

鉄鋼材料の組織微細化に及ぼす固溶水素の影響

豊橋技術科学大学 機械工学系 教授 戸高 義一

豊橋技術科学大学 機械工学系 准教授 足立 望

豊橋技術科学大学 機械工学専攻 佐藤 宏和 *

* 現: 株式会社ハイドロネクスト, 大分工業高等専門学校客員研究員

1. はじめに

近年, 高強度鋼板などにおいて水素脆化が問題視されている. 水素脆化モデルの一つとして水素助長局所塑性変形 (HELP) 理論¹⁾³⁾が挙げられる. ここで固溶水素は, 転位と他の転位や固溶原子, 析出物などとの弾性相互作用を弱める効果を発現する (応力遮蔽効果). これにより転位の易動度が上昇することで, 延性破壊を助長するというモデルである. また, 水素脆化における水素の作用は, 塑性変形に伴う原子空孔の生成とその凝集 (水素-空孔クラスターの形成) を助長し, 延性的な破壊の進行を容易にするとした, 水素助長ひずみ誘起空孔 (HESIV) 理論⁴⁾⁶⁾が提唱されている.

これまで研究者らは, 巨大ひずみ加工の一つである HPT (High-Pressure Torsion) 加工により, 転位などの格子欠陥を高密度に導入した純 Fe における水素脆化挙動を調査してきた. 高密度格子欠陥の制御によって, 水素脆化を抑制できることを明らかにしつつある. これを踏まえて, 本研究では, 固溶水素と格子欠陥 (転位, 空孔) との相互作用に注目して, 結晶粒 (組織) 微細化挙動に及ぼす固溶水素の影響を明らかにすることを目的とした.

塑性変形による結晶粒 (組織) 微細化は, Grain Subdivision 機構⁷⁾⁸⁾により生じると理解されている. 塑性変形によって活動した転位は一定の割合で結晶中に蓄積する. この統計的に堆積した転位 (Statistically Stored dislocation, SS 転位) は, 弾性エネルギーを相殺するように低エネルギー構造をとる. これが Incidental Dislocation Boundary (IDB) である. また, 多結晶体においては, 結晶粒間の拘束などにより同一結晶粒内であっても活動するすべり系の量や種類が異なり, 隣接領域間でひずみ勾配を生じる. このひずみ勾配を担うものが, 幾何学的に必要な転位 (Geometrically Necessary dislocation, GN 転位) で構成された GN dislocation Boundary (GNB) である. IDB と GNB により生じる結晶の分断が Grain Subdivision 機構である.

本研究では, HELP 理論および HESIV 理論の観点から, 転位の移動速度と固溶水素の拡散速度との関係性を, また, 転位セル組織の安定度を考慮し, HPT 加工条件 (ひずみ速度, 加工温度, ひずみ経路) を変化させて結晶粒 (組織) 微細化挙動を調査した.

2. 実験方法

1000 °C, 1 h の焼鈍を行なった純 Fe（無加工材）を供試材とした。

結晶粒（組織）微細化挙動を調査するため、HPT 加工法を用いた。HPT 加工は、円板状の窪みを設けた治具で円板試料（直径 20 mm）を挟み、圧縮応力（5 GPa）をかけた状態で下治具を回転させて行なった。本研究では Monotonic-HPT（m-HPT）加工と Cyclic-HPT（c-HPT）加工を行なった。それらの説明図を図 1 に示す。m-HPT 加工では、回転回数が任意の N 回転に到達するまで一定方向のねじり加工を加え続ける。それに対して c-HPT 加工では、任意の ΔN 回転でねじり回転方向を反転させ、 $|\pm \Delta N|$ （1 パス回転回数）の総和が任意の $\Sigma |\pm \Delta N|$ （総回転回数）に到達するまで、 $+\Delta N$ と $-\Delta N$ のねじり回転を交互に加える。HPT 加工によって導入されるせん断ひずみ量 γ と相当ひずみ量 ε はそれぞれ次式で表される。^{9),10)}

$$\gamma = \frac{2\pi r N}{t} \quad (\text{Eq. 1})$$

$$\varepsilon = \frac{1}{\sqrt{3}} \ln \left(\frac{2 + \gamma^2 + \gamma \sqrt{4 + \gamma^2}}{2} \right) \quad (\text{Eq. 2})$$

