

## 論 文

13Ni-15Co-10Mo系マルエージ鋼の水素脆化  
感受性におよぼす時効組織の影響河部 義邦\*・宗木 政一\*<sup>2</sup>・高橋 順次\*<sup>2</sup>The Effect of Aged Structure on the Susceptibility to Hydrogen  
Embrittlement of a 13Ni-15Co-10Mo Maraging Steel

Yoshikuni KAWABE, Seiichi MUNEKI, and Junji TAKAHASHI

## Synopsis :

The effect of aged structure on the susceptibility to hydrogen embrittlement (SHE) of a 13Ni-15Co-10Mo 2 750 MPa grade maraging steel has been investigated for the specimens thermomechanically processed and then aged at various temperatures. In particular, the objective of this study is to elucidate whether the stage of aged structure is or is not severely susceptible to hydrogen embrittlement, when aged at 500°C to produce the maximum strength. The SHE was evaluated using the strain rate dependence of reduction of area in tensile tests in air. The SHE increased markedly when aged at temperatures below 475°C. The aged structure to produce the maximum strength at 500°C showed obviously the same of aged structure with the lower SHE. The higher SHE of this steel compared with the lower strength maraging steels, therefore, could not be attributable to the stage of the aged structure. The increase of SHE by aging at relatively low temperatures was discussed in terms of the both changes in slip mode and solubility and diffusivity of hydrogen due to the presence of the fine and coherent precipitates.

## 1. 結 言

13Ni-15Co-10Mo 系 2 750 MPa (280 kgf/mm<sup>2</sup>) 級マルエージ鋼は、1966 年 MIHALISIN ら<sup>1)</sup>によつてその組成が提案されて以来、18Ni 系 2 400 MPa (245 kgf/mm<sup>2</sup>) 級鋼に引き続く強度水準の鋼種として注目され、多くの機関<sup>2)~7)</sup>で研究が進められている。その結果、本鋼種の強靱性は著しく改善されたが、水素脆化に対する感受性が高く、この欠点が実用化に対して大きな障害になつている。

マルエージ鋼の水素脆化感受性<sup>8)~9)</sup>は、1) 強度水準と 2) 時効組織に強く支配されることが明らかにされている。時効組織の影響というのは、主として比較的低温側で時効すると基質と整合性の良い析出物が析出し、強度が低いにもかかわらず水素脆化感受性が異常に高くなる現象<sup>10)~12)</sup>である。一連の 18Ni 系マルエージ鋼では、約 450°C を境として低温と高温側とでは時効組織が明らかに異なり、通常用いられる 480°C 前後での最高時効強度の組織は水素脆化感受性の低い時効組織であることが確認されている<sup>5)13)~15)</sup>。一方、13Ni-15Co-10Mo

系鋼ではこの時効組織の境界が明確にされていない。そのため、本鋼種の高い水素脆化感受性は、強度水準が高いだけではなく、最高時効強度の組織が水素脆化感受性の高い時効組織ではないのかという疑問が指摘されている<sup>6)</sup>。

添野ら<sup>6)7)12)</sup>は、この点を明らかにするため次のような実験を行つた。高強度鋼では大気環境中でも低歪み速度で試験すると水素脆性により強度や延性の低下が生じる。彼らはこの点に着目した。そして、広範囲の時効温度と時間で時効した試料について、引張性質の歪み速度依存性を調べて水素脆化感受性を評価し、時効組織との関係を検討した。その結果、比較的低温で時効した不完全時効の試料から最高時効強度を超えて過時効が起こつた試料までの広い範囲の時効組織の試料において、低歪み速度では破断伸びが低下する結果<sup>6)</sup>を得た。この結果は、不完全時効組織、過時効組織と同様に最高時効強度の組織も水素脆化感受性の高い時効組織であることを示唆するものであろう。

一方、不完全時効組織から最高時効組織へ変わる段階で水素脆化感受性が急激に変化する<sup>11)25)</sup>こと、ただしそ

昭和 55 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 56 年 8 月 10 日受付 (Received Aug. 10, 1981)

\* 金属材料技術研究所筑波支所 工博 (Tsukuba Laboratories, National Research Institute for Metals, 1-2-1 Sengen Sakuramura Niihari-gun 305)

\*<sup>2</sup> 金属材料技術研究所筑波支所 (Tsukuba Laboratories, National Research Institute for Metals)

Table 1. Chemical composition of steel used (wt%).

C	Si	Mn	P	S	Ni	Co	Mo	Ti	Al	Fe
0.003	0.011	0.010	0.002	<0.005	12.93	15.02	9.90	0.28	0.049	Bal.

