

令和元年6月24日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2018

課題番号：15H04158

研究課題名(和文) マルテンサイト鋼における水素脆性破壊メカニズムの解明

研究課題名(英文) Mechanism of hydrogen embrittlement in martensitic steels

研究代表者

柴田 暁伸 (Shibata, Akinobu)

京都大学・工学研究科・准教授

研究者番号：60451994

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では代表的な高強度鉄鋼材料であるマルテンサイト鋼の水素脆性破壊挙動を、組織観察、3次元破面トポグラフィ解析、水素マイクロプリント法によって調べ、(i) 水素脆性クラックの発生サイトは旧オーステナイト粒界近傍であること、(ii) 水素濃度の増加に伴って塑性ひずみ支配の破壊から応力支配の破壊に遷移すること、(iii) 破壊が進行していく過程において破壊様式が粒界破壊から擬へき開破壊へと遷移すること、(iv) 低ひずみ速度での引張変形によって旧オーステナイト粒界に水素が優先的に集積すること、(v) 転位運動による水素輸送効果が水素集積の主な機構であること、などを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

水素脆性破壊の素過程に関しては、古くから多くの研究がなされてきているが、その破壊メカニズムの解明には至っていないのが現状であった。本研究では、典型的な高強度鉄鋼材料であるマルテンサイト鋼を研究対象とし、マルテンサイト鋼における水素脆性破壊の「破壊起点」、「破壊伝播経路」、「破壊過程における水素集積挙動」を系統的に調べることによって、破壊メカニズムを明らかにした。本研究で得られた結果は水素脆性破壊の理解を大きく進めるものであるだけでなく、水素脆性を抑制するための材料組織制御法に繋がるため、耐水素脆性に優れた材料開発を通して、安全・安心な社会を構成するための社会基盤の構築に貢献しているものである。

研究成果の概要(英文)：The present project investigated hydrogen-related fracture behavior of martensitic steels by microstructure analysis, three-dimensional fracture surface topography analysis, and hydrogen micro-print technique. The main obtained results are (i) formation site of hydrogen-related cracks is around prior austenite grain boundary in martensite structure, (ii) fracture mechanism changes from plastic strain-controlled to stress-controlled with increasing hydrogen content, (iii) with the proceeding of fracture, the fracture mode changes from intergranular to quasi-cleavage, (iv) hydrogen tends to accumulate around prior austenite grain boundary by tensile deformation at a slow strain rate, (v) hydrogen transportation by dislocation motion is a main mechanism for hydrogen accumulation.

研究分野：材料組織学

キーワード：水素脆性 マルテンサイト鋼 構造材料 材料組織

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

近年、二酸化炭素排出量の削減が急務な状況であり、燃費向上を目的とした輸送機器の車体重量軽量化が求められている。そのため、鉄鋼材料のような構造用材料の高強度化を目指して盛んに研究がなされている。しかし、実際に高強度鋼を使用する上での大きな問題となるのが「水素脆性」である。水素脆性は材料中に水素が侵入することによって、材料が著しく脆化する現象である。材料の強度が上昇するにつれて、水素脆化感受性が高まり、高強度鋼では通常の大気環境下においても水素脆性が発現してしまう危険性が提唱されている。このような背景のもと、国内では日本鉄鋼協会において「水素脆化研究の基盤構築」研究会などの研究会等が組織され、また水素脆性のみをトピックスにした国際学会も海外で頻りに開催されている(例えば、International Hydrogen Conference (United States, 2012), International steely Hydrogen (Belgium, 2014))。水素脆性の破壊過程は非常に複雑であり、一般的な脆性破壊(例えば低温脆性破壊)とは大きく異なっていると考えられている。「内圧モデル」、「表面エネルギー低下モデル」、「格子脆化モデル」、「水素助長局所塑性変形モデル」、「水素助長ひずみ誘起空孔モデル」のような種々の水素脆性破壊モデルが提唱されてきている。これらの提唱されているモデルのうち、どのモデルが正しいのかということがよく議論されているが、上記の水素脆性破壊モデルは、異なる材料(微視組織や力学特性が異なる材料)、異なる変形条件で行われた実験結果に基づいて提唱されたものであるため、水素脆性破壊の機構に関して、統一的な見解が得られていないのが現状である。通常、材料の力学特性は内部の微視組織によって大きく支配されることが知られているが、材料中の微視組織の観点から水素脆性破壊挙動を調べた研究は非常に少ない。水素脆性破壊における「破壊起点」、「破壊伝播経路」、「破壊過程における水素集積挙動」と材料中の微視組織の関係を正確に把握することができれば、水素脆性破壊のメカニズム解明、さらには水素脆性を抑制するための組織制御法の提案に繋がると考えられる。