ここで r : 試料円板中心からの距離, t : HPT 加工中の厚さ である。Eq.1 と Eq.2 に $|\pm \Delta N|$ もしくは $\Sigma |\pm \Delta N|$ を代入することで $|\pm \Delta \varepsilon|$ （1 パスひずみ量）と $\Sigma |\pm \Delta \varepsilon|$ （総ひずみ量）を算出できる。m-HPT 加工では $|\pm \Delta N| = \Sigma |\pm \Delta N|$ であるため $|\pm \Delta \varepsilon| = \Sigma |\pm \Delta \varepsilon|$ であるが、c-HPT 加工では $|\pm \Delta \varepsilon| \neq \Sigma |\pm \Delta \varepsilon|$ である。すなわち、m-HPT 加工と c-HPT 加工を比較することで、総ひずみ量 $\Sigma |\pm \Delta \varepsilon|$ を変えることなく、組織微細化・加工硬化に及ぼす 1 パスひずみ量 $|\pm \Delta \varepsilon|$ の影響を調査することができる。¹¹⁾ また、一定方向のねじり変形を加え続ける m-HPT 加工に対してねじり変形方向を反転させる c-HPT 加工を用いることで、ひずみ経路の影響についても調査することができる。¹¹⁾

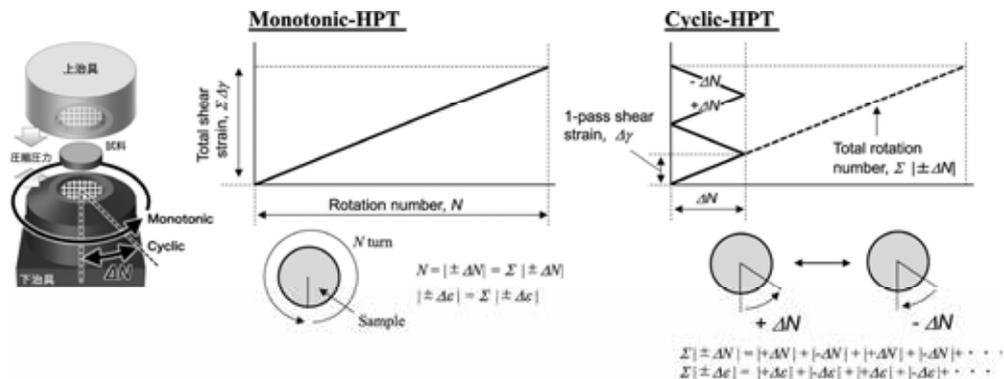


図 1 Monotonic-HPT（m-HPT）加工 および Cyclic-HPT（c-HPT）加工の説明図

焼鈍した純 Fe の水素吸蔵量は少ないため、予ひずみを与えて格子欠陥密度を高めて水素吸蔵量を増加させた。予ひずみの導入には、初期試料厚さ $t0.85\text{ mm}$ の円板試料を回転回数 $N = 1/2$ 、回転速度 $\omega = 0.2\text{ rpm}$ の条件で HPT 加工を行なった。この予ひずみ材を厚さ $t0.5\text{ mm}$ まで研磨し、水素チャージを行なった試料に対して HPT 加工を加工温度 $T = 5, 40\text{ }^\circ\text{C}$ 、回転速度 $\omega = 0.02, 0.2, 0.5\text{ rpm}$ の条件で行なった。水素チャージは、陰極水素チャージ法を用いた。電解水溶液には $3\% \text{ NaCl} + 3\text{ g/L NH}_4\text{SCN}$ 溶液を使用し、室温 ($24\text{ }^\circ\text{C}$) にて参照電極 (Ag/AgCl) に対して -1.2 V の電圧で 48 h の水素チャージを行なった。水素チャージした予ひずみ材に HPT 加工を行なった試料を水素チャージ材、水素チャージを行なわずに HPT 加工した試料を水素未チャージ材と称す。

