

# 高強度鋼中水素透過挙動に及ぼす 残留オーステナイトの影響

椿野 晴繁\*・原田 久\*<sup>2</sup>

Effect of Retained Austenite on the Hydrogen Permeation Behavior in High Strength Steels

Harushige Tsubakino and Hisashi Harada

**Synopsis :** The permeation behaviors of hydrogen in high strength steels with and without retained austenite were studied by means of electrochemical method. The diffusivity obtained from the permeation curves was smaller and activation energy was larger in steels with retained austenite than those without retained austenite. The hydrogen permeation curves in steels without retained austenite agreed well with theoretical permeation curves, obtained from the assumption of diffusion in homogeneous steel. However, the permeation behavior of hydrogen in steels with retained austenite consisted of two permeation curves. The first curve indicated the permeation in ferrite phase and the second one was that in ferrite and austenite phases or ferrite/austenite interfaces. The apparent diffusivities decreased with the amount of retained austenite but the diffusivities in the first stage agreed well with those without retained austenite in the similar strength steel.

**Key words :** permeation of hydrogen ; retained austenite ; high strength steel ; electrochemical method.

## 1. 緒言

鋼の強度が高いほど遅れ破壊感受性が顕著になることはよく知られており、その遅れ破壊は、鋼中に侵入した水素の拡散挙動に基づく現象であることも、既に多くの解説などで示されている<sup>1-4)</sup>。軟鋼フェライト中の水素の拡散速度は著しく早く、その固溶量は極端に小さいが、鋼中の格子欠陥、異相界面、歪み場や偏析箇所、さらに複雑な組織などに依存して、拡散速度や固溶量は大きく変化する。それらは鋼中水素のトラップによる効果であることが、多くの研究<sup>1-9)</sup>で明らかにされつつある。しかし、未だに、その水素の拡散挙動の詳細は判明されていないため、遅れ破壊の本質は不明であり、耐遅れ破壊対策として鋼の強度を下げる方策が採用されている現状である。

オーステナイト相はフェライト相に比べ、水素固溶量が大きく、拡散速度が著しく小さいため、鋼中に残留オーステナイトが存在すると、それが鋼中水素の拡散挙動に大きく影響を及ぼすものと考えられる。それに関して、Chanら<sup>7)</sup>は、焼き入した種々の炭素量のMn鋼中のマルテンサイト組織に残留オーステナイトを含有する時、水素の拡散係数が炭素量の減少とともに増加すると報告している。

本研究は、強度レベルをほぼ同じに整えて、残留オーステナイト量を変えた鋼について、電気化学的方法(Niめ

き法<sup>8)</sup>)で水素の透過挙動を調べ、鋼中水素の拡散挙動に対する残留オーステナイトの影響を検討したものである。

## 2. 実験方法

試料として、Table 1 に示す 3 種の鋼を用いた。その内、鋼Bについて、強度レベルをほぼ同じにして、残留オーステナイトを含有する鋼と含有しない場合を得るため、Table 2 の熱処理を施した。同表には、熱処理後の引張強度とX線回折より求めた残留オーステナイト量も示した。残留オーステナイトを含有する鋼は、強度に応じて、B-12 $\gamma$ 、B-14 $\gamma$ 、B-21 $\gamma$ とした。なお、鋼A-3は軟鋼であり、鋼C-14はベイナイト鋼で残留オーステナイトを含有していない。これらは鋼Bの水素透過挙動の比較材として用いた。なお、鋼の種類後の数字はその強度を表している。試験片はいずれも約70×60×2.5mm<sup>3</sup>の薄板であった。水素透過実験に入る前に、各熱処理後の鋼の表面処理を次のように行った<sup>9)</sup>：エメリー研磨(#2000まで)→電解研磨→片面のみNiめつき(Watt浴)。Niめつき厚さは約50nmであった。

鋼中水素の透過実験には、電気化学的方法を用いた。その装置の概略図をFig. 1 に示す。試験片を2つの電解層で挟み込み、左のNiめつき面側電解層(セル(I)、水素検出側)に、1 kmol/m<sup>3</sup>水酸化ナトリウム溶液を満たし、150mV

平成9年3月13日受付 平成9年5月16日受理 (Received on Mar. 13, 1997; Accepted on May 16, 1997)

\* 姫路工業大学 (Himeji Institute of Technology, 2167 Shosha Himeji 671-22)

\* 2 姫路工業大学大学院生 (現：光洋精工(株)) (Graduate Student, Himeji Institute of Technology, now Koyo Special Steel Co.)

Table 1. Chemical composition of steels (mass%).

