

(討19)

鉄鋼中の水素と靱性とノ相との関係について

大阪大学工学部 ○ 菊田米男, 落合真一郎, 岩出建司,

大阪大学産業科学研究所 杉本孝一.

I. 緒論

鉄鋼中に水素が溶解すると鉄鋼の延性及び靱性が低下することはいくつか知られており、特に伸び、断面収縮率、応力-歪曲線、切れ引き張強度、破壊じん性などについては詳しい研究が知られている。しかしながらこのようにしては、水素による材料の脆化の結果についての議論があり、材料の内部に於いて水素がどのような挙動をし、さらにその脆化鉄鋼母材とどのような相との関係を持つことか、これらの結果を議論する点に於いては様々の説はあるがそれらはすべて推測の域を出ない。しかしその説は水素が特定の場所に集積することと関連しており、又実験的には10ppm以下、水素が機械的性質を大きく支配するということから、これは正しい仮定と思われ。そこでまず実験と理論を明確にする箇所は、何故水素集積の原因力(driving force)が何であるかということであろう。

このことに関して上記の諸説のうち、Bastien 等の靱性の運動による水素の輸送説は、その後の種々の裏付け(1), (2), (3), からも妥当性が多いものと思われる。

我々は鉄鋼の水素脆化に関して我々の独特の立場から、広範囲にわたる現象論的研究を長期に続けたい。途に於いて高温法(オーステナイト相に水素を添加後、その水素を焼入しを行なう)にて水素添加した鉄鋼の切れ引き張強度(以下 $N.T.S$ とする)が時効の途中に極小値を持つことを見出した。我々はこの水素の集積過程(precipitation)と関係があると仮定し、靱性近傍の水素濃度の時効による変化を内部摩擦の水素冷感加工ピーク(以下水素C.W.P.とする)の高度として捉え、この変化と $N.T.S$ の変化との対応を試みた。

II. 実験方法

実験には表1に示す組成を持つ鉄鋼を試片に加工し、縦型炉中一気圧の水素雰囲気にて $2950^{\circ}C$ に各々、1時間及び2時間の保持、その後水素を焼入し、試片内に過飽和の水素をトラップした。続いて試片を $0^{\circ}C$ に冷却し、様々の時効時間、 $N.T.S$ 及び内部摩擦測定に供した。又純鉄内部摩擦試片に焼入後、さらに $10^{\circ}C$ の冷却圧延を施した。これは純鉄の水素を焼入時に水素C.W.P.の測定にかかわる靱性転位密度が主として知られている。内部摩擦測定には共振法を用い、共振幅 10^{-4} のオーダー、周波数範囲 $1 \sim 2 kHz$ 、約 $1^{\circ}C/min$ の速度で加熱中に水素C.W.P.を測定した。試片は $100mm \times 10mm$ の平板で厚さが $2mm$ (又は $4mm$)のものを用了。

C.W.P.全体の姿を知るために内部摩擦 Q^{-1} を $-196^{\circ}C$ から $0^{\circ}C$ まで測定したものであるが、その測定に半時間おける短時間の時効(後に言う脆化過程)とは大きな影響を持つ。この過程が水素の靱性への析出過程として、又それに付する活性化エネルギーをそれぞれ $2000 cal/mole$ としてこの換算を行なった。 $N.T.S$ は $6mm$ 中又は $8mm$ 中の丸棒切れ付試片を約 $600k/min$ の一定加重速度で試験した。

表1. この実験に用いた純鉄およびHT-80鋼の化学組成

試料	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni
純鉄	0.003	0.01	0.01	0.002	0.006	tr.	tr.
HT-80鋼	0.108	0.26	0.95	0.01	0.01	0.30	0.82

Cr	Mo	V	B
tr.	tr.	-	-
0.55	0.49	0.004	0.0048

III. 実験結果

一般に鉄鋼が硬いほど(高張力であるほど)水素脆化感受性が高いの2-HT-80鋼のN.T.S.の水素による時効変化は大きくかつ明瞭である。(図1)とこではその変化が水素の拡散と関係しているとの予想から0°C, 20°C, 40°C, の各温度での時効変化を測定してある。明らかかようにN.T.S.の変化は水素の熱振動による動きに対応している。ここで注目すべきことはN.T.S.が時効の前半では一時低下すること(以下脆化過程と称す)であり、2, 試片内の全体的水素量が減じていることと一見相入しないことである。そのN.T.S.は時効の後半では回復に転じ、ついに純鉄材(アルゴン気中, 同様の熱処理をしたもの)のそれに近づく(以下回復過程と称す)。特にこの回復過程は図2に示すように試片からの水素の拡散放出過程と一対一に対応するものがある。

