

# 炭素鋼中の水素拡散に及ぼす焼入れ焼戻し組織の影響

坂本 芳一\*・万谷 正\*・高尾 慶蔵\*

## EFFECT OF QUENCHING AND TEMPERING STRUCTURE OF CARBON STEELS ON HYDROGEN DIFFUSION

By

Yoshiichi SAKAMOTO, Tadashi MANTANI and Keizo TAKAO

(Department of Materials Science and Engineering)

The effect of quenching and tempering structure of various carbon steels on the diffusivity and solubility of hydrogen were studied at room temperature by using an electrochemical permeation technique. The minimum diffusion coefficient is obtained when the steels are in as-quenched state, i.e. a martensitic structure and diffusion coefficient increases with increasing tempering temperature. On the other hand, solubility of hydrogen is a maximum for quenched martensitic structure and it decreases with increasing tempering temperature.

An increase in carbon content reduces the diffusivity but increases the solubility of hydrogen. The variation in diffusivity and solubility can be explained in terms of hydrogen trapping process involving lattice imperfections such as dislocation, lattice vacancies and subgrain boundaries produced by martensitic transformation.

### 1. 緒 言

鋼中の水素の拡散係数および溶解量に及ぼす炭素含有量、炭化物の形状および微細組織の影響については従来、数多くの研究が報告されているが必ずしも一致した結果は未だ得られていない。Klyachko & Izmanova<sup>3)</sup>は鋼中の水素の溶解量は炭素含有量の増大とともに増加することを示しているが、Kotyk & Davis<sup>4)</sup>は炭素含有量0.015~0.54%の範囲では水素吸蔵量には著しい変化がないことを観察している。同研究者は同様に鋼中の層状、塊状および球状のセメントイトなど炭化物の形状の違いは水素吸蔵量にはわずかな影響しか及ぼさないとしているが、Nosyerva<sup>1)</sup>は0.83%炭素鋼のソルバイト組織はマルテンサイト組織よりも約10倍水素吸蔵することを観察している。Coe & Moreton<sup>5)</sup>

は鋼の組織が水素の拡散係数に大きく影響し、炭化物粒子と母相との界面が拡散する水素のトラップ位置として作用し、その結果拡散係数を低下させることを示している。Newman & Shreir<sup>6)</sup>は焼入れ焼戻した炭素鋼中の水素の拡散係数は焼戻し温度300℃で最小となり、溶解量は逆に最大となることを示しており、このことは温度300℃で焼戻した時に生ずるフェライトとセメントイトとの最大の界面積に対応するとしている。本研究では炭素鋼中の水素拡散に及ぼす焼入れ焼戻し組織の影響を系統的に検討するために各種炭素含有量の市販の炭素鋼を各種温度で焼入れ焼戻した。次いで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た。さらに水素拡散に及ぼす微細組織の影響を調べるために結晶粒の巨視的応力、微視的歪をX線回折法によって測定した。

\* 材料工学科

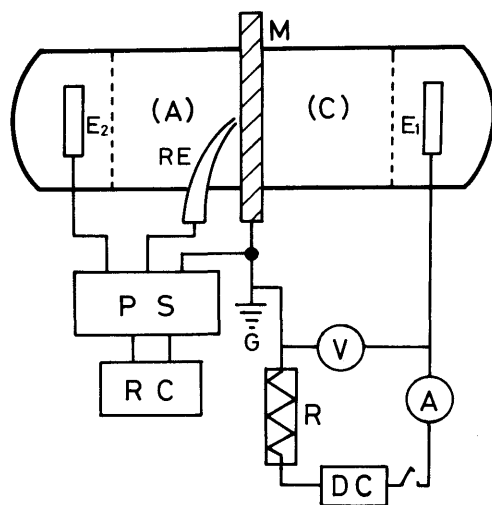
## 2. 実験方法

### 2-1 試片の調製

供試材は市販の機械構造用炭素鋼 S15C, S45C および炭素工具鋼 SK7, SK5, SK3 の5種類の丸棒であり, その公称化学成分を Table 1 に示す. 試片は, それらの長手方向に直角に寸法: 厚さ 1 mm × 径 30 mm の円板状に切出して機械研削したものを試片とした.

