

氏 名 (本 籍)	かわしまあさひ (静 岡 県) 川 嶋 朝 日
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	工 博 第 3 9 1 号
学 位 授 与 年 月 日	昭 和 4 8 年 3 月 2 7 日
学 位 授 与 の 要 件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
研 究 科 専 門 課 程	東 北 大 学 大 学 院 工 学 研 究 科 (博 士 課 程) 金 属 材 料 工 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	軟 鋼 の 硫 化 物 に よ る 応 力 腐 食 割 れ に 関 す る 研 究

(主 査)

論 文 審 査 委 員	教 授 下 平 三 郎 教 授 井 垣 謙 三
	教 授 沢 田 可 信 教 授 末 高 治

論 文 内 容 要 旨

第 1 章 緒 論

硫化物による鋼の応力腐食割れは、硫化物割れ (sulfide cracking) とよばれ、特殊な破壊現象である。硫化物としては、硫化水素が最も一般的である。近年石油化学工業の発展にとともに、イオウ化合物の有害作用がひろく問題になっている。鋼の硫化物割れもその一つである。また河水・海水の汚染にともなって、多量の硫化水素が発生するようになり、これが大気中にもひろがって、鋼の硫化物割れをひきおこしている。硫化物割れは鋼のおくれ破壊と密接な関係があり、割れ機構の確定と対策の確立が強く要望され、従来主として高張力鋼について多くの研究がなされてきたが、未だ不明な点が多い。

本研究は鋼の基本である純鉄ならびに軟鋼について、硫化水素水溶液中における電気化学的分極

特性の測定，定速歪法による応力腐食割れ試験，走査電子顕微鏡による破面観察および鋼中の水素の定量分析等を行ない，硫化物割れにおよぼす種々の因子の影響ならびに鉄鋼の水素吸収反応における硫化水素の役割を明らかにし，また硫化物割れがメカノケミカル反応による金属の活性溶解による割れであるかあるいは水素脆性による割れであるかを確定する目的をもって行なったものである。

第 2 章 実 験 方 法

1) 応力腐食割れ試験，表面皮膜の同定ならびに吸収水素量測定には，試料として 0.1% C 鋼を用い，腐食液には溶存酸素を除去した緩衝溶液 (pH 1~1.2) に Na_2S を添加したものをを用いた。分極曲線測定のための試料には高純度鉄 (99.99%) を用い，電解液には溶存酸素を除去した過塩素酸一過塩素酸ナトリウム溶液に，必要に応じて適量の Na_2S を添加したものをを用いた。試験片は，いずれも 700 番エメリー研磨後，900℃，1 時間真空焼鈍し，リン酸-クロム酸中で電解研磨して調製した。

2) 応力腐食割れ試験法およびフラクトグラフィ：インストロン型の定速引張試験機で歪速度を規制し，ポテンショスタットを用いて試験片の電気化学的酸化還元電位を規制して鋼の割れ感受性におよぼす歪速度，pH，分極， H_2S 濃度および温度の影響を調べた。歪速度としては主に $4.4 \times 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$ を用いた。またこれらの条件で破壊した試験片の破面を走査電子顕微鏡を用いて観察し，割れ機構を検討した。

3) カソード分極曲線測定法：軟鋼の硫化物割れは水素吸収と密接な関係があると考えられるのでカソード分極曲線を定電流法によって測定しカソード反応機構を検討した。

4) 吸収水素量の測定：鋼における水素の発生および吸収の機構を調べるためにアルゴン送気加熱抽出法で鋼の吸収水素量を測定した。

第 3 章 軟鋼の硫化物割れ

軟鋼の硫化物割れ感受性におよぼす歪速度，pH， H_2S 濃度，温度の影響および破面の形態を調べた結果

- i) 定速歪速度と鋼内の水素拡散定数の桁がほぼ等しいとき割れ感受性が最大になった。
- ii) 軟鋼の硫化物割れ感受性は $\text{pH} \leq 4.67$ で著しく高く， $\text{pH} > 5.9$ では極めて低かった。
- iii) カソード分極すると割れ感受性は高くなり，アノード分極すると低くなった。
- iv) 50℃までは温度上昇と共に割れ感受性が高くなったが，50℃以上では逆に低くなった。
- v) フラクトグラフィによれば割れ感受性の高い条件では粒内割れがおり，"river pattern" と "tear ridge" で特徴づけられる擬へき開の様相を示し，割れ感受性の低

