

# V添加高強度鋼の水素吸蔵挙動と微細組織の関係

土田 武広\*・原 徹\*<sup>2</sup>・津崎 兼彰\*<sup>2</sup>

Relationship between Microstructure and Hydrogen Absorption Behavior in a V-bearing High Strength Steel

Takehiro TSUCHIDA, Toru HARA and Kaneaki TSUZAKI

**Synopsis :** Hydrogen thermal desorption analysis and TEM observation were performed to understand the relationship between microstructure and hydrogen absorption behavior in a V-bearing steel (0.4C–1.0Cr–0.7Mo–0.35V; mass%). The hydrogen absorption behavior was changed by controlling (V,X)C precipitation with change of tempering temperature from 300 to 700°C. Hydrogen was absorbed into the specimen by cathodic charging at a constant condition, and its content was examined by thermal desorption analysis. Energy-filtering and high-resolution TEM methods were employed to observe the size and distribution of (V,X)C precipitates. When the specimen was tempered at around 600°C, the absorbed hydrogen content was markedly increased; 3 times higher than that of the as-quenched specimen. TEM observation showed that this significant hydrogen absorption was attributed to nano-scale (V,X)C coherent precipitates. When the specimen was tempered at 700°C, the absorbed hydrogen content was decreased but was still as high as that of the as-quenched specimen. This was due to spherical (V,X)C incoherent precipitates with about 20 nm in diameter. It was estimated from hydrogen desorption profiles that activation energy of hydrogen evolution from trapping sites for the fine coherent precipitates was similar to that for dislocations and lower than that for the coarse incoherent precipitates.

**Key words:** delayed fracture; martensitic steel; hydrogen trap; thermal desorption analysis; precipitate; carbide; FE-TEM; energy filter.

## 1. 緒言

引張強度が1200 MPaを越える高強度鋼をボルトやその他の構造部材に使用する場合、環境から材料内部に侵入した水素に起因する遅れ破壊の克服が大きな課題となる。耐遅れ破壊特性を材料面から改善する方法として、PやS等の粒界偏析元素の低減<sup>1-3)</sup>、高温焼戻しによる粒界炭化物の球状化<sup>4-7)</sup>、Nbの添加による結晶粒微細化<sup>1,3)</sup>などが報告されており、最近では、合金炭化物による水素トラップ効果<sup>8)</sup>が注目されている。

合金炭化物の水素トラップ挙動については、1970年代から活発な研究が行われた。最もよく研究されたTi炭化物の水素トラップ挙動に関する研究例として、Bernsteinらのグループ<sup>9-12)</sup>およびLeeらのグループ<sup>13,14)</sup>の報告がある。Pressouyre and Bernstein<sup>9-11)</sup>は、Fe–0.15~1.50 mass%Ti合金(C: 50–600 ppm)を用いて、粒径0.12~2 μmと粗大なTiC粒子が分散するフェライト組織を作製して電気化学的水素透過試験により水素トラップ挙動を観察し、フェライトとTiC粒子の非整合界面が水素を不可逆的に強くトラップすると報告した。Stevens and Bernstein<sup>12)</sup>は、Fe–0.05C–0.22Ti合金を焼入れ焼戻し処理して3~12 nmの微細なTiC粒子を析出させ水素透過試験を行い、整合界面を持つ微細TiCの場合も水素は不可逆的に強くトラップされると報告してい

る。Lee and Lee<sup>14)</sup>は、Fe–0.04%C–0.35%Mn–0.5%Ti合金を1038~1260°Cから空冷した試料に400°C 1気圧の水素ガス中で水素チャージした結果から、Ti炭化物とマトリクスの界面が非整合であると半整合の場合よりもトラップサイトからの水素離脱の活性化エネルギーが大きいと考察している。また、Mo炭化物について戸塚と中井<sup>15)</sup>は、析出硬化型Mo添加鋼(0.1–0.34%C, 1.9–3.3%Mo: Mo<sub>2</sub>Cの化学量論組成)を用いて焼戻し温度を変えて水素トラップ挙動を調べ、電解陰極チャージ法により吸蔵される水素量は焼戻し温度600°C近傍の2次硬化領域で増加すると報告した。そしてこの水素量の増加は、電顕では観察できない程度に微細に析出した整合Mo<sub>2</sub>Cの水素トラップ効果によると考察している。

近年、高強度鋼のニーズが高まるにともない、合金炭化物の水素トラップ効果による耐遅れ破壊特性改善に関する研究が数多く報告されるようになってきている<sup>7,15-23)</sup>。例えば、山崎と高橋<sup>18)</sup>は、Vを添加した中炭素低合金鋼(0.3–0.4%C, 1.2–2%Cr, 0.39–0.58%Mo, 0.35%V)を用いて920°C焼入れ後に430~590°Cで焼戻しを行い、引張強度を1450~1630 MPaに調整して、定荷重遅れ破壊試験を行った。その結果、Vを含まない鋼(0.35%C–1.2%Cr–0.8%Mo)と比べてV添加鋼では限界拡散性水素量(Hc)が増加し、特に590°C焼戻し材ではHc=2.7 ppmと高い値を示すことを報告した。そし

平成14年5月2日受付 平成14年7月19日受理 (Received on May 2, 2002; Accepted on July 19, 2002)

\* 物質・材料研究機構超鉄鋼研究センター (現: (株)神戸製鋼所材料研究所) (Steel Research Center, National Institute for Materials Science, now Materials Research Laboratory, Kobe Steel, Ltd., 1-5-5 Takatsukadai Nishi-ku Kobe 651-2271)

\* 2 物質・材料研究機構超鉄鋼研究センター (Steel Research Center, National Institute for Materials Science)

