

# 討29 析出物の水素トラップ効果と水素脆化の関係

川崎製鉄㈱ 技術研究所 戸塚信夫 中井揚一

## I. 緒言

鋼の水素脆化（遅れ破壊）が起こる筋道としては、一般に水素が鋼中を拡散して特定の場所に集積し、そこから外力の作用のもとでクラックが発生し、破壊に至るものと説明されている。この筋道の中で鋼中の水素の挙動が各種の格子欠陥（主に転位）や析出物などに強く影響されることはよく知られ、水素のトラップ現象として取り扱われている。しかし、このトラップ現象と水素脆化との関係についてはかならずしも明確にされていない。そこで本研究では析出硬化型のMo鋼および18Niマルエージ鋼を用いて電気化学的手法により水素の拡散挙動を詳細に調査し、析出物の水素トラップ効果と水素脆化感受性との関係を明らかにした。その結果に基づき鉄鋼材料の水素脆化機構について検討した。

## II. 実験方法

実験にはC量およびMo量を変化させたMo<sub>2</sub>C析出物の化学量論量の異なる4種類のMo鋼および18Niマルエージ鋼を用いた（表1、2）。Mo鋼は全て1050℃から油焼入れし、100~700℃の各温度で1時間焼戻し処理を行った。18Niマルエージ鋼は820℃2時間の溶体化処理後空冷し、200~700℃の各温度で1時間焼戻し処理を行った。これらの試料については電気化学的透過法により水素の拡散係数を測定し、水素のトラップ効果を調査した。水素脆化感受性は主に平板引張り試片を用いたSSRT法により、また一部の試料についてはノッチ付き丸棒引張り試片を用いた定荷重法により測定した。水素添加は主に0.1N-NaOH+0.1N-NaCN水素液中で10mA/cm<sup>2</sup>の電流密度での陰極電解によった。鋼中の吸収水素量は真空加熱抽出法により測定した。

表1 Mo鋼の化学成分 (wt%)

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Mo	Al	N	O	Mo <sub>2</sub> C
A	0.098	0.20	0.51	0.008	0.003	—	1.87	0.001	0.009	0.0021	1.66
B	0.14	0.20	0.51	0.009	0.003	—	3.03	0.001	0.0022	0.0022	2.38
C	0.25	0.20	0.50	0.010	0.004	2.02	3.30	0.001	0.004	0.0024	3.50
D	0.34	0.19	0.51	0.010	0.005	2.02	1.67	0.001	0.0022	0.0013	1.78

表2 18Niマルエージ鋼の化学成分 (wt%)

Ni	Co	Mo	Ti	Al	C	Si	Mn	P	S
17.51	9.13	4.20	0.43	0.062	0.03	0.10	0.08	0.004	0.015

## III. 実験結果と考察

### 1 Mo鋼の水素脆化挙動

1-1. 水素脆化感受性； Mo鋼の焼入れ焼戻し処理にともなう強度変化およびSSRTにより求めた水素脆化度の変化を図1に示す。ここで水素脆化度は水素チャージした試料の伸びとチャージしない試料の伸びとの比であり、この値が小さいほど水素脆化感受性が大きいことになる。500℃以下の焼戻し領域での水素脆化感受性は強度の高い試料ほど高い値を示している。一方、550℃~600℃に見られる2次硬化領域での脆化感受性はいずれの試料も著しく高く、その程度は強度よりもMo<sub>2</sub>C析出物の化学量論量に依存している。

1-2. 析出物の水素トラップ効果； 焼戻し処理にともなう水素拡散係数、吸収水素量の変化を図2に示す。いずれも図1に示した水素脆化感受性の変化とよく対応し、2次硬化領域で大きな変化が認められる。透過電顕観察によると、300℃~550℃の焼戻し領域ではセメントタイトの析出が観察されるが、2次硬化ピークの600℃では析出物が全く見られなくなり、650℃から微細な針状炭化物が析出し、700℃では大きく成長しているのが観察された。この針状炭化物は電子線

