Study on hydrogen embrittlement and the competitive segregation phenomenon of hydrogen and carbon segregation to the dislocation core in drawn pearlitic steel.

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2017-10-05 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/2297/42348

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial-ShareAlike 3.0 International License.

博 士 論 文

伸線パーライト鋼の耐水素脆化特性と
水素と炭素の転位への競合偏析現象に関する研究

金沢大学大学院自然科学研究科

システム創成科学　専攻

次世代鉄鋼総合科学　講座

学　籍　番　号　1223122008

氏　　名　平　上　大　輔

主任指導教員名　潮　田　浩　作

提　出　年　月　平成２７年１月

目　次

第１章　序論
１．１　棒鋼・線材の基本製造プロセスと主な用途　・・・・・・・・・・・・ 1
１．２　棒線のさらなる高強度化を阻害する水素脆化について　・・・・・・ 7
１．３　水素脆化メカニズムに関する従来の研究
１．３．１　内圧説　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 10
１．３．２　原子間凝集力低下説　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 10
１．３．３　原子空孔説　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 13
１．３．４　水素と転位の相互作用説（ＨＥＬＰ）　・・・・・・・・・・ 13
１．４　水素脆化特性の評価方法について
１．４．１　FIP 試験　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 16
１．４．２　SSRT 法および CSRT 法　・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 16
１．４．３　限界拡散性水素量を基準とした耐水素脆化特性評価法　・ 17
１．５　耐水素脆化特性改善の従来の取り組み
１．５．１　粒界脆化元素（S，P）低減　・・・・・・・・・・・・・・・ 18
１．５．２　結晶粒微細化　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 18
１．５．３　粒界炭化物形態制御　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 22
１．５．４　析出物による水素トラップ　・・・・・・・・・・・・・・・・ 22
１．５．５　転位の安定化，および空孔の低減　・・・・・・・・・・・・・ 28
１．６　本研究の目的と構成　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 31
第１章の参考文献　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 32

第２章　伸線加工および変態時に導入された転位への水素トラップと炭素偏析の競合現象
２．１　緒言 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・34
２．２　実験
２．２．１　供試材 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・36
２．２．２　伸線加工材の室温電解水素チャージ　・・・・・・・・・・・・36
２．２．３　水素雰囲気加熱による水素チャージ　・・・・・・・・・・・・36
２．２．４　鋼材中水素の分析方法　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・38
２．３．結果
２．３．１　伸線パーライト鋼の水素存在状態変化　・・・・・・・・・・・39
２．３．２　0.8 mass% C 鋼の水素雰囲気焼入れまま材の水素の存在状態の変化 39
２．３．３　0.35 mass%C 鋼の水素雰囲気焼入れまま材の水素存在状態変化・・ 39
２．４．考察　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・46
２．５．結言　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・53

第２章の参考文献　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・54

第３章　高強度マルテンサイト鋼における水素の昇温分析
３．１　緒言・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・55
３．２　実験方法　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・56
３．３　実験結果
３．３．１　950℃で水素チャージした試験片の昇温脱離スペクトル　・・59
３．３．２　室温で放置した鋼Ｂの昇温脱離スペクトル　・・・・・・・・・・59
３．３．３　0.8 mass% C 鋼の焼入れまま材の室温時効後における
水素チャージ材の昇温水素脱離スペクトル　・・・・・・・・・・・59
３．４．考察
３．４．１　計算モデリング　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・67
３．４．２　室温時効した試験片の TDA シミュレーション　・・・・・・70
３．４．３　室温における時効中の炭素偏析の計算　・・・・・・・・・・・70
３．４．４　焼入れ中の転位への炭素偏析の計算　・・・・・・・・・・・73
３．４．５　粒界への炭素の偏析　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・75
３．５．結言　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・82
第３章の参考文献　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・83

第４章　冷間伸線パーライト鋼の水素脆化感受性における転位安定性と水素トラップの影響
４．１　緒言・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・85
４．２　実験方法
４．２．１　供試材　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・80
４．２．２　転位安定性評価　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・86
４．２．３　水素吸蔵特性　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・86
４．２．４　水素脆化感受性　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・86
４．２．５　水素あり／なしにおける加工に伴う格子欠陥量　・・・・・・86
４．３　実験結果および考察
４．３．１　転位安定化に及ぼす時効温度の影響　・・・・・・・・・・・88
４．３．２　水素吸蔵特性に及ぼす時効温度の影響　・・・・・・・・・・88
４．３．３　水素脆化感受性　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・88
４．３．４　水素あり／なしでの変形により導入された格子欠陥の見積り・・・94
４．４．結言　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・96
第４章の参考文献　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・98

第５章　伸線パーライト鋼の耐水素脆化特性に及ぼす時効処理の影響
５．１　緒言 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・99
５．２　実験方法
５．２．１　供試材 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 101
５．２．２　伸線加工パーライト鋼の水素脆化特性の評価方法 ・・・・・ 101
５．２．３　鋼材中水素の分析方法 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 104
５．２．４　TEM による組織観察および結晶方位マッピング方法 ・・・・・ 104
５．２．５　Ｘ線回折による転位密度測定 ・・・・・・・・・・・・・・・ 104
５．３　実験結果
５．３．１　時効による伸線パーライト鋼の水素脆化特性変化 ・・・・・ 105
５．３．２　伸線パーライト材の時効による水素トラップ状態の変化 ・ 105
５．３．３　伸線パーライト鋼の時効による組織変化 ・・・・・・・・・・ 105
５．４．考察 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 113
５．５．結言 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 117
第５章の参考文献 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 118

第６章　結論
６．１　本研究で得られた結論 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 119
６．２　本研究の総括 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 121

謝辞 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 122

第１章　序論

１．１　棒鋼・線材の基本製造プロセスと主な用途

鉄鋼メーカーで製造される棒線材は，Fig. 1-1 に示すように直径が約 20mm 以上の棒鋼とそれ以下のコイル状に巻き取った線材に分類される．棒鋼および線材は連続鋳造したブルームもしくはビレット，およびブルームを分塊圧延したビレットを熱間圧延して製造している．例えば，Fig. 1-2 (a)には，鉄鋼メーカーでの線材の製造プロセスを示す．このように熱間圧延で製造したこの棒鋼や線材はそのまま用いられることは無く，二次加工メーカーにて熱処理（焼鈍，パテンティング等），伸線加工，鍛造，調質処理などを組み合わせて商品を製造している．Fig. 1-2 (b)には，タイヤの補強材として使用されるスチールコードの二次加工メーカーにおける製造プロセスを例として示す．また，棒鋼および線材の国内における鋼材生産高推移を Table 1-1 に示す．ここ数年においては棒鋼が 1,000 万トン，線材が 200 万トンレベルで推移していることがわかる．

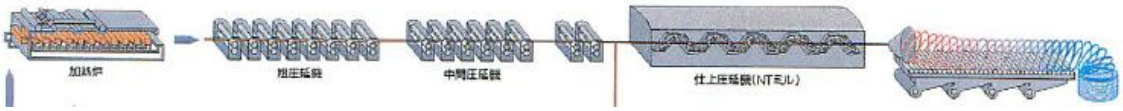
棒線分野の商品は，Fig. 1-3 に示すようにプレストレストコンクリートの補強材として使用される PC 鋼棒や PC 鋼線，吊り橋や斜張橋に用いられる橋梁用パラレルワイヤーストランド（PWS），自動車や鋼構造物の締結に使われるボルトおよびタイヤの補強材として用いられるスチールコード（STC）などがある．棒線分野の商品は，鉄鋼製品の中でも最も高強度な製品に使用されており，ボルトや PC 鋼棒では 1400MPa 級のものが用いられている．また，橋梁用 PWS では 2000MPa 級の開発が進んでいる．STC については 4000MPa 級のものが使用されており，実用材の中では最も高強度な鉄鋼製品である．最近では，更なる高強度化が進んでいる．

構造物の施工コスト削減，工期短縮や自動車分野の軽量化を目的に棒線分野の商品では高強度化が進められてきた．1960 年代に引張強度が 1300MPa 級の 13T 建築ボルトが高速道路に使用されたが水素脆化により破断する問題が発生した [1)]．Fig. 1-4 に高強度ボルトを用いた橋梁の摩擦接合部において，腐食起因で鋼材へ侵入した水素により脆性的に破断した例を示す [2)]．このような事故の影響を受けて，JIS 規格が 1000MPa 級（10T）まで引張強度が減退することとなった．それまでも鋼材中の水素により材質が劣化する報告があったが，この事例を基に実用鋼の高強度化に伴う水素脆化に関する関心が強まり，水素脆化に関する研究が発展してきた．

(a)Steel bar (b)steel wire rod

Fig. 1-1 Rolled steel bar and wire rod.

(a) Hot rolling process of steel wire rod



(b) Drawing process of steel cord

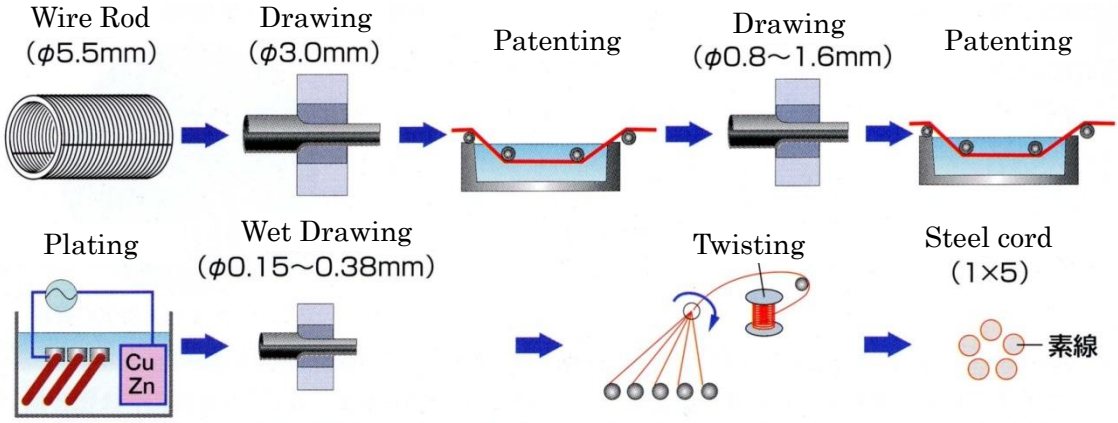


Fig. 1-2 Manufacturing process of steel bar and wire rod product.

Table 1-1 Change in amount of domestic production of steel bar and wire rod with year.

（1,000 M／T）		2013	2012	2011
Steel bar	Large dia.	363.9	353.7	392.9
	Middle dia.	476.6	456.7	473.2
	Small dia.	9,462.6	9,044.6	8,892.6
Steel wire rod	Bar in coil	434.0	432.0	456.6
	Carbon steel	762.0	730.5	601.8
	Low carbon steel	83.8	81.5	100.7
	High carbon steel	736.2	605.5	609.6

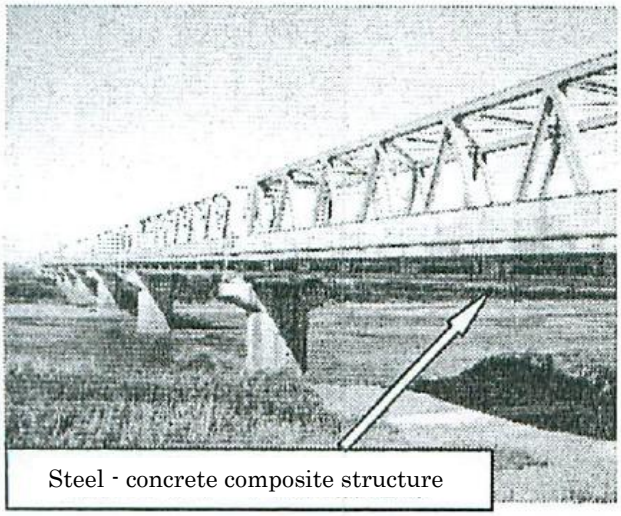
Tire

Pre-stressed concrete

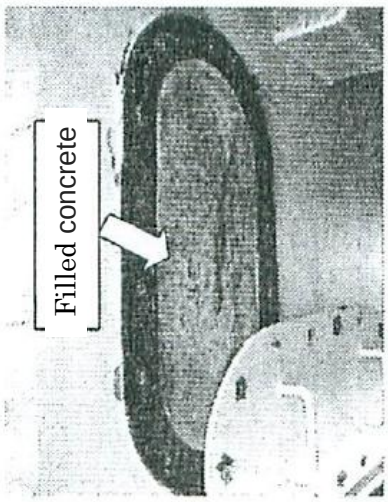
Parallel wire strand

Fastener

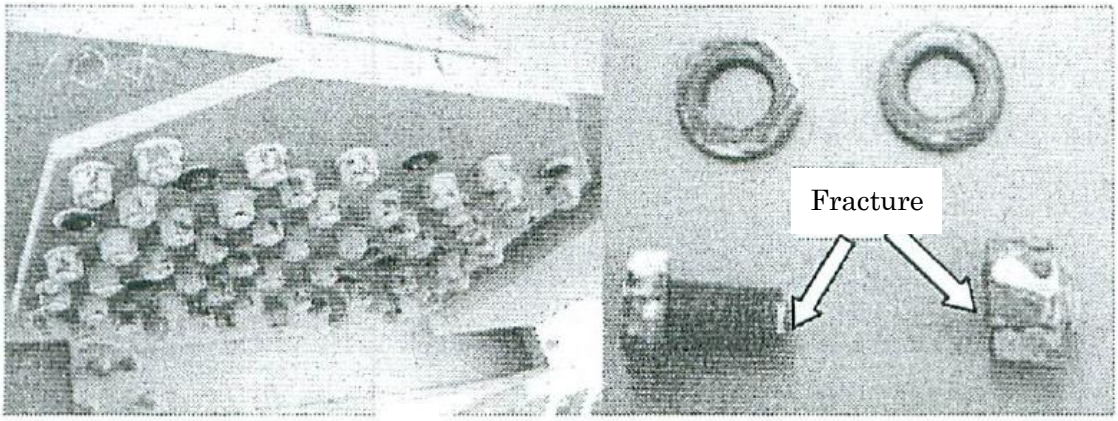
Fig. 1-3 Application examples of steel bars and wire rod.



Bridge of Tone-river



Filled condition

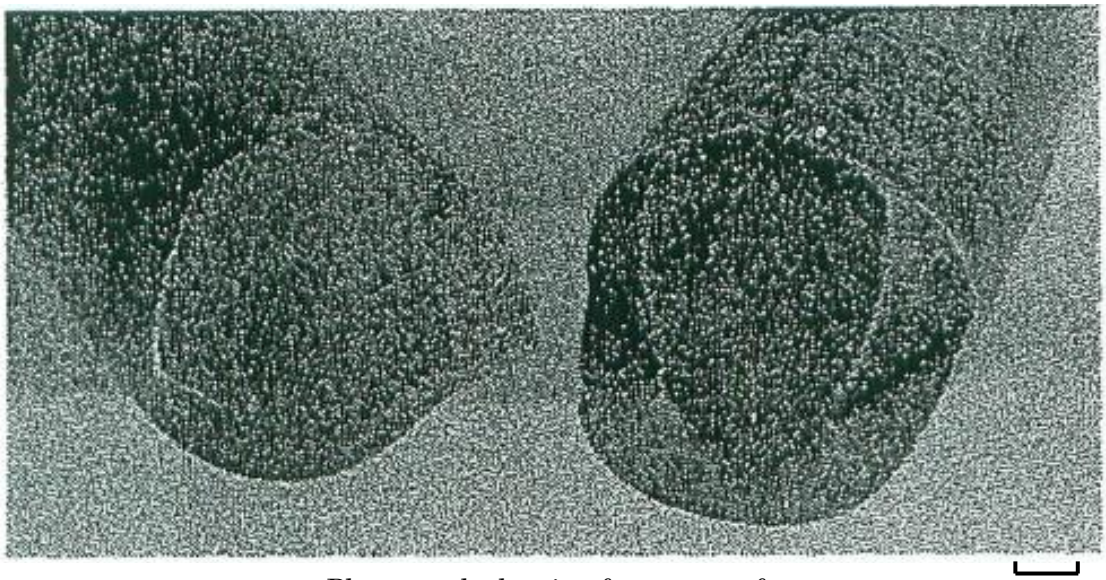


Example of delayed fracture

Fig. 1-4 Example of delayed fracture in high-strength bolts[2)].

１．２　棒線のさらなる高強度化を阻害する水素脆化について

高強度材の水素脆化は，ボルトに限られた問題ではなく，Fig. 1-5 に示す様に PC 鋼棒でも発生している [3]．大気環境下で使用される棒線商品については，Fig. 1-6 に鋼材の水素脆化特性に及ぼす強度の影響を示す．1200MPa を超える辺りから水素脆化が懸念され，水素脆化は高強度化の主な阻害要因となっている [4]．今後，構造物の施工コスト削減や自動車等の軽量化に貢献すべく高強度鋼材の利用が進むものと予想されるが，そのためには水素脆化を克服することが求められ，そのメカニズムの解明が最も重要となる．



Photograph showing fracture surface

1mm

25μ m

SEM image showing initiation site of fracture.

Fig. 1-5 Example of delayed fracture in high-strength PC-bar[3)].

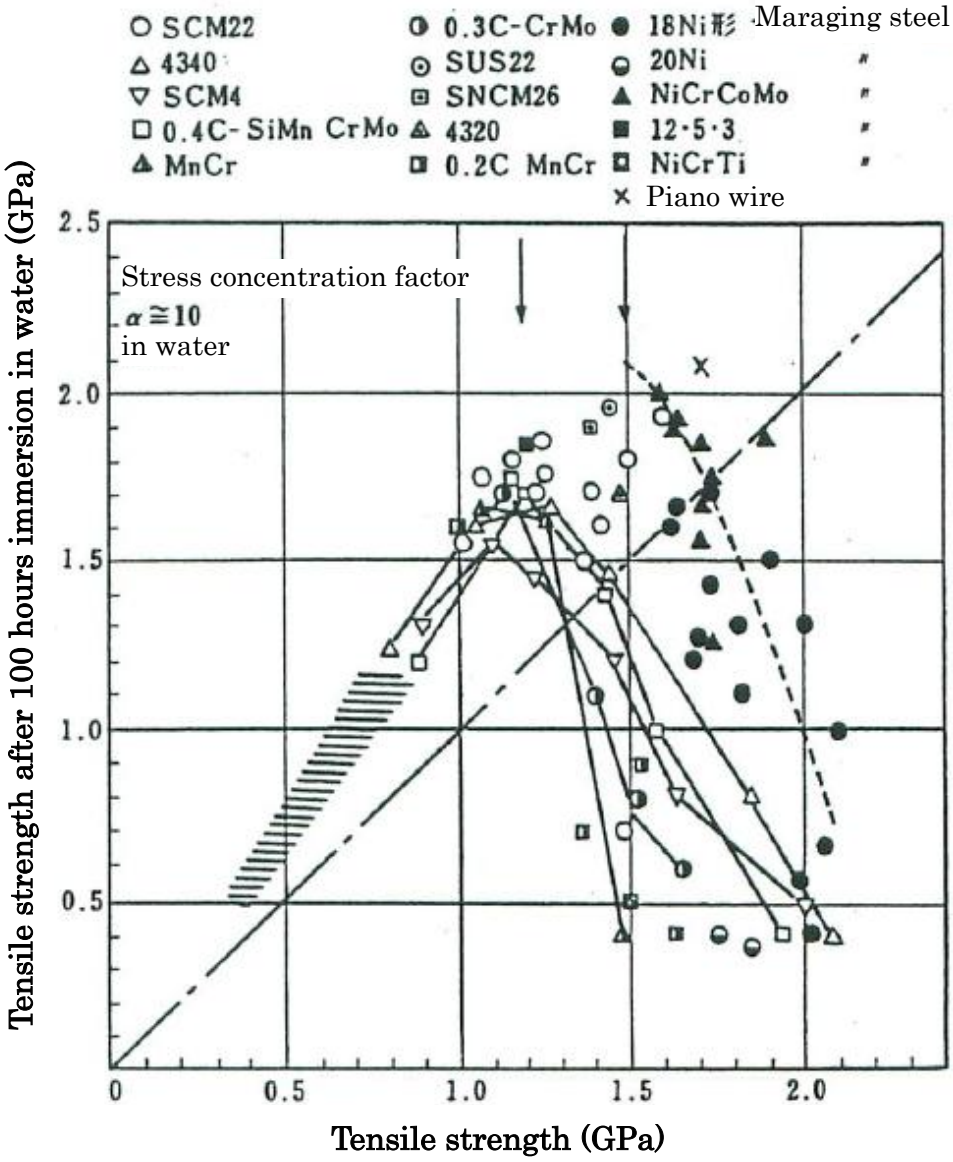


Fig. 1-6 Relationship between tensile strength and the resistance to delayed fracture[4].

１．３　水素脆化メカニズムに関する従来の研究

１．３．１　内圧説

高濃度に H_2S が存在する環境で使用されるラインパイプや溶接時の低温割れの様に，鋼材に高濃度の水素が存在すると，ブリスター状の割れを生成することが知られている[5]．特に Fig. 1-7 に示すように介在物の周りにき裂を生成しやすい．Zapffe は鋼材中に侵入した水素が，鋼材中の面状欠陥に拡散集積すると高圧力の分子状水素となり，このガス圧がき裂進展抑制の限界値を超えると，き裂が進展するという内圧説を述べている[6]．内部の欠陥に集積した水素ガスの圧力は，式(１)に示される Sieverts 則で表される[7]．ここで C は水素濃度，ΔH は金属中の水素の溶解熱(エンタルピー)，Co は定数である．Geller らは実験により，400℃以上で C_0=42.7，ΔH=6500cal/mol，とパラメータを決定した[8]．この値を用いると，C=0.1ppm のときの平衡圧力は 1400MPa にもなり，き裂を成長させることができる．

$$C=C_0P^{1/2}\exp\left(-\Delta H/RT\right) \qquad (1\text{-}1)$$

このような水素のガス化による割れの例として，製鋼時に溶鋼中に吸蔵された水素が凝固・圧延後に毛割れを発生させることが知られている．例えば 1950 年代に製造されたレールでは，この毛割れ（白点と呼ばれる）を起点に疲労き裂が発生・進展して破断するシャッタークラックが散見された[9]．このシャッタークラックは，圧延後に長時間かけて徐冷して水素を鋼材から逃散させることや鋼材の清浄度の改善により，現在は見られなくなった．

１．３．２　原子間凝集力低下説

Toroiano らは，水素チャージをした 4340 鋼（0.40%C-1.8%Ni－0.8%Cr－0.25%Mo)，を液体窒素中で予ひずみを与えて，その後 66℃で時効処理をすると時効初期には延性が回復し，さらに時効が進行すると延性が一旦低下し，さらに長時間時効すると回復することを見出した[10]．液体窒素中で予ひずみを与えると，ボイドが生成したり，先在していたボイドが大きくなる．66℃における時効初期にはボイド周辺の水素がこのボイドに集積(ガス化)し圧力が低下して，ボイドのき裂先端の水素量は低下する．その結果，延性が向上したと考えられている．一方，時効が進むとき裂先端に大量の水素が拡散集積してくるため延性が低下し，更に長時間時効するとマトリックスの水素量自体が減少するため延性が回復すると推定されている．ここで，割れ発生個所はき裂先端ではなくその少し内側の 3 軸応力度の高いところであり，Toroiano らは 3 軸応力度の高いところに集積した水素がマトリックスの結合力を低下させるために割れが発生したと考察した．Fig. 1-8 に水素による原子間凝集力の低下を模式的に示す．

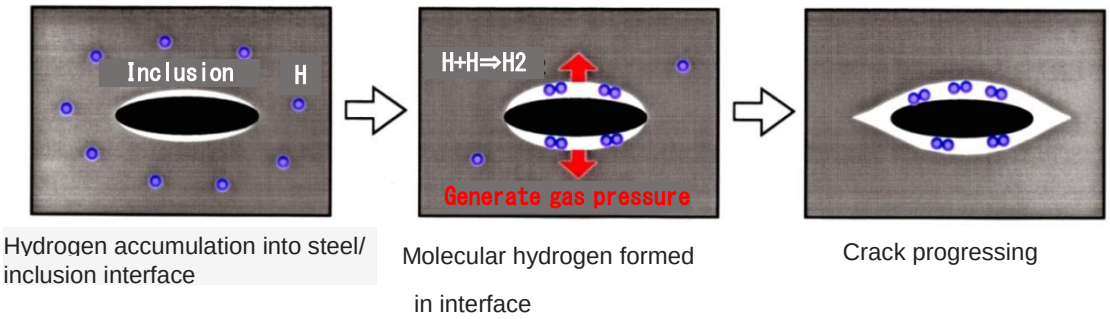


Fig. 1-7 Schematic illustration showing crack initiation and growth by internal pressure of hydrogen gas.

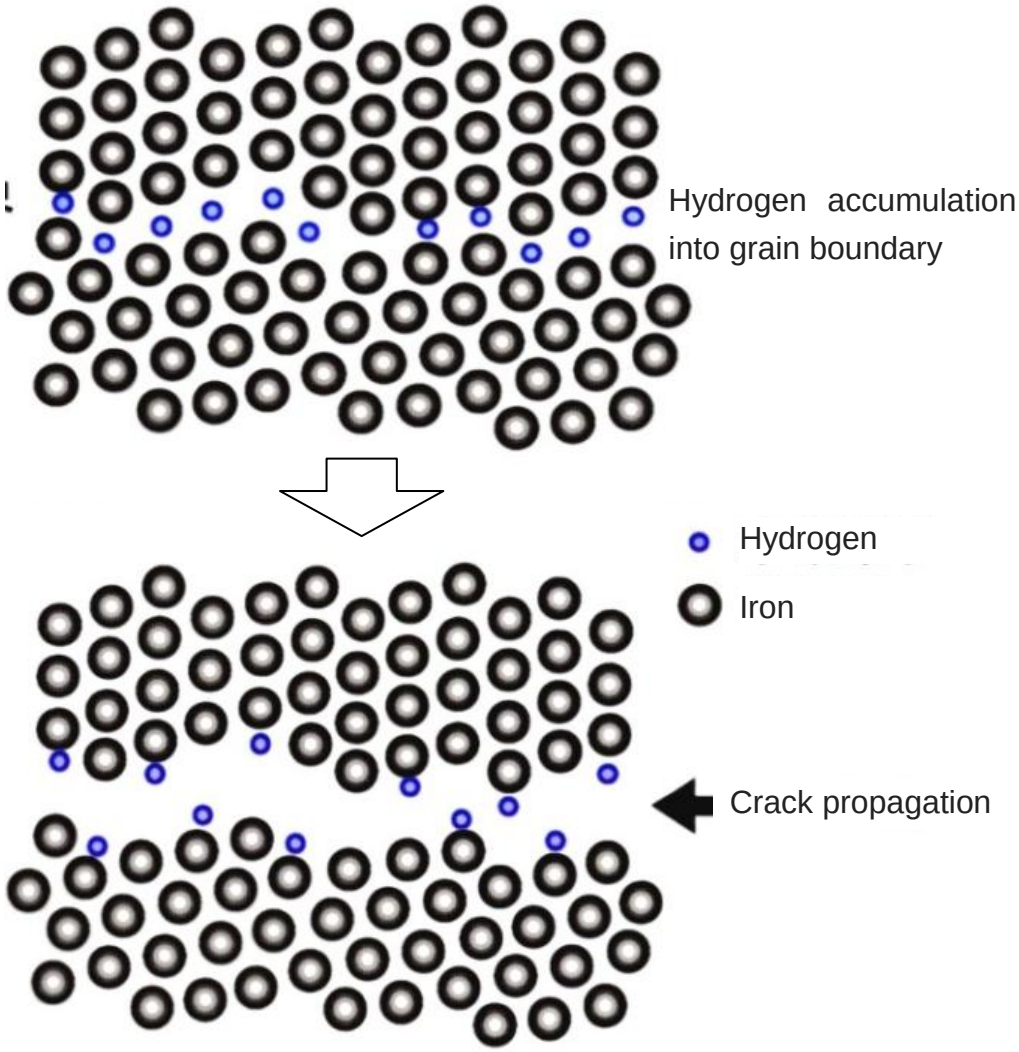


Fig. 1-8 Schematic illustration showing crack initiation and growth by de-cohesion of grain boundary due to hydrogen.

Oriani らは，水素ガス中でき裂が進展する観察を行い，き裂進展に必要な臨界水素圧力と応力拡大係数の関係を求めた[11]．また Oriani らは水素による凝集力低下モデルを構築し，この結果に基づきき裂先端へ拡散集積した水素濃度と凝集力低下量を推定した．その結果，き裂周りの水素濃度は，ガス圧に平衡する濃度の数百～数万倍にも達し，それに起因する原子間凝集力の低下率は 60～80％程度に達すると予想した．

１．３．３　原子空孔説

鋼中の空孔は一般に熱平衡状態にあり，室温ではその濃度（分率）は 10^{-27} 程度と極めて小さいが，高温になると空孔濃度が増加し，融点直下では 10^{-4} 程度と非常に大きくなる[12]．また，塑性変形によっても空孔濃度が増加するが，この場合には塑性変形に伴ってらせん転位間の切り合いによって形成されたジョグの引きずりにより空孔が生成される．また，逆符号の刃状転位の合体消滅によっても空孔が生成することが観察されている[13]．単空孔は低温でも容易に移動することが出来るため，熱処理や塑性変形により過飽和に導入された空孔は表面，結晶粒界，転位，介在物の界面などに移動消滅する．しかしながら，空孔同士が合体集合してクラスター化すると安定性が増加するという報告がある[14]．南雲らは，水素存在下で塑性変形すると原子空孔の生成と成長を促進し，その結果延性的な破壊を促進する水素助長ひずみ誘起空孔理論(HESIV: Hydrogen-Enhanced Strain-Induced Vacancy)モデルを提唱している[15]．HESIV 基づき，水素による空孔の安定化およびクラスター化がき裂を発生させることを Fig. 1-9 に模式的に示す．

１．３．４　水素と転位の相互作用説（HELP）

Beachem は陰極電解水素チャージ法により水素添加を行った軟鋼の円筒試料のねじり試験において，水素添加によりトルクが低下することを見出した[16]．固溶水素が変形応力を低下させて破断を促進させる現象を水素助長割れ（HAC: Hydrogen Assisted Cracking）と呼ぶ．

この固溶水素が変形応力を低下させる現象を Tabata らは TEM を用いて更に詳細に検討した[17]．その結果，水素雰囲気中ではき裂先端からの転位の発生が容易になることを観察している．このように水素が転位の易動度を増加させ，き裂先端領域の局所的な変形を促進させることにより延性破壊を助長する現象を水素助長局所塑性変形機構(HELP: Hydrogen-Enhanced Localized Plasticity)と呼ぶ．HAC では水素の存在によりバルク全体の変形応力が低下するのに対し，HELP では水素による転位の易動度の増加による局所的な変形応力の低下現象である．したがって，必ずしもマクロに変形応力の低下が観測されない場合もある．

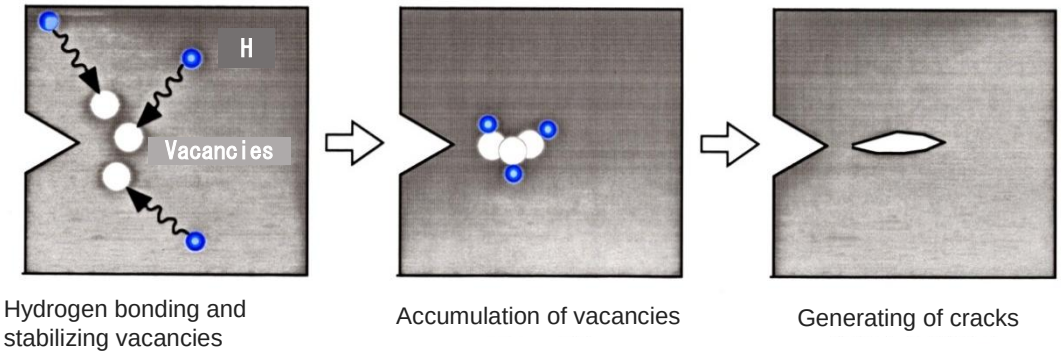


Fig. 1-9 Schematic illustration showing crack initiation and growth due to vacancy stabilization and clustering by hydrogen.

実用鋼の中で最も高強度部材に使用される鋼材は，ボルトやPC鋼棒では中炭素鋼の焼戻しマルテンサイト組織であり，PC鋼線や橋梁ワイヤーでは高炭素伸線パーライト鋼である．これらの鋼は高密度の転位が存在しており，このHELP理論に基づいた水素との相互作用が考えられる．また高密度の転位は固溶炭素とも相互作用することが知られている．

１．４　水素脆化特性の評価方法について

鋼材の水素脆化に関するメカニズムを解明する研究が行われる一方で，実用鋼の高強度化が進められている．高強度鋼を使用する際には常に水素脆化が懸念されるため，使用環境に応じた耐水素脆化特性を評価するための多岐にわたる方法が検討されてきた．水素添加の方法については，簡易な酸溶液中に浸漬させる方法や電気化学的にチャージする方法に加えて高圧水素ガス中で水素を添加する方法などが行われている．また，水素に対する脆化度を評価する指標としては，引張の弾性応力負荷時の破断時間を評価する FIP 試験や限界拡散性水素量(H_C)，一定ひずみ速度における引張試験における破断応力の変化や伸びの低下率を評価する SSRT 法および CSRT 法などがある．これらの評価方法について以下に述べる．

１．４．１　FIP 試験

FIP 試験は，プレストレストコンクリート鋼棒の国際委員会（Fédération Internationale de la Précontrainte）の技術報告書に基づき規定された規格である[18]．FIP 試験では，50±１℃に温度制御された 20%NH_4SCN 水溶液中に試験片を浸漬させ，破断荷重もしくは規格引張強さの 80%もしくは 70%の定荷重を負荷し，200hr までの破断の有無および破断時間を調べる評価方法である．この FIP 試験は，酸浸漬と同時に応力負荷をするため，鋼材自体の水素脆化感受性と酸溶液中の水素侵入特性を同時に評価する方法である．定荷重試験機と温調制御装置があれば試験でき，評価が簡便なためプレストレストコンクリート業界では普及している．一方，鋼材自体の水素脆化感受性と水素の侵入特性を分けて評価できず，また，実使用環境から侵入する水素量を模擬できないという課題がある．

１．４．２　SSRT 法および CSRT 法

低ひずみ速度法(SSRT: Slow Strain Rate Technique)[19]および通常速度法(CSRT: Conventional Strain Rate Technique,)[20]は引張試験を用いて水素脆化感受性を評価する方法である．水素添加は酸浸漬もしくは陰極電解チャージにより行い，水素をチャージしながら一定ひずみ速度で引張試験を施す．チャージ後に試験片からの水素逃散防止のためにめっきしたサンプルを一定ひずみ速度で引張試験を行う場合もある．水素脆化感受性は，水素チャージなし材に対する破断伸びの低下比や破断応力比で評価する．SSRT は 10^{-2} 1/s 以下のひずみ速度で引張変形を行うため，試験中に切欠き底やき裂先端の応力集中部へ水素が拡散集積する．このため，水素脆化感受性はひずみ速度依存性があり，鋼中の水素の拡散速度が遅くなると，低ひずみ速度まで水素感受性が増加する．

一方，CSRT 試験は 10^{-2} 1/s 以上のひずみ速度で引張試験を行うため，転位の移動速度は鋼材中の水素の拡散速度と比較し十分速く，き裂先端で脆性的に破断する下限の水素量の把握に用いられる．そのため，HELP の様な水素の拡散速度が転位の移動速度と同等で延性

破壊を示す場合の水素量の評価は困難である.

１．４．３　限界拡散性水素量を基準とした耐水素脆化特性評価法

実使用環境における水素脆化の発生の有無を判定する評価方法として，山崎は環境から侵入する水素により材料の破断が発生する限界の水素量を基準とした耐水素脆化特性の定量的評価方法を提案している[21]．ボルトのねじ底を想定した環状切欠き付き丸棒試験片に陰極水素チャージを行い，試験中の水素逃散防止用のめっきを施した後に定荷重を負荷する．水素量に応じて破断時間が変化し，ある水素量以下になると破断しない下限の水素量が存在する.この水素量を限界拡散性水素量(H_C)と定義し,鋼種によって値が異なる.一方,大気環境中での腐食によって鋼中に入ってくる水素量を侵入水素量(H_E)と定義し,加速評価では一般に乾湿繰り返し腐食試験によって腐食を促進させた時の水素量を H_E として用いる.この H_C と H_E の大小を比較し，H_C が H_E よりも大きい場合は水素脆化が発生しないと判定している.