Steel	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Ti	Al	N
A	0.21	<0.005	<0.002	<0.005	<0.001	<0.01	<0.01	—	—	<0.002	0.002
B	0.46	1.97	0.05	0.004	0.0043	0.29	1.00	0.60	0.047	0.029	0.0036
C	0.44	0.06	0.50	0.005	0.0051	0.30	1.01	0.60	0.053	0.032	0.0042

Table 2. Heat treatment, tensile strength and retained austenite of steels.

Steel	Heat treatment	$\sigma_B$ (MPa)	$\gamma$ %
A-3	1153 K $\times$ 1.8 ks $\rightarrow$ F.C.	315	0
B-12	1153 K $\times$ 2.7 ks $\rightarrow$ O.Q. $\rightarrow$ 923 K $\times$ 5.4 ks $\rightarrow$ W.Q.	1195	0
B-12 $\gamma$	1153 K $\times$ 2.7 ks $\rightarrow$ 698 K $\times$ 3.6 ks $\rightarrow$ O.Q.	1210	26.3
B-14	1153 K $\times$ 2.7 ks $\rightarrow$ O.Q. $\rightarrow$ 873 K $\times$ 5.4 ks $\rightarrow$ W.Q.	1442	0
B-14 $\gamma$	1153 K $\times$ 2.7 ks $\rightarrow$ 648 K $\times$ 3.6ks $\rightarrow$ O.Q.	1436	19.2
B-21 $\gamma$	1153 K $\times$ 2.7 ks $\rightarrow$ O.Q.	2191	5.3
C-14	1153 K $\times$ 2.7 ks $\rightarrow$ 623 K $\times$ 0.9 ks $\rightarrow$ O.Q.	1446	0

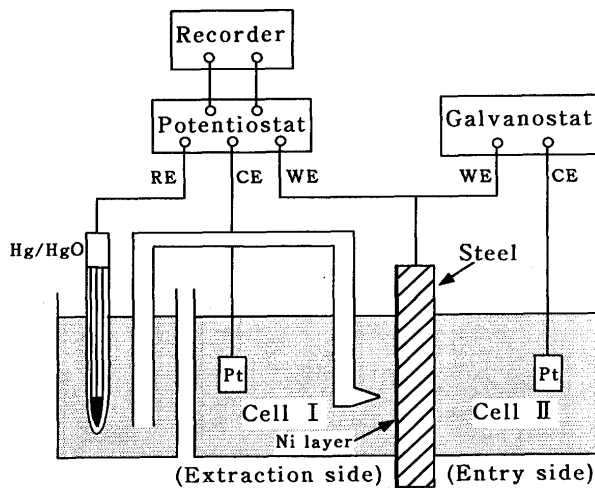


Fig. 1. Schematic representation of hydrogen permeation apparatus and electric circuit of an electrochemical method.

(vs Hg/HgO)のアノード電位に保つ。このアノード電位で、Niめっきの不動態化反応( $Ni + 3 OH^- \rightarrow NiOOH + H_2O + 3 e^-$ )が進行する<sup>8)</sup>。この電位は、水素のイオン化反応( $H \rightarrow H^+ + e^-$ )を速やかに進行させるために選ばれた<sup>8)</sup>。この不動態保持電流が  $1 \text{ mA/m}^2$ 以下に減少した後、他方の電解層(セル(II), 水素供給側)にホウ酸緩衝液 ( $1/3 \text{ kmol/m}^3 \text{ H}_3\text{BO}_3 - 1/30 \text{ kmol/m}^3 \text{ KCl}$ )<sup>7)</sup>を満たし、ガルバノスタットにてカソード水素供給を行った。その水素供給電流は、 $20-40 \text{ A/m}^2$ の間で増減(Build up-Decay)を繰り返し、Fig. 2に示す水素検出面(セル(I))での水素のイオン化電流すなわち水素透過電流の経時変化(透過水素遷移曲線)を求めた。ここで、Build up-Decayを1 cycleとした。この水素透過実験は、298から333K間の一定温度( $\pm 0.2 \text{ K}$ )に保持した恒温槽中で行った。なお、水素供給および検出の鋼の面積はともに、 $8.3 \times 10^{-4} \text{ m}^2$ であった。