の変化は試験条件<sup>25)</sup>や対象とする特性<sup>11)</sup>によつては検出しにくいことが明らかにされた。したがつて、上記添野らの結果は、不完全時効組織と過時効組織で水素脆化感受性が高いことは明確に示されているが、不完全時効組織から最高時効組織へ変わる段階での水素脆化感受性の変化は連続的变化としてとらえられ、上記した境界の存在が明確にされていない。換言すると、時効に伴う組織変化と強度水準との変化によつて水素脆化感受性が変わる二つの現象を連続した一つの現象と判定している可能性がある。そして、そのように判定する理由として、材料の水素脆化感受性が高いこと、または水素脆性を検出する試験条件が過酷であることがあげられる。

以上のような背景から、本研究は微細粒組織に調整して水素脆化感受性を極力低下させた試料を用い、さらに水素脆性を最も敏感に検出できる引張試験の絞り値を用い、その歪み速度依存性から水素脆化感受性を評価した。そして、時効条件と水素脆化感受性との関係を詳しく検討し、強度水準の上昇と組織変化によつて水素脆化感受性が変わる二現象を分離して、本鋼種に通常用いられる 500°C 近傍での最高時効強度の組織が水素脆化感受性の高い時効組織に属するか否かを明確にしようと試みたものである。

なお、後述するように、本研究では時効に伴う水素脆化感受性の変化と組織変化との対応を明確にすることはできなかつた。しかし、組織の調整により機械的性質を制御するという金属材料科学の立場から、時効に伴い水素脆化感受性が急変するところでは何らかの組織の変化が生じていると考えることは極めて自然である。そこで、本論文ではこの組織変化を“時効組織”の変化と述べることにする。

## 2. 試料および実験方法

供試材の化学組成を Table 1 に示した。この供試材は高周波真空溶解で 17.5 kg 鋼塊に溶製し、1200°C で 24 h 均質化処理を行つた後、30 mm 角に圧延した。この素材を 1250°C で溶体化処理後引き続き 8 パスの圧延により 11 mm 角とし、直ちに水中に焼入れた (Fig. 1)。この加工熱処理の適用により、残留析出物がない状態で前オーステナイト ( $\gamma$ ) 粒径 7  $\mu$  の微細粒組織に調整した。

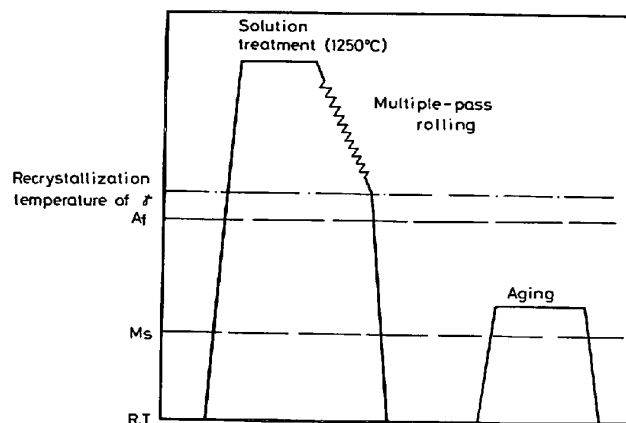


Fig. 1. Schematic diagram of thermomechanical treatment for obtaining the structure with fine grain and no retained precipitates.

この加工熱処理材より、平行部の径 3.5 mm、長さ 16 mm の引張試験片を加工し、平行部の表面を引張軸と平行な方向に O2 のエメリー紙で研磨した後、400°C から 525°C の 25°C 間隔の各温度で最長 10000 min まで時効して試験に供した。

引張試験は、20°C の恒温室に設置したインストロン型試験機を用い、37.5 s<sup>-1</sup> (クロスヘッド速度 10 mm/min) と 3.75 × 10<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> (0.01 mm/min) の歪み速度で試験した (以下それぞれの歪み速度を高歪み速度および低歪み速度と呼ぶ)。この両歪み速度下における引張性質の変化、すなわち歪み速度依存性から水素脆化感受性を評価した。

## 3. 実験結果

Fig. 2~5 は、両歪み速度における引張強さおよび絞りを時効温度と時間の関係として示したものである。

すべての時効条件の試料において、また両歪み速度の引張試験においても、荷重-伸び曲線の最高荷重に達した後破断した。すなわち、低応力破壊は生じなかつた。そのため、引張強さは時効硬さに対応した単調な変化を示し、時効条件や歪み速度による特異な変化は認められなかつた。ただし、低歪み速度での引張強さは高歪み速度での強度に比べ、約 80 MPa 低い値が得られた。