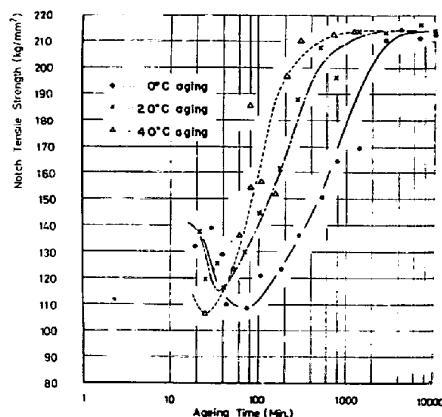


図1. 水素高温添加, 水焼入した後各々0°C, 20°C, 40°Cで時効した場合HT-80鋼の切欠き引張り強さの変化

同様のN.T.S.の変化は純鉄試片についても得られた(図3)。ここでは回復過程が早い速度で終了する。これは転位密度及び分布の違いによりHT-80鋼に比して水素が転位位置にトラップされる割合が少しいたためと思われる。

2-HT-80鋼について転位と相互作用を持つ転位近傍の水素濃度の時効変化の目安として水素C.W.P.の高さの変化を調べたのが図4である。このC.W.P.の高さを変えざるものとして転位ループの長さや転位と相互作用を持つ水素濃度があるが、前者は我々の実験範囲では比較的变化しないことか△ε(振幅非依存曲線摩擦)の0°C時効実験で明らかになり、2いる。予想通り時効の前半にはN.T.S.の脆化過程に対応して水素C.W.P.の高さは徐々に増加し極大値を持つに至る。さらに時効の後半ではN.T.S.の回復過程に対応して水素C.W.P.の高さは徐々に減少し、~104分程度の時効でピークはほとんど消失する。同様のことが純鉄についても得られた。(図5)

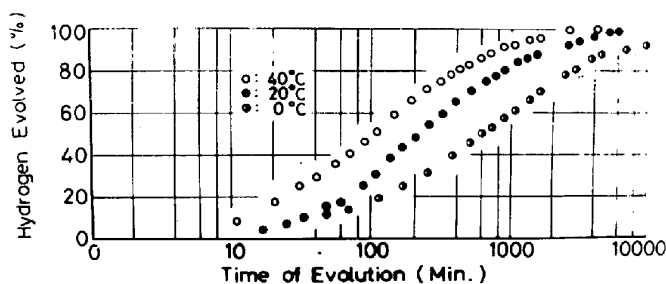


図2. 水素高温添加, 水焼入した後各々0°C, 20°C, 40°CでのHT-80鋼試片からの水素放出曲線

内部摩擦試片と引張り試片とは形状が異なるので両者のデータを正当に対応させるためには内部摩擦試片で進行している事象を丸棒のそれに換算せねばならない。これは回復過程に対してその原因となる水素がHT-80鋼材では $D=1.5 \times 10^{-7} \text{cm}^2/\text{sec.}$ とおいて拡散するとして換算した。脆化過程に対してはこの過程が実験的に物理的にも試片寸法に依存しないのこの換算は必要ない。そうして各時効時間でのN.T.S.と水素C.W.P.の高さをプロットすると、それは図6のように一つの直線上に並び、両現象に一つの統一的な関係があることが判る。同様の直線関係は純鉄に対しては図7のように見える。このことから、HT-80鋼の回復過程に対してはN.T.S.の変化、

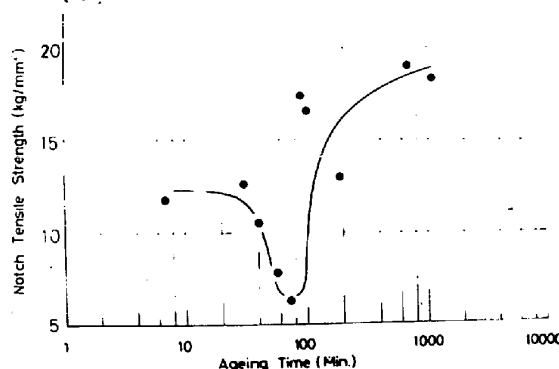
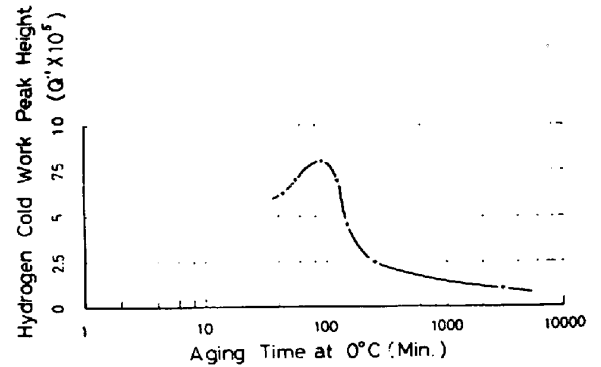


