引張速度が0.5mm/min.の条件下において得られた試料より増加している。しかし、破断面中央部は延性破壊特有のディンプルIおよびディンプルIIで占められている。

引張速度を0.005mm/min.と遅くしたときに得られた試料の破面観察結果をFig.10に示す。

収縮率の値が14.2%、破断までに要する時間が800min.となり、-1.5V(vs. S. C. E.)の設定電位における値とほぼ同じ値を示す。破面形態も-1.5V(vs. S. C. E.)の設定電位の場合に類似している。

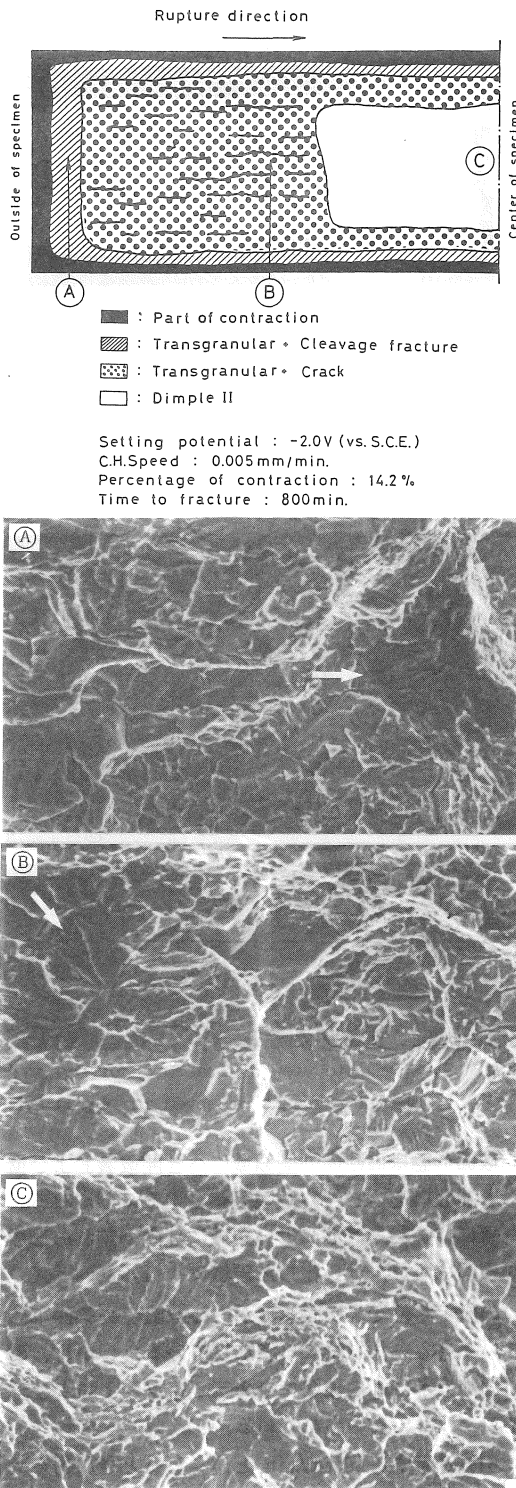


Fig. 10. Schematic view of fracture surface and SEM micrographs observed in region A, B and C.

3-2. 巨視的き裂進展方向の観察

設定電位が $-0.5V$ (vs. S. C. E.)における破面観察結果であるFig. 3, 4 から、引張速度が異なっても破断面は延性破壊特有の等軸ディンプルで占められ、大気中破断と類似していること、破断面外側部に相当する領域のSEM 写真に伸長ディンプルが僅かに見られることから、この条件下における巨視的き裂の進展方向は試験片中央部分から外側部分に向かっていると判断した。

設定した電位を $-1.0V$ (vs. S. C. E.)に下げ、引張速度が $0.5mm/min.$ と速い引張試験において得られた試料の破面観察結果であるFig. 5は、まだ、等軸ディンプルが破断面の大部分を占めていることを示す。

したがって、巨視的き裂の進展方向は試験片内部から外側に向かっていると考えられる。

引張速度を遅くして $0.005mm/min.$ にするとFig. 6 に示すように試験片外側部分にぜい化部分が僅かに形成されるが、等軸ディンプルの延性部分が広範囲に存在している。A部分の拡大SEM 写真に存在するへき開破壊ファセット中のリバーパターンの方向が矢印で示すように内部から外側に向いていると推定されることから、巨視的き裂の進展方向は試験片中央部から外側部分に向っていると考えられる。

