

〈特別研究課題〉 巨大ひずみ加工した鉄鋼材料の活用による
合金元素の水素脆化に及ぼす影響の解明

助 成 研 究 者 豊橋技術科学大学 戸高 義一



巨大ひずみ加工した鉄鋼材料の活用による 合金元素の水素脆化に及ぼす影響の解明

戸高 義一
(豊橋技術科学大学)

Influence of Alloying Elements on Hydrogen Embrittlement Investigated through Severely Plastic-Deformed Steels

Yoshikazu Todaka
(Toyohashi University of Technology)

Abstract :

In this study, the influence of the alloying elements phosphorus (P) and sulfur (S), together with lattice defects, on hydrogen diffusion in iron (Fe) was investigated.

The hydrogen diffusion coefficient in pure Fe, P-added Fe, and S-added Fe decreased as the density of lattice defects – dislocations and grain boundaries – increased, and the degree of this decrease was essentially the same regardless of P or S addition. Even in the ND+800°C specimens (non-deformed specimen heat-treated at 800 °C) prepared to promote P or S grain-boundary segregation, hydrogen-diffusion behavior did not differ markedly from that of pure Fe. By contrast, the HPT+300°C specimens, which possess a high grain-boundary fraction, exhibited an increase in the diffusion coefficient, most likely attributable to grain-boundary segregation of P or S.

The formation of vacancy-hydrogen clusters and nanovoids in the specimens that were hydrogen-charged and subsequently plastically deformed was also investigated by small-angle X-ray scattering (SAXS).

Plastic deformation promoted the formation of vacancy-hydrogen clusters and nanovoids, typically a few nanometers in size, in pure Fe as well as in P- and S-added Fe. These defects tended to be elongated in the direction normal to the shear strain imposed by high-pressure torsion (HPT) – straining. No pronounced influence of P or S was detected in these phenomena.

1. はじめに

金属における水素脆化のモデルとして、水素助長局所塑性変形理論(Hydrogen-Enhanced Localized Plasticity, HELP)¹⁻³⁾ や水素助長ひずみ誘起空孔理論(Hydrogen-Enhanced Strain-Induced Vacancy, HESIV)⁴⁻⁶⁾ などが提案されている。HELPでは、水素の弾性応力場が転位間の弾性相互作用を緩和する遮蔽効果によって、塑性変形中における転位の導入や移動が促進される。HESIVでは、水素が塑性変形に伴う原子空孔の生成とその凝集を助長し、空孔-水素クラスターが形成される。これらの現象により、延性破壊の進行が容易となり、最終的に水素脆化を誘発すると考えられている。いずれにおいても、拡散性水素が大きく関与することが知られており、金属中の水素拡散を理解することが重要となる。著者らは、これまで純鉄(Fe)における水素拡散に及ぼす格子欠陥の影響を調査し、格子欠陥密度の増加に伴って拡散係数が小さくなることを明らかにした。鉄鋼材料には合金元素が添加されることが一般的であり、水素拡散に及ぼす合金元素の影響についても理解する必要がある。本研究では、水素拡散に及ぼす合金元素と格子欠陥の影響を明らかにすることを目的とした。

対象とする合金元素は、鉄鋼材料において重要であり、粒界偏析しやすいリン(P)および硫黄(S)とした。P, Sは、製造工程における管理を誤ると鉄鋼材料を脆化させる要因となる一方で、材料組織を適切に制御することにより力学特性の高度化に寄与する。鉄鋼材料中の水素拡散は格子欠陥の影響を受けることから、本研究では、材料組織制御によりP, Sの存在状態や格子欠陥の密度などを変化させ、水素拡散係数との関係を調査した。

さらに、HESIVが示唆するように、塑性変形に伴って形成される空孔-水素クラスターやナノボイドが水素脆化に関与する可能性がある。このことから、本研究では、水素チャージした試料を塑性変形させ、形成した空孔-水素クラスター・ナノボイドについてX線小角散乱(Small-Angle X-ray Scattering)法により調査した。

2. 試料および実験方法

純Fe(11C, < 20P, < 3S [mass ppm]), P添加Fe(5C, 1060P, 8S), S添加Fe(5C, 20P, 103S)を供試材とした。純Feには真空雰囲気にて1000 °C, 60 min(徐冷)の熱処理を、P添加Fe, S添加Feには流動槽にて950 °C, 3 min(空冷)の熱処理を行なった〔ND(non-deformed)材〕。

