



入門講座

鉄鋼材料における析出物の利用－10

微細炭化物による耐水素脆化感受性の向上

Improvement of Hydrogen Embrittlement Resistance by
Fine Carbide Precipitation

真鍋敏之

Toshiyuki Manabe

日本製鉄(株)
技術開発本部 鉄鋼研究所
高炭素鋼材研究部
主幹研究員

はじめに

水素脆性は、微量の水素で鋼材の延性や破断強度が劣化する現象である。水素脆性による鋼材の脆化は、①鋼材の強度や金属組織、②鋼材に加わる応力、③鋼の製造工程或使用環境など鋼材中に水素が侵入する環境の3つの因子により引き起こされることが知られている。Fig.1に様々な用途で使用する鋼材の強度レベルと、水素脆化による破壊が問題となる鋼材中の水素量の関係を示す¹⁾。各用途の鋼材の強度レベルは、使用環境から侵入する水素量によって律速されていることが分かる。特に高強度の鋼ではごく微量の水素で脆化が引き起こされる。

水素脆化について、現在さまざまな水素脆化機構が提唱されている。例えば、分子状水素が析出した際の圧力によ

て割れが成長する内圧理論²⁾、水素によって原子の結合力が低下する格子脆化理論³⁾、局所的な塑性変形が助長される水素助長局所塑性変形理論 (Hydrogen enhanced localized plasticity, HELP)⁴⁾、塑性変形に伴い生成する原子空孔と空孔クラスターを水素が安定化させ、延性を低下させる水素助長歪み誘起空孔理論 (Hydrogen enhanced strain induced vacancy model, HESIV)⁵⁾ に大別される。水素脆化機構は、統一的な説明がなされるには至っていないが、いずれも鋼材中の拡散性水素が関与する。

鋼材中の水素は拡散性水素と非拡散性水素に分けられる。拡散性水素とは、いわゆる室温で放置して鋼材中から放出される水素であり、結晶格子間の水素や、空孔や転位、結晶粒界などの鋼材中の格子欠陥に弱くトラップされている水素であると考えられている。Fig.2に拡散性水素と非拡散性水素の両方を含む伸線パーライト鋼の昇温脱離分析による水素放出プロファイル⁶⁾を示す。一般的に拡散性水素は、鋼材の形

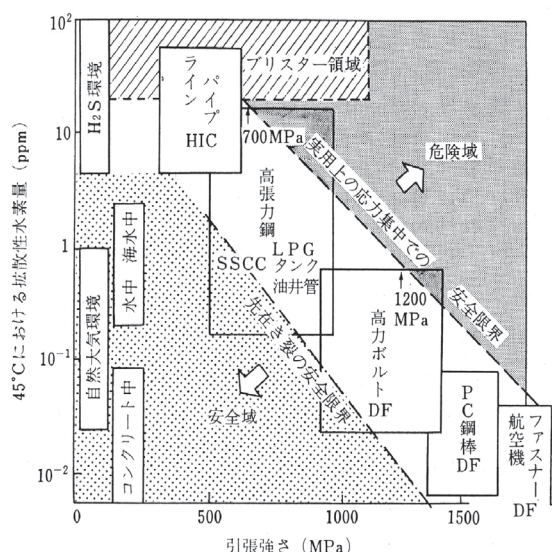


Fig.1 Relationship between strength of steel and hydrogen embrittlement environment¹⁾.

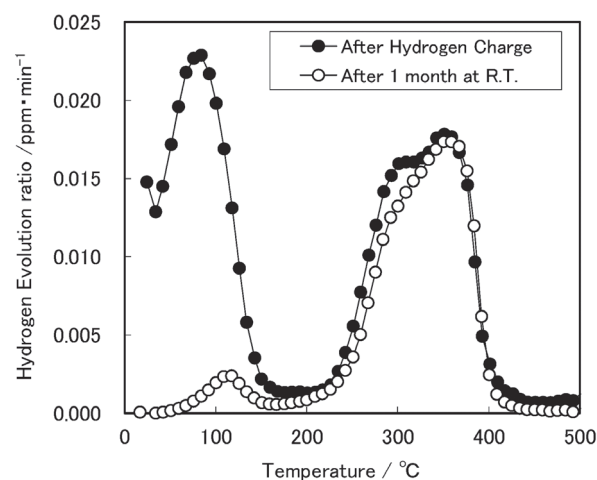


Fig.2 Hydrogen desorption profile of wire-drawn pearlitic steel⁶⁾.

