



Title	低合金鋼の焼戻しマルテンサイトにおける耐水素脆性への影響因子に関する研究
Author(s)	吉田, 晋士
Citation	大阪大学, 2024, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/98776
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

博士学位論文

低合金鋼の焼戻しマルテンサイトにおける
耐水素脆性への影響因子に関する研究

吉 田 晋 士

2024年7月

大阪大学大学院工学研究科

目次

第1章 序論	1
1.1 本研究の背景	1
1.1.1 鉄鋼製品における高強度化の需要と課題.....	1
1.1.2 水素脆化のメカニズムの現状の理解.....	4
1.1.3 耐水素脆性の高い鉄鋼材料とこれまでの開発アプローチ	10
1.2 本研究の目的	12
1.3 本論文の構成	12
参考文献.....	12
 第2章 低合金鋼のマルテンサイトにおける焼戻し中の転位の減少挙動	16
2.1 緒言	16
2.2 実験方法	16
2.2.1 供試材	16
2.2.2 焼入れままでの金属組織の観察	17
2.2.3 転位密度の評価	18
2.2.4 焼戻しによる組織変化の観察	24
2.3 結果.....	25
2.3.1 旧オーステナイト粒径とブロック径	25
2.3.2 焼戻しによる転位密度の変化	28
2.3.3 焼戻しによる金属組織の変化	32
2.4 考察.....	34
2.4.1 転位の減少機構.....	34
2.4.2 転位密度の減少速度とブロック径の関係.....	35
2.5 結言	37
参考文献.....	37
 第3章 低合金鋼の焼戻しマルテンサイトの耐水素脆性に及ぼす転位密度の影響	40
3.1 緒言	40
3.2 実験方法	41
3.2.1 供試材	41
3.2.2 金属組織の観察と強度の評価	42
3.2.3 耐水素脆性の評価	43
3.2.4 侵入水素量の評価	44
3.3 結果.....	45

3.3.1 金属組織と強度の関係	45
3.3.2 耐水素脆性と転位密度の関係	54
3.4 考察.....	58
3.4.1 水素のトラップサイトと侵入水素量.....	58
3.4.2 耐水素脆性に及ぼす転位密度と侵入水素量の影響.....	61
3.4.3 水素脆化割れの破面形態	61
3.5 結言.....	63
参考文献.....	63
第4章 低合金鋼の焼戻しマルテンサイトの耐水素脆性に及ぼす粒界強度の影響.....	66
4.1 緒言.....	66
4.2 実験方法.....	66
4.2.1 供試材.....	66
4.2.2 金属組織の観察.....	67
4.2.3 強度の測定	69
4.2.4 耐水素脆性の評価.....	69
4.2.5 侵入水素量の評価.....	71
4.3 結果.....	72
4.3.1 金属組織.....	72
4.3.2 強度.....	82
4.3.3 耐水素脆性と粒界破面率.....	83
4.4 考察.....	87
4.4.1 粒界での元素偏析	87
4.4.2 水素のトラップサイト.....	88
4.4.3 耐水素脆性に及ぼす粒界凝集エネルギーの影響	89
4.5 結言.....	92
参考文献.....	93
第5章 総括.....	96
本研究に関する成果.....	98
謝辞.....	100

第1章 序論

1.1 本研究の背景

1.1.1 鉄鋼製品における高強度化の需要と課題

鉄鋼材料は自動車用鋼板、ボルトや油井管などの多様な製品に用いられており、これは強度が幅広く調整できる(例えば、引張強さで $0.6 \sim 4.4 \text{ GPa}^{(1)}$)というのが一因である。そして各製品において、種々の理由から高強度化が要求される場合が多い。例えば、自動車では、 CO_2 の排出量の削減が重要な課題の一つであり、これには燃費の向上が有効である。燃費向上のためには車体の軽量化が効果的であるが、同時に衝突安全性の確保も求められる。したがって、自動車に使用される鋼板は高強度化による薄肉化が進んでいる⁽²⁾。また、自動車に使用されるボルト鋼でも同様に、細径化が求められ、径を小さくしても高い軸力を維持するべく、高強度化が要求される⁽³⁾。橋梁などの鋼構造物に用いられるボルトにおいては、使用する本数が増加し、施工時間が長くなる等の課題があり、施工の省力化やスピードアップの観点から、高強度化による使用本数の低減が求められている⁽⁴⁾。油井管では、開発のしやすい浅い油井の枯渇により高深度な油井の開発が求められており、高深度化に伴った自重や地層圧の増加に耐えるため高強度化が必要となる⁽⁵⁾。このように、鋼材には種々の理由で高強度化が要求されるが、高強度化に伴って水素脆化感受性が高まることがよく知られており⁽³⁻⁷⁾、高強度化の妨げとなっている。水素脆化による性能の劣化の例として、応力一ひずみ曲線の例を Fig. 1-1 に示す。Fig. 1-1 のように、大気中での応力一ひずみ曲線に比べて、伸びや絞りが低下したり(例 1)、弾性域内で破断したり(例 2)というような性能の劣化がよく知られている。また、水素脆化割れが問題になった例として、Fig. 1-2 と Fig. 1-3 に油井管での水素脆化による事故例^(8,9)を示す。いずれも硫化水素を含む酸性の環境で、規格下限強度以下の応力しか負荷されない状態であったが、腐食による鉄の溶解と水素の発生が生じ、それらの水素が鋼中へ侵入し、水素脆化割れが発生した。上記のような現象が生じると、鋼材が求められる性能を発揮できず、大きな事故につながることもあり得る。さらに、Fig. 1-4 に各製品で水素脆化が生じる強度に関して模式的に図示した⁽⁶⁾。このように、製品の使用環境によって、鋼材中に侵入し、脆化に寄与する水素の量も異なり、その水素量(拡散性水素量)に応じて、水素脆化割れが生じない限界の強度も異なる。現状では、いずれの製品でもそれぞれの強度上限まで到達しており、さらなる高強度化には耐水素脆性の高い材料の開発が必要となる。この課題に対して、新材料の開発や水素脆化の機構解明に資する基礎知見の積み上げが極めて重要である。

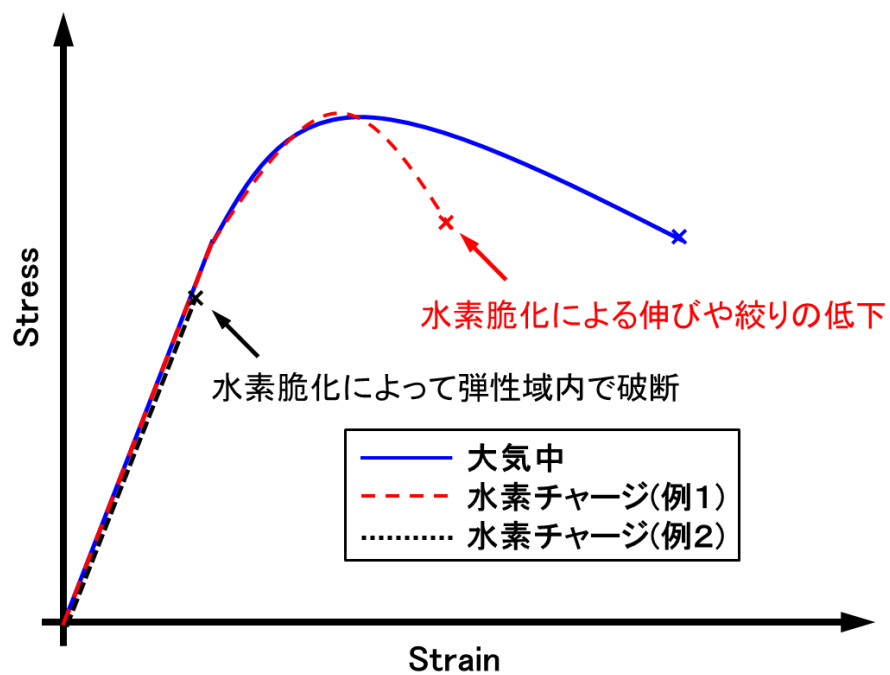


Fig. 1-1 水素脆化による引張特性の低下の模式図

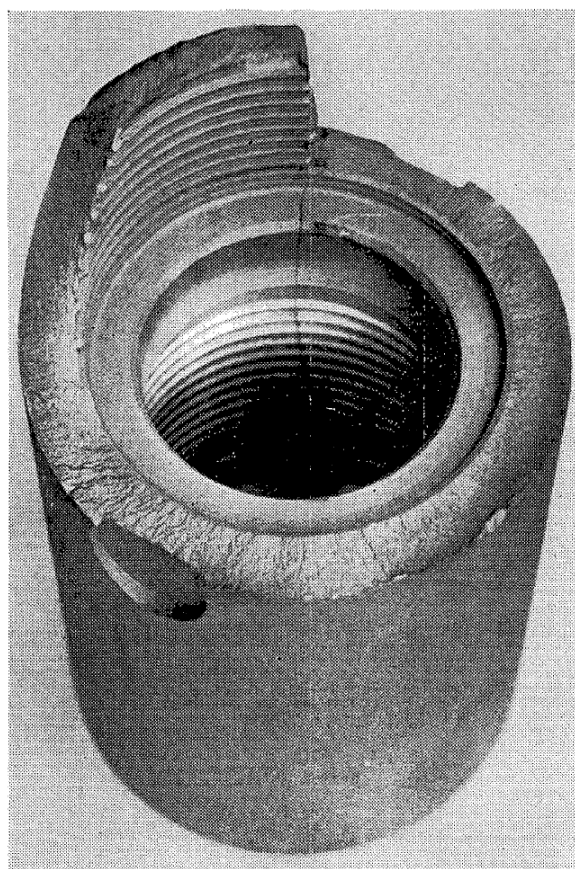


Fig. 1-2 フランスの Lacq の酸性ガス田における油井管の水素脆化割れの事例⁽⁸⁾

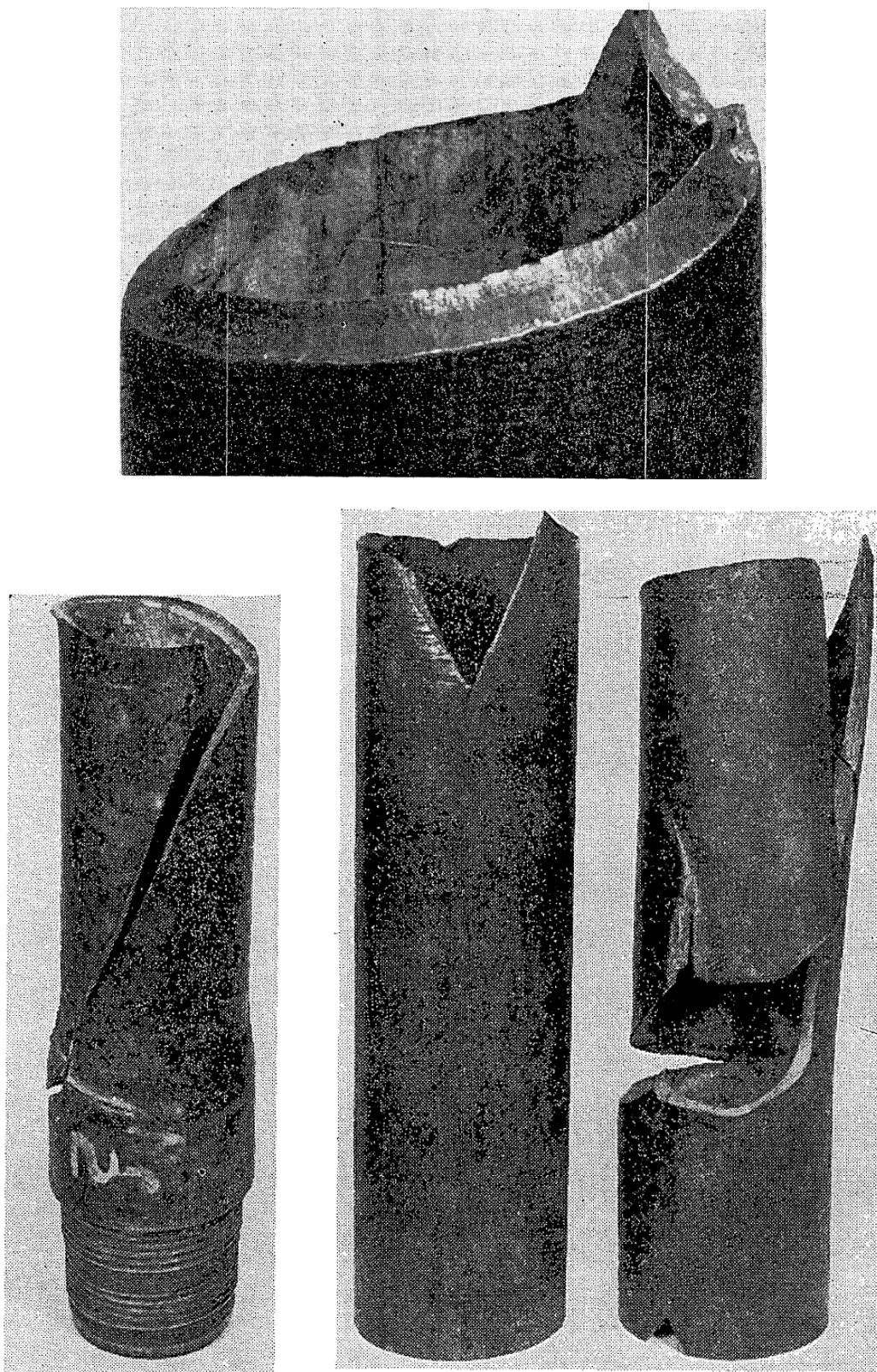


Fig. 1-3 カナダのアルバータ州の酸性ガス油井における油井管の水素脆化事例⁽⁹⁾

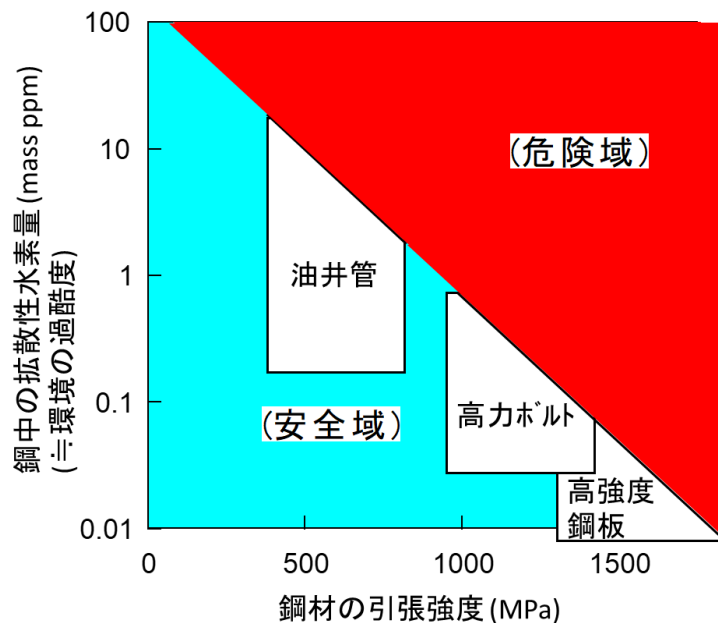


Fig. 1-4 強度で整理した水素脆化現象⁽⁶⁾

1. 1. 2 水素脆化のメカニズムの現状の理解

水素脆化現象の機構として、いくつかのモデルが提案されており、内圧理論、表面エネルギー低下理論、格子脆化理論(Lattice Decohesion model)、水素助長凝集力低下理論(Hydrogen Enhanced Decohesion model、HEDE)、水素助長割れ理論(Hydrogen Assisted Cracking、HAC)、水素助長局所塑性変形理論(Hydrogen Enhanced Localized Plasticity model、HELP)、自己触媒理論、吸着水素誘起転位放出理論(Adsorption-Induced Dislocation Emission、AIDE)や水素助長ひずみ誘起空孔理論(Hydrogen Enhanced Strain Induced Vacancy model、HESIV)が挙げられる。多くのメカニズムが提案されているが、材料、使用環境(侵入水素量)や応力状態などによって、様々なメカニズムが複合的に機能しているものと考えられる⁽¹⁰⁾。

内圧理論は、Fig. 1-5 に模式的に示すように、鋼材中に侵入した水素原子が再結合して水素ガスとなり、水素のガス圧で割れが生じるというものである。これは湿潤硫化水素環境に晒されたラインパイプ等に生じるブリストー(水素誘起割れ(Hydrogen Induced Cracking、HIC)の一種)^(11、12)や鋼の溶接部に発生する冷間割れなどでよく知られている。Zapffe らは、溶接部の銀点(fish eye)や鍛造鋼の白点(flake)などの材料内の欠陥が、不均一部分に生成した水素ガスによって生じた内部応力によるものとして示している⁽¹³⁾。このように、鋼材中に水素ガスが生成するのは、室温における水素の固溶度が Sievert 則にしたがって極めて小さい⁽¹⁴⁾ためである。

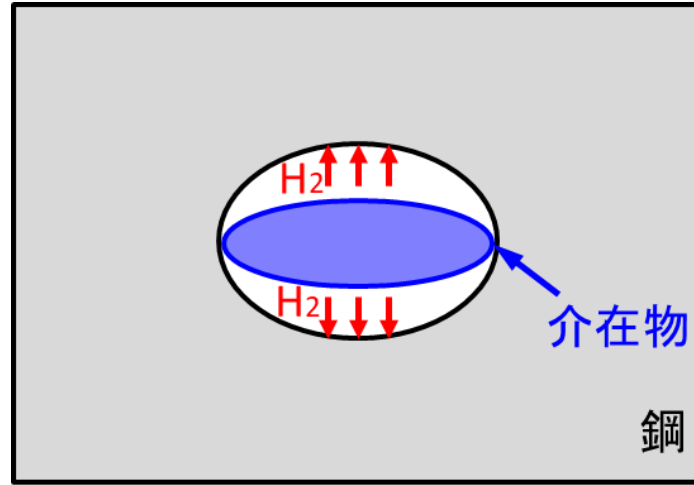


Fig. 1-5 内圧理論による割れの模式図

表面エネルギー低下理論では、き裂表面に吸着した水素が表面エネルギーを低下させることにより脆化していると考えられている⁽¹⁵⁾。これは Griffith 条件の表面エネルギーを低下させることが、脆性破壊が生じやすくなることに基づいており、Gibbs の吸着式から、温度 T 、圧力 P の2原子分子気体が乖離して、Langmuir 吸着した時の表面エネルギー(γ_{fs})は以下のように表せる⁽¹⁵⁾。

$$\gamma_{fs} = \gamma_{fs0} - 2\Gamma_s k_b T \ln[1 + (AP)^{0.5}] \quad (1-1)$$

(γ_{fs0} : 吸着がないときの表面エネルギー、 Γ_s : 分子吸着の数の飽和値、

k_b : ボルツマン定数、 A : 定数)

この式から、わずかな水素の吸着でも γ_{fs} の低下が著しいことが算出されている⁽¹⁵⁾。しかし、Griffith 条件の γ_{fs} には、き裂進展に伴った塑性変形の影響が大きく、 γ_{fs0} よりも3桁程度大きい値の寄与が見込まれており、実質的には吸着原子による γ_{fs} の低下はごくわずかと言われている⁽¹⁶⁾。したがって、表面エネルギー低下理論のみで水素脆化現象を説明するのは難しい。

格子脆化理論は、水素が結晶格子間の結合力(F)を弱めるというものである⁽¹⁷⁻²⁰⁾。これも、Griffith 条件の γ_{fs} を低下させることが、脆性破壊が生じやすくなることに基づいており、 γ_{fs} と F の関係は以下の式で表される⁽²¹⁾。

$$\gamma_{fs} = \frac{n}{2} \int_{z_0}^{\infty} F(z) dz \quad (1-2)$$

(n : 単位面積当たりの原子数、 z_0 : 結合力が最大の原子間距離)

つまり、 F が低下すれば、 γ_{fs} も低下し、脆性破壊が生じやすくなる。水素によって F が低下するという考えは Frohberg らによって提案されている⁽¹⁷⁾が、Oriani らはき裂先端の水素濃度を考慮した式を提案している^(18, 19)。ただし、ここでは、破壊条件が応力で決定する脆性的な材料が前提となっているため、局所的な塑性変形等は考慮されていない。そこで、き裂先端の塑性変形も考慮されたモデルも提案されている⁽²⁰⁾。

HEDE 理論は、粒界の結合力が水素によって弱まり、脆化するという考えである^(22, 23)。ここでの粒界の結合力は、粒界凝集エネルギー($2\gamma_{int}$)で表され、Fig. 1-6 に示すように、1 つの粒界が剥離し 2 つの表面が生成する場合のエネルギー差($2\gamma_{fs} - \gamma_{gb}$)で求められる⁽²³⁾。 $2\gamma_{int}$ は、水素が粒界に偏析すると、低下することが第一原理計算で示されており、具体的には bcc Fe の $\Sigma 3(111)$ 粒界において、水素が限界量まで偏析した場合には、 $2\gamma_{int}$ は約 4 割も減少する⁽²³⁾。

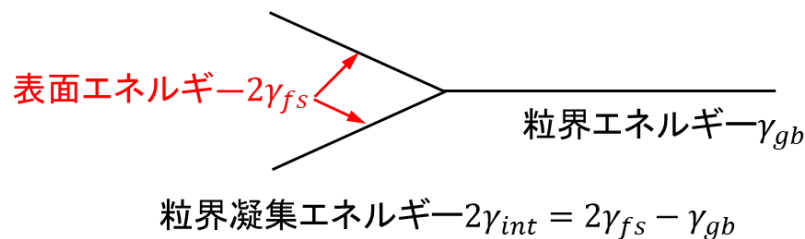


Fig. 1-6 粒界剥離によるき裂進展の模式図

HAC 理論では、固溶水素が変形応力を低下させることが脆化の原因としている⁽²⁴⁾。これは、軟鋼の円筒試料を用いたねじり試験で、水素を陰極チャージした試料のトルクが大気中のものに比して小さかったことから提案された説である⁽²⁴⁾。さらに、水素にはき裂先端の塑性域を広げる効果があり、Wedge Opening Loading (WOL)試験で求まる K 値の減少に伴う破面の変化(ディンプル→擬へき開→粒界)は塑性域の縮小と関係があると考察している。この理論は、これまでの脆性破壊モデルに対して、水素と転位の相互作用に着目した点が新しいものの、水素による変形応力の低下は一般的なものではなく、さらに水素脆化に特徴的な破面形態についても説明していない点が課題である⁽¹⁶⁾。

HELP 理論は、水素が転位の易動度を高めたり、転位の増殖を助長したりすることで脆化を促進するという考えである⁽²⁵⁻²⁸⁾。実際に、水素環境においては、き裂の先端から転位が発生しやすくなり、き裂進展が生じやすくなることが報告されている⁽²⁵⁾。また、転位の易動度に関しては、転位運動の抵抗となる転位同士、固溶原子や析出物などとの弾性相互作用を、固溶水素

原子の弾性応力場が弱めること(弾性遮蔽効果、Fig. 1-7)が示されている^(27, 28)。このように、水素が転位の生成や運動を促進し、局所的な塑性変形を生じやすくすると考えられている。

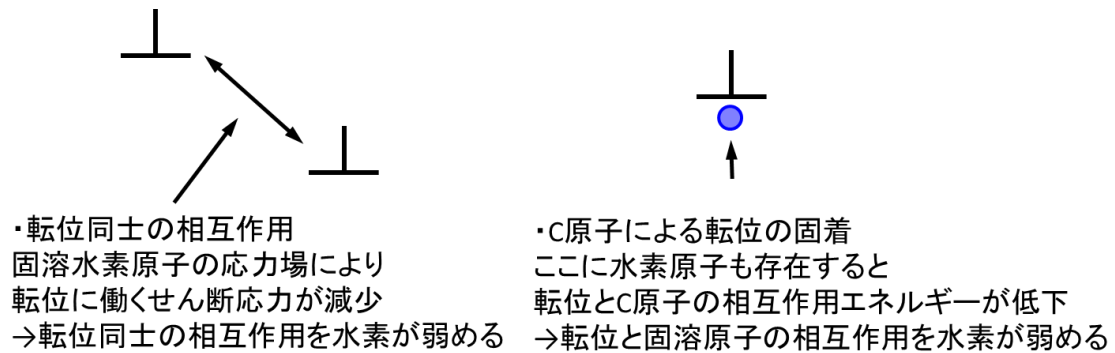


Fig. 1-7 水素による弾性遮蔽効果^(27, 28)

自己触媒理論では、第二相粒子の界面の剥離などの不均一サイトの生成を水素が助長することで、そのサイトを起点とした局所変形帯の中で、新たな不均一サイトが生じ、連鎖的に変形が進むと考えられている⁽²⁹⁾。この理論では、水素が転位の易動度や原子の結合力に必ずしも影響する必要はなく、第二相粒子の界面にトラップされて割れの生成を助長できればよいとされている。しかし、割れの進展のためには粒子が近接して存在している必要があり、該当しない場合でも水素脆化が生じること、水素が転位のすべりを介して第二相粒子のひずみや応力集中を増加させるという観察例はないことや、VCなどの粒子では水素トラップエネルギーは高いが、むしろトラップした水素を無害化することで水素脆化を抑制する側に働くこと^(3, 30, 31)など自己触媒理論のみでは説明しきれない点も多い。固溶水素と第二相粒子にトラップされた水素が、転位の易動度や原子の結合力に及ぼす影響をそれぞれ考慮し、網羅的に議論する必要が示唆される。

AIDE 理論は、き裂の表面に水素が吸着すると、Fig. 1-8 に模式図を示したように、転位を内部へ放出しやすくして、局所塑性変形を助長し、き裂の先端と周辺の微小ボイドとの連結を促すことで脆化するとした説である⁽³²⁾。これは水素脆化の破面が、液体金属脆化(Liquid Metal Embrittlement, LME)に類似していることから提案されたモデルであるが、本質的には HELP 理論と同様にき裂先端の周辺の局所的な塑性変形である。つまり、より広く考えれば、局所的な塑性変形を助長するのであれば、吸着水素の効果である必要はないと言える。また、AIDE 理論と合わない現象として、酸素は吸着しやすいにも関わらず脆化を招かないことが挙げられる。これに対しては、酸素原子は金属との結合が強いことや皮膜生成によって、表面の原子間

隔を縮めることにより、金属原子間の結合を強めている可能性があると言われている。表面の原子結合力、転位と表面との相互作用とそれらに及ぼす水素の影響について、実験と理論の両面からさらなる研究が期待される。

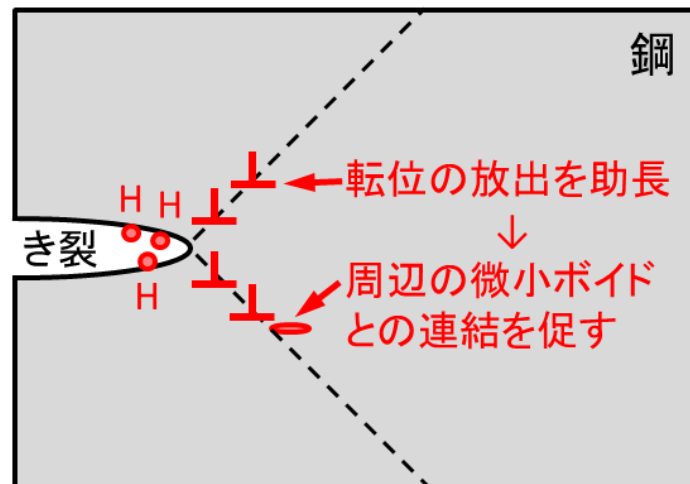


Fig. 1-8 AIDE 理論における吸着水素の作用の模式図

HESIV 理論では、水素脆化の直接の原因が水素の存在そのものではなく、Fig. 1-9 に模式的に示したように、水素が生成を促進した空孔性欠陥とその凝集挙動にあると考えられている⁽³³⁻³⁶⁾。これは、破壊現象における割れの発生、その成長および連結の過程に着目し、その過程に関与する塑性変形に水素が影響することを想定して、提案された理論である。実際に、水素を鋼材へ侵入させることで塑性変形の際に空孔(もしくは空孔クラスター)の量が増えることが、陽電子消滅法を用いて確認されている⁽³⁷⁾。また、前述した他の理論では、内圧理論と第二相粒子の界面の剥離を除けば、固溶水素の作用を想定しているのに対して、HESIV 理論では比較的弱いトラップ状態の水素の作用を想定している点にも特徴がある。

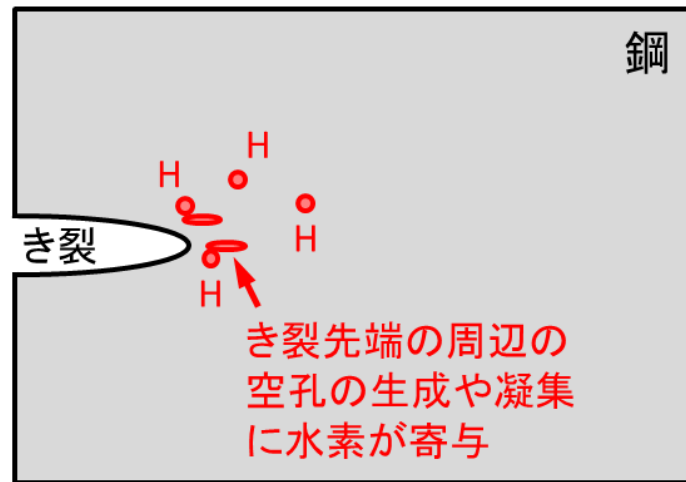
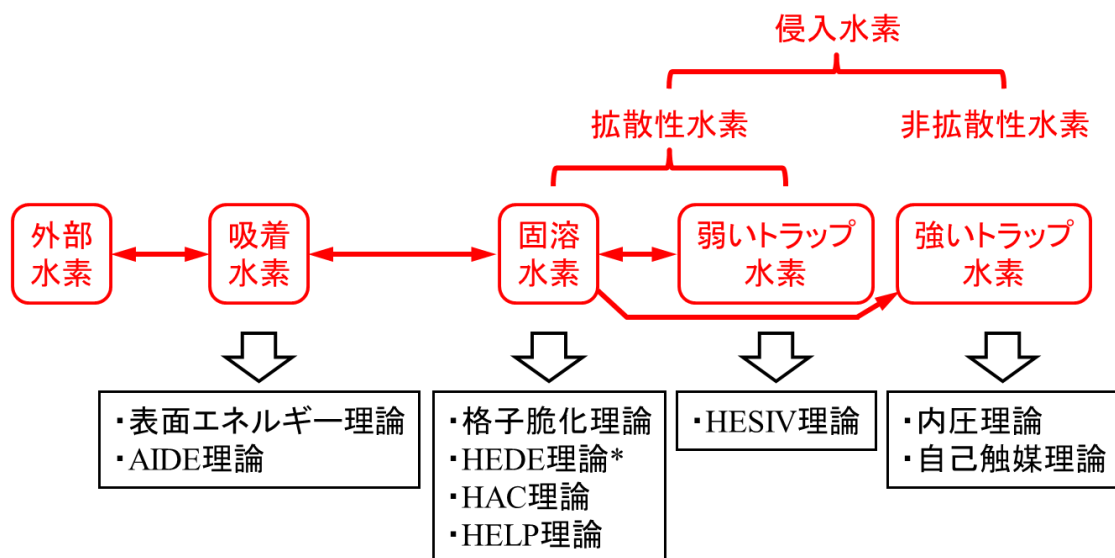


Fig. 1-9 HESIV 理論におけるき裂先端の周辺の模式図

上記の水素脆化の各機構について、過去知見⁽¹⁶⁾を参考に、水素の存在状態の観点から分類し、Fig. 1-10 に示すようにまとめた。このように、水素の存在状態によって様々な影響が想定され、前述のとおり、材料、使用環境(侵入水素量)や応力状態などによって、様々なメカニズムが複合的に機能していると考えられる。



*ただし、HEDE理論については粒界にトラップされた水素が関連すると考えれば、弱いトラップ水素に分類される

Fig. 1-10 水素脆化現象の各機構と水素の存在状態の関係

以上のように、複数の機構が提案されているが、金属組織としては特に転位密度や粒界が水素脆化に影響する因子であると考えられる。

1.1.3 耐水素脆性の高い鉄鋼材料とこれまでの開発アプローチ

耐水素脆性の高い鉄鋼材料としては、焼戻しマルテンサイト鋼があげられる。これは組織が均一で耐水素脆性に有利であることと^(38, 39)、強度が確保しやすいためである。逆に、焼入れままのマルテンサイトや未時効マルテンサイトが存在すると、耐水素脆性が低下することが知られている⁽³⁸⁻⁴⁰⁾。これはマルテンサイト変態時に可動転位が多数導入される⁽⁴¹⁾ためと考えられ、転位が水素をトラップし、可動転位を沿って水素が応力集中部やき裂の先端に移動できることに起因する⁽⁴²⁾。したがって、焼戻し処理により可動転位を十分に減らすことが重要であるが、環境、材料や応力条件によって許容できる転位密度は変化すると考えられ、転位密度の閾値などの定量的な研究は十分になされていないのが現状である。

また、鋼材の耐水素脆性を高める手段としては、粒径の微細化⁽⁴³⁻⁴⁷⁾、粒界上の粗大炭化物の低減^(3, 48-50)や微細炭化物による水素の無害化^(3, 30, 31, 51)などが挙げられる。特に、粒界や粒界上の粗大炭化物は、Fig. 1-11 に模式的に示すように、水素脆化割れが生じやすい箇所であるため、この弱点を軽減する対策が有効である。粒径は微細化することで破面単位を細かくすることや粒界での割れにくさを向上させることができる。細粒化の手法としては、焼戻しマルテンサイト鋼において、旧オーステナイト粒を細かくすることで、水素ガス環境中での破壊応力の上昇⁽⁴⁷⁾や湿潤硫化水素環境での水素脆化が生じる臨界の強度が上昇すること⁽⁴⁴⁻⁴⁶⁾が確認されている。旧オーステナイトの細粒化の手法としては、焼入れ温度の低温化⁽⁵²⁾、繰り返し熱処理^(52, 53)や急速加熱冷却^(53, 54)がよく知られており、工業的にも活用されている。粒界上の粗大炭化物については、フィルム状のセメンタイト^(48, 49)や $M_{23}C_6$ ($M = Fe, Cr, Mo$)⁽⁵⁰⁾が知られており、いずれも界面で割れが生じやすく、粒界割れを促進するため、耐水素脆性に悪影響を及ぼすと考えられている。対策として、フィルム状のセメンタイトに対しては、焼戻し温度を高温化し、セメンタイトを球状化させることで水素脆化感受性を低減できる⁽³⁾。 $M_{23}C_6$ に対しては、構成元素である Cr の添加量を低減することや V を添加して微細な V 炭化物を析出させることなどで、生成を抑制できることが判明している⁽⁵⁰⁾。微細炭化物による水素の無害化について、これは鋼中へ侵入した水素をトラップエネルギーの高い箇所へ捕捉させて、非拡散性水素とすることで無害化することである^(3, 30, 31)。エネルギーの高いトラップサイトとして、V 炭化物以外には TiC ^(55, 56)や Mo_2C ^(57, 58)が知られている。また、V 炭化物に Mo が溶け込むことも確認されており⁽⁵⁹⁾、Mo の溶け込み量によって水素トラップ能が変わることも判明している^(60, 61)。このように、

水素トラップによる無害化は、特に鋼中へ侵入する水素の量があまり多くない環境では有効である。

その他には、介在物は耐水素脆性に悪影響を及ぼし、これは介在物とマトリックスの境界に水素が集積しやすく、水素集積部が割れ起点となるためと考えられている⁽⁶²⁾。さらに、MnS などの延伸した介在物の方が割れ起点になりやすいことも指摘されている⁽⁶³⁾。ここから、鋼材の清浄度を高めること、介在物を微細分散させること⁽⁵⁰⁾や、延伸した介在物を球状化した介在物へ置き換える⁽⁶³⁾などの対策が用いられている。介在物については、製鋼技術に依存するため、より清浄度を高める技術が確立されれば、耐水素脆性の高い材料への開発にもつながる。

以上のように、焼戻しマルテンサイト鋼ベースで、細粒化、粗大炭化物の低減、微細炭化物による水素トラップおよび介在物の低減が耐水素脆性を高めるために有効と判明しているが、これらのパラメータはすでに現在の技術レベルの限界まで最適化されていると考えられる。したがって、現状よりも高い次元で高強度と耐水素脆性を両立するためには、上記以外の因子にも着目すべきであり、それらの因子の耐水素脆性への定量的な影響に関する基礎知見を得ることが重要と考える。

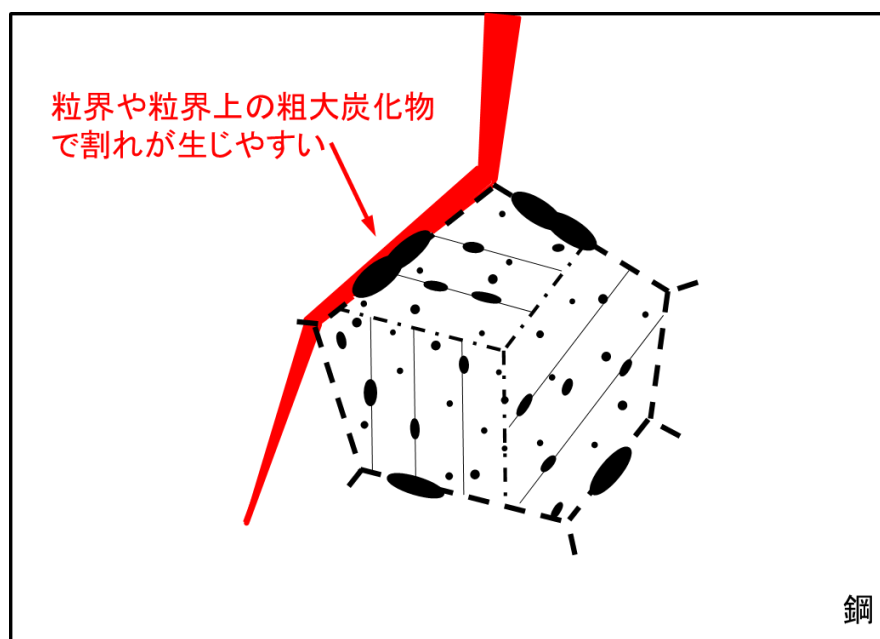


Fig. 1-11 水素脆化割れが生じやすい金属組織の部位の模式図

1.2 本研究の目的

前述の通り、水素脆化現象は高強度な鉄鋼材料の利用の妨げになっており、耐水素脆性の高い材料の開発が非常に重要な課題である。これに対して、金属組織の観点から考えると、水素脆化現象は特に転位や粒界との関りが深い。実際に、転位は水素のトラップサイトとなり悪影響を及ぼすと考えられている^(5, 42)。また、高強度化するほど水素脆化感受性は高くなるが、その際に粒界割れの面積率が上昇することが確認されている⁽⁶⁴⁾。ここから、転位密度の低減や粒界の強度の上昇が、耐水素脆性の向上につながる可能性が高いと考える。しかし、耐水素脆性に及ぼす転位密度や粒界の強度について、定量的な影響を評価するためのデータは十分でなく、このような基礎知見の拡充が今後の材料開発や水素脆化現象の解明に必要となる。これらのデータの採取にあたって、転位密度の精密な解析には、modified Williamson-Hall 法および modified Warren-Averbach 法⁽⁶⁵⁾のように X 線回折プロファイルを利用した方法などが有効である。これらの手法を用いれば、水素脆化に及ぼす転位密度の影響を明確に捉えることが可能である。さらに、粒界の強度については、Mn 等の粒界脆化元素を添加し、粒界に偏析する脆化元素の量を変えることで、意図的に変化させることができ、この粒界の強度の変化が水素脆化に影響を与える可能性がある。そこで、本研究では、焼戻しマルテンサイト鋼において、耐水素脆性の影響因子である転位密度と粒界の強度に着目し、それらの影響を定量的に評価することとした。

1.3 本論文の構成

本論文の構成は以下の通りである。本章の序論に続き、第 2 章ではまず耐水素脆性について評価する前に、マルテンサイト鋼の転位密度が、焼戻し中に減少する挙動と減少速度の影響因子について調査した。第 3 章では、焼戻しマルテンサイト鋼の転位密度を変化させ、耐水素脆性と鋼中への侵入水素量を評価し、特定の環境と材料における水素脆化割れ発生の閾値に対する転位密度の影響を定量的に論じた。第 4 章では、焼戻しマルテンサイト鋼の耐水素脆性に及ぼす粒界強度の影響について、粒界脆化元素である Mn 含有量を変化させた材料を用いて評価した。最後に、第 5 章で全体を総括する。

参考文献

- (1) T. Maki: *Bull. Iron Steel Inst. Jpn.*, 3 (1998), 781
- (2) M. Takahashi: *J. Jpn. Soc. Technol. Plast.*, 58 (2017), 105.
- (3) T. Kimura and S. Nakamura: *Denki Seiko (Electr. Furn. Steel)*, 65 (1994), 31.

