弾性応力下における焼戻しマルテンサイト鋼中の 水素誘起格子欠陥の形成と水素脆化

土信田 知樹*・鈴木 啓史*²・高井 健一*²・大島 永康*³・平出 哲也*⁴

Enhanced Lattice Defect Formation Associated with Hydrogen and Hydrogen Embrittlement under Elastic Stress of a Tempered Martensitic Steel

Tomoki DOSHIDA, Hiroshi SUZUKI, Kenichi TAKAI, Nagayasu OSHIMA and Tetsuya HIRADE

Synopsis : Hydrogen behavior and hydrogen-enhanced lattice defect formation under elastic stress of tempered martensitic steel were clarified with respect to dislocations and vacancies by thermal desorption analysis (TDA) using hydrogen as a probe of defects and a positron probe micro-analyzer (PPMA). The relationship between hydrogen embrittlement and lattice defects associated with hydrogen was also investigated. The amount of lattice defects increased gradually with increasing the time of applied stress during hydrogen charging. The specimen fractured under elastic stress in the presence of hydrogen macroscopically showed brittle fracture without necking. Whereas fracture surface was attributed to localized plastic deformation, since the morphology of the microscopic fracture surface was mostly quasi-cleavage fracture. The increased lattice defects in the near-fracture area were subsequently removed by annealing at 200°C. The mean positron annihilation lifetime measured with the PPMA for a fractured specimen was longer in the near-fracture area than in other areas. Thus, the most probable reason for the increase in the amount of lattice defects can be ascribed to an increase in the amount of vacancies or vacancy clusters. Regarding hydrogen embrittlement involving microscopic plastic deformation, the localized enhanced vacancies due to interactions between dislocations and hydrogen under elastic stress directly caused ductility loss, because ductility loss occurred even though hydrogen was completely removed by degassing before the tensile test. Besides hydrogen content and applied stress, the time of formation and accumulation of vacancies are also concluded to be important factors causing hydrogen embrittlement.

Key words : hydrogen embrittlement; lattice defect; vacancy; dislocation; elastic stress; thermal desorption analysis; martensitic steel.

1. 緒言

著者らは、bcc金属の純鉄およびfcc金属のInconel 625について、塑性変形過程における材料中の転位と水素の相互作用を解析し、低ひずみ速度であれば両金属とも、可動転位によって水素が輸送されることを報告した¹⁾。さらに、この転位と水素が動的相互作用する条件下において、金属材料内部で起こる格子欠陥形成量の変化を調べた結果、水素を含んで塑性変形を付与すると水素を含まず同一ひずみ量を付与した場合に比べ格子欠陥の形成が促進され、この蓄積した格子欠陥は延性低下に直接関与することを報告した²⁾。

一方、水素の挙動に及ぼす弾性応力の影響に関しては、純鉄^{3,4)}、ARMCO鉄、AISI 4340鋼⁵⁾において、弾性応力は見かけの水素拡散係数に影響を及ぼさないと報告されている。また、純鉄に弾性引張応力を負荷すると、負荷応力の増加とともに定常水素透過速度が増加すると報告され

ている³⁾。同様に、弾性応力による水素透過速度の増加はARMCO鉄、AISI 4340鋼⁵⁾においても報告されている。

一般に、水素脆化は弾性応力下で長時間経過後に起こるため、水素の挙動に及ぼす弾性応力、および応力負荷時間の影響を調べることは重要である。しかし、高密度の各種格子欠陥を多く含む高強度鋼のように、大部分の水素を弱くトラップした状態として吸蔵する場合の水素の挙動に及ぼす弾性応力の影響、および応力負荷時間の影響について詳細な検討はなされていない。さらに、弾性応力下において水素脆化に至る過程を格子欠陥の形成・消滅の観点から検討した報告は少ない⁶⁾。

本研究では、代表的な高強度鋼である焼戻しマルテンサイト鋼を対象とし、一定弾性引張応力下における吸蔵水素量および格子欠陥量の時間変化について検討した。また、一定弾性引張応力下で形成される水素誘起格子欠陥と水素脆化との関係についても検討した。

原著論文: ISIJ Int., Vol. 52 (2012), No. 2, pp.198-207

平成23年12月12日受付 平成24年1月21日受理 (Received on Dec. 12, 2011; Accepted on Jan. 21, 2012; originally published in ISIJ Int., Vol. 52, 2012, No. 2, pp.198-207)

* 上智大学大学院生 (Graduate Student, Sophia University, 7-1 Kioi-cho Chiyoda-ku Tokyo 102-8554)

*² 上智大学理工学部機能創造理工学科 (Department of Engineering and Applied Science, Faculty of Science and Technology, Sophia University)

*³ 産業技術総合研究所計測フロンティア研究部門 (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST))

*⁴ 日本原子力研究開発機構原子力基礎工学研究部門 (Nuclear Science and Engineering Directorate, Japan Atomic Energy Agency)

2. 実験方法

2・1 供試材

供試材として、焼入れ温度1010℃、焼戻し温度525℃で高周波焼入れ焼戻しを施した直径5mmの高周波焼入れ焼戻しマルテンサイト鋼を用いた。旧オーステナイト平均粒径は約12 μm であった。引張強さ(σ_B)は1433MPa、0.2%耐力は1340MPaであった。破断ひずみ、一様伸び、絞りはいずれも9.7%, 6.1%, 66.4%であった。化学成分は0.32mass%C, 1.75mass%Si, 0.72mass%Mn, 0.015mass%P, 0.007mass%Sとした。本研究で用いた供試材ではSiが1.75mass%と多く添加されており、Siを0.22mass%含む低Si鋼⁷⁾よりも炭化物の析出が微細であり、かつ旧オーステナイト粒界上の炭化物の析出も抑制⁸⁾されている。この炭化物の析出形態の違いが主な理由で、本供試材は水素を添加しても粒界破壊しにくく、水素脆化特性に優れた焼戻しマルテンサイト鋼である⁹⁾。

