

技術論文



Technical Paper

焼戻しマルテンサイト鋼における V および Mo 炭化物の水素トラップ

木南俊哉*

Hydrogen Trapping of V and Mo Carbide Precipitates in Tempered Martensitic Steel

Toshiya KINAMI

Synopsis

The hydrogen trapping of V and Mo carbide precipitates were investigated using tempered martensitic steels (0.3%C-1.2%Cr and 0.2%V or 1.0%Mo), for the purpose of improving hydrogen embrittlement strength. The effect of tempering conditions on hydrogen trapping energy and trapped hydrogen content was studied. The trapped hydrogen content of V or Mo carbide was maximum value at the tempering temperature of 600°C for 1 hour and the trapped hydrogen content in Mo carbide was more dependent on tempering temperature than V carbide. In cases where the tempering time exceeded 1 hour at a tempering temperature 600°C, the trapped hydrogen content in Mo carbide decreased remarkably. At the tempering temperature of 600°C for 1 hour, the hydrogen trapping energy in V carbide was about 57 kJ/mol, which was a little higher than in Mo carbide. The V and Mo carbide at the tempering temperature of 600°C for 1 hour were identified cubic VC and MoC by TEM observation, respectively. The both form were plate-shaped with a width of about 1nm and a length of about 20 nm or less. At a tempering temperature of 650°C for 1 hour or 600°C for 24 hours, MoC was significantly reduced and precipitated rod-shaped hexagonal Mo₂C. It was presumed that this was the cause of the decrease in the hydrogen trapped content of Mo carbide under these tempering conditions.

1. 緒言

高強度ボルト等の高強度鋼で課題となる遅れ破壊は環境から侵入する水素に起因した水素脆化と考えられる。このため遅れ破壊の改善には侵入水素量を抑制することおよび鋼の水素脆化に対する抵抗力を高めることが有効である。後者について主な破壊起点となる粒界の強度を高める結晶粒微細化や P, S 等の不純物元素量の低減¹⁾が有効である。また、高温焼戻し処理²⁾あるいは加工熱処理³⁾により粒界上のフィルム状セメンタイトを低

減することも効果がある。

近年、焼戻しマルテンサイト鋼に微細析出した合金炭化物の水素トラップによる耐遅れ破壊の克服技術⁴⁾が注目されている。その機構は水素トラップにより破壊起点となる応力集中部に水素が集積するのを抑制するためと考えられている⁵⁾。たとえば、水素トラップがある場合の実効的な水素拡散係数は Oriani の局所平衡仮説では水素トラップサイトの数密度および水素トラップエネルギーが高い場合に低下することが示されている⁶⁾。この水素トラップサイトは焼戻し温度約 600°C において微

2022年9月14日 受付

* 大同特殊鋼(株)技術開発研究所 (Corporate Research & Development Center, Daido Steel Co., Ltd.)

細整合析出する nm オーダーの MC 型炭化物である。たとえば、Tsuchida ら⁷⁾は微細板状 (V, X) C 整合炭化物、Totsuka and Nakai⁸⁾は微細析出した Mo_2C の水素トラップにより陰極チャージ法で吸蔵される水素量が焼戻し温度約 600°C の 2 次硬化領域で増加することを報告している。また、 $\text{VC}^{9,10)}$ 、 $\text{TiC}^{11-13)}$ および $\text{NbC}^{14)}$ の水素トラップ効果が報告されている。

しかし、水素トラップサイトを活用した耐遅れ破壊の向上技術は十分には明らかにされていない。第一に微細整合析出する MC 型炭化物の種類による水素トラップ特性の差異が明らかではない。水素トラップサイトの特性値は水素トラップエネルギーおよびトラップ水素量で表すことができる。既に、水素トラップエネルギーは粒界、転位および界面格子欠陥について測定されている^{7,15-17)}。また、最近では析出物とマトリックスの界面格子欠陥における水素トラップエネルギーを第一原理計算により求める試みも行われている^{18,19)}。今後、析出物の種類による水素トラップエネルギーおよびトラップ水素量の差異を明らかにする必要がある。第二に水素トラップサイトにより環境からの侵入水素量も増加すると考えられるため、遅れ破壊の評価には遅れ破壊試験 (CLT, SSRT および CSRT 法) で得られる限界水素量と侵入水素量を比較した水素量基準の遅れ破壊評価が必要である²⁰⁾。たとえば、Mo 炭化物の水素トラップは SSRT 法での遅れ破壊強度を向上するが、侵入水素量も増加するためその有効性は明らかでない²¹⁾と報告されている²¹⁾。著者ら²²⁾も引張強度 1800MPa 超の 0.6% C-2% Si-1% Cr-1% Mo-0.3% V 焼戻しマルテンサイト鋼において Mo 炭化物が析出する 600°C 焼戻し材は析出の少ない 500°C 焼戻し材に比べて Mo 炭化物の水素トラップにより陰極チャージで水素を添加した CSRT 法での遅れ破壊強度は向上するが、湿潤サイクル試験での侵入水素量も増加することを確認した。

そこで、焼戻しマルテンサイト鋼を用いて代表的な水素トラップサイトである V および Mo 炭化物の水素トラップ特性を比較検討した。具体的には水素トラップエネルギーおよびトラップ水素量に及ぼす焼戻し条件 (温度、時間) の影響を明らかにした。これは焼戻し条件により析出状態が変わり水素トラップ特性が変化するためである。また、微細整合析出する V および Mo 炭化物の透過電子顕微鏡観察を行いその要因を検討した。また、湿潤サイクル試験での侵入水素量および CSRT 法遅れ破壊強度に対する V および Mo 炭化物の水素トラップ効果を比較した。

2. 試験方法

2. 1 供試材

供試材は Table 1 に示した 0.3% C-1.2% Cr の A 鋼、A 鋼に 0.2% V 添加した B 鋼および A 鋼に 1.0% Mo を添加した C 鋼を用いた。なお、ボロンは無添加である。50 kg 真空溶解材を温度 1200°C の熱間鍛造で直径 32 mm の丸棒に加工し、920°C 焼ならしおよび 760°C 軟化熱処理を行い、幅 12 mm、長さ 12 mm、厚さ 30 mm の焼入れ試験片を作製した。焼入れは温度 925°C で油焼入れ、焼戻し条件は温度 500, 550, 600 および 650°C、焼戻し時間は 1 h で空冷である。同 600°C は焼戻し時間 5 h および 24 h も行った。