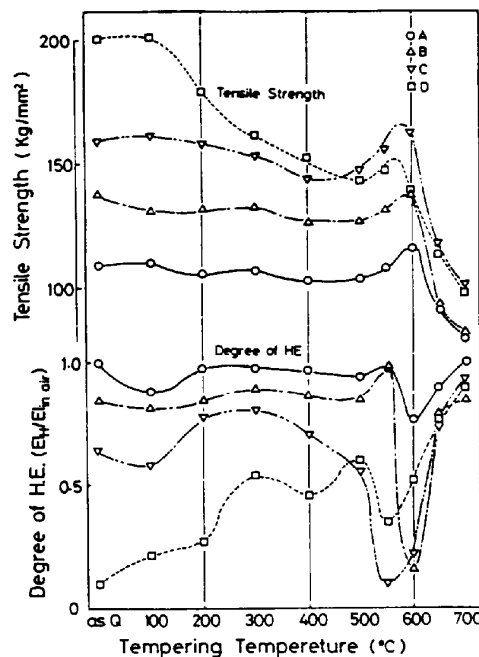


図1 Mo鋼の水素脆化感受性

回折の結果、 $Mo_2C$ 炭化物であることが確認された。2次硬化領域で見られる水素拡散係数の著しい減少、および吸収水素量の著しい増加現象は、電顕では観察できない程度に微細に析出した析出物、即ち整合性を持った $Mo_2C$ 析出物の水素トラップ効果によるものと考えられる。水素脆化感受性は一般に強度に大きく依存するといわれている。そこで水素脆化感受性を強度で整理して図3に示す。 $Mo_2C$ の水素トラップ効果が関与しない450℃以下の焼戻し領域では(○△▽□印)強度の上昇につれて脆化感受性が大きくなる直線関係が認められる。しかし $Mo_2C$ の析出が関与する温度領域では(●▲▼■印)この直線関係から大きくずれるのがわかる。一方、これと全く同様な傾向が拡散係数や吸収水素量の強度依存性にもより明瞭に認められ、その一例を図4に示す。この様に水素脆化感受性は水素のトラップ効果と大きく関係していることが認められる。

1-3 水素吸収量と破面形態 B鋼の600℃焼戻し材を用いて水素チャージ電流密度を変化させることによって吸収水素量を変化させ水素脆化度とその破面形態を調査した。図5に示す様に吸収水素量の増加とともに水素脆化感受性は増大し、破面形態もディンプル破面→粒界+振勢開→振勢開破面と変化している。従って脆化感受性および破面形態の変化は材料特性以上に吸収水素量によって支配されているものと考えられる。

1-4 塑性変形挙動と水素脆化感受性 一般に水素脆化は水素の拡散に律速されるため、歪速度が小さいほど水素脆化感受性は大きくなるといわれている。B鋼を用いて $Mo_2C$ の整合析出による水素トラップ作用を有する600℃焼戻し材の吸収水素量を変化させ、水素脆化感受性に及ぼす歪速度の影響を調査し、 $Mo_2C$ の析出がない400℃焼戻し材のそれと比較した。その結果を図6に示す。600℃焼戻し材では水素量が1cc/100gFeでは歪速度を小さくしても脆化しないが、水素量が3.2cc/100gFe以上では歪速度を小さくするほど脆化感受性は増加し、破面形態もディンプル破面→粒界+振勢開→振勢開と変化する。しかしながら、400℃焼戻し材では10mA/cm<sup>2</sup>の電流密度で水素チャージを行っても0.7cc/100gFe程度しか水素は吸収されないが、低歪速度領域で十分大きな脆化感受性を示す。即ち、同一チャージ条件では600℃焼戻し材の方が400℃焼戻し材に比べて吸収水素も多く、従って脆化感受性も大きい。しかし、チャージ条件を変えて水素量を同程度とした場合には、 $Mo_2C$ 析出物によるトラップ作用がある600℃焼戻し材の方がかえって脆化し難くなることを示している。このことは、完全な結晶格子中に存在する水素と平衡関係にある転位や析出物にトラップされている水素のうち、どの程度の量の水素が塑性変形時に増殖される転位によって脆化起点に運ばれるかを考慮することによって説明できる。