評価として、Vickers 硬さ試験 (試験力: 4.9 N (500 gf), 保持時間: 10 s), SEM/EBSD 観察, X 線回折測定 (XRD, Cu 管球), 昇温脱離分析 (TDA, 昇温速度: $200\text{ }^\circ\text{C/h}$), 陽電子消滅測定 (線源: ^{22}Na , 測定温度: 液体窒素温度) を行なった。

3. 実験結果

予ひずみ材の Invers Pole Figure (IPF) マップを図 2 に示す。観察位置は円板試料中心からの距離 $r = 5\text{ mm}$ (総ひずみ量 $|\pm\Delta\varepsilon| = 3.7$) である。面積計量法¹²⁾⁻¹⁴⁾より算出した平均結晶粒径 d_{ave} は 310 nm であり、焼鈍した純 Fe ($d_{\text{ave}} = 170\text{ }\mu\text{m}$) と比較して微細化したことが分かる。図 3 に、 48 h の水素チャージを行なった予ひずみ材の TDA 結果を示す。測定試料は予ひずみ材を半円に切断したものをを用いた。予ひずみ材の水素吸蔵量は 19.5 mass ppm であり、無加工材 (0.3 mass ppm) に比べ著しく増加した。吸蔵した水素は $200\text{ }^\circ\text{C}$ 以下で放出されており、転位や粒界にトラップされた拡散性水素^{15),16)} であることが分かった。このことから、HPT 加工中に容易に拡散し格子欠陥と相互作用することで、組織微細化に影響を与えることが考えられる。

図 4 に、水素チャージした予ひずみ材に m-HPT 加工を行なった水素チャージ材と水素チャージを行なわずに m-HPT 加工した水素未チャージ材の Vickers 硬さ (HV) を示す。

(m-HPT 加工条件: $N = 1/4$, $\omega = 0.02\text{ rpm}$, $T = 40\text{ }^\circ\text{C}$) いずれの試料においても、 $r \leq 5\text{ mm}$ の領域で r の増加に伴う HV の上昇が認められ、 $r \geq 5\text{ mm}$ で概ね一定の値を示した。従って、これらの試料は $r \geq 5\text{ mm}$ の領域において微細組織の発達が定常化したと考えられる。水素チャージ材は水素未チャージ材と比べ、HV の上昇量が大きく、 $r \geq 5\text{ mm}$ の領域における HV の差は大凡 0.4 GPa であった。水素チャージ材と水素未チャージ材の IPF マップを図 5 に示す。(観察位置: $r = 5\text{ mm}$, 観察方向: HPT 加工の回転軸方向) 水素チャージ材と未チャージ材の d_{ave} はそれぞれ 239 nm , 295 nm であった。また、XRD により求めた結晶子サイズもそれぞれ 188 nm , 203 nm であり、水素チャージにより組織微細化の促進が認められた。

