

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 27 日現在

機関番号：17102

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2016

課題番号：15K18235

研究課題名(和文) 複相鋼の水素脆化機構の解明に向けたマルチスケール解析手法の確立

研究課題名(英文) Methodological development of multi-scale characterization toward clarifying hydrogen embrittlement mechanism of multi-phase steels

研究代表者

小山 元道 (Koyama, Motomichi)

九州大学・工学研究院・助教

研究者番号：20722705

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：水素助長損傷発達挙動解析および水素可視化技術確立に主眼を置き、以下の成果を達成した。種々な複相鋼の損傷発達曲線を作成することで、安定オーステナイトが水素由来損傷を有意にアレストすることを見出した。つまり、BCCマルテンサイトなど耐水素感受性が高い相が存在していてもオーステナイト領域で損傷成長は止まり、破断に至らない。電子チャネリングコントラスト法を用いて双晶や転位を結像することで、薄板状マルテンサイトの損傷形成機構を明らかとした。ケルビンプローブおよび銀デコレーション法を用いてマルチスケールかつ時間分解能を有する水素可視化技術を確立した。

研究成果の概要(英文)：Here, we focused on developments of characterization techniques for damage evolution and hydrogen visualization in multi-phase steels. Specifically, we obtained following achievements. 1) stable austenite strongly arrest damage growth. Namely, even when damage forms in hydrogen susceptible phase such as BCC martensite, the damage growth stops at austenite region, preventing failure. 2) Electron channeling contrast imaging that visualized twin and dislocations could demonstrate damage formation mechanisms in plate-like martensite. In addition, as the third achievement, we successfully established multi-scale spatially and kinetically resolved hydrogen mapping techniques by using Kelvin probe and silver decoration methods.

研究分野：鉄鋼材料強度学

キーワード：水素脆化 複相鋼 損傷成長 水素可視化 電子チャネリング ケルビンプローブ 銀デコレーション

1. 研究開始当初の背景

腐食や環境水素に由来する水素侵入によって引き起こされる水素脆化問題は、高強度材料ほど顕在化することが知られており、構造材料分野全体における至急な課題の一つである。また最近では、特に日本国内において水素エネルギーが注目されており、水素タンク等の水素関連インフラ整備のため、耐水素性の評価および耐水素材料の創製が希求されている。

実用を想定した水素脆化研究が世界的に注目される中、我々は複雑組織を有する実用鋼および新開発鉄鋼材料の研究に従事している。現実には水素脆化が心配される材料の一例として、自動車用鋼板として知られるフェライト(α)/BCC マルテンサイト(α')二相鋼が挙げられる。自動車用鋼板は厳しい環境での使用が想定され、水素由来の遅れ破壊が心配される。また、我々の研究においてオーステナイト(γ)/HCP マルテンサイト(ϵ)二相組織が水素に強いことが見いだされている。このような背景のもと、申請者は複相高強度組織の水素脆化機構または耐水素性の機構解明に関する研究を科研費若手 B にて遂行してきた。

2. 研究の目的

本研究は、延性-強度比の観点から、次世代自動車用材料の主力として期待されるフェライト/マルテンサイト系などの 1 GPa 超級二相鋼の水素脆化機構解明を目的とする。二相鋼における水素脆化の“機構”に関する論文は少ない。マルテンサイト、フェライトなどの単相鋼の水素脆化はよく研究されているので、“二相”という複雑性が詳細かつ統計的な機構解明の妨げになっていると考える。本研究では、巨視的な損傷評価手法を基に金属組織観察をすることで、二相鋼の水素脆化機構解明を目指す。また、合せて水素分布のマルチスケール解析法を確立することで、損傷/水素分布の多角的視点から二相鋼の水素脆化機構を議論する。

3. 研究の方法

平均損傷サイズを定量値とする損傷成長曲線を用いて損傷の定量・統計的解析をする。また、水素分布のマルチスケール解析を試み、これら二つの手法を本研究の主軸とする。より具体的には Digital Image Correlation (DIC) および Electron Channeling Contrast Imaging (ECCI) を用いた損傷解析、Ag decoration 法および Scanning Kelvin Probe Force Microscopy (SKPFM) により水素分布観察を行う。損傷成長曲線を解析することで、二相鋼の塑性ひずみ増大に伴う損傷の発生、停滞、再進展、破壊の過程を議論できる。水素脆化機構は水素の有無の二種類の損傷成長曲線を比較することで、上記損傷成長過程のどの段階が水素の影響を受けているかを明らかにする。そして、損傷成長段階のひずみ域の