- (4) Y. Kamei, M. Ishikawa, N. Nishimura, S. Kiryu, S. Takeuchi: *Steel Const. Eng.*, 10 (2003), 39.
- (5) T. Omura and K. Kobayashi: *Zairyo-to-Kankyo*, 60 (2011), 190.
- (6) S. Matsuyama: Okure-Hakai, Nikkan-Kougyo-Shinbunsha, (1989), 70.
- (7) M. Nagumo: *Suiso-zeika no Kiso* (Fundamentals of Hydrogen Embrittlement), Uchida Rokakuho, Tokyo, (2008), 222.
- (8) L. Cauchois, J. Didier, E. Herzog: *Corrosion*, 13 (1957), 263.
- (9) L. W. Vollmer: *Corrosion*, 8 (1952), 326.
- (10) M. Robertson, P. Sofronis, A. Nagao, M. L. Martin, S. Wang, D. W. Gross and K. E. Nygren: *Metall. Mater. Trans. A*, 46A (2015), 2323.
- (11) A. Ikeda: *Tetsu-to-Hagané*, 70 (1984), 792.
- (12) T. Kushida and T. Kudo: *Zairyo-to-Kankyo*, 40 (1991), 595.
- (13) C. A. Zapffe and C. E. Sims: *Trans. AIME*, 145 (1941), 225.
- (14) M. Nagumo: *Zairyo-to-Kankyo*, 53 (2004), 548.
- (15) N. J. Petch: *Phil. Mag.*, 1 (1956), 331.
- (16) M. Nagumo: *Zairyo-to-Kankyo*, 56 (2007), 343.
- (17) R. P. Frohberg, W. J. Barnett and A. R. Troiano: *Trans. ASM*, 47 (1955), 892.
- (18) R. A. Oriani and P. H. Josephic: *Acta Metall.*, 22 (1974), 1065.
- (19) R. A. Oriani and P. H. Josephic: *Acta Metall.*, 25 (1977), 979.
- (20) W. W. Gerberich and Y. T. Chen: *Metall. Trans. A*, 6A (1975), 271.
- (21) R. A. Oriani: *Ber. Bunsen-Gesellschaft Phys. Chem.*, 76 (1972), 848.
- (22) R. A. Oriani: *Ann. Rev. Mater. Sci.*, 8 (1978), 327.
- (23) M. Yamaguchi, K. Ebihara, M. Itakura, T. Kadoyoshi, T. Suzudo and H. Kaburaki: *Metall. Mater. Trans. A*, 42 (2011), 330.
- (24) C. D. Beachem: *Metall. Trans.*, 3 (1972), 437.
- (25) T. Tabata and H. K. Birnbaum: *Scr. Metall.*, 18 (1984), 231.
- (26) I. M. Robertson and H. K. Birnbaum: *Scr. Metall.*, 18 (1984), 269.
- (27) H. K. Birnbaum and P. Sofronis: *Mater. Sci. and Eng. A*, 176 (1994), 191.
- (28) P. Sofronis and H. K. Birnbaum: *J. Mech. Phys. Solids*, 43 (1995), 49.
- (29) J. P. Hirth: *Hydrogen Effects in Metals*, TMS, Warrendale, (1996), 507.
- (30) T. Kushida, H. Matsumoto, N. Kuratomi, T. Tsumura, F. Nakasato and T. Kudo: *Tetsu-to-Hagané*, 82 (1996) 297.

- (31) T. Omura, T. Kushida, F. Nakasato, S. Watanabe and I. Oyamada: *Tetsu-to-Hagané*, 91 (2005), 478.
- (32) S. P. Lynch: *Acta Metall.*, 36 (1988), 2639.
- (33) M. Nagumo: *Mater. Sci. Tech.*, 20 (2004), 940.
- (34) M. Nagumo, M. Nakamura and K. Takai: *Metall. Mater. Trans. A*, 32A (2001), 339.
- (35) M. Nagumo: *ISIJ Int.*, 41 (2001), 590.
- (36) M. Nagumo: *Zairyo-to-Kankyo*, 56 (2007), 382.
- (37) K. Sakaki, T. Kawase, M. Hirato, M. Mizuno, H. Araki, Y. Shirai and M. Nagumo: *Scr. Mater.*, 55 (2006), 1031.
- (38) E. Snape: *Corrosion*, 23 (1967), 154.
- (39) E. Snape, F. W. Schaller and R. M. F. Jones: *Corrosion*, 25 (1969), 380.
- (40) J. H. Payer, S. P. Pednekar and W. K. Boyd: *Metall. Trans. A*, 17A (1986), 1601.
- (41) K. Nakashima, Y. Fujiwara, H. Matsubayashi, T. Tsuchiyama and S. Takai: *Tetsu-to-Hagane*, 93 (2007), 459.
- (42) P. Rozenak, I. M. Robertson and H. K. Birnbaum: *Acta Metall.*, 38 (1990), 2031.
- (43) J. F. Lessar and W. W. Gerberich: *Metall. Trans. A*, 7A (1976), 953.
- (44) H. Asahi, Y. Sogo, M. Ueno and H. Higashiyama: *Corrosion*, 45 (1989), 519.
- (45) H. Asahi, M. Ueno, T. Terasawa and H. Higashiyama: *Bull. Jpn. Inst. Met.*, 30 (1991), 427.
- (46) H. Asahi and M. Ueno: *ISIJ Int.*, 32 (1992), 1021.
- (47) K. Takasawa, Y. Wada, R. Ishigaki and R. Kayano: *Mater. Trans.*, 51 (2010), 347.
- (48) S. Fukui: *Tetsu-to-Hagané*, 55 (1969), 151.
- (49) F. Nakasato and F. Terasaki: *Tetsu-to-Hagané*, 61 (1975), 841.
- (50) T. Omura, M. Numata and M. Ueda: *Bull. Iron Steel Inst. Jpn.*, 14 (2009), 575.
- (51) S. Yamasaki and T. Takahashi: *Tetsu-to-Hagané*, 83 (1997), 454.
- (52) R. A. Grange: *Trans. ASM*, 59 (1996), 26.
- (53) H. Nozaki, Y. Nishikawa, Y. Uesugi and I. Tamura: *Tetsu-to-Hagané*, 72 (1986), 1598.
- (54) R. A. Grange: *Metall. Trans.*, 2 (1971), 65.
- (55) M. F. Stevens and I. M. Bernstein: *Metall. Trans. A*, 16 (1985), 1879.
- (56) M. F. Stevens and I. M. Bernstein: *Metall. Trans. A*, 20 (1989), 909.
- (57) S. Hinotani, Y. Ohmori and F. Terasaki: *Mater. Sci. Eng.*, 76 (1985), 57.
- (58) T. Depover and K. Verbeken: *Int. J. Hydrog. Energy*, 41 (2016), 14310.

- (59) T. Tsuchida, T. Hara and K. Tsuzaki: *Tetsu-to-Hagané*, 88 (2002), 771.
- (60) M. Kameya, S. Taniguchi, Y. Kobayashi, N. Matsui and S. Yamasaki: *Tetsu-to-Hagané*, 109 (2023), 301.
- (61) S. Taniguchi, M. Kameya, Y. Kobayashi, K. Ito and S. Yamasaki: *Tetsu-to-Hagané*, 109 (2023), 438.
- (62) E. Snape: *Corrosion*, 24 (1968), 261.
- (63) J. Sojka, M. Jerneb, M. Sozanska, P. Vanova, L. Rytirova and P. Jonsta: *Mater. Sci. Eng. A*, 480 (2008), 237.
- (64) H. Asahi, Y. Sogo, M. Ueno and H. Higashiyama: *Metall. Trans. A*, 19A (1988), 2171.
- (65) T. Ungár and A. Borbély: *Appl. Phys. Lett.*, 69 (1996), 3173.

第2章 低合金鋼のマルテンサイトにおける焼戻し中の転位の減少挙動

2.1 緒言

第1章において、耐水素脆性の高い材料として焼戻しマルテンサイト鋼が活用されていることを述べた。一般的に、マルテンサイトは焼入れままでは、強度は高いものの非常に脆く⁽¹⁾、耐水素脆性も低い^(2,3)。そこで、焼戻し処理によって、強度を下げる代わりに靱性を高めるなどの処置がされることが多い⁽¹⁾。焼戻しの温度や時間によって鋼の諸特性や金属組織が変化するが、これらに関しては数多くの研究がなされている⁽⁴⁻¹⁷⁾。その中で、強度や硬度については、焼戻しパラメータという焼戻しの温度と時間の関数で表された因子で整理されている⁽⁴⁻⁸⁾。一方、金属組織の変化については、転位密度、析出物の生成や成長に関する研究が多くなされている⁽⁹⁻¹⁷⁾。転位密度や析出物は、前述した通り、強度のみでなく耐水素脆性にも影響する重要な因子であり、耐水素脆性の高い材料を得るには、鋼の組織を作りこむ上でこれらの因子を十分に制御する必要がある。特に、転位は、前述の通り耐水素脆性に悪影響を及ぼすと考えられている^(18,19)ため、低減する必要がある。転位密度を減らすためには、焼戻しの高温化や長時間化が有効である⁽⁹⁻¹³⁾が、焼戻し中の転位密度の減少速度に関する金属組織の影響については十分な知見がない。過去知見として、Kennettらは、旧オーステナイト(γ)粒径と焼戻し温度をそれぞれ変化させ、焼戻し後の転位密度を測定している⁽⁹⁾。焼入れままや低温(473 K)の焼戻し材では、細粒材ほど転位密度は大きい、高温(873 K)焼戻し材では、細粒材ほど転位密度が小さいことを報告している。これは、焼戻し中の転位密度の減少速度が金属組織の影響を受けることを示唆しており、特に細粒化は転位の減少を速めることを意味しているが、詳細な議論はなされていない。この他にも、転位密度の減少速度には第二相の影響があることが知られている^(20,21)。焼戻し中の転位密度の減少速度を定量的に評価することで、焼戻しによる諸特性の変化をより正確に予測することができ、これは耐水素脆性の高い材料の開発にも極めて有用である。そこで、本章では、低合金鋼における焼戻し中の転位の減少挙動を評価し、転位密度の減少速度に及ぼす粒径の影響を定量的に調査した。

2.2 実験方法

2.2.1 供試材

Table 2-1 に供試材の成分を示す。供試材は、焼戻し中の転位密度の減少を観測しやすくするために、焼戻し軟化抵抗の高い Cr-Mo 鋼とした。この成分の鋼を、真空溶解炉で 50 kg のインゴットとして溶製した。このインゴットを 1523 K に加熱し、熱間鍛造により厚さを 50 mm と

した後、再度 1523 K に加熱し、熱間圧延にて厚さ 15 mm の鋼板を作製した。この鋼板に焼入れ処理を施したが、その際に旧 γ 粒径を変化させるため Table 2-2 に示すように、3 種類の条件を用意した。以降は、この熱処理条件に応じて、鋼 A、B、C と呼ぶ。その後、焼戻しを 873 K で実施し、保持時間を 3.6×10^2 、 3.6×10^3 、 3.6×10^4 および 3.6×10^5 s と変化させた。焼戻し処理後は空冷し、これらの鋼を供試材とした。これらの焼戻しマルテンサイト鋼で転位密度を測定することで、転位密度の減少速度を評価する狙いである。

Table 2-1 供試材の成分(mass%)

C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	V	Nb
0.48	0.30	0.39	0.011	0.0011	1.02	0.71	0.099	0.014

Table 2-2 焼入れ処理の条件(「-」は実施していないことを示す)

#	1 回目焼入れ			2 回目焼入れ		
	温度	時間	冷却	温度	時間	冷却
A	1523 K	1.08×10^4 s	水冷	-	-	-
B	1473 K	1.80×10^3 s	水冷	-	-	-
C	1223 K	1.80×10^3 s	水冷	1153 K	1.80×10^3 s	水冷

2.2.2 焼入れままでの金属組織の観察

まずは熱処理条件の変化による粒径の変化を確認すべく、焼入れままの材料を用いて、旧 γ 粒径とラスマルテンサイトの粒径について、以下の方法で調査した。

旧 γ 粒径は光学顕微鏡写真から評価した。光学顕微鏡観察の試験片は、鋼板の肉厚中央部から採取し、観察面は圧延方向×板厚方向の面とした。これは、圧延によって扁平な形になった結晶粒が、熱処理によって十分に等方的な粒になっているか確認するため、この面を選択した。観察の前処理として、試験片を鏡面に研磨し、その後腐食によって旧 γ 粒界を現出させた。腐食には、純水(1850 g)、界面活性剤(100 g)、ピクリン酸(45 g)、塩化ナトリウム(3 g)および硫酸ナトリウム(1.85 g)を混合させた溶液を用いて、この溶液に試験片を約 10 分間浸漬させた。旧 γ 粒径は、光学顕微鏡写真を用いて、切断法⁽²²⁾で求めた。その際、旧 γ 粒の大きさによって用いる写真の視野範囲を変えており、具体的には、鋼 A で 2.1 mm×2.8 mm を 2 視野、鋼 B で 2.1 mm×2.8 mm を 1 視野、鋼 C で 0.21 mm×0.28 mm を 1 視野とした。各写真において、格子状に縦横にそれぞれ 5 本ずつ直線を引き、この直線が横切る旧 γ 粒の数を計測した。

ラスマルテンサイトの粒径は、Electron backscatter diffraction (EBSD)で求めた。ここではラスマルテンサイトの粒径として、転位の移動を阻害する境界として考えられる方位差 15° 以上の境界(大角粒界)で囲まれた領域(ラスマルテンサイトではブロックに相当)の円相当径の平均値(面積平均)を用いることとした。以下では、この平均径をラスマルテンサイトのブロック径と定義する。試験片は、光学顕微鏡観察と同様に、鋼板の肉厚中央部から採取し、観察面は圧延方向×板厚方向の面とした。測定の前処理として、試験片を鏡面研磨し、コロイダルシリカ研磨を行った。これは試験片の表面の加工層を除去するためである。測定には ELIONIX 社製の走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope: SEM)の ERA-8900FE を用いた。測定条件として、加速電圧は 25 kV、ワーキングディスタンスは 15 mm とし、測定領域は $50\text{ }\mu\text{m}\times 50\text{ }\mu\text{m}$ で、測定ピッチは $0.05\text{ }\mu\text{m}$ とした。測定データは TSL 社製のソフトウェアである OIM Data Collection と OIM Analysis で解析した。

2.2.3 転位密度の評価

転位密度の減少速度を調査すべく、焼戻し時間を変えた材料で転位密度を、X線回折を用いて評価した。試験片は、鋼板の肉厚中央部から圧延方向 $20\text{ mm}\times$ 板幅方向 $20\text{ mm}\times$ 板厚方向 2 mm で採取し、 20 mm 角の面を測定面とした。ここで、鋼材の表面と肉厚中央部では温度履歴が異なり、特に焼戻し時の昇温と降温の速度の違いが転位密度に影響する可能性があるため、X 線回折での測定は肉厚中央部で統一している。前処理として、試験片を鏡面研磨し、その後に過塩素酸と酢酸を用いた電解研磨によって試験片の表面を $50\text{ }\mu\text{m}$ 程度研磨した。この電解研磨は、試験片表面の加工層の除去が目的である。X 線源は $\text{Cu K}\alpha$ 線を用いた。得られたラインプロファイルから、Fe bcc の(110)、(200)、(211)、(220)、(310) および (222)の 6 つの結晶面の回折ピークの半価幅を算出し、modified Williamson-Hall 法と modified Warren-Averbach 法⁽²³⁾を用いて、転位密度を解析した。なお、解析の際に、 $\text{K}\alpha_2$ の回折強度は $\text{K}\alpha_1$ の半分と仮定し、 $\text{K}\alpha_2$ の回折ピークをラインプロファイルから除去した。また、装置の光学系の誤差に起因した回折ピークの広がりについては、標準試料として LaB_6 を測定した際のデータをもとに除去した。具体的には、 LaB_6 の(111)～(500)の 24 つの面の回折ピークを測定し、それらの半価幅を装置の光学系の誤差に起因した回折ピークの広がりで見なして、回折角との相関を調査した。その後、Fe bcc の回折ピークの回折角に合わせて、半価幅を補正した。詳細な解析手順を以下に示す。

Fig. 2-1 に測定で得られる X 線のラインプロファイルの一例を示す。このラインプロファイルから、Fe bcc の 6 つの回折ピーク((110)、(200)、(211)、(220)、(310) および (222))を Voigt 関

数でフィッティングし、各回折ピークの半価幅(半価全幅と呼ばれることもあるが、本論文では半価幅で統一する)を求める。Voigt 関数でのフィッティングの例を Fig. 2-2 に示すが、Voigt 関数で X 線のラインプロファイルを精度よくフィッティングできることがわかる。その後、半価幅を標準試料の LaB₆ のデータを用いて補正し、補正された半価幅を modified Williamson-Hall 法の式に代入する⁽²³⁾。

$$\frac{(\Delta K^2 - \alpha)}{K^2} = \beta \bar{C} \quad (2-1)$$

($\alpha = (0.9/D)^2$ 、 $\beta = \pi M^{*2} b^2 \rho / 2$ 、 D : 平均粒子サイズ、 M^* : 転位配列因子、 b : バーガースベクトルの大きさ(Fe の場合は約 0.25 nm)、 ρ : 転位密度、 $K = 2 \sin \theta / \lambda$ 、 $\Delta K = 2 \cos \theta (\Delta \theta) / \lambda$ 、 θ : 各ピークの回折角、 $\Delta \theta$: 各ピークの半価幅、 λ : X 線の波長、 $\bar{C}$: 転位の平均コントラスト因子)

なお、今回用いた Cu 線の λ は、K_{a1} 線で 0.1540562 nm、K_{a2} 線で 0.154439 nm である⁽²⁴⁾。ここで、 $\bar{C}$ は転位性格因子(q)と回折面の指数である h 、 k 、 l の関数であり、bcc や fcc 金属では以下のように書ける^(25, 26)。

$$\bar{C} = \bar{C}_{h00}(1 - qH^2) \quad (2-2)$$

ここで、 $\bar{C}_{h00}$ は弾性定数から求められる定数であり、純鉄では 0.285 であることが知られている^(25, 26)。また、 H^2 は以下のように表される。

$$H^2 = \frac{(h^2 k^2 + k^2 l^2 + l^2 h^2)}{(h^2 + k^2 + l^2)^2} \quad (2-3)$$

式(2-1)と式(2-2)から、以下の式が得られる。

$$\frac{(\Delta K^2 - \alpha)}{K^2} = \beta \bar{C}_{h00}(1 - qH^2) \quad (2-4)$$

式(2-4)をもとに、左辺を縦軸にとり、 H^2 を横軸に取り、各回折ピーク(h 、 k 、 l)の ΔK および K の実験値を代入すると、Fig. 2-3 のようなグラフが描ける。このグラフ上のプロットの直線性が最もよくなるように、 α の値を最小二乗法で決定すると、x 軸切片から q を求められる。この q を式(2-2)に代入すれば、各回折ピークにおける $\bar{C}$ を求められる。そこで、縦軸に ΔK を取り、横軸に $K \bar{C}^{1/2}$ を取ると、Fig. 2-4 に示すようないわゆる modified Williamson-Hall プロットのグラフを描ける。このグラフの傾きが $\sqrt{\beta}$ に相当し、 ρ と M^* に相関があるが、未知数が 2 つであるため、このままでは未知数 2 つに対して式が 1 つで解くことができない。そこで、modified Warren-Averbach 法により、式をもう 1 つ用意し、未知数 2 つを求める。modified Warren-Averbach 式に、上記で求めた $\bar{C}$ を代入する^(26, 27)。

$$\ln A(L) = \ln A^S(L) - \rho \frac{\pi b^2}{2} L^2 \ln \left(\frac{R_e}{L} \right) (K^2 \bar{C}) + Q \left(\frac{\pi b^2}{2} \right)^2 (K^4 \bar{C}^2) \quad (2-5)$$

($A(L)$): 各回折ピークのフーリエ係数の実部、 $A^S(L)$: 結晶粒径に基づくフーリエ係数、 R_e : 転位の外側のカットオフ半径、 Q : 定数、 L : フーリエ長であり $L = na_3$ 、 n : 整数、 $a_3 = \lambda / 2(\sin \theta_1 - \sin \theta_2)$ 、 $\theta_1 - \theta_2$: 測定角の範囲)

この式をもとに、種々の L において、 $\ln A(L)$ を $K^2 \bar{C}$ に対してプロットする。Fig. 2-5 に一例を示すが、得られたプロットを二次関数近似すると、1 次項の係数が式(2-5)の右辺の第 2 項の係数であり、この項が ρ と相関がある。この係数を $X(L)$ と置き、 L^2 で割ると以下の式が得られる。

$$\frac{X(L)}{L^2} = \left(-\rho \frac{\pi b^2}{2} L^2 \ln \left(\frac{R_e}{L} \right) \right) / L^2 = \rho \frac{\pi b^2}{2} \ln(L) - \rho \frac{\pi b^2}{2} \ln(R_e) \quad (2-6)$$

ここから、式(2-6)の左辺を $\ln(L)$ についてプロットすると、Fig. 2-6 に示すように、その直線の傾きから ρ を算出することができる。

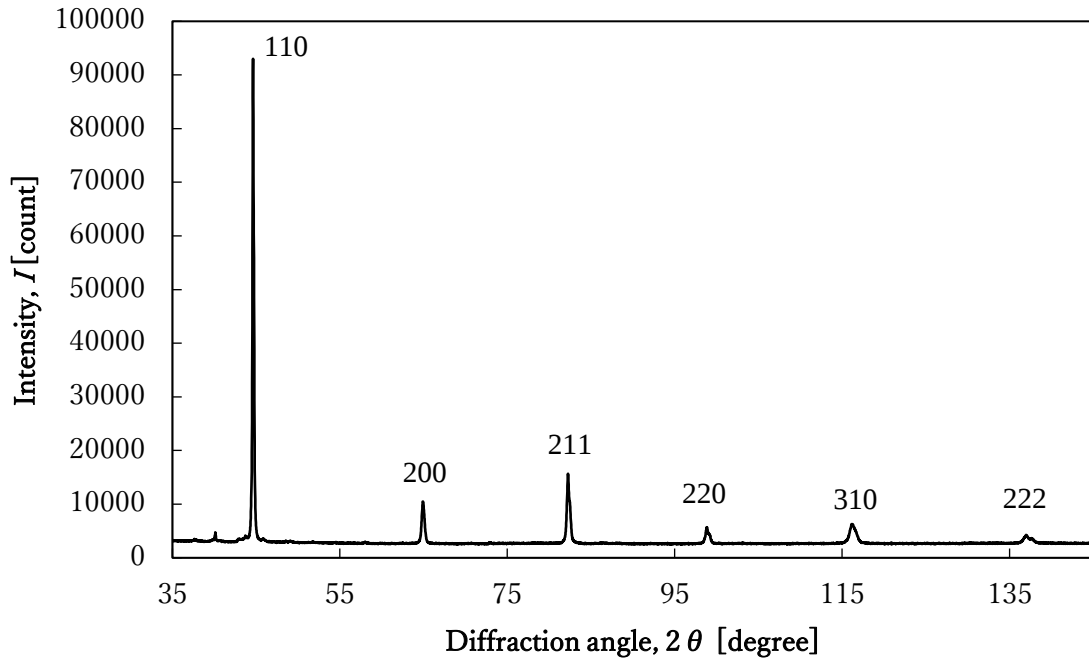
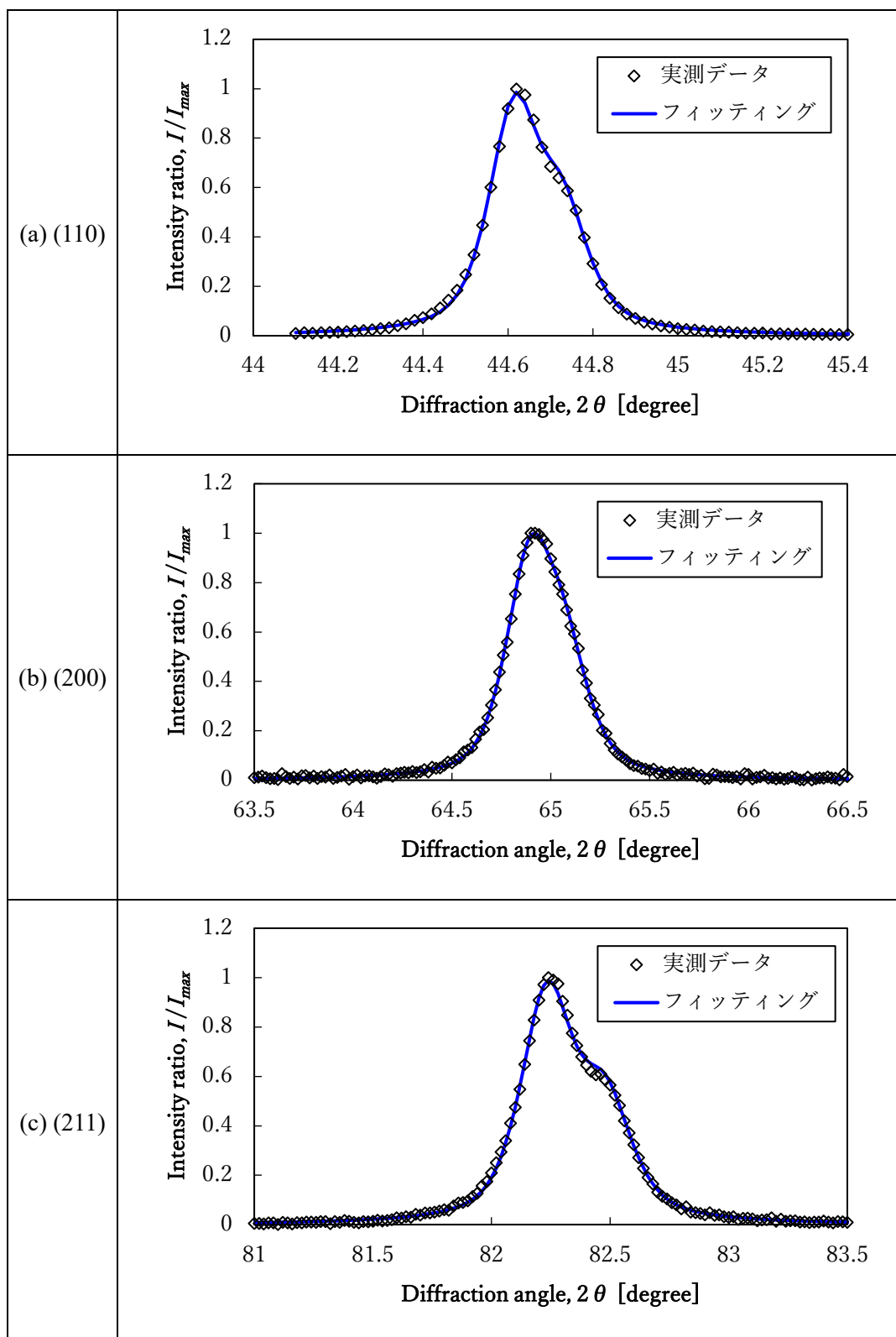


Fig. 2-1 焼戻しマルテンサイト鋼における X 線回折の測定結果の例



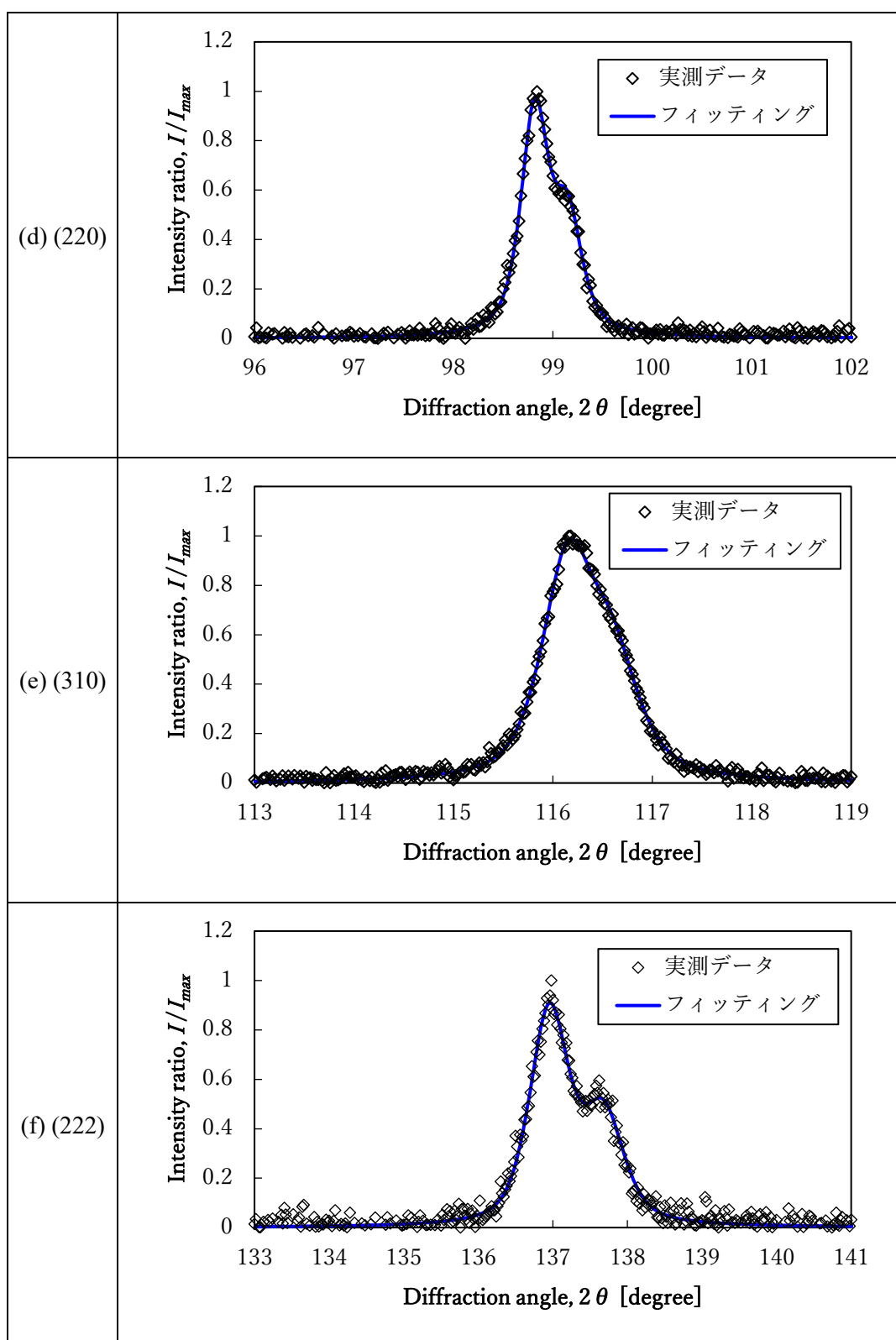


Fig. 2-2 Fe bcc の回折ピークに対する Voigt 関数を用いたフィッティングの例、
(a) (110)、(b) (200)、(c) (211)、(d) (220)、(e) (310)、(f) (222)

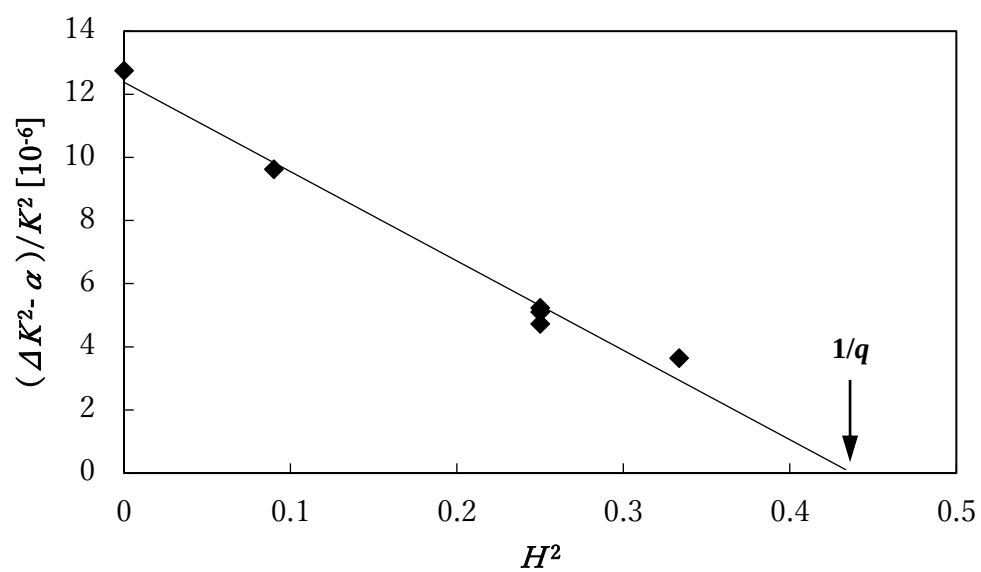


Fig. 2-3 式(2-4)における $(\Delta K^2 - \alpha)/K^2$ と H^2 の関係

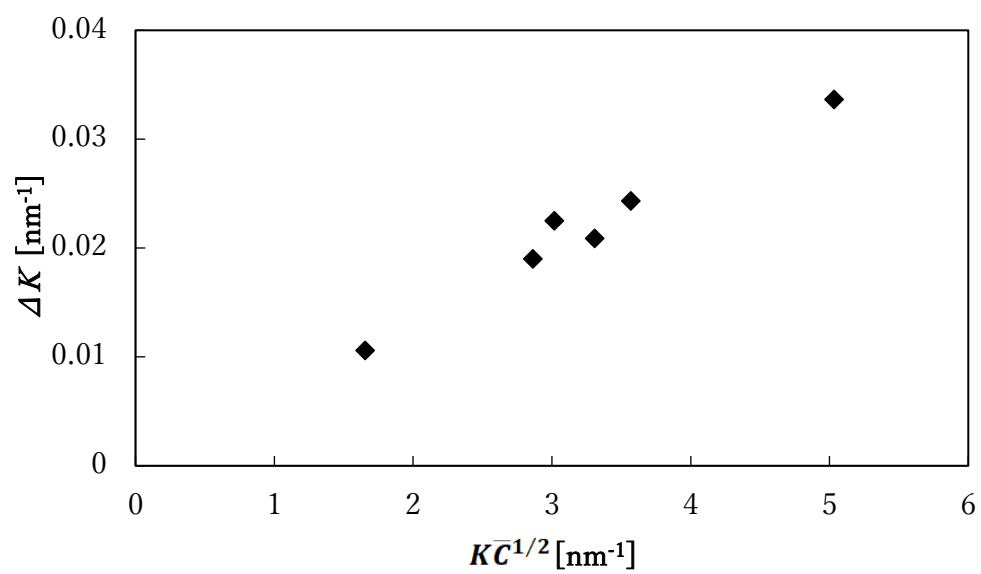


Fig. 2-4 ΔK と $\bar{K}C^{1/2}$ の関係

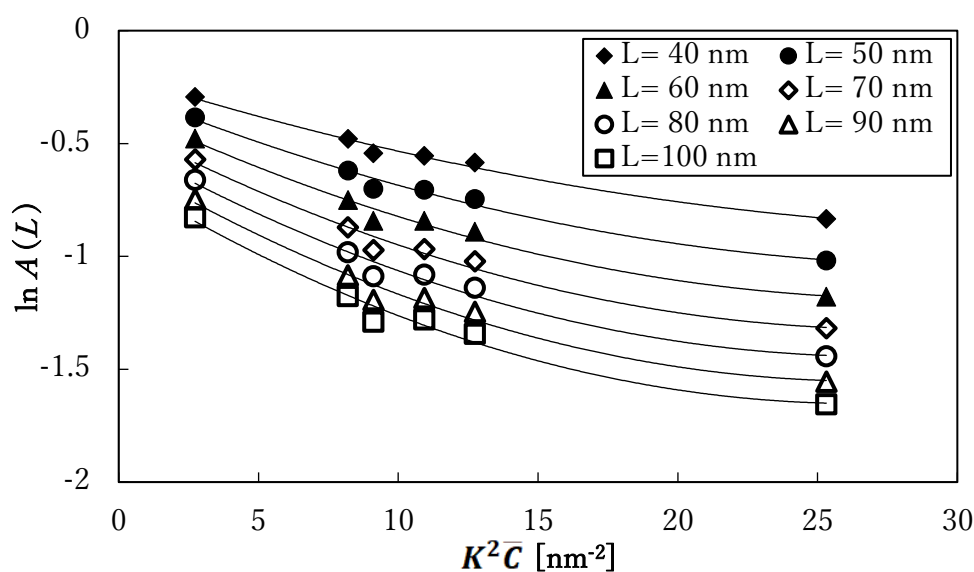


Fig. 2-5 式(2-5)をもとにした modified Warren-Averbach プロット

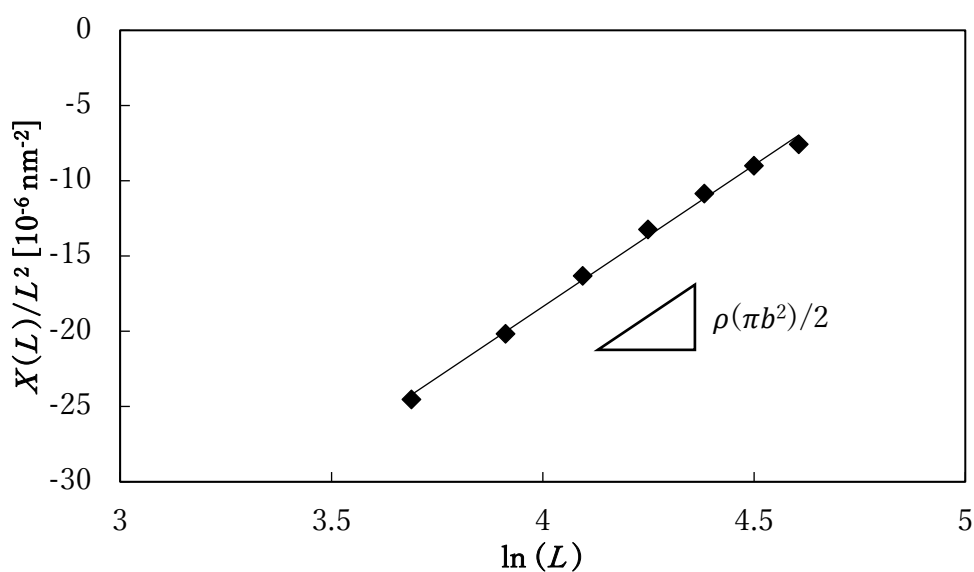


Fig. 2-6 式(2-6)における $X(L)/L^2$ と $\ln(L)$ の関係

2.2.4 焼戻しによる組織変化の観察

高温(873 K)での焼戻し処理によって、マルテンサイトのラス構造の組織がバルジングや再結晶^(28, 29)などで変わる可能性があるため、焼戻し後の材料の薄膜試料を用いて透過型電子顕微鏡(Transmission Electron Microscope: TEM)で金属組織を観察した。試験片は供試材の肉厚中央部から、圧延方向 20 mm×板幅方向 0.4 mm×板厚方向 10 mm のサイズで切り出した。切り出し後、機械研磨で 0.4 mm (元々の板幅方向)を 60～100 μm 程度まで削り、両面ジェット電解研磨により観察用の薄膜を作製した。このとき、電解液には、過塩素酸と酢酸の混合液を