て、このHcの増加は焼戻し過程で析出するV炭化物の水素トラップ効果に起因すると考察している。また、漆原ら<sup>19)</sup>は、SCM440鋼を基本成分として、Vを0.1–0.3%、Tiを0.05%単独あるいは複合添加し、焼入れ焼戻しによって引張強度を1300MPaとしてSSRT法により遅れ破壊感受性を評価した。その結果、V単独添加よりもVとTiを複合添加した方が遅れ破壊感受性の低減が大きいこと、さらに陰極チャージ後に200°C 0.5hの熱負荷を施してSSRT試験を行うと、V単独添加鋼では遅れ破壊感受性が増加するが複合添加鋼では逆に遅れ破壊感受性が低減すると報告している。そして、熱負荷の影響の違いはV炭化物とTi炭化物の水素トラップエネルギーの差に起因すると推察している。このように遅れ破壊特性に及ぼす水素トラップの効果が異なるのは、評価方法の相違に加え、水素トラップの性質そのものが大きく異なるためと考える。

以上のように、合金炭化物と水素トラップ効果および遅れ破壊特性に関する研究は数多く行われているが、合金炭化物の化学組成、構造、サイズや分散状態を明確にした上で水素トラップ挙動と遅れ破壊特性の関係を検討している例は極めて少ない。特に近年の引張強度1200MPaを越える高強度鋼に関する研究では、詳細な微細組織観察がほとんど行われていない状況である。

我々は、使用環境に応じた最適な水素トラップ物質を設計することを最終目標とする研究に着手した。本稿では、その第一段階として、最近数多く報告されているV添加高強度鋼を取り上げ、その水素吸蔵挙動とV炭化物の存在状態の関係を検討した結果を報告する。

## 2. 実験方法

### 2.1 供試鋼

高強度ボルト等への適用を念頭において近年報告されているV添加高強度鋼の化学組成および熱処理条件をTable 1に示す。いずれも0.3–0.49%C, 1–2%Cr, 0.4–1%Mo, 0.25–0.35%Vを含む多元系合金である。本研究では、これら合金の代表組成としてTable 2に示す0.4%C–1.0%Cr–0.7%Mo–0.35%V鋼を用いた。また、比較として1部Fe–0.4%C鋼を用いた。試料は100kg高周波真空溶解により溶製し、熱間圧延により30mm厚の板材とした。この後V添加鋼では、 $\phi 14 \times 90$ mm丸棒を切り出し、アルゴン雰囲気中で1200°C 10minの均質化処理を施し空冷した。さらに、920°Cで45minのオーステナイト( $\gamma$ )化処理を行い油焼入れした。 $\gamma$ 化温度920°CはTable 1に示すように文献にて最も多く用いられている温度である。一方、炭素鋼の場合、熱間圧延板より $\phi 12 \times 90$ mmの丸棒を切り出し、1050°C 15minの $\gamma$ 化処理後水冷した。焼戻し処理としては両材とも300°C–700°Cの種々の温度で90min保持し水冷した。

Thermo-Calcにより計算したV添加鋼における各温度で

Table 1. Chemical compositions (mass%) and heat treatment conditions of V-bearing high strength steels reported in some references. This information was used to determine the chemical composition and heat treatment condition for the present V-bearing steel shown in Table 2.

Steel	C	Si	Mn	Cr	Mo	V	Others	Ta	Tt	Ref.
A	0.3	0.98	0.51	1.99	0.39	0.35		920°C	430–510°C	18)
B	0.41	0.07	0.51	1.2	0.58	0.35		920°C	590°C	
C	0.34	0.18	0.29	1.25	0.63	0.25		920°C	500–600°C	16)
D	0.35	0.05	0.31	1.52	1.01	0.3		855–970°C	400–600°C	17)
E	0.49	0.28	0.31	1.02	0.68	0.32	Nb-0.033	900°C	550–650°C	7,20)

Ta: austenitizing temperature, Tt: tempering temperature

Table 2. Chemical compositions of the steels used in the present study (mass%).

Steel	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	V	Al	N	O
Steel-V	0.40	0.31	0.33	0.01	0.003	1.00	0.70	0.35	0.04	0.002	0.0008
Steel-C	0.41	0.008	<0.002	<0.002	0.001	<0.001	<0.002	<0.001	0.003	0.001	0.0006

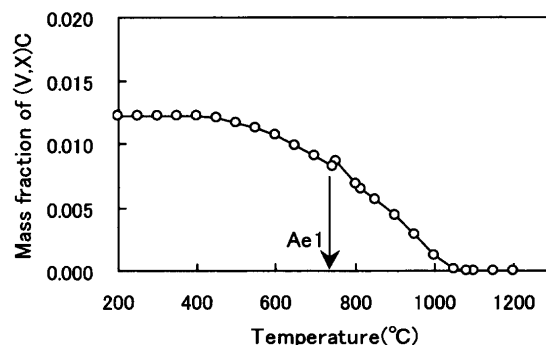


Fig. 1. Mass fraction of NaCl-type (V,X)C calculated by Thermo-Calc for the present V-bearing steel. It is expected that 0.38 mass% of (V,X)C retained at 920°C, the austenitizing temperature used in the present study.

のNaClタイプ(V,X)Cの平衡析出量をFig. 1に示す。均質化処理温度1200°Cでは(V,X)Cは完全に固溶するが、 $\gamma$ 化温度である920°Cでは0.38 mass%の(V,X)Cが存在する。これは200°Cでの平衡析出量1.23 mass%の約31%に相当する。すなわち、本研究で用いた $\gamma$ 化処理では比較的多くの未固溶(V,X)Cが存在していると推察される。なお、(V,X)C中の金属元素モル比は、920°Cの場合、Vを1とすると、0.197Mo, 0.038Cr, 0.006Feであり、600°Cの場合、0.853Mo, 0.054Cr, 0.001Feであった。また、本研究に用いたV添加鋼のAe1温度は742°Cであり、700°Cの焼戻しでは $\gamma$ は析出しない。

### 2.2 水素吸蔵試験

水素吸蔵挙動観察用の試料として熱処理材を機械切削して $\phi 10 \times 40$ mm丸棒試験片を作製した。水素吸蔵は電解陰極チャージ法により行った。3 mass%NaCl+3 g/lチオシアン酸アンモニウム水溶液中にて電流密度0.1 mA/cm<sup>2</sup>の条件で9h水素を陰極チャージし、直ちにCdめっきを施した後、試験片中の水素分布を均一化することを意図して室温で24h静置した。試験片に吸蔵された水素量は昇温分析法に