特定の現象に焦点を絞って DIC/ECCI 解析をし、水素分布との相関を議論することで、二相という複雑組織の水素脆化機構を明らかにする。

4. 研究成果

図 1 に示すような損傷発達の定量的かつ統計的解析法が、 α/α' 二相鋼の他、 γ/α' および γ/ϵ 二相組織の損傷発達の議論に有効であることを示した。この結果は、全ての鉄鋼二相組織における損傷発達過程が、損傷形成前駆過程 発生、損傷成長停留過程、損傷成長 破壊の三つの段階に分けられることを示唆する。水素はそれぞれの損傷発達段階において異なる機構で延性に影響を与える。つまり、複相鋼の水素脆化機構を理解するためには、この三つの段階それぞれに個別の組織解析をする必要がある。さらに、損傷形成前駆段階は局所塑性ひずみ発達によって特徴づけられる。局所塑性ひずみ発達挙動は画像相関法を用いた局所ひずみ測定により明らかとされる

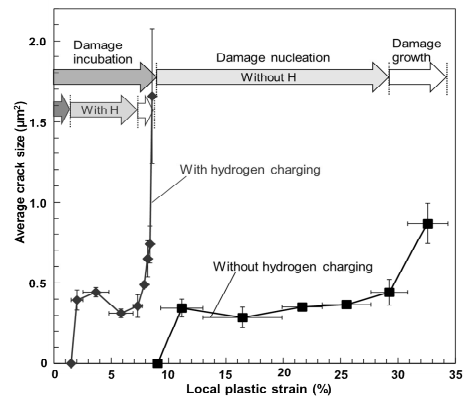


図 1 フェライト/ α' マルテンサイト二相鋼の平均損傷サイズベースの損傷成長曲線

また、図 2 に示すように走査型電子顕微鏡ベースの Electron Channeling Contrast Imaging (ECCI) によりバルク材で水素誘起の微視組織観察に成功している。図 2 の例では、水素によって助長されたすべり集中帯が薄板状マルテンサイトの双晶と交差することで微小ポイドが形成し、き裂となることを見出した。

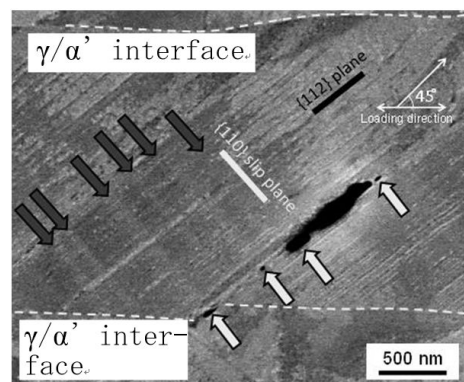


図 2 ECCI 法による水素誘起微視組織の観察結果。黒矢印：水素誘起局所すべり、白矢印：

水素誘起マイクロボイド。斜めの縞は BCC 双晶を示す。

さらに、表面電位と水素濃度の関係を利用した Scanning Kelvin Probe Force Microscopy (SKPFM) による経時変化の連続観察が、微視的な水素脱離・拡散の解析に有効であることを見出した。図 3 はオーステナイト/BCC マルテンサイト二相組織の例で、マルテンサイト中に水素が集積しており、より微視的には異なる結晶方位を有するマルテンサイト間の界面に水素が偏析していることがわかる。

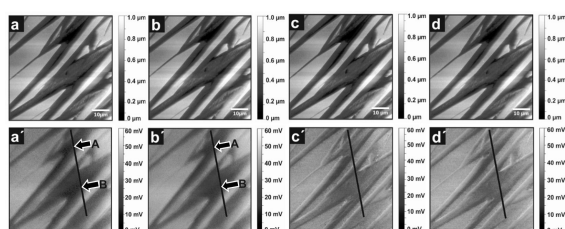


図 3 Fe-32Ni-0.2C 合金における水素チャージ後の γ/α' 二相組織における局所水素脱離挙動を示す SKPFM 像。上段図：表面トポグラフィ像，下段図：表面ポテンシャル像。測定開始からそれぞれ(a,a') 5 h , (b,b') 25 h ,(c,c') 50 h , (d,d') 75 h 経過後の像である。矢印 A , B 部に特に表面ポテンシャルが低い場所（水素濃度が高い場所）があり、時間経過とともにコントラストが消失している。