2. 研究の目的

本研究では、代表的な高強度鉄鋼材料であるマルテンサイト鋼を研究対象とし、マルテンサイト鋼の水素脆性破壊における、「破壊起点」、「破壊伝播経路」、「破壊過程における水素集積挙動」と材料中の微視組織の関係を調べ、水素脆性破壊メカニズムを明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

試料として、interstitial-free (IF) 鋼, Fe-0.2C 合金, Fe-2Mn-0.1C 合金, Fe-8Ni-0.1C 合金を用いた。それぞれの試料を 900 °C ~ 1000 °C でのオーステナイト化後に氷食塩水焼入れおよび液体窒素温度でのサブゼロ処理を施すことによってマルテンサイト単相組織を得た。IF 鋼については、さらに 600 °C ~ 650 °C で焼もどし処理後に水冷することによって焼もどしマルテンサイト組織を得た。また比較材として、オーステナイト化後に炉冷することによってフェライト組織も作製した (Fe-2Mn-0.1C 合金)。熱処理後の試料から、平板引張試験片および両側切欠き付き引張試験片 (応力集中係数 (Kt) = 2.1 (切欠き半径:1.0 mm), 3.2 (切欠き半径:0.25 mm)) を切り出し、3 % NaCl + 3 g L⁻¹ NH₄SCN 水溶液を用いた陰極電解水素チャージを行うことによって、水素を導入した。水素脆性特性は低ひずみ速度引張試験 (ひずみ速度: 8.3 × 10⁻⁶ s⁻¹) および定荷重試験により評価した。組織観察は走査型電子顕微鏡 (SEM), SEM により得られる電子線後方散乱回折 (EBSD) パターン、透過型電子顕微鏡 (TEM) を用い、破壊伝播挙動は破面トポグラフィ解析 (FRASTA) により調べた。FRASTA とは破断後の相対する 2 つの破面の 3 次元凹凸情報を用いて材料が破壊する過程を再現する手法である。また、水素マイクロプリント法を用いることによって、変形中の水素集積挙動を調べた。水素マイクロプリント法とは、試料表面に塗布した乳剤中の銀イオンと試料表面から放出される水素との化学反応を利用して、水素の集積箇所を銀粒子の析出箇所として可視化する手法である。

4. 研究成果

[破壊起点・破壊伝播経路]

Figure 1 に負荷荷重 400 MPa の定荷重試験によって発生した水素脆性クラックとマルテンサイト微視組織の関係を調べた SEM 像 (a) および EBSD 方位マップ (b) を示す ($H_b = 1.72$ mass ppm)。EBSD 方位マップ中には方位解析によって同定したブロック境界、パッケージ境界、旧オーステナイト粒界の位置をそれぞれ黒色線、黄色線、白破線で示してある。Figure 1 より、水素脆性クラックは旧オーステナイト粒界に沿って発生していることがわかる。水素濃度を変化させた場合、また低ひずみ速度引張試験の場合であっても、水素脆性クラックの発生サイト