使用した。また、観察面は、光学顕微鏡観察と同様に圧延方向×板厚方向の面である。観察には日本電子株式会社製の透過型電子顕微鏡(JEM-2100Plus)を使用し、加速電圧は 200 kV とした。なお、明視野での組織観察に加えて、析出物の同定のため、一部の試験片では電子線回折像も撮影した。

2.3 結果

2.3.1 旧オーステナイト粒径とブロック径

Fig. 2-7 に焼入れまま材の光学顕微鏡写真を示す。なお、図中に旧 γ 粒径も併せて記した。焼入れ条件を Table 2-2 のように変えることで、旧 γ 粒径は 8~454 μm と大きい範囲で変化した。次に、Fig. 2-8 に焼入れまま材の EBSD 測定結果を示す。なお、信頼性指数(Confidence Index: CI 値)が 0.1 以下の点は除去し、黒色で示した。結晶方位マップと大角粒界マップから、旧 γ 粒径が小さい材料ほど、ブロック径も小さくなっていることがわかる。このような旧 γ 粒径とブロック径の相関は、以前から知られており⁽³⁰⁾、今回も同様の結果が得られた。図中にブロック径も併記したが、1.6~6.3 μm の範囲で変化させることができた。ブロック径(d)と旧 γ 粒径の関係は Fig. 2-9 にまとめる。以上のように、旧 γ 粒径およびブロック径の異なる材料を用意することができた。

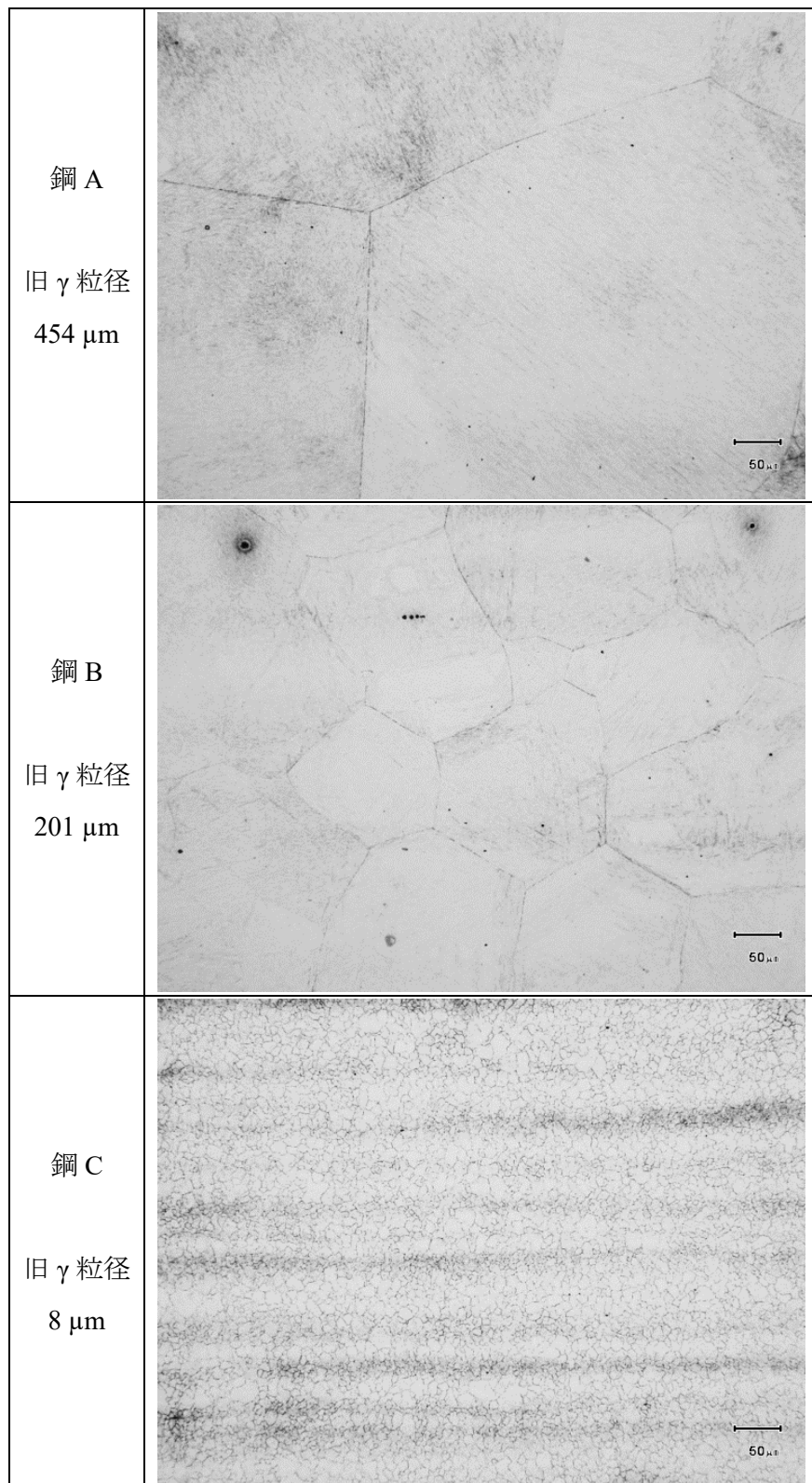


Fig. 2-7 焼入れまま材の光学顕微鏡写真

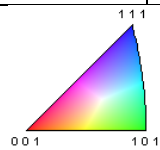
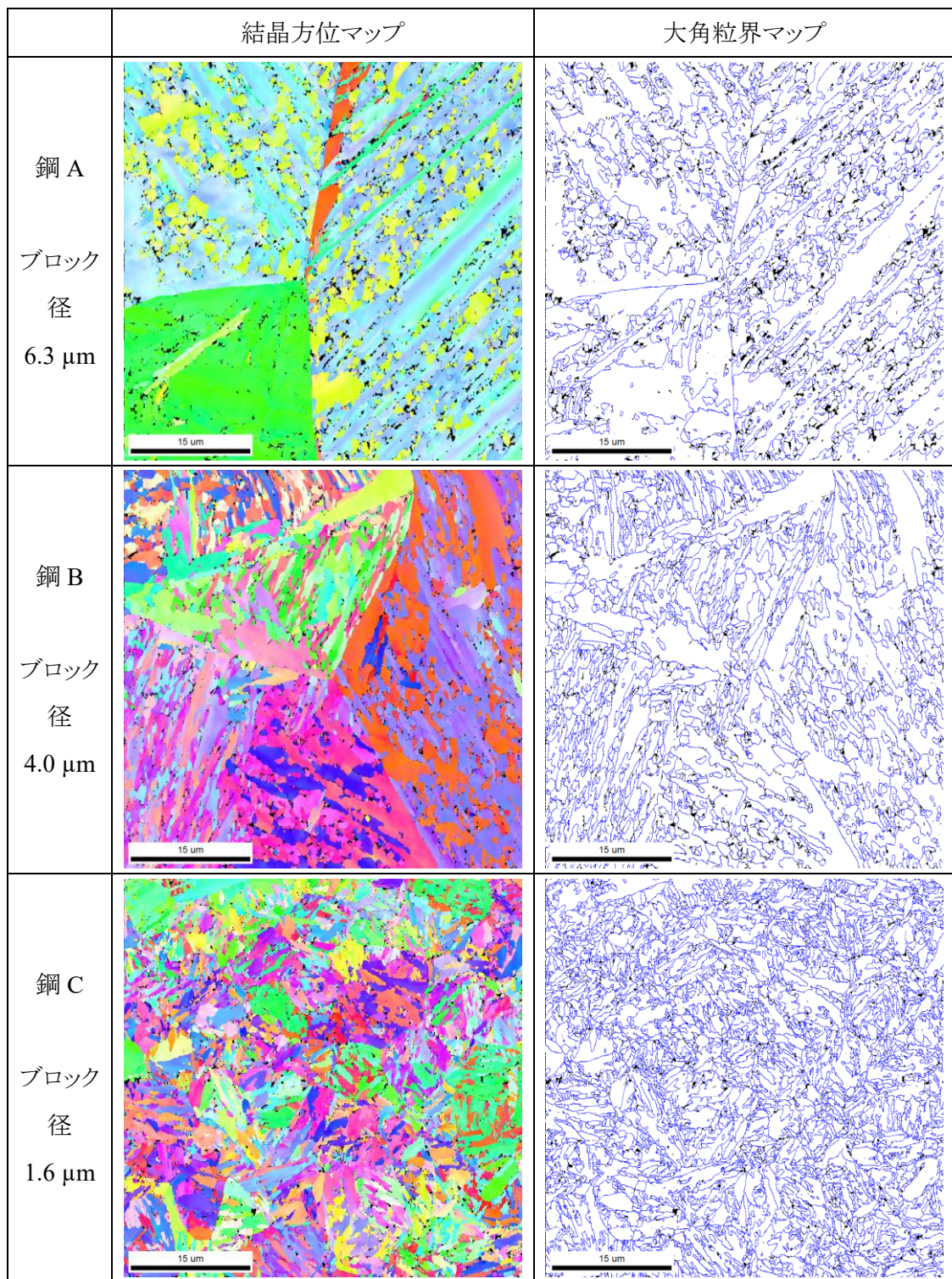


Fig. 2-8 EBSD で得られた焼入れまま材の結晶方位と大角粒界のマップ

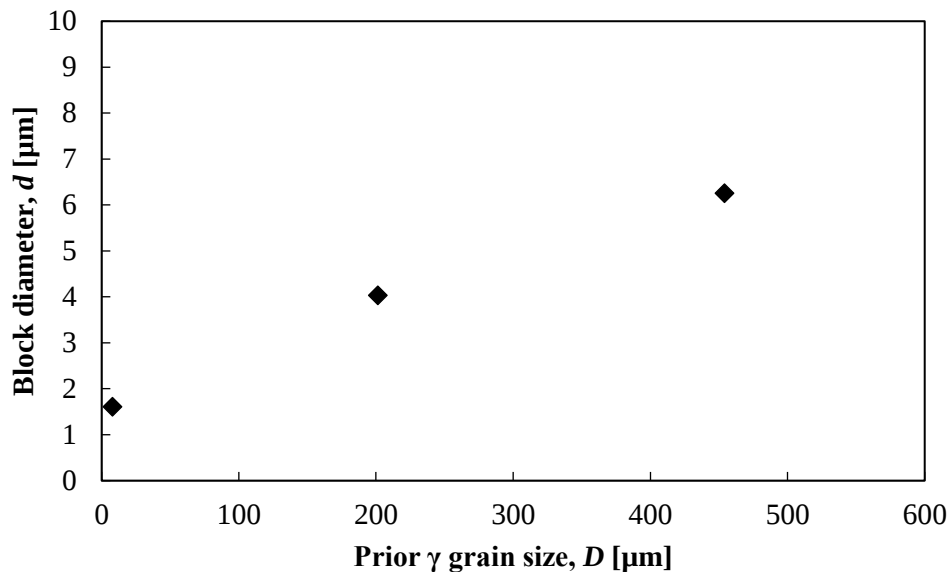


Fig. 2-9 ブロック径と旧 γ 粒径の関係

2.3.2 焼戻しによる転位密度の変化

Fig. 2-10 に 873 K の焼戻しにおける転位密度と焼戻し時間の関係を示す。また、焼入れまま(As Q)の転位密度も記載した。焼入れままでの転位密度は、ブロック径によらず $1.6 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$ 程度であった。焼入れままでの転位密度がブロック径によって変わらない点は、過去に TEM で転位密度を測定された例⁽³⁰⁾と同様である。873 K の焼戻しによって、鋼 A の転位密度は、焼入れままでの転位密度と比べて、 $3.6 \times 10^2 \text{ s}$ 時点で $2/3$ 程度まで小さくなり、 $3.6 \times 10^5 \text{ s}$ 時点で $1/5$ 程度まで小さくなった。これに対して、鋼 C の転位密度は、焼入れままでの転位密度と比較して、 $3.6 \times 10^2 \text{ s}$ 時点で $1/2$ 程度まで小さくなり、 $3.6 \times 10^5 \text{ s}$ 時点で $1/8$ 程度まで小さくなった。このように、鋼 A と鋼 C の焼戻し後の転位密度に明瞭な差が見られたことから、焼戻しにおける転位密度の減少速度にブロック径の影響があることが明らかになった。なお、各鋼の詳細な転位密度の減少速度については、後ほど式を用いて定量的に考察する。

X 線のラインプロファイルから転位密度を解析する際に得られるパラメータとして、前述の通り M^* および q もあるため、それらに対する焼戻し時間の影響を Fig. 2-11 および Fig. 2-12 にそれぞれ示す。今回の実験の範囲では、 M^* は $2.0 \sim 2.5$ であり、ブロック径や焼戻し時間の明瞭な影響は見られなかった。 M^* は 1.0 より大きければ、転位はランダムな構造を、 1.0 未満であれば、転位がセル化していることを表す⁽³¹⁾。したがって、本実験の範囲内では、転位のセル化はあまり生じておらず、ランダムな構造をとっているといえる。 q は、刃状転位とらせん転位の割合を示すパラメータであり、今回の材料では刃状転位が 100% のときは 1.3 、らせん転位が 100%

のときは 2.6 となる⁽²⁵⁾。焼入れまでの q は、1.7～2.0 であり、刃状転位とらせん転位が同程度の割合で存在している。これに対して、焼戻し後の q は、2.1～2.4 であり、これはらせん転位の割合が上昇していることを意味する。このように、焼戻しでらせん転位の割合が高まることは、過去知見⁽¹²⁾と同様の結果である。これは、bcc 金属中のらせん転位は、パイエルス応力が非常に高く、運動しにくいこと⁽³⁴⁾に関係していると考えられ、運動しやすい刃状転位が焼戻し中に優先的に消滅したものと考えられる。また、 q に対するブロック径の影響は確認されなかった。

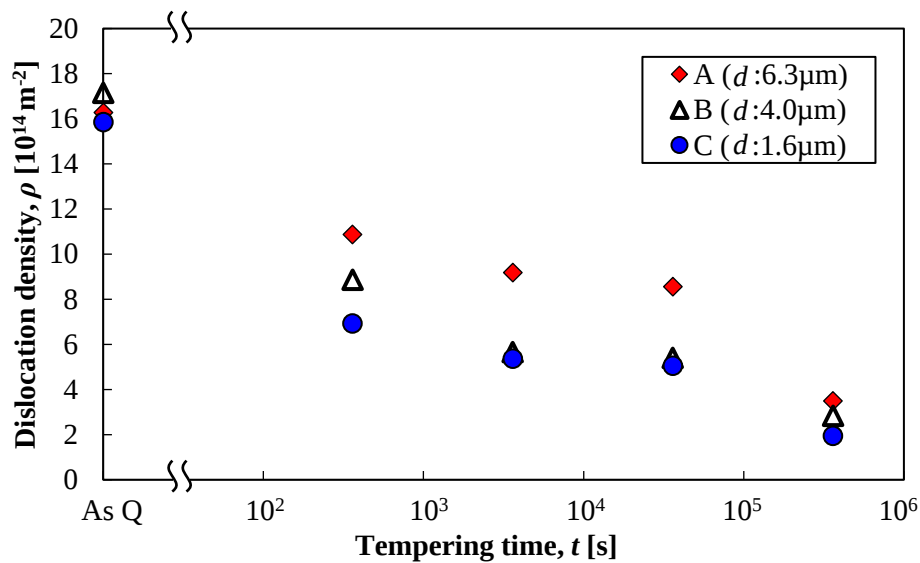


Fig. 2-10 転位密度と 873 K での焼戻し時間の関係

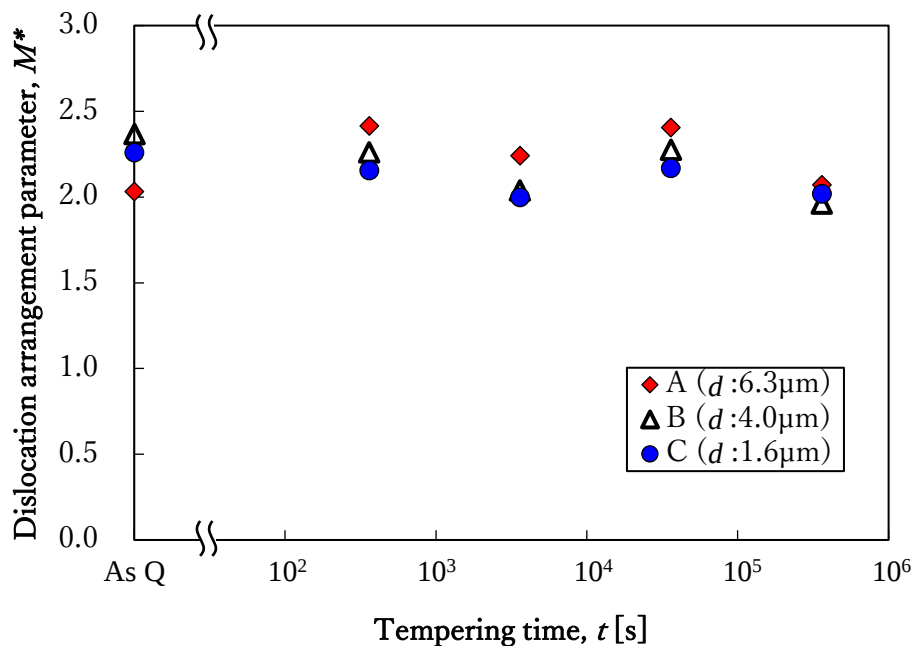


Fig. 2-11 転位配列因子と 873 K での焼戻し時間の関係

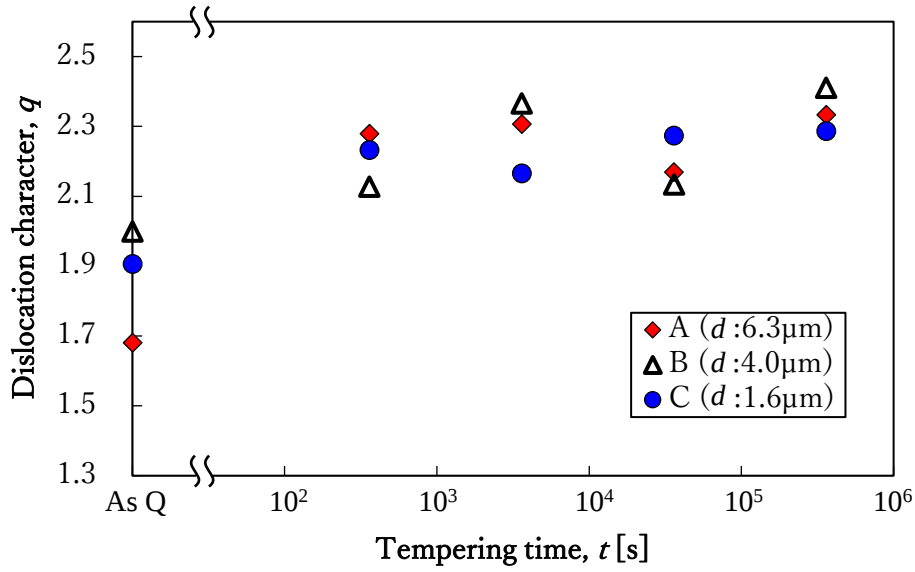


Fig. 2-12 転位性格因子と 873 K での焼戻し時間の関係

得られた転位密度のデータから、転位密度の減少速度を以下の式⁽³²⁾を用いて算出する。

$$\frac{d\rho}{dt} = -m(\rho - \rho_{\infty})^n \quad (2-7)$$

(t : 保持時間[s], m : 回復の速度係数, ρ_{∞} : $t = \infty$ のときの転位密度 $[\text{m}^{-2}]$, n : 1~2 の定数)
ただし、 n は回復の機構に依存する指数であり、転位が粒界等の格子欠陥に吸収される場合は $n = 1$ となり、異符号の転位対の合体消滅が支配的な場合は $n = 2$ となる^(32, 33)。また、 ρ_{∞} は、十分に焼鈍された鋼の転位密度を参考に 10^{10} m^{-2} と仮定した^(1, 34)。この微分方程式を解き、以下のように整理した。

$$\ln(\rho - \rho_{\infty}) = -mt + \ln(\rho_0 - \rho_{\infty}) \quad n = 1 \text{ のとき} \quad (2-8)$$

$$(\rho - \rho_{\infty})^{1-n} = (n-1)mt + (\rho_0 - \rho_{\infty})^{1-n} \quad n \neq 1 \text{ のとき} \quad (2-9)$$

ここで、 ρ_0 は焼戻し開始時(昇温後の 873 K 到達時、 $t = 0$)の転位密度である。転位密度の実験値を用いて、式(2-8)と式(2-9)の左辺を縦軸に、 t を横軸にとると、グラフの傾きから m が、切片から ρ_0 がそれぞれ導出できる。

m を求めるため、転位密度の実験値を式(2-8)と式(2-9)で整理すると、 $n = 2$ のときに、実験結果を最もよく再現することが判明した。これは、前述の通り、回復の機構は異符号の転位対の合体消滅が支配的であることを意味している。また、この点については次節の「2. 4. 1 転位密度の減少機構」で考察を加え、その妥当性について議論する。Fig. 2-13 に、 $n = 2$ を代入した式(2-9)の左辺 $(\rho - \rho_{\infty})^{-1}$ と t の関係を示す。なお、Fig. 2-13 や m の算出に焼入れまま材のデータは用いていない。これは、 $t = 0$ を上述の通り昇温後の 873 K 到達時と定義しているた

めであり、焼戻しの昇温時に転位が減っている可能性を考慮している。得られた m をブロック径で整理し、Fig. 2-14 に示す。 m はブロック径が小さいほど大きくなり、ブロック径の逆数に比例することが明らかになった。この物理的意味については、次節の「2.4.2 転位密度の減少速度とブロック径の関係」で考察する。

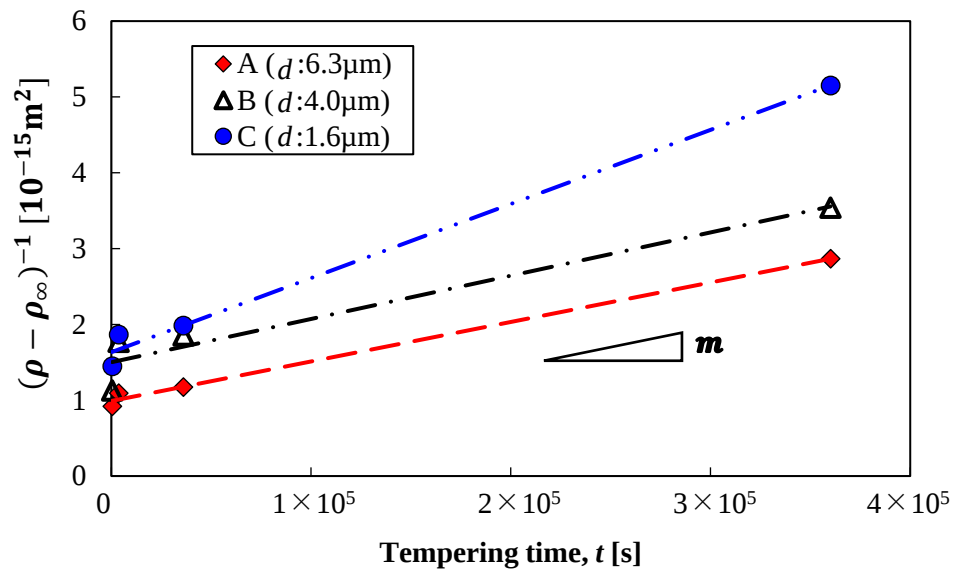


Fig. 2-13 $(\rho - \rho_\infty)^{-1}$ と 873 K での焼戻し時間の関係

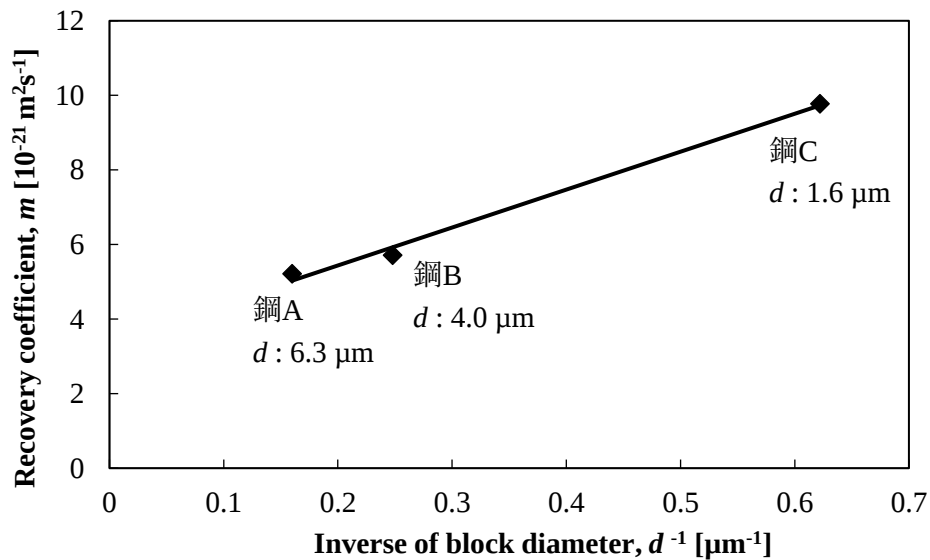


Fig. 2-14 回復の速度係数とブロック径の関係

2.3.3 焼戻しによる金属組織の変化

Fig. 2-15 に、873 K での焼戻し時間を変化させた鋼 C の TEM 写真を示す。鋼 C は最も転位の減少量が大きく、金属組織の変化も最も大きいことが予想されるので、観察の対象にした。いずれの焼戻し時間でもラス構造を維持しており、構造が変わるほどの大きな組織の変化は見られなかった。また、転位のセル化も確認されなかった。これは、Fig. 2-11 に示した M^* が 1.0 よりも大きいことと矛盾しない。したがって、X 線回折で求めた転位密度の変化は、再結晶などの組織変化がない状態が前提での変化であることが確認できた。

次に、観察された析出物について述べる。Fig. 2-15 中に、矢印で示した楕円や円形の黒点はセメンタイト粒子であり、焼戻し時間の経過に伴う粗大化が確認された。具体的には、Fig. 2-16 にセメンタイトのサイズを示すとおりであるが、これは TEM 写真からランダムで 10 個のセメンタイト粒子を選択し、その長径と短径を計測し、平均の円相当径を求めた結果である。また、Fig. 2-15 では確認できなかったが、より微細な析出物も観察された。Fig. 2-17 に、873 K で 3.6×10^3 の焼戻しを施した鋼 C で観察された微細炭化物について、明視野像と電子線回折像を示す。明視野像中に矢印で示したように、直径 20 nm 程度の析出物が観察され、電子線回折による結晶構造の同定から、V、Mo の合金炭化物であることが判明した。なお、V、Mo の合金炭化物は整合析出することも知られている^(35, 36)が、今回は整合析出の有無までは確認できなかった。整合析出の有無が、X線回折で求めた転位密度に及ぼす影響についても不明であり、今後の検討課題である。

また、TEM 観察では、電子線の入射方向と結晶面とのなす角度によって、転位の見え方が変わる等の影響があり、今回の試験では、転位密度、転位線長さやブロック径などの情報は、十分な精度のデータを得ることができなかった。

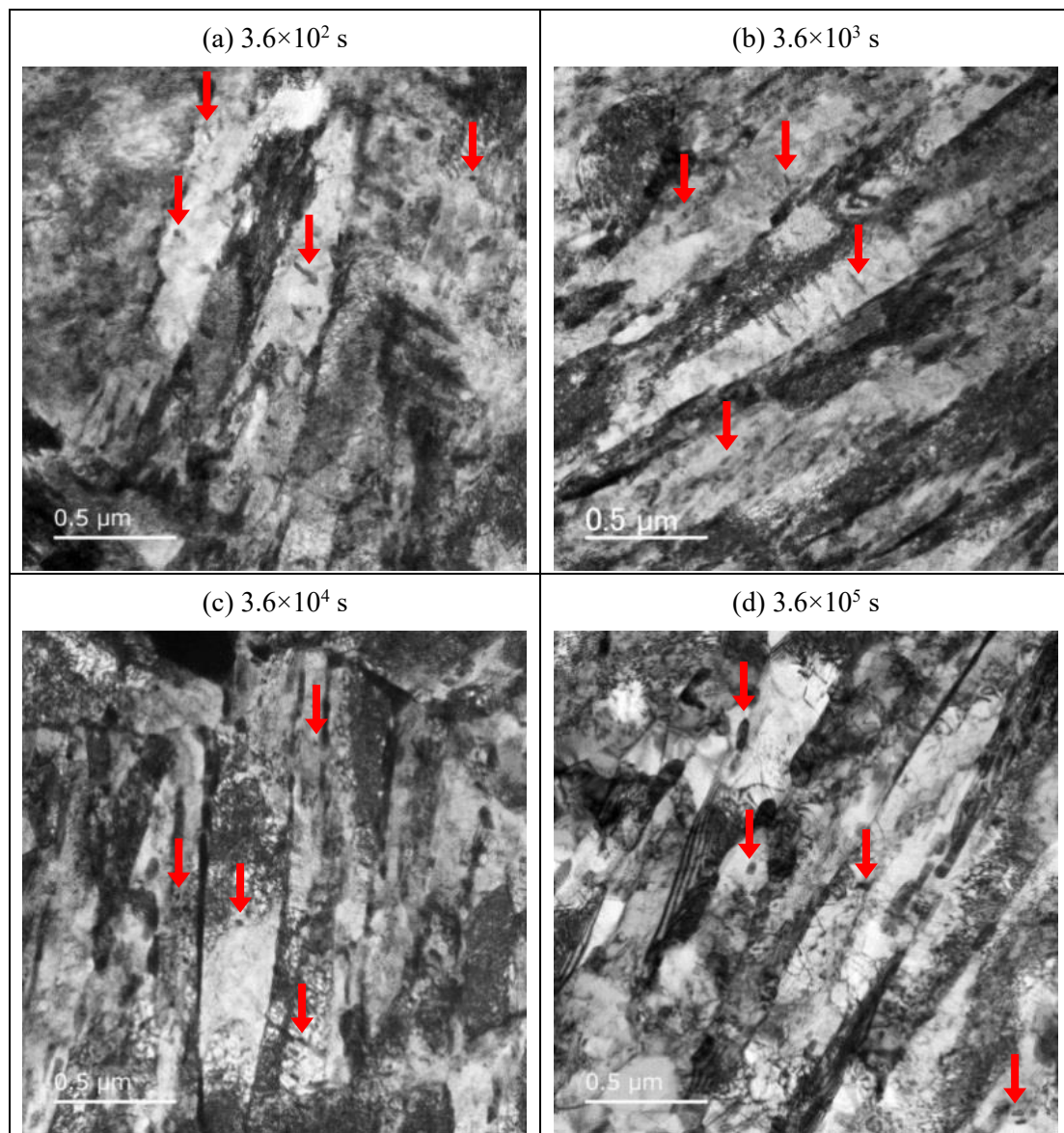


Fig. 2-15 873 K での焼戻し時間を変化させた鋼 C の TEM 写真
(図中の矢印はセメントイトを示す)

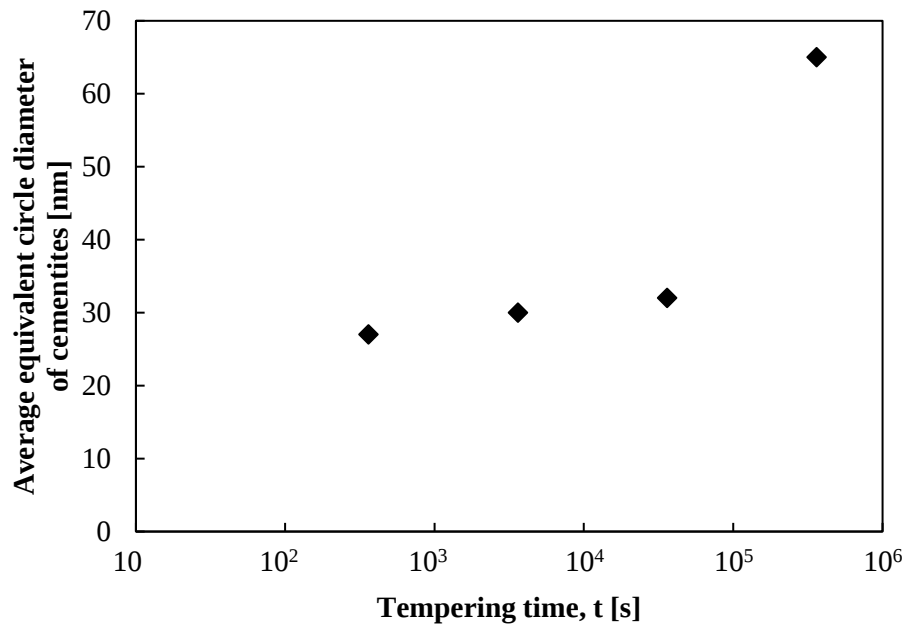


Fig. 2-16 873 K での焼戻し時間を変化させた鋼 C のセメンタイトのサイズ

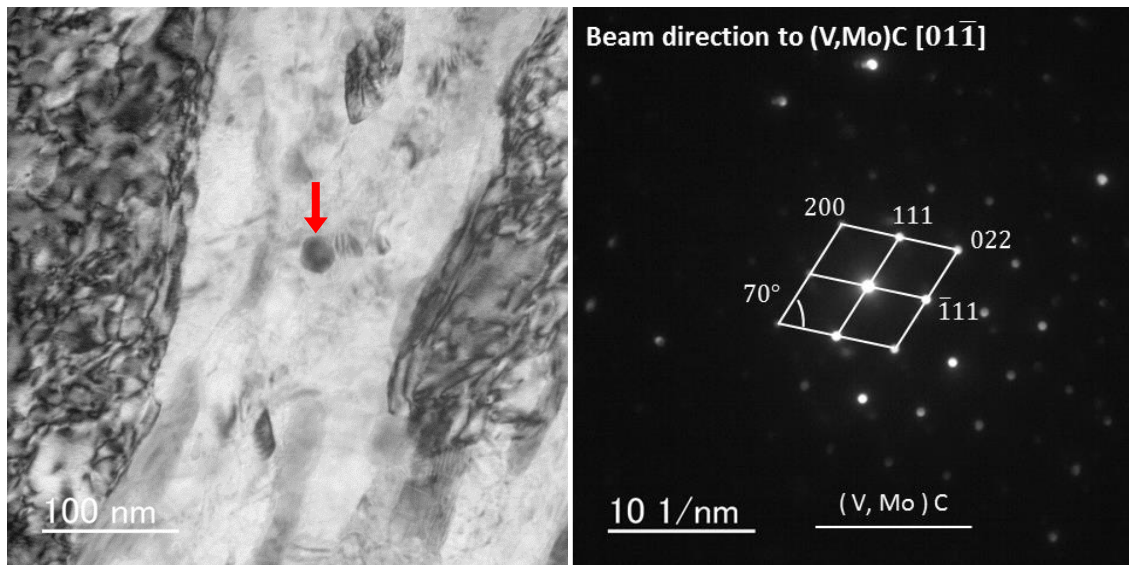


Fig. 2-17 873 K、 3.6×10^3 s で焼戻しした鋼 C における V、Mo 炭化物の TEM 明視野像と電子線回折像

2.4 考察

2.4.1 転位の減少機構

転位の減少機構は、前述の通り、異符号の転位対の合体消滅が支配的であるとの結果が得られた。この妥当性について、ブロック径(d)と転位同士の間隔から考察を加える。 d と ρ が最

も小さい材料は鋼 C ($d = 1.6 \mu\text{m}$)の $3.6 \times 10^5 \text{ s}$ 焼戻し材であるが、この材料での転位の平均間隔 λ は、Fig. 2-10 の ρ から、 $\lambda = 1/\sqrt{\rho} = 0.072 \mu\text{m}$ と概算できる。このように、 λ は d の 20 分の 1 以下であるため、焼戻し中に上昇運動等で移動する転位は、ブロック境界に到達する前に他の転位と合体消滅する可能性の方が圧倒的に高いと考えられる。また、 d や ρ が大きいほどこの可能性が高まるため、今回の実験の範囲では、粒界等での転位の吸収よりも、異符号の転位対の合体消滅が支配的であることは妥当と考えられる。

2.4.2 転位密度の減少速度とブロック径の関係

転位密度の減少速度とブロック径の関係について、前章で m と d^{-1} が比例関係であることを述べた。これの物理的意味の仮説として、 m に対して転位線 1 本と接触する析出物(転位の移動の抵抗)の平均個数(N)が影響しており、その N と d に相関がある可能性が挙げられる。この仮説について、以下により詳細に述べる。単位長さの転位に接触する析出物個数(N_0)を析出物の平均粒子間距離(λ_0)で表すと、式(2-10)のように書ける。

$$N_0 = \frac{1}{\lambda_0} \quad (2-10)$$

次に、1 本の転位が大角粒の端から端まで伸びていると仮定すると、転位線の平均長さは d に比例するため、1 本の転位線と接触する析出物の平均個数(N)は

$$N \propto \frac{d}{\lambda_0} \quad (2-11)$$

となる。このように、 N は d と比例関係にあると考えられる。

一方で、 $n = 2$ のときの m は以下のように表される⁽³³⁾。

$$m = 2M\tau \quad (2-12)$$

(M : 転位の上昇運動に対する易動度[$\text{s}^{-1}\text{Pa}^{-1}$]、 τ : 転位の線張力[N])

転位と析出物の詳細な相互作用は不明であるが、析出物が転位の移動(上昇運動)の抵抗になると考えられている^(20, 21)。この抵抗は、析出物 1 つ当たりの抵抗(R)と析出物の個数の積で表され、 M と反比例すると考えられるので、式(2-11)と式(2-12)から式(2-13)のように表せる。

$$m = 2M\tau \propto (NR)^{-1} \propto \frac{\lambda_0}{dR} \quad (2-13)$$

したがって、Fig. 2-18 のようなモデルを考えると、 m と d^{-1} が比例関係にあることを説明できる。ここで、転位線 1 本に複数の析出物が接触することが、今回の実験で妥当なのか議論する。本実験の焼戻しで生成する析出物は、Fig. 2-15 と Fig. 2-17 で示したように、セメンタイトと V、Mo 炭化物である。熱力学ソフト Thermo-Calc⁽³⁷⁾でデータベースは TCFE8 を用いて、今回使

用した鋼を 873 K で焼戻した場合を計算すると、体積分率でセメンタイトは 5.8%、V、Mo 炭化物は 0.65%が、それぞれ析出することになる。この結果を用いて、焼戻しが 3.6×10^3 s 時点の鋼 C における析出物のサイズ(円相当径でセメンタイトは約 30 nm、V、Mo 炭化物は約 20 nm)で λ_0 を求めると、セメンタイトは約 0.12 μm 、V、Mo 炭化物は約 0.19 μm となる。なお、 λ_0 の計算には式(2-14)⁽³⁸⁾を用いた。

$$\lambda_0 = 1.25 \sqrt{\frac{\pi \bar{d}^3}{6V \bar{d}} - \frac{\pi \bar{d}^2}{4 \bar{d}}} \quad (2-14)$$

(V : 析出物の体積分率、 $\bar{d}$ 、 $\bar{d}^2$ 、 $\bar{d}^3$: それぞれ d 、 d^2 、 d^3 の平均値)

いずれの λ_0 も d に対して 1/10 程度であるため、今回の実験では 1 本の転位線に複数の析出物が接触しているものと考えられ、上述したモデルと矛盾しない。一方、焼戻し中の析出物のサイズや個数密度の変化は、転位密度の減少速度に影響を及ぼすことが予想されるが、今回は焼戻し中の炭化物の経時変化(核生成、成長など)を十分に検討できておらず、今後の課題である。

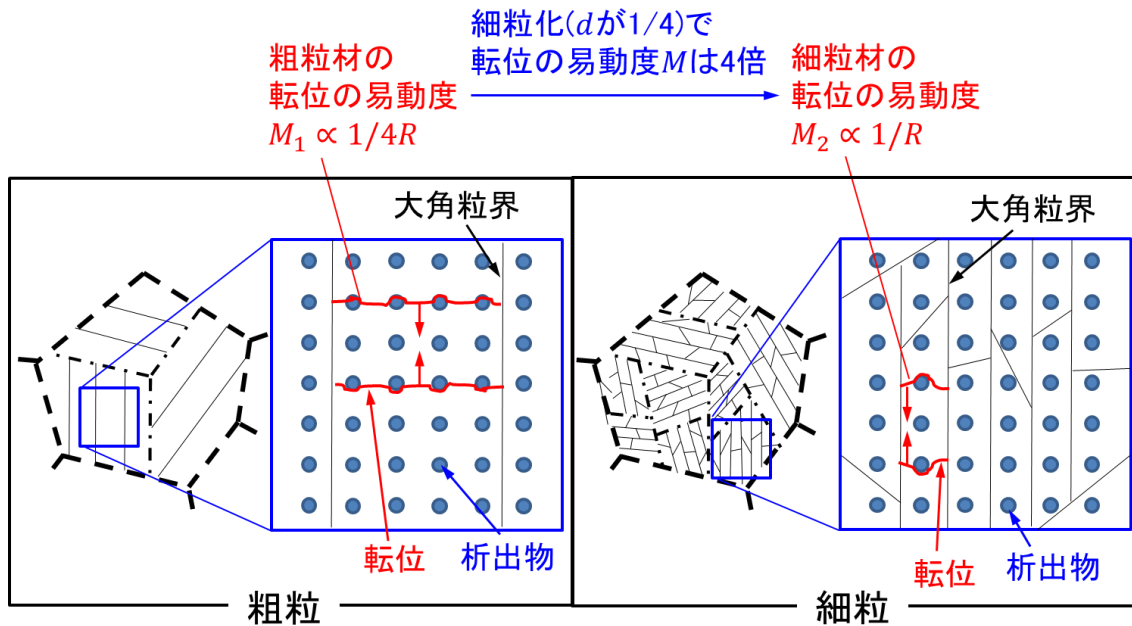


Fig. 2-18 ブロックの微細化による転位の易動度の上昇のモデル(d が 1/4 になった場合の例)

また、式(2-12)から、今回の実験結果を用いれば、 M を算出できる。計算に必要な τ は式(2-15)⁽³⁴⁾から求めた。

$$\tau = \alpha^* \mu b^2 \quad (2-15)$$

(α^* : 定数(今回は 1/2 と仮定)、 μ : 剛性率(Fe の場合は約 80 GPa⁽³⁹⁾))

M は、鋼 A で $1.04 \times 10^{-12} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ 、鋼 B で $1.14 \times 10^{-12} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ 、鋼 C で $1.95 \times 10^{-12} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ とそれぞれ算出された。今回のような試験と解析を行えば、 M という物理パラメータを実験的に求められることも示された。また、 M も m と同様に、ブロック径との相関があり、上述したモデルのように析出物の抵抗によって値が変わるものと考えられる。

上記以外にも、転位密度の減少速度に及ぼす d の影響として、転位が消滅サイトである粒界へ移動するための距離が変化することも挙げられる。しかし、上述した通り、今回は異符号の転位対の合体消滅が支配的であるため、この効果は小さいと考えられる。

2.5 結言

焼戻し中の転位の減少挙動を 0.5C-1Cr-0.7Mo-0.1V 鋼を用いて評価し、転位密度の減少速度に及ぼすブロック径の影響を定量的に調査した。なお、転位の減少速度を示す指標として回復の速度係数を用いた。ブロック径が小さくなるほど、回復の速度係数は大きくなり、転位の減少速度が大きくなることが明らかとなった。このとき、本合金における転位の減少は、異符号の転位対の合体消滅が支配的であると考えられる。これにより、耐水素脆性を高める目的で転位密度を小さくする場合には、細粒な材料が有利であることが明らかになった。

参考文献

- (1) T. Maki: Tekko No Soshikiseigyo (Microstructure Control in Steels), Uchida Rokakuho, Tokyo, (2015).
- (2) E. Snape: *Corrosion*, 23 (1967), 154.
- (3) E. Snape, F. W. Schaller and R. M. F. Jones: *Corrosion*, 25 (1969), 380.
- (4) J. H. Hollomon and L. D. Jaffe: *Trans. Metall. Soc. AIME*, 162 (1945), 223.
- (5) G. Pont, Ph. Maynier and P. F. Martin: *Rev. Metall.*, 64 (1967), 1115.
- (6) G. Pont, Ph. Maynier, J. Dollet and P. Bastien: *Mem. Sci. Rev. Metall.*, 67 (1970), 629.
- (7) R. Blondeau, Ph. Mayhier, J. Dollet and B. Vieillard-Baron: *Proc. 16th Int. Heat Treatment Conf. (Heat Treatment '76)*, Metals Society, London, (1976), 189.
- (8) T. Inoue: *Tetsu-to-Hagané*, 66 (1980), 1532.
- (9) S. C Kennett, G. Krauss and K. O. Findley: *Scr. Mater.*, 107 (2015), 123.
- (10) C. Revilla, B. López and J. M. Rodriguez-Ibabe: *Mater. Des.*, 62 (2014), 296.
- (11) J. Pešička, R. Kužel, A. Dronhofer and G. Eggeler: *Acta Mater.*, 51 (2003), 4847.