2. 2 水素分析試験

水素分析試験は幅 10 mm、長さ 10 mm、厚さ 2 mm の薄板試験片を用いた。3 mass% NaCl 溶液に 3 g/L チオシアン酸アンモニウムを添加した溶液中で陰極チャージを行った。電流密度は 0.05 mA/cm²、チャージ時間は 24 h である。水素を添加した後直ちに四重極質量分析計を用いた昇温脱離水素分析を行った。昇温速度は一定条件で室温から約 400°C まで測定し、300°C までに放出される拡散性水素量を求めた。昇温速度は 100, 300, 600, 900, 1300 および 1800 °C/h で行った。

2. 3 炭化物観察

V 添加 B 鋼および Mo 添加 C 鋼の焼戻し温度 600°C および 650°C、焼戻し時間 1 h の試料を用いて V および Mo 炭化物の TEM 観察を行った。なお、C 鋼は同 600°C、24 h も行った。観察試料は両面ジェット電解研磨により作製した。TEM 観察は 200 kV 電界放出型透過電子顕微鏡を用いた。また、分析に用いた EDS プロブ径は 1 nm および電子回折プロブ径は約 3 nm である。電子線入射方向は [001] α で行った。

2. 4 遅れ破壊試験

A 鋼、B 鋼および C 鋼の CSRT 法による遅れ破壊試験を行った。試験片は Fig.1 に示した切り欠き底直径 6 mm、切り欠き半径 0.25 mm の環状切り欠き試験片を用いた。焼入れ温度 925°C、焼戻し温度 600°C、焼戻し時間 1 h である。試験片の直径 10 mm の平滑部の横断面でビッカース硬さを測定した。荷重は 2.94 N で 5 点測定し平均値を求めた。前述と同じ陰極チャージ法を用い、電流密度は 0.025 から 0.2 mA/cm²、チャージ時間は 120 h

で水素を添加した後直ちに、引張速度 1 mm/min で引張試験を行い、破断強度と水素量の関係を求めた。水素量は破断後に直ちに破面から長さ 10 mm の試料を切り出し、ガスクロマトグラフ法により昇温速度 100°C/h で昇温脱離水素分析を行い、室温から 300°C までに放出される拡散性水素量を用いた。なお、ここでチャージ時間を 120 h としたのは化学成分の近い鋼で水素量が飽和することが確認されているためである²³⁾。

Table 1. Chemical compositions of steels used (mass%) .

Steel	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	V
A	0.33	0.05	0.30	0.006	0.003	1.22	-	-
B	0.33	0.05	0.31	0.005	0.002	1.22	-	0.20
C	0.33	0.06	0.30	0.003	0.001	1.21	1.00	-

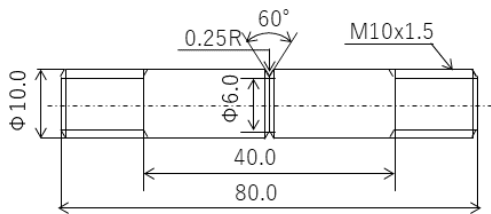


Fig. 1. Specimen (dimensions are in mm).

2. 5 湿潤サイクル試験

B 鋼および C 鋼の侵入水素量を湿潤サイクル試験により求めた。試験片は直径 8 mm、長さ 50 mm の丸棒試験片を用いた。焼入れ温度は 925°C、焼戻し温度は 600°C、焼戻し時間は 1 h である。試験条件は温度 35°C で乾燥 (30%RH, 5.75 h)、湿潤 (98%RH, 1.75 h) および塩水噴霧 (0.5%NaCl, 0.5 h) の 1 サイクル 8 h で行った。所定のサイクル数で試験片を取り出し、ショットブラストにて錆を除去した後直ちに、ガスクロマトグラフ法により昇温速度 100°C/h で昇温脱離水素分析を行い、室温から 250°C までに放出される水素量を侵入水素量とした。

3. 試験結果および考察

3. 1 水素トラップ特性

Fig.2 に水素分析試験で得られた昇温速度 100°C/h での水素放出曲線を示す。また、Table 2 に各測定試料に

おける拡散性水素量および後述するトラップ水素量を示す。焼戻し温度 600°C、焼戻し時間 1 h の条件では A 鋼の放出水素量が最も少なく、V 添加 B 鋼、Mo 添加 C 鋼の順に多くなっている。これは微細整合析出物のない A 鋼に対して B 鋼および C 鋼では V および Mo 炭化物の水素トラップがあるためと考えられる。一方、同 650°C、1 h および 600°C、5 h では V 添加 B 鋼が Mo 添加 C 鋼より多くなっている。

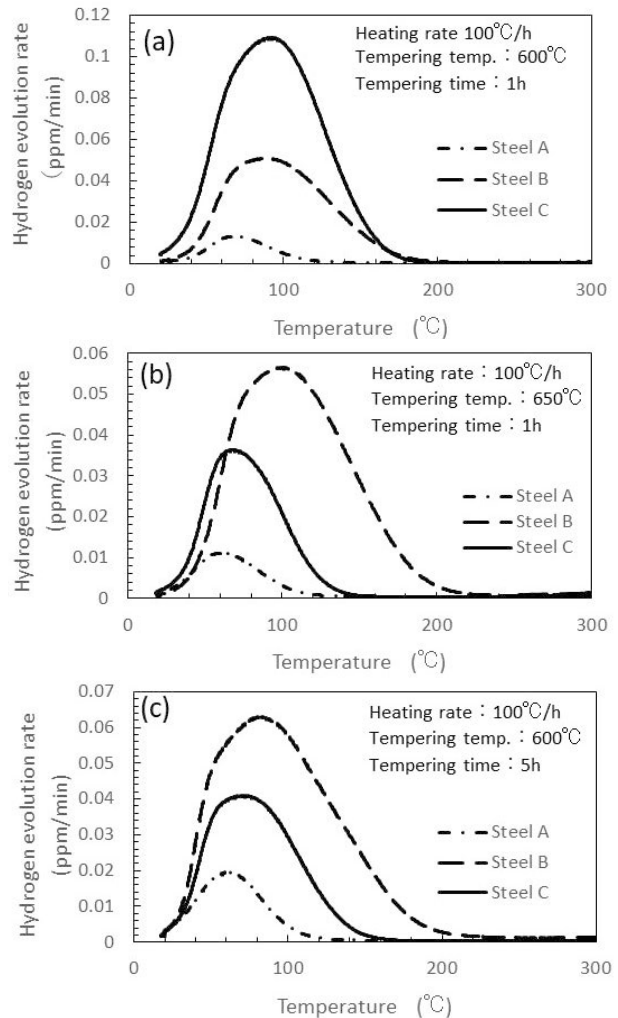


Fig. 2. Hydrogen evolution rate profiles at a heating rate of 100°C/h tempered at (a) 600°C, (b) 650°C for 1 h and (c) 600°C for 5 h.

