

マルエージング鋼における 水素の吸蔵状態と内部摩擦

白井 誠*・浅野 滋*²

Hydrogen Absorption and Internal Friction in Maraging Steel

Makoto USUI and Shigeru ASANO

Synopsis : Internal friction in the hydrogen-charged 18Ni maraging steel was measured as a function of temperature from 140 to 350 K at a frequency of about 600 Hz. A characteristic internal friction peak was observed at about 240 K after hydrogen charging under the as-aged condition. The height of the internal friction peak increased with increasing hydrogen content, but appeared to be saturated at a certain level of hydrogen content. The saturated value of the peak height increased with the degree of cold work, that is, with increasing reduction of area for cold rolling. Thus, this internal friction peak was identified as the cold-work peak based on the hydrogen-dislocation interaction in maraging steel, as has been well known in pure iron. The peak can therefore be interpreted to be caused by the hydrogen atoms trapped at dislocations. The hydrogen cold-work peak in the underaged specimen was found to shift to lower temperature compared with that in the optimum aged specimen. This difference in the peak temperature seems to be attributed to the change in the binding energy between hydrogen atoms and dislocations.

Key words : maraging steel ; internal friction ; hydrogen ; cold-work peak ; hydrogen-dislocation interaction.

1. 緒言

水素による高強度鋼の遅れ破壊は、工業的に重要な問題であるが、いまだにその機構は明らかにされていない。遅れ破壊は一般的には、潜伏期間、クラックの発生と遅い進展、全面的急速破壊という3段階の現象として理解されている。このうち潜伏期間とは、遅れ破壊の前駆過程に相当するものであり、外力が作用していても、巨視的には塑性変形や破壊の形跡が見られない状態のことである。この状態において高強度鋼の内部は、多数の転位を含む微細組織が大局的に見れば弾性変形の状態にあり、その中で水素が何らかの作用を及ぼすと考えられるが、その作用の実情については不明な点が多い。従来多くの研究では、水素は弾性変形にほとんど影響を及ぼさないとされてきたが、内部摩擦の温度依存性を測定すると、純鉄などにおいて水素の影響が緩和型のピークとして古くから検出されている^{1,2)}。一般に内部摩擦とは、弾性的共鳴振動の減衰を表す物理量であり、大局的に見れば弾性変形の状態で、力学エネルギーが熱エネルギーに転化する現象である。したがって、水素による内部摩擦に関する研究は、遅れ破壊の前駆過程を解明する問題と密接に関連する。

鉄鋼材料中の水素による内部摩擦の研究は、これまでは

純鉄^{1,2)}や軟鋼³⁾、低合金鋼⁴⁾に関するものがほとんどである。この場合は、冷間加工した試料に水素チャージすると内部摩擦ピーク(冷間加工ピーク)が出現し、これは転位と水素の相互作用に起因するものとされている。これに対して、高合金鋼に関してはあまり研究されていないが、ステンレス鋼では2種類の内部摩擦ピークが報告されている。第1はSUS430のようなフェライト系ステンレス鋼の場合であり、純鉄と同様に冷間加工した試料において、水素による冷間加工ピークが見出されている^{3,5)}。第2はSUS310Sのようなオーステナイト系ステンレス鋼の場合であり、冷間加工を施さなくても、母相中の固溶水素による内部摩擦ピークが見出されている⁶⁻⁹⁾。

しかしながら、遅れ破壊が問題となる高強度鋼中の水素に関しては、内部摩擦の研究がほとんど行なわれていない。われわれは最近の研究で¹⁰⁾、高強度鋼の典型として18Niマルエージング鋼を取り上げ、時効処理前の状態(溶体化処理状態)で、水素に起因する内部摩擦ピークを見出した。この内部摩擦ピークは、冷間加工によってピーク高さが増大することから、転位と水素の相互作用による冷間加工ピークではないかと推定した。また、実際の使用現場を想定した時効処理材でも、同様な内部摩擦ピークが出現することを確認したが、水素の吸蔵状態による変化については十

平成7年11月29日受付 平成8年1月18日受理 (Received on Nov. 29, 1995; Accepted on Jan. 18, 1996)

* 愛知製鋼(株)研究部 (Research Division, Aichi Steel Works, Ltd.)

