技術論文

昇温脱離法による鋼中水素の存在状態分析

Analysis of Hydrogen State in the Steel and Trapping Using Thermal Desorption Method

山 﨑 真 吾* Shingo YAMASAKI 平上大輔 Daisuke HIRAKAMI 真 鍋 敏 之 Toshiyuki MANABE

抄 録

鋼材の高強度化に伴い水素脆化感受性が高まり、その水素脆化特性は鋼材中の水素の存在状態に影響される。そこで、脆化感受性の抑制手段を確立すべく、昇温脱離法を用いて、鋼中水素のトラップ挙動を解析した。昇温脱離法において、転位、MC 炭化物、 ε 炭化物などにトラップされる水素はそれぞれ特有の放出ピーク温度で検出される。転位へのトラップのピーク温度やトラップ量は冷間加工や炭素原子の時効の影響を受ける。また、MC 炭化物の水素トラップ能は、析出物とマトリクスの整合界面の性状が大きく影響する。これらの知見を活用し、MC 炭化物による水素トラップ能を利用した高力ボルトが開発されている。

Abstract

Hydrogen embrittlement susceptibility of steels rises significantly as the tensile strength increases and the embrittlement susceptibility is influenced by the state of hydrogen in steels. The hydrogen trapping properties in steels were therefore analyzed using thermal desorption method, to establish the solution to improve the hydrogen embrittlement resistance. In hydrogen evolution rate curves of steels, several peaks are observed. Hydrogen trapped at dislocations, MC and epsilon carbides show specific peaks respectively. In relation to hydrogen trapped at dislocation, trap energy and amount was affected by cold-working and fixation of carbon to dislocation. Hydrogen trap capacity of MC carbide depends on the carbide size and the characteristic of carbide/matrix interface. High-strength bolt using hydrogen trap ability with MC carbide was developed by these knowledge.

1. 緒 言

自動車分野での部品の軽量化による燃費向上や建築分野での施工や材料費の低コスト化などの観点から、鉄鋼材料に対する高強度化のニーズは高い。しかしながら、高強度化に伴い水素脆化感受性が高まることが、高強度化の阻害要因の一つとなっているり。水素脆化は、鋼材の腐食やめっきなどにより鋼中に侵入した微量な水素が、応力集中部に拡散し、亀裂の発生と伝播を助長する現象であると考えられている。これまでに、水素脆化は脆性破壊として格子脆化説で、延性破壊として水素助長局所塑性変形説(Hydrogen-Enhanced Localized Plasticity、HELP)3)、水素助長ひずみ誘起空孔説(Hydrogen-Enhanced Strain - Induced Vacancy、HESIV)4)など、様々な観点からメカニズムが提唱されているが、全ての水素脆化の現象を統一的に説明し得るまでには至っていない。

その理由として、水素が最も軽い元素であり、鋼材中で

の拡散が容易であること、水素がごく微量で脆化を引き起こすことから、鋼材中での水素の存在状態と脆化の関係を 捉えることが困難であることが挙げられる。

本稿では、鋼中水素の存在状態に関し、昇温脱離法による分析例について述べる。

2. 鋼中水素の分析技術

鋼中の水素を分析する手法として、大きく1)水素分布の可視化技術と、2)吸蔵した水素濃度を測定する手法に分けられる。以下に、それぞれの代表的な手法の種類と特徴について述べる。

2.1 水素分布の可視化技術

水素は、原子空孔や転位、結晶粒界といった格子欠陥、 あるいは析出物や非金属介在物の界面やボイドなど、多く の欠陥にトラップされている。これらの金属組織と局所的 な水素の分布を直接関連付ける代表的な手法として、1)ト

^{*} 鉄鋼研究所 棒線研究部長 Ph.D 千葉県富津市新富 20-1 〒 293-8511

リチウムオートラジオグラフィ 5 , 2) 水素マイクロプリント法 6 , 3) 二次イオン質量分析法 7 , 4) 3 次元アトムプローブ (3DAP) 8 などが挙げられる。