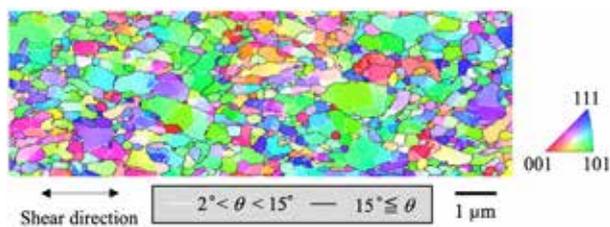


図2 予ひずみ材のIPFマップ

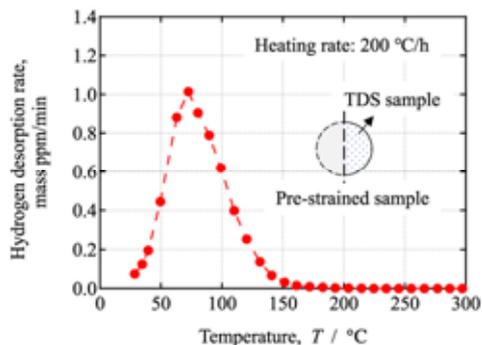


図3 水素チャージした予ひずみ材のTDA結果

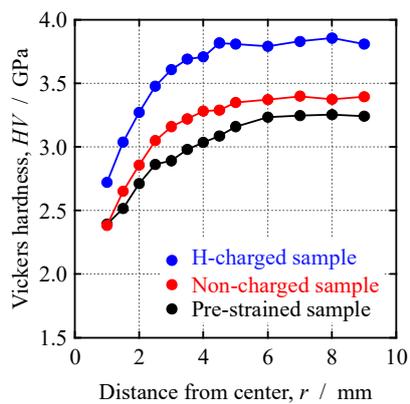


図4 m-HPT加工した水素チャージ材と水素未チャージ材のHV

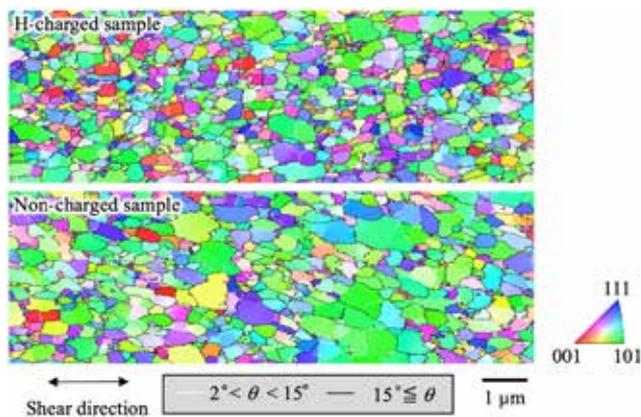


図5 m-HPT加工した水素チャージ材と水素未チャージ材のIPFマップ

図 6 に、m-HPT 加工直後の水素チャージ材における TDA 結果を示す。(m-HPT 加工条件: $N = 1/4$, $\omega = 0.2 \text{ rpm}$, $T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$) m-HPT 加工直後の水素チャージ材の水素吸蔵量は 16.2 mass ppm であった。水素チャージを行なった予ひずみ材と比較して、低温側での水素放出量が減少していることが分かった。これは m-HPT 加工中に転位運動による水素の輸送作用¹⁷⁾などによって、試料から水素が脱離したためであると考えられる。また、m-HPT 加工直後の水素チャージ材では、 $130 \sim 250 \text{ }^\circ\text{C}$ において新たな水素放出が認められた。これは m-HPT 加工によって新たな水素のトラップサイトが形成したことを示す。Tsuchida ら¹⁸⁾は、予ひずみを与えた SCM435 鋼の水素放出曲線についてガウス分布によるピーク分離を行なった。それぞれのトラップサイトにおける水素放出のピーク温度を、セメントイト: $56 \text{ }^\circ\text{C}$, 転位: $96 \text{ }^\circ\text{C}$, 粒界: $134 \text{ }^\circ\text{C}$, 空孔: $160 \text{ }^\circ\text{C}$, 空孔クラスター: $203 \text{ }^\circ\text{C}$, マイクロボイド: $275 \text{ }^\circ\text{C}$ とすることで、ピーク分離ができることを報告した。水素放出のピーク温度は昇温速度によって変化することに注意が必要であるが (Tsuchida ら¹⁸⁾: $100 \text{ }^\circ\text{C/h}$), 水素チャージ材において新たに認められた水素放出は空孔クラスターに起因するものであると考えられる。