2・2 水素添加と水素分析

水素添加方法として、FIP (国際プレストレストコンクリート連盟) で規定された50℃、20mass% NH_4SCN 水溶液浸漬法¹⁰⁾、および電流密度30A/m²、pH2.0、50℃の希釈硫酸水溶液を用いた定電流陰極電解法¹¹⁾の2種類の方法を用いた。なお、水素添加前に試験片表面をエメリー紙#1000で機械研磨し、試験片の表面状態を均一にした。

水素分析には昇温脱離分析法(TDA)を用い、Ar中に50 vol ppm水素を含んだ標準ガスでキャリブレーションしたガスクロマトグラフを検出系とし、室温から250℃まで100℃ h⁻¹で昇温した。

2・3 一定弾性応力下における吸蔵水素量の時間依存性

水素添加方法の違いが一定弾性応力下における鋼中の水素存在状態に影響を及ぼすのかを検討するために、2種類の方法で水素添加しながら、無応力下(0 σ_B)、および一定弾性応力下(0.6, 0.8 σ_B)で各時間保持した。その後、溶液から取り出し、直ちに水素添加中心部を長さ30mmに切断し、水素分析を行った。

2・4 一定弾性応力下で形成される格子欠陥量の時間依存性

一定弾性応力下において形成される格子欠陥の量を評価するための実験手順をFig.1に示す。試料を20mass% NH_4SCN 水溶液に浸漬しながら、一定弾性応力(0.6 σ_B , 0.8 σ_B)を各時間(0h~破断まで)負荷した。その後、溶液から取り出し、破断してないものは水素添加中心部を長さ30mmに切断、また、破断したものは破面近傍部(破面から約1mm)を切断した。その後、無応力下で30℃恒温槽中に168h保持し完全に脱水素し、試験片の表面状態を均一にするためエメリー紙#1000で機械研磨した。鋼中の水素は様々な格子欠陥にトラップされ¹²⁻¹⁴⁾、鋼中の格子欠陥が多いほど同一水素添加条件で吸蔵される水素量も増

加することから¹¹⁾、水素を格子欠陥検出のトレーサーとして用いた。まず、同条件の新しい水溶液に無応力状態で試験片の中心まで水素が平衡に達する時間である48hまで、水素を再添加した際の吸蔵水素量の増減から、一定弾性応力下における格子欠陥量の増減を評価した。

また、陽電子プローブマイクロアナライザー(PPMA)を用いて、一定弾性応力下において形成される格子欠陥の分布と種類を平均陽電子消滅寿命から同定した。板厚1mm、標点距離20mmの試験片へ加工し、次の3種類の試験片を準備した。(i)は応力を負荷していない[non-stressed]材、(ii)は50℃の水中で一定応力(0.7 σ_B)を75h負荷した[0.7 σ_B , 75h]材、(iii)は50℃の20mass% NH_4SCN 水溶液中で一定応力(0.7 σ_B)を負荷し75hで破断した[H+0.7 σ_B , 75h(fractured)]材とした。これら3種類の試験片の表面状態を均一にする目的でエメリー紙#1000で機械研磨した。さらに機械研磨により形成した表面加工層を除去するために、リン酸と過酸化水素水の混合液を用いて化学研磨を行った。陽電子プローブマイクロアナライザーは、30~100 μm のビーム径である低速陽電子ビームを用いた陽電子消滅寿命測定装置である¹⁵⁾。本研究では、ビームエネルギー30keV、走査ステップ0.2mm、ビーム径100 μm の条件で1次元走査測定を行い、深さ1 μm 付近の情報を得た。

2・5 一定弾性応力下で形成された水素誘起格子欠陥と水素脆化の関係

水素を含んで一定弾性応力下で長時間保持されることで形成された水素誘起格子欠陥が、水素脆化へ及ぼす影響を調べるための実験手順をFig.2に示す。以下に示すように、水素添加しながら応力負荷時間を変化させた5種類の試験片を作製した。基準材として、応力を負荷していない[non-stressed]材、および20mass% NH_4SCN 水溶液に浸漬させながら一定弾性応力下(0.8 σ_B)で24h, 48h, 72h, 96h

Evaluation of amount of lattice defects associated with H and elastic tensile stress using H as a probe

Fig.1. Procedure for evaluating the amount of lattice defects associated with hydrogen under elastic tensile stress using hydrogen as a probe of defects.

Fig.2. Procedure for evaluating the relationship between hydrogen embrittlement and lattice defects associated with hydrogen under elastic stress. In order to identify the effects of lattice defects on hydrogen embrittlement, the time of applied stress was varied over 24-96 h to vary the amount of lattice defects.

の各時間保持した後に、無応力下で30℃恒温槽中に168h保持することで完全に脱水素し、その後、試験片の表面状態を均一にする目的でエメリー紙#1000で機械研磨した[H+stress (24h)]材、[H+stress (48h)]材、[H+stress (72h)]材、[H+stress (96h)]材を準備した。これら水素誘起格子欠陥量が異なる5種類の試験片に対して、引張速度1mm/min、大気中で引張試験を行い、破断ひずみの低下割合から水素脆化へ及ぼす水素誘起格子欠陥の影響を調査した。

3. 実験結果および考察

3・1 一定弾性応力下における吸蔵水素量の時間依存性

Fig.3に、焼戻しマルテンサイト鋼の公称応力-公称ひずみ曲線を示す。また、以後の実験で負荷した一定弾性応力($0 \sigma_B$, $0.2 \sigma_B$, $0.4 \sigma_B$, $0.6 \sigma_B$, $0.8 \sigma_B$)を矢印で示す。

