

## 論 文

UDC 669.14.018.292 : 539.56 : 669.788 : 661.96-975-987

## 常温高圧水素ガスによる高張力鋼の水素脆性破壊\*

日野谷重晴\*\*・寺崎富久長\*\*\*・高橋 啓三\*\*\*\*

## Hydrogen Embrittlement of High Strength Steels in High Pressure Hydrogen Gas at Ambient Temperature

Shigeharu HINOTANI, Fukunaga TERASAKI, and Keizo TAKAHASHI

## Synopsis:

It is well known that the ductility and notched tensile strength of steels are reduced in high pressure hydrogen gas. Since some high strength steels are used for the vessels to contain high pressure hydrogen gas, it is important to study this embrittlement phenomenon for the safety of the vessels. From this point of view, the steels generally used for vessels, AISI 4340, AISI 4130 and a high manganese steel were tested in hydrogen gas at 200 kg/cm<sup>2</sup> and their embrittlement phenomena were investigated by means of fracture mechanics. In addition, the fracture morphology was observed by the scanning electron microscope and the following results were obtained.

(1) Critical stress intensity factor ( $K_H$ ) of the steels increases rapidly when the strengths become lower than 90 kg/mm<sup>2</sup> by tempering.

(2) The fracture morphology changes from hydrogen embrittlement quasi-cleavage fracture to intergranular fracture as the stress intensity factor decreases or the strength of the steels increases.

(3) From comparison with other environments to cause hydrogen embrittlement, it is realized that the high pressure (200 kg/cm<sup>2</sup>) hydrogen gas is a severe environment almost corresponding to the pure water saturated with H<sub>2</sub>S.

## 1. 緒 言

鉄鋼材料で水素が原因となつて脆化現象を生じることには“水素脆性”，“遅れ破壊”としてよく知られた現象であり，その研究の歴史も古く，また数多くの研究が報告されている．この水素の侵入源としては大型鍛工品などの置割れや，溶接時の低温割れのように溶鋼中の水素が原因となるものや，高張力ボルトの遅れ破壊，湿潤硫化水素環境下での硫化物割れ，水素誘起割れなど腐食反応によつて鋼中に侵入する水素が原因となる場合などがある．しかし高圧水素ガスによる鋼の脆化現象については比較的新しく，1965年 VAN NESS<sup>1)</sup> らによつて常温高圧水素ガス中でも鋼が脆化することが報告されて以来，水素ガス中での鋼の脆化現象についていくつかの研究が報告されるようになった<sup>2)3)4)</sup>．さらに最近ではオーステナイト・ステンレス鋼<sup>5)6)</sup>やニッケル<sup>7)</sup>，アルミニウム合金<sup>8)</sup>などの金属についても水素ガスによる脆化が知られてきた．しかしこのような脆化現象がいわゆる水素脆性

と本質的に同じものか否かについてはまだ明らかになつていないようである．鋼表面の腐食反応により積極的に水素が侵入する場合と異なり，水素ガスと鋼の接触により水素ガスが容易に解離すると考えることは困難でありこの問題は水素の侵入機構の面でも興味がある．他方，鋼が常温高圧水素ガスにより脆化することは，高張力鋼が高圧水素ガス容器として使用されていることを考えれば，その安全上重大な問題である．従来この高圧水素ガス容器は輸送の効率化のため容器の高張力化，軽量化が世界のすう勢であつた．しかし最近，欧米においてこのような高圧水素ガス容器の破損事故が発生しているらしく，この方面の研究の報告<sup>1)2)3)9)</sup> および強度に上限を設定する規格化が進められている<sup>10)11)</sup>．

本論文ではこのような高張力鋼の高圧水素ガスによる脆化現象を破壊力学による手法によつて検討し，鋼種の比較と強度限界の調査を行つた．また脆性破壊を生じたものについてその破面を詳細に観察し，いわゆる水素脆性との破面形態の比較検討を行なつた．

\* 昭和 52 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 52 年 11 月 24 日受付 (Received Nov. 24, 1977)

\*\* 住友金属工業(株)中央技術研究所 (Central Research Laboratories, Sumitomo Metal, Ltd., 1-3 Nishinagasu-hondori Amagasaki 667)

\*\*\* 住友金属工業(株)中央技術研究所 工博 (Central Research Laboratories, Sumitomo Metal, Ltd.)

\*\*\*\* 住金機工(株) (Sumikin-kiko Co. Ltd.)

## 2. 供試鋼と実験方法

### 2.1 供試鋼

通常高圧ガス容器として使用されている AISI 4340 鋼, 4130 鋼, および 高マンガン鋼の素管を供試材として実験を行なった. これらの鋼種は簡単に A, B, C 鋼と呼ぶことにし, その化学成分を Table 1 に示す. これらの素管は熱間鍛圧により平板としたのち, 焼入れ焼戻し処理により鋼の強度を変化させた. A 鋼, B 鋼については  $930^{\circ}\text{C}$  で, C 鋼については  $870^{\circ}\text{C}$  でオーステナイト化したのち油焼入れし,  $200^{\circ}\text{C}$  から  $700^{\circ}\text{C}$  まで温度を変え焼戻し処理を行なった. 供試鋼の焼戻し温度による引張性質の変化は Fig. 1 に示すとおりである.