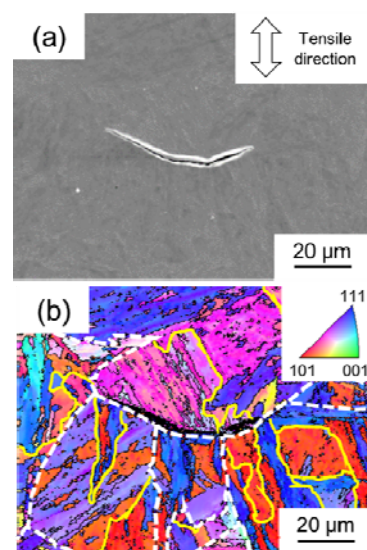


Fig.1 負荷荷重 400 MPa の定荷重試験によって発生した水素脆性クラックの (a) SEM 像および (b) EBSD 方位マップ。

は旧オーステナイト粒界であった。

Figure 2 は、引張応力が最大値に達した直後に低ひずみ速度引張試験を中断したときの切欠き付き試験片 ($K_t = 2.1$) の切欠き底近傍における SEM 像である。 $H_b = 0.41$ mass ppm の場合 (**Figure 2(a)**)、切欠き底表面からクラックが発生・伝播しているのに対し、 $H_b = 2.21$ mass ppm の場合 (**Figure 2(b)**) は複数の微小なクラックが切欠き底表面より離れた試験片内部に発生していた。**Figure 3** は、引張応力が最大値に達したときの試験片 ($K_t = 2.1$) 内部における静水圧応力および相当塑性ひずみの分布を有限要素解析 (FEM) により計算した結果である。 $H_b = 0.41$ mass ppm および $H_b = 2.21$ mass ppm の試験片におけるクラックの発生場所は、それぞれ相当塑性ひずみのピーク位置および静水圧応力のピーク位置と一致している。以上の結果から、拡散性水素量の増加に伴い、水素脆化破壊が塑性ひずみ支配の破壊から静水圧応力支配の破壊へと遷移することが明らかとなった。

Figure 4(a) に低ひずみ速度引張試験後の破面を観察した SEM 像を示す ($H_b = 3.07$ mass ppm)。破面は粒界破面、擬へき開破面、ディンプルで構成された延性破面の 3 種類が存在していることがわかる。水素濃度が増加すると粒界破面の割合が増加するが、基本的に水素脆化破壊を起こした後の試料の破面はこの 3 種類の破面で構成されていることが確認された。**Figure 4(a)** に示した破面と対となる破面を用いて FRASTA 法によって水素脆性破壊過程を再現した結果を

Figure 4 (b)~(l) に示す。種々の破面間距離における破壊領域のうち、粒界破壊領域、擬へき開破面領域、ディンプルを伴う延性破壊領域をそれぞれ青色、緑色、赤色で示してある。**Figure 4** の (b) から (l) へと破面間距離を広げていくと、まず粒界破壊 (青色領域) が生じ、その後、擬へき開破面 (緑色領域) が徐々に伝播していく。そして、破断の最終段階で試料端近傍にて延性破壊 (赤色領域) が生じる。以上の結果から、マルテンサイト鋼における水素脆性破壊では、破壊発生点では粒界破壊が生じるが、破壊が進行していく過程で破壊様式が粒界破壊、擬へき開破面、延性破壊の順番で変化していくことが明らかとなった。

旧オーステナイト粒界で発生した水素脆性クラックはそのまま旧オーステナイト粒界を伝播していく場合と旧オーステナイト粒内を伝播していく場合がある。旧オーステナイト粒内を伝播する場合は擬へき開破面であり、擬へき開破面は {011} 面と平行なファセットで構成されたものとなる。この {011} 面に沿った擬へき開破面がマルテンサイト組織由来のものなのか、水素脆性破壊の本質なのかを明らかにするために、単純フェライト組織における水素脆性破壊挙動を調べた。**Figure 5** はフェライト鋼における水素脆性破面を観察した EBSD 方位マップおよび破面ファセットの法線方向と平行な方向をプロットしたステレオ投影図で

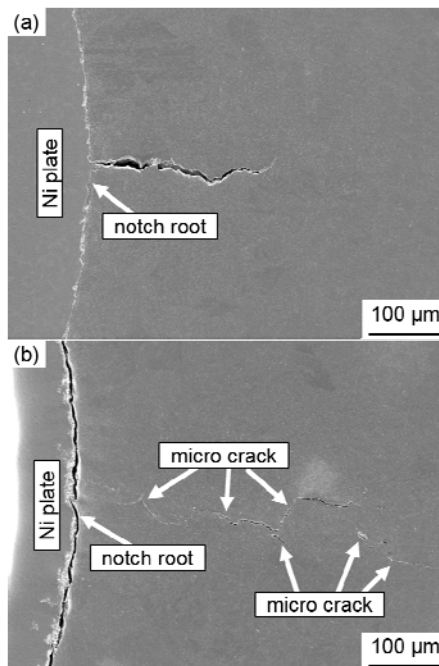


Fig. 2 切欠き付き試験片 ($K_t = 2.1$) の切欠き底近傍における SEM 像; (a) $H_b = 0.41$ mass ppm, (b) $H_b = 2.21$ mass ppm.