* 2名古屋工業大学 (Nagoya Institute of Technology, Gokiso-cho Showa-ku Nagoya 466)

分に調べていない。

マルエージング鋼の遅れ破壊（水素脆化）に関しては古くから多くの研究がなされており¹¹⁻¹⁷⁾、同一強度で比較すると低合金高強度鋼よりも遅れ破壊感受性が低いことが知られている^{11,12)}。ところが、一般に高強度鋼の遅れ破壊感受性は強度が高いほど大きくなるのに対して、マルエージング鋼の低温時効した亜時効組織は、最高時効組織より強度が低いにもかかわらず、遅れ破壊感受性が著しく増加する^{12-14,16)}。これらの研究は、水溶液浸漬¹²⁻¹⁴⁾や陰極電解法^{11,15,17)}で水素導入したものがほとんどであるが、水素の吸蔵状態との関連については十分に検討されていない。

本研究では、マルエージング鋼における水素による内部摩擦ピークに及ぼす水素吸蔵量と冷間加工の影響について詳細に調べた。また水素の吸蔵量測定および濃度分布計算により、吸蔵状態と内部摩擦ピークの関連について考察した。さらに、遅れ破壊感受性との対応を検討するため、時効処理温度の影響についても調べた。

2. 実験方法

実験に用いた材料は、高周波真空溶解炉で作製した2.1 GPa級18Niマルエージング鋼であり、化学組成をTable 1に示す。内部摩擦測定には80mm×10mm×0.8mm、水素量測定には30mm×10mm×0.8mmの板状試料を用いた。溶体化処理は真空中1093Kで3.6ks保持後炉冷し、時効処理は真空中753Kで18ks保持後炉冷した。なお一部の試料は、時効処理後50%までの冷間圧延を施した。また、時効処理温度の影響を調べるために、673K、713K、793K、833Kの各温度で18ksの時効処理を施した試料も準備した。

試料への水素チャージは、陰極電解法によって液温約290 Kで行なった。電解液には1.3mol/m³のAs₂O₃を添加した500 mol/m³の硫酸水溶液を用い、白金をアノード、試料をカソードとして定電流電解を行なった。標準のチャージ条件は、電流密度500A/m²、チャージ時間72ksとした。この条件は、オーステナイト系ステンレス鋼などの高合金鋼の場合に一般的に用いられているものである⁶⁻⁸⁾。試料に吸蔵された水素量は、水素チャージ後の試料を10s以内に装置に取付け、室温でのグリセリン置換法によって測定した。吸蔵量の単位は、水素濃度分布の不均一性を考慮して、単位表面積当たりの放出水素ガスの体積を用いた。

内部摩擦の測定は、無磁場中で約600Hzの自由端横振動で、自由減衰法により行なった。水素チャージ後の試料を約5分間で装置に取付け、真空排気して140K以下まで冷却

した後に、昇温速度0.017K/sで温度範囲140K～350Kを測定した。

3. 実験結果および考察

3.1 水素の吸蔵状態

グリセリン置換法によって、チャージ電流密度による水素吸蔵量の変化を測定した。Fig. 1はチャージ時間72ksの場合の結果であり、電流密度の増加とともに吸蔵量は単調に増加した。なお、1A/m²より小さな電流密度の場合は、試料の溶損のため測定できなかった。500A/m²の標準条件では、単位表面積当たり約6×10⁻⁴m³/m²の吸蔵量であったが、マルエージング鋼中の水素拡散は遅く、試料内部は不均一な濃度分布になっている。この吸蔵量の値は、水素濃度の不均一性を無視して平均値に換算すると約20mass-ppmに相当する。参考のため、板厚が半分の0.4mmの試料を測定したところ、単位表面積当たりの体積は、板厚0.8mmの場合と同程度であったが、質量百万分率に換算すると約40mass-ppmと倍の値になった。つまり、このような水素チャージの条件では、試料の表面層に高濃度の水素が吸蔵されており、そのため、試料寸法依存性があることが確認された。マルエージング鋼に関する従来の研究では、水素濃度の不均一性についてあまり留意されていない場合が多いので、以下においては、本研究の実験条件のもとでの水素濃度分布について考察する。

