

2 ¼ Cr-1 Mo 鋼中の水素拡散に 及ぼす焼入れ焼もどし組織*

坂 本 芳 一** 高 尾 慶 蔵*** 清 水 清 文***

Diffusion of Hydrogen in Quenched and Tempered 2 ¼ Cr-1 Mo Steel

by

Yoshiichi SAKAMOTO, Keizo TAKAO and Kiyofumi SHIMIZU

(Faculty of Engineering, Nagasaki University, Nagasaki)

An investigation of hydrogen diffusion in 2¼ Cr-1 Mo steel subjected to quenching and tempering treatments has been carried out at room temperature in an attempt to establish the effect of microstructures developed by the heat treatment on the diffusivity and solubility of hydrogen by means of the electrochemical permeation technique. The results obtained are as follows:

(1) The diffusion coefficient in the mixed structure of martensite and ferrite phases obtained by quenching from a low austenizing temperature is higher than that in the as-quenched martensitic structure obtained from a higher austenizing temperature. On the other hand, the solubility of hydrogen shows a behavior opposite to the diffusion coefficient. When tempered at 550°C, the diffusion coefficient decreases but the solubility increases, regardless of austenizing temperature. This is attributed to the precipitation of fine Mo and Cr carbides at the interface of the ferrite phase, thus increasing the interfacial areas. The interface acts predominantly as the hydrogen trapping site, and hence an increase in solubility and a corresponding decrease in diffusion coefficient occur.

(2) With regard to the effect of tempering temperature on hydrogen diffusion, the as-quenched martensitic structure has a low value of diffusion coefficient and has the maximum at the tempering of about 350°C. The value of tempered structure decreases to a minimum at near 550°C and increases again at higher temperatures. The solubility of hydrogen is high for the as-quenched martensitic structure and decreases with increasing tempering temperature to a minimum at 350°C, after which it increases until it reaches a maximum around at 550°C and decreases again at higher temperatures.

(3) The diffusion coefficient and solubility of hydrogen do not change even though the tempering time is increased up to 100 hrs at 350°C. However, in the specimen tempered at 550°C, the diffusion coefficient decreases with increasing tempering time and the solubility of hydrogen increases with it.

(4) In the temperature range of 7 to 60°C, the diffusion coefficient and solubility of hydrogen in martensite tempered at 350°C can be described as follows:

$$D = 5.86 \times 10^{-3} \exp[(-5530 \pm 310)/RT] \quad (\text{cm}^2/\text{s})$$

$$C = 7.27 \times 10^{-17} \exp[(16670 \pm 980)/RT] \quad (\text{mol}/\text{cm}^3)$$

The hydrogen absorption occurs by the exothermic reaction.

(Received Aug. 11, 1978)

キー・ワード：2 ¼ Cr-1 Mo 鋼，水素拡散，焼入れ焼もどし組織，電気化学的透過法

1 緒 言

石油精製工場における直接脱硫装置のリアクター，

アンモニア合成工場における容器配管材料には高温強度および耐水素アタック性が優れていることが要求される。通常これらの材料には 2 ¼ Cr-1 Mo 鋼が用いられており，その操業温度は350～450℃である。しかし長時間の操業後にはじん性が著しく低下することが

* 原稿受理 昭和53年8月11日

** 正会員 長崎大学工学部 長崎市文教町

*** 長崎大学工学部 長崎市文教町

Table I. Chemical composition of 2¼Cr-1 Mo steel used (wt. %).