山崎は，試験片の平均の水素量を用いて評価を行っているが，最近はより精緻に評価するために切欠き底やき裂底の局所的な水素量を見積もることが試みられている[22]．

１．５　耐水素脆化特性改善の従来の取り組み

１．５．１　粒界脆化元素（S，P）低減

礒川らは，Fig. 1-10 に示す様に中炭素焼戻しマルテンサイト鋼においてＳ量が増加すると水素チャージ後の曲げ試験における破断時間が短くなることを示している [23]．また，破面は擬へき開破壊から粒界破壊になっており，オージェ分析の結果，旧オーステナイト粒界にＳが偏析していることを確認している．

Komazaki らは，中炭素焼戻しマルテンサイト鋼のＰ濃度が高くなると水素チャージ後の衝撃値が低下することを示している [24]．Ｐ濃度が高くなると破面が擬へき開から粒界破壊になっており，旧オーステナイト粒界に Ｐ が偏析して脆化したと考えられている．一方，このような鋼にＢを複合添加すると耐水素脆化特性が向上する．Ｐの水素脆化促進効果は，鋼材のＰ成分だけではなく，Fig. 1-11 に示す様に冷間加工時に潤滑皮膜として用いられるりん酸亜鉛皮膜（ボンデ皮膜）から調質処理（焼入れ焼き戻し）時に表層へ浸りんした Ｐ も有することが知られている [25]．

焼戻しマルテンサイト鋼では，旧オーステナイト粒界に，ＳやＰが偏析することで粒界が脆化し，水素脆化感受性が高くなるが，Ｂはこれらの粒界脆化元素の偏析を軽減させて耐水素脆化特性が回復すると考えられている．この様に焼き戻しマルテンサイト組織を活用する高強度鋼では，粒界偏析元素が水素脆化感受性に大きな影響を及ぼすため，実用鋼ではＰ，やＳを十分低減させている．

１．５．２　結晶粒微細化

菊田らは，加熱温度により旧オーステナイト粒径を変化させた焼入れマルテンサイト鋼を用いて，ノッチ付試験片に水素チャージを行った試料の 3 点曲げ試験を行った [26]．その結果，粒径が小さくなるほど破壊応力が高くなり，その傾きが水素チャージしていない時よりも大きくなっていることを示した（Fig. 1-12）．また粒径が大きくなるに伴い，破面形態が擬へき開割れから粒界割れに変化している．

平野らは，SNCM8（0.40％C-0.25%Si-0.63%Mn-1.68%Ni-0.63%Cr-0.18%Mo）の焼戻しマルテンサイト鋼の破壊靭性値を評価し，応力腐食割れの下限界応力拡大係数 K_{ISCC} に粒径依存性が無いことを示している [27]．すなわち，耐水素脆化特性に及ぼす粒径の影響は，き裂の発生ではなく，伝播に影響を及ぼし，き裂の発生と関係する K_{ISCC} は細粒化の効果は無いが，き裂の伝播抵抗は細粒化にともない向上すると考えられる．

一方，松山は粒径を細かくすると一旦耐水素脆化特性は改善するが，更に細かくすると逆に耐水素脆化特性が低下することを示している [28]．これはき裂や切欠き先端の塑性域で，き裂発生に有利な結晶方位を持つ粒界が細粒化にともない多くなると考察している．　上記より，一般的には耐水素脆化特性を改善するには，細粒化した方が良いがその効果は飽

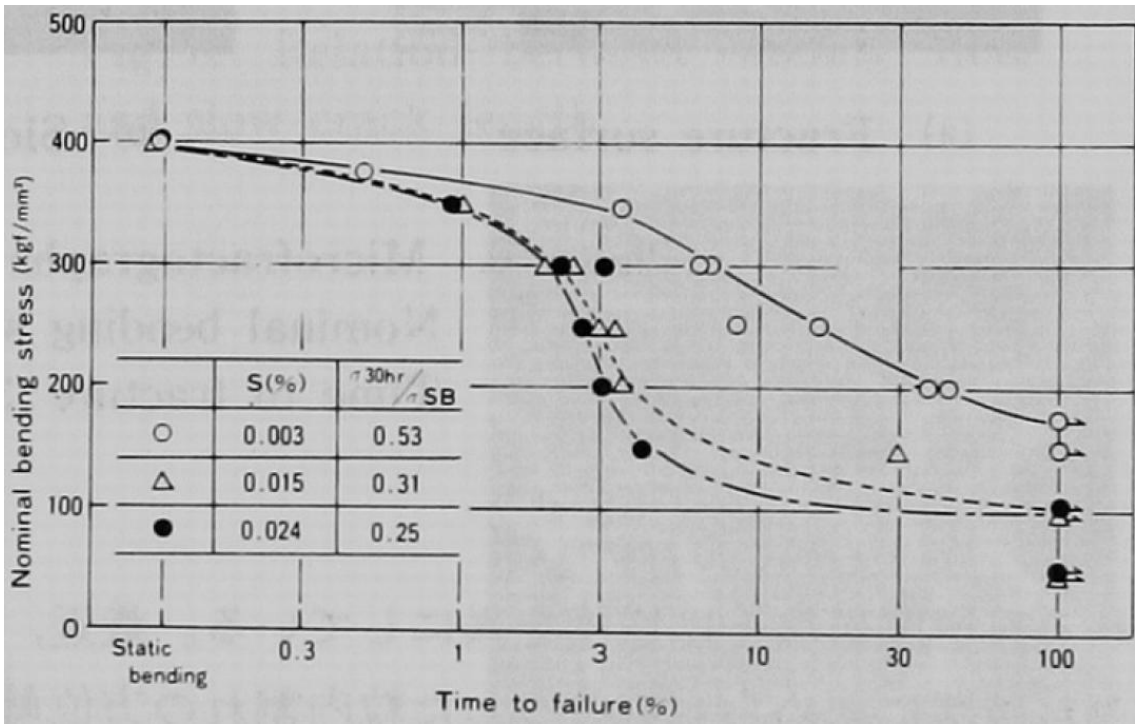


Fig.1-10 Effect of sulfur content on delayed failure properties of 0.28C-0.9Mn-1Cr-B steel. [23)]

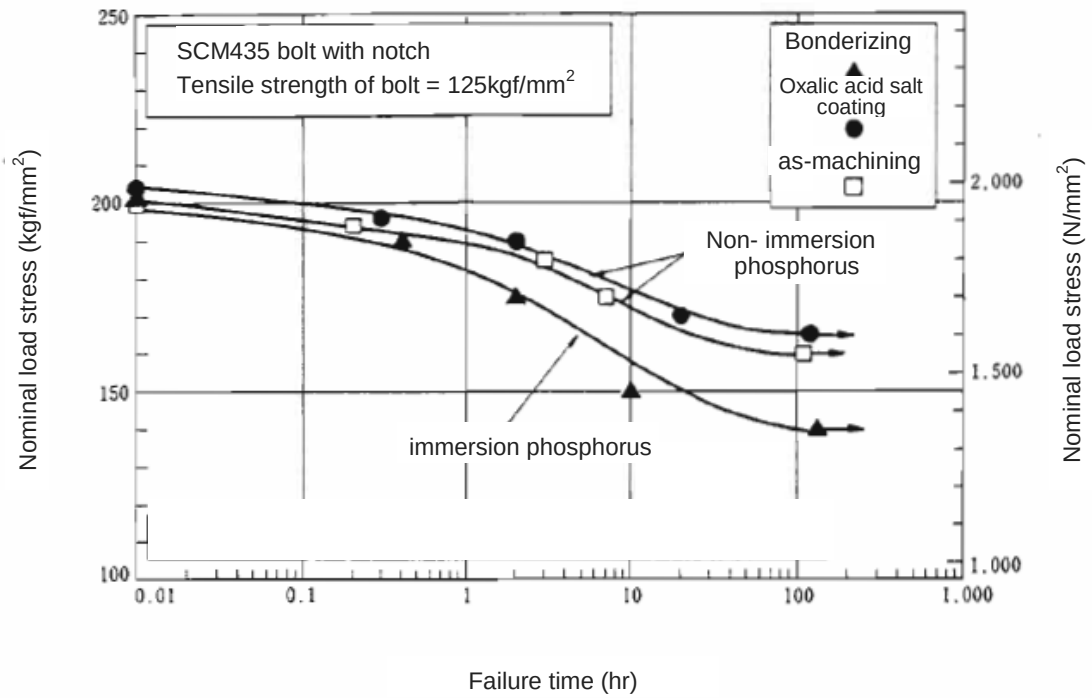


Fig. 1-11 Effect of phosphorus absorption on delayed failure properties. [25)]

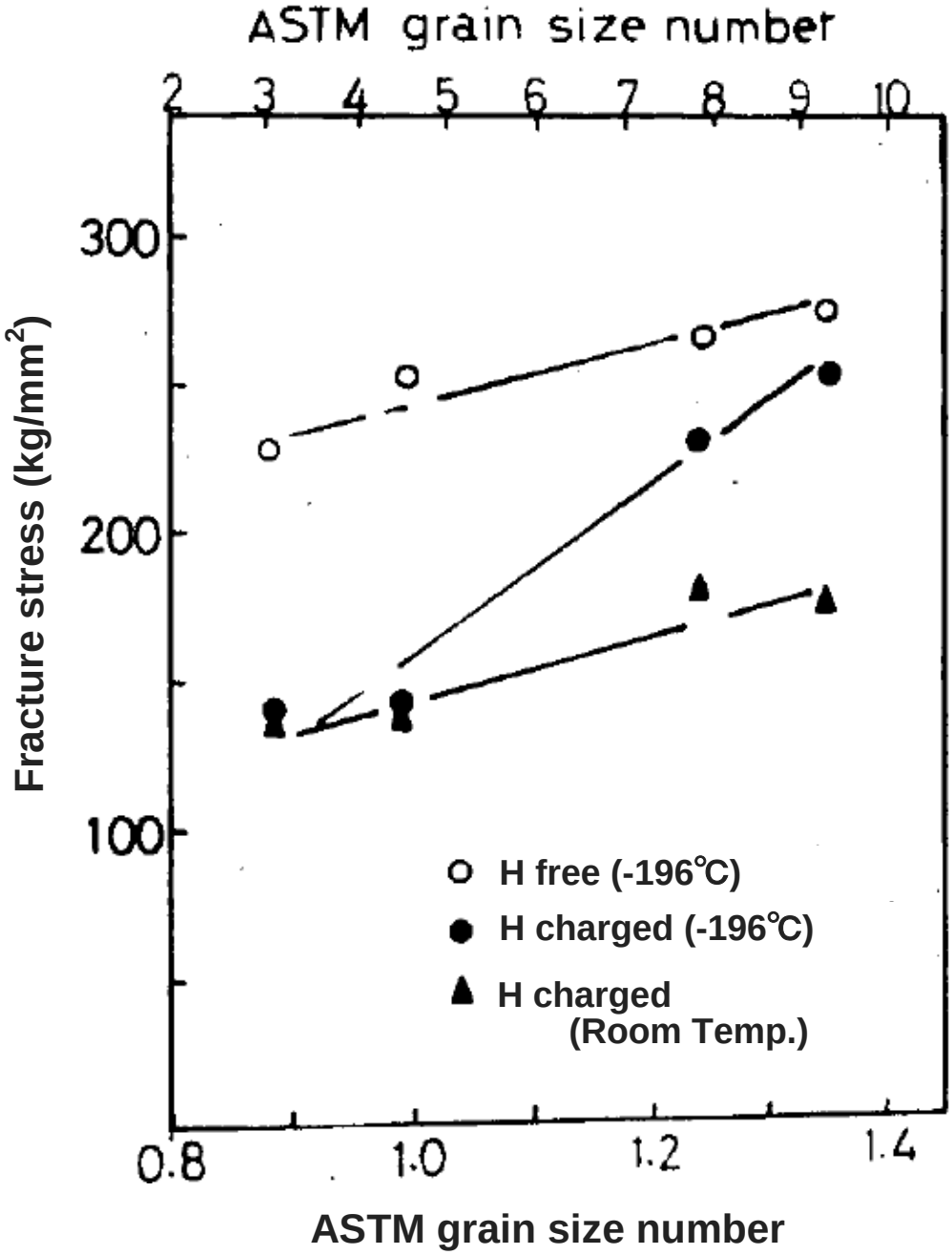


Fig. 1-12 Relationship between prior austenite grain size and fracture stress for martensitic steels. [26)]

和してくると推察される.

１．５．３　粒界炭化物形態制御

中炭素鋼の焼戻しマルテンサイト組織では，粒界に粗大なフィルム状のセメンタイトが析出することで水素脆化感受性が高くなることが知られている．松岡は，過冷オーステナイトを加工する改良オースフォーム処理を施すことにより，旧オーステナイト粒界に凹凸をつけ，その後焼入れ焼戻しすることで Fig. 1-13 に示す様に粒界炭化物を微細化することに成功している[29]．その結果，Fig. 1-14 に示す様に SCM440 の耐水素脆化特性も改善することを示している.

松本らは，中炭素鋼に Si を添加し，焼入れ後に高周波で高温焼戻しすることで粒界に析出するセメンタイトを微細化し，耐水素脆化特性を改善している[30].

焼戻しマルテンサイト鋼は，脆化相である粒界セメンタイトの形態制御をすることで水素脆化感受性を緩和することができるが，製造プロセスや製品形状に制約を受ける課題がある.

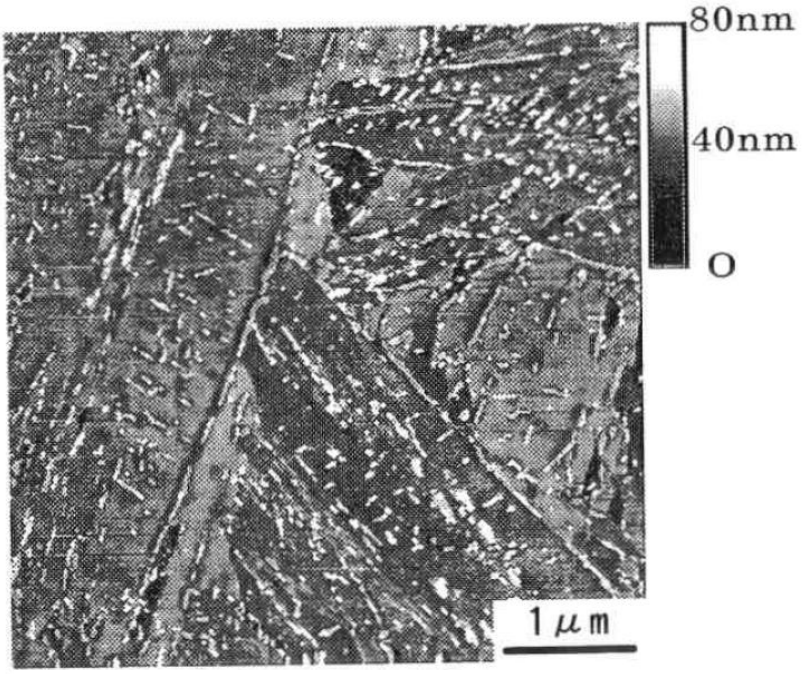
１．５．４　析出物による水素トラップ

木村らは，焼戻しマルテンサイト組織を有する中炭素 Cr-Mo-V 鋼に塩酸を滴下しながら曲げ強度試験を行い，耐水素脆化特性を調べている[31]．Fig. 1-15 に示すように Cr-Mo-V 鋼は SCM435 と比較して破断寿命が長くなっており，耐水素脆化特性が改善している．Cr-Mo-V 鋼は 550℃（823K）以上の温度で SCM440 よりも二次硬化により強度が高くなっており，Cr，Mo，V の微細炭化物に起因する析出強化が原因と考えられている．また，耐水素脆化特性が改善するのは微細炭化物が水素をトラップするためと推察されており，微細炭化物が耐水素脆化特性を改善することが期待される.

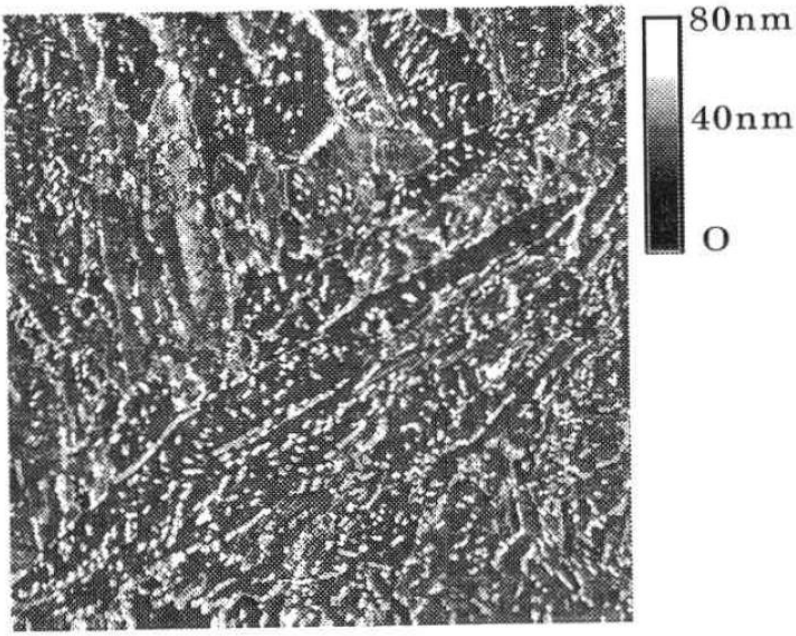
山崎らは，Fig. 1-16 に示す様に中炭素鋼に V を添加することで焼戻しマルテンサイト鋼の耐水素脆化特性が改善することを見出した[32]．これは昇温水素放出曲線において 200℃付近に見られる微細 V 炭化物による水素トラップの効果によるものであると推察されている．すなわち，この微細析出物に水素がトラップされることで，粒界近傍に水素が集積しにくくなるため，耐水素脆化特性が改善すると考えられている.

Takahashi らは低炭素鋼に Ti を添加し，微細に TiC を析出させた試験片に陰極チャージにて重水素を添加した試料の３次元 Atom Probe(3DAP)解析を行っている[33]．重水素は Fig. 1-17 に示す様に微細な TiC の周辺に存在しており，析出物／マトリックス界面に存在するひずみ場に水素がトラップされると推察している.

上記の様に微細な析出物が多く存在すると，析出物に水素がトラップされるため組織的に弱い粒界などへの水素の拡散が抑制され水素脆化耐感受性が向上すると考えられる．この技術は 14T 級の高強度ボルトに採用されている.



(a)Conventional heat-treatment



(b) Morphology control of grain boundary carbide by ausforming

Fig. 1-13 AFM images of quenched and tempered martensitic steel. (a) steel after conventional heat treatment and (b) ausformed and tempered martensitic steel with controlled grain boundary carbide. [29)]

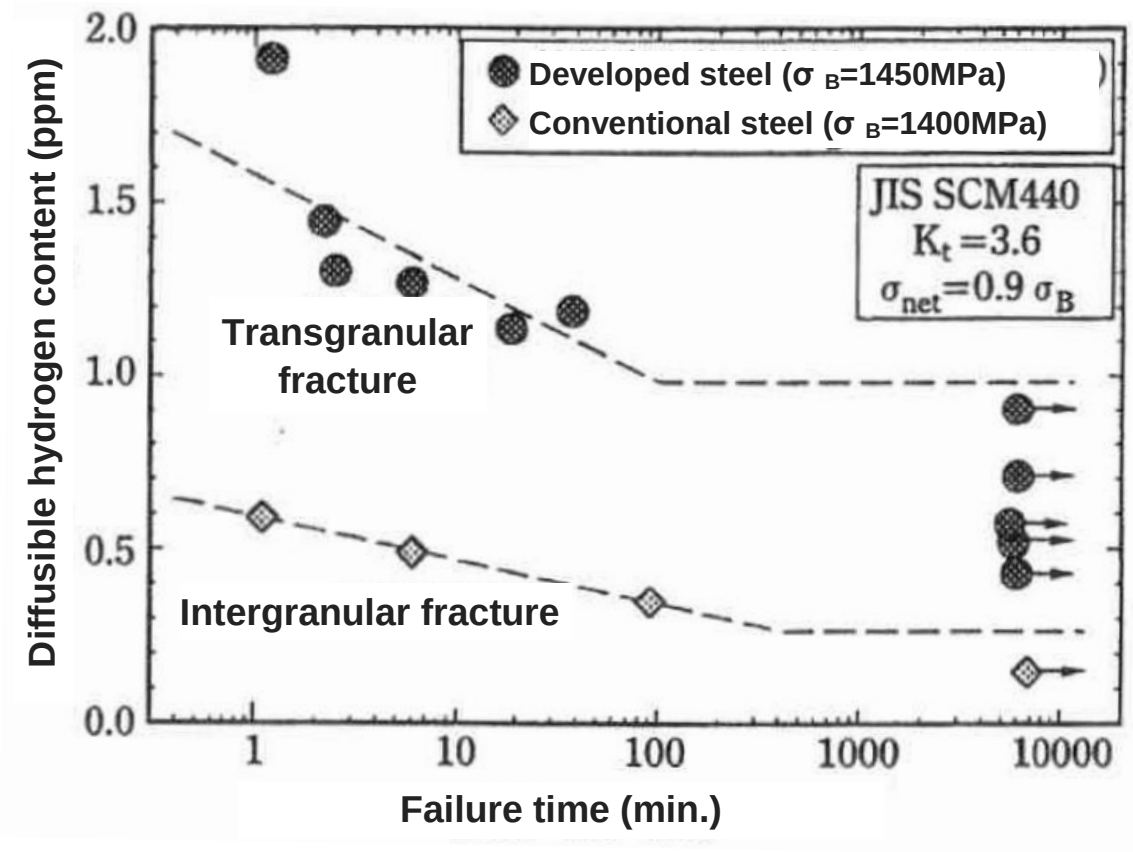


Fig. 1-14 Relationship between diffusible hydrogen content and time to failure caused by delayed fracture. [29)]

T_Q: Quenching temperature

T_T: Tempering temperature

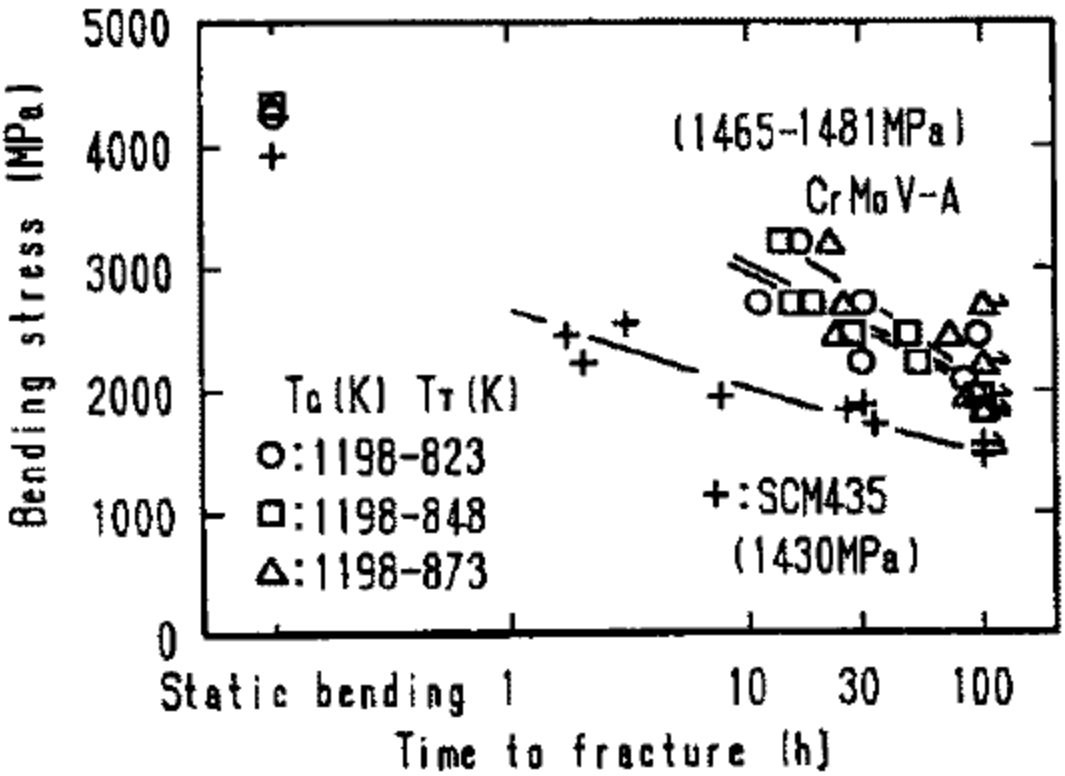


Fig. 1-15 Relationship between bending stress and time to delayed fracture of CrMoV-A steel tempered at various temperatures. [31)]

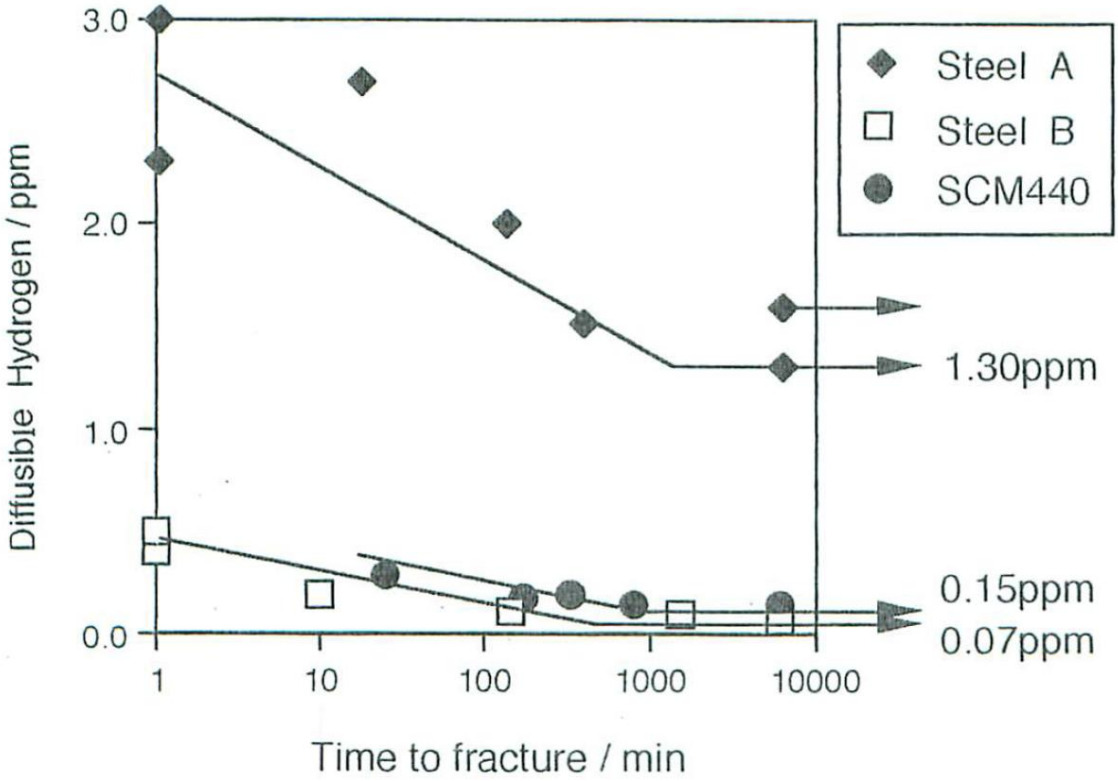


Fig. 1-16 Relationship between diffusible hydrogen content and time to delayed fracture of V-added middle C steel [32]. Tempered martensitic steel with steel A: 0.41%C-0.07%Si -0.51%Mn-1.20%Cr-0.58%Mo-0.35%V, steel B: 0.35%C-0.05%Si-0.25%Mn-1.20%Cr -0.80%Mo and SCM440: 0.41%C-0.21%Si-0.78%Mn-1.22%Cr-0.21%Mo.

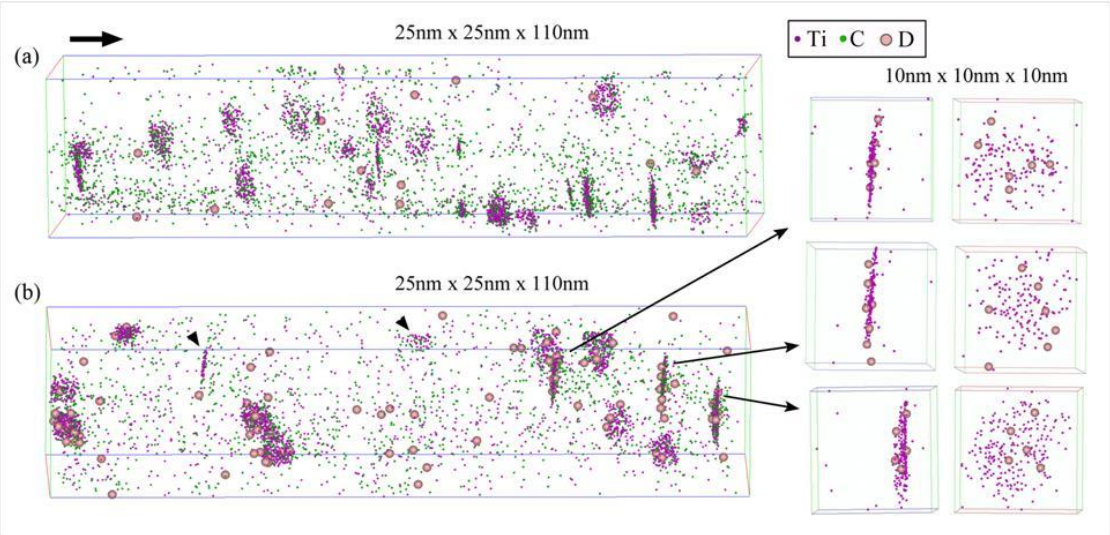


Fig. 1-17 3D AP elemental maps of deuterium-uncharged (a) and charged specimens (b) with very fine TiC. The bold arrow indicates the analysis direction. [33)]

１．５．５　転位の安定化，および空孔の低減

Takai らは水素予添加有無で塑性ひずみを付与した Inconel625 に水素チャージしたサンプルの吸蔵水素量を調べた[34]．その結果，Fig. 1-18 に示す様に水素予添加したサンプルは予添加していないサンプルと比較して吸蔵水素量が増えており，水素存在下での塑性変形時に格子欠陥が増加していることを示唆している．

金子らは，中炭素焼戻しマルテンサイト鋼を用いて，焼戻しままに加え，予ひずみ材およびひずみ時効材の荷重を変えた FIP 試験を行った．Fig. 1-19 に示す様にひずみ時効材の耐水素脆化特性が改善している[35]．これは，ひずみ時効処理による拡散性水素量の低下，炭素でコットレル固着された転位の移動度の低下，さらには空孔の削減による効果であると考えられる．

高炭素伸線パーライト鋼は，高ひずみ加工が施されており，その結果転位ならびに空孔が高密度に存在するため，水素脆化感受性が高いと予想される．しかし，同一強度で比較すると焼き戻しマルテンサイト鋼よりも水素脆化感受性が低い．また，時効処理により降伏応力は高くなるものの，水素脆化感受性がさらに低くなることが知られている．この高炭素伸線パーライト鋼の水素脆化特性を理解するためには，鋼中水素の存在状態を把握し，その存在状態が時効処理によってどのように変化するかを明らかにすることが重要と考えた．本論文では，伸線パーライト鋼に着目して，鋼中水素の存在状態に加えて低温での時効処理にともなう組織変化に着目し，水素脆化特性の変化を調査した．

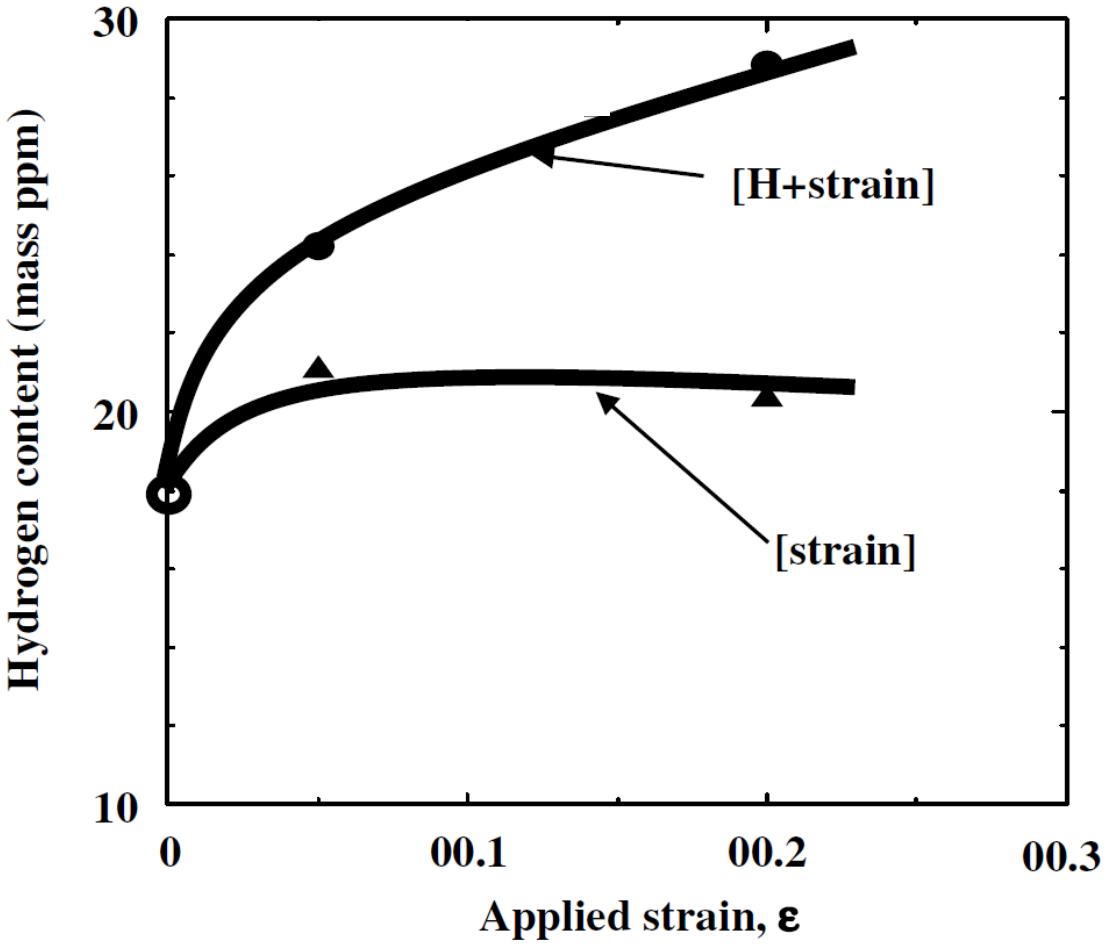


Fig. 1-18 Change in amount of absorbed hydrogen with tensile strain, where hydrogen was charged after tensile test. Two kinds of Inconel 625, with hydrogen pre-charged specimen [H+strain], and without pre-charged specimen [strain] were prepared before tensile test, where hydrogen was pre-charged to saturation level. [34)]

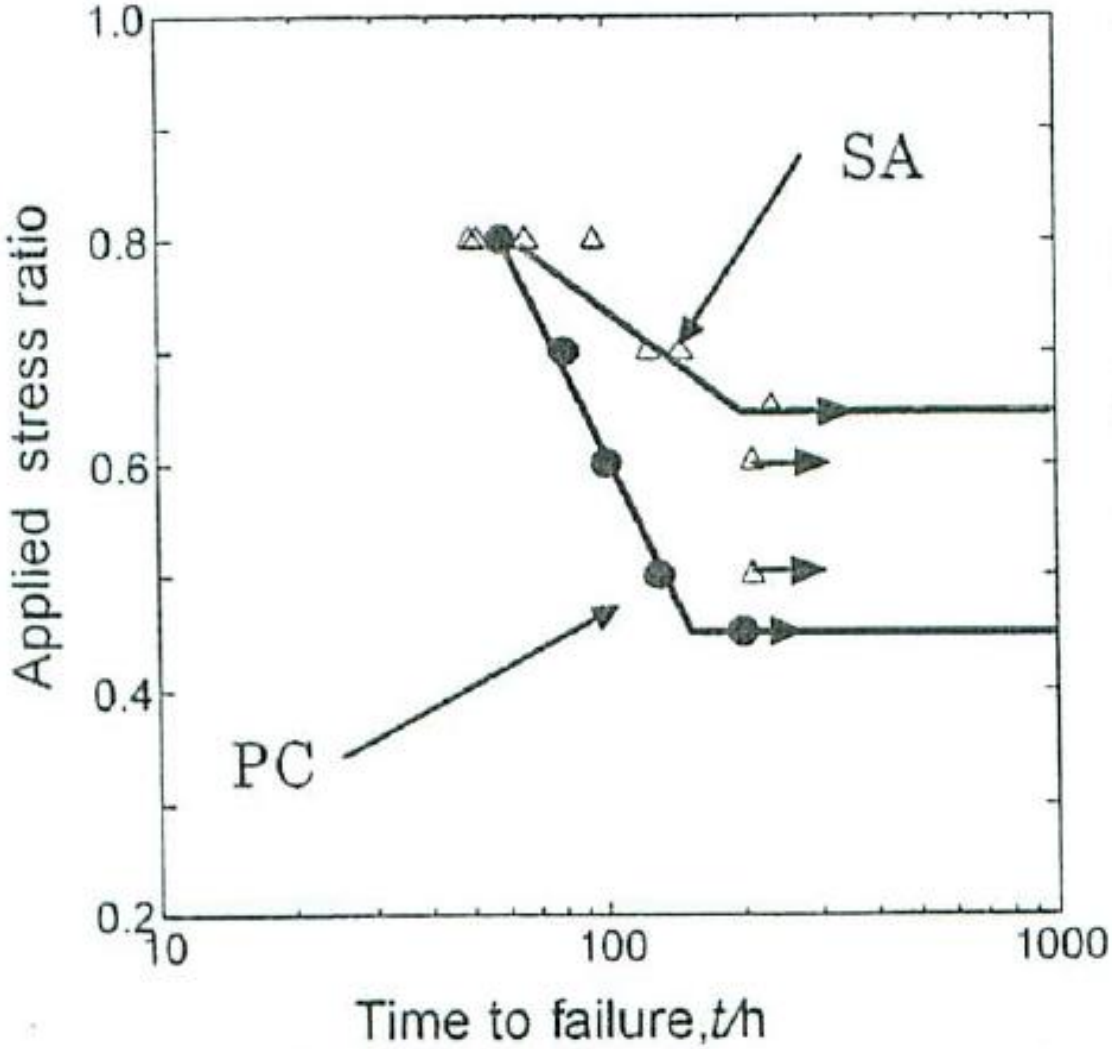


Fig. 1-19 Delayed fracture evaluation by FIP test showing relationship between applied stress and time to failure. [35)]