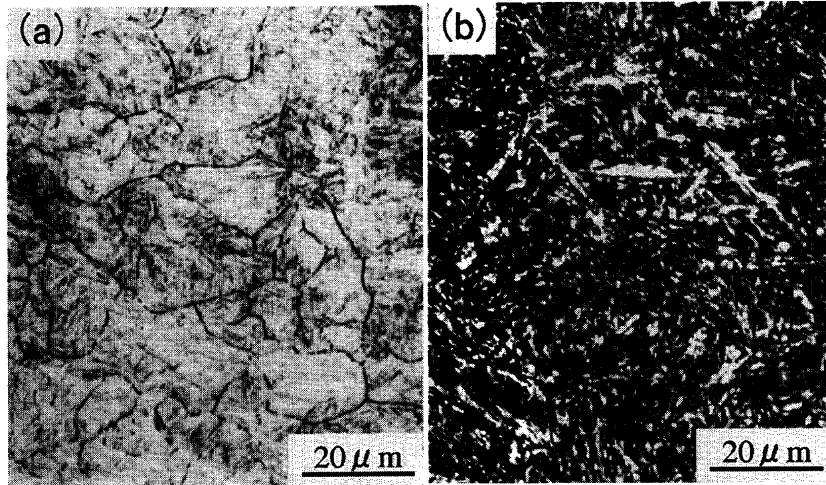


Fig. 2. Light micrographs showing (a) prior-austenite grain structure and (b) lath martensite structure in the as-quenched V-bearing steel. Austenite grain size is not uniform in the present steel.

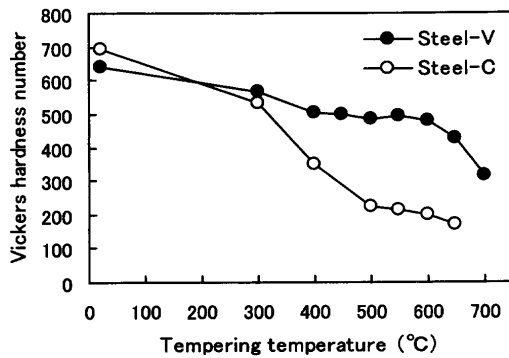


Fig. 3. Change in Vickers hardness (load: 49N) with tempering temperature for the V-bearing steel and the Fe-0.4C steel. The specimens were held for 90 min at tempering temperature, followed by water quenching. The V-bearing steel showed high resistance to tempering softening.

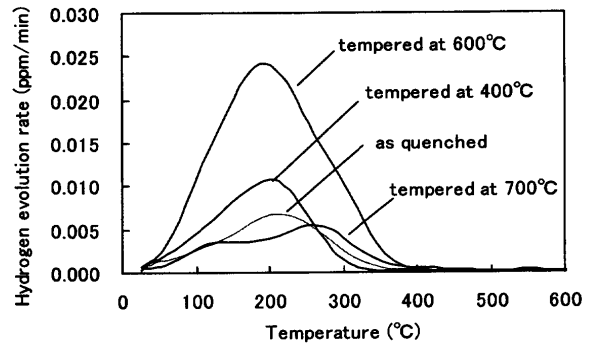


Fig. 4. Hydrogen evolution curves of the as-quenched specimen and the specimens tempered at 400°C, 600°C and 700°C for the V-bearing steel. The heating rate was 100°C/h. The specimens were hydrogen-charged by cathodic charging for 9h before the thermal analysis.

より求めた。24h静置した試料をめっき除去して直ちに4重極質量分析計を用いて昇温速度100°C/hで水素昇温分析を行った。

### 2.3 組織観察

各条件で熱処理した試料について、旧 $\gamma$ 粒径およびマルテンサイト組織を現出するためピクリン酸飽和水溶液およびナイトールで腐食して光学顕微鏡観察を行った。また、合金炭化物の観察にはFE-TEM (200kV)を用いた。電顕観察用試料は、ツイング法による電解研磨とイオンミリングを併用して作製した。Vを含有する析出物の分布状態の観察には、エネルギーフィルタによる元素マッピングを適用した。

## 3. 実験結果

### 3.1 光学顕微鏡観察および硬さ測定結果

Fig. 2に $\gamma$ 化後に油焼入れしたV添加鋼の旧 $\gamma$ 粒組織とマルテンサイト組織の光顕写真を示す。旧 $\gamma$ 粒径は、場所に

より5~30 $\mu$ m程度となっており粒径のばらつきが大きい。なお、ナイトールにより現出した組織には700°C焼戻し後も顕著な差は認められず、再結晶は観察されなかった。

Fig. 3にビッカース硬さの焼戻し温度による変化を示す。Fe-0.4C鋼では300°Cを越える焼戻しで硬さが急激に低下している。これに対して、V添加鋼では300°C以上でも硬さがほとんど低下せず、高い焼戻し軟化抵抗を示している。例えば400°CではHv=504, 600°CではHv=479であり、ともに引張強度にして1500MPa級の高強度を保持している。

### 3.2 水素吸蔵挙動

Fig. 4にV添加鋼における水素昇温分析曲線の一例を示す。水素放出量は600°C焼戻しで著しく多く、水素吸蔵量が多いことを示している。水素放出曲線の形に注目すると、焼入れ材および400°C, 600°C焼戻し材では、水素放出ピーク温度が約200°Cとなる見かけ上単一の放出ピーク曲線となっている。一方、700°C焼戻し材では100°Cと260°Cにピークを持つ2つの放出ピークが認められる。

Fe-0.4%C鋼の水素昇温分析曲線をFig. 5に示す。焼入れ

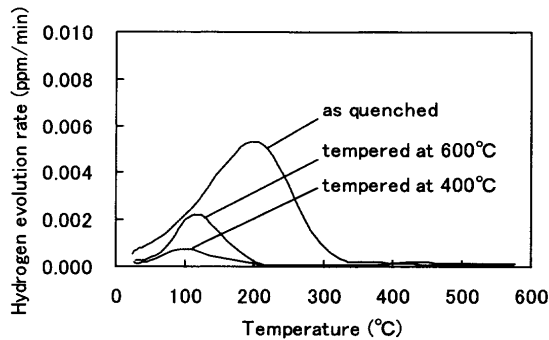


Fig. 5. Hydrogen evolution curves of the as-quenched specimen and the specimens tempered at 400°C and 600°C for the Fe-0.4%C steel.