鋼が均一材と仮定してFickの第2法則から導かれた理論水素遷移曲線と実測の透過遷移曲線との比較から、鋼中

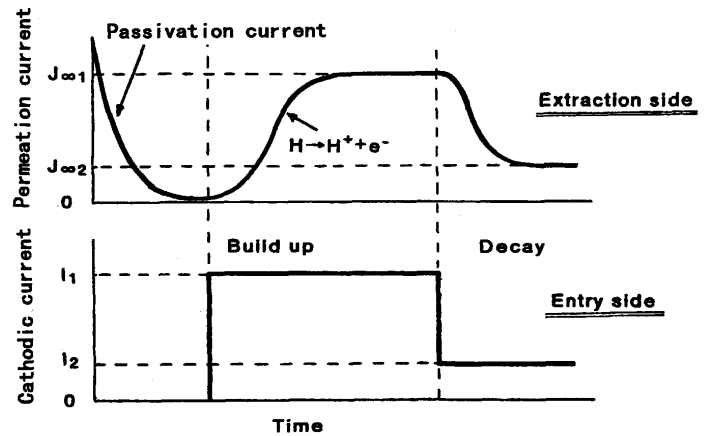


Fig. 2. Schematic representation of cathodic and permeation currents during build up and decay processes.

水素の拡散係数(D)を求めた<sup>8)</sup>。なお、それらの一致が悪い際は、透過電流を規格化した $J_t/J_{\infty}$ が0.5に達する時間から見かけの拡散係数を求めた。ここで、 $J_t$ は水素透過電流、 $J_{\infty}$ は定常透過電流の値である。

組織観察には、走査型電子顕微鏡(SEM)と透過型電子顕微鏡(TEM)を用いた。TEM用薄膜試片<sup>10)</sup>は、約0.2mm厚さまでエメリー研磨の後、化学研磨で0.08mm厚さにし、3mm径の円盤にパンチアウト後、双ジェット研磨で作製した。観察には、JEM-200CX電子顕微鏡(加速電圧200kV)を用いた。

### 3. 実験結果および考察

#### 3.1 組織観察

鋼B-12 $\gamma$ の電子顕微鏡(TEM)観察例を、Fig. 3に示す。ベイナイト変態に伴って生成したフェライトプレートが観察され(Fig. 3(a)), その制限視野電子回折図形(SADP)(Fig. 3(c))より、Kurdjumov-Sachsの方位関係を満たすオーステナイト( $\gamma$ )とフェライト( $\alpha$ )が存在していること、

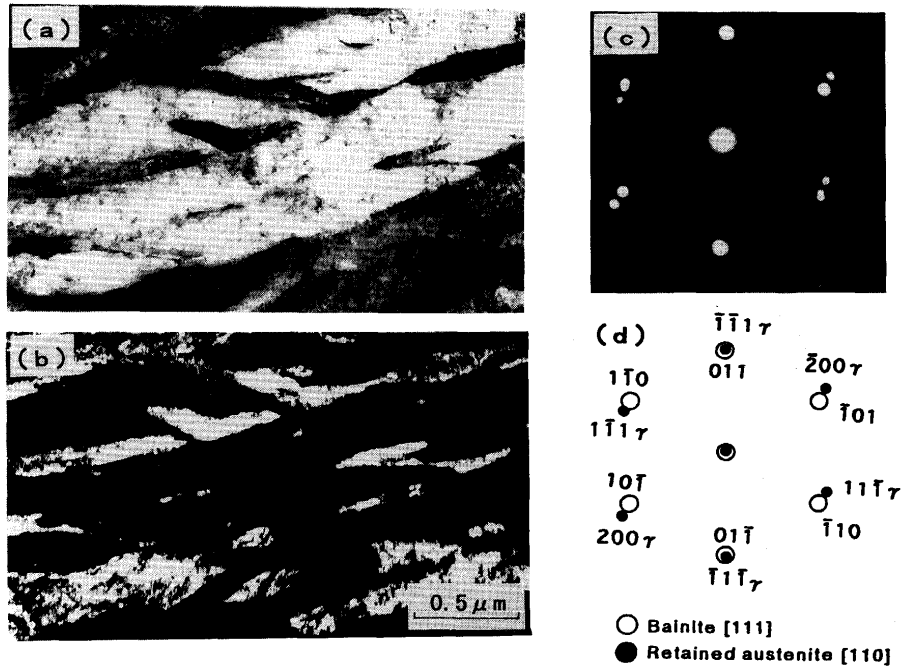


Fig. 3. Typical TEM micrographs of steel B-12. (a) bright image, (b) dark image taken by using 200 $\gamma$  spot, (c) SADP and (d) its key diagram.



Fig. 4. TEM micrograph of steel B-14.