### 2.2 高圧水素中での破壊試験方法

高圧水素ガス中での鋼の水素脆性破壊の臨界応力拡大係数 ( $K_H$ ) を求めるために S. R. NOVACK and S. T. ROLFE<sup>(12)</sup> の方法にしたがい WOL 型の試験片を設計した. 試験片の形状は Fig. 2 に示すとおりであり, 板厚および側溝 (side groove) の形状を変えて試験を行なった. 荷重は 18%Ni マルエージング鋼により作製したく

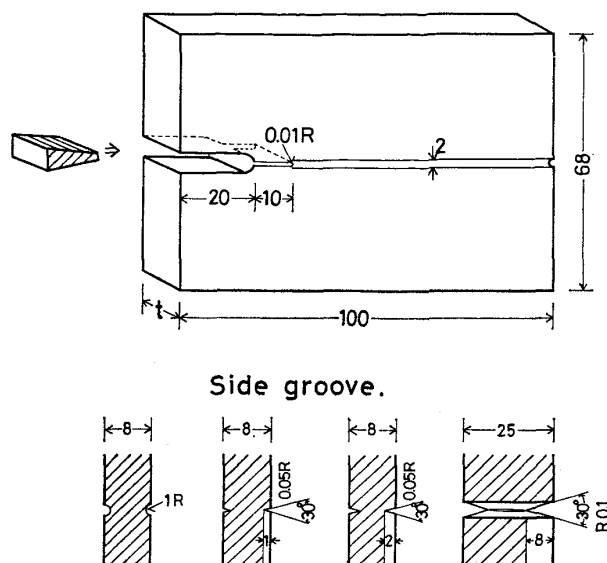


Fig. 2. WOL test specimen.

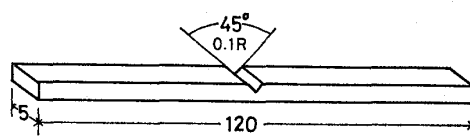


Fig. 3. Four points bending beam specimen.

Table 1. Chemical composition of the steels used.

|   | C    | Si   | Mn   | P     | S     | Cu   | Cr   | Ni   | Mo   | Sol Al |
|---|------|------|------|-------|-------|------|------|------|------|--------|
| A | 0.41 | 0.25 | 0.79 | 0.012 | 0.009 | 0.01 | 0.96 | 1.77 | 0.26 | 0.008  |
| B | 0.29 | 0.33 | 0.65 | 0.026 | 0.015 | 0.01 | 0.89 | —    | 0.17 | 0.014  |
| C | 0.38 | 0.30 | 1.52 | 0.021 | 0.017 | 0.01 | —    | —    | —    | 0.008  |

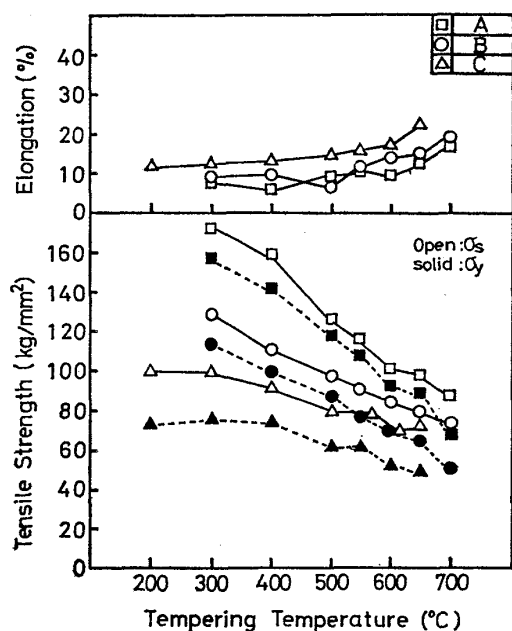


Fig. 1. Relation between mechanical properties and tempering temperature.

さびによつて与え, 機械切欠の下部に脆性亀裂を予亀裂として生ぜしめた. くさびは圧縮試験機により圧入し, 供試材の強度が低下して常温では予亀裂が生じないときは試験片の温度を低下させてくさびの圧入を行なった. この試験片は亀裂の成長とともに応力拡大係数が減少するいわゆる  $K$ -減少型の試験片であり, 亀裂の停止位置から臨界応力拡大係数 ( $K_H$ ) を算出した. またくさびの圧入の際に発生した予亀裂の停止位置から各試験材の常温における破壊靱性値 ( $K_C$ ) を計算した.

また定引張応力による割れ発生の有無を調べるために, Fig. 3 に示すような四点曲げ試験片を用いたより簡便な定歪法を採用した. これにより供試鋼の強度と破壊の臨界応力を求めることを目的とした.