2.2 水素濃度の測定手法

代表的な鋼中の水素濃度測定には、薄膜試料を用いた水素透過法のと、バルクの材料を用いた溶解法、昇温脱離法がある。水素透過法は水素の侵入挙動の経時変化を測定することが可能であるが、拡散移動できる水素しか測定することができない。一方、昇温脱離法は非拡散性水素も含め、存在状態の異なる水素の分離測定と、所謂トラップエネルギーの測定が可能であり、目的に応じて使い分けることが有効である。

3. 昇温脱離法による鋼中水素状態分析

鋼材中に侵入した水素は、格子中に殆ど固溶できないため、粒界や格子欠陥などのトラップサイトに存在していると考えられている。侵入した水素による脆化機構を解明するためには、鋼材中の水素量に加えて、その存在状態を明らかにすることが重要である。水素量およびその状態分析を簡易的に測定する方法として昇温脱離法が用いられている10。昇温脱離法は、水素を含んだ試料を一定の昇温速度で加熱を行い、放出される水素をガスクロマトグラフや四重極質量分析装置で検出する手法で、温度と水素放出速度の関係が測定可能である。

鋼材中の水素は、昇温中に格子間を拡散し、鋼材表面に移動、放出される。この間、格子中の水素は、トラップサイトへの補足と脱離の繰り返し、あるいはトラップ状態からの脱離を行うことで拡散している。従って温度 - 水素放出速度曲線は各種格子欠陥による水素トラップの結合エネルギーの情報を含んでおり、鋼材中における水素の存在状態の有用な情報が得られる。一般的に、水素とトラップサ

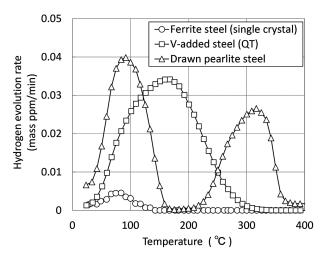


図 1 各種水素トラップによる水素放出曲線 Hydrogen thermal desorption analysis (TDA) curves for steels with various hydrogen trap

イトとの結合エネルギーが小さく、水素放出が拡散過程に 支配されれば、試料サイズの影響を受けて水素放出のピー ク温度が変化し、水素とトラップサイトとの結合力が強く、 トラップ状態からの解離過程に支配される場合は、ピーク 温度は試料サイズの影響を受けない。従って、昇温脱離法 では、試料サイズを薄くすることで、水素のトラップサイト、 欠陥との結合エネルギーの情報が得られることになる。

昇温脱離法による水素放出曲線の代表的な例として、フェライト鉄の単結晶、炭素鋼および V 添加鋼の焼戻しマルテンサイト組織、パーライト鋼の伸線加工した鋼線に水素チャージを行ったサンプルの測定結果を図1に示す。100℃のピークは拡散性水素であり、多くの場合で認められる。一方、その他のピークは、析出物や転位によりトラップされた水素であり、鋼材成分や熱処理、加工条件等に依存すると考えられる。これらのピークによって示される水素の存在状態およびトラップ挙動について、以下、詳細を述べる。

4. 転位による水素トラップ

水素脆化では、転位と水素の相互作用が影響していると考えられており³⁾、水素脆化メカニズムを解明するためには、転位による水素トラップ状態を明確にする必要がある。 昇温脱離法では、図1に示したように塑性加工したパーライト鋼では100℃付近の水素に加えて300℃付近に水素の放出ピークが認められ¹¹⁾、この300℃ピーク水素も塑性加工によって導入された転位によるものと推察される。

0.82%Cの伸線パーライト鋼に陰極水素チャージしたもの (図 2), およびこの 0.82%C 鋼を 950%で 1 時間加熱後焼入れした鋼に陰極水素チャージしたもの (図 3), についてチャージ直後および 1 か月室温放置後の昇温脱離分析を行った 12 。その結果,100%ピーク水素はいずれも減少しているのに対して,伸線パーライト鋼は室温放置後も 300

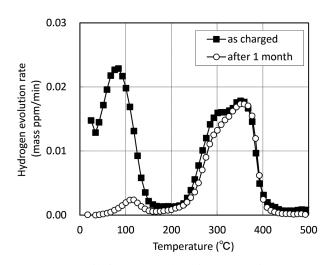


図 2 伸線パーライト鋼の水素放出曲線 ¹²⁾ Hydrogen thermal desorption analysis (TDA) curves for drawn pearlitic steel

