

Research Reports of the Research Institute
of Industrial Safety, RIIS-RR-90, 1990

UDC 620.194:178.3,669.14,546.11:212:33'131,539.211:219.2:431

1. 構造用鋼の疲労き裂に対する水素雰囲気の影響
— 大気圧水素の場合について —

田中正清*

The Influence of Hydrogen Atmosphere on Fatigue Crack
Growth Behaviours in Structural Steel SB42
- In the Case of 1 Atm Hydrogen -

by Masazumi TANAKA*

Abstract: In the previous study, the environmental effects of pure and salt water on fatigue crack growth (FCG) behaviours were investigated under low cycle loading condition for low carbon structural steels. The result showed that such aqueous environments remarkably accelerated their FCG rates in high ΔK range, which was supposed to be caused by cyclically induced hydrogen embrittlement.

In this study, therefore, to certify such supposition, FCG experiments were carried out on one of the same steels SB42 in 1 atm hydrogen gas atmosphere under similar low cycle and high cycle loading conditions, and the effects of both aqueous and hydrogen environments were comparatively investigated on the FCG rates and the feature of fracture surfaces.

(1) Under the low cycle condition, 1 atm hydrogen atmosphere remarkably accelerated fatigue crack growth rate dl/dN of mild steel SB42 by a factor of about 25 in high ΔK range ($30 \sim 80 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$), compared to that in air. This acceleration effect was fairly larger than that in the aqueous environments (a factor of about 5). The similar brittle features of fractured surfaces in hydrogen and aqueous environments supports the aforementioned supposition on the mechanism of FCG acceleration in aqueous environments. The larger FCG acceleration effect in hydrogen than in water environments corresponds to the higher areal percentage of brittle fractures in hydrogen than in the latter.

(2) On the other hand, high cycle FCG rate dl/dN in the lower ΔK range ($10 \sim 20 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$) and the ΔK_{th} value in hydrogen coincided with those in dry air, that is, hydrogen atmosphere does not affect the very low FCG rate of this steel. Although not decisive, this result also corresponded to little differences in fracture morphology in dry air and hydrogen.

(3) With regards to the above results, it seems that the effect of hydrogen gas on dl/dN appears at rather low ΔK region and gradually increases with increasing ΔK value, showing a different type from any of three types of corrosion fatigue crack growth behaviours proposed by McEvily et al.

Key Words: Corrosion Fatigue, Crack Growth, Hydrogen Atmosphere, Aqueous Environment, Fracture Mechanics, Fractography, Structural Steel, Hydrogen Embrittlement

*機械研究部, Mechanical Safety Research Division

1. 緒 言

鋼材の腐食疲労の挙動については高強度材を中心に数多くの研究がなされている。しかし、最も幅広くしかも大量に使用されている大型産業用機械・施設の構造用低炭素鋼についての、高応力・低サイクル疲労条件^{1,2)}や下限界を含む低速き裂伝ば条件³⁾を対象とした研究はなお不十分な状態である。

したがって、著者はそのような材料および負荷条件での腐食疲労特性を検討するための実験的研究を手がけ、前報⁴⁾では実験的な条件の一つとしてまず自由腐食条件下の食塩水および純水を採り上げその環境効果について報告した。その実験の結果、低サイクル条件下でのき裂伝ばは塩素イオンおよび溶存酸素が存在するか否かに関わらず水環境中においてかなりの程度加速されることが確認された。その原因としては水中から侵入する水素による繰返しぜい化機構が推定されたがそれをはっきりさせるためにはなおいろいろな観点からの検討が必要と思われる。

そこで本研究では、そのような水環境の影響のメカニズムの解明を主目的として、直接に大気圧水素ガス中で同様な低サイクル条件およびそれと対症的なき裂伝ばの下限界を含む高サイクル条件での疲労き裂伝ば実験を実施し、破壊力学およびフラクトグラフィ的観点からその環境効果を調べた。なお、低サイクルと高サイクルのデータの関連づけの意味から、純水中のみではあるが、低繰返し速度で低応力(低応力拡大係数)条件の実験を行うと共に、高サイクル条件では比較のために不活性ガス環境や水環境下での実験も実施したのでそれらの結果も合わせて報告する。

Table 1 Chemical compositions of test materials
供試材の化学成分 (wt%)