- (12) Z. M. Shi, W. Gong, Y. Tomota, S. Harjo, J. Li, B. Chi and J. Pu: *Mater. Charact.*, 107 (2015), 29.
- (13) Z. Hou, R. P. Babu, P. Hedström and J. Odqvist: *Mater. Sci.*, 53 (2018), 6939.
- (14) W. S. Owen: *Trans. Am. Soc. Met.*, 46 (1954), 812.
- (15) E. Biro, J. R. McDermid, J. D. Embury and Y. Zhou: *Metall. Mater. Trans. A*, 41 (2010), 2348.
- (16) S. Zamberger, L. Whitmore, S. Krisam, T. Wojcik and E. Kozeschnik: *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.*, 23 (2015), 055012.
- (17) Y. X Wu, W. W. Sun, M. J. Styles, A. Arlazarov and C. R. Hutchinson: *Acta Mater.*, 159 (2018), 209.
- (18) T. Omura and K. Kobayashi: *Zairyo-to-Kankyo*, 60 (2011), 190.
- (19) P. Rozenak, I. M. Robertson and H. K. Birnbaum: *Acta Metall.*, 38 (1990), 2031.
- (20) M. Otsuka, A. Nozue and R. Horiuchi: *J. Jpn. Inst. Met.*, 46 (1982), 353.
- (21) M. Otsuka, A. Nozue and R. Horiuchi: *J. Jpn. Inst. Met.*, 46 (1982), 362.
- (22) ASTM E112-60T: 1960, Standard Test Methods for Determining Average Grain Size
- (23) T. Ungár and A. Borbély: *Appl. Phys. Lett.*, 69 (1996), 3173.
- (24) J. A. Bearden: *Rev. Mod. Phys.*, 39 (1967), 78.
- (25) T. Ungár, I. Dragomir, Á. Révész and A. Borbély: *J. Appl. Crystallogr.*, 32 (1999), 992.
- (26) F. Yin, T. Hanamura, O. Umezawa and K. Nagai: *Mater. Sci. Eng. A*, 354 (2003), 39.
- (27) T. Ungár, S. Ott, P. G. Sanders, A. Borbély and J. R. Weertman: *Acta Mater.*, 46 (1998), 3693.
- (28) T. Tsuchiyama, Y. Miyamoto and S. Takaki: *ISIJ Int.*, 41 (2001), 1047.
- (29) K. Sato, K. Nomura, Y. Sakakibara, Y. Shioda and N. Sato: *Tetsu-to-Hagané*, 109 (2023), 179.
- (30) S. Morito, H. Yoshida, T. Maki and X. Huang: *Mater. Sci. Eng. A*, 438–440 (2006), 237.
- (31) M. Wilkens: *J. Appl. Crystallogr.*, 12 (1979), 119.
- (32) A. Yoshie, T. Fujita, M. Fujioka, K. Okamoto and H. Morikawa: *Tetsuto-Hagané*, 80 (1994), 914.
- (33) R. Sandström: *Acta Metall.*, 25 (1977), 897.
- (34) M. Kato: *Nyumon Ten-i-ron (Introduction to The Theory of Dislocations)*, 6th ed., Shokabo, Tokyo, (2007).
- (35) S. Yamasaki and T. Takahashi: *Tetsu-to-Hagané*, 83 (1997), 454.

- (36) T. Tsuchida, T. Hara and K. Tsuzaki: *Tetsu-to-Hagané*, 88 (2002), 771.
- (37) J.-O. Andersson, T. Helander, L. Höglund, P. Shi and B. Sundman: *Calphad*, 26 (2002), 273.
- (38) T. Kitaura, H. Hidaka, T. Tsuchiyama and S. Tkaki: *Tetsu-to-Hagané*, 91 (2005), 796.
- (39) S. Iizumi: *Kinzoku Deta Bukku (Metals Data Book)*, ed. by The Japan Institute of Metals and Materials, Maruzen, Tokyo, (1974).

第3章 低合金鋼の焼戻しマルテンサイトの耐水素脆性に及ぼす転位密度の影響

3.1 緒言

第1章では、転位が水素のトラップサイトとなり、耐水素脆性に悪影響を及ぼすと考えられている点について触れたが、水素のトラップサイトや鋼中の水素量の評価方法について、これまでの知見をより詳細に述べる。低合金鋼の焼戻しマルテンサイトにおける水素のトラップサイトについては、多くの研究がなされており⁽¹⁻¹⁴⁾、転位のみでなく、セメンタイトと母相の界面、粒界、マトリクスと非整合なV炭化物やマトリクスと整合なV炭化物などがトラップサイトとして知られている⁽⁷⁻¹³⁾。また、鋼中の水素量の測定方法として、水素昇温脱離分析が一般的であり、この手法では水素が侵入した状態の鋼材の温度を一定速度で上げていき、温度上昇によって鋼材から脱離した水素の量を測る。このとき、トラップサイトごとに水素を補足するエネルギーが異なるため、水素が脱離する温度も異なるという特徴があり、トラップサイトごとの水素量を観測できる可能性がある。しかし、この測定法で焼戻しマルテンサイト鋼を分析すると、複数のトラップサイトに捕捉された水素が狭い温度範囲(300～500 K)で鋼材から脱離するため、複数の水素の放出ピークが重畳して、1つのピークのように観測され、トラップサイトごとの水素量を直接観察することはできない。焼戻しマルテンサイト鋼の水素昇温脱離分析の測定結果の模式図を Fig. 3-1 に示す。この図のように、複数のピークが重畳した結果が得られるので、ガウス関数などの分布関数を用いてピーク分離を行うことで、トラップサイトごとの水素量の評価も試みられている⁽¹⁰⁻¹³⁾。なお、Fig. 3-1 では、水素のトラップサイトとして、セメンタイトと母相の界面⁽¹⁵⁾(A0)、転位⁽¹⁶⁾(A1)、粒界⁽¹⁶⁾(A2)、マトリクスと非整合なV炭化物(V1)およびマトリクスと整合なV炭化物(V2)の5つを考慮し、ピーク分離した例⁽¹²⁾を示した。このように、鋼中の水素量をトラップサイトごとに分析する手法が確立されつつある。

一方で、各トラップサイトの水素量を個別に変えた上で、耐水素脆性を評価した例⁽¹⁷⁾はあまり多くなく、特に転位密度を系統的に変えたデータは十分でない。そこで、本研究では低合金鋼の焼戻しマルテンサイトにおいて、転位密度が及ぼす耐水素脆性と侵入水素量への影響を系統的に調査した。この調査では、焼戻し温度を変えることで、転位密度が異なる材料を用意するが、強度も同時に変わってしまうという問題がある。これに対して、今回はC含有量を変えた材料も用意することで、強度が同じであっても転位密度は異なる材料を得ることとした。

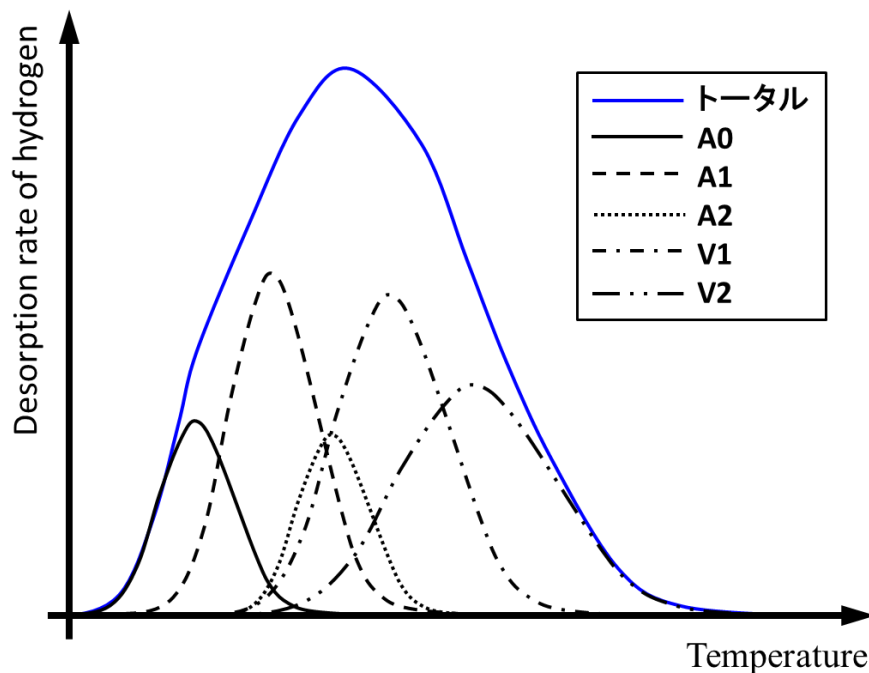


Fig. 3-1 焼戻しマルテンサイトにおける水素昇温脱離プロファイルの模式図

3.2 実験方法

3.2.1 供試材

Table 3-1 に供試材の成分を示す。供試材は、焼戻し中の転位密度の減少を観察しやすくするために、焼戻し軟化抵抗の高いCr-Mo鋼とし、第2章で用いた0.5%C材質をベースにC含有量を0.15～0.5%の範囲で変化させた。これは前述の通り同じ強度であっても、異なる転位密度の材料を用意するためである。これらの成分の鋼を、真空溶解で50 kgのインゴットとして溶製した後、熱間鍛造によって厚さ50 mmのブロックを作製した。その後、これらのブロックを1523 Kに再加熱後、熱間圧延にて厚さ15 mmの鋼板とした。これらの鋼板に2回の焼入れ処理(1回目:1223 K×30 min後に水冷、2回目:1193 K×30 min後に水冷)を施した。これは、繰り返しの熱処理によって、旧 γ 粒径を10 μm 程度に揃える目的がある。その後、焼戻しを918～997 Kで60 min行って空冷し、供試材とした。この焼戻し温度は、降伏強度で800～1000 MPaの材料が得られるように設定した。なお、熱間圧延から焼戻しまでの工程はFig. 3-2に図示した通りである。

Table 3-1 供試材の成分(mass%)

C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	V	Ti	Nb
0.14	0.29	0.40	0.012	0.0007	0.99	0.67	0.100	0.007	0.015
0.25	0.29	0.39	0.012	0.0009	0.99	0.69	0.097	0.007	0.016
0.50	0.29	0.40	0.010	0.0008	0.99	0.68	0.097	0.007	0.015

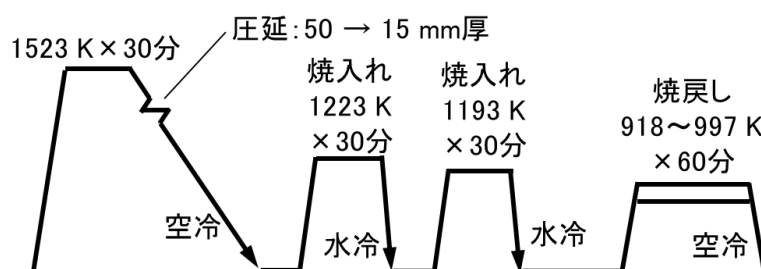


Fig. 3-2 圧延と熱処理の条件

3. 2. 2 金属組織の観察と強度の評価

本実験で用意した材料について、まずは耐水素脆性に影響する金属組織の因子と強度を評価した。金属組織としては、旧 γ 粒径、ブロック径、炭化物および転位密度を調査した。それぞれの調査方法について、以下に詳細を示す。

旧 γ 粒径を調査するため、焼入れまま材を用いて光学顕微鏡で組織を観察した。試験片は、第2章での試験と同様に、鋼板の肉厚中央部から採取し、観察面は圧延方向×肉厚方向の面とした。前処理として、試験片を鏡面に研磨した後に、旧 γ 粒界を現出するための腐食を行った。腐食には、純水(1850 g)、界面活性剤(100 g)、ピクリン酸(45 g)、塩化ナトリウム(3 g)および硫酸ナトリウム(1.85 g)を混合させた溶液を用いて、この溶液に試験片を約 10 分間浸漬させた。旧 γ 粒径は、光学顕微鏡写真を用いて、切断法⁽¹⁸⁾で求めた。各光学顕微鏡写真において、格子状に縦横にそれぞれ 5 本ずつ直線を引き、この直線が横切る旧 γ 粒の数を計測した。

ブロック径は焼入れまま材の EBSD 測定の結果から求めた。試験片は、第2章での試験と同様に、鋼板の肉厚中央部から採取し、観察面は圧延方向×板厚方向の面とした。測定の前処理として、試験片を鏡面に研磨し、コロイダルシリカ研磨を行った。これは試験片の表面の加工層を除去するためである。測定には ELIONIX 社製の SEM の ERA-8900FE を用いた。測定条件として、加速電圧は 25 kV、ワーキングディスタンスは 15 mm とし、測定領域は 50

$\mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$ で、測定ピッチは $0.05 \mu\text{m}$ とした。測定データは TSL 社製のソフトウェアである OIM Data Collection と OIM Analysis で解析した。

炭化物は、焼戻し材を用いて SEM で観察した。試験片は、光学顕微鏡観察や EBSD と同様に、鋼板の肉厚中央部から採取し、観察面は圧延方向×板厚方向の面である。前処理として、試験片を鏡面研磨した後に、ナイトール(体積分率でエタノール 98%と硝酸 2%の混合液)で腐食し、金属組織を現出させた。SEM は ELIONIX 社製の SEM の ERA-8900FE を使用し、加速電圧は 25 kV、ワーキングディスタンスは 15 mm とした。

転位密度は X 線回折のラインプロファイルから評価した。試験片は、鋼板の肉厚中央部から圧延方向 20 mm×板幅方向 20 mm×板厚方向 2 mm で採取し、20 mm 角の面を測定面とした。前処理として、試験片を鏡面研磨し、その後に過塩素酸と酢酸を用いた電解研磨によって試験片の表面を $50 \mu\text{m}$ 程度研磨した。この電解研磨は、試験片表面の加工層の除去が目的である。X 線源は Cu K_{α} 線を用いた。得られたラインプロファイルから、Fe bcc の(110)、(200)、(211)、(220)、(310) および (222)の 6 つの結晶面の回折ピークの半価幅を算出し、modified Williamson-Hall 法と modified Warren-Averbach 法⁽¹⁹⁾を用いて、転位密度を解析した。なお、詳細な解析方法は「2.2.3 転位密度の評価」に記したとおりである。

強度は丸棒を用いた常温の引張試験で評価した。試験片は、評価部の直径が 6 mm で標点間距離 30 mm のサイズのものを、引張方向と圧延方向が平行になるように採取した。試験は、クロスヘッドスピードで制御し、ひずみ量 1%までは 1 mm/min、ひずみ 1%以上の領域では 10 mm/min の速度とした。降伏強度(Yield Stress: YS)は 0.2%耐力とし、試験の N 数は 2 で平均値を用いることとした。

3.2.3 耐水素脆性の評価

耐水素脆性を評価するため、湿潤硫化水素(H_2S)環境中での四点曲げ試験⁽²⁰⁾を行った。試験の模式図を Fig. 3-3 に示す。試験片は、圧延方向 75 mm×板幅方向 10 mm×板厚方向 2 mm の大きさで、板厚方向の 1/4 位置から採取した。これは中心偏析が試験に影響を及ぼすのを回避するためである。負荷応力は、全ての試験片で YS の 90%を超えないように、683 MPa とし、この応力に相当するひずみ量を与えた状態で湿潤 H_2S 環境に浸漬した。このように、試験中の転位の増加を避ける試験条件とした。なお、ひずみ量は試験片に貼り付けたひずみゲージで確認し、ひずみゲージは試験片を試験溶液へ浸漬する前に除去した。ひずみゲージの貼り付け位置や試験片を押し込む位置は Fig. 3-3 に示したとおりである。試験溶液は、NACE TM0177⁽²¹⁾に記載の Solution A とし、この溶液に 1bar の H_2S を飽和させた状態で、

試験片を 336 時間(2 週間)浸漬した。N 数 3 で試験し、1 本以上で破断が生じた場合に不合格とした。浸漬期間について、あまり長すぎると、鋼材表面にできた腐食生成物が水素の侵入を抑制し、鋼中の水素量が減ることが知られており⁽²²⁾、水素脆化割れも生じにくくなると考えられるため、今回は 336 時間(2 週間)とした。浸漬期間の影響については、追加検討の余地がある。

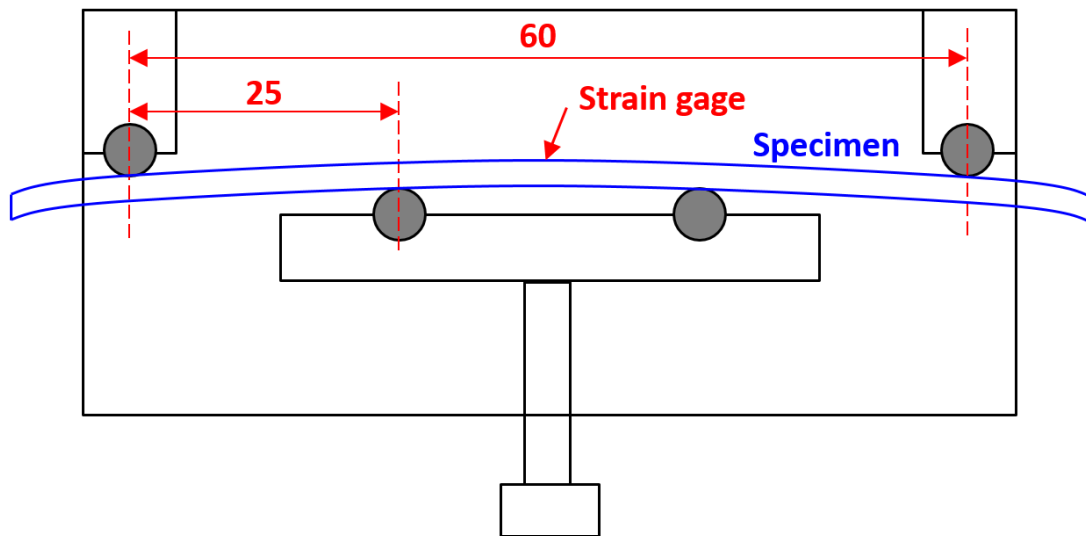


Fig. 3-3 四点曲げ試験の模式図

3. 2. 4 侵入水素量の評価

湿潤 H_2S 環境における焼戻しマルテンサイト鋼への侵入水素量を評価すべく、水素昇温脱離分析を行った。試験片は、圧延方向 20 mm ×板幅方向 10 mm ×板厚方向 1 mm の大きさで、板厚方向の $1/4$ 位置から採取した。この試験片を、四点曲げ試験と同じ環境(1 bar の H_2S を飽和させた NACE TM0177 Solution A)に 48 時間浸漬させて、鋼材へ水素を侵入させた。浸漬期間は上述の通り、あまり長すぎると、鋼材表面にできた腐食生成物が水素の侵入を抑制し、鋼中の水素量が減る⁽²²⁾ため、四点曲げ試験の期間より短くし、水素量が多いタイミングを狙った。この試験環境において、室温での低合金焼戻しマルテンサイト鋼中の水素の拡散係数 (D_H)は約 $5.0 \times 10^{-5}\text{ mm}^2/\text{s}$ であり⁽²²⁾、 $t = 48$ 時間でのおよその拡散距離($\sqrt{D_H t}$)を計算すると 2.9 mm である。ここから、厚さ 1 mm の試験片中に水素が均一に拡散するには、十分な時間であると言える。なお、 D_H は転位密度によって変化する⁽²³⁾が、今回の焼戻し温度の範囲では D_H の変化はそれほど大きくなく、転位密度が大きい材料であっても水素は十分に拡散すると

考える。水素昇温脱離分析では、223～673 K の温度範囲を 100 K/h の速度で昇温し、試験片から脱離する水素の量を測った。なお、試験片を試験溶液から取り出ししてから、水素昇温脱離分析までの間は液体窒素中で保管し、水素の脱離を防止した。

3.3 結果

3.3.1 金属組織と強度の関係

Fig. 3-4 に焼入れまま材の光学顕微鏡写真を示す。また、図中に切断法で求めた旧 γ 粒径を併記した。旧 γ 粒径は、C 含有量によらず 11 μm 程度であり、今回の試験では旧 γ 粒径の影響を受けない条件となっていることが確認できた。

Fig. 3-5 に焼入れまま材の結晶方位マップを示す。図中には OIM Analysis で算出したブロック径も併せて記した。上述の通り、旧 γ 粒径は揃えた材料であるが、ブロック径は C 含有量が多いほど小さい。この C 量の増加によるブロックの微細化は過去にも確認されており、その理由は以下のように考えられている⁽²⁴⁾。まず、C 含有量の増加によって、マルテンサイト変態開始温度(M_s 点)の低下と変態前の γ の固溶強化が生じ、マルテンサイト変態時の γ の強度が上昇する⁽²⁵⁾。 γ の強度が上昇すると、マルテンサイト変態時に γ での塑性緩和が起こりにくなり、より頻繁に自己緩和が生じるため、複数のバリエントが生成しやすくなり、ブロックが細粒化すると考えられている⁽²⁴⁾。今回も過去知見⁽²⁴⁾と同様の結果が確認された。また、詳細は後述するが、この細粒化効果を利用することが、強度が同じであっても転位密度は異なる材料を得るための工夫である。

Fig. 3-6 に焼戻し材の SEM 写真を示す。写真中の白点部分がセメンタイトであり、いずれの材質でも多数のセメンタイトが析出している。C 含有量の増加に伴って、セメンタイトの数は増加し、そのサイズも粗大化する傾向である。また、焼戻し温度が 918～963 K と高いため、セメンタイトは十分に球状化している。さらに、耐水素脆性に悪影響を及ぼす粒界上のフィルム状のセメンタイト^(26, 27)は、観察されなかった。Fig. 3-6 では各材質において、最も低温で焼戻しを施した材料を示したため、他の焼戻し温度の材料でもセメンタイトは多数析出しており、十分に球状化していると考えられる。

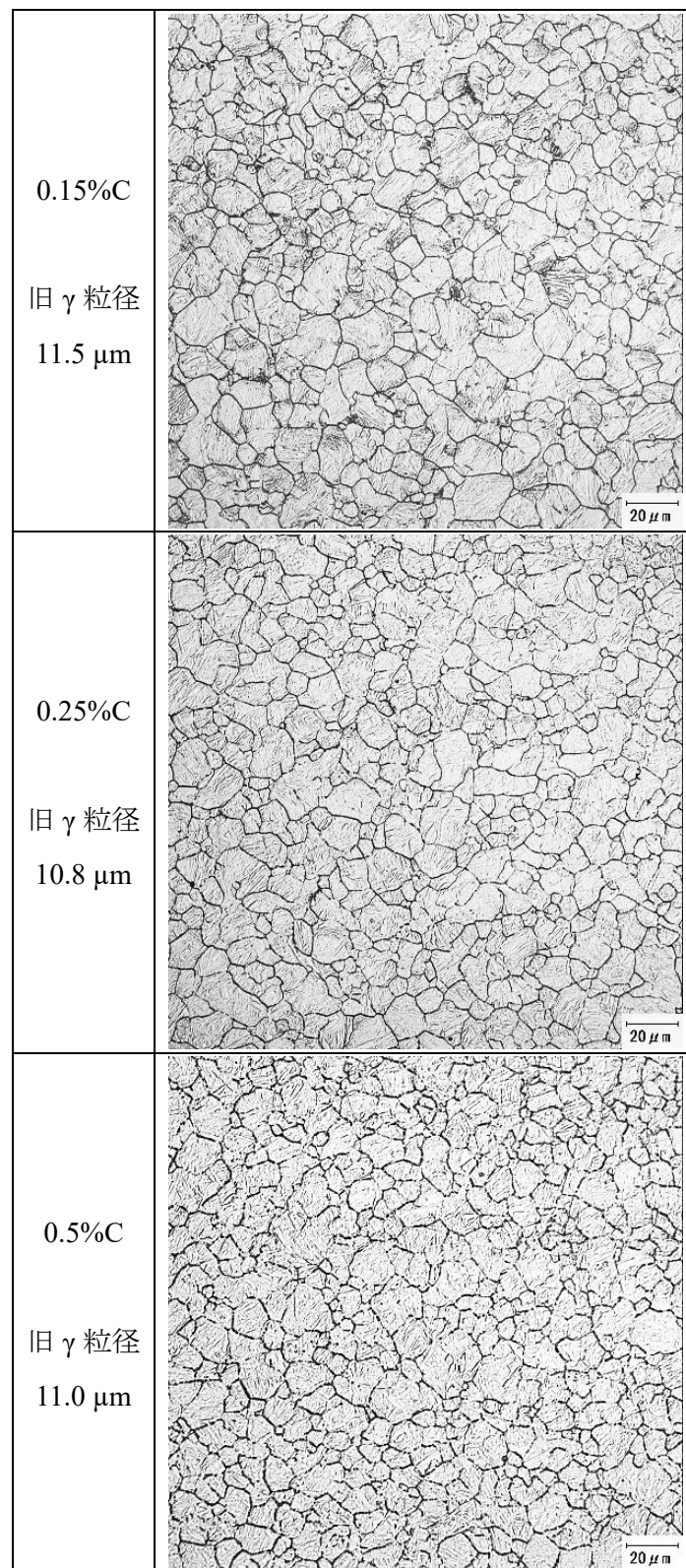


Fig. 3-4 焼入れまま材の光学顕微鏡写真

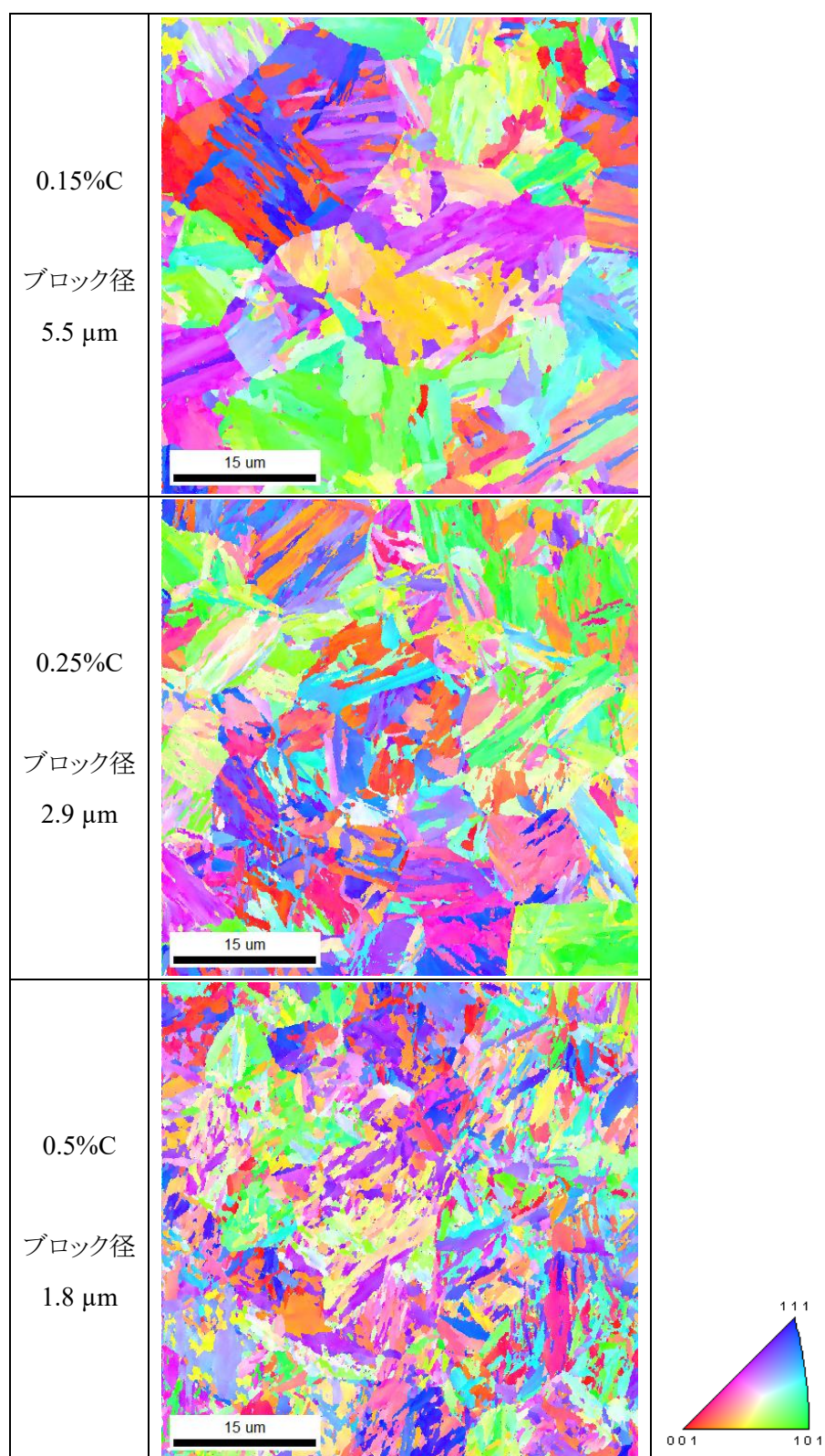


Fig. 3-5 EBSD から得られた焼入れまま材の結晶方位マップ

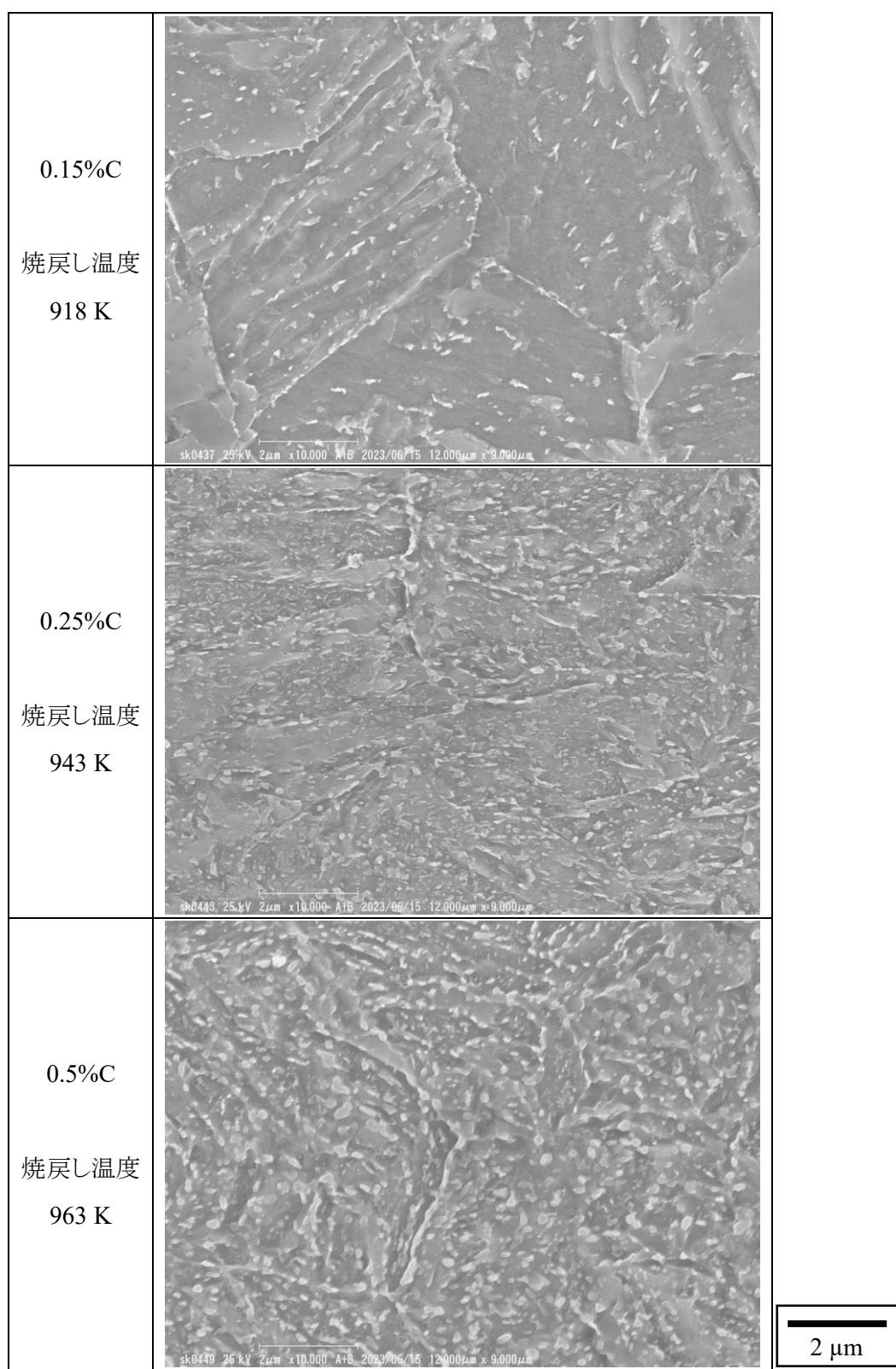


Fig. 3-6 焼戻し材の SEM 写真

Fig. 3-7 に焼入れまま材の転位密度を示す。焼入れままでの転位密度は、0.15%C では $6.6 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$ であり、0.5%C では $2.2 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$ であり、C 含有量の増加によって約 3 倍となった。このような C 含有量の増加による焼入れままでの転位密度の上昇は、過去にも TEM 観察⁽²⁸⁾ で確認されており、今回も同様の結果が得られている。これは C 含有量の増加によってマルテンサイト変態時の体積膨張量が増加するため、導入される転位も増えたものと考えられている⁽²⁸⁾。また、転位密度と同時に解析できる M^* と q についても、Fig. 3-8 と Fig. 3-9 にそれぞれ示す。 M^* はいずれも 2.0 付近であり、第 2 章と同様に 1.0 より大きいため、転位はランダムな構造である⁽²⁹⁾。 q は 1.8~2.0 であり、焼入れままでは、らせん転位と刃状転位が半々程度と言える⁽³⁰⁾。なお、焼入れまま材での q は特にバラツキも大きいため、今回の結果では q は C 含有量によらず同程度であり、明瞭な差は確認できなかった。