１．６　本研究の目的と構成

本研究においては，棒鋼，線材の高強度化に伴い顕在化する水素脆化の克服を目指して，主としてパーライト鋼を中心にマルテンサイト鋼も含めて水素脆化メカニズムの解明に一貫して取り組んだ．すなわち，鋼中水素の存在状態を明確にすることはメカニズムを検討する上で重要であるので，特に転位と水素および炭素に着目し転位への偏析に関する両者の競合と水素脆化との関係を明確にすることを第１の目的とした．また，高強度伸線パーライト鋼は高強度であるにもかかわらず耐水素脆化特性に優れるが，低温時効によりさらに耐水素脆化特性が改善される知見を得た．その機構解明を第２の目的とした．本研究における第２章以下の構成は次のとおりである．

第２章では，鋼材中の水素の存在状態を明らかにするため，高炭素鋼の SWRH82B の伸線材を昇温水素分析した．その結果，100℃と 300℃に水素の熱脱離ピークを得た．転位の応力場，および，転位芯による水素のトラップの観点から解析を行い，水素の存在状態を明らかにすることを目的とした．また，高炭素鋼の SWRH82B と中炭素鋼の SCM435 を用い，水素雰囲気中でオーステナイト域に加熱後に焼入れた試験片について室温時効における転位への炭素の偏析を考慮した水素トラップサイトの変化と硬さの変化について調査した．また，炭素量の違いによるマルテンサイト変態開始温度とその後の冷却中の転位への水素と炭素の偏析に関する競合現象についても検討し，水素の存在状態を炭素との競合現象で統一的に理解することを目的とした．

第３章では，第２章で明らかとした転位の応力場および転位芯による水素トラップを水素の拡散シミュレーションによる昇温脱離プロファイルの解析により，検証することを目的とした．また，拡散シミュレーションを行うことにより，室温時効時の転位に対する水素と炭素の競合現象についても検証することを目的とした．

第４章では，高炭素（SWRH82B）の伸線パーライト鋼を用いて低温時効処理と水素脆化感受性との関係について調査した．100℃および 300℃で時効することにより伸線ままと比較し，降伏強度が増加した．一方では，低温時効処理により SSRT 試験における破断応力の低下や定荷重試験における破断時間の低下が緩和され，耐水素脆化特性が改善された．本章では上記のような伸線パーライト材の低温時効にともなう強度と水素脆化感受性の変化を明らかとすることを目的とした．

第５章では，高炭素鋼の SWRH82B を用いて伸線パーライト鋼の低温時効による水素脆化感受性の低下を低温時効中の組織変化の観点から調査することを目的とした．伸線パーライト鋼の伸線まま材と低温時効処理材の TEM（Transmission Electron Microscopy）観察を行った．特に，TEM を用いたナノビームプリセッション電子回折法による微小領域の結晶方位解析（TEM 方位マッピング）により，伸線パーライト鋼の低温時効に伴う組織変化（回復や再結晶）と水素脆化感受性との相関を明確にすることを目的とした．

第６章は結論である．

第１章の参考文献

1. 松山晋作：遅れ破壊，日刊工業新聞社，東京, (1989), 18.
2. 浜田栄治，林健次，露木寿：日本鉄道施設協会誌, 44(2006), 240.
3. 相原俊弘：建築技術, 300(1976), 119.
4. 松山晋作：遅れ破壊，日刊工業新聞社，東京, (1989), 67.
5. A. Ikeda, F. Terasaki and M. Kowaka: Tetsu-to-Hagane, 65(1979), 433.
6. C. A. Zapffe: J. Iron Steel Int., 154(1946), 123.
7. A. Sieverts: Z. Phisik Chem., 60(1907), 169.
8. W. Geller and T. H. Sun: Arch Eisenhuttenw, 21(1950), 423.
9. 栗原利喜雄：鉄道技術研究報告, 1181(1981).
10. J. G. Morlet, H. H. Jhonson and A. R. Toroiano: JOSO, 189(1958), 37.
11. R. A. Oriani and P. H. Joseohic: Acta Met, 22(1974), 1065.
12. 南雲道彦，水素脆性の基礎，培風館, (2008), 29.
13. U. Essmann and H. Mughrabi: Phil. Mag. A, 40(1979), 731.
14. A. Vehanen, P. Hautojarvi, J. Johansson, J. YI-Kaupplia and P. Moster: Phys. Rev. B, 25(1982), 762.
15. M. Nagumo: Mater. Sci. Tech., 20(2004), 940.
16. C. D. Beachem: Metall. Trans., 3(1972), 437.
17. T. Tabata and H. K. Birnbaum: Scr. Metall., 18(1984), 231.
18. Technical Report, Reports on Prestressing Steel: 5. Stress corrosion cracking resistance test for prestressing tendons, Fédération Internationale de la Précontrainte, (1980).
19. M.Q.Wang, E.Akiyama and K.Tsuzaki: Mater. Sci. Eng., A398(2005), 37, D.G.Enos and J.R.Scully: Metall. Mater. Trans. A, 33A (2002) 1151.
W.Urushihara, F.Yuse, T.Nakayama, Y.Namimura and N.Ibaraki: Kobe Steel Eng. Rep., 52 (2002) 57.
20. Y.Hagihara, C.Ito, N.Hisamori, H.Suzuki, K.Takai and E.Akiyama: Tetsu-to-Hagané, 94 (2008), 215.
21. 山崎真吾：　日本ねじ研究協会誌, 28(1997), 353.
22. 松岡和巳，宇野暢芳，秋山英二，原田宏明，萩原行人，松山晋作：鋼構造論文集, 20(2013), 29.
23. K. Isokawa and K. Namiki: Denki Seiko, 54 (1983), 75.
24. S. Komazaki S. Watanabe and T. Misawa: ISIJ International, 43(2003), 1851.
25. 並村裕一，特殊鋼：44(1995), 34.
26. Y. Kikuta, T. Araki and T. Kuroda: Journal of JWS, 44(1975), 431.

27. K. Hirano, H. Kobayashi, H. Kayakabe and H. Nakazawa: Trans. Jpn. Soc. Mech. Eng., A46(1980), 1174.
28. 松山晋作：遅れ破壊，日刊工業新聞社，東京, (1989), 81.
29. M. Matsuoka: 金属, 73(203), 25.
30. Y. Matsumoto, K. Takai, M. Ichiba, T. Suzuki, T. Okamura and S. Mizoguchi: Tetsu-to- Hagane, 99(2013), 236.
31. T. Kimura and S. Nakamura: Denki-Seiko, 65(1994), 31.
32. S. Yamazaki, F. Ishikawa and T. Takahashi: CAMP-ISIJ, 9(1996), 1493.
33. J. Takahashi, K. Kawakami, Y. Kobayashi and T. Tarui: Scripta Materialia, 63(2010), 261.
34. K. Takai, H. Shioda, H. Suzuki and M. Nagumo: Acta Mater, 56(2008), 5158.
35. T. Kaneko, H. Ito, K. Suzuki, K. Takai, Y. Hagiwara, K. Naito, T. Okamura and S. Mizoguchi: CAMP-ISIJ, 19(2006), 527.

第２章　伸線加工および変態時に導入された転位への水素トラップと炭素偏析の競合現象

２．１　緒言

鋼材の更なる高強度化を推進する上で水素脆化はその阻害因子となっており，従来から水素脆化メカニズムに関する多くの研究がなされている．一般的に，環境から鋼材に侵入した水素量が限界拡散性水素量を越えると水素脆化が生じる[1)]．ここで，限界拡散性水素量とは，鋼材の強度レベルや応力状態で決定される水素量であり，これ以上の拡散性水素が鋼材中に存在すると水素脆化が発生する．鋼材中の水素の存在状態として格子間位置以外にも，空孔，ボイド，転位や析出物界面などが知られている[2),3),4)]．格子間位置に存在する水素は室温で容易に拡散する．例えば引張応力下において中炭素焼戻しマルテンサイト鋼の旧オーステナイト粒界近傍に水素が拡散集積し，粒界強度を低下させて水素脆化を引き起こすことが知られている．微細析出物界面の水素は界面の応力場にトラップされるため拡散が困難となり，一般的に無害と考えられている．ボイドにトラップされる水素も同様である．一方，水素は空孔や転位と相互作用を持つ．すなわち，水素は塑性変形で形成される空孔との相互作用を通して空孔を安定化させると考えられている[5)]．また，水素は転位の応力場あるいは転位芯にトラップされると考えられている[5),6),7)]．上記のように鋼材中には様々なトラップサイトがあり，水素脆化を議論するためには鋼材中のどこに水素が存在しているのか，すなわちその存在状態を解明することが重要である．

水素の存在状態の解明には，マクロな実験手段として昇温脱離分析（TDA: Thermal Desorption Analysis）が良く知られている[8)]．また最近では，3DAP(Three Dimensional Atom Probe)を用いて微細 Ti 析出物近傍にトラップされた水素の直接観察も報告されている[9)]．しかしながら，格子欠陥による水素トラップについては，直接的な観察は一般的に困難であり，詳細な検討は行われておらず未だ明確になっていないところも多い．

高井らは純鉄を用いて伸線加工を行い，伸線加工ひずみの増加に伴って水素チャージ時にトラップされる水素量が増加していることを示している[10)]．伸線加工ひずみの増加に伴って転位，原子空孔クラスターに起因した水素トラップサイトが増加していると説明している．しかしながら，転位による水素トラップ状態の詳細については明らかにしていない．

松井らは高純度鉄単結晶を用いて引張試験の途中で水素チャージを行った．水素の存在によって高純度鋼では軟化を示した[11)]．その原因は，らせん転位の易動度が増加したと推察されている．一方，浅野らは高 Cr 鋼を用いて引張試験の途中で水素チャージを行い，水素の存在によって高 Cr 鋼では硬化を示した[12)]．その原因は水素による固溶強化と推察されている．

南雲らは極低炭素鋼を用いて水素チャージ後の 3 点曲げ試験を行っており，水素の存在によって延性き裂成長抵抗が低下することを示している[13)]．その原因として，曲げ試験時に転位間の相互作用により形成される空孔が水素により安定化するため，延性き裂の伝播

抵抗が低下すると推察している．Enomoto らは，高強度マルテンサイト鋼の TDA 曲線の予測を McNabb-Foster 式[14]に転位への C 偏析理論[15]を取り入れて評価した[7),16]．その結果，TDA で見られる二つのピークは，転位の応力場にトラップされる約 100℃に現れる第一ピークと転位芯にトラップされる約 300℃に現れる第二ピークから成ることを実験と計算機シミュレーションから明らかとした．しかし，検討内容は計算機シミュレーションが中心となっており，実験的な検証には未だ余地があるように思われる．

転位の力学挙動に及ぼす水素の影響として，転位の易動度が水素により助長される HELP (Hydrogen Enhanced Localized Plasticity) 理論[17]は良く知られている．その機構として，固溶水素が転位の回りに雰囲気を作り応力場を緩和させ，転位と障害物との相互作用を低下するモデルが考えられている．一方，武富らは第一原理計算を用いて，α鉄中の刃状転位の運動に要するエネルギー障壁を NEB (Nudged Elastic Band) 法を用いて評価した[18]．水素濃度が低い場合には負荷応力に依存して転位の易動度の増加(軟化)と減少(硬化)の双方が生じ，水素濃度が高い場合には硬化が生じることを示唆する結果を得た．

上記のように水素トラップサイトや水素と転位との相互作用に関しては様々な議論があるが，破壊の素過程の一つである塑性変形を支配する転位と水素との関係を理解することは重要である．

中炭素機械構造用鋼においては，高強度鋼の代表組織である焼戻しマルテンサイト組織を利用するが，焼入れ時の変態の際に高密度の転位が導入される．また，高炭素鋼線では，転位は線材の伸線加工を通して導入される．これら熱処理時もしくは塑性加工時に導入される転位は，応力負荷時に水素と何らかの相互作用を起こすと推察される．一方，固溶炭素が存在すると，転位への水素トラップと転位への炭素の偏析は競合現象となることが予想される．羽木らは極低炭素鋼を用いて塑性加工後の時効変化および水素透過特性から水素と炭素が転位の応力場で偏析の競合が起きていると推察している．しかしながら，時効特性は転位の応力場だけではなく，転位芯も影響を及ぼすことが考えられ，転位芯での競合現象についてはその関係はまだ明らかにされていない．したがって，水素脆化を理解するためには，さらに詳細に転位周りの水素の存在状態について理解を深めることが重要である．

そこで，本研究では，転位と水素との相互作用を炭素の転位への偏析を考慮して理解を深めることを目的に，以下の２つの検討を行った．一つ目は炭素量を変えた鋼を焼入れる際に，マルテンサイト変態で導入される転位と水素との相互作用を Ms 点と冷却中の水素および炭素の転位への拡散，および室温での時効現象の観点から調査することを目的とした．二つ目は，伸線加工によって導入される転位と水素との相互作用について室温での時効時間を変化させて調査することから，水素の存在状態および水素や炭素と転位との相互作用を明らかにすることを目的とした．常温での時効に伴う硬度変化の起源を考慮して，水素の転位によるトラップメカニズムの妥当性を総合的に検証した．

２．２　実験

２．２．１　供試材

供試材は高炭素鋼の SWRS82B(0.8 mass%C 鋼)および SCM435(0.35 mass% C 鋼)を用いた．SWRS82B は 122mm×122mm 断面のビレットを 1100℃に加熱後，φ12mm およびφ5.5mm に熱間圧延した．圧延材の組織はパーライト組織であった．また，SCM435 はφ5.0mm の市販品を素材とした．組織は球状化セメンタイトを第 2 相として含むフェライト組織であった．素材の化学成分を Table 2-1 に示す．

２．２．２　伸線加工材の室温電解水素チャージ

伸線パーライト鋼における水素の存在状態変化を調べるため，φ12mm の SWRS82B を用いてφ5.0mm まで室温で伸線を行い,長さ 100mm に切断し,その後陰極水素チャージを行った．陰極水素チャージ条件は，ガラス製の容器に 3 mass% NaCl＋3 g/l　NH4SCN 溶液 500mℓ を入れ，φ0.5mm の Pt 線材を容器内側にらせん状に配したものの中心にサンプルを浸漬させた．この白金線に陽極，サンプルに陰極を接続し，サンプルの表面積に対して 0.2 mA/cm の電流密度になるように電流を流し，室温にて水素チャージを行った．水素チャージ時間は 18hr であり，水素チャージ終了後，超音波洗浄器にて２分間アセトン洗浄を行い，乾燥を行った．サンプルは，乾燥後直ちに液体窒素中に冷却したものと，大気中で 1 ヶ月間室温放置後に液体窒素中に冷却したものを用意し，水素分析するまでの間，液体窒素中に保管した．

２．２．３　水素雰囲気加熱による水素チャージ

高温で鋼材中に侵入させた水素の室温における存在状態の変化を調べることを目的に，φ5.0mm×100mmL の SCM435 およびφ5.5ｍｍ×100ｍｍからφ5.0 まで研削を行った SWRS82B および SCM435 を用いて以下の熱処理を行った．実験室において 1atm の水素雰囲気で 950℃に 1 時間加熱後，油焼入れを行った．線径がφ5.0mm の場合，950℃で 1 時間加熱すると，鋼材中の水素量は，加熱雰囲気の水素分圧に平衡する水素量（約 3mass ppm）で飽和していると考えられる．油焼入れ後，直ちにエメリー紙にて表面の付着物を除去するために金属光沢が出るまで研磨した．SWRS82B は研磨直後および室温にて 1 週間，２週間，４週間，放置後に水素分析および硬さ測定を行った．SCM435 では，研磨直後および室温にて 1 日，２日，４日，７日放置し，1 日，２日，４日，７日放置後の水素分析および，1 日，２日，４日，７日放置後の硬さを測定した．ビッカース硬度計を用いて，C 断面の 90°毎に表層から中心までの距離の半分の位置である 1/4d 部の４箇所と中心の１箇所の硬さを測定し，それらの平均硬さを代表的な硬度として用いた．

Table 2-1 Chemical composition of steels used (mass%).

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	N	O
SWRS82B	0.82	0.19	0.75	0.017	0.015	---	---	0.0035	0.0015
SCM435	0.35	0.21	0.73	0.016	0.012	1.01	0.19	0.0039	0.0012

２．２．４　鋼材中水素の分析方法

水素分析は，ガスクロマトグラフィーを用いた昇温脱離分析法にて行った．測定前にアセトンでφ5㎜×100㎜Ｌの棒状試料を超音波洗浄し，乾燥後に昇温用加熱炉の中にある石英管中に挿入し，キャリアガスで置換が終了した後に測定を開始した．アセトン洗浄から測定開始までの間は，約 12 分である．昇温速度は 100℃/hr であり，測定は 800℃まで行った．また，高温側で発生するバックグラウンドを差し引くために，測定終了後にサンプルを挿入したまま同条件で昇温分析した．測定値は，各測定温度での初回の分析結果から 2 回目の分析結果を差し引いたものを用いた．

２．３．結果

２．３．１　伸線パーライト鋼の水素存在状態変化

Fig. 2-1 に SWRS82B(0.8 mass% C 鋼)の伸線材を電解水素チャージし，室温にて放置した材料における水素の昇温離脱曲線を示す．水素チャージ直後では，100℃付近に第一ピークの水素および 300℃付近に第二ピークの水素が見られる．しかし，一ヶ月放置後には第一ピークの水素はほぼ消失するものの，第二ピークの水素は殆ど変化が見られなかった．第一ピークの水素はEnomotoら[7)]によると転位の応力場にトラップされた水素でありトラップ力が弱いため，室温放置中に水素が拡散しサンプル表層から脱離したためと考えられる．一方,高温側の第二ピークの水素は Enomoto ら[7)]によると転位芯にトラップされた水素と考えられる．転位芯と水素との相互作用は強く，室温では水素が転位芯にトラップされたままの状態であり水素量に変化がなかったものと推察した.

２．３．２　0.8 mass% C 鋼の水素雰囲気焼入れまま材の水素の存在状態の変化

Fig. 2-2 に SWRS82B(0.8 mass% C 鋼)を 1atm の水素雰囲気中で 950℃に加熱し，油焼入れを行った試料を室温放置した場合の水素の昇温離脱曲線を示す．0.8 mass% C 鋼では，焼入れ直後では 100℃付近に第一ピークの水素および 300℃付近に第二ピークの水素が見られた．しかしながら，室温で 1 週間放置すると第一ピークの水素と共に第二ピークの水素も著しく減少しており，Fig.2-1 に示した 0.8 mass% C 鋼の伸線パーライト鋼と大きく異なる挙動を示した.

Fig. 2-3 に SWRS82B(0.8 mass% C 鋼)を 1atm の水素雰囲気中で 950℃に加熱し，油焼入れを行ったものの室温放置における硬さ変化を示す．室温に 1 週間放置すると硬さが著しく増加しており，常温での時効により転位芯への炭素の偏析が時間とともに進行し，2 週間ほどで飽和状態になっていることが示唆される.

２．３．３　0.35mass%C 鋼の水素雰囲気焼入れまま材の水素存在状態変化

Fig. 2-4 に SCM435(0.35 mass% C 鋼)を用いて 1atm の水素雰囲気中で 950℃に加熱し，油焼入れを行った場合の水素昇温離脱曲線を示す．0.8 mass% C 鋼と異なり 0.35 mass% C 鋼では，焼入れ直後は 100℃付近の第一ピークの水素のみ見られ，300℃付近の第二ピークの水素は認められなかった．また，第一ピークの水素は放置時間が長くなると減少する．第一ピークの水素は転位の応力場に弱くトラップされた水素と考えられるため，室温で容

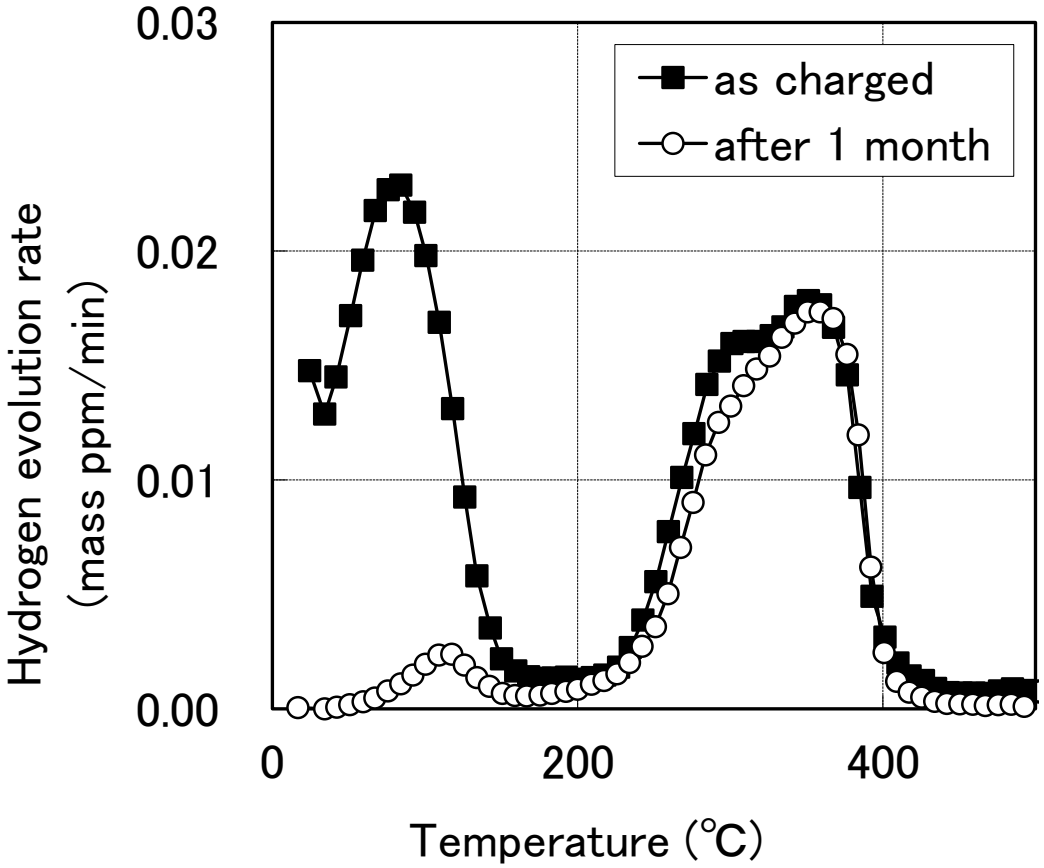


Fig. 2-1 Hydrogen thermal desorption analysis (TDA) curves for 0.8 mass% C pearlitic steel drawn at 79.0% at room temperature together with that after aging at room temperature for 1 month.

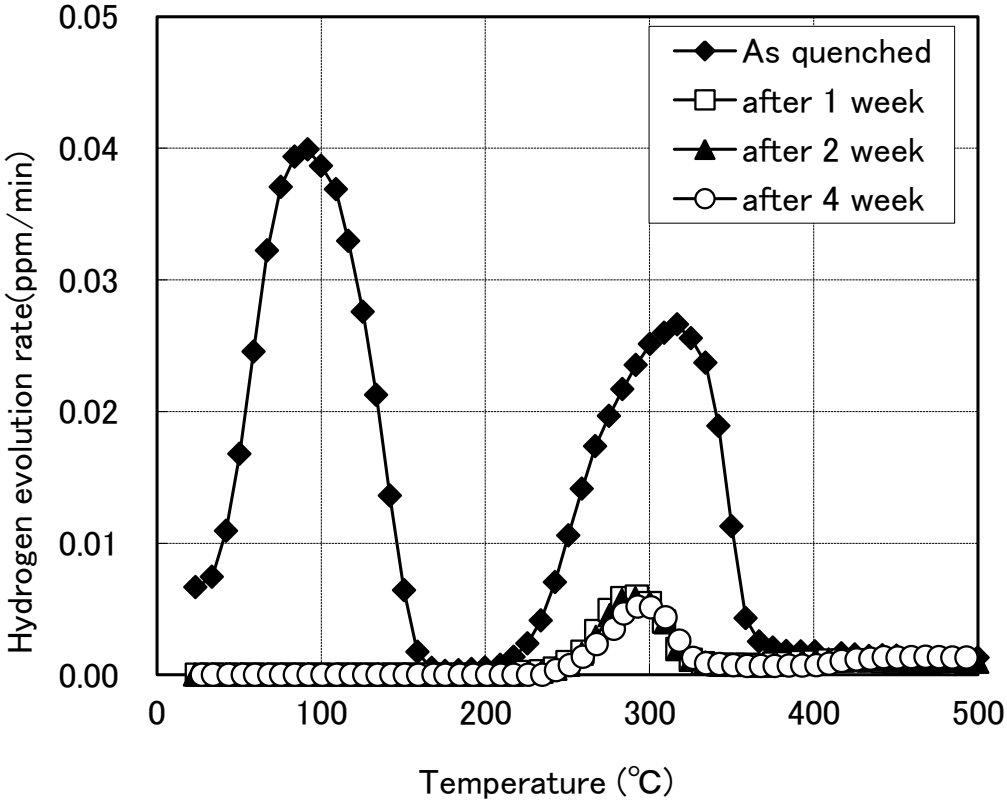


Fig. 2-2 Changes in TDA curves with aging at room temperature of 0.8 mass% C steel annealed at 950℃ in hydrogen atmosphere followed by quenching.

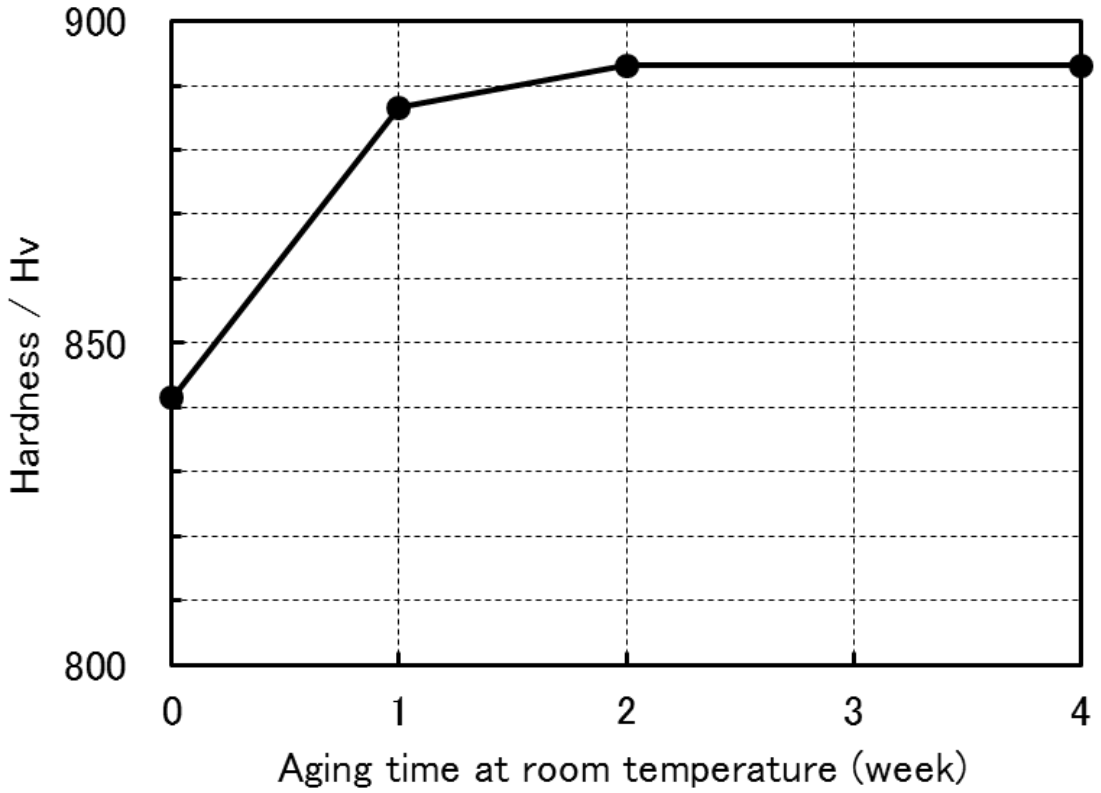


Fig. 2-3 Changes in Vickers hardness with aging at room temperature of 0.8 mass% C steel annealed at 950℃ in hydrogen atmosphere followed by quenching.

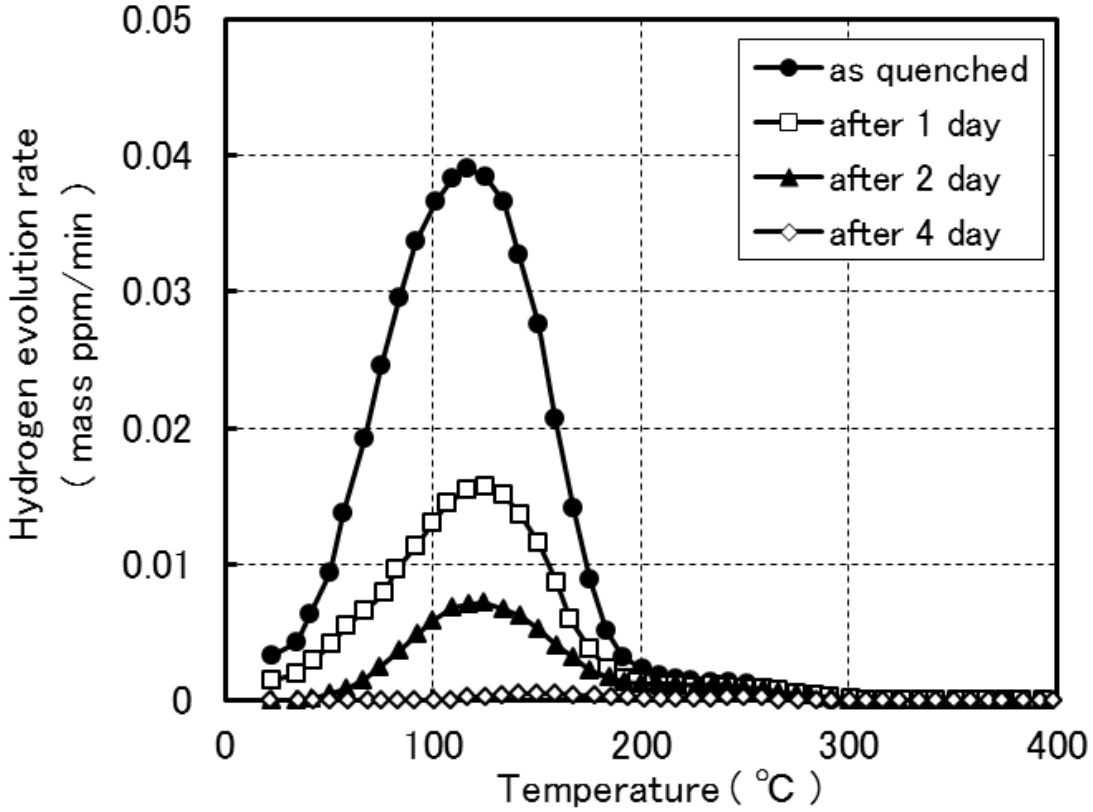


Fig.2-4 Changes in TDA curves with aging at room temperature of 0.35 mass% C steel annealed at 950℃ in hydrogen atmosphere followed by quenching.

易に拡散し表層から離脱したためと考えられる.

Fig. 2-5 に SCM435(0.35 mass% C 鋼)を 1atm の水素雰囲気中で 950℃に加熱し，油焼入れを行った試料の室温放置における硬さ変化を示す．この場合には室温放置しても硬さの変化はない．これは，室温放置による転位芯への炭素の偏析に伴う時効硬化に時間依存性がないことから，油焼き入れ中に炭素が転位に偏析したことを示唆している．上記の推察は，Fig. 2-4 に示したように，水素昇温脱離曲線に油焼き入れままで 300℃付近の第二ピーク，すなわち転位芯にトラップされた水素のピークがないことに対応する.

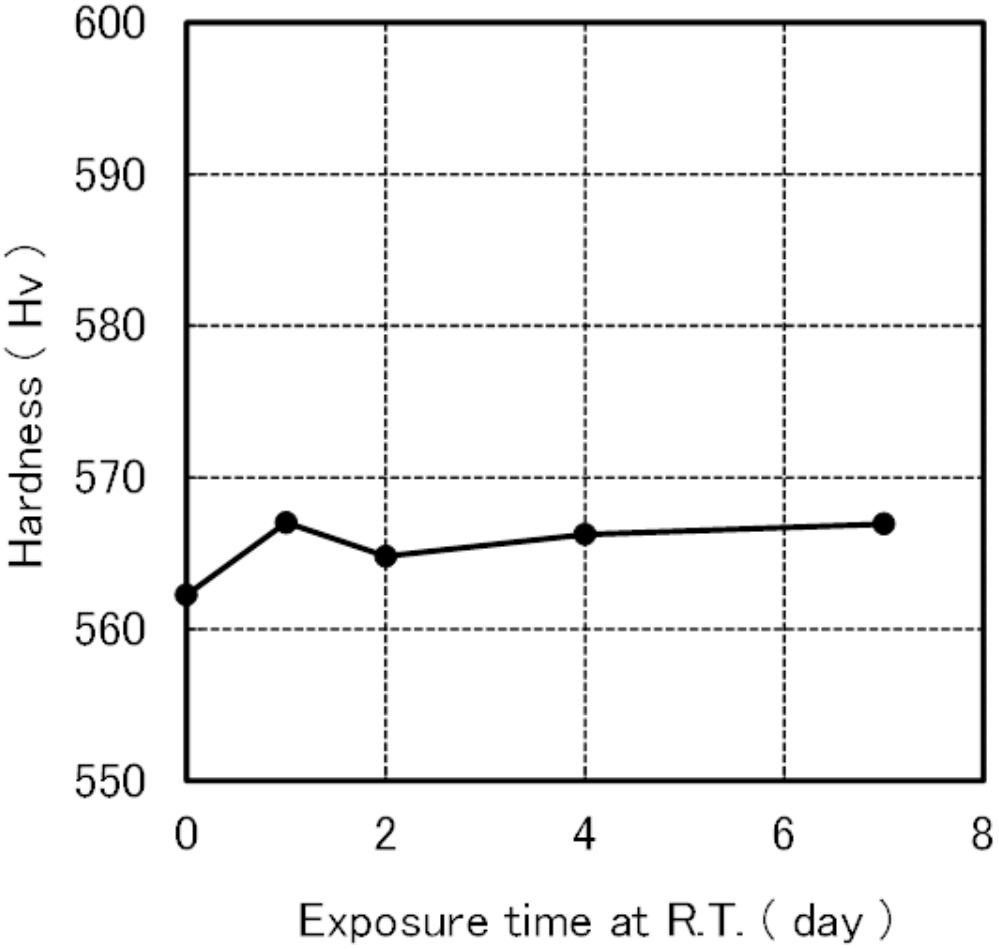


Fig. 2-5 Changes in Vickers hardness with aging at room temperature of 0.35 mass% C steel annealed at 950℃ in hydrogen atmosphere followed by quenching.