	C	Si	Mn	P	S
SB42 (T32)	0.18	0.22	0.72	0.014	0.010
SB42 (T6)	0.14	0.24	0.70	0.018	0.006

Table 2 Mechanical properties of test materials
供試材の機械的性質

	δ_y MPa	δ_B MPa	δ %	ϕ %	Hv
SB42 (T32)	238.3	433.5	36	60	125
SB42 (T6)	294.2	431.5	32	-	161

2. 材料および試験片

供試材は市販の厚さ 32mm および 6mm のボイラ用圧延鋼 SB42 厚板である。Table 1 および Table 2 にそれらの化学成分および機械的性質を示す。32mm 材は前報と同一材である。これらの供試材から低サイクル疲労用には大形 (23T × 160W × 1000L) の、高サイクル疲労用には小形 (4T × 100W × 250L) の、それぞれ Fig. 1 に示す形状・寸法の中央スリット付き平板試験片を作成した。研削仕上げした試験片はいずれも中央部表面を両面ともさらにエメリー紙およびバフで研磨した後、スリット前方に 0.5mm 間隔のけがき線を入れた。

3. 実験方法

大形試験片での低サイクル疲労試験の方法は前報と同じで、プログラム制御装置付きの 500t 万能試験機を用い繰返し引張り-引張り様式で実施した。応力 $\sigma = 132.4 \pm 98.1$ MPa, 応力比 $R = \sigma_{\min} / \sigma_{\max} = 0.15$, 繰返し速度は 0.05Hz である。大形試験片での低応力試験は応力を上記の値の 0.5 倍から 1.25 倍までステップ状に上昇させて行った。小型試験片での高サイクル疲労試験は 10t 電磁共振型疲労試験機を用い、き裂成長の下限界応力拡大係数 ΔK_{th} を求めるためステップ状荷重漸減方式で $R = 0$, 繰返し速度 145Hz にて実施した。

空気を除く気体環境での試験は両試験片ともアクリ

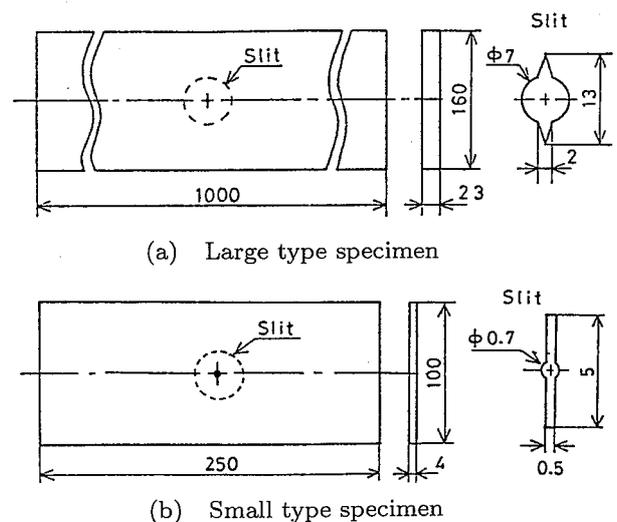


Fig. 1 Configuration of fatigue specimens
疲労試験片の形状および寸法 (mm)

ル製の環境槽を試験片中央部に装着し、それに大形試験片では約 0.5 l/min, 小型試験片では約 0.2 l/min の流量で環境ガスをポンベからほぼ 1 atm に減圧して供給しつつ実施した。水素は 99.99999%, アルゴンは 99.999% の純度で露点はともに -70°C である。乾燥空気の場合はシリカゲルで除湿して露点を -60°C とした状態, 湿り空気の場合は相対湿度を約 95% に保った状態の空気を循環させた。純水中での低応力試験の環境設定は前報⁴⁾と全く同じであり, 純水は窒素ガスを吹き込んで溶存酸素を除去したものをを用いた。温度はいずれも 25 ± 2°C である。

疲労き裂長さ (半長 l mm) の測定法, その成長速度 dl/dN (m/c) および ΔK_{th} ($\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$) の決定法は既報⁴⁾と同じである。破断した試験片の破面の観察には走査型電子顕微鏡を用いた。微視的破面形態の占める面積率の測定法も既報とおなじである。

なお, 応力拡大係数の計算には次式⁵⁾を使用した。

$$\Delta K = \Delta \sigma \{ \pi l \sec(\pi l / W) \}^{1/2} \dots \dots \dots (1)$$