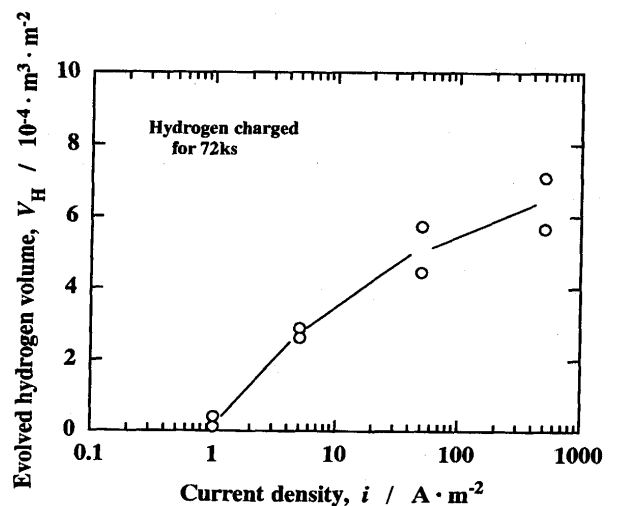


Fig. 1. The total volume of hydrogen gas evolved from maraging steel as a function of charging current density. Specimens were charged with hydrogen for 72ks.

Table 1. Chemical composition of 18Ni maraging steel (mass%).

C	Si	Mn	P	S	Ni	Co	Mo	Ti	Al	Fe
0.01	<0.01	<0.01	0.002	<0.001	18.47	9.18	4.88	0.86	0.12	bal.

最適温度753Kで時効処理したマルエージング鋼中の室温での水素の拡散係数は、約 $3 \times 10^{-13} \text{m}^2/\text{s}$ とされており¹⁸⁾、純鉄と比べると約4桁も小さいために、試料内部への水素拡散がきわめて遅いことが予想される。そこで、本研究で用いた板厚0.8mmの場合に、チャージ時間に伴う試料断面の水素濃度分布変化について、Fickの法則にもとづいて計算した結果をFig. 2に示す。チャージ時間が短い場合は、試料表面付近のみに水素が分布しており、チャージ時間の増加とともに、試料内部まで水素が拡散していく過程がわかる。本条件では水素が試料全体に均一分布するまでに1Ms(約300時間)以上が必要である。

本研究の標準チャージ時間は、水素チャージに伴う損傷を避けるため72ksまで留めざるをえなかったが、この場合は、試料中心部まで水素が拡散してはいるが、試料全体にわたって均一に水素が固溶した状態ではないことに注意

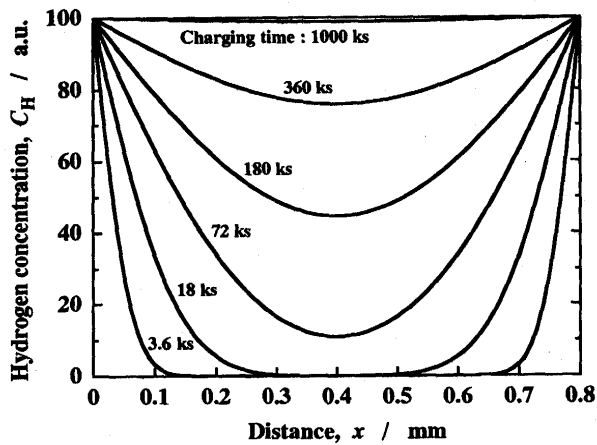


Fig. 2. Hydrogen concentration profiles calculated from diffusion equation in maraging steel. (Diffusion coefficient: $3 \times 10^{-13} \text{m}^2/\text{s}$, Thickness: 0.8mm)

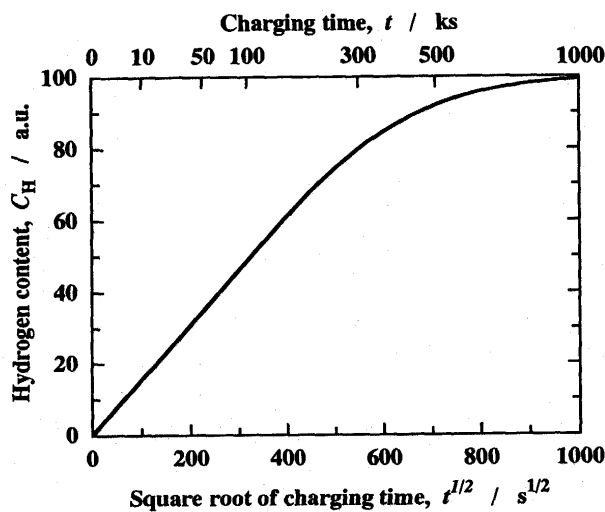


Fig. 3. Calculated hydrogen content as a function of the square root of the charging time.