図3. 水素高温添加, 水焼入, 10%冷間圧延の後0°Cで時効した純鉄試片の切欠き引張り強さの変化

試片からの水素の拡散放出、水素C.W.P.の高さの変化の三者に相関が見られ、この過程が一層軽位に集積し終ると、水素が軽位位置から拡散により逃げ出すことによるものと思われる。その拡散を律する活性化エネルギーは水素と軽位との相互作用のエネルギーと思われ、これを内部摩擦実験で通常用いらゆるピーク・シフト法により求めた。表2にこの相互作用のエネルギーと共にN.T.S.の変化過程、試片からの水素の拡散放出過程の実験データより得られる各々の活性化エネルギーを示す。これらは一貫した値をとり得ることを示す。

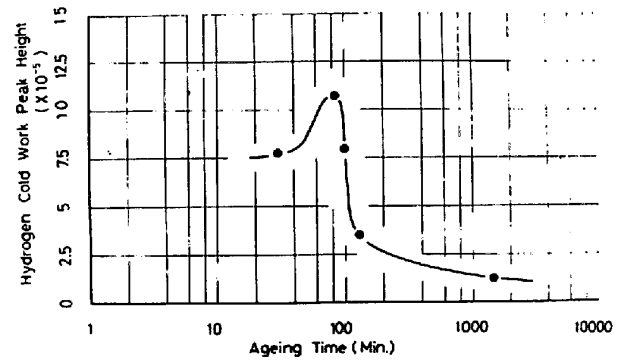


IV. 考察

C.W.P.に対する Schoeck の理論⁽⁴⁾によると加工ピークの高さは軽位密度 Λ と、平均軽位ループ長さ l_p^2 のみの函数であるので、この理論の範囲に於いてはC.W.P.の高さは軽位近傍の水素濃度とは直接には関係がなはれはるが、現象論的にはこの高さとは軽位近傍の水素濃度とに一次の比例関係が成立することから、^(5, 6, 7) により、既に示すように、

図4. HT-80鋼試片を水素高温添加、水焼入し、0°Cで時効した場合、水素冷由加工ピークの高さの変化。

そうすると我々が図4. 5で得たデータは次のように試片中の水素の減少として通常の濃度勾配によるものに軽位近傍のポテンシャル勾配によるものも加え考えればよく理解できる。



$$J_p = -D(\nabla \cdot C + \frac{C}{RT} \nabla \cdot V) \quad (222-V \text{ は水素-軽位相互作用のポテンシャルを用いる})$$

図5. 純鉄試片を水素高温添加、水焼入し、10%冷由圧延した後、0°Cで時効した場合水素冷由加工ピークの高さの変化。

短時間の時効に於いては微視的拡散を示す第二項が主であり、長時間の時効にあつては試片外への水素の放出という巨視的拡散(第一項)が主となる。このように軽位近傍の水素濃度の変化しているのだから、それに相関して各時効で引張り試験を行つるとN.T.S.の変化が図1. 3の如くなる。これは図8に示すように水素脆化の一つのモデルを考えると理解し易いと思ふ。特に図中(4)の軽位による水素の輸送のモデルは最近同位元素トリチウムを用いて塑性変形とトリチウム輸送との明白な実験的關係⁽²⁾により妥当なものと考えられる。さらに図8にあつて我々の実験では時効と冷由を別に作用させたか、定荷重遷移試験(C.L.R.)ではこの二つが同時に作用する一過程(3)、(4)は同時に起るものと解釈せられる。それと水素が集積する箇所は学的に塑性変形が拘束される三軸応力場、又は軽位が結晶粒をぬけ出し、粒界に集積するものと思ふ。