℃ピーク水素は殆ど変化しないが、焼入れ材は室温放置後 に300℃ピーク水素も減少している。

小畑らは、C量の異なる鋼を 950Cの 1 気圧の水素中で加熱後焼入れし、水素トラップ挙動を調査した結果、C量が増えるほど、即ち M_s 点が下がるほど 100C ピーク水素量が減少し 300C ピーク水素量が増加することを示した(図 4^{11})。マルテンサイト変態時から室温まで冷却するまでの間に固溶水素もしくは固溶炭素が転位芯まで拡散する時間を検証した結果、低 C 鋼では M_s 点が高いため、C が先に転位に到達するが、高 C 化に伴い M_s 点が低下し、H が先に到達できる可能性が示唆された(図 5^{12})。

0.82%C 鋼の焼入れまま材の室温放置時における硬さ変化を図6に示す¹²⁾。室温放置時間とともに硬さが増加しており、時効硬化挙動を示した。これらの結果より、0.82C 鋼は、焼入れ時に導入された転位芯に先に水素がトラップ

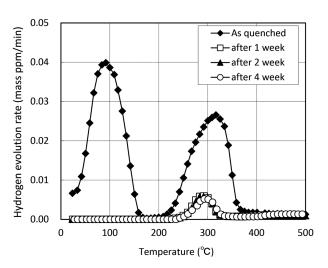


図3 0.82%鋼の焼入れまま材の水素放出曲線 12 Changes in TDA curves with aging at room temperature of 0.82 mass% C steel annealed in hydrogen atmosphere followed by quenching

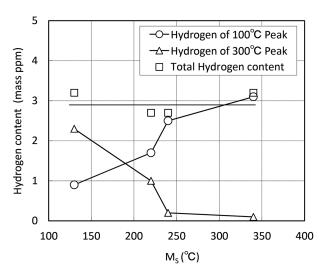


図4 焼入れまま材の水素量に及ぼす C の影響 11) Effect of carbon content on the amount of hydrogen in steel that annealed in hydrogen atmosphere followed by quenching

され、室温放置時に鋼中の炭素と入れ替わることで 300℃ ピーク水素が減少したと推察される。

高温側の第二ピーク水素は、転位芯によるトラップ以外にもフェライトとセメンタイトとの界面に生じたひずみ場による可能性がある。そこでセメンタイトが生じない極低炭素鋼に陰極チャージにて水素を侵入させた丸棒 (5 mm 径×300 mm)をチャージ直後および捻回試験機にて5回捻ったものの水素昇温脱離曲線を図7に示す13。低、中炭素鋼の結果も併せて示す。

チャージ直後はいずれも100℃付近のトラップ水素のみ観察されるが、捻り試験後は高温側の第二ピークのみ認められる。これは、転位の応力場などに存在していた水素が捻り加工により新たに導入された転位芯にトラップされたためと推察される。C量によって第二ピーク温度が異なるのは、C量によって加工硬化特性が異なることから、転位密度即ちトラップサイト密度が異なるためと推察される。

伸線パーライト鋼は時効により耐水素脆化特性が変化す

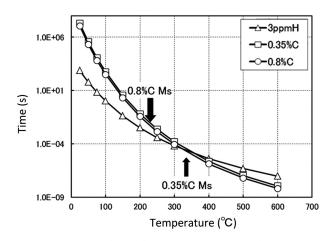


図 5 M_S 点と転位までの拡散時間の関係 ¹²⁾ Conditions for diffusion of hydrogen and carbon to reach dislocation in terms of temperature and time

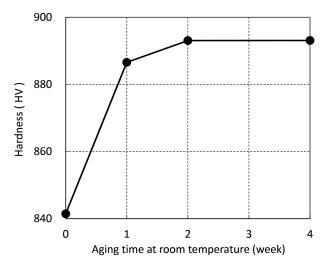


図 6 0.82%C 鋼の焼入れまま材の室温時効 12 Changes in Vickers hardness with aging at room temperature of 0.82 mass% C steel annealed in hydrogen atmosphere followed by quenching