Table 1 Nominal composition of specimens (wt. %)

	C	Si	Mn	P	S
S15C	0.13 ~ 0.18	0.15 ~ 0.35	0.30 ~ 0.60	<0.030	<0.035
S45C	0.42 ~ 0.48	0.15 ~ 0.35	0.60 ~ 0.90	<0.030	<0.035
SK7	0.60 ~ 0.70	<0.35	<0.50	<0.030	<0.030
SK5	0.80 ~ 0.90	<0.35	<0.50	<0.030	<0.030
SK3	1.00 ~ 1.10	<0.35	<0.50	<0.030	<0.030



(C): Cathode compartment  
 (A): Anode compartment  
 E<sub>1</sub>, E<sub>2</sub>: Platinum counter electrode  
 RE: Saturated calomel reference electrode  
 M: Iron membrane PS: Potentiostat  
 R: Power decade resistor box  
 V: Voltmeter A: Ammeter  
 DC: DC power supply RC: Recorder

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

その表面処理および熱処理は先ずエメリー紙で04まで研磨した後, 真空中で温度 880°C × 1 hr 加熱後, 水焼入れた. 次いで温度 100°C ~ 650°C の所定温度で 1 hr 焼戻した後, 電解研摩を数分間行ない光沢表面として実験に供した. なお焼入れ焼戻し組織との比較のために温度 880°C × 1 hr F. C. (炉冷) の焼鈍した試片についても実験した. またいずれの試片も陽極側には陽極面の陽極的溶解を防ぐために 0.2 μ の Pd メッキを施した.

### 2-2 水素透過測定

水素透過の測定に用いた電気化学的透過法の結線図を 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に分離されている. 水素は試片の陰極側において 2.5 mg/l H<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub> を含む 0.9 v% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中で電流密度 1.0 mA/cm<sup>2</sup> の陰極電解により発生され, その一部は試片中に溶解して陽極側へと拡散して行く. 陽極側へ達した水素原子は 0.1 N-NaOH 溶液中で瞬間的にイオン化されて等価電流に換えられる. この水素イオン化電流は高感度記録計によって透過電流として記録された. 水素原子のイオン化は陽極面の電位をポテンショスタットを用いて飽和カロメル電極に対して -450 mV に設定して行なわれた. なお 0.1 N-NaOH 陽極液は不純物を除去するために 24 hr 間予備電解し, さらに溶存酸素を除去するために水素ガスを 8 hr 間吹き込んだものを用いた.

### 2-3 拡散係数および溶解量の解析法

水素の透過曲線から拡散係数, 溶解量を解析するための方法は従来多くの数学的モデルが提出されている. 本研究では McBreen<sup>8)-11)</sup> らによって導出された近似解を用いて解析を行った. いま, 厚さ L の板状試片の陽極側を x = L とし, 陰極側を x = 0 とすると, 陰極面上での水素濃度を C<sub>0</sub> に保てば初期および境界条件は次のように表わされる.

$$\left. \begin{array}{lll} t \leq 0 & 0 \leq x \leq L & C = 0 \\ t > 0 & x = 0 & C = C_0 \\ & x = L & C = 0 \end{array} \right\} \quad (1)$$

Fick の第 2 法則から

$$\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \frac{1}{D} \cdot \frac{\partial C}{\partial t} = 0 \quad (2)$$

(1) 式の初期および境界条件のもとに (2) 式を Laplace 変換で解くと次式となる.

$$C(x,t) = C_0 \sum_{n=0}^{\infty} \left\{ \operatorname{erfc} \left( \frac{x + 2nL}{2\sqrt{Dt}} \right) - \operatorname{erfc} \left( \frac{2L(n+1) - x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right\} \quad (3)$$

それゆえ、水素透過電流は

$$I_a = -DF \left( \frac{\partial c(x,t)}{\partial x} \right)_{x=L} = \frac{2\sqrt{D} F \cdot C_0}{\sqrt{\pi t}} \sum_{n=0}^{\infty} \exp \left( -\frac{(2n+1)^2 L^2}{4Dt} \right) \quad (4)$$

(4)式の第一近似のみを用いて各量を実用単位で表わすと、次式となる。

$$\operatorname{Log} t^{1/2} \cdot I_a = -\frac{0.1086L^2}{D} \cdot \frac{1}{t} + 5.88 + \operatorname{Log} C_0 \cdot D^{1/2} \quad (5)$$