設定した電位が $-1.5V$ (vs. S. C. E.)で、引張速度が $0.5mm/min.$ の引張試験から得られた試料の破面観察結果であるFig. 7 からは試験片外側領域にへき開破壊および擬へき開破壊を含む粒内破壊、さらに、微小割れ等のぜい化部の形成が僅かに見られるが、試験片中央部にはディンプルIおよびディンプルIIが存在する。この量は $-1.0V$ (vs. S. C. E.)に比して少ない。A部分の拡大SEM 写真において、その中に存在するへき開破壊ファセット中のリバーパターンの方向が矢印で示すように試験片外側から内部に向いていると推定されることから、巨視的き裂は試験片外側部分から内部に向って進展すると考えられる。

引張速度を $0.005mm/min.$ にするとFig. 8 に示すように粒内破壊とへき開破壊および擬へき開破壊との混ざり合った領域、粒内破壊と微小割れとの混在するぜい化した領域が増す。A, B部の拡大SEM 写真に存在するへき開破壊ファセット中のリバーパターンの方向は矢印で示すように試験片外側部分から内部に向かっていることにより、巨視的き裂は試験片外側から内部に向って進むと考えられる。

この傾向は、設定電位が $-2.0V$ (vs. S. C. E.)、引張

速度が0.5mm/min.と速い条件下の引張試験から得られた試料でも見られる。引張速度が0.005mm/min.と遅い条件下で得られた試料については、-1.5V(vs. S.C.E.)の設定電位における試料とほぼ同様である。

4. 結言

本研究は3%NaCl水溶液中で求めたSUS430鋼におけるカソード分極曲線上の種々な水素発生電位を試験片のみに与え、低ひずみ速度引張試験を行ない、得られた試料の破断面についてSEMより破面観察を行った。得られた結果をまとめると次のようである。

- (1)、SEMによる破面観察から、-0.5V(vs. S.C.E.)の設定電位下における破面形態は大気中における破面形態と類似して、ディンプルIおよびディンプルIIで占められ、収縮した部分が大きく現われる。
- (2)、SUS430鋼の水素ぜい化破面は、試験片外側領域にへき開破壊および擬へき開破壊を含む粒内破壊を呈する。さらに、微小割れの形成が見られる。
- (3)、発生する水素に起因するぜい化の程度は、引張速度が0.5mm/min.と速い場合、発生する水素の激しい-1.5V, -2.0V(vs. S.C.E.)の設定電位下でも僅かである。しかし、引張速度を遅くして0.005mm/min.にすると、-1.0V(vs. S.C.E.)の設定電位で試験片外側部分にはへき開破壊および擬へき開破壊を含む粒内破壊のぜい化領域がすでに存在する。さらに、微小割れが形成される。この傾向は設定した電位が-1.5, -2.0V(vs. S.C.E.)になるとより強くなる。
- (4)、ぜい化に伴う巨視的き裂の進展方向は、設定電位が-1.5V(vs. S.C.E.)、引張速度が0.5mm/min.の条件下で、すでに、試験片の外側部分から内部へ向うようになる。引張速度が0.005mm/min.

になると、その傾向はより強くなる。巨視的き裂が試験片外側部分から内部へ進展する傾向は設定電位が-2.0V(vs. S.C.E.)で、引張速度が0.005mm/min.の条件下になるとより顕著になる。

参考文献

- 1) 大谷南海男、“金属の塑性と腐食反応”、P.157 (1972)、産業図書
- 2) H.H.Uhlig, “Corrosion and Corrosion Control”, P.321, (1985), John Wiley & Sons
- 3) 南雲道彦、宮本勝良、日本金属学会誌、45、1309、(1981)
- 4) 小寺澤啓司、内田仁、山田巖、材料、35、1043 (1986)
- 5) 北川英夫、小寺沢良一、“フラクトグラフィ” P.52、127、(1977)、培風館
- 6) N.F.Fiore and B.J.Berkowitz, “Advanced Techniques for Characterizing Hydrogen in Metals” 25,43,(1982)
The Metallurgical Society of AIME
- 7) L.Engel and H.Klinge, “An Atlas of Metal Damage” 105,(1981),Wolfe Science Books
- 8) 寺崎富久長、材料、29、634、(1980)
- 9) 米沢俊一、山川宏二、吉沢四郎、材料、33、191 (1984)
- 10) 小寺澤啓司、内田仁、山田巖、材料、35、1043 (1986)
- 11) 岩永弘之、沖猛雄、材料、36、327、(1987)
- 12) 岩永弘之、沖猛雄、材料、37、223、(1988)
- 13) Haute, S.V. and Brabers, Werkstoffe und Korrosion, 25,663,(1974)
- 14) 桑野三郎、沖猛雄、材料、29、406、(1980)

(受理 平成2年3月20日)