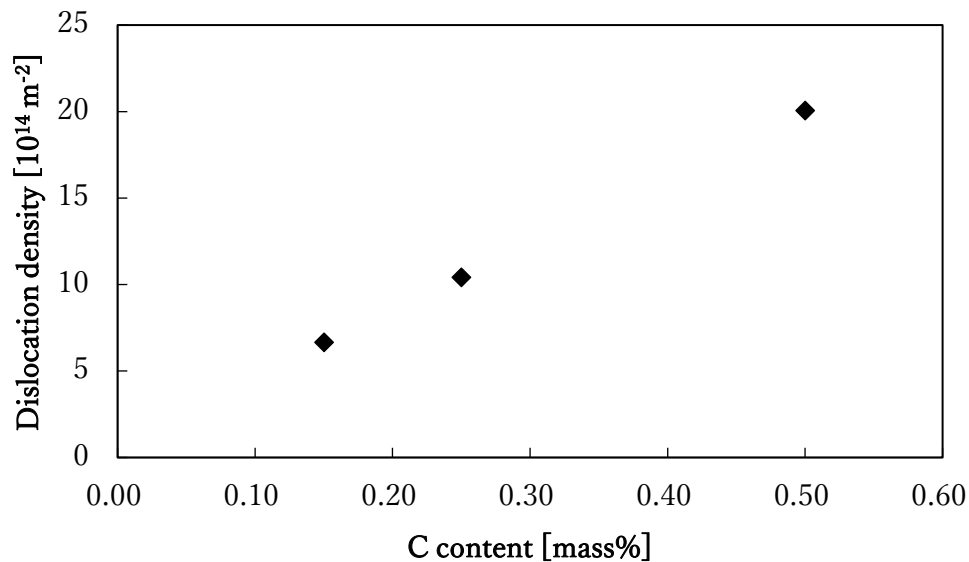


Fig. 3-7 焼入れまま材の転位密度と C 含有量の関係

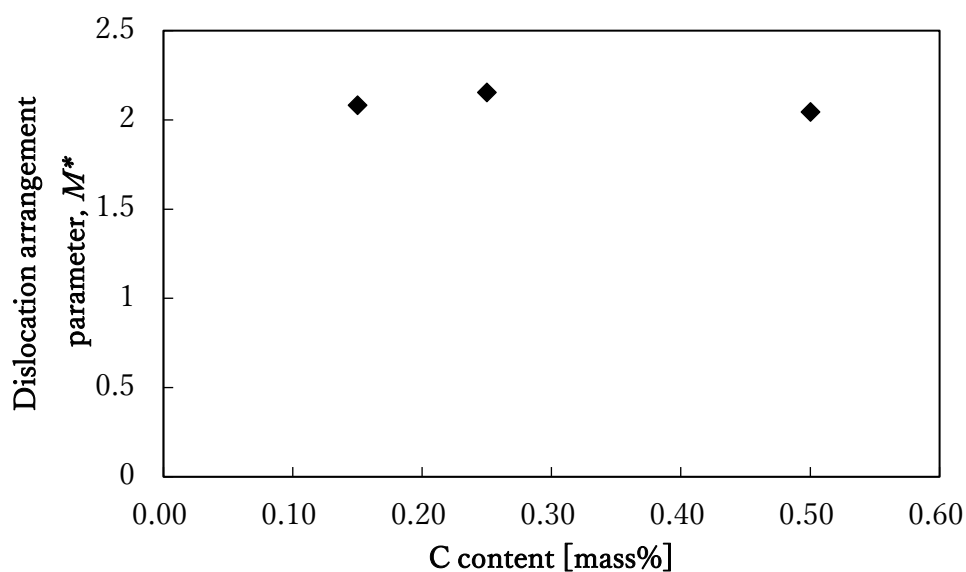


Fig. 3-8 焼入れまま材の M^* とC含有量の関係

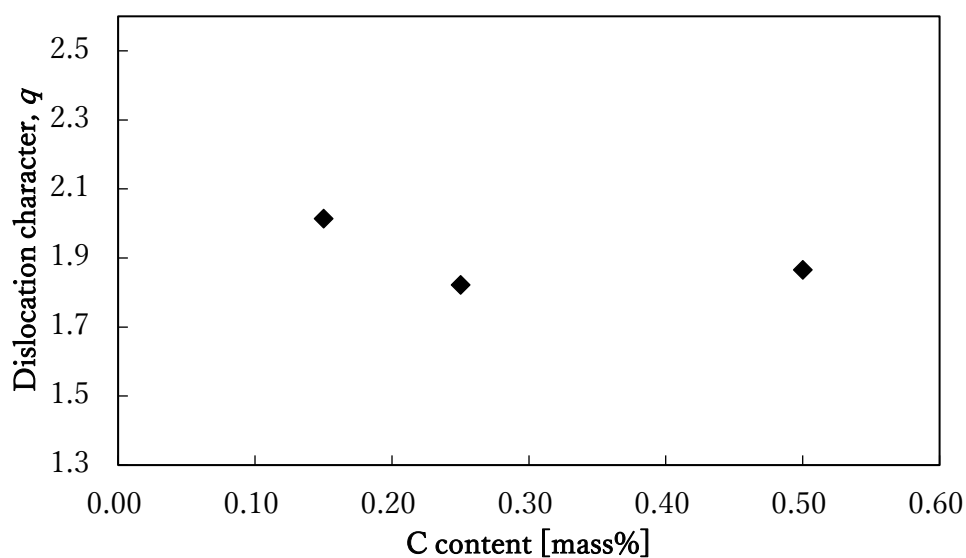


Fig. 3-9 焼入れまま材の q とC含有量の関係

Fig. 3-10 に焼戻し材の転位密度を示す。焼戻し温度が高いほど、焼戻し後の転位密度は小さくなり、C 含有量によらず近い値を取っている。焼入れままでは、Fig. 3-9 の通り、高 C 材ほど転位密度が大きかったため、焼戻し中の転位の減少は高 C 材ほど速かったと言える。これは第 2 章での知見である「ブロック径が小さいほど、焼戻し中の転位密度の減少が速いこと」と矛盾しない。以上のように、焼戻し温度の変化によって、転位密度が $0.7 \sim 4.5 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$ の材料を得ることができた。

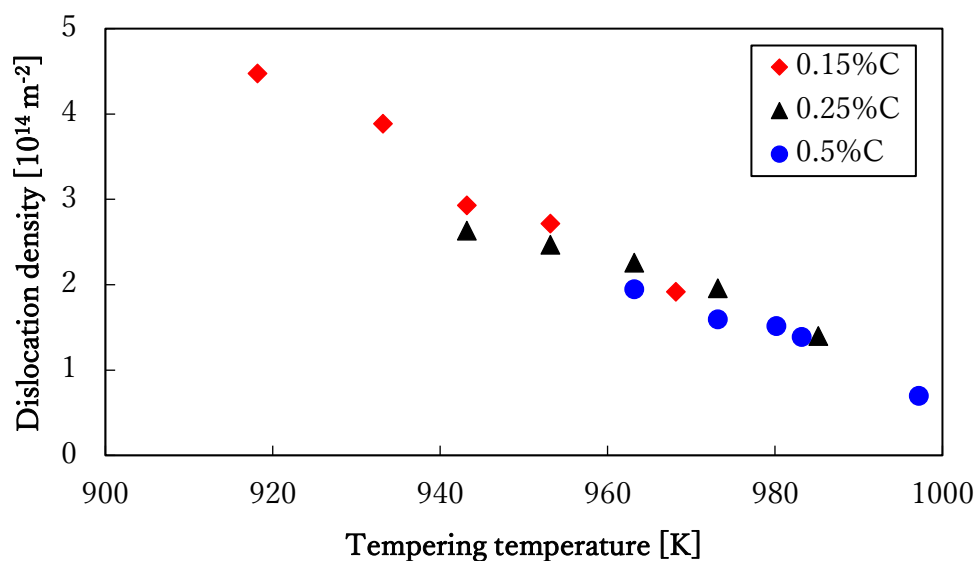


Fig. 3-10 焼戻し材の転位密度と焼戻し温度の関係

Fig. 3-11 に焼戻し材の M^* を、Fig. 3-12 に焼戻し材の q をそれぞれ示す。 M^* は、高温で焼戻しを施すほど若干小さくなる傾向は見られるが、焼戻し後も 2.0 付近であり、第 2 章と同様の結果であった。今回の試験の材料でも、転位はランダムな構造を取っていると言える⁽²⁹⁾。焼戻し後の q は 2.2~2.6 であり、第 2 章と同様の結果であった。今回の試験でも、第 2 章の結果と同様に、焼入れままではらせん転位と刃状転位は半々程度であるが、焼戻しを施すとらせん転位の割合が上昇することが確認できた。

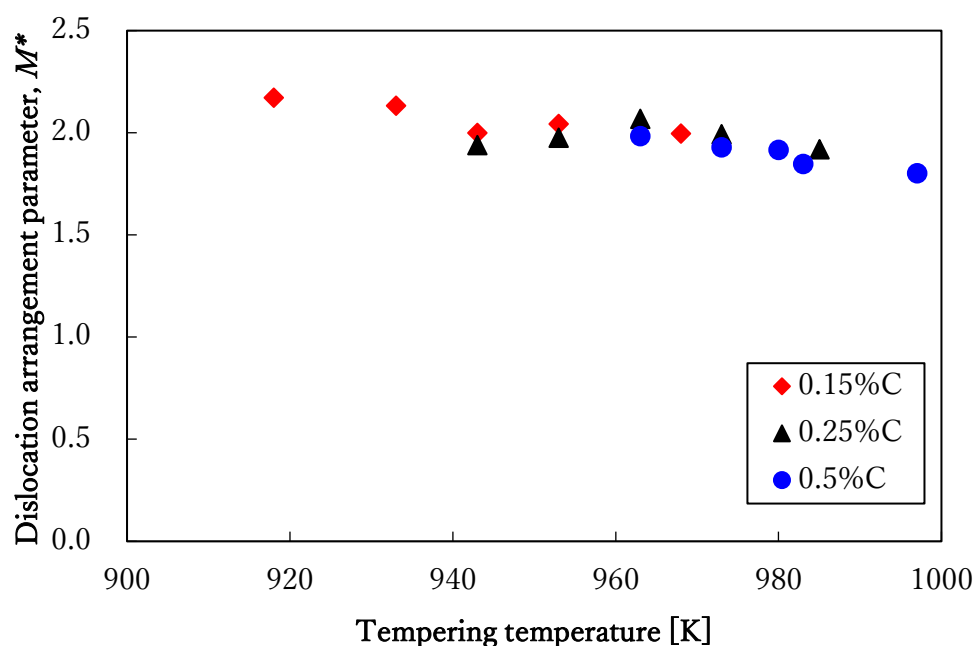


Fig. 3-11 焼戻し材の M^* と焼戻し温度の関係

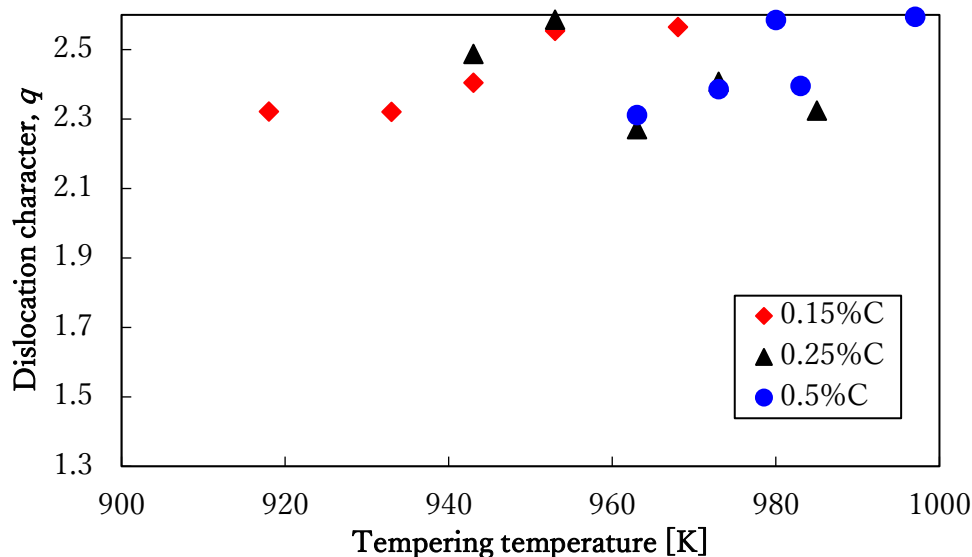


Fig. 3-12 焼戻し材の q と焼戻し温度の関係

Fig. 3-13 と Fig. 3-14 に引張試験で得られた応力—ひずみ曲線の例を示す。Fig. 3-13 に示した通り、0.15%C 鋼の 918 K 焼戻し材のみ降伏現象が確認できない、いわゆるラウンド型の応力—ひずみ曲線であった。0.15%C 鋼の他の焼戻し温度の材料や 0.25%C と 0.5%C の材料は、今回の試験条件の範囲では、Fig. 3-14 に例示した通り、降伏現象が確認できるタイプの応力—ひずみ曲線であった。降伏現象、言い換えると上降伏点が生じる理由としては、侵入型溶質元素による転位の固着(いわゆるコッレル固着)^(31, 32)や可動転位の密度に応じた臨界のせん断応力に必要な外力の変化機構⁽³³⁾が挙げられる。今回の場合は、後者の機構が下記のように関係していると考えられる。0.15%C 鋼の 918 K 焼戻し材のように、焼戻し温度が比較的に低くて可動転位が多い材料では、転位のパイルアップによる応力集中によって低い外力でも、粒界からの転位放出のために必要なせん断応力(臨界粒界せん断応力)を作用させられるので、上降伏点が現れない⁽³³⁾。これに対して、より高い温度で焼戻しを施した材料では、可動転位が少なく、パイルアップによる応力集中が不十分で、臨界粒界せん断応力を作用させるには高い外力が必要となり、上降伏点が生じたものと考えられる⁽³³⁾。

また、いずれの材料でも 0.2%耐力を YS として計測した。なお、降伏現象が確認できた材料での YS はいずれも下降伏応力が 0.2%耐力に相当していた。

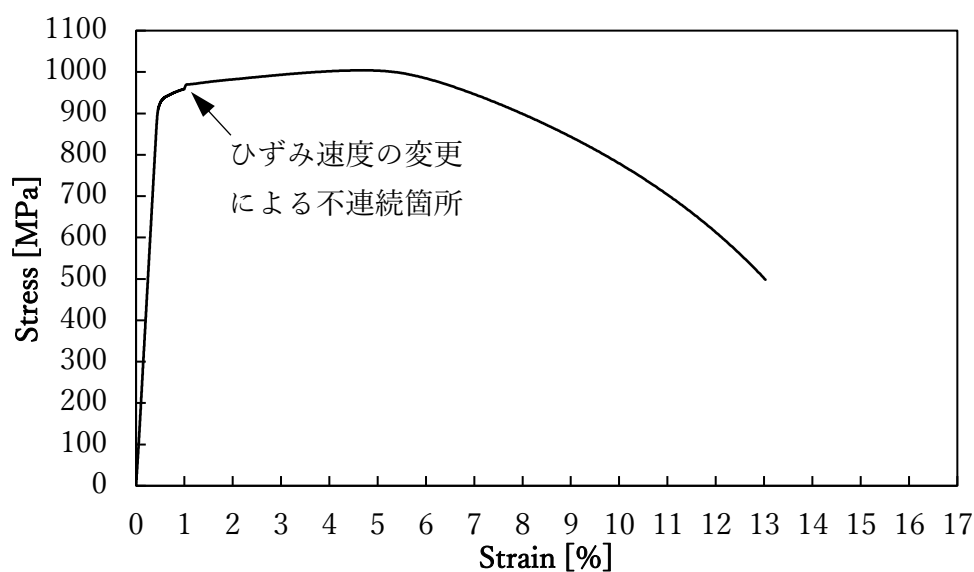


Fig. 3-13 0.15%C 鋼の 918 K 焼戻し材における応力—ひずみ曲線

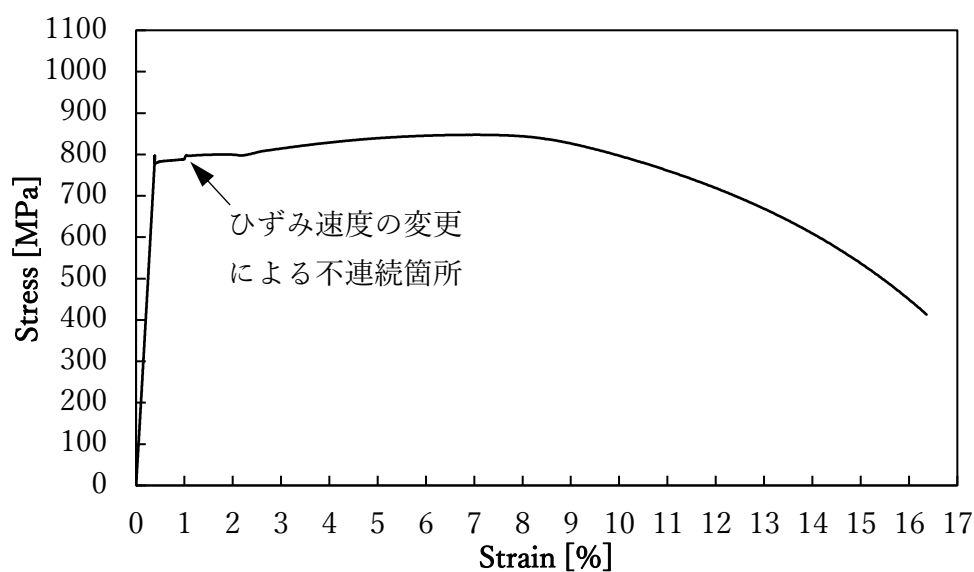


Fig. 3-14 0.15%C 鋼の 968 K 焼戻し材における応力—ひずみ曲線

Fig. 3-15 と Fig. 3-16 に、応力—ひずみ曲線から読み取った YS と引張強度(Tensile stress: TS)と焼戻し温度の関係をそれぞれ示す。焼戻し温度の上昇に伴って、YS と TS はいずれの材料でも低下する。同じ焼戻し温度で比較すると、YS と TS は高 C 材ほど高い。これは Fig. 3-5 で示したブロックの微細化と Fig. 3-6 で観察されたセメントイト数の増加によるものと考えられる。また、Fig. 3-10 で同じ焼戻し温度での転位密度は、C 含有量によらず同程度であったことから、同じ転位密度でも異なる強度の材料が得られている。言い換えると、焼戻し温度と C 含有量を変化させることで、同じ強度であっても異なる転位密度の材料を用意することができた。

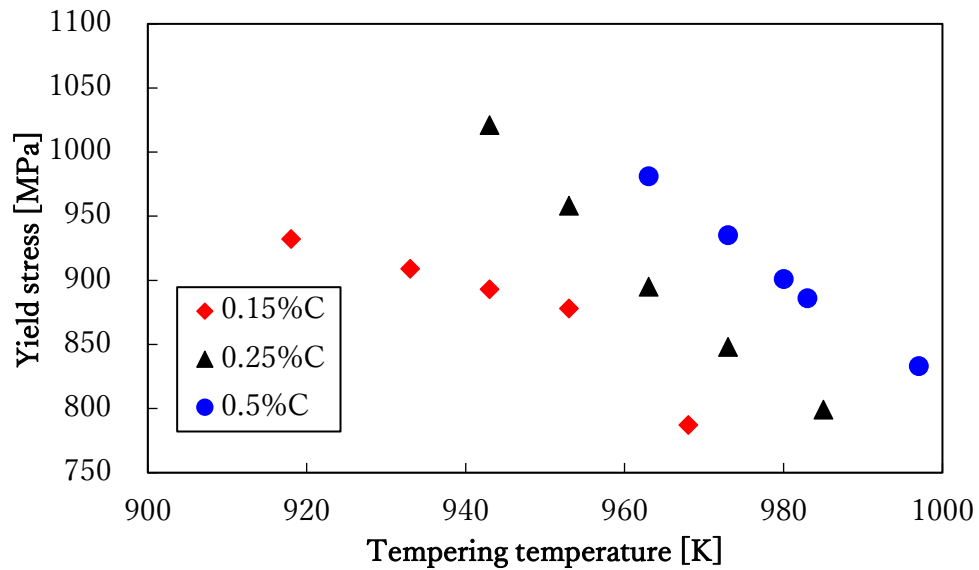


Fig. 3-15 YS の焼戻し曲線

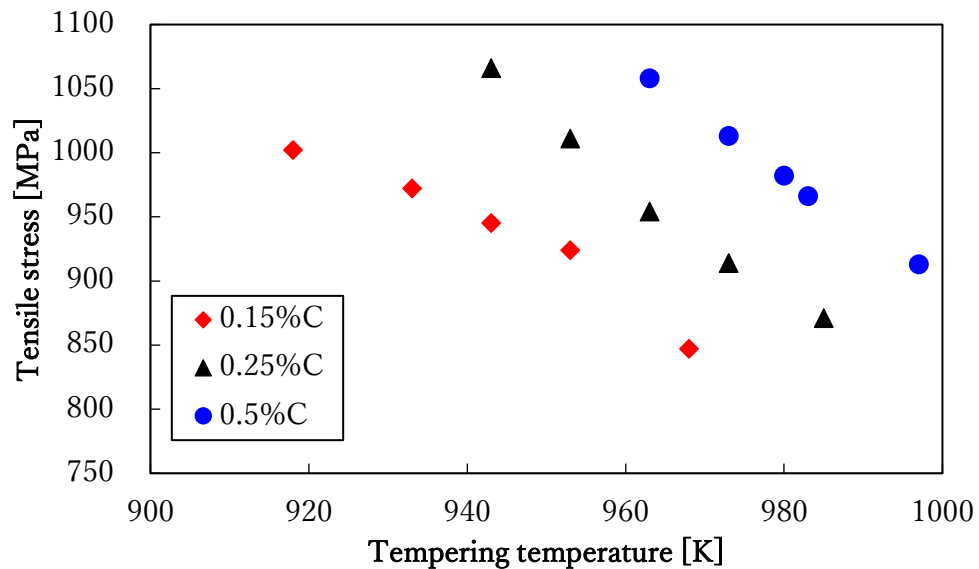


Fig. 3-16 TS の焼戻し曲線

3.3.2 耐水素脆性と転位密度の関係

四点曲げ試験後の試験片で、Fig. 3-17 に腐食生成物除去前の写真の例を、Fig. 3-18 に腐食生成物除去後の写真の例を、それぞれ示す。湿潤 H_2S 環境に 336 時間浸漬することで、激しく腐食しており、0.5%C の 963 K 焼戻し材では割れが生じたが、0.5%C の 973 K 焼戻し材では割れが生じなかった。Fig. 3-19 に、四点曲げ試験の結果を YS と転位密度で整理したものを示す。この図では、転位密度が大きいほど YS も大きくなるという関係も確認できる。また、同

じ転位密度で比較すれば、高 C ほど YS が大きい。これは上述の通り、高 C 化によるブロックの微細化とセメンタイト数の増加によるものと考えられる。四点曲げ試験においては、いずれの鋼でも高強度、高転位密度側で破断が生じるようになるが、割れが発生しない限界の強度は、0.15%C で 787 MPa、0.25%C で 848 MPa、0.5%C で 935 MPa と大きく異なった。一方、転位密度の閾値は C 含有量によらず約 $2.0 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$ であり、大きな差は見られなかった。ここから、耐水素脆性には、強度そのものより転位密度の方が強く影響することが示唆された。

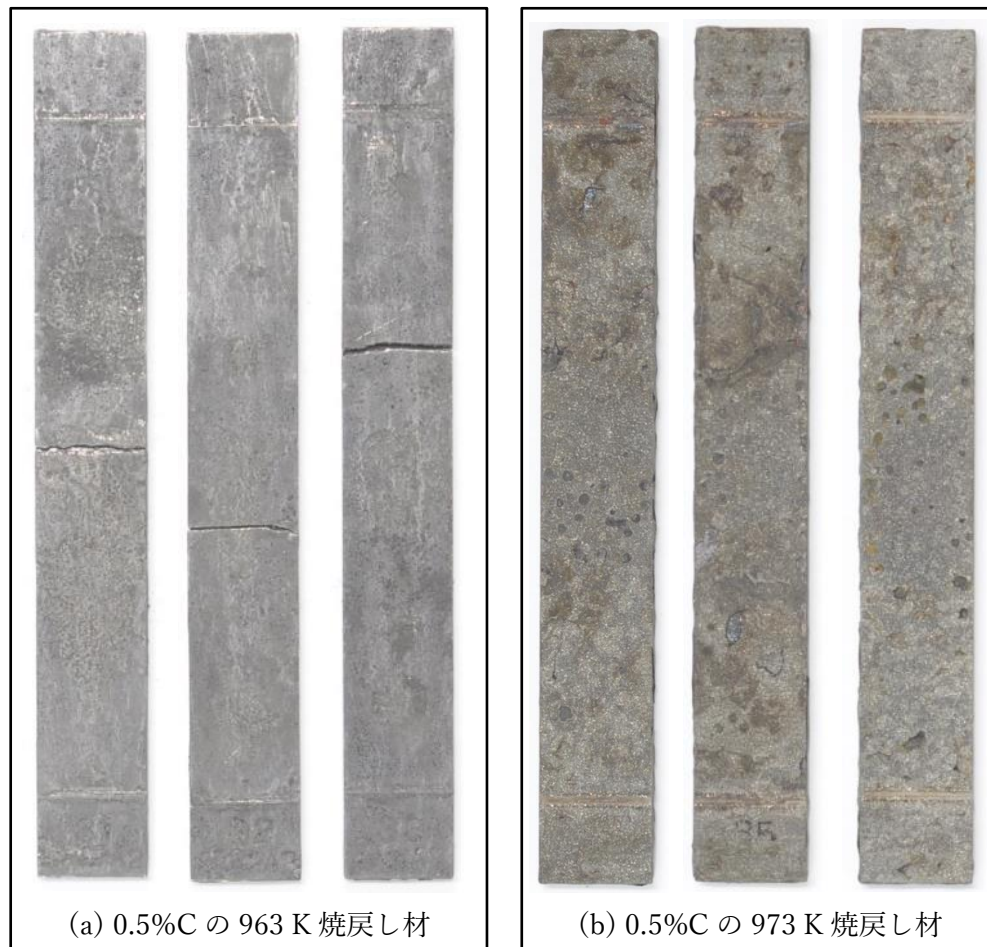


Fig. 3-17 0.5%C における四点曲げ試験後に腐食生成物を除去する前の試験片写真、
(a) 963 K 焼戻し材、(b) 973 K 焼戻し材



Fig. 3-18 0.5%C における四点曲げ試験後に腐食生成物を除去した試験片の写真、
(a) 963 K 焼戻し材、(b) 973 K 焼戻し材

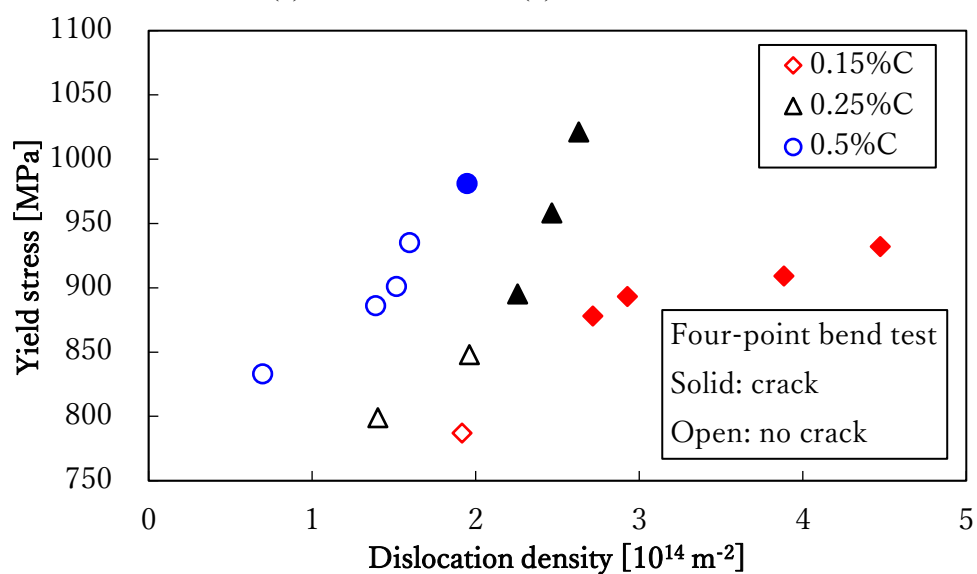


Fig. 3-19 四点曲げ試験における水素脆化割れに及ぼす YS と転位密度の影響

Fig. 3-20 に水素昇温脱離分析の結果の一例を示す。この水素の放出曲線は、前述したように、様々なトラップサイトに捕捉された水素をまとめて観測した状態である。そこで、ガウス関数を用いてピーク分離を行ったが、詳細は次節の「3. 4. 1 水素のトラップサイトと侵入水素量」に記す。また、223～623 K の間で放出された水素を、腐食環境中で鋼材へ侵入した水素とみなして、侵入水素量として転位密度で整理し、Fig. 3-21 にまとめた。今回の実験の範囲では、侵入水素量は、C含有量によらず転位密度で一義的に整理できた。転位密度が大きいほど、侵入水素量も多いが、転位密度が $2.0 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$ 未満では侵入水素量は 1.9 mass ppm でほぼ一定値であった。大気中では Fig. 1-4 のように、0.1 mass ppm オーダーであるため、湿潤硫化水素環境で多量の水素が侵入していることがわかる。また、水素脆化割れは、転位密度が $2.0 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$ 以上の材料で発生する場合があった。このように、侵入水素量が転位密度に強く依存することや、水素脆化と転位密度の定量的な相関が確認できたことは、新しい知見である。

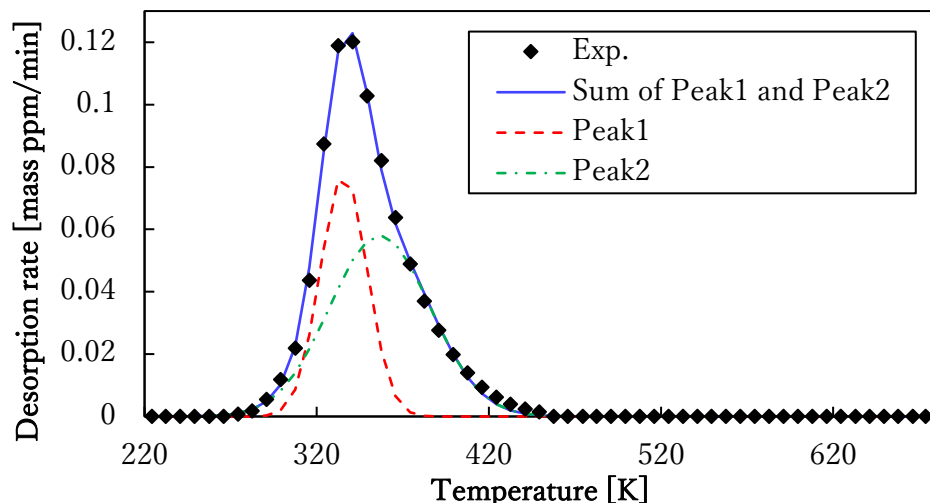


Fig. 3-20 水素昇温脱離分析による水素放出曲線の一例(0.15%C の 918 K 焼戻し材)

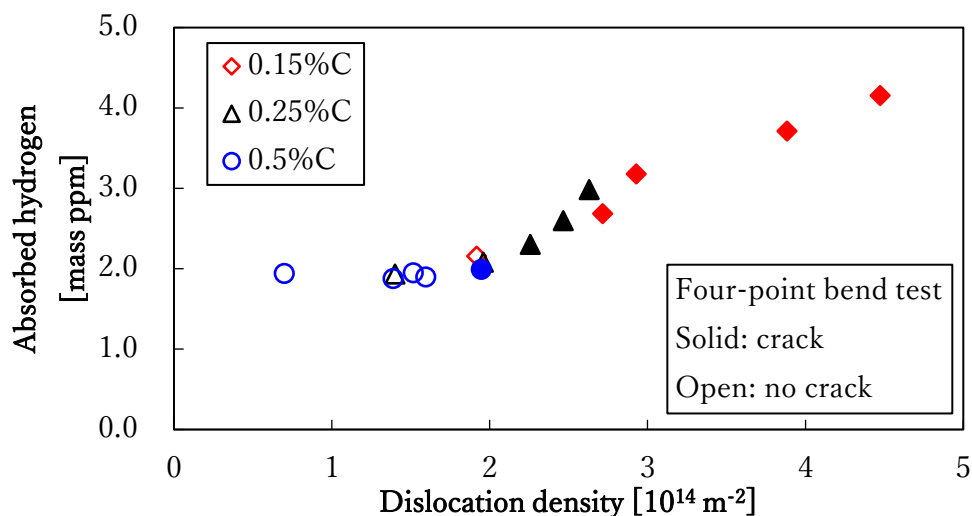


Fig. 3-21 侵入水素量と転位密度の関係

3.4 考察

3.4.1 水素のトラップサイトと侵入水素量

耐水素脆性に及ぼす侵入水素量の影響を詳細に議論すべく、まずはトラップサイトごとの水素量について考察する。前述の通り、水素の放出曲線は複数のピークが重なり合って、1つのピークとして観測されているため、ガウス関数によるピーク分離を行った。Fig. 3-20 中にピーク分離の一例を示したとおり、今回は2つのピークに分離することはできたが、3つ以上に分離するのは困難であった。各トラップサイトの水素トラップエネルギーを実験的に求めれば、より詳細にピーク分離ができるため、この点は今後の課題である。分離したピークを低温側から順に Peak1、Peak2 と呼ぶこととし、それらの頂点温度を Fig. 3-22 と Fig. 3-23 にそれぞれまとめた。ただし、0.25%C の 985 K と 973 K で焼戻しを施した材料はうまくピーク分離ができなかったため、ここでは除外している。頂点温度は、Peak1 で 330 K 付近、Peak2 で 350 K 付近であり、材料ごとに大きな違いは見られなかった。ここから、今回の実験の範囲では、材料ごとに水素のトラップサイトが大きく異なるようなことはなく、かつ Peak1 同士や Peak2 同士で比較すれば、材料が異なっても同じトラップサイトに捕捉された水素について議論できると考えられる。

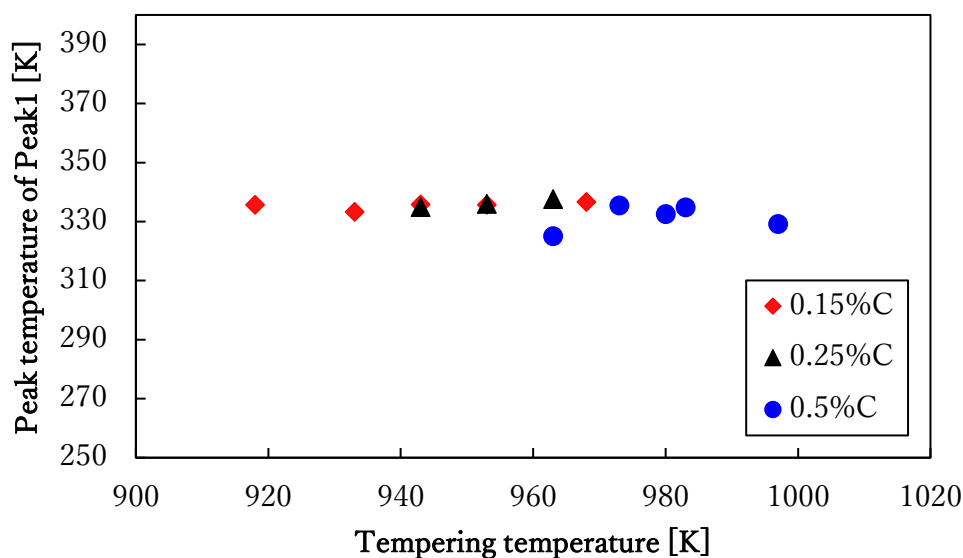


Fig. 3-22 Peak1 の頂点温度と焼戻し温度の関係

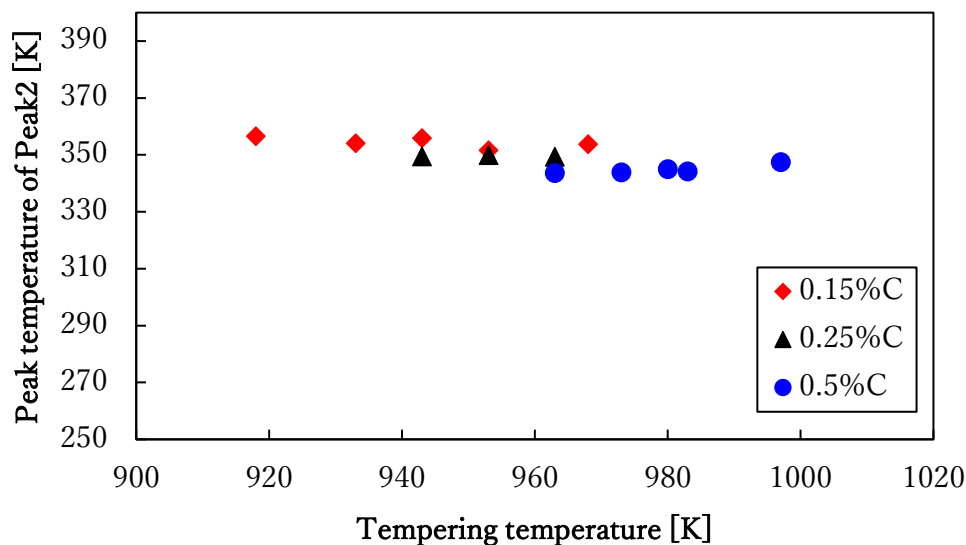


Fig. 3-23 Peak2 の頂点温度と焼戻し温度の関係

次に、Peak1 と Peak2 の面積をそれぞれ求めることで、それぞれの水素量を算出し、Fig. 3-24 にまとめた。合計の水素量は、前述の通り、転位密度が $2.0 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$ 以上では転位密度と正の相関で、転位密度が $2.0 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$ 未満では転位密度によらずほぼ一定値であった。これに対して、Peak1 の水素量は転位密度によらずほぼ一定値であるが、Peak2 の水素量は転位密度が $2.0 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$ 以上の場合は転位密度と正の相関である。ここから、転位に捕捉された水素は Peak2 に含まれていると考えられる。また、焼戻しマルテンサイトを水素昇温脱離法で分析した場合、低温側から、セメンタイトと母相の界面、転位、粒界、マトリクスと非整合なV炭化物およびマトリクスと整合なV炭化物の 5 種類のトラップサイトに捕捉された水素が観測できることが知られている⁽¹²⁾ため、今回の試験では、Peak1 がセメンタイトと母相の界面に捕捉された水素量、Peak2 がそれ以外の 4 種に捕捉された水素量の合計を観測していると考察できる。なお、格子間に存在する水素も観測できていれば、その水素は Peak1 に含まれると推察される。

上記の前提で、格子間水素の量が今回の試験の範囲内ではあまり変化しないと仮定すると、セメンタイトと母相の界面に捕捉された水素量は、転位密度(≒焼戻し温度)や C 含有量にあまり影響を受けなかったと言える。焼戻し温度については、今回の試験では 918～997 K と高いため、いずれの条件でも Fig 3-6 に示したように、セメンタイトは十分に析出しており、かつ十分に球状化していたことにより、水素のトラップ量に明瞭な差がつかなかったと考える。一方、C 含有量が増加すれば、Fig 3-6 のように、セメンタイトの析出量は増えるが、水素のトラップ量には差がつかなかったことになる。この詳細な理由は不明であるが、C 量の増加によるセメンタイトの析出量の増加によって、セメンタイトと母相の界面が変化した可能性が考えられる。例え

ば、セメンタイトのサイズによって界面での水素のトラップ能が変わる場合、水素のトラップ量はセメンタイトの析出量と単純には相関しないと考えられる。C 含有量の増加によるセメンタイトのサイズ分布の変化やセメンタイトのサイズと水素のトラップ能の関係については、追加検討の余地がある。