い条件では, "dimple pattern" に代表される粒内延性破壊のしめる部分が多くなった。

vi) 鋼中の炭化物・介在物あるいは粒界などが割れ発生の核である場合が多く認められた。以上の実験結果はいずれも軟鋼の硫化物割れが水素脆性であることを示している。

また, 硫化水素による脆化率と pH の関係を調べた結果, 脆化率は $\text{pH} \leq 5$ で最大になり, $\text{pH} < 5$ では pH による変化はほとんどなかった。 $\text{pH} \leq 5$ の領域では, 水溶液中の硫化水素はほぼ 100% 分子状 H_2S として存在している。したがって軟鋼の硫化物割れに寄与している硫化水素に関する水溶液中の化学種は HS^- または S^{2-} ではなく, 分子状 H_2S である。

第 4 章 硫化水素水溶液中における軟鋼の電気化学的性質

従来硫化鉄皮膜が鋼の硫化物割れ感受性に影響を与えるものとされている。種々の条件の下における反応皮膜を電子線回折, X線回折で同定し, 割れ感受性との関係を調べた結果, 割れ感受性の増大は反応皮膜の生成と直接関係がないことが明らかになった。

硫化水素を $10^{-6} \sim 10^{-2} \text{ M/l}$ 添加した pH 1.10 ~ 3.0 の酸性水溶液中における鉄のカソード分極曲線測定の結果, 次のことが明らかになった。

i) 硫化水素の有無にかかわらず, カソード反応速度式は

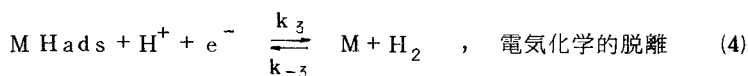
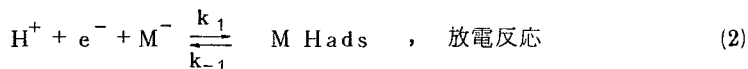
$$-i_c / F = k C_{\text{H}^+} \exp(-FE / 2RT) \quad (1)$$

と表わされる。ここに, i_c : カソード電流密度, F : ファラデー定数, k : 速度定数, C_{H^+} : 水素イオン濃度, E : 電極電位, R : 気体定数, T : 絶対温度である。

ii) 硫化水素はカソード反応の復極剤として作用し, また自然電極電位を卑に変化させる作用をもつ。したがって, H_2S 添加の効果は, 水素過電圧を減少させ, かつ自然電極電位を卑に変化させるという二重の働きによって自然浸漬における水素発生反応を促進する。

iii) 分極曲線から求めたカソード反応速度式(1)を水素発生反応機構を考察することによって説明した。

脱気した酸性水溶液中の鉄電極のカソード反応における水素発生反応の素反応は次のようである。



, ここに, M H ads は金属 M に吸着した水素をあらわす。反応模型から次のパラメータを求め,

これと実測値を比較することによって水素発生反応機構を検討した。

$$\begin{aligned} & \left(\frac{\partial E}{\partial \log i_c} \right)_{\text{pH}}, \quad \left(\frac{\partial \log i_c}{\partial \text{pH}} \right) E \\ & \left(\frac{\partial E}{\partial \log \theta_H} \right)_{\text{pH}}, \quad \left(\frac{\partial \log \theta_H}{\partial \text{pH}} \right) E \end{aligned} \quad (5)$$