一方、絞り値は複雑な変化を示す。すなわち、高歪み速度で試験した場合は、時効温度と時間の増加に伴う引張強さの上昇に対応し、絞りは 60% から 40% へとゆ

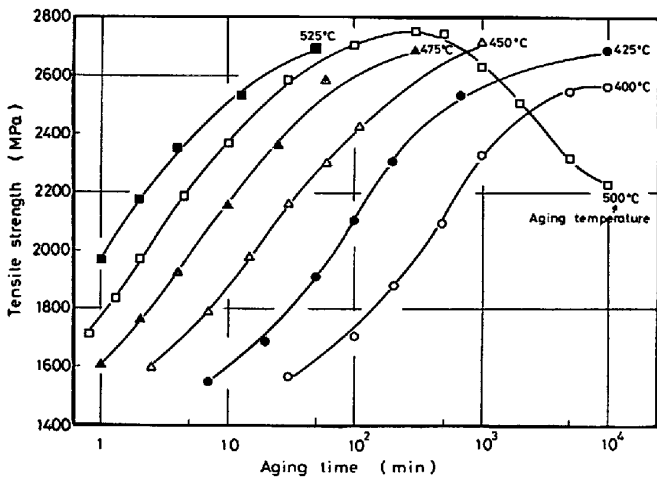


Fig. 2. Effects of aging temperature and time on tensile strength under the strain rate of  $37.5\text{ s}^{-1}$ .

るやかな減少傾向を示す。それに対し低歪み速度では、時効温度  $400^\circ\text{C}$  では時効時間の増加に伴い絞りは急激に減少し、 $10\,000\text{ min}$  時効材は降伏とほとんど同時に破断する。 $425^\circ\text{C}$  から  $475^\circ\text{C}$  では、絞りは時効時間の増加に伴い急激に減少し、最低値を示した後、急速に回復する。なお、絞りが最低値を示す時効時間は時効温度が高いほど短時間側に移動する。時効温度  $500^\circ\text{C}$  では、時効初期に絞りが減少する小さな谷間が認められるが、 $525^\circ\text{C}$  では絞りはゆるやかな減少傾向を示すにすぎない。なお、Fig. 3 と 5 を比較すれば明らかなように、上述の絞りの急激な回復は各時効温度で引張強さが上昇している段階で生じていることに留意してほしい。

上記のように、本鋼種の引張性質の歪み速度依存性は絞り値において明りように現れることがわかつたので、

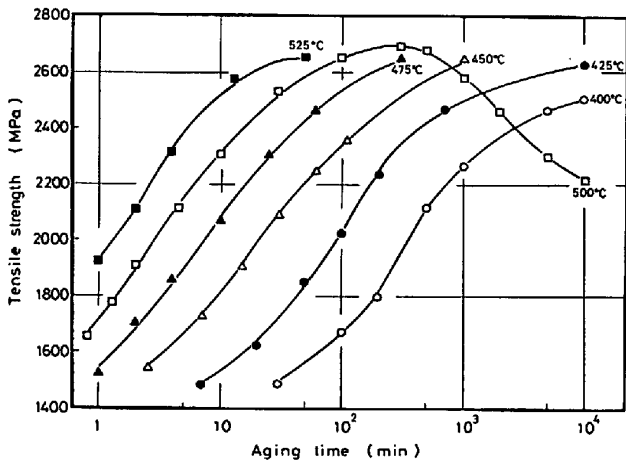


Fig. 3. Effects of aging temperature and time on tensile strength under the strain rate of  $3.75 \times 10^{-2}\text{ s}^{-1}$ .

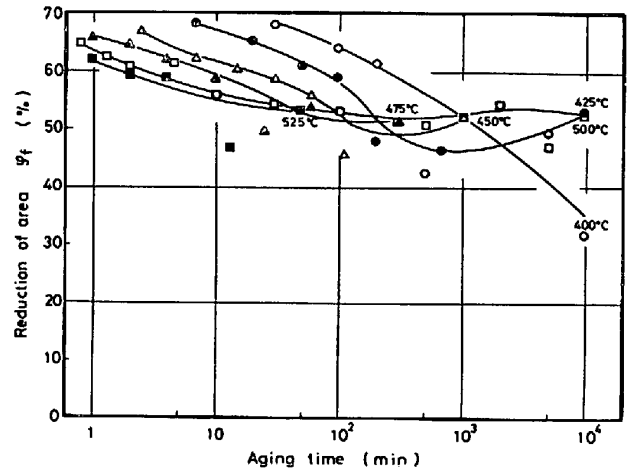


Fig. 4. Effects of aging temperature and time on reduction of area under the strain rate of  $37.5\text{ s}^{-1}$ .