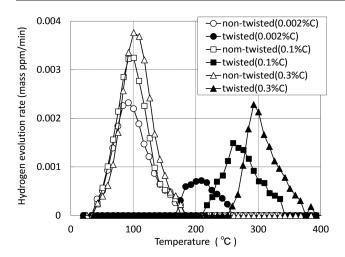


図7 昇温水素放出曲線に及ぼす捻り加工の影響 ¹³⁾ Changes in TDA curve of low carbon steel by torsion processing

ることが知られており、転位と水素の相互作用状態が変化していることが推察される。今後、水素脆化挙動を明らかにするためには、昇温脱離法において転位に起因する二つの放出ピーク水素が材質に及ぼす影響を詳細に解析する必要がある。

5. 微細析出物による水素トラップ

腐食等により鋼材中に浸入した水素を無害化する手法の一つに、微細な析出物の適用が挙げられる。良く知られているのは MC 系の炭化物であり、実用的には V 添加鋼あるいは V と Mo や Nb, Ti などが複合添加された鋼を 600 で近傍の高温焼戻しして用いられることが多い。以下、いくつかの例を紹介する。

5.1 MC 炭化物

NaCl 型構造の MC 系炭化物を析出させた鋼材は、図1に示すように、所謂拡散性水素量より高い温度で水素が放出されることが知られている。これは水素がより安定して(高いトラップエネルギー)で存在することを示している 14)。図8に、0.1C-2.0Mn 鋼をベースに、MC 炭化物のみが平衡析出物となるように V, Mo を添加した鋼を焼入れ、600℃にて種々の時間で焼戻した鋼材の水素トラップ容量を示す 15)。水素トラップ量は、48hの陰極水素チャージの後、20℃の大気中で拡散性水素を放出させた後に 100℃/h の速度で昇温させた際の、400℃以下の放出水素量を測定した値を用いた。MC 系炭化物は焼戻し時間とともに増加したが、水素トラップ容量は $10 \sim 20$ h の焼戻し時間でピークを示す傾向にある。

また、MCの平衡析出量はほぼ等しいにも関わらず、トラップ容量の最大値は鋼種による差が大きい。10h 焼戻した鋼材に存在する MC 炭化物中の M サイトにおける Mo の分率が炭化物 1 個当たりの水素トラップ容量に及ぼす影響を図 9 ¹⁵ に示す。MC 炭化物中の Mo 量は鋼成分に依存

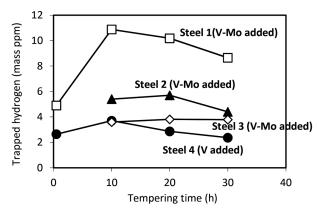


図8 0.1%C ベース鋼に V 添加, V-Mo 複合添加した鋼の 水素トラップ容量 ¹⁵⁾

Hydrogen trapping capacity of V-Mo added steels for various tempering time

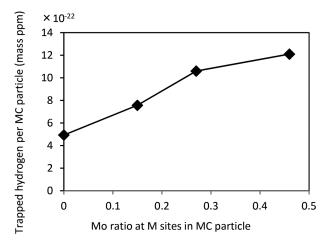


図 9 0.1% C-2.0Mn 鋼をベースに V, Mo 添加した鋼を 600° C, 10 h 焼戻した際の MC 炭化物の水素トラップ 容量と MC 炭化物中の Mo 量の関係 $^{15)}$

Relationship between fraction of Mo in 'M' of MC and hydrogen trapping capacity per MC particle in V-Mo added 0.1%C-2.0%Mn steels

し、炭化物中の Mo の増加に伴い、炭化物当たりのトラップ容量が増加している。

小坂らは 0.1%C をベースに、Nb、Ti、V を MC 炭化物の化学量論的組成になるように添加した鋼および Ti-V、V-Mo を複合添加した鋼を用い、MC 炭化物組成が水素トラップ容量に及ぼす影響を検討した 16)。焼戻し時間を 1h に固定し、種々の温度で焼戻した鋼材の、焼戻し温度と水素トラップ容量の関係を図 10 に示す。水素トラップ容量は 600℃近傍でピークを示す傾向にある。また、添加元素(MC 炭化物組成)によってトラップ容量が異なることが分かる。

以上, MC 炭化物の成分にトラップ容量が依存すること, 過時効にすることでトラップ容量が減少することから, 後述するように, 炭化物と鉄マトリクスの界面が, 水素トラップに大きく影響を与えていると考えられる。