試験はすべて水素ガス圧  $200 \text{ kg/cm}^2$  で 30 日間行なった. このために Photo. 1 に示すようなステンレス製の高圧容器を製作し, 上述の試験片を詰込んだのち真空

にし、高純度水素ガス（純度 99.9%，露点  $-60^{\circ}\text{C}$ ）で 2 度洗浄し、そののちこの水素ガスを圧力  $200\text{ kg/cm}^2$  まで高め封入した。本実験では亀裂の成長速度を測定していないが A. W. LOGINOW and E. H. PHELPS<sup>9)</sup> の実験によれば本供試鋼の強度範囲では 30 日間の試験期間で亀裂の成長はほぼ停止するものと考えられる。

### 3. 実験結果

#### 3.1 WOL 試験の結果

30 日間の試験が終了したのちステンレス製の高圧容器内の水素を放出し、試験片を取出した。ただちに割れ発生の有無を外観より観察し、ついで試験片を液体窒素

により冷却し人工的に破断して亀裂の停止位置を測定した。亀裂の停止位置すなわち亀裂長さは、亀裂先端が湾曲している場合には、その最も長い位置を測定し亀裂長さとした。破壊靱性値 ( $K_C$ ) および水素脆性破壊の臨界応力拡大係数 ( $K_H$ ) は S. R. NOVACK and S. T. ROLFE<sup>12)</sup> の計算式にしたがって計算した。計算の具体的な方法は Fig. 4 に示す。WOL 試験片には亀裂が直進するように側溝 (side groove) をつけたが、亀裂は必ずしも側溝に沿って直進せず曲がるものや、枝分れをするものが発生した、この場合には亀裂長さは実際よりも短くなり、

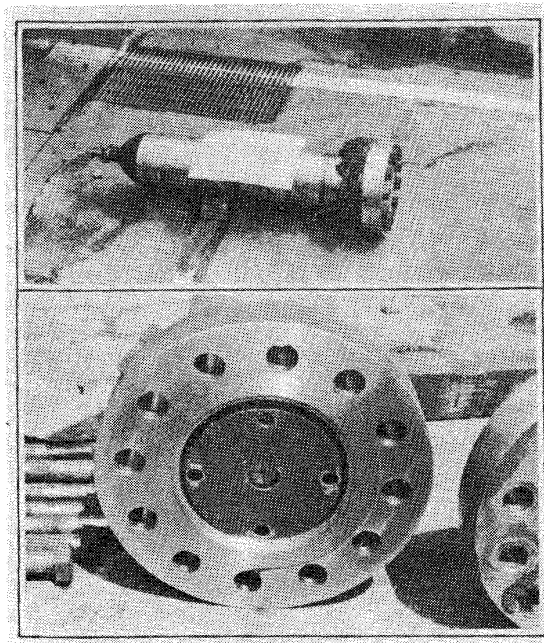
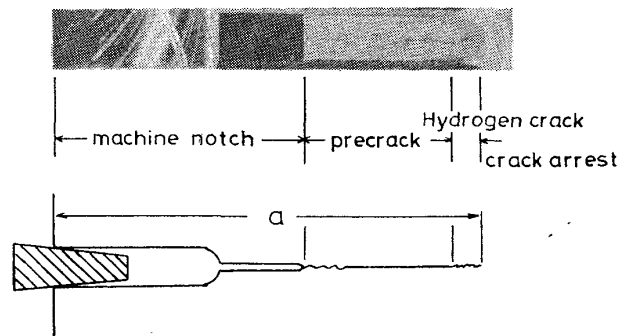


Photo. 1. Stainless steel vessel for testing of high pressure hydrogen gas embrittlement.



$$K = E \sqrt{\frac{B}{B_N} \frac{C_3(a/W)}{C_6(a/W)} \frac{\Delta V}{\sqrt{a}}} \quad \text{from S. R. NOVACK and S. T. ROLFE : J. Materials, 4 (1969), p. 701}$$

$$C_3\left(\frac{a}{W}\right) = \left[ 30.96\left(\frac{a}{W}\right) - 195.8\left(\frac{a}{W}\right)^2 + 730.6\left(\frac{a}{W}\right)^3 - 1186.3\left(\frac{a}{W}\right)^4 + 754.6\left(\frac{a}{W}\right)^5 \right]$$

$$C_6\left(\frac{a}{W}\right) = \exp \left[ 3.453 - 8.097\left(\frac{a}{W}\right) + 42.314\left(\frac{a}{W}\right)^2 - 64.677\left(\frac{a}{W}\right)^3 + 36.845\left(\frac{a}{W}\right)^4 \right]$$

Fig. 4. Crack surface after exposure for 30 days to hydrogen gas at  $200\text{ kg/cm}^2$  and calculation formula of stress intensity factor ( $E$ : Young modulus  $B$ : specimen width  $B_N$ : specimen width at side groove  $a$ : crack length  $W$ : specimen length  $V$ : crack opening displacement).