また、Peak2 の水素量と転位密度の関係について考察する。Fig. 3-24 の通り、Peak2 の水素量は、転位密度が $2.0 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$ 以上の場合には正の相関であり、転位密度が $2.0 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$ 未満の場合には影響が見られなかった。これは、Peak2 の水素量が 4 種のトラップサイトの合計値であるため、転位密度が大きい場合には転位の影響が観察されやすく、転位密度が小さい場合には他のトラップサイトの影響の方が大きくなり、転位の影響を確認しにくくなった可能性がある。各トラップサイトの水素のトラップエネルギーの評価とそれを用いた詳細なピーク分離が今後の課題である。なお、他のトラップサイトの影響として、粒径や V 炭化物が効いている可能性もある。旧 γ 粒径は、Fig. 3-4 で示した通り、11 μm 程度で揃っているため影響しないが、ブロック径は、Fig. 3-5 のように C 含有量によって変わるため、ブロック径の影響については検討の余地がある。しかし、Fig. 3-21 のように、侵入水素量は C 含有量によらず転位密度で一義的に整理できたため、ブロック径の影響は小さいと予想される。V 炭化物については、C 含有量の変化によって析出量が変わり、水素のトラップ量に影響する可能性もあるが、以下の 2 つの理由で今回はその影響は小さいと考える。1 点目は、V 含有量が 0.1%と過去知見⁽¹²⁾の 0.3% に比して小さいため、今回の実験では V 炭化物の析出量がそれほど多くないことである。2 点目は、V 炭化物を析出させる場合、焼戻し温度は 873 K 付近で設定されることが多いが、今回の焼戻し温度は 973 K 付近に設定していることである。焼戻し温度の高温化により、V 炭化物が粗大化し、水素のトラップ能が大きく低下していると考えられる⁽³⁴⁾。

以上のように、今回測定した侵入水素量は、複数のトラップサイトに捕捉された水素を検出しているが、侵入水素量の変化に影響したのは主に転位密度であり、他のトラップサイトの影響は小さいと考察できた。

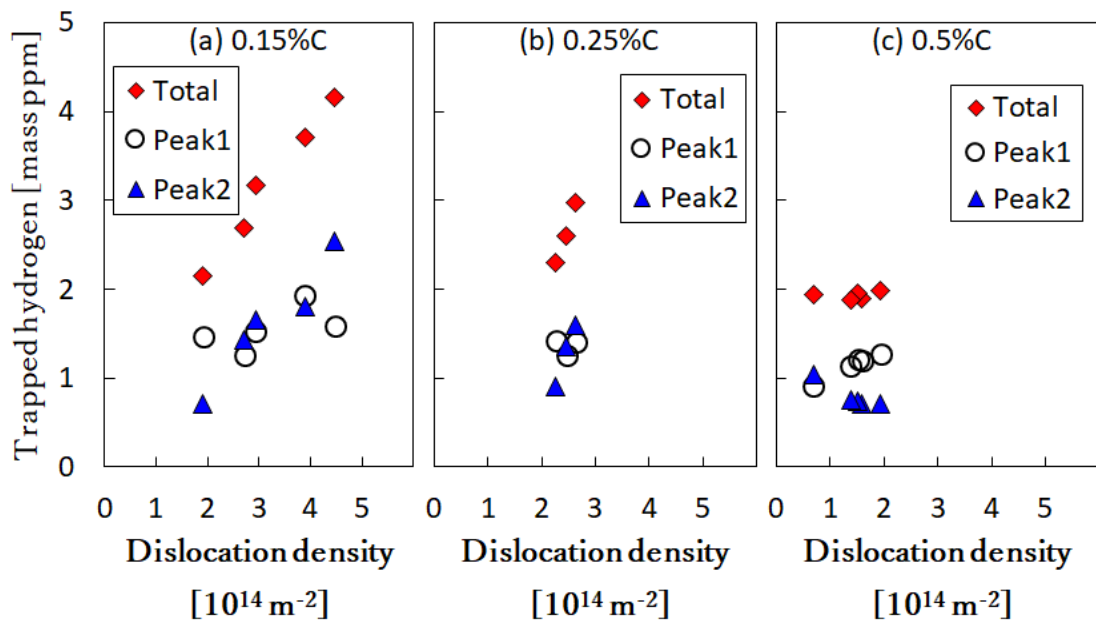


Fig. 3-24 焼戻しマルテンサイトにおけるトラップされた水素量と転位密度の関係

3. 4. 2 耐水素脆性に及ぼす転位密度と侵入水素量の影響

耐水素脆性は、Fig. 3-21 に示した通り、転位密度や侵入水素量の増加によって劣化した。特に、侵入水素量が一定値を超えた場合に、水素脆化割れが生じることは過去にも確認されており、侵入水素量の閾値は限界水素量(H_c)と呼ばれている^(1, 35)。この H_c の考え方をもとに、今回の実験結果を Fig. 3-25 に模式的にまとめた。ここで、 H_c は転位密度(≒強度)に対して、横ばいか右肩下がりであると予測される。実際に、 H_c が強度に対して負の相関になる例は確認されている⁽³⁶⁾が、これは強度が高い材料ほど負荷応力が高いため、負荷応力の影響がある。負荷応力が今回の試験のように一定の場合、 H_c は強度の影響を受けないことが確認されている⁽³⁵⁾。そこで、今回の Fig. 3-25 中でも、 H_c は、転位密度に対して横ばいで示すこととした。侵入水素量は転位密度と相関があり、これは上記で考察したように転位密度が大きいほど、転位にトラップされる水素が増えるためと言える。転位密度が小さくなると、鋼材の水素吸蔵能は低下するが、侵入水素量はある一定値以下にはならなかった。ここから、環境から侵入する最低限の水素量(H_{min})が存在し、今回の試験では約 1.9 mass ppm であったと考えられる。転位密度が大きくなると、鋼材の水素吸蔵能が高まり、侵入水素量が H_{min} よりも大きくなるが、 H_c 以上になった場合に、水素脆化割れが生じると考える。今回の試験においては、 H_c は約 2.0 mass ppm であり、侵入水素量がこの H_c に到達するために必要な転位密度が、約 $2.0 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$ であったと考えられる。 H_{min} は環境や負荷応力、 H_c は環境、負荷応力や材料にそれぞれ依存し、それに伴って転位密度の閾値も変化するものと予想される。

以上のように、転位密度が侵入水素量に影響し、侵入水素量が水素脆化割れ感受性に影響することが示唆された。今回のように、 $H_{min} < H_c$ であれば、転位密度を一定値以下に抑えることで、水素脆化割れを回避できる可能性がある。逆に、 $H_c < H_{min}$ であれば、そもそもの材料の割れにくさを高める必要があり、材料の清浄度や粒界の強度を高めるなどの対策が有効⁽³⁷⁻⁴⁰⁾と考えられる。なお、粒界の強度については、次章でより詳細に述べる。

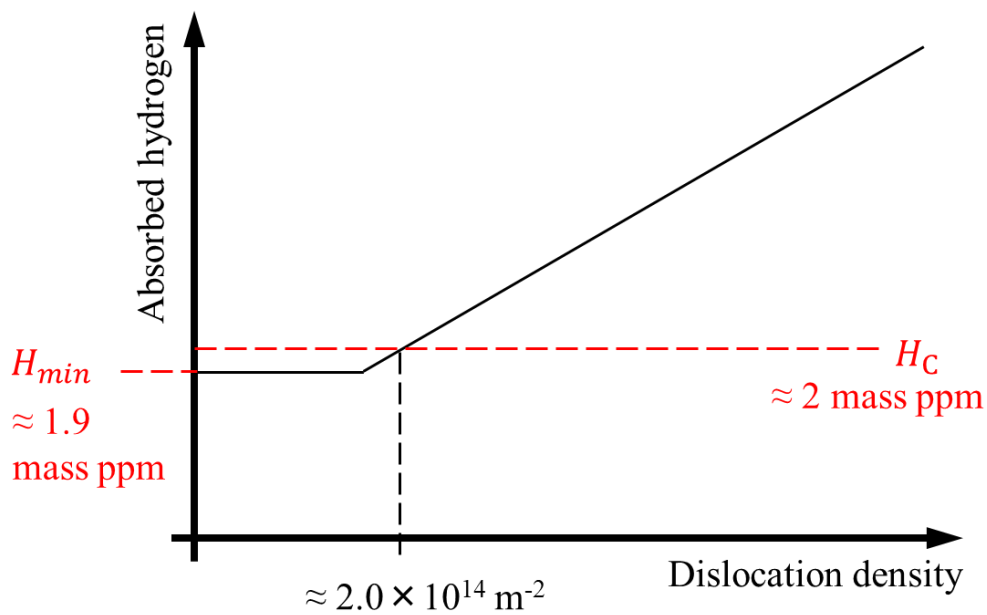


Fig. 3-25 侵入水素量と転位密度の関係の模式図

3.4.3 水素脆化割れの破面形態

焼戻しマルテンサイト鋼における水素脆化割れの破面では、擬へき開や粒界(旧 γ 粒界)割れを呈することがよく知られている⁽⁴¹⁻⁴⁴⁾。今回の四点曲げ試験では、試験片を試験溶液に 336 時間浸漬するため、破断した試験片の破面には腐食が生じてしまい、破面の観察はできなかった。そこで、過去知見のデータから、今回の試験での破面形態を予測することとした。低合金鋼における水素脆化の破面形態は、水素脆化が生じない最大の応力(σ_{th})と降伏強度の比(R_s)に対して相関があり、 R_s が 1 に近い材料では擬へき開割れのみで、 R_s が小さいほど粒界割れの割合が増えると言われている^(42, 43)。今回のデータで R_s を算出する際に、 σ_{th} の正確な値が不明であるため、代わりに負荷応力を用いることとした。水素脆化割れが生じた条件では、負荷応力は σ_{th} よりも大きいため、算出される R_s は本来よりも大きくなる。その前提で、今回の R_s を求めると、0.67~0.78 であったため、破面としては擬へき開と旧 γ 粒界割れが混在してい

ると予想される。このように、擬へき開割れと旧 γ 粒界割れの混在が想定されるが、転位にトラップされた水素が水素脆化割れの破面形態に及ぼす影響やそのメカニズムについては、さらなる研究が必要である。

3.5 結言

低合金鋼の焼戻しマルテンサイトにおいて、耐水素脆性に及ぼす転位密度の影響を定量的に調査した。転位密度は、焼戻し温度と C 含有量を変化させることで、 $0.7 \sim 4.5 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$ の範囲で変化させ、この時の降伏強度は 780～1020 MPa であった。なお、C 含有量の変化によって、同じ強度であっても異なる転位密度の材料も用意した。その結果、以下の知見を得た。

- (1) 水素脆化割れが生じない限界の強度は、C 含有量によって 787～935 MPa と大きく異なったが、限界の転位密度は、C 含有量によらず $2.0 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$ 付近であった。
- (2) 転位密度が大きいほど侵入水素量は多く、今回の実験の範囲では、侵入水素量は C 含有量によらず一義的に整理できた。
- (3) 転位密度が大きいほど鋼材の水素吸蔵能が高く、その結果として、限界拡散性水素量を超える水素が鋼材に侵入した場合に、水素脆化割れが生じると考えられる。

参考文献

- (1) N. Suzuki, N. Ishii, T. Miyagawa and H. Harada: *Tetsu-to-Hagané*, 79 (1993), 227.
- (2) N. Suzuki, N. Ishii and Y. Tsuchida: *Tetsu-to-Hagané*, 80 (1994), 855.
- (3) K. Takai, J. Seki, G. Yamauchi and Y. Homma: *J. Jpn. Inst. Metal*, 58 (1994) 1380.
- (4) K. Takai, J. Seki and Y. Homma: *Tetsu-to-Hagané*, 81 (1995), 1025.
- (5) T. Kushida, H. Matsumoto, N. Kuratomi, T. Tsumura, F. Nakasato and T. Kudo: *Tetsu-to-Hagané*, 82 (1996), 297.
- (6) S. Yamasaki and T. Takahashi: *Tetsu-to-Hagané*, 83 (1997), 454.
- (7) K. Takai, J. Seki and G. Yamauchi: *Tetsu-to-Hagané*, 80 (1994), 243.
- (8) K. Takai, Y. Homma, K. Izutsu and M. Nagumo: *J. Jpn. Inst. Metal*, 60 (1996), 1155.
- (9) Y. Tsuchida: *J. High Press. Inst. Jpn.*, 51 (2013), 261.
- (10) Y. Tsuchida: *J. High Press. Inst. Jpn.*, 53 (2015), 132.

- (11) Y. Tsuchida: *Trans. Jpn. Soc. Spring Eng.*, 63 (2018), 19.
- (12) Y. Tsuchida, T. Chida, T. Omura and D. Hirakami: *Tetsu-to-Hagané*, 106 (2020), 621.
- (13) Y. Tsuchida: *J. High Press. Inst. Jpn.*, 57 (2019), 34.
- (14) K. Saito and K. Takai: *Metall. Mater. Trans. A*, 52 (2021), 531.
- (15) H. Hagi: *J. Jpn. Inst. Met.*, 57 (1993), 864.
- (16) Y. Tsuchida: *ISIJ Int.*, 54 (2014), 644.
- (17) K. Hani, Y. Tomio, T. Osuki and T. Omura: *CAMP-ISIJ*, 36 (2023), 655.
- (18) ASTM E112-13: 2021, Standard Test Methods for Determining Average Grain Size.
- (19) T. Ungár and A. Borbély: *Appl. Phys. Lett.*, 69 (1996), 3173.
- (20) NACE TM0316: 2016, Standard Test Method, Four-Point Bend Testing of Materials for Oil and Gas Applications.
- (21) NACE TM0177: 2016, Standard Test Method, Laboratory Testing of Metals for Resistance to Sulfide Stress Cracking and Stress Corrosion Cracking in H₂S Environments.
- (22) K. Kobayashi, T. Omura and M. Ueda: *Corrosion*, 74 (2018), 603.
- (23) Y. Sakamoto, K. Takao and H. Obuchi: *Zairyo*, 30 (1981), 133.
- (24) S. Morito, H. Tanaka, R. Konishi, T. Furuhashi and T. Maki: *Acta Mater.*, 51 (2003), 1789.
- (25) S. B. Singh and H. K. D. H. Bhadeshia: *Mater. Sci. Eng. A*, 245 (1998), 72.
- (26) S. Fukui: *Tetsu-to-Hagané*, 55 (1969), 151.
- (27) F. Nakasato and F. Terasaki: *Tetsu-to-Hagané*, 61 (1975), 841.
- (28) S. Morito, J. Nishikawa and T. Maki: *ISIJ Int.*, 43 (2003), 1475.
- (29) M. Wilkens: *J. Appl. Crystallogr.*, 12 (1979), 119.
- (30) T. Ungár, I. Dragomir, Á. Révész and A. Borbély: *J. Appl. Crystallogr.*, 32 (1999), 992.
- (31) A. H. Cottrell and B. A. Bilby: *Proc. Phys. Soc. A*, 62 (1949), 49.
- (32) A. H. Cottrell: *Trans. Metall. Soc. AIME*, (1958), 192.
- (33) T. Tsuchiyama, S. Araki and S. Takaki: *Tetsu-to-Hagané*, 106 (2020), 382.
- (34) T. Omura, T. Kushida, K. Miyata and Y. Komizo: *Tetsu-to-Hagané*, 90 (2004), 106.
- (35) T. Kushida and T. Kudo: *Materia Jpn.*, 33 (1994), 932.
- (36) T. Omura, T. Kushida, F. Nakasato, S. Watanabe and I. Oyamada: *Tetsu-to-Hagané*, 91 (2005), 478.
- (37) E. Snape: *Corrosion*, 24 (1968), 261.

- (38) J. Sojka, M. Jerneb, M. Sozanska, P. Vanova, L. Rytirova and P. Jonsta: *Mater. Sci. Eng. A*, 480 (2008), 237.
- (39) T. Omura, M. Numata and M. Ueda: *Bull. Iron Steel Inst. Jpn.*, 14 (2009), 575.
- (40) M. Yamaguchi, K. Ebihara and M. Itakura: *Corros. Rev.*, 33 (2015), 547.
- (41) C. D. Beachem: *Metall. Trans.*, 3 (1972), 437.
- (42) H. Asahi, Y. Sogo, M. Ueno and H. Higashiyama: *Metall. Trans. A*, 19 (1988), 2171.
- (43) H. Asahi, M. Ueno, T. Terasawa and H. Higashiyama: *Bull. Jpn. Inst. Met.*, 30 (1991), 427.
- (44) Y. Hagihara, T. Kawakita, A. Endo and K. Takai: *Tetsu-to-Hagané*, 106 (2020), 174.

第4章 低合金鋼の焼戻しマルテンサイトの耐水素脆性に及ぼす粒界強度の影響

4.1 緒言

第1章では、耐水素脆性に粒界の強度が影響を及ぼす点について触れた。これは、HEDE論^(1,2)の説明で述べたように、粒界凝集エネルギー($2\gamma_{int}$)の観点から考えることができるが、 $2\gamma_{int}$ については第一原理計算で検討された例が多い⁽²⁻⁵⁾。 $2\gamma_{int}$ を低下させる元素として、合金元素ではMnとCu⁽³⁾が、不純物元素ではP、SbおよびSn⁽⁴⁾が挙げられている。実験的にも、P、Sb および Sn は、水素チャージされた鋼材の破壊靱性値を低下させることが確認されており⁽⁶⁾、これは不純物元素によって $2\gamma_{int}$ が低下したことによるものと第一原理計算から判明している⁽⁵⁾。また、合金元素の例としては、Mn 含有量を増加させると、水素脆化割れの破面における粒界割れ率が増えることも実測されている⁽⁷⁾。このように、粒界を脆化させる元素の量を増やせば、粒界割れが助長され、耐水素脆性が劣化する可能性がある。言い換えると、粒界を脆化させる元素の低減や $2\gamma_{int}$ を高める元素の添加が、耐水素脆性の高い材料の開発には有効と考えられる。不純物元素については、すでに可能な限り低減されているため、さらなる低減には精錬の技術革新が必要である。合金元素に関しては、コスト、焼入れ性および耐水素脆性などの性能とのバランスで添加量を決める必要があるため、一概に添加しないという選択肢を取ることはできない。このコスト、焼入れ性および性能のバランスを考える際に、性能に及ぼす合金元素の影響についての定量的な知見が非常に役に立つ。また、このような知見は、水素脆化のメカニズム解明などの学術的な面でも有意義である。しかし、耐水素脆性や粒界割れ率に及ぼす合金元素の影響について、定量的な報告はあまりなされていない。

そこで、今回は合金元素の中で粒界脆化元素である Mn に着目し、低合金鋼の焼戻しマルテンサイトの耐水素脆性と旧 γ 粒界割れの観点から調査した。

4.2 実験方法

4.2.1 供試材

Table 4-1 に供試材の成分を示す。これらの成分の鋼を、真空溶解にて 50 kg で溶製した後、熱間鍛造にて 50 mm 厚の鋼塊を作製した。この鋼塊を Fig. 4-1 に示したように、1523 K に加熱して、熱間圧延にて 12 mm 厚さに変形させた後に、室温まで空冷した。冷却後、焼入れを2回(1223 K で 1.8×10^3 s 保持後に水冷、その後に 1193 K で 1.8×10^3 s 保持後に水冷)実施した。なお、焼入れままでの硬さは HRC で 51.4~52.6 であり、0.3%C での 95%マルテンサイト硬さの 46.7⁽⁸⁾を超えているため、マルテンサイト率が十分に高い材料である。その後、焼戻し

処理を 913 K で 3.6×10^3 s の条件で行い、供試材とした。焼戻し温度は、降伏強度(YS)で 750 MPa 付近、引張強度(TS)で 880 MPa 付近となるように設定した。

Table 4-1 供試材の成分(mass%)

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo
0.30	0.30	0.50	0.002	0.0009	1.01	1.03	0.30
0.29	0.29	1.01	<0.002	0.0008	1.01	1.03	0.30
0.29	0.29	1.51	<0.002	0.0010	1.02	1.03	0.30

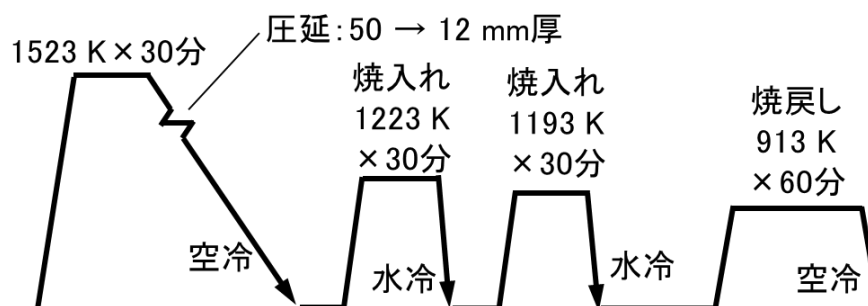


Fig. 4-1 圧延と熱処理の条件

4.2.2 金属組織の観察

耐水素脆性を評価する前に、耐水素脆性に影響しうる因子として、旧 γ 粒径、析出物、旧 γ 粒界への合金偏析および転位について調査した。また、旧 γ 粒界への合金偏析を評価するデータの 1 つとして、固溶元素の量も評価した。以下に、それぞれの実験方法について述べる。

旧 γ 粒径を調査するため、焼入れまま材を用いて光学顕微鏡で組織を観察した。試験片は、第 2 章での試験と同様に、鋼板の肉厚中央部から採取し、観察面は圧延方向×肉厚方向の面とした。前処理として、試験片を鏡面に研磨した後に、旧 γ 粒界を現出するための腐食を行った。腐食には、純水(1850 g)、界面活性剤(100 g)、ピクリン酸(45 g)、塩化ナトリウム(3 g)および硫酸ナトリウム(1.85 g)を混合させた溶液を用いて、この溶液に試験片を約 10 分間浸漬させた。旧 γ 粒径は、光学顕微鏡写真を用いて、切断法⁹⁾で求めた。各光学顕微鏡写真において、格子状に縦横にそれぞれ 5 本ずつ直線を引き、この直線が横切る旧 γ 粒の数を計測した。

炭化物は、焼戻し材を用いて SEM で観察した。試験片は、光学顕微鏡観察や EBSD と同様に、鋼板の肉厚中央部から採取し、観察面は圧延方向×板厚方向の面である。前処理とし

て、試験片を鏡面研磨した後に、ナイトール(体積分率でエタノール 98%と硝酸 2%の混合液)で腐食し、金属組織を現出させた。SEM は ELIONIX 社製の SEM の ERA-8900FE を使用し、加速電圧は 25 kV、ワーキングディスタンスは 15 mm とした。

固溶元素の量について、直接測定するのは難しいため、析出物を構成する合金元素の量を測定し、鋼全体での含有量から差し引くことで間接的に固溶元素量を求めることとした。析出物を構成する合金元素の量は抽出残渣分析で評価した。電解液は 10%アセチルアセトン-1%テトラメチルアンモニウムクロライド/メタノールを用い、0.2 μm のフィルターでろ過した残渣を酸分解した後に、Inductively Coupled Plasma (ICP) 測定を行った。なお、測定元素は Fe、Mn、Cr、Ni および Mo とした。

旧 γ 粒界の合金偏析は Scanning-Transmission-Electron-Microscopy Energy-Dispersive-Spectroscopy (STEM-EDS) で評価した。分析する粒界の性質によって、測定結果が変わる可能性があり、特に対応粒界や小角粒界では元素の偏析が生じにくいいため、分析対象は方位差 15° 以上で対応粒界でないもの(いわゆるランダム粒界)とし、事前に EBSD で選定した。EBSD は $50\ \mu\text{m} \times 50\ \mu\text{m}$ の領域を $0.05\ \mu\text{m}$ のピッチで分析した。このときの SEM は、上記の炭化物を観察した装置と同じである。測定後、得られた焼戻しマルテンサイトの結晶方位から変態前の γ の結晶方位を逆解析した⁽¹⁰⁾。旧 γ の結晶方位マップから、ランダム粒界を特定し、その粒界周辺を Focused Ion Beam (FIB) 加工によって厚さ 100 nm 程度で STEM 用の試験片を切り出した。装置は、FEI 社製の収差補正走査透過型電子顕微鏡 (TITAN3 80-300) を用いた。なお、観察面は EBSD、電子顕微鏡観察共に圧延方向×板厚方向の面である。また、加速電圧は 300 kV とした。EDS では、旧 γ 粒界付近を線分析した。

転位密度は X 線回折のラインプロファイルから評価した。試験片は、鋼板の肉厚中央部から圧延方向 20 mm×板幅方向 20 mm×板厚方向 2 mm で採取し、20 mm 角の面を測定面とした。前処理として、試験片を鏡面研磨し、その後に過塩素酸と酢酸を用いた電解研磨によって試験片の表面を $50\ \mu\text{m}$ 程度研磨した。この電解研磨は、試験片表面の加工層の除去が目的である。X 線源は Cu K_α 線を用いた。得られたラインプロファイルから、Fe bcc の (110)、(200)、(211)、(220)、(310) および (222) の 6 つの結晶面の回折ピークの半価幅を算出し、modified Williamson-Hall 法と modified Warren-Averbach 法⁽¹¹⁾を用いて、転位密度を解析した。なお、詳細な解析方法は「2.2.3 転位密度の評価」に記したとおりである。

4.2.3 強度の測定

強度を測定するために、丸棒試験片を用いた常温での引張試験を行った。試験片は、作製した鋼板の肉厚中央部から、引張方向と圧延方向が平行になるように採取した。試験片のサイズは、評価部の直径が 6 mm、評点間距離が 30 mm とした。試験はクロスヘッドスピードで制御し、ひずみ量 1% までは 1 mm/min、ひずみ量 1% 以上の領域では 10 mm/min の速度とした。試験の N 数は 2 とし、YS や TS には平均値を採用した。

4.2.4 耐水素脆性の評価

水素脆化の評価を湿潤 H_2S 環境における自然浸漬試験により行った。試験法は、二重片持梁 (Double Cantilever Beam, DCB) 試験⁽¹²⁾を用いることとした。この試験では、疲労き裂を導入した試験片を用いて、そのき裂を湿潤 H_2S 環境中で伝播させて、伝播が停止した距離とき裂先端での応力集中から破壊靱性値を見積もることができる。この伝播経路を EBSD を用いて解析することにより、粒界破面率を定量化できるため、この方法を選択した。

Fig. 4-2 に試験片の模式図を示し、試験の手順について以下に述べる。まず、図の左側からくさびを試験片に挿入し、試験片にき裂が進展するような応力を与えた状態で、湿潤 H_2S 環境を模した溶液に浸漬させる。なお、今回の試験では、環境は NACE Solution A⁽¹²⁾の 1 bar H_2S で、温度は 297 K とし、くさびの厚さは 2.92 mm とした。336 時間の浸漬後に、試験片を溶液から取り出し、くさびの開放荷重を引張試験にて測定する。なお、浸漬時間は第 3 章の四点曲げ試験と同様である。このとき、試験片の左側にある穴に丸棒を挿し込み、その丸棒を引張試験機の治具に装着させることで、試験片に荷重を与えられるようにする。くさびの開放荷重の測定例を Fig. 4-3 に示す。Fig. 4-3 のように、くさび解放のため、荷重を上げていくと緩やかに荷重—変位曲線が立ち上がっていくが、くさびが解放されると変曲点が現れるため、その点からくさび解放荷重を求めることができる。その後、試験片表面の腐食生成物をブラシ等で除去して洗浄し、試験後の試験片の重さを測定する。これにより、試験前の重量と比較することで、精度としては粗いものの、腐食減量を評価できる。重量測定後、試験片を液体窒素中に漬けて冷やした上で、強制的に破断させてき裂の長さを測定する。強制破断後の試験片の写真を Fig. 4-4 と Fig. 4-5 に例示する。Fig. 4-5 のように、破面のうち、黒く腐食している領域が、湿潤 H_2S 環境に浸漬されている間に形成されたものであり、白い部分は取り出し後の強制破断時に形成されたものである。このようにして得られた、くさび解放荷重とき裂長さからき裂停留時の応力拡大係数($K_{I\text{SSC}}$)を算出する⁽¹²⁾。今回は N 数 3 で試験し、そのうち 2 つは $K_{I\text{SSC}}$ を算出するために用い、残りの 1 つはき裂進展経路を解析するために用いた。き裂進展経路の

解析方法として、き裂の先端部周辺を EBSD 測定し、得られたマルテンサイトの結晶方位マップから、き裂が旧 γ の粒内を通っているのか、粒界を通っているのかを判別した。具体的な手順を以下に記載する。まず、き裂の先端部周辺の $100\ \mu\text{m} \times 200\ \mu\text{m}$ 程度の領域を $0.1\ \mu\text{m}$ ピッチで EBSD 測定し、 αFe の結晶方位を解析した。次に、得られた αFe の結晶方位から変態前の γ の方位を解析し⁽¹⁰⁾、以下の要領で、き裂進展経路を判別した。き裂の両側で変態前の γ を特定するのに十分なバリエーションが存在した場合、逆解析した γ の方位差が 15° 以内なら旧 γ 粒内割れ、 15° を超えれば旧 γ 粒界割れと判断した。また、き裂の片側のみしか γ を特定するのに十分なバリエーションが存在しなかった場合、反対側に存在するバリエーションが対面の γ から生成する 24 種のバリエーションから 15° 以内であれば旧 γ 粒内割れとした。き裂の両側で変態前の γ を特定するのに十分なバリエーションが存在しない場合やき裂周辺の損傷が激しい場合は、き裂進展経路の判定はせずに、粒界割れ率の計算時にその部分を除外することとした。き裂進展経路の判別後に、判別した部分の全長さのうち、粒界を通っている長さの割合を算出し、粒界破面率とした。

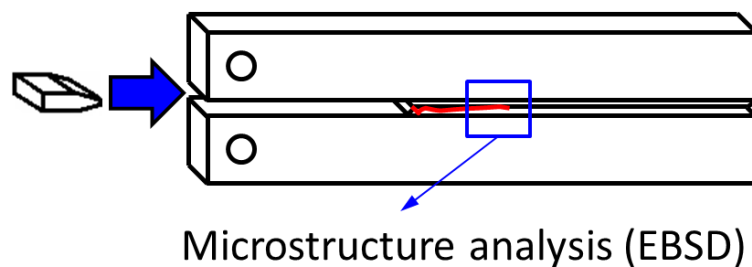


Fig. 4-2 DCB 試験片の模式図

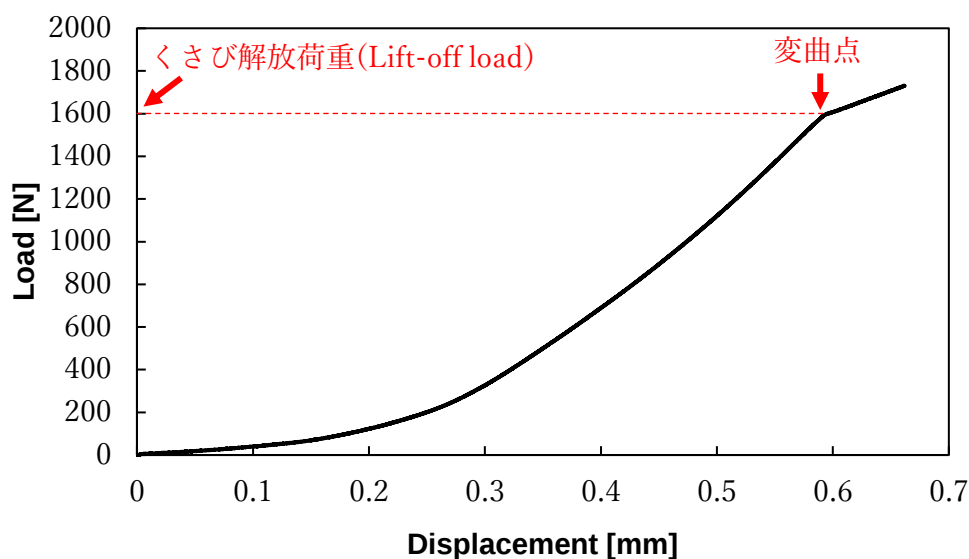


Fig. 4-3 くさび解放時の荷重—変位曲線

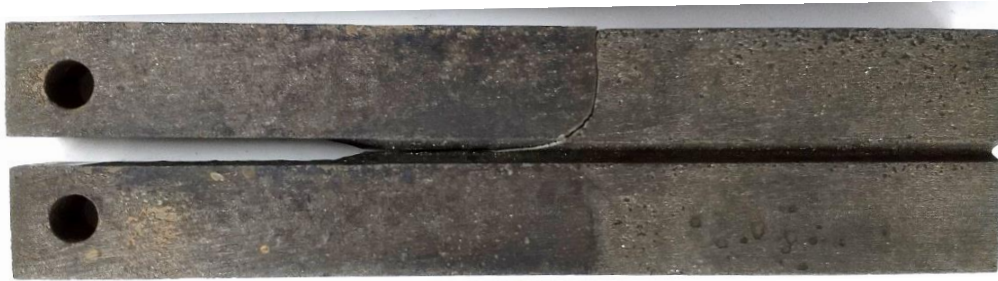
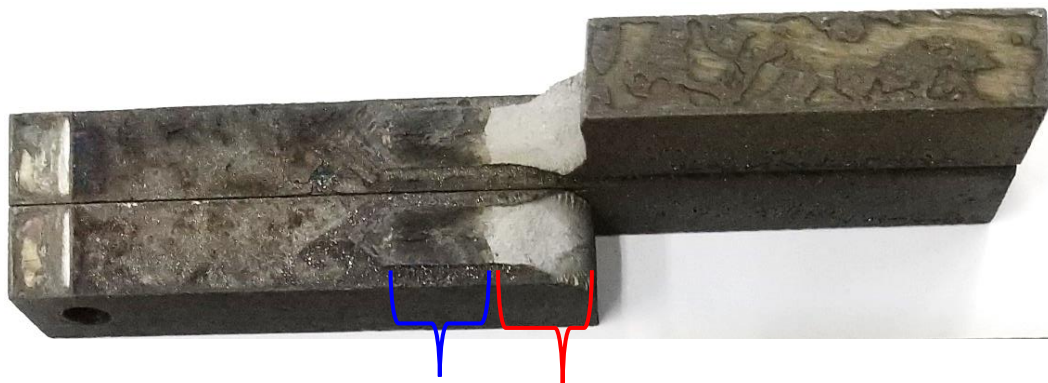


Fig. 4-4 強制破断後の試験片の写真



腐食環境中
で割れが
進展した領域

溶液から取り出し後の
強制破断で割れが
進展した領域

Fig. 4-5 強制破断後の試験片における破面部分の写真

4.2.5 侵入水素量の評価

湿潤 H_2S 環境における焼戻しマルテンサイト鋼への侵入水素量を評価すべく、第3章と同様に、水素昇温脱離分析を行った。試験片は、圧延方向 20 mm×板幅方向 10 mm×板厚方向 1 mm の大きさで、板厚方向の 1/4 位置から採取した。これは中心偏析部を避けるためである。この試験片を、DCB 試験と同じ環境(1bar の H_2S を飽和させた NACE TM0177 Solution A⁽¹²⁾)に 48 時間浸漬させて、鋼材へ水素を侵入させた。このとき、浸漬期間があまり長すぎると、鋼材表面にできた腐食生成物が水素の侵入を抑制し、鋼中の水素量が減ることが知られている⁽²²⁾ため、DCB 試験の期間より短くし、水素量が多いタイミングを狙った。また、鋼中への水素の拡散に関しては、この試験環境における室温での低合金焼戻しマルテンサイト鋼中の水素

の拡散係数(D_H)は約 $5.0 \times 10^{-5} \text{ mm}^2/\text{s}$ であり⁽¹³⁾、 $t = 48$ 時間でのおよその拡散距離($\sqrt{D_H t}$)を計算すると 2.9 mm である。ここから、厚さ 1 mm の試験片中に水素が均一に拡散するには、十分な時間と言える。水素昇温脱離分析では、223~673 K の温度範囲を 100 K/h の速度で昇温し、試験片から脱離する水素の量を測った。なお、試験片を試験溶液から取り出ししてから、水素昇温脱離分析までの間は液体窒素中(77 K)で保管し、測定前に試験片から水素が脱離するのを防止した。

4.3 結果

4.3.1 金属組織

前述の通り、耐水素脆性に影響しうる因子として、旧 γ 粒径、析出物、旧 γ 粒界への合金偏析および転位密度についての調査結果を示す。特に、今回は、旧 γ 粒径と転位密度は揃えた状態で、Mn の含有量と粒界偏析量が異なる材料の作製を狙ったため、狙い通りの組織に作り込めているかを確認した。

Fig. 4-6 に焼入れまま材の光学顕微鏡写真を示す。なお、図中に切断法で求めた旧 γ 粒径も併記した。旧 γ 粒径はいずれも約 30 μm であり、明瞭な差は見られなかった。このように、旧 γ 粒径についても同程度の材料を用意できた。

Fig. 4-7 に焼戻し材の SEM 写真を示す。写真中の白点がセメンタイトであり、Mn 含有量によらず多数析出していることがわかる。また、セメンタイトの数やサイズに対して、Mn 含有量による明瞭な差は見られなかった。セメンタイト中には Cr や Mn が固溶し、セメンタイトの成長を抑制することが知られているが^(14,15)、今回の供試材は Cr を 1%含んでいるためセメンタイトの成長は十分に抑制されており、その上で Mn 含有量を変えてもセメンタイトのサイズ分布にあまり影響しなかったと考えられる。なお、耐水素脆性に悪影響を及ぼす粒界上のフィルム状のセメンタイト^(16,17)は観察されなかった。