さらに、 $\gamma$ 回折斑点を用いた暗視野像 (Fig. 3 (b)) から、 $\gamma$  はフェライトプレート界面に厚さ20~100nmの薄膜状で存在する残留 $\gamma$ であることがわかった。このような残留 $\gamma$ は、0.19%C-2.3%Mo鋼<sup>11)</sup>や0.43%C-3%Mn-2.12%Si鋼<sup>12)</sup>のベイナイト界面や4Cr-0.34C鋼, 2Si-0.4C鋼のマルテンサイトラス界面<sup>13)</sup>にも観察されている。

鋼B-14 $\gamma$ のTEM観察結果をFig. 4に示す。この場合も、フェライトラス界面に黒く認められる薄膜状残留 $\gamma$ が観察された。なお、 $\gamma$ の長手方向はフェライトプレート方向に依存しており、多方向を向いていた。

その他の熱処理を施した鋼のTEM観察から、鋼B-12, 鋼B-14は焼き戻しマルテンサイト, B-21 $\gamma$ はごく少量の残留 $\gamma$ を含有するマルテンサイト組織, 鋼C-14はベイナイト組織を呈していた。また、鋼A-3は初析フェライトとパーラ

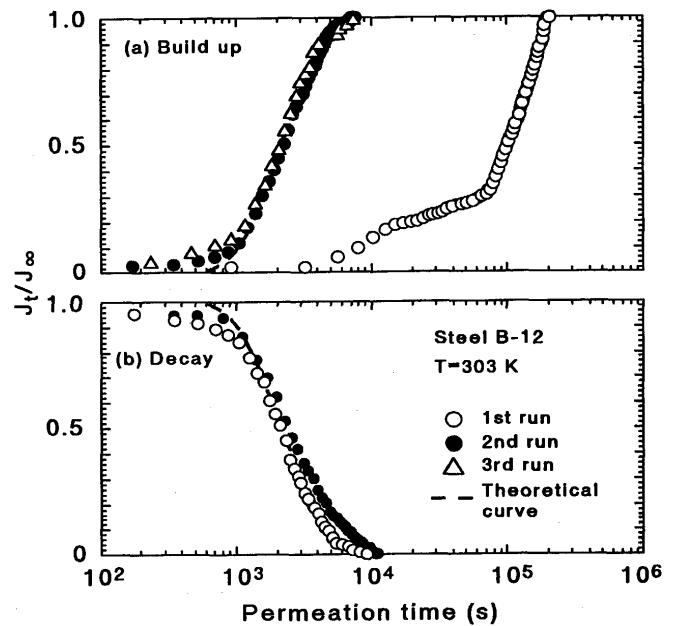


Fig. 5. Hydrogen permeation curves of steel B-12 during build up and decay processes at 303 K. (a) build up, (b) decay.

イトの混合組織であった。

### 3・2 水素透過曲線

鋼B-12と鋼B-14についての水素透過結果を、それぞれ Fig. 5 と 6 に示す。図の縦軸は、水素透過電流 $J_t$ をBuild up時の定常透過電流 $J_\infty$ で規格化して示した。図中破線は理論透過曲線である。透過実験の1番最初のBuild up曲線のみは、Fig. 5に示すように、大きく長時間側にずれ、しかも再現性に乏しかった。このような現象は、多くの電気化学

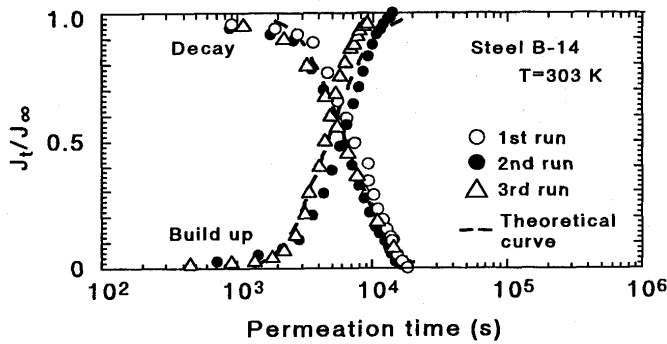


Fig. 6. Hydrogen permeation curves of steel B-14 at 303 K.