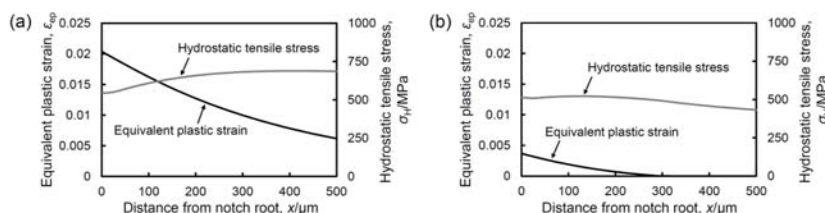


Fig. 3 引張応力が最大値に達したときの試験片 ($K_t = 2.1$) 内部の有限要素解析結果; (a) 静水圧応力分布, (b) 相当塑性ひずみ分布.

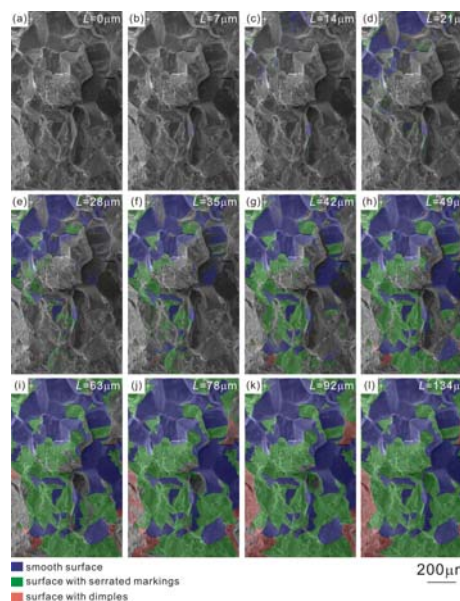


Fig. 4 FRASTA により再現した水素脆性破壊過程. 粒界破壊領域、擬へき開破面領域、ディンプルを伴う延性破壊領域をそれぞれ青色、緑色、赤色で示してある。

ある。単純組織を有するフェライト鋼でも擬へき開破壊は{011}面に沿って生じていることがわかる。そのため、{011}面に沿った破壊は水素脆性擬へき開破壊の本質的特徴であることが明らかとなった。

【破壊過程における水素集積挙動】

無荷重下、高ひずみ速度 ($= 8.3 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$) および低ひずみ速度 ($= 8.3 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$) での引張変形中の局所水素分布を水素マイクロプリント法により調べた結果を Figure 6 に示す。

無荷重下 (Figure 6(a)) および高ひずみ速度 ($= 8.3 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$) での引張変形を负荷した場合 (Figure 6(b)) では、水素と反応して生成した銀粒子は比較的ランダムに分布している。一方、低ひずみ速度 ($= 8.3 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$) での引張変形を负荷した場合、銀粒子がネットワーク状に生成しており (Figure 6(c))、また同一視野のEBSD 方位マップ (Figure 6(d)) から、この銀粒子の析出サイトは旧オーステナイト粒界に対応していることがわかる。ここで、無荷重下での保持時間と低ひずみ速度で引張変形を施した時間は 4.68ks で同一である。以上より、低ひずみ速度で変形を负荷することによって水素が旧オーステナイト粒界に沿って優先的に集積することが明らかとなった。

次に、水素集積挙動と転位運動の相関を明らかにするために、IF 鋼を用いて作製した焼入れまま材、600 °C 焼もどし材、650 °C 焼もどし材の水素集積挙動を水素マイクロプリント法により調べた。TEM 像を用いて測定した転位密度は、 $1.1 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$ (焼入れまま材)、 $7.1 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$ (600 °C 焼もどし材)、 $3.8 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$ (650 °C 焼もどし材) である。これらの材料に対して、弾性域の 300 MPa まで低ひずみ速度で引張変形を付与したときの水素分布を観察した SEM 像を Figure 7(a)~(c) に示す。焼入れまま材では、主に旧オーステナイト粒界に優先的に銀粒子が析出していたが (Figure 7(a))、ラスマルテンサイト組織中の各境界に銀粒子が析出した領域も一部観察された。一方、600 °C 焼もどし材の場合 (Figure 7(b))、一部、旧オーステナイト粒界に銀粒子が析出しているが、多くの領域では旧オーステナイト粒内のラス境界、ブロック境界、パケット境界に銀粒子が析出していた。また、650 °C 焼もどし材では (Figure 7(c))、ラス境界、ブロック境界、パケット境界に銀粒子が析出しており、銀粒子が旧オーステナイト粒界上に析出している領域はほとんど観察されなかった。以上より、初期転位密度が高いほど、旧オーステナイト粒界への水素集積が促進されるこ