状にもよるものの、100℃付近に水素放出ピークを持つ水素のことを指す。

水素脆化に対して介在物や粒界の析出物は、耐水素脆化感受性を高める方向にも低下させる方向にも作用する。耐水素脆化感受性を低下させる作用としては、例えば前述の内圧理論に相当する湿潤H₂S環境において炭素鋼や低合金鋼で生じるブリストアや水素誘起割れ (Hydrogen Induced Cracking, HIC) が挙げられ、非金属介在物の界面に水素が分子状で集積出して割れを引き起こすことが知られている⁷⁾。また、焼戻しマルテンサイト鋼において、旧オーステナイト粒界上に析出した板状のセメンタイト⁸⁾が水素脆化による粒界破壊を促進し、オーステナイト系ステンレスでもM₂₃C₆が粒界に時効析出することで水素脆化が促進される⁹⁾ことが報告されている。

一方で、耐水素脆化感受性を向上させる作用としては、析出物によって結晶粒を微細化させ、母材の延性を向上させることによる作用、あるいは水素トラップによる拡散性水素の無害化による作用が挙げられる。特に後者は拡散性水素の水素トラップサイトよりも強い相互作用を持つ析出物を鋼材のマトリックスに微細分散させることで、拡散性水素を微細析出物にトラップさせ、き裂発生部への集積を抑制することで、拡散性水素を無害化し、鋼材の耐水素脆化感受性を向上させることが可能である。

本報では、主にマルテンサイト組織を対象に水素をトラップする析出物と耐水素脆化感受性の向上について述べる。

2 析出物による水素トラップ

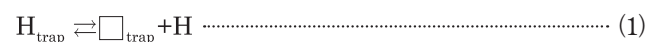
析出物による水素トラップサイトは、析出物とマトリックスの界面、析出物によるひずみ場、あるいは析出物内のいずれかであると考えられている。また析出物とマトリックスの界面についても、半整合界面か非整合界面かで水素トラップサイトとしての性質が大きく異なると考えられているが、水素のトラップについて直接的な観察に至っている例は少ない。これまで実験的に、析出物からの水素脱離の活性化エネルギーを求めることで、その存在状態が議論されてきたが、近年では、3DAP (Three-dimensional Atom Probe) の直接的な観察が行われると共に、計算では第一原理計算からトラップ状態の推定がなされている事例がある。本項では、これまでに過去報告されている析出物による水素トラップについてまとめた。

2.1 水素トラップエネルギーの算出¹⁰⁾

前述の水素トラップエネルギー算出は、昇温脱離分析を使用したChoo-Leeの式による導出方法がよく知られている。

析出物に水素をトラップさせた鋼材に対して昇温速度を変えた水素分析を行い、水素放出ピーク温度を測定することで水素トラップの活性化エネルギーが求まる。これはトラップサイトからの水素の脱離が熱解離律速であることが前提であり、すなわちトラップから熱解離後、鋼材表面までの拡散は殆ど無視出来ることを前提としている。BCC鉄の析出物界面やひずみ場からの水素の脱離を考える場合には鋼材中の水素拡散の活性化エネルギーが十分低いいため適用できる。

まず、水素の解離速度を考える。 $\square_{\text{trap}}$ で示される水素トラップサイトから水素が熱解離する反応はトラップサイトからジャンプして解離するとして下記で示される。



トラップサイトの水素量が多いほど、トラップサイトからのジャンプにより解離し易いと考えられるため、水素がトラップから熱解離する速度は、トラップサイトにある水素量に比例する。従って、以下のアレニウスの式とトラップ水素量の積で表される。

$$\frac{dx}{dt} = A(1-x)e^{-E_a/RT} \quad \text{..... (2)}$$

ここで、 x はトラップサイトから解離した水素の割合、 E_a は脱離の活性化エネルギー、 R は気体乗数、 T は絶対温度、 A は定数である。アレニウスの式は温度に伴い反応速度が上昇するが、トラップ水素量は反応が進めば減少するため、Fig.2の様に水素放出速度はある点で極大値を迎える。式 (2) で $T=T_0+\Phi t$ として微分した値が0になるとき水素放出速度が最大となる。