5 . 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 26 件)

- [1] T. Nagashima, M. Koyama, A. Bashir, M. Rohwerder, C.C. Tasan, E. Akiyama, D. Raabe, K. Tsuzaki, Interfacial hydrogen localization in austenite/martensite dual-phase steel visualized through optimized silver decoration and scanning Kelvin probe force microscopy, Mater. Corros. 68 (2017) 306-310.
- [2] T. Kaneko, M. Koyama, T. Fujisawa, K. Tsuzaki. Combined multi-scale analyses on strain/damage/microstructure in steel: example of damage evolution associated with ϵ -martensitic transformation, ISIJ Int. 56 (2016) 2037-2046.
- [3] B. Bal, M. Koyama, G. Gerstein, H.J. Maier, K. Tsuzaki. Effect of strain rate on hydrogen embrittlement susceptibility of twinning-induced plasticity steel pre-charged with high-pressure hydrogen gas, Int. J. Hydrogen Energy, 41 (2016) 15362-15372.
- [4] T. Ogawa, M. Koyama, H. Noguchi. Suppression mechanism of strain-age-hardening in carbon steel associated with hydrogen uptake, ISIJ Int. 56 (2016) 1656-1661.
- [5] M. Koyama, Y. Yu, J.-X. Zhou, E. Sakurada, N. Yoshimura, K. Ushioda, H. Noguchi.

Elucidation of the effects of cementite morphology on damage formation during monotonic and cyclic tension in binary low carbon steels using in situ characterization, Mater. Sci. Eng. A 667 (2016) 358-567.

[6] M. Koyama, Y. Abe, K. Saito, E. Akiyama, K. Takai, K. Tsuzaki. Martensitic Transformation-Induced Hydrogen Desorption Characterized by Utilizing Cryogenic Thermal Desorption Spectroscopy during Cooling, Scripta Mater. 122 (2016) 50-53.

[7] Y. Ju, M. Koyama, T. Sawaguchi, K. Tsuzaki, H. Noguchi. In situ microscopic observations of low-cycle fatigue-crack propagation in high-Mn austenitic alloys with deformation-induced ϵ -martensitic transformation, Acta Mater. 112 (2016) 326-336.

[8] Y. Hamano, M. Koyama, S. Hamada, H. Noguchi. Notch Sensitivity of the fatigue limit in high-strength steel, ISIJ Int. 56 (2016) 1480-1486.

[9] M. Koyama, S. Okazaki, T. Sawaguchi, K. Tsuzaki. Hydrogen embrittlement susceptibility in Fe-Mn binary alloys with high Mn contents: effects of stable and metastable ϵ -martensite, and Mn concentration, Metall. Mater. Trans. A 47 (2016) 2656-2673.

[10] Y. Onishi, M. Koyama, D. Sasaki, H. Noguchi. Characteristic fatigue crack growth behavior of low carbon steel under low-pressure hydrogen gas atmosphere in an ultra-low frequency, ISIJ Int. 56 (2016) 855-860.

[11] B. Li, M. Koyama, E. Sakurada, N. Yoshimura, K. Ushioda, H. Noguchi. Potential resistance to transgranular fatigue crack growth of Fe-C alloy with a supersaturated carbon clarified through FIB micro-notching technique, Int. J. Fatigue 87 (2016) 1-5.

[12] M. Koyama, C.C. Tasan, T. Nagashima, E. Akiyama, D. Raabe, K. Tsuzaki. Hydrogen-assisted damage in austenite/martensite dual-phase steel, Philos. Mag. Lett. 96 (2016) 9-18.

[13] K. Tsuzaki, K. Fukuda, M. Koyama, H. Matsunaga. Hexagonal closed-packed martensite-related fatigue crack growth under influence of hydrogen: example of Fe-15Mn-10Cr-8Ni-4Si austenitic alloy, Scripta Mater. 113 (2016) 6-9.