ここに、 θ_H は吸着水素のひふく率である。

測定は過電圧の低い領域に限定したので、鉄に対する水素の吸着には、Langmuir の吸着等温式を適用し、また反応の解析には部分平衡状態法を用いて(5)式のパラメータの値を求めた。実験式(1)を満足する水素発生機構としては①放電が遅く、再結合が速い場合、②放電が遅く、電気化学的脱離が速い場合、③放電と再結合の速度がほぼ等しい場合、④放電と電気化学的脱離の速度がほぼ等しい場合の4つの場合があることがわかった。したがって真の反応機構を決定するには、さらに θ_H の電位およびpH依存性を明らかにする必要がある。そこで、次章で吸収水素量と電位の関係を求めて、 θ_H を推定し、反応機構を調べた。

第5章 水素電極反応機構と水素脆性

i) 定歪速度で一定時間引張変形しながら、定電位カソード分極した軟鋼試験片に流れる全カソード電気量 Q_t (C/cm^2) および鋼中に吸収される水素量 Q_H (C/cm^2)、電位 E と時間 t の間には次の関係がなりたった。

$$Q_t = -i'_c \cdot t = t \cdot F k C_{H^+} \exp(-FE/2RT) \quad (6)$$

$$Q_H = -i'_H \cdot t = t \cdot F k' C_{H^+}^{1/2} \exp(-FE/4RT) \quad (7)$$

$$Q_H \propto Q_t^{1/2} \quad (8)$$

$$Q_H \ll Q_t \quad (9)$$

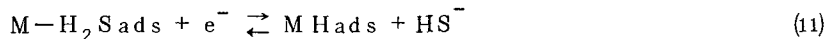
$$i'_H \propto i'_c^{1/2} \quad (10)$$

ここに、 i'_c 、 i'_H はそれぞれ定常状態におけるカソード電流密度および水素吸収速度、 k 、 k' は速度定数である。

これらの関係が成り立つことから、酸性溶液中における軟鋼の水素電極反応機構は、 H_2 の有無に無関係に、水素イオンの放電反応と吸着水素の再結合反応の速度がほぼ等しく、かつ水素イオンの放電反応に律速段階があるものであることが明らかになった。

ii) H_2S による鋼の吸収水素量の増加を次のように説明した。

H_2S 添加により、吸収水素量は桁ちがいに増大するが、一方 H_2S 濃度への吸収水素量および水素発生量の依存性がきわめて小さいことを考慮すると、 H_2S が水素電極反応に触媒として働くと考えるのがもっとも妥当である。すなわち次式に示すように H_2S 分子が鉄鋼表面上に吸着して H^+ の供与体として働き、 $MHads$ を生ずると考えられる。



この反応で消費された H_2S は次の反応で直ちに再生される。



したがって H_2S は水素イオンの放電反応の活性化エネルギーを減少させる触媒として働き，その結果，鋼の水素吸収速度を増し，鋼の水素脆性を促進するものと推定される。 H_2S は触媒として働くので，微量の H_2S によっても鋼の硫化物割れは起るものと考えられる。

iii) 破断強度 σ_f と吸収水素量 Q_H の間には

$$\sigma_f = \sigma_c - K Q_H / S \quad (13)$$

という関係があることが判明した。ここに， K は比例定数， S は試験片の破断時の面積である。ただし，破断後に測定した水素量は破断時の水素放出のため，破断直前までに吸収されて鋼の脆化に働いた水素量より減少していたので，破断時間 t_f において鋼の脆性に働いた水素量 Q_H は次の実験式から計算によって求めた。

$$Q_H = -i_H \cdot t_f = t_f \cdot F k'' C_{H^+}^{0.4} \exp(-FE/4RT) \quad (14)$$