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{dx}{dt} \right) = \frac{dx}{dt} \left(\frac{\Phi E_a}{RT^2} - A e^{-E_a/RT} \right) = 0 \quad \text{..... (3)}$$

従って、水素放出速度のピーク温度を T_c とした際に下記式 (4) で表され、式 (5) に変形できる。

$$\frac{E_a \Phi}{RT_c^2} = A e^{-E_a/RT_c} \quad \text{..... (4)}$$

$$\frac{\partial \left[\ln \left(\Phi / T_c^2 \right) \right]}{\partial (1/T_c)} = -E_a / R \quad \text{..... (5)}$$

前述の通り、昇温速度 Φ を変化させて T_c を測定すれば、 $\ln (\Phi / T_c^2)$ と $1/T_c$ とのプロットから得られる直線の傾きから E_a が求まる。

Table1 Trapping energy of various precipitates.

Precipitate	Tc (°C)	Ea (kJ/mol)	Eb (kJ/mol)	Reporter	Year	Remarks
TiC	N/A	N/A	95	G.M.Podgurski et.al	1978	
	600~650	N/A	71~140	T.Asaoka et.al	1977	
	720	86.9	28.1	H.G.Lee et.al	1984	Incoherent
	230	55.8	N/A	Y. G. Ko et al	2006	Incoherent
	400~680	68~137	N/A			
	400~550	145	N/A	D. P. Escobar et.al	2013	
VC	150	33~35	N/A	H. Asahi et.al	2003	
	180	28.7~38.7	N/A	X.Cheng et.al	2018	
Mo ₂ C	N/A	30	N/A	M.Kosaka et.al	2004	
Cu	56~62	30.7~35.6	N/A	L.Y.Chen et.al	2019	
Fe ₃ C	N/A	27.5	23	H.Hagi et.al	1993	Spheroidized
	N/A	23.5	19			Pearlite
	100~130	N/A	8.4	G.W.Hong et.al	1983	
	116	18.4	N/A	W.Y.Choo et.al	1982	Spheroidized
NbC	N/A	30~63	N/A	S.Zhang et.al	2015	
	50~250	39~48	N/A	E.Wallaert et.al	2014	Incoherent
	450~600	63~68	N/A			
W ₂ C	100	42~49	N/A	T. Depover et.al	2018	
(V,Mo)C	200	29.2	N/A	T.Tsuchida et.al	2002	

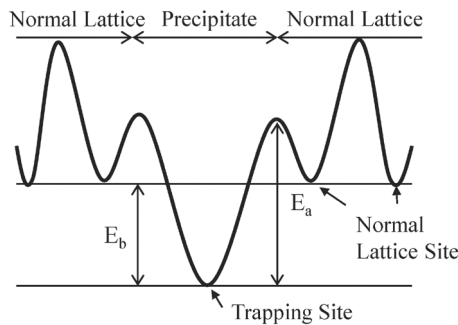


Fig.3 Model for trapping site.

2.2 各析出物の水素トラップエネルギー

各析出物からの水素脱離の活性化エネルギー (Ea)、あるいはトラップサイトと水素の結合エネルギー (Eb) については、種々の報告があり、主な報告例を Table1 にまとめた¹¹⁻²⁶⁾。参考までに Ea と Eb の関係を Fig.3 に模式図として示す。Eb は格子間水素のエネルギーとトラップサイトのエネルギーの差で示される。これらの報告例はサンプルの形状、昇温速度もまちまちであるが、参考までに水素放出プロファイルのピーク温度 (Tc) も記載した。すべてが前述の Choo-Lee の式から導き出されているわけではなく、また多くがトラップサイトとして析出物界面、あるいは整合ひずみ場を推定している。焼戻しによる析出温度により Ea は変化し、析出物が粗大化して非整合な界面になった場合には室温では不可逆なトラップとして高いトラップエネルギーを持つようになる。

2.3 析出物にトラップされる水素の存在状態

前述のように析出物に水素がトラップされることを考えた場合、析出物の界面 (およびひずみ場) か内部がトラップサイトの候補である。以下に理解が進んでいる NaCl 型の MC