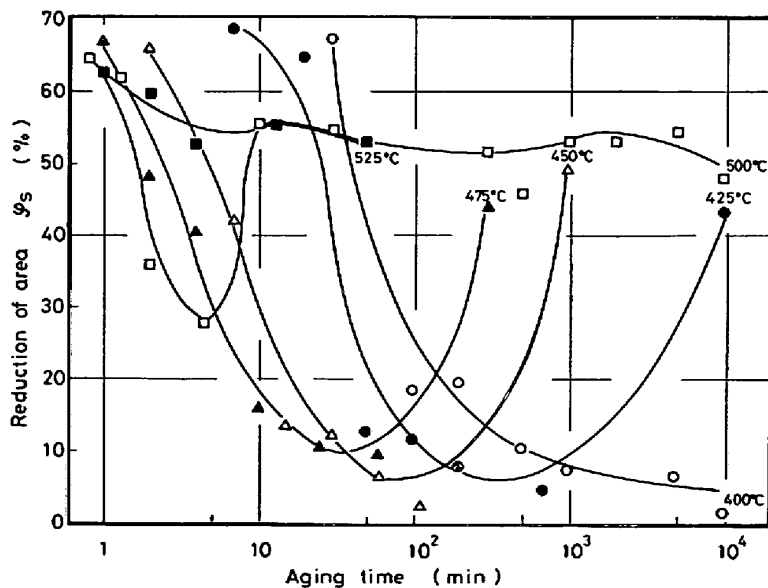


Fig. 5. Effects of aging temperature and time on reduction of area under the strain rate of  $3.75 \times 10^{-2}\text{ s}^{-1}$ .

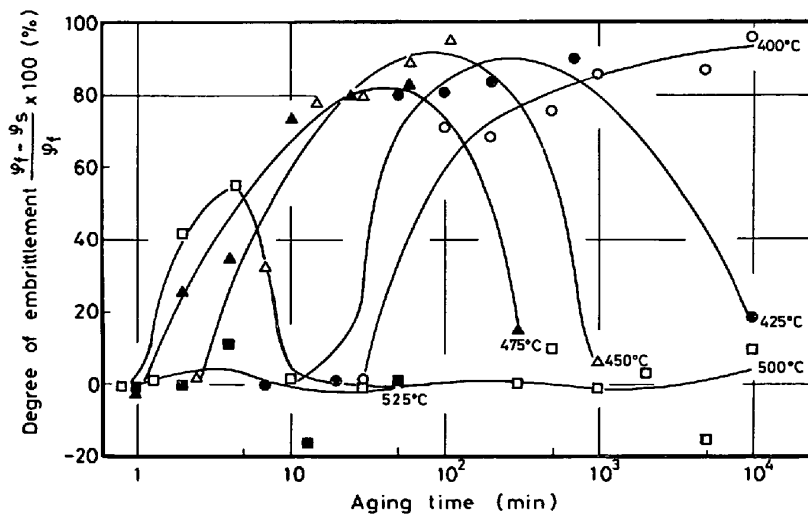


Fig. 6. Variation of the degree of embrittlement with aging temperature and time.