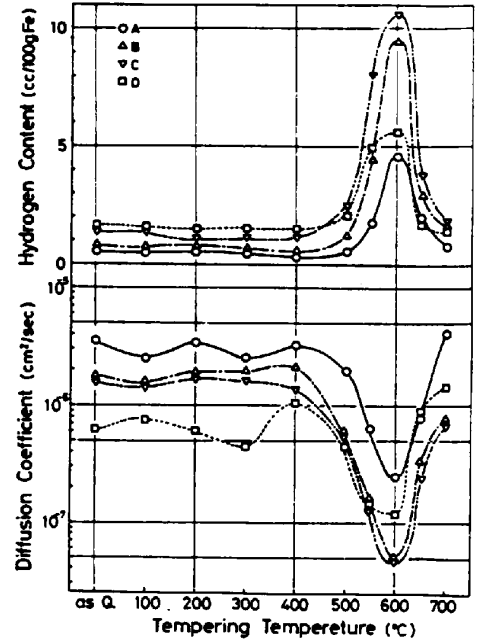


図2 焼戻し処理にともなう拡散係数と吸収水素量の変化

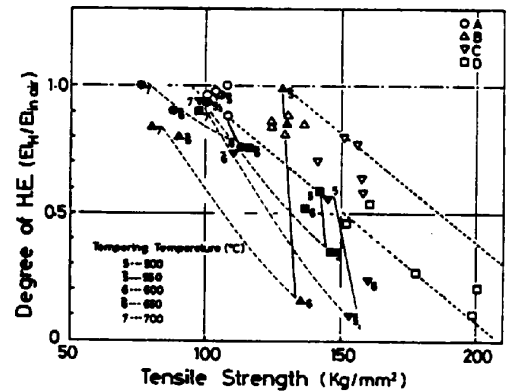


図3 水素脆化度と強度の関係

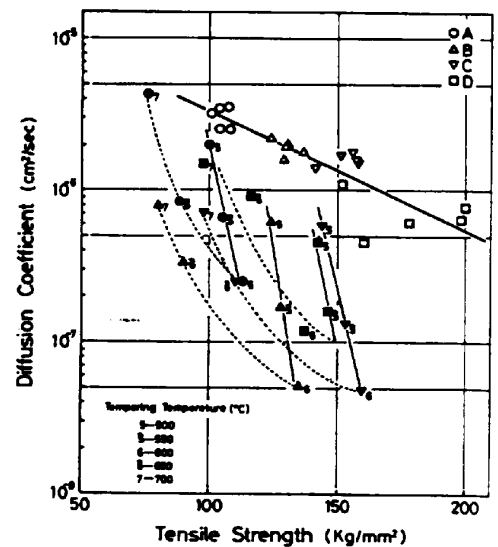


図4 拡散係数と強度の関係

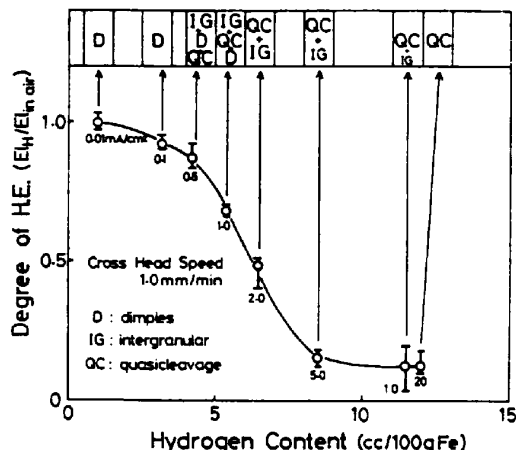


図5 吸収水素量と水素脆化感受性の関係

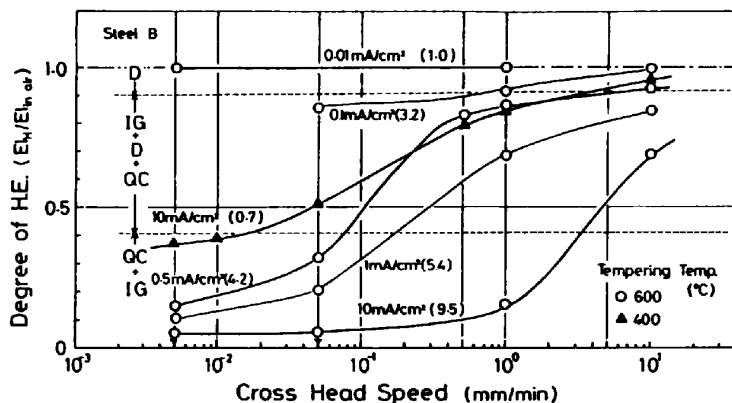


図6 歪速度と水素脆化感受性の関係

2 18Ni マルエージ鋼の水素脆化挙動

2-1 水素脆化感受性 定荷重法により求めた遅れ破壊曲線の一例として3% NaCl 中での結果を図7に示す。400℃, 450℃時効材の脆化感受性が著しく高いことを示している。腐食作用が関与しない水素チャージ下での試験でも同様な結果が得られ、これらの10<sup>4</sup> min での下限応力値を時効処理による材料特性と対比して図8に示す。18Ni マルエージ鋼の強度および硬度は500℃時効温度で最高値を示すが、下限応力値は強度ピークより低温側にずれ、400℃~450℃ に極小値が見られる。歪速度を変化させたSSRT試験の結果も図8に示したが、この場合も定荷重法による下限応力値の変化と全く同様に400℃~450℃ で最も高い水素脆化感受性を示した。このことはSSRT法による水素脆化感受性の評価が従来一般に採用されている定荷重法による評価と等価なものであると考えて問題ないことを示している。