Fig.4は、Fig.3で示した無応力下($0 \sigma_B$)、応力下($0.6 \sigma_B$, $0.8 \sigma_B$)において、異なる水素添加方法で48h水素添加した試験片の水素放出温度プロファイルと吸蔵水素量を示したものである。両方のプロファイルから、吸蔵された水素は室温から放出を開始し、約200℃で放出終了する弱いトラップ状態の水素として存在することがわかる。また、水素添加48h後において、無応力下($0 \sigma_B$)より応力下($0.6 \sigma_B$, $0.8 \sigma_B$)における吸蔵水素量が多い。

Fig.5に、無応力下($0 \sigma_B$)および応力下($0.6 \sigma_B$, $0.8 \sigma_B$)における吸蔵水素量の応力負荷時間依存性を示す。どちらの水素添加方法においても、無応力下に比べ応力下での吸蔵水素量が多く、水素吸蔵速度も大きい。

さらに、負荷した応力と吸蔵水素量の関係を明らかにするために、各応力下で24h水素添加し、直ちに水素分析を行った。それぞれ、Fig.6(a)に NH_4SCN 水溶液浸漬法、およびFig.6(b)に定電流陰極電解法で水素添加した際の吸蔵水素量変化を示す。水素添加方法によらず、無応力から $0.6 \sigma_B$ までは、負荷した応力の増加とともに吸蔵水素量も増

Fig.3. Stress-strain curve of the tempered martensitic steel together with constant applied stress levels (0 , 0.2 , 0.4 , 0.6 and $0.8\sigma_B$) indicated by the arrows.

加するが、負荷応力を $0.8 \sigma_B$ まで大きくすると、どちらの水素添加方法においても増加が認められなくなる。

一定弾性引張応力下において吸蔵水素量が増加する要因として、主に以下の2つが考えられる。

- (A) 試験片表面の酸化皮膜の破壊に伴う表面反応の増加
- (B) 化学ポテンシャル減少に伴う固溶水素濃度の増加

(A)については、水素添加直前にエメリー紙#1000で機械研磨し試験片表面の酸化皮膜を除去しているため、水素添加開始時における酸化皮膜の影響を可能な限り小さくした。かつ、水素添加中においても、定電流陰極電解法では不変態域で水素添加しているため、酸化皮膜の形成も少ないと予想される。その証拠として、もし、水素添加時間とともに何らかの皮膜形成があったとしたら水素量は減少するはずであるが、Fig.5(b)の $0 \sigma_B$ の結果が示すように長時間水素添加しても吸蔵水素量の減少はなく一定を示す。すなわち、酸化皮膜形成の影響は小さいと判断でき、一定弾

Fig.4. TDA profiles and hydrogen contents under non-stress of $0\sigma_B$ (●) and elastic stresses of $0.6\sigma_B$ (Δ) and $0.8\sigma_B$ (□) of tempered martensitic steel specimens after hydrogen charging for 48 h at 50 °C. (a) Immersion in a 20 mass% NH_4SCN solution at 50 °C and (b) cathodic electrolysis hydrogen charging at a current density of 30 A/m² in an aqueous solution of H_2SO_4 at pH 2.0 at 50 °C.

Fig.5. Time dependence of absorbed hydrogen content on applied stress under non-stress of $0\sigma_B$ (●) and elastic stresses of $0.6\sigma_B$ (Δ) and $0.8\sigma_B$ (□). (a) Immersion in a 20 mass% NH_4SCN solution at 50 °C and (b) cathodic electrolysis hydrogen charging at a current density of 30 A/m² in an aqueous solution of H_2SO_4 at pH 2.0 at 50 °C.

Fig.6. Relationship between absorbed hydrogen content and applied stress ratio. (a) Immersion in a 20 mass% NH_4SCN solution at 50 °C for 24 h and (b) cathodic electrolysis hydrogen charging at a current density of 30 A/m² in an aqueous solution of H_2SO_4 at pH 2.0 at 50 °C for 24 h.

性引張応力下において吸蔵水素量が増加する要因として、(A)の酸化皮膜の破壊に伴う表面反応の増加は考えにくい。

一方、要因(B)に関しては、弾性引張応力負荷による電解鉄中の固溶水素濃度の増加が報告されている³⁾。応力負荷に伴う化学ポテンシャルの減少による固溶水素濃度の増加は、ARMCO鉄、AISI4340鋼⁵⁾、75%Pd-25%Ag合金¹⁶⁾、マルテンサイト鋼¹⁷⁾、Ni¹⁸⁾においても報告されている。応力下での固溶水素濃度 C_σ は以下の式(1)で表される。

$$C_\sigma = C_0 \exp\left(\frac{\sigma_a V_H}{3RT}\right) \dots\dots\dots (1)$$

C_0 は無応力下での固溶水素濃度、 σ_a は一軸応力、 V_H は鋼中の水素のモル体積変化($2 \times 10^{-6} \text{m}^3/\text{mol}$)、 R は気体定数、 T は試験温度である。この式(1)は、負荷応力の増加とともに固溶水素濃度が増加することを示している。ここで、本研究では線径の小さい平滑材を用いたため一軸応力状態のみ作用すると仮定すると、Fig.6(a)および(b)で示した $0.6 \sigma_B$ までの吸蔵水素量の増加と式(1)の計算結果がほぼ対応する。しかし、負荷応力を $0.8 \sigma_B$ まで増加すると、実験で得られた吸蔵水素量は逆に減少しており、高い応力を負荷した場合の吸蔵水素量は要因(B)の固溶水素の影響だけでは説明できない。その原因として、式(1)は格子欠陥などの水素トラップサイトを考慮していない純金属中の弾性応力下での固溶水素濃度であり、一方、本研究で用いた焼戻しマルテンサイト鋼は、水素のトラップサイトとなる高密度の各種格子欠陥を多く含んでいることが考えられる。さらに、弾性引張応力負荷といっても、微視的には引張強さの1/3程度から可動転位が動き出すと報告されており¹⁹⁾、 $0.8 \sigma_B$ という高い応力状態では転位構造などが変化し、水素トラップ能も変化する可能性がある。推定される両者の原因とも、格子欠陥の影響を考慮する必要があるため、次節では格子欠陥の影響について検討する。