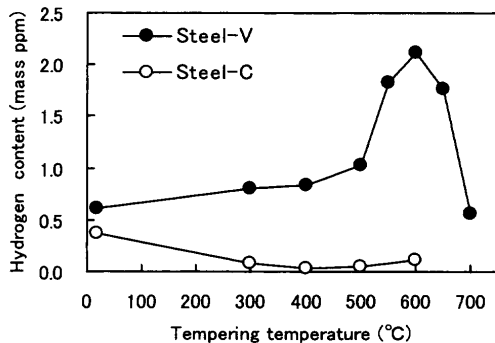


Fig. 6. Relationship between absorbed hydrogen content and tempering temperature for the V-bearing and Fe-0.4%C steels. Marked increase in hydrogen absorption was observed in the V-bearing steel tempered at around 600°C.

材の場合、V添加鋼とほぼ同じ200°C付近にピークが見られる。水素放出ピーク温度は焼戻しによって低温側へとシフトする傾向があり、400°Cおよび600°C焼戻し材のピーク温度は約100°Cとなっている。また、これら焼戻し材においては、200°C以上での水素放出は認められない。

昇温分析法により求めた放出水素量を試料の焼戻し温度に対して整理したものをFig. 6に示す。水素量は400°Cまでに放出された全水素量であり、陰極チャージにより吸蔵された水素量を示している。Fe-0.4%C鋼の場合、焼入れ材では0.37 ppmの水素を吸蔵するが、焼戻しによって吸蔵水素量は低下して300°C焼戻し材では0.08 ppmとなっている。一方、V添加鋼では焼戻しによる吸蔵水素量の低下は認められない。むしろ、550~650°C焼戻し材では吸蔵水素量が増加し、焼入れ材の0.60 ppmに対して3倍以上の約2 ppmとなっている。このような合金炭化物析出温度域での吸蔵水素量の増加は、戸塚と中井が報告したMo添加鋼での結果<sup>15)</sup>と一致している。なおV添加鋼において、700°C焼戻し材では吸蔵水素量が減少しているが、その値は0.56 ppmであり焼入れ材の0.60 ppmと同程度である。

### 3.3 透過電子顕微鏡観察

V添加鋼の透過電顕低倍率観察の例をFig. 7に示す。観察は、焼入れ材および400°C、500°C、600°C、700°Cの各焼戻

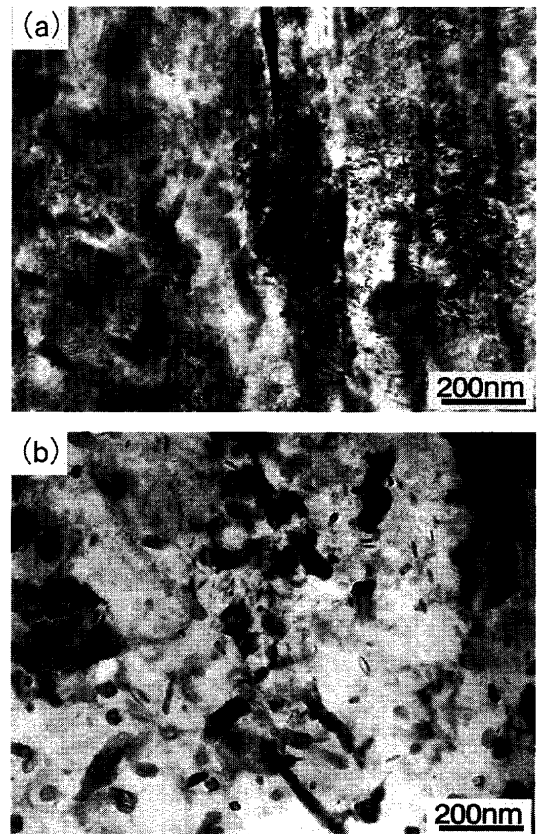


Fig. 7. Bright field TEM micrographs taken from the V-bearing steel tempered at 600°C (a) and 700°C (b). Dislocation density became low when the specimen was tempered at 700°C.

し材について行ったが、焼戻し温度600°Cまでは転位密度が高い組織が観察された(Fig. 7(a))。しかし、700°C焼戻し材ではFig. 7(b)に示すように、転位密度の低い回復が進行した組織となっていた。これはFig. 3に示したように、600°C焼戻し材の硬さHv=479に対して、700°C焼戻し材ではHv=365と軟化していることと一致している。

低倍率の明視野像観察では、600°C焼戻し材までは転位の歪みコントラストによって析出物の分布状態を詳細に観察できない。また回復が進んだ700°C焼戻し材においても、セメントイトを含む複数種の析出物が存在しておりV含有炭化物を識別することができない。V含有炭化物の存在状態を明らかにするために、エネルギーフィルタを用いたVマッピングを行った。観察例をFig. 8に示す。焼入れ材を含むすべての試料に平均直径約20 nm程度の球状V含有粒子が存在することがわかる。また観察頻度は小さいが、Fig. 8(b)の矢印で示すように観察領域によっては100 nm程度の粗大なV含有粒子が認められた。20 nmおよび100 nmのサイズの異なる粒子は焼入れ材においても認められたことから、 $\gamma$ 化温度920°Cで未固溶状態であったV炭化物に相当し、非整合状態であると考えられる。また、確認は行っていないが、100 nm程度の粗大なV含有粒子は、焼入れ処理前の1200°C均質化処理において残存していた未固溶炭