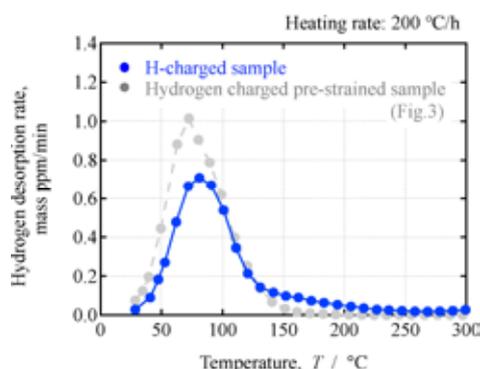


図 6 m-HPT 加工直後の水素チャージ材における TDA 結果

水素チャージ材の水素放出曲線より空孔クラスターの形成が示唆されたことから、陽電子消滅法を用いてその調査を行なった。 $N = 1/4$, $\omega = 0.02 \text{ rpm}$, $T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$ の m-HPT 加工条件で作製した試料から、 $r = 5 \text{ mm}$ を中心として直径 3 mm の試験片を切り出して測定を行なった。解析は短寿命成分 τ_1 と長寿命成分 τ_2 の二成分を仮定することで行なった。ここで、 τ_1 と τ_2 はそれぞれ転位と空孔 (-水素) クラスターの大きさに依存する。水素チャージ材と水素未チャージ材の平均 τ_1 は大凡 140 ps であった。この寿命は Park らが陽電子消滅法を用いて測定した高純度 Fe のらせん転位における陽電子寿命の 142 ps と近い。そこで、水素チャージ材と水素未チャージ材の τ_1 を 140 ps と固定し、両試料の τ_2 を求めた。水素チャージ材と水素未チャージ材の τ_2 はそれぞれ 350 ps , 210 ps であった。Puska ら¹⁹⁾の報告から推定される空孔クラスターの大きさは、水素チャージ材で原子空孔 12 個程度、水素未チャージ材で 2 ~ 3 個であり、固溶水素が存在することで空孔クラスターの大きさ

が5倍程度大きくなることが分かった。これは、HPT加工によって形成した原子空孔と固溶水素が結合することで回復が生じ難くなり、それらが凝集することで大きな水素-空孔クラスターの形成に至ったと考えられる。分子動力学法を用いた解析では、水素-空孔クラスターによる転位運動を阻害する働きは水素-空孔クラスターを構成する空孔および水素原子の数が增加することによって大きくなることが報告されている。²⁰⁾ 塑性加工によるひずみ速度 $\dot{\gamma}$ と可動転位密度 ρ_m との関係は次式で表される。

$$\dot{\gamma} = \rho_m b v_d \quad (\text{Eq. 3})$$

ここで b : バーガースベクトルの大きさ, v_d : 転位の平均移動速度 である。 $\dot{\gamma}$ が一定の加工中に水素-空孔クラスターが形成すると v_d が低下するため、より多くの転位の導入が必要となる。このことから、HPT加工中に導入される転位の量は水素未チャージ材よりも水素チャージ材で多くなり、水素チャージ材の d_{ave} が水素未チャージ材よりも微細になったと考えられる。

図7に、m-HPT加工およびc-HPT加工した水素チャージ材と水素未チャージ材における定常化したHV (HV_{ss})を示す。(HPT加工条件: 総回転回数 $|\pm\Delta N| = 10$, $\omega = 0.2$ rpm, $T = 40$ °C) ここで $|\pm\Delta N| = 10$ であり、微細組織の発達は定常化している。両試料とも HV_{ss} は1パスひずみ量 $|\pm\Delta\varepsilon|$ によって1本の連続な曲線で整理することができた。 $|\pm\Delta\varepsilon| \leq 4$ では、 $|\pm\Delta\varepsilon|$ の増加に伴って HV_{ss} が上昇する。これは、 $|\pm\Delta\varepsilon|$ が大きいほど安定な転位セル壁を形成することができるためである。¹¹⁾ 水素チャージ材は水素未チャージ材と比べて HV_{ss} が高く、その差はいずれの $|\pm\Delta\varepsilon|$ においても同程度であった。固溶水素により組織微細化は促進するものの、 $|\pm\Delta\varepsilon|$ の大きさによる組織微細化のメカニズムに変化は認められなかった。

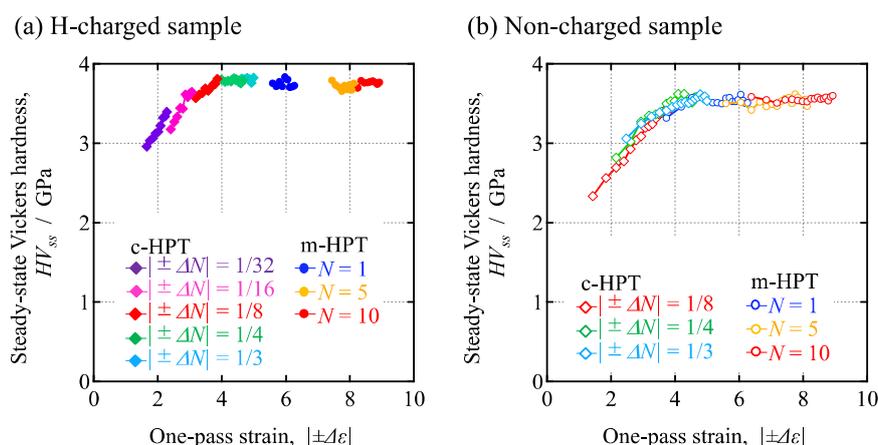


図7 m-HPT加工およびc-HPT加工した (a) 水素チャージ材 と (b) 水素未チャージ材 における HV_{ss} と $|\pm\Delta\varepsilon|$ の関係