C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	Al	N
0.10	0.24	0.54	0.007	0.006	0.035	0.10	2.20	1.09	0.029	98 ppm

知られている。一方鋼の水素ぜい化現象は水素の拡散によって律速されていることが明らかであり、その機構解明には鋼中の水素の拡散挙動を正しく把握しておくことが重要である。

本研究は2¼Cr-1 Mo 鋼中の水素の拡散挙動に及ぼすオーステナイト化温度、焼もどし温度および焼もどし時間の影響を明らかにすることにした。まず水素の拡散係数、溶解量を電気化学的透過法を用いて室温で測定し、次いで結晶粒の微視的格子ひずみをX線回折法で調べることによって水素拡散と熱処理組織との関係を検討した。

2 実験方法

2.1 試片の調製

供試材は市販の2¼Cr-1 Mo 鋼板であり、その化学成分を Table I に示す。素材からの試片の採取は圧延面に平行に厚さ1 mm×25 mm 角板に切出した後、機械研削し、さらにエメリー紙で0/4まで研摩した。熱処理は(1)オーステナイト化温度の影響：温度800, 850, 900および950℃で1 hr 保持油冷後、温度550℃で1 hr 保持空冷によって焼もどした。(2)焼もどし温度の影響：温度950℃, 1 hr 保持油冷後、温度100~650℃の所定温度で1 hr 保持後空冷によって焼もどした。なお焼入れ焼もどし組織との比較のために温度700℃, 1 hr 焼なました試片についても実験した。(3)焼もどし時間の影響：温度950℃, 1 hr 保持油冷後、温度350℃および550℃で1~100 hr 所定時間保持後空冷によって焼もどした。なお加熱はいずれも真空中で行った。また試片はすべて実験直前に電解研摩を数分間施して光沢面とし、さらに試片の陽極面側には陽極的溶解および不働態化を防ぐために厚さ0.2 μmのPdめっきを施した。

2.2 水素透過の測定

水素透過測定には電気化学的透過法³⁾を用いた。その測定用セルは厚さ0.85~0.95 mmの板状試片を境にして陰極室と陽極室とに分離された。水素は温度23±2℃で2.5 mg/l H₂SeO₃を含む0.9 vol % H₂SO₄溶液の陰極室で試片の陰極面に電流密度1.0 mA/cm²の電解によって発生され、その一部は試片中に溶解吸蔵して陽極面側に透過していく。陽極面に達した水素原子は0.1 N NaOH 溶液を含む陽極室でイオン化されて透過電流に換えられる。このイオン化電流が高感度記録計に記録された。イオン化にはポテンショスタットを用いて陽極面の電位を-450 mV vs. SCE に設

定して行った。水素透過曲線からの拡散係数および溶解量の算出には透過曲線の定常透過電流値に達するまでの過渡部分において成立つ次式⁴⁾⁻⁶⁾を用いた。

$$\log(\sqrt{t} \cdot J_t) = \log \frac{2 \cdot C \cdot F \cdot \sqrt{D}}{\sqrt{\pi}} - \frac{\log e \cdot L^2}{4 \cdot D} \cdot \frac{1}{t} \quad (1)$$

ここで J_t = 水素透過電流密度, t = 透過時間, D = 拡散係数, F = ファラデー定数, C = 溶解量, L = 試片の厚さ。したがって $\log(\sqrt{t} \cdot J_t)$ vs. $1/t$ の直線関係から拡散係数, 溶解量を算出することができる。

2.3 微視的格子ひずみの測定

水素拡散に及ぼす熱処理微細組織の影響を検討するために微視的格子ひずみおよび硬度を測定した。微視的格子ひずみは CoK α 線を用いて得た α 相の {110}, {220} X線回折線の半価幅から次式⁷⁾によって算出した。

$$\left(\beta - \frac{\cos \theta}{\lambda}\right)^2 = \frac{1}{\langle D \rangle^2} + 16 \langle \epsilon \rangle^2 \left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right)^2 \quad (2)$$

ここで β は補正した半価幅 ($\beta^2 = B^2 - b^2$) であり, $\langle \epsilon \rangle$ は微視的格子ひずみ, $\langle D \rangle$ は微細粒子径, λ は波長である。つぎに微小ピッカース硬度計による硬度測定は荷重300 grで30 sec間保持して行った。