ここで, $\Delta \sigma = \sigma_{\max} - \sigma_{\min}$, l はき裂の半長, W は試験片の幅 (mm) である。

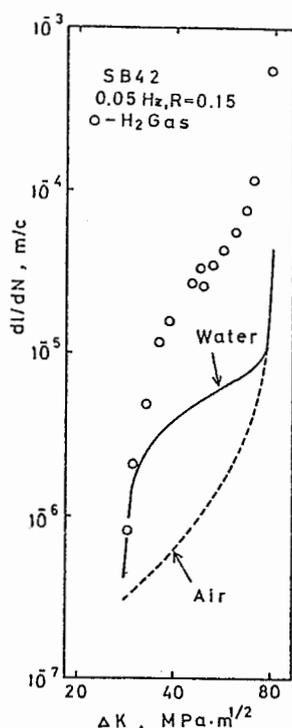


Fig. 2 Effect of hydrogen on dl/dN in high ΔK condition (0.05 Hz)
高 ΔK 域の疲労き裂成長速度に対する大気圧水素雰囲気の影響

4. 実験結果および考察

4.1 疲労き裂伝ば挙動

4.1.1 水素ガス中の低サイクル疲労き裂伝ば

大形試験片を用いたこの場合の巨視的疲労き裂伝ば速度 dl/dN を応力拡大係数の変化幅 ΔK に対して両対数プロットすると Fig. 2 のようになる。同図中には同じ材料について前報で求めた空気中および水中 (純水と食塩水とで差はなかったのでここでは水と呼ぶ) のデータを併記している。水素ガス中の dl/dN は本実験でのほぼ全域において空気中では勿論, 水中よりもかなり大きくなっている。

空気中の dl/dN を基準とすると, 水中と大気圧水素中ではその加速効果に若干違いがあつて, 水中では低 ΔK 側で大きく高 ΔK 側になるにつれて小さくなるのに対し, 水素中では高 ΔK 域でもかなり大きな加速効果が見られる。最大の加速効果は水中で約 5 倍であるが水素中では 25 倍に達する。但し 30 $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ あたりの低 ΔK 域, および 80 $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 付近の最終破断域ではいずれも空気中のデータに近づく傾向を示している。

4.1.2 水素ガス中の高サイクル疲労き裂伝ば

小型試験片によって実施した水素ガス中での高繰返し速度での実験結果を低サイクルの場合と同様に $dl/dN - \Delta K$ 関係として Fig. 3 に示す。同図には比較のためアルゴン, 実験室空気, 乾燥空気, 湿り空気, 純水, および空気飽和 3% 食塩水中での実験結果も示している。再現実験は実施していないので断定的なことは言えないがそれぞれの環境の大略の効果は示していると思われる。

この結果から判断する限りでは, 水素ガス環境中の dl/dN は, 実験室空気中での ΔK_{th} のすぐ上の極低 ΔK 条件において, 水分含有率を変えた全ての空気中およびアルゴン中の結果と重なっており, 有意の差は見られない。ところがこの低 ΔK 域で, 水環境のデータは純水中と食塩水中いずれもそれらのグループよりかなり下側の同じ位置に来ている。この ΔK 条件では純水中は勿論, ΔK 漸減実験法での食塩水中でも顕著な酸化皮膜はまだ形成されていないから, それはき裂内部に入った水のくさび効果によるものと推測される。本実験のように荷重繰変えし速度が大きい場合 (148Hz) そのような効果は十分に予測される。

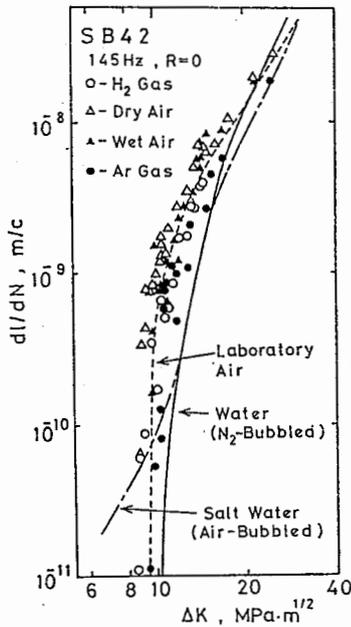


Fig. 3 Effect of hydrogen on dl/dN in low ΔK condition (145 Hz)
低 ΔK 域の疲労き裂成長速度に対する大気圧水素雰囲気の影響

