

構造用高張力鋼中の水素拡散に及ぼす 焼入れ焼もどし組織の影響*

坂 本 芳 一** 古 瀬 隆 彦***

Effects of Quenching and Tempering on Diffusion of Hydrogen in Structural Low-Alloyed High Strength Steels

by

Yoshiichi SAKAMOTO and Takahiko FURUSE

(Faculty of Engineering, Nagasaki University, Nagasaki)

The effects of quenched and tempered microstructures on the diffusion coefficient and solubility of hydrogen in structural low-alloyed high strength steels have been investigated at room temperature by means of the electrochemical permeation technique. The results obtained are as follows:

(1) The as-quenched martensitic structure gives a low diffusion coefficient, and the diffusion coefficient first increases with tempering temperature up to 200–300°C. Then the diffusion coefficient decreases until it reaches a minimum at about 450–550°C, after which it increases again at temperatures of 600°C and above. The mixed structure of bainite, martensite and ferrite obtained by furnace cooling of HT80 and HY130 steels above A_{cl} gives a very low diffusion coefficient.

(2) The solubility of hydrogen changes inversely with the diffusion coefficient.

(3) The variation in diffusion coefficient or solubility can be interpreted in terms of the hydrogen trapping process at the lattice imperfections introduced by martensitic and/or bainitic transformation, such as dislocations, faults, subgrain boundaries and lattice vacancies, etc., or at the interface between the ferrite and carbide precipitates, depending upon the tempering temperature.

(Received Aug. 8, 1977)

キー・ワード：高張力鋼，水素拡散，焼もどし組織，電気化学的透過法

1 緒 言

近年，高い強度／重量比を要求する航空機材料をはじめ，高力ボルト鋼材，酸性油田で使用する鋼管，LPG 貯蔵用タンクに使用される鋼板など各種の構造用高強度鋼の水素ぜい性の問題は工業的に重要となっている。とくにこれらの鋼は焼入れ組織を含む溶接部において問題となっており，また鋼の強度が高いほど割れに対して敏感である。従来の多くの研究結果からみて鉄鋼の遅れ破壊現象が水素の拡散によって支配されていることは明らかである。したがって鋼中の水素の拡散挙動を正しく把握しておくことは遅れ破壊の機構解明において重要である。しかしながら鋼中の水素の拡散係数および溶解量に及ぼす微細組織の影響，とくに焼入れ焼もどし組織の影響については従来多くの

^{1)~10)} 研究が報告されているが必ずしも一致した結果は得られていない。⁵⁾ Newman & Shreir は焼入れ焼もどした炭素鋼中の水素の拡散係数は焼もどし温度 300°C で最小となり，溶解量は逆に最大になることを示しており，このことは焼もどし時に生じたフェライトとセメンタイトとの最大の界面積に対応している。著者の一人は以前に構造用強じん合金鋼中の水素拡散に及ぼす焼入れ焼もどし組織の影響について検討した。その結果，水素の拡散係数は焼入れままのマルテンサイト組織，ベイナイト，マルテンサイトおよびフェライトの混合組織，温度 300～500°C での焼もどしで得られるフェライト相と析出した微細炭化物との混合組織などにおいて拡散係数は低く，微細パーライト，粗大な層状パーライト組織となるにつれて増大し，一方水素の溶解量は拡散係数とは逆の関係にあることを示した。

本研究では焼入れ焼もどした溶接性高張力鋼，超強じん鋼および耐候性高張力鋼中の水素の拡散係数，

* 原稿受理 昭和52年8月8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. Nominal compositions and mechanical properties of several low-alloyed high strength steels. (wt%)

	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	V	B	σ_Y (kg/mm ²)	σ_B (kg/mm ²)	δ (%)
HT 60	≤0.09	≤0.30	1.00~1.60	≤0.030	≤0.030	—	≤0.60	≤0.30	≤0.30	≤0.10	—	≥46	60~70	≥20
HT 80	≤0.18	0.15~0.35	0.60~1.20	≤0.030	≤0.030	0.15~0.50	—	0.70~1.30	≤0.60	—	≤0.60	≥70	80~95	≥19
HY 130	≤0.12	0.20~0.30	0.60~0.90	≤0.010	≤0.015	—	4.75~5.25	0.40~0.70	0.30~0.65	0.05~0.10	—	91~102	—	≥15
HT 50A	0.10~0.19	0.15~0.30	0.70~1.25	≤0.035	≤0.035	0.25~0.40	—	0.40~0.65	—	0.02~0.10	—	≥36	50~62	≥15
HT 50B	≤0.10	≤1.00	0.50~0.90	≤0.030	≤0.030	0.15~0.40	—	1.70~2.20	≤0.30	—	—	≥24	≥50	≥21