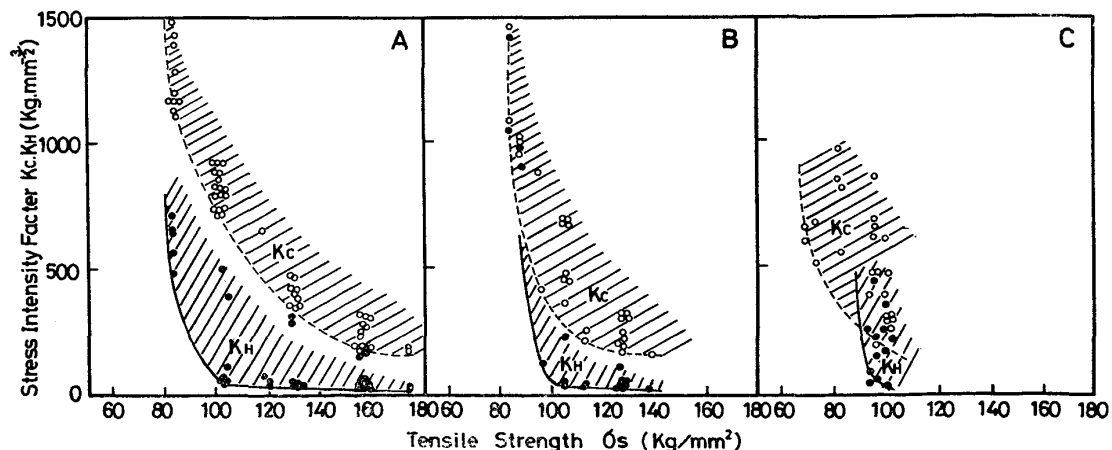


Fig. 5. Relation between critical stress intensity factor ( $K_H$ ) after exposure to hydrogen gas at  $200\text{ kg/cm}^2$  and tensile strength.

$K_H$  の計算を困難にした。しかし側溝を Fig. 2 に示すような 2 mm および 8 mm 深さの V-ノッチにすれば亀裂は測溝に沿って直進した。なおこのような側溝の形状および板厚の違いにより  $K_C$ ,  $K_H$  の値はほとんど変化しなかった。

このようにして求めた  $K_C$ ,  $K_H$  と供試鋼 A, B, C の引張強度との関係を Fig. 5 に示す。臨界応力拡大係数 ( $K_H$ ) は引張強度の低下とともに増加し、特に引張強度が 90 kg/cm<sup>2</sup> 以下になると  $K_H$  が急激に増加して水素脆性感性が著しく低下することがわかる。またこの傾向は鋼種によらずほとんど同じであつたが、3 鋼種では低強度域で B 鋼がいくぶん優れているものと判断された。

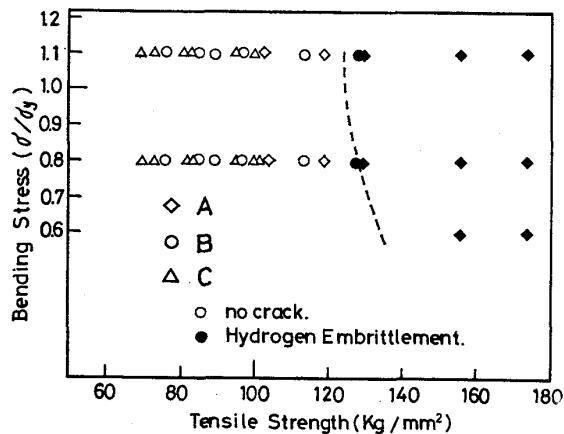


Fig. 6. Cracking susceptibility of the steels exposed to hydrogen gas at 200 kg/cm<sup>2</sup> by bending test.

### 3.2 四点曲げ試験結果

Fig. 3 に示すような V-ノッチを用い、曲げ応力を変えて高圧ガス中での割れ発生の有無を調査した。その結果を供試鋼の引張強度にしたがつて Fig. 6 に示す。供試鋼の鋼種によらず引張強度が 120 kg/mm<sup>2</sup> を越すものに割れが発生した。この結果は WOL 試験の結果と異なる。すなわち WOL 試験の場合では供試材の引張強度が 120 kg/mm<sup>2</sup> 以下であつても割れが発生した。これは主として切欠先端の鋭敏さの違いによるものと考

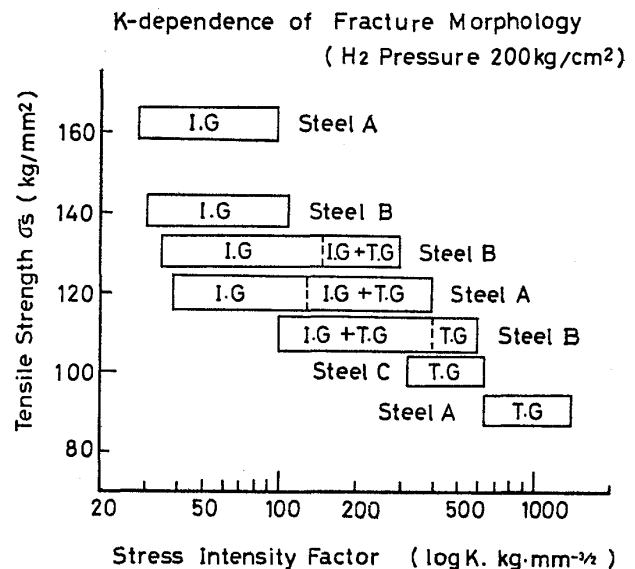


Fig. 7. Schematic representation of fracture morphology of the steels depending on stress intensity factor ( $K$ ) and tensile strength.