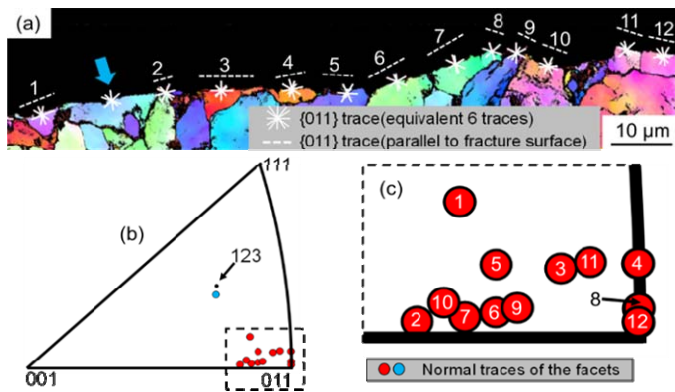


Fig. 5 (a) フェライト鋼における水素脆性破面近傍の EBSD 方位マップ, (b), (c) 破面ファセットの法線方向と平行な方向をプロットしたステレオ投影図。

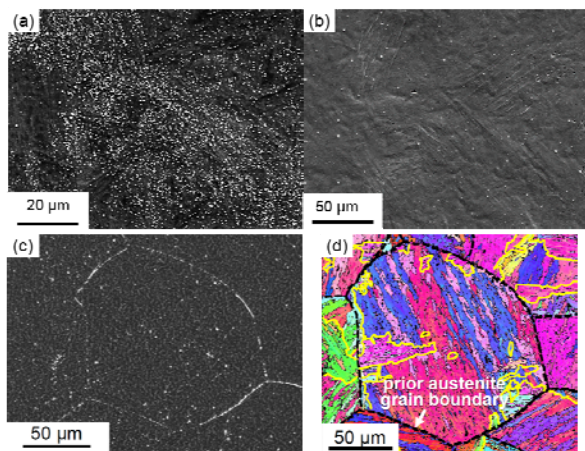


Fig. 6 水素マイクロプリント法により局所水素分布を調べた結果; (a) 無荷重, (b) 高ひずみ速度 ($= 8.3 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$) での引張変形後, (c, d) 低ひずみ速度での引張変形後 ($= 8.3 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$) 。

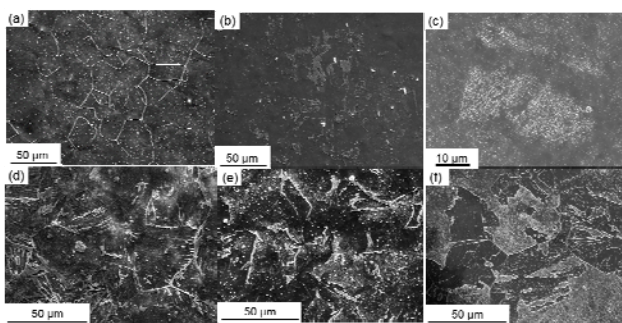


Fig. 7 水素マイクロプリント法により局所水素分布を調べた結果; (a, d) 焼入れままマルテンサイト, (b, e) 600 °C 焼もどしマルテンサイト, (c, f) 650 °C 焼もどしマルテンサイト. (a-c) 弾性域 (300 MPa) まで引張変形後, (d-f) 引張強度まで引張変形後。

こ

とがわかった。Figure 7(d)~(f)に引張強度まで塑性変形させた場合の水素マクロプリント結果を示す ((d): 焼入れまま材, (e): 600 °C 焼もどし材, (f): 650 °C 焼もどし材)。一旦塑性変形領域まで変形を付加し、転位を増殖させると、水素集積挙動は初期転位密度とは関係なくなり、水素は旧オーステナイト粒界に優先的に集積するようになっている。この結果から、転位運動による水素輸送効果が水素集積のメインメカニズムであると考えられる。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 11 件)