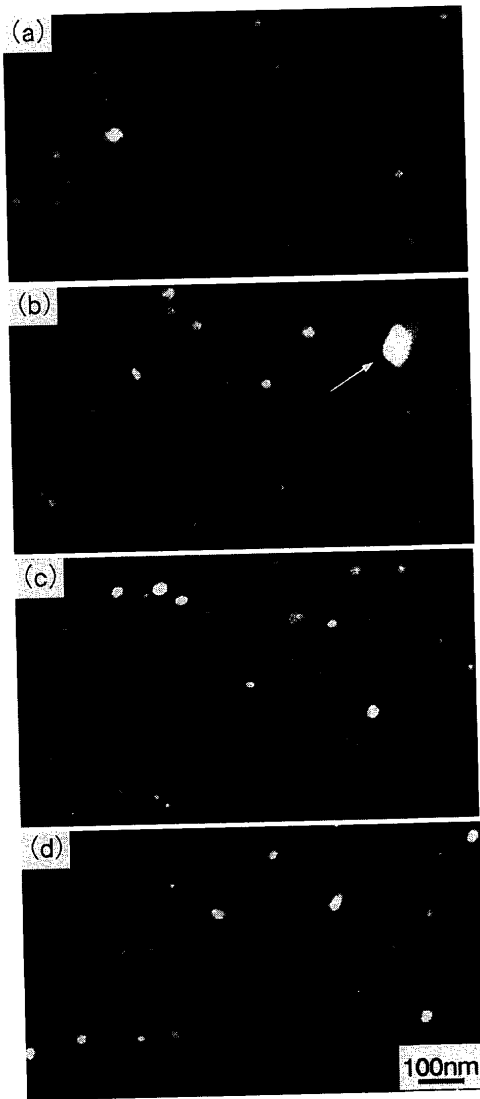


Fig. 8. EF-TEM elemental-mapping showing V-containing particles for the V-bearing steel; as-quenched (a), tempered at 400°C (b), 600°C (c), and 700°C (d). Spherical particles of 20 nm in diameter were observed in all of the specimens. In a limited region, coarse particles of about 100 nm in diameter were recognized, as indicated by the arrow in Fig. 8(b).

化物である可能性が高い。

Fig. 8に示した20 nm程度のV含有粒子についてEDX分析を行った。その一例をFig. 9に示す。Vに加えてMoを含むことがわかる。またCrについては、Vの $K_{\beta}$ ピークとCrの $K_{\alpha}$ ピークが重なるため明確ではないが、Crの $K_{\beta}$ ピークがマトリクスより高いことから炭化物へCrが濃化している可能性もある。

以上のように、低倍率の電顕観察では、V添加鋼の550°C~650°C焼戻し材における水素吸蔵量の増加を説明できる組織の違いを確認できなかった。そこで、より詳細な観察を行うために、400°C, 500°C, 600°C, 700°Cでの各焼戻し材について、高倍率観察を行った。その結果、600°C焼戻し材のみにnmオーダーの微細な析出物が観察された。格子像観察例をFig.10(a)に示す。電子線入射方向は $[001]\alpha$

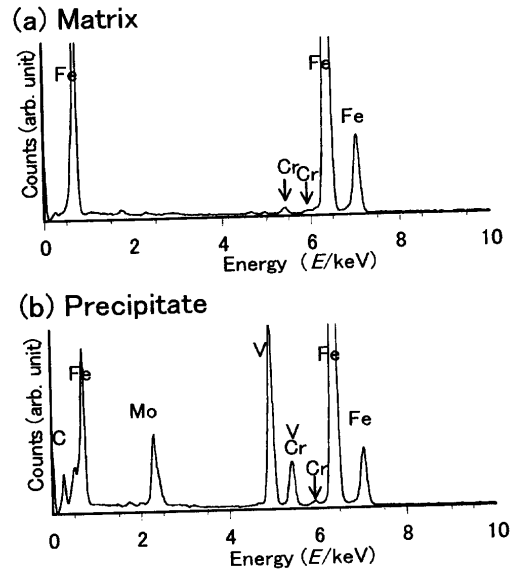


Fig. 9. An example of EDX analysis for the matrix (a) and spherical particles (b) shown in Fig. 8. The particles contain V and Mo.

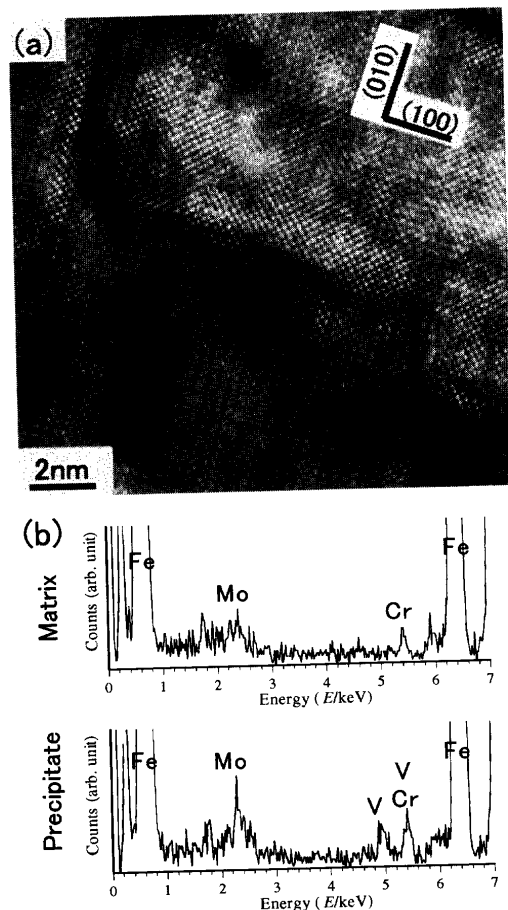


Fig. 10. HREM image showing fine plate precipitate in the V-bearing steel tempered at 600°C (a) and EDX analysis results for the matrix and the fine precipitate (b).