溶解量を電気化学的透過法を用いて室温で測定し、同時に結晶粒の微視的格子ひずみをX線回折法で測定することによって高張力鋼中の水素拡散に及ぼす焼入れ焼もどし組織の影響について検討することとした。

2 実験方法

2.1 試片の調製

供試材は市販の板厚 25 mm の溶接性高張力鋼板 HT60, HT80, 超強じん鋼板 HY130, 耐侯性高張力鋼板 HT50A および耐海水性高張力鋼 HT50B の 5 種類であり、それぞれの公称化学組成および機械的性質を Table I に示す。試片は素材の圧延面に平行に寸法厚さ 1 mm×30 mm×30 mm の板状に切出して機械研削し、実験に用いた。その表面処理および熱処理は先ずエメリー紙で 04 まで研削した後、真空中で温度 880℃×1 hr 加熱後、水焼入れした。次いで温度 100~650℃の所定温度で 1 hr 保持して空冷によって焼もどした後、電解研摩を行って光沢面として実験に供した。なお焼入れ焼もどし組織との比較のために温度 880℃×1 hr 炉冷 (F.C.) の焼なまし試片についても実験した。

2.2 水素透過の測定

水素透過の測定に用いた電気化学的透過法の装置の結線図を Fig.1 に示す。電気化学的透過セルは厚さ 0.85~0.95 mm の試片を境にして陰極室と陽極室と

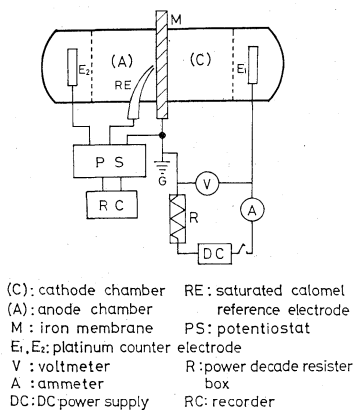


Fig. 1. A schematic representation of electrochemical permeation cell assembly.

に分離されている。水素は室温 (24±1℃) において 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試片の陽極面側に拡散していく。陽極面に達した水素原子は 0.1N-NaOH 溶液中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よって記録された。水素原子のイオン化電位は陽極面の電位をポテンショスタットを用いて -450 mV vs. S.C.E. に設定して行った。なお試片の陽極面には陽極的溶解を防ぐために厚さ 0.2 μ の Pd めっきを施した。

2.3 拡散係数と溶解量の解析

水素透過曲線からの拡散係数および溶解量の算出には次式を用いた。

$$I_a = \frac{2 \cdot C \cdot F \cdot \sqrt{D}}{\sqrt{\pi} \cdot \sqrt{t}} \exp\left(-\frac{L^2}{4Dt}\right)$$

そして対数表示として

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

ここで I_a = 水素の透過電流, 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。 $\log(\sqrt{t} \cdot I_a)$ 対 $1/t$ の直線関係から拡散係数を、切片の逆数から溶解量を算出することができる。

2.4 微視的格子ひずみの測定

水素拡散に及ぼす焼入れ焼もどし微細組織の影響を調べるために結晶粒の微視的格子ひずみをX線回折法で測定した。CoK α 線を用いて得た α 相の {110}, {220} 回折線の半価幅を測定し、次式によって微視的格子ひずみを算出した。

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

ここで β は補正した半価幅 ($\beta^2 = B^2 - b^2$) であり, B は測定試片の回折線の半価幅, b は標準試片の回折線の半価幅である。 ε 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。

3 結果

3・1 拡散係数および溶解量

溶接性高張力鋼および超強じん鋼中の水素の拡散係数, 溶解量に及ぼす焼もどし温度の影響を Fig. 2 に示す. Fig. 3 には耐候性および耐海水性高張力鋼中の

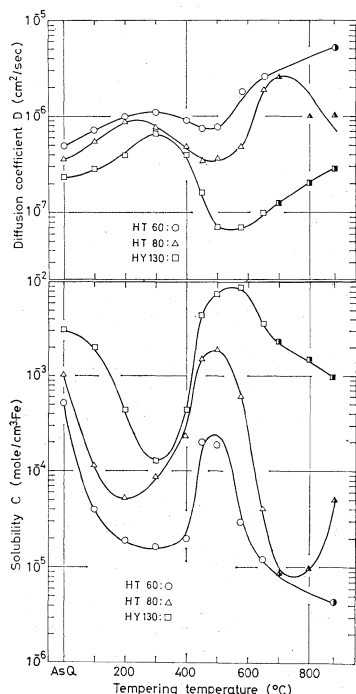


Fig. 2. Effect of tempering temperature on diffusion coefficient and solubility of hydrogen for HT60, HT80 and HY130 steels. Half filled symbol shows furnace cooling process without quenching.