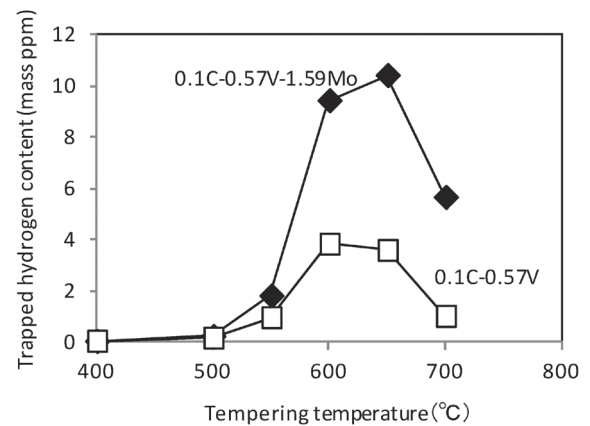


Fig.4 Effect of aging and chemical composition on hydrogen trapping ability.

炭化物に関する検討例を主に紹介する。なお、MC 炭化物は 2.2 項に示す Ti, V, Nb などの炭化物で、フェライト中ではフェライトマトリックスと Baker-Nutting の関係を有しており、 $\{001\}_{MC}$ が平面を有し、 $\{001\}_{MC} / \{001\}_{\alpha Fe}$ の方位関係を持った板状析出物である²⁷⁾。

Fig.4 に小坂らが 0.1% C-2.0% Mn の鋼をベースに、MC 炭化物の化学量論的組成になるように V を添加した鋼および V-Mo を複合添加した鋼を用いて、MC 炭化物組成と焼戻し温度条件による水素トラップ容量を調査した結果を示す。ここで水素トラップ容量とは、同一の水素チャージ条件で水素チャージを行った鋼に対し、一定時間室温保持を行い拡散性水素を放出させた後の水素トラップ量を意味する。同じ MC 炭化物でも成分によってトラップ容量が変化すること、析出量が一定でも過時効でトラップ容量が減少することから、析出物自体よりも、析出物とフェライトマトリックスとの界面がトラップサイトとして機能する可能性が高いと考えられる。

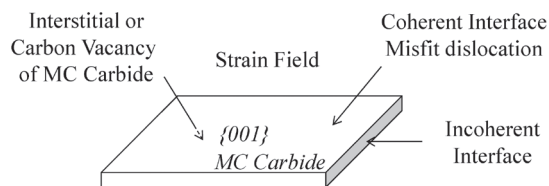


Fig.5 Shape of fine MC carbide and the trap site of hydrogen.

MC炭化物のトラップサイトとしては、Fig.5に示すように、MC炭化物とフェライトマトリックスとの整合界面や整合ひずみ場、ミスフィット転位、MC炭化物中のC空孔が考えられる。Takahashiらは直接的にナノサイズの炭化物に水素がトラップされている状態を観察するため、種々の時効条件でTiC、あるいはVCを析出させた鋼材に重水素チャージを行い、3DAPで重水素の存在状態について観察を行っている²⁸⁻³⁰⁾。Takahashiはいずれの析出物も板面に水素がトラップされることを観察している。実験結果からはTiCではTiCの空孔あるいはミスフィット転位であると考察している。また、VCでは析出の垂時効とピーク時効条件でVC炭化物のC/V原子比が、0.9~1.0から0.7~0.8に変化する点で初めて(001)_{VC}の板面に重水素がトラップされたこと、TEMによる観察でミスフィット転位がみられないことから、VC炭化物の板面上のC空孔であると推定している。

Kawakamiらは、第一原理計算に基づく解析によりTiCとVC析出物の水素トラップエネルギーを算出している³¹⁾。第一原理計算は原子の種類と三次元配置から、形成エネルギーと安定構造を得られる手法で、水素トラップエネルギーは鉄格子間に水素原子を配置した際と、炭化物の界面と内部にそれぞれ水素原子を配置した際の形成エネルギーを比較することによって算出される。解析の結果では、TiCとVCの場合ではいずれもMCの空孔がトラップエネルギーが高く、一方で整合界面に関してはVCはトラップサイトとならないのに対して、TiCの場合にはトラップサイトとなり得る。また、析出物内の空孔は析出物格子が水素拡散の障壁となるため、トラップサイトとはならず、析出物/鉄マトリックス界面の空孔がトラップサイトであると推定している。TiCは界面および内部に殆ど空孔がないため、結果として、TiCでは整合界面が有効なトラップサイトあり、VCでは鉄マトリックスとの界面の空孔が有効なトラップサイトとなると予想しており、Takahashiらの3DAPの結果と矛盾しない結果であると結論付けている。