ここで $I_a$ は陽極透過電流、 $t$ ：時間、 $D$ ：拡散係数、 $C_0$ ：溶解量であり、それぞれの単位は $I_a$  ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )、 $D$  ( $\text{cm}^2/\text{sec}$ )、 $C_0$  ( $=C$ ) ( $\text{cm}^3\text{H}_2/100\text{g}\cdot\text{Fe}$ )である。実測値から  $\operatorname{Log} \sqrt{t} \cdot I_a$  vs.  $1/t$  をプロットすると $1/t$ の大きな値において直線関係が得られ、その公配から拡散係数を、切片から溶解量を求めることができる。

#### 2-4 巨視的応力および微視的歪の測定法

水素拡散に及ぼす焼入れ焼戻し試片の微細組織の影響を調べるためにその結晶粒の巨視的応力、微視的歪をX線ディフラクトメーターを用いて測定した。巨視的応力は $\text{CrK}\alpha$ 線を用いて $\{211\}$ 面について測定した。巨視的応力値は次式により算出した。

$$\sigma_x = K \cdot \frac{\partial(2\theta\psi)}{\partial(\sin^2\psi)} \quad (6)$$

ここで  $K = -\frac{E}{2(1+\nu)} \cdot \frac{\pi}{180} \cdot \cot\theta_0$ 、 $E$  = 弾性定数 ( $21000\text{kg}/\text{mm}^2$ )、 $\nu$  = ポアソン比 (0.28)、 $\theta_0$  が  $78.20^\circ$  の時、 $K = -32.44\text{kg}/\text{mm}^2/\text{deg}$ 。微視的歪は $\text{CoK}\alpha$ 線を用いて得た $\{110\}$ 、 $\{220\}$ 回折線プロファイルの半価巾を解析して調べた。微視的歪の値は、次のHall<sup>13)</sup>の式によって算出した。

$$\left( \beta \frac{\cos\theta}{\lambda} \right)^2 = \frac{1}{\langle D \rangle^2} + 16\epsilon^2 \left( \frac{\sin\theta}{\lambda} \right)^2 \quad (7)$$

ここで $\beta$ は補正した半価巾 ( $\beta^2 = B^2 - b^2$ ) であり、 $B$ は測定試片の回折線プロファイルの半価巾、 $b$ は標準試片の回折線プロファイルの半価巾である。 $\epsilon$ は微視的歪、 $\langle D \rangle$ は微細粒子径、 $\lambda$ はX線の波長である。

### 3. 結果

#### 3-1 水素透過曲線

焼入れ焼戻した試片中の水素透過曲線の代表的な例としてS15C、SK3鋼についてFig. 2に示す。焼入

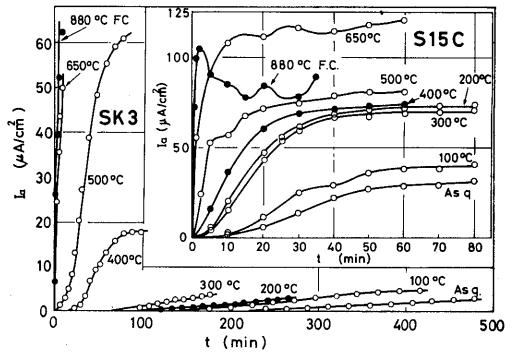


Fig. 2 Hydrogen permeation current vs. time curves for quenched and tempered S15C and SK 3 steels.

れたままおよび低温で焼戻した試片の透過速度は小さく、立ち上りも遅いが、焼戻し温度が高くなるにつれて透過速度は大きくなり、立ち上りも速いことがわかる。同一焼戻し温度ではS15C鋼の透過速度は高炭素含有量のSK3鋼のそれよりも大きい。水素拡散係数および溶解量の計算のための  $\operatorname{Log} \sqrt{t} \cdot I_a$  vs.  $1/t$  の直線表示をFig. 3に示す。いずれの場合もその直線性は透過初期に良好である。

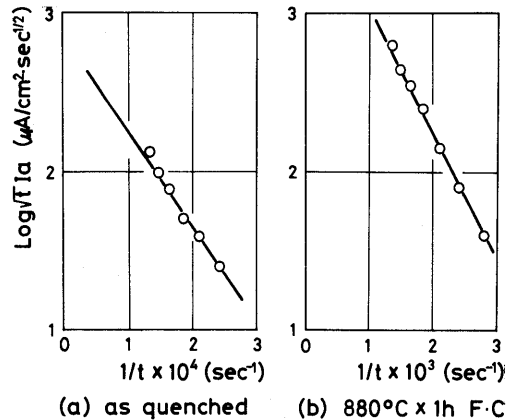


Fig. 3 Plots of  $\log t^{1/2} \cdot I_a$  vs.  $1/t$  for S15C steel.