Table 2. Diffusible and trapped hydrogen content of hydrogen evolution rate profiles at a heating rate of 100°C/h shown in Fig.2 (ppm).

Tempering temp.	600°C		650°C		600°C	
	1 h		1 h		5 h	
Hydrogen content	Diffusible	Trapped	Diffusible	Trapped	Diffusible	Trapped
Steel A	0.17	-	0.20	-	0.39	-
Steel B	1.05	0.88	1.07	0.87	2.14	1.75
Steel C	2.25	2.08	0.59	0.39	1.16	0.77

析出物の水素トラップ特性は得られた水素放出曲線から次のように評価した。析出物がある場合の水素放出曲線は析出物がない場合の水素放出曲線に析出物水素トラップの水素放出曲線が加算しただけと仮定して、同一昇温速度での析出物がある場合の水素放出曲線から析出物がないA鋼の水素放出曲線を差し引くことで析出物水素トラップの水素放出曲線を求めた。具体的にFig.3に焼戻し温度600℃、焼戻し時間1hのV添加B鋼およびA鋼の昇温速度100℃/hでの水素放出曲線を示す。同図中のV炭化物の水素トラップによる水素放出曲線はV炭化物のあるB鋼とV炭化物のないA鋼の水素放出曲線の差分により求めた。V炭化物の水素トラップによる水素放出曲線はB鋼の水素放出曲線に比べて放出ピークが高温側に移動している。同様に各昇温速度(φ)における析出物水素トラップによる水素放出曲線の放出ピーク温度(Tp)を求め、昇温速度(φ)とピーク温度(Tp)の関係より水素脱離が水素拡散を無視した熱乖離過程のみと仮定してChoo-Leeの式(1)²⁴⁾を用いて水素トラップエネルギー(Ea)を算出した。ここで、Rはガス定数である。

$$\ln(\phi/Tp^2) / \partial(1/Tp) = -Ea/R \dots\dots\dots (1)$$

また、析出物のトラップ水素量(Ht)は各昇温速度で求めた析出物水素トラップの水素放出曲線の300℃までに放出される拡散性水素量の平均値を用いた。

Fig.4はChoo-Leeの式による横軸1/Tpおよび縦軸ln(φ/Tp²)のプロットを示す。図中の傾きが水素トラップエネルギーとなる。たとえば、焼戻し温度600℃、焼戻し時間1hの条件でのピーク温度(Tp)および昇温速度(φ)をTable3に示す。これをプロットしたFig.4(a)の傾きから水素トラップエネルギーはMo炭化物が約53.0kJ/mol、V炭化物がやや高く57.1kJ/molである。なお、水素トラップエネルギーの標準偏差(σ)は各々5.3kJ/mol、4.4kJ/molである。このため、V炭化物とMo炭化物の水

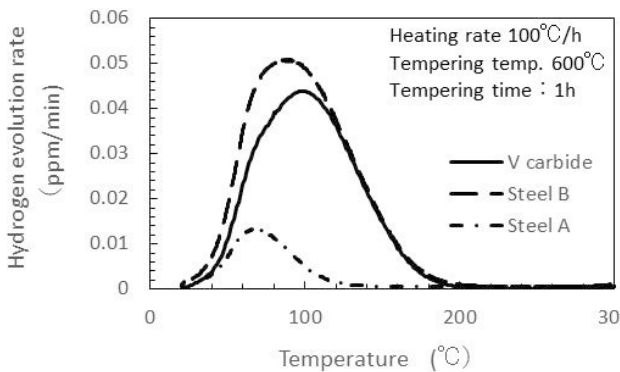


Fig. 3. Evaluation method of hydrogen evolution rate profile trapped by carbide precipitates.

素トラップエネルギーに明瞭な差異があるとは言えない。なお、焼戻し温度650℃、焼戻し時間1hの条件ではMo炭化物がV炭化物に比べて右側にある。これはFig.2(b)に示したように焼戻し温度650℃ではMo炭化物の水素放出ピーク温度がV炭化物に比べて低いためである。

Fig.5(a)は焼戻し時間1hにおけるトラップ水素量に及ぼす焼戻し温度の関係を示す。また、Table4にFig.5(a)のトラップ水素量および拡散性水素量を示す。Table2は1測定の結果に対してTable4は昇温速度を変えた測定結果の平均値である。なお、昇温速度は拡散性水素量およびトラップ水素量には影響しないと考えている。トラップ水素量に及ぼす焼戻し温度の影響に注目すると、V炭化物(B鋼)でもMo炭化物(C鋼)でも

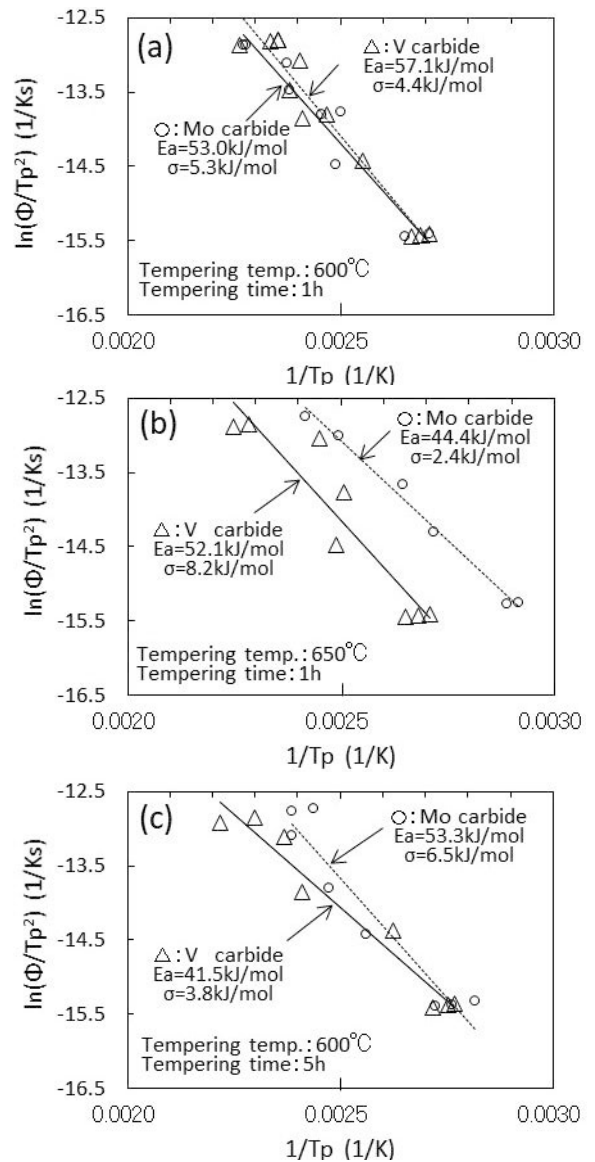


Fig. 4. (φ/Tp²) vs. (1/Tp) plot tempered at (a) 600°C, (b) 650°C for 1 h and (c) 600°C for 5 h. Ea is hydrogen trapping energy and σ is standard deviation.