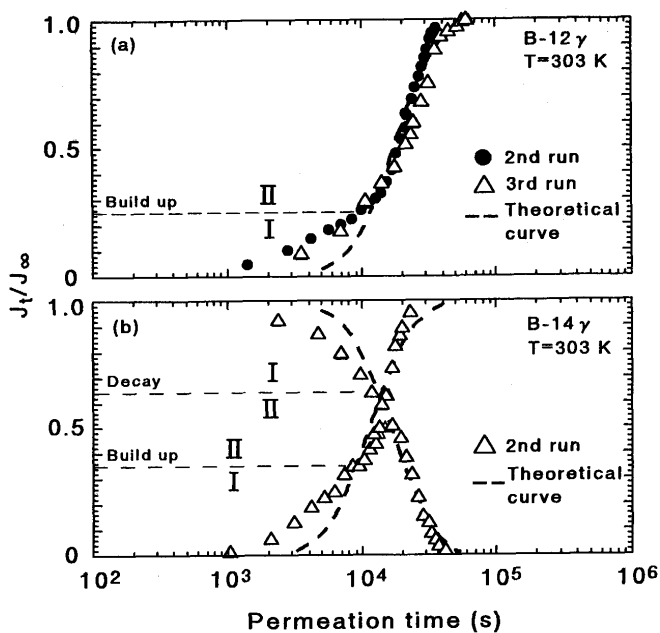


Fig. 7. Hydrogen permeation curves of steel B-12γ (a) and B-14γ (b) at 303 K.

的水素透過実験で観察されている。これは、侵入水素と鋼中のトラップサイトとの相互作用<sup>14)</sup>や、また、水素侵入面での最初の水素ガス発生時のガス被覆率が均一でないなどの水素電極反応<sup>15)</sup>の影響が考えられている。この1回目のBuild upの曲線を除くと、Build up-Decayの繰り返し回数に依存せず、透過曲線は互いにはほぼ一致しており、しかもそれらは理論曲線によく合致した。さらに高強度鋼のB-14 (Fig. 6)の曲線は、B-12の場合に比べると、繰り返し回数に依存してややずれる傾向が認められたものの、それらは互いに近接していた。

一方、残留γを含むB-12γおよびB-14γの透過曲線は (Fig. 7), 残留γを含まないB-12 (Fig. 5), B-14 (Fig. 6)の場合と異なり、Build up, Decay両過程<sup>†</sup>での透過の初期段階に、理論曲線からの明瞭な偏倚が認められた。特にBuild upにおけるFig. 7 (a)の $J_t/J_\infty < 0.25$ , Fig. 7 (b)の $J_t/J_\infty < 0.35$

† Fig. 7(a)では、複雑さを避けるためBuild upの曲線のみを示した。

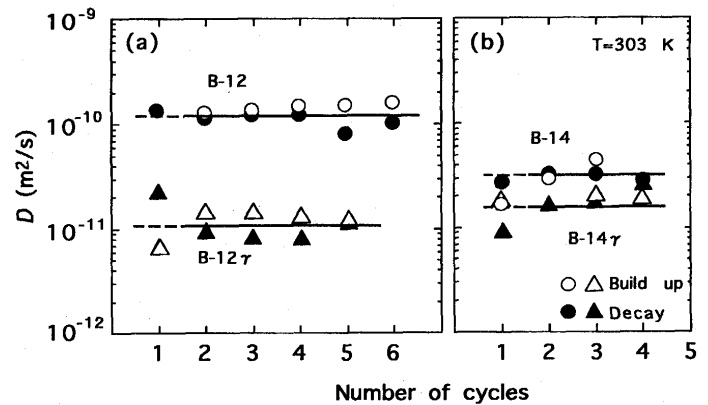


Fig. 8. Relationships between apparent diffusivities of hydrogen (D) and number of build up-decay cycles.

での透過曲線、DecayではFig. 7 (b)の $J_t/J_\infty > 0.75$ において、理論曲線からの偏倚が著しく、透過曲線は見かけ上、第I段と第II段の2段階からなっているようである。

### 3・3 鋼中水素の拡散係数

得られた拡散係数(D)とBuild up-Decayの繰り返し回数との関係の一例を示すとFig. 8のようになる。なお、実測の水素透過曲線と理論曲線との一致が悪い場合は、 $J_t/J_\infty = 0.5$ での理論曲線から見かけのDを評価した。1回目のデータを除けば、Dは繰り返し回数に依存せずほぼ同じ値である。また、同じ強度の場合、残留オーステナイトを含む鋼の方がそれを含まない場合に比べて、Dは小さいことも知られた。このように残留γの存在でDが変わるのは、Chanら<sup>17)</sup>による焼き入れした0.5Mn鋼のDと炭素%の関係からも示されている。

繰り返し回数に依存しないDを種々の温度で求め、それらをアレニウスプロットした一例を示すとFig. 9, Fig. 10のようになる。残留γを含む鋼の方がいずれの温度においてもDは小さく、活性化エネルギー(Q)は大きい。γ-FeのDはα-Feのそれより10<sup>5</sup>倍以上小さいこと、およびγ-Feの拡散の活性化エネルギー(Q)は9倍位大きいことが知られている<sup>16,17)</sup>。Fig. 9と10の結果はそれらとよく対応している。