- ① K. Okada, Y. Takeda, A. Shibata, N. Tsuji: “Crystallographic feature of hydrogen-related fracture in 2Mn-0.1C ferritic steel”, International Journal of Hydrogen Energy, 43 (2018) 11298-11306. (査読有り)
DOI: 10.1016/j.ijhydene.2018.05.011
- ② Y. Takeda, T. Yonemura, Y. Momotani, A. Shibata, N. Tsuji: “Relationship between applied stress and hydrogen-related fracture behavior in martensitic steel”, Proceedings of the International Conference on Martensitic Transformation: Chicago, The Minerals, Metals & Materials Series, (2018) 227-231. (査読有り)
DOI: 10.1007/978-3-319-76968-4_36
- ③ A. Shibata, Y. Momotani, T. Murata, T. Matsuoka, M. Tsuboi, N. Tsuji: “Microstructural and crystallographic features of hydrogen-related fracture in lath martensitic steels”, Materials Science and Technology, 33 (2017) 1524-1532. (査読有り)
DOI: 10.1080/02670836.2017.1312210
- ④ A. Shibata, T. Matsuoka, A. Ueno, N. Tsuji: “Fracture surface topography analysis of the hydrogen-related fracture propagation process in martensitic steel”, International Journal of Fracture, 205 (2017) 73-82. (査読有り)
DOI: 10.1007/s10704-017-0182-6
- ⑤ M. Tsuboi, A. Shibata, D. Terada, N. Tsuji: “Role of different kinds of boundaries against cleavage crack propagation in low temperature embrittlement of low-carbon martensitic steel”, Metallurgical and Materials Transactions A, 48A (2017) 3261-3268. (査読有り)
DOI: 10.1007/s11661-017-4107-9
- ⑥ Y. Momotani, A. Shibata, D. Terada, N. Tsuji: “Effect of strain rate on hydrogen embrittlement in low-carbon martensitic steel”, International Journal of Hydrogen Energy, 42 (2017) 3371-3379. (査読有り)
DOI: 10.1016/j.ijhydene.2016.09.188
- ⑦ T. Yonemura, Y. Momotani, A. Shibata, S. Takagi, N. Tsuji: “Hydrogen-Related Fracture Behavior Under Stress Concentration in Low Carbon Martensitic Steel”, Proceedings of the 2016 International Hydrogen Conference, (2017) 90-96. (査読有り)
DOI: 10.1115/1.861387_ch8
- ⑧ Y. Momotani, A. Shibata, N. Tsuji: “Effect of Deformation Temperature on Hydrogen Embrittlement in Low-Carbon Martensitic Steel”, Proceedings of the 2016 International Hydrogen Conference, (2017) 97-104. (査読有り)
DOI: 10.1115/1.861387_ch9
- ⑨ M. Tsuboi, Y. Kobuchi, A. Shibata, N. Tsuji: “Relationship between Bain unit size and low-temperature toughness in low-carbon bainitic steel”, Proceedings of the 9th Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing, Kyoto, Japan, Aug 1-5, 2016, 237-238. (査読有り)
- ⑩ Y. Momotani, A. Shibata, N. Tsuji: “Effect of Deformation Condition on Hydrogen Embrittlement Behavior in Low-carbon Martensitic Steel”, Proceedings of the 9th Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing, Kyoto, Japan, Aug 1-5, 2016, 459-461. (査読有り)
- ⑪ T. Yonemura, Y. Momotani, A. Shibata, S. Takagi, N. Tsuji: “Effect of the stress concentration on the hydrogen embrittlement in Fe-0.2C martensitic steels”, Proceedings of the 9th Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing, Kyoto, Japan, Aug 1-5, 2016, 589-591. (査読有り)

[学会発表] (計 32 件)