600℃焼戻し温度の条件でトラップ水素量が最大値となる。そして、600℃焼戻し温度の条件では、Mo 炭化物 (C 鋼) のほうが V 炭化物 (B 鋼) に比べてトラップ水素量が多い。また、Mo 炭化物 (C 鋼) のほうが V 炭化物 (B 鋼) に比べて、トラップ水素量に及ぼす焼戻し温度の依存性が大きいことがわかる。なお、焼戻し温度 500℃では Mo 炭化物のトラップ水素量はゼロである。

Fig.5 (b) は焼戻し時間 1 h における水素トラップエネルギーに及ぼす焼戻し温度の関係を示す。なお、同図中に標準偏差 (σ) も示す。共に焼戻し温度が低くなると水素トラップエネルギーは高くなる。また、いずれの焼戻し温度でも V 炭化物の水素トラップエネルギーが Mo 炭化物に比べてやや高い。焼戻し温度が高くなると炭化物が粗大化することが考えられる。トラップサイトの機構は明らかではないが、整合析出する微細炭化物では粗大化すると水素トラップエネルギーが低下し、トラップサイトとしての有効性が低下する可能性が考えられる。なお、非整合析出物では析出物サイズが大きくなると水素トラップエネルギーは高くなると考えられている¹³⁾。焼戻し温度 550℃は V および Mo 炭化物共に水素トラップエネルギーが高いが、トラップ水素量は低下していることから、水素トラップサイトの数密度が低下していると考えられる。一方、焼戻し温度 650℃では水素トラップエネルギーおよびトラップ水素量共に低下している。水素トラップサイトの数密度の低下だけでなく水素トラップ効果も低下していることが考えられる。

Fig.6 (a) は焼戻し温度 600℃におけるトラップ水素量に及ぼす焼戻し時間の関係を示す。Mo 炭化物のトラップ水素量は焼戻し時間が長くなると大きく低下し、同 24 h

では 0.07 ppm である。一方、V 炭化物のトラップ水素量は焼戻し時間 5 h がやや高く 1.67 ppm であるが、焼戻し時間の影響は比較的小さい。前述の焼戻し温度と同様に焼戻し時間が変化した場合でも V 炭化物のほうが Mo 炭化物よりトラップ水素量の変化が小さく安定している。

Fig.6 (b) は焼戻し温度 600℃における水素トラップエネルギーに及ぼす焼戻し時間の関係を示す。Mo 炭化物の水素トラップエネルギーは焼戻し時間による変化は少ない。焼戻し時間が長くなると Mo 炭化物のトラップ水素量が低下したのは有効なトラップサイトの数密度が減少したためと推定される。一方、V 炭化物の水素トラップエネルギーは焼戻し時間が長くなるとやや低下する。

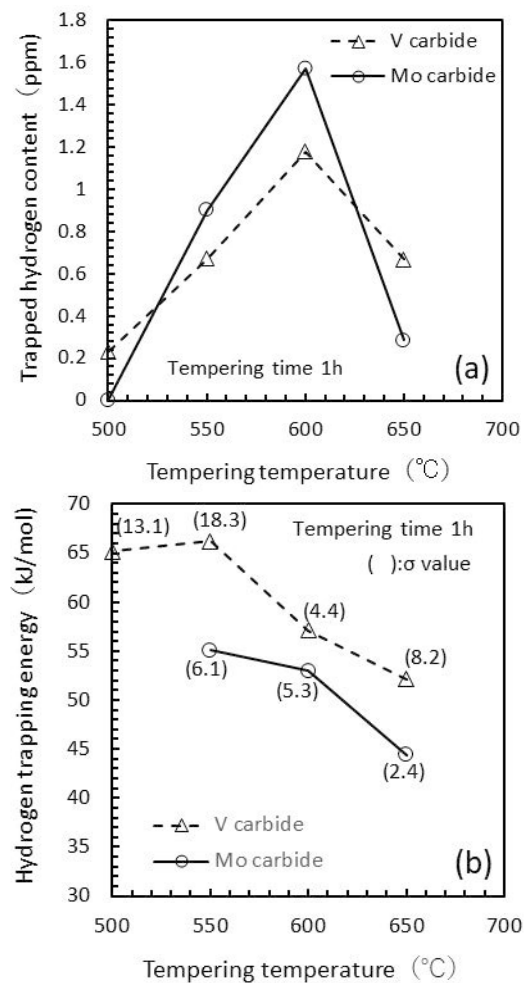


Fig. 5. Effect of tempering temperature on (a) trapped hydrogen content and (b) hydrogen trapping energy. σ is standard deviation.

Table 3. Peak temperature (T_p) of hydrogen evolution rate profile trapped by carbide precipitates and heating rate (ϕ) tempered at 600℃ for 1 h shown in Fig.4(a).

Heating rate(°C/h)		100	300	600	900	1300	1800
Peak temp. (°C)	V carbide	96	119	132	147	143	169
		99		142			152
		102					155
Mo carbide	104	129	134	147	148	166	
	96		127			167	

Table 4. Diffusible and trapped hydrogen content in tempering time for 1h (ppm).

Tempering temp.	500℃		550℃		600℃		650℃	
	Diffusible	Trapped	Diffusible	Trapped	Diffusible	Trapped	Diffusible	Trapped
Steel A	0.33	—	0.17	—	0.30	—	0.17	—
Steel B	0.53	0.23	0.81	0.67	1.45	1.18	0.84	0.67
Steel C	0.28	0.00	1.06	0.90	1.84	1.57	0.45	0.29