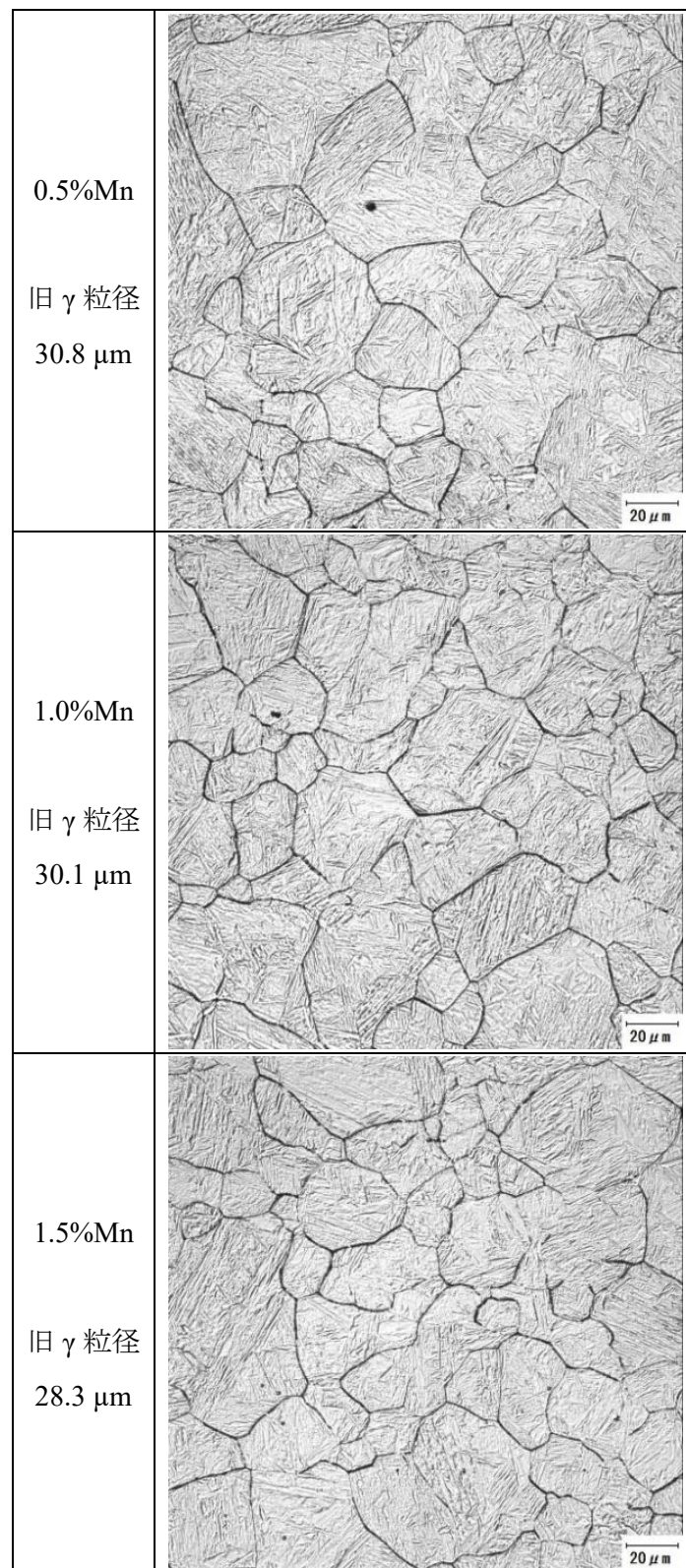


Fig. 4-6 焼入れまま材の光学顕微鏡写真

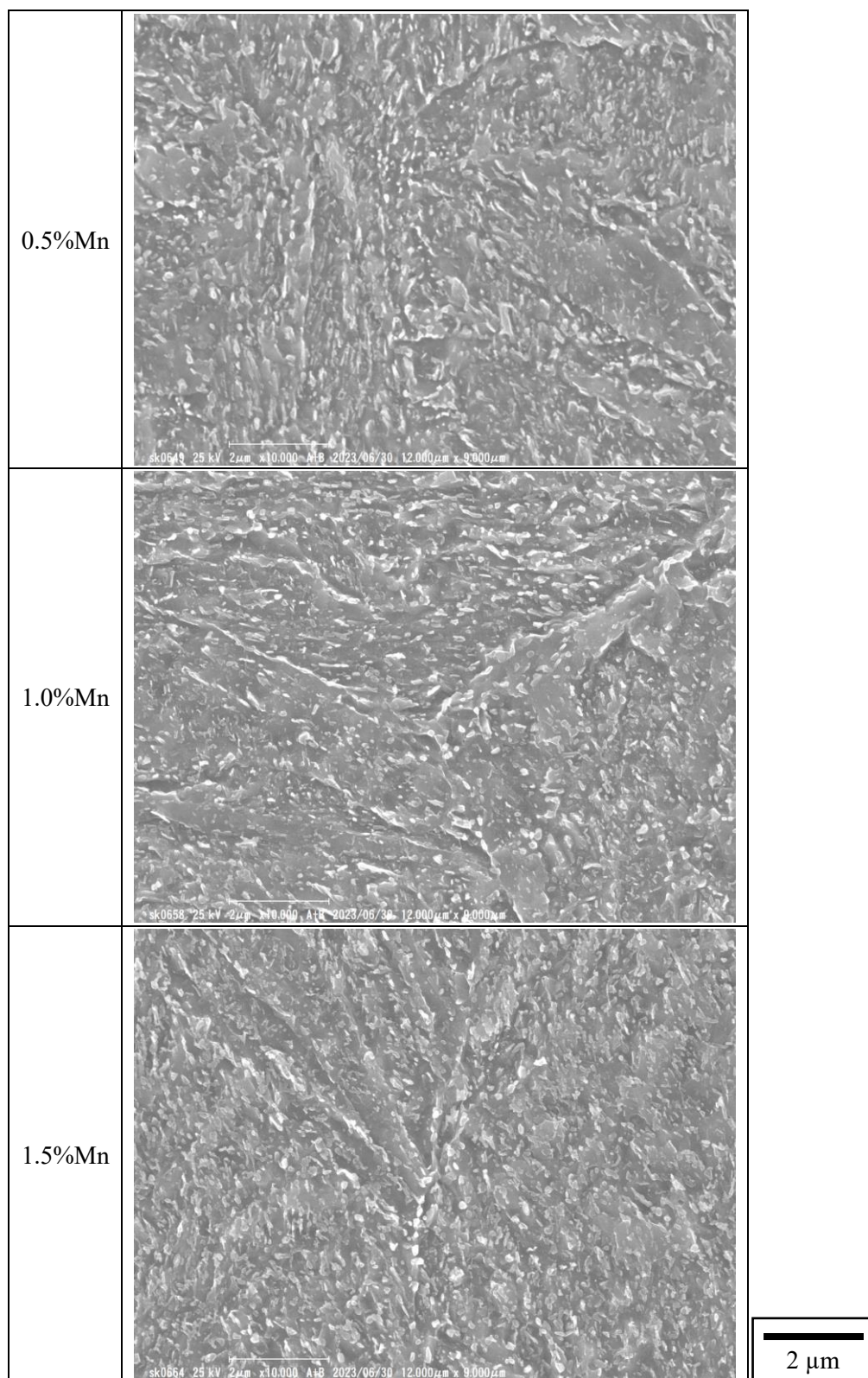


Fig. 4-7 焼戻し材の SEM 写真

Table 4-2 に抽出残渣分析の結果を示す。供試材の成分からセメンタイトが析出していると考えられるが、Cr は含有量のうち 4 割程度、Mo は含有量の 2 割程度が析出物となっていた。析出物中の Ni、Cr、Mo の量には、Mn 含有量による明瞭な差は見られなかった。また、Mn 含有量の増加に伴って、析出物中の Mn 量は増え、逆に Fe 量は減っている。ここから、Mn 含有量の増加によって、セメンタイト中の Fe が Mn に置き換わっていることがわかる。

Table 4-2 抽出残渣分析の結果(mass%)

鋼	Fe	Mn	Ni	Cr	Mo
0.5%Mn	2.91	0.14	0.017	0.411	0.066
1.0%Mn	2.67	0.25	0.017	0.380	0.061
1.5%Mn	2.53	0.35	0.016	0.385	0.059

Table 4-1 (各元素の含有量)と Table 4-2 (析出物を形成している各元素の量)から両者の差を取ることで、固溶元素の量を算出できるので、Table 4-3 にまとめる。なお、Table 4-3 中の C 量は、Table 4-2 の元素が全てセメンタイトを形成している前提で、セメンタイト形成に消費された C 量を含有量から差し引くことで求めた値である。Mn 含有量によって、固溶 Mn 量も変わるが、それ以外の元素の固溶量にはあまり変化は見られなかった。後述する粒界の合金偏析の計算時には、Table 4-3 の固溶量を用い、Si はすべて固溶していると仮定した。

Table 4-3 固溶元素の量(mass%)

鋼	C	Mn	Ni	Cr	Mo
0.5%Mn	0.047	0.37	1.01	0.60	0.23
1.0%Mn	0.049	0.76	1.01	0.63	0.24
1.5%Mn	0.041	1.16	1.01	0.64	0.24

次に、旧 γ 粒界の合金偏析を測定するために、ランダム粒界を選出した際のデータについて、まとめる。Fig. 4-8 に焼戻し材の結晶方位マップとブロック径を示す。ブロック径は 4.5～6.9 μm で、バラツキはあるものの、Mn 含有量による変化は見られなかった。このデータから変態前の γ の結晶方位を解析し、Fig. 4-9 にまとめた。なお、ここでは $\Sigma 19$ までの対応粒界を描いたが、 $\Sigma 3$ の粒界が大半であり、次いで $\Sigma 9$ の粒界が多かった。ここから、方位差 15° 以上で、かつ対応粒界でないもの(図中の青色で示した粒界)を選択し、STEM-EDS で分析した。

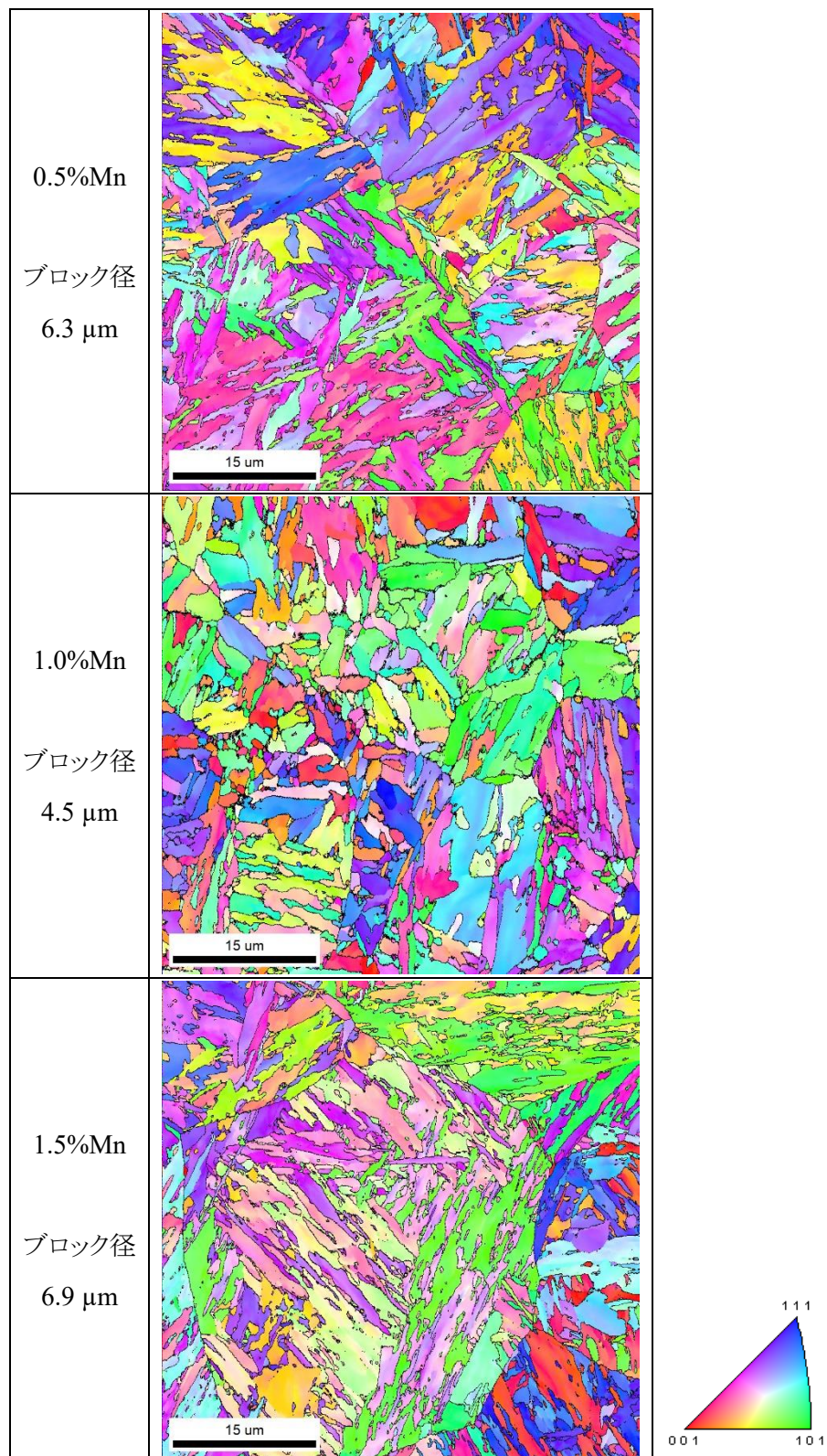


Fig. 4-8 焼戻し材の Fe bcc の結晶方位マップ

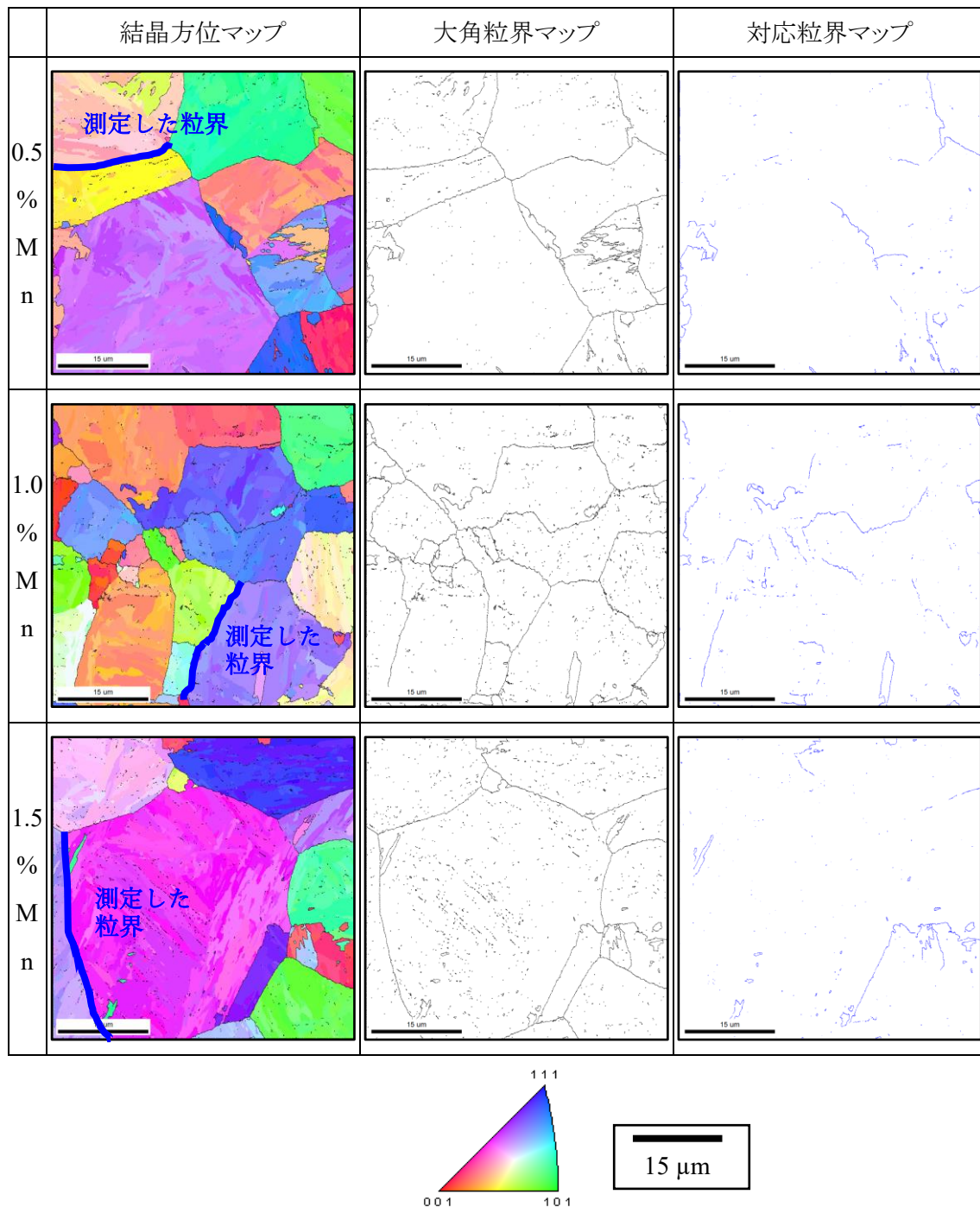


Fig. 4-9 逆解析 γ の結晶方位マップ、大角粒界マップおよび対応粒界マップ

Fig. 4-10 に STEM-EDS の結果の一例を示す。明視野像から、焼戻しマルテンサイトにおいてもラス構造を維持していることが確認できる。線欠陥である転位も多数観察できたが、セル化しているものは確認されず、本章でも第 2 章や第 3 章と同様の金属組織を用いて試験できていることがわかる。また、明視野像中の黒点はセメンタイトであり、TEM 観察でも SEM 観察と同様に多数のセメンタイトが確認できた。析出物が存在する領域では、析出物に合金元素が濃化していることが予想されるため、今回の測定では、炭化物が存在しない領域を狙って EDS の線分析を行った。分析結果から、Mn と Mo が旧 γ 粒界に偏析していることが確認できた。なお、今回の分析では、P の偏析は確認できなかった。これは P の含有量が 20 mass ppm 以下と非常に少ないことや、Mo による P の粒界偏析の軽減効果^(18,19)などによって、粒界に存在する P が少なく、EDS の検出下限以下であったためと考えられる。また、Si、Cr、Ni については、粒界での偏析や負偏析は確認されなかった。

Fig. 4-10 に示したような測定を各材料でそれぞれ 2 視野ずつ行い、Mn と Mo の粒界偏析量について評価した。ただし、STEM-EDS の分析時に、粒界が観察面に対して必ずしも同じ角度で存在していないことや粒界が湾曲していることなどによって、測定結果のピークの高さや幅にバラツキが生じることが予想される。そこで、各測定視野の結果を同じ尺度で比較するため、粒界での Mn と Mo の濃度を形式的に計算することとした。まず、Fig. 4-10 に示したように、マトリクス部分での濃度をベースラインとして、粒界部分におけるベースラインを超える領域の面積を過剰な元素量[mass%・nm]とする。次に、粒界の幅を約 4 原子層の 0.8 nm と仮定し、上記で求めた過剰な元素量とベースラインの濃度から粒界での濃度を算出する。具体的には、粒界濃度は、過剰な元素量÷0.8 nm とベースラインの濃度の和となる。このように求めた粒界偏析量と Mn 含有量の関係を Fig. 4-11 に示す。なお、Fig. 4-11 には後述する熱力学計算で求めた 913 K での平衡偏析量も併せて示した。Mn の粒界偏析量は含有量の 3~4 倍程度であり、Mo の粒界偏析量は Mn 含有量によらず 4.5~7.5%であった。このように、Mn 含有量に応じて、Mn の粒界偏析量が変化することを確認した。

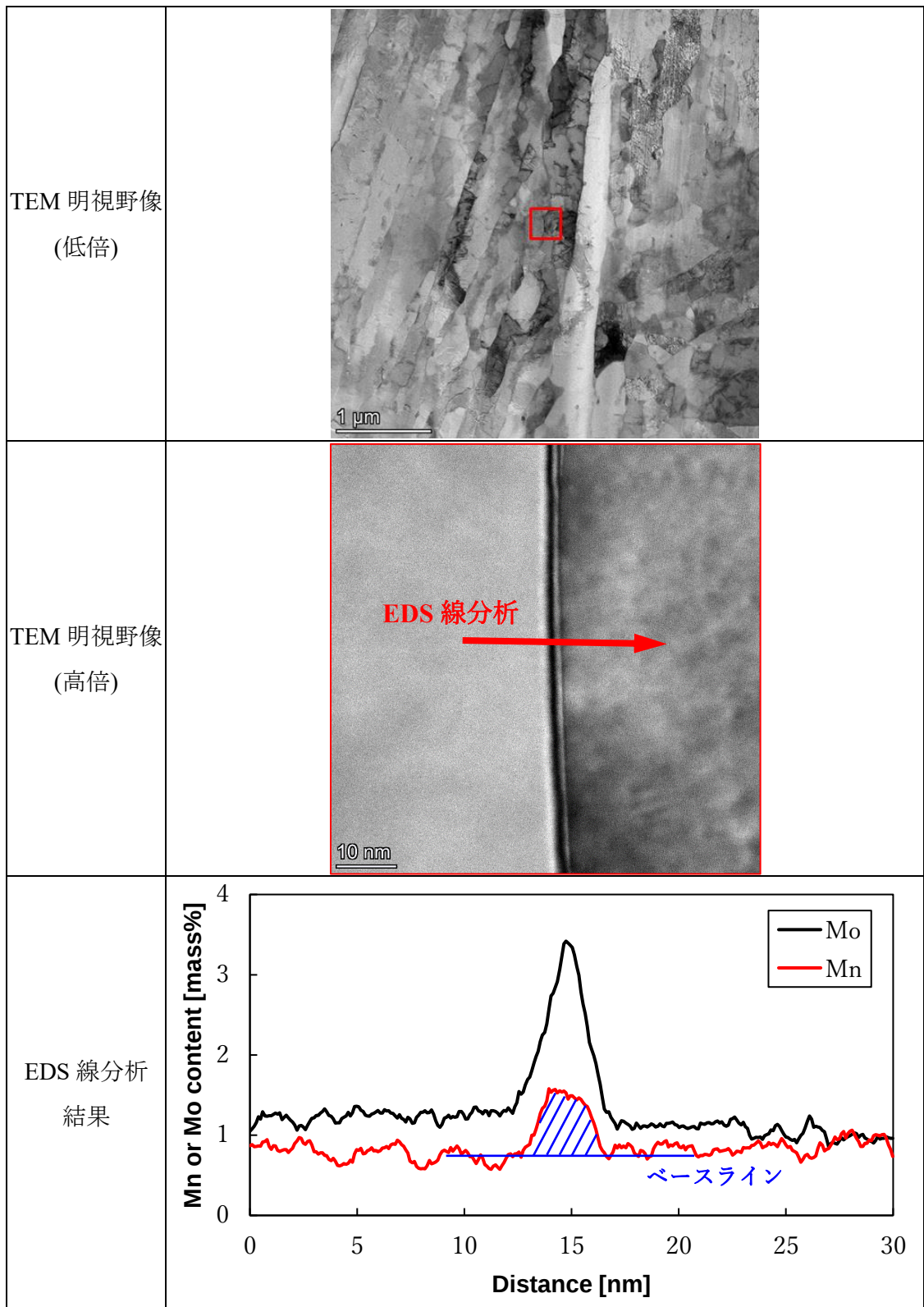


Fig. 4-10 1%Mn 鋼の粒界近傍における STEM-EDS での分析結果

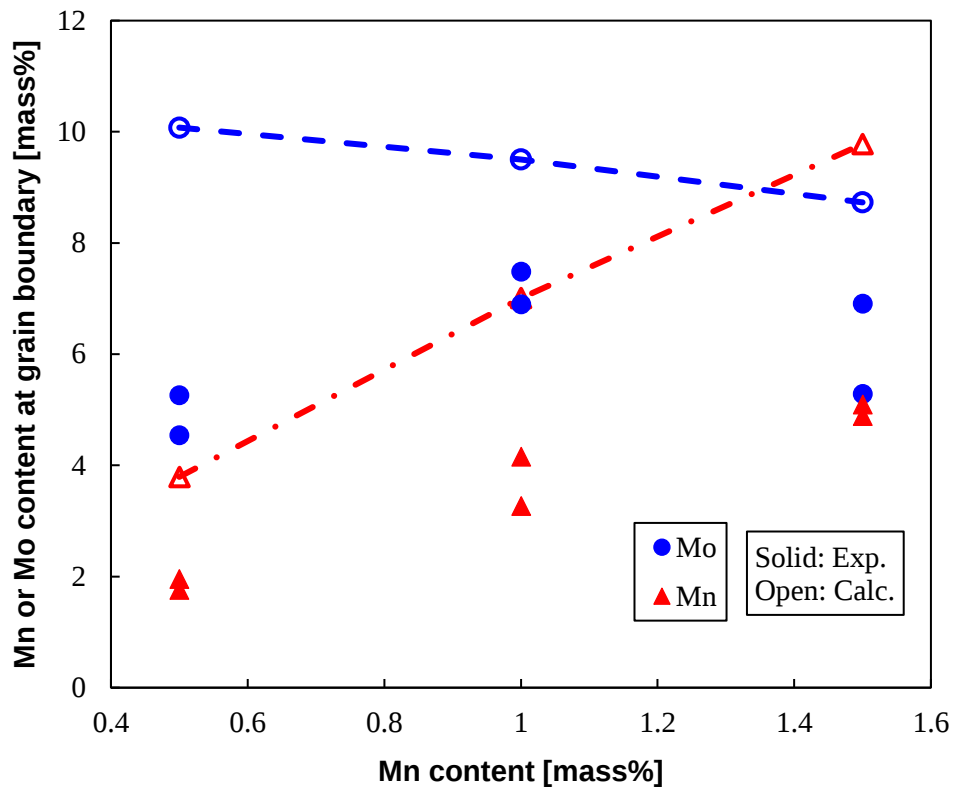


Fig. 4-11 合金元素の粒界偏析量に及ぼす Mn 含有量の影響

Fig. 4-12 に焼戻しマルテンサイトの転位密度を示す。転位密度は、Mn 含有量によらず、約 $1.2 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$ で同程度であった。転位密度は、侵入水素量や耐水素脆性に影響することを第 3 章で確認したが、今回は同条件の材料を用意できた。また、転位密度の解析時に求められる M^* と q についても Fig. 4-13 と Fig. 4-14 にそれぞれ示す。 M^* は、Mn 含有量によらず 1.8 程度の値を取っており、第 2 章、第 3 章と同様に 1.0 より大きいため、転位はランダムな構造である⁽²⁰⁾。これは、TEM 観察でセル化した転位が確認されなかったことと矛盾しない。 q は、いずれも 2.45 程度の値であり、これも第 2 章、第 3 章と同様に、らせん転位の割合が大きいことが確認できた。

以上のように、旧 γ 粒径、析出物および転位密度には大きな差がなく、Mn 含有量と Mn の粒界偏析量が異なる材料を用意できていることを確認した。

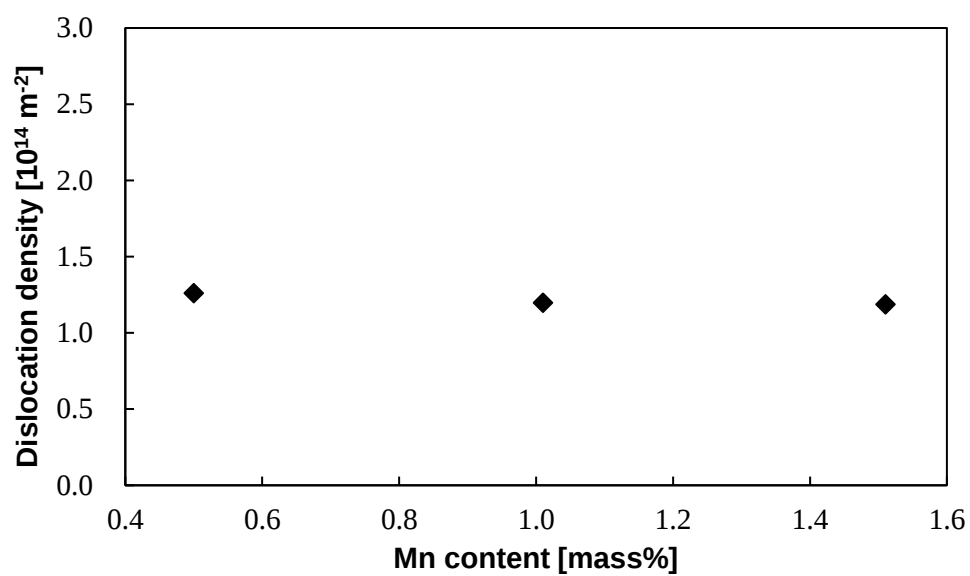


Fig. 4-12 焼戻しマルテンサイトの転位密度と Mn 含有量の関係

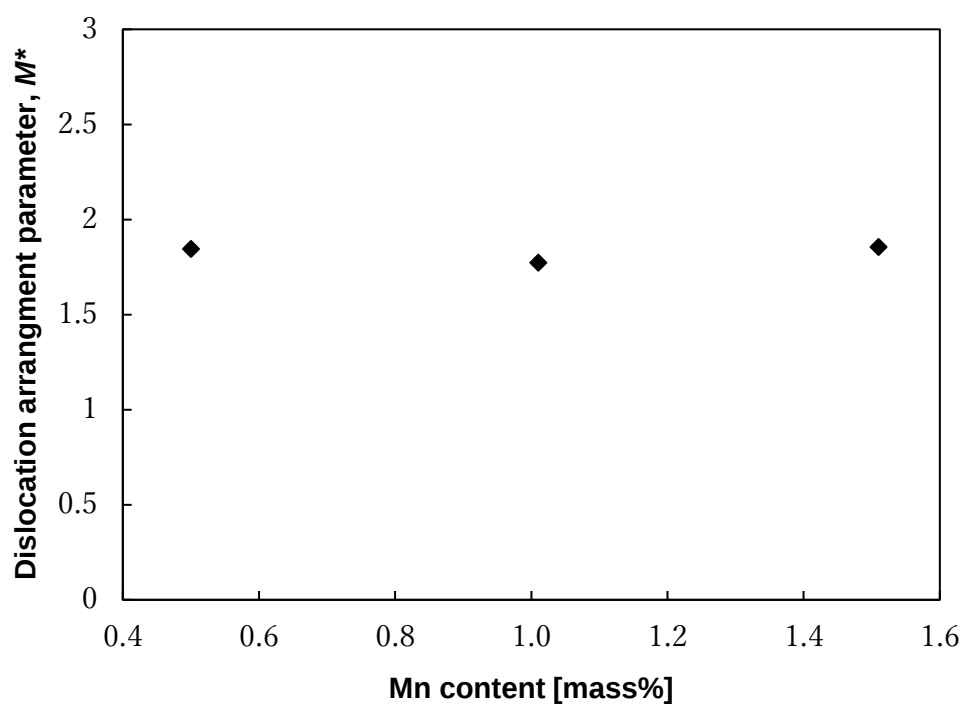


Fig. 4-13 焼戻しマルテンサイトの M^* と Mn 含有量の関係

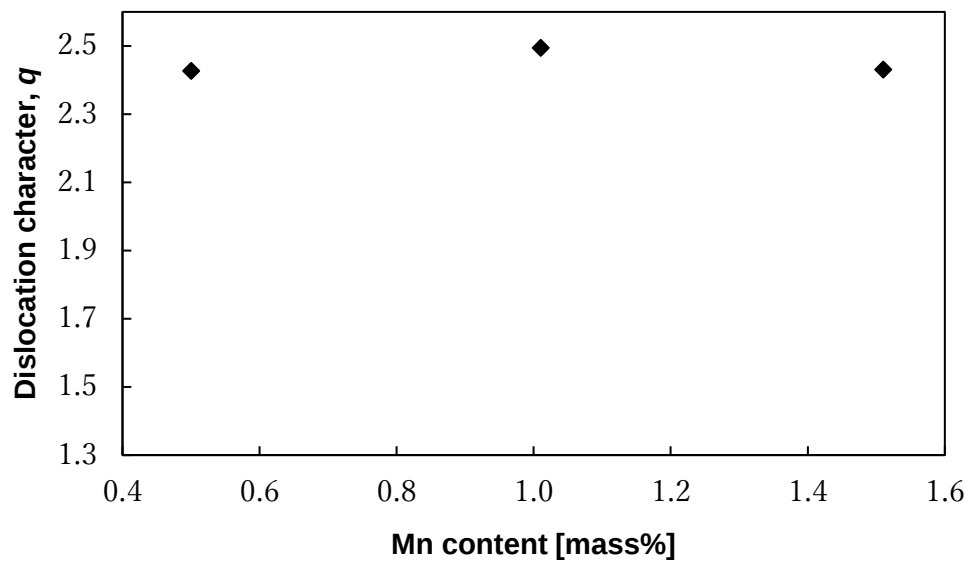


Fig. 4-14 焼戻しマルテンサイトの q と Mn 含有量の関係

4. 3. 2 強度

Fig. 4-15 に応力—ひずみ曲線の一例を示す。応力—ひずみ曲線は降伏現象を示すタイプであり、第 3 章での試験と同様の結果であった。このデータから、0.2%耐力を読み取り、YS としたが、今回の試験での YS はいずれも下降伏応力に相当していた。Fig. 4-16 に強度(YS、TS)と Mn 含有量の関係を示す。今回の試験では、いずれの Mn 含有量であっても、YS は約 750 MPa、TS は約 880 MPa であった。Mn 含有量によって強度に変化が生じなかったのは、Mn 含有量によらずマルテンサイト率が十分に高い材料であったためである。また、マルテンサイト率以外で強度に影響する因子として、粒径、析出物および転位密度が挙げられるが、上述した通り、いずれの因子でも Mn 含有量による差は見られず、強度が変化しないことと対応する結果であった。このように、今回の試験では、強度は揃った材料であるため、強度の差による耐水素脆性への影響を十分に排除した条件であることが確認できた。

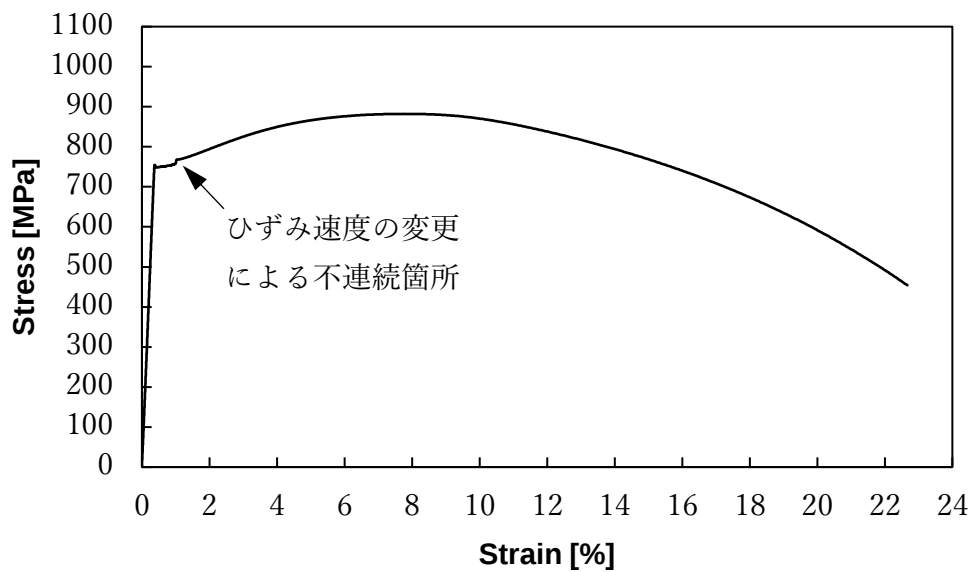


Fig. 4-15 1%Mn 鋼の焼戻し材における応力—ひずみ曲線

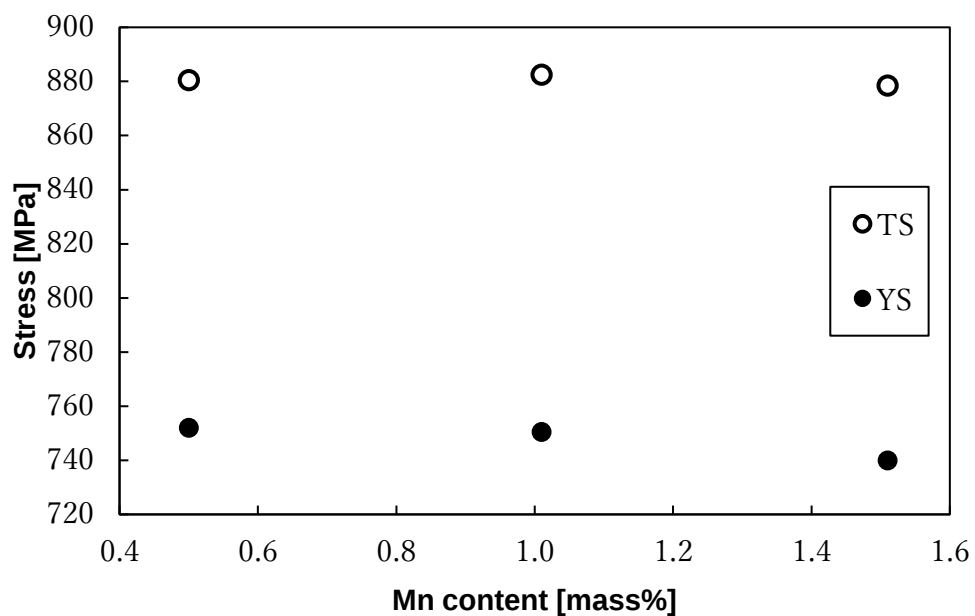


Fig. 4-16 強度(YS、TS)と Mn 含有量の関係

4. 3. 2 耐水素脆性と粒界破面率

Fig. 4-17 にき裂進展経路の解析結果の一例を示す。図中の黒色部分がき裂であり、図の左側から右側へき裂が進んでおり、右端で停止している。このように、き裂の進展経路を解析し、旧 γ 粒界割れの部分は赤線で、旧 γ 粒内割れの部分は緑線でそれぞれ示した。なお、図中の白線はき裂周辺の旧 γ 粒界である。解析結果から、いずれの材料でも旧 γ 粒内割れと旧 γ 粒界割れが混在しており、数 μm ～数 10 μm という非常に細かいピッチで粒内割れと粒界割

れが切り替わっていた。ここから、マクロな破面観察で粒界割れ率を正確に求めるのは非常に難しいと考える。これらの結果から、旧 γ 粒界割れ率を算出し、Mn 含有量で整理して、Fig. 4-18 にまとめた。旧 γ 粒界割れ率は、0.5%Mn 鋼で約 27%であったのに対して、1.5%Mn 鋼では約 54%であり、粒界脆化元素である Mn の含有量を増やすことで著しく増加した。また、Fig. 4-19 に K_{ISSC} と Mn 含有量の関係を示すが、 K_{ISSC} は Mn 含有量の増加に伴って低下した。ここから、Mn 含有量を増やすことで、旧 γ 粒界での破壊が生じやすくなり、その結果として K_{ISSC} も低下した可能性が高い。この点については、次節で定量的に考察を加える。なお、粒内の原子の結合力に今回の Mn 含有量の差は大きな影響は及ぼしていないと考えるが、この点は追加検討の余地がある。さらに、DCB 試験前後での腐食減量について、Fig. 4-20 に示す。DCB の試験前は約 180 g であった試験片が、試験後には 2.3~2.8 g の重量減少が生じた。腐食減量に対する Mn 含有量の影響はあまり大きくはないが、Mn 含有量の増加に伴って腐食減量もわずかに増加する傾向であった。金属の溶解量が増えると、対反応である水素の発生も増えるため、鋼材に侵入する水素量にも影響する可能性がある。