ND材に対して、高圧下ねじり(High-Pressure Torsion, HPT)加工⁷⁻⁹⁾を施した。図1に、HPT加工の模式図を示す。HPT加工は、形状不変巨大ひずみ加工(Severe Plastic Deformation, SPD)¹⁰⁾の一つである。HPT加工では、円板試料を数GPaの擬静水圧力下でねじり変形され、円周方向に大きな単純せん断変形が加えられる。加工の前後で円板試料の断面形状が変化しないことから、原理的には無限に塑性ひずみ(高密度格子欠陥)をバルク状態のまま付与することができる。本研究では、直径 ϕ 20 mm, 厚さ t 0.85 mmの円板試料に対して、圧力5 GPa, 回転速度0.2 rpm, 室温の条件でHPT加工した。回転回数 N は、純Fe: N 10, P添加Fe, S添加Fe: N 5とした〔HPT材〕。

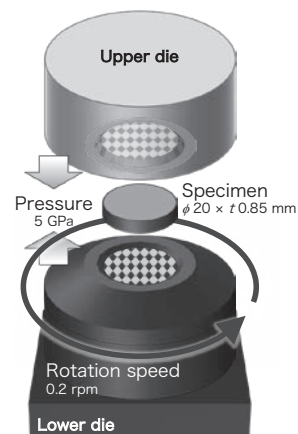


図1 高圧下ねじり(High-Pressure Torsion, HPT)加工の模式図。

また、P、Sの粒界偏析を狙い、ND材、HPT材にそれぞれ800℃、300℃、120 minの熱処理を行なった〔ND+800℃材、HPT+300℃材〕。

これらの試料を用いて、図2¹¹⁾に示す電気化学的水素透過試験装置にて水素拡散係数を測定した。電気化学的水素透過試験により得られる水素透過曲線は、分極後から水素透過電流が定常値に達するまでのBuild up過程と、分極中断後に水素透過電流が定常値から減衰

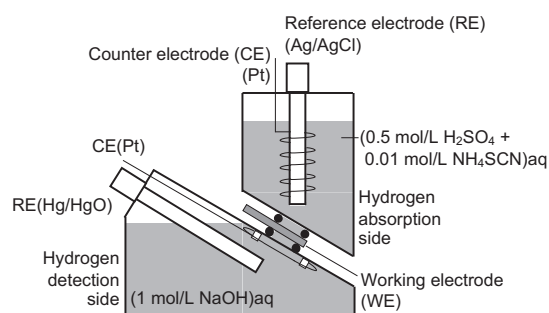


図2 電気化学的水素透過試験装置の模式図。¹¹⁾

するDecay過程に分けられる。本研究では、Decay過程における水素透過曲線を、Break through time法により解析した。溶液には、陰極側: 0.5 mol/L H_2SO_4 + 0.01 mol/L NH_4SCN 溶液、陽極側: 1 mol/L NaOH 溶液を、脱気処理(N_2 ガス, 30 min)して用いた。水素透過面は直径 ϕ 7.7 mmの領域とした。陰極電流密度を10 ~ 100 A/m^2 に調整することで、表面水素濃度を制御した。水素透過試験は室温にて実施した。試料の陽極側に、Watt浴($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: 250 g/L, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: 45 g/L, H_3BO_3 : 40 g/L)を用いて、電流密度10 A/m^2 , 7 minの条件でNiめっきを施した。Niめっきの厚さは10 nmと推測される。¹²⁾