図 8 に、異なる加工温度 T とひずみ速度 $\dot{\gamma}$ で m-HPT 加工した水素チャージ材と水素未チャージ材における HV を示す。(m-HPT 加工条件: $N = 1/4$, $\omega = 0.02, 0.2, 0.5$ rpm, $T = 5, 40$ °C) HPT 加工における $\dot{\gamma}$ は、同じ ω であっても r によって異なることに注意が必要である。水素チャージした予ひずみ材の試料中心付近では水素濃度が低いいため、 $r \geq 5$ mm の領域の HV を用いた。また、これらの試料の微細組織の発達は $r \geq 5$ mm の領域において定常化しているため、 r 毎のひずみ量の違いはここでは考慮しない。いずれの T および $\dot{\gamma}$ においても、水素チャージ材の HV は水素未チャージ材よりも高い値を示し、固溶水素による組織微細化の促進が認められた。 T と $\dot{\gamma}$ の変化によって転位の回復頻度が変化するため、水素チャージ材と水素未チャージ材との HV の差 (ΔHV) に注目する。本研究における m-HPT 加工条件の範囲では、 T が高く $\dot{\gamma}$ が遅いほど、組織微細化が促進した。これは、水素の拡散速度が速くなること、また、転位の移動速度が遅くなることで、転位運動に対する固溶水素の追従性が高まり、固溶水素と格子欠陥との相互作用が大きくなるためであると考えられる。

以上のことより、HPT 加工前に水素チャージを行なうことで組織微細化が促進することが分かった。組織微細化促進に及ぼす固溶水素の影響を明らかにするため、固溶水素による応力遮蔽効果と水素-空孔クラスターの影響に注目する。ここでは、水素と格子欠陥との結合エネルギーが格子欠陥種によって異なることを利用して、応力遮蔽効果と水素-空孔クラスターの影響について調査を行なう。水素は結合エネルギーの高いサイトに優先的にトラップされる。²¹⁾ 前述の Tsuchida らの報告¹⁸⁾ に基づいて、水素-空孔クラスターを有しながらも、応力遮蔽効果が生じない(拡散性水素量を低減した)試料を作製した。それらの試料の作製手順を図 9 に示す。予ひずみ材に対して二度の m-HPT 加工を行なう。1st m-HPT 加工は、水素を吸蔵した状態で塑性変形を行ない、水素-空孔クラスターを形成させることを目的とする。2nd m-HPT 加工は、塑性加工に伴う組織微細化を目的とする。NonH-HPT 材は、水素チャージを行なっていないため、固溶水素の影響はない。H-HPT 材は、水素チャージ後に 2nd m-HPT 加工を行なっているため、応力遮蔽効果と水素-空孔クラスターの影響が現れる。HVc-HPT 材は、1st m-HPT 加工で水素-空孔クラスターを形成させた後に 5×10^{-5} Pa で 72 h の真空脱気を行ない、水素-空孔クラスター以外にトラップされた水素を放出させた。従って、HVc-HPT 材は、主に水素-空孔クラスターの影響が現れる。図 10 に、1st m-HPT 加工後に真空脱気を行なった試料の TDA 結果を示す。この試料においても、水素チャージ材で見られた 130 ~ 250 °C の水素放出(図 6) が認められた。このことから、1st m-HPT 加工後に真空脱気を行なった試料から検出された水素は、水素-空孔クラスターから放出された水素であると考えられる。図 11 に、NonH-HPT 材、H-HPT 材、HVc-HPT 材の HV を示す。HVc-HPT 材のみ 1st m-HPT 加工しているため、NonH-HPT 材や H-HPT 材と比較してひずみ量が $N = 1/4$ 回転分多いことに注意が必要である。しかし、 $N = 10$ の HPT 加工により微細組織の発達は定常化することから、これらの試料間における総ひずみ量の違いはここでは考慮しない。 $r \leq 4$ mm の領域では試料毎