２．４．考察

100℃付近の第一ピークの水素は，0.35 mass% C および 0.8 mass% C 鋼の焼入れままおよび 0.8 mass% C 鋼の伸線材に認められ，高井ら[10]が説明している，原子空孔や転位の応力場にトラップされた水素と推定される．一方，300℃付近の第二ピークの水素は，0.35 mass% C の焼き入れままマルテンサイト鋼では見られず，0.8 mass% C のパーライト鋼の伸線材および 0.8 mass% C 鋼の焼入れまま材において見られた．また，0.8 mass% C 鋼の焼入れまま材を室温で放置すると硬さが増加し，一方では第二ピークの水素量が減少した．したがって，第二ピークの水素は，Enomoto ら[7]が指摘するように，転位芯へトラップされた水素と推察される．この 300℃ピークの水素が転位芯にトラップされた水素であることを，マルテンサイトの転位密度と水素および炭素の焼き入れ中の拡散から以下のように検証した．

Fig. 2-6 はマルテンサイト組織において，転位，および水素，炭素の位置関係を模式的に示す．ここで，焼き入れままマルテンサイトにおける炭素量は今回実験に用いた 0.35 mass%と 0.80 mass%に相当する量であり，水素量は昇温脱離法から得られた分析値の 3.0 mass ppm を用いた．転位密度は一般的にマルテンサイト鋼で言われている 10^{16} 1/m^2 を用いた．この転位密度の転位が均一に配置していると仮定すると，平均的な転位間距離は 10nm となる．また，水素の平均原子間距離は 4.06nm であり，炭素の原子間距離は炭素量が 0.80mass％のときには 0.680nm，0.35mass%のときには 0.897nm である．したがって，水素と転位との距離は 2.03nm,炭素と転位との距離は炭素量が 0.80mass％のときには 0.340nm，炭素量が 0.35mass%のときには 0.449nm である．

転位はマルテンサイト変態時に導入されるため，転位芯への侵入型固溶元素のトラップを検証するにはマルテンサイト変態開始温度（Ms）付近における水素や炭素の拡散係数が重要となる．この際，転位を考慮した拡散を検討する必要がある．すなわち，転位を利用せず体拡散する場合の拡散係数（D_a）は，(1)式のように表される．

$$D_a = D_0 \exp(-Q/RT) \tag{2-1}$$

ここで，D_0＝1.24×10-5(m^2/s)，Q：拡散の活性化エネルギーである．

一方，転位を利用した拡散係数（D_d）は，(2)式のように表される[19]．

$$D_d = D_0 \exp(-Q/RT) / \{1 - K_d + K_d \exp(-E_d/RT)\} \tag{2-2}$$

ここで，K_d：トラップサイト密度（$=\pi r^2 \rho$），ρ：転位密度（1x10^{16} 1/m^2），r: 転位上の偏析半径(=1.0×10^{-9}m)，E_d：転位と侵入型固溶元素の相互作用エネルギー(=27kJ/mol)である[19]．この E_d は転位の応力場におけるトラップエネルギーに相当する．

Fig. 2-7 に転位を考慮した拡散係数の温度依存性を示す．炭素は各温度において水素よ

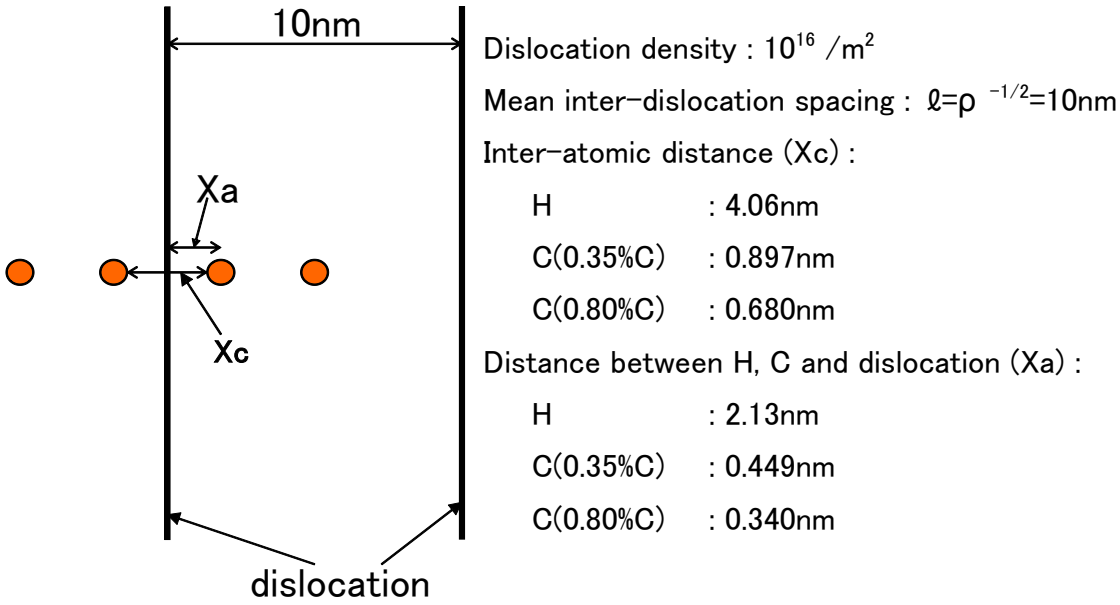


Fig. 2-6 Schematic illustration showing the arrangements of dislocations, and interstitial atoms such as hydrogen and carbon in martensite assuming their uniform distributions.

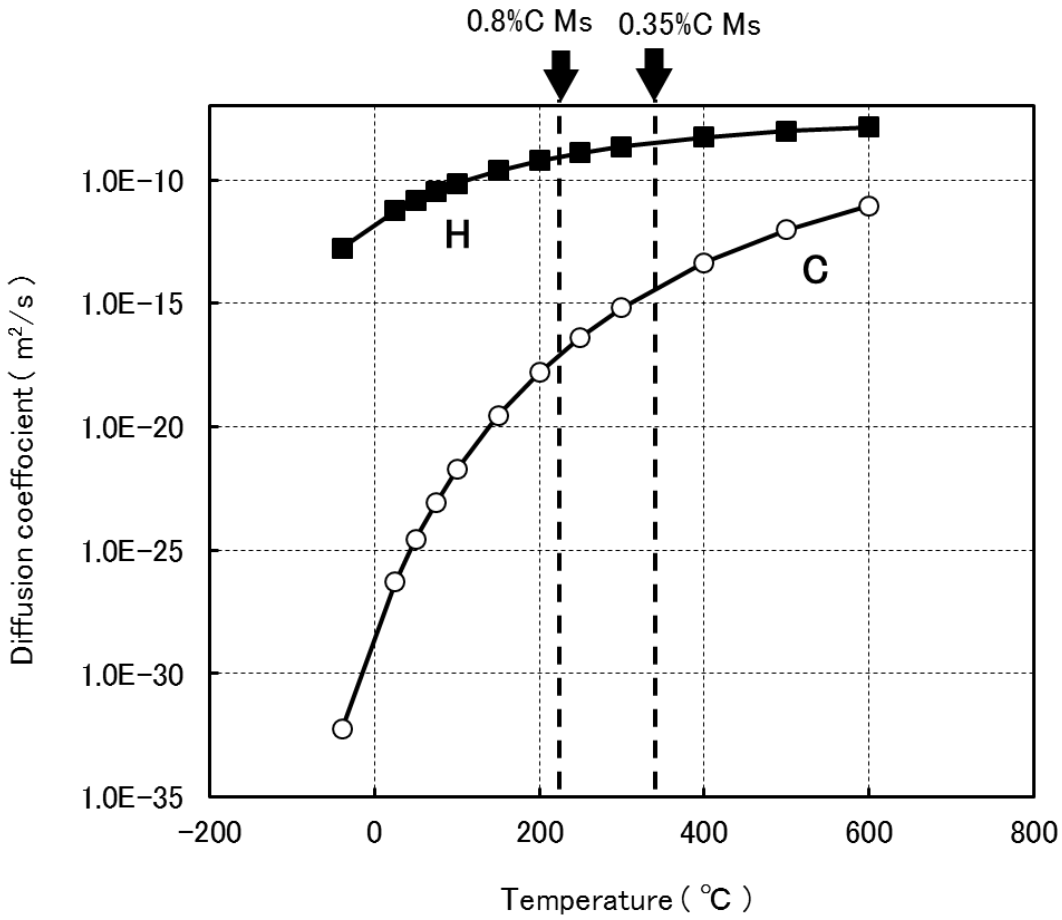


Fig. 2-7 Temperature dependence of diffusion coefficients of hydrogen and carbon taking into consideration the effect of dislocation.

りも拡散係数が小さく，特に300℃以下の低温になるとその差が著しく大きくなる．

既に述べた転位と水素および炭素との距離を拡散するための温度と時間の条件をFig.2-8に示す．ここで，水素および炭素の拡散距離は上で求めたD_dを利用して求めた．Ms点をAndrewsの式[19]に基づき評価すると0.35mass%鋼では約340℃であるので，この場合には転位へのHとCの到着時間がほぼ同じとなる．水素と炭素の転位芯との結合(トラップ)エネルギー[16]はそれぞれ42kJ/mol[21]，および63.6kJ/mol[22]であり，0.35 mass% C鋼では焼入れ時に既に転位芯にCがトラップされていると予想される．

一方，0.80 mass% 鋼では，Ms点が約220℃と推定され0.35mass%C鋼より120℃程度低温となる．したがって，Fig. 2-8 から明らかなように，この場合には焼入れ時に転位芯に水素が先に到達していると推察される．しかしながら室温で放置すると，転位周りに拡散してきた炭素は，水素と比較して相互作用エネルギーが高いため，転位芯にトラップされている水素と置換すると考えられる．すなわち室温での時効では，転位芯トラップサイトにおいて水素から炭素への置換が徐々に進行することで第二ピークの水素量は低下し，一方では硬度が上昇すると考えられる．

以上の考察を模式的に示したものがFig. 2-9およびFig. 2-10である．0.35mass%C鋼と0.80mass%鋼ではMs点が異なる．Ms点が高い0.35mass%C鋼では，転位周りに到着する時間が水素と炭素でほぼ同じであるため，焼入れままにおいても転位芯はほぼ炭素で占有される．その結果，焼入れまま材においても300℃ピークの水素は認められなかったものと考えられる (Fig. 2-9 a)．また，室温放置における硬さの変化も現れなかったと推定される．

一方，0.80mass%C鋼においてはMs点が低いため，焼入れ直後には転位芯に先に水素が到着・トラップされているため，水素昇温脱離曲線における300℃付近の第二ピークの水素として検出されたものと考えられる (Fig. 2-9 b)．しかしながら焼入れままマルテンサイトはマトリックス中に過飽和に炭素が固溶しており，この固溶炭素は室温放置時に転位に拡散し，Fig. 2-10 a)および b)に示すように転位芯にトラップされている水素と入れ替わることで300℃ピーク水素量が減少し，一方では硬さが増加したと推察した．

0.80 mass% C 鋼の伸線パーライト材は，伸線加工により導入された転位の応力場ならびに転位芯にトラップされた水素がそれぞれ100℃付近，および300℃付近に観測される．この 100℃ピークの水素は焼入れままマルテンサイトと同様に弱いトラップサイトであるため，室温放置の際に拡散し試料表面から放出されたため，減少したと考えられる．一方，転位芯にトラップされた水素は，焼入れままマルテンサイトと異なり，パーライト鋼では入れ換わる固溶Cが殆ど無いために室温放置においても300℃付近のピークは減少しなかったと考えられる．この固溶 C 量の差が 0.80 mass% C 鋼の伸線パーライトと焼入れままマルテンサイト鋼で大きく異なるため，300℃ピークの水素の室温での時効に伴う挙動に著しい違いを生じさせたものと推定した．

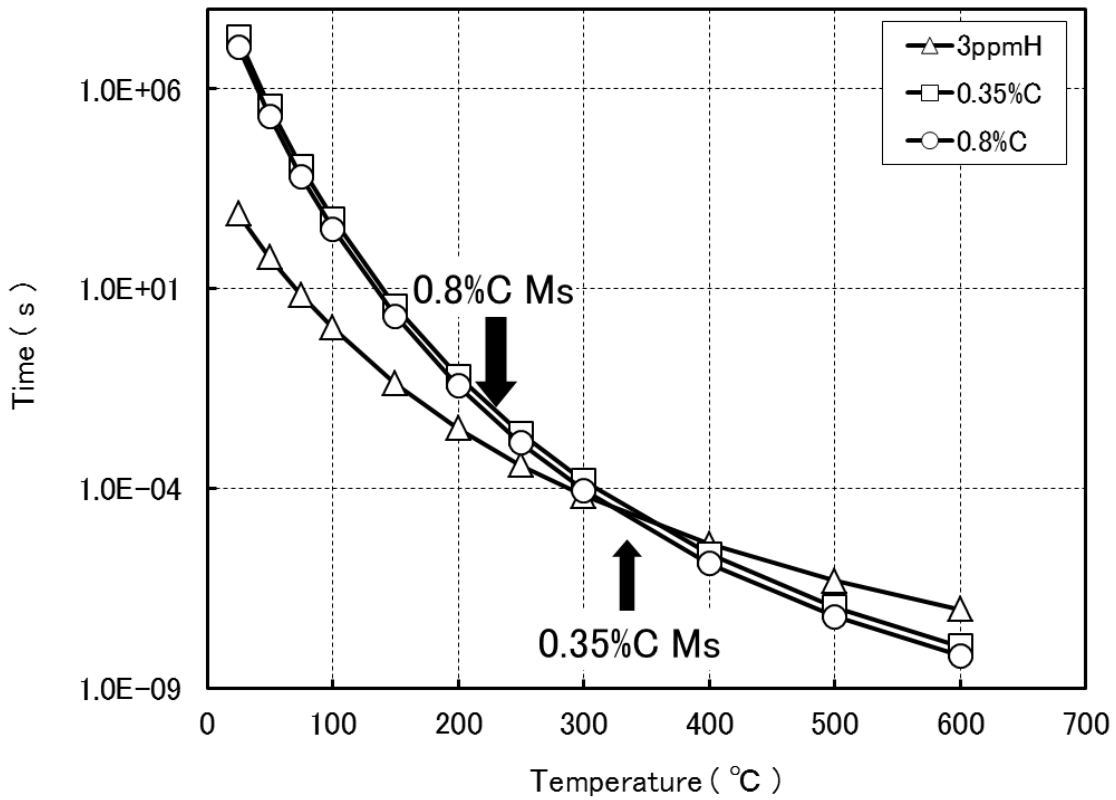


Fig.2-8 Conditions for diffusion of hydrogen and carbon to reach dislocation in terms of temperature and time.

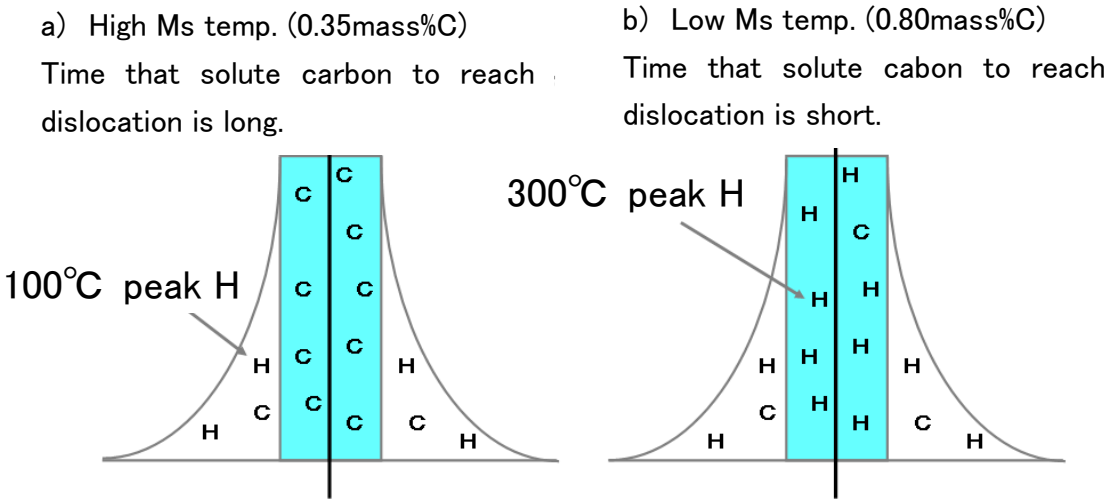


Fig 2-9 Schematic illustration of hydrogen trapping and carbon segregation at dislocation core in steel with different Ms temperatures; a) 0.35 mass% C martensitic steel with high Ms temperature, and b) 0.8 mass% C martensitic steel with low Ms temperature.

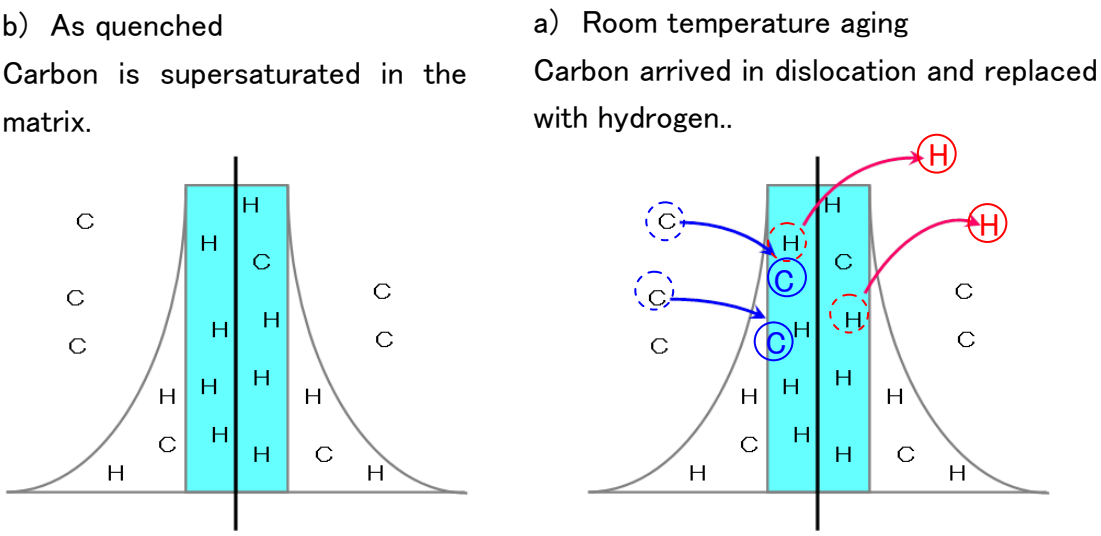


Fig.2-10 Schematic illustration showing the change in segregated atoms in dislocations with aging at room temperature of 0.8 mass% C martensitic steel; a) just after quenching, b) after aging at room temperature following quenching for a longer period.

２．５　結言

0.8 mass% C 鋼の電解水素チャージした伸線パーライト材および 950℃水素雰囲気での加熱焼入れまま材，および 0.35 mass% C 鋼の水素雰囲気での加熱焼入れまま材を用いて，室温放置における鋼材中の水素の存在状態を昇温離脱分析（TDA）および硬さ測定を行い調査し，以下の事を明らかにした．

(1)0.80 mass% C 鋼の伸線パーライト材は，電解水素チャージ後は 100℃ピークの水素および 300℃ピークの水素が見られ，室温放置により 100℃ピークの水素のみ減少した．

(2)0.80 mass% C 鋼を水素雰囲気で加熱後焼き入れた試料は，焼入れ直後は 100℃ピークの水素および 300℃ピークの水素が見られたが，室温放置により 100℃ピークの水素および 300℃ピークの水素とも減少した．また室温放置により硬さが増加し，1 週間で硬さの増加がほぼ飽和した．

(3)一方，　0.35 mass%C 鋼を水素雰囲気で加熱後焼き入れたものは，焼入れ直後は 100℃ピークの水素のみ見られ，室温放置により 100℃ピークの水素は減少し，４日で消滅した．また，室温放置による硬さの増加は認められなかった．

(4)以上の実験結果より，

a)100℃付近の第一ピークは転位の応力場，300℃付近の第二ピークは転位芯にトラップされた水素と考えた．

b)0.35 mass% C マルテンサイト鋼は Ms 点が高いため，焼き入れ中に転位芯に偏析していた水素が炭素の偏析に置き換わるため，焼き入れままでも第二ピークは存在せず，また室温時効による硬度変化もなかったと考えた．

c)一方，0.85 mass% C マルテンサイト鋼の Ms 点は低いため，焼き入れままでは炭素の転位への拡散は不十分であり水素が転位芯に存在していたと考えた．また，室温時効中に炭素は転位芯に拡散し，水素と置き換わるため第二ピークは時効時間とともに低下し，また時効硬化が認められた．

d)伸線パーライト鋼には固溶炭素はほとんど存在しないと考えられ，したがって室温時効に伴い第二ピークはほとんど変化しなかったものと推察した．

第２章の参考文献

1. 松山晋作：遅れ破壊，日刊工業新聞社，東京，(1989)，70.
2. N.Abe, K.Suzuki, Y.Hagiwara and K.Takai: CAMP-ISIJ, 24(2011), 926, CD-ROM.
3. H.G.LEE and J-Y.Lee: Acta Met., 32(1984), 131.
4. H.Yaguchi, T.Kochi, M.Nomura and T.Watanabe: J. Japan Inst. Metals, 71(2007), 781.
5. 南雲道彦：水素脆化の基礎，内田老鶴圃，東京，(2008)，299.
6. H.Hagi: Materia Japan, 33(1994), 1407.
7. E.Enomoto, D.Hirakami and T.Tarui: Metall. and Materi. Trans. A, 43A(2012), 572.
8. T.Tarui and S.Yamasaki：Tetsu-to-Hagane, 88(2002), 612.
9. J.Takahashi, K.Kawakami, Y.Kobayashi and T.Tarui: Scripta Mater., 63(2010), 261.
10. T.Takai, G.Yamauchi, M.Nakamura and M.Nagumo：J. Japan Inst. Metals, 62(1998), 267.
11. H.Matsui, A.Kimura and H.Kimura：Strength Metals Alloys, 2,(1979), 977.
12. S.Asano, Y.Nishino and M.Otsuka：J. Japan Inst. Metals, 43(1979), 241.
13. Y.Tokita, H.Katsumoto, H.Yoshida and M.Nagumo：CAMP-ISIJ, 12(1999), 546.
14. A.McNabb and P.K.Foster: Trans.TMS-AIME, 227(1963), 618.
15. A.H.Cotrell & B.A.Bilby: Proc. Phys. Soc., A62(1949), 49.
16. L.Cheng, M.Enomoto, D.Hirakami and T.Tarui: ISIJ Int., 53(2013), 131.
17. H.K.BirnBaum and P.Sofronis: Mater. Soc. Eng. A, 176(1994), 191.
18. 武富紳也，松本龍介，宮崎則幸：日本機械学会 M&M 材料力学カンファレンス，(2010), 27.
19. H.Hagi and Y.Hayashi：J. Japan Inst. Metals, 51(1987), 24.
20. K.W.Andrews: JISI, 203(1965), 721.
21. S.Taketomi, R.Matsumoto and N.Miyazaki: Acta Mater., 56(2008), 3761.
22. E.Clouet, S.Garruchet, H.Nguyen, M.Perez and C.S.Becqart: Acta Mater., 56(2008), 3450.
23. S. M. Mayers, S. T. Picraux and R. E. Stoltz:J. Appl. Phys., 50(1979), 5710.
24. K. Kim and S. Pyun: J. Mat. Sci. Let., 4(1985), 624.
25. W. Y. Choo and J. Y. Lee: Metall. Matet., 40(1992), 1357.
26. T. Asaoka, C. Dagberi, M. Aucouturier and J. Galland: Scr. Metall., 11(1977), 467.

第３章　高強度マルテンサイト鋼における水素の昇温分析

３．１　緒言

高強度鋼は,PC 鋼棒（プレストレストコンクリート用鋼棒）,ばね鋼,高強度ボルト,等広く使用されており,通常 1mass ppm 未満の非常に少量の水素によって引き起こされる水素脆化は,長年にわたり強い関心のある課題であった [1]. これらの鋼においては,旧オーステナイト相をマルテンサイトに焼入れ中に導入された転位,空孔,ラス境界,及び双晶境界の密度を高くすることで強化している. 一方では,使用中に鋼材中に侵入した水素が,これらの欠陥に蓄積し,マイクロクラックを形成し,遅れ破壊を引き起こすと考えられている.

高強度鋼は,炭素を多量に含有し,炭素が水素のトラップに著しい影響を与えると考えられている. Au らは,初めて鉄中の炭素と水素との相互作用について報告した [2]. また,Hagi らは転位による水素トラップ能が転位への炭素の偏析によってかなり減少したと報告している [3]. 残留オーステナイトや焼き戻し中に生成する遷移炭化物や合金炭化物は,水素の潜在的かつ,しばしば効果的なトラップサイトとして機能する. したがって,高強度鋼の信頼性や耐久性を高めるために水素トラップの特性およびメカニズムを理解することが非常に重要である.

本章では,0.33 から 1.01 質量パーセントの炭素を含む 4 つの高強度鋼を用いて,焼入れ後の室温時効中における水素トラップに及ぼす炭素偏析の影響について調べた. 高温水素雰囲気下のオーステナイト領域において試験片に水素チャージした. また,室温で時効した試験片に電解チャージを行った. トラップサイトを同定するために昇温脱離ガス分析（TDA）を実施した. また,その結果を McNabb-Foster 理論 [4] および歪時効の理論 [5,6] に基づいて構築したコンピュータシミュレーション結果と比較して考察した.

３．２　実験方法

炭素量が 0.33 から 1.01%の 4 種類の合金を真空溶解により作製した.20 kgの鋼塊を熱間鍛造により直径 15 mm の棒状に成形した.合金の化学成分を Table 3-1 に示す.フォーマスター試験で測定したマルテンサイト開始（Ms）温度および,X 線回折法により測定された残留オーステナイトの量を Table 3-2 に示す.鋼 B 以外において測定された Ms 温度は,文献[7]での式から計算された Ms 温度と 20 ℃以内で一致した.Ms 温度が 300℃以上であった鋼 D においても少量の残留オーステナイトが存在した.

鋼棒から直径 5mm,長さ 100 mm の円筒状の試験片を機械加工により作製した.次いで,これらを,1 気圧（1.01×10^5 Pa）で 950℃の水素雰囲気で 1 時間加熱することで水素チャージを行い,加熱後に水焼入れを行った.焼入れ後 TDA 測定を行うまで,試験片を液体窒素温度（サブゼロ処理された）で冷却した.TDA はガスクロマトグラフを用いて 100 ℃ / hr の昇温速度で行った.キャリアガスとしてアルゴンを用いて試料から放出される水素の量を 5 分間隔で測定した.TDA 放出曲線プロファイルに及ぼす室温での暴露（時効）の影響を見るため,鋼 B の試験片を 1～4 週間室温にて保持した.この処理に加えて,鋼 B の試験片を 950℃の Ar 雰囲気下で 1 時間オーステナイト化した後に水焼入れし,1～4 週間の室温時効を行った.次いでこれらの試験片に,触媒として NH_4SCN（3g/ℓ）を添加した 3%の NaCl 水溶液中にて 0.1mA/cm^2 の電流密度で 18 時間の電解水素チャージを行った.室温にて曝露（時効）した試験片を 98 N/m^2 の荷重でマイクロビッカース硬度を測定した.

Table 3-1 Chemical composition of alloys (mass %)※.

Steel	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo
A	1.01	0.26	0.36	0.012	0.0049	1.45	0.036
B	0.82	0.17	0.48	0.01	0.0061	0.02	0.002
C	0.58	1.25	0.69	0.014	0.0061	0.70	0.006
D	0.33	0.20	0.77	0.014	0.0110	1.18	0.16

*These alloys are close in composition to commercial SUJ2, SWRS82A, SAE9254, and SCM435 steels, respectively.

Table 3-2 Martensitic transformation start temperatures(Ms) and volume fraction of retained austenite in steels studied.

Koistinen-Marburger Equation on table is described in eq. (11)

Steel	M_s [K (°C)] Measured	M_s [K (°C)] Calculated	Retained Austenite (Pct)	α in Koistinen–Marburger[2] Equation
A	403 (130)	402 (129)	4.3	0.028
B	493 (220)	530 (257)	2.6	0.018
C	513 (240)	529 (256)	0.8	0.023
D	613 (340)	595 (322)	0.4	0.017

３．３　実験結果

３．３．１　950℃で水素チャージした試験片の昇温脱離スペクトル

950℃で水素チャージした全ての試験片の昇温脱離（TDA）スペクトルをFig. 3-1に示す. 鋼Dは,100℃の周辺に高い水素放出ピークを示した（これ以降ピーク１と表記する）. 鋼Cにおいて,ピーク１の高さが明瞭に減少し,300℃付近の高い温度で低くブロードなピークが観察された.鋼Bにおいては,ピーク１はさらに高さが減少し,パテンティング後に高伸線加工した高炭素鋼線の場合[8,9]と同様の別の大きなピークが～320℃で観察された.鋼Aの試験片もやや高い温度[～350℃]で大きなピークを示した.ピーク温度はかなり変化しているが,これらの高温でのピークを以下ピーク２と表記する.

各鋼のMs温度に対してピーク１及び２を形成する水素量をプロットしたものをFig. 3-2に示す.この図から二つのピークを形成する水素量の合計に差がないことが分かる.これは,オーステナイトの溶存水素量がオーステナイト中の炭素濃度とは無関係であることを示す. また, ピーク１とピーク２は,それぞれ転位のひずみ場と転位芯にトラップされたものと想定され,今後３．４．３項および３．４．４項で議論するように,トラップ量の比率は,これらのサイトへの炭素偏析の影響を受けている.

３．３．２　室温で放置した鋼Bの昇温脱離スペクトル

Fig. 3-3は,鋼Bを１,2,および4週間,室温にて放置した試験片のTDAスペクトルを示す. 第一ピークは,1 週間後に消失し,第二ピーク高さは大きな減少を示した.小さくなった第二ピークは,その後,最大 4 週間まで残っていた.鋼 A 試料のスペクトルは,ピーク 2 の高さが大きかったことを除いて鋼Bと同様に変化した.Fig. 3-4に示すように,鋼A,鋼Bともピーク2の水素量が1週間後から4週間までほぼ一定であった.オーステナイト中の水素の溶解度は,フェライトよりもはるかに大きく,拡散係数はフェライトまたはマルテンサイトに比べて数桁小さい.したがって,残存した第二ピークは,残留オーステナイト中の水素トラップに起因する可能性が高い.実際に,FCC構造のNi のTDAスペクトルは室温で数週間暴露した後でも変化がなかったことが報告されている[10,11].

３．３．３　0.8 mass% C 鋼の焼入れまま材の室温時効後における水素チャージ材の昇温水素脱離スペクトル

室温時効させた鋼B試験片を室温で水素チャージした後の昇温水素脱離スペクトルをFig. 3-5に示す.焼入れまま試験片で観察された大きなピーク1およびピーク2は,室温にて放置された試験片に比べ時効時間とともに徐々に減少した.これらの試料では,ピーク 2 の高さが2週間後以降も不変のままであった.ピーク温度が270℃～290℃のものは,Fig. 3-3のも

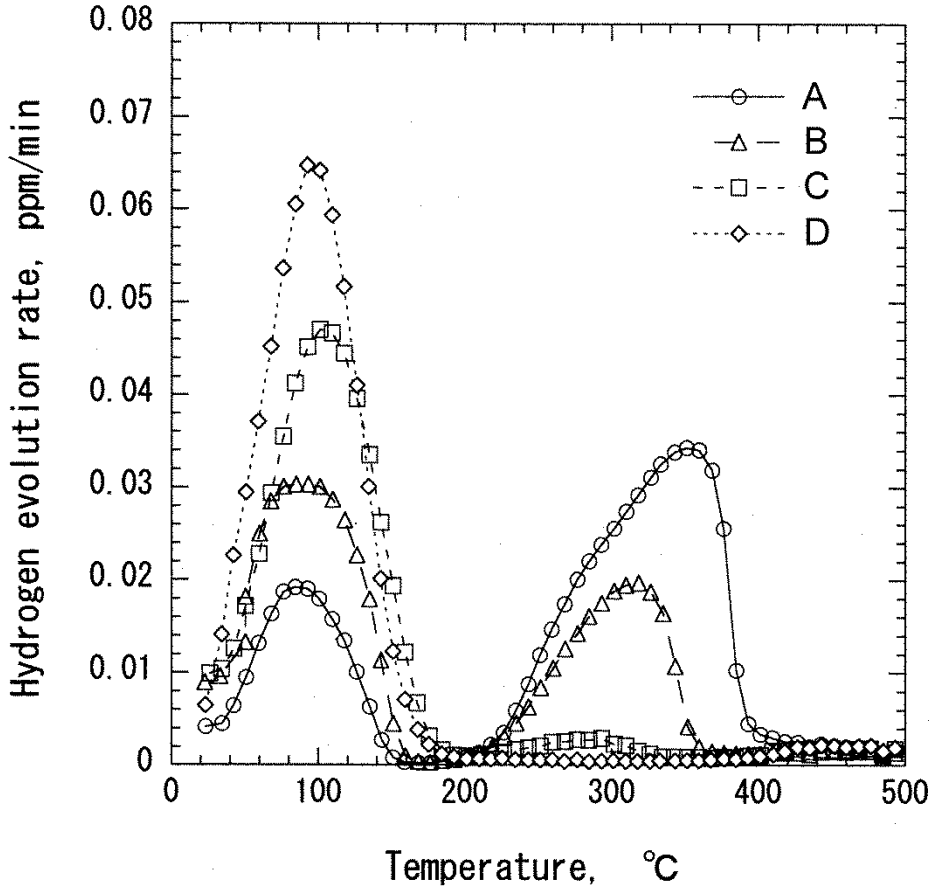


Fig. 3-1 TDA spectra of four high strength martensitic steels, held at 950℃ for 1 hr under hydrogen of 1 atmospheric pressure. The ramp rate was 100℃/h.

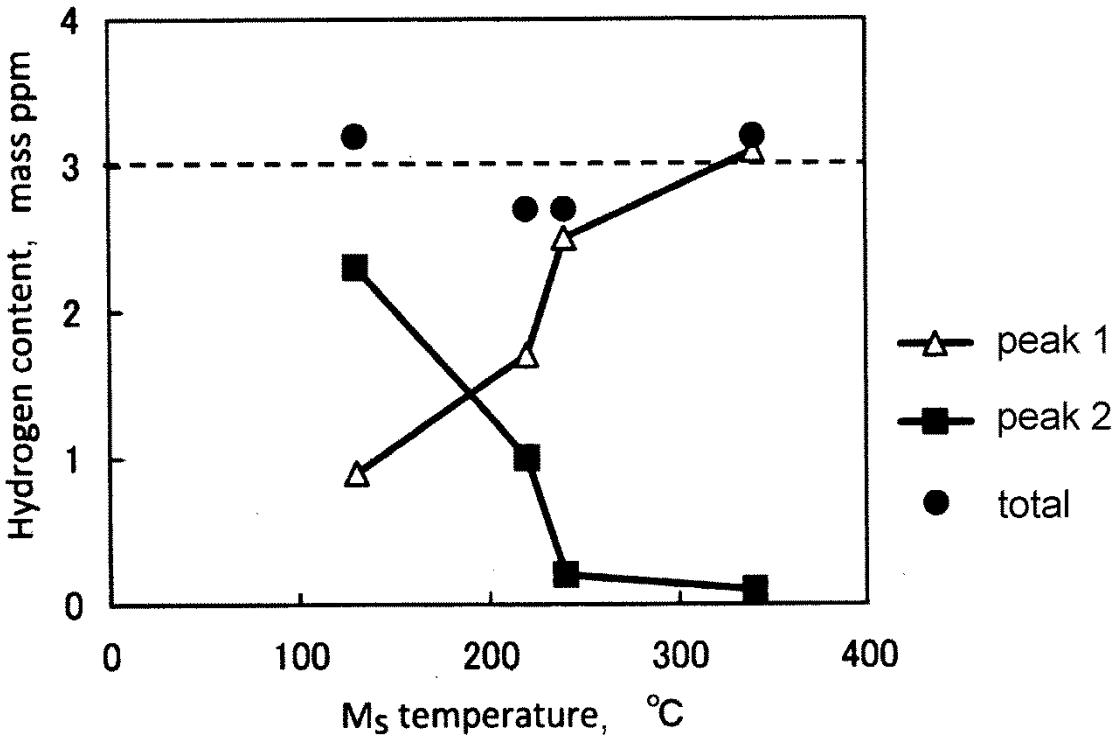


Fig. 3-2 Relationship of the amounts of hydrogen comprising the first peak, the second peak, and the sum of them measured with the M_s temperature of the steels.

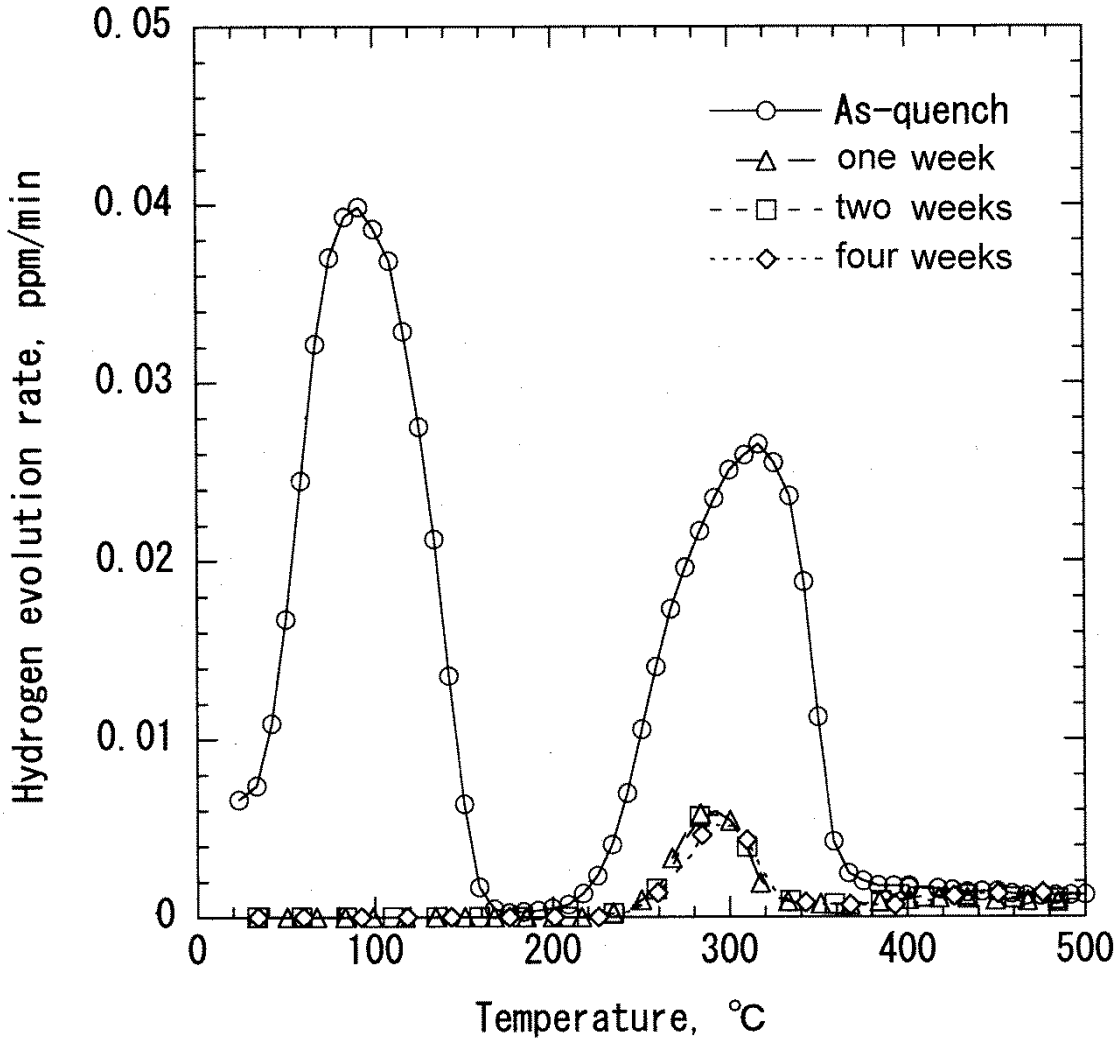


Fig. 3-3 TDA spectra of steel B, hydrogen-charged at 950℃ for 1 hr, water-quenched, and exposed at room temperature for varying times. The ramp rate was 100℃/h.