歪み速度の低下に基づく脆化の度合を次式を用いて表した。

$$\text{脆化度} = (\varphi_f - \varphi_s) / \varphi_f \times 100 (\%)$$

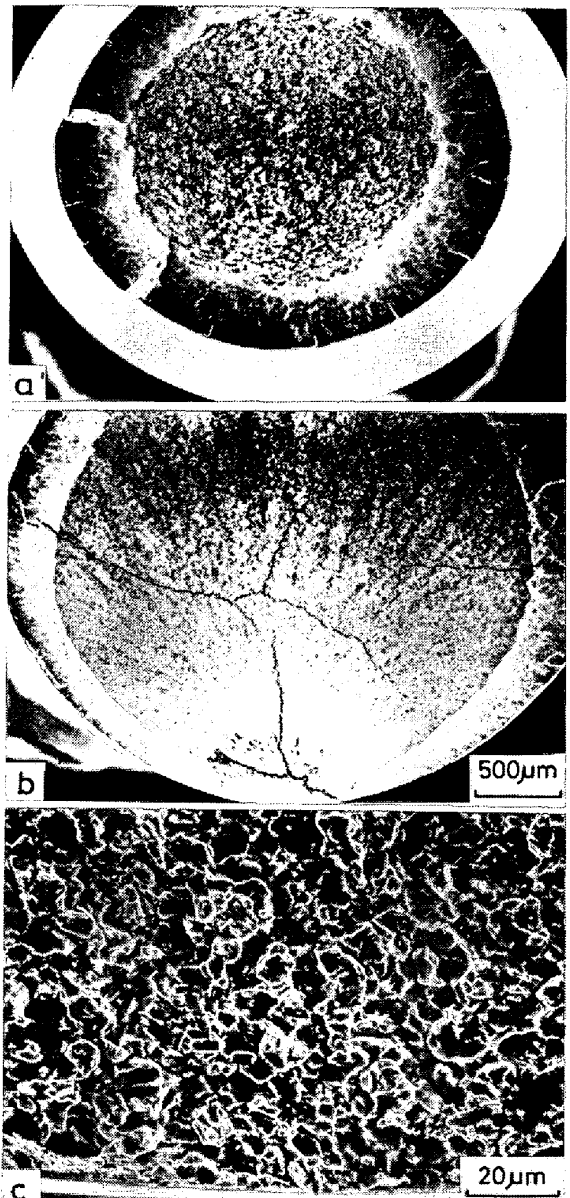
$\varphi_f$  = 高歪み速度での絞り

$\varphi_s$  = 低歪み速度での絞り

Fig. 6 は、この脆化度を時効温度と時間の関係として示したものである。時効による脆化後の変化は、Fig. 5 に示した低歪み速度における絞り値の変化と完全に対応しているが、脆化度という定量的な表示から次のことがよく理解される。時効温度 400°C から 475°C で脆化度が急激に増加した場合は、75% 以上の脆化度を示し、脆化の程度は極めて著しいといえよう。そして、425°C から 475°C では、脆化度は最高値を示した後急速に低下するが、その場合の脆化度は約零 % で、高歪み速度で試験した場合の値までほぼ完全に回復している。また、500°C の時効初期の脆化度は 50% であり、時効温度が低い場合に比べ脆化の程度は軽微である。

さて上記のような低歪み速度における絞りの低下は、試験片表面からき裂が生じ、破断が促進されるためである。この点を明らかにするため、Photo. 1 に 425°C、300 min 時効材の破面の様相を示した。高歪み速度で試験した場合は、典型的なカップコーン状の破面を呈し、破壊様式はディンプル破壊である。それに対し、低歪み速度で試験した場合は、外周のシャリッブが一部とぎれており、そこでは試験片表面からき裂が発生している。この部分の破壊様式は、(c)に示したように粒界破壊である。この表面からのき裂の生成は、既報<sup>24)</sup>でも考察したように、大気中の水分に基因する水素脆化き裂によると説明されている。

上述の結果から明らかのように、絞り値の歪み速度依存性が大きいこと、すなわち脆化度が高いことは水素脆化感受性が高いことと対応している。したがって、水素



a) strain rate  $37.5s^{-1}$  b) strain rate  $3.75 \times 10^{-2}s^{-1}$   
c) initiation region of (b)

Photo. 1. Fracture surface of the specimen aged at 425°C for 300 min.

脆化感受性を評価するのに、一定環境条件下における引張性質の歪み速度依存性を比較することは極めて有効な方法であろう。

#### 4. 考 察

緒言でも述べたように、本研究の目的は時効条件によつて水素脆化感受性が急変する境界を明らかにし、本鋼種に通常用いられる 500°C 最高時効強度の組織が水素脆化感受性の高い時効組織に属するか否かを明確にすることにある。

そこで、脆化度を時効温度と引張強さとの関係として Fig. 7 に示した。図中の数字は脆化度を示し、実線は脆化度 75%、破線は 30% の境界を示している。

脆化度 75% 以上の領域は、時効温度 475°C 以下で引張強さ約 1900 MPa 以上の範囲に拡がっている。しかし、425°C から 475°C の時効温度でも最高時効強度の状態は、この脆化度領域から外れている。また、500°C では引張強さ 2000~2400 MPa の範囲で脆化度 30% の領域にかかっているが、それ以上の引張強さでは脆化度は 0% になる。

したがつて、水素脆化感受性の高い時効組織は主に 475°C 以下の温度で時効した場合に現れる。しかし、これらの時効温度でも最高時効強度の組織は水素脆化感受性の低い時効組織に変わっている。また、500°C の最高時効強度の組織は、明らかに水素脆化感受性の低い時効組織に属し、525°C では水素脆化感受性の高い時効組織は認められない。