#### 3-2 拡散係数および溶解量

各種炭素鋼中の水素の拡散係数と焼戻し温度との関係をFig. 4に示す。いずれの炭素鋼においても水素拡散係数は焼入れマルテンサイト組織および低温で焼戻した組織では小さく、焼戻し温度の上昇とともに増

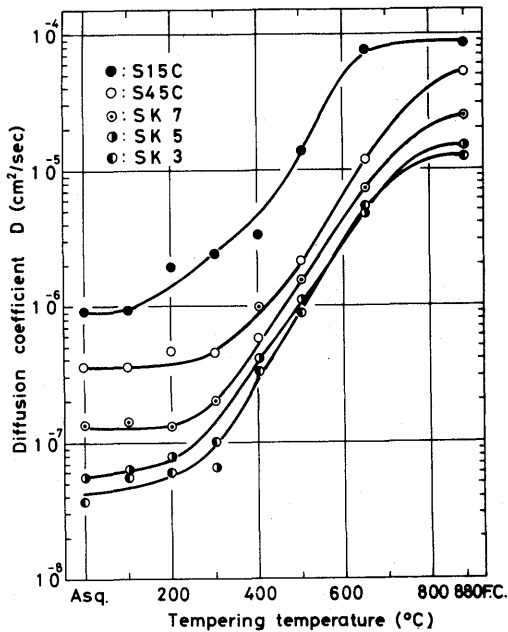


Fig. 4 Effect of tempering temperature on diffusion coefficient of hydrogen for various carbon steels.

大する。なお 880°C F.C.で得た層状パーライト組織の拡散係数は焼戻し球状パーライト組織よりも大きい。また同一焼戻し温度では拡散係数は鋼中の炭素含有量の増加とともに減少する。このことからフェライト組織が最も高い拡散係数を示し、完全なマルテンサイト組織ほど拡散係数は小さいことがわかる。しかしSK 5とSK 3鋼においては拡散係数の著しい差異は認め

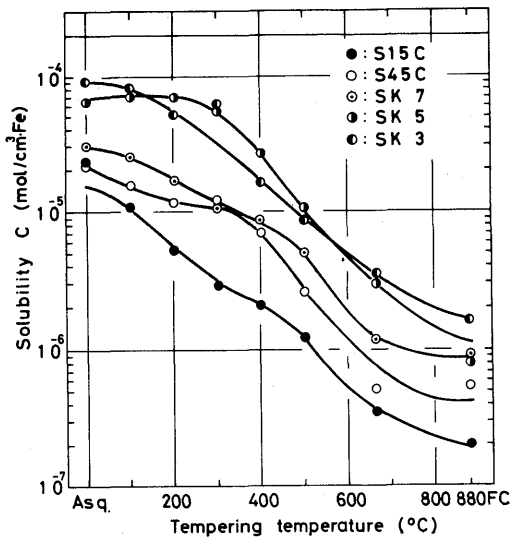


Fig. 5 Effect of tempering temperature on solubility of hydrogen for various carbon steels.

られない。水素の溶解量と焼戻し温度との関係はFig. 5より明らかなように拡散係数の場合と逆の関係にあり、焼入れマルテンサイト組織および低温度で焼戻した組織の値は大きく、焼戻し温度が上昇するとともに減少する。層状パーライト組織は焼戻し球状パーライト組織よりも溶解量は小さい。また炭素含有量の増大とともに溶解量は増大する。しかしSK 5とSK 3鋼においては著しい差異は認められない。

3-3 巨視的応力、微視的歪および硬度

巨視的応力、微視的歪および硬度と焼入れ焼戻し温

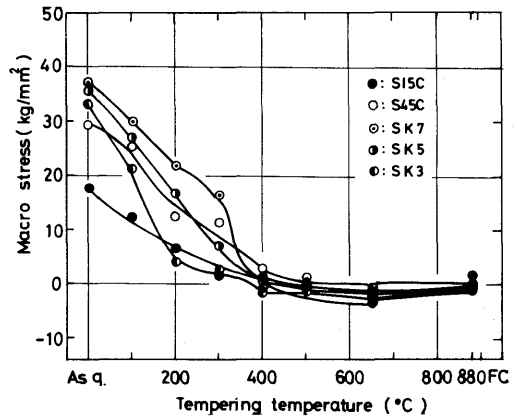


Fig. 6 Effect of tempering temperature on macro stress for various carbon steels.