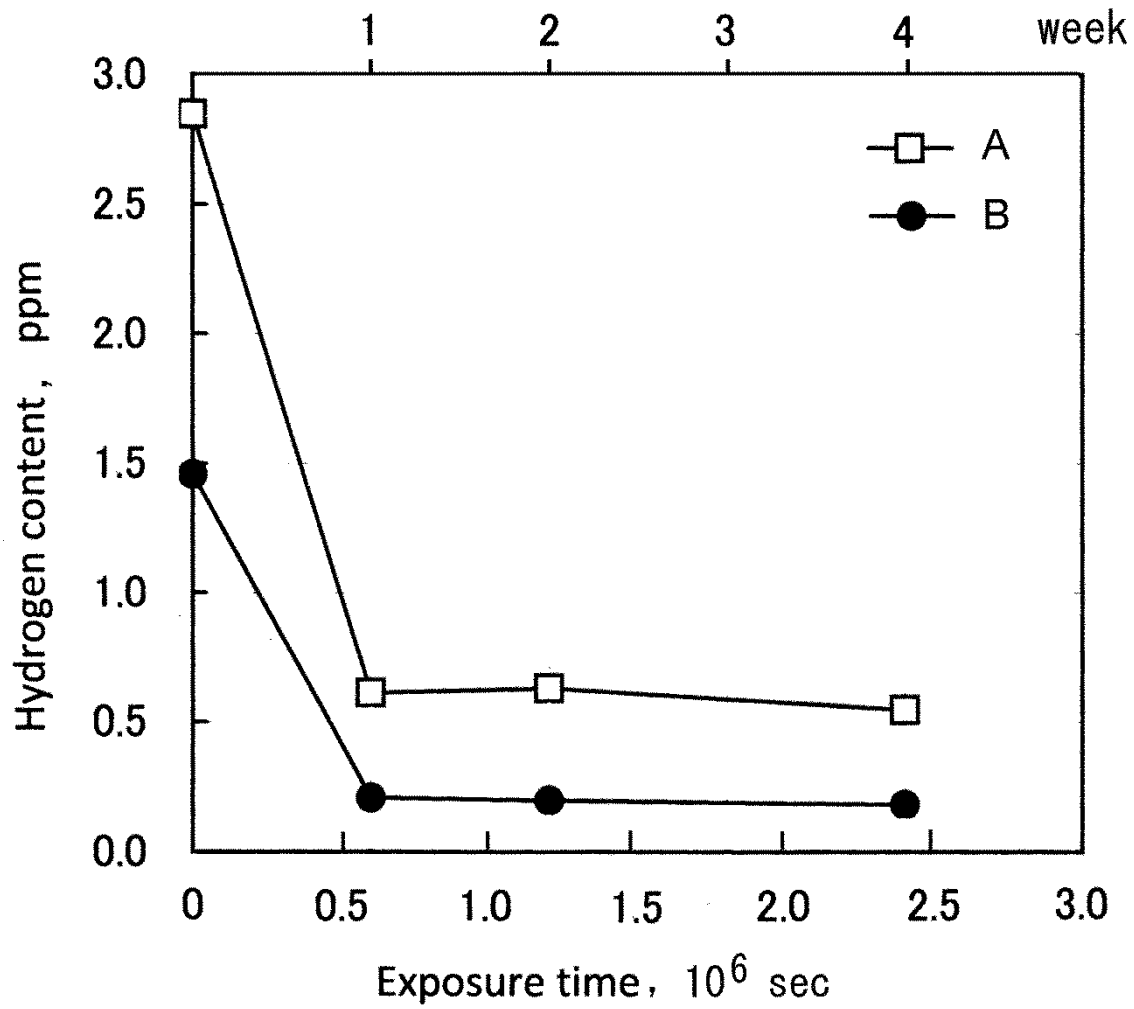


Fig. 3-4 Variation with expose time of the amount of hydrogen forming the second TDA peak in steels A and B.

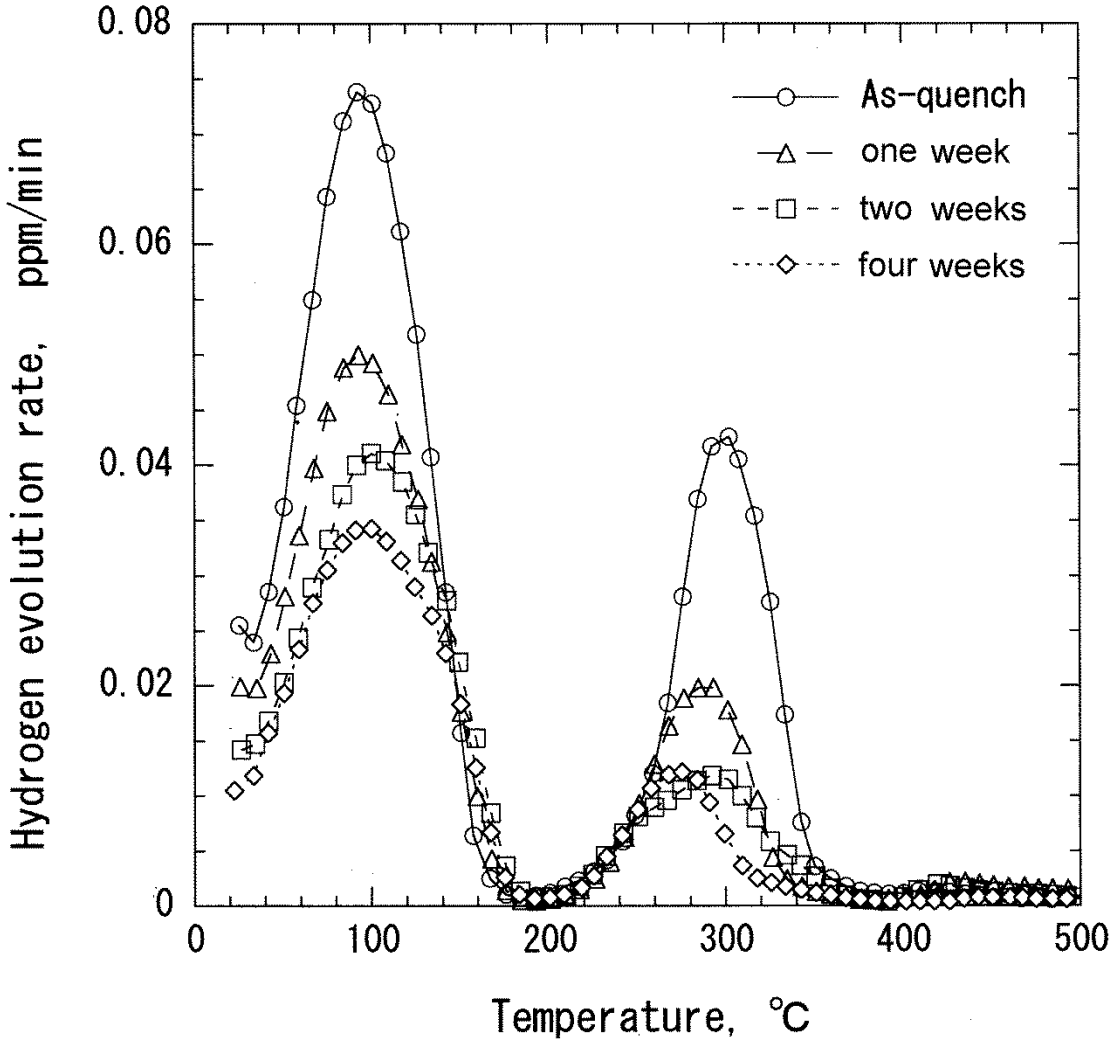


Fig. 3-5 TDA spectra of steel B, quenched and aged at room temperature for varying times and electrolytically charged with hydrogen at room temperature. The ramp rate was 100℃/h.

のとほぼ同じで,残留オーステナイト中に閉じ込められた水素の可能性がある.時効時間に対してビッカース硬さをプロットした結果をFig. 3-6に示す.最初は急激に硬度が上昇し,そして 1 週間後に硬さが横ばいになっていることが分かる.これは,転位への炭素の偏析が起きていることを示唆する.

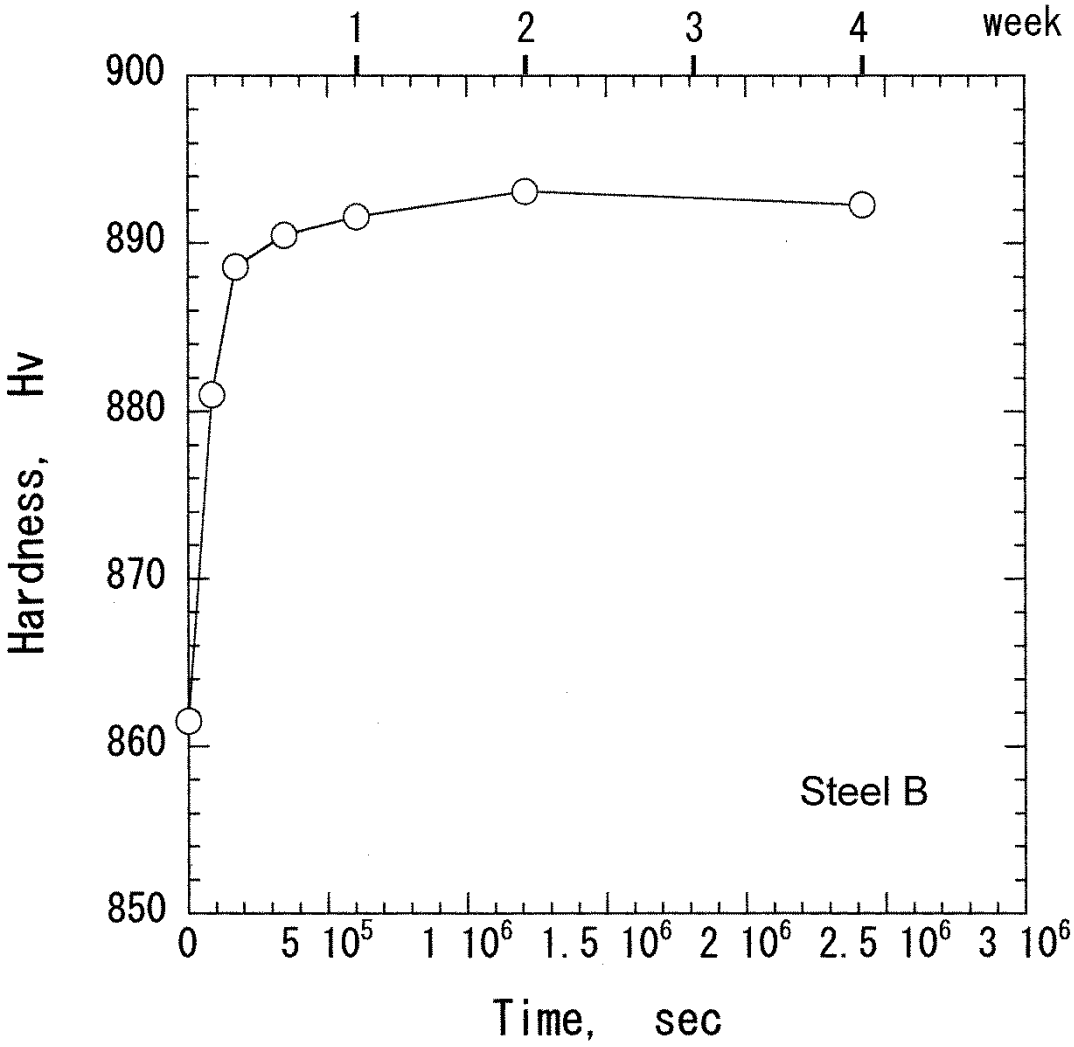


Fig. 3-6 Variation of hardness of steel B with aging time.

３．４．考察

３．４．１　計算モデリング

複数の種類のトラップサイトを含有する鋼の TDA 水素放出曲線をシミュレートするため，有限差分計算モデルを開発した．円筒状の試料中の水素拡散のための McNabb-Foster 方程式は次のように表せられる．

$$\frac{\partial c}{\partial t}+\sum_{m}\frac{\partial c^{(m)}}{\partial t}=D\left(\frac{\partial^2 c}{\partial r^2}+\frac{1}{r}\frac{\partial c}{\partial r}\right) \tag{3-1}$$

c は格子内の水素濃度，$c^{(m)}$ は m 番目の種類にトラップされた水素の濃度（必要のない限り上付き文字 m を省略），D は水素の拡散係数，r は半径方向の座標，t は時間である．ソース（またはシンク）は，トラップとデトラッピングで構成され，次式で与えられる [4]．

$$\frac{\partial \theta}{\partial t}=kc(1-\theta)-p\theta \tag{3-2}$$

ここで $c=\alpha\theta$ であり，α はトラップサイト密度，θ はトラップサイトにおける占有比率，k および p はトラップとデトラッピング係数である．平衡条件で計算される試料の単位長さ当たりの水素の脱離流速は，

$$J=-2\pi r_0 D\left(\frac{\partial c}{\partial r}\right)_{r_0} \tag{3-3}$$

r_0 は，試料の半径である．

温度による拡散係数の変化を考慮するため，下記に定義した無次元時間を用いた．

$$\tau=\frac{\int_0^t D\,dt}{r_0^2} \tag{3-4}$$

Turnbull らは，板状試験片の陰解法の有限差分モデルを開発した [12]．今回のモデルは

Dufort-Frankel 法[13]と呼ばれる陽解法の有限差分モデルであり，c（r，t）を c（r，$t-\Delta t$）および c（r，$t+\Delta t$）の平均 c_m（r，t）で置き換えている．パラメータ k と p は次のように書かれる

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_D}{\mathrm{R}T}\right) \tag{3-5}$$

および

$$p = p_0 \exp\left(-\frac{E_D + E_B}{\mathrm{R}T}\right) \tag{3-6}$$

ここで E_D（= 4.5 kJ/mol および D_0 =5.8×10^{-8}m^2/s[14]）は，水素の格子拡散の活性化エネルギーであり，E_B はトラップサイトと水素との結合エネルギーである．サドルポイントエネルギーはゼロであると仮定した．

先ずはトラップサイトの種類毎に E_B, k および p の値を決定しなければならない．文献 15 では，D 鋼の試験片を電解法で水素チャージを行い，25～400 ℃ / hr の範囲の昇温速度で TDA 分析を行っている．Choo-Lee 法[16]を用いて，ピーク 1 の結合エネルギーは 25.7±2.7 kJ / mol であることが判明した．最近行われた計算[17]によると，刃状転位と水素の結合エネルギーは，転位コアからの距離と方向に強く依存する．コア内においても占領サイトは大きく変化し，最大の結合エネルギーは 45 kJ/mol と報告されている．外部ひずみ場において結合エネルギーは，コア近傍の 35 kJ /mol から距離とともに減少する．第一ピークの Choo-Lee プロットから得られたトラップサイトの単一エネルギーは E_B=27 kJ / mol であり，これは刃状転位の芯から 1～1.5 nm の距離のトラップエネルギーに相当する．刃状転位とは対照的に，水素はらせん転位と殆ど相互作用しないと考えられている．最近行われた第一原理計算では，らせん転位の芯に近い四面体と八面体の両方のサイトにおいて 20 kJ /mol 程度の結合エネルギーの値が報告されている[18]．それは以前報告された E_B=20～30 kJ /mol とほぼ一致する[19]．らせん転位芯にトラップされた水素は，第一ピークに関与するが，第一ピークに大きく影響しているのは刃状転位のひずみ場にトラップされた水素（サイトを示す m=0 とする）と考えられる．この E_B の値を使用すると，観察されたピーク温度（一定の E_B において p とともに変化するピーク温度）のフィッティングにより p_0 が約 30s^{-1} と見積もられ，k_0 は $k_0 \fallingdotseq p_0/N_V$ の関係から算出される．ここで N_V は格子サイト密度である．このようにして得られた p_0 の値は，Turnbull[12]が想定したものよりもはるかに小さく，Pressourye と Bernstein が固溶 Ti 原子によりトラップされたものとして報告した値[20]と同じレベルである．同じ p_0 および E_B=45 kJ/mol を用いると，Fig. 3-7 に示すように，第二ピークは，測定されたものよりも

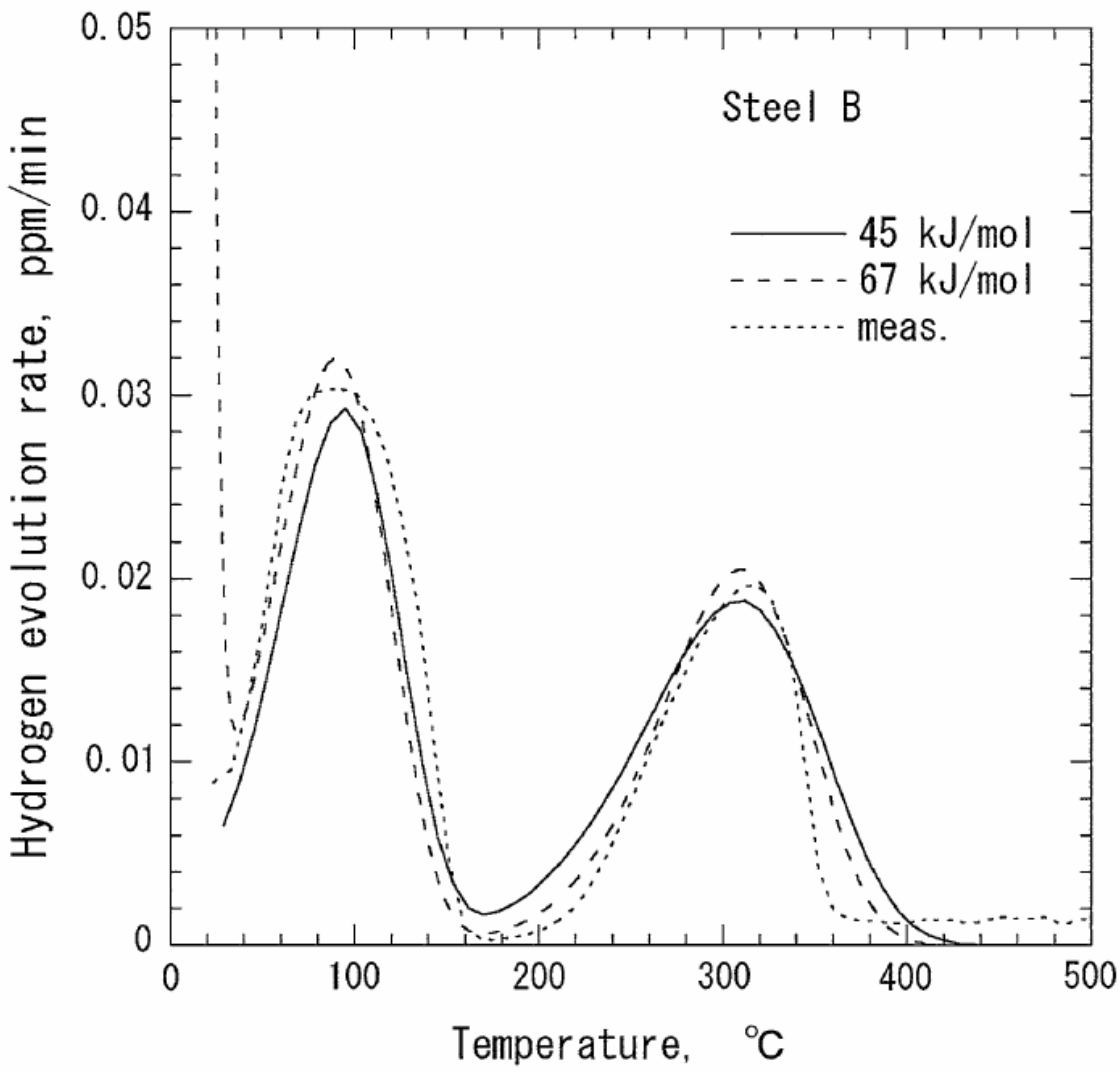


Fig. 3-7 Measured (dotted curve) and calculated TDA spectra of steel B. The E_B and p_0 values of the second peak are 45 kJ/mol and 30s^{-1} (solid curve) and 67 kJ/mol and 4x103 s^{-1} (dashed curve). The dislocation density is ρ=2x10^{15} m^{-2}.

かなりブロードな形状となった.高エネルギーのトラップエネルギーと大きい p_0 との組み合わせは,ピーク幅を小さくする傾向がある.実際,ピーク幅は E_B=67kJ /mol と p_0=4×10^3 s^{-1} の組み合わせのものに近くなった.トラップエネルギーの分布が連続的である場合,TDA において 2 つの異なるピークが観察されることはない.中間の結合エネルギーのトラップサイト数が少なくなる可能性はある.しかしながら,計算されたトラップエネルギー分布から検討すると, このような可能性は殆どないと思われる.

鋼 A の第二ピークは,鋼 B よりも 20℃高い.放出ピーク水素が単一の結合エネルギーのトラップサイトに起因している場合,TDA のピーク温度と幅はトラップサイトの密度により大きく変化する.これは,式２の右辺第 1 項によるものであり,すなわち,トラップ頻度の変化である.トラップ頻度が低い場合には,ピーク温度が高くなる傾向にある.したがって,第二ピークの水素は,鋼 A と鋼 B における転位コア領域にトラップされた水素であると推定される.鋼 A の第二ピークが鋼 B よりも高くなるのは,鋼 B よりも鋼 A の Ms 温度が低く,鋼 B よりも鋼 A の転位密度が高く, トラップ頻度が増加したためと推察される.

３．４．２　室温時効した試験片の TDA シミュレーション

950℃から急冷し,1 週間室温の大気中で時効した鋼 B 試験片の実測および計算の TDA 放出曲線を比較したものを Fig. 3-8 に示す.第一ピークは,完全に実験とシミュレーションの両方で姿を消したのに対し,第二ピークの計算では 1 週間で高さがわずかに減少したが, 実測では大きく低下した.ここで計算には E_B=45 と 67 kJ /mol の値を用いた.この第二ピークにおける実測と計算との差は,何らかの機構により転位からの水素のデトラップが加速されていることを示唆する.Counts らによる第一原理計算[21]によれば,炭素と水素の間の距離が 0.35nm 未満の場合には,鉄の格子内における炭素と水素の相互作用は強い反発である.このため,非常に弱い力で炭素と水素を引き離すことができる.本論文の計算では,格子欠陥のない条件で行っている.しかし実際には, 炭素と水素の相互作用が転位芯近傍と転位芯内部では基本的に同様と仮定すると,転位芯への炭素の偏析は,ひずみ場の消失と同様に芯領域から水素のデトラップを促進すると考えられる.その結果, 実測の方が第二ピーク高さの減少が大きかったと考えられる.

３．４．３　室温における時効中の炭素偏析の計算

Cottrell と Bilby[5]によれば,ひずみ時効中の転位への格子間溶質原子の偏析は次式で表される.

$$\frac{n_s}{n_0} = 2\gamma\rho\left(\frac{AD_C t}{kT}\right)^{2/3} \tag{3-7}$$

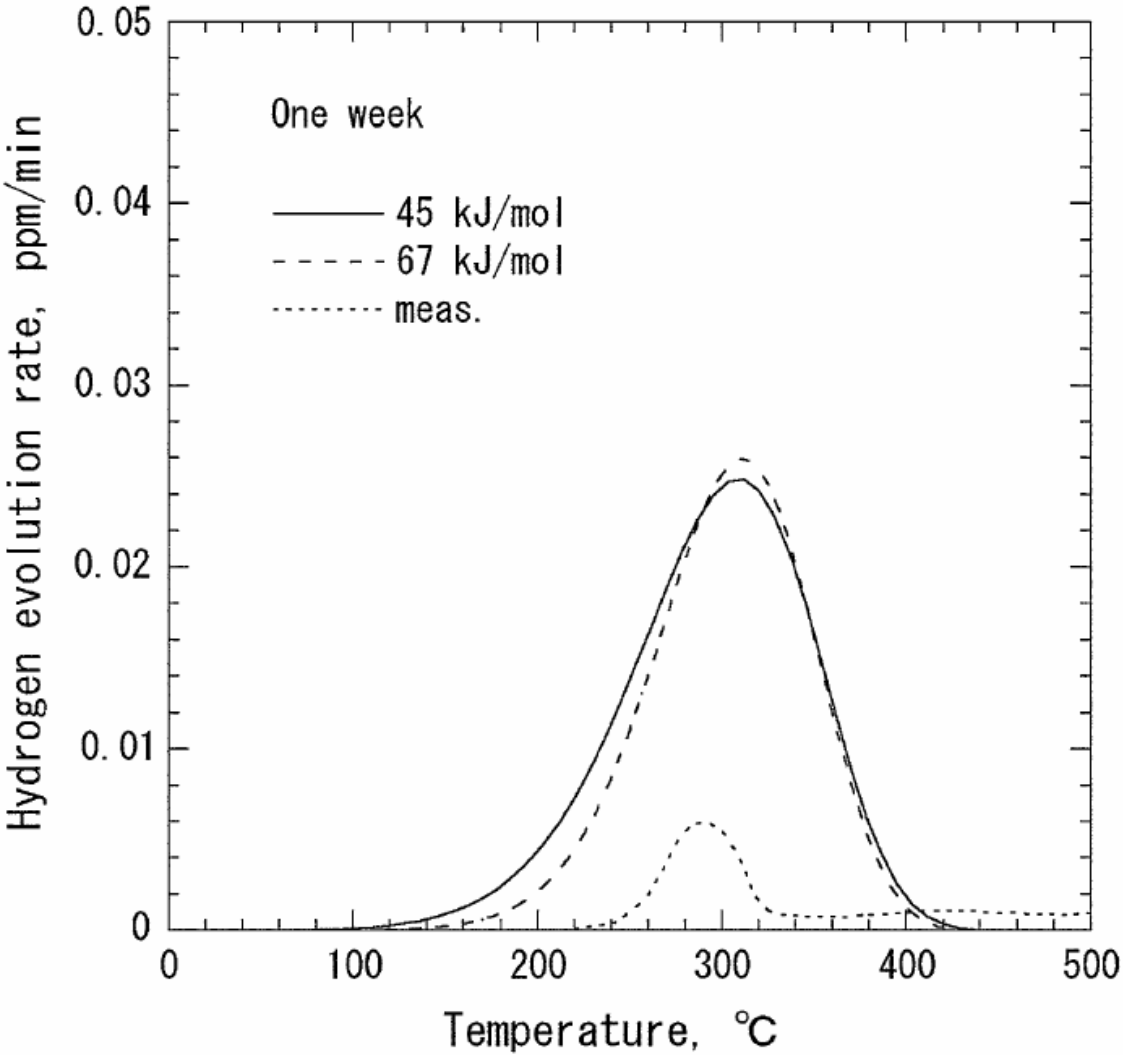


Fig. 3-8 Measured and calculated TDA spectra of steel B expected at room temperature for 1 week. The ramp rate was 100℃/ h. The parameter values for calculated curves are the same Fig. 3-7.

ここで, n_0 と n_s はそれぞれバルク中，および転位に偏析した単位体積あたりの炭素原子数である．また，$\gamma=(\pi/2)^{1/3}$ は係数，ρ は転位密度, D_C はフェライト中の炭素の拡散係数, t は時間である. また，係数 A は次式で与えられる.

$$A=\frac{1+\nu}{3\pi(1-\nu)}\mu b\Delta v \tag{3-8}$$

μ はせん断弾性係数，ν はポアソン比, b はバーガースベクトルであり, $\Delta\nu$ は, 炭素原子１ケ当たりの格子体積の変化である. 最新の炭素による bcc 鉄の格子ひずみ値 [22] を用いると, A の値は～1.9×10^{-29}N・m^2 と計算される. Harper は長時間にわたる転位への炭素の偏析割合として以下の式を得た [6].

$$\frac{n_s}{n_0}=1-\exp\left[-2\gamma\rho\left(\frac{AD_Ct}{kT}\right)^{2/3}\right] \tag{3-9}$$

D_C の実験値については, 文献 24 に収録されており，ここでは $D_C=3.94\times10^{-7}\cdot\exp[-80.2$ (kJ/mol) / $RT]$m^2/s を用いた．転位に垂直な鉄原子面あたりの炭素原子の数は次式で与えられる.

$$N_s=\frac{n_s d}{\rho} \tag{3-10}$$

ここで d は鉄原子面間隔である [23]. 例えば, [112] 刃状転位においては, d=0.117nm である. 全ての炭素原子が転位に偏析している場合, 鋼 B において $n_s=n_0$ であるので，$\rho=5\times10^{15}$m^{-2} のとき N_0=73 となる. 文献 24 における炭素拡散係数を用いて算出した鋼 B の時効時間に対する N_s の変化を Fig. 3-9 に示す. 水素トラップのシミュレーションの場合と比べて大きな転位密度を仮定した. これは炭素が刃状転位だけではなくらせん転位にもトラップされると考えられるためであり [25,26], らせん転位は BCC 鉄中の変形によって導入された転位の大きな割合を占めている [27]. 転位密度が大きい場合, 比較的短時間で炭素の偏析は時間に対して一定となる. ここで，[112] 刃状転位からの距離 b 内の八面体格子間サイトの数は 3 から 4 と考えられる. 従って, N_s が 7 よりも大きい場合には, 室温時効中に転位芯および転位のひずみ場の大部分が，炭素でみたされた状況を示唆している. これらの炭素原子は, 水素のデトラップを加速する可能性がある. これは, Fig. 3-3 および Fig. 3-4 に示したように第二ピークにトラップされた水素が残留オーステナイトにトラップされたレベルへ急激に低下することからも説明できる. 即ち, Fig. 3-5 は転位芯のかなりの部分においては, 1～2 週間後まで水素がトラップされていたことを示している. なお, 炭素偏析の領域は非常に大きく, 室温で 7～8 nm にもなることが報告されている. したがって, 刃状転位およびらせん転位の総転位密度が大きい場合 ($\rho=5\times10^{16}$m^{-2} のとき N_0=7) , には, 転位に偏析する炭素原子が不足する

ため占有されていないサイトが存在することになる．その結果，時効時においても第一ピークおよび第二ピークが現れたものと考えられる.

３．４．４　焼入れ中の転位への炭素偏析の計算

急冷中にマルテンサイトが形成されると直ちに転位への炭素の偏析が始まる.Speich は低･中炭素鋼の焼入れ焼き戻し時の炭素偏析量を計算し,M_s 温度が 373K から 573K（100℃から 300℃)に増加すると 0%からほぼ 100%に変化することと結論した[28].焼入れ時の炭素偏析量を計算するため,前述の方程式を連続冷却プロセスに適合させた.

まず,M_s 点より低い温度 T' まで冷却した鋼におけるマルテンサイトの体積分率は,Koistinen-Marburger の式で与えられるとする[29].

$$\varphi(T') = 1 - e^{-\alpha(M_s - T')} \tag{3-11}$$

αは係数であり，最もフィットしたαの値は残留オーステナイト量を考慮して決定したものであり，その値を Table 3-2 の右欄に示す.各合金鋼のαの値は炭素鋼の値（α=0.011 K^{-1}）よりもかなり大きい.このように,合金元素は,焼入れ時にマルテンサイト変態の開始だけでなく進行も抑制する.

温度T'に形成されたマルテンサイトに冷却中の温度Tまでの間に偏析した炭素の割合は次式で表される.

$$\begin{aligned} w(T', T) &= 1 - \exp\left[-\frac{4}{3}\gamma\rho \int_0^t \left(\frac{AD_C}{kT}\right)^{2/3} t^{-1/3} dt\right] \\ &= 1 - \exp\left[-\frac{4}{3}\gamma\rho \int_T^{T'} \left(\frac{AD_C}{kTL}\right)^{2/3} (T' - T)^{-1/3} dT\right] \end{aligned} \tag{3-12}$$

ここでLは冷却速度である.小さな温度間隔dT'で形成されたマルテンサイト中の偏析炭素原子の数は次式で与えられる.

$$dn_s(T', T) = n_0 w(T', T) \cdot d\varphi = n_0 \alpha e^{-\alpha(Ms - T')} \cdot w(T', T) dT' \tag{3-13}$$

したがって,転位に偏析した炭素の総数は,次式から計算される.

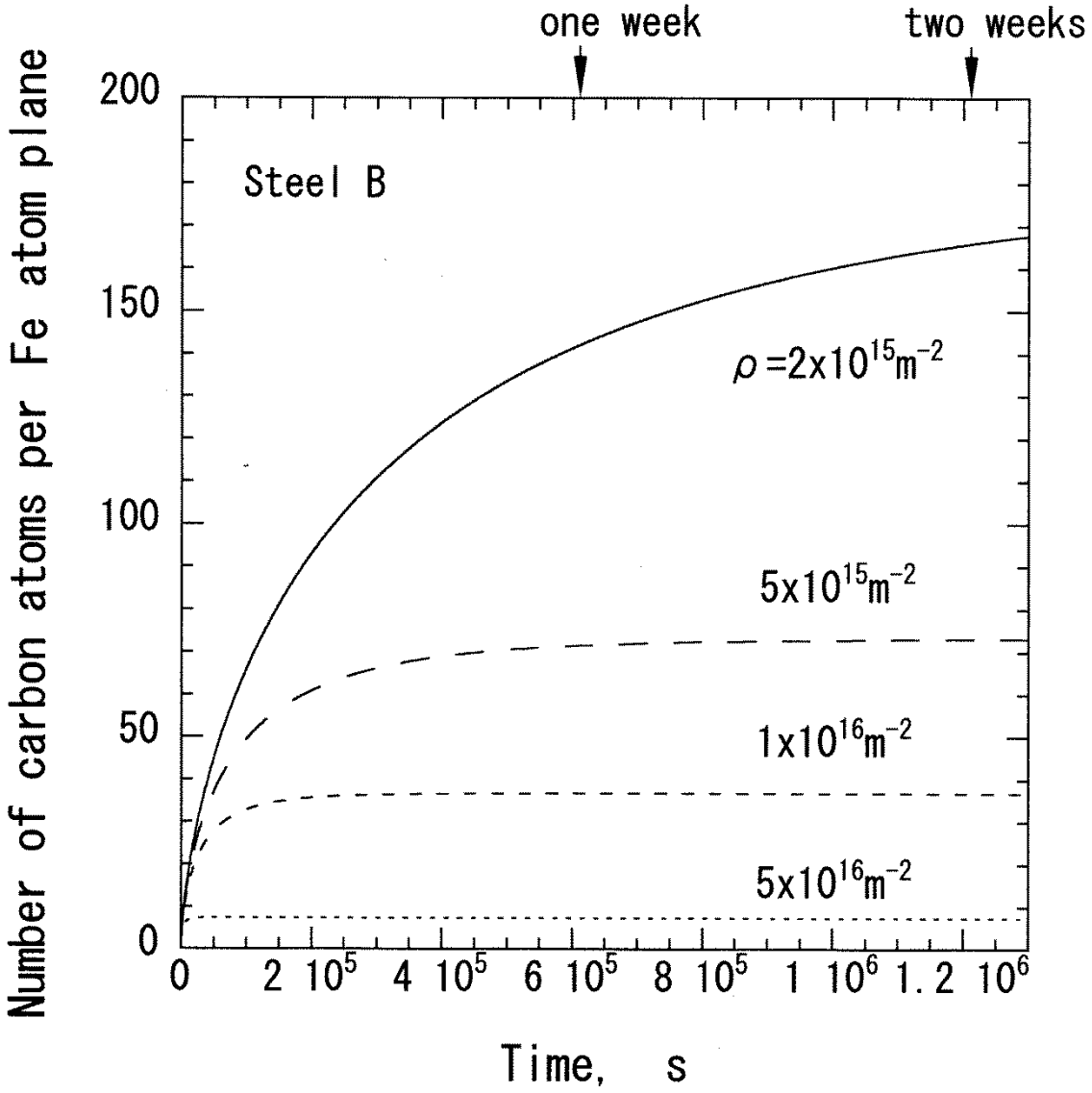


Fig. 3-9 Calculated variation with time of the number of carbon atoms per Fe atom plane segregated to dislocation in martensite during exposure or aging at room temperature in steel B.

$$n_s(T_q) = n_0 \int_{T_q}^{M_s} \alpha e^{-\alpha(Ms-T')} \left\{ 1 - \exp\left[-2\rho \int_{T_q}^{T'} \left(\frac{AD_C}{kTL} \right)^{2/3} (T' - T)^{-1/3} dT \right] \right\} \cdot dT' \tag{3-14}$$

ここで T_q は焼入れ温度である.冷却速度 L はここでは定数と仮定した.