である。幅10 nm以下、厚さ1 nm以下の微細な板状析出物がマトリクス内に均一に分布しており、析出物とマトリクスの整合性はよい。この析出物は微小なため結晶構造は明

らかにできていないが、フェライトの(100)面を晶癖面とするプレート状であることから、従来から報告されているフェライトとBaker-Nuttingの方位関係<sup>24)</sup>をもつNaClタイプの炭化物であると考えられる。また、Fig.10(b)に示すEDX元素分析結果より、Fig. 9に示した未固溶炭化物と同様に、この微細析出物はVに加えてMoを含むことが確認された。

焼戻しマルテンサイトで析出するV炭化物は $V_4C_3$ と記述されることが多い。しかし、V炭化物の組成範囲は広く $V_4C_{2-4}$ と報告されている<sup>25-26)</sup>。さらに、本研究ではVに加えて少なくともMoの固溶が確認された。これらのことを踏まえて、本研究で観察されたV含有炭化物を以下(V,X)Cと表記する。

前述したように、700°C焼戻し材で微細板状(V,X)Cは認められなかった。この理由として、詳細は不明であるが、析出した微細板状炭化物がオストワルド成長により未固溶の球状(V,X)Cに吸収されることに加え析出炭化物自身が粗大化したためと考えている。

## 4. 考察

### 4.1 析出微細(V,X)Cの水素トラップ効果

V添加鋼の水素吸蔵挙動を観察した結果、550~650°C焼戻し材で水素吸蔵量が急増することを明らかにした。また、400°C、500°C、600°C、700°Cでの各焼戻し材の高倍率電顕観察では、600°C焼戻し材のみでnmオーダーの微細板状(V,X)Cが認められた。この結果は、550~650°C焼戻し材で水素吸蔵量の増加が微細板状(V,X)Cに起因することを示している。

このことを確認するために以下の実験を行った。本研究では、 $\gamma$ 化温度を920°Cに設定したために、焼入れ時に粒径20nm程度の未固溶(V,X)Cが存在した。この未固溶炭化物の量を減少させれば、600°Cで析出する(V,X)Cが増加し、水素吸蔵量も増加するはずである。 $\gamma$ 化温度を840°C、920°C、1200°Cとして焼入れ、その後500°Cおよび600°Cで焼戻した試料の水素吸蔵量をFig.11に示す。500°C焼戻し材の場合、水素吸蔵量は $\gamma$ 化温度によって大きく変化せず約0.8ppmである。これに対して、微細板状(V,X)Cが析出する600°C焼戻し材の場合、水素吸蔵量は $\gamma$ 化温度が高くなるにつれて増加している。Fig.12に、 $\gamma$ 化温度が異なる600°C焼戻し材の水素吸蔵量と平衡計算より予測した析出(V,X)C量の関係を示す。予測析出量は600°Cでの平衡析出量から $\gamma$ 化温度での平衡析出量を差し引くことにより求めた。水素吸蔵量と析出(V,X)C量の両者にはよい相関関係があり、V添加鋼600°C焼戻し材における主たる水素トラップサイトは焼戻し処理によって析出する微細板状(V,X)Cであることを強く示唆している。

水素昇温分析曲線の放出ピーク温度に注目すると、微細

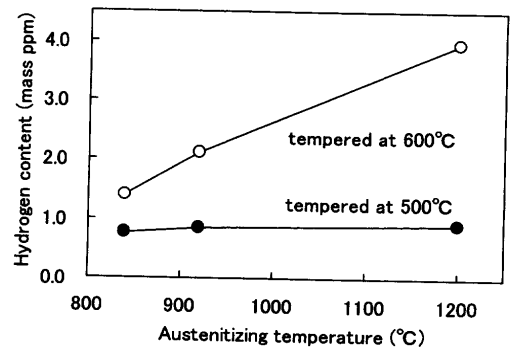


Fig. 11. Influence of austenitizing temperature on absorbed hydrogen content of the specimens tempered at 500°C and 600°C for the V-bearing steel. The hydrogen content increases with austenitizing temperature for the specimen tempered at 600°C.

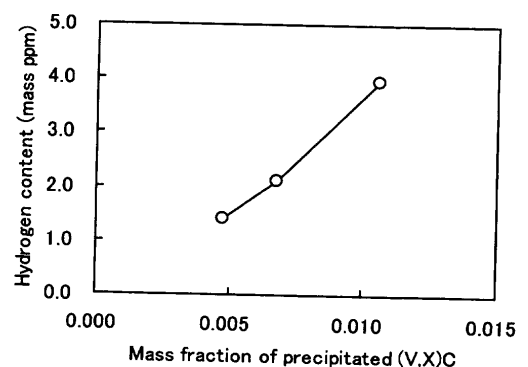


Fig. 12. Relationship between the absorbed hydrogen content and the calculated mass fraction of (V,X)C precipitated at 600°C. The specimens were quenched from 840, 920°C and 1200°C, followed by tempering at 600°C. The mass fraction of (V,X)C precipitated at 600°C was estimated from the difference between the mass fraction of (V,X)C precipitated at 600°C and that at austenitizing temperature.

板状(V,X)Cの析出した600°C焼戻し材の放出ピーク温度は約200°Cであり、V添加鋼およびFe-0.4%C鋼の焼入れ材と同じであった(Fig. 4)。焼入れ材の主たる水素トラップサイトは高密度に存在する転位と考えることができる。その放出ピーク温度が約200°Cであった事実は、Choo and Lee<sup>27)</sup>が報告した冷間加工量を変えた純鉄試料( $\phi 8 \times 15$ mm)で求めた転位からの水素放出ピーク約200°Cと一致している。したがって、V添加鋼600°C焼戻し材の放出ピーク温度が、転位からの放出ピーク200°Cとほぼ等しいという結果から、微細板状(V,X)Cに起因するトラップサイトからの水素離脱の活性化エネルギーは転位からのそれと同程度である可能性が高い。