する必要がある。次にFig. 2に示した結果をもとに、試料全体の吸蔵量のチャージ時間による変化を計算した結果をFig. 3に示す。約200ksまでは、吸蔵量はチャージ時間の平方根に比例して、つまり拡散法則が示すように \sqrt{Dt} とともに増加していき、その後は増加が緩やかになることがわかる。Fig. 1とFig. 3から明らかのように、陰極電解法を採用する場合には、チャージ時間や電流密度を変化させることによって、試料に吸蔵される水素量を広範囲で制御できる。しかし、その場合には試料内部の水素濃度について、マクロな不均一性を残したままで平均濃度を議論することはあまり意味はないが、過去の研究では必ずしも十分に考慮されていない。

3・2 水素による内部摩擦ピーク

マルエージング鋼に標準条件で水素チャージしたところ、240K付近に内部摩擦ピークの出現が確認された。そこで、水素による内部摩擦ピークの形成過程を調べるために、水素の吸蔵量を変化させて、内部摩擦の温度依存性を測定した。Fig. 4は内部摩擦に及ぼす水素チャージ条件の影響を示したもので、電流密度とチャージ時間を変化させることによって水素の吸蔵量を制御した。水素チャージ前には、測定温度範囲で内部摩擦は単調に増加するだけでピークは観察されなかった。これに対して水素チャージした場合には、チャージ時間や電流密度の増加とともに、250K付近の内部摩擦が徐々に増加していった。そして5A/m²、72ksの水素チャージで240K付近に明瞭な内部摩擦ピークが出現したが、それ以上電流密度を増加させても内部摩擦ピークはあまり変化しなかった。

この内部摩擦ピークは、明らかに水素に起因するもので

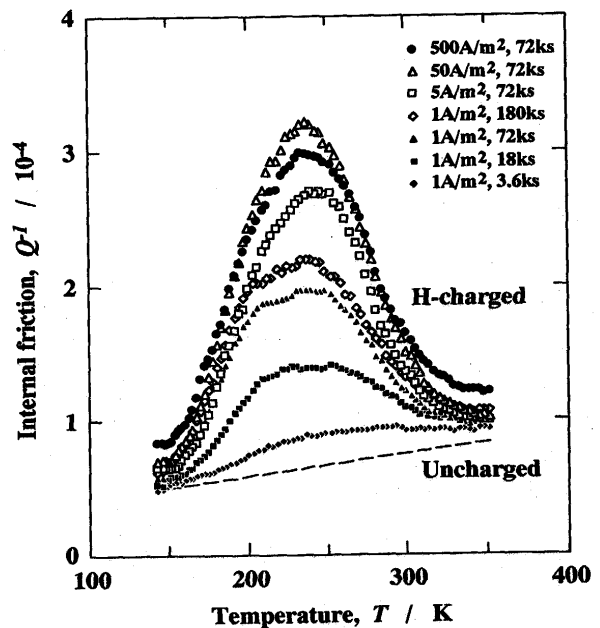


Fig. 4. Effect of hydrogen charging on internal friction in maraging steel.

あり、前に報告した結果¹⁰⁾とも矛盾しない。一方、試料全体の水素吸蔵量は、濃度分布の不均一性はあるものの、Fig. 1とFig. 3に示したように、チャージ時間や電流密度の増加とともに単調に増加している。つまり、初期段階では水素吸蔵量とともに内部摩擦ピークの高さは増大していき、ある程度以上の水素を吸蔵するとピーク高さは変化しなくなった。したがって、内部摩擦ピークの形成に寄与しているのは、すべての吸蔵水素ではなく、特定の状態の水素のみであることがわかる。前に推測したように¹⁰⁾、水素による冷間加工ピークと考えれば、すべての転位に水素がトラップされるまでは吸蔵量とともにピーク高さが増大していくが、転位にトラップされた水素と格子中に固溶した水素とが平衡に達した後は、ピーク高さが飽和して一定になったものと解釈できる。この解釈によれば、冷間加工ピークの高さが飽和するまでに吸蔵される水素は、大部分が転位にトラップされることを示唆している。