鋼 D を焼入れた際に，異なる温度で生成させたマルテンサイトに偏析する炭素の原子数 N_S を計算した結果を Fig. 3-10 に示す.高い温度[≧250℃]で形成されたマルテンサイトにおいては炭素偏析が完了している.一方,低い温度[≦150℃]で形成されたマルテンサイトは,ごく一部にしか偏析していない.鋼 B の場合に，冷却中の形成されるマルテンサイトの分率と偏析した炭素分率について冷却温度を変数に比較したものを Fig. 3-11 に示す.この図から明らかなように,炭素の偏析は， 100℃～150℃の温度で停止していることが分かる.矢印は,N_S が 1～2 未満のマルテンサイトが形成し始める温度を示す.これらの低温で形成されるマルテンサイトにおいては炭素の非占有サイトが多数存在するので，水素は転位芯にトラップされる.全ての合金について N_S≦1 のマルテンサイトの割合を計算した結果を Fig. 3-12 に示す.鋼 A では M_s が低いので，焼入れ中に転位芯に炭素が占有すことはできない.言い換えると，この場合には水素が転位芯およびひずみ場に十分に捕捉されることになる.一方,鋼 D では M_s が高いので，転位芯がほぼ炭素によって占有されることになり,水素は転位のひずみ場にのみトラップされることになる.

３．４．５　粒界への炭素の偏析

高強度マルテンサイト鋼において転位や残留オーステナイトの他,種々の格子欠陥は水素トラップとして機能することができる.そのようなものとして,旧オーステナイト粒界,マルテンサイトのパケット境界,および空孔等がある.これらのトラップサイトの多くは,50～60kJ/mol のトラップエネルギーを有し [19), 30)],従って,200℃よりも高い温度で TDA の放出ピークが現れる.高密度の空孔は,マルテンサイト変態時の転位の運動とその切合いによって生成される.これらの空孔は,転位や粒界ですぐに消滅するが,水素の拡散速度が空孔よりも速いため,空孔に水素がトラップされることになる.水素をトラップした空孔は,安定であると考えられており（E_B は約 50 kJ/mol であると報告されている [31)]）,より高い温度で水素を放出する.950℃で水素チャージした鋼 C 又は D の試験片では,第二ピークが観察されなかった（Fig. 3-1）．これは,これらの合金中では高温でマルテンサイト変態が生じるため冷却後の試験片においては空孔が存在している可能性は低いと考えられる.

粒径が約 50μm より小さければ,結晶粒界（またはパケット境界）は,単位体積当たり数

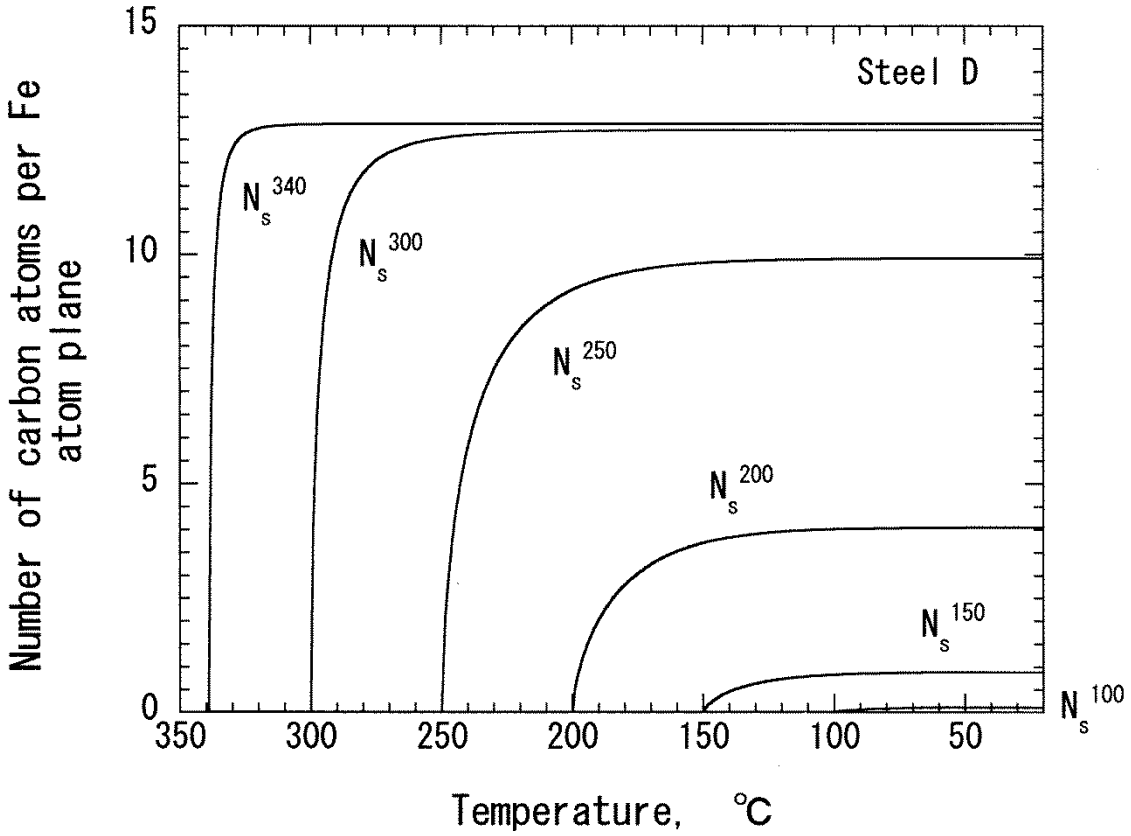


Fig. 3-10 Calculated number of carbon atoms per atom plane segregated to dislocation in martensite formed during quenching in steel D. The superscript indicates the temperature of martensite formation, calculated at $\rho=10^{16}$ m^{-2} and L=1000 ℃/s.

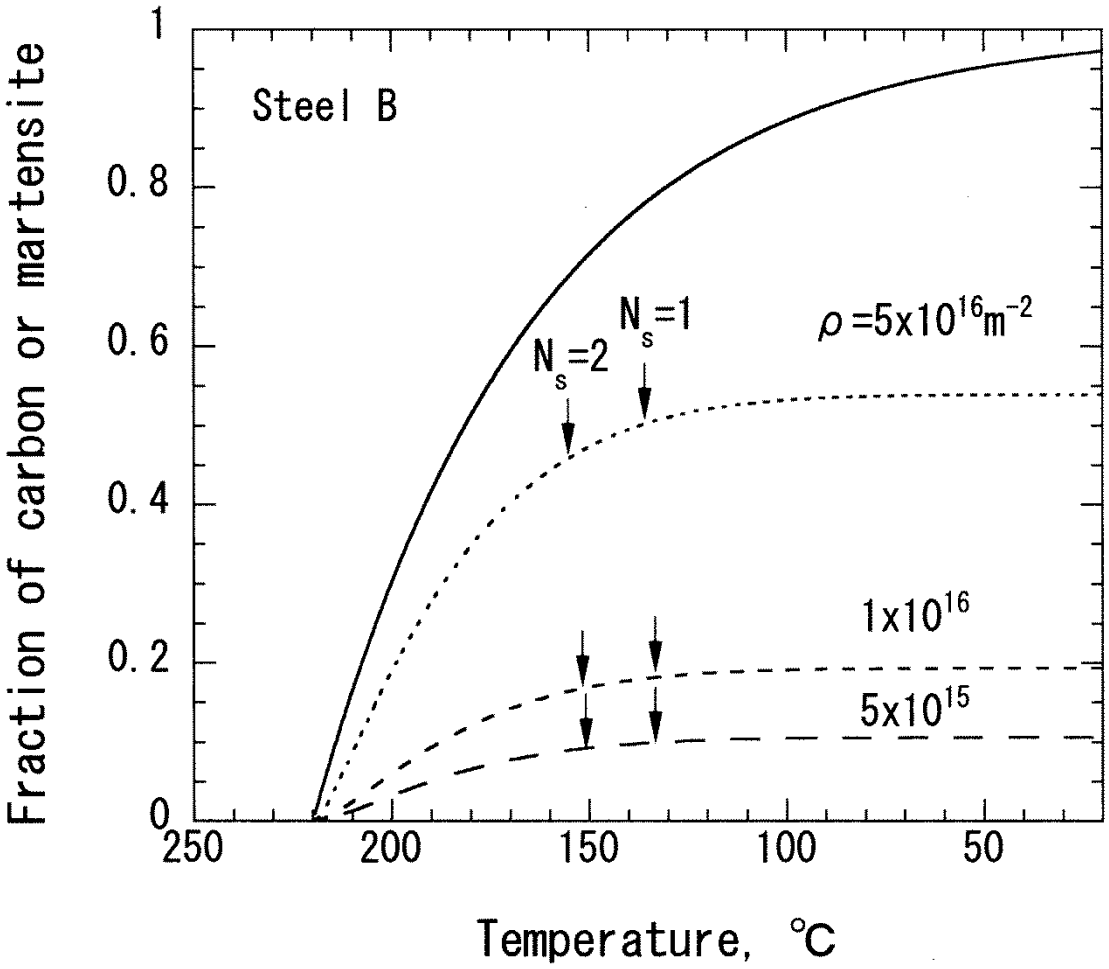


Fig. 3-11 Fraction of martensite (solid curve) and segregated carbon (dotted and dashed curves) as a function of cooling temperature in steel B.

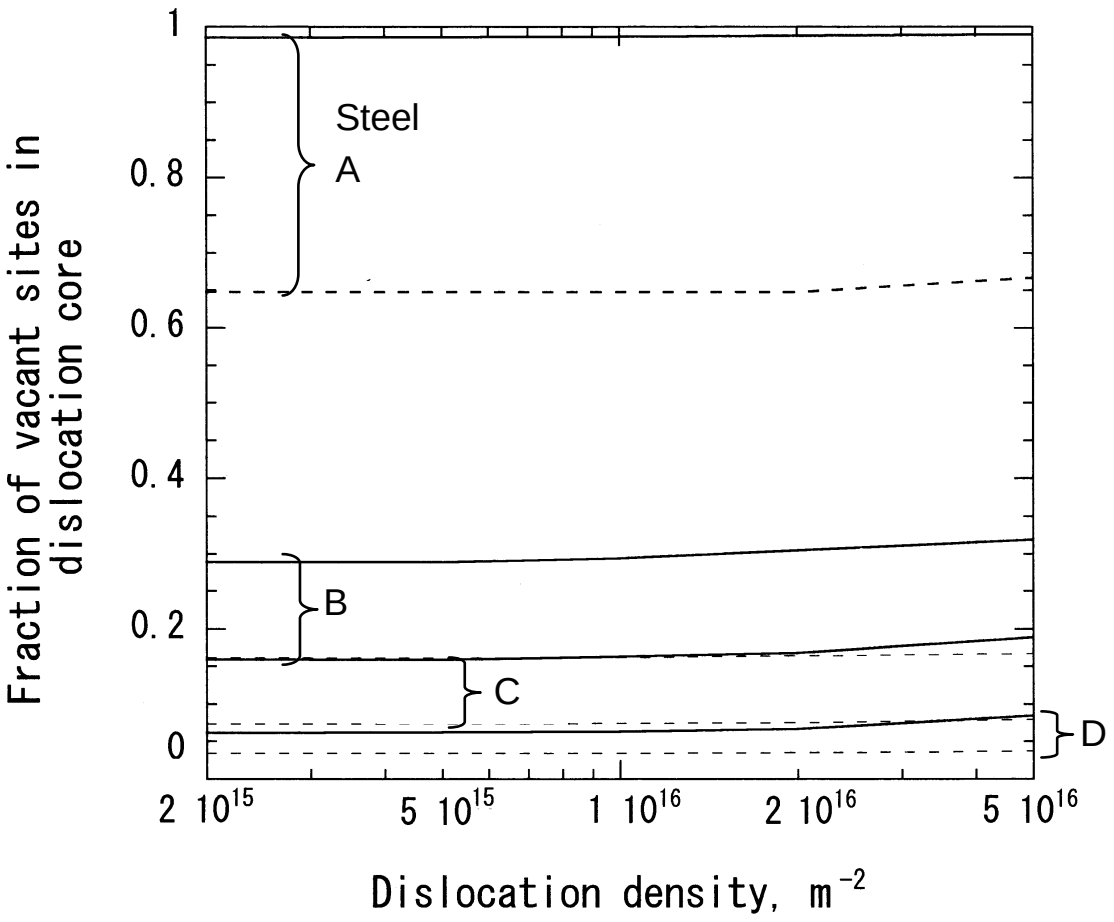


Fig. 3-12 Fraction of martensite in which Ns is less than 1 calculated at L=500 (dashed curve) and 1000 ℃/s (solid curve) as a function of dislocation density.

100 万原子の水素をトラップすることができる.実際,Ono らは,粒界が鉄多結晶の主な水素トラップサイトであると考えた [32].このような状況の下,焼入れ時および室温時効時に結晶粒界へ偏析する炭素量を先ず見積もることが重要である. 室温時効中の粒界領域における炭素濃度の時間変化は,次式で計算することができる [33].

$$\frac{c}{c_\infty} = 1 - \exp\left(\frac{4D_C t}{\beta^2\delta^2}\right)\mathrm{erfc}\left(\frac{2\sqrt{D_C t}}{\beta\delta}\right) \tag{3-15}$$

ここで,c_∞は偏析が平衡に達した時の粒界内の炭素濃度,βは炭素の粒界濃縮係数,δは粒界の厚さであり,0.5 と 1nm とした.式(3-15)では,粒界の初期炭素濃度は無視した.Hondros によれば,フェライト中の炭素の溶解度は非常に小さいため,βは 10^4 と高い値を持つ [34].この場合,粒界領域内の格子間サイトの数はマトリックス中の八面体部位と同等であり,すべてのサイトの偏析が平衡状態にあると仮定すると,濃化係数βは次の式から～$3/x^0$ と見積もられる.ここで,x^0 はバルク中の炭素のモル分率である.Fig. 3-13 に示すように,炭素濃度は 1 週間後には平衡状態の 50～70%に達することができる.また,βが大きい値と仮定すると,c/c_∞は小さくなる.第二ピークが結晶粒界での水素のトラップによるものであるとすると,2 番目のピークが完全に消失する時間は, 実際よりやや遅すぎる.

次に,焼入れ時の結晶粒界における炭素濃度の変化を次式で計算する.

$$\frac{c}{c_\infty} = 1 - \exp\left(\frac{4\tau_\delta}{\beta^2}\right)\mathrm{erfc}\left(\frac{2\sqrt{\tau_\delta}}{\beta}\right) \tag{3-16}$$

ここで τ_δは,粒界の厚さで規格化した無次元時間である.

一般的に転位への炭素偏析は,結晶粒界よりも速く起こると考えられている.これは転位のひずみ場が炭素の拡散を支援し,また転位の周りのすべての方向からの炭素原子が供給されるためである [33].Fig. 3-14 に見られるように,鋼 D では,焼入れ時に結晶粒界への炭素占有率は飽和して 50～60%に達するが,転位への炭素占有率は殆ど 100%であるので結晶粒界はかなり低い (Fig. 3-12) .この計算では,マルテンサイト変態が Ms 温度で完了したことを想定しているため,過大評価となっている.従って,第二ピークが旧オーステナイト粒界（同様に,パケット境界）にトラップされた水素に起因するとした場合には,鋼 C 及び鋼 D においては焼入れ後に第二ピークを示すと考えられる.一方,鋼 B では粒界への炭素偏析量は小さくなり,旧オーステナイト粒界にトラップされた水素は第二ピークに寄与すると考えられる.しかし,室温で 1 週間の時効により第二ピークが完全に消失したこと,および上述したように第二ピークが結晶粒界での水素トラップによるものとした場合にはピークが完全に消失する時間は実際より遅すぎることを考慮すると, 鋼 B に加え鋼 A も第二ピークの水素は主に転位芯にトラップされた水素の可能性が高いと推定される.

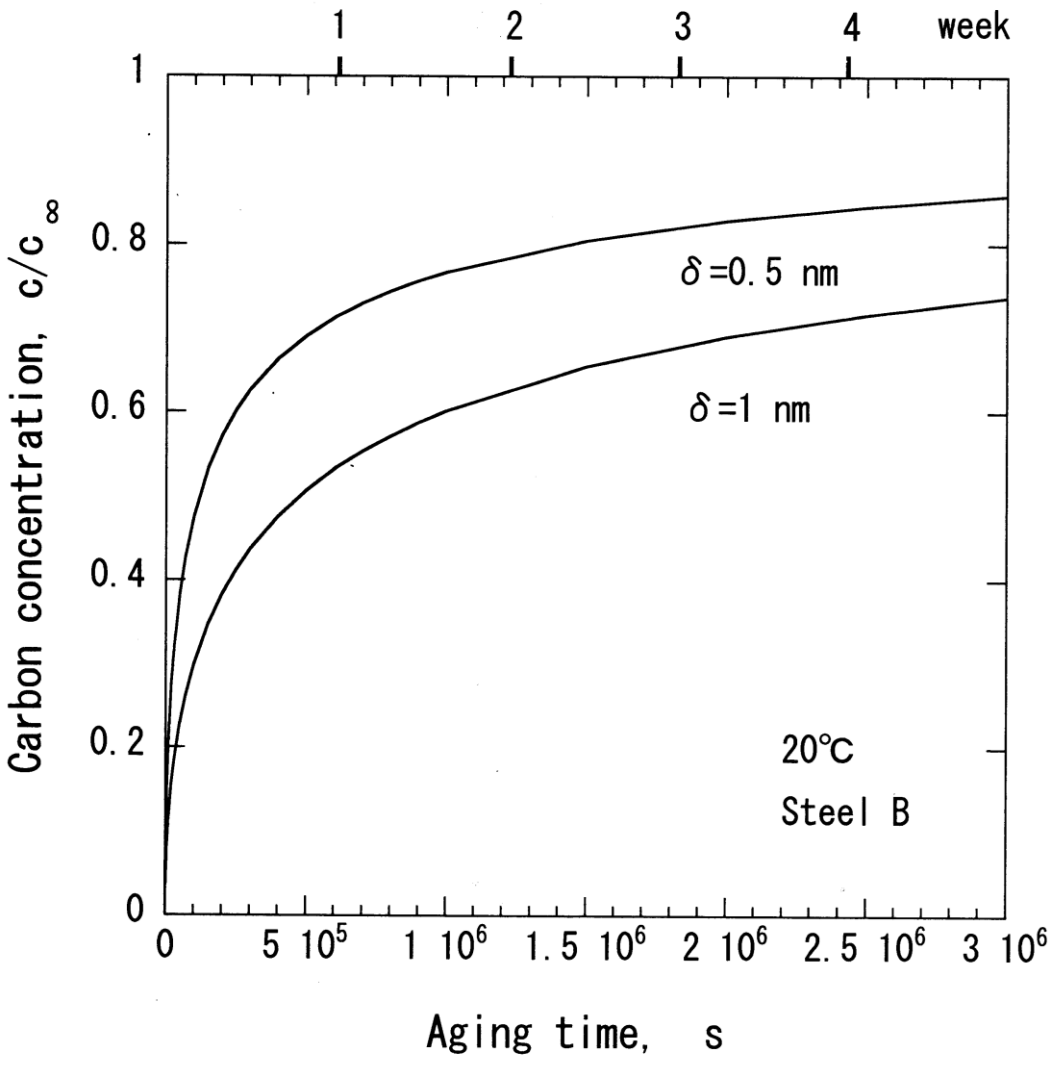


Fig. 3-13 Variation with time of carbon concentration in prior austenite grain boundaries relative to that of equilibrium segregation (c_∞) during exposure at room temperature calculated at δ=0.5 and 1.0 nm in steel B.

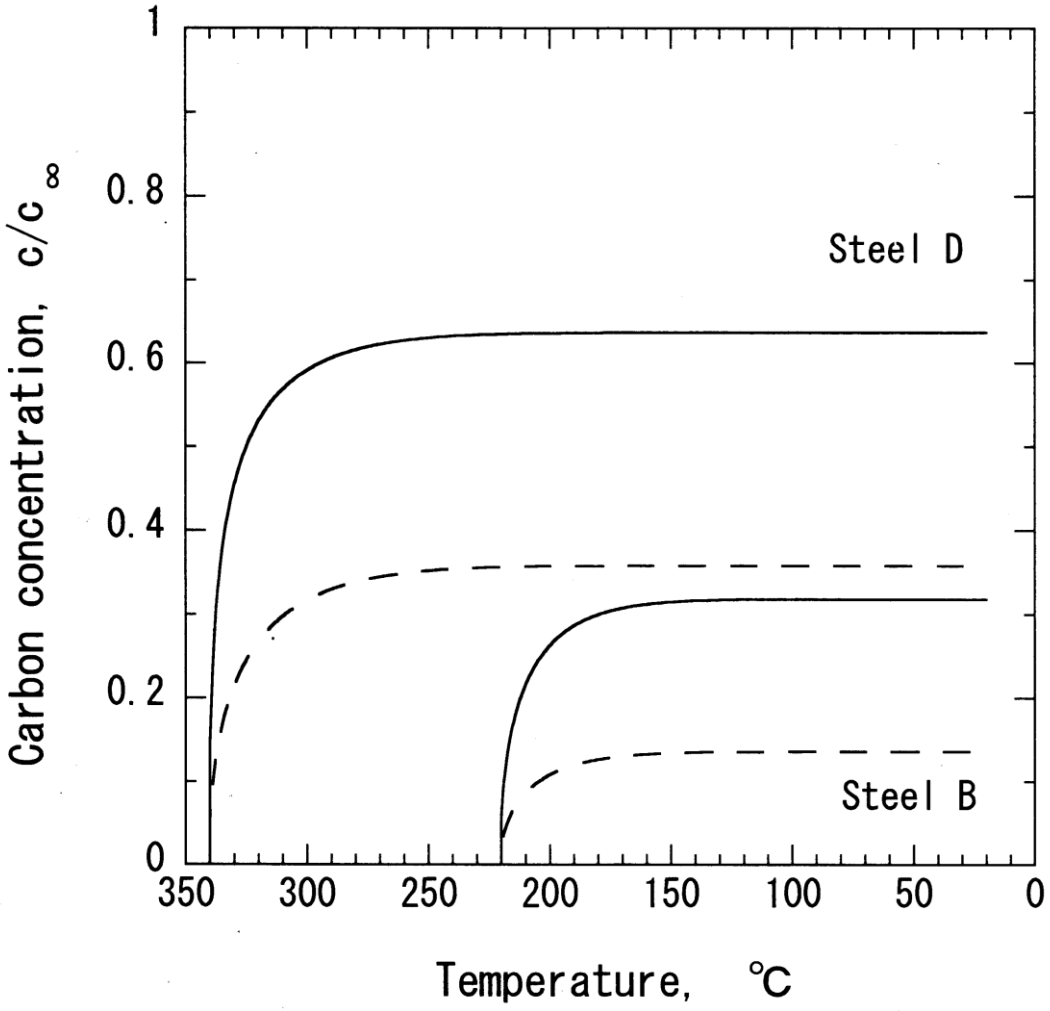


Fig. 3-14 Variation with temperature of carbon concentration in prior austenite grain boundaries relative to that of equilibrium segregation (c_∞) during rapid cooling or quenching calculated at L=500℃ and δ=0.5 nm (solid curve) and L= 1000℃ and δ =1 nm (dashed curve) in steels B and D.

３．５　結言

炭素量が0.33から1.01%の4つの高強度マルテンサイト鋼を950℃,1気圧(1.01×10^5Pa)の水素雰囲気下で1時間オーステナイト化後に水冷した.100℃/hrの昇温速度でTDA分析した結果,100℃の第一ピーク,および300℃以上の第二の放出ピークが見られた.0.33C鋼においては,第一ピークのみが観察された.炭素含有量が増加すると,第一ピークは減少し,第二ピークがピーク温度の緩やかな増加に伴って高さが増加した.0.82C鋼では,2つのピークが1 週間の室温時効中に消失した.一方,時効後に水素チャージした試験片では,これらのピークの高さは2週間かけて徐々に減少した.

第一および第二ピークの結合エネルギーをそれぞれ 27 kJ/mol（Choo-Lee プロットから決定[16]）および45kJ/mol（EAM計算から決定[17]）と仮定すると,McNabb-Foster方程式に基づいたコンピュータシミュレーションはピーク温度を再現することができた.既存の理論を用いて室温時効および急速冷却（焼入れ）時の転位および旧オーステナイト粒界への炭素偏析を計算した.いくつかの重要なパラメータの値,例えば,炭素占有サイト数は正確には得られなかったが,計算結果は様々な炭素含有量の鋼における時効時間のTDAスペクトルを良く再現した.0.33C 鋼を 950℃で水素チャージし急冷したままの材料，および 0.82C 鋼を室温で時効した試料において第二ピークが消失する現象は，転位への炭素偏析モデルによって説明できた．さらに，bcc鉄中の炭素と水素の相互作用に関する第一原理計算結果を考慮すると[21],炭素原子は水素をトラップサイトへ侵入することを抑制したり逆に水素を放出したりする．その結果,転位への炭素の偏析は高強度マルテンサイト鋼の焼き入れによって導入された格子欠陥への水素のトラップ量を少なくする可能性がある.

第３章の参考文献

1. M. Nagumo: Mater. Sci. Technol., 20(2004), 940.
2. J.J. Au and H.K. Birnbaum: Acta Metall., 26(1978), 1105.
3. H. Hagi and Y. Hayashi: Trans. Jpn. Inst. Met., 28(1987), 375.
4. A. McNabb and P.K. Foster: Trans. TMS-AIME, 227(1963), 618.
5. A.H. Cottrell and B.A. Bilby: Proc. Phys. Soc., A62(1949), 49.
6. S. Harper: Phys. Rev., 83(1951), 709.
7. K.W. Andrews: JISI, 203(1965), 721.
8. K. Takai, J. Seki, and Y. Homma: Tetsu-to-Hagane´, 81(1995), 1025.
9. K. Takai, G. Yamauchi, M. Nakamura, and M. Nagumo: Bull. Jpn. Inst. Met., 62(1998), 267.
10. S.M. Lee and J.Y. Lee: Metall. Trans. A, 17A(1986), 181.
11. D. Hirakami and T. Tarui: Nippon Steel Corporation, Futtu, Chiba, Japan, unpublished research, (2010).
12. A. Turnbull, R.B. Hutchings, and D.H. Ferriss: Mater. Sci. Eng., A238(1997), 317.
13. G.E. Forsythe and W.R. Wasow: Finite-Difference Methods for Partial Differential Equations, Wiley, New York, NY, (1960), 125.
14. H. Hagi: Mater. Trans. JIM, 35(1994), 112.
15. M. Enomoto, D. Hirakami, and T. Tarui: ISIJ Int., 46(2006), 1381.
16. W.Y. Choo and J.Y. Lee: Metall. Trans. A, 13A(1982), 135.
17. S. Taketomi, R. Matsumoto, and N. Miyazaki: Acta Mater., 56(2008), 3761.
18. M. Itakura, M. Yamaguchi, F. Shimizu, S. Ogata, T. Kano, H. Kimizuka, T. Kadoyoshi, and H. Kaburaki: “Annual Report of the Earth Simulator Center, Apr. 2007-Mar. (2008)”, The Earth Simulator Center, Yokohama, Tokyo, pp. 233-36.
19. J.P. Hirth: Metall. Trans. A, 11A(1980), 861.
20. G.M. Pressouyre and I.M. Bernstein: Metall. Trans. A, 9A(1978), 1571.
21. W.A. Counts, C. Wolverton, and R. Gibala: Acta Mater., 58(2010), 4730.
22. C.S. Becquart, J.M. Raulot, G. Bencteuz, C. Domain, M. Perez, S. Garruchet, and H. Nguyen: Comp. Mater. Sci., 40(2007), 119.
23. D. Kalish and M. Cohen: Mater. Sci. Eng., 6(1970), 156.
24. A.D. Le Claire: Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, H. Mehrer, ed., Landolt-Bo¨ rnstein, Berlin, New Series, 26(1990), 480.
25. A.W. Cockhardt, G. Schoek, and H. Wiedersich: Acta Metall., 3(1955), 533.

26. E. Clouet, S. Garruchet, H. Nguyen, M. Perez, and C.S. Becquart: Acta Mater., 56(2008), 3450.
27. S. Takeuchi, E. Furubayashi, and T. Taoka: Acta Metall., 15(1967), 1179.
28. G.R. Speich: Trans. TMS-AIME, 245(1969), 2553.
29. D.P. Koistinen and R.E. Marburger: Acta Metall., 7(1959), 59.
30. I. Maroef, D.L. Olson, M. Eberhart, and G.R. Edwards: Int. Mater. Rev., 47(2002), 191.
31. S.M. Myers, D.M. Follstaedt, F. Besenbacher, and J. Bøttiger: J. Appl. Phys., 53(1982), 8734.
32. K. Ono and M. Meshii: Acta Metall. Mater., 40(1992), 1357.
33. D. McLean: Grain Boundaries in Metals, Clarendon Press, Oxford, United Kingdom, (1957), 116.
34. E.D. Hondros: in Precipitation Processes in Solids, K.C. Russell and H.I. Aaronson, eds., AIME, Warrendale, PA, (1978), 1.

第４章　冷間伸線パーライト鋼の水素脆化感受性における転位安定性と水素トラップの影響

４．１　緒言

1800MPa 以上の高い引張強度を有する冷間伸線パーライト鋼は，水素脆化感受性が低い理由についていくつか報告されている[1)]．一つの理由は，水素の存在状態がピーク１の拡散性の状態だけではなく，遅れ破壊感受性に無害なピーク２のサイトにトラップされているためである[1)]．もう一つの理由は，冷間伸線方向に伸びた結晶粒がき裂の伝播抵抗になるためである．水素脆化感受性は，細長い結晶粒の微細構造が同じであっても，冷間伸線パーライト鋼間で異なる．これは，冷間伸線パーライト鋼の水素脆化感受性は，他の要因によって影響されることを示唆している．

塑性変形による水素脆化では，格子欠陥の形成に続いて，転位と水素の間の相互作用が水素脆化感受性に影響することを報告している[2)]．耐水素脆化感受性は，焼戻しマルテンサイト鋼の応力緩和に伴って減少する．この結果，Si 添加量と共に転位構造が安定化し，焼戻し温度を上げる事を可能にする[2)]．従って，転位の安定性を増加させることは，水素脆化感受性を低減するのに有効である．また，加工した純鉄[3)]，インコネル 625[3)]，焼戻しマルテンサイト鋼[4)]において水素によって生成される格子欠陥量が増加するが，この水素量を低減することで格子欠陥量が減り水素脆化感受性が緩和されることが報告されている．したがって，これらの知見は，転位安定性が高く，水素含有量が低いほど遅れ破壊感受性が低下することを示唆している．これは，安定化された転位は応力負荷時において転位の移動量を減少させ転位の切り合いによる空孔の形成を防止し，また水素によって安定化する空孔量を水素含有量を低下させることで抑制するためである[3)4)]．

本研究では，冷間伸線パーライト鋼を異なる温度で時効し，それらの水素脆化感受性を定荷重試験及び低ひずみ速度引張試験を行って評価した．転位の安定性及び水素吸収特性に基づいて水素脆化感受性の異なる理由を検討した．また，水素及び加工により増加した格子欠陥と水素脆化感受性との関係も調べた．

４．２　実験方法

４．２．１　供試材

共析鋼をパテンティング処理した後,直径5mmに伸線した.約2000MPaの引張強さを持つ3種類（a：伸線まま（as-drawn）,b：100℃×600s（BL100℃）,300×600s（BL300℃）を作成した.Table　4-1に供試材の化学組成を示す.

４．２．２　転位安定性評価

転位の安定性を評価するために,直径 5mm 及びゲージ長さ 50mm の試験片を引張試験に供した.応力緩和試験は,直径5mm及びゲージ長さ250mmの試験片を用いて行った.異なる三種類の時効温度の0.2%耐力と応力緩和（緩和応力/初期負荷応力）の割合を比較した.

４．２．３　水素吸蔵特性

水素吸蔵特性を評価するために,昇温脱離分析（TDA:Thermal Desorption Analysis）を用いて3種類の試験片の平衡水素量を測定した.水素チャージは,50℃の0.1NのNaOH+5g/L NH_4SCN 溶液中で電流密度が 2 A/m^2 での電気化学的チャージにより行われた.水素は,ガスクロマトグラフで検出した.TDAは100℃/ hの昇温速度で室温から500℃までの温度範囲で分析した.

４．２．４　水素脆化感受性

水素脆化感受性は,定荷重試験及び低ひずみ速度引張試験（SSRT:Slow Strain Rate Test）で評価した.試験片は, 深さ0.4 mmの円周切欠き付きの直径5.0mmの鋼棒を用いた[2].定荷重試験では,水素が試験片の中心に平衡に到達するまでプリチャージし,水素の放出を防止するために,水素チャージ下で行った.限界破壊応力は,試験片が200hr以上で破断しなかった際の負荷応力とした.SSRTでは,3水準の鋼材を用いて水素チャージあり/なしの二種類の試験片を作成し,さまざまなひずみ速度で引張試験を行うことで破壊応力を測定した.

４．２．５　水素あり／なしにおける加工に伴う格子欠陥量

水素あり／なしでの加工により増加した格子欠陥量を見積るための手順の概略図を Fig. 4-1に示す.3水準の直径5mmの試験片を30℃の温度で9.3×10^{-6}のひずみ速度で0.2%耐力付近まで引張った.水素なしで加工した試料は「strained」と表記した.水素ありで加工した試料は「H+strained」と示した.水素は,格子欠陥検出のためのプローブとして使用した.したがって,水素による格子欠陥量の増加/減少は,平衡中の水素量の増加/減少により見積った.3 水準の鋼材が同じ水素チャージ条件下で飽和するまで行い,格子欠陥のトレーサーとして含有水素量をTDAを用いて測定した[3].

Table 4-1 Chemical composition of material used (mass %).

C	Si	Mn	P	S
0.84	0.25	0.73	0.017	0.005

４．３　実験結果および考察

４．３．１　転位安定化に及ぼす時効温度の影響

Fig. 4-2 に 3 水準の鋼材の応力 - ひずみ曲線における全体の図（a）と拡大図（b）を示す.0.2%降伏応力は,伸線まま材が 1530 MPa ,BL100℃材が 1700MPa および BL300℃材が 1920MPa であった.Fig. 4-3 に応力緩和試験の結果の全体の図（a）と拡大図（b）を示す.応力緩和（緩和応力/初期負荷応力）の比率は,伸線まま材が 3.4%,BL100℃材が 3.2%および BL300℃材が 1.6%であった.これらの結果より,転位の安定性は時効温度の上昇と共に増加することが明らかとなった.これは,より高い時効温度で水素原子の代わりに炭素原子が転位コアへの占有を促進したためと考えられる.その結果,おそらく転位が炭素原子によって固定されたため,転位の移動度は減少した.

４．３．２　水素吸蔵特性に及ぼす時効温度の影響

Fig. 4-4 に 3 水準の鋼材に水素チャージを 144 時間行った試験片の昇温脱離プロファイルを示す.このサンプルは,試料中心まで水素濃度が平衡に到達している.

伸線まま材と BL100℃材は,低温と高温に 2 つの明瞭なピークを示した.BL300℃材は,低温に明瞭なピークと高温に小さなピークを示した.低温ピーク（室温～200℃）および高温ピークは（200℃～400℃）は,それぞれ,ピーク 1 とピーク 2 と呼ばれる.ピーク 1 の水素が有害であるため,ピーク 1 の平衡水素量の比較を行った.一方,ピーク 2 の水素は水素脆化感受性に無害である[1)].ピーク 1 での平衡水素量は,伸線まま材が 4.0ppm,BL100℃材が 2.5ppm および BL300℃材が 1.0ppm であった.これらの結果は,ピーク 1 の水素量は,時効温度の上昇と共に減少することを示している.これは,（a）水素原子の代わりに炭素原子が転位コアを占有,（b）空孔の消滅,および（c）フェライト相での転位の再配列による消滅,が考えられる.実際には,BL300℃材を 0.2%耐力付近まで変形させると,転位密度を増大させることなくピーク 1 の水素量が増加した.この結果は,恐らく原因（a）が起きていることを示唆している.原因（b）に関しては,空孔は 200℃で消滅することが報告されている[4)].原因（c）に関しては,X 線回折の結果,300℃時効材は転位密度が減少したことが判明した.この結果は,おそらく 300℃時効によりいくつかの転位が再配置して消滅したことを示唆している.これは,時効温度が高くなるとピーク 1 の水素量,即ち伸線パーライト鋼の水素トラップサイトが減少することは,これらの三つの理由から推測される.