3 析出物の水素トラップによる特性改善例

耐水素脆化感受性を向上させる目的で析出物による水素トラップを活用した鋼材例について述べる。1項で述べたよう

に、析出物がオーステナイト中で安定な場合には、オーステナイトの粒成長を抑制して結晶粒微細化の効果として耐水素脆化感受性を向上させる方向に作用するため、単純な水素トラップによる作用との切り分けが難しいことも多いが、ここでは可能性も含めて紹介する。

3.1 高強度ボルト

ボルトは、通常焼入れ焼戻しによってマルテンサイト組織として調質され、強度を調整して使用される。国内で鋼構造物の継手としてリベットに代わり高力ボルトが使用され始めてから、鋼材の中でもいち早く高強度化が進み1.3GPa級の強度まで高強度化されたが、橋梁に使用されたボルトで遅れ破壊が発生した³²⁾。その経緯から、ボルトの耐水素脆化感受性は高強度化の上で最も重要な特性であり、早くから炭化物による水素トラップが活用された。主にV, Mo, Tiの炭化物が水素トラップとして活用されており³³⁻³⁶⁾、焼戻し時に550℃以上の高温で焼戻すことで炭化物を析出させやすく、さらに炭化物の析出による2次硬化と合わせて1.2GPaを超える高強度鋼が開発・実用化されている。また、これらの元素を複合添加することで、そのトラップ能が向上することも報告されている。

3.2 高強度ばね

ばねにとって重要な特性は耐へたり性と疲労特性となるが、ボルトよりも高強度な材料が使われるため、懸架ばねなどで塗装が破れた際の腐食による水素脆化についても検討がなされている。中山らはTi添加によるサブミクロンのTiCが水素トラップによる水素の無害化に効果があることを報告している³⁷⁾。また、福住らはNb, Vを添加し、350℃で1800s焼戻したNi-Cr-Mo系の高強度ばねにおいて、銀デコレーション法によってMo, V, Nbを添加していないSUP12に対して放出水素量が少ないことから、Mo炭化物や、V, Nb炭窒化物が水素のトラップサイトと作用しており、耐水素脆化感受性に優れることを予想している³⁸⁾。

3.3 ホットスタンピング

1GPaを超える強度の自動車用鋼板の加工で使用されるホットスタンピングにおいても、旧オーステナイト粒径の微細化の付随的な効果として、Nb³⁹⁾やTi添加の水素トラップによる水素脆化特性の改善が検討されている。Kimら⁴⁰⁾はTi-B鋼に対してホットスタンプを模擬した熱延、冷延材を加熱(930℃×3min加熱)、水焼入れを施し、水素をプレチャージしてSSRTを行うことでTi添加量による延性の変化を調査している。Tiを0.02%から0.03%とすることで、伸びの低下代が少なくなり、TiC析出による旧オーステナイト粒径微細

化に加え、TiCが非拡散性水素トラップサイトとしても働いたと推定している。

4 まとめ

析出物を活用した水素脆性の特性改善手法として、水素トラップの概要と、主に焼戻しマルテンサイト鋼におけるMC炭化物による水素トラップエネルギー、並びにその活用手段について紹介した。しかしながら、析出物による水素トラップも水素脆化に対して万能ではなく、実部材での水素脆化を抑制するためには、使用される環境においてどのように水素が侵入するか、それに対して析出物による水素トラップが有効かを判断したうえで、製造工程に最適な析出物と析出形態(水素トラップ容量、水素トラップエネルギー)を選定することが理想的であると考えられる。