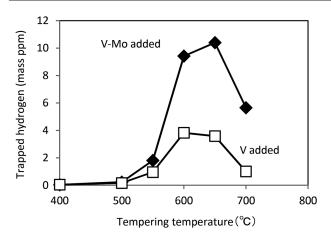


図 10 0.1C-2.0Mn 鋼をベースに V, Mo を添加した鋼を種々の温度で焼戻した鋼材の水素トラップ容量

Hydrogen trapping capacity of V-Mo added 0.1%C-2.0%Mn steels tempered at various temperatures

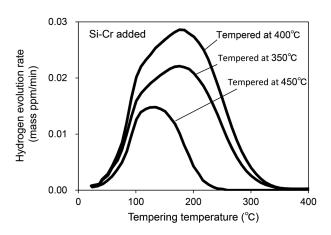


図 11 0.6C-Si-Cr 鋼の水素放出曲線 $^{17)}$ Hydrogen evolution rate curves of Si-Cr added 0.6%C steel tempered at various temperatures

5.2 ε炭化物

寺本らいは、0.6%C 鋼をベースに Si と Cr を添加した鋼を種々の温度で焼戻した鋼材を調査し、V 添加鋼と類似した水素トラップ挙動を示すことを明らかにしている。図 11 で水素放出曲線、図 12 に焼戻し温度と水素トラップ容量の関係を示す。MC 系と異なるのはトラップ容量のピーク温度が 400℃近傍と、低めなことである。これは、 ε 炭化物が非平衡で炭化物であるため、高温焼戻しではセメンタイトの析出に伴い ε 炭化物が消失するためと考えられる。

5.3 水素トラップサイトの検討

MC 炭化物のデータを基に考えると、炭化物成分にトラップ容量が依存すること、過時効にすることでトラップ容量が減少することから、炭化物自体と云うよりは、炭化物と鉄マトリクスの界面が、水素トラップ挙動に大きく関与していると考えられる。

Takahashi らは微細な TiC が析出している鋼材に重水素 チャージを行い, 3DAP (Three-dimensional Atom Probe) で 水素の存在状態を分析した。図 13¹⁸ に示すように, 重水

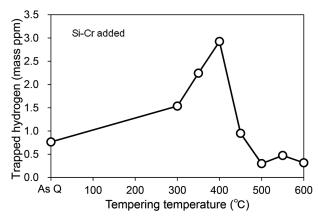


図 12 0.6C-Si-Cr 鋼を種々の温度で焼戻した鋼材の水素トラップ容量

Hydrogen trapping capacity of Si-Cr added 0.6%C steels tempered at various temperatures

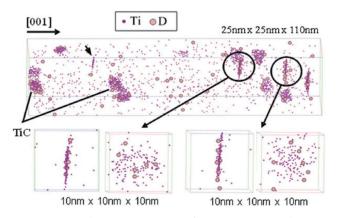


図 13 重水素チャージ材の三次元元素マッピング ¹⁸⁾ 3-demensional mapping of deuterium-charged steel

素原子が板状に析出したTiCの板面と鉄マトリクスの界面 近傍に存在することを明らかにし、水素原子のトラップサイトとして、ミスフィット転位を提案している。

一方、小坂らは MC 炭化物/鉄マトリクスの整合ひずみ場に水素がトラップされると仮定し、整合ひずみによる析出強化量の計算式と実測値が良い相関を示すこと、析出強化量とトラップ水素量が相関することを示している 10。また、Kawakami らは、MC の空孔が水素トラップサイトであること、MC の成分によって C 空孔濃度即ちトラップ容量が異なることを提案している 19。

水素放出曲線を詳細に検討すると、例えば V から V+Mo に複合添加することでピーク温度が 20℃程度高温側にシフトする傾向にあり (即ちトラップエネルギーが高い)、V+Mo 複合添加鋼は長時間焼戻しにより水素放出ピーク温度が更に高温側にシフトする傾向にある。複合添加鋼においては、焼戻し時間に伴い、炭化物の組成(整合ひずみ量や C 空孔量)、ミスフィット転位密度等が変化し、トラップ容量もその影響を受けると考えられ、今後、よりミクロな観点での解析が必要と思われる。