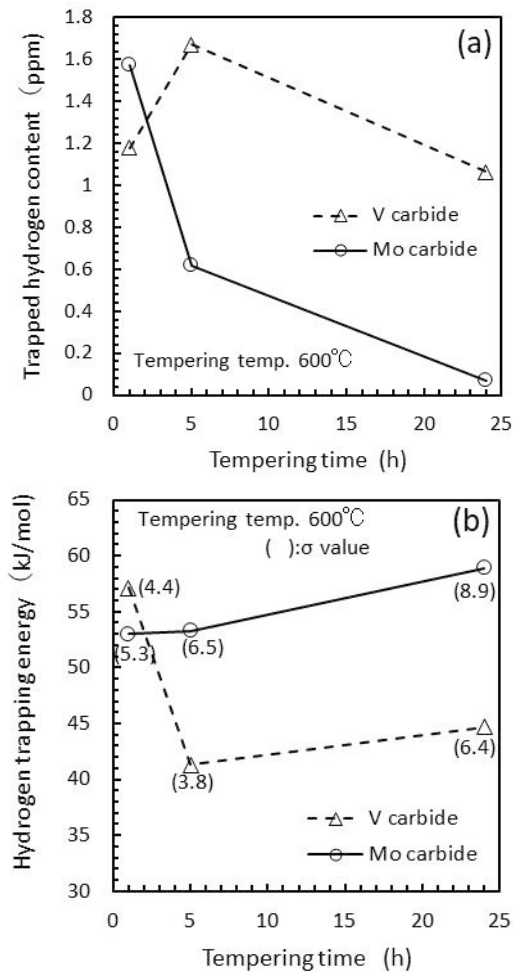


Fig. 6. Effect of tempering time on (a) trapped hydrogen content and (b) hydrogen trapping energy. σ is standard deviation.

3. 2 透過電子顕微鏡観察

焼戻し温度 600°C, 焼戻し時間 1 h の透過電子顕微鏡観察では B 鋼, C 鋼共に数 nm の粒状および板状の Cr を含有した Fe 炭化物 (Fe_3C , Fe_5C_2) が多く析出している。また, 数百 nm の粒状および板状 Fe 炭化物も認められる。Fig.7 に微細炭化物である B 鋼の V 炭化物および C 鋼の Mo 炭化物の透過電子顕微鏡写真を示す。幅約 1 nm, 長さ約 20 nm 以下の板状の析出物が観察される。なお, Fig7 (b) 左上の直径約 50 nm の析出物は Fe_3C である。同図左下の MoC の上にある長さ約 30 nm の横に伸びたコントラストは析出物ではなく, おそらく転位組織と思われる。EDS 分析および電子回折より各々 VC および MoC であることを確認した。共に立方晶で (001) a 面に [100] a 方向に伸長しており, Baker-Nutting の方位関係を持つ NaCl 型炭化物^{7,14)} と考えられる。また, いずれも Cr の濃化が認められた。なお, 六方晶の Mo_2C は観察されなかった。Fig.8 の暗視野像の白点は主に VC および MoC の分布を示す。VC および MoC 共

に同程度に多数分布している。今回の観察範囲では VC および MoC の形態, 大きさおよび数密度に明瞭な差異は認められなかった。

一方, C 鋼の焼戻し温度 650°C, 焼戻し時間 1 h あるいは同 600°C, 24 h では板状立方晶 MoC が大きく減少し, Fig.9 に示した幅約 5 ~ 20 nm 長さ数 10 nm の棒状立方晶 Mo_2C がより多く析出した。なお, Fig.9 (a) 右上の直径約 50 nm の析出物は Fe_3C である。微細な板状立方晶 MoC は有効なトラップサイトと考えられるが, 粗大な棒状立方晶 Mo_2C は有効なトラップサイトとはならず, C 鋼のトラップ水素量が焼戻し温度 650°C, 焼戻し時間 1 h あるいは同 600°C, 24 h で低下したと推定される。Fig.10 に示した B 鋼の焼戻し温度 650°C, 焼戻し時間 1 h では同 600°C と同様の板状の立方晶 VC が析出する。焼戻し温度 650°C の VC は同 600°C に比べてやや粗大化している傾向が認められた。なお, 数密度に明瞭な差異は認められなかった。トラップサイトの機構は明らかではないが, VC が粗大化することで水素トラップエネルギーが低下し, トラップサイトとしての有効性が低下し, B 鋼の焼戻し温度 650°C では同 600°C に比べてトラップ水素量が低下した可能性も考えられる。

析出物の水素トラップサイトとして析出物と母相 (マルテンサイト) との界面の整合歪場が考えられる。V および Mo 炭化物は NaCl 型と考えられたため, マトリックスと炭化物の格子ミスフィットを式 (2) で求めた²⁵⁾。

$$\text{格子ミスフィット比} = |a_p - a_0| \sqrt{2} / a_0 \sqrt{2} \dots\dots\dots (2)$$

ここで a_p は析出相の格子定数, a_0 は母相の格子定数である。Table 5 に炭化物とマトリックスとの格子ミスフィット比を示す。VC の格子ミスフィット比は 0.027 で MoC の同 0.055 の約半分と小さい。VC の水素トラップエネルギーは MoC に比べてやや高めだが, 格子ミスフィットは MoC のほうが VC より大きく, 格子ミスフィット比では水素トラップエネルギーの差異を説明できない。

一方, ミスフィット比の大きい MoC のほうが VC に比べて非整合化し易いと考えられる。非整合化すればトラップ水素量は低下すると考えられるため, 焼戻し条件がピーク条件から外れた場合に Mo 炭化物のトラップ水素量の低下が大きかったこととの関連性も考えられる。

また, トラップサイトとして炭化物とマトリックスの界面の転位が考えられる。しかし, 転位による水素トラップエネルギーは高々 30 kJ/mol であり^{7,24,26)}, 今回得られた 50 kJ/mol 以上の高い水素トラップエネルギーを説明できない。このことから, 界面転位以外の結晶格子欠陥に起因する可能性が考えられる。たとえば, V_4C_3 の水素トラップサイトは析出物とマトリックス界面の C 空孔と報告されている²⁷⁾。

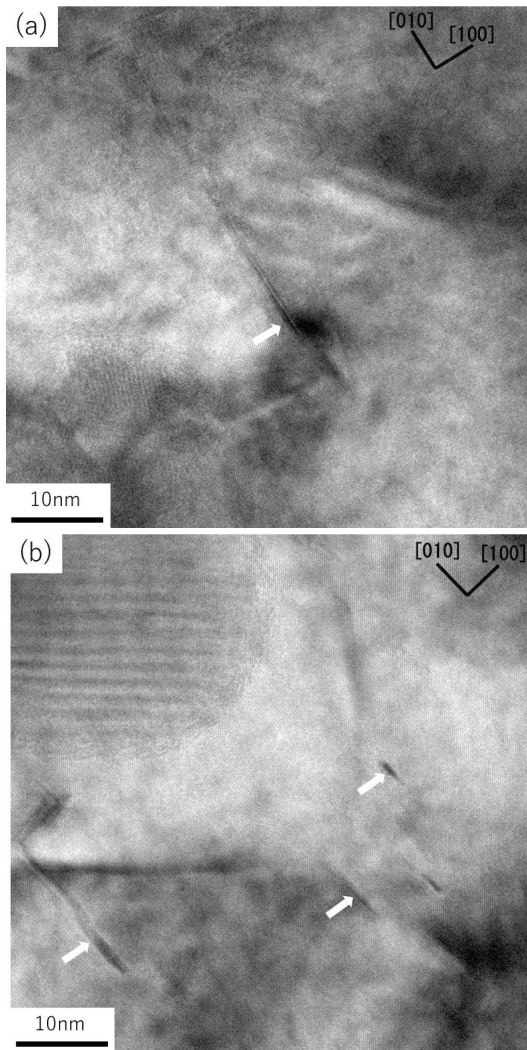


Fig. 7. TEM micrographs of (a) VC precipitate in steel B and (b) MoC precipitates in steel C tempered at 600°C for 1 h indicated by arrows.