3 結果および考察

3.1 オーステナイト化温度の影響

水素の拡散係数および溶解量に及ぼすオーステナイト化温度の影響を Fig. 1 に示す。低い焼入れ温度

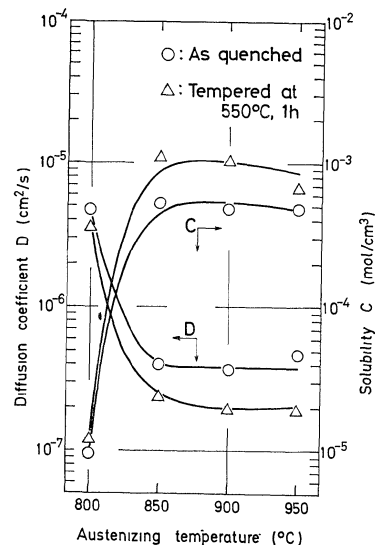


Fig. 1. Effect of austenizing temperature on [diffusion coefficient and solubility of hydrogen.

800℃の場合、加熱時にオーステナイト化していないフェライト相が存在するマルテンサイト組織は拡散係数が高く、約 $D=5 \times 10^{-6} \text{cm}^2/\text{s}$ であり、温度850℃以上から焼入れたマルテンサイト量が多い試片は低く、約 $D=4 \times 10^{-7} \text{cm}^2/\text{s}$ である。しかも焼入れ温度850~950℃の間では大差は認められない。一方水素の溶解量は拡散係数のそれと大逆の関係にある。

焼入れ後、温度550℃、1hr 焼もどすといずれのオーステナイト化温度の場合も拡散係数は減少し、溶解量は増大する。Fig. 2 に微視的格子ひずみおよび硬度に及ぼすオーステナイト化温度の影響を示す。焼入れ温度の上昇とともに微視的格子ひずみおよび硬度は増大し、さらに温度550℃、1hr 焼もどすとそれらは減少する。したがって水素の拡散係数はフェライト相の方がマルテンサイト相よりも高く、また焼入れ時のマ

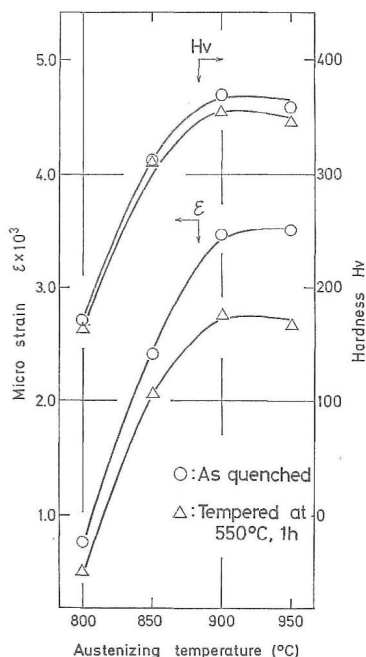


Fig. 2. Effect of austenizing temperature on micro lattice strain and micro Vickers hardness.

ルテンサイト変態によって導入されたすべり転位、双晶などの格子欠陥による水素のトラップ作用が焼もどしによって減少し、逆に焼もどし時に析出したMoおよびCr炭化物相界面におけるトラップ作用が支配的になるものと考えられる。Fig. 3 に温度800℃、1hr 保持油冷の焼入れのままの組織ならびに温度950℃、1hr 保持油冷の焼入れのままおよびそれを温度550℃、1hr 保持空冷の焼もどし組織のレプリカ写真を示す。(a)には加熱時にオーステナイト化していないフェライト相が部分的に現れており、温度950℃、1hr 保持後焼入れのままの組織を示す(b)はマルテンサイト組織を呈しており、さらに温度550℃、1hr 焼もどした組織、(c)には非常に微細なMo、Cr炭化物が現れている。

3・2 焼もどし温度の影響

水素の拡散係数と溶解量ならびに微視的格子ひずみと硬度に及ぼす焼もどし温度の影響をそれぞれ Fig. 4 および Fig. 5 に示す。拡散係数は焼入れたままのマルテンサイト組織 (As q.) では低く、温度350℃付近の焼もどしマルテンサイト組織で極大値を示し、焼もどし温度550℃付近で極小値を示す。さらに高い焼もどし温度で得たフェライト、パーライト混合組織中