Suresh および Ritchie は 2・1/2Cr-1Mo 鋼の乾燥水素および湿潤空気中の $dl/dN - \Delta K$ 関係を実験し⁶⁾、湿潤空気の方が dl/dN が低い理由を腐食生成物による有効なき裂開口比の減少で説明している。これと同様な考え方はさらに前からくさび効果として提案されていた⁷⁾。しかし、上述のように本実験の範囲では必ずしも湿り空気と水素とでは dl/dN にはっきりした差はない。このような両実験での環境効果の違いは、単純に材料の違いによるものか、微妙な環境設定の差によるものか、現段階でははっきりしないため今後データの再現性の確認を含め検討が必要である。

Fig. 4 はいろいろな環境に対し $dl/dN = 10^{-11}$ m/c を基準として決定した ΔK_{th} の値である。いずれの環境もデータが一つであり決定的なことは言えないが、水素中での ΔK_{th} は乾燥空気中と殆ど同じであり、水分を含む空気、アルゴン、純水および溶存酸素を除いた食塩水よりは小さい。しかし、その差はわずかであり、基本的には水素を含めたこれらの環境は疲労き裂成長の下限条件の ΔK_{th} には顕著な影響を与えないようである。なお、空気飽和 3% 食塩水中の ΔK_{th} は水素および乾燥空気中より小さくなってい

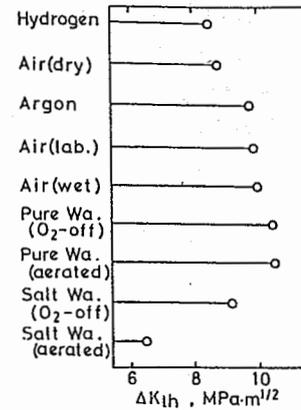


Fig. 4 Comparison of ΔK_{th} values for various environments
各種環境中のき裂成長下限条件

るが、これは後述のようにき裂先端でのアノード溶解によるものと思われる。

4.1.3 大形試験片での低 ΔK 域き裂伝ば試験

上記の水素環境中および前報での空気、純水および 3% 食塩水中の実験での負荷条件は塑性疲労に近い高応力であるが、おなじ低繰返し速度でのより低い ΔK 条件のデータを求めるため、応力条件だけを 0.5 倍から 1.25 倍まで漸増させる実験を行った。環境は実験室空気、乾燥空気、および窒素ガスを吹き込んで溶存酸素を除去した純水の 3 種である。実験結果を Fig. 5 に示す。 dl/dN は相対湿度 70% の実験室空気中と露点 -60°C の乾燥空気中とではほぼ同じであり、上記の高サイクル疲労での結果と良く対応している。

純水中のデータは、全般的に両空気環境中のそれより上側にある。高応力条件での水中の dl/dN は同図中に実線で示しているように ΔK の低い領域で急激に低下して空気中のデータに近づく傾向がみられるが、本来はこの結果のように ΔK の低下につれてもっと緩やかに空気中のデータに接近していくものと思われる。

水素中では直接にはこの種の実験を行っていないが後述のように水環境と水素環境とが同種の機構で高 ΔK 域のき裂成長を加速するとすれば、その様な挙動はやはり水素中でも同じであろう。このような環境効果は簡単には Fig. 6 の Type D の曲線で表されるが、それは McEvily と Wei が提案した⁸⁾ 同図中の Type A, Type B および Type C で表す環境効果とは異なるタイプである。

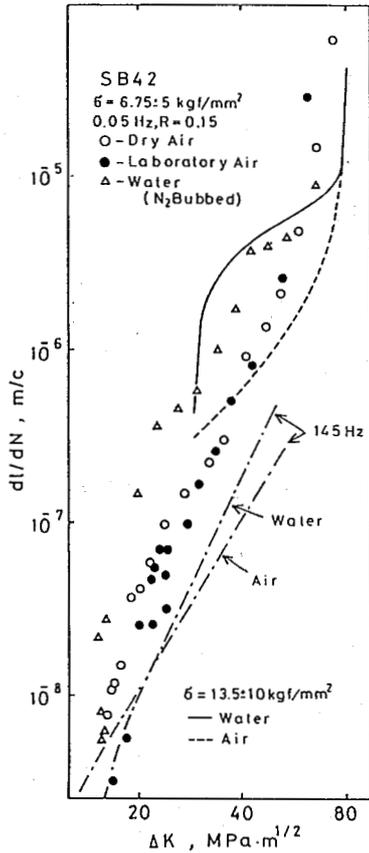


Fig. 5 Effect of pure water on dl/dN in the lower ΔK region (0.05 Hz)
大形試験片による低 ΔK 域のき裂成長に対する純水環境の影響