種々の鋼についてえられたDおよびQをまとめて示すとTable 3のようになった。Dは鋼の強度に依存して減少することがわかる<sup>18)</sup>。これは、高強度鋼ほど、格子欠陥または炭化物密度が高く、それらと水素の相互作用が著しくなるためであると考えられている。また、高強度鋼程、遅れ破壊感受性が高いという過去の報告<sup>1-3)</sup>から、Dの減少と遅れ破壊感受性の間に密接な関係が推測される。

しかし、Fig. 11に示すように、ほぼ同じ強度の鋼であっても、Dは鋼の組織に依存して変わる。ベイナイト鋼より焼き戻しマルテンサイト鋼の方がDは小さい傾向にある。この傾向はHudsonらの結果<sup>16)</sup>と一致している。さらに、ベイ

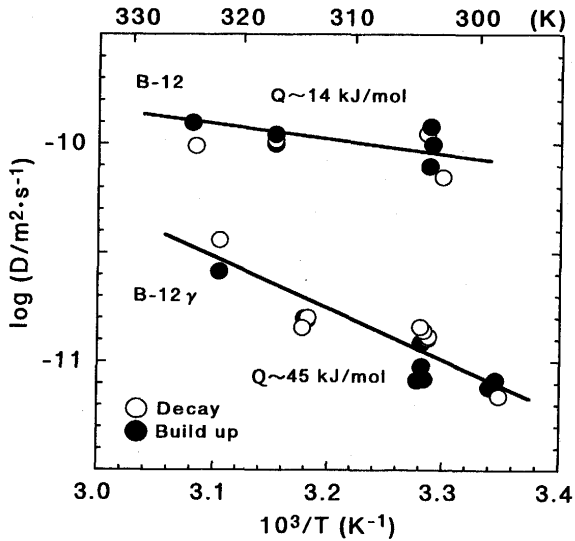


Fig. 9. Arrhenius plots of diffusivities of steels B-12 and B-12 $\gamma$ .

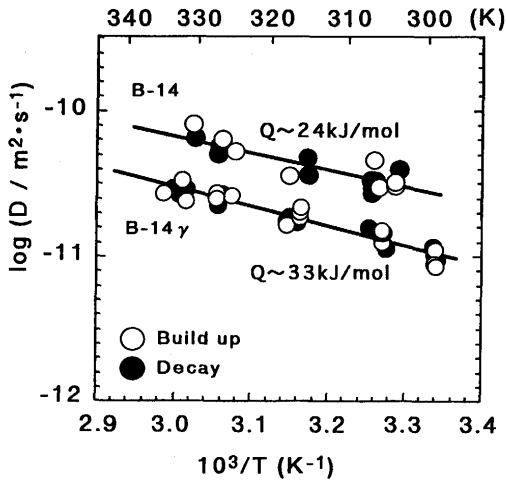


Fig. 10. Arrhenius plots of diffusivities of steels B-14 and B-14 $\gamma$ .

Table 3. Activation energy for diffusion (Q) and diffusion coefficient (D) at 303 K of hydrogen in steels, evaluated from electrochemical permeation method.

Steel	Q(kJ/mol)	D(m²/s) at 303 K
A-3	5.4	$7.0 \times 10^{-10}$
B-12	14	$1.5 \times 10^{-10}$
B-12 $\gamma$	45	$1.3 \times 10^{-11}$
B-14	24	$3.2 \times 10^{-11}$
B-14 $\gamma$	33	$1.9 \times 10^{-11}$
B-21 $\gamma$	38	$2.7 \times 10^{-11}$
C-14	17	$1.1 \times 10^{-10}$

ナイト鋼より焼き戻しマルテンサイト鋼の方が遅れ破壊感受性が高い<sup>3)</sup>とされているので、この場合も遅れ破壊感受性とDの違いもよい対応を示す。残留 $\gamma$ を含むベイナイト鋼のDはさらに小さい。この結果は、鋼中水素のトラップ現象

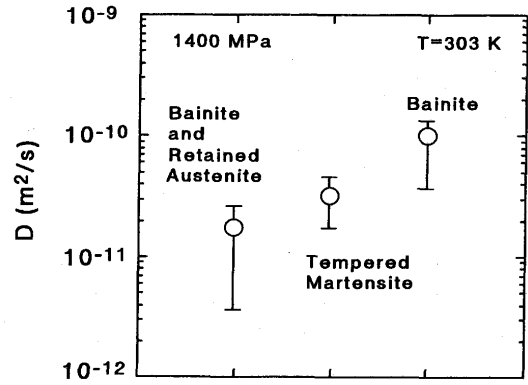


Fig. 11. Diffusivities of steels with various microstructures ( $\sim 1400$  MPa).