このような検討に基づき、V, Mo を複合添加した 12T 超の高強度ボルト用鋼を開発した 20 。これらのボルト用鋼は、

自動車分野、土木・建築分野のボルトで実用化されている。

6. 結 言

昇温脱離法による鋼中の水素の存在状態の解析と微細析 出物による水素トラップ能の解析について述べた。

- (1) 300℃近傍の水素放出ピークは、冷間加工材や高炭素鋼の焼入れ材に認められること、焼入れままのマルテンサイト鋼のように固溶水素が存在する鋼材においては、室温時効にてピーク高さが低下することから、炭素原子と競合しながら、転位芯に強固にトラップされた水素と推定される。100℃付近の水素脱離のピークは、弾性応力場にトラップされている可能性が高い。
- (2) 200℃の放出ピークは MC 炭化物や ε 炭化物の水素トラップによるものである。 MC 炭化物のトラップ能は、合金成分や時効時間、即ち析出物サイズにより変化することから、析出物とマトリクスの整合界面の性状が大きく影響すると考えられる。

鉄鋼材料への高強度化のニーズは従来にも増して強まっており、高強度化を推進するためには、水素脆化を克服しなければならない。水素の存在状態の抑制技術を深化し、鉄鋼材料の更なる高強度化に貢献したい。

参照文献

- 1) 松山晋作:遅れ破壊. 日刊工業新聞社, 1989
- 2) Oriani, R.A., Josephic, H.: Acta Metall. 22, 1064 (1974)
- 3) Tabata, T., Birnbaum, H.K.: Scr. Metall. 18, 231 (1984)
- Nagumo, M., Nakamura, M., Takai, K.: Metall. Mater. Trans. A. 32A, 339 (2001)

- 5) 斎藤秀雄, 宮崎憲一, 石田洋一: 日本金属学会誌. 55, 366 (1991)
- 6) 菅野幹宏, 倉本繁: 最新の水素の検出法と水素脆化防止法. 日本金属学会誌. 23 (1999)
- 7) 染野檀, 小林睦弘, 斉藤宏: 日本質量分析学会誌. 25, 263 (1975)
- 8) 高橋淳, 川上和人, 小林由起子, 山田淳一: 新日鉄技報. (390), 20 (2010)
- 9) 吉沢四郎, 鶴田孝雄, 山川宏二: 防食技術. 4, 511 (1975)
- 10) 鈴木信一, 石井伸幸, 宮川敏夫, 原田宏明: 鉄と鋼. 79, 227 (1993)
- 11) 小幡達郎, 平上大輔, 山崎真吾, 樽井敏三: 材料とプロセス.13, 1384 (2000)
- 12) 平上大輔, 山崎真吾, 樽井敏三, 潮田浩作: 鉄と鋼. 100, 142 (2014)
- 13) 平上大輔, 小畑達郎, 樽井敏三: 材料とプロセス. 14, 1301 (2001)
- 14) 山﨑真吾, 高橋稔彦: 鉄と鋼. 83, 454 (1997)
- Yamasaki, S., Bhadeshia, H.K.D.H.: Proc. 17th IFHTSE Congress. 2008, p.434
- 16) 小坂誠, 吉田卓, 樽井敏三: 材料とプロセス. 17, 1371 (2004)
- 17) 寺本真也, 久保田学, 宮本吾朗:日本ばね学会, ばね及び復元力応用講演会講演論文集. 2012, p.5
- Takahashi, J., Kawakami, K., Kobayashi, K., Tarui, T.: Scripta Mater. 63, 261 (2010)
- 19) Kawakami, K.: ISIJ-Int. 52, 1693 (2012)
- 20) 久保田学, 樽井敏三, 山崎真吾, 越智達郎: 新日鉄技報. (381), 57 (2004)



山﨑真吾 Shingo YAMASAKI 鉄鋼研究所 棒線研究部長 Ph.D 千葉県富津市新富20-1 〒293-8511



平上大輔 Daisuke HIRAKAMI 鉄鋼研究所 棒線研究部 上席主幹研究員 工博



真鍋敏之 Toshiyuki MANABE 鉄鋼研究所 棒線研究部 主幹研究員