3・3 冷間加工の影響

水素による内部摩擦ピークが冷間加工ピークであることを確認するために、時効処理後に室温で圧延した試料における内部摩擦を測定した。なお、水素チャージ前の内部摩擦のバックグラウンドは、圧延率とともに全体に微増したのみであった。水素チャージは500A/m²、72ksの標準条件を採用したが、Fig. 4から判断すれば、内部摩擦ピークの高さが飽和値に達するのに十分な水素量を吸蔵させることができる。Fig. 5は水素チャージ後の冷延材の内部摩擦の温度依存性である。なお、Fig. 5における0%冷延材の測定結果は、Fig. 4において500A/m²、72ksで水素チャージした時効処理材の測定結果と同一のものである。冷延材の内部摩擦ピークは、圧延率とともに急速に高くなったが、これは圧延によって、ピーク高さが飽和値が増加したことを示している。なお、冷延材のピーク温度は、時効処理材(0%冷延材)より約20K低温であった。

転位密度の相対変化をみるために、X線回折の{110}ピークの半価幅によって加工の進行状況を調べたところ、Fig. 6に示す結果を得た。比較のために軟鋼の結果¹⁹⁾も図示したが、この場合は圧延率とともに半価幅が増加し、転位密度に対応する内部歪が増大していることがわかる。マルエージング鋼の場合も圧延率とともに半価幅が増加したが、圧延前の状態でも軟鋼より半価幅がかなり広がっており、冷間圧延による半価幅の増加は軟鋼にくらべてわずかであった。マルエージング鋼のようなラスマルテンサイト組織は、冷間加工前にすでに変態時に生成される高密度($\sim 10^{15}/\text{m}^2$)の転位を含んでおり²⁰⁾、その後の加工による転位密度の増加はゆるやかであると判断できる。内部摩擦ピークの高さは半価幅にはほぼ対応しており、冷延材の水素による内部摩擦ピークは、試料中の転位密度によってピーク高さが飽和値が決定されると考えられる。これは古くから知られているように、純鉄における水素冷間加工ピークの特徴と同様で

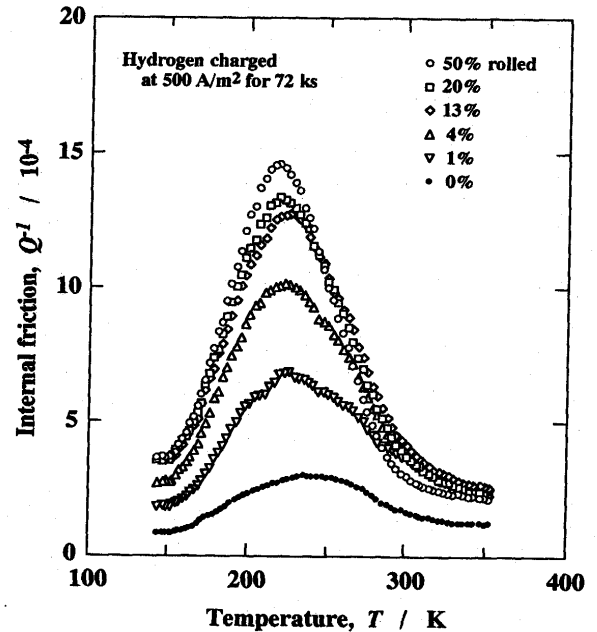


Fig. 5. Effect of cold-rolling on the internal friction peak in maraging steel.

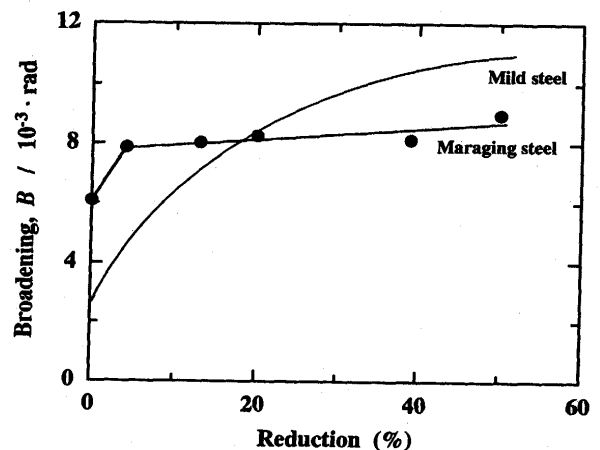


Fig. 6. Relation between X-ray broadening of {110} diffraction line and percentage cold reduction.