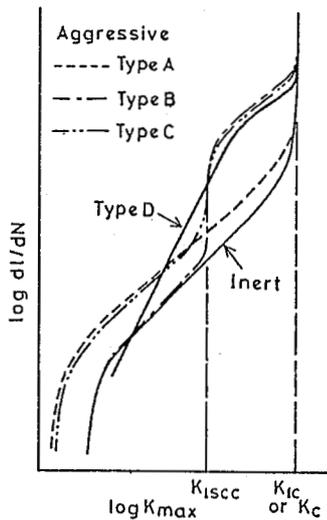
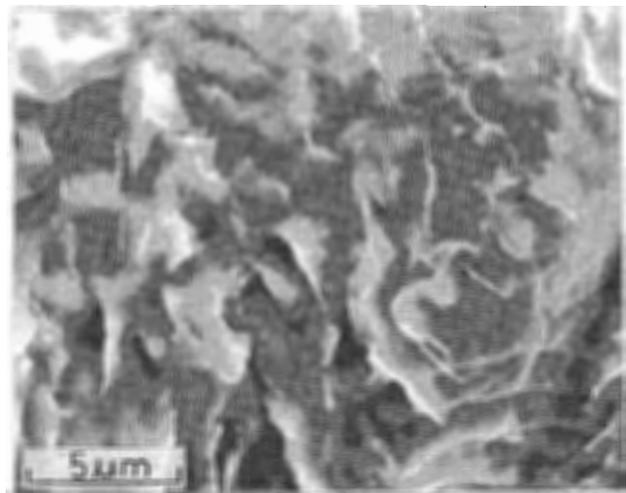


Fig. 6 Types of $dl/dN - \Delta K$ relation for corrosion fatigue
腐食環境下での $dl/dN - \Delta K$ 関係曲線



(a) Brittle striations ($\Delta K = 35.1 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$)
ぜい性ストライエーションの例



(b) Quasi-brittle feature ($\Delta K = 35.1 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$)
水素ぜい性破面の典型と思われる形態

Photo 1 Microscopic feature of the fractures formed in 1 atm hydrogen under high ΔK condition (0.05 Hz)
大気圧水素中で形成された高 ΔK 域での微視的破面形態

4.2 水素ガス中での疲労破面形態

4.2.1 低サイクル条件 (大形試験片)

水素中での巨視的破面形態は空気中および水環境中の場合同様、疲労き裂伝ばの大部分の過程で引張り型であるが、それらの破面より明るい銀白色である。

微視破面形態は定性的には水環境中と非常に良く似ている。すなわち、上記の引張り型破面のほぼ全域に劈開破面に良く似た小平坦面 (ファセット) を

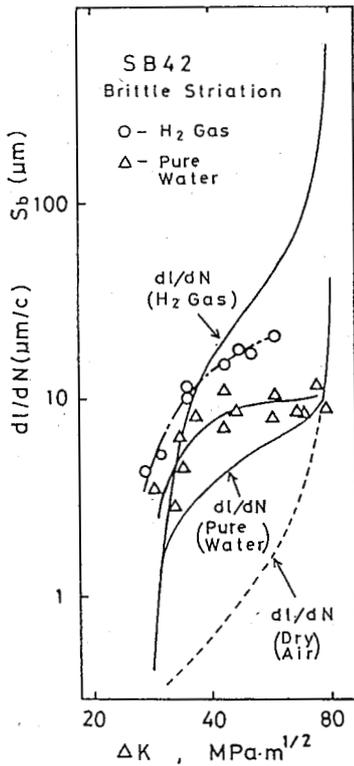


Fig. 7 Brittle striation spacings S_b as microscopic crack growth rate in hydrogen
水素中でのぜい性ストライエーション間隔と ΔK の関係