空孔-水素クラスター・ナノボイドの形成を調査するため、SAXS測定を実施した。水素のトラップサイトとなる格子欠陥を導入するため、予めHPT $N 1/2$ の加工を行なった〔予加工材〕。これに陰極水素チャージ(3 g/L NH_4SCN + 3 % NaCl 溶液, 電流密度 -20 A/m^2)を行ない、その後、HPT $N 1/4$ (40℃)した〔H+HPT材〕。比較のため、水素チャージせずにHPT $N 1/4$ (40℃)した試料も作製した〔nonH+HPT材〕。ND材、予加工材にも、同様の条件で陰極水素チャージを行なった〔ND+H材、予加工+H材〕。H+HPT材およびnonH+HPT材について、入射X線として $\text{MoK}\alpha$ (波長: 0.071 nm)を用いてSAXS測定を実施した。SAXS測定のために、それぞれの試料を膜厚 t 30 μm となるように研磨した。また、作製した試料に吸蔵された水素量およびトラップサイトを調査するため、昇温脱離分析(Thermal Desorption Spectroscopy, TDS)を実施した。昇温速度は200℃/hとし、室温から400℃の範囲で測定した。キャリアガスとしてArガス(1 L/min)を用いた。測定試料は直径 ϕ 20 mm円板試料を半分に切断した半円状とした。

3. 実験結果および考察

3.1 水素拡散に及ぼす合金元素P、Sの影響

図3に、HPT加工および熱処理したP添加FeとS添加FeのSEM/EBSD観察による結晶方位像を示す。純FeのND材、HPT材、HPT+300℃材の結晶粒径 d は、それぞれ390 μm , 0.28 μm , 0.38 μm であった。P添加FeとS添加Feともに、純Feと同様に、HPT加工により1 μm 以下にまで組織微細化したことが分かった。ND材のように d が数10 μm を超える場合には、結晶粒界の体積割合 f_{GB} は極めて小さく無視できる程度であるが、1 μm 以下になると f_{GB} は急激に上昇する。転位密度 ρ においても、純Fe、P添加Fe、S添加FeのHPT材で $4.3 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$, $6.1 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$, $4.2 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$ と高密度であった。HPT加工することにより、高密度に格子欠陥(転位、結晶粒界)を導入することができた。また、HPT加工後の熱処理(300℃, 120 min)により、いずれの試料も僅かに結晶粒成長しているこ

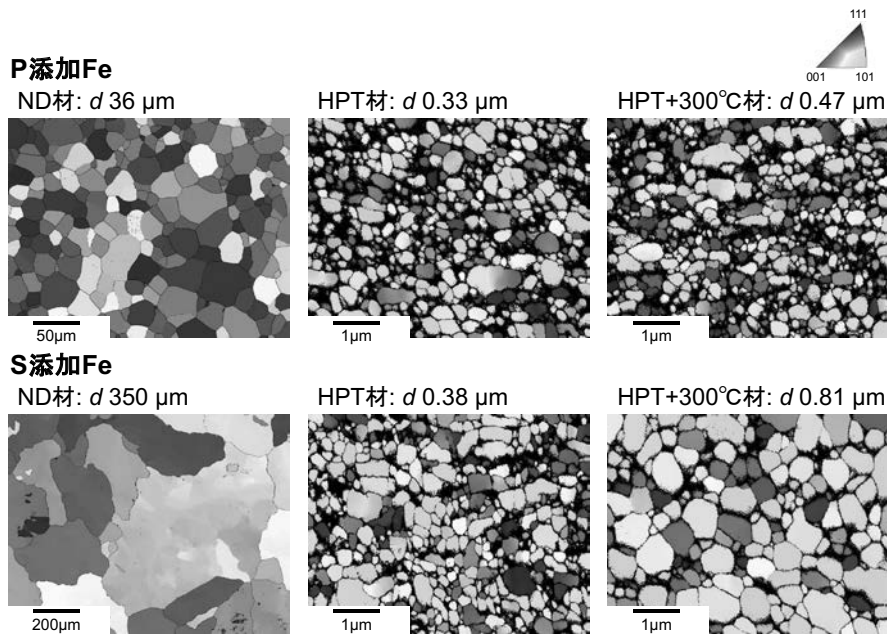


図3 HPT加工および熱処理したP添加FeとS添加FeのSEM/EBSD観察による結晶方位像。HPT加工により、結晶粒径 d が $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下にまで微細化したことが分かる。また、その後の熱処理により、僅かに結晶粒成長していることから、転位密度 ρ の減少およびP, Sの粒界偏析が生じたと考えられる。