参考文献

- 1) 松山晋作：遅れ破壊，日刊工業新聞社，(1989)
- 2) A.S.Tetelman and W.D.Robert：Acta Metall., 11 (1963)，415.
- 3) R.A.Oriani and H.Josephic：Acta Metall., 25 (1977)，979.
- 4) T.Tabata and H.K.Birnbaum：Scr. Metall., 18 (1984)，231.
- 5) M.Nagumo, M.Nakamura and K.Takai：Metall. Mater. Trans. A, 32 (2001)，339.
- 6) 平上大輔，山崎真吾，樽井敏三，潮田浩作：鉄と鋼，100 (2014)，1322.
- 7) 村田朋美：金属，46 (1976) 4，9.
- 8) 中里福和，寺崎富久長：鉄と鋼，61 (1975)，841.
- 9) K.S.Kim, J.H.Kang and S.J.Kim：ISIJ Int., 59 (2019)，1136.
- 10) W.Y.Choo and J.Y.Lee：Metall. Trans. A, 13 (1982)，135.
- 11) G.M.Pressouyre and I.M.Bernstein：Metall. Trans. A, 9 (1978)，1571.
- 12) T.Asaoka, C.Dagbert, M.Aucouturier and J.Galland：Scr. Metall., 11 (1977)，431.
- 13) H.G.Lee and J.Y.Lee：Acta Metall., 32 (1984)，131.
- 14) Y.G.Ko, C.S.Lee and D.H.Shin：Metall. Mater. Trans. A, 37 (2006)，331.
- 15) D.P.Escobar, E.Wallaert, L.Dyorez, A.Atrems and K. Verbeken：Met. Mater. Int., 19 (2013)，741.
- 16) H.Asahi, D.Hirakami and S.Yamasaki：ISIJ Int., 43 (2003)，527.
- 17) X.Cheng, X.Cheng, C.Jiang, X.Zhang and Q.Wen：Mater. Letters, 231 (2018)，118.
- 18) 小坂誠，吉田卓，樽井敏三：材料とプロセス，17 (2004)，1371.
- 19) Y.C.Lin, D.Chen, M.H.Chiang, G.J.Cheng, H.C.Lin, and H.W.Yen：JOM, 71 (2019)，1349.
- 20) 羽木秀樹：日本金属学会誌，57 (1993)，864.
- 21) G.W.Hong and J.Y.Lee：Scr. Metall., 17 (1983)，823.
- 22) W.Y.Choo and J.Y.Lee：J. Mater. Sci., 17 (1982)，1930.
- 23) S.Zhang, Y.Huang, B.Sun, Q.Liao, H.Lu, B.Jian, H.Mohrbacher, W.Zhang, A.Guo and Y.Zhang：Mater. Sci. Eng. A, 626 (2015)，136.
- 24) E.Wallaert, T.Depover, M.Arafin and K.Verbecken：Metall. Mater. Trans. A, 45 (2014)，2412.
- 25) T.Depover and K.Verbecken：Int. J. Hydrogen Energy, 43 (2018)，5760.
- 26) 土田武広，原徹，津崎兼彰：鉄と鋼，88 (2002)，771.
- 27) R.G.Baker and J.Nutting：I.S.I. Spec. Rep., 64 (1959)，1.
- 28) J.Takahashi, K.Kawakami, Y.Kobayashi and T.Tarui：Scr. Mater., 63 (2010)，261.
- 29) J.Takahashi, K.Kawakami and T.Tarui：Scr. Mater., 67 (2012)，213.
- 30) J.Takahashi, K.Kawakami and Y.Kobayashi：Acta Mater., 153 (2018)，193.
- 31) 川上和人：新日鉄技報，392 (2012)，14.
- 32) 田中淳夫：鉄と鋼，88 (2002)，587.
- 33) 山崎真吾，久保田学，樽井敏三：新日鉄技報，370 (1999)，51.
- 34) Y.Namimura, N.Ibaraki, W.Urushihara and T.Nakayama：Wire J. Int., 36 (2003)，62.
- 35) 木村利光：電気製鋼，73 (2002)，37.
- 36) 櫛田隆弘，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.
- 37) 中山武典，岩田多加志，長尾護，下津佐正貴，茨木信彦，稲田淳：R&D神戸製鋼技報，47 (1997)，50.
- 38) 福住達夫，駒崎慎一，三澤俊平：鉄と鋼，88 (2002)，81.
- 39) S.Zhang, S.Liu, J.Wan and W.Liu：Mater. Sci. Eng. A, 772 (2020)，138788.
- 40) H.J.Kim, S.H.Jeon, W.S.Yang and B.G.Yoo：J. Alloys and Compounds, 735 (2018)，2067.

(2020年3月31日受付)