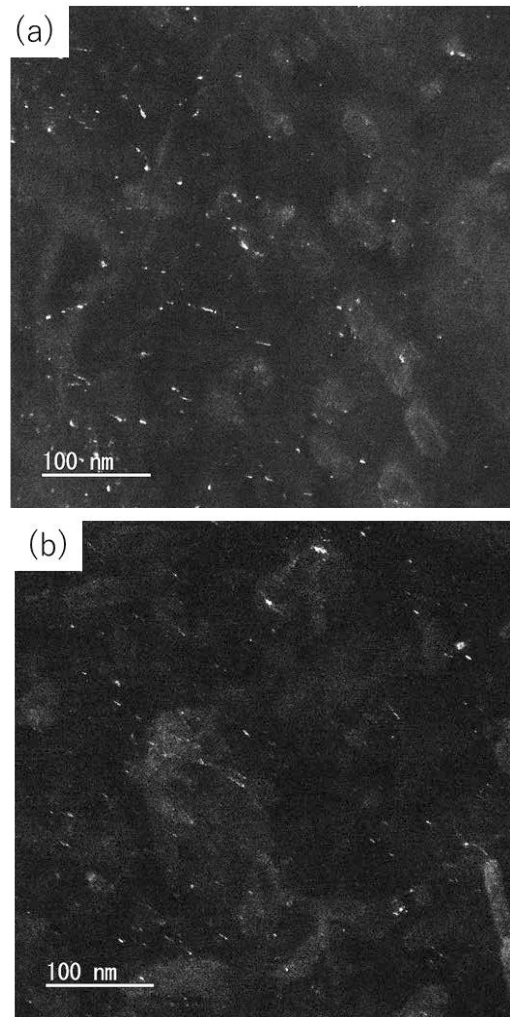


Fig. 8. TEM dark field images for (a) [011] VC (200) diffraction spot in steel B and (b) [011] MoC (200) diffraction spot in steel C tempered at 600°C for 1 h.

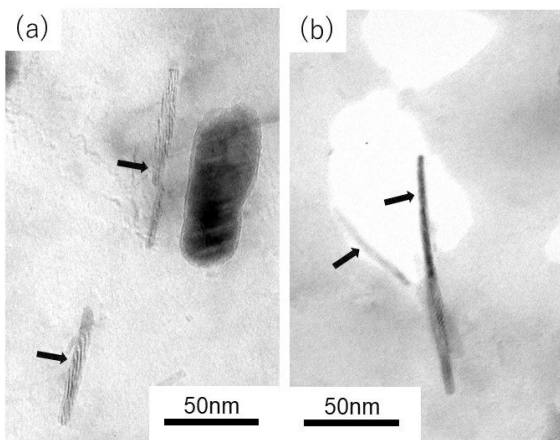


Fig. 9. TEM micrograph of Mo₂C precipitates in steel C tempered at (a) 650°C for 1 h and (b) 600°C for 24 h indicated by arrows.

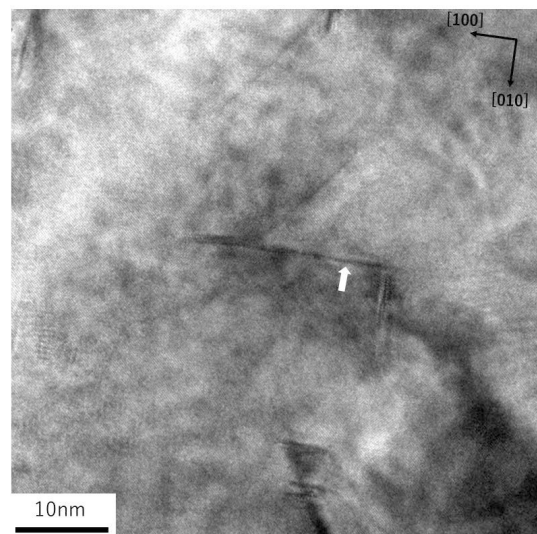


Fig. 10. TEM micrographs of VC precipitates in steel B tempered at 650°C for 1 h indicated by arrow.

Table 5. Lattice misfit ratio of V and Mo carbide.

	Fe	VC	MoC
Lattice parameter (Å)	2.87	4.17	4.28
Crystal structure	bcc	fcc	fcc
Lattice misfit ratio	-	0.027	0.055

3. 3 遅れ破壊強度

Fig.11 (a) は CSRT 法による遅れ破壊強度を示す。B 鋼および C 鋼の遅れ破壊強度に明瞭な差異は認められない。なお、A 鋼は V, Mo 炭化物の析出がないため初期強度が低い。また、A 鋼, B 鋼および C 鋼の試験片のピッカース硬さはそれぞれ 278 Hv, 377 Hv および 411 Hv である。Fig.11 (b) に CSRT 試験での電流密度と水素量の関係を示す。V および Mo 炭化物の水素トラップにより B 鋼および C 鋼の同一電流密度の水素量は A 鋼に比べて高い。なお、水素量が飽和していると考えられるチャージ時間 120 h²³⁾, 電流密度 0.05 mA/cm² での B 鋼と A 鋼の水素量の差は 1.4 ppm および C 鋼と A 鋼の差は 1.4 ~ 2.2 ppm である。これは前述の水素分析試験でのトラップ水素量と同程度であり、厚さ 2 mm の試験片では 24 h の陰極チャージでも水素量はほぼ飽和していると考えられる。Fig.12 に試験後の破面表層起点部の SEM 観察を示す。表層起点部は主に擬へき開破面であり、水素量が 2.9 ppm と高い場合には粒界破面が観察される。