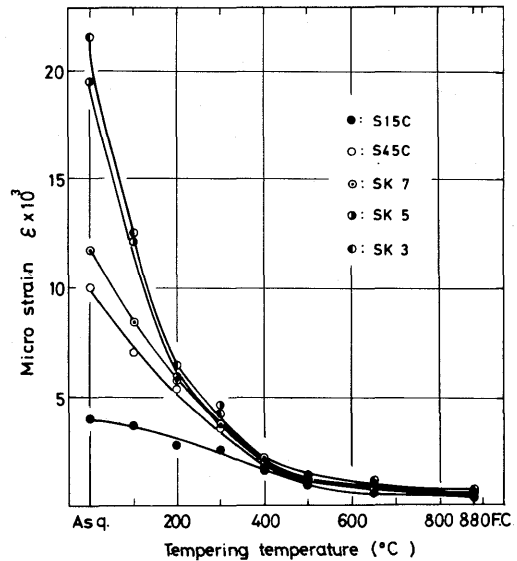


Fig. 7 Effect of tempering temperature on micro strains for various carbon steels.

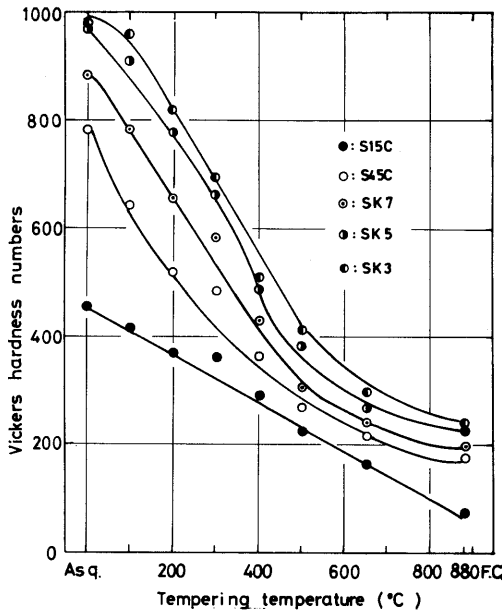


Fig. 8 Effect of tempering temperature on micro Vickers hardness for various carbon steels.

度との関係をそれぞれ Figs. 6, 7, 8 に示す。巨視的応力はいずれの炭素鋼においても焼入れマルテンサイト組織中には引張応力が存在しており、その引張応力は焼戻し温度が上昇するにつれて減少し、約 400°C 以上の焼戻し温度では大約零応力である。微視的歪は硬度と同様な傾向を示し、いずれの炭素鋼においても焼入れマルテンサイト組織においては大きく、焼戻し温度の上昇とともに減少する。また同一焼戻し温度においては炭素含有量の高い鋼ほど微視的歪および硬度は大きい。

4. 考 察

水素の拡散係数は焼入れマルテンサイト組織において最も小さく、焼戻し温度の上昇とともに増大する。それゆえに水素拡散係数はマルテンサイト、トランスタイト、ソルバイト、粗大パーライトの順序で増大することがわかった。一方水素の溶解量はマルテンサイト組織においては最大となり、それは焼戻し温度の上昇とともに減少する。以上のように焼入れ焼戻しによる水素拡散の挙動は結晶粒の微視的歪および硬度の挙動とよく対応している。しかし巨視的応力と水素拡散との関係は明らかでない。したがって水素の拡散係数および溶解量の焼入れ焼戻しの依存性はマルテンサイト変態によって導入された転位などの格子欠陥とのトラッピング作用によって説明でき、しばしば提唱され