この脆化度の高い領域は、1) 環境条件、2) 歪み速度、3) 結晶粒の大きさや転位密度など組織因子によつても

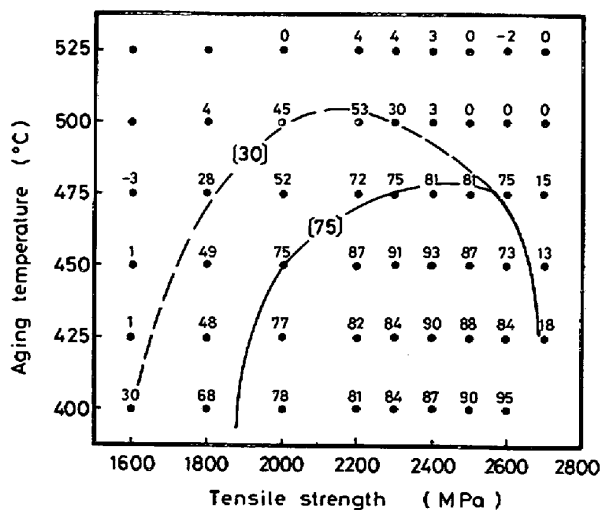


Fig. 7. Division map of the degree of embrittlement assorted by aging temperature and tensile strength. (Numerical values in figure denote the degree of embrittlement.)

変えることができる。したがつて、時効組織によつて脆化度が急変する境界を確定するには、上記三因子を一定に揃えた条件下で試験しなければならない。2) と 3) の因子は一定条件に揃えられているが、1) の因子については若干の問題がある。すなわち、本実験では恒温室中に設置した試験機を用い、環境条件を一定にするように努めたが、長期にわたる試験のため大気中の湿度が変化するのは避けられなかつた。この影響を検討するとともに、脆化度の増加が水素脆性に基因することを明確にするため、環境条件を明りように制御して行つた実験結果を参照した。

Fig. 8<sup>11)</sup>は、350°C から 600°C の各温度で 300 mm 等時時効した試料を、真空および 133 Pa (1 Torr) 水素ガス中において、 $3.75 \times 10^{-1} s^{-1}$  の歪み速度で試験した結果である。引張強さは両環境中で変わらないが（したがつて、Fig. 8 には真空中での引張強さのみを示した）、絞り値は水素ガス中で試験した場合の 400°C から 450°C 時効材で大きな落ち込みを示す。Fig. 9 は、この水素ガス中の引張試験結果を Fig. 7 の脆化度領域図に当てはめたものである。400, 425 および 450°C 時効材の引張強さは 75% 脆化度領域内にあり、475°C 時効材の強度はこの領域から外れている。このように、Fig. 7 で求めた脆化度境界に一致して水素ガス中での絞り値が急変する事実は、Fig. 7 を求めた場合の大気中の湿度変化は脆化度境界に影響をおよぼしていないことを裏付けている。また、この脆化が真空中試験では現れず水素ガス中試験でのみ現れることは、時効組織という材料因

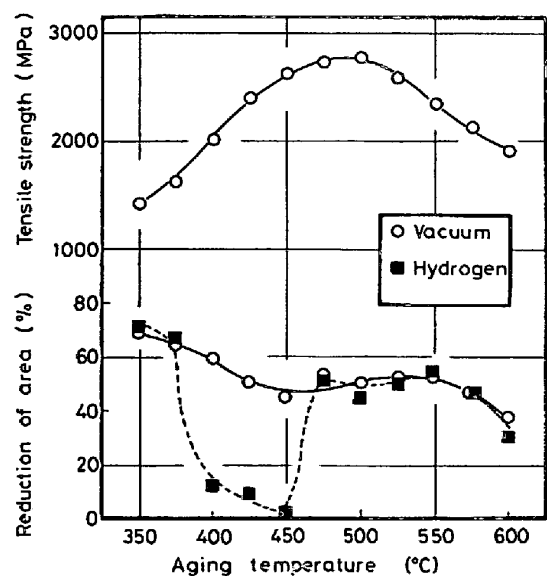


Fig. 8. Variation of tensile properties with isochronal aging for 5h under vacuum and in low pressure hydrogen.