Steel : B ( T.S = 105 kg/mm<sup>2</sup> H<sub>2</sub> Pressuer = 200 kg/cm<sup>2</sup> )

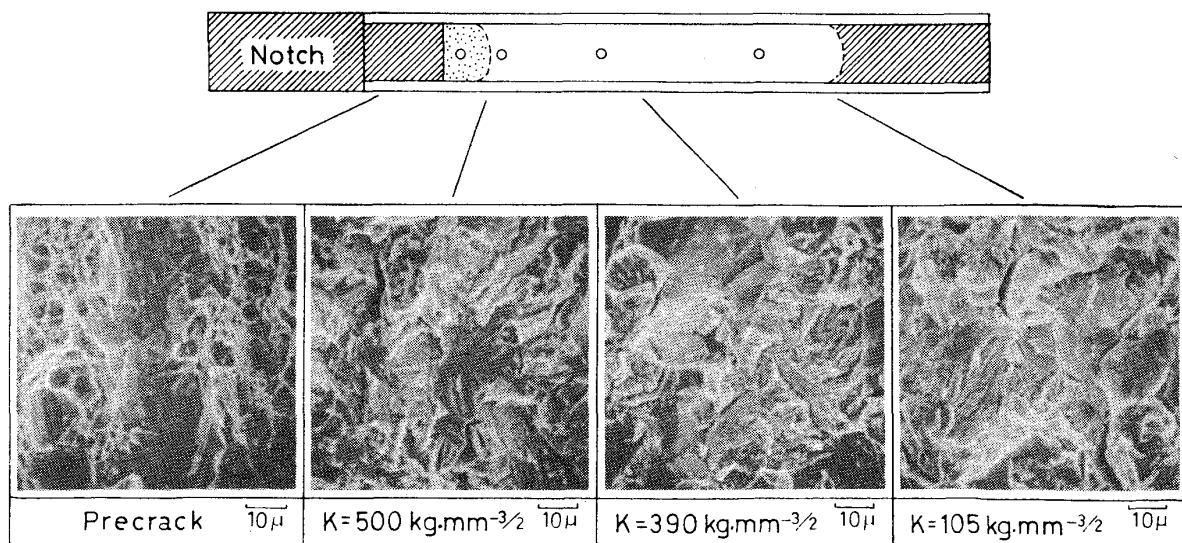


Photo. 2.  $K$ -dependence of fracture morphology of steel B (tensile strength: 105 kg/mm<sup>2</sup>) after exposure to hydrogen gas at 200 kg/cm<sup>2</sup>.

Steel : B ( T.S = 128 kg/mm<sup>2</sup> H<sub>2</sub> Pressuer = 200kg/cm<sup>2</sup> )

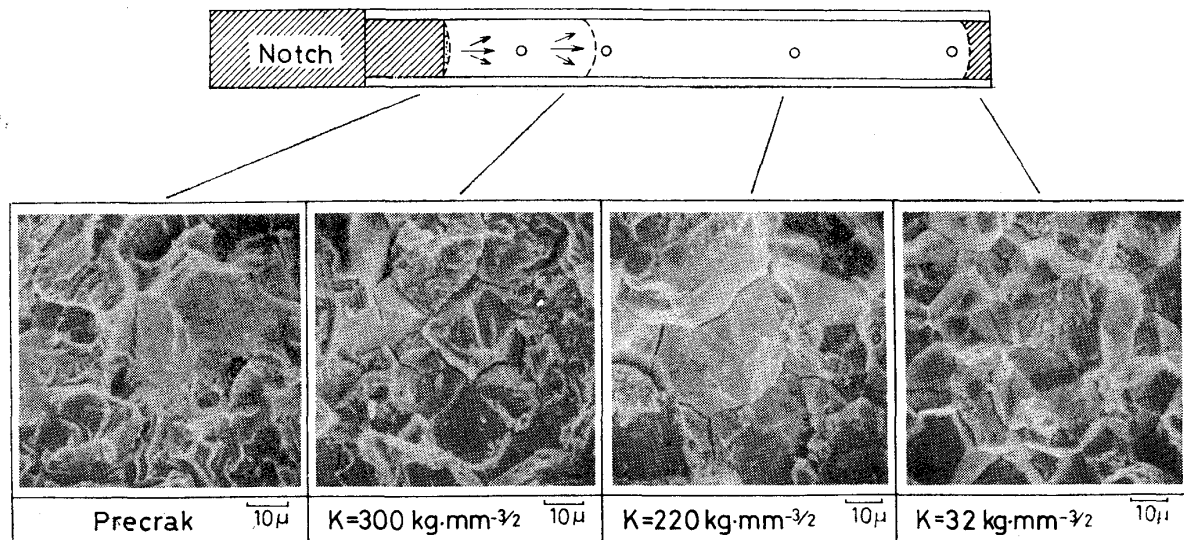


Photo. 3.  $K$ -dependence of fracture morphology of steel B (tensile strength: 128 kg/mm<sup>2</sup>) after exposure to hydrogen gas at 200 kg/cm<sup>2</sup>.