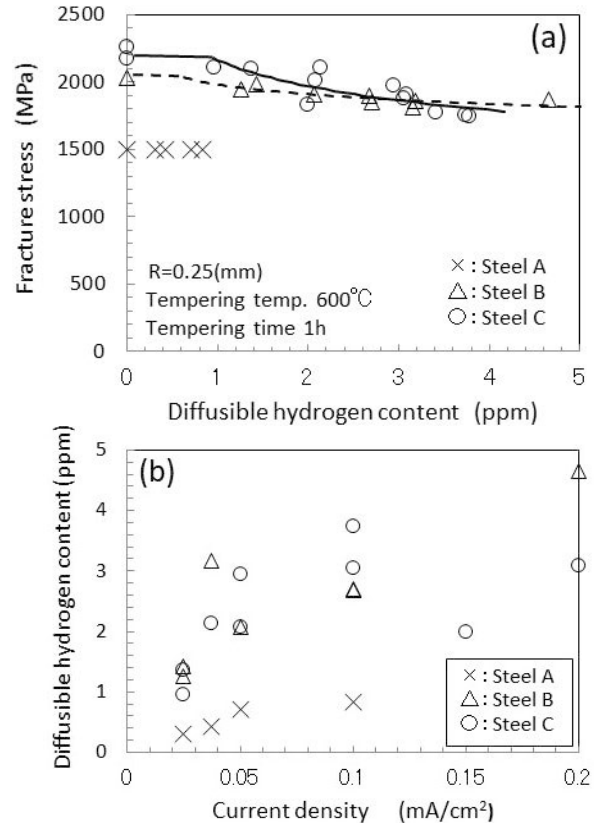


Fig. 11. Relationship between diffusible hydrogen content and (a) fracture stress, (b) current density obtained by conventional strain rate test.

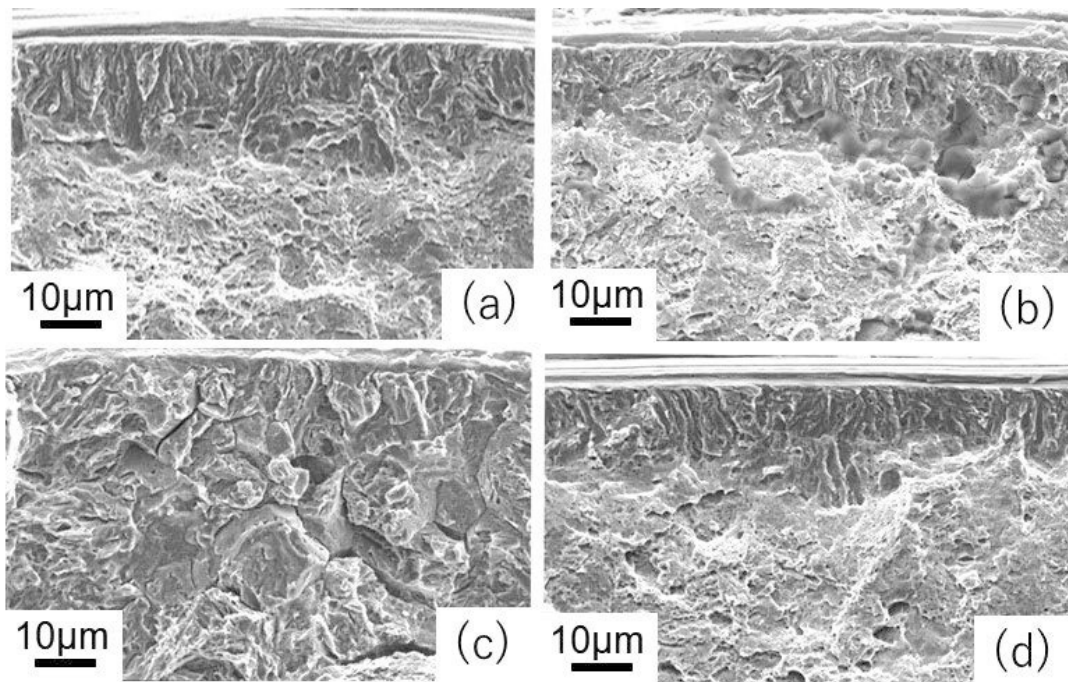


Fig. 12. SEM fractographs of fracture origin in steel B with diffusible hydrogen content (a) 2.7 ppm, (b) 2.1 ppm and steel C with (c) 2.9 ppm, (d) 2.1 ppm.

3. 4 侵入水素量

Fig.13 に湿潤サイクル試験の侵入水素量を示す。V 添加 B 鋼および Mo 添加 C 鋼共に侵入水素量は約 100 サイクルで飽和傾向にあり、侵入水素量は 0.7 ~ 1.0 ppm でほぼ同程度である。一方、A 鋼の侵入水素量は 0.1 ppm 程度であり、微細炭化物の水素トラップにより 10 倍程度増加している。

B 鋼および C 鋼の侵入水素量および遅れ破壊強度に差異が小さかった一因として焼戻し温度 600℃、焼戻し時間 1 h の条件では V 炭化物と Mo 炭化物の水素トラップエネルギーおよびトラップ水素量の差異が小さかったことが考えられる。

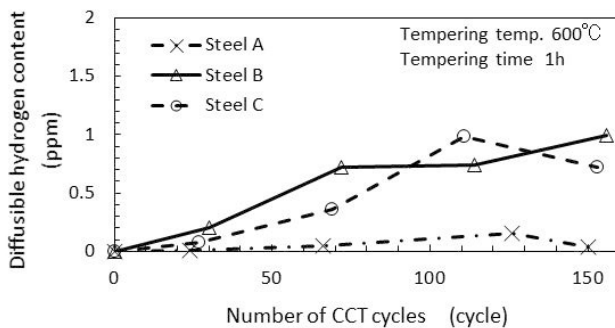


Fig. 13. Change of diffusible hydrogen content as a function of cyclic corrosion test cycles.