3・2 一定弾性応力下で形成促進された格子欠陥の時間依存性

前節で一定弾性引張応力下における焼戻しマルテンサイト鋼中の吸蔵水素量が変化する理由を要因(B)の固溶水素濃度の変化だけでは説明できなかった。そこで応力下における吸蔵水素量の変化について、以下の要因(C)を追加して考察する。

(C)水素トラップサイトとして作用する格子欠陥量の変化

この格子欠陥量の時間依存性について詳細に検討するために、Fig.1の実験手順に従い検討した。Fig.7は、 50°C 、 $20\text{mass}\%\text{NH}_4\text{SCN}$ 水溶液に浸漬させながら一定弾性応力($0.6 \sigma_B$ 、 $0.8 \sigma_B$)を負荷した時間(0h～破断まで)と水素を格子欠陥のトレーサーとして用いたトレーサー水素量(格子欠陥量に相当)の関係を示したものである。どちらの負

荷応力でも、破断前に取り出した水素添加材の中心部(長さ30mm)のトレーサー水素量(プロット:○, ●)は応力負荷初期(0～24h)に減少し、徐々に増加に転じる。その後、 $0.6 \sigma_B$ では158h、 $0.8 \sigma_B$ では101hで破断する。この破断した試験片の破面近傍部(破面から約1mm)を切り出してトレーサー水素量を測定した。破面近傍部のトレーサー水素量(プロット:△, ▲)は、破面から離れた部分のトレーサー水素量(プロット:○, ●)に比べ同一負荷時間($0.6 \sigma_B$ で158h、 $0.8 \sigma_B$ で101h)にも関わらず著しく多い。以上の結果から、水素を含んで一定弾性引張応力を負荷すると、初期に格子欠陥量が一旦減少し、その後時間とともに増加に転じ、特に破面近傍部において著しく増加することが見出された。

3・3 一定弾性応力下における格子欠陥量の減少

Fig.7において、トレーサー水素量すなわち格子欠陥量は応力負荷初期に減少傾向を示した。同様の格子欠陥量の減少は、弾性応力下で回転曲げ疲労試験した際のマルテンサイト鋼でも報告されている¹⁹⁾。そこで、各応力下における可動転位の安定度に注目し、 $0.2 \sigma_B \sim 0.8 \sigma_B$ の初期応力をそれぞれ負荷して一定ひずみ下で保持することで応力緩和試験を行った。その結果、本研究で使用した焼戻しマルテンサイト鋼において、初期応力が高いほど一定時間後の応力の低下量がより大きかった。このことから、負荷する応力が高いほど可動転位がすべり易くなり、より安定な位置へ移動する転位の再配列が起きたと考えられる。過去に、引張強さ、アニール温度を変化させたSNCM439へ弾性引張ひずみを付与すると、X線回折法で測定される転位密度が減少することが報告されている²⁰⁾。また、焼入れままの

Fig.7. Relationship between hydrogen content (amount of lattice defects) of specimens using hydrogen as a probe and time of applied stress during hydrogen charging by immersion in a $20 \text{ mass}\% \text{NH}_4\text{SCN}$ solution at 50°C . The (○) and (●) symbols denote specimens stressed at $0.6\sigma_B$ and $0.8\sigma_B$, respectively. The (△) and (▲) symbols denote specimens fractured under stresses of $0.6\sigma_B$ and $0.8\sigma_B$, respectively.

マルテンサイト鋼の変形初期段階における転位密度や分布を調査した結果, 0.15%予ひずみ付与により異符号の可動転位が互いに反応して消失し転位密度が減少, さらには転位の再配列によって残留した転位が粒界へ集積し, より明瞭なセル構造の形成が生じると報告されている²¹⁾。また, 低弾性変形領域での可動転位の移動に関して, 焼戻しマルテンサイト鋼²²⁾, 引張強さ1700MPa級のマルエージ鋼²³⁾でも同様の報告がされている。以上のことから, 本研究で得られた応力負荷初期におけるトレーサー水素量, すなわち格子欠陥量の減少は, 可動転位の再配列と一部の転位の消滅が主な理由と考えられる。

3・4 一定弾性応力にける格子欠陥量の増加

Fig.7において, 応力負荷時間とともに格子欠陥量は増加に転じ, 最終的に破断に至ることが示された。その増加速度は $0.6\sigma_B$ よりも $0.8\sigma_B$ の方が大きい。また, $0.6\sigma_B$ で158h, $0.8\sigma_B$ で101hとそれぞれ同一の応力負荷時間にもかかわらず, 破面近傍部のトレーサー水素量(プロット: Δ , $\blacktriangle$)は, 破断した試験片の平行部(破面から離れた部分)30mm中のトレーサー水素量(プロット: $\circ$, $\bullet$)より著しく多い。また, 興味深いことに $0.6\sigma_B$ と $0.8\sigma_B$ 応力負荷材の破面近傍部のトレーサー水素量はほぼ等しい。この破面近傍部におけるトレーサー水素量の著しい増加は, 破面近傍部における格子欠陥の増加を意味する。すなわち, 何らかの格子欠陥が局所的に形成・蓄積することにより破断したと考えられる。

Fig.8に 50°C , 20mass% NH_4SCN 水溶液中にて一定弾性応力下 $0.8\sigma_B$ で破断した際の破面観察結果を示す。Fig.8(a)の巨視的破面から, ネッキングは認められず, フラットな部分とシェアリップが観察される。これは, 平滑丸棒の焼戻しマルテンサイト鋼が一定弾性応力下で水素によって破壊する際によく見られる典型的な破壊形態である。Fig.8(a)のフラットな部分を拡大したのがFig.8(b)であり, 主に擬へき開破面であり, 延性破壊の関与が認められる。すなわち, 一定弾性応力下の破壊でも, 破面近傍の局所領域にお