(13)式の σ_c は吸収水素量 Q_H が零のとき溶液中で鋼が破断する仮想的な破断応力であって，空气中的破断応力の約 $1/3$ の大きさである。 σ_c は溶液のpHや電位に依存しない。また σ_f は $50^\circ C$ までほとんど変化しないので， σ_c も $50^\circ C$ までほとんど変化しないものと考えられる。(13)式によれば，①硫化物割れ感受性は鋼中に吸収された水素量が増すにつれ増大する，②鋼の破断には負荷応力と吸収水素にもとづく見かけの応力の和が働く，③吸収水素量が十分大きくなれば，負荷応力が零の場合にも割れが起りえる。

iv) 割れの活性化エネルギー：(13)式に(14)式を代入して整理すると次式が得られる。

$$\frac{(\sigma_c - \sigma_f) \cdot S}{t_f \cdot \{ C_{H^+}^{0.4} \exp(-FE/4RT) \}} = K F k'' = K' \quad (15)$$

ここに， K' は水素が外部応力 σ_f とともに働き鋼を脆性破壊させるまでの全活性化過程に関する定数である。 $\log K'$ を $1/T$ に対してプロットすると直線関係がえられた。この直線の勾配から活性化エネルギーを求めると $8,500 \text{ cal/M}$ であった。この値は従来知られている鋼の水素脆性の活性化エネルギーの値に一致している。したがって活性化エネルギーの値からも，軟鋼の硫化物割れは水素脆性であることが結論される。本研究で採用した定速歪試験法による応力腐食割れの活性化エネルギーの求め方は，水素脆性の活性化エネルギーを求める方法としても適している。

第6章 結 論

第2章から第5章までの研究結果をまとめて結論とした。

審 査 結 果 の 要 旨

石油化学工業の発展にともなって、イオウ化合物の有害作用がひろく問題になっている。硫化物による鋼の応力腐食割れもその一つである。この割れは鋼のおくれ破壊と密接な関係があるとされており、割れ機構の確定と対策の確立が強く望まれてきたが、現在なお未解決のまま残されている点が多い。本論文は硫化水素水溶液による軟鋼の応力腐食割れにおける水素の発生ならびに吸収機構を研究したもので全編 6 章よりなる。

第 1 章は緒論であり、本論文の目的および関連研究について述べている。

第 2 章では実験法について述べている。応力腐食割れ実験法として、従来一般に採用されている定荷重法ならびに定歪法にくらべ、定速歪法は結果の再現性が高く、分極の影響をしらべるのに適していることを論じている。

第 3 章では軟鋼の硫化水素による応力腐食割れにおよぼす歪速度、pH、分極、硫化水素濃度、水溶液中のイオウに関する化学種および温度の影響さらにフラクトグラフィ、軟鋼の水素吸収量と破断強度の関係等についてくわしく実験した結果を述べている。これらの実験によって硫化水素による軟鋼の応力腐食割れでは、不解離の分子状硫化水素が最も重要であることを明らかにしている。

第 4 章では硫化水素水溶液中における軟鋼の電気化学的性質について研究し、分極特性の測定、表面皮膜の同定を行ない、水素電極反応機構に関する理論的検討によって、軟鋼では水素発生反応は水素イオンの放電反応と吸着水素の再結合反応からなり、両者の反応速度の差は小さく、律速段階は放電反応にあることを論じている。

第 5 章では水素電極反応と水素脆性の関係について述べている。硫化水素は触媒として軟鋼の水素過電圧を減少させる作用を有し、同時に軟鋼の自然電極電位を卑方向に変化させる。その結果、軟鋼の水素吸収速度が増大し、応力腐食割れが促進されることを明らかにしている。また、定速歪法によって求めた割れの活性化エネルギーは、従来他の方法で求められている水素脆性における割れ成長の活性化エネルギーと一致することを示している。

第 6 章は総括である。

以上、要するに本論文は、軟鋼の硫化物による応力腐食割れにおいて、従来その作用機構が不明であった硫化水素について、割れ促進の機構ならびにその作用条件を明らかにしたものであって、これらの知見は金属工学に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。