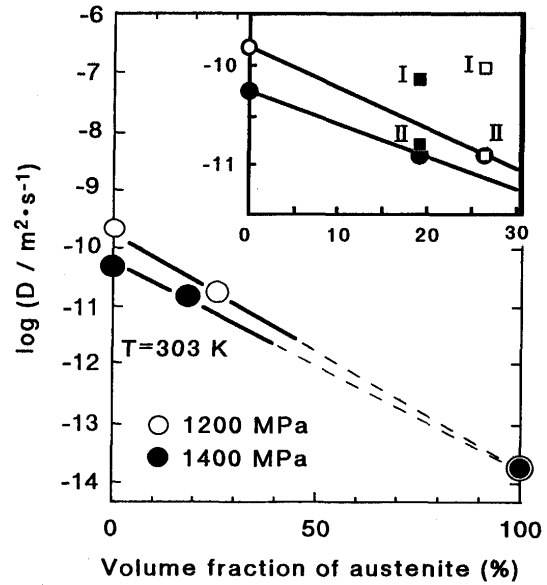


Fig. 12. Relationships between diffusivities and volume fraction of austenite.  
○, ●: apparent diffusivities,  
□, ■: diffusivities obtained from Fig. 13.

は、鋼中の格子欠陥、炭化物の種類、形状、分布、密度以外に、残留 $\gamma$ の存在にも大きく依存することを意味している。

### 3・4 鋼中水素の拡散挙動に対する残留 $\gamma$ の影響

3・3で得られたDを鋼中の $\gamma$ 量に対してプロットすると、Fig.12のようになった。ここで、100% $\gamma$ のデータはSUS304鋼のD<sup>17)</sup>である。Fig.12より、Dは $\gamma$ 量の増加とともにほぼ複合則に従い減少することがわかる。

今、Fig. 7 (a)の曲線を、 $J_t/J_\infty \leq 0.25$ と $J_t/J_\infty \geq 0.25$ の2つに分離し、それらを各々第I段と第II段として、各曲線の $J_t/J_\infty$ を再び1に規格化してプロットし直すとFig.13の2組の曲線になる。この第I段および第II段から求めたDを、Fig.12中の小枠内に□、■印で示した。第I段の曲線から求めたDは、同じ強度レベルの残留 $\gamma = 0\%$ の鋼のDにほぼ一致した。従って、Fig. 7に示した透過曲線初期の理論曲線からの偏倚は、 $\alpha$ 相中の水素の拡散透過、続く曲線は残留

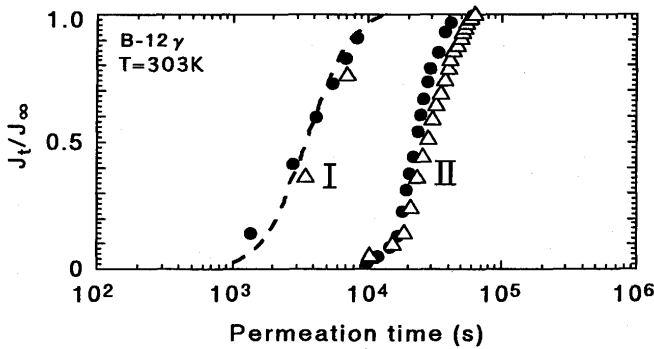


Fig. 13. Normalized permeation curves of stages I and II of steel B-12 $\gamma$  shown in Fig. 7(a).

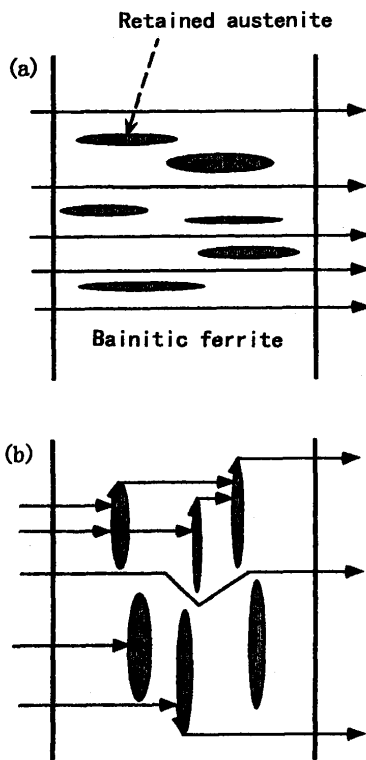


Fig. 14. Schematic permeation model in a steel with lamellar-like retained austenite, which is (a) parallel and (b) perpendicular to hydrogen permeation direction.