４．３．３　水素脆化感受性

Fig. 4-5 に 3 水準の鋼材の円周切り欠き付試験片における定荷重試験結果を示す.限界破壊応力比は,伸線まま材が 0.35 σ_B,BL100℃材が 0.40 σ_Bおよび BL300℃材が 0.45 σ_Bであり,時効温度の上昇と共に増加した.

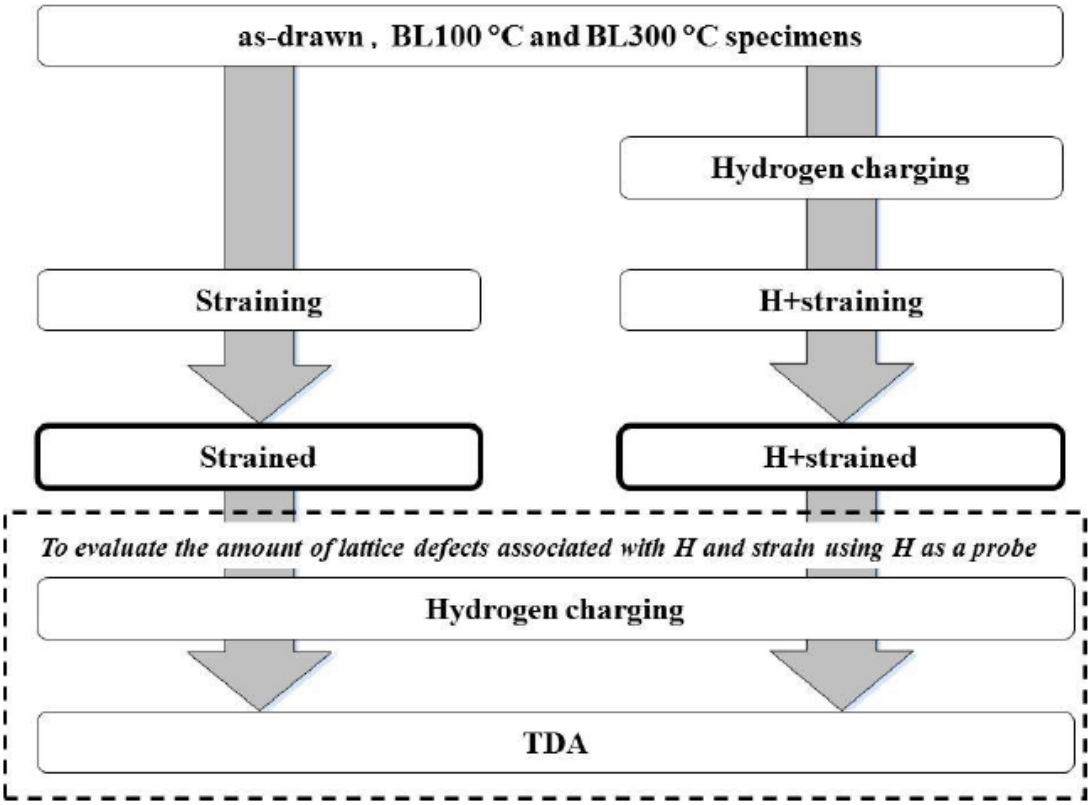


Fig. 4-1 Procedures for detecting the amount of lattice defects induced by straining with/without hydrogen charging by means of thermal desorption analysis (TDA).

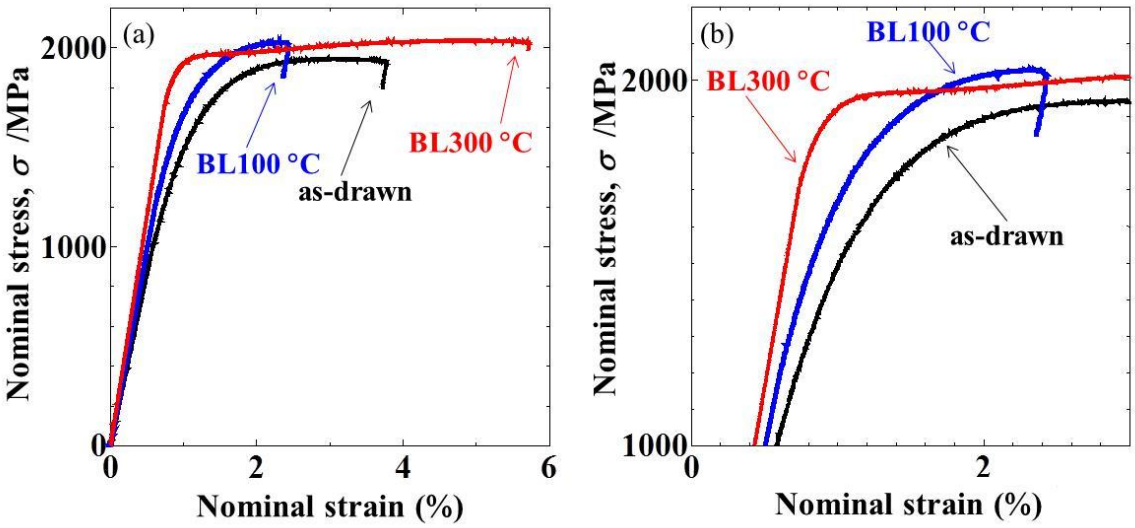


Fig. 4-2 Stress-strain curves of as-drawn, BL 100 ℃ and BL 300 ℃ specimens:(a) overall figure and (b)magnified figure.

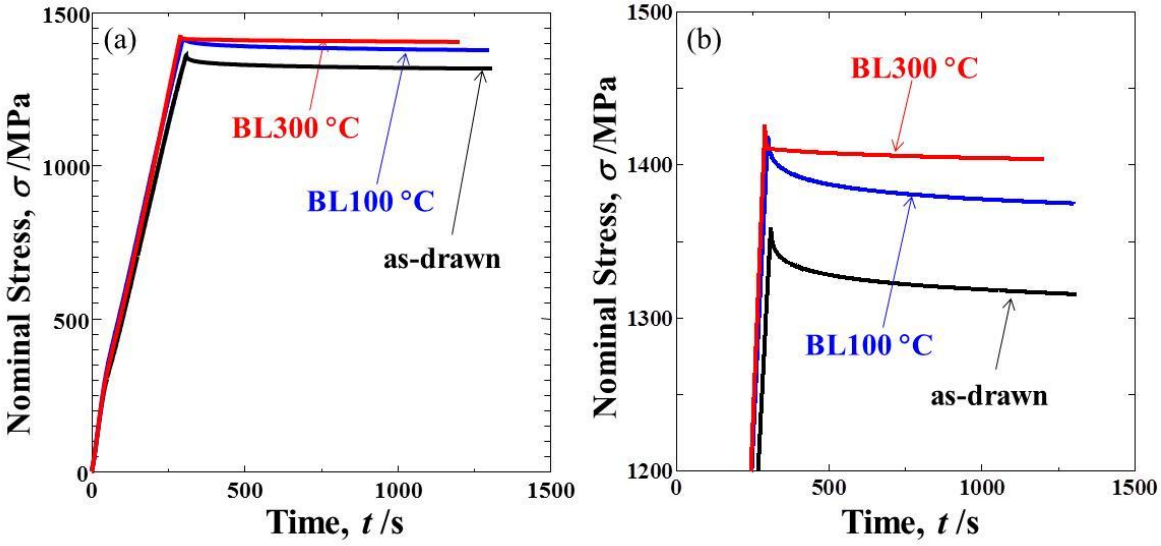


Fig. 4-3 Stress relaxation curves of as-drawn, BL 100 ℃ and BL 300 ℃ specimens:(a) overall figure and (b) magnified figure.

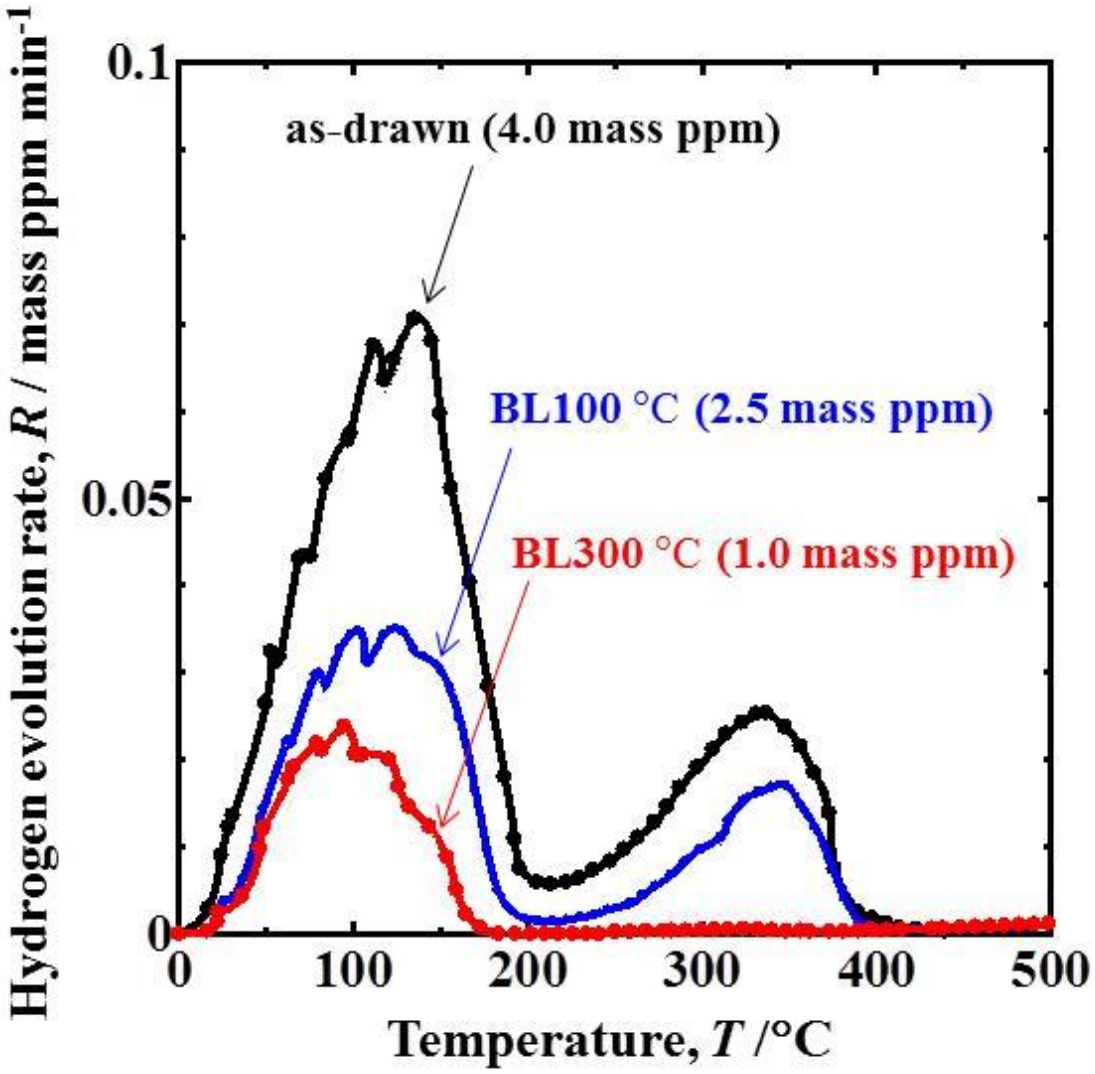


Fig. 4-4 Thermal desorption profiles of as-drawn, BL 100 ℃ and BL 300 ℃ specimens charged with hydrogen for 144 h, *i.e.*, the time for the hydrogen concentration to reach equilibrium at the specimen center.

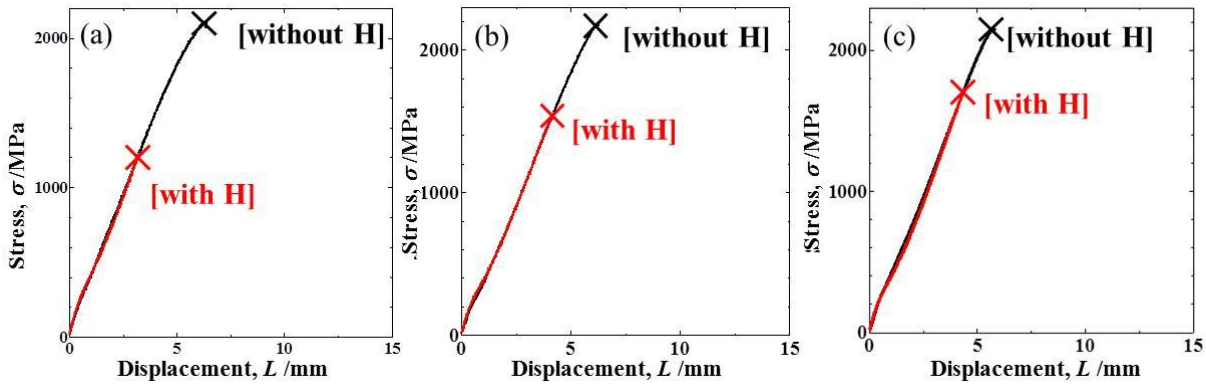


Fig. 4-5 Relationship between applied stress ratio and time to fracture obtained by constant load testing of (a)as-drawn, (b)BL 100 ℃ and (c)BL300 ℃ specimens.

Fig. 4-6 に 3 水準の鋼材の円周切り欠き付試験片における SSRT 結果を示す.破断応力は,伸線まま材が 1219MPa,BL100℃材が 1514MPa および BL300℃材が 1710MPa であり,時効温度の上昇と共に増加した.これは,水素脆化感受性は時効温度が上昇するにつれて減少することを示している.水素脆化感受性の減少は,おそらく水素トラップサイト数の減少および転位安定性の増加に起因すると考えられる.

４．３．４　水素あり／なしでの変形により導入された格子欠陥の見積り

転位安定性の増加および水素トラップサイトの減少による水素脆化感受性の減少の理由は,このセクションで述べる.Fig. 4-7 に水素トラップサイトのトレーサーとして同一水素ジャージ条件で飽和するまで連続チャージした 3 水準の鋼材の水素あり／なし材の加工したサンプルの昇温水素脱離プロファイルを示めす.水素によって増加した格子欠陥量（⊿CH)は,同一のチャージ状態での水素存在下で変形させた時の水素量と水素なしで変形させたときの水素量を差し引いた時の水素量と定義した.Fig. 4-7 から求まる⊿CH の値は,伸線まま材が 1.63 ppm,BL100℃材が 1.59 ppm および BL300℃材が 1.11 ppm であった.これらの結果は,水素存在下での変形によって増加する格子欠陥量は,時効温度と共に減少する.これらの知見は,時効温度の高温化が,水素存在下の変形で増加した格子欠陥の量が減少するため,転位安定性の増加と水素トラップサイト数の減少を示している [5].その結果,遅れ破壊感受性が低下した.

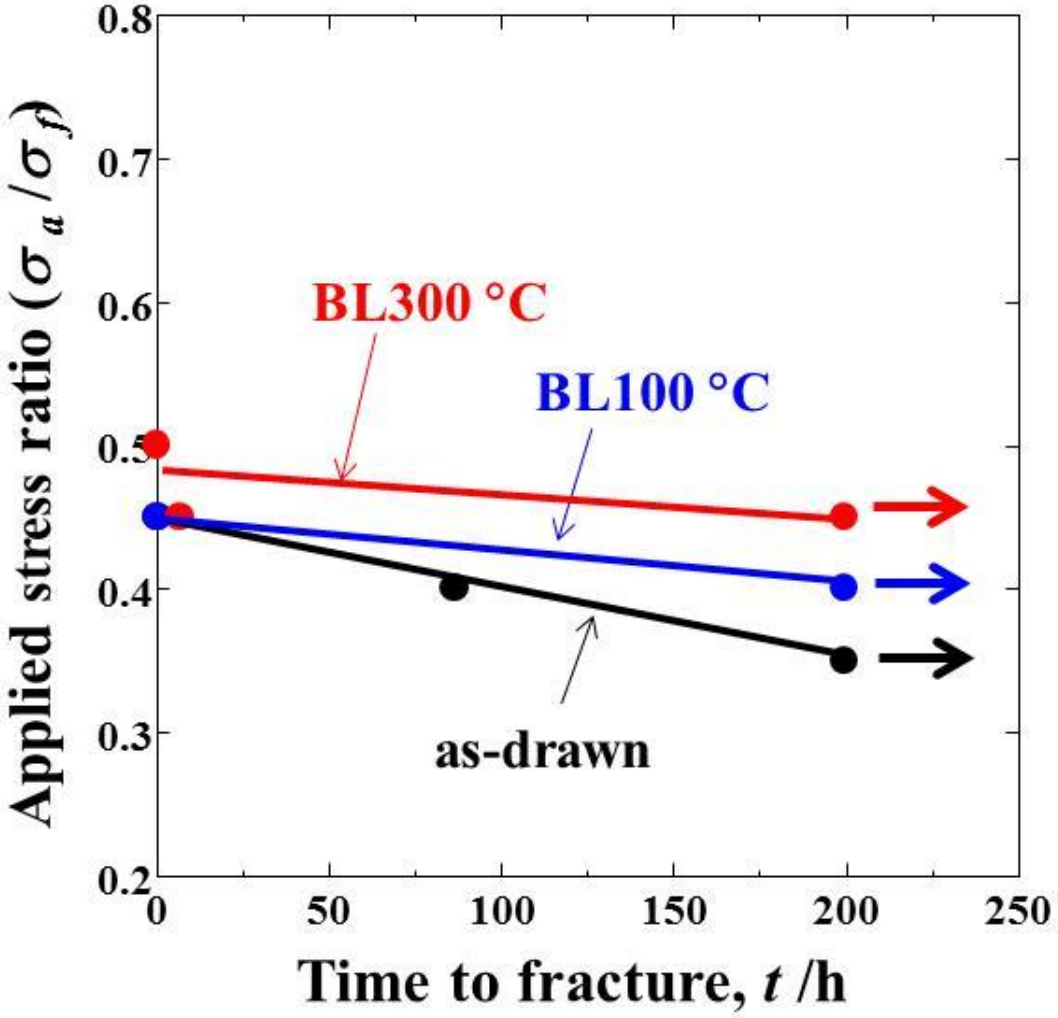


Fig. 4-6 Stress-displacement curves of (a)as-drawn, (b)BL 100 ℃ and (c)BL 300 ℃ specimens with/without hydrogen evaluated by slow strain rate tests.

４．４　結言

転位安定性,水素トラップサイト数及び水素あり／なしでの加工により増加した格子欠陥量が冷間伸線パーライト鋼の水素脆化感受性上に及ぼす影響を調べ，以下の事を明らかにした.

(1)　引張試験における 0.2%耐力及び応力緩和試験の応力緩和比の結果より,転位の安定性は時効温度の上昇と共に増加する.時効温度が高くなると炭素原子の代わりに水素原子によって転位コアの占領を促進すると考えられる.従って,転位の移動度は炭素原子のピニングによって減少した.

(2)　時効温度が高くなると水素脆化に有害なピーク 1 水素,すなわち水素脆化に有害な水素トラップサイト数が減少した.

(3)　定荷重試験で見られる限界破壊応力比は,時効温度の上昇と共に増加した.また,時効温度の増加と共に低ひずみ速度引張試験（SSRT）の破壊応力は増加した.これらの結果は,水素脆化感受性が時効温度が上昇するにつれて減少することを示している.水素脆化感受性の減少は,水素トラップサイト数の減少および転位安定性の増加に起因した.

(4)　時効温度の増加に伴い,水素存在下でのひずみ付与によって増加した格子欠陥量は減少した.

以上の結果より，時効温度の高温化が,水素存在下の変形で増加した格子欠陥の量が減少するため,転位安定性の増加と水素トラップサイト数の減少を示している.その結果,遅れ破壊感受性が低下したと推察した.

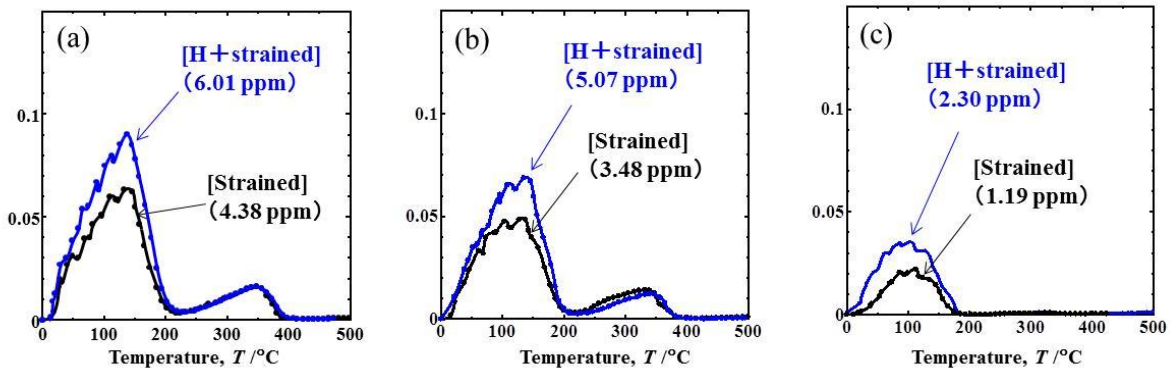


Fig. 4-7 Thermal desorption profiles of (a) as-drawn, (b) BL 100 ℃ and (c) BL 300 ℃ specimens subjected to strain with/without hydrogen, followed by tracer hydrogen charging until saturation.

第４章の参考文献

1. K.Takai and R.Watanuki: ISIJ Int., 43 (2003), 520.
2. Y. Matsumoto, K. Takai, M. Ichiba, T. Suzuki, T. Okamura, and S. Mizoguchi: ISIJ Int., 53 (2013), 714.
3. K.Takai, H. Shoda, H. Suzuki, and M. Nagumo: Acta Materialia, 56 (2008), 5158.
T. Doshida, H. Suzuki, K. Takai, N. Oshima, and T. Hirade: ISIJ Int., 52 (2012), 198.
4. H. Shoda, H. Suzuki, K. Takai, and Y. Hagihara: ISIJ Int., 50 (2010), 115.

第５章　伸線パーライト鋼の耐水素脆化特性に及ぼす時効処理の影響

５．１　緒言

近年，自動車の軽量化や構造物の施工コスト削減のため，鋼材の更なる高強度化が進められている．鋼材の高強度化を推進する上で水素脆化はその阻害因子となっており，例えば高強度ボルト用鋼の水素脆化機構の解明や耐水素脆化特性を向上させるための研究が行われている[1)]．

一般に，伸線加工したパーライト組織は耐水素脆化特性に優れていることが知られている[2)]．しかしながら，伸線パーライト鋼の耐水素脆化特性を向上させるメカニズムについては，未だ明確にはなっていない．伸線パーライト組織は，伸線方向にラメラー組織が配向した組織となっており，また高密度の転位が導入されているため，これらの組織因子と耐水素脆化特性の関係を解明することが重要である．すなわち，伸線方向に伸長した<110>繊維組織やラメラーセメンタイトが靭性におよぼす効果，および導入された転位に水素がトラップされる挙動とＣが偏析する挙動との競合現象を考えることが必要となる．

水素の存在状態の解析には，マクロな実験手段として昇温脱離分析（TDA: Thermal Desorption Analysis）が良く知られている[3)]．伸線パーライト組織の昇温脱離分析では，100℃付近の第一ピーク水素および 300℃付近の第二ピーク水素が見られ，複数の水素トラップサイトが存在する[4)]．土信田ら[5)]は第一ピーク水素の存在下でひずみを付与すると格子欠陥が形成されるので，水素脆化感受性が高まると述べている．千田ら[6)]は伸線パーライト鋼に 250℃および 450℃の時効処理を施すと第一ピーク水素量が減少し，限界拡散性水素量が増加することを示しており，これは時効により伸線時に導入された転位に C がトラップされ水素侵入量が減ったためと考察している．また，450℃の時効処理においては回復が生じるため強度が低下し耐水素脆化特性が向上することが推察されている．しかし，回復の様子や転位への炭化物析出などの詳細な組織解析は行われていない．また，乾湿繰り返し腐食試験における時効による侵入水素量の減少[7)]は転位へのＣの偏析で説明できるが，限界拡散性水素量が増加する理由については必ずしも明確ではない．

強加工されたパーライト鋼の組織変化については，多くの研究がされている[8),9),10)]．ラメラーセメンタイトは伸線加工ひずみの増加に伴い伸線方向に配向するが，伸線前に伸線方向に対して垂直に近い方向に向いていたセメンタイトは湾曲し，ひずみが大きくなるとせん断帯が入る[11)]．また，ひずみが 4 付近になるとラメラーフェライトがナノ結晶化し，セメンタイトもアモルファスになるとの報告がある[12)]．しかしながら，本研究のようにひずみが２付近の伸線加工で 100～300℃－10 分の比較的低温短時間の時効処理による組織変化と機械的特性や水素脆化特性の変化については明確になっていない．

そこで，本研究では，伸線パーライト鋼の時効による水素脆化感受性への影響を組織変化の観点から理解を深めることを目的とした．すなわち，伸線パーライト鋼の伸線まま材と時効処理材の TEM（Transmission Electron Microscopy）による転位組織やカーバイドの観察および TEM を用いたナノビームプリセッション電子回折法による微小領域の結晶方位解析（TEM 方位マッピング）[13]を行い，伸線パーライト鋼の時効に伴う組織変化と水素脆化感受性との相関を明らかにすることを目的とした．

５．２　実験

５．２．１　供試材

供試材には高炭素鋼の SWRS82B(0.8 mass %C 鋼)を用いた．SWRS82B は，先ず 122mm×122mm 断面のビレットを 1100℃に加熱後，φ13.0mm に熱間圧延した．圧延材の組織はパーライト組織であった．素材の化学成分を Table 5-1 に示す．

このパーライト線材を 880℃で 10 分加熱後,530℃で 120 秒保定しパーライト変態させた．このように熱処理した線材を酸洗後にリン酸亜鉛皮膜処理を施し，φ5.0 mmまで乾式伸線加工を行った．伸線加工したサンプルを伸線まま材とし，これに 100℃で 10 分（BL100）および 300℃で 10 分（BL300）の時効処理を行った．Table 5-2 に各試験片の引張強さを示す．表から明らかなように，100℃時効および 300℃時効により，伸線まま材より引張強さが約 100MPa 程度上昇した．

５．２．２　伸線加工パーライト鋼の水素脆化特性の評価方法

伸線パーライト鋼における水素脆化に及ぼす時効処理の影響を調べるため，５．２．１で作製したφ5mm の SWRS82B の低ひずみ速度試験(SSRT: Slow Strain Rate Test)を行った．SSRT で用いた試験片は，長さ 300 mmで切断した丸棒の端部から 140 mmのところに切欠き底深さ 0.4 mm，角度 60°，曲率半径 0.12mm の円周切欠きを付けたものである．まず，試料表面の酸化膜を取り除くためエミリー紙を用いて表面研磨を行った．その後，水素未チャージ材および電流密度 2～5 A/m^2 の条件で飽和状態まで水素を吸蔵させた水素プレチャージ材を準備し，SSRT（引張速度 0.0005～50 mm/min）を行った．その際，水素プレチャージ材の水素濃度を一定にすることを目的として，連続チャージ下で試験した．ここでは破壊応力比（水素プレチャージ材の破壊応力／水素未チャージ材の破壊応力）を求め，遅れ破壊特性の指標として時効処理の影響を評価した．

一方，定荷重試験で用いた試験片形状は， SSRT で使用した円周切欠き丸棒試験片と同形状である．まず，試料の酸化膜を取り除くためエミリー紙を用いて表面研磨を行った．そして，水素プレチャージ後，一定荷重を加え，破断時間を調べた．載荷時は SSRT 試験と同様に，水素プレチャージ材の水素濃度を一定にすることを目的として，連続チャージ下で試験した．

水素吸蔵方法は電解水素チャージ法を用い,溶液は 0.1N NaOH+ 5 g/L NH_4SCN,電流は 2 A/m^2,温度は 30 ℃とした．

Table 5-1 Chemical composition of the steels used (mass %).

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	N	O
SWRS82B	0.82	0.19	0.75	0.017	0.015	---	---	0.0035	0.0015

Table 5-2 Tensile strength of as-drawn and as-aged wires for 10min at 100°C (BL100) and 300°C (BL300).

Sample	Tensile strength (MPa)
as-drawn	1943
BL100	2029
BL300	2038

５．２．３　鋼材中水素の分析方法

水素分析は，ガスクロマトグラフィーを用いた TDA にて行った．測定前にアセトンで試料を超音波洗浄し，乾燥後に昇温用加熱炉の中にある石英管中に挿入し，キャリアガスのアルゴンで置換が終了した後に測定を開始した．アセトン洗浄から測定開始までの間は，10 分以内である．昇温速度は 100℃/hr であり，測定は 600℃まで行った．

５．２．４　TEM による組織観察および結晶方位マッピング方法

伸線材の時効による組織変化を調べるために，TEM 観察を行った．伸線ままおよび時効後の試験片をφ5.0mm×10mm に切断し，外周部から 1.5 mmの深さが中心になるようにφ3.0 のディスクを打ち抜いた．その後，機械研磨とツインジェット電解研磨により薄膜試料を作製した．その後，TEM 観察を行った．さらに，ナノビームプリセッション電子回折法と呼ばれる電子線を試料上で歳差運動させる手法（ビーム照射径 10 nm 程度，入射角度 0.6°）を用いて，α-Fe 母相の結晶方位分布測定を行うことを本研究の特徴とした．すなわち，スポットサイズが 10nm の電子線をステップサイズ 10nm にて自動でスキャンさせ，結晶方位に関する電子回折スポットを採取した．ここで，TEM 観察面は，伸線長手方向を含む面である．

５．２．５　Ｘ線回折による転位密度測定

転位密度は，Ｌ断面に切断したサンプルの 1/4D 部についてＸ線回折装置を用いて測定した．転位密度の算出には Williamson-Hall 法を用いた[24]．

５．３．実験結果

５．３．１　時効による伸線パーライト鋼の水素脆化特性変化

Fig. 5-1 に SWRS82B(0.8 mass% C 鋼)の伸線まま材およびそれを時効処理させた材料の水素脆化特性を示す．SSRT では，Fig.5-1 (a)に示すように引張試験機のクロスヘッド速度が 10-3mm/min から 100 mm/min の範囲では，各サンプルともクロスヘッド速度が遅くなる，すなわちひずみ速度が遅くなるほど破断応力比が低下していた．また，伸線まま材と比較して時効材の方がいずれのクロスヘッド速度においても破断応力比は高くなっていた．

また，Fig.5-1 (b)に示す定荷重試験においては，水素チャージ無し材の破断応力に対する負荷応力の比（負荷応力比）を下げていくといずれのサンプルも破断時間が長くなった．また，伸線まま材に対し時効処理した材料は，同一破断時間における破断応力比が大きくなった．

５．３．２　伸線パーライト材の時効による水素トラップ状態の変化

Fig. 5-2 に SWRS82B(0.8 mass% C 鋼)を 2A/m2 で電解水素チャージを行った試料のチャージ時間と TDA における 100℃付近の第一ピーク水素量の関係を示す．伸線まま材では飽和水素量が 4.0mass ppm であるのに対し，100℃時効材では 2.5mass ppm，300℃時効材では 1.0mass ppm と時効温度が高くなるにつれて飽和水素量が減少している．

５．３．３　伸線パーライト鋼の時効による組織変化

Fig. 5-3 に伸線パーライト鋼の伸線まま材，100℃時効材，および 300℃時効材のＬ断面のＴＥＭ明視野像を示す．伸線方向は図中の白矢印で示した．各試料においてラメラーセメンタイトを跨ぐラメラーフェライト中に転位が見られた．各試料のラメラーフェライトの幅は 50～100nm であり，時効処理によるフェライト相の幅，およびセメンタイト構造の明瞭な変化は認められなかった．ただし，300℃時効材においては Fig.5-3(c)の破線のサークルに示すようにラメラーフェライトに存在する転位の整理が進行したことを示唆する像や Fig.5-3(c)の黒矢印に示すように炭化物の析出と思われるコントラストが認められた．また，Fig.5-3 (a)～(c)のサークルで示したような局所的に高密度の転位が存在することに起因するひずみコントラストが見られるが，TEM の明視野像では時効処理の有無による明瞭な差は見られなかった．

Fig.5-4 に伸線パーライト鋼の伸線まま材，Fig. 5-5 に 100℃時効材，Fig. 5-6 に 300℃時効材のプリセッション電子回折によるフェライト相の方位解析の結果を示す．ここで，

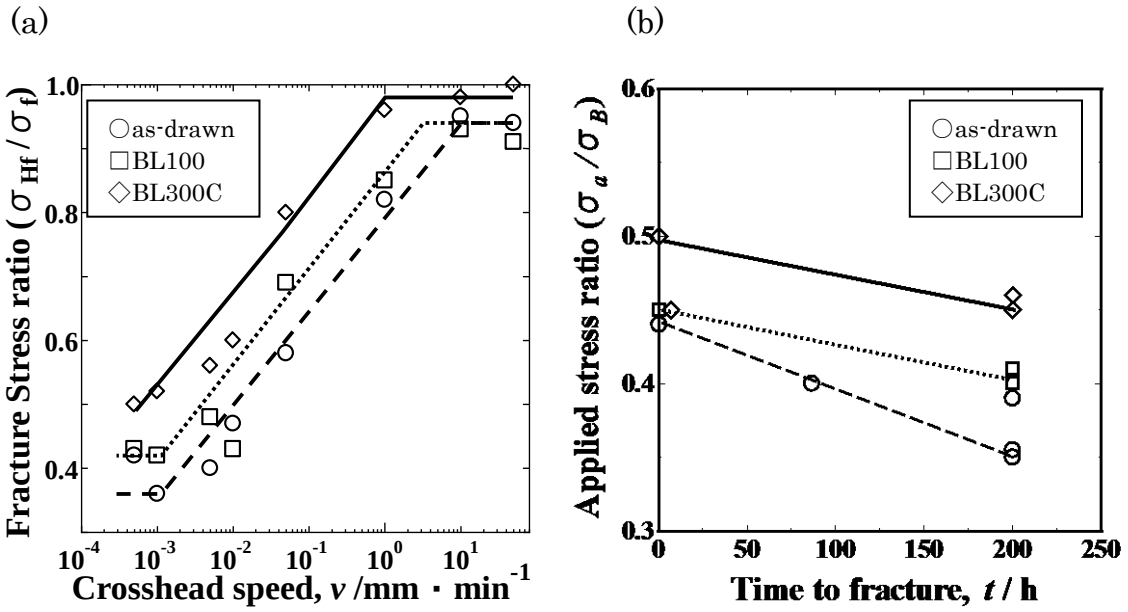


Fig. 5-1 (a) Fracture stress ratio (σ_{Hf}/σ_f) as a function of cross-head speed in the SSRT test, and (b) applied stress ratio (σ_a/σ_f) as a function of time to fracture in the constant constant-load tensile test of specimens as-drawn and as-aged at 100°C and 300°C. σ_{Hf} and σ_f are fracture stresses with and without hydrogen charging. σ_a is applied stress in the constant constant-load tensile test.

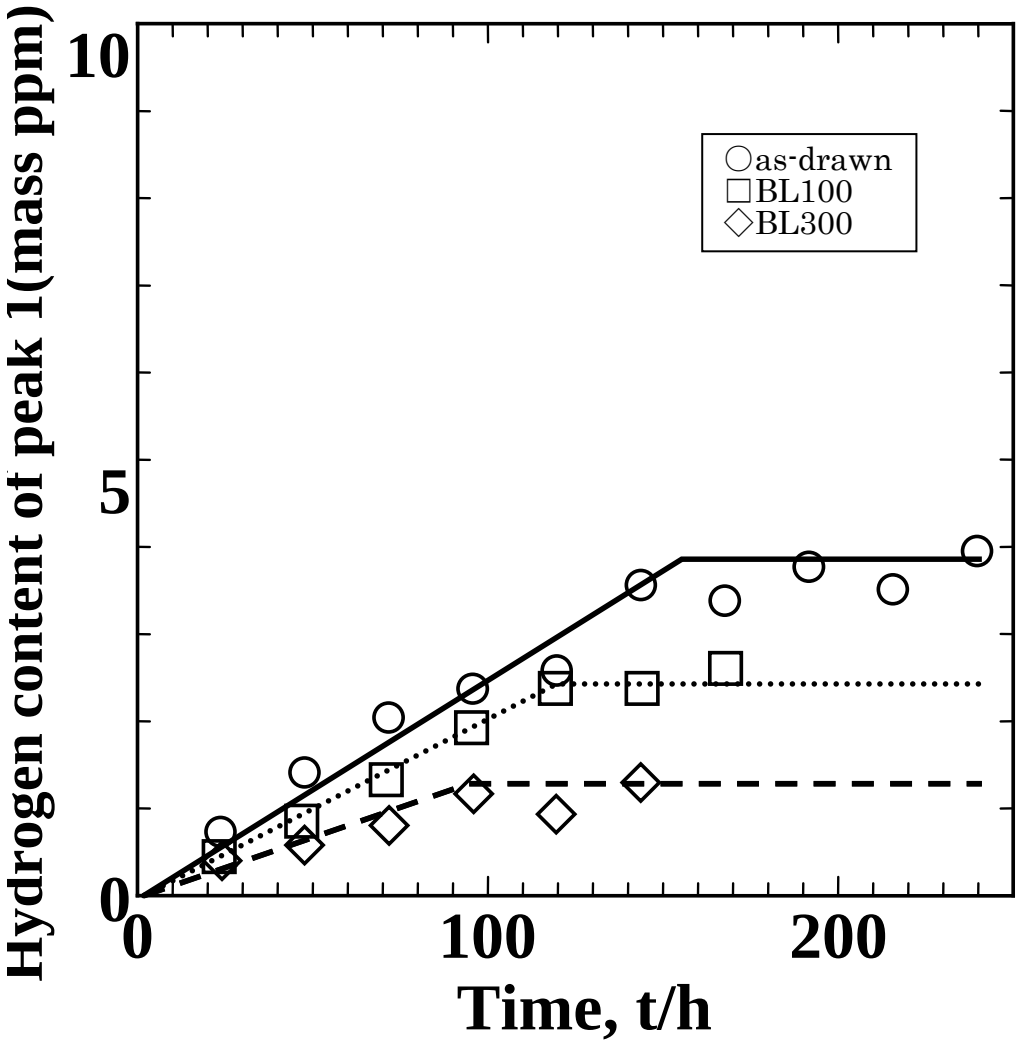


Fig. 5-2 Effect of aging treatment on the hydrogen content of peak 1 in the TDA test as a function of the hydrogen charging time.