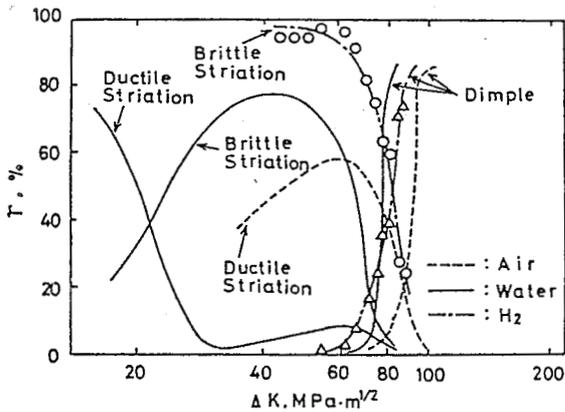
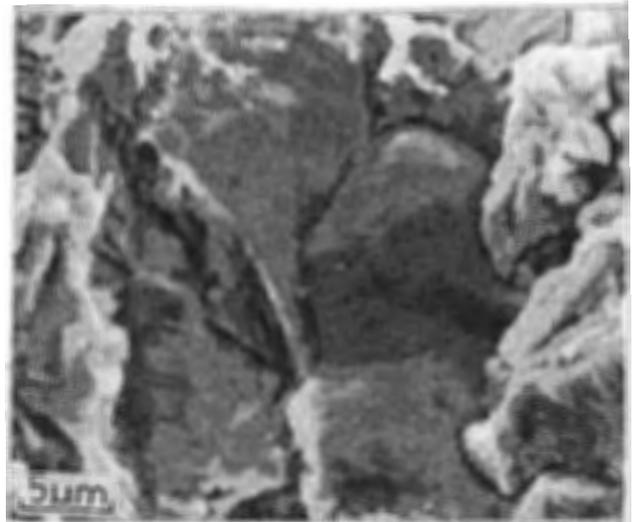


Fig. 8 Relations between ΔK and the areal percentage of microfractures under high ΔK condition
高 ΔK 域での破面面積率 r と ΔK との関係

中心とするぜい性的破面と、それよりやや延性的性格の強い擬ぜい性とでも言うべき複雑な形態とが形成されている。Photo 1にはそれらの代表例を示す。水環境中と同様に一部のファセット上にぜい性ストライエーションが観察される。しかし、水中に比べ



(a) Intergranular fracture
粒界破面の例



(b) Transgranular fracture
粒内破面の例

Photo 2 Microscopic feature of the fractures formed in near- ΔK_{th} region in hydrogen (145 Hz)
大気圧水素中で形成されたき裂成長の下限条件での微視的破面形態

その頻度がやや少ないようである。

Fig. 7には微視的き裂伝ば速度としてそのぜい性ストライエーションの間隔 S_b を ΔK に対してプロットした。 S_b は dl/dN 同様やはり水中よりも水素中の方が大きくなっている。しかし、水中では全般的に $S_b > dl/dN$ であるのに対し、水素中での高 ΔK 域では逆に $S_b < dl/dN$ となっている。

Fig. 8は微視的破面形態に対する環境の影響をいろいろなレベルの ΔK に対する破面面積率として示

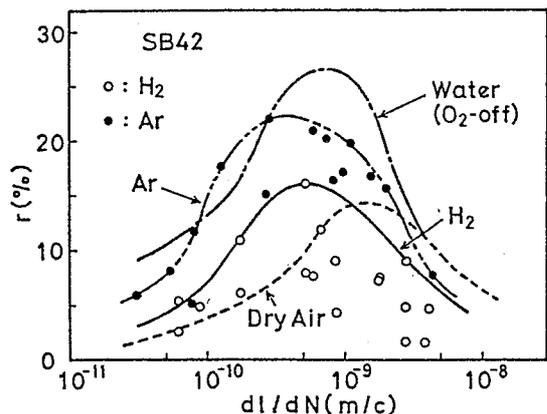


Fig. 9 Relations between ΔK and the areal percentage of microfractures under low ΔK condition
低 ΔK 域での破面面積率 r と dl/dN との関係