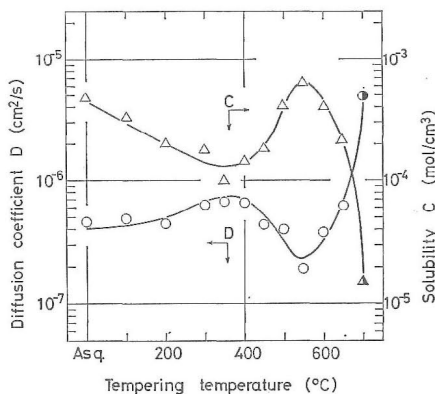
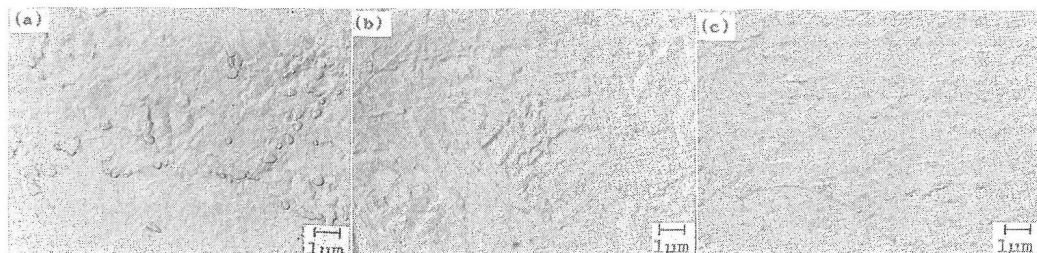


Fig. 4. Effect of tempering temperature on diffusion coefficient and solubility of hydrogen.

Half-filled symbol shows furnace cooling treatment without quenching.



(a) As quenched structure after 800°C quenching. Ferrite phases appear.
(b) As quenched martensitic structure after 950°C quenching.
(c) Tempered structure at 550°C for 1hr after 950°C quenching.

Fig. 3. Micrographs of quenched and tempered structures.

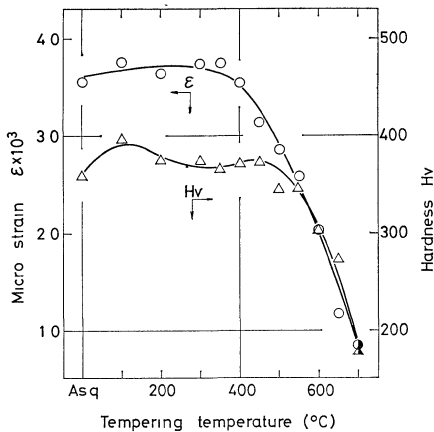


Fig. 5. Effect of tempering temperature on micro lattice strain and micro Vickers hardness.

の拡散係数は一段高い値を示す。一方溶解量の変化は拡散係数のそれと大逆の関係にある。Fig. 5 に示した微視的格子ひずみおよび硬度はいずれも温度400°C以上では焼もどし温度の上昇とともに減少しており、温度550°C付近での水素拡散の挙動と対応していない。これはこの温度付近ではCrは M_3C ないし $M_3C+M_7C_3$, Moは M_3C ないし M_3C+Mo_2C ⁸⁾として存在していると考えられ、これらの析出炭化物と母相フェライトとの整合性、つまり2次硬化性が小さいためであると考えられる。つまり水素のトラップは分散型の析出炭化物相界面で主として起っているものと考えられる。

したがって水素拡散に対する焼入れ焼もどし組織の依存性は焼入れ時のマルテンサイト変態によって導入されたすべり転位、双晶、積層欠陥およびサブグレ境界などの格子欠陥および焼もどし時に生成するMoおよびCr炭化物と母相フェライトとの界面が水素の吸蔵領域を提供していると考えられる。特に本鋼の焼もどし組織においては後者によるトラップ作用が支配的になることがわかる。