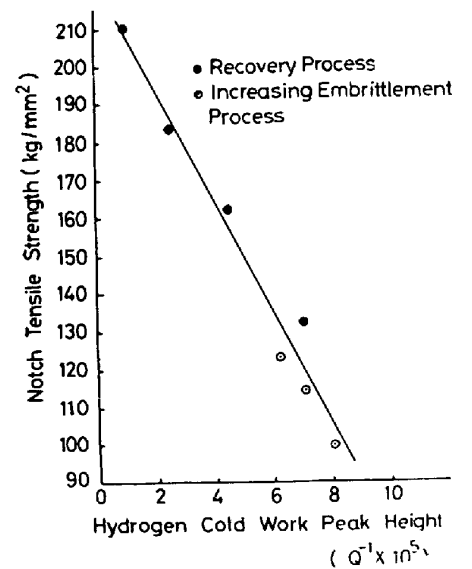


図6. 水素高温添加、水焼入したHT-80鋼に於いて、切欠を引張り強さの低下と水素冷由加工ピーク高さとの見られる一次比例関係。

V. 結論

1. 水素を高温添加し、その後すぐ水焼入し、その後に鉄鋼では時効によりその切れ引き張り強度 (N.T.S.) は一度低下し極小値を有す。さらに時効を続けるとその N.T.S. は如女材の入れに徐々にかつ完全に回復する。
2. 一方水素の冷間加工ピーク (水素 C.W.P.) の高さは時効により一度増加し極大値を持つ。さらに時効を続けると徐々に、その高さは減少し遂にはピークはほとんど消滅する。
3. N.T.S. の低下と水素 C.W.P. の高さには時効的相関があり、さらに両者には一次の比例関係がある。
4. 水素-転位の相互作用は水素脆化の本質的の一因である。しかし、これは水素の転位固着作用と言ったものがなく、むしろその相互作用故に転位が外力の作用により動くに伴い、引き起こされる水素の輸送現象である。

表 2 水素脆化の回復過程における活性化エネルギー (HT-80鋼について)

引張り試験の結果より得られる値	8600 cal/mol
水素の拡散放出実験より得られる値	7200 cal/mol
水素の格子拡散の活性化エネルギー + 水素-転位の結合エネルギー	7500 cal/mol*

* (この値は純鉄のそれと同値であると仮定した。)

- 1). P. Bastien and P. Azou, Rev. Met., 49 (1952), p. 837.
- 2). R. Broudeur, J. P. Fidelle and H. Auchère, Proc. of International Congress, "Hydrogen in Metals", Paris (1972), p. 106.
- 3). B.A. Graville, R.G. Baker and F. Watkinson, Brit. Weld. J., June 1967, p. 337.
- 4). G. Schoeck, Acta Met., 11 (1963), p. 617.
- 5). R. Gibala, Trans. Met. Soc. A.I.M.E., 239 (1967) p. 1574.
- 6). A. P. Miodownik and B. S. Achan, Proc of International Congress. "Hydrogen in Metals", Paris (1972), p. 84
- 7). Y. Kikuta, K. Sugimoto, S.I. Ochiai, K. Iwata, Proc. of International Congress. "Hydrogen in Metals", Paris. (1972) p. 144.

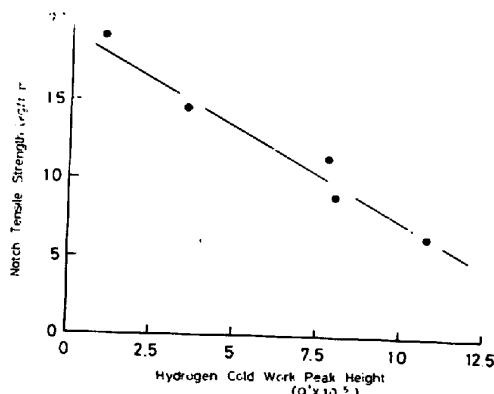


図 7. 水素高温添加、水焼入し、その後に純鉄試片に於いて切れ引き張り強度への低下と水素冷間加工ピーク高さとは見られ、一次比例関係。

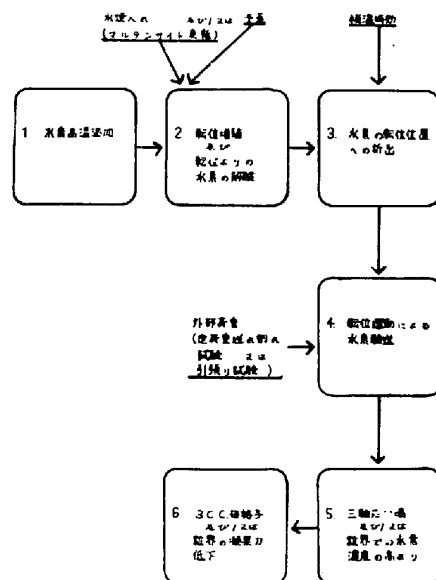


図 8. 水素添加-水焼入(2回手廻)-時効-引張り試験、又は水素添加-定荷重遷小判小試験の場合に材料中の水素の挙動を示すグラフ。このグラフは (E) の定荷重遷小判小試験では過程 3, 4 は同時に起るものと考えられる。