したものである。 dl/dN 加速の程度とぜい性破面率の大きさは良く対応しており、全般に水素中の方が水中よりぜい性破面率が大きい。

以上のような特徴は全体的には、水環境中よりも大気圧水素雰囲気中の方がぜい化の程度が大きいということによって説明できる。なお、水素ぜい化の機構の本質にすべり変形過程が主因子として関与していることが指摘されている⁹⁾が、Photo 1(b) のような形態はその種の機構によって形成されたものと推測される。詳細なあるいはより直接的な機構の把握は今後の課題であるが、上記の様な破面の類似性から判断して、前報で確認した水環境のき裂伝ばの加速の原因は、やはり、き裂先端部表面で水中からカソード反応によって供給された水素が、激しい繰返し塑性変形によってその活性領域内部に侵入し、その部分を局部的にぜい化させるためと考えるのが妥当のようである。

4.2.2 高サイクル条件 (小形試験片)

この場合の水素ガス中での破面は肉眼的には乾燥空気中およびアルゴン中と同様で、極低速き裂伝ば域がわずかに灰色を呈しているが、全体に銀白色の清浄な状態であり、湿り空気、実験室空気、および食塩水中のように黒っぽい酸化被膜は生じていない。

水素中での破面形態は巨視的には垂直型でありいずれの環境中とも全く同じである。微視的にも $dl/dN \approx 10^{-10} \sim 10^{-8}$ m/c に相当する破面に粒界破面が形成され、その他はかなり細かく複雑な粒内型の形態で占められているという点で、空気、純水およびアルゴン中で形成された破面形態と同じである。空気飽和

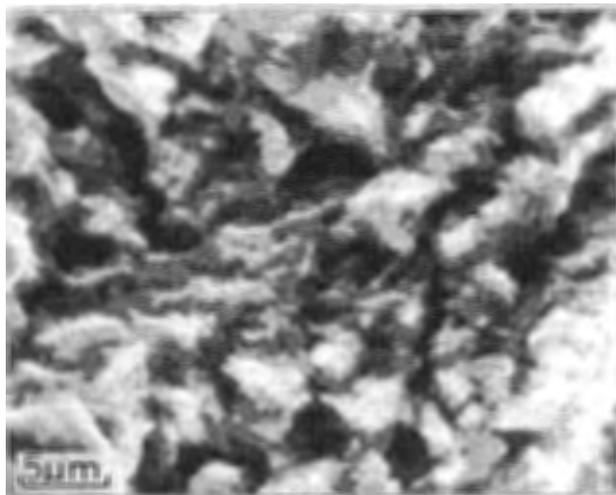


Photo 3 An example of transgranular fracture formed in near- ΔK_{th} region in argon gas (145 Hz)
アルゴン中で形成された ΔK_{th} 域の粒内破面の例

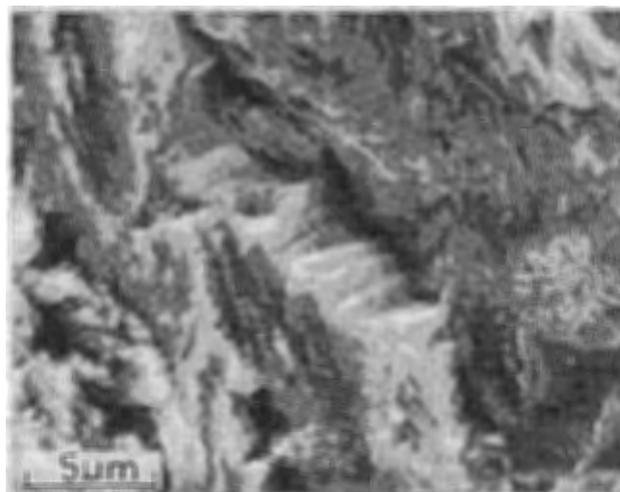


Photo 4 An example of transgranular fracture formed near- ΔK_{th} region in pure water (145 Hz)
純水中で形成された ΔK_{th} 域の粒内破面の例

食塩水中ではこれらとは異なり破面形成後に表面が溶解された状態となっている部分が多いが、残った破面から判断してこの場合も基本的には上述と同じ構成の破面と考えられる。ただ、その溶解のため有効なき裂開口比が大きくなり空気中での ΔK_{th} 値の60%の低い ΔK でもき裂が成長することが確認されている。4.1.2 で述べた低い ΔK_{th} もそのためと考えられる。