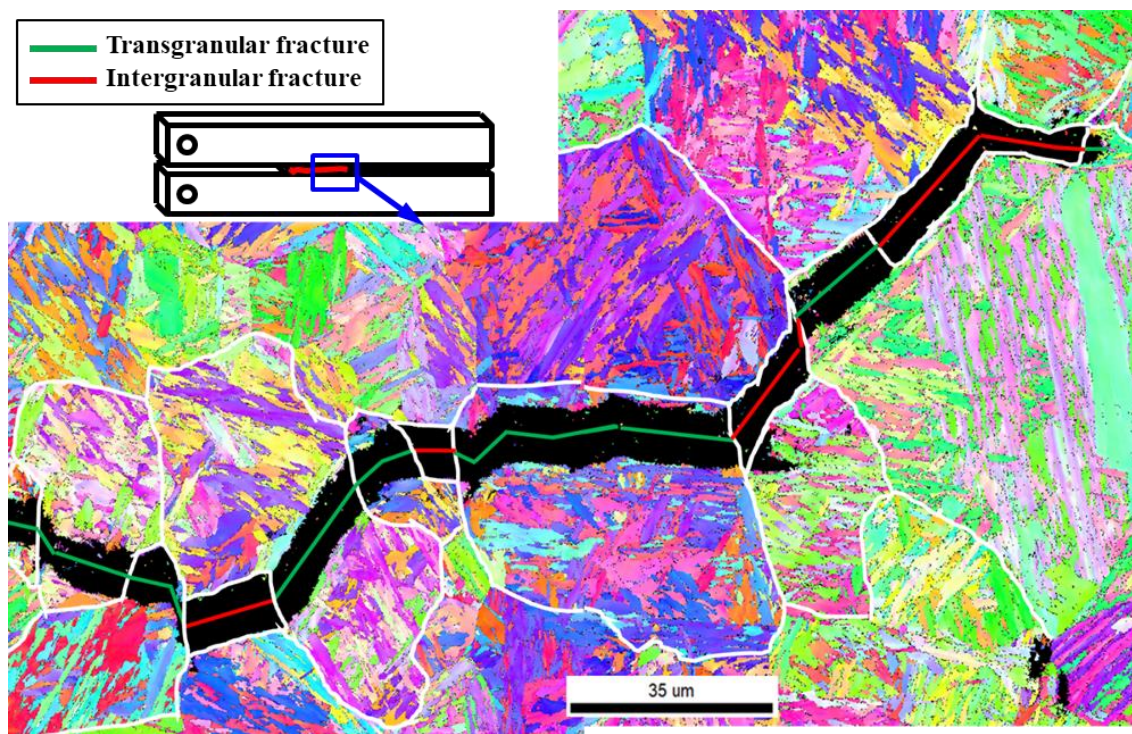


Fig. 4-17 1%Mn 鋼における DCB でのき裂進展経路の解析結果

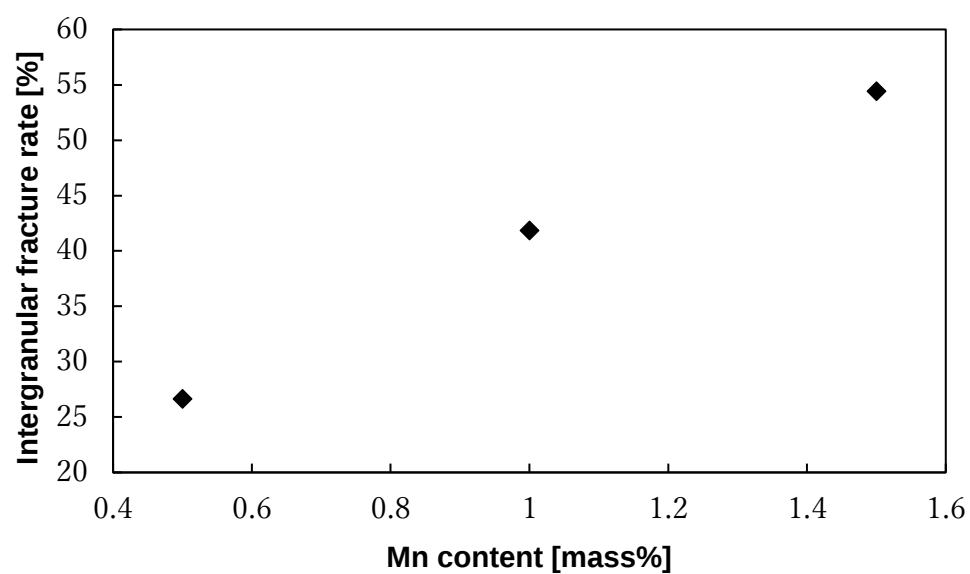


Fig. 4-18 DCB 試験における粒界割れ率と Mn 含有量の関係

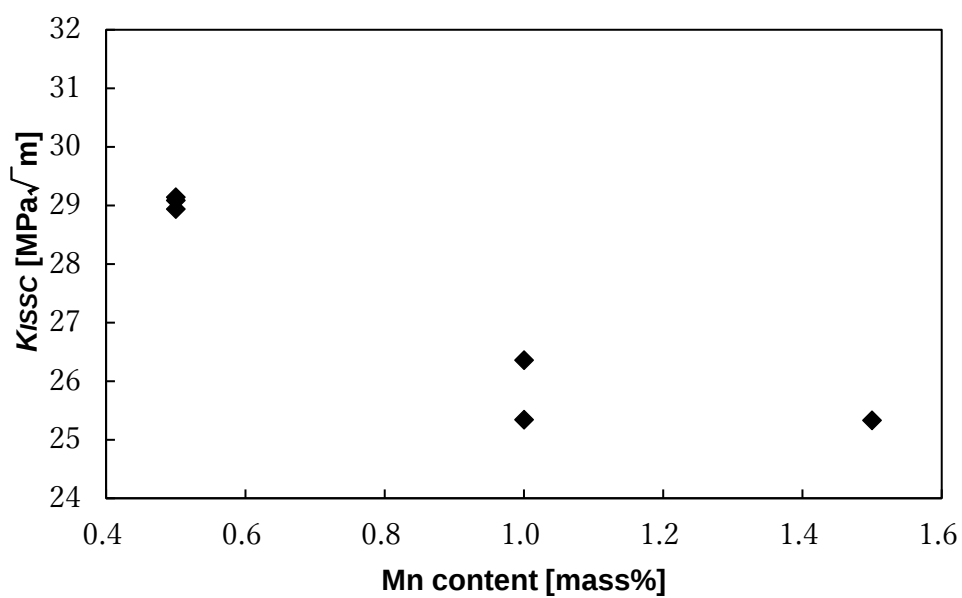


Fig. 4-19 K_{ISSC} と Mn 含有量の関係

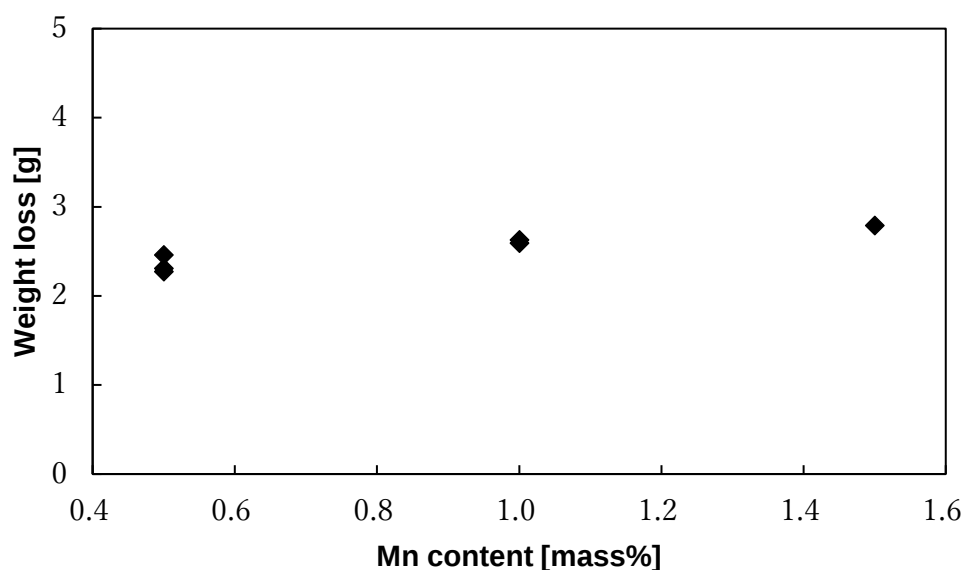


Fig. 4-20 湿潤 H₂S 環境中での低合金鋼における腐食減量と Mn 含有量の関係

次に、侵入水素量の評価結果について述べる。Fig. 4-21 に昇温脱離分析結果の一例を示す。290 K 付近と 330 K 付近に 2 つのピークを持つ分析結果が得られた。そこで、ガウス関数を用いたピーク分離を行ったが、その詳細は次節で述べる。得られた分析結果のうち、223～623 K で放出された水素を、湿潤 H₂S 環境中で鋼材へ侵入した水素とみなし、Fig. 4-22 にまとめた。なお、ピーク分離後の各 Peak の水素量も併記したが、この点も次節で議論する。侵入水素量は、0.5%Mn 鋼では 1.8 mass ppm であるのに対して、1.5%Mn 鋼では 2.3 mass ppm であり、Mn 含有量の増加によって増加した。この侵入水素量の増加は、Mn 含有量の増加による耐水素脆性の低下の一因と考えられるため、次節で詳細に議論する。

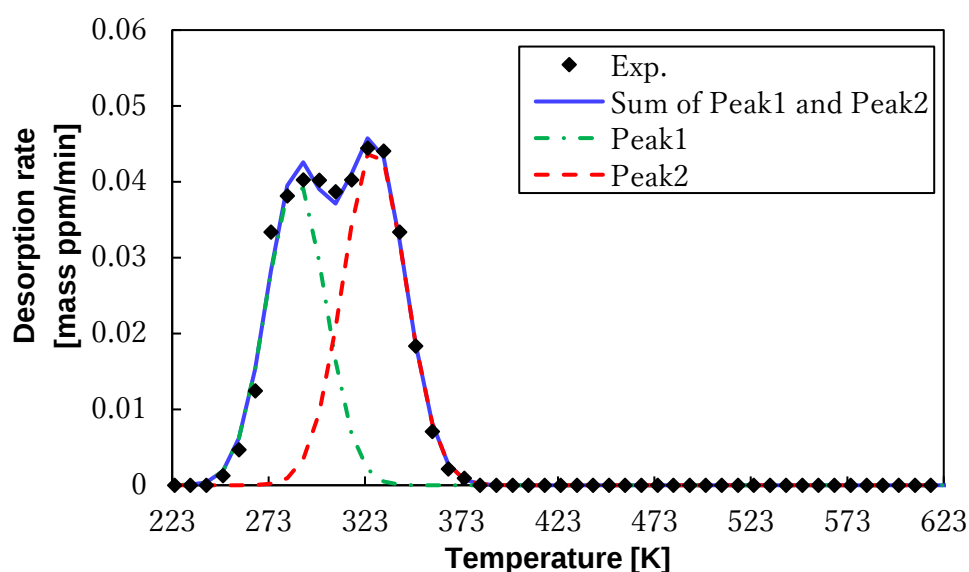


Fig. 4-21 1%Mn 鋼における昇温脱離分析の結果

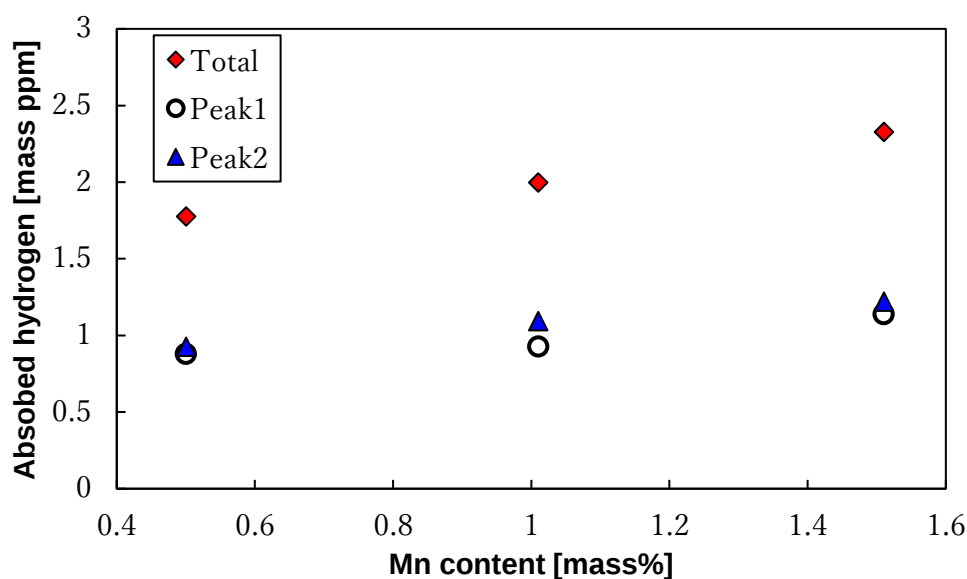


Fig. 4-22 湿潤 H₂S 環境中での低合金鋼における侵入水素量と Mn 含有量の関係

4.4 考察

4.4.1 粒界での元素偏析

Fig. 4-11 中に示した平衡偏析量について考察する。平衡偏析量の計算には Hillert の粒界相モデル⁽²¹⁾を用いて、913 K での結果を求めた。なお、粒界相は液相と近似し(Ohtani and Enoki の近似^(22,23))、計算には熱力学計算ソフト Thermo-Calc⁽²⁴⁾(データベース:TCFE10)を用いた。また、前述した通り、計算に必要な各元素の固溶量は Table 4-3 のものを使用し、Si はすべて固溶していると仮定した。算出した平衡偏析量は、いずれも実測値よりも大きい値であった。このように、液相近似で計算した平衡偏析量が、STEM-EDS での実測値を上回る例は過去にも報告されている⁽²⁵⁻²⁸⁾。これに対して、粒界相が周囲の母相から拘束を受ける場合を想定して、粒界相の自由エネルギーを母相と液相の自由エネルギーの重み付けした和で記述すれば、実測値と合わせることができると言われている^(26,28)。この他の要因として、本研究では、実測の粒界偏析量の計算時に仮定した粒界厚さが正しくなかった可能性や、913 K で 3.6×10^3 s の熱処理では熱平衡まで到達していなかった可能性などが考えられる。また、Mo の粒界偏析量は Mn 含有量によらず同程度とみなしたが、実測値と平衡偏析量の差に Mn 含有量が影響している可能性はある。この点について、影響がある場合のメカニズムは不明であるが、影響の有無を含めてさらなる検討の余地がある。

4.4.2 水素のトラップサイト

焼戻しマルテンサイト鋼における水素のトラップサイトは、第 3 章で述べた通り、セメンタイトと母相の界面、転位、粒界、マトリクスと非整合な V 炭化物やマトリクスと整合な V 炭化物などが知られている⁽²⁹⁻³⁵⁾。今回は V を添加しておらず、合金炭化物も析出しないと考えられるので、セメンタイトと母相の界面、粒界および転位が水素のトラップサイトになりうる。Fig. 4-21 の昇温脱離分析結果では 2 つのピークが観測されたため、ガウス関数を用いて 2 つのピークに分離し、低温側から Peak1、Peak2 と呼ぶこととした。各 Peak の頂点温度を Fig. 4-23 にまとめた。Peak1 の頂点温度は約 290 K、Peak2 の頂点温度は約 330 K であり、いずれの鋼でも近い値であった。ここから、Peak1 同士や Peak2 同士で比較すれば、Mn 含有量によらず同じトラップサイトに捕捉された水素について議論できることがわかる。Peak1 はセメンタイトと母相の界面に捕捉された水素を、Peak2 は粒界に捕捉された水素をそれぞれ観測していると考えられる。ただし、転位にトラップされた水素がどちらの Peak に含まれるのかは断言できないが、今回は Fig. 4-12 に示した通り、転位密度がそろった材料を用いているので、どちらに含まれていても水素量の差を議論する場合には影響しない。なお、格子間水素などトラップサイト以外に存在する水素は、低温で鋼材から脱離すると考えられるため、Peak1 に含まれると仮定した。ピーク分離後の各 Peak の水素量についても、前述の通り Fig. 4-22 にまとめた。Mn 含有量の増加によって、侵入水素量は増加しているが、Peak1 と Peak2 の両方の水素量が増加している。したがって、格子間水素、セメンタイトと母相の界面に捕捉された水素のいずれかもしくは両方、および粒界にトラップされた水素が増加したと言える。特に、格子間水素の増加については、置換型元素である Mn が増えることで、格子ひずみも増加していることが一因と考えられる^(36,37)。過去知見⁽³⁸⁾では、合金元素(Cr、Mo、Ni)の増加によって固溶水素濃度が増加する点は確認されており、今回の Mn でも同様の結果が得られている。セメンタイトと母相の界面については、Fig. 4-7 でセメンタイトの析出状態に Mn 含有量の影響が見られなかったため、補足される水素量もあまり変わらないと予想される。ただし、セメンタイト中の Mn 量は、Table 4-2 に示した通り変化しているため、セメンタイトの組成によって水素トラップ能が変わることも想定される。水素トラップ能に及ぼすセメンタイトの組成については、今後の検討課題である。粒界に捕捉された水素量の増加については、Mn の粒界偏析量が影響しており、粒界の Mn と水素に引力の関係があると予想される。

以上のように、Mn 含有量の増加によって侵入水素量が増加しているため、これは耐水素脆性の低下にも影響すると考えられる。ただし、この侵入水素量の増加には、Fig. 4-20 に示した

腐食減量が効いている可能性もある。この場合、環境の影響も大きいため、使用環境によっては侵入水素量に Mn 含有量が影響しない可能性もあり、追加検討の余地がある。

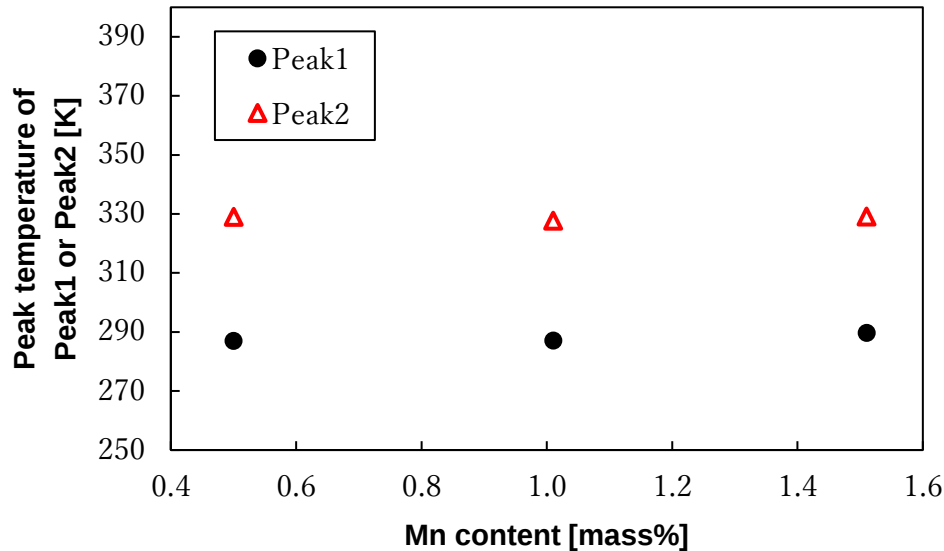


Fig. 4-23 ピーク分離で得られた各 Peak の頂点温度と Mn 含有量の関係

4. 4. 3 耐水素脆性に及ぼす粒界凝集エネルギー($2\gamma_{int}$)の影響

K_{ISSC} に及ぼす粒界の強度の影響について、 $2\gamma_{int}$ の観点から考察する。具体的には、Mn の粒界偏析量と侵入水素量の増加によって、 $2\gamma_{int}$ が低下し、その結果として K_{ISSC} が減少したと仮定した上で、Mn の粒界偏析量と侵入水素量の影響を定量的に考察し、実験結果との整合性を確認した。

まず、Mn の粒界偏析量の $2\gamma_{int}$ への影響について、第一原理計算による検討例⁽³⁹⁾があるので、この計算結果をもとに考察する。bcc-Fe の $\Sigma 3$ (111) 粒界において、 $2\gamma_{int}$ への Mn の影響を第一原理計算から求めると、Mn の磁性まで考慮すれば、1 原子当たり 0.05 eV 低下させると言われている⁽³⁹⁾。なお、 $\Sigma 3$ (111) 粒界は低 Σ 値であるものの、一般の粒界に近い粒界エネルギーを有しており、この粒界を用いた第一原理計算で、様々な元素の粒界脆化や強化に関する実験結果を良く説明できることが知られている^(40,41)。さらに、 $\Sigma 3$ (111) 粒界における水素のトラップエネルギーは、ランダム粒界における水素のトラップエネルギーに近いことも知られている⁽⁴²⁻⁴⁴⁾ ため、今回の考察に用いた。この計算結果から、本実験における Mn の粒界偏析による $2\gamma_{int}$ の低下量を算出し、Table 4-4 にまとめた。0.5%Mn 鋼では、Mn の粒界偏析量が 1.9 mass% であるため、 $2\gamma_{int}$ の低下量は 0.010 J/m² であった。これに対して、1.5%Mn 鋼の場合、

$2\gamma_{int}$ の低下量は 0.027 J/m^2 であり、Mn 含有量を 0.5%から 1.5%に増加させることで、 $2\gamma_{int}$ は 0.017 J/m^2 低下すると考えられる。

Table 4-4 第一原理計算から求めた bcc-Fe の $\Sigma 3$ (111)粒界
における $2\gamma_{int}$ に及ぼす Mn 偏析の影響

鋼	Mn 偏析量 [mass%]	$2\gamma_{int}$ の低下量 [J/m ²]
0.5%Mn	1.9	0.010
1.0%Mn	3.7	0.020
1.5%Mn	5.0	0.027

次に、侵入水素量の $2\gamma_{int}$ への影響について、上記と同様に、bcc-Fe の $\Sigma 3$ (111)粒界における水素の影響を第一原理計算で検討された例⁽⁶⁾を参考に考察する。この第一原理計算では、 $2\gamma_{int}$ と格子中の水素量の相関が求められているため、その計算結果に今回の実験データを当てはめた。Fig. 4-24 に、 $2\gamma_{int}$ と格子中の水素量の関係を模式的に示す。Mn 含有量を 0.5%から 1.5%増加させると、侵入水素量は、Fig. 4-22 に示したように、1.8 mass ppm から 2.3 mass ppm に増加した。このとき、 $2\gamma_{int}$ は、Fig. 4-24 に示した通り、 2.06 J/m^2 から 2.04 J/m^2 に低下すると計算される。したがって、侵入水素量の増加による $2\gamma_{int}$ の低下量は 0.02 J/m^2 と予想できる。ただし、この計算では、本来は格子中の水素量を用いるべきであるが、今回はトータルの水素量を用いたため、水素量の差を過大に見積もっており、その結果として $2\gamma_{int}$ の低下量も過大に評価している可能性がある。そのため、侵入水素量の影響は最大で 0.02 J/m^2 であるが、実際はより小さいと考える。

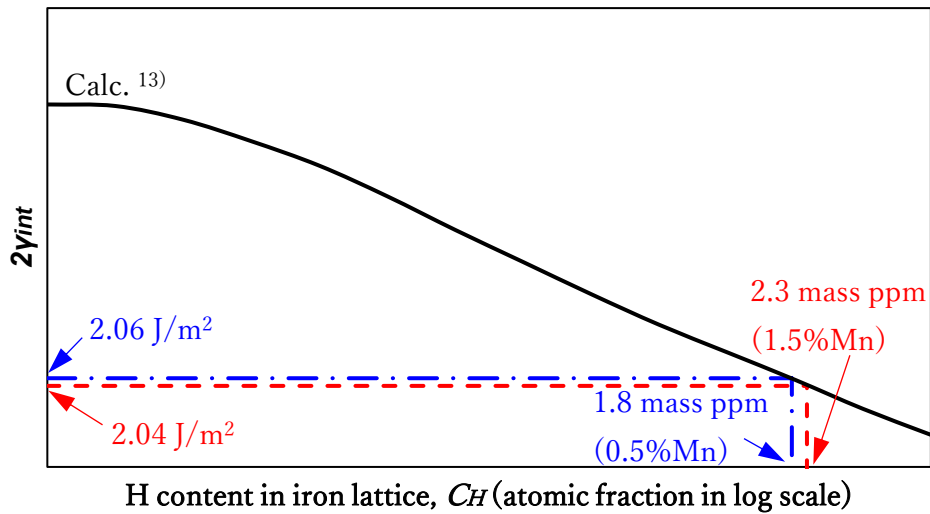


Fig. 4-24 $2\gamma_{int}$ と格子中の水素量の関係の模式図

このように、Mn の粒界偏析量と侵入水素量の増加による $2\gamma_{int}$ の低下量を見積もることができたため、これに対応する K_{ISSC} の差異から $2\gamma_{int}$ の変化量を見積もり、妥当性を検証する。上記の第一原理計算の文献⁽⁵⁾では、水素チャージされた材料の破壊靱性値(K_{th})と $2\gamma_{int}$ の関係についても整理されているため、Fig. 4-25 にその関係を模式的に示し、参考に考察する。なお、 K_{th} の測定には、0.17 MPa の水素ガス環境で事前に水素チャージされた材料が用いられており、材料は 0.3C-3.5Ni-1.7Cr の焼戻しマルテンサイト鋼である⁽⁶⁾。つまり、今回の試験の条件や材料とは異なるデータであるが、破壊靱性値と $2\gamma_{int}$ の関係を概算するために用いることとした。 K_{ISSC} は、Fig. 4-19 に示したように、0.5%Mn 鋼では 29 MPa $\sqrt{m}$ であり、1.5%Mn 鋼では 25 MPa $\sqrt{m}$ であった。このとき、 $2\gamma_{int}$ は、Fig. 4-25 のように、2.97 J/m² から 2.95 J/m² に変化しており、 $2\gamma_{int}$ の低下量は 0.02 J/m² と予想される。このように、 $2\gamma_{int}$ の低下量は、 K_{ISSC} の変化から見積もった場合は 0.02 J/m² であるのに対して、Mn の粒界偏析量と侵入水素量の変化から算出すると合計で <0.037 J/m² であり、近い値であった。したがって、粒界の強度を、Mn の粒界偏析量や侵入水素量によって変えることで、耐水素脆性も変化することが、粗い計算ではあるものの、 $2\gamma_{int}$ の観点から定量的に説明できた。なお、Mn の粒界偏析と侵入水素の相乗効果は、今回の試験では確認されなかったが、この点については、より詳細な調査が必要と考える。

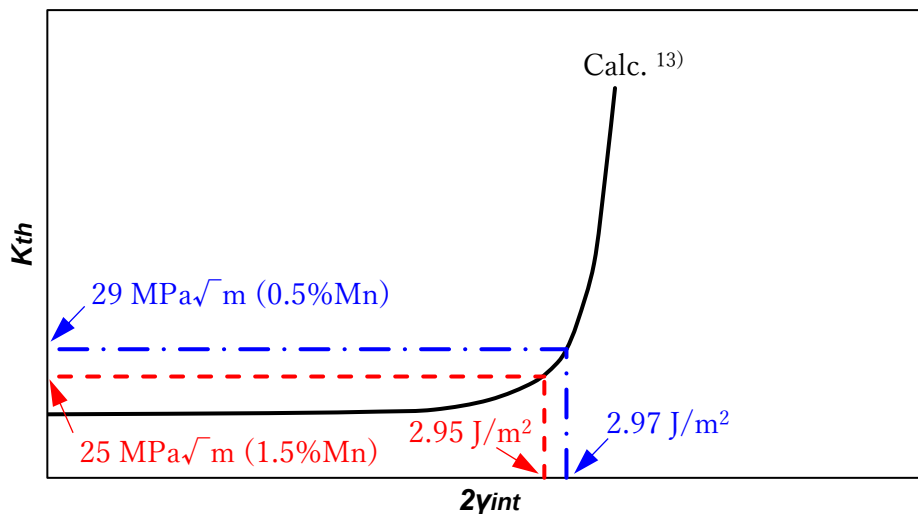


Fig. 4-25 水素チャージされた材料の破壊靱性値(K_{th})と $2\gamma_{int}$ の関係の模式図

上記以外にも $2\gamma_{int}$ に影響しうる因子として、粒界の C 量⁽⁵⁾や粒界の析出物が挙げられる。粒界の C 量は固溶 C 量と相関があるが、Table 4-3 に示した通り、Mn 含有量を変化させても、固溶 C 量は同程度であるため、粒界の C 量も同程度であると考えられる。したがって、今回の試験に対して、粒界の C 量の影響はあまりないと言える。粒界の析出物についても、Fig. 4-7 の SEM 写真で、析出物に明瞭な差が見られないことから、有意差はないと考えられる。

以上のように、粒界脆化元素である Mn の含有量の増加による耐水素脆性の低下について、 $2\gamma_{int}$ の観点から考察した。Mn 含有量の増加により Mn の粒界偏析量と侵入水素量の増加が生じたが、 $2\gamma_{int}$ への影響はどちらも同程度であり、これらの 2 つの効果で $2\gamma_{int}$ が低下した結果、 K_{ISSC} が低下したと考えられる。このように、今回は、侵入水素量が変化した影響も出てしまったものの、粒界偏析元素によって粒界の強度を変えることで、耐水素脆性を変えられることを定量的に評価することができた。ただし、今回はひずみが小さい試験方法を用いており、Slow Strain Rate Technique (SSRT)のように、より大きなひずみを負荷した場合については、異なる現象が生じる可能性もある。

4.5 結言

低合金の焼戻しマルテンサイト鋼において、耐水素脆性に及ぼす粒界の強度の影響を調査すべく、粒界脆化元素である Mn 含有量を変化させた条件で、湿潤硫化水素環境中での破壊靱性値、粒界割れ率および侵入水素量を評価した。得られた知見を以下にまとめる。

- (1) Mn 含有量を 0.5%から 1.5%に増加させることで、湿潤硫化水素環境中の破壊靱性値は $29 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ から $25 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ へ低下した。このとき、粒界割れ率が 26.6%から 54.4%に増加し、鋼材への侵入水素量は 1.8 mass ppm から 2.3 mass ppm に増加した。
- (2) 破壊靱性値の低下は、Mn 含有量の増加によって Mn の粒界偏析量と侵入水素量が増加し、粒界凝集エネルギーが低下したことによるものと考えられる。今回の試験では、上記の 2 つの影響量が同程度と見積もられた。

以上のように、粒界の強度を、粒界脆化元素の粒界偏析量によって変えることで、耐水素脆性を変化させられることが定量的に明らかになった。

参考文献

- (1) R. A. Oriani: *Ann. Rev. Mater. Sci.*, 8 (1978), 327.
- (2) M. Yamaguchi, K. Ebihara, M. Itakura, T. Kadoyoshi, T. Suzudo and H. Kaburaki: *Metall. Mater. Trans. A*, 42 (2011), 330.
- (3) W. T. Geng, A. J. Freeman and G. B. Olson: *Phys. Rev. B*, 63 (2001), 165415.
- (4) M. Yamaguchi: *Materia Jpn.*, 54 (2015), 110.
- (5) M. Yamaguchi, K. Ebihara and M. Itakura: *Corros. Rev.*, 33 (2015), 547.
- (6) J. Kameda, C. J. McMahon Jr.: *Metall. Trans. A*, 14A (1983), 903.
- (7) H. Asahi, Y. Sogo, M. Ueno and H. Higashiyama: *Metall. Trans. A*, 19A (1988), 2171.
- (8) API Specification 5CT 10th edition: 2018, Casing and Tubing.
- (9) ASTM E112-13: 2021, Standard Test Methods for Determining Average Grain Size.
- (10) K. Hata, M. Wakita, K. Fujiwara and K. Kawano: *Nippon Steel Sumitomo Met. Tech. Rep.*, 404 (2017), 24 (in Japanese).
- (11) T. Ungár and A. Borbély: *Appl. Phys. Lett.*, 69 (1996), 3173.
- (12) NACE TM0177: 2016, Standard Test Method, Laboratory Testing of Metals for Resistance to Sulfide Stress Cracking and Stress Corrosion Cracking in H_2S Environments.
- (13) K. Kobayashi, T. Omura and M. Ueda: *Corrosion*, 74 (2018), 603.
- (14) T. Sakuma, N. Watanabe and T. Nishizawa: *Trans. JIM*, 21 (1980), 159.
- (15) G. Miyamoto, J. C. Oh, K. Hono, T. Furuhashi and T. Maki: *Acta Mater.*, 55 (2007), 5027.
- (16) S. Fukui: *Tetsu-to-Hagane*, 55 (1969), 151.

- (17) F. Nakasato and F. Terasaki: *Tetsu-to-Hagané*, 61 (1975), 841.
- (18) J. Yu and C. J. McMahon Jr.: *Metall. Trans. A*, 11A (1980), 291.
- (19) J. C. Murza and C. J. McMahon Jr.: *J. Eng. Mater. Tech.*, 102 (1980), 369.
- (20) M. Wilkens: *J. Appl. Crystallogr.*, 12 (1979), 119.
- (21) M. Hillert: Lectures on the theory of phase transformations, (H. I. Aaronson ed.), AIME, New York (1975), 36.
- (22) H. Ohtani: Proc. 3rd Int. Symp. on Steel Science (ISSS 2012), (2012) 99.
- (23) H. Ohtani and M. Enoki: Proc. of the 5th Int. Sym. On Steel Science, (2017) 65.
- (24) J.-O. Andersson, T. Helander, L. Höglund, P. Shi and B. Sundman: *Calphad*, 26 (2002), 273.
- (25) Y. Murata, M. Egami, K. Hayasi, T. Moronaga, T. Hara, I. Ohnuma and T. Ohmura: *CAMP-ISIJ*, 36 (2023), 626.
- (26) M. Egami, I. Ohnuma, Y. Murata, T. Moronaga, T. Hara, K. Hayasi and T. Ohmura: *CAMP-ISIJ*, 36 (2023), 627.
- (27) Y. Murata, M. Egami, K. Hayasi, S. Namba, T. Moronaga, I. Ohnuma, T. Hara and T. Ohmura: *CAMP-ISIJ*, 37 (2024), 240.
- (28) M. Egami, Y. Murata, K. Hayasi, S. Namba, I. Ohnuma, T. Moronaga, T. Hara and T. Ohmura: *CAMP-ISIJ*, 37 (2024), 241.
- (29) K. Takai, J. Seki and G. Yamauchi: *Tetsu-to-Hagané*, 80 (1994), 243.
- (30) K. Takai, Y. Homma, K. Izutsu and M. Nagumo: *J. Jpn. Inst. Metal*, 60 (1996), 1155.
- (31) Y. Tsuchida: *J. High Press. Inst. Jpn.*, 51 (2013), 261.
- (32) Y. Tsuchida: *J. High Press. Inst. Jpn.*, 53 (2015), 132.
- (33) Y. Tsuchida: *Trans. Jpn. Soc. Spring Eng.*, 63 (2018), 19.
- (34) Y. Tsuchida, T. Chida, T. Omura and D. Hirakami: *Tetsu-to-Hagané*, 106 (2020), 621.
- (35) Y. Tsuchida: *J. High Press. Inst. Jpn.*, 57 (2019), 34.
- (36) T. Omura, H. Sawada, K. Kobayashi and Y. Arai: *ISIJ Int.*, 61 (2021), 1287.
- (37) K. Ito, M. Yamamura, T. Omura, J. Yamabe and H. Masatsunaga: *Int. J. Hydrog. Energy*, 50 (2024), Part A, 148.
- (38) T. Kushida and T. Kudo: *Zairyo-to-Kankyo*, 41 (1992), 677.
- (39) K. Ito, H. Sawada and S. Ogata: *Phys. Rev. Mater.*, 3 (2019), 013609.
- (40) H. Nakashima and M. Takeuchi: *Tetsu-to-Hagané*, 86 (2023), 357.
- (41) M. Yamaguchi: *J. Jpn. Inst. Met.*, 72 (2008), 657.

- (42) M. Yamaguchi, J. Kameda, K. Ebihara, M. Itakura and H. Kaburaki: *Phil. Mag.*, 92 (2012), 1349.
- (43) R. Sato and K. Takai: *Scr. Mater.*, 228 (2023), 115339.
- (44) K. Ito, Y. Tanaka, K. Tsutsui and H. Sawada: *Comput. Mater. Sci.*, 225 (2023), 112196.

第5章 総括

本研究では、鉄鋼材料の高強度化の妨げとなる水素脆化現象に関して、今後の材料開発や水素脆化の機構の解明に役立てることを目的に、低合金鋼の焼戻しマルテンサイトを用いて、耐水素脆性に及ぼす転位密度と粒界の強度の影響について調査した。

第2章では、耐水素脆性の評価の前段階として、低合金鋼のマルテンサイトにおける焼戻し中の転位密度の減少挙動とその減少速度の影響因子について、評価した。0.5C-1Cr-0.7Mo-0.1V 鋼を 873 K で焼戻しした際の転位密度の減少挙動として、異符号の転位対の合体消滅が支配的であることを明らかにした。また、焼戻し中の転位密度の減少速度は、ブロック径が小さいほど大きいことを知見し、回復の速度係数とブロック径が反比例の関係であることを見出した。これは、回復の速度係数に対して、1本の転位線に接触する析出物の数が影響するためと考察した。これらの結果から、耐水素脆性と転位密度の関係を調査する際に、ブロック径が異なる材料を用意すれば、強度が同じで転位密度が異なる材料を用意することができ、より有益な知見が得られることが示唆された。

第3章では、低合金鋼の焼戻しマルテンサイトにおける耐水素脆性と転位密度の関係について、焼戻し温度を変えることで、系統的に転位密度を変えた材料を用意し、調査した。このとき、旧オーステナイト粒径を変えずにブロック径を変化させるために、C含有量が異なる材料(C: 0.15~0.50%)も用意した。これにより、強度が同じであっても転位密度が異なる材料で評価することができた。水素脆化割れが発生しない限界の強度は、C含有量によって 787~935 MPa と大きく異なったが、限界の転位密度は、C含有量によらず約 $2.0 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$ 付近であった。また、転位密度が大きいほど侵入水素量が多く、侵入水素量は転位密度で一義的に整理できた。これらの結果から、転位密度が大きいほど鋼材の水素吸蔵能が高くなり、鋼材中の水素量が一定値(限界拡散性水素量)を超えた場合に水素脆化割れが生じるものと考えられた。転位密度の閾値や限界拡散性水素量は、鋼材の使用環境や材料によって変化するため、各種製品での使用環境において、これらの値を事前に評価しておくことが、製品開発の上で極めて有益であることが判明した。

第4章では、低合金鋼の焼戻しマルテンサイトにおける耐水素脆性と粒界強度の関係について、粒界脆化元素である Mn の含有量を 0.5~1.5%の範囲で変化させた材料で評価した。水素が多量(約 2 mass ppm)に鋼中へ侵入する環境(湿潤硫化水素環境)において、破壊靱性値と旧オーステナイト粒界割れ率を測定したが、Mn含有量の増加に伴って、破壊靱性値は低下し、旧オーステナイト粒界割れ率は上昇した。ここから、粒界脆化元素の増加による粒界強

度の低下によって、旧オーステナイト粒界が割れやすくなったため、耐水素脆性も低下したことが示唆された。さらに、この破壊靱性値の低下は、Mn含有量の増加によって、粒界のMn量と侵入水素量が増えたことが原因であり、粒界凝集エネルギーの観点から定量的に説明することができた。ここから、粒界凝集エネルギーを第一原理計算などの知見から事前に見積もることが、新材料の開発の上で役立つと言える。

本研究で得られた知見が、今後の材料開発や水素脆化の機構解明に貢献できることを期待する。

本研究に関する成果

論文

- 1) S. Yoshida, Y. Arai, T. Hara and M. Kato: Effect of block size on the reduction rate of dislocation density during tempering treatment of lath martensite in low alloy steel, ISIJ International, Vol. 62, No. 2 (2021), pp. 321-327.
- 2) 吉田晋士, 荒井勇次, 大村朋彦, 趙研, 安田弘行: 低合金鋼の焼戻しマルテンサイトにおける耐水素脆性に及ぼす転位密度の影響, 鉄と鋼, Vol. 109, No. 10 (2023), pp. 837-845.
- 3) 吉田晋士, 荒井勇次, 大村朋彦, 趙研, 安田弘行: 低合金鋼の焼戻しマルテンサイトにおける耐水素脆性に及ぼす Mn の影響, 鉄と鋼, Vol. 110, No.4 (2024), pp. 385-394.

国際会議

- 1) S. Yoshida and Y. Arai: Effects of C content and prior austenite grain size on the reduction rate of dislocation density in tempering treatment, the 11th International Conference on Processing & Manufacturing of Advanced Materials (THERMEC' 2021), online, June 2021.

国内学会

- 1) 吉田晋士, 荒井勇次: 低合金鋼焼戻しマルテンサイトの転位密度に及ぼす C 量の影響, 第 174 回日本鉄鋼協会講演大会, 北海道, 2017 年 9 月
- 2) 吉田晋士, 荒井勇次: 焼戻しにおける転位の回復速度に及ぼす C 量と旧オーステナイト粒径の影響, 第 175 回日本鉄鋼協会講演大会, 千葉, 2018 年 3 月
- 3) 吉田晋士, 荒井勇次: 焼戻しにおける転位の減少速度に及ぼす析出物の影響, 第 178 回日本鉄鋼協会講演大会, 岡山, 2019 年 9 月

- 4) 吉田晋士, 荒井勇次, 大村朋彦, 趙研, 安田弘行: 焼戻しマルテンサイト鋼における耐水素脆性に及ぼす転位密度の影響, 第 185 回日本鉄鋼協会講演大会, 東京, 2023 年 3 月
- 5) 吉田晋士, 荒井勇次, 大村朋彦, 趙研, 安田弘行: 低合金鋼の焼戻しマルテンサイトにおける耐水素脆性に及ぼす Mn の影響, 第 186 回日本鉄鋼協会講演大会, 富山, 2023 年 9 月

謝辞

本研究の遂行ならびに本論文の作成にあたり、懇切丁寧なご指導とご鞭撻を賜りました大阪大学大学院工学研究科マテリアル生産科学専攻 安田弘行教授に心より感謝の意を表します。

また、本論文の作成にあたり、貴重なご意見とご討議を賜りました大阪大学大学院工学研究科マテリアル生産科学専攻 宇都宮裕教授、土谷博昭教授に深く感謝いたします。

本研究の日々の遂行と研究成果の取り纏めにあたり、多大なるご助言とご指導をいただきました東京工業大学 加藤雅治名誉教授、東北大学大学院工学研究科工学系研究企画室 原卓也特任教授、大阪大学大学院工学研究科マテリアル生産科学専攻 趙研准教授、日本製鉄株式会社 大村朋彦博士、米村光治博士、荒井勇次氏に心から御礼申し上げます。

最後に、社会人として博士後期課程に進学し、学業にも集中できるようにご配慮いただいた日本製鉄株式会社の上司と、多大なご協力をいただいた同僚の皆様に深く感謝いたします。