いては塑性変形の関与が示唆される。

これらの結果を別の解析手法を用いて検証する。これまで, 測定領域が数mmの直径, 深さ情報が約 $100\mu\text{m}$ 領域における平均的な格子欠陥形成挙動について, 通常の陽電子消滅寿命装置を用いて検出してきた。一方, 本研究では局所的な分布を明らかにするため, 陽電子プローブマイクロアナライザー(PPMA)を用いた。測定した3種類の試験片の外観写真をFig.9に示す。(i)は応力無負荷材, (ii)は水中で $0.7\sigma_B \times 75\text{h}$ 負荷材, (iii)は 50°C , 20mass% NH_4SCN 水溶液中で $0.7\sigma_B \times 75\text{h}$ 負荷(破断)材である。Fig.10はこれら試験片の平行部を引張方向に平行にスキャンした際の, 平均陽電子消滅寿命を示したものである。(ii)の平均陽電子消滅寿命は約160psであり, 水素を含まないで一定弾性応力のみ負荷しても(i)の無負荷材の値から変化はない。一方, (iii)の水素を含んで $0.7\sigma_B$ の一定弾性応力下で破断した試験片の平行部(破面から離れた部分)の平均陽電子消滅寿命は約160psから170~180psへ増加する。さらに, 破面近傍部(破面から約1mm以内)においては, 破面の両側とも平均寿命が特に長く, 200ps以上の長寿命成分が認められる。この格子欠陥の分布は, Fig.7の水素をトレーサーとした格子欠陥量評価で得られた結果とよく一致している。

以上のことから, 水素を含んで一定弾性応力下で破壊した破面近傍部の解析から, 巨視的には塑性変形の関与は一見少ないように見えるが, ①微視的観察から擬へき開破面, ②水素をトレーサーとした評価から格子欠陥量の増加, ③PPMAによる評価から長寿命成分の検出, の3つの結果が得られた。これらを総合すると, 破面近傍の局所領域においては塑性変形が大きく関与し, 何らかの格子欠陥(以後, 水素誘起格子欠陥)が局所的に形成・蓄積したと判断できる。

Fig.8. Scanning electron micrographs of fracture surfaces of specimens hydrogen charged in a 20 mass% NH_4SCN solution at 50°C under applied elastic stress of $0.8\sigma_B$.

Fig.9. Photograph of specimens measured with the positron probe microanalyzer. (i) Non-stressed, (ii) stressed at $0.7\sigma_B$ for 75 h in water and (iii) stressed at $0.7\sigma_B$ for 75 h until fracture in a 20 mass% NH_4SCN solution at 50 °C.

3・5 一定弾性応力下で形成された水素誘起格子欠陥の種類

Fig.7, Fig.10より、水素を含んで一定弾性応力を負荷することで、時間経過とともに水素誘起格子欠陥の形成が見出された。そこで、格子欠陥の消滅温度の違い、および平均陽電子消滅寿命の値から、応力負荷時間とともに形成された水素誘起格子欠陥の種類を同定する。Fig.11に $0.8\sigma_B$ で破断した破面近傍の試験片を脱水素後、同条件の新しい NH_4SCN 水溶液を用いて水素添加した際の水素放出温度プロファイル、および $0.8\sigma_B$ で破断した破面近傍の試験片を $200^\circ\text{C} \times 2\text{h}$ のアニール後に同条件の新しい NH_4SCN 水溶液を用いて水素添加した際の水素放出温度プロファイルを示す。 $0.8\sigma_B$ で破断した破面近傍のトレーサー水素量(4.5 mass ppm)は、 $200^\circ\text{C} \times 2\text{h}$ のアニールを施すことで、Fig.7に示した無負荷材のトレーサー水素量(3.1 mass ppm)と同等まで減少する。また、 200°C でアニールを施すことで水素放出温度プロファイルにおける高温側の水素放出が減少し、放出終了温度が低温側にシフトする。

水素放出温度プロファイルから得られる水素放出温度は、一般に水素-トラップサイト間の結合エネルギーと相関がある^{14,24)}。また、格子欠陥が増えるほどトラップされる水素も増えることから、同一水素添加条件で得られた水素量の違いは相対的な格子欠陥密度の違いに対応する。よって、 $200^\circ\text{C} \times 2\text{h}$ のアニールによるトレーサー水素量の減少、特に高温側で放出されるトレーサー水素量の減少は、破面近傍に局所的に形成した水素誘起格子欠陥の消滅、および水素との結合エネルギーの高い格子欠陥の消滅を意味する。同様に、水素を含んだ状態で引張塑性ひずみを付与した試験片を $200 \sim 250^\circ\text{C}$ でアニールすると高温側の水素放出が減少する結果は、純鉄²⁾、マルテンサイト鋼¹⁹⁾、中炭素鋼²⁵⁾でも報告されている。

200°C 程度のアニール温度で消滅する格子欠陥に関して、いくつかの実験手法を用いて考察がされている。水素を格子欠陥のトレーサーとして用い、吸蔵水素量の増減か

Fig.10. Distribution of mean positron annihilation lifetimes scanned with PPMA within gage length of three specimens. Scanning direction is parallel to tensile stress. (i) Non-stressed, (ii) stressed at $0.7\sigma_B$ for 75 h in water and (iii) stressed at $0.7\sigma_B$ for 75 h until fracture in 20 mass% NH_4SCN solution at 50 °C.

Fig.11. TDA profiles before and after annealing at 200 °C for 2 h of specimens hydrogen-charged until saturation and fractured at stress of $0.8\sigma_B$.