の差は小さかったが、 r の増加に伴いHV_{SS}の差が大きくなった。これらの試料の微細組織の発達は定常状態であるため、 r の増加に伴うひずみ量の違いではない。従って、 r の増加に伴うHV_{SS}の差の顕在化は予ひずみ材の水素濃度の分布に起因すると考えられる。 $r \geq 4$ mmの領域では、H-HPT材のHV_{SS}が最も高く、次いでHVc-HPT材の値が高かった。H-HPT材では応力遮蔽効果と水素-空孔クラスターの影響が、HVc-HPT材では応力遮蔽効果は小さく水素-空孔クラスターの影響のみが微細組織の発達に寄与したことで、HV_{SS}の差が生じたものと考えられる。

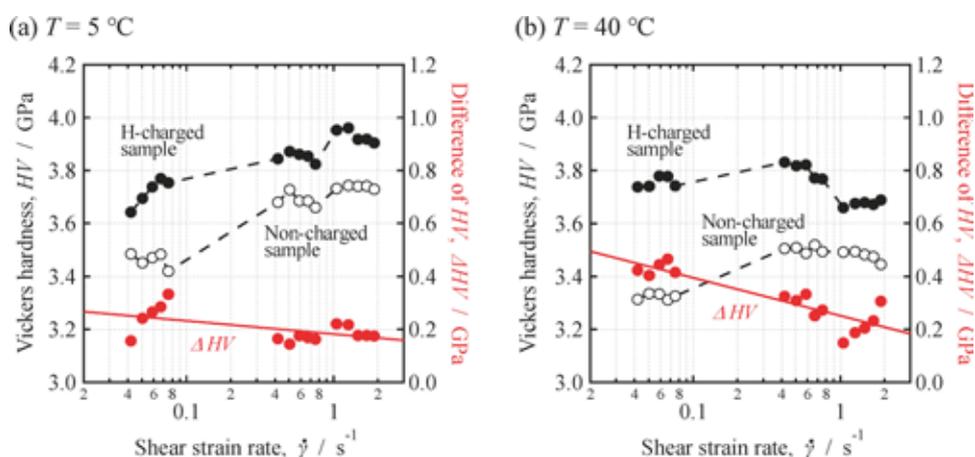


図8 水素チャージ材と水素未チャージ材におけるHVに及ぼすm-HPT加工における T と $\dot{\gamma}$ の影響 (a) $T=5\text{ }^{\circ}\text{C}$, (b) $T=40\text{ }^{\circ}\text{C}$