ている界面のマイクロボイド型欠陥によるトラッピング作用に起因していないと考える。このことはマルテンサイト組織の鋼を焼戻した時の微細組織の変化を考えてみると明らかである。先ず焼戻し第 1 段階(80°~160°C)においてはマルテンサイトが分解し始め、炭素は  $\epsilon$  炭化物の形でその固溶体から析出する。第 2 段階(160°~280°C)では残留オーステナイトが分解し、炭素は  $\epsilon$  炭化物として析出し続ける。第 3 段階(260°~360°C)では  $\epsilon$  炭化物はセメントタイトに転換する。この温度範囲では炭素は大きな界面をもつ微細なセメントタイト粒子を形成する。第 4 段階(360°C 以上)ではセメントタイトは大きな粒子に凝集し、それに伴って界面積が減少する。これらの焼戻し過程において最も界面積が増大するのは焼戻し第 3 段階つまり温度 300°C 付近で焼戻した組織である。もし母相フェライトとセメントタイトとの界面が水素のトラップ位置として作用するならば界面積の大きい組織ほど水素拡散は遅延されるはずである。しかし本研究においてはそのような拡散係数、溶解量と焼入れ焼戻し温度との関係は得られていない。次に水素の拡散係数および溶解量に及ぼす炭素含有量の影響を検討する。Figs. 9, 10 は種々の温度で焼入れ焼戻した試片の拡散係数と溶解量を炭素含有量の関数として示したものである。いずれの焼入

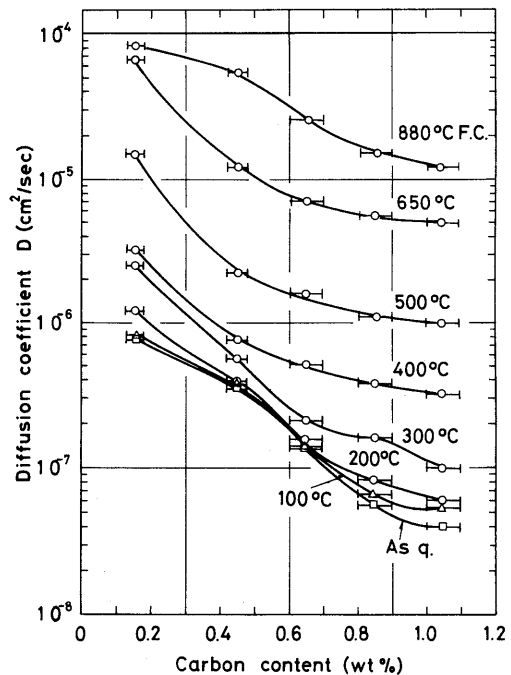


Fig. 9 Diffusion coefficient vs. carbon content for various carbon steels quenched and tempered at different temperatures.

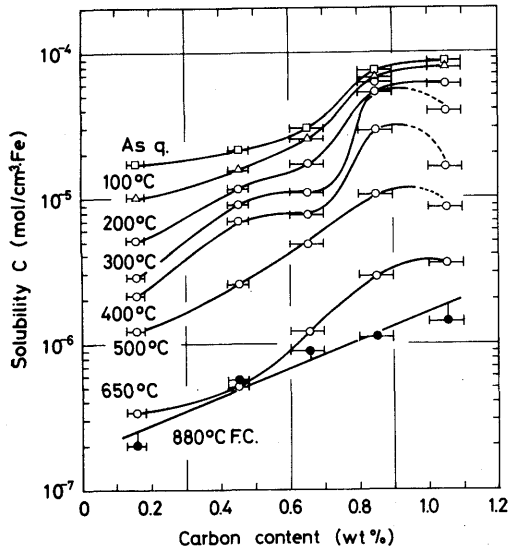


Fig. 10 Solubility vs. carbon content for various carbon steels quenched and tempered at different temperatures.

れ焼戻し温度においても水素の拡散係数は炭素含有量の増大とともに減少し、溶解量は逆に増加する。また焼戻し温度の上昇とともに拡散係数は増大し、溶解量は逆に減少する。さらに水素拡散に及ぼす Si, Mn, P, S などの元素の影響は本研究で用いた実用炭素鋼においては明らかでないことがわかる。以上の現象から焼入れ焼戻し炭素鋼中の水素拡散の炭素含有量依存性は焼入れ時におけるマルテンサイト変態によって導入された転位と水素との間の相互作用力のほかに、フェライトとセメンタイトとの界面積の大きさに起因しているものと考えられる。すなわち高炭素含有量の鋼ほど焼入れによって高密度の転位、空格子、亜粒界などの格子欠陥が生じ、さらに焼戻しによってセメンタイトの相対的な数が増加し、フェライトとセメンタイトとの界面積が増大するために溶解量は増加し、逆に拡散係数は減少すると考える。なお、温度880°C F.C.の試片の水素拡散においてC以外の Si, Mn, P, S などの元素のフェライトへの固溶、金属間化合物の生成などの影響が無視できるとすると、すなわち温度880°C F.C.の試片中の水素拡散に対してはフェライトとセメンタイトとの界面積が律速していると仮定して、 $\log D$  vs.  $[C]$  および  $\log C$  vs.  $[C]$  の関係式を求めると、