ら格子欠陥量を評価する手法では、中炭素マルテンサイト鋼²⁶⁾、伸線パーライト鋼^{27,28)}を200℃アニールすることで、空孔が消滅することが報告されている。同様に、トリチウムを格子欠陥のトレーサーとした場合でも、低炭素フェライト鋼では、200℃のアニールによる空孔の消滅が報告されている²⁹⁾。空孔の直接的な測定法である陽電子消滅寿命法では、純鉄を10、20%塑性変形すると空孔が形成され、150℃のアニールによって空孔が消滅すると報告されている³⁰⁾。

また、前節の陽電子プローブマイクロアナライザーで得られた結果において、(iii)の水素を含んで0.7 σ_B の一定弾性応力下で破断した試験片の破面近傍部(破面から約1mm以内)では、200ps以上の長寿命成分が検出された。この長寿命成分に対応する格子欠陥は空孔あるいは空孔クラスターである³¹⁾。

以上より、水素を含んで一定弾性引張応力下で保持時間の増加とともに形成される水素誘起格子欠陥は、200℃のアニールによって消滅すること、および平均陽電子消滅寿命が200ps以上であることから、転位ではなく空孔および空孔クラスターであることが見出された。

3・6 一定弾性応力下における格子欠陥の形成過程

空孔および空孔クラスター量が増加する理由について考察する。

SNCM439では巨視的には弾性変形領域でも、微視的には転位による水素輸送が報告されている²⁰⁾。また、著者の一部は水素添加した純鉄において、室温、真空チャンバ内にて弾性変形領域で繰返し応力を負荷した際に、繰返し応力に対応して水素放出が認められ、可動転位による水素の輸送を報告した¹⁾。これらは、弾性応力下でも一部の可動転位がすべり、局所的には塑性変形が生じることを示す結果である。

次に、転位のすべりが生じると、空孔量が増加する理由について考察する。水素のない状態でも塑性変形過程で空孔形成が起こる機構として、双極子転位同士の相互作用³²⁾によるもの、およびらせん転位同士の切り合いによるものが知られている^{33,34)}。実際に、水素を含まない純鉄に23%の塑性変形を付与すると、空孔型欠陥の不均一形成が陽電子消滅寿命法によって検出されている。さらに、ネッキングが生じた部分は局所的に変形量が増えるため、複数のすべり系による転位の切り合いが起こり、空孔型欠陥量が増加すると報告されている³⁵⁾。このように、塑性変形過程での転位同士の作用によって空孔形成が生じる。

一方、本研究では塑性変形付与でなく一定弾性引張応力下の実験であり、巨視的な変形量は著しく少ないが、破面は擬へき開破壊、破面近傍部のトレーサー水素量(格子欠陥量)の著しい増加、平均陽電子消滅寿命の著しい増加から、微視的には塑性変形の関与が実証された。

以上のことから、巨視的にはネッキングが認められず、

一定弾性引張応力下における水素による脆性的な破壊であっても、破壊箇所では局所的な塑性変形が起き、転位同士の動的相互作用によって空孔および空孔クラスターが形成されたと推察される。

3・7 一定弾性応力下で形成された水素誘起格子欠陥と水素脆化の関係

水素を含んで一定の弾性応力を負荷した材料で形成された空孔および空孔クラスターと水素脆化との関係を明らかにするために、Fig.2の実験手順に従い引張試験を行った。比較材となる[non-stressed]材、50℃の20mass% NH_4SCN 水溶液に浸漬させながら、一定弾性応力(0.8 σ_B)を24h、48h、72h、96h負荷後、無応力下で30℃の恒温槽中で168h保持して完全に脱水素した[H+stress (24h)]材、[H+stress (48h)]材、[H+stress (72h)]材、[H+stress (96h)]材の5種類の試験片を準備した。これらを大気中で引張試験した結果をFig.12に示す。脱水素したため引張試験開始時に水素を含んでいないにも関わらず、水素を含んで一定弾性応力を負荷した時間が増すにしたがい、延性が低下する。特に、破断直前の96hで取り出した[H+stress (96h)]材の延性低下が大きい。すなわちこの結果は、引張試験開始前の段階において、一定弾性引張応力下で形成促進された空孔および空孔クラスターを多く含むほど、大きく延性低下することを示している。

Fig.11において、水素添加しながら一定弾性応力を負荷することで形成された水素誘起格子欠陥は、200℃のアニールにより消滅することを示した。そこで、水素脆化に及ぼす空孔および空孔クラスターの直接的な影響を明らかにするために、延性低下した試験片を200℃でアニールすることで、延性が回復するのかどうかについて検証した。Fig.12で大きな延性低下を示した[H+stress (96h)]材に、200℃でアニールを施した[H+stress (96h)+200℃]材と、比較材として、熱履歴を合わせるために、無負荷の試

Fig.12. Stress-strain curves of specimens stressed at 0.8 σ_B for various times with hydrogen-charging, fully hydrogen degassed at 30℃ for 168 h and then subjected to tensile stress until failure.

験片である [non-stressed] 材に同様の 200℃アニールを施した [non-stressed+200℃] 材も準備した。この2つの試験片について、Fig.2に示した条件で引張試験を行った。作製した上記2つの試験片と [H+stress (96h)] 材の応力-ひずみ曲線を Fig.13に重ねて示す。200℃のアニールにより [H+stress (96h)+200℃] 材の破断ひずみは、[non-stressed+200℃] 材の破断ひずみまでほぼ回復した。

以上の結果から、水素を含んで一定弾性引張応力下にて長時間保持することで形成促進された空孔および空孔クラスターを含む焼戻しマルテンサイト鋼は、脱水素により引張試験前に水素を含んでいなくても延性低下を示す。すなわち、水素を含んでいなくても高い空孔密度を有しているだけで延性は低下し、一方、200℃のアニールによって空孔および空孔クラスターを消滅させると、延性は回復する。