2-2 析出物の水素トラップ効果

一般に18Ni マルエージ鋼は470℃付近を境にして低温側と高温側に2つの異なった析出があり、低温側ではMo richゾーンの形成など整合

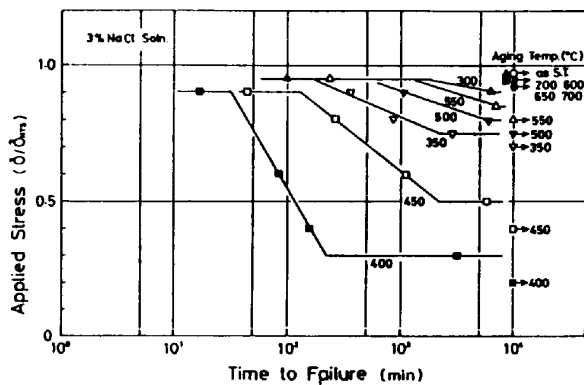


図7 定荷重法による遅れ破壊曲線

性を持った析出、高温側は転位などのNi<sub>3</sub>Ti, Ni<sub>3</sub>Mo, Fe<sub>2</sub>Moなどの非整合析出であるといわれている。本試料でも400℃以下の時効領域ではマッシュマルテンサイト組織でなら析出物らしきものは観察されなかった。500℃では転位線に沿った針状析出物が観察され、このうちの1つはFe<sub>2</sub>Moであることが確認された。600℃以上では逆変態オーステナイトが生成し2相組織となっている。次に水素拡散挙動および水素吸収挙動を測定した結果を図9に示す。水素拡散係数および水素吸収量ともに2つのピークがあり、低温側のピークはともに450℃にみられ、これはこの時効温度領域で析出する整合析出物の水素トラップ効果によるものと考えられる。しかし

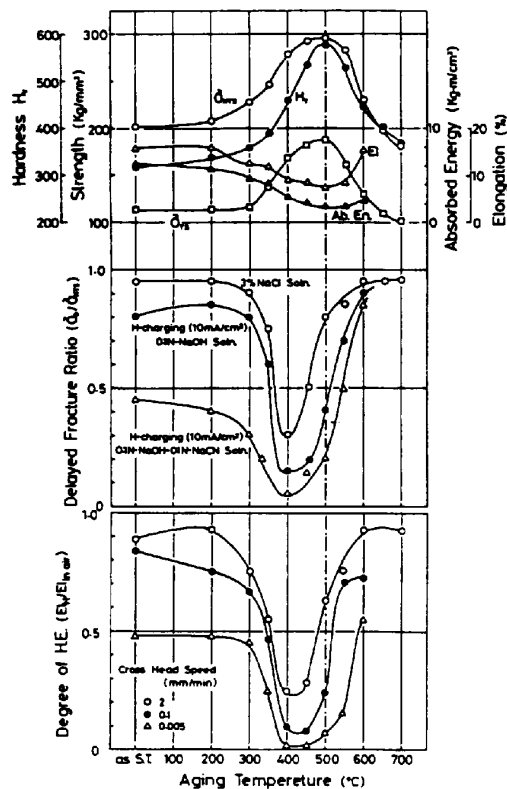


図8 18Ni マルエージ鋼の水素脆化感受性

高温側のピークでは拡散係数および定常水素透過量 ( $J_{\infty}$ ) は逆変態オーステナイト量のピーク温度 650°C に一致しているが吸収水素量のピークは 550°C とずれている。この理由は、逆変態オーステナイト量によって拡散係数は大きく支配されるが、水素量は図 10 に模式的に示すように整合析出物や非整合析出物にトラップされた水素や逆変態オーステナイトに固溶した水素などの総和としてあらわれたためと考えられる。400~450°C の時効領域にのみ水素脆化感受性のピークがみられるのは、この領域に析出する整合性析出物にトラップされた水素が脆化に大きく関与し、非整合析出物にトラップされた水素や逆変態オーステナイト中に固溶した水素は脆化にほとんど寄与していないことを示している。