4. 結 論

0.3 % C-1.2 % Cr-0.2 % V および 0.3 % C-1.2 % Cr-1.0 % Mo 焼戻しマルテンサイト鋼に微細整合析出する V 炭化物および Mo 炭化物の水素トラップ特性について以下の結論を得た。

- (1) 焼戻し時間 1 h では V 炭化物および Mo 炭化物共に焼戻し温度 500℃ から 650℃ の範囲において同 600℃ でトラップ水素量が最も多く、各々約 1.2 ppm および 1.6 ppm である。Mo 炭化物のほうが V 炭化物に比べてトラップ水素量に及ぼす焼戻し温度の依存性が大きい。焼戻し温度 600℃ では焼戻し時間が 1 h を超えると Mo 炭化物のトラップ水素量は大きく低下する。
- (2) 焼戻し温度 600℃、焼戻し時間 1 h での水素トラップエネルギーは Mo 炭化物が約 53 kJ/mol、V 炭化物がやや高く約 57 kJ/mol である。焼戻し時間 1 h では Mo 炭化物に比べて V 炭化物の水素トラップエネルギーがやや高く、共に焼戻し温度が低いほど水素トラップエネルギーが高い。

- (3) 焼戻し温度 600℃、焼戻し時間 1 h では V 炭化物および Mo 炭化物は共に立方晶の VC および MoC である。幅約 1 nm、長さ 20 nm 以下の板状であり、形態、大きさおよび数密度に大きな差異は認められない。一方、焼戻し温度 650℃、焼戻し時間 1 h あるいは同 600℃、24 h では MoC は大きく減少し、幅約 5 ~ 20 nm 長さ数 10 nm の棒状六方晶 Mo₂C が析出する。同焼戻し条件では Mo 炭化物の形態が変化し、粗大化することによりトラップサイトとしての有効性が低下し、トラップ水素量が低下したと推定される。
- (4) 焼戻し温度 600℃、焼戻し時間 1 h で V 添加鋼および Mo 添加鋼の侵入水素量および遅れ破壊強度に明瞭な差異が認められない。この条件では V 炭化物と Mo 炭化物の水素トラップエネルギーおよびトラップ水素量の差が小さかったためと推定される。

(文 献)

- 1) S.Matsuyama: *Tetsu-to-Hagané*, **80**(1994), 679 (in Japanese). https://doi.org/10.2355/tetsutohagane1955.80.9_679
- 2) T.Kimura and S.Nakamura: *Denki Seiko*, **65**(1994), 31 (in Japanese). <https://doi.org/10.4262/denkiseiko.65.31>
- 3) S.Yusa, T.Hara and K.Tsuzaki: *J. Jpn. Inst. Met.*, **64**(2000), 1230 (in Japanese). https://doi.org/10.2320/jinstmet.1952.64.12_1230
- 4) T.Manabe: *Bull. Iron Steel Inst. Jpn.*, **25**(2020), 443 (in Japanese).
- 5) T.Tarui and S.Yamasaki: *Tetsu-to-Hagané*, **88**(2002), 612 (in Japanese). https://doi.org/10.2355/tetsutohagane.1955.88.10_612
- 6) R.A.Oriani: *Acta Metall.*, **18**(1970), 147. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(70\)90078-7](https://doi.org/10.1016/0001-6160(70)90078-7)
- 7) T.Tsuchida, T.Hara and K.Tsuzaki: *Tetsu-to-Hagané*, **88**(2002), 771 (in Japanese). https://doi.org/10.2355/tetsutohagane1955.88.11_771
- 8) N.Totsuka and Y.Nakai: *Tetsu-to-Hagané*, **69**(1983), A113 (in Japanese).
- 9) H.Asahi, D.Hirakami and S.Yamasaki: *ISIJ Int.*, **43**(2003), 527. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.43.527>
- 10) T.Yokota and T.Shiraga: *ISIJ Int.*, **43**(2003), 534. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.43.534>
- 11) F.G.Wei and K.Tsuzaki: *Metall. Mater. Trans. A*, **37**(2006), 331. <https://doi.org/10.1007/s11661-006-0004-3>
- 12) F.-G.Wei, T.Hara, T.Tsuchida and K.Tsuzaki: *ISIJ Int.*,

- 43(2003), 539. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.43.539>
- 13) S.M.Lee and J.Y.Lee: *Acta Metall.*, **35**(1987), 2695. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(87\)90268-9](https://doi.org/10.1016/0001-6160(87)90268-9)
- 14) T.Omura, T.Kushida, K.Miyata and Y.Komizo: *Tetsu-to-Hagané*, **90**(2004), 106 (in Japanese). https://doi.org/10.2355/tetsutohagane1955.90.2_106
- 15) J.Venezuela, E.Gray, Q.Liu, Q.Zhou, C.Tapia-Bastidas, M.Zhang and A.Atrens: *Corros. Sci.*, **127**(2017), 45. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2017.08.011>
- 16) T.Schaffner, A.Hartmaier, V.Kokotin and M.Pohl: *J. Alloy. Compd.*, **746**(2018), 557. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.02.264>
- 17) H.J.Seo, Y.-U.Heo, J.N.Kim, J.Lee, S.Choi and C.S.Lee: *Corros. Sci.*, **176**(2020), 108929. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2020.108929>
- 18) D.Di Stefano, R.Nazarov, T.Hickel, J.Neugebauer, M.Mrovec and C.Elässer: *Phys. Rev. B*, **93**(2016), 184108. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.93.184108>
- 19) K.Kawakami and T.Matsumiya: *ISIJ Int.*, **52**(2012), 1693. <http://doi.org/10.2355/isijinternational.52.1693>
- 20) Guidebook for Evaluation of Delayed Fracture Characteristics of High-strength Bolt, JSSC Technical Report No.91, Japanese Society of Steel Construction, Tokyo, (2010), (in Japanese).
- 21) S.Li, E.Akiyama, Y.Kimura, K.Tsuzaki, N.Uno and B.Zhang: *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **11**(2010), 025005. <https://doi.org/10.1088/1468-6996/11/2/025005>
- 22) T.Kinami: *CAMP-ISIJ*, **31**(2018), 330, CD-ROM (in Japanese).
- 23) Y.Hagihara, T.Shobu, N.Hisamori, H.Suzuki, K.-i. Takai and K.Hirai: *Tetsu-to-Hagané*, **97**(2011), 143 (in Japanese). <https://doi.org/10.2355/tetsutohagane.97.143>
- 24) W.Y.Choo and J.Y.Lee: *Metall. Trans. A*, **13**(1982), 135. <https://doi.org/10.1007/BF02642424>
- 25) F.Kurosawa and T.Akimoto: *J. Jpn. Inst. Met.*, **71**(2007), 641 (in Japanese). <https://doi.org/10.2320/jinstmet.71.641>
- 26) M.Nagumo: *Suisozeisei no Kiso* (Fundamentals of Hydrogen Embrittlement), Uchida Rokakuho Publishing, Tokyo, (2008), (in Japanese).
- 27) J.Takahashi, K.Kawakami and Y.Kobayashi: *Acta Mater.*, **153**(2018), 193. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2018.05.003>

本論文は「鉄と鋼」108巻(2022)9号, pp.656-665に掲載された論文“焼戻しマルテンサイト鋼における Vおよび Mo炭化物の水素トラップ” (<https://doi.org/10.2355/tetsutohagane.TETSU-2022-007>)を一般社団法人日本鉄鋼協会の許可を得て転載したものである。



木南俊哉