- ① 柴田曉伸, 桃谷裕二, 米村天志, 岡田和歩, 白玉, 辻伸泰: 「マルテンサイト鋼の水素脆性破壊と微視組織の関係」, 日本鉄鋼協会春季講演大会, 東京電機大学, 2019/3/20-22.
- ② 柴田曉伸, 岡田和歩, Yazid Madi, Jacques Besson, 辻伸泰: 「マルテンサイト鋼における水素脆性破壊の力学的・組織学的解析」, 日本金属学会春期講演大会, 東京電機大学, 2019/3/20-22. <Keynote>

- ③ A. Shibata, K. Okada, Y. Madi, J. Besson, N. Tsuji: “Mechanical and microstructural analysis on hydrogen-related fracture behavior of martensitic steels”, 7th ESISM Workshops in Kyoto, Kyoto, Japan, 2019/1/8-9. <Invited>
- ④ K. Okada, A. Shibata, W. Gong, N. Tsuji: “Effects of hydrogen on deformed microstructure in 2Mn-0.1C ferritic steel”, 6th International Conference on Advanced Steels, Jeju, Korea, 2018/11/18-21.
- ⑤ A. Shibata, K. Okada, Y. Madi, J. Besson, N. Tsuji: “Mechanical and microstructural analysis on hydrogen-related fracture behavior of martensitic steels”, The 2nd International Symposium on Advanced Structural Materials - Design, Characterization and Processing”, Chongqing, China, 2018/11/2-5. <Invited>
- ⑥ A. Shibata, Y. Momotani, T. Yonemura, K. Okada, Y. Madi, J. Besson, N. Tsuji: “Hydrogen-related fracture behavior of martensitic steels”, Polycrystals: Microstructure and Effective Properties Workshop, Oxford, England, 2018/3/26-28. <Invited>
- ⑦ 岡田和歩, 柴田曉伸, 辻伸泰: 「2Mn-0.1C 鋼フェライト組織における水素脆性破壊の結晶学的特徴」, 日本鉄鋼協会春季講演大会, 千葉工業大学, 2018. 3. 19-21.
- ⑧ 竹田泰成, 柴田曉伸, 辻伸泰: 「8Ni-0.1C マルテンサイト鋼の水素脆性における破壊様式と負荷応力の関係」, 日本鉄鋼協会秋季講演大会, 北海道大学, 2017. 9. 6-8.
- ⑨ 桃谷裕二, 柴田曉伸, 辻伸泰: 「低炭素マルテンサイト鋼における水素脆性破壊特性と水素集積挙動の関係」, 日本鉄鋼協会春季講演大会, 首都大学東京, 2017. 3. 15-17.
- ⑩ A. Shibata, Y. Momotani, T. Yonemura, N. Tsuji: “Hydrogen-related fracture behavior of martensitic steel under different deformation conditions”, 5th ESISM International Workshop, Kyoto, Japan, 2017. 1. 31-2. 1. <Invited>
- ⑪ A. Shibata, Y. Momotani, T. Yonemura, N. Tsuji: “Hydrogen-related fracture under deformation at various strain rates in low-carbon martensitic steel”, International Hydrogen Conference, Moran, USA, 2016. 9. 11-14.
- ⑫ T. Yonemura, Y. Momotani, A. Shibata, N. Tsuji: “Hydrogen-related fracture behavior under stress concentration in low carbon martensitic steel”, International Hydrogen Conference, Moran, USA, 2016. 9. 11-14.
- ⑬ Y. Momotani, A. Shibata, N. Tsuji: “Effect of deformation temperature on hydrogen embrittlement in low-carbon martensitic steel”, International Hydrogen Conference, Moran, USA, 2016. 9. 11-14.
- ⑭ 柴田曉伸, 桃谷裕二, 米村天志, 辻伸泰: 「低炭素マルテンサイト鋼における水素脆性クラックの伝播挙動」, 日本鉄鋼協会春季講演大会, 東京理科大学, 2016. 3. 23-25.

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

- 出願状況 (計 0 件)
- 取得状況 (計 0 件)

[その他]

なし

6. 研究組織

(1) 研究分担者

なし

(2) 研究協力者

研究協力者氏名：桃谷裕二

ローマ字氏名：(MOMOTANI, yuji)

研究協力者氏名：米村天志

ローマ字氏名：(YONEMURA, takashi)

研究協力者氏名：竹田泰成

ローマ字氏名：(TAKEDA, yasunari)

研究協力者氏名：岡田和歩

ローマ字氏名：(OKADA, kazuho)

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。