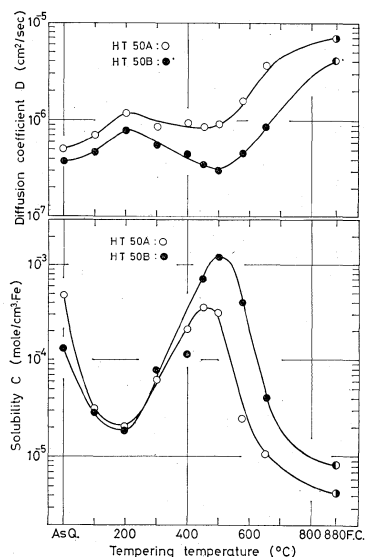


Fig. 3. Effect of tempering temperature on diffusion coefficient and solubility of hydrogen for HT50A and HT50B steels. Half filled symbol shows furnace cooling process without quenching.

水素の拡散係数, 溶解量に及ぼす焼もどし温度の影響を示す.

いずれの鋼種も拡散係数と溶解量とは大約逆の関係にあり, 拡散係数が低い場合は溶解量は逆に高いことがわかる. 焼入れたままのマルテンサイト組織あるいは HT50B 鋼のようにかなり多くの初析フェライト相をもつ焼入れマルテンサイト組織では水素の拡散係数は低く, これを温度200~300℃付近で焼もどすとそれは増大して小さい極大値を示す. さらに焼もどし温度の上昇とともに拡散係数は再び低下し, 温度 450~550℃付近で極小値を示す. この極小値は焼入れたままのマルテンサイト組織における拡散係数とはほぼ同じか, むしろ低い値を示す. とくにこの現象は HY130 鋼において著しい. さらに焼もどし温度の上昇とともに微細パーライト, 球状パーライト組織となるにつれて拡散係数は増大する. HT60 鋼, HT50A 鋼および HT50B 鋼の場合, 温度880℃×1hr F.C で生成するフェライト+層状パーライト組織中の拡散係数は焼もどしパーライト組織中のそれよりも大きい. HT 80 鋼および HY 130 鋼は温度 A_{c1} 以上に加熱炉冷するとベイナイト+マルテンサイト+フェライト組織が生成して再び拡散係数は減少する. しかし HY130 鋼の場合, この組織における拡散係数よりも温度 550℃付近で焼もどした組織中の拡散係数の方がより低い. またいずれの焼もどし温度においても HT60 鋼, HT 80 鋼, HY130 鋼の順に, すなわち Table I に示すように機械的強度の増大とともに拡散係数は低下する. 一方, 耐候性高張力鋼 HT50A 鋼中の拡散係数はいずれの焼もどし温度においても HT50B 鋼中のそれよりも大きい, 溶解量は焼もどし温度約 400℃以下では HT50B 鋼と HT50A 鋼とは大約同じである.

3・2 微視的格子ひずみ

各種高張力鋼中の結晶粒の微視的格子ひずみと焼もどし温度との関係を Fig. 4 に示す. いずれの鋼種も微視的ひずみは焼入れたままのマルテンサイト組織では高く, 焼もどし温度の上昇とともに減少する. しかし HT80 鋼, HY130 鋼の場合は温度 A_{c1} 以上に加熱炉冷するとベイナイト, マルテンサイトおよびフェライトの混合組織が生成して微視的格子ひずみは再び増大する. また溶接性高張力鋼, 超強じん鋼は同一焼もどし温度では HT60 鋼, HT80 鋼, HY130 鋼の順にそれらの値は大きく, 耐候性鋼 HT50A 鋼は耐海水性鋼 HT50B 鋼よりも微視的ひずみは大きい. これらの挙動は硬度についても同様であった. Fig. 5 に HT 80 鋼の焼入れ焼もどし組織のレプリカ写真を示す.