Photo 2(a) は水素中の ΔK_{th} に近い極低速き裂伝ば領域で形成された粒界破面の例であるが、この形態は他の環境中ととくに違いは認められなかった。

また Fig.9 には粒界破面の面積率を測定した結果をこの場合は dl/dN に対してプロットしたものである。水素中での粒界破面率 r は乾燥空気中と同程度で、アルゴンおよび純水中よりはむしろ小さく、特に水素が粒界破面の形成を促進したようには考えられない。

Photo 2(b) は同じく極低速度き裂伝ば領域での水素中粒内破面形態の例である。この形態は乾燥空気中および Photo 3 に示すアルゴン中および水中での粒内破面と非常によく似ている。実験室空気中では Photo 4 に示すようにすべり帯に沿って割れたようなやや結晶学的な破面形態が形成されていたが水素中ではこのような形態は観察されなかった。ただこのような破面形態の差を生じた環境中でのき裂成長機構も、結果的にはき裂成長速度に顕著な差を生じるほどのものではなかった訳である。

以上の結果から、フェライト-パーライト組織の低炭素鋼材の疲労き裂進展においても、低サイクル条件に対しては水素ガス環境の影響を考慮すべきことが明確になった。その場合の重要な因子である水素の圧力および荷重繰返し速度の影響については追って報告の予定である。

5. 結 論

大気圧水素雰囲気中で軟鋼 SB42 の大形試験片について低サイクル（高応力低繰返し速度）の、小型試験片について高サイクル（低応力高繰返し速度）の疲労き裂伝ば試験を実施し、それぞれの条件での疲労き裂伝ば挙動に対する水素環境の影響を検討し、以下の結論を得た。

- (1) 大気圧水素中での低サイクル疲労き裂伝ば速度 dl/dN は、応力拡大係数変化幅 $\Delta K \cong 30 \sim 80 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ の範囲で空気中に比べ著しく加速される（約 25 倍）。加速の程度は純水および食塩水環境中（最大で約 5 倍）よりもかなり大きい。
- (2) そのき裂伝ばの加速域の破面形態の特徴はぜい性ストライエーションおよび水素吸蔵材の静破断面に形成される水素ぜい性破面と同じ形態であり、これは水環境の場合と非常に良く似ている。ぜい性破面の割合は水中よりも水素中の方が大きく、き裂成長の加速の程度の違いと対応している。
- (3) これらのことから、純水および食塩水環境による高 ΔK 域の低サイクル疲労き裂成長加速の原因は、繰返し塑性変形によってき裂先端から材料中へ侵入する水素による局部的なぜい化であると判断される。
- (4) 高サイクル疲労においては、水素中でのき裂伝ば速度 dl/dN は $\Delta K \cong 10 \sim 20 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ のあたりで、比較的穏やかな環境である空気中や不活性ガス中と同程度で、き裂伝ばの下限界 ΔK_{th} の値もほぼそれらの環境中と大差がなく、極低速疲労き裂伝ばに対して、大気圧水素は顕著な加速効果を持たない。
- (5) 大気圧水素の疲労き裂成長加速効果は或る特定の ΔK 条件から急に現れるのではなく、純水環境の効果と同じく比較的低い ΔK から出現し始め ΔK の上昇につれ徐々に増加すると推測される。これは腐食疲労き裂伝ばについて McEvily と Wei が提案した 3 つのグループとは異なるタイプである。

(平成 3 年 4 月 20 日 受理)

参 考 文 献

- 1) Bristoll, P. and Opdam, J.J.G., Oceanology Int. 75, 10 (1975), 3.
- 2) Vosikovsky, O., Trans. ASME, Ser. H, 97-4 (1975), 293.
- 3) Ritchie, R.O., Suresh, S. and Moss, C.M., J. Engng. Mat. Tech. Trans. ASME, 102-3 (1980), 293.
- 4) 田中, 機論 (A 編), 48 卷 428 号 (昭 57-4), 395.
- 5) Fedderson, C.F., ASTM, STP410 (1967), 77.
- 6) Suresh, S. and Ritchie, R.O., Proc. of the 5th I.C.F., Cannes, vol. 6(1981), 1873.
- 7) 遠藤・駒井・大西・材料, 17-173 (昭 43-2), 160.
- 8) McEvily, A.J. and Wei, R.P., Corrosion Fatigue: Chemistry, Mechanics and Microstructure, NACE-2 (1972), 381.
- 9) 南雲, 金属物理セミナー 4-5 & 6 (1980), 221.