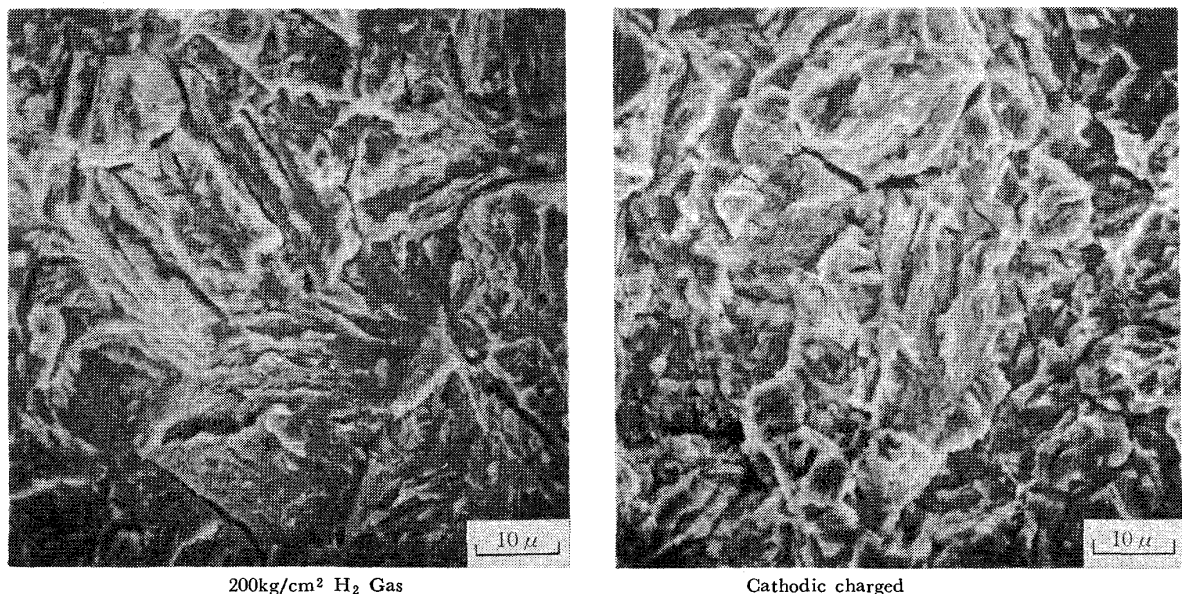


Photo. 4. Comparison of fracture surfaces of steel A (tensile strength: 104 kg/mm<sup>2</sup>) cracked by cathodically charged tensile test and by exposure to hydrogen gas at 200 kg/cm<sup>2</sup>.

えられる。しかしながら WOL 試験片の場合でも予亀裂を発生させなかつたものについては割れが発生し難く、新鮮な予亀裂の存在そのものも亀裂の発生に影響することとも考えられる。

### 3.3 破面観察

以上の記述において圧力 200 kg/cm<sup>2</sup> の高圧水素ガス中で発生した割れを水素脆性破壊として論じてきたが、これを確認するために走査型電子顕微鏡により破面形態の観察を行なった。

破面の観察は WOL 試験片の割れの発生したものにつ

いて行い、破面を観察位置より計算した応力拡大係数にしたがつて整理し、応力拡大係数( $K$ )による破面形態の変化を調査した。この一例を Photo. 2 および Photo. 3 に示す。破面形態は明らかに  $K$  に依存して変化しており、亀裂の成長つまり応力拡大係数の減少にしたがい擬へき開状破面から粒界破面に変化する傾向にある。また供試材の強度が高くなるほど粒界破面が現われやすくなる。このように破面形態は応力拡大係数および強度によつて変化し、この様子をまとめて Fig. 7 に示す。破面形態のこのような変化は G. D. BEACHEM<sup>13)</sup>や寺崎、中里ら<sup>14)</sup>

の結果と同様であり、高圧水素ガス中での脆性破壊が水素脆性によるものであることが推測された。

高圧水素ガス中で発生した脆性亀裂に観察される擬へき開状破面がいわゆる水素脆性によるものであるかを確認するために、供試材を用いて電解水素チャージ引張を行い破面の比較を行った。A鋼の引張強度  $104 \text{ kg/mm}^2$  を供試材とし、電解水素チャージ条件（電解液：5%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  水溶液 + 1.4 g/l チオ尿素，電流密度：1 mA/cm<sup>2</sup>）で 15 h 予備チャージを行なったのち、さらに電解水素チャージを行ないながら  $4.3 \times 10^{-5} \text{ S}^{-1}$  の歪速度で引張破断を行なった。この引張破断面に観察される擬へき開状破面と、同材料の高圧水素ガス中で生じた擬へき開状破面の比較例を Photo. 4 に示す。一般に焼入れ焼戻し材の水素脆性による擬へき開状破面はマルテンサイト組織のラスにほぼ対応した凹凸を示すことが知られている<sup>15)16)</sup>。このように破面の比較から判断して、高圧水素ガス中で生じた割れはいわゆる水素脆性によるものと判断して誤りではないと考えられる。