あって、一般的には転位の微小運動に対して水素が障害をなすものと解釈されている。したがって、マルエージング鋼における水素による内部摩擦ピークは、転位と水素の相互作用に起因する冷間加工ピークであって、転位にトラップされた状態の水素の挙動をとらえたものと考えられる。

3・4 時効処理温度の影響

マルエージング鋼の遅れ破壊感受性は、時効処理温度の影響を受けることが知られている。そこで内部摩擦ピークと遅れ破壊との対応を検討するため、最適温度を含む5種類の温度で時効処理を行なった。時効処理後のビッカース硬度および標準条件で水素チャージした場合の水素吸蔵量をFig. 7に示す。なお、この図においては参考のために、水

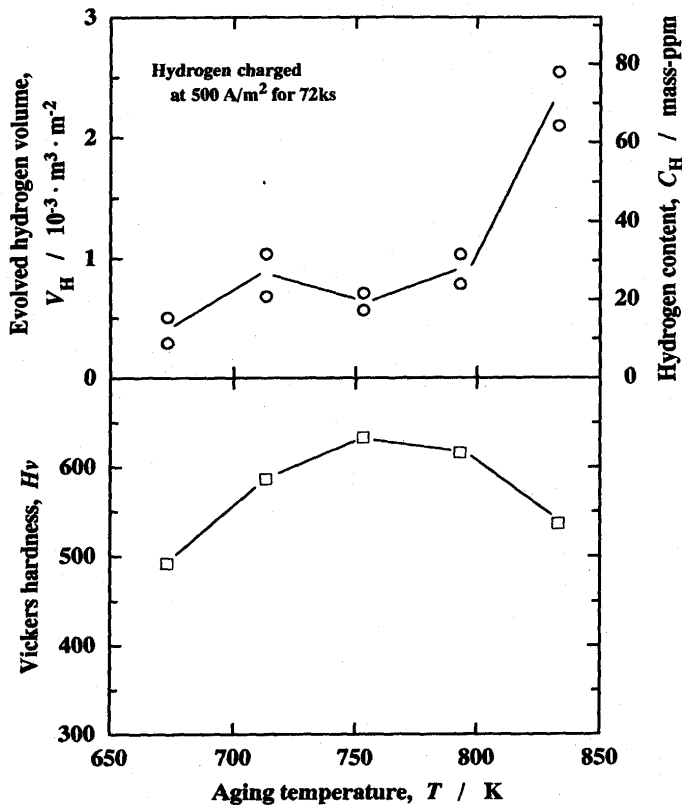


Fig. 7. The total volume of evolved hydrogen gas and Vickers hardness plotted against aging temperature.

素濃度の不均一性を無視して算出した平均水素濃度も併記してある。ビッカース硬度の結果から明らかなように、673 Kと713Kが亜時効状態、753Kが最適時効状態、793Kと833 Kが過時効状態である。水素吸蔵量は時効処理温度によってあまり変化しないが、833K時効の場合のみ吸蔵量が2倍以上になった。この場合は、X線回折によりFCC相の存在が確認されたことから、逆変態オーステナイトによる影響と考えられる。

Fig. 8は時効処理温度を変化させた試料に対して、水素チャージした場合の内部摩擦の温度依存性を示したもので、いずれの場合も水素による内部摩擦ピークが出現した。833 K時効の場合のみ高いピークが出現したが、水素吸蔵量も異常を示したように、逆変態オーステナイトの存在により水素固溶量が特に多いためではないかと考えられる。753Kの最適時効状態の結果と比較すると、亜時効状態のピーク位置はいずれも約40K低温であった。これに対して、過時効状態のピーク位置はほとんど変化しなかった。冷間加工ピークの出現温度は、転位と水素の結合エネルギーに関連しており、ピーク位置に差がみられたことは転位と水素の結合状態が変化していることを意味している。一方、マルエージング鋼の遅れ破壊は、亜時効状態で感受性が高くなることが知られている^{12-14,16}。これらの事実は、内部摩擦によって遅れ破壊の感受性を評価できる可能性を示唆している。