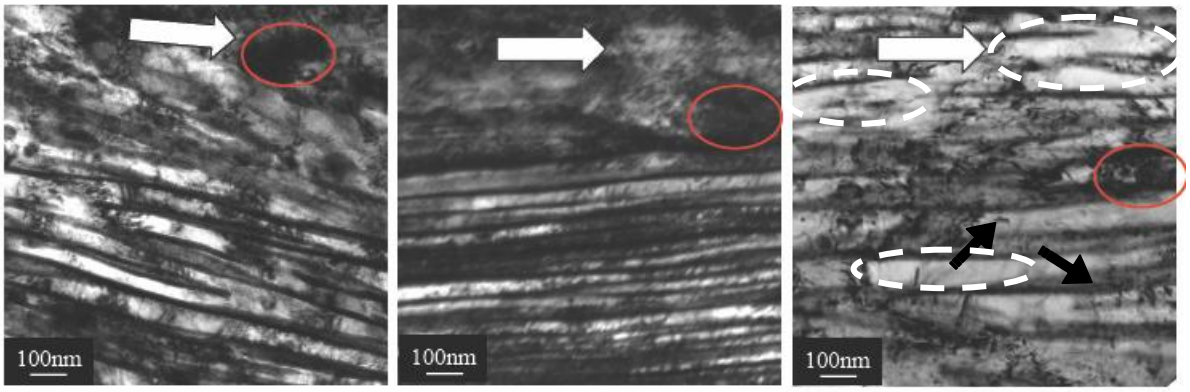


Fig. 5-3 TEM images showing the dislocation structure of specimens of (a) as-drawn, (b) as-aged at 100°C and (c) as-aged at 300°C. White arrows indicate the drawing direction. Black arrows stand for the carbides. Dotted circles show the area where dislocations are rearranged.

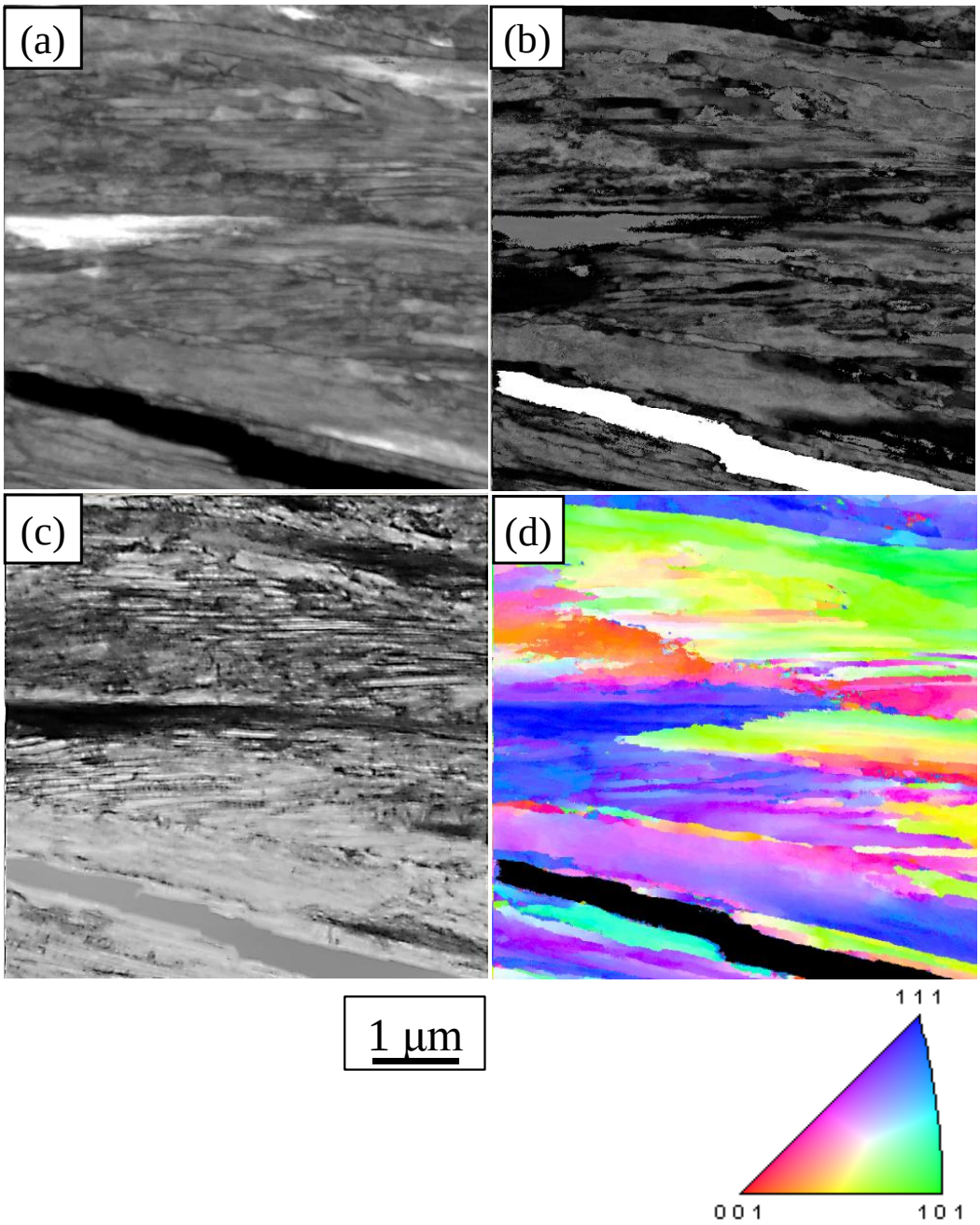


Fig. 5-4 TEM precession analyses of as-drawn wire.
(a) Index map, (b) reliability map, (c) virtual BF image, and (d) grain orientation map.

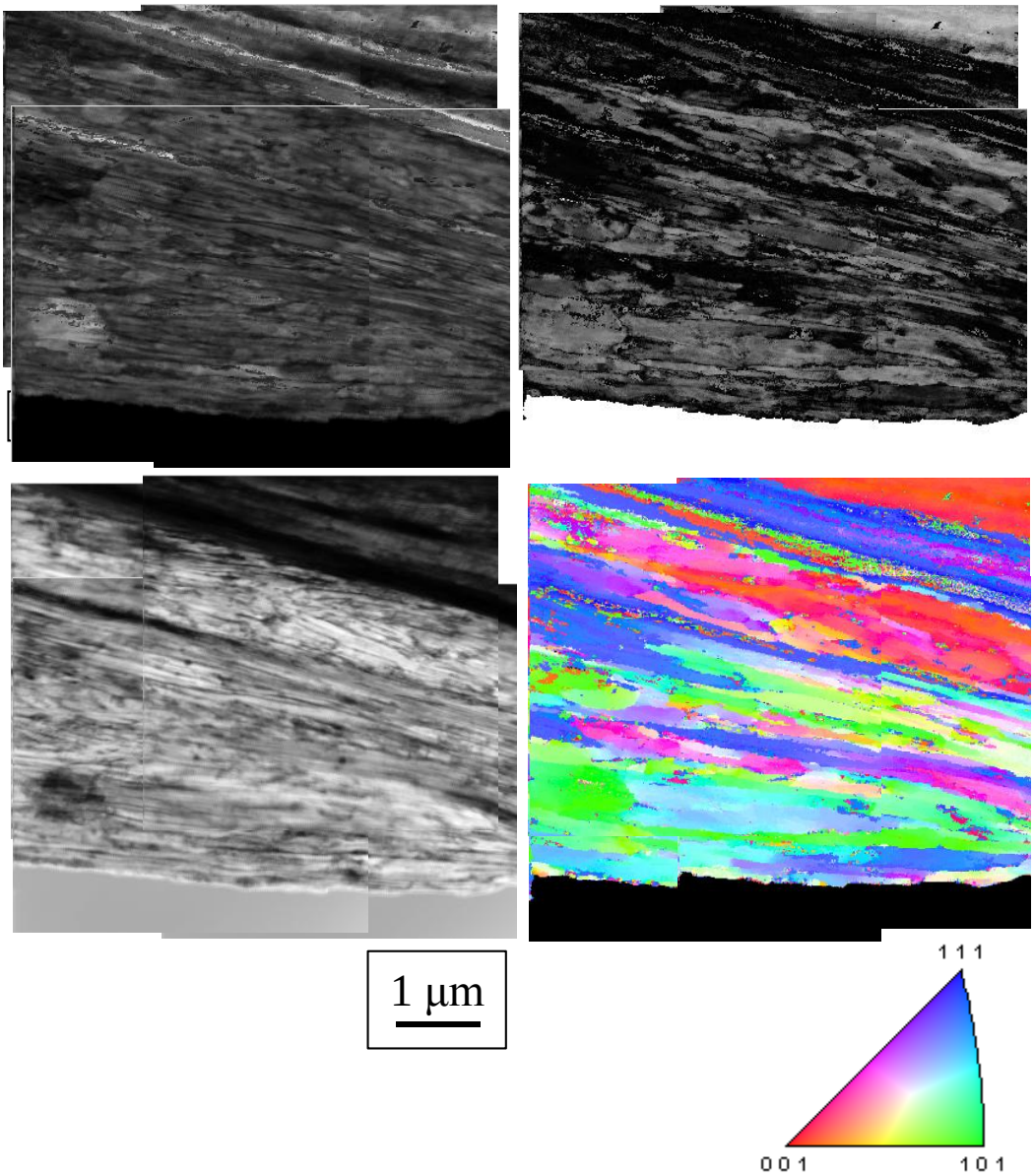


Fig. 5-5 TEM precession analyses of 100°C aging wire.
(a) Index map, (b) reliability map, (c) virtual BF image, and (d) grain orientation map.

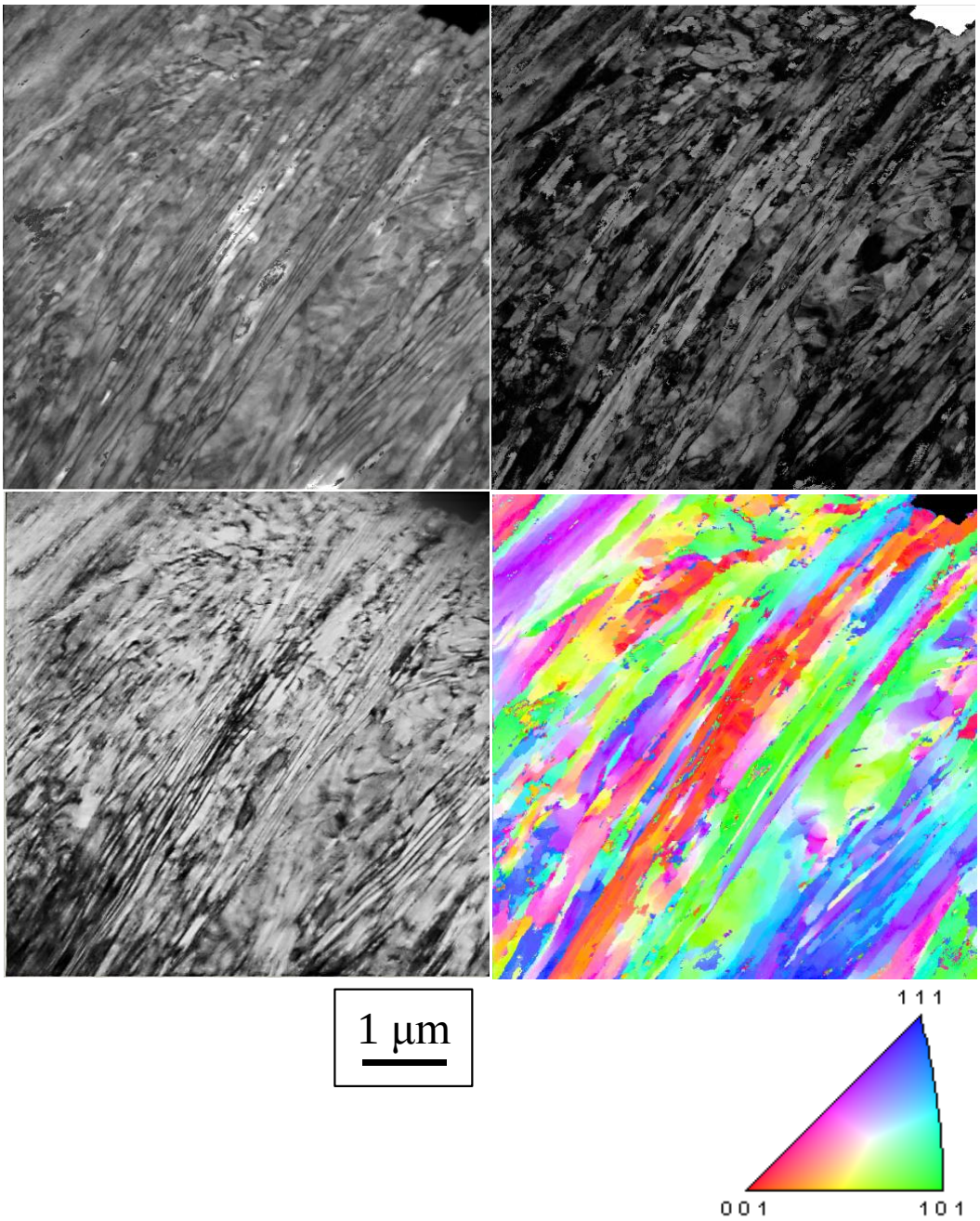


Fig. 5-6 TEM precession analyses of 300°C aging wire.
(a) Index map, (b) reliability map, (c) virtual BF image, and (d) grain orientation map.

Fig.5-4～5-6 に共通して，(a)は Index Map であり，実験で得られた回折パターンとこれを元に計算した回折パターンの位置並びに強度の差を示すコントラストである.(b)は回折スポットに指数付けを複数パターン行うが，その解析した 1 番確からしい指数付けと 2 番目に確からしい指数付けの確からしさの差を示した Reliability Map であり，明るい領域の方が解析の信頼性が高い領域である.(c)はナノビームプリセッション電子回折法で得られた Virtual Bright Field 像である.そして(d)はフェライトで回折スポットを指数付けして解析した結晶方位マップである．各試料における結晶方位マップ(d)は伸線方向に沿うように同系色が伸びた形態となっており，伸線加工によって結晶粒が伸線方向に伸長していることが分かる．また，結晶方位マップの同系色の領域は伸線方向に垂直に 1～2μm 程度の幅を持つ初期ブロック領域を，またブロックの中の結晶方位のグラディエーションはパケットを反映していると推察される．このように伸線加工組織の場所的な不均一性は，伸線前のブロックの結晶方位と関連し，パケットは結晶方位のグラディエーションをもたらすと考えられる．また，Fig. 5-6 に示した 300℃時効材の結晶方位マップにおいては伸線ままま材および 100℃時効材と比較して，一部大角粒界からなる微細な組織を呈する領域が認められた．また，(b)の Reliability Map と(d)の結晶方位マップにおいて，粒が微細化している領域が良い相関がある．今回の解析結果から，強加工を受けたフェライト粒の一部の領域において 300℃での時効処理により局所的に回復，すなわち粒内転位密度の低下とサブグレイン化あるいは再結晶が進行したことが示唆された.

５．４　考察

高井は[4]，伸線パーライト鋼の TDA において，100℃付近の第一ピークの水素および 300℃付近の第二ピーク水素が存在することを示している．また，土信田ら[5]は伸線パーライト鋼を水素存在下でひずみ付与すると水素脆化感受性が高まるが，これは第一ピーク水素量の増加と相関があると説明している．千田ら[7]は伸線パーライト鋼を時効すると第一ピークの水素量が減少することを示しており，例えば 250℃で 30 分の時効において第一ピークの水素量が大きく減少している．これは，時効中に転位に C がトラップされて H のトラップサイトが減少したためと説明している．本研究における Fig. 5-2 は千田らの結果と同じ傾向であり，100℃で 10 分の時効においても第一ピークの水素量が減少した．また，千田ら[6]は 250℃で 30 分の時効処理では若干限界拡散性水素量の増加が認められる程度であるが，転位への C 固着による水素トラップサイト量の低下がその理由と考えている．また，450℃で 30 分の時効処理では著しく限界拡散性水素量が増加しているものの，強度も低下しており回復による靭性の向上効果であると説明している．本研究のように比較的短時間の 10 分の時効条件では，Table 5-2 に示したように強度は変化していないが，Fig.5-１に示すように水素脆化感受性はかなり低下している．これは転位への C 固着に加えて組織変化の影響が加わったことが考えられる．Fig.5-3 に示す通りラメラーフェライト中の加工によって導入された転位は均一ではなく，局所的に転位が高密度に存在する領域がある．このような領域の存在は，高井[3]や土信田ら[5]の研究のように水素脆化感受性を高めることが予想される．一方，千田ら[7]の研究のように，時効処理を行うと水素脆化感受性が低下することも予想される．そこで，Fig. 5-4 および Fig. 5-6 に，伸線まま材および 300℃時効材の微小領域における TEM 結晶方位マップを比較して示す．双方とも伸線方向に伸長した粒になっているが，300℃時効材の方は転位が整理されており，さらに部分的には回復が進行しサブグレイン化，あるいは再結晶したように思われる大角粒界からなる微細組織化が生じていることが，TEM 結晶方位マップで初めて明らかとなった．これは先の高ひずみ領域が，300℃で 10 分の時効により局所的に回復ないしは再結晶している可能性を示唆している．このような組織の復旧過程は軟化をもたらすが，実際には若干の硬化があったことに留意する必要がある．

時効による転位の回復ないしは再結晶挙動を間接的に評価するため，Ｘ線回折を用いた転位密度測定結果を Fig.5-7 に示す．100℃で 10 分の時効では転位密度は殆ど変化していないため，転位に炭素がデコレートされていることが示唆される．一方，300℃で 10 分の時効では，若干転位密度が低下しており，TEM 結晶方位マップの結果と合わせると，局所的に回復ないしは再結晶している可能性が推察される．

伸線加工したパーライト鋼が時効処理により耐水素脆化特性を改善したメカニズムを概念的に Fig.5-８に示す．伸線したパーライト鋼に 100℃で 10 分の時効処理を行うと，千田らが述べているように転位に C が偏析するため，水素脆化感受性は低下する．また，同時

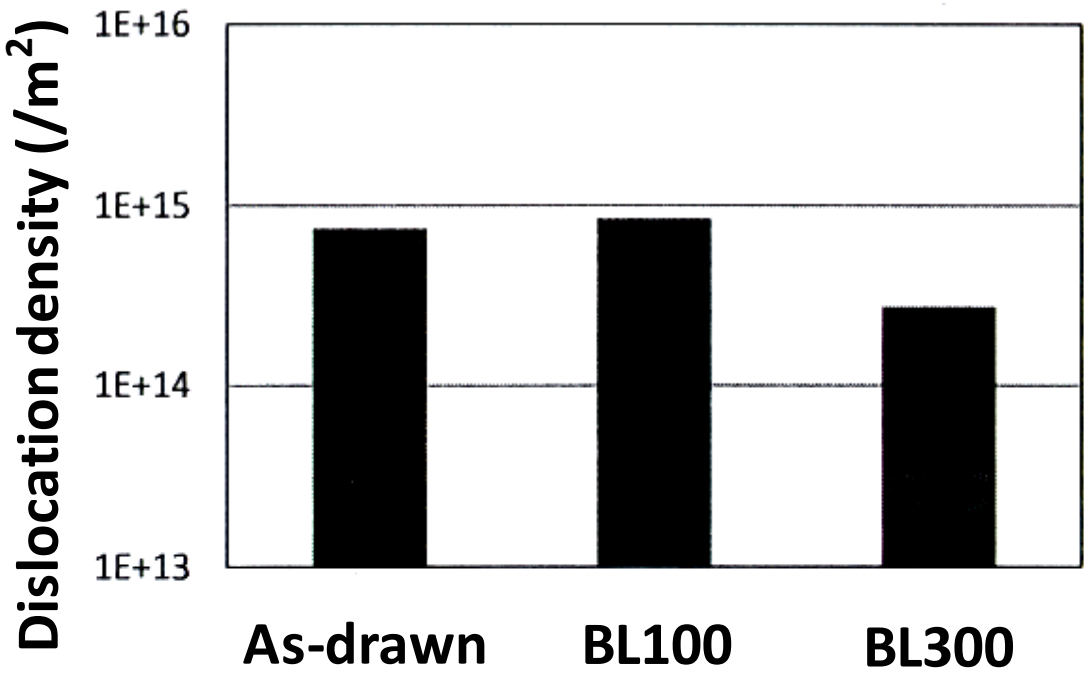


Fig. 5-7 Dislocation density of specimens of (a) as-drawn, (b) as-aged at 100°C and (c) as-aged at 300°C.

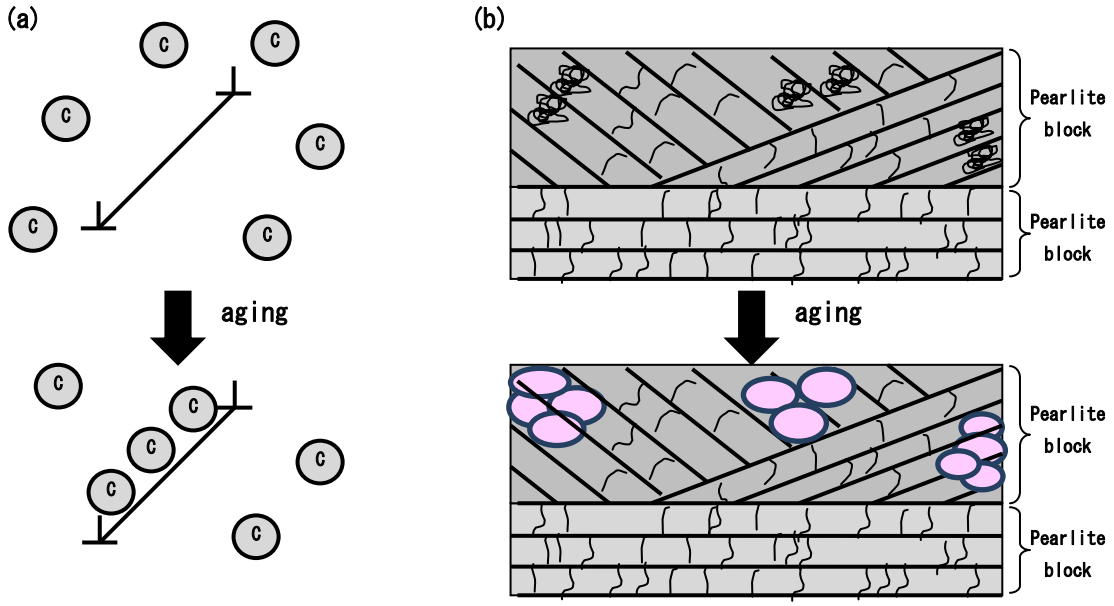


Fig. 5-8 Schematic illustrations showing the mechanism of improvement of hydrogen embrittlement by aging at (a) 100°C and (b) 300°C of as-drawn wire.

に歪時効硬化により強度も上昇したと考えた（Fig.5-8（a））．一方，伸線したパーライト鋼に 300℃で 10 分の時効処理を行うと，転位への C の偏析や炭化物の析出に加えて，水素脆化感受性が本来なら高い高ひずみ領域（Fig.5-8(b)）の上図の複雑に線が絡み合っている箇所）が 300℃で 10 分の熱処理で局所的に回復あるいは再結晶しサブグレイン化（Fig.5-8(b)）の下図のサークルで囲った領域）が進行することで低下し耐水素脆化特性が向上したと推定した．また，上記の回復あるいは再結晶は強度の低下を導くが，一方ではひずみ時効硬化も期待できるので，全体として強度の低下は無かったものと考えた．

５．５　結言

0.8 mass% C 伸線パーライト鋼の伸線まま材，100℃－10 分の時効材，および 300℃－10 分の時効材における水素の存在状態と水素脆化特性を昇温離脱分析法（TDA），水素脆化感受性評価法および TEM による転位下部組織観察およびナノビームプリセッション電子回折による結晶方位マッピング法を用いて調査し，以下のことを明らかにした．

(1)0.80 mass% C 鋼の伸線パーライト材は，時効処理により水素脆化感受性が低下し，時効温度が高くなるほどその傾向が強くなった．

(2)0.80 mass% C 鋼の伸線パーライト材は，時効処理により電解水素チャージ時の TDA の第一ピーク水素量が低下し，時効温度が高くなるほどその傾向が強くなった．

(3)0.80 mass% C 鋼の伸線パーライト材のミクロ組織には，高転位密度な領域が存在した．また，300℃での時効によりこのような領域は局所的に回復ないしは再結晶が進行することを認めた．

以上の実験結果より，100℃時効材は，転位への C 固着により水素脆化感受性が低下し，強度も上昇したと考えた．一方，300℃時効材はこのような転位への C 固着に加え高歪領域の局所的な回復ないしは再結晶による脆化領域の減少が，耐水素脆化特性を改善したと考えた．また，回復による軟化と歪時効による硬化が加わり総合して，強度も上昇したと推察した．

謝辞

本研究の一部は，科学研究費補助金の援助の下で行われた．

第５章の参考文献

1. Y.Namimura: Tokushukou, 52(2008), 32.
2. K.Takai, J.Seki and Y,Honma: Tetsu-to-Hagane, 81(1995), 1025.
3. H. Suzuki and K. Takai : ISIJ Int., 52,174 (2012) 174.
4. K.Takai and R.Watanuki : ISIJ Int., 43 (2003) 520.
5. T. Doshida and K.Takai : Acta Mater., to be submited.
6. T.Chida,M.Kosaka,M.kubota and T.Tarui: CAMP-ISIJ, 19(2006), 1158.
7. T.Chida,M.Kosaka,M.kubota and T.Tarui: CAMP-ISIJ, 18(2005), 559.
8. Y.Daitou and T.Hamada: Tetsu-to-Hagane, 86(2000), 105.
9. 槙井, 茨木: 超鉄鋼ワークショップ, 独立行政法人物質・材料研究機構, 茨城, (1998), 100.
10. K.Hono, M.Ohmura, M.Murayama, S.Nishida, A.Yoshie and T.Takahashi: Scripta Mater., 44(2001), 977.
11. G.Langford and M.Cohen: Trans. Am. Soc. Met 62(1969),628.
12. Y.Tomoda: Netsusyori, 43(2003), 73.
13. Peter Moeck1, Sergei Rouvimov1, Ines Häusler, Wolfgang Neumann, and Stavros Nicolopoulos: Ultramicroscopy 128 (2013), 68.
14. S.Takebayashi, T.Kunieda, N.Yoshinaga, K.Ushioda and S.Ogata: ISIJ Int. 50(2010),875.

第６章　結論

６．１　本研究で得られた結論

構造物の施工コスト削減，工期短縮や自動車分野の軽量化を目的に棒線分野の商品の高強度化が求められてきた．1960 年代に引張強度が 1300MPa 級の 13T 建築ボルトが高速道路に使用されたが水素脆化により破断する問題が発生し，このような事故の影響を受けて，JIS 規格においても引張強度が 1300MPa 級から 1000MPa 級（10T）まで減退することとなった．この事例を基に実用鋼の高強度化に伴う水素脆化に関する関心が強まり，水素脆化に関する研究が精力的に行われてきた．鋼の中で最も強度の高い伸線加工したパーライト組織は，耐水素脆化特性に優れているが，伸線パーライト鋼の耐水素脆化特性を向上させるメカニズムについては，未だ明確にはなっていない．伸線パーライト組織は，伸線方向にラメラー組織が配向した組織となっており，また高密度の転位が導入されているため，これらの組織因子と耐水素脆化特性の関係を解明することが重要である．

本研究においては，棒鋼，線材の高強度化に伴い顕在化する水素脆化の克服を目指して，主としてパーライト鋼を中心にマルテンサイト鋼も含めて水素脆化メカニズムの解明に一貫して取り組んだ．その中でも，鋼中水素の存在状態を明確にすることはメカニズムを検討する上で重要であるので，特に転位と水素および炭素の相互作用に着目した．すなわち，転位への偏析に関する両者の競合現象と水素脆化との関係を明確にした．また，高強度伸線パーライト鋼は高強度であるにもかかわらず耐水素脆化特性に優れるが，低温時効によりさらに耐水素脆化特性が改善される機構解明にも取り組んだ．

以下に本研究で得られた成果の詳細を示す．

第２章「伸線加工および変態時に導入された転位への水素トラップと炭素偏析の競合現象」では鋼材中の水素の存在状態を明らかにするため，高炭素鋼の SWRH82B の伸線材を昇温水素分析し，100℃と 300℃に水素の熱脱離ピークを得た．また，高炭素鋼の SWRH82B と中炭素鋼の SCM435 を用い，水素雰囲気中でオーステナイト域に加熱後に焼入れた試験片について，先ず室温時効における転位への炭素の偏析を考慮した水素トラップサイトの変化と硬さの変化について調査した．その結果，SWRH82B では 100℃と 300℃に水素の熱脱離ピークが見られ，室温時効に伴い硬さの上昇と相関して 100℃と 300℃ピークの水素が減少した．一方，SCM435 は 100℃の水素の熱脱離ピークしか見られず，室温時効により 100℃ピークは減少するものの硬さの変化は見られず，時効による硬さの変化は 300℃ピークの変化に起因するという知見を得た．続いて，これらの結果を基に，炭素量の違いによるマルテンサイト変態開始温度とその後の冷却中の転位への水素と炭素の偏析に関する競合現象についても検討した．その結果，SCM435 はマルテンサイト変態開始温度が高いため，マルテンサイト変態により生成した転位芯に炭素が拡散，占有したと考えられる．一方，SWRH82B はマルテンサイト変態開始温度が低く，炭素の拡散速度が水素に対して相対的に遅くなるた

め，転位芯には先ず水素が拡散，偏析する．しかし，室温時効により転位芯周りに炭素が拡散し転位芯への偏析は水素から炭素に置換するという知見を得た．このように，水素の存在状態を転位への炭素の偏析との競合現象としてとらえ，水素脆化挙動を統一的に理解した．

第３章「高強度マルテンサイト鋼における水素の昇温分析」では，水素の拡散シミュレーションによる昇温脱離プロファイルの解析を行った．また，第２章で明らかとした転位の応力場および転位芯による水素トラップを拡散シミュレーションにより検証した．その結果，室温時効時には転位への水素と炭素の偏析について競合現象が起きている可能性をシミュレーションにおいても確認した．

第４章「冷間伸線パーライト鋼の水素脆化感受性における転位安定性と水素トラップの影響」では，高炭素（SWRH82B）の伸線パーライト鋼を用いて低温時効処理と水素脆化感受性との関係について調査した．その結果，100℃および 300℃で時効することにより伸線ままと比較し，降伏強度が増加し，かつ 水素による SSRT 試験における破断応力の低下や定荷重試験における破断時間の低下が緩和され，耐水素脆化特性が改善することを明らかにした．

第５章「伸線パーライト鋼の耐水素脆化特性に及ぼす時効処理の影響」では，高炭素鋼の SWRH82B を用いて伸線パーライト鋼の低温時効による水素脆化感受性の低下を低温時効中の組織変化の観点から調査した．特に，伸線パーライト鋼の伸線まま材と低温時効処理材のＴＥＭ（Transmission Electron Microscopy）観察，およびＴＥＭを用いたナノビームプリセッション電子回折法による微小領域の詳細な結晶方位解析（ＴＥＭ方位マッピング）を行った．その結果，伸線パーライト鋼の低温時効に伴い，例えば 300°時効では転位密度の低下や微小領域での回復や再結晶の組織変化が生じ，降伏強度はむしろ上昇するが耐水素脆化特性が改善することを明確にした．

６．２　本研究の総括

本研究では，棒鋼，線材の高強度化に伴い顕在化する水素脆化の克服を目指して，主としてパーライト鋼を中心にマルテンサイト鋼も含めて水素脆化メカニズムの解明に取り組んだ．研究の新たな視点としては，鋼材の強度に影響する転位に着目し，転位への水素と炭素の偏析に関する競合現象について昇温脱離分析法を用いて解析したこと，および伸線パーライト鋼の時効による微視的組織変化に関して TEM を用いたナノビームプリセッション電子回折法による微小領域の詳細な結晶方位解析（TEM 方位マッピング）を行ったことを特徴とする．その結果，鋼中に固溶炭素が存在すると転位芯に存在する水素と転位への偏析に関して競合現象が起き，水素と炭素が置き換わることを明らかにした．また，伸線パーライト鋼を低温時効すると転位への炭素偏析による転位の安定化に加え，局所的な回復若しくは再結晶が起きることで延性が回復し，耐水素脆化特性が改善することを示した．本研究で明らかにしたように，低温時効処理により伸線パーライト鋼の耐水素脆化特性の改善と鋼材の更なる高強度化の両立が図れる．

例えば，橋梁のコンクリート床板に用いられる PC 鋼線を高強度化できれば，工期短縮に加えて，橋脚間隔を広くすることができ，また，床板を薄くできることで部材使用料低減にも繋がるメリットがあり，社会へのインパクトは大きい．

本研究はこのような社会的ニーズに答えるものである．本研究により，鋼材中の水素の存在状態を実験的にも理論的にも解析することが可能となった．また，伸線パーライト鋼の微視的組織観察が可能となり，低温時効処理にともなう微細組織変化を詳細に把握できた．これらは，耐水素脆化特性が問題となる高強度鋼に関する新しい視点での研究成果である．今後は，本研究成果を応用展開し，水素脆化が問題となるボルトやＰＣ鋼材をはじめとする高強度鋼のさらなる高強度化と耐水素脆化特性の両立を図り，これらの鋼材が使用される社会インフラや自動車分野における安心・安全，長寿命化や環境負荷低減に貢献することを推進したい．

謝辞

本研究の実行と本論文の作成に際しまして, 金沢大学大学院自然科学研究科客員教授・新日鐵住金株式会社顧問　潮田浩作博士には膨大な時間を割いて頂き, 懇切丁寧なご指導と多大なるご支援を賜り, ここに深く感謝の意を表するとともに心より厚く御礼申し上げます.

本論文の作成に際しまして, 金沢大学大学院自然科学研究科教授　門前亮一博士, 同研究科教授　三木理博士, 同研究科准教授　石川和宏博士, 同研究科准教授　下川智嗣博士には丁寧かつ有益なご指導とご助言を賜りました. ここに深く謝意を表するとともに心より厚くお礼申し上げます.

新日鐵住金株式会社技術開発本部君津技術研究部長　原卓也博士, 同本部人事室部長村瀬賢芳氏には, 学位取得に関して格別のご配慮とご激励を賜り, 心より感謝の意を表するとともに, 厚く御礼申し上げます.

新日鐵住金株式会社技術開発本部棒鋼・線材研究部長（現日鉄住金テクノロジー株式会社室蘭事業所長）　樽井敏三博士, 同本部技術開発企画部研究推進室長　山崎真吾博士には, 学位取得に際して, 格別のご配慮と懇切丁寧なご指導を賜り, ここに深く謝意を表するとともに心より厚くお礼申し上げます.

茨城大学工学部マテリアル工学科名誉教授　榎本正人博士, 上智大学理工学部機能創造理工学科教授　高井健一博士, 九州大学大学院総合理工学研究院融合創造理工学部門　教授　中島英治博士, 同工学部門准教授　波多聰博士には, 学位取得に際し, 格別のご配慮と本研究実行のご支援ならびにご指導を賜り, 心より感謝の意を表するとともに, 厚くお礼申し上げます.

本研究の実行にあたり, 試験片の作成, 諸特性の評価に関しましてご協力, ご助言を頂きました新日鐵住金株式会社技術開発本部水素・エネルギー研究部主任研究員　千田徹志氏, 同本部君津技術研究部主任研究員　真鍋敏之氏には心より謝意を表するとともに, 厚くお礼申し上げます.

本研究における研究試験を実行するにあたり, ご協力とご支援を賜りました日鉄住金テクノロジー株式会社君津事業所研究試験課線材班長　加藤操氏をはじめとする班員の皆様, 同会社テクニカルサービスセンター構造材第４班長　田島里美氏をはじめとする班員の皆様には心より謝意を表するとともに, 厚くお礼申し上げます.