#### 4. 考 察

本実験の結果より高張力鋼の高圧水素ガスによる脆化は鋼の強度により大きく影響されることがわかった。したがってこのような鋼を高圧水素ガス容器として使用する場合、鋼の強度レベルを一定限度に抑え、水素脆性感受性の低下をはかる必要がある。今かりに鋼に何らかの切欠があり、これを鋭敏な無限長の切欠と仮定した場合、応力 ( $\sigma$ ) と切欠深さ ( $a$ ) から応力拡大係数は  $K = \sigma\sqrt{\pi a}$  として計算される。また逆に鋼の高圧水素ガスによる水素脆性破壊の臨界応力拡大係数 ( $K_H$ ) がわかっていれば  $a_{cr} = K_H^2 / \pi \sigma^2$  より臨界切欠深さ ( $a_{cr}$ ) が計算される。

このように鋼の臨界応力拡大係数 ( $K_H$ ) が大きくなれば、同じ応力で使用する場合、臨界切欠深さ ( $a_{cr}$ ) も深くなり安全性が増すことがわかる。本実験の結果では鋼の引張強度が  $90 \text{ kg/mm}^2$  以下になると臨界応力拡大係数が  $200 \text{ kg/mm}^{-3/2}$  以上になる。したがって充填圧  $200 \text{ kg/mm}^2$  の高圧水素ガス容器で使用応力を  $30 \sim 40 \text{ kg/mm}^2$  とすれば、臨界切欠深さ ( $a_{cr}$ ) が 8 mm 以上となり、容器の肉厚程度となつて水素脆性の危険性がほとんどなくなることを示している。

一方破面観察の結果から鋼が高圧水素ガスにより水素脆性破壊を生じることが明らかとなつたが、水素ガスによる鋼の脆化現象については不明な点が多い。たとえば SIEVERT の式<sup>17)</sup>

$$C(\text{ppm}) = 42.7\sqrt{P} \exp(-6500 \text{ cal/RT})$$

にしたがつて常温、200 気圧の水素ガスによる平衡固溶濃度を計算しても高々 0.01 ppm にすぎない。新しく形成される亀裂面への水素の吸着が表面エネルギーを低下させるという考えもあるが<sup>18)</sup>、これについては否定的な意見も多い<sup>2)4)</sup>。他方高圧水素ガス中での低歪速度引張により鋼の絞りおよび切欠強度が低下することが知られている<sup>2)3)</sup>。この場合変形が水素の侵入に対して重要な意味をもっていると考えられている。変形により現われたフレッシュで活性的な金属表面により水素分子が解離され拡散侵入すること<sup>2)</sup>、また塑性変形による転位の動きが水素の運搬にあずかり、通常の拡散よりも速い速度でより深く鋼中に水素が侵入するという報告もある<sup>6)19)</sup>。大西ら<sup>4)</sup>は事実水素ガス中で引張破断させた試験片の水素分析を行ない、塑性変形した破断面近傍の水素濃度が他の部分よりも高くなることを報告している。

本実験ではこのような水素の分析を行なっていないが、一般的に高張力鋼の場合について環境が厳しくなり侵入水素量が増加すれば同じ強度材でも臨界応力拡大係数が低下する傾向にあることが知られている<sup>14)</sup>。したがって本実験の結果を他の環境<sup>14)20)21)</sup>と比較して  $200 \text{ kg/cm}^2$  圧の高圧水素ガス環境がいかなる環境に位置するかを検討した。この結果を Fig. 8 に示す。圧力  $200 \text{ kg/cm}^2$  の高圧水素ガスは  $K_H$  でみる限りほぼ純水に硫化

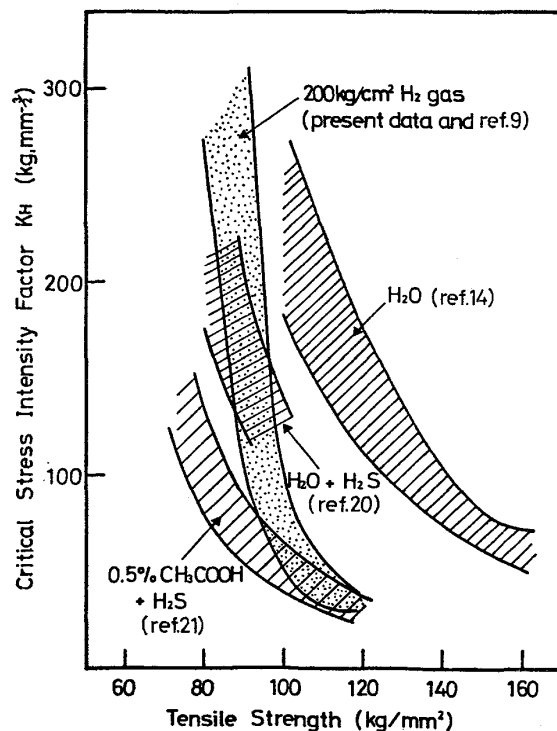


Fig. 8. Comparison of high pressure ( $200 \text{ kg/cm}^2$ ) hydrogen gas with other environments to cause hydrogen embrittlement.