このことを確認するために、昇温水素分析の昇温速度を変化させて(1)式<sup>27)</sup>よりトラップサイトからの水素離脱の活性化エネルギー $E_a$ を求めることを試みた。

$$\frac{E_a \phi}{RT_p^2} = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT_p}\right) \dots \dots \dots (1)$$

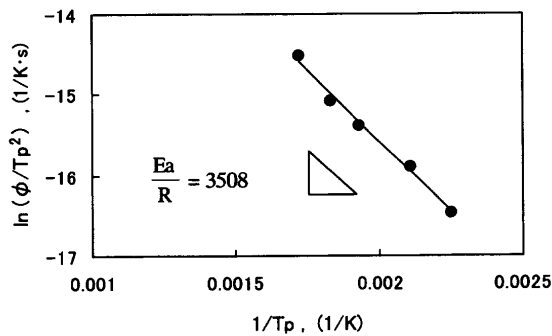


Fig. 13.  $\ln(\phi/T_p^2)$  vs.  $(1/T_p)$  plot for the V-bearing steel tempered at 600°C.  $\phi$  is the heating rate [K/s] in the thermal analysis and  $T_p$  is the temperature [K] at which the maximum hydrogen desorption escape occurs. The trap activation energy was obtained to be 29.2 kJ/mol.

ここで $\phi$ は昇温速度、 $R$ はガス定数、 $T_p$ は放出ピーク温度、 $A$ は定数である。(1)式の数値をとって $(1/T_p)$ で微分すると(2)式が得られる。

$$\frac{\partial \ln(\phi/T_p^2)}{\partial (1/T_p)} = -\frac{E_a}{R} \dots\dots\dots (2)$$

したがって、実験データを $\ln(\phi/T_p^2)$  vs.  $(1/T_p)$ プロットすれば傾きより活性化エネルギーが求められる。ただし、Choo and Lee<sup>27)</sup>が示した(1)式では試験片内での水素拡散は考慮されていない。そこで、水素放出に及ぼす鋼中の水素拡散と初期濃度分布の影響を小さくするため、試験片寸法を $\phi 5 \times 40$  mmと細くし、約1 ppmの水素を陰極チャージした後、Cdめっきして室温に48 h静置してから昇温速度50~600°C/hで昇温分析を行った。実験値の $\ln(\phi/T_p^2)$  vs.  $(1/T_p)$ プロットをFig.13に示す。この傾きより求めた見かけの活性化エネルギーは29.2 kJ/molであり、Choo and Lee<sup>27)</sup>が報告した転位からの水素離脱活性化エネルギーの26.8 kJ/molと同程度の値となった。

水素トラップサイトを原子レベルで考えた場合、微細板状(V,X)Cでは、析出物内部、異相界面さらに整合ひずみ場の3つを考慮することができる。この点について现阶段で結論づけることはできないが、組成・構造・形態も異なる $\text{Mo}_2\text{C}$ が析出する場合にも水素吸蔵量が増加するという報告<sup>15)</sup>があること、さらに上述したように転位とほぼ同じ水素放出ピーク温度と水素離脱活性化エネルギーを示すことから、実際の水素トラップサイトは整合ひずみ場である可能性が高い。この仮説が正しければ、あらゆる析出物でも微細整合に析出した状態では、有効な水素トラップサイトとして働くことになり、今後の検討が必要である。

#### 4.2 未固溶(V,X)Cの水素トラップ効果

V添加鋼を700°Cで焼戻し処理すると、水素吸蔵量が減少するが、その吸蔵量は焼入れ材とほぼ同じであることを示した(Fig. 6)。このことは、700°C焼戻し材においても焼入れ材と同程度の多くの水素トラップサイトが存在するこ

とを示している。Fig. 7で示したように、700°C焼戻し材では回復が進んでおり転位密度は低い。また、微細板状(V,X)Cは認められず、20 nm程度の球状(V,X)C粒子のみが観察された。これより、700°C焼戻し材における水素トラップサイトとしては、粒界、20 nm程度の球状(V,X)C粒子および粗大なセメンタイトをあげることができる。しかし、Fe-0.4%C鋼の焼戻し材では水素吸蔵量が0.1 ppm以下に減少したことから、セメンタイトが有効な水素トラップサイトとして働くとは考えがたい。したがって、V添加鋼の700°C焼戻し材における主たる水素トラップサイトは粒界と20 nm程度の球状(V,X)C粒子の2種類である可能性が高い。

ここでFig. 4に示した700°C焼戻し材の水素昇温分析曲線を見ると、約100°Cと260°Cにそれぞれピーク温度を持つ2つのピークから構成されている。100°Cピークは、Fe-0.4%C鋼焼戻し材でも観察され、対応する水素トラップサイトは粒界と考えることができる。この結果は、粒径を変えた純鉄に水素をチャージして昇温分析し、結晶粒界にトラップされた水素は100°C付近で放出されると報告したChoo and Leeの結果<sup>27)</sup>とも一致している。一方、260°CピークはV添加鋼のみで認められたもので、球状(V,X)C粒子に対応すると考えることができる。ところで、微細板状(V,X)Cが主たる水素トラップサイトである600°C焼戻し材の水素放出ピークは200°Cであり、700°C焼戻し材の260°Cより低い(Fig. 4)。これらの結果より、非整合(V,X)C粒子も水素トラップサイトとして働き、そのトラップエネルギーは微細整合(V,X)Cよりも大きいことが示唆されるが、詳細については今後の検討が必要である。

## 5. 結言

種々の温度で焼戻したV添加高強度鋼(0.4C-1.0Cr-0.7Mo-0.35V; mass%)を用いて、陰極チャージによる水素吸蔵量を昇温分析法で求めるとともに析出物の存在状態を透過電子顕微鏡法(TEM)で観察した。これよりV添加鋼の水素トラップ効果と微細組織の関係、特に整合析出微細炭化物と未固溶非整合炭化物の水素トラップ効果に注目した検討を行い、以下の結論を得た。