[14] M. Koyama, A. Bahir, M. Rohwerder, S.V. Merzlikin, E. Akiyama, K. Tsuzaki, D. Raabe. Spatially and kinetically resolved mapping in a twinning-induced plasticity steel by use of scanning kelvin probe force microscopy, J. Electrochem. Soc. 162 (2015) C638-C647.

[15] Z.-J. Xi, M. Koyama, Y. Yoshida, N. Yoshimura, K. Ushioda, H. Noguchi. Effects of cementite morphology on short-fatigue-crack-propagation in smooth steel specimens, Philos. Mag. Lett. 95 (2015) 384-391.

[16] **M. Koyama**, Z.-J. Xi, Y. Yoshida, N. Yoshimura, K. Ushioda, H. Noguchi. Intergranular fatigue crack initiation and its associated small fatigue crack propagation in water-quenched Fe-C fully ferritic steel, ISIJ Int. 55 (2015) 2463-2468.

[17] **M. Koyama**, K. Tsuzaki. Influences of ϵ -martensite and Mn concentration on hydrogen uptake and desorption in Fe-high Mn binary alloys by cryogenic thermal desorption analysis, ISIJ Int. 55 (2015) 2269-2271.

[18] D. Sasaki, **M. Koyama**, K. Higashida, K. Tsuzaki, H. Noguchi. Effects of hydrogen-altered yielding and work hardening on plastic-zone evolution: A finite-element analysis, Int. J. Hydrogen Energ., 40 (2015) 9825-9837.

[19] D. Sasaki, **M. Koyama**, H. Noguchi. Factors affecting hydrogen-assisted cracking in a commercial tempered martensitic steel: Mn segregation, MnS, and the stress state around abnormal cracks, Mater. Sci. Eng. A 640 (2015) 72-81.

[20] M. Wang, C.C. Tasan, **M. Koyama**, D. Ponge, D. Raabe. Enhancing hydrogen embrittlement resistance of lath martensite by introducing nano-films of interlath austenite, Metall. Mater. Trans. A 47 (2015) 3797-3802.

[21] H. Li, **M. Koyama**, T. Sawaguchi, K. Tsuzaki, H. Noguchi. Importance of crack-propagation-induced HCP-martensite in strain-controlled low cycle fatigue of high Mn austenitic steel, Philos. Mag. Lett. 95 (2015) 303-311.

[22] D. Sasaki, **M. Koyama**, S. Hamada, H. Noguchi. Tensile properties of precracked tempered martensitic steel specimens tested at ultralow strain rates in high-pressure hydrogen atmosphere, Philos. Mag. Lett. 95 (2015) 260-268.

[23] K. Yamada, **M. Koyama**, K. Tsuzaki. Positive and negative effects of hydrogen on tensile behavior in polycrystalline Fe-30Mn-(6-x)Si-xAl austenitic alloys, Scripta Mater. 105 (2015) 54-57.

[24] **M. Koyama**, T. Sawaguchi, K. Tsuzaki. Effects of Si on tensile properties associated with deformation-induced ϵ -martensitic transformation in high Mn austenitic alloys, Mater. Trans. 56 (2015) 819-825.

[25] A. Nishimoto, **M. Koyama**, S. Yamato, Y. Oda, T. Awane, H. Noguchi. Detection of charged hydrogen in ferritic steel through cryogenic secondary ion mass spectrometry, ISIJ Int. 55 (2015) 335-337.

[26] S. Hamada, T. Fujisawa, **M. Koyama**, N. Koga, N. Nakada, T. Tsuchiyama, M. Ueda, H. Noguchi. Strain mapping with high spatial resolution across a wide observation range by digital image correlation on plastic replica, Mater. Charact. 98 (2014) 140-146.

〔学会発表〕(計 件)

〔図書〕(計 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

名称：
 発明者：
 権利者：
 種類：
 番号：
 出願年月日：
 国内外の別：

取得状況(計 0 件)

名称：
 発明者：
 権利者：
 種類：
 番号：
 取得年月日：
 国内外の別：

〔その他〕
 ホームページ等
<http://www.mech.kyushu-u.ac.jp/~solid/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小山 元道 (Motomichi Koyama)
 九州大学・工学研究院・機械工学部門・助教
 研究者番号：20722705

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：

(4) 研究協力者

()