水に硫化水素を飽和させた環境に近い。ただし硫化水素水溶液と高圧水素ガスとでは水素侵入機構は異なるので安全性の論議は別になるが、いずれにしてもかなり厳しい環境であることがわかる。

## 5. 結 言

一般に高圧ガス容器として使用されている AISI 4340 鋼, 4130 鋼, 高マンガン鋼を供試材として圧力 200 kg/cm<sup>2</sup> の高圧水素ガス中での水素脆性破壊試験を行った。また走査型電子顕微鏡によりその破面形態を観察し、次のような結果を得た。

(1) 供試鋼の臨界応力拡大係数 ( $K_H$ ) は引張強度の低下とともに増加し、特に引張強度が 90 kg/mm<sup>2</sup> 以下になると急激に上昇して水素脆性に対する感受性が低下した。

(2) この傾向は鋼種によつてほとんど差異はなかったが、3 鋼種では AISI 4130 鋼がいくぶん優れていると考えられる。

(3) 破面形態は応力拡大係数の減少とともに擬へき開状破面より粒界破面に変化した。また供試材の強度が高くなるほど粒界破面となる傾向にあり、他の水素脆性を生じる環境下での破面と同じ傾向を示した。

(4) 高圧水素ガス中で生じた割れに観察される擬へき開状破面は水素を電解チャージによつて吸蔵させた引張破断面に観察された擬へき開状破面と同様な破面形態であり、このことからこの破壊が水素脆性によるものと考えられる。

(5) 高圧水素ガスは水素脆性破壊に対して比較のおだやかな環境であると考えていたが、本実験結果と他の環境との比較から、かなり厳しい環境であることが明らかとなった。

おわりに本研究の発表を許可された中央技術研究所長小田尚輝博士ならびに有益なる議論をいただいた鋼管製造所試験課長湯沢浩氏および住金機工(株)顧問中本栄一氏に感謝いたします。また本実験の遂行にあたつては上

野谷繁雄氏および長栄弘征氏の御協力を得たことを書き添えて謝意に代えさせていただきます。

## 文 献

- 1) J. B. STEINMANN, H. C. VAN NESS and G. S. ANSELL: Weld. J. 44(1965), 221S
- 2) W. HOFFMANN and W. RAULS: Arch. Eisenhüttenw., 34(1963), p. 925
- 3) D. P. WILLIAMS and H. G. NELSON: Met. Trans. 1(1970), p. 63
- 4) 大西敬三, 加賀 寿: 遅れ破壊部会報告「水素による遅れ破壊の機構」(1975, 10 月) p. 207
- 5) A. W. THOMPSON: Metal Prog., (1976), p. 30
- 6) J. A. DONOVAN: Met. Trans., 7A(1976), p. 1677
- 7) J. A. DONOVAN: Met. Trans., 7A(1976), p. 145
- 8) M. R. LOUTHAN, G. R. CASKEY and J. A. DONOVAN: Mater. Sci. Eng., 10 (1972), p. 357
- 9) A. W. LOGINOW and H. G. PHELPS: Trans. ASME, (1975), p. 274
- 10) Recommendation by la Charnbre Syndiale Nationale des Fabricants des Gaz Comprimés, Liquéfiés ou Dissous
- 11) British Standard Institution, BS 5045 Part 1 (1975)
- 12) S. R. NOVACK and S. T. ROLFE: J. Mat., 4 (1969) p. 701
- 12) C. D. BEACHEM: Met. Trans., 3(1972), p. 437
- 14) 寺崎富久長, 中里福和: 遅れ破壊部会報告「水素による遅れ破壊の機構」(1975, 10 月), p. 841
- 15) 中里福和, 寺崎富久長: 鉄と鋼, 61(1975), p. 841
- 16) 菊田米男, 荒木孝雄: 溶接学会誌, 45 (1976), p. 985
- 17) O. D. GONZALES: Trans. Met. Soc. AIME, 245 (1969), p. 607
- 18) N. J. PETCH: Phil. Mag., 8(1956), p. 331
- 19) J. K. TIEN, A. W. THOMPSON, I. M. BERNSTEIN and R. J. RICHARD: Met. Trans., 7A(1976), p. 821
- 20) L. M. DVORACEK: Mat. Protect. Perform., (1976), p. 9
- 21) R. B. HEADY: Corrosion, 33 (1977), p. 98