非整合析出物のトラップサイトは主に母格子と析出物の界面であり、トラップされる水素量も少なく、移動してきた転位も転位ループを残す形で移動するため、転位への水素供給能力は少ない。しかし整合析出物ではその周りの母格子が大きな歪場を持つため、そこに多量の水素がトラップされ、また転位も析出物を切る形で移動できるため多くの水素が供給される。

**IV 水素脆化機構**

一般に金属の破壊形態については転位論に基づいた理論的研究が多くなされているが、水素による脆化破面形態を転位

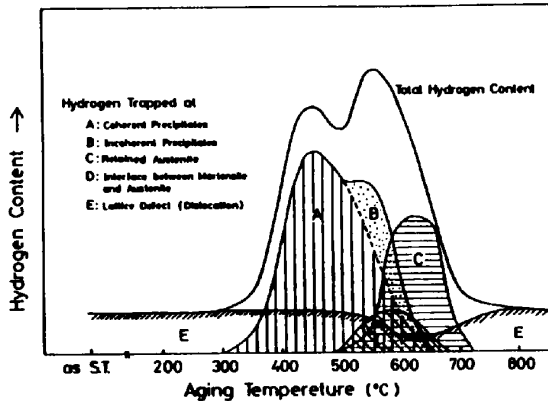


図 10 水素トラップと吸収水素量の関係

の関係から論じているものは少ない。

しかしながら以上のような本実験での水素脆化挙動を統一的に解釈するためには、転位と水素の相互作用によって破壊挙動を説明する水素脆化モデルが必要である。図 11 に示すように、擬劈開破壊に対しては、試料中の水素濃度が充分高い場合に、塑性変形の比較

的初期段階で粒内に存在する障害物に集積した転位により発生するじり方向の剪断応力と転位により運ばれ、集積した水素の作用によりじり面が剪断破壊する障害物モデル、あるいは交差じりが生ずる過程で、2つのじり面上を運動する転位から供給される多量の水素と外部応力の作用によって、外部応力に垂直なじり面が劈開破壊する交差じりモデルなどが考えられる。次に粒内破壊を起こすに必要なだけの水素量がない場合、更に塑性変形が進行すると、それともなって結晶粒界の整合性が低下し、転位の集積による応力集中と転位によって運ばれた水素の作用によって粒界破壊が生ずる。又この様な過程では転位によって運ばれる水素の移動距離が長くなるために水素濃度の不均一が生じ、部分的に濃度の高い所で一部擬劈開型の破壊が生じたり、逆に濃度の低い所でデンプル破壊が生ずる場合がある。以上のような水素脆化機構によって本実験結果は充分説明できる。

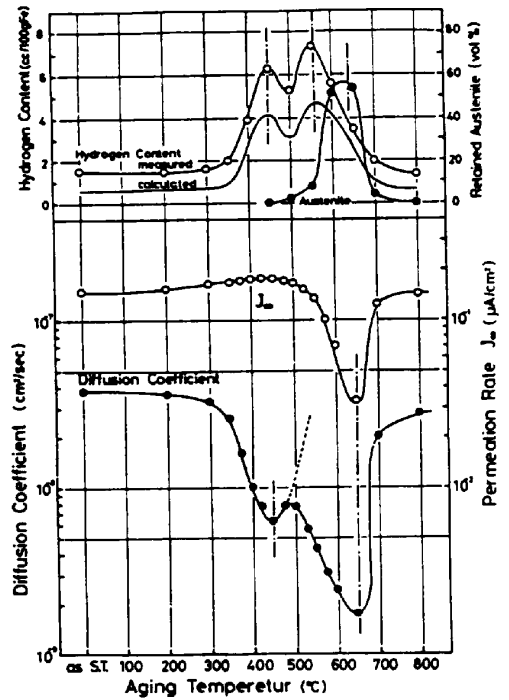


図 9 時効処理にともなう拡散係数と吸収水素量の変化

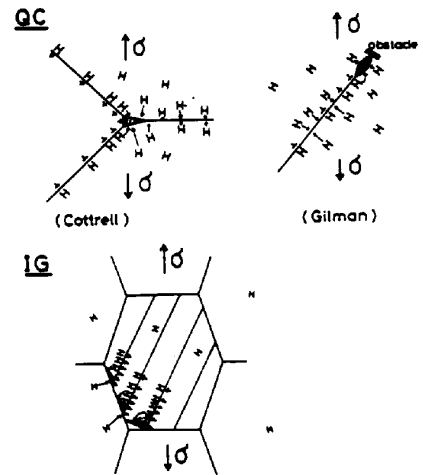


図 11 水素脆化モデル