- (1) 水素吸蔵量は550~650°Cで焼戻すことにより増加し、焼入れ材の0.60 ppmに対して3倍以上の約2 ppmとなる。700°C焼戻し材では、水素吸蔵量は減少したがその値は焼入れ材と同程度の0.56 ppmであった。
- (2) 焼入れ材および600°Cまでの焼戻し材の水素放出曲線は約200°Cに放出ピークを持つ見かけ上単一ピークを示した。一方、700°C焼戻し材では、約100°Cと260°Cにピークを持つ2つの放出ピークを示した。
- (3) TEM観察の結果、焼入れ材を含むすべての試料において、直径約20nmの球状(V,X)C粒子が観察され、Vに

加えてMoの固溶が確認された。これらは920°C  $\gamma$ 化時に未固溶状態であった非整合粒子に相当する。

(4) 400°C, 500°C, 600°C, 700°Cでの各焼戻し材について高倍率観察を行った結果, 600°C焼戻し材のみに, 幅10 nm以下, 厚さ1 nm以下の微細な板状析出物がマトリクス内に均一に分布しているのが認められた。この析出物はマトリクスの整合性がよく(100)晶癖面をもつプレート状であることから, フェライトとBaker-Nuttingの方位関係を持つNaClタイプの炭化物と結論した。また, EDX元素分析結果より, 微細析出物は未固溶炭化物と同じくVに加えてMoを含むことを確認した。

(5) 水素吸蔵挙動と組織観察結果から, 550~650°C焼戻し材での水素吸蔵量の増加は微細板状(V,X)C整合炭化物に起因すると結論した。また昇温速度を変化させた昇温水素分析法によりトラップサイトから水素離脱の活性化エネルギーを求め, その値29.2 kJ/molが転位のそれに近いことから実際のトラップサイトは析出物周囲の整合ひずみ場であると推論した。

(6) 700°C焼戻し材は, 転位密度の低い回復の進んだ組織であり, V含有炭化物としては直径約20 nmの球状(V,X)Cのみが観察されたことから, 水素放出曲線の260°Cピークは球状(V,X)C非整合粒子に起因すると結論した。また, 放出ピーク温度の違いから, トラップサイトからの水素離脱の活性化エネルギーは整合(V,X)C粒子よりも非整合(V,X)C粒子の方が大きいと推論した。

## 文 献

- 1) T.Tsumura, F.Nakasato, T.Ueda and N.Murai: *Sumitomo Met.*, **40** (1988), 19.
- 2) N.Bandyopadhyay, J.Kameda and C.J.McMahon, Jr.: *Metall. Trans. A*, **14A** (1983), 881.
- 3) T.Tsumura and H.Ohtani: *Sumitomo Met.*, **42** (1990), 40.
- 4) T.Shiraga, N.Ishikawa, E.Yamashita and S.Mizoguchi: *CAMP-ISIJ*, **7** (1994), 1646.
- 5) 白神哲夫, 石川信行: 遅れ破壊解明の新展開, 日本鉄鋼協会, 東京, (1997), 105.
- 6) T.Kimura, Y.Kurebayashi and S.Nakamura: *CAMP-ISIJ*, **7** (1994), 1642.
- 7) H.Matsumoto, F.Nakasato, N.Kuratomi, T.Kushida and T.Tsumura: *CAMP-ISIJ*, **7** (1994), 1602.
- 8) 高橋稔彦: 金材技研ワークショップ概要集, 金属材料技術研究所, つくば, (1996), 1.
- 9) G.M.Pressouyre and I.M.Bernstein: *Metall. Trans. A*, **9A** (1978), 1571.
- 10) G.M.Pressouyre and I.M.Bernstein: *Acta Metall.*, **27** (1979), 89.
- 11) G.M.Pressouyre and I.M.Bernstein: *Corros. Sci.*, **18** (1978), 819.
- 12) M.F.Stevens and I.M.Bernstein: *Metall. Trans. A*, **20A** (1989), 909.
- 13) H.G.Lee and J.Y.Lee: *Acta Metall.*, **32** (1984), 131.
- 14) S.M.Lee and J.Y.Lee: *Acta Metall.*, **35** (1987), 2695.
- 15) N.Totsuka and Y.Nakai: *Tetsu-to-Hagané*, **69** (1983), A113.
- 16) 加藤智也, 山本典久, 野村一衛: 遅れ破壊解明の新展開, 日本鉄鋼協会, 東京, (1997), 125.
- 17) T.Kimura and S.Nakamura: *Denki Seiko*, **65** (1994), 31.
- 18) S.Yamasaki and T.Takahashi: *Tetsu-to-Hagané*, **83** (1997), 454.
- 19) W.Urushihara, T.Nakayama, Y.Namimura and N.Ibaraki: *CAMP-ISIJ*, **14** (2001), 1308.
- 20) T.Kushida, H.Matsumoto, N.Kuratomi, T.Tsumura, T.Kudo and F.Nakasato: *Tetsu-to-Hagané*, **82** (1996), 37.
- 21) J.C.Charbonnier, H.Margot-Marette, A.M.Brass and M.Aucouturier: *Metall. Trans. A*, **16A** (1985), 935.
- 22) 朝日 均, 平上大輔, 山崎真吾: 構造材料の環境脆化における水素の機能に関する研究—III, 材料の組織と特性部会環境脆化プロジェクトチーム編, 日本鉄鋼協会, 東京, (2001), 44.
- 23) 南雲道彦: 構造材料の環境脆化における水素の機能に関する研究—II, 材料の組織と特性部会環境脆化プロジェクトチーム編, 日本鉄鋼協会, 東京, (2000), 101.
- 24) G.Baker and J.Nutting: *Precipitation Processes in Steels*, Special Report No. 64, The Iron and Steel Institute, London, (1959), 1.
- 25) E.K.Storms: *The Refractory Carbides*, Academic Press, New York, (1967), 47.
- 26) K.Yvon and E.Parthe: *Acta Crystallogr.*, **26B** (1970), 149.
- 27) W.Y.Choo and J.Y.Lee: *Metall. Trans. A*, **13A** (1982), 135.