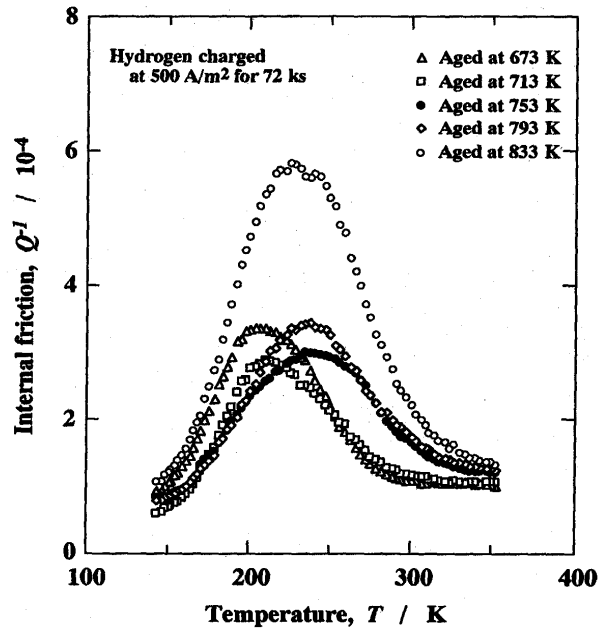


Fig. 8. Effect of aging temperature on the internal friction peak in maraging steel.

4. 結言

マルエージング鋼中の水素による内部摩擦ピークの水素濃度依存性と圧延率依存性を詳細に調べたところ、以下の特徴が明らかとなった。

- (1)水素量とともに内部摩擦ピークの高さは増大していき、ある程度以上の水素を吸蔵すると、ピーク高さは飽和して一定になる。
- (2)内部摩擦ピークの高さの飽和値は、圧延率とともに増大する。したがって、この内部摩擦ピークは転位と水素の相互作用に起因する冷間加工ピークである。
- (3)内部摩擦ピークの高さは、全吸蔵量のうち、転位にトラップされた水素量に対応すると考えられる。
- (4)亜時効組織の内部摩擦ピークは、最適時効組織のピークより低温に出現し、これは水素と転位の結合エネルギーが変化していることを示唆している。

最後に、試料作製に協力していただいた愛知製鋼(株)谷口真司氏と内部摩擦の基礎データを提供していただいた名古屋工業大学学生 山田陽一君 (現在：(株)つるや) に謝意を表す。

文 献

- 1) R.Gibala : Trans. Metall. Soc. AIME, **239** (1967), 1574.
- 2) C.M.Sturges and A.P.Miodownik : Acta Metall., **17** (1969), 1197.
- 3) S.Asano, A.Kitamura and R.Otsuka : Scripta Metall., **12** (1978), 805.
- 4) Y.Kikuta, K.Sugimoto, S.Ochiai and K.Iwata : Trans. Iron Steel Inst. Japan, **15** (1975), 87.
- 5) S.Asano and S.Tamaoka : Scripta Metall., **20** (1986), 1151.

- 6) S.Asano, M.Shibata and R.Tsunoda: Scripta Metall., **14** (1980), 377.
- 7) N.Igata, H.B.Chen and K.Miyahara: Scripta Metall., **16** (1982), 169.
- 8) 近藤政彰, 浅野 滋: 日本金属学会誌, **53** (1989), 998.
- 9) V.G.Gavriljuk, H.Hänninen, A.V.Tarassenko, A.S.Tereshchenko and K.Ullakko: Acta Metall. Mater., **43** (1995), 559.
- 10) M.Usui and S.Asano: Scripta Mater., **34** (1996), 97.
- 11) H.R.Gray and A.R.Troiano: Metal Progress, **85** (1964), 75.
- 12) 山本俊二, 藤田 達: R&D神戸製鋼技報, **18** (1968), 1.
- 13) C.S.Carter: Metall. Trans., **2** (1971), 1621.
- 14) 中里福和, 寺崎富久長: 鉄と鋼, **61** (1975), 841.
- 15) 住友芳夫, 古林英一, 中村森彦: 鉄と鋼, **69** (1983), 790.
- 16) 浅山行昭: 日本金属学会誌, **50** (1986), 695.
- 17) K.G.Reddy, S.Arumugam and T.S.Lakshmanan: J.Mater. Sci., **27** (1992), 5159.
- 18) 野木 章, 樽谷悦朗, 大久保忠恒: 日本金属学会誌, **53** (1989), 170.
- 19) 浅野 滋, 原 和久, 中井揚一, 大谷南海男: 日本金属学会誌, **38** (1974), 626.
- 20) G.R.Speich: Trans. Metall. Soc. AIME, **245** (1969), 2553.