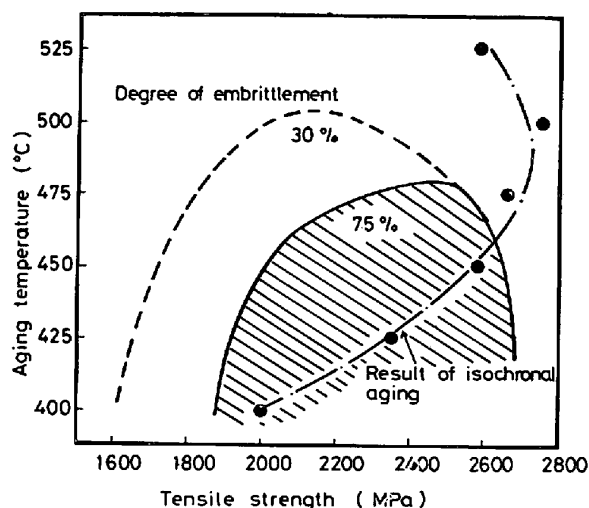


Fig. 9. Relationship between division map of the degree of embrittlement and the result of isochronal aging treatment.

子と水素という環境因子の両者の共同作用によつてこの脆化が生じたことを示し、さらにこの脆化が水素脆性に基因することを示す確かな証拠でもある。

このように、低温側の時効組織において水素脆化感受性が高くなるのは、1) ニッケル合金や低合金鋼の場合と同様に粒界への不純元素の偏析<sup>16)~19)</sup>、2) 基質と整合性の良い析出物が析出するため、析出物せん断型の変形が起こり、粒界などで応力集中が増加する<sup>20)</sup>、3) 整合析出物であるため、水素の固溶量や拡散挙動が変化する<sup>21)22)</sup>、などによつて説明されている。しかし、すでに述べたように、水素脆化感受性は各時効温度において強度が上昇している過程で急激に改善されるので、粒界への不純元素の偏析による脆化では説明できない。もちろん、不純元素の粒界偏析により水素脆化感受性が一般的に高められる点は考慮しなければならない。

それでは、析出過程との関係を考えてみよう。本鋼種の析出過程は、添野ら<sup>5)</sup>により比抵抗測定法によつて詳しく調べられている。その結果、二つの析出過程が存在するが、両析出過程は広い温度範囲にわたつて共存することが指摘されている。著者ら<sup>23)</sup>も電子顕微鏡を用いて本鋼種の析出過程を検討し、 $Ni_3Mo$  と  $Fe_2Mo$  の2つの析出物が広い時効条件下において共存していることを確認した。そのため、18Ni マルエージ鋼の場合とは異なり、析出物の種類によつては水素脆化感受性の高低を分けられず、析出物が非常に細かいと水素脆化感受性が高くなることがわかった。

それでは、なぜ本鋼種では析出物の種類によらず析出物が細かいと水素脆化感受性が高いのだろうか。この説明は本報の領域をこえるものであるが、定性的には次のように説明できる。18Ni マルエージ鋼では低温析出物

と高温析出物の生成する温度領域が異なり、析出物の種類と整合析出物であるか否かが対応するのに対し、本鋼種では両析出物の生成する温度領域が近接しているため析出物の種類のいかんにかかわらず時効初期には整合析出物として存在している可能性が高いと思われる。その析出(時効)組織では、析出物せん断型の機構で変形が進み、粒界などで大きな応力集中が生じる。一方、析出物の整合歪み場に捕捉されていた水素は変形に伴い粒界などに運搬されやすく、界面の凝集力を低下させる。この高い応力集中と水素による凝集力の低下の二つの作用により、低温側時効組織の水素脆化感受性は著しく高められるものと思われる。したがつて、本研究で明確にした水素脆化感受性が急変する時効条件下では何らかの時効組織の変化が生じ、変形挙動などを変えていることが推察される。しかし、現在電子顕微鏡組織観察によつて、この区別を行える段階には達してなく、この点は今後の課題である。

## 5. 結 言

13Ni-15Co-10Mo 系 マルエージ鋼の時効組織と水素脆化感受性との関係を検討した。特に、本鋼種に通常用いられている 500°C 最高時効強度の組織が、水素脆化感受性の高い時効組織であるか否かを明確にするのが本研究の主なる目的である。結果を要約すると次のとおりである。

(1) 加工熱処理を適用して、時効前の組織を残留析出物がない状態で前 $\gamma$ 粒径  $7\mu$  の微細粒組織に調整した。

(2) 400 から 525°C までの 25°C 間隔の各温度で最長 10000 min まで時効した後、大気中で、 $37.5\text{ s}^{-1}$  と  $3.75 \times 10^{-2}\text{ s}^{-1}$  の歪み速度で引張試験を行つた。その結果、絞り値の歪み速度依存性から水素脆化感受性を敏感に評価できることを示し、水素脆化感受性と時効組織との関係を求めた。