$$D = 1.12 \times 10^{-4} \exp(-2.24 \pm 0.10 \cdot [C]) \text{ (cm}^2/\text{sec)},$$

$$C = 2.04 \times 10^{-4} \exp(1.19 \pm 0.27 \cdot [C]) \text{ (mol/cm}^3 \cdot \text{Fe)},$$

$i_c = 1.0 \text{ mA/cm}^2$  となる。ここで  $[C]$  : 炭素含有量

(wt%) である。

## 5. 結 言

焼入れ焼戻した市販の各種炭素鋼中の水素の拡散係数および溶解量を室温で電気化学的透過法を用いて測定し、同時に結晶粒の巨視的応力、微視的歪および硬度を測定することによって炭素鋼中の水素拡散に及ぼす焼入れ焼戻し組織の影響を検討した。その結果は次のように要約される

1) 炭素鋼中の水素の拡散係数は焼入れマルテンサイト組織で最も小さく、焼戻し温度とともに増大する。すなわちマルテンサイト、トラスタイト、ソルバイト、粗大パーライト組織の順に拡散係数は増大する。

2) 水素の溶解量は拡散係数とは逆の関係にあり、焼入れマルテンサイト組織で最も大きく、焼戻し温度とともに減少する。

3) 水素の拡散挙動と焼戻し温度との関係は結晶粒の微視的歪とよく対応しており、微視的歪の増大とともに拡散係数は減少し、溶解量は逆に増大する。したがって同一炭素含有量の炭素鋼中の水素の拡散係数および溶解量の焼入れ焼戻しの依存性はマルテンサイト変態によって導入された転位、空格子、亜粒界などの格子欠陥とのトラッピング作用によって説明できる。

4) 鋼中の炭素含有量の増加は水素の拡散係数を減少させ、逆に溶解量を増加させる。すなわち焼入れ焼戻した炭素鋼中の水素拡散の炭素含有量の依存性はフェライトとセメンタイトの界面積の大ききのほかに焼入れ時におけるマルテンサイト変態によって導入された転位、空格子、亜粒界などの格子欠陥と水素との相互作用に依存している。

終わりに本研究で用いた炭素鋼試料を御提供頂いた住友金属工業(株)中央技術研究所(尼崎)ならびに(株)不二越 技術研究所(富山)に感謝します。

## 参 考 文 献

- 1) S.S. Nosyreva : *Stal*, **8** 542 (1948)
- 2) U.V. Bhat and H.K. Lloyd : *J. Iron & Steel Inst.*, **165** 382 (1950)
- 3) J.A. Klyachko and T.A. Izmanova : *Stal*, **6** 507 (1957)
- 4) M. Kotyk and H.M. Davis : *Trans. A.S.M.*, **53** 653 (1961)
- 5) F.R. Coe and J. Moreton : *J. Iron & steel Inst.*, **204** 366 (1966)

- 6) J.F. Newman and J.J. Shreir : J. Iron & Steel Inst., **207** 1369 (1969)
- 7) M.A.V. Devanathan and Z. Stachurski : Proc. Roy. Soc., **A 270** 90 (1962)
- 8) J. McBreen, L. Nanis and W. Beck : J. Electrochem. Soc., **113** 1218 (1966)
- 9) W.A. Rogers, R.S. Buritz and D. Alpert : J. Appl. Phys., **25** 868 (1954)
- 10) 浅野, 藤嶋, 大谷 : 金属学会誌, **37** 301 (1973)
- 11) Y. Sakamoto and J. Eguchi : Proc. 19 th Japan Congr. Materials Research, 91 (1976)
- 12) 材料強度部門委員会 “X線応力測定標準” 日本材料学会 (1973)
- 13) W.H. Hall : Proc. Phys. Soc., (London) **A 62** 741 (1949)