本研究において、巨視的には一定弾性引張応力下での破壊であっても、鋼中の介在物、析出物、ピットなどの応力集中部では局所的に塑性変形が生じる。その過程で転位同士の動的相互作用によって空孔が形成され、応力負荷で増加した固溶水素や固溶水素と局所平衡する弱いトラップ状態の水素が空孔にトラップされることで空孔がより安定化する。このとき、すべりの集中した転位密度の高い領域では、転位の動的相互作用によって空孔形成が活発になると考えられる。鋼中の空孔濃度が増加することにより、空孔の拡散^{36,37)}・凝集が生じ、空孔のクラスター化が起きる。それが微小ボイドとなり、き裂進展を容易にさせて³⁸⁾破断に至る。ここで、水素はこれらの作用を助長していると考えられる。Fig.7において、 $0.6\sigma_B$ と $0.8\sigma_B$ で破断した破面近傍のトレーサー水素量、すなわち水素誘起格子欠陥量が

ほぼ等しいことから、ある一定量の空孔および空孔クラスターが蓄積すると破壊に至ると解釈できる。

Fig.5(a)より、50℃、20mass% NH_4SCN 水溶液中の一定弾性応力下での吸蔵水素量は24~48hで最大に達し、その後減少する傾向にある。しかし、破断時間は $0.6\sigma_B$ で158h、 $0.8\sigma_B$ で101hであり、最大吸蔵水素量で材料は破断しておらず、吸蔵水素量の減少過程で材料が破断している。この結果は、擬へき開破面を示すような塑性変形が関与する一定弾性引張応力下における水素による破壊は、鋼中の吸蔵水素量だけでは決まらないことを示唆している。また、Fig.12、Fig.13より、水素がなくても空孔があれば延性低下を示し、200℃のアニールにより空孔を消滅させると延性が回復することから、水素脆化は水素の直接的な関与だけでなく、一定弾性引張応力下において水素と転位の動的相互作用によって局所的に形成促進された空孔および空孔クラスターの形成・蓄積も大きく関与することを示唆している。水素脆化を引き起こす因子として、負荷応力、吸蔵水素量、高強度だけでなく³⁹⁾、空孔の形成・蓄積に要する時間も重要な因子であることが示された。

4. 結言

焼戻しマルテンサイト鋼の一定弾性引張応力下における吸蔵水素量の変化、および格子欠陥量の変化、さらには形成された水素誘起格子欠陥と水素脆化の関係を調査し、以下の知見が得られた。

(1) 無応力下に比べ応力下で水素添加することにより、水素吸蔵速度、最大吸蔵水素量が増加する。また、負荷応力の増加とともに最大吸蔵水素量も増加するが、負荷応力を $0.8\sigma_B$ まで大きくすると吸蔵水素量の増加が認められない。

(2) 50℃、20mass% NH_4SCN 水溶液中での一定弾性応力下における破壊は、最大吸蔵水素量に達する24~48hで起こらず、約100h経過後の吸蔵水素量の減少過程で起こる。この結果は、破壊が負荷応力と吸蔵水素量だけで決まらず、水素添加しながら一定応力を負荷した時間も大きく関係することを示唆している。

(3) 水素を含んで一定弾性応力下で破壊した材料の巨視的破面は脆性破面であるが、微視的破面は主に擬へき開破面であり、延性破壊の関与が認められる。

(4) 水素をトレーサーとして格子欠陥量の変化を測定した結果、水素を含んで一定弾性応力を負荷すると、応力負荷初期に格子欠陥量は一旦減少し、その後、応力負荷時間とともに増加する。特に、破面近傍部の格子欠陥量は破面から離れた部分に比べ著しく増加する。また、陽電子プローブマイクロアナライザーにより格子欠陥の分布を測定した結果、水素を含んで一定弾性応力を負荷した試験片のみ平均寿命が長い。さらに、破面近傍部において特に平均

Fig.13. Stress-strain curves of specimens stressed at $0.8\sigma_B$ during hydrogen charging of 96 h, fully hydrogen degassed at 30 °C for 168 h, and then either annealed at 200 °C for 2 h or not annealed, [H+stress (96 h)+200 °C] specimen and [H+stress (96 h)] specimen, respectively. The curve of a non-stressed specimen annealed at 200 °C for 2 h, [non-stressed+200 °C] specimen, is also shown for comparison.

寿命が長く、高密度の空孔、および空孔クラスターの形成を示している。これらの水素をトレーサーとした格子欠陥量の結果と陽電子プローブマイクロアナライザーによる格子欠陥分布の結果はよく一致している。

(5) 水素を含んで一定弾性応力を負荷した時間とともに増加した水素誘起格子欠陥は、200℃のアニールにより消滅する。また、陽電子プローブマイクロアナライザーにより200ps以上の長寿命成分が検出される。両手法の結果とも、形成した水素誘起格子欠陥は転位でなく空孔および空孔クラスターであることで一致している。

(6) 水素を含んで一定弾性応力を負荷した時間とともに形成促進される空孔および空孔クラスターを予め多く含むほど、脱水素後の引張試験による延性低下は大きい。一方、200℃のアニールにより空孔および空孔クラスターを消滅させて引張試験すると、延性は回復する。すなわち、蓄積した空孔および空孔クラスターは、水素が無くても直接延性低下を引き起こすことが見出された。

(7) 水素を含んで異なる一定弾性応力下の $0.6\sigma_B$ と $0.8\sigma_B$ で破断した試験片の破面近傍のトレーサー水素量、すなわち水素誘起格子欠陥量はほぼ等しい。この結果は、ある臨界の空孔および空孔クラスター量に達すると破壊が生じることを示唆している。

(8) 擬へき開破面を示すような塑性変形が関与する水素脆化において、脱水素を行い、空孔および空孔クラスターのみを蓄積させた試験片で引張試験を行うと、水素がないにも関わらず延性低下したままである。これは転位と水素の動的相互作用によって局所的に形成促進された空孔および空孔クラスターが直接的に延性低下を引き起こすことを示している。このことから、吸蔵水素量と負荷応力だけでなく、空孔および空孔クラスターの形成・蓄積に要する時間も一定弾性応力下で起こる水素脆化において重要な因子であることが見出された。