4 考 察

焼入れ焼もどした高張力鋼中の水素の拡散係数および溶解量はその微細組織に著しく依存していること

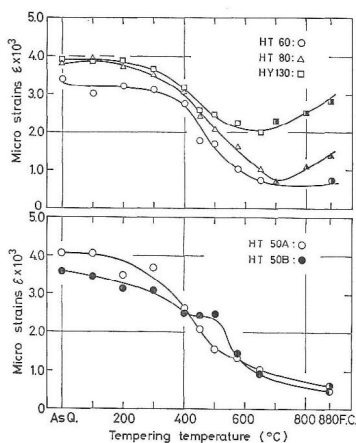


Fig. 4. Effect of tempering temperature on micro strains for low-alloyed high strength steels. Half filled symbol shows furnace cooling process without quenching.

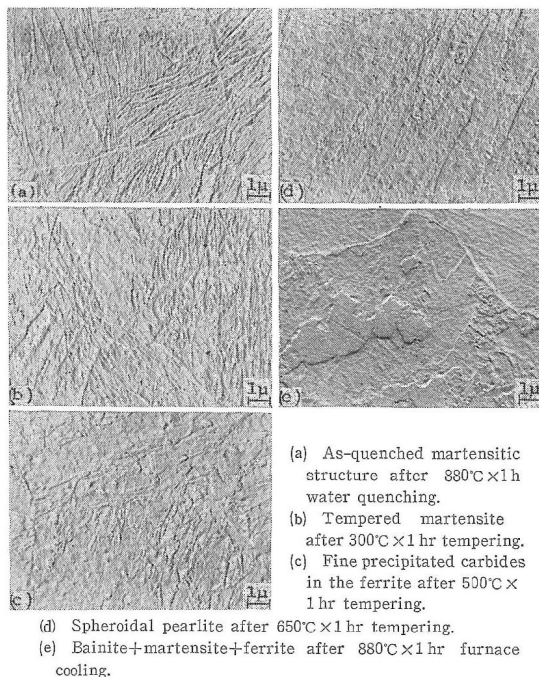


Fig. 5. Micrographs of quenched and tempered structure for HT80 steel.

がわかった。このことは焼入れ時のマルテンサイトあるいはベイナイト変態によって導入された転位、双晶欠陥、亜結晶粒界、空孔などの格子欠陥および初析相と変態相との界面あるいは焼もどし時に生成した炭化物相の界面などが水素の吸蔵領域すなわちトラップ位置として作用していると考えられる。

焼もどし温度200~300℃で拡散係数が小さな極大値を示し、逆に溶解量が極小値を示すことは焼もどしの第1~第3段階の過程に相当していると考えられる。つ

まり焼入れマルテンサイトが分解し始め、Cはε炭化物として過飽和α固溶体から析出する。このε炭化物の析出とともに焼入れ時に導入された上記の格子欠陥が消滅する結果、水素のトラップ位置が減少して吸蔵量は低下し、逆に拡散係数は増大すると考える。さらに焼もどし温度の上昇とともに残留オーステナイトからもCはε炭化物として析出し、それに引続いてε炭化物は微細なセメントサイトに転換する。この転換は焼もどしの第3段階で完了し、その炭化物粒子の表面積は最大となる。それゆえに水素はこれら析出炭化物相とフェライト相との界面にトラップされる結果、溶解吸蔵量は増大し、拡散係数は低下すると考える。なお、HY 130 鋼の場合は温度550℃付近で焼もどした際に析出する微細炭化物とフェライト相との界面における水素のトラップ作用の方が焼入れマルテンサイトあるいはベイナイト、マルテンサイトおよびフェライトの混合組織中の転位などの格子欠陥におけるトラップ作用よりも強いものと考えられる。つぎに焼もどしの第4段階になると、これら微細な炭化物は大きな粒子に凝集粗大化し、それに伴って界面積が減少するために溶解量は再び減少し、拡散係数は増大する。以前に報告した焼入れ焼もどした構造用強じん鋼中の水素拡散の研究においては高 Mo 含有量の Ni-Cr-Mo 鋼 5 種を除けば焼もどしの第3段階、すなわち拡散係数の低下および溶解量の増大を生ずる温度は約 300℃に現れ、本研究の高張力鋼の場合の方が焼もどしの第3段階に相当する温度が一般に高い。このことは合金添加元素の相違によるものと考えられ、高張力鋼の場合には焼もどし軟化抵抗を示す Mo、V などによるものと考えられる。つぎに焼もどし温度 400℃ 以下の HT 50A 鋼と HT50B 鋼中の水素の拡散挙動を考察してみる。Fig. 6 に温度 200℃ で焼もどした HT50A 鋼と HT50B 鋼の光学顕微鏡写真を示す。初析フェライト相が多い HT50B 鋼の方が微視的格子ひずみ、硬度が低い、すなわち定性的に転位密度が低いにもかかわらず拡散係数が低く、溶解量は HT50A 鋼と大略同じである。つまり焼もどし温度約 450℃ 以下では HT50B 鋼の方が水素の透過係数が低いことがわかる。このことは焼もどし時の第3段階に達するまでの比較的低温