とから、 ρ の減少およびP, Sの粒界偏析が生じていると考えられる。

図4に、水素拡散係数と表面水素濃度の関係を示す。PおよびSが固溶状態にあると考えられるND材およびHPT材の水素拡散係数は、格子欠陥密度が同程度であれば、純Feとの大きな差異は認められなかった。水素拡散係数は、純Fe, P添加Fe, S添加Feのいずれの試料も、ND材: 約 $1 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$, HPT材: 約 $5 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ であった。高密度な格子欠陥(転位, 結晶粒界)を有するHPT材の水素拡散係数は、ND材に比べて二桁以上小さいことが分かった。また、P, Sの粒界偏析を狙い熱処理したND+800℃材においても、純Feにおける拡散係数と比べて大きな差異は認められなかった。一方、 f_{GB} の高いHPT+300℃材では、粒界偏析の影響と思われる拡散係数の増加が認められた。この変化は、結晶粒界にPおよびSが偏析することで、水素のトラップ挙動が変化したためであると考えられる。¹³⁾ この観点から言えば、ND+800℃材においても変化が認められてもおかしくないが、 f_{GB} が無視できるほど低いために変化が認められなかったと考えられる。粒界偏析の影響の他にも、転位密度の低下などの考慮すべき因子があり、さらなる検討が必要である。

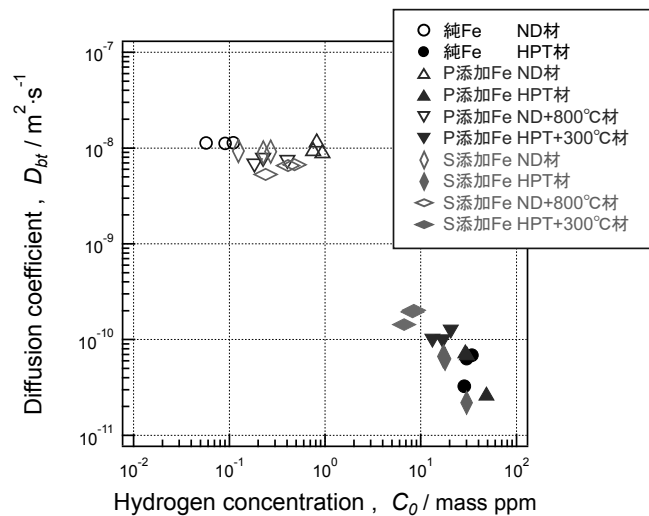


図4 水素拡散係数と表面水素濃度の関係。PおよびSが固溶状態にあると考えられるND材およびHPT材において、格子欠陥密度が同程度であれば、水素拡散に及ぼす合金元素P, Sの顕著な影響は認められなかった。

3.2 空孔-水素クラスター・ナノボイドの形成に及ぼす合金元素P, Sの影響

図5に、純Fe, P添加Fe, S添加FeのND+H材, 予加工+H材, H+HPT材における水素の昇温脱離曲線を示す。陰極水素チャージしたND材(ND+H材)では、純Fe, P添加Fe, S添加Feのいずれの試料も1 mass ppm前後の水素量であった。このことから、固溶したP, Sは水素のトラップサイトとはならないことが分かった。予めHPT $N 1/2$ の加工を行ない水素のトラップサイトとなる格子欠陥(転位, 結晶粒界)を導入して水素チャージした予加工材(予加工+H材)では、40 ~ 50 mass ppm程度の高い水素固溶量を示した。また、全てのH+HPT材において、予加工+H材と比べて高温まで水素の放出が続いていることが分かる。転位や粒界と水素との結合エネルギーに比べて空孔-水素クラスターの結合エネルギーは高いことから、HPT加工による空孔-水素クラスターの形成に伴い高温側で水素放出が生じたと考えられる。(H+HPT材の水素固溶量が予加工+H材に比べて減少した理由は、HPT加工中に水素が脱離したためである。)