本研究の一部は、科学研究費補助金基盤研究B(課題番号:18360336)の支援を受けて行われたものである。また、陽電子プローブマイクロアナライザーによる陽電子消滅寿命測定は、文部科学省の「ナノテクノロジー・ネットワークプロジェクト」の支援を受けて行われたものである。

文 献

- 1) H. Shoda, H. Suzuki, K. Takai and Y. Hagihara: *ISIJ Int.*, **50**(2010), 115.
- 2) K. Takai, H. Shoda, H. Suzuki and M. Nagumo: *Acta Mater.*, **56**(2008), 5158.
- 3) H. Hagi, Y. Hayashi and N. Ohtani: *J. Jpn. Inst. Met.*, **46**(1982), 141.
- 4) Y. Huang, A. Nakajima, A. Nishikata and T. Tsuru: *ISIJ Int.*, **43**(2003), 548.
- 5) J. O. M. Bockris, W. Beck, M. A. Genshaw, P. K. Subramanyan and F. S. Williams: *Acta Metall.*, **19**(1971), 1209.
- 6) M. Nagumo, M. Nakamura and K. Takai: *Metall. Mater. Trans. A*, **32A**(2001), 339.
- 7) H. Arashima, S. Masada, H. Itoh and K. Ohnishi: *Tetsu-to-Hagané*, **96**(2010), 76.
- 8) T. Nishimura: *J. Jpn. Soc. Heat Treat*, **20**(1980), 342.
- 9) K. Takai, J. Seki, E. Sakita and K. Takayama: *Tetsu-to-Hagané*, **79**(1993), 685.
- 10) Fédération Internationale de la Précontrainte, Report on Prestressing Steel 5, Wexham Springs, Slough, (1980), Sep., 1.
- 11) K. Takai, K. Murakami, N. Yabe, H. Suzuki and Y. Hagihara: *J. Jpn. Inst. Met.*, **72**(2008), 448.
- 12) W. Y. Choo and J. Y. Lee: *Metall. Trans. A*, **13A**(1982), 135.
- 13) K. Ono and M. Meshii: *Acta Metall. Mater.*, **40**(1992), 1357.
- 14) K. Takai and R. Watanuki: *ISIJ Int.*, **43**(2003), 520.
- 15) N. Oshima, R. Suzuki, T. Ohdaira, A. Kinomura, T. Narumi, A. Uedono and M. Fujinami: *Appl. Phys. Lett.*, **94**(2009), 194104.
- 16) H. A. Wriedt and R. A. Oriani: *Acta Metall.*, **18**(1970), 753.
- 17) M. Nagumo, H. Uyama and M. Yoshizawa: *Scr. Mater.*, **44**(2001), 947.
- 18) M. Q. Chandler, M. F. Horstemeyer, M. I. Baskes, G. J. Wagner, P. M. Gullett and B. Jelinek: *Acta Mater.*, **56**(2008), 619.
- 19) M. Nagumo, H. Shimura, T. Chaya, H. Hayashi and I. Ochiai: *Mater. Sci. Eng. A*, **348**(2003), 192.
- 20) K. Takasawa, R. Ishigaki, Y. Wada and R. Kayano: *ISIJ Int.*, **50**(2010), 1496.
- 21) K. Nakashima, Y. Fujimura, H. Matsubayashi, T. Tsuchiyama and S. Takaki: *Tetsu-to-Hagané*, **93**(2007), 459.
- 22) K. Sugimoto, T. Sakaki, T. Fukusato and O. Miyagawa: *Tetsu-to-Hagané*, **70**(1984), 1712.
- 23) T. Sakaki, K. Sugimoto and O. Miyagawa: *Tetsu-to-Hagané*, **14**(1981), 2172.
- 24) K. Ebihara, T. Suzudo, H. Kaburaki, K. Takai and S. Takebayashi: *ISIJ Int.*, **47**(2007), 1131.
- 25) H. Fuchigami, H. Minami and M. Nagumo: *Philos. Mag. Lett.*, **86**(2006), 21.
- 26) M. Nagumo and H. Matsuda: *Philos. Mag. A*, **82**(2002), 3415.
- 27) K. Takai, G. Yamauchi, M. Nakamura and M. Nagumo: *J. Jpn. Inst. Met.*, **62**(1998), 267.
- 28) M. Nagumo, K. Takai and N. Okuda: *J. Alloy. Compd.*, **293-295**(1999), 310.
- 29) M. Nagumo, K. Ohta and H. Saitoh: *Scr. Mater.*, **40**(1999), 313.
- 30) K. Sakaki, T. Kawase, M. Hirato, M. Mizuno, H. Araki, Y. Shirai and M. Nagumo: *Scr. Mater.*, **55**(2006), 1031.
- 31) H. Ohkubo, Z. Tang, Y. Nagai, M. Hasegawa, T. Tawara and M. Kiritani: *Mater. Sci. Eng. A*, **350**(2003), 95.
- 32) U. Essmann and H. Mughrabi: *Philos. Mag. A*, **40**(1979), 731.
- 33) A. M. Cuttino and M. Ortiz: *Acta Metall.*, **44**(1996), 427.
- 34) Y. Kohda: Introduction to Metal Physics, Corona Publishing, Tokyo, (1997), 213.
- 35) M. Fujinami, Y. Kawashima, K. Yanagi, S. Jinno, M. Uchikoshi, M. Isshiki and S. Suzuki: *Tetsu-to-Hagané*, **97**(2011), 266.
- 36) K. Arioka, T. Yamada, T. Terachi and T. Miyamoto: *Corros. Sci.*, **64**(2008), 691.
- 37) K. Arioka, T. Miyamoto, T. Yamada and T. Terachi: *Corros. Sci.*, **66**(2010), 015008-1.
- 38) M. Nagumo, H. Yoshida and Y. Shimomura: *Mater. Trans.*, **42**(2001), 132.
- 39) F. Nakasato: *Tetsu-to-Hagané*, **88**(2002), 606.