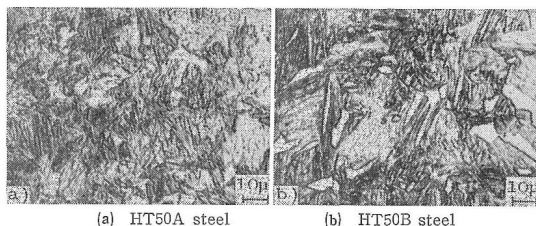


Fig. 6. Micrographs of HT50A and HT50B steel tempered at 200°C.

度においては HT50B 鋼の方が Si 含有量が高いため高 Si 含有の初析フェライト相自身およびその界面が水素拡散を遅延させているものと考えられる。

5 結 言

焼入れ焼もどした構造用高張力鋼中の水素の拡散係数および溶解量を電気化学的透過法を用いて室温で測定し、同時に結晶粒の微視的格子ひずみを測定することによって高張力鋼中の水素拡散に及ぼす焼入れ焼もどし組織の影響について検討した。その結果は次のように要約される。

(1) 水素の拡散係数は焼入れたままのマルテンサイト組織、ベイナイト、マルテンサイトおよびフェライトの混合組織、温度450~550℃付近での焼もどし時に生成する微細炭化物とフェライトとの混合組織などにおいて低く、微細パーライト、焼もどし球状パーライト、粗大な層状パーライトとなるにつれてそれは増大する。なお HY130 鋼は焼もどし温度 550℃付近で得られる微細析出炭化物とフェライトとの混合組織において拡散係数は最も低い。

(2) 水素の溶解量は(1)に記した拡散係数に及ぼす焼もどし組織の影響と大逆の関係にある。

(3) 同一焼もどし温度においては HT60 鋼, HT80 鋼, HY130 鋼の順に拡散係数は低下し、溶解量は逆に増大する。一方、耐候性鋼 HT50A 鋼中の拡散係数は HT50B 鋼中のそれよりも高く、溶解量は低い。

(4) 水素拡散における主なトラップ位置は焼入れ時に導入された格子欠陥のほかに焼もどし時に析出する微細炭化物粒子相とフェライトとの界面であると考えられる。

終りに本研究で用いた各種高張力鋼板をご提供頂い

た新日本製鉄(株)生産技術研究所に感謝致します。また本実験にご助力頂いた高尾慶蔵氏に謝意を表します。

(昭和52年7月22日 日本材料学会第14回材料強度に関するシンポジウムにて講演)

参 考 文 献

- 1) Bhat, U. V., and H. K. Lloyd, J. Iron & Steel Inst., **167**, 382 (1950).
- 2) Klyachko, J. A., and T. A. Izmanova, Stal, **6**, 507 (1957).
- 3) Kotyk, M., and H. M. Davis, Trans. ASM, **53**, 653 (1961).
- 4) Coe, F. R., and J. Moreton, J. Iron & Steel Inst., **204**, 366 (1966).
- 5) Newman, J. F., and L. L. Shreir, J. Iron & Steel Inst., **207**, 1369 (1969).
- 6) Melford, D. A., V. B. Nileswhar, R. E. Royce, and M. E. Gilles, J. Iron & Steel Inst., **210**, 163 (1972).
- 7) Gove, K. B., and J. A. Charles, Met. Technol., Dec., p. 545 (1975).
- 8) Sakamoto, Y., and T. Mantani, Trans. JIM., **17**, 743 (1976).
- 9) Sakamoto, Y., and K. Takao, 2nd Intern. Congr. on Hydrogen in Metals, 1A8 (1977).
- 10) Sakamoto, Y., and U. Hanada, Trans. JIM., **18**, 466 (1977).
- 11) 例えば McBreen, J., L. Nanis, and W. Beck, J. Electrochem. Soc., **113**, 1218 (1966).
- 12) Wagner, C. N. J., and E. N. Aqua, "Advances in X-Ray Analysis", **7**, 46 (1964).