3.3 焼もどし時間の影響

焼もどし温度350°Cおよび550°Cで1~100 hrの所定時間焼もどした試片中の水素の拡散係数および溶解量がいかに変化するかを微視的格子ひずみおよび硬度の測定とともに調べた。焼もどし温度350°Cの場合の結果をFig. 6およびFig. 7にそれぞれ示す。溶解量が焼もどし時間約20 hr以内で減少するほかは拡散係数、溶解量ともに顕著な変化は認められない。このことは微視的格子ひずみ、硬度の変化と定性的に対応している。したがって温度350°C、焼もどし時間100 hr以内では水素拡散に大きな影響を及ぼすほどの焼もどしマルテンサイトの組織変化はないものと考えられる。焼もどし温度550°Cでの水素拡散および微視的格子ひ

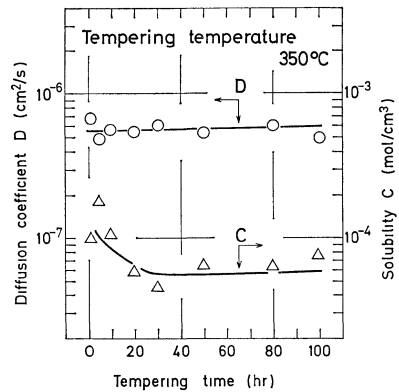


Fig. 6. Effect of tempering time at 350°C tempering treatment on diffusion coefficient and solubility of hydrogen.

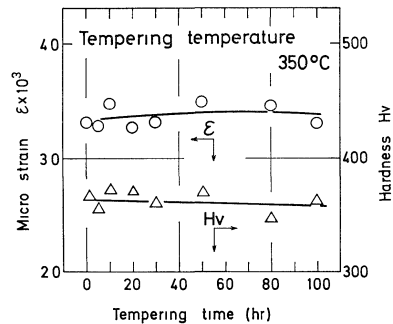


Fig. 7. Effect of tempering time at 350°C tempering treatment on micro lattice strain and micro Vickers hardness.

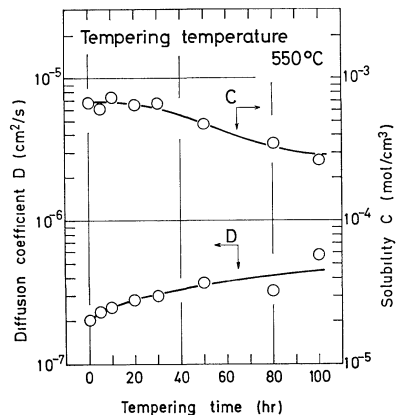


Fig. 8. Effect of tempering time at 550°C tempering treatment on diffusion coefficient and solubility of hydrogen.

ずみなどに及ぼす焼もどし時間の影響をFig. 8およびFig. 9に示す。拡散係数は焼もどし時間とともに漸次増大し、逆に溶解量は減少する。これは焼もどし時に析出したMo, Cr炭化物の粗大化に伴う母相フェライトとそれら炭化物との界面積の減少に起因する

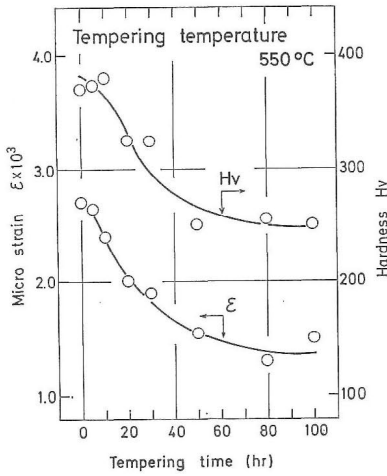


Fig. 9. Effect of tempering time at 550°C tempering treatment on micro lattice strain and micro Vickers hardness.

