

# 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	<a href="http://hdl.handle.net/2297/42268">http://hdl.handle.net/2297/42268</a>

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

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

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

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

## Abstract

Long products such as steel bar and wire generally have high strength compared to other steel products. However, when the strength of steel increases to a certain level, hydrogen embrittlement tends to occur. In this study, focus was placed on elucidating the mechanism of hydrogen embrittlement in high strength pearlitic steel with the objective of further increasing the strength level by overcoming hydrogen embrittlement.

First, in order to clarify the existing state of hydrogen in steel, two types of steel with different carbon contents were used: medium carbon steel SCM435 (0.3 wt.% C) and high carbon steel SWRH82B (0.8 wt.% C). Both types were water-quenched after heating to austenite in a hydrogen atmosphere. The changes in the hydrogen trap sites and hardness during room temperature aging were then investigated, with consideration for the segregation of carbon to the dislocation core. SWRH82B steel had thermal desorption peaks of hydrogen at 100 °C and 300 °C in the quenched state. However, as room temperature aging progressed, the peaks at both 100 °C and 300 °C significantly decreased and the hardness increased. The peaks at 100 °C and 300 °C are thought to correspond to the hydrogen trapped by dislocation stress field and dislocation core, respectively. On the other hand, SCM435 had only one peak at 100 °C in the quenched state, and no change in hardness was observed during room temperature aging despite the fact that the peak at 100 °C greatly decreased. The change in hardness during room temperature aging seems to be correlated with the hydrogen at the 300 °C peak, which is replaced by carbon that segregates to the dislocation core. Since the temperature at which martensitic transformation begins in SCM435 is sufficiently high, carbon may be able to diffuse and occupy the dislocation core during quenching. On the other hand, the temperature at which martensitic transformation begins in SWRH82B is sufficiently low that carbon is unable to diffuse to the dislocation core. Consequently, hydrogen segregates to dislocation core. However, it is postulated that the hydrogen that segregates to the dislocation core will be replaced by carbon during room temperature aging.

Also as part of the current study, the change in hydrogen embrittlement sensitivity during low temperature aging was investigated using high carbon drawn pearlitic steel (SWRH82B). Low temperature aging at 100 °C and 300 °C resulted in increased yield strength and simultaneously prohibited a decrease in fracture stress in the SSRT test as well as a decrease in -fracture time in the constant load test. Therefore, hydrogen

embrittlement resistance is considered to be improved by low temperature aging-.

Finally, in order to elucidate the mechanism for the above, TEM (Transmission Electron Microscopy) observations and crystal orientation analysis by nano-beam precession electron diffraction using a TEM (TEM orientation mapping) were conducted for as-drawn and low temperature aged pearlitic steel wire. Low temperature aging was found to decrease dislocation density, and in particular, the 300 °C aging treatment accelerated recovery and recrystallization in the heterogeneously deformed area. At the same time, low temperature aging increased yield stress by locking dislocation. Therefore, low temperature aging is considered to lead to both increased strength and an improvement in hydrogen embrittlement resistance.

The results of the present study are expected to contribute to both safety and environmental protection in the field of social infrastructure and automobiles by providing superior high strength steel.

## 論文要旨

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．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．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．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．実用鋼の中で最も高強度部材として使用されるボルトや PC 鋼棒は中炭素鋼の焼戻しマルテンサイト組織からなり，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，HELP 理論に基づいた転位と水素との相互作用が考えられる．また，転位は固溶炭素とも相互作用することが知られている．したがって，高強度鋼の水素脆化特性を理解するためには，転位と水素の相互作用に対して炭素の影響を明らかにする必要がある．

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．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．以下に本研究で得られた知見を示す．

第 2 章の「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 (0.80 mass% C) の伸線材を昇温水素分析した．その結果，SWRH82B 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．また，高炭素鋼の SWRH82B と中炭素鋼の SCM435 (0.35 mass% C) 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．その結果，SWRH82B を水素雰囲気中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．一方，SCM435 を水素雰囲気中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．以上の結果より，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

であり、SCM435 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。一方、SWRH82B 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と考えた。さらに、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3章の「高強度マルテンサイト鋼における水素の昇温分析」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、McNabb-Foster 理論および歪時効の理論に基づいて構築した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した。その結果、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 および 45 kJ/mol 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実験の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結果、時効時間にもなう昇温脱離プロファイルの変化を良く再現した。さらに、0.33%C 鋼を 950°C 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。

第4章の「冷間伸線パーライト鋼の水素脆化感受性に及ぼす転位への炭素偏析と転位の安定性について」では、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、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。すなわち、時効温度が高くなると水素原子の代わりに炭素原子による転位芯の占領が促進されることが考えられる。一般的に HELP 理論によれば転位の易動度は水素原子が転位に偏析すると増すが、炭素原子が水素原子に置き換わって転位に偏析することにより易動度は減少する。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の上昇にともない減少することを示している。水素脆化感受性の減少は、転位への水素トラップサイト数の減少および転位の安定性の増加に起因する。また、時効温度の増加にともな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も減少した。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を減少させ、また転位への炭素の偏析を促進したため、転位の安定性が増したことを示している。その結果、遅れ破壊感受性が低下したと考えた。

第5章の「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) を観察した。その結果、SWRH82B 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するが、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。100℃時効材においては、転位へのC固着により水素脆化感受性が低下し、降伏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、耐水素脆化特性をさらに改善したと考えた。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。

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。

## 学位論文審査報告書（甲）

1. 学位論文題目（外国語の場合は和訳を付けること。）

高強度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

2. 論文提出者 (1) 所 属 システム創成科学 専攻

(2) 氏 名 <sup>ふり</sup> <sup>がな</sup> <sup>ひらかみ</sup> <sup>だいすけ</sup>  
平上 大輔

3. 審査結果の要旨（600～650字）

当該学位論文に関し、平成27年1月30日に第1回学位論文審査委員会を開催し、提出された学位論文および関連資料について詳細に審査した。同日に口頭発表の後、第2回学位論文審査委員会を開催し、慎重に協議の結果、以下の通り合格と判定した。

本論文は、鋼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、鋼の中でも最も高強度な伸線パーライト鋼を対象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新たな視点（昇温脱離分析のシミュレーション、ナノビームプリセッション電子回折法など）から取り組み、鋼材の更なる高強度化を図る貴重な指針を提案した点に価値がある。すなわち、鋼中の固溶炭素は転位にトラップされる水素と競合し、時効と共に水素と炭素が置き換わることを実験的にも理論的にも明らかにし、耐水素脆化特性向上の指針とした。また、伸線パーライト鋼を低温時効すると転位への炭素の偏析で転位が安定化しその易動度が低下するとともに、局所的に回復・再結晶が生じるため基地の靱性が向上し、強度の増加と耐水素脆化特性の両立が可能となる知見を得た。このような新知見は耐水素脆化特性に優れる高強度線材の指導原理として適用が期待されるものであり、その意義は大きい。

以上のように、本論文は伸線パーライト鋼の耐水素脆化特性と水素と炭素の競合偏析現象の関係を基礎的に解明したものであり、線材の更なる高強度化への貢献が期待できる。学術的にも工業的にも価値が高く、博士（工学）の学位に値すると判定した。

4. 審査結果 (1) 判 定（いずれかに○印） 合 格 ・ 不合格

(2) 授与学位 博 士（工 学）