図6に、水素チャージあり・なしの純FeおよびP添加FeをHPT加工した試料における2次元SAXSパターンを示す。H+HPT材では、nonH+HPT材と比べていずれの方向においても広い範囲に散乱が生じることが分かる。また、散乱は、せん断ひずみの法線方向に大きい傾向が認められる。図7に、水素チャージあり・なしの純FeおよびP添加FeをHPT加工した試料における散乱プロファイル(全周方向)を示す。SAXSでは、試料中に電子密度差がある場合に散乱が生じる。電子密度差が生じる要因として、結晶粒界や転位、空孔といった格子欠陥や、析出物などが考えられる。PおよびSは固溶状態にあると考えられるため、散乱強度の差は空孔-水素クラスターに由来するものと考えられる。空孔-水素クラスターの他に、結晶粒界や転位の影響が現れるため、H+HPT材の散乱プロファイルから同じひずみ量でHPT加工したnonH+HPT材の散乱曲線を減算した。これにより、空孔-水素クラスター由来の散乱について分離を行ない、Guinier近似による空孔-水素クラスターサイズの評価を行なった。その結果、数nmサイズの空孔-水素クラスター・ナノボイドが形成しており、その形状はHPT加工のせん断方向に対して法線方向にやや伸長していることが分かった。これらの現象において、合金元素P, Sによる顕著な影響は認められなかった。

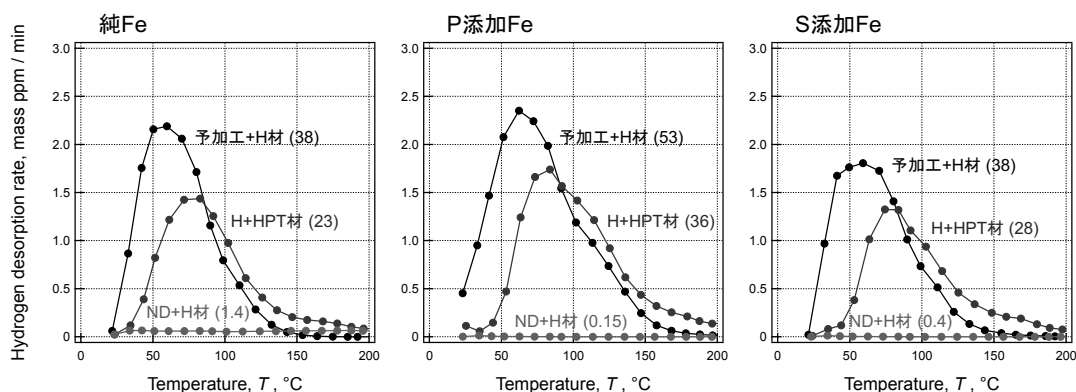


図5 純Fe, P添加Fe, S添加FeのND+H材, 予加工+H材, H+HPT材における水素の昇温脱離曲線。(())内の数字は水素固溶量[mass ppm]を示す。) H+HPT材の水素脱離ピークは、予加工+H材の場合と比べてやや高温側へシフトした。

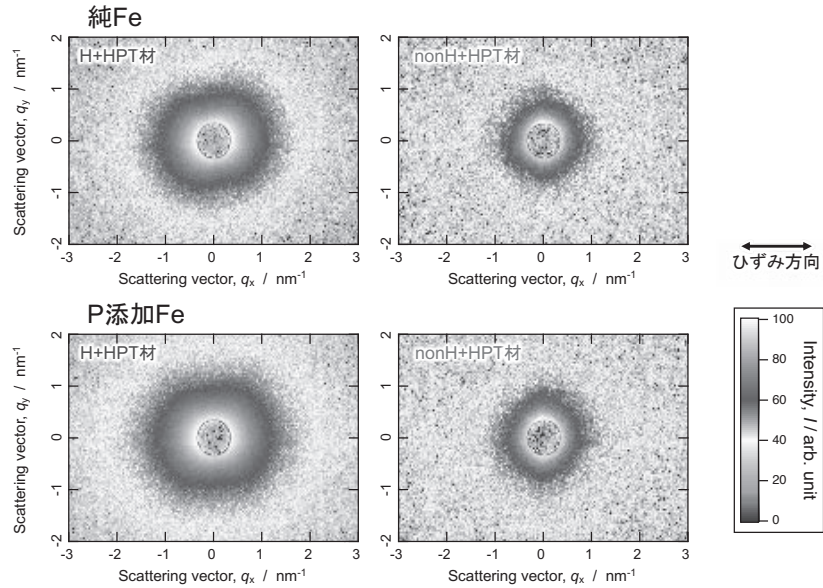


図6 水素チャージあり・なしの純FeおよびP添加FeをHPT加工した試料における2次元SAXSパターン。(バックグラウンドを除去していないため、強度 I の絶対値での議論はできないことに注意する。) H+HPT材では、nonH材と比べていずれの方向においても広い範囲に散乱が生じた。