と同時に Fig. 9 に示したフェライト相の微視的格子ひずみおよび硬度の結果から明らかなように母相フェライト相の微視的格子ひずみの減少によるものと考えられる。つまり焼もどし時間とともに水素のトラップ・サイトが減少することと対応している。Fig. 10 に焼もどし温度 350°C および 550°C で 100 hr 焼もどした組織のレプリカ写真を示す。(a)は温度 350°C, 100 hr 焼もどしたマルテンサイト組織であり、大きな組織変化は見られない。(b)は温度 550°C, 100 hr 焼もどし組織であり、微細な Mo および Cr 炭化物が若干粗大化している。

3・4 拡散係数および溶解量の温度依存性

焼もどし温度 350°C, 1 hr 保持後空冷して得た焼もどしマルテンサイト組織中の水素の拡散係数および溶解量を温度範囲 7~60°C で測定した結果の温度依存性を Fig. 11 に示す。それらの温度依存式は次式で与えられる。

$$D = 5.86 \times 10^{-3} \exp\left(\frac{-5530 \pm 310}{RT}\right) \text{ (cm}^2/\text{s)}$$

$$C = 7.27 \times 10^{-17} \exp\left(\frac{16670 \pm 980}{RT}\right) \text{ (mol/cm}^3)$$

ここで拡散の活性化エネルギーおよび溶解熱の単位は

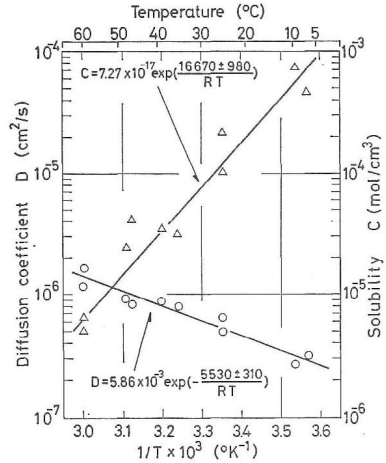
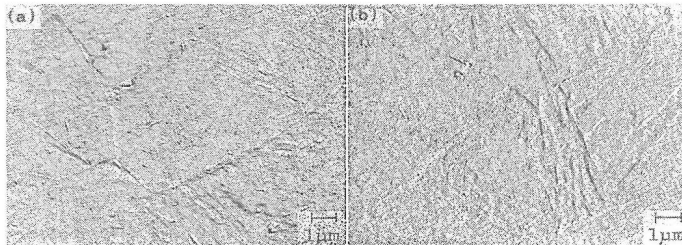


Fig. 11. Diffusion coefficient and solubility of hydrogen in 350°C, 1 hr tempered martensite as a function of temperature. $i_c = 1.0 \text{ mA/cm}^2$.

cal/mol である。また溶解熱は発熱反応のそれである。

焼なました純鉄および炭素含有量が約 0.15% 以下の軟鋼中の水素の拡散係数が室温付近で約 $D = 5 \sim 8 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ であり、拡散の活性化エネルギーが 2 kcal/mol 前後であることを考えると 2 1/4 Cr-1 Mo 鋼の焼もどしマルテンサイト組織中の拡散係数は低く、活性化エネルギーはかなり大きいことがわかる。水素の溶解量については焼なました純鉄ないし軟鋼中のそれが室温付近で約 $C = 1 \times 10^{-7} \text{ mol/cm}^3$ であり、溶解熱は吸熱反応で 4.6~6.4 kcal/mol であることを考えると焼もどしマルテンサイト組織中の溶解量は非常に高く、かつ発熱反応的に溶解吸蔵することがわかった。このことは焼なました軟鋼およびニッケルを冷間加工することによって水素の溶解吸蔵式が吸熱反応から発熱反応に変化することと類似している。これらの溶解吸蔵様式の変化は Chou 等が弾性論による理論計算から推定しているように焼もどしたマルテンサイト中の転位の周囲の応力場に優先的に溶解吸蔵されると仮定すれば一応説明できる。しかし溶解吸蔵領域として相界面が支配的である場合の溶解量の温度依存性については今後の検討課題である。



(a) Tempered martensite at 350°C for 100 hr.
 (b) Tempered structure at 550°C for 100 hr.
 Fine Mo and Cr carbides appear.

Fig. 10. Micrographs of tempered structure.