(3) 水素脆化感受性の高い時効組織は、主に 475°C 以下の温度で時効した場合に認められた。しかし、これらの時効温度でも最高時効強度の組織は、水素脆化感受性の低い時効組織に変化している。

(4) 500°C の最高時効強度の組織は、不完全時効組織に比べて明らかに水素脆化感受性の低い時効組織に属している。したがつて、500°C で最高強度に時効された本鋼の水素脆化感受性が、低強度マルエージ鋼に比較して高い理由を、時効組織の状態には帰結できないことを明らかにした。

(5) 水素脆化感受性の高い時効組織は、析出物の種

類にはよらず析出物が非常に細かな組織に対応すること、そして、析出物による変形様式と水素の固溶、拡散挙動の違いという観点から、低温側の時効組織において水素脆化感受性が高くなる機構を考察した。

終わりに本研究を遂行するに当たり、御指導をいただいた強力材料研究部長内山郁博士、有益な討議をいただいた金属物理研究部深町正利博士、多くの助言をいただいた強力材料研究部の諸氏に感謝の意を示します。

#### 文 献

- 1) J. R. MIHALISIN and C. G. BIEBER: *J. Metals*, (1966) Sept., p. 1033
- 2) A. MAGNÉE, P. VIATOUR, J. M. DRAPIER, D. COUTSOURADIS, and L. HABRAKEN: *Cobalt*, (1973) 1, p. 3
- 3) 河部義邦, 中沢興三, 萩原益夫, 宗木政一, 津谷和男: 研究報告集 2 (昭和56年版), p. 138 [金属材料技術研究所]
- 4) 細見広次, 芦田喜郎, 波戸 浩, 石原和範, 中村均: *鉄と鋼*, 64 (1978) 1, p. 95
- 5) 添野 浩, 近崎充夫, 土屋正利: *鉄と鋼*, 63 (1977) 3, p. 505
- 6) 添野 浩, 田口和夫, 土屋正利: *鉄と鋼*, 65 (1979) 6, p. 665
- 7) 添野 浩, 田口和夫: *鉄と鋼*, 66 (1980) 6, p. 677
- 8) 金尾正雄, 河部義邦: *日本金属学会会報*, 12 (1973) 5, p. 309
- 9) 河部義邦: *日本金属学会会報*, 14 (1975) 10, p. 767
- 10) C. S. CARTER: *Met. Trans.*, 2 (1971) 6, p. 1621
- 11) Y. KAWABE, S. MUNEKI, and M. HAGIWARA: *Proc. JIMIS-2, Hydrogen in Metals, Suppl. Trans. JIM*, 21 (1980), p. 453
- 12) 添野 浩, 黒田哲郎, 田口和夫: *鉄と鋼*, 64 (1978) 7, p. 1056
- 13) 添野 浩: *日本金属学会誌*, 39 (1975) 5, p. 528
- 14) 添野 浩, 土屋正利: *日本金属学会誌*, 41 (1977) 7, p. 647
- 15) 添野 浩, 土屋正利: *日本金属学会誌*, 41 (1977) 8, p. 756
- 16) R. J. COYLE, Jr., J. A. KARGOL, and N. F. FIORE: *Met. Trans.*, 12A (1981) 4, p. 653
- 17) T. MATSUMOTO and H. K. BIRNBAUM: *Proc. JIMIS-2, Hydrogen in Metals, Suppl. Trans. JIM*, 21 (1980), p. 493
- 18) R. BROOK and C. MUSIOL: *Metal Sci.*, (1977) 4, p. 131
- 19) 亀田 純: *日本金属学会会報*, 19 (1980) 8, p. 595
- 20) H. J. RACK and D. KALISH: *Met. Trans.*, 2 (1971) 11, p. 3011
- 21) 坂本芳一, 長谷一徳: *日本金属学会誌*, 43 (1979) 3, p. 190
- 22) 中井揚一, 戸塚信夫: *日本金属学会講演概要* (1980-10), p. 349
- 23) 深町正利, 河部義邦, 中沢興三, 宗木政一: *日本金属学会講演概要* (1980-10), p. 181
- 24) 河部義邦, 中沢興三, 金尾正雄, 宗木政一: *鉄と鋼*, 60 (1974) 12, p. 1613
- 25) 浅山行昭: *日本金属学会誌*, 44 (1980) 9, p. 963