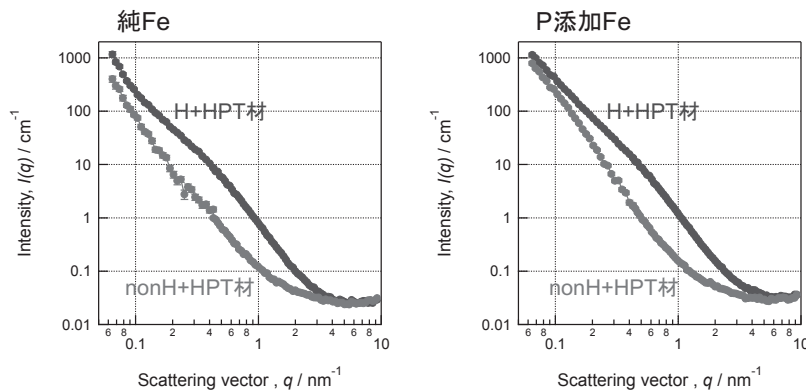


図7 水素チャージあり・なしの純FeおよびP添加FeをHPT加工した試料における散乱プロファイル(全周方向). 水素チャージ後のHPT加工により、数nmサイズの空孔-水素クラスター・ボイドが形成したことが分かる。

4. まとめ

本研究では、Feにおける水素の拡散に及ぼす合金元素P、Sと格子欠陥の影響を調査した。

純FeおよびP添加Fe、S添加Feにおける水素拡散係数は、格子欠陥(転位、結晶粒界)の密度増加に伴って低下した。その低下の程度は、P、S添加によらず、同程度であった。P、Sの粒界偏析を狙い熱処理したND+800℃材においても、純Feにおける水素拡散挙動と比べ、顕著な変化は認められなかった。一方、 f_{GB} の高いHPT+300℃材では、粒界偏析の影響と思われる拡散係数の増加が認められた。

また、本研究では、水素チャージした試料を塑性変形させ、形成した空孔-水素クラスター・ナノボイドについてX線小角散乱(SAXS)法により調査した。

水素を固溶した純FeおよびP添加Fe、S添加Feにおいて、塑性変形による空孔-水素クラスター・ナノボイドの形成が促進されることが分かった。その大きさは数nmサイズであり、HPT加工のせん断ひずみの法線方向に大きい傾向が認められた。これらの現象において、合金元素P、Sによる顕著な影響は認められなかった。

参考文献

- 1) H.K. Birnbaum and P. Sofronis: *Mater. Sci. Eng. A*, **176** (1994) 191.
- 2) P. Sofronis and H.K. Birnbaum: *J. Mech. Phys. Solids*, **43** (1995) 49.
- 3) T. Tabata and H.K. Birnbaum: *Scr. Metall.*, **18** (1984) 231.
- 4) Y. Fukai: *Phys. Scr.*, **T103** (2003) 11.
- 5) M. Nagumo: *Mater. Sci. Tech.*, **20** (2004) 940.
- 6) M. Nagumo, M. Nakamura and K. Takai: *Metall. Mater. Trans. A*, **32A** (2001) 339.
- 7) P.W. Bridgman: *Phys. Rev.*, **48** (1935) 825.
- 8) P.W. Bridgman: *Studies in Large Plastic Flow and Fracture* (McGraw Hill, New York, 1952).
- 9) R.Z. Valiev, R.K. Islamgaliev and I.V. Alexandrov: *Prog. Mater. Sci.*, **45** (2000) 103.
- 10) R.Z. Valiev, Y. Estrin, Z. Horita, T.G. Langdon, M.J. Zehetbauer and Y.T. Zhu: *JOM*, **58** (2006) 33.
- 11) N. Adachi, H. Ueno, K. Onoe, S. Morooka and Y. Todaka: *ISIJ Int.*, **61** (2021) 2320.
- 12) S. Yoshizawa, T. Tsuruta and K. Yamakawa: *Corr. Eng.*, **24** (1975) 511.
- 13) K. Song, S. Cao, Y. Bao, P. Qian and Y. Su: *Appl. Sur. Sci.*, **656** (2024) 159684.