$\gamma$ 相を含む領域での水素の透過過程を表していることが明らかとなった。

Fig.14 (a)に示すように、薄板残留 $\gamma$ が水素透過方向に平行に存在する場合、水素は優先的に $\alpha$ 中を透過するはずである。しかし、それが垂直な場合(Fig.14 (b)),  $\alpha$ 中ばかりでなく $\gamma$ 中または $\alpha/\gamma$ 界面にそって水素が透過すると考えられる。実際の残留 $\gamma$ はFig. 4で分かったように多方向を向いており、そのため、残留 $\gamma$ を含む鋼中の水素の透過は次の2段階で起こると考えられる：

透過の初期段階ではフェライト相中を優先的に拡散する第I段階と、つづいてフェライト相以外にオーステナイト

相中や界面に沿って拡散する第II段階である。

SUS304中の加工誘起マルテンサイトが、水素透過方向に対し平行な場合と垂直な場合について、SUS304中のDとマルテンサイト量の関係をPerngら<sup>19)</sup>が解析している。それによると、実測のD値は、それらの両方向の計算値の間にあるとした。この計算結果は、本研究における鋼中水素の拡散挙動に対する残留 $\gamma$ の影響の結果により対応を示している。

#### 4. 結論

(1)同一温度での鋼中水素の拡散係数(D)は、鋼の強度が上昇するにつれ減少した。さらに、同じ強度でのDは、ベイナイト鋼、焼き戻しマルテンサイト鋼、残留オーステナイトを含むベイナイト鋼の順に小さくなった。

(2)残留オーステナイト量とともにDは減少し、拡散の活性化エネルギーは増加した。

(3)残留オーステナイトを含まない鋼の水素透過曲線は1段階であり理論曲線にほぼ一致したが、残留オーステナイト含有鋼のそれは2段階であった。その第I段は、フェライト中の拡散透過であり、第II段階はフェライト+オーステナイト中のそれとみなされる。

本研究に、当協会の材料と組織特性部会所属の「高強度鋼の遅れ破壊研究会」の補助を受けた。付記して謝意を表する。

#### 文 献

- 1) 松山晋作：鉄と鋼，80 (1994)，679.
- 2) 南雲道彦：まてりあ，33 (1994)，914.
- 3) 松山晋作：遅れ破壊，日刊工業新聞社，(1989).
- 4) G.M.Pressouyre：Current Solution to Hydrogen Problems in Steels, ASM, (1981)，18.
- 5) R.A.Oriani：Acta Metall., 18 (1970)，147.
- 6) J.P.Hirth：Metall.Trans.A, 11A (1980)，861.
- 7) S.L.I.Chan, H.L.Lee and J.R.Yang：Metall.Trans.A, 22A (1991)，2579.
- 8) 吉沢四郎，鶴田孝雄，山川宏二：防食技術，24 (1975)，511.
- 9) 椿野晴繁，水野哲哉，山川宏二：材料，36 (1987)，1343.
- 10) H.Tsubakino and H.I.Aaronson：Metall.Trans.A, 18A (1987)，2047.
- 11) H.Tsubakino and H.I.Aaronson：unpublished work.
- 12) H.K.D.H.Bhadesia and D.V.Edmonds：Metall.Trans.A, 10A (1979)，895.
- 13) N.Sarikaya, G.Thomas, J.W.Steeds, S.J.Banard and G.D.W.Smith：Solid→Solid Phase Transformations ed.by H.I.Aaronson *et al.*, TMS-AIME, Warrendale, PA, (1985)，1421.
- 14) G.M.Pressouyre and I.M.Bernstein：Metall.Trans.A, 11A (1981)，835.
- 15) 山川宏二，渡辺祐治，吉沢四郎：材料，30 (1981)，836.
- 16) R.M.Hudson and G.L.Stragand：Corrosion, 16 (1960)，253.
- 17) G.R.Caskey Jr.：Hydrogen Degradation of Ferrous Alloys, ed. by R.A.Oriani, J.P.Hirth and M.Smialowski, Noyes Publications, New Jersey, (1985)，882.
- 18) 榎田隆弘，松本 斉，倉富直行，津村輝隆，中里福和，工藤赳夫：鉄と鋼，82 (1996)，297.
- 19) T-P.Perng and C.J.Altstetter：Acta Metall., 34 (1986)，1771.