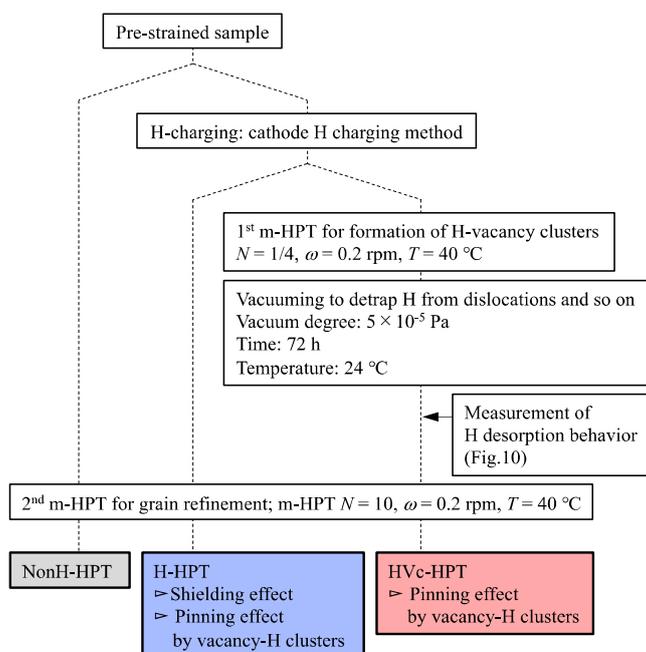


図9 試料の作製手順

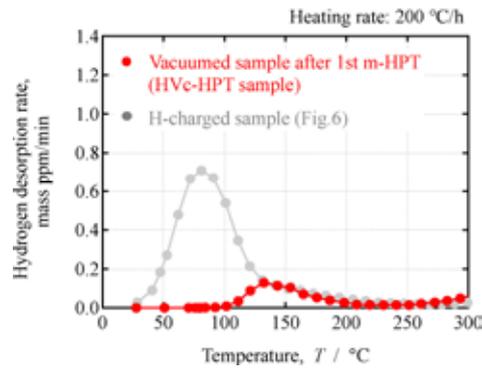


図 10 1st m-HPT 加工後に真空脱気した試料の TDA 結果

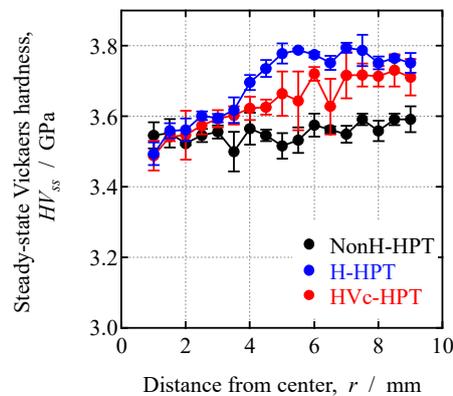


図 11 水素の量およびトラップサイトを調整した NonH-HPT 材, H-HPT 材, HVc-HPT 材の HV

4. まとめ

純 Fe において塑性変形による結晶粒（組織）微細化挙動に及ぼす固溶水素と格子欠陥との相互作用の影響について HPT 加工を用いて調査し、以下の知見を得た。

- 水素チャージ材は水素未チャージ材と比較して、より微細な組織を形成することが分かった。これは、固溶水素による応力遮蔽効果と水素-空孔クラスターの影響によって転位の導入量が増加したためである。
- 固溶水素による組織微細化の促進効果はひずみ経路（m-HPT 加工と c-HPT 加工）に依存することなく、同程度の効果を示した。
- 固溶水素による組織微細化の促進効果は、加工温度とひずみ速度の依存性が認められた。これは、転位運動に対する固溶水素の追従性によるものであり、固溶水素の拡散が速く、転位の移動速度が遅いほど、固溶水素による組織微細化の促進効果は大きい。

謝辞

本研究は、公益財団法人 JFE21 世紀財団の研究助成により実施したことをここに記し、深甚なる謝意を表します。また、陽電子消滅測定においてご協力頂いた鹿児島大学 佐藤絃一教授に、厚く御礼申し上げます。

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) N. Hansen and D.J. Jensen: Philos. Trans. R. Soc. (London) A, 357 (1999) 1447.
- 8) N. Hansen: Metall. Mater. Trans. A, 32A (2001) 2917.
- 9) S. Onaka: J. Jpn. Inst. Metals, 74 (2010) 165.
- 10) S. Onaka: Phil. Mag. Lett., 90 (2010) 633.
- 11) H. Sato, N. Adachi and Y. Todaka: J. Jpn. Inst. Met. Mater., 85 (2021) 67.
- 12) A. Sauveur: Trans. AIME, 22 (1894) 546.
- 13) Z. Jeffries: A.H. Kline and E.B. Zimmer, Trans. AIME, 57 (1916) 594.
- 14) Z. Jeffries: Trans. Faraday Soc., 12 (1916) 40.
- 15) S. Suzuki, N. Ishii, T. Miyakawa and H. Harada: Tetsu-to-Hagane, 79 (1993) 227.
- 16) K. Takai, J. Seki and Y. Homma: Tetsu-to-Hagane, 81 (1995) 1025.
- 17) H. Shoda, H. Suzuki, K. Takai and Y. Hagihara, ISIJ Int., 50 (2010) 115.
- 18) Y. Tsuchida, T. Chida, T. Omura and D. Hirakami: Tetsu-to-Hagane, 106 (2020) 621.
- 19) M.J. Puska and R.M. Niemen: J. Phys. F: Met. Phys., 13 (1983) 333.
- 20) Y.Z. Chen, H.P. Barth, M. Deutges, C. Borchers, F. Liu and R. Kirchheim: Scr. Mater., 68 (2013) 743.
- 21) T. Doshida and K. Takai: Acta Mater., 79 (2014) 93.