4 結 言

2 ¼ Cr-1 Mo 鋼中の水素の拡散係数および溶解量に及ぼすオーステナイト化温度, 焼もどし温度および焼もどし時間の影響を電気化学的透過法を用いて室温で検討した。それらの結果は次のように要約される。

(1) 低いオーステナイト化温度 800℃からの焼入れの場合, 加熱時にオーステナイト化していないフェライト相が存在するマルテンサイト組織は水素の拡散係数が高く, 温度 850℃以上から焼入れて得たマルテンサイト組織中のそれは低い。一方溶解量の変化は拡散係数のそれと大約逆の関係にある。またオーステナイト化温度の差異に拘らず, 焼入れた試片を温度 550℃, 1 hr 焼もどすと拡散係数は減少し, 溶解量は増大する。このことは焼入れ時のマルテンサイト変態時に導入された転位などの格子欠陥における水素のトラップ作用が焼もどしによって減少し, 逆に焼もどし時に析出した Mo および Cr 炭化物相の相界面におけるトラップ作用が支配的になったものと考えられる。

(2) 焼もどし温度の影響については焼入れたままのマルテンサイト組織では拡散係数は低く, 焼もどし温度 350℃付近で極大値を示し, さらに焼もどし温度 550℃付近で極小値を示す。一方溶解量の変化は拡散係数のそれとは大約逆の関係にある。

(3) 焼もどし時間の影響については温度 350℃の場合, 1~100 hr 焼もどし時間内においては初期に溶解量が減少するほかは拡散係数に顕著な変化は認められない。焼もどし温度 550℃の場合は焼もどし時間とともに拡散係数は漸次増大し, 逆に溶解量は減少する。

(4) 焼もどし温度 350℃で得た焼もどしマルテンサイト組織中の水素の拡散係数, 溶解量の温度依存性を温度範囲 7~60℃で調べた結果, 拡散の活性化エネルギーは $5\,530 \pm 310$ cal/mol であり, 溶解熱は発熱反応の

$16\,670 \pm 980$ cal/mol であった。

終りに本研究で用いた 2 ¼ Cr-1 Mo 鋼板をご提供頂いた新日本製鉄(株)生産技術研究所に感謝致します。
(昭和53年7月21日 日本材料学会第15回X線材料強度に関するシンポジウムにて講演)

参 考 文 献

- 1) 渡辺十郎, 村上賀国, 石油学会誌, **18**, 753 (1975).
- 2) 金沢正午, 門 智, 乙黒晴男, 塩塚和男, 橋本勝邦, 鉄と鋼, **76-S** 284 (1976).
- 3) 例えば, Devanathan, M. A. V., and Z. Stachurski, Proc. Roy. Soc., **A 270**, 90 (1962).
- 4) McBreen, J., L. Nanis, and W. Beck, J. Electrochem. Soc., **113**, 1218 (1966).
- 5) 浅野 滋, 藤島芳雄, 大谷南海男, 日本金属学会誌, **37**, 301 (1973).
- 6) 坂本芳一, 三浦 晃, 日本金属学会誌, **42**, 331 (1978).
- 7) Wagner, C. N. J., and E. N. Aqua, "Advances in X-Ray Analysis", **7**, 46 (1964).
- 8) 例えば, 日本鉄鋼協会編, "改訂5版 鋼の熱処理", p. 62 (1969) 丸善
- 9) Beck, W., J. O'M. Bockris, J. McBreen, and L. Nanis, Proc. Roy. Soc., **A 290**, 220 (1966).
- 10) Oriani, R. A., Acta Met., **18**, 147 (1970).
- 11) Sakamoto, Y., and J. Eguchi, "Proc. of the 19th Japan Congress on Materials Research", p. 91 (1976).
- 12) Gonzalez, O. D., Trans. Metall. Soc. AIME, **245**, 607 (1969).
- 13) Chou, Y. T., and J. C. M. Li, "Proc. of Symposium on the Interaction between Dislocations and Point Defects" (1968) Harwell
- 14) Bockris, J. O'M., W. Beck, M. A. Genshaw, P. K. Subramanyan, and F. S